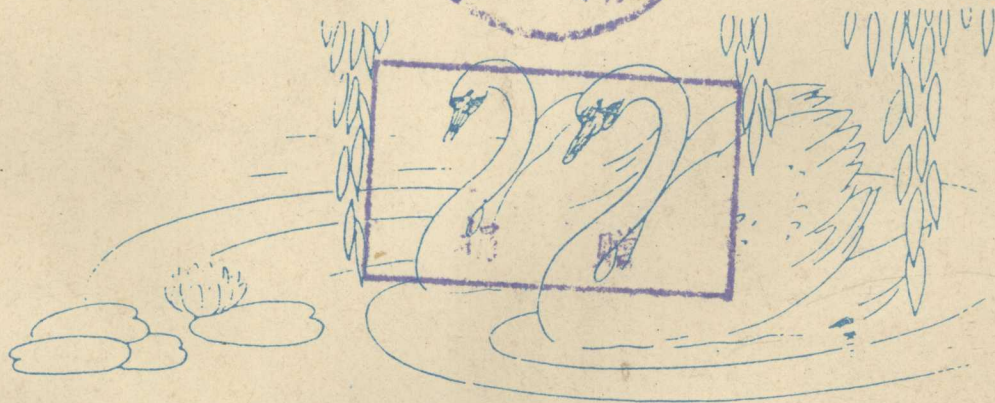


019608

019608

有机分析实验

湛江师院 沈 毅



0656-33

一九九二年三月



A0359109

前

言

有机分析化学是研究分离、鉴定和测定有机化合物的一门科学。随着我国“四化”建设的蓬勃发展，有机分析起到了越来越重要的作用。例如在石油化工、国防化工、日用化工、有机合成、医药卫生、环保监测、染料及药物工业等生产过程中的控制分析、商品检验等都需要有机分析。它已成为有机化工生产和进行有机化合物科学研究不可缺少的重要手段。

本教材是供有机分析专业课实验使用。内容涉及元素分析、官能团分析、色谱分离等方面，这些实验技术在国内已有一定的应用基础。

对培养实际工作能力很有意义。此外，在教材中也安排了化学鉴定法中的溶解度分组实验，对于学生把以往所学的有机物知识进行系统归纳和整理会有所帮助。

由于时间仓促，个人水平有限，必会带来错误及不妥之处，欢迎各位师生提出宝贵意见。

0656-33

1

目 录

实验一 初步检验..... 1

实验二 有机化合物元素定性分析..... 3

实验三 溶解度分组试验..... 8

实验四 官能团定性分析..... 13

实验五 羟基的定量分析(乙酰化法)..... 18

实验六 气相色谱仪原理及构造..... 21

实验七 气相色谱定量分析——归一化法..... 27

0220-33

实验一 初步检验

一、目的要求

通过初步检验，了解有机物的某些性质，供有机化合物系统鉴定分析参考。

二、原理

初步试验是有机化合物系统鉴定的第一步。通过对有机物的物理状态、颜色、气味、灼烧等试验，可对未知试样有初步的了解。作为检定和分析工作的第一手资料。加上元素定性分析，可初步推测未知物属哪一类型，并为进一步的分析鉴定提供线索。

三、实验步骤

1、物理状态

用药匙小端取固体样品少许，放在瓷坩埚盖上，或用滴管取2~3滴液体样品放入小试管中，仔细观察其物态。固体物质观察其是晶体还是粉末，液体物质观察其是否澄清、粘稠、有无悬浮物等。

2、颜色

观察样品的颜色，注意颜色是否均匀、分析颜色的来源。是单一的颜色还是夹杂有其它颜色，是试样的颜色还是杂质带来的颜色。推测颜色和分子结构的关系。

3、气味

闻气味时不要把鼻孔凑到容器口去猛吸气。对于具刺激性气味的

化合物，应放远一点，用手扇动其蒸气辨别之。

4. 灼烧

取固体样品 0.1g 或液体样品 3 滴，放在瓷坩埚盖的边上，把坩埚盖置于泥三角上，用酒精灯小心加热，观察试样是否熔化、升华、气化？用 PH 试纸检验放出气体的酸碱性。另取一份相同量的样品直接伸到火焰中点火燃烧，观察火焰的颜色和燃烧时烟雾的颜色。有无爆炸（火焰跳动并有噼啪声）？如果试样炭化，需用大火强烈灼烧；如果留有残渣，把它烧到几乎白色，冷却后加 1~2 滴蒸馏水，用石蕊试纸试其酸碱性。再加 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸 3 滴观察有无二氧化碳气体放出。

四、样品

甲苯、蔗糖、溴化苯、丁醇、尿素、硝基苯。

五、记录

用上述样品进行物态、颜色、气味、灼烧等试验，并把结果填入表中。

样 品	结 构 式	物 态	颜 色	气 味	灼 烧		
					熔化、炭化、 燃烧的情况	火焰性质(颜 色、亮度、烟 的多少)	残 渣 (颜色、酸碱 性)

六、思考题

- 1、为什么有些有机物具有颜色？常见的生色团有哪些？
- 2、从结构上分析，苯胺、苯酚是否有色？而实验室中看到苯胺和苯酚常常有色，原因何在？

实验二 有机化合物元素定性分析

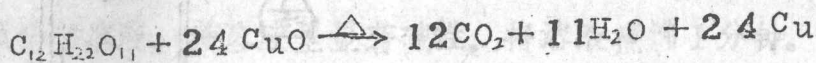
一、目的要求：

- 1、学习有机化合物中元素分析的原理和意义；
- 2、掌握有机物常见元素的检验方法。

二、原理：

有机化合物有数百万种，但是组成一般有机化合物的元素并不多，最常见的有：碳、氢、氧、氮、硫、卤素等。元素定性分析即鉴定有机物的元素组成，是有机分析中重要的一步。

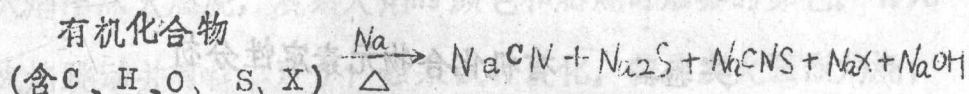
碳氢两元素通常采取将有机物氧化分解，使碳氧化生成 CO_2 ，使氢氧化生成 H_2O 的方法而检出。例如：



一般有机物都含有碳、氢这两种元素，所以在有机定性分析中，经过灼烧试验知道是有机物以后，就不再鉴定碳与氢。

有机物的各元素原子间大都是以共价键相结合的，很难在水中离

解出相应的离子。为了便于各种元素的检出，需要将样品分解。使元素转变成以离子的形式存在，再利用无机定性分析的方法来鉴定。分解有机物的方法很多，最常用的是钠熔法，即将有机物与金属钠加热共熔，结果，有机物被分解，分子中的氮、硫、卤素等元素转变为氰化钠、硫化钠、硫氰化钠、卤化钠等可溶于水的无机化合物，然后进行离子鉴定。



有机物中氧元素的检验，还没有简便的好方法，通常是通过官能团鉴定试验或者根据定量分析结果，各元素含量百分比之和是否等于100%来判断是否含有氧元素。

三、实验步骤：

(一) 碳和氢的检验：

取0.2g干燥的试样(蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)与1g干燥氧化铜粉末，放在表面皿上混和均匀，装入干燥的硬质试管中⁽¹⁾。如图1-1装置好。试管口稍微向下倾斜，导气管插入盛有澄清饱和石灰水的试管中。用酒精灯加热试管，观察现象。

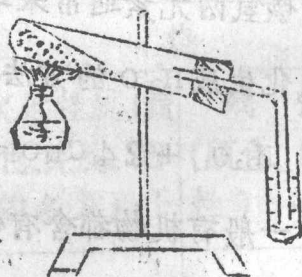


图1-1：碳和氢的鉴定

若导出气体使石灰水变浑浊，说明有二氧化碳生成，表明试样中有碳元素；试管口壁出现水滴，则表明试样中有氢元素。

实验完毕，应先将导管从石灰水中取出，再熄灭灯火。

(二) 氮、硫和卤素的检验

1. 钠熔法分解试样：

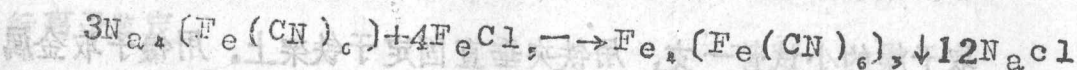
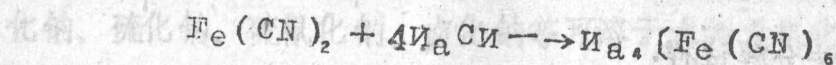
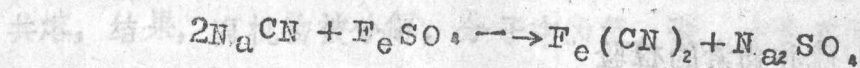
取干燥的小试管一支，用铁夹垂直固定于铁架上。用镊子取金属钠一小块放在滤纸上用小刀切取一粒表面光滑大小如黄豆，用滤纸拭干钠的表面附着的煤油，迅速投入试管底部⁽²⁾。用酒精灯在试管底部加热使钠熔化，待钠蒸气上升达1~2 cm时，立即加入少量固体试样（体积约与金属钠大小相同），加样时注意使试样直落管底，不要沾在壁上。强热至试管底部红热时再加热1~2分钟使试样分解完全。停止加热冷至室温，加入1ml乙醇，使过量的金属钠分解。反应完后加入8ml水加热煮沸，过滤再用6ml水洗涤残渣，合并滤液。得无色或淡黄色澄清的试液，留作元素分析用⁽³⁾。

2. 氮、硫、卤素的鉴定

(1) 氮的鉴定——普鲁士蓝试验

取钠熔溶液2ml加入5滴新配制的硫酸亚铁溶液和4~5滴10%氢氧化钠溶液，使溶液呈显著碱性。将溶液煮沸1分钟。如果含有硫此时就会出现黑色的硫化亚铁沉淀。须过滤除去，（也可用吸管小心吸出上层清液，弃去残渣。）冷却后，加2~3滴5%三氯化铁溶液。再加10%硫酸直至生成的氢氧化铁恰好溶解。即有蓝色沉淀生成，

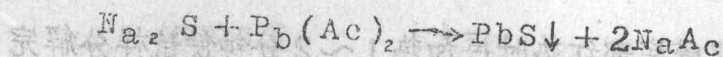
证明含有氮。(有时只有蓝绿色, 而不见沉淀, 可能是熔融不彻底, 应重做。)有时沉淀太少, 不易观察, 可过滤, 深蓝色细粒沉淀在白色滤纸上, 观察很清楚。



普鲁士蓝

(2) 硫的鉴定:

取1ml 钠熔溶液于小试管中, 加入10%醋酸使呈酸性后, 再加几滴5%醋酸铅溶液, 有黑褐色硫化铅沉淀生成, 证有硫存在。



(3) 硫和氮同时存在的鉴定 (4):

取1ml 钠熔溶液于小试管中, 加10%盐酸使试液呈酸性, 再加5%三氯化铁溶液1~2滴, 若呈血红色, 表明有硫氰酸根(CNS^-)存在, 即试样同时含有硫和氮元素。

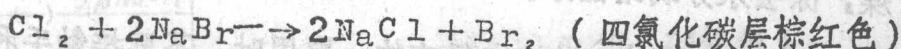
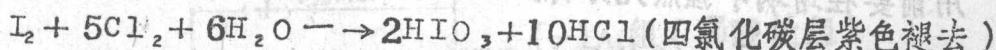
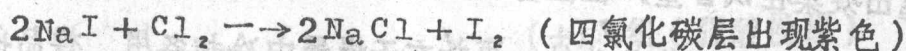
(4) 卤素的鉴定

取1ml 钠熔溶液于小试管中, 用5%硝酸酸化, 煮沸数分钟, 驱尽可能存在的 CN^- 和 S^{2-} 。(生成HCN和 H_2S 放出, 均有毒, 勿吸入)放冷后加10%硝酸银溶液几滴, 如有沉淀表明含有卤素。

(5) 溴、碘的鉴定:

取2ml 钠熔溶液, 用10%硫酸至呈酸性, 微沸数分钟, 冷却后

加入1ml 四氯化碳和1滴新配制的氯水，如四氯化碳层中呈现紫色表示溶液中含有碘。继续加入氯水，边加边摇，若紫色渐褪并出现棕红色，则表明试样中还含有溴。



(6) 氯的鉴定

若按(4)方法检定含卤素，而(5)试验又不会溴和碘，则已证明所含的卤素为氯。

若同时含有硫、氮、溴和碘，则用下法检验。取5ml 钠熔溶液，用5%硝酸至酸性，加热煮沸除去 H_2S 和 HCN 后，加入充分的硝酸银，使卤化银沉淀完全。过滤，弃去滤液，沉淀用30ml 水洗涤，再与10ml 0.1%氨水一起煮沸2分钟，将不溶物过滤除去，在此滤液中加5%硝酸至呈酸性，然后滴加硝酸银，如有白色沉淀或白色混浊出现，表明含有氯。

四、思考题：

1、做钠熔时，加入样品，试管烧红后，为什么要在冷却后加入乙醇而不加水？

2、鉴定卤素时，若试料含有硫和氮，用硝酸酸化，再煮沸，可能有什么气体逸出？应如何正确处理？

注 释

(1) 试样和试管都必须干燥，若不预先干燥，则加热时，其中水气逸出凝集在试管壁，往往会误认为样品分解化合生成水。氧化铜使用前要在坩埚中强热几分钟，再放在干燥器中冷却备用。样品也须预先干燥，除去水分或结晶水。

(2) 金属钠是放在煤油中保存的，取用时，不要接触手和水，也不能放置空气中太久。切取时，要切去其外表的氧化物，取有金属光泽的部分。

(3) 如果滤液呈棕色，表明试样因加热不够分解不完全，这会造成某些元素不能被检出，故需重做。

(4) 在钠熔时，若用钠较小，硫和氮通常形成 NaCNs ，因此，在前面(1)、(2)实验中，如未检验出氮和硫元素，必须做本实验。

实验三 溶解度分组试验

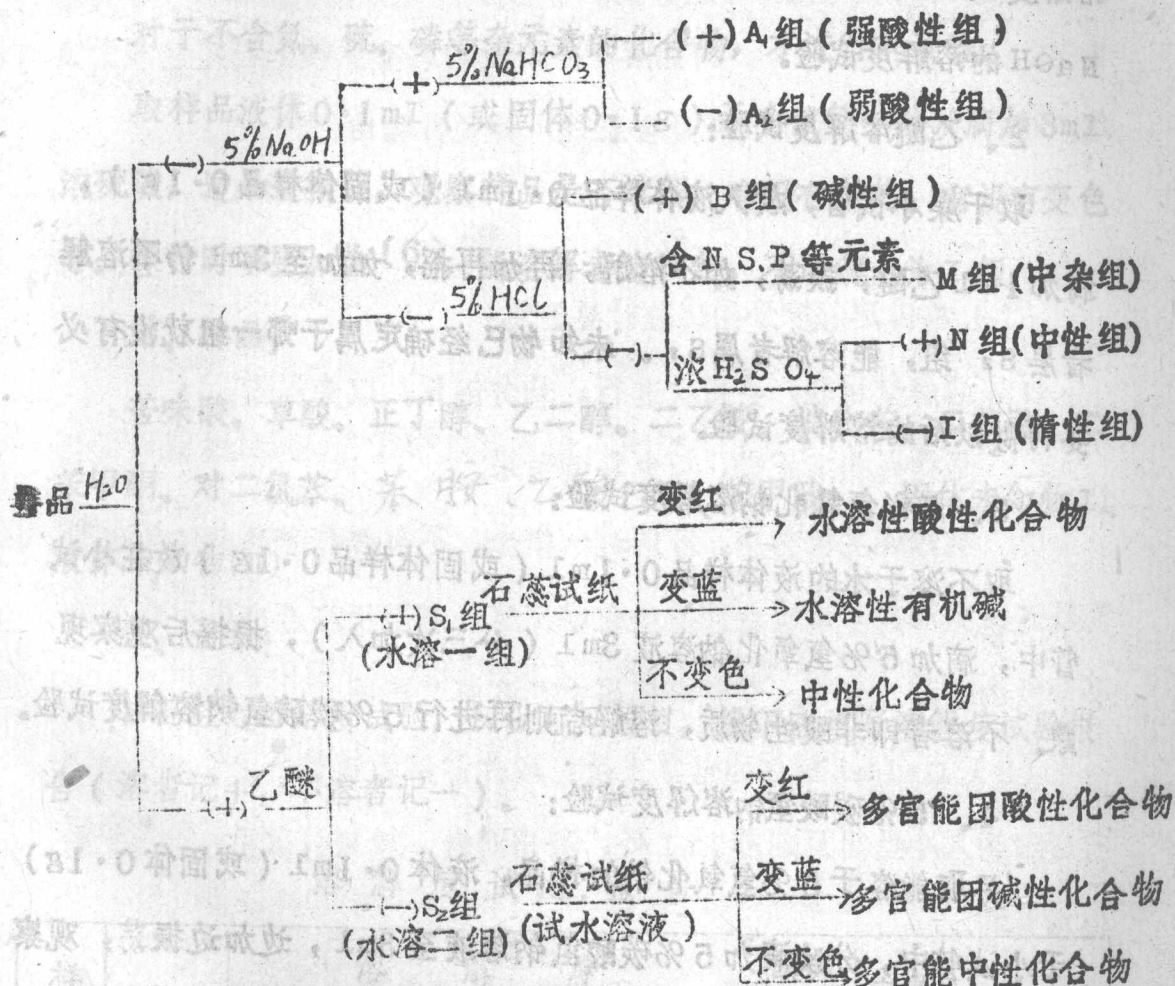
一、目的要求：

熟练掌握根据有机化合物的溶解度来分组的方法。

二、原理：

有机化合物种类繁多，在系统鉴定中，为了缩小试验的范围，通常用水、乙醚、5%氢氧化钠、5%碳酸氢钠、5%盐酸、浓硫酸等六

种溶剂。把有机化合物分成八组。凡溶质在30倍量以下溶剂中完全溶解者就认为可溶；如所需溶剂大于30倍量，就认为溶质在这种溶剂中不溶。通过溶解度试验，有机物可分为下列八个溶解度组。



三、实验步骤 (1)

1. 水溶解度试验:

取 0.1ml (2) 液体样品 (或 0.1g 固体样品), 放入小试管中, 以滴管滴入 1ml 蒸馏水后, 振荡之, 如不溶解, 再加 1ml 水振荡,

不溶者继续加水至 3ml，振荡后仍不溶解者，即作不溶论。如为液体，混合振荡后呈乳浊液，静置后分为两层者表明样品不溶于水。

溶于水的样品，要用石蕊试纸试其酸碱性〔3〕，并且再做乙醚的溶解度试验。不溶于水的样品，不必做乙醚溶解度试验，直接做 5% NaOH 的溶解度试验。

2、乙醚溶解度试验：

取干燥小试管，放入液体样品 0.1ml（或固体样品 0.1g），滴加 1ml 乙醚，振荡，如不溶解，再加再摇，如加至 3ml 仍不溶解者属 S₂ 组，能溶解者属 S₁。未知物已经确定属于哪一组就没有必要再做以后的溶解度试验。

3、5% 氢氧化钠溶解度试验：

取不溶于水的液体样品 0.1ml（或固体样品 0.1g）放在小试管中，滴加 5% 氢氧化钠溶液 3ml（分三次加入），振摇后观察现象。不溶者即非酸性物质，溶解者则再进行 5% 碳酸氢钠溶解度试验。

4、5% 碳酸氢钠溶解度试验：

另取能溶于 5% 氢氧化钠的样品，液体 0.1ml（或固体 0.1g）于小试管中，分次滴加 5% 碳酸氢钠溶液至 3ml，边加边振荡，观察溶解情况，溶解者为 A₁ 组，不溶者为 A₂ 组。

5、5% 盐酸溶解度试验：

另取不能溶于 5% 氢氧化钠的样品，液体 0.1ml（或固体 0.1g）于小试管中，分三次〔4〕加入 5% 盐酸 3ml，振摇后能溶解者为碱

性化合物，属B组。

6. 浓硫酸溶解度试验〔5〕。

对于不溶于5%盐酸的样品，如元素分析中已知为含氮、硫、磷等元素的中性物质，不必进行本试验测定，它们属于M组。

对于不含氮、硫、磷等杂元素的化合物，才进行本试验。

取样品液体0.1ml（或固体0.1g）于小试管中分次滴加3ml浓硫酸，边加边振荡，观察样品是否溶解，有没有放热、有没有变色等。操作时不要加热〔6〕，能溶解者为N组，不溶解者为I组。

四、样品：

苦味酸、草酸、正丁醇、乙二醇、二乙胺、溴化苯、二苯胺、二苯甲酮、对二氯苯、苯胺、乙酸乙酯、苯甲酸、固体未知物(I)、液体未知物(II)

五、记录：

样品经过溶解度试验，初步可见眉目，按下表填写溶解度试验报告（溶者记+，不溶者记-）。

溶解度试验报告

样品	结构式	溶解度						酸碱 性(水 溶者)	应属 何组	溶解原因
		水	乙醚	5% NaOH	5% NaHCO ₃	5% HCl	H ₂ SO ₄			

六、思考题:

1、不溶于水者不做乙醚试验,不溶于5%氢氧化钠者不做5%碳酸氢钠试验,为什么?

2、一样品经元素分析知道含有氮、溶解度试验结果,不溶于水、5%NaOH、5%HCl、而能溶于冷浓硫酸。有人据此确定它属于N组。请你分析一下这个判断是否正确,并说明理由。

注 释

(1) 在做溶解度分组试验时要注意:

(1) 溶解度试验,要依次进行,切勿倒置,以免混淆。

(2) 用量要相对正确,以免影响结果。

(3) 在溶解度试验中,溶解这一概念,不仅包括普通单纯的溶解,而且还包括溶剂与溶质之间发生化学反应,甚至反应后产生一种新的不溶性的沉淀及发热、变色等都属于“溶解”范围。

(2) 0.1ml液体的估算方法:取你常用的滴管一支,吸入液体,再逐滴滴入小量筒至刻度1ml处,测出滴数,就可估算出0.1ml液体约几滴。

(3) 在溶解度试验中,对于水溶性的样品还应该用石蕊或酚酞试其溶液酸碱性。

(4) 某些有机碱的盐酸不溶于过量的盐酸中,故盐酸一次不可加太多,须分几次加入。

(5) 在浓硫酸溶解度试验时，所用的试管一定要干燥，否则在加入硫酸时，遇到水会发热而易被误为“溶解”。

(6) 在进行溶解度试验时，一般不应该加热，必要时只能在 50°C 水浴中温热片刻，且还需待冷至室温后再观察结果。在进行浓硫酸溶解度试验中，不可加热。

实验四 官能团定性分析

通过溶解度试验确定有机物属于哪一组后，即可以进行官能团检验，从而确定试样含有哪些官能团，如确定未知物的结构提供有力的证据。

目的要求

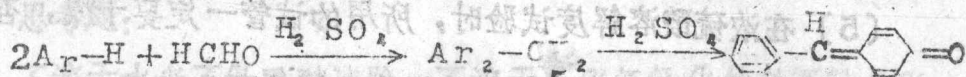
1. 通过甲醛~硫酸试验掌握芳烃与脂烃的鉴别方法。
2. 通过硝酸银乙醇溶液试验，认识不同烃基结构的卤代烃对反应速度的影响。
3. 通过兴斯堡试验 (Hinsberg Test) 掌握区别一级、二级、三级胺的方法。

(一) 脂烃与芳烃的检定

一、原理

芳香烃结构稳定，不容易发生化学反应，因此，与烷烃同属 I 组，但芳烃可与甲醛~硫酸发生显色反应〔1〕，而烷烃无反应。甲

醛—硫酸与芳烃的反应式如：



各种芳烃在本试验中产生的颜色如下：

苯、甲苯、正丁苯	红色
叔丁苯、三甲苯	橙色
联苯、三联苯	蓝色
萘、菲、蒽	蓝绿色

卤代芳烃 粉红至紫红色

苯醚 紫色

苯乙酮 黄色

二、实验步骤

取 8 支小试管各加入 1ml 浓硫酸和滴加 1 滴甲醛 (2)，(37—40 % 的福尔马林溶液) 即配成了甲醛—硫酸试剂。

取固体样品 3~5 mg 或液体样品 5 滴，溶于 2—3 滴非苯溶剂 (如环己烷、氯仿、四氯化碳等) 中。然后用吸管分别把试样溶液加到甲醛—硫酸试剂中，不要摇动，静置片刻观察颜色变化。

三、样品

苯、甲苯、联苯、萘、蒽、硝基苯、溴苯、溴乙烷。

(一) 卤代烃的检定

一、原理

元素分析测得含有卤素的化合物，可通过硝酸银乙酸溶液试验来