

功能团有机定量分析

GONGNENGTUAN YOUJI DINGLIANG FENXI

[美] S. 席吉雅 著

中国工业出版社

功能团有机定量分析

〔美〕S. 席吉雅 著

北京师范大学化学系有机化学教研组 译

中国工业出版社

本书系美国“通用苯胺与软片公司”中央试验室分析研究员 Sidney Siggia 根据多年工作经验写出来的，主要是关于以有机功能团的特征反应为基础，定量地测定各类有机化合物的操作方法。对于方法的准确性、精密性、应用范围等问题也都有所评论。本书主要内容为：各类有机化合物的定量测定法，混合物成分的定量分离法，创立新分析方法与改进现行方法的推理法；也有一节关于采用物理方法测定有机化合物的讨论。著者对各类方法的叙述甚为明确、细致，使本书宜于作为研究人员、分析人员极便利的参考书；也可作为化学研究生的学习材料。

本书系根据纽约 John Wiley & Sons, Inc. 1954 年出版的第二版翻译的。参加翻译工作的有：牛瑞珍、陈光旭、吴永仁、周奎润、俞凌翀、杨葆昌等人；由陈光旭作了最后核校。物理化学教研组主任刘若庄副教授也给了很多的帮助。

S. Siggia

Quantitative Organic Analysis
Via Functional Groups

John Wiley & Sons, Inc. (New York • 1954)

* * *

功能团有机定量分析

北京师范大学化学系有机化学教研组译

(根据原化学工业出版社纸型重印)

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张7·字数157,000

1960年7月北京第一版

1963年12月北京新一版·1963年12月北京第一次印刷

印数0001—1,853·定价 0.92 元

*

统一书号：15165·3035(化工-270)

第二版序言

功能团分析的领域发展速度如此之快，以致本书第一版在它出现之前，实际上即已是过时的了。第二版的目的是尽可能让这个论题赶上时代。新的方法被增入了，一些因为当时我对它们缺少经验而未曾包括在第一版中的方法也被增入了。列在第一版中的某些方法也作了一些改动。这些改动主要影响到试样大小与试剂用量，且经证明，它们能提高这些方法的准确度与精密度。

书中也包括了论述一些技术与推理的一段，这是涉及创立新的功能团分析方法，或在已知方法中作些改变以便分析样品，而对这些样品，文献中所叙述的方法是不能应用的。曾有相当的兴趣表现在这些方面。

也包括了论述定量功能团分析在有机化合物鉴定中的功用的一段。因为近来对于相图在混合物的有机分析中的应用已有某些发展，物理方法一段的一部分就专来讨论这一类型的分析，并指出如何应用功能团方法。

第一版的形式仍被保留着，因为大多数评论者都认为不必耗费精力于大量翻阅无关的材料随手就可找到可用的方法是很可取的。仅此向对第一版提出意见的人们致谢，新版中作出的某些改变便是考虑到了这些意见。

还要向做了第二版的绝大部分打字工作的格林女士致谢，也向帮助发展或试验本书所述方法的先生们*致谢。

我还愿意对通用苯胺与软片公司的研究室的行政部门表示谢意，他们在这个尝试上给予了鼓励与合作。Sidney Siggia
Easton, Pennsylvania 1954, 1月

* 原文所举人名被略去——译者注。

第一版序言

编写本书的目的是介绍一系列的利用分子上的功能团来测定有机化合物的操作方法。通过元素分析测定一个有机化合物，远不如通过功能团分析的测定更为可取。功能团比元素更能表示有机化合物的特征，因此、测定功能团时，分析会更有意义。元素测定只能用于样品是百分之百的纯化合物或者被测定的化合物中含有一个不为它的任何杂质所含有的元素的条件下。

本书的编写是以适用于实验室分析人员为目标的，这些人感到需要分析各种类型化合物的分析方法。它免除了查阅文献以及选出和检验看来是有希望的操作手续等必要。我自己曾遍查文献以取得分析手续，因此决定把我所找到的材料汇集在一本书中，或能节省其他分析人员许多烦冗工作。但本书不是一系列的参考文献。我虽然注意举出所叙述方法的全部出处，但把参考文献保持在最小限度之内。在这里仅介绍行得通的方法，不曾提起被证明为用途太狭或者由于其它原故不能令人满意的方法。

我的这本书也可用作学院中有机定量分析课程的教科书或者实验室指导。我了解到，在我们的学院里和大学里，对同学们进行有机定量分析方面的正规操作训练非常必要，我并且知道很少学校进行这种训练。由于当前对有机化学的重视，对这种类型化合物的分析工作有训练的化学家是需要。我相信定量有机分析是应该包括在通常完全是无机的正规定量分析课程之中的。

我愿意对同我一起工作的*表示感谢，感谢他们在本书所叙述的一些方法的发展中的很有力的帮助，并感谢他们耐心地试

驗了从文献中得到的方法。还要感謝所有看过原稿并提出意見的人們*。

Sidney Siggia 1949, 9 月

* 原文所举人名被略去——譯者注。

目 录

引論	1
1. 羟基	8
2. 羰基	20
3. 羧酸、盐、酯、酰胺、酰亚胺、酸酐及酰氯	40
4. 烷氧基	59
5. 乙酰基	62
6. 不饱和度 ($-C=C-$; $-C\equiv C-$)	66
7. 活泼氢化合物及与格氏试剂反应的化合物	76
8. 炔性氢 ($HC\equiv CH$)	83
9. 缩醛及缩酮型化合物 $\left(\begin{array}{c} \text{OR}_1 \\ \diagup \\ \text{RCH} \\ \diagdown \\ \text{OR}_2 \end{array} \quad \text{及} \quad \begin{array}{c} \text{OR}_1 \\ \diagup \\ \text{RC}-\text{R}_3 \\ \diagdown \\ \text{OR}_2 \end{array} \right)$ 及乙烯醚	
($ROCH=CH_2$) 的测定	93
10. 氨基	98
11. 季铵盐类	113
12. 胂类	115
13. 重氮盐类	119
14. 氯化亚砷还原法	123
15. 巯基	126
16. 硫醚类 (RSR)	134
17. 烃基二硫化物 ($RSSR$)	136
18. 磺酸、磺酸盐及磺酰胺	139
19. 过氧化物	144
20. 异腈酸酯 ($RN=C=O$) 及异硫腈酸酯 ($RN=C=S$)	149
21. 乙烯基醚 ($ROCH=CH_2$)	150
22. 环氧乙烷型氧(环氧化合物) $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{C} - \text{C} - \text{R}_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	152
23. 有机化合物中的水	156
24. 杂类操作法	157
25. 混合物成分的定量分离	165
26. 可以应用于定量分析的几种物理化学方法	179
27. 创立新分析方法或改进现行方法的技巧与推理 ¹	196
28. 功能团定量测定在有机化合物鉴定中的作用	203
29. 挥发性或腐蚀性液体的称量	207
索引	211

引 論

这本书主要論述以功能团的反应为基础的有机化合物的化学分析。定量分析的物理方法和为了使被分析的化合物能从干扰杂质中分离出来的混合物的化学分离方法也都做了一些介紹。

有些功能团，为它們找不到滿意的化学分析方法。其中有腈、异腈和氧原子上的基团大过于丁基的醚（甲基到丁基醚可以用煙氧基的測定法加以測定）。对个别腈的測定法是有的，但要把它們包括在一本論述較为通用的方法的教科书中就显得太專門了。可是，在这样的情况下可以应用物理分析方法。

方法是这样叙述的，它們能从这本书中直接应用而无須参考原始著作。所有的方法都曾經著者試用过，并且是按以下的标准选定的：通用、簡單、准确和精密。对某些功能团的分析，方法少得无选择余地。某些基团則可能有更好的測定方法，但本书中所談到的是所找到的最好的和最簡單的。所做的改动只限于取样多少、所用試剂的体积、选择較簡單的仪器、反应時間与溶剂等方面。这些改动，是因为在試驗这些方法时，发现了这些改变在簡單性、通用性、准确性及精密性方面对方法略有改进。

只要可能，在干扰、与同类型化合物的其它分析方法的比較、方法的适用范围、其准确度与精密度等方面，都做了評論。除另有說明者外，所举出的准确度与精密度系与一系列測定的平均数間的算术平均偏差，准确度与精密度一般也用样品中被測定成分的含量的百分偏差表示。

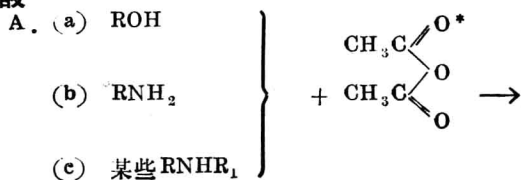
关于定量有机分析的其它方面，我們建议讀者参考一些教科书。在元素分析方面，下列各书是阐述得很透彻的：A. Steyermark, *Quantitative Organic Microanalysis*, The Blakiston Co., New York, 1951; J. Niederl and V. Niederl, *Micromethods of Quantitative Organic Analysis*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1942; and Wilfred Scott, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 5th Ed. (edited by N. Howell Furman), pp. 2460—2547, D. Van Nostrand Co., New York, 1939。这些书谈到少数功能团的分析方法，其中有些在本书中叙述了。介绍优良物理分析方法的教科书，则在本书讨论物理方法的部分中述及。

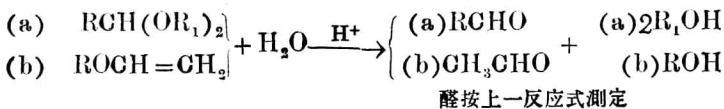
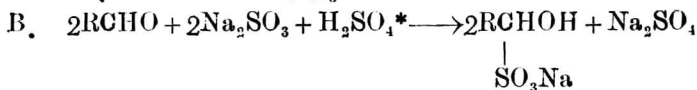
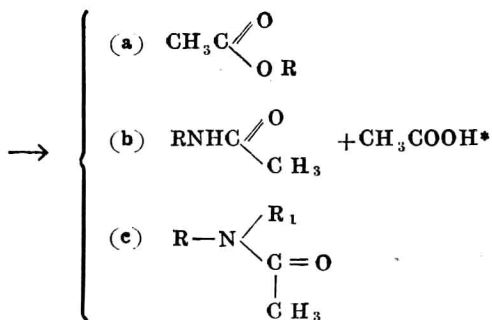
所有本书中讨论的方法，都能用 A. A. Benedetti-Pichler, *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons, 1942，中所介绍的方法缩小到微量规模。该书著者叙述了不改试剂浓度就可改变几乎任何常量法为微量法的一般办法。他采用微量滴管和微量滴定容器来处理微量样品。采用这些技术，分析的操作方法就可以完全按照如常量所叙述的那样来进行。

本书所叙述的一切化学方法的一般原则是，测定容易测量的物质，如酸、碱、氧化剂、还原剂、气体、水、金属离子以及样品与试剂作用而用去或生成的沉淀。

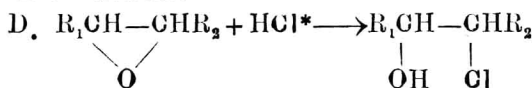
用到的反应的类型，例举在下面。被测量的物质用星号标明，被测定的基团在反应式中的第一个化合物上。

用去酸

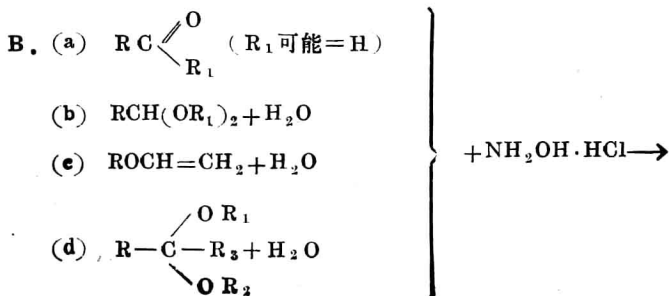
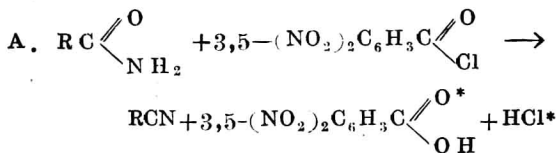


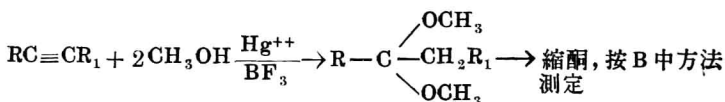
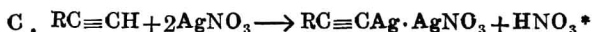
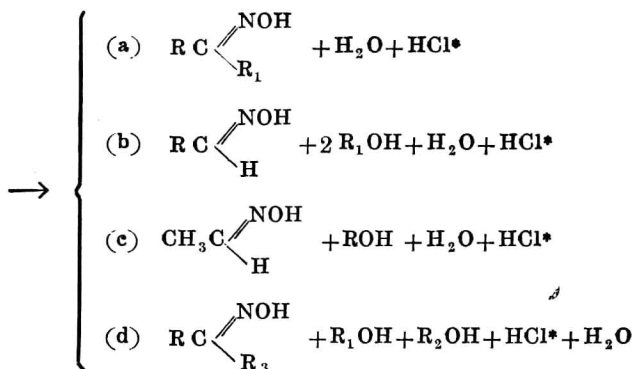


C. 用标准酸溶液滴定碱性物质，如胺类（伯、仲、叔）、吡啶、喹啉与羧酸盐。



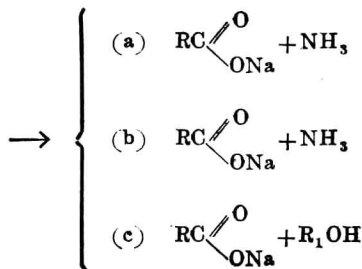
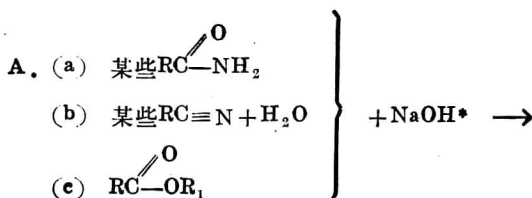
生成酸

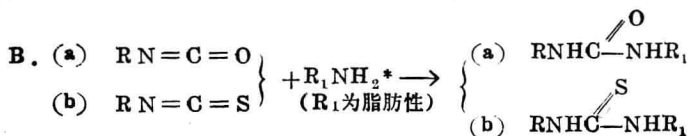




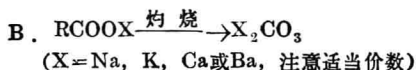
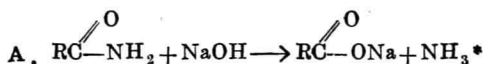
D. 脫氢卤作用 (仅适用于某些卤素化合物, 因此不能写出一般反应式)。

用去碱

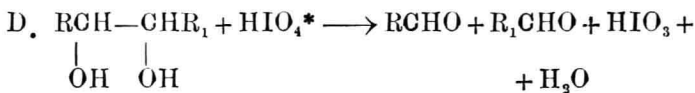
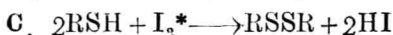
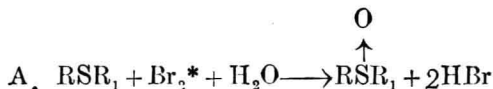




C. 用标准碱滴定酸 生成碱



用去氧化剂



生成氧化剂 测定过氧化物从碘化物中释出的碘(并不对所有的有机过氧化物都适用)。

用去还原剂

A. $-\text{NO}_2$; $-\text{NHNH}_2$; $-\text{N}=\text{N}-$; 重氮盐的 TiCl_3 还原(测量 TiCl_3^*)。

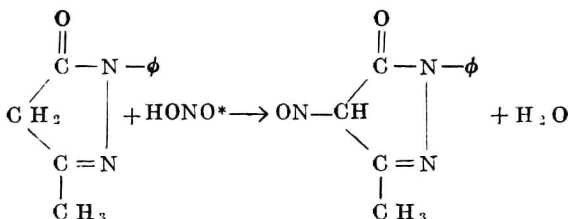
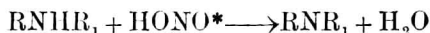
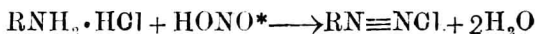
B. 测定与过氧化物作用所用去的 As_2O_3 。

用掉或生成易于测定的物质, 如水、银离子, 与亚硝酸钠等的反应, 也适用于测定功能团。在许多功能团的反应中有水参加或生成; 一个围绕这个测定基础的分析系统已经出现, 并

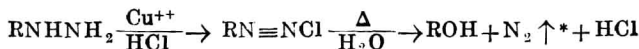
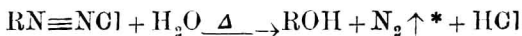
在John Mitchell and Donald Smith, *Aquametry*, Interscience Publishers, New York, 1948一书中有所叙述。銀参加硫醇与炔性氢化合物的反应, 容易用标准方法测定。



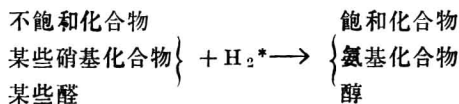
亚硝酸钠以亚硝酸的形式参加许多有机反应, 通过重氮化作用可以测定芳香伯胺, 通过亚硝基化作用可以测定某些芳香仲胺和活泼亚甲基化合物。



生成气体



用去气体



因为我们测量的是如上所举的易于测定的物质, 所需仪器绝大多数就是典型的定量器械(滴定管、移液管、天平、烧杯、

烧瓶等)；极少几处需要特殊仪器。即便在使用特殊仪器的地方，这些仪器购置时并不昂贵，而且稍具吹玻璃技术的化学工作者就能自己制作。从而使得这种类型的分析更为可取，也使定量有机分析法能为装备不完善的实验室或个人所采用。

1. 羥基

羥基的特性依其所連接的分子的其余部分而不同。連于第一級和第二級碳原子上的羥基以及酚的和烯醇式的羥基都可用酯化法測定。烯醇化合物酸性之強足以使其能被滴定，而且文獻¹提及酚羥基也是如此。不過本書著者未曾試過此種操作。

某些酚類化合物可用溴化法（見 157 頁）與偶聯法測定（見 161 頁）。

位於第三級碳原子上的羥基和 2,4,6-三取代酚難於用化學方法測定，因為它們既不酯化，也不發生任何其它的羥基特征反應。對於這種類型的分析建議採用紅外線法。可以用 76 頁上活潑氫方法，但是此法並非羥基本身之特征；同時，此法之精密度和準確度也太低，不宜用於精確分析，所以一般地僅用以區別一羥基、二羥基、三羥基等化合物。

位於相鄰碳原子上的羥基（乙二醇類）可以用過碘酸氧化法順利地測定。（見 16 頁）。

酯化法

用有機酸進行酯化是一個測定羥基的方便方法。直接用有機酸的結果是釋出水並達到平衡。對於定量方法來說是應該避免達到平衡的，所以採用酸酐或酰氯以消除這種情況。醋酸酐和鄰苯二甲酸酐是常用的酯化試劑。

醋酸酐和鄰苯二甲酸酐，當用作酯化試劑時，各有其優點。醋酸酐反應較快，完成反應所需之量較小，其應用較為廣泛。例如，醋酸酐容易和乙二醇類起反應，但當羥基這樣排列

1. Moss, Elliott, and Hall, *Anal. Chem.*, **20**, 784 (1948).

时，邻苯二甲酸酐却很难起定量的反应，甚至当羟基相距更远，如在丁炔-[2]-二醇-[1,4] ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$) 中，邻苯二甲酸酐与它的反应仍慢，并且，为使反应完全，每一克分子羟基至少需10克分子酸酐。但醋酸酐的反应却很快，而且丁炔二醇中的每一克分子的羟基只需3克分子酸酐就能得到定量的结果。醋酸酐能定量地同大多数酚羟基反应，而邻苯二甲酸酐却即使发生了反应也不能定量地进行。

邻苯二甲酸酐较醋酸酐的挥发性小，所以使用它时损失机会较少。并且，邻苯二甲酸酐可以在有低分子量醛存在时用以测定羟基，而当用醋酸酐时这样的醛是有干扰的。

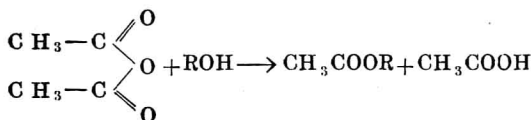
酯化时所用的介质是吡啶。

Ogg, Porter与Willits的方法，是用醋酸酐作为酯化试剂的最新的方法，并证实是很可靠的。这几位著者评述了过去用醋酸酐的方法，并纠正了这些操作中所遇到的困难。

乙酰化法

· 采自Ogg, Porter与Willits醋酸酐法的有机化合物羟基含量的测定法

(*Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 394—397 [1945].)



试剂

酰化试剂含有一体积 A.C.S. 级醋酸酐和 3 体积的试剂级吡啶。试剂必须每天新配制。

正丁醇——工业品。

混合指示剂溶液——一份 0.1% 甲苯酚红水溶液 (由氢氧化钠中和的)，与 3 份 0.1% 百里香蓝 (用氢氧化钠中和的)。

标准的氢氧化钠醇溶液，約 0.5N。对于半微量样品可用 0.1N 的氢氧化钠，但終点不如用 0.5N 的試剂清晰。氢氧化钠醇溶液最好用需要量的飽和氢氧化钠水溶液（約 18N）和不含醛的乙醇或化学純甲醇混合配制。这个醇溶液用邻苯二甲酸氢钾或标准酸标定，采用混合指示剂。

操作手續 称取含有約 0.010 到 0.016 克分子羟基的样品，置于一盛有 10.00 毫升醋酸酐-吡啶試剂的玻璃塞碘瓶中。乙酰化溶液必須用移液管准确量出，玻璃塞应当用吡啶很好湿润并松松置于瓶上。将该瓶放在蒸汽浴上保持 45 分钟。然后沿瓶顶之窝口加入 10 毫升水，并旋动此瓶，使水与所有試剂接触。两分钟后，将瓶放于冰或流水中冷却，此时将塞子稍稍打开，以防瓶内形成部分真空。用 10 毫升正丁醇冲洗瓶壁和瓶塞，加入几滴指示剂，用 0.5N 氢氧化钠滴定之。如果样品中含有 0.001 克分子羟基，宜于用 0.1N 氢氧化钠滴定，虽然終点可能不如用 0.5N 試剂时敏锐。

产生很深颜色溶液的样品，会使指示剂失去作用，則可用电位計或玻璃电极和甘汞电极的 p^H 計作电位滴定。

样品中含的任何游离酸和游离硷必須通过另一份样品进行测定。其方法系将样品溶于 5 毫升吡啶中，使用混合指示剂，用标准硷或酸滴定之。

計算法

空白实验所用 NaOH 毫升数 - 滴定样品所用的 NaOH 毫升数 (校正其中所含游离酸或游离硷) = A

$$\frac{A \times N_{\text{NaOH}} \times \text{OH} \times 100}{\text{样品克数} \times 1000} = \% \text{OH}$$

若样品含有相当大量的水（多于 0.002 克分子）时，則应另外多加些醋酸酐，使其足以能很快把醇酰化。水不計算，但是它会把試剂水解为醋酸而使其破坏。如果过多試剂被破坏，則所存在的試剂将不足以把醇完全酯化。