

大学化学实验丛书

基础化学实验

II

有机化学实验

魏 青 主编

杨秉勤 主审



科学出版社

大学化学实验丛书

基础化学实验 II

(有机化学实验)

魏 青 主编

杨秉勤 主审

国家基础科学人才培养基金(J0830417,J1103311)

国家级化学特色专业

国家级无机化学与分析化学教学团队

陕西省人才培养模式创新实验区项目

陕西省化学专业实验课教学团队

西北大学“211”基础实验室建设项目

西北大学质量工程项目

资助出版

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共4章,包括有机化学实验的基础知识、有机化学实验的基本知识和基本操作、有机化学基础实验、有机化学开放实验。制备实验以典型有机反应为基础,增加了较新的反应及部分近代化学实验内容。本书兼顾医药、农药、精细化学、生命科学等专业的教学需要,专设了基础实验延伸的指定开放实验、综合型开放实验、设计型和研究型实验等。

本书可供高等学校化学及相关专业有机化学实验课程使用,也可供化学、化工、化学生物学、医药、食品等行业的有关技术及管理工作参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验. 2, 有机化学实验/魏青主编. —北京: 科学出版社, 2011. 9
(大学化学实验丛书)

ISBN 978-7-03-032253-1

I. ①基… II. ①魏… III. ①化学实验-高等学校-教材②有机化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 178117 号

责任编辑: 陈雅娴 丁 里 / 责任校对: 钟 洋
责任印制: 张克忠 / 封面设计: 华路天然工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2011 年 9 月第一次印刷 印张: 17 3/4

印数: 1—3 000 字数: 451 000

定价: 35.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《大学化学实验丛书》编写说明

2006年西北大学化学实验教学中心被评为国家级实验教学示范中心。以此为契机,学院深化教学改革,进一步明确化学本科人才培养的目标,即培养具有扎实的化学基础和一定的生命科学与材料科学知识背景,实验技能强、综合素质高,受到系统科研训练、具有自主学习能力、实践能力、探索精神、创新能力和合作精神的高素质本科生,以强化实践教学为原则,育人为本、加强基础、注重交叉、突出创新、提高素质、体现特色。以此为指导,构建了“三层面、双系统、多途径实验课程新体系”。所谓三层面是指:第一层面,基础化学实验,包括基础化学实验Ⅰ(无机化学与化学分析实验)、基础化学实验Ⅱ(有机化学实验)、基础化学实验Ⅲ(物理化学实验)、基础化学实验Ⅳ(仪器分析实验),主要训练学生单元操作的能力,对基本技能进行训练;第二层面,综合化学实验平台,主要训练学生连接单元操作、设计实验、分析未知物等能力,对研究方法和思维能力进行训练;第三层面,创新研究实验平台,包括创新研究实验Ⅰ(化学生物学实验)和创新研究实验Ⅱ(材料化学实验),开设生命科学和材料科学等领域代表化学学科发展方向的实验,使学生对学科的发展方向和科研工作的一般规律有所认识,拓展科研思路,培养其科学素养和从事科研工作的能力。

《大学化学实验丛书》是西北大学化学国家级实验教学示范中心建设的重要成果。丛书由7本实验教材和2本手册组成,分别为《基础化学实验Ⅰ(无机化学与化学分析实验)》、《基础化学实验Ⅱ(有机化学实验)》、《基础化学实验Ⅲ(物理化学实验)》、《基础化学实验Ⅳ(仪器分析实验)》、《综合化学实验》、《创新研究实验Ⅰ(化学生物学实验)》、《创新研究实验Ⅱ(材料化学实验)》、《化学实验基本技能手册》和《常用分析仪器使用手册》等。实验教材在内容上包括基础实验、综合实验和设计实验等。在三个不同层次的实验中,综合设计型实验的要求是:第一层次基础实验中,侧重于兴趣的提高和实验的延伸,为综合实验奠定基础;第二层次综合实验中,侧重于二级学科的融合和单元操作的衔接;第三层次创新研究实验中,注重学科前沿和科学研究能力的培养。《化学实验基本技能手册》注重基础能力的培养,《常用分析仪器使用手册》注重开拓学生研究视野,培养创新意识和实际操作能力。

《大学化学实验丛书》由西北大学组织,南京大学、中山大学、西北农林科技大学、西安交通大学、第四军医大学、陕西省进出口检验检疫局、西安近代化学研究所、咸阳师范学院、陕西省环境监测中心站等联合编写,适合于各层次理工科专业的化学实验教学。

本套《大学化学实验丛书》受到国家基础科学人才培养基金(J0830417, J1103311)、国家级化学特色专业、国家级无机化学与分析化学教学团队、陕西省人才培养模式创新实验区项目、陕西省化学专业实验课教学团队、西北大学“211”基础实验室建设项目、西北大学

质量工程项目等项目资助。

由于编者的水平和经验有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

《大学化学实验丛书》编写委员会

2011年6月

前 言

《大学化学实验丛书》共九册。第一、二、三、四册分别对应第一层次基础化学实验课程,主要培养学生单元操作的能力,对基本技能进行训练。第五册对应综合化学实验课程,主要培养学生连接单元操作、设计实验、分析未知物等能力,对研究方法和思维能力进行训练。第六、七册分别对应第三层次创新研究实验课程,对学生进行科研全过程的训练,使学生对学科的发展方向和科研工作的一般规律有所认识,拓展科研思路,培养其科学素养和从事科研工作的能力。第八、九册为手册。前者注重基础能力的培养,后者注重开拓学生研究视野,培养创新意识和实际操作能力。

本书是第二册《基础化学实验Ⅱ(有机化学实验)》。全书共4章,内容包括有机化学实验的基础知识、有机化学实验的基本知识和基本操作、有机化学基础实验、有机化学开放实验。第1章有机化学实验的基础知识,介绍实验室安全、试剂及危险品的使用和保管、小型仪器及辅助设备的认识和使用等。第2章有机化学实验的基本知识和基本操作,从物质基本属性出发强化基本操作训练。第3章有机化学基础实验,将同类官能团化合物的不同合成方法编排在一起,选择了一些应用性强、影响面广的基本合成训练,强化小量和半微量技能训练;为增强环保意识,强调合理的“三废”排放处理、绿色合成等概念,并增加了实验延伸及启发性思考题。第4章从基础实验延伸的指定开放实验到综合型开放实验再至设计型和研究型实验,筛选了部分特色实验,包括绿色合成、天然产物的提取、抗生素的固相合成以及多种化合物新仿生合成等,给出了知识要点及基本合成思路,期望能为高年级学生开展创新性研究项目提供有价值的参考。附录列出了一些有机化学实验方面的常用数据、特殊试剂制备等。

本书形成一个从知识学习到技能训练的连贯体系,内容由浅入深,从物质的物性分析出发,以基本操作、基本技能训练为手段,对学生进行“有机合成”思维乃至创新意识的培养,突出学以致用;合成方法选用微波辅助合成、固相合成、组合合成以及新仿生合成等,体现了教材的综合性和先进性;根据不同章节引入相关新文献,许多反应设立了思考题,引导学生进行思考和拓展。

全书兼顾医药、农药、精细化学、生命科学等专业的教学需要,还可供化学、化工、化学生物学、药学等行业的有关技术及管理工作参考。

本书由西北大学魏青任主编,西北农林科技大学王俊儒教授以及张继文副教授,陕西咸阳师范学院黄怡教授,西北大学花成文副教授、南志祥讲师以及孙国锋、白银娟、李剑利、郭媛等都积极参与了本书的编写工作或为本书的编写提供了自己科研工作中一些有参考价值的实验资料。最后由魏青统稿。在教材编写过程中,很多兄弟院校的同仁为本

书的整体思路和编写方案提出参考性建议,特别是清华大学李艳梅教授为本书的编写给予了建设性意见和建议,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,本书难免存在不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2011年4月

目 录

《大学化学实验丛书》编写说明

前言

第 1 章 有机化学实验的基础知识	1
1.1 实验室注意事项	1
1.2 危险药品的使用与保管	4
1.3 实验室安全	8
1.4 有机化学实验室常识	10
第 2 章 有机化学实验的基本知识和基本操作	20
2.1 基本知识和仪器装置	20
2.2 有机化合物的物理常数测定实验	40
实验 2-1 沸点的测定	40
实验 2-2 熔点的测定	41
实验 2-3 折光率的测定	44
实验 2-4 旋光度的测定	46
实验 2-5 相对密度的测定	48
2.3 有关气体的制备	50
2.4 基本操作实验	52
实验 2-6 工业乙醇、丙酮-水的蒸馏及微量法测沸点	52
实验 2-7 甲醇-水的简单分馏	54
实验 2-8 苯胺的水蒸气蒸馏	55
实验 2-9 乙酰乙酸乙酯的减压蒸馏及折光率测定	56
实验 2-10 乙酰苯胺的重结晶及熔点测定	58
实验 2-11 偶氮苯和苏丹Ⅲ的薄层色谱定性分离	60
实验 2-12 偶氮苯和苏丹Ⅲ的柱色谱定量分离	61
第 3 章 有机化学基础实验	64
3.1 烯烃的制备	64
实验 3-1 环己烯	65
实验拓展一 1,2-二苯乙烯	66
3.2 卤代烃的制备	68
实验 3-2 正溴丁烷	71
实验拓展二 叔丁基氯	73
实验 3-3 1,2-二溴乙烷	75
实验 3-4 溴苯	77

实验拓展三 对氯甲苯	80
实验拓展四 间硝基苯酚	81
3.3 醇的制备	83
实验 3-5 2-甲基-2-己醇	85
实验拓展五 三苯甲醇	88
实验 3-6 二苯甲醇	91
3.4 醚的制备	94
实验 3-7 乙醚	95
实验 3-8 正丁醚	97
3.5 脂肪族醛和酮的制备	99
实验 3-9 环己酮	100
实验拓展六 2-乙酰基环己酮	102
3.6 芳香族醛酮的制备	105
实验 3-10 苯乙酮	106
实验拓展七 对二叔丁基苯	109
实验 3-11 乙酰二茂铁	111
3.7 羧酸的制备	113
实验 3-12 己二酸	114
实验 3-13 对硝基苯甲酸	117
实验拓展八 邻氨基苯甲酸	119
3.8 羧酸酯的制备(酯化反应)	121
实验 3-14 乙酸乙酯	122
实验拓展九 乙酸异戊酯	124
实验 3-15 乙酰水杨酸	126
实验 3-16 苯甲酸乙酯	128
3.9 芳香族硝基化合物	131
实验 3-17 硝基苯	132
实验 3-18 间二硝基苯	133
3.10 芳香族硝基化合物的还原	136
实验 3-19 苯胺	137
实验 3-20 间硝基苯胺	139
3.11 羟醛缩合反应	141
实验 3-21 2-乙基-2-己烯醛	142
实验 3-22 苯亚甲基苯乙酮	144
实验拓展十 肉桂酸	146
3.12 克莱森酯缩合反应及其应用	148
实验 3-23 乙酰乙酸乙酯	149
实验拓展十一 4-苯基-2-丁酮	152

3.13 偶氮化合物与染料	154
实验 3-24 甲基橙	155
实验拓展十二 甲基红	158
3.14 坎尼扎罗反应	160
实验 3-25 呋喃甲醇与呋喃甲酸	160
实验拓展十三 苯甲醇和苯甲酸	163
3.15 第尔斯-阿尔德反应	164
实验 3-26 内型-降冰片-烯-顺-5,6-二羧酸酐	165
实验拓展十四 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐	167
3.16 杂环化合物的合成	168
实验 3-27 喹啉	168
实验 3-28 8-羟基喹啉	170
3.17 多步骤有机合成	172
实验 3-29 乙酰苯胺	173
实验拓展十五 对氨基苯磺酰胺	175
实验 3-30 对氨基苯甲酸	178
实验 3-31 对氨基苯甲酸乙酯	180
3.18 卡宾的反应和相转移催化剂	182
实验 3-32 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷	184
实验 3-33 扁桃酸	186
3.19 天然产物的提取	187
实验 3-34 从茶叶中提取咖啡因	188
实验拓展十六 从烟叶中提取烟碱	190
第4章 有机化学开放实验	193
4.1 基础实验延伸的指定开放实验	193
实验 4-1 氢化肉桂酸	193
实验 4-2 偶氮苯的光化异构体	196
实验 4-3 苯频哪醇和苯频哪酮	198
实验 4-4 三蝶烯	200
实验 4-5 外消旋苦杏仁酸的拆分	203
实验 4-6 α -苯乙胺	205
实验 4-7 外消旋 α -苯乙胺的拆分	207
实验 4-8 2,4-二氯苯氧乙酸	209
实验 4-9 聚己内酰胺	212
实验拓展十七 ϵ -己内酰胺	213
4.2 综合型开放实验	215
实验 4-10 红辣椒中色素的提取	215
实验 4-11 新型阻垢剂——衣康酸/丙烯酸聚合物的合成及其阻垢率的测定	218

实验 4-12 多种酮类化合物的合成设计与仿生合成	219
实验 4-13 8-甲酰基-7-羟基-6-氯香豆素-3-羧酸乙酯的合成	223
实验 4-14 二乙酰基二茂铁及其衍生物的合成	225
实验 4-15 冬青油的合成	227
4.3 设计型和研究型实验	229
实验 4-16 从废次烟叶中同时提取茄尼醇和烟碱	229
实验 4-17 微波辅助 2-甲基苯并咪唑的合成	231
实验 4-18 绿色合成——芳香醛与硫代巴比妥酸的水相反应	233
实验 4-19 斑蝥素类似物合成	234
实验 4-20 新型杀菌剂丙烷脒的合成研究	234
实验 4-21 用苯丙酸合成 1-茛酮的研究	235
实验 4-22 固体酸催化合成香料乙酸异戊酯的研究	236
参考文献	237
附录	238
附录 1 常用化学试剂的纯化	238
附录 2 所用化学试剂理化常数	260
附录 3 水在不同温度下的饱和蒸气压	266
附录 4 常见的共沸溶液	267
附录 5 某些无机物在部分有机溶剂中的溶解度	268
附录 6 特殊试剂的制备	271

第1章 有机化学实验的基础知识

有机化学实验教学的主要目的是训练学生掌握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方法,培养学生分析和解决实验中所遇到问题的能力。

实验前,学生必须阅读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质量、体积、温度或其他数据,应立即如实地写在记录本中。实验完毕后,应计算产率,然后将记录本和盛有产物、贴好标签的样品交给指导教师。

实验台面应该经常保持清洁和干燥,不是立即使用的仪器应保存在实验柜内。需要放在台面上待用的仪器,也应摆放得整齐有序。使用过的仪器应及时清洗。所有废弃的有机试剂和无机试剂应放入回收容器内,绝不能丢入水槽或下水道,以免污染环境。有异臭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。实验结束后记录的原始数据须经教师签字认可。

(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。实验室做到桌面、地面、水槽、仪器“四净”。实验完毕后应把实验台整理干净。关好水、电、煤气。

(5) 正确使用和维护好实验室各种仪器设备(如电磁搅拌器、铁架台、升降台、水泵、气流烘干器、调压器等),用后要摆放整齐。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,严格控制药品用量。

(6) 学生轮流值日,值日生职责为整理公用仪器,打扫实验室,清理废物缸,检查水、电、煤气,关好门窗。

(7) 遵守道德规范,爱护公物。不拿他人的仪器,也不要将仪器带出实验室。

1.1 实验室注意事项

1.1.1 实验前的准备工作

(1) 科学实验是认识客观、改造客观的实践。在进行每一项实验之前,首先应对所进行的实验方法做周密的调查,根据具体情况,制订实验设计。

(2) 一种化合物的合成往往要经过几种中间产物的制备才能得到。为了多、快、好、

省地进行实验,凡没有亲自实践过、对反应情况不熟悉以及合成未知化合物的实验,均应从少量试制开始,待熟悉和掌握反应情况后,再进行大量制备。

(3) 每次实验开始前,要事先根据实验的具体步骤和条件,列好提纲,全盘考虑,准备适当的玻璃仪器和适当规格的原料药品。对可能发生危险的实验,应做好预防事故的准备。同时还要计划和安排好当天的工作,有效地利用工作时间,提高工作效率。

(4) 玻璃仪器要事先洗涤干净,以备随时应用。一般用去污粉或合成洗衣粉洗刷干净后(如用标准磨口仪器,注意不用去污粉洗刷磨口,以免影响磨口质量,可用合成洗衣粉洗刷)用水冲洗。如有必要可用洗液洗涤,再用水冲洗。必要时可用少量蒸馏水漂洗,洗后置于晾干架上晾干。

(5) 有些实验在无水条件下操作,要事先准备好无水溶剂。使用的玻璃仪器必须干燥,否则影响实验结果。应将在室温已晾干的玻璃仪器放入烘箱内,在 $100\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 $1\sim 2\text{ h}$ 。取出后放入干燥器内冷却,或即刻装置,并加以防潮措施。

1.1.2 实验中的注意事项

(1) 认识来源于实践。在实验过程中,必须注意实验条件的掌握,因为化学反应与温度、压力、时间、各种原料和溶剂用量的比例,以及原料加入先后次序有关。同时,还必须注意观察反应情况,把所观察到的一切现象详细记录下来。

(2) 目前,国内已有不少实验室采用标准磨口玻璃仪器,为合成工作提供了很大方便。但还不能完全代替软木塞或橡皮塞。在有机化学实验中,一般应尽量用软木塞,其优点是不被某些有机溶剂所溶胀。但要求封闭严密的实验,如减压蒸馏必须使用橡皮塞。

塞子的大小应恰与玻璃瓶口或冷凝管口相适合。塞进瓶口或管口部分不能少于本身高度的 $1/3$,也不能多于 $2/3$ 。软木塞在钻孔前要在压缩机内压紧,防止钻孔时破裂。橡皮塞钻孔时,可涂少量润滑剂(如甘油、水等),以减少摩擦。

(3) 有些实验需要回流搅拌,电动搅拌器应垂直装置,注意减少摩擦。应根据实验的要求,或是依据反应溶液的黏度,调节搅拌器的速度。对非均相反应的混合物,应给予良好的搅拌。如要使用温度计,应装置在搅拌浆的转动范围以外,以防破损。应先搅拌,后加热回流。使用玻璃仪器,应先检查是否完整无损。装置时铁夹要夹得松紧适宜,过紧易于夹坏仪器,过松则仪器易于脱落。如需使用无水氯化钙干燥管,应注意通气是否良好。使用磨口玻璃仪器,要用润滑剂如凡士林,在磨口上涂上薄薄一层,使磨口之间接触紧密。

(4) 根据实验的要求计算质量。称量前要检查药品瓶签是否与所需药品及其规格相符。称量时不得使药品污染天平盘,随时记下使用砝码的质量,称毕加以复核。称量应在天平的最大负荷以下。有的液体药品可从它的相对密度折算成体积后用量筒量取。

(5) 使用金属钠时应佩戴眼镜和使用镊子。金属钠外层的氧化钠应该完全切除。切时要尽量薄,直至出现金属钠光泽为止。凡与金属钠接触过的用具或纸等,均应仔细检查有无金属钠剩留,剩留的金属钠屑均应及时用乙醇处理,待反应完毕后,再用水处理。切除下来的废钠片仍放在液体石蜡内,集中处理。

(6) 实验室经常使用玻管和玻棒制成各种弯管和搅拌棒。割断时要用布裹住,割断以后两端要烧圆滑,以免损伤仪器和手。若将玻管插入软木塞或橡皮塞中,也要用布裹

住,不断旋转而入。有时可在塞孔中涂些甘油助滑。注意不可用力过猛,手握的地方尽可能靠近塞子,不要把弯管玻璃的弯角处当作旋柄来用力,以防折断而受伤。

(7) 搬运气体钢瓶时要轻轻移动,开启阀门要轻。气体通入溶液以前,要先试好气体的流速,再通入溶液,并根据实验的要求,装置洗涤或干燥系统。气体钢瓶应置于墙角阴凉处,并防止倒翻。

(8) 实验室内仪器和药品应分类登记保管,特别是易燃、易爆和剧毒药品必须妥善保管。使用时应注意安全操作(详见1.2节)。

(9) 注意实验室内空气流畅。凡产生有害气体的实验应在通风橱内操作。实验完毕后,要及时整理,经常保持实验台面、地面、仪器、水槽等的整洁。实验台上尽量不放与本实验无关的仪器药品。下班前或离开实验室前都要洗手。

(10) 工作时间内必须严肃认真,重视实验室安全。实验进行时如需离开,要有人代管,交代清楚。

(i) 使用剧毒药品时,一般都应在通风橱内进行操作,并根据其毒理特性,或戴上眼镜、防护面罩,或戴上防护手套等。

(ii) 使用易燃、易爆药品时,应远离火源。蒸馏或回流易燃溶剂时,仪器装置要严密,保持冷凝管内流水畅通。

(iii) 蒸馏易爆试剂(如无水肼、含过氧化物的醚类等)时,不能蒸干,以免发生爆炸。

(iv) 减压蒸馏时,要仔细检查仪器有无裂痕,能否耐压。要用圆底烧瓶,切不可选用三角瓶作为接收器。用水泵抽气时,要经常留意水压的变化,以免水倒吸。如用真空干燥器抽气,还需用布包裹好,以防干燥器炸裂。

(11) 离开实验室前应检查水、电、煤气是否关闭。有机合成实验室虽容易发生各种事故,但只要思想上重视,加强责任心,严格遵守必要的操作规程,预防或避免事故的发生是完全可能的。

1.1.3 实验后的问题

(1) 及时整理实验记录。实验记录的内容大体上应包括实验日期、化合物名称或结构式、反应方程式、原料规格及用量、具体操作程序和条件、操作中观察到的现象、分离纯化方法、产物产率和物理常数以及其他应该注意的事项等。

(2) 及时总结经验。实验过程中所得的第一手材料(包括正常和反常两个方面),要进行去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的思索,从而引出正确的结论来。写出总结报告,特别是实验失败后要分析失败原因,提出解决方法,要养成分析的习惯,学会分析的方法。

(3) 及时清洗仪器。使用过的仪器,特别是磨口仪器在实验完毕后应及时拆开清洗,不要放置过长时间,以防磨口拆不开。凡合成有毒物质用过的仪器,或盛过有毒试剂的瓶子,应先消毒后再清洗。对实验室“三废”处理的基本原则是:不腐蚀或堵塞下水管道,不影响环境保护,不造成着火、爆炸事故。

(4) 及时回收溶剂。对一切可以回收的溶剂应及时处理,回收再用。对剩余的中间产品要登记、保管好,以利交流,互通有无。

1.2 危险药品的使用与保管

化学工作者每天都要使用各种化学药品,而很多化学药品是有毒的、可燃的或具有爆炸性的。同时还经常合成各种新化合物,它们的性质还不能事先全面掌握,很容易造成不同程度的危险。因此,我们必须思想上重视,正确地使用和保管化学药品。

根据常用化学药品的危险性质,有机实验中用到的有机化学药品(有机化学试剂)可以大致分为易燃、易爆和有毒三类:绝大多数有机化学试剂都是可燃的,常用的有机溶剂大多为一级易燃液体;也有燃爆和自爆的化学药品;实验室中所用的有机化学药品,除葡萄糖等极少数之外都是有毒的。

1) 易燃性

(1) 闪点(flash point)。闪点指液体或挥发性固体的蒸气在空气中出现瞬间火苗或闪光的最低温度点。药品闪点在 -4°C 以下者为一级易燃品,在 $1\sim 21^{\circ}\text{C}$ 为二级易燃品,在 $21\sim 93^{\circ}\text{C}$ 为三级易燃品。实验室中常用的有机溶剂大多为一级易燃液体。

(2) 火焰点。在开杯实验中若出现的火苗能持续燃烧,则可持续燃烧 5 s 以上的最低温度称为火焰点,也称为着火点。

2) 爆炸性

(1) 燃爆。燃爆指易燃气体或蒸气在空气中由于燃烧太快,产生的热量来不及散发而导致的爆炸。易燃气体或易燃液体的蒸气与空气结合,在一定的浓度范围内遇到明火即发生爆炸,而低于或高于这个浓度范围则不会爆炸。这个浓度范围称为爆炸极限或燃爆极限。爆炸极限通常以体积分数表示,其浓度范围越宽广,则发生爆炸的危险性就越大。

(2) 自爆。亚硝基化合物、多硝基化合物、叠氮化合物在较高温度或遇到撞击时会自行爆炸,金属钾、钠在遇水时会猛烈反应而发生爆炸,重氮盐在干燥时自行爆炸,过氧化物在浓缩到一定程度或遇到较强还原剂时会剧烈反应而发生爆炸。此外,氯酸、高氯酸、氮的卤化物、雷酸盐、多炔烃等类化合物在一定的条件下也易发生爆炸。

1.2.1 易燃化学药品

可燃气体:氨、乙胺、氯乙烷、乙烯、煤气、氢、硫化氢、甲烷、氯甲烷、氧、二氧化硫等。

易燃液体:汽油、乙醚、乙醛、二硫化碳、石油醚、苯、醇、丙酮、甲苯、二甲苯、苯胺、乙酸乙酯、氯苯、氯甲醛等。

易燃固体:红磷、三硫化二磷、萘、镁、铝粉等。

自燃物质:黄磷等。

大部分有机溶剂都是易燃物质。如果使用不慎或保管不当,则极易造成燃烧事故,遭受损失,甚至造成人身事故或火灾。所以,必须特别注意下列各项:

(1) 实验室内不要保存大量易燃溶剂,少量的也需密塞,切不可放在开口容器内,须放在阴凉处,并远离火源,不能靠近电源及暖气等。腐蚀橡皮的溶剂不得用橡皮塞。

(2) 可燃性溶剂均不能直火加热,必须用水浴、油浴或可调节电压的加热套加热。蒸馏乙醚或二硫化碳时更应特别注意,最好用预先加热的或通水蒸气加热的热水浴,必须远

离火源。

(3) 蒸馏、回流易燃液体时,应防止暴沸及局部过热,瓶内液体不得超过容积的 2/3,加热中途不得加入沸石或活性炭,以免暴沸冲出着火。

(4) 注意冷凝管水流是否流畅,干燥管是否阻塞不通,仪器连接处塞子是否紧密,以免蒸气逸出着火。

(5) 易燃气体大都比空气重(如乙醚的相对密度是空气的 2.6 倍),能在工作台面流动,故火焰虽在较远处,也能使其着火,尤其处理较大量乙醚时,必须在没有火源且通风的实验室中进行。

(6) 用过的溶剂不得倒入下水道,必须设法回收。含有有机溶剂的滤渣不能丢入敞口的废物缸内,燃着的火柴头切不能丢入废物缸内。

(7) 金属钠、钾遇水易起火,故须保存在煤油或液体石蜡中,不能露置空气中。如遇着火,可用沙或石棉布扑灭。不能用四氯化碳灭火器,因其与钠或钾易起爆炸反应。二氧化碳泡沫灭火器能加强钠或钾火势,也不能用。

(8) 某些易燃物质,在空气中能自燃,如黄磷,必须保存在盛水玻璃瓶中,再放入金属筒中,但不得直接放在金属筒中,以免腐蚀。自水中取出后,立即使用,不得露置空气中过久。用过后必须采取适当方法销毁残余部分,并仔细检查有否散失在桌面上或地面上。

如实验室发生燃烧事故,首先关闭火源(煤气灯)、电源,速将可燃物移开。保持镇静,不要慌乱。针对具体情况,采取以下措施:①容器内着火,可用湿布或木板盖灭;②溶剂泼倒后着火,用沙、石棉布或灭火器扑灭,不要用水冲,因为大多数有机溶剂不溶于水,浮于水面,会因水流而扩大燃烧面积;③衣服着火可用石棉布裹灭,或赶快卧倒在地上滚灭,切勿跑跳,如实验室有淋浴设备,可用水冲灭;④烧伤处理,轻伤涂甘油、鸡蛋清或烧伤油膏(麻油或花生油与石灰水配成),如受伤较重,立即送医院治疗。

1.2.2 易爆炸化学药品

(1) 许多放热反应一旦开始后,就以较快速率进行,生成大量的气体而引起猛烈的爆炸,造成事故,有时伴随着燃烧。

气体混合物反应速率随成分而异,当反应速率达到一定时,即将引起爆炸。例如:①氢气与空气或氧气混合达一定比例,遇到火焰就会发生爆炸;②乙炔与空气也可成爆炸混合物;③汽油、二硫化碳、乙醚的蒸气与空气相混,也可因一小火花或电花导致爆炸。

我们经常使用的乙醚,不但其蒸气能与空气或氧混合,形成爆炸混合物,同时由于光或氧的影响,可被氧化成过氧化物,其沸点较乙醚高。在蒸馏乙醚时,其浓度较高,最后发生爆炸。所以无论是什么规格乙醚,取用时均须先检定其中是否已有过氧化物。一般可用碘化钾或低铁盐与硫氰化钾试验。

一般来说,易爆炸物质大多含有以下原子团:



臭氧、过氧化物



氯酸盐、高氯酸盐



氮的氯化物



亚硝基化合物

$-\text{N}=\text{N}-$	重氮及叠氮化合物
$-\text{N}=\text{O}$	雷酸盐
$-\text{NO}_2$	硝基化合物(三硝基甲苯、苦味酸盐)
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	乙炔化合物(乙炔金属盐)

单独自行爆炸的有高氯酸铵、硝酸铵、浓高氯酸、雷酸汞、三硝基甲苯等。

混合发生爆炸的有:①高氯酸+乙醇或其他有机物;②高锰酸钾+甘油或其他有机物;③高锰酸钾+硫酸或硫;④硝酸+镁或碘化氢;⑤硝酸铵+酯类或其他有机物;⑥硝酸铵+锌粉+水滴;⑦硝酸盐+氯化亚锡;⑧过氧化物+铝+水;⑨硫+氧化汞;⑩金属钠或钾+水。

氧化物与有机物接触,极易引起爆炸。在使用浓硝酸、高氯酸、过氧化氢等时,必须特别注意。

(2) 工作中需注意以下几点:

(i) 进行可能发生爆炸的实验必须在特殊设计的防爆处进行。使用可能发生爆炸的化学药品,必须做好个人防护——戴面罩,在防爆玻璃通风橱中进行操作,并设法减少药品用量,或降低浓度,进行小量实验。不了解性能的实验,必须先了解清楚,然后动手,切不可大意。

(ii) 易燃易爆有机溶剂不许倒入下水道,否则有燃烧爆炸危险。

(iii) 易爆炸残渣必须妥善处理,不得任意丢弃。卤氮化物可用氨使其成碱性销毁,叠氮化物及雷酸银可经酸化销毁,过氧化物用还原方法销毁。

1.2.3 有毒化学药品

日常接触的化学药品,有的是剧毒药品,使用时必须十分谨慎;有的药品经长期接触过多后,也会产生急性或慢性中毒,影响健康,必须十分注意。

1. 有毒化学药品浸入人体途径及其预防

1) 由呼吸道吸入

有毒实验必须在通风橱内进行,并经常注意室内空气流畅。

2) 经由消化道浸入

任何药品都不得用口尝味,不在实验室内进食,不用实验用具煮食物,离开实验室前必须洗手,工作服不穿到食堂、宿舍去。

3) 经由皮肤黏膜浸入

眼睛的角膜对化学药品非常敏感,因此药品对眼睛危害性很严重。进行实验时,必须戴防护眼镜。一般来说,药品不易透过完整的皮肤,但经久接触或皮肤有伤口时是很易浸入的。被沾污了的手取食或抽烟均能将其带入体内。化学药品如浓酸、浓碱对皮肤造成化学灼伤。某些脂溶性溶剂、氨基及硝基化合物,可引起顽固性湿疹。有的能经皮肤浸入体内,导致全身中毒,或危害皮肤,引起过敏性皮炎。所以在实验操作时,应当注意勿使药品直接接触皮肤,必要时可戴手套。