

高等学校教材

有机化学实验

周科衍等編

人民教育出版社

051

高等学校教材



有机化学实验

周科衍等编

人民教育出版社

本书是根据 1962 年 5 月审訂的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的《有机化学教学大纲(試行草案)》的要求編写的。

本书內容主要包括三部分:有机化学实验的基本操作,有机化合物的性质实验和有机化合物的合成实验。

本书可作为高等工业学校化工类专业“有机化学”課程的实验教材。

有机化学实验

周 科 衍 等 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

统一书号 K13010·1162 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 5 $\frac{1}{2}$

字数 143,000 印数 0,001—10,000 定价(5) 0.60

1964 年 12 月第 1 版 1964 年 12 月北京第 1 次印刷

序

本书是根据1962年5月审訂的高等工业学校本科五年制化工类各专业适用的《有机化学教学大綱(試行草案)》的要求,参考大連工学院、华东化工学院和其他兄弟院校的有机化学实验讲义而編写的。

本书內容主要包括三部分:有机化学实验的基本操作,有机化合物的性质实验和有机化合物的合成实验。在有机化学实验的基本操作部分,对操作技术作较为詳細的描述。在有机化合物的合成实验部分,根据大多数学校的教学安排和教学过程的循序漸进原則,对脂肪族化合物实验的操作步骤的叙述比較詳細,而对芳香族化合物的叙述則比較簡要;为了帮助初学者了解实验中的关键問題和注意事項,在操作步骤之后加了必要的注解;产品的产量是根据我們所进行的实验校核情况拟定的,提供各校参考。书中注明的完成每一合成实验所需的时间,仅供教师在安排实验时作参考。

对本书所选的每个实验都进行了实验校核。

参加本书編写和实验校核工作的为:周科衍(主編)、袁履冰、刘宗明、陈一冰、任遇苏、呂俊民、王家瑛、左煥培、何仁、張維新、吳宝庆、謝鴻阳和庄敏华。

本书初稿承华东化工学院汪巩(主审)、李国鎮、梁世懿、关汝昌、金素文、冷靜、楊悟子、杜淑慧、馬揆一、張振青、汪祖模等同志初审(通过实验进行),高等工业学校有机化学教材編审小組审核,提出了許多宝贵意見。我們根据这些意見对初稿进行了修改,对部分实验进行了复校。最后本书承华东化工学院徐寿昌同志复审,編者又根据复审意見,再作了一些修改,然后定稿。

对参加本书审查工作的諸同志,謹致深切的謝意。

限于編者水平,书中錯誤与不妥之处,恐難避免,敬希讀者随时指正。

編 者 1964年7月于大連

目 录

序	vi
I. 有机化学实验的一般知识和基本操作	1
一、有机化学实验的一般知识	1
I, 1. 实验室的一般注意事项、事故预防和急救常识	1
I, 2. 有机化学实验常用仪器	3
I, 3. 仪器的洗净和干燥	6
I, 4. 仪器的装配	9
I, 5. 塞子的处理	11
I, 6. 玻璃管的加工	13
I, 7. 实验前的准备工作、产量的计算方法和实验记录	16
二、有机化学实验的基本操作	20
I, 8. 加热	20
I, 9. 冷却	22
I, 10. 搅拌和振荡	23
I, 11. 蒸馏	26
I, 12. 分馏	33
I, 13. 水蒸汽蒸馏	35
I, 14. 减压蒸馏	38
I, 15. 萃取与洗涤	43
I, 16. 干燥及干燥剂	46
I, 17. 过滤	49
I, 18. 重结晶	51
I, 19. 升华	54
三、有机化合物的物理常数的测定	55
I, 20. 熔点的测定	55
I, 21. 沸点的测定	58
II. 有机化合物的性质实验	60
II, 1. 有机化合物的元素定性分析	60
II, 2. 烃的性质	62
II, 3. 卤素衍生物的性质	65
II, 4. 醇的性质	66

II, 5. 醛和酮的性质	67
II, 6. 羧酸及其衍生物的性质	69
II, 7. 脂肪族含氮化合物的性质	71
II, 8. 碳水化合物的性质	72
II, 9. 芳胺与重氮盐的性质	74
II, 10. 酚的性质	75
III. 有机化合物的合成实验	78
一、卤烃的制备	78
II, 1. 溴乙烷	79
II, 2. 碘乙烷	80
II, 3. 1-溴丁烷	82
II, 4. 溴苯	84
二、醚的制备	87
II, 5. 乙醚	88
II, 6. 苯乙醚	90
三、羧酸衍生物的制备	92
II, 7. 乙酰氯	94
II, 8. 乙酐	96
II, 9. 乙酸乙酯	97
II, 10. 乙酸正丁酯	99
II, 11. 苯甲酸乙酯	100
II, 12. 乙酰苯胺	102
四、芳香族硝基化合物的制备	103
II, 13. 硝基苯	104
II, 14. 间-二硝基苯	106
II, 15. 对-硝基苯胺	108
五、芳胺的制备	111
II, 16. 苯胺	112
II, 17. 间-硝基苯胺	114
II, 18. 联苯胺硫酸盐	116
六、芳香族磺酸钠盐的制备	119
II, 19. 苯磺酸钠	120
II, 20. 对-甲苯磺酸钠	122
II, 21. β -萘磺酸钠	124
七、酚的制备	126
II, 22. 苯酚	126

II, 23. β -萘酚	128
八、重氮盐的制备及其反应产物	130
II, 24. 氯苯	132
II, 25. 甲基橙	135
II, 26. 对位红	137
九、氧化反应	139
II, 27. 己二酸	139
II, 28. 苯甲酸	142
II, 29. 对-硝基苯甲酸	143
十、缩合反应	145
II, 30. 丁酮-[3]-酸乙酯	146
II, 31. 肉桂酸	148
II, 32. 萤光黄	150
II, 33. 喹啉(氮杂萘)	152
十一、坎尼札罗反应	154
II, 34. 苯甲醇和苯甲酸	154
十二、傅列德尔-克拉夫茨反应	156
II, 35. 乙苯	157
II, 36. 苯乙酮	159
十三、霍夫曼酰胺降级反应	162
II, 37. 甲胺盐酸盐	162
十四、格利雅反应	165
II, 38. 2-甲基丁醇-[2](叔戊醇)	165
II, 39. 三苯甲醇	169
附录	172
表 1. 常用元素原子量表	172
表 2. 常用酸碱溶液密度和百分组成表	173
表 3. 常用酸碱溶液配制	177
表 4. 几本常用的有机化学实验书	178

I. 有机化学实验的一般知識和基本操作

一、有机化学实验的一般知識

I, 1. 实验室的一般注意事項、事故預防和急救常識

实验室的一般注意事項

(1) 必須遵守实验室的各项制度，听从教师的指导，尊重实验室工作人员的职权。

(2) 应經常保持实验室的整洁。在整个实验过程中，应保持桌面和仪器的整洁，应使水槽保持干淨。任何固体物质不能投入水槽中。廢紙和廢屑应投入廢紙箱內。廢酸和廢碱液应小心地倒入廢液缸內。

(3) 对公用仪器和工具要加以爱护，应在指定地点使用并保持整洁。对公用药品不能任意挪动。要保持药品架的整洁。实验时，应爱护仪器和节约药品。

(4) 实验过程中，非經教师許可，不得擅自离开。

(5) 实验完毕离开实验室时，应把桌上的水門、电門和煤气开关关闭。

事故的預防和处理

(1) 在有机化学实验中，常使用苯、酒精、汽油、乙醚和丙酮等易挥发、易燃燒的溶剂。操作不慎，易引起着火事故。为了防止事故的发生，必須随时注意以下几点：

(i) 操作和处理易挥发、易燃燒的溶剂时，应远离火源。

(ii) 实验前应仔細檢查仪器。要求操作正确、严格，特別在蒸餾或蒸发有机溶剂时，更应小心。

(iii) 实验室里不许存放大量易燃物。

一旦发生着火事故,应首先关闭煤气开关和电门,然后迅速把周围容易着火的东西移开。向火源撒沙子或用石棉布复盖火源。有机溶剂燃烧时,在大多数情况下,严禁用水灭火。

衣服着火时,决不要奔跑,应立刻用石棉布复盖着火处或赶紧把衣服脱下;若火势较大,应一面呼救,同时立刻卧地打滚,决不能用水浇泼。

(2) 在有机化学实验中,发生爆炸事故的原因大致如下:

(i) 某些化合物容易爆炸。例如,有机过氧化物、芳香族多硝基化合物和硝酸酯等,受热或敲击,均会爆炸。含过氧化物的乙醚蒸馏时,有爆炸的危险,事先必须除去过氧化物。芳香族多硝基化合物不宜在烘箱内干燥。乙醇和浓硝酸混合在一起,会引起极强烈的爆炸。

(ii) 仪器装置不正确或操作错误,有时会引起爆炸。若在常压下进行蒸馏和加热回流,仪器装置必须有一定的地方与大气相通。

(3) 使用或反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有毒气体或液体的实验,都应该在通风橱内进行,有时也可用气体吸收装置吸收产生的有毒气体。

(4) 当发现实验室漏煤气时,应立即关闭煤气开关,打开窗户,并通知实验室工作人员进行检查和修理。

急救常识

(1) 玻璃割伤: 如果为一般轻伤,应及时挤出污血,用消毒过的镊子取出玻璃碎片,用蒸馏水洗净伤口,涂上碘酒或红汞水,再用绷带包扎;如果为大伤口,应立即用绷带扎紧伤口上部,使伤口停止出血,急送医疗所。

(2) 火伤: 轻伤,在伤处涂以苦味酸或硼酸油膏;重伤,立即送医疗所。

(3)酸液或碱液溅入眼中：立即先用大量水冲洗。若是酸液，再用1%碳酸氢钠溶液冲洗；若是碱液，则再用1%硼酸溶液冲洗。最后用水洗。重伤者经初步处理后，急送医疗所。

(4)溴液溅入眼中：按酸液溅入眼中事故作急救处理后，立即送医疗所。

(5)皮肤被酸、碱或溴液灼伤：被酸或碱液灼伤，伤处首先用大量水冲洗；若为酸液灼伤，再用饱和碳酸氢钠溶液洗；若为碱液灼伤，则再用1%醋酸洗；最后都用水洗，再涂上药用凡士林。被溴液灼伤，伤处立刻用石油醚冲洗，再用2%硫代硫酸钠溶液洗，然后用蘸有甘油的棉花擦，再敷以油膏。

I. 2. 有机化学实验常用仪器

烧瓶(图 I-1)

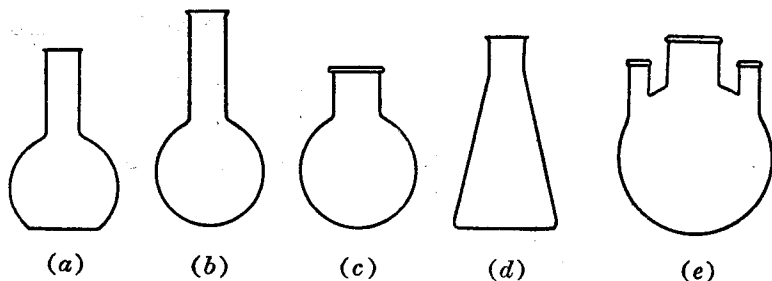


图 I-1. 烧瓶:

(a)平底烧瓶；(b)长颈圆底烧瓶；(c)短颈圆底烧瓶；(d)锥形烧瓶；(e)三口烧瓶。

(1)平底烧瓶(a)适宜于配制和贮存溶液，但不能用于减压实验。

(2)圆底烧瓶能耐热和反应物(或溶液)沸腾以后所发生的冲击震动。短颈圆底烧瓶(c)，瓶口结构坚实，在有机化合物的合成实验中最常使用。水蒸汽蒸馏实验通常使用长颈圆底烧瓶(b)。

(3)锥形烧瓶(简称锥形瓶)(d)常用于用有机溶剂进行重结晶

的操作,因为这时瓶内固体物容易取出来;通常也用作常压蒸馏实验的接受器,但不能用作减压蒸馏实验的接受器。

(4)三口烧瓶(e)在需要进行搅拌的实验中最为使用。中间瓶口装搅拌器,两个侧口装回流冷凝管和滴液漏斗或温度计等。

蒸馏烧瓶(图 I-2)

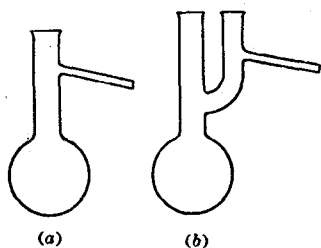


图 I-2. 蒸馏烧瓶:

(a) 蒸馏烧瓶; (b) 克氏蒸馏烧瓶。

(1) 蒸馏烧瓶(a)是在蒸馏时最常用的仪器。

(2) 克莱森(Claisen)蒸馏烧瓶(简称克氏蒸馏烧瓶)(b)最常用于减压蒸馏实验,正口安装毛细管,带支管的瓶口插温度计;容易发生泡沫或暴沸的蒸馏,也常使用它。

冷凝管(图 I-3)

(1) 直形冷凝管 (a)式冷凝管的内管和套管是用橡皮塞连接

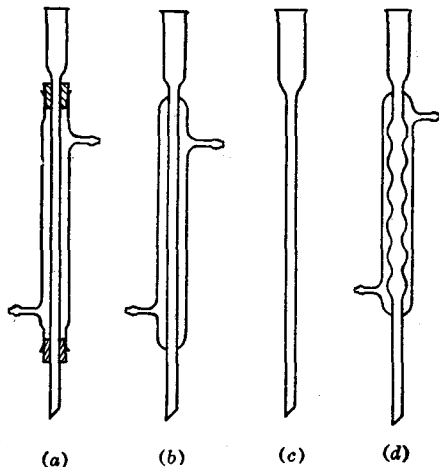


图 I-3. 冷凝管:

(a, b) 直形冷凝管; (c) 空气冷凝管; (d) 球形冷凝管。

起来的，(b)式的内管和套管是玻璃熔接的。蒸馏物质的沸点在 140° 以下时，要在套管内通水冷却；但超过 140° 时，(b)式冷凝管往往会在内管和套管的接合处炸裂。

(2)空气冷凝管(c) 当蒸馏物质的沸点高于 140° 时，常用它代替通冷却水的直形冷凝管。

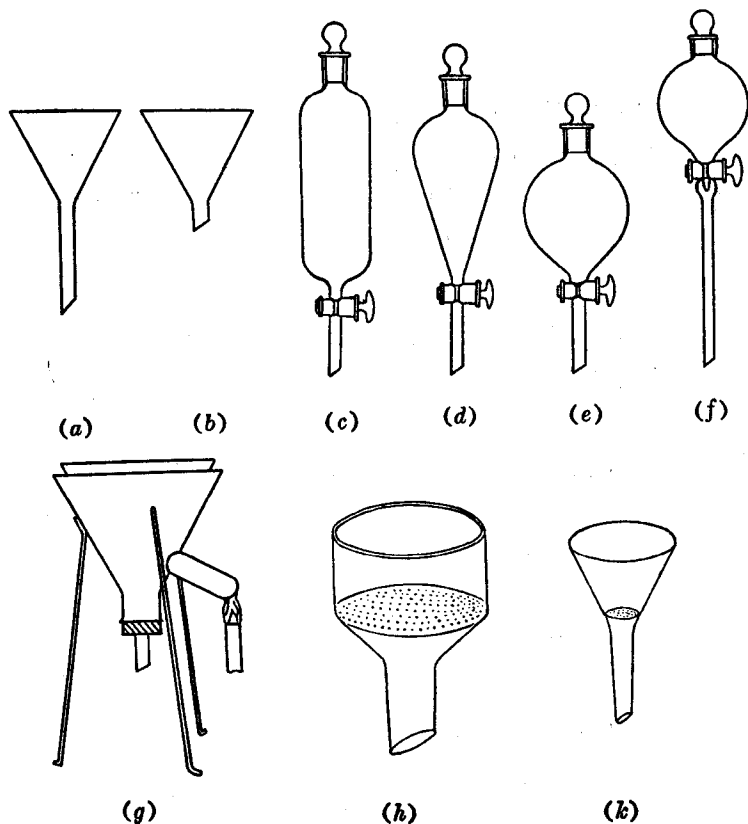


图 I-4. 漏斗:

(a)长颈漏斗; (b)短颈漏斗; (c)筒形分液漏斗; (d)梨形分液漏斗; (e)圆形分液漏斗; (f)滴液漏斗; (g)保温漏斗; (h)布氏漏斗; (k)小型多孔板漏斗。

(3)球形冷凝管(*d*) 其内管的冷却面积较大,对蒸气的冷凝有较好的效果,适用于加热回流的实验。

漏斗(图 I-4)

(1)漏斗(*a*)和(*b*)在普通过滤时使用。

(2)分液漏斗(*c*)、(*d*)和(*e*),用于液体的萃取、洗涤和分离;有时也可用于滴加试剂。

(3)滴液漏斗(*f*)能把液体一滴一滴地加入反应器中。即使漏斗的下端浸没在液面下,也能够明显地看到滴加的速度。

(4)保温漏斗(*g*),也称热滤漏斗,用于需要保温的过滤,是在普通漏斗的外面装上一个铜质的外壳,外壳与漏斗之间装水,用煤气灯加热侧面的支管,以保持所需要的温度。

(5)布氏(Büchner)漏斗(*h*)是瓷质的多孔板漏斗,在减压过滤时使用。小型多孔板漏斗用于减压过滤少量物质。

其他仪器(图 I-5)

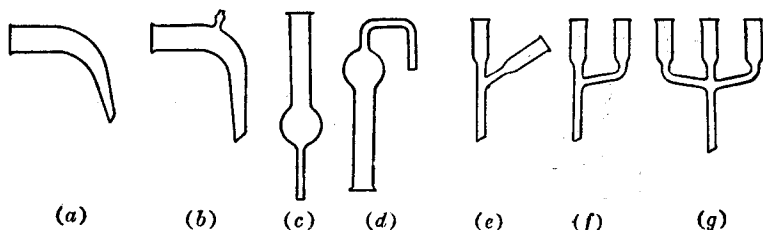


图 I-5. 常用的配件:

(*a*)接引管; (*b*)带支管的接引管; (*c*、*d*)干燥管;
(*e*、*f*)二通连接管; (*g*)三通连接管。

I. 3. 仪器的洗净和干燥

仪器的洗净

仪器必须经常保持洗净。应该养成仪器用后即洗净的习惯。

仪器用后即洗刷,不但容易洗净,而且由于了解残渣的成因和性质,也便于找出处理残渣的方法。例如,碱性残渣和酸性残渣分别用酸和碱液处理,就可能将残渣洗去。日子久了,就会给洗刷带来很多困难。

洗刷仪器的最简易方法是用毛刷和去污粉擦洗。有时在肥皂里掺入一些去污粉或硅藻土,洗刷的效果更好。洗刷后,要用清水把仪器冲洗干净。应该注意,洗刷时,不能用秃顶的毛刷,也不能用力过猛,否则会擦伤或戳破仪器。焦油状物质和碳化残渣,用去污粉、肥皂、强酸或强碱液常常洗刷不掉,这时需用铬酸洗液。

铬酸洗液的配制方法如下:在一个250毫升烧杯内,把5克重铬酸钠溶于5毫升水中,然后在搅拌下慢慢加入100毫升浓硫酸。加硫酸过程中,混合液的温度将升高到70—80°。待混合液冷却到40°左右时,把它倒入干燥的磨口严密的细口试剂瓶中保存起来。铬酸洗液呈红棕色,经长期使用变成绿色时,即告失效。铬酸洗液是强酸和强氧化剂,具腐蚀性,使用时应注意安全。

在使用铬酸洗液前,应把仪器上的污物,特别是还原性物质,尽量洗净。尽量把仪器内的水倒净,然后缓缓倒入洗液,让洗液充分地润湿洗不净的地方,再把多余的洗液倒回原来的瓶中。放置几分钟后,不断地转动仪器,使洗液能够充分地浸润有残渣的地方,然后加入少量水,摇荡后,把洗液倒入废液缸内。然后用清水把仪器冲洗干净。若为碳化残渣,则需加入少量洗液或浓硝酸,把残渣浸泡几分钟,再用游动小火焰均匀地加热该处,到洗液开始冒气泡时为止。然后如上法洗刷。

仪器的干燥

在有机化学实验中,往往需要用干燥的仪器。仪器洗净后,还应进行干燥。事先把仪器干燥好,就可以避免临时才去干燥仪器。下面介绍几种简单的干燥仪器的方法:

(1) 晾干 在有机化学实验中,应尽量利用晾干法于实验前把仪器干燥好。仪器洗净后,先尽量倒净其中的水滴,然后晾干。例如,烧杯可倒置于柜子内;蒸馏烧瓶、锥形瓶和量筒等可倒套在试管架的小木桩上;分液漏斗可在拔去盖子和活塞(擦干盖子和活塞,另外放置)后插在试管架上;冷凝管可用夹子夹住,竖放在柜子里。放置一两天后,仪器就晾干了。

应该有计划地利用实验中的零星时间,把下次实验需用干燥的仪器洗净并晾干,这样在做下一个实验时,就可以节省很多时间。

(2) 在烘箱中烘干 一般用煤气烘箱和电烘箱。烘箱温度保持在 $100-120^{\circ}$ 。仪器放入前要尽量倒净其中的水。仪器放入时口应朝上。若仪器口朝下,烘干的仪器虽可无水渍,但由于从仪器内流出来的水珠滴到别的已烘热的仪器上,往往易引起后者炸裂。用坩埚钳子把已烘干的仪器取出来,放在石棉板上任其冷却;注意别让烘得很热的仪器骤然碰到冷水或冷的金属表面,以免炸裂。厚壁仪器如量筒、吸滤瓶等,不宜在烘箱中烘干。直形冷凝管更不宜在烘箱中烘干。分液漏斗和滴液漏斗,则必须在拔去盖子和活塞后,才能放入烘箱烘干。

(3) 用热空气烘干

(i) 热空气浴: 把仪器放在两层隔开的石棉铁丝网的上层(两层之间相隔约10厘米),仪器口朝上。用煤气灯加热下层石棉铁丝网,控制灯焰,勿让上层石棉铁丝网上的温度超过 120° 。仪器决不能直接用火焰烤干或放在直接和火焰接触的石棉铁丝网上加热烘干,否则仪器会破裂。

(ii) 用热空气吹干: 空气从吹风机或空气压缩机中吹出,经过一个加热装置后,用玻璃管通到需要干燥的仪器内。冷凝管和蒸馏烧瓶宜用此法干燥。

(4) 用有机溶剂干燥 体积小仪器急需干燥时,可采用此

法。洗净的仪器先用少量酒精洗涤一次，再用少量丙酮洗涤，最后用空气(不必加热)吹干。用过的溶剂应倒入回收瓶。

I. 4. 仪器的装配

各类仪器的具体装配方法将在有关章节里叙述。在这一节里，只是指出装配仪器的重要性和装配各类仪器时应当遵循的共同要求。

仪器装配得正确与否，和实验的成败有很大关系。

首先，在装配一套仪器装置时，所选用的仪器和配件应当是干净的。仪器中存在水滴和杂质，往往会严重影响产品的产量和质量。

需加热的实验，应当选用坚固的圆底烧瓶作反应器，因它能耐温度的变化和反应物沸腾时对器壁的冲击。烧瓶的大小，应该使所盛的反应物占烧瓶容积的 $\frac{1}{2}$ 左右，最多不超过 $\frac{2}{3}$ 。

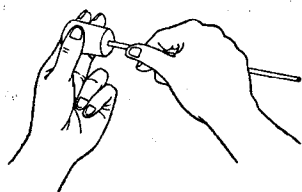
装配仪器时，应首先选好主要仪器的位置，然后按照一定的顺序，逐个地装配其他仪器。例如，在装配蒸馏装置和加热回流装置时，应首先固定好蒸馏烧瓶和圆底烧瓶的位置。在拆卸仪器时，要按和装配时方向相反的顺序，逐个地拆除。

仪器装配得严密和正确，不仅可以保证反应物质不受损失，实验进行顺利，还可以避免因仪器装配不严密而使挥发性易燃液体的蒸气逸出器外所造成的着火或爆炸事故。

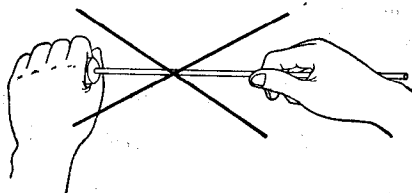
在装配常压下进行反应的仪器时，仪器装置必须与大气相通，决不能密闭，否则加热后，产生的气体或有机物质的蒸气在仪器内膨胀，会使压力增大，易引起爆炸。为了使反应物不受空气中湿气的作用，有时在仪器和大气相通处安装一个氯化钙干燥管。氯化钙干燥管会因用久而堵塞，所以使用前应加以检查。

仪器和配件常用軟木塞(或用橡皮塞)连接,有时也用短橡皮管连接。塞子和塞孔的大小必须合适。用短橡皮管连接玻璃管时,要使两根玻璃管直接接触。

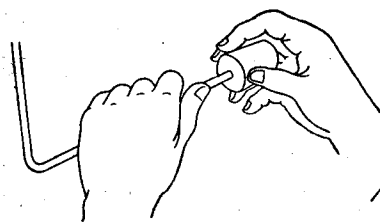
将玻璃管(或温度计)插入塞孔(图 I-6)时,可先用水或甘油润湿玻璃管插入的一端,然后一手持塞子,一手捏着玻璃管,逐渐旋转插入。但应注意:插入或拔出玻璃管时,手指捏住玻璃管的位置与塞子的距离不可太远,应经常保持 2—3 厘米,以防玻璃管折断而伤手。插入或拔出弯形玻璃管时,手指不应捏在弯曲处,因为该处易折断。



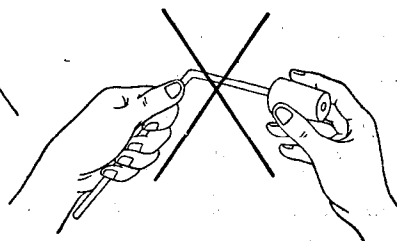
(a) 正确的



(b) 不正确的



(c) 正确的



(d) 不正确的

图 I-6. 玻璃管插入塞子

仪器应牢固地用铁夹夹住,不宜太松或太紧。铁夹决不能与玻璃直接接触,而应套上橡皮管、粘上石棉垫或用石棉绳包扎起来。需加热的仪器,应夹住仪器受热最低的位置。冷凝管则应夹住其中央部分。