

实用有机定量分析

張志賢 編著

上海科学技术出版社

~~06563~~
3889

~~54.63~~

6.1 ~~804~~

实用有机定量分析

張志賢 編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书以官能团分析法为主,較詳尽地介紹了各类有机化合物的定量分析方法。所选的方法力求准确、快速、簡單,对不同类型的方法也酌予列入。书中对于如何結合实际工作改进和創立測定方法的有关問題也作了一些討論。

本书可供生产和研究等方面的有关分析人員及大专有关专业师生参考。

实用有机定量分析

張志賢 編 著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷四厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本850×1156 1/32 印張25 6/32 插頁4 排版字数670,000

1965年3月第1版 1965年3月第1次印刷

印数 1—9,000

統一书号 13119·631 定价(科六) 3.90 元

序

随着祖国有机合成工业的巨大发展,天然有机产品的不断增加和综合利用事业的进一步发展,有机化合物的定量测定也就显得更为需要了。可是,在国内有关这方面的参考资料还不多,因此编者不揣陋,试编本书。

本书以官能团分析法为主,按有机化合物的主要官能团和特性,分作醇、醛和酮、羧酸及其衍生物、酚、胺和氨基化合物、硝基化合物、含硫化合物、烯属不饱和度等章。各章首先对各该类化合物的定量测定方法作一概括介绍,以便读者了解该章的主要内容,而期对选择测定方法有所帮助。所列举的方法以准确、快速、简单为主;至于不同类型的方法也尽量酌予列入,以供在不同情况下选择应用。再有,在一般通用方法之下,对于个别重要化合物需作的修改之点也有所讨论,并酌量选入了一些比色测定法,以便读者酌情采用。

不包括在上述各章中的其他有机化合物,则选列在第十章中,作了较为扼要的介紹。

此外,在第一章中概括讨论了有机定量分析中的一般有关问题、某些操作技术和试验方法等;诸如有机化合物定量分析中的一般反应、反应速度、溶剂和干扰物等问题,以及试样的纯化、干扰物的分离、水分的检出和测定、干燥和干燥剂、非水溶剂滴定、主要有机元素的定量测定、分子量的测定等等,亦都作了概括的介绍,以期在应用本书结合实际工作时,得以灵活掌握有所帮助。事实上,一般通用方法应用于某一化合物时,往往需要作某些修改或给予不同的注意,始能获得成功。

本书所用化学名词主要参照“英汉化学化工词汇”(中国科学院编译出版委员会名词室编订)命名。编写本书时所参阅的有关

文献,摘要附录于各章之末,在文中以〔 〕号加于右上角,以便讀者在作进一步研究时查考。文中注释以 ①, ②……号标明,注于頁末。凡图表中的注释,除在有关文字右上角加(1)、(2)……标明外,注释文字均写在該图表下面。又本书所有温度除另有标明者以外都是摄氏。

本书之編成曾蒙許多同志帮助和提供宝贵意見,使本书內容得到不少改进。但由于編者学識淺陋,經驗不足,譌誤之处,在所不免,尚請讀者批評指正,待有再版机会时进行修訂。

張 志 賢 1964年2月于上海

目 录

第一章 緒 論

1-1 有机分析的特性	1	1-9 非水溶液滴定法	49
1-2 有机化合物定量分析的一般反应	2	1. 酸碱滴定法	49
1-3 反应速度問題	9	2. 氧化还原滴定法	57
1-4 溶剂問題	12	1-10 溶剂的純化	58
1-5 干扰物問題	14	1-11 元素定量測定	65
1-6 試样的純化和干扰物的分离	16	1. 碳和氢	67
1. 分餾	17	2. 氧	68
2. 萃取	20	3. 氮	68
3. 結晶	22	4. 硫	68
4. 离子交換	24	5. 氯、溴和碘	71
5. 液相层析	27	6. 氟	77
6. 气相层析	31	7. 磷	82
1-7 水分的檢出和測定	34	8. 砷	86
1. 水分檢出法	34	9. 汞	90
2. 水分測定法	36	10. 其他元素	94
1-8 干燥和干燥剂	44	1-12 分子量的測定	96
		1. 熔点降低法	96
		2. 沸点升高法	99
		1-13 揮发性液体試样的称量	102

第二章 醇

2-1 概述	107	6. 乙酰氯乙酰化法	129
2-2 乙酰化法	109	2-3 邻苯二甲酰化法	130
1. 乙酸酐-吡啶乙酰化法	110	2-4 均苯四甲酰化法	132
2. 乙酸酐-乙酸酐乙酰化法	117	2-5 3, 5-二硝基苯甲酰化法	135
3. 乙酸酐-高氯酸乙酰化法	120	2-6 甲酰化法	138
4. 乙酸酐乙酰化法	124	2-7 脫水法	139
5. 乙酸-三氯化硼乙酰化法	126	2-8 氯磺酸酯化法	141

2-9 黄原酸盐法	143
1. 高氯酸滴定法	145
2. 碘量滴定法	147
2-10 有醛和酚存在时的测定 法	147
2-11 有伯胺和仲胺存在时的 测定法	149
2-12 多羟醇的测定法	151

1. 高碘酸和高碘酸盐氧化法	152
2. 多羟醇混合物的测定法	162
3. 其他测定法	164
2-13 比色测定法	169
1. 3, 5-二硝基苯甲酰化法	170
2. 酸性重铬酸钾氧化法	171
3. 六硝酸铈铵法	176
4. 酯化-异羟肟酸铁法	177
5. 多羟醇的比色测定法	179

第三章 醛 和 酮

3-1 概述	183
3-2 肟化法	184
1. 酸量滴定法	186
2. 碱量滴定法	193
3. 滴定测水法	208
3-3 亚硫酸盐法	209
3-4 氧化银氧化法	219
1. 酸量滴定法	219
2. 银量滴定法	220
3-5 次碘酸盐氧化法	224
3-6 沉淀法	227

1. 2,4-二硝基苯胺法	228
2. 双甲酮法	232
3. 缩氨脲法	234
3-7 有酮存在时醛的测定法	235
1. 有酮存在时脂族醛的测定法	236
2. 有酮存在时芳族醛的测定法	237
3-8 β -二酮的测定法	240
3-9 比色测定法	243
1. 2,4-二硝基苯胺法	243
2. 洋红试剂法	244
3. 若干特定醛和酮的测定法	246

第四章 羧酸及其衍生物

4-1 概述	252
4-2 羧酸的测定法	253
1. 中和法概述	253
2. 在水溶液中用中和法测定	268
3. 在非水中性溶剂中用中和法 测定	271
4. 在碱性溶剂中用中和法测定	277
5. 氧化法	283
6. 酯化-滴定测水法	284
7. 重量法	286
8. 二元酸混合物的测定法	287
9. 其他测定法	291
4-3 酸酐的测定法	293
1. 水解法	293

2. 酯化-水解法	294
3. 与苯胺反应法	298
4. 与吗啉反应法	301
5. 滴定测水法	303
6. 测温法	306
4-4 羧酸盐的测定法	307
1. 在醇-醚型溶剂中的滴定法	308
2. 在冰乙酸溶剂中的滴定法	310
3. 灼烧成碳酸盐法	311
4. 阳离子交换法	312
4-5 酰基卤的测定法	313
1. 氢氧化钠水解法	313
2. 水解-苯胺法	314
3. 三丙胺滴定法	316

4-6 羧酸、酸酐、酰基卤、强无机酸和烷基卤混合物的测定法	320
4-7 酯的测定法	326
1. 皂化法概述	326

2. 易皂化酯的测定法	329
3. 高沸点溶剂皂化法	334
4. 双指示剂滴定法	336
5. 离子交换法	339
6. 有醛存在时酯的测定法	342
7. 比色测定法	344

第五章 酚

5-1 概述	353
5-2 卤代法	354
1. 溴酸钾合溴化钾溶液溴代法	354
2. 溴的乙酸溶液溴代法	360
3. 碘代法(次碘酸盐法)	362
5-3 酸量滴定法	363
1. 在碱性溶剂中滴定	364
2. 在非水中性溶剂中滴定	370
5-4 偶合法	379
5-5 乙酰化法	386
5-6 金属离子沉淀法	386

5-7 比色测定法	389
1. 亚硝化法	389
2. 酞酚比色法	392
3. 偶合比色法	395
4. 磷钨酸-磷钼酸法	396
5. 米隆试剂法	397
5-8 若干酚的测定法	399
1. 苯酚	399
2. 邻甲酚	399
3. 间甲酚	402
4. 多羟酚	403

第六章 胺和氨基化合物

6-1 概述	409
6-2 总氮量的测定法	411
1. 燃烧法(杜墨斯法)	411
2. 硫酸消化法(基耶达法)	419
6-3 伯胺、仲胺和叔胺总含量的测定法	424
1. 在水溶液中滴定	425
2. 在甲醇溶液中滴定	426
3. 在乙酸溶液中滴定	428
6-4 伯胺的测定法	430
1. 亚硝化法(范斯莱克法)	431
2. 与羰基反应的测定法	435
3. 溴代法	440
4. 比色测定法	442
6-5 仲胺的测定法	444
1. 2-乙基己醛-二硫化碳法	444
2. 比色测定法	448

6-6 叔胺的测定法	450
1. 碱量滴定法	450
2. 比色测定法	452
6-7 伯胺和仲胺含量的测定法	456
1. 乙酸酐-吡啶乙酰化法	456
2. 二硫化碳反应法	459
3. 重氮化和亚硝化法	461
6-8 仲胺和叔胺含量的测定法	466
1. 在甲醇溶液中滴定	466
2. 在三氯甲烷溶液中滴定	467
6-9 伯胺、仲胺和叔胺混合物的测定法	470
1. 滴定法	470
2. 比色测定法	472
6-10 脂族胺和芳族胺的差示滴定	473

6-11 胺盐的测定法.....	479	4. 皂化法	495
1. 酸量滴定法	479	5. 比色测定法	497
2. 碱量滴定法	480	6-14 亚胺和酰亚胺的测定法...	499
3. 重量法	482	1. 亚胺的测定法	499
6-12 氨基酸的测定法.....	484	2. 酰亚胺的测定法	500
1. 碱量滴定法	484	6-15 若干胺和氨基化合物的	
2. 甲醛滴定法	485	测定法.....	502
3. 其他测定法	487	1. 苯胺	502
6-13 酰胺的测定法.....	488	2. 对苯二胺	503
1. 碱量滴定法	488	3. 蜜胺	505
2. 3,5-二硝基苯甲酰氯法	490	4. 尿素	506
3. 挥发性酰胺的测定法	494	5. 吡啶	507

第七章 硝基化合物

7-1 概述	512	1. 一般测氮管法	544
7-2 亚铁盐还原法	514	2. 杜邦测氮管法	546
1. 硝基化合物的测定	515	7-10 亚铁盐-亚铁盐滴定法 ...	548
2. 亚硝基化合物的测定	522	1. 硝化甘油的测定	548
3. 硝酸酯的测定	523	2. 硝化纤维的测定	550
7-3 金属锡和亚锡盐还原法 ...	523	7-11 硫酸亚铁滴定法.....	552
1. 金属锡还原法	524	7-12 水杨酸-亚铁盐法	553
2. 氯化亚锡还原法	526	7-13 还原后硫酸消化定氮法...	555
7-4 金属铜还原法	530	7-14 比色测定法.....	559
7-5 金属锌还原-重氮化法.....	532	1. 伯硝基烷的测定	559
7-6 亚铬盐还原法	535	2. 仲硝基烷的测定	561
7-7 次氯盐还原法	539	3. 芳族硝基化合物的测定	562
7-8 碘量滴定法	542	4. 硝酸酯的测定	564
7-9 测氮管法	544		

第八章 含硫化合物

8-1 概述	570	1. 溴氧化法	591
8-2 硫醇的测定法	572	2. 次氯酸氧化法	595
1. 硝酸银法	572	8-4 二硫化物的测定法	595
2. 汞量滴定法	582	1. 还原法	595
3. 氧化法	584	2. 氧化法	601
4. 比色测定法	590	8-5 硫醇和硫醚或二硫化物混	
8-3 硫醚的测定法	591	合物的测定法	603

1. 硫醇-硫醚混合物的測定法	603	8-9 磺酰胺的測定法	623
2. 硫醇-二硫化物混合物的測定法	606	1. 酸量滴定法	623
8-6 亞砷的測定法	608	2. 硝酸銀法	626
1. 三氯化鈦還原法	608	3. 重氮化法	627
2. 高氯酸滴定法	611	8-10 硫脲的測定法	628
8-7 亞磺酸和亞磺酸盐的測定法	612	1. 銀量滴定法	628
1. 三氯化鐵法	612	2. 氧化法	630
2. 氧化法	614	8-11 硫氰酸酯和異硫氰酸酯的測定法	632
8-8 磺酸和磺酸盐的測定法	616	1. 硫氰酸酯的測定法	632
1. 灼燒法	616	2. 異硫氰酸酯的測定法	633
2. 金屬離子沉淀法	617	8-12 若干含硫化合物的測定法	635
3. 甲苯胺法	617	1. 二硫化碳	635
4. 十六烷基吡啶溴鹽滴定法	619	2. 黃原酸酯	636
5. 聯苯胺鹽沉淀法	621	3. 黃原酸纖維素	637

第九章 烯屬不飽和度

9-1 概述	642	2. 其他氧化法	683
9-2 鹵化法	644	9-5 硝化法	685
1. 碘化法	651	1. 鏈烯烴的硝化測定法	685
2. 氯化碘鹵化法	653	2. 芳烴的硝化測定法	687
3. 溴化碘鹵化法	658	9-6 硫氰化法	689
4. 溴化法	662	9-7 金屬鹽加成法	695
5. 三溴化合物溴化法	664	1. 鹼量滴定法	696
6. 溴合硫酸吡啶溴化法	671	2. 酸量滴定法	700
7. 溴酸鉀合溴化鉀溴化法	672	3. 非水溶液鹼量滴定法	701
9-3 氫化法	675	9-8 馬來酸酐加成法	703
9-4 氧化法	680	1. 馬來酸酐加成法	705
1. 過氧酸氧化法	681	2. 氯代馬來酸酐加成法	708

第十章 雜 類

10-1 格利雅試劑法測定活性氫	713	性氫	726
1. 半微量法	715	1. 氣量法	731
2. 微量法	722	2. 滴定法	736
10-2 氫化鋁鋰試劑法測定活		10-3 烯醇	742
		1. 非水溶液酸量滴定法	743

2. 溴化法	745	法	770
3. 分子折射度法	747	3. 高碘酸法	771
4. 其他测定法	748	4. 十二烷硫醇法	772
10-4 碳水化合物	748	10-9 过氧化物	773
1. 碘-碱溶液法测定醛糖	749	1. 碘量滴定法	774
2. 费林溶液法测定还原糖	752	2. 氧化亚砷还原法	776
10-5 缩醛和缩酮型化合物	755	3. 比色测定法	777
1. 缩醛型化合物的测定法	756	10-10 过氧酸	779
2. 缩醛和缩酮型化合物的测定 法	757	10-11 肼	781
10-6 乙烯醚	758	1. 碘氧化法	782
10-7 烷氧基	760	2. 溴氧化法	783
1. 甲氧基和乙氧基的测定法	760	3. 硫酸铜氧化法	783
2. 丙氧基和丁氧基的测定法	764	10-12 炔属化合物	786
10-8 α -环氧化合物	765	1. 银量滴定法	786
1. 盐酸的二噁烷溶液法	769	2. 高氯酸银法	788
2. 盐酸吡啶的三氯甲烷溶液		3. 碘化钾汞法	790
		4. 乙酸汞法	790

附 录

常见元素的原子量(1961)	795	若干元素原子量的倍数	796
----------------------	-----	------------------	-----

第一章 緒 論

1-1 有机分析的特性

有机化合物与无机化合物在很大程度上有着不同的性质，因此，在有机分析与无机分析之間也有着不同的特性和要求。例如：

(1) 无机分析多以离子反应为基础，主要要求測定組成的元素和它們的含量；有机化合物的性质不仅与組成的元素有关，而且与原子的排列和所含的官能团(功能团)等有更密切的关系。因此，有机分析不仅要求測定元素組成，而更重要的是要求測定有机化合物中的官能团，甚至是某一个具体的化合物。

(2) 由于无机分析中的反应多数是离子反应，因此，反应的速度一般都比較快；有机化合物的反应多数是非离子反应，因此，反应的速度一般都比較慢，往往会停留在生成中間产物上。

(3) 有机化合物在数量上大大超过无机化合物，一般都具有較大的化学安定性，难于起化学反应。但是，在高温时往往是不安定的，容易分解破坏，在反应过程中容易起副反应。許多有机化合物具有很大的分子量和很复杂的分子結構。这些都增加了有机分析中的困难。

(4) 有机化合物的同系物在化学性质上往往比較相似，分离測定常是很困难的。

(5) 水分通常会干扰有机化合物的反应；而无机分析中的反应通常是在水溶液中进行的。

有机定量分析大体上可以分作如下述的三个方面来着手进行：

(1) 元素分析：元素分析是有机分析中最古老的方法。元素分析的結果，只能显示出化合物是由那些元素組成的，不含有那些

元素,对純粹的化合物可以由元素的定量結果来求出它的实验式,但是无法确定化合物所含的官能团和究竟是何种化合物。

(2) 官能团分析: 官能团分析是目前在有机化合物定量分析中应用得最广泛的方法。官能团比元素組成更能显示出化合物的特性。因此,官能团分析具有更重要的意义。在混合物中,由官能团分析往往可以确定某种化合物的含量,也可以由此了解某种化合物的純粹程度。因此,官能团分析具有很大的实用意义。

(3) 特定化合物的測定: 單純的官能团分析通常不能区分具有相同官能团的化合物,必須应用其他方法(如分餾或制备衍生物等)来分离确定。如果有特定的方法直接确定某种化合物的純度或混合物的各个組分,这是最理想的方法。完全沒有其他化合物干扰的某个化合物的特定分析法,在目前还很难普遍找到。从官能团着手測定有机化合物的含量,是目前最普遍的实用分析法。

1-2 有机化合物定量分析的一般反应

在有机化合物的定量分析中,一般是用試剂与試样中的待測定組分(通常主要是該組分的官能团)起反应,由試剂的消耗量直接定量;或是定量測定反应生成物;或是定量測定反应后剩余过量的試剂,从而求算該組分的定量結果。

消耗或产生酸、碱、氧化剂或还原剂的反应是最常用的反应,因为这些物质比較容易进行定量測定^[1, 2]。消耗或产生气体的反应,可以用普通的气体分析法来定量測定;消耗或产生水分的反应,可以用費歇尔(Fischer)試剂^①等方法定量測定;产生固体反应生成物的反应,可以用重量法定量測定(个别的也有由反应后剩余的固体試剂,用重量法測定的)等。其他还可以利用金属离子絡合的反应、产生顏色的比色反应等等。所有反应必須考虑^[3]: 須是定量反应;反应速度不是很快的話,也要求在不很长的時間内反应完全;反应物或反应生成物是可以定量測定的等。滴定法(容量法)在定量分析中有着广泛的应用,如果用滴定法測定时,終点必須是可以

① 这一类方法通常叫做滴定測水法。

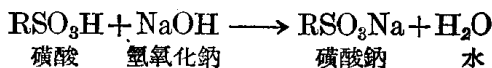
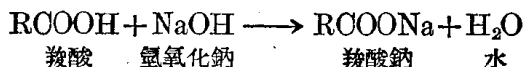
观察的。用重量法、气体分析法或比色测定法等测定时,也必须考虑相应的要求。与此同时必须了解干扰物在反应中的影响等。

在有机化合物的定量分析中,较为常见的典型反应,根据定量分析的方法,举例说明如下:

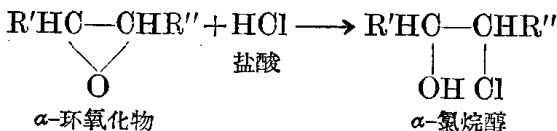
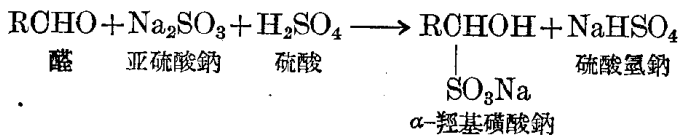
(1) 酸碱滴定反应

甲、酸量滴定法

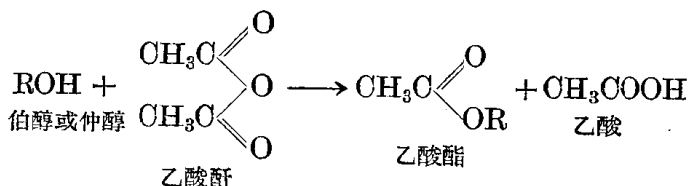
(i) 用碱标准溶液直接滴定:如羧酸、磺酸等在适当的溶剂中,可以用碱标准溶液直接滴定:



(ii) 用碱标准溶液滴定剩余过量的试剂:如醛与亚硫酸钠和硫酸反应, α -环氧化物与盐酸反应等,待反应完全后,用碱标准溶液滴定剩余过量的试剂:



又如伯醇和仲醇等与乙酸酐乙酰化,剩余过量的乙酸酐需经水解后,用碱标准溶液滴定(包括乙酰化反应生成的乙酸)①:

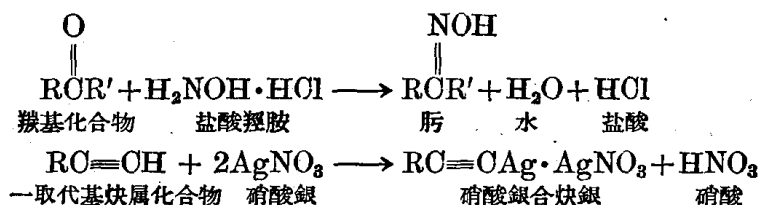


(iii) 用碱标准溶液滴定反应产生的酸:如羰基化合物与盐酸羟胺反应释出盐酸②,一取代基炔属化合物(含有炔性氢的)与硝

① 也可以用分离乙酸酯进行皂化测定,从而求算醇的含量。

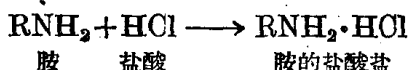
② 也可以从费歇尔试剂滴定产生的水着手。

酸銀反应釋出硝酸^①等,可以用碱标准溶液滴定:

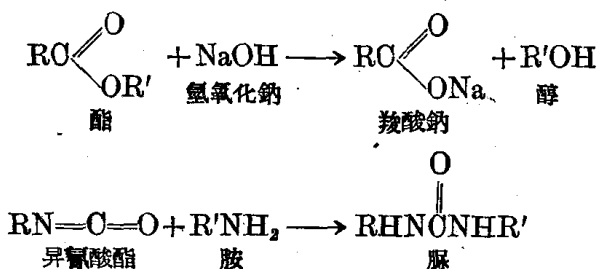


乙、碱量滴定法

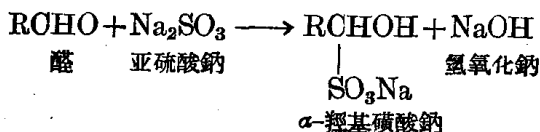
(i) 用酸标准溶液直接滴定: 如胺等在适当的溶剂中, 可以用酸标准溶液直接滴定:



(ii) 用酸标准溶液滴定剩余过量的試剂: 如酯用碱皂化的反应, 异氰酸酯或异硫氰酯与丁胺反应等, 待反应完全后, 用酸标准溶液滴定剩余过量的試剂:



(iii) 用酸标准溶液滴定反应产生的碱: 如醛与中性亚硫酸鈉反应釋出氢氧化鈉等, 可以用酸标准溶液滴定:

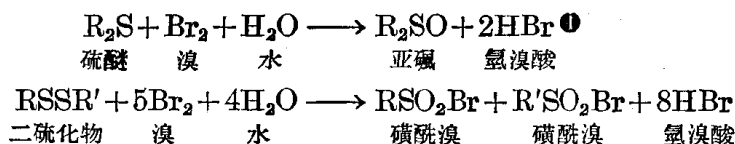


(2) 氧化还原滴定反应

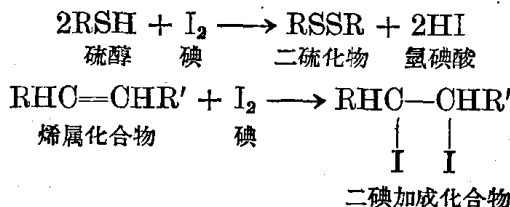
甲、消耗或产生氧化剂的反应

(i) 用氧化剂标准溶液直接滴定: 如硫醚、二硫化物等在适当的溶剂中, 可以用溴标准溶液直接滴定:

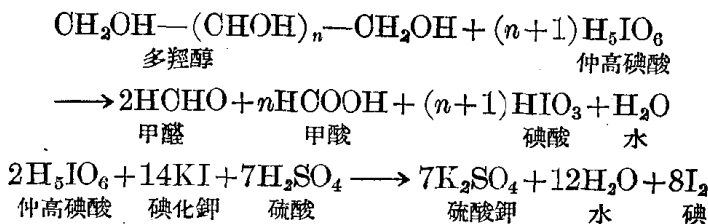
^① 也可以用硫氰酸铵标准溶液滴定剩余过量的硝酸銀, 从而計算一取代基炔属化合物的含量。



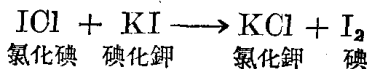
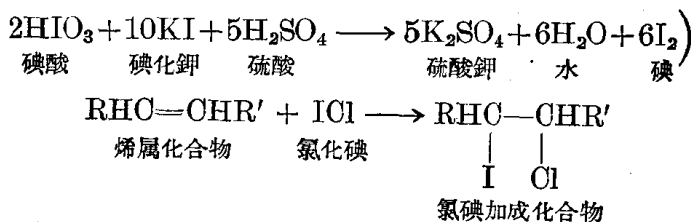
(ii) 用还原剂标准溶液滴定剩余过量的氧化剂：如硫醇可以用碘氧化，烯属化合物可以碘的乙醇溶液加成等反应，当反应完全后，用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余过量的碘：



又如 α -二羟醇或多羟醇可以用仲高碘酸氧化^②，烯属化合物可以用氯化碘等卤素化合物加成等，当反应完全后，加入碘化钾与试剂反应，释出的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定：



(加入碘化钾时，碘酸也与之反应释出碘：

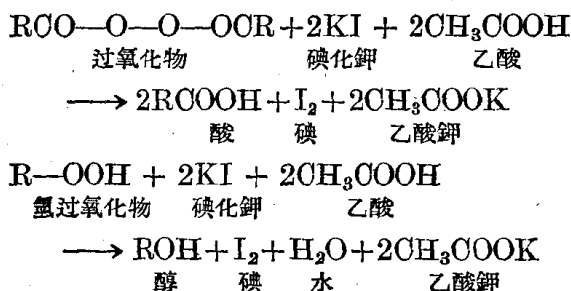


(iii) 用还原剂标准溶液滴定产生的氧化剂：如过氧化物和氢

① 也可以用碱标准溶液滴定产生的氢溴酸，从而计算硫醚的含量。

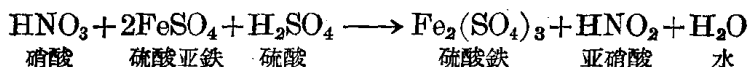
② 用仲高碘酸氧化后，也可用测定剩余过量的仲高碘酸或产生的甲酸，或由测定产生的醛等着手。

过氧化物等可以用碘化钾还原，释出的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定：

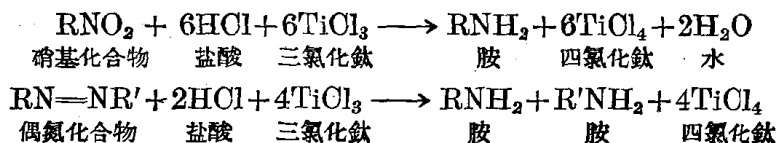


乙、消耗或产生还原剂的反应

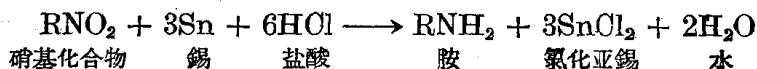
(i) 用还原剂标准溶液直接滴定：这种方法很少使用，如硝酸酯可以用硫酸亚铁标准溶液直接滴定：



(ii) 用氧化剂标准溶液滴定剩余过量的还原剂：如硝基化合物①、偶氮化合物等可以用三氯化钛还原，剩余过量的试剂可以用硫酸铁铵标准溶液滴定：



(iii) 用氧化剂标准溶液滴定产生的还原剂：利用产生还原剂的反应，而后用氧化剂标准溶液滴定的方法很少应用。如硝基化合物①当用金属锡还原后产生氯化亚锡，可以用碘标准溶液滴定②：



(3) 沉淀滴定反应

(1) 用金属盐标准溶液直接滴定：如硫醇等可以用银盐或汞

① 芳族硝基化合物较易还原。

② 也可以用重量法测定剩余过量的金属锡着手。