

有机化学实验

廖清江編著

江苏人民出版社

有机化学实验

廖清江 編著

江苏人民出版社

內 容 提 要

本書內容敘述五十個有機化學實驗的操作步驟與理論解說，對實驗中注意事項，均詳加注釋。

涉及基本操作的實驗，都討論其所依據的原理，應用範圍和常用的儀器及其使用方法等，使能通過具體實例，熟悉一般；有關有機化學實驗的文獻查考和操作的安​​全須知，也均專題簡介，借以提高讀者的獨立工作能力。

本書可作為各高等院校與中等專業學校普通有機化學實驗的教學參考書。

有 機 化 學 實 驗

廖清江編著

*

江蘇省書刊出版營業許可証出〇〇一號

江 蘇 人 民 出 版 社 出 版

南 京 湖 南 路 十 一 號

江蘇省新華書店發行 江蘇新華印刷廠印刷

*

開本 787×1092 耗1/25 印張 12 6/25 字數 285 千字

一九五八年一月第一版

一九五九年八月南京第三次印刷

印數 7,101—11,600

常用酸鹼的濃度

酸	鹼	比重	% (w/w)	1 ml. 含量
鹽	酸	1.18	35% HCl	0.41gm. HCl
硝	酸	1.42	70% HNO ₃	1.00gm. HNO ₃
硫	酸	1.84	95% H ₂ SO ₄	1.75gm. H ₂ SO ₄
醋	酸	1.06	99.5% CH ₃ COOH	1.05gm. CH ₃ COOH
氫	氧化銨	0.90	28% NH ₃	0.25gm. NH ₃
氫	氧化鈉	1.27	25% NaOH	0.32gm. NaOH

元素原子量簡表

元	素	原子量	元	素	原子量
鋁	Al	26.97	鉀	K	39.10
溴	Br	79.92	鎂	Mg	24.32
碳	C	12.01	氮	N	14.008
鈣	Ca	40.08	鈉	Na	22.98
氯	Cl	35.46	氧	O	16.00
鉻	Cr	52.01	磷	P	30.98
銅	Cu	63.57	鉛	Pb	207.2
鐵	Fe	55.84	硫	S	32.06
氫	H	1.008	錫	Sn	118.7
碘	I	126.92	鋅	Zn	65.38

序 言

(一)

社会主义的建設事业要求我們高等学校与中等专业技术学校所培养的人材,在到达工作崗位后,都能很快地熟悉并做好自己的业务工作。为了不断提高工作質量,并能对工作中所存在或发生的問題,进行創造性的鑽研以寻求解決問題的途徑,这就要求在学校教育的过程中,經常注意培养独立工作的能力,使学生最終都能自觉地掌握知識:善于概括、分析和綜合知識,并能結合具体条件来正确运用这些知識。因此,在逐年提高学生独立工作能力的学校教育过程中,每門課程的各种教学形式,應該都有其独特的培养任务。

有机化学是化学、藥学及其他有关專業教学计划中的一門基础課程,而它本身又是在实验工作基础上发展、成長起来的一門学科,所以实验工作是有机化学課程不可缺少的部分。学生在实验室中應該独立地完成所有的实验工作,偉大的化学家門捷列也夫曾經指出:“人們所需要的化学家,不是那些仅仅把書本讀了一次就通曉了这門科学的人,而是那些在这門科学中有足够的技能并勤奋工作的人”。經驗証明:学生在实验室中的独立工作只有事先做了充分准备的条件下,才能获得成效;这些准备工作包括研讀教科書中有关材料和預习实验的內容,了解操作的順序及其理論基础。但是本門課程在教学计划中的地位和学生当时已有的化学知識,都影响着学生实验前准备工作的質量,所以学生在从“不知到知”的学习过程中,應該获得这样的参考資料:对每一实验所涉及的主要原理,操作技术及应注意的事項,均詳加綜述;同时并能随着学生工作能力的发展,逐步提出合理的要求。

編写本書时,曾力求根据上述認識来組織材料,以供初学者的参考。

(二)

普通有机化学的实验,主要包括下列三方面的内容:

1. 基本操作方法:从事普通有机化学实验工作必须掌握的基本操作有:蒸馏、水蒸气蒸馏、减压蒸馏、抽滤、乘热过滤、脱色、再结晶、升华、测定熔点与沸点等,这些实验技术都是制备或精制有机化合物的工作基础。

2. 各类有机化合物的典型反应:主要是熟悉各种官能团(如羟基、羰基、羧基等)所引起的化学性质,以及各种基团在分子中的相互影响,使能从感性认识上熟悉有机物质的性质与其化学结构的关系,进而为从事有机化合物的区别、鉴定或分离等工作提供条件。

3. 有机化合物的制备:通过各类有机化合物的制备,可以了解许多典型的单元反应(如硝化、磺化、酯化、卤代、乙酰化、重氮化、偶合、缩合、氧化、还原等);熟悉反应条件对产品质量的影响、杂质的来源与去除的方法;此外,还可在反复运用基本操作的过程中使之变成熟练的技巧。

在实际工作中,制备有机化合物的实验内容又往往与上述两项内容紧密联系着,例如制备有机物固然要运用许多基本操作,分离或精制反应产物也必然要熟悉产物与杂质的理化性质。

据此,本书在上述范围内选择了50个实验,其中制备与性质的实验内容是并重的;至于大部分的基本操作,则都安排在有关的制备实验内容中,同时并对这些基本操作的主要原理、采用的器材、应用的范围以及操作技术上应注意的事项等,都详加讨论,供学生在实验后参考,使能在实践的基础上,提高一步。此外,对于实验方法或现象的理论解说、操作步骤上应注意的问题及其他类似的方法等,均详加注释,使学生在实验前后既知其然,又知其所以然,同时也体会到实验方法并不是绝对不能更改的,为灵活应用知识启发思路。最后并对有机化学的主要文献及其查阅方法略作介绍,为学生进一步的提高提供方向。

全书的实验是按有机化合物的一般分类系统汇编成章的。为了更好的提高实验效果,某些章次的安排也稍异于一般教科书的编排顺序,例如卤烃这一章被安排在醇、醚、醛与酮等章之后,就更有利于说明:用乙醇、

溴化鈉与濃硫酸制备溴乙烷时,杂质乙醚的来源与去除;利用碘仿反应区别有机化合物的原理与应用范围。

書后另附“有机化学实验安全須知”,供初学者参考。

编写一本参考書,总想使其内容尽可能适合有关专业的教学需要,为了提供一些选择教材的可能性,有許多制备实验所涉及的单元反应是属于同一类型的:例如溴乙烷与碘乙烷的制备(醇羟基被卤素取代的卤代作用),氯仿与碘仿的制备(卤仿反应),硝基苯、間二硝基苯、硝基苯酚与硝基苯胺的制备(芳香族化合物的硝化作用),碘苯与鄰氯甲苯的制备(重氮化作用),乙酸乙酯与水楊酸甲酯的制备(酯化作用),乙酰水楊酸与乙酰苯胺的制备(乙酰化作用)等等。但应指出:以上各組制备实验所运用的基本操作,所控制的反应条件以及产品的分离与提純的方法等,則又不尽全同,所以在時間許可的情况下,适当的进行一些同属于某一单元反应的制备实验,还是有益的。

(三)

在总结十余年教学經驗的基础上进行了本書的编写工作,其中絕大部分的实验都曾在南京藥学院及其前身的有机化学实验課中采用过。在資料的积累、整理与编写的过程中,曾先后参考过下列各書:

1. Adams and Johnson, Elementary Laboratory Experiments in Organic Chemistry (1940, 3th).
2. Adkins, Mc Elvain, Klein, Practice of Organic Chemistry (1940, 3th).
3. Fisher, Laboratory Manual of Organic Chemistry (1938, 4th).
4. Cohen, Practical Organic Chemistry (1924, 3th).
5. Gattermann, Wieland, McCartney, Laboratory Methods of Organic Chemistry (1935, 24th).
6. Cumming, Hopper, Wheeler, Systemic Organic Chemistry (1950, 4th).
7. Anderson, Bachmann, A Manual of Organic Chemistry Laboratory (1953)
8. Vogel, Practical Organic Chemistry (1956, 3th)

9. Lucas, Pressman: Principles and Practice in Organic Chemistry (1949)
10. Cheronis: Semimicro and Macro Organic Chemistry.
11. Norris: Experimental Organic Chemistry (1933, 3th)
12. В. В. Некрасов: Руководство К Малому Практикуму По Органической Химии. (1954) (中文譯本: 由余仲建根据1950年版譯出)
13. Н. Д. Прянишников: Практикум По Органической Химии. (1956) (中文譯本: 由龐礼等根据1952年版譯出)
14. Morton: Laboratory Technique in Organic Chemistry (1938) (中文譯本: 由余孟杰譯出, 1950年出版)
15. Crane, Patterson: A Guide to The Literature of Chemistry (1938)
16. H. A. J. Pieters: Safety in the Chemical Laboratory (1951)

在担任有机化学实验課的教学过程中,曾先后获得雷兴翰教授、高济宇教授、譚自烈教授、刘席珍教授和黄蘭孙教授的指导,郑今芳、白絨祥等同志都是当时的同工者,他們有許多宝贵的意見和經驗,都會被吸收在本書的有关內容中,在此敬向他們深切地表示感激。

在編写本書时,还得到了周瑞仪、崔惠卿、金世美、毕东美、童成貞、应慧卿等同志的协助,他們的教學經驗也充实了某些实验的內容,謹此志謝。

对于承担本書編、排、校、印等工作的同志們,著者对于他們辛勤的劳动也致以崇高的敬意。

最后,著者热望讀者能提供批評与意見。

著 者

1957年4月于南京

目 录

第 一 章	有机化合物的元素定性分析	1
实验 1	元素的定性分析	1
第 二 章	有机化合物的物理常数与纯度的测定	10
实验 2	熔点的测定	10
讨论: 熔点的校正		16
实验 3	沸点的测定	18
讨论: 沸点的校正		22
第 三 章	链烃	23
实验 4	链烃的形成与化学性质	24
第 四 章	醇类	39
实验 5	醇类的化学性质	37
实验 6	戊醇的脱水	41
讨论: 分液漏斗及其使用法		42
讨论: 干燥剂与有机液体的干燥		44
第 五 章	醚类	48
实验 7	乙醚的制备与性质	49
讨论: 容量与重量的换算		52
讨论: 百分产量的计算		54
第 六 章	醛类与酮类	56
实验 8	醛类与酮类的化学性质	57
第 七 章	卤烃	70
实验 9	溴乙烷的制备	70
讨论: 热浴		75
讨论: 冷却剂		78
讨论: 分馏柱及其使用原理		79
实验 10	碘乙烷的制备	80
实验 11	卤仿反应	84

	討論: 過濾	90
	討論: 有机固体的干燥	96
第八章	羧酸与取代羧酸	101
实验12	羧酸的化学性質	101
实验13	羧基酸的化学性質	106
第九章	羧酸的衍生物	110
实验14	乙酰氯的制备与化学性質	110
实验15	乙酸酐的制备与化学性質	115
实验16	乙酸乙酯的制备与水解	119
实验17	油脂与肥皂的化学性質	122
实验18	丙二酸二乙酯的制备	124
	討論: 減压蒸餾	127
实验19	乙酰乙酸乙酯的制备与化学性質	134
第十章	腈类	141
实验20	腈类的化学性質	142
第十一章	鏈狀有机含氮化合物	148
实验21	乙酰胺的制备	148
	討論: 有机晶体的再結晶	151
实验22	乙腈的制备	157
实验23	鏈狀有机含氮化合物的化学性質	159
实验24	氨基酸与蛋白質的化学性質	164
第十二章	芳烴及其取代物	170
实验25	苯的化学性質	170
实验26	溴苯的制备与性質	171
实验27	苯磺酸鈉的制备	176
实验28	硝基苯的制备	178
实验29	間二硝基苯的制备	180
第十三章	酚类	183
实验30	酚类的化学性質	184
实验31	鄰和对硝基苯酚的制备	189
	討論: 水蒸气蒸餾	193
第十四章	芳酸与酚酸	197

实验32	芳酸类的化学性质	198
实验33	乙酰水杨酸的制备	200
实验34	水杨酸甲酯的制备	202
第十五章	芳胺及其衍生物	203
实验35	芳胺的化学性质	203
实验36	苯胺的制备	210
实验37	乙酰苯胺的制备	213
实验38	对硝基苯胺的制备	215
实验39	磺胺(对氨基苯磺酰胺)的制备	218
第十六章	重氮化合物与偶氮化合物	222
实验40	碘苯的制备	223
实验41	邻氯甲苯的制备	226
实验42	偶氮化合物	229
第十七章	多环与稠环系芳香族化合物	240
实验43	三苯甲醇的制备	240
实验44	三苯甲烷染料	245
实验45	葱醌的制备与性质	251
	讨论: 升华	254
第十八章	杂环族化合物	256
实验46	呋喃甲醇与呋喃甲酸的制备	256
实验47	呋喃丙烯酸的制备	258
实验48	喹啉的制备	259
第十九章	多步骤的系统合成	265
实验49	氯胺T的合成	265
实验50	苯佐卡因的合成	269
第二十章	有机化学文献简介	278
	参考书刊	278
	化学期刊	291
	有机化学实验参考书	294
	有机化学实验安全须知	297

第一章 有机化合物的元素定性分析

有机化合物是碳化氢及其衍生物。在有机物质的分子组成中，除碳外，通常还含有氢、氧或氮。这四种元素常被称为有机元素，此因它们是组成有机化合物的主要元素。此外，有机物质分子中也可能含有硫、卤素、磷或其他元素(如砷、锑、汞、铁等)。

元素定性分析的目的在于鉴定组成某一有机化合物的元素。这工作不仅能提供线索，便于选择进一步鉴定有机未知样品的途径与方法，而且还是进行有机样品定量分析的准备阶段。

由于有机化合物分子中的原子一般都以共价键相结合，因此很难在水溶液中离解为相应的离子。为此，就需先破坏其分子，使其中的原子转变为无机化合物后，再利用普通分析化学的反应与方法来鉴定。

破坏有机物分子的常用方法有：①氧化，②与硷金属(钠或钾)熔融。

由于氧的鉴定相当困难、复杂，所以它的存在与否，通常都根据定量分析的结果来判断；假如已知存在各元素百分比的总和小于100%，便可决定有氧存在。

实验1 元素的定性分析

1. 碳与氢的鉴定：在坩埚或蒸发皿中强热氧化铜1—2gm.，数分钟后移置干燥器内放冷，至仍稍呈温热时，便与样品0.1—0.2gm. 混匀①，并将此混合物移入干燥的硬质试管中，装置如图1。

小心加热混合物(样品与氧化铜)②，样

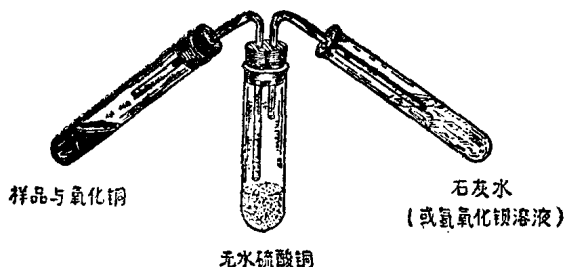
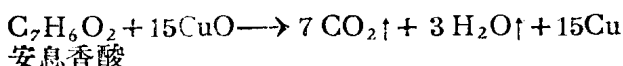
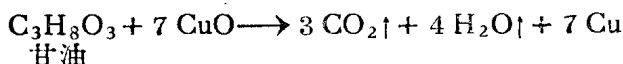
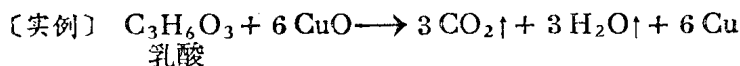
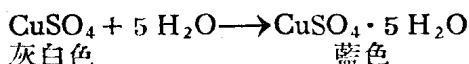


图1 鉴定碳和氢的仪器装置

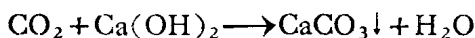
品中的碳和氫就分別与氧化銅中的氧生成二氧化碳与水蒸气。



生成的气体經导管外出,水蒸气就在試管壁或导管壁上冷凝成水滴,同时并使灰白色的无水硫酸銅变成藍色的水合晶体,这現象說明样品中有氫存在。



含有二氧化碳的气体再进入另一試管,二氧化碳就与其中的石灰水(或氫氧化鋇溶液)作用并生成碳酸鈣(鋇),澄明的溶液变成白色混濁狀或析出白色沉淀,此乃說明样品中含有碳。



〔注釋〕 ① 氧化銅放置空中甚易吸湿,有时氧化銅也可能夾帶有机杂质,通过强热便可去尽上述杂质。

若將强热后的氧化銅立刻与样品混合,可能因温度較高而促使样品分解,故需在干燥器內冷却。与样品混合时,为了减少吸收空气中的水分,故在氧化銅尚呈温热时进行这项操作。

样品也須預先干燥,任何吸湿性的水分或結晶水均需除去。

若干受热后較易升华的固狀有机物(如安息香酸等),使其按一般方法与氧化銅混合并放置試管底部后,其上宜再复盖干燥氧化銅适量,使其深度約为5cm. 左右。

② 开始加热时火力不宜太强,火焰也勿固定一处,否則产生的大量气体将使氧化銅粉末冲入导管,并使操作难以繼續进行。

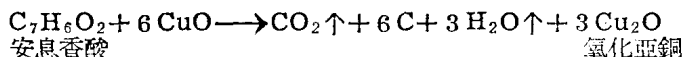
一般先用微火慢慢加热試管,并使火焰从盛有混合物处的前部逐漸向后移动,最后若有必要,也可强灼。

試驗完毕后,应先拆除导管,再行去火(为什么?)

③ 試驗終了,黑色的氧化銅多被还原为金屬銅,时有发亮的銅鏡出現管壁。

底部。洗滌时可加稀硫酸少許，溫熱後當可除去。

有時，氧化銅也可能被還原得不太徹底，此時就有紅棕色的氧化亞銅出現，例如：



④ 樣品若系氣體或其揮發性很大（如乙醚、酒精等），則應將此氣體或其蒸氣通過紅熱的氧化銅層，再將外出的氣體通入石灰水中，便可証實其中含碳。

倘若已知樣品含硫，應將生成的氣體先通過含有重鉻酸鉀的稀硫酸液，使氣體中的二硫化硫被氧化為硫酸而去除後，再通入石灰水中以判斷是否含碳。

⑤ 由於絕大部分有機化合物均含碳和氫，而通常經過燒灼試驗後，已能判斷未知物是否為有機化合物，所以系統分析有機未知物時，鑑定碳和氫的存在，并無必要。

2. 鹵素的鑑定：（1）拜耳斯坦（Beilstein）反應：取一銅絲圈①在燈焰中燒至所發出的火焰與原來的燈焰顏色相同時，取出，稍冷，蘸試料（如氯仿等）少許②，再放入燈焰中燒灼，如有鹵素存在，火焰呈綠色（鹵化銅的蒸氣使燈焰呈綠色）③。

〔注釋〕 ① 銅絲圈可附着在玻棒上，或插于軟木塞上，以免銅絲傳熱燙手。

銅絲燒好後，其表面被復一層黑色的氧化銅膜，在有氧化銅存在時燒灼樣品，鹵素就與銅生成銅鹽，例如：

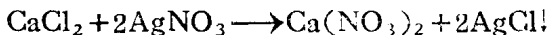
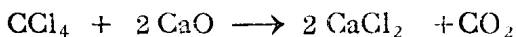


若用燒灼過的氧化銅替代銅絲圈也可。

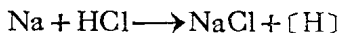
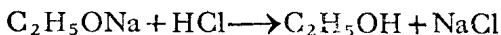
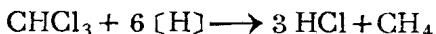
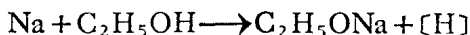
② 樣品若系固體，可先配成溶液，但勿太稀，以免失敗。

③ 用此法鑑定鹵素，操作雖很簡便，但一般多僅能初步判斷鹵素是否存在，此因：①此試驗非常靈敏，樣品內若僅夾有少量含鹵素的雜質，也可產生相同結果，並造成錯誤的判斷。②若干不含鹵素的物質（如硫脲及其衍生物、奎寧、吡啶、烟酸、脲、氯化銅及某些嘌呤類化合物等）也可產生綠色火焰。③較易揮發的含鹵樣品，往往受熱至尚未分解前，已全部蒸發逸去，結果試驗失敗。④根據綠色火焰很難判斷樣品含有何種鹵族元素。

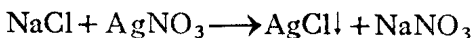
（2）氧化鈣熔融法：投數粒不含鹵素的生石灰于試管中，強熱并乘熱滴入樣品（如四氯化碳等），冷後加水煮沸，為了溶解氫氧化鈣，酌加稀硝酸，過濾，在濾液中加入幾滴5%硝酸銀溶液，乃有鹵化銀沉淀析出，例如：



(3) 斯切潘諾夫(Степанов)法:將样品(如氯仿)3—4滴溶于2—3ml.酒精中,并加入小豌豆粒大小的金屬鈉一小块,不久混合物即开始沸騰。如果发热很高,可將試管浸在水中冷却,此时試管中的液体通常变渾或析出难溶于酒精的鹵化鈉沉淀(有时溶液也变黄或变棕)。



俟金屬鈉全部溶解后(必須詳加檢查),加入蒸餾水 3—4ml. 再加 10—20% 稀硝酸,至对石蕊試紙呈酸性反应后,滴入数滴硝酸銀溶液,样品若含鹵素就析出鹵化銀沉淀或呈混濁状:



3. 硫、氮、鹵素的鑑定(鈉熔法): 有机样品与金屬鈉共熔后,样品中的碳、氢、氧、硫、氮或鹵素等就轉变为相应的水溶性电解質,例如:



再利用无机定性分析的原理与方法,便可鉴定硫、氮或鹵素是否存在。

(1) 鈉熔分解: 在干燥試管内投入金屬鈉一小粒①, 用試管夾夾住試管, 小心加热使鈉熔融, 待鈉蒸气充滿試管的下部后, 停火, 加入样品②, 俟其分解反应停止后, 繼續加热并將試管底部热紅, 去火, 乘热將試管底部浸入盛有 15ml. 蒸餾水的小燒杯內③, 热試管遇水破裂④, 用玻璃棒搗碎大块殘渣, 溫热, 過濾⑤, 无色的澄明濾液用作鉴定硫、氮、鹵素的試液。

〔注釋〕 ① 金屬鈉易和空气中的水分与氧气作用, 故常儲浸于煤油中, 取用时不得直接用手拿取, 也不可与水接触或在空气中放置过久。(决不要把貯鈉的瓶子接近水槽或水池!)

在實驗室中取用少量金屬鈉時，可在干燥的桌面上鋪一張光滑的白紙（或白磁板），用鉗子夾出浸于煤油中的鈉塊并放置紙上，用濾紙拭干鈉塊表面上的煤油，其外表若有白色固狀物存在（是什麼？如何產生的？）可用刀切去，然后用刀尖切取具有金屬光澤的金屬鈉一小粒，其大小如豌豆或麥粒狀（約3立方毫米），余者仍投入原瓶并使浸于煤油中。刀尖应在煤油中浸洗，以去尽可能附着其上的鈉屑。白紙或磁板上的任何鈉屑也应投入原瓶，不得遺留桌上。

● 样品用量：若系液体，三滴即可；若系固体，約一刀尖（1—2毫克）。

欲配制含有硫、氮、卤素的样品，可取对氯苯磺酰胺与 D.D.T. 的混合物。实验時間許可時，可再發給未知样品一个。

当鈉蒸气与样品接触后，立刻发生猛烈的分解作用，有时并將发生輕微爆炸，所以操作者应远离試管口，以免危險。

同时还应注意：勿使样品沾着管壁，否則难与鈉蒸气接触，以致分解作用不完全。倘若不慎发生了这种情况，未能与鈉接触的样品就不可引入水中，以免影响各元素鉴定試驗的进行及其准确性。

有些样品与鈉共熔時，易发生猛烈的爆炸現象，若在熔融前酌加干燥碳酸鈉少許，使其受强热后分解出二氧化碳，便可緩和剧烈的作用。

对于較易揮发的样品，可与金屬鉀共熔，因为鈉的熔点为 97.5°C ，沸点为 880°C ，而鉀的熔点为 62.3°C ，沸点为 760°C 。

● 操作者此時应特別小心，远离臉面，最好能在通风櫥內或帶上护目鏡后进行操作，因为試管中若有剩余的鈉，与水接触便將发生剧烈的作用，甚至引起輕微的爆炸。

为了安全起見，也可將燒紅的試管先插于一块圓石棉板的中央（石棉板的大小正好能盖住小燒杯），然后再与杯中的水接触，当可避免鈉粒外濺，触及皮肤的危險。

此外，也可改將紅热的試管放冷后，將試管底部在干燥而清潔的磁鉢內击碎，加入酒精 2 ml.，使与可能留存的过剩金屬鈉作用，至不再有氫气外出后，加入 15 ml. 蒸餾水，移入燒杯，溫熱，過濾，所得濾液便可供用。

● 由于鈉熔融時溫度較高，所以最好能用干净的硬質試管（長約 50—100 mm. 直徑約為 8—9 mm.）。但按此法試驗，每次要破損試管一支，所以也可改用下法：將熔融操作在一較大的試管（長度 100 mm. 直徑 13 mm.）中进行，冷至室溫，加入酒精 2—3 滴，用玻棒攪碎燒焦的熔融物，俟不再有氫气外逸后，再滴加蒸餾水 2—3 滴，至金屬鈉确已全部破坏去尽后，加入稍多的蒸餾水，溫熱，過濾，試管再用蒸餾水連續洗滌 3—4 次，合并洗液与濾液（共約 5—10 ml.），便可供用。

④ 用小張的折叠濾紙過濾，除去炭渣及玻璃碎片。

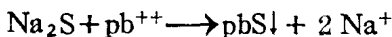
所得濾液應呈鹼性(為什麼?)，倘若濾液不呈鹼性時，還應酌加氫氧化鈉溶液使成鹼性後供用。

最後所得的濾液必須無色而澄明，有顏色的濾液不得供用，必要時可用骨炭脫色後重新過濾，但一般多重新小心的進行鈉熔分解試驗，因為濾液有顏色，表示分解作用未完全，其原因不外：鈉太少，樣品太多，或因樣品未能完全觸及鈉的蒸氣。

由上可知：鈉熔融分解時，鈉的用量太少，分解作用較難完成；鈉量太多，最後與水作用時又易引起爆炸的危險。為了克服上述缺點，可以改進操作方法如下：將大小猶如豌豆粒的金屬鈉投入試管中，加入樣品(或先加樣品，後加鈉粒)，加熱，俟鈉熔融並有鈉的蒸氣從試管底部升起時，去火，再加入樣品少許，再加熱，然後再重複一次，最後加熱至試管底部燒紅後，放冷，加入酒精 1ml，攪拌，使任何留有的金屬鈉被分解至不再有氫氣外逸時，加入溫熱的蒸餾水 10—15ml，溫熱，過濾，所得的無色濾液便可供用。

⑤ 將有機樣品分解為水溶性的離子化合物，尚有下列各法：①鎂—碳酸鉀分解法：取粉狀無水碳酸鉀(2份)與鎂粉(1份)的混合物與樣品共熔。某些樣品(如重氮化合物)受熱後容易失去氮氣者，常用此法。②鋅—碳酸鈉分解法：取含鋅粉與無水碳酸鈉的等量混合物與樣品共熔。含硫樣品經此處理後，生成的硫化鋅不溶於水，故用殘渣鑑定其是否含硫。用此法鑑定氮時可不受硫的影響。對於低沸點的樣品(如溴乙烷等)，採用此法也較易成功。

(2) 硫的鑑定：(甲)將濾液 1 ml. 加入 2—3ml. 內含數滴醋酸鉛溶液的 10% 氫氧化鈉溶液中，若有黑色硫化鉛沉淀析出，證明樣品中含硫。



〔注釋〕 如果樣品含硫較少，反應液就變為褐色。有時也可能僅見溶液呈黃色，但若將此溶液放置片刻，再行過濾，濾紙上仍有硫化鉛沉淀可見。

(乙)取濾液 1 ml.，加 1—2 滴新鮮配制的 0.5% 亞硝酰鐵氰化鈉溶液，若有深的紅紫色出現，表示溶液中含有硫化鈉，也即樣品中含硫。

〔注釋〕 此為鑑定硫化物最靈敏的方法，其化學變化過程尚乏定論，一般解說如下：

