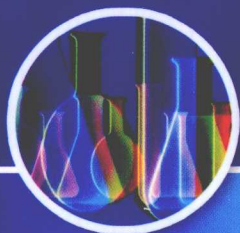


普通高等学校精品课程建设教材

YOUJIHUA XUESHIYAN

有机化学实验



○ 赖桂春 朱文 主编



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

普通高等学校精品课程建设教材

有机化学实验

赖桂春 朱 文 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/赖桂春,朱文主编. —北京:中国农业大学出版社,2009.10
ISBN 978-7-81117-884-5

I. 有… II. ①赖…②朱… III. 有机化学-化学实验 IV. Q62-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 173962 号

书 名 有机化学实验

作 者 赖桂春 朱 文 主编

策划编辑 梁爱荣

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

电 话 发行部 010-62731190,2620

编辑部 010-62732617,2618

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

经 销 新华书店

印 刷 北京时代华都印刷有限公司

版 次 2009 年 10 月第 1 版 2009 年 10 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 10 印张 243 千字

定 价 19.00 元

责任编辑 梁爱荣

责任校对 王晓凤 陈 莹

邮政编码 100193

读者服务部 010-62732336

出 版 部 010-62733440

e-mail: cbsszs @ cau.edu.cn

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编写人员

主 编 赖桂春 朱 文

副主编 肖开恩 贾春满

内 容 简 介

本书是普通高等学校教材,全书共分8章,内容主要包括:有机化学实验的基本知识、有机化学实验基本操作技术、有机化合物物理常数的测定、天然有机物的提取及分离、有机化合物的性质、有机合成、微型有机合成、设计性实验和附录。

为适应现代高等教育发展的需要,本书在编写时注重实验的微型化和实验室的环境保护。

本书可作为高等农林院校非化学专业本科生基础有机化学实验教材,亦可供其他有关院校师生参考。

前 言

有机化学实验是高等农林院校生物学、动植物生产类、生态环境、食品科学和材料科学等专业本科生重要的基础课。随着我国高等教育的发展,对课程教学和教材提出了新的要求。为适应教学的需要,在海南大学原自编教材的基础上,编者结合多年教学经验并参考国内外有关教材编写了本书。

本书根据高等农林院校有机化学实验的教学基本要求,精心选择实验内容,力求内容的系统性和完整性,注重学生实验基本技能的训练,编写了部分设计性实验以提高学生的创新能力,体现了实验微型化和环保的理念。

本书是作者十多年教学经验的积累和总结,也是博采众长和团结协作的结果。由4位长期从事有机化学实验教学的老师编写,赖桂春编写第1~2章和部分附录,并负责统稿;朱文编写第8章,并负责本教材的校阅;肖开恩编写第3~5章;贾春满编写第6~7章和部分附录,并负责大部分的绘图工作。本书的编写得到中国农业大学出版社和本校同行的大力支持和帮助,在此一并致以衷心的感谢!

由于编者水平所限,书中难免存在不当甚至错误之处,敬请有关专家和读者批评指正。

编者

2009年8月



目 录

第 1 章 有机化学实验的基本知识	1
1.1 有机化学实验室规则	1
1.2 化学试剂与化学危险品	2
1.3 有机化学实验室常见事故的预防和处理	9
1.4 实验室的环境保护	12
1.5 有机化学实验预习、记录和实验报告	14
1.6 有机化学实验常用仪器设备	16
第 2 章 有机化学实验基本操作技术	22
2.1 塞子的装配和简单玻璃加工操作	22
2.2 加热与冷却	24
2.3 搅拌与搅拌器	26
2.4 萃取	27
2.5 干燥	31
2.6 重结晶	35
2.7 常压蒸馏	40
2.8 减压蒸馏	41
2.9 水蒸气蒸馏	46
2.10 简单分馏	48
2.11 升华	54
2.12 色谱法	55
2.13 红外光谱	65
2.14 核磁共振	69
第 3 章 有机化合物物理常数的测定	74
3.1 熔点的测定	74
3.2 沸点的测定	78
3.3 折射率的测定	81
3.4 旋光度的测定	83
第 4 章 天然有机物的提取及分离	87
4.1 水蒸气蒸馏法从烟叶中提取烟碱	87
4.2 从黑胡椒中提取胡椒碱	88



4.3	从果皮中提取果胶	89
4.4	从茶叶中提取咖啡因	90
4.5	色素的提取方法及其光谱特性	92
4.6	从头发中提取 L-胱氨酸	93
第 5 章	有机化合物的性质	95
5.1	不饱和烃、卤代烃的性质	95
5.2	醇和酚的性质	96
5.3	醛和酮的性质	98
5.4	羧酸及其衍生物的性质	99
5.5	胺、氨基酸与蛋白质的性质鉴定	100
5.6	糖类化合物的性质	102
第 6 章	有机合成	105
6.1	1-溴丁烷的合成	105
6.2	2-氯丁烷的合成	107
6.3	乙酸乙酯的合成	108
6.4	乙酰水杨酸(阿司匹林)的合成	109
6.5	乙酸异戊酯(香蕉水)的合成	110
6.6	苯乙酮的合成	112
6.7	正丁醚的合成	113
6.8	甲基叔丁基醚(无铅汽油中的抗震剂)的合成	114
6.9	2-甲基-2-己醇的合成	115
6.10	肉桂酸的合成	116
6.11	苯甲酸与苯甲醇的合成	118
6.12	对硝基苯甲酸的合成	119
6.13	乙酰乙酸乙酯的合成	120
6.14	呋喃甲醇与呋喃甲酸的合成	122
6.15	乙酰苯胺的合成	123
第 7 章	微型有机合成	126
7.1	环己烯的合成	126
7.2	环己酮的合成	127
7.3	环己内酰胺的合成	128
7.4	苯乙醚的合成	129
7.5	苯氧乙酸的合成	130
7.6	对氯苯氧乙酸的合成	131
7.7	甲基橙的合成	132
第 8 章	设计性实验	134
8.1	混合物(环己醇、苯酚、苯甲酸)的分离	134
8.2	水杨酸甲酯(冬青油)的制备	135
8.3	黄连素的提取	136



附录.....	138
附录 1 常用元素相对原子质量表	138
附录 2 常用洗涤剂的配制	139
附录 3 常用试剂的配制	139
附录 4 水在不同温度下的饱和蒸气压表	141
附录 5 常用有机溶剂在水中的溶解度	142
附录 6 常见液体的折射率(25 ℃).....	142
附录 7 部分有机弱酸在水中的离解常数	143
附录 8 部分有机弱碱在水中的离解常数	144
附录 9 常见二元共沸混合物	145
附录 10 常见三元共沸混合物	146
附录 11 常用易燃有机溶剂蒸气爆炸极限	146
附录 12 易燃气体爆炸极限	146
附录 13 相对急性毒性标准	146
附录 14 常见化学物质毒性和易燃性	147
参考文献.....	148



第 1 章

有机化学实验的基本知识

有机化学是以实验为基础的科学,而有机化学实验在化学专业的教学计划中被列为必修基础课程,重视和学好这门课程,对于培养人才起着很重要的作用。为此,我们首先介绍有机化学实验的基本知识,学生在进行有机化学实验之前,应当认真学习这一部分。

1.1 有机化学实验室规则

为了保证有机化学实验正常进行,培养良好的实验方法,并保证实验室的安全,学生必须遵守有机化学实验室的规则。

(1)切实做好实验前的准备工作。预习实验指导书,了解实验的目的、原理、步骤和注意事项,准备好所需要的器材。准备工作做得好,不仅会使实验进行得顺利,而且可以从实验中获得更多的知识。

(2)进入实验室应衣着整洁,熟悉实验室及其周围的环境,熟悉灭火器材、急救药箱的使用和放置的位置。严格遵守实验室的安全守则和每个具体实验操作中的安全注意事项。如有意外事故发生应报请老师处理。

(3)实验时应保持安静和遵守纪律。要求精神集中、认真操作、细致观察、积极思考、真实记录。不得擅自离开。

(4)遵从教师的指导,按照实验指导书所规定的步骤、试剂的规格和用量进行实验。若要更改,需征得教师同意后,才可改变。

(5)应经常保持实验室的整洁。暂时不用的器材,不要放在桌面上,以免碰倒损坏。污水、污物、残渣、火柴梗、废纸、塞芯和玻璃碎片等应分别放在指定的地点,不得乱丢,更不得丢入水槽。废酸和废碱应分别倒入指定的容器中,严禁倒入水槽内,以防水槽和水管堵塞和腐蚀,并保护环境。

(6)爱护公共仪器和工具,应在指定的地点使用,并保持整洁。要节约水、电、煤气和药品。如有损坏仪器要办理登记换领手续,并按学校有关规定办理。

(7)实验完毕,必须将玻璃仪器洗涤干净,放回原处;整理好其他实验仪器,搞好实验台面和周边的清洁卫生;关好水龙头、电源和门窗。得到指导教师允许后,方可离开实验室。值日生应打扫实验室,并按要求清理废物。



1.2 化学试剂与化学危险品

1.2.1 化学试剂

1.2.1.1 化学试剂的纯度与分类

目前,化学试剂已广泛应用于工业、农业、医疗卫生、生命科学与生物技术、环境保护、能源开发、国防军工等科研领域和国民经济发展的各个行业。一般认为“在科学实验中使用的化学药品”都可称为“化学试剂”。在我国通用的化学试剂一般分为 5 个纯度等级。市售化学试剂在瓶子的标签上用不同的符号和颜色标明它的纯度等级,以下是国内试剂的纯度及其适用范围。

(1) 优级纯试剂(一级试剂):标签为绿色,简称 G. R.,用于精密分析实验,每一批产品都受到严格的质量控制以保证一致性的分析结果。

(2) 分析纯试剂(二级试剂):标签为红色,简称 A. R.,用于分析及测试实验。

(3) 化学纯试剂(三级试剂):标签为蓝色,简称 C. P.,用于化学合成实验。

(4) 实验试剂(四级试剂):标签为黄色,简称 L. R.,用于一般化学实验。

(5) 工业品:简称 TP。

1.2.1.2 常用的有机溶剂

溶剂按化学组成为有机溶剂和无机溶剂。

有机溶剂是在生产、实验室和生活中广泛应用的有机化合物。有机溶剂是能溶解一些不溶于水的物质的一类有机化合物,其特点是在常温常压下呈液态,具有较大的挥发性,在溶解过程中,溶质与溶剂的性质均无改变。

有机溶剂包括多类物质,如烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、酯、胺、杂环化合物、含氮化合物及含硫化合物等。多数对人体有一定毒性,常用于实验室及涂料、黏合剂、油漆和清洁剂等工业品中。

表 1-1 列出了常用有机溶剂的一些物理性质,供参考。

表 1-1 常用有机溶剂的物理性质

物理性质 溶剂	相对分子 质量	相对密度	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	毒性	能溶解的物质
戊烷	72	0.63	36.1	低毒	与乙醇、乙醚等多数有机物混溶
己烷	88	0.68	68.7	低毒	部分溶于甲醇,与 3 个碳原子以上的醇、醚、丙酮、氯仿混溶
环己烷	84	0.78	80.7	低毒	不溶于水,溶于乙醇、乙醚、苯
石油醚		0.64~0.66	30~90	低毒	不溶于水,溶于无水乙醇、苯、氯仿、油类等
苯	78	0.88	80.1	中等毒性	难溶于水,与甘油、乙二醇、乙醇、氯仿、乙醚、四氯化碳、二硫化碳、丙酮、甲苯、二甲苯、冰醋酸、脂肪烃等大多有机物混溶



续表 1-1

物理性质 溶剂	相对分子 质量	相对密度	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	毒性	能溶解的物质
甲苯	92	0.87	110.6	低毒 有麻醉性	不溶于水,与甲醇、乙醇、氯仿、丙酮、乙醚、冰醋酸、苯等有机物混溶
氯仿	119	1.50	61.2	中等毒性 强麻醉性	与乙醇、乙醚、石油醚、卤代烃、四氯化碳、二硫化碳等混溶
四氯化碳	154	1.60	76.8	中等毒性	与醇、醚、石油醚、石油脑、冰醋酸、二硫化碳、氯代烃混溶
氯苯	113	1.10	131.7	中等毒性	与醇、醚、脂肪烃、芳香烃和有机氯化物等多种有机物混溶
甲醇	32	0.79	64.5	中等毒性 有麻醉性	与水、乙醚、醇、酯、卤代烃、苯、酮等混溶
乙醇	46	0.79	78.3	微毒 有麻醉性	与水、乙醚、氯仿、酯、烃类衍生物等有机物混溶
乙二醇	62	1.11	197.9	低毒	与水、乙醇、丙酮、乙酸、甘油、吡啶混溶
苯酚	94	1.06	181.2	高毒	溶于乙醇、乙醚、乙酸、甘油、氯仿、二硫化碳、苯
乙醚	74	0.71	34.6	有麻醉性	微溶于水,易溶于盐酸,与醇、醚、石油醚、苯、氯仿等多数有机物混溶
四氢呋喃	72	0.89	67.0	低毒	与水混溶,很好地溶解乙醇、乙醚、脂肪烃、芳香烃、卤代烃
环氧乙烷	44	0.88	13.5	低毒	溶于水、乙醇、乙醚
乙醛	44	0.82	20.8	低毒	能与水、乙醇、乙醚、苯等混溶
丙酮	58	0.79	56.1	低毒	与水、醇、醚、烃混溶
环己酮	100	0.96	155.7	低毒 有麻醉性	与甲醇、乙醇、苯、丙酮、己烷、乙醚、硝基苯、石油脑、二甲苯、乙二醇、乙酸异戊酯、二乙胺及其他多种有机物混溶
乙酸	60	1.37	118.1	低毒	与水、乙醇、乙醚、四氯化碳混溶
乙酸乙酯	88	0.90	77.1	低毒 有麻醉性	溶于醇、醚、氯仿、丙酮、苯等大多数有机溶剂
甲酰胺	45	0.13	109.0	低毒	溶于水、醇、吡啶、氯仿、甘油、热苯、丁酮、丁醇、苯醇,微溶于乙醚
硝基苯	123	1.20	210.9	剧毒	几乎不溶于水,与醇、醚、苯等有机物混溶
乙腈	41	0.79	81.6	中等毒性	与水、甲醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、醚、氯仿、四氯化碳、氯乙烯及各种不饱和烃混溶
吡啶	79	0.98	115.3	低毒	与水、醇、醚、石油醚、苯、油类混溶
喹啉	129	1.09	237.1	中等毒性	溶于热水、稀酸、乙醇、乙醚、丙酮、苯、氯仿、二硫化碳
二硫化碳	76	1.30	46.2	低毒 有麻醉性	微溶于水,与多种有机溶剂混溶



1.2.1.3 化学试剂的纯化

在有机实验中,经常会遇到所用的化学试剂纯度不够,或买不到所需纯度的化学试剂,这就需要在实验室自己对现有的化学试剂进行纯化,以便得到所需纯度的化学试剂。常用的纯化化学试剂的方法有:蒸馏和精馏、重结晶、萃取和色谱分离等,需根据试剂中所含的杂质和实验所需试剂的纯度等综合考虑纯化方法。

下面介绍实验室部分常用试剂的纯化方法。

(1)石油醚的纯化。石油醚为轻质石油产品,是相对分子质量较低的烷烃类混合物。其沸程为 30~150℃,收集的温度区间一般为 30℃左右。有 30~60℃、60~90℃、90~120℃等沸程规格的石油醚。其中含有少量不饱和烃,沸点与烷烃相近,用蒸馏法无法分离。石油醚的精制通常将石油醚用等体积的浓硫酸洗涤 2~3 次,再用 10%硫酸加入高锰酸钾配成饱和溶液洗涤,直至水层中的紫色不再消失为止。然后再用水洗,经无水氯化钙干燥后蒸馏。若需绝对干燥的石油醚,用压钠机将 1 g 金属钠直接压成钠丝放入盛石油醚的瓶中,用带有氯化钙干燥管的软木塞塞住,或在木塞中插一末端拉成毛细管的玻璃管,这样,既可防止潮气侵入,又可使产生的气体逸出,放置至无气泡发生即可使用。

(2)苯的纯化。试剂苯含有少量的水、噻吩、羟基化合物和不饱和化合物等杂质。噻吩的沸点为 84℃,在苯蒸馏以及用冻结法结晶时均不能将其除去。用下述方法检查噻吩的存在:取 3 mL 苯,加入靛红的浓硫酸溶液 10 mL(溶有 10 mg 靛红),共同振荡几分钟后,酸层出现蓝绿色则证明噻吩的存在。除去噻吩的最简单方法是与浓硫酸一起摇荡,因为噻吩容易被磺化生成噻吩磺酸而溶于硫酸中。在分液漏斗中,加入 600 mL 苯和 90 mL 浓硫酸,摇动数分钟并静置,分层后弃去下层酸液,同法重复操作 2~3 次后用水洗 2 次,再用 50~60 mL 碳酸钠溶液(10%)洗涤 2 次,水洗 2 次,加入氯化钙干燥数小时,过滤并在水浴上进行蒸馏,收集 80~81℃的馏出液,保存于带磨口塞的试剂瓶中。

(3)氯仿的纯化。氯仿在日光下易氧化成氯气、氯化氢和剧毒的光气,故氯仿应贮于棕色瓶中。市场上供应的氯仿多用 1%酒精做稳定剂,以消除产生的光气。氯仿中乙醇的检验可用碘仿反应,游离氯化氢的检验可用硝酸银的醇溶液。

除去乙醇可将氯仿用其 1/2 体积的水振摇数次分离下层的氯仿,用氯化钙干燥 24 h,然后蒸馏。另一种纯化方法是将氯仿与少量浓硫酸一起振动两三次。每 200 mL 氯仿用 10 mL 浓硫酸,分去酸层以后的氯仿用水洗涤,干燥,然后蒸馏。除去乙醇后的无水氯仿应保存在棕色瓶中并避光存放,以免光化作用产生光气。

(4)四氯化碳的纯化。四氯化碳沸点 76.8℃,相对密度 $d=1.595$,不溶于水,但溶于有机溶剂。不易燃,能溶解油脂类物质,吸入或皮肤接触都可导致中毒。纯化时,可将 100 mL 四氯化碳加入 6 g 氢氧化钠溶于 6 mL 水和 10 mL 乙醇的溶液中,在 50~60℃振摇 30 min,然后水洗,再重复操作 1 次(氢氧化钠的量减半)。四氯化碳中残余的乙醇可以用氯化钙除掉。最后用氯化钙干燥,过滤,蒸馏收集 76.7℃的馏分。四氯化碳不能用金属钠干燥,否则会有爆炸危险。

(5)甲醇的纯化。普通未精制的甲醇含有 0.02%丙酮和 0.1%水。而工业甲醇中这些杂质的含量达 0.5%~1%。为了制得纯度达 99.9%以上的甲醇,可将甲醇用分馏柱分馏。收集 64℃的馏分,再用镁去水。甲醇有毒,处理时应防止吸入其蒸气。



(6)乙醇的纯化。制备无水乙醇的方法很多,根据对无水乙醇质量的要求不同而选择不同的方法。

若要求98%~99%的乙醇,可采用下列方法:①利用苯、水和乙醇形成低共沸混合物的性质,将苯加入乙醇中,进行分馏,在64.9℃时蒸出苯、水、乙醇的三元恒沸混合物,多余的苯在68.3℃与乙醇形成二元恒沸混合物被蒸出,最后蒸出乙醇。工业多采用此法。②用生石灰脱水。于100 mL 95%乙醇中加入新鲜的块状生石灰20 g,回流3~5 h,然后进行蒸馏。

若要99%以上的乙醇,可采用下列方法:①在100 mL 99%乙醇中,加入7 g金属钠,待反应完毕,再加入27.5 g邻苯二甲酸二乙酯或25 g草酸二乙酯,回流2~3 h,然后进行蒸馏。金属钠虽能与乙醇中的水作用,产生氢气和氢氧化钠,但所生成的氢氧化钠又与乙醇发生平衡反应,因此单独使用金属钠不能完全除去乙醇中的水,需加入过量的高沸点酯,如邻苯二甲酸二乙酯与生成的氢氧化钠作用,抑制上述反应,从而达到进一步脱水的目的。②在60 mL 99%乙醇中,加入5 g镁和0.5 g碘,待镁溶解生成醇镁后,再加入900 mL 99%乙醇,回流5 h后,蒸馏,可得到99.9%的乙醇。由于乙醇具有非常强的吸湿性,所以操作时动作要迅速,尽量减少转移次数以防止空气中的水分进入,同时所用仪器必须事前干燥好。

(7)乙醚的纯化。普通乙醚常含有2%乙醇和0.5%水。久藏的乙醚常含有少量过氧化物。

过氧化物的检验和除去:在干净的试管中放入2~3滴浓硫酸、1 mL 2%碘化钾溶液(若碘化钾溶液已被空气氧化,可用稀亚硫酸钠溶液滴到黄色消失)和1~2滴淀粉溶液,混合均匀后加入乙醚,出现蓝色即表示有过氧化物存在。除去过氧化物可用新配制的硫酸亚铁稀溶液(配制方法是60 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 mL 水和6 mL 浓硫酸)。将100 mL 乙醚和10 mL 新配制的硫酸亚铁溶液放在分液漏斗中洗数次,至无过氧化物为止。

醇和水的检验和除去:乙醚中放入少许高锰酸钾粉末和1粒氢氧化钠。放置后,氢氧化钠表面附有棕色树脂,即证明有醇存在。水的存在用无水硫酸铜检验。先用无水氯化钙除去大部分水,再经金属钠干燥。其方法是:将100 mL 乙醚放在干燥锥形瓶中,加入20~25 g 无水氯化钙,瓶口用软木塞塞紧,放置1天以上,并间断摇动,然后蒸馏,收集33~37℃的馏分。用压钠机将1 g 金属钠直接压成钠丝放于盛乙醚的瓶中,用带有氯化钙干燥管的软木塞塞住。或在木塞中插一末端拉成毛细管的玻璃管,这样,既可防止潮气侵入,又可使产生的气体逸出。放置至无气泡发生即可使用;放置后,若钠丝表面已变黄变粗时,需再蒸一次,然后再压入钠丝。

(8)四氢呋喃的纯化。四氢呋喃与水能混溶,并常含有少量水分及过氧化物。如要制得无水四氢呋喃,可用氢化铝锂在隔绝潮气下回流(通常1000 mL 需2~4 g 氢化铝锂)除去其中的水和过氧化物,然后蒸馏,收集66℃的馏分。蒸馏时不要蒸干,将剩余少量残液立即倒出。精制后的液体加入钠丝并应在氮气中保存。处理四氢呋喃时,应先用小量进行试验,在确定其中只有少量水和过氧化物,作用不致过于激烈时,方可进行纯化。四氢呋喃中的过氧化物可用酸化的碘化钾溶液来检验。如过氧化物较多,应另行处理为宜。

(9)甲醛的纯化。商品福尔马林是含37%~40%甲醛的水溶液(每毫升含甲醛0.37~0.40 g),加入12%的甲醇作稳定剂。当需要干燥的气态甲醛时,可通过180~200℃多聚甲醛的解聚得到。



(10)丙酮的纯化。丙酮常含有少量的水及甲醇、乙醛等还原性杂质,其纯化方法有:

①于 250 mL 丙酮中加入 2.5 g 高锰酸钾回流,若高锰酸钾紫色很快消失,再加入少量高锰酸钾继续回流,至紫色不褪为止。然后将丙酮蒸出,用无水碳酸钾或无水硫酸钙干燥,过滤后蒸馏,收集 55.0~56.5 °C 的馏分。用此法纯化丙酮时,需注意丙酮中含还原性物质不能太多,否则会过多消耗高锰酸钾和丙酮,使处理时间增长。②将 100 mL 丙酮装入分液漏斗中,先加入 4 mL 10% 硝酸银溶液,再加入 3.6 mL 的 1 mol/L 氢氧化钠溶液,振摇 10 min,分出丙酮层,再加入无水硫酸钾或无水硫酸钙进行干燥。最后蒸馏收集 55.0~56.5 °C 馏分。此法比方法①要快,但硝酸银较贵,只宜做少量纯化用。

(11)冰醋酸的纯化。市售乙酸沸点 117 °C,在 4 °C 下缓慢结晶,过滤,压干。少量的水可用五氧化二磷回流干燥几小时除去。冰醋酸对皮肤有腐蚀作用,触及皮肤或溅入眼睛时,要用大量水冲洗。

(12)乙酸乙酯的纯化。乙酸乙酯一般含量为 95%~98%,含有少量水、乙醇和乙酸。可用下法纯化:于 1 000 mL 乙酸乙酯中加入 100 mL 乙酸酐、10 滴浓硫酸,加热回流 4 h,除去乙醇和水等杂质,然后进行蒸馏。馏液用 20~30 g 无水碳酸钾振荡,再蒸馏。产物沸点为 77 °C,纯度可达 99% 以上。

(13)吡啶的纯化。分析纯的吡啶含有少量水分,可供一般实验用。如要制得无水吡啶,可将吡啶与氢氧化钾(钠)一同回流,然后隔绝潮气蒸出备用。干燥的吡啶吸水性很强,保存时应将容器口用石蜡封好。

(14)二硫化碳的纯化。二硫化碳为有毒化合物,能使血液神经组织中毒,具有高度的挥发性和易燃性。因此,使用时应避免与其蒸气接触。对二硫化碳纯度要求不高的实验,在二硫化碳中加入少量无水氯化钙干燥几小时,在水浴 55~65 °C 下加热蒸馏、收集馏分。如需要制备较纯的二硫化碳,在试剂级的二硫化碳中加入 0.5% 高锰酸钾水溶液洗涤 3 次。除去硫化氢再用汞不断振荡以除去硫。最后用 2.5% 硫酸汞溶液洗涤,除去所有的硫化氢(洗至没有恶臭为止),经氯化钙干燥,再蒸馏。

(15)硫酸二烷基酯的纯化。硫酸二甲酯为液体,沸点 188.5 °C,几乎没有气味。气态和液态的硫酸二甲酯均有剧毒,应在通风橱中使用,并戴上胶皮手套。吸入气态的硫酸二甲酯会导致头晕,甚至中毒,液态的硫酸二甲酯会渗透皮肤导致中毒。如果不小心将液态硫酸二甲酯洒在手上,应立即用浓氨水冲洗,在未渗透皮肤之前将它分解,然后用浸有氨水的棉团轻轻擦拭。

硫酸二乙酯的毒性比硫酸二甲酯弱,但在使用和处理时同样要采取相应的预防措施,所有的操作都应戴上胶皮手套在通风橱中进行。如果硫酸二乙酯为黑色,应该放在分液漏斗中用冰水洗涤,再用碳酸氢钠洗涤,直到不显酸性,最后用氧化钙干燥,分馏,收集 93 °C / 1.7 kPa 的馏分。

(16)无水三氯化铝的纯化。三氯化铝一般为粉状,有时为块状,容易和潮湿的空气反应而变质,在使用前要认真检验是否变质。在一些反应中需要用高质量的无水三氯化铝,可按如下步骤制备:先将块状的三氯化铝研碎装入大小合适的圆底烧瓶中,安装蒸馏头,蒸馏头直接与接收瓶相连,接收瓶用两颈圆底烧瓶,接收瓶的另一个出口通过干燥塔和水泵相连。干燥塔中装有颗粒状的氯化钙,用煤气灯火焰小心加热蒸馏瓶,减压,三氯化铝便升华出来,收集在接收瓶中。



1.2.2 化学危险品

1.2.2.1 化学危险品的分类

凡是能发生燃烧、爆炸、中毒、灼烧等灾害的化学试剂都属于化学危险品。化学危险品具有易燃、易爆、有毒和腐蚀等特性,如果受到摩擦、撞击、振动、热源或火源、暴晒、潮湿等外部因素的影响,就可能引起燃烧、爆炸、中毒、灼伤等人身伤害及财产损失。化学危险品从生产到使用,要经过许多环节,无论哪一个环节掉以轻心,都有可能酿成重大事故。为使其生产、运输、储存、销售和使用纳入标准化、规范化的轨道,国家先后颁布了一系列危险品的管理办法和条例。

依据国家标准(GB 13690—1992)《常用危险化学品的标志及分类》的规定,化学危险品分为8类:爆炸品;压缩气体和液化气体;易燃液体;易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品;氧化剂和有机过氧化物;毒害品;腐蚀品;放射性物品。

1.2.2.2 化学危险品的储存

化学危险品的保存要严格遵守公安部门的使用规定。化学危险品储存(GB 15603—1995)的基本要求:

(1)储存化学危险品必须遵照国家法律、法规和其他有关的规定。

(2)化学危险品必须储存在经公安部门批准设置的专门的化学危险品仓库中,经销部门自管仓库储存化学危险品及储存数量必须经公安部门批准。未经批准不得随意设置化学危险品储存仓库。

(3)化学危险品露天堆放,应符合防火、防爆的安全要求。爆炸物品、一级易燃物品、遇湿燃烧物品、剧毒物品不得露天堆放;受阳光照射易燃烧、易爆炸或产生有毒气体的化学危险品和桶装、罐装等易燃液体、气体应当在阴凉通风地点存放;灭火方法相互抵触的化学危险品,不得在同一仓库或同一储存室内存放;存放剧毒物品的部门必须备有保险箱,存放剧毒物品的保险箱钥匙应安全保存;化学危险品的存放区域应设置醒目的安全标志。

(4)储存化学危险品的仓库必须配备有专业知识的技术人员,其库房及场所应设专人管理,管理人员必须配备可靠的个人安全防护用品。

1.2.2.3 化学危险品的申购与运输

化学危险品是一种特殊的商品。剧毒危险品的购买必须报单位保卫处安全办公室批准备案,使用“剧毒物品购买使用许可证”,通过正常渠道在指定的化学危险品商店购买。运输化学危险品时必须委托专门的人员与车辆,装运化学危险品时不得客货混装。禁止随身携带、夹带化学危险品乘坐公共交通工具。

1.2.2.4 常见的化学危险品

1) 易燃化学药品

(1)可燃气体: NH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 Cl_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 C_2H_2 、 H_2 、 H_2S 、 CH_4 、 CH_3Cl 、 O_3 、 SO_2 和煤气等。

(2)易燃液体分一级、二级、三级。一级易燃液体包括丙酮、乙醚、汽油、环氧丙烷、环氧乙烷等;二级易燃液体包括乙酸乙酯、乙酸戊酯等;三级易燃液体包括柴油、煤油、松节油等。



(3) 易燃固体可分为无机物和有机物两大类。无机物类如红磷、硫磺、 P_2S_3 、镁粉和铅粉等；有机物类如硝化纤维、樟脑等。

(4) 自燃物质有白磷。

(5) 遇水燃烧的物品有钾、钠等。

2) 易爆化学药品

(1) 氢气、乙炔、二硫化碳、乙醚及汽油的蒸气与空气或氧气混合，皆可因火花导致爆炸。

(2) 乙醇加浓硝酸、高锰酸钾加甘油、高锰酸钾加硫磺、硝酸加镁和氢碘酸、硝酸铵加锌粉和水滴、硝酸盐加氯化亚锡、过氧化物加铝和水、硫磺和氧化汞、钠或钾加水等无需其他外界条件即可爆炸。

(3) 氧化剂与有机物接触，极易引起爆炸，故在使用硝酸、高氯酸、双氧水等时必须注意。

3) 有毒化学药品

(1) Br_2 、 Cl_2 、 F_2 、 HBr 、 HCl 、 HF 、 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 、 NO_2 、 PH_3 、 HCN 、 CO 、 O_3 和 BF_3 等均为有毒气体，具有窒息性或刺激性。

(2) 强酸和强碱均会刺激皮肤，有腐蚀作用，会造成化学烧伤。强酸、强碱可烧伤眼睛角膜，其中强碱烧伤后 5 min 可使眼睛角膜完全毁坏。 HF 、 PCl_3 、 CCl_3COOH 等也具有强腐蚀性。

(3) 高毒性固体包括：无机氰化物、三氧化二砷等砷化物、氯化汞等可溶性汞化合物、铊盐、硒及其化合物和五氧化二钒等。

(4) 有毒有机物包括：苯、甲醇、二硫化碳等有机溶剂；芳香硝基化合物、苯酚、硫酸二甲酯、苯胺及其衍生物等。

(5) 已知的危险致癌物质包括：联苯胺及其衍生物、 β -萘胺、二甲氨基偶氮苯、 α -萘胺等芳胺及其衍生物；N-甲基-N-亚硝基苯胺、N-亚硝基二甲胺、N-甲基-N-亚硝基脒、N-亚硝基氢化吡啶等 N-亚硝基化合物；双(氯甲基)醚、氯甲基甲醚、碘甲烷、 β -羟基丙酸丙酯等烷基化试剂；苯并[a]芘、二苯并[c,g]呋唑、二苯并[d,h]蒽、7,12-二甲基苯并[a]蒽等稠环芳烃；硫代乙酰胺硫脲等含硫化合物；石棉粉尘等。

(6) 具有长期积累效应的毒物包括：苯、铅化合物（特别是有机铅化合物）、汞、二价汞盐和液态的有机汞化合物等。

1.2.2.5 危险药品的使用规则

1) 易燃、易爆和腐蚀性药品的使用规则

(1) 绝不允许把各种化学药品任意混合，以免发生意外事故。

(2) 使用氢气时，要严禁烟火，点燃氢气前，必须检验氢气的纯度。进行有大量氢气产生的实验时，应把废气通向室外，并需注意室内的通风。

(3) 可燃性试剂不能用明火加热，必须用水浴、油浴、沙浴或可调电压的电热套加热。使用和处理可燃性试剂时，必须在没有火源和通风的实验室中进行，试剂用毕要立即盖紧瓶塞。

(4) 钾、钠和白磷等暴露在空气中易燃烧，所以，钾、钠应保存在煤油（或石蜡油）中，白磷可保存在水中。取用它们时要用镊子。

(5) 取用酸、碱等腐蚀性试剂时，应特别小心，不要洒出。废酸应倒入废酸缸中，但不要往废酸缸中倾倒废碱，以免因酸碱中和放出大量的热而发生危险。浓氨水具有强烈的