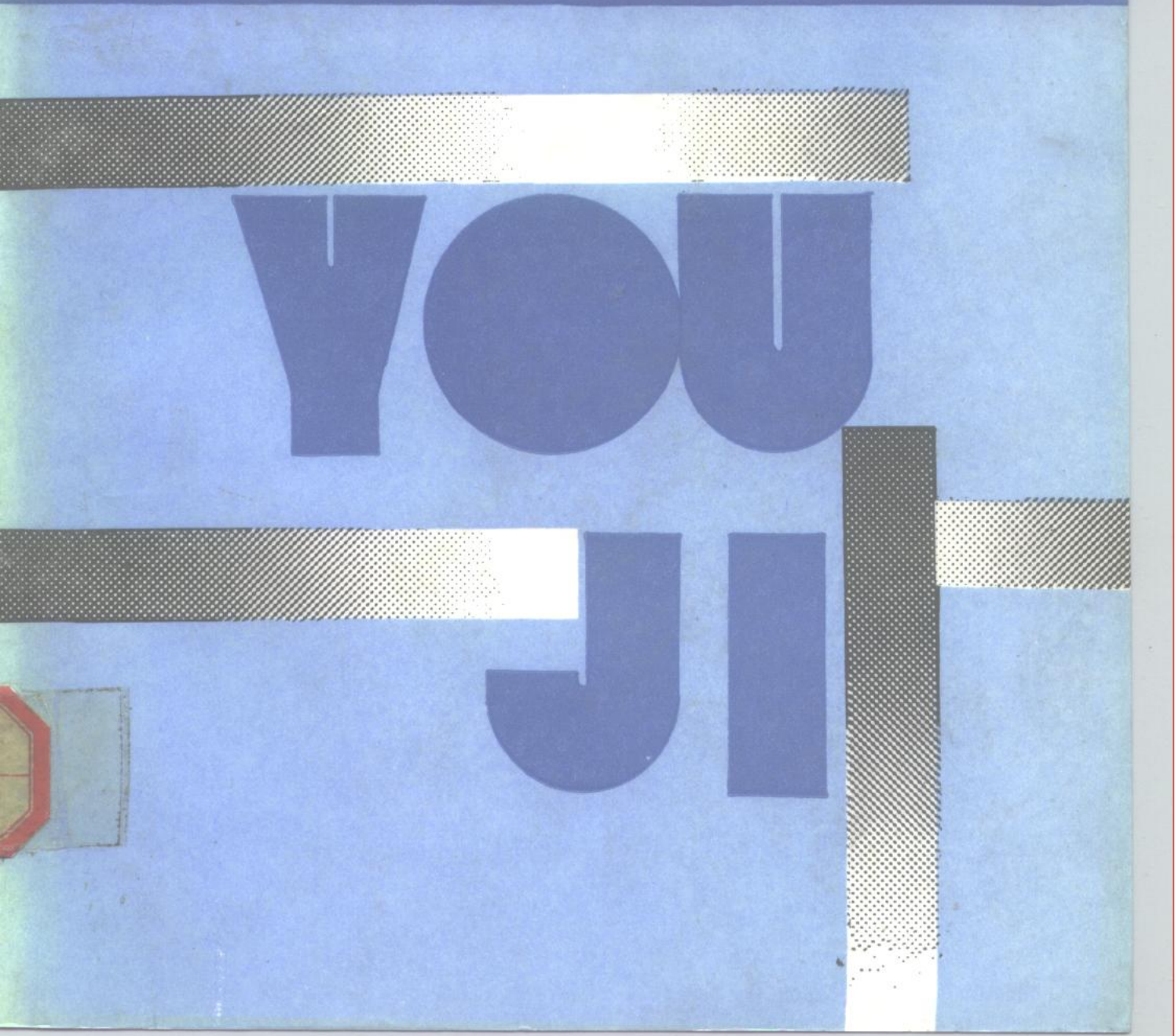


高等学校教材

有机分析教程

● 金世美 主编

● 高等教育出版社



YOU
JI

0656
J 49

356998

高等学校教材

有机分析教程

金世美 主编

高等教育出版社

(京) 112号

本书共十章,内容包括有机化合物的系统鉴定法,混合物分离,有机元素定量分析和有机官能团定量分析等四部分。各主要章目之后都附有习题和参考文献。

本书在内容编写上力求结合有机化学工业生产的实际,采用工业生产上常用的物理常数测定,化学分离和分析,并将化学分析和有机分析用的“四谱”结合起来阐明有机化合物的鉴定。书中所列的实验一般都经教学实践证明是可行的。内容深入浅出,简明易懂,便于初学者自学掌握。

本书可供高等工科院校用作教材,也可供各有关工业生产部门作为对技术人员的培训教材及有关科技人员用作自学参考书。此外,也可供其它高等院校有关专业作参考教材。

DL47/3507

高等学校教材

有机分析教程

金世美 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张21.25 字数480 000

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数 0 001—4 140

ISBN7-04-003628-2/O·1083

定价5.90元

前 言

有机分析是人们认识和研究有机化合物的重要手段。无论是工业生产还是科学研究,只要涉及到有机化合物,也就必然会涉及到有机化合物的分析问题。在有机化学发展的历史上,有机分析作出了不可估量的贡献。随着近代分析仪器的发展,反过来又有力地推动了有机化学的深入发展。有机化学工业离不开有机分析,其它各个工业生产部门和科学研究领域,如天然有机化学、分子生物学、医药化学、环境科学、材料科学、国防工业、轻工、纺织和食品等工业也都离不开有机分析。

有机分析如此重要,然而目前在高等工科院校尚未有一本适用的《有机分析》教材。为此我们在多年自编讲义和十几年来积累的教学经验的基础上,编写出这本书,以求能适合于高等工科院校的需要。

本书力求结合国内工业生产的现状和现代有机分析的发展及工科院校学生的实际情况进行编写。本书重点介绍基础的化学分析法,并尽可能结合各种近代仪器分析法来讲述有机化合物的分离与分析。我们认为,尽管目前近代仪器分析法已较普遍地用于有机化合物的分析,但作为一个初学者或专门从事有机仪器分析的人员来说,化学分析仍然是一门必修的基础课,同时也是进行仪器分析的必要和基本的手段。本书在编写上偏重于实验,考虑到目前工业生产的实际,还编入了相当数量的经实践证明在检验和测定原料及产品质量上行之有效的办法。对于涉及到的理论仅简略地加以说明以助学生理解。

本书共分为十章,内容包括有机化合物的系统鉴定法,有机混合物的分离,有机元素定量分析和有机官能团定量分析等四部分。有关章的最后附有一定数量的习题和参考文献,以供读者学习使用。本书的最后附有有机化合物的物理常数及其衍生物表。

本书的第一、二、三(3.1和3.5)、四、六和七章由金世美执笔,第三(3.2、3.3和3.4)、五和八章由袁汉成执笔,第九和十章由胡淑蔚执笔,附录由袁汉成和金世美编译。书中插图由刘玉敏绘制。全书由金世美修改定稿。(注:该书前身原系金世美主编,柯以侃,赵邦蓉和严宝珍共编的北京化工学院有机分析讲义。)

全书经南开大学杨学谨教授仔细审阅,并提出了不少宝贵意见,在此致以衷心的感谢。此外,还向为本书出版提出过宝贵意见的张黯教授致谢。

限于编者的水平,书中难免有不妥和错误之处,恳请读者给予批评指正。

编 者

1989.12.15

目 录

第一章 引言	1	参考文献	52
1.1 有机化合物的分析	1	习题	52
1.2 有机分析和工业生产的关系	2	第四章 有机化合物的溶解度分组	55
1.3 有机分析和有机科学研究工作的关系	2	4.1 有机化合物分子结构与溶解行为的关系	59
1.4 如何学习有机分析	3	4.2 溶解度试验	64
第二章 未知物鉴定步骤概要	4	4.3 有机化合物在有机溶剂中的溶解度	66
2.1 初步考察	4	习题	67
2.2 物理常数测定	4	第五章 有机化合物的波谱分析	70
2.3 分子量测定	5	5.1 紫外吸收光谱法	71
2.4 分子式的确定	5	5.2 红外吸收光谱法	74
2.5 溶解度分组试验	5	5.3 核磁共振波谱法	79
2.6 红外光谱和核磁共振谱检验	6	5.4 质谱法	86
2.7 官能团分类试验	6	5.5 光谱法在鉴定未知物中的应用	90
2.8 文献查阅	7	参考文献	92
2.9 衍生物制备	7	习题	92
2.10 混合物分离	7	第六章 有机化合物官能团的检测	94
2.11 未知物鉴定报告的格式	7	6.1 烃类	94
第三章 初步考察, 纯度测定, 物理常数		6.1.1 烷烃	94
测定和元素定性分析	13	6.1.2 烯烃和炔烃	97
3.1 初步考察	13	6.1.3 芳烃	103
3.2 纯度鉴定	15	6.2 有机卤化物	107
3.2.1 薄层色谱法	15	6.3 有机含氧化合物	111
3.2.2 气相色谱法	21	I. 中性含氧化合物	111
3.3 物理常数的测定	23	6.3.1 醇类	111
3.3.1 熔点	23	6.3.2 醚类	117
3.3.2 沸点	28	6.3.3 醛和酮类	120
3.3.3 折射率	35	6.3.4 酯类	128
3.3.4 相对密度	39	6.3.5 酸酐	132
3.3.5 旋光度	43	6.3.6 酰卤	134
3.4 分子量的测定	47	II. 酸性含氧化合物	135
3.5 元素定性分析	47	6.3.7 羧酸	136
3.5.1 钠熔法	48	6.3.8 酚和烯醇型化合物	140
3.5.2 元素的检验	48	6.4 有机含氮化合物	144

I. 碱性含氮化合物	145	第八章 混合物分离	198
6.4.1 胺类	145	8.1 引言	198
II 中性和弱酸性含氮化合物	152	8.2 混合物分离的常用方法	199
6.4.2 硝基化合物	152	8.3 混合物分离的一般程序	206
6.4.3 酰胺类	155	8.3.1 混合物的初步考察	207
6.4.4 腈类	159	8.3.2 混合物的分离步骤	209
6.5 有机含硫化合物	161	参考文献	211
6.5.1 硫醇和硫酚	162	习题	211
6.5.2 硫醚和二硫化物	164	第九章 有机元素定量分析	213
6.5.3 亚砷和砷	166	9.1 碳、氢的测定	214
6.5.4 亚磺酸和磺酸	167	9.2 氧的测定(简介)	220
6.5.5 磺酰氯、磺酰胺和磺酸酯	168	9.3 氮的测定	221
参考文献	169	9.4 卤素的测定	224
习题	170	9.4.1 氧瓶燃烧法	224
第七章 未知物结构的确证——制备		9.4.2 各种卤素的测定	226
衍生物	173	9.5 硫的测定	230
7.1 烃类衍生物的制备	175	9.6 磷的测定	231
7.1.1 饱和烃	175	9.7 砷的测定	232
7.1.2 不饱和烃	175	9.8 有机元素定量分析的仪器方法	233
7.1.3 芳烃	176	参考文献	236
7.2 有机卤化物衍生物的制备	177	习题	237
7.3 有机含氧化合物衍生物的制备	178	第十章 有机官能团定量分析	238
7.3.1 醇类	178	10.1 概论	238
7.3.2 醚类	181	10.2 烯类化合物的测定	243
7.3.3 醛和酮类	182	10.2.1 普通碳碳双键的测定——溴加成法	244
7.3.4 酯类	184	10.2.2 其它烯类化合物的测定	246
7.3.5 酸酐	186	10.3 醇类化合物的测定	248
7.3.6 酰卤	186	10.3.1 伯醇、仲醇的测定——乙酰化法	248
7.3.7 羧酸	187	10.3.2 叔醇和邻二醇的测定	250
7.3.8 酚和烯醇类	188	10.4 酚类化合物的测定	251
7.4 有机含氮化合物衍生物的制备	190	10.5 醛和酮类化合物的测定	254
7.4.1 胺类	190	10.6 羧酸的测定	257
7.4.2 硝基化合物	192	10.7 酸酐的测定	258
7.4.3 酰胺类	193	10.8 酯类化合物的测定	259
7.4.4 腈类	194	10.9 胺类化合物的测定	261
7.5 有机含硫化合物衍生物的制备	195	10.9.1 脂肪族胺的测定——盐酸溶液滴定法	261
7.5.1 硫醇和硫酚	195	10.9.2 伯胺、仲胺的测定——酰化法	262
7.5.2 硫醚	196	10.9.3 芳香族伯胺的测定——重氮化法	262
参考文献	197	10.10 硫醇的测定	264
习题	197		

10.11 有机酸、碱的测定——非水滴定法.....	266	参考文献.....	276
10.11.1 酸和碱的概念	266	习题	277
10.11.2 非水溶剂的种类	268	综合习题	278
10.11.3 非水溶剂的性质对溶质酸、碱性的影响 ...	269	附录：有机化合物的物理常数及其	
10.11.4 有机弱碱的非水滴定	271	衍生物表	283
10.11.5 有机弱酸的非水滴定	271		
10.12 微量水的测定	273		

第一章 引 言

1.1 有机化合物的分析

有机化合物种类繁多,迄今为止,据估计已有500多万种化合物,而且每年还有几千种之多的化合物问世。有机化合物最早得自于生物体(动植物)、泥煤、煤、石油、天然气等自然界存在的物质。人们为了探索有机化合物的结构组成及其特性,早在150多年前就对已有的有机化合物做了元素分析,发现所有的有机化合物都是由碳组成的。构成有机化合物的主要元素,除碳、氢以外,还有氧、硫、氮、卤素,以及其它少数金属和非金属元素。在元素分析的基础上,人们对有机化合物的结构也做了大量研究,发现有机化合物分子中各原子都是以共价键的形式联结的。从此,有机化学就成为一门独立的化学学科,合成有机化合物也随之得到迅速的发展。有机化学的发展必然推动有机分析的发展。人们为了研究从各种天然来源得到的化合物,例如,从植物体中提取出的各种物质所含有的组分,动物体中提取出的各种物质各是哪些类型的化合物,以及科研实验室中合成出的大量各种类型的化合物是否为预期的化合物等等,都需要对有机化合物进行定性和定量分析。有机化合物的系统鉴定法就是为了适应这种需要,在过去进行的一系列分析的基础上,由化学家们总结出的一套较完整的科学鉴定方法。20世纪40年代前后,分析仪器得到很大的发展,先后有可见紫外分光光度计、红外分光光度计出现,随之又有核磁共振波谱仪、质谱仪以及其它研究物质结构的仪器出现,分析仪器的发展日新月异,更推动了有机分析和有机化学的进一步发展。

目前系统鉴定法鉴定有机化合物仍然是必不可少的,特别是在鉴定各种未知有机化合物样品时,它可以告知人们该如何着手分析;检测其是纯物质还是混合物或是含有少量杂质的化合物;测定它们的各种物理常数;它们是由哪些元素所组成的;它们在各种溶剂中的溶解性等,这些都是在进行仪器分析前所必须要做的初步试验。在采用紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱来测定样品的结构时,样品都必须是纯样,这就有一个对样品进行分离提纯的问题。对一个化合物要得到满意的测试结果,有时往往必须综合应用各种分析方法。所以,很难说有了仪器分析就不需要化学分析,仅靠仪器分析或者单靠化学分析解决分析课题都是不行的。

有机分析的任务,不单是对有机化合物进行定性鉴定,在定性的基础上有时还要做深入的结构分析,还要确定化合物所含各种元素的量及其分子量等。在日常工作中,当我们拿到一个未知物时,最好先充分了解这个样品的来源:是由天然产物中得到的还是合成制得的?是从何种天然产物或何种原料得到的?在对未知物的来源进行了解后,常可通过查阅有关文献对该未知物做进一步的了解,即第二步应对未知物做些初步考察,如果是液体样品,可以考察它们的颜色、气味、密度、粘度和灼烧性质;如果是固体样品,可以考察它们的颜色、气味、晶形及其灼烧性质;这

些观察结果均可提供有关未知物分子结构的初步信息。第三步应对样品进行纯度和物理常数测定来确定未知物是纯物质还是混合物或是混有少量杂质的物质,是低分子量还是碳数较高的化合物。第四步对未知物进行元素定性分析来确定其所含有的元素,从而了解未知物大致是什么类型的化合物。第五步则对未知物进行溶解度分组试验来确定它是水溶性的还是水不溶性的,是中性的还是酸性或碱性的,或者是在给定溶剂中都不溶解的惰性化合物。至此,我们对所分析的未知物可以说已经做到了初步了解。第六步是在上述各步基础上对未知物的官能团进行确证,此时,除化学分析外,可配合各种光谱分析来确定未知物所具有的官能团或确定它为哪种类型的化合物。确定了化合物所属的类别后,便可进行文献查阅,即在文献的某类化合物中,依据被测物熔点、沸点来查找它可能为该类化合物中哪几个化合物中的一个,并找出其可用以制备的衍生物有哪些。最后一步是衍生物制备,通过测定所制得的衍生物的熔点,便可确定该未知物为哪个有机化合物。

目前,在各种有机分析教材中都编入了有机光谱分析的内容。由于本书只是作为有机分析初学者的入门教材,所以对有机光谱分析内容仅作简述,使学习者能初步了解和掌握它们在有机分析中的作用和应用。

1.2 有机分析和工业生产的关系

各个工业生产部门,凡涉及到有机化合物的都离不开有机分析,生产有机类产品的各个部门,都把有机分析看成是工业生产的眼睛。例如制药和食品工业,对产品的质量要求十分严格,因为它直接关系到人体健康。生产有机类产品的化工厂,从原料进厂就要求对所进原料进行分析,以决定这批原料是否能投入生产。在生产过程中,要进行中间控制分析来得知反应进展及有否异常情况发生,以确保生产的正常运行。对成品则要进行质量检验。国家及化工部对各类定型化工原料和化工产品的质量都颁有标准指标,包括的项目有:产品的色泽、含量、杂质量、熔点、沸程、密度、粘度、闪点等。化工类分析专业的学生应该了解有机分析和化工生产的关系。化工生产涉及的面很广,如基本化工原料,高分子原料及产品,各种生产部门所需的有机助剂、医药、染料、香料,食品添加剂,乃至军工产品的生产都要进行有机分析。现阶段工业生产中用得最多、最广泛的仪器测试手段是色谱分析,能挥发的产品一般用气相色谱仪,难挥发的产品可用液相色谱仪。对于已经定型的化工产品,无论是原料、中间物,还是成品,都可采用色谱分析来完成,色谱分析主要用来进行定量测定,其特点是操作简便,出数据快,再现性好。目前分析仪器如紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱,在一些较大型化工厂的分析室中,都已用来为工业生产服务,它们多是用以解决生产中出现的分析问题和科学研究中存在的分析课题。

1.3 有机分析和有机科学研究工作的关系

在1.1节中讲到的有机化合物系统鉴定法,主要是针对文献中有过报道和记载的化合物,这

种分析相对来说是比较容易的。然而,科研工作中存在的有机分析问题往往都是比较复杂的,例如,天然产物的分离分析和结构测定,合成新的有机化合物所得产物的分离分析和结构测定,以及一些进口样品的剖析,都需要有广泛的知识 and 坚实的理论基础,并具有熟练的操作技能。解决科研中的有机分析问题,不仅需要化学方面的理论和知识,而且还要有物理和数学方面的理论和知识。因为在科研课题中存在的问题,不仅要用到化学分析法,而且还要用到各种仪器分析法,如对化合物的组成元素进行超微量分析,用质谱法确定化合物的分子量,以及用微处理机来处理各种分析数据以给出各种准确的分析数据,从而可以准确地确定所分析的化合物的精细结构。对于由这些分析数据得出的化合物结构,如果它是一个未报道的新化合物,则还应对其进行全合成,将合成出的新化合物再进行各种分析,只有当它与原分析物在各种数据上都一致时,方可确定被测化合物的结构为某个新化合物。

对于复杂的混合物,在进行分离后,即可得到单个的化合物,经提纯后,可采用系统鉴定法进行初步分析,再对其进行必要的光谱分析。

1.4 如何学习有机分析

有机分析是为了解决对有机化合物如何进行定性和定量分析的一门课程,其内容可概括为,有机化合物的系统鉴定,混合物分离,有机化合物元素定量分析和官能团定量分析这四大部分。

为了学好这门课,除了学好理论知识以外,很重要的一点是要高度重视和熟练自己的操作技能。很难设想一个只会用脑而不会动手的人会成为一名优秀的分析工作者。在学习这门课时,一定要把在有机化学课程中学习到的理论和知识应用到本课程中来,把在分析化学和有机化学实验室中学到的操作技术应用到本课程的实验中。有机分析是以有机化学的理论和知识为基础的,若再具有熟练的实验操作技术,就一定能学会和掌握分析有机化合物的方法和技能。

有机分析是以实验为主的一门课,因此,在进行每次实验以前,学生应该充分预习有关内容,计划好应做哪些试验,解决哪些问题。在实验时应仔细地记录下所有的进行项目、现象和数据,每个学生应备一专用本加以记录,教师可随时检查并加以指导。每次实验后都必须做出实验报告和小结。在做完一个未知物的完整的鉴定之后,应写出一个系统的实验报告,以巩固自己所学得的内容。

为学好本门课,要求学生能主动地进行自学,多阅读一些有关的参考书,使自己对鉴定一个未知物的方法步骤有清晰的了解,对有机化合物系统鉴定法各步骤之间的关联能知其所以然;了解对纯物质或不纯物质或混合物可以用哪些方法来加以确定;有哪些方法可用于混合物分离;每类有机化合物可用哪些化学法加以鉴定;每类化合物的各种光谱分析的特征又是如何;每类化合物可用以制备的衍生物有哪些;如何进行文献查阅等等。应该说在学好有机化学及分析化学的基础上,自学有机分析课是没有困难的。

第二章 未知物鉴定步骤概要

本章将概述鉴定未知有机化合物的顺序和方法。概述这种方法有两个目的：首先，从教学上讲，可使学生熟悉和掌握如何鉴定文献中已有过报道而对我们却还是未知的一个化合物；其次，在今后工作中，如遇到未知物时，不管它是真的未知物还是文献上有过报道的“未知物”，都能用所讲述的这种方法的思路及顺序来解决化合物的鉴定问题。

当拿到一个样品之后，应该如何着手处理它呢？首先应检查该样品究竟是一单组分化合物，还是一个混合物。如果所得样品是单组分的化合物，则可按本章列出的各个步骤进行系统鉴定。如果样品是个混合物，可按第八章给出的混合物分离法分离成各个组分，再按系统鉴定法鉴定；如果是一个含杂质的不纯物，则必须先进行精制提纯，再按系统鉴定法鉴定。

未知物按下列各步进行分析时，应仔细观察并做好观察记录，以便以此为依据对未知物逐步作出可靠的判断，并依次拟订出进一步分析的计划。

本章的最后一部分，给出了怎样书写一份正规的未知物实验报告的具体范例，以供学者参考。

2.1 初步考察(详见 3.1 节)

在分析任何一个样品时，首先应该仔细地考察该样品的外观物态和特性。例如，样品是否为均相的，是液体、固体还是半固态，呈现的颜色、气味，固体的外观晶形，灼烧试验时火焰的颜色、气味及有无残渣等等，并对此作出记录。

薄层色谱和气相色谱：应用色谱技术可以测知未知样品的纯度以及它是否为一混合物。纯物质在薄层色谱或气相色谱中只显示一个斑点或一个峰；如果样品经分析出现两个或两个以上的斑点或峰，可以说明样品为不纯物，出现的斑点或峰的大小及数目多少还可说明样品是混有杂质或是一个混合物。易挥发的液体或固体，可采用气相色谱分析，不易挥发的样品可以做薄层色谱分析。色谱分析是有机分析的一种较灵敏的检测手段，也可用来对有机化合物进行定性和定量分析。

2.2 物理常数测定(详见 3.3 节)

样品的物理常数测定，通常有两个目的：一是检验样品的纯度；二是用来鉴定化合物。在工业上，通常将物理常数作为衡量产品质量的重要指标，并在标签上加以注明，如熔点、沸程、密度、折射率、粘度和比旋光度等，对易燃易爆产品还要标明其闪点。

在分析固体未知物时,如果它的熔点距大于 2°C ,则说明该样品不纯,应加以精制,因为纯样品的熔点距不应超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。对液体未知样品,其沸点距超过 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$,表明样品不纯,同样必须先加以精制,才能进行随后的各项分析。

化合物的熔点、沸点、密度和折射率,对一些如烷烃、卤代烃等惰性化合物,常常还可用作确证该化合物的证据之一。

2.3 分子量测定(详见 3.4 节)

化合物的分子量^①对确定有机化合物的结构是最为有用的数据之一。测定分子量的方法较多,最早用于测定分子量的典型方法是 Rast 冰点下降法,由于这种方法对不少有机化合物的分子量测定得不到准确的数值,故目前很少使用。通常用于分子量测定的方法是渗透压法,这是一种较简单的技术,测得的分子量也较为准确。像羧酸、酯那样一些有机化合物,还可以通过测定其中和当量和皂化当量得到该物质的分子量。目前测分子量最先进和准确的方法是质谱法。但该方法也有局限性,例如它通常不能直接测定醇的分子量。

2.4 分子式的确定

要确定一个化合物的分子式,首先必须知道该化合物含有哪些元素,每种元素各占多少量(%),由此可得到化合物的实验式,结合测得的分子量便可确定该化合物的分子式。

一个有机化合物由哪些元素组成,通常可通过进行元素定性分析加以确定。元素定性分析是检验除碳、氢、氧以外的其它元素,如卤素(氯、溴、碘)、氮、硫和磷等(详见 3.5 节)。

有机化合物中各元素的相对量的测定,可视不同的元素而采用不同的测定法。化合物中的碳、氢、氧和氮元素,通常采用燃烧分解法,对氮还可采用较简便的 Kjeldahl 法。化合物中存在的卤素、硫、磷等元素,一般都采用氧瓶燃烧法(详见第九章)。

2.5 溶解度分组试验(详见第四章)

溶解度分组试验,通常是在对未知物做了元素定性分析之后进行的。这种溶解度分组试验可将未知物作初步分组,它是有机物系统鉴定中的一个重要步骤。

溶解度分类试验所用的溶剂有水、乙醚、5%盐酸溶液、5%氢氧化钠溶液、5%碳酸氢钠溶液和浓硫酸,有时还加用 85%磷酸。对溶解在水中的样品,则还要用石蕊试纸或酚酞溶液检验其酸碱性。根据溶解度分类试验的结果,可将被测物归在溶解度试验八个分组中的一个或两个组中,这样就可以初步缩小被测物的检测范围。

^① 按照国家标准应称作“相对分子质量”。

2.6 红外光谱和核磁共振谱检验(详见第五章)

红外光谱和核磁共振谱对未知物结构的判断能提供重要而可靠的信息。例如,红外光谱能给出一个化合物所具有的特征官能团和精细结构;核磁共振谱(氢谱)能确定化合物分子结构中氢的相对位置和数目。

一个分析人员应该认识到,任何一种分析方法都有其优缺点和局限性。很多情况下,在用仪器分析样品时,还必须配合以化学分析。有时为了多方面证实一个未知物的结构,还要用到可见紫外光谱和质谱。为了便于分离分析,目前已有色谱-质谱联用仪和色谱-红外光谱联用仪以改善一些分析仪器的局限性。在某些情况下还要用化学方法使一个化合物转变为另一个化合物后再来确证。学生在学习时应该明确地认识到,化学分析是任何一种分析方法的基础。任何一种仪器分析都离不开对样品的化学处理。

在本书第五章中,将对紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱作一般性介绍。在第六章中,将结合官能团的分类试验,给出各类化合物有关的紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱分析的典型数据和谱图,供学习使用。

2.7 官能团分类试验(详见第六章)

在对未知物进行了初步考察,物理常数的测定,元素定性分析和溶解度分组试验之后,就应该对被测物有个大致的认识了。有条件的实验室可对未知物进行红外光谱和核磁共振谱分析,这样对确定未知物的结构,把未知物局限在某一类化合物中的某几个可能结构的范围内提供了可靠的依据。没有上述条件的实验室,或有了光谱数据,均可用官能团的化学分类试验来检验未知物具有哪种或哪些官能团。

在进行官能团分类试验前,学生应对被测物的先前试验做个阶段报告,并拟出将如何进行随后试验的计划,请指导教师审阅。教师可根据学生提出的报告和计划指出其初步试验有无问题及随后拟做的试验是否可行,以利有效地鉴定未知物。

这里,我们再次强调,学生必须在做完以上各步分析的基础上,有目的地选做各官能团的分类试验,切不可盲目地用试剂逐个都去检验,因为这样做不仅会浪费时间和试剂,而且会引起不必要的错误。例如,某个未知物,元素定性分析表明其不含有氮,又不溶解在稀盐酸溶液中,该化合物就肯定不是碱性含氮化合物,也就没有必要去检验氨基了;又如,某液体未知物,经元素定性分析表明,它不含有卤素、氮和硫,经溶解度分组试验表明它溶解在冷的浓硫酸中,在初步考察时它没有酯的香味或类似于烃的气味,它就有可能是五个碳以上的中性含氧化合物,如醇或羰基化合物,若红外光谱表明它具有羰基而没有羟基,在进行分类试验时,只需做羰基的检验试验,而没有必要再对羟基进行检验,这样做是合理的。

2.8 文献查阅

经官能团检验后,对被测未知物属于哪一大类的化合物,已经可以确定了。这时就可以查阅本书给出的附录“有机化合物的物理常数及其衍生物表”,也可以查阅其它有机分析参考书中的衍生物表或手册,结合未知物的物理常数值,把未知物的检测范围缩小到若干可能的化合物。根据文献查阅,查得的几种可能的化合物的结构特征,还可进一步选做某些官能团分类试验,以排除这些化合物中存在某些基团的可能性。

在查阅文献时,除了查找出被测未知物可能为哪几个化合物中的一个以外,为了确证该化合物,还应把能明确区分这几种可能化合物的一种或几种衍生物的名称和数据记录下来,以便确定下一步应制备何种衍生物。

2.9 衍生物制备(详见第七章)

衍生物制备是鉴定未知物的最后一步。在上述各项分析的基础上,为了最后确定未知物为哪个化合物,可以通过对未知物进行衍生物制备来完成。

确证未知物结构,不一定局限于采用制备衍生物的方法。任何其它的特征数据,如密度、折射率、中和当量和各种波谱数据,均可作为鉴定未知物的依据,这特别适用于那些无合适衍生物可以制备的未知物。当然,在有可能把未知物制成相应的衍生物时,用这种方法来确定未知物结构,仍不失为一种有实用价值的方法。

在进行衍生物制备前,必须充分查阅文献,以便选择一两个最适宜的衍生物进行制备。当一个衍生物尚不能充分地表明为某个化合物时,就应该制备第二个衍生物加以确证。制备衍生物的方法在气相色谱和红外光谱分析中,也有其特殊的作用和重要性。

2.10 混合物分离(详见第八章)

样品经初步检验,确证是一混合物,则可按第八章给出的方法进行分离。在分离混合物时,切勿采用高温蒸馏。

混合物中的各个组分被分离出来以后,则可按照单个未知物的系统鉴定法加以鉴定。

2.11 未知物鉴定报告的格式

在完成整个未知物鉴定后,学生可参照下列给出的报告格式写出实验报告。

实验报告 (一)

未知物编号: 5
鉴定结果: 仲丁醇

姓名: ×××
日期: 年 月 日

1. 初步观察

- (a) 物理状态: 液体
- (b) 颜色: 无色
- (c) 气味: 有特殊的气味
- (d) 灼烧试验: 火焰为蓝色, 无残渣

2. 物理常数

- (a) 沸点: 99~100°C; 校正后: 100~101°C
- (b) 相对密度: d_4^{20} 0.8069
- (c) 折射率: n_D^{25} 1.3950

3. 元素定性分析

氯	溴	碘	氮	硫	其 它
(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

4. 分子量测定(未做)

5. 溶解度试验

水	乙 醚	5% NaOH	5% NaHCO ₃	5% HCl	浓 H ₂ SO ₄	结 论
(+)	(+)	/	/	/	/	S ₁ 组

石蕊试纸: 呈中性(试纸不变色)

6. 官能团分类试验

试 剂	结 果	推 断
2,4-二硝基苯肼	无沉淀	没有羰基(C=O)
硝酸铈铵	呈红色	有羟基(-OH)
铬铬酸	呈蓝色	可能为伯、仲醇
N-溴代丁二酰亚胺	呈橙色, 不久即消色	可能为仲醇

根据以上试验结果, 初步表明未知物含有羟基, 是醇类化合物, 可能为仲醇。

7. 波谱分析结果

波 谱 和 溶 剂	特 征 吸 收	推 断
红 外 光 谱 (纯样)	3300 cm^{-1} 1100 cm^{-1} (宽)	—OH —C—O—
核 磁 共 振 谱 (^1H 谱) 溶剂: CCl_4	δ 0.90ppm 3H (三重峰) δ 1.11ppm 3H (双峰) δ 1.38ppm 2H (多重峰) δ 3.62ppm 1H (六重峰) δ 3.99ppm 1H (单峰)	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ $\text{CH}_3\text{—CH}$ 脂链— $\text{CH}_2\text{—}$ — CH —OH —OH

8. 文献查阅(初步)

可 能 的 化 合 物	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	可 进 一 步 做 的 试 验
烯 丙 醇	97	有 $\text{C}=\text{C}$, 应有 Br_2/CCl_4 反应
正 丙 醇	97	
仲 丁 醇	99	有 $\text{CH}_3\text{CH—}$, 应有碘仿反应
叔 戊 醇	102	有 C—C—OH , 与 Lucas 试剂反应快

9. 进一步分类试验的结果

试 剂	结 果	推 断
Br_2/CCl_4	不褪色	不含 >C=C< (非烯丙醇)
碘化钾-碘溶液	有浅黄色结晶	有 $\text{CH}_3\text{—CH—}$ 结构单元
Lucas 试剂	约于10min呈混浊	非叔醇

10. 文献查阅(可制备的衍生物)

可能化合物	衍 生 物 熔 点/ $^{\circ}\text{C}$		
	3,5-二硝基苯甲酸酯	氨基甲酸- α -萘酯	3-硝基邻苯二甲酸氢酯
正 丙 醇	75	80	145
仲 丁 醇	76	98	131
叔 戊 醇	118	72	—

衍生物名称	熔点(实测)/°C	熔点(文献)/°C
3,5-二硝基苯甲酸酯	75~76	76
氨基甲酸- α -萘酯	96~97	98
3-硝基邻苯二甲酸氢酯	130~131	131

12. 结论 所制得的三种不同衍生物的熔点都与仲丁醇文献值相一致, 故 5 号被测未知物是仲丁醇, 其结构为 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ 。

13. 使用的文献

(a) 本书附录表。

(b) Huntress and Mulliken, Identification of Pure Organic Compounds.

实验报告 (二)

未知物编号: 9

姓名: $\times\times$

鉴定结果: 间硝基苯胺

日期: 年 月 日

1. 初步考察

(a) 物理状态: 固体

(b) 颜色: 黄色

(c) 气味: 有难闻的气味

(d) 灼烧试验: 呈黄色火焰, 有黑烟, 无残渣

2. 物理常数

熔点: 观察值 $115\sim116^\circ\text{C}$, $114\sim115^\circ\text{C}$

3. 元素定性分析

氯	溴	碘	氮	硫	其它
(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)

4. 溶解度试验

H_2O	5% NaOH	5% NaHCO_3	5% HCl	浓硫酸	结论
(-)	(-)	/	(+)	/	B 组

5. 分子量测定 128 ± 4 (溶剂: 甲醇; 方法: 渗透压法)