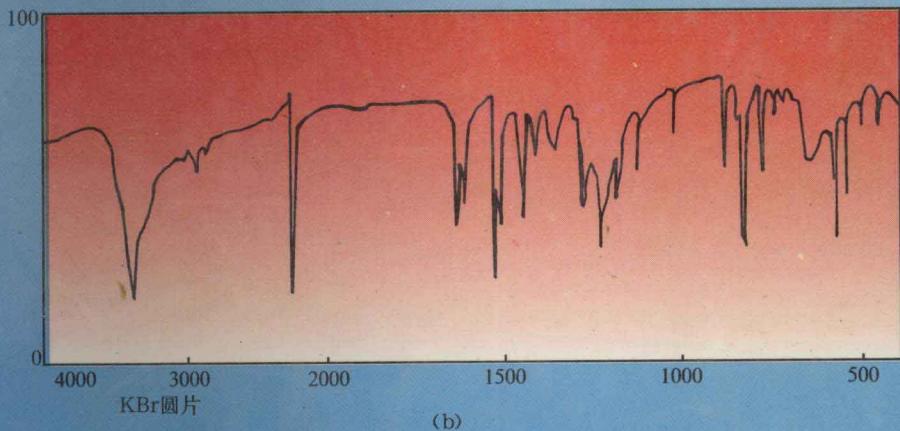


YOUJIFENXI YOUJIFENXI

# 有机分析

主编 张玉霞 刘彦明 杨莹琴



(b)

河南科学技术出版社

# 有 机 分 析

主编 张玉霞 刘彦明 杨莹琴



河南科学技术出版社

## 有机分析

主编 张玉霞 刘彦明 杨莹琴

责任编辑 韩家显

河南科学技术出版社出版

河南荥阳市教育印刷厂印刷

河南省新华书店发行

787×1092 毫米 16 开本 17 印张 395 千字

1996年3月第1版 1996年3月第1次印刷

印数：1—2180 册

ISBN 7-5349-1821-9/G·466

---

定 价： 18.80 元

## 前　　言

有机分析是化学系的专业课程，也是化学工作者必须掌握的一门重要知。目前国内全面介绍质谱、核磁共振谱、红外光谱、紫外光谱、色谱及有机化合物的化学分析方面的书籍极少。本书是作者近几年来在省内几所院校讲授“有机分析”课程内容的基础上加以整理、充实编写而成的，可作为大专院校化学系高年级学生的教材，也可供有机分析工作者及有关科技人员参考。

本书内容大体分为三大部分：第一部分为化学分析法，这部分的内容可以满足简单化合物的定性鉴定要求。第二部分是波谱法，主要是为了建立化合物的分子结构式。在这部分内容中，着重讨论了各种波谱与有机化合物结构的关系，并介绍了各种波谱的解析技术以及综合应用。第三部分为色谱法，这些方法不但可作为分离提纯混合物或化合物的有力手段，而且也是化合物定性鉴定和定量测定的重要技术。

本书力图做到精选内容，重点突出，通俗易懂，便于自学。考虑本书的适用范围，一般未编入原始资料，只列出了一些主要参考书，章末附有习题，以配合课堂讲授、课后巩固复习之用。

具体编写人员有：杨莹琴、段香芝、徐茂田合编第一章和第二章；张玉霞、马军营、郝成君合编第三章和第四章；郭东、周雪芳合编第五章、第六章和第八章；刘彦明编写第七章。

本书的编写工作得到了信阳师范学院化学系及有机教研室同仁的大力支持，侯海山教授提出了许多宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中可能存在不少错误，敬请读者批评指正。

编　者

1995年8月

# 目 录

<b>第一章 定性分析</b> .....	(1)
<b>第一节 初步检验及元素定性分析</b> .....	(1)
一、初步检验.....	(1)
二、元素定性分析.....	(2)
<b>第二节 溶解度试验</b> .....	(5)
一、做溶解度试验的注意事项.....	(5)
二、有机化合物按溶剂分组.....	(5)
三、各组包括的主要化合物类型.....	(7)
四、溶剂的分类.....	(7)
五、惰性溶剂的溶解作用.....	(7)
六、反应性溶剂的溶解作用.....	(8)
<b>第三节 物理常数的测定</b> .....	(11)
一、熔点的测定 .....	(11)
二、沸点的测定 .....	(13)
三、密度的测定 .....	(14)
四、折射率的测定 .....	(14)
五、旋光度的测定 .....	(15)
六、分子量的测定 .....	(15)
七、物理性质与分子结构的关系 .....	(16)
<b>第四节 官能团鉴定</b> .....	(17)
一、含有 C 及 H 的官能团的鉴定 .....	(18)
二、含有 C、H 及 O 的官能团的鉴定 .....	(25)
三、含有 C、H、N 和 O 的官能团的鉴定 .....	(39)
<b>第五节 混合物分离</b> .....	(43)
一、二元混合物分离 .....	(43)
二、多元混合物分离 .....	(43)
三、混合物的一般分离程序 .....	(44)
四、分离混合物举例 .....	(46)
<b>第六节 衍生物制备</b> .....	(47)
一、烷烃和环烷烃衍生物 .....	(48)
二、烯烃衍生物 .....	(48)
三、双烯烃衍生物 .....	(49)
四、炔烃衍生物 .....	(49)

五、芳香烃衍生物 .....	(49)
六、醇的衍生物 .....	(50)
七、卤代烃的衍生物 .....	(52)
八、酚类衍生物 .....	(54)
九、醚类衍生物 .....	(55)
十、醛、酮的衍生物 .....	(56)
十一、羧酸及其衍生物的衍生物 .....	(57)
十二、胺类衍生物 .....	(59)
十三、硝基类和亚硝基类衍生物 .....	(61)
十四、糖的衍生物 .....	(62)
十五、氨基酸衍生物 .....	(62)
习题 .....	(63)
<b>第二章 定量分析 .....</b>	<b>(65)</b>
<b>第一节 有机元素定量分析 .....</b>	<b>(65)</b>
一、碳和氢的测定 .....	(65)
二、氮的测定 .....	(66)
三、卤素(氯、溴、碘)的测定 .....	(68)
四、硫的测定 .....	(70)
五、磷的测定 .....	(70)
<b>第二节 官能团定量分析 .....</b>	<b>(71)</b>
一、不饱和度的测定(催化加氢法) .....	(72)
二、羟基的测定 .....	(73)
三、羰基的测定 .....	(75)
四、烷氧基的测定(蔡塞尔法) .....	(76)
五、硝基的测定 .....	(77)
六、氨基的测定 .....	(78)
七、酯的测定 .....	(79)
八、巯基的测定 .....	(80)
习题 .....	(81)
<b>第三章 质谱 .....</b>	<b>(83)</b>
<b>第一节 基本原理 .....</b>	<b>(83)</b>
一、质谱仪的原理 .....	(83)
二、质谱图 .....	(84)
<b>第二节 质谱中离子的主要类型 .....</b>	<b>(85)</b>
一、分子离子 .....	(85)
二、同位素离子 .....	(85)
三、碎片离子 .....	(86)
四、重排离子 .....	(86)
五、亚稳离子 .....	(86)

第三节 分子量与分子式的确定 .....	(87)
一、分子量 .....	(87)
二、分子式的确定 .....	(88)
第四节 离子的分裂 .....	(89)
一、离子分裂与电子奇偶数目的关系 .....	(89)
二、离子断裂的一般规律 .....	(90)
第五节 各类有机物的质谱 .....	(96)
一、烷烃 .....	(96)
二、烯烃 .....	(97)
三、炔烃 .....	(98)
四、芳烃 .....	(98)
五、醇 .....	(99)
六、酚 .....	(101)
七、醚 .....	(102)
八、卤素化合物 .....	(104)
九、醛、酮 .....	(105)
十、羧酸类 .....	(107)
十一、羧酸酯 .....	(108)
十二、胺 .....	(109)
十三、脂肪族酰胺 .....	(110)
十四、硝基化合物 .....	(111)
第六节 质谱在确定结构中的应用举例 .....	(112)
习题 .....	(114)
<b>第四章 紫外吸收光谱 .....</b>	(117)
第一节 概述 .....	(117)
一、电磁波谱的一般概念 .....	(117)
二、分子光谱的产生 .....	(118)
第二节 紫外吸收光谱的基本概念和原理 .....	(118)
一、紫外及可见光的波段 .....	(118)
二、Lambert—Beer 定律 .....	(119)
三、紫外光谱的产生和电子跃迁的类型 .....	(120)
四、紫外吸收光谱的表示法 .....	(122)
五、紫外光谱常用的基本术语 .....	(123)
六、共轭体系与吸收带波长的关系 .....	(125)
第三节 影响紫外吸收光谱的主要因素 .....	(126)
一、影响吸收峰位置的因素 .....	(126)
二、影响吸收峰强度的因素 .....	(133)
第四节 紫外吸收光谱中计算 $\lambda_{\max}$ 的经验规则 .....	(134)
第五节 各类有机化合物的紫外光谱 .....	(142)

一、简单分子的紫外光谱	(142)
二、含有共轭体系分子的紫外光谱	(145)
三、芳香体系的紫外光谱	(148)
<b>第六节 紫外吸收光谱的应用</b>	(153)
一、有机化合物定性鉴定的一般方法	(153)
二、隔离效应与加合规则	(154)
三、有机化合物结构的测定	(154)
*四、在定量分析中的应用	(159)
<b>习题</b>	(160)
<b>第五章 红外光谱</b>	(163)
<b>第一节 概述</b>	(163)
一、电磁波谱	(163)
二、红外光谱	(163)
三、电磁波的属性	(163)
<b>第二节 红外吸收过程</b>	(164)
<b>第三节 分子的振动方式</b>	(164)
一、有机化合物分子中键的振动形式	(164)
二、吸收峰频率的分类	(164)
<b>第四节 键的性质和吸收频率的关系</b>	(165)
<b>第五节 红外光谱的测定</b>	(167)
一、红外光谱仪结构简介	(167)
二、样品的处理	(168)
<b>第六节 红外光谱图</b>	(168)
一、红外光谱图的概念	(168)
二、谱图的识别	(169)
<b>第七节 红外光谱特征基团吸收频率分组</b>	(169)
<b>第八节 各类有机化合物的特征基团频率</b>	(170)
一、烷烃	(170)
二、烯烃	(170)
三、炔烃	(172)
四、芳香族化合物	(172)
五、醇和酚	(173)
六、醚	(174)
七、羰基化合物	(174)
八、胺	(179)
九、腈、异腈酸酯和亚胺 ( $-CN$ 、 $-C=N=O$ 、 $-C=N$ )	(180)
十、硝基化合物与亚硝基化合物	(180)
<b>第九节 红外光谱的应用</b>	(180)
一、判定化合物	(181)

二、化合物结构的鉴定	(181)
三、研究化学反应中的问题	(183)
四、红外光谱在定量分析中的应用	(184)
习题	(184)
<b>第六章 核磁共振谱</b>	(187)
第一节 核磁共振的基本原理	(187)
一、原子核的自旋及其磁性质	(187)
二、核的进动与共振	(188)
第二节 核的弛豫	(189)
第三节 核磁共振波谱	(189)
一、化学位移	(189)
二、核磁共振仪	(190)
三、样品的处理	(191)
四、核磁共振图谱	(191)
第四节 影响化学位移的因素	(192)
一、诱导效应	(192)
二、杂化效应	(192)
三、 $\pi$ 键电子云屏蔽作用的各向异性	(192)
四、氢键	(194)
五、溶剂效应	(195)
六、化学位移值	(195)
第五节 自旋偶合	(197)
一、自旋裂分	(197)
二、 $n+1$ 规律	(197)
三、偶合常数	(198)
四、自旋体系的分类	(201)
第六节 偶合常数和结构的关系	(202)
一、饱和碳原子体系	(202)
二、烯类化合物	(203)
三、苯环化合物	(204)
第七节 苯环氢	(204)
一、单取代苯环氢	(204)
二、二取代苯环氢	(206)
三、多取代苯环氢	(207)
第八节 醇氢及胺氢	(207)
一、醇氢	(207)
二、胺氢	(208)
第九节 核磁共振谱的应用	(208)
一、反应动力学的应用	(208)

二、结构鉴定	(210)
三、定量分析	(211)
四、 <sup>1</sup> H NMR 谱的解析	(211)
<b>第十节 核磁共振碳谱简介</b>	(214)
一、核磁共振碳谱的原理与技术	(214)
二、 <sup>13</sup> C 的化学位移	(216)
三、 <sup>13</sup> C NMR 的应用	(217)
<b>习题</b>	(220)
<b>第七章 色谱法</b>	(224)
<b>第一节 色谱法分类</b>	(224)
一、按两相的状态分类	(224)
二、按色谱过程的机理分类	(224)
三、按固定相的形状分类	(225)
<b>第二节 气相色谱法</b>	(225)
一、概述	(225)
二、气相色谱仪及主要部件	(225)
三、气相色谱原理及常用术语	(229)
四、定性、定量分析	(235)
五、气相色谱法的应用	(240)
<b>第三节 高效液相色谱法简介</b>	(240)
一、概述	(240)
二、高效液相色谱法的特点	(241)
三、仪器及主要部件	(241)
四、基本原理	(242)
五、高效液相色谱法的应用	(244)
<b>习题</b>	(245)
<b>第八章 谱图综合解析</b>	(247)
<b>习题</b>	(254)
<b>参考文献</b>	(260)

# 第一章 定性分析

## 第一节 初步检验及元素定性分析

### 一、初步检验

鉴定一个“未知物”，首先要对样品有一个直观的初步了解。初步检验包括“未知物”的状态、颜色、气味、灼烧实验等。

#### 1. 物态

观察样品在常温下的物理状态，是固体还是液体。样品若为固体，可用放大镜或显微镜观察其晶形是一种晶形还是多种晶形，如只有一种晶形则说明该样品是单纯物，如有多种晶形，则说明该样品是混和物。

样品若为液体，可取一小部分进行简单蒸馏，若整个液体馏出的温度变化范围在1~3℃内，它可能是单纯物；如蒸馏过程中温度徐徐上升，它可能是混和物；如温度开始上升，大部分液体馏出的温度恒定，说明它是含有杂质的工业产品。另外，还应查看液体样品有无悬浮物分层现象及透明度如何。

#### 2. 颜色

多数有机物为白色固体或无色透明液体。如果有颜色，不外乎有以下几种情况：

(1) 可能样品中含有有色杂质，可通过蒸馏或重结晶除去。也可能是被空气氧化而着色的，如苯胺本为无色或微黄色，但久贮后则变为红棕色，重蒸馏可使之变为原色。

(2) 可能试剂中有生色团或助色基存在。稳定的无色液体或白色晶体其分子中没有生色团或助色基。常见的生色团中偶氮化合物常为黄橙或红色；硝基、亚硝基、羰基、硫羰基，对位醌式结构的化合物常为黄色。含卤素的硝基烃也有颜色，颜色随氯、溴、碘的顺序而加深。助色基（如—NH<sub>2</sub>、—NHR、—OH、—SH等）也会使化合物颜色加深。

#### 3. 气味

有些有机化合物具有特征气味，因而也为检验提供了参考信息。表1—1列出一些化合物的特征气味。

表1—1 一些化合物的特征气味

特征气味	化合物
果香型	酯类（低级酯）
苦杏仁味	硝基苯、苯甲醛、苄腈等
刺激气味	酰氯、氯化苄等
秽臭型	吲哚、粪臭素等
麻醉型	吡啶、醚、卤代物等

特征气味	化 合 物
腐腥味	胺类(三甲胺、苯胺等)
蒜臭味	大蒜素、二硫醚

不过试样的气味，有时是由于有少量杂质引起的，须加注意。

#### 4. 灼烧实验

灼烧实验的目的在于了解样品受热时的变化，以便对其性质有一个初步了解。灼烧实验的方法是将0.1g左右的试样(液体取3滴)放置于灼烧管内或瓷坩埚盖上，用小火加热，然后再用火焰中部加热使之燃烧。灼烧时应注意观察整个过程中所发生的变化：第一，样品是否可燃，是否爆炸以及燃烧时火焰的性质；第二，若为固体样品，是否熔化或升华；第三，有无气体或蒸气放出，是酸性还是碱性，有无特殊气味；第四，灼烧后有无残渣，若有残渣，把它烧到几乎白色，冷却后加水少许，检验其水溶液的酸碱性，不溶于水的，再加1滴酸，观察有无气体放出。

灼烧实验常能反映化合物的一些性质，如多硝基化合物易爆炸，多卤化物不易燃烧，淀粉无熔点，盐类难熔化，樟脑易升华，含卤化合物燃烧时常呈蓝色火焰，低级脂肪烃燃烧几乎无烟，芳香族化合物或环烯、高分子化合物等含碳成分较高的物质常产生黑烟等；有的物质如有机碱的盐酸盐加热时往往能放出氯化氢气体；铵盐、酰胺等含氮化合物加热时常有氨生成；含硫化合物燃烧时可能有二氧化硫气体放出；甲酸盐和一些二元酸加热时有氢、一氧化碳等气体放出；有的物质如糖类和蛋白质燃烧时发生特殊的气味。这些物质都可以通过嗅味或试纸检验等方法加以区别。

一般的有机物燃烧后都无残渣或不能留下大量残渣。如有残渣留下，则是含有金属元素的有机化合物，需进一步检查残渣的酸碱性。酸性可能是磷酸；中性则可能是铅、铁、铝等金属的氧化物；碱性则可能是钠的磷酸盐或钙、钡的氧化物。由这些结果可推测试样的成分。

此外，试样是固体还是液体也必须记录，因在有机分析中大多数文献都是把固体和液体化合物分别列开的。

以上各项初步实验结果，虽不十分可靠，但从这些实验中通过观察现象，对样品的性质可形成一个初步概念，并为进一步的分析鉴定提供线索。

#### 二、元素定性分析

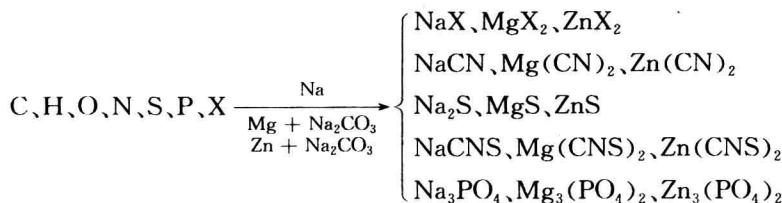
有机元素定性分析是检验未知物的重要步骤。杂原子的存在则表明有机分子是较复杂的，而且显示特殊的性质，但不含杂原子的有机分子并不一定都是结构简单的化合物。有机化合物中如不含氧，它最大可能是脂肪烃或芳香烃。如在一有机分子中检验出氮，此化合物可能来源于动植物界，而含有氨基时更表明如此。但含有卤素的有机物，就很少是自然界的产物。含硫的有机物多数来自石油和泥煤，而含磷者很可能是除莠剂。

因有机化合物都含有碳，绝大多数都含有氢，所以一般不鉴定碳、氢两种元素。氧元素的鉴定至今还没有简便和满意的方法，但可借助官能团定性鉴定。凡含氧的有机化合物如醇、醚、酯、醛、酮及酰胺等能溶解铁硫氰酸铁试液而生成深红色溶液。因此我们可运用这样的性质使含氧的有机物质与烃类、卤代烃类区别开。通常，有机元素定性分析主要

是鉴定氮、硫、卤素等。

在进行这些元素的分析时，首先需要破坏有机物的共价键使之转化为离子型化合物，这一步称为无机化合物化。其次是用简单的、灵敏的化学反应进行元素鉴定。无机化合物化的方法是金属钠熔融法，比较新的方法是氧瓶燃烧法。

钠熔融法 (Lassaigne's Test)：金属钠与有机物共熔时，使有机物分解，生成相应的无机物。其方程式如下：

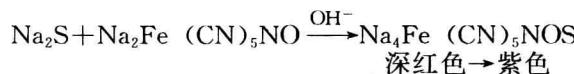


有些化合物（如脂肪族偶氮化合物、芳香族重氮化合物）钠熔分解时，其中的氮以氮气形式逸出。硝基化合物、硝酸酯、多卤化物遇到熔融的金属钠会发生爆炸，氮元素则以氮的氧化物跑掉。这都给氮的鉴定带来了困难，为了能够在使用钠熔法时检出化合物中的氮，可于钠熔之前先用锌粉和醋酸还原含氮化合物，然后取还原产物进行钠熔分解，也可在钠熔时在样品中加入葡萄糖，以提高  $\text{CN}^-$  的生成率。

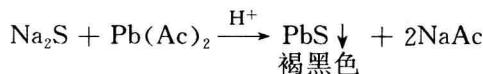
### 1. 硫的鉴定

有机含硫化合物经熔融后形成金属的硫化物（如  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{MgS}$  等），然后再经下列分析：

(1) 用新配制的亚硝基铁氰化钠为试剂，产生深红色至紫色出现，即证明有硫。

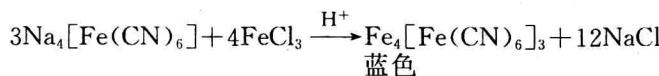
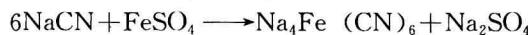


(2) 醋酸铅法——得黑色沉淀，证明有硫存在。

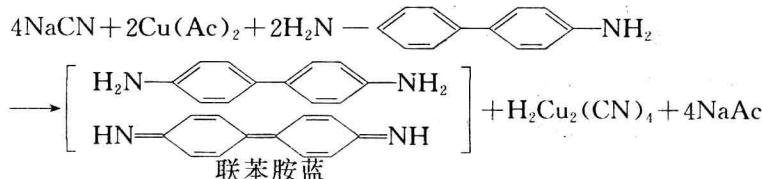


### 2. 氮的鉴定

(1) 普鲁士蓝法：以硫酸亚铁或硫酸亚铁铵为试剂，使钠溶液中  $\text{CN}^-$  生成亚铁氰化钠，亚铁氰化钠在酸性条件下遇  $\text{Fe}^{3+}$  生成普鲁士蓝沉淀。

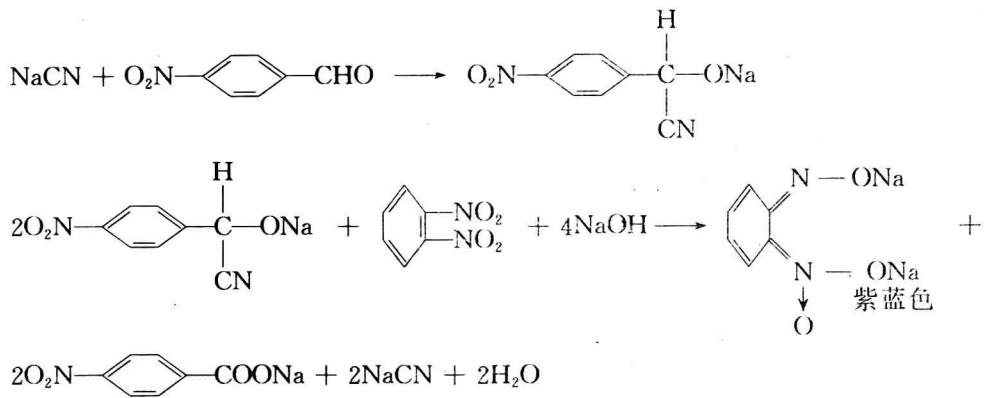


(2) 联苯胺——醋酸铜法



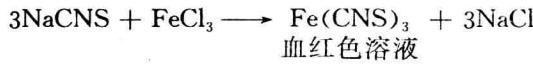
起蓝色反应或生成蓝色沉淀者表示氮存在。如果试样中含有硫，必须在 1ml 试液中加一滴饱和的  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ ，过滤，取滤液作以上试验。试液含碘时可生成绿色沉淀。

(3) 对硝基苯甲醛反应



此反应中氯根起催化作用，灵敏度较高，紫蓝色现象明显。

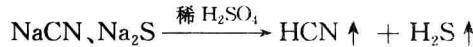
(4) 若硫、氮同时存在，用  $\text{FeCl}_3$  为试剂检验，生成血红色溶液。



### 3. 卤素鉴定

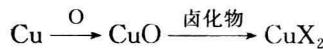
#### (1) $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 的鉴定

① 将熔融后所得溶液，加稀酸煮沸除去  $\text{CN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ ，



再用酸化了的硝酸银作试剂，生成白色到黄色沉淀，表明有机物中含有氯、溴、碘。如果有有机物中只有一种卤素，则于 1ml 溶液中加入稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使之呈酸性，然后加入 1ml 三氯甲烷及 2 滴 1% 的次氯酸钠溶液。充分振荡，静置分层，如三氯甲烷层出现褐色，表明有机物中有溴元素；如显紫色，表明有机物中含有碘元素；如无颜色变化，表明有机物中含有氯元素。

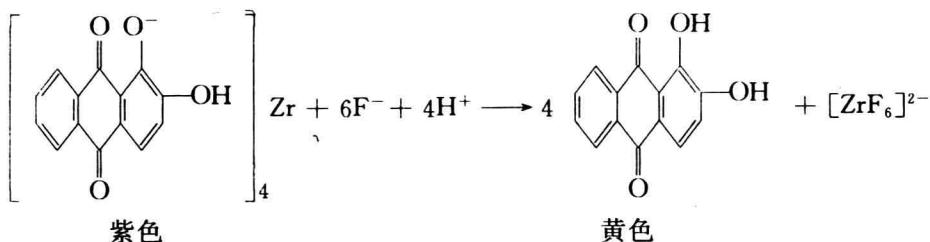
② 贝勒斯坦 (Beilestein) 试验鉴定：用铜丝做成一个小圈在喷灯上烧到不显颜色，再取出放冷，沾取少量试样放在火焰上灼烧，如有绿色火焰产生，证明有卤素。



该实验灵敏但不完全可靠，须与金属熔化法实验对照。挥发的含卤物往往因铜丝未烧红即挥发净尽，而得负性结果。其它许多含卤化合物 [如喹啉衍生物、吡啶衍生物、脲及  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  等] 也有同样绿色火焰产生，应加注意。

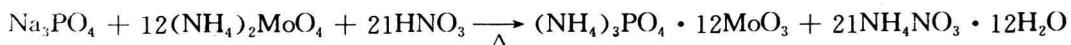
③ 薄层色谱法：取一块  $4 \times 20\text{cm}$  的荧光硅胶板，等距离点下试液氯化钾、溴化钾和碘化钾溶液，干燥后放在以丙酮—正丁醇—浓氨水—水（体积比是 13 : 4 : 2 : 1）作为展开剂的展开槽中展开。展开后干燥，在通风橱内喷显色剂，晾干后在波长为 366nm 的紫外灯下观察显示的斑点，用试样斑点与卤化物的斑点比较，可确定试样中含有哪种卤素（注意：碘化物显示两个斑点）。

(2) 氟的鉴定：氟化银溶于水，故不能用硝酸银鉴定氟离子。检验氟离子最简单的方法是借助于氟离子同红紫色茜素锆络合物反应，生成游离的黄色茜素和无色的六氟化锆络离子。



#### 4. 磷的鉴定

用钼酸铵为试剂，得黄色沉淀，表明有磷存在。



氧瓶燃烧法用在有机元素定性分析上是比较晚的，它与钠熔法比较，有着样品用量少、能足量分解以及可顺利分解各种含氮化合物等优点。详细内容请见第二章定量分析的有关部分。

## 第二节 溶解度试验

物质的性质决定于它的分子结构，一个化合物的物理性质和化学性质都应在其结构式中得到反映。物质的溶解性是物理性质之一，因此可借助各种溶剂对有机物的溶解情况来决定其性质，未知试样是酸性、碱性还是中性，是大分子量还是小分子量。凡溶于酸的必是碱性化合物，溶于碱的必是酸性化合物，不溶于酸及碱者则为中性化合物。凡溶于水者必为小分子量化合物，不溶于水者为大分子量化合物。这样可使试样所属范围大大缩小，使鉴定工作容易进行。

溶解度试验通常在小试管中进行。以 1ml 溶剂在室温下能否溶解 30mg 样品作为判断“溶”和“不溶”的标准。固体物质应先研碎，有时尚须微热，促其溶解，但需冷至室温后再观察结果，可疑情况下，振荡 2 分钟后再做结论。若样品量很少，取 3mg 样品，在毛细管中用 0.1ml 溶剂试验。

### 一、做溶解度试验的注意事项

(1) 通常依次用水、乙醚、5% 氢氧化钠、5% 的碳酸氢钠、5% 的盐酸、浓硫酸和 85% 的磷酸 7 种溶剂和试剂，把有机物分为 11 组。在试验过程中，凡溶于水的只需试其在乙醚中的溶解度；溶于乙醚的样品，用 pH 试纸检验其酸碱性；不溶于水而溶于 5% 氢氧化钠的试样，还要用 5% 的碳酸氢钠检验，确定其是强酸还是弱酸；对于含氮化合物，还要进行 5% 的盐酸试验，判断其是否为两性化合物。

(2) 在有机分析中，溶解的意义较为广泛，除了把溶质和溶剂能形成均匀的液体叫溶解外，凡溶质和溶剂能起化学反应，不论能否形成均匀的液体，都称为“溶解”。例如  $\alpha$ -萘胺氯化氢盐沉淀，同样认为  $\alpha$ -萘胺能溶于稀盐酸中；苯胺及其取代物溶于冷的浓硫酸后生成橙红色沉淀，也认为它们能溶于浓硫酸中。这些都看作“溶解”而分入相应的溶解度组中。

### 二、有机化合物按溶剂分组

按照化合物在 7 种溶剂中的溶解度可把化合物分成 11 组。

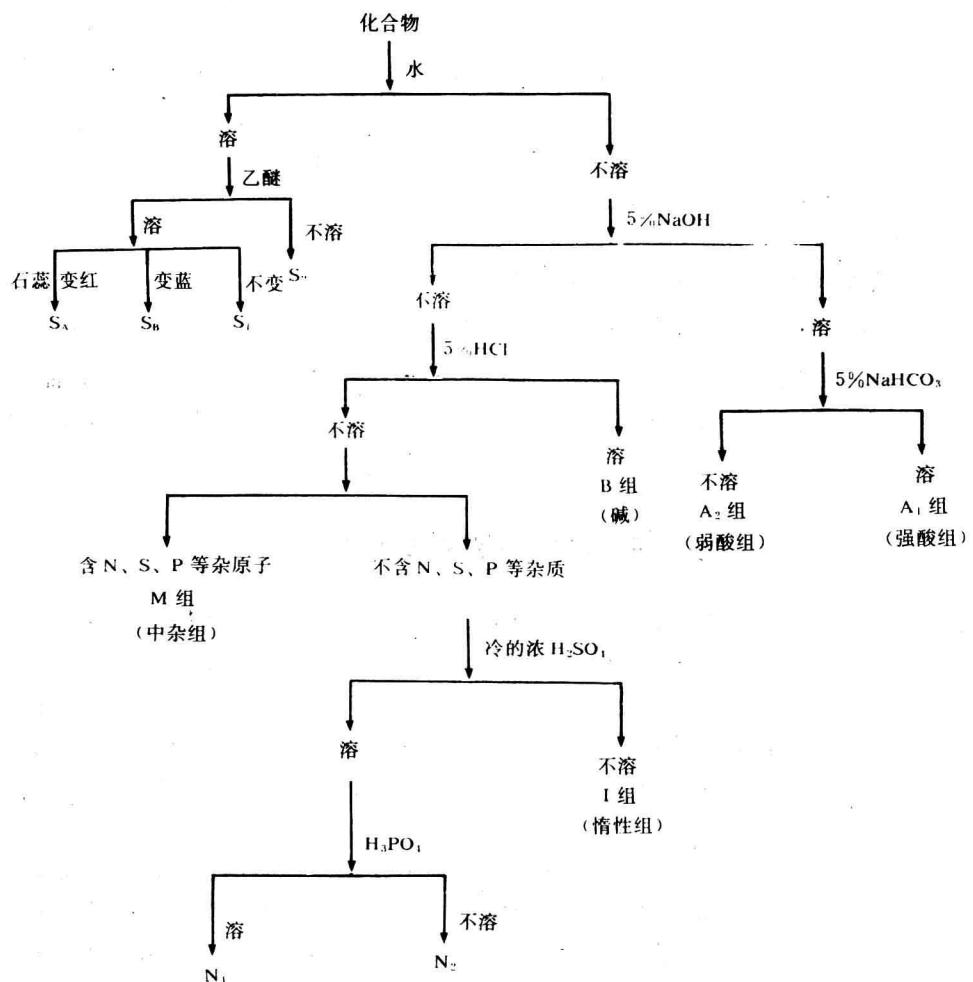


图 1-1 化合物在 7 种溶剂中的溶解行为分组

表 1-2 各组化合物在 7 种溶剂中的溶解度情况

分类	H <sub>2</sub> O	乙醚	5%NaOH	5%NaHCO <sub>3</sub>	5%HCl	浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
S <sub>A</sub>	+	+					
S <sub>B</sub>	+	+					
S <sub>I</sub>	+	+					
S <sub>2</sub>	+	-					
A <sub>1</sub>	-			+	+		
A <sub>2</sub>	-			+	-		
B	-			-		+	
M	-		-		-	+	
N <sub>1</sub>	-		-		-	+	+
N <sub>2</sub>	-		-		-		-
I	-		-		-	-	-

“+”表示溶；“-”表示不溶。

### 三、各组包括的主要化合物类型

S<sub>A</sub>、S<sub>B</sub>、S<sub>I</sub> 组：醇、醛、酮、羧酸、酸酐、缩醛、酯、醚、部分 1, 2-二元醇及多羟基酚；胺、酰胺、硝基烷；以上化合物的卤素衍生物；巯基酸。

S<sub>2</sub> 组：多元醇、二元及多元羧酸、多元酚、简单的糖；羧酸盐、金属络合物；胺的有机及无机酸盐、酰胺、胺、脲；卤代酸、酰卤、卤醛、磺酸、亚磺酸。

A<sub>1</sub> 组：10 个碳原子以下的羧酸、酸酐；氨基酸、多硝基酚、卤代酸、卤代酚；磺酸、亚磺酸、磺酰氯。

A<sub>2</sub> 组：高碳羧酸、酸酐、酚、烯醇、氨基酸、硝基酚，伯、仲硝基烷；卤代酚；硫酸、硫酚、氨基磺酸、伯胺。

B 组：胺（负性基取代芳胺及二芳基、三芳基胺除外）、芳肼；N-二烷基酰胺。

M 组：酰胺、多硝基芳胺、二及三芳基胺、腈；硫酸、硫酸酯、砜、硫脲；多卤代芳胺、卤代酰胺。

N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub> 组：不饱和烃、易碘化芳烃；醇、醛、酮、酯、多糖、醚等。

I 组：烷烃、简单芳烃、卤代烃、二芳基醚。

### 四、溶剂的分类

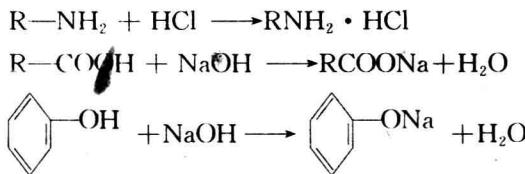
按溶剂对溶质有无化学作用分为惰性溶剂与反应溶剂两大类。

#### 1. 惰性溶剂

此类溶剂为中性化合物（如水、醚、醇、苯等），它们与溶质不发生化学作用，有时可与少数溶质形成水化物故称为惰性溶剂。其中有些是极性的，如水、醇；有些是非极性的，如醚、苯。

#### 2. 反应溶剂

此类溶剂有酸性和碱性（如 5% HCl、5% NaOH、5% NaHCO<sub>3</sub> 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等），它们与溶质都能发生反应，有的是中和反应，有的是其它反应，如产生盐类的化合物溶于水。



### 五、惰性溶剂的溶解作用

#### 1. 水的溶解作用

水是极性化合物，因其分子中两个氢氧键有一定角度，电子对的分配又不均匀，故形成带有正、负电荷的两极，通称为偶极，故具有极性。其偶极矩为 1.74D，介电常数为 81。这些数据均证明水是有极性的，通常极性溶剂溶解极性溶质（相似相溶），故盐类及含有极性官能团的化合物均能溶于水中。关于水的溶解作用，可作如下解释：

(1) 盐类易溶于水，因其形成正负两种离子，被水分子包围，水分子的阴极群集中于盐的阳离子周围，阳极群则集中于阴离子周围，使盐中阴、阳离子间的吸引力大为减弱而被水溶解。RCOONa 在水中的溶解可示意如下：