

高等学校教学用书

有机定性分析引論

楊葆昌 徐秀娟編

人民教育出版社

高等学校教学用书



有机定性分析引论

楊葆昌 徐秀娟編

人民教育出版社

本書的目的在于通过有机化合物的系統鉴定来加深和巩固普通有机化学知識，同时要在基本操作技巧方面得到訓練。所采用的是元素分析和溶解度分組相结合的分析系統。内容包括緒論，系統鉴定的步驟，初步檢驗、灼燒試驗与物理常数測定的应用，元素分析，溶度試驗，分类試驗，衍生物的制备，混合物的分离，及結構式的推論等九章。有关各章所收集的实验方法均在多次实践中証明为行之有效的，同时对于訓練观察能力、思考方法和判断能力也是有利的。

本書适于高等学校有机定性分析課程作为教学参考書，也可供实际从事有机分析的工作者作参考用。

有机定性分析引論

楊葆昌 徐秀娟編

人民教育出版社出版 高等学校教材編輯部
北京宣武門內大街27号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第2号)

京華印書局印刷 新华書店發行

統一書号13.00476·1 开本850×1168¹/₃₂ 印張5⁶/₁₆

字数130,000 印数0000,1—75,000 定价(6) 0.55

1960年5月第1版 1960年6月北京第1次印刷

序 言

有机定性分析的学习，对于巩固和提高基础有机化学知識有极良好的效果，它一方面使学生能更全面地和更深刻地了解有机化学，另一方面也訓練了学生的观察能力、思考方法和操作技能。

通过几年来的实验室实践，我們感到元素分析和溶解度組的結合使用是有机化合物系統鉴定的一个較好方法。由于初步純化操作具有相当重要意义，因此我們对此作了較詳尽的闡述。在分类試驗方面，我們采用的也是一般行之有效的試驗。

我們不列衍生物表是因为有机化合物的数目甚为繁多，并且日有增添，不胜列举；我們也不詳述衍生物制法，因为新的制法也在日新月异。这样，可使一册書的篇幅不至过多，而更重要的是可以訓練学生查閱和使用文献的能力，并能因地制宜地去選擇衍生物。此外，衍生物表和衍生物制法已有余仲建編的“有机化合物的系統鉴定法”（商务印書館，1958 年版）和徐墨耕編著的“有机定性分析”（商务印書館，1949 年版）等書可資查閱。

本書可供高等学校有机分析課程的教学工作者、实际从事有机分析的工作者和学习有机分析者作参考之用。

編者

目 录

序言	▼
第一章 緒論	1
一、有机化合物的鉴定	1
二、系統鉴定的理論基础	1
三、系統鉴定法的根据	2
第二章 系統鉴定的步驟	4
一、分析提綱	4
二、主要的純化操作	9
第三章 初步檢驗、灼燒試驗与物理常数測定的应用	20
一、初步檢驗	20
二、灼燒試驗	22
三、測定物理常数	24
第四章 元素分析	33
一、碳与氢	38
二、氮	39
三、金屬溶化法	39
四、磷与砷	43
五、汞	43
第五章 溶度試驗	44
一、溶解度的定义	45
三、溶剂的分类	45
三、化合物在鈍性溶剂中的溶解性	46
四、化合物在反应性溶剂中的溶解性	54
五、溶度組	58
第六章 分类試驗	62
一、分类試驗的選用	62
二、烴	65
三、卤代烴	69
四、烴的含氧衍生物	71
五、酸与酚	80

03634

六、糖	83
七、含氮化合物	85
八、含氮的酸性化合物与中性化合物	91
九、酰胺与氨基酸	99
十、含硫的化合物	104
练习题	109
第七章 衍生物的制备	111
一、一个满意的衍生物应该具有的条件	112
二、烷烃与环烷烃	113
三、不饱和烃	114
四、芳烃	115
五、卤代烃	116
六、醇	118
七、醚	120
八、醛、酮及缩醛	121
九、酸	123
十、酸酐与酰卤	126
十一、酯与内酯	127
十二、酚	129
十三、糖	129
十四、胺	131
十五、酰胺与酰亚胺	133
十六、硝基化合物	135
十七、亚硝基、氧化偶氮、氮化偶氮与偶氮化合物	136
十八、腈与异腈	138
十九、异氰酸化物与异硫氰酸化物	139
二十、含硫化合物	140
第八章 混合物的分离	141
一、非水溶性混合物的初步检验和分离	143
二、水溶性混合物的初步检验和分离	147
练习题	150
第九章 结构式的推论	151
一、分子式	151
二、物理性质和化学性质	152
练习题	162

第一章 緒論

一、有机化合物的鉴定

碳具有与典型的正电性元素及典型的负电性元素都能化合的特性,这已由它在門捷列夫的周期表內的位置总结性地表示出来;再則碳原子可以互相連接,能达到其他元素的原子互相連接时不能达到的巨大数目,因此碳的化合物的数量极大,种类极多。

现在已知的有机化合物,种数以百万計,新发现的和新合成的有机化合物又正日益增加,于是在实际应用方面、在理論研究方面以及在巩固和提高有机化学的基础知識方面,有机分析,主要是化合物的鉴定,也正适应着愈来愈高的要求。由于有机化学本身的严密的和完善的系統性及近代科学家們的辛勤劳动,有机化合物系統鉴定的必要性和可能性已經被肯定下来。

因为有机化合物在发生反应的环境中常以分子状态存在,种类既多,鉴定时的范围必然很广泛,要想得到結果,就需要采用适当的系統的鉴定方法。

二、系統鉴定的理論基础

有机化合物中有同分异构体的存在是早就知道的事实。它的內在原因已經由布特列洛夫在十九世紀六十年代初期用他的化学結構理論成功地作了解釋,他在“論物質底化学結構”中給化学結構下的定义是:“从这样的思想出发:物体成分中的每一个化学原子,都参与物体底形成,并且在其中以一定数量的属于它的化学力(亲和力)作用着,我把这种力底作用底分配叫做化学結構,由于这

种分配使得化学原子直接地或間接地相互影响，联合而組成化学粒子。”①

布特列洛夫指出了物質的化学性質和物質的相互关系决定于其化学結構。他說：“复杂粒子底化学性决定于其元素的組成部分底性質、数量以及化学結構。”② 这是近代有机化学各方面的发展和成就的指导思想，极端丰富的实践材料正不断地証实着它的辯証唯物的本質。

由于布特列洛夫理論的基本論点是承認物質的化学性質对其分子化学結構的深刻的依賴关系。我們通过有机化合物的系統鉴定当能进一步体会“从物質底化学性質可以認識分子結構，根据結構又可以預見物質底化学性質”的現實意义。③ 同时也能初步認識到有机化学不可能被“还原”为量子力学。④

三、系統鑒定法的根据

系統鑒定主要是根据有机化合物中同系列的現象来进行的。在一个同系列中，每个化合物与它前面或后面的一个化合物只相差一个 CH_2 。同系列的重要性在于：(1)在化学性質方面同系列的化合物有一般的相同点，即是說能发生相同的化学反应。只是反应速度的快慢有別而不是反应的种类有別。(2)在物理性質方面。同系列的化合物有特殊的不同点，例如熔点，沸点，比重等。因此

① 切列宁等著刘若庄等譯：有机化学中化学結構理論的状况，第5頁，科学出版社，1958。

貝可夫：布特列洛夫化学結構學說的基本原理及其发展，化学通報5月号，209頁，1954。

② 同上。

③ 切列宁等著刘若庄等譯：有机化学中化学結構理論的状况，9頁，科学出版社，1958。

留托夫：有机化学中化学構造理論問題——全苏联討論会述評，科学通報第三卷第三期，116頁，1952。

④ 凱德洛夫：反对有机化学中的唯心論和机械論，科学通報第三卷第三期，121頁，1952。

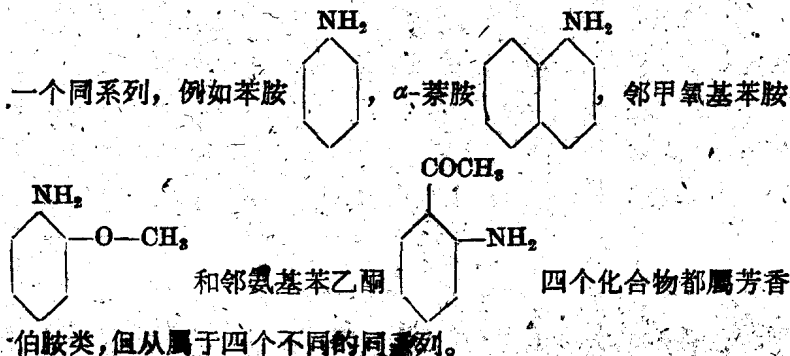
从各种官能团的特征反应可以找出未知物属于某一类化合物。再从物理性质的测定，就可以断定它是某一级化合物。例如一元脂肪酸的同系列和一元脂肪醇的同系列开始五个成员的性质：

表 1. 脂肪酸及脂肪醇同系列的性质

化合物	熔点	沸点	比重	衍 生 物 熔 点			
				酰苯胺	酰-对-甲 苯胺	α -萘氨基 甲酸酯	3,5-二硝基 苯甲酸酯
甲 酸	8.4°	101°	1.220	50°	53°		
乙 酸	16°	118°	1.049	114.2°	147°		
丙 酸		141°	0.992	106°	126°		
正 丁 酸		162.5°	0.9587	96°	75°		
正 戊 酸		186°	0.942	63°	74°		
甲 醇		64.65°	0.7928			124°	108°
乙 醇		78.32°	0.7893			79°	93°
正 丙 醇		97.15°	0.8044			80°	94°
正 丁 醇		117.7°	0.80978			71°	64°
正 戊 醇		138°	0.8144			63°	46.4°

表中的前五个化合物均含有一个羧基和一个烷基(甲酸是羧基与氢相连)因此有相同的化学性质，如生成酰苯胺或酰-对甲苯胺。但每个酸有自己的熔点、沸点或比重，同时每个酸的同式衍生物也有自己的熔点。

在实际操作中，须注意有同样官能团的化合物不一定从属于



第二章 系統鑑定的步驟

一、分析提綱

鑑定一個新從自然界物質中分離出的或新合成的化合物和鑑定一個性質已知的化合物是不同的。鑑定新化合物的步驟包括：(1)純化，(2)定性分析，(3)定量分析，(4)分子量測定，(5)證明結構。最後一步是結合化學結構理論由分析方法和合成方法兩方面來完成的，是一個精細而艱巨的工作。

鑑定性質已知的化合物，即文獻中有記載的化合物，在原則上是應用疊置辦法。就是說當被鑑定物的一切物理性質和化學性質均經測得與某一已知化合物完全相同，然後斷定它是什么化合物。但由於有機化合物的數量巨大，在實際操作中需要適當地剔出不必要的工作。同時實踐的經驗也證明只要兩個化合物在某些關鍵性的物理性質與化學性質上相同時，即為同一化合物。

鑑定作為未知物的已知物應按下列步法進行：

(1) 初步檢驗 觀察樣品的物態、晶形、顏色、氣味等。

(2) 灼燒試驗 觀察樣品在逐漸加熱時的變化，燃燒時所發生的火焰的性質，燃燒後有否殘渣及殘渣的酸鹼性等。

(3) 測定物理常數 普通測定樣品的熔點或沸點。熔點的範圍若超過 2°C 或沸點的範圍超過 5°C 時，表示樣品不純，必需加以純化。必要時再測定比重，折光率，旋光度，分子量等。

(4) 元素分析 主要是檢定樣品中是否含有氮、硫或鹵素以便縮小未知物的可能性範圍。一般不檢定碳和氫，若在灼燒試驗時留有殘渣，應再檢定其中的金屬元素。

(5) 溶度試驗 選擇若干溶剂來檢定未知物在其中的溶度是將化合物分組的主要方法。通常是用水,乙醚,5% 鹽酸,5% 氫氧化鈉,5% 碳酸氫鈉,濃硫酸,85% 磷酸等七種溶剂將化合物分成九個溶解組。由於試驗是在規定的條件下(溫度、用量)進行,有的化合物就列入臨界物。溶度試驗的結果與元素試驗的結果配合應用,就更可以縮小未知物的類別如表 2 與表 3。

(6) 分類試驗 根據元素分析與溶度試驗可確定未知物屬於某一組某一類或某幾組某幾類。例如未知物溶于水又溶于醚,而且對石蕊試紙為中性,則它可能是醇、醛、酮、醚或酯。進一步的區別即靠分類反應。

分類反應是用來檢定化合物中具有活性官能團。有的反應應用範圍較廣,如溴對於不飽和性的反應;* 有的應用範圍較狹,如三氯甲烷與氫氧化鉀的酒精溶液對於伯胺與仲胺的反應。

對於一個未知物進行分類試驗時,不是將所列的分類反應完全作過,而是要善於選擇。對於分類反應的現象有疑問時,應當取一已知物(即具有某一欲試的官能團的化合物)作對照試驗。

(7) 檢查文獻 鑑定的過程進行至此,未知物的可能性已限於少數化合物,可參考文獻上的記載,根據下列條件檢出更可能的化合物。

甲、熔點或沸點在未知物的上下 5°C 之間。

乙、所含元素與未知物相同。

丙、溶解度與未知物相同(同溶解組)。

丁、對分類試劑的反應與未知物相同(與分類反應指示的類別同)。

(8) 製備衍生物 從幾個可能性中決定未知物是某一個化合物的証實試驗,主要的是製備它的衍生物並測定所得的衍生物的物理常數。一個衍生物不足以作為最終裁判的根據時,應作兩個

表 2. 溶度組

溶 于 水		不 溶 于 水		溶 于 水	
溶 于 酸	不 溶 于 酸	溶 于 HCl	溶 于 NaOH		溶 于 H ₂ SO ₄
			溶 于 NaHCO ₃	不 溶 于 NaHCO ₃	
I	II	III	IV	V	VII
低分子醇 低分子醚 低分子酮	多元酸 羧酸 多羟基醇	伯胺 仲胺 叔胺	羧酸 磺酸 亚磺酸	酚 酰胺, 酰亚胺	醇 醛, 缩醛 酮, 九碳以上 环酮 醚
低分子羧酸	糖和它的一些 衍生物	胍类	胍基取代酚	硝基物, 腈类	醚和脂肪烃 芳香烃 烷烃卤衍生物
中性含氧物	磺酸, 氨基酸, 一些胺	一些缩醛	磺酚, 氨基酚	磺酚, 氨基酚	芳香卤衍生物
数种胍类	磺酸与一些含 硫物		N-芳基氨基 酸	N-烷基氨基 酸 一些烯醇 芳族氨基磺 酸	偶氮与联胺化合物
数种脂及酯等					醚类 仲胺磺酰基衍生物 磺醇, 硫化物, 磺醚 磺酯脂
低分子量胺 中性含氮物	盐类				

表 3.

I	II	III	IV	V	VI-VII	VIII	IX
1. 含O, H, O 羧酸 醇 醚与酮 酸酐 脂 醚 多元酚 羧酸 2. 含N 酰胺 胺、二元胺 氨基酸 氨基酸 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 3. 含S 羧基含硫杂	1. 含O, H, O 二元酸 多元酸 羧酸 羧酮 多元醇 多元酚 简单糖 2. 含N 铵盐 有机酰胺盐 氨基酸 酰胺 氨基酸 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 3. 含S 氨基酸 缩氨基酸 氨基酸	1. 含N 胺(主要为芳胺) 氨基酸 芳基取代胺 N-二烷基 酰胺 两性化合物 2. 含N 铵盐 有机酰胺盐 氨基酸 酰胺 氨基酸 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 硝基酚 3. 含S 羧基含硫杂	1. 含O, H, O 酸 酸酐 羧酸 2. 含N 氨基酸 硝基酸 氨基酸 多硝基酚 3. 含S 磺酸 亚磺酸 磺醇 4. 含卤 卤代酸 多卤酚 5. 含N, S 硝基磺酚 弱碱的磺酸盐 磺酰胺	1. 含O, H, O 酚 烯醇 2. 含N 氨基酸(主要脂族) 硝基酚 酰胺 N-烷基酰胺 氨基酸 氨基酸 N-烷基芳胺 N-取代酰胺 伯硝基胺 三硝基芳胺 脲 酰胺 酰亚胺 3. 含S 硫醇 硫醚 3. 含S 硫醇	1. 含O, H 不飽和烴 易氧化的不飽和烴 飽和烴 2. 含O, H, O 醇 醛 酮 醚 酯 內酯 酸酐 縮醛	1. 含O, H 飽和烴 环烴, 芳烴 2. 含卤 烴的衍生物	1. 含N N-胺类 N-酰胺类 胺 硝基胺 二芳基胺 偶氮化合物 偶氮偶氮物 偶氮偶氮物 二硝基类 肟 氨基酸 酰胺 氨基酸 2. 含S 硫化物 硫醚 硫醚

溶解組	I	II	III	IV	V	VI-VII	VIII	IX
環化合物 硫醇 硫酚 4. 含鹵 鹵代酸 鹵代酚 5. 含N, 鹵 低級的鹵代胺 脲與酰胺	三元胺 3. 含S 硫醚 硫醇 4. 含鹵 鹵代酸 鹵代醇等 鹵代鹵(水解) 5. 含N, S 氨基磺酸 氨基磺酸 硝基磺酸 弱碱的酸式磺 酸盐 6. 含N, 鹵 胺的鹵酸盐 7. 含金屬 磷酸盐 磷酸盐 其他金屬化合 物		6. 含S, 鹵 硫醚鹵	硫酚 4. 含鹵 鹵代酚 5. 含N, S 脂族磺酰胺 芳族磺酰胺 氨基磺酸 氨基磺酸 硫代磺酸 6. 含N, 鹵 多硝基鹵代 芳烴 取代酚				磺酸鹽 3. 含N, S N-二烷基磺 酰胺 磺胺衍生物

甚或三个衍生物。

在不易找到适当的衍生物的情况下，可用一些定量性的操作作为輔助的証实試驗，如分子量，酸或碱的中和当量，酯或酰胺的皂化当量，不飽和度的吸溴当量，甲氧基值等。

二、主要的純化操作

固体物質常用結晶的方法純化，液体物質常用蒸餾的方法純化。未知物的本身有时需要純化，未知物的衍生物則必需純化。若一次純化得不到純粹物質，应重复操作数次。

結晶是使一种化合物以晶体的形式从适当的溶剂中分离出来。溶剂的作用是将杂质保留在溶液中而讓化合物析出或将化合物保留在溶液中而讓杂质析出。通常采用的是讓化合物析出的办法。

結晶法包括以下三个步骤：

(1) 溶液的制备

甲、选择溶剂 为使化合物的損失最少，溶剂应具备一些条件。第一，它在高溫时应能溶解較多量的化合物，在它的沸点附近，它至少要比在室溫时能多溶五倍的化合物。第二，它在室溫时对化合物的溶解能力越小越好，以免它保留大量的化合物在溶液中。第三，它的沸点不宜太低，因为在 50°C 以下制备的溶液当冷至 20°C 时，化合物在其中的溶解度的改变常不够大。第四，它的沸点也不宜过高，因为高溫可能使化合物分解，再則过滤后溶剂不易完全除去。最后，它与化合物应不起化学作用。表 4 是一些常用的溶剂，表 5 是对某些常用的衍生物适用的溶剂。

当不能决定用什么溶剂时，可按順序試用下列各种溶剂：

甲醇，乙醇，甲醇或乙醇与水的混合物，丙酮，丙酮与酒精的混合物，苯，苯与甲苯的混合物，石油醚，苯与石油醚的混合物，冰醋

表 4. 一些常用的溶劑

溶 劑	沸 點	熔 點	溶 劑	沸 點	熔 點
乙 醚.....	34.60°	-116.3°	石油醚(高沸).....	90°-120°	
石 油 醚(低沸).....	30-61°		异丙醇.....	82.4°	-89.5°
丙 酮.....	56.11°	-94.8°	水.....	100°	0°
三氯甲烷.....	61.3°	-63.5°	1,4-二氧六环.....	101.4°	+11.8°
甲 醇.....	64.65°	-98°	甲 苯.....	110.6°	-95°
异丙醇.....	67.5°	-60°	正丁醇.....	117.7°	-80°
四氯化碳.....	76.8°	-23°	冰醋酸.....	118°	16°
乙酸乙酯.....	77.15°	-83.6°	间二甲苯.....	139.1°	-47.9°
乙 醇.....	78.32°	-112°	正丁醚.....	142.4°	-98°
苯.....	80.1°	5.5°	硝基苯.....	210.85°	5.7°

表 5. 对某些常用的衍生物适用的溶剂

溶剂或溶剂偶	衍生物种类
水	羧酸, 酰胺, 取代酰胺
甲醇	大多数衍生物: 苯甲酸酯, 8, 5-二硝基苯甲酸酯, 酰胺, 硝基化合物, 溴化合物, 醚-对甲苯酯
甲醇-水	对硝基苯酯, 磺酰胺, 酰胺, 酯, 芳香酯, 芳香醚, 苯胺, 取代苯胺等
乙醇	同甲醇与甲醇-水, 分子结合物
1, 4-二氧六环-水	9-酰胺代-10-氧杂萘
石油醚	苯基甲酸酯, α -萘基甲酸酯
石油醚-苯	对硝基苯基甲酸酯, 3, 5-二硝基苯基甲酸酯
丙酮-酒精	胺, 溴化合物, 硝基化合物
异丙醚	季铵盐
乙酸乙酯	季铵盐, 酮
苯	苦味酸化合物, 分子结合物
三氯甲烷-四氯化碳	磺酰胺, 酰胺, 酯, 酮