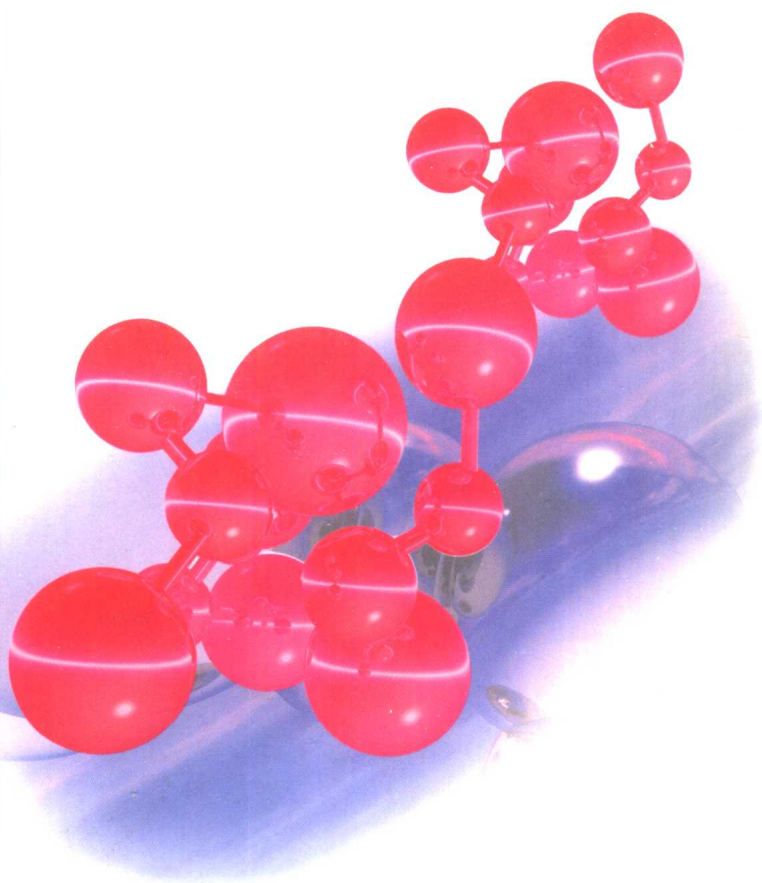


中等专业学校教材

有机分析实验

易晓虹 主编

YOUJI FENXI SHIYAN



中国轻工业出版社

中等专业学校教材

有机分析实验

易晓虹 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机分析实验/易晓虹主编. —北京: 中国轻工业出版社,

1999.7

中等专业学校教材

ISBN 7-5019-2442-2

I.有… II.易… III.有机分析—化学实验—专业学校—教材

IV.O 656-33

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第13946号

责任编辑: 劳国强 · 李 颖 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云
版式设计: 智苏亚 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂印刷

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999年7月第1版 1999年7月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 3.75

字 数: 98千字 印数: 1-3000

书 号: ISBN 7-5019-2442-2/TQ·171 定价: 8.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

“有机分析”是轻工工业分析专业的专业课。根据市场对人才的需求和行业的特点,全国轻工中专轻工分析专业建设指导委员会1997年对轻工分析专业的教学计划和《有机分析》及《有机分析实验》教学大纲进行修订,并决定编写《有机分析》和《有机分析实验》两本配套教材。

本书所选实验,化学分析与仪器分析并重。实验由实验原理、实验仪器、试剂、实验步骤、数据处理等部分构成,其实验内容密切联系生产实际,采用国家标准。

本书包括28个实验,分为下列4个部分:

第一部分为有机化合物的系统鉴定法,介绍了如何通过实验确定一种物质的纯度及如何用化学法进行物质的鉴定。

第二部分为有机化合物化学定量分析法,包括元素及官能团定量分析。元素定量分析叙述了常用的有机物中氮、卤素等元素的测定方法;官能团定量分析包括烯基、羟基、羰基、羧基、烷氧基、氨基、硝基、糖类和水分的测定。

第三部分为有机混合物的分离,叙述了萃取、升华、纸层析、薄层层析分离并测定混合物中各组分含量的方法。

第四部分为波谱分析法,重点安排了使用紫外光谱法进行有机化合物的定量分析实验及某些物理常数的测定。

参加本书编写的人员有武汉市第一轻工业学校易晓虹(实验八至十、实验二十三至二十六),福建省集美轻工业学校庄敏琦(实验一、实验十四至二十一),江苏省食品学校谭佩毅(实验十一至十三、实验二十二),贵州省第一轻工业学校吕元捷(实验二至七、实

验二十七、二十八)。

全书由易晓虹主编,四川省轻工业学校邹良明主审。

单独将“有机分析实验”从“有机分析”课程中分设出来成为一门课程,其目的是加强实践性环节的教学,使学生更加重视实验课的学习,以便进一步提高自己的实验能力。

本书中凡成分、含量、浓度等以%表示的,一般均指质量分数。

由于我们水平有限,书中难免有不妥和错误之处,恳请读者批评指正。

编 者

目 录

实验一	初步检验	(1)
实验二	有机物熔点的测定	(4)
实验三	有机物沸点的测定	(8)
实验四	密度瓶法测定密度	(11)
实验五	韦氏天平法测定密度	(13)
实验六	折射率的测定	(16)
实验七	旋光度的测定	(18)
实验八	元素定性分析	(20)
实验九	溶度试验	(23)
实验十	官能团鉴定	(26)
实验10-1	不饱和化合物检验	(26)
实验10-2	卤代烃检验	(27)
实验10-3	羟基的检验	(28)
实验10-4	醛和酮的检验	(30)
实验10-5	羧酸及其衍生物的检验	(33)
实验10-6	硝基化合物的检验	(35)
实验10-7	氨基化合物的检验	(38)
实验十一	茶叶中咖啡碱的提取	(42)
实验十二	氧瓶燃烧法测定有机卤化物	(45)
实验十三	有机物中氮含量的测定——凯达尔法	(49)
实验十四	不饱和化合物的测定	(53)
实验14-1	溴加成法测定双键	(53)
实验14-2	氯化碘加成法测定油脂碘值	(55)

实验14-3	催化加氢法测定不饱和度	(57)
实验14-4	硝酸银滴定法测量碳-碳叁键	(59)
实验十五	羟基化合物的测定	(61)
实验15-1	乙酰化法测定伯醇和仲醇	(61)
实验15-2	季戊四醇含量的测定	(63)
实验15-3	高碘酸氧化法测定丙三醇	(64)
实验15-4	溴代法测定苯酚	(65)
实验15-5	比色法测定苯酚	(67)
实验十六	羰基化合物的测定	(71)
实验16-1	羟胺肟化法测定醛或酮	(71)
实验16-2	亚硫酸氢钠法测定醛或甲基酮	(72)
实验16-3	比色法测定微量的醛或酮	(73)
实验十七	羧酸及其衍生物的测定	(76)
实验17-1	中和法测定羧酸	(76)
实验17-2	皂化法测定乙酸乙酯	(77)
实验17-3	酯化水解法测定酸酐	(79)
实验17-4	苯胺法测定酰氯	(80)
实验十八	烷氧基的测定	(83)
实验十九	重氮法测定芳香族伯胺	(86)
实验二十	硝基苯的测定	(90)
实验二十一	次碘酸钠氧化法测定醛糖含量	(93)
实验二十二	卡尔-费休法测定有机物中水的含量	(95)
实验二十三	纸色谱法分离三种染料	(98)
实验二十四	上行法测定羟基乙酸的 R_f 值	(101)
实验二十五	薄层色谱法分离 α 、 β -萘酚	(103)
实验二十六	薄层色谱法分离、测定邻硝基苯胺	(105)
实验二十七	水样中对甲酚含量的测定	(108)
实验二十八	苯甲酸离解常数的测定	(111)
附录		(113)

实验一 初步检验

一、实验目的

(1) 通过试验,学会区别样品是无机物还是有机物,是混合物还是单一物,是否含有杂质或杂原子,判断样品的溶解性和酸碱性情况以及含碳量的高低。

(2) 学习从有关的实验现象和化合物的性质来推断化合物结构的基本方法。

二、实验仪器

- (1) 坩埚钳。
- (2) 坩埚盖。
- (3) 普通滤纸。
- (4) 放大镜: 10倍。
- (5) 表面皿: 10cm。

三、试剂与试样

(1) 试剂: 50g/L盐酸溶液, 广泛pH试纸, 试样若干种, 10g/L酚酞指示剂。

(2) 试样: 乙酸钠, 氯化钠, 苯甲酸, 丙酮, 苯, 蔗糖, 乙酸酮。

四、实验步骤

1. 物态审察

用药匙取少量固体试样置于表面皿上, 用放大镜观察试样的结晶形状。取2mL液体试样置于干燥试管中, 观察试样是否分层,

有无固体悬浮物存在。

2. 颜色观察

观察试样的颜色, 注意颜色是否均匀, 是单一颜色还是夹杂有其它颜色。

3. 气味审察

取少量固体试样于表面皿上, 小心嗅其气味; 如为液体试样, 滴一滴于滤纸上, 小心嗅其气味。

4. 水溶性试验

取样品0.05g(或2~3滴)放入小试管中, 加入1mL的水, 如不溶, 再加水至2mL。仍不溶者, 作为不溶。对能溶于水的样品, 用广泛pH试纸试验, 观察其酸碱性。

5. 灼烧试验

点燃酒精灯, 先用镍铬丝蘸少许样品进行焰色反应, 然后取固体试样10~20mg或液体3~5滴, 放于坩埚盖的边缘上, 用坩埚钳夹起坩埚盖, 用酒精灯的火焰再次对试样进行灼烧。观察并记录上述实验中的现象, 记录时应包含以下几个方面内容:

- (1) 燃烧时火焰和烟雾的浓淡及颜色。
- (2) 有无刺激性气体逸出, 若有, 用pH试纸检验其酸碱性。
- (3) 有无爆鸣声。
- (4) 熔化速度的快慢, 是否分解或升华。

(5) 是否留有残渣。若留有残渣, 应等冷却后加1滴水, 溶于水的用pH试纸检验其酸碱性; 不溶于水的加1滴50g/L盐酸或氢氧化钠, 观察有无气体放出。

五、实验结果记录示例

甲苯的初步检验

实 验 项 目	样 品 结 构
物态	液态
颜色及来源	无色, 结构上无发色团

续表

实 验 项 目			样 品 结 构
气味及来源			芳香味,可能有芳环
水溶性及酸碱性			不溶于水,与水无相似性
灼 烧 试 验	熔 化		本身为液体
	燃 烧		可燃,可能为有机物
	炭 化		不炭化,官能团不多
	焰 色		黄色火焰,燃烧不完全
	烟 色		浓烟,可能为芳香环
	残 渣	颜 色	
水溶性			
酸碱性			
推 测			根据上述情况,试样可能为芳烃

六、实 验 讨 论

(1) 灼烧中的燃烧,是指样品在火上点燃后,离开火焰,仍能在空气中燃着而且继续烧下去,直到样品烧完为止。

(2) 某些样品虽然不会燃烧,但仍会挥发分解,直至留下不能挥发、不能分解的残渣。

(3) 有些气味难以用语言表达,记录时可记为臭、特臭或像什么味等。

(4) 对挥发性较大的试样,可将火焰对着试样上部,使其在气化前被灼烧;灼烧时发现试样炭化,应增大火焰强烈灼烧。

实验二 有机物熔点的测定

一、实验目的

- (1) 学会毛细管的制备方法及熔点的测定。
- (2) 掌握温度计的校正方法。

二、实验装置

实验装置如图1所示。

三、实验仪器

- (1) 提勒管。
- (2) 玻璃管: 直径8~10mm。
- (3) 温度计: 分度值0.1℃。
- (4) 辅助温度计: 分度值1℃。

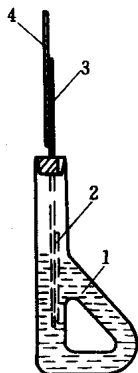


图1 提勒管热浴

- 1—提勒管(b形管)
- 2—毛细管
- 3—温度计
- 4—辅助温度计

四、试剂与试样

- (1) 热浴: 浓硫酸。
- (2) 试样: 萘, 苯甲酸, 乙酰苯胺, 邻苯二酚。

五、实验步骤

1. 毛细管的制备

取直径为8~10mm的清洁玻璃管, 于喷灯火焰上, 由低温到高温缓缓灼烧并不断转动, 灼烧至呈黄红色并软化时, 离开火焰, 水平拉开, 同时沿玻璃管轴向转动, 拉成直径为0.9~1.1mm的毛细管。冷却后截成长60~70mm的小段, 然后将一端灼烧熔结

封闭。

毛细管的粗细、厚薄、清洁等必须符合要求，否则会导致测定误差。

2. 装样

取少量干燥、磨细的试样粉末置于清洁表面皿上。将毛细管开口端插入试样粉末中，将封闭的一端向下投入直立的、内径约0.8cm长约40cm的清洁玻璃管中。当毛细管底端碰到桌面时，即上下弹跳，使试样被振落至毛细管底部。如此反复装填振荡数次至毛细管内装入2~3mm高的试样为止。试样一定要装紧，疏松会使测得值偏低。试样装入量不可过多，否则会产生熔点间距增大或结果偏高的误差。测定易分解、易脱水、易吸潮或易升华的试样时，应将毛细管另一端熔封。

3. 熔点的测定

将装好试样的毛细管用小橡皮圈固定于温度计上，使试样小柱的顶面和温度计水银球的中部在同一高度。然后，将附有毛细管的温度计固定于热浴中，同时使辅助温度计的水银球位于主温度计水银柱可能外露段的中部。加热升温(每分钟5~6℃的速度)，当温度低于熔点温度约10℃时，使温度每分钟只上升1℃左右。接近熔点时样品开始收缩，继而熔化。试样周围及底部开始熔化时的温度即为始熔温度，完全熔化时的温度即为全熔温度；始熔温度至全熔温度的间距就是熔点范围或熔点间距。记录始熔温度和全熔温度及辅助温度计的温度读数。

另装试样，重复测定2~3次，校正熔点测定值后，取平均值。该值即为试样的熔点。

对于受热易分解的试样(如氨基酸、脲、季铵盐等)，将其装入毛细管后，应将管的开口端封闭。将热浴预先加热至比预料的熔点温度约低10℃时，插入附有装好试样的毛细管的温度计，以每分钟上升3℃的速度加热，测定其熔点。

六、熔点测定值的校正

测定熔点的数据是否准确, 关键之一是温度计的读数是否正确。因此有必要对温度计的刻度值及外露段水银柱高度进行校正。

1. 温度计示值校正

用于测定熔点(或沸点)的温度计, 有棒式玻璃温度计和内标式玻璃温度计, 其测量精度分度值为 0.1°C , 并具有适当的量程, 在使用前必须用标准温度计进行示值误差校正。一般要求在 150°C 以下, 示值误差 $<0.5^{\circ}\text{C}$; 150°C 以上, 误差 $<1^{\circ}\text{C}$, 而且每年至少校正一次。

2. 温度计水银柱外露段的校正

测定熔点时温度计不能全浸在热浴内, 热浴液面上的一段水银柱外露在空气中, 由于受空气冷却的影响, 使观测到的温度比真实浴温略低一些。此项误差的大小决定于温度计的设计及所用的熔点浴的类型。温度在 100°C 以下误差还不显著, 但在 200°C 以上时误差可达 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$, 在 250°C 以上时误差高达 $3\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。熔点测定值可按下式计算校正:

$$t = t_1 + \alpha_v(t_1 - t_2)t_3$$

式中: t ——经校正后的试样的熔点, $^{\circ}\text{C}$;

t_1 ——主温度计的读数, $^{\circ}\text{C}$;

t_2 ——辅助温度计的读数, $^{\circ}\text{C}$;

t_3 ——主温度计露出热浴液面上的水银柱的刻度值, $^{\circ}\text{C}$;

α_v ——水银柱在玻璃管中的体膨胀系数, $^{\circ}\text{C}^{-1}$, α_v 和 t_1 有关;

当: $t_1 = 0\sim 150^{\circ}\text{C}$, $\alpha_v = 0.000\ 158$

$t_1 = 150\sim 250^{\circ}\text{C}$, $\alpha_v = 0.000\ 160$

$t_1 \geq 300^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha_v = 0.000\ 164$

3. 以纯化合物为基准测定熔点

在实际测定分析中,最好选择一组已知熔点的纯化合物,先分别测定它们的熔点,然后以测得值为纵坐标,以文献值为横坐标,绘制工作曲线 OA (见图2)。在测定试样熔点后,在纵坐标上找测得值,曲线上对应的横坐标值即为校正后的熔点值。

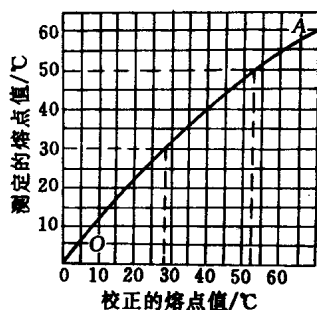


图 2 熔点校正曲线

用这种方法测定熔点时,使用的热浴、载热体、温度计、毛细管的规格、温度计浸入载热体的深度、升温速度等都必须相同或尽可能一致。而且每隔一定时间后应重新绘制校正工作曲线。常用的纯化合物见表1。

表 1 常用纯化合物的熔点

化 合 物	熔点/°C	化 合 物	熔点/°C
水-冰	0.0	脲	132.8
环己醇	25.45	水杨酸	158.3
薄荷醇	42.5	马尿酸	187.0
二苯甲酮	48.1	蒽	216.2
对硝基甲苯	51.65	邻苯二甲酰亚胺	233.5
萘	80.25	对硝基苯甲酸	241.0
乙酰苯胺	114.2	酚酞	265.0
苯甲酸	122.4	蒽醌	286.0

这个方法测得的数据最为可靠,同时也校正了温度计外露段的误差和温度计的示值误差。所以,用此方法测得的熔点,不需再作任何校正。

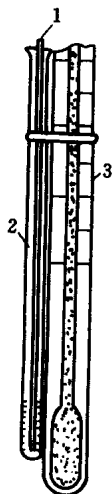
实验三 有机物沸点的测定

一、实验目的

- (1) 掌握毛细管法测定沸点的方法。
- (2) 学会沸点测定值的校正。

二、实验装置

毛细管法测定沸点的装置由热浴和沸点管组成,如图3所示。沸点管是由一支直径4~5mm,长70~80mm,一端封闭的玻璃管(或小试管)和一根直径为1mm、长90~110mm的一端封闭的毛细管组成。



三、实验仪器

- (1) 提勒管。
- (2) 玻璃管。
- (3) 温度计。

图3 沸点管
及温度计

1—毛细管
2—玻璃管
3—温度计

四、试剂与试样

- (1) 热浴: 液体石蜡。
- (2) 试样: 乙醇, 甲苯, 氯苯。

五、实验步骤

取试样0.3~0.5mL注入玻璃管中,将毛细管倒置其内,开口端向下。然后把沸点管用橡皮圈缚于温度计上(使毛细管口和温度

计水银球的中部在同一高度),置于提勒管热浴中,缓缓加热。当从倒插的毛细管中冒出一股快而连续的气泡流时,移去热源,气泡逸出的速度因冷却而逐渐减慢。当气泡停止逸出而液体刚要进入毛细管时,表明毛细管内蒸气压等于外界大气压,此时的温度即为试样的沸点。

另取毛细管和试样,重复测定2~3次,经温度校正和气压校正后,取其平均值,即为标准大气压下的沸点。

应当注意,必须将试样加热至沸点以上再停止加热。若在沸点以下移去热源,由于毛细管内的蒸气压低于外界大气压,液体就会立即进入毛细管内。

毛细管法测定沸点的优点是只需很少的试样就能满足测定要求,适用于微量分析。缺点是要求试样纯净,若有挥发性杂质存在,会使所测的沸点值偏低。

六、沸点测定值的校正

有机化合物的沸点随外界气压的变化而改变。各地区由于受不同的地理及气象条件的影响,气压的波动是相当显著的,如不对大气压进行校正,则不同地区、不同气压条件下所测得的结果,必然存在差别,无法加以对比。因此,在测定沸点时,应准确记下当时当地的大气压,并换算为标准气压值。

所谓标准大气压是指:重力加速度为 9.80665m/s^2 、温度为 0°C 时,760mm水银柱下,在海平面上每平方米面积所受到的压力。其数值为 $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$ 。

在观测大气压时,通常使用固定槽式水银气压计,除了按仪器说明书的要求进行误差校正外,必须进行温度校正和重力校正。

1. 气压计读数的校正

(1) 温度校正:从气压计测得值(经校正)中减去附表一所给的校正值,将其校正为 0°C 时的气压值。

(2) 重力校正: 将气压计测得值加上重力校正值(附表二)。

2. 气压对沸点或沸程温度的校正

沸点或沸程温度随气压的变化值按下式计算:

$$\Delta t_p = K(1013.25 - p)$$

式中: Δt_p ——沸点或沸程温度随气压的变化值, $^{\circ}\text{C}$;

K ——沸点温度随气压的变化率。根据沸点由附表三中查出, $^{\circ}\text{C}/\text{hPa}$;

p ——经温度和重力校正后的气压值, hPa 。

校正后的沸点或沸程温度 t 按下式计算:

$$t = t_1 + \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_p$$

式中: t_1 ——试样的沸点或沸程测定读数值, $^{\circ}\text{C}$;

Δt_1 ——温度计示值的校正值, $^{\circ}\text{C}$;

Δt_2 ——温度计外露段校正值, $^{\circ}\text{C}$;

Δt_p ——沸点或沸程温度随气压的变化值, $^{\circ}\text{C}$ 。

此外, 还可以用纯液体物质进行校正, 其校正方法与熔点校正的方法相似。