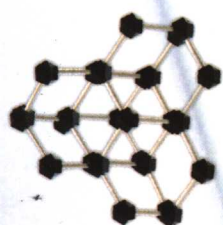


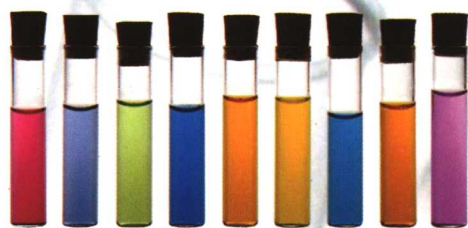
高等学校试用教材

李梦耀 编著



有机分析教程

YOUJIFENXIJIAOCHENG



陕西科学技术出版社

高等学校试用教材

有机分析教程

李梦耀 编著

陕西科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机分析教程/李梦耀编著. —西安: 陕西科学技术出版社, 2005. 7

ISBN 7-5369-3941-8

I. 有… II. 李… III. 有机分析 IV. 0656

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 053409 号

出版者 陕西科学技术出版社
西安北大街 131 号 邮编 710003
电话(029)87211894 传真(029)87218236
[http: /www. snstp. com](http://www.snstp.com)

发 行 者 陕西科学技术出版社
电话(029)87212206 87260001

印 刷 长安大学雁塔印刷厂

规 格 787mm×1092mm 16 开本

印 张 17

字 数 393 千字

印 数 1—1000

版 次 2005 年 7 月第 1 版
2005 年 7 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

有机分析是介于有机化学与分析化学之间的边缘学科。它是针对有机化合物的结构、性质特点,利用分析化学的理论与方法研究有机化合物成分的检出、含量测定及其化学结构鉴定的一门学科。其主要内容包括有机混合物的分离与精制、有机定性分析、定量分析和结构分析。

有机分析是人类认识有机物质世界的眼睛,是研究、利用、改造和发展有机物质的重要方法和有效手段,他的主要任务是解决科研和生产实际中的两大问题,即有机物的定性和定量问题。它不仅对于理论有机化学、天然有机化学、有机合成化学等学科的发展始终起着重大的推进作用,而且对于环境科学、材料科学、食品科学、分子生物学、医药学、石油化工、国防工业及农业的发展也起着极其重要的作用。

有机分析通常做为有机化学的后续课程在高等院校相关专业高年级本科生和研究生中开设。其教学目的是培养学生系统掌握有机分析的理论和方法,具备从事有机混合物的分离与精制、有机化合物的系统鉴定、各类样品中有机成分的检出及质量分数测定以及有机化合物结构分析等能力,能够解决科研、生产中所遇到的有机分析问题。

本书以有机成分分析为主,侧重于有机定量分析。全书共分11章,主要包括有机化合物的系统鉴定、有机混合物的分离、有机元素定量分析、有机官能团化学定量分析法、经典色谱分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、紫外分光光度定量分析法、红外分光光度定量分析法、有机官能团其它定量分析法。与传统有机分析教材相比,删去了有机结构分析部分的内容,增加了有机定量分析部分的知识。使该教材的实用性大大提高。该教材可供化学工程与工艺、应用化学、环境工程、食品工程、制药工程等专业本科生及研究生使用,也可供从事化学分析测试工作的工程技术人员参考。

在本书编写过程中得到了兰州大学化学化工学院陈宝华教授,西安科技大学化工系李侃社教授、西安交通大学理学院靳菊情副教授的鼓励与支持。长安大学环境科学与工程学院博士生导师钱会教授以及刘健教授、董岁明副教授给予了热情的帮助并提出了许多宝贵的意见,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2005年6月于长安大学

目 录

1 绪论	(1)
1.1 有机分析的任务和作用	(1)
1.2 有机分析的分类	(1)
1.3 有机定量分析方法	(2)
1.4 有机化学分析法的特点	(3)
1.5 有机分析的发展	(4)
参考文献	(5)
2 有机化合物的系统鉴定	(6)
2.1 初步试验	(6)
2.2 有机元素定性分析	(9)
2.3 物理常数测定	(14)
2.4 溶解度分组试验	(25)
2.5 官能团检验	(29)
2.6 查阅文献	(44)
2.7 未知物结构的验证——衍生物的制备	(46)
习题	(51)
参考文献	(52)
3 有机混合物的分离	(53)
3.1 分离混合物的基本原则及规律	(53)
3.2 多元混合物的分离	(56)
习题	(61)
参考文献	(61)
4 有机元素定量分析	(62)
4.1 碳、氢的测定	(62)
4.2 氮的测定	(64)
4.3 碳、氢、氮的自动测定	(67)
4.4 卤素的测定	(68)
4.5 硫的测定	(71)
4.6 磷的测定	(72)
习题	(74)
参考文献	(75)
5 有机官能团化学定量分析法	(76)
5.1 有机官能团化学定量分析的一般方法	(76)
5.2 官能团定量分析中应该注意的问题	(77)
5.3 不饱和键的测定	(79)
5.4 活泼氢的测定	(83)

5.5	醇羟基的测定	(84)
5.6	酚的测定	(86)
5.7	烷氧基的测定	(87)
5.8	羰基的测定	(88)
5.9	羧酸和酯的测定	(92)
5.10	硝基的测定	(93)
5.11	氨基的测定	(95)
5.12	糖的测定	(96)
5.13	有机化合物中微量水分的测定——卡尔-费林试剂法	(98)
5.14	非水滴定	(99)
	习题	(102)
	参考文献	(104)
6	经典色谱分析法	(105)
6.1	色谱分析法概论	(105)
6.2	柱色谱法	(109)
6.3	纸色谱法	(114)
6.4	薄层色谱法	(119)
	习题	(126)
	参考文献	(126)
7	气相色谱法	(127)
7.1	气相色谱过程	(129)
7.2	气相色谱固定相及其选择	(135)
7.3	气相色谱检测器	(142)
7.4	气相色谱理论	(151)
7.5	气相色谱定性方法	(159)
7.6	气相色谱定量方法	(162)
7.7	气相色谱的应用及发展	(167)
	习题	(169)
	参考文献	(171)
8	高效液相色谱法	(172)
8.1	高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	(173)
8.2	液相色谱法固定相	(179)
8.3	液相色谱法流动相	(182)
8.4	高效液相色谱仪	(183)
8.5	影响色谱峰扩宽及色谱分离的因素	(188)
8.6	高效液相色谱的应用	(191)
	习题	(193)
	参考文献	(193)
9	紫外分光光度定量分析法	(194)
9.1	紫外吸收光谱的原理	(194)
9.2	定量方法及原理	(197)

9.3 有机官能团定量分析.....	(201)
习题	(206)
参考文献	(207)
10 红外分光光度定量分析法.....	(208)
10.1 红外吸收光谱的基本原理.....	(208)
10.2 定量分析原理及方法.....	(218)
10.3 有机官能团定量分析.....	(222)
习题.....	(226)
参考文献.....	(226)
11 有机官能团其他定量分析法.....	(228)
11.1 分子发光分析法.....	(228)
11.2 毛细管电泳分析法.....	(241)
11.3 电化学分析法.....	(245)
11.4 核磁共振定量分析法.....	(250)
11.5 质谱定量分析法.....	(254)
11.6 折射分析法和旋光分析法.....	(257)
11.7 比重法和重量法.....	(258)
习题.....	(259)
参考文献.....	(260)

1 绪 论

1.1 有机分析的任务和作用

有机分析是介于有机化学与分析化学之间的边缘学科，或者说是有机化学及分析化学学科的一个重要分支，它是研究有机化合物成分的检出、含量测定及其化学结构鉴定的一门科学。其主要内容包括混合物分离精制、定性分析、定量分析和结构分析。

有机分析是人们认识有机物质，改造、研究、利用和发展有机物质的重要方法和有效手段，它的主要任务是解决科研和生产实际中的两大问题，即：定性（含结构）和定量分析。它不仅对于理论有机化学、天然有机化学、有机合成化学等学科的发展始终起着重大的推动作用，而且对于分子生物学、医药学以及石油化工、环境科学、材料科学、食品科学、国防工业和农业的发展也起着极其重要的作用。

在有机化学的研究中，不论是在实验室合成的新有机化合物，还是从自然界所取得的有机物，只要是至今文献还没有记载的物质，都必须经过全面的有机定性、定量和结构分析后，才能准确无误地确定新物质的组成、结构和性质。

在验证“未知物”的工作中，若这种“未知物”对于分析工作者来讲是未知的，但实际上在文献上已有记载，是已知的，对于这种未知物，通常需要通过有机化合物的系统鉴定或其他方法验证其与某一已知物的同一性，即可得到确证。

在研究有机反应过程中，分析反应的中间产物，对于研究反应的机理、速率及其转化率等问题也有很重要的意义。

在生产实践中，如有机合成、化工生产、制药等，对原材料的分析，对半成品、成品的测定，都离不开有机分析（特别是成分分析）。根据测定结果，能更好地指导生产，控制工艺流程，充分利用原料，在保证安全生产的基础上，使生产效率得到提高。可见有机分析对加强技术管理、优化工艺流程、进行经济核算、减小原材料消耗、降低生成成本、挖掘生产潜力、提高产品产量和保证产品品质将起着科学的指导作用。

在环境科学、医药卫生和食品工业的发展中，为了保证人类的健康，防止环境的污染，检测有毒有害物质，都离不开有机分析。此外，在对有机产品及试剂品质的检验中，更是离不开有机分析。

总之，有机分析是人类认识有机物质世界的眼睛，是研究和利用有机物质的重要工具，是发展生产、保证产品质量的重要手段，在工农业生产中，有机分析始终起着十分重要的作用。

1.2 有机分析的分类

从分析任务来看，有机分析可分为成分分析和结构分析两大分支，成分分析偏重于

定量分析, 结构分析偏重于定性分析。

从分析过程所采取的手段看, 有机分析可分为经典的化学分析法和现代的仪器分析法, 化学分析法比较适合于常量、半微量分析, 而仪器分析法则更常用于微量和超微量分析。

根据试样的用量及操作规模不同, 有机分析还可分为常量、半微量、微量和超微量分析。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

方 法	固体试样质量	液体试样体积
常量分析	$>0.1\text{g}$	$>10\text{ml}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{g}$	$1\sim10\text{ml}$
微量分析	$0.1\sim10.0\text{mg}$	$0.01\sim1\text{ml}$
超微量分析	$<0.1\text{mg}$	$<0.01\text{ml}$

根据待测成分含量高低不同, 又可粗略分为常量成分 (质量分数 $>1\%$), 微量成分 (质量分数 $0.01\%\sim1\%$) 和痕量成分 (质量分数 $<0.01\%$)。痕量成分的分析不一定是微量分析, 为了测定痕量成分, 有时取样千克以上。

1.3 有机定量分析方法

有机定量分析可分为两个部分, 有机元素定量分析和有机官能团定量分析。

有机元素定量分析, 首先要用化学方法将有机化合物中的待测元素转化成为相应的无机分子或离子, 然后用化学或仪器分析方法测定。

有机官能团定量分析, 可以利用化学方法或仪器方法直接测定有机官能团, 也可以将其转化为衍生物后再行测定。

常用的有机定量分析方法有:

(1) 化学分析法: 化学分析法具有简便、准确, 一般不需要标准样品和特殊仪器等特点, 在任何化学实验室均可进行。目前, 在我国许多企业、教学和科研单位的常规分析中仍被广泛使用。例如, 食品中总氮的测定, 污水中酚的测定, 国标法都是化学分析法。

(2) 色谱分析法: 色谱分析法是一种在分离的基础上建立起来的分析方法, 特别适合于成分复杂的有机混合物的分析。色谱分析法是目前有机成分分析中最常用的分析方法。

液相色谱法如柱色谱法、纸色谱法、薄层层析法所需的仪器设备比较简单, 操作容易, 能满足许多特殊样品的分离与分析要求。其中薄层层析法使用薄层扫描仪进行分析时, 具有分析速度快、灵敏度高, 分离效果好等优点, 因此, 在糖类、氨基酸、医药、农药、染料、有机金属化合物的分析方面得到广泛地应用。

气相色谱分析法是一种高效能、选择性好、灵敏度高、分析速度快、操作简单、应用广泛的分离分析方法。由于使用了高灵敏度检测器, 在气相色谱分析中, 可以检测 $10^{-11}\sim10^{-13}\text{g}$ 物质。气相色谱法可以应用于分析气体试样, 也可以分析易挥发或可转化为易挥发的液体成分。一般说来, 只要沸点在 500°C 以下, 热稳定性良好, 相对分子质量在 400

以下的物质,原则上都可用气相色谱法测定。目前气相色谱法所能分析的有机物,约占全部有机物的 15%~20%,而这些有机物恰是目前应用很广的那一部分。对于难挥发和热不稳定的物质,气相色谱法是不适用的,但近年来裂解气相色谱法(将相对分子质量较大的物质在高温下裂解后进行分离测定)、反应气相色谱法(利用适当的化学反应将难挥发试样转化为易挥发的物质,然后用气相色谱法分析)等的应用,扩展了气相色谱法的适用范围。

高效液相色谱法克服了气相色谱法的一些缺点,更适宜于分离、分析高沸点,热稳定性差、生物活性以及相对分子质量比较大的物质,因而已应用于核酸、酯类、内酯、稠环芳烃、高聚物、药物、人体代谢产物、生物大分子、表面活性剂、抗氧剂、杀虫剂、除锈剂等的分析。

(3) 波谱分析法:紫外光谱、红外光谱、核磁共振、质谱等波谱分析方法,通常用来鉴定有机化合物或用于有机分子的结构分析。它们同样也可用于有机定量分析。紫外分光光度法的定量原理及步骤与可见吸光光度法相同,紫外分光光度计价格相对较低,比较普及,在生产部门已得到广泛地应用。一般来说,在紫外区(200~360nm)有吸收的有机分子都可以用紫外分光光度法测定。紫外分光光度法可用于物质的常量(1%~50%)、微量(0.001%~1%)和痕量分析($10^{-4}\%$ ~ $10^{-5}\%$)。

红外光谱、核磁共振、质谱等波谱分析法,主要用于有机结构分析。这些分析所使用的相应的仪器,由于价格昂贵,一般分析试验室较少使用,所以在有机定量分析方面的应用远不及紫外光谱法。当有机分子没有简便可行的定量分析方法时,对于拥有这些设备的部门,当然可以选择利用红外、核磁共振、质谱等方法进行定量分析。

(4) 分子发光分析法:能产生荧光或磷光的有机化合物或其衍生物能产生荧光(磷光)的有机分子可以用分子荧光(磷光)法测定。近年来,化学发光分析法、生物发光分析法用于测定有机化合物的含量,亦有大量的报道。

(5) 电化学分析法:电位分析法、库仑分析法、伏安分析法等都已用于有机元素定量分析和有机官能团的定量分析。化学修饰电极、化学传感器、生物传感器在有机分析、生物活性物质分析等领域的研究已成为 21 世纪分析化学的前沿和热点。

(6) 其他分析方法:除了以上几种常用的有机定量分析方法,在科学研究和生产过程中,毛细管电泳法、折光分析法、旋光分析法、比重分析法、重量分析法等在有机化合物定量分析中都有应用。

1.4 有机化学分析法的特点

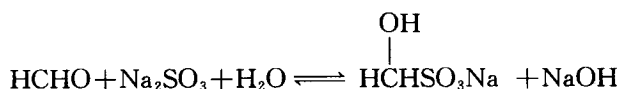
有机分析的对象是有机物。有机物分子中,原子之间主要以共价键相结合,它们具有较低的熔点或沸点,易挥发,一般难溶于水,不易电离,常以分子的形式存在。有机化合物的性质决定了有机分析的特点,特别是以有机分子反应为基础的化学分析方法,要考虑到在分析化学中不曾遇到的一些特点和要求。

(1) 反应慢、副产物多、反应难以进行彻底:大多数有机化合物在溶剂中,一般不发生电离现象,常以分子状态存在。所以,试剂与被测物质之间的反应,常在分子间进

行, 通常经过多步才能完成, 反应速度较慢, 有不同程度的负产物出现, 反应容易达到动态平衡而难以进行到底。故在分析测定时, 要设法提高反应速率, 缩短反应时间, 避免副反应的发生, 促使被分析有机物反应完全。

(2) 选择适当溶剂: 有机化合物绝大多数为共价型分子, 难溶于水, 在实际操作时, 要选择适当的有机溶剂。所选择的溶剂应尽可能地同时溶解样品、试剂以及反应后的产物。并且, 所使用的溶剂不能与被测物质发生化学反应, 不干扰测定, 对分析结果不产生不良影响。

(3) 有机分子结构的复杂性: 有机化合物中官能团的反应活性, 常受分子中其余结构部分的影响, 同一官能团在不同的化合物中常表现出不同的反应活性。因此, 在进行有机化学分析时, 应注意官能团的共性与个性, 根据不同的分析对象, 适当地调整分析方法。例如, 醛可以与 NaHSO_3 发生亲核加成反应, 生成 α -羟基磺酸钠, 但反应活性很高的甲醛等, 可以与 Na_2SO_3 的水溶液发生上述反应:



生成的 NaOH 用 HCl 标准溶液滴定, 借此可测定溶液中甲醛等的含量, 而绝大多数醛则不能用此法测定。

(4) 不同官能团对同一试剂起类似的反应: 在进行有机分析时, 应注意同一试剂对不同的官能团起类似的反应。例如, 溴水与苯酚反应, 生成溴代苯酚白色沉淀, 此反应可用于苯酚的定量分析。同样, 溴水也可以与苯胺反应, 生成溴代苯胺白色沉淀。若测定苯酚的试样中含有苯胺, 必然影响测定结果, 应事先分离去除苯胺。

在化学分析法中, 不论是有机分析还是无机分析, 都是以化学平衡这个基本原理, 以及待测组分与试剂反应计量关系作为分析依据的。同时, 有机分析的基本方法及操作技术, 也是以无机分析的方法和技术为基础的。有机分析与无机分析在许多地方有共同之处, 也有其不同点, 它们彼此之间的关系是很密切的, 应相互结合、灵活应用, 才能解决有机分析中因有机分子结构复杂、性质特殊而引起的实际问题。

1.5 有机分析的发展

有机分析是认识有机物质世界的手段。自古以来, 人类本能地与各种有机物质打交道, 人们对这些物质的了解由浅入深, 并逐步地利用各种有机物质为人类服务。19 世纪上半叶, 有机分析的先驱者盖·吕萨克 (J. Gay-Lussac) 和杜马 (J. B. Dumas) 等人创立了有机元素分析方法, 从此, 人们能从本质上认识和研究有机化合物, 促进有机化学成为一门新兴的学科。20 世纪初, 普瑞格尔 (F. Pregl) 等创立了有机微量分析方法, 促进了对微量有机物质的研究。20 世纪 40 年代初, 马丁 (A. T. P. Martin) 和辛吉 (P. L. M. Synge) 创立了分配色谱以后, 解决了蛋白质的基本组成, 氨基酸和肽的分析难题, 促进了生命科学的研究。20 世纪 70 年代以后, 随着计算机在分析中的应用, 一些近代仪器分析方法, 如紫外光谱 (VU)、红外光谱 (IR)、核磁共振谱 (NMR) 和质谱

(MS) 等迅速发展, 使许多有应用价值而结构复杂的化合物不断被发现和利用。

近 20 年来, 有机分析在以下几个方面获得了发展。

(1) 仪器分析计算机化, 使分析操作更加方便, 测定结果更加准确可靠。

(2) 化学分析法与仪器分析法相结合, 例如元素自动测定仪、反应气相色谱法等将化学分析法与仪器分析法有机结合, 简化了化学分析法的操作, 扩展了仪器分析方法的分析范围。

(3) 仪器分析联用技术, 如色谱质谱联用仪, 极大地提高了分析方法的选择性、灵敏度和准确性。

(4) 传感器技术的研究与发展, 使有机分析更加快捷、简便、准确, 使分析结果更具有时效性。

总之, 有机分析是人类认知有机物质世界必要的手段, 随着理论研究的深入和科学生产的发展, 人们对有机分析必然会提出新的要求, 为了解决科学研究和生产实际中遇到的新的分析问题, 有机分析也必然会不断发展和完善。我们相信, 有机分析和其他学科一样能为人类的发展作出应有的贡献。

参考文献

- [1] 杨桂法, 王玉枝, 杨霞编. 有机化学分析. 长沙: 湖南大学出版社, 1998
- [2] 高鸿主编. 分析化学前沿. 北京: 科学出版社, 1991
- [3] 汪尔康主编. 21 世纪的分析化学. 北京: 科学出版社, 2001

2 有机化化合物的系统鉴定

有机定性分析的任务是鉴定“未知物”为何种有机化合物。在实际工作中，需要鉴定的有机“未知物”可分为两种情况：一种是仅对我们分析工作者来说是未知的，而在文献上已有记载的化合物；另一种则是全新的化合物，是前人没有研究过的，结构、性能等也都是未知的。前一种“未知物”的鉴定一般采用“叠置”法。就是说，当被鉴定的物质的一切物理和化学性质都和某已知物相符时，即判定“未知物”和该已知物是同一种化合物，这一工作称为系统鉴定。后一种未知物的鉴定涉及到分子式和结构式的测定问题，需要多种分析方法密切配合才能解决，这一工作称为结构分析。

鉴定有机化合物的方法很多，有经典的系统鉴定法，还有现代的仪器分析法，如紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱等波谱分析法及色谱法等。经典的系统鉴定法和现代的仪器分析法各有其特长，需要从实际出发。选用切实可行、简便高效的方法解决问题，才是最佳的选择，本章主要介绍系统鉴定法。

有机化合物的种类和数目非常的多，拿到一个未知样品后，不可能拿它与几百万个化合物逐个对照，必须有一种系统的鉴定方法，在分析过程中逐步地缩小未知物的可能范围，最后确定它的结构。有机化合物的系统鉴定法包括以下步骤：①初步试验—通过外形观察和灼烧试验，对未知物的性状有一个初步的直观的了解；②元素定性分析—确定未知物的元素组成，缩小未知物的可能范围；③物理常数测定—测定未知物熔点或沸点等重要物理常数，为后续查阅文献作准备；④溶解度分组试验—根据未知物在分组溶剂中的溶解行为，确定其溶解度分组归属，推测未知物可能含有的官能团；⑤官能团检验—验证未知物所含官能团，将分析范围缩小到某一类化合物；⑥查阅文献—把与未知物所含元素相符、官能团相同、物理常数相近的有限个化合物查找出来；⑦制备衍生物—制备未知物的衍生物并测定熔点，与文献报道的数据对照，便可将未知物从几个可能的化合物中筛选出来，即确定未知物为何有机化合物。在有条件的实验室，可根据分析过程中出现的具体情况，选择测定未知物的紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱或质谱，将化学方法和波谱方法相结合，分析结果会更加可靠。对于一个全新的化合物结构的测定，也可参照上述程序进行。

进行系统鉴定的样品（未知物）必须是化学组成单一的纯品，否则系统鉴定毫无意义。

2.1 初步试验

初步试验是有机化合物系统鉴定的第一步。初步试验的目的是对样品有一个初步的直观了解，根据已有的理论知识，对未知样品作出一些初步判断或猜测。初步试验所得

到的信息通常不作为确定样品的重要依据。初步试验通常包括观察试样的物态、颜色、气味和进行灼烧试验等步骤。

2.1.1 物态

首先在常温、常压下,观察样品是以何种形态存在。若样品是固体,注意它是无定形还是结晶形,在显微镜或放大镜下观察它的形状,看看样品中是否有两种或几种不同形状的晶体存在。这样可以初步判断样品的纯度。如果样品是液体,应注意观察其中是否有悬浮的固体或有互不相溶的其他液体存在。如果试样为气体,要观察它是否有微粒等杂质存在。有机化合物的物态与其相对分子质量的大小和结构有一定的关系。一般说来,在同系列中,化合物随着相对分子质量增加,气态经液态变为固态。例如烃类, $C_1 \sim C_4$ 是气体, $C_5 \sim C_{10}$ 为液体, C_{17} 以上是固体。单官能团的醇、醛、酮、酸、酯和醚类, C_{10} 以下的多数为液体, C_{10} 以上的基本是固体。但是酰胺类的同系列中,从甲酰胺起就是固体。有机酸或碱的盐类均为固体。碳水化合物和高分子化合物也无一例外地都是固体。

2.1.2 颜色

观察并记录未知样品的颜色,注意颜色是否均匀,是单一的颜色还是夹杂有其他颜色,是试样的颜色还是杂质带来的颜色。多数有机物为白色固体或无色透明的液体,如有颜色,则不外以下三种情况:

1) 分子中的生色基团使化合物产生颜色

有机化合物中,常见的生色基团有双键、三键、羰基、亚硝基、硝基、醌基、偶氮基和氧化偶氮基等,它们的生色能力按上述顺序递增。生色基团的结构中,都含有 π 键。

有颜色的化合物,仅含有碳和氢者,多数为多共轭烯烃或稠环芳烃,且随着共轭体系的增长或稠环数的增多,颜色逐渐变深;稳定的碳正离子、碳负离子有时也有颜色;含有碳、氢和氧者,有醌类和酞类化合物;含有碳、氢、氧和氮者,有亚硝基、硝基和氧化偶氮类化合物。此外,有机染料、颜料和金属配合物等,也有鲜艳的颜色。

就颜色的种类而论,亚硝基、硝基、羰基等常呈黄色;偶氮基、氧化偶氮基常为黄橙和红色;醌基为黄色或红色。

当有机分子结构中生色基团增多时,颜色将随之加深,特别是增加的生色基团与原生色基团处于共轭位置时,颜色明显加深。除生色基团外,分子中有助色基团存在时,将有助于有机物颜色的加深。常见的助色基团有二烷基氨基、烷基氨基、氨基、酰氨基、巯基、羟基、烷氧基、酯基和碘、溴、氯等。它们的助色能力,按上述顺序减弱。助色基团的结构中都含有未共用的p电子对。若化合物分子中只含助色基团,没有生色基团,一般不显颜色。因此,当我们观察到一个有颜色的化合物时,就可以猜测分子中可能含有某些生色基团和助色基团。但是这种猜测不完全可靠,因为,其他原因也能使化合物带有颜色。

2) 化合物被氧化后产生颜色

某些有机化合物,纯品本身无色,但是,贮存过程中受日光照射或与空气中氧接触而变色。例如,苯酚容易被空气中的氧氧化成醌而显红色;苯胺则易被氧化为棕褐色,这是因为这些化合物本身不稳定的缘故。

3) 杂质使化合物带有颜色

有些化合物本身无色，只是因为有颜色的杂质存在，使化合物带有颜色。遇到这种情况时，若为有色液体，可通过蒸馏操作使有色杂质去除；若为有色固体，可采用重结晶法，以活性炭脱色除去有色杂质。

2.1.3 气味

至今还未找出化合物的气味和分子结构间的可靠规律，而且气味也很难作出精确的描述，但许多有机化合物具有独特的气味。对于分析工作者来说，熟悉常见化合物的气味，对于识别一些化合物是很有帮助的。表2-1列出了一些具有特征气味的有机化合物。

表2-1 具有特征气味的有机化合物

气 味	化 合 物
刺激气味	酰氯、氯化苄、 α -氯乙酸酯等；低分子量醛、酸、酸酐
麻醉性气味	低级脂肪醇、醚、卤代烃、芳烃等
苦杏仁味	硝基苯、苯甲醛、苯甲腈
香脂味	香豆精、苯乙醛、香草醛、对-甲氧基苯甲醛、苯乙烯
果香味	酯类（低级酯）
麝香味	麝香酮、乙酸异戊酯、三硝基异丁基甲苯
蒜臭味	大蒜素、二硫醚
恶臭味	硫醇、硫酚、吲哚及其衍生物、异腈、吡啶等
腐腥味	胺类（三甲胺、对-甲苯胺、苄胺等）

在闻化合物的气味时，必须注意，不可面对着化合物，猛烈吸气，以防中毒。有些化合物也有各种不同的味道，如低级醇有酒味，酸有酸味，糖、糖精和多元醇等具有甜味，生物碱具有苦味等。但在分析时，除了极个别的情况外，一般决不允许去尝试未知物的味道，以防止中毒。

2.1.4 灼烧试验

灼烧试验的目的在于了解样品受热时的变化，以便对其性质有个初步了解。在灼烧过程中，应当注意观察：①样品是否可燃，是否爆炸以及燃烧时火焰的性质；②若为固体样品，是否熔化或升华；③有无气体或蒸气放出，若有气体放出，是酸性还是碱性，有无特殊气味；④火焰的特征性如何，灼烧后有无残渣。若有残渣，冷却后加水使其溶解，试水溶液的酸碱性，再加稀酸，观察有无气体放出。

一般有机化合物均能燃烧，燃烧时其火焰特征为：

芳烃及高度不饱和烃	黄色火焰带黑烟
低级脂肪烃	黄色火焰几乎无烟
含氧化合物	火焰无色或带蓝色
卤代烃	火焰带有烟，具有刺激气味
多卤代烃	一般不易燃烧
糖类和淀粉	灼烧时发出焦甜味
蛋白质	灼烧时具有特殊的臭味

一些含氮、含硫的有机物燃烧时，常有氰化氢、硫化氢等气体放出。硝基、亚硝基、偶氮和叠氮化合物灼烧时容易发生爆炸，有的胺、酰胺、腈、铵盐灼烧时分解出氨。萘

等易升华, 盐类难熔化。有些有机碱的盐酸盐灼烧时会发生分解, 产生氯化氢气体。羧酸或磺酸的金属盐灼烧后留有残渣。

2.2 有机元素定性分析

有机元素定性分析的目的, 是鉴定样品中含有哪些元素, 这对于鉴定未知物是一个很重要的步骤。由分析结果可知道样品分子中含有哪些元素, 为进一步做官能团定性省去一些不必要的工作。在一般有机化合物中, 除最常见的元素碳、氢、氧外, 还有氮、硫和卤素, 有时也含有磷、硼、砷等非金属及某些金属元素。

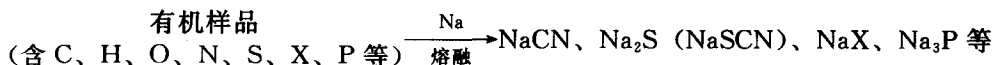
有机化合物都含有碳和氢, 因此, 当知道分析的样品是有机物时, 就不再需要鉴定其中是否含有碳和氢了。化合物中所含的氧元素的鉴定至今还没有简便和满意的方法, 一般是通过以后的溶解度试验和官能团鉴定来判断其是否存在。通常有机元素定性分析主要是作氮、硫、卤素等的鉴定。

有机化合物分子中的原子大多是以共价键相结合的, 要分析有机物中的元素, 必须先将样品进行分解, 使其组成元素转变成相应的无机离子后, 再用无机定性分析的方法来分别鉴定。分解样品的方法很多, 最常用的是钠熔法和氧瓶燃烧法两种。

2.2.1 钠熔法

2.2.1.1 基本原理

有机化合物与金属钠一起加热熔融时, 发生强烈的分解反应, 结果有机物中的氮、硫和卤素等元素转变为氰化钠、硫化钠、卤化钠和硫氰化钠等无机化合物。



将样品钠熔融分解后得到的无机化合物, 溶解于水中, 作为鉴定试液。然后, 再分别鉴定各元素所对应的无机离子。

若样品中同时有氮、硫存在, 分解样品所用金属钠不足时, 可能会有 NaSCN 生成, 过量钠可使 NaSCN 分解:



故在分解样品时, 应尽可能使用稍过量的金属钠。

有些化合物如脂肪族偶氮化合物、芳香族重氮化合物, 钠熔分解时, 其中的氮元素会呈氮气形式逸出; 硝基化合物、硝酸酯、叠氮烷和多卤化物遇到熔融的金属钠时, 会发生爆炸(分解试样应带上护目眼镜), 氮元素则呈氮的氧化物跑掉; 芳香杂环化合物钠熔不易完全分解; 某些胺和氢化偶氮化合物, 钠熔时会生成氨逸出; 凡此种种都会给氮的鉴定带来困难。为了能够在使用钠熔法时检出上述各类化合物中的氮, 可于钠熔之前, 先用锌粉和醋酸还原含氮化合物, 然后取还原产物进行钠熔分解。也可在钠熔时, 在样品中加入葡萄糖, 以提高 CN^- 的生成率。

2.2.1.2 元素的鉴定

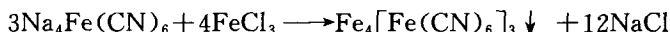
1) 氮的鉴定

(1) 普鲁士蓝试验: 在碱性 ($\text{pH}=13$) 条件下, 试液中的氰离子与硫酸亚铁反应, 生

成黄绿色的亚铁氰化钠（黄血盐）。

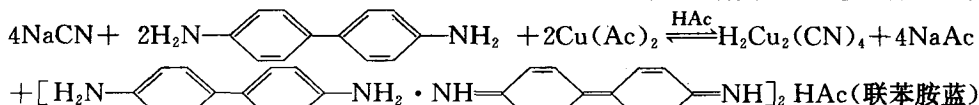


待溶液酸化后，使亚铁氰化钠与高铁离子（ FeCl_3 ）反应，生成亚铁氰化铁（普鲁士蓝）蓝色沉淀。据此鉴定样品中氮的存在。

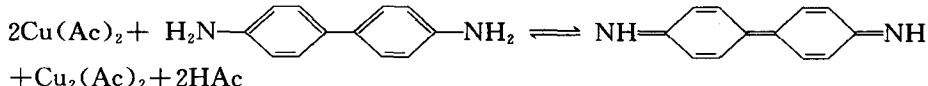


硫酸亚铁中的少量 Fe^{3+} 对 CN^- 的鉴定有影响。为提高检出 CN^- 的灵敏度，常在反应液中加入少量 KF ，使 Fe^{3+} 和 F^- 生成稳定的 $(\text{FeF}_6)^{3-}$ 络离子。溶液中 S^{2-} 的存在，对于鉴定也有干扰。

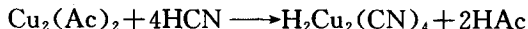
(2) 醋酸铜—联苯胺试验：含有氰根（ CN^- ）的碱性溶液，用醋酸酸化后，与醋酸铜—联苯胺试剂反应，出现蓝色环或蓝色沉淀，表示样品中有氮存在。显色反应机理为：



在反应过程中，联苯胺与醋酸铜之间的氧化还原反应存在下列可逆平衡：



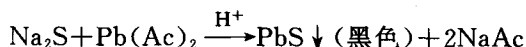
试液中若无 CN^- 存在，上述平衡体系中只存在极微量的联苯胺蓝，通常观察不出来。如有 CN^- 存在，将发生下面的络合反应：



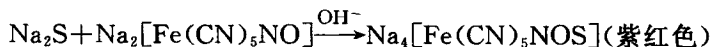
结果，亚铜离子浓度减小，反应向右继续进行，联苯胺蓝浓度增大，出现了可观察到的蓝色。本试验较普鲁士蓝法有更高的灵敏度。 S^{2-} 的存在有干扰，应事先除去。

2) 硫的鉴定

(1) 醋酸铅试验：根据试液中存在的硫离子，在酸性介质中与加入的铅离子反应，产生黑色硫化铅沉淀来证明样品中硫的存在。反应为：



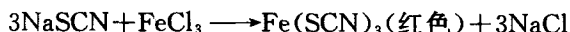
(2) 亚硝基铁氰化钠试验：在碱性介质中，硫离子与亚硝基铁氰化钠反应，生成紫红色的硫代亚硝基铁氰化钠。反应式如下：



若呈正反应，则表示样品中有硫。

3) 硫和氮的同时鉴定

硫和氮共存，若钠熔时钠量不足，则硫与氮以 SCN^- 形式存在，向溶液中加入 Fe^{3+} 时，溶液出现血红色。其反应为：



如果在鉴定氮和鉴定硫的试验中，都获正结果，则不必再作本试验。相反，若在上述两试验中都呈负反应时，则应做本试验。只有在 N、S 的鉴定均为负结果， SCN^- 又不存在时，才可确认样品不含 N 和 S。

4) 卤素的鉴定