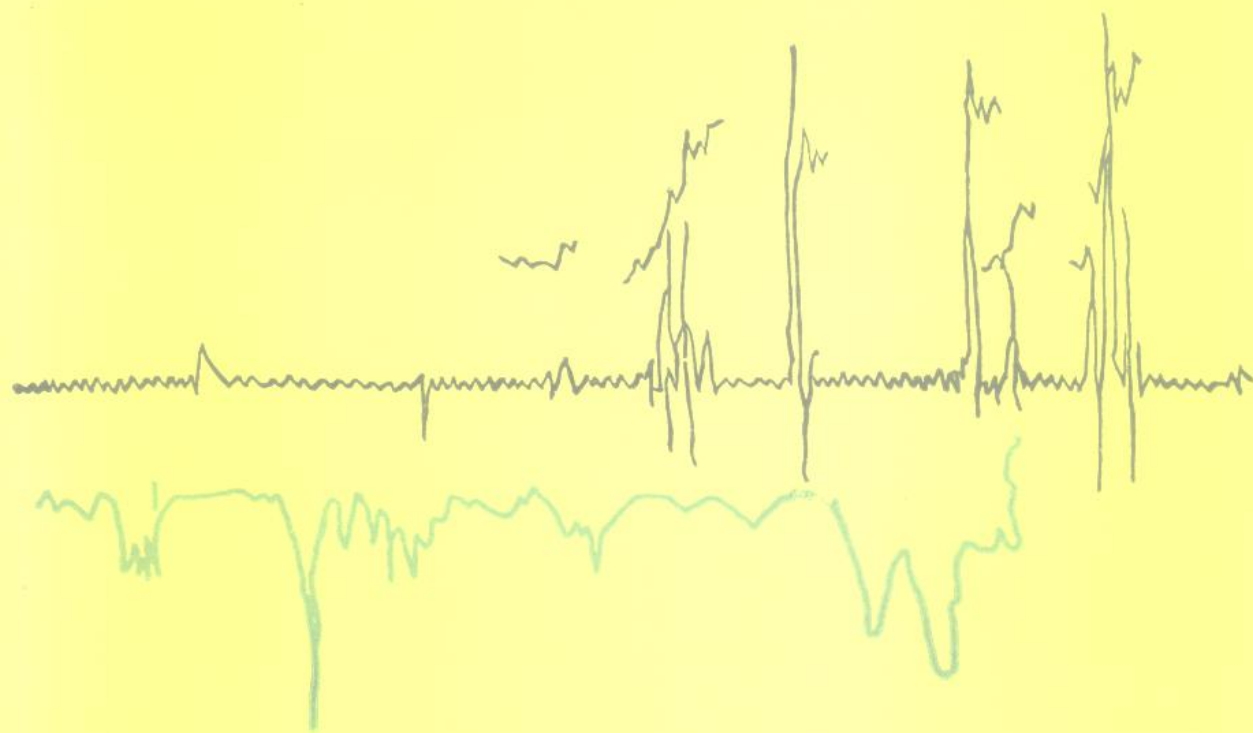


YOUJIFENXITIAOCHENGYOUJIFENXITIAOCHENGYOUJIFENXITIAOCHENG

有机分析教程

西北师院 陕西师大 河北师大 编
上海师大 华中师大 河北师院



陕西师范大学出版社

有机分析教程

西北师院 陕西师大 河北师大 编
上海师大 华中师大 河北师院

•

陕西师范大学出版社出版发行

(西安市陕西师大120信箱)

陕西省新华书店经销

陕西省蓝田县印刷厂印刷

•

开本787×1092 1/16 印张29.5 字数639千字

1987年8月第1版 1991年5月第2次印刷

印数：7001—10000册

ISBN 7—5613—0409—9/0·25 定价：7.90元

序

有机分析是介于有机化学与分析化学之间的边缘学科。近二、三十年来它的发展非常迅速，主要是由于生命科学和环境科学提出了非常严峻的有机分析任务，为了迎接这些挑战而促进了这门学科的发展。

从任务来看，有机分析可分为两大支：成份分析和结构分析。前者偏于定量、后者偏于定性。由于有机化合物样品往往是非常复杂的混合物，因此在成份分析时最有力的工具是色谱法——气相色谱、高效液相色谱和薄层色谱；在结构分析时，最常用的手段却是波谱法——电子光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱。色谱分析与波谱分析是现代有机分析学科的两支柱。这些仪器分析法是当今有机分析发展的主流。然而，化学分析法是不是过时了，完全没有用了呢？事实不是这样，一则化学分析法所用设备简单，操作技术容易掌握、便于推广；二则化学分析所涉及的有机化学和分析化学知识也是现代仪器分析法发展的基础，所以化学分析仍是不容忽视的。

可以说，有机分析已渗透到现代化学知识的各个领域。举凡基础化学和应用化学，如农业化学、医药化学、环境化学、材料化学等等都需要有机分析。所以，从事化学工作的人员不能不具备有机分析的基础知识和技能。这就是为甚么各大专院校化学及有关专业都开设有机分析课程的原因。

师范院校由于它的培养目标和教育任务不同，有机分析课程的学时有限。在这有限的时间内，要教授学生了解化学分析与仪器分析两方面的有机分析基本知识，关键在于需要一部精简扼要、深入浅出的教材。今由西北师院、陕西师大、河北师大、上海师大、华中师大、河北师院共六个院校有经验的教师集体编写的这本《有机分析教程》符合上述要求。它不仅可作师范院校教材之用，也可供工科及医、农院校有机分析教学参考书。这本书的出版无疑对提高这些院校的有机分析教学质量以及普及有机分析知识起到重要作用，因特缀数语，以志祝贺。

陈耀祖

1986年8月于兰州

前 言

有机分析是有机化学和分析化学学科的一个重要分支，它是研究有机化合物成份的检出、含量测定及其化学结构鉴定的一门科学。其主要内容包括混合物分离精制、定性分析、定量分析和结构分析。按照分析方法来说，可分为两部分即：经典的化学分析法和现代的仪器分析法。随着近代科学技术的飞速发展，各种新的测试手段的广泛应用，仪器分析法在有机分析中发挥着越来越大的作用，成为有机分析发展的主流。

有机分析是人类了解、认识和研究有机化合物的重要手段，它不仅对于理论有机化学、天然有机化学、有机合成化学等学科的发展始终起着重大的推动作用，而且对于分子生物学、医药学以及石油化工、环境科学、材料科学和国防科学的发展也起着极其重要的作用。

有机分析是高等师范院校化学系的主要选修课。但是长期以来，缺乏这方面的教材。所以为了适应当前高等师范院校教学的需要，在1982年第二届全国高等学校有机分析教学和学术讨论会上，推选我们制订《高等师范院校有机分析教学大纲》（初稿），并以此为根据编写这部《有机分析教程》。教材初稿完成后，先后在第三届、第四届全国高等学校有机分析教学与学术讨论会上进行了审查讨论，并在多所师范院校试用。现经兰州大学、华东师大、北京师大、东北师大、华南师大、西南师大、暨南大学、湖南大学、郑州大学、广东工学院、中国纺织大学、天津师大、湖南师大、安徽师大和淮北煤炭师院等院校的同志最后审定，向出版社推荐出版。

本书包括内容：有机化合物系统鉴定、有机定量分析、色谱分析法、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱及多谱综合解析等八章。具有以下特点：（1）知识结构严谨，系统性强。针对师范院校的培养目标，系统地介绍了本学科的主要内容，正确地处理了现代仪器方法和经典化学方法的关系；（2）教材内容简明扼要。充分考虑到师范院校学时较少，不分专业的特点。在阐明基本原理的基础上，着重解决实际问题。深入浅出、叙述简练、深浅适度；（3）各章之后均有一定数量的习题，并列有参考文献，以便读者自学。

本书由沈序维、郑尚珍（西北师院）、刘谦光（陕西师大）、王印堂（河北师大）、丘礼元（上海师大）、邝培翠（华中师大）、张长久（河北师院）集体编写。并由沈序维、刘谦光、郑尚珍负责全书的统稿定稿工作。

本书是在兰州大学陈耀祖教授的直接指导和支持下编写的。南开大学余仲建教授、华东师大贡兰影副教授在编写过程中给以热情的鼓励，华东师大周黛玲、北京师大林爱秋、东北师大杨智蘊和试用教材的兄弟院校在审定和试用中对本书曾提出了许多宝贵意

见和有利的帮助，编者特向他们致以深切的谢意。

由于编者业务能力有限，本书错误和不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1986年8月

目 录

第一章 有机化合物的系统鉴定	(1)
§ 1-1 初步试验	(1)
一、物态	(1)
二、颜色	(1)
三、气味	(2)
四、灼烧试验	(2)
§ 1-2 物理常数测定	(2)
一、熔点测定	(3)
二、沸点测定	(4)
三、密度的测定	(5)
四、折光率的测定	(6)
五、比旋光度的测定	(6)
六、物理性质与分子结构的关系	(7)
§ 1-3 有机元素定性分析	(11)
一、硫的检定	(12)
二、氮的检定	(12)
三、硫和氮的检定	(13)
四、卤素的检定	(13)
五、磷的检定	(14)
§ 1-4 分组试验	(15)
一、根据溶解度进行分组	(15)
二、溶解度的测定	(18)
三、分组方法	(19)
四、各组包括的主要化合物类型	(19)
§ 1-5 官能团检验	(21)
一、烃类的检验	(21)
二、卤代烃的检验	(24)
三、羟基化合物的检验	(25)
四、醚类的检验	(28)
五、羰基化合物的检验	(28)
六、羧酸及其酰基衍生物的检验	(30)
七、胺类的检验	(31)

八、硝基化合物的检验	(32)
§ 1-6 查阅文献	(32)
§ 1-7 衍生物的制备	(34)
一、选择衍生物的原则	(34)
二、部分化合物的重要衍生物的制备	(34)
§ 1-8 混合物的分离	(37)
一、分离混合物的基本原则及有关规律	(37)
二、多元混合物的分离	(38)
习题	(42)
参考文献	(44)
第二章 有机定量分析	(45)
§ 2-1 有机元素定量分析	(46)
一、碳、氢的测定	(46)
二、氮的测定	(50)
三、卤素的测定	(55)
四、有机元素定量分析的发展	(59)
五、有机磷的测定	(63)
§ 2-2 有机官能团定量分析	(65)
一、官能团定量分析的一般方法	(65)
二、重要官能团的定量分析	(68)
习题	(81)
参考文献	(83)
第三章 色谱法	(84)
§ 3-1 色谱法分类	(84)
一、按两相的状态分类	(84)
二、按固定相的形状分类	(85)
三、按分离的机理分类	(85)
§ 3-2 吸附色谱	(86)
一、吸附色谱的基本原理	(86)
二、吸附色谱三要素	(89)
三、吸附层析法的操作技术	(93)
§ 3-3 分配色谱	(108)
一、分配色谱的基本原理	(108)
二、分配色谱的三要素	(109)
三、分配柱层析的操作技术	(110)
四、纸色谱法	(110)
§ 3-4 气相色谱法	(113)

一、概述.....	(113)
二、气相色谱仪及主要部件.....	(115)
三、气相色谱原理及常用术语.....	(125)
四、定性定量分析.....	(131)
§ 3-5 高效液相色谱简介.....	(137)
一、高效液相色谱的意义.....	(137)
二、高效液相色谱的特点.....	(138)
三、仪器及主要部件.....	(138)
四、基本原理.....	(140)
五、高效液相色谱的应用.....	(142)
习题.....	(145)
参考文献.....	(146)
第四章 紫外线吸收光谱.....	(147)
概述.....	(147)
一、转动光谱.....	(148)
二、振动光谱.....	(148)
三、电子光谱.....	(148)
§ 4-1 基本知识.....	(149)
一、紫外光谱原理.....	(149)
二、电子跃迁.....	(151)
三、紫外光谱的特征.....	(154)
四、常用光谱术语和吸收带.....	(155)
§ 4-2 仪器.....	(156)
一、分光光度计.....	(156)
二、溶剂的选择.....	(158)
§ 4-3 紫外特征吸收与分子结构的关系.....	(159)
一、非共轭体系的简单分子.....	(159)
二、共轭分子.....	(160)
三、芳香族化合物.....	(166)
四、杂环化合物.....	(171)
§ 4-4 紫外光谱的应用.....	(172)
一、有机化合物的鉴定.....	(172)
二、化合物中杂质的检查.....	(173)
三、在有机定量分析方面的应用.....	(174)
习题.....	(177)
参考文献.....	(180)
第五章 红外吸收光谱.....	(181)

§ 5-1 红外光与红外吸收光谱	(181)
§ 5-2 基本原理	(182)
一、分子振动与红外辐射的吸收	(182)
二、多原子分子的振动	(186)
§ 5-3 仪器和实验方法简介	(188)
一、红外光谱仪	(188)
二、样品制备	(190)
§ 5-4 基团的特征吸收谱带	(191)
一、烷烃和环烷烃	(193)
二、烯烃	(198)
三、芳烃	(201)
四、炔烃、腈及聚集双键化合物	(203)
五、醇、酚和烯醇	(204)
六、醚及其有关基团	(206)
七、羰基化合物	(207)
八、胺和胺盐	(214)
九、氨基酸及其盐类	(215)
十、硝基和亚硝基及其有关化合物	(216)
十一、其它各类化合物	(219)
§ 5-5 红外光谱的应用	(220)
一、定性分析	(222)
二、定量分析	(224)
三、有机化合物的结构测定	(228)
习题	(233)
参考文献	(236)
第六章 核磁共振	(238)
§ 6-1 基本原理	(238)
一、原子核的自旋及其磁性质	(238)
二、核磁共振现象	(240)
§ 6-2 化学位移	(241)
一、化学位移的由来	(241)
二、化学位移的测定	(242)
三、化学等价和积分曲线	(244)
四、化学位移和影响化学位移的因素	(245)
§ 6-3 自旋—自旋偶合	(253)
一、自旋—自旋偶合的起因	(253)
二、 $n+1$ 规律	(255)

三、偶合常数及其计算方法	(257)
§ 6-4 氢谱的解析	(261)
一、自旋系统的命名方法	(261)
二、氢谱解析的大致程序	(271)
三、核磁共振谱解析示例	(273)
§ 6-5 应用	(277)
一、结构鉴定	(277)
二、定量分析	(279)
§ 6-6 ^{13}C 谱简介	(280)
习题	(284)
附表一、化学位移	(290)
附表二、各种类型质子的偶合常数范围	(293)
参考文献	(294)
第七章 质谱	(295)
§ 7-1 基本原理	(295)
§ 7-2 质谱计简介	(298)
一、单聚焦质谱计	(298)
二、双聚焦质谱计	(300)
三、四极滤质器质谱计	(301)
四、离子源的种类	(302)
五、几种重要的性能指标	(303)
六、气相色谱——质谱联用技术	(304)
§ 7-3 质谱裂解表示法	(305)
一、正电荷表示法	(305)
二、电子转移表示法	(306)
三、裂解方式	(306)
§ 7-4 质谱中离子的类型	(308)
一、分子离子和分子离子峰的判断	(308)
二、同位素离子	(310)
三、碎片离子及其断裂的一般规律	(311)
四、亚稳离子	(317)
五、双电荷离子	(318)
§ 7-5 分子式的确定	(319)
一、同位素峰相对强度法	(319)
二、高分辨质谱法	(321)
§ 7-6 各类有机物的质谱	(321)
一、烷烃	(321)

二、烯烃.....	(322)
三、炔烃.....	(324)
四、芳烃.....	(324)
五、醇.....	(326)
六、酚和芳香醇.....	(329)
七、醚.....	(330)
八、卤代物.....	(333)
九、醛、酮.....	(335)
十、羧酸类.....	(338)
十一、酯.....	(339)
十二、胺.....	(342)
十三、酰胺.....	(344)
十四、腈.....	(345)
十五、硝基化合物.....	(346)
§ 7-7 质谱的解析.....	(347)
一、利用手册进行鉴定.....	(347)
二、利用质谱解析分子结构.....	(347)
习题.....	(355)
参考文献.....	(358)
第八章 “多谱”联用法测定有机物结构.....	(359)
§ 8-1 绪言.....	(359)
§ 8-2 测定结构的一般程序.....	(359)
§ 8-3 剖析结构的实例.....	(362)
习题.....	(380)
附录 I: 贝农(Byenon)表	(393)
附录 II: 习题参考答案.....	(445)

第一章 有机化合物的系统鉴定

在实际工作中,需要鉴定的有机“未知物”可分为两种情况:一种是仅对我们分析者来说是未知的,而在文献上已有记载的化合物;另一种则是新的化合物,是前人没有研究过的,结构是未知的,前一种“未知物”的鉴定一般采用“叠置”法,就是说,当被鉴定的物质的一切物理和化学性质都和某已知物质相符时,即判定它是属于同种化合物。这一工作称为系统鉴定。后一种未知物的鉴定涉及到分子式及结构式的测定问题,需要多种分析方法密切配合才能解决,这一工作称为结构分析。

鉴定有机化合物的方法很多,有经典的系统鉴定法,还有近代的仪器分析法。如紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱等波谱分析法以及色谱法等。经典方法和仪器分析方法各有其特长,需要从实际出发,选用切实可行的方法最有效地解决问题。色谱法及波谱法将在以后各章分别论述,本章主要介绍系统鉴定法,并对经典的混合物分离法作一简单介绍。

有机化合物的系统鉴定法包括以下步骤:(1)初步试验;(2)物理常数测定;(3)元素定性分析;(4)溶解度分组;(5)官能团检验;(6)查阅文献;(7)制备衍生物。

§1-1 初步试验

鉴定一个“未知物”,首先对样品要有个直观的初步了解。初步试验应包括以下内容:“未知物”的物态、颜色、气味、灼烧试验等。通过初步试验后,可以初步了解到“未知物”是无机物还是有机物,初步推断它是哪种类型的化合物。

一、物态

观察样品在室温下的物理状态,是固体还是液体。样品若为固体,应在放大镜下观察其晶形。若为晶体,应记下其晶形,还应观察有无不同的晶形存在,这样可以帮助判断样品的纯度。样品若为液体,应注意查看有无悬浮物及分层现象,透明度如何等。

二、颜色

多数有机物为白色固体或无色透明的液体。如果有颜色,则不外以下三种情况:(1)含有有色杂质,可通过蒸馏或重结晶除去。(2)化合物在贮存过程中,受日光照射或与空气中氧接触而变色,如苯胺,新蒸馏出来的是很淡的黄色,但久放以后则变成红褐色。(3)化合物分子中含有某种“生色基”。如大多数的硝基化合物、亚硝基化合物、偶氮化合物、醌、稳定的碳正离子、碳负离子和许多含有较长共轭体系的化合物,纯品都有颜色。稳定的无色液体或晶体,其分子中必定无生色团或不易变成生色团的官能团。

三、气味

至今还未找出化合物的气味和分子结构间的可靠规律，而且气味也不能作精确的描述，但有些化合物有明显的特征气味。一个化学工作者应当熟悉常见化合物的气味，这对于识别一些化合物是很有帮助的。下表1-1列出了一些具有特征气味的化合物。

表1-1 具有特征气味的有机物

气 味	化 合 物
刺 激 气 味	酰氯、氯化苯、 α -氯乙酸酯等
麻 醉 性 气 味	低级脂肪醇、醚、卤代物、芳烃等
苦 杏 仁 味	硝基苯、苯甲醛、苯腈等
香 脂 味	香豆精、苯乙醛、香草醛等
果 香 味	酯类（低级酯）
蒜 臭 味	大蒜素、二硫醚
恶 臭 味	硫醇、硫酚、吲哚类、异腈等
腐 腥 味	胺类（三甲胺、对-甲苯胺、苯胺等）

值得注意的是，有时“未知物”的气味是来自杂质。

四、灼烧试验

此试验的目的在于了解样品受热时的变化，以便对其性质有个初步了解。在灼烧过程中，应当注意观察(1)样品是否可燃，是否爆炸以及燃烧时火焰的性质；(2)若为固体样品，是否熔化或升华；(3)有无气体或蒸气放出，若有气体放出，是酸性还是碱性，有无特殊气味；(4)灼烧后有无残渣，若有残渣，冷却后加水一滴，试其水溶液的酸碱性，再加稀酸，观察有无气体放出。

灼烧试验可以判断化合物的大致类型，如多硝基化合物容易爆炸，多卤代烃不易燃烧、淀粉无熔点，盐类难熔化，萘等易升华；一些化合物燃烧时产生不同的火焰，如：

芳香族化合物：黄色火焰带黑烟

低级脂肪烃：黄色火焰几乎无烟。

含氧化合物：火焰带兰色。

卤代烃：火焰带烟

糖类：燃烧时有特殊的焦味。

此外，有些有机碱的盐酸盐灼烧时会发生分解，产生氯化氢气体。有的胺、酰胺、脲、铵盐、灼烧时分解出氨。一些含硫化合物灼烧时可放出二氧化硫；羧酸或磺酸的金属盐灼烧后留有残渣。

§1-2 物理常数测定

用于有机分析的物理常数主要有熔点、沸点、密度、折光率、比旋光度、分子量

等，现分述如下：

一、熔点测定

化合物的熔点是物质的固相和液相具有相同蒸气压时的温度，它是有机化合物最重要的物理常数，是检验有机物纯度的标志。在有机分析中所制备的衍生物的熔点是作出判断的重要依据之一。所以，熔点测定在有机分析中是一项极重要的操作，熔点测得不准，往往会导致错误的结论。熔点测定方法一般有：

1. 毛细管法：

该方法是将样品装入一支内径1毫米、壁厚0.1毫米、长60—70毫米一端封闭的玻璃毛细管中进行的。纯粹的有机化合物在毛细管中受热后，从始熔至全熔的温度间隔（熔点距）一般为0.5—1℃，熔点距愈大，表示样品愈不纯。

毛细管法测定熔点的操作比较简便，用作加热的液体通常有浓硫酸（280℃以下）；磷酸（低于300℃）；聚有机硅油（低于350℃）。硫酸使用较普遍，但有强腐蚀性。聚有机硅油的热稳定性好，对一般化学试剂稳定，并且无腐蚀性，闪点较高，不易着火，在相当宽的温度范围内粘度变化不大，是比较理想的测定熔点的热载体。

2. 显微熔点法：

该方法用显微熔点测定仪（图1-1），借助于显微镜，将样品放于载物台上的载玻片和盖片之间，盖上保温玻璃片，调好焦距。载物台是个金属电热台，电热台内插有温度计，以可变电阻控制加热速度。

显微熔点法测定熔点有以下优点：（1）可直接观察晶体在熔化前和熔化时的变化，（2）测定时只需要几个小粒晶体，适合于微量分析；（3）可清楚地看到物质受热时升华、分解、脱水和多晶形物质的转化过程。

3. 熔点校正：

（1）温度计水银柱外露段的校正：测定熔点时使用温度计的条件和制造温度计的条件不同，温度计一般为全浸型的，即在制造时，将温度计全部水银柱浸入热浴中，以确定温度计的刻度，而测熔点时，只将温度计下端部分水银柱浸入热浴中，大部分露于热浴之外的冷空气中，由于空气的冷却作用，使温度计指示的数值比真实值低，此偏低的值可由下式求出：

$$\text{校正值(度)} = 0.000154(t_0 - t_s)N$$

式中：0.000154——玻璃与汞膨胀系数的差值。

t_0 ——温度计读数

t_s ——辅助温度计读数。该温度计水银球位于上温度计露出液面的那一段水银柱中部。

N——待校正的温度计露出热浴那一段水银柱的度数。

这种校正值，在测100℃以下的熔点时数值不大，高于200℃时，校正值可大到3—6度。

（2）温度计刻度的校正：温度计因刻度不精确或毛细管粗细不均匀所造成的误差也应进行校正。可用标准温度计校正，也可选用一系列已知的标准样品，分别测定它们的熔点，以实测值为纵坐标，与标准物熔点的文献值之差数为横坐标，得出校正曲线

(如图1—2)。每次测定熔点后, 根据校正曲线可以求得校正熔点。常用标准样品及其熔点数值列于下表:

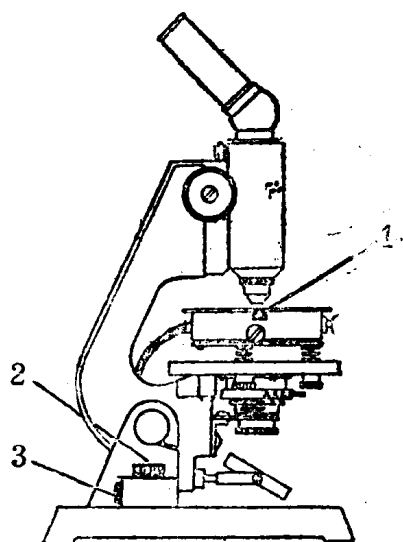


图1—1 显微熔点测定仪

1. 显微加热台 2. 温度调节旋钮
3. 电源插头

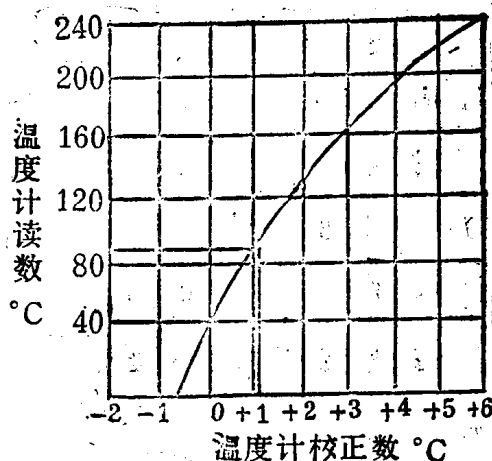


图1—2 温度计校正曲线

表1-2

校正温度计用标准品

化 合 物	熔点°C	化 合 物	熔点°C
水 — 冰	0	N, N'-二乙酰联苯胺	317
环 己 醇	25.45	水 杨 酸	158.3
二 苯 甲 醇	48.3	琥 珀 酸	182.8
对硝基甲苯	51.65	萘	216.18
萘	80.25	对硝基苯甲酸	241.0
乙 酰 苯 胺	114.2	酚 酞	265.0
苯 甲 酸	122.36	萘 醌	286.0

用这种方法求出的校正值, 已包括了水银柱外露段的校正值, 因此, 不需要另加水银柱外露段的校正值。但应注意, 校正温度计与以后测样品时所用热浴的条件应当一致: 如加热的速度, 温度计浸入液面的长度等。

二、沸点测定

沸点是液体有机化合物的一项重要物理常数。液体化合物在一个大气压下的沸腾温度称为该物质的沸点。即在给定的压力下, 化合物的液态和气态达到平衡时的温度。

实验室中常用的测沸点的方法有两种, 一种是蒸馏法, 一般约取2—10毫升样品进行半微量蒸馏以测定其沸点; 另一种是毛细管微量法测沸点, 用样量一般约为0.1毫升。微

量法是在外径为3—4毫米，长50—80毫米一端封闭的沸点管中进行的。沸点管内装试样约10毫米高，管内倒插一支外径1毫米，长80—100毫米封闭一端的毛细管，沸点管固定于温度计上，放于热浴中加热。当达到试样的沸点时，管内即出现大量连续的气泡，在这种气泡开始出现时，温度计上的读数即为该试样的沸点，但这样有时会有较大误差，为准确起见，可停止加热，记下管中不再冒气泡并且最后一个气泡刚欲缩回至毛细管中时的温度，即为液体的蒸气压与大气压平衡时的温度，此即为该液体的沸点。

沸点随压力的改变而变化，如果不是在标准压力（760毫米汞柱）下进行沸点测定时，必须将所测得的沸点加以校正。当大气压与760毫米汞柱高相差小于30毫米时，可用下列经验式来进行校正：

对于缔合性液体（如醇、酸）等：

$$\Delta t = 0.00010(760 - P)(t + 273)$$

对于非缔合性液体（如烃、酯、醚、卤代烷等）：

$$\Delta t = 0.00012(760 - P)(t + 273)$$

式中：t——温度计所示读数

P——气压计所示大气压（毫米）

也可用标准样品作对照的方法进行校正，所用标准样品列于下表：

表1-3 测定沸点用的标准样品及其沸点（在标准压力下）

化 合 物	沸点（°C）	化 合 物	沸点（°C）
溴 乙 烷	38.40	环 己 醇	161.10
丙 酮	56.11	苯 胺	184.40
氯 仿	61.27	苯甲酸甲酯	199.50
四 氯 化 碳	76.75	硝 基 苯	210.85
苯	80.10	水杨酸甲酯	222.95
水	100.00	对硝基甲苯	238.34
甲 苯	110.62	二甲甲烷	264.40
氯 苯	131.84	α -溴 苯	281.20
溴 苯	156.15	二甲苯酮	306.10

测定时选择标准样品其结构和沸点都应待测样品近似，将实验条件下测出的标准样品的沸点与标准样品在标准压力下的沸点之间的差值作为待测样品沸点的校正值。如：某化合物在一定条件下测得的沸点为84.5°C，然后在相同条件下测定与它结构相近，沸点也相近的标准样品苯的沸点为79.5°C，由上表查出苯在标准压力条件下的沸点为80.10°C，因此，该化合物校正到标准压力下的沸点应该是84.4 + 0.6 = 85°C如此得到的校正沸点既校正了大气压，也校正了温度等影响因素。

三、密度的测定

密度的测定对于鉴定那些不能形成良好的衍生物的化合物很有用，如液体饱和脂

肪烃的鉴定，往往是借测定它们的沸点、密度、折光率或光谱进行鉴定。通过对密度的测量，可以大致估计样品分子结构的复杂程度，通常密度小于1.0的化合物不会含有一个以上的官能团，而含有多元官能团的化合物的密度总是大于1.0的。

密度是借 $t^{\circ}\text{C}$ 时物质的重量与 4°C 时同体积的水的重量进行对比求出的，用符号 d_4^t 则表示与 $t^{\circ}\text{C}$ 时同体积的水的重量比较求出的密度，最常采用的温度为 $20^{\circ}/20^{\circ}$ 或 $25^{\circ}/25^{\circ}$ 。

若要转算为 d_4^{20} ，就需 d_{20}^{20} 乘以0.99823，因为

$$d_4^{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0.99823$$

即：

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

四、折光率的测定

光线在不同的物质中传播速度不同，当光线从一种物质进入另一种物质时，在两种物质的界面处将发生折射。对于任何两种介质，在一定波长与一定外界条件下，入射角与折射角正弦之比为一常数：

$$\frac{\sin i}{\sin \alpha} = n$$

n ——给定物质中的折光率

i ——标准物质的入射角

α ——给定物质的折射角

折光率是液体有机化合物的特性常数，普遍用于鉴定有机化合物，它比沸点更为可靠，一般可测得5位有效数字，还可利用折光率分析化合物的纯度。

物质的折光率随温度和光线的波长的变化而变化，许多液体有机化合物每当温度升高 1°C 时，折光率将下降0.0004左右，所以测定折光率要注明温度并注明光线波长，

如： n_D^{20} 表示钠光作光源，温度为 20°C 时测得的折光率。

实验室常用的折光仪是阿贝折光仪，其主要部分是两块直角棱镜和一个望远镜组成，当将两块棱镜紧压在一起时，放在其间的液体被压成一层薄膜，光线通过棱镜时，在液膜上发生折射。望远镜筒内装有消色散镜装置，可直接使用日光，其测得的折光读数与使用钠光源的数值一样。

五、比旋光度的测定

偏振光通过物质时，使偏振光平面发生左或右旋动的现象叫旋光，这种物质叫旋光性物质。有些物质具有旋光性，如糖类、氨基酸及生物碱等。因为多种化合物的旋光度与它的性质、浓度、测定时的温度、光线的波长和通过液层的厚度有关，因此常用比旋光度 $[\alpha]_D^t$ 来度量化合物的旋光性。 t 表示测定时的温度， D 表示钠光，由旋光仪测定化合物的旋光度即可算出该化合物的比旋光度。