

杨桂法编

有机化学分析

湖南大学出版社



有机化学分析

杨桂法 编

湖南大学出版社

内 容 简 介

本书分三部分。第一部分为有机定性分析，叙述有机物的物理常数的测定、元素定性分析，功能团的检验及衍生物的制备；第二部分为有机定量分析，包括有机物中常见元素和功能团的测定方法；第三部分为有机混合物的分离，叙述其分离的原理和方法。

本书在叙述各有关内容时，尽可能将有机物的分子结构与其理化性能联系起来讨论，并加以理论解释。全书收集实验80个，均在实践中证明为行之有效的办法，并指出各种方法的应用范围和局限性。

本书可作为大、中专院校化学及工类化有关专业的教学参考书，也可供实际从事有机化学分析的人员参考。

有 机 化 学 分 析

杨桂法 编

湖南大学出版社出版发行

(长沙岳麓山)

湖南省新华书店经销 湖南大学印刷厂印刷

☆

787×1092 32开 10.875印张 244千字
1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数：0001—3000册

ISBN7—314—00369—6/O·23

定价：2.15元

前 言

有机化学分析是以化学方法研究分离、鉴定和测定有机化合物的一门科学。随着科学技术和生产的发展，有机化学分析这门学科已得到了蓬勃的发展和广泛的应用，已成为有机化学工业，石油化工、医药卫生、环保科学、食品化学和生物化学等各个领域从事科学研究不可缺少的重要手段。

本书应用有机化学的基本知识和基础理论，密切联系有机物的分子结构与理化性质，结合有机物的特性反应，阐述了有机化学分析的主要内容，有机混合物的分离和提纯；单纯有机物的系统鉴定法；有机物的元素和功能团的定量测定。各章首先详细地叙述了各方法的基本原理，结合实例，进行理论解释，接着列举了各方法的实验操作，使理论与实践紧密结合。

本书简明扼要，适宜于大、中专院校化学化工类有关专业作为教材或教学参考书，也可供从事有机化学分析的人员参考。

本书在编写过程中，湖南大学王玉枝和杨霞同志给予了不少帮助，在此表示感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评，指正。

编者

1989年2月

目 录

第一章 绪 论

§ 1—1 有机化学分析的发展	1
§ 1—2 有机化学分析的范围	3
§ 1—3 有机化学分析的特点	5
§ 1—4 有机化学分析的应用	6
复习思考题	8

第二章 初步审察

§ 2—1 物态观察	9
§ 2—2 颜色审察	10
§ 2—3 气味审察	11
§ 2—4 灼烧实验	13
实验 1 灼烧实验	14
复习思考题	14

第三章 元素定性分析

§ 3—1 钠熔法的基本原理	15
实验 2 钠熔法	20
§ 3—2 氧瓶燃烧法的基本原理	22
实验 3 氧瓶燃烧法	25
§ 3—3 铜丝燃烧法	27
复习思考题	28

第四章 物理常数的测定及其与分子结构的关系

§ 4—1 熔 点	29
实验 4 熔点的测定 (毛细管法)	37

§4—2 沸 点	38
实验 5 沸点的测定 (毛细管法)	44
§4—3 比 重	44
实验 6 比重的测定 (比重瓶法)	47
§4—4 折射率	48
实验 7 折射率的测定	52
§4—5 比旋光度	54
实验 8 比旋光度的测定	55
§4—6 相对分子质量	56
实验 9 相对分子质量的测定 (熔点降低法)	58
复习思考题	59

第五章 溶解度分组试验

§5—1 溶解度分组的方法	61
§5—2 溶解度试验	62
§5—3 各组中化合物的类型	65
§5—4 溶解度与分子结构的关系	67
实验10 溶解度试验	81
复习思考题	84

第六章 功能团的检验

§6—1 烃类的检验	87
实验11 甲醛-浓硫酸试验	88
实验12 发烟硫酸试验	89
实验13 三氯化铝-氯仿试验	91
实验14 溴-四氯化碳试验	92
实验15 高锰酸钾试验	94
实验16 顺丁烯二酸酐试验	96
实验17 重金属炔化物试验	97
§6—2 卤代烃的检验	98
实验18 硝酸银-乙醇试验	98

实验19	碘化钠-丙酮试验	101
§ 6—3	醇类的检验	103
实验20	酰化试验	103
实验21	硝酸铋试验	104
实验22	钒-8-羟基喹啉试验	105
实验23	氯化锌-浓盐酸试验	106
实验24	高碘酸试验	107
§ 6—4	酚类的检验	108
实验25	三氯化铁试验	109
实验26	亚硝酸试验	109
实验27	氨基安替比林试验	110
§ 6—5	醚类的检验	112
实验28	铁硫氰酸铁试验	112
实验29	氢碘酸试验	113
§ 6—6	醛和酮的检验	114
实验30	2, 4-二硝基苯胼试验	115
实验31	消色品红试验	116
实验32	银氨络离子试验	118
实验33	斐林试验	119
实验34	碘仿试验	120
§ 6—7	羧酸及其衍生物的检验	121
实验35	碘酸钾-碘化钾试验	121
实验36	中和当量的测定	122
实验37	异羟肟酸铁试验	123
§ 6—8	硝基化合物的检验	125
实验38	氢氧化亚铁试验	125
实验39	锌粉-醋酸试验	126
实验40	氢氧化钠-丙酮试验	127
实验41	亚硝酸钠试验	128
§ 6—9	胺类的检验	129

实验42	苯磺酰氯试验	129
实验43	亚硝酸试验	130
实验44	异腈试验	132
实验45	氯化镍与5-硝基水杨醛试验	133
实验46	二硫代氨基甲酸镍试验	135
实验47	柠檬酸-乙酸酐试验	136
§ 6-10	糖类的检验	136
实验48	蒽酮试验	137
实验49	α -萘酚-甲醇试验	137
实验50	间苯二酚-盐酸试验	138
§ 6-11	氨基酸的检验	139
实验51	茚三酮溶液试验	140
复习思考题		141

第七章 查阅文献及制备衍生物

§ 7-1	查阅文献	145
§ 7-2	制备衍生物	149
§ 7-3	烃类的衍生物	151
§ 7-4	卤代烃的衍生物	156
§ 7-5	羟基化合物的衍生物	158
§ 7-6	醚类的衍生物	161
§ 7-7	醛和酮的衍生物	162
§ 7-8	羧酸的衍生物	164
§ 7-9	酰卤与酸酐的衍生物	166
§ 7-10	酯的衍生物	166
§ 7-11	酰胺的衍生物	168
§ 7-12	硝基化合物的衍生物	170
§ 7-13	胺类的衍生物	171
§ 7-14	糖类的衍生物	173
§ 7-15	氨基酸的衍生物	177

复习思考题	179
-------------	-----

第八章 有机混合物的分离

§8—1 分离混合物的原理和方法	181
§8—2 未知混合物的初步检验	185
§8—3 二元混合物的分离	187
§8—4 水溶性多元混合物的分离	192
§8—5 非水溶性多元混合物的分离	196

复习思考题	227
-------------	-----

第九章 元素定量分析

§9—1 元素定量分析概述	200
§9—2 碳和氢的测定	201
实验52 碳和氢的测定(重量法)	206
§9—3 氮的测定	209
实验53 氮的测定(凯达尔容量法)	211
§9—4 卤素的测定	215
实验54 氯和溴的分别测定(氧瓶燃烧法)	217
实验55 碘的测定(氧瓶燃烧法)	220
§9—5 硫的测定	223
实验56 硫的测定(氧瓶燃烧法)	225
§9—6 磷的测定	226

复习思考题	227
-------------	-----

第十章 功能团定量分析

§10—1 功能团定量分析概述	229
§10—2 功能团定量分析的反应类型	230
§10—3 功能团定量分析中应该注意的问题	235
§10—4 非水滴定法	239
实验57 弱碱的测定	248
实验58 弱酸的测定	252
实验59 酚的测定	254
实验60 卡尔-费休测水法	261

§ 10-5	不饱和键的测定	264
实验61	溴加成法	266
实验62	氯化碘加成法	269
实验63	催化加氢法	273
实验64	硝酸银滴定法	276
§ 10-6	羟基的测定	278
实验65	乙酰化法	281
实验66	高碘酸氧化法	284
实验67	溴化法	287
§ 10-7	烷氧基的测定	288
实验68	甲氧基或乙氧基的测定	291
§ 10-8	羰基的测定	293
实验69	羟胺法	296
实验70	亚硫酸氢钠加成法	300
§ 10-9	羧酸及其衍生物的测定	301
实验71	中和滴定法	303
实验72	皂化法	305
实验73	酯化水解法	309
实验74	水解苯胺法	311
§ 10-10	硝基的测定	313
实验75	三氯化钛还原法	315
实验76	氯化亚锡还原法	317
§ 10-11	氨基的测定	318
实验77	中和滴定法	320
实验78	重氮化法	323
§ 10-12	糖的测定	325
实验79	费林试剂氧化法	329
实验80	次碘酸氧化法	334
复习思考题		335
参考文献		338

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化学分析的发展

有机化学分析是人类在科学实验和生产实践的活动中，逐步积累科研成果，不断总结生产经验，在适应社会需要的条件下，逐步发展起来的。

有机化学分析的分析对象是有机化合物。它是研究有机化合物的元素组成、分子结构、理化性质、定性鉴定、定量测定及其分离、提纯的科学。它在科学研究和生产实践中，已获得了广泛的应用。

在古代，有机物质是指从动植物的机体内分离得到的物质。例如：牛奶、蜂蜜、酒、醋、糖和食油等，当时主要是用简单的比重法来衡量它们的质量，长期没有解决有机物质内部组成及结构的分析问题。因此阻碍了有机化学的发展。直到十八世纪末期，法国的拉瓦锡 (Lavoisier, A.L) 应用有机物质能燃烧的原理，将有机物质放在一个用水银密封的装有氧气或空气的玻璃钟罩内进行燃烧。他发现各种不同的有机物质燃烧后，均能给出二氧化碳和水，这显然是由于有机物质中含有碳和氢。此外，他还发现有些有机物质除含有碳和氢外，有的还含有氧，少数还含有氮。据此，拉瓦锡认为：植物体内取得的有机物质，主要由碳、氢和氧三种元素组成；动物体内得到的有机物质主要由碳、氢、氧和氮四种

元素组成。从此，使人们认识到，由少数几种元素组成了数目庞大的有机化合物。这是有机化学分析科学上的一次飞跃。继而拉瓦锡对有机物质中的碳和氢也作了定量测定，虽然所得结果比较粗略，并不令人满意，但这是有机元素分析由定性分析过渡到定量分析的开始。

首先对有机元素定量分析获得比较满意结果的是法国人盖-吕萨克 (Gay-Lussac, J.L) 和泰纳 (Thenard, L.J)。1810年，他们将有机物质和氯酸钾混匀，做成小丸，干燥后，放入硬质玻璃管中强烈加热，使其燃烧产生气体，测量气体体积，根据气体方程可计算出有机物质中元素的正确含量。但是，此法反应激烈，容易发生爆炸，不够安全，且不适用于易挥发的有机物质中元素的测定。为此，瑞典人贝采里乌斯 (Berzelius, J.J) 于1814年在进行有机元素分析时，在氯酸钾中掺入食盐，这样可以使有机物质在燃烧时避免爆炸。他还采用无水氯化钙吸收水，使用苛性钾吸收二氧化碳，这样就可以直接称量出燃烧后产生的水和二氧化碳的重量。

十九世纪初期，德国人李比希 (Liebig, J.F) 在前人工作的基础上，利用有机物质的蒸气与红热的氧化铜接触，使其充分燃烧。燃烧产物先经无水氯化钙管吸收水，再经装有苛性钾溶液的玻璃管吸收二氧化碳，最后通过装有固体苛性钾的玻璃管，吸尽残余的二氧化碳和由苛性钾浓溶液内带来的水。吸收完后，分别称取各吸收管的质量，就可求出有机物质中碳和氢的含量，获得了相当精确的结果。

1930年，法国人杜马 (Dumas, J.B.A) 创立了定量测定氮的气量法。其原理是，氧化铜使有机物质氧化，其中的氮便转变成氮气，由氮气的体积，就可算出氮的含量。

早期的分析方法，常以重量法和气量法为基础。随着生

产的发展,人们提出了快速分析的要求。1883年凯达尔(Kjeldahl,J)建立了以容量法为基础的简便、快速测定有机物质中氮含量的方法。

有机物质中各主要元素的常量分析法,到十九世纪末,已基本齐全。但是,随着对有机物质的研究,特别是对微量的天然物质进行研究,促进了微量分析方法的发展。

自进入二十世纪以来,奥地利人普列格尔(Pregl,F)于1912年在前人工作的基础上,系统地发展了有机物质的微量测定方法。与此同时,随着天然有机化学,有机合成化学及有机工业生产的迅速发展,大量地积累了各类有机化合物的特性反应,从而逐步地创立了有机功能团的分析方法。它是科研和生产中应用得最多、最普遍的有机化学分析法。这是因为有机功能团的分析比元素分析更能反应出有机化合物分子结构的特点。

近三十年来,由于色谱法,核磁共振和质谱法的迅速发展,采用这些现代仪器对有机物进行的分析,也日益重要,成为研究有机物质不可缺少的手段,但是,由于这些仪器,价值昂贵,使用条件苛刻,不可能普遍采用,所以,有机化学分析仍很有发展前途和实际价值。

§ 1-2 有机化学分析的范围

有机化学分析主要包括有机定性分析和有机定量分析两大部份。

一、有机定性分析

经典的有机定性系统分析有六个步骤:(1)物理性质的初步审察,(2)物理常数的测定,(3)元素定性分析,(4)

溶解度分组 试验，(5) 功能团的 分类试验；(6) 衍生物的 制备。这是系统鉴定某一个有机化合物的通用顺序。在进行系统鉴定时，当做完前四部份后，即做完溶解度分组试验后，就可查阅有关的文献资料，初步推断出该化合物是属于哪类有机化合物，含有哪些功能团，再进一步作功能团的检验，加以确证，然后制备出它的固体衍生物，测定衍生物的熔点，与文献中所记载的数据进行比较，如果相同，就能对被鉴定的有机化合物作出肯定的结论。

二、有机定量分析

有机定量分析分两个部分，有机元素定量分析和有机功能团定量分析。

有机元素定量分析是研究有机物质的最古老的方法。对纯粹的化合物来说，根据元素定量分析的结果，可求出它的实验式，但是无法确定元素是以何种结构形式存在，更无法知道它是何种化合物。若纯粹的化合物的相对分子质量已知，则根据实验式的式量能确定它的分子式。

功能团定量分析是目前在有机物质测定中应用得最普遍的方法。它是利用功能团的特征化学反应，根据反应中消耗试剂的量来计算它的含量，所以，根据分析数据，不仅可以了解某种化合物的纯度和部分结构式，还可测定混合物中某种化合物的含量，因此，功能团分析具有更大的实用意义。

此外，有机混合物的分离和化合物的纯化，也是有机化学分析的重要内容。因为，定性和定量分析是对纯粹化合物的分析，而在实际工作中，常遇到的是有机混合物，为了避免分析时的相互干扰，事先应该进行混合物的分离和纯化。

分离是将混合物中的各组分逐个分开。分离是根据各组

分之间化学性质的不同，极性的差别及挥发性的不同来达到的。纯化是从物质中除去杂质的意思。对固体物质而言，常采用重结晶、升华、层析等单元操作；对液体物质，一般利用蒸馏、分馏等方法来使物质纯化。

§ 1-3 有机化学分析的特点

有机物与无机物在分子结构和理化性质上有本质的差别，因此，它们之间的分析有着不同的特点和要求。如无机物分子中各原子间，大多数是以强极性键或离子键相结合，所以它们具有高的熔点，难挥发，但能溶于水等极性溶剂，并电离成离子。分析时主要以离子间的反应为基础，鉴定或测定其组成元素的种类和含量。有机物分子中原子间，大多数是以共价键和弱极性键结合，所以它们具有较低的熔点或沸点，易挥发，一般难溶于水，不易电离，常以分子形式存在于试剂中，因此，有机物的分析主要应考虑到下列特点和要求。

一、选择溶剂

在进行分析前，要选择适当的有机溶剂。这种溶剂应尽可能地同时溶解试样、试剂及其反应后的产物，不干扰分析，对分析结果也无不良影响。

二、分析时间长，副反应多

由于多数有机化合物，在溶剂中不发生电离，以分子状态存在，所以，反应常在分子间进行。反应速度缓慢，并有复杂的副反应。因此要设法提高反应速度，缩短分析时间，避免副反应的发生。

三、有机分子结构复杂

有机功能团的反应活性，常受分子中其余结构部分的影响。即使是同一种功能团，在不同结构的有机分子中，也会显出不同的反应活性。如：溴的四氯化碳溶液，能与烯烃发生加成反应，使溴的颜色退去。这是检验烯烃常用的定性反应。但是当双键上具有多负性取代基时，双键的活性明显减弱，溴的加成反应就难于进行。因此，进行有机化学分析时，应该考虑到有机化合物结构的特点。

在化学分析中，不论是有机分析还是无机分析，都是以化学平衡这个基本原理，作为分析的依据的，同时，有机分析的基本方法及操作技术，也是以无机分析的方法和技术为基础的。例如容量分析和重量分析，酸碱滴定，氧化还原滴定和过滤、称量等基本方法和操作与无机分析是相同的。此外，有机分析中，常利用无机试剂，使有机物分解，变为无机物后，再按无机分析方法进行分析，例如，碳、氢、氮和卤素的分析。功能团的分析，很多是利用消耗无机试剂的用量来进行的。例如用无机酸来滴定有机碱，或用无机碱滴定有机酸等。总之，它们之间在一定程度上有共同之处，也有其不同点，但它们彼此之间的关系是很密切的，应互相结合，灵活应用，才能解决分析中的实际问题。

§ 1-4 有机化学分析的应用

有机化学分析是人类认识有机物，改造有机物和研究、利用，发展有机物的重要工具和有效手段。它的主要任务是解决科研和生产实际中的两大问题，即定性和定量分析。

在科学研究中，不论是合成的新物质，还是从动、植物

体内取得的，至今文献上还未记载的物质，都必须经过全面的有机定性，定量和结构分析后，才能正确无误地确立新物质的组成，性质和结构。

在验证“未知物”的工作中，这种“未知物”，对分析者来讲是未知的，但实际上在文献上已有记载，是已知的。对这种物质需要通过有机物质的系统鉴定来确证它们的同一性。

在有机反应的研究中，分析反应的中间产物，对研究反应的机理、速度及其转化率等理论问题也有很重要的意义。

在生产实践中，如对有机合成，石油化工、医药制造和农药的生产中，对原材料的分析，中间产品的检验和成品质量的测定，都离不开有机化学分析。根据分析数据，能更好地指导生产，控制反应，充分利用原材料，在保证安全生产的基础上，使生产能顺利地进行。这对加强技术管理，进行经济核算、减少原材料的消耗定额，降低生产成本，挖掘生产潜力，提高产品产量和保证质量，将起着重要的指导作用。

在环境科学、医药卫生和食品工业的发展中，为了保障人类的健康，防止环境的污染，检测有害物质，都离不开有机化学分析。此外，对有机产品及试剂质量的检验，它也起着决定品级的作用。

综上所述，有机化学分析是人类认识有机物质的眼睛，是改造和利用有机物质的重要工具，是发展生产和保障人们身体健康的主要手段，在我国的四化建设中，有机化学分析将起着十分重要的作用。