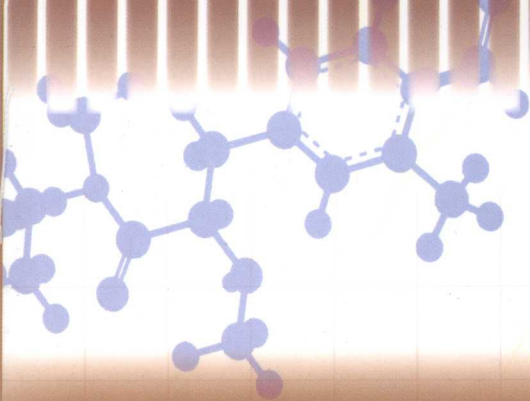
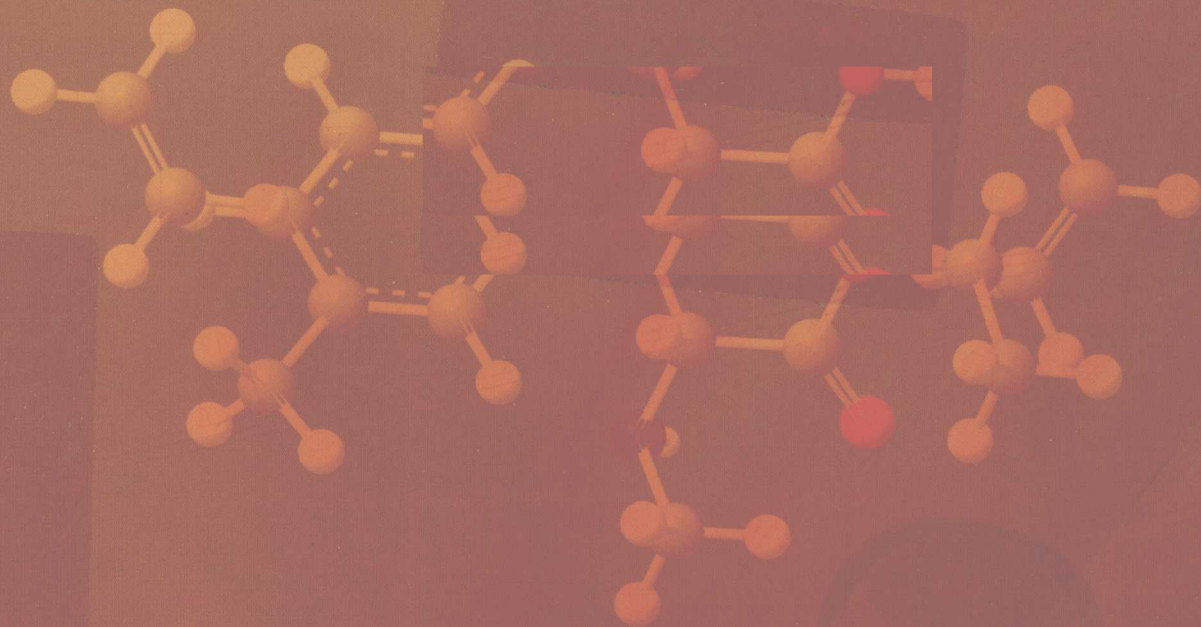




化工分析技术

HUAGONG
FENXI
JISHU

陈智栋 何明阳 主 编
吴国琪 郭登峰 副主编



化学工业出版社

本书以分析对象为主线、仪器分析方法为手段、实用性为目标进行编写,主要介绍了:化合物物性测试方法、离子的分析方法、离子的分析检测、有机化合物结构分析、有机化合物色谱分析、催化材料性能测试、高分子材料性能分析测试、定量分析的一般步骤等方面的内容。

本书既可作为科研院所、生产企业等相关行业技术人员的工具书;也可作为高等学校本科、专科相关专业学生的教材,研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化工分析技术/陈智栋,何明阳主编. —北京:化学工业出版社,2010.1
ISBN 978-7-122-07424-9

I. 化… II. ①陈…②何… III. 化学工业-分析方法
IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 237559 号

责任编辑:曾照华

责任校对:战河红

文字编辑:向东

装帧设计:杨北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张16½ 字数404千字 2010年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化工分析技术是从事化学、化工研究、开发、生产和质量控制等专业人员必备的一项技术，也是高等学校化学、化工及相关专业本科、专科学生必修的一门课程。

本书在总结大量文献的基础上，以分析对象为主线、仪器分析方法为手段、实用性为目标进行编写，既可以作为高等学校本科、专科相关专业学生的教材及研究生的教学参考书，也可以作为科研院所、生产企业等相关技术人员的工具书。为了读者能方便地查阅到文献出处，在编写此书时，在章后列出参考文献供读者查阅。

全书共分9章，何明阳编写第1章，并做了整体统稿校对；陈智栋编写第3、4章；郭登峰编写第6章；吴国琪编写第2、5、9章；俞强编写第8章；李明时编写第7章。

由于分析技术发展迅速，各类相关文献层出不穷，加上编者水平有限，不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

江苏工业学院孙小强、陈群、席海涛和孟启教授对本书的编写提出诸多建设性意见和建议，在此表示衷心的感谢！同时，对书中所引用文献资料的中外作者致以衷心的感谢！

编者

2009年12月于江苏常州

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的发展	1
1.2 仪器分析法的种类	1
1.3 仪器分析的特点	2
1.4 仪器分析时的注意事项	2
第 2 章 化合物物性测试方法	3
2.1 熔点	3
2.1.1 熔点定义	3
2.1.2 熔点与分子结构的关系	4
2.1.3 熔点的测定	6
2.1.4 熔点的校正	7
2.2 沸点的测定	8
2.2.1 沸点定义	8
2.2.2 沸点与分子结构的关系	9
2.2.3 沸点的测定	9
2.2.4 沸点的校正	9
2.3 相对密度的测定	10
2.3.1 概述	10
2.3.2 相对密度和分子结构的关系	11
2.3.3 相对密度的测定	11
2.4 折射率测定	12
2.4.1 概述	12
2.4.2 光的折射	13
2.4.3 阿贝折光仪测定原理	14
2.4.4 测定过程	15
2.5 旋光度的测定	15
2.5.1 概述	15
2.5.2 偏振光及比旋光度	16
2.5.3 旋光度的测定	17
2.6 黏度测定	18
2.6.1 石油产品运动黏度的测定（毛细管黏度计法）	18
2.6.2 条件黏度的测定（恩格勒式黏度计法）	19
2.7 闪点测定	20
2.7.1 石油产品闭口闪点测定法	20

2.7.2 石油产品开口闪点测定法	21
参考文献	22
第3章 离子的分析方法	23
3.1 离子分析的目的和意义	23
3.2 光谱分析法	23
3.2.1 光谱分析法的分类	23
3.2.2 光谱分析法的仪器	24
3.3 紫外-可见分光光度法	27
3.3.1 朗伯-比耳定律	27
3.3.2 紫外-可见分光光度计	29
3.3.3 分析条件的选择	30
3.3.4 紫外-可见分光光度法的应用	32
3.4 原子发射光谱法	33
3.4.1 原子发射光谱法原理	33
3.4.2 原子发射光谱法仪器	33
3.4.3 原子发射光谱法的应用	35
3.5 原子吸收光谱法	36
3.5.1 原子吸收光谱法的基本原理	36
3.5.2 原子吸收光谱法仪器	37
3.5.3 原子吸收光谱法的干扰及其消除	40
3.5.4 分析方法	41
3.5.5 元素的形态分析	42
3.6 电化学分析法	42
3.6.1 电位分析法	43
3.6.2 伏安法	46
3.6.3 电解和库仑分析法	49
3.6.4 电导分析法	54
3.7 离子色谱法	56
3.7.1 离子交换剂	57
3.7.2 仪器构造	57
3.7.3 影响离子洗脱顺序的因素	57
3.7.4 双柱离子色谱法	58
3.7.5 单柱离子色谱法	60
3.7.6 离子色谱的干扰	61
3.7.7 离子色谱分析中注意的问题	62
参考文献	63
第4章 离子的分析检测	64
4.1 锂、钠和钾离子分析方法	64
4.1.1 锂离子分析方法	64
4.1.2 钠离子分析方法	64

4.1.3 钾离子分析方法	65
4.2 镁、钙和钡离子分析方法	65
4.3 铜、银和金离子分析方法	66
4.4 锌、镉和汞离子分析方法	69
4.5 钛、钒离子分析方法	71
4.6 铬、钼、钨和锰离子分析方法	73
4.7 铁、钴、镍、钯和铂离子分析方法	75
4.8 铝、镓、铟离子分析方法	78
4.9 锗、锡和铅离子分析方法	80
4.10 砷、锑和铋离子分析方法	82
4.11 阴离子的分析检测	83
4.11.1 氟、氯、溴、碘离子分析方法	83
4.11.2 硫酸根离子分析方法	84
4.11.3 硝酸根离子分析方法	84
4.11.4 亚硝酸根离子分析方法	84
4.11.5 磷酸根离子分析方法	85
4.11.6 碳酸根离子分析方法	85
4.11.7 氰根离子分析方法	86
参考文献	86
第5章 有机化合物结构分析	91
5.1 红外光谱	91
5.1.1 基本原理	91
5.1.2 红外光谱与分子结构	96
5.1.3 仪器和实验技术	100
5.1.4 各类有机化合物的红外光谱特征	102
5.1.5 红外光谱图的解析	110
5.2 质谱	111
5.2.1 基本原理	112
5.2.2 常见离子峰的判别与分子量的测定	114
5.2.3 常见有机物的质谱及解析	121
5.2.4 质谱解析过程	132
5.3 核磁共振波谱	133
5.3.1 基本原理	134
5.3.2 核磁共振氢谱	138
5.3.3 核磁共振碳谱	147
参考文献	150
第6章 有机化合物色谱分析	151
6.1 色谱法基本原理及分类	151
6.1.1 色谱法基本原理	151
6.1.2 色谱法分类	151

6.2 气相色谱仪和分析方法	152
6.2.1 气相色谱流程与气相色谱仪结构	152
6.2.2 气相色谱基本理论	154
6.2.3 气相色谱定性定量方法	157
6.2.4 气相色谱固定相及色谱条件选择	161
6.2.5 气相色谱检测器	165
6.3 液相色谱仪器和分析方法	171
6.3.1 高效液相色谱仪结构	172
6.3.2 高效液相色谱固定相和流动相	173
6.3.3 高效液相色谱分类	176
6.3.4 高效液相色谱分离类型的选择	179
6.3.5 液相色谱检测器	180
6.4 色谱法的典型应用	182
6.4.1 烷烃的分析	182
6.4.2 芳烃的分析	182
6.4.3 醇、酚类的分析	183
6.4.4 醛、酮的分析	184
6.4.5 酸和酯类的分析	185
6.4.6 硝基化合物的分析	185
6.4.7 挥发性卤代烃的分析	186
6.4.8 胺类化合物的分析	187
6.4.9 磺胺类药物的 HPLC 分析	187
参考文献	188
第7章 催化材料性能测试	189
7.1 催化材料的宏观物性分析	189
7.1.1 颗粒度测定	189
7.1.2 密度测定	190
7.1.3 机械强度测定	191
7.2 比表面积、孔结构分析	191
7.2.1 比表面积的测定	191
7.2.2 孔体积的测定	193
7.2.3 孔隙率	194
7.2.4 平均孔半径	194
7.2.5 孔径分布	195
7.3 催化材料物相性质及形貌分析	196
7.3.1 X 射线衍射	196
7.3.2 热分析	198
7.3.3 电子显微镜	199
7.4 催化剂表面形态和组成分析	201
7.4.1 X 射线光电子能谱法	201

7.4.2 紫外光电子能谱法	202
7.4.3 俄歇电子能谱法	202
7.5 固体酸碱催化剂的表观酸碱性强度的分析	203
7.5.1 酸中心的类型及鉴定	203
7.5.2 固体酸的强度和酸量测定	204
参考文献	205
第8章 高分子材料性能分析测试	206
8.1 聚合物分子量的测定方法	206
8.1.1 数均分子量的测定	207
8.1.2 黏均分子量的测定	209
8.1.3 凝胶渗透色谱方法	213
8.2 聚合物材料力学性能测定	217
8.2.1 描述材料力学性能的基本参数	217
8.2.2 聚合物材料拉伸试验	220
8.2.3 聚合物材料冲击试验	224
8.2.4 聚合物材料弯曲试验	226
8.3 聚合物耐热性能测定	228
8.3.1 聚合物材料耐热性的评价方法	228
8.3.2 维卡耐热温度的测定	229
8.3.3 热变形温度的测定	230
8.4 聚物流变性能测定	231
8.4.1 表征聚物流变性能的基本参数	231
8.4.2 聚合物熔体流动速率的测定	233
8.4.3 聚合物零剪切黏度的测定	234
8.4.4 聚物流动曲线的测定	237
参考文献	239
第9章 定量分析的一般步骤	241
9.1 分析方法选择的一般流程	241
9.2 试样的采集与制备	241
9.2.1 试样的采集	241
9.2.2 试样的处理	243
9.2.3 试样的分解和溶解	244
9.3 测定方法的选择	250
9.4 分析结果准确度的保证与评价	251
参考文献	253

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的发展

在 19 世纪化学作为自然科学的一个领域开始不断被完善，与物理学、数学等领域相比，是比较新的一门科学。但是主要在 19 世纪的后半期，在许多元素的发现过程中，分析化学有着极大的贡献。接着开始出现了大量的有机物合成，随着 Liebig Pregl 等人确立了微量元素的分析方法，有机官能团的分析方法也相继确立。但是，这些分析化学的方法大多需要熟练的技术及较长的时间，随着工业的快速发展，要求迅速进行微量测量，且短时间内提供分析数据的情况越来越多。

Bunsen 和 Kirchhoff 对 Cs, Rb 的发现（火焰分析法的起源，1860 年）被认为是仪器分析的起源，仪器分析法的鼎盛期是电子技术发展的第 2 次世界大战结束后，例如红外分光光度计，在 1945 年由 Baird 公司、Perin-Elmer 公司上市的自动记录式的红外分光光度计。现在傅里叶变换红外分光光度计可以自由的使用，另外许多研究室拥有简单的测定装置。因此许多需要熟练的技术又费时间的化学分析领域被仪器分析所代替，省力、迅速、高灵敏度，适用于微量样品等特点，使仪器分析发挥了重要作用。从现行的化学工业生产来看，依赖于仪器分析的比重不断增大，所以说，本书的内容主要以介绍仪器分析为主，其中也包含一些物性测试的方法，特别是围绕石油化工方面的测试技术，所以也是本书定名为“化工分析技术”的缘故。

1.2 仪器分析法的种类

仪器分析法有很多，原理上大致可分为电磁波分析、电化学分析、分离分析以及其他分析 4 个种类。在本书的各个种类中，列举了下面的方法。本书是以入门为中心，许多的重要的方法如放射能分析法等就不列入其中。

物性分析测试	第 2 章
电磁波分析	
(1) 分光光度分析（可见，紫外）	第 3 章
(2) 荧光光度分析	第 3 章
(3) 红外吸收光谱分析法	第 5 章
(4) 核磁共振分析法	第 5 章
(5) 原子吸收光谱分析	第 3 章
(6) 原子发射和等离子发射光谱分析	第 3 章
电化学分析法	第 3 章
分离分析	
色谱分析	第 3 章、第 8 章

其他的分析方法

- | | |
|----------------|-------|
| (1) 质谱分析 | 第 5 章 |
| (2) 射线衍射 (XRD) | 第 8 章 |
| (3) 热分析 | 第 8 章 |
| (4) 电子显微镜 | 第 8 章 |

1.3 仪器分析的特点

① 良好的选择性。仪器分析法是将物质本身所具有的性质进行选择性地检出并转变为电信号, 因此在进行分析检测时, 有时不需要特殊的分离。

② 快速。在化学分析中, 化合物或离子等分离要进行分解、沉淀、过滤、蒸馏等各种操作的前处理是必不可少的, 而仪器分析在样品的前处理方面比较简单。因此适用于工业生产的管理分析, 而且经济易行。

③ 分析的灵敏度高及样品微量化。例如 ICP 发射光谱的分析, 可以简单地进行 10^{-9} 数量级元素的同时定量分析, 同时仪器分析一般不会因人的操作带来很大的误差。

④ 自动化, 连续化。由于计算机的发展, 许多方面可以自动化, 连续化非常方便。

尽管以上叙述了仪器分析在工业生产中有许多优越性, 但是也不是没有不利因素, 其不足之处如下所述。

① 由于仪器分析是将物质固有的性质转变为电信号, 所以分析过程中一般需要标准物质, 要与标准物质的测定值进行比较分析。

② 有效数值保留位数少 (精确度的问题)。仪器分析的记录仪式的笔试记录或将信号数值化记录的较多, 因此一般相对误差较大, 在 $0.5\% \sim 2\%$ 。

③ 仪器的价格较高和保养要求高。放置仪器大多需要专用的房间, 还有空调设备等, 另外很多仪器设备的维护及管理也不简单。

1.4 仪器分析时的注意事项

本书编写的一个主要目的, 就是从实用出发, 在进行样品的分析前, 首先要明确分析的目的。为了达到分析目的, 主要要考虑以下因素。

① 样品中所含有的元素, 共同存在的成分, 样品的状态 (气, 液, 固), 是进行主成分的分析还是微量成分的分析。

② 是定性分析、定量分析还是结构解析。

③ 分析的范围, 仪器的灵敏度、精度、准确度及用于测定的样品量。

④ 经济, 快速, 安全性等。

毋庸置疑, 以上这些因素不是要单独考虑的, 它们之间几乎都有关联性。对仪器分析而言, 如果可以对样品直接进行分析是在好不过的了, 但是进行仪器分析前, 许多时候为了在合适的条件下进行测定, 通常要对样品做前处理, 为此要进行去除影响分析的成分, 目的成分的浓缩, 样品的化学形态、物理状态的变换等前处理工作。

随着仪器分析装置的高度发展, 身边的分析装置也可谓程序化了。如装置若有信号出来, 就有可能错觉地认为是否有什么东西存在。因此, 学习仪器分析入门的学生一定要认真学习其原理, 不断地积累经验, 学会判断。

第2章 化合物物性测试方法

化合物的物理常数主要包括熔点、沸点、相对密度、折射率、旋光度等几种。它们分别以具体的数值表达化合物的物理性质。化合物的物理性质与其分子结构也密切相关，特定的分子结构反映出物理常数的具体数值。由此可见，测定化合物的物理常数，可以帮助我们了解化合物的物理性质与分子结构之间的关系。这在化合物的系统鉴定中，对化合物的检验具有十分重要的作用。

测定化合物的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纯化方法连续提纯两次后，其物理常数仍然保持不变，一般可认为该化合物是纯粹的。反之，则为不纯的物质。事实上，在检验有机中间体和产品质量的过程中，也常以测定物理常数作为控制产品质量的重要方法。

2.1 熔点

在固体有机化合物的系统鉴定中，最终是将该有机化合物及其衍生物的熔点数据与文献值对照来确定其结构的。在合成或天然产物中分离出一个新的或未知固体组分，首先要测定和报道的便是熔点。

2.1.1 熔点定义

熔点是指在一定的大气压下由固态转变成液态时的温度。

纯净样品由固态转变成液态时的温度是一定的。因为在晶体中，原子或分子排列整齐，每个原子或分子都按一定的顺序，占有一定的位置，而构成晶格。晶格是靠分子或原子间的力即格子力约束的。样品受热时，它们的原子或分子吸收热能，动能随之增大，当动能增大到足以克服格子力时，于是晶格被破坏而崩溃，转变为原子或分子排列不整齐的液态。

熔点是检验有机物纯度的标志。纯净的固态有机物都有自己的格子力和晶型结构。因此要由固态转变成液态，就需要吸收固定量的热能，所以固态物质都有其固定的熔点。当固态物料受热达到熔点温度时，从理论上讲，晶格应该几乎是同时崩溃，而且只有一个熔点温度。但是实际上在测定熔点时，所取用的样品不可能只是一个两个晶粒，而是有一定体积的。在一定的体积中有成千上万个晶格。这么多的晶格不可能同时崩溃，必然是表面上的先崩溃，然后是中间的崩溃，因此就必然出现一个由开始熔化到全部熔化的两个温度，即始熔温度和全熔温度。这两个温度之差，在有机分析中叫熔点或熔点间距，纯净固态有机物的熔化范围在 $0.5 \sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 。

如果有杂质（即使是少量）存在时，则熔点温度降低。原因是含有杂质的固态体系的蒸气压必然低于纯净固态体系的蒸气压，所以固态和液态达到平衡时的温度随之降低。即达到比纯样品熔点低时，液态就开始出现，液态出现后，固态体系中杂质含量相对比较大，要使液态和固态再次达到平衡，温度必须进一步升高。如此由于液态出现，固态成分改变，温度

随着升高，便形成了一个相当宽的温度间距。

因此，可以说熔点范围大的样品中，必然含有一定量的杂质，而且杂质含量愈高，熔点范围愈大。因此，根据测定的熔点范围可以判断样品的纯度。

在有机物中，常根据这些性质，利用测定混合样品的熔点判断未知物，即测定未知物和已知熔点化合物的混合物的熔点。如果混合物的熔点不低于已知物的熔点，则一般可以认为二者是同一化合物。

有一种情况要说明的是：因受热而易分解的有机化合物，虽然纯净，但没有固定的熔点，熔点范围也较大。

2.1.2 熔点与分子结构的关系

2.1.2.1 格子力愈大、熔点愈高

格子力同以下三个因素有关：

- ① 分子间作用力的本性；
- ② 分子的结构和形状；
- ③ 晶格的类型。

格子力以静电吸引力为最大，偶极分子间吸引力及氢键吸引力次之，而以色散力最小。因此，以离子为晶格单位的无机盐类、有机盐类或能形成内盐的氨基酸等都有特别高的熔点。

在分子中引入极性基团时，偶极矩增大、熔点增高，所以极性分子都比相近分子量的非极性化合物有较高的熔点和沸点，如表 2-1 所示。

表 2-1 同分子量的极性、非极性化合物熔点和沸点比较

极性化合物	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃	非极性化合物	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	58	-95	57	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	58	-135	-1
CH_3CN	41	-41	82	C_3H_8	44	-187	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123	6	211	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5$	120	-99	160

2.1.2.2 苯的二元取代异构体熔点规律

在苯的二元取代异构体中，有两种情况：

① 如果一个是邻、对位取代基，另一个是间位取代基，那么各异构体偶极矩大小为对>间>邻，它们的熔点顺序为对>间>邻。

② 如果两个取代基是同一类取代基，熔点规律是对>邻>间（偶极矩邻>间>对）

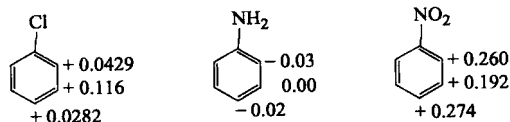
(1) 邻、对位定位基

$-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_3)$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (乙酰胺基), $-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (乙酰氧基)

(2) 间位定位基

$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $\text{CH}_3-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-$ (甲酯基), $\text{NH}_2-\text{CO}-$ (氨基甲酰基), $-\text{NH}_3^+$ (氨基)

Cl 比较特殊，虽然是邻对位定位基，但是它的整体电子效应是吸电子基。



其规律的解释如下。

① 邻、对位定位基，也就是给电子基，间位电子基为吸电子基团，运用绪论中所学的知识，我们就可以看出，其偶极矩大小在前述两种情况下：

第一种情况，当一个是邻、对位定位基，一个是间位定位基时

对 > 间 > 邻

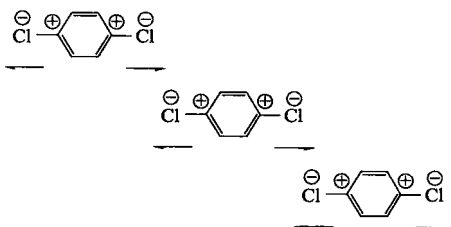
第二种情况，当两个取代基是同一类或完全相同时，则偶极矩大小为

邻 > 间 > 对

② 对于第一种情况很容易地判断其熔点规律为对 > 间 > 邻。

对于第二种情况，由于对位异构体具有高度的对称性，化合物愈对称，愈是能更好地填入晶格中，因此熔点愈高。对位异构体能借助分子间的极性键部分地产生偶极-偶极作用，从而使分子更有规律地排列起来。

如下所示



这种排列在液相时，只意味着强的分子间力的存在，它和邻位异构体相似，都是不易汽化的，沸点相近且都很高。但在结晶的固体中，这种排列使分子排列更为整齐，造成更大的格子力。因此对位具有最高的熔点，而间位则不存在这种对称性，所以熔点最低。

它们的熔点顺序为：

对位 > 邻位 > 间位

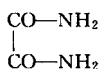
2.1.2.3 氢键与熔点的关系

化合物分子中引入能形成氢键的基团后，其熔点必然升高。因为形成氢键的机会越多，熔点越高。

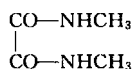
在分子中引入—OH，—C=O，—NH₂等基团后，其熔点总是比原来的母烃化合物高。

如果将羟基等中的 H 用烃基取代，则产物的熔点又会比没有被取代时的要低些。因为取代了一个 H，则形成氢键的机会就减少。如果氢被全部取代，则熔点更低。

如：



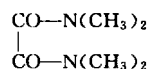
420℃



217℃



132℃



80℃

2.1.2.4 同系物的熔点规律

在同系物中，熔点随分子量的增大而升高。这是比较普遍的现象。但有如下三点必须注意。

a. 对于含有极性基团的同系列化合物，引入 CH₂ 基团后，熔点往往会降低。在二元羧酸中这种分子量增加，而熔点降低的现象甚至成为整个系列中的一种普遍趋向。这是由于在极性基团内具有较强的分子间引力。由于—CH₂ 基团的引入使这种分子间力减小，因而熔点降低。

b. 随着键的增长, 各种官能团对分子本性的影响效果逐渐减小, 所以各类同系物的高级成员的熔点趋近于同一极限。

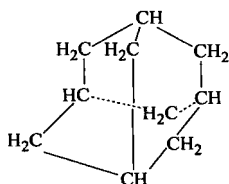
c. 有些同系物中, 如脂肪族羧酸、二酰胺、二羟醇、烃基代丙二酸及其酯类等化合物中, 随着分子量的增大, 熔点有交替上升的现象。一般偶数碳原子的较高, 含奇数碳原子的较低(偶数对称性稍好些)。

2.1.2.5 分子对称性与熔点关系

分子结构越对称, 越利于整齐的排列, 造成格子力越大, 熔点越高。

如, 六甲基乙烷比正辛烷有较紧凑而对称的结构。所以虽然它们的分子量相同, 而前者的熔点是 104°C , 后者为 -56.5°C , 相差达 160°C 。再如, 金刚烷的结构成紧密的球形, 所以它的熔点高达 268°C , 有人认为球形结构之所以熔点高, 是由于它们能吸收大量的能量, 并将这些能量转变成动能。因而不致引起晶格崩溃。

金刚烷的结构如下:



2.1.3 熔点的测定

熔点测定常用的方法是毛细管法。

(1) 热浴 毛细管法测定熔点, 一般采用热浴加热, 优良的热浴应该具备加热均匀、容易控制加热速度、装备简便、操作方便等条件, 常用的热浴为提勒管热浴(图 2-1)。

(2) 载体 根据被测物料熔点不同, 选用适当载热体。常用的热浴载热体有浓 H_2SO_4 , 浓 H_2SO_4 适用于 300°C 以下的熔点测定。将 6 份浓 H_2SO_4 与 4 份 K_2SO_4 混合可测定至 365°C 。这种混合物为固体(室温下), 在使用时应先用小火在四周加热, 并不停地旋动浴瓶使加热均匀, 固体缓缓熔化。如果开始时就固定在瓶底部急速加热, 那么会造成局部过热固体熔化, 而上层固体尚未熔化以致容器胀裂; 有时 H_2SO_4 和 K_2SO_4 分为两层, 当加热猛烈时会爆炸。

当有机物或其他杂质触及浓 H_2SO_4 时, 就会使 H_2SO_4 变黑, 影响熔点观察, 此时可加入少许 KNO_3 结晶, 共热后使之脱色。硫酸在空气中易吸水, 浓 H_2SO_4 稀释后沸点降低以致不再适宜用于测定较高熔点, 所以硫酸熔点浴在用完毕并冷却后, 应随时塞紧以防吸水。石蜡油一般适用于 230°C 以下熔点的测定; 熔点 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的石蜡, 可用于测定 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的熔点; 甘油适用于 230°C 以下熔点测定。

近年来有机硅油也大量应用于熔点浴中载体, 这种载体除了无色、透明、热稳定、本身无腐蚀性外, 它比石蜡油还有如下特点: 比相同黏度的石蜡油熔点高, 不易着火, 在相当宽的温度范围内黏度变化不大。

遇着物料变黑色时, 可用活性炭脱色(不过它们一般是不易变黑的)。有机硅油适用于 350°C 以下熔点测定, 有机硅油价格比较高。

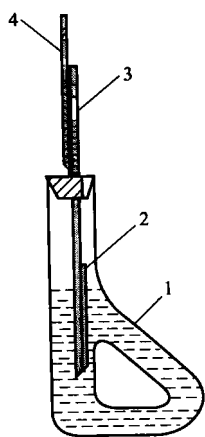


图 2-1 提勒管热浴

1—提勒管; 2—毛细管;

3—主温度计;

4—辅助温度计

(3) 毛细管的制备和装样 截取直径约 1~1.2mm 的毛细管 60~70mm 长,然后将一端小火熔结封闭。

取少量干燥、磨细的样品粉末,放在清洁小表面皿上,将毛细管开口的一端插入粉末中,将封闭的一端向下投入直的内径为 0.8cm、长约 40cm 的清洁玻璃管中,自然落下,即上下弹跳,结果样品被振落到毛细管底部。如此反复多次,至毛细管内装入样品为 2~3mm 高的小柱。

(4) 测定过程 将装好样品的毛细管同小橡皮圈固定与温度计上,使样品小柱的顶部和温度计水银球的中部在同一高度,然后将附有毛细管的温度计固定于热浴中,加热,温控在每分钟升高 5~6℃,升到熔点前 10℃时,调节热源,使温度每分钟上升 1℃左右,接近熔点时样品开始收缩,继而熔化。样品的周围及底部开始熔化时的温度为始熔温度,完全熔解时的温度为全熔温度。始熔温度至全熔温度间的范围为熔点间距,记录始熔和全熔温度。

另装样品,重复测定 2~3 次,校正后,取平均值。

对于受热易分解的物料(如氨基酸、季铵盐等)将其装入毛细管中后,应将管的开口端封闭,将热浴预先加热到比预料的熔点约低 10℃时,然后插入附有装好样品的毛细管温度计,以每分钟上升 3℃加热测定。

2.1.4 熔点的校正

所测出的熔点值是否正确,关键之一在于温度计是否准确,一般熔点测定中常用两种校正方法。

(1) 对温度计水银柱外露段的校正 在测定熔点时,露在加热液体表面上的一段水银,由于受空气冷却影响,所示出的数值一般比实际上应该具有的数值低,这时就必须进行校正。

具体做法是:将辅助温度计的水银球位于主温度计水银柱可能外露段的中部,在记录熔点数值时,一同记录辅助温度计温度。

$$\text{校正温度} = t_1 + K \times N(t_1 - t_2)$$

式中 K ——水银柱在玻璃管中的外观膨胀系数,和 t_1 有关;

当 t_1	0~150℃	K	0.000158
	150~250℃		0.000160
	300℃		0.000164

t_1 ——被测得熔点的温度;

t_2 ——水银柱外露段的平均温度(辅助温度计读数);

N ——温度计水银柱外露出热浴液面的长度,以温度值为计算单位。

【例 2-1】 测得熔点温度为 190℃,热浴液面在主温度计 30℃的位置,辅助温度计的温度为 65℃。

求:① 校正熔点;

② 辅助温度计的水银柱位于主温度计何处?

解 ① $N = 190 - 30 = 160^\circ\text{C}$

$$K = 0.000160$$

$$t_1 = 190^\circ\text{C} \quad t_2 = 65^\circ\text{C}$$

$$\text{校正温度} = 190 + 0.000160 \times 160 \times (190 - 65)$$

$$=193.2^{\circ}\text{C}$$

$$\textcircled{2} 160\times 1/2+30=110^{\circ}\text{C}$$

答：校正熔点为 193.2°C ，辅助温度计的水银柱位于主温度计 110°C 。

(2) 标准样品校正法 上述校正只是对冷却效应而引起的误差作了校正，而温度计本身由于玻璃管不均匀、刻度不准确，以及其他客观条件的不同而引起的偏差也必须进行校正。做这种校正时，是用一系列标准已知样品（表 2-2），测出它们的熔点，每个样品平行测定三次，各次读数与平均值的偏差均不得超过 0.5°C ，然后以读数平均值与文献值的差数作横坐标，读数平均值作纵坐标画出标准曲线。或以观测熔点值为纵坐标，以纯化合物的理论熔点为横坐标。

表 2-2 测定熔点常用的基准物质

样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$	样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$
二甲苯酮	47.8	邻苯二甲酸酐	131.6
对硝基甲苯	51.9	水杨酸	158.3
对二氯苯	53	甘露醇	166.0
萘	80.8	蒽	216.0
间二硝基苯	90.0	二苯甲脲	238.0
乙酰苯胺	114.2	对硝基苯甲酸	241.0
苯甲酸	122.4	蒽醌	286.0
脲	132.0		

做这种校正时，应该注意的是所用熔点仪、加热速度、温度计浸入液面下的长度与样品测定时的情况完全相同。

应该指出的是，这样的校正曲线已经包括了前面所属的冷却效应校正。

2.2 沸点的测定

沸点是液态有机物的重要物理常数之一，沸点测定是检验液态有机物的一个重要手段。

2.2.1 沸点定义

液体在一定的温度下都有一定的蒸气压，温度越高蒸气压越大，当蒸气压升高到等于外界作用于液体表面的压力时，液体内部有气泡溢出，溶液沸腾，这时温度即为沸点。也可以定义为：在某一温度液体分子受热，动能增加到足以克服液态分子间的拉力，从而逸出液体表面产生相当于外界压力的蒸气压，当外界压力和产生的蒸气压相等时，液体即沸腾，这时的温度为沸点温度。

每一种液态化合物都有一定的饱和蒸气压，蒸气压的大小是随温度而变的，温度升高蒸气压也升高，因此每一种液态物质都有一定的沸点，当然沸点随着蒸气压的改变也会发生变化，饱和蒸气压越高的物质，其沸点越低，饱和蒸气压越低，其沸点越高。

拉乌尔定律：在一定温度下，在稀溶液中溶剂的蒸气压降低，溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数。

样品不纯，沸点升高，因为根据拉乌尔定律在定温时当溶液中含有不挥发的杂质时，溶

液的蒸气压总是比纯溶剂低，所以溶液的沸点比纯溶剂高。

沸点和折射率是检验液态有机化合物纯度的标志，一般来说，沸程在 1°C 左右时表示样品较纯净，最大不应大于 3°C 。沸程大于 5°C ，表示样品是不纯的。

2.2.2 沸点与分子结构的关系

沸点的高低反映了物质在液态时分子间拉力的大小，沸点与分子间力、偶极矩、极化率和氢键有关。通过实验和结构化学理论的总结，可以得出以下几点：

① 在脂肪族化合物的异构体中，直链异构体比有侧链的异构体的沸点高，侧链越多，沸点越低（空间阻碍降低了分子间力的作用）；

② 在醇、卤代物、硝基化合物的异构体中，伯异构体沸点最高，仲异构体次之，叔异构体最低；

③ 在顺反异构体中，顺式异构体有较大的偶极矩，其沸点比反式异构体高（熔点则相反，反式高，顺式低）；

④ 在多双键的化合物中，有共轭双键的化合物有较高的沸点；

⑤ 卤代烷、醇、醛、酮、酸的沸点比相应的烃的沸点高（氢键）；

⑥ 在同系物中分子量增大沸点升高，但是递增逐渐降低；

⑦ 羟基化合物中羟基数增多，沸点显著增高。

2.2.3 沸点的测定

2.2.3.1 蒸馏法测定沸程

① 沸点范围和沸程是指将液态样品蒸馏时，当受热稳定后，开始稳定馏出的温度（始馏温度）和最终馏出温度之间的范围。纯净物料的沸程一般在 1°C 左右，最大不应大于 3°C ，沸程大于 5°C ，表示样品是不纯的。

② 有时几种化合物按一定比例混合后，形成恒沸物。这种溶液虽然是混合物，但是有恒沸点，因此在蒸馏时也要注意这种情况。

如，乙醇和水的 95.6%、4.4% 混合物，形成沸点为 78.2°C 的恒沸物。

$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 的最高恒沸点在 1atm (1atm = 101325Pa) 下为 108.5°C ，组成含 HCl 20.24%。

2.2.3.2 毛细管法测定沸点

(1) 仪器 和毛细管法测定熔点相似，毛细管法测定沸点在沸点管中进行。

沸点管由一支 $1.0\sim 1.2\text{mm}$ ，长 $90\sim 110\text{mm}$ 一端封闭的毛细管和一支直径 $4.0\sim 5.0\text{mm}$ 、长 $80\sim 100\text{mm}$ 一端封闭的粗毛细管组成。

(2) 测定过程 取样品约 $0.3\sim 0.5\text{mL}$ 于沸点管的细毛细管中，将细毛细管的封闭一端向上倒置于该粗毛细管中，然后将毛细管用橡皮圈（或细铜丝）固定于温度计上，使毛细管口和温度计水银球的中部在同一高度，置于热浴中缓慢加热，至有连续成串的气泡由毛细管口逸出时，移开热源，此后，气泡的逸出速度逐渐减低，当气泡逸出停止，液体开始进入毛细管口时的温度即为样品的沸点温度（此时毛细管内压力和外界大气压相等）。

2.2.4 沸点的校正

固液态物料的沸点随外界压力的改变而改变；所以如果不是在标准压力下测得的沸点，