

高等学校教学参考书

有机分析实验

兰州大学 南开大学
中山大学 新疆大学 合编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机分析实验

兰州大学 南开大学
中山大学 新疆大学 合编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机分析实验

兰州大学 南开大学
中山大学 新疆大学

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

开本787×1092 1/16 印张 12.25 字数 282 000

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

印数 0 001—5 140

ISBN 7-04-000282-5/O·293

定价 2.35 元

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,有机分析这门科学在石油化工、有机合成、天然有机化学、医药卫生、分子生物学、材料科学、环境科学及商品检验中的应用日趋广泛,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。

我国大学和师范院校化学系自三十年代即开始设立了有机分析课。其后,许多医学院、药学院、农林院校等也陆续开设了这门课程。复旦大学徐墨耕教授、南开大学余仲健教授、兰州大学陈耀祖教授曾先后出版了有机分析方面的有关专著,但迄今为止,国内尚未见“有机分析实验”书问世。在1982年召开的“全国高校第二届有机分析教学讨论会”上制定了有机分析实验大纲,经各校使用两年后,在1984年“全国高校第三届有机分析教学经验交流会”上对1982年的大纲进行修订。会上,陈耀祖教授提出为适应当前“四化”建设发展及各院校开设有机分析实验课的需要,建议编写一本“有机分析实验”教材,这一建议得到了与会代表的一致赞同。会议委托兰州大学、南开大学、中山大学及新疆大学负责,根据修订的大纲编写实验教材。

本书是在四校多年来使用的讲义的基础上,经过多次改进、整理和充实而成的。并根据近年来仪器分析方法的迅速发展,增加了部分实验。新增实验内容在完成初稿后,均经其他院校校核,能保证实验的可靠性与实用性。

书中所选实验,化学法与仪器法并重,既考虑到实验的先进水平,又不脱离我国当前实际。每个实验分原理、仪器、试剂、实验步骤和数据处理五部分,并列出了思考题,以利于培养学生的逻辑思维、实验设计与独立工作能力。

本书包含33个实验,分为下列四部分:

第一部分为有机化合物系统鉴定法,介绍了如何通过实验确定一个未知物为纯化合物及如何用化学法与紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱法相配合进行未知物鉴定。实验时,发给同学未知物,由同学自行设计实验方案,以培养其独立思考问题的能力。

对于常用的分离混合物的方法如蒸馏、水蒸汽蒸馏、重结晶、萃取等,因在其他实验书中介绍得较多,此处不再赘述。

第二部分为有机化合物化学定量分析法,包括元素及官能团化学定量分析,叙述了常用的有机物中碳、氢、氮、硫、卤素等元素的化学测定方法,并介绍了使用自动分析仪,以热导法同时测定碳、氢、氮,以离子选择电极法测定卤素。

官能团定量分析包括羟基、羰基、酯基、氨基及水的测定,以化学法为主,测定有机物中微量水使用了库伦法。

第三部分为波谱分析法,以四谱法鉴定化合物在第一部分已作介绍,此处不再重述。本

部分重点叙述使用紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法及荧光光谱法进行有机物的定量分析，并介绍使用化学法不易解决的异构体的区分和某些物理常数测定。

第四部分为色谱分析法，本部分叙述了用气相色谱、液相色谱及薄层色谱分离并测定混合物中各组分含量。液相色谱中包括以设备简单的经典柱色谱法提纯化合物及使用现代化仪器的高效液相色谱。薄层色谱中分别介绍了简单的斑点面积法与双波长薄层扫描法，以便于暂时还不具备成套仪器设备的院校进行选择。此外，书中也叙述了设备简单、操作方便的离心薄层法。

本书所列的实验，除可供大学本科生，研究生使用外，还可以供不同类型学校，根据教学计划时数酌情选用，也可供科研和生产单位从事有机分析的同志参考。

本书编写工作是在陈耀祖教授的热情关怀与指导下进行的。主要编写者有杨学谨、李考锋、潘晶明、左育民、杨立、杨舜娟、李景新、孙万赋同志，参加编写的还有邵集权、田瑄、刘能一、岳长荣、李松兰、孙月稳、倪风淑等同志。由陈耀祖教授定稿。

由于我们水平有限，书中存在缺点和错误在所难免，我们真诚地希望读者批评指正。

编 者

1986年5月

目 录

第一部分 有机化合物系统鉴定法

实验 1.1 初步试验	5
1.1.1 物理状态	5
1.1.2 颜色和气味	5
1.1.3 物理常数	5
1.1.4 灼烧试验	7
1.1.5 纯度检验	7
实验 1.2 元素定性分析	7
1.2.1 钠熔法分解试样	8
1.2.2 元素鉴定	8
实验 1.3 溶解度分组试验	10
实验 1.4 官能团检验	11
1.4.1 烷烃的检验	11
1.4.2 烯烃的检验	12
1.4.3 炔烃的检验	14
1.4.4 芳烃的检验	15
1.4.5 卤代烃的检验	17
1.4.6 醇的检验	19
1.4.7 醚的检验	21
1.4.8 酚的检验	22
1.4.9 醛和酮的检验	24
1.4.10 糖的检验	26
1.4.11 羧酸及其衍生物的检验	28
1.4.12 硝基、亚硝基化合物的检验	32
1.4.13 胺的检验	33
1.4.14 氨基酸的检验	36
1.4.15 磺酸的检验	37
实验 1.5 衍生物制备	38
1.5.1 芳烃的衍生物	38
1.5.2 卤代烃的衍生物	38
1.5.3 醇的衍生物	39
1.5.4 醚的衍生物	40
1.5.5 酚的衍生物	40

1.5.6 醛和酮的衍生物	41
1.5.7 羧酸的衍生物	42
1.5.8 酰胺的衍生物	42
1.5.9 硝基化合物的衍生物	43
1.5.10 胺的衍生物	44
参考文献	45

第二部分 有机化合物化学定量分析法

实验 2.1 示差热导法测定碳、氢、氮	46
实验 2.2 基耶尔达法测定氮	51
实验 2.3 氧瓶法测定卤素和硫	53
2.3.1 氯、溴的分别测定	54
2.3.2 碘的测定——碘离子选择电极法	57
2.3.3 硫的测定	58
实验 2.4 乙酰化法测定羟基	59
实验 2.5 羟胺法测定羰基	61
实验 2.6 酯基的测定	65
2.6.1 皂化反滴法	65
2.6.2 皂化-离子交换法	67
2.6.3 分光光度法	69
实验 2.7 氨基的测定	72
2.7.1 非水滴定法	72
2.7.2 重氮化法	75
实验 2.8 库伦法测定有机化合物中微量水	78
参考文献	82

第三部分 波谱分析法

紫外光谱法	83
实验 3.1 用紫外光谱法区别 α -和 β -紫罗兰酮	91
实验 3.2 水样中对甲酚含量的测定	93
实验 3.3 苯甲酸离解常数的测定	96
实验 3.4 高级烷氧基的测定	98

红 外 光 谱 法	99
实验 3.5 红外光谱法区别顺和反丁烯二酸	105
实验 3.6 环己酮含量的测定	106
实验 3.7 邻、间、对二甲苯混合物中各组分含量的测定	108
核磁共振谱法	112
实验 3.8 自旋去偶法测丁烯醛的核磁共振谱	121
实验 3.9 核磁共振谱法测定乙酰乙酸乙酯互变异构体的相对含量	122
实验 3.10 核磁共振谱法定量分析阿斯匹林, 菲那西汀与咖啡因混合物中各组分的含量	123
荧光光谱法	126
实验 3.11 荧光光谱法测定邻和间羟基苯甲酸的含量	132
参考文献	137

第四部分 色谱分析法

气相色谱法	138
实验 4.1 苯混合物的定量测定	140
实验 4.2 反应气相色谱法测定伯氨基	142

实验 4.3 范氏(Van Deemter)方程常数项的测定	145
液相色谱法	151
实验 4.4 高效液相色谱法分离及测定邻、间、对位硝基酚	156
实验 4.5 槐花米中芦丁的柱色谱分离和鉴定	161
薄层色谱法	164
实验 4.6 薄层色谱法测定甜叶菊苷含量	165
实验 4.7 双波长薄层色谱扫描法测定甲基红含量	167
实验 4.8 双波长薄层色谱扫描法测定香草醛含量	180
实验 4.9 离心薄层色谱法分离有机胺混合物	180
参考文献	183

附 录

附录 I 建议选作的实验及所需时间	184
附录 II 实验 1.1 所需要的玻璃仪器	187
附录 III 实验 1.1—实验 1.5 部分试剂的制备和溶剂的处理	188

第一部分 有机化合物系统鉴定法

有机化合物的种类和数目非常多,据 1980 年年底的报导,就已达到七百万个,而且,每周还有大约七千个新化合物被发现,被合成。

拿到一个未知样品时,如何着手进行鉴定呢?拿它与几百万个化合物作对照是不可能的。所以,必须有一种系统的鉴定方法,在分析过程中逐步地缩小分析范围,最后确定它的结构。

本书采用的系统鉴定法,是溶解度分组法,就是利用化合物分子结构与溶解度的关系,用几种不同极性的溶剂或具有某些反应性能的试剂,对种类繁多的有机化合物进行分组,每组只包括若干种类的化合物,大大地简化了分析手续。

分析鉴定程序是:1. 初步试验——通过外形观察、物理常数测定和灼烧试验,确定试样是否为单一化合物,并对未知物的性状有初步的了解;2. 元素定性分析——测定未知物的元素组成;3. 溶解度试验——把分析范围缩小到“组”,与元素分析的结果结合,可排除某些官能团存在的可能性,把分析范围缩小到少数几类;4. 官能团试验——把分析范围缩小到某一类,再通过查阅文献,把范围进一步缩小到几个化合物之间;5. 制备未知物的衍生物并测定物理常数,与文献报导的数据对照,便可确定文献报导过的化合物的结构。在有条件的实验室,可根据分析过程中出现的具体情况,选择测定未知物的紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱或质谱,用化学方法与光谱方法相结合,分析结果更加可靠。对于新化合物结构的确定也可参照上述程序进行。

例一 2,4-二硝基氯苯

1. 初步试验

物态: 固体

颜色: 淡黄

晶形: 斜方晶

气味: 无

灼烧试验: 加热时熔化成黄色液体,并有带刺激性气味的,可使 pH 试纸变红的白雾产生;试样直接点火时燃烧,火焰黄色,冒黑烟,强火灼烧无残渣。

熔点: 未校正 50.5—51.0°C

校正后 51.5—52.0°C

2. 元素分析

检定元素	试 验 内 容	现 象	结 论
氮	联苯胺-醋酸酐试验 普鲁士蓝试验	蓝 色 蓝 色	试样含氮
硫	亚硝酰铁氰化钠试验 硫化铅试验 硫氰化铁试验	淡 黄 无沉淀 无血红色	不含硫
卤 素	硝酸银试验 氯、溴、碘的分别鉴定——氧化还原法	白色沉淀 加氯水无变化	含卤素 卤素为氯

3. 溶解度试验

水	乙 醚	5%氢氧化钠	5%碳酸氢钠	5%盐酸	浓 硫 酸	85%磷酸	结 论
—		—		—			M 组

试样属于M组，不含硫，可能是叔硝基化合物、腈、酰胺、负电性基取代的胺、偶氮化合物。

4. 官能团检验

试 验 基 因	试 验 项 目	试 验 结 果
不饱和键	高锰酸钾试验 溴-四氯化碳试验	— —
硝 基	锌-氯化铵试验 氢氧化亚铁试验	+ +
腈、酰胺	异羟肟酸铁试验	—
活泼卤素	硝酸银试验	—

以上试验说明试样是硝基化合物。卤素不活泼，可能连接在苯环上。

5. 文献查阅

查熔点为 $52 \pm 5^\circ\text{C}$ 的硝基化合物，计有：

化 合 物	m. p./ $^\circ\text{C}$
2, 4-二硝基氯苯	52
2, 5-二硝基氯苯	54

6. 再作官能团检验

试 验 基 团	试 验 项 目	现 象	结 论
多硝基芳烃	氢氧化钠丙酮溶液试验	蓝 色	二硝基物

以上试验,初步确定未知试样为 2,4-二硝基氯苯。

7. 制备衍生物

试样与 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 氢氧化钠溶液回流,产物为黄色晶体,熔点 $113.5-114^{\circ}\text{C}$ (校正),与 2,4-二硝基苯酚熔点(114°C)相同。

至此,确证未知试样为 2,4-二硝基氯苯。

例二 苯甲酸甲酯

1. 初步试验

物态:澄清透明液体,无分层

颜色:无色

气味:花香

折光率: $1.5146(20^{\circ}\text{C})$

沸点: 198°C (校正)

灼烧试验:点火燃烧,橙黄色火焰,冒黑烟,大火灼烧无残渣。

2. 元素分析

所有试验均呈负性,不含氮、硫、卤素等杂元素。

3. 溶解度试验

水	乙 醚	5 % 氢氧化钠	5 % 碳酸氢钠	5 % 盐酸	浓硫酸	85 % 磷酸	结 论
—		—		—	+	—	N_2 组

试样可能是碳数较多的醇、醛、酮、酯、酸酐或不饱和烃。

4. 官能团检验

试 验 基 团	试 验 项 目	试 验 结 果
不饱和键	高锰酸钾试验 溴-四氯化碳试验	— —
羟 基	硝酸铈试验	—
羰 基	2,4-二硝基苯肼试验	—
酯 基	异羟肟酸铁试验	+

异羟肟酸铁试验呈正反应,不含氮及卤素,故可能是酯或酸酐,作红外光谱证明之。

从红外光谱上看到

3030cm^{-1} 的肩峰是芳环上 $\nu_{\text{Ar-H}}$ 。

$1600, 1580, 1500\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是苯环骨架的呼吸振动,由于共轭, 1600cm^{-1} 的峰分裂,而在 1580cm^{-1} 产生一吸收峰, 1600cm^{-1} 的峰因共轭而增强, 1500cm^{-1} 的峰由于共轭而减弱。

2960cm^{-1} 强峰,是 $-\text{CH}_3$ 的 $\nu_{\text{C-H}}$ 。

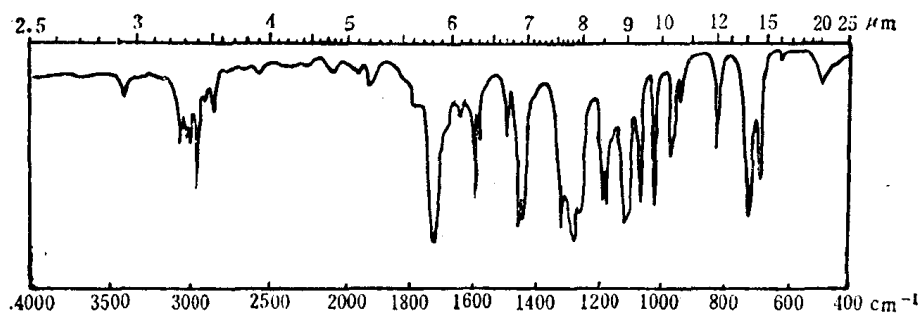


图 1-1 苯甲酸甲酯的红外光谱

1720cm⁻¹ 强峰,是羰基的伸缩振动。酸酐的羰基由于振动偶合,将在 1800cm⁻¹ 附近出现两个相隔约 60cm⁻¹ 的强峰,本图无此双峰,故不可能是酸酐。

1300cm⁻¹ 强峰,比羰基峰强且宽,是 C—O—C ν_{as} 的特征吸收。

1120cm⁻¹ 强峰,为 C—O—C 的 ν_s 。

为此,可证明本试样是芳香酯。

5. 文献查阅

查沸点 198±10°C 的芳香酸酯,计有:

化 合 物	b. p./°C	化 合 物	b. p./°C
乙酸苯酯	196.7	甲酸苄酯	293
苯甲酸甲酯	199.5	苯甲酸乙烯酯	203

其中,与官能团试验和红外光谱数据符合,即不含不饱和键,又有侧链与苯环共轭的,只有苯甲酸甲酯。

6. 核磁共振谱

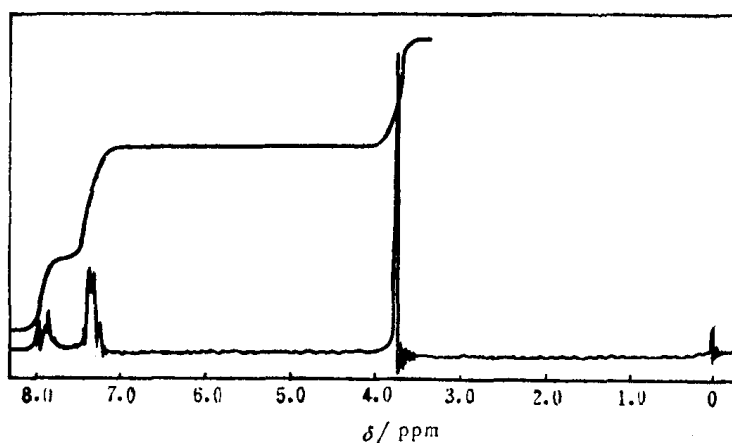
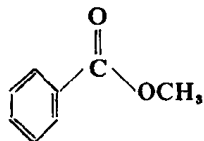


图 1-2 苯甲酸甲酯的核磁共振氢谱

核磁共振谱上显示 3 组氢核。其中,δ 7.97 的一组峰积分高度为 2,δ 7.38 的积分高度为

3, 据其化学位移的位置, 应该是苯环上氢核的信号; δ 3.82 的积分高度也为 3, 这个位置显然是一 OCH_3 的信号。

至此, 可确定试样为苯甲酸甲酯, 并进一步证实红外光谱分析的推论。



由于取代基是拉电子基团, 苯环上 5 个 H 在 δ 7.0—8.2ppm 出现多重峰。

实验 1.1 初步试验.

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、晶形的观察, 气味的审察, 灼烧试验及物理常数的测定, 可对未知试样有初步的了解: 是混合物还是纯净物? 纯度怎样? 是有机物还是无机物? 加上元素定性分析, 可初步推测未知物属于哪一类型, 并为进一步的分析鉴定提供线索。

1.1.1 物理状态

首先观察试样是固体还是液体。若是固体, 观察是晶形还是无定形, 在显微镜下观察结晶的形状, 注意试样是单一的晶体还是两种或两种以上的结晶。若试样是液体, 则注意是否均相。均相液体比水重还是轻, 是否溶于水; 非均相液体有无固体悬浮, 是否分层或是乳浊液。

1.1.2 颜色和气味

观察并记录未知试样的颜色, 注意颜色是否均匀, 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。

有机物的气味不如颜色那样和结构有内在的联系, 但有些化合物有特殊的气味, 熟悉这些气味对识别它们有一定的帮助。

1.1.3 物理常数

液体试样用毛细管法(微量法)测定沸点, 并测定折光率和比重。

沸点及折光率的测定参照兰州大学、复旦大学编写的《有机化学实验》(人民教育出版社 1978)。

比重的测定方法如下:

取一段孔径为 1—2 mm 的玻璃管, 把一端拉尖细, 在中部吹一个小泡后, 弯曲成图 1-3 a 所示形状, 在尖端和另外一端同样高度的地方作一刻度, 便成为一个比重管。称量时可用铝丝系住, 挂在分析天平上。使用前, 用水、洗液、水及丙酮依次冲洗, 吹干, 用羚羊皮或显微镜头

纸将外部拭干净,放在天平右侧,待其温度达到平衡后,称重。称出空管重后,把尖端浸在蒸馏水中,另外一端套以橡皮乳头,借捏放橡皮乳头把蒸馏水吸入管内,使水面在刻度以上,把比重管浸在温度 20°C 的恒温槽中,管的两端露出水面以外,约 10 min 后,用滤纸在尖端吸水,使管内的水面恰好落在刻度上。自恒温槽中取出比重管,擦干后,称重,减去空管的质量就是水的质量。

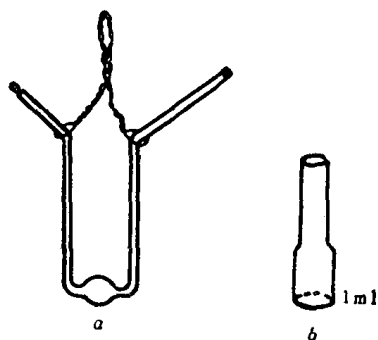


图 1-3 比重管与比重瓶

将比重管中的水倒出,用丙酮冲洗,吹干。冷至室温后,再依前法装入试样后称量,减去空管重量即得试样重量。然后依下式计算 d_{20}^{20} :

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{试样的重量}}{\text{水的重量}}$$

若要换算成 d_4^{20} ,则

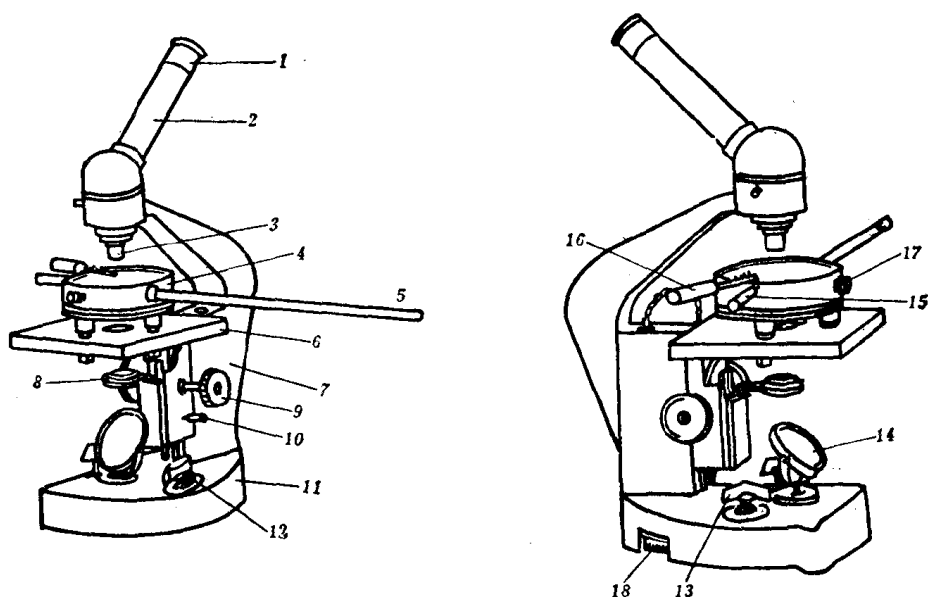
$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \times 0.99823$$

在使用这种比重管时,应该注意每次装入水或试样时,必须使管中充满液体,不要有气泡留在管内。

测比重也可以用图 1-3 所示的比重瓶。

固体试样用显微法测熔点。

图 1-4 为 X-4 型显微熔点测定仪(北京第三光学仪器厂制造)。



1. 目镜 2. 棱镜检偏部件 3. 物镜 4. 热台 5. 温度计 6. 载热台 7. 镜身 8. 起偏振件 9. 粗动手轮 10. 止紧螺钉 11. 底座 12. 波段开关 13. 电位器旋钮 14. 反光镜 15. 拨动圈 16. 上隔热玻璃 17. 地线柱 18. 电压表

图 1-4 X-4 型显微熔点测定仪

测定熔点的操作如下:

使用前先把热台预热至 200°C , 以除去潮气, (此时需将物镜用镜头纸包上, 打开上隔热玻璃)。然后把波段开关旋向停止位置“1”上, 使热台降温并拿下包物镜的纸。

取一块载玻片, 用脱脂棉沾乙醇-乙醚混合液擦净, 放入热台工作面上, 用不锈钢刮匙尖端挑几颗结晶放在载玻片上, 再用一块玻片把晶体盖住。用拨动圈移动载玻片, 使晶体处于热台中央的小孔上, 再把上隔热玻璃盖在加热台的上台肩面上。转动反光镜并旋转手轮, 使晶体位于目镜视场上。将波段开关置于快速升温位置“ $\blacktriangle$ ”, 测出试样熔点的大致范围, 然后, 把波段开关旋向停止位置“1”, 待热台温度下降 30°C 后, 把波段开关旋向测试位置“ $\blacktriangle$ ”, 用电位器控制升温速度大约为 $2-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 离熔点 10°C 时用电位器控制升温速度在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内。当温度到达熔点时, 往往可观察到晶体发生重排, 然后晶体尖锐的棱边变浑圆, 最后, 晶体完全熔化成小球状液体。读取结晶变圆并开始成为小球时的温度, 这个温度就是试样的熔点。

测沸点和熔点用的温度计, 必须经过校正。方法见兰州大学、复旦大学编写的《有机化学实验》。

必要时, 可测定试样的旋光度。

1.1.4 灼烧试验

取 3 mg 试样(液体一滴), 放在瓷坩埚盖的边上, 小火加热, 观察试样是否熔融、气化、升华? 用 pH 试纸检验放出气体的酸碱性。另把 3 mg 试样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, 冷却后加一滴水, 能溶于水的, 检验其酸碱性; 不溶于水的, 再加一滴酸, 观察有无气体放出。

(注: 固体试样先作灼烧试验, 后测熔点。)

1.1.5 纯度检验

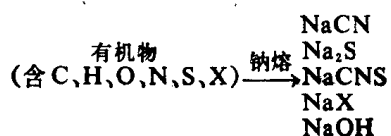
具有单一晶形、颜色均匀、熔程在 0.5°C 以内的固体, 以及澄清透明、无分层、沸程在 2°C 以内的液体, 可认为是单纯化合物, 可供一般的化学分析使用。

实验 1.2 元素定性分析

有机化合物中所含元素的鉴定是有机分析中重要的步骤。

由于有机物中各元素原子大都是以共价键结合的, 因此, 在测定前需将试样分解成相应的离子, 然后, 用无机分析的方法测定之。

最常用的分解样品的方法是钠熔法(Lassaigne's Test),



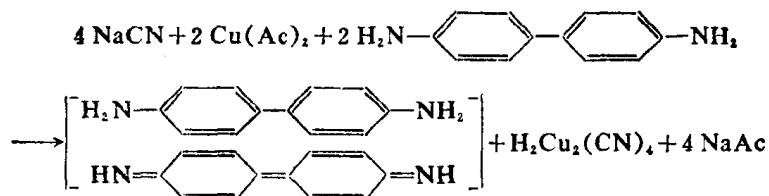
1.2.1 钠熔法分解试样

在一支干燥的硬质试管中,加一粒绿豆大小的金属钠(约 50 mg),小火加热至金属钠熔化并有蒸气上升,立刻移开灯焰,迅速加进约 30 mg(液体 3—4 滴)试样。加样时注意使试样直落管底,不要沾在壁上。(操作时要注意安全,最好戴上防护眼镜,不要把眼睛对着试管口观察,以免发生意外。)待反应稍缓后,先用小火加热,然后逐渐加大火焰,最后用大火强热至试管底通红,并灼烧试管壁使少量沾附的试样分解,冷却,加 1—2 ml 乙醇分解过量的钠,待反应缓和后,加入 5 ml 水,搅拌,过滤,再用少量蒸馏水洗试管和滤渣二次,合并滤液,留作元素分析用。

1.2.2 元素鉴定

1. 氮的鉴定

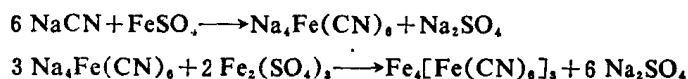
(1) 联苯胺-醋酸铜试验



取联苯胺-醋酸铜试剂 A 液和 B 液各 5 滴于试管中,加一滴 20% 醋酸,然后一滴一滴加入试液,随时加以振荡,加入 1—15 滴后,起蓝色反应或生成蓝色沉淀者表示氮的存在。

如果试样含硫,必须在 1 ml 试液中加入一滴饱和的醋酸铅,过滤,取滤液作以上试验。试样含碘时可生成绿色沉淀。

(2) 普鲁士蓝试验

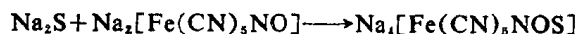


取 2 ml 试液,把 pH 大约调至 13 后,加 2 滴饱和的硫酸亚铁铵溶液和 2 滴 30% 氟化钾溶液,振荡后煮沸,再继续微沸半分钟,趁热一滴一滴加入 $3 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸,加到氢氧化亚铁和氢氧化铁沉淀恰好溶解时为止,如果生成蓝色普鲁士蓝沉淀,或溶液显蓝色都表示有氮存在。

联苯胺-醋酸铜试剂以及下文出现的某些特殊试剂的制备见附录 III。

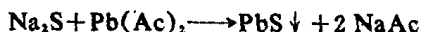
2. 硫的鉴定

(1) 亚硝酰铁氰化钠试验



在白色的点滴板中放一粒芝麻大小的亚硝酰铁氰化钠,加 1—2 滴蒸馏水使其溶解,再加 1—2 滴试液,出现紫红色表示有硫存在。

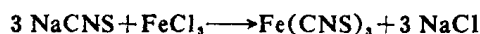
(2) 硫化铅试验



取试液 2 滴以醋酸酸化,再滴加 1—2 滴 1% 醋酸铅溶液,若生成黑色或棕色沉淀,即表示

有硫存在。

3. 氮和硫同时鉴定

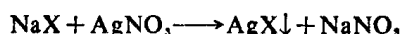


同时含氮和硫的试样,若钠熔时金属钠不足,常形成 NaCNS,若检验氮和硫均得负结果,则应作如下试验:

取 1 ml 试液,加稀盐酸使成弱酸性,再加 2 滴 5% 三氯化铁溶液,出现血红色表示有氮和硫存在。

4. 卤素的鉴定

(1) 卤化银试验



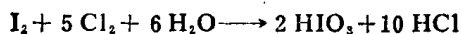
取试液 0.5 ml,加稀硝酸使呈酸性。若试样含氮或硫,则在通风橱中加热微沸数分钟,赶去氢氰酸和硫化氢,然后加数滴 5% 硝酸银溶液,若有沉重的白色-黄色沉淀产生,表示试样含卤素,若溶液只呈浑浊,则可能是试剂中的杂质或未赶尽的氢氰酸。

(2) 氯、溴、碘的分别鉴定

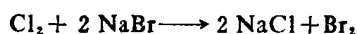
(i) 氧化还原法



(四氯化碳层出现紫色)



(四氯化碳层紫色褪去)



(四氯化碳层棕色出现)

取 1 ml 试液,加稀硫酸使呈酸性,(若试样含氮或硫,则加热微沸数分钟。)然后加 0.5 ml 四氯化碳,再逐滴加入新制的氯水,并加以振摇,若四氯化碳层显紫色,即表示碘的存在。继续加入氯水,并边加边摇,若紫色渐褪并出现棕色,则指示试样还含有溴。

(ii) 薄层色谱法

取一块 $4 \times 20 \text{ cm}$ 的荧光硅胶板,等距离点下试液,浓度都为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氯化钾、溴化钾和碘化钾溶液,干燥后再重复点几次,然后在丙酮-正丁醇-浓氨水-水(体积比 13:4:2:1)中展开。展开后干燥,在通风橱中喷显色剂(1 g 硝酸银溶于 2 ml 水中,将此溶液加至含 0.1 g 荧光素和 1 ml 浓硝酸铵的 100 ml 甲醇中),干燥后,于波长 366 nm 的紫外灯下观察显示的斑点,用试样斑点与卤化物的斑点比较,可确定试样中含有哪种卤素(注意:碘化物显示两个斑点)

(3) 氯的鉴定

若用(i)法分别鉴定溴和碘,则还要鉴定氯。

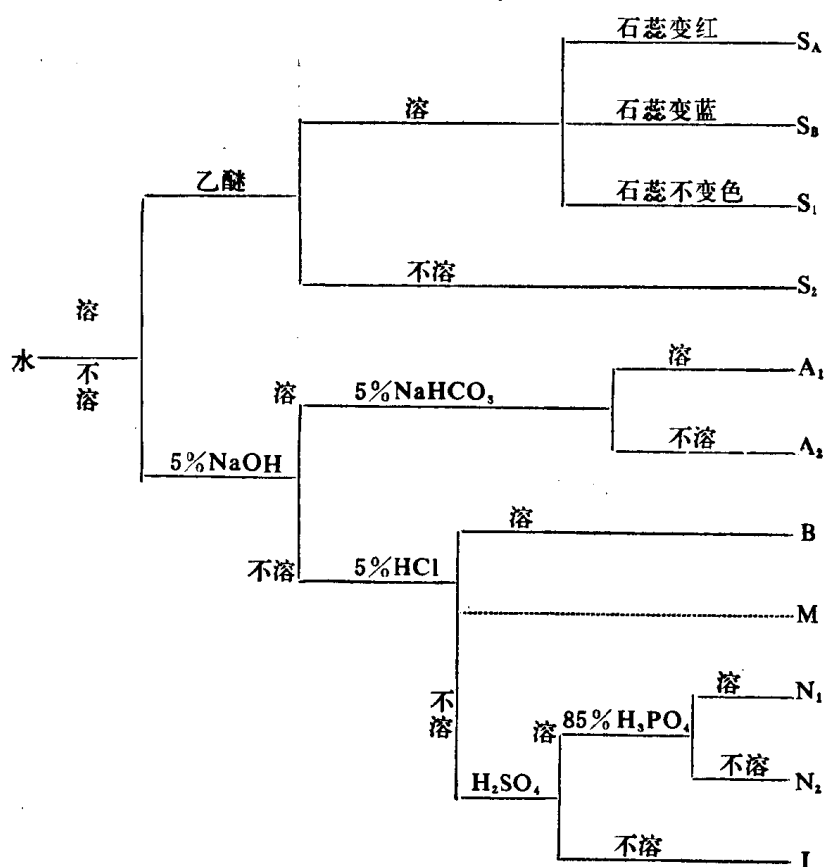
不与溴、碘共存的氯,可由试验(1)正性、试验(2)负性证明之。

与溴、碘共存的氯,可取 2 ml 试液,加硫酸使呈酸性,若有氮或硫存在,需加热数分钟,再使溶液冷却,若有碘存在,则加亚硝酸钠,并用四氯化碳将析出的碘提净,用吸管把四氯化碳与溶液分离;如试样含溴,则在溶液中加入 0.5 ml 浓硫酸和 0.2 g 过硫酸钾,煮沸 5 min,使溴完全除

尽;最后,滴入 2 滴 5% 硝酸银溶液,若有白色沉淀,表示试样含氯。

实验 1.3 溶解度分组试验

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、浓硫酸和 85% 的磷酸等七种溶剂和试剂,把有机化合物分成 11 组。



步骤:

在干净的试管中加进 30 mg 试样和 1 ml 溶剂,充分振荡,观察试样是否溶解或放热,若试样与溶剂发生化学反应——颜色变化、气体逸出或形成新的沉淀,虽则没形成澄清透明的溶液也算作溶解。

进行溶解度试验时,一般不能加热,特别是反应性溶剂更不能加热。用水溶解时,可加热至 50°C,然后冷却到室温再观察,若无固体析出,可加一小颗原试样作晶种。溶于水的试样,用石蕊试纸检验水溶液的酸碱性。用乙醚作溶剂时,要用无水乙醚。

各组所包括的化合物如下: