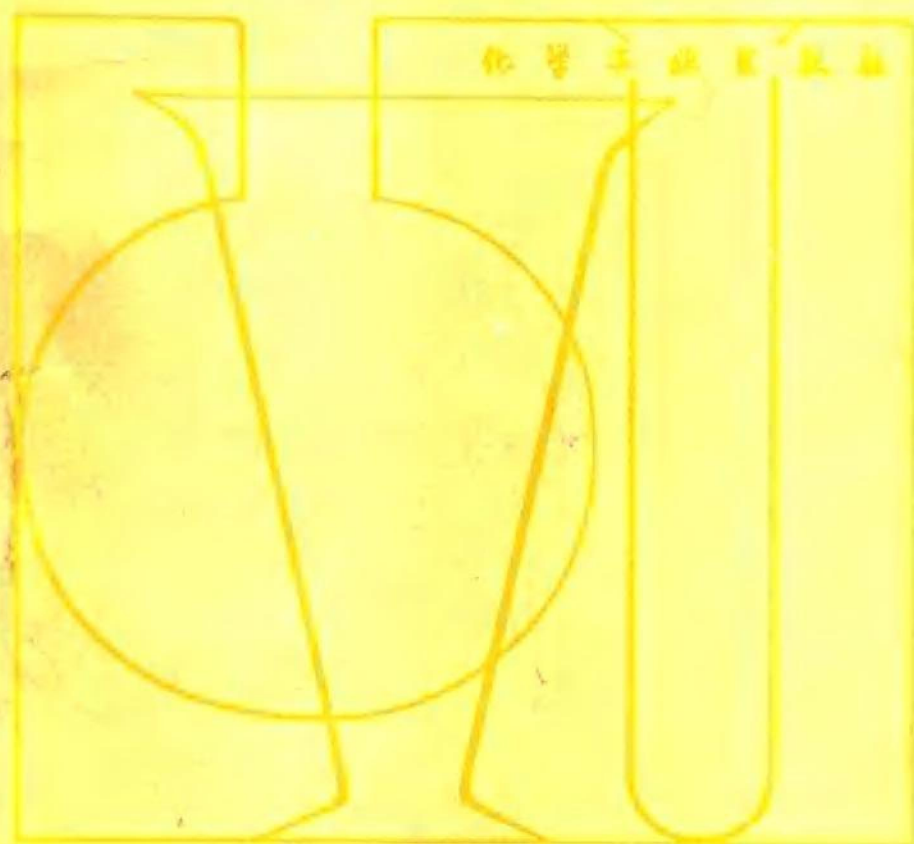


[捷] 瓦茨拉夫·谢迪维奇 扬·夫列克 著

有机溶剂分析手册

化学工业出版社



81.29912073
818

有机溶剂分析手册

瓦茨拉夫·谢迪维奇
〔捷〕 著
扬·夫列克

吴贤激 李世琪 牛荣珍 译

1272-14

化学工业出版社

内 容 提 要

原著为捷克文，中译本根据英国 Ellis Horwood Limited 1976年出版的英译本“Handbook of Analysis of Organic Solvents”（英译者：Harry Sommernitz，校者：Mary R. Masson）译出。书中收入了最有实用价值的常用有机溶剂。定性分析选入可靠、实用、用普通仪器或常用试剂就能进行分析的方法。定量分析优先选入一些快速常量分析法。单设一章概述色谱分析法。本书作为检索性型手册、适用于工业、农业、科研、教学、商业有关人员参考。

本书由吴贤澍、李世琪、牛荣珍译。刘崇志、原玉明校，索引由刘崇志译。

HANDBOOK OF ANALYSIS OF ORGANIC SOLVENTS

VÁCLAV ŠEDIVEC and JAN FLEK

ELLIS HORWOOD LIMITED, 1976.

有机溶剂分析手册

吴贤澍 李世琪 牛荣珍 译

责任编辑：江 莹

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168¹/₃₂印张13¹/₄字数377千字印数1—14,000

1984年6月北京第1版1984年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3585定价1.65元

前 言

各种工业部门、化学实验室、甚至日常生活等方面都与有机溶剂有关。许多工业品和日用品如涂料、染料、清漆、胶类、洗涤剂、脱脂剂、化妆品、药品等也都离不开有机溶剂。许多新的溶剂或者以前很少使用的溶剂，现在正在应用，而且应用范围还在不断扩大。

通常用各种化学方法和物理方法控制溶剂的质量，以及对其混合物或产品进行研究。欲使溶剂的应用卓有成效，不仅需要详尽说明试验方法，而且还要对溶剂的化学性质、物理常数、共沸混合物，可能含有的杂质以及其商品名称等方面的资料建立可靠的索引。

基于上述原因，我们谨将本书呈献给读者。由于篇幅有限，删去了一些不常用的溶剂和分析方法，但书中搜集了通常难以得到的大量数据，可能是受读者欢迎的原始资料。

尽管我们对选材作了严谨的审核，错误在所难免，何况对于个别化合物或分析方法是否重要，应否选入，肯定会有不同的看法。因此，我们诚恳地欢迎提出批评和建议，以便在将来再版时改进或增补。

我们对下列人员的支持与鼓励，以及提供大量有价值的启发表示衷心感谢：

Prof. J. Teisinger M. D., DrSc.; Prof. RNDr. Ph. Mr. St. Škramovský DrSc.; Dr. Ing. Vl. Zátka CSc.

作者

绪 言

前三章叙述溶剂及其混合物检验的一般原理，并详述了基本物理常数测定法、分离法与鉴别法。随后有一章简要介绍二元和三元混合物的分析方法，还有一章简要介绍气相色谱法。第二部分讲述各类溶剂，但仅研讨最有实用价值的常用溶剂。按化学组成将溶剂分为若干大类，再进一步根据物理性质或化学性质划分。各类溶剂依碳原子数的递增顺序排列，无分支的异构体则列举在前。

溶剂分子中含有两种不同官能团时，则按较易检测和测定的官能团依次分类。

为了可靠、实用，并能够利用普通仪器和常用化学试剂进行分析，对分析方法作了仔细、严格的选择，其中大部分方法都在作者所在实验室里通过例行分析验证过，某类溶剂中某组分的检测反应，通常可直接用于检测，而不需事先将混合物各组分分离。别种组分有干扰时，则分别加以说明。为了确保鉴别易行，列出了各类溶剂最常用的特征衍生物，并叙述其制备方法；不常用的或需要特殊试剂才能制备的衍生物，则不列举。考虑到本书的篇幅，只能选入为数有限的定量分析方法，一般优先选入那些快速常量方法。对每种方法都列出最适条件，测定精确度和干扰因素等。

由于分析方法不只是取决于化学反应，还须结合物理-化学方法，对所述每种溶剂都提供若干重要常数。所有这些常数都是指标准状态下的，即压力为760毫米汞柱*，温度为20℃。为了工作方便，密度和折射率均指25℃时的。所列数据都经过仔细选择，以求提供最纯物质的数值。文献中未拟选取标准状态下的数值，则将可能有的可靠结果进行内插或换算求得该数值，不然就舍去不列。由于篇幅所限不能列

* 压力数据从毫米汞柱换算成千牛顿/米²示于第358页的表。

举各溶剂的共沸混合物数据，可参阅书末的附录 I。这样安排，仍能迅速查得沸点和共沸组成的资料。在叙述各溶剂的性质时，仅涉及直接与分析方法有关的最重要化学反应，一般是指溶剂对稀酸和稀碱、浓酸和浓碱的反应，也有与氧化剂和还原剂的作用。为了使用方便，通常列出每一溶剂中除水和不挥发物质外的常见杂质，但这方面的资料不够完全。书末附录 I 按沸点递增的顺序排列溶剂及其共沸混合物。从附录 II 中读者能查到溶剂的密度、折射率、平均色散度、介电常数、互溶度、蒸气压，而附录 III 是溶剂商品名称汇编。

有关物理与化学性质的说明*

分子量 规定两位小数，小数第二位数字为四舍五入值。用1961年国际原子量计算，均以 $^{12}\text{C}=12.0000$ 为基准。

沸点 指760毫米汞柱压力下的数值，规定到 0.1°C 。

熔点 以摄氏温度表示， $^{\circ}\text{C}$ 。

密度 以 20°C 和 25°C 时的克/毫升表示。在许多情况下根据比重数据计算。

折射率 指 20°C 和 25°C 对钠的D谱线测得的数值。对于文献中查不到的选定条件下的数值，有时用 Eykman 方程计算^[1~5]。

平均色散度 指 20°C 时，其值乘以 10^4 。

介电常数 指 20°C 时，对低频区域（ <10 兆赫）而言。

水中溶解度 以 20°C 时的重量百分比（%（重量））表示。符号 ∞ 表示液体和水能以任何比例互溶。

溶剂中水的溶解度 以 20°C 时的重量百分比（%（重量））表示。符号 ∞ 表示水和液体能以任何比例互溶。

粘度（动力粘度） 以 20°C 时的厘泊（ $1\text{泊}=0.1\text{牛顿/米}^2$ ）表示，在某些情况下根据运动粘度数据计算。

表面张力 以 20°C 时的达因/厘米（ $1\text{达因/厘米}=10^{-3}\text{牛顿/米}$ ）表示。

汽化热 指液体在标准沸点时的值，卡/克（ $1\text{卡/克}=4.187\text{千焦耳/}$

* 为了与第二部分各类溶剂中有关表列数据呼应，改用此标题——校注。

公斤)，在某些情况下根据克分子汽化热（卡/克分子）计算或根据英热单位（BTu）/磅数据计算。

蒸气压 以20℃的毫米汞柱（1毫米汞柱=133.3牛顿/米²；见第358页表）表示。只有其它温度下的测量值时，利用Cox图^[6~12]内插求得。

蒸气密度 在相同的温度和压力下，溶剂的蒸气密度与空气密度之比。缺数据时，可从分子量计算。

蒸发速度 蒸发一定数量溶剂所需的时间与蒸发等量乙醚所需的时间之比。其值仅供参考，不同作者得出的结果有很大差别。

闪点 以760毫米汞柱压力（101.3千牛顿/米²）的℃表示。使用仪器的类型要注明，OC——代表开口；CC——代表闭口。

自燃温度 以℃表示。指一滴溶剂能自动着火的最低温度（在热板上滴加溶剂至着火时测出的热板温度）。

爆炸极限 体积百分比（%（体积）），指760毫米汞柱（101.3千牛（上、下限）顿/米²）压力下的值。一般给出溶剂蒸气在空气中能着火和爆炸的浓度上、下限。

目 录

绪言

第一部分 一般原理

第一章 取样和样品的处理	1
取样	1
样品的处理	1
第二章 基本物理常数及其测定法	6
沸点和馏程	6
凝固点	9
密度	10
折射率	11
平均色散度	11
介电常数	12
第三章 未知样品的分析程序	14
物理性质的测定	14
初步试验和分类试验	15
混合溶剂各组分的分离	19
系统分离方法	22
单一化合物的鉴别	31
第四章 二元组分混合物和三元组分混合物的定量分析	37
浓度表示法与计算法	37
图解法	38
二元组分混合物的分析	39
三元组分混合物的分析	41
第五章 气相色谱法	46
气相色谱仪	46
未知物样品的分析	54
定性分析法	55

定量分析法	58
气相色谱法在溶剂分析中的应用	62

第二部分 各类溶剂

第六章 链烷和环烷	63
检测和特征衍生物	63
链烷和环烷总量的测定	63
重要溶剂	68
烃类溶剂	73
第七章 烯烃	77
溴量法测定	77
第八章 芳烃	79
检测	79
特征衍生物	81
测定	82
重要溶剂	85
第九章 萜烯	97
重要溶剂	97
第十章 脂族卤代烃	103
检测	103
特征衍生物	104
测定	105
重要溶剂	107
第十一章 芳族卤代烃	128
检测	128
特征衍生物	128
测定	129
重要溶剂	129
第十二章 醇	134
检测	134
特征衍生物	138
测定	145
脂族醇	147

醚醇和二醚醇	169
多元醇和醚二醇	173
脂环醇、芳族醇和杂环醇	190
氯代醇	197
第十三章 醚	202
脂族醚	202
脂族二醚和三醚	207
环醚和环二醚	209
氯代醚	212
缩醛	213
第十四章 酮	217
检测	217
特征衍生物	219
测定	221
脂族酮	222
脂环酮	230
羟基酮	233
第十五章 醛	235
检测	235
特征衍生物	236
测定	237
重要溶剂	237
第十六章 酯	241
检测	241
鉴定几种酸的酯	242
特征衍生物	244
测定	244
重要溶剂	245
第十七章 脂族硝基化合物	259
检测	259
特征衍生物	260
测定	261
重要溶剂	261

第十八章 芳族硝基化合物	265
检测	265
特征衍生物	265
测定	266
重要溶剂	266
第十九章 胺	268
检测	268
特征衍生物	269
测定	270
重要溶剂	270
第二十章 酰胺	278
检测	278
测定	278
重要溶剂	279
第二十一章 硫化合物	281
重要溶剂	281
测定	285

附 录

附录 I 溶剂及其共沸混合物的沸点	285
附录 II 溶剂的物理常数	334
表 1 20℃时溶剂的密度	334
表 2 20℃时溶剂的折射率	337
表 3 20℃时溶剂的色散度 ($n_F - n_C$)	341
表 4 20℃时溶剂的介电常数	344
表 5 溶剂的蒸气压	347
表 6 压力数据由毫米汞柱换算成千牛顿/米 ²	358
表 7 20℃时溶剂的混溶度	359
附录 III 溶剂的商品名称及其组成	367
参考文献	379
索引	406

第一部分 一般原理

第一章 取样和样品的处理

取 样

在进行化学分析前，必须先收集具有代表性的足够数量样品。取样时，样品不能被其它物质污染，不能因蒸发、氧化等原因使其组分发生变化。取样的方式一般取决于物料的性质、容器的类型及其大小。取样量主要取决于试验的类型和次数。建议取溶剂样品200~1000毫升，取涂料、粘合剂、浆状物等样品约1~2公斤（按物料的浓度而定），以便能从中分出需用量的液体组分。收集后的样品应贮放在适合的容器中。对于非粘性的液体用无色的或有色的细口玻璃瓶，瓶盖应用纸罩或绳子扎牢。在特殊情况下，也可用塑料瓶或玻璃安瓿。粘性液体或浆状物料应装入广口瓶或有密封盖的白铁罐中。容器内物料不要装得太满，应留出相当于容器体积约 $\frac{1}{20}$ 的空间。装入样品并密封的容器应立即加贴标签，标签上要注明物料的名称、形状、来源、日期。取样者的姓名和其它重要数据如批号、数量、包装的型式和标记、取样物料的总量等，也可注在标签上，或最好随同样品另附说明。

样 品 的 处 理

溶剂及其混合物常常含各种杂质，这些杂质大部分是溶解的或悬浮的不挥发物质，也可能是各种酸、碱、过氧化物、光气、水等。在

某些情况下，这些杂质的测定是分析工作的主要目的（例如对个别溶剂的质量控制）。一般情况下，在分析前应将这些杂质从样品中除去。常见的杂质（不挥发物）可通过样品的蒸馏除去。但在蒸馏前应先确认样品中不得含有加热能引起危险的化合物（过氧化物、硝化纤维素等），或可能引起样品成分发生变化的化合物（酸、碱）。因此，首先要检测有无上述物质，再根据检测的结果选择合适的处理样品的方法。在任何情况下，都应采用使挥发组分的损失尽可能小的方法来除去杂质。为了防止泄漏损失，使用密封容器，冷却处理过的样品，用称重法测定挥发组分或不挥发组分的数量。

过氧化物

许多有机溶剂（脂族醚和环醚）都能生成过氧化物，特别是长期与空气中的氧接触更是如此。如果拿这种溶剂去蒸馏，这些过氧化物会积存在残液中，进一步加热时，由于撞击或一搅拌时就发生爆炸。过氧化物可用酸性碘化钾溶液或酸性硫酸氧钛溶液检测。

取 1～2 毫升样品放入试管中，加入 1 毫升 5% 酸性碘化钾溶液，振荡此混合液。如果有元素碘的黄到棕色即表明为正反应。在另一试管中取 1 毫升 50% 硫酸的硫酸氧钛溶液，加 2 毫升样品后振荡。如果有过氧化物存在，混合液则由黄色变到橙色。

样品中的过氧化物必须除去，可以用化学法或在特定的条件下用蒸馏法来完成。前一种方法通常只能用于单一溶剂或已知组成的混合物，此法所用的化学试剂应能分解过氧化物而不与样品中的其它组分发生反应。样品（通常是二烷基醚）和酸性硫酸亚铁溶液^[13,14] 或亚硫酸钠溶液^[14]、酸性碘化钾溶液^[15]、粉状氢氧化钾^[13,16]、汞^[15]、钠^[17]或氯化亚锡等振荡，或者与二氧化铅^[18]共沸。在每次处理过程中，要不时取出少量样品进行检测，确信没有过氧化物时，将全部溶剂从试剂中分出来，而后蒸馏。较常用的方法是后一种方法，即在控制条件下进行蒸馏。由于能阻止过氧化物在蒸馏残液中的积累，故能使溶剂安全地蒸出。在蒸馏烧瓶里保证总有足够水量的水蒸汽蒸馏，或在适量高沸点矿物油存在下进行蒸馏。处理未知组成的样品，本法特别有利。

不挥发物质

从样品的外观往往能判断是否含有不挥发物质，有时须测定蒸发残渣。铂容器或瓷容器预先加热到 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，置干燥器中冷却后称重，再取入适量样品（通常为10毫升）。在沸水浴上加热容器，直到样品蒸干。再将此容器在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 干燥半小时，在干燥器中冷却后称重。干燥反复进行到恒重为止。其结果通常表示为克/100毫升。

通过简单蒸馏就可使不挥发组分从挥发组分中分离出来，采用哪种蒸馏方法最好，要取决于不挥发物质的性质和数量，以及被分离溶剂的性质。

1. 含少量不挥发物 在常压下蒸馏，逐渐提高温度使溶剂全部蒸出，蒸馏时应控制温度以防止物料分解（变黑、炭化、冒烟）。为了防止蒸发损失，馏出物收集在用冰冷却的收集器里，不同沸点的馏分不必分别收集。

2. 含大量不挥发物 先在常压下水浴上蒸馏，然后当馏出物几乎不再馏出时更换收集器继续进行减压蒸馏，真空度由低逐渐提高。为使蒸发损耗保持在合理的范围内（少于1%），容器要用冰和盐的冷冻剂或丙酮和干冰的冷冻剂进行冷却。

3. 样品中所含溶剂与水不互溶 在这种情况下用水蒸气蒸馏较为有利。蒸馏要进行到馏出物中看不出油滴为止。然后将全部馏出物移入分液漏斗，分出溶剂层，然后干燥。此法不适宜分离与水互溶的溶剂，因为有部分或全部溶剂留在水相中。

酸和碱

在有机溶剂中经常含有酸性杂质，但通常只是少量，而含碱性杂质的情况很稀少。游离酸可用湿试纸（石蕊试纸、pH试纸）检测。疏水性溶剂通常与大量水振荡分层后，测定水相的pH值。样品用氢氧化钾水溶液仔细中和（样品与水互溶时），或加稀碳酸钠溶液振荡（样品与水不互溶时）可使酸除去。然后将样品干燥并蒸馏。

水

有机溶剂几乎总含有少量水，可用下列任一种方法检测。

1. 与无水硫酸铜反应 将样品（1~2毫升）加入密闭的试管中

和少量无水硫酸铜温和加热硫酸铜制得) 振荡。原为白色的无水硫酸铜试剂与水反应后得到蓝色的五水合物。只是当大量水存在时, 本检测才能得到可靠的结果。使用 1:5 的硫酸铜与无水碳酸钾混合物进行检测更为有利。

2. 与碳化钙反应 将 1~2 毫升样品注入试管, 并加入几小块碳化钙, 有水存在时, 碳化钙分解, 其表面生成乙炔气泡。如果水量很小, 乙炔缓慢释出, 并能溶于有机溶剂, 致使观察气泡很困难。在这种情况下可将溶剂放置一段时间后倾入另一试管, 利用乙炔与铜盐的氨溶液颜色反应^[19] 检测溶解的乙炔。本法可检测出 1 毫升样品中 0.01~0.03 毫克的水。

3. 浊度试验 量取 5 毫升样品加到容量为 100 毫升的玻璃磨口量筒中, 再加入 50 毫升轻质石油 (己烷、石油醚), 而后振荡混合液。如果水量大于痕量, 则混合液变浊。此法只限于检测溶于轻质石油的溶剂。

溶剂中有少量水存在时, 对于化学分析法通常并无影响, 但对物理分析法却有干扰。水是否要除去, 取决于存在的水量和试验的种类。分析用的溶剂通常是要干燥的, 方法是与适当的化学干燥剂直接接触, 干燥剂应有较大的干燥能力 (单位重量的干燥剂应结合最大量水) 和较高的干燥效率 (应将含有的水全部除去)。然而, 最重要的是干燥剂应该是惰性的, 即不与被干燥的样品起反应, 也不使其组成发生变化。下面列举几种最常用的化学干燥剂。

无水硫酸钠 是完全惰性的, 使用较方便但干燥效率较低。应用较广, 特别是用于干燥未知组成的样品较为有利。

无水硫酸镁 对各类有机溶剂也呈惰性, 干燥效率比硫酸钠稍高。

无水硫酸钙 只有在减压下在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 加热 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 制得的无水硫酸钙才适于作干燥剂。它呈惰性, 且干燥效率高, 但干燥能力较小, 只能吸收自重 6~7% 的水。

无水硫酸铜 比无水硫酸钠的干燥效率稍高。有水存在时变成蓝

色，但较少使用，一般仅用于干燥醇、酯。

无水氯化钙 干燥效率较高，干燥能力较大 ($>90\%$)。其缺点是与伯醇、胺及某些酯类能形成加成化合物。

无水碳酸钾 新干燥的这种干燥剂效率高，有良好的吸水能力，主要用于酮类的干燥。

氢氧化钾 主要用于干燥有机碱（如吡啶）和对碱稳定的溶剂。但不宜干燥酮、醛、酯类。

氯化钙 有较高的干燥效率。主要用于干燥醇类和有机碱类。

金属钠 适于干燥惰性有机溶剂，如醚类和烃类。与水反应生成的氢氧化物覆盖其表面，从而减慢干燥过程。使用前须切成小薄片或挤成丝状，使其表面积增大。不能用于干燥醇、酯、卤代烃或二硫化碳。

碳化钙 干燥效率很高，与湿气接触分解生成氢氧化钙粉末。其缺点是常含有杂质，与水接触时，释放出臭味物，很难从被干燥的样品中除去。

五氧化二磷 是所提到的干燥剂中效率最高的。适于干燥惰性液体。

其它干燥剂象过氯酸镁、过氯酸钡、溴化钙、氧化钡、氧化硼、硫酸、金属钙、镁等仅用于干燥特殊分析中的样品。

在密封容器中，将大量的干燥剂加入样品中，放置若干小时，并且不时振荡使其充分作用。能与水形成浓溶液的干燥剂（氯化钙、氢氧化钾、碳酸钾）要分次加入，形成的水溶液则要随时分出来。干燥后，要倾析或过滤溶剂，以除去干燥剂，必要时还需蒸馏。蒸馏设备的接收器应装接无水氯化钙干燥管，以防馏出物被空气中的水分再次污染。经过干燥和重蒸馏的样品贮于密闭容器中。

第二章 基本物理常数及其测定法

沸 点 和 馏 程

沸点是液体的蒸气压等于大气压时的温度。因为大气压会有一些波动，所以测得的沸点值应标明测定时的实际大气压，或者将测得的数值校正到 760 毫米汞柱时的数值，可按下列公式校正^[20~22]：

$$k = A(273 + t)(760 - b)$$

式中 k ——温度校正值，℃；

A ——常数（缔合液体为 1.0×10^{-4} ，非缔合液体为 1.2×10^{-4} ）；

b ——测定时的大气压；

t ——测得的沸点。

一般采用下述两种方法测定沸点：微量法适用于测定高纯度而且量很少的溶剂，其它情况均采用蒸馏法测定。

微量法^[23]

微量法的优点是很少量样品（2～3 滴）就能满足测定的要求。主要缺点是只有样品特别纯才能测得准确值。如果样品含少量易挥发杂质，则所得的沸点值偏低。

取一端封闭的薄壁玻璃管（内径 3 毫米，长 50～80 毫米）。将少量液体样品加入玻璃管中，使液柱高 10～15 毫米。管中插入一支 80 毫米长的毛细管，毛细管下端浸入液体 2～5 毫米一段是封死的。在插有毛细管的玻璃管旁边固定一支温度计，放在熔点测定仪的油浴中，缓慢加热（图 2-1）。达到一定温度，所试物质的蒸气压恰好超过大气压，这时有气泡连续从毛细管内逸出，记下此时温度计的温度，然后停止加热，使油浴逐渐冷却。试液的蒸气压降低至低于大气压时，液体开始升入毛细管内，再记下温度计的温度。将读数平均值校正为标准大气压下的温度值，并校正温度计汞柱，即得所试物质的沸点。毛细