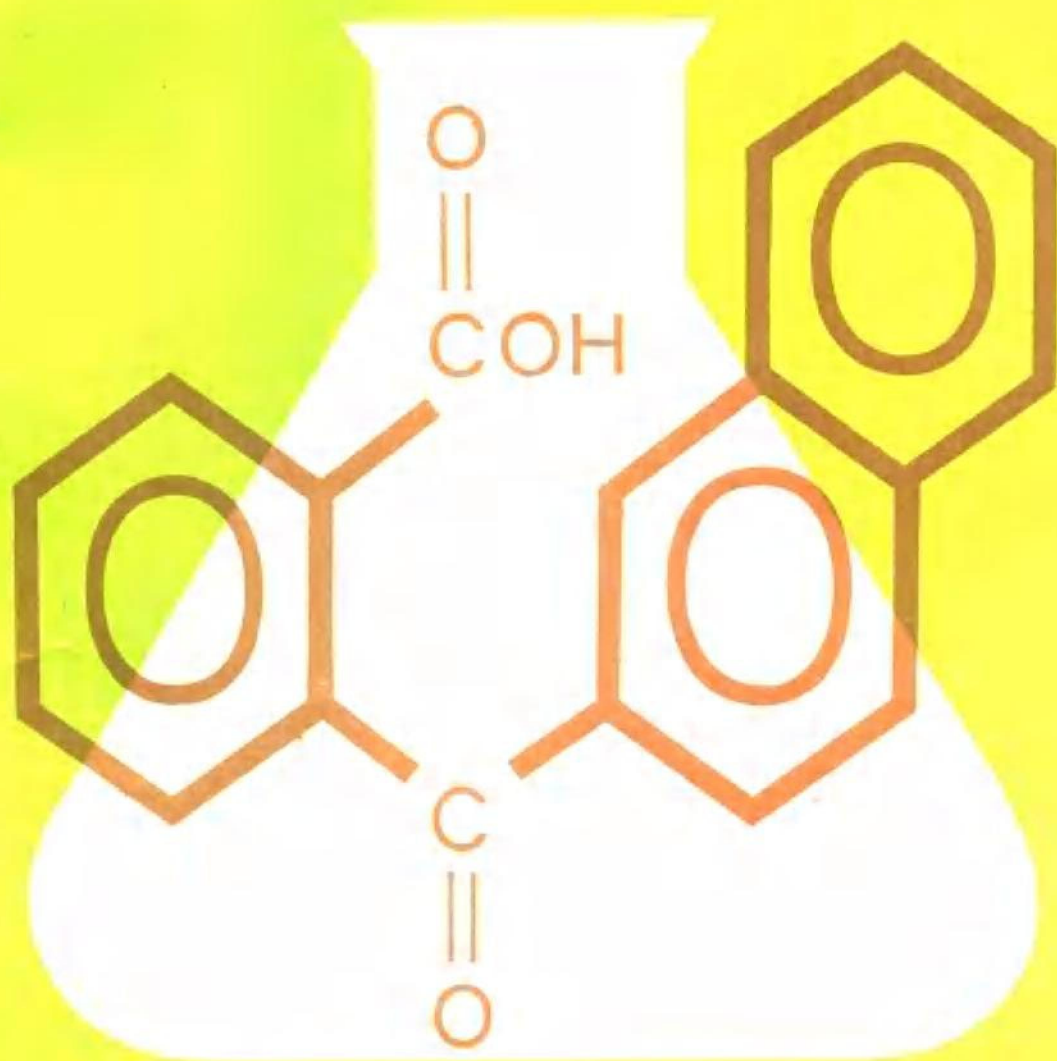


有机官能团定量分析

张志贤 张瑞镐 编著



化学工业出版社

有机官能团定量分析

张志贤 张瑞镐 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要包括含氧、含氮、含硫和碳碳不饱和键等约50个有机官能团的定量分析,较详尽地介绍了基于不同反应原理的常见化学分析法,并酌情列入了较为实用的原子吸收分光光度法、气相色谱法和高效液相色谱法等。对有机官能团定量分析的特性、基本方法和改进以及建立方法的途径等也作了介绍。

本书可供生产、贸易和科研等部门的有关分析人员以及高等院校有关专业师生教学上的参考。

有机官能团定量分析

张志贤
张瑞镐 编著

责任编辑:任惠敏

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张41字数1,032千字

1990年7月第1版 1990年7月北京第1次印刷

印 数 1—1,810

ISBN 7-5025-0691-8/TQ·408

定 价24.00元

1991/106/05
序

有机官能团定量分析是分析化学的一个重要组成部分。本书的主要内容是含氧、含氮、含硫和碳碳不饱和键等有机官能的定量分析，并按此分章编写。由于含氧官能团的内容较多，列为一章，篇幅太大，因此分作碳氧单键官能团和碳氧双键官能团两章。后者包括羰基、羧基、酸酐基、酯基和酰胺基等羰基系的成员；其他含氧官能团中的氧原子与碳原子或其基团以单键相连的列入前者。

根据有机官能团及其化合物的物理特性，采用仪器为主的物理分析法（仪器分析法），近20年来发展迅速，显示了很大的优点。根据有机官能团及其化合物的化学特性建立的化学分析法，历史悠久，内容丰富，近年来也有不少进展，在分析化学领域中仍然占有重要的地位。该两类方法应是相互补充，相辅相成，不可偏废。例如，反应气相色谱法由于两者的结合，克服了经典气相色谱法的不足，扩大了应用范围。又如主要用于测定无机元素的原子吸收分光光度法，由于与有机化学反应紧密结合，而用于测定有机官能团的日益增多。物理分析法往往需用相应的纯品作对照，而化学分析法一般不受此限制，且设备比较简单，易于推广。这些都是化学分析法继续得到重视仍然广泛采用的一个因素。本书各官能团的测定以化学分析法为主，尽量选列了基于不同反应原理的常见方法，以备在实际工作中结合试样的特点予以选择。此外，酌情选列了较为实用的原子吸收分光光度法、气相色谱法和高效液相色谱法等。

除了各官能团的测定外，另列绪论一章，概述了有机官能团定量分析的特性和基本方法，并扼要介绍了改进和建立有机官能团分析方法的途径等，以期读者能运用现有文献资料结合实际工作要求，对改进和建立适用的测定方法有所帮助。

编写本书所参考的有关文献，摘要附录在各章之末，在文中以括号加于右上角，以便读者在作进一步研讨时的查考。

在编写本书的过程中，曾蒙许多同志的关注和帮助，尤其是化学工业出版社编辑同志不断地给予鼓励和支持，提供了许多宝贵的意见，谨志谢意。由于编者学识浅陋，经验有限，谬误之处，在所不免，恳请读者批评指正，以备今后有再版机会时进行修订。

目 录

第一章 绪论	1	(三) 伯醇羟基的测定	67
一、有机官能团定量分析的特性	1	(四) 仲醇羟基的测定	69
二、有机官能团定量分析的基本方法	3	六、原子吸收法	71
(一) 酸碱中和法	3	七、气相色谱法	71
(二) 氧化还原法	6	(一) 直接进样法	71
(三) 形成沉淀法	9	(二) 衍生物法	73
(四) 滴定测水法	11	第二节 邻醇羟基的测定	74
(五) 气体定量法	11	一、高碘酸氧化法	74
(六) 比色法	12	(一) 碘量法	76
三、改进和建立有机官能团定量分析方法的途径	13	(二) 酸量法	78
(一) 反应速度	14	二、多羟醇混合物的测定	80
(二) 干扰物的消除	16	三、比色法	83
四、水分的测定	22	(一) 高碘酸-苯胍-铁氰化钾法	83
(一) 滴定测水法	22	(二) 高碘酸-铬变酸法	83
(二) 其他测水法	29	四、原子吸收法	84
(三) 干燥剂	29	(一) 碘酸银沉淀法	84
参考文献	31	(二) 高碘酸铅沉淀法	85
第二章 碳氧单键官能团的测定	33	五、气相色谱法	86
第一节 醇羟基的测定	33	(一) 直接进样法	86
一、乙酸酐乙酰化法	34	(二) 衍生物法	93
(一) 吡啶催化乙酸酐乙酰化法	34	第三节 酚羟基的测定	94
(二) 高氯酸催化乙酸酐乙酰化法	39	一、卤代法	95
(三) 叔胺催化乙酰化法	42	(一) 溴代反滴定法	97
二、酞酰化法	43	(二) 直接滴定溴代法	100
(一) 邻苯二甲酰化法	44	(三) 溴代倍增法	102
(二) 均苯四甲酰化法	47	二、偶合法	103
(三) 其他酞酰化法	50	三、酸量法	107
三、酰卤酰化法	52	(一) 在碱性溶剂中滴定	108
(一) 乙酰氯酰化法	52	(二) 在其他溶剂中滴定	112
(二) 二硝基苯甲酰化法	54	四、氧化法	114
四、叔醇的测定	56	(一) 铈量法	114
(一) 溴化氢法	57	(二) 溴丁二酰亚胺法	115
(二) 甲酰化法	60	五、比色法	117
(三) 叔烷基碘光度法	61	(一) 测定酚羟基的通用方法	118
五、比色法	63	(二) 对位取代酚的测定	123
(一) 醇羟基总量的测定	63	(三) 邻二酚的测定	124
(二) 伯醇羟基和仲醇羟基含量的测定	65	(四) 间二酚的测定	125
		(五) 连三酚的测定	125

六、原子吸收法	126
七、气相色谱法	127
(一) 直接进样法	128
(二) 衍生物法	129
第四节 环氧基的测定	129
一、溴化氢加成法	130
(一) 直接滴定法	130
(二) 反滴定法	132
(三) 卤化季铵盐-高氯酸法	134
二、氯化氢加成法	135
(一) 氯化镁水溶液氯化氢加成法	136
(二) 氯化镁饱和乙醇溶液氯化氢加成法	136
(三) 盐酸的溶纤剂溶液氯化氢加成法	136
(四) 盐酸的乙醚溶液氯化氢加成法	136
(五) 盐酸的二噁烷溶液氯化氢加成法	136
(六) 氯化吡啶鎓的吡啶溶液氯化氢加成法	137
(七) 氯化吡啶鎓的氯仿溶液氯化氢加成法	137
三、吗啉法	141
四、比色法	143
(一) 水解-氧化法	143
(二) 异构化法	144
第五节 过氧基的测定	145
一、碘量法	147
(一) 室温反应法	148
(二) 60℃反应法	149
(三) 120℃反应法	150
二、催化碘量法	151
三、有机过氧化物混合物的测定	156
(一) 有机酸、过酸和二酰基过氧化物的测定	156
(二) 有机酸、过酸和烷基氢过氧化物的测定	157
(三) 二酰基过氧化物和烷基氢过氧化物的测定	157
(四) 有机酸、过酸和二烷基过氧化物的测定	157
(五) 二酰基过氧化物和二烷基过氧化物的测定	158
(六) 烷基氢过氧化物和二烷基过氧	

化物的测定	158
(七) 有机酸、过酸、二酰基过氧化物和烷基氢过氧化物的测定	158
(八) 有机酸、过酸、二酰基过氧化物和二烷基过氧化物的测定	158
(九) 有机酸、过酸、烷基氢过氧化物和二烷基过氧化物的测定	159
(十) 有机酸、二酰基过氧化物、烷基氢过氧化物和二烷基过氧化物的测定	159
(十一) 有机酸、过酸、二酰基过氧化物、烷基氢过氧化物和二烷基过氧化物的测定	159
四、比色法	161
(一) 碘量比色法	161
(二) 亚铁盐比色法	164
(三) N,N'-二苯基对苯二胺比色法	164
(四) 苯甲酰无色亚甲蓝比色法	166
五、气相色谱法	168
六、高效液相色谱法	171
参考文献	173
第三章 碳氧双键官能团的测定	177
第一节 羰基的测定	177
一、肟化法	178
(一) 盐酸羟胺-三乙醇胺肟化法	179
(二) 盐酸羟胺-二甲乙醇胺肟化法	181
(三) 甲酸羟胺肟化法	183
(四) 若干其他肟化法	184
二、肟生成法	185
(一) 二硝基苯肼法	185
(二) 偏二甲肼法	187
三、缩氨基脲生成法	188
(一) 重量法	188
(二) 滴定法	189
四、亚硫酸盐加成法	190
五、氧化法	191
(一) 汞离子氧化法	191
(二) 银离子氧化法	193
(三) 次溴酸盐氧化法	196
六、 α -卤羰基的测定	197
七、比色法	198
(一) 羰基总量的测定	198
(二) 脂族醛的测定	201
(三) 芳族醛的测定	202

(四) 酮的测定	204
(五) α -亚甲基酮的测定	204
(六) β -二酮的测定	205
(七) 对醌类的测定	206
八、原子吸收法	207
(一) 低分子量羰基化合物的测定	207
(二) 醛的测定	207
九、气相色谱法	210
第二节 缩醛、缩酮和乙烯基醚的测定	213
一、肟化法	214
(一) 盐酸羟胺-三乙醇胺肟化法	214
(二) 酸性盐酸羟胺肟化法	215
二、碘量法	217
三、比色法	218
第三节 羧基的测定	219
一、酸量法	219
(一) 影响酸性的主要因素	219
(二) 操作条件的选择	227
(三) 测定方法	232
二、氧化法	236
(一) 碘化钾-碘酸钾氧化法	236
(二) 四乙酸铅氧化法	237
三、比色法	238
(一) 亚硝酸-重氮化-偶合法	239
(二) 在非水介质中酯化显色	239
(三) 在水溶液中酯化显色	240
四、原子吸收法	240
五、气相色谱法	241
(一) 脱羧气相色谱法	242
(二) 衍生物法	243
第四节 酸酐基的测定	245
一、酰胺生成法	245
(一) 吗啉碱量法	245
(二) 吗啉-二硫化碳法	247
(三) 苯胺法	248
二、酯化法和水解法	250
(一) 酯化-水解法	250
(二) 水解法	254
(三) 酯化法	254
三、比色法	256
四、原子吸收法	257
五、酸酐中游离酸的测定	258
(一) $pK_a \leq 3$ 的游离酸	258
(二) $pK_a \leq 5.5$ 的游离酸	260

第五节 酯基的测定	262
一、碱水解法	262
(一) 易皂化酯的测定	264
(二) 难皂化酯的测定	265
(三) 乙烯基酯的测定	269
(四) 离子交换树脂法	269
二、比色法	271
三、原子吸收法	273
四、气相色谱法	275
第六节 酰胺基的测定	276
一、水解法	277
(一) 碱水解法	277
(二) 定氮(胺)法	279
二、还原法	283
三、酸碱滴定法	284
(一) 碱量法	285
(二) 酸量法	286
四、伯酰胺的测定	288
(一) 3,5-二硝基苯甲酰氯法	288
(二) 次卤酸法	289
五、环丙基酰胺的测定	291
六、比色法	292
七、火焰发射光谱法	293
参考文献	295
第四章 含氮官能团的测定	299
第一节 氨基的测定	299
一、氨基总量的测定	300
(一) 碱量法	300
(二) 比色法	313
(三) 原子吸收法	316
二、伯氨基的测定	316
(一) 亚胺生成法	317
(二) 脱氨基法	322
(三) 比色法	323
(四) 原子吸收法	328
三、仲氨基的测定	329
(一) 2-乙基己醛-二硫化碳法	330
(二) 比色法	331
(三) 原子吸收法	333
四、叔氨基的测定	334
(一) 碱量法	334
(二) 比色法	337
五、伯氨基和仲氨基含量的测定	339
(一) 异硫氰酸苯酯法	339

(二) 二硫化碳法.....	340	五、比色法.....	376
(三) 重氮化和亚硝化法.....	343	六、混合物的测定.....	378
(四) 比色法.....	345	(一) 胂与胺的混合物的测定.....	378
六、仲氨基和叔氨基含量的测定.....	348	(二) 胂基混合物的测定.....	378
(一) 常量法.....	348	第六节 重氮基和重氮盐的测定.....	380
(二) 比色法.....	348	一、气体定量法.....	381
七、氨基混合物的测定.....	349	二、还原法.....	382
(一) 滴定法.....	350	三、偶合法.....	385
(二) 气相色谱法.....	353	四、比色法.....	387
第二节 铵基的测定.....	353	第七节 偶氮基和氧化偶氮基的测定.....	388
一、酸量法.....	354	一、还原法.....	388
二、碱量法.....	355	(一) 亚钛盐还原法.....	388
三、沉淀法.....	355	(二) 亚铬盐还原法.....	395
(一) 四苯硼酸钠重量法.....	355	二、溴丁二酰亚胺法.....	396
(二) 四苯硼酸铵滴定法.....	356	第八节 硝基和亚硝基的测定.....	397
四、比色法.....	357	一、还原法.....	398
(一) 碘化指示剂络合比色法.....	357	(一) 亚钛盐还原法.....	398
(二) 苦味酸盐比色法.....	358	(二) 亚锡盐还原法.....	402
第三节 甲亚胺基的测定.....	359	(三) 亚铁盐还原法.....	404
一、碱量法.....	359	(四) 还原重氮化法.....	405
二、水解法.....	359	(五) 金属还原重量法.....	407
(一) 水解-肟化法.....	360	(六) 碘离子还原法.....	410
(二) 水解-亚硫酸氢盐法.....	361	二、氯代法.....	410
(三) 比色法.....	361	三、酸量法.....	411
第四节 氰基和异氰基的测定.....	362	四、比色法.....	412
一、碱性过氧化氢法.....	363	(一) 脂族硝基的比色测定.....	412
(一) 滴定剩余过量碱法.....	363	(二) 芳族硝基的比色测定.....	414
(二) 测氮法.....	364	(三) 亚硝基的比色测定.....	415
二、胺加成法.....	364	五、原子吸收法.....	416
(一) 伯胺加成法.....	365	(一) 金属锌还原法.....	416
(二) 仲胺加成法.....	366	(二) 金属镉还原法.....	416
三、比色法.....	367	第九节 硝酸基和亚硝酸基的测定.....	418
(一) 偕胺肟酸铁比色法.....	367	一、亚铁盐还原滴定法.....	418
(二) 丁胺-孔雀绿比色法.....	368	(一) 硝酸酯的测定.....	419
(三) 水解-测胺比色法.....	369	(二) 硝化纤维的测定.....	421
四、气相色谱法.....	369	二、金属镉还原法.....	423
第五节 胂基的测定.....	370	三、气体定量法.....	424
一、碱量法.....	370	(一) 汞还原气体定量法.....	425
二、氧化法.....	371	(二) 亚铁盐还原气体定量法.....	428
(一) 碘酸盐氧化法.....	371	四、重量法.....	429
(二) 溴丁二酰亚胺氧化法.....	372	五、气相色谱法.....	430
(三) 硫酸铜氧化法.....	372	第十节 杂环氮基团和总氮量的测定.....	430
三、还原法.....	374	一、杂环氮基团的测定.....	431
四、脎生成法测定酰胂.....	374	(一) 酸碱滴定法.....	431

(二) 络合滴定法·····	432	一、氧化法·····	498
(三) 其他方法·····	433	二、还原法·····	499
二、总氮量的测定·····	437	三、碱量法·····	502
(一) 硫酸消化蒸馏法·····	438	四、气相色谱法·····	503
(二) 硫酸消化直接滴定法·····	440	第五节 亚磺基的测定·····	504
(三) 还原消化法·····	441	一、亚硝酸滴定法·····	505
参考文献·····	442	二、氧化法·····	505
第五章 含硫官能团的测定 ·····	446	三、铁盐法·····	508
第一节 巯基的测定·····	447	四、酸量法·····	509
一、金属盐生成法·····	448	第六节 磺基的测定·····	510
(一) 银量法·····	448	一、酸量法·····	511
(二) 汞量法·····	454	二、两相滴定法·····	513
二、氧化法·····	458	(一) 混合指示剂法·····	514
(一) 碘氧化法·····	458	(二) 亚甲蓝指示剂法·····	516
(二) 铜氧化法·····	461	三、季铵盐电位滴定法·····	517
(三) 其他氧化法·····	463	四、对甲苯胺法·····	518
三、酸量法·····	466	五、碱熔融法·····	520
(一) 酸量直接滴定法·····	466	(一) 亚硫酸盐法·····	520
(二) 汞盐酸量法·····	469	(二) 测酚法·····	521
(三) 银盐酸量法·····	473	六、磺酰卤的测定·····	522
(四) 三硫代碳酸量法·····	474	(一) 水解法·····	522
四、比色法·····	475	(二) 氯苯胺法·····	523
(一) 磷钨酸比色法·····	476	第七节 氨磺酰基的测定·····	524
(二) 双硫脲银比色法·····	476	一、酸量法·····	525
(三) 亚硝化重氮化偶合比色法·····	477	二、金属离子沉淀法·····	528
(四) 硫代亚硝酸酯比色法·····	477	(一) 银盐法·····	528
五、原子吸收法·····	478	(二) 铜盐法·····	529
第二节 硫基的测定·····	479	三、溴代法·····	531
一、氧化法·····	479	(一) 溴化钾-溴酸钾溴代法·····	531
(一) 溴氧化法·····	479	(二) 溴化钾-氯胺T溴代法·····	532
(二) 四乙酸铅氧化法·····	481	(三) 溴丁二酰亚胺溴代法·····	536
二、碱量法·····	483	四、重氮化法·····	537
三、脂族和芳族硫醇混合物的测定·····	483	五、原子吸收法·····	538
四、比色法·····	485	六、磺酰胺混合物的测定·····	538
五、原子吸收法·····	487	第八节 硫代酰胺基的测定·····	540
第三节 二硫基的测定·····	489	一、金属离子脱硫法·····	540
一、还原法·····	489	(一) 银离子脱硫法·····	540
(一) 金属锌还原法·····	490	(二) 汞离子脱硫法·····	541
(二) 三价磷化物还原法·····	491	二、氧化法·····	541
(三) 丁基锂还原法·····	492	(一) 碘氧化法·····	541
(四) 氢化硼钠还原法·····	493	(二) 氯胺T氧化法·····	542
二、氧化法·····	495	第九节 硫脲基的测定·····	544
三、二硫基和硫基混合物的测定·····	497	一、金属离子脱硫法·····	544
第四节 氧硫基的测定·····	498	(一) 银离子脱硫法·····	544

(二) 汞离子脱硫法.....	545	(一) $R-CH\equiv C<$ 型化合物的测定.....	601
二、卤素氧化法.....	547	(二) 芳族化合物的测定.....	602
(一) 在碱性溶液中氧化.....	547	第二节 共轭双键的测定.....	603
(二) 在碳酸氢钠缓冲液中氧化.....	548	一、马来酸酐加成法.....	604
(三) 在酸性溶液中氧化.....	549	二、马来酸酐-硫醇法.....	605
第十节 其他含硫官能团的测定.....	552	三、紫外分光光度法.....	606
一、卤硫基的测定.....	552	(一) 共轭二烯酸的测定.....	606
二、卤烷基的测定.....	552	(二) 共轭和非共轭多烯酸的测定.....	607
三、硫代硫酸基的测定.....	553	第三节 α,β -不饱和化合物的测定.....	612
四、硫代磷基的测定.....	553	一、吗啉加成法.....	612
五、硫代羧基的测定.....	553	二、亚硫酸氢盐加成法.....	616
六、硫酯基的测定.....	555	三、碱化-溴加成法.....	618
七、砷基的测定.....	556	四、氯化溴加成法.....	619
八、二硫代碳酸基的测定.....	556	第四节 乙烯基化合物的测定.....	621
九、三硫代碳酸基的测定.....	558	一、乙酸汞加成酸量法.....	621
十、二硫代氨基甲酸基的测定.....	559	(一) 氯化钠室温法.....	621
十一、秋兰姆基的测定.....	560	(二) 溴化钠低温法.....	623
参考文献.....	561	二、乙酸汞加成碱量法.....	624
第六章 碳碳不饱和官能团的测定	565	(一) 在水溶液中.....	624
第一节 烯键基的测定.....	565	(二) 在非水溶液中.....	626
一、卤素加成法.....	566	三、碘量法.....	627
(一) 溴气法.....	571	第五节 炔键基的测定.....	628
(二) 溴化钾-溴酸钾的溴加成法	572	一、银盐酸量法.....	629
(三) 三溴络合物的溴加成法.....	575	(一) 在水溶液中.....	629
(四) 硫酸吡啶二溴溴加成法.....	577	(二) 在非水溶液中.....	632
(五) 溴化碘加成法.....	580	二、银盐银量法.....	633
(六) 溴丁二酰亚胺加成法.....	583	三、亚铜盐法.....	635
(七) 氯化碘加成法.....	584	(一) 滴定法.....	635
(八) 高聚物不饱和度的测定.....	588	(二) 比色法.....	636
二、氧加成法.....	590	四、汞盐法.....	636
三、硫化氰和硫氰酸碘加成法.....	592	(一) 一取代基乙炔衍生物的测定.....	636
(一) 硫化氰加成法.....	592	(二) 二取代基乙炔衍生物的测定.....	637
(二) 硫氰酸碘加成法.....	595	(三) 紫外分光光度法.....	638
四、氢加成法.....	595	五、水化法.....	640
(一) 一般氢加成法.....	596	(一) 肟化法.....	640
(二) 氢化硼钠氢加成法.....	598	(二) 比色法.....	641
五、紫外分光光度法.....	600	六、氢加成法.....	641
(一) 碘络合物法.....	600	参考文献.....	642
(二) 溴加成法.....	600		
六、比色法.....	601		

第一章 绪 论

有机官能团定量分析是目前定量测定有机化合物的重要手段,广泛应用于有机合成产品和有机天然产品生产中的原料和中间产物的控制分析,以及商品成品的质量分析。在有机化学反应机理的研究和有机化合物的结构剖析中,也是不可缺少的手段。

本章将概述有机官能团定量分析的特性、基本方法以及改进和建立有机官能团定量分析方法的途径等。

一、有机官能团定量分析的特性

官能团是化合物分子中比较活泼且易发生化学反应的原子或原子团,具有一定的特征,通常是决定化合物主要性质的重要因素。有机官能团定量分析就是通过分子结构中特征性最明显的原子或原子团,进行定量分析。含有相同官能团的化合物具有相似的性质。但是,官能团特有的性质常因其所在化合物分子结构不同或同时含有其他官能团等原因,在性质上有所改变,反应活性受到影响,不能充分表现其特性,甚或失去其特有的某些性质。这是使有机官能团定量分析变得复杂的原因之一。对某一类官能团,没有一个普遍适用的定量分析方法。往往需要根据化合物的分子结构,选用适当的方法,或在某个通用方法的基础上,改变试剂浓度、反应温度、反应时间和反应介质等操作条件,以求得满意的结果。

分子结构对官能团反应活性的影响,主要决定于电子效应和立体效应。化合物键中或某些原子上的相对电子云密度会影响官能团的反应活性,而这些影响因素又可以被空间位阻所改变甚至取消。

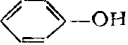
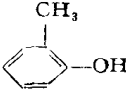
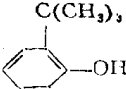
电子效应主要包括诱导效应和共轭效应。例如羧酸、酚类和胺类等分子中取代基的电子效应对其酸碱性的影响是比较明显的,如有硝基、卤素等吸电子基团取代,则使羧酸和苯酚的酸性增强,使胺类碱性减弱;如有烷基等斥电子基团取代,则其作用相反。取代基的数目和位置也有很大影响,取代基数目越多影响越大。如三硝基酚的 pK_a 为0.33;二硝基酚的 pK_a 约在3.7~6.7;一硝基酚的 pK_a 约在7.2~8.4,而苯酚的 pK_a 为10.02。当 pK_a 小于8时,在水溶液中可以用碱标准溶液滴定, pK_a 大于8时,就有困难。在脂族化合物中,取代基越靠近羧基或氨基,影响就越显著。在芳族化合物中,苯环上的邻位取代基的影响通常要比相应的间位和对位异构体大些。在苯胺的环上有吸电子基取代时,碱性减弱,尤其是在邻位。如邻硝基苯胺的 pK_a 为0.3,对硝基苯胺的 pK_a 为1.0,而苯胺的 pK_a 为4.6。当在氨基的邻位或对位有硝基取代时,通过诱导效应和共轭效应,使与氨基直接相连的碳原子上的电子云密度降低,使氮原子上的电子云更移向苯环,而减弱碱性。

一般碳碳双键不易发生亲核加成反应。但当有氰基、羰基、羧基、酯基和卤素等吸电子基取代时,由于共轭效应而可与吗啉、亚硫酸氢钠等发生亲核加成。利用这个反应可以测定 α, β -不饱和化合物(参阅第六章第三节)。

在脂族胺中,由于烷基的斥电子诱导效应,使氮原子上的电子云密度增加,据此脂族胺碱性的强弱应依次为:叔胺>仲胺>伯胺。但是由于氨基氮原子上相连基团的立体效应,使叔胺的碱性减弱。因此,脂族胺碱性的强弱实际上依次为仲胺>伯胺>叔胺。

在用乙酰化法测定醇羟基时（参阅第二章第一节的“一”），由于与羟基相连基团的立体效应，反应活性依次为伯醇>仲醇>叔醇。从表1-1所列的试验数据^①，还可以看到，相连的基团越多越大，空间位阻越大，羟基的活性就越差。如甲醇、乙醇和2,2-二甲基丙醇等均为伯醇。在吡啶中乙酰化时，其反应率分别为87%，45%和38%（参阅表1-1）。但在乙酸乙酯中，在高氯酸催化下，伯醇和仲醇的反应率可达100%。于此可见，溶剂和催化剂会影响反应速度。因此，分子结构对官能团反应活性的影响，在选择适当的反应条件下，是可测得满意的结果的。

表 1-1 乙酰化法测定醇^①

类 别	醇 类	反应率 (%), 不加酸		反应率 (%), 0.15M高氯酸	
		乙酸乙酯	吡 啶	吡 啶	乙酸乙酯
伯 醇	甲醇CH ₃ OH	66	87	100	100
	乙醇CH ₃ CH ₂ OH	25	45	100	100
	2,2-二甲基丙醇 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17	38	95	100
仲 醇	异丙醇 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	5	10	80	100
	二异丁基醇 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ OH } \text{CH}_3 \end{array}$	2	7	64	100
	环己醇 	0	0	75	100
	2-甲基环己醇 	0	0	60	100
	2-特丁基环己醇 	0	0	7	100
叔 醇	2-甲基异丙醇 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0	0	0	70

① 4mmol醇试样与乙酸酐+溶剂 (1+3)，在室温反应5min。

有机化合物的数量已大大超过无机化合物，而且还在不断地发展，目前已确定结构的有机化合物已超过二百万。有机官能团的数目，如作仔细的分类，将超过一百种，其中有些官能团在性质上是相似的。因此在测定某一官能团时，另外的某些官能团会干扰。这些也是使有机官能团定量分析比较复杂和困难的原因。

关于干扰物的消除、反应速度的加快和溶剂的选择等问题均将在本章中作简要的讨论，以期有助于结合实际待测定的试样，改进现有测定方法和研究新的测定方法。

二、有机官能团定量分析的基本方法

根据官能团的物理特性和化学特性进行定量分析，可以分作物理分析法和化学分析法两大类。物理分析法正在不断地迅速发展，显示了很大的优点；化学分析法也在发展，而且仍然占有相当重要的地位。两法应是相互补充，不应偏废。

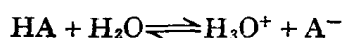
在有机官能团定量分析中，一般是使试剂与待测定组分的官能团起反应，定量测定反应生成物或是定量测得试剂所消耗的量，由此计算该组分或官能团的含量。试剂的消耗量可以直接测得(如用碱标准溶液滴定测定羧基)，也可以由定量测定反应后剩余过量的试剂求得。由试剂直接定量是较为快速简便的方法。但试剂与官能团之间的反应须在瞬间完成。一种官能团与一种试剂之间的反应，可以用多种方法进行定量测定。

有机官能团定量分析中常用的测定方法可以归纳为下列几种类型，并举例说明如下^[2-5]。

(一) 酸碱中和法

1. 用碱标准溶液滴定

酸HA在水中的强度，即在水中的电离程度，可以由下列平衡来决定：



在水中的平衡常数

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

一般将 K_a 转换成 $\text{p}K_a (= -\lg K_a)$ ，如乙酸在25℃水中， K_a 为 1.79×10^{-5} ，则 $\text{p}K_a = 4.76$ 。 $\text{p}K_a$ 的数值越小，酸性越强。表1-2列出了有机化合物中酸性官能团的平均 $\text{p}K_a$ 值^[6]。由此表可大致预测某一种酸是否可与某一种碱起反应。一般地说，任一种酸可与表中位于其下的碱起反应，不与位于其上的碱起反应。 $\text{p}K_a$ 小于8的酸和 $\text{p}K_a$ 大于9的碱在水溶液中，可以分别用碱或酸标准溶液定量滴定。应予以注意的是当温度，尤其是反应介质发生变化时，各官能团的 $\text{p}K_a$ 会发生变化，相对的位置(次序)往往也会发生变化。分子结构对酸性的影响因素，主要是A的电负性以及和HA比较，使 A^- 稳定的各项因素。例如甲酸的 $\text{p}K_a$ 为3.77，部分是由于羰基的吸电子性，增强了与质子相连的氧原子对电子的亲合力。尤为重要是离解后生成的甲酸阴离子比未离解的甲酸分子更为稳定。此外，H—A键的强度也有影响，但不是主要的^[7]。

可以用碱标准溶液定量滴定的方法，举例说明如下。

(1) 用碱标准溶液直接滴定

羧酸、磺酸等用碱标准溶液直接滴定时的反应如下式：



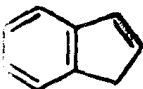
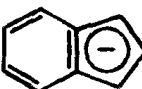
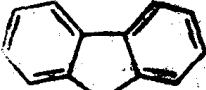
酸酐、酰卤、过酸、烯醇、酚、酰亚胺、氨基酸、硫醇、磺酰胺等在适当的溶剂中，也可以用碱标准溶液直接滴定。常用的碱标准溶液除氢氧化钠外，在非水溶剂中进行滴定时，常用甲醇钠或氢氧化烷基铵的有机溶剂溶液。在某些情况下，也有用三丙胺或N-乙基吡啶的有机溶剂溶液(如测定酸酐中的游离酸)。

(2) 用碱标准溶液滴定剩余过量的试剂

表 1-2 官能团的平均 pK_a

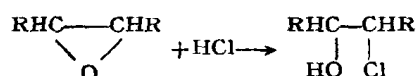
酸	碱	$pK_a^{①}$	酸	碱	$pK_a^{①}$
RNO_2H^+	RNO_2	-12	$R_2CHOH_2^+$	R_2CHOH	-2
$ArNO_2H^+$	$ArNO_2$	-11	$RCH_2OH_2^+$	RCH_2OH	-2
$HClO_4$	ClO_4^-	-10	H_3O^+	H_2O	-1.74
HI	I^-	-10	$Ar-C(=O)NH_2$	$Ar-C(=O)NH_2$	-1.5
$RCNH^+$	RCN	-10	$R-C(=O)OH^+$	$R-C(=O)OH$	-1.4
$R-C(=O)OH^+$	$R-C(=O)OH$	-10	HNO_3	NO_3^-	-1.4
H_2SO_4	HSO_4^-		$R-C(=O)NH_2$	$R-C(=O)NH_2$	-0.5
HBr	Br^-	-9	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.99
$Ar-C(=O)OH^+$	$Ar-C(=O)OH$	-7.4	HF	F^-	3.17
HCl	Cl^-	-7	$HONO$	NO_2^-	3.29
$ArOH_2^+$	$ArOH$	-7	$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	3~5
RSH_2^+	RSH	-7	$ArNR_2H^+$	$ArNR_2$	3~5
$Ar-C(=O)OH^+$	$Ar-C(=O)OH$	-7	$RCOOH$	$RCOO^-$	4~5
$Ar-C(=O)OH^+$	$Ar-C(=O)OH$	-7	$HCOCH_2CHO$	$HCOCH_2CHO$	5
$R-C(=O)OH^+$	$R-C(=O)OH$	-7	H_2CO_3	HCO_3^-	6.35
$R-C(=O)OH^+$	$R-C(=O)OH$	-7	H_2S	HS^-	7.00
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	-6.5	$ArSH$	ArS^-	6~8
$R-C(=O)OH^+$	$R-C(=O)OH$	-6.5	$CH_3COCH_2COCH_3$	$CH_3COCH_2COCH_3$	9
$R-C(=O)OH^+$	$R-C(=O)OH$	-6	NH_4^+	NH_3	9.24
$Ar-C(=O)OH^+$	$Ar-C(=O)OH$	-6	$ArOH$	ArO^-	8~11
$Ar-O^+-R$	$Ar-O-R$	-6	RCH_2NO_2	$RCHNO_2$	10
$CH(CN)_3$	$^-C(CN)_3$	-5	R_2NH^+	R_2N	10~11
Ar_3NH^+	Ar_3N	-5	RNH_3^+	RNH_2	10~11
$H-C(=O)OH^+$	$H-C(=O)OH$	-4	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.33
$R-O^+-R$	$R-O-R$	-3.5	RSH	RS^-	10~11
$R_3COH_2^+$	R_3COH	-2	R_2NH_2	R_2NH	11
			$NCCH_2CN$	$NCCHCN$	11
			CH_3COCH_2COOR	$CH_3COCHCOOR$	11
			$EtOOCCH_2COOEt$	$EtOOCCHCOOEt$	13
			H_2O	OH^-	15.74
					16

续表

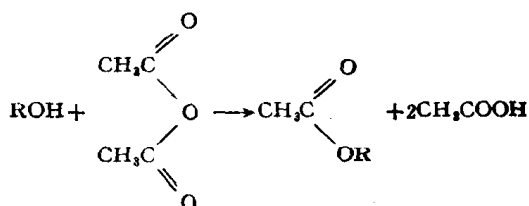
酸	碱	$pK_a^{①}$	酸	碱	$pK_a^{①}$
$RCONH_2$	$RCONH^-$	17	$HC\equiv CH$	$HC\equiv C^-$	25
RCH_2OH	RCH_2O^-	18	$ArNH_2$	$ArNH^-$	25
R_2CHOH	R_2CHO^-	18	Ar_3CH	Ar_3C^-	31.5
R_3COH	R_3CO^-	19	Ar_2CH_2	Ar_2CH^-	33.5
$ArCOCH_2R$	$ArCOCH^-R$	19	NH_3	NH_2^-	34
$RCOCH_2R$	$RCOCH^-R$	20~21	$ArCH_3$	$ArCH_2^-$	35
		20	$CH_3CH=CH_2$	$[CH_2-CH=CH_2]^-$	35.5
		23	$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH^-$	36.5
$ROOCCH_2R$	$ROOCCH^-R$	24.5	PhH	Ph^-	37
RCH_2CN	RCH^-CN	25	环- C_3H_6	环- $C_3H_5^-$	39
			CH_4	CH_3^-	40
			C_2H_6	$C_2H_5^-$	42
			$(CH_3)_2CH_2$	$(CH_3)_2CH^-$	44
			环- C_6H_{12}	环- $C_6H_{11}^-$	45

① 大体上是按酸性由强到弱排列的。 pK_a 值为黑体字的,是精确值,其余为大约的平均值。比 H_3O^+ 强($pK_a \leq -2$)和比 H_2O 弱($pK_a > 16$)的酸,其 pK_a 值和相对次序不一定确切。又所有 pK_a 值是相对于水而定的,适用于在水溶液中(或无有机溶剂存在下)的酸碱反应。如有溶剂存在, pK_a 值和相对次序往往会发生很大的变化。

α -环氧化合物与盐酸反应



完全后,用碱标准溶液滴定剩余过量的盐酸。伯醇和仲醇与乙酸酐起乙酰化反应

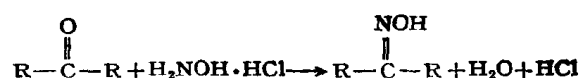


剩余过量的乙酸酐经水解,再用碱标准溶液滴定(包括乙酰化反应生成的乙酸)。此类测定方法一般均同时进行试剂空白试验,由空白试验与试样测定所耗碱标准溶液之差值,求算试样所耗碱标准溶液的量。

邻醇羟基用高碘酸氧化,共轭双键用马来酸酐加成,醛与亚硫酸钠和硫酸反应后,用碱标准溶液滴定剩余过量的试剂。

(3) 用碱标准溶液滴定反应生成的酸

羰基与盐酸羟胺缩合释出盐酸,

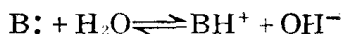


然后用碱标准溶液滴定。炔氢与硝酸银或高氯酸银释出酸;巯基与硝酸银反应释出酸;羧酸

盐用阳离子交换释出酸等，都可用碱标准溶液滴定。

2. 用酸标准溶液滴定

碱B:在水中的强度可以由下列平衡来决定，



在水中的平衡常数

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B:]}$$

为了使酸碱统一在一个简单而连续的标度上，一般也用 K_a 和 pK_a 来表述碱的强度。为此可参考下列反应的平衡：



据此平衡常数

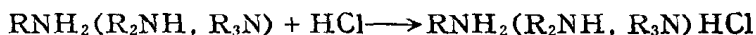
$$K_a \approx \frac{[B:][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

K_a 和 pK_a 是衡量碱B:的共轭酸 BH^+ 的酸性强度，也就是衡量 BH^+ 是否易分离出质子，反过来也就是衡量B:吸收一个质子的难易。 BH^+ 作为酸的酸性越强，则B:作为碱的碱性就越弱； BH^+ 的 pK_a 值越小，碱B:就越弱。以此表示碱的强弱时，应写成 pK_{BH^+} ，一般习惯地简化为 pK_a 。

可以用酸标准溶液定量滴定的方法，举例说明如下。

(1) 用酸标准溶液直接滴定

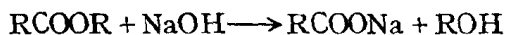
这是测定碱性官能团最简便的方法。用酸标准溶液滴定胺，是测定总胺量常用的方法。其反应如下：



氮杂环、植物碱、嘌呤类、嘧啶、噻唑类、脒、胍、酮亚胺、胺的硫酸盐或硝酸盐、羧酸碱金属盐、脲、酰胺、磺酰胺、亚砷、取代磷等在适当的溶剂中，都可以用酸标准溶液直接滴定。常用的酸标准溶液除盐酸和硫酸外，在非水溶剂中进行滴定时，多用高氯酸的冰乙酸溶液。

(2) 用酸标准溶液滴定剩余过量的试剂

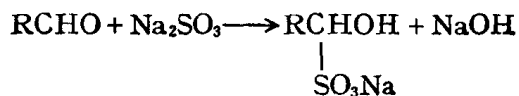
用碱皂化酯，然后用酸标准溶液滴定剩余过量的碱，可算是此类测定方法的典型例子。反应如下：



伯醇和仲醇用乙酰化法生成的酯和叔醇用甲酰化法生成的酯，均可分离酯后再皂化。酰氨基用碱皂化，醛与过氧化氢和碱反应后剩余的碱以及酸酐、异氰酸酯和异硫氰酸酯与胺反应后剩余的胺等，都可用此类方法测定。

(3) 用酸标准溶液滴定反应生成的碱

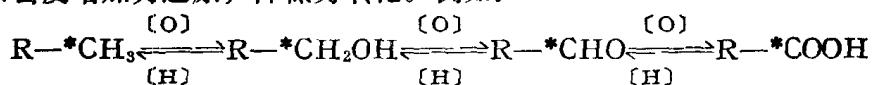
如醛与中性亚硫酸钠反应，释出氢氧化钠，再用酸标准溶液滴定。



植物碱盐可用阳离子交换释出碱，用酸标准溶液滴定。

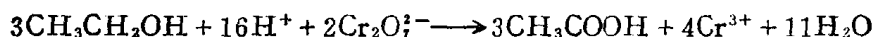
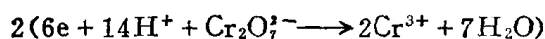
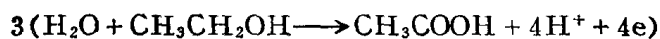
(二) 氧化还原法

有机化合物的氧化还原反应不象无机化合物那样容易下个明确一致的定义。通常认为某原子的电子云密度增加为还原；降低为氧化。例如：



或者说，与氢原子形成新的键常称为还原；脱氢形成重键或碳原子与氧、氮、硫和卤素等电负性强的原子形成新的键，常称为氧化。

可用离子-电子法平衡有机氧化还原反应。例如：



1. 氧化法

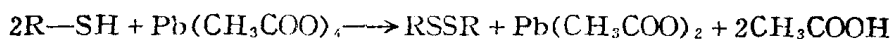
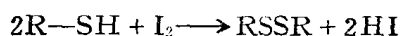
利用氧化还原反应定量测定有机官能团时，大多采用无机氧化剂或还原剂，常见的主要氧化剂如表1-3所示。

表 1-3 有机氧化还原中常用的氧化剂

氧化剂	还原生成物	电子变化	氧化剂	还原生成物	电子变化
$\text{Cr}^{6+}(\text{CrO}_3, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$	Cr^{3+}	3	O_2	O^{2-}	4
$\text{Mn}^{7+}(\text{KMnO}_4)$	$\text{Mn}^{4+}(\text{MnO}_2)$	3	H_2O_2	H_2O	2
$\text{Mn}^{7+}(\text{KMnO}_4)$	Mn^{2+}	5	RCO_3H	RCOOH	2
$\text{Mn}^{4+}(\text{MnO}_2)$	Mn^{2+}	2	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}(\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2)$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	2
$\text{Fe}^{3+}[\text{FeCl}_3, \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe^{2+}	1	$\text{Se}^{4+}(\text{SeO}_2)$	Se	4
$\text{Pb}^{4+}[\text{Pb}(\text{OAc})_4]$	Pb^{2+}	2	$\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{O})$	Ag	1
$\text{I}^+(\text{HIO}_4)$	I^{5+}	2	$\text{Cu}^{2+}(\text{Cu}^{2+}\text{盐})$	Cu^+	1

(1) 用氧化剂标准溶液直接滴定

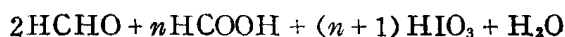
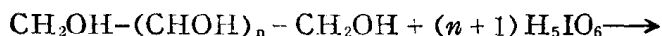
巯基可以用碘、硫酸铜和四乙酸铅等标准溶液直接滴定。



最常用的氧化剂标准溶液为碘和溴，硫醚、二硫化物、芳伯胺和肼等均可用溴标准溶液直接滴定。

(2) 用还原剂标准溶液滴定剩余过量的氧化剂

一般有机化合物的氧化还原反应比较缓慢，因此多用加入过量的氧化剂，然后用还原剂标准溶液反滴定。如上例的某些巯基化合物可以在加入过量的碘溶液后，用硫代硫酸钠标准溶液反滴定；在加入过量的硫酸铜溶液后，用巯基乙酸标准溶液反滴定；在加入过量的四乙酸铅溶液后，用碘量法测定。又如邻醇羟基化合物用高碘酸氧化后，



剩余过量的高碘酸可与碘化钾反应，释出碘^①，

① 反应生成的高碘酸与碘化钾反应也释出碘。

