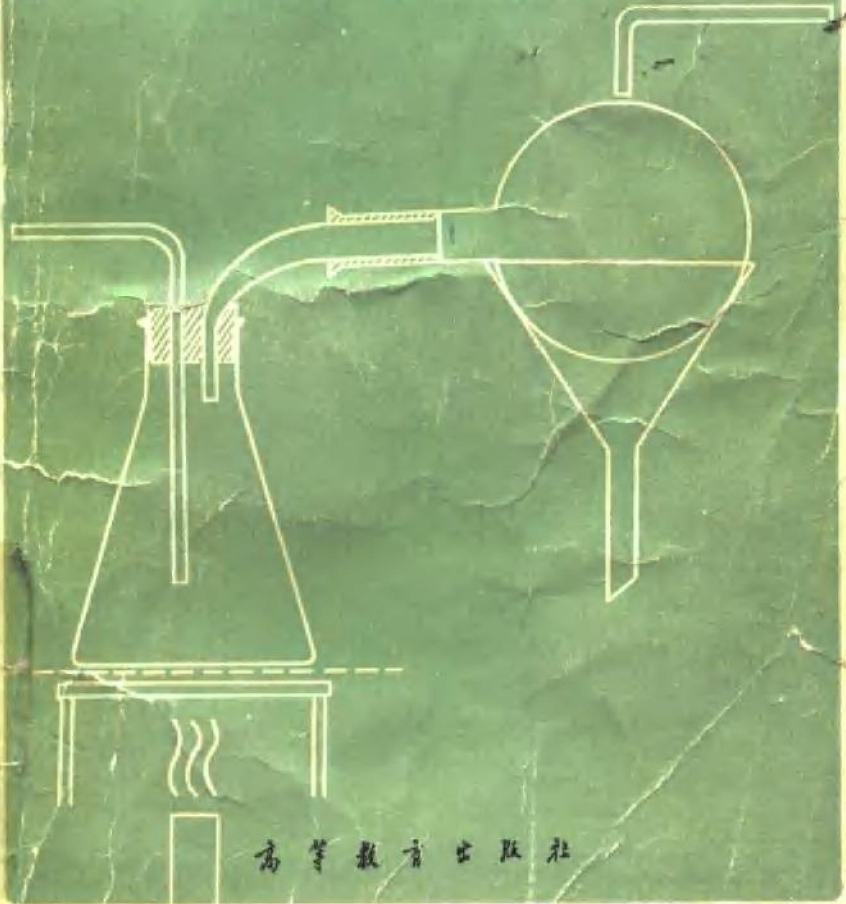


高等学校试用教材

有机化学实验

华南师范学院 东北师范大学 上海师范学院 江苏师范学院 广西师范学院 合编

曹晓琼 主编



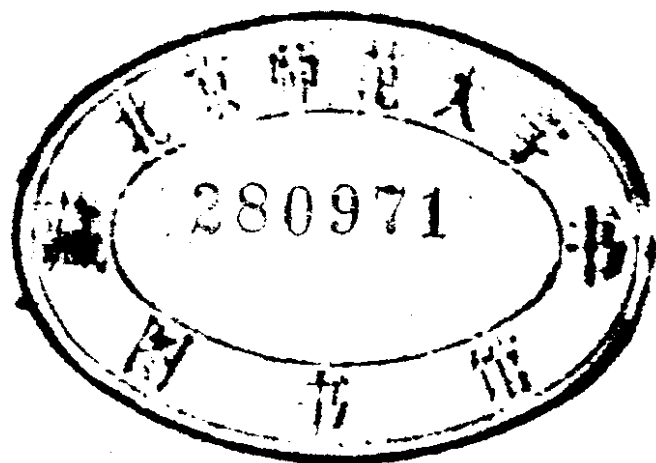
高等学校试用教材

有机化学实验

华南师范学院 东北师范大学 上海师范学院

江苏师范学院 广西师范学院 合编

曾昭琼 主编



高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学实验

华南师范学院 东北师范大学 上海师范学院

江苏师范学院 广西师范学院 合编

曾昭琼 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.5 字数 200,000

1981年5月第1版 1985年2月第5次印刷

印数 100,101—147,200

书号 13010·0516 定价 1.40 元

前 言

根据 1980 年全国高等学校理科化学教材编审委员会会议的精神,按照全国高师化学系有机化学教学大纲的要求,并配合五院校合编的《有机化学》教材,我们五院校又合编了这本有机化学实验试用教材。

本书包括了五个方面的内容:第一部分为有机化学实验的一般知识;第二部分为有机化学的基本操作;第三部分为有机化合物的制备;第四部分为有机化合物性质试验;第五部分为理论问题;最后为附录。第二和第三部分占的篇幅较多。在基本操作部分,除了简要叙述基本原理和注意事项之外,大部分的项目中还写了实验内容,但也有些只作知识介绍。使用学校可根据实际情况将基本操作独立进行训练,或者结合到某些化合物的制备过程中进行均可。为了适应师范院校的需要,第四部分内容多写了一些。

本书共列入了 63 个实验。

本书初稿经高师《有机化学实验》审稿会审稿。参加审稿的单位有:北京师大、华东师大(以上主审)、哈尔滨师院、北京师院、河北师大、陕西师大、华中师院、安徽师大、江西师院、昆明师院和福建师大等校。谨此致谢。

实验教材是教学经验的集体总结。在各院校有机化学教研室支持下,参加这次编写的同志有:曾昭琼(主编)、梁致诚、岑仁旺(以上华南师院),潘华德、张耀刚、傅芳信(以上东北师大),徐淑英、葛琦(以上上海师院),周湘演、顾德本、阙浩泉(以上江苏师院),周飞雄、李干孙(以上广西师院)。

由于我们的水平和编写时间均有限, 错误、遗漏和不妥之处在所难免, 请提出宝贵意见。

编者

目 录

第一部分 有机化学实验的一般知识	1
1-1 有机化学实验目的.....	1
1-2 有机化学实验室规则.....	1
1-3 实验室的安全.....	2
1-4 常用玻璃仪器的洗涤及保养方法.....	8
1-5 有机化学实验常用仪器和装置.....	10
一、有机化学实验常用仪器.....	10
二、有机化学实验常用装置图.....	13
三、标准磨口玻璃仪器简介.....	17
四、仪器的装配.....	18
1-6 实验预习和实验报告的基本要求.....	19
第二部分 基本操作	20
2-1 塞子的钻孔和简单玻璃工操作.....	20
2-2 熔点的测定和温度计刻度的校正.....	25
2-3 蒸馏和沸点的测定.....	33
2-4 液态有机化合物折光率的测定.....	38
2-5 萃取.....	40
2-6 分馏.....	47
2-7 水蒸汽蒸馏.....	52
2-8 减压蒸馏.....	57
2-9 重结晶提纯法.....	63
2-10 升华.....	69
2-11 旋光度的测定.....	71
2-12 色谱法.....	73
2-13 紫外-可见光光谱.....	88
2-14 红外光谱.....	93

2-15	热浴与冷却	98
2-16	干燥与干燥剂	102
2-17	搅拌和搅拌器	105
第三部分 有机化合物的制备		107
3-1	实验产率的计算	107
3-2	环己烯的制备	109
3-3	溴乙烷的制备	111
3-4	1-溴丁烷的制备	113
3-5	1,2-二溴乙烷的制备	115
3-6	乙苯的制备	118
3-7	三苯甲醇的制备	120
3-8	乙醚的制备	123
3-9	正丁醚的制备	126
3-10	苯乙酮的制备	128
3-11	用铬酸氧化法制备环己酮	130
3-12	丙酮-碘化钾溶液的电解	133
3-13	己二酸的制备	135
3-14	壬二酸-1, 9 的制备	137
3-15	肉桂酸的制备	139
3-16	氢化肉桂酸的制备	141
3-17	乙酸乙酯的制备	145
3-18	邻苯二甲酸二丁酯的制备	147
3-19	乙酰氯的制备	149
3-20	乙酰乙酸乙酯的制备	151
3-21	苯甲酰乙酸乙酯的合成	154
3-22	硝基苯的制备	156
3-23	苯胺的制备	158
3-24	乙酰苯胺的制备	161
3-25	对乙酰氨基苯磺酰氯的制备	163
3-26	对氨基苯磺酰胺的制备	165
3-27	甲基橙的制备	167
3-28	Diels-Alder 反应	170

3-29	呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	174
3-30	8-羟基喹啉的制备	175
3-31	生物碱的提取	177
3-32	脲醛树脂的合成	180
3-33	球状交联聚甲基丙烯酸甲酯的合成及其水解	183
3-34	对氨基苯磺酸的制备	186
第四部分 有机化合物的性质试验		189
4-1	有机化合物元素定性分析	189
4-2	甲烷和烷烃的性质	196
4-3	不饱和烃的制备和性质	201
4-4	芳烃的性质	205
4-5	卤代烃的性质	207
4-6	醇和酚的性质	209
4-7	醛和酮的性质	212
4-8	交叉羟醛缩合反应	216
4-9	羧酸及其衍生物的性质	219
4-10	胺的性质	222
4-11	某些杂环化合物和生物碱的性质试验	225
4-12	糖类物质的性质	226
4-13	氨基酸和蛋白质的性质	233
4-14	氨基酸的纸色谱	239
第五部分 理论部分		243
5-1	环己酮、糠醛与氨基脲的竞争反应	243
5-2	7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的制备——相转移法	247
5-3	贝克曼重排	249
5-4	外消旋体的拆分	252
附 录		256

第一部分 有机化学实验的一般知识

1-1 有机化学实验目的

有机化学实验是化学学科的一个组成部分。尽管由于现代科学技术突飞猛进,使有机化学从经验科学走向理论科学,但它仍是以实验为基础的科学,特别是新的实验手段的普遍应用,使有机化学面貌焕然一新,在化学专业教学计划中,有机化学实验占的学时比重很大。

有机化学实验的任务:

1. 通过实验,使学生在有机化学实验的基本操作方面获得较全面的训练。
2. 配合课堂讲授,验证和巩固扩大课堂讲授的基本理论和知识。
3. 培养学生正确观察、精密思考和分析、以及诚实记录的科学态度、方法和习惯。

为此,必须努力提高实验教学质量。

1-2 有机化学实验室规则

为了保证实验的正常进行和培养良好的实验室作风,学生必须遵守下列实验室规则:

1. 实验前应做好一切准备工作,如复习教材中有关的章节,预习实验指导书等,做到心中有数,防止实验时边看边做,降低实验效果。还要充分考虑防止事故的发生和发生后所采用的安

全措施。

2. 进入实验室时,应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地方。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. 实验室中应保持安静和遵守纪律。实验时,精神要集中、操作要认真、观察要细致、思考要积极。不得擅自离开,要安排好时间。要如实地认真作好实验记录,不准用散页纸记录,以免散失。

4. 遵从教师的指导,严格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。学生若有新的见解或建议要改变实验步骤和试剂规格及用量时,须征求教师同意后,才可改变。

5. 实验台面和地面要经常保持整洁,暂时不用的器材,不要放在台面上,以免碰倒损坏。污水、污物、残渣、火柴梗、废纸、塞芯、坏塞子和玻璃破屑等,应分别放入指定的地方,不要乱抛乱丢,更不得丢入水槽,以免堵塞下水道;废酸和废碱应倒入指定的缸中,不得倒入水槽内,以免损坏下水道。

6. 要爱护公物。公共器材用完后,须整理好并放回原处。如有损坏仪器要办理登记换领手续。要节约水、电、煤气及消耗性药品,严格控制药品的用量。

7. 学生轮流值日。值日生应负责整理公用器材,打扫实验室,倒净废物缸,检查水、电、煤气,关好门窗。

1-3 实验室的安全

在有机化学实验室中工作,若粗心大意,就容易发生事故,因为所用的药品绝大多数是易燃、易爆、有毒的。但是,这些危险是可以预防的,只要实验者思想集中,严格执行操作规程,加强安全措施,就一定能有效地维护实验室的安全,使实验正常地进行。因此,

必须重视安全操作和熟悉一般安全常识并切实遵守实验室的安全守则。

一、实验室的安全守则。

1. 实验开始前应检查仪器是否完整无损, 装置是否正确稳妥, 要征求指导教师同意后, 才可进行实验。

2. 实验进行时, 不准随便离开岗位, 要经常注意反应进行的情况和装置有无漏气、破裂等现象。

3. 当进行有可能发生危险的实验时, 要根据实验情况采取必要的安全措施, 如戴防护眼镜、面罩或穿防护衣服等。

4. 实验结束后要细心洗手, 严禁在实验室内吸烟或吃饮食物。

5. 充分熟悉安全用具如灭火器材、砂箱以及急救药箱的放置地点和使用方法, 并妥善爱护。安全用具和急救药品不准移作它用。

二、实验室事故的预防

1. 火灾的预防

实验室中使用的有机溶剂大多数是易燃的, 着火是有机实验室常见的事故。防火的基本原则有下列几点, 必须充分注意。

(1) 在操作易燃的溶剂时要特别注意:

① 应远离火源;

② 切勿将易燃溶剂放在广口容器内如烧杯内直火加热;

③ 加热必须在水浴中进行, 切勿使容器密闭。否则, 会造成爆炸, 当附近有露置的易燃溶剂时, 切勿点火。

(2) 在进行易燃物质试验时, 应养成先将酒精一类易燃的物质搬开的习惯。

(3) 蒸馏易燃的有机物时, 装置不能漏气, 如发现漏气时, 应立即停止加热, 检查原因, 若因塞子被腐蚀时, 则待冷却后, 才能换

掉塞子；若漏气不严重时，可用石膏封口，但是切不能用蜡涂口，因为蜡熔化的温度不高，受热后，它会熔融，不仅起不到密封的作用，还会被溶解于有机物中，又会引起火灾，所以用蜡涂封不但无济于事，还往往引起严重的恶果。从蒸馏装置接受瓶出来的尾气的出口应远离火源，最好用橡皮管引到室外去。

(4) 回流或蒸馏易燃低沸点液体时，应注意：① 应放数粒沸石或素烧瓷片或一端封口的毛细管，以防止暴沸，若在加热后才发觉未放入沸石这类物质时，绝不能急燥，不能立即揭开瓶塞补放，而应停止加热，待被蒸馏的液体冷却后才能加入。否则，会因暴沸而发生事故；② 严禁直接加热；③ 瓶内液量最多只能装至半满；④ 加热速度宜慢，不能快，避免局部过热。总之，蒸馏或回流易燃低沸液体时，一定要谨慎从事，不能粗心大意。

(5) 用油浴加热蒸馏或回流时，必须十分注意避免由于冷凝用水溅入热油浴中至使油外溅到热源上而引起火灾的危险，通常发生危险的原因，主要是由于橡皮管套进冷凝管的侧管上不紧密，开动水阀过快，水流过猛把橡皮管冲出来，或者由于套不紧而漏水，所以要求橡皮管套入侧管时要很紧密，开动水阀也要慢动作使水流慢慢通入冷凝管中。

(6) 当处理大量的可燃性液体时，应在通风橱中或在指定地方进行，室内应无火源。

(7) 不得把燃着或者带有火星的火柴梗或纸条等乱抛乱扔，也不得丢入废物缸中。否则，很容易发生危险事故。

2. 爆炸的预防

在有机化学实验里一般预防爆炸的措施如下：

(1) 蒸馏装置必须正确。否则，往往有发生爆炸的危险。

(2) 切勿使易燃易爆的气体接近火源，有机溶剂如乙醚和汽油一类的蒸气与空气相混时极为危险，可能会由一个热的表面或

者一个火花、电花而引起爆炸。

(3) 使用乙醚时, 必须检查有无过氧化物存在, 如果发现有过氧化物存在, 应立即用硫酸亚铁除去过氧化物, 才能使用, 见附录。

(4) 对于易爆炸的固体, 如重金属乙炔化物, 苦味酸金属盐, 三硝基甲苯等都不能重压或撞击, 以免引起爆炸, 对于危险的残渣, 必须小心销毁, 例如, 重金属乙炔化物可用浓盐酸或浓硝酸使它分解, 重氮化合物可加水煮沸使它分解等等, 见有关的部分。

(5) 卤代烷勿与金属钠接触, 因反应太猛会发生爆炸。

3. 中毒的预防

(1) 有毒药品应认真操作, 妥为保管, 不许乱放。实验中所用的剧毒物质应有专人负责收发, 并向使用毒物者提出必须遵守的操作规程。实验后的有毒残渣必须作妥善而有效的处理, 不准乱丢。

(2) 有些有毒物质会渗入皮肤, 因此, 接触这些物质时必须戴橡皮手套, 操作后立即洗手, 切勿让毒品沾及五官或伤口。例如, 氰化钠沾及伤口后就随血液循环至全身, 严重者会造成中毒死亡事故。

(3) 在反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验应在通风橱内进行, 使用后的器皿应及时清洗。在使用通风橱时, 实验开始后不要把头伸入橱内。

4. 触电的预防

使用电器时, 应防止人体与电器导电部分直接接触, 不能用湿的手或手握湿的物体接触电插头。为了防止触电, 装置和设备的金属外壳等都应连接地线, 实验后应切断电源, 再将连接电源插头拔下。

三、事故的处理和急救

1. 火灾的处理

实验室如发生失火事故，室内全体人员应积极而有秩序地参加灭火。一般采用如下措施：

一方面防止火势扩展，立即关闭煤气灯，熄灭其他火源，拉开室内总电闸，搬开易燃物质。

另一方面灭火。有机化学实验室灭火，常采用使燃着的物质隔绝空气的办法，通常不能用水。否则，反而会引起更大火灾。在失火初期，不能口吹，必须使用灭火器、砂、毛毡等。若火势小，可用数层抹布把着火的仪器包裹起来。如在小器皿内着火（如烧杯或烧瓶内）可盖上石棉板使之隔绝空气而熄灭，绝不能用口吹。

如果油类着火，要用砂或灭火器灭火。也可撒上干燥的固体碳酸钠或碳酸氢钠粉末，就能扑灭。

如果电器着火，必须先切断电源，然后才用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器去灭火（注意：四氯化碳蒸气有毒，在空气不流通的地方使用有危险！），因为这些灭火剂不导电，不会使人触电。绝不能用水和泡沫灭火器去灭火，因为有水能导电，会使人触电甚至死亡。

如果衣服着火，应立即在地上打滚，盖上毛毡或棉胎一类东西，使之隔绝空气而灭火。

总之，当失火时，应根据起火的原因和火场周围的情况，采取不同的方法扑灭火焰。无论使用哪一种灭火器材，都应从火的四周开始向中心扑灭。

2. 玻璃割伤

玻璃割伤是常见的事故，受伤后要仔细观察伤口有没有玻璃碎粒，若伤势不重，让血流片刻，再用消毒棉花和硼酸水（或双氧水）洗净伤口，搽上碘酒后包扎好；若伤口深，流血不止时，可在伤口上下10厘米之处用纱布扎紧，减慢流血，有助血凝，并随即到医务室就诊。

3. 药品的灼伤

(1) 酸灼伤

皮肤上——立即用大量水冲洗，然后用5%碳酸氢钠溶液洗涤，再涂上油膏，并将伤口扎好。

眼睛上——抹去溅在眼睛外面的酸，立即用水冲洗，用洗眼杯或将橡皮管套上水龙头用慢水对准眼睛冲洗，再用稀碳酸氢钠溶液洗涤，最后滴入少许蓖麻油。

衣服上——先用水冲洗、再用稀氨水洗，最后用水冲洗。

地板上——先撒石灰粉，再用水冲洗。

(2) 碱灼伤

皮肤上——先用水冲洗，然后用饱和硼酸溶液或1%醋酸溶液洗涤，再涂上油膏，并包扎好。

眼睛上——抹去溅在眼睛外面的碱，用水冲洗，再用饱和硼酸溶液洗涤后，滴入蓖麻油。

衣服上——先用水洗，然后用10%醋酸溶液洗涤，再用氢氧化铵中和多余的醋酸，最后用水冲洗。

(3) 溴灼伤

应立即用酒精洗涤，涂上甘油，用力按摩，将伤处包好。

如眼睛受到溴的蒸气刺激，暂时不能睁开时，可对着盛有卤仿或酒精的瓶内注视片刻。

上述各种急救法，仅为暂时减轻疼痛的措施。若伤势较重，在急救之后，应速送医院诊治。

4. 烫伤

轻伤者涂以玉树油或鞣酸油膏，重伤者涂以烫伤油膏后即送医务室诊治。

5. 中毒

溅入口中而尚未咽下的应立即吐出来，用大量水冲洗口腔；如

吞下时,应根据毒物的性质给以解毒剂,并立即送医院急救。

(1) 腐蚀性毒物: 对于强酸,先饮大量的水,再服氢氧化铝膏、鸡蛋白;对于强碱,也要先饮大量的水,然后服用醋、酸果汁、鸡蛋白。不论酸或碱中毒都需灌注牛奶,不要吃呕吐剂。

(2) 刺激性及神经性中毒: 先服牛奶或鸡蛋白使之缓和,再服用硫酸镁溶液(约30克溶于一杯水中)催吐,有时也可以用手指伸入喉部催吐后,立即送医院。

(3) 吸入气体中毒: 将中毒者搬到室外,解开衣领及钮扣。吸入少量氯气和溴气者,可用碳酸氢钠溶液嗽口。

四、急救用具

消防器材: 泡沫灭火器、四氯化碳灭火器(弹)、二氧化碳灭火器、砂、毛毡、棉胎和淋浴用的水龙头。

急救药箱: 红汞、紫药水、碘酒、双氧水、饱和硼酸溶液、1%醋酸溶液、5%碳酸氢钠溶液、70%酒精、玉树油、烫伤膏、药用蓖麻油、硼酸膏或凡士林、磺胺药粉、洗眼杯、消毒棉花、纱布、胶布、剪刀、镊子、橡皮管等。

1-4 常用玻璃仪器的洗涤及保养方法

化学实验用的玻璃仪器和瓷器,一般都需要干净的。洗涤仪器的方法很多,应根据实验的要求、污物的性质和污染的程度来决定。

有机化学实验的各种玻璃仪器的性能是不同的。必须掌握它们的性能、保养和洗涤方法,才能正确使用,提高实验效果,避免不必要的损失。下面介绍几种常用的玻璃仪器的保养和清洗方法。

一、温度计

温度计水银球部位的玻璃很薄,容易打破,使用时要特别留心,一不能用温度计当搅拌棒使用;二不能测定超过温度计的最高

刻度的温度；三也不能把温度计长时间放在高温的溶剂中。否则，会使水银球变形，乃至读数不准。

温度计用后要让它慢慢冷却，特别在测量高温之后，切不可立即用水冲洗。否则，会破裂，或水银柱破裂，应悬挂在铁座架上，待冷却后把它洗净抹干，放回温度计盒内，盒底要垫上一小块的棉花。如果是纸盒，放回温度计时要检查盒底是否完好。

二、冷凝管

冷凝管通水后很重，所以装置冷凝管时应将夹子夹紧在冷凝管的重心的地方，以免翻倒。如内外管都是玻璃质的则不适用于高温蒸馏用。

洗刷冷凝管时要用长毛刷，如用洗涤液或有机溶液洗涤时，用软木塞塞住一端。

不用时，应直立放置，使之易干。

冷凝管分为直形冷凝管、蛇形冷凝管和球形冷凝管，如图 1-1(7)至图 1-1(10)。

三、蒸馏烧瓶

蒸馏烧瓶的支管容易被碰断，故无论在使用时或放置时都要特别注意蒸馏瓶的支管，支管的熔接处不能直接加热。

其洗涤方法和烧瓶的洗涤方法相同，参阅无机化学实验。

四、分液漏斗

分液漏斗的活塞和盖子都是磨砂口的，若非原配的，就可能不严密。所以，使用时要注意保护它，各个分液漏斗之间也不要互相调换，用后一定要在活塞和盖子的磨砂口间垫上纸片，以免日后难于打开。

五、玻璃仪器的干燥

有机化学实验往往都要使用干燥的玻璃仪器，故要养成在每次实验后马上把玻璃仪器洗净和倒置使之干燥的习惯。干燥玻璃