

第一章 实验室基本知识

第一节 实验室安全知识

有机合成实验所用药品种类繁多，多数具有易燃、易爆、剧毒和腐蚀性强的特点，一旦使用不当，就有可能发生着火、中毒、烧伤、爆炸等事故。如果实验人员具有实验基本常识，掌握正确的操作规程，事故是完全可以避免发生的。因此，了解一些常用化学危险物品的性能、特点、防护知识和消防安全措施，对于预防和减少因没有掌握化学物品的性能而可能引起的各种火灾爆炸事故有着重要的意义。

我国现制定和颁布的有关化学品管理的主要法规和标准有：

化学危险物品安全管理条例

化学危险物品安全管理条例实施细则

易燃易爆化学品消防安全监督管理办法

化学品安全技术说明书编写规定（GB 16483）

化学品安全标签编写规定（GB 15258—1999）

常用危险化学品的分类及标志（GB 13690—92）

危险货物分类与品名编号（GB 6944—86）

危险货物物品名表（GB 12268—90）

常用化学危险品贮存通则（GB 15603—95）

这些法规和标准主要是以常用危险化学品为监控对象和目标，对于一些特殊的危险化学品，如爆炸品、放射性物品等，国家还颁布了一系列专业性更强的法规和标准进行监管。

一、化学品危险类别及标志

根据《常用危险化学品的分类及标志》（GB 13690—92）国家标准，危险化学品按其危险性被划分为 8 类共 21 项，分别为爆炸品、压缩气体和液化气体（包括易燃气体、不燃气体和有毒气体 3 项）、易燃液体（包括低闪点液体、中闪点液体和高闪点液体 3 项）、易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品（包括易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品 3 项）、氧化剂和有机过氧化物（包括氧化剂和有机过氧化物 2 项）、毒害品和感染性物品（毒害品和感染性物品 2 项）、放射性物品以及腐蚀品（酸性腐蚀品、碱性腐蚀品和其他腐蚀品 3 项），其标志见图 1-1。

二、有毒化学品对人体的危害

化学品对健康的影响从轻微的皮疹到一些急、慢性伤害甚至癌症，危害更严重的是一些引人注目的化学灾难事故。因此，了解化学物质对人体危害的基本知识，对于加强化学品管理、防止中毒事故的发生是十分必要的。

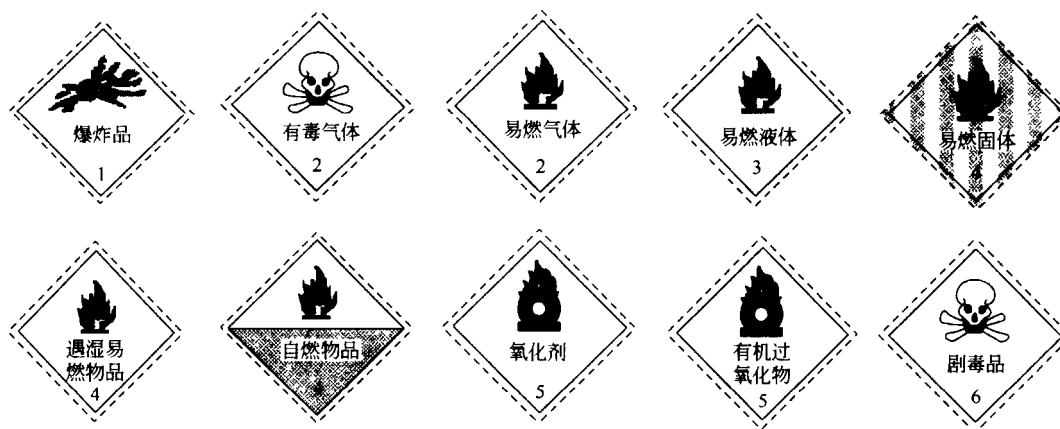


图 1-1 常用危险化学品的分类及标志

1. 毒物进入人体的途径

毒物可经呼吸道、消化道和皮肤进入体内。凡是以气体、蒸气、雾、烟和粉尘形式存在的毒物，均可经呼吸道侵入体内。脂溶性毒物经表皮吸收后，还需有一定的水溶性，才能进一步扩散和吸收，所以水、脂皆溶的物质（如苯胺）易被皮肤吸收。

2. 毒物在体内的过程

毒物在体内通常经过分布、生物转化、排出和蓄积 4 个过程。毒物被吸收后，随血液循环（部分随淋巴液）分布全身。当在某部位达到一定浓度时，就可发生中毒。有些毒物相对集中于某组织或器官中，如铅、氟主要集中在骨质，苯多分布于骨髓及类脂质。毒物在体内经生物转化后或不经转化而排出，毒物进入体内的总量超过转化和排出总量时，会发生毒物的蓄积，这是发生慢性中毒的基础。

3. 对人体的危害

化学品对人体的危害主要为引起中毒，临床类型有：引起刺激、过敏、缺氧、昏迷和麻醉、全身中毒、致癌、致畸、尘肺等。例如，甲醛易被鼻咽部湿润的表面所吸收，会导致火辣辣的感觉；二氧化硫、光气等对气管有强烈的刺激，会出现咳嗽、呼吸困难、痰多等症状；环氧树脂、胺类硬化剂、偶氮染料、煤焦油衍生物和铬酸等与皮肤接触后，会引起皮肤过敏。但化学毒物引起的中毒往往是多器官、多系统的损害，例如，苯急性中毒主要表现为对中枢神经系统的麻醉作用，苯慢性中毒主要表现为对造血系统的损害；三硝基甲苯中毒可出现白内障、中毒性肝病、贫血等。

三、化学品的火灾与爆炸危害

化学品的燃烧与爆炸需要三要素：可燃物、助燃物和点火源。它们必须有正确的比例和在合适的状态下才能燃烧或爆炸。

1. 可燃气体、可燃蒸气、可燃粉尘的爆炸危险性

可燃气体、可燃蒸气、可燃粉尘与空气组成的混合物，当遇点火源时，极易发生燃烧或爆炸，但并非在任何混合比例下都能发生，而是有固定的浓度范围。在火源作用下，可燃气体、可燃蒸气或粉尘在空气中足以使火焰蔓延的最低浓度称为该气体、蒸气或粉尘的爆炸下限；同理，足以使火焰蔓延的最高浓度称为爆炸上限。例如，乙醇的爆炸范围为 4.3%～19.0%，4.3%称为爆炸下限，19.0%称为爆炸上限。

部分可燃气体、蒸气的爆炸极限见表 1-1。

表 1-1 部分可燃气体、蒸气的爆炸极限

可燃气体、蒸气	爆炸极限/%		可燃气体、蒸气	爆炸极限/%	
	下限	上限		下限	上限
甲烷	5.3	14	环氧乙烷	3.0	80
乙烷	3.0	12.5	乙醚	1.9	48
乙烯	3.1	32	乙醛	4.1	55
苯	1.4	7.1	丙酮	3.0	11
甲苯	1.4	6.7	乙酸乙酯	2.5	9

2. 液体的燃爆危险性

液体的表面有一定数量的蒸气存在，在一定温度下，可燃液体表面上的蒸气和空气的混合物与火焰接触时能闪出火花，但随即熄灭，这种瞬间燃烧的过程叫闪燃。液体能发生闪燃的最低温度叫闪点。闪点是液体可以引起火灾危险的最低温度，液体的闪点越低，它的火灾危险性越大。常见易燃、可燃液体的闪点见表 1-2。

表 1-2 常见易燃、可燃液体的闪点

液体名称	闪点/℃	液体名称	闪点/℃	液体名称	闪点/℃
甲醇	9	辛烷	-16	乙酸乙酯	1
乙醇	13	乙二醇	100	石油醚	-50
丁醇	29	甲苯	4	原油	-35
丙酮	-17	苯	-11	煤油	30~70
乙醛	-38	氯苯	29	重油	80~130
乙醚	-45				

3. 固体的燃爆危险性

有些固体对摩擦、撞击特别敏感，如爆炸品、有机过氧化物，当受到外来撞击或摩擦时，很容易引起燃烧或爆炸；某些固体在常温或稍高温下即能发生自燃，如白磷若暴露在空气中会很快燃烧，再如在合成橡胶干燥工段，若橡胶长期积聚在蒸气加热管附近，则极易引起橡胶的自燃。

四、化学品危害预防与控制基本原则

化学品是有害的，但人类的生活已离不开化学品，如何预防与控制化学品的危害，防止火灾爆炸、中毒与职业病的发生，就成为必须解决的问题。

化学品危害预防与控制的基本原则一般包括两个方面：操作控制和管理控制。

1. 操作控制

操作控制的目的是通过采取适当的措施，消除或降低工作场所的危害，防止操作人员在正常工作时受到有害物质的侵害。采取的主要措施是替代、变更工艺、隔离、通风、个体防护和卫生。

2. 管理控制

管理控制是指按照国家法律和标准建立起来的管理程序和措施，是预防工作场所中化学品危害的一个重要方面。管理控制主要包括：危害识别、安全标签、安全技术说明书、安全贮存、安全传送、安全处理与使用、废物处理、接触监测、医学监督和培训教育。

第二节 常见玻璃仪器简介

一、常见玻璃仪器简介

有机合成实验常用的玻璃仪器，可分为普通仪器和标准磨口仪器两大类。普通仪器有试

管、烧杯、烧瓶、容量仪器、布氏漏斗、玻璃漏斗、吸滤瓶等；而标准磨口仪器有圆底烧瓶、三口烧瓶、分液漏斗、滴液漏斗、冷凝管、蒸馏头、接引管等。目前普通仪器中大部分已被标准磨口仪器所取代，因此这里主要介绍标准磨口仪器。

在有机合成实验及有机半微量分析、制备及分离中，常用带有标准磨口的玻璃仪器，总称为标准磨口仪器。常用标准磨口仪器的形状、用途与普通仪器基本相同，只是具有国际通用的标准磨口和磨塞。常用的一些标准磨口仪器见图 1-2。

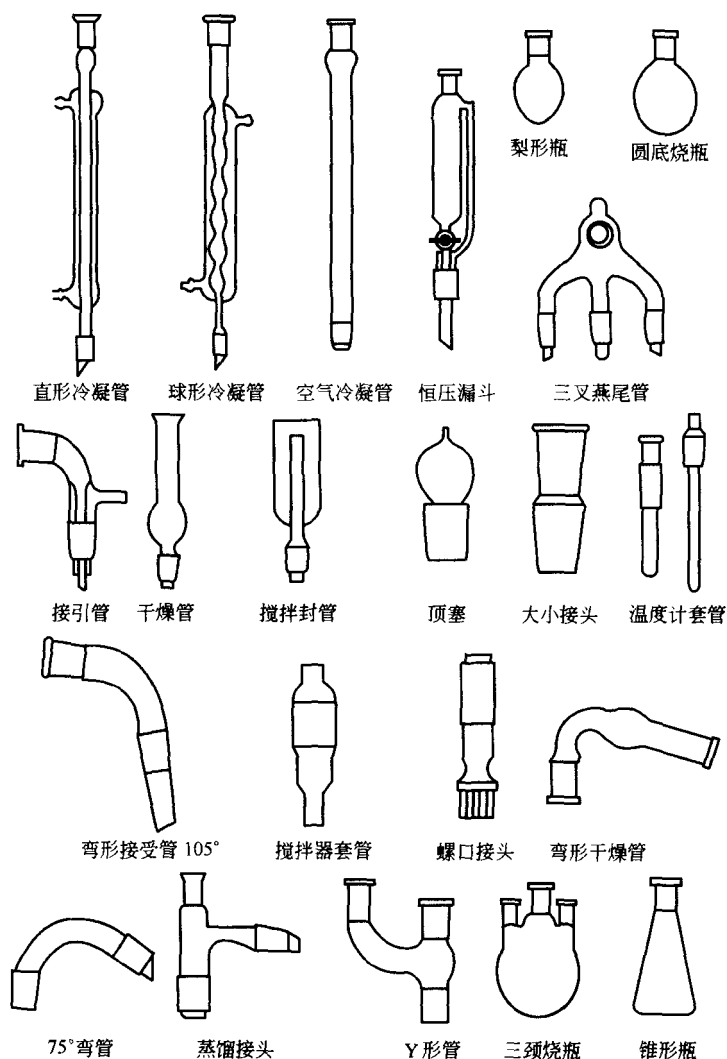


图 1-2 各种标准磨口仪器

标准磨口仪器根据容量的大小及用途有不同编号，按磨口最大端直径分为 10mm, 14mm, 19mm, 24mm, 29mm, 34mm, 40mm, 50mm 等八种。也有用两个数字表示磨口大小的，如 $\Phi 10/19$ 表示此磨口最大直径为 10mm，磨口面长度为 19mm。相同编号的磨口和磨塞可以紧密相接，因此可按需要选配和组装各种形式的配套仪器进行实验。这样既可免去配塞子及钻孔等手续，又能避免反应物或产物被软木塞或橡皮塞所沾污。

使用标准磨口仪器时必须注意以下事项。

①磨口处必须洁净，若粘有固体物质，则使磨口对接不紧密，导致漏气，甚至损坏磨口。

②用后应拆卸洗净，否则放置后磨口连接处常会粘住，难以拆开。

③一般使用时磨口无需涂润滑剂，以免沾污反应物或产物。若反应物中有强碱，则应涂润滑剂，以免磨口连接处因碱腐蚀而粘住，无法拆开。

④安装时，应注意磨口编号，装配要正确、整齐，使磨口连接处不受应力，否则仪器易折断或破裂，特别在受热时，应力更大。

二、玻璃仪器的清洗与使用

有机合成实验使用的各种玻璃仪器的性能不同，所以必须掌握它们的性能、洗涤方法和使用方法，才能保证实验效果，避免不必要的损失。

1. 玻璃仪器的清洗

如基础化学实验（上）所述，可根据玻璃仪器污染情况，采用相应的铬酸洗液、盐酸溶液、碱液、合成洗涤液、有机溶剂洗涤液或超声波等来进行清洗。

2. 主要玻璃仪器的使用注意事项

(1) 烧瓶 烧瓶的加热应在石棉网上、水浴中或油浴中进行。

①平底烧瓶：适于配制和贮存溶液，但不能用于减压实验。

②圆底烧瓶：能耐热和承受反应物（或溶液）沸腾以后所发生的冲击震动。在有机化合物的合成和蒸馏实验中最常使用，也常用作减压蒸馏的接收器。

③梨形烧瓶：性能和用途与圆底烧瓶相似。它的特点是在合成少量有机化合物时在烧瓶内保持较高的液面，蒸馏时残留在烧瓶中的液体少。

④三口烧瓶：适用于需要进行搅拌的实验中。中间瓶口装搅拌器，两个侧口装回流冷凝管和滴液漏斗或温度计等。

⑤锥形烧瓶（锥形瓶）：常用于滴定以及有机溶剂进行重结晶的操作，或有固体产物生成的合成实验中，因为生成的固体物容易从锥形烧瓶中取出来；也常用作常压蒸馏实验的接受器，但切不可用作减压蒸馏实验的接受器。

⑥克氏（Claisen）蒸馏烧瓶：常用于减压蒸馏，正口安装毛细管，带支管的侧口插温度计。

(2) 冷凝管

①直形冷凝管：主要用于蒸馏物质的沸点在 140°C 以下，使用时要在套管内通水冷却，但超过 140°C 时，它的内管与外管的接合处容易炸裂。

②空气冷凝管：当蒸馏物质的沸点高于 140°C 时，常用它代替通冷却水的直形冷凝管。

③球形冷凝管：其内管的冷却面积较大，对蒸气的冷凝有较好的效果，适用于加热回流的实验。

④蛇形：其内管的冷却面积最大，冷却效果更好。

冷凝管通水后很重，所以安装冷凝管时应将夹子夹在冷凝管的重心处，以免翻倒。

洗刷冷凝管时要用特制的长毛刷，如用洗涤液或有机溶液洗涤时，则用软木塞塞住一端。冷凝管不用时，应直立放置，使之干燥。

(3) 漏斗

①三角漏斗：在普通过滤时使用。

②分液漏斗：用于液体的萃取、洗涤和分离，有时也可用于滴加试剂。

③滴液漏斗：能把液体逐滴地加入反应器中，即使漏斗的下端浸没在液面下，也能够

明显地看清滴加的速度。

④恒压滴液漏斗：用于合成反应实验的液体加料操作，也可用于简单的连续萃取操作。

⑤热滤漏斗：也称保温漏斗，用于需要保温的过滤。它是在普通漏斗的外面装上一个铜质的外壳，外壳与漏斗之间装热水，或者用煤气灯加热侧面的支管，以保持所需要的温度。

⑥安全漏斗：便于随时加入液体，常用于气体的制备。

⑦布氏（Buchner）漏斗：是瓷质的多孔板漏斗，在减压抽滤时使用。若减压过滤少量物质可用赫氏漏斗或玻璃钉漏斗。

⑧砂芯玻璃漏斗：用于过滤具有强氧化性或强酸性的物质，但不适用于过滤碱性溶液。分液漏斗的活塞和盖子都是磨砂口的，若非原配的，就可能不严密，所以，使用时要注意保护它；各个分液漏斗之间也不要相互调换。用后一定要在活塞或盖子与磨砂口之间垫上纸片，以免日后难于打开。

砂芯漏斗在使用后应立即用水冲洗，否则难于洗净。玻璃砂滤板孔径不是太小的可用强烈的水流冲洗；孔径较小的则用抽滤方法冲洗。

各种漏斗的形状可见图 1-3。

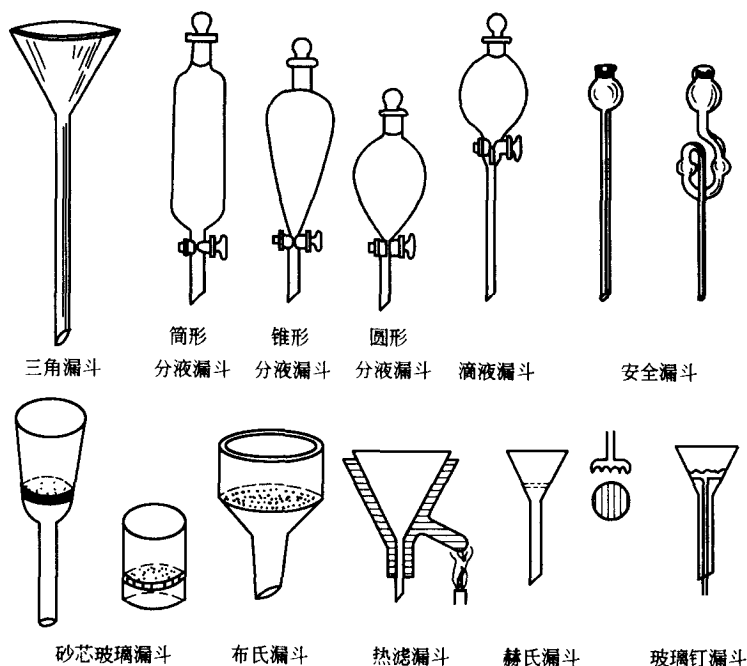


图 1-3 各种漏斗

三、仪器的安装与使用

1. 仪器的连接

在有机合成实验装置中，所用玻璃仪器相互间的连接一般采用两种形式：一种是靠橡皮塞或木塞相连接；另一种是靠仪器本身的磨口相连接。

（1）塞子连接 连接两件玻璃仪器的塞子有软木塞和橡皮塞两种。取用的塞子应与仪器接口尺寸相匹配，一般以塞子的 $1/2 \sim 2/3$ 能插入仪器接口内为宜。塞子质料的选择应取决于被处理物质的性质（如腐蚀性、溶解性等）以及仪器的使用情况（如在低温还是高温、在

常压下还是减压下进行操作)。一旦选定合适的塞子后,采用适当孔径的打孔器钻孔,再将玻璃管等连接部位插入塞子孔中,即可把仪器相互连接起来。

(2) 标准磨口连接 除了少数玻璃仪器(如分液漏斗的旋塞和活塞,其磨口部位是非标准磨口)外,绝大多数玻璃仪器上的磨口均是标准磨口。我国标准磨口是采用国际通用技术标准,常用的是锥形标准磨口。玻璃仪器的容量大小及用途不同,可采用不同尺寸的标准磨口。常用的标准磨口系列见表 1-3。

表 1-3 常用的标准磨口系列

编 号	10	12	14	19	24	29	34
大端直径/mm	10.0	12.5	14.5	18.8	24.0	29.2	34.5

编号的数值是磨口大端直径(mm)的圆整后的整数值。每件仪器上带内磨口还是外磨口应取决于仪器的用途。带有相同编号的一对磨口可以互相连接地非常严密。带有不同编号的一对磨口需要用一个大小接头或大小接头过渡才能比较紧密连接。

使用标准磨口仪器时应注意以下事项。

①必须保持磨口表面清洁,特别是不能沾有固体杂质,否则磨口不能紧密连接。硬质砂粒还会给磨口表面造成永久性的损伤,破坏磨口的严密性。

②标准磨口仪器使用完毕必须立即拆卸、洗净,各个部件分开存放,否则磨口的连接处会发生黏结,难于拆开。非标准磨口部件(如滴液漏斗的旋塞)不能分开存放,应在磨口间夹上纸条,以免日久黏结。

盐类或碱类溶液会渗入磨口连接处,蒸发后析出固体物质,易使磨口黏结,所以不宜用磨口仪器长期存放这些溶液。使用磨口装置处理这些溶液时,应在磨口涂润滑剂(如凡士林、真空活塞脂或硅脂)。

③在常压下使用时,磨口一般勿需使用润滑剂,以免玷污反应物或产物。为防止黏结,也可在磨口靠大端的部位涂敷少量的润滑剂(如凡士林、真空活塞脂或硅脂)。如果要处理盐类溶液或强碱性物质,则应将磨口的全部表面涂上一薄层润滑脂。

减压蒸馏使用的磨口仪器必须涂润滑脂(真空活塞脂或硅脂)。在涂润滑脂之前,应将仪器洗刷干净,磨口表面一定要干燥。

从内磨口涂有润滑脂的仪器中倾出物料前,应先将磨口表面的润滑脂用有机溶剂擦拭干净(如用脱脂棉或滤纸蘸石油醚、乙醚、丙酮等易挥发的有机溶剂),以免物料受到污染。

④只要正确遵循使用规则,磨口很少会打不开。一旦发生黏结,可采取以下措施:

a. 将磨口竖立,往上面缝隙间滴几滴甘油。如果甘油能慢慢地渗入磨口,最终能使连接处松开。

b. 用热风吹,用热毛巾包裹,或在教师指导下小心地用灯焰烘烤磨口的外部几秒钟(仅使外部受热膨胀,内部还未热起来),再试验能否将磨口打开。

c. 将黏结的磨口仪器放在水中逐渐煮沸,常常也能使磨口打开。

d. 用木板沿磨口轴线方向轻轻地敲外磨口的边缘,振动磨口也会松开。如果磨口表面已被碱性物质腐蚀,黏结的磨口就很难打开了。

2. 仪器的安装

有机合成实验常用的玻璃仪器装置,一般都用铁夹依次固定于铁架台上。铁夹的双钳应垫有橡皮、绒布等软性物质,或者缠上石棉绳、布条等。若铁钳直接夹住玻璃仪器,则容易

将仪器夹坏。

用铁夹固定玻璃器皿时，先用手指将双钳夹紧，再拧紧铁夹上的螺丝，做到夹物不松不紧。

以回流冷凝装置为例，装置仪器时先根据热源高低（一般以三脚架高低为准）用铁夹夹住圆底烧瓶瓶颈，垂直固定于铁架上。铁架应正对实验台外面，不要歪斜。若铁架歪斜，重心不一致，装置不稳。然后将配置有软木塞的球形冷凝管下端正对烧瓶口用铁夹垂直固定于烧瓶上方，再放松铁夹，将冷凝管放下，把附在冷凝管下端的软木塞塞入烧瓶。塞紧后，再将铁夹稍旋紧，固定好冷凝管，使铁夹位于冷凝管中部偏上一些。一台回流蒸馏反应装置组装地正确应该是：从正面看，冷凝管和桌面垂直，其他仪器顺其自然；从侧面看，所有仪器处在同一个平面上。

总的来说，仪器安装应遵循“先下后上，从左到右”的原则，做到正确、整齐、稳妥。而拆卸装置时，按装配相反的顺序逐个拆除，在松开一个铁夹子时，必须用手托住所夹的仪器，特别是像恒压滴液漏斗等倾斜安装的仪器，绝不能让仪器的质量对磨口施加侧向压力，否则仪器就要损坏。同时在常压下进行操作的仪器装置必须有一处与大气相通。

第三节 常用的工具书与 Internet 上的化学数据库

一、常用的工具书

1. 《有机化学词典》，北京大学化学系有机化学教研室编，北京：科学出版社，1987

该书收录了有机化学方面的词汇 1100 余条，包括理论、反应、化合物和分析方法四部分，书末附汉语拼音索引和英文索引。

2. 《有机合成事典》，樊能廷，北京：北京理工大学出版社，1992。

收录了 1700 余种有机化合物，对于每一种有机化合物，介绍品名、化学文摘登记号、英文名、别名、分子式、理化性质、合成反应、操作步骤和参考文献等内容。

3. 《有机化学实验常用数据手册》，吕俊民，大连：大连理工大学出版社，1997。

内容包括化合物的物理常数、蒸气压、溶解度、离解常数、某些热力学数据以及有关毒性和安全数据等。

4. 《The Merck Index》（默克索引）

该索引原为 Merck 公司的药品目录，现已成为一本化学药品、药物和生理活性物质的百科全书，条目中包括化合物的名称、商品代号、结构式、来源、物理常数、性质、用途、毒性及参考书等。

5. 《Dictionary of Organic Compounds》（有机化合物词典）

这本《有机化合物词典》是由 I. Heilbron 于 1934~1937 年主编出版了第 1 版，1982 年由 J. Buckingham 主编了第 5 版。包含了近 10 万种化合物的资料，刊载化合物的分子式、结构、理化常数（熔点、沸点和密度等）、合成方法、用途、参考文献等。1964 年，科学出版社有中译本出版，名为《汉译海氏有机化合物词典》。

6. 《Beilstein Handbuch der Organischen Chemie》（贝尔斯坦有机化学大全）

它是目前有机化合物资料收集得最齐全的手册，收录了一百多万有机化合物的性质、结构、制备等数据和信息。

7. 《Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds》 (有机化合物光谱数据和物理常数汇集)

这本汇集是由美国化学橡胶公司 (CRC) 于 1973 年出第 1 版, 1975 年出第 2 版, 收录了 21000 种有机化合物的物理常数, 以及红外、紫外、核磁共振和质谱四大光谱数据。

二、主要实验参考书

1. 周科衍, 高占先. 有机化学实验. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1996.
2. 王清廉, 沈凤嘉修订. 有机化学实验. 第二版. 兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室. 北京: 高等教育出版社, 1994.
3. 关烨第, 李翠娟, 葛树丰修订. 有机化学实验. 第二版. 北京大学化学学院有机化学研究所编. 北京: 北京大学出版社, 2002.
4. 曾昭琼. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2000.
5. 方珍发. 有机化学实验. 南京: 南京大学出版社, 1992.

三、Internet 上的化学数据库

数据库的概念是在 20 世纪 50 年代末、60 年代初提出的, 在 20 世纪 70 年代得到了迅速的发展, 20 世纪 80 年代以后在我国得到了广泛的应用, 如国民经济、文化教育、企业管理及办公自动化等方面。由于化学化工文献的数量浩如烟海, 如何把化学信息组织得当, 形成能迅速、准确和全面检索的数据库是一大难题, 化学工作者和计算机专家一起成功地解决了这一难题。

具有主题目录的搜索引擎 (如 Yahoo.com、Google.com 等) 或大多数的化学宏站点均有这方面的链接, 可以用关键词 “database” 和 “chemical” 或结合其他一些化学主题词进行搜索, 当然最好利用化学化工宏站点进行浏览, 下面列出几个数据库资源收集得较好的宏站点。

1. 化学信息网 ChIN (Chemical Information Network) 中的数据库资源

地址为 <http://www.chinweb.com.cn>。

此站点为中国国家科学数字图书馆化学学科信息门户, 是由中国科学院过程工程研究所 (前身为中国科学院化工冶金研究所) 李晓霞等建立的化学宏站点, 化学数据库是 ChIN 网页的重点收集主题, 内容相当详细。化学数据库分为材料数据库、化学反应数据库、化学工业相关的数据库、化学品目录、化学文献数据库、环境化学数据库、图谱数据库、物性数据库、物质安全数据库、与高分子有关数据库、与药物有关数据库、中国的化学数据库等 18 类, 查找非常方便。

2. ChemDex (<http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemdex/>) 中的数据库资源

此站点由英国 Sheffield 大学 Mark Winter 设计, 是著名的化学宏站点之一。

3. 剑桥软件的 ChemFinder 网络服务器 (<http://chemfinder.camsoft.com>)

自动收集网上化合物的信息, 对于每个化合物都包括分子结构数据和物理化学数据。

4. CHEMINFO (<http://www.indiana.edu/~cheminfo/>) 中的数据库资源

此站点由 indiana 大学 Gary Wiggin 设计有关化学宏站点, 十分详细。

5. <http://www.cas.org/>

该站点是世界上最大、最具综合性的化学信息数据库, 主要数据库产品 CHEMICAL ABSTRACTS (CA) 和 REGISTRY, 包括 1300 多万条与化学有关的文献及专利摘要, 1600 多万种物质。

第二章 实验基本技能

第一节 有机反应基本操作

一、加热

为了加速有机反应，往往需要加热，从加热方式来看，有直接加热和间接加热。实验室中常用的热源有酒精灯、煤气灯、酒精喷灯、电炉、电热套等。玻璃仪器一般不能用火焰直接加热，因为剧烈的温度变化和加热不均匀会造成玻璃仪器损坏；同时，局部过热还可能引起有机物部分分解。所以在实验室安全规则中规定，禁止用明火直接加热易燃的溶剂。

为了保证加热均匀，一般使用热浴间接加热，作为传热介质，有空气、水、有机液体、熔融的盐和金属。根据加热温度、升温的速度等的需要，常采用下列手段。

1. 水浴

加热温度不超过 100°C 时，最好用水浴加热，水浴为较常用的热浴。把容器放在水中（注意：勿使容器接触水浴锅壁和底部），煤气灯或电炉放在水浴锅下面加热。

但是必须强调指出，当用到金属钾和钠的操作时，绝不能在水浴上进行。对于乙醚等易燃易爆的有机溶剂，则只能用预热的水浴加热。

如果加热温度要稍高于 100°C ，则可选用适当无机盐类的饱和水溶液作为热浴液。如表 2-1 所示。

表 2-1 部分无机盐类作热溶液的沸点

盐 类	饱和水溶液的沸点/ $^{\circ}\text{C}$	盐 类	饱和水溶液的沸点/ $^{\circ}\text{C}$
NaCl	109	KNO ₃	116
MgSO ₄	108	CaCl ₂	180

由于水浴中的水不断蒸发需适当添加水，使水浴中水面经常保持稍高于容器内的液面。

总之，使用液体加热时，热浴的液面应略高于容器中的液面。

市售电热多孔恒温水浴，用起来较为方便。

2. 空气浴

空气浴加热是利用热空气间接进行加热，对于沸点在 80°C 以上的液体均可采用，实验中常用的有石棉网加热和电热套加热。

把容器放在石棉网上加热，这就是最简单的空气浴。烧瓶（杯）下放一块石棉网进行加热，可使烧瓶（杯）受热面大且较均匀。 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间进行的反应（或沸点在此范围内的蒸馏）一般采用这种加热方法。但应该指出的是，这种加热方式只适用于高沸点且不易燃烧

的有机物。加热时必须注意石棉网与烧瓶之间应该留有空隙，灯焰要对着石棉网，否则温度会过高，且铁丝网容易烧断。

但是用石棉网加热，由于其受热不均匀，故不能用于回流低沸点易燃的液体或者减压蒸馏。

半球形的电热套是属于比较好的空气浴，因为电热套中的电热丝是用玻璃纤维包裹着的，较安全，一般可加热到 400°C 。电热套主要用于回流加热。蒸馏或减压蒸馏以不用为宜，因为在蒸馏过程中，随着容器中物质逐渐减少，会使容器壁过热。电热套有各种规格，取用时要与容器的大小相适应。为了便于控制温度，要连接调压变压器。

电热套使用时，烧瓶的外壁和电热套的内壁应有 1cm 左右的距离，以利于空气传热和防止局部过热。同时，要注意防止水、药品等物落入套内。

3. 油浴

加热温度在 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间可用油浴。油浴所能达到的最高温度取决于所用油的品种。使用油浴的优点是反应物受热均匀，反应物的温度一般低于油浴液 20°C 左右。油浴的缺点是：温度升高时会有油烟冒出，达到燃点时即可自燃，明火也可引起着火。油经使用后易于老化，油色变黑，虽说不妨碍使用，但是不便观察反应瓶内部的反应情况，且烧瓶外沾上油污后不易洗涤。常用的油浴有以下几种。

(1) 甘油 可以加热到 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，温度过高时会分解。

(2) 植物油 如菜油、蓖麻油和花生油等，可以加热到 220°C 。常加入 1% 对苯二酚等抗氧化剂，增加油在受热时的稳定性。若温度过高时会分解，达到闪点时可能燃烧起来。所以使用时要小心。

(3) 石蜡 可以加热到 200°C 左右，冷却到室温时凝成固体，保存方便。

(4) 石蜡油 可以加热到 200°C 左右，温度稍高并不分解，但较易燃烧。

(5) 硅油 又称有机硅油，是由有机硅单体经水解缩聚而得的一类线型结构的油状物，一般是无色、无味、无毒、不易挥发的液体，使用起来比其他油浴用油要好得多，但是因价格较贵，在一般实验室目前较少使用。

现在有机合成中多使用油浴槽作为加热器具（图 2-1）。它是由玻璃或瓷的容器及套在玻璃管里的电热丝组成的。电热丝通过导线与调压变压器相连，根据温度需要，采用不同的油浴作为加热介质。其优点是传热均匀，可用温度计直接测量浴温，温度的控制也较容易，使用时也较安全。

用油浴加热时，要特别小心，防止着火，发现油浴受热冒烟时，应立即停止加热。油浴中应挂一支温度计，可以观察油浴的温度和有无过热现象，便于调节火焰控制温度。

油量不能过多，否则受热后有溢出而引起火灾的危险。使用油浴时要极力防止产生可能引起油浴燃烧的因素。

4. 酸液

常用酸液为浓硫酸，可加热到 $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ ，当加热至 300°C 左右时则分解，生成白烟。若酌加硫酸钾，则加热温度可升到 350°C 左右。如表 2-2 所示。

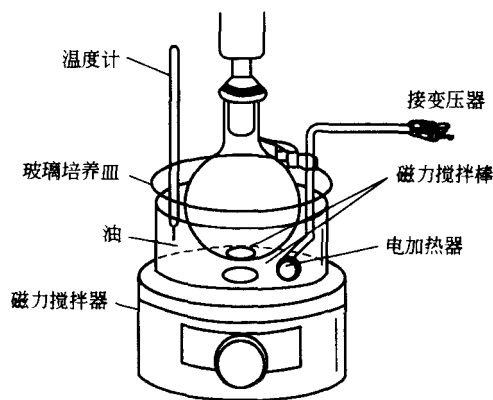


图 2-1 油浴槽

表 2-2 不同浓度的硫酸加热温度比较

浓硫酸(密度 1.84)	70%(质量分数)	60%(质量分数)
硫酸钾	30%	40%
加热温度	约 325℃	约 365℃

上述混合物冷却时，成半固体或固体。因此温度计应在液体未完全冷却前取出。

5. 砂浴

砂浴一般是用铁盆装干燥的细海砂（或河砂），把反应容器半埋在砂中加热。加热温度在 80℃以上的液体时可以采用，特别适用于加热温度在 220℃以上者。但砂浴传热慢，升温很慢，且不易控制。因此，砂层要薄一些。砂浴中应插入温度计，温度计水银球要靠近反应器。

6. 煤气灯

又称本生灯（Bensen burner），是实验室中最常用的加热工具，多用于加热水溶液和高沸点的溶液，在利用煤气灯加热烧瓶等器具时必须带有石棉网，并且注意周围不得放有易燃物品，使用时要注意以下几点：

①点火时要关闭气孔点火，如气孔开得很大而点火，则不易点燃，即使点燃也有可能产生回火，导致灯筒内部燃烧危险的产生。

②随着调节空气量的增减，火焰可以表现出各种不同的状态，通入适当量的空气时的火焰是由三部分组成：内焰——呈绿色圆锥状；中焰——呈深蓝色；外焰——呈淡蓝色。淡蓝色及深蓝色部位为高温区。

③需要加强热时，要用带响声的无色火焰。

7. 电热套

电热套是用石棉玻璃纤维织成的，带中镶入镍铬丝所做成的帽状加热器（图 2-2）。和煤气灯加热方法比较，由于不是明火，在加热或蒸馏易燃物品时，不易引起火灾，热效率高。加热温度可通过调节变压器控制，适合从 50mL~5L 各种容量规格的烧瓶使用，非常方便。它主要用作回流加热的热源，如用于蒸馏，则随着蒸馏的进行，瓶内物质逐渐减少，会使瓶壁过热，造成蒸馏物质炭化的现象。如选用稍大一号的电热套，在蒸馏过程中不断降低电热套的升降台的高度，会减少炭化现象。

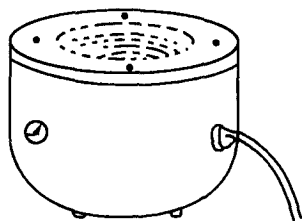


图 2-2 电热套

二、冷却

在有机实验中，有时需采用一定的冷却剂进行冷却操作，在一定的低温条件下进行反应、分离提纯等。例如：某些反应要在特定的低温条件下进行的，如重氮化反应一般在 0~5℃进行；沸点很低的有机物，冷却时可减少损失；要加速结晶的析出；高度真空蒸馏装置。

根据不同的要求，可选用适当的冷却剂冷却。

(1) 水 因为水价廉和高的热容量，故为常用的冷却剂。但随着季节的不同，其冷却效率变化较大。

(2) 冰-水混合物 也是容易得到的冷却剂，可降温 0~5℃，要将冰弄得很碎，效果才好。

(3) 冰-盐混合物 通常用冰-食盐混合物，即往碎冰中加入食盐（质量比为 3:1），可冷却至 -5~-18℃。实际操作中，按上述质量比把食盐均匀地撒在碎冰上。其他盐类如

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5份, 碎冰 3.5~4 份可降至 $-40 \sim -50^\circ\text{C}$ 。

若无冰时, 可用某些盐类溶于水吸热作为冷却剂使用。如 1 份 NH_4Cl 和 1 份 NaNO_3 溶于 1~2 份水中可从始温 10°C 降至 -15°C ; 3 份 NH_4Cl 溶于 10 份水中, 可从 13°C 降至 -15°C ; 11 份 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 份水中, 可从 11°C 降至 -8°C ; 3 份 NaNO_3 溶于 5 份水中, 可从 13°C 降至 -13°C 。具体比较见表 2-3。

表 2-3 不同冰-盐混合物可降至最低温度的比较

盐 类	100 克冰中加入盐的克数	能达到的最低温度/ $^\circ\text{C}$
NH_4Cl	25	-15
NaNO_3	50	-18
NaCl	33	-21
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	-29
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	143	-55

(4) 干冰 (固体二氧化碳) 可降至 -60°C 以下, 如将干冰加入甲醇或丙酮等适当溶剂中, 可降至 -78°C , 但当加入时会猛烈起泡。

(5) 液氮 可降至 -196°C 。

(6) 低温浴槽 它是一个小冰箱, 冰室口向上, 蒸发面用筒状不锈钢槽代替, 内装酒精。外设压缩机, 循环氟里昂制冷。压缩机产生的热量可用水冷或风冷散去。可装外循环泵, 使冷酒精与冷凝器连接循环。还可装温度计等指示器。反应瓶浸在酒精液体中。适于 $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ 范围的反应使用。

在冷却操作中, 有两点值得注意: 一是不要使用超过所需冷却范围的冷却剂, 否则既增加了成本, 又影响了反应速度, 对反应不利; 二是温度低于 -38°C 时, 则不能使用水银温度计, 因为低于 -38.87°C 时水银就会凝固。对于较低的温度, 常常使用装有有机液体 (如甲苯可达 -90°C ; 正戊烷可达 -130°C) 的低温温度计。

三、搅拌与搅拌装置

搅拌是有机制备实验中常用的基本操作之一。搅拌的目的是为了使反应物混合得更均匀, 使反应体系的热量容易散发和传导, 从而使反应体系的温度更加均匀, 有利于反应的进行。尤其是非均相 (固体或液体或互不相容的液体) 间反应, 搅拌更是不可少的操作。否则由于浓度局部增大或温度局部过高, 将导致有机物的分解或其他副反应的发生。

搅拌的方式有 3 种: 人工搅拌、机械搅拌和磁力搅拌。简单的、反应时间不长的且反应体系中放出的气体是无毒的制备实验可以用人工搅拌的方法。比较复杂的、反应时间较长的且反应体系中放出的气体是有毒的制备实验则用机械搅拌或磁力搅拌。

1. 磁力搅拌器

磁力搅拌器由搅拌子 (一根以玻璃或聚四氟乙烯密封的软铁) 和一个可旋转的磁铁组成 (图 2-3)。

将搅拌子投入盛有欲搅拌的反应物容器中, 将容器置于内有旋转磁场的搅拌托盘上, 接通电源, 由于内部磁场不断旋转变换, 容器内搅拌子也随之旋转, 达到搅拌的目的。

2. 电动搅拌器

作搅拌用, 一般适用于油、水等溶液或固液等非均相反应中。其转速一般由调速器调节, 分无级调速和有级调速两种 (图 2-4)。使用时必须接上地线, 平时应注意经常保持清洁干燥, 防潮防腐蚀。轴承应经常保持润滑, 每季加润滑油一次。



图 2-3 磁力搅拌器



图 2-4 电动搅拌器

(1) 搅拌棒的类型 搅拌棒的效率很大程度上决定于搅拌棒的结构，搅拌棒可用玻璃或金属棒制造。因为玻璃棒易于加工，所以实验室中的搅拌棒一般是用玻璃棒制成的。现在也逐步使用金属棒制成的搅拌棒，金属棒的外层包裹一层聚四氟乙烯，有利于防止有机溶剂及酸碱对金属棒的腐蚀（图 2-5）。

(2) 搅拌装置 机械搅拌主要包括 3 部分：电动机、搅拌棒和密封器。电动机是动力部分，固定在支架上。搅拌棒与电动机相连，当接通电源后，电动机就带动搅拌棒转动而进行搅拌，密封器是搅拌棒与反应器连接的装置，它可以防止反应器中的蒸气往外逸，又可以支撑搅拌棒，使之搅拌平稳。

第一种密封器是聚四氟乙烯套管。它是比较方便的密封装置，使用时首先必须根据反应瓶口的大小选择合适的搅拌器套管，经常使用的有 14#、19#、24# 等规格。聚四氟乙烯套管是由两个部分组成的，两者之间用螺纹相连接，中间可以根据搅拌棒的大小加填一些密封圈或包裹一些生料带来起密封作用。

聚四氟乙烯套管由于其受热膨胀系数较大，所以反应完成后，无法立即从反应瓶中取出，只有待反应瓶冷却至常温后，聚四氟乙烯套管收缩，才能较方便地取出。

聚四氟乙烯套管的密封作用不如油密封器，搅拌棒与套管之间总会有漏气的现象。

第二种密封器如图 2-6 所示。它是用液体石蜡或甘油作填充液（常称作石蜡封或甘油

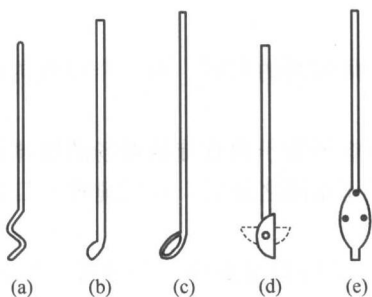


图 2-5 几种常见的搅拌棒

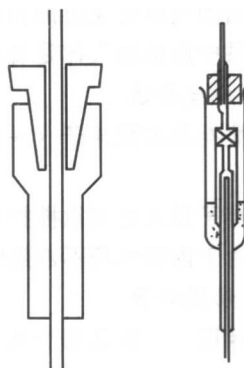


图 2-6 常用密封器

封)，必要时可以用水银封闭（称作汞封），但水银面上需要覆盖少量水（或液体石蜡、甘油），以避免在快速搅拌下水银溅出及蒸发。

汞封的优点是它既不被冷凝液稀释，也不会从液封中被挤出来，汞封搅拌装置可以承受较小的超压。但是水银有毒，应尽量少用。

（3）搅拌装置的安装 电动搅拌装置的安装顺序是：首先选定电动搅拌器的位置，并把它固定在铁架台上，用短橡皮管（或连接器）把事先准备好的简易密封装置中的搅拌棒连接到搅拌器的轴上，然后小心地将三口烧瓶的中间瓶口套上去，并塞紧。调整三口烧瓶的位置，使搅拌棒的下端离瓶底约 $0.5\sim 1\text{cm}$ 。用铁夹夹紧中间瓶颈，再从仪器装置的正面和侧面仔细检查整套仪器安装是否正直，必须使搅拌器的轴和搅拌棒在同一直线上，并用手试验搅拌棒转动是否灵活，再以低速度开动搅拌器试验运转情况。当搅拌棒和封管之间不发生摩擦声时才能认为仪器装配合格，否则仍要进行调整，直到运转正常为止。最后装上冷凝管和温度计（或滴液漏斗），各部分都要用铁夹夹紧，再次开动搅拌器，如运转正常，便可进行合成实验的操作。

第二节 分离提纯基本操作

一、普通蒸馏

1. 基本原理

液体在一定温度下具有一定的蒸气压，它随着温度的升高而增加，当液体蒸气压增大到与外界压力（通常指大气压）相等时液体沸腾，这时的温度称为该液体的沸点。

纯液态有机化合物在蒸馏过程中沸点范围很小（ $0.5\sim 1^\circ\text{C}$ ），所以蒸馏可以用来测定沸点。用蒸馏方法测定沸点称为常量法，此法所用液体要 10mL 以上，用量较大；若样品量不多时，则采用微量法来测定其沸点。

在同一温度下，不同沸点的物质具有不同的蒸气压，低沸点的蒸气压小。当两种沸点不同的化合物在一起时，由于在一定的温度下，混合物中各组分的蒸气压不同，因此当加热至沸腾时，其蒸气压的组成与液体的组成各不相同，在蒸气中低沸点物质的百分含量将大于原混合液中的百分含量，而高沸点组分的情况则相反。图 2-7 描述 A 和 B 是沸点各为 T_A 和 T_B 的两种能混溶的理想溶液的混合物，两条实线中较低的一条代表 A 和 B 的各种不同组成混合物的沸点，随着混合物的较高沸点的组分含量增多，沸点逐渐上升。较高的曲线代表在其沸点时与液体达到平衡的蒸气组成。两曲线在 100% 的 A 或 100% 的 B 处相交，因为与沸腾的纯液体 A（在 T_A ）相平衡的蒸气中只能含有纯 A，相同的原理适用于纯液体 B（在 T_B ）。

如果将一种组成为 C_1 的 A 和 B 的混合物加热，它将在 T_{C_1} 处沸腾，其蒸气组成 C_2 ，与原始液体相比，它含有更多的两种组分中较易挥发的 A。当进行蒸馏时，A 从液体中选择性地分离出来，液

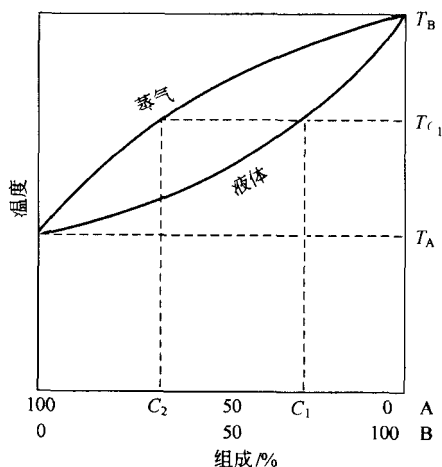


图 2-7 典型的液体-蒸气组成图

体组成逐渐地从 C_1 变化到 100%B, 液体的沸点逐渐从 T_{C_1} 升高到 T_B , 蒸气组成也逐渐从 C_2 变到 100%B。

所以对液体混合物蒸馏, 先蒸出的主要是含低沸点的组分, 后蒸出的主要是含高沸点的组分, 不挥发的则留在蒸馏烧瓶中。

2. 蒸馏装置

蒸馏装置主要包括蒸馏烧瓶、冷凝管和接受器三部分。图 2-8 是最常用的蒸馏装置, 由于这种装置出口处可能逸出馏液蒸气, 故不能用于易挥发的低沸点液体的蒸馏。图 2-9 是可防潮的蒸馏装置。图 2-10 是直接从反应瓶中进行蒸馏并可防潮的装置, 适用于将回流装置直接改成蒸馏装置。图 2-11 是应用空气冷凝管的装置, 常用于蒸馏沸点在 140°C 以上的液体。

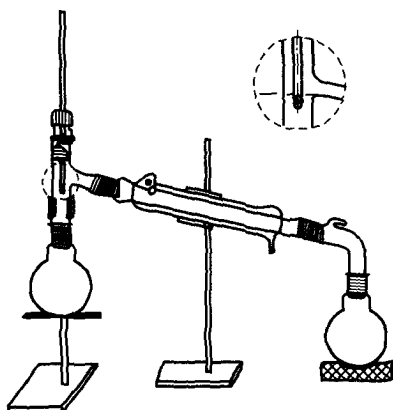


图 2-8 常用蒸馏装置

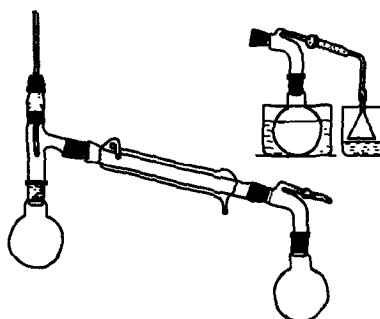


图 2-9 可防潮蒸馏装置

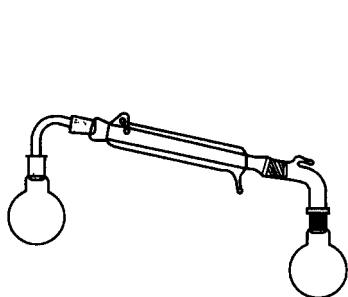


图 2-10 直接蒸馏装置

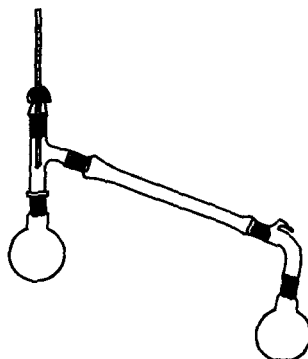


图 2-11 应用空气冷凝管的蒸馏装置

3. 蒸馏装置的安装

蒸馏烧瓶是蒸馏时最常用的容器。它与蒸馏头组合习惯上称为蒸馏烧瓶。圆底烧瓶容量应由所蒸馏的液体的体积决定。通常所蒸馏的原料液体的体积应占圆底烧瓶容量的 $1/3 \sim 2/3$ 。如果装入的液体量过多, 当加热到沸腾时, 液体可能冲出, 或者液体飞沫被蒸气带出, 混入馏出液中, 如果装入的液体量太少, 在蒸馏结束时, 相对地会有较多的液体残留在瓶内蒸不出来。

首先按实验要求选择合适的仪器, 安装的原则是先下后上, 从左到右。把温度计插入螺

口接头中，螺口接头装配到蒸馏头上磨口。调整温度计的位置，务使在蒸馏时它的水银球能完全为蒸气所包围。这样才能正确地测量出蒸气的温度。通常水银球的上端应恰好位于蒸馏头的支管的底边所在的水平线上（图 2-8）。在铁架台上，首先固定好圆底烧瓶的位置，装上蒸馏头，以后在装其他仪器时，不宜再调整蒸馏烧瓶的位置。在另一铁架台上，用铁夹夹住冷凝管的中上部分，调整铁架台与铁夹的位置，使冷凝管的中心线和蒸馏头支管的中心线成一直线。移动冷凝管，把蒸馏头的支管和冷凝管严密地连接起来；铁夹应调整到正好夹在冷凝管的中央部位。再装上接引管和接受器。在蒸馏挥发性小的液体时，也可不用接引管。在同一实验桌上装置几套蒸馏装置且相互间的距离较近时，每两套装置的相对位置必须或是蒸馏烧瓶对蒸馏烧瓶，或是接受器对接受器；避免使一套装置的蒸馏烧瓶与另一套装置的接受器紧密相邻，这样有着火的危险。

如果蒸馏出的物质易受潮分解，应在接受器上连接一个氯化钙干燥管，以防止湿气的侵入；如果蒸馏的同时还放出有毒气体，则尚需装配气体吸收装置。

如果蒸馏出的物质易挥发、易燃或有毒，则可在接受器上连接一长橡皮管，通入水槽的下水管内或引出室外。

要把反应混合物中挥发性物质蒸出时，可用一根 75° 弯管把圆底烧瓶和冷凝管连接起来。

当沸点高于 140°C 的物质时，应该换用空气冷凝管。

4. 蒸馏操作

蒸馏装置装好后，取下螺口接头，把要蒸馏的液体经长颈漏斗倒入圆底烧瓶里。漏斗的下端须伸到蒸馏头支管的下面。若液体里有干燥剂或其他固体物质，应在漏斗上放滤纸，或放一小撮松软的棉花或玻璃毛等，以滤去固体。也可以把圆底烧瓶取下来，把液体小心地倒入瓶里。然后往烧瓶里放入几根毛细管。毛细管的一端封闭，开口的一端朝下。毛细管的长度应足以使其上端贴靠在烧瓶的颈部。也可以投入 2~3 粒沸石以代替毛细管。沸石是把未上釉的瓷片敲碎成半粒米大小的小粒。毛细管和沸石的作用都是防止液体暴沸，使沸腾体系平稳。当液体加热到沸点时，毛细管和沸石均能产生细小的气泡，称为沸腾中心。在持续沸腾时，沸石（或毛细管）可以继续有效，但一旦停止沸腾或中途停止蒸馏，则原有的沸石即失效，在再次加热蒸馏前，应补加新的沸石。如果事先忘记加入沸石，则绝不能在液体加热到近沸腾时补加，因为这样往往会引起剧烈的暴沸，使部分液体冲出瓶外，有时还易发生着火事故。应该待液体冷却一段时间后，再行补加。如果蒸馏液体很黏稠或含有较多的固体物质，加热时很容易发生局部过热和暴沸现象，加入的沸石也往往失效。在这种情况下，可以选用适当的热浴加热，例如，可采用油浴或电热包。

加热前，应再次检查仪器是否装配严密，必要时，应做最后调整。开始加热时，可以让温度上升稍快些；开始沸腾时，应密切注意蒸馏烧瓶中发生的现象。当冷凝的蒸气环由瓶颈逐渐上升到温度计水银球的周围时，温度计的水银柱就很快上升。调节火焰或浴温，使从冷凝管流出液滴的速度约为每秒钟 1~2 滴。应当在记录本上记录下第一滴馏出液滴入接受器时的温度。当温度计的读数稳定时，另换接受器集取。如果温度变化较大，须多换几个接受器集取。接受器都必须洁净，且事先都须称量过。记录下每个接受器内馏分的温度范围和重量。若要集取的馏分的温度范围已经确定，即可按规定集取。馏分的沸点范围越窄，则馏分的纯度越高。

蒸馏的速度不应太慢，否则易使水银球周围的蒸气短时间中断，致使温度计上的读数有不规则的变动；蒸馏速度也不能太快，否则易使温度计读数不正确。在蒸馏过程中，温度计