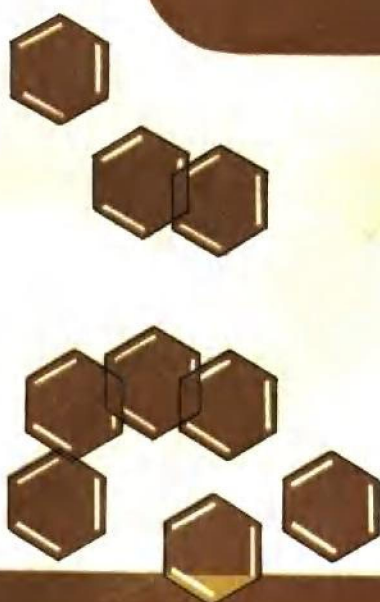


有机定性分析

Youji Dingxing Fenxi



浙江科学技术出版社



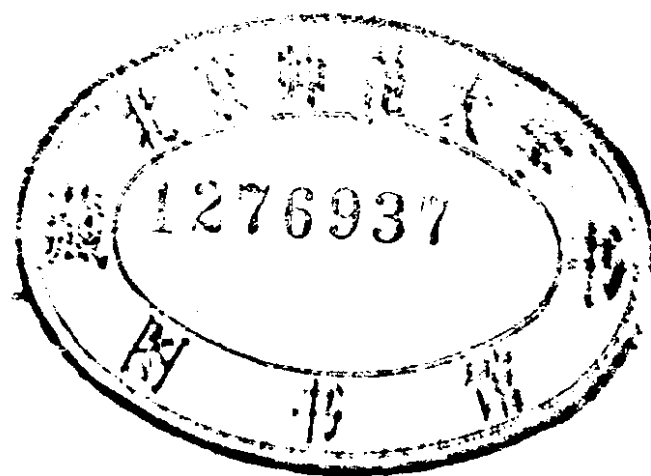
有机定性分析

〔英〕威廉·凯勃 著

黄宪 陈振初 译

戚文彬 校

JY1/29/05



浙江科学技术出版社

责任编辑：吕粹芳 李卓凡
封面设计：吴启亚

有机定性分析

【英】威廉·凯勃 著
黄宪 陈振初 译
戚文彬 校

*

浙江科学技术出版社出版
浙江新华印刷厂印刷
浙江省新华书店发行

开本850×1168 1/32 印张6.5 字数163,000

1985年3月第一版

1985年3月第一次印刷

印数：1—45215

统一书号：15221·76

定 价：1.30 元

内 容 提 要

本书叙述了有机化合物系统鉴定的分析方法，并将化学法和波谱法结合在一起讨论，具有简明扼要，取材新颖的特点。书中列有衍生物物理常数表，实用价值较大。本书可作为高等学校和中等专科学校有机分析课程的教学参考书，也可供有关研究单位和工厂企业的科技人员阅读。

前 言

有机定性分析是一门研究有机化合物分离和鉴定的科学。它对现代自然科学的发展和国民经济建设均起着重要作用。近年来，随着波谱技术的迅速发展，显著地扩大了有机分析的应用范畴，改变了经典的有机分析方法。

目前国内许多高等院校的化学、化工专业陆续开设了有机分析课程。但现有教材大多将化学鉴定和波谱测试分开讨论，在解决实际问题时，却往往需要将两者结合起来。因此，我们决定把〔英〕威廉·凯勃著的《有机定性分析》一书翻译介绍给我国读者。

本书共分八章，其明显的特点就是把化学法与波谱法有机地结合起来，使有机定性分析成为一个完整的分析程序。

在第一章里作者介绍了有机分析初步试验的方法，通过初步试验可对未知物有一概括的了解。第二章根据未知物的化学性质和红外光谱证据，介绍了未知物按官能团进行分组的方法。第三章叙述了如何系统地检验红外光谱，以及如何以此来核对按第二章所述方法检出的官能团，同时也可帮助读者了解那些化学性质不易检出的其他官能团的存在。为最后确证未知物，作者在第四章中介绍了各组化合物的衍生物的制备方法，以及常见衍生物的物理常数。由于近年来波谱技术在有机分析中日显重要，因此，第五、六、七章分别概述了核磁共振谱、紫外和可见光谱、质谱的基础知识。第八章较为深入地讨论了本书所涉及的许多化学反应的机理，使读者进一步了解试验的原理。本书是一本编排独特、内容新颖的教材，我们期望中译本的问世能帮助读者学会有机定性分析的思考方法和分析程序，并由此对复杂有机物的分析进行深入的探讨。由于译者水平所限，不当之处敬请读者批评指正。

译 者 1984年4月

目 录

第一章	未知物的化学检验	(1)
第二章	未知物的分类	(10)
第三章	红外光谱	(45)
第四章	鉴定、衍生物和物理常数表	(63)
第五章	核磁共振谱	(149)
第六章	紫外光谱和可见吸收光谱	(164)
第七章	质谱	(177)
第八章	分组反应化学	(194)

第一章 未知物的化学检验

未知物的化学检验可按本章1.1~1.3所述的筛选试验逐个进行，并及时记录观察到的现象。

固体未知物，除特别指出外，一般需重结晶至恒定熔点，以保证纯度。通过试管小量试验，可选择一种适合的溶剂，使未知物能获得良好晶形和产率高的晶体。

液体未知物，如设备许可，利用气相层析确定纯度；若杂质含量超过5~10%，则需进一步提纯。

蒸馏法仅能除去沸点与未知物相差50°左右的杂质(本书涉及的温度均指摄氏度——译注)，一般不采用。分馏是较好的方法，但分馏柱长不能小于20厘米，蒸馏速度要慢，控制一定的回流比。液体蒸出的温度范围应在几度之内。如果样品量较多，可先用少量样品试蒸，试蒸时若有分解现象，应立即停止蒸馏，再取小量在真空下试蒸。

制备气相色谱是目前用来提纯稳定、易挥发的有机物的最有效方法。不过在有机定性分析课程范围内，没有必要使用这种提纯技术。

1.1 外观和气味

观察未知物的颜色、形状，闻气味，并加以记录。如黄色针状结晶，甜味；无色片状结晶，无味等。

未知物的颜色能帮助我们判断官能团的存在，如黄、橙、红色可能是硝基、偶氮和双羰基化合物；绿色可能是亚硝基化合物。

试闻未知物的气味，如未知物有类似酚的气味，可能是简单一元酚；类似苯胺的气味，可能是简单芳胺；类似苯的气味，可能是液体芳烃；类似乙酸乙酯的气味，可能是多种酯，特别是脂肪族酯；类似吡啶的气味，可能是简单含氮杂环化合物。

有刺激气味的，可能是低分子的醛或酸以及酸酐和酰卤。

许多化合物具有独特的气味，因此不能给予一一描述。必要时可试闻一下标准样品。

1.2 对热的作用

试验样品对热的作用时，可将样品放在镍刮刀或瓷坩埚盖上加热，观察属下列哪种现象：

(a) 火焰有烟，这是高碳氢比的化合物，主要是简单芳烃或不饱和烃。

(b) 火焰清亮蓝色，这是简单的饱和脂肪族化合物。

(c) 火焰有色，如黄色的钠焰，绿色的铜焰等，则可结合试验(d)，一并判断。

(d) 残渣，强热以保证碳完全燃烧，燃烧完全的残渣应没有黑色。若样品不易完全燃烧，可加少许硝酸铵再加热；若为白色或有色残渣，应进一步鉴定是否含有金属阳离子，它们可能是羧酸或酚的盐，或醛与亚硫酸氢盐的加成物等。为避免金属刮刀的金属污染，样品可放在瓷坩埚内或坩埚盖上加热。

(e) 加热时有蔗糖烧焦的气味，一般是碳水化合物及其衍生物，也可能是酒石酸和柠檬酸衍生物等。

1.3 熔点和沸点

测定熔点和沸点时，如果试样预先未经蒸馏或重结晶提纯应详细记录是否发生下列情况：

(a) 样品的熔间或沸程较狭 (如 2°), 则此物质可能是纯净的。

(b) 固体样品一般在 360° 以下熔化, 否则可能是盐。

(c) 固体样品先熔化, 然后分解, 例如变黑或释放出水。这对未知物的分析来说是很有用的资料。例如可记录成 m. p. 198° d。

(d) 固体样品在熔化前就分解, 许多复杂的化合物, 如碳水化合物就常有这种现象。例如可记录成 d. 198° 。

1.4 N、S、P 和卤素的检定——钠熔试验

许多多硝基化合物 (如苦味酸衍生物) 和多卤化合物 (如氯仿) 与熔融的金属钠反应时, 可能发生爆炸, 因此须提高警惕, 并采取必要的安全措施, 如戴安全目镜或熔融时放一安全屏 (或保护罩)。钠熔步骤如下, 其反应有关的化学知识将在第八章讨论。

将新切的米粒大小的金属钠放在小试管 (约 60×10 毫米) 的底部。用试管夹夹住试管 (不要用手拿), 在小火焰上加热使呈熔化状态, 然后加入样品。

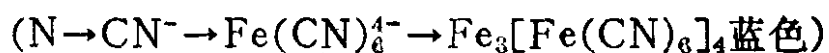
固体样品, 每次加入 2 ~ 3 毫克, 共加 20 毫克。液体样品用测熔点的毛细管加入 3 ~ 4 滴。然后将样品与金属钠的混合物强热 3 分钟, 烧尽未反应的有机物, 并将钠烧融到玻璃中。把红热的试管插入盛有 10 毫升蒸馏水的研钵或大试管中 (试管直径为 2.5 厘米)。操作时, 人和试管之间放一铁丝网, 以保证安全。

将制得的溶液煮沸、过滤, 滤液即 “钠熔溶液”, 作下述试验:

注: 滤液必须清晰无色, 否则应该弃去, 重新制备。制备时要小心, 不要加入过多的样品; 样品加入后, 必须强热 3 分钟以上。

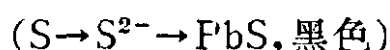
(a) 氮: 将硫酸亚铁 (0.1 克) 加到盛有 1 毫升钠熔溶液的试管中, 煮沸 1 分钟, 用稀硫酸酸化。若溶液呈蓝色或绿色,

即样品含氮。

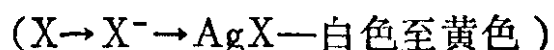


(b) 硫: (1) 亚硝酰铁氰化钠试验: 将少量亚硝酰铁氰化钠溶于冷水 (1 毫升), 再加入钠熔溶液 (1 毫升)。若溶液显示紫色, 表明样品含硫 (详见第八章 192 页)。

(2) 硫化铅试验: 用冰醋酸酸化钠熔溶液 (1 毫升), 加醋酸铅溶液 (1 毫升)。若有黑色的硫化铅沉淀, 表明含硫。

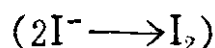


(c) 卤素和磷: 用浓硝酸 (1 毫升) 酸化钠熔溶液 (1 毫升), 加硝酸银水溶液 (1 毫升), 煮沸蒸发溶液至一半体积。若样品中有氮或硫, 即可保证 HCN 或 H₂S 完全除尽。若溶液有白色或黄色沉淀产生, 则表明样品含卤素。AgCl 为白色沉淀, AgBr 为淡灰黄色沉淀, AgI 沉淀呈明显的黄色。



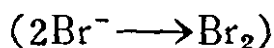
卤素和磷的鉴别也可按下述方法进行, 而且更为明确。

(1) 碘: 将冰醋酸 (1 毫升) 加到钠熔溶液 (2 毫升) 中。若化合物有硫或氮存在, 则应将溶液煮沸蒸发至一半体积, 以除尽 HCN 和 (或) H₂S。然后加入四氯化碳 (1 毫升) 和亚硝酸钠晶体一粒, 振摇试管, 若观察到四氯化碳层呈紫色, 表明有碘。若观察不到此现象, 可分出水层进行 (2) 的试验。若含有碘, 再向试管加入较多的亚硝酸钠 (10 毫克), 用四氯化碳萃取水层, 直至不再有碘萃取出。再加入少许亚硝酸钠晶体, 加热, 检验四氯化碳层, 直至碘被完全除去。分出水层, 进行 (2) 的试验。

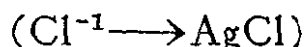


(2) 溴: 煮沸试验 (1) 的水层, 至不再有氧化氮的烟雾产生, 然后冷却。加入二氧化铅 (0.5 克), 将浸过萤光素酒精溶液的滤纸放在试管口上, 慢慢地加热试管。若萤光素试纸变红 (曙红), 即有溴存在。再煮沸溶液至溴不再逸出 (用萤光素试

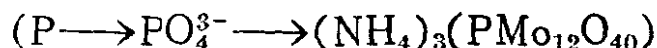
纸验证)，然后滤去二氧化铅，进行(3)的试验。



(3) 氯：将硝酸银水溶液加到由(2)所得的滤液中，产生白色或灰白色沉淀表明含氯。



(4) 磷：将钠熔溶液(2毫升)与浓硝酸(1毫升)一起煮沸1分钟，冷却，加钼酸铵水溶液。试管放在沸水中数分钟。若有黄色沉淀产生，表明含磷。



卤素的活性：未知试样含卤素，需进一步估计卤素的活性，这对未知物的分析是极有用的。判断的方法是将未知物加到硝酸银水溶液中，如果有沉淀形成，应首先证实沉淀是否是卤化银(卤化银不溶于硝酸，而溶于氨水)。如果是卤化银，那么未知物是能与硝酸银水溶液反应或者能被水电离的卤化物，如酰卤、季铵盐、胺的氢卤酸盐等。如果未知试样加硝酸银水溶液不产生沉淀，那么可用硝酸银乙醇溶液再进行试验，因为卤代烷、芳侧链卤化物均能与硝酸银的乙醇溶液反应，而且碘化物反应迅速，溴化物需加热，氯化物反应很慢。但叔卤化物、烯丙基及苄基卤化物的反应比仲卤化物快，仲卤化物又比伯卤化物快(详见第八章193页)。

芳卤化物不能进行上述反应，除非卤原子的邻、对位有致活基团(如硝基)存在。

1.5, 1.6和1.7所述试验均是观察溶解度的试验，这些试验应尽可能同时进行。根据溶解度试验可将未知物X分为以下几类：
(i) 酸性：石蕊变红，试样在碱中的溶解度大于水中的溶解度。
(ii) 碱性：石蕊变蓝，试样在酸中的溶解度比水中大，或者与酸形成不溶性的盐(参阅试验1.9)。
(iii) 中性：石蕊不变色，试样在酸、碱、水中的溶解度变化不大。

1.5 与水作用

将未知物加到水(1 毫升)中,观察有无放热现象(如酰卤或酸酐的水解)及试样在冷水中的溶解情况。若将试管放在强透射光下观察,溶解的试样显示旋利伦线(Schlieren lines)。再用石蕊试纸或其他 pH 试纸试验其酸碱性,呈碱性者可能是低分子胺(有无氮?),也可能是弱酸的碱金属盐(燃烧时,有无金属盐残渣?)。若呈酸性,则化合物可能是羧酸、磺酸(有无硫?)、酚或硝基酚(有无氮?)、酸酐或酰卤(有无卤素?)、胺的氢卤酸盐或硫酸盐(有无氮和卤素,或有无氮和硫?)、亚酰胺。如果试样含有酸性杂质(如脂肪醛常含酸性杂质),那么该试验会产生错误结果。因此我们不能仅依靠石蕊指示作为酸碱性的唯一试验。

加热混合物,冷却,如果试样难溶于冷水,那么看它在热水中是否溶解?冷却后如有结晶析出,则应观察晶形有无变化。如果结晶出来的物质与原来化合物的外形不同,应检验并核定它的熔点等物理常数。如果经验证结晶的熔点等物理常数与原来的化合物不同,则应把它作为另一种未知物进行处理。

1.6 与稀酸作用

将未知物加到稀盐酸(1 毫升)中,观察未知物在稀盐酸中的溶解度是否比水(冷水或热水)大。大多数胺类易溶于稀酸,但二芳胺和三芳胺由于碱性很弱,难溶于稀酸。观察溶液的旋利伦线判断溶解度大小。

闻一闻溶液的气味,并鉴定任何逸出的气体。例如从亚硫酸氢钠加成物中可放出二氧化硫。

1.7 与稀碱作用

将未知物加到稀氢氧化钠溶液（1毫升）中，观察未知物在稀碱中的溶解度是否比水（冷水或热水）大。若为酸性物质则应易溶于稀氢氧化钠，如羧酸、磺酸（有无硫？）、酚及其衍生物，并进一步观察溶液的旋光性。

小心闻冷溶液和热溶液的气味，判断是否有氨气逸出。铵盐与冷碱或热碱溶液反应均能释放出氨气，而酰胺或亚酰胺只与热碱反应才能释放氨气。然后进一步观察溶液加热时有无变黑现象或呈树脂状物。多羟基酚可被空气氧化成暗棕色产物；脂肪醛可聚合成黄红色树脂；硝基酚形成深黄色溶液（有无氮？），若将碱性溶液酸化，颜色深度明显降低（详见第六章）。

1.8 与碳酸氢盐作用

将未知物加到碳酸氢钠溶液（1毫升）中，观察是否有二氧化碳逸出，并仔细观察未知物晶体表面，因为二氧化碳的逸出可能很慢。羧酸（除较高级的同系物外）、磺酸和许多硝基酚均能使碳酸氢钠溶液放出二氧化碳，因此可以用来区别1.5和1.7节中所述的其他酸性物质。

1.9 与浓硫酸作用

将未知物加到浓硫酸（1毫升）中，用玻棒搅匀，然后观察现象。（i）生成白色沉淀：可能是胺盐，即使是三芳胺这样弱碱性的胺也能生成盐（有无氮？）。（ii）发生炭化：许多多羟基化合物，如碳水化合物、酒石酸和柠檬酸的衍生物，在冷的或热的浓硫酸中均可炭化，根据这一现象再作进一步证实（注意，有很多

种类的化合物都能产生颜色)。

1.10 与溴作用——不饱和或易取代的试验

将未知物溶于水、氯仿或四氯化碳(1毫升)中,用滴管慢慢滴入溴的同溶剂溶液,并作空白试验一份。

若溴退色(与空白试验比较)表明溴对未知物的双键或三键进行了加成,或对活性芳核(如酚或胺)进行了取代。

若有白色沉淀产生,可能是酚或胺的溴代衍生物(有无氮?)

1.11 与高锰酸盐作用——不饱和或易氧化的试验

将未知物溶于水、乙醇或丙酮(1毫升),用滴管滴入1~2滴稀高锰酸钾水溶液,同时用相同溶剂作一空白试验。

若高锰酸钾退色,表明未知物是不饱和化合物或含其他易氧化基团的化合物,如胺、酚(二元酚反应很快)、 α -羟基酮、 α -二酮、醛和它们的衍生物。

1.12 与2,4-二硝基苯肼作用——醛和酮的试验

将2,4-二硝基苯肼(0.2克)加到盛有甲醇(3毫升)的试管中,小心加入浓硫酸(0.5毫升),振摇和温热,至试剂溶解。然后加入未知物(0.2克),缓慢加热。如果沉淀没有立即形成,则再加热1分钟,然后用冷水冷却。如果还没有沉淀形成,再加3~4滴水,并把试管放在冷水中冷却5分钟。若有黄色、橙色或红色沉淀产生表明未知物是醛、酮及它们的某些衍生物。但胺对该试验有干扰(详见第八章195页)。

醛和酮的区别:通过红外光谱和核磁共振谱可以区别醛和

酮。醛的 C—H 伸缩振动约为 2800厘米^{-1} (见14页), 质子的化学位移约为 10δ (见150页(f))。醛酮的鉴别也可通过谢夫试验、多伦试验和费林试验; 典型脂肪醛对三种试验均为正结果, 某些芳醛对谢夫 (Schiff) 试验或费林 (Fehling) 试验产生负结果; 某些酮 (特别是 α -羟基酮和 α -二酮) 对多伦 (Tollens) 试验产生正结果; 其他官能团化合物如胺, 也可使费林试验和多伦试验产生正反应。醛酮鉴别的进一步讨论见第八章195页。

谢夫试验: 将未知物加到谢夫试剂中 (1 毫升), 振摇 (难溶时, 可预先将未知物溶于乙醇)。不可加热, 脂肪醛在几分钟内能重新呈现洋红的颜色。

多伦试验: 将稀氢氧化钠溶液 (1 滴) 加到硝酸银水溶液 (1 毫升) 中, 再加入足量的稀氨水, 使形成的氧化银沉淀溶解。加入未知物, 将试管置于盛沸水的烧杯中, 并时时摇动试管 (不能用火直接加热)。若试管壁上形成银镜, 则为正结果。

注意: 试验完毕后, 将混合物彻底冲洗到水槽中, 并用稀硝酸除去银镜。因为试验的残余物可能含有雷酸银而引起爆炸。

费林试验: 将费林试剂 A 和 B (各 1 毫升) 混和, 加入未知物, 缓慢加热煮沸。醛或其他含易氧化基团的化合物使蓝色的二价铜溶液还原成绿色的亚铜溶液, 或者还原成红色的氧化亚铜沉淀。

1.13 与苏打-石灰作用

将未知物与粉状苏打-石灰放于硬质试管中混和均匀, 再盖上一层苏打-石灰, 加强热。观察现象并闻其气味。注意气味与未知物有何不同, 特别要注意逸出的气体。若有氨气逸出 (用石蕊试纸或其他试纸验证), 可能是铵盐、酰胺或亚酰胺; 若有苯或其他芳烃的蒸气逸出, 可能是苏打-石灰使羧酸脱羧产生的。

苏打-石灰试验中形成的产物, 由于气味较难识别, 因此只有当气味是你所熟悉的物质时, 鉴别才有价值。

第二章 未知物的分类

根据化学试验和红外光谱证据可将未知物进行分类。分类时首先要推断出未知物的碳络性质(详见2.1),然后再将未知物归纳到下述2~11中的某一类。

(1) 碳络	11页
(2) 只含碳、氢的未知物	13页
(3) 含碳、氢、氮的未知物	19页
(4) 含碳、氢、卤素的未知物	29页
(5) 含碳、氢、硫的未知物	30页
(6) 含碳、氢、氮、卤素的未知物	31页
(7) 含碳、氢、氮、硫的未知物	33页
(8) 含碳、氢、硫、卤素的未知物	35页
(9) 含碳、氢、氮、硫、卤素的未知物	36页
(10) 含碳、氢、磷的未知物	37页
(11) 含金属的未知物	37页

分类的准确性取决于莱森(Lassaigne)钠熔试验的准确程度。最后,还需根据溶解度、酸碱性等,结合红外光谱特征,将未知物进一步分成官能团组。

按以上划分的各类化合物可能含氧,也可能不含氧。

本书有关红外光谱所使用的缩写均采用通用的表示法。例如: str——伸缩, def——变形, S——强吸收, 与此类似, m、w和v分别代表中等、弱和不定的意思。除特别指明的以外,红外吸收一般是指液体试样按薄膜法,固体试样按KBr压片法或糊状法测试的结果。

2.1 碳胍

对各类化合物而言，应首先判断它们的碳胍是芳香族的，还是脂肪族的（芳香族化合物可以带脂肪侧链）。亦应检出碳胍中所含的烯键或炔键。

（a）芳香族化合物：芳香族化合物燃烧时产生有烟火焰，其红外光谱常显示两组吸收峰。第一组吸收峰在 $1470\sim 1640$ 厘米⁻¹，由芳环 C=C 的面内伸缩振动产生。如相关图 1 a 所示。其中以三峰最为常见，有的芳香族化合物在 1450 厘米⁻¹ 附近还可能出现第四个峰，但通常只有两个峰较为清晰。第二组吸收峰在 $690\sim 860$ 厘米⁻¹，是芳环 C—H 键的面外变形（弯曲）振动。这些键的存在可用特征频率相关图给予证实。如果没有这些峰存在，则化合物应是全部的脂肪碳胍。如果是芳香化合物，根据 $690\sim 860$ 厘米⁻¹ 的吸收还可初步判断芳环的取代类型。不过这种判断只适用于苯系化合物，不适用于杂环化合物（详见下述）。

为研究芳香族化合物的吸收，也应对以下两个区域进行扫描：（i）在略高于 3000 厘米⁻¹ 区域应存在弱 C—H 伸缩振动吸收峰，它是芳环 C—H 键的特征吸收峰。但此峰有时作为其他强峰的肩峰出现，有时淹没在其他强峰之中。（ii）在 $1600\sim 2000$ 厘米⁻¹ 也可出现弱吸收峰，它是芳环 C—H 键面外变形振动的倍频峰和组合峰。这些峰只有在使用大量样品时才出现，通常是不易观察到的。倍频峰和组合峰与 $690\sim 860$ 厘米⁻¹ 的吸收峰合并考虑，往往可以判断芳环的取代类型（仍有许多例外，还需根据其他证据给予修正）。利用同一仪器摄制能显示倍频峰和组合峰的一组已知物样品的光谱图，以采用液体样品最为简便，因为液体易产生强而尖锐的峰，便于参照对比。

注意：根据核磁共振谱判断芳环的取代类型更为可靠（详见 153~155 页）。