

中 等 专 业 学 校 教 材

有机分析

北京化工学校 朱嘉云 主编



HUAGONG

化学工业出版社

中等专业学校教材

有 机 分 析

北京化工学校 朱嘉云 主编

化学工业出版社
· 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. —北京:化学工业出版社,
1992.5 (2001.1重印)
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-0995-X

I.有… II.朱… III.有机分析-专业学校-教材
IV.0656

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第03058号

中等专业学校教材
有 机 分 析
北京化工学校 朱嘉云 主编
责任编辑:梁虹
封面设计:官历

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)
发行电话:(010)64982511
<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
北京市燕山印刷厂装订
开本787×1092毫米 1/32 印张9¹/₂。字数167千字
1992年5月第1版 2001年1月北京第8次印刷
印数:45601—48600
ISBN 7-5025-0995-X/G·275
定 价:13.00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

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化工中等专业学校工业分析专业教材会议上制订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北京化工学校朱嘉云（第一、二、三章），湖南化工学校孙如相（第四、五章）。并由朱嘉云统一修改定稿。

江西化工学校谢承家担任主审。参加审稿的还有江西化工学校王田、吉林化工学校李楚芝、陕西化工学校刘阜英、天津化工学校周邦玉、赵连德、安徽化工学校章厚林、泸州化工学校谢惠波、北京市化工学校袁琨。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

1990.12.

内 容 提 要

本书是根据1987年2月审定的化工中专“有机分析”教学大纲编写的。

全书分三部分。第一部分为有机化合物系统鉴定，叙述有机化合物物理常数的测定、元素定性分析、溶度试验、官能团的检验以及衍生物的制备等。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和拟定，重点介绍了色层分析法。

为了贯彻少而精和面向生产实际的要求，本书以化学分析为主，渗透部分仪器分析方法。全书采用法定计量单位制和国家标准局发布的《有机化工产品分析术语》。

本书是化工中专工业分析专业教学用书，也可作为化工厂及其它有关工厂业余教学用书供从事有机分析的人员参考。

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 有机分析的任务和作用	1
第二节 有机分析的特点	2
第三节 有机分析的一般步骤	4
第四节 有机分析的基本计算	6
第五节 有机分析的发展前景	10
问题	11
第二章 有机化合物的系统鉴定	12
第一节 初步试验	12
一、物理状态的审察	12
二、颜色的审察	13
三、气味的审察	13
四、酸碱性	14
五、水分	14
六、灼烧试验	14
问题	15
第二节 物理常数的测定	16
一、熔点的测定	16
二、沸点的测定	22
三、密度的测定	28
四、折光率的测定	35
五、比旋光度的测定	43
问题和习题	51
第三节 元素定性分析	53

一、钠熔法	54
二、元素的鉴定	55
问题和习题	58
第四节 溶度分组试验	59
一、分组系统	59
二、溶度试验	61
三、溶解行为与分子结构的关系	62
问题和习题	67
第五节 官能团检验	68
一、烃类的检验	70
二、卤代烃的检验	73
三、醇类的检验	76
四、酚类的检验	80
五、羰基化合物的检验	82
六、羧酸及其衍生物的检验	85
七、胺类的检验	89
八、硝基化合物的检验	93
九、含硫化合物的检验	95
问题和习题	97
第六节 查阅文献	101
第七节 未知物的验证及衍生物的制备	102
一、未知物的验证	102
二、衍生物的制备	103
三、未知物分析报告示例	108
问题和习题	110
第三章 元素定量分析	113
第一节 概述	113
第二节 碳和氢的测定	114
一、试样的燃烧分解	114
二、一般干扰元素的消除	116

三、燃烧产物的测定	117
问题和习题	118
第三节 氮的测定	119
一、克达尔法	120
二、杜马法	127
三、示差吸收热导法测定碳、氢、氮	128
问题和习题	130
第四节 卤素的测定	131
一、氧瓶燃烧法	133
二、氯、溴的测定——汞液滴定法	135
三、碘的测定	133
四、卤素测定的其它方法	139
问题和习题	142
第五节 硫的测定	143
第四章 官能团定量分析	145
第一节 概述	145
一、官能团定量分析的特点	145
二、官能团定量分析的一般方法	146
第二节 烯烃的测定	146
一、概述	146
二、卤素加成（卤化）法	147
三、催化加氢法	151
问题和习题	153
第三节 羟基的测定	154
一、概述	154
二、乙酰化法	155
三、高碘酸氧化法	159
问题和习题	152
第四节 羰基的测定	162
一、概述	162

二、羟胺肟化法	164
三、亚硫酸氢钠法	167
问题和习题	171
第五节 羧基和酯基的测定	172
一、概述	172
二、羧基的测定	173
三、酯基的测定	176
问题和习题	179
第六节 烷氧基的测定	180
一、概述	180
二、蔡塞尔法	181
三、气相色谱法	182
第七节 氨基的测定	183
一、概述	183
二、酸滴定法	185
三、重氮化法	186
问题和习题	191
第八节 硝基的测定	192
一、概述	192
二、三氯化钛还原法	193
三、氯化亚锡还原法	195
第九节 巯基和硫醚基的测定	196
一、概述	196
二、巯基的测定	196
三、硫醚基的测定	198
第十节 糖类的测定	199
一、概述	199
二、斐林溶液直接滴定法	200
三、铁氰化钾氧化法	205
四、次碘酸钠氧化法	207

问题和习题	208
第十一节 有机物中水份的测定	209
一、概述	209
二、卡尔-费休法	211
问题和习题	219
第五章 有机混合物的分离	221
第一节 概述	221
第二节 混合物分离的一般方法	222
一、物理分离法	222
二、化学分离法	224
三、二元混合物的分离	224
四、多元混合物的分离	229
问题和习题	232
第三节 色层分析法	232
一、概述	232
二、纸层析法	233
三、薄层层析法	242
四、柱上离子交换分离法	253
问题和习题	257
附表	259
附表一、气压计读数的校正值	259
附表二、重力校正值	260
附表三、沸程温度随气压变化的校正值	260
附表四、溶度分组表	261
附表五、衍生物表	263

第一章 绪 论

第一节 有机分析的任务和作用

有机分析是研究有机化合物的分离、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。

按任务的不同，有机分析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，定性分析通常应先于定量分析，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，产品多为已知的，含有的杂质也是已知的，故经常的大量的分析工作是进行有机定量分析。

从有机化学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。早在十八世纪末叶，化学家就开始用分析方法研究了大量的有机物质。当时发现一切有机物质都含有碳元素。如植物物质，即纤维素、淀粉等主要是由碳、氢和氧元素组成，动物物质如蛋白质主要是由碳、氢、氧和氮元素组成。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。随即人们不断地通过有机分析的各种手段，认识了自然界成千上万的有机化合物，弄清了它们的组成和结构，掌握了它们具有各种性质的内在因素以及它们的运动变化规律，

从而促进了有机化学领域中各学科的发展。特别是本世纪，微量有机分析的建立和应用，大大推动了天然有机化合物的研究。

在科学领域中，凡是涉及到合成新的有机化合物时都要运用有机分析来解决实际问题。在分子生物学、天然有机化学、有机合成、医药学以及石油化工、环境科学、材料学和国防科学各个领域，有机分析的作用都是十分重要的。

在发展有机化学工业的过程中，有机分析同样是一种重要的工具。对有机产品的原料、半成品及成品的分析，可以指导生产过程的正常进行，同时为有机工业不断地向优质、高产，低消耗的高水平方向发展提供有利的条件。可以说，有机分析是有机化学工业生产的眼睛。

有机分析除在化学化工方面应用外，在国防工业、农业、食品工业、临床检验、环境保护中同样具有十分广泛的应用。这些工业和学科的发展，同样也促进有机分析的进一步发展。如农作物中农药残留量的分析，环境监测中有害物质的测定等等，都给有机分析提出新课题，促使有机分析向微量、超微量、自动化方面发展。

第二节 有机分析的特点

有机分析的对象是有机化合物。因为有机化合物的特殊性质，使我们在分析有机化合物时，必须考虑和研究一些无机化合物分析中很少遇到的问题。

一、溶解性及溶剂的选择

无机化合物大都是极性甚强的离子型化合物。尽管溶解性不尽相同，但是大多数可以溶解于水或经过适当处理后可以制成水溶液。定性鉴定或定量测定的分析反应都可以在

水溶液中进行。

有机化合物则不同，绝大多数是极性不大或非极性的共价键化合物，分子结构又千差万别，性质各异。因此，不同的有机化合物对不同溶剂的溶解性表现出很大的差异。只有少数低分子量化合物或离子型化合物可以溶解于水，但是溶解度仍有很大的差异。其余大多数有机化合物都很难溶解于水，而较易溶于适当的有机溶剂中。因此，在进行有机分析时，常常要选择适当的溶剂，所选择的溶剂最好是既能溶解试样，又能溶解试剂，同时对分析结果不发生影响。同时还需注意，水分的存在常常会干扰有机化合物的反应，影响分析结果。

二、分子反应及反应速度

无机分析中的反应主要以离子间的反应为基础，反应速度快。而有机化合物大多数是共价键化合物，在溶液中不电离，以分子状态存在，分析反应是以分子反应为基础，因此，反应速度一般都比较慢，反应机理也比较复杂，而且常常有不同程度的副反应发生。有些反应不能进行到底，而达到一个动态平衡。因此要设法提高反应速度，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。

三、官能团的特殊性和分子的整体性

在有机分析中，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，在不同的化合物中往往表现出不同的反应活性。因此，在有机分析中，应注意各类官能团的共性与其在不同分子中的特殊性的关系。根据不同的分析对象，适当的选择分析方法。

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含有碳-碳双键的化合物发生加成反应，而酚、芳胺等化合物也能使溴-四氯化碳的红棕色退去。即某些试剂对某个官能团并不具有专一性。所以在使用某一分析方法时，应从试样、试剂、溶剂、反应条件上全面地考虑，才能得出满意的分析结果。

第三节 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。

对于未知试样则可以分为两类，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，需要建立分子式和分子结构，这是一项精细而复杂的研究工作，在这里不作详细的讨论。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等。

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、折光率、比旋光度等作为参考。

4. 元素定性分析

一般不作碳、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。

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显色反应，对化合物进行分组并初步判断试样是酸性、碱性或是中性。

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，要确定其结构一般还要进行下列分析步骤。

9. 元素定量分析及分子量测定

元素定量分析可以得到实验式，待分子量测定后可得到分子式。

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。

官能团定量分析是目前在有机化合物定量分析中应用最广泛的方法。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官能团的含量，还可测定混合物中某种化合物的含量，因此，官能团定量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，也是有机分析的重要内容。分离是将混合物中的各组分逐个分开。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，选择适当方法进行分离。纯化是从物质中除去杂质，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。

第四节 有机分析的基本计算

国际单位制和我国新颁布的法定计量单位制规定以“摩尔”(mol)作为物质的量的计量单位。因此，在有机分析中涉及到物质的量的问题，应一律采用摩尔这个单位。标准溶液浓度以物质的量浓度表示，并以物质的量及其浓度作为计