

有机分析实验

● 陕西师范大学
● 西北师范大学
● 上海师范大学

陕西师范大学出版社

556
-32
256

有机分析实验

陕西师范大学
西北师范大学 编
上海师范大学

江苏工业学院图书馆
藏书章

陕西师范大学出版社

51.08.5 11.11 58.0

(陕)新登字008号

陕西师范大学出版社

陕西师范大学出版社

陕西师范大学出版社

陕西师范大学出版社

有机分析实验

陕西师范大学
西北师范大学 编
上海师范大学

陕西师范大学出版社出版发行

(西安市陕西师大20信箱)

(邮政编码 710062)

陕西省新华书店经销

西安市蓝田县印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张5.75 插页1 字数124千

1992年8月第1版 1992年8月第1次印刷

印数：1—3000

ISBN 7-5613-0620-0

0.35 定价：2.80元

前言

有机分析化学是研究有机化合物成份的检出、含量测定及其化学结构鉴定的一门科学。它是人类了解、认识和研究有机化合物的重要手段、不仅对有机化学的发展起着重大的推动作用，而且对于分子生物学、医药学和石油化工、环境科学、材料科学和国防科学的发展也起着极其重要的作用。

有机分析化学，是高等师范院校化学系的主要选修课。而有机分析实验，又是有机分析化学课程的主要组成部分。为了配合由西北师大和陕西师大等6院校合编的《有机分析教程》教材的使用，我们各校先后编写了相应的有机分析实验讲义。经过多年使用和反复修改，在此基础上，我们经整理、充实而合编成这本实验教材。

本教材所选实验，以化学分析法和仪器分析法并重，既考虑反映实验的先进水平，又紧密结合当前师范院校的实验教学实际。根据这一原则，本书共选编了27个实验，主要分为5部分：有机定性分析，有机元素定量分析，有机官能团定量分析，波谱分析和色谱分析法。关于有机化合物物理常数的测定和常用的混合物分离法，如蒸馏、萃取、重结晶等，因在其它有关的实验书中已有介绍，这里就不再赘述。每个实验分实验目的、原理、仪器和试剂、实验步骤4部分，最后列有必要的注释，以使学生了解实验中的关键问题和注意事项。

本书所列的实验，可供师范院校本科生、研究生使用，同时可供工、医、农等不同类型院校，根据教学需要而选用。也可供科研和生产单位从事有机分析的同志参考。

参加本书编写的有：刘谦光(主编)、陈战国、高永吉(陕西师大)、郑尚珍(西北师大)、丘礼元(上海师大)。

在本书的编写过程中，得到西北师大沈序维教授的热情支持，潘原同志为本书精心绘图，在此一并表示深切的感谢。

由于编者业务能力有限，错误和不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

本书在编写过程中，参考了有关文献，并得到了有关单位的帮助，在此一并表示衷心的感谢。

本书由刘谦光主编，陈战国、高永吉、郑尚珍、丘礼元共同编写。全书共分四章，第一章为绪论，第二章为定性分析，第三章为定量分析，第四章为仪器分析。本书可作为师范院校本科生的教材，也可供从事有机分析的同志参考。

目 次

第一部分 有机化合物定性分析

实验一 元素定性分析—钠熔法	(1)
实验二 溶解度分组试验	(6)
实验三 官能团分类试验	(10)
一、分类试验的条件和步骤	(10)
二、各类官能团的鉴定	(11)
实验四 衍生物的制备	(21)
1. 芳香烃类的衍生物	(21)
2. 卤代烃的衍生物	(22)
3. 醛和酮的衍生物	(23)
4. 醇的衍生物	(25)
5. 羧酸的衍生物	(26)
6. 氨基酸的衍生物	(26)
7. 胺的衍生物	(27)
8. 酚的衍生物	(28)
9. 酰胺、酰亚胺的衍生物	(29)
实验五 未知物的系统鉴定	(31)

第二部分 有机元素定量分析

实验六 碳和氢的测定	(41)
------------	--------

实验七	氮的测定	(47)
一、	杜马(Dumas)法	(47)
二、	基耶尔达(Kjeldahl)定氮法	(53)
实验八	示差热导法测定碳、氢、氮	(59)
实验九	硫的测定	(67)
实验十	卤素的测定	(72)
(1)	一、氧瓶燃烧—汞液滴定法测定氯和溴	(72)
(0)	二、氧瓶燃烧—硫氰酸铵法或汞液法	(76)
(01)	测定碘	(76)
实验十一	磷的测定	(79)
(11)	一、氧瓶燃烧—碱液滴定法	(79)
(18)	二、克氏分解—钼蓝比色法	(80)
(18)		
(88)		
(88)	第三部分 有机官能团定量分析	
(88)		
实验十二	羟基的测定	(84)
实验十三	烷氧基的测定	(87)
实验十四	不饱和度的测定—碘值法	(92)
实验十五	羰基的测定—羟胺法	(96)
实验十六	羧酸的测定	(100)
实验十七	酯基的测定	(102)
一、	皂化—酸回滴法	(102)
二、	分光光度法	(104)
实验十八	氨基的测定	(108)

实验十九	氮杂环化合物的测定—非水电位滴定法	(112)
------	-------------------	-------

第四部分 波谱分析

	紫外光谱法	(118)
实验二十	安息香的定性定量测定	(128)
实验二十一	用紫外光谱法区别紫罗兰酮的异构体	(131)
	红外光谱法	(132)
实验二十二	用红外光谱法鉴别羧酸衍生物	(140)
	核磁共振法	(142)
实验二十三	¹ H NMR鉴别氯丁烷异构体	(147)

第五部分 色谱分析

实验二十四	黄杨叶中 β -胡萝卜素的柱色谱分离和鉴定	(151)
实验二十五	薄层色谱法—氨基酸的分离和测定	(154)
实验二十六	离心薄层色谱法分离有机胺混合物	(158)
实验二十七	气相色谱法测定苯的混合物	(162)
附录		

一	各类有机物的化学及光谱鉴定	(169)
二	主要有机溶剂的性状	(172)
三	主要液体有机物所使用的干燥剂	(173)

四	主要气体所使用的干燥剂.....	(173)
五	常用指示剂的配制和指示范围.....	(174)
六	国际原子量表.....	(176)

附录四 常用试剂

(811)		常用试剂	
(821)		常用试剂	十二
(831)		常用试剂	十一
(841)		常用试剂	
(851)		常用试剂	二十二
(861)		常用试剂	二十二
(871)		常用试剂	三十二

附录五 常用试剂

(811)		常用试剂	四十二
(821)		常用试剂	五十二
(831)		常用试剂	六十二
(841)		常用试剂	七十二
(851)		常用试剂	八十二
(861)		常用试剂	九十二
(871)		常用试剂	一
(881)		常用试剂	二
(891)		常用试剂	三

第一部分 有机化合物定性分析

实验一 元素定性分析——钠熔法

实验目的

掌握元素定性分析的原理和鉴定常见元素的方法。

通常鉴定有机物中的元素有卤素、硫、氮和磷。由于这些元素都是以共价键形式存在于有机物分子中，因此可将它们与金属钠加热共熔，使它们转变为无机离子化合物（钠熔法），利用无机分析的方法分别鉴定之。



$\text{NaCNS; NaCN; Na}_3\text{PO}_4; \dots$

试剂和仪器

浓硫酸 3mol/L硫酸 2mol/L硝酸 5%盐酸 10%
 氢氧化钠 20%醋酸 冰醋酸 1%醋酸铅 5%三氯化铁
 5%硝酸银 5%醋酸汞 1%萤光黄 硫酸亚铁晶体 钼酸
 铵 联苯胺—醋酸铜试剂 亚硝基铁氰化钠 过硫酸钾
 氯水 四氯化碳 金属钠 氧化铝 亚硝酸钠
 钠熔管 试管 烧杯 试管夹 镊子、刀子 酒精灯

实验步骤

1. 钠熔分解

在一支干净的硬质试管中,(用铁夹垂直固定在铁架上),加入一粒光亮如黄豆大小的金属钠^[1],小火加热至金属钠熔化并有钠蒸气上升1.5~2cm时^[2],移去灯火,迅速加入试样(液体4滴,或固体0.1g或液固混合样)于管底,此时发生猛烈的反应,稍后继续强热至试管底被烧红,再加热一分钟,使样品全部分解。冷却,加入1~2mL乙醇以破坏未反应的金属钠,慢慢滴入少量蒸馏水,煮沸,并用玻棒小心搅拌,使无机盐全部溶解,过滤。用5mL蒸馏水洗涤残渣,将滤液和洗涤液合并于小烧杯中,此时溶液呈无色透明。如果呈现棕色溶液,表示反应不完全,须重做。

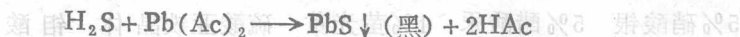
2. 元素的鉴定

(1) 硫的鉴定

① 取一小粒亚硝基铁氰化钠和数滴蒸馏水于试管中,待溶解后,加入2滴钠熔溶液(试液),若显紫红色表示硫存在。



② 取2滴试液,并用醋酸调至pH=2~3,加入1~2滴1%醋酸铅溶液,若有硫存在则产生黑色或棕色沉淀。

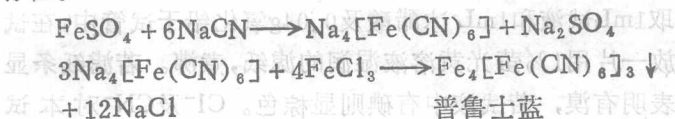


(2) 氮的鉴定

① 取0.5mL联苯胺——醋酸铜试剂^[3]和5~7滴20%醋酸于试管中,慢慢加入试液(15~20滴)并加以振荡,若生成

蓝色溶液或蓝色沉淀者表示有氮存在^[4]。

② 取2mL试液，调pH=13，加入一小粒硫酸亚铁晶体或3—4滴新配制的硫酸亚铁饱和溶液。将混合物煮沸1分钟，如有黑色硫化铁沉淀，须过滤除去（也可以用吸管小心吸取上层清液，弃去残渣。若上面试液中不含硫则无需过滤），冷却后加2—3滴5%三氯化铁溶液，再加3mol/L硫酸使氢氧化铁沉淀恰好溶解，如有蓝色沉淀生成则表示有氮存在。



(3) 氮和硫的同时鉴定

若样品中同时含有氮和硫，常生成NaCNS，它与三氯化铁发生如下反应



取1mL试液，用5%HCl调至pH≈5，再加2滴5%FeCl₃溶液，呈现红色表明CNS⁻存在^[5]。

(4) 卤素鉴定

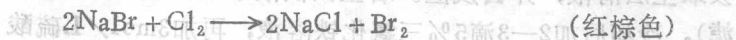
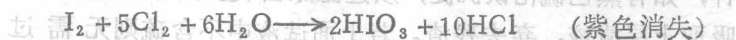
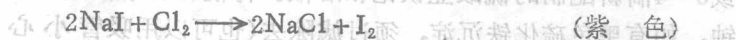
① 一般检验

取0.5mL试液用2mol·L⁻¹HNO₃调至pH≈3~4，加热煮沸数分钟驱除可能存在的HCN与H₂S，加数滴5%硝酸银溶液，若有沉淀生成，表明有卤素存在（白色沉淀为AgCl，浅黄色沉淀为AgBr，黄色沉淀为AgI）。

② 溴与碘的鉴定

取1mL试液，用6mol/L硫酸调至pH≈3~4，煮沸数分钟，冷却，加入0.5mL四氯化碳，在振摇下逐滴加入新制的氯

水，如在四氯化碳液层呈现紫色，表示碘的存在。继续加入氯水，若紫色消失后出现红棕色，表示有溴。如再加氯水，则棕色会变成黄色。



③ 溴的鉴定

取1mL试液和1mL冰醋酸及0.04g氧化铅于试管中，在试管口放一片用1%萤光黄溶液湿润的滤纸，煮沸。若滤纸条显红色表明有溴，若试液中有碘则显棕色。 Cl^- 及 CN^- 对本试验无干扰。

④ 氯的鉴定(与 Br^- 及 I^- 共存)

取2mL试液，用3mol/L硫酸调至 $\text{pH} \approx 2 \sim 3$ ，如有硫或氮存在时，需煮沸数分钟，冷却；如有碘存在时，则加入0.1g NaNO_2 及0.5mL浓硫酸和0.2g过硫酸钾，煮沸5分钟，将溴全部除尽，最后滴加5% AgNO_3 溶液，生成白色沉淀，表示氯的存在。

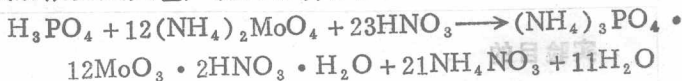


⑤ 碘的鉴定

取1mL试液用2mol/L硝酸酸化至 $\text{pH} \approx 2 \sim 3$ ，加1mL5% $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ 溶液，若有碘则出现棕红色沉淀。

⑥ 磷的鉴定

取5滴试液，加1mL2mol/L 硝酸煮沸，冷却。加2倍体积的钼酸铵试剂^[6]，放置50℃水浴中约1分钟，若生成黄色沉淀或溶液变成黄色，表明有磷存在。



注 释

[1] 金属钠需放在煤油中保存，取用时不要接触手和水，也不能放置在空气中太久。取用时，要切去外表的氧化物，取有金属光泽的部分。

[2] 当钠的蒸气与样品接触时，立刻发生猛烈分解，有时会发生轻微爆炸或着火，所以当加样时，操作者的脸部要远离试管口，以免发生危险！

有些样品与钠共熔时发生猛烈爆炸，可在钠熔前，加入少量干燥碳酸钠，使之在强热中分解出二氧化碳，而缓和剧烈的作用。

对于较易挥发的样品，可与金属钾共熔。因为钠的熔点为97.5℃，沸点为880℃，而钾的熔点为62.3℃，沸点为760℃。

[3] 联苯胺——醋酸铜溶液的配制 称取0.15克联苯胺，溶于100mL热水中，加4~5滴醋酸，作为甲液；另称取0.3g醋酸铜，溶于100mL水中作为乙液。试验时各取同体积的甲液和乙液混合即可。

[4] 若试液存在硫，须在1mL试液中加入1滴饱和醋酸铅溶液，过滤除去硫，所得滤液作氮的鉴定。

如果试液含碘则生成绿色沉淀。

[5] 若氮和硫的试验均为正性反应，不必再作此试验。

若钠用量过多，生成的NaCNS也可能再被Na分解成Na₂S和NaCN；如果Na的用量较少，常产生NaCNS。

[6] 钼铵试剂的配制 可配成10%的钼酸铵水溶液。

实验二 溶解度分组试验

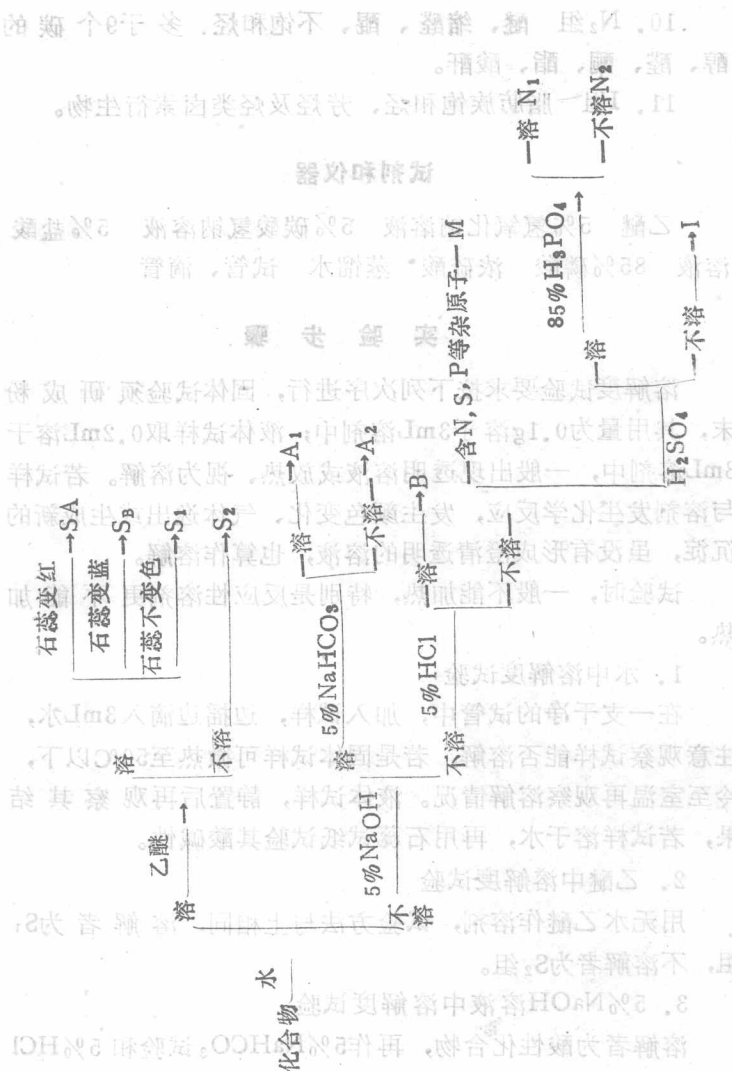
实验目的

掌握溶解度分组的原理及其测试方法

在有机化合物的系统鉴定中,为了缩小试验范围,通常用水、乙醚、5%氢氧化钠、5%碳酸氢钠、5%盐酸、浓硫酸和85%的磷酸等七种溶剂和试剂,把有机化合物分成11组。

各组所包括的化合物一般为:

1. S_A 组 低分子量(5个碳以下)的羧酸。
2. S_B 组 低分子量的胺。
3. S_1 组 低分子量的醇、醛、酮、酰胺、酸酐。
4. S_2 组 多元醇、糖、多元酸、氨基酸苯磺酸盐类和其它多性官能团化合物。
5. A_1 组 羧酸、多吸电子基取代的酚。
6. A_2 组 酚、脞、伯或仲硝基化合物、酰亚胺、烯醇、伯胺的磺酰胺。
7. B 组 胺、苯肼。
8. M 组 硫醇、叔硝基化合物、芳香硝基化合物、吸电子基取代的胺、砒、酰胺、仲胺的磺酰胺、脞、磺酰卤偶氮化合物。
9. N_1 组 少于9个碳的醇、醛、酮、醚、酯(某些醚和酯例外)。



10. N_2 组 醚、缩醛、醌、不饱和烃、多于9个碳的醇、醛、酮、酯、酸酐。

11. I组 脂肪族饱和烃、芳烃及烃类卤素衍生物。

试剂和仪器

乙醚 5%氢氧化钠溶液 5%碳酸氢钠溶液 5%盐酸溶液 85%磷酸 浓硫酸 蒸馏水 试管、滴管

实验步骤

溶解度试验要求按下列次序进行，固体试验须研成粉末，其用量为0.1g溶于3mL溶剂中；液体试样取0.2mL溶于3mL溶剂中，一般出现透明溶液或放热、视为溶解。若试样与溶剂发生化学反应，发生颜色变化、气体逸出或生成新的沉淀，虽没有形成澄清透明的溶液，也算作溶解。

试验时，一般不能加热，特别是反应性溶剂更不能加热。

1. 水中溶解度试验

在一支干净的试管中，加入试样，边摇边滴入3mL水，注意观察试样能否溶解，若是固体试样可微热至 50°C 以下，冷至室温再观察溶解情况。液体试样，静置后再观察其结果，若试样溶于水，再用石蕊试纸试验其酸碱性。

2. 乙醚中溶解度试验

用无水乙醚作溶剂，试验方法与上相同，溶解者为 S_1 组，不溶解者为 S_2 组。

3. 5%NaOH溶液中溶解度试验

溶解者为酸性化合物，再作5% NaHCO_3 试验和5%HCl