



# 实用有机化学手册

李述文 范如东 编译 上海科学技术出版社

# 实用有机化学手册

李述文 范如霖 编译

上海科学技术出版社

---

## 内 容 提 要

本书是以德国德累斯登 (Dresden) 工业大学集体编著的《Organikum》为蓝本编译而成。全书共分六大部分: 实验室技术导论、一般原理、有机制备、有机物质的鉴定、重要试剂、溶剂和辅助试剂、实验室安全指南。有机制备部分是本书的重点。另外, 书后编有附录, 收集了常用的红外光谱、核磁共振、 $^{13}\text{C}$  核磁共振和质谱等有关数据。

本书主要供从事有机化学方面科研、生产和教学人员使用。

## 实用有机化学手册

李述文 范如霖 编译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 40 字数 955,000

1981 年 12 月第 1 版 1981 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—25,000

书号: 13119·900 定价: (科五) 4.75 元

## 编译前言

随着有机合成化学的迅速发展,实验资料愈益丰富,其理论研究也日益深刻。在近代有机化学实验参考书的编写中,怎样将理论与实践加以最科学的提炼和结合,以启发读者的独立思考,从而取得事半功倍的效果,一直是一个十分重要的课题。德国德累斯登(Dresden)工业大学集体编著的《Organikum》正是以此为特色而赢得广泛称许的。它先后被译为俄文和英文出版。我们以该书的英译本(1973)为蓝本,参照德文第14版(1975),并参考了其有关著作编译了这本《实用有机化学手册》。

《Organikum》不仅简明透彻地阐述了进行有机制备所必需的基本理论和精心挑选了具有重要应用价值的制备实例,而且以“实验通法”的形式,将纷繁的实验资料加以概括和提炼,从而使读者能得到举一反三的启示。在本书的编译中,我们既完全保留了这一重要的特点,又删除了其中某些不切合我国情况的内容,并根据实际需要作了适当增补。

1. 在有机制备部分增编了近年来发展较快,其应用也日益广泛的“有机金属化合物”一章。

2. 在第四篇有机物的鉴定中,增加了“官能团的定量测定”一章。原书“混合物的分离”一章过于简单,已予以改编。

3. 在第一篇“实验室技术导论”中,原来的第四章“化学药品的贮藏和废品的销毁”与原来的第七篇“重要化学药品的毒性”合并,加以改写和补充,作为第一篇第四章。

4. 原书第二篇“有机化学文献和报告”内容过于简单,不足以解决实际问题,且过多地局限于德文资料,故予以删除。

5. 原书第一部分第五章“基本装置”和第五部分第四章“习题”,参考价值不大,也全部删去了。

由于本书蓝本乃属于重要的基本题材,偏重于基础应用,对于有机合成化学的若干新进展,特别是对于有机合成中的某些新反应和新试剂介绍较少。这是本书欠缺之处。

本书承蒙中国科学院上海药物研究所高怡生教授的关怀,我国化学界老前辈 **黄鸣龙** 教授的热情指导和卢秀静同志协助编译全部附录和索引,在此敬致谢忱。

由于我们学识有限和实际经验不足,本书的缺点和错误定然不少,恳请读者予以指正为感。

编译者 1979年10月

# 目 录

## 第一篇 实验室技术导论

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 进行有机化学反应的手段和方法       | 1  |
| 第一节 玻璃的类型和玻璃接头           | 1  |
| 第二节 容器                   | 3  |
| 第三节 冷凝器                  | 3  |
| 第四节 有机反应的标准装置            | 5  |
| 第五节 搅拌和振荡                | 6  |
| 一、搅拌器的类型                 | 7  |
| 二、导管和密封                  | 7  |
| 三、电动机                    | 8  |
| 四、振荡                     | 8  |
| 第六节 气体的计量和导入             | 9  |
| 第七节 加热和冷却                | 11 |
| 一、热源、传热介质、热浴             | 11 |
| 二、易燃液体的加热                | 13 |
| 三、冷却剂                    | 13 |
| 第八节 加压操作                 | 14 |
| 一、卡累斯管                   | 14 |
| 二、高压釜                    | 14 |
| 三、高压钢瓶                   | 15 |
| 第九节 减压操作                 | 17 |
| 一、真空的产生                  | 17 |
| 二、真空的测量                  | 19 |
| 三、真空下的操作                 | 20 |
| 第十节 干燥                   | 20 |
| 一、气体的干燥                  | 21 |
| 二、液体的干燥                  | 21 |
| 三、固体的干燥                  | 22 |
| 四、常用的干燥剂                 | 23 |
| 五、冷冻干燥                   | 24 |
| 第二章 分离方法                 | 25 |
| 第一节 过滤法和离心法              | 25 |
| 第二节 结晶                   | 28 |
| 一、溶剂的选择                  | 28 |
| 二、重结晶的程序                 | 29 |
| 三、熔融物质的重结晶               | 30 |
| 第三节 蒸馏和精馏                | 30 |
| 一、沸点与压力之间的关系             | 32 |
| 二、简单蒸馏                   | 36 |
| (一) 分离过程的物理原理            | 36 |
| (二) 简单蒸馏的实施              | 36 |
| (三) 用蒸馏除去溶剂              | 40 |
| 三、精馏                     | 40 |
| (一) 精馏的原理                | 40 |
| (二) 精馏的实施                | 43 |
| 四、水蒸气蒸馏                  | 46 |
| 五、共沸蒸馏                   | 48 |
| 第四节 升华                   | 49 |
| 第五节 提取和分配                | 50 |
| 一、固体的提取                  | 51 |
| (一) 一次简单提取               | 51 |
| (二) 多次简单提取               | 51 |
| 二、液体的提取                  | 52 |
| (一) 溶液或悬浮液的提取            | 52 |
| (二) 用渗滤法连续提取             | 53 |
| 三、多效分配                   | 54 |
| 四、分配层析                   | 55 |
| (一) 纸层析                  | 55 |
| (二) 在分离柱内的分配层析           | 57 |
| (三) 气体层析                 | 57 |
| (四) 高速液相层析               | 59 |
| 第六节 吸附和吸附层析              | 60 |
| 一、溶液的脱色                  | 61 |
| 二、吸附层析                   | 62 |
| 三、薄层层析                   | 63 |
| 四、干柱层析                   | 65 |
| 第三章 有机化合物物理性质的测定         | 67 |
| 第一节 熔点                   | 67 |
| 一、在毛细管内测定熔点              | 67 |
| 二、在加热台上用显微法测定熔点          | 69 |
| 第二节 沸点                   | 69 |
| 第三节 密度                   | 70 |
| 第四节 折光率                  | 71 |
| 第五节 比旋光度                 | 72 |
| 第六节 吸收光谱                 | 73 |
| 一、电子光谱                   | 74 |
| 二、红外光谱                   | 77 |
| 三、核磁共振谱                  | 83 |
| 四、 $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱 | 89 |
| 第七节 质谱                   | 94 |
| 参考资料                     | 98 |

|             |     |
|-------------|-----|
| 第四章 实验室安全指南 | 101 |
| 第一节 化学药品的贮藏 | 101 |
| 第二节 废品的销毁   | 102 |

|             |     |
|-------------|-----|
| 第三节 化学药品的毒性 | 102 |
| 参考资料        | 106 |

## 第二篇 一般原理

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第一节 有机化学反应的分类         | 107 |
| 一、按照反应途径分类            | 107 |
| 二、按照反应键重排的性质分类        | 107 |
| 三、按照反应速度控制阶段所涉及的分子数分类 | 108 |
| 第二节 酸-碱的概念            | 108 |
| 第三节 有机化学反应中的时间因素      | 110 |
| 一、连续反应                | 111 |
| 二、竞争反应                | 112 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 第四节 取代基对于有机分子中电子的分布密度以及对于有机分子反应活性的影响 | 113 |
| 一、有机分子中电子密度的分布情况                     | 113 |
| (一) 极化和诱导效应                          | 114 |
| (二) 中介和中介效应                          | 115 |
| 二、取代基对有机化合物反应活性的影响, 哈密特方程            | 117 |
| 参考资料                                 | 121 |

## 第三篇 有机制备

### 关于实验通法和表格的应用

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第一章 游离基取代反应             | 123 |
| 第一节 游离基的产生及其稳定性         | 123 |
| 第二节 游离基的反应, 基的链反应       | 125 |
| 第三节 游离基取代反应的活性和选择性      | 126 |
| 第四节 游离基的检测和游离基反应的鉴别     | 129 |
| 第五节 游离基卤化反应             | 129 |
| 一、氯化                    | 129 |
| 二、溴化                    | 132 |
| 第六节 用分子氧进行的氧化反应         | 135 |
| 第七节 其他游离基取代反应           | 137 |
| 参考资料                    | 138 |
| 第二章 饱和碳原子上的亲核取代反应       | 140 |
| 第一节 反应的一般进程及分子性         | 140 |
| 一、单分子亲核取代反应( $S_N1$ )   | 141 |
| 二、双分子亲核取代反应( $S_N2$ )   | 142 |
| 第二节 影响亲核取代反应过程的因素       | 143 |
| 一、溶剂和催化剂的影响             | 143 |
| 二、取代基对于反应基质的影响          | 144 |
| 三、被取代的基团 $X$ 的影响        | 146 |
| 四、试剂的亲核性                | 146 |
| 第三节 取代反应的类型与取代产物之间的关系   | 148 |
| 第四节 醇和醚的亲核取代反应          | 149 |
| 一、醇中的羟基被无机酸根所置换         | 149 |
| 二、醇的酸性醚化及醚的裂解           | 155 |
| 第五节 卤烷、硫酸酯和烷基硫酸酯的亲核取代反应 | 157 |
| 一、水解                    | 157 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 二、从烷氧基化合物或苯氧基化合物合成醚         | 159 |
| 三、羧酸酯的合成                    | 163 |
| 四、氮和胺类的烷基化                  | 164 |
| 五、硫化物的烷基化                   | 167 |
| 六、利用费凯斯坦反应合成卤烷              | 170 |
| 七、通过亲核取代反应制备硝基烷             | 171 |
| 八、烷基氰的制备                    | 173 |
| 参考资料                        | 176 |
| 第三章 形成碳-碳重键的消除反应            | 177 |
| 第一节 离子型消除反应                 | 177 |
| 一、作为竞争反应的取代和消除, 离子型消除反应的机理  | 177 |
| (一) 单分子消除反应                 | 178 |
| (二) 双分子消除反应                 | 179 |
| 二、分子性和一般的空间因素对于消除反应方向的影响    | 180 |
| 三、立体电子情况和消除反应的方向, 消除反应的立体过程 | 182 |
| 四、醇的脱水和醚的脱醇                 | 185 |
| 五、从卤烷中消除卤化氢                 | 190 |
| 六、从季铵碱中消除三烷基胺(霍夫曼降解)及其他消除反应 | 192 |
| 第二节 顺式热消除反应                 | 195 |
| 参考资料                        | 198 |
| 第四章 向非活化碳-碳重键的加成            | 199 |
| 第一节 向烯烃和炔烃的亲电加成             | 199 |
| 一、具有酸-碱关系的亲电加成              | 199 |
| 二、亲电加成的反应机理                 | 201 |
| 三、亲电加成反应的立体进程               | 203 |
| 四、质子酸和水向烯烃及炔烃的加成            | 204 |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| 五、卤素和次卤酸的加成 .....                             | 207 |
| 六、环氧化和羟基化 .....                               | 210 |
| 七、臭氧分解 .....                                  | 214 |
| 八、二烯合成法(狄尔斯-阿德尔反应) .....                      | 217 |
| 九、阳离子聚合反应 .....                               | 220 |
| 第二节 亲核加成反应 .....                              | 221 |
| 一、烯烃的阴离子聚合反应 .....                            | 221 |
| 二、向快烃的亲核加成 .....                              | 222 |
| 第三节 游离基加成反应 .....                             | 224 |
| 游离基聚合反应 .....                                 | 227 |
| 第四节 催化氢化 .....                                | 229 |
| 催化氢化的程序 .....                                 | 230 |
| 参考资料 .....                                    | 235 |
| 第五章 芳香族化合物的亲电和亲核取代反应 .....                    | 237 |
| 第一节 芳香族亲电取代反应 .....                           | 237 |
| 一、芳香族亲电取代反应的机理 .....                          | 237 |
| 二、取代基对于芳烃的活性及二元取代位置的影响 .....                  | 239 |
| 三、硝化 .....                                    | 242 |
| 四、磺化 .....                                    | 245 |
| 五、卤化 .....                                    | 250 |
| 六、弗瑞迪-克来福特烷基化 .....                           | 253 |
| 七、由羰基化合物进行的亲电性芳香取代 .....                      | 256 |
| (一) 弗瑞迪-克来福特酰化反应 .....                        | 257 |
| (二) 伽特曼合成法 .....                              | 261 |
| (三) 维斯迈尔合成法 .....                             | 262 |
| (四) 用甲醛进行的亲电取代反应 .....                        | 264 |
| (五) 芳烃与其他醛、酮的酸催化反应 .....                      | 267 |
| (六) 羧化 .....                                  | 269 |
| 八、亚硝化 .....                                   | 270 |
| 第二节 芳香族亲核取代反应 .....                           | 271 |
| 一、活化芳烃上的亲核取代反应 .....                          | 272 |
| 二、非活化芳烃上的亲核取代反应 .....                         | 275 |
| 参考资料 .....                                    | 276 |
| 第六章 氧化和脱氢 .....                               | 278 |
| 第一节 概述 .....                                  | 278 |
| 第二节 甲基和次甲基的氧化 .....                           | 279 |
| 一、烷基芳族化合物氧化为芳族羧酸 .....                        | 280 |
| 二、甲基芳烃氧化为芳香醛 .....                            | 282 |
| 三、羰基化合物中活化的甲基和次甲基的氧化 .....                    | 283 |
| (一) 用二氧化硒氧化 .....                             | 283 |
| (二) 维格德反应 .....                               | 284 |
| 第三节 伯醇、仲醇和醛的氧化 .....                          | 285 |
| 一、伯醇氧化为醛、仲醇氧化为酮 .....                         | 285 |
| 二、伯醇和仲醇催化脱氢为羰基化合物 .....                       | 288 |
| 三、伯醇和醛氧化为羧酸 .....                             | 289 |
| 第四节 氧化法制备醌 .....                              | 291 |
| 一、自芳烃制备醌 .....                                | 291 |
| 二、自取代芳烃制备醌 .....                              | 292 |
| 第五节 碳-碳的氧化裂解 .....                            | 294 |
| 一、碳-碳重键的氧化 .....                              | 295 |
| 二、乙二醇裂解 .....                                 | 296 |
| 三、仲醇和酮的氧化裂解 .....                             | 297 |
| 四、酮的拜尔-维利格氧化 .....                            | 299 |
| 第六节 烃和氢化芳烃的脱氢 .....                           | 299 |
| 参考资料 .....                                    | 303 |
| 第七章 羰基化合物的反应 .....                            | 305 |
| 第一节 羰基化合物和碱的反应 .....                          | 307 |
| 一、醛、酮和氨基化合物的反应 .....                          | 310 |
| 二、醛、酮与水、醇的反应 .....                            | 316 |
| 三、醛、酮生成缩硫醛和亚硫酸氢盐加成物的反应 .....                  | 321 |
| 四、醛、酮和磷化氢的反应(维悌希反应) .....                     | 321 |
| (一) 三苯基磷化甲叉的制备 .....                          | 323 |
| (二) 甲叉环己烷的制备 .....                            | 323 |
| (三) 1, 1-二苯基丙烯-[1]的制备 .....                   | 324 |
| (四) 用环氧乙烷催化维悌希反应 .....                        | 325 |
| 五、羧酸及其衍生物与碱的反应 .....                          | 325 |
| (一) 通过羧酸及其衍生物的醇解制备酯 .....                     | 326 |
| (二) 羧酸及其衍生物的氨解制备酰胺 .....                      | 332 |
| (三) 羧酸衍生物的水解 .....                            | 337 |
| (四) 羧酸及其衍生物的酸解 .....                          | 341 |
| (五) 羧酸衍生物和烯胺的反应 .....                         | 346 |
| 六、腈的碱加成 .....                                 | 347 |
| 七、特殊羰基化合物(二氧化碳、二硫化碳、异氰酸盐、异硫氰酸酯、乙烯酮)的碱加成 ..... | 349 |
| 八、羰基化合物的还原(用金属还原、催化氢化和黄鸣龙还原法) .....           | 351 |
| (一) 羰基化合物的催化氢化 .....                          | 351 |
| (二) 用非贵金属还原羰基化合物 .....                        | 354 |
| (三) 沃夫-克什聂耳-黄鸣龙还原 .....                       | 356 |
| 第二节 羰基化合物和 C-H 酸性化合物的反应 .....                 | 359 |
| 一、氰氢酸对醛和酮的加成 .....                            | 363 |
| 二、羰基化合物的乙炔化 .....                             | 366 |
| 三、醛醇缩合反应 .....                                | 368 |
| 四、克努文纳反应 .....                                | 372 |
| 五、曼里奇反应 .....                                 | 374 |
| 六、酯缩合 .....                                   | 377 |
| 七、酰氯、酸酐与 C-H 酸性化合物的反应 (C-H 酸性化合物的酰化) .....    | 383 |
| $\beta$ -二羰基化合物的酰化 .....                      | 383 |
| 八、 $\beta$ -二羰基化合物的酯裂解和成酸水解 .....             | 385 |
| 九、羰基化合物的卤化和烷化 .....                           | 387 |
| (一) 卤化 .....                                  | 388 |
| (二) 烷基化 .....                                 | 389 |
| 第三节 羰基化合物与隐碱的反应 .....                         | 392 |

|                                                     |     |                                  |     |
|-----------------------------------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| 一、米尔温-旁道夫-维勒还原和欧芬脑尔氧化 .....                         | 393 | 二、氮原子上的重排 .....                  | 451 |
| 二、坎尼扎罗和克莱森-梯森科反应 .....                              | 395 | (一) 霍夫曼反应 .....                  | 451 |
| 三、柳卡特-瓦拉奇反应 .....                                   | 397 | (二) 库尔修斯降解 .....                 | 452 |
| 四、用复合氢化物还原羰基化合物 .....                               | 398 | (三) 照米特反应 .....                  | 453 |
| 五、格氏反应 .....                                        | 400 | (四) 贝克曼重排 .....                  | 455 |
| 第四节 插烯羰基化合物的反应 .....                                | 405 | 三、氧原子上的重排 .....                  | 457 |
| 一、胺对 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羰基化合物的加成 .....          | 406 | 四、亲核性1, 3-重排 .....               | 458 |
| 二、水、硫化氢、醇和硫醇对 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羰基化合物的加成 ..... | 408 | 第二节 芳香族重排 .....                  | 459 |
| 三、C-H 酸性化合物对插烯羰基化合物的加成(米哈尔加成) .....                 | 409 | 一、联苯胺重排 .....                    | 459 |
| 四、酰胺对 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羰基化合物的加成 .....         | 413 | 二、菲希尔吡啶合成 .....                  | 460 |
| 五、卤化氢对插烯羰基化合物的加成 .....                              | 414 | 参考资料 .....                       | 461 |
| 参考资料 .....                                          | 414 | 第十章 有机金属化合物 .....                | 462 |
| 第八章 杂羰基化合物的反应 .....                                 | 417 | 第一节 概论 .....                     | 462 |
| 第一节 硝基化合物和亚硝基化合物的还原 .....                           | 418 | 一、有机碱金属化合物 .....                 | 463 |
| 第二节 亚硝酸的反应 .....                                    | 421 | 二、铁族有机金属化合物 .....                | 464 |
| 一、亚硝酸和氨基化合物的反应 .....                                | 421 | 三、钴族有机金属化合物 .....                | 464 |
| 二、亚硝酸和醇的反应(酯化) .....                                | 424 | 四、镍族有机金属化合物 .....                | 465 |
| 三、亚硝酸和C-H酸性化合物的反应 .....                             | 424 | 五、IB族有机金属化合物 .....               | 465 |
| 第三节 重氮盐的反应 .....                                    | 425 | 六、IIB族有机金属化合物 .....              | 465 |
| 一、热分解和还原 .....                                      | 425 | 七、IIIA族有机金属化合物 .....             | 466 |
| 二、桑德迈尔反应 .....                                      | 427 | 八、IVA族有机金属化合物 .....              | 466 |
| 三、偶合反应、偶氮染料 .....                                   | 429 | 第二节 通过取代反应制备有机金属化合物 .....        | 466 |
| 第四节 脂肪族重氮化合物的某些反应 .....                             | 432 | 一、碳氢化合物和金属的反应 .....              | 466 |
| 一、重氮烷的制备 .....                                      | 432 | 二、卤代烃和金属的反应 .....                | 467 |
| 二、脂肪族重氮化合物和质子的反应 .....                              | 433 | 三、有机金属和金属的反应 .....               | 469 |
| 三、脂肪族重氮化合物和羰基化合物的反应 .....                           | 434 | 四、醚和金属的反应 .....                  | 469 |
| 四、重氮化合物对双键和三键的亲核加成 .....                            | 436 | 五、碳氢化合物和有机金属的反应 .....            | 470 |
| 五、碳烯的形成及其反应 .....                                   | 437 | 六、芳香烃和金属盐的反应 .....               | 470 |
| (一) 碳烯加成(用铎铜偶合物) .....                              | 438 | 七、其他取代反应 .....                   | 471 |
| (二) 二溴碳烯的加成 .....                                   | 439 | 第三节 通过加成反应制备有机金属化合物 .....        | 471 |
| (三) 从三卤甲基汞苯生成二卤碳烯 .....                             | 439 | 一、金属对双键的加成 .....                 | 471 |
| 第五节 磺酸衍生物的反应 .....                                  | 440 | 二、氢化金属化合物的加成(氢金属化) .....         | 471 |
| 参考资料 .....                                          | 444 | 三、碳金属化反应 .....                   | 475 |
| 第九章 重排反应 .....                                      | 445 | 四、金属盐对双键的加成 .....                | 475 |
| 第一节 亲核性1, 2-重排 .....                                | 445 | 五、金属盐、羰基金属或有机金属对有机金属化合物的加成 ..... | 476 |
| 一、碳原子上的重排 .....                                     | 446 | 第四节 通过金属互换反应制备有机金属化合物 .....      | 477 |
| (一) 频哪酮重排 .....                                     | 446 | 一、有机金属和金属盐的反应 .....              | 477 |
| (二) 瓦格纳-米尔温重排 .....                                 | 448 | 二、有机金属和卤代烃的反应 .....              | 479 |
| (三) 乌尔夫重排 .....                                     | 449 | 三、有机金属的互换反应 .....                | 480 |
|                                                     |     | 参考资料 .....                       | 481 |

## 第四篇 有机物质的鉴定

|                      |     |                        |     |
|----------------------|-----|------------------------|-----|
| 第一章 官能团的预试验和检测 ..... | 482 | 二、物理常数的测定 .....        | 483 |
| 第一节 预试验 .....        | 483 | (一) 用蒸气压渗透法测定分子量 ..... | 483 |
| 一、物质的外观 .....        | 483 | (二) 拉斯特分子量测定法 .....    | 484 |

|                             |     |                            |     |
|-----------------------------|-----|----------------------------|-----|
| 三、燃烧和灼烧试验 .....             | 485 | 九、羰基的测定 .....              | 498 |
| 四、元素的检测 .....               | 486 | 十、不饱和度的测定 .....            | 499 |
| 五、溶解度的测定 .....              | 487 | (一) 烯的不饱和度 .....           | 499 |
| 第二节 官能团试验 .....             | 488 | (二) 炔的不饱和度 .....           | 500 |
| 一、不饱和化合物的检测 .....           | 489 | 第三章 衍生物的制备 .....           | 501 |
| (一) 和溴反应 .....              | 489 | 第一节 醚 .....                | 501 |
| (二) 和高锰酸盐反应 .....           | 489 | 一、3, 5-二硝基苯甲酸烷酯的制备 .....   | 501 |
| 二、芳香族化合物的检测 .....           | 489 | 二、磺酰胺的制备 .....             | 501 |
| (一) 和硝酸反应 .....             | 489 | 三、苦味酸络合物 .....             | 502 |
| (二) 和氯仿及三氯化铝反应 .....        | 489 | 第二节 醛、酮和醌 .....            | 502 |
| 三、强还原性物质的检测 .....           | 490 | 一、醛和酮 .....                | 502 |
| 和氨性银盐溶液反应 .....             | 490 | (一) 苯肼、对硝基苯肼和 2, 4-二硝基苯肼的制 |     |
| 四、醛和酮的检测 .....              | 490 | 备 .....                    | 502 |
| (一) 和二硝基苯肼反应 .....          | 490 | (二) 缩氨基脲的制备 .....          | 502 |
| (二) 和费林溶液反应 .....           | 490 | (三) 双甲酮衍生物的制备 .....        | 502 |
| (三) 和品红-亚硫酸(色夫试剂)反应 .....   | 490 | 二、醌 .....                  | 503 |
| 五、醇、酚和烯醇的检测 .....           | 490 | (一) 氢醌二醋酸酯的制备 .....        | 503 |
| (一) 硝酸铈铵试验 .....            | 490 | (二) 缩氨基脲的制备 .....          | 503 |
| (二) 和氯化铁反应 .....            | 491 | 三、单糖 .....                 | 503 |
| (三) 和铜盐的反应 .....            | 491 | (一) 脎的制备 .....             | 503 |
| (四) 和氯化锌盐酸(卢卡斯试剂)的反应 .....  | 491 | (二) 醋酸酯的制备 .....           | 504 |
| (五) 和登尼格试剂的反应 .....         | 491 | 四、醛缩醇和酮缩醇 .....            | 504 |
| 六、碘仿试验(和次亚磷酸钠反应) .....      | 491 | 第三节 醇 .....                | 504 |
| 七、能碱性水解的化合物的检测 .....        | 492 | 一、伯醇和仲醇 .....              | 504 |
| (一) 和苛性钠水溶液反应(罗雅恩试验) .....  | 492 | (一) 硝基苯甲酸酯的制备 .....        | 504 |
| (二) 和羟胺反应(异羟肟酸试验) .....     | 492 | (二) 3-硝基邻苯二甲酸单酯的制备 .....   | 504 |
| (三) 和浓苛性钾溶液反应 .....         | 492 | (三) 氨基甲酸酯的制备 .....         | 504 |
| 八、胺的检测 .....                | 492 | 二、叔醇 .....                 | 505 |
| (一) 和氯仿反应(异腈试验) .....       | 492 | (一) 烷基异硫脲苦味酸盐的制备 .....     | 505 |
| (二) 和亚硝酸反应 .....            | 493 | (二) 当量的测定 .....            | 505 |
| (三) 和茚三酮反应 .....            | 493 | 第四节 胺 .....                | 505 |
| 九、硝基和亚硝基化合物的检测 .....        | 493 | 一、苯甲酰胺的制备 .....            | 505 |
| (一) 和锌及氯化铵反应 .....          | 493 | 二、苯磺酰胺和甲苯磺酰胺的制备及欣斯伯分       |     |
| (二) 异硝基和三氯化铁的反应 .....       | 493 | 离法 .....                   | 505 |
| (三) 异硝基和亚硝酸的反应 .....        | 493 | 三、苯基硫脲的制备 .....            | 505 |
| 十、活泼卤素的检测 .....             | 493 | 四、2, 4-二硝基苯衍生物的制备 .....    | 506 |
| 十一、硫醇和硫酚的检测 .....           | 494 | 五、苦味酸盐的制备 .....            | 506 |
| (一) 和重金属盐反应 .....           | 494 | 六、碘甲烷和甲苯磺酸甲酯衍生物的制备 .....   | 506 |
| (二) 和亚硝酸反应 .....            | 494 | 第五节 氨基酸 .....              | 506 |
| (三) 和亚硝基铁氰化钠反应 .....        | 494 | 一、苯甲酰、3, 5-二硝基苯甲酰和对甲苯磺酰    |     |
| 第二章 官能团的定量测定 .....          | 495 | 衍生物的制备 .....               | 506 |
| 一、酸度的测定 .....               | 495 | 二、脲基醋酸衍生物的制备 .....         | 507 |
| 二、碱度的测定 .....               | 495 | 三、纸层析 .....                | 507 |
| 三、用乙酰化法测定羟基、硫醇基和伯、仲氨基 ..... | 496 | 第六节 羧酸 .....               | 507 |
| 四、1, 2-乙二醇和环氧衍生物的测定 .....   | 496 | 一、对溴苯甲酰甲酯和对苯基甲酰甲酯的制备 ..... | 507 |
| 五、酯的测定 .....                | 497 | 二、酰胺和酰替苯胺的制备 .....         | 507 |
| 六、酰胺的测定 .....               | 497 | 三、N-苯基酰胺的制备 .....          | 508 |
| 七、甲基或乙基的测定 .....            | 497 | 四、S-苯硫脲盐的制备 .....          | 508 |
| 八、硝基的测定 .....               | 498 | 第七节 酰胺和腈 .....             | 508 |

|                                          |     |                        |     |
|------------------------------------------|-----|------------------------|-----|
| 一、羧酸的制备 .....                            | 508 | 二、氨基甲酸酯的制备 .....       | 513 |
| 二、胺的制备(博沃-布兰克还原) .....                   | 508 | 三、溴酚的制备 .....          | 513 |
| 三、夹氧蒽基酰胺的制备 .....                        | 509 | 四、芳氧基醋酸的制备 .....       | 513 |
| 第八节 羧酸酯 .....                            | 509 | 第十四节 磺酸 .....          | 513 |
| 一、羧酸和醇的制备 .....                          | 509 | 一、S-苄硫脲磺酸盐的制备 .....    | 513 |
| 二、3, 5-二硝基苯甲酸酯的制备 .....                  | 509 | 二、磺酰胺的制备 .....         | 513 |
| 三、酰胺的制备 .....                            | 509 | 三、当量的测定 .....          | 514 |
| 第九节 卤代烃 .....                            | 510 | 第四章 有机混合物的分离 .....     | 515 |
| 一、酰替苯胺的制备 .....                          | 510 | 第一节 绪论 .....           | 515 |
| 二、S-烷基异硫脲苦味酸盐的制备 .....                   | 510 | 第二节 混合物的预试验 .....      | 516 |
| 第十节 烃 .....                              | 510 | 第三节 非水溶性混合物的分离 .....   | 519 |
| 一、芳香烃 .....                              | 510 | 第四节 水溶性混合物的分离 .....    | 520 |
| (一) 磺酰胺的制备 .....                         | 510 | 第五章 有机化合物特征表 .....     | 522 |
| (二) 邻-芳酰基苯甲酸的制备 .....                    | 510 | 表 4-5-1 醇类 .....       | 522 |
| (三) 硝基衍生物的制备 .....                       | 511 | 表 4-5-2 醛类 .....       | 523 |
| (四) 苦味酸加成物的制备 .....                      | 511 | 表 4-5-3 伯胺和仲胺 .....    | 524 |
| (五) 用高锰酸钾或铬酸氧化 .....                     | 511 | 表 4-5-4 叔胺 .....       | 526 |
| 二、饱和脂肪烃(烷烃和环烷烃) .....                    | 511 | 表 4-5-5 氨基酸 .....      | 527 |
| 三、不饱和脂肪烃 .....                           | 511 | 表 4-5-6 糖类 .....       | 527 |
| (一) 转变为羰基化合物(以 2, 4-二硝基苯胺<br>进行鉴定) ..... | 511 | 表 4-5-7 羧酸 .....       | 528 |
| (二) 炔衍生物的水合作用 .....                      | 511 | 表 4-5-8 脂肪族卤化物 .....   | 530 |
| 第十一节 硝基和亚硝基化合物 .....                     | 511 | 表 4-5-9 芳香族卤化物 .....   | 530 |
| 一、用锡和盐酸还原制备胺 .....                       | 512 | 表 4-5-10 多卤化物 .....    | 531 |
| 二、用水合肼和阮来镍还原制备胺 .....                    | 512 | 表 4-5-11 脂族烃和脂环烃 ..... | 531 |
| 第十二节 硫醇和硫酚 .....                         | 512 | 表 4-5-12 烯烃和炔烃 .....   | 531 |
| 一、3, 5-二硝基硫代苯甲酸酯 .....                   | 512 | 表 4-5-13 芳香烃 .....     | 532 |
| 二、2, 4-二硝基苯硫醚的制备 .....                   | 512 | 表 4-5-14 酮类 .....      | 532 |
| 三、2, 4-二硝基苯酚的制备 .....                    | 512 | 表 4-5-15 酚类 .....      | 533 |
| 四、当量的测定 .....                            | 512 | 表 4-5-16 酯类 .....      | 534 |
| 第十三节 酚 .....                             | 512 | 表 4-5-17 磺酸 .....      | 535 |
| 一、苯甲酸酯、对硝基苯甲酸酯的制备 .....                  | 513 | 表 4-5-18 硫醇和硫酚 .....   | 535 |
|                                          |     | 参考资料 .....             | 535 |

## 第五篇 重要试剂、溶剂和辅助试剂(试剂附录)

|                 |     |                     |     |
|-----------------|-----|---------------------|-----|
| 一、试剂和辅助试剂 ..... | 537 | 过氧化苯甲酰 .....        | 539 |
| 乙醛 .....        | 537 | 亚硫酸氯 .....          | 539 |
| 正丁基锂 .....      | 537 | 异丙醇铝 .....          | 539 |
| 二氧化硒 .....      | 537 | 汞 .....             | 540 |
| 二氧化铂 .....      | 537 | 叔丁醇铝 .....          | 540 |
| 二叔丁基过氧化物 .....  | 538 | 叔丁醇钾 .....          | 540 |
| 三氯乙醛 .....      | 538 | 活性炭 .....           | 540 |
| 三氟化硼乙醚络合物 ..... | 538 | 钠 .....             | 541 |
| 三氯化铝 .....      | 538 | 钠汞齐 .....           | 541 |
| 水合肼 .....       | 538 | 钨炭 .....            | 541 |
| 卡帕山堡润滑脂 .....   | 538 | 钨黑 .....            | 541 |
| 丙烯腈 .....       | 538 | 铂-活性炭催化剂(10%) ..... | 542 |
| 阮来镍 .....       | 539 | 氢化锂铝 .....          | 542 |
| 甘油 .....        | 539 | 氢化钠 .....           | 542 |
| 过氧化氢 .....      | 539 | 氨基钠 .....           | 542 |

|                 |     |                                                                  |     |
|-----------------|-----|------------------------------------------------------------------|-----|
| 钾 .....         | 542 | 正己烷 .....                                                        | 550 |
| 离子交换树脂 .....    | 542 | 正戊烷 .....                                                        | 550 |
| 铜-银催化剂 .....    | 543 | 汽油 .....                                                         | 550 |
| 氰化钾 .....       | 543 | 石油醚 .....                                                        | 550 |
| 氰化钠 .....       | 543 | 石油英 .....                                                        | 550 |
| 氰化锌 .....       | 543 | 四氯化碳 .....                                                       | 550 |
| 溴 .....         | 543 | 四氢呋喃 .....                                                       | 551 |
| N-溴代琥珀酰亚胺 ..... | 543 | 吡啶 .....                                                         | 551 |
| 硫酸二甲酯 .....     | 544 | 苯 .....                                                          | 551 |
| 硬脂酸钴 .....      | 544 | 氯仿 .....                                                         | 551 |
| 醇类 .....        | 544 | 冰醋酸 .....                                                        | 552 |
| 醇钠 .....        | 544 | 醋酸乙酯 .....                                                       | 552 |
| 醋酸铅 .....       | 544 | 三、气体的发生和精制 .....                                                 | 552 |
| 醋酸酐 .....       | 544 | 乙炔 .....                                                         | 552 |
| N-CN 指示剂 .....  | 544 | 二氧化硫 .....                                                       | 553 |
| 亚硫酸氢钠溶液 .....   | 545 | 光气 .....                                                         | 553 |
| 杜伦试剂 .....      | 545 | 甲醛 .....                                                         | 553 |
| 色夫试剂 .....      | 545 | 亚硝气 .....                                                        | 553 |
| 吉腊德-T 试剂 .....  | 545 | 氢气 .....                                                         | 553 |
| 卢卡斯试剂 .....     | 545 | 氨 .....                                                          | 553 |
| 邻苯二甲酸苯胺溶液 ..... | 545 | 氯 .....                                                          | 554 |
| 费林溶液 .....      | 545 | 氯化氢 .....                                                        | 554 |
| 登尼格试剂 .....     | 545 | 氰化氢 .....                                                        | 554 |
| 硝酸铈铵试剂 .....    | 546 | 溴化氢 .....                                                        | 554 |
| 发烟硫酸 .....      | 546 | 硫化氢 .....                                                        | 555 |
| 多聚磷酸 .....      | 546 | 氮 .....                                                          | 555 |
| 氢碘酸 .....       | 546 | 臭氧 .....                                                         | 555 |
| 盐酸 .....        | 546 | 环氧乙烷 .....                                                       | 555 |
| 高氯酸 .....       | 546 | 参考资料 .....                                                       | 556 |
| 硝酸 .....        | 546 | 附录一 红外光谱与化学结构的关系 .....                                           | 557 |
| 氯磺酸 .....       | 547 | 表 1-1 链烷、环烷和烷基 .....                                             | 557 |
| 迭氮酸 .....       | 547 | 表 1-2 链烯 .....                                                   | 558 |
| 二、溶剂 .....      | 547 | 表 1-3 芳香族化合物 .....                                               | 558 |
| 乙二醇 .....       | 547 | 表 1-4 炔类和丙二烯类 .....                                              | 559 |
| 乙醚 .....        | 547 | 表 1-5 醇和酚 .....                                                  | 559 |
| 乙腈 .....        | 547 | 表 1-6 醚和环状醚 .....                                                | 559 |
| 二甘醇 .....       | 547 | 表 1-7 胺 .....                                                    | 560 |
| 二甲亚砜 .....      | 548 | 表 1-8 含羰基化合物 .....                                               | 560 |
| 二甲苯 .....       | 548 | 表 1-9 氨基酸 .....                                                  | 562 |
| 二甲基甲酰胺 .....    | 548 | 表 1-10 硝基化合物、亚硝基化合物和亚硝酸<br>酯 .....                               | 563 |
| 二氧环己烷 .....     | 548 | 表 1-11 不饱和含氮化合物 .....                                            | 563 |
| 二氯甲烷 .....      | 548 | 表 1-12 有机硫化物 .....                                               | 563 |
| 二氯乙烷 .....      | 548 | 表 1-13 卤素化合物 .....                                               | 564 |
| 丁腈 .....        | 549 | 附录二 核磁共振和化学结构的关系 .....                                           | 564 |
| 三甘醇 .....       | 549 | 表 2-1 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$ 基的化学位移 .....   | 564 |
| 三氯乙烯 .....      | 549 | 表 2-2 脂肪族亚甲基 $\text{X}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Y}$ 的屏蔽常数 ..... | 565 |
| 六甲基磷酸胺 .....    | 549 | 表 2-3 连接不饱和和系统的质子的化学位移 .....                                     | 566 |
| 甲醇 .....        | 549 | 表 2-4 接在芳香环和杂芳香环上的质子的化学<br>位移 .....                              | 566 |
| 甲苯 .....        | 549 |                                                                  |     |
| 丙酮 .....        | 550 |                                                                  |     |

|                                                  |     |                                     |     |
|--------------------------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| 表 2-5 苯型化合物中的取代基效应 .....                         | 567 | 表 5-3 盐酸溶液 .....                    | 578 |
| 表 2-6 连接其他原子(碳原子以外的)的质子的<br>化学位移 .....           | 567 | 表 5-4 硫酸溶液 .....                    | 579 |
| 表 2-7 特征质子-质子偶合常数 .....                          | 567 | 表 5-5 硝酸溶液 .....                    | 579 |
| 表 2-8 质子和其他核的特征偶合常数 .....                        | 569 | 表 5-6 醋酸溶液 .....                    | 580 |
| 表 2-9 氟-氟偶合常数 .....                              | 570 | 表 5-7 甲酸溶液 .....                    | 580 |
| 表 2-10 氘代溶剂残余质子的化学位移 .....                       | 570 | 表 5-8 磷酸溶液 .....                    | 581 |
| 表 2-11 自旋-自旋系统 .....                             | 570 | 表 5-9 氢溴酸溶液 .....                   | 581 |
| 表 2-12 极性取代的甲基对 $^{13}\text{C}$ 化学位移的影响<br>..... | 570 | 表 5-10 氢碘酸溶液 .....                  | 581 |
| 表 2-13 单取代链烯的 $^{13}\text{C}$ 化学位移 .....         | 571 | 表 5-11 发烟硫酸 .....                   | 581 |
| 表 2-14 取代苯的 $^{13}\text{C}$ 取代基效应 .....          | 571 | 表 5-12 氨的水溶液 .....                  | 582 |
| 表 2-15 杂代芳香族化合物的 $^{13}\text{C}$ 化学位移 .....      | 571 | 表 5-13 氢氧化钠溶液 .....                 | 582 |
| 表 2-16 一些常见化合物的化学位移 .....                        | 572 | 表 5-14 氢氧化钾溶液 .....                 | 582 |
| <b>附录三 质谱</b> .....                              | 572 | 表 5-15 碳酸钠溶液 .....                  | 583 |
| 表 3-1 常见元素同位素的原子量 .....                          | 572 | 表 5-16 碳酸钾溶液 .....                  | 583 |
| 表 3-2 常见元素天然同位素的丰度 .....                         | 573 | 表 5-17 氯化钠溶液 .....                  | 583 |
| 表 3-3 分子离子的某些共同失量 .....                          | 573 | 表 5-18 氯化钾溶液 .....                  | 583 |
| 表 3-4 普通碎片离子的可能组成的质量 .....                       | 574 | 表 5-19 亚硝酸钠溶液 .....                 | 583 |
| <b>附录四 常用溶剂的物理常数</b> .....                       | 576 | <b>附录六 水的蒸气压力和密度 (0~35°C)</b> ..... | 584 |
| <b>附录五 常用酸碱等溶液的密度和百分组成<br/>表</b> .....           | 578 | <b>附录七 常见元素的原子量表</b> .....          | 584 |
| 表 5-1 乙醇溶液 .....                                 | 578 | <b>重要类型化合物的制备方法索引</b> .....         | 585 |
| 表 5-2 甲醇溶液 .....                                 | 578 | <b>汉英人名反应对照及索引</b> .....            | 593 |
|                                                  |     | <b>索引</b> .....                     | 594 |

# 第一篇

## 实验室技术导论

---

### 第一章 进行有机化学反应的手段和方法

#### 第一节 玻璃的类型和玻璃接头

在化学实验室中,无论是对于实验装置,还是对于实验仪器来说,玻璃都是最常用的制造材料。

钠玻璃价廉、质软、易于加工,但对化学药品的耐受力较差。又由于线膨胀系数较高(约为  $7.5 \times 10^{-6}$ ,而熔融的石英玻璃仅为  $0.57 \times 10^{-6}$ )以及对温度变化的抵抗力相当低,这种玻璃不大适用于制作承受热应力的仪器,诸如蒸馏瓶、冷凝器等等。

硼硅玻璃的特点是对水、碱和酸都有良好的耐受性,而且线膨胀系数较小,对温度变化的抵抗力高,因此是一种很好的材料,宜于制造承受热应力的仪器(蒸馏瓶、冷凝器、分馏柱等等)。虽然这种仪器价格较贵,但其使用寿命较长。

譬如,硼硅玻璃中的派叶克斯(Pyrex)、菲尼克斯(Phoenix)以及福马西尔(Fermasil)的线膨胀系数大约都在  $3.2 \times 10^{-6}$  左右,能够经受达  $250^{\circ}\text{C}$  的温度突变。它们的软化点高,只有在氧气火焰中才能加工。孟那克斯(Monax)玻璃的线膨胀系数为  $4.4 \times 10^{-6}$ ,能承受  $190^{\circ}\text{C}$  的温度突变;其软化点比派叶克斯等玻璃为低,能在空气火焰上加工。

优莫克斯(Supremax)玻璃专门用于制造诸如热解管这种承受高度热应力的仪器;它能用于大约  $680^{\circ}\text{C}$  的高温。但由于它的性质较脆,所以制造卡累斯(Carius)管时,却使用更耐压的硬博克斯(Durobax)玻璃。

在承受热应力的场合,也使用由石英玻璃或透明石英制成的仪器。透明石英是一种乳色石英玻璃的别名,它比完全透明的石英玻璃便宜。石英玻璃除了能耐受极高的温度之外(软化点超过  $1400^{\circ}\text{C}$ ),还由于膨胀系数很低( $5.8 \times 10^{-7}$  厘米/度)而对温度的剧变具有很高的抵抗力。

因为石英玻璃很难加工,所以制成的仪器价格很贵。但由于紫外线基本上不能透过普通玻璃,故在需要透过紫外线的场合(譬如浸液灯,参见第三篇图 3-1-1),就必须使用石英玻璃。

倘若在玻璃仪器上面没有明确的标记,则可根据其断面的不同颜色,或根据其软化点来判断玻璃的类型。玻璃部件可以相互融接<sup>[1]</sup>。但是这样制成的较大的装置用途不广,只在

---

[1] 当熔接承受热应力的部件时,它们的膨胀系数必须相同(玻璃的类型相同);对于不承受热应力的部件,它们的膨胀系数差可容许达到10%。

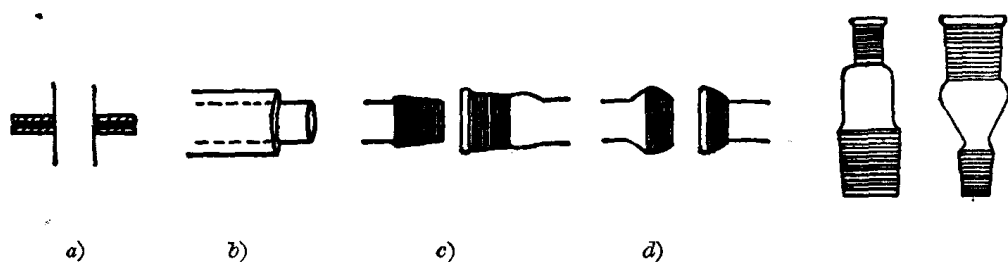


图 1-1-1 磨口接头的类型

图 1-1-2 接合器

少数几种情况下才用,譬如用于真空度极高的场合。在有机制备工作中,通常是将装置的各个部件通过磨口玻璃接头加以连接,图 1-1-1 所示就是最常用的一些。

绝大多数实验室仪器都是标准化的,也就是说,锥形接头(标准接头)可以互换。锥形接头由套管和锥形插头组成。按照英制,有 A、B、C、D 四类标准锥形接头,其差别乃在于磨口部分的长度不同;在字母后面的数字表示套管大端内径的近似毫米数。四类之中 B 类最为常用。按照美制,锥形接头分为三类——长的、中等长度的和短的。每一种接头上都标有两个数字,分别代表套管大端的近似内径和磨口部分的长度。譬如 19/22 即指接头最大直径约为 19 毫米(实际上是 18.8 毫米),磨口部分的长度为 22 毫米。这是一种中等长度的接头,大致相当于英制的 B 类(英国的 B19 接头最大处的直径亦为 18.8 毫米,但磨口部分的长度却是 26 毫米)。

不同直径的接头可用所谓接合器(图 1-1-2)来相互连接。只要使用标准磨口的接头,哪怕是比较复杂的装置,也能在短时间内利用实验室的零件装配起来。

当使用锥形磨口接头连接的装置时,要记住如下几点:

(1) 套管和锥形插头的玻璃类型一般应该相同(英国一般是用派叶克斯)。不得已时,可以容许套管的玻璃具有较大的膨胀系数。

(2) 将两个锥形的接头接合时,要稍微旋转一下。

(3) 尽可能不让接头触及能形成树脂的、能聚合的或高碱度的物质。

球形接头特别适用于较大的装置。它能使装置中的各个部件连接成一定的弯曲度。如果用锥形接头,则必须使用昂贵的所谓“接头链”才能达到这一目的。球形接头总是容易拆卸,但当内部的压力稍高时,球形接头的密封性往往就很差。然而在真空装置中它们的性能却非常优良。与锥形接头相比,球形的较贵。

接头必须涂以润滑脂,在真空操作中尤其如此。但润滑脂应该涂得很少,以使反应或蒸馏的产物不致因润滑脂的溶解而被污染。最好是在锥形接头的中心部位用润滑脂涂一圈,然后将锥形插头和套管接上并加以旋转,使油脂分布均匀。经过正确润滑的紧密的接头,看上去应该是完全透明的。

用于旋塞、平面接头(干燥器)以及在常压下操作的锥形接头的润滑剂有凡士林和动物脂;伦赛润滑脂(Ramsay grease)是一种橡胶溶于凡士林的溶液,有“中等粘性”或“粘性”之分,常用在真空下操作的球形和锥形接头;卡帕山堡(Kapsenberg)水溶性接头润滑脂,用于对脂类具有高度溶解能力的有机物质,适合在中等温度( $<100\sim 150^{\circ}\text{C}$ )下使用。这种润滑脂可以自配,方法参见本书的试剂附录。高真空操作可用阿批宗(Apiezon)润滑脂和硅酮润

滑脂这些蒸气压极低的物质<sup>[1]</sup>。

粘接得很牢的接头一般不能通过旋转而分开。拆卸时,可将两手的姆指并压在插头和套管上,同时用其余的手指仿佛折断玻璃棒似地将接头朝不同的方向拗屈;也可以在本生灯的火焰上将套管均匀地加热至大约 70°C,同时尽可能地使插头保持冷却,用木槌轻轻地敲击也能使粘接得很牢的接头(譬如瓶上的玻璃塞)松动。

软木塞和橡皮塞不如玻璃接头重要。软木塞的气密性很差,因此特别不宜用于真空操作,而且它对各种化学药品也是敏感的。橡皮塞、橡皮管等等会被卤素、强酸等所侵蚀,又常因受有机溶剂的作用而强烈地膨胀。聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯或尼龙管适用于操作氯、溴化氢、光气、臭氧等等物质。只要在沸水中浸较短一段时间,即能使其膨胀而很容易地套到玻璃管上。

## 第二节 容 器

在有机化学实验中,一般说来,所用的器皿与无机化学中所用的相同,也就是试管(15×60~80毫米)、烧杯、锥形烧瓶、平底烧瓶等等。短而粗的试管特别适用于半微量操作。对于低沸点可燃性的有机溶剂,不宜用烧杯贮放,可使用具有标准磨口套管的锥形烧瓶。

平底容器不能抽真空(有内向爆破的危险)。

圆底烧瓶、梨形瓶以及锥形底烧瓶,主要用在蒸馏中作为煮沸容器和接受器。锥底烧瓶尤其适用于作半微量蒸馏时的煮沸容器,因为用这样的容器进行蒸馏时残渣很少(图 1-2-21)。两口、三口和四口烧瓶用于比较复杂的反应(图 1-1-4)。

在容器上一般有一个蚀刻的圆形区域,习惯上就在此处用铅笔记空容器的重量。

## 第三节 冷 凝 器

在有机化学反应中,常需将反应组分置于溶剂中加热。为了使挥发性物质不至于从反应器中逸出,反应器上必须装配回流冷凝管。加热时所形成的蒸汽在冷凝管(回流冷凝管)内冷凝而回流到反应器中。而蒸馏时则将冷凝液导出冷凝管(产物冷凝器)外。图 1-1-3 所示是几种最常用的冷凝管。

图 1-1-3(a)所示的空气冷凝管最为简单,但由于空气的冷却效果差,只能用于沸点超过 150°C 的高沸点物质。有时它也以垂直管的形式当作回流冷凝管使用,但由于此时层流占主导地位,所以不很有效,而且物料容易从冷凝管中冲出。其改良型(b)用作回流冷凝管就比较适宜。它特别适用于半微量制备,因为有待除去的热量少,即使对于低沸点物质,在

[1] 阿批宗是国外较完备的产品,有很多型号(A、B、C、G、J、K、L、M、N、Q、T、W、W-40、W-100)。其中 A~G 是用于扩散泵的油;J~N 是润滑脂;Q~W-100 用作真空封泥。它们的蒸气压均相当低,如阿批宗 L, 20°C 时蒸气压仅  $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$  毫米汞柱;300°C 时  $10^{-8}$  毫米汞柱。

国产真空脂的种类也很多,其中上海玻璃厂的两产品——1 号和 3 号,是由高熔点的凡士林、天然地蜡,以及高粘度的精制矿物油配制而成。1 号油脂掺入了生橡胶,以增强其粘性和密封性。其使用的温度极限分别为 35°C(1 号)和 30°C(3 号),饱和蒸气压均为  $10^{-6}$  毫米汞柱。上海炼油厂有四种产品(1~4 号),使用的温度极限分别为 30°C(1 号)、35°C(2、3 号)和 125°C(4 号),均适用于压力为  $10^{-6}$  毫米汞柱的真空系统。此外,还有三种玉门炼油厂生产的真空封蜡(30 号、50 号、80 号),其性能与阿批宗 Q~W-100 差不多。

空气冷却下也已足够有效了(必要时在冷凝管外还可以包上浸湿的滤纸或湿布)。只要蒸馏速度慢一些,对于  $150^{\circ}\text{C}$  以上的高沸点物质, (a) 型也可以用作产物冷凝管。

图 1-2-19 所示的烧瓶的附件部分是空气冷凝器的一种特殊形式,其中冷凝器和馏出液的接受器已合而为一。

李比希(Liebig)冷凝管(c)主要用作产物冷凝(可高达约  $160^{\circ}\text{C}$ )。  $120^{\circ}\text{C}$  以下用流动的水作冷却介质;从  $120^{\circ}\text{C}$  至  $160^{\circ}\text{C}$ , 可以用静止的水冷却。由于冷却面小以及层流的关系,李比希冷凝器作为回流冷凝管使用时不很有效,只能用于沸点较高的物质(沸点超过  $100^{\circ}\text{C}$ )。当用作回流冷凝器时,在冷却的外层表面上冷凝下来的大气中的潮气有可能通过接头处的毛细空隙流入反应烧瓶,因而接头必须涂以润滑脂,或用于干燥的滤纸作成套筒,装在接头的上面。由钠玻璃制成的李比希冷凝管不能用于高沸点的物质,因为其熔接部位(图 1-1-3 中的 E 处)可能因受热应力而破裂。

球形冷凝管(d)只作回流冷凝器使用,由于内部呈球形,蒸汽流变成了湍流,冷却效果就比李比希冷凝管好多了。由于大气中的潮气冷凝在其外壁上,其熔接部位也是危险点。

蛇形冷凝管(e)绝对不能用作回流冷凝器,因为冷凝液在狭窄的旋管中不能顺利地回流,常常从管顶冲出,而引起意外事故。但以垂直向下的位置装配时,它是一种极好的产物冷凝器,特别适用于低沸点物质。然而它不能以倾斜向下的位置使用。

舒旦德勒(Städeler)冷凝管(f)是(e)的改良型式。在该冷凝管的夹套中可以装入冰-盐或干冰-丙酮等等混合物,从而使使得即使是沸点很低的物质也能被冷凝下来。蛇形冷凝管的另一种型式是低温接受器(参见第三篇图 3-3-2),其中冷凝管与蒸馏接受器已合而为一。

底姆罗斯(Dimroth)冷凝管(g)是一种高效的回流冷凝管。如果粘附在冷却旋管上的较大数量的馏出物的损失可以容许,也可将其用作产物冷凝管。由于这种冷凝管的熔接点

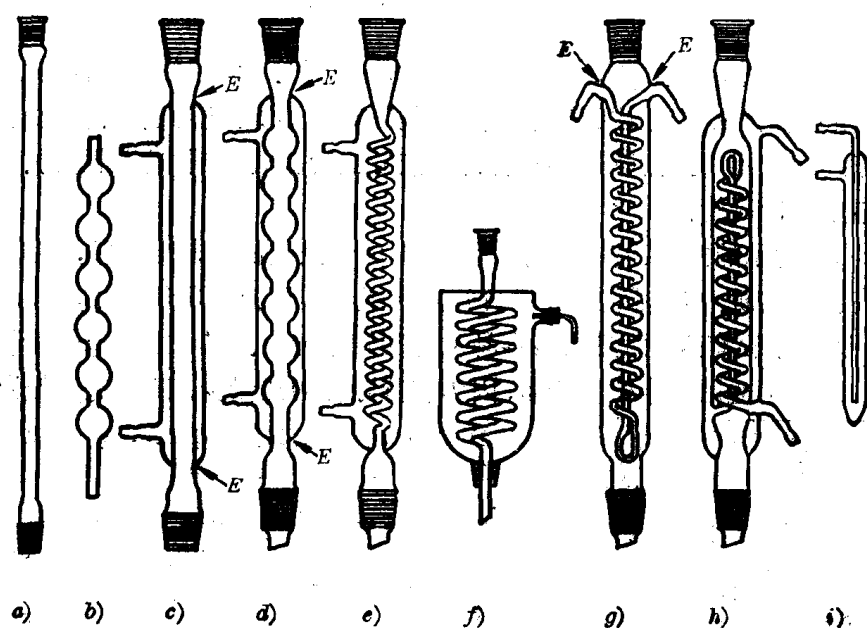


图 1-1-3 冷凝管的类型

*E* 并不处于温度梯度大的部位, 所以可用于沸点高达  $160^{\circ}\text{C}$  的物质。又由于其外壁往往等于或高于室温, 故大气中的水气也不会在其外壁上冷凝(见前述)。但正由于同样的原因, 低沸点物质会沿着外管的内壁徐徐上升而逸出, 因此不能用作低沸点物质(譬如乙醚)的回流冷凝管。另一方面, 空气中的水气却容易在其开口端冷凝。然而只要加接一支干燥管即可予以防止, 如图 1-1-4*a* 所示。

夹套蛇形冷凝管(*h*) 是李比希冷凝管和底姆罗斯冷凝管二者的组合。因其冷却效率很高, 故低沸点物质(如乙醚)不能从中逸出。大气中的水气会在其外壁上冷凝。由于这种冷凝器很贵, 所以非必要时应不滥用。同时还应该记住, 这种冷凝器通冷却水时分量较重, 故必须注意夹紧。

悬挂式冷凝器, 如图(*i*), 是一种特殊形式的回流冷凝器, 可以悬挂在回流装置中, 在半微量装置中特别有用。如果用塞子或橡皮套管将其固定在反应器上, 则系统必须留有空隙, 如图 1-1-4(*f*)和(*g*)所示。

必须经常注意, 冷却水决不能中断, 否则将有着火和爆炸的危险。由于自来水旋塞的垫圈膨胀, 原来供应情况正常的冷却水可能中断, 故对于贵重的装置(譬如汞扩散泵和油扩散泵), 总应当加装冷却水的安全装置, 该装置通过自动元件将加热和冷却系统组合在一起。

#### 第四节 有机反应的标准装置

最重要的反应装置见图 1-1-4, 可用具有标准接头的预制部件装配而成。

如果反应中所用的反应物可以预先混和, 则可利用装置(*a*), (*a*)也可用于重结晶。当反应混合物必须防潮时, 则应于冷凝管的出口处加装干燥管, 干燥管在使用之前应检验其是否通畅(用吹气法)。还不要忘记加入防止暴沸的沸石(见本章第七节)。

用于有机制备的标准反应器是两口烧瓶和三口烧瓶。这种反应器用于同时进行几种操作的情况下, 譬如一面导入气体, 一面回流冷凝(*b*); 搅拌<sup>[1]</sup>、加入液体并同时冷却(*e*)等等。如果加用昂雪兹(Anschoütz)应接器(两颈接头), 三口烧瓶就变成四口烧瓶, 就有可能同时进行回流下的搅拌、加料以及内温的测量(*d*)<sup>[2]</sup>。三颈接头见图(*e*)。为了使装置所占的空间较小, 颈与颈呈平行状态的多颈烧瓶往往最适用。只是在烧瓶较小时, 各瓶颈之间的距离太短就不免影响搅拌电动机和回流冷凝器等等的装配, 这才使瓶颈间具有一定的交叉角度(*e*)。

半微量的反应可用具有图 1-1-1 磨口接头的装置。假使反应物能通过冷凝管加入, 或使用昂雪兹型接头或三颈接头(*e*), 则一般可以不用多口的烧瓶。另外, 由于在半微量反应中有待传递的热量较少, 通常没有测定反应器内温的必要; 测定外部浴温已能足够精确地反映出反应器相应的内温。对于这种情况下的搅拌, 用磁力搅拌器最为合适(见本章第五节)。

图 1-1-4(*f*)和(*g*)所示是两种加热回流的简单装置, 都是由一些简单、便宜的单元部件组合而成, 适用于大多数半微量制备。假使反应完成之后必须直接从溶液进行蒸馏, 则第二种装置特别适用, 经简单改装就能搭成图 1-2-21 所示的系统。

[1] 图中所示为精密磨口搅拌器。

[2] 如图所示, 没有磨口接头的、插于橡皮塞、软木塞或聚氯乙烯塞中的温度计, 或者具有长杆的所谓棒状温度计都可使用。但为了避免除玻璃以外的其他材料与烧瓶内容物接触, 最好使用长度适宜的温度计套管。套管由一小段管子制成, 有适当的标准锥, 内装适宜的液体, 如液体石蜡或汞, 以加速向温度计球部的传热。