



普通高等教育“十三五”规划教材
化学本科专业全程实践教学体系改革实验丛书

丛书总主编 刘 卫

综合化学实验 I

ZONGHE HUAXUE SHIYAN I

主 编 刘 卫 苟高章
副主编 洪 涌 陈雪冰 汪学全

西安交通大学出版社



前 言

本书是化学专业全程实践教学体系改革实验丛书之一,实验丛书打破按无机化学、分析化学等理论课程设置相应的实验课程体系的传统分类,构建了由基础化学实验(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ)、综合化学实验(Ⅰ、Ⅱ)及化学设计创新实验组成的基础、综合、设计创新三个层次六个模块的化学实验课程体系,将学生动手能力、科学素养、综合能力的训练和创新精神的培养融为一体,具有全程性、分层次、模块化、多功能的特点。

丛书在编写过程中,积极探索与普通高校转型发展相适应的专业人才培养模式改革,结合多年教学实践及教学改革经验,吸收同类教材的优点,经过精心的整理提炼及充实提高,是近几年来我们进行化学专业全程实践教学模式改革取得的建设成果之一,是培养学生的创新意识及实践动手能力的有效教学载体。

本书作为实验丛书中的《综合化学实验Ⅰ》,主要内容为应用多学科知识才能完成的制备类、提取分离类、通用操作类的有机化学实验,实验方式以微量实验为主。针对普通高等学校面向应用改革教学内容课程体系的发展趋势,本书选择了一些与生产实际、日常生活相关度较高的实验内容,涉及药物、高分子、日用品、化学试剂等的合成制备及色素、香精香料等天然产物的提取分离,以提高实验内容的实用性,并引入微波、超声波、微型化等新的合成技术,充分体现环境友好、绿色化学的新理念。

全书共分四章加附录,第一章主要内容为有机化学实验基础知识;第二章为有机化学实验的操作理论;第三章为有机化学实验的基本装置和基本操作;第四章为有机化学实验,涉及基本技能训练、经典单步骤合成、多步骤合成、高分子及精细有机化合物的制备、天然产物的分离和提纯、微波辐射合成等内容,贯通反应、合成、分离、提纯、物理性质测定及波谱解析等环节。附录收录了常用有机溶剂的纯化方法、常用有机化合物的物理常数等13个方面的内容,方便学生在实验和自主学习中使用,有助于学生实验技能的提升和良好科学素养的养成。

本书在编写过程中得到了红河学院云南省化学重点建设专业、云南省化学专业教学团队、云南省高校省级实验教学示范中心、云南省高校化学专业综合改革试点等项目的大力支持，在此致以深切的谢意。

丛书除面向化学、应用化学、化工等化学类专业外，还可提供生命科学、环境科学、药学、冶金工程、材料科学、食品、医学等非化学类专业的化学实验使用，非化学类专业的化学实验可根据不同专业的需求由六个模块的内容灵活搭配组成。

由于编者水平及时间有限，书中难免存在错误、疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2016 年 5 月

目 录

第一章 有机化学实验基础知识	1
第一节 有机化学实验及其分类	1
第二节 有机化学实验常识	2
第三节 实验预习、实验记录和实验报告	9
第二章 有机化学实验的操作理论	10
第一节 温度计读数误差及其校正	10
第二节 有机化学实验的几种基本操作及其理论基础	11
第三章 有机化学实验的基本装置和基本操作	21
第一节 晶体化合物的熔点测定	21
第二节 蒸 馏	22
第三节 重结晶	29
第四节 升 华	31
第五节 萃 取	33
第六节 层 析	35
第七节 干 燥	38
第四章 有机化学实验	40
实验一 蒸馏和沸点的测定	40
实验二 分 馏	43
实验三 减压蒸馏	50
实验四 色谱(一) 薄层色谱	56
实验五 色谱(二) 柱层析	60
实验六 从肉桂树皮中提取肉桂醛	63
实验七 从红辣椒中提取辣椒红素	68
实验八 从茶叶中提取咖啡碱	71
实验九 乙酸乙酯的制备	75
实验十 环己醇的制备	80
实验十一 环己烯的制备	83
实验十二 1-溴丁烷的制备	88
实验十三 乙酰苯胺的制备	93

实验十四	呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	97
实验十五	苯胺的制备	101
实验十六	对甲苯乙酮的制备	105
实验十七	己二酸的制备	109
实验十八	肉桂酸的制备	113
实验十九	邻苯二甲酸二丁酯的制备	117
实验二十	8-羟基喹啉的制备	121
实验二十一	甲基橙的制备	126
实验二十二	聚乙烯醇缩甲醛的合成	131
实验二十三	乙酰水杨酸(阿司匹林)的合成	134
实验二十四	硝苯地平(药物心痛定)的制备	139
实验二十五	环保固体酒精生产工艺	142
实验二十六	表面活性剂十二烷基硫酸钠的合成	144
实验二十七	驱蚊剂 <i>N,N</i> -二乙基间甲基苯甲酰胺的合成	147
实验二十八	微波法合成对氨基苯磺酸	151
实验二十九	微波辐射合成肉桂酸	155
实验三十	超声波辐射合成三苯甲醇	157
参考文献		161
附 录		162

第一章 有机化学实验基础知识

第一节 有机化学实验及其分类

有机化学是一门以实验为基础的科学。它的理论是在大量实验的基础上产生，并接受实验的检验而得到发展和逐步完善的。在高校，有机化学实验课始终与有机化学理论课并存。很难想象，一个不具备实验技能的人能在有机化学的科学研究和有机化工的生产指导中做出重大成就。有机化学实验课的基本任务在于：

- (1) 验证有机化学理论并加深对理论的理解。
- (2) 训练有机化学实验的基本操作能力。
- (3) 培养理论联系实际、严谨求实的实验作风和良好的实验习惯。
- (4) 培养初步的科研能力，即根据原料及产物的性质正确选择反应路线和分离纯化路线，正确控制反应条件，准确记录实验数据，对实验结果进行综合整理分析的能力。

有机化学实验种类很多，有不同的分类方法，若从实验目的考虑，可分为以下四大类：

(1) 有机分析实验。它又可分为：

- ① 常数测定实验，以确定化合物的某项物理常数为目的，一般不发生化学反应。
- ② 化合物性质实验，以确定化合物是否具有某种性质或某种官能团为目的。
- ③ 元素定性分析实验，以确定化合物中是否含有某种元素为目的。
- ④ 元素定量分析实验，以确定化合物中某种元素的含量多少为目的。
- ⑤ 波谱实验，通过测定化合物的某种特征吸收或化合物分子受到高能量电子束轰击时裂解出的碎片，来确定化合物的结构特征。

化合物性质实验、元素定性分析实验和元素定量分析实验三类实验中都有化学反应发生，但都不以获取反应产物为目的。元素定性和定量分析实验都是通过观察化学反应的伴随现象（如颜色的变化、沉淀的生成或消失）得出结论的，而且一般是在试管中进行的，所以也合称试管实验。元素定量分析实验的操作要求严格，一般列入专业课实验。波谱实验由于发展迅速，已有许多精深的专著，并逐渐形成了独立的学科，故本书中对波谱实验、元素定性和定量分析实验不再介绍。

(2) 有机合成实验，以通过化学反应获取反应产物为目的。

(3) 分离纯化实验，以从混合物中获得某种预期成分为目的，一般不发生化学变化。被分离的混合物可以来自矿物（如石油）、动物、植物或微生物发酵液，但多数情况下是化学反应后得到的反应混合物。

(4) 理论探讨性实验，如对反应动力学、反应机理、催化机理、反应过渡态的研究等。

此类实验在基础课教学实验中涉及较少。

以上第二、三类实验有时合称为制备实验。制备实验在有机化学实验中占多数。但一次具体的实验往往涉及两类或三类实验，例如，通过有机合成得到的是产物、副产物、未反应的原料、溶剂、催化剂等的混合物，需进行分离纯化才能得到较纯净的产物，最后还需通过适当的有机分析实验来鉴定产物。

有机化学实验中所用到的操作技能是多种多样的，其中一些反复使用的、具有固定规程和要点的操作单元称为基本操作。复杂的实验是基本操作的不同组合。因此，基本操作能力训练是有机化学实验课程的核心任务。为训练学生的基本操作能力而专门设计的实验称为基本操作实验，其中多数是分离纯化实验。

有机实验的成功与否包括两个方面，一是实验结果（如预期的现象是否出现，预期的产品是否得到，以及产品的质量和收率等）；二是实验过程中操作条件控制的准确性和记录的完整性。一般说来后者更为重要，因为实验结果不理想，可以通过改变实验条件而逐步达到成功；而条件控制不准确则是一笔糊涂账，无法再现实验结果。

第二节 有机化学实验常识

一、有机化学药品常识

实验中用到的有机化学药品称为有机化学试剂，它与一般的无机试剂在性质上有较大的差别，主要表现为

1. 易燃性

绝大多数有机化学药品是可燃的，一部分是易燃的，其中有少数还会由于燃烧过快而发生燃爆。对于起火燃烧危险性大小的标度方法，常见的有以下几种：

（1）闪点（Flash point）。指液体或挥发性固体的蒸气在空气中出现瞬间火苗或闪光的最低温度。若温度高于闪点，药品随时都可能被点燃。药品闪点在 -4°C 以下者为一级易燃品；在 $-4\sim 21^{\circ}\text{C}$ 之间者为二级易燃品；在 $21\sim 93^{\circ}\text{C}$ 之间者为三级易燃品。测定闪点有开杯和闭杯两种方式，文献中大都注明。查阅相关文献即可推测某种具体的有机试剂起火燃烧的危险性大小。实验室中常用的有机溶剂大多为一级易燃液体。

（2）火焰点。在开杯试验中若出现的火苗能持续燃烧，则可持续燃烧 5 s 以上的最低温度称为火焰点，也叫着火点。当药品的闪点在 100°C 以下时，火焰点与闪点相差甚微，当闪点在 100°C 以上时，火焰点一般高出闪点 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

（3）自燃点。分为受热自燃和自热自燃两种情况。前者指样品受热引起燃烧的最低温度；后者指样品在空气中由于氧化作用产生的热量积累，自动升温，最终起火燃烧的最低温度。自燃点越低，起火燃烧的危险性越大。

2. 爆炸性

(1) 燃爆。燃爆指易燃气体或蒸气在空气中由于燃烧太快,产生的热量来不及散发而引起的爆炸。易燃气体或易燃液体的蒸气与空气混合,在一定浓度范围内遇到明火即发生爆炸,而低于或高于这个浓度范围则不会爆炸,这个浓度范围称为爆炸极限或燃爆极限。爆炸极限通常以体积分数来表示,其浓度范围越宽广,发生爆炸的危险性就越大。

(2) 自爆。亚硝基化合物、多硝基化合物、叠氮化合物在较高温度或遇到撞击时会自行爆炸;金属钾、钠在遇水时会猛烈反应而发生爆炸;重氮盐在干燥时自行爆炸;过氧化物在浓缩到一定程度或遇到较强还原剂时会剧烈反应而发生爆炸。此外,氯酸、高氯酸、氮的卤化物、雷酸盐、多炔烃等类化合物在一定的条件下也易发生爆炸。

3. 化学毒性

实验室中所用的有机化学药品除葡萄糖等极少数之外都是有毒的。药品的化学毒性有急性毒性、亚急性毒性、慢性毒性和特殊毒性之分。本书只介绍急性毒性和慢性毒性的常识。

(1) 急性毒性。急性毒性指以饲喂、注射、涂皮等方式对试验动物施药一次所造成的伤害情况。最常见的标度方法是 LD_{50} (Lethal Dose, 半数致死量), 单位是 mg/kg 。其物理意义是施药一次造成半数 (50%) 试验动物死亡时, 平均每千克体重*的试验动物所用的药品质量 (单位: mg), 一般都同时注明动物种类和施毒方式。例如, 三乙胺的 LD_{50} 为 460 mg/kg (Orally in mice)。不同种动物, 不同的施药方式, 有一些近似的折算方法, 可参看相关专著。根据半数致死量的大小将急性毒性分为 5 个等级 (表 1-2-1)。一些常见有机化合物的半数致死量数据可从相关手册中查取。据此可知实验中所操作的试剂的急性毒性大小。

表 1-2-1 急性毒性的 5 个等级

毒性级别	大鼠一次经口 LD_{50} / (mg/kg)	6 只大鼠吸入 4 h 死亡 2~4 只时浓度/ 10^{-6}	对人的可能致死量	
			g/kg	总量 ($g/60\text{ kg}$)
剧毒	< 1	<10	<5	0.1
高毒	1~	10~	5~	3
中等毒	50~	100~	44~	30
低毒	500~	1000~	350~	250
微毒	5000~	10 000~	2180~	< 1000

(2) 慢性毒性。慢性毒性指长期、反复接触的化学药品对人体所造成的伤害情况, 用 TLV 来标度, 其单位是 mg/m^3 , 即每立方米空气中含此毒物的质量 (单位: mg)。这是 Threshold Limit Value 的缩写, 一般译为极限安全值或阈限值, 通俗点说就是车间空气允许浓度, 即在工作环境的空气中含此毒物的蒸气或粉尘所能允许的最大浓度。在此浓度以下, 操作者长期反复接触 (以每天 8 h, 每周 5 天计) 而不造成危害。TLV 数值越小, 慢性毒性越大。在较

注: * 实为质量, 包括后文的称重、恒重、重量等。但在现阶段的农林、医药、生化等行业的生产和科研实践中一直沿用, 为使学生了解、熟悉生产与科研实际, 本书予以保留。——编者注

早的文献中，也有以 ppm 为单位的。如有必要，可按下式折算：

$$\text{TLV}(\text{ppm}) = \text{TLV}(\text{mg}/\text{m}^3) \times \frac{22.4}{\text{毒物的分子量}}$$

二、有机化学实验室的常用玻璃仪器

有机化学实验室中使用最多的是玻璃仪器（图 1-2-1）。不同的玻璃，其组成和特性各不相同，可用于加热的玻璃仪器由硬质玻璃制成，软化温度为 770 °C。

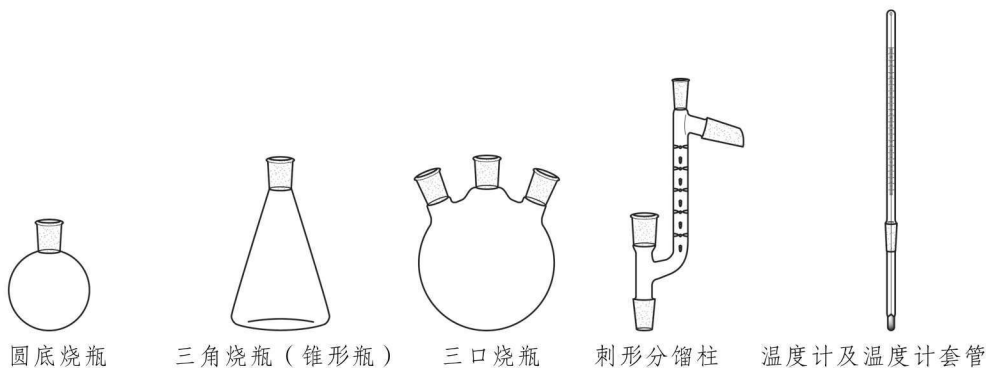
玻璃仪器一般可分为普通玻璃仪器、标准磨口仪器和非标准磨口仪器三类，但也有少数兼有标准磨口和非标准磨口。

仪器的开口处按照国际统一的尺寸和锥度磨制而成的玻璃仪器称为标准磨口仪器。标准磨口的锥度（即磨口大端直径与小端直径的差值除以磨口的高所得的商值）为 1/10，半锥角为 2°51'45"。标准磨口仪器有许多规格，以其大端直径（以 mm 为单位）最接近的整数作为其规格的编号，称为某号磨口或简称某口。最常见的有 10#、12#、14#、19#、24#、29#、34# 等，其大端直径依次为 10.0, 12.5, 14.5, 18.8, 24.0, 29.2, 34.5 mm。如果仪器上标有 14/25 字样，则表示磨口大端直径 14 mm、高 25 mm，依此类推。

标准磨口仪器商品目录的编号次序是仪器配件类别（名称）编号/配件规格/标准磨口规格。其中磨口规格是按照先上后下、先左后右、先口后塞、先直后斜的次序编排的。例如，6/500/24，19×2，14 中的 6 为类别号，表示四口烧瓶；500 表示容量为 500 mL；磨口的中口为 24；二侧口各为 19，直支口为 14。再如，35/14，24，19 中的 35 为类别号，表示蒸馏头；标准磨口的上支口为 14，下直塞为 24，斜塞为 19。标准磨口仪器同号的磨口（阴磨口）和磨塞（阳磨口）可以严密对接，在安装时省去了选塞打孔的麻烦，因而组装方便，节省时间。

非标准磨口仪器一般是厚壁的或带有活塞的仪器，通常不可加热。其磨口的长度和口径无统一的标准，只有在仪器出厂时已经配好的阳磨和阴磨才能严密接合，不能用一件阳磨代替另一件阳磨。例如，如果分液漏斗或滴液漏斗的活塞被打碎，则整件仪器报废，一般不能找到另一个可以完全密合的塞子。活塞在使用时都要涂上凡士林以利转动，且须在塞子的小端套上橡皮圈以防滑脱打破。

非磨口仪器也称普通玻璃仪器，大部分已被淘汰，剩下的少数一般为无口（如表面皿）、广口（如烧杯）和厚壁（如研钵）等容器。



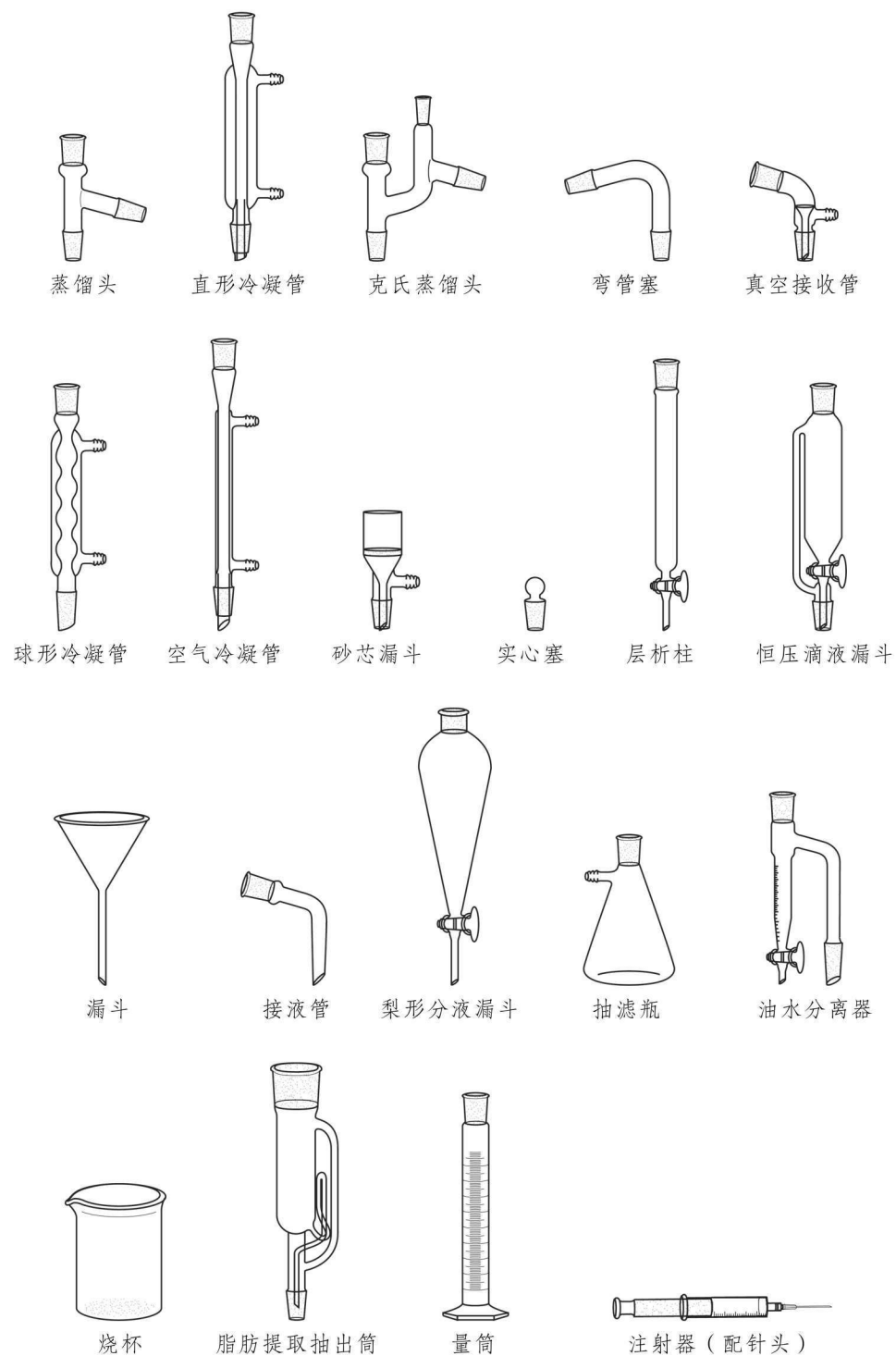


图 1-2-1 各种玻璃仪器示意图

三、有机化学实验中的常识性技能

1. 塞子的选择、打孔和装配

软木塞、橡皮塞都具有两种功能：一是将容器密封起来，二是将分散的仪器连接起来装配成具有特定功能的实验装置，而玻璃塞、塑料塞则一般只具有前一种功能。软木塞密封性较差，表面粗糙，会吸收较多的溶剂；其优点是不会被溶胀变形，在使用前需用压塞机压紧密，以防在钻孔时破裂。橡皮塞表面光滑，内部疏密均匀，密封性好；其缺点是易被有机溶剂的蒸气溶胀变形。在实验室中橡皮塞的使用远比软木塞广泛，特别在密封程度要求高的场合必须使用橡皮塞。玻璃塞、塑料塞应使用仪器原配的或口径编号相同的。软木塞和橡皮塞的选择原则是将塞子塞进仪器颈口时，有 $1/3 \sim 2/3$ 露出口外。

标准磨口玻璃仪器的普及使用为仪器的装配带来极大的方便，但仍有少数场合需要通过软木塞或橡皮塞来连接装配，这就需要在塞子上钻孔。为了使玻璃管或温度计既可顺利插入塞孔，又不致松脱漏气，需要选择适当直径的打孔器。对于橡皮塞，应使打孔器的直径等于待插入的玻璃管或温度计的直径；对于软木塞，则应使打孔器的直径稍小于待插入的玻璃管或温度计。钻孔时在塞子下垫一木块，在打孔器的口上涂少许甘油或肥皂水，左手握塞，右手持打孔器从塞子的小端垂直均匀地旋转钻入。钻穿后将打孔器旋转拔出，用小一号的打孔器旋转推出所用打孔器内的塞芯。必要时可用小圆锉将钻孔修理光滑平整。

把温度计插入塞孔中时需在塞孔口处涂上少量甘油，左手持塞，右手握温度计，缓慢均匀地旋转插入。右手的握点应尽量靠近塞子，不可在远离塞子处强力推进，否则可能折断温度计并割伤手指。如果塞孔过细而难于插入，可以将温度计缓缓旋转拔出，用小圆锉将塞孔修大一点再重新插入；如塞孔过大而松脱，应另取一个无孔塞，改用小一号的打孔器重新打孔，不可用纸衬、蜡封等方法凑合使用。玻璃管、玻璃棒插入塞子的方法与温度计相同，且在插入之前需将管口或棒端烧圆滑，在插入时不可将玻璃管（棒）的弯角处当作旋柄用力。

如需从塞子中拔出玻璃管（棒），可在玻璃管（棒）与橡皮的接合缝处滴入甘油，按照插入时的握持方法缓缓旋转退出。如已粘结，可用小起子或不锈钢铲沿玻璃壁插入缝中轻轻拧动，然后按上述方法退出。若实在退不出来，不要强求，可用刀子沿塞的纵轴方向切开，将塞子剥下。若退下的塞子仍然完好，可洗净收存，供下次使用。

2. 仪器的清洗和干燥

在进行有机化学实验时，为避免杂质进入反应体系，影响反应条件及实验现象的观察，必须对玻璃仪器进行清洁和干燥。

仪器的清洗应在每次实验之后立即进行。这是因为，一方面，清楚当时污物的性质，以便采取合适的方式清除；另一方面，也为下一次实验做好准备。最简单而常用的玻璃仪器清洗方法是用合适的毛刷沾上去污粉或皂粉，刷洗仪器内外壁，直至玻璃仪器上污物全部去除，再用自来水冲洗干净。若要求洁净程度很高，还需用少量蒸馏水淋洗 $2 \sim 3$ 次。有些有机反应残留物用去污粉不易洗净，可根据污物的具体情况采用规格较低或回收的有机溶剂浸泡后洗涤；或根据污物的性质用稀酸或碱液来清洗，但不能盲目使用，以免造成浪费和事故。检验玻璃仪器是否洗净的标准是看其瓶壁上是否出现均匀水膜，既不聚成水珠，也不成股流下，若有水珠，需重新洗涤。应该特别指出的是，洗净后的仪器不能用抹布、滤纸等擦干。

进行有机化学实验所使用的玻璃仪器除需洗净外，常常还需要干燥。水的存在有时会影响化学反应的速率或产率，有时甚至是化学反应进行与否的关键。对于一般无水要求的实验，只需将玻璃仪器倒置晾干便可使用；对于绝对无水的实验，则需将仪器置于烘箱中或热气流烘干器上烘干。若需急用，可将洗净的玻璃仪器用少量乙醇或丙酮荡洗，再用吹风机吹干。必须特别指出的是，无论用何种方法干燥的仪器，都必须让仪器冷至室温时才能取出，否则热的仪器在自然冷却过程中，水气将在器壁上凝聚。

四、有机化学实验室安全常识

有机化学实验是一门事故发生率较高的实验课程，小事故常见，恶性事故也时有发生。为了预防实验事故，以及在万一发生事故能及时有效地处理，尽可能减轻其危害，必须对常见事故的发生原因、预防办法及处置措施有所了解。实验室中常见的事故有：

1. 着 火

如前所述，有机试剂大部分可燃，一部分是易燃品，而实验室中最常使用的溶剂则大部分是易燃品且具有一定的挥发性。同时，实验室中又要用煤气灯、电炉加热，各种电器的使用往往也会产生电火花。所以着火燃烧是发生率最高的实验事故。常见的情况有：

- (1) 在烧杯或蒸发皿等敞口容器中加热有机液体，可燃的蒸气遇明火引起燃烧。
- (2) 回流或蒸馏操作中未加沸石，引起暴沸，液体冲出瓶外被明火点燃。
- (3) 用明火加热装有液体有机物的烧瓶，引起烧瓶破裂，液体逸出并被点燃。
- (4) 在倾倒或量取有机液体时不小心将液体洒出瓶外并被明火点燃。
- (5) 盛放有机液体的瓶子长期不加盖，蒸气不断挥发出来，由于其密度比空气大，会下沉流动聚集于地面低洼处，遇到丢弃的未熄灭的火柴头、烟蒂等引起燃烧。
- (6) 将废溶剂等倒入废物缸，其蒸气大量挥发，被明火点燃。
- (7) 在使用金属钠时，不小心使金属钠接触水或潮湿的台面、抹布等引起燃烧。

如果发生了燃烧事故，千万不可惊慌失措。首先要做的是立即关掉煤气开关，切断电源，移开火焰周围的可燃物品，然后根据具体情况作不同处置。若是热溶剂挥发出的蒸气在瓶口处燃烧，可用湿抹布盖熄；若仅有一两滴液体溅在实验台面上燃烧，则移开周围可燃物后，可任其烧完，一般会在一分钟之内自行熄灭而不会烧坏台面；若洒出的液体稍多，可用防火沙、湿抹布或石棉布盖熄；若火势较大，则需用灭火器喷熄；若可燃液体溅在衣服上并引起燃烧，应立即就地躺倒滚动将火压熄，切不可带火奔跑，以免火势扩大。

实验室内灭火应该注意：

- (1) 一般不可用水去灭火，因为有机物会浮在水面上继续燃烧，并随水的流动迅速扩散。只有当着火的有机物极易溶于水，且火势不大时才可用水灭火。
- (2) 用灭火器灭火时应从火焰的四周向中心扑灭，且电器着火时不可用泡沫灭火器灭火。
- (3) 金属钾、钠造成的着火事故不可用灭火器扑灭，更不能用水，只能用干沙或石棉布盖熄。若一时不具备这些东西，也可将实验室常用的碳酸钠或碳酸氢钠固体倒在火焰上将火扑灭。

为了预防实验中可能发生的着火事故，在实验前必须对所用到的试剂、溶剂等有尽可能

详尽的了解。一般说来化合物闪点越低,越易燃烧,如果同时沸点也较低(挥发性大),则使用时更应加倍小心。常用有机物的闪点可查阅相关资料获取。此外,实验室应经常开窗通风透气,以防止可燃蒸气聚集,在实验中严格准确地按照规程操作也是必不可少的。只要实验人员懂得药品性能,重视安全,集中注意力,严格操作,着火事故是可以预防的。

2. 爆 炸

有机化学实验室中常见的爆炸事故及其发生原因、预防办法和处置措施有:

(1) 燃爆。燃爆的概念及标度的方法见前文。一般地说,药品爆炸极限越宽,则发生爆炸的危险性就越大。所以,在使用氢气、乙炔、环氧乙烷、甲醛等易燃气体或乙醚等易燃液体时必须保持室内空气流通,并熄灭附近的明火。

(2) 在密闭系统中进行放热反应或加热液体而发生爆炸。凡需要加热的或进行放热反应的装置,一般都不可密封。

(3) 减压蒸馏时若使用锥形瓶或平底烧瓶作为接收瓶或蒸馏瓶,因其平底处不能承受较大的负压而发生爆炸。故减压蒸馏时只允许用圆底瓶、尖底瓶或梨形瓶作为接收瓶和蒸馏瓶。

(4) 乙醚、四氢呋喃、二氧六环、共轭多烯等化合物,久置后会产生一定量的过氧化物。在对这些物质进行蒸馏时,过氧化物被浓缩,达到一定浓度时发生爆炸。故在对这些物质进行蒸馏之前一定要检验并除去其中的过氧化物,而且一般不允许蒸干。

(5) 某些类型的化合物在一定条件下会发生自爆或爆炸性反应。为此,多硝基化合物、叠氮化合物应避免高温、撞击或剧烈的震动;金属钾、钠应避免接触水、湿抹布或潮湿的仪器;重氮盐应现制现用,如确需短期存放,应保存在水溶液中;氯酸钾、过氧化物等应避免与还原剂混放。

爆炸事故的发生率远低于着火事故,但一旦发生,危害往往十分严重。所以,爆炸危险性较大的实验应在专门的防爆设施(如装有有机玻璃的通风橱)中进行,操作人员必须戴上防爆面罩。一般情况下不允许一个人单独关在实验室里做实验,以免在万一发生事故时无人救援。如果爆炸事故已经发生,应立即将受伤人员撤离现场,并迅速清理爆炸现场以防引发着火、中毒等事故。如果已经引发了其他事故,则按相应的方法处置。

五、有机化学实验室学生守则

为保障实验正常进行,避免实验事故,培养良好的实验作风和实验习惯,学生必须遵守下列守则:

(1) 实验前须认真预习有关实验内容,明确实验的目的和要求,了解实验原理、反应特点、原料和产物的性质及可能发生的故事,写好预习笔记。

(2) 实验中要集中精力,认真操作,仔细观察,如实记录,不做与该次实验无关的事情。

(3) 遵从教师指导,严格按规程操作。未经教师同意,不得擅自改变药品用量、操作条件或操作程序。

(4) 保持实验台面、地面、仪器及水槽整洁。所有废弃的固体物应丢入废物缸,不得丢入水槽,以免堵塞下水道。

(5) 爱护公物,节约水、电、煤气。不得乱拿别人的仪器,不得私自将药品、仪器携出

实验室。公用仪器用完后要及时归还。

(6) 实验完毕,洗净仪器并收藏锁好,清理实验台面,经教师检查合格后方可离开实验室。

(7) 学生轮流值日。值日生须做好地面、公共台面、水槽的卫生并清理废物缸,检查水、电、煤气,关好门窗,经检查合格后方可离开。

第三节 实验预习、实验记录和实验报告

一、预习和预习笔记

为了做好实验、避免事故,在实验前必须对所要做实验有尽可能全面深入的认识。这些认识包括实验的目的要求,实验原理(化学反应原理和操作原理),实验所用试剂的物理化学性质及规格用量,产物的物理、化学性质,实验所用的仪器装置,实验的操作程序和操作要领,实验中可能出现的现象和可能发生的事故等。为此,需要认真学习实验教材的有关章节(含理论部分、操作部分),查阅相关手册,做出预习笔记。预习笔记就是实验提纲,包括实验名称、实验目的、实验原理、主要试剂和产物的物理常数、试剂规格和用量、装置示意图和操作步骤。在操作步骤的每一步后面都需留出适当的空白,以供实验时作记录之用。

二、实验记录

在实验过程中应认真操作,仔细观察,勤于思考,同时应将观察到的实验现象及测得的各种数据及时真实地记录下来。由于是边做实验边记录,可能时间仓促,故记录应简明准确,也可用各种符号代替文字叙述。例如,用“ Δ ”表示加热,“+ NaOH sol”表示加入氢氧化钠溶液,“ $\downarrow$ ”表示沉淀生成,“ $\uparrow$ ”表示放出气体,“sec”表示“秒”,“ $T/60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ”表示温度上升到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,等等。

三、实验报告

实验报告是将实验操作、实验现象及所得的各种数据进行综合归纳、分析的过程,是把直接的感性认识提高到理性概念的必要步骤,也是向导师报告、与他人交流及储存备查的手段。实验报告是将实验记录整理而成的,不同类型的实验有不同的格式。

第二章 有机化学实验的操作理论

第一节 温度计读数误差及其校正

一、温度计读数误差产生的原因

实验室中使用的普通温度计，大多数不能测量出绝对正确的温度。产生误差的原因主要有两个方面：一方面是温度计标定时条件与使用时的条件不完全相同。温度计的标定可分为全浸式和半浸式两种，全浸式温度计的刻度是在汞线完全均匀受热的条件下标定的，而使用时只有一部分汞线受热，所以有误差是必然的。半浸式温度计的刻度是在有一半汞线受热的条件下标定出来的，较为接近使用时的条件，但在使用时汞线受热部分的长短及周围环境的温度与标定时也不会完全相同，所以也会有误差。另一方面，温度计的毛细管不会绝对均匀。温度计长期处于高温或低温下会使毛细管产生永久性体积形变，这些原因都可能造成读数误差。

所以，在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上，偏差 $1\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的情况是常见的。在生产实践和科学研究中，对于温度测量的精确度要求有时较为粗略，有时较为精细。在要求精确测定温度的场合，就需要对所用的温度计进行校正。

二、温度计的校正

1. 校正方法

(1) 用标准温度计校正。取一支标准温度计，在不同的温度下与待校正温度计比较读数，作出校正曲线。

(2) 用标准样品校正。在测定晶体化合物熔点时，我们假定温度计的读数是正确的，用它来确定晶体的熔点；在校正温度计时，则是反过来选定若干已知熔点的纯净晶体样品，它们的熔点温度是经过精确测定并记载于文献的，将它们的熔点温度与温度计的读数相比较，作出温度计的校正曲线。

2. 温度计校正曲线的绘制

温度计校正曲线的纵坐标通常是温度计的直接读数，横坐标可以是真实温度，也可是读数与真实温度的差值。由于后者对于 $1\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，甚至 $< 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度误差都会引起曲线形状的较大变化，较为灵敏，故应用范围更广一些。如果误差完全是由温度计标定时和使用时的条件

差别所造成的,则绘出的曲线应该是线性或接近线性的[图 2-1-1(a)];如果误差是由温度计毛细管不均匀、样品不纯、测定时的操作失误等偶然原因所致,则曲线可能具有正、负两方面的偏差而不呈线性[图 2-1-1(b)]。

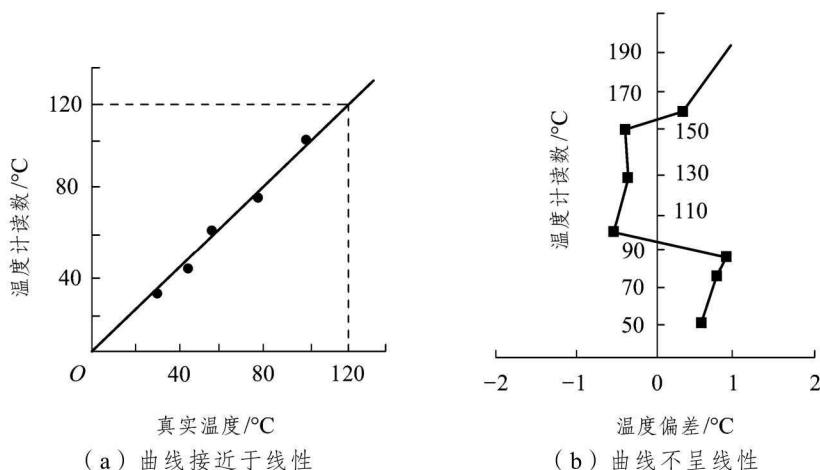


图 2-1-1 温度计校正曲线

第二节 有机化学实验的几种基本操作及其理论基础

一、液体的蒸气压及相关理论

1. 纯净液体的蒸气压

液体分子处于永恒的运动之中,动能较大的分子在接近液面时会脱离液面的束缚而逸散到上部空间中去。这些逸出液面的分子不断被风吹散,同时又有新的液体分子逸出,久而久之,液体分子全部进入大气,我们就说液体被“晾干”了。如果将液体置于一个密闭体系中,并抽去液面上的空气,使其成为真空密闭状态,这时分子逸出液面的情况仍会发生,但逸出液面的分子却只能在有限的空间中漂移而形成蒸气。由于分子互相碰撞,有的分子被撞回液体中去。当达到平衡时,单位时间内逸出液面的分子数与重新回到液体中的分子数相等,液面上蒸气的密度不再增加,即达到了饱和。饱和时蒸气的压强称为该种液体的饱和蒸气压,简称蒸气压。在同一温度下,不同种的液体一般具有不同的蒸气压;而同一种液体,其蒸气压大小仅与温度有关,与液体的绝对量无关。当液体种类一定、温度一定时,蒸气压具有固定不变的值。

将液体加热,其蒸气压随着温度的升高而升高(图 2-2-1)。当蒸气压升至与外界施加于液面的压强相等时,气化现象不仅发生于液体表面,而且剧烈地发生于液体的内部,有大量气泡从液体内部逸出,这种现象称为沸腾。通常把沸腾时的温度称为沸点。由于沸点与外界压强有关,所以记录沸点时需同时注明外界压强。例如,水在 85 326 Pa 的压强下于 95 °C 沸腾,可记为 95 °C/85 326 Pa。如不注明压强,则通常认为外界压强为一个标准大气压(10^5 Pa)。

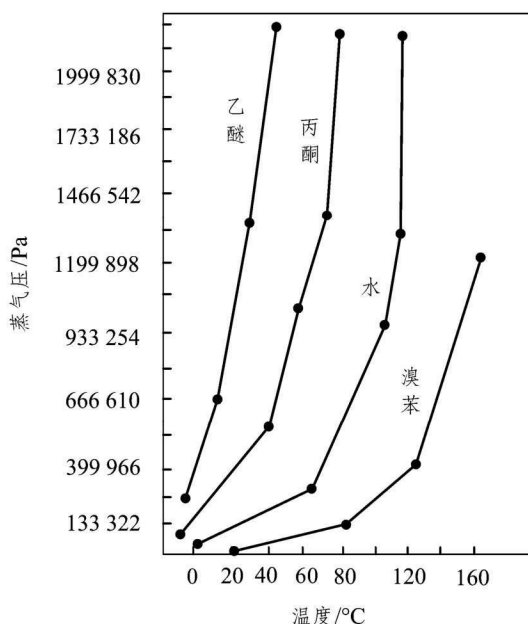


图 2-2-1 温度与蒸气压关系

2. 过热液体

有时液体的温度已经达到或超过其沸点而仍不沸腾，这种现象称为过热。过热的原因在于液体内部缺乏气化中心。通常液体在接近沸点的温度下，内部会产生大量极其细小的蒸气气泡。这些蒸气气泡由于太小，其浮力不足以冲脱液体的束缚，因而分散地滞留于液体中。如果装盛液体的器皿表面粗糙，吸附有较多空气，则受热时空气泡会迅速增大并向上浮起，在上升时吸收液体中滞留的微小蒸气气泡一起逸出液面。在这种情况下，这些空气泡起着气化中心的作用，可使液体平稳地沸腾而不会过热。但在玻璃瓶中加热液体，瓶底及内壁非常光滑，吸附的空气极少，不能提供气化中心，就会造成过热，特别是当液体较黏稠时，更易过热。

过热液体的内部蒸气压大大超过了外界压强，一旦有一个气化中心形成，就会形成许多较大的气泡，这些气泡在上升过程中又会进一步吸收大量滞留的蒸气气泡，其体积急剧膨胀并携带液体冲出瓶外，这种不正常的沸腾现象称为暴沸。在蒸馏、减压蒸馏等操作中，暴沸会将未经分离的混合物冲入已被分离开的纯净物中，造成实验失败，严重时还会冲脱仪器的连接处，使液体冲出瓶外，造成着火、中毒等实验事故。为防止暴沸，在蒸馏、回流等操作中投入捶碎的素瓷片，以其粗糙表面上吸附的空气提供气化中心，这种捶碎的素瓷片称为沸石。在减压蒸馏时，则通过毛细管连续地向液体中导入空气作为气化中心。

二、晶体的蒸气压及相关理论

1. 纯净晶体的蒸气压

常温下结晶态固体中的质点（分子或原子）仅在晶格点阵中振动，但在晶面处动能很大的质点会脱离晶格的束缚逸散到周围空间中去。在真空密闭系统中，这些逸散出来的质点只能在有限的空间中游移而形成蒸气，由于互相碰撞，有的质点会被重新撞回晶格中去。当达