

有机分析化学讲义

王文芬 编

北京航空学院

1964.3

目 录

第一章 緒 論

- § 1-1 有机分析的范围及应用
- § 1-2 有机分析和无机分析的联系和区别
- § 1-3 有机分析的理论基础及其根据

第二章 有机化合物的系统鉴定步骤及物质纯化。

§ 2-1 有机物的系统鉴定步骤

§ 2-2 分离和纯化技术

- I、提纯 一、固体提纯
- 二、液体提纯
- 三、色层分析

II、干燥

第三章 物理常数的测定

- § 3-1 熔点的测定
- § 3-2 沸点的测定
- § 3-3 比重

第四章 元素定性分析

- § 4-1 一般有机化合物的元素定性分析
- § 4-2 硅有机化合物中硅的测定
- § 4-3 高分子化合物中的元素定性分析

第五章 溶度组

- § 5-1 研究溶度组的目的是溶剂的分类。
- § 5-2 有机化合物按溶剂分组
- § 5-3 惰性溶剂的溶剂作用，一、水的溶剂作用
- 二、醚的溶剂作用
- § 5-4 反应溶剂的溶剂作用
- 一、碱性物质，以稀盐酸为溶剂
- 二、酸性物质，以稀 NaOH 及稀 NaHCO_3 为溶剂。
- 三、两性物质。
- 四、惰性物质，以冷 H_2O 及 5% H_3PO_4 为溶剂

§ 5-5 測定溶解度應遵守的方法和原則。

第六章 分類試驗

§ 6-1 分類試驗的目的

§ 6-2 制備衍生物的目的及根據的原則。

§ 6-3 中性含 C, H 及含 C, H, O 化合物的區別試驗。

§ 6-4 烴類的分類試驗及衍生物制備

一、不飽和性的檢定

二、芳香烴與烷烴的區別及芳香烴的特性反應。

三、烷烴與環烷烴的區別。

四、烴類衍生物的制備方法

§ 6-5 中性含 C, H, O 化合物的分類試驗及衍生物的制備。

一、醇類的檢定及衍生物的制備

二、羰基化合物的分類試驗及衍生物的制備

三、糖類（碳水化合物）的分類試驗

四、醌類化合物的分類試驗

五、酯的分類試驗及衍生物的制備

六、醚的分類試驗及衍生物的制備

§ 6-6 酸性含 C, H, O 化合物的分類試驗及衍生物的制備。

一、酚與烯醇的初步檢定及區別試驗。

二、酚類的檢定試驗

三、烯醇的檢定試驗

四、酚與烯醇的衍生物制備

五、羧酸的分類試驗及衍生物制備

六、酸酐的分類試驗及衍生物制備

§ 6-7 含氮化合物的分類試驗及衍生物制備。

一、可還元的含氮化合物

1 硝基化合物的分類試驗

2 硝基化合物的衍生物制備

3 亞硝基化合物的檢定

4 偶氮物，氫化偶氮物及氧化偶氮物的檢定。

二、鹼性含氮化合物的分類試驗及衍生物制備

1. 伯，仲，叔胺的區別反應

2. 脂肪胺與芳香胺的區別反應

3. 伯胺的特性反應

4. 仲胺的特性試驗

5. 叔胺的特性試驗

6. 鹼性含氮化合物的衍生物的製備

三、可水解的含氮化合物的分類試驗及衍生物製備。

1. 酰胺和脲的初步檢定

2. 酰胺和脲的特性試驗

§ 6-8 含鹵化物的分類試驗及衍生物的製備。

一、鹵素的測定

二、硝酸銀溶液試驗

三、碘化鈉丙酮溶液試驗

四、兩種試劑的比較

五、其他官能團的檢定

六、鹵化物衍生物的製備

§ 6-9 含硫化合物的分類試驗

一、酸性含硫化合物

二、中性含硫化合物

三、含硫及含氮化合物

第七章 混合物分離與鑑定

§ 7-1 導言

§ 7-2 分離混合物前的檢查步驟

§ 7-3 二元混合物的分離與檢定

§ 7-4 多元混合物的分離與檢定

一、非水溶性混合物的分離與檢定

二、水溶性混合物的分離與檢定。

§ 7-5 硅有機化合物的分離

第八章 定量分析

第一部分 元素定量分析

§ 8-1 碳氫的測定（李必虛法）

§ 8-2 氮的測定

§ 8-3 鹵素的測定

第二部份 官能团定量分析

§ 8-4 不飽和烴的測定

§ 8-5 A 羟基的測定

§ 8-5 B 邻二羟基的測定

§ 8-5 C 硅有机化合物中羟基的測定

§ 8-6 羰基的測定

§ 8-7 烷氧基及芳氧基的測定

§ 8-8 羧基的測定

§ 8-9 酯基的測定

§ 8-10 胺基的測定

§ 8-11 硝基的測定

§ 8-13 有机化合物中 χ , S, F, P, B 等元素的簡易快速微量測定。

第一章 緒 論

§ 1—1 有机分析的范围及应用

有机分析包括定性分析和定量分析两部分，定性分析的目的，在於通过实验，了解化合物中存在哪些元素？哪些功能团？而定量分析要能确知其所含元素及功能团的百分比数，然后，結合其他必須了解的數據（化合物的状态、溶解度、熔点、沸点、衍生物的性质等）和反应（分类实验）便可以初步推断出一个简单化合物的结构状态。

有机分析作为对有机化学这门科学来讲，它是十分重要的，由於有机化合物种类繁多。（至今已有百余万种）有的存在於动植物和药物中也有的存在於石油和煤中，将其提取，分析加以研究和利用，是有机分析的重要任务，因此它与国民经济的发展，是密切相关的。對於綜合和提取有机化合物的鑑定工作，必須通过有机分析来进行。这就是說，它對於有机研究工作又是非常重要的，對於我們来讲，因为我們所接触到的是一些非金屬結構材料，表面保护用的油漆，粘接时用的胶合和潤滑系統的潤滑油以及高能燃料等。

在这些物質的制备过程中，他們的原料往往需要进行分析，鉴定和提純，因此学习有机分析對我們来讲更有它的实际意义。我們要通过这门课程的学习，能对有机分析原理，方法，技巧等有一基本了解和訓練。

从以上所述，有机分析不仅是化学工作者必須之課程，也为許多有关化学工艺方面的工作者所必須掌握的知識。

有机物的元素分析所采用的方法常常是使用适当的试剂將有机化合物轉变成无机化合物然后再按无机的方法进行分析：

由於有机化合物和无机化合物的性质很不相同，因此它们的分析方法有所区别，无机化合物多为离子晶体，在反应过程中，多呈离子状态，含有同一元素的化合物，化学性质类似，故有可能建立一种固定的方法来进行分析。有机化合物多为分子晶体，在反应过程中，多为分子状态，虽含同一元素，但由於结构不同性质各异，很难有一固定的方法，广泛应用而令人满意的。例如鑑定无机化合物 NaCl ， KCl ， CaCl_2 ， CuCl_2 ， FeCl_3 等水溶液中的 Cl^- 时，則可加入 AgNO_3 由产生 AgCl 的白色沉淀而鑑定之。在各种有机化合物中，如 CH_3COCl 水溶液加 AgNO_3 可产生 AgCl 的白色沉淀 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 水溶液加 AgNO_3 則无 AgCl 的白色沉淀，需加 AgNO_3 酒精溶液才有 AgCl

白色沉淀，而  水溶液，在上述两种情况下都无 AgCl 白色沉淀因此有机化合物的分析除純品分析外，並要測定功能团及物理常数測定。

布特列洛夫的化学結構理論的基本論点是承認物質的化学性質对其分子化学結構的深刻依賴关系。也就是說，可用分子的化学性質認識分子結構。根據分子的化学結構又可以預測这些物質的性能。有机分析便是通过物質的化学性質去認識物質的組成及其結構，这便是有机化合物系統鑑定的理論基础。

系統鑑定的主要根據是有机化合物中同系列現象来进行的。在同一个系列中，每一个化合物与它前面或后面的一个化合物只相差一个 CH_2 ，同系列的重要性質在於：(1)化学性質方面：同系列的化合物有一般的相同点，而是能发生相同的化学反应，只是反应的速度有差別而已。(2)在物理性質方面：同系列各化合物有特殊的不同点。即，物理性質不同，如熔点，沸点、比重等。因此由各种功能团的特性反应可以找出未知物屬於某一类化合物，再从物理性質的測定，就可断定它是某一化合物。

第二章 有机物系統鉴定步驟及物质純化

§ 2—1 有机化合物系統鉴定的步驟

在鑑定一个未知的有机物时，一般可按照下列若干步驟进行。应该注意：每一步驟都必须仔細認真观察其現象，詳細記下来，最后作总的判断。这样，通过对未知物的鑑定，不仅使我們能有系統地掌握住过去所学过的有机反应，而且更重要的是訓練我們对实验現象的观察能力，掌握对少量样品分析的操作技術以及思考方法等。

一. 初步檢驗

对有机物分析的第一个步驟是初步檢驗。初步檢驗包括四个方面：即未知物的物理状态。顏色、气味及灼燒时状况等現象。通过这些現象的了解，可以幫助我們对一个未知物的初步判断。对于高分子化物要进行分析，亦应首先通过初步檢驗工作。

1. 一般有机化物的初步檢驗

1. 物理状态：观察並記下来未知物在常温时是液体？还是固体？如为液体，其流动性如何？如为固体，最好用放大鏡观察並記录晶形。

2. 顏色：若某个未知物样品是带有顏色的，則一种可能是含有杂质。例如：初蒸出的苯酚和苯胺都是无色的，但若在空气中置放些时，一小部分被空气氧化后，产生有色杂质。故一般市售的苯胺样品为黄色→棕紅色，苯酚样品为粉紅色。

有色样品，将其純化以后，若仍有顏色，則說明未知物本身，有发色基团的化合物，各种发色基往往有其独特的顏色。例如：（純化見本章后节）

a) 只含有 C, H, O 的化合物：

如醌 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 萘醌 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 黃色

b) 除 C, H, O 外尚含有 N 者：

如硝基 $-\text{NO}_2$ 黃色。例如硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

亚硝基 $-\text{NO}$ 綠色。例如亚硝基酚 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NO}$

偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ ，棕色。例如偶氮苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$

c) 分子中有助色团存在，可使顏色变得更加鮮明，如染料。 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHR}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{SH}$ 等均为助色团。

故通过对未知物颜色的观察，可帮助我们判断何种功能的存在。

3. 气味的辨别：

许多有机化合物，有可辨别的特殊气味，例如酯有好嗅的香味：

CH_3COCl ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 有刺激性臭味；醇、酚、苯、醛，单硝基物，香草精樟脑等，各有其特殊的气味，低级胺有鱼腥味；硫醇与臭胺有极其难闻的臭味。

4. 熔融和灼烧试验：

这种试验很简便，但若仔细观察所发生的一切现象，能给予我们对样品的了解有极其重要的帮助。

(A) 在硬质试管中加热熔融：

熔融时，可用石蕊试纸检验，放出的气体可能为：

H_2O ：物质不干燥，或含结晶水或发生分解。

HCl ：有机碱类的盐酸盐。

NH_3 ：铵盐、酰胺、胺及其它含氮物。

SO_2 ：含 S 有机物

H_2 ：羧酸盐（管口上显无色火焰）

C_2 ：乙二醇（管口上显兰蓝色火焰）

CO_2 ：二碳酸类（可用波棒蘸上石灰水试之）

(B) 在敞口的磁蒸发皿或磁坩埚，磁片或铂片，或不锈钢勺上放少量样品，缓缓加热，观察：是否易于熔化？物质颜色有否改变？有无气味？

（碳水化合物、蛋白质等均具有特殊气味）。

是否能燃烧？（醚、 CCl_4 及某些盐类不燃烧）；燃烧时如有浓烟发生，则为芳香族、高分子化合物、烯、萘、松香等高碳化合物。燃烧时若无烟，而呈兰色火焰，则为低级醇、醚、酯及其它脂肪族化合物。燃烧时呈绿色火焰者，为卤素化合物。

(C) 在上述器具上继续加热灼烧：使物质碳化：

将未知物在 (B) 节器具上灼烧，灼烧后无残渣，则无金属化合物存在（但含 Hg 、 As 、 Sb 、 Pb 等化合物，有时也可挥发不留残渣）

灼烧后有残渣：多为有机盐或有机金属化合物，经燃烧后分解，其中所含金属变为金属氧化物或无机盐成残渣留下，检查残渣，将其水溶液用石蕊试纸试验。

碱性: K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaO , BaO 等

酸性: 磷酸—由於磷酸盐造成。

中性: PbO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 等

II. 对分子化合物进行初步檢驗的一般介紹:

1. 物理性質:

观察高分子化物在常温下为玻璃态固体? 高弹态固体? 粘稠状液体? 但需注意某些粘流状液体高分子化物, 在空气中放置时间长后, 会聚合呈体型结构, 变成脆性玻璃态固体, 如酚甲醛树脂、聚苯乙烯等。

2. 顏色:

有些高分子化物具有顏色, 但也有高分子化物中加入染料后才带有顏色。

如綫型酚甲醛树脂为乳白色, 体型酚甲醛树脂为橙紅色或深紅色。

聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)为无色, 但加入染料后带有不同的色。

脲甲醛泡沫塑料为白色。

3. 气味:

一般高分子化物, 有独特的气味, 但有时亦不太明显, 例如酚甲醛树脂有酚或甲醛气味, 橡胶有橡皮味等。

4. 燃燒或干餾試驗:

对未知物定性分析前, 可先观察未知物在火焰中及干餾时的情况, 根据火焰顏色, 加热时所产生的蒸气气味及干餾时分解产物的性質等, 可以了解被鑑定物質的若干重要概念。

A. 将棒状或块状未知物的一端, 置於煤气灯火焰中燃燒, 时间不宜超过 10 秒钟, 观察燃燒时的状况, 举例列於下表:

表 2—1 高分子化物在火焰中的行为:

燃燒情况	火焰情况	气味	高分子化物
(1)不燃	—	甲醛, 氨	脲甲醛树脂
(2)不燃	—	苯酚, 甲醛	酚甲醛树脂
(3)燃燒离开火焰后 熄灭	火焰根部有綠色区 域	氯化氢	聚氯乙烯
(4)燃燒离开火焰后 能繼續燃燒	明亮白色火焰燃燒 迅速	樟脑氧化氮 强烈	赛璐珞, 硝化纖維 素
(5)燃燒离开火焰后 能	浅兰色火焰, 带有 白色焰头	花果味腐兰 蔬菜味	聚己二酸 己二胺

(6) " " "	火焰周圍，帶有廣潤的綠色	燃燒橡皮味	橡皮，硬橡皮
(7) " " "	黃色火焰發煙	花香味	聚苯乙烯

B. 觀察高分子物在干餾時狀況，列表舉例如下：

表 2—2

高分子干餾時的行為：

未知物干餾時情況	高分子物
試樣保持無色，有揮發性單體逸出	聚苯乙烯 聚異丁烯 聚乙烯
在試管壁上有凝結的液體繼續加熱試樣變黃色	聚甲基丙烯酸甲酯 聚乙烯醇
試樣干餾時，餾出物在出現前逐漸分解有煙逸出，無餾出物繼續加熱試樣變黃以至變黑	應分析分解出的氣體
試樣升華呈白色針狀結晶	鄰苯二甲酸的縮聚物
試樣分解出 H_2S	聚硫烴類 硫化油膏
試樣脹裂	含氮量高 化纖維素

C. 高分子未知物在干餾時分解出氣體及煙所呈現的反應，列表於下：

表 2—3

高分子物干餾時分解產物研究

分解氣體和煙所呈現的反應	高分子物
與 $AgNO_3$ 產生渦旋或混濁 與 $BaCl_2$ 產生沉淀或混濁 與硝酸靈 C_6H_5-N-N C_6H_5 $HC-CC$ 產生沉淀 $N-C_6H_5$ 有乙酸形成 有其它揮發性有機酸形	聚 乙 烯 聚 偏 二 氯 乙 烯 氯 化 橡 膠 或 氯 氫 化 橡 膠 丁 二 烯 聚 ， 硫 化 橡 膠 ， 聚 硫 橡 膠 ， 硫 化 油 膏 硝 化 纖 維 素 聚 乙 酸 乙 烯 酯 醋 酸 纖 維 聚 乙 烯 醇 酯 或 纖 維 素 酯
鹼反 性應	有 氨 或 胺 形 成 尿 甲 醛 三 氯 氰 胺 醛 一 苯 胺 或 蛋 白 質 與 醛 的 縮 聚 物 聚 酰 胺

二. 物理常数測定

在鑑定某一未知的有机物时，如此未知物文献中已有記載，則一般情況下，固体測其熔点，液体測其沸点、比重即行。若为新合成的有机物，或此种未知物在文献中已有記載的化合物与它相似的可能性較多，則必須多測定幾個物理常数，例如比重，折光率，比旋光和分子量等。詳細討論在第三章中。

三. 元素定性分析

鑑定某未知物中含有的其它元素是些什么？如鹵素、氮、硫、硅等。詳細討論見第四章。

四. 溶解度試驗

不同类型的有机物在各种溶剂中溶解度情况不同，把有机物按在不同溶剂中溶解情况分成各組，根據未知物的溶解度，可以了解此未知物屬於那一溶解度組，从而对未知物的判断范围大大縮短。詳細討論見第五章。

五. 酸碱性試驗

1. 酸性試驗：与 NaOH 溶液的反应

若未知物係水溶性样品，則可与溶解度步驟一起作，用石蕊試紙在样品水溶液中檢驗，若試紙呈酸性反应，表明样品係酸性化合物。

若未知物样品不溶於水或难溶於水，就按下法試驗酸性：溶 0.1 克样品於純的乙醇中，加 1 滴酚酞指示剂，然后一滴滴地加入 0.1N，濃度的 NaOH 溶液，如需要加 5~6 滴碱溶液后，溶液呈現持久的粉紅色（与空白比較）表明未知物可能为 酸，酚或酸酐的存在。

2. 与 NaHCO_3 的反应

若經過上述試驗后，得到正的反应結果，則取 1 毫升 NaHCO_3 的飽和溶液，加一滴到未知物液体或少量粉末样品中去，如有气泡放出，表明样品为 酸，否則，可能为酚类或假酸。

3. 碱性試驗：

烷基胺及未被負基置換的分子量不大的芳香胺可溶於 5% 盐酸內。

碱性极弱的胺，生成的盐极易水解。可用下列方法試驗某盐存在形式：取少量胺的乙醚溶液，加入稍过量的 1:1 濃度的盐酸，搖动此混合液，放置 15 分钟，顏色发生变化后即有沉淀析出：用水稀釋后，沉淀又溶解於醚层中，即可确定样品为碱性胺类。

六. 官能团的鑑定: (分类試驗)

以上各步驟进行完之后, 則进行分类試驗, 确定未知物中含有那些官能团。詳細方法見第六章。

若在作官能团反应时, 对某一反应現象有疑問, 可採用一已知的含有該官能团的化合物作对照試驗。

七. 文献查考

由以上各个步驟得到的結果, 查閱文献中記載的已知物性能数据。查閱时应注意下列幾点:

1. 含有相同元素, 熔点或沸点在 5°C 之間的化合物。
2. 与样品的溶解度及酸碱度相同的化合物。
3. 与样品所作的分类試驗相同者, 即与样品有相同的官能团者。符合这些条件的化合物, 可被列入为与未知物有可能是同一种的有机物。

八. 衍生物的制备:

从文献中找到有幾個与未知物样品性能极相似, 但尙未能确定何者为与該未知物是同一种的物质, 因此, 应该对未知物样品作衍生物的制备, 制备出适当的衍生物后, 与文献中有关化合物的同种衍生物对照其物理性能(如熔点、沸点等), 最后确定該未知物係何种物质。若一种衍生物仍不能作出肯定答案, 則可多作幾种衍生物以达到最終目的。

九. 定量分析

一般有机物的未知物分析鑑定, 通过上述的步驟即可以确定未知物何物。但若遇到下列情况, 則必須採用定量的分析方法来处理。

1. 新制备出来的未知物, 文献中沒有記載的, 要确定該未知物的分子结构。
2. 虽然文献中已有記載的, 但經過上述步驟仍不能肯定的。可通过定量分析准确确定其元素%含量及官能团含量。
3. 在实际科学研究的过程中, 需要准确地了解某物质中有机元素或官能团的%含量时, 必須进行定量分析。

有机物定量分析討論見第八章。

现在举的例子說明有机物系統鑑定的一般步骤:

例 1:

一. 初步檢驗:

表 2—4

物态	顏色	气味	灯燒情况
液体	淡黄色	有吡啶臭味	可燃不留灰分

二. 物理常数:

沸点	比重	折光率
127°C ~ 131°C	0.945 ²⁰ /4	1.5025

三. 元素分析:

不含硫, 鹵素和金属元素:

四. 溶解度試驗:

样品在水中的溶解度——溶解

样品在乙醚中溶解度——溶解

五. 酸碱性試驗:

水溶液对石蕊試紙呈碱性反应

六. 分类試驗:

表 2—5

分类試剂	結果	結論
氯化乙酰	不起作用	沒有 -OH 基 -NH ₂ 基及 -NHR
苯磺酰氯	加入 NaOH 后, 沒有沉淀。只有油状物	是叔胺
2,4-二硝基苯酚	不起作用	沒有碳基
Br ₂ CCl ₄ 溶液	不起作用	沒有双鍵或叁鍵

七. 查閱文献

表 2—6

可能的化合物	沸点 (°C)	衍生物的物理常数 (熔点)	
		碘代甲烷季胺盐	苦味酸盐
1, 2-甲基吡啶	127°C	230°C	169°C
2 吡啶	114°	117°C	167°C

八. 由未知物样品制得的衍生物测出熔点, 与文献中所記載的化合物的衍生物熔点比較:

1. 样品碘代甲烷季铵盐熔点: 225°C ~ 228°C

2. 样品苦味酸盐熔点: 167°C ~ 168°C

因此, 可以看出未知物的物理化学性能与 α -1-甲基吡啶相同, 故此未知物为 2-1-甲基吡啶。

例 2.

一. 初步檢驗:

二. 物理常数:

表 2—7

物态	顏色	气 味	灼燒試驗
固态	白色	与卫生球气味相同	火焰黃色，有黑烟不留灰分

熔点：121 ~ 122.5°C

三. 元素定性分析：

不含氮、硫、鹵素和金属元素

四. 溶解度試驗：

样品在水中的溶解度（—）

样品在乙醚中溶解度（+）

五. 酸鹼度試驗：

取 0.1 克样品，溶於少量純乙醇內，加 1 滴酚酞指示剂。需要加入 5 ~ 6 滴 0.1N 的 NaOH 溶液，溶液才显持久性的粉紅色，表明此样品係酸性化物。

与 NaOH 的反应（+）

与 Na_2CO_3 的反应（—）

六. 初步分类試驗

分类試剂	結果	結 論
溴水	沉淀	由此二試驗表明，样品
FeCl_3 溶液	綠色	可能是酚

七. 文献查閱

表 2—9

可能的化合物	熔点	建議再作的試驗
对羰基苯甲醛	115°C	檢驗羰基
对羰基苯 醚	122°C	用 HI 断开醚鍵
β -萘酚	122°C	
甲基对一苯二酚	124°C	易氧化为黃色醌

八. 进一步的分类試驗：

分类試剂	結果	結論
2,4-二硝基苯	沒有沉淀发生	不可能是对 基苯甲醛
社倫試剂	銀鏡反应	有可能是甲基对二酚也有可能是 β -萘酚

1. 判断不是对 基苯甲醛的理由是：因为若是此种化物，应该对 2。
4-一二硝基苯酚反应沉淀。

2. 判断不是对羟基苯甲醛的理由是：因为若是此化合物，不应起银镜反应。

3. 对于是 β ——萘酚还是甲基对苯二酚的判断：

按文献记载：甲基对苯二 易溶于水，与浓的 FeCl_3 溶液起淡棕色反应，与稀 FeCl_3 溶液起黄色反应；然而，样品不溶于水，与 FeCl_3 起绿色反应。因此，可以推测未知物样品可能係 β ——萘酚，而不是甲基对苯二酚。这个推测。应进一步制备衍生物物理常数作最后肯定

九. 衍生物制备

表 2—11

化合物	熔点 $^{\circ}\text{C}$	衍生物及其物理常数 (熔点)	
		溴化物	醋酸酯
β ——萘酚	122 $^{\circ}\text{C}$	84 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$
甲基对苯二酚	124 $^{\circ}\text{C}$	204 $^{\circ}\text{C}$	52 $^{\circ}\text{C}$
未知物样品	121—122.5 $^{\circ}\text{C}$	84 $^{\circ}\text{C}$ ~86 $^{\circ}\text{C}$	67 $^{\circ}\text{C}$ ~68 $^{\circ}\text{C}$

根据这九步所得结果，可以肯定与文献上所记载的 β ——萘酚物理化学性能一致。故此未知物係 β ——萘酚。

§ 2—2 分离和纯化技术

在有机分析中，常遇到两种类型的有机物，即单纯未知物和混合未知物两种。

对于单纯未知物，可以通过初步检验，物理常数测定，溶解度试验，元素分析和功能团的测定以及衍生物的制备等系统鉴定方法来加以分析。而对混合未知物或不纯的未知物，则必须先经过分离和提纯。然后，按纯未知物的方法，进行鉴定。因为在分析前所用的样品是否纯净，直接影响分析结果的准确性。

关于混合物的分离，后面将单用一章来叙述，而这里只先重点介绍一下有关提纯和干燥的几种方法。

(一) 液体提纯：

1. 蒸馏法：取恒定温度的分馏液，即为纯品，但须注意，恒沸混合物有时会误认为是纯品。

当遇到在常压下，蒸馏易分解的物质或沸点甚高的物质，应使用减压蒸馏的方法，在减压蒸馏中要注意接头处塞子密封问题，学过有机化学，我们知道，用橡皮塞子虽不漏气，但有机物易腐蚀橡皮，故近来用磨口玻璃接头的仪器，防止漏气，又时常采用石蜡或石膏密封。但蜡有易熔化的缺点，而石膏易裂开，从科研实际工作中发现以肥皂涂底后，加上火棉胶，密封效果很好。

2. 水蒸汽蒸馏

水蒸汽蒸馏常用于蒸馏难溶于水的物质。在 100°C 时，须具有不太小的蒸汽压，在此情况下的水蒸汽压与该物质的蒸汽压均随温度升高而升高彼此又不相互影响，当二者的蒸汽压之和等于外界大气压时，混合物即开始馏出，该物质与水的重量比，可由下式算出：

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A \cdot M_A}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 18}$$

其中： W_A —— 馏出物重量

P_A —— 蒸汽压；

M_A —— 分子量；

W_B —— 水的重量；

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ —— 水的蒸汽压。

从式子可知当该物质蒸汽压越高，分子量越大时，蒸馏越容易越快。

分析样品所含杂质，具有极低的蒸汽压时，可用水蒸汽蒸馏法除去，如苯胺中含有树脂状杂质，具有极低的蒸汽压，利用水蒸汽蒸馏可馏出苯胺与水，杂质则留在瓶内不馏出。

有机化合物分子中，功能团增加，极性增加，结果难随水蒸汽挥发，则如果有夹杂的单功能团分子，可以利用水蒸汽蒸馏法馏出，而留在瓶内的为多功能团的纯物质。

例如乙二醇中夹杂的乙醇可用水蒸汽蒸馏法除去。

但有些有机物也有例外的情况，而当功能团增多后，挥发性並不减小，例如邻——硝基酚，水杨醛和许多其他邻位的二取代苯，都能随水蒸汽挥发，这种现象是因为邻位功能团由于分子内形成氢键，使它形成了螯形结构，减低了分子的极性。

形成了螯形结构以后，其极性基剩余的亲和力已经失去故在水中溶解度