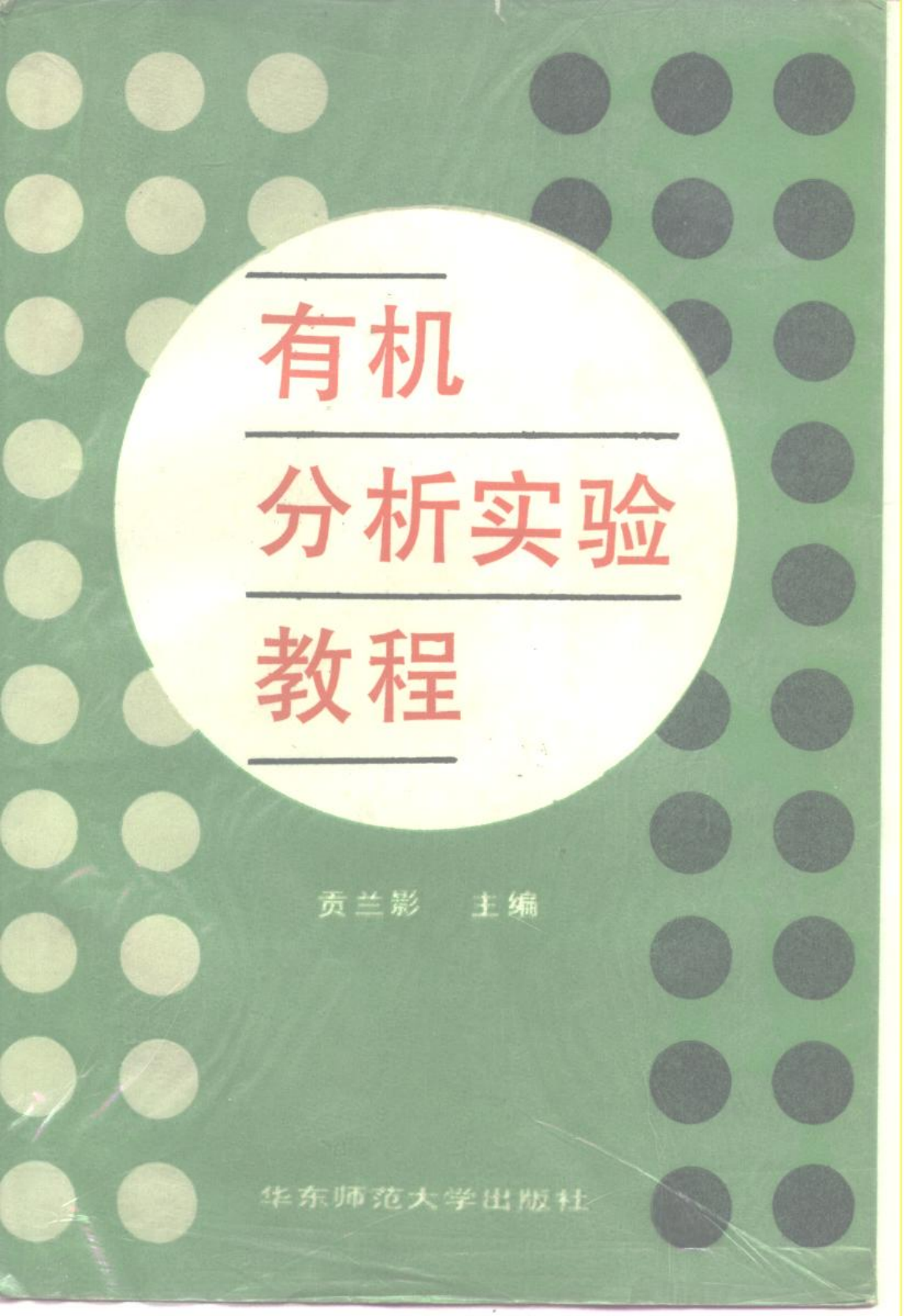




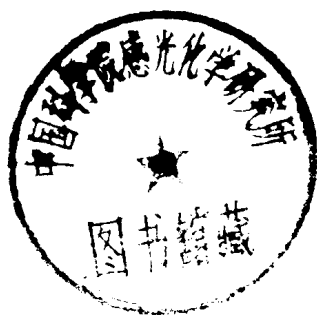
有机 分析实验 教程

贡兰影 主编

华东师范大学出版社

有机分析实验教程

贡兰影 主编



华东师范大学出版社

责任编辑 彭仕齐

有机分析实验教程

贡兰影 主编

华东师范大学出版社出版发行

(上海中山北路3663号)

新华书店上海发行所经销 上海华东师大印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 9.5 字数: 250千字

1988年5月第一版

1988年5月第一次印刷

印数: 001—6,000本

ISBN 7—5617—0094—6/O·003 定价: 2.40元

序 言

有机分析化学在我国四个现代化建设中所起的重要作用是显而易见的。诸如石油化工、国防化工、日用化工、染料及药物工业等生产过程中的控制分析，农产品之评价分析，医学上的临床化验，环保监测，法医侦破等等都需要用有机分析手段来进行；生命科学的深入研究和天然有机物之分离提取及其结构测定更是离不开有机分析。随着这些学科和工业的发展，对有机分析提出日益严峻的要求，从而促进了本学科的发展。从科学史上回顾，可以看到每当有机分析学科中有一项新的突破往往促进了有机化学相关学科的飞跃进展。例如，本世纪二十年代普瑞格发明了有机微量分析之后，天然有机甾体化学的发展加快了步伐；又如，五十年代马丁和辛格发明了纸色谱和气相色谱法解决了多肽顺序分析问题，使蛋白质化学的发展得以迅速前进。可以说，有机合成和有机分析是有机化学的两根支柱，缺一不可，所以各高等院校凡与有机化学有关的专业均开设有机分析这门课程。

1982年受原教育部委托在昆明召开的全国高校第二届有机分析教学和学术讨论会上确定了编写师范院校有机分析教材；1984年在新疆乌鲁木齐召开的第三届会议上通过编写大纲；1986年在合肥召开的第四届会议上通过教材定稿，并建议编写一套与此教材配合的师范院校用的有机分析实验教材，推荐由以贡兰影教授为首的华东师范大学化学系有机分析组教师承担这一任务，因为他们在这方面有多年教学实践的丰富经验。经过一年的艰辛努力，本教材已编写完成。

本书的特色是既包括了有机化合物的系统鉴定和有机官能团

定量分析等化学分析方法，也包括了现代有机仪器分析方法，如紫外、红外吸收光谱法及核磁共振谱法和纸色谱、薄层色谱及气相色谱法等。可以看出，实验内容的选择是基于下列三个方面的考虑：1. 在有限学时之内，能取得举一反三的效果；2. 仪器及试剂尽可能立足于国内产品；3. 在多年教学实践中考验过，实验步骤和条件是初学者较易掌握的。

本书的编写完成，无疑对高等师范院校有机分析教学水平的提高将起着促进作用，是一件十分值得庆幸的事，值此出版之际谨缀数语以表祝贺。

陈耀祖

1987年4月于上海

编 者 的 话

随着社会主义四化建设的需要，普及教育的实施，我国高等师范院校的建立，正在蓬勃进行。师资的培训，教材的需求，日益紧迫。根据1986年第四届全国高等院校有机分析教学及科研学术交流大会纪要，特编写高等师范院校有机分析实验教程，以供有关院校教学及参考之需。

从历年教学实践过程看，适应教学实验所需的教材，篇幅不宜太多，内容力求简要，期望以有限的仪器，药品，设备及时间，获得有机分析技能技巧的基本训练。在内容上能扼要介绍；在方法上，立足于培训基础，必需切实可行。在理论上，结合实验，阐明机理。使学者能举一反三，解决问题。以便在可能的学习时间内，各按所需，选择进行。

本书内容共分五个部分。

第一及第二部分为基本训练。

第三部分为功能基定性分析，主要介绍定性分析的实验方法（化学法及波谱法）有关技能技巧，结合理论，了解实验过程，培养发现问题、解决问题的能力。通过几个未知样品的分析，训练同学深入思考，辩证解释的科学工作方法。通过解决未知样品问题，促使同学获得自行设计方案，自行选择最佳方法的能力。每个实验均附有文献，协助同学从实践中熟悉中外文献的运用，为以后工作打下基础。

第四部分为功能基定量分析。在定性分析基础上适当进行定量分析，介绍了羟基、羰基、氨基及烯基的定量测定法，目的在

于通过定量实验，了解有机化合物定量分析的一般方法。

第五部分为波谱及色谱定量法，适当介绍了红外，紫外，核磁及色谱的定量操作，以便对现代化仪器的操作和运用，有一个初步的认识，特别在微量定量分析上，弥补了化学定量方法之不足。

本书在编写过程中得到了华东师范大学化学系有机教研组的大力支持，周黛玲同志执笔写了色谱分析，陈康颐同志参加了部分实验，徐小凤同志协助绘图工作。

本书在出版过程中得到了兰州大学化学系陈耀祖教授热情关怀，特为本书写了序言，深表感谢。

本书成于仓促之中，个人水平有限，必然会带来错误及不妥之处，请读者批评指正。

贡 兰 影

1987年3月于华东师大

目 录

编者的话	(7)
第一部分 有机分析基本知识	(1)
一、实验室的安全	(3)
二、仪器的清洗及干燥	(6)
三、常用玻璃配件的制作	(8)
四、应用仪器的配置及安装	(10)
五、问题的处理	(11)
第二部分 有机分析基本操作	(13)
一、分离及纯化	(15)
实验一 结晶法	(15)
实验二 蒸馏法	(17)
实验三 升华法	(20)
二、初步检验	(23)
实验四 物性试验	(23)
三、物理常数测定	(29)
实验五 沸点的测定	(29)
实验六 熔点的测定	(31)
实验七 密度的测定	(35)
实验八 折射率的测定	(37)
实验九 分子量的测定	(39)
实验十 比旋度的测定	(45)
四、元素定性分析	(48)
实验十一 钠熔法	(48)

实验十二 锌粉~无水碳酸钠法	(54)
实验十三 镁粉~无水碳酸钾法	(55)
实验十四 烧碱~石灰法	(56)
实验十五 氧瓶法	(57)
五、分组试验	(60)
实验十六 溶解度分组试验	(61)
第三部分 功能基定性分析	(67)
一、烃类检定	(69)
I. 饱和烃与不饱和烃的检定	(69)
实验十七 溴素~四氯化碳试验	(69)
实验十八 高锰酸钾水溶液试验	(71)
II. 脂烃与芳烃的检定	(74)
实验十九 发烟硫酸试验	(74)
实验二十 硫酸二甲酯试验	(75)
实验二十一 三氯化铝~氯仿试验	(78)
实验二十二 甲醛~浓硫酸试验	(79)
二、卤代烃的检定	(82)
实验二十三 硝酸银~乙醇液试验	(82)
实验二十四 碘化钠~丙酮液试验	(84)
实验二十五 金属钠~乙醇液试验	(85)
三、中性含氧衍生物的检定	(88)
实验二十六 铁氧试验	(88)
I. 醛、酮的检定	(90)
实验二十七 苯肼~醋酸试验	(90)
实验二十八 2, 4-二硝基苯肼试验	(92)
实验二十九 亚硝基亚铁氰化钠试验	(93)
实验三十 希夫试剂试验	(94)
实验三十一 碘仿试验	(96)

实验三十二 杜伦试剂试验·····	(98)
实验三十三 各种铜试剂试验·····	(99)
Ⅱ. 酯与酐的检定·····	(101)
实验三十四 皂化当量试验·····	(101)
实验三十五 羟肟酸试验·····	(102)
Ⅲ. 醇类的检定·····	(104)
实验三十六 金属钠试验·····	(104)
实验三十七 酰氯试验·····	(105)
实验三十八 过碘酸试验·····	(106)
实验三十九 盐酸~氯化锌试验·····	(108)
实验四十 硝酸铈铵试验·····	(109)
Ⅳ. 醚类的检定·····	(111)
实验四十一 脂醚的水解试验·····	(111)
四、酸性含氧衍生物的检定·····	(113)
Ⅰ. 酚类的检定·····	(113)
实验四十二 溴水试验·····	(113)
实验四十三 三氯化铁试验·····	(115)
实验四十四 亚硝酸试验·····	(118)
Ⅱ. 羧酸的检定·····	(119)
实验四十五 中和当量试验·····	(119)
实验四十六 酰化~羟肟酸试验·····	(121)
实验四十七 杜克洛常数测定·····	(122)
实验四十八 分配系数试验·····	(124)
五、有机含氮衍生物的检定·····	(128)
Ⅰ. 胺类的检定·····	(128)
实验四十九 苯磺酰氯试验·····	(128)
Ⅱ. 伯胺的检定·····	(130)
实验五十 异脲试验·····	(130)

实验五十一 重氮化试验·····	(131)
Ⅲ 仲胺的检定·····	(133)
实验五十二 亚硝酸试验·····	(133)
Ⅳ. 叔胺的检定·····	(134)
实验五十三 成盐试验·····	(134)
Ⅴ. 酰胺的检定·····	(136)
实验五十四 水解试验·····	(136)
实验五十五 酰胺的羟肟酸试验·····	(137)
Ⅵ. 硝基的检定·····	(139)
实验五十六 硝基的还原试验·····	(139)
实验五十七 芳硝基物的呈色试验·····	(142)
六、含硫衍生物的检定·····	(145)
Ⅰ. 巯基的检定·····	(145)
实验五十八 亚硝酸试验·····	(145)
实验五十九 呈色试验·····	(147)
Ⅱ. 磺酸的检定·····	(148)
实验六十 亚硫酸氯~羟肟酸试验·····	(148)
实验六十一 磺酰胺的检定·····	(149)
七、混合物分离·····	(152)
Ⅰ. 化学分离法·····	(152)
实验六十二 化学分离试验·····	(152)
Ⅱ. 色谱分离法·····	(156)
实验六十三 偶氮染料的分离——柱色谱法·····	(157)
实验六十四 氨基酸混合物的分离——纸色谱法·····	(159)
实验六十五 咖啡因的分离分析——薄层色谱法·····	(160)
实验六十六 烃类化合物的分离——气相色谱法·····	(162)
八、未知样品的检定·····	(167)
实验六十七 烃类的检定·····	(170)

实验六十八	有机含氧功能基的检定	(171)
实验六十九	有机含氮功能基的检定	(175)
实验七十	有机含硫磷卤功能基检定	(178)
实验七十一	酰氯、酰胺及胺盐检定	(180)
九、衍生物的制备		(181)
实验七十二	缩醛衍生物的制备	(181)
实验七十三	醇类衍生物的制备	(183)
实验七十四	羰基衍生物的制备	(184)
实验七十五	酰胺衍生物的制备	(188)
实验七十六	伯、仲胺衍生物的制备	(190)
实验七十七	叔胺衍生物的制备	(193)
实验七十八	羧酸衍生物的制备	(194)
实验七十九	醚类衍生物的制备	(197)
实验八十	卤代烃衍生物的制备	(200)
实验八十一	烯烃衍生物的制备	(202)
实验八十二	硝基物衍生物的制备	(204)
实验八十三	酚类衍生物的制备	(206)
实验八十四	硫醇、硫酚衍生物的制备	(207)
实验八十五	硫醚衍生物的制备	(209)
第四部分 功能基定量分析		(211)
实验八十六	羟基的定量(乙酰化法)	(213)
实验八十七	羰基的定量(酸碱法)	(215)
实验八十八	氨基的定量(非水滴定法)	(216)
实验八十九	烯基的定量(溴加成法)	(220)
第五部分 波谱及色谱分析		(225)
实验九十	水样中苯酚含量的紫外光谱定量法	(227)
实验九十一	二甲苯异构体的红外光谱定量法	(228)
实验九十二	APC中各组分的核磁共振定量法	(230)

实验九十三	二甲苯异构体的气相色谱定量	(233)
附录 I	衍生物表	(236)
附录 II	红外吸收光谱特征频率表	(255)
附录 III	核磁共振化学质子位移表	(271)
附录 IV	常用仪器单	(275)
附录 V	本课程常用药品单	(276)
总索引		(278)

第一部分 有机分析基本知识

一、实验室的安全

(一) 溶剂及药品

进行有机分析，经常要使用易燃、易爆及有毒物。易燃溶剂如乙醚、乙醇、苯、二甲苯等；易燃、易爆炸的气体 and 药品，如氢气、苦味酸等；有毒药品如硝基苯、苯胺等；腐蚀性药品如浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、烧碱及溴水等。这些溶剂和药品，使用不当，常会引起着火，造成人体灼伤、中毒等事故。因此，在进行实验过程中，必须仔细阅读实验指导，了解其性能及使用方法，严格执行操作规程，保障实验室的安全。

(二) 仪器与操作

各种仪器及其装置，都有一定的使用方法。有些方法在基本有机实验，基本无机实验，无机分析实验中学生应已熟练应用，但在有机分析实验中，仍会出现违反操作规程的现象。其原因是多方面的，但主要是基础知识不巩固而造成实验室事故。例如，在煤气灯上回收乙醚及苯，蒸馏或回流装置的使用不当，装置不牢固等，都会在实验过程中发生事故，不是冷凝管炸裂，就是蒸馏瓶颈口破裂等。因此，实验过程必须根据实验内容选择合适的仪器妥善的装置，仔细检查，防止事故发生。

(1) 有许多事故是由装置及操作的问题而引起的。因装置不合规定，在操作中出现漏气，或反应过猛使反应物冲出瓶口，遇火而引起燃烧。

(2) 常压操作，须有一定通向大气的出路，切勿造成密闭体系。减压蒸馏时，要用圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器，不用锥形瓶，否则可能发生炸裂。加压及封管时，注意玻璃管厚度及均匀

度，还要有一定防护措施。

(3) 开启装有挥发性液体的试剂瓶时，须事先充分冷却，瓶口应指向无人处，并在安全橱中进行。实验操作要特别小心，防止低沸点液体及蒸气冲向面部或眼睛等。

(4) 有毒药品及易爆药品，使用时必须仔细阅读有关操作规程。实验后必须按操作规程加以妥善处理，更不能随处乱丢，造成事故。

(5) 实验过程中可能生成有毒性气体时，应在通风橱中进行，实验完毕，须妥善处理，方可离开实验室。

(6) 各种气体钢瓶，应放在适当安全位置，禁止在高温电炉室中存放，防止意外。

(7) 使用电器仪器时，如有漏电现象，须及时修理，防止意外。

(8) 使用移液管，应使用吸液球，不可用口吸，防止液体被吸入口中。

(三) 事故的处理

(1) 火灾：

如实验室发生火灾，不可惊慌失措，应沉着应付，切断火源及电源，撤除附近易燃物品。瓶内失火可用湿布或石棉网盖住瓶口；桌面着火可用湿布或黄沙盖熄；衣服着火用厚外衣或石棉布包裹，并用水冲去残余火种。人体烧伤，立即送医院治疗。

(2) 割伤：

实验过程中使用玻璃器皿，如被割伤须先除去碎玻璃，用蒸馏水洗伤口，涂以红药水，用消毒纱布扎住。大血管破损时，紧按血管，防止大量出血，急送医疗部门。

(3) 烫伤：

轻伤涂以鞣酸油膏，重伤送医疗部门处理。

(4) 灼伤：