



北京市高等教育精品教材立项项目

有机分析

第二版

朱嘉云 主编 张 红 王利人 编



化学工业出版社
教材出版中心

北京市高等教育精品教材立项项目

有机分析

第二版

朱嘉云 主编

张 红 王利人 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机分析/朱嘉云主编; 张红, 王利人编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2004. 6
北京市高等教育精品教材立项项目
ISBN 7-5025-5725-3

I. 有… II. ①朱… ②张… ③王… III. 有机分
析-高等学校-教材 IV. 0656

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 056944 号

北京市高等教育精品教材立项项目

有 机 分 析

第二版

朱嘉云 主编

张 红 王利人 编

责任编辑: 王文峡

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×960mm 1/16 印张 15 字数 308 千字

2004 年 7 月第 2 版 2004 年 7 月北京第 12 次印刷

ISBN 7-5025-5725-3/G · 1495

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第一版前言

有机分析教材是根据化学工业部教育司于1987年2月在广州召开的全国工业分析专业教材会议上制定的有机分析教学大纲及1988年11月于武汉会议通过的编写提纲编写的。

根据教学大纲规定,本书只编写有机分析课程理论部分的内容。关于实验内容,单独编写实验教材,另册出版。

在编写过程中,力求结合生产实际和学生实际水平,应用有机化学的基本知识,密切联系有机化合物的理化性质,结合有机化合物的特性反应,阐述了有机分析的主要内容,它们是:单纯有机化合物的系统鉴定法;有机元素和官能团的定量测定方法和有机混合物的分离提纯等。各章详细叙述了各方法的基本原理、测定条件和适用范围。使学生通过本课程的学习能正确掌握常见有机化合物定量分析方法,并能灵活运用这些知识分析和解决实践中遇到的问题。

本着少而精和理论联系实际的原则,本书所选鉴定和测定方法,以工厂生产常用的化学分析方法为主,并适当介绍一些仪器分析手段。例如,官能团的红外光谱特征;示差吸收热导法测定碳、氢、氮;离子选择性电极法和库仑法测定卤素;气相色谱法测定烷氧基等。

本教材在介绍各种方法时,采用国家标准《有机化工产品分析术语》,并按国家标准进行方法讨论。例如,物理常数测定中,沸点和沸程的校正;密度的校正等。

根据我国推行法定计量单位制的要求,本书采用了法定计量单位制的术语。书中列出了较多的问题和习题,供学生思考和练习,以培养分析问题和解决问题的能力。书后列出的衍生物表中,化合物的数量有限,仅供课堂教学和实验用。

参加本书编写工作的有朱嘉云(第一、第二、第三章),孙如相(第四、第五章)。并由朱嘉云统一修改定稿。

谢承家担任主审。参加审稿的还有王田、李楚芝、刘卓英、周邦玉、赵连德、章厚林、谢惠波、袁琨。他们对初稿提出了宝贵的意见,特此一并致谢。

由于编者业务水平、教学经验有限,书中错误和不妥之处一定不少。特别是理论教材与实验教材的衔接等方面有待进一步探讨。敬请使用本教材的同志和读者提出批

评和指正，不胜感谢。

编者

1990 年 12 月

第二版前言

《有机分析》(第二版)是2004年北京市高等教育精品教材立项项目,是根据目前教学改革的要求,在第一版《有机分析》使用的基础上修订而成的。

有机分析是分析化学的一个重要分支,是分析检测专业的一门重要的专业技能课。在生产和科研各个领域应用十分广泛,已成为有机化学工业、石油化工、医药卫生、食品化学、生物化学和环保科学等各个领域从事生产实际和科学研究不可缺少的重要手段。

高等职业教育旨在培养技术应用型人才,对于理论教学以应用为目的,以必需够用为度,教学重点放在讲清概念,强化应用上。《有机分析》(第二版)以上述的教学指导思想为原则,在编写过程中,以工厂生产常用的化学测定方法为主,应用有机化学的基本知识,密切联系有机化合物的理化性质,结合有机化合物的特性反应,阐述了有机化学分析的主要内容,其内容包括:单纯有机化合物的系统鉴定、有机元素和官能团的定量测定方法及有机混合物的分离提纯及色层分离法等,各章详细叙述了各方法的基本原理、测定条件和适用范围。结合理论安排了相关实验,选择和编写实验项目和实验方法时结合生产实际并遵循国家有关标准,突出职业技能培养,力求结合生产实际培养学生的操作动手能力,掌握各种测定方法。书中列出了较多的思考题和习题,供学生思考和练习。书后列出的衍生物表中化合物的数量有限,仅供课堂教学和实验用。

本书由朱嘉云主编,张红参加编写第1~6章,王利人参加编写第7~9章。

本书由北京化工大学申请北京市高等教育精品教材立项,是北京化工大学职业技术学院组织编写的系列精品教材之一。在编写及出版的过程中,得到了北京化工大学职业技术学院朱长发院长、王一珉副院长及相关部门人员的大力支持,在此表示感谢!

对参加编写《有机分析》(第一版)的孙如相老师和参加审定的谢承家、王田、李楚芝、刘阜英、周邦玉、赵连德、章厚林、谢惠波、袁琨等老师,在此一并表示感谢!

此外,本书编写中参考了大量文献资料,谨向有关专家及原作者表示感谢!对大力支持该书出版的化学工业出版社表示感谢!

由于编者业务水平、教学经验有限，书中错误和不妥之处在所难免。敬请读者给予指正，不胜感谢。

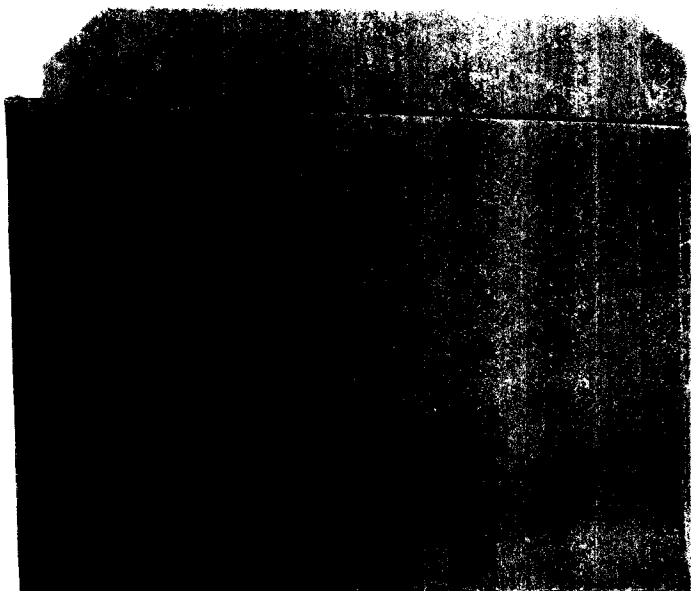
编者

2004 年 5 月

内 容 提 要

本书为北京市高等教育精品立项项目，根据高职高专有机分析教学大纲编写。全书分三部分。第一部分为有机化合物系统鉴定，介绍有机化合物物理常数的测定、元素定性分析、溶度试验、官能团的检验、查阅文献及衍生物的制备等。第二部分为有机定量分析，包括常见元素和官能团的定量测定方法。第三部分为混合物分离，叙述有机混合物的分离方法及分离方法的选择、拟定，重点介绍了色层分离方法。本书结合理论教学，安排了相关实验，其实验项目和实验方法力求结合生产实际，突出动手能力和操作技能的培养。

本书为高等院校、高等职业技术学院分析检测及相关专业教学用书，也可供相关企业及科研部门从事有机分析的人员参考。



目 录

1 绪论	1
1.1 有机分析的发展	1
1.2 有机分析的特点	1
1.3 有机分析的一般步骤	2
2 物理常数的测定	4
2.1 熔点的测定	4
2.1.1 熔点测定方法	5
2.1.2 熔点测定的影响因素	6
实验 2.1 熔点的测定——毛细管法	8
2.2 沸点的测定	10
2.2.1 沸点测定方法	10
2.2.2 沸程测定方法	11
2.2.3 沸点和沸程的校正	12
实验 2.2 沸点的测定——毛细管法	15
2.3 密度的测定	16
2.3.1 密度瓶法测定密度	17
2.3.2 韦氏天平法测定密度	18
实验 2.3 密度瓶法测定密度	20
实验 2.4 韦氏天平法测定密度	21
2.4 折射率的测定	22
2.4.1 阿贝折射仪的工作原理和构造	22
2.4.2 折射率测定法的应用	24
实验 2.5 折射率的测定	26
2.5 比旋光度的测定	28
2.5.1 旋光度和比旋光度	29
2.5.2 旋光度的测定	30
实验 2.6 比旋光度的测定	33
习题	35

3 有机化合物的初步试验	37
3.1 初步审察.....	37
3.1.1 物态审察.....	37
3.1.2 颜色审察.....	37
3.1.3 气味审察.....	37
3.2 灼烧试验.....	38
实验 3.1 初步审察和灼烧试验	39
习题	40
3.3 元素定性分析.....	40
3.3.1 钠熔法.....	41
3.3.2 元素的鉴定.....	41
实验 3.2 元素定性分析——钠熔法	43
习题	45
4 溶度分组试验	46
4.1 分组系统.....	46
4.2 溶度试验.....	47
4.3 溶解行为与分子结构的关系.....	47
4.3.1 在水中的溶解性.....	47
4.3.2 在乙醚中的溶解性.....	48
4.3.3 在 5%NaOH 溶液及 5%NaHCO ₃ 溶液中的溶解性	48
4.3.4 在 5%HCl 溶液中的溶解性	49
4.3.5 在冷浓 H ₂ SO ₄ 中的溶解性	50
实验 4.1 溶度试验	51
习题	53
5 有机官能团的检验	55
5.1 烃类的检验.....	55
5.1.1 烷烃的检验.....	55
5.1.2 烯烃和炔烃的检验.....	56
5.1.3 芳烃的检验.....	57
5.2 卤代烃的检验.....	58
5.2.1 硝酸银醇溶液试验.....	58
5.2.2 碘化钠-丙酮溶液试验	59
5.3 有机含氧化合物的检验.....	59

5.3.1 醇类化合物的检验.....	59
5.3.2 酚类化合物的检验.....	62
5.3.3 羰基化合物的检验.....	63
5.3.4 羧酸及其衍生物的检验.....	65
5.4 有机含氮化合物的检验.....	68
5.4.1 胺类化合物的检验.....	68
5.4.2 硝基化合物的检验.....	70
5.5 有机含硫化合物的检验.....	71
5.5.1 硫醇、硫酚的检验.....	71
5.5.2 磺酸类的检验.....	72
实验 5.1 官能团的检验	73
习题	77
6 查阅文献和制备衍生物.....	80
6.1 查阅文献.....	80
6.2 未知物的确证.....	81
6.3 衍生物的制备.....	81
6.3.1 选择衍生物的原则.....	81
6.3.2 部分化合物的重要衍生物的制备.....	82
6.4 未知物分析报告示例.....	84
实验 6.1 未知物分析	85
习题	87
7 有机元素定量分析.....	89
7.1 概述.....	89
7.2 元素的测定.....	90
7.2.1 碳和氢的测定.....	90
习题	94
7.2.2 氮的测定.....	95
实验 7.1 食品中蛋白质的测定	101
习题.....	103
7.2.3 卤素的测定	103
实验 7.2 氧瓶燃烧法测定有机卤含量	110
习题.....	111
7.2.4 硫的测定	112

8 有机官能团定量分析	114
8.1 概述	114
8.1.1 官能团定量分析的特点	114
8.1.2 官能团定量分析的一般方法	115
8.2 烃类化合物的测定——烯基化合物的测定	115
8.2.1 概述	115
8.2.2 卤素加成(卤化)法	115
8.2.3 催化加氢法	119
实验 8.1 韦氏法测定油脂碘值	121
习题	123
8.3 含氧化合物的测定	123
8.3.1 羟基化合物的测定	123
实验 8.2 乙酸酐-乙酸钠-乙酰化法测定季戊四醇	128
习题	129
实验 8.3 高碘酸氧化法测定丙三醇含量方法的对比	129
习题	131
8.3.2 羰基化合物的测定	131
实验 8.4 甲醛含量测定——亚硫酸钠法	137
实验 8.5 盐酸羟胺肟化法测定甲基异丁基酮含量——电位滴定法	138
习题	139
8.3.3 羧基和酯基的测定	140
实验 8.6 阿司匹林片含量测定	145
实验 8.7 皂化-离子交换法测定乙酸乙酯含量	146
习题	148
8.3.4 烷氧基的测定	149
8.3.5 糖类的测定	151
习题	156
8.4 含氮化合物的测定	157
8.4.1 胺类化合物的测定	157
实验 8.8 咖啡因含量测定——非水滴定法	162
实验 8.9 重氮化法测定磺胺二甲嘧啶含量	163
习题	165
8.4.2 硝基化合物的测定	165
8.5 巯基和硫醚基的测定	167
8.5.1 概述	167

8.5.2 巯基的测定	168
8.5.3 硫醚基的测定	169
8.6 有机物中水分的测定	169
8.6.1 概述	170
8.6.2 卡尔·费休法	171
实验 8.10 卡尔·费休法测定微量水分	177
习题	178
9 有机混合物的分离	180
9.1 混合物分离的一般步骤	180
9.1.1 物理分离法	180
9.1.2 化学分离法	182
9.1.3 二元混合物的分离	182
9.1.4 多元混合物的分离	184
习题	186
9.2 色层分析法	186
9.2.1 概述	186
9.2.2 纸层析法	187
实验 9.1 纸层分析(上行法)	192
实验 9.2 纸层分析《环形法》三种染料分离	193
9.2.3 薄层层析法	194
实验 9.3 食品中防腐剂苯甲酸(钠)和山梨酸(钾)的测定	202
实验 9.4 硝基苯胺三种异构体中邻硝基苯胺的含量测定	205
9.2.4 柱上吸附层析分离法	207
9.2.5 柱上离子交换分离法	209
习题	212
主要参考文献	213
附录 衍生物表	215

1

绪 论

1.1 有机分析的发展

有机分析的对象是有机化合物。它是研究有机化合物分离、鉴定和测定的一门科学，是人类认识有机物质世界的重要手段之一，是分析化学的一个重要分支。

从有机物及相关科学的发展历史可以看出，在这些学科的兴起和发展过程中，有机分析起了十分重要的作用。早在 18 世纪末，化学家就开始用分析方法研究了大量的有机物质。当时法国的拉瓦锡发现各种不同的有机物质都含有碳和氢元素。此外，他通过实验作出结论：植物主要由碳、氢和氧 3 种元素组成，动物主要由碳、氢、氧和氮组成。从此使人们认识到，由少数几种元素组成了数目庞大的有机化合物。这是有机化学分析科学上的一次飞跃。后来拉瓦锡对有机物质中的碳、氢作了定量测定，虽然结果比较粗糙，并不令人满意，但这是有机分析由定性分析过渡到定量分析的开始。

早期的分析方法，常以重量法和气量法为基础，随着生产的发展，人们对快速分析提出了更高的要求。19 世纪 80 年代，克达尔建立了以容量法为基础的简便、快速测定有机物质中氮含量的方法。

有机物质中主要元素的常量分析方法，到 19 世纪末，已基本齐全。20 世纪初，奥地利人普列格尔系统地发展了有机物质的微量测定方法，此方法的建立和应用大大推动了天然有机化合物的研究。与此同时，人们也逐步创立了有机官能团的分析方法，这是科研和生产中应用最多、最普遍的有机分析方法。

按任务的不同，有机分析可以分为有机定性分析和有机定量分析两部分。有机定性分析的任务是确定有机化合物的组成和结构，有机定量分析的任务是测定有机化合物的含量。在研究未知物时，一般应先用定性分析的方法，以便选择测定这些组分最适当的定量分析方法。但在实际工业生产中，因为产品多为已知的，含有的杂质也是已知的，因此，经常的大量的分析工作是进行有机定量分析。

1.2 有机分析的特点

有机分析的对象是有机物，而有机物与无机物在分子结构和理化性质上有很多本质的差别。因此，在进行有机分析时，必须考虑有机物的特殊性质及以下的特点和要求。

(1) 溶剂的选择 无机物分析大多可以通过直接或间接的方法在水溶液中进行，而有

机化合物由于分子中原子间大多以共价键和弱极性键结合，所以一般难溶于水，而较易溶于适当有机溶剂中。只有少量低相对分子质量化合物或离子型化合物可以溶解于水，但溶解度差别很大。因此，在有机分析前，首先要选择适当的溶剂，所选择的溶剂最好同时溶解试样和试剂，同时对分析结果不发生影响。另外，水分的存在常会干扰分析结果。

(2) 反应速率慢，副反应多 无机分析中的反应主要是以离子间反应为基础，反应速率快；而多数有机化合物，在溶剂中不发生电离，以分子状态存在，所以，反应常在分子间进行，反应速率缓慢，并有复杂的副反应。有些反应不能进行到底，达到一个动态的平衡。因此要设法提高反应速率，缩短分析时间，避免副反应的发生。这就要求严格遵守反应条件。

(3) 有机分子结构复杂 有机分析中，通常利用官能团特性反应来进行试样的鉴定与测定。有机官能团的反应活性，常受分子中其余部分结构的影响，同一种官能团，在不同化合物中往往表现出不同的反应活性。如：溴的四氯化碳溶液能与烯烃发生加成反应，使溴的颜色褪去。这是检验烯经常用的定性反应。但是当双键上具有电负性取代基时，双键的活性明显减弱，溴的加成反应就难以进行。因此，进行有机分析时，应同时考虑各官能团的共性和其在不同分子中的特殊性。根据不同的分析对象，选择适当的分析方法。

与上述相反，某些试剂对某官能团是正性反应，但某些不含这种官能团的化合物也有类似的正性反应。例如溴的四氯化碳溶液，能与烯烃发生加成反应，而酚、芳胺等化合物也能使溴的四氯化碳溶液的红棕色褪去。即某些试剂对某个官能团并不具有专一性。因此，选择分析方法时，应从试样、试剂、溶剂、反应条件上全面考虑。

1.3 有机分析的一般步骤

有机分析的试样可能是已知的，也可能是未知的。已知的试样通常是生产或科研中的原料、半成品或成品。此类试样应该根据需要控制的项目，选择适当的分析方法，按各类规定标准进行分析检验。

对于未知物试样则可分为两类，一类是全新的化合物，文献上没有记载。例如从天然产品中提取分离出来的或新合成的有机化合物，需要建立分子式或分子结构，这是一项精细而复杂的研究工作，在这里不做详细的讨论。另一类所谓的“未知物”。是前人已经研究过，在文献上也有记载，它仅仅对当时的分析工作者来说是未知的。现仅对第二类未知物的一般分析步骤叙述如下。

(1) 初步检验 观察试样的物态、晶形、颜色、气味等。

(2) 灼烧试验 观察试样加热时所起的变化，如熔化、升华、爆炸等现象，燃烧时火焰的性质、灼烧后有无残渣及残渣的水溶性及酸碱性。

(3) 物理常数的测定 一般固体物质先测定它的熔点，液体物质先测定沸点，熔点范围若超过 1°C ，或沸点范围超过 3°C ，表示试样不纯，必须分离提纯。必要时再测定密度、折射率、比旋光度等作为参考。

(4) 元素定性分析 一般不做碳、氢、氧的鉴定,主要是鉴定氮、硫、卤素。若灼烧时留有残渣,再做金属元素鉴定试验。

(5) 分组试验 根据试样在某些溶剂中的溶解行为,或对某些酸碱指示剂的颜色反应,对化合物进行分组并初步判断试样是酸性、碱性还是中性。

(6) 官能团检验 根据元素定性及分组试验,就可查阅有关的文献资料,初步推断未知物为某几类,然后对这几类化合物所具有的特征官能团,选择适当的方法进行鉴定,从而确定未知物属于哪种类型的有机化合物。

(7) 查阅文献 鉴定进行到此,未知物的可能性已限于某一类。于是进一步查阅文献,推断试样可能是哪几种化合物或哪一个化合物。

(8) 制备衍生物 由文献中查出可能的化合物后,制备出它的固体衍生物,测定衍生物的熔点,与文献中所记载的数据进行比较,如果相同,就能对被鉴定的未知物作出肯定的结论。

以上步骤仅应用于纯化合物的鉴定,如果是混合物,应首先进行分离提纯。

当遇到一个全新的化合物时,要确定其结构一般还要进行下列分析步骤。

(9) 元素定量分析及相对分子质量的测定 元素定量分析可以得到实验式,待相对分子质量测定后可得到化学式。

有机元素分析是研究有机物质的最古老的方法。对纯粹的化合物来说,根据元素定量分析的结果,可求出它的实验式,但是无法确定元素是以何种结构形式存在,更无法知道它是何种化合物。若纯粹化合物的相对分子质量已知,则根据实验式能确定它的化学式。

(10) 官能团定量分析 确定官能团在分子中的百分比,推算出分子中所含官能团的数目。

官能团分析是目前在有机物质测定中应用得最普遍的方法。它是利用官能团的特性反应,根据反应中消耗试剂的量来计算它的含量。所以,根据分析数据,不仅可以了解某种化合物的纯度和部分结构式,还可测定混合物中某种化合物的含量。因此,官能团分析具有更大的实用意义。

有机混合物分离和纯化,也是有机分析的重要内容。分离是将混合物的各组分逐个分开。一般是根据各组分之间化学性质的不同、极性的差别及挥发性的不同,选择适当的方法进行分离。纯化是从物质中去除杂质,对固体物质而言,常采用重结晶、升华等操作,对液体物质,一般利用蒸馏、分馏、萃取等方法来使物质纯化。层析法是近代有机分析中应用最广泛的分析方法之一,既可以用于有效地分离复杂混合物,又可以用来鉴定物质,尤其适合于少量物质的处理。

2

物理常数的测定

有机化合物的物理常数主要包括熔点、沸点、密度、折射率和比旋光度等，它们分别以具体的数值表达化合物的物理性质；物理性质在一定程度上反映了分子结构的特性。所以，物理常数是有机化合物的特性常数。通过物理常数的测定来鉴别有机化合物是十分重要的。此外，杂质的存在必然引起物理常数的改变，所以，测定物理常数也可作为检验其纯度的标准。如对某化合物按选定的优化方法连续提纯两次后，其物理常数仍然保持不变，一般即可认为该化合物是纯品，反之，即为不纯的物质。事实上，有机化工生产中，原料、中间体和产品是否符合质量要求，常以物理常数作为控制质量检验的重要方法。

固体试样可以测定熔点，液体试样测定密度、折射率等。具有旋光活性的物质还可以测定比旋光度。

2.1 熔点的测定

熔点是检验化合物纯度的标志。在有机物的鉴定中，所制备的衍生物的熔点是作判断时的最重要的依据之一。所以熔点的测定是有机定性分析中一项极重要的操作，熔点测得不准往往会导致错误的结论。

在常温常压下，物质受热时从固态转变成液态的过程叫做熔化。反之，物质放热时从液态转变为固态的过程叫做凝固。在一定条件下，固态和液态达到平衡状态相互共存时的温度，就是该物质的熔点。物质从开始熔化至全都熔化的温度间隔，称为熔点范围或熔距。

纯物质通常有很敏锐的熔点，熔点范围狭窄，一般不超过 1°C ，同一化合物的不纯试样则在较低温度下熔化，熔点范围较宽，通常在 1°C 以上。所以，熔点是检验固体有机化合物纯度的重要标志。

在鉴定某一化合物时，如果能取得该化合物的标准品作比较，则熔点可作为鉴定该化合物的证据。如果试样的熔点与标准品熔点相近，但熔距较宽，说明试样中含杂质较多，可将其提纯后再测。如果实验的目的是验证 A 和 B 是否为同一物质。可以将它们研细并以等量混合，然后，测定混合物的熔点。若熔点下降或熔距增宽，就可以得出结论，它们不是同一化合物。如果混合物的熔点与纯 A 和纯 B 的熔点相同，那么 A 和 B 几乎肯定是同一化合物了。