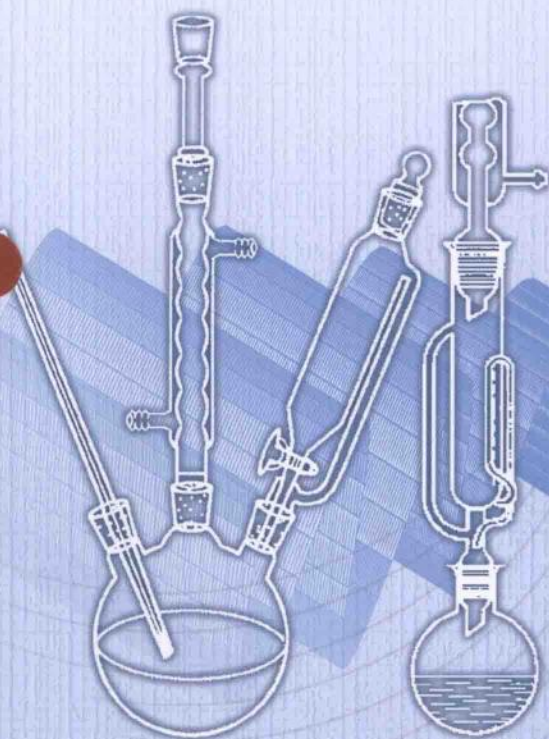




西安交通大学 本科“十二五”规划教材
“985”工程三期重点建设实验系列教材

有机化学实验

主 编 郝英欣 白艳红



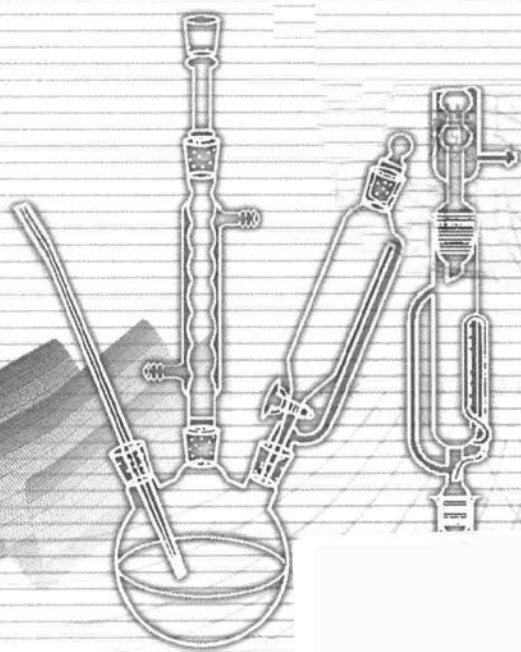
西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



西安交通大学 本科“十
“985”工程三

有机化学实验

主 编 郗英欣 白艳红



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书介绍了以绿色化学为导向的有机化学实验技术和实验内容,分为有机化学实验的基本知识、有机化合物的分离和纯化技术、有机化合物物理常数测定和结构分析、基础性实验、综合性实验、设计性实验、有机化合物性质及鉴定和附录八个部分,涵盖四十七个实验。其中,一般知识、基本操作、必要数据等部分叙述翔实,实验技术部分注重理论与实践相结合,基础性实验重在复习巩固基本操作技能,综合设计性实验重在运用和提高。引入了微波辐射、超声波辐射等绿色合成、光化学反应等新方法,以及气相、高效液相、红外、核磁共振和X射线结构分析等现代有机化合物结构测定技术,紧密结合有机化学新进展,注重开放式和参与性,体现实验技能的综合性、实验实施的独立性、实验过程的研究性和实验理念的绿色化时代特色。

本书可作为综合性大学、师范院校、工科院校化学、应用化学、化学工程、材料科学与工程、环境科学、生命科学等专业学生的教科书,也可作为攻读更高学位学生和从事有关专业工作人员使用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/郝英欣,白艳红主编. —西安:
西安交通大学出版社,2014.2
ISBN 978-7-5605-5988-9

I. ①有… II. ①郝… ②白… III. ①有机化
学-化学实验 IV. ①062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 019532 号

策 划 程光旭 成永红 徐忠锋

书 名 有机化学实验
主 编 郝英欣 白艳红
责任编辑 王 欣

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtpress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315 82669096(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 西安建科印务有限责任公司

开 本 727mm×960mm 1/16 印张 18.625 字数 337 千字
版次印次 2014 年 2 月第 1 版 2014 年 2 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-5988-9/O·454
定 价 35.00 元

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82664954

读者信箱:jdjgy@yahoo.cn

版权所有 侵权必究

编审委员会

主 任 冯博琴

委 员 （按姓氏笔画排序）

邓建国 何茂刚 张建保 陈雪峰

罗先觉 郑智平 徐忠锋 黄 辰

Preface 序

教育部《关于全面提高高等教育质量的若干意见》(教高〔2012〕4号)第八条“强化实践育人环节”指出,要制定加强高校实践育人工作的办法。《意见》要求高校分类制订实践教学标准;增加实践教学比重,确保各类专业实践教学必要的学分(学时);组织编写一批优秀实验教材;重点建设一批国家级实验教学示范中心、国家大学生校外实践教育基地……。这一被我们习惯称之为“质量30条”的文件,“实践育人”被专门列了一条,意义深远。

目前,我国正处在努力建设人才资源强国的关键时期,高等学校更需具备战略性眼光,从造就强国之才的长远观点出发,重新审视实验教学的定位。事实上,精心设计的实验教学更适合承担起培养多学科综合素质人才的重任,为培养复合型创新人才服务。

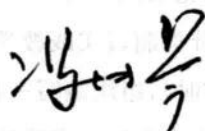
早在1995年,西安交通大学就率先提出创建基础教学实验中心的构想,通过实验中心的建立和完善,将基本知识、基本技能、实验能力训练融为一炉,实现教师资源、设备资源和管理人员一体化管理,突破以课程或专业设置实验室的传统管理模式,向根据学科群组建基础实验和跨学科专业基础实验大平台的模式转变。以此为起点,学校以高素质创新人才培养为核心,相继建成8个国家级、6个省级实验教学示范中心和16个校级实验教学中心,形成了重点学科有布局的国家、省、校三级实验教学中心体系。2012年7月,学校从“985工程”三期重点建设经费中专门划拨经费资助立项系列实验教材,并纳入到“西安交通大学本科‘十二五’规划教材”系列,反映了学校对实验教学的重视。从教材的立项到建设,教师们热情相当高,经过近一年的努力,这批教材已见端倪。

我很高兴地看到这次立项教材有几个优点:一是覆盖面较宽,能确实解决实验教学中的一些问题,系列实验教材涉及全校12个学院和一批重要的课程;二是质

量有保证,90%的教材都是在多年使用的讲义的基础上编写而成的,教材的作者大多是具有丰富教学经验的一线教师,新教材贴近教学实际;三是按西安交大《2010版本本科培养方案》编写,紧密结合学校当前教学方案,符合西安交大人才培养规格和学科特色。

最后,我要向这些作者表示感谢,对他们的奉献表示敬意,并期望这些书能受到学生欢迎,同时希望作者不断改版,形成精品,为中国的高等教育做出贡献。

西安交通大学教授
国家级教学名师



2013年6月1日

Foreword 前言

有机化学实验是化学、化工、材料、能源、环境科学、生命科学、医学、药学、食品、机械、电子等专业以及师范类学生必修的一门独立的基础实验课程。进入 21 世纪以来,随着有机化学实验技术的不断发展和现代有机结构分析手段在有机化学领域中的广泛应用,有机化学实验课程在教学内容、教学方法上有了很大变化,伴随实验条件、教学仪器的不断更新,原有的有机化学实验教材已难以适应有机化学实验教学的要求。与此同时,西安交通大学有机化学实验教学工作经过不断的改革,初步形成了“基础-综合-研究”的实验课教学模式,研究型大学实验教学体系也逐步形成。为适应不断改革和发展的有机化学实验教学工作的需要,在西安交通大学出版社的支持下,结合近年来我校有机化学实验教学实践,我们组织编写了本教材。在编写过程中参考了国内外最新出版的有机化学实验教材。

本教材旨在转变传统的验证式实验教学模式,注重开放式和参与性,引入现代有机结构测定技术,紧密结合有机化学新进展,体现实验技能的综合性、实验实施的独立性、实验过程的研究性和实验理念的绿色化。同时引领学生进入丰富多彩的化学世界,通过了解有机化学实验新技术及其应用,掌握有机化学实验的基本技术、基本操作、基本技能,加深对有机化学基本理论的理解;培养学生的实践创新能力,独立分析和解决问题的能力,使其初步具备进行科学研究的能力,达到复合型人才的培养目标。

本教材主要有以下几个特点:

1. 以加强基础训练与能力培养为主线,按照由浅入深、循序渐进的认识规律,将所选实验分成基本操作实验、合成实验、综合实验与设计性实验四个层次编写。
2. 在保证基础训练和基本操作技能的基础上,注重将现代合成技术(微波辐射和超声波辐射)、光化学反应、水热反应、高压反应等融入实验中,尽可能体现现代有机化学实验的发展成果,合理安排了设计性和综合性实验。
3. 将绿色化学的理念贯穿在实验设计中,倡导环境友好的价值观,引导学生仔细实施实验合成和分离纯化,树立绿色有机化学意识。

4. 将基础科学研究与实验课教学相结合,引入可以实施的仪器分析实验内容。其中综合实验特别是研究性实验,内容包含反应的多向选择、实验的实施及对产物的生成过程跟踪、产物的表征等,均与基础的科学研究相似。

本教材力图求真务实,使实验内容代表性强、覆盖面广、篇幅精简,又能满足较多专业不同层次学生培养的需要。本书内容分为7章,郝英欣、白艳红任主编,参加部分章节编写工作的有王向东、郑阿群、周心艳、向丹、张军杰等,全书由郝英欣、白艳红负责编写、审查定稿。本书是在西安交通大学化学教学实验中心的大力支持下完成的,在编写过程中慕慧教授给予了很大帮助,出版过程中得益于西安交通大学出版社王欣编辑的指导和帮助,在此对他们表示衷心的感谢!

由于编者水平所限,疏误在所难免,恳请读者批评指正!

编者

2013年10月

Contents 目录

第 1 章 有机化学实验的基本知识	(001)
1.1 有机化学实验室的规则	(001)
1.2 有机实验室的安全,事故的预防,规避与处置	(001)
1.2.1 着火的预防及处理	(002)
1.2.2 爆炸的预防及处理	(002)
1.2.3 中毒的预防及处理	(003)
1.2.4 “三废”处理	(004)
1.2.5 割伤、灼伤的预防及处理	(004)
1.3 实验预习、记录、报告和成绩评判方法	(005)
1.3.1 实验预习	(005)
1.3.2 实验记录	(006)
1.3.3 实验报告	(007)
1.3.4 有机化学实验成绩和成绩评判方法	(010)
1.4 有机化学实验中常用仪器、装置及设备	(011)
1.4.1 磨口玻璃仪器及工具	(011)
1.4.2 常用反应装置	(013)
1.4.3 仪器的洗涤和干燥	(019)
1.4.4 实验室的电气设备	(021)
1.4.5 其它仪器设备	(024)
1.5 有机化学实验控制	(028)
1.5.1 温度控制	(028)
1.5.2 无水无氧操作	(031)
1.5.3 其它非热反应	(034)
1.6 化学文献资料的查阅	(037)
1.6.1 常用工具书(辞典、手册)	(038)
1.6.2 化学期刊、杂志	(039)

1.6.3 常用数据库及网站	(040)
第2章 有机化合物的分离和纯化技术	(042)
2.1 重结晶	(042)
2.1.1 溶剂的选择和用量	(042)
2.1.2 重结晶操作方法	(044)
2.2 萃取	(047)
2.2.1 液液萃取	(047)
2.2.2 液固萃取	(050)
2.2.3 微波萃取	(050)
2.2.4 超声波萃取	(053)
2.3 蒸馏	(054)
2.3.1 常压蒸馏	(055)
2.3.2 减压蒸馏	(059)
2.3.3 水蒸气蒸馏	(062)
2.4 分馏	(064)
2.5 干燥	(066)
2.5.1 固体有机化合物的干燥	(067)
2.5.2 液体干燥	(069)
2.5.3 气体干燥	(071)
2.6 升华	(072)
2.7 色谱	(074)
2.7.1 柱色谱	(075)
2.7.2 薄层色谱	(079)
2.7.3 气相色谱	(083)
2.7.4 高效液相色谱	(085)
第3章 有机化合物物理常数测定和结构分析	(089)
3.1 有机化合物物理常数测定	(089)
3.1.1 熔点测定	(089)
3.1.2 沸点测定	(093)
3.1.3 折光率测定	(093)

3.1.4	旋光度测定	(096)
3.1.5	液体密度的测量	(097)
3.2	有机化合物的结构分析	(098)
3.2.1	概述	(098)
3.2.2	紫外光谱	(099)
3.2.3	红外光谱	(102)
3.2.4	核磁共振	(110)
3.2.5	X 衍射分析	(115)
第 4 章	基础性实验	(120)
实验 4.1	熔点、沸点、折光率的测定	(120)
实验 4.2	环己烯	(123)
实验 4.3	溴乙烷	(128)
实验 4.4	环己酮	(132)
实验 4.5	乙酰水杨酸(阿司匹林)	(136)
实验 4.6	乙酰苯胺	(140)
实验 4.7	硝基苯	(144)
实验 4.8	己二酸	(148)
实验 4.9	柱层析	(152)
实验 4.10	从茶叶中提取咖啡因	(154)
实验 4.11	槐米中提取芦丁	(159)
实验 4.12	苯甲酸乙酯	(163)
实验 4.13	苯甲酸和苯甲醇	(167)
实验 4.14	苯乙酮	(171)
第 5 章	综合性实验	(175)
实验 5.1	苯胺	(175)
实验 5.2	肉桂酸	(177)
实验 5.3	内型双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二羧酸酐	(181)
实验 5.4	7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷	(185)
实验 5.5	苯亚甲基苯乙酮	(188)
实验 5.6	对硝基苯胺	(191)

实验 5.7 对氨基苯磺酸	(194)
实验 5.8 2-甲基-2-己醇	(197)
实验 5.9 三苯甲醇	(201)
实验 5.10 结晶玫瑰	(205)
实验 5.11 二苯甲酮	(208)
实验 5.12 苯频哪醇光化学合成	(211)
实验 5.13 碘仿	(215)
第 6 章 研究设计性实验	(219)
实验 6.1 2,4-二硝基苯酚的合成	(219)
实验 6.2 甲基橙的合成	(222)
实验 6.3 纳米 TiO_2 薄膜光催化氧化降解苯胺	(226)
实验 6.4 对溴乙酰苯胺的绿色合成	(229)
实验 6.5 肉桂酸的绿色合成	(233)
实验 6.6 碳酸钠催化微波辐射合成阿司匹林	(234)
实验 6.7 超声波辐射催化合成对硝基苯甲酸乙酯	(235)
实验 6.8 2,4-二氯苯氧乙酸(植物生长素)	(237)
实验 6.9 有机电化学合成二茂铁	(241)
实验 6.10 微波辐射茉莉醛(人工香料)的合成	(244)
实验 6.11 室内空气质量的检测	(245)
第 7 章 有机化合物的性质及鉴定实验	(251)
实验 7.1 烷、烯、炔的鉴定	(262)
实验 7.2 卤代烃的鉴定	(263)
实验 7.3 醇、酚性质及鉴定	(263)
实验 7.4 醛和酮的鉴定	(266)
实验 7.5 胺的鉴定	(268)
实验 7.6 羧酸及其衍生物的性质及鉴定	(269)
实验 7.7 糖的鉴定	(271)
实验 7.8 氨基酸及蛋白质的鉴定	(272)
附 录	(277)

附录 1	常用元素相对原子质量	(277)
附录 2	国产化学试剂的规格	(278)
附录 3	一些溶剂与水形成的二元共沸物	(278)
附录 4	常见有机溶剂间的共沸混合物	(279)
附录 5	常用有机溶剂的沸点、密度、水溶解性等物理性质	(279)
附录 6	水在不同温度下的密度和饱和蒸气压	(280)
附录 7	常用酸碱的密度、质量分数、物质的量浓度及配制(20℃)	(281)
参考文献		(282)

第1章 有机化学实验的基本知识

1.1 有机化学实验室的规则

为了保证有机化学实验教学的安全、有序进行,培养学生严谨的实验态度和良好的实验习惯,学生必须严格遵守有机化学实验室的下列规则:

①必须遵守实验室的各项制度,听从教师的指导,尊重实验室工作人员的职权,如果不知道如何安全地进行实验操作,请向实验室主管教师咨询。

②熟悉水、电、气和灭火器的正确使用、摆放位置,掌握灭火、防护和急救的相关知识。

③实验之前应认真预习有关实验内容,明确实验意义和所需解决的问题,安排好实验计划,写好预习报告。

④认领仪器时,应仔细检查仪器有无破损、碎裂,并在实验仪器领取登记本上签名登记。

⑤实验过程中,应仔细观察,科学地、如实地做好实验记录,在整个实验过程中不高声喧哗,不使用手机等娱乐电子产品,始终保持实验室的整洁和安静;做到桌面、地面、水槽、仪器“四净”,不得随意乱丢纸屑、药品和沸石等废弃物。

⑥增强环保意识,严禁将废酸、废碱、废弃物倒入水槽,应小心地倒入废液缸内,积累到一定程度后统一处理回收;师生均应培养“绿色化学”意识。

⑦实验中,非经教师许可,不得擅自离开;严禁在实验室内吸烟、吃饮食物。

⑧实验结束后将个人实验台面打扫干净,清洗整理仪器,记录本需经教师审阅后方可离开实验室。实行值日生负责制,每次实验完毕,值日生都应认真打扫和整理实验室,关好水、电和门窗,教师检查后方可离去。

1.2 有机实验室的安全,事故的预防、规避与处置

由于有机化学实验中使用的化学试剂和产物大都易燃、有害、有腐蚀性或有爆炸性,同时有机化学实验常使用玻璃仪器和多种电器设备,如果使用或处理不当,就有可能产生着火、爆炸、中毒、伤害等事故。如果实验者懂得实验基本常识,掌握正确的操作方法,就能有效地维护人身和实验室安全,避免事故的发生,确保实验

顺利进行。

1.2.1 着火的预防及处理

实验室中使用的大多数有机溶剂,如苯、酒精、汽油、乙醚、丙酮等易挥发、易燃烧,操作不慎易引起着火事故。为了防止事故的发生,应随时注意以下几点:

①操作和处理易挥发、易燃烧的溶剂时,应远离火源;尽量不用明火直接加热。

②实验室不许贮放大量易燃物,大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电;用后要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。若因酒精、苯或乙醚等引起着火,应立即用湿布或沙子等扑灭。

③实验进行时应该经常仔细检查仪器是否漏气、有无碎裂,反应进行是否正常;要求操作正确,安装装置做到“稳、妥、端、正”。

④实验室内一旦有失火发生,全室人员要沉着、快速处理,防止事故扩大。首先要切断热源、电源,把附近的可燃物品移走;再针对可燃物的性质和火势的大小,按照实验室安全教育中灭火知识采取适当的灭火措施。小火可用湿布、灭火毯或黄砂盖灭;火较大时,应根据具体情况采用相应的灭火器材进行灭火。例如:酒精及其它可溶于水的液体着火时,可用水灭火;汽油、乙醚等有机溶剂着火时,用砂土扑灭而绝不能用水;衣服上着火,切勿惊慌乱跑,亦可用湿布、灭火毯或实验室自来水冲淋;较严重时应立即卧地将火熄灭。当火势较大不易控制时,应立即拨打119,在指导教师指挥下,撤离实验室。

⑤在实验中,应先将电器设备上的插头与插座连接好后,再打开电源开关。不能用湿手或手握湿物去插或拔插头。实验结束后,应先关掉电源开关,再去拔插头。如遇导线或电器着火时,立即切断电源,用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

1.2.2 爆炸的预防及处理

在有机化学实验中,预防爆炸的措施通常如下:

①某些化合物容易爆炸,例如,有机过氧化物、芳香族化合物和硝酸酯等,受热或遇敲击、鞋钉摩擦、静电摩擦、电器开关等所产生的火花,均会爆炸。含过氧化物的乙醚在蒸馏时,有爆炸的危险,事先必须除去过氧化物。芳香族硝基化合物不宜在烘箱内干燥。

②仪器装置不正确或操作错误,有时会引起爆炸。若在常压下进行蒸馏和加热回流,仪器装置必须与大气相通,切勿造成密闭体系。减压蒸馏时若使用锥形瓶

或平底烧瓶作接收瓶或蒸馏瓶,因其平底处不能承受较大的负压而发生爆炸,故减压蒸馏时只允许用圆底瓶、尖底瓶或梨形瓶做接收瓶和蒸馏瓶。

③在密闭系统中进行放热反应或加热液体易发生爆炸。凡需要加热或进行放热反应的装置一般都不可密封。加压操作时(如高压釜、封管等),要有一定的防护措施,并应经常注意釜内压力有无超过安全负荷,选用封管的玻璃厚度是否适当,管壁是否均匀。

④开启贮有挥发性液体的瓶塞和安瓶时,必须先充分冷却,然后开启(开启安瓶时需布包裹),开启时瓶口必须指向无人处,以免由于液体喷溅而导致人身伤害。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。

⑤如果爆炸事故已经发生,应立即将受伤人员撤离现场,并迅速清理爆炸现场以防引发着火、中毒等事故。

1.2.3 中毒的预防及处理

许多化学药品具有一定毒性,中毒主要是通过呼吸道吸入或皮肤接触到有毒物质引起的。中毒应急处置程序,遵循“先控制”:控制有毒区域和控制中毒人员;“后处置”:控制的同时实施侦检、监测、疏散救人、处置毒源、救人第一的准则。具体应注意以下几个方面:

①实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施,严禁在实验室中饮水、进食,养成每次实验结束后及时洗手的习惯。

②使用或反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有害气体或液体的实验,都应该在通风橱内进行,当实验开始后,不要把头伸入通风橱内。也可用气体吸收装置吸收产生的有毒气体。有些有害物质会渗入皮肤,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。

③禁止口吸吸管移取浓酸、浓碱、有毒液体,应该用吸耳球吸取。禁止冒险品尝药品试剂,不得用鼻子直接嗅气体,而应用手向鼻孔扇入少量气体。

④若吸入气体中毒,应立即到室外呼吸新鲜空气。吸入少量氯气和溴气者,可用碳酸氢钠溶液漱口。若溅入尚未咽下的毒物应立即吐出并用水冲洗口腔;如已吞下时,应根据毒物的性质服解毒剂,并立即送医院。值得指出的是,氯气、溴中毒不可进行人工呼吸,一氧化碳中毒不可用兴奋剂。

1.2.4 “三废”处理

有机化学实验室经常会产生一些有毒的气体、液体或废渣需要特别处理,严禁将浓酸、浓碱废液和不能溶固体物质倒入水池,以防堵塞和腐蚀水管。有机化学实验室的“三废”处理方法如下:

①废气:产生少量有毒气体的实验应在通风橱中进行,如 NO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 HF 等可用导管通入碱溶液中,以使其大部分被吸收后排出; CO 可点燃使其转化为 CO_2 再排出。

②废渣:沾附有有害物质的滤纸、包药纸、棉纸、废活性炭及塑料容器等东西,不能随意丢入垃圾箱内,要分类收集,加以焚烧或其它适当的处理;少量有毒废渣,应安排指定地点并深埋于地下。

③废液:严禁将有毒、有害、强腐蚀性试剂及液体倒入水池中,废弃的洗液不得倒入下水道,废液的处理与其性质有关,如:废硫酸液可先用废碱液和碱液中和,调制 pH 为 6~8,然后从下水道排出。实验产生的固液废物应先妥善暂存于各实验室内统一设置分级、分类收集的专门容器中,待专业废液处理公司收购处理。

1.2.5 割伤、灼伤的预防及处理

在有机实验过程中发生割伤、灼伤的预防和处理时的注意事项如下。

①玻璃割伤:如果为一般轻伤,应及时挤出污血,用消毒过的镊子取出玻璃碎片,用蒸馏水洗净伤口,涂上碘酒,再用绷带包扎或敷上创可贴药膏;如果为大伤口,应立即用绷带扎紧伤口上部,使伤口停止出血,急送医院治疗。

②烫伤:高温(热的物体、火焰或者蒸气)或低温(干冰、液态空气或液态氮气等)以及具有腐蚀性的化学药品均可使皮肤烧伤。一旦被火焰、蒸气、高温管道等烫伤时,立即将伤处用大量水冲淋或浸泡,以迅速降温避免深度烧伤。若起水泡不宜挑破,应用纱布包扎后送医院治疗。如为轻伤,可在伤处涂些鱼肝油、烫伤油膏或万花油后包扎;重伤涂以烫伤油膏后送医院。使用液态氮等低温液体时,须格外注意,避免与皮肤的直接接触。装填时应穿戴护具,如防冻手套。皮肤接触低温液体冻伤时,将受伤部位放在不超过 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温水中浸泡,不要烘干,并立即请医生治疗。

③碱灼伤:应立即用大量水冲洗至碱性物质基本消失,再用 1%~2% 醋酸或 3% 硼酸溶液进一步冲洗。若强碱溅入眼睛内,在现场立刻用大量流水冲洗,再用大量 1% 硼酸溶液冲洗。衣服上用水冲洗后用 1% 醋酸溶液洗涤,再用稀氨水