

高 等 学 校 教 材

有机化学实验

王炳祥 / 主编

YOUJI HUAXUE SHIYAN

2-33
0408

W

南京师范大学出版社

南京师范大学特色
课程建设项目资助

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高等学校教材

有机化学实验

主编 李 林

副主编 姜 宁

编 委 姜 宁

主编 李 林

副主编 姜 宁

编 委 姜 宁

南京师范大学出版社

主编 李 林

副主编 姜 宁

编 委 姜 宁

南京师范大学出版社

ISBN 7-305-02222-2

定价：22.00元

（CIP）数据

有机化学实验 / 李林主编. — 南京：南京师范大学出版社，2003.12

ISBN 7-305-02222-2

I. ①有…

II. ①李…

III. ①有机化学—实验

IV. ①O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第122222号

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

（CIP）数据

南京师范大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学实验/王炳祥主编. —南京: 南京师范大学出版社, 2004. 7

ISBN 7-81047-935-0/O · 21

I. 有... II. 王... III. 有机化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O62-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 088775 号

书 名	有机化学实验
主 编	王炳祥
责 编	韦 娟
出版发行	南京师范大学出版社
社 址	南京市宁海路 122 号 邮编: 210097
电 话	025-83598077(传真) 83598412(营销部) 83598297(邮购部)
网 址	http://press.njnu.edu.cn
电子邮件	nnuniprs@public1.ptt.js.cn
照 排	江苏兰斯印务发展公司
印 刷	南京捷迅印务有限公司
开 本	787×960 1/16
印 张	13
字 数	240 千
版 次	2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷
印 数	1—4 500 册
书 号	ISBN 7-81047-935-0/O · 21
定 价	20.00 元

南京师大版图书若有印装问题请与销售商调换
版权所有 侵犯必究

前 言

有机化学实验课是化学、化学教育、应用化学、环境科学、生命科学、生物技术教育、食品与营养、高分子化学与材料科学、医药、农药等众多学科的学生必修课程之一。

鉴于有机化学新反应、新技术和新合成方法的不断涌现,有机化学实验教学的内容、方法、手段都有了很大的发展。从过去的常量实验发展到半微量实验以及近年来备受关注的微量实验,从传统的验证性实验发展为开放性实验、验证性实验和综合性实验相结合。有机化学实验教学集知识传授、能力培养、素质培养、环境意识以及可持续发展理念教育于一身。在我校多年来有机化学实验教学实践的基础上,我们依据教育部化学和应用化学教学内容基本要求以及国家化学基础课实验教学中心关于有机化学实验课内容的基本要求,参考近期国内外出版的同类教材编写了这本《有机化学实验》教材。

本教材编写的指导思想是把基础化学实验看作一个有机的整体,充分考虑有机化学实验和其他学科实验的衔接与联系,注重有机化学实验的基础知识和基本操作的简明叙述,强调安全操作在实验室工作中的重要性,在选择制备和合成实验以及学生自主设计、研究开放性实验内容上,首先考虑重要的、典型的、有代表性的有机反应和类型,同时兼顾有机化学的新理论、新反应和新技术以及绿色化学、原子经济性理念的体现。

全书分成6章,按照由浅入深、由简单到复杂、由一步到多步反应的顺序排列,分别介绍有机化学实验的一般知识、有机化合物的物理性质和结构鉴定、有机化学实验的基本操作、有机化合物的性质实验、有机化合物的制备和合成实验以及学生自主设计和研究开放性实验。大部分实验以小量规模实验为主(部分实验配有微型实验),并附有主要相关化合物的物理常数、注释和思考题,书后附有有关实验参考数据,以便于学生观察、分析实验现象,更好地理解相关的分离、纯化操作步骤,得出合理的实验结论。

基于该课程是一门多专业的公共基础课,选编的内容远远超过高等院校现在的教学课时数,在使用时各学校可根据自己的专业特点、教学课时数分层次选择使用。

本教材除适用于上述专业的学生使用外,也可供有机化学、化工、技术及管理工作参考。

参加本教材撰写的有南京师范大学王炳祥、顾玮瑾、周宁琳、张茂根、孙培培等。

本教材在编写过程中得到了南京大学教授、中国科学院院士胡宏纹先生以及南京师范大学出版社、教务处和有机化学教研室全体教师的大力支持和帮助,在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于我们水平有限,恳请各位用过或读过本书的老师,对书中的错误和不妥之处不吝赐教! 敬请各位读者批评指正!

编 者

2004 年 8 月

目 录

第 1 章 有机化学实验的一般知识	(1)
§ 1.1 实验须知	(1)
§ 1.2 有机化学实验室安全知识	(2)
§ 1.3 有机化学实验室常用的仪器和装置	(5)
§ 1.4 常用玻璃器皿的洗涤和保养	(15)
§ 1.5 实验预习、实验记录和实验报告的基本要求	(17)
§ 1.6 有机化学实验文献	(20)
第 2 章 有机化合物的物理性质和结构鉴定	(25)
§ 2.1 熔点的测定及温度计的校正	(25)
§ 2.2 沸点的测定	(29)
§ 2.3 折光率的测定	(30)
§ 2.4 旋光度的测定	(33)
§ 2.5 有机化合物的元素定性分析	(36)
第 3 章 有机化学实验的基本操作和实验	(43)
§ 3.1 重结晶及过滤	(43)
§ 3.1.1 乙酰苯胺的制备及重结晶	(49)
§ 3.1.2 三苯甲醇的重结晶	(50)
§ 3.2 常压蒸馏	(51)
§ 3.3 分馏	(55)
§ 3.4 减压蒸馏	(61)
§ 3.5 升华	(69)
§ 3.6 水蒸气蒸馏	(71)
§ 3.7 萃取	(74)
§ 3.7.1 用乙醚从醋酸水溶液中萃取醋酸	(78)
§ 3.8 色谱法介绍和薄层色谱实验	(79)

§ 3.9 无水无氧操作技术	(85)
§ 3.9.1 无水乙醇的制备	(89)
§ 3.9.2 无水乙醚的制备	(92)
第4章 有机化合物的性质实验	(95)
§ 4.1 烷烃的性质	(95)
§ 4.2 烯烃和炔烃的制备和性质	(98)
§ 4.3 芳烃的性质	(103)
§ 4.4 卤代烃的性质	(106)
§ 4.5 醇、酚、醚的性质	(108)
§ 4.6 醛、酮的性质	(111)
§ 4.7 羧酸及其衍生物的性质	(116)
§ 4.8 胺的性质	(119)
§ 4.9 糖的性质	(121)
§ 4.10 某些杂环化合物和生物碱的性质实验	(126)
第5章 有机化合物的制备和合成实验	(128)
§ 5.1 乙酰苯胺的制备	(128)
§ 5.2 羟醛缩合反应	(128)
§ 5.3 安息香缩合反应	(130)
§ 5.4 Beckmann 重排	(132)
§ 5.4.1 二苯甲酮肟的制备及重排	(133)
§ 5.5 Diels-Alder 反应	(134)
§ 5.6 Cannizzaro 反应	(135)
实验1 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	(135)
§ 5.7 酯化反应	(138)
实验1 乙酸乙酯的制备	(138)
实验2 苯甲酸乙酯的制备	(140)
§ 5.8 乙酰乙酸乙酯的制备以及在有机合成中的应用	(142)
实验1 乙酰乙酸乙酯的制备	(142)
实验2 2-庚酮的制备	(145)
§ 5.9 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	(147)
实验1 5-正丁基巴比妥酸的制备	(147)
实验2 正己酸的制备	(149)

§ 5.10	己二酸的制备	(151)
§ 5.11	二氯卡宾与环己烯的反应	(154)
§ 5.12	卤化反应	(156)
实验 1	溴乙烷的制备	(156)
实验 2	1-溴丁烷的制备	(158)
实验 3	2-甲基-2-氯丙烷的制备	(160)
§ 5.13	Fridel-Crafts 反应	(162)
实验 1	对二叔丁基苯的制备	(162)
实验 2	苯乙酮的制备	(164)
实验 3	2-叔丁基-对苯二酚的制备	(167)
实验 4	二苯甲酮的制备	(169)
§ 5.14	Grignard 反应	(174)
实验 1	三苯甲醇的制备	(174)
实验 2	2-甲基-2-丁醇的制备	(178)
实验 3	苯甲酸的制备	(180)
§ 5.15	环己酮的制备	(183)
第 6 章	学生自主设计和探索性实验	(187)
§ 6.1	樟脑的还原	(187)
§ 6.2	磺胺的合成	(189)
§ 6.3	N,N-二乙基间甲苯甲酰胺的合成	(190)
§ 6.4	α -萘氧基乙酸的合成	(191)
附录		(193)
附录 1	常用元素的相对原子质量	(193)
附录 2	常用试剂的配制	(193)
附录 3	水的饱和蒸气压	(197)
附录 4	关于毒性、危害性化学药品的知识	(198)

第1章 有机化学实验的一般知识

§ 1.1 实验须知

一、有机化学实验的目的和任务

1. 通过实验,使学生掌握有机化学实验的基本操作技术,培养学生的动手能力。
2. 配合课堂讲授,验证、巩固和扩大课堂讲授的基本理论和基础知识。
3. 使学生了解先进仪器的使用,并能写出合格的实验报告。
4. 培养学生正确选择有机化合物的合成和鉴定方法的能力,培养学生独立分析和解决实验中遇到的实际问题的能力。
5. 使学生具有实事求是、理论联系实际的作风,培养学生严格认真的科学态度和良好的工作习惯。

二、实验室的一般注意事项

1. 实验前应认真预习,做好准备工作,对本实验中的安全操作等注意事项做到心中有数。
2. 进入实验室时,应熟悉实验室的灭火器材、急救药箱的放置地点和使用方法。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。若发生意外事故应及时处理,并报请老师作进一步处理。
3. 实验时应遵守纪律,保持安静。要集中精神,认真操作,细致观察,积极思考,忠实记录,不得擅自离开。
4. 遵从教师的指导,按照实验教材所规定的步骤、仪器及试剂的规格和用量进行实验。若要更改,必须征求教师的意见,教师同意后,方可改变。
5. 始终保持实验室的整洁和安静,暂时不用的器材不要放在桌面上。污水、污物、火柴棒、废纸和玻璃碎片等应分别放在指定的地点,不得乱丢,更不得丢入水槽;废酸和废碱应分别倒入指定的容器中;废溶剂要倒入指定的密封容器中统一处理。
6. 爱护公共仪器和工具,应在指定地点使用,并保持整洁。要节约水、电、煤气和药品。如有损坏仪器要办理登记换领手续。

7. 实验完毕,值日生应打扫好实验室,把废物容器倒净。离开实验室时,应把水、电和煤气开关关闭。

§ 1.2 有机化学实验室安全知识

由于有机化学实验所用的药品多数是有毒、可燃、有腐蚀性或有爆炸性的,所用的仪器大部分是玻璃制品,所以,在有机化学实验室中工作,若粗心大意,就容易发生事故,如割伤、烧伤乃至火灾、中毒或爆炸等,所以说化学实验室是潜在危险的场所。然而,只要我们重视安全问题,提高警惕,实验时严格遵守操作规程,加强安全措施,事故是可以避免的。下面介绍实验室安全守则及实验室常发事故的预防和处理方法。

一、实验室安全守则

1. 实验开始前应检查仪器是否完整无损,装置是否正确,在征得指导教师同意之后,才可以进行实验。

2. 实验进行时,不得离开岗位,要注意反应进行的情况和装置有无漏气和破裂等现象。

3. 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、面罩或橡皮手套等。

4. 使用易燃、易爆药品时,应远离火源。实验试剂不得入口。严禁在实验室内吸烟或吃食物。实验结束后要将手洗干净。

5. 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,并妥善保管。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试剂大多数是易燃的,着火是有机实验室常见的事故之一,应尽可能避免使用明火。防火的基本原则有下列几点。

(1)在操作易燃的溶剂时要特别注意:

①应远离火源。

②勿将易燃液体放在敞口容器中(如烧杯)明火加热。

③加热时,必须选择正确的加热方法,切勿使容器密闭,否则,会造成爆炸。当附近有漏置的易燃溶剂时,切勿点火。

(2)在进行易燃物质实验时,应养成先将易燃物质搬开的习惯。

(3)蒸馏装置不能漏气,如发现漏气时,应立即停止加热,检查原因。若因塞

子被腐蚀,则待冷却后,才能换掉塞子。接受瓶不宜用敞口容器,如广口瓶、烧杯等,而应用窄口容器,如三角烧瓶等。从蒸馏装置接受瓶出来的尾气的出口应远离火源,最好用橡皮管引入下水道或室外。

(4)回流或蒸馏低沸点易燃液体时应注意:

①放数粒沸石或素烧瓷片或一端封口的毛细管或磁子进行磁力搅拌,以防止暴沸。若在加热后才发现未放这类物质时,不能急躁,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瓶内液体不能超过瓶容积的 $2/3$ 。

④加热速度宜慢,不能快,避免局部受热。

总之,蒸馏或回流易燃低沸点液体时,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,必须十分小心,避免冷凝用水溅入热油浴中,致使油外溅到热源上而引起火灾。通常发生危险的原因,主要是由于橡皮管套进冷凝管上不紧密,开水阀过快,水流过猛把橡皮管冲出来,或者由于套不紧漏水。所以,要求橡皮管套入侧管时要紧密,开水阀时动作也要慢,使水流慢慢通入冷凝管内。

(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)不得把燃着或带火星的火柴梗或纸条等乱抛乱掷,也不得丢入废液缸中。否则,会发生危险。

2. 爆炸的预防。

在有机化学实验室里一般预防爆炸的措施如下:

(1)蒸馏装置必须正确,不能造成密闭体系,应使装置与大气相连通;减压蒸馏时,要用圆底烧瓶做接受器,不可用三角烧瓶。否则,易发生爆炸。

(2)切勿使易燃易爆的气体接近火源,有机溶剂(如醚类)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)使用乙醚等醚类物品时,必须检查有无过氧化物存在,如果发现有过氧化物存在时,应立即用硫酸亚铁除去过氧化物,才能使用。除去乙醚中过氧化物的方法详见本书 § 3.9.2。使用乙醚时应在通风较好的地方或在通风橱内进行。

(4)对于易爆炸的固体,如金属乙炔化物、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。对于这些危险的残渣,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。

(5) 卤代烷勿与金属钠接触,因反应剧烈易发生爆炸。

3. 中毒的预防。

(1) 剧毒药品应妥善保管,不许乱放,实验中所用的剧毒物质应由专人负责收发,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做妥善而有效的处理,不准乱丢。

(2) 有些剧毒物质会渗入皮肤,因此,接触这些物质时必须带橡皮手套,操作后应立即洗手,切勿让毒品沾及五官或伤口。例如,氰化钠沾及伤口后就会随血液循环至全身,严重的会造成中毒伤亡事故。

(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部伸入橱内。

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,不能用湿手或用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、应急要诀

★ 如果出现危险,应立即报告指导老师或直接报警。

★ 如果着火,切勿惊慌。当衣服着火时,可用浸湿的工作服将着火部位裹起来,或者直接用水冲淋;当烧杯或烧瓶中的试剂着火时,首先应熄灭火源,然后用石棉网或湿抹布覆盖瓶口而将火熄灭。若遇大火就要使用灭火器。

★ 如果是烫伤,可涂抹烫伤油膏,如兰油烃油膏等。

★ 如果是酸灼伤,应立刻用水冲洗,然后用 1% 碳酸氢钠水溶液洗涤,经水冲洗后涂上凡士林。

★ 如果是碱灼伤,应立刻用水冲洗,然后用 1% 硼酸水溶液洗涤,经水冲洗后涂上凡士林。

★ 如果是溴灼伤,应立刻用水冲洗,然后用酒精擦洗,再涂上甘油轻轻按摩。

★ 如果是试剂溅入眼睛,应立刻用水冲洗。

★ 如果是割伤,应将伤口处异物(如玻璃屑)取出,用水冲洗伤口,涂上红汞药水后用纱布包扎。伤势严重者应马上送医院就医。

在使用贴有危险品警示图标 of 药品和试剂时,要特别小心谨慎。常见危险品警示图标如图 1-1 所示。

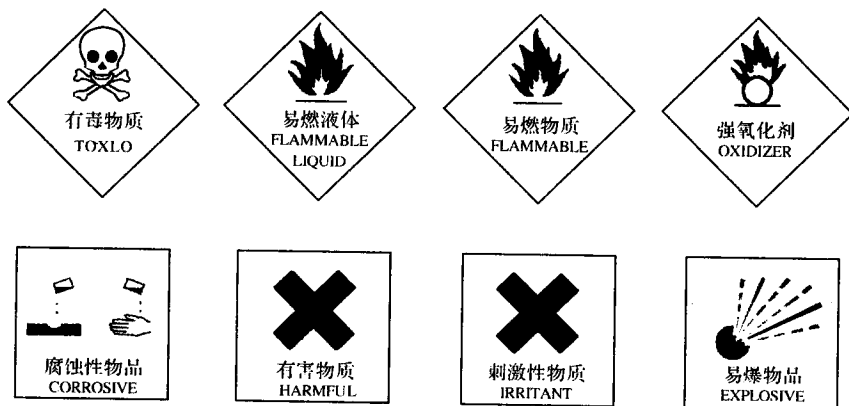


图 1-1 常见危险品警示图标

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、石棉布、毛毡、棉胎和淋浴用的水龙头等。

急救药箱: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、烫伤油膏、万花油、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、绷带、剪刀、镊子、橡皮管等。

§ 1.3 有机化学实验室常用的仪器和装置

常用的玻璃仪器分为两类:普通玻璃仪器和常用标准接口玻璃仪器。普通玻璃仪器如图 1-2 所示,常用标准接口玻璃仪器如表 1-1 所示。

1. 标准接口玻璃仪器。

标准接口玻璃仪器是具有标准磨口或磨塞的玻璃仪器。由于口塞尺寸的标准化、系统化,磨砂密合,凡属于同类规格的接口,均可任意互换,各部件能组装成各种配套仪器。当不同类型规格的部件无法直接组装时,可使用变径接头使之连接起来。使用标准接口玻璃仪器既可免去配塞子的麻烦手续,又能避免反应物或产物被塞子沾污的危险。口塞磨砂性能良好,使密合性可达较高真空度,对蒸馏尤其是减压蒸馏有利,对于毒物或挥发性液体的实验较为安全。

标准接口玻璃仪器均是按国际通用技术标准制造的。当某个部件损坏时,可以选购。

标准接口仪器的每个部件在其口、塞的上或下显著部位均具有烤印的白色

标志,表明规格。常用的有 10,12,14,16,19,24,29,34,40 等。

下面是标准接口玻璃仪器的编号与大端直径:

编号: 10 12 14 16 19 24 29 34 40

大端直径(mm): 10 12.5 14.5 16 18.8 24 29.2 34.5 40

有的标准接口玻璃仪器有两个数字,如 10/30,10 表示磨口大端的直径为 10 mm,30 表示磨口的高度为 30 mm。

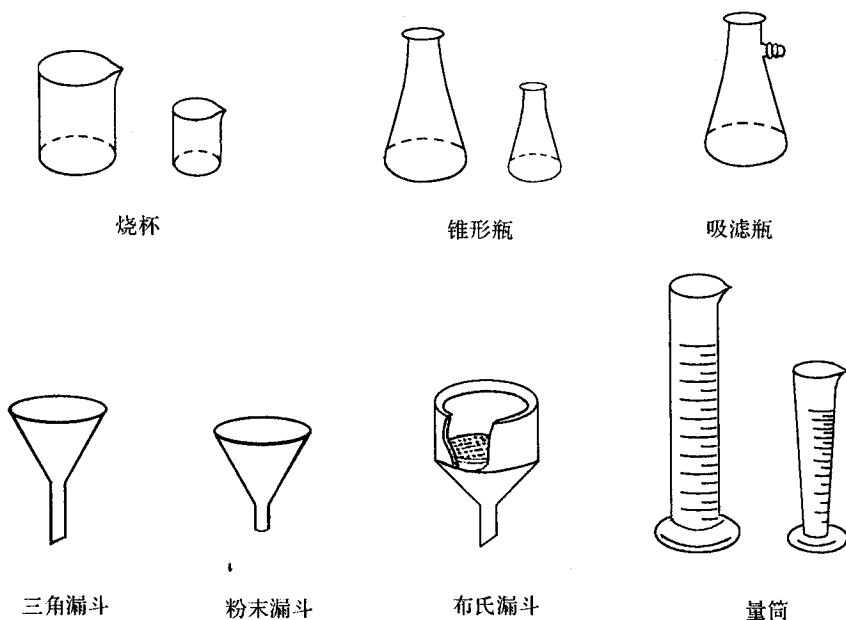
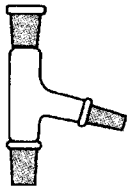
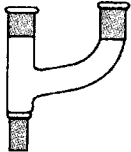
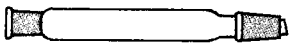
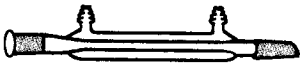
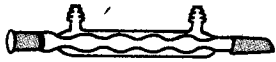


图 1-2 普通玻璃仪器图

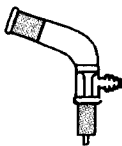
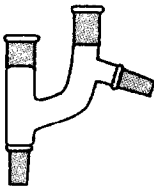
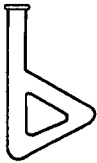
表 1-1 常用标准接口玻璃仪器

序号	仪器图示	规格	用途	备注
1	 圆底烧瓶 茄形烧瓶	25 mL(19 [#]) 50 mL(19 [#]) 100 mL(19 [#]) 250 mL(19 [#]) 500 mL(19 [#])	25 mL、50 mL 的一般用作接收 瓶。100~500 mL 的用作反应、回流	

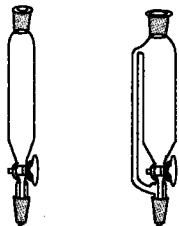
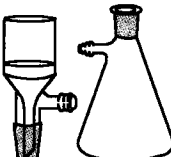
续表

序号	仪器图示	规格	用途	备注
2	 三颈烧瓶	100 mL(19"×3) 250 mL(19"×3)	用作反应瓶,三颈可分别安装搅拌器、冷凝管、温度计等	
3	 蒸馏头	14" 19"×2	与圆底烧瓶、冷凝管等连接成蒸馏装置	每次用完一定要拆开洗净
4	 Y形管	19"×3	上两颈可同时连接回流装置或温度计	每次用完一定要拆开洗净
5	 空气冷凝管	19"×2	产物沸点温度高于 140℃ 时蒸馏用	
6	 直形冷凝管	19"×2	一般蒸馏冷凝时用	
7	 球形冷凝管	19"×2	回流时用	
8	 牛角管	普通	与冷凝管连接,回收产品用	

续表

序号	仪器图示	规格	用途	备注
9	 真空接引管	19° × 2	与冷凝管连接，回收产品用	
10	 减压蒸馏头	14° × 3, 19° 14° × 2, 19° × 2	减压蒸馏时用	每次用完一定要拆开洗净
11	 锥形瓶	100 mL(19°) 200 mL(19°) 300 mL(普通)	上连牛角管或接受产物用	不可做反应瓶，不可直接加热，不可用于减压系统
12	 温度计	100℃ 200℃ 300℃	用于反应液温度或沸点的测定	用完后不可马上用冷水冲洗
13	 b形管		测熔点和沸点时用	

续表

序号	仪器图示	规格	用途	备注
14	 筒形滴液漏斗 恒压滴液漏斗	60 mL 125 mL(19°×2)	用于连续反应时的液体滴加	烘干时塞子要取出,使用时塞子要涂凡士林,用完后在塞子与磨口接触处放纸片
15	 球形滴液漏斗	60 mL 100 mL	用于连续反应时的液体滴加,并且可直接把液体滴加到反应液中	烘干时塞子要取出,使用时塞子要涂凡士林,用完后在塞子与磨口接触处放纸片
16	 分液漏斗	125 mL(19°) 250 mL(19°)	用于溶液的萃取及分离	烘干时塞子要取出,使用时塞子要涂凡士林,用完后在塞子与磨口接触处放纸片
17	 分水器	19°×2	用于共沸蒸馏	用完后立即洗净,在塞子与磨口接触处放纸片
18	 吸滤瓶及布氏漏斗	500 mL、100 mL 按直径大小分	用于减压过滤	不能直接加热