

YOUJI HUAXUE JIBEN SHIYAN



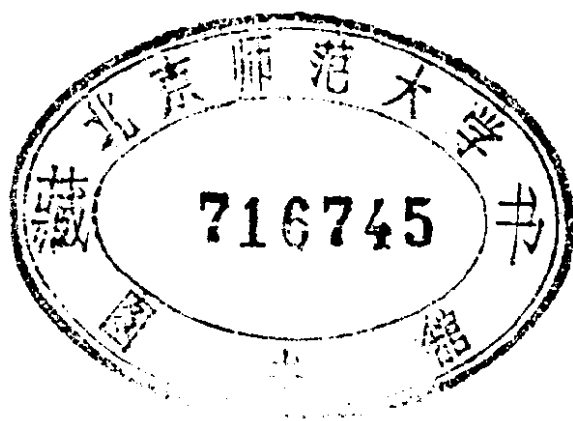
有机化学基本实验

江西人民出版社

有机化学基本实验

吴 鸣 声

JY11/20/16



内 容 提 要

本书列有104个实验项目,其中介绍了有机化合物的提纯法、有机化合物元素的定性检定、各类有机化合物主要性质的验证以及一般的合成方法。对巩固基础理论知识,掌握熟练的实验技巧,进而培养独立设计实验的能力都有所帮助。

本书叙述简明,每一实验都附有扼要的注释,以利于更好地了解反应机理。

本书是从事有机化学实验的基础书,可作为中学化学教师教学、进修和高等院校有关专业学生以及有关科技人员进行有机化学实验时参考。

有 机 化 学 基 本 实 验

吴 鸣 声

江西人民出版社出版

(南昌百花洲3号)

江西省新华书店发行 江西新华印刷厂印刷

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $6 \frac{7}{8}$ 字数 15 万

1980年6月第1版 1980年6月江西第1次印刷

统一书号: 7110·226 定价: 0.56元

编 者 的 话

有机化学实验可以使学生对具体现象的观察，更好地领会和巩固所学到的有机化学的重要事实和理论，获得使用、鉴别及合成某些有机化合物的技能，培养学生实事求是、严肃认真的科学态度。由于有机化学实验比较复杂，不少实验需要较复杂的仪器装置和比较多量的试剂，每个实验所需的时间也较长，这样使不少有机化学实验在一般学校中进行起来受到一定的限制。为了丰富一般学校的有机化学实验内容，笔者根据自己二十多年在实践中积累的资料，并参考有关文献，写了这本《有机化学基本实验》，以供中学化学教师教学、进修和高等院校有关专业学生以及有关科技人员参考。

由于上述原因，本书在编写过程中注意到以下几点：

一、基本上只取用半微量操作所需的试剂，把试剂用量减少到一般常量的十分之一或更少。

二、虽然试剂用量减少了，但是省去了半微量操作中所用的特殊的、甚至需要指定烧制的仪器，而将大部分合成实验改在普通烧瓶或试管中进行，使仪器装置简化了。

三、由于试剂用量的减少，仪器的简化以及操作手续的精简，这样就能在实验时数较少的情况下完成更多的实验，也便于教师在课堂上进行演示。

全书列有104个实验项目，按有机化学系统共分十四章。所列实验都是笔者反复实践过的。而且每一实验都附有注释，以供说明实验现象和结果时参考。

本书初稿曾承南昌市教育局教研室审查，油印成册，发至部分学校参考和征求意见。同时笔者又在南昌市业余大学（现改名南昌市教师进修学院）有机化学教师进修班试用过。笔者经过修改补充后，又承江西师范学院化学系主任郭仲熙副教授和有机化学教研组组长温澄濂讲师再次认真进行审阅，并提出了许多具体的宝贵意见。借本书出版的机会，再次向有关单位和同志表示衷心的感谢。

由于笔者水平低，书中缺点甚至错误之处在所难免，欢迎广大读者对本书提出批评意见，以便在今后的实践中不断改进。

编者 1979年6月

目 录

有机化学实验应注意事项	(1)
第 一 章 有机化合物的提纯和物理常数的测定	(3)
1. 熔点测定法	(3)
2. 沸点测定法	(8)
3. 结晶提净法	(11)
4. 分馏提净法	(16)
5. 水蒸气蒸馏法	(20)
第 二 章 有机化合物元素的定性分析	(23)
6. 碳与氢的检定	(23)
7. 氮、硫和卤素的检定	(24)
第 三 章 饱和烃与不饱和烃	(27)
8. 甲烷的制备及性质	(27)
9. 液体石蜡饱和性试验	(30)
10. 乙烯的制备及性质	(32)
11. 乙炔的制备及性质	(36)
12. 汽油中不饱和烃试验	(40)
第 四 章 芳香烃	(41)
13. 芳香烃的卤代作用	(41)
14. 芳香烃的氧化作用	(42)
15. 硝基苯的制备	(43)
16. 间-二硝基苯的制备	(45)
17. 甲苯的硝化作用	(46)
18. 苯磺酸钠的制备	(48)
19. 甲苯磺酸钠的制备	(50)

第 五 章 卤代烃	(51)
20. 溴乙烷的制备及性质	(51)
21. 碘乙烷的制备	(53)
第 六 章 醇、酚、醚	(55)
22. 醇的水溶性	(55)
23. 醇钠的生成和水解	(55)
24. 醇的氧化度	(56)
25. 甘油铜的生成	(57)
26. 硝酸甘油酯的制备	(58)
27. 酚钠的生成和与酸的作用	(60)
28. 酚与氯化铁的颜色反应	(61)
29. 酚的溴代作用	(63)
30. 酚的硝化作用	(64)
31. 苯酚与甲醛的缩合作用	(66)
32. 由对-苯二酚制对-苯醌	(68)
33. 乙醚的制备及性质	(70)
第 七 章 醛与酮	(73)
34. 乙醛的制备	(73)
35. 醛与斐林试液的作用	(74)
36. 醛与银氨溶液的作用	(75)
37. 醛与雪夫试剂的作用	(76)
38. 由乙醛生成碘仿	(78)
39. 醛酮与苯肼的缩合作用	(79)
40. 苯甲醛苯腙的制备	(80)
41. 丙酮的制备	(80)
42. 丙酮的溴代作用	(82)
43. 丙酮与羟氨的缩合作用	(82)
44. 丙酮与亚硫酸氢钠的作用	(83)

第 八 章 羧酸及其衍生物	(85)
45. 甲酸使氧化汞还原	(85)
46. 乙酸的制备	(85)
47. 乙酰氯的制备及性质	(86)
48. 乙酸酐的制备及性质	(88)
49. 酯的制备及性质	(89)
50. 乙酰胺的制备	(91)
51. 草酸的脱羧作用	(92)
52. 缩二脲的生成及反应	(93)
53. 酚酞的生成	(94)
54. 萤光黄的生成	(96)
第 九 章 羟酸、酮酸、酚酸	(99)
55. 旋光异构体的分子结构模型排列练习	(99)
56. 乳酸氧化成丙酮酸	(105)
57. 水杨酸与氯化铁的反应	(105)
58. 乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	(106)
第 十 章 胺	(108)
59. 盐酸甲胺的制备	(108)
60. 苯胺的制备及性质	(109)
61. 苯胺黑对棉织物的染色作用	(111)
62. 由苯胺制乙酰苯胺	(111)
63. 苯胺的重氮化作用	(112)
64. 由重氮盐生成碘苯	(114)
65. 偶氮染料的生成	(115)
第十一章 油脂	(119)
66. 油脂的皂化	(119)
67. 从肥皂中析出脂肪酸	(120)
68. 不溶性肥皂的生成	(121)

69. 油脂的不饱和性	(121)
70. 油脂中游离脂肪酸的检定	(122)
71. 卵磷脂的提取和水解	(122)
72. 甾体化合物的显色反应	(124)
第十二章 碳水化合物	(126)
73. 碳水化合物与 α -萘酚的反应	(126)
74. 酮糖与间-苯二酚的反应	(127)
75. 戊糖与甲基间苯二酚的反应	(128)
76. 糖与斐林试液的反应	(128)
77. 糖与银氨溶液的反应	(131)
78. 糖与醋酸铜在酸性溶液中的反应	(131)
79. 糖脎的生成	(132)
80. 蔗糖的转化	(134)
81. 糖的旋光度测定	(135)
82. 淀粉的反应	(138)
83. 淀粉的水解	(139)
84. 纤维素的水解	(141)
85. 羊皮纸的制备	(141)
86. 硝酸纤维素酯的制备	(142)
第十三章 蛋白质	(143)
87. 蛋白质的两性反应	(143)
88. 蛋白质与茚三酮的显色反应	(145)
89. 蛋白质的缩二脲反应	(147)
90. 蛋白质的米隆反应	(147)
91. 蛋白质的黄色反应	(149)
92. 蛋白质被重金属盐沉淀	(149)
93. 蛋白质被生物碱试剂沉淀	(149)
94. 蛋白质被浓无机酸沉淀	(150)
95. 蛋白质被苯酚和福尔马林沉淀	(151)

96. 蛋白质被醇沉淀	(151)
97. 蛋白质的加热凝固作用	(151)
98. 蛋白质的盐析作用	(152)
第十四章 杂环化合物和生物碱	(153)
99. 吡啶与氯化铁的反应	(153)
100. 糠醛的生成和检定	(153)
101. 烟碱的提取和反应	(154)
102. 麻黄素的反应	(155)
103. 奎宁的反应	(156)
104. 咖啡碱的萃取和反应	(157)
附 录	(160)
I、常用元素原子量表	(160)
II、常用酸碱溶液比重及百分组成表	(161)
盐酸的比重	(161)
HNO ₃ 溶液的比重	(162)
H ₂ SO ₄ 溶液的比重	(167)
在 20° 时发烟硫酸的浓度及比重	(174)
CH ₃ COOH 溶液的比重	(175)
H ₃ PO ₄ 溶液的比重	(177)
NaOH 溶液的比重	(178)
KOH 溶液的比重	(180)
Na ₂ CO ₃ 溶液的比重	(180)
氨水的比重	(181)
III、有机化学常用名词英汉对照表	(183)

有机化学实验应注意事项

有机化合物都含有碳元素，它们的特性之一，是它们中的绝大多数都可以燃烧。因此，为了操作的安全和实验的顺利进行，实验时必须遵守下列规则：

1. 每次实验前均应认真进行预习，并须达到下面两点要求：

(1)明了每一实验的原理、目的和用途。

(2)熟悉实验中所述的操作过程，特别注意不小心，就会引起危险或仪器药品的损坏和浪费的地方。

2. 密闭容器，不可加热。

3. 加热盛有液体的试管时，管口不能朝着自己和别人。

4. 不可用大口容器（如烧杯）盛挥发性的易燃药品。

5. 加热易挥发的可燃液体（如乙醚、苯、二硫化碳等）时，应在水浴上进行。

6. 试验气体的燃烧性时，最好采用安全点火装置（参看实验8）。

7. 点火时应注意附近有无易燃药品，倾倒易燃药品时须远离灯火。

8. 离开实验室时要熄灭灯火。要熟悉灭火器材放置的地方。

9. 实验时最好戴护目眼镜。

10. 处理有毒气体须在通风橱中进行。

11. 万一着火，不要慌张，应听从教师紧急处理。迅速将室内原有灯火全部熄灭。如液体在容器中着火，可用金属板、玻璃器皿、湿布、甚至木板盖上，即可熄灭；如液体在实验台

燃烧，则用准备好的干砂扑灭；如衣服着火，应迅速盖上毯子、湿的实验工作衣或浇大量的水。

12. 如发生灼伤，可敷上用 5 % 鞣酸溶液或 5 % 高锰酸钾溶液浸过的棉花，包扎的纱布也用同样溶液浸湿。灼伤严重时应立即送医院。

13. 皮肤或衣服上洒到酸、碱时，先用水洗。洒的是酸，再用 3 % 碳酸氢钠溶液洗；洒的是碱，则用 1 % 醋酸溶液洗。最后用清水洗。

14. 眼睛中洒到酸、碱时，先用水洗。洒的是酸，用 3 % 碳酸氢钠溶液洗；洒的是碱，则用饱和硼酸溶液洗。最后还要用清水洗。

15. 未经教师许可，不得做指定以外的实验。

16. 实验时应带好实验记录本，在实验的当时详细记录实验结果和反应现象，并作成简短书面报告。

第一章 有机化合物的提纯和物理常数的测定

1. 熔点测定法

预先拉好毛细管：用锉刀（开针剂的小砂轮或碎瓷片亦可）截取一根大约 100 毫米长的薄壁玻璃管，用蒸馏水洗净并且干燥，然后在灯焰上加以强热，热时将玻管慢慢转动，并稍稍倾斜，使玻管接触火焰的部分增大，待玻管烧红熔软时，立即由火焰取出，直的拉成直径约 1 毫米的毛细管，冷后截成几小段，每段长约 40—50 毫米，烧熔封闭一端。

取要测定熔点的试样约 0.05 克，放在干燥洁净的研钵中研成粉末。然后将粉末聚拢起来成一个小堆，将毛细管开口的一端插入粉堆中，毛细管内就装进了少量的试样。把毛细管从一根直立在表面皿上而长约 400 毫米左右两端未封闭的玻管中落下，毛细管就会在玻管中反复跳动几次，这样可使粉末落到封闭的一端，重复几次，直到毛细管底的粉末有 2—3 毫米高时为止。然后从橡皮管上剪下一个小橡皮圈，用这个小橡皮圈把毛细管系在一支温度计的水银球侧面，毛细管装有粉末的一头要靠在水银球中部，橡皮圈要套在毛细管的上端（图 1a）。

另取容量为 100 毫升的烧杯一个和细玻璃棒一根，把玻璃棒用灯焰弯成一个有长柄而另端呈圆圈的搅棒，圆圈直径的大小要能在围绕温度计上下提动时不致与温度计互碰，但又能放进这个烧杯里。在烧杯里盛约 50—60 毫升浓硫酸或液体石蜡作为浴液（如果事先已经知道试样的熔点在 100° 以下，则可改用

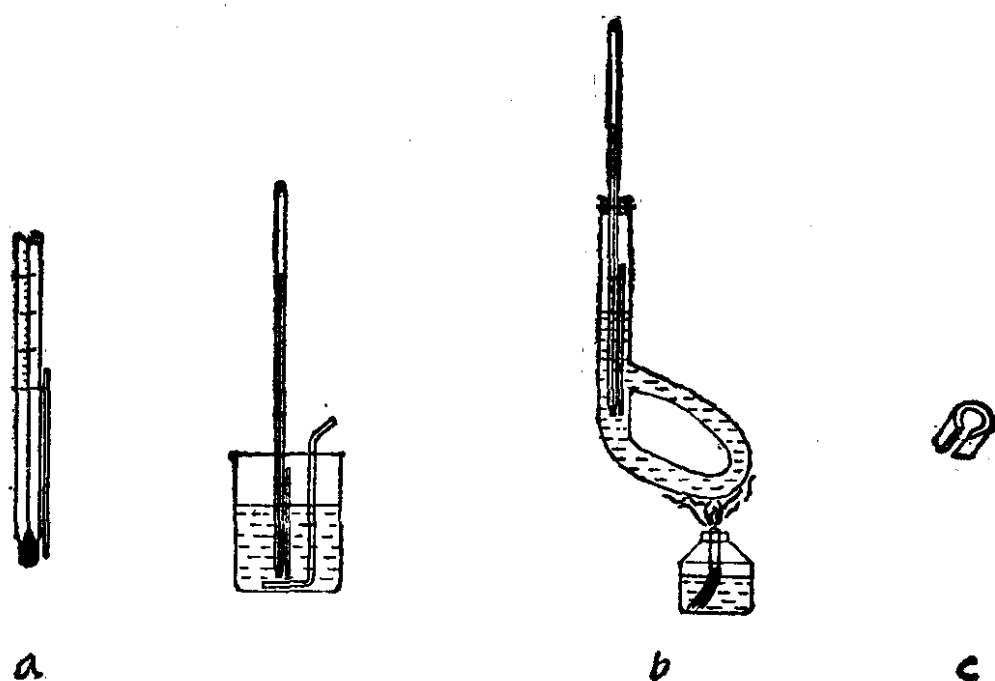


图 1 测定熔点的装置

- a —— 连有毛细管的温度计的下端
- b —— 熔点测定管
- c —— 开有缺口的木塞

水代替浓硫酸或液体石蜡)。然后把烧杯放在石棉网上，将带有毛细管的温度计放进烧杯里，并放在圆圈式搅棒的中央，温度计的水银球及毛细管装有试样的一端要浸在浴液中，并使水银球距杯底约10毫米，但橡皮圈要超出浴液面，不能与浴液接触（图1）。

装置完毕后，开始用小火焰在石棉网下慢慢加热，小心地将搅棒轻轻上下提动，使浴液内的温度均匀地慢慢上升。当离熔点约 10° 时，加热速度应控制在每分钟上升 $1-2^{\circ}$ 为宜。仔细观察温度计内水银柱的上升度数和毛细管中样品的变化情况。

记下试样开始变成透明液体及全部变成透明液体为止的温

度，即为试样在实际测定中的熔点范围。重复测定一次，第二次测定时必须待热浴液冷却下来后并换一根毛细管另装试样进行。

用上述方法分别测定脲及苯甲酸的熔点，再测定两者等量混合物的熔点。

测定熔点还可在熔点测定管中进行（如图 1 b），这时带有毛细管的温度计借开有缺口的木塞（如图 1 c）固定在熔点管中，用熔点测定管加热时不必搅拌，液体可自然循环。

注释：熔点是一种晶体物质的固体状态和它的液体状态成立平衡时的温度。在外部压强一定时，每种晶质都有一定的熔点，晶质的熔点也就是晶质的凝固点。纯净的晶体有机化合物也都有一定的熔点（例如苯甲酸的熔点是 121.5° ；脲的熔点是 133° ），即在实际测定时它们的熔点范围很窄。所谓熔点范围是指固体物质开始液化到完全液化为止所经过的度数。纯净的晶体物质熔点范围一般为 $0.5-1.0^{\circ}$ 。

纯净的晶体物质中如掺有杂质，则熔点范围增大，熔点也会降低，因此测定熔点可以帮助我们判定试样是否纯净。

不同的两种晶体物质也可能有相同或相近的熔点，在这种情况下，要鉴别它们是否同为一物，就可测定两者混合物的熔点，如果测得混合物的熔点与它们单独存在时的熔点相同，就是同一物质，否则就是非同一物质，非同一物质混合物的熔点范围将会增大，熔化温度比两者中的任何一种都低。

杂质的存在所以会引起熔点的降低，是因为杂质已呈溶解性物质的作用，正如溶质的存在会使溶液的凝固点下降一样。

用浓硫酸作浴液可加热至 250° ，加入硫酸钾则可升高至 350° ，如果硫酸变黑，可加结晶硝酸钾少许脱色。热的浓硫酸不可沾在身上。用液体石蜡作浴液可加热至 200° ，注意它的蒸

气是可燃的。

为了使测得的熔点更加准确可靠，温度计应进行校正。

(1) 露出部分水银柱的校正：普通温度计的刻度是在温度计的汞柱全部均匀受热的情况下刻出来的，但我们在测定温度时，仅将温度计的一部分插入热液中，有一段汞柱外露在液面上或蒸馏瓶外，这样测得的温度当然比温度计全部浸入溶液中所求得的结果稍为偏低，因此要准确测定温度的话，就必须对外露的汞柱造成的误差进行校正。校正值 (Δt) 按下式计算：

$$\Delta t = K n (t_1 - t_2)$$

Δt ——汞柱校正值 ($^{\circ}\text{C}$)

n ——从浴液面到温度计读数间的汞柱长度 (以度数表示)。

t_1 ——测定熔点时温度计的读数。

t_2 ——高出浴液面的汞柱的平均温度 (用另一根辅助温度计测定，将其汞球贴近于高出浴液面的汞柱长度的中央)。

K ——汞与玻璃的膨胀系数之差，此常数与 t_1 有关。例如：

$$t_1 = 0 \sim 150^{\circ}\text{C} \quad K = 0.000158$$

$$t_1 = 150 \sim 250^{\circ}\text{C} \quad K = 0.000160$$

$$t_1 = 300^{\circ}\text{C} \quad K = 0.000164$$

例如，实验求得熔点 t_1 为 190°C ，浴液面在温度计的 30°C 处，高出液面的汞柱长度为 $190^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C} = 160^{\circ}\text{C}$ ，辅助温度计水银球

应放在 $\frac{160^{\circ}\text{C}}{2} + 30^{\circ}\text{C} = 110^{\circ}\text{C}$ 处。

测得 $t_2 = 65^{\circ}\text{C}$

则： $\Delta t = 0.00016 \times 160 \times (190 - 65) = 3.2^{\circ}\text{C}$ (接近 3°C)

$\therefore$ 校正后的熔点为 193.2°C 。

(2) 温度计刻度的校正:

1) 将被检定温度计和标准温度计放在恒温槽中, 在不同的测温范围内进行比较检定。

2) 选用已知熔点的纯有机化合物进行熔点测定, 把观察到的熔点和已知熔点比较, 绘出校正曲线进行校正。例如, 选择纯的二苯胺(52.9°)、间-二硝基苯(90°)、苯甲酸(121.5°)、水杨酸(159°)、尿酸(187°)、对羟基苯甲酸(213°), 用被检定温度计分别测定它们的熔点, 以观察到的熔点为纵坐标, 观察到的熔点和已知熔点的差数为横坐标, 绘制校正曲线。再用同一温度计测未知物, 如观察到的熔点是 100° , 由横坐标查出校正数 1.3° , 相减等于 98.7° 。

