

半微量 有机分析

陈耀祖 編

高等教育出版社

54.65
286

半 微 量 有 机 分 析

陈 耀 祖 編

zk598/17

高 等 教 育 出 版 社

2

本书包括有机定性分析和有机定量分析两部分。第一章为精論，第二至七章为定性分析部分，第八至十章为定量分析部分。书末附有总复习題和詳細的衍生物表。

书中的实验操作，全部采用半微量規模，既符合經濟原則，也与有机化学研究方法的日益趋向处理少量物质这种发展情况相一致。书中着重介紹各种最基本的、具有代表性的、比較成熟的分析方法，以便于初学者掌握。在介紹經典分析方法时，也注意了近年来有关这些方法的新的改进的报导。除基本方法外，还适当地介紹了一些現代有机分析新技术，如分子吸收光譜、紙上色譜法、薄层色譜法及离子交換等。书末所附衍生物表，列有三千余种化合物的数据，便于分析鉴定时查考之用。

本书适宜于綜合大学及师范大学化学系的教学参考，也可供从事有机分析的科学工作者及技術人員参考之用。本书編者为兰州大学化学系有机化学教研組陈耀祖。

半 微 量 有 机 分 析

陈 耀 祖 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

統一書号K13010·1166 开本 787×1092 $\frac{1}{16}$ 。印张 30 $\frac{1}{4}$ 。插頁 1

字數 675,000 印數 0,001—0,500 定价(7) ¥2.80

1965 年 3 月第 1 版 1985 年 3 月北京第 1 次印刷

目 录

序.....	1
第一章 緒論.....	3
§ 1-1 有机分析的发生和发展.....	3
§ 1-2 有机分析在国民經济建設与发展科学事业中的作用.....	5
§ 1-3 有机分析的特点.....	7
§ 1-4 有机分析的步驟.....	8
§ 1-5 半微量有机分析.....	9
§ 1-6 参考文献.....	10

定性分析部分

第二章 半微量有机定性分析的基本操作技术.....	14
§ 2-1 反应仪器及操作技术.....	14
§ 2-2 分离与純化用仪器及操作技术.....	16
§ 2-3 色譜法用仪器及操作技术.....	21
习题.....	35
第三章 初步試驗.....	37
§ 3-1 初步审察.....	37
甲. 物理状态的审察.....	37
乙. 顏色的审察.....	37
丙. 气味的审察.....	37
丁. 灼燒試驗.....	38
§ 3-2 物理常数的測定.....	38
甲. 熔点的測定.....	39
乙. 沸点的測定.....	46
丙. 比重的測定.....	49
丁. 折光率的測定.....	50
戊. 分子量的測定.....	53
1. 熔点降低法.....	53
2. 沸点升高法.....	57
己. 比旋光度的測定.....	59
庚. 物理性质与分子结构的关系.....	61
1. 熔点与分子结构的关系.....	62
2. 沸点与分子结构的关系.....	64
3. 比重与分子结构的关系.....	65
4. 折光率与分子结构的关系.....	65
5. 比旋光度与分子结构的关系.....	69
§ 3-3 元素定性分析.....	70
甲. 鈉熔法.....	70
乙. 氧瓶燃燒法.....	74
丙. 其他方法.....	83
1. 鎂-碳酸鈉熔融法.....	83
2. 鋅-碱金屬碳酸盐熔融法.....	83
3. 分散鈉粒法.....	84
习题.....	84
第四章 分組試驗.....	86
§ 4-1 溶解度分組法.....	86
甲. 分組系統.....	86
乙. 溶解度的測定.....	87
丙. 溶解行为与分子结构的关系.....	83
1. 在水中的溶解行为与分子结构的关系.....	88
2. 在乙醚中的溶解行为与分子结构的关系.....	90
3. 在5%NaOH 溶液与5%NaHCO ₃ 溶液中的溶解行为与分子结构的关系.....	91
4. 在5% 盐酸中的溶解行为与分子结构的关系.....	91
5. 在濃硫酸中的溶解行为与分子结构的关系.....	93
丁. 各組包括的化合物类型.....	94
§ 4-2 指示剂分組法.....	96
习题.....	99
第五章 官能团檢驗.....	101
§ 5-1 烴类的檢驗.....	102
甲. 烷烴的檢驗.....	102
乙. 烯烴的檢驗.....	102
試驗 1 溴的四氯化碳溶液試驗.....	102
試驗 2 高錳酸鉀試驗.....	102
試驗 3 四硝基甲烷試驗.....	103
丙. 共軛烯烴的檢驗.....	104
試驗 4 順式丁烯二酐試驗.....	104
丁. 炔烴的檢驗.....	104
試驗 5 重金屬炔化合物試驗.....	104
試驗 6 加水反应試驗.....	105
戊. 芳烴的檢驗.....	105

試驗 7 甲醛-硫酸試驗.....	105	乙. 水溶性糖类的檢驗.....	124
試驗 8 无水三氯化鋁-三氯甲烷試驗.....	106	試驗 38 莫利希試驗.....	124
§ 5-2 卤代物的檢驗.....	106	試驗 39 間苯二酚試驗.....	124
試驗 9 硝酸銀醇溶液試驗.....	106	丙. 还原性糖的檢驗.....	124
試驗 10 碘化鉍丙酮溶液試驗.....	107	試驗 40 四唑盐試驗.....	124
§ 5-3 羟基化合物的檢驗.....	108	丁. 酮糖的檢驗.....	125
甲. 醇类的檢驗.....	108	試驗 41 塞利瓦洛夫試驗.....	125
1. 一般醇羟基的檢驗.....	108	試驗 42 氨基胍試驗.....	125
試驗 11 金屬鈉試驗.....	108	戊. 戊糖的檢驗.....	126
試驗 12 硝酸鉍試驗.....	108	試驗 43 間苯三酚試驗.....	126
試驗 13 酰氯試驗.....	108	§ 5-7 羧酸的檢驗.....	126
試驗 14 黄原酸盐試驗.....	109	試驗 44 碘酸鉀-碘化鉀試驗.....	126
試驗 15 鈎-8-羟基喹啉試驗.....	110	試驗 45 羧酸試驗.....	126
試驗 16 高錳酸鉀-2,4-二硝基苯肼試驗.....	110	§ 5-8 酰卤的檢驗.....	127
試驗 17 碘酸試驗.....	111	試驗 46 苯胺試驗.....	127
試驗 18 硝基銻酸試驗.....	111	§ 5-9 酯的檢驗.....	128
2. 伯、仲与叔醇的区别檢驗.....	111	§ 5-10 酸酐的檢驗.....	128
試驗 19 N-溴代丁二酰亚胺試驗.....	111	試驗 47 羧酸試驗.....	128
試驗 20 卢卡試驗.....	112	§ 5-11 酰胺的檢驗.....	128
試驗 21 高錳酸鉀-冰醋酸試驗.....	112	試驗 48 羧酸試驗.....	128
3. 特殊结构的醇的檢驗.....	112	試驗 49 区别芳香酰胺与脂肪酰胺的試驗.....	128
試驗 22 高碘酸試驗(鉴定邻二醇).....	113	試驗 50 酰胺水解試驗.....	129
乙. 酚类的檢驗.....	114	試驗 51 脲、取代脲及硫脲的試驗.....	129
試驗 23 溴水試驗.....	114	§ 5-12 腈的檢驗.....	129
試驗 24 三氯化铁試驗.....	114	試驗 52 羧酸試驗.....	129
試驗 25 亚硝酸試驗(李伯曼試驗).....	115	§ 5-13 硝基化合物的檢驗.....	130
§ 5-4 醚类的檢驗.....	116	甲. 一般硝基化合物的檢驗.....	130
試驗 26 氢碘酸試驗(蔡塞尔試驗).....	116	試驗 53 氢氧化亚铁試驗.....	130
試驗 27 酯化試驗.....	117	試驗 54 鋅粉-醋酸試驗.....	130
§ 5-5 羰基化合物的檢驗.....	117	試驗 55 錫-盐酸試驗.....	130
甲. 醛与酮的一般檢驗.....	117	乙. 二硝基及三硝基芳烃的檢驗.....	131
試驗 28 2,4-二硝基苯肼試驗.....	117	試驗 56 氢氧化鉍丙酮溶液試驗.....	131
試驗 29 偶氮苯肼磺酸試驗.....	118	丙. 硝基脂肪烃的檢驗.....	131
試驗 30 次碘酸鉍試驗(碘仿試驗).....	119	試驗 57 亚硝酸試驗.....	131
乙. 醛类的檢驗.....	119	試驗 58 三氯化铁試驗.....	131
試驗 31 銅离子还原試驗.....	119	§ 5-14 亚硝基化合物的檢驗.....	132
(1) 巴弗试剂法.....	119	試驗 59 旋光試驗.....	132
(2) 本尼迪试剂法.....	119	§ 5-15 胺类的檢驗.....	132
(3) 斐林试剂法.....	120	甲. 一般檢驗.....	132
試驗 32 銀离子还原試驗(杜倫試驗).....	120	試驗 60 酰氯試驗.....	132
試驗 33 喜夫試驗.....	121	試驗 61 氯脲試驗.....	133
試驗 34 1,2-二苯氨基乙烷試驗(檢驗水 溶性醛).....	122	試驗 62 氟硼酸对硝基苯重氮盐試驗.....	133
試驗 35 苯磺脲羧酸試驗.....	122	乙. 伯、仲及叔胺的区别檢驗.....	133
§ 5-6 糖类的檢驗.....	123	試驗 63 兴士堡試驗.....	133
甲. 一般檢驗.....	123	試驗 64 N-溴代丁二酰亚胺試驗.....	134
試驗 36 蒽酮試驗.....	123	丙. 伯胺的檢驗.....	135
試驗 37 苯胺醋酸盐試驗.....	123	1. 脂肪族伯胺的檢驗.....	135
		試驗 65 李米尼試驗.....	135

31870

試驗 66 2,4-二硝基氯苯試驗.....	135	制备 4 与順丁烯二酸酐的加成	182
2. 芳香族伯胺的檢驗.....	135	丁. 炔烴衍生物的制备	183
試驗 67 戊二醛試驗.....	135	制备 5 汞炔化物的制备	183
試驗 68 重氮化試驗.....	136	制备 6 羰基化合物的制备	183
試驗 69 异腈試驗.....	136	戊. 芳烴衍生物的制备	183
丁. 仲胺的檢驗.....	136	制备 7 硝化法	184
試驗 70 二硫代氨基甲酸鹽試驗.....	137	方法 A 濃硝酸法	184
試驗 71 西門試驗.....	137	方法 B 发烟硝酸法	184
戊. 叔胺的檢驗.....	137	制备 8 邻芳酰苯甲酸的制备	184
試驗 72 檸檬酸-乙酸酐試驗.....	137	制备 9 与多硝基化合物形成分子加合物	185
§ 5-16 氨基酸的檢驗	137	制备 10 氧化法	185
試驗 73 水合三酮茚莨試驗.....	137	方法 A 高錳酸鉀氧化法	185
§ 5-17 羧基化合物的檢驗	138	方法 B 重鉻酸鈉氧化法	185
試驗 74 亚硝酸試驗.....	138	§ 6-2 卤代烴衍生物的制备	186
試驗 75 硫化鉛試驗.....	139	甲. 脂肪族卤代烴衍生物的制备	186
試驗 76 吡啶試驗.....	139	制备 11 S-烴基异硫脲苦味酸盐的制备.....	186
試驗 77 亚硝酸鉄氰化鈉試驗.....	139	制备 12 酰苯胺、对甲酰苯胺、 α -酰萘胺	
試驗 78 1-(4-氯汞苯基偶氮)-2-萘酚		及烴基卤化汞的制备	186
試驗.....	140	方法 A 酰苯胺的制备	187
§ 5-18 硫醚及二硫醚的檢驗	140	方法 B 烴基卤化汞的制备	187
甲. 硫醚的檢驗.....	140	制备 13 β -萘醚及其苦味酸盐的制备	188
乙. 二硫醚的檢驗	141	制备 14 其他衍生物的制备	188
試驗 79 鋅粉-盐酸胍还原試驗.....	141	乙. 芳香族卤代烴衍生物的制备	189
§ 5-19 磺酸的檢驗	141	§ 6-3 烴基化合物衍生物的制备	189
試驗 80 胍肪酸試驗.....	141	甲. 醇衍生物的制备	189
§ 5-20 磺酰氯与磺酰胺的檢驗	142	制备 15 3,5-二硝基苯甲酸酯的制备	189
甲. 磺酰氯的檢驗.....	142	制备 16 3-硝基邻苯二甲酸酐的制备	191
乙. 磺酰胺的檢驗.....	142	制备 17 α -萘氨基甲酸酯的制备	192
試驗 81 N,N-二甲基- α -萘胺試驗.....	142	制备 18 醇类衍生物的其他制备方法	193
§ 5-21 吸收光譜檢驗法	142	乙. 酚衍生物的制备	194
甲. 紫外吸收光譜	143	制备 19 芳氧乙酸的制备	194
1. 紫外吸收光譜的測量及表示法.....	143	制备 20 溴化物的制备	195
2. 紫外吸收光譜与分子結構的关系.....	145	制备 21 酚类衍生物的其他制备方法	195
3. 利用紫外光譜鉴定有机化合物.....	148	制备 22 酚类的色譜鉴定	195
乙. 紅外吸收光譜	153	§ 6-4 醚类衍生物的制备	196
1. 紅外吸收光譜的測量及表示法.....	153	甲. 脂肪醚衍生物的制备	196
2. 紅外吸收光譜与分子結構的关系.....	155	制备 23 3,5-二硝基苯甲酸酯的制备	196
3. 利用紅外吸收光譜鉴定有机化合物.....	168	乙. 芳香醚衍生物的制备	197
习题.....	174	制备 24 芳香醚的溴化	197
第六章 衍生物的制备	178	制备 25 芳香醚的磺酰氯化并制备磺酰胺.....	197
§ 6-1 烴类衍生物的制备	180	制备 26 芳香醚苦味酸加成物的制备	197
甲. 烷烴衍生物的制备	180	§ 6-5 醛类与酮类衍生物的制备	198
乙. 烯烴衍生物的制备	181	制备 27 2,4-二硝基苯胺的制备	198
制备 1 与溴加成	181	制备 28 縮氨基脲及縮氨基硫脲的制备	198
制备 2 与其他試剂加成	181	制备 29 脲的制备	199
制备 3 氧化法	182	制备 30 醛类衍生物的專屬制备方法	200
丙. 共軛双烯衍生物的制备	182	方法 A 5,5-二甲基环己二酮-1,3	
		衍生物的制备	200
		方法 B 二(苯氨基)乙烷衍生物的	

制备	200	制备 52 取代脲与硫脲的制备	212
制备 31 羰基化合物的色谱鉴定	201	制备 53 季铵盐的制备	213
§ 6-6 糖类衍生物的制备	201	制备 54 其他衍生物的制备	214
制备 32 苯胺及取代苯胺的制备	203	制备 55 胺类的色谱鉴定	214
制备 33 脲的制备并转化为脲三唑	203	§ 6-16 氨基酸衍生物的制备	215
制备 34 糖类的色谱鉴定	204	制备 56 N-酰基衍生物的制备	215
§ 6-7 羧酸衍生物的制备	204	制备 57 N-脲基衍生物的制备	215
制备 35 酰胺的制备	205	制备 58 N-2, 4-二硝基苯基衍生物的制 备	216
制备 36 酯的制备	205	制备 59 氨基酸盐的制备	217
制备 37 其他衍生物的制备	206	制备 60 氨基酸的色谱鉴定	217
制备 38 羧酸的色谱鉴定	206	§ 6-17 巯基化合物衍生物的制备	217
§ 6-8 酰卤衍生物的制备	207	制备 61 2, 4-二硝基苯硫醚的制备	217
§ 6-9 酯类衍生物的制备	207	制备 62 硫醇酯的制备	218
制备 39 水解后制备醇及酸的衍生物	207	制备 63 硫醇其他衍生物的制备	218
制备 40 酰肼的制备	207	§ 6-18 硫醚衍生物的制备	218
§ 6-10 酸酐衍生物的制备	208	制备 64 氧化成为磺	218
§ 6-11 酰胺衍生物的制备	208	§ 6-19 磺酸衍生物的制备	219
制备 41 酰胺水解鉴定	208	制备 65 S-苄基异硫脲盐的制备	219
制备 42 N-黄料母基酰胺的制备	208	制备 66 芳胺盐的制备	219
§ 6-12 腈类衍生物的制备	209	制备 67 磺酰胺的制备	220
制备 43 还原成胺	209	§ 6-20 磺酰氯与磺酰胺衍生物的制备	220
制备 44 水解成为羧酸	209	制备 68 磺酰胺的水解	221
制备 45 α -亚氨基烷基巯基乙酸的制备	209	制备 69 黄料母基磺酰胺的制备	221
制备 46 腈类其他衍生物的制备	210	制备 70 对氨基苯磺酰胺的氯化	221
§ 6-13 硝基化合物衍生物的制备	210	制备 71 对氨基苯磺酰胺的乙酰化	221
制备 47 借金属与酸作用进行还原	210	习题	222
制备 48 催化加氢法	211	第七章 混合物的分离	223
制备 49 其他鉴定方法	211	§ 7-1 混合物的初步检验	223
§ 6-14 亚硝基化合物衍生物的制备	211	§ 7-2 二元混合物的分离	225
§ 6-15 胺类衍生物的制备	212	§ 7-3 多元混合物的分离	231
制备 50 酰胺的制备	212	习题	237
制备 51 苯磺酰胺的制备	212		

定量分析部分

第八章 半微量有机定量分析的基本操

作技术	240
§ 8-1 半微量天平的构造与操作技术	240
§ 8-2 在普通分析天平上称量样品至小数点 后五位数值的操作程序	248
§ 8-3 样品的称量方法	250
§ 8-4 半微量容量分析中常用的仪器及操作 技术	254
§ 8-5 半微量重量分析中常用的仪器及操作 技术	255

第九章 元素定量分析

§ 9-1 碳和氢的测定	258
§ 9-2 氮的测定	266
甲. 杜馬法	266
乙. 克达尔法	272
§ 9-3 卤素的测定	275
甲. 氧瓶燃烧法	275
乙. 卡里烏斯法	278
丙. 改良的斯切潘諾夫法	281
丁. 过氧化钠熔融法	283
戊. 氟的测定	284

1. 鈉熔法	285	乙. 碱的滴定	311
2. 氧瓶燃烧法	288	丙. 酸的滴定	315
§ 9-4 硫的测定	293	§ 10-2 活泼氢的测定	318
甲. 氧瓶燃烧法	294	甲. 采列维齐诺夫法	318
乙. 卡里乌斯法	294	乙. 氢化锂铝法	323
丙. 过氧化钠熔融法	295	§ 10-3 不饱和度的测定(催化加氢法)	324
§ 9-5 磷的测定	296	§ 10-4 炔键氢的测定	327
甲. 湿法氧化法	296	§ 10-5 羟基的测定	329
乙. 氧瓶燃烧法	297	甲. 一般羟基的测定(酸催化乙酰化法)	329
丙. 过氧化钠熔融法	298	乙. 位于相邻碳原子上的羟基的测定	330
§ 9-6 砷的测定	299	§ 10-6 烷氧基的测定(蔡塞尔法)	332
甲. 湿法氧化法	299	§ 10-7 羰基的测定(羟胺法)	335
乙. 氧瓶燃烧法	301	甲. 酸碱滴定法	335
丙. 过氧化钠熔融法	302	乙. 氧化-还原滴定法	336
§ 9-7 汞的测定	302	§ 10-8 乙酰基与碳甲基的测定	339
§ 9-8 硅的测定	303	§ 10-9 皂化当量的测定	343
§ 9-9 硼的测定	304	§ 10-10 硝基的测定	345
§ 9-10 金属元素的测定	305	§ 10-11 巯基的测定	348
习题	307	甲. 碘量法	348
第十章 官能团定量分析	308	乙. 汞盐滴定法	349
§ 10-1 碱性基团与酸性基团的中和当量的测定——非水滴定法	309	习题	350
甲. 一般讨论	309		
总复习题	351		
附录 衍生物表	357		

序

在有机分析课程的教学工作中,感到迫切需要一部既能结合我国实际情况,又能反映现代科学水平的教学参考书。兰州大学化学系自1956年起开设了这门课程,一开始即系采用自编讲义进行教学。通过一边试用,一边改进,以及数年的摸索,逐渐积累了比较完整的资料。本书就是根据这些资料编写而成的。在编写过程中,注意了下列几点。

第一,将有机定性分析与有机定量分析两方面的知识融合于同一部教材中。定性分析与定量分析本是有机分析这门学科的两个互相联系的组成部分。根据我国综合性大学化学系的培养目标,一个在有机化学专门组学习的学生,除了应该掌握有机定性分析知识外,还应该能够自己动手操作一些最基本的有机定量分析工作。这几年来,我校参考了兄弟学校的经验,自拟了一份有机分析教学大纲,其中就同时包括了这两部分内容。这本自编教材,就是根据该大纲的精神编写的。本书在内容编排上,将定性分析与定量分析融合成为鉴定有机化合物与测定它们的结构的系统分析步骤中的两组连续步骤。这一方面是为了照顾教材的一贯性与系统性,另一方面也是为了便于培养学生逻辑地思考问题的能力。

第二,实验操作全部采用半微量规模。这样能节省时间与药品,并且从教学观点考虑也具有积极意义:目前有机化学的研究方法日益向处理少量物质的方向发展,通过半微量有机分析实验基本操作的训练,可以培养学生掌握以少量样品进行实验的技术,加强他们进行实验时细致耐心的习惯,这些基本训练能为他们日后从事精密实验工作打下基础。虽然有机微量分析是很有价值的,但是它要求特殊的设备和特殊的技术训练。一般学生,以及一般兼顾分析工作的有机化学研究人员,主要注意于解决研究工作中的问题,往往不可能花很多时间来熟练微量分析技术。他们所进行的分析工作必须与其他工作相配合进行。因此,对他们说来,最合适的是只需要最小限度的训练就能够获得准确结果的分析方法。此外,半微量分析用的仪器较易获得,这种方法便于在具有一般设备的实验室中采用。根据这些考虑,编者认为在有机分析这门课程中,介绍半微量分析方法较符合我国实际情况的要求。

第三,在各种分析方法的选择中,首先考虑那些最基本的、具有代表性的成熟方法;而这些方法经过实验室的多年实践证明,是在初学者手中容易获得准确结果的。例如,卡里乌斯测定卤素与硫的重量分析方法,虽然是一个操作较繁的经典方法,但是根据实践的体会,它在初学者手中容易获得准确结果,并且通过这种实验可以学会封管反应技术与半微量重量分析技术,因此本书中仍将它详细介绍出来。在介绍经典分析方法的同时,也注意了近年来文献上所报导的有关这些方法的新的改进。例如,碳氢燃烧分析中采用高锰酸银热解产物作催化剂,测定卤素及硫等元素时采用的氧瓶燃烧法,以及官能团测定法中介绍了非水滴定等。在加强对基本理论、基本知识和基本技能学习的基础之上,适当介绍了一些现代有机分析新技术,如分子吸收光谱、纸上色谱法、薄层色谱法和离子交换等。

第四,在介紹各种檢驗方法与分析方法时,不仅叙述了技术性的操作規程,而且試图尽可能联系到分子結構与反应性能的依賴关系上来討論,指出各种分析方法的理論基础,由“官能团的特殊性与分子的整体性”观念来闡明这些方法应用的可能性与局限性。这样便于学习者在具体分析工作中能够灵活掌握这些分析方法,考虑設計新的分析方法,不致墨守陈規;同时这样也有利于在教学过程中收到举一反三的效果,以便挑取一部分实验供学生习作,其余留待他們自学参考,使得有可能在有限的学时之内完成这门課程的教学任务。

以上是一些极不成熟的看法,可能很不正确,本书的編写也只是抱着抛磚引玉的目的,希望讀者与专家指教。

編者在本书的編写过程中,承兰州大学党組織与化学系领导刘有成教授的关怀鼓励,承朱子清老师热心指导并一再詳細审閱原稿,并承复旦大学化学系吳鈞和教授对原稿提出了許多宝贵意見,特在此敬致謝意。

本书实验部分承倪胤皓、吳孟炎、李亢宗、赵尊、牛志超、覃德秀与黃殿群諸位同志,兰州大学化学系1956年以来有机化学专门組历届同学,以及部分研究生和进修生核驗,提出改进意見;并承牛复仁等同志协助繪图及抄录原稿,謹向他們表示衷心的感谢。

本书如果有一些可取的地方,首先应归功于党的关怀与上述諸位先生和同志們的指导与协助,而书中謬誤应由編者負責,編者热誠地欢迎来自各方的批評和指教。

陈耀祖

1964年6月于兰州

第一章 緒 論

§ 1-1 有机分析的发生和发展

“科学的发生和发展从开始起便是由生产所决定的”^①。有机分析这门学科正如有机化学一样,是在人类生产活动的基础上发生和发展起来的,同时又反过来推动了生产的发展。

人类在生活与生产活动中,为了改造客观世界,必须首先认识客观世界。有机分析是人类认识有机物质世界必须采用的手段之一。最早对有机物质进行系统分析研究的人是法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794),他分析了大量的有机物,发现植物物质主要是由碳、氢和氧所组成的,动物物质则主要由碳、氢、氧和氮组成。人们借助于有机分析找出了有机物质的内在联系与其特点之后,乃将有机化学这门学科与无机化学分别独立出来,从而促进了有机化学的发展。

随着工业的兴起,到了资本主义时期,有关有机物质的生产水平与有机化学科学水平有进一步提高,这时向有机分析提出了新的任务,不但要求作出定性鉴定,并且要求作出比较准确的定量分析。所以在十九世纪初,促使人们陆续创立了各种有机定量分析方法,首先是元素定量分析法。两位法国化学家盖吕萨克(J. Gay-Lussac, 1778—1850)与特纳尔(L. J. Thénard, 1777—1857)以及瑞典化学家柏尔蔡留斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)是有机定量分析的奠基者,他们相继在1811及1814年创立了燃烧测定碳氢的定量方法。后来再经盖吕萨克的学生德国化学家李比希(J. Liebig, 1803—1873)的研究改进,于1831年建立了在氧气流中以CuO作催化剂燃烧有机物质,然后借重量法测定碳氢的操作程序。同年,另一位法国化学家杜马(J. B. Dumas, 1800—1884)创立了燃烧测定氮的方法。这些方法一直沿用了百余年,并且大大促进了有机化学这门学科的成长。

早期的有机定量分析方法往往以重量分析法为基础,这是因为根据当时无机分析化学的水平,在研究元素原子量的过程中,人们体会到重量分析是最准确可靠的,因此将它作为设计有机分析方法的依据(例如前面提到的伯尔蔡留斯,也正是当时在测定原子量的研究方面卓有成效的一位化学家)。随着生产的发展,提出了快速分析的要求,从而促进了操作简易快速的容量法的创立。例如1883年克达尔(J. Kjeldahl, 1849—1900)创立了以容量法为基础的较简便的定氮新方法。

“事物内部的这种矛盾性是事物发展的根本原因”^②。对有机分析说来,由于在各个发展阶段,存在着旧的分析方法与新的分析对象及要求之间不适应的矛盾,促使人们去探寻新的分析方法,于是推动着这门学科不断向前发展。

① 恩格斯,“自然辩证法”,149页(人民出版社,1957)。

② 毛泽东选集,第一卷,290页(人民出版社,1964)。

有机化合物中各种重要元素与官能团的常量分析法,虽然在十九世紀末基本上已臻齐全,但是随着有机化学科学水平的提高,特别是对天然有机物质的深入研究,要求分析样品的取量不超过数毫克,于是促使人們在常量分析的基础上进一步发展微量分析法。当时的工业生产水平和精密仪器的生产水平为解决这个矛盾提供了可能性。

在本世紀十年代,奥国化学家普瑞格尔(Fritz Pregl, 1869—1930)在前人工作基础上,系統地发展了有机化合物中元素及重要官能团的微量定量方法^①。

工农业生产上的需要,尤其是医药化学与毒物分析的需要,促进了有机定性分析的发展。目前在有机定性分析中采用得比較广泛的点滴試驗法,关于它的最早的記載,似乎可追溯到1859年喜夫(H. Schiff)在滤紙上用硝酸銀檢驗尿中的尿酸。在本世紀二十年代以后,这个方法得到了迅速发展^②。

为了解决生物化学中所遇到的分析問題,促进了色譜法的发展。首先于1903年由俄国植物学家茨維特(M. C. Цвѣт, 1872—1919)提出了柱上色譜法。这个方法几乎在三十年以后(1931),才引起了化学界的广泛注意。此后在1944年及1952年馬丁(A. T. P. Martin)及其合作者相继創立了紙上色譜法与气相色谱法。这些方法为分析复杂混合物提供了方便,不仅可用于有机化合物的定性鉴定,而且也可以用于定量分析了。

在我国,本世紀二十年代即已开始了有机分析方面的研究工作。早期的工作偏于有机定性分析方面^③。三十年代初庄长恭教授(1894—1962)和他的学生首次在我国建立了有机微量分析技术^④。解放以前,由于封建主义的压迫与帝国主义的侵略,我国工农业的生产和科学的发展都受到束縛,虽然在一些研究机关和高等学校中进行了少量的有机分析研究工作,但是由于社会条件的限制,对工农业生产所起的作用是极其微小的,进步也很慢。解放后,生产力得到了彻底的解放,工农业建設的飞跃发展,为科学的发展創造了极其有利的条件,提供了广闊的发展前途。在党的领导下,有机分析这門学科在短短的十余年中,正如其他学科一样,得到了蓬勃的发展。現在微量分析技术已不是在个别實驗室,而是在許多研究机关与学校中建立了起来,現代有机分析新技术如气体色譜法、紅外及紫外吸收光譜、联合散射光譜、电子显微鏡、核磁共振等也都得到应用。我国有机分析化学工作者配合祖国社会主义建設的需要,做出了不少成果,特別在色譜法分析与微量分析方面成績显著。同时,有机分析方面的技术干部队伍已經形成,并且日益壮大。我們深信,在党中央和毛主席的领导下,在社会主义建設总路綫的指引下,今后还会取得更大的成就,我国有机分析这門学科将在最短時間內赶上世界先进水平。

下面再来談談有机分析目前发展的趋向。

① F. Pregl, "Die quantitative organische Mikroanalyse", 1916; Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden(1912),第5卷第2册1307—1356頁。

② 漆德瑞,“点滴分析概况”,化学通报,1955年第6期,334—340頁;徐墨耕,“有机定性分析发展的新趋向”,郑州大学学报,1962年第2期,1頁。

③ 梁树权,“中国化学家对于有机定性分析的貢獻”,化学世界,9,第四期,130頁(1954)。

④ 化学学报編輯委员会,“庄长恭教授傳略”,化学学报,28,123(1962);黄耀曾,高怡生,田遇霖,科学通报,1962年第5期,28頁。

为了适应现代工农业生产与有机化学发展的要求,有机分析正朝着快速自动化分析及超微量分析的方向发展^①。

有机定性分析,目前沿着两条途径发展^②。其一是采用现代化学新技术,如点滴试验、环炉分析、化学显微术及色谱法等等,来建立一整套鉴定有机化合物的微量方法。其二是采用现代物理新技术,如红外光谱及紫外光谱(特别是远红外区及远紫外区)、X-射线、联合散射光谱、质谱、核磁共振谱、旋光谱以及荧光光谱等等,来鉴定有机化合物与测定它们的结构,并且发展这些仪器分析的微量方法。当然,这两条途径的工作往往是相辅相成,共同配合的,并不是各自发展,毫无联系的。在超微量鉴定有机化合物的各种方法中,荧光光谱法及借放射性标记试剂进行的色谱法为最有希望的途径。因为这两种分析方法的鉴定灵敏度,都可以达到 10^{-9} — 10^{-12} 克数量级。

在有机定量方面^③,元素定量分析的发展趋向,是在普瑞格尔经典微量燃烧测定法的基础上改进仪器及实验条件,使得能进行自动化快速分析,及一次取样同时测定几种元素;此外,随着近年来元素有机化合物化学的发展,还致力于探找一些能分析元素有机化合物样品的合适方法,特别是那些耐高温、热稳定、难完全分解的化合物,如含 C—B、C—P、C—Si 等键的化合物及全氟烃等的分析方法。薛立格(Schöniger)1955 年提出的氧瓶燃烧法,由于它的操作与设备均极简便,引起有机分析工作者的极大注意,如何扩大这个方法的应用范围,是近几年来这一领域内研究得最热烈的课题之一。超微量分析法就是在普瑞格尔微量法的基础上将样品取量再缩小 100 倍。关于超微量分析法的系统研究,也是有机定量分析的发展方向之一。在这方面采用质谱法^④和气体色谱法^⑤看来是最有希望的途径。

过去有机定量分析偏重于元素分析,近年来官能团定量分析日益为人们所重视,因为借这种分析方法不但能测定分子中所含的某种官能团的个数,从而解决分子结构方面的问题;而且还可通过对某一官能团的专属性加以测定的办法,自混合物样品中将某一化合物的含量测出,而无需事先将样品加以提纯和分离(如果样品中所含的其他组分对所选择的测定方法不发生干扰作用的话)。这特别适合于工农业生产所要求的快速例行分析。过去经常分析的官能团只有十来种,近年来已扩展到五六十种之多。进行官能团分析时,目前趋向采用仪器分析,如各种分光光度法、极谱法、库伦滴定法、色谱法以及同位素稀释法等。在近年来新兴的分析法中,以非水滴定法与气体色谱法最富生命力。利用放射性试剂以及酶进行官能团分析,为分析微克量的物质提供了条件,是有发展前途的。

§1-2 有机分析在国民经济建设与发展科学事业中的作用

在上一节中,讨论了有机分析的产生和发展过程,现在再来谈谈有机分析如何在国民经济建

- ① 梁树权,“分析化学的发展情况”,化学通报,1955 年第 1 期,18 页。
- ② 陈耀祖,“有机微量分析的新进展 I. 定性分析”,兰州大学学报(自然科学),1963 年第 2 期,13—34 页。
- ③ 陈耀祖,“有机微量分析的新进展 II. 定量分析”,兰州大学学报(自然科学),1963 年第 2 期,35—57 页。
- ④ 梁晓天,“质谱在有机化学上的应用——一些新进展的介绍”,化学通报,1962 年第 12 期,1 页。
- ⑤ 林铁铮,“气体色谱用于有机元素分析”,化学通报,1964 年第 2 期,1 页。

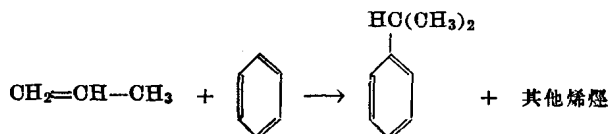
設与发展科学事业中發揮它的作用。

有机分析与有机合成本是发展有机化学的两个密切相关的工具,缺一不可。目前,国民經济的各个方面,包括工农业生产、国防建設、保健事业以及文化生活,都利用到有机化学的研究成果。为了合理地运用这些成果,順利地控制有机产品的生产以及积极促进有关有机化学科学研究工作的开展,都有待于有机分析工作者对各个生产或研究阶段的成品自始至終地进行鉴定与檢查。

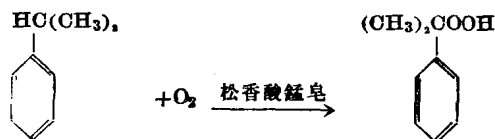
举例來說,如果拿到一批农药六六六粉,而不知道其中六氯环己烷的含量(一般不少于92%),不知道其中 γ -异构体的含量(一般为15—30%)或者游离酸的含量(必須小于0.10%),那么在使用的时候,便有可能不是将药剂配得太稀,以致药效不足,就是配得太濃,造成浪费,甚至造成药害中毒的事故。

在现代化的有机合成工业中,对原料規格的要求,对中間产物质量的要求都是十分严格的。例如,将乙烯进行中压聚合,要求单体的純度达到98—99.6%;进行低压聚合,純度要求更高,必須在99.8%以上。如果事先不对单体原料进行分析鉴定,必然不能保证順利生产。先以丙烯合成异丙苯,然后再自动氧化并分解以生产丙酮与苯酚的工艺流程,分为以下三步进行。

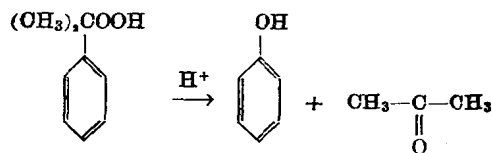
第一步:



第二步:



第三步:



若第一步中間产物异丙苯中含的烯烴杂质太多,溴价超过0.2則不能使第二步氧化反应順利进行;同时在进行第二步时,必須控制好条件使异丙苯过氧化物单程轉化率維持20—30%,这样对于异丙苯的利用率才是有利的;最后,在第三步中,必須对苯酚与丙酮随时进行分析以了解生产反应的进行情况、分离的效果和产品的质量。由这个例子可以看出,为了保証生产的稳定进行,必須对各个阶段的有机原料和成品的质量及时进行严格的檢查与分析。

在卫生保健事业及日常生活中,临床化驗、药物成品鉴定、商品檢驗及食品化驗等所用的方

法,也往往是有机分析的方法。

至于谈到科学研究,凡是牵涉到新有机化合物的合成,或者自天然来源中提取出未知的有机化合物,必须进行分析鉴定工作,方能确定反应的内容或化合物的结构。理论性问题的研究,如有机反应机理的研究、反应动力学的研究等,在进行时都需要借助于有机分析。由有机分析发展的过程中可以看到,往往一种新的分析方法出现,必然促使有机化学以及有关的科学大大跃进一步。例如,本世纪初微量有机分析方法的建立,大大推动了对于天然有机化合物如激素、抗生素等的研究的顺利开展;纸上色谱法的发现,大大加快了氨基酸蛋白质化学的进展。

由以上例子可以看到,有机分析在为实现我国的农业现代化、工业现代化、国防现代化和科学技术现代化的任务中,将起着十分重要的作用。

§ 1-3 有机分析的特点

有机分析的对象是有机化合物,由于有机化合物的特性,使得在进行有机分析时,必须考虑一些在无机分析中不常遇到的问题。如果事先对于有机分析的这些特点了解清楚,那么在进行分析时就容易得到正确的结果。例如,有机化合物绝大多数是极性不大的共价键化合物,它们往往不溶于水,因此在进行有机分析时,如何选择溶剂是一个经常遇到的问题,所选择的溶剂应该尽可能同时既溶解样品又溶解试剂,并且对于分析结果无不良影响。

其次,大多数有机共价键化合物在溶液中不电离,而以分子状态存在。许多有机分析反应是以分子间反应为基础的^①。一般说来,分子间反应比离子间反应进行得要慢一些。因此,当在有机定性分析中判断一个检验反应的负性结果时,或者当进行有机定量测定时,必须充分估计到反应速度的问题。

在有机分析中,往往利用官能团特征反应来进行样品的鉴定与测定,有机化合物中官能团的反应活性,要受到分子中其余部分结构的影响。同一种官能团,在不同的化合物中往往表现出不同的反应活性。例如,溴的四氯化碳溶液能与含碳-碳双键的化合物发生加成反应,而使溴的颜色褪去,这是检验碳-碳双键的一个常用的定性反应。但是双键两端带有负性取代基的烯烃与溴加成反应的活性减小,例如 1,2-二苯乙烯,虽然分子中含有双键,然而它在室温下与溴加成的反应却进行得如此之慢,以致实际上观察不出反应征象来。又例如用羟胺法测定羰基时,丙酮只需数分钟即可完成反应,而樟脑却需三十四天,同是羰基而在两种不同化合物中反应活性竟悬殊如此之大,可见分子结构对于官能团反应活性的影响是如何的显著。因此在有机分析中,应该记住“官能团的特殊性和分子的整体性”这一概念,根据不同的分析对象,适当改变分析步骤(例如升高反应温度或延长反应时间等),不要墨守陈规。

^① 热化学的研究证明,共价键有机化合物反应时的活化能,在大多数情况下比这些化合物离解成离子的离解能为小。所以有机反应通常不是通过形成游离离子的阶段,而是通过过渡状态途径进行的。某些有机反应,例如单分子亲核取代反应(S_N1 反应),需要经过溶剂化的电离阶段,但是这种电离与一般离子键化合物的电离不同,它发生很慢,且离子在形成后立即与试剂结合,而不以稳定的游离状态存在。

§ 1-4 有机分析的步驟

有机分析的样品一般有两种类型。一种是所謂的“未知样品”，它只是对分析者說来是未知，而在文献上却已有記載；另一种是全新新的化合物，不仅分析者对它不了解，并且文献上也从来沒有人报导过。在这两种不同的情况下，所采取的分析步驟應該有所不同。在分析单纯未知样品时，可以按照下述的前五个系統步驟进行鉴定；当分析全新新的化合物时，除了进行定性鉴定外，还必须进行定量分析、降解分析等。现将这些分析步驟依次叙述于下。

1. 初步試驗：包括对于試样物理状态的审察，顏色与气味的审察，灼燒試驗，物理常数（熔点或沸点、折光率、比重等）的測定，以及元素定性分析。

2. 分組試驗：根据試样在某些溶剂中的溶解行为，或試样对于某些酸碱指示剂的显色反应，初步判断試样是属于哪一类型的化合物。

3. 官能团檢驗：根据对試样所作的一系列官能团鉴定試驗的結果，判断試样中含有哪种官能团。

4. 文献查考：由以上几步試驗的結果，参照文献纪录，可以推测这未知样品可能是哪几种化合物。

5. 衍生物制备：制备試样的一种或几种合适的衍生物，并測定它們的物理常数（熔点等），再将所测数值与第4步由文献中查到的各可能的化合物的相应衍生物的这些数值作比較，如果發現試样衍生物的这些数值与某一可能的化合物的相应衍生物の数値完全相符时，那么就可以确定这未知样品即为該化合物。

以上是对于一个单纯未知样品进行系統鉴定的步驟。也会遇到这样的情况：在上述第4步查考文献时，查不到任何一种已知化合物与試样的实验結果符合；或者在第5步制备衍生物时，发现試样衍生物的物理常数与各可能的化合物中任何一个的相应衍生物的物理常数都不相符合。在这样情况下，很可能是遇到了一个全新新的化合物，要确定这种新化合物的結構一般还須要进行下列分析步驟。

6. 元素定量分析及分子量測定：由这一步的分析結果可以算出試样的分子式。

7. 官能团定量分析：由官能团鉴定反应知道分子中含有哪种官能团以后，可以借官能团定量方法，测出官能团所占百分比。如果已知試样分子量，便可以推算出分子中所含这种官能团的个数。

8. 物理数据的测量：有些物理数据对于确定分子結構有帮助作用。最常用的数据如比旋光度、克分子折射度、紫外及紅外吸收光譜等，此外如核磁共振譜、X-光衍射分析等也是确定化合物結構时的有利工具。

9. 降解分析：将試样經過合适的降解反应，例如水解、氧化、臭氧裂解、碱熔、鋅粉蒸餾、彻底甲基化等反应，使它轉变为較簡單的产物。再将产物依上述步驟逐一加以鉴定。

10. 合成样品：根据上述各步驟的分析結果推测出試样的可能的結構式，然后用熟知的合成

反应来逐步合成符合这个结构式的新化合物。将后者的物理性质(如熔点、吸收光谱数据等)与原试样的相对比,如果完全符合即证明所推测的结构式无误,于是这新化合物的分析鉴定工作即告完成。

上述十个步骤虽然是在鉴定一个全然新的化合物时所进行的分析工作的内容,但是其中第9步与第10步本身就是一项繁重的研究工作,工作性质也偏重在有机合成方面,因此本书中将不涉及这方面知识的讨论。

上面所谈的系统分析步骤,是指分析单纯化合物而言,如果遇到的试样是不纯的样品,那么在进行系统分析步骤之前,必须加以提纯。如果遇到的是一个混合物样品,那么必须事先将各组分一一加以分离提纯后,再分别各按上述步骤进行分析。

在进行有机分析时,也可能会遇到这样的情况:需要确定试样中是否含有某种化合物,或者试样中某种化合物的含量。在这种情况下,分析任务比较简单,无需按照上述系统步骤来逐步进行分析,只需按照该种化合物所含特征元素或特征官能团的分析方法来进行鉴定与测定,从而推断试样中是否含有该化合物以及它的含量多少。如果原样品中所含其他组分对这种分析不发生干扰时,就不必将待分析的组分自原有混合物样品中事先分离出来。这种分析任务在一般有机商品分析或有机药物分析等工作中时常遇到。

在有机分析这门课程中,要求学生系统学习系统鉴定单纯未知样品的各种步骤,分离混合物的方法,各种重要元素及官能团定量分析的方法以及一些有机分析中经常采用的物理测量方法,以后各章就顺序讨论这些分析方法的原理及实际操作程序。

§ 1-5 半微量有机分析

在有机分析中所谓的常量、半微量、微量和超微量,彼此之间并没有十分严格的界限。一般公认的大致标准如表 1-1 所示。

表 1-1

名 称	固体样品约略重量	液体样品约略体积
常 量: 克	0.1 克以上	10 毫升以上
半微量: 厘克	0.1—0.01 克	10—0.5 毫升
微 量: 毫克	10—0.1 毫克	500—20 微升
超微量: 微克	100—0.1 微克	20—0.2 微升

表 1-1 中在分类界限两旁的数量,可以划入上一类或下一类。如果是用于合成步骤,那么样品取量标准还可以放大一些,上限大到 50 毫克为微量,100 毫克至 1 克范围为半微量,这以上是常量。在包含有几步过程的合成实验中,往往从最后产品的处理量,而不是从原料取用量来衡量操作规模属于哪一范围。

近代分析化学朝着样品称取量愈来愈小的方向发展。在有机分析中,最先有常量,本世纪十年代左右创立了微量,三十年代中出现了超微量。目前趋势取样重量仍在继续减少。十余年前