

— 高等学校教材 —

# 有机分析简介

杜恩佑 编

高等教育出版社

高等学校教材



有机分析简介

杜恩佑 编

高等教育出版社

本书包括有机定性分析及有机定量分析两部分共八章。有机定性分析部分主要包括元素定性分析、官能团的檢驗及衍生物的制备；有机定量分析部分主要包括元素定量分析及官能团定量分析。

关于元素的定性檢驗方法及元素的定量测定方法除分别在有关章节叙述外，还在有机定性分析部分之后，附有各种官能团的定性檢驗方法及典型衍生物的制备方法；并在有机定量分析部分之后，附有各种重要官能团的定量测定方法。

本书可作为高等工业学校化工系“有机分析”这门加选课程的教学参考书，也可供一般分析工作人员参考。

本书由华东化工学院汪巩同志初审，徐寿昌同志复审。

## 有机分析簡介

---

杜恩佑編

北京市书刊出版业营业許可证出字第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K13010·1179 开本 850×1168  $\frac{1}{32}$  印张 3 $\frac{1}{4}$

字数 71,000 印数 0,001—6,000 定价(5) 0.32

1965年5月第1版 1965年5月北京第1次印刷

# 目 录

緒論	1
----	---

## 有机定性分析

第一章 初步檢驗	3
第二章 物理常数的測定	5
§ 2-1 熔点的測定	5
§ 2-2 沸点的測定	6
§ 2-3 比重的測定	7
§ 2-4 折射率的測定	8
§ 2-5 比旋光度的測定	8
第三章 元素定性分析	9
(一) 鈉熔法	9
(二) 硫的檢驗	10
(三) 氮的檢驗	10
(四) 卤素的檢驗	11
第四章 分組試驗——溶解度分組法	12
§ 4-1 溶解度分組法	13
§ 4-2 溶解度与分子結構的关系	14
(一) 分子内极性与非极性比例的关系	14
(二) 支鏈与溶解度的关系	14
(三) 熔点与溶解度的关系	15
(四) 氫键与溶解度的关系	15
(五) 分子量与溶解度的关系	16
第五章 官能团的檢驗及衍生物的制备	16
§ 5-1 烴类	16
(一) 檢驗方法	16
1. 溴的四氯化碳溶液試法(16)	
2. 高錳酸鉀試法(18)	
3. 发烟硫酸試法(19)	
4. 氯仿-无水三氯化鋁試法(19)	
5. 甲醛-硫酸試法(19)	
(二) 衍生物的制备	20
1. 硝基衍生物(20)	
2. 氧化法(20)	
3. 苦味酸分子加成物(21)	

§ 5-2 卤素衍生物.....	21
(一) 檢驗方法.....	21
1. 硝酸銀酒精溶液試法(21) 2. 碘化鈉丙酮溶液試法(22) 3. 吡啶鹼液試法(22)	
(二) 衍生物的制备.....	23
1. S-烷基异硫脲苦味酸盐(23) 2. 酰胺(23)	
§ 5-3 醇类.....	24
(一) 檢驗方法.....	24
1. 硝酸鉍試法(24) 2. 8-羟基喹啉鈳酸盐試法(24) 3. 黄原酸盐試法(25) 4. 盐酸-氯化鋅試法(25) 5. 高碘酸試法(26)	
(二) 衍生物的制备.....	27
1. 3,5-二硝基苯甲酸酯(27) 2. N-苯基氨基甲酸酯(27)	
§ 5-4 酚类.....	28
(一) 檢驗方法.....	28
1. 三氯化铁試法(28) 2. 溴水試法(28) 3. 氯仿鹼液試法(29) 4. 亚硝酸鉍試法(29)	
(二) 衍生物的制备.....	30
§ 5-5 醚类.....	30
(一) 檢驗方法.....	30
1. 硫氰酸铁試法(30) 2. 氫碘酸試法(31)	
(二) 衍生物的制备.....	31
1. 3,5-二硝基苯甲酸酯(31) 2. 苦味酸分子加成物(31)	
§ 5-6 醛及酮类.....	32
(一) 檢驗方法.....	32
1. 品紅試法(32) 2. 硝酸銀氨液試法(33) 3. 檸檬酸銅复盐試法(33) 4. 碘仿試法(33) 5. 亚硫酸氫鈉試法(34) 6. 2,4-二硝基苯肼試法(34)	
(二) 衍生物的制备.....	34
1. 对-硝基苯脞(35) 2. 2,4-二硝基苯脞(35) 3. 縮氨脞(35)	
§ 5-7 羧酸及其衍生物.....	35
(一) 檢驗方法.....	35
1. 中和当量的測定(35) 2. 皂化法(36) 3. 异脛脞酸試法(37)	
(二) 衍生物的制备.....	37
§ 5-8 硝基化合物.....	37
(一) 檢驗方法.....	37
1. 氫氧化亚铁試法(38) 2. 鋅-氯化銨試法(38) 3. 亚硝酸試法(38) 4. 氫氧化鈉試法(39)	
(二) 衍生物的制备.....	39

1. 多硝基衍生物(39)	2. 苯甲酰胺衍生物(39)	3. 苯磺酰胺衍生物(39)
§ 5-9 胺类	40	
(一) 檢驗方法	40	
1. 亚硝酸試法(40)	2. 苯磺酰氯試法(41)	3. 三氯甲烷碱液試法(41)
4. 亚硝基铁氰化鈉試法(41)	5. 氯化鎳及5-硝基水楊醛試法(42)	
6. 氯化鎳、二硫化碳及氫氧化銨試法(42)		
(二) 衍生物的制备	43	
1. 酰胺(43)	2. 苯磺酰胺(43)	3. 季銨盐(43)
4. 对-亚硝基衍生物(43)		
§ 5-10 磺酸及其衍生物	44	
(一) 檢驗方法	44	
1. 甲酸鈉試法(44)	2. 碱熔試法(44)	3. 异羟肪酸試法(45)
(二) 衍生物的制备	45	
1. 磺酰胺(45)	2. S-苯基异硫脲盐(46)	
第六章 混合物的分离	46	
附一般有机化合物各种官能团的定性檢驗方法	48	
(一) 不饱和键的檢驗	48	
1. 溴的四氯化碳溶液試驗(48)	2. 高錳酸钾溶液試驗(48)	
(二) 經类与其他含氧化合物的区别方法	48	
硫氰酸铁試驗(48)		
(三) 卤化物的檢驗	49	
1. 硝酸銀酒精溶液試驗(49)	2. 碘化鈉丙酮溶液試驗(49)	
(四) 醇类的檢驗	49	
1. 硝酸鈰試驗(49)	2. 盐酸-氯化鋅試驗(50)	3. 高碘酸試驗(50)
(五) 酚类的檢驗	50	
1. 三氯化铁試驗(50)	2. 溴水試驗(50)	
(六) 醛及酮类的檢驗	51	
1. 品紅試驗(51)	2. 硝酸銀氨液試驗(51)	3. 2,4-二硝基苯腈試驗(51)
(七) 羧酸及其衍生物的檢驗	51	
异羟肪酸試驗(51)		
(八) 硝基化合物的檢驗	52	
1. 氫氧化亚铁試驗(52)	2. 鋅-氯化銨試驗(52)	
(九) 胺类的檢驗	52	
1. 亚硝酸試驗(52)	2. 苯磺酰氯試驗(53)	3. 亚硝基铁氰化鈉試驗(53)

(十) 磺酸及其衍生物的檢驗.....	53
1. 甲酸鈉試驗(53) 2. 碱熔試驗(54)	
附有机化合物衍生物的制备方法(举例) .....	54
(一) 醇类.....	55
3, 5-二硝基苯甲酸酯的制备(55)	
(二) 醛及酮类.....	55
1. 对-硝基苯腙的制备(55) 2. 縮氨基脲的制备(55)	
(三) 胺类.....	56
酰胺的制备(56)	

## 有机定量分析

第七章 元素定量分析 .....	57
§ 7-1 碳和氢的定量測定.....	57
§ 7-2 氮的定量測定.....	58
§ 7-3 卤素的定量測定.....	59
§ 7-4 硫的定量測定.....	60
第八章 官能团定量分析 .....	61
§ 8-1 官能团定量分析方法分类.....	62
(一) 试剂消耗量测定法.....	63
1. 酸消耗量的測定(63) 2. 碱消耗量的測定(63) 3. 氧化剂消耗量的測定(63) 4. 还原剂消耗量的測定(63) 5. 其他试剂消耗量的測定(64)	
(二) 产物生成量测定法.....	64
1. 酸生成量的測定(64) 2. 碱生成量的測定(64) 3. 水生成量的測定(64) 4. 气体生成量的測定(64) 5. 其他反应产物生成量的測定(65)	
§ 8-2 羟基的定量測定.....	65
(一) 醇类.....	65
1. 酰化法(65) 2. 气体生成量测定法(67) 3. 比色法(67) 4. 高碘酸测定法(67)	
(二) 烯醇类.....	68
1. 溴化法(68) 2. 銅絡合物测定法(68)	
(三) 酚类.....	69
1. 酰化法(69) 2. 气体产物测定法(69) 3. 比色法(69)	
§ 8-3 羰基的定量測定.....	70
1. 生成亚硫酸氫盐、苯腙或肟的測定法(71) 2. 2, 4-二硝基苯腙重量测定法(72) 3. 比色法(72)	

§ 8-4 羧酸及其衍生物的定量测定	73
§ 8-5 硝基及亚硝基的定量测定	74
1. 还原法(75) 2. 利用克氏测氮计测定法(75) 3. 比色法(75)	
§ 8-6 氨基的定量测定	75
1. 酸滴定法(76) 2. 酰化法(76) 3. 重氮化法或亚硝化法(76)	
§ 8-7 烷氧基的定量测定	77
§ 8-8 不饱和度的定量测定	78
1. 溴化法(78) 2. 碘值法(79) 3. 催化氢化法(80)	
附比较重要的官能团定量分析的测定方法	80
(一) 羟基的定量测定(酰化法)	80
(二) 位于相邻碳原子上羟基的定量测定(高碘酸法)	82
(三) 酚羟基的定量测定(比色法)	82
(四) 巯基的定量测定	83
1. 亚硫酸氢盐法(83) 2. 羟氨法(84)	
(五) 氨基的定量测定	85
1. 酸滴定法(85) 2. 重氮化法或亚硝化法(86)	
(六) 烷氧基的定量测定(甲氧基与乙氧基的测定)	87
(七) 不饱和度的定量测定(溴化法)	88

## 緒 論

有机分析主要包括有机定性分析及有机定量分析两部分。当鉴定某一种有机化合物时，若在文献中已有記載的，一般用有机定性分析方法进行分析，再参考文献即可能推断它是什么有机化合物；若在文献中还没有記載的，除进行有机定性分析外，尚需作有机定量分析进行推断。此外，还可以用物理方法如紅外線分析，X射綫光譜分析等协助推断該物质的分子結構。

分析的样品可能是一个純有机物，也可能是一个含有杂质的不純有机物质；还有可能是一种混合物。一种有机物质若經過几次反复的精制后，所得到的各个組分应当具有相同的物理常数，如熔点、沸点、折射率、比重及溶解度等。这种精制过的有机物可称为純有机化合物。又如一种液体有机物若經過分餾，收集两个不同的餾分。当它們的沸点差只在  $1^{\circ}$  以內，并且具有相同的折射率时，則該液体有机物可以說是純的物质。

分析样品时应首先考虑有机物的純度，看它是否需要精制。若样品不純时，必須經過精制后，才能进行分析。固体样品可以先放在显微镜下檢查晶体形状及顆粒的顏色是否一致，若晶体形状不等同，則該样品可能是一个混合物。

在一般情况下，熔点可以作为固体样品純度的檢驗标准。沸点及折射率可以作为液体样品純度的檢驗标准。

固体样品精制时一般采用重結晶法。溶剂的选择对于重結晶是很重要的，溶质与溶质中的杂质在所选择的溶剂中須具有不同的溶解度，这样在进行重結晶时才可以达到精制的目的。有时可以按下列次序依次进行試驗：甲醇、乙醇或低級醇与水的混合物；

丙酮或醇与丙酮的混合物；苯或甲苯与苯的混合物；石油醚或苯与石油醚的混合物，冰醋酸或稀醋酸溶液。

在一般情况下，含有羟基的化合物易溶于甲醇或水中，易溶于甲醇的物质则稍难溶于乙醇或高级醇中。多羟基化合物在水中的溶解度比在甲醇中大，水与醇的混合溶剂一般是含多羟基化合物的较好溶剂。芳香族化合物易溶于苯、甲苯与乙醚中。在烷烃溶剂（如石油醚等）中易溶解的物质则难溶于水。杂环化合物易溶于醇中。若固体样品在上述有机溶剂中难溶时，可以用冰醋酸或吡啶再进行试验。有时固体样品还可以利用升华法进行精制，所得到的产品纯度很高，例如萘、蒽等。

液体样品精制时一般采用分馏法或水蒸汽蒸馏法，分馏后的各馏分可再进行沸点或折射率的测定。有时样品量少时，也可以考虑用色层分离法或离子交换法进行精制。

# 有机定性分析

有机定性分析主要包括下列几部分：(1)初步檢驗，(2)物理常数的測定，(3)元素定性分析，(4)溶解度試驗(分組試驗)，(5)官能团的檢驗(分类試驗)及衍生物的制备。若进行系統分析时，当做完前四部分，即做完溶解度試驗后，即可参考文献中已有的資料初步推断該化合物可能是哪类化合物，再用官能团的檢驗方法作进一步的分析，然后制备固体衍生物以作最后的鉴定。将所得衍生物的熔点与文献中所記載的数据进行比较，如相同时即能肯定該未知物是哪一种有机化合物。

## 第一章 初步檢驗

在进行系統分析以前，先进行初步檢驗，如檢驗样品的的气味、顏色、固体結晶形态以及进行灼燒試驗等，对于以后的分析是有帮助的。虽然大部分有机化合物沒有气味，但分子量比較小的化合物因易揮发，所以常具有气味。例如低級的烷烴、芳烴、酚、胺、脂肪酸以及一些羰基化合物等都具有特殊气味。醇与酯的气味不同，酚与胺的气味不同，而硫醇、异腈等则具有不同的难聞的气味。有些化合物原来沒有气味，但由于含有杂质，也可能具有特殊的气味如乙炔等。一般分子量大的化合物则气味淡薄或完全沒有气味。

大部分有机化合物在日光下是无色的。有些化合物之所以具有顏色，可能是由于含有杂质的原故。經過精制除去杂质之后，顏色即可消失。有些化合物时常是由于在空气中慢慢氧化而显示顏色

色,例如苯胺存放日久呈現紅棕色,但新蒸餾出来的則几乎是无色的。有些固体或液体化合物若在分子內具有发色基团或較长的共軛体系时,則这些化合物本身即具有顏色,如亚硝基化合物、硝基化合物、偶氮化合物、醌类、三苯甲烷染料以及蒽醌染料等。本身帶有顏色的有机化合物,即使經過精制,它的顏色也不会消失。

固体有机物可以放在放大鏡或显微鏡下观察晶形,初步判断是否为混合物,并可与已知物的晶形互相比較。

**灼燒試驗** 当檢查完气味、顏色及結晶形态后,取少量样品进行灼燒試驗。有机物在受热后或燃燒时出現的表面現象,可以帮助我們初步了解一些性质。取1—2毫克样品放在坩堝盖上、或小蒸发皿中、或鉛片上,先用小火直接加热,注意样品在受热过程中有何变化。如为固体样品应注意观察是否有熔化、升华或爆炸現象。再用强火加热,注意是否有气体产生。最后用火直接燃点样品,观察样品是否即行着火(碳化)。若样品最后已經碳化,則需用大火焰强灼,观察灼燒后是否有残渣遺留下来。

一些含氮、含硫的有机物质在加热时,常有氰化氢、硫化氢等气体放出来。一般的有机化合物易燃,要注意在燃燒时火焰的形态、顏色,例如低級脂肪族化合物燃燒时产生几乎无烟的火焰;烷烴燃燒时产生烟較少的黄色火焰;芳香族化合物燃燒时产生黄色明亮的烟状火焰;芳烴含有碳量較多,燃燒时則产生較多的烟;含氧化合物燃燒时产生明亮的藍色火焰;卤素衍生物燃燒时产生烟状火焰,而多卤化合物則难着火;糖类及蛋白质燃燒时产生特殊的气味。一些含氮化合物加热时易产生爆炸現象。当用强火灼燒純有机物并有充分的氧气供給时,則样品完全分解而沒有任何残渣遺留下来。(若焦化产物很快消失时,表示該化合物可能含有較多的氧及氢。)灼燒后如有残渣出現,則样品可能是金屬有机物质。例如羧酸盐、磺酸盐等灼燒后即生成碳酸盐或金屬的氧化物。若殘

渣少时应考虑样品中是否含有无机杂质。最后可取一部分残渣加少量水溶解并用石蕊试纸检验酸碱性；另外再取一部分残渣加一滴纯盐酸注意有无气体产生。还可以用铂丝沾取此盐酸溶液在火焰中燃烧，检查有无钾、钠存在。

## 第二章 物理常数的测定

固体有机化合物可以测定熔点。液体有机化合物可以测定沸点、比重、折射率等，有些具有旋光性的物质还可以测定比旋光度。

### § 2-1 熔点的测定

固体有机化合物的熔点可以作为衡量该物质纯度的标准。固体有机化合物的纯度与熔间有关，例如乙酰苯胺测定熔点为114—115°C，它的熔间即为1°C。大部分纯有机化合物的熔间在0.5—1°C。若熔间较宽时则需要选择适宜的溶剂进行精制。样品中若混有杂质时一般使熔点降低。有些化合物如羧酸盐、胺盐、氨基酸、脘以及糖类等，在熔化时常有分解现象发生，所以熔间比较大。固体样品在测定了熔点，并经过分析之后，可以另取一份样品与已知纯有机物混合，再测定混合物的熔点，以进行比较。一般固体有机化合物的熔点在350°C以下，超过300°C的是比较少的，也有极个别的超过350°C，如尿酸（熔点：400°C[分解]）、草酸酰胺（熔点：410°C[分解]）。

有机化合物的熔点若在300°C以下时，可以采用毛细管法测定熔点。测熔点器中常用的载热体有浓硫酸、植物油、石蜡、硅油等。用浓硫酸作载热体时，可以加热达到300°C；用石蜡（熔点

60—70°C)作载热体时,可以加热达到 350°C;用硅油作载热体时,可以达到更高的温度。硅油的优点是无色、透明,有很好的热安定性和化学安定性,粘度改变也很小,着火点较高。

有机化合物的熔点如高于 300°C 时,可以使用金属(铜块或铝块等)测熔点器测定熔点。在金属铜块或铝块中央部分插入 500°C 温度计,当加热时将少许样品粉末撒在金属表面上,样品熔化时温度计所指示的温度,就是样品的熔点。测熔点器中所用的温度计,应预先加以校正。除用标准温度计直接校正外,亦可采用比较法加以校正。即选择几种纯固体有机化合物作为标准,先用要校正的温度计来测定它们的熔点。然后用纯固体有机化合物的已知熔点数据作为横坐标,用所测得的熔点数据作为纵坐标,绘成校正曲线,测熔点时即可根据校正曲线对所测得的数值加以校正。

## § 2-2 沸点的测定

沸点、比重与折射率可以作为衡量液体有机化合物纯度的标准。沸点随大气压而改变,在一般情况下,如测定时的大气压与标准大气压相差不超过 5 毫米,则所测得沸点可以不需要校正。除用蒸馏法测沸点外,在有机分析中常用微量测沸点法测定沸点。先



图 1

将样品用细滴管滴入直径 4 毫米、一端封闭的微量沸点管中,在管内插入一倒立的一端封闭的毛细管。将微量沸点管固定在温度计水银球处(如图 1),再一同插入到测沸点器中进行测定。当加热到一定温度,发现有一连串气泡急速地由内毛细管逸出而形成一直线时,立即将火源撤离。火源撤离之后不久,气泡便停止逸出,气泡停止逸出时的(在液体进入内管以前的)温度即为沸点。

测沸点时所用的温度计也需要校正。若用比较法进行校正时，可选择几种纯液体有机化合物作为标准，用要校正的温度计来测定它们的沸点。然后用纯液体有机化合物的已知沸点数据作为横坐标，用所测得的沸点数据作为纵坐标，绘成沸点校正曲线。利用此校正曲线，便可校正由该温度计所测得的任何沸点数值。

### § 2-3 比重的测定

若某种液体样品不能制备成适宜的固体衍生物时，则比重的测定对于这类液体有机物的鉴定显得更有意义。例如液态的烷烃就是以沸点、比重及折射率的测定结果来鉴定的。测定比重时除用一般的比重计外，还可使用由直径3毫米细玻璃管制成的U形比重计（如图2所示）。用这种U形比重计时，每次测定约需样品0.5—1.0毫升。测定时先用精细天平称量空比重计的重量，然后用20°C的蒸馏水将比重计充满至刻度处，再行称量；将水倒出，等比重计干燥之后，再装入20°C的液体样品至刻度处，称量。由两次所称得的重量各减去比重计的重量，即分别得到相同体积的水的重量及样品的重量。最后再根据下式计算样品的比重：

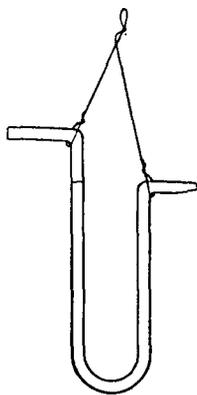


图 2

$$D_4^{20} = \frac{W_{\text{样品}}}{W_{\text{水}}} \times 0.99823$$

式中  $D_4^{20}$  ——样品的比重；

$W_{\text{样品}}$  ——样品在 20°C 时的重量；

$W_{\text{水}}$ ——同体积的水在  $20^{\circ}\text{C}$  时的重量；

0.99823——换算系数，亦即水在  $20^{\circ}\text{C}$  时的密度。

测定比重时样品的纯度很重要。一般液体样品需要再进行一次蒸馏，蒸馏时收集中间馏分供测定比重之用。

### § 2-4 折射率的测定

折射率是液体有机化合物的最重要的物理常数之一，折射率的测定比沸点的测定能得到更可靠的結果。特别是对于沸点較近的异构体，用它们的折射率来鉴定則显得更有意义。例如三种二甲苯由于沸点比較接近，根据沸点不易鉴别它們，这时可以测定它們的折射率来加以鉴定。另外，折射率对于液体有机物的組分的鉴定也是很有价值的。将液体样品加以分馏，收集几个馏分并分别测定各馏分的折射率，就可以判断出該样品究竟是一种純物质或是一个混合物。

测定折射率常用的仪器如阿貝(Abbé)折射計，测定时只需用几滴样品即可，操作也很簡便。

### § 2-5 比旋光度的测定

对于具有旋光性的化合物，可以测定它們的比旋光度。用比旋光度来鉴定糖类是很有意义的。此外，对于氨基酸、生物碱以及其他天然产品，也可根据比旋光度来进行鉴定。测定旋光度常用的仪器为李皮赤(Lippich)旋光計。

若样品为固体时，則需先将样品溶于溶剂中，然后测定其旋光度，再根据下列公式計算比旋光度：

$$[\alpha]_D^{25} = (\alpha \times 100) / (l \times c)$$

式中  $[\alpha]_D^{25}$  ——該物质在  $25^\circ\text{C}$  时在鈉光中測定的比旋光度;

$\alpha$  ——直接观察的旋光角;

$l$  ——管长(分米);

$c$  ——濃度(克/100 毫升)。

若样品为液体时,可以直接放入旋光計中測定旋光度,再按下列公式計算比旋光度:

$$[\alpha]_D^{25} = \alpha / (l \times d)$$

式中  $d$  ——密度(克/厘米<sup>3</sup>)。

### 第三章 元素定性分析

元素定性分析是有机分析中最基本最重要的环节之一。对于一种化合物所含的元素,若鉴定得不正确时,最后将导致錯誤的結論。所以若对元素分析結果产生怀疑时,便应重作。一般有机化合物都含有碳和氢,因此一般不需要做碳和氢的檢驗,对于氧元素也不需要进行直接定性檢驗。一般有机化合物除含有碳、氢、氧外,还可能含有氮、硫、卤素等元素;可以借鈉熔法先将有机物变成水溶性的离子型化合物后,再分別檢驗这些元素。



鈉熔时需用过量的金屬鈉,否則若有氮与硫同时存在时,則易生成硫氰化鈉。鈉熔时常有爆炸現象出現,操作时应帶上护目鏡。有机含氮化合物如脂肪族硝基化合物、叠氮化物,以及脂肪族多卤化物如三氯甲烷、四氯化碳等与鈉作用时反应剧烈,容易引起爆炸現象。

(一)鈉熔法 取一块豆粒大(約 4 立方毫米)的金屬鈉,用碎滤紙吸去表面附着的油层后(若鈉粒表面已被氧化,則需將已氧化