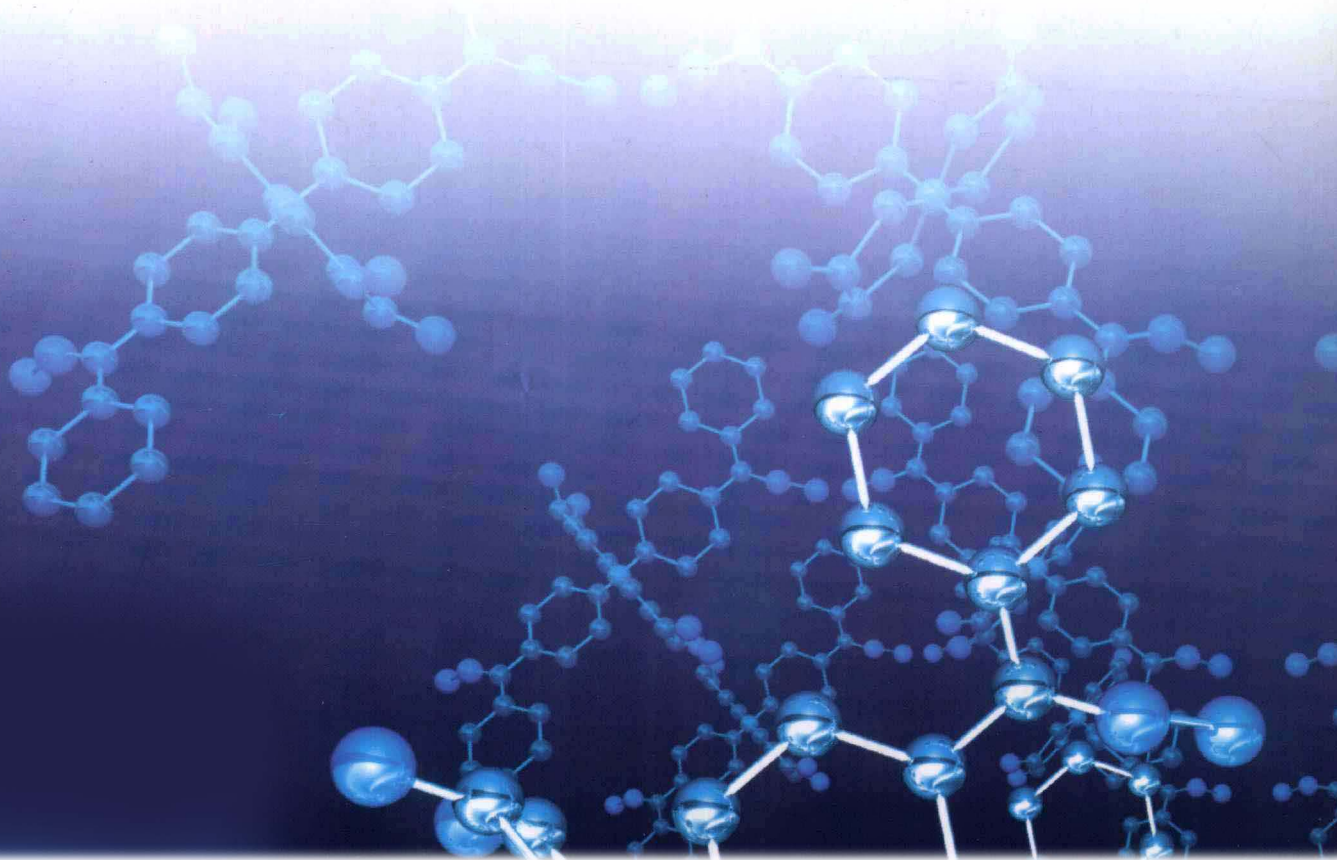


简明有机分析

JIANMING
YOUJI FENXI

龙 跃 主编



郑州大学出版社

简明 有机分析

龙 跃 主编

 郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

简明有机分析/龙跃主编. —郑州:郑州大学出版社,
2009. 9

ISBN 978 - 7 - 5645 - 0128 - 0

I. 简… II. ①龙… III. 有机分析 - 高等学校 - 教材
IV. 0656

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 146101 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:王 锋

全国新华书店经销

河南龙华印务有限公司印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:16.25

字数:388 千字

版次:2009 年 9 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371 - 66966070

1/16

印次:2009 年 9 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978 - 7 - 5645 - 0128 - 0 定价:36.00 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换

简明有机分析

JIANMINGYOUJIFENXI



作 者 名 单

主 编 龙 跃

副主编 黄利华 韩志慧

编 委 龙 跃 黄利华 韩志慧

武 杰 王艳芝

简明有机分析

JIANMINGYOUJIFENXI

■



在人类进入 21 世纪之后,人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域快速发展的挑战,在这些领域,人才的需求成为影响国家高度发展的至关重要的因素。而有机分析是生命科学、材料科学、环境科学等学科必不可少的手段和工具。特别是有机合成、天然有机化学、医药学、高分子合成材料科学以及石油化工等方面的快速蓬勃发展,对有机分析工作者提出了各种各样的分析问题,要求分析方法快速、灵敏、简单而实用。尽管化学分析方法中的相当一部分工作已被仪器分析方法所替代,且后者显得更加快速、准确和灵敏,但是化学分析方法至今在生产和科研中仍占有重要位置。这是由于化学分析方法具有设备简单、便于推广、一般不需纯标准样品作对照等长处,故乐于被人们所采用。虽然有关有机分析的专著在国内出版了不少,但其中多是针对有机分析专业人员写的专著,尚缺少一套系统的比较简洁的介绍有机分析技术的书,供广大的工厂企业中从事有机分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员,甚至管理人员学习参考。基于这样的目的,我们编写了这本《简明有机分析》。本书体现了近代有机分析的新水平,具有语言简练、结构严谨、内容新颖、系统性强等特点。

本教材的内容主要包括:有机化合物的系统鉴定、有机化合物的分离提纯和色谱分离法以及有机元素和有机官能团的定性、定量测定方法等。在每章还详细叙述了测定方法的基本原理、测定条件和适用范围;结合有机化学理论安排了相关实验,实验内容与化工生产实际相结合并遵循国家有关标准。

本书也可作为普通高等学校工科学生和综合大学药学系及化学系本科生的教材或参考书。本书在编写过程中参考了大量相关的文献资料、教材和专著,在此谨向有关专家、作者表示衷心的感谢!对大力支持该书出版的郑州大学出版社表示衷心的感谢!

参加本书编写的有:龙跃、黄利华、韩志慧、武杰、王艳芝等几位同志。全书由龙跃统编、审定。

本书内容涉及面广,但限于篇幅不可能面面俱到。更由于作者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,敬请广大读者给予批评指正,以便在今后再版中订正。

编者

于郑州大学化学系有机化学教研室

2009 年 6 月

简明有机分析

JIANMINGYOUJIFENXI



第一部分 有机化合物的分离与提纯

1 物理分离法	3
1.1 重结晶和升华	3
1.2 蒸馏	4
1.3 萃取与洗涤	4
2 色谱技术	6
2.1 柱色谱法	6
2.1.1 吸附柱色谱法	6
2.1.2 分配柱色谱法	7
2.1.3 柱色谱的实验方法	8
实验 2.1 柱色谱法分离偶氮苯与邻-硝基苯胺	9
2.2 薄层色谱法	11
2.2.1 薄层色谱基本原理	11
2.2.2 薄层色谱的实验方法	14
实验 2.2 薄层色谱法分离绿色植物色素	17
2.3 纸色谱	18
2.3.1 纸色谱基本原理	18
2.3.2 纸色谱的实验方法	18
实验 2.3 纸层析上行法—多元酚的分离	21
实验 2.4 纸层析环形法—氨基酸分离	23
2.4 其他色谱法简介	24
2.4.1 气相层析法	24
2.4.2 高效液相色谱法	25

3 未知混合物分离的一般步骤	27
3.1 预实验	27
3.1.1 物理状态的观察	27
3.1.2 灼烧实验	28
3.1.3 水分实验	28
3.1.4 挥发性液体实验	28
3.1.5 溶解性实验	28
3.1.6 化学性质的检验	28
3.2 二元混合物的分离	29
3.2.1 根据各组分溶解性的差别进行分离	29
3.2.2 根据各组分挥发性的差别进行分离	29
3.2.3 利用各组分化学性质的差别进行分离	30
3.3 多元混合物的分离	33

第二部分 有机化合物的定性分析

4 初步实验	37
4.1 初步审查	37
4.1.1 物态审查	37
4.1.2 颜色审查	37
4.1.3 气味审查	38
4.2 灼烧实验	39
实验 4.1 审查和灼烧实验	39
4.3 有机元素定性分析	40
4.3.1 钠熔法	40
4.3.2 元素的鉴定	41
实验 4.2 元素定性分析—钠熔法	43
4.4 物理常数的测定	44
4.4.1 熔点的测定	44
实验 4.3 熔点的测定—毛细管法	47
4.4.2 沸点的测定	49
实验 4.4 沸点的测定—毛细管法	52
4.4.3 相对密度的测定	52
实验 4.5 相对密度瓶法测定密度	56
4.4.4 折射率的测定	57
实验 4.6 折光率的测定	59
4.4.5 比旋光度的测定	60
实验 4.7 比旋光度的测定	62

5 溶解度分组实验	64
5.1 溶解度分组的方法	64
5.2 溶解度实验	65
5.2.1 在水中的溶解	65
5.2.2 在5%氢氧化钠溶液中的溶解	66
5.2.3 在5%盐酸溶液中的溶解	66
5.2.4 注意临界化合物	66
5.2.5 不溶于水、稀碱和稀酸的含氧化合物	66
5.3 有机化合物在溶剂中的溶解行为	66
5.3.1 在水中的溶解度	66
5.3.2 在乙醚中的溶解度	67
5.3.3 在5%氢氧化钠溶液和5%碳酸氢钠溶液中的溶解度	67
5.3.4 在5%盐酸溶液中的溶解度	68
实验5.1 溶解度实验	70
6 官能团的定性检验	72
6.1 烃类的检验	72
6.1.1 烷烃的检验	72
6.1.2 烯烃和炔烃的检验	73
6.1.3 芳烃的检验	74
6.2 卤代烃的检验	75
6.2.1 硝酸银-乙醇溶液实验	75
6.2.2 碘化钠-丙酮溶液实验	76
6.3 醇、酚、醚的检验	76
6.3.1 醇类的检验	76
6.3.2 酚类的检验	78
6.3.3 醚类的检验	80
6.4 醛和酮的检验	81
6.4.1 2,4-二硝基苯肼实验	81
6.4.2 亚硫酸氢钠实验	81
6.4.3 Tollens 实验	82
6.4.4 Fehling 实验	82
6.4.5 Schiff 实验	83
6.4.6 碘仿实验	83
6.5 羧酸及其衍生物的检验	84
6.5.1 羧酸的检验	85
6.5.2 羧酸衍生物的检验	86
6.6 含氮化合物的检验	87
6.6.1 胺类化合物的检验	87

6.6.2 硝基化合物的检验	89
6.7 糖类化合物的检验	90
6.7.1 Molish(莫利许)实验(α -萘酚实验)	91
6.7.2 Benedict(班氏)实验	91
6.7.3 Seliwanoff(西里瓦诺夫)实验	92
6.7.4 淀粉的水解	92
6.8 氨基酸和蛋白质的鉴定	93
6.8.1 蛋白黄实验	94
6.8.2 双缩脲实验	94
实验6.1 官能团的定性检验	94
7 查阅文献和制备衍生物	101
7.1 查阅文献	101
7.2 未知物的验证	102
7.3 衍生物的制备	103
7.3.1 制备衍生物的原则	103
7.3.2 衍生物的制备	104
7.4 未知物鉴定报告示例	111
7.4.1 未知物号码:1号	111
7.4.2 未知物号码:2号	113
7.4.3 未知物号码:3号	114
7.4.4 未知物号码:4号	116
实验7.1 未知物分析	117

第三部分 有机化合物的定量分析

8 有机元素定量分析	123
8.1 概述	123
8.2 有机元素的定量测定	124
8.2.1 碳和氢的测定	124
8.2.2 氮的测定	128
8.2.3 卤素的测定	136
实验8.1 氧瓶燃烧法测定氯和溴	141
8.2.4 硫的测定	142
实验8.2 有机硫化物中硫元素含量测定	143
8.2.5 磷的测定	144
9 有机官能团的定量分析	145
9.1 概述	145
9.1.1 有机官能团定量分析的方法	145

9.1.2 有机官能团定量分析的特点	148
9.2 不饱和化合物的测定	149
9.2.1 卤素加成法	149
9.2.2 催化加氧法	152
实验 9.1 韦氏加成法测定油脂碘值	153
9.2.3 不饱和化合物中叁键的测定	155
实验 9.2 硝酸银滴定法测定不饱和化合物中炔氢	155
9.3 羟基化合物的测定	156
9.3.1 概述	156
9.3.2 乙酰化法	157
9.3.3 高碘酸氧化法	159
实验 9.3 乙酰法测定羟基化合物	161
实验 9.4 高碘酸氧化法测定相邻多羟基化合物	162
9.3.4 酚羟基的测定	163
9.4 烷氧基化合物的测定	164
9.5 羰基化合物的测定	166
9.5.1 羟胺肟化法	166
9.5.2 亚硫酸氢钠加成法	168
实验 9.5 羟胺肟化法测定羰基化合物	169
实验 9.6 亚硫酸氢钠加成法测定醛或甲基酮	171
9.6 羧基化合物的测定	172
9.6.1 概述	172
9.6.2 羧酸的测定	174
9.7 羧酸衍生物的测定	176
9.7.1 酯的测定	176
9.7.2 酸酐的测定	178
实验 9.7 中和滴定法测定羧酸(或取代羧酸)	181
实验 9.8 皂化-离子交换法测定苯甲酸乙酯	182
实验 9.9 酯化水解法测定邻苯二甲酸酐	183
9.7.3 酰氯的测定	184
实验 9.10 水解苯胺法测定乙酰氯的含量	185
9.8 硝基化合物的测定	186
9.8.1 概述	186
9.8.2 三氯化钛还原法	187
9.8.3 氯化亚锡还原法	188
实验 9.11 三氯化钛还原法测定硝基化合物的含量	189
实验 9.12 氯化亚锡还原法测定硝基化合物的含量	190
9.9 胺类化合物的测定	191

9.9.1 概述	191
9.9.2 中和滴定法	192
9.9.3 重氮化法	193
实验 9.13 重氮化法测定芳香伯胺化合物的含量	196
9.10 有机含硫化合物的测定	198
9.10.1 概述	198
9.10.2 硫醇化合物的测定	198
9.10.3 硫醚化合物的测定	199
9.11 糖类化合物的测定	200
9.11.1 概述	200
9.11.2 次碘酸钠氧化法	203
实验 9.14 费林试剂氧化法测定还原糖的含量	204
9.12 有机化合物中水分的测定	206
9.12.1 概述	206
9.12.2 有机化合物中水分的测定方法	206
实验 9.15 卡尔-费休法测定微量水	211
9.13 非水滴定法	213
9.13.1 非水介质中的酸碱滴定法	213
实验 9.16 弱碱性化合物的测定(盐酸吗啡的测定)	218
实验 9.17 弱酸性化合物的测定(司可巴比妥的测定)	220
实验 9.18 酚类化合物的测定	222
9.13.2 非水介质中的氧化还原滴定法	223
附录	225
一、常用元素相对原子质量表	225
二、有机化学常用字表	226
三、常用溶剂性质表	231
四、衍生物表	233
参考文献	247

● 第一部分

有机化合物的分离与提纯



1

物理分离法

有机分析的研究对象是有机化合物。然而在实际工作中,常常遇到的都是有机混合物。因此,为了避免分析时有机物组分之间的相互干扰,事先应进行有机混合物的分离和纯化。有机混合物通常可分为两类:一类是已知组分的混合物,这类混合物的分离和纯化一般比较简单。如有机合成反应中,所有的成分都是已知的,在反应后一般只需根据混合物各组分的性质就可分离出产物、副产物和未反应的原料。另一类是组分完全未知的混合物。如天然有机混合物,其化学成分十分复杂,性质各异,要做到有效的分离和纯化是比较困难的,首先,它需要根据天然有机化合物中各类成分溶解度的差异,选择多种溶剂,按极性大小排列顺序,将有机混合物中溶解度相近的成分依次提取出来;然后再用色谱法作进一步分离和纯化。

分离有机混合物的方法一般可分为物理分离法和化学分离法。对于简单混合物的分离,均可采用这两种分离方法,将混合物分离为单一化合物。

物理分离法是利用有机化合物挥发性、溶解度等方面的差别进行分离。在分离过程中不改变化合物的组成和结构,通常有以下几种方法。

1.1 重结晶和升华

重结晶和升华是分离和纯化固体物质的经典方法。利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同,可以使被提纯物质从过饱和溶液中析出,而让杂质全部和大部分仍留在溶液中(或被过滤除去)从而达到提纯的目的,这种方法称为重结晶。例如,在较高温度时,杂质在溶剂中的溶解度很小,用趁热过滤的方法将它除去,或者在较低温度时,杂质在溶剂中溶解度很大,溶剂冷却后不致随化合物一同结晶析出。

重结晶的溶剂选择非常重要。选择溶剂时,应注意它不能与被提纯物质起化学反应,此外,溶剂还应易挥发、价廉、无剧毒,试样在溶剂中的溶解度随温度变化要比较大等。根据“结构相似者互溶”的经验规律,物质易溶解在结构相似的溶剂中,所以还必须

考虑到被溶物质的成分与结构。不过,溶剂的最后选择,只能用实验方法来确定。

某些物质在固态时有相当高的蒸气压,当加热时,不经过液态,而直接汽化,蒸气受到冷却又直接冷凝成固体,这个过程叫做升华。

若固态混合物具有不同的挥发度,则都可用升华法提纯,此法特别适用于纯化易潮解的物质。若在不太高的温度下,没有足够大的蒸气压,在熔点前低于 266.6 Pa,则不能借升华法来纯化它,因此升华法具有一定的局限性。

1.2 蒸馏

蒸馏是分离和纯化有机化合物常用的方法之一。当液体物质被加热时,该物质的蒸气压达到液体表面的大气压时液体沸腾,这时的温度称为沸点。常压蒸馏就是将液体加热到沸腾状态,使该液体变成蒸气,又将蒸气冷凝后得到液体的过程。

每个液态的有机物在一定的压力下均有固定的沸点。所以可以利用常压蒸馏的方法将两种或两种以上沸点相差较大($>30\text{ }^{\circ}\text{C}$)的液体混合物分开(但对于蒸馏时容易分解、氧化和变质的混合物,应采用减压蒸馏,使混合物各组分在较低的温度下蒸馏出来)。当混合物的沸点相差较小或接近时,则可用分馏方法将混合物分离。

分馏通常是在蒸馏的基础上用分馏柱来进行的,实际上就是让在分馏柱中的混合物进行多次汽化和冷凝。当上升的蒸气与下降的冷凝液互相接触时,上升的蒸气部分冷凝放出的热量使下降的冷凝部分汽化,两者之间发生了热量交换,其结果是上升蒸气中易挥发的组分增加,而下降的冷凝液中高沸点组分增加。如果继续重复多次,就等于进行了多次的气液平衡,即达到多次蒸馏的效果。这样靠近分馏柱顶部易挥发物质的组成比率高,而烧瓶里高沸点组分的比率高。当分馏柱的效率足够高时,就可将沸点不同的物质分离出来。

对于难溶于水,在沸点附近易分解的物质或者是混合物中含有大量树脂状的物质,可利用水蒸气蒸馏的方法将它们从混合物中分离出来。

根据分压定律,混合物的蒸气压是各组分的蒸气压之和。当各组分的蒸气压之和等于大气压力时,混合物开始沸腾。混合物的沸点要比单个物质的正常沸点低,所以该有机化合物可在比正常沸点低的温度下随水蒸气一起蒸馏出来。水蒸气蒸馏操作简单,但它是靠蒸气分离,故不能分离出全部组分。

1.3 萃取与洗涤

萃取(又叫提取)是分离和提纯有机物常用的基本操作之一。

液-液萃取是利用物质在两种互不相溶(或微溶)溶剂中溶解度或分配的不同来达到分离、提纯目的的一种操作。

依照分配定律,要节省溶剂而提高萃取的效率,用一定量的溶剂一次加入溶液中萃取,则不如把这个量的溶剂分成几份多次来萃取好,即多次萃取的效果要好于一次萃取。

液-固萃取则通常是用溶剂浸泡或用溶剂在提取器内连续萃取固体物质,其提取装

置如图 1.1 所示,索氏(S Soxhlet)提取器(索氏提取器又叫脂肪提取器)是常用的连续萃取装置。由于溶剂渗透进入固体试剂内部是较缓慢的过程,因此液 - 固萃取需要较长的时间。如使用有机溶剂提取中草药有效化学成分时,一般需要 10 ~ 15 天时间,加热提取可缩短浸泡时间。

洗涤是从混合物中提取不需要的少量杂质,所以洗涤实际上也是一种萃取。

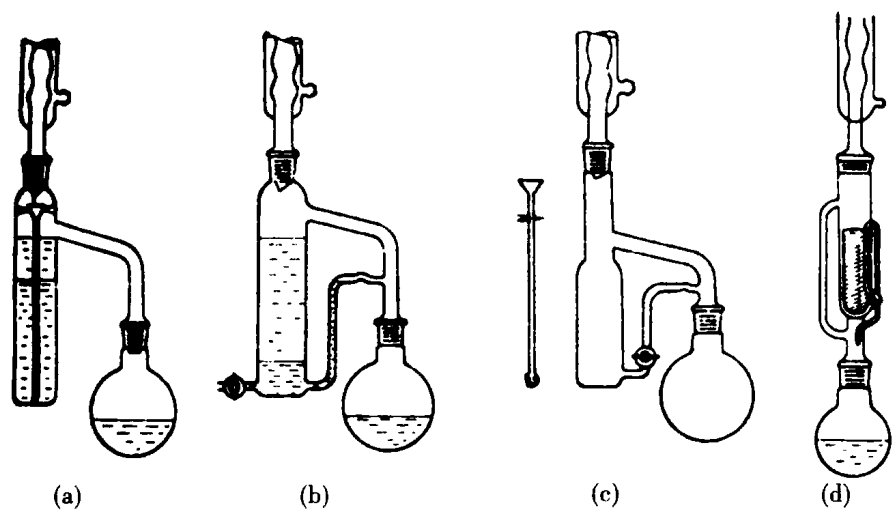


图 1.1 连续萃取装置
(a)较轻溶剂萃取较重溶液中物质装置;(b)较重溶剂萃取较轻溶液中物质装置;(c)兼具(a)和(b)功能的装置;(d)脂肪提取器