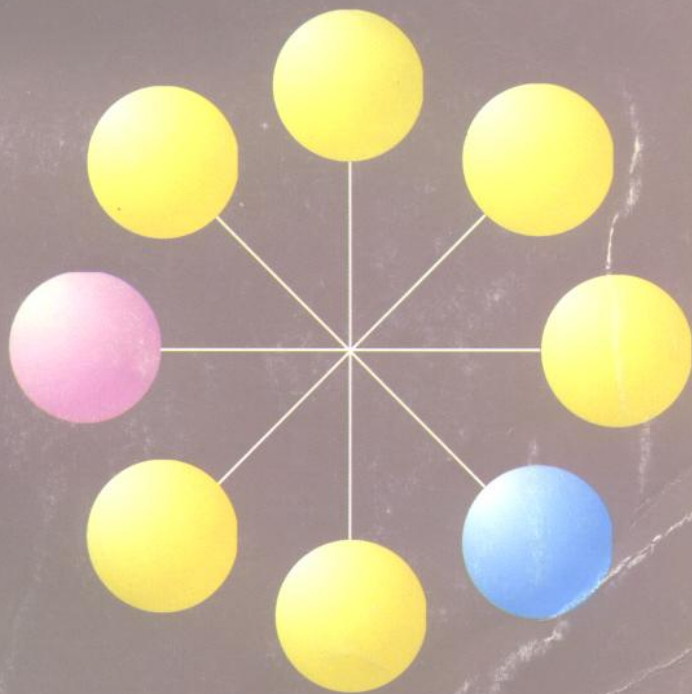


修订版

有机化学 分析

杨桂法 王玉枝 杨霞 编



湖南大学出版社

有机化学分析

(修订版)

杨桂法 王玉枝 杨霞 编

湖南大学出版社

1996年·长沙

内 容 简 介

本书分三部分。第一部分为有机定性分析,叙述有机物的物理常数的测定、元素定性分析,功能团的检验及衍生物的制备;第二部分为有机定量分析,包括有机物中常见元素和功能团的测定方法;第三部分为有机混合物的分离,叙述其分离的原理和方法。

本书在叙述各有关内容时,尽可能将有机物的分子结构与其理化性能联系起来讨论,并加以理论解释。全书收集实验 82 个,均为在实践中证明为行之有效的办法,并指出各种方法的应用范围和局限性。

本书可作为大、中专院校化学及化工类有关专业的教材或参考书,也可供实际从事有机化学分析的人员参考。

有机化学分析

(修订版)

Youji Huaxue Fenxi

杨桂法 王玉枝 杨霞 编

责任编辑 俞涛

☆

湖南大学出版社出版发行

(长沙岳麓山 邮政编码 410082)

湖南省新华书店经销 湖南大学印刷厂印装

☆

850×1168 32 开 11 印张 266 千字

1996 年 7 月第 2 版 1996 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—3 000

ISBN 7-81053-036-4/O·1

定价:14.80 元

(湖南大学版图书凡有印装差错,请向承印厂调换)

第一版前言

有机化学分析是以化学方法来研究分离有机混合物,鉴定和测定有机化合物的一门科学。随着科学技术和生产的发展,有机化学分析这门学科已得到了蓬勃的发展和广泛的应用,已成为有机化学工业、石油化工、医药卫生、环保科学、食品化学和生物化学等各个领域从事科学研究不可缺少的重要手段。

本书应用有机化学的基本知识和基础理论,密切联系有机物的分子结构与理化性质,结合有机物的特性反应,阐述了有机化学分析的主要内容,有机混合物的分离和提纯;单纯有机物的系统鉴定法;有机物的元素和功能团的定量测定。各章首先详细地叙述了各方法的基本原理,结合实例,进行理论解释,接着列举了各种方法的实验操作,使理论与实践紧密结合。

本书简明扼要,适宜于大、中专院校化学化工类有关专业作为教材或教学参考书,也可供从事有机化学分析的人员参考。

在本书编写过程中,湖南大学王玉枝和杨霞同志给予了不少帮助,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评,指正。

编者

1989年2月

修订版前言

本书自1989年出版以来,由于既注重基础知识与基础理论,又注重实际应用,因此被不少院校用作教材,也颇受从事有机化学分析工作的同志的好评。然自初版至今已愈六载,有机化学分析的研究与应用又有了新的进展,高等学校的教学改革也不断深入,需要对内容进行更新、补充,这使我们感到有必要对本书进行修订。在这些年的教学实践中,我们也积累了新的经验,掌握了这门学科的新进展,同时读者和同行专家也给我们提出了许多有益的建议,这使得本书的修订成为可能。

在修订时,我们力求把有机化学分析的新成果融合到教材中,并照顾到不同院校、不同专业的不同要求,以使本书更能适应教学的需要;同时使本书对广大从事有机化学分析工作的人员更有参考价值。

修订后,本书仍以基础知识和基础理论为主,辅以适量的各类有机化合物及其功能团的检测方法,新老兼纳。力求做到少而精和简明扼要,既有理论的阐述,又有实验的具体操作方法,对经典方法也有所改进。最后还增加了有机化合物中水分的检出和测定方面的新内容。

参加本书修订工作的有杨桂法、王玉枝和杨霞三位同志,最后由杨桂法统稿、审定。限于我们的水平,书中仍会有不妥之处,恳切地希望读者批评、指正。

编 者

1996年4月于湖南大学

目 次

1 绪 论

1.1 有机化学分析的发展	1
1.2 有机化学分析的范围	3
1.3 有机化学分析的特点	5
1.4 有机化学分析的应用	6
复习思考题	7

2 有机未知物的系统鉴定——初步审察

2.1 物态审察	9
2.2 颜色审察	10
2.3 气味审察	11
2.4 灼烧实验	12
实验 1 灼烧实验	13
复习思考题	13

3 有机元素定性分析

3.1 钠熔法	14
实验 2 钠熔法	19
3.2 氧瓶燃烧法	22
实验 3 氧瓶燃烧法	25
3.3 铜丝燃烧法	27
复习思考题	27

4 物理常数的测定及其与分子结构的关系

4.1 熔 点	29
实验 4 熔点、混合熔点和凝固点的测定	38
4.2 沸 点	39
实验 5 沸点的测定(毛细管法)	45
4.3 比 重	45
实验 6 比重的测定(比重瓶法)	48
4.4 折射率	49
实验 7 折射率的测定	53
4.5 比旋光度	54
实验 8 比旋光度的测定	55
4.6 相对分子质量	57
实验 9 相对分子质量的测定(熔点降低法)	59
复习思考题	59

5 溶解度分组试验

5.1 溶解度分组的方法	61
5.2 溶解度试验	62
5.3 各组中化合物的类型	65
5.4 溶解度与分子结构的关系	68
实验 10 溶解度试验	84
复习思考题	86

6 功能团的检验

6.1 烃类的检验	90
实验 11 甲醛-浓硫酸试验	91
实验 12 发烟硫酸试验	92
实验 13 三氯化铝-氯仿试验	93
实验 14 溴-四氯化碳试验	95
实验 15 高锰酸钾试验	97

实验 16 顺丁烯二酸酐试验	98
实验 17 重金属氯化物试验	99
6.2 卤代烃的检验	100
实验 18 硝酸银-乙醇试验	101
实验 19 碘化钠-丙酮试验	103
6.3 醇类的检验	105
实验 20 酰化试验	105
实验 21 硝酸铋试验	106
实验 22 钒-8-羟基喹啉试验	108
实验 23 氯化锌-浓盐酸(Lucas)试验	108
实验 24 高碘酸试验	109
6.4 酚类的检验	110
实验 25 三氯化铁试验	110
实验 26 亚硝酸试验(Liebermann 法)	111
实验 27 氨基安替比林试验	112
6.5 醚类的检验	114
实验 28 铁硫氰酸铁试验	114
实验 29 氢碘酸试验(Zeisel 烷氧基法)	115
6.6 醛和酮的检验	116
实验 30 2,4-二硝基苯肼试验	117
实验 31 消色品红试验(Schiff 试验)	118
实验 32 银氨络离子试验(Tollens 试验)	119
实验 33 斐林试验(Fehling 试验)	120
实验 34 碘仿试验	121
6.7 羧酸及其衍生物的检验	122
实验 35 碘酸钾-碘化钾试验	122
实验 36 中和量的测定	123
实验 37 羟肟酸铁试验	124
6.8 硝基化合物的检验	127
实验 38 氢氧化亚铁试验	127
实验 39 锌粉-醋酸试验	128

实验 40	氢氧化钠-丙酮试验	129
实验 41	亚硝酸钠试验	129
6.9	胺类的检验	130
实验 42	苯磺酰氯试验(Hinsberg 试验)	131
实验 43	亚硝酸试验	132
实验 44	异腈试验	133
实验 45	氯化镍与 5-硝基水杨醛试验	134
实验 46	二硫代氨基甲酸镍试验	135
实验 47	柠檬酸-乙酸酐试验	136
6.10	糖类的检验	137
实验 48	蒽酮试验	137
实验 49	α -萘酚-甲醇试验(Molisch 试验)	138
实验 50	间苯二酚-盐酸试验	139
6.11	氨基酸的检验	140
实验 51	茚三酮溶液试验	140
	复习思考题	142

7 查阅文献和制备衍生物

7.1	查阅文献	145
7.2	制备衍生物	151
7.3	烃类的衍生物	153
7.4	卤代烃的衍生物	158
7.5	羟基化合物的衍生物	160
7.6	醚类的衍生物	163
7.7	醛和酮的衍生物	165
7.8	羧酸的衍生物	167
7.9	酰卤与酸酐的衍生物	169
7.10	酯的衍生物及皂化量	169
7.11	酰胺的衍生物	171
7.12	硝基化合物的衍生物	174

7.13 胺类的衍生物	175
7.14 糖类的衍生物	177
7.15 氨基酸的衍生物	181
复习思考题	183

8 有机混合物的分离

8.1 分离混合物的原理和方法	185
8.2 未知混合物的初步检验	189
8.3 二元混合物的分离	191
8.4 水溶性多元混合物的分离	195
8.5 非水溶性多元混合物的分离	199
8.6 部分水溶性和非水溶性混合物的分离	202
复习思考题	204

9 有机元素定量分析

9.1 元素定量分析概述	205
9.2 碳和氢的测定	206
实验 52 碳和氢的测定(重量法)	211
9.3 氮的测定	213
实验 53 氮的测定(凯达尔容量法)	218
9.4 卤素的测定	221
实验 54 氯和溴的分别测定(氧瓶燃烧法)	223
实验 55 碘的测定(氧瓶燃烧法)	226
9.5 硫的测定	228
实验 56 硫的测定(氧瓶燃烧法)	230
9.6 磷的测定	232
复习思考题	232

10 功能团定量分析

10.1 功能团定量分析概述	234
----------------------	-----

10.2 功能团定量分析的反应类型	235
10.3 功能团定量分析中应该注意的问题	241
10.4 非水滴定法	245
实验 57 弱碱的测定(芳香胺的测定)	255
实验 58 弱酸的测定(有机弱酸的测定)	258
实验 59 酚的测定	260
10.5 不饱和键的测定	263
实验 60 溴加成法(双键的测定)	265
实验 61 氯化碘加成法(双键、碘值的测定)	267
实验 62 催化加氢法(不饱和键的测定)	271
实验 63 硝酸银滴定法(炔氢及炔化物的测定)	274
10.6 羟基的测定	275
实验 64 乙酰化法(醇羟基的测定)	278
实验 65 高碘酸氧化法(邻多元醇的测定)	280
实验 66 溴化法(酚羟基的测定)	283
10.7 烷氧基的测定	284
实验 67 甲氧基或乙氧基的测定	287
10.8 羰基的测定	289
实验 68 羟胺法(羰基的测定)	291
实验 69 亚硫酸氢钠加成法(醛或甲基酮的测定)	293
10.9 羧酸及其衍生物的测定	295
实验 70 中和滴定法(有机酸的测定)	297
实验 71 皂化法(游离酸及酯的测定)	299
实验 72 酯化水解法(酸酐的测定)	302
实验 73 水解苯胺法(酰卤的测定)	304
10.10 硝基的测定	305
实验 74 三氯化钛还原法(硝基化合物的测定)	308
实验 75 氯化亚锡还原法(硝基化合物的测定)	310
10.11 氨基的测定	311
实验 76 中和滴定法(酯肪胺的测定)	312
实验 77 重氮化法(芳伯胺的测定)	315

10.12 糖的测定	316
实验 78 费林试剂氧化法(还原糖的测定)	320
实验 79 次碘酸钠氧化法(还原糖的测定)	324
复习思考题	326
11 有机物中水分的检验和测定	
11.1 水分的检验	328
11.2 水分的测定	330
实验 80 干燥失重法测定水分	330
实验 81 蒸馏法测定水分	332
实验 82 卡尔-费休法测定微量水	336
复习思考题	338
参考文献	339

1 绪 论

1.1 有机化学分析的发展

有机化学分析是人类在对有机物进行科学试验和生产实践的活动中,逐步积累科研成果,不断总结生产经验,为适应有机化学的发展需要,逐步发展起来的一门科学。

有机化学分析的分析对象是有机化合物。它是研究有机化合物的元素组成、分子结构、理化性质、定性鉴定、定量测定及其分离、提纯的一门科学。它在有机物的科学研究和生产实践中,已获得了广泛的应用。

在古代,有机物质是指从动植物的机体内分离得到的物质。例如:牛奶、蜂蜜、酒、醋、糖和食油等。当时主要是用简单的比重法来衡量它们的质量,长期没有解决有机物质内部组成及结构的分析问题,因此阻碍了有机化学的发展。直到18世纪末期,法国的拉瓦锡(Lavoisier, A. L.)应用有机物质能燃烧的原理,将有机物质放在一个用水银密封的装有氧气或空气的玻璃钟罩内进行燃烧。他发现各种不同的有机物质燃烧后,均能产生二氧化碳和水,这显然是由于有机物质中含有碳和氢。此外,他还发现有些有机物质除含有碳和氢外,有的还含有氧,少数还含有氮。据此,拉瓦锡认为:植物体内取得的有机物质,主要由碳、氢和氧三种元素组成;动物体内得到的有机物质主要由碳、氢、氧和氮四种元素组成。从此,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。继而

拉瓦锡对有机物质中的碳和氢也作了定量测定,虽然所得结果比较粗略,并不令人满意,但这是有机元素分析由定性分析过渡到定量分析的开始。

首先对有机元素定量分析获得比较满意结果的是法国人盖-吕萨克(Gay-Lussac, J. L.)和泰纳(Thenard, L. J.)。1810年,他们将有机物质和氯酸钾混匀,做成小丸,干燥后,放入硬质玻璃管中强烈加热,使其燃烧产生气体,测量气体体积,根据气体方程可计算出有机物质中各元素的正确含量。但是,此法反应激烈,容易发生爆炸,不够安全,且不适用于易挥发的有机物质中各元素的测定。为此,瑞典人贝采里乌斯(Berzelius, J. J.)于1814年在进行有机元素分析时,在氯酸钾中掺入食盐,这样可以使有机物质在燃烧时避免爆炸。他还采用无水氯化钙吸收水,使用苛性钾吸收二氧化碳,这样就可以直接称量出燃烧后产生的水和二氧化碳的质量。

19世纪初期,德国人李比希(Liebig, J. F.)在前人工作的基础上,利用有机物质的蒸气与红热的氧化铜接触,使其充分燃烧。燃烧产物先经无水氯化钙管吸收水,再经装苛性钾溶液的玻璃管吸收二氧化碳,最后通过装有固体苛性钾的玻璃管,吸尽残余的二氧化碳和由苛性钾浓溶液内带来的水。吸收完后,分别称取各吸收管的质量,就可求出有机物质中碳和氢的含量,由此获得了相当精确的结果。

1830年,法国人杜马(Dumas, J. B. A.)创立了定量测定氮的气量法。其原理是,用氧化铜使有机物质氧化,其中的氮便转变成氮气,由氮气的体积,就可算出氮的含量。

早期的分析方法,常以重量法和气量法为基础。随着生产的发展和科研的需要,人们要求有方便、快速分析有机物质的方法。为此,1883年凯达尔创建了简便、快速测定有机物中氮含量的容量分析方法。

有机物质中各主要元素的常量分析方法,到 19 世纪末已基本齐全,随着对有机物质的深入研究,特别是对那些不易多得的有机物质和微量有机物质的研究,促进了半微量有机物质和微量有机物质的分析方法的发展。

自进入 20 世纪以来,奥地利人普列格尔(Pregl,F)于 1912 年在前人工作的基础上,系统地发展了有机物质的微量测定方法。与此同时,随着天然有机化学、有机合成化学及有机工业生产的迅速发展,大量地积累了各类有机化合物的特性反应,从而也逐步地创立了有机功能团的分析方法。它是科研和生产中应用得最多、最普遍的有机化学分析法。这是因为有机功能团的分析比元素分析更能反应出有机化合物分子结构的特点。

近 30 多年来,由于色谱法、核磁共振和质谱法的迅速发展,采用这些现代仪器对有机物进行的分析,也日益重要,成为研究有机物质不可缺少的手段,但是,由于这些仪器价值昂贵,使用条件苛刻,不可能普遍采用,因此,有机化学分析仍有一定的发展前途和实际应用价值。

1.2 有机化学分析的范围

有机化学分析主要包括有机定性分析和有机定量分析两大部分。同时,有机混合物的分离,也是其重要内容。

1.2.1 有机定性分析

当人们要知道一个有机未知物究竟是什么化合物时,普遍采用有机化合物的系统鉴定法。该法主要包括六个步骤:

(1)物理性质的初步审察;(2)物理常数的测定;(3)元素定性分析;(4)溶解度分组试验;(5)功能团的分类试验;(6)衍生物的制备。这是系统鉴定某一未知有机化合物的通用顺序。在进行系统鉴定时,当做完前四部份后,即做完溶解度分组试验后,

就可查阅有关的文献资料,初步推断出该化合物是属于哪类有机化合物,含有哪些功能团,再进一步作功能团的检验,加以确证,然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。如果一切理化特性相同,就能对被鉴定的有机未知化合物作出准确的结论。

1.2.2 有机定量分析

有机定量分析分为两个部分,有机元素定量分析和有机功能团定量分析。

有机元素定量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,但是无法确定元素以何种结构形式存在,更无法知道它是何种化合物,若纯粹有机化合物的相对分子质量已知,则根据实验式的式量能确定它的分子式。

功能团定量分析是目前在有机物质测定中应用得最普遍的方法。它是利用功能团的特征化学反应,根据反应中消耗试剂用量来计算它的含量的,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,功能团分析具有更大的实用意义。

此外,有机混合物的分离和化合物的纯化,也是有机化学分析的重要内容。因为,定性和定量分析是对纯粹化合物的分析,而在实际工作中,常遇到的是有机混合物,为了避免分析时的相互干扰,事先应该进行混合物的分离和纯化。

分离是根据有机混合物中各组份彼此之间的化学性质的不同和物理性质之间的差别,如有机物质之间极性的大小及挥发性的高低,将其各组分逐一分开的过程。纯化是从不纯的有机物质中除去杂质的意思。对固体有机物质的纯化,通常采用重结晶、升华、萃取、层析等单元操作,但对液体有机物质,一般利用蒸馏、分馏、减压蒸馏等方法来使其纯化。

1.3 有机化学分析的特点

有机物与无机物在分子结构和理化性质上有本质的差别,因此,它们之间的分析有着不同的特点和要求。如无机物分子中各原子间,大多数以强极性键或离子键相结合,所以它们具有高的熔点,难挥发,易溶于水等极性溶剂,并电离成离子。分析时主要以离子间的反应为基础,鉴定或测定其组成元素的种类和含量。有机物分子中原子间,大多数以共价键和弱极性键结合,所以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,因此,对有机物的化学分析,应考虑到下列特点和要求。

1.3.1 选择溶剂

在进行有机物分析前,要选择适当的有机溶剂。这种溶剂应尽可能地同时溶解试样、试剂及其反应后的产物。并且,要求所选溶剂不能与被测物质发生化学反应,不能起干扰作用,对分析结果也不能有不良影响。

1.3.2 分析时间长,副反应多

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,试剂与被测物之间的反应,常在分子间进行。故它们之间的反应速度较慢,并有复杂的副反应。因此要设法提高它们之间的反应速度,缩短分析测试时间,以避免副反应的发生。

1.3.3 有机分子结构复杂

有机功能团的反应活性,常受分子中其余结构部分的影响。即使是同一种功能团,在不同结构的有机分子中,也会显出不同的反应活性。如:溴的四氯化碳溶液,能与烯烃发生加成反应,使溴的颜色退去。这是检验烯经常用的定性反应。但是当双键上