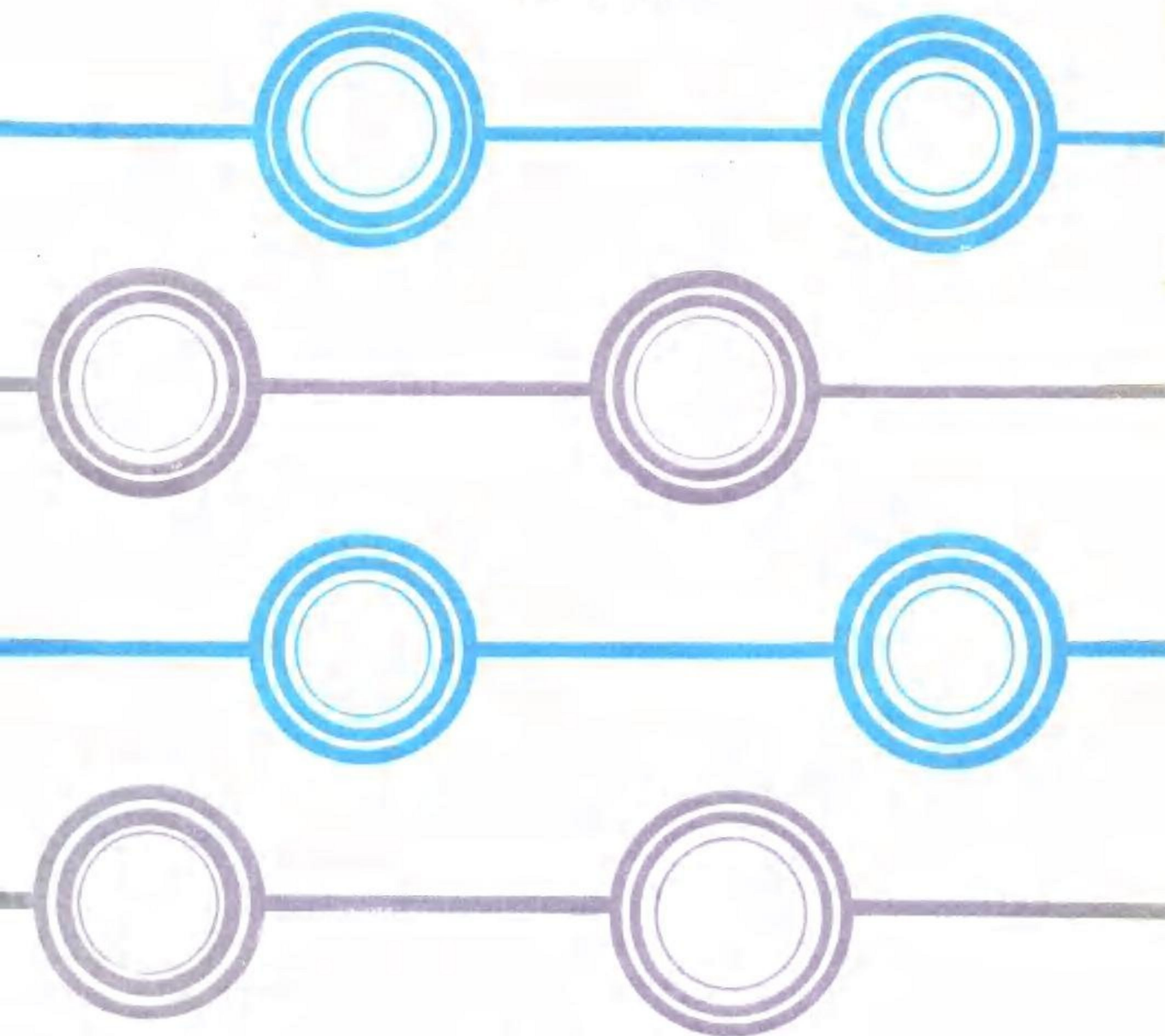


有机分析基础

阎长泰 编



高等教育出版社

有机分析基础

阎长泰 编

711100100

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是作者在山东大学多年教学的基础上编写而成的，全书介绍了有机分析化学这门学科的基础知识，可使读者在有限的学时内了解必要的内容。

全书分十五章叙述，主要内容为化学分析法、波谱法、色谱法。

本书可供高等学校化学专业作教学用书，也可供其他有关人员参考。

本书由兰州大学陈耀祖同志审阅。

有机分析基础

阎长泰 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

高等教育出版社激光照排技术部照排

高等教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 17.75 字数 400 000

1991年10月第1版 1991年10月第1次印刷

印数 0 001—2 640

ISBN7-04-003387-9/O·1035

定价 6.80 元

编者的话

有机分析化学的迅速发展特别是本世纪六十年代末期以来的急剧进步,使其成长为一门既有历史渊源又有新鲜内容的学科。它的原有基础是以化学方法为依据,对有机化合物的定性鉴定和其组成元素及官能团的定量测定,而其新增内容则是包括波谱法和色谱法在内的仪器分析方法。因此,这门学科所包括的原理、实验技术、分析问题及解决问题的能力锻炼等等,对于一个有机化学或分析化学工作者,都是值得十分重视和熟知的。

化学方法至今仍是工厂实验室使用的主要方法,其目的是化合物的鉴定,原料、中间体及产品主要成分的测定等,但这些工作是与紫外、红外波谱法以及薄层色谱和气相色谱法等相结合来进行的。至于新合成化合物和天然有机化合物的化学结构式的建立与其纯度的确定,虽也离不开化学方法,但主要分析工具却是红外、核磁共振、质谱、薄层色谱、气相色谱、高效液体色谱诸项仪器。这都说明有机化合物的定性和定量分析是需要几种方法结合进行的,化学分析法和仪器分析法两者是相互补充的、相互结合的,不可忽略任何一方,也不宜强调任何一面。

有机分析化学的专著已有若干本,有的是学校使用的教科书,有的是实际工作需要的专著。本书是试图将这门学科的基础内容编在一起,以便读者在有限的学习时间内了解必要内容之所在,同时也可窥见这门学科的概貌。为此在编写内容上大体分为三大部分:第一部分为化学分析法,包括一至五章,这部分的内容可以满足简单化合物的定性鉴定要求。第二部分是波谱法,主要是为了建立化合物的分子结构式。第三部分为色谱法,这些方法不但可作为混合物或化合物的分离提纯的有力手段,而且也是化合物的定性鉴定和定量测定的重要技术。至于以化学分析法为主的元素和官能团的定量分析部分,陈耀祖教授编写的《有机分析》一书中已有阐述,本书不再重复。

读者如愿对本门学科取得更广泛、更详细的和更深入的了解,建议阅读下列著作:

陈耀祖:有机分析,高等教育出版社,(1981)。

施耀曾等:有机化合物光谱和化学鉴定,江苏科学技术出版社(1988)。

宁永成:结构鉴定与有机波谱学,清华大学出版社(1989)。

陈贻文等:有机仪器分析,湖南大学出版社(1987)。

M. Večera and J. Gasparic: Defection and Identification of Organic Compounds, Plenum Press, New York, U. S. A. (1976).

L. Mazor: Methods of Organic Analysis, Elsevier Scientific Publishing Company, Inc., New York, U. S. A. (1983).

姚海文译:西尔弗斯坦等著,有机化合物的光谱鉴定,第二版,科学出版社(1988)。

丁新腾译:R. L. Shriner等著,有机化合物系统鉴定法,复旦大学出版社(1987)。

黄宪、陈振初译:凯勒·威廉著,有机定性分析,浙江科学技术出版社(1985)。

F. Scheinmann (ed.): An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds, 2 vols., Pergaman Press, Oxford, England (1974).

洪山海：光谱解析法在有机化学中的应用，科学出版社(1980)。

沈淑娟、方绮云：波谱分析的基本原理及其应用，高等教育出版社(1988)。

C. F. Pook and S. A. Schuette: Contemporary Practice of Chromatography, Elsevier Science Publisher, B. V., Amsterdam, Netherlands (1984).

达世禄：色谱学导论，武汉大学出版社(1988)。

周同惠等：纸色谱和薄层色谱，科学出版社(1989)。

由于编者水平所限，错误和缺点在所难免，尚祈读者给予批评指正。

目 录

编者的话	1
第一章 初步试验及元素定性分析	1
第二章 物理常数的测定	8
第三章 官能团的化学鉴定与红外波谱特征	18
第四章 有机化合物的分离与提纯	33
第五章 衍生物的制备	45
波谱鉴定法	64
第六章 电磁辐射及其与物质的作用	64
第七章 紫外分子吸收波谱法	71
第八章 红外吸收波谱法	86
第九章 核磁共振波谱法	121
第十章 质谱法	153
第十一章 以波谱法为依据推断分子结构式	187
第十二章 色谱法	200
第十三章 气相色谱法	206
第十四章 高效液体色谱法	223
第十五章 薄层色谱法	248
附录	259

第一章 初步试验及元素定性分析

依照对有机化合物的初步观察结果是能够对它们有所认识的，并可为进一步的检验和鉴定工作提供重要信息。初步试验包括臭、色、结晶状态、灼烧试验等等。

§1.1 灼烧试验

灼烧试验可提供一有机化合物是否具有不饱和键及金属元素的信息。

将0.1g左右的有机化合物放置于灼烧管内或瓷坩埚盖上，以火焰加热使其燃烧。从火焰上移开管或盖，观察灼烧特征，即有机物燃烧情况。燃烧完全的火焰表示是一饱和脂肪族化合物，发烟状火焰则表示是一芳香族或一不饱和化合物。卤化物燃烧时火焰也带有烟。蓝色火焰代表有机物含有氧，焦味表明有机物可能是糖或蛋白质，如是蛋白质则有二氧化硫气味。

灼烧后留有残渣表示有机化合物中含有金属元素，对残渣应以检出金属元素的方法进行试验。在大多数情况下，可于残渣中加入一滴浓盐酸，再一次灼烧之。从火焰燃烧的颜色可以作出判断。

§1.2 颜色的检察

大多数纯有机化合物是无色的，在放置一段时间后则可因形成杂质而带有颜色。

有色纯有机化合物具有一个或多个发色团，例如亚硝基、硝基或偶氮基，也可能具有四个或五个的共轭双键，或者是醌型化合物。如果含有发色团的有机分子中连有助色团，则颜色加深。在附录的熔点表中列有化合物的颜色以供参考。

§1.3 气味的审评

有些有机化合物具有特征气味，因而也为其检出和鉴定提供了参考信息。例如硝基苯即有杏仁香气。表1.1列出一些化合物的特征气味，但是应当提出的是气味很难确切地以文字表达之，而最好的办法是亲自闻之并“记住”其特征气味。但在实践时应注意化合物的毒性，例如硝基苯是有毒性的，切勿长时间地接触之，审评其臭气时应按照实验室规定操作进行。

表 1.1 一些化合物的特征气味

特征气味	化合物
醚香型	乙酸乙酯、乙醇、丙酮、乙酸戊酯
芳香型、杏仁香	硝基苯、苯甲醛、苯基氰
樟脑香	樟脑、百里酚
柠檬香	柠檬醛、乙酸沉香酯

特征气味	化合物
脂香型,花香香	萘品醇、邻氨基苯甲酸甲酯
百合香	苯乙烯、胡椒醛
香草香	香草醛、尚香醛
麝香型	麝香酮、麝香精、三硝基异丁基甲苯
大蒜臭型	二乙硫
二甲肿臭型	四甲二肿、三甲胺
焦臭型	苯胺、异丁醇、苯、甲苯、邻甲氧基苯酚
哈臭型	甲庚酮、癸酸、戊酸
麻醉型	吡啶
秽臭型	吡啶、粪臭素

§ 1.4 元素定性分析

未知样品元素组成的确定是有助于对其鉴定的。杂原子的存在则表明有机分子是较复杂的,而且显示特殊性质,但不含杂原子的有机分子并不一定是结构简单的化合物。有机化合物中不含氧时的最大可能性为一脂肪烃或芳烃。如在一有机分子中检出含有氮,此化合物可能来源动植物界,而含有氨基时更表明如此。但含有卤素的有机物就很少是自然界的产物。含硫有机物多数来自石油和泥煤,而含磷者很可能是除莠剂,含有硅原子者属于元素有机化合物的范畴,有机分子中含有金属则是金属有机化学所讨论的领域。

在进行元素定性分析时,首先需要破坏有机物的共价键使之转化为离子型化合物,这一步称为无机化合物化。其次是用简单的、灵敏的化学反应进行元素检出。为此只以少量的样品经无机化合物化而得残留物,再将残留物溶于1—2 mL水中即可。对于易挥发性的和遇热易分解的样品,需要在一密闭器皿中予以无机化合物化。

无机化合物化过程中时常形成气体,对气体的测试也可检出样品的部分组分,图1.1所示的简易的费格氏仪器对此十分方便,因为以此仪器在无机化合物化的同时能够进行检出工作。

在有机化合物的无机化合物化时可以氧化剂处理样品,浓硝酸、浓硫酸加重铬酸钾、过氧化钠、碳酸钠加硝酸钠、高锰酸钾、二氧化锰、氧化钴(Co_3O_4)、氧化铜等都可使用,其氧化力按所述顺序递减。

还原剂也能用于有机分子之无机化合物化,优先采用的还原剂是碱金属钠或钾,其熔点低于 100°C 。经典的无机化合物化法是以金属钠为还原剂,故称为钠熔法,也称为拉森尼氏试验。图1.2是钠融法装置,用一带球的直径4—5 mm、长40—50 mm的薄壁玻璃管,球内置入0.5—2 mg样品,并塞入2—3 mm立方金属钠,再于球的上部玻璃管处塞入一小段塞子状金属钠以防止分解产物迅速逸出。用小火焰徐徐加热至反应开始,再加热20—30 s。然后迅速把红热状态的熔融管的球部放入盛有1 mL水的小试管内。玻璃破裂,熔融物溶于

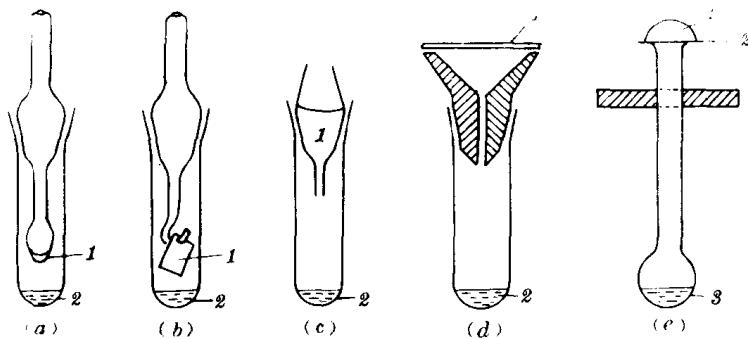


图 1.1 微量分析仪器

- (a) 1—液滴, 2—分析溶液; (b) 1—滤纸, 2—分析溶液;
 (c) 气体产物的检出, 1—滤纸附于瓶塞, 2—分析溶液;
 (d) 瓶塞内试剂检出气体物质, 1—试纸, 2—分析溶液;
 (e) 加热检出, 1—盖滤纸条用表面皿, 2—浸有试剂的滤纸,
 3—试验溶液。

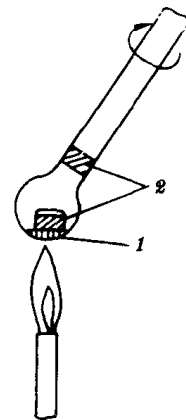


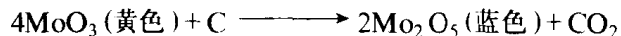
图 1.2 有机化合物分解法

- 1—样品, 2—金属钠或钾

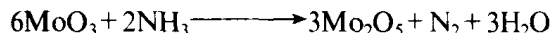
水, 煮沸片刻, 过滤得澄清溶液用于元素的检出。在熔融过程时可能发生类似爆炸的现象, 为硝基物的特点。

注意: 金属钠极为活泼, 与水剧烈作用, 与醇及其它化合物也有作用, 使用时必须十分小心, 切勿触及皮肤。在熔融时要带防护眼镜以防意外。

(1) 碳的检出 有机物燃烧时的明亮火焰在大多数情况下即是存在有碳的象征。然而以碳的还原性为基础的灵敏化学反应则有:

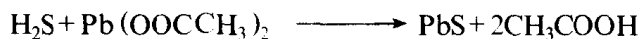
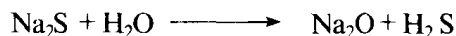
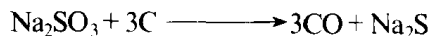


值得注意的是具有还原性质的物质和铵盐也呈现同样现象:



操作步骤是将样品置于一 $7 \times 75 \text{ mm}$ 硬玻管内, 再填入粉末状 MoO_3 至试管的一半体积。抽出试管内空气或通入惰性气体把管内空气排出, 然后将试管放置成倾斜状, 并从上到下逐步加热。试管底部显示的蓝色环表明含有碳元素, 环的厚度与样品的含碳量成正比。

(2) 氢的检出 检出有机物中含有氢元素的灵敏方法是按照氢与有机物中含有的氧在加热时生成水来进行的。其反应是



具体方法是把样品和其量的五倍的无水亚硫酸钠混合, 然后置入一长颈烧瓶中。将浸有乙酸铅溶液的滤纸条环绕于瓶塞上, 加热烧瓶至红热。如滤纸条显黑色则表示有机物中含有

氢元素。

(3) 氧的检出 较灵敏的检出法是以四硫氰化钴(II)酸钾 $[K_2Co(SCN)_4]$ 与含氧有机化合物作用形成鲜蓝色为依据。试剂为 $K_2Co(SCN)_4$ ，它由化学计算量的硫氰化钾与氯化亚钴在研钵中混合研磨，然后用乙醇萃取，过滤，将滤液在水浴上徐徐蒸发则得蓝色菱形针状物，最后以 $CaCl_2$ 吸去水分即为试剂。

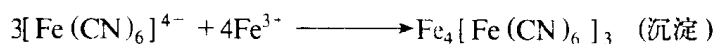
液体样品 取 10 mg 左右的试剂并置入盛有 0.5—1 mL 样品的试管中，塞好，剧烈振荡。出现鲜蓝色为正反应。

固体样品 将 50 mg 左右固体样品置于显微载玻片上，再加 3—5 g 试剂。缓缓加热到混合物熔融。如显鲜蓝色则为正反应。若样品量很少，可采用显微熔点仪进行测试。鲜蓝色来自 $K_2Co(SCN)_4$ 可与含氧有机物形成络合物。

氰化物也呈现鲜蓝色。某些伯胺是有颜色反应的但不显蓝色，某些仲胺及叔胺有淡绿色反应。呋喃和百里酚为负反应，四氢呋喃是正反应。

(4) 氮、硫、卤素和磷的检出 将钠熔法所得之澄清溶液(甲)进行下列试验，这是对固体样品而言。如样品是液体，则于熔融管内放入 2mm 立方形金属钠块，加热使管体积的三分之一充满钠蒸气。此时向管内滴加 0.2 mL 样品，加完后加热 2 min，然后将红热管浸入 15 mL 冷水中，熔融管立即破裂，煮沸 3—4 min，过滤得澄清溶液(甲)，用于下述试验。

(a) 氮的检出 于 1 mL 溶液(甲)中加入 1 mL 10% 的硫酸亚铁溶液，然后加入少许 2 mol/L NaOH 溶液直至生成足量氢氧化亚铁沉淀为止。把溶液煮沸 2 min，冷却，以 2 mol/L H_2SO_4 使溶液呈酸性，则产生沉淀，或形成蓝到绿色的颜色反应。这是有机物中含有氮元素的表现。反应为



(b) 硫的检出 于 1 mL 溶液(甲)中加入 10% 的一亚硝基五氰络铁酸钠 $\{Na_2[Fe(NO)(CN)_5]\}$ 少许，形成由桃红色到紫色的颜色反应表明有机物中含有硫元素。反应为



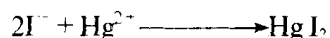
(c) 卤素的检出 于 1 mL 溶液(甲)中加入过量 2 mol/L HNO_3 ，如有有机物中含有氮及 / 或硫，则在通风柜中加热煮沸 5 min 以除去 HCN 及 H_2S 。若有机物中不含氮及 / 或硫，则不需煮沸。使溶液冷却，加入 $AgNO_3$ 水溶液，生成白色到黄色沉淀，表明有机物含有氯、溴或碘。

如果有有机物只含有一种卤素，则于 1 mL 溶液中加入稀 H_2SO_4 使呈酸性，加入 1 mL 三氯甲烷及 2 滴 1% 的次氯酸钠溶液。充分振荡，静置分层。如三氯甲烷层出现褐色溶液，表明有机物中含有溴元素；如显紫色，表明有机物中含有碘元素；如无颜色变化，表明有机物中含有氯元素。

如果含有多种卤素，宜按下列步骤进行试验，以便取得可靠结果：

(i) 于 2 mL 溶液(甲)中加入过量 2 mol/L HNO_3 ，再加入 1 mL 二氯化汞溶液(注意：二氯化汞为剧毒品)。先生成黄色沉淀，放置几分钟后变为橙色或红色沉淀，则表示有机物中含有碘

元素。反应是：



如有机物中含有多个碘原子，就会立即产生橙色或红色沉淀。

(ii) 于试管中加入 2mL 溶液(甲)，再加入等体积的 25% 的铬酸溶液，煮沸 2min。以浸有希夫试剂的滤纸条于试管口测试生成的蒸气。滤纸条颜色变紫则说明有机物含有溴元素。需进行空白试验作为比较。

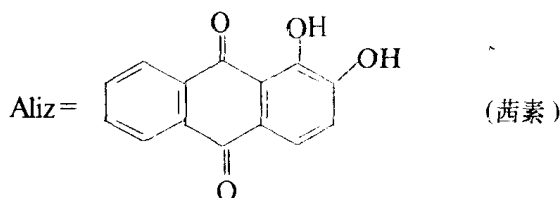
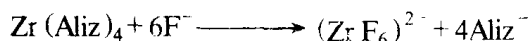
铬酸溶液由重铬酸钾与浓硫酸配制洗液法制备。

希夫试剂：以亚硫酸氢钠使 0.1% 的品红水溶液褪色制成。

(iii) 于 2mL 溶液(甲)中加入过量 2 mol/L HNO_3 ，再加入 AgNO_3 水溶液，过滤收集生成的沉淀，然后将沉淀置入过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$ 溶液中。如沉淀仍然存在，过滤，以稀硝酸使滤液呈酸性，生成白色沉淀，表明有机物含有氯元素。注意：溴化银也溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，溶液经酸化生成暗色沉淀时应认为不是正反应。

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液由 4 体积的碳酸钠饱和溶液和 1 体积的氨水(相对密度 0.88)混合而成。

(iv) 取 2mL 溶液(甲)并加入乙酸使溶液呈酸性，煮沸，冷却。将此溶液滴加在浸有锆-茜素试剂溶液的滤纸上，干后纸条由红紫色变为黄色，表示有机物含有氟元素。反应为：



磷酸银、硫酸银也出现相同现象。

锆-茜素试剂溶液：10mL 1% 茜素乙醇溶液和 10 mL 2% 硝酸锆的 5% 盐酸溶液混合，再稀释到 30 mL。

(d) 磷的检出 于 2mL 溶液(甲)中加入 0.5 mL 浓硝酸，然后加入少许 5% 钼酸铵溶液，于沸水浴中加热 2 min。黄色沉淀表明有机物中含有磷元素。

有机化合物中也含有砷、硅、铝、锡、锑、硼或其它元素，检出这些元素的方法可参考有关书籍，本书中不予叙述。

§1.5 有机化合物的分类——有机化合物在不同溶剂中的溶解行为

有机化合物在各类型溶剂中的溶解行为不只是一种简单的物理过程的结果，而是在溶解过程中溶剂和溶质间也存在着一定的相互作用。表 1.2 所列是将有机物所表现的这一特点与其

分子结构联系起来，从而为鉴定提供可参考的资料。把有机化合物按其溶解行为分为若干组是多年沿用的方法，其优点在于把许多化合物划分为不同的组以便于研究它们。由于有机化合物的数目增长迅速，多官能团化合物按其溶解行为分类也遇到了困难，例如 1,3-二羟基苯是易溶于水的，但在其 4-位上引入一正丁基后则变为难溶于水的化合物。又如 1,2-、1,3-及 1,4-二羟基苯在水中的溶解度于 20℃ 时分别是 31.1%、63.7% 和 6.77%。因此我们以化合物的组成元素分类之，但同时也列出其在各类溶剂中的溶解行为。

表 1.2 有机化合物的溶解行为

	含有 C、H、O 和金属的化合物				备注
	乙醚	水	2 mol/L HCl	2 mol/L NaOH	
酸					
脂肪族	+	+*	+*	+	* 大于 4 个碳原子者不溶
芳香族	+	-	-	+	
金属盐	-	+	±	+	
酚					
一元	+	-*	-	+	* 简单的酚可溶
二元与多元	+	+*	±	+	* 1,3,5-三羟基苯不溶
酚盐	-	+	±	+	
醛与酮					
脂肪族	+	-*	-*	-*	* 小于 4 个碳原子者溶解
芳香族	+	-	-	-	
缩醛	+	±	-*	±	* 发生水解
醇	+	+*	+*	+*	* 小于 4 个碳原子者溶解
糖	-	+	+	+	
多元醇	-	+	+	+	
酯	+	-*	-**	-**	* 小于 4 个碳原子者溶解 ** 可能水解为可溶产物
酸酐	+	±*	-	+	* 脂肪族：+；芳香族：-
内酯	+	-*	-	+	* γ -丁内酯溶解
醌	+	-	-	+	
醚	+	-	-	-	
含有 C、H 的化合物					
烃	+	-	-	-	
含有 C、H、N(O) 的化合物					
胺					
脂肪伯胺	+	+	+	-	
脂肪仲胺	+	+*	+	-*	* 小于 4 个碳原子者溶解
脂肪叔胺	+	±*	+	-	* 可变的

续表

	含有 C、H、O 和金属的化合物				备注
	乙醚	水	2 mol/L HCl	2 mol/L NaOH	
芳香伯胺	+	-	+	-	
芳香仲胺	+	-	+	-	
芳香叔胺	+	-	+	-	
酰胺	-	-*	-	-	* 小于6个碳原子者溶解
N-取代酰胺	+	-	-	-	
亚酰胺	-	-	-	+	
铵盐	-	+	+	+	* 以游离酸之溶解度为依据
硝基化合物	+	-	-	-	
氨基酸	-	±*	±*	±*	* 可变的
芳腈	+	-	+	-	
含有 C、H、S(O) 的化合物					
磺酸	-	+	+	+	
硫醇与硫酚	+	-	-	+	
含有 C、H、P(O) 的化合物					
磷酸酯	+	-	-	-	
含有 C、H、卤素(O) 的化合物					
卤代脂肪烃与卤代芳烃	+	-	-	-	
酰卤	+	+	+	+	* 分解, 脂肪酰卤分解迅速
含有 C、H、卤素、N(O) 的化合物					
季铵盐	-	+	+	+	
有机碱的氢卤酸盐	-	+	+	+	
卤酸盐					
含有 C、H、卤素、S(O) 的化合物					
磺酰卤	+	-	-	-	
含有 C、H、N、S(O) 的化合物					
硫代酰卤	-*	-*	-	+	* 小于3个碳原子者溶解

表中 + 号表示化合物在所给定溶剂中的溶解度大于 5%；- 号代表低于 5%；± 号表示同类化合物中各个成员在所给定溶剂中的溶解度的差别较大。

由上表得知, 有些化合物溶于 2mol/L HCl, 它们是碱性化合物; 有些化合物溶于 2mol/L NaOH, 则是酸性化合物。依此可粗略地把有机化合物分为三大类:

(1) **碱性化合物** 含有氮元素的化合物属于此类者包括伯胺、脂肪仲胺、带支链的芳香仲胺、脂肪叔胺、某些带支链的芳香叔胺与腈。

(2) **酸性化合物** 羧酸、酚、亚酰胺、某些伯硝基化合物及仲硝基化合物、脘、硫醇、硫酚、磺酸、亚磺酸、氨基磺酸、某些二酮与 β- 酮酯属于此类。

(3) **中性化合物** 醛、酮、酯、不活泼酸酐、醇、醚、烃、卤代物、酰胺、腈与硝基化合物的一部分属于此类。它们溶于水和乙醚, 或溶于乙醚而不溶于水。

第二章 物理常数的测定

有机化合物的物理性质可用于它们的鉴定，这些包括熔点、沸点、密度、折射率、在不同溶剂中的溶解度与在不同条件下光的吸收或散射等。前五种可以数字表示，称为有机化合物的物理常数，后一种也可列出数值，一般不列为物理常数，但能用以特征一个有机分子，也能用于识别有机分子中的官能团。本章所述范围只是有关物理常数的测定，以纯化合物为对象测定的，能用于鉴定未知物。如果一未知物的几种适当的物理常数已被测知，仅进行少数的几种化学性质的试验即可足以推断未知物是何化合物。由此可见，物理常数不但可用于鉴定未知物，也能检查有机化合物的纯度。值得指出的是某些物理常数如沸点、密度及折射率等是和分子结构有关的，也是有相互关系的。

有机化合物为数众多而且增加迅速，因而具有相同的或十分接近的物理常数如熔点及沸点的化合物数目时常达 5—10 种，因此迄今只是测定熔点及沸点已是不够充分的了。而从鉴定目的而言，则测定的物理常数必须满足下列要求：

- (1) 数据必须准确、可靠，而且能够重复；
- (2) 适于测试许多化合物；
- (3) 不同化合物的数据之间应有足够差别；
- (4) 应有大量的文献值可以参考；
- (5) 使用的仪器应当简单，测定迅速。

熔点和沸点的测定就符合上述五项要求。

§ 2.1 熔点测定

熔点是物质的固相和其液相处于互相平衡时的温度，而此平衡温度只能以大量的样品和复杂的操作测得。所以实际测量所得温度是接近平衡态时的温度，与平衡温度相差通常不超过 0.5°C 。测得的熔点之准确度受加热速率的影响，因而要求有足够的样品和温度计相接触，缓缓加热和迅速传热。但这些要求是难以满足的，因为实际操作是使用小量样品（约 1mg），温度计不与样品接触而是放在样品附近用一介质传递热量。

(1) **毛细管法测定熔点** 用此法测得的熔点之准确度能够满足制备和合成工作的要求。具体操作是：1—2mg 粉末状样品装填于一硬玻璃、薄壁毛细管内，毛细管内径 1—2 mm，长 30—50mm，厚 2—3 mm，样品应呈紧密状。装填时令盛有样品的毛细管（一端用火焰封闭）通过一根长约 0.5—1 m 的直立在一木板或玻板上的玻管自由地落下。毛细管内壁应是清洗并干燥过，将毛细管和温度计以细金属丝（抗腐蚀的）或橡胶环固定如图 2.1(a) 所示。

初步测试可用一支 $20—250^{\circ}\text{C}$ 的温度计而在精确测定时则用一支刻度为 0.5°C 的温度计，此温度计应能估计到 0.1°C 。

将固定好的温度计和毛细管置入浴中，使毛细管上口在液面之上。液浴以 250—500mL

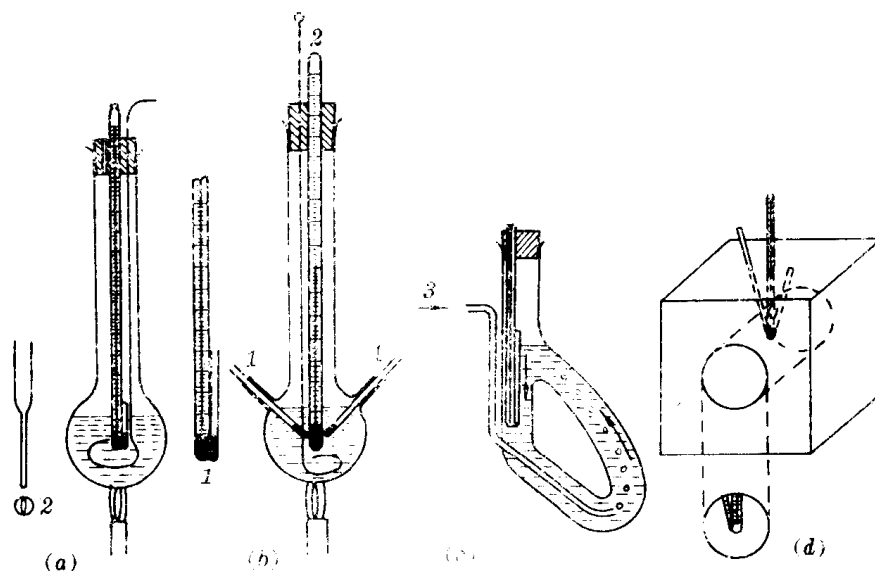


图 2.1 熔点测定法

(a) 克氏瓶法; (b) 带支管克氏瓶法; 1—温度计, 2—毛细管; (c) 均热管, 带空气搅拌, 3—空气
(d) 铜或铝块和温度计及毛细管

的长颈圆底烧瓶为宜, 浴液约为烧瓶体积的 $2/3$ 、温度计的汞球宜恰在浴液的几何中心。温度计以瓶口的软木塞固定, 塞备有两孔, 一孔用于固定温度计, 另一孔用于搅拌棒和加热时气体逸出。于搅拌条件下以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率加热。如样品的约计熔点为已知, 在加热开始时, 加热速率可快些, 但在温度到达约计熔点的 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, 应把加热速率降低到 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下, 最好降低到 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。仔细观察毛细管内样品的状态变化。当结晶状样品坍塌并显透明状时, 记录温度。这一温度一般比熔点高 $0.5\text{--}1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。值得注意的是液浴温度降低后样品能够变成固体, 但不能再用于测定熔点。如用以测定熔点, 则所得数据低于应有熔点, 为此必须使用另一份样品测定之。

图 2.1(c) 是常用的称为提勒熔点管, 常用以测定熔点。熔点管中液体以热传导或通入细空气流方式进行搅拌。

为取得准确熔点, 所用温度计必须校正。标准温度计或表 2.1 所列化合物可用于校正。

表 2.1 一些纯化合物的熔点

化合物	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	化合物	熔点 / $^{\circ}\text{C}$
1-薄荷醇	41.6	水杨酸	157—158
二苯甲酮	48.1	丁二酸	182.7
4-硝基甲苯	51.8	蒽	214.8—215.0
萘	80.04—80.25	丁二酮肟	238.5
香草醛	81.1—81.6	4-硝基苯甲酸	240—241
乙酰替苯胺	113.4—114.2	酚酞	260.7—263
苯甲酸	121.8—122.4	蒽醌	285—286
脲	133.1—133.4	<i>N,N</i> -二乙酰替苯胺	317
非那西丁	133.9—134.4		

(2) 考夫勒显微加热台法测定熔点 毛细管法测定熔点的缺点为：① 样品量较大，因而需要不可忽略的熔化用热量。② 通过溶液进行观察，现象不够清楚。较理想的是观察化合物的各个晶体的熔融以测定熔点，这样既能看到固 - 液相平衡，又能看到晶体形状的变化，而这两点一般是达到熔点时的特征现象。为此需用 $\times 50 - 100$ 倍显微镜和一加热台组成的一套仪器，称为考夫勒显微加热台，或叫显微熔点测定仪，它已广泛采用为熔点测定的仪器，其使用温度范围是 $50 - 260^{\circ}\text{C}$ 。

使用此仪器时，样品用量是 $1 - 2\mu\text{g}$ 和具有不同大小的晶体。加热速率为 $1 - 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，并且尽量使其恒定。在温度到达低于熔点 $1 - 2^{\circ}\text{C}$ 时，小晶体完全熔融，中等大小的晶体之角开始熔融，而大的晶体保持原状。比熔点高 0.5°C 时，晶体完全呈现液滴状。大的晶体与液滴呈平衡时的温度为熔点。这些现象都是在显微镜下观察到的。应当指出，不能用同一样品反复测定。氨基苯甲酸的熔点 (90.5°C) 以此法的测定值可准确到 0.5°C 之内。

有机化合物的水合物显示两个熔点，首先是在加热条件下晶体物溶于水，然后是结晶水被蒸发，液滴凝固进行重结晶，最后是无水化合物的熔点。含有结晶水或结晶醇的有机物在第一个熔点到达之前，由于其与结晶水或醇间的平衡被破坏，晶体变得模糊不清。

(3) 混合物的熔点 纯有机物的混合物的熔点低于其组分的各自熔点，但也能用于鉴定工作，即测定最低共熔点。将样品与所估计的纯化合物按 $1:1$ 比例相混合，如熔点与纯化合物相同，则样品和纯化合物是同一化合物。此法的特点是对于区别熔点极为相似的化合物特别有效。

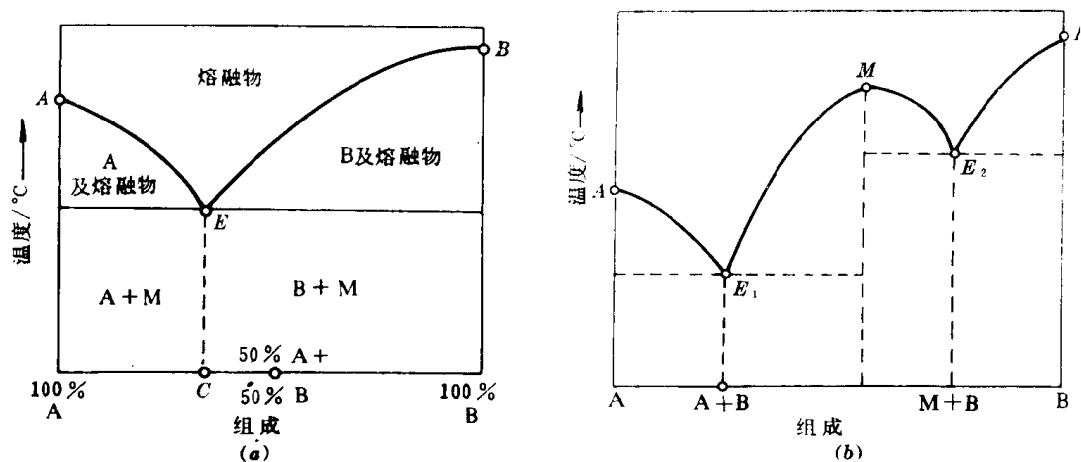


图 2.2 (a) 二元混合物之熔融曲线； (b) 三元混合物之熔融曲线。M 代表低熔混合物

混合有机物的最低共熔点不但与各组分的熔点有关，而且和其组成混合物比例有关如图 2.2 所示。图 2.2(a) 的 A、B 两组分能够完全互溶且不互相反应，不形成混晶，不形成其它分子化合物。图 2.2(b) 则是 A、B 两组分能够形成几种化合物从而出现几个共熔点 (E_1 及

E_2), 其相应的分子化合物是 $A+B$ 和 $B+M$ 。与最低共熔点相对应的混合物称为最低共熔混合物, 而最低共熔点可用于鉴定, 因为它是其组分的特征。表 2.2 列出一些标准化合物用于考夫勒混合熔点的测定。

表 2.2 用于考夫勒混合熔点测定的一些化合物的熔点

化 合 物	熔点 / °C	化 合 物	熔点 / °C
苯	5.49	苯并苯胺	163
乙基- β -萘醚	37	对乙酰氨基水杨酸苯酯	190
偶氮苯	68	二氟基二酰胺	209
二苯酰	95	糖精	228
乙酰替苯胺	115	酚酞	262
非那西丁	135		

用显微熔点测定仪的测定步骤是: 把混合物在显微镜用载玻片上铺成一薄层, 混合物比例是多样的, 一部分是 1:1 的混合物, 其它部分是另外的比例混合。加热时将会观察到混合物的某一部分先熔融, 此温度是最低共熔点。增高温度则大部分熔融, 最终全熔融。

表 2.3 一些有机物的最低共熔点

化 合 物	熔点 / °C	最低共熔点 / °C	
		和乙酰替苯胺混合	和非那西丁混合
脲	135	102	122
丁二酸	135	84	98
非那西丁	135	90	135
丁二酸酐	135.5	79	96
丁烯二酸	136	62	84
苯基丙酸	136	53	71

表 2.4 用于测定混合熔点的化合物

化 合 物	熔点 / °C	使用温度范围 / °C
偶氮苯	68	20—100
二苯甲酰	95	20—120
<i>N</i> -苯甲酰苯胺	163	140—170
对乙酰氨基水杨酸苯酯	190	170—190
1-氟基胍	210—212	190—340
酚酞	263	200—250