

有机化学实验

兰州大学 复旦大学
化学系有机化学教研组编

人民教育出版社

PDG

54.5
7
高等学校试用教材

有机化学实验

兰州大学
复旦大学 化学系有机化学教研组编

KG29.13



人民教育出版社

高等学校试用教材
有机化学实验

兰州大学 化学系有机化学教研组编
复旦大学

人民教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
上海新华印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 12 2/16 字数 292,000

1978年8月第1版 1979年3月第1次印刷

印数 1—150,000

书号 13012·0228 定价 0.88元

编者的话

本书是根据一九七七年十月高等学校理科化学类教材会议制定的《有机化学实验》教材编写大纲编写的。供综合大学化学系有机化学基础课实验使用，也可供高等师范院校及其他院校有关专业参考选用。主要内容包括四个方面：有机化学实验的一般知识、基本操作、合成实验和性质试验。

为了使学生牢固地掌握有机化学基本操作技术，一部分重要的基本操作单独安排了实验。大部分操作结合合成实验进行。各校在根据具体情况选择合成实验时，应考虑使学生在必须掌握的基本操作方面有多次练习的机会，同时兼顾反应类型。

由于近年来色谱技术(柱色谱、薄层色谱、气相色谱)和波谱技术(紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱)等在有机化学实验中的广泛应用，因此本书中列入了这两个方面的内容，并在部分实验中增加了光谱解析的思考题。这两部分内容在安排实验时可根据实际情况参考选用。

为了培养学生独立工作能力，本书安排了文献实验。所谓文献实验就是学生在接到题目后，在教师指导下找寻资料，选择合成方法或步骤，进行实验操作，写出工作报告的实验。具体文献实验的题目由各校自己确定。

本书还简单介绍了一些有机化学方面的手册、字典、实验参考书、文献、文摘及其查阅方法，并在最后附有元素原子量、常用酸碱密度、百分组成等附表及常用有机溶剂的纯化方法，以供学生学习和查阅参考。

在本书编写过程中得到了各兄弟院校的鼓励和支持，特别是

北京大学、南开大学、南京大学、吉林大学、中山大学、四川大学、北京师范大学等校的同志们向我们提供了他们的工作经验和实验步骤,对此我们表示衷心地感谢。

参加本书编写工作的有兰州大学沈凤嘉、蒋继宗、王清廉和复旦大学吴世晖、谷珉珉、黄乃聚、姚子鹏、张生勇等同志,刘子馨、何慧珠同志参加了本书的绘图工作。

本书初稿于一九七八年五月二十九日至六月六日在苏州召开的《有机化学实验》审稿会上进行了讨论。与会代表对本书提出了许多宝贵的修改意见。全书最后由沈凤嘉、吴世晖等同志整理定稿。

由于时间仓促和我们的水平有限,错误及不妥之处定然不少,请读者批评指正。

兰州大学
复旦大学 化学系有机化学教研组

一九七八年六月

实验须知

有机化学实验教学的主要目的是训练学生进行有机化学实验的基本技能,培养学生正确选择有机化合物的合成与鉴定的方法及分析和解决实验中所遇到问题的能力。同时它也是培养学生理论联系实际的作风,实事求是、严格认真的科学态度与良好工作习惯的一个重要环节。

在实验前,学生必须阅读本书第一部分有机化学实验的一般知识,了解实验室的安全及一般仪器设备;在进行每个实验以前还必须认真预习有关实验内容,明确实验的目的和要求,了解实验的基本原理、内容和方法,安排好当天的实验计划。

在实验过程中应养成及时记录的良好习惯,凡是观察到的现象和结果以及有关的重量、体积、温度或其他数据,都应立即如实地写在记录本中。实验完成后,应计算产率,然后将记录本和盛有产物、贴好标签的样品瓶交给教师。

实验台面应该经常保持清洁和干燥,不是立即要用的仪器应保存在实验柜内。需要放在台面上待用的仪器,也应放得整齐有序。使用过的仪器应及时洗净。所有废弃的固体和滤纸等应丢入废物缸内,绝不能丢入水槽或下水道,以免堵塞。有异嗅或有毒物质的操作必须在通风橱内进行。

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. 实验前做好一切准备工作。
2. 实验室中应保持安静和遵守秩序。实验进行时思想要集中,操作要认真,不得擅自离开,要安排好时间准时结束。实验结

束后记录本须经教师签字。

3. 遵从教师的指导, 注意安全, 严格按照操作规程和实验步骤进行实验。发生意外事故应立即报请教师处理。

4. 保持实验室整洁。实验时做到桌面、地面、水槽、仪器四净。实验完毕后应把实验台整理干净。关妥水、电、煤气。

5. 爱护公物。公用仪器及药品用后立即归还原处。节约水、电、煤气及消耗性药品, 严格药品用量。

6. 同学轮流做值日生。值日生职责为整理公用仪器, 打扫实验室, 倒清废物缸, 检查水、电、煤气, 关好门窗。

目 录

实验须知

第一部分 有机化学实验的一般知识	1
一、实验室的安全	1
二、普通实验室仪器设备及简介	7
三、仪器的清洗、干燥和塞子的配置	17
四、有机反应的常用装置	19
五、实验产率的计算	26
六、实验预习、记录和实验报告	28
七、手册的查阅及有机化学文献简介	33
第二部分 基本操作	50
一、简单玻璃工操作	50
二、熔点的测定及温度计的校正	55
三、蒸馏及沸点的测定	63
四、简单分馏和精密分馏	70
五、重结晶及过滤	85
六、萃取	95
七、色谱法	102
八、干燥和干燥剂的使用	120
九、水蒸汽蒸馏	129
十、减压蒸馏	134
十一、升华	144
十二、加热和冷却	148
十三、液体化合物折光率的测定	151
十四、波谱技术	156
第三部分 合成实验	183
一、基本操作训练	183

实验一	简单玻璃工操作	183
实验二	熔点测定及温度计校正	184
实验三	蒸馏及沸点的测定(乙醇的蒸馏)	185
实验四	无水乙醇和绝对乙醇的制备	187
实验五	无水乙醚	189
实验六	重结晶及过滤	191
实验七	柱色谱	194
实验八	薄层色谱	197
二、合成实验		199
烯烃的制备		199
实验九	环己烯	200
卤代烃的制备		201
实验十	溴乙烷	204
实验十一	正溴丁烷	206
实验十二	溴苯	208
实验十三	1,2-二溴乙烷	210
醇的制备		212
实验十四	2-甲基-2-丁醇	214
实验十五	2-甲基-2-己醇	216
实验十六	三苯甲醇	218
实验十七	1-苯基环戊醇的制备与脱水	218
醚的制备		219
实验十八	乙醚	
实验十九	正丁醚	
酮的制备		220
实验二十	环戊酮	
实验二十一	环己酮	
实验二十二	苯乙酮	222
实验二十三	二苯酮	224
实验二十四	苯叉丙酮	224
羧酸的制备		246
实验二十五	己二酸	248
实验二十六	对硝基苯甲酸	250
实验二十七	咪唑甲酸	251
羧酸酯的制备		253
实验二十八	乙酸乙酯	254

实验二十九 苯甲酸乙酯	257
实验三十 邻苯二甲酸二丁酯	261
芳香族硝基化合物的制备	262
实验三十一 硝基苯	264
实验三十二 间二硝基苯	266
实验三十三 邻硝基苯酚和对硝基苯酚	268
芳香胺及其衍生物	271
实验三十四 苯胺	274
实验三十五 对甲苯胺	276
实验三十六 乙酰苯胺	277
实验三十七 对氨基苯磺酰胺	279
重氮盐的制备及其反应	282
实验三十八 对氯甲苯	285
实验三十九 邻氯甲苯	288
实验四十 甲基橙	289
实验四十一 甲基红	292
乙酰乙酸乙酯的制备及其在合成上的应用	293
实验四十二 乙酰乙酸乙酯	295
实验四十三 丙二酸二乙酯	298
实验四十四 正己酸	300
其他反应	303
实验四十五 苯甲醇和苯甲酸	303
实验四十六 呋喃甲醇和呋喃甲酸	305
实验四十七 喹啉	307
实验四十八 8-羟基喹啉	309
实验四十九 肉桂酸	311
实验五十 氯化肉桂腓	314
实验五十一 己内酰胺	318
实验五十二 聚己内酰胺	320
实验五十三 光化异构化和顺、反偶氮苯的分离	322
实验五十四 从茶叶中提取咖啡因	323
三、文献实验	325
第四部分 化合物的性质试验	328
一、元素定性分析	328
二、化合物性质试验	333

附录	354
I. 常用元素原子量表(附表 1)	354
II. 常用酸碱溶液密度及百分组成表	354
盐酸(附表 2)	354
硫酸(附表 3)	355
硝酸(附表 4)	355
醋酸(附表 5)	356
氢溴酸(附表 6)	356
氢碘酸(附表 7)	356
发烟硫酸(附表 8)	357
氢氧化铵(附表 9)	357
氢氧化钠(附表 10)	358
氢氧化钾(附表 11)	358
碳酸钠(附表 12)	359
III. 常用有机溶剂沸点、密度表(附表 13)	359
IV. 水的蒸气压力表(0—100°C) (附表 14)	359
V. 苯-四氯化碳折光率与塔板值关系表(附表 15)	360
VI. 常用有机试剂的纯化	360
1. 无水乙醚	360
2. 无水乙醇	361
3. 甲醇	361
4. 无水无噻吩苯	361
5. 丙酮	361
6. 乙酸乙酯	362
7. 二硫化碳	362
8. 氯仿	363
9. 石油醚	363
10. 吡啶	363
11. N, N-二甲基甲酰胺	364
12. 四氢呋喃	364
VII. 合成实验中基本操作一览表(附表 16)	365
VIII. 合成实验中试剂用量表(附表 17)	371

第一部分 有机化学实验的一般知识

一、实验室的安全

进行有机化学实验,经常要使用易燃溶剂,如乙醚、乙醇、丙酮和苯等;易燃易爆的气体和药品,如氢气、乙炔和干燥的苦味酸(2, 4, 6-三硝基苯酚)等;有毒药品,如氰化钠、硝基苯和某些有机磷化合物等;有腐蚀性的药品,如氯磺酸、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、烧碱及溴等。这些药品使用不当,就有可能产生着火、爆炸、烧伤、中毒等事故。此外,碎的玻璃器皿、煤气、电器设备等使用处理不当也会产生事故。但是这些事故都是可以预防的。只要实验者集中注意力,而不是掉以轻心,树立爱护国家财产的观念,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,正常地进行实验。下列事项应引起高度重视,并予切实执行。

(一) 实验时的一般注意事项

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。
2. 实验进行时应该经常注意仪器有无漏气、碎裂,反应进行是否正常等情况。
3. 估计可能发生危险的实验,在操作时应使用防护眼镜、面罩、手套等防护设备。
4. 实验中所用药品,不得随意散失、遗弃。对反应中产生有害气体的实验应按规定处理,以免污染环境,影响身体健康。
5. 实验结束后要细心洗手,严禁在实验室内吸烟或吃食物。

1104056

6. 将玻璃管(棒)或温度计插入塞中时,应先检查塞孔大小是否合适,玻璃是否平光,并用布裹住或涂些甘油等润滑剂后旋转而入。握玻璃管(棒)的手应靠近塞子,防止因玻管折断而割伤皮肤。

7. 充分熟悉安全用具如灭火器、砂桶以及急救箱的放置地点和使用方法,并妥加爱护。安全用具及急救药品不准移作他用。

(二) 火灾、爆炸、中毒、触电事故的预防

1. 实验中使用的有机溶剂大多是易燃的。因此,着火是有机实验中常见的事故。防火的基本原则是使火源与溶剂尽可能离得远些。盛有易燃有机溶剂的容器不得靠近火源,数量较多的易燃有机溶剂应放在危险药品橱内。

回流或蒸馏液体时应放沸石,以防溶液因过热暴沸而冲出。若在加热后发现未放沸石,则应停止加热,待稍冷后再放。否则在过热溶液中加入沸石会导致液体迅速沸腾,冲出瓶外而引起火灾。不要用火直接加热烧瓶,而应根据液体沸点高低使用石棉网、油浴或水浴。冷凝水要保持畅通,若冷凝管忘记通水,大量蒸气来不及冷凝而逸出也易造成火灾。

2. 易燃有机溶剂(特别是低沸点易燃溶剂)在室温时即具有较大的蒸气压。空气中混杂易燃有机溶剂的蒸气达到某一极限时,遇有明火即发生燃烧爆炸。而且,有机溶剂蒸气都较空气的比

表 1.1 常用易燃溶剂蒸气爆炸极限

名 称	沸 点 °C	闪 燃 点 °C	爆炸范围(体积 %)
甲 醇	64.96	11	6.72—36.50
乙 醇	78.5	12	3.28—18.95
乙 醚	34.51	-45	1.85—36.5
丙 酮	56.2	-17.5	2.55—12.80
苯	80.1	-11	1.41—7.10

重大, 会沿着桌面或地面飘移至较远处, 或沉积在低洼处。因此, 切勿将易燃溶剂倒入废物缸中, 更不能用开口容器盛放易燃溶剂。倾倒易燃溶剂应远离火源, 最好在通风橱中进行。蒸馏易燃溶剂 (特别是低沸点易燃溶剂), 整套装置切勿漏气, 接受器支管应与橡皮管相连, 使余气通往水槽或室外。

3. 使用易燃、易爆气体, 如氢气、乙炔等时要保持室内空气畅通, 严禁明火, 并应防止一切火星的发生, 如由于敲击、鞋钉摩擦、马达炭刷或电器开关等所产生的火花。

表 1.2 易燃气体爆炸极限

气	体	空气中的含量 (体积 %)
氢气	H ₂	4—74
一氧化碳	CO	12.50—74.20
氨	NH ₃	15—27
甲烷	CH ₄	4.5—13.1
乙炔	CH≡CH	2.5—80

4. 煤气开关应经常检查, 并保持完好。煤气灯及其橡皮管在使用时亦应仔细检查。发现漏气应立即熄灭火源, 打开窗户, 用肥皂水检查漏气地方。若不能自行解决者, 应急告有关单位马上抢修。

5. 常压操作时, 应使全套装置有一定的地方通向大气, 切勿造成密闭体系。减压蒸馏时, 要用圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器, 不可用锥形瓶, 否则可能会发生炸裂。加压操作时 (如高压釜、封管等) 应经常注意釜内压力有无超过安全负荷, 选用封管的玻管厚度是否适当、管壁是否均匀, 并要有一定的防护措施。

6. 有些有机化合物遇氧化剂时会发生猛烈爆炸或燃烧, 操作时应特别小心。存放药品时, 应将氯酸钾、过氧化物、浓硝酸等强

氧化剂和有机药品分开存放。

7. 开启贮有挥发性液体的瓶塞和安瓿时,必须先充分冷却然后开启(开启安瓿时需用布包裹),开启时瓶口必须指向无人处,以免由于液体喷溅而遭致伤害。如遇瓶塞不易开启时,必须注意瓶内贮物的性质,切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞等。

8. 有些实验可能生成有危险性的化合物,操作时需特别小心。有些类型的化合物具有爆炸性,如叠氮化物、干燥的重氮盐、硝酸酯、多硝基化合物等,使用时须严格遵守操作规程。有些有机化合物如醚或共轭烯烃,久置后会生成易爆炸的过氧化物,须特殊处理后才能应用。

9. 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。

10. 有些有毒物质会渗入皮肤,因此在接触固体或液体有毒物质时,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,例如氧化钠沾及伤口后就随血液循环全身,严重者会造成中毒死亡事故。

11. 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,当实验开始后不要把头伸入橱内。

12. 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物接触电插头。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,再将连接电源的插头拔下。

(三) 事故的处理和急救

倘遇事故应立即采取适当措施并报告教师。

1. 火灾

如一旦发生了火灾,应保持沉着镇静,不必惊慌失措,并立即采取各种相应措施,以减少事故损失。首先,应立即熄灭附近所有火源(关闭煤气),切断电源,并移开附近的易燃物质。少量溶剂(几毫升)着火,可任其烧完。锥形瓶内溶剂着火可用石棉网或湿布盖熄。小火可用湿布或黄砂盖熄。火较大时应根据具体情况采用下列灭火器材:

四氯化碳灭火器:用以扑灭电器内或电器附近之火,但不能在狭小和通风不良的实验室中应用,因为四氯化碳在高温时要生成剧毒的光气;此外,四氯化碳和金属钠接触也要发生爆炸。使用时只须连续抽动唧筒,四氯化碳即会由喷嘴喷出。

二氧化碳灭火器:是有机实验室中最常用的一种灭火器,它的钢筒内装有压缩的液态二氧化碳,使用时打开开关,二氧化碳气体会即喷出,用以扑灭有机物及电器设备的着火。使用时应注意,一手提灭火器,一手应握在喷二氧化碳喇叭筒的把手上。因喷出的二氧化碳压力骤然降低,温度也骤降,手若握在喇叭筒上易被冻伤。

泡沫灭火器:内部分别装有含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液,使用时将筒身颠倒,两种溶液即反应生成硫酸氢钠、氢氧化铝及大量二氧化碳。灭火器筒内压力突然增大,大量二氧化碳泡沫喷出。非大火通常不用泡沫灭火器,因后处理较麻烦。

无论用何种灭火器,皆应从火的四周开始向中心扑灭。

油浴和有机溶剂着火时绝对不能用水浇,因为这样反而会使火焰蔓延开来。

若衣服着火,切勿奔跑,用厚的外衣包裹使熄。较严重者应躺在地上(以免火焰烧向头部)用防火毯紧紧包住,直至火熄,或打开附近的自来水开关用水冲淋熄灭。烧伤严重者应急送医疗单位。

2. 割伤

取出伤口中的玻璃或固体物，用蒸馏水洗后涂上红药水，用绷带扎住。大伤口则应先按紧主血管以防止大量出血，急送医疗单位。

3. 烫伤

轻伤涂以玉树油或鞣酸油膏，重伤涂以烫伤油膏后送医疗单位。

4. 试剂灼伤

酸：立即用大量水洗，再以3—5%碳酸氢钠溶液洗，最后用水洗。严重时要消毒，拭干后涂烫伤油膏。

碱：立即用大量水洗，再以2%醋酸液洗，最后用水洗。严重时同上处理。

溴：立即用大量水洗，再用酒精擦至无溴液存在为止，然后涂上甘油或烫伤油膏。

钠：可见的小块用镊子移去，其余与碱灼伤处理相同。

5. 试剂溅入眼内

任何情况下都要先洗涤，急救后送医疗单位。

酸：用大量水洗，再用1%碳酸氢钠溶液洗。

碱：用大量水洗，再用1%硼酸溶液洗。

溴：用大量水洗，再用1%碳酸氢钠溶液洗。

玻璃：用镊子移去碎玻璃，或在盆中用水洗，切勿用手揉动。

6. 中毒

溅入口中尚未咽下者应立即吐出，用大量水冲洗口腔。如已吞下，应根据毒物性质给以解毒剂，并立即送医疗单位。

腐蚀性毒物：对于强酸，先饮大量水，然后服用氢氧化铝膏、鸡蛋白；对于强碱，也应先饮大量水，然后服用醋、酸果汁、鸡蛋白。不论酸或碱中毒皆再给以牛奶灌注，不要吃呕吐剂。