

分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社

www.sciencep.com

第 18 章 有机化合物官能团的检出和测定

18.1 不饱和性	18.3
18.1.1 特征红外和拉曼谱波长	18.3
18.1.2 紫外吸收谱带	18.3
18.1.3 不饱和度的检出和测定($-\text{C}=\text{C}-$; $-\text{C}\equiv\text{C}-$)	18.3
表 18.1 不饱和度检测中的特征红外和拉曼吸收带	18.4
表 18.2 不饱和度的光谱检测——紫外吸收带	18.8
18.2 羧基	18.10
表 18.3 羧酸目视非水滴定的推荐条件	18.11
18.2.1 光谱法	18.12
18.2.2 羧酸(或酯)混合物的分离	18.12
表 18.4 羧酸电位非水滴定的推荐条件	18.13
18.2.3 羧酸盐的测定	18.14
18.3 醇和酚(羟基)的测定法	18.14
表 18.5 羟基测定的使用范围和局限性	18.15
表 18.6 容量法测定羟基的常用条件	18.15
表 18.7 羟基测定方法	18.16
18.4 醛和酮的测定方法	18.18
表 18.8 醛酮测定法	18.18
表 18.9 醛的测定法	18.19
表 18.10 酮的测定法	18.21
18.5 酯的测定法	18.22
18.6 其他含氧官能团的测定	18.22
18.6.1 醚	18.22
18.6.2 环氧基(环氧乙烷)	18.23
表 18.11 环氧化物(环氧乙烷)的测定方法	18.24
18.6.3 过氧化物	18.25
表 18.12 过氧化物的化学测定法	18.25
18.6.4 醌	18.26
18.7 含氮和氧官能团的测定法	18.26
18.7.1 硝酸盐及硝基和亚硝基化合物的测定	18.26

18.8 胺和胺盐的测定法	18.27
表 18.13 可在非水溶剂中进行分别滴定的典型胺类混合物	18.27
18.8.1 一级胺的测定.....	18.28
18.8.2 二级胺的测定.....	18.28
18.8.3 三级胺的测定.....	18.29
18.8.4 一级和二级胺的测定.....	18.29
18.8.5 二级和三级胺的测定.....	18.29
18.8.6 一级、二级和三级胺混合物的测定	18.29
18.9 胺和季铵盐的测定	18.29
18.10 氨基酸的测定	18.30
18.11 其他含氮官能团化合物的测定法	18.30
18.11.1 酰胺的测定	18.30
18.11.2 偶氮化合物的测定法	18.31
18.11.3 胍类化合物的测定法	18.31
18.11.4 一级酰胍的测定	18.32
18.11.5 嘧啶的测定	18.32
18.11.6 异氰酸酯、异硫氰酸酯和异脲的测定.....	18.32
18.11.7 邻二脲的测定	18.32
18.11.8 羟胺的测定	18.32
18.12 脲的测定	18.32
18.13 含磷官能团的测定	18.32
表 18.14 无机磷基团的测定	18.33
表 18.15 有机磷基团的测定	18.35
18.14 含硫官能团的测定	18.37
18.14.1 硫醇和硫化氢的测定	18.37
表 18.16 硫化氢的测定	18.37
18.14.2 硫醚(R—S—R)和二硫化物(R—S—S—R)的测定	18.38
表 18.17 RSH 基的测定.....	18.38
表 18.18 R—S—R 基团的测定	18.39
18.14.3 硫酮的测定	18.40
18.14.4 亚砷和砷的测定	18.40
表 18.19 亚砷和砷的测定	18.40
18.14.5 亚磺酸和磺酸的测定	18.41
表 18.20 亚磺酸和磺酸的测定	18.41
18.14.6 含硫官能团的测定	18.42
表 18.21 特殊物质的测定	18.42
参考文献	18.45

18.1 不 饱 和 性

不饱和类化合物代表了有机化合物的多数,特别是当结构中含其他官能团时更是如此.表 18.1 和 18.2 以及本章其他地方概述的分析方法对含碳-碳不饱和键的烃类化合物都通用,但对含其他官能团的化合物并不一定适用.某些情况下,化学和仪器方法都适用;分析者要找一种适用于具体情况的方法.

18.1.1 特征红外和拉曼谱波长

红外和拉曼谱吸收带用来鉴定含有碳-碳双键或叁键的化合物非常有用.表 18.1 列出了各种不饱和结构中伸缩或变形振动的特征波长.在将这些参数用于解决分析问题之前,通常先要考虑一下有关详细光谱数据来源的信息.有关数据见第 6 章红外和拉曼吸收频率及光谱结构相关图表,共包括 32 个表和 10 个图.

表 18.1 中所列的数据是按照波长的增加(第四列)和频率的减少(第 5 列)排列,第 1 列中给出了产生这些谱带的化合物类型(有时还给出它的物质状态).第 2 列是振动的类型.基中 sym 代表对称,asym 代表反对称.第 3 列是谱带观察所用的光谱类型:R 代表拉曼光谱,IR 代表红外光谱,R(not IR)意味着谱带可在拉曼光谱中观察到而在红外光谱中观测不到.

在 995~685nm 区内的特征红外谱带可以用于定量测定.邻近基团对拉曼谱带的影响要比对红外光谱的影响小.在 1640~1680cm⁻¹ 区间内拉曼光谱用于检测取代烯烃非常有用.

18.1.2 紫外吸收谱带

碳-碳双键和三键生色团可吸收紫外辐射.只含一个烯基的结构吸收很弱,除非是在 200nm 以下的远紫外区.含两个或更多孤立双键的结构与单烯烃的情形差不多.另一方面,共轭使得在 200~1000nm 区域内有很强吸收(同时参见 5.2.1 节).

表 18.2 中的第 1 列为化合物类型;第 2 列是典型结构;第 3 列给出了吸收峰的位置(对于某类化合物,则是吸收峰的范围);第四列是 $\log_{10} \epsilon_{\max}$ 值,其中 ϵ 代表摩尔吸光系数(见 5.1 节).为了方便,很多约在 200nm 以上没有吸收的简单烯烃与碘复合物的数据也包括在内.对这些化合物来说,第 4 列给出的是表观摩尔吸光系数(非对数值),对应于 1cm 光程,每升每摩尔烯烃,每升每克 I₂ 的情况,这些值以 * 标记.

18.1.3 不饱和度的检出和测定(—C=— ; $\text{—C}\equiv\text{C—}$)

关于不饱和化合物的化学分析方法,见有关综述^[1].这里将详述三种最通用的方法.进行结构研究或复杂化学键系统鉴定时需用仪器分析方法.前面各章中可供查阅的表格

有:烯烃(表 6.5)、三键(表 6.6)、芳香和杂环芳香化合物(表 6.12)的红外吸收频率;烯烃(表 6.21)、炔烃(表 6.22)和芳香化合物(表 6.29)的拉曼吸收频率;二烯(表 5.10)、烯酮(表 5.11)、苯和它的衍生物(表 5.13 和 5.14)的紫外吸收波长.

18.1.3.1 氢化分析

氢化分析是测定烯烃不饱和度的最常用的化学方法,它基于测定样品氢化完全时消耗氢的量.取代引起的误差不会发生.不同烯烃的氢化速度会有很大差异.通常,单取代烯烃反应快,接下来是共轭烯烃和二、三、四取代烯烃.芳香双键是最难氢化的.通过选择催化剂和操作条件,可以实现选择性加氢,因此避免了由于芳香化合物带来的干扰.二氧化铂催化剂通常比兰尼镍更能加快加氢速度.由于反应时间长,每次分析时间也很长.如果需要,氢化的样品可以回收.

表 18.1 不饱和度检测中的特征红外和拉曼吸收带

化合物类型	振动性质	光谱类型	波长/ μm	波数/ cm^{-1}	备 注
乙炔(g) ¹⁾	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩	R(not IR)	2.964	3374	
单取代乙炔	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR, R	3.012~3.049	3320~3280	红外强,拉曼弱
乙炔(g)	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩	IR(not R)	3.042	3287	
乙烯(g)	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	R(not IR)	3.218	3108	
		IR(not R)	3.220	3106	
芳香化合物	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR	3.226~3.333	3100~3000	中弱
苯(g)	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR	3.227	3099	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR, R	3.231~3.252	3095~3075	中等强度
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR, R	3.247~3.252	3090~3075	红外中,拉曼弱
单、二、三取代	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	R	3.257~3.284	3070~3045	强
苯	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	R	3.266~3.282	3062~3047	强
苯(L) ²⁾	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	R	3.266~3.282	3062~3047	强
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 顺	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR, R	3.311~3.339	3020~2995	中等强度
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 反	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	IR, R	3.322~3.339	3010~2995	中等强度
乙烯(g)	$=\text{C}-\text{H}$ 伸缩	R(not IR)	3.312	3019	
二烷基炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 伸缩	R	4.340	2304	第二谱线在 2227cm^{-1}
二取代炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 伸缩	IR	4.425~4.651	2260~2150	强度可变
二烷基炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 伸缩	R	4.490	2227	第二谱线在 2304cm^{-1}
环炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 伸缩	IR	4.490~4.541	2227~2220	
单烷基炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 伸缩	IR	4.673~4.762	2140~2100	弱到中等强度
		R	4.630~4.760	2125~2118	非常强

续表

化合物类型	振动性质	光谱类型	波长/ μm	波数/ cm^{-1}	备 注
苯的衍生物	谐波和复合吸收带	IR	5.000~6.061	2000~1650	弱,但特征
丙二烯及其衍生物	$-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ 反对称伸缩	IR, R	5.050~5.222	1980~1915	强红外和拉曼
乙炔(g)	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 伸缩	R	5.066	1974	非常强
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{H}$ 弯曲谐波	IR	5.435~5.540	1840~1805	弱
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{H}$ 弯曲谐波	IR	5.525~5.650	1810~1770	弱
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 反式	$-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩	IR, R	5.967~6.006	1676~1665	红外可变,拉曼很强
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$	$-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩	IR, R	5.952~6.010	1680~1664	红外弱,拉曼很强
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$	$-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩	IR, R	5.952~6.006	1680~1665	很强;对称取代化合物无红外吸收
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 顺式	$-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩	IR, R	6.017~6.131	1662~1631	环乙烯, 1646cm^{-1} ; 环戊烯, 1611cm^{-1} ; 环丁烯, 1571cm^{-1}
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩	IR, R	6.053~6.068	1662~1648	拉曼很强
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩	IR, R	6.061~6.105	1650~1638	红外中等;拉曼很强
芳香烃	环振动	IR, R	6.221~6.289	1610~1590	拉曼强
		IR	6.667~6.757	1500~1480	拉曼弱或无
烷基苯衍生物	$-\text{CH}_3$ 反对称弯曲	IR	6.803~7.042	1470~1420	强拉曼,弱红外
取代烯类	$-\text{C}=\text{CH}$ 面内 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR, R	6.897~8.333	1450~1200	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面内 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR, R	7.042~7.062	1420~1416	中弱
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面内 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	7.042~7.082	1420~1412	
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面内 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	7.092~7.143	1420~1400	
单取代炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 弯曲谐波	IR	7.937	1260	强红外及拉曼
丙二烯及烷基衍生物	$-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 对称伸缩	IR, R	9.346	1070	
单取代及 1,3 取代苯		R	9.90~10.10	1010~990	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	10.05~10.44	995~985	很强; 910cm^{-1} 也很强

续表

化合物类型	振动性质	光谱类型	波长/ μm	波数/ cm^{-1}	备 注
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 反式	$-\text{C}=\text{CH}$ 面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	10.20~10.36	980~965	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	10.99~11.05	910~905	很强; 990cm^{-1} 也很强
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	11.24	890	
1,2,4-三取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	11.11~11.49	900~870	中强, $780\sim 760\text{cm}^{-1}$ 也是中强
五取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	10.04~11.63	980~860	中等强度
1,2,4,5-四取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	11.76~11.90	850~840	
1,3,5-三取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	11.56~12.35	865~810	强
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$	$-\text{C}=\text{CH}$ 面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	11.76~12.66	850~790	中等强度
1,2,4-三取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	12.12~12.42	852~805	也在 $900\sim 870\text{cm}^{-1}$
1,2,3,4-四取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	12.35~12.50	810~800	
1,3-二取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR(not R)	12.50~12.99	800~770	也在 $710\sim 690\text{cm}^{-1}$
六元环中的二取代乙烯基	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	12.50~15.38	800~650	
1,2,3-三取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR(not R)	12.82~13.16	780~760	也在 $745\sim 705\text{cm}^{-1}$
1,2-二取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR(not R)	13.16~13.51	760~740	
单取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR(not R)	13.39~13.57	747~737	也在 $710\sim 671\text{cm}^{-1}$
1,2,3-三取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR(not R)	13.42~14.18	745~705	也在 $780\sim 760\text{cm}^{-1}$
1,2,4-三取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	R(not IR)	13.48~13.97	742~716	
1,2-二取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	R(not IR)	13.59~14.06	736~711	
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 顺式	$-\text{C}=\text{CH}$ 面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR	13.79~14.81	725~675	
1,3-二取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	R(not IR)	13.90~14.06	719~711	
		IR(not R)	14.08~14.49	710~690	也在 $800\sim 770\text{cm}^{-1}$
单取代苯	$\text{C}-\text{H}$ 弯曲	IR(not R)	14.27~14.91	701~671	也在 $747\sim 737\text{cm}^{-1}$

续表

化合物类型	振动性质	光谱类型	波长/ μm	波数/ cm^{-1}	备 注
1,3,5-三取代苯	C—H 弯曲	IR(not R)	13.70~14.71	730~680	也在 850~830 cm^{-1}
苯	C—H 弯曲	IR(not R)	14.90	671	
1,2,3-三取代苯	C—H 弯曲	R(not IR)	14.93~20.00	670~500	取代基质量越轻,频率越高
单取代炔	$\text{—C}\equiv\text{C—H}$ 弯曲	IR,R	15.62~15.92	640~628	强,谐波,1260 cm^{-1}
单取代苯	C—H 弯曲	R(not IR)	15.87~16.52	630~605	中强
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 顺式		IR,R	17.24	580	拉曼也在 413 和 297 cm^{-1}
1,3,5-三取代苯	C—H 弯曲	R(not IR)	17.54~18.05	570~554	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$		IR	18.18	550	
$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, 反式		IR,R	20.41	490	拉曼也在 210 cm^{-1}
$\text{RCH}=\text{CH}_2$		R	22.99	435	
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$		R	23.04	434	也在 394~361 cm^{-1}

1) g 表示气态; 2) L 表示液态.

通常,称好的样品放在胶囊中,与恒温氢化室中的催化剂和溶剂隔离.通入氢气,整个器皿处于所需要的氢压下.当催化反应不能再利用氢时,可以观测到体积或压力不再变化.然后弄破样品胶囊开始反应.当反应完全后,通过体积或压力法测量样品消耗氢气的量.如果分析终了的温度与开始时不同,为了得到精确结果,需要修正氢气体积读数.氢气与许多化合物的反应活性取决于操作条件.所以分析时间可从 1.5 到几小时不等.含羰基、环氧基、硫、氮或其他可还原基团的化合物可能引起干扰.在反应条件下,二氧化铂可使苯环中的双键饱和而蓝尼镍则不能.

18.1.3.2 溴化

除非有催化剂(HgSO_4)存在,溴化法通常很慢且不能定量.取 25mL 水溶性样品(相当于 0.02 当量饱和度)用于测量.四氯化碳用作烃溶性样品的溶剂.样品挥发时可在密闭玻璃安瓿瓶中称量,安瓿瓶置于容量瓶液面下,然后将安瓿瓶打碎.尽管溴化法是最常用的卤化方法,还是需要了解这类化合物的知识以进行实验结果分析.

分析过程中^[2]过量 10%~15% 的 0.1000mol/L 的溴酸盐-溴化物溶液(约 25mL)加入反应瓶.反应瓶通过三通塞除去瓶中的空气,在另一个塞的位置通过漏斗加入 5mL 6mol/L 的 H_2SO_4 .停留 2~3min 让溴释放出.然后,加入 10~20ml 0.2mol/L 的 HgSO_4 ,再加入 25mL 样品溶液,并用溶剂清洗漏斗.如果用 CCl_4 作溶剂,一起加入 20mL 冰醋酸.反应瓶用黑布包裹,振荡 7min(某些样品需要更长时间).然后加入 15mL 2mol/L NaCl 和 15ml 20% 的 KI,摇动 30s.使反应瓶恢复常压,用 0.05mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定游离出的 I_2 ,淀粉作指示剂.相同条件下做空白参比实验.精确度一般从 0.5%~10% 不等,其值取决于

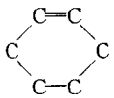
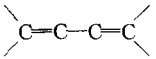
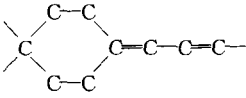
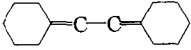
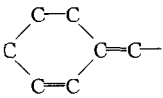
被检测化合物的活性和样品的浓度。

一种精确测定微量不饱和度的方法是用产生的溴对样品进行库仑滴定至电流终点。这种方法很快,每次测定只需 5min。溴值指 100g 样品反应需要溴的克数。

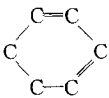
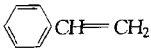
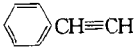
18.1.3.3 碘值

有些情况下溴化法不能用,因为溴不仅可以与不饱和键加成,还可以取代某些氢原子。如果用一溴化碘作溴化试剂,这种情况可以避免,至少可以减少,该法常用于不饱和烃、脂肪酸、酯、乙烯酯和某些不饱和醇的测定。

表 18.2 不饱和度的光谱检测——紫外吸收带

化合物类型	结 构	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\log_{10} \epsilon_{\max}$	备 注
烷基单烯(在 $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ 中与碘的复合物)				
(a)末端	$\text{RHC}=\text{CH}_2$	275	12 ¹⁾	
(b)取代末端	$\text{RR}_1\text{C}=\text{CH}_2$	290~295	25 ¹⁾	
(c)非末端双键	顺- $\text{RCH}=\text{CHR}$	295~300	19 ¹⁾	
	反- $\text{RCH}=\text{CHR}$	295~300	11 ¹⁾	
(d)取代型非末端双键	$\text{RR}_1\text{C}=\text{CHR}$	317	27 ¹⁾	
(e)四取代乙烯	$\text{RR}_1\text{C}=\text{R}_2\text{R}_3$	337	23 ¹⁾	
环单烯(在 $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ 中与碘的复合物)				
(a)环戊烯		300	21 ¹⁾	
(b)环己烯		295	29 ¹⁾	
非环二烯				
(a)只有非环取代		217~228	4.23~4.43	一个或多个烷基取代
(b)单环取代		235.5~236.5	3.7~4.02	
(c)双环取代		245.0~248.0	4.21~4.54	环取代为环己基(可以是取代的)
半环二烯		230.0~242.0	3.11~4.3	在己烷或乙醇中
单环二烯				
(a)环戊二烯		238.5	3.53	

续表

化合物类型	结 构	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\log_{10} \epsilon_{\max}$	备 注
(b) 环己-1,3-二烯		256.5	3.90	在环己烷中
(c) 1,3-环二烯 (C_7-C_{12})		219.5~248	3.4~3.78	在乙烷, 异辛烷或乙醇中
双环二烯				
二个双键位于不同的环中		236	4.25	在乙醇中
多环二烯				
(a) 双键处于同环 ²⁾		260.0~282.0	3.72~4.13	在乙醇中
(b) 双键处于异环 ²⁾		235.0~248.0	3.97~4.36	在乙醇中
芳 烃				
(a) 苯		255.0	2.33	
(b) 单取代苯		260~261	2.34~2.48	$R = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } n\text{-Bu}$
(c) 多取代苯		266~272	2.48~2.91	$R = \text{CH}_3; n = 2 \sim 6$
多环芳烃				
(a) 线性环系列 (包括萘, 蒽, 丁省, 戊省)		314~580	2.50~5.20	
(b) 非线性环系列 (包括菲、蒾、苝、二苯并蒽、苯基苝、甲基胆蒽)		210~403	2.3~5.1	
多苯基化合物				
(a) 二苯烷类	$\phi_2\text{CHR}$	262	2.58~2.69	在乙醇中, $R = \text{H, CH}_3$; $\phi =$ 
(b) 三苯烷类	$\phi_3\text{CR}$	262	2.94	在乙醇中, R 只为 H
(c) 四苯甲烷	$\phi_4\text{C}$	262	3.31	乙醇中
苯基烯类				
苯乙烯		282	2.7	在 244nm 也有吸收, $\log_{10} \epsilon_{\max} = 4.10$
苯基炔类				
苯乙炔		278	2.8	在 236nm 也有吸收, $\log_{10} \epsilon_{\max} = 4.20$
甘菊环类		238~738	2.01~4.78	甘菊环和甲苯衍生物, 乙醇中
共轭二炔	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$	218.5~254	2.2~2.6	乙醇中; R 只为 H, Me, Et 或 $n\text{-Bu}$

1) 表示表观摩尔吸光系数(非对数值), 以升每摩尔烯每克每升 I_2 为单位(1cm 光程);

2) 类固醇和三萜二烯。

资料来源: L. Meites, ed., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963.

威伊斯法中,加入过量的氯化碘试剂和 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 催化剂.反应一段时间,然后加入 KI ,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定游离出的 I_2 .此法广泛用于脂肪和油类,但不能检测共轭不饱和物^[3].

碘量(碘值)是特定条件下与 1g 样品反应的碘的毫克数.

18.1.3.4 其他方法

气相色谱法分离和检测烯烃混合物时,硅油和润滑油可用作毛细管柱的非极性固定相.乙二醇-硝酸银,碳蜡 1500 和三甲基磷酸酯可用作极性固定相.

用磺酸树脂(其中磺酸的质子被银离子部分取代)制备的色谱柱对分离不饱和脂肪酸和甘油酯非常有效^[4].含银的微多孔共聚物(二乙烯基苯和苯乙烯)组成的可逆烯烃捕获器可以将烯烃从饱和烷烃中分离出.接下来用气相色谱分析^[5].一种分离和测定不饱和醇、醛和酸的双键位置的方法为:用二甲基二硫化物和碘进行衍生化,气相色谱和质谱检测^[6].

有关己烷与己烯混合物的 ^{13}C -NMR 分析中的问题和条件已经进行过讨论^[7].

汽油可以用质谱法进行分析.烯烃被苯磺酰氯(可与烯烃定量反应形成高沸点加成物)除去后,然后可得到残留物的质谱图^[8].

18.2 羧基

如果将可以形成盐且可被碱中和作为酸类化合物的惟一标准,则很多有机化合物都有酸性.功能基羧基($-\text{COOH}$)是物质显酸性特性的最常见的基团,这部分将限定在对含有羧基化合物的讨论.

羧基化合物的解离度和溶液的 pH 主要取决于 $\text{R}-\text{COOH}$ 中 R 的性质.简单脂肪酸即使在很稀的溶液中解离度也很小,且随 R 的长度而减小.三键存在时可以增加酸度.成盐是大多数酸的特征,且钠盐比对应的酸更易溶于水.羧基中的羟基可被卤素取代形成酰卤,两分子酸失去一分子水可以形成酸酐.

许多有机物在水中的 pK_a 值参见文献[9]中的表 8.8.如果有机酸的 pK_a 不大于 5~6,浓度为 0.01mol/L 的酸可用 0.1mol/L NaOH 溶液滴定,指示剂为酚酞($\text{pK}_a > 5$ 时用百里酚酞指示),终点很明显.如果 pK_a 值 > 6 ,可按 3.3 节中讨论的方法在非水溶剂中滴定.水溶液中 pK_a 值在 6~9 的羧酸通常在 N,N -二甲基甲酰胺溶剂中用溶解在苯-甲醇(10:1)中的甲醇钾滴定,百里酚蓝(或偶氮紫)作指示剂.

很弱的酸在叔丁醇中用叔丁醇钾滴定^[10].表 18.3 给出了有机羧酸目视非水滴定的推荐条件.表 18.4 列出了这些酸进行电位终点非水滴定的推荐条件.

一元脂肪酸可在植物和动物体中找到,以游离和甘油酯(脂肪)的形式存在.在这类直链酸中,具有奇数碳原子数的酸的熔点比相邻偶数碳原子数的酸的熔点要低,它们的表面张力和分子体积存在类似的变化规律.

表 18.3 羧酸目视非水滴定的推荐条件

参考文献见表 18.4.

表中缩写: b 为蓝; rv 为红紫; c 为无色; v 为紫; m 为洋红; y 为黄.

酸	溶 剂	滴定剂	指示剂	颜色变化	参考文献 ¹⁾
乙酸	丙烯腈	NaOH/MeOH	溴百里酚蓝/甲醇	y-b	[14]
	二氧六环	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/二氧六环	y-b	[16]
苯乙酸	丙酮、乙腈、苯-乙醇	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚酞/2-丙醇	y-b	[1]
	丙酮	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚酞/甲醇	c-b	[12]
丙烯酸、 β -苯基丙烯酸	丙烯腈	NaOH/MeOH	溴百里酚蓝/甲醇	y-b	[14]
	氯仿		酚酞/乙醇	c-rv	[5]
苯甲酸	丙酮	NaOMe/苯-MeOH	对羟基偶氮苯/甲醇	c-y	[12]
		四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚酞/甲醇	c-b	[5]
	乙腈	NaOMe/苯-MeOH	对羟基偶氮苯/甲醇	c-y	[2] ²⁾
	苯	二苯基胍	溴酞品红 E/苯	y-m	[15]
	1,4-二氧六环 或乙醇	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/1,4-二氧六环	y-b	[15]
	丙酮、乙腈、吡啶或苯-乙醇	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚蓝/2-丙醇	y-b	[1]
对氨基苯甲酸	苯-甲醇	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[6]
间羟基苯甲酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	偶氮紫/苯	y-v	[1]
邻羟基苯甲酸	乙腈或苯-甲醇	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[5]
	丙酮、乙腈、吡啶或苯-乙醇	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[1]
对羟基苯甲酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	偶氮紫	y-v	[1]
间硝基苯甲酸	苯-甲醇	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[6]
对硝基苯甲酸	丙酮	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚酞/甲醇	c-b	[12]
反式丁烯二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	偶氮紫/苯	y-v	[1]
柠檬酸	乙腈	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[1]
己二酸	氯仿	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-rv	[4]
乳酸	氯仿	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-rv	[4]
丙二酸	1-丁胺	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[6]
苦杏仁酸	丙酮或乙腈	KOMe/苯-MeOH	对羟基偶氮苯/苯	c-y	[5]

续表

酸	溶 剂	滴定剂	指示剂	颜色变化	参考文献 ¹⁾
油酸	氯仿	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-rv	[4]
软脂酸	氯仿	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-rv	[4]
反 3-苯基-丙烯酸	氯仿或乙腈	NaOEt/EtOH	溴百里酚蓝/甲醇	c-rv	[4]
间苯二甲酸	乙二醇-乙醇	NaOEt/EtOH	间甲酚紫/乙醇	y-v	[3]
邻苯二甲酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	偶氮紫/苯	y-v	[1]
对苯二甲酸	甲苯-N,N-二甲基甲酰胺		溴百里酚蓝(溶液)	y-b	[10]
丙酸	氯仿	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-rv	[4]
3-吡啶羧酸	丙酮、乙腈、吡啶或苯-乙醇	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	百里酚蓝/2-丙醇	y-b	[1]
硬脂酸	氯仿	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-tv	[4]
	苯-甲醇	NaOMe/苯-MeOH	百里酚蓝/甲醇	y-b	[6,17]
琥珀酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	偶氮紫/苯	y-v	[1]
酒石酸	氯仿-乙醇	NaOEt/EtOH	酚酞/乙醇	c-rv	[4]

1)参考文献附在表 18.4 之后;

2)包括 40 种取代芳香酸的资料.

18.2.1 光谱法

用红外光谱很容易确定羧酸的存在. 在 $3000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 之间有一组特征的小峰(组合峰). 为了定量, 单羧基在 1760cm^{-1} (不是经常可观察到) 和二聚羧基在 1725 或 1700cm^{-1} (经常出现在 1710cm^{-1}) 处的吸收峰非常有用. 更详细的红外吸收频率见表 6.9; 拉曼光谱吸收频率见表 6.26. 比色法测定羧酸可用碳二亚胺, 羟基胺盐和 Fe(III) 离子在含 20% 水的 pH 3~6 的有机溶剂中进行^[11].

18.2.2 羧酸(或酯)混合物的分离

色谱检测羧酸首先要把化合物衍生化成挥发性化合物, 然后用液相或气相色谱分析. 烷基酸, 烷基二酸, 烯二酸和三羧酸可以转化成其叔丁基二甲基硅烷衍生物分析^[12]; 芳香二酸和高级脂肪酸用其丙酮酯^[13]; 烷基酸, 烷基二酸, 芳香二和多羧酸及羟基酸用其丁酯的形式进行分析^[14]. 色谱法分离有机酸的条件可从第 4 章的表格中选择; 气相色谱, 表 4.14; 液-液色谱, 表 4.20; 离子色谱, 表 4.21 和 4.22; 薄层色谱, 表 4.27. 分析单羧酸和寡聚脂肪酸的 GC, HPLC 和 TLC 等方法中, TLC 法最好^[15].

使用荧光衍生物可使检测灵敏度提高; 检测限可低至 20fmol.

超临界流体色谱在相应的酯的存在下不需要衍生化就可以分析脂肪酸; CO_2 作流动相^[16].

表 18.4 羧酸电位非水滴定的推荐条件

SCE 代表饱和(水溶液)甘汞电极;SMCE 代表饱和甲醇甘汞电极.

酸	溶 剂	滴定剂	电极体系	参考文献
乙酸	甲乙酮	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[9]
苯乙酸	丙酮	四丁基氢氧化铵/苯-2-丙醇	Pt(10% Rh)-石墨	[16]
丙烯酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
苯甲酸	丙酮或吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[7]
对氨基苯甲酸	1,2-乙二胺	$\text{NaOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2/1,2\text{-乙二胺}$	$\text{H}_2\text{-SCE}$ 或 $\text{H}_2\text{-Sb}$	[13]
间、邻或对羟基苯甲酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[1]
对硝基苯甲酸	丙酮	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[7]
顺丁烯二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
反丁烯二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
柠檬酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[1]
巴豆酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
月桂酸	乙醇	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	玻璃-SCE	[8]
甲酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
庚二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
己二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
羟基丁二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[1,17]
乳酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
壬二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
油酸	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	Pt-SMCE	[11]
草酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
软脂酸	乙醇	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	玻璃-SCE	[8]
戊二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
苯二甲酸(间,邻,对)	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
甲基苯二甲酸	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	Pt-SMCE	[11]
丙二酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
硬脂酸	乙醇	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	玻璃-SCE	[16]
琥珀酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[1,17]
酒石酸	吡啶	四丁基氢氧化铵/苯-MeOH	玻璃-SMCE	[17]
四癸酸	乙醇	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	玻璃-SCE	[8]

表 18.3 和表 18.4 中的参考文献:

- [1] Cundiff, R. H., and P. C. Markunas, *Anal. Chem.* **28**:792(1956).
- [2] Davis and Hetzer, *J. Res. Natl. Bur. Stand (U. S.)* **60**:569(1958).
- [3] Esposito, G. G., and M. H. Swann, *Anal. Chem.* **32**:49(1960).
- [4] Folin and Flanders, *J. Am. Chem. Soc.* **34**:774(1912).

- [5] Fritz, J. S., and R. T. Keen, *Anal. Chem.* **25**:179(1953).
- [6] Fritz, J. S., and N. M. Lisicki, *Anal. Chem.* **23**:589(1951).
- [7] Fritz, J. S., and S. S. Yamamura, *Anal. Chem.* **29**:1079(1957).
- [8] Grunbaum, B. W., F. I. Schaffer, and P. L. Kirk, *Anal. Chem.* **25**:480(1953).
- [9] Harlow, G. A., C. M. Noble, and G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.* **28**:787(1956).
- [10] Hensley, A. L., *Anal. Chem.* **32**:542(1960).
- [11] Kirrmann and Daune - Dubois, *Compt. rend.* **236**:1361(1953).
- [12] Malmstadt, H. V., and D. A. Vassallo, *Anal. Chem.* **31**:862(1959).
- [13] Moss, M. L., J. H. Elliot, and R. T. Hall, *Anal. Chem.* **20**:784(1948).
- [14] Owens, Jr., M. L., and R. L. Maute, *Anal. Chem.* **17**:1177(1955).
- [15] Patchernik, A., and S. Erlich - Rogozinski, *Anal. Chem.* **31**:985(1959).
- [16] Radell, J., and E. T. Donahue, *Anal. Chem.* **26**:590(1954).
- [17] Streuli, C. A., and R. R. Miron, *Anal. Chem.* **30**:1978(1958).

18.2.3 羧酸盐的测定

用体积比 1:1 的乙二醇(或丙二醇)和 2-丙醇的混合物作溶剂,高氯酸(或盐酸)溶于同样溶剂作滴定剂^[17],用指示剂或 pH 计指示终点.指示剂为甲基红(或甲基橙)的乙醇溶液;终点为粉红色.

以冰乙酸作羧酸盐滴定的溶剂^[18],可以得到很好的指示终点.但也可用玻璃和甘汞电极进行电位滴定.这个溶剂体系与乙二醇-2-丙醇相比可得到更尖锐的滴定曲线,后者有更好的适应性,可以溶解多种不同类型的样品.

18.3 醇和酚(羟基)的测定法

羟基的测定是有机化学分析中最复杂的工作.羟基所表现的性质的不同取决于和它连接分子其他部分的性质.一和二级碳原子上的羟基,还有酚和烯醇的羟基可在吡啶溶液中加入已知过量的酸酐(通常是乙酸酐),通过酯化法来检测.反应完成后,过量的酸酐用水水解,产生的酸用碱滴定.

更强烈的酯化法是在吡啶溶液中用乙酰氯进行酯化^[19].3,5-二硝基苯甲酰氯与羟基的反应更快一些^[20].过量的试剂水解后,生成的 HCl 在苯-甲醇(7:1)溶液中用 0.200mol/L(C₄H₉)₄NOH 滴定,用滴定剂从黄到红的颜色变化或电位法指示终点.

邻苯二甲酸酐是选择性最好的乙酰化试剂,醛、酮和芳香羟基化合物都不干扰.用 3-硝基邻苯二甲酸酐进行酰化反应,三乙基胺作催化剂,在 DMF 溶液中室温下 10min 就可以完成.

乙酸酐化时三氟化硼是非常强的催化剂;反应中生成的水可用 Karl Fischer 滴定法测定.这种方法可检测三级脂肪和脂环醇,包括多羟基醇的全部羟基,只有酚羟基不反应.

烯醇和某些芳香羟基的酸性足够强,可以用 KOH 滴定,特别是在非水溶剂中.羟基检测的使用范围和局限性列在表 18.5 中.表 18.6 给出了羟基容量法测定的常见条件.最后,表 18.7 给出了最常用的各类重要含羟基化合物的分析方法概要.当任一种化合物可用几种方法检测时,可按照表 18.6 中的顺序选择方法.

表 18.5 羟基测定的使用范围和局限性

方 法	使用范围	干 扰
1. 乙酰化(Ac_2O)	醇、精炼油、脂肪、二醇、羟基酸、酚、糖、蜡	不被水水解的乙酰化合物, 小分子醛, 一、二级胺, 巯基
2. 溴化法($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$)	酚(邻, 对位 H 被 Br 取代)	脂肪胺、不饱和化合物
3. 偶联法	酚类化合物	胺、活泼亚甲基
4. 酯化法($\text{HOAc} + \text{BF}_3$)	脂肪醇和脂环醇、侧链有羟基的芳香醇、羟基酸	缩醛、醛、胺、缩酮、酮
5. 甲酰化($\text{HOAc} + \text{HCOOH}$)	香茅醇、精炼油、芳樟醇、易脱水的萜醇、萜品醇	
6. 格氏试剂(CH_3HgI)	三级羟基	其他含活泼 H 的化合物或基团
7. 红外和拉曼	通用	在相同区域有红外或拉曼吸收的官能团
8. LiAlH_4 还原	醇, 酚	其他含活泼氢的化合物或基团
9. 氧化法(HIO_4)	相邻碳上的羟基	OH 和 CO , OH 和 NH_2 , 或相邻的 CO 基团
10. 邻苯二甲酰化(邻苯二甲酸酐)	醇, 精炼油	

表 18.6 容量法测定羟基的常用条件

方 法	样 品	浓 度	数 量	时 间	温 度
1. 乙酰化	取决于羟基含量和被分析物	乙酸酐:吡啶=1:3(v/v)	5mL; 至少保持 100% 过量乙酸酐	1h	蒸气浴
2. 溴化	相当于 0.5g 苯酚	KBrO_3 (0.017mol/L) + 过量 KBr	50mL	15min	室温
4. 酯化	1~2mL 溶于 1,4-二氧六环	100g BF_3 加 1~2mL 水用 HOAc 稀释至 1L	20mL	2h	67℃
8. LiAlH_4	8~15mmol OH	0.025 mol/L LiAlH_4 的四氢呋喃溶液	20mL	15~30min	室温
9. 氧化	取决于羟基含量				
a. 二相邻 C 原子羟基		$\text{H}_5\text{IO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HOAc}$, 5.4:100:1900($w/v/v$)	50mL	30min	室温
b. 三相邻 C 原子羟基		60g $\text{NaIO}_4 + 120 \text{ mL } 0.05 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$, 用水稀释至 1L	50mL	30min	室温
10. 邻苯二甲酰化	取决于羟基含量	固体邻苯二甲酸酐	2g(需要 100% 摩尔过量)	2h	100℃

表 18.7 羟基测定方法

被测定化合物	试 剂	方 法	参考文献
羟基	乙酰氯 + 吡啶	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[28]
	乙酸酐 + 吡啶	微量分析技术	[30]
		5000~3125cm ⁻¹ 处检测红外吸收	[27]
		气相色谱	[9, 29]
羟基(有 α -环氧化物存在)	LiAlH ₄	测定生成 H ₂ 的体积	[20]
醇	HOAc + BF ₃	酯化, 滴定生成的水	[6]
	LiAlH ₄	用 1-丙醇滴定过量 LiAlH ₄	[15]
	邻苯二甲酸酐溶于吡啶	酯化, 滴定过量酸酐	[11]
醇(在胺混合物中)	乙酸酐 + 吡啶(1:3, v/v)	乙酰化, 测定生成酯的皂化值	[12]
醇(一级和二级)	乙酸酐 + 吡啶(1:3, v/v)	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[6]
醇(三级)	乙酸酐 + 乙酸乙酯 + 高氯酸	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[13]
	HOAc + BF ₃	酯化, 滴定生成水	[6]
	格氏试剂	测定生成的 CH ₄ 体积	[14]
	乙酸酐 + 吡啶	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[23]
碳水化合物	乙酸酐 + 吡啶	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[23]
纤维素衍生物	乙酸酐 + 吡啶(1:19, v/v)	乙酰化, 滴定过量试剂	[26]
	异氰基苯	280nm 处测苯基甲酸盐的紫外吸收	[25]
香精油(醇)	乙酸酐 + 乙酸钠	乙酰化, 测定皂化值	[17]
香精油(一级醇)	邻苯二甲酸酐 + 苯	酯化, 滴定过量酸酐	[16]
香精油(易水解醇)	HCOOH + HOAc	酯化, 测皂化值	[18]
甘油	乙酸酐 + 吡啶	乙酰化, 水解, 滴定过量乙酸	[1]
	乙酸酐	乙酰化, 滴定过量试剂	[4]
	NaIO ₄ + H ₂ SO ₄	氧化, 滴定生成的甲酸	[1]
	西佛试剂	比色法测定	[3]
	乙酸酐 + 吡啶(1:3, v/v)	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[1]
二醇	0.025mol/L H ₅ IO ₆	氧化, 碘量法滴定过量试剂	[7]
	0.1mol/L NaIO ₄	氧化, 用标准碱滴定生成酸	[10]
	0.025 mol/L NaIO ₄	氧化, 酸量、碘量联合滴定	[7, 8]
二醇(混合物)	0.025 mol/L NaIO ₄	氧化, 酸量、碘量联合滴定	[7, 8]
羟基酸	乙酸酐 + 吡啶(1:3, v/v)	乙酰化, 水解, 滴定乙酸	[1]
		类似上面的半微量方法	[5]
	HOAc + BF ₃	酯化, 滴定产生的水	[6]
	H ₅ IO ₆ + HOAc(1:370, w/v)	氧化, 碘量法测定过量 H ₅ IO ₆	[1]
天然脂肪	乙酸酐 + 吡啶(1:9, v/v)	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[1]
	乙酸酐	乙酰化, 测定乙酰化前后的皂化值	[1]
	乙酸酐	密闭管中乙酰化, 滴定过量试剂	[2]
酚	乙酸酐 + 吡啶(1:3, v/v)	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[5]
	KBrO ₃ + KBr	溴化, 滴定过量溴(碘量法)	[19]
	重氮化合物	偶联	[22]
	LiAlH ₄	用 1-丙醇滴定过量 LiAlH ₄	[21]
酚(邻位取代)	LiAlH ₄	测定产生 H ₂ 的体积	[20]
聚酯	F ₃ CCOOH	卡尔·费歇尔法测定产生的水	[31]
甾醇	乙酸酐 + 吡啶	乙酰化, 水解, 滴定过量试剂	[24]
	气相色谱-液相色谱	(也用于测定油脂中的甾醇酯和蜡)	[32]