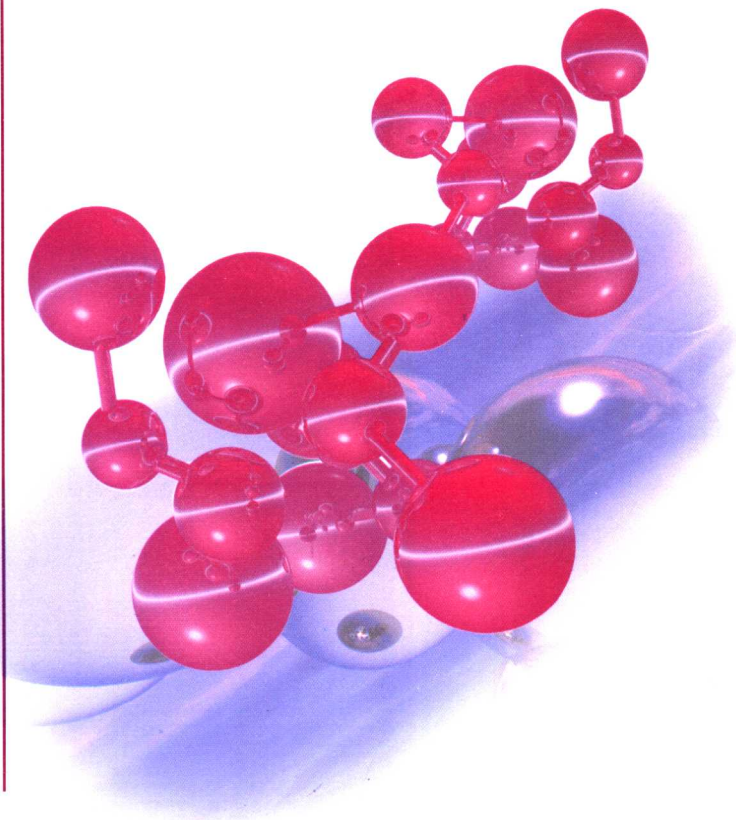


中等专业学校教材

有机分析

易晓虹 主编

YOUJI FENXI



 中国轻工业出版社

中等专业学校教材

有机分析

易晓虹 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机分析/易晓虹主编. — 北京: 中国轻工业出版社,
1999.7

中等专业学校教材

ISBN 7-5019-2441-4

I.有… II.易… III.有机分析—专业学校—教材
IV.O656

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第13943号

责任编辑: 劳国强 李 颖 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云
版式设计: 智苏亚 责任校对: 方 敏 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂印刷

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999年7月第1版 1999年7月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 8.375

字 数: 220千字 印数: 1 3000

书 号: ISBN 7-5019-2441-4/TQ·170 定价: 16.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

“有机分析”是轻工工业分析专业的专业课。根据市场对人才的需求和行业的特点,全国轻工中专轻工分析专业建设指导委员会1997年对轻工分析专业的教学计划和“有机分析”及“有机分析实验”教学大纲进行修订,并决定编写《有机分析》和《有机分析实验》两本配套教材。

本书应用有机化学的基本理论和基础知识,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,阐述了有机分析的主要内容,包括有机混合物的分离与提纯,单纯有机物的系统鉴定,有机定量,色谱分析,紫外光谱共13章。书中的鉴定和测定方法,本着少而精和理论联系实际的原则,以工厂生产常用的化学分析为主,部分渗透了一些仪器分析方法。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制。在介绍方法时,采用国家标准进行方法讨论。

参加本书编写的人员有武汉市第一轻工业学校易晓虹(第一、四、五、六、十二章),江苏省食品学校谭佩毅(第七、八、九、十一章),贵州省第一轻工业学校吕元捷(第三、十三章),福建省集美轻工业学校庄敏琦(第二、十章)。

本书中凡成分、含量、浓度等以%表示的,一般均指质量分数。

全书由易晓虹主编,河北省轻工业学校赵克良主审。

由于我们水平有限,书中难免有不妥和错误之处,恳请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 有机分析概论	(1)
第一节 有机分析的产生和发展	(1)
第二节 有机分析方法和步骤	(2)
第三节 有机分析的特点	(5)
第四节 有机分析的展望	(7)
第二章 初步试验	(9)
第一节 初步审察	(9)
第二节 灼烧试验	(14)
习题	(17)
第三章 物理常数的测定	(18)
第一节 熔点的测定	(18)
第二节 沸点的测定	(25)
第三节 密度的测定	(30)
第四节 折射率的测定	(35)
第五节 旋光度的测定	(40)
第四章 元素定性分析	(46)
第一节 概述	(46)
第二节 钠熔法	(47)
第三节 元素的鉴定	(48)
习题	(53)
第五章 溶度分组试验	(55)
第一节 概述	(55)
第二节 溶度分组法	(56)

第三节	有机物在惰性溶剂中的溶解规律·····	(64)
第四节	有机物在分组溶剂中的溶解性能·····	(68)
习题	·····	(72)
第六章	官能团的检验 ·····	(74)
第一节	不饱和烃的检验·····	(75)
第二节	卤代烃的检验·····	(78)
第三节	羟基化合物的检验·····	(80)
第四节	羰基化合物的检验·····	(86)
第五节	羧酸及其衍生物的检验·····	(90)
第六节	胺类的检验·····	(92)
第七节	硝基化合物的检验·····	(98)
习题	·····	(99)
第七章	未知物的验证 ·····	(102)
第一节	查阅文献·····	(102)
第二节	常见未知物验证方法·····	(105)
习题	·····	(110)
第八章	有机物的分离与提纯 ·····	(111)
第一节	物理分离法·····	(112)
第二节	化学分离法·····	(117)
第三节	混合物的分离·····	(120)
习题	·····	(124)
第九章	元素定量分析 ·····	(126)
第一节	碳和氢的测定·····	(127)
第二节	氮的测定·····	(132)
第三节	卤素的测定·····	(137)
习题	·····	(140)
第十章	官能团定量分析 ·····	(142)
第一节	概述·····	(142)
第二节	不饱和烃的测定·····	(148)

第三节	羟基化合物的测定·····	(155)
第四节	羰基化合物的测定·····	(163)
第五节	羧酸及其衍生物的测定·····	(170)
第六节	烷氧基的测定·····	(177)
第七节	氨基化合物的测定·····	(179)
第八节	硝基化合物的测定·····	(186)
第九节	糖类的测定·····	(189)
	习题·····	(196)
第十一章	非水滴定法·····	(199)
第一节	非水滴定的原理·····	(199)
第二节	非水溶液中酸碱滴定的应用·····	(207)
第三节	有机物中微量水的测定·····	(210)
	习题·····	(215)
第十二章	色谱分析法·····	(217)
第一节	概述·····	(217)
第二节	纸色谱法·····	(219)
第三节	薄层色谱法·····	(229)
	习题·····	(238)
第十三章	有机物的紫外光谱分析法·····	(240)
第一节	紫外光谱法的基本原理·····	(241)
第二节	紫外分光光度计·····	(248)
第三节	紫外吸收光谱在有机分析中的应用·····	(252)
	习题·····	(258)
附录	·····	(259)

第一章 有机分析概论

【教学目的】

- (1) 了解有机分析的内容和范畴。
- (2) 熟悉有机分析的产生和发展过程。
- (3) 初步掌握有机物系统分析和结构分析的方法和步骤。
- (4) 掌握有机分析的分析特点。

有机分析化学是以有机物为研究对象,用化学方法和物理方法来研究有机化合物的组成、结构和性质,对有机物进行检验、测定和分离,并探讨上述过程的原理和方法。它是分析化学的一个重要分支。

有机分析化学包括有机定性分析、有机定量分析两个部分。每个部分可以分为元素分析和官能团分析。元素分析主要包括对碳、氢、氮、卤素及硫的分析;而官能团分析,则包括不饱和键、卤代烃、羟基、羰基、羧基及其衍生物、氨基、硝基及烷氧基等分析。

学习有机分析的目的是为了认识、了解和使用有机物,发展有机化学和有机工业生产,解决科学研究和生产中提出的实际问题。

第一节 有机分析的产生和发展

有机分析作为一门学科出现于19世纪初。1773年,人们首次由尿中提取了纯的尿素;1824年,维勒完成了第一例人工合成有机物,并借助有机分析方法给予了强有力的证明。尿素的人工合成不仅是有机合成中的一个重大突破,而且使有机化合物的研究开始取得了较快的发展,并开始了以科学的观点,对有机物进行研究。

在有机分析方面,最早进行系统的有机分析的人是拉瓦锡。1784年拉瓦锡就制定了一个有机化合物的分析方法。

1810年,盖·吕萨克和泰纳尔制定出了第一个较为完备的有机化合物的分离方法,他们把有机物和氯酸钾混合在一起,通过一个大活塞落到一个垂直放置的热管中去,然后分析放出的气体,并用这种方法得到碳水化合物。5年后,盖·吕萨克在同样的实验中,用氯化铜代替氯酸钾。李比希也应用了这个方法,并加以改进。他把有机物与氯化铜一起燃烧,得到了较好的效果。在改进、简化有机化合物的元素分析方面,李比希有很大的功绩,所以他制定的方法直到今天,并没有重大改变。

早期定量分析方法是以前质量分析为基础,1830年杜马用燃烧法测定有机物中的氮,1883年凯达尔创立了以容量分析法为基础的,较为理想的定氮方法。这些方法仍然沿用到今天。

有机分析正是在拉瓦锡、盖·吕萨克、贝采尼乌斯、李比希、凯达尔、杜马等人研究工作的基础上逐步建立和完善起来的。20世纪以来,普雷格使有机元素分析和官能团的测定微量化。1944年马丁和辛格首创的纸色谱法和薄层色谱法,以及随之而来的许多仪器分析方法的出现,使有机分析化学取得了突飞猛进的发展。

目前,化学领域的发展非常迅速,已知化合物达数百万种以上,而且每天仍有一千多种新的物质被发现和合成出来。其中绝大多数是有机物,它们涉及到石油产品、化工原料、塑料、树脂、炸药、农药、洗涤剂、染料、纺织等各个方面。所以,必须努力发展有机分析,才能解决有关的基础理论和生产实际问题。

现在,有机分析正朝着快速、灵敏、准确、微量化和自动化的方向发展。

第二节 有机分析方法和步骤

有机分析中接触到的试样分为两种类型:一是过去曾经报道

过,人们对它的组成、结构和性质已有记载。但是对分析工作者来说仍是未知物,对这类实为已知物的分析常用系统分析方法来确证;另一类是过去人们从未涉及过,从未见报道的全新化合物,这类物质是刚由自然界中提取出来或刚刚人工合成的。因为人们对这类未知物的组成、结构和性质至今尚不清楚,因此分析过程比较复杂,除进行系统分析以外,还要进行结构分析。

一、有机物系统分析方法

有机物的系统分析方法包括:初步试验、物理常数的测定、元素定性分析、溶度试验、官能团的鉴定、有机未知物的验证等。以上各种实验方法都属于有机定性分析内容。

1. 初步试验

初步试验主要是对样品的外观进行观察,包括对物质的状态、颜色、气味、酸碱性和物质在灼烧过程中各种现象的观察和试验。

初步试验的目的主要是了解未知物是否为纯净物,是无机物还是有机物,可能含有哪些元素,该物质大致属于哪种类型,可能含有什么官能团等。

2. 物理常数的测定

物质的物理性质与物质分子间力有关,而分子间力又取决于分子结构。物质的物理性质常用物理常数来描述。有机分析中常见的物理常数包括物质的熔点、沸点、密度、折射率和旋光度等。

通过测定物理常数,可推测物质的类型和结构,并能确定该物质的纯度。

3. 元素定性分析

有机化合物的基本组成元素是碳和氢。此外,还含有氧、氮、硫、卤素和磷,必要时,还要检验汞、砷、硼等元素。若在灼烧后有残渣留下,则还要做金属离子的检验。由初步检验只能推测可能含有哪些元素,而经过元素分析,就可以确定物质的组成元素。

4. 溶度试验

有机物种类繁多,数目巨大。利用各物质极性强弱差异和酸、碱性质的不同,可以将它们进行分类,以便缩小探索范围,为下一步检验提出更明确的线索。

通常利用有机物在水、乙醚、50g/L HCl、50g/L NaHCO₃、950g/L H₂SO₄、50g/L NaOH、850g/L H₃PO₄这7种溶剂中溶解度的差异,将数以万计的有机物划分为9大类。

5. 官能团的鉴定

在经过了上述初步试验、物理常数的测定、元素定性分析和溶度试验以后,应该对有机物的组成、结构有了大致的认识,在此基础上对物质可能含有的官能团进行鉴定。

官能团反应是有机物中最为明显的特征反应,但是常常由于分子中含有多个官能团使其特征性难以表现出来,多个官能团之间相互干扰,有时甚至完全失去了其固有的性质。

通过官能团的鉴定,我们可以初步推测被检验化合物的分子结构。

6. 未知物的验证

在上述分析步骤基础上提出的未知物结构,可通过查阅文献,将上述分析中所得的各种实验结果和各种数据与文献中的记载进行对照,从而具体提出样品可能属于哪一种或哪几种化合物。然后,通过与标准试样的对照比较试验,与标准图谱对照或制备未知试样的衍生物等方法,即可确定未知物的结构。

系统分析中各个步骤所使用的样品必须是纯物质,如果是混合物还必须在分析之前加以分离提纯,然后再按上述步骤进行分析。

7. 有机混合物的分离和提纯

有机物的分离提纯通常是贯穿整个有机分析过程,因为只有纯净样品的各种分析结果才是真实、有效的。

有机分析中常用的分离提纯方法包括重结晶、蒸馏、萃取、升

华、色谱法和离子交换等。

二、有机物的结构分析方法

对于过去文献中从未报道过的未知样品,应在系统分析的基础上进行结构分析,以确定该物质的组成、性质和化学结构。结构分析主要是进行定量分析,包括有机元素定量分析、相对分子质量的测定和官能团定量分析。

1. 元素定量分析及相对分子质量的测定

在元素定性分析的基础上进行元素定量分析可以缩小探索范围,节省许多时间。通常元素定量分析主要测定的元素有碳、氢、氮、卤素、硫等,氧的测定还没有比较简便可靠的方法,一般是在总量中减去各种组成含量以后剩下的即为氧的含量。经元素分析和相对分子质量的测定就可以确定物质的分子式。

2. 官能团定量分析

由官能团鉴定反应知道分子中含有哪种官能团以后,可以借助官能团定量分析方法,测得官能团的质量分数,如果知道了未知物的相对分子质量,便可以推算出分子中所含官能团的个数。

官能团定量分析,一般是根据有机化合物中所含官能团的特性选择某种试剂与之进行定量反应,由试剂的消耗量直接定量,或是定量测定反应生成物,或是定量测定反应后剩余的过量试剂,从而求出该组分的含量。

通常,进行官能团定量分析的有机化合物有以下类型:不饱和化合物、醇、酚、醛、酮、羧酸及其衍生物、氨基化合物、硝基化合物等。

第三节 有机分析的特点

由于有机化合物分子结构的特殊性,使得有机分析在分析原理和分析方法上与无机分析不同,有其独具的特点。

无机化合物分子中原子间的结构,大多数是离子键和强极性键,所以它们的熔点高,不易挥发,能溶于极性溶剂中,电离成离子。分析时主要根据离子间的反应进行,所以无机分析主要是在水溶液中进行的离子分析。

有机化合物分子中原子间的结构,大多数是共价键和弱极性键,它们的熔点低,较易挥发,在极性溶剂中不易电离,而以分子形式存在,所以有机分析具有下列特点:

1. 有机分析中多使用有机溶剂

绝大多数有机化合物是极性不大的共价键化合物,它们往往难溶于水。因此,在进行分析时,要选择一个适当的溶剂,这种溶剂应该既能溶解样品,又能溶解反应的试剂,并且在分析时无干扰,对分析结果无不良影响,所以有机分析的反应常在非水溶剂中进行。

2. 将有机物转化为无机物再进行分析

在元素分析中,无论是定性分析还是定量分析,实际上都是先将有机物“转化”、“分解”为无机物后,再对无机物进行定性或定量分析。例如,钠熔法进行有机元素定性分析时,是先将有机物用钠熔化分解成为无机离子,然后再按无机离子的检验方法进行鉴定。

3. 有机分析中干扰因素多,操作条件要求严格

大多数有机化合物在溶剂中不电离,以分子状态存在。所以有机分析的反应一般在分子间进行,不仅反应速度慢,同时常有复杂的副反应发生。为此,提高反应速度,缩短分析时间,避免副反应的发生是值得重视的问题。

众所周知,无机物的离子反应是非常迅速的,例如卤离子和银离子相遇时,立即形成不易溶解的卤化银沉淀。而有机卤化物与银离子则不易发生反应,需要首先把有机分子破坏,使卤素变成离子型,才能与银离子生成沉淀。有些有机反应也可进行得相当快,例如有机炸药的爆炸;但有些有机反应则需要几十小时或几

天,甚至更长的时间才能完成。因此,在进行有机反应时,常采用加热、加催化剂或用光照射等手段,以加速反应。

有机化合物中的同系物和同分异构体之间的物理性质很相近,化学性质也相似。因此,增加了它们之间的分离和分析上的困难性和复杂性。

有机分析,经常是利用官能团的特征反应,对样品进行检验和测定,但是,分子中官能团的反应活性常受分子中其它结构部分的影响,同一官能团,在不同结构的分子中,有时显出不同的反应活性。例如:溴的四氧化碳的溶液能与含有碳-碳双键的化合物发生加成反应,使溴的颜色退去。这是检验碳-碳双键的一个常用的定性反应。但是,当双键的两端连接有负性取代基时,这种烯烃与溴的加成反应的活性明显减弱,以致实际上观察不出反应特征。由此可见,分子的结构对官能团的反应活性有很大的影响。因此,进行有机分析时,应该考虑有机化合物结构的特点,采用适当的分析方法和步骤,把在无机分析中所学到的基本知识、基本技能,结合有机化合物的特性,灵活应用,不能墨守陈规,千篇一律。

有机分析与无机分析既有各自的特点,又有许多相同之处,它们之间的关系是非常密切的。在化学分析中,不论是有机分析还是无机分析,都是以化学平衡这个基本原理作为分析的依据。同时,有机分析的基本方法及基本技术,是以无机分析为基础的。例如容量分析法和质量分析法,包括酸碱滴定、氧化还原滴定、过滤、称量等基本操作,都与无机分析基本相同。

第四节 有机分析的展望

有机分析化学自18世纪下半叶产生并发展以来,经历了两个世纪,取得了很大的成就。我国的有机分析化学发展也很快,在南开大学余仲建教授、兰州大学陈耀祖教授等先后发表了有机分析

的专著之后,相继又出版了一些这方面的教材,大大地推动了有机分析的教学和科研工作,促进了生产的发展和提高。

目前,为了满足有机分析、仿生化学、环境监测等发展的要求,有机分析正朝着快速、自动化分析及超微量分析的方向发展。

有机定性分析,将采用现代化学新技术,如点滴分析、色谱分析和有机试剂等新技术,建立一套检验有机物的微量方法。同时也要采用现代物理新技术,如红外光谱、紫外光谱、质谱、核磁共振谱等,来检验有机化合物和测定它们的结构,并研究仪器微量分析法。

有机元素定量分析,将在样品分解方法上寻找出路,努力改进分析仪器及其实验条件,做到一次取样,能同时测定几个元素。并使其向自动化、微量化方向发展。

近年来,官能团定量分析日显重要,因为借助仪器分析,不但能测定分子中所含官能团的种类和数目,还能解决分子结构方面的问题,同时也可以在相互不干扰的情况下,通过对某一官能团的专属性加以测定,从混合物中测出某一化合物的含量,而不需事先进行分离和纯化。目前,测定官能团的仪器分析方法有分光光度法、极谱法、库仑法、色谱法等。在近年来的新兴分析方法中,非水滴定法、色谱法以及红外、紫外、核磁共振、质谱等方法的联合使用,是现代分析方法发展的趋势。

第二章 初步试验

【学习目的】

- (1) 了解初步试验在有机分析中的地位与作用。
- (2) 知道初步试验的主要内容和方法。
- (3) 初步掌握有机物显色原理及引起物质显色的几种原因。
- (4) 熟练掌握物态、颜色、气味、酸碱性及水分试验的方法和要求。
- (5) 掌握物质灼烧试验的方法,学会观察灼烧试验中各种现象。

初步试验可以分为初步审察和灼烧试验两大内容,它是进行有机化合物系统鉴定的第一个步骤。通过对试样的初步审察和灼烧试验,可以了解该样品是有机物还是无机物,有时还可以推测出未知样品属于哪种类型的化合物;认真仔细观察试验中的每一个现象,可对以后的分析提供一些有价值的参考信息。

第一节 初步审察

初步审察一般指的是对物质的状态、颜色、气味、酸碱性、水分的检查和鉴别。其目的是为了对被测物质的性质有一个初步了解。

一、物 态

物态通常又被称为聚集状态,一般指样品是气体、液体、固体。

有机化合物的物理状态在一定程度上反应了其分子结构和内部组成。分子结合紧密,则可能成为固体,密度也会增大。例如,在同一系列的烷烃中, $C_1 \sim C_4$ 的烷烃是气体, $C_5 \sim C_{17}$ 的烷烃是液体, C_{18} 以上的烷烃是固体。

在观察固体样品时,应注意观察它们的结晶形态,借助放大镜或显微镜可以看到大多数有机固态物质,都有其不同的结晶形状。在查阅文献时,化合物的晶形可作为一种参考依据。应该注意的是,若样品不纯,则晶形会改变,或同时出现几种不同的晶形;样品受潮也可能使原来的固体状态变成半固体或液态,以致无法观察晶形。所以在观察晶形之前,应对样品的纯度情况有所了解,必要时应对样品进行精制。

在观察液体样品时,应注意它的挥发性和粘稠度。样品是否呈油状和乳浊状,有无沉淀,有无固体悬浮物或互不相溶的液层存在。一般而言,易挥发的液体,其相对分子质量都较低;粘度大的液体,其相对分子质量相应也较高,或是一种多羟基化合物。当液体样品是乳浊状,或出现分层、沉淀等现象时,样品可能是混合物或带有少量杂质,也可能样品发生了质变。对于这些样品,应该经过分离或精制后才能进行以后各步骤的分析鉴定。

二、颜 色

大多数有机化合物在日光下是无色的,所以对有色化合物的检验,可以对试样本质给出一些有益的信息。分子中某些特征结构的存在,可使化合物呈现出颜色,例如:硝基($-\text{NO}_2$)为黄色、偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)呈红、黄、橙等色。

这些能使化合物产生颜色的基团,称为“生色基团”。还有一些基团,虽然它本身没有颜色(如双键、叁键、共轭体系等),但是由于它们的存在,可使化合物更易于显色或使颜色加深,这类基团称为“助色基团”。

物质显色,有助于我们对有机物质的结构有初步的了解。