



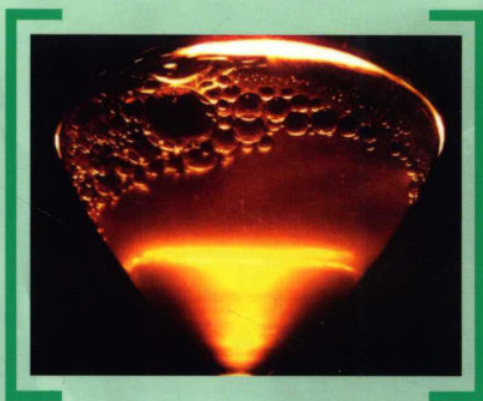
全国应用型本科院校化学课程统编教材

有机化学实验

(第二版)

Experimental Organic Chemistry

熊志勇 徐惠娟 主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

有机化学实验

(第二版)

主 编	熊志勇	徐惠娟			
主 审	陈正平				
副主编	李 冲	郭冰之	李贺敏	盛文兵	
	徐 林				
参 编	马文英	杨丽丽	唐小勇	魏永春	
	林楚宏	喻 鹏	王 锦	董英英	

华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 提 要

本书是有机化学实验教学用书,包括有机化学实验的基本知识,基本操作实验,性质实验,制备实验,天然产物的提取实验,综合性与设计性实验,附录,共七个部分。本书内容覆盖面广,具有多重层次,既重视基础性实验训练,又注重提高性实验训练。

本书可供应用型本科院校化工、医药、食品、农林、生命科学等类专业教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/熊志勇,徐惠娟主编.—2版.—武汉:华中科技大学出版社,2020.1

全国应用型本科院校化学课程统编教材

ISBN 978-7-5680-5936-7

I. ①有… II. ①熊… ②徐… III. ①有机化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O62-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 212487 号

有机化学实验(第二版)

Youji Huaxue Shiyān(Di-er Ban)

熊志勇 徐惠娟 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:王新华

封面设计:原色设计

责任校对:王亚钦

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉华工鑫宏印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:9.5

字 数:246千字

版 次:2020年1月第2版第1次印刷

定 价:29.80元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

第二版前言

本书是根据应用型本科院校有机化学的教学要求而编写的实验教学用书。本书重视有机化学实验的基础知识,强调实用性,注重培养学生的动手能力和科研设计能力,全书共分为6章。第1章介绍有机化学实验课的任务和要求、实验室规则及安全事项,还介绍了实验中常用的玻璃仪器及常用的电器与设备、有机合成反应的实施方法、实验预习与实验报告,这部分适合学生自学,通过阅读该部分内容,学生可以对有机化学实验进行一些基本了解,做好实验前的准备工作。第2章介绍有机化学实验中常用单元基本操作的理论和规范,并将这些单元基本操作设计成简单的实验内容,以便进行训练,这部分内容适合在学生初入实验室时作为适应性训练内容使用,同时为后面章节所涉及的各单元操作提供规范。第3章介绍一些性质实验,这一章的内容是各类化合物的性质在实验中的具体体现,通过该部分内容的训练,学生不仅对各类化合物的性质增加感性认识,也可以掌握一些常用的化学鉴别方法。第4章介绍一些制备实验,制备实验的训练可让学生熟练掌握基本操作,同时建立初步的有机合成意识,并提高实验协调、规划能力。第5章为天然产物的提取实验,让学生将理论运用于实践,培养学习兴趣。第6章为综合性与设计性实验,有关元素鉴定、化学提取分离及合成的内容,这部分内容综合性较强,通过训练可以进一步提高学生的实验动手能力;另外,虽然我们针对每一项实验内容提供了基本的实验方法,但我们还是推荐老师们在此部分要求学生通过查阅文献提出新的实验方案或者对实验方案提出修改意见,这样有利于培养学生的科研意识和创新能力。书后附录提供一些常用溶剂的性质、常见元素的相对原子质量及常用有机物的物理常数、常用有机试剂的配制方法,以及恒沸溶液的组成性质等,以便于使用者查阅。本版根据《有机化合物命名原则 2017》对相关内容进行了修订。

本书可供化工、医药、食品、农林、生命科学等类专业的本科生使用。

本书由北京理工大学珠海学院熊志勇、李冲、郭冰之、马文英、杨丽丽、唐小勇、魏永春、林楚宏,辽宁科技学院徐惠娟,南京中医药大学李贺敏,湖南中医药大学盛文兵,聊城大学东昌学院徐林,湖南农业大学喻鹏、王锦,河南城建学院董英英共同编写,由南昌大学科学技术学院陈正平主审。

由于编者水平有限,书中难免会有不足之处,敬请各校老师和同学们批评指正,以不断提高本书质量。

编 者

目 录

第 1 章 有机化学实验的基本知识	(1)
1.1 有机化学实验课的任务和要求	(1)
1.2 有机化学实验室规则及安全事项	(1)
1.3 常用有机试剂的配制	(3)
1.4 有机实验室常用玻璃仪器及其使用方法	(10)
1.5 有机化学实验常用的电器与设备	(14)
1.6 有机合成反应的实施方法	(21)
1.7 实验预习与实验报告	(31)
第 2 章 基本操作实验	(37)
实验一 萃取	(37)
实验二 蒸馏	(39)
实验三 减压蒸馏	(42)
实验四 水蒸气蒸馏	(43)
实验五 重结晶	(45)
实验六 升华	(48)
实验七 柱色谱	(49)
实验八 薄层色谱	(51)
实验九 纸色谱	(53)
实验十 固体有机物熔点测定	(55)
实验十一 液体有机物沸点及折光率的测定	(56)
实验十二 旋光度的测定	(58)
第 3 章 性质实验	(62)
实验一 烃类和卤代烃的性质	(62)
实验二 醇、酚、醚的性质	(64)
实验三 醛、酮的性质	(68)
实验四 羧酸及其衍生物的性质	(70)
实验五 胺和酰胺的性质	(73)
实验六 糖的性质	(74)
第 4 章 制备实验	(77)
实验一 环己烯的制备	(77)
实验二 对二叔丁基苯的制备	(78)
实验三 反-1,2-二苯乙烯的制备	(79)
实验四 正溴丁烷的制备	(81)
实验五 无水乙醇的制备	(82)
实验六 苯甲醇的制备	(83)

实验七 2-硝基苯-1,3-二酚的制备	(84)
实验八 苯乙醚的制备	(86)
实验九 环己酮的制备	(88)
实验十 4-苯基丁-2-酮的制备	(90)
实验十一 呋喃甲酸和呋喃甲醇的制备	(91)
实验十二 苯甲酸的制备	(93)
实验十三 己二酸的制备	(94)
实验十四 肉桂酸的合成	(95)
实验十五 乙酸乙酯的合成	(97)
实验十六 乙酸正丁酯的制备	(98)
实验十七 水杨酸甲酯的制备	(99)
实验十八 乙酰苯胺的制备	(100)
实验十九 对氨基苯甲酸的合成	(102)
实验二十 甲基红的制备	(103)
第5章 天然产物的提取实验	(105)
实验一 从茶叶中提取咖啡因	(105)
实验二 菠菜色素的提取和色素的分离	(107)
实验三 从黄连中提取黄连素	(109)
实验四 从番茄中提取番茄红素	(111)
实验五 肉桂皮中肉桂醛的提取与鉴定	(112)
第6章 综合性与设计性实验	(114)
实验一 有机化合物元素的定性分析	(114)
实验二 混合物的分离与纯化	(118)
实验三 2-甲基己-2-醇的制备	(120)
实验四 二苯甲醇的制备	(121)
实验五 丁二酸酐的制备	(122)
实验六 乙酸异戊酯的制备	(123)
实验七 乙酰水杨酸的制备	(125)
实验八 乙酰乙酸乙酯的制备	(127)
实验九 对氨基苯甲酸乙酯的制备	(128)
实验十 对甲苯磺酸钠的制备	(129)
实验十一 甲基橙的制备	(132)
实验十二 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的制备	(134)
附录	(137)
附录A 常见元素的相对原子质量	(137)
附录B 常见恒沸混合物的组成和恒沸点	(137)
附录C 常用酸碱溶液的密度及组成	(138)
附录D 常用有机物的物理常数	(143)
参考文献	(145)

第1章 有机化学实验的基本知识

1.1 有机化学实验课的任务和要求

有机化学是一门以实验为基础的学科,许多有机化学理论与规律都是来自实验,同时还可以通过实验来验证理论。尽管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,但是实验仍然是该学科的重要研究手段。特别是在学生的学习过程中,通过有机化学实验的训练,可以巩固和加深对课堂讲授的基本理论的理解,培养正确选择有机化合物的合成、鉴定方法的能力,提高分析和解决实验中所遇到问题的能力,并在有机化学实验的基本操作方面获得较全面的训练。

1.2 有机化学实验室规则及安全事项

1.2.1 有机化学实验室规则

为了培养学生良好的实验习惯,保证实验的顺利进行,学生必须遵守下列实验室规则。

1. 实验前认真预习

学生在做实验前应仔细阅读实验教材的内容,对本实验中的实验目的、实验原理及注意事项等做到心中有数,然后根据需要复习相关理论知识、查阅资料,充分做好实验前的准备工作,确保能够流畅地完成实验过程。

2. 熟悉实验室环境

学生在第一次进入每个实验室时,都应细心观察、熟悉实验室环境,了解水电的位置、消防器材的位置、急救药品的使用方法等。

3. 爱护实验器材,注重节约

注意检查实验仪器是否完好无损,如玻璃器皿有无破损、电器线路是否完好。在实验中细心爱护实验器材,对玻璃仪器要轻拿轻放,实验装置要稳妥安放,电线等不要直接挨着电炉的强热部位等。如损坏仪器,要办理登记更换手续。

要节约水、电、煤气、滤纸、称量纸、试剂。

4. 遵守实验纪律

在实验过程中应保持安静,如需向老师提问应举手示意,同学间互相讨论时应小声,切忌大声喧哗。不准用散页纸做记录,以免散失。实验过程中要集中精力,认真操作,仔细观察并积极思考。

遵从老师的指导,严格按照实验教材所规定的操作步骤、试剂的规格和用量进行实验。

5. 保持实验台面和地面整洁

污物应放到指定的地方,不要乱抛乱扔,更不能丢入水槽,以免堵塞下水管道;废酸、废碱及回收的有机溶剂等应倒入指定的废液缸或回收器皿。实验结束后将所用仪器洗净并归还原

处,离开实验室前应清理干净实验台面。

6. 学生轮流值日

值日生负责整理公用器材、药品,打扫地面,倒掉垃圾,检查水、电、煤气及门窗是否关好。

1.2.2 实验室的安全事项

有机化学实验所用的药品很多是有毒,易燃,具有腐蚀性、刺激性甚至爆炸性的物质,而化学反应又在不同的情况下进行,需要各种热源、电器、玻璃仪器或其他设备,操作不慎就会造成火灾、爆炸、触电、割伤、烧伤或中毒等事故。但是只要思想上重视,注意预防,事故是可以避免的。同时,还应清楚在事故发生后,如何正确、果断地处理,以控制和消除事故,减少损失。为了预防和处理危险事故,应熟悉有关安全的基本知识。

1. 火灾的预防及处理

(1) 正确使用酒精灯、电炉等加热器材,远离易燃物品。例如:不要向燃着的酒精灯内添加酒精;电线不要触碰或紧挨电炉的加热部位;使用易燃性溶剂,如苯、乙醚、丙酮、石油醚或酒精等物质时应远离火源等。

(2) 实验室内不要大量存放易燃物,实验台面上不准摆放易燃物。

(3) 不能用敞口容器盛装易燃液体;加热易燃液体时,不能用明火直接加热,应根据需要使用水浴或油浴等,用回流或蒸馏装置加热,并保持冷却水畅通。回流或蒸馏溶液时,应加止爆剂(沸石)防止溶液暴沸而冲出。若在加热后发现未加止爆剂,则应等其冷却后再加入,以防瓶内物质冲出。蒸馏易燃的药品时谨防漏气,余气不应接近火源,最好用橡皮管通到室外或吸收槽。

(4) 当烧杯、蒸发皿或其他容器中的液体着火时,如系小火,可用玻璃板、瓷板、石棉板甚至木板覆盖,即可使火熄灭。如果燃着的液体洒在地板或桌面上,可用干燥的细沙扑灭;着火液体如系比水轻的有机溶剂(如苯、石油醚等),切勿用水扑灭,因为燃着的液体在水面上会蔓延开来,使燃烧面积扩大。

(5) 火较大时应使用灭火器。要熟悉灭火器的使用方法。

(6) 使用钾、钠等活泼金属时,不能将其与水接触,用后多余的金属要倒入指定的回收处理容器。扑灭燃着的钠或钾时,千万不要用水,也不得使用四氯化碳,以免引起猛烈的爆炸,通常应使用干燥的细沙覆盖。

(7) 一旦发生较大范围的火灾,应立即切断实验室内的火源、气源和电源,根据具体情况使用消防设施。

2. 爆炸的预防

(1) 切勿使氢气、乙炔、环氧乙烷等易燃易爆气体接近火源。应避免有机溶剂如醚类和汽油等的蒸气与空气相混合,否则可能由一个火花、电花而引起爆炸。

(2) 对于易爆炸的固体,如乙炔的金属盐、苦味酸、多硝基化合物等切勿敲击或重压,以免发生爆炸。

(3) 进行常压蒸馏、分馏或回流时,装置应有一定的出口通向大气,否则会因系统内气压的增加而发生爆炸。进行减压蒸馏时,所有容器均应为耐压容器,且容器不能有裂痕。

(4) 乙醚应放置在阴凉通风处,使用久置的乙醚,需预先检查是否含有过氧化物。如含过氧化物,应先除去过氧化物再使用。

(5) 进行可能引起爆炸的实验时,操作者应戴上面罩或护目镜。

3. 受伤的预防和处理

(1) 化学试剂灼伤。

一些化学试剂有腐蚀性或容易灼伤皮肤,使用时应严格按照操作规程,必要时可戴上橡皮手套和护目镜。当发生灼伤时,应视具体情况进行处理。

酸灼伤皮肤时,立即用大量水冲洗,然后用3%~5%碳酸氢钠溶液洗,最后用水洗。若酸液溅入眼内,立即用大量水冲洗。浓硫酸沾上皮肤时,要立即用干布擦去,然后用上述方法处理。

碱灼伤皮肤时,立即用大量水冲洗,然后用2%乙酸溶液洗,最后用水洗。

溴灼伤皮肤时,应用水冲洗,再用酒精擦洗或用 $20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液洗至灼伤处呈白色,然后涂上甘油或烫伤油膏。

(2) 割伤。

玻璃仪器使用不当造成破损时,可能引起割伤。因此在玻璃仪器的安装、拆卸过程中应小心操作,不能用力过猛。

如出现玻璃割伤,应先把伤口处的玻璃碎片取出,挤出污血,用蒸馏水洗后涂上碘酒,用绷带扎住;对大伤口应先按紧主血管,以防止大量出血;伤势严重者赶快送医院处理。

(3) 烫伤。

实验中常需加热,容易发生烫伤事件,特别是蒸汽的烫伤。轻伤皮肤未破时涂以烫伤油膏。

4. 中毒的预防及处理

有机化学实验中常用到或产生有毒物质,若吸入有毒物质或误食有毒物质,会造成中毒事件。实验时应注意以下几点。

(1) 严禁在实验室内进食。

(2) 有毒药品应妥善保管,不许乱放。实验室所用的剧毒物应由专人负责收发,并向使用者提出必须遵守的有关操作规程。实验后的有毒残渣必须进行妥善而有效的处理,不准乱丢。

(3) 在使用有毒药品时,必须戴橡皮手套,操作后立即洗手,以免沾上皮肤,更不能让有毒物品沾上伤口。如手上沾到有毒药品,应立即用冷水洗涤,并使用肥皂或洗手液,切不可用热水或有机溶剂洗涤。

(4) 其蒸气有毒或有刺激性的挥发性药品,均应在通风橱内使用;在反应过程中,可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验,应在通风橱中进行。

1.3 常用有机试剂的配制

在有机化学反应中,产物的分离和纯化都离不开溶剂。市售的有机溶剂规格各不相同,如工业级、化学纯、分析纯等。不同规格的有机溶剂价格也不尽相同,纯度越高,价格越高。在有机制备过程中,应根据化学反应特点,选用合适规格的试剂,这样既符合反应要求,又节省资金。有的有机合成使用溶剂比较多,全部靠购买市售纯品,不仅价格较高,而且不一定能满足实验要求。因此,了解有机溶剂的性质和精制方法是十分必要的。某些有机化学反应,对溶剂要求非常高,即使微量水分或杂质的存在,也会影响反应的产率、反应速度和产品纯度。因此,纯化有机溶剂也是有机合成实验必不可少的基本操作。

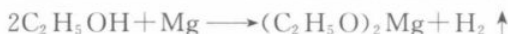
在有机化学合成、分离等实验工作中,常需检验、鉴别各类化合物,例如,色谱分离中常要有适当的显色试剂,这些试剂大多可以在实验室中配制。

下面介绍部分常用有机溶剂在一般实验室条件下的精制方法及一些常用化学试剂的配制方法。

1. 绝对乙醇

乙醇的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 折光率 n_D^{20} 为 1.3616, 相对密度 d_4^{20} 为 0.7893。

市售的无水乙醇一般只能达到 99.5% 的纯度, 在许多反应中需要用纯度更高的绝对乙醇, 经常需要自己制备。通常工业用的 95.5% 乙醇不能直接用蒸馏法制取无水乙醇, 因 95.5% 乙醇和 4.5% 水形成恒沸点混合物。要把水除去, 第一步是加入氧化钙(生石灰)煮沸回流, 使乙醇中的水与生石灰作用生成氢氧化钙, 然后再将无水乙醇蒸出。这样得到无水乙醇, 纯度最高达 99.5%。纯度更高的无水乙醇可用金属镁或金属钠进行处理。反应式如下:



操作步骤如下。

(1) 无水乙醇(99.5%)的制备。

在 500 mL 圆底烧瓶^[1]中, 放置 200 mL 95% 乙醇和 50 g 生石灰^[2], 用木塞塞紧瓶口, 放置至下次实验^[3]。下次实验时, 拔去木塞, 装上回流冷凝管, 其上端接氯化钙干燥管, 在水浴上回流加热 2~3 h, 稍冷后取下回流冷凝管, 改成蒸馏装置。蒸去馏分后, 用干燥的抽滤瓶或蒸馏瓶作接收器, 其支管接氯化钙干燥管, 使其与大气相通。用水浴加热, 蒸馏至几乎无液滴流出为止。称量无水乙醇的质量或量其体积, 计算回收率。

(2) 绝对乙醇(99.95%)的制备。

① 金属镁制取法: 在 250 mL 圆底烧瓶中, 放置 0.6 g 干燥、纯净的镁条, 10 mL 99.5% 乙醇, 装上回流冷凝管, 并在回流冷凝管上接氯化钙干燥管。用沸水浴或用火直接加热使其达到微沸状态, 移去热源, 立刻加入几粒碘片(注意此时不要振荡), 顷刻即在碘粒附近发生作用, 最后可以达到相当剧烈的程度。有时作用太慢则需要加热。如果在加碘后, 反应仍未开始, 则可再加入数粒碘(一般来说, 乙醇与镁作用是缓慢的, 如所用乙醇含水量超过 0.5% 则作用尤其困难)。待全部镁已经作用后, 加入 100 mL 99.5% 乙醇和几粒沸石。回流 1 h, 蒸馏, 产物收存于玻璃瓶中, 用橡皮塞或磨口塞塞住。

② 金属钠制取法: 装置和操作同①, 在 250 mL 圆底烧瓶中, 放置 2 g 金属钠^[4]和 100 mL 纯度至少为 99.5% 的乙醇, 加入几粒沸石。加热回流 30 min 后, 加入 4 g 邻苯二甲酸二乙酯^[5], 再回流 10 min。取下回流冷凝管, 改成蒸馏装置, 按收集无水乙醇的要求进行蒸馏。产品贮于带有磨口塞或橡皮塞的容器中。

检验乙醇是否含有水分, 常用的检验方法有两种: 在一支洁净的试管中加入制得的无水乙醇 2 mL, 随即加入少量的无水硫酸铜粉末, 如果无水硫酸铜变为蓝色, 证明无水乙醇中含有水分; 另取一支洁净的试管, 加入制得的无水乙醇 2 mL, 加入几粒干燥的高锰酸钾, 如果溶液呈紫红色, 说明乙醇中含有水分。

注意事项如下。

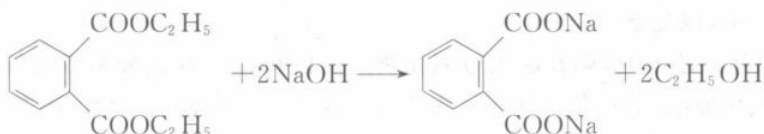
[1] 实验所使用的仪器都必须彻底干燥。无水乙醇吸水性很强, 操作过程中和储存时必须防止水分侵入。

[2] 一般用干燥剂干燥有机溶剂时, 在蒸馏前应先过滤除去。但氧化钙与乙醇中的水反

应生成氢氧化钙,加热时不分解,故可留在瓶中一起蒸馏。

[3] 若不放置,可延长回流时间。

[4] 加入邻苯二甲酸二乙酯的目的是利用它和氢氧化钠进行如下反应:



因此消去了乙醇和氢氧化钠生成乙醇钠和水的作用,如此得到的乙醇纯度极高。

[5] 回流和蒸馏时,装置中各连接部分不能漏气。整个系统不能封闭,开口处应装有干燥剂的干燥管。干燥剂不能装得太紧,尤其是装干燥剂时用的脱脂棉不能太多,也不能堵得太紧。

2. 无水乙醚

乙醚的分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$,沸点为 34.6°C ,折光率 n_D^{20} 为 1.35555 ,相对密度 d_4^{20} 为 0.7134 。

普通乙醚中常含有 0.5% 水、 2% 乙醇,久藏的乙醚含有少量的过氧化物等杂质。这对于要求以无水乙醚为溶剂的反应(如格氏试剂反应),不仅影响反应的进行,且容易发生危险。制备无水乙醚前首先要检验并除去过氧化物。

取少量乙醚与等体积的 2% 碘化钾-淀粉溶液,加入几滴稀盐酸并一起振荡。若能使淀粉溶液变成紫色或蓝色,即证明有过氧化物存在。

在分液漏斗中加入普通乙醚和相当于乙醚体积 $1/5$ 的新配制的硫酸亚铁溶液^[1],剧烈摇动后除去水溶液。除去过氧化物后,按照下述操作步骤进行精制。

(1) 浓硫酸脱水。在 250 mL 圆底烧瓶中,加入 100 mL 新购进的乙醚和几粒沸石,装上冷凝管,冷凝管上端插入盛有 10 mL 浓硫酸^[2]的恒压滴液漏斗。通入冷却水,将浓硫酸慢慢滴入乙醚中,由于脱水作用产生热量,此时乙醚会自行沸腾。加完后,摇动反应物。

(2) 常压蒸馏出乙醚。待乙醚停止沸腾后,拆下冷凝管,改成常压蒸馏装置。在真空尾接管排气支管上连接氯化钙干燥管,并将与干燥管相连的橡皮管导入水槽。加入沸石后,用热水浴加热蒸馏,蒸馏速度不宜过快,以免乙醚蒸气来不及冷凝而逸散室内^[3]。当收集到约 70 mL 乙醚,且蒸馏速度显著变慢时,即可停止蒸馏。瓶内所剩残液应倒入指定的回收瓶中,千万不要直接用水冲洗,以免发生爆炸(浓硫酸遇水后立即放出大量的热量)。

(3) 储存乙醚。将蒸馏收集的乙醚倒入干燥的锥形瓶中,加入 1 g 钠屑,然后用装有无水氯化钙的干燥管塞住,防止潮气进入和气体溢出。放置一定时间(24 h),不再有气泡溢出,而且钠的表面较好,这样即可存放,下次实验时作为试剂用。如放置一定时间后,金属钠表面已全部发生作用,须重新放入少量钠屑,放置至无气泡放出。这种无水乙醚基本达到一般无水乙醚的要求^[4-6]。

注意事项如下。

[1] 硫酸亚铁溶液的制备:在 110 mL 水中加入 6 mL 浓硫酸,然后加入 60 g 硫酸亚铁。硫酸亚铁溶液久置后容易氧化变质。使用较纯的乙醚制取无水乙醚时,可免去硫酸亚铁溶液的洗涤。

[2] 也可在 100 mL 乙醚中加入 $4\sim 5\text{ g}$ 无水氯化钙代替浓硫酸作干燥剂,并在下步操作中用五氧化二磷代替金属钠而制得合格的无水乙醚。

[3] 乙醚沸点为 $34.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常温下蒸气压高($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时蒸气压为 58.9 kPa), 极易挥发, 且蒸气密度比空气大(约为空气的 2.5 倍), 容易聚集在桌面附近或低凹处。乙醚在空气中的爆炸极限为 $1.85\%\sim 36.5\%$, 所以在使用和蒸馏过程中, 应谨慎操作, 远离火源。尽量不要让乙醚蒸气散发到空气中, 以免造成意外。

[4] 需要更纯的乙醚时, 则在除去过氧化物后, 再用 0.5% 高锰酸钾溶液与乙醚振摇, 使其中含有的醛类氧化成酸, 然后依次用 5% 氢氧化钠溶液和水洗涤, 经干燥、蒸馏, 再加钠屑。

[5] 所有仪器必须干燥。脱水、蒸馏操作应控制适当的速度。在蒸馏、储存乙醚过程中注意使用干燥管。

[6] 乙醚易燃、易爆, 浓硫酸为强脱水剂和氧化剂, 应注意规范操作。金属钠与水、酸性物质作用发生爆炸性反应, 注意取用和残留处理。馏残液为浓硫酸与乙醚生成的盐, 防止灼伤皮肤。

3. 丙酮

丙酮的分子式为 CH_3COCH_3 , 沸点为 $56.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率 n_{D}^{20} 为 1.3588, 相对密度 d_4^{20} 为 0.788。

普通丙酮中往往含有少量乙醛、甲醇和水分等还原性杂质, 含有这些杂质的丙酮, 不能作用于格氏试剂, 必须精制才可以使用。这些杂质也不可能用简单的蒸馏将其分开, 可用下列方法精制。

方法一: 在 100 mL 丙酮中加入 5 g 高锰酸钾, 回流, 以除去还原性杂质。若加入高锰酸钾后紫色很快褪去, 说明丙酮中还原性的物质较多, 需要再加入少量高锰酸钾继续回流, 直至紫色不再褪去为止。蒸出丙酮, 用无水碳酸钾或无水硫酸钙干燥, 过滤, 蒸馏收集 $55\sim 56.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分。此法提纯丙酮时, 丙酮中还原性杂质不能太多, 否则会消耗过多的高锰酸钾和丙酮, 延长处理时间。

方法二: 在 100 mL 丙酮中加入 $4\text{ mL } 10\%$ 硝酸银溶液及 $35\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液, 振荡 10 min , 以除去还原性杂质。过滤, 滤液用无水硫酸钙干燥后, 过滤, 蒸馏收集 $55\sim 56.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分。此法较快, 但因硝酸银较贵, 只适于少量纯化用。

4. 无水甲醇

甲醇的分子式为 CH_3OH , 沸点为 $64.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率 n_{D}^{20} 为 1.3284, 相对密度 d_4^{20} 为 0.7918。

市售甲醇系由合成而得, 其中含有少量的水分和丙酮, 其中水分含量约为 0.1% , 丙酮含量约为 0.02% , 工业品中这些杂质含量在 $0.5\%\sim 1\%$ 。因为甲醇和水不会形成共沸点的混合物, 因此可借助高效的精馏柱通过精馏将少量的水分除去。精制后的甲醇主含量大于 99.85% , 含水量为 0.1% , 含丙酮 0.02% , 一般实验可以应用。若要求含水量低于 0.1% , 也可以用 3A 型或 4A 型分子筛干燥, 即可达到要求。若要制备更高程度无水甲醇, 可用金属镁处理, 具体方法见前述无水乙醇的制备方法。

注意事项如下:

- (1) 甲醇有剧毒, 操作时应避免吸入甲醇蒸气;
- (2) 甲醇属易燃易爆化学品, 操作现场应保持通风。

5. 乙酸乙酯

乙酸乙酯的分子式为 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 沸点为 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率 n_{D}^{20} 为 1.3724, 相对密度 d_4^{20} 为 0.901。

乙酸乙酯一般含量为 $95\%\sim 98\%$, 含有少量的乙酸、乙醇和水, 一般用下述方法精制。

(1) 在 100 mL 乙酸乙酯中加入 10 mL 乙酸酐、1 滴浓硫酸, 加热回流 4 h, 以除去水和乙醇等杂质, 然后进行蒸馏。馏分用 2~3 g 无水硫酸钙干燥后, 过滤, 蒸馏, 收集 77 °C 馏分, 纯度高达 99.7%。

(2) 将乙酸乙酯先用等体积 5% 碳酸钠溶液洗涤, 再用饱和氯化钙溶液洗涤, 然后用无水碳酸钾干燥后过滤, 蒸馏。如需进一步干燥, 可再与五氧化二磷回流 0.5 h, 过滤, 防潮蒸馏。

6. 苯

苯的分子式为 C_6H_6 , 沸点为 80.1 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.5011, 相对密度 d_4^{20} 为 0.8765。

由煤焦油加工而来的苯中可能含有少量噻吩, 沸点为 84 °C, 而普通苯一般含有少量的水, 多者可达 0.02%。要制得无水、无噻吩的苯, 不能用分馏或分步沉淀等方法分离除去, 可采用下述方法: 欲除去噻吩, 在分液漏斗中可用等体积 15% 硫酸溶液洗涤多次, 直至酸层为无色或淡黄色为止。然后依次用水、10% 碳酸钠水溶液、水洗涤苯层, 再用无水氯化钙干燥过夜, 过滤, 蒸馏, 收集 80 °C 的馏分。若要高度干燥, 可加入钠屑进一步去水, 具体方法参见前述无水乙醚的制备方法。由石油加工得来的苯一般可省去除噻吩的步骤。

噻吩的检验: 取 5 滴精制的苯于小试管中, 加 5 滴浓硫酸、1~2 滴 1% α, β -吡啶酮-浓硫酸溶液, 振荡片刻。如呈黑绿色或蓝色, 证明有噻吩存在。

7. 甲苯

甲苯的分子式为 $CH_3C_6H_5$, 沸点为 110.6 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4967, 相对密度 d_4^{20} 为 0.8669。

一般甲苯中可能含有少量甲基噻吩。除去方法如下: 用浓硫酸洗涤, 酸和甲苯的比例约为 1:10, 洗涤时要不断振荡 30 min, 操作温度应不高于 30 °C, 分出酸层, 然后依次用水、10% 碳酸钠水溶液、水洗至中性, 再用无水氯化钙干燥过夜, 过滤, 蒸馏, 收集 110 °C 馏分。

8. 二硫化碳

二硫化碳的分子式为 CS_2 , 沸点为 46.2 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.6295, 相对密度 d_4^{20} 为 1.26。

二硫化碳为有较高毒性的液体, 可使神经和血液中毒, 具有高度的挥发性和易燃性, 所以使用时必须十分小心, 避免接触其蒸气。一般有机制备实验对二硫化碳的要求不高, 可在普通二硫化碳中加入少量研碎的无水氯化钙, 干燥一段时间后滤去干燥剂, 然后在水浴中蒸馏收集即可。

若要制得较纯的二硫化碳, 需要将试剂级的二硫化碳用 0.5% 高锰酸钾水溶液洗涤多次, 除去硫化氢, 再用汞不断振荡以除去硫, 最后用 2.5% 硫酸汞溶液洗涤, 除去所有恶臭即剩余的硫化氢, 再用无水氯化钙干燥, 过滤, 蒸馏收集馏分。其过程反应式如下:



9. 氯仿

氯仿的分子式为 $CHCl_3$, 沸点为 61.3 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4458, 相对密度 d_4^{20} 为 1.489。

为了防止氯仿分解为有毒的光气, 加入一定的乙醇作为稳定剂, 普通氯仿中大约含有 1% 乙醇。为了除去乙醇, 将氯仿和一半体积的水混合振荡多次, 然后分出下层氯仿, 用无水氯化钙干燥数小时后过滤, 蒸馏。

另一种纯化方法是将氯仿和少量浓硫酸一起振荡两三次。每 100 mL 氯仿用 5 mL 浓硫

酸。分出酸层的氯仿再用水洗涤,加无水氯化钙干燥数小时后过滤,蒸馏。

除去乙醇的无水氯仿应保存在棕色的细口瓶中,避免见光,以免分解。

10. 石油醚

石油醚是相对分子质量较低、质轻的石油产品,主要是戊烷和己烷等烃类混合物。沸程比较大,在 30~150 °C,收集的温度区间一般为 30 °C 左右,有 30~60 °C (d_4^{15} 为 0.59~0.62)、60~90 °C (d_4^{15} 为 0.62~0.67)、90~120 °C (d_4^{15} 为 0.67~0.72) 和 120~150 °C (d_4^{15} 为 0.72~0.75) 等沸程规格的石油醚。

石油醚中也含有少量不饱和的烃,其沸点与烷烃接近,用蒸馏法难以将它们分开,可用浓硫酸和高锰酸钾把它们除去。一般是将石油醚用其体积 1/10 的水洗涤两三次,再加 10% 硫酸和高锰酸钾配成的饱和溶液洗涤,直至水层中的紫色不再消失为止。然后用水洗涤,用无水氯化钙干燥、过滤,蒸馏。要制备绝对干燥的无水石油醚,应加入钠屑或钠丝处理,具体操作方法参见前述无水乙醚的制备方法。

11. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)

N,N-二甲基甲酰胺的分子式为 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 沸点为 153 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4282, 相对密度 d_4^{20} 为 0.945。 *N,N*-二甲基甲酰胺为无色液体,与多数有机溶剂和水混合。其化学和热稳定性好,对有机和无机化合物溶解性能较好。

N,N-二甲基甲酰胺一般含有少量的水分。在常压蒸馏时少数发生分解,产生一氧化碳和二甲胺。系统中存在酸或碱将使分解加快,所以在加入固体氢氧化钠或氢氧化钾于室温条件下放置数小时,也有部分分解。

纯化时最好用氧化钡、硫酸镁、硫酸钙、硅胶或分子筛干燥,然后用减压蒸馏收集 76 °C/4.8 kPa (36 mmHg) 的馏分。当其中含水较多时,可加入 1/10 体积的苯,在常压和低于 80 °C 的温度下蒸去苯和水,然后用氧化钡或硫酸镁干燥,再按上述方法进行减压蒸馏。

若 *N,N*-二甲基甲酰胺中有游离胺存在,可用 2,4-二硝基氟苯显色反应来检验。纯化后的 *N,N*-二甲基甲酰胺要避免光储存。

12. 四氢呋喃

四氢呋喃的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 沸点为 66 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4050, 相对密度 d_4^{20} 为 0.8892。

四氢呋喃是具有乙醚气味的无色透明液体,通常的四氢呋喃含有过氧化氢及少量水分。在处理四氢呋喃时应先进行少量实验,已确定只有少量过氧化氢和水分,作用不至于太猛烈时方可进行大量实验。

要制备无水四氢呋喃,通常在 1000 mL 四氢呋喃中加入 2~4 g 氢化锂铝,在隔绝潮气条件下回流以除去其中的过氧化氢和水分,然后在常压下蒸馏收集 66 °C 的馏分。精制后的液体应在氮气中保存。若要较久放置,须加 0.025% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作抗氧化剂。

四氢呋喃中的过氧化氢可用酸化的碘化钾溶液来检验。如过氧化氢很多,应另行处理为宜。

13. 二甲亚砜

二甲亚砜的分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 沸点为 189 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4795, 相对密度 d_4^{20} 为 1.100, 熔点为 18.5 °C。

二甲亚砜是无色、无臭、略带苦味的吸湿性液体。常压下在沸腾温度时会部分分解。市售试剂级二甲亚砜含水量大约为 1%, 一般用减压蒸馏方法精制,然后用 4A 型分子筛干燥;也可用氧化钙粉末搅拌 4~8 h,用减压蒸馏方法收集 71~72 °C/2800 Pa (21 mmHg) 的馏分。蒸

馏时温度应不高于 90 °C, 否则二甲亚砷会发生歧化反应, 生成二甲砷和二甲硫醚。

二甲亚砷和某些物质(如氢氧化钠、高氯酸镁或高碘酸等)混合时可能发生爆炸, 使用和储存时应特别注意。

14. 二氧六环

二氧六环的分子式为 $C_4H_8O_2$, 沸点为 101.3 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4229, 相对密度 d_4^{20} 为 1.04。

二氧六环可与水以任意比例混合。市售的二氧六环中含有少量二乙醇、缩醛和水, 久贮的二氧六环也可能含有过氧化物。

二氧六环的精制一般是加入 10%(质量分数)的浓盐酸回流 3 h, 同时缓慢通入氮气以除去生成的乙醛, 冷至室温, 加入粒状氢氧化钾至不再溶解为止。然后分去水层, 用粒状氢氧化钾干燥过夜, 过滤, 再加金属钠丝或钠屑加热回流数小时, 蒸馏收集馏分, 加金属钠丝密封保存。

15. 1,2-二氯乙烷

1,2-二氯乙烷的分子式为 $C_2H_4Cl_2$, 沸点为 83.4 °C, 折光率 n_D^{20} 为 1.4448, 相对密度 d_4^{20} 为 1.2531。

1,2-二氯乙烷为无色油状液体, 有芳香气味。一份 1,2-二氯乙烷溶于 120 份水中; 可与水形成恒沸点混合物, 沸点为 72 °C, 其中含 1,2-二氯乙烷 81.5%。1,2-二氯乙烷与氯仿、乙醚、乙醇等溶剂互溶。在结晶和提取时它是很有用的极性溶剂, 比常用的含氯有机溶剂的活泼性要强得多。

一般可用浓硫酸、水、稀碱液、水依次洗涤, 然后用无水氯化钙干燥, 蒸馏即可。也可用五氧化二磷($20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)加热回流 2 h, 常压蒸馏, 收集 83~84 °C 馏分。

16. 饱和亚硫酸氢钠溶液

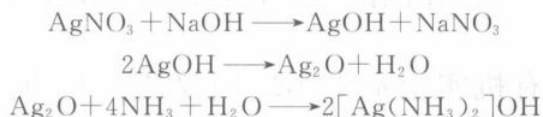
将 25 mL 不含醛的无水乙醇加入 100 mL 40% 亚硫酸氢钠溶液中制成混合溶液。

混合后的溶液如有少量亚硫酸氢钠晶体析出, 必须过滤以除去晶体, 或倾泻上层溶液, 此溶液不太稳定, 容易被氧化或分解。因此, 不能保存太久, 一般实验前配制为宜, 或现配现用。

17. 托伦试剂(又称吐伦试剂)

在干净试管中加入 20 mL 5% 硝酸银溶液, 加入一滴 10% 氢氧化钠溶液, 然后滴加 2% 的氨水, 直至沉淀刚好消失。

制备托伦试剂的有关化学反应式如下:



注意事项如下:

(1) 制备托伦试剂时应防止加入过量的氨水, 否则, 将生成雷酸银($\text{Ag}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}$)。雷酸银受热后会引发爆炸, 试剂本身也将失去活性;

(2) 托伦试剂长时间放置后会析出黑色的氮化银(Ag_3N)沉淀, 它受振荡时分解, 发生猛烈爆炸, 有时潮湿的氮化银也能引起爆炸, 因此托伦试剂也是现配现用, 未用完的及时处理, 以免发生意外。

18. 费林试剂(又称斐林试剂)

费林试剂 A: 将 3.5 g 五水硫酸铜晶体溶解于 100 mL 水中, 如溶液混浊要过滤。

费林试剂 B:将 17 g 酒石酸钾钠晶体溶解于 15~20 g 热水中,加入 20 mL 20% 氢氧化钠溶液,稀释至 100 mL。

此两种溶液分开存放,使用时取等体积 A 和 B 混匀即可。

氢氧化铜不溶于水,不易与样品作用,有酒石酸钾钠时氢氧化铜沉淀溶解,形成深蓝色溶液。

19. 希夫试剂

希夫试剂制备方法有以下三种。

(1) 将 0.2 g 品红盐酸盐溶解于 100 mL 热水中,冷却后,加入 2 mL 浓盐酸和 2 g 亚硫酸氢钠,最后加蒸馏水稀释至 200 mL。

(2) 将 0.2 g 品红盐酸盐溶解于 100 mL 新制的已冷却的饱和二氧化硫溶液中,放置数小时,直至溶液呈浅黄色或无色,然后用蒸馏水稀释至 200 mL,储存于玻璃瓶中,塞紧瓶口,以防二氧化碳逸散。

(3) 将 0.5 g 品红盐酸盐溶解于 100 mL 热水中,冷却后通入二氧化硫至饱和状态且粉色褪去,再加活性炭 0.5 g,振荡,过滤,然后用蒸馏水稀释至 500 mL。

品红溶液原系粉红色,被二氧化硫饱和后变成无色的希夫试剂。醛类与希夫试剂发生作用,反应液呈紫红色。

酮类通常不与希夫试剂发生作用,但有些酮类(如丙酮等)能与二氧化硫作用,所以它们与希夫试剂接触后能使试剂脱去亚硫酸,此时反应液就出现品红的粉红色。

20. 氯化锌-盐酸(卢卡斯试剂)

将 34 g 熔化过的无水氯化锌溶于 23 mL 浓盐酸中,并冷却以防氯化氢逸出,约得 35 mL 溶液,放置冷却,储存于玻璃瓶中,塞紧。

21. 氯化亚铜氨溶液

将 1 g 氯化亚铜加入 1~2 mL 浓氨水和 10 mL 水中,用力摇荡后,静置片刻,倾出溶液,并加入一块铜片或一段细铜丝,储存备用。



亚铜很容易被空气中的氧氧化成二价铜,此时试剂溶液呈蓝色,会掩盖乙炔亚铜的砖红色。为了便于观察现象,可在温热的试剂中滴加 20% 盐酸羟胺溶液至蓝色褪去后,再通入乙炔,羟胺是一种强还原剂,可将铜离子还原成亚铜离子。



1.4 有机实验室常用玻璃仪器及其使用方法

1.4.1 普通玻璃仪器

使用玻璃仪器时都应轻拿轻放,除试管等少数仪器外都不能直接用火加热。锥形瓶不耐压,不能作减压用。厚壁玻璃器皿(如抽滤瓶)不耐热,故不能加热。广口容器(如烧杯)不能储存有机溶剂。带活塞的玻璃器皿,用过洗涤后,应在活塞与磨口间垫上纸片,以防黏住。如已黏住,可将仪器置入超声波清洗器中超声处理,或用吹风机吹热风,也可用水煮后再轻敲塞子,使之松开。常用的普通玻璃仪器见图 1-1。



图 1-1 普通玻璃仪器

1.4.2 磨口玻璃仪器

在有机化学实验中常要搭装各种仪器装置,这时使用标准磨口玻璃仪器就很方便,可以避免橡皮管遇溶剂溶解而软木塞易漏气的缺点,同时仪器安装简便、规范、气密性好。

标准磨口玻璃仪器一般可分多种组件套。标准磨口玻璃仪器的每个部件在其口塞上或下显著部位均具有烤印的白色标志,标明规格。表 1-1 是标准磨口玻璃仪器的编号与大端直径。

表 1-1 标准磨口玻璃仪器的编号与大端直径

编号	10	12	14	19	24	29	34	40
大端直径/mm	10	12.5	14.5	18.8	24	29.2	34.5	40

半微量仪器一般为 10 号和 14 号磨口,常量仪器磨口则在 19 号以上。磨口编号相同者可紧密相连,不同者可通过转换接头相连接,如 19/24 接头可将 24 号磨口和 19 号磨口连接起来。常用的一些标准磨口玻璃仪器见图 1-2。

另外,有些玻璃仪器有活塞,活塞的磨口一般是非标准磨口,如图 1-3 中的仪器。

1.4.3 玻璃仪器的清洗

在进行实验时,为了避免杂质混入反应物中,必须使用清洁的玻璃仪器。为了使清洗工作简便有效,应养成仪器用后立即洗净的习惯。仪器用后即清洗,污物黏附时间较短,易于去除,