

目 次

1 绪 论	
1.1 有机化学分析的发展	1
1.2 有机化学分析的范围	3
1.3 有机化学分析的特点	5
1.4 有机化学分析的应用	6
复习思考题	7
2 有机未知物的系统鉴定——初步审察	
2.1 物态审察	9
2.2 颜色审察	10
2.3 气味审察	11
2.4 灼烧实验	12
实验 1 灼烧实验	13
复习思考题	13
3 有机元素定性分析	
3.1 钠熔法	14
实验 2 钠熔法	19
3.2 氧瓶燃烧法	22
实验 3 氧瓶燃烧法	25
3.3 铜丝燃烧法	27
复习思考题	27

4 物理常数的测定及其与分子结构的关系	
4.1 熔 点	29
实验 4 熔点、混合熔点和凝固点的测定	38
4.2 沸 点	39
实验 5 沸点的测定(毛细管法)	45
4.3 比 重	45
实验 6 比重的测定(比重瓶法)	48
4.4 折射率	49
实验 7 折射率的测定	53
4.5 比旋光度	54
实验 8 比旋光度的测定	55
4.6 相对分子质量	57
实验 9 相对分子质量的测定(熔点降低法)	59
复习思考题	59
5 溶解度分组试验	
5.1 溶解度分组的方法	61
5.2 溶解度试验	62
5.3 各组中化合物的类型	65
5.4 溶解度与分子结构的关系	68
实验 10 溶解度试验	84
复习思考题	86
6 功能团的检验	
6.1 烃类的检验	90
实验 11 甲醛-浓硫酸试验	91
实验 12 发烟硫酸试验	92
实验 13 三氯化铝-氯仿试验	93
实验 14 溴-四氯化碳试验	95
实验 15 高锰酸钾试验	97

实验 16	顺丁烯二酸酐试验	98
实验 17	重金属炔化物试验	99
6.2	卤代烃的检验	100
实验 18	硝酸银-乙醇试验	101
实验 19	碘化钠-丙酮试验	103
6.3	醇类的检验	105
实验 20	酰化试验	105
实验 21	硝酸铋试验	106
实验 22	钒-8-羟基喹啉试验	108
实验 23	氯化锌-浓盐酸(Lucas)试验	108
实验 24	高碘酸试验	109
6.4	酚类的检验	110
实验 25	三氯化铁试验	110
实验 26	亚硝酸试验(Liebermann 法)	111
实验 27	氨基安替比林试验	112
6.5	醚类的检验	114
实验 28	铁硫氰酸铁试验	114
实验 29	氢碘酸试验(Zeisel 烷氧基法)	115
6.6	醛和酮的检验	116
实验 30	2,4-二硝基苯肼试验	117
实验 31	消色品红试验(Schiff 试验)	118
实验 32	银氨络离子试验(Tollens 试验)	119
实验 33	斐林试验(Fehling 试验)	120
实验 34	碘仿试验	121
6.7	羧酸及其衍生物的检验	122
实验 35	碘酸钾-碘化钾试验	122
实验 36	中和量的测定	123
实验 37	羟肟酸铁试验	124
6.8	硝基化合物的检验	127
实验 38	氢氧化亚铁试验	127
实验 39	锌粉-醋酸试验	128

实验 40 氢氧化钠-丙酮试验	129
实验 41 亚硝酸钠试验	129
6.9 胺类的检验	130
实验 42 苯磺酰氯试验(Hinsberg 试验)	131
实验 43 亚硝酸试验	132
实验 44 异脲试验	133
实验 45 氯化镍与 5-硝基水杨醛试验	134
实验 46 二硫代氨基甲酸镍试验	135
实验 47 柠檬酸-乙酸酐试验	136
6.10 糖类的检验	137
实验 48 蒽酮试验	137
实验 49 α -萘酚-甲醇试验(Molisch 试验)	138
实验 50 间苯二酚-盐酸试验	139
6.11 氨基酸的检验	140
实验 51 茚三酮溶液试验	140
复习思考题	142

7 查阅文献和制备衍生物

7.1 查阅文献	145
7.2 制备衍生物	151
7.3 烃类的衍生物	153
7.4 卤代烃的衍生物	158
7.5 羟基化合物的衍生物	160
7.6 醚类的衍生物	163
7.7 醛和酮的衍生物	165
7.8 羧酸的衍生物	167
7.9 酰卤与酸酐的衍生物	169
7.10 酯的衍生物及皂化量	169
7.11 酰胺的衍生物	171
7.12 硝基化合物的衍生物	174

7.13	胺类的衍生物	175
7.14	糖类的衍生物	177
7.15	氨基酸的衍生物	181
	复习思考题	183
8	有机混合物的分离	
8.1	分离混合物的原理和方法	185
8.2	未知混合物的初步检验	189
8.3	二元混合物的分离	191
8.4	水溶性多元混合物的分离	195
8.5	非水溶性多元混合物的分离	199
8.6	部分水溶性和非水溶性混合物的分离	202
	复习思考题	204
9	有机元素定量分析	
9.1	元素定量分析概述	205
9.2	碳和氢的测定	206
	实验 52 碳和氢的测定(重量法)	211
9.3	氮的测定	213
	实验 53 氮的测定(凯达尔容量法)	218
9.4	卤素的测定	221
	实验 54 氯和溴的分别测定(氧瓶燃烧法)	223
	实验 55 碘的测定(氧瓶燃烧法)	226
9.5	硫的测定	228
	实验 56 硫的测定(氧瓶燃烧法)	230
9.6	磷的测定	232
	复习思考题	232
10	功能团定量分析	
10.1	功能团定量分析概述	234

10.2 功能团定量分析的反应类型	235
10.3 功能团定量分析中应该注意的问题	241
10.4 非水滴定法	245
实验 57 弱碱的测定(芳香胺的测定)	255
实验 58 弱酸的测定(有机弱酸的测定)	258
实验 59 酚的测定	260
10.5 不饱和键的测定	263
实验 60 溴加成法(双键的测定)	265
实验 61 氯化碘加成法(双键、碘值的测定)	267
实验 62 催化加氢法(不饱和键的测定)	271
实验 63 硝酸银滴定法(炔氢及炔化物的测定)	274
10.6 羟基的测定	275
实验 64 乙酰化法(醇羟基的测定)	278
实验 65 高碘酸氧化法(邻多元醇的测定)	280
实验 66 溴化法(酚羟基的测定)	283
10.7 烷氧基的测定	284
实验 67 甲氧基或乙氧基的测定	287
10.8 羰基的测定	289
实验 68 羟胺法(羰基的测定)	291
实验 69 亚硫酸氢钠加成法(醛或甲基酮的测定)	293
10.9 羧酸及其衍生物的测定	295
实验 70 中和滴定法(有机酸的测定)	297
实验 71 皂化法(游离酸及酯的测定)	299
实验 72 酯化水解法(酸酐的测定)	302
实验 73 水解苯胺法(酰卤的测定)	304
10.10 硝基的测定	305
实验 74 三氯化钛还原法(硝基化合物的测定)	308
实验 75 氯化亚锡还原法(硝基化合物的测定)	310
10.11 氨基的测定	311
实验 76 中和滴定法(酯肪胺的测定)	312
实验 77 重氮化法(芳伯胺的测定)	315

10.12 糖的测定	316
实验 78 费林试剂氧化法(还原糖的测定)	320
实验 79 次碘酸钠氧化法(还原糖的测定)	324
复习思考题	326
 11 有机物中水分的检验和测定	
11.1 水分的检验	328
11.2 水分的测定	330
实验 80 干燥失重法测定水分	330
实验 81 蒸馏法测定水分	332
实验 82 卡尔-费休法测定微量水	336
复习思考题	338
 参考文献	339

1 绪 论

1.1 有机化学分析的发展

有机化学分析是人类在对有机物进行科学试验和生产实践的活动中,逐步积累科研成果,不断总结生产经验,为适应有机化学的发展需要,逐步发展起来的一门科学。

有机化学分析的分析对象是有机化合物。它是研究有机化合物的元素组成、分子结构、理化性质、定性鉴定、定量测定及其分离、提纯的一门科学。它在有机物的科学研究和生产实践中,已获得了广泛的应用。

在古代,有机物质是指从动植物的机体内分离得到的物质。例如:牛奶、蜂蜜、酒、醋、糖和食油等。当时主要是用简单的比重法来衡量它们的质量,长期没有解决有机物质内部组成及结构的分析问题,因此阻碍了有机化学的发展。直到18世纪末期,法国的拉瓦锡(Lavoisier, A. L.)应用有机物质能燃烧的原理,将有机物质放在一个用水银密封的装有氧气或空气的玻璃钟罩内进行燃烧。他发现各种不同的有机物质燃烧后,均能产生二氧化碳和水,这显然是由于有机物质中含有碳和氢。此外,他还发现有些有机物质除含有碳和氢外,有的还含有氧,少数还含有氮。据此,拉瓦锡认为:植物体内取得的有机物质,主要由碳、氢和氧三种元素组成;动物体内得到的有机物质主要由碳、氢、氧和氮四种元素组成。从此,人们认识到,由少数几种元素组成了数目庞大的有机化合物。这是有机化学分析科学上的一次飞跃。继而

拉瓦锡对有机物质中的碳和氢也作了定量测定,虽然所得结果比较粗略,并不令人满意,但这是有机元素分析由定性分析过渡到定量分析的开始。

首先对有机元素定量分析获得比较满意结果的是法国人盖-吕萨克(Gay-Lussac, J. L)和泰纳(Thenard, L. J)。1810年,他们将有机物质和氯酸钾混匀,做成小丸,干燥后,放入硬质玻璃管中强烈加热,使其燃烧产生气体,测量气体体积,根据气体方程可计算出有机物质中各元素的正确含量。但是,此法反应激烈,容易发生爆炸,不够安全,且不适用于易挥发的有机物质中各元素的测定。为此,瑞典人贝采里乌斯(Berzelius, J. J)于1814年在进行有机元素分析时,在氯酸钾中掺入食盐,这样可以使有机物质在燃烧时避免爆炸。他还采用无水氯化钙吸收水,使用苛性钾吸收二氧化碳,这样就可以直接称量出燃烧后产生的水和二氧化碳的质量。

19世纪初期,德国人李比希(Liebig, J. F)在前人工作的基础上,利用有机物质的蒸气与红热的氧化铜接触,使其充分燃烧。燃烧产物先经无水氯化钙管吸收水,再经装苛性钾溶液的玻璃管吸收二氧化碳,最后通过装有固体苛性钾的玻璃管,吸尽残余的二氧化碳和由苛性钾浓溶液内带来的水。吸收完后,分别称取各吸收管的质量,就可求出有机物质中碳和氢的含量,由此获得了相当精确的结果。

1830年,法国人杜马(Dumas, J. B. A)创立了定量测定氮的气量法。其原理是,用氧化铜使有机物质氧化,其中的氮便转变成氮气,由氮气的体积,就可算出氮的含量。

早期的分析方法,常以重量法和气量法为基础。随着生产的发展和科研的需要,人们要求有方便、快速分析有机物质的方法。为此,1883年凯达尔创建了简便、快速测定有机物中氮含量的容量分析方法。

有机物质中各主要元素的常量分析方法,到 19 世纪末已基本齐全,随着对有机物质的深入研究,特别是对那些不易多得的有机物质和微量有机物质的研究,促进了半微量有机物质和微量有机物质的分析方法的发展。

自进入 20 世纪以来,奥地利人普列格尔(Pregl,F)于 1912 年在前人工作的基础上,系统地发展了有机物质的微量测定方法。与此同时,随着天然有机化学、有机合成化学及有机工业生产的迅速发展,大量地积累了各类有机化合物的特性反应,从而也逐步地创立了有机功能团的分析方法。它是科研和生产中应用得最多、最普遍的有机化学分析法。这是因为有机功能团的分析比元素分析更能反应出有机化合物分子结构的特点。

近 30 多年来,由于色谱法、核磁共振和质谱法的迅速发展,采用这些现代仪器对有机物进行的分析,也日益重要,成为研究有机物质不可缺少的手段,但是,由于这些仪器价值昂贵,使用条件苛刻,不可能普遍采用,因此,有机化学分析仍有一定的发展前途和实际应用价值。

1.2 有机化学分析的范围

有机化学分析主要包括有机定性分析和有机定量分析两大部分。同时,有机混合物的分离,也是其重要内容。

1.2.1 有机定性分析

当人们要知道一个有机未知物究竟是什么化合物时,普遍采用有机化合物的系统鉴定法。该法主要包括六个步骤:

(1)物理性质的初步审察;(2)物理常数的测定;(3)元素定性分析;(4)溶解度分组试验;(5)功能团的分类试验;(6)衍生物的制备。这是系统鉴定某一未知有机化合物的通用顺序。在进行系统鉴定时,当做完前四部份后,即做完溶解度分组试验后,

就可查阅有关的文献资料,初步推断出该化合物是属于哪类有机化合物,含有哪些功能团,再进一步作功能团的检验,加以确证,然后制备出它的固体衍生物,测定衍生物的熔点,与文献中所记载的数据进行比较。如果一切理化特性相同,就能对被鉴定的有机未知化合物作出准确的结论。

1.2.2 有机定量分析

有机定量分析分为两个部分,有机元素定量分析和有机功能团定量分析。

有机元素定量分析是研究有机物质的最古老的方法。对纯粹的化合物来说,根据元素定量分析的结果,可求出它的实验式,但是无法确定元素以何种结构形式存在,更无法知道它是何种化合物,若纯粹有机化合物的相对分子质量已知,则根据实验式的式量能确定它的分子式。

功能团定量分析是目前在有机物质测定中应用得最普遍的方法。它是利用功能团的特征化学反应,根据反应中消耗试剂用量来计算它的含量的,所以,根据分析数据,不仅可以了解某种化合物的纯度和部分结构式,还可测定混合物中某种化合物的含量,因此,功能团分析具有更大的实用意义。

此外,有机混合物的分离和化合物的纯化,也是有机化学分析的重要内容。因为,定性和定量分析是对纯粹化合物的分析,而在实际工作中,常遇到的是有机混合物,为了避免分析时的相互干扰,事先应该进行混合物的分离和纯化。

分离是根据有机混合物中各组分彼此之间的化学性质的不同和物理性质之间的差别,如有机物质之间极性的大小及挥发性的高低,将其各组分逐一分开的过程。纯化是从不纯的有机物质中除去杂质的意思。对固体有机物质的纯化,通常采用重结晶、升华、萃取、层析等单元操作,但对液体有机物质,一般利用蒸馏、分馏、减压蒸馏等方法来使其纯化。

1.3 有机化学分析的特点

有机物与无机物在分子结构和理化性质上有本质的差别,因此,它们之间的分析有着不同的特点和要求。如无机物分子中各原子间,大多数以强极性键或离子键相结合,所以它们具有高的熔点,难挥发,易溶于水等极性溶剂,并电离成离子。分析时主要以离子间的反应为基础,鉴定或测定其组成元素的种类和含量。有机物分子中原子间,大多数以共价键和弱极性键结合,所以它们具有较低的熔点或沸点,易挥发,一般难溶于水,不易电离,常以分子的形式存在,因此,对有机物的化学分析,应考虑到下列特点和要求。

1.3.1 选择溶剂

在进行有机物分析前,要选择适当的有机溶剂。这种溶剂应尽可能地同时溶解试样、试剂及其反应后的产物。并且,要求所选溶剂不能与被测物质发生化学反应,不能起干扰作用,对分析结果也不能有不良影响。

1.3.2 分析时间长,副反应多

大多数有机化合物在溶剂中,一般不发生电离现象,常以分子状态存在,所以,试剂与被测物之间的反应,常在分子间进行。故它们之间的反应速度较慢,并有复杂的副反应。因此要设法提高它们之间的反应速度,缩短分析测试时间,以避免副反应的发生。

1.3.3 有机分子结构复杂

有机功能团的反应活性,常受分子中其余结构部分的影响。即使是同一种功能团,在不同结构的有机分子中,也会显出不同的反应活性。如:溴的四氯化碳溶液,能与烯烃发生加成反应,使溴的颜色退去。这是检验烯烃常用的定性反应。但是当双键上

具有多负性取代基时,双键的活性明显减弱,溴的加成反应就难于进行。因此,进行有机化学分析时,应该考虑到有机化合物结构的特点。

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,作为分析的依据的;同时,有机分析的基本方法及操作技术,也是以无机分析的方法和技术为基础的。例如容量分析和质量分析,酸碱滴定,氧化还原滴定和过滤、称量等基本方法和操作与无机分析是相同的。此外,在有机分析中,常利用无机试剂,使有机物分解,变为无机物后,再按无机分析方法进行分析,例如,碳、氢、氮和卤素的分析。有机功能团的分析,很多是利用消耗无机试剂的用量来进行的。例如用无机酸来滴定有机碱,或用无机碱滴定有机酸等。总之,它们之间在一定程度上有共同之处,也有其不同点,但它们彼此之间的关系是很密切的,应互相结合,灵活应用,才能解决有机分析中因有机分子结构复杂而引起的实际问题。

1.4 有机化学分析的应用

有机化学分析是人们认识有机物质,改造、研究、利用和发展有机物质的重要方法和有效手段。它的主要任务是解决科研和生产实际中的两大问题,即定性和定量分析。

在有机化学的研究中,不论是合成的新有机物质,还是从动、植物机体内所取得的有机物,只要至今文献还没有记载的物质,都必须经过全面的有机定性、定量和结构分析后,才能准确无误地确定新物质的组成、性质和结构。

在验证“未知物”的工作中,这种“未知物”,对分析者来讲是未知的,但实际上在文献上已有记载,是已知的。对这种物质,需要通过有机物质的系统鉴定来确证它们。

在有机反应的研究中,分析反应的中间产物,对研究反应的机理、速度及其转化率等理论问题也有很重要的意义。

在生产实践中,如有机合成、石油化工、医药制造和农药的生产中,对原材料的分析,对中间产品的检验和对成品质量的测定,都离不开有机化学分析。根据分析数据,能更好地指导生产,控制反应,充分利用原材料,在保证安全生产的基础上,使生产能顺利地进行。这对加强技术管理,进行经济核算、减少原材料的消耗定额,降低生产成本,挖掘生产潜力,提高产品产量和保证产品品质,将起着重要的指导作用。

在环境科学、医药卫生和食品工业的发展中,为了保障人类的健康,防止环境的污染,检测有害物质,都离不开有机化学分析。此外,在对有机产品及试剂品质的检验中,用有机化学分析来决定其品级。

综上所述,有机化学分析是人类认识有机物质的眼睛,是改造和利用有机物质的重要工具,是发展生产和保障人们身体健康的主要手段。在我国的四化建设中,有机化学分析将起着十分重要的作用。

复 习 思 考 题

1. 有机化学分析包括哪些主要内容?
2. 有机化学分析与无机分析比较,具有哪些特点?
3. 简述实验式和分子式之间的差别,在什么情况下,二者相同?
4. 某一有机化合物不含氮、硫和卤素,燃烧 0.02525g 试样时,产生 0.04933g 二氧化碳和 0.02501g 水。确定该化合物的实验式。
5. 上题中化合物的试样 1.352g,在 85℃和 $9.87 \times 10^4 \text{ Pa}$ (740mmHg) 压力下蒸发时,占有体积 429mL。计算这一化合物的相对分子质量并确定其分子式。
6. 从下列分析数据,计算 A、B 和 C 的百分组成:

	样品质量	CO ₂ 质量	H ₂ O 质量	AgCl 质量
(A)	4.37mg	15.02mg	2.48mg	——
(B)	5.95mg	13.97mg	2.39mg	7.55mg
(C)	4.02mg	9.14mg	3.71mg	——

7. 求下列各化合物中各元素的百分组成。

(A)C₂H₇Cl (B)C₆H₅NCI (C)C₆H₅O₂N₂S

8. 求具有下列百分组成的有机化合物的实验式。

(A)C:42.0%;H:6.7%;O:53.3%

(B)C:48.7%;H:13.6%;N:37.8%

(C)C:25.2%;H:2.8%;Cl:49.6%

2 有机未知物的系统鉴定——初步审察

有机定性分析的任务是鉴定“未知物”为何种化合物。所谓“未知物”，对分析者来讲是未知的，但实际上，该物质在文献资料中已有记载。鉴定通常采用有机化合物的系统鉴定法，该法首先对试样进行初步审察，其内容包括观察试样的物态、颜色、气味和进行燃烧实验等步骤。

2.1 物态审察

首先在常温、常压下，观察试样以何种形态存在。若试样为固体，可借助放大镜或显微镜观察它是无定形还是结晶形，是否有两种或几种不同形状的晶体存在。这样，不仅可以初步判断试样的纯度，还可作出鉴定。例如：不同糖脎具有不同的晶体。因此，可以根据糖脎的晶形来鉴定糖类。

对液体试样，应注意观察其中是否有悬浮的固体或互不相溶的其它液体存在。如果试样为气体，要观察它是否有微粒等杂质存在。

有机化合物的物态与它的相对分子质量的大小和结构有一定的关系。一般来说，在同系列中，化合物随着相对分子质量的增加，由气态经液态变为固态。例如烃类： $C_1 - C_4$ 是气体； $C_5 - C_{10}$ 是液体； C_{17} 以上是固体。单功能团的醇、醛、酸、酮、酯和醚类， C_{10} 以下的多数为液体， C_{10} 以上的基本上是固体。但是酰胺类的同系列中，从甲酰胺起就是固体。有机酸或碱的盐类均为固体。碳水化合物和高分子化合物也无一例外地都是固体。

2.2 颜色审察

大多数的有机化合物是无色的。因此,当见到有颜色的物质时,就应该考虑到产生颜色的原因。

2.2.1 分子中的生色基团使化合物产生颜色

有机化合物中,常见的生色基团有:双键、三键、羰基、亚硝基、硝基、醌基、偶氮基和氧化偶氮基等。它们的生色能力按上述顺序递增。生色基团的结构中,都含有一个 π 键。

有颜色的化合物,就其种类而论,仅含有碳和氢者,多数为多共轭烯烃或稠环芳烃,且随着共轭体系的增长或稠环数的增多,颜色逐渐变深;含有碳、氢和氧者,有醌类和酞类化合物;含有碳、氢、氧和氮者,有亚硝基、硝基和氧化偶氮类化合物。此外,有机染料、颜料和金属络合物等,也具有鲜艳的颜色。

就颜色的种类而论,亚硝基、硝基、羰基等,常呈黄色;偶氮基、氧化偶氮基常为黄、橙和红色;醌基为黄色或红色。

当有机分子结构中生色基团增多时,颜色将随之加深,特别是增加的生色基团与原生色基团处于共轭位置时,颜色明显加深,除生色基团外,分子中有助色基团存在时,将有助于有机物颜色的加深。常见的助色基团有:二烷基氨基、烷基氨基、氨基、酰氨基、巯基、羟基、烷氧基、酯基和碘、溴、氯等。它们的助色能力,按上述顺序减弱。助色基团的结构中都含有未共用的 p 电子对。若化合物分子中,只含助色基团,没有生色基团,一般不显颜色。因此,当我们观察到一个有颜色的化合物时,就可以猜测其分子中可能含有某些生色基团和助色基团。但是,这种猜测并不完全可靠,因为,其它原因也能使化合物带有颜色。

2.2.2 杂质使化合物带有颜色

有些化合物本身无色,只是因为有颜色的杂质存在,使化合

物带有颜色。遇到这种情况时,若为有色液体,可通过蒸馏操作使有色杂质除去;若为有色固体,可采用重结晶法,以活性碳脱色来除去有色杂质。

2.2.3 化合物被氧化后产生颜色

某些有机物,在纯净时本身无色,但是,受到日光的照射,或在空气中久置后,被氧化而产生颜色。例如,苯酚容易被空气中的氧氧化成酯而显红色;苯胺被氧化为棕褐色,这是因为这些化合物本身不稳定的缘故。反之,如果是一个无色的化合物,那么,它就不可能含有生色基团。常见的烷烃及简单的不饱和烃,醇、醛、酮、酸、酯和醚类等化合物,都没有颜色。

2.3 气味审察

许多有机化合物具有独特的气味。例如:液体芳烃,类似苯的气味;芳胺,类似苯胺的气味;简单的一元酚,类似苯酚的气味;酯和醚类,有芳香味;吡啶及其衍生物有异臭;硫醚类化合物,类似大蒜臭;香草醛、对甲氧基苯甲醛、苯乙烯等,有花的芳香味;苯甲醛、苯甲腈、硝基苯具有相同的苦杏仁气味;异腈、吡啶等具有恶臭;麝香酮、乙酸异戊酯、三硝基异丁基甲苯具有浓郁的香气;相对分子质量较低的醛、酸、酸酐、酰卤等类化合物,常带有刺激性气味。据现有资料,还找不出化合物的气味与其分子结构间的可靠规律,但是,我们可以粗略地概括出它们之间的经验关系:

(1)气味的强弱与分子的挥发性有关。在同系列中,相对分子质量低的液体,比相对分子质量高的固体具有较强的气味。例如:在烷烃系列中, $C_5 - C_{16}$ 的液体,具有特殊的气味;而 C_4 以下的气体及 C_{17} 以上的固体却没有气味。低级脂肪酸,具有刺激的气味;中级脂肪酸,具有难闻的气味;高级脂肪酸,则没有气味。

(2) 不饱和烃的气味较饱和烃的气味强。不饱和性越大, 气味就越臭。

(3) 芳香族化合物的气味常较脂肪族化合物的气味为弱。例如低级脂肪酸有气味, 但芳香酸大都没有气味。脂肪族酸酐有刺激性气味, 而芳香族酸酐则没有刺激性气味。

(4) 某些同类物, 有比较相似的气味。如酯类, 大都具有果实的香味; 低级酚类, 都具有类似苯酚的气味; 胺类都有氨的臭味。

在闻化合物的气味时, 必须注意, 不可面对着化合物, 猛烈吸气, 以防中毒。

有些化合物也有各种不同的味道, 如低级醇有酒味, 酸有酸味, 糖、糖精和多元醇等具有甜味, 生物碱具有苦味等。但在分析时, 除了极个别的情况外, 一般决不允许去尝试未知物的味道, 以防止中毒。

2.4 灼烧实验

在审察了“未知物”的物态、颜色和气味后, 应进行灼烧实验, 注意观察灼烧时所发生的现象。若是固体试样, 则应注意它在灼烧时是否熔化、升华和炸裂, 是否有气体放出及气体的酸碱性(小心毒性气体), 火焰的特征性如何? 试样灼烧后, 若有残渣, 则加水使其溶解检验其水溶液的酸碱性。根据这些现象, 我们可以初步识别试样为何种有机物。

一般有机化合物均能燃烧, 燃烧时其火焰的特征为:

芳烃及高度不饱和烃	火焰呈黄色, 带浓烟
脂肪烃	火焰呈黄色, 烟较少
含氧化合物	火焰无色或带蓝色
卤代烃	火焰呈白色, 具有刺激性
多卤代烃	一般不易燃烧

糖类和淀粉

灼烧时发出焦甜味

蛋白质

灼烧时具有特别的臭味

一些含氮、含硫的有机物燃烧时,常有氰化氢、硫化氢等气体放出。硝基、亚硝基、偶氮和叠氮化合物灼烧时,容易发生炸裂。有机酸的金属盐类,以及其它金属有机化合物或有机硅等灼烧后,留有残渣。但是,有机汞、砷、锑的化合物灼烧后无残渣留下。

实验 1 灼烧实验

取少量试样(液体 2 滴,固体约 50mg),放在瓷坩锅盖的边缘,用坩锅钳夹起。开始用小火加热,此时应细心观察试样受热后的变化和燃烧时的现象。若有气体放出,则用湿石蕊试纸检验气体的酸碱性。若试样碳化,则加大火焰,将其强烈灼烧,如果有白色残渣留下,冷却后,加 2 滴蒸馏水至残渣上,看其能否溶解,用石蕊试纸检验溶液的酸碱性,再加 1 滴稀盐酸,观察是否有气体放出,用铂丝蘸此盐酸溶液,作火焰的颜色试验,检验其中是否有金属离子存在?

本实验可选用乙醇、甲苯、蔗糖、醋酸铜、尿素、酒石酸钾钠、氯仿等分别进行试验。

复 习 思 考 题

1. 哪些类型的化合物有颜色?有颜色的碳氢化合物,分子中应有什么样的结构?
2. 哪些化合物灼烧后留有残渣?哪些金属化合物在灼烧后无残渣?
3. 灼烧试样时,哪些现象表示该试样不应作熔点的测定?
4. 若火焰试验表明有钠存在,则应将化合物样品置于铂箔上灼烧,而不是在瓷坩锅盖上灼烧,为什么?

3 有机元素定性分析

有机元素定性分析的目的,是鉴定样品中含有哪些元素。在一般有机化合物中,除最常见的元素碳、氢、氧外,还有氮、硫和卤素,有时也含有磷、硼、砷等非金属与某些金属元素。

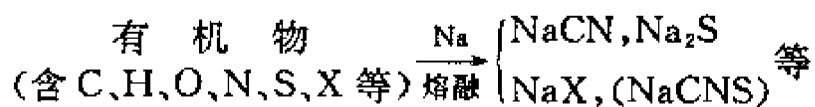
有机化合物都含有碳和氢,因此,当知道分析的样品是有机物时,就不再需要鉴定其中是否含有碳和氢了。对有机物中氧的鉴定,一般是通过以后的溶解度试验及鉴定功能团试验来判断其是否存在。

由于组成有机化合物的各原子,大多是以共价键结合的,很难在水中离解成相应的离子,因此,必须将样品分解,使元素转变成无机离子后,再用无机定性分析的方法来分别鉴定。分解样品的方法很多,最常用的有钠熔法和氧瓶燃烧法两种。现将这两种方法分别讨论如下。

3.1 钠熔法

3.1.1 基本原理

有机化合物与金属钠一起加热熔融时,发生强烈的分解反应,结果有机物中的氮、硫和卤素等元素转变为氰化钠、硫化钠、卤化钠和硫氰化钠等无机化合物。



将钠熔后得到的无机化合物,熔解于水中,作为鉴定试液,然后,再分别鉴定各元素相应的无机离子。若样品中存在氮和硫

两种元素,钠熔时必须使用稍过量的金属钠,否则容易生成硫氰化钠。

3.1.2 操作步骤

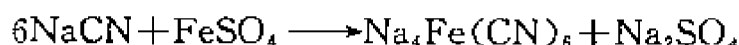
进行钠熔操作时,应戴妥安全眼镜,并且应将进行钠熔反应的容器——小试管的朝向放正确,以保护旁人的安全,即不能将反应的小试管口朝向旁人。

有关有机试样的钠熔和元素鉴定试液的制备,按实验2中所叙述的操作进行。

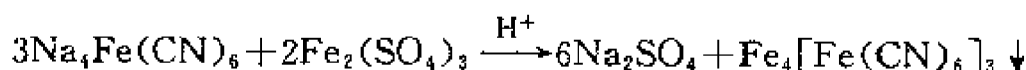
3.1.3 元素的鉴定

3.1.3.1 氮的鉴定

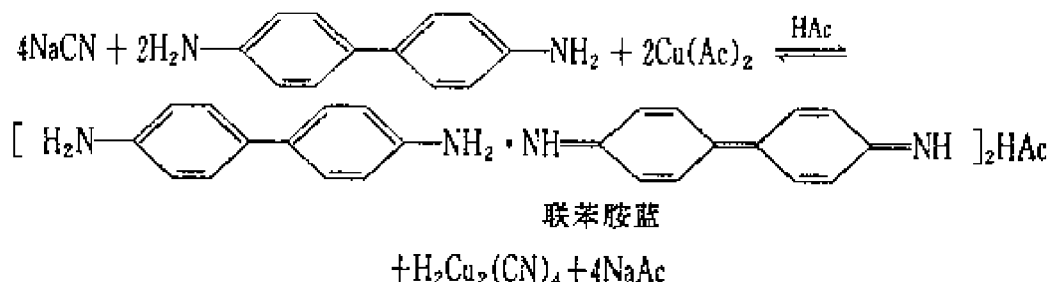
(1)普鲁士蓝法。在碱性(pH=13)条件下,试液中的氰离子与硫酸亚铁反应,生成黄绿色的亚铁氰化钠(黄血盐)。



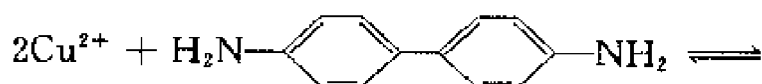
待溶液酸化后,使亚铁氰化钠与高铁离子反应,形成亚铁氰化铁(普鲁士蓝)蓝色沉淀。据此鉴定样品中氮的存在。

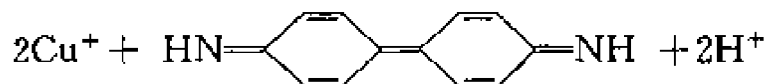


(2)醋酸铜-联苯胺法。本试验是利用含有氰根的碱性溶液,用醋酸酸化后,与醋酸铜-联苯胺试剂反应,出现蓝色环或蓝色沉淀,表示样品中有氮存在。显色反应的机理为:



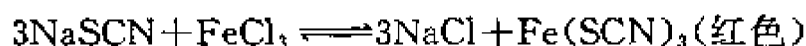
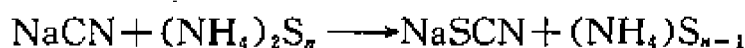
在反应过程中,联苯胺与铜离子之间的氧化还原反应存在下列可逆平衡:





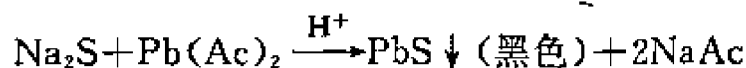
由于氰离子的存在,提高了铜离子的氧化势,使联苯胺能顺利地~~进行氧化~~。反应中产生的亚铜离子很容易与氰离子形成 $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]^{-}$ 络~~合~~离子,使亚铜离子浓度减小,平衡向右移动,联苯胺蓝逐渐增~~强~~,蓝色明显,便于观察。本试验较普鲁士蓝法有~~更高~~的灵敏度。

(3)硫氰酸盐法。本试验是在待检试液中加入多硫化铵溶液,混匀后将其在蒸汽浴上蒸干。再用稀盐酸酸化,并将温热溶液过滤。向滤液中加入少许三氯化铁溶液。若出现红色,则表示有氮元素存在。

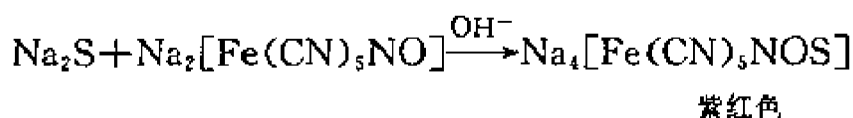


3.1.3.2 硫的鉴定

(1)硫化铅法。本法是根据试液中存在的硫离子,在酸性介质内与加入的铅离子反应,产生黑色的硫化铅沉淀来证明样品中硫的存在。反应为:



(2)亚硝基铁氰化钠法。在碱性介质中,硫离子与亚硝基铁氰化钠反应,生成紫红色的硫代亚硝基铁氰化钠。反应式如下:



若呈正反应,则表示样品中有硫。

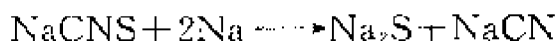
3.1.3.3 硫和氮同时鉴定

氮和硫的同时鉴定,使用硫氰化铁法。即使硫氰酸根与高价铁离子反应,生成红色的硫氰化铁。其反应为:



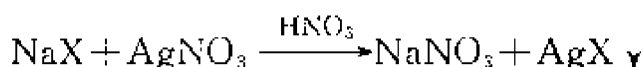
如果在鉴定氮和鉴定硫的试验中,都获正反应时,就不必再

作本试验。相反地,在上述两试验中都呈负反应时,则应做本试验。因为在钠熔时,若钠用量较少,氮和硫常以硫氰化钠形式存在;若钠过量,硫氰化钠将分解为硫化钠和氰化钠。反应如左:



3.1.3.4 卤素的鉴定

卤离子可用硝酸银来检出。当卤离子与银离子相遇时,产生卤化银沉淀。



新沉淀的氯化银呈白色,溴化银呈淡黄色,碘化银呈深黄色。氟化银易溶于水,不产生沉淀,所以不能用此法检出。

若试验中只产生微微浑浊或呈乳白色,则可能是由于试剂中或用于钠熔的玻璃试管中存在杂质造成的。

为了进一步确定究竟是氯,是溴还是碘,可以利用溴离子和碘离子在酸性条件下,能被氯水氧化成游离态的溴和碘这一原理。溴和碘能溶于四氯化碳中,如四氯化碳呈紫色,表示有碘存在。



当继续加入新配制的氯水时,碘进一步被氧化成碘酸,紫色退去。

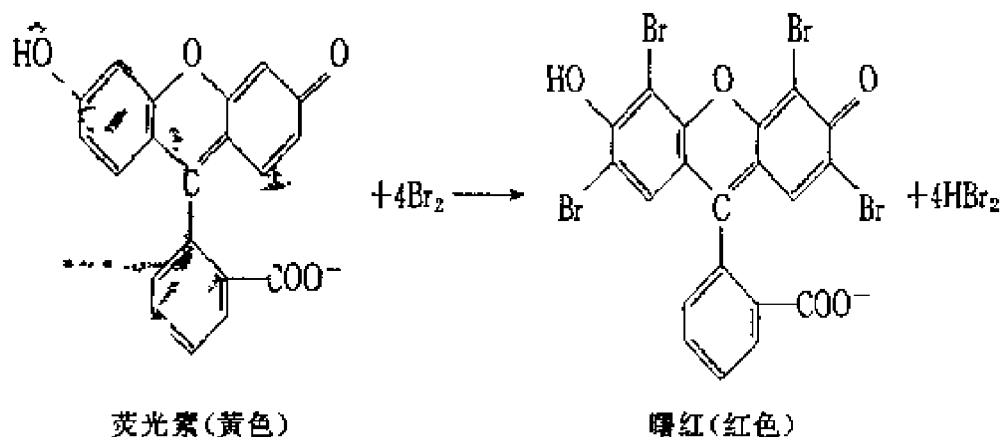


若此时溶液中有溴离子存在,则溴离子被氧化成游离态的溴。溴溶在四氯化碳层中呈红棕色。



另一种检验溴的方法,是将钠熔后的滤液用冰醋酸酸化,并加入少量二氧化铅。将一张用1%荧光素溶液湿润过的滤纸置于试管口,将试管内的溶液煮沸。若溶液中有溴,则溴蒸气使黄色的荧光素转变成曙红而呈红色。本试验的灵敏度很高,可鉴定

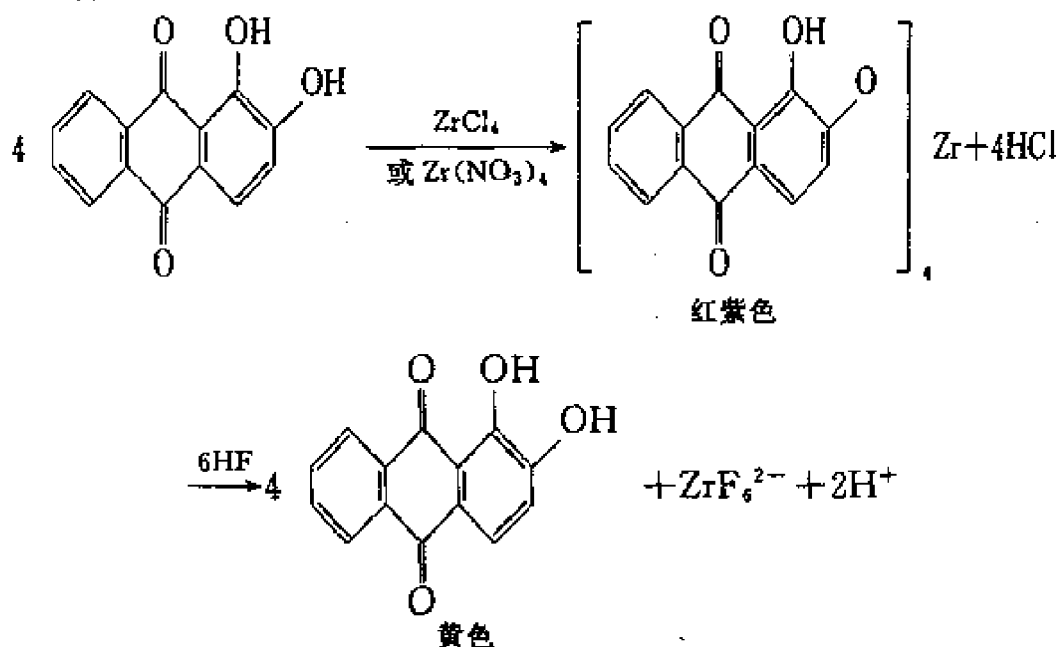
0.3 μ g 的溴离子。



氯化物和氰化物不干扰本试验。若碘化物存在,则出现棕色。

在检验溴离子和碘离子后,溶液中加入二氧化铅,加热使溴离子和碘离子完全氧化成游离态的溴和碘而除去。若溶液中有氯离子时,再用硝酸银法检验。

氟离子的鉴定,应用锆盐加到茜素溶液中,产生红紫色的锆-茜素络合物。该络合物在酸性条件下遇到氟离子时,由于生成更稳定的六氟化锆络阴离子,使红紫色的络合物转变为原来茜素的黄色。反应如下:



3.1.4 应用范围

大多数有机化合物可以用钠熔法来进行元素定性分析。但低沸点或容易挥发的有机物,常在和金属钠作用以前,就挥发了,这样常得到负结果。

某些化合物如脂肪族偶氮化合物及芳香族重氮盐,在钠熔时易生成氮气逸出,不易生成氰离子。还有些化合物如硝基烷烃,叠氮化合物,重氮酯和多卤化合物(卤仿、四氯化碳)在钠熔时,常发生爆炸,遇此情况应中断试验。应先将试样 0.1 g 与 3 mL 冰醋酸和 0.1 g 锌粉共沸,以促使试样还原。待大部分锌粉溶解后,蒸发混合物至干,然后将残渣按钠熔法试验。

另一些化合物,如氢化偶氮物,氨基化合物,钠熔时容易转变成氨跑掉,所以,反应中不能定量地生成氰离子,造成鉴定氮的困难。

对于一些含氮量低的样品,在钠熔前,最好事先在样品中混入一些葡萄糖,以提高氮转变为氰离子的产率。例如:钠熔法鉴定二酮肟中的氮时,氰离子的产率为 28%,当加入少量葡萄糖后,产率能提高到 66%。

还有一些化合物,如多硝基化合物,吡咯衍生物,偶氮化合物和蛋白质等,钠熔时,其中的氮不容易形成氰化物,对氮的鉴定常会发生一些困难,不容易检出,因此,有时就不得不采用其它方法来分解样品,如氧瓶燃烧法。

实验 2 钠熔法

一、样品的钠熔和鉴定试液的制备

用镊子取出存于煤油中的金属钠一小块,用滤纸吸去煤油后,用小刀切去已被氧化的黄色表皮,再切取一颗豌豆大小(约 50 mg)的新金属钠。将其投入干燥的小试管底部,然后滴入 3—4 滴液体样品或加入约 50 mg 的固体样品,(样品应直接落于管底,不应沾在管壁上)。将试管垂直夹在

试管夹上,用小火加热管底,使金属钠熔化并与样品发生反应,待钠蒸气从管底上升 2 cm 时,离开火焰,再迅速加入少量样品,然后继续加热到试管底部呈暗红色,停止加热,冷却试管,加入 1 mL 乙醇以分解过量的金属钠,直到没有氢气放出。再次加热试管底部到暗红色,趁热将试管底部浸入盛有 10 mL 去离子水的小烧杯中。试管破裂,用玻璃棒将其弄碎,将溶液煮沸,趁热过滤,应得无色滤液,作为试液。若滤液呈深色则应重做。

二、元素的鉴定

1. 氮的鉴定

(1)普鲁士蓝试验:取 0.5 mL 试液加入一小试管中,用酸或碱调至 pH 值为 13。加入 2 滴饱和的硫酸亚铁铵和 2 滴 30% 氯化钾溶液。加热混合液至沸。如果试液中含有硫离子,则有黑色的硫化亚铁和氢氧化亚铁沉淀析出(不需过滤)。冷却后,滴加稀硫酸使沉淀刚好溶解,然后加 2 滴 5% 三氯化铁溶液,若产生普鲁士蓝沉淀,表明有氮。若没有沉淀,只有蓝色,则可能钠熔时分解不完全,也应算是正反应。

(2)醋酸铜-联苯胺试验:取 0.5 mL 试液于小试管中。用 2 滴 10% 醋酸酸化,然后沿管壁慢慢地加入 4—6 滴醋酸铜-联苯胺试剂(勿摇动),若在两层交界处有蓝色环呈现,则表明有氮。若试液中有硫离子存在,则需加 1 滴醋酸铅(不可多加)后进行离心分离。并取其上层清液进行检验。

醋酸铜-联苯胺试剂的配制

甲液:取 150 mg 联苯胺溶于 100 mL 水及 1 mL 醋酸中。

乙液:取 280 mg 醋酸铜溶于 100 mL 水中。

甲液与乙液分别贮存在棕色瓶中。使用前临时以等体积混合。

样品中含有碘时,本试验易产生绿色;若同时有氮和碘。仍呈蓝色。氯和溴的存在,对本试验无影响。

(3)硫氰酸盐法:取 0.5 mL 试液放入小试管中,加入 2 滴多硫化铵液,置混合物于蒸汽浴上蒸干。加入稀盐酸 3 mL,温热并过滤。向滤液中加入 2 滴 5% 三氯化铁溶液。出现红色表示有氮存在。

2. 硫的鉴定

(1)硫化铅试验:取 0.5 mL 试液于小试管中,加稀醋酸酸化,再加 2—3 滴 2% 醋酸铅溶液。若有黑色沉淀表明有硫。

鉴定少量硫时,将试液置于试管内,经醋酸酸化。另取一小块圆形滤

纸,用醋酸铅试剂润湿,紧贴在试管口上,将试液加热至沸。若滤纸上呈现黑色,则表明有硫。

(2)亚硝基铁氰化钠试验:取 0.5 mL 试液于小试管中,加 2—3 滴 0.1%亚硝基铁氰化钠溶液(临用时配制)。若呈紫红色,则表明有硫。

3. 硫和氮同时鉴定

取 0.5 mL 试液,用稀盐酸酸化,再加 2 滴 5%三氯化铁溶液,若有红色出现,即表明有硫氰酸根离子存在。

4. 卤素的鉴定

(1)氯、溴、碘的鉴定:取试液 0.5 mL 放入小试管中,用稀硝酸酸化后,在通风橱中煮沸 1—2 分钟(除去硫化氢及氰化氢)。然后再加 2 滴 5%硝酸银溶液,若有白色或黄色沉淀析出,则表明有卤素存在。

如果试液中无氮和硫存在,则可直接将试液用稀硝酸酸化后,加硝酸银溶液,以鉴定卤素。

(2)氯、溴、碘的分别鉴定:

鉴定碘和溴:取 0.5 mL 试液于小试管中,加稀硫酸使其呈酸性,煮沸几分钟,(在通风橱中进行,如不含氮和硫,此步可省去)。冷却后加入 0.5 mL 四氯化碳,然后,逐渐滴加入新制备的氯水,并不断摇动,若四氯化碳层呈紫色,表明有碘存在。继续滴加氯水,随滴随摇,紫色逐渐消失,若有溴存在,则四氯化碳层呈红棕色。

鉴定氯:取 0.5 mL 试液,加稀醋酸酸化后,加 0.1 g 二氧化铅粉末,煮沸 3 分钟,使碘离子和溴离子转变成碘和溴除去,冷却后离心分离出上层澄清液,用稀硝酸酸化,再加硝酸银试剂,有白色沉淀者表示有氯存在。

(3)氟的鉴定:取 0.5 mL 试液,用 1—2 滴浓盐酸酸化。将 2—3 滴锆-茜素的红紫色溶液加入,若有氟离子存在,则红紫色转变成黄色,表示有氟存在。

锆-茜素溶液的配制:取 10 mL1%茜素乙醇溶液和 10 mL2%四氯化锆(或硝酸锆)在 5%盐酸中混合,然后将混合液稀释至 30 mL。

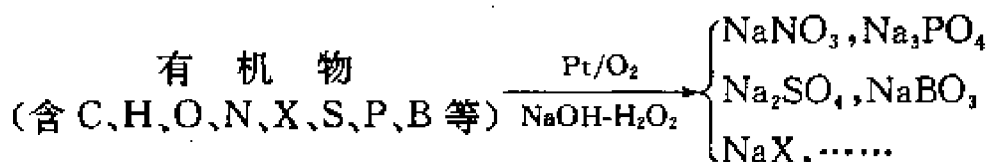
建议本实验中用对溴苯磺酰胺或对氯苯胺等样品作对照实验。

3.2 氧瓶燃烧法

3.2.1 基本原理

氧瓶燃烧法是薛立格(Schoniger)于1955年创立的,首先用于快速定量测定有机物中的硫和卤素。目前,已将此法应用于有机元素的定性分析。

将有机样品于充满氧气的锥形瓶中,以白金丝为接触剂,进行燃烧分解,分解产物用碱液吸收。燃烧分解时,样品中的氮、硫、卤素、磷、硼等非金属和金属元素的分解产物,被含有过氧化氢的碱液吸收。



然后,根据各个元素分解产物的特性,按照无机定性分析的方法,分别进行定性检验。

3.2.2 操作步骤

按实验3中叙述的样品的燃烧和鉴定试液的制备等操作进行试验。

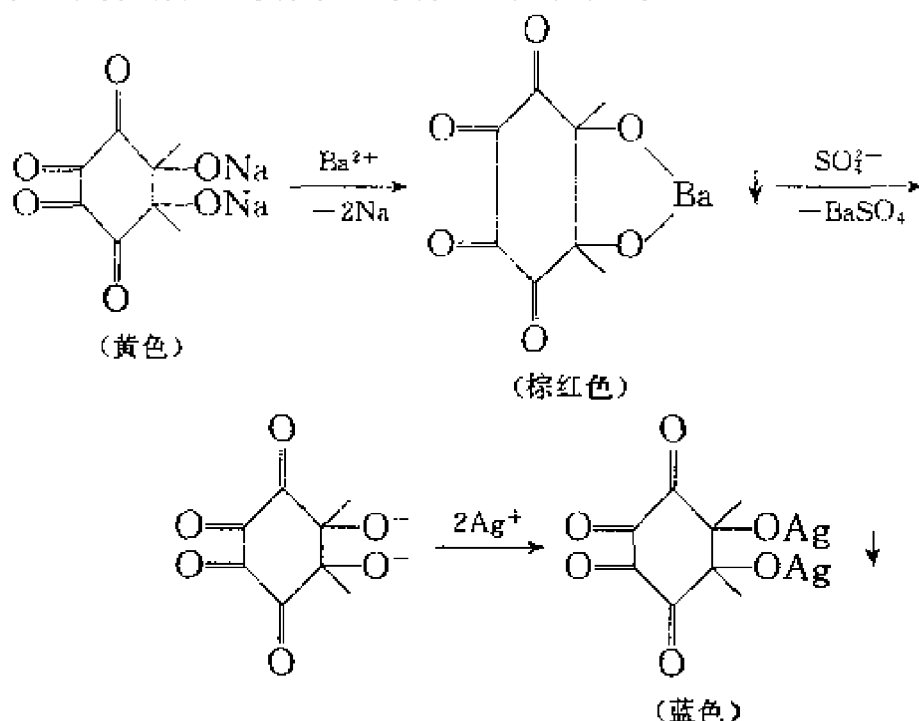
3.2.3 元素的定性鉴定

3.2.3.1 硫的鉴定

硫以硫酸根形式存在于试液中。可按以下两种方法进行检验。

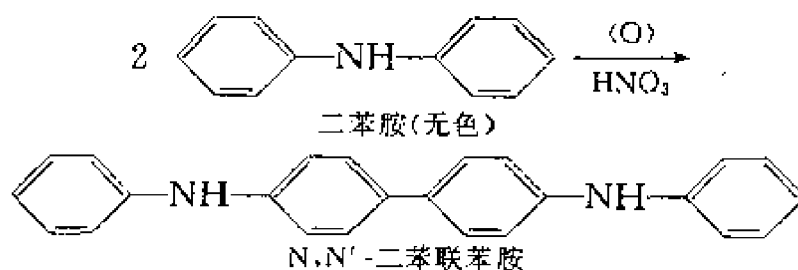
(1)硫酸钡-高锰酸钾法。在高锰酸钾存在的溶液中,使硫酸根与钡离子作用生成硫酸钡晶体沉淀。在沉淀时,硫酸钡晶体包进了高锰酸钾,所以晶体显紫红色。晶体内的高锰酸钾对于立刻能使它退色的还原剂(如草酸)有暂时的抗拒能力,因此,当遇到还原剂时,晶体周围的高锰酸钾紫红色立刻消失,而晶体内的紫红色暂时不退,可以利用此现象来检验硫酸根的存在。

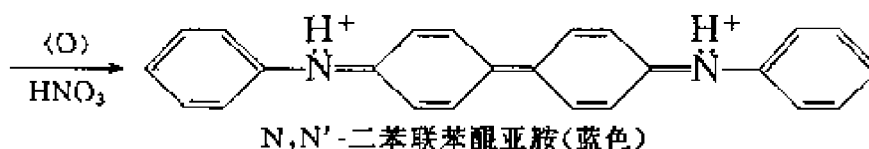
(2)玫瑰红酸银法。黄色的玫瑰红酸钠与钡离子作用,生成棕红色的玫瑰红酸钡沉淀。当它遇到硫酸根时,其中钡与硫酸根结合成溶解度更小的硫酸钡沉淀,而将玫瑰红酸根游离出来,后者与银离子作用,形成蓝色的玫瑰红酸银沉淀。这样,可用本法来鉴定硫酸根的存在。其反应历程如下:



3.2.3.2 氮的鉴定

含氮有机物在氧气中燃烧后,转变为氮的氧化物,并以硝酸根的形式存在于试液中。硝酸根在酸性介质中能使二苯胺氧化成 N,N'-二苯联苯胺。后者被硝酸根进一步氧化成蓝色的 N,N'-二苯联苯醌亚胺。用这个方法来鉴定硝酸根的存在。其反应过程如下:





二苯联苯胺除了能被硝酸根氧化成蓝色产物外,还可以被其它氧化剂氧化显色。为了除去其它氧化剂,可加入少量亚硫酸钠。后者能还原其它氧化剂,但不能还原硝酸根。

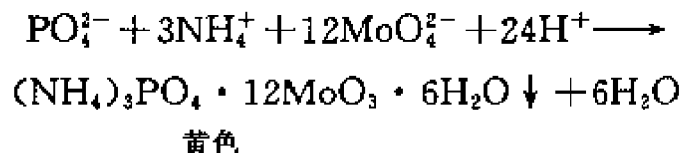
亚硝酸根也能使二苯联苯胺变蓝色,但就鉴定氮而言,其存在并无干扰。

3.2.3.3 鉴定卤素

卤化物经燃烧分解后,以卤离子的形式存在于试液中。对它们的鉴定与前面钠熔法中鉴定卤素的方法相同。

3.2.3.4 鉴定磷

磷以磷酸根离子的形式存在于试液中。它与钼酸铵作用,能生成黄色的磷钼酸铵沉淀。



黄色沉淀能溶于碱溶液,所以在加钼酸铵之前,必须用硝酸酸化试液。

3.2.4 应用范围

氧瓶燃烧法自 1955 年由薛立格创立以来,最早用于卤素和硫的测定。由于它具有简便、快速的特点,所以获得了很大的发展。目前,这个方法除了能用来定量测定卤素和硫以外,还广泛地应用于有机化合物中磷、硼等其它非金属与金属元素的定量测定,并且已被应用于有机物中元素的定性分析。它几乎能适用于绝大多数有机物中各杂元素的定性鉴定。氧瓶燃烧法比钠熔法优越,其优点在于能使有机化合物定量地分解,燃烧产物的吸收液不需经过过滤等操作,即可直接作为试液使用,操作简捷,

可适用于少量样品的分析,对氮元素的鉴定比钠熔法更为灵敏,危险性也比钠熔法小,对各种卤化物的鉴定也很顺利。有些低沸点化合物,在采用钠熔法时,由于挥发而跑掉,对元素的鉴定不能获得明显的结果,但改用氧瓶燃烧法则可得到正确的结论。

实验 3 氧瓶燃烧法

一、样品的燃烧和鉴定试液的制备

1. 仪器

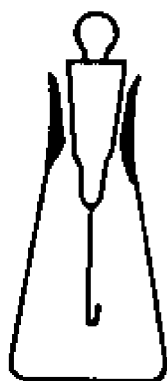


图 3.1 燃烧瓶和铂丝

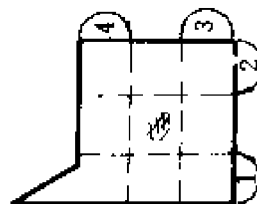


图 3.2 包样滤纸

一只 500 mL 硬质锥形瓶,瓶口配有一空心磨口玻璃塞,其下端焊接一根铂丝($\phi 0.5-0.8$ mm),铂丝的长短,以伸到锥形瓶的中下部为宜。铂丝下端弯成钩形,如图 3.1 所示。

2. 样品的包装

取固体样品(约 50 mg)置于无灰定量滤纸中央(高沸点液体样品,直接滴 2 滴于滤纸中央;低沸点化合物应封入小胶束后,放在滤纸中央)。滤纸剪成图 3.2 所示形状(约 2cm^2 ,尾长 1cm),按图中虚线所示顺序包折。包折完后,将其折合部分紧夹于铂丝的弯钩上,滤纸尾部朝下,悬在空中,

3. 燃烧和吸收

样品准备完毕后,暂放在一边,在锥形瓶中加入 5mL2%KOH 溶液和 20mL6%的双氧水。然后通氧气到锥形瓶中,约 1 分钟左右,使锥形瓶中的空气全部被氧气取代,停止通氧。迅速点燃滤纸尾部,立即插入瓶中,按紧磨口瓶塞,将锥形瓶小心倾斜。如图 3.3 所示。因瓶中有丰富的氧气,故样

品可以得到充分燃烧,完全分解。燃烧时,瓶中的压力突然增大,此时,应按紧瓶塞,防止其冲出。待分解产物逐渐被吸收后,瓶中形成半真空状态,瓶塞被吸紧。恢复锥形瓶的直立位置。(如果锥形瓶中的碱液含有碳粒,甚至有碎滤纸片,则表明燃烧分解失败,必须重做)。直到分解产物全部被碱溶液吸收(必要时,可振摇燃烧瓶)。稍待,拔出瓶塞,用少量蒸馏水冲洗瓶塞和铂丝,将吸收液煮沸,并浓缩至 8mL 左右,同时除去多余的双氧水,冷却浓缩液,留作检验各元素的试液。

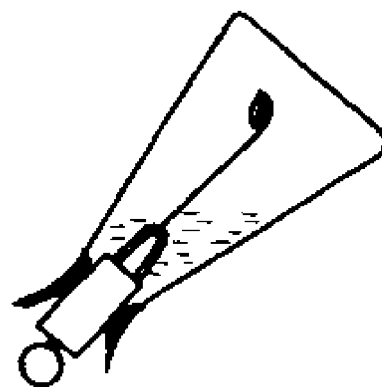


图 3.3 样品燃烧分解

二、元素的鉴定

1. 硫的鉴定——硫酸钡-高锰酸钾法

取 5 滴试液与 1 滴饱和的高锰酸钾溶液混合,取 1 滴混合液加到浸有氯化钡的干燥滤纸上。在 70—80℃ 温度下烘烤 6 分钟,用清水漂洗 1 分钟,以除去过量的氯化钡。然后,将滤纸放入有 1mol/L 草酸溶液的试管中,除去过量的高锰酸根,及由于滤纸纤维被氧化而产生的 MnO_2 。若有硫酸根存在,则滤纸上呈紫色或淡红色的斑点。本法的检出限度是 2.5 μ g 硫酸。

2. 氮的鉴定——二苯联苯胺法

取 5 滴试液于试管中,用 6mol/L 的硫酸酸化,加入 3—5 滴二苯胺试剂,若有硝酸根存在,则显蓝色。本法的检出限度为 0.5 μ g 硝酸。

二苯胺试剂的制备:

将 250mg 氯化铵溶于 90mL 蒸馏水再于此溶液中加入 250mg 二苯胺于 100mL 浓硫酸中的溶液。冷却后,将混合液用浓硫酸稀释到 250mL。

3. 卤素的鉴定

按实验 2 所述的方法进行。

4. 磷的鉴定

取试液 5 滴于试管中,加 10—15mL 钼酸铵试剂(将 5g 钼酸铵溶于 100mL 水中,加入 3.5mL 浓硝酸),温热至 40—50℃。若有磷酸根存在,则有黄色磷钼酸铵晶体析出。如结晶不立刻析出,应静止片刻,或加入少

量固体硝酸铵,由于同离子效应,能增加反应的灵敏度。

3.3 铜丝燃烧法

铜丝燃烧法又称拜尔斯坦(Beilstein)试验法。本法仅能检验卤素是否存在。方法虽很灵敏,但不能区别氯、溴和碘。

取一根铜丝,把一端弯成一个小圈,另一端焊接在一根小玻璃管中。拿起玻璃管,使小圈在酒精灯火焰上端灼烧,至火焰不显绿色为止。放冷后,用小圈粘取少量原始样品于圈上,再放到火焰的边缘处灼烧,若火焰呈现蓝绿色,表明样品中可能有氯、溴、碘存在。氟化物不能用此法鉴定。

本方法对卤素的鉴定有很高的灵敏度。但应注意,有些不含卤素的化合物,如吡啶、喹啉、硫脲及其衍生物,还有酰胺及含有氰基、硫氰基的化合物,也有类似的蓝绿色火焰。因此,判断卤素是否存在,仍需借助于硝酸银等试验。

复 习 思 考 题

1. 用硝酸银法鉴定卤素,为什么要在酸性溶液中进行? 沉淀必须明显,仅混浊或乳白色不能算是正结果,为什么?
2. 用钠熔法和氧瓶燃烧法进行有机元素定性分析,各有何优缺点?
3. 钠熔法和氧瓶燃烧法在分解样品时,有哪些元素以相同的离子形式存在于试液中? 有哪些以不同的离子形式存在于试液中?
4. 用铜丝燃烧法鉴定原始样品中的元素,有哪些局限性,为何产生蓝绿色的火焰?
5. 用钠熔法进行元素定性分析时,下列现象如何解释?
 - (1) 钠熔后的试液中,加入 AgNO_3 溶液,产生棕黑色沉淀,为什么?
 - (2) 含氮而不含卤素的样品钠熔后的试液,经酸化后加 AgNO_3 溶液,产生白色沉淀,为什么?

(3)含硫样品钠熔后的试液,用硝酸酸化后,析出白色混浊,为什么?

(4) 在含氮样品钠熔后的试液中,借普鲁士蓝法鉴定氮,当硫酸亚铁反应完毕,试液经酸化后,在加入高铁溶液以前,即出现蓝色沉淀,为什么?

4 物理常数的测定及其与分子结构的关系

有机化合物的物理常数主要包括熔点、凝固点、沸点、比重、折光率、比旋光度和相对分子质量等几种。它们分别以具体的数值表达化合物的性质。化合物的性质与其分子结构也密切相关，特定的分子结构反映出物理常数的具体数值。由此可见，测定化合物的物理常数，可以帮助我们了解化合物的性质与分子结构之间的关系。这在有机化合物的系统鉴定中，对有机化合物的检验具有十分重要的作用。

测定有机化合物的物理常数也可作为检验其纯度的标准。如对某化合物按选定的纯化方法连续提纯两次后，其物理常数仍然保持不变，一般即可认为该化合物是纯粹的。反之，则为不纯的物质。事实上，在检验有机中间体和产品质量的过程中，也常以测定物理常数作为控制产品质量的重要方法。

4.1 熔 点

在常温常压下，物质受热时，由固态转变为液态的过程，称为熔化；反之，物质冷凝时，即由液态转变为固态的过程，则称为凝固。固态和液态之间达到平衡状态时的温度，就是该物质的熔点。物质从开始熔化至完全熔化的温度间隔，称为该物质的熔点范围或熔程。

纯粹物质的熔点范围很狭窄，不超过 1°C 。不纯物质的熔点较纯粹物质的熔点为低，且熔点范围较宽，通常在 1°C 以上。因此，在测定物质的熔点时，根据其熔程的宽窄，可以定性地推测

该化合物的纯度。

通常,少量杂质会使样品的熔点降低;反之,若两个样品是同一物质,则它们混合后的熔点将不降低。因此,建议采用测定两个样品的机械混合物熔点的方法,来验证两个样品是否为同一化合物。

对高熔点($300-500^{\circ}\text{C}$)物质,可用铜块或铝块来测定其熔点。这种金属块的侧面,有一圆孔,中间可插入一支高温温度计。测定熔点时,将样品置于两块显微镜玻片之间,并置于金属块表面的低凹处,采用变压器调节温度,借助于照明灯和放大镜观察,并读取熔点的温度。必要时,可测定已知高熔点物质的熔点,进行校正。

对熔点在 $0-25^{\circ}\text{C}$ 之间的化合物,宜采用测定凝固点的方法加以检验。

4.1.1 测定熔点的方法

4.1.1.1 毛细管法

这是测定熔点时最常用的方法。在实验中,常采用梯勒(Thiele)管作测定熔点的装置。如图 4.1 所示。管口装有一切口软木塞或橡皮塞,将已校正过的温度计插入其中,刻度面向塞子的切口处,温度计的水银球位于梯勒管上下两叉管口之间。将装好样品的毛细管,借小橡皮圈贴附于温度计下端,使样品的部分置于水银球侧面的中部。梯勒管

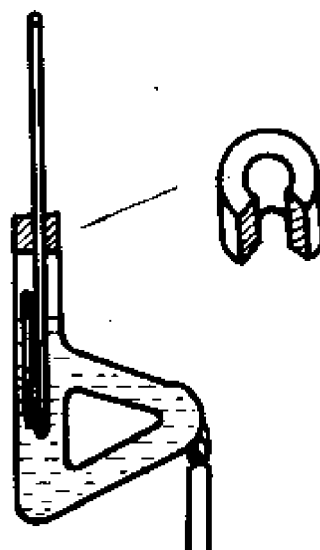


图 4.1 梯勒管测定熔点装置

中装入适量的加热液体,高度达到上叉管处即可,在图示的侧管部位加热。受热的液体以对流循环的方式传至管内各个部分,使

温度较为均匀地上升。

在熔点管中常用浓硫酸作为加热液体,它适用于测定熔点为 250℃ 以下的物质。此外,也可以用磷酸(适用于 300℃ 以下)、石蜡油(230℃ 以下)、聚硅油(350℃ 以下)等作为加热液体。

在测定熔点的过程中,当有机物或其它杂质触及浓硫酸时,会使浓硫酸变黑,妨碍熔点的观察,此时可以加入少量硝酸钾晶体共热后使之退色。

关于用毛细管法测定熔点的具体操作步骤,在实验 4 中有详细叙述。

4.1.1.2 显微熔点测定法

除利用毛细管法测定熔点外,在实际工作中,已愈来愈普遍地使用显微熔点测定仪。它是一个带有电热载物台的显微镜。利用可变电阻,使电热装置的升温速度可以随意调节。经校正的温度计插在载物台侧面的孔内。测定熔点时,通过放大倍数的显微镜来观察。用这种仪器来测定熔点,具有下列优点:能直接观察结晶在熔化前与熔化时的变化;测定时,只需要几颗晶体就能测定,特别适用于微量分析;能看出晶体的升华、分解、脱水及由一种晶形转化为另一种晶形的现象;能测出最低共熔点等。这种仪器,也适用于“熔融分析”,即对物质加热、熔化、冷却、固化及其与参考样品共熔时所发生的现象进行观察,根据观察结果来鉴定有机物。

4.1.2 熔点与分子结构的关系

纯有机物的熔点,与分子的组成、结构和分子间的引力有密切的关系,所以测定有机物的熔点,不仅对有机物的鉴定是必不可少的,而且根据测得熔点的高低,也可以推测有机物的部分结构特征和分子间引力的大小。

分子中相邻原子间有较强的吸引力,称作化学键,它是决定分子化学性质的主要因素;另外,在物质的晶体中,分子与分子

之间还存在着另一种较弱的吸引力,称为格子力。它是决定物质的熔点、沸点和溶解度等物理性质的主要因素。

任何一种纯的固体有机物,都有其独特的晶形结构和分子间的引力,所以要使固体熔化,就需要吸收一定量的熔化热。固体所需的熔化热愈大,物质的熔点就愈高;所需的熔化热愈少,物质的熔点就愈低。这就是说,熔点的高低在一定程度上反映了物质分子间格子力的大小。格子力愈大的物质,其熔点就愈高;反之,格子力愈小的物质,其熔点就愈低。格子力的大小受分子间的作用力、分子的结构和形状,以及分子晶体的类型三种因素的支配。

格子力以三种形式存在于分子间,一是静电引力,它是极性分子永久偶极矩之间的静电作用力,这种作用力导致固体分子有规律地排列在一起;二是偶极分子间的吸引力和氢键的吸引力,它比静电引力小;三是非极性分子间的色散力,这是最小的一种作用力。由于上述各种作用力的存在,固体物质的熔点具有下列定性规律:

(1)离子型晶格的有机物质,具有特别高的熔点。例如:有机羧酸或磺酸的金属盐,有机碱的盐酸盐及能形成内盐的氨基酸都有特别高的熔点,在熔化时易分解。

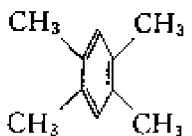
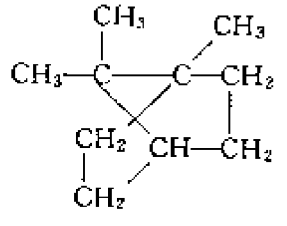
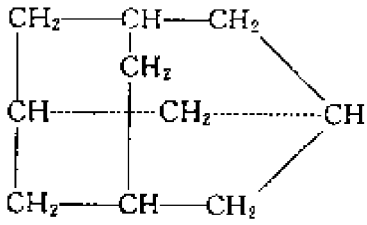
(2)分子的大小和形状对物质熔点的影响。一般来说,分子大,相对分子质量就大,熔点就高;分子小,相对分子质量就小,熔点也就低。这是一条带普遍性的规律。

在相同烷基的卤代烃中,以碘代烃的熔点最高,溴代烃次之,氯代烃最低。

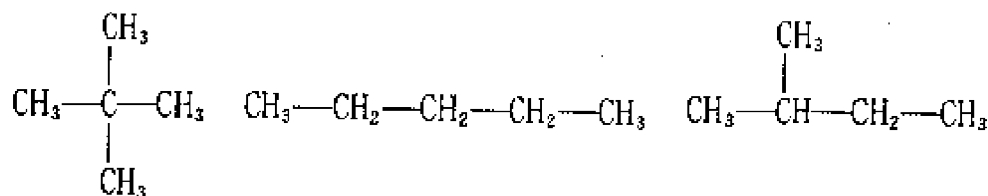
在具有相同相对分子质量的不同形状分子中,分子的结构愈对称,熔点就愈高。例如:六甲基乙烷比正辛烷具有更高的对称性,所以前者的熔点为 104°C ,而后者的熔点仅为 -55.5°C 。又如表 4.1 所列四种 C_{10} 的烷烃,相对分子质量很接近,但分子

的形状不同,所以它们的熔点相差很大。

表 4.1 相近相对分子质量的烷烃的熔点

化合物	结 构 式	分子式	相对分子质量	熔点(°C)
癸 烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142	-29.7
均四甲苯		$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	79
樟 脑 烷		$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	138	158
金 刚 烷		$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	268

由此可见,相对分子质量相等或相近的物质,对称性愈高,其熔点也愈高。高度对称的球形分子,比相应的直链化合物,有更高的熔点。但是,直链的化合物又比相应的支链化合物具有较高的熔点。例如:



熔点 -16.6°C -129.72°C -159.9°C

在同系物中,熔点随相对分子质量的增大而升高,这是一种普遍现象。但是,有三种情况值得注意:

①在含有极性基团的同系物中,如在前面几个成员中增加亚甲基,熔点不仅没有升高,反而降低。这是因为亚甲基的增加,使物质的极性降低,引起分子间作用力减弱的缘故。

②随着碳链的增长,各种功能团对分子本性的影响效果逐渐相对地降低,所以各种高级同系物的熔点,均趋近于同一极限。

③有些同系物,如脂肪族的烷烃、醇、醛、酮和酰胺类,其熔点随碳链的增长而连续性地升高;但在另一些同系物中,如饱和一元羧酸的熔点,随着分子中碳原子数目的增加而呈锯齿状地变化。含偶数碳原子羧酸的熔点比相邻两个含奇数碳原子的羧酸的熔点高。因为在含偶数碳原子的羧酸中,碳链端的甲基和羧基分在链的两边,而在含奇数碳原子羧酸中,则在碳链的同一边。前者具有较高的对称性,使分子在晶格中能更紧密地排列。因此分子间的距离较短,彼此间的吸引力相应地加大,熔点也随着升高。低级酸的熔点较高,相对分子质量增加时,熔点先降低后升高,可能是由于分子的缔合所引起的。低级羧酸通过氢键缔合成二聚体。当相对分子质量增加时,缔合受到阻碍,二聚体的稳定性减弱,因而熔点降低。熔点变化的规律,如图 4.2 所示。

二元酸的熔点比相对分子质量相近的一元酸高得多,这是由于其分子中链的两端都是羧基,分子间的吸引力大为增加,熔点也相应地升高。

二元酸的熔点,随碳链的增长而交替下降。且偶数碳原子二元酸的熔点较相邻的二个奇数碳原子酸的熔点为高,随着相对分子质量的增加而相互接近。如图 4.3 所示。

(3)极性基团和偶极矩对物质熔点的影响。当分子中引入极性基团后,分子的偶极矩就增大,熔点也就升高,所以极性化合物比相近相对分子质量的非极性化合物有较高的熔点。例如硝基苯与正丙基苯比较,相对分子质量很接近,但前者的熔点为

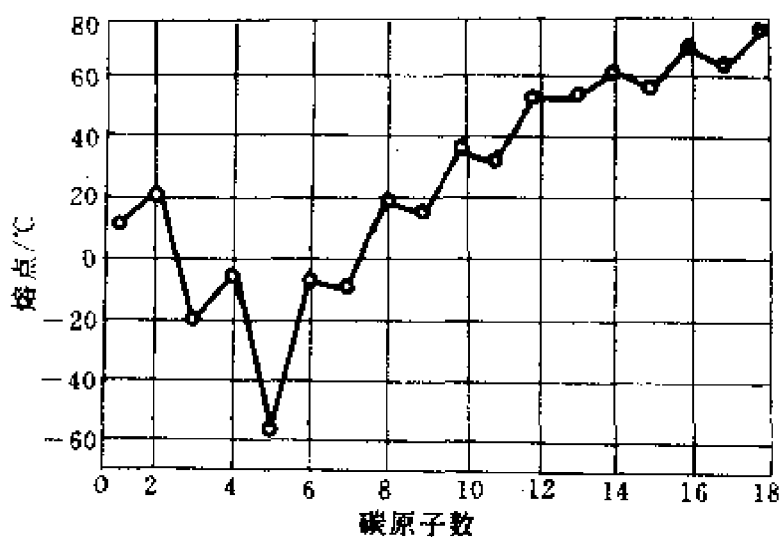


图 4.2 脂肪饱和一元羧酸(直链)的熔点变化规律

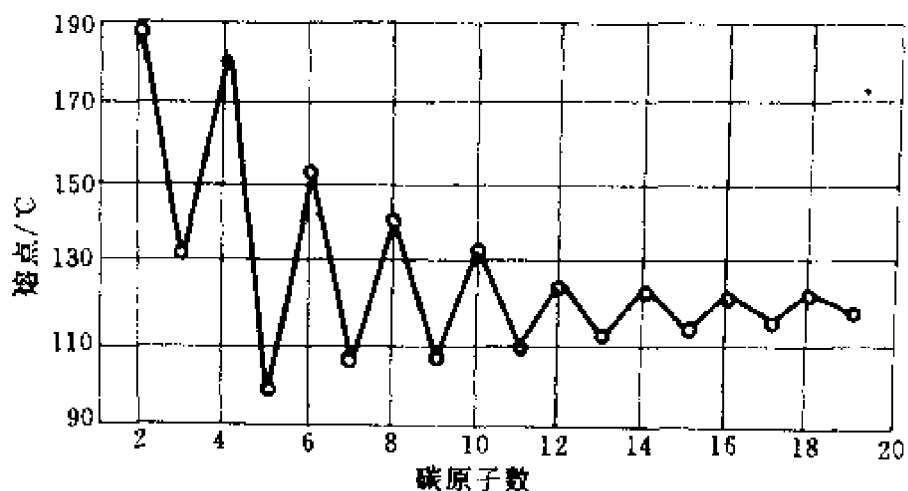


图 4.3 脂肪二元羧酸的熔点变化规律

6°C, 后者的熔点为-99°C。

在位置异构体中, 如苯的二元取代物, 根据取代基的性质及在苯环上位置的不同, 其熔点有下列经验规律:

如果苯的两个取代基中, 一个是邻、对位取代基, 另一个是

间位取代基,那么,各种异构体偶极矩的大小次序为:对位>间位>邻位,它们熔点的高低通常也是这个次序。如表 4.2 所示。

如果苯的两个取代基都是同类取代基或是相同的取代基,那么其熔点的高低次序为:对位>邻位>间位。如表 4.3 所示。

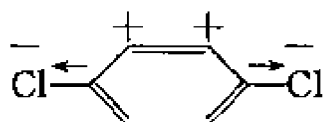
表 4.2 不同定位效应的二元取代苯的熔点规律

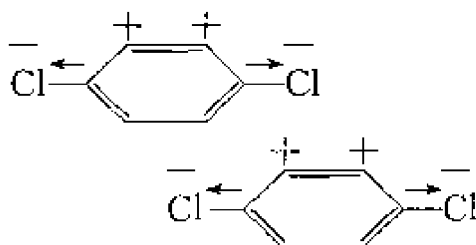
	硝基苯酚	羟基苯甲酸	氯苯甲酸
对	114	213	240
间	96	201	158
邻	45	159	142

表 4.3 相同定位效应的二元取代苯的熔点规律

	二硝基苯	二 溴 苯	硝基苯甲酸	甲基苯酚
对	170	87	241	36
间	117	-6	146	30
邻	89.8	-7	140	15

在相同定位效应的二元取代苯中,虽然邻位异构体的偶极矩最大,而对位异构体,仍能通过分子间的极性键来部分地产生偶极-偶极相互作用。这种作用虽在极性键部位产生,但作用也相当大,能使分子有规律地排列。例如:邻二氯苯的偶极矩为 7.67×10^{-3} 库仑·米,而对二氯苯的偶极矩为零,但对位异构体可通过极性键排成下列形式:

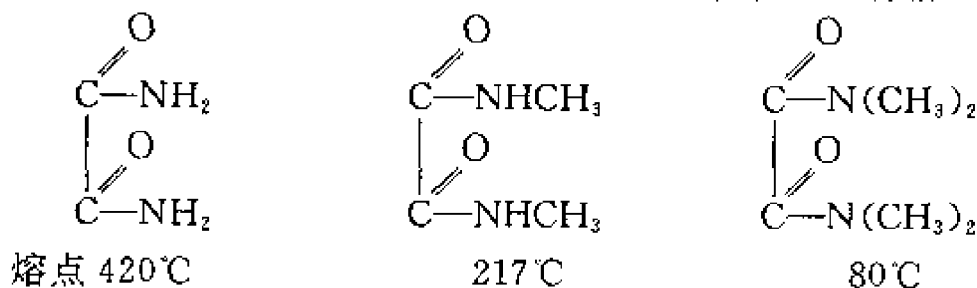




可见在此类晶体中,分子间的排列很整齐,格子力很大,所以它的熔点最高。

在顺反异构体(即几何异构体)中,反式异构体的熔点高于顺式异构体。例如反-丁烯二酸的熔点为 286°C ,而顺-丁烯二酸的熔点为 130°C 。这是由于反式异构体的分子在晶体内排列整齐的缘故。

(4)氢键对物质熔点的影响。化合物分子中,引入能形成氢键的功能团后,其熔点就升高。形成氢键的机会愈多,熔点就愈高。所以在分子中引入羧基、羟基或氨基后,产物的熔点就比原来母体化合物的熔点要高。如果将酰胺基中的氢原子用烃基取代,则产物的熔点就会降低。如下例明显地说明了这种情况。



化合物从左至右,形成氢键的机会逐渐减少,所以熔点也依次降低。

在具有相同功能团的分子中,分子间能形成氢键者的熔点较分子内能形成氢键者的高。例如对-硝基苯酚的熔点(114°C)高于邻-硝基苯酚的熔点(45°C)。这是因为前者分子间能形成氢键,使分子在晶体中产生整齐的排列。而后者却在分子内形成氢键,使化合物的极性降低,所以熔点较低。若形成氢键的键能愈

强,则其熔点就愈高。如苯甲醇的熔点(-15°C)低于对-甲基苯酚的熔点(36°C)。这是由于苯甲醇分子间氢键的键能比对-甲基苯酚分子间氢键的键能小的缘故。

实验 4 熔点、混合熔点和凝固点的测定

一、熔点的测定

1. 毛细管的填装

选好直径约 1mm 的薄壁毛细管 1 根,截取 70—80mm 长,将一端在小火上封口。

取干燥的样品少许,放在洁净的表面玻璃上,用洁净的玻璃棒研细。用毛细管开口的一端插入已研细的样品中,倒过毛细管,使开口的一端向上,封口的一端向下。通过一支长短合适的洁净玻璃管,垂直于表面玻璃上,自由落下,让其跳动,使样品落在毛细管底部。如此重复几次。直至毛细管内装入 2—3mm 紧密的样品为止。拭去毛细管外的样品以免污染加热液体。

2. 测定熔点的步骤

将梯勒管垂直夹于铁架上,向管内加入浓硫酸作为加热液体。使装有样品的毛细管附着在已校正的温度计上,一起小心地插入梯勒管中。(注意:温度计和毛细管不能与管壁和管底接触)。然后,用小火在管侧位置缓缓加热,当硫酸的温度与被测样品的熔点相差 $10-15^{\circ}\text{C}$ 时,调整火焰,使温度上升的速度为每分钟约 $1-2^{\circ}\text{C}$ 。当温度接近熔点时,升温速度应慢些。掌握好升温速度是测得准确熔点的关键,这是为了有充分的时间让热量由管外传至管内,使固体熔化;另外,因观察者不能同时看温度计所示的度数和样品熔化的情况,只有缓慢加热,才能使此项误差减小。

记录样品开始收缩并有液态出现时和固体完全熔化时的温度,即为该化合物的熔点。测定未知物的熔点时,应先作一次预测,加热可以快些,得知其大概熔点范围后,再取另一根装样品的毛细管小心测定。每次测定都必须用新的毛细管另装样品,不能重复使用。因为有时某些化合物会产生部分分解或转变成具有不同熔点的其它熔晶形式的化合物。

测定易升华物质的熔点时,应将装有样品的毛细管的开口的一端,烧

熔后封闭,以免升华而逸出。

二、混合熔点的测定

测定混合熔点对鉴定未知物很有价值。这一方法使用得当,可以减少手续,能简捷地证明化合物的同一性。当两种不同的物质混合时,通常生成低熔点的混合物,其熔点低于原来任何一个组分的熔点,通常要降低 5—20℃,甚至更多一些。并且熔点范围增宽。测定时,用三根毛细管,一装已知物,一装未知物,一装混合物(按 80%甲 20%乙,50%甲 50%乙,20%甲 80%乙的比例混合),置于同一熔点测定浴中,在完全相同的条件下观察三根熔点管中物质受热后熔化的情况,若三者熔点相同,则表示未知物和已知物是同一种物质。测定熔点完毕后,一定要等加热液体浓硫酸冷却后,方可倒回瓶中。所用温度计待冷却后,再用废纸擦去硫酸,方可用水洗,否则温度计易炸裂。

三、凝固点的测定

将几毫升待测凝固点的液体,置于配有温度计和铜丝或镍丝作搅拌器的试管中。用一只软木塞将此试管固定于另一只稍大的试管中,放在冰盐浴中冷却,用搅拌器剧烈搅拌液体,一旦晶体开始形成,即将试管从冰盐浴中取出,继续搅动,同时读取温度计上的温度。在最初的过冷现象消失后所达到的温度即为凝固点。冷浴的温度不应比液体的凝固点低得太多。通常测得的大多数有机液体的凝固点,只是一个近似值。本法需要用较多的液体样品。

4.2 沸 点

液体的蒸气压随温度的升高而增大。当液体的蒸气压增大到与外界作用于液体表面的压力相等时,有大量气泡从液体内部逸出,液体沸腾。这时的温度称为该液体的沸点。

纯粹的有机液体在一定压力下具有恒定的沸点,所以根据沸点的测定可以鉴定有机化合物的纯度。但是,具有恒定沸点的液体,并不一定都是纯粹的有机物,因为某些有机物常常和其它组分形成二元或多元共沸混合物,它们也有一定的沸点。

测定沸点时,由于加热的方式和速度不同,装置不够正确,温度计未进行校正,以及不在标准大气压下进行测定等因素的影响,将产生测定误差。因此,测得沸点的数据通常不如熔点的数据精确。这对有机物的鉴定和作为检验其纯度的标准来说,沸点的意义就不如熔点。

4.2.1 测定沸点的方法

4.2.1.1 蒸馏法(常量法)

测定沸点的蒸馏装置如图4.4所示。取一个25mL的蒸馏瓶,把它的支管伸入试管内,蒸馏瓶的下面,用一块石棉网和一个铁环支柱。在蒸馏瓶中装入10mL液体,并放入几小块碎瓷片,插上温度计,使温度计的水银球上端恰好与出口支管平衡。试管外用碎冰冷却,以收集蒸馏液,然后用小火通过石棉网,慢慢加热蒸馏瓶,使液体蒸出2—3mL时,记下温度。取去试管,换上另一支干燥的试管,继续蒸馏,再收集5—6mL蒸馏液后,停止蒸馏,再次记下温度计的读数。两次所得的温度之差在5℃以上,则表示样品不纯,必须进行分馏提纯。

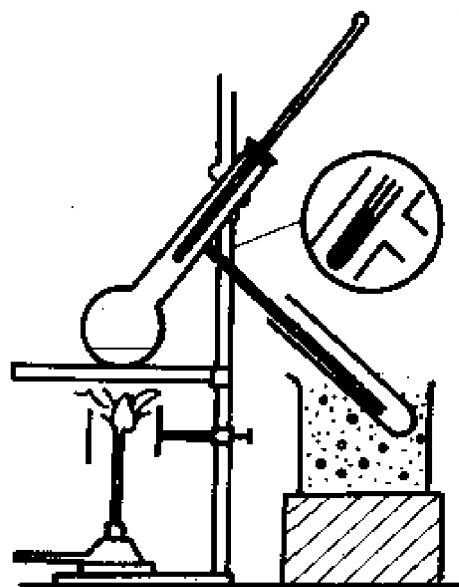


图 4.4 测定沸点的装置

一般有机物贮存日久,往往会吸收空气中的水分,或部分被空气氧化而分解,所以在测定沸点以前,应该先蒸出低沸点的挥发物,再开始记录沸点和收集纯粹的蒸馏液。

采用少量液体,以蒸馏来测定的沸点,并不太准确。沸点较低的化合物,往往因为过热现象,使测得的沸点数值偏高。相反地,沸点较高的液体,因为要使温度计的水银球内的水银达到蒸

气的温度,需要一定的时间,而此时蒸馏瓶内的液体已经大部分蒸出,所以测得的沸点常常偏低。为了克服这种缺点,应该把第二次收集的蒸馏液取出少量,用微量法再测一次。

4.2.1.2 毛细管法(微量法)

所用仪器与测定熔点时的相同。测定沸点所用的沸点管,由沸腾管和毛细管组成。沸腾管是一支内径约 3mm,长约 7cm 的一端封闭的薄壁小玻璃管。将 2—3 滴待测沸点液体加入其中。另取一根毛细管,其外径约 1mm,长约 8cm,一端封闭,然后将它倒插入沸腾管内,组成沸点管。将沸点管用橡皮圈紧束于温度计上,并小心地插入梯勒管内。当加热至沸腾时,有一串气泡迅速地由毛细管中经液体逸出,移去火焰,气泡逸出的速度减慢,注意最后一个气泡的出现,并观察液体缩回毛细管时的瞬间,此时温度计上所示的温度,即为该液体的沸点。沸点受外界大气压的影响较大,所以当不在标准大气压力下时,通常用下列两个经验式来校正。

对于缔合性液体,如羧酸、醇类等:

$$\Delta t = 7.5 \times 10^{-7} (101325 - P)(273 + t)$$

对于非缔合性液体,如烃、卤代烃、醚和脂类等:

$$\Delta t = 9.0 \times 10^{-7} (101325 - P)(273 + t)$$

式中 Δt 为应加于测得的沸点的度数, P 为大气压力(单位为帕斯卡), t 为温度计所示的温度。

4.2.2 沸点与分子结构的关系

液体的分子在受热时,动能增加,当增加的动能足以克服液体分子间的引力时,分子就从液体的表面逸出,产生相当于外界压力的蒸气压,所以沸点的高低在一定程度上反映物质在液态时分子间引力的大小。这种引力与液体物质相对分子质量的大小、功能团的极性、偶极矩、极化度及氢键等因素之间的关系有一定的规律。

4.2.2.1 相对分子质量的大小对液体沸点的影响

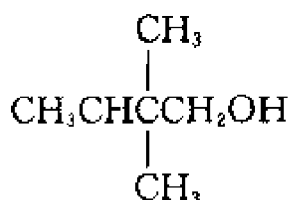
在同系物中,沸点随碳原子数的增加而升高。一般每增加一个亚甲基,沸点上升约 20—30℃。这一点在烷烃、卤代烃、醇、醛、酸、胺类等几种直链的伯级化合物中较为明显。但是,在同系物开始的几个化合物中,沸点的增值较大,向后则逐渐减小。

当烃的氢为其它原子或原子团所取代时,其相对分子质量增加,沸点也一定比母体为高。例如,任何卤代烃的沸点均较其母体烃的沸点为高。具有相同烷基的卤代物,沸点随卤素相对原子质量的增大而升高。例如,它们的沸点:碘代烃>溴代烃>氯代烃>氟代烃>母体烃。

4.2.2.2 碳链异构和功能团的位置对液体沸点的影响

(1)在开链异构体中,直链异构体的沸点总比支链异构体的沸点为高,支链愈多,沸点就愈低。例如,戊烷的沸点:正戊烷(36℃)>异戊烷(28℃)>新戊烷(9.5℃)。支链愈靠近分子中部,沸点就愈低。例如:

化 合 物	沸点(℃)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	157
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	154
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	152
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	148
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	145



这是由于支链的增多或支链向分子中心移动时,使分子间的距离增大,分子间的格子力随之降低的缘故。

(2)在功能团位置异构体中,如醇类、卤代烃、硝基化合物等异构体中,沸点的顺序为:伯碳化合物>仲碳化合物>叔碳化合物,并且当功能团的位置向分子中心移动时,其沸点降低。这是由于极性功能团在分子内受到屏蔽效应的影响,使其极性降低,而引起沸点的降低。

(3)在不饱和异构体中,共轭体系化合物的沸点较非共轭体系化合物的沸点为高,这是因为共轭体系有着较高的极化度。不饱和键向分子中心移动,沸点随之降低。

(4)在顺反异构体中,因顺式异构体有较大的偶极矩,所以其沸点较反式异构体的沸点为高。如1,2-二氯乙烯,因顺式异构体有永久性偶极矩,所以沸点高,而在反式异构体中,因偶极矩相互抵消,其结果为零,所以沸点就低。

(5)在羰基化合物中,取代基愈大,愈紧密,距离羰基愈近,那么该化合物的沸点就愈低。

4.2.2.3 氢键对液体沸点的影响

(1)在化合物中,若存在能形成氢键的功能团(如羟基、巯基、氨基和羧基等),能使沸点升高。例如醇类、硫醇类、胺类和羧酸类等的沸点,比相应碳原子数的卤代烃、醛类、酮类和醚类等的沸点为高。

(2)在相同碳原子数的同类化合物中,能形成氢键的功能团愈多,化合物的沸点愈高。但以引入第一个氢键时所产生的功效最大,随之其功效递减,如:

化合物	沸点(℃)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	97
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	216
$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	290

反之,如果化合物中能形成氢键的功能团减少,则其沸点将降低。例如:

化合物	沸点(℃)
$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	230
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	191
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	185

(3)分子内形成氢键,使沸点降低。如:邻-硝基苯酚的沸点(215℃)低于对-硝基苯酚沸点(279℃)。这是因为前者在分子内形成氢键,使分子的极性降低,而后者在分子间形成了氢键的缘故。

(4)化合物形成氢键的键能愈强,其沸点就愈高。常见氢键功能团键能的顺序为:羧基>羟基>巯基>氨基。例如:

化合物	沸点(℃)
CH_3COOH	119
CH_3COSH	93
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	37
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	19

此外,在液体有机物的鉴定中,也可以根据沸点的高低来区别脂肪族化合物还是芳香族化合物。例如:沸点在132℃以下的含氯化合物,一定是脂肪族化合物,因为最简单的含氯芳烃氯苯的沸点是132℃,沸点高于此数据的含氯化合物,才可能属于芳

香族化合物。同理,沸点低于 157℃的含溴化合物或沸点低于 188℃的含碘化合物,肯定不属于芳香族化合物。

实验 5 沸点的测定(毛细管法)

一、沸点管的制备

取一内径约 3mm,长约 7cm 的洁净薄壁玻璃细管一根,用小火使其一端封闭,作为沸腾管。滴入液体样品 2—3 滴。另取外径约 1mm,长约 8cm 的毛细管一根,用小火封闭其一端,将开口的一端插入沸腾管中,组成微量沸点管。

二、测定方法

将微量沸点管用小橡皮圈紧束于温度计上,使沸腾管底部与水银球靠近。然后,小心地放入梯勒管内,缓缓加热,由于气体膨胀,毛细管内的小气泡经液体逸出。当达到该液体的沸点时,将有一连串小气泡连续放出。停止加热,温度下降,注意气泡逸出的速度减慢,当气泡不再逸出,而沸腾管中的液体刚要进入毛细管的瞬间,立即记下温度计所示的温度,这温度就是该液体的沸点。如果未及时将温度记录下来,而液体已进入毛细管,可再加热,重复测定。如果样品很纯,两次测得温度的读数误差应该不超过 2℃。

4.3 比 重

在一般的分析工作中,通常只测定液体样品的比重,而很少测定固体样品的比重。

液体的比重是指在一定温度下,该液体的质量与在 4℃(或 25℃)时同体积纯水质量之比,常用符号 d_4^t 表示。而符号 d_{25}^{25} 则表示 25℃时液体的质量与 25℃时同体积纯水质量之比。

比重的定义也可用下式表示:

$$d_{T_1}^{T_2} = \frac{m_2}{m_1}$$

式中 m_2 ——某液体一定体积时的质量, g;
 m_1 ——同样体积水的质量, g;
 T_2 ——某液体在测定其比重时的温度, °C;
 T_1 ——水的温度, °C。

固体物质的比重较难测定。常用的一种方法叫做浮力法:在液体中放入一颗单一的晶体,当晶体既不浮于液面,也不沉于底部而是保持悬浮状态时,该晶体的比重就相等于是该液体的比重。而液体的比重可用比重计或比重瓶法测得。在测定固体比重前,首先要找到一种适宜的液体 A,晶体在该液体中浮于液面,即液体的比重大于晶体的比重。另找第二种液体 B,晶体在 B 中沉于底部。当然 A 和 B 两种液体不能溶解晶体,也不能与晶体起任何化学反应。只有具备这些条件的液体,才能适用。然后配制 A 和 B 的混合物,调节其配比,使晶体保持悬浮在其中,测定这种混合液体的比重,即等于固体物质的比重。

对于那些不易制备合适衍生物的液体化合物,通常以测定其比重来加以鉴定。例如液体脂肪烃的鉴定,往往借助于测定它们的比重、沸点和折光率。根据液体比重数值的大小,可以初步估计化合物结构的复杂性,凡是比重小于 1.0 的化合物,一般只含一个功能团。含有两个或两个以上功能团的化合物,其比重总是大于 1.0。

测定比重的方法,一般来讲不如测定熔点或沸点那样简捷和可靠,所以在一定程度上,它的应用受到了限制。但是在一般分析中,它仍是液体化合物常需测定的物理常数之一。

4.3.1 测定比重的方法

4.3.1.1 比重计法

本法依据阿基米德原理测定比重。当物体全部浸入液体时,物体所减轻的质量,等于该物体所排开液体的质量。这种方法比较简便、快速,但准确度较低。适用于工业生产上大量液体比重

的测定。

比重计是一支封口的玻璃管,中间部分较粗,内有空气。当放入液体时,可以浮起。下部装有小铅粒,形成重锤,能使比重计直立于液体中。上部较细,管内有刻度标尺,可以直接读出比重。

测定液体比重时,将液体小心地倾入清洁、干燥的玻璃圆筒中,圆筒应较比重计高大一些,然后,将比重计轻轻地放入被测液体中,使其不接触筒壁及筒底。待比重计停止摆动后,从上水平观察,读取待测液体弯月面上缘的读数,同时测定测量时的温度。这样就可知该温度下,该液体的比重。

4.3.1.2 比重瓶法

对少量液体可用比重瓶来测定其比重。常用的比重瓶,其规格有 1mL、5mL 和 10mL 等几种。外形一般为球形。目前,比较标准的比重瓶,附有特别的温度计和带有磨口帽的小支管。使用这种比重瓶,测定的结果较为可靠。

使用比重瓶测定液体比重时的详细步骤,请参见实验 6——比重的测定。

4.3.1.3 点滴比重法

测定微量液体的比重,常使用点滴法。点滴法的原理是:将两种互不混溶、互不反应的液体,放在一起时,比重大的下沉,比重小的上浮,当两种比重相等时,则不发生沉浮。测定其中一种液体的比重,即等于另一种液体的比重。

点滴法测定比重时,首先要找到一种不与被测液态样品混溶和反应的液体。这种液体,一般为无机盐的水溶液,将它倒入量筒或试管内,另取一根清洁的玻璃管,插入量筒中央,然后,向玻璃管中滴入一滴待测比重的样品。仔细观察液滴的运动。若无沉浮现象,则溶液的比重即为样品的比重;若有沉浮时,设法调节液体的比重,使滴入的样品不再发生沉浮。此时,按上述方法测出溶液的比重,即为样品的比重。

4.3.2 比重与分子结构的关系

有机物的比重也与分子的组成、分子的结构和分子间的相互作用力有关。根据大量资料,可以概括出下列一些经验规律。

(1)同系列烷烃的比重。相对分子质量增大,比重就增大,但增大量逐渐减小。最后,比重逐渐接近 0.80,不会大于 1.0。

(2)不饱和烃类化合物中,当碳原子数目相同时,不饱和度愈大的烃,比重就愈大。即炔烃的比重大于烯烃,烯烃的比重大于烷烃。不饱和键向分子中部靠近,比重就增大。

(3)卤代烃中,烃基结构相同时,其比重按下列顺序改变:

碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃 > 氟代烃 > 母体烃

其中一碘代烃和一溴代烃的比重大于 1.0。一氯代烃、一氟代烃和母体烃的比重常小于 1.0。二卤及多卤代烃的比重均大于 1.0。

卤代烃的比重,随着碳链的增长而逐渐减小。

(4)分子中引入能形成氢键的功能团后,比重就增大。功能团形成氢键的能力愈强,比重就愈大。所以在碳原子数相同的单功能团化合物中,比重的大小按下列次序改变。

$\text{RCOOH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{RCH}_2\text{NH}_2 > \text{ROR} > \text{RCH}_3$

但是比重随着系列中碳原子数的增加而降低。例如甲酸、乙酸的比重大于 1.0,而高级脂肪酸失去缔合的能力,比重就小于 1.0。

(5)绝大部分单功能团化合物的比重比水小;多功能团化合物的比重都比水大。并且都随着碳链的增长,比重逐渐减小。

实验 6 比重的测定(比重瓶法)

将煮沸 30 分钟并冷却到约 15℃的蒸馏水,注入清洁的具有一定容量的比重瓶中,调节至刻度。浸入 20℃的恒温水浴中,并保持在 20℃时恒温 20—30 分钟后取出。校正比重瓶内液面,并迅速用滤纸擦去比重瓶外的水,立即称重。

将比重瓶中的水倾出,先用乙醇,后用乙醚洗涤几次,吹干后称重。两次称重之差,即为 20℃ 时,瓶中水的质量。

以样品代替蒸馏水,按上法同样操作,求得 20℃ 时,比重瓶中样品的质量。

按下列公式计算液体的比重:

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{液体样品的质量(g)}}{\text{同体积蒸馏水的质量(g)}}$$

如果要换算为 d_4^{20} ,则乘以系数 0.99823 即得。

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \times 0.99823$$

使用比重瓶测定液体比重时,应该注意在每次装入液体时,必须使瓶中充满液体,不要有气泡留在瓶内,防止产生误差。

4.4 折射率

光线由一种透明介质进入另一种透明介质时,其前进的方向在两介质的界面处会发生改变,这种现象称为折射。折射是由于光线在两种不同介质中的传播速度不同而产生的。所谓折射率是指光线在空气中的速度与其在另一介质(液体)中的速度之比值;也指光线从一种介质进入另一种介质时,入射角和折射角正弦之比值。用公式表示为:

$$\eta = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \theta}{\sin \varphi}$$

式中 η ——液体的折射率;

v_1 ——光在空气中的传播速度;

v_2 ——光在液体中的传播速度;

θ ——光的入射角;

φ ——光的折射角。

折射率是液体有机物的特征常数。同一液体的折射率随测定时的温度和入射光的波长不同而变化。所以,通常规定以

20℃为标准温度。黄色的钠光为标准光源。例如在该条件下测得水的折射率为： $n_D^{20}=1.3330$ 。下角标D表示光源，上角标表示温度。

液体的折射率随温度的上升而降低，降低多少随物质的不同而异。一般情况下，温度升高1℃，折射率大约降低 $4-5 \times 10^{-4}$ 。

杂质会影响折射率，所以常将实际测定的折射率与已知该物质的折射率进行比较，来进行物质的鉴定和纯度的检验。这比用测定沸点的方法更为可靠，因为折射率可以精确测定，特别是对于那些沸点很接近的同分异构物，更为合适。例如，二甲苯的三种异构体，由于它们的沸点很接近，所以根据沸点就不易鉴定它们，但可以测定它们的折射率来加以鉴定。另外，分馏混合物时，对蒸出的各组分分别作折射率的测定，就可以将沸点很接近的组分分离，也可以判断出各组分是纯物质还是混合物。

4.4.1 测定折射率的仪器和方法

实验中，常用阿贝(Abbe')折射仪来测定液体的折射率。使用这种仪器，手续比较简便，数分钟可测定完毕。每次测定时，只需1—2滴液体试样，测量的精确度可以达到 ± 0.0001 。为了达到这样的精确度，测定时必须使用超级恒温水槽，使温度变化的幅度不超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ，最好恒温在20℃时进行测定。

关于阿贝折射仪的结构及其工作原理的说明，可参阅有关物理化学的实验书籍。测定时的具体步骤见本书实验7。

4.4.2 折射率与分子结构的关系

折射率是有机物质最重要的物理常数之一。作为液体纯度的标志，它比沸点更为可靠。一般能测到5位有效数字，所以准确度很高。测定折射率对于鉴定未知物是很有用的。如果化合物是纯粹的，则根据折射率及沸点可以判断样品可能是哪些化合物，因而大大缩小了探索的范围，同时还可以观察出样品的纯度。

液体的折射率是光在空气中与液体中传播速度的比值。当光线通过液体的分子时,使分子中的电子发生极化(电子移动)。同时,分子中电子的移动和极化也影响了光在分子中前进的速度,使光速减慢。电子极化的程度愈大,光速的减慢就愈大。电子和原子核的结合愈松(半径大的原子),电子的极化度就愈大;若分子中含有不饱和键时,则电子也容易移动,电子的极化度也愈大。所以,凡是含有大原子(Br,I 等)或不饱和键的有机物都有较大的折射率。由此可见,折射率的大小取决于分子的极化度,而后者与分子的组成和结构有关。不同原子,不同结构的分子,有不同的电子极化度,所以就有不同的折射率。此外,折射率还与分子的容积有关,分子容积的大小,基本上接近于组成分子的各原子容积之和,因此,折射率和单位体积中的分子数有关,即和物质的比重有关。

在理论上令人感兴趣的是,由折射率与比重及相对分子质量能计算出物质的摩尔折射率,从而可以推测或验证物质的分子结构。现讨论如下:液体的折射率与比重和相对分子质量之间的关系可用罗兰斯-罗兰慈(Lorenz-Lorentz)公式表示为:

$$MR = \frac{M(\eta^2 - 1)}{d(\eta^2 + 1)}$$

式中 MR ——摩尔折射率;

η ——折射率;

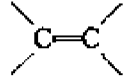
M ——液体的相对分子质量;

d ——物质的比重。

测得了折射率和比重后,就可计算出液体的摩尔折射率。

分子的折射率具有加合性和组成性,这就是说摩尔折射率与分子内的原子数和原子排列的方式有关。因此,摩尔折射率可以由分子中的原子折射、基团折射与键的折射值相加计算出来。各种原子、基团和键的折射率列于表 4.4 内。

表 4.4 计算摩尔折射率的原子、基团和键的折射值

原子、基团、键	折射值	原子、基团、键	折射值	原子、基团、键	折射值
C	2.42	N(RNH ₂)	2.32		1.73
H	1.10	N(R ₂ NH)	2.49	-C≡C-	2.40
O(OH)	1.52	N(R ₃ N)	2.84	-C≡CH	2.20-3.66
O(OR)	1.64	N(ArNH ₂)	3.21	NO ₂ (RNO ₂)	6.72
O(C=O)	2.21	N(Ar ₂ NH)	3.59	NO ₂ (ArNO ₂)	7.30
Cl	5.97	N(Ar ₃ N)	4.36	CN	5.46
Br	8.86	N(RCONH ₂)	2.65	CH ₂	4.62
I	13.90	S(SH)	7.69	三环	0.71
N(-NHNH ₂)	2.47	S(R ₂ S)	7.97	四环	0.48

在有机分析中,根据上表中各原子和基团的折射值,加合后可以算出化合物的理论摩尔折射率,并和实验时测得的实际摩尔折射率进行比较,看两值是否相符,以此验证未知物的结构。若摩尔折射率的理论值和实验值基本相等,则可证明该化合物的结构是正确的。许多化合物的测定都证明这种方法是可靠的。现举例说明如下。

[例 1] 丙酸 CH₃CH₂COOH 的相对分子质量 $M=74.05$, 比重 $d_4^{20}=0.9871$, 折射率 $\eta_D^{20}=1.3874$, 将实验测得的数据代入罗兰斯-罗兰慈公式,求得丙酸摩尔折射率的实验值:

$$MR = \frac{M(\eta^2 - 1)}{d(\eta^2 + 1)} = \frac{74.05 \times (1.3874^2 - 1)}{0.9871 \times (1.3874^2 + 1)} = 17.68$$

从表中查得各种原子和基团的折射率后相加,可算出丙酸摩尔折射率的理论值:

$$MR = 3 \times MR_C + 6 \times MR_H + MR_{O(OH)} + MR_{O(C=O)}$$

$$\begin{aligned}
&= 3 \times 2.42 + 6 \times 1.10 + 1.52 + 2.21 \\
&= 17.59
\end{aligned}$$

可见摩尔折射率的理论值和实验值基本一致,所以该化合物的结构式是正确的。

[例 2] 一化合物经化学分析确定分子式为 C_3H_6O , 实验测得该化合物的摩尔折射率为 16.97。具有该分子式的化合物有两种可能的结构式: $(CH_3)_2CO$ 或 $CH_2=CHCH_2OH$, 为了确定该化合物是何种结构, 可通过折射率相加后进行计算来验证。

按酮式计算:

$$\begin{aligned}
MR &= 3 \times MR_C + 6 \times MR_H + MR_{O(C=O)} \\
&= 3 \times 2.42 + 6 \times 1.10 + 2.21 \\
&= 16.07
\end{aligned}$$

按烯醇式计算:

$$\begin{aligned}
MR &= 3 \times MR_C + 1 \times MR_{\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \end{array}} + 6 \times MR_H + MR_{O(OH)} \\
&= 3 \times 2.42 + 1.73 + 6 \times 1.10 + 1.52 \\
&= 17.11
\end{aligned}$$

由此可知, 该化合物的结构应为丙烯醇, 因为烯醇式的摩尔折射率(17.11)与实验测得的摩尔折射率(16.97)更为接近。

实验 7 折射率的测定

一、主要仪器

阿贝折射仪一台; 超级恒温水浴一套。

二、测定步骤

1. 准备仪器

首先将阿贝折射仪放置在光线充足的地方。连接超级恒温水浴, 并调节控制温度至恒温(常采用 20°C)。

2. 校正仪器

首先, 将阿贝折射仪的辅助棱镜拉开, 用沾有乙醇或乙醚等易挥发性

有机溶剂的擦镜纸或脱脂棉轻轻擦洗棱镜,切勿用其它擦布擦洗,以防棱镜面被擦伤。然后,放倒镜筒,把标准玻璃片用仪器附件中的 2-溴萘粘附在主棱镜上。调整镜筒使玻璃片及主棱镜对正明亮的自然光源,光线不经过平面反光镜及辅助棱镜而直接插入标准玻璃片或彩色光带,然后转动色散调整手轮,使彩色消除,再转动棱镜转动手轮,至明暗分界线恰恰移至十字交叉线的交点上。由读数目镜中观察刻度盘读数,如果标尺读数和标准玻璃片的折射率(1.4628)相同,说明仪器正常,可利用来测定样品的折射。否则,说明仪器不正常,必须调整后使用。调整时,先转动棱镜的转动手轮,到读数为 1.4628,然后,用仪器附件的小钥匙插入示值调节螺钉中,轻轻转动,直到明暗分界线恰好移至十字交叉线的交点上为止。

如果用纯水校正,应如上述,将棱镜擦洗干净后,合上棱镜,然后将 20℃ 的纯水由加样孔小心滴入棱镜夹缝中,使光线经平面反光镜射入棱镜。按上法校正至读数为 1.3330。

仪器校正无误后,可以开始测定样品的折射率,但必须注意:强酸、强碱和氟化物,能腐蚀仪器,不能测定。

3. 测定折射率

将折射仪的辅助棱镜拉开。用乙醚或乙醇将棱镜擦洗干净,以免留有其他物质,影响测定的精确度,待溶剂挥发,干燥后,合上棱镜。

将待测样品用小滴管或注射器加 1—2 滴于棱镜的夹缝。注意,样品应充满夹缝而无气泡,否则,将使视野不清或出现奇形。调整平面反光镜,使视野明亮。转动棱镜手轮,至明暗分界线进入视野。如有彩带出现,明暗分界线不清晰,则转动色散调整手轮至清晰,再稍转动棱镜手轮,至明暗分界线恰恰在十字交叉线的交点处。由读数目镜中读取刻度盘标尺上的折射率。

测定深色或不透明物质的折射率时,不使用平面反光镜。而是将主棱镜侧面的圆形光孔盖打开,使光孔对正自然光,入射光直接射入主棱镜,利用反射法测定。

4.5 比旋光度

光是驻波,有各个方向的振动面。当光线通过尼柯尔棱镜

后,就只剩下单一方向振动面的光。这种光称为平面偏振光。当平面偏振光通过具有旋光性的物质或溶液时,就出现旋光现象,使偏振光的平面向左(−)或向右(+)旋转,旋转角的度数,称为旋光度。

在一定温度下,偏振光通过 10cm 长、每 mL 含 1g 旋光性物质的溶液时的旋光度,称为比旋光度。

比旋光度与物质的分子结构、溶液的浓度、测定时的温度、所用光线的波长以及它所通过液层的长度有关,所以常用符号 $[\alpha]_D^t$ 来表示各旋光性物质的比旋光度。 t 代表测定时的温度, D 代表用的是钠光光源。比旋光度的数值可按下式计算:

$$\text{纯液体的比旋光度} = [\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{L \cdot d}$$

$$\text{溶液的比旋光度} = [\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{L \cdot C}$$

式中 α ——测得的旋光度;

L ——旋光管的长度,cm;

d ——液体或溶液的比重;

C ——溶液的浓度,g/100mL。

在有机物的分子中,必须有手征性碳原子或分子的立体结构不对称时,物质才能产生旋光性。具有旋光性的各种物质,其旋光能力的大小各不相同,即具有不同的旋光度。因此旋光度是旋光性物质所特有的物理常数,它与物质的分子结构有着密切的关系。

在有机分析中,常用旋光仪来测定物质的比旋光度。根据比旋光度的数值来检验物质的纯度,测定溶液的浓度及鉴定具有光学异构体的物质。

实验 8 比旋光度的测定

一、仪器

旋光仪,旋光管,钠光灯。

二、测定步骤

称取适量样品,称准至 0.0002g,溶解并稀释至规定的体积,混匀。在暗室内,待光源稳定后进行测定,测定前首先将旋光管内充满配制溶液的纯溶剂,并放入旋光仪的长槽内,调节目镜使视野明亮清晰,转动刻度盘,调整零点。然后倒出旋光管内的纯溶剂,用被测溶液冲洗旋光管两次,再使溶液充满旋光管后(加液时应避免产生气泡),放入长槽内,再调节目镜使视场明亮清晰,转动刻度盘至明暗亮度均匀一致,记录刻度盘读数,读准至 0.01 度,再转动刻度盘,使视场明暗分清后再调至亮度均匀一致。如此操作并记录三次,取其平均值,计算样品的旋光度。当刻度盘的转动方向与时钟指针转动方向相同时为右旋,相反方向时为左旋。

样品的比旋光度按下式计算:

$t^{\circ}\text{C}$ 时样品的比旋光度为:

$$[\alpha]_b = \frac{100 \cdot \alpha}{L \cdot C}$$

再按下式换算成 20°C 的比旋光度:

$$[\alpha]_{20}^{\circ} = [\alpha]_b + K(t - 20)$$

合并上述二式得:

$$[\alpha]_{20}^{\circ} = \frac{100 \cdot \alpha}{L \cdot C} + K(t - 20)$$

根据测得的旋光度及已知的比旋光度,还可以按下式计算出溶液的浓度:

$$C = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]_b \cdot L}$$

上述各式中 $[\alpha]_b$ —— $t^{\circ}\text{C}$ 时的比旋光度;

$[\alpha]_{20}^{\circ}$ —— 20°C 时的比旋光度;

D —— 钠光 D 谱线;

t —— 测定液体或溶液时的温度;

α —— 测得的旋光度;

L —— 旋光管的长度,cm

C —— 每 100mL 溶液中含有样品的克数;

d ——液体或溶液的比重；
 K ——温度对旋光度的校正系数。

4.6 相对分子质量

有机物的相对分子质量不仅是化合物的一种物理数据,而且,更重要的是根据相对分子质量可以计算出化合物的分子式。对文献上已有记载的未知化合物,在分析鉴定时,不需要测定相对分子质量。但对不易制备衍生物的未知物及新发现的未知物,即文献上没有记载的化合物,才做相对分子质量的测定,以进一步确定分子的结构。

测定相对分子质量的方法很多,但由于各种方法所要求的实验条件及操作技能都不一样,各有优缺点,所以应根据实际情况选用不同的方法。在有机分析中,测定相对分子质量,以采用熔点降低法较为简便。

熔点降低法的原理,是将定量的化合物混溶于合适的固体有机溶剂中,然后测定混合物的熔点,根据熔点降低的数值,按下式计算化合物的相对分子质量:

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_2}$$

式中 M ——化合物相对分子质量;

K ——熔点降低常数;

m_1 ——化合物质量,g;

m_2 ——溶剂质量,g;

ΔT ——熔点降低值。

为了测准相对分子质量,要求固体有机溶剂应当具备下列条件:

(1)溶剂对样品有良好的溶解能力;

(2)溶剂要有较大的熔点降低常数,这样在用少量样品或测定相对分子质量大的样品时,仍能获得准确的结果;

(3)溶剂的熔点要低于样品的分解点;

(4)溶剂与样品之间应无化学反应和缔合作用。

在用半微量法测定相对分子质量的操作中,常用熔点降低法即拉斯特(Rast)毛细管法。所用的溶剂是樟脑。

樟脑的熔点为 179°C ,当其中溶有其它化合物的浓度为 1mol/L 时,其混合熔点就比樟脑的熔点降低 39.7°C ,这个数值与所溶解的样品种类无关,只与溶剂有关。 39.7°C 称为樟脑的摩尔熔点降低常数。熔点降低法测定相对分子质量,虽然操作简便,但在应用上也有一些限制。在用樟脑作溶剂时,应注意到下列事项:

(1)应用熔点为 179°C 的樟脑,若樟脑不纯,应仔细升华提纯两次;

(2)因樟脑的熔点高(179°C),所以只适用于在高温下热稳定性好的化合物的相对分子质量的测定,而对在此温度附近,易于分解的化合物则不适用;

(3)只适用于能完全溶解在樟脑中,并且呈均匀透明溶液的样品;

(4)某些羰基化合物、活性亚甲基化合物、酚类等能与樟脑在加热时发生反应,醇类、羧酸等有氢键作用的化合物,能和樟脑发生缔合作用,所有这些化合物都不能用樟脑作溶剂来测定相对分子质量。

除用樟脑作溶剂外,还可用其它化合物作溶剂。例如环己醇(适用于热稳定性差的化合物)、苒尼酮(适用于易缔合的化合物如醇、酮、酸及对热敏感的化合物)、三苯磷(适用于有机磷等元素有机化合物)、三硝基甲苯(适用于多硝基化合物)、冰片胺(适用于植物碱及其他碱性化合物)等作溶剂。

实验 9 相对分子质量的测定 (熔点降低法)

一、样品的称取

固体：取一个一端封闭的薄壁玻管 A，长 4cm，内径 6mm，揩净后称重。另用一毛细管 B，长 6cm，外径 3mm。将 B 管一端装入样品，然后将外壁揩净后插入 A 管中，并借一细玻棒从 B 管的另一口将样品推入 A 管的底部。注意勿使样品跑到 A 管上部的侧壁上。当加入约有 20mg 样品后，将 A 管揩净再称重，求出样品的质量。用同样的方法，借另一毛细管在 A 管中放入 200mg 樟脑。

液体：一般宜先用上述方法，将樟脑加入玻管 A 中，再另用一很细的微量玻管将液体移入，注意勿使液体粘附在 A 管壁的上部。

二、测定方法

将称有溶质和溶剂的玻管，用下法封闭，取一直径约 4mm 的短玻棒，伸入 A 管中约 0.5cm 处，小心地在管口加热使玻棒与管口熔封。然后，把封好的玻管束于温度计的水银球末端。插入熔点浴中，加热使其熔化，冷却使其固化，再加热，此时温度必须慢慢上升，当玻管中的晶体下塌并下沉时，注意最后一颗晶体熔化时的温度。如此，重复冷却加热，直到测得的熔点相近为止。

用同样的方法，测定樟脑的熔点。求样品的相对分子质量。

$$M = \frac{K \times m \times 1000}{\Delta T \times m_0}$$

式中 M ——样品相对分子质量；

m ——样品质量，g；

m_0 ——樟脑质量，g；

ΔT ——熔点降低度数；

K ——樟脑的摩尔熔点降低常数，为 39.7°C

复 习 思 考 题

1. 测定熔点时，为何熔点管内的样品只能使用一次？

2. 测定混合熔点,在未知物的鉴定上有何价值? 混合熔点不变,能为化合物相同作绝对证明吗?

3. 毛细管法测定沸点的原理是什么?

4. 沸点范围很狭窄的液体,并不一定是纯品,为什么? 举例说明。

5. 1,4-二氧六环的相对分子质量比乙二醇大,但它的沸点却比乙二醇低,如何解释?

6. 比重 d_4^{20} 与 d_4^{25} 表示什么意义? 其彼此间的关系如何?

7. 有机物的比重大于 1,或小于 1,在对有机物的鉴定上有何价值? 试说明之。

8. 将下列化合物按沸点降低的次序排列,3,3-二甲基戊烷,正庚烷,2-甲基庚烷,2-甲基己烷,正戊烷。

9. 将下列各组化合物按熔点高低的次序排列。

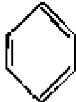
甲组:氨基苯甲酸的三种同分异构体。

乙组:二溴苯的三种同分异构体。

丙组:氨基酚的三种同分异构体。

10. 拉斯特测定相对分子质量的方法有哪些局限性? 某样品在 100℃ 时分解,用樟脑作溶剂测定相对分子质量是否合适?

11. 旋光性物质在分子结构上有何特点,举例说明。测定有机物的比旋光度,在鉴定上有何价值?

12. 测得某化合物的折光率为 $n_D^{20} = 1.5088$,比重 $d_4^{20} = 0.879$,经元素分析确定其分子式为 C_6H_6 ,则可能结构有三种, , $CH_3C \equiv C - C \equiv CCH_3$ 或 $CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$,应用原子、基团折射率法,验证它的结构式最可能是哪一种?

5 溶解度分组试验

有机化合物的种类多,数量大,不便进行个别有机未知物的鉴定。因此,必须设法根据化合物溶解度和理化性质的不同,先将它们分成若干组后,再加以鉴定。目的是为了进行未知物的鉴定时,缩小探索范围,以便准确快速地获得鉴定结果。

5.1 溶解度分组的方法

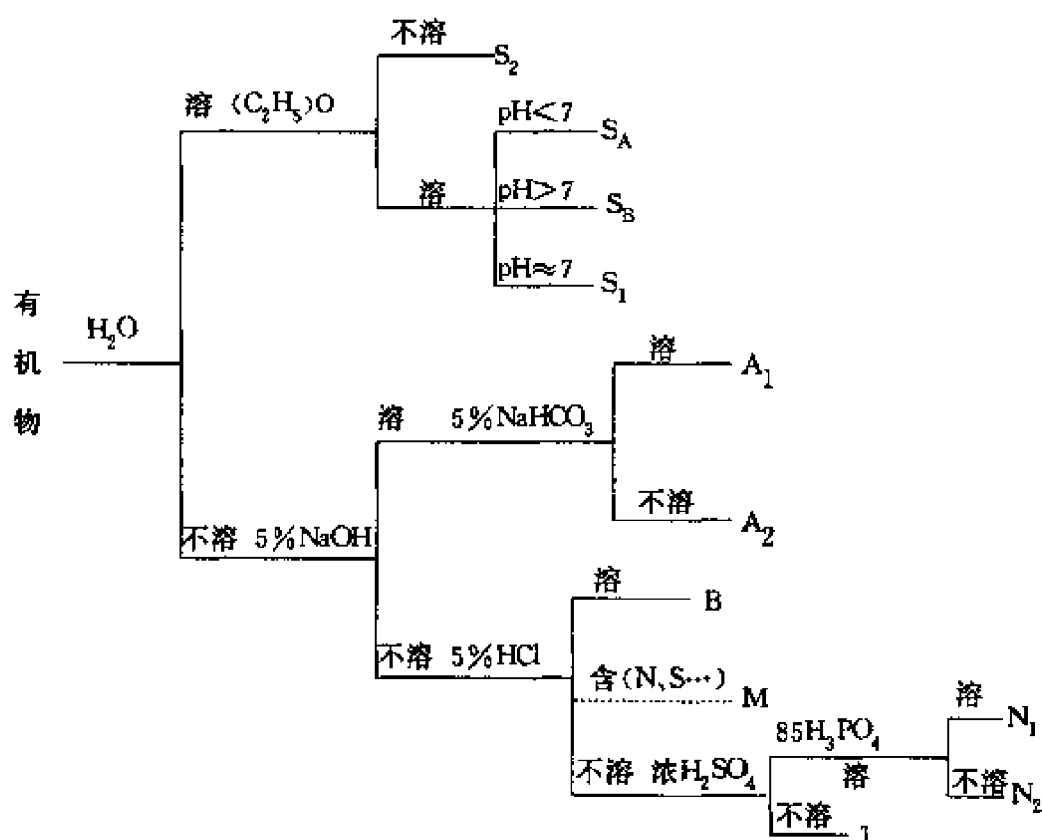
根据有机化合物溶解度和理化性质的不同,使用两类溶剂:非反应性溶剂(水,乙醚或苯)和反应性溶剂(5%氢氧化钠,5%碳酸氢钠,5%盐酸,浓硫酸和85%磷酸)共七种试剂,将有机化合物分成11个组。

首先,试验有机化合物在水中的溶解度,可将化合物分为水溶性和非水溶性两大类。对水溶性化合物进一步用乙醚进行试验。不溶于乙醚的为 S_2 组;溶于乙醚的化合物,根据其水溶液pH值的大小,可分为三小组。 $\text{pH} < 7$,使石蕊变红的为 S_A 组; $\text{pH} > 7$,使石蕊变蓝的为 S_B 组; $\text{pH} \approx 7$,对石蕊不变色的为 S_1 组。

对非水溶性化合物,进一步试验它在5%氢氧化钠溶液中的溶解度。溶解者为酸性化合物,再进一步试验它在5%碳酸氢钠溶液中的溶解度,又溶解者,即为强酸性化合物,属 A_1 组;不溶者,为弱酸性化合物,属 A_2 组。不溶于5%氢氧化钠溶液的非水溶性化合物,需用5%盐酸溶液进行其溶解度试验。溶解者为碱性化合物,属B组。不溶者,且在元素定性分析时鉴定出含氮和硫等元素者,为特殊的中性化合物,属M组。不溶于5%盐

酸,又不含氮和硫等元素的化合物,应再试验它们在浓硫酸中的溶解度,不溶者为惰性化合物,属 I 组,溶解者为中性化合物。对中性化合物,还要用 85%磷酸进行溶解度试验,溶解者为 N_1 组的中性化合物;不溶者为 N_2 组的中性化合物。

上述溶解度的分组方法可列简表如下:



5.2 溶解度试验

对一个待鉴定的未知物,按溶解度分组方法对它进行溶解度试验,至少可以得到三种信息。第一,对未知物相对分子质量的大小可作出某些判断。例如,许多单功能团化合物的同系物中,小于五个碳原子的化合物是水溶性的,而同系物中较高级的

五个碳原子以上的化合物,是不溶于水的。第二,通常可以指明某种功能团的存在。例如,若一未知物,不溶于水,但能溶于 5% 氢氧化钠,这就表明了未知物分子中存在酸性功能团。第三,往往可以指明未知物的极性。例如,某一未知物,不溶于七种试剂中的任何一种试剂,它就是一种非极性的惰性化合物。又如,若某未知物能溶于水,但不溶于乙醚,则可预测它是一种多功能团的强极性物质。

试验有机未知物在分组试剂中的溶解和溶解度时。在理解溶解和不溶解时需小心对待。在过去通常认为:溶质分子扩散入溶剂中,形成一种均匀溶液的现象,称为溶解。在一定温度下,某种溶质在 100mL 溶剂中达到饱和时的质量,称为该溶质在该溶剂中的溶解度。但是,在有机未知物的系统鉴定中,进行溶解度试验时,根据实际工作的需要,对溶解现象和溶解度的概念往往使用不同的含意。除上所述溶质在溶剂中形成一种均匀的溶液,算溶解外,遇到下述情况,例如:凡是溶质与溶剂能发生化学反应的,则不论其能否形成均匀的溶液,都应认为是溶解。例如 α -萘胺,在作 5% 盐酸溶液中的溶解试验时,虽然析出 α -萘胺盐酸盐沉淀,但是应认为 α -萘胺溶于 5% 盐酸中,属于 B 组的化合物。又如烯烃在作浓硫酸中的溶解试验时,由于起聚合作用,生成聚合物而产生沉淀,也应认为溶解,它们是 N_1 或 N_2 组的化合物。

在溶解度试验中,衡量一个化合物能否溶解于某溶剂,以每 100mL 某溶剂在室温下能否溶解 3g 溶质作为标准,达到或超过 3% 算溶解,低于 3% 为不溶。

在进行溶解度试验时,为了节省药品,实际使用了 3mL 溶剂,在室温下视其能否溶解 0.1g 溶质作为衡量溶解的标准。试验时若遇到似溶非溶的可疑情况,则可将混合物振摇 2 分钟后,再观察作决定,如果用水或乙醚作溶剂进行溶解度试验,必要时

可以温热,但温热后,仍需冷却至室温,以避免过饱和现象,防止判断错误。但是,在反应性溶剂中进行溶解度试验时应避免加热,以防止引起水解、缩合等化学反应。特别是在浓硫酸中进行试验时,绝对不允许加热。

溶解度试验,一般在小型的试管中依次按溶解度分组的顺序进行,并应该注意下列各点:

(1)首先试验样品在水中的溶解度,若溶于水,则对水溶液作酸、碱性的检验,并对样品进行在乙醚中的溶解度试验,观察是否溶解。但不再做其它溶剂中的溶解度试验。

(2)不溶于水的样品,不再进行乙醚中的溶解度试验。接着试验其在5%氢氧化钠溶液中的溶解度,如果溶解,还须进行在5%碳酸氢钠溶液中是否溶解的试验,借以确定它是A₁组还是A₂组的化合物。若在元素定性分析中表明有氮元素存在,则还需进行5%盐酸溶液中的溶解度试验,借以判断它是否是两性化合物。

(3)如果样品不溶于5%氢氧化钠溶液,则不再做在5%碳酸氢钠溶液中的溶解度试验,而用5%盐酸溶液来对它进行试验,对不含氮的化合物,可以不作5%盐酸中的溶解度试验。样品在前面已经找到溶解度组,一般不再作后面溶剂中的溶解度试验。

(4)应记忆元素定性分析的结果。例如一个含有氮、硫等元素,不溶于水、稀酸和稀碱的中性化合物,就不再进行浓硫酸中的溶解度试验,即可归入M组。

(5)当试样量很少时,为了节约试样的用量,在进行乙醚中的溶解试验后,可挥发去除乙醚,回收试样。当做在水中的溶解试验时,若试样不溶解,可加入较浓的氢氧化钠溶液,使最后浓度接近5%氢氧化钠溶液,来观察试样在其中的溶解情况,这样消耗一次试样,可进行两次试验。

(6)注意临界化合物。若遇到在某溶剂中出现似溶非溶的可疑现象时,则要准确称量试样,使其与溶剂达到 3%浓度的溶液,经摇动,静止,仔细观察后,再作结论。例如:环己酮属 S_1-N_1 组,二甲苯属 N_2-I 组,苯三酚属 S_2-A_2 组,它们都是临界化合物。

(7)注意两性化合物。对能溶解于 5%氢氧化钠和 5%碳酸氢钠溶液的非水溶性含氮化合物,应作在 5%盐酸溶液中的溶解试验,溶解者为 A_1-B 组化合物。如氨基苯甲酸,氨基苯乙酸等化合物;不溶者为 A_1 组化合物,如多硝基取代酚,对-氨基苯磺酸等化合物。能溶解于 5%氢氧化钠,但不溶于 5%碳酸氢钠溶液的非水溶性化合物,也应作在 5%盐酸溶液中的溶解试验,溶解者为 A_2-B 组化合物,如氨基酚类,氨基羧酸类等化合物;不溶者为 A_2 组化合物,如硝基乙烷等化合物。

(8)不溶于水、稀碱和稀酸的含氧化合物,不饱和化合物或易起磺化反应的多烷基芳烃,均能溶于浓硫酸,属 N 组中性化合物。对它们需用 85%磷酸作进一步分组试验,能溶于磷酸者属 N_1 组,不溶于磷酸者属 N_2 组化合物。

溶解度分组后,各组中所包括的各类化合物的详细情况,将在下节讨论。

5.3 各组中化合物的类型

前面,在溶解度分组方法中已谈到,采用两类不同溶剂中的 7 种试剂,可以将有机化合物分成两大类 11 个组。现在,我们将进一步研究讨论两大类化合物中各组内所包括的各种类型的化合物。

5.3.1 水溶性化合物

能溶于水的低相对分子质量化合物,根据它在乙醚溶剂中能否溶解及其水溶液 pH 值的差别,可分为四组。

S_1 组:能溶于水和乙醚,水溶液呈中性的化合物。这组化合

物,通常是含五个或少于五个碳原子的单功能团的醇、醛、酮、酯、腈、肟、缩醛和酰胺等弱极性化合物。

S_A 组:能溶于水和乙醚,但其水溶液为酸性的化合物。主要是五个或少于五个碳原子的单功能团的羧酸、二元酚和芳基磺酸等酸性化合物。

S_B 组:能溶于水和乙醚,其水溶液呈碱性的化合物。主要是六个碳原子以下的胺类化合物。

S₂ 组:溶于水,不溶于乙醚的化合物。一般为含有两个或两个以上极性功能团的低相对分子质量的强极性化合物。属于本组的酸性化合物有二元及多元羧酸、羟基酸、卤代酸、多元酚及有机碱的强酸盐;碱性化合物有二元及多元胺,羟基胺,羧酸及酚的碱金属盐;接近中性的化合物有二元和多元醇,多羟基醛和酮,简单的碳水化合物如单糖和双糖,氨基酸,脲,氨基脲,缩氨基脲,卤代醇,卤代醛,酮等。一元磺酸及亚磺酸等强极性化合物也属本组。

5.3.2 非水溶性化合物

不溶于水的化合物,根据其在五种反应性试剂中的溶解情况,可分为下列七组。

A₁ 组:能溶于 5%氢氧化钠和 5%碳酸氢钠溶液的强酸性化合物。例如,含五个碳原子以上的羧酸、磺酸、亚磺酸,多负基取代酚,取代(氨基、硝基、氰基、卤素)羧酸,取代芳香酸,酸酐及磺酰卤等化合物。

A₂ 组:能溶于 5%氢氧化钠,不溶于 5%碳酸氢钠溶液的五六个碳以上的弱酸性化合物。主要包括酚类,烯醇,肟类,磺酰胺,酰亚胺,伯、仲脂肪族硝基化合物,硫酚,β-二酮,β-酮酸酯,芳香烃磺酰伯胺,多硝基芳烃等化合物。

B 组:不溶于稀碱,但能溶于 5%盐酸的碱性化合物。最常见的有脂肪族的伯、仲、叔胺和芳香族的伯胺。但并不是所有胺

都溶于稀盐酸中。例如二芳胺、三芳胺等许多几乎不呈碱性的化合物,应属于中性的 M 组。

不溶于水的羧酸钙盐,能溶于 5% 盐酸中,它们是 B 组化合物。

M 组:不溶于稀碱和稀酸溶液,分子中含有氮、硫或磷等元素的中性化合物。最常见的含氮化合物有:酰胺,多硝基芳胺,硝基芳烃,叔硝基烷,偶氮、氢化偶氮及氧化偶氮化合物,二芳基胺,三芳基胺,二硝基苯胍及它与醛酮形成的腙,硝酸酯,脒及异脒酸酯等化合物;含硫化合物有:硫醇,硫酸酯,磺酸酯,硫醚,二硫醚,砜,硫代羧酸酯,硫脲及其衍生物;含氮及硫的化合物有:N,N-二烷基磺酰胺,噻唑及其衍生物;含氮及卤素的化合物有多卤代芳胺,卤代酰胺,卤代脒等;含磷的化合物有磷酸酯类。

N₁ 组:不溶于稀碱和稀酸,但能溶于浓硫酸和 85% 磷酸,分子中不含氮、硫、磷等杂元素的中性化合物。主要包括五个以上九个以下碳原子的醇、醛、酮、酯;七个碳原子以下的醚,环氧化合物及某些缩醛、缩酮和烯烃等化合物。

N₂ 组:不溶于稀碱、稀酸和 85% 磷酸,但能溶于硫酸中的不含氮、硫、磷等杂元素的中性化合物。主要包括九个碳原子以上的醇、醛、酮和酸酐;七个碳原子以上的醚,多烷基芳烃,某些缩醛、缩酮和不饱和烃。

I 组:不溶于水及上述任何反应性溶剂,分子中不含杂原子,原子性质很不活泼的惰性化合物。本组中最常见的化合物有烷烃、环烷烃、卤化烃、芳烃、卤代芳烃、二芳醚等化合物。

除上述各组化合物之外,还有一些非水溶性的两性化合物,应予以注意,如:

A₁-B 组:能溶于 5% 氢氧化钠,5% 碳酸氢钠和 5% 的盐酸溶液中的强酸弱碱性化合物。常见的有:N-芳香基氨基酸,N-烷基-N-芳香基氨基酸和芳香族氨基酸等化合物。

A₂-B 组：能溶于 5% 氢氧化钠和 5% 盐酸，不溶于 5% 碳酸氢钠溶液的弱酸弱碱性化合物。常见的有脂肪族氨基酸，氨基酚，氨基硫酚等化合物。

5.4 溶解度与分子结构的关系

在有机化合物系统鉴定法中所选用的溶剂分为两类，非反应性溶剂和反应性溶剂。如果从溶液中将溶剂用物理方法除去，回收得到的溶质仍是溶解前的物质，这类溶剂就称为非反应性溶剂，如水和乙醚等。若回收得到的溶质与溶解前的物质不同，则这类溶剂称为反应性溶剂。反应性溶剂通常不是纯溶剂，而是具有反应能力的酸或碱的水溶液，如稀碱和稀酸等。

如能清楚地理解有机化合物的分子结构在上述两种溶剂中的溶解关系，就可根据溶解度试验的结果，来推测化合物应该属于哪种类型。为此，下面将根据化合物的性质、分子结构及其在两类溶剂中的溶解情况，分别加以讨论，以求认识它们之间的关系。

5.4.1 化合物在非反应性溶剂中的溶解规律

溶质在非反应性溶剂中溶解度的大小，主要取决于溶质分子之间，溶剂分子之间及它们相互之间作用力的大小。就溶质本身来说，分子之间的作用力与其相对分子质量的大小，极性、偶极矩和介电常数的大小密切相关。而决定这些因素大小的是溶质的分子组成和结构。它们彼此之间溶与不溶的关系，根据大量试验的结果，可归纳为下列几条经验性规律：

5.4.1.1 溶质分子的极性对溶解度的影响

溶质分子的极性，是由于电荷在分子中的不对称分布而形成的。不同极性的化合物，在不同的溶剂中，溶解度明显不同。

现以水和乙醚为溶剂，来讨论溶质在其中的溶解度。水和乙

醚分别具有下列特点。

(1)水的极性很强,乙醚的极性很弱。因此一般的极性化合物溶于水,难溶于乙醚。而易溶于乙醚的化合物,通常是非极性的或弱极性的化合物。

(2)水的介电常数大(80),而乙醚的介电常数较小(4.4)。所以,离子键的化合物,在水中电离后,正负离子被水分子隔离,并形成水合离子,使正负离子间的吸引力减弱,进一步又促进了这种电离,从而增加了离子键化合物在水中的溶解度。因此,离子型的有机化合物易溶于水,不溶于乙醚。另外,溶质本身也有一定的介电常数。一般来讲,溶质的介电常数愈大,它在介电常数大的溶剂中就愈易溶解;溶质的介电常数愈小,则它在介电常数小的溶剂中愈易溶解。例如,烃类,由于分子内电荷的分布比较对称,介电常数很小,是非极性的物质,所以易溶于介电常数小的乙醚溶剂,而不溶于介电常数大的水中。又如萘的介电常数为2.7,苯的介电常数为2.3,彼此比较接近,所以,萘就很容易溶于苯溶剂中。

(3)水能形成氢键,乙醚不能形成氢键。在水分子中,既含有能形成氢键的给予体,即氢原子,又含有氢键的接受体,即氧原子,所以凡能与水形成氢键的化合物,易溶于水。乙醚分子间不能发生缔合作用。实践也证明,它不会与有机化合物形成氢键,由于上述原因,我们把水作极性溶剂,将乙醚作非极性溶剂。

极性溶质易溶于极性溶剂,非极性溶质易溶于非极性溶剂,这种规律,称为“极性相似相溶规律”。这就是说溶质与溶剂的极性愈相近,则该溶质在该溶剂中的溶解度愈大;反之,溶解度就愈小。例如,烃类的极性,与水的极性相差很大,因此烃类不溶于水,但与乙醚的极性相近,所以烃类易溶于乙醚中。烃类与乙醚不仅有相近的极性,而且在分子结构上,也有相似之处,故溶质与溶剂之间也存在着“结构相似相溶的规律”。

烃类衍生物的分子中,可能存在着极性部分和非极性部分,化合物的溶解度与这两部分的比例有关。随着分子中烃基部分的增大,化合物的极性相应地变小,从而在水中的溶解度也减小。而在乙醚溶剂中的溶解度,却相应地增大。同理,在分子中增加芳环,也产生烃基增大时同样的效应。例如, α -萘酚和对-羟基联苯在水中的溶解度比苯酚小得多。

在极性化合物的同系列中,开头五个化合物在水中有较大的溶解度,以后随着烃基的增大,在水中的溶解度降低,而在乙醚中的溶解度却有所增大。

有机化合物在水中的溶解度,经实验总结,大致可以得出如下经验性的规则:通常以在常温下能否溶解 3% 的溶质作为溶与不溶的分界标准,那么在单极性功能团的化合物中,直链烃的碳原子一般不超过四个,支链烃的碳原子不超过五个的化合物一般能溶解于水。在含有多个极性功能团的化合物中,如果每个极性功能团平均搭配含 3—4 个碳原子的烃基者,一般也能溶于水;若平均搭配的碳原子数增加,则在水中的溶解将随之降低。

当苯基作为一个取代基存于脂肪醇、醛、酮、酸、酯等类似的化合物中时,它在溶解度上的影响相当于四个碳原子的烷基。例如,苄醇的水溶性大致相当于正戊醇的水溶性;苯丙酸所显示的溶解度与正庚酸的溶解度相近。

5.4.1.2 溶质分子间的作用力对溶解度的影响

化合物分子间作用力的大小,通常可以从它们的熔点或沸点的高低来衡量。熔、沸点高的化合物,分子间的作用力较大,溶解度较小;熔、沸点低的化合物,分子间的作用力较小,溶解度较大。这一规律可用脂肪族二元酸的熔点与溶解度的关系来说明。如表 5.1 所示。

由表内所列数据可知,偶数碳原子的二元酸的熔点,比相邻的两个奇数碳原子的二元酸的熔点要高,所以,前者分子间的作

用力比后两者大,也就是说前者在水中的溶解度比后两者为小。在溶解度试验中,常以在室温时能否溶解 3% 溶质作为溶解的分界线。由此可见,表中己二酸不溶于水,而庚二酸却能溶于水。当碳原子数增加时,其溶解度逐渐接近于烷烃。

表 5.1 二元酸的熔点及其在水中的溶解度

偶数 碳原子	熔 点 ℃	溶解度(20℃) g/100g 水	奇数 碳原子	熔 点 ℃	溶解度(20℃) g/100g 水
乙二酸	189	9.5	丙二酸	135	73.5
丁二酸	185	6.8	戊二酸	97	64
己二酸	153	2	庚二酸	103	5
辛二酸	140	0.16	壬二酸	105	0.24
癸二酸	133	0.10			

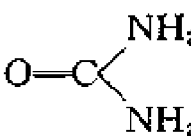
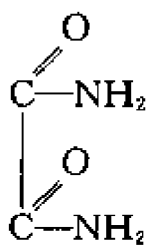
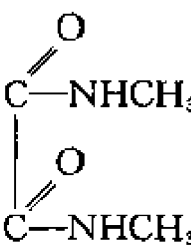
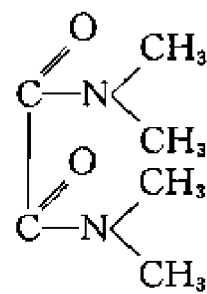
在顺、反异构体中,熔点和溶解度也有相同的关系,顺式的熔点低,溶解度大;反式的熔点高,溶解度小。例如,在 20℃ 时,顺丁烯二酸的熔点为 130℃,在水中的溶解度为 60g/100g 水,为能溶于水的化合物;反丁烯二酸的熔点为 286℃(升华),在水中的溶解度为 0.6g/100g 水,为不溶于水的化合物。

在位置异构体中,如苯的二元取代物,此规律基本上也是适用的。即熔点低的、分子间作用力小的二元取代物,在水中有较大的溶解度;熔点高的、分子间作用力大的二元取代物,在水中的溶解度较小,如表 5.2 所示。

表 5.2 二元取代苯的熔点及其在水中的溶解度

化合物	熔 点 ℃			溶解度(25℃) g/100g 水			化合物	熔 点 ℃			溶解度(25℃) g/100g 水		
	邻	间	对	邻	间	对		邻	间	对	邻	间	对
氯代 苯甲酸	142	158	243	2.25	0.45	0.09	苯二 甲 酸	230	300	升华	10	0.13	0.01
溴代 苯甲酸	150	155	254	1.86	0.40	0.06	硝基 苯甲酸	147	141	238	7.4	3.4	0.3
碘代 苯甲酸	162	186	265	0.95	0.12	0.03	羟基 苯甲酸	158	200	213	2.5	10.8	6.5
甲基 苯甲酸	104	110	179	1.18	0.98	0.35	氨基 苯甲酸	144	174	187	3.4	5.6	3.1

二元酸所形成的二酰胺,其溶解度与熔点之间同样有类似的关系。例如,脲素的熔点是 132°C ,能溶于水,是 S_2 组的化合物;乙二酰胺的熔点高达 420°C ,就不溶于水,属于 M 组。在酰胺的氮原子上代入甲基后,熔点降低,分子间的作用力减小,熔点也降低,在水中的溶解度就增大。例如 N,N' -二甲基乙二酰胺和 N,N,N',N' -四甲基乙二酰胺都能溶于水。

				
熔点	132°C	420°C	217°C	80°C
组别	S_2	M	S_2	S_1-S_2

又如己二酰胺不溶于水,它的衍生物 N,N,N',N' -四甲基己二酰胺却能溶于水。

5.4.1.3 相对分子质量的大小对溶解度的影响

在同系列中,随着亚甲基数目的增多,化合物的相对分子质量增大,导致它在水中溶解度的减小,而在乙醚中的溶解度却增大。

在有机化合物的分子中引入卤原子后,卤代物的水溶性随卤素相对原子质量的增大而减小。往往成为难溶于水或不溶于水的化合物。

聚合物和其它相对分子质量高的化合物,在水及乙醚中的溶解度很低。例如,甲醛易溶于水,但多聚甲醛则不溶于水。



水溶

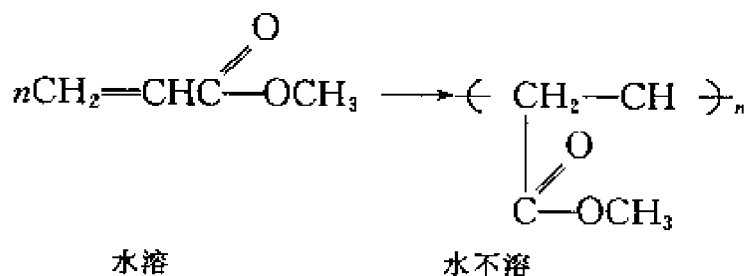
水不溶

单糖和双糖易溶于水,但它们的聚合物淀粉、糊精、纤维素

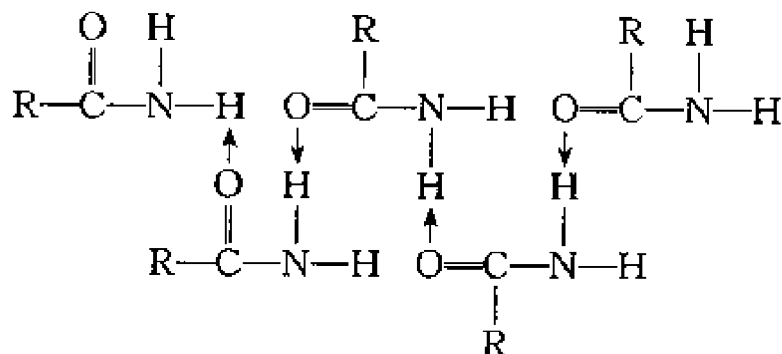
等,就不溶于水 and 乙醚。

相对分子质量小的氨基酸能溶于水,但它的聚合物蛋白质就不溶于水。即使形成胶态分散体,也认为是不溶解。

丙烯酸甲酯能溶于水,但其高聚物却不溶于水。



有些化合物,虽然不聚合成高分子化合物,但由于溶质分子间的强烈缔合作用,客观上相当于增加了它的相对分子质量,因而显著降低了它在溶液中的溶解度。例如酰胺类化合物,由于酰胺基的存在,彼此可通过氢键互相缔合成聚集态,使其熔点增高,溶解度就减小。



但在 RCONHR 型或 RCONR₂ 型酰胺中,随着氮原子上的氢原子被烷基取代,其缔合作用随之减少或不发生缔合作用,因而熔点降低,溶解度增大。

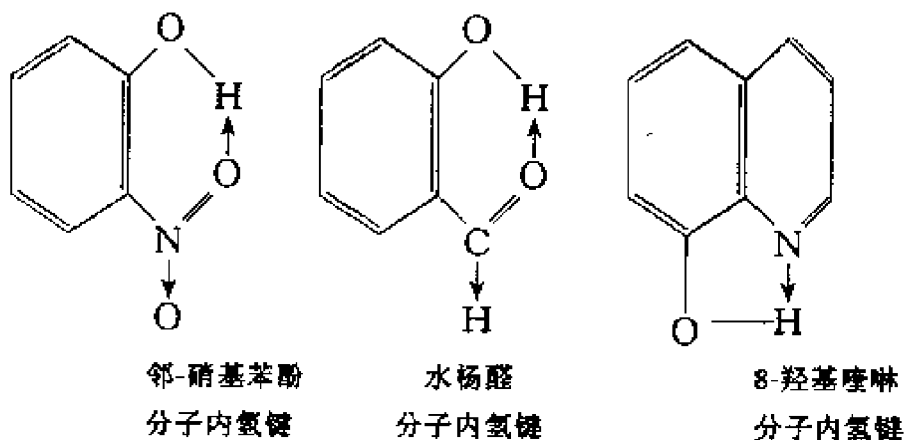
5.4.1.4 氢键的形成对溶解度的影响

形成氢键的效应,对于化合物在水中溶解度的影响,往往比化合物分子的极性对溶解度的影响更为显著。例如硝基苯的极性虽然比苯酚或苯胺的极性大,但是,硝基苯在水中的溶解度却比苯酚或苯胺的小。这是因为苯酚或苯胺的分子能与水分子形

成氢键的缘故。

但有些化合物却在分子内能形成氢键,从而降低了它本身的极性,同时也削弱了极性功能团与水分子之间形成氢键的能力,以致降低了它在水中的溶解度,但却增大了它在乙醚溶剂中的溶解度。例如在苯酚羟基的邻位引入硝基或羰基后,虽然在分子中增加了极性功能团,但是邻-硝基苯酚或水杨醛在水中的溶解度却比苯酚小。这是由于邻-硝基苯酚或水杨醛的分子内的硝基或羰基上的氧原子与羟基上的氢原子形成分子内氢键,成为螯形结构,从而降低了分子中羟基与水、硝基与水或醛基与水形成氢键的能力。在室温时,邻-硝基苯酚与对-硝基苯酚在水中溶解度的比值为 0.39。此值表示前者在水中的溶解度小于后者,但是,在乙醚中,前后两者溶解度的比值却为 1.93,表示前者在乙醚中的溶解度大于后者。这是因为前者分子内形成氢键后,化合物本身极性降低的缘故。

在喹啉的 8 位上引入羟基后,虽然增加了水溶性功能团,但是,室温时 8-羟基喹啉在水中的溶解度(0.05g/100g 水)却比喹啉在水中的溶解度小(6g/100g 水)。这也是因为 8-羟基喹啉分子中的氮原子与羟基中的氢原子在分子内形成氢键,形成了稳定的五元环,增大了分子平面的面积,从而降低了它在水中的溶解度。



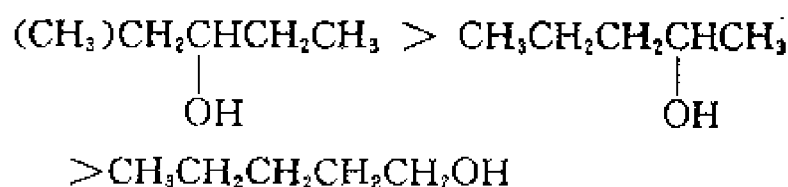
5.4.1.5 支链和功能团的位置对溶解度的影响

含有支链的化合物,分子间的引力减小,溶解度增大。并且支链愈多,溶解度就愈大。通常支链异构体的溶解度比正构体化合物的溶解度大。见表 5.3。

表 5.3 各种化合物在水中的溶解度

化合物类型	水 溶	边 界	水不溶
酸	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
醇	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}_3$ OH	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
酮	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCCH}_3$ O	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ O	
酯	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ O	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ O	
酰氯	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	
酰胺	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCNH}_2$ O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2$ O	
腈		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

功能团在碳链中的位置,也影响溶解度。通常功能团的位置向分子中心移动,溶解度增大。例如,不同戊醇在水中溶解度大小的次序为:



当支链和功能团同时向分子中心移动时,溶解度就显著增加。见表 5.4。

表 5.4 支链和功能团的位置对溶解度的影响

$C_5H_{11}OH$	结 构 式	溶解度(20℃) (g/100g 水)	沸点 (℃)
伯 醇	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	2.36	138
	$\begin{array}{c} CH_3CHCH_2CH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	2.85	131
	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	3.18	129
	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CCH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	3.74	114
仲 醇	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CHCH_2 \\ \\ OH \end{array}$	4.86	119
	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	5.61	115
	$\begin{array}{c} CH_3CHCHCH_3 \\ \quad \\ H_3C \quad OH \end{array}$	6.07	111
叔 醇	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CH_2-C-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	12.15	102

5.4.2 化合物在反应性溶剂中的溶解规律

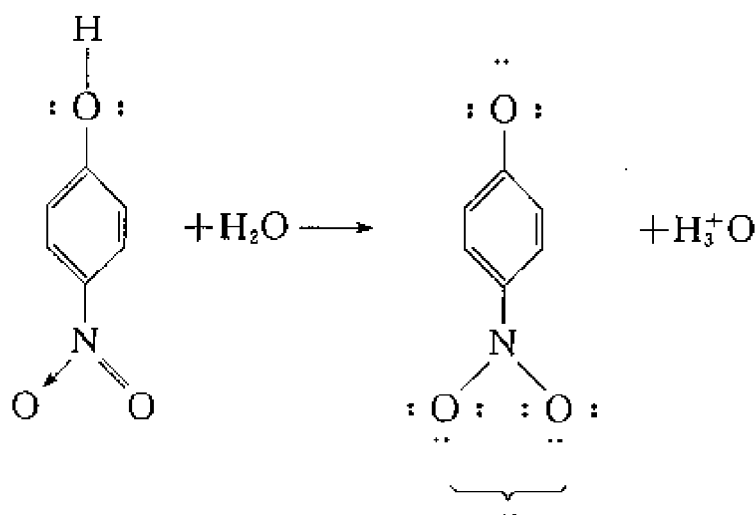
有机化合物在反应性溶剂中的溶解度, 主要根据化合物与溶剂能否起化学反应来决定。这与化合物的分子结构和取代基的种类、数目及性质有着密切的关系。取代基的电子效应(诱导效应和共轭效应)和空间效应直接影响着化合物酸碱性强弱的变化, 而酸、碱性的强弱将决定化合物溶解度的分组。

5.4.2.1 取代基的电子效应对化合物酸、碱性的影响

有机酸如磺酸、亚磺酸、砷酸、亚砷酸和羧酸在室温下的电离常数 $K_a > 10^{-6}$, 则其酸性比碳酸强(碳酸的电离常数 $K_a = 4 \times 10^{-7}$), 所以, 它们都能顺利地溶解于 5% 氢氧化钠和 5% 碳酸氢钠溶液中, 故是强酸性有机化合物。

另一些能电离出质子的有机化合物, 如酚类, 烯醇, 肟类, 羟肟酸, 伯和仲脂肪族硝基化合物, 硫醇, 硫酚, 磺酰伯胺和酰亚胺等化合物, 在室温下的电离常数 $K_a < 10^{-7}$, 酸性比碳酸弱, 因此, 它们能溶于 5% 氢氧化钠, 但不溶于 5% 碳酸氢钠溶液中, 所以是弱酸性有机化合物。

但是, 某些具有吸电子取代基的酚类, 其酸性较没有取代基时显著增强。例如, 苯酚在室温时的电离常数 $K_a \approx 1.3 \times 10^{-10}$, 酸性比碳酸弱。当苯酚硝化引入一个硝基成为邻-硝基苯酚或对-硝基苯酚时, 其电离常数 $K_a \approx 6 \times 10^{-8}$, 其酸性较苯酚增强几百倍, 但仍比碳酸的酸性弱, 还是不能溶于 5% 碳酸氢钠溶液, 仍是弱酸性化合物。但是, 若在苯酚的邻、对位有两个或三个硝基时, 如 2,4-二硝基苯酚或 2,4,6-三硝基苯酚, 它们就能溶于 5% 碳酸氢钠溶液, 成为具有较强酸性的化合物, 酸性增强的原因是由于硝基的吸电子共轭效应稳定了苯氧阴离子的缘故。



同理,在苯酚的苯环上引入卤原子也有类似的效应。例如,邻-溴苯酚的酸性比苯酚约增强 30 倍,对-溴苯酚约增强 5 倍。而 2,4,6-三溴苯酚却是一个能溶于 5%碳酸氢钠中的强酸性化合物。这是由于溴原子的吸电子诱导效应,稳定了三溴苯酚的氧阴离子的结果。

有机胺可看作是氨的有机衍生物。有机胺碱性的强弱取决于氨基与氢离子结合的难易。这种难易的程度往往受到胺分子中取代基的影响。当氨分子中的氢原子被烷基取代时,使氨基氮原子上的电子云密度增大,因而氨基与氢离子结合的能力增强,胺的碱性就增强。这是由于烷基具有排斥电子的诱导效应所引起的结果。相对分子质量低的脂肪族伯胺、仲胺和叔胺在室温下于水中的电离度 K_b 为 $10^{-3} - 10^{-5}$ 数量级,例如甲胺的电离常数 $K_b = 4.1 \times 10^{-4}$,比氨的电离常数 $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$ 为大,所以相对分子质量低的脂肪族胺类的碱性比氨的碱性强。

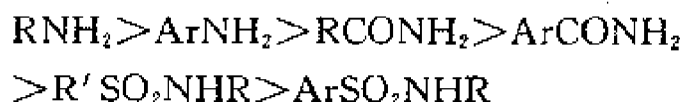
若氨分子中的氢原子被吸电子基苯基取代,则使氨基中氮原子上的电子云密度降低,因而氨基与氢离子结合的能力减弱,苯胺的碱性就较弱。这是因为苯胺分子内氨基中氮原子上的 p 电子轨道与苯环中的 π 电子轨道重叠,形成 p- π 共轭体系,使氮原子上的电子云密度降低,所以苯胺的电离常数 $K_b = 3.8 \times 10^{-10}$,比氨的电离常数小得多,因而苯胺的碱性比氨的弱。ArNHR 及 ArNR₂ 型的胺类的碱性与 ArNH₂ 型胺的碱性差不多。若是苯胺氮原子上的氢原子,被另一个芳基取代时,则取代的芳基愈多,其碱性就愈弱。例如二苯胺和三苯胺几乎没有碱性,均不溶于 5%盐酸,属于中性化合物。

除烷基取代基使氨的碱性增强和芳基取代基使氨的碱性减弱外,各种酰基取代基也能使氨的碱性减弱。这些取代基使氨碱性减弱的次序为:

芳香族磺酰基 > 脂肪族磺酰基 > 芳香族酰基 > 脂肪族酰基

>芳基>烷基

所以,胺类的碱性按下列次序降低。



一般来说,取代基对氨碱性减弱的效力,一个脂肪族酰基的效力约相当于三个芳基,因此, RCONH_2 型的脂肪酸酰胺是中性化合物。

但是在 RCONR_2 型酰胺中,由于氮原子上有两个烷基,它们排斥电子的诱导效应,使氮原子上电子云密度增高,增强了碱性,有时这种增强碱性的效果超过了酰基减弱碱性的效果,从而使化合物仍具有碱性,能溶于5%盐酸中。一个磺酰基减弱的效果相当于两个脂肪族酰基,所以磺酰伯胺(RSO_2NHR 型)及二酰胺($(\text{RCO})_2\text{NH}$)不仅不显碱性,反而具有弱酸性。

如果在苯胺的苯环上引入各种不同的吸电子取代基时,这些基团由于诱导或共轭效应的影响使氨基氮原子的电子云密度降低,使苯胺的碱性减弱。常见的各种吸电子取代基,其吸电子效应大小的顺序为:



若苯胺的苯环上同时引入两个或两个以上的这类吸电子取代基,苯胺的碱性就被减弱到不能溶于5%盐酸中,而成为中性的化合物。所以,2,4-二硝基苯胺或2,4,6-三溴苯胺均不溶于5%盐酸溶液。

综上所述,氨分子中由于其它取代基的影响,含氨基的化合物不一定呈碱性,可能呈中性,甚至是弱酸性的化合物。碱性化合物有: RNH_2 , R_2NH , R_3N , ArCH_2NH_2 等,相对分子质量低的胺能溶于水和乙醚,相对分子质量高的胺不溶于水,但能溶于5%盐酸中。中性胺类化合物有: Ar_2NH , Ar_2NR , Ar_3N , RCONH_2 , RCONHR' , ArCONH_2 等。一般不溶于水及5%盐酸

中,弱酸性胺的衍生物有: ArCONHR 、 $(\text{RCO})_2\text{NH}$ 、 $(\text{ArCO})_2\text{NH}$ 、 RSO_2NH_2 、 RSO_2NHR 、 ArSO_2NH_2 、 ArSO_2NHR 等,其中有些可溶于水。有些不溶于水的,且其取代基的吸电子能力很强时,能在 5% 氢氧化钠溶液中溶解。

根据广义的酸碱理论。凡是分子中具有未共用电子对或电子云密度高的化合物,认为是有机碱,所以凡含有氮、硫、氧及不饱和键结构的化合物,都具有一定的碱性。不过,含硫、含氧及含不饱和键的化合物,其碱性太弱,只能在强酸中形成铊盐、铟盐及能结合质子的加成化合物。

5.4.2.2 空间效应对化合物酸、碱性的影响

空间位阻能降低化合物的酸碱性。例如邻位取代苯酚,能显著降低其在 5% 氢氧化钠溶液中的溶解度。如 2,4,6-三叔丁基苯酚的酸性比苯酚的酸性弱,这是由于叔丁基的空间障碍使得酚羟基中的氢原子不易电离,所以酸性就降低。

对-硝基苯酚的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}}=7.22$) 比苯酚的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}}=9.99$) 大 $2.8\text{p}K_{\text{a}}$ 单位,而 3,5-二甲基-4-硝基苯酚酸性 ($\text{p}K_{\text{a}}=8.24$) 仅比苯酚大 $1.6\text{p}K_{\text{a}}$ 单位,这是因为要使酚氧阴离子稳定,硝基必须与苯环共平面,而在两个甲基中的硝基,因受两个甲基位阻的影响,被挤出苯环的平面以外,因而不能使酚氧阴离子稳定,所以酸性就降低。

空间障碍能降低羧酸的酸性,也能增强羧酸的酸性。例如,邻位取代苯甲酸的酸性比对位取代苯甲酸的酸性强,这种影响可能是由于邻位取代基将羧基挤出苯环平面以外,从而增强了羧基中氢原子电离的能力,酸性就增强了。另一种情况,空间位阻效应也能使化合物碱性降低。例如 2,4,6-三叔丁基苯胺的碱性比苯胺弱得多。这主要是由于叔丁基的存在,空间位阻降低了氨基接受质子的能力,所以碱性降低,但不能用叔丁基具有排斥电子的能力来进行解释。

2,6-二叔丁基吡啶的碱性也比 2,6-二甲基吡啶的碱性弱,这也是由于空间位阻的结果,使吡啶环中的氮原子不易与质子结合。

脂肪胺的碱性强弱次序,一般为 $R_2NH > RNH_2 > R_3N$ 。 R_2NH 的碱性大于 RNH_2 ,可用电子效应来解释。至于 R_3N 的碱性比 R_2NH 弱,那就是因为空间位阻的结果了。但是,当 R 是甲基时,其碱性强弱的次序应为 $(CH_3)_3N > (CH_3)_2NH > CH_3NH_2$ 。因为甲基的位阻较小,这里甲基的给电子效应起主要作用。

5.4.2.3 在稀盐酸中的溶解度

不溶于水的伯、仲、叔脂肪胺与盐酸反应生成铵盐,因为脂肪胺为易溶于稀盐酸的 B 组化合物。

苯环的存在能使氮原子的碱性降低,所以芳伯胺的碱性比脂肪伯胺的碱性要弱得多,但它仍可溶于稀盐酸中,而二芳基胺和三芳基胺就不能溶于稀盐酸中。如二苯胺、三苯胺和吡啶是不溶于稀盐酸的 M 组化合物。

难溶于水的相对分子质量较大的二烷基取代酰胺 ($RCONR_2$),可溶于稀盐酸。因为二个烷基的给电子效应使氮原子上的电子云密度增加,提高了氮原子碱性之故。但简单的酰胺 ($RCONH_2$)和大多数单取代酰胺 ($RCONHR$)确是不溶于稀盐酸的中性化合物。

应该注意到,某些稠环芳胺,如 α -萘胺与稀盐酸生成不溶性的盐酸盐,因而这类化合物可能被不正确地分组。遇此可疑情况时,应设法将其确证。如将固体分出,测定其熔点与原化合物的熔点作比较。也可用硝酸银溶液作卤素试验来指明盐酸盐的生成。还可将这种可疑的有机碱溶于乙醚中,并用稀盐酸处理,在界面交合处生成固体者表示是一种具有一定碱性的胺。

有少数几类化合物,经盐酸处理后能形成铵盐的化合物,

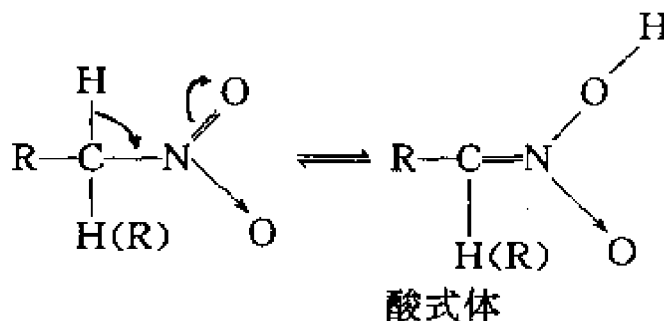
也是广义的碱性化合物。

5.4.2.4 在稀碱溶液中的溶解度

强有机酸,如含五个碳原子以上的羧酸、磺酸及亚磺酸能溶于稀碱和 5% 碳酸氢钠溶液中,是属于 A₁ 组的化合物。

若是两个羰基连在同一碳原子上的化合物,如乙酰乙酸酯、丙二酸酯及 1,3-二酮类等化合物,由于产生互变异构结构式,从而使其酸性增加。能溶于稀碱,但不溶于 5% 碳酸氢钠溶液中,为 A₂ 组化合物。应当指出,β-二酮类化合物的酸性虽然接近于苯酚,但它溶于稀碱的速率相当慢,甚至慢到看上去不溶于碱的程度。

伯、仲硝基化合物有个互变异构体,即酸式体。



其酸性接近于弱酸,另外具有酰亚胺基 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$) 的化合物,也有酸性,因此它们是能溶于稀

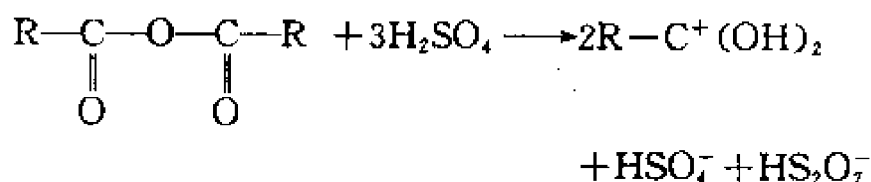
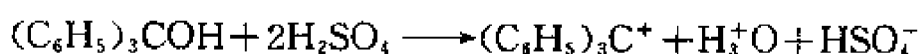
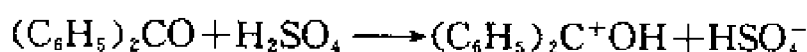
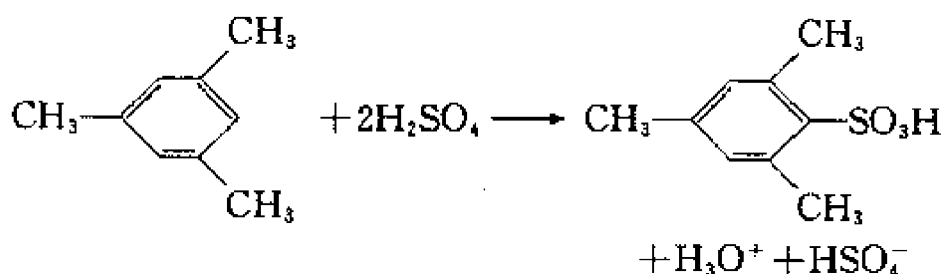
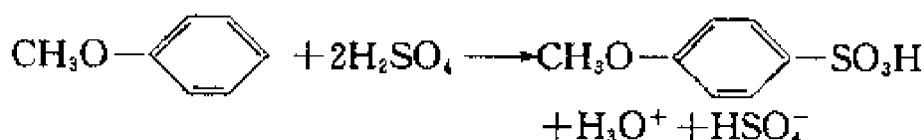
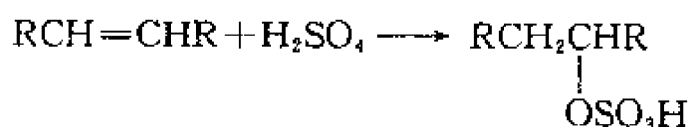
氢氧化钠溶液,但不能溶于碳酸氢钠溶液的 A₂ 组化合物。

对硝基苯基可使 $\text{CH}_3\text{CONH—}$ 在水溶液中呈弱酸性。因此对硝基乙酰苯胺可溶于氢氧化钠溶液,但不溶于碳酸氢钠溶液。磺酰胺及脲类化合物也显示出类似的溶解行为。

二元酸的单酯可溶于碳酸氢钠溶液。含有 12 个以上碳原子的脂肪酸可与碱缓慢地作用,生成的盐即为肥皂。此混合物并不澄清,而是乳白胶体,摇动时就发泡,一旦观察到这种现象,即可认为溶解。

5.4.2.5 在冷、浓硫酸中的溶解度

冷、浓硫酸用于试验不溶于水的,除碳、氢、氧外不含其它杂元素的中性化合物。如不饱和化合物,与硫酸易起加成;如果化合物具有含氧功能团,它们将溶于冷、浓硫酸中。在浓硫酸中溶解时常会发生磺化、脱水、加成及聚合等反应,但在许多场合中,也生成离子。下面列出的是一些常见的反应:



烷烃、环烷烃、卤代烃等均不溶于冷、浓硫酸中,但具有两个以上烷基的芳烃,易于磺化,因此,多烷基苯易溶于浓硫酸中。相对分子质量较大的醚如二苯醚,在室温条件下不溶于浓硫酸。

许多仲醇和叔醇易被浓硫酸脱水生成烯,后者随即发生聚

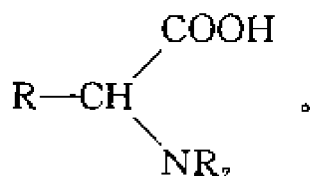
合,生成的聚合物不溶于浓硫酸,从而在酸的表面上形成一层膜,苄醇与浓硫酸反应生成有色沉淀。

5.4.2.6 两性化合物的溶解度

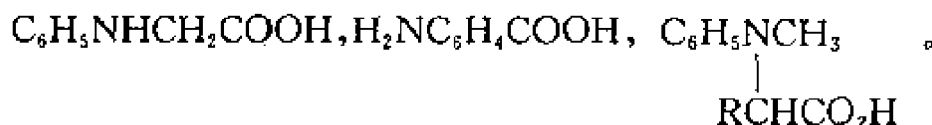
兼含酸性和碱性基团的两性化合物,如低相对分子质量的氨基酸,主要以盐的形式存在。它们可溶于水,并对石蕊呈中性的反应,因而为 S₂ 组化合物。



不溶于水的两性化合物,既能起碱的作用又能起酸的作用。但氨基的相对碱性将决定酸基在进行中和反应时生成内盐的程度。若 α-氨基仅连接脂肪族取代基,则这种氨基酸可溶于稀盐酸和氢氧化钠溶液,但不能溶于碳酸氢钠溶液,它们是属于 A₂ (B) 组的化合物。其结构为:



若在氮原子上存在一个芳基时,将降低其碱性,相应的酸性则有所增加,因而这类化合物甚至可溶解于碳酸氢钠溶液中,现可举下列 A₁ (B) 组的化合物为例,来说明这一点:



如氮原子上连接有两个芳基时,则此化合物就不呈碱性,而是一个强酸性的 A₁ 组化合物。如 (C₆H₅)₂NCH₂COOH。

实验 10 溶解度试验

在一支干燥的带刻度的小试管中,加进 0.1g 试样(液体 0.2mL),分批加入 3mL 水。每加一批水后需强烈振摇,同时观察试样在室温条件下是否溶解。若试样溶于水,则用“+”记录下来;若试样不溶于水,则用“-”记

录下来。见表 5.5。

表 5.5 试样在溶解度试验中的实验记录

样 品	结构式	溶 解 度							类 别
		水	乙醚 (或苯)	5% NaOH	5% NaHCO ₃	5% HCl	冷 浓 H ₂ SO ₄	85% 磷酸	
邻苯二酚		+	+						S ₁
邻甲基苯酚		-		+	-				A ₂
二硫化碳	CS ₂	-		-		-			M
正己烷	C ₆ H ₁₄	-		-		-	-		I
苯乙酮		-		-		-	+	+	N ₁
苯酚		±	+	+	±				S ₁ -A ₂
乙酸丙烯酯		±	+	±		±	-		S ₁ -N ₁
对氨基苯酸		-		+	+	+			A ₁ -B

为了加快溶解速度,应将固体研成粉状。如果试样看来难溶于水或乙醚,必要时可以将混合物温热。若在热溶液中试样溶解,则再将液体冷至室温,并加以振摇防止过饱和。

对不溶于水的试样,按溶解试验规定的顺序,用同样数量的试样在其

它 3mL 试剂中进行溶解度试验,直至找到试样能溶于何种溶剂中,属于何组化合物为止。

按试验步骤,分别试验下列试样溶于何种溶剂?属于何组?

甲苯、苯甲醇、乙酸乙酯、乙酰苯胺、蔗糖、苯甲酸乙酯、N,N-二甲基苯胺、邻-苯二甲酰亚胺、苯甲腈、邻-氨基苯甲酸、肉桂酸、苯胺。

试验时注意事项:

(1)试验时,所有试剂必须按规定顺序进行,不能前后颠倒。当试样找到溶解度组后,一般不再试验在其它试剂中的溶解度。

(2)试验时,若试样与试剂发生化学反应,产生放热,变色,逸出气体,形成新的沉淀等现象,即使没有形成澄清透明的溶液,仍应算是溶解。(防止试样中有水分或试管不干,否则加浓硫酸时,也会发热,试样中有少量杂质,遇浓硫酸时,也能变色,应予注意)

(3)试验一般应在室温下进行。用水作溶剂时,可温热至 50℃,再冷至室温后,观察试样是否溶解,但应避免过饱和现象,在反应性试剂中绝不能加热。

(4)固体试样应研细后进行试验,因溶速与表面积有关。

(5)溶于水的试样,应检验其水溶液的酸、碱性。不溶于水的试样,应注意其比重。

(6)溶于 5%氢氧化钠溶液的含氮试样,还应试验其在 5%盐酸中的溶解度,检验它是否两性化合物。

(7)溶剂乙醚,也可用苯代替。

(8)对在 3mL 试剂中似溶非溶的试样,必须准确称样,应准确至 0.01g 或 0.02mL。

(9)注意对临界化合物的试验。

复 习 思 考 题

1. 在溶解试验中,怎样理解溶解的意义,常用来测定溶解度的试剂有哪几种?溶解的界限是多少?

2. 溶解的原因有几种?在非反应性试剂中,溶解的原因是什么?在反应性溶剂中,溶解的原因又是什么?

3. 根据结构相似相溶的规律,将下列化合物按其在水中溶解度减少的次序排列:

α -萘酚,苯酚,十二醇,正戊醇,乙醇,甲酚。

4. 推测 2,4,6-三氯苯酚与 2,4,6-三氯苯胺分别在 5%碳酸氢钠及 5%盐酸溶液中的溶解度?为什么?

5. 一种不溶于水的有机物,溶于 5%HCl 后,加入适量的 5%NaOH 后,产生沉淀。但沉淀又为过量的碱溶解,这化合物具有几种结构?

6. 有些不溶于水的中性含氧化合物,如醚类、酯类等,能溶于浓硫酸,但加水稀释后,可以析出,何故?

7. 苄胺比苯胺多一个碳原子,并且相对分子质量较大,为何苄胺比苯胺易溶于水?甲基苯胺与苄胺具有相同的相对分子质量,为何甲基苯胺比苄胺难溶于水?

8. 加计算量的乙醇钠到相对分子质量高的酚的酒精溶液中,析出酚钠沉淀,吸滤后,将酚钠用水洗涤,分析时,没有发现钠,为什么?

9. 预测下列化合物属于何溶解度组,并说明理由?

甘油,苄醇,二苯醚,乙硫醇,苯甲酸钠,N,N-二甲基甲酰胺,间-硝基甲苯,丙酮, α -氨基-3-苯基丙酸,苯基丁二酮,对-甲基苯乙酮,乙苯,对-氯苯胺,乙酰丙烯酯,苯乙醚,吡啶,对-溴苯肼,四氢呋喃,二氧六环,硝基苯。

10. 若化合物不含氮,为什么不需要试其在 5%盐酸中的溶解度?

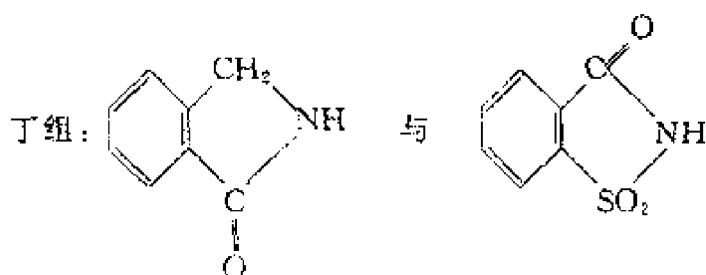
11. 不溶于水的含氮化合物,已经试出其溶于 5%氢氧化钠溶液,为什么还要试其在 5%盐酸溶液中的溶解度?

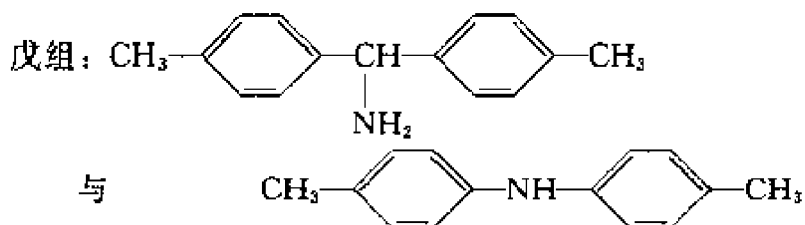
12. 试以溶解度的差别,区分下列各组化合物:

甲组:对-甲苯酚与苄醇;

乙组:戊酮-3-酸甲酯与戊酮-4-酸甲酯;

丙组: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NHAr}$ 与 $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$





13. 将下列化合物按其碱性强弱依次排列:

①二苯胺②正丁胺③苯胺④对-甲苯胺⑤二丙胺。以上化合物按溶解度分组,各属于哪一组?

14. 将下列化合物按其酸性强弱依次排列:

①三氯乙酸② α -萘酚③苯酚④2,4-二硝基苯酚⑤对-氯苯甲酸。以上化合物按溶解度分组,属于哪一组?

15. 试列出符合下列情况的化合物各两种,并写出其结构式。

- (1) A₁-B 组的两性化合物;
- (2) A₂-B 组的两性化合物;
- (3) 不溶于 5% 盐酸的胺类;
- (4) 溶于 5% 碳酸氢钠溶液的酚类;
- (5) 遇水发生分解的 S₁ 组化合物;
- (6) 不含氧而属于 N 组的中性化合物。

6 功能团的检验

对一种单纯未知物进行了初步审察,物理常数的测定,元素定性分析和溶解度的检验后,已经知道它含有哪些元素,是碱性,酸性还是中性的化合物。根据实验所得结果及与有关文献资料进行对照,如物理常数、颜色、气味等是否相似。对未知物的鉴定已有了一个适当的概念。据此,可以初步推测未知物可能含有哪些功能团。为此,应对未知物的功能团作进一步的鉴定,以便对未知物作出最后的确证。

本章将依次列举各类重要功能团的检验方法。

在未知物的系统鉴定过程中,并不需要将各类重要功能团的检验方法一一都做。可以根据对未知物试样已做实验的结果,进行综合分析和判断后,选择一部分实验,来检验所推测的化合物中的功能团是否存在。例如,试样不含硫和氮,则凡含有硫和氮的功能团的检验,就可以不做。如果试样中,同时含有两种或多种不同的功能团时,在检验中可能发生相互干扰,这种情况下,一种检验的结果,常常不能确定该功能团是否存在,此时,须要多选择几个实验来进行综合检验。

在实验时,要注意所选择的试剂和试样中杂质的干扰。通常,先用各类具有重要功能团的典型化合物,进行检验,取得实际经验后,再进行未知物的检验。必要时,可用典型的已知物和未知物同时做平行对照试验,排除疑点。

本章内所述的检验方法,主要是根据试样与试剂进行化学反应,产生的颜色变化,或产生的沉淀,来判断正、负结果。如果根据颜色反应来判断时,应该注意,检验方法中所列的现象是就

一般情况而言的。若对具体化合物,检验时产生的颜色与所述现象不一致时,最好用空白实验或典型试样和未知物试样同时做对照检验,经分析审查后再作结论。如果用沉淀来判断反应的正、负结果,则必须注意,液体试样不能用量太多,否则,产生的沉淀会溶解在过量的液体试样中。例如 2,4-二硝基苯肼,是检验丙酮的灵敏试剂,如果丙酮取量太多,而加入的 2,4-二硝基苯肼试剂的量较少,则产生的少量沉淀溶于丙酮中,使反应不呈正结果,而呈负结果,影响正确的判断。

特别值得注意的是,每种检验方法,都有其本身的局限性。例如,对不同化合物中的同一种功能团进行检验时,反应的结果有时并不一致。因为功能团的性质常受到分子中其余结构部分的影响。与此相反,不含这种功能团而含有其它功能团的化合物,检验时,有时却得到相同的结果。这是由于干扰作用的结果,所以作功能团的检验时,有时需要经过几个实验,互相引证,以便对照,排除疑问,经综合分析研究后,再作出结论。

对有机未知物功能团的检验,不可能拟出一个常规的统一检验方法。要根据不同未知物的实际情况,在试验中找出检验它们的客观规律来进行鉴定。

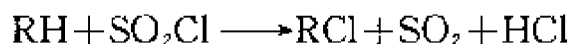
6.1 烃类的检验

烃类包括烷烃,芳香烃及不饱和烃。有关它们的检验方法,分别讨论如下。

6.1.1 烷烃的检验

烷烃的化学性质非常稳定,所以没有一个合适的化学定性检验方法,只能依据元素分析、物理常数及溶解度分组试验的结果来进行推测,比较后作出结论。当然,在有条件的实验室,采用红外光谱的方法进行鉴定,更便于对未知物作出最后确证。

个别的高张力的环烷烃,能使溴水退色,这是值得注意的。还有,用硫酰氯处理烷烃可制得氯代烃。



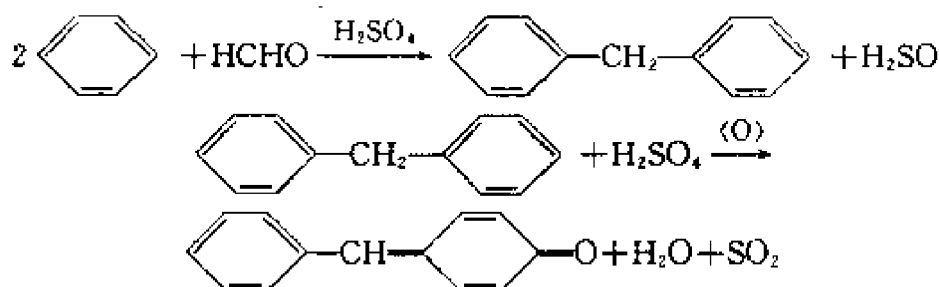
6.1.2 芳烃的检验

本节要检验的芳烃是指溶解度分组试验中属于 I 组的惰性芳烃。它们的化学性质比烷烃活泼。芳环上具有较高的电子云密度,所以它能与一个强反应性试剂发生反应,而脂烷烃却不能发生反应。因此,常用下述三个亲电性反应试验来区别 I 组中的芳烃和烷烃。

多烷基取代芳烃,易溶于浓硫酸中,是属于 N 组的中性化合物。带有其它取代功能团的芳烃,其芳环上不需强反应试剂来检验,直接通过该功能团的特征化学反应及制备其衍生物,即能作出正确判断。对这两类芳烃,一般不用下列方法检验。

实验 11 甲醛-浓硫酸试验

在浓硫酸的存在下,甲醛与芳烃脱水缩合成二芳基甲烷。二芳基甲烷被浓硫酸进一步氧化成醌型结构的有色化合物。



方法:取 0.1g 试样溶于 3mL 非芳香烃(如:己烷、环己烷、四氯化碳等)溶液中。取此溶液 1.0mL 滴加到 3mL 甲醛-浓硫酸试剂中。首先,观察两液交界处的颜色,摇动,再注意混合溶液的颜色。

试剂:甲醛-浓硫酸试剂在使用前配制。取 5—6 滴 38% 甲醛溶液,加到 3mL 浓硫酸中,摇匀即可使用。

用(1)苯(2)甲苯(3)菲(4)萘(5)蒽(6)溴苯(7)氯苯(8)环己烷(9)二卤代苯(10)氯化苄等进行试验。

结果与讨论:本试验用来区别 I 组中的芳烃。各种呈正反应的芳烃的典型颜色为:

苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丁苯显红色;

叔丁苯、三甲苯显橙色;

联苯、三联苯显蓝色或绿色;

蔡蒽菲芴等稠环芳烃显蓝绿色或绿色;

卤代芳烃显粉红色或紫红色;

芳醛类显紫红色;

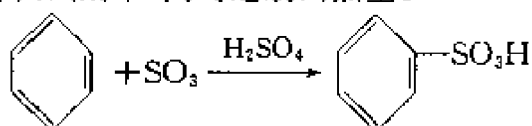
烷烃、环烷烃及其卤代衍生物不显颜色或显淡黄色。

应该注意,本试剂除能与惰性芳烃显色外,也能与其它取代芳烃产生显色反应,还能与不饱和烃反应产生棕色沉淀。

本实验是放热过程,实验时能感觉到发热,并观察到颜色的变化。

实验 12 发烟硫酸试验

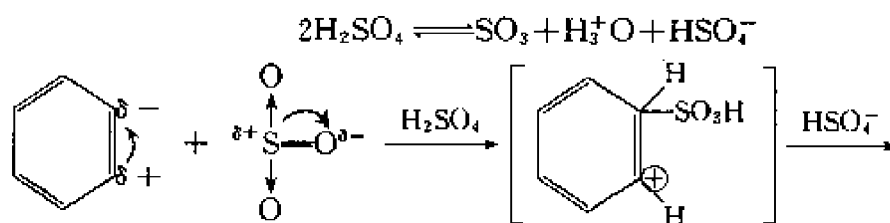
芳烃化合物与发烟硫酸作用,芳环发生磺化反应,生成芳烃的磺酸化合物,并溶解在试剂中,同时还放出热量。

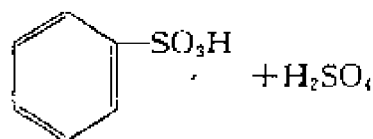


方法:在一干燥试管中,加入 2mL20%发烟硫酸,再加入 0.1mL 液体试样。摇动后,静止几分钟,观察试样是否溶解,并注意试管是否发热。如果试样不溶解于发烟硫酸,表明它是饱和脂肪烃。

用(1)苯(2)甲苯(3)环己烷(4)溴苯(5)氯苯(6)1,2-二溴己烷(7)溴乙烷进行实验。

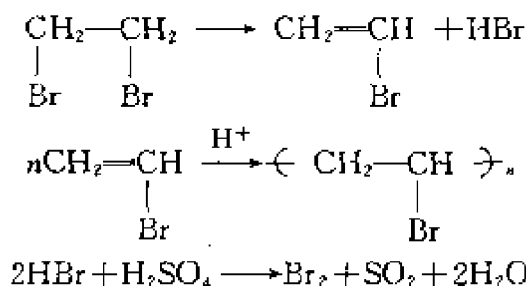
结果与讨论:本实验用来区别 I 组中的烷烃和芳烃。试样与发烟硫酸发生正反应时,产生的现象是放热,溶解,并稍有磺化现象。不放热,不溶解者为烷烃。芳烃与发烟硫酸的反应是亲电取代反应,其历程如下:





卤代芳烃需要在热的发烟硫酸中才能起作用,例如对-二氯苯需要在 100 -120℃ 时,在 20% 的发烟硫酸中才能反应。

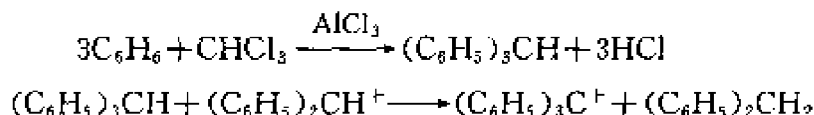
1,2-二卤代化合物与发烟硫酸的反应很复杂,生成黑色的物质,并放出卤素。其反应过程可能是先脱去卤化氢,生成卤代烯烃。然后,卤代烯烃再发生聚合作用。脱下的卤化氢被浓硫酸氧化析出卤素。例如,1,2-二溴乙烷可能发生下列变化。



能被浓硫酸分解的试样,不适宜用本实验来加以鉴别。

实验 13 三氯化铝-氯仿试验

具有芳香环结构的化合物,在无水三氯化铝的存在下,与氯仿反应,生成有颜色的正碳离子,例如与苯的反应为:



方法:在一干燥的试管中,放入 0.5g 无水三氯化铝,将试管在酒精灯上加热,使部分三氯化铝升华到试管壁上,待试管冷却后。另将 0.1g 试样溶于 2.0mL 氯仿中,沿着管内壁倒入存有三氯化铝的试管中。注意:观察溶液与升华的三氯化铝接触时,所产生的颜色。

用(1)苯(2)甲苯(3)溴苯(4)氯苯(5)石油醚(6)联苯(7)萘(8)菲(9)蒽(10)环己烷等进行试验。

结果与讨论:三氯化铝很容易吸水而失去催化活性,所以在实验前,需经重新升华后才能使用,以使反应更为灵敏。

本实验用来区别芳烃(包括卤代芳烃)与非芳烃化合物。一般烷烃无

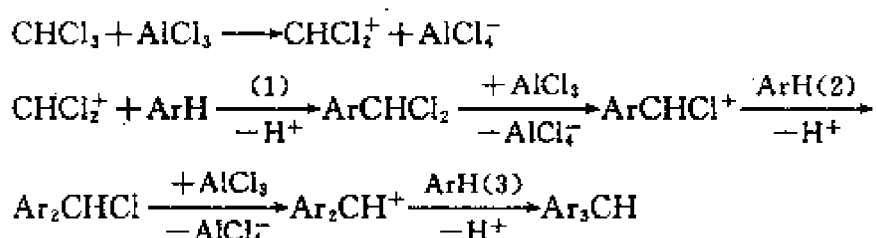
反应,不显颜色。芳烃化合物与本试剂反应后,产生各种不同颜色的正碳离子。

例如,几种典型芳烃正碳离子的颜色为:

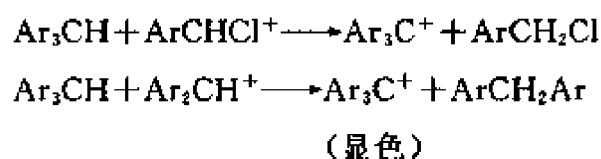
苯及其同系物	橙→红色
卤代芳香烃	橙→红色
萘及其同系物	蓝色
联苯、菲	紫色
蒽	绿色

各种颜色随着时间的变化而有所改变。用四氯化碳代替氯仿可得到类似的颜色。

此显色反应是通过三次 Friedel-Crafts 反应而开始的,这些烷基化反应被 Lewis 酸- AlCl_3 所推动,形成碳正离子而显色。其反应历程如下:



其中生成的氯代物,如 ArCHCl_2 和 Ar_2CHCl 可与三氯化铝反应生成单芳基正碳离子(ArCHCl^+)和三芳基正碳离子(ArCH^+)。这些正碳离子从三芳基甲烷中夺取氢原子,从而形成稳定的有色三芳基正碳离子。其反应如下所示:

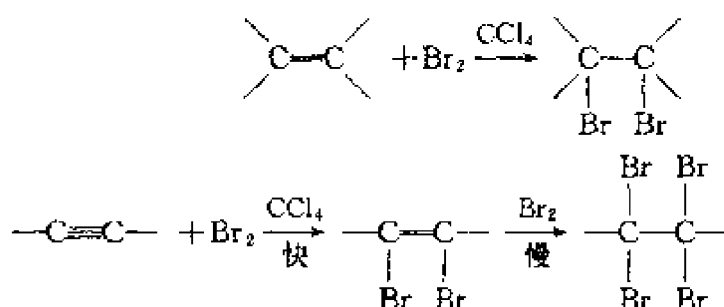


6.1.3 不饱和烃的检验

不饱和烃包括烯烃、炔烃和共轭二烯烃三类。对它们的检验常利用不饱和键的特征反应(如加成反应)、容易被氧化及活性氢的活泼性来进行检验。现用以下四个实验,来区别烷烃和各类不饱和烃。

实验 14 溴-四氯化碳试验

绝大多数含有碳-碳双键和三键的化合物,很容易与溴起加成反应,试验时可以观察到溴在四氯化碳溶液中的红棕色退去。其反应为:



方法:在一小试管中,加入 0.1g 试样和 2mL 四氯化碳溶剂,摇动,使试样溶解。向此溶液中滴加入 2% 溴-四氯化碳的红棕色溶液,边加边摇动试管。若加入 1~2 滴以上溶液后,溴的红棕色仍继续退去,则表示试样中可能含有碳-碳不饱和键。

用(1)戊烷(2) 2-戊烯(3)苯(4)苯酚(5)苯胺(6)丙烯酸(7)肉桂酸(8)环己烯(9)苯乙烯(10)环己烷(11)乙醇(12)甲酸(13)苯乙酮等进行实验。

结果与讨论:本试验用来区别烷烃与不饱和烃,绝大多数碳-碳双键和共轭双键,能迅速地与溴起加成反应,使溴的红棕色退去。

但是在不饱和键的碳原子上,若有吸电子基团,如芳基、羧基等存在时,则影响加成速度,并且,随着吸电子基团的增加,与溴的加成反应速度逐渐减慢,甚至阻止加成反应的进行。

例如: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与溴加成很快。

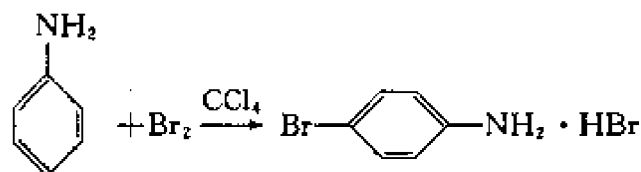
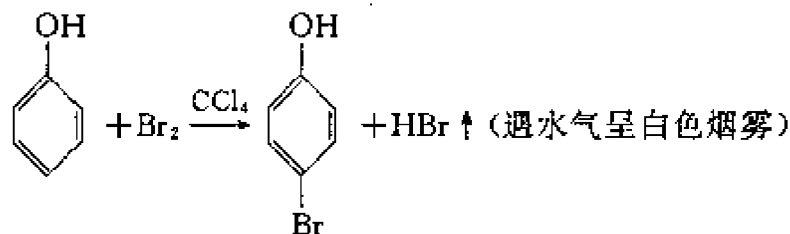
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与溴加成较快。

$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 与溴加成较慢。

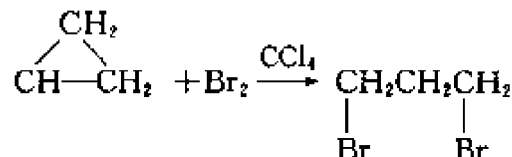
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$, $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CAr}_2$ 与溴难起加成反应。对这类与溴难起加成反应的物质的不饱和性,一般用氧化反应来检验。

一般容易与溴起取代反应的化合物,如酚类、胺类、烯醇类、醛类、酮类和含有活泼亚甲基及叔氢的其它化合物,均能在本实验条件下使溴退色。取代反应与加成反应的不同之处是,前者伴有溴化氢生成,溴化氢不溶于四氯化碳溶剂中,从试管口逸出,若向试管口吹一口气,便有白色烟

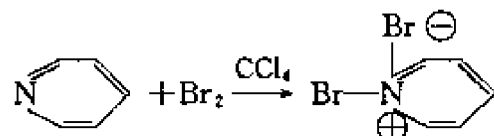
雾出现。借此现象,可将取代反应与加成反应加以区别。但是,当胺类发生取代反应时,所产生的溴化氢,立即与胺形成盐,并不放出溴化氢。这一点值得注意,不要误认为是加成反应。



此外,低级环烷烃,如环丙烷和环丁烷在上述实验条件下,也能发生加成反应,使环断裂。

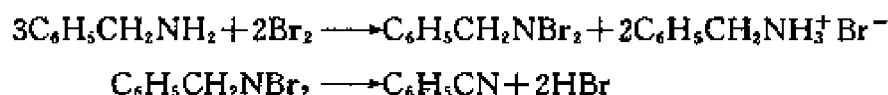


某些叔胺,如吡啶及其衍生物与溴作用,则生成溴盐,也可以使红棕色退去。



在这些情况下,除用本法检验不饱和键外,还应该用下述高锰酸钾实验法进行检验,否则不易作出肯定的判断。

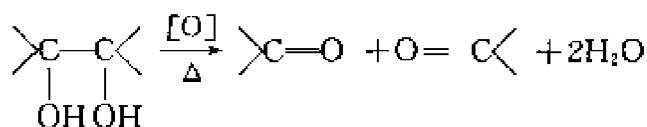
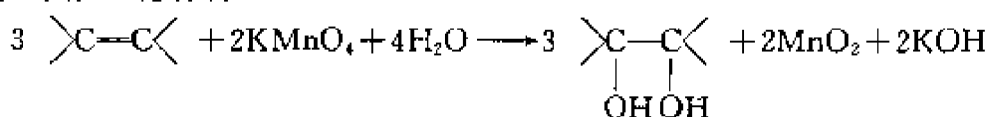
能发生烯醇式反应的化合物,如乙酰乙酸乙酯能使溴溶液立刻退色,但简单的酯在本试验中不反应。甲基酮、丙二酸二乙酯与本试验有一定的反应性。含活性亚甲基的化合物,它们在室温时,颜色不消失,但在 70℃ 时,确能显正结果。丙醛和环己酮、芳基醚的性质与此类似。苯腈在 70℃ 时,数十分钟后,也能退色。苯胺与溴很易发生反应。首先是溴取代氮原子上的二个氢,接着发生分解反应生成苯甲腈。例如:



所有各类脂肪胺都同样地能使溴的颜色消失。

实验 15 高锰酸钾试验

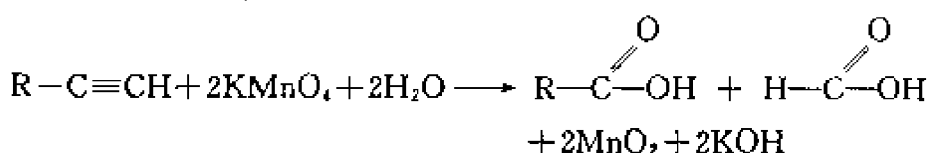
含有不饱和键的化合物,易使高锰酸钾溶液退色,在这氧化-还原反应的过程中,双键化合物被氧化成邻-二元醇,紫红色的高锰酸根,被还原成二氧化锰沉淀,加热能使邻-二元醇进一步氧化,发生碳-碳键的断裂,形成二分子羧基化合物。



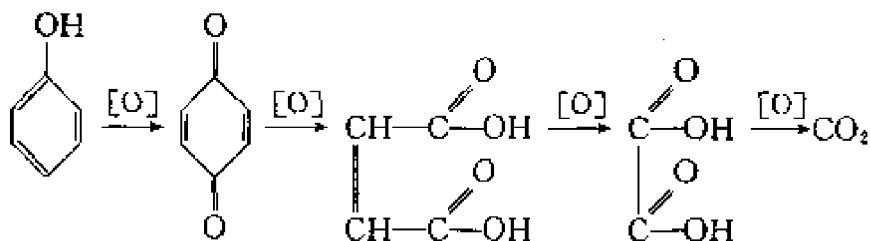
方法:将 0.1g 试样,溶于 3mL 水或丙酮(除去丙醇)溶剂中,然后,滴加 1% 的高锰酸钾溶液,边加边摇动试管。如果加入 1-2 滴溶液后,紫红色立即退去,表示试样中含有不饱和键或易被氧化的功能团。

用 (1) 戊烯 (2) 甲苯 (3) 苯酚 (4) 环己烯 (5) 苯胺 (6) 甲酸 (7) 肉桂酸 (8) 己烯 (9) 环己烷 (10) 二苯乙烯 (11) 二苯乙炔 (12) 油等进行实验。

结果与讨论:含三键的化合物,被 1% KMnO_4 溶液氧化后,发生碳-碳三键的断裂,生成羧酸。



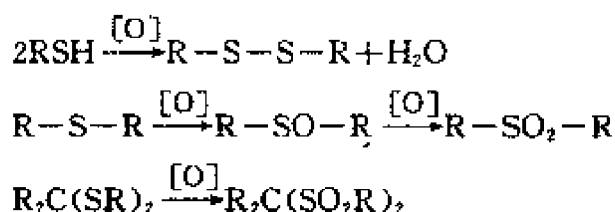
某些易被氧化的化合物,如酚、芳胺等,也能使高锰酸溶液退色。酚和芳胺使高锰酸根还原,而本身被氧化成醌类。若有过量的高锰酸钾存在,可以被进一步氧化。



在双键上含有较多吸电子基团的烯烃,例如, $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CAr}_2$ 、 $\text{ArBrC}=\text{CBrAr}$ 能使高锰酸钾溶液退色,但不能使溴-四氯化碳溶液退色。还有一

些易被氧化的物质,它们的分子虽然不含有不饱和键,但也能使高锰酸钾溶液退色。例如甲醛、苯甲醛和甲酸酯等能使高锰酸钾退色,但不能使溴的四氯化碳溶液退色。其它羰基化合物,如丙酮,易使溴的四氯化碳溶液退色(取代反应),而不能使高锰酸钾溶液退色。一般含有杂质的醇易使高锰酸钾溶液退色,而纯的醇类则不易立即使它退色。

易被氧化的含硫化合物,例如:硫醇、硫醚等可使高锰酸钾溶液退色。



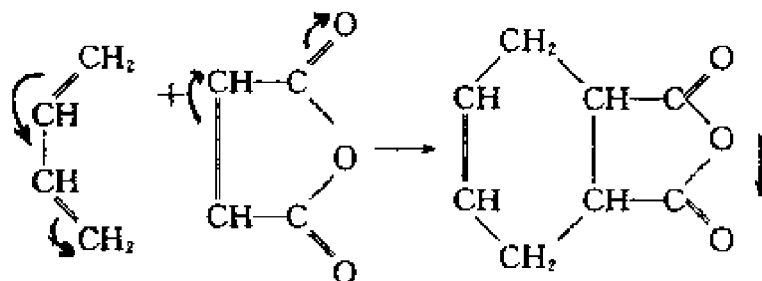
硫化物的这种氧化作用在酸性介质中更易发生。因此如果元素分析表明有硫存在时,就需溶解 0.1g 此化合物于 2mL 冰乙酸中,并逐滴加入稀高锰酸钾溶液。如紫色消失,就表明有可能存在可被氧化的含硫功能团。当硫以砜、硫酸酯或未取代的磺酸存在时,高锰酸钾溶液不会被还原。但是,某些取代磺酸,如醛和酮的亚硫酸氢钠的加成物和酚磺酸都能还原高锰酸钾溶液。

水溶性愈大的化合物,使高锰酸钾溶液退色的速度愈快。难溶于水的样品,可改用丙酮作溶剂来进行试验。但是必须避免用碱性溶液,因为在碱性介质中会改变本试验的结果。例如,在碳酸氢钠溶液中,连丙酮也呈正反应。

甲酸及其酯类,因含有一CHO 基,故也能还原高锰酸钾溶液。醇类也是一类能使高锰酸钾溶液退色但不能使溴溶液退色的重要化合物。

实验 16 顺丁烯二酸酐试验

含有共轭双键的化合物,能与顺丁烯二酸酐发生 1,4-加成反应:



生成的加成产物,为白色结晶沉淀,具有固定的熔点,能借以鉴定原来的共轭二烯烃。

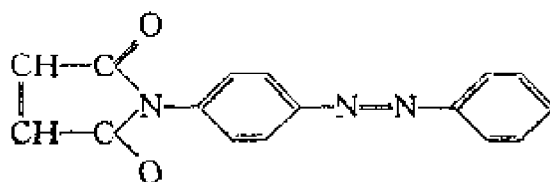
方法:将 0.1g 共轭二烯烃,加到 0.5mL 顺丁烯二酸酐在苯中的饱和溶液内,将混合物在热水浴中温热几分钟取出,冷却后,若有白色结晶析出,表明有正反应。过滤,收集析出的晶体,干燥后,测定它的熔点。

用(1)1,3-丁二烯(2)环戊二烯(3)蒎(4)呋喃(5)糠醛等进行试验。

结果与讨论:这是通过狄尔斯-阿德尔双烯合成反应来检验共轭二烯烃的特征反应。呋喃及其衍生物(糠醛和呋喃甲酸除外),也能得到加成产物,若在乙醚中反应,结果更好。

蒎与顺丁烯二酸酐(用二甲苯作溶剂)试剂共热 10 分钟后,能定量地生成 9、10 位的加成产物。许多蒎的衍生物,也有类似的反应,不过反应条件要求更高。

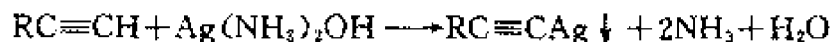
若用顺丁二酐对苯基偶氮苯亚胺代替顺丁烯二酸酐,则生成的产物为有色的晶体。



实验 17 重金属炔化物试验

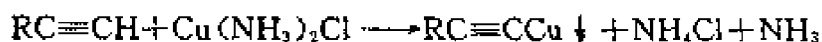
炔烃对溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾溶液等试验也呈正结果,为了进一步确定炔烃,可进行下述试验。

方法一:形成银炔化物。



方法:在存有 0.5mol/L 5% 硝酸银水溶液的试管中,加进一滴 5% 氢氧化钠溶液,此时,有大量灰色沉淀产生,随即用 2mol/L 氢氧化铵滴加入内,至沉淀刚好溶解为止。在此溶液中加入 3—5 滴试样,若有白色沉淀生成,表明生成了银炔化物,是正结果。

方法二:形成亚铜炔化物。



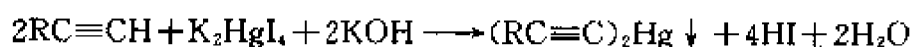
取 30mg 试样放入一小型试管中,加入 0.5mL 甲醇使之溶解。然后加

入 3—5 滴亚铜的氨水溶液,摇动试管。若见有红棕色的亚铜炔化物生成,即表明正结果。

试剂:(1)将 1.5g 氯化铜和 3g 氯化铵溶于 20mL 浓氨水中,用水稀释到 50mL。

(2)取 5g 盐酸羟胺溶于 50mL 水中,取 1mL(1)与 2mL(2)混合,即成亚铜盐的氨水溶液。

方法三:形成汞炔化物。

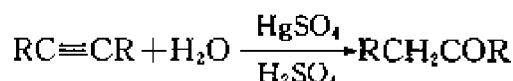


将炔烃 30mg 溶于少量乙醇中,用滴管吸取所得溶液并逐滴加到汞盐试剂中。将生成的沉淀立刻过滤,并用 50%乙醇淋洗。将所得汞炔化物用醇或苯加以重结晶,测定熔点,进行鉴定。以上可用(1)乙炔(2)1-丁炔(3)戊炔等进行实验。

试剂:取 6.6g 氯化汞溶解于由 16.3g 碘化钾和 16.3mL 水配成的溶液中,再加 12.5mL 2mol/L 氢氧化钾溶液,即成汞盐试剂。

结果与讨论:炔烃具有 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 和 $\text{RC}\equiv\text{CR}$ 两类结构型式。前者可用上述三种方法鉴定炔化物中的活性氢。生成的重金属炔化物在干燥后极易爆炸,所以反应完后,应立刻用稀硝酸进行酸化,使炔化物分解后才能倒去。

后者不能与上述三种试剂反应,但能在汞盐的催化下,水合成相应的羰基化合物。



再根据羰基化合物的特性反应,如生成 2,4-二硝基苯腙,来鉴定原来的炔烃。

6.2 卤代烃的检验

试样经元素定性分析后,若知化合物分子中含有卤素,通常可采用下列两个实验来检验它们是属于哪种类型的卤代物及含有何种卤化物。

实验 18 硝酸银-乙醇试验

卤代烃及其衍生物在乙醇溶剂中,能与硝酸银试剂发生反应,生成卤化银沉淀。



方法:在一支小试管中,放置 0.5mL 饱和的硝酸银乙醇溶液,加入约 30mg (或 3 滴)试样,强烈摇动后,在室温下静止 2 分钟,观察是否有沉淀生成,如无沉淀生成,则将溶液加热后,再观察结果。如有沉淀产生,在沉淀中加入 3 滴 5%硝酸溶液,摇动后,再注意沉淀是否溶解。卤化银不溶于稀硝酸,而有机酸的银盐能溶于稀硝酸中。若溶液仅发生混浊,可认为是由于微量杂质所引起的,应为负结果。

用(1)溴己烷(2)氯苄(3)氯仿(4)碘仿(5)溴苯(6)2-溴丁烷(7)苯甲酰氯(8)乙酸(9)苯甲酸(10),2,4-二硝基氯苯(11)氯乙酸等进行实验。

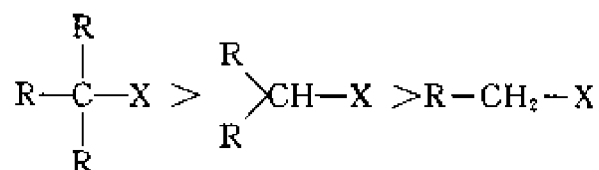
结果与讨论:硝酸银醇溶液实验,通常用来检验不溶于浓硫酸的芳香烃卤代物和脂肪烃卤代物。一般情况下前者为负结果,后者呈正反应,据此可区别芳香族卤代烃和脂肪族卤代烃。

卤代烃在硝酸银溶液中的反应,属于亲核性的单分子取代反应,所以:

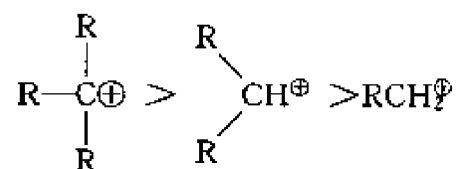
第一步: $\text{R-X} \longrightarrow \text{R}^{\oplus} + \text{X}^{\ominus}$ 反应较慢。

第二步: $\text{R}^{\oplus} + \text{NO}_3^{\ominus} \longrightarrow \text{R-O-NO}_2$ 反应较快。

因此,卤代烃的反应速度为:



这是因为正碳离子的稳定性顺序是:



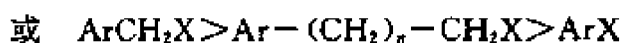
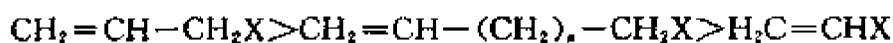
由于卤原子的种类和化合物分子结构的不同,各种不同卤代烃与硝

酸银醇溶液的反应速度有很大的差别。有的甚至不发生反应。

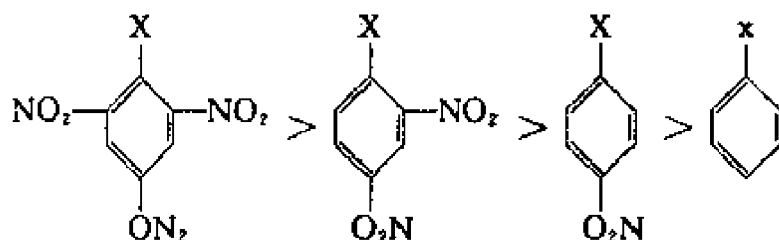
若卤代烃的分子结构相同,卤原子的种类不同时,其反应速度的次序为: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$ 。前二者在室温时即能反应,氯代烃需加热才能反应;氟代烃加热也很难反应,这是因为碳卤键的键能随原子的电负性增大而增大的结果。

若卤代烃的分子结构不同,而卤原子相同时,反应的速度次序为: $\text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X}$ 。因为溶剂化电离作用,最有利于叔正碳离子的形成,一旦形成,它在介质内也最稳定。这是由亲核性单分子取代反应的机理所决定的。

双键或芳环的位置,对卤原子的活性也有影响,通常有下列活性次序:



这是分子内存在共轭效应引起的结果。芳环上的取代基对芳环上卤原子的活性也有明显的影响。若芳环上负性取代基增多,则环上的卤原子变得更为活泼。活性次序为:



前二者在室温及加热的情况下,对本试剂呈正结果,而后二者却为负结果。

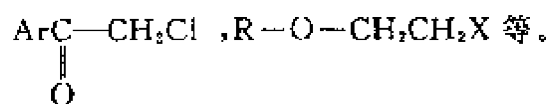
水溶性含卤有机化合物,能迅速与本试剂产生沉淀者有:氢卤酸的铵盐、锌盐、镓盐、卤化季铵盐及相对分子质量低的酰卤。

非水溶性的卤化物,在室温下与本试剂能立刻产生沉淀者有:



在室温下反应很慢,加热后能产生卤化银沉淀者有: RCH_2Cl , R_2CHCl , RCHBr_2 , 2,4-二硝基氯苯等。

在加热煮沸的条件下,也不起反应者有: ArX , $\text{RCH}_2=\text{CHX}$, CHCl_3 ,



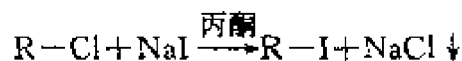
同一碳原子上的多氯代化合物,如氯仿、四氯化碳、三氯乙酸等与本试剂不作用,而同碳的多溴代化合物,则较一溴代烷反应慢些。

在与硝酸银的醇溶液反应时,环己基卤与开链的仲卤代物比较,显示出低的反应活性。环己基氯不起作用,环己基溴则不如 2-溴己烷活泼,虽然环己基溴在加热时可与硝酸银醇溶液产生沉淀。同样,1-甲基环己基氯的反应性比非环状的叔氯代物要小得多。可是 1-甲基环戊基氯和 1-甲基环庚基氯的活性均比开链的类似物大。

必须着重指出的是,卤代化合物和硝酸银乙醇溶液的反应与碘化钠丙酮溶液的反应性有很大的差别。因此对任何一个含卤化合物来说均须使用两种试验来进行鉴定。

实验 19 碘化钠-丙酮试验

许多氯代物或溴代物与碘化钠-丙酮溶液反应,除生成碘化物外,还产生不溶于丙酮的氯化钠或溴化钠沉淀。



方法:在一试管中,放置 0.5mL 碘化钠-丙酮溶液,加入 2 滴液体试样;若试样为固体,则取 50mg 溶于尽可能少量的丙酮中,再将此溶液滴入碘化钠-丙酮溶液中。摇动试管,在室温下静止 3 分钟,观察是否有沉淀析出。并注意,溶液是否转变为红棕色(由于碘的析出)。若在室温下,没有反应发生,可将试管置于 50℃ 的水浴中温热 6 分钟后取出,待冷却后,再观察是否发生了反应。

用(1)正溴丁烷(2)正氯丁烷(3)2-溴丁烷(4)2-氯丁烷(5)溴代叔丁烷(6)氯代叔丁烷(7)氯化苄(8)溴化苄(9)氯仿(10)乙酰氯(11)1,2-二溴乙烷等进行实验。

碘化钠-丙酮溶液的配制:将 15g 分析纯的碘化钠,溶于 100mL 纯丙酮中,盛于棕色试剂瓶内待用。若溶液久置后呈现红棕色,则必须重新配制。

$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$ 25℃, 3 分钟内析出沉淀;

$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 50℃, 2.5 分钟后析出沉淀; 在 25℃ 时, 不起反应。

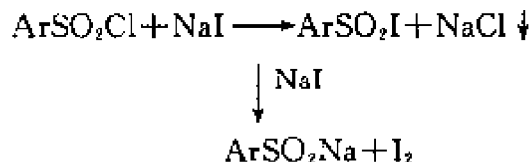
多溴代物, 如 CHBr_3 , CH_2Br_2 , $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ 在 50℃ 时就呈正结果, 并析出碘, 四溴甲烷在 25℃ 也呈正结果。

在本试验中, 环戊基氯的反应速度与非环状的仲氯代物的反应速度大体相等。但环己基氯的反应速度要慢得多。因此, 环己基氯和溴等类似化与碘化钠于 50℃ 时 6 分钟内不会有明显反应。这是由于环己环的几何构型对过渡态的影响所致。

ArCH_2X 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 对碘化钠-丙酮溶液有很大的反应活性, 能在 25℃, 3 分钟内生成卤化物沉淀。2,4,6-三硝基氯苯, 用碘化钾-乙醇溶液处理时可得到 2,4,6-三硝基碘苯。

简单的多氯代化合物, 如氯仿、四氯化碳和三氯乙酸不与碘化钠-丙酮溶液反应。可是三氯甲苯比二氯甲苯更比氯苯易起反应。这是因为它们能形成稳定的苄基正离子之故。

本试剂与酰氯反应后, 析出碘和氯化钠沉淀:



磺酸烷基酯与试剂反应后, 产生磺酸钠沉淀。



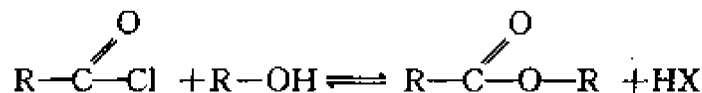
6.3 醇类的检验

醇的特征功能团是羟基。由于羟基在化合物分子中, 联接在不同的碳原子上, 故可分为伯醇、仲醇和叔醇。另外, 根据羟基数目的多少, 可分为一元醇、二元醇和多元醇, 下面将分别讨论这些醇的检验方法。

实验 20 酰化试验

醇类的一般检验方法, 是用酰氯与醇羟基酰化后形成酯。酯在水中的

溶解度比醇小,容易分层析出。低级醇的酯,易于挥发,并且有水果香味,可以以此来鉴别。



方法:

1. 乙酰氯酰化法:将约 50mg 试样,放入一干燥试管中,加入 5 滴乙酰氯,放置 3 分钟。如果没有反应发生,将试管温热 2 分钟,并加入 2mL 水,用少量固体碳酸钠饱和水层,观察,并闻一下是否具有水果的香味。

用(1)乙醇(2)异丙醇(3)丁醇(4)苯酚(5)甲醇(6)苯胺等进行实验。

2. 苯甲酰氯酰化法:在一支试管中,加入 50mL 试样,5 滴苯甲酰氯和 1mL 10%的氢氧化钠溶液。用塞子塞紧试管口,然后猛烈摇动,用 pH 试纸检验反应液。如果不呈碱性,则再加入少许 10%的氢氧化钠溶液,再摇动。溶液呈碱性后,注意观察发生的现象,并注意闻气味。

用(1)乙醇(2)苯酚(3)苯胺(4)丙醇(5)异丙醇(6)丁醇等进行实验。

结果与讨论:本实验主要用于检验伯醇和仲醇。酰氯在上述条件下也能与伯胺、仲胺反应,形成酰胺,但没有香味。

低级醇的酯类,易溶于水,可在水溶液中加入少量固体碳酸钠,进行盐析,使其浮于液面,低级酯具有香味,与原试样的气味不同。

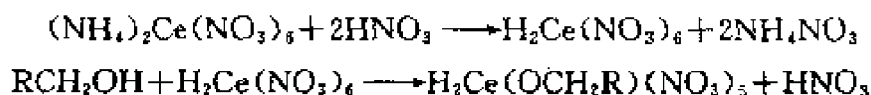
高级醇及酚类,与乙酰氯反应较缓慢,检验时,采用苯甲酰氯酰化法比较适宜。

叔醇与酰氯反应时,主要产物是卤代烷,它是难溶于水的液体,容易被误认为是酯类,为了避免卤代烷的生成,在叔醇酰化前,可以加入 2 滴 N,N-二甲基苯胺。使反应中产生的氯化氢与之结合成铵盐。

苯甲酰氯的蒸气具有催泪性,实验完后,应加入氨水进行分解,才能倒去。

实验 21 硝酸铈试验

大多数能溶于水的羟基化合物,遇到硝酸铈溶液,都能够产生红色的络合物:



方法：在一试管中，溶解 0.1g 试样于 3mL 水(或 1,4-二氧六环)中，加入 10 滴硝酸铈溶液，摇动后，观察溶液颜色的变化。呈红色者，为正反应，表示有醇羟基存在。

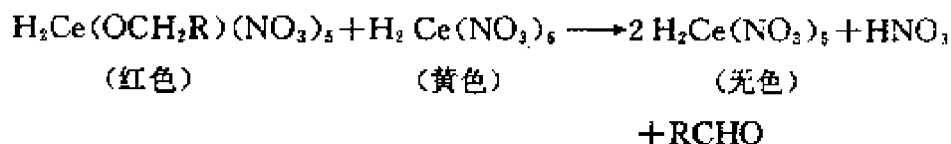
用(1)乙醇(2)甘油(3)酒石酸(4)葡萄糖(5)乳酸(6)正庚醇(7)苄醇(8)水杨酸(9)乙二醇(10)丙醇(11)苯酚(12)苄醇等进行试验。

硝酸铈溶液的制备：称取 90g 硝酸铈溶于 225mL 2mol/L 的温热硝酸中，冷却后，溶液呈黄色。此试剂在一月左右仍能使用。

结果与讨论：本试剂由六硝酸铈铵在稀硝酸中组成的黄色溶液，能与醇羟基化合物形成红色络合物。

本实验对十个碳原子以下的伯、仲、叔醇均呈正反应。乙二醇、邻二元醇、多元醇、碳水化合物、羟基酸、羟基醛、羟基酮等类化合物也产生红色溶液。在简单的羟基化合物中，甲醇显红色最深。随着醇的相对分子质量的增大，水溶性变小，颜色逐渐变弱，变成棕红色。难溶于水的高级醇，即使用二噁烷作溶剂进行试验，也不起反应，如十六醇，三苯甲醇等。

此红色络合物已被证明是醇类被 Ce(IV) 氧化时生成的中间产物，该中间产物不稳定，随时间的变化而消失，这是络合后的醇被 Ce(IV) 进一步氧化的结果，而 Ce(IV) 本身被还原成为无色的 Ce(III) 阴离子，其反应过程是：



进一步氧化的速率，即由红色络合物形成后到变为无色时的速度，与羟基化合物的结构有关。如烯丙醇 6 分钟后消色，甲醇 7 小时后消色，叔丁醇 48 小时后消色。

纯的醛、酮、酸、酯、醚等对本试验均呈负反应。

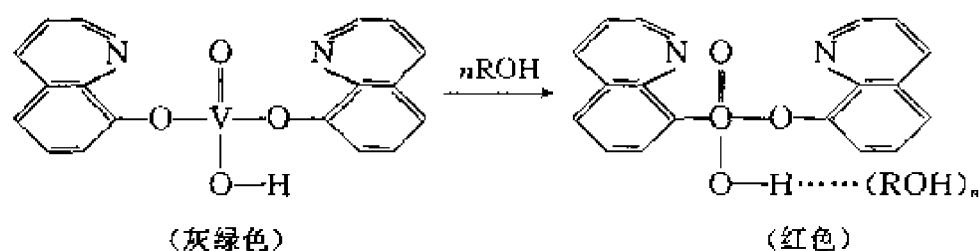
许多酚类，当在二噁烷溶液中试验时，酚能被氧化成棕色或黑色产物。

氨基醇在水溶液中，能使溶液的 pH 值增大，产生白色的氢氧化铈沉淀，使羟基的检验发生困难。如果将胺溶于稀硝酸中，再与硝酸铈试剂作用，能产生呈红色的正反应。如乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺等。卤代醇对本试剂呈正反应。芳胺与噻吩等易被氧化的物质，遇本试剂后也能产生颜

色,对实验有干扰。

实验 22 钒-8-羟基喹啉试验

钒-8-羟基喹啉化合物为深绿色。溶于苯或甲苯中成为呈灰绿色的溶液。当加入醇后,溶液变为红色。这可能是由于发生了溶剂化作用,形成了溶剂络合物的结果。



方法:溶解 0.1g 样品于 3mL 钒酸铵溶液中(由 0.1g 钒酸铵溶于 100mL 水中配制而成)。加入 3 滴 2.5% 的 8-羟基喹啉在 6% 乙酸中的溶液。充分摇动后,再加入 10mL 苯或甲苯,再次摇动后,在苯或甲苯层中呈现粉红或红色者为正结果,呈现灰绿色者为负结果。

用(1)甲醇(2)乙醇(3)丙醇(4)丁醇(5)苄醇(6)乙二醇(7)丙三醇(8)庚醇(9)石油醚等进行实验。

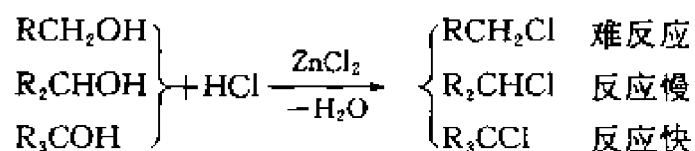
结果与讨论:本实验对一般的醇类,不论是水溶性的还是非水溶性的醇类,均能检验出来。多羟基化合物,如乙二醇、甘油、糖类等均呈负结果,因为这些强极性化合物不溶于苯,不能与本实验发生溶剂作用。

含有羟基的羧酸,如乳酸、酒石酸、柠檬酸等也无反应,硫醇及胺类产生绿色或黄色变化。

烃类、醚类、酮类及卤代烃的存在,对本实验没有干扰。

实验 23 氯化锌-浓盐酸(Lucas)试验

卢卡斯用无水氯化锌在浓盐酸中的饱和溶液,与醇类反应,生成了难溶于水的卤代物。试验时,根据卤代烃生成速度的快慢,来区别伯醇、仲醇和叔醇。



方法:在一试管中,加入 3mL 氯化锌-浓盐酸溶液。然后滴入 10 滴试样。将试管塞住,强烈摇动。在室温下静止,观察溶液变成混浊和分层所需的时间。叔醇经摇动后,很快分为二层;仲醇在 5 分钟内分层;伯醇需要更长的时间,才能发生反应。

用(1)丙醇(2)正丁醇(3)仲丁醇(4)叔丁醇(5)异戊醇(6)丙烯醇(7)苯醇(8)环己醇(9)异丙醇等分别进行试验。

无水氯化锌-浓盐酸溶液的配制:溶解 136g 无水氯化锌于 105g 盐酸中,冷却后,备用。

结果与讨论:本试验仅适用于鉴别六个碳原子以下的伯、仲、叔醇。对六个碳原子以上醇类不适用。由于醇类结构的不同,反应快慢也不一样,叔醇反应最快,与试剂摇动后,立即分层,仲醇反应次之,一般在 5 分钟之内混浊分层,伯醇一般难于反应,需在加热的条件下,才能发生反应。

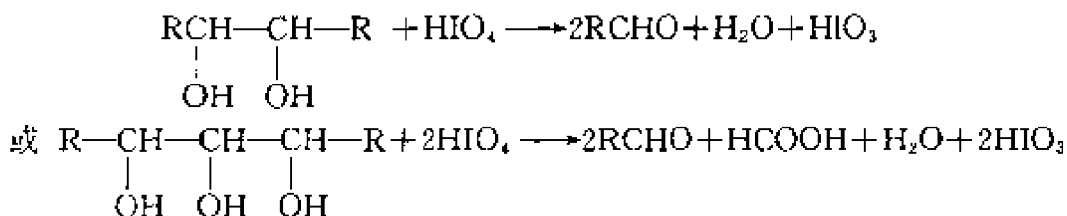
有些具有活性羟基的伯醇,如苯醇、丙烯醇等,与本试剂也能很快反应后分层。

伯醇中,有时含有少量仲醇和叔醇,作为杂质存在时,在本试验中可能出现浑浊现象,但静止后,不会分层。

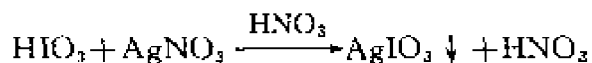
对于同一种醇,用不同的氢卤酸作用时,反应由易到难的顺序为:HI > HBr > HCl > HF;对于不同的醇,用同一种氢卤酸时,反应由易到难的顺序为:叔醇 > 仲醇 > 伯醇。

实验 24 高碘酸试验

有两个或两个以上的羟基连接在相邻碳原子上的二元或多元醇,容易被高碘酸氧化为醛或酮和甲酸。



反应中生成的碘酸,能与硝酸银的稀硝酸溶液作用,生成白色的碘酸银沉淀。



方法:在一试管中,加入 1mL5%的高碘酸钾溶液,加入 1 滴浓硝酸(勿过量)混合后,加入 2 滴或少许晶体试样。摇动后,再加入 2 滴 5%的硝酸银溶液,立即有白色碘酸银沉淀析出者,表明是正结果,有邻二元醇或多元醇存在。

用(1)乙二醇(2)葡萄糖(3)异丙醇(4)酒石酸(5)乳酸(6)甘油(7)1,3-丙二醇(8)1,2,-丙二醇(9)乙醇(10)环己烯等分别进行试验。

结果与讨论:本试剂用于检验邻二元醇或多元醇。因为高碘酸对邻二元醇及多元醇具有选择氧化性。

本试验中,硝酸的用量对实验结果影响很大。因为碘酸银在稀硝酸中,溶解度很小,而高碘酸银却很易溶解于稀硝酸中,故前者在稀硝酸中析出白色沉淀,而后者在稀硝酸中不产生沉淀。当硝酸用量过多时,硝酸能将反应中生成的碘酸氧化成高碘酸,则在加入硝酸银后,只能得到易溶于硝酸的高碘酸银,而无难溶于稀硝酸的白色碘酸银沉淀析出。

高碘酸也能使 α -羟基醛、 α -羟基酮、邻二酮、 α -羟基酸、 α -氨基酸等氧化,其反应速度也按上列次序递减。

烯烃、卤代烃、伯醇、仲醇、叔醇、1,3-丙二醇、醛、酮、酸等与本试剂均无反应。

本试验对水溶性试样最适用,非水溶性试样可用 1,4-二氧六环作溶剂,促进其反应。

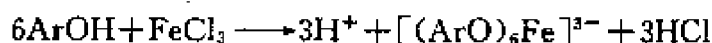
环氧化合物在酸性介质中,能水解生成邻-二元醇者,也能得正结果。

6.4 酚类的检验

酚类能使溴溶液退色,常作为酚的检验方法之一,还可利用酰化法来鉴定酚羟基。此外,尚有一些特殊的方法,用来鉴定酚。

实验 25 三氯化铁试验

大多数酚类,遇到三氯化铁,能形成有色的络合物。



方法一:水溶性酚。

在一试管中,溶解 0.1g 试样于 3mL 水中,向此溶液中滴加 5 滴 3% 的三氯化铁溶液。注意溶液颜色的变化,是否有沉淀产生,必要时,作一空白实验,进行对比。

方法二:非水溶性酚。

在一试管中,溶解 0.1g 非水溶性试样于 3mL 氯仿中,加入 5 滴按括号内配成的试剂溶液(溶解 1g 无水三氯化铁于 100mL 氯仿中,加入 8mL 吡啶,将混合物过滤,所得滤液,即为试剂溶液)。将观察结果与方法一的实验结果加以比较。

用(1)苯酚(2)间-苯二酚(3) α -萘酚(4)对-苯二酚(5)水杨酸(6)甲酚(7)乙酰乙酸乙酯(8)对-羟基苯甲酸(9)苯甲醇等分别进行试验。

结果与讨论:本试验对水溶性较大的酚,最为有效,不同的酚与三氯化铁显不同的颜色。如苯酚呈红紫色;间苯二酚或间苯三酚呈蓝紫色;水杨醛或水杨酸呈紫色;邻苯二酚呈绿色等。

水溶性小的酚,如 β -萘酚,在水溶液中不显色,但用甲醇作溶剂时,能显红紫色。

实践中发现,酚所呈现的颜色,随所用的溶剂,试剂的浓度,观察时间的先后及溶液 pH 值的不同而改变。脂肪族羧酸与三氯化铁反应,生成黄色溶液。

许多芳香族酸类产生褐色沉淀。五倍子酸类产生黑色沉淀。烯醇类,脲类常呈红色或红紫色。羟脲酸呈蓝红色和紫色。

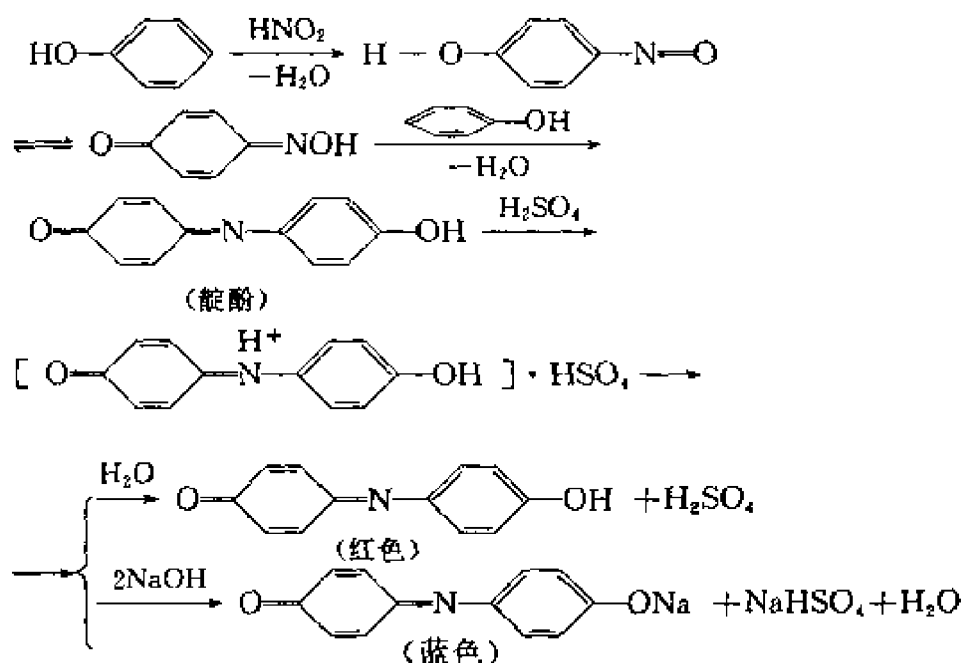
羟基吡啶及羟基喹啉则产生红、蓝或绿等颜色。但有些酚类,如大多数硝基酚、氢醌、愈疮木酚、间位和对位羟基苯甲酸及其酯类,以及 2,6-二叔丁基对甲苯酚均呈负反应。

水溶性酚类按方法二的步骤进行鉴定,结果更为明显。并且方法二能使那些在方法一中试验时呈负结果的酚类,也能被检验出来。因为,吡啶在此所起的作用是一个质子接受体,从而增加了酚基负离子的浓度,提高了检出的灵敏度,使显色现象更为明显。

实验 26 亚硝酸试验(Liebermann 法)

酚类与亚硝酸作用,产生对-亚硝基衍生物,后者与过量的酚作用形成靛酚。靛酚是一种酸碱指示剂,在酸性或碱性溶液中有不同的颜色变化。

因此,可用来检验酚类,其反应过程如下:



方法:在一试管中,放置 1mL 浓硫酸,加入 0.1g 试样,然后,加入 30mg 亚硝酸钠晶体,摇动试管或温热后,若有绿色、蓝色或紫色出现,表示是正结果。将混合物小心地倒入 3mL 水中,溶液变为红色或紫红色,加入 20% 的氢氧化钠溶液,使呈碱性后,溶液一般呈蓝色或绿色。

用(1)苯酚(2)间-苯二酚(3) α -萘酚(4) β -萘酚(5)对-硝基苯酚(6)对氯苯酚(7)对-苯二酚等分别进行试验。

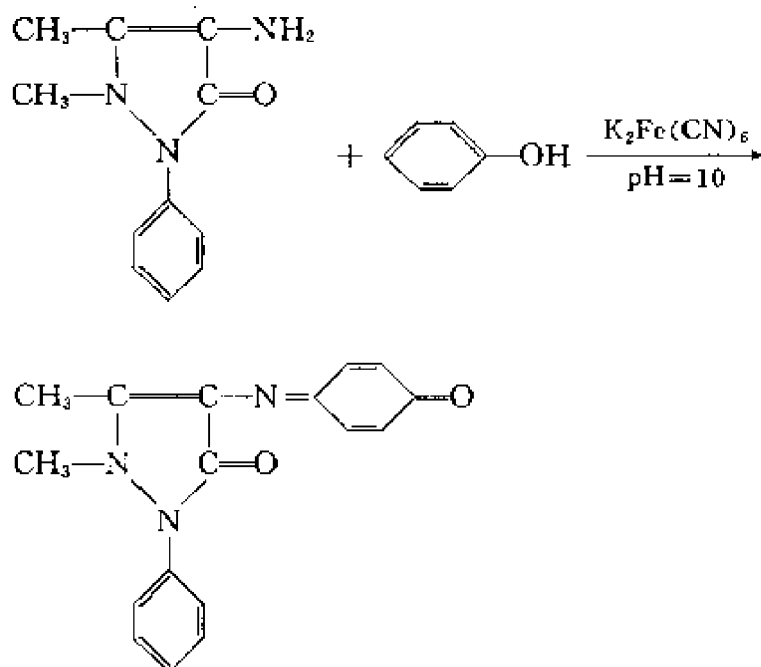
结果与讨论:本试验用于检验酚类。但是负性取代基的酚类及邻、对位有取代基的酚类,在本试验中,呈负反应。苯二酚中,只有间苯二酚呈正反应。

本试验也可用来检验亚硝基化合物。即将等量的亚硝基化合物与酚混合后,加入浓硫酸中,然后,小心地加入水中,观察颜色的变化,再用 20% 的氢氧化钠中和至碱性,观察颜色。

芳胺在本试验中,有干扰。

实验 27 氨基安替比林试验

在碱性溶液中,用铁氰化钾作氧化剂,首先使酚氧化成醌,再与 4-氨基安替比林缩水生成红色的安替比林染料。



方法:将 0.1g 样品,溶于 3mL 水(或甲醇)中,加 2—3% 4-氨基安替比林溶液和 5 滴 1% 的碳酸钠溶液后,再加 5 滴 8% 的铁氰化钾溶液。混合后,溶液显红色,紫色或橙色者,表示正结果,呈黄色者为负结果。

用 (1) 苯酚 (2) α -萘酚 (3) 间苯二酚 (4) β -萘酚 (5) 对-氯苯酚 (6) 水杨酸 (7) 对苯二酚 (8) 间苯三酚 (9) 邻甲基苯酚 (11) 苯胺等分别进行试验。

结果与讨论:本试验不仅用作酚类的检验,也用于污水中苯酚的比色定量测定。

4-氨基安替比林在碱性溶液中,有铁氰酸根存在时,能将多数酚类氧化成醌型的化合物,铁氰化钾溶液加入前,溶液必须呈弱碱性 ($\text{pH}=10$),否则其它类型的有机化合物,也会在中性或酸性介质中产生颜色。

酚的对位若具有下列取代基: $\text{R}-$ 、 $\text{Ar}-$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ArCO}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$,则产生的颜色很淡,或显负性反应。其中硝基处于邻、对位时,阻止反应,如果硝基在间位时,则反应不明显。

酚的对位若有下列取代基: $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OR}$,则不影响反应的进行,仍得正结果,因为这些基团在反应时被取代。

α -萘酚、5-羟基喹啉和 8-羟基喹啉反应后得到红色,而 β -萘酚、3-羟基喹啉、6-羟基喹啉和 7-羟基喹啉却呈绿色。

对位没有取代基的芳香胺类化合物有干扰现象。

6.5 醚类的检验

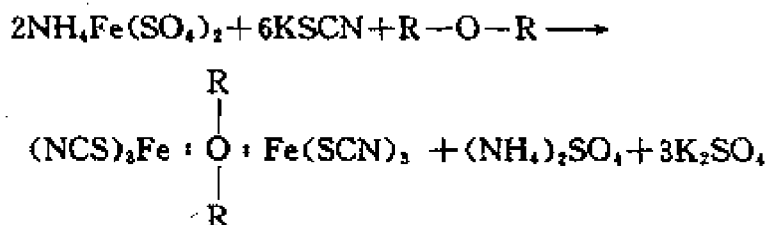
醚类是中性化合物,它的反应活性仅比烷烃或卤代烷烃稍大一些。但醚的氧原子可被浓硫酸质子化,并能溶于浓硫酸中,是属于N组的中性化合物。这与属于I组的烷烃及卤代烷烃是不同的。

醚类有芳香烃醚,脂肪醚和芳烃脂烃混合醚之分。

芳香烃醚在所述的甲醛-浓硫酸溶液中呈正反应,而脂肪醚则呈负反应。但脂肪醚能溶于浓盐酸中,而二芳基醚及混合醚不溶于浓盐酸中。因此,可借分类反应来区别它们。此外,可用下列两个实验进行鉴定。

实验 28 铁硫氰酸铁试验

铁硫氰酸铁是一种深色的盐,它能与醚中氧原子上的未配位电子形成一种稳定的红色络合物并溶于醚中。其反应可能为:



但是,这种深色盐不能溶于烃类或卤代烷中,也不能在其中形成有颜色的产物。

方法:取少量硫酸高铁铵和少量硫氰酸钾晶体,置于干燥的小试管中,用一圆头玻璃棒将晶体研匀,取出粘有少量混合晶体的玻璃棒,插入另一干燥的小试管中,将3—5滴液体试样沿玻璃棒滴入(若试样为固体,可先溶于苯或甲苯中制成饱和溶液)。搅动混合物后,溶液呈红色者,表示为正反应。

用(1)乙醚(2)苯醚(3)苯乙酮(4)苯甲醚(5)乙酸乙酯(6)环己烯(7)三甲苯(8)二苯醚等分别进行试验。

结果与讨论：本试验检验醚类，并无特效，选择性较差，因为本试验不仅醚类与铁硫氰酸铁产生红色反应。其它含氧化合物如：醇、醛、酮、酯等也产生颜色反应，还有含硫和含氮的化合物，也有颜色反应。但某些含氧化合物，如二苯醚，烷基萘醚，三苯甲醇和硝基化合物等不显颜色。

本试验也可制成试纸后使用，但不如上法可靠。铁硫氰酸铁试纸的制备如下：

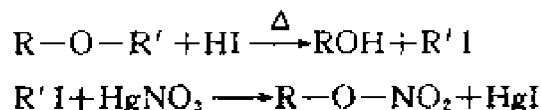
溶解 0.5g 硫酸高铁铵于 5mL 水中，再加入 0.5g 硫氰酸钾充分混合后，将滤纸浸入其中，浸泡 5 分钟，取出凉干，剪成小纸条后，装入棕色瓶中备用。

使用时将 1 小块试纸，投入试样中，呈红色者，为正结果。

实验 29 氢碘酸试验(Zeisel 烷氧基法)

具有低级烷氧基的醚类，易被氢碘酸裂解，生成易挥发的碘代烷。

碘代烷遇硝酸汞时生成朱红色的碘化汞。



方法：在一试管中，加入 1g 试样，1mL 醋酸和 1mL 57% 氢碘酸（比重约 1.7，恒沸点为 126℃）。再加入 2 小粒多孔磁石。取一制备好的大小合适的纱布塞装入试管口下 3—4cm 处。布塞上铺一层 2mm 厚的棉花。棉花上放一张纵向折迭的滤纸，滤纸用硝酸汞溶液润湿。

将此试管浸入 120—130℃ 的油浴中，当混合物沸腾时，醚被氢碘酸裂解成的碘代烷蒸气透过纱布塞后，与滤纸上的硝酸汞反应，显出橙红色或朱红色者，即表明是正结果。

用 (1) 苯甲醚 (2) 苯甲酸乙酯 (3) 乙醚 (4) 乙酰乙酸乙酯 (5) 苯甲酸甲酯等分别进行试验。

纱布塞的制备：将 1g 醋酸铅与 10mL 蒸馏水配成的溶液，加到 1mol/L 60mL 氢氧化钠溶液中，搅拌至沉淀全部溶解。

另将 5g 水合硫代硫酸钠溶解在 10mL 水中，将此溶液加入上述制得的亚铅酸钠溶液中，再加入 1mL 甘油，并将溶液稀至 100mL，用这种溶液，浸泡纱布，取出压干后，即可使用。

硝酸汞溶液的制备：取 49mL 蒸馏水，加 1mL 浓硝酸，再加硝酸汞，制成饱和溶液。

结果与讨论：本试验对联在氧原子上的甲基、乙基、正丙基、异丙基都能被氢碘酸裂解成易挥发的碘代烷，它们与硝酸汞相遇后，形成朱红色的碘化汞，呈正反应。

丁基以上的烷氧基，与氢碘酸反应，不容易生成碘代烷，即使生成碘代烷，也因其沸点较高，而难于挥发，因此，这些较高级的烷氧基在本试验中，结果不明显。

甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇在本试验中，也显正结果。

含甲氧基、乙氧基、丙氧基等的酯类，缩醛类，缩酮类等也可用本实验来检验。本实验也适用于许多甲基化的生物碱和甲基化的糖类的检验。

本反应的主要干扰是含硫化合物，如硫醚、硫醇等。当它们与的氢碘酸一起加热时，生成挥发性的硫醇或硫化氢，与硝酸汞作用，产生灰色的沉淀，引起干扰。

本实验也是定量测定甲氧基或乙氧基百分含量的经典的蔡塞尔 (Zeisel) 法的基础。

6.6 醛和酮的检验

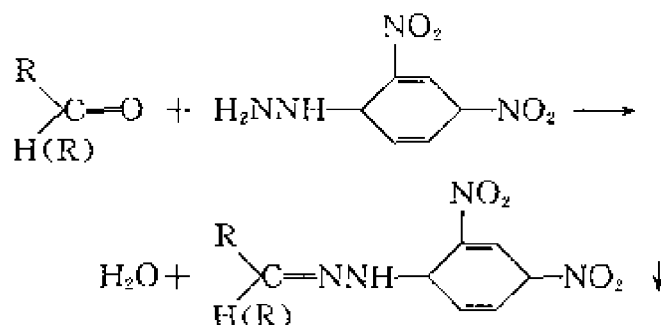
醛和酮的分子中都含有羰基，它们能与某些试剂进行缩合或加成反应。因此，我们可以通过缩合产物或加成产物的生成来检验羰基。

醛分子中的羰基，与一个烷基和一个氢原子相连，容易进行缩合或加成反应，并且反应的速度比较快。酮分子中的羰基，因与二个烷基连接，因此，反应比醛困难，速度也比较慢，甚至不能进行。

另外，醛容易被氧化，而酮则不易氧化，所以，可采用弱的氧化剂鉴别醛和酮。

实验 30 2,4-二硝基苯肼试验

醛和酮分子中的羰基,均能与 2,4-二硝基苯肼进行缩合反应,生成黄色或橙红色的 2,4-二硝基苯腙沉淀。



方法:在一试管中,溶解 0.1g 试样于 2mL 乙醇(除去醛)中,然后将此溶液加入 2mL 2,4-二硝基苯肼溶液内。摇动后,如有沉淀产生,表示正结果。如无沉淀析出,在室温静止 15 分钟后,再观察是否有沉淀。有沉淀析出者,仍为正反应。

用(1)丙酮(2)苯乙酮(3)乙醛(4)苯甲醛(5)乙酸乙酯(6)乙酰乙酸乙酯(7)丁酮等分别进行试验。

2,4-二硝基苯肼溶液的制备:3g 2,4-二硝基苯肼溶于 15mL 浓硫酸中,把这浓硫酸溶液慢慢地加入 70mL 95%的乙醇和 20 mL 水的混合液中,过滤,滤液备用。

结果与讨论:本试验用来检验任何羰基化合物。能与酮、醛分子中的羰基起缩合作用的试剂,除 2,4-二硝基苯肼外,还有苯肼和对硝基苯肼。但其中以 2,4-二硝基苯肼最好。因为苯肼和对硝基苯肼与羰基的缩合产物,常为油状液体或低熔点化合物,不易结晶,而大多数醛、酮与 2,4-二硝基苯肼反应,生成的为结晶固体。

某些醇类,如丙烯醇及其衍生物,二苯甲醇,肉桂醇及维生素 A₁ 等,易被氧化成相应的羰基化合物,所以也能产生 2,4-二硝基苯腙沉淀,但可以根据反应的速度及沉淀量的多少来区别。推测它们是否为氧化后所引起的反应。

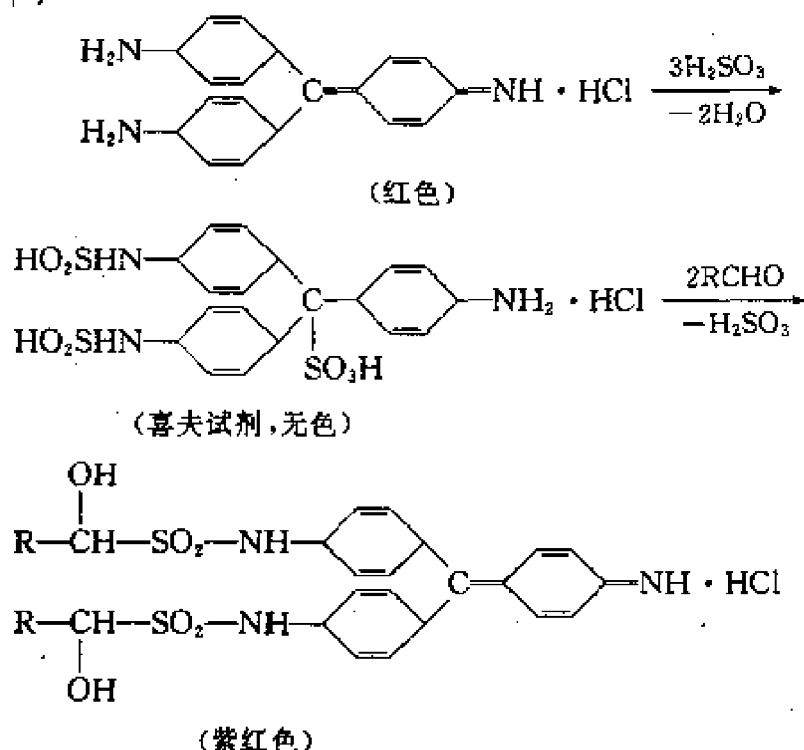
从 2,4-二硝基苯腙的颜色,也可以推测醛、酮的结构,当羰基不与其它的功能团共轭时,所生成的腙常为黄色。若羰基与双键或苯环共轭时,

生成的腺常为橙红色或更深的颜色。

缩醛、缩酮并非羰基化合物,但在本试验条件下,由于水解生成羰基化合物,所以,也能得到正结果。

实验 31 消色品红试验(Schiff 试验)

本试验又称喜夫试验。品红是一种粉红色的碱性三苯甲烷染料。当品红与亚硫酸作用后,即生成一种无色的品红醛试剂(又称喜夫试剂)。此无色的喜夫试剂不甚稳定,易与二分子醛作用生成一种加成复合物。此复合物也不稳定,容易失去一分子亚硫酸,产生一种紫红色的醌型染料,其反应如下:



方法:加 2mL 消色品红醛试剂于试管中,加入 2—3 滴试样(不溶于水的试样,可事先溶于不含醛的乙醇中),摇动试管,在 5 分钟内,溶液呈紫红色者,表示有醛存在。

用(1)甲醛(2)乙醛(3)苯甲醛(4)丙酮(5)苯乙酮(6)丙烯醇(7)糠醛等分别进行试验。在进行本试验时,绝不能加热,且被试溶液应不呈碱性。

消色品红溶液的制备:

方法一:溶解 250mg 碱性品红于 50mL 温水中,冷却后通入二氧化硫

至饱和,此时溶液的粉红色应该退去,再加入 250mg 去色炭,摇动,过滤,将滤液稀释至 250mL 后备用。若备用液久放后,又出现粉红色,则可在使用前重新通入二氧化硫使其达到饱和后消色。

方法二:在 100mL 1% 的碱性品红水溶液中,加入 4mL 饱和亚硫酸钠的水溶液。将混合液放置 1 小时后,再加入 2mL 浓盐酸,摇匀后,溶液应该无色。

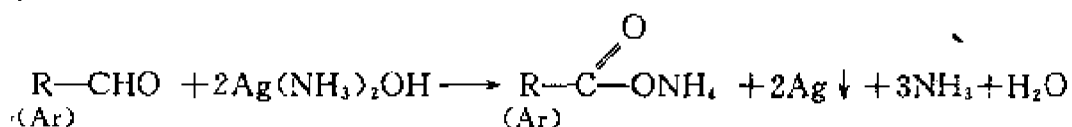
结果与讨论:本试验主要用来区别醛和酮,大多数的醛呈正结果,而酮类则不发生颜色的变化。

试验应在弱酸介质中进行,并且不能加热。因为消色品红醛试剂,在碱性中或受热的情况下容易分解,放出亚硫酸,回复到碱性品红的粉红色。

某些甲基酮类和不饱和化合物能与亚硫酸起加成作用,使无色品红溶液变回原品红的粉红色,但不是紫红色。这种情况,不能认为是正反应。没有游离羰基的醛,如三氯乙醛,呈负结果。本试验也可用来鉴别甲醛和其它醛。在紫红色的溶液里加入 1mL 浓盐酸或稀硫酸后,紫红色退去者为其它醛,不退的为甲醛。缩醛 5 分钟后,甚至更长的时间后,呈桃红色,缩酮及双糖(麦芽糖除外)在一般情况下为负结果。

实验 32 银氨络离子试验(Tollens 试验)

银氨络离子通常称为吐伦试剂。当它与脂肪族醛或芳香醛反应时,银离子被醛还原成金属银,产生银镜。所以本试验也称为银镜试验。其反应原理如下:



酮类比较稳定,不容易氧化,所以无此反应。

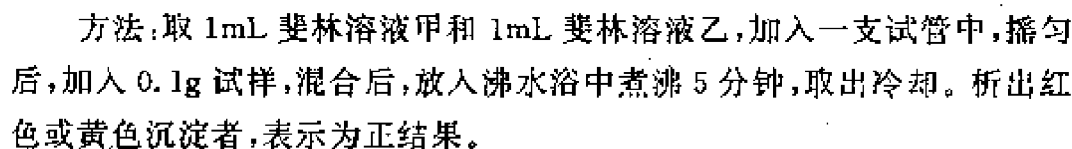
方法:在一支干净的试管中,放入 1mL 5% 的硝酸银溶液,加入 2 滴 5% 的氢氧化钠。然后,在摇动下,滴加 2% 的氢氧化铵溶液,直到氢氧化银沉淀刚好溶解为止,这时应得清亮透明的溶液。再加入 3—5 滴试样(不溶于水的试样,可溶于无醛乙醇后加入),摇动后,静置片刻,如果没有银镜出现,把试管浸入温水浴中加热几分钟,观察是否有银镜形成。

用 (1) 甲醛 (2) 乙醛 (3) 丙酮 (4) 苯乙酮 (5) 对苯二酚 (6) 对苯二胺 (7) 葡萄糖 (8)

结果与讨论:本试验鉴别醛类与酮类,醛类呈正反应,酮类呈负反应。银氨络离子溶液不稳定,久放后,能析出黑色的氯化银沉淀,它受到振动时,发生分裂,而引起爆炸。甚至潮湿的氯化银也能爆炸。因此,必须在使用前配制,并且不能大量配制,以免危险。

本试验除醛类呈正反应外,还有一些容易被氧化的物质:如还原性糖,多元酚,多元胺、氨基酚、羟胺等还原性物质也能起正反应。要注意的是偶姻、二苯胺和其它芳胺,以及 α -萘酚和某些酚类都会产生正结果。此外,三氯乙醛水合物也呈正反应。

斐林溶液是由硫酸铜和酒石酸钾钠在碱性介质中配制而成的蓝色溶液。它能使脂肪醛和还原性糖发生氧化,产生红色的氧化亚铜沉淀而呈正结果。但不能氧化芳香族醛和非还原性糖类。



斐林溶液的配制:

甲液:取 3.5g 结晶的五水硫酸铜,溶于 20mL 水中,加 1 滴浓硫酸混匀后,用水稀释到 50mL。

乙液:取 17.3g 酒石酸钾钠和 7.1g 粒状的氢氧化钠,溶于 40mL 水中,再用水稀释到 50mL。

结果与讨论:本试验常用于鉴别脂肪醛与芳香醛。脂肪醛呈正结果,芳香醛呈负结果。正结果明显与否,与所用试样的浓度大小有关,当试样的浓度由小到大时,反应中的颜色由草绿色变到黄色,到橙色,到红色沉淀,甚至形成铜镜。

斐林溶液,除主要用来鉴别脂肪醛和芳香醛外,还用来鉴别还原性糖和非还原性糖。还原性糖呈正反应,非还原性糖呈负反应。

此外,试验对苯肼,羟胺,肟,二苯羟乙酮,多元酚等很容易被氧化的物质,亦能产生正反应。

实验 34 碘仿试验

凡是有甲基酮结构或其它易被氧化成甲基酮的化合物,均能与次碘酸钠作用,生成黄色的碘仿沉淀。例如:

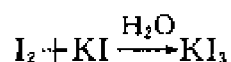


方法:将 3 滴液体或 0.1g 固体试样溶于 1mL 水中(试样不溶于水,可用 1,4-二氧六环作溶剂)。加入 1mL 10%氢氧化钠溶液,然后逐滴加入碘-碘化钾溶液。边加边摇动,直至溶液中有过量的碘存在为止。这时溶液呈棕红色。将试管放入 60℃的温水浴中加热。若碘色退去,再补加几滴碘-碘化钾溶液,使碘色保持在 2 分钟内不退。此时,滴加数滴 10%的氢氧化钠溶液,至碘的棕色刚好退去。将试管从热水中取出,加 10mL 水稀释,有黄色碘仿晶体析出者,表示是正反应。

碘仿的熔点为 120℃,在显微镜中,其晶体呈六角形。

用(1)丙酮(2)苯乙酮(3)乙酸乙酯(4)异丙醇(5)乙醇(6)乙醛(7)1,3-丙二醇(8)乙酰乙酸乙酯等分别进行试验。

碘-碘化钾溶液的制备:将 100g 碘化钾和 50g 碘加到 400mL 蒸馏水中,搅拌,直到固体全部溶解。



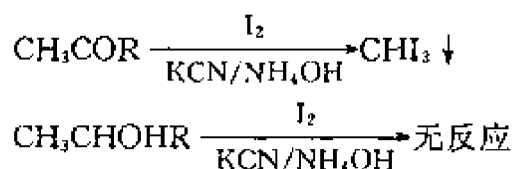
此溶液由于三碘阴离子的存在而呈深棕色。

结果与讨论:本试验是甲基酮的特征反应。但是,凡是在本条件下能被氧化成甲基酮的仲醇,也能起碘仿反应。

但是,有些含有甲基酮结构的化合物,在本试验条件下能水解产生醋酸盐者,不发生碘仿反应。例如乙酰卤,乙酸酐,乙酸酯类及乙酰胺等,乙醛是唯一能发生碘仿反应的醛。乙醇是唯一能发生碘仿反应的伯醇。任何叔醇不能发生碘仿反应。另外,1,3-二元醇也呈正反应。而 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CN}$ 和 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{NO}_2$ 等类型的化合物都呈负结果。

因为在这些化合物中,试剂会将乙酰基水解成抗拒碘代反应的乙酸。

为了区别甲基酮和甲基醇,可用一种改良的试剂。该试剂是由 1g 氰化钾,4g 碘和 6mL 浓氢氧化铵溶解在 50mL 水中而配成的溶液。



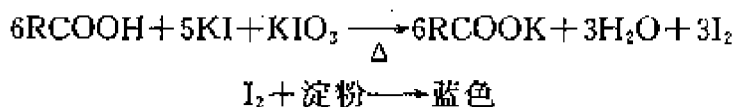
该试剂可与甲基酮反应生成碘仿,但不与甲基醇反应。

6.7 羧酸及其衍生物的检验

羧酸的酸性可直接由溶解度试验和指示剂试验来检出,对直接不易检出的羧酸也可根据羧酸酸性强弱的不同,采用碘酸钾-碘化钾溶液来鉴定。此外,测定羧酸的中和量或先使羧酸转变为衍生物后,用羟肟酸铁试验来进行间接检验。

实验 35 碘酸钾-碘化钾试验

羧酸与碘酸钾-碘化钾溶液混合后,温热能析出碘,碘遇淀粉溶液则呈蓝色。



方法:在一小试管中,加入 0.1g 试样(或 5 滴试样在中性乙醇中的饱

和溶液)。再加入 2% 的碘化钾溶液 5 滴及 4% 的碘酸溶液 5 滴。塞好试管置于沸水浴中加热 1—2 分钟,冷却,加入 5 滴 0.1% 淀粉溶液,若试样为酸,则呈现蓝色。

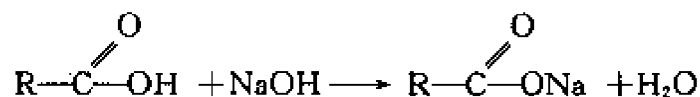
用(1)甲酸(2)乙酸(3)苯甲酸(4)苯乙酸(5)柠檬酸(6)乳酸等分别进行试验。

结果与讨论:在某些情况下,需要多加一些淀粉溶液,方能出现碘-淀粉的特征蓝色。

对固体试样可取数毫克与数毫克干燥的碘化钾及碘酸钾共同研磨。观察若有碘的棕色出现,即表明为正结果。如果这时判断发生怀疑,可在混合物中加入 5 滴水及 5 滴淀粉溶液,再进行观察后作决定。

实验 36 中和量的测定

羧酸能被标准的氢氧化钾溶液中和,据此可以求出羧酸的中和量。中和量是指每摩尔 OH^- 可以中和羧酸的克数。



一种羧酸的中和量乘上羧酸分子中羧基的数目,其乘积即为该羧酸的相对分子质量。

方法:准确称取试样 0.2000g,置于 250mL 的锥形瓶中,加水 20mL,或水与乙醇的混合溶液,使试样溶解,加 2 滴酚酞作指示剂。再用 0.1mol/L 的氢氧化钾标准溶液滴定至终点。

测定完后,按下列公式计算羧酸试样的中和量。

$$\text{中和量} = \frac{m \times 1000}{C \times V}$$

式中 m ——试样的质量, g;

C ——氢氧化钾的量浓度, mol/l;

V ——滴定时用去氢氧化钾标准溶液的体积, mL。

用(1)乙酸(2)草酸(3)丁二酸(4)乳酸(5)苯甲酸(6)苯氧乙酸等分别进行试验。

结果与讨论:一般的羟基,不影响中和量的测定,例如水杨酸的中和量,等于它的相对分子质量。

脂肪族氨基酸不能用本法来测定其中和量。

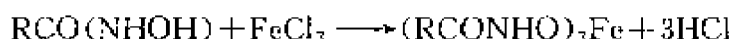
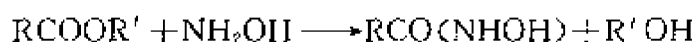
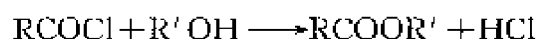
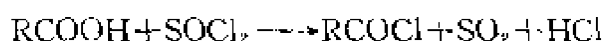
几种典型羧酸的中和量和相对分子质量的关系如下：

羧酸	分子式	中和量	相对分子质量
乙酸	CH_3COOH	60	60
乙二酸	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63	126
丁二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	59	118
3-羧基丁酸	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$	104	104

不溶于水及乙醇的羧酸，称量后可以先加入一定量的过量氢氧化钾标准溶液，加热煮沸，冷却后，再用标准酸溶液来滴定过量的碱。

实验 37 羟肟酸铁试验

羧酸不能直接与羟胺作用，需要转变为酰氯后再转变为酯，后者与羟胺作用形成羟肟酸。羟肟酸与三氯化铁在弱酸性溶液中形成有颜色的可溶性的羟肟酸铁。大多数这样的铁盐呈深红色或紫红色，尤其是在浓度大的时候更是如此。它们的反应过程可表示如下：



方法一(检验羧酸及其衍生物)：取 0.1g(或 5 滴液体)试样于一小试管中，加入 6 滴氯化亚砷。将试管浸入沸水浴中加热，使混合物煮沸 2 分钟，然后，加入 1mL 正丁醇。若有沉淀出现，再逐滴加入丁醇，并继续加热直到沉淀溶解为止。将试管冷却，加入 1mL 水使过量的氯化亚砷水解，加入 1mL 1mol/L 盐酸羟胺溶液，然后加入足够量的 5mol/L 氢氧化钾溶于 80% 乙醇溶液，使混合溶液对石蕊试纸呈碱性反应。将混合物加热至沸，然后冷却。用稀盐酸将所得反应混合物酸化，然后逐滴加入 10% 三氯化铁溶液，若有深红色或紫红色出现，即表明为正结果。

用(1)乙酸(2)苯甲酸(3)乙酐(4)苯二酸酐(5)乙酰胺(6)苯甲酰氯(7)乙酸乙酯等分别进行试验。

1mol/L 羟胺盐酸盐溶液的制备：将 7g 羟胺盐酸盐溶于 100mL 水中。

10% 三氯化铁溶液的制备：16g 水合三氯化铁溶于适量水后，稀释至

100mL。

结果与讨论:本试验不仅适用于羧酸的检验,而且对酰卤、酸酐、酯类和酰胺等羧酸的衍生物都给出正结果。

酚类和烯醇类在稀酸溶液中,与三氯化铁的颜色反应不明显。

关于羧酸衍生物的检验,也可采用下述一些方法。

方法二(检验酰卤和酸酐):将 30mg 试样加入一小试管内,再加入 1mol/L 羟胺盐酸盐的甲醇溶液,2 滴 6mol/L 盐酸,温热 2 分钟,再煮沸,然后冷却,加入 5 滴 10% 的三氯化铁溶液,显示出红色或紫红色者,为正结果。

用(1)乙酰氯(2)乙酐(3)苯甲酰氯(4)苯二甲酸酐等分别进行试验。

1mol/L 羟胺盐酸盐-甲醇溶液的制备:将 7g 羟胺盐酸盐溶于 100mL 甲醇。

10% 三氯化铁溶液的制备:16g 水合三氯化铁溶于适量水后,稀释至 100mL。

结果与讨论:酰卤和酸酐是羧酸衍生物中较活泼的两种衍生物,它们易与羟胺反应形成相应的羟肟酸,遇三氯化铁后立即显出深红色或紫红色。酚和烯醇类化合物在此弱酸性介质中不易起颜色反应,即使有些作用,现象也不明显。

方法三(检验酯类):在试管中,加 5 滴液体或 0.1g 固体试样和 1mL 1mol/L 羟胺盐酸盐的甲醇溶液。然后逐滴加 2mol/L 氢氧化钾的甲醇溶液,直至混合液对石蕊试纸呈碱性。再多加 2—3 滴,将混合物加热至沸后,冷却,用 2mol/L 的盐酸酸化至混合液的 $\text{pH}=3$ 时,加入 1 滴 10% 三氯化铁溶液,呈红色者为正结果。

用(1)乙酸乙酯(2)乙酰乙酸乙酯(3)苯甲酸酯(4)苯二甲酸二丁酯(5)苯甲酸等分别进行试验。

2mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液的制备:将 28g 氢氧化钾溶于 20mL 水中,用甲醇稀释至 250mL。

结果与讨论:本法是鉴定有机酸酯的最佳方法,酯、内酯及多元酸酯都呈正反应,但颜色不一定相同。本试验的反应是在碱性条件下形成羟肟酸的,在该条件下,会有白色氢氧化钾沉淀析出,但不干扰酯与试剂的反应,也可加入少量水使氢氧化钾晶体溶解。

对有些酯类,如碳酸酯、氨基酸酯、磷酸酯等不显正反应。

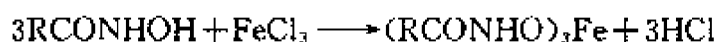
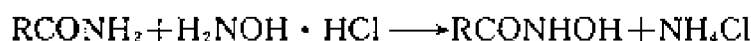
酚类、烯醇类在本试验条件下,因酸性较强,以游离羟基存在,所以一般不起干扰反应。

方法四(检验酰胺类):在一试管中,加入 1mL 羟胺盐酸盐的 1,2-丙二醇溶液。再加入 20mg 试样,将混合物煮沸 2 分钟,冷却,加入 10% 的三氯化铁溶液 0.5mL,产生红色或紫红色者,为正结果。

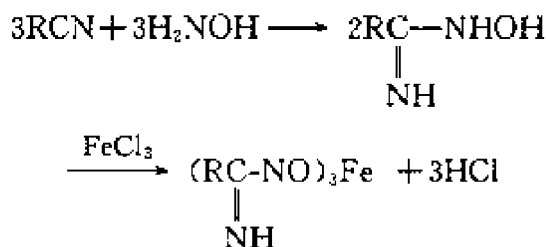
用(1)乙酰胺(2)苯甲酰胺(3)苯乙腈等分别进行试验。

羟胺盐酸盐-1,2-丙二醇溶液的制备:取 35gH₂NOH · HCl 溶于 500mL1,2-丙二醇即成。

结果与讨论:一般的酰胺及腈类,在本试验条件下呈正反应。反应过程为:



腈类化合物对本试验有干扰,它的显色过程如下:

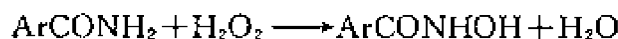


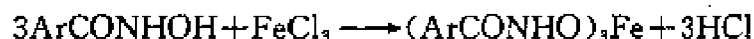
方法五(区别芳香酰胺和脂肪酰胺):在一试管中悬浮 0.1g 芳香酰胺试样于 3mL 水中,塞好试管并猛烈振摇数秒钟。加入 5—8 滴 6% 过氧化氢溶液,将混合物加热近沸。如果芳香酰胺尚未溶解完全,再加数滴过氧化氢溶液。摇动数秒钟后冷却,加入 5 滴 5% 三氯化铁溶液。如果在 1 分钟内无红色出现,则将试管温热,但不使溶液沸腾。在大多数情况下,羟肟酸与三氯化铁反应出现棕色或棕色沉淀。

在上述试验溶液中,加入数毫升 10% 氢氧化钠溶液,即可得到澄清的深红棕色溶液。

用(1)苯甲酰胺(2)乙酰胺(3)苯二甲酰亚胺(4)丁酰胺等进行试验。

结果与讨论:大多数芳香族酰胺可直接用过氧化氢使它们氧化成羟肟酸。





而在此条件下,脂肪族酰胺则否。借此,可以区别二类不同的酰胺。

6.8 硝基化合物的检验

硝基化合物可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物两类。对芳香族硝基化合物的检验,一般可利用硝基能被还原的特性,根据还原后所得的产物或还原剂在反应前后的变化特征来检验。而对脂肪族硝基化合物的检验通常利用硝基相邻原子上的活性氢来检验。

实验 38 氢氧化亚铁试验

氢氧化亚铁试剂适用于一般的脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物的检验。在碱性介质中,当硝基与氢氧化亚铁反应时,硝基被还原成氨基,同时,氢氧化亚铁被氧化成氢氧化铁,于是试剂的颜色由淡绿色变为棕色沉淀。



方法:在一试管中,放入 10mL 试样和 1mL 新配制的 5% 的硫酸亚铁铵溶液,然后,加入 1mL 氢氧化钾的乙醇溶液,立即用塞子塞紧试管,用力摇动。若在 1 分钟内有棕色氢氧化铁沉淀产生者,表明为正结果。

用(1)对-硝基苯甲酸(3)对-硝基苯胺(4)硝基甲苯(5)硝基苯(6)硝基乙烷(7)间硝基苯胺等分别进行试验。

溶液的制备:

1. 硫酸亚铁溶液:取 500mL 新煮沸过的蒸馏水,加 25g 硫酸亚铁铵晶体,再加 2mL 浓硫酸,放入一只小铁钉,防止空气氧化。

2. 氢氧化钾-乙醇溶液:溶解 30g 粒状氢氧化钾于 30mL 蒸馏水中,再加入到 200mL 95% 的乙醇中。

结果与讨论:本试验是检验硝基化合物的通用方法。凡硝基化合物均能产生红棕色到棕色沉淀,表明为正结果。这一沉淀是氢氧化铁,由硝基化合物将氢氧化亚铁氧化而成,硝基化合物则被还原成胺。带绿色的沉淀

表明是负结果。

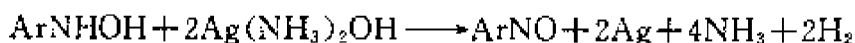
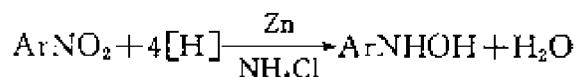
空气中的氧能使氢氧化亚铁氧化,所以在试验时,应尽量避免与空气接触。最好在用塞子塞紧试管之前,用一根玻璃管插入试管中,并将惰性气体通入试管中约 30 秒钟,以除去空气后,立即紧塞试管,再用力摇动,所得结果更为准确。

本试验对一般的脂肪族及芳香族硝基化合物,在 30 秒钟内,即能显示出结果。但其反应速度与硝基化合物在溶液中的溶解度有关。例如,对-硝基苯甲酸,易溶于碱性溶液中,所以立即显出正结果。而 α -硝基萘在碱性溶液中,溶解度较小,所以在 30 秒钟以后,才能显出正结果。

凡能氧化氢氧化亚铁的化合物,如亚硝基化合物,醌类,羟胺类,硝酸酯及亚硝酸酯类等,也能显出正结果。颜色深的硝基化合物,不宜采用本法检验。

实验 39 锌粉-醋酸试验

芳香族硝基化合物在锌粉和醋酸的弱酸性溶液中,能被还原为羟胺类化合物。后者能还原银氨络离子,可产生银镜。



方法:在一试管中,溶解 30mg 试样于 1mL 50% 的乙醇中,然后加 4 滴醋酸和 30mg 锌粉,摇匀后,将混合物加热至沸,冷却静止 5 分钟后用湿滤纸过滤,滤液进行银氨络离子检验(见实验 32),产生银镜者,表明为正反应。

用(1)硝基苯(2)亚硝基苯(3)硝基甲烷(4)偶氮苯(5)氧化偶氮苯(6)硝酸酯等分别进行试验。

结果与讨论:本试验的原理是,试样硝基化合物在试验条件下被还原为芳香基羟胺,芳香基羟胺可被银氨络离子氧化成亚硝基化合物,而本身被还原为金属银。

试验除硝基化合物显正结果外,对亚硝基化合物,偶氮化合物,氧化偶氮化合物等也能得到正结果。它们被还原的程度,由易到难的顺序为:亚硝基>氧化偶氮基>硝基>偶氮基。

试样的溶解度会影响还原的难易,为了加速难溶试样的还原,必要时需加乙醇作溶剂。

如果原试样是能还原银氨络离子生成银镜的化合物,对此试验就有干扰,不能使用本试验。

实验 40 氢氧化钠-丙酮试验

芳香族多硝基化合物与氢氧化钠-丙酮溶液反应,能产生鲜艳的颜色。至于在试验中多硝基化合物发生颜色变化的反应历程,至今还不清楚,可能是由于醌型结构的互变异构而引起颜色的变化。

方法:在一试管中,将 20mL 试样溶于 1mL 丙酮中,然后,加入数滴 10% 的氢氧化钠溶液,摇动,观察颜色变化。

用(1)硝基苯(2)间二硝基苯(3)三硝基甲苯(4)2,4-二硝基甲苯(5)硝基苯酚等分别进行试验。

结果与讨论:脂肪族硝基化合物,芳香族-硝基化合物,在本试验中不显色,呈负反应。

芳环上有氨基,烷氧基,羟基,酰胺基等化合物,对本试验有干扰。

在一般情况下,二硝基化合物呈蓝紫色,三硝基化合物呈血红色,但也有些多硝基化合物不能产生颜色。

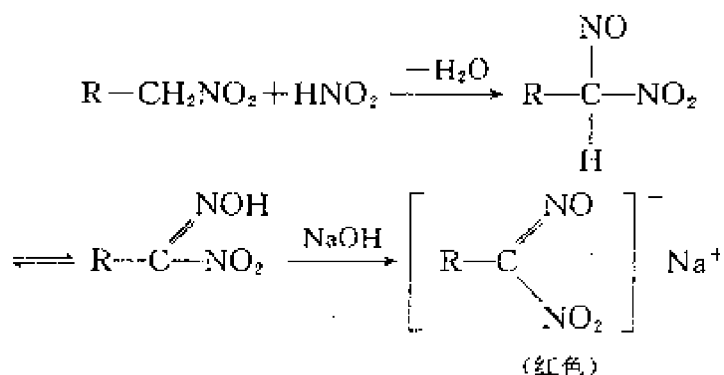
几种多硝基化合物在本试验中产生的颜色如下:

1,3,5-三硝基苯	深红色
2,4,6-三硝基甲苯	深红色
2,4,6-三硝基苯酚	橙色
2,4,6-三硝基间-甲酚	无色
2,3,5,6-四硝基苯甲醚	红色
1,2-二硝基苯	无色
2,4-二硝基苯乙醚	紫色
2,4-二硝基甲苯	深蓝色
2,4-二硝基苯胺	红色
1,4-二硝基苯	绿黄色

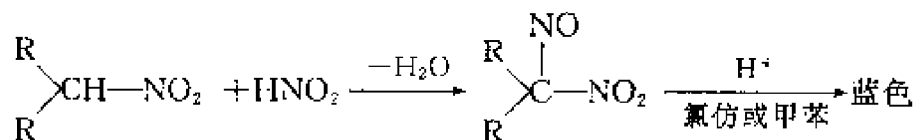
实验 41 亚硝酸钠试验

脂肪族伯硝基烷烃与亚硝酸反应后生成硝脒酸。硝脒酸的钠盐在溶

液中呈红色。



仲硝基烷烃与亚硝酸反应后生成亚硝基烷烃。它不溶于水，不溶于酸，也不溶于碱。但能溶于氯仿或甲苯等有机溶剂，呈蓝色。



叔硝基烷烃与亚硝酸没有反应。

方法：加 30mg 试样和 1mL 10% 氢氧化钠溶液（或用氢氧化钾的甲酸溶液）于一小试管中，加入 1mL 10% 的亚硝酸钠溶液，在流水冷却下，逐滴加入 10% 的硫酸，如试样为伯硝基烷烃，则反应液呈红色或橙红色，继续加酸至酸性，则颜色消失。如果试样为仲硝基烷烃，则在已酸化的酸性溶液中，加入 1mL 甲苯（或氯仿），摇动后，有机层中出现蓝色。

用(1)硝基乙烷(2)2-硝基丙烷(3)1-硝基丁烷(4)硝基甲烷(5)2-硝基丁烷等分别进行试验。

结果与讨论：本试验用来区别脂肪族伯硝基化合物，仲硝基化合物和叔硝基化合物。试验具有简便、选择性好和灵敏度高的优点。

芳香族硝基化合物，对本试验没有反应。芳香族胺类在试验中有干扰作用。

6.9 胺类的检验

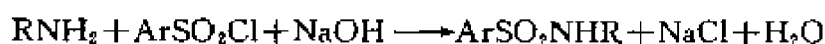
胺类化合物有脂肪族胺和芳香族胺之分，并且，各族胺类中又有伯胺、仲胺和叔胺之别。根据各族不同胺类性质的差别，可

以采用下列不同的方法进行检验。

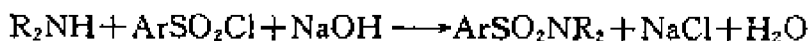
实验 42 苯磺酰氯试验(Hinsberg 试验)

苯磺酰氯试验,又称兴斯伯试验,主要用来区别伯、仲、叔胺,特别是用于区别伯胺和仲胺。

苯磺酰氯(或对-甲基苯磺酰氯)与伯胺反应,形成的苯磺酰胺,易溶于碱液,若再酸化碱液至酸性,则呈不溶性的苯磺酰胺固体析出。



仲胺与苯磺酰氯作用时,生成的苯磺酰胺衍生物不溶于碱液。



叔胺与苯磺酰氯没有作用,在碱溶液中呈油状的叔胺,酸化时可溶解于稀酸中。

方法:加 5 滴(或固体 30mg)试样于试管中,继而加入 3mL 10%氢氧化钠溶液和 3 滴苯磺酰氯。充分摇动,此时,若反应放热,可用水冷却,若不起反应,则用水浴温热。整个反应必须在碱性溶液中进行。当苯磺酰氯作用完后,用水冷却,观察有无沉淀存在。若有固体沉淀,进行过滤分离,分出的固体,试验其在水、稀酸或稀碱中的溶解度。过滤后的滤液用盐酸酸化,若有沉淀析出,表示试样为伯胺。

如果反应后无固体生成,仅有油状物在试管中,可直接将溶液酸化,若油状物溶解,则试样为叔胺。

用(1)丁胺(2)二丁胺(3)三丁胺(4)苯胺(5)N-甲基苯胺(6)N,N-二甲基苯胺等分别进行试验。

结果与讨论:本试验不仅用来鉴别伯胺、仲胺和叔胺,并且也用来分离三种胺的混合物。

试验时,要特别控制试剂与试样的用量。如果用过量的苯磺酰氯与伯胺反应,可能生成二苯磺酰胺,不再溶于碱,而呈固体析出,因此被误认为是仲胺。若仲胺分子中含有酸性基团,如羧基或羟基时,则检验时,不能与伯胺区别,需加注意。

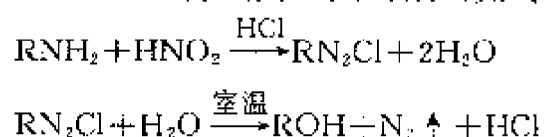
相对分子质量较高的伯胺,反应后生成的磺酰胺的钠盐,溶解度很

小,常产生白色沉淀,应注意与仲胺的差别。

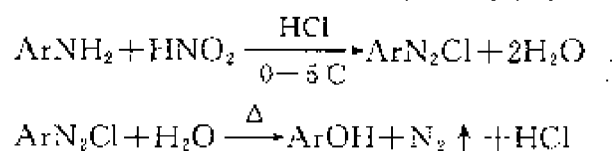
实验 43 亚硝酸试验

亚硝酸试验,可用来区别各种不同的胺类。

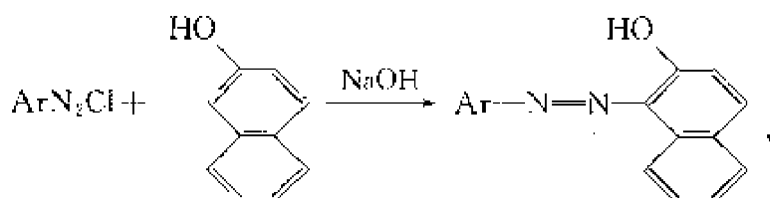
脂肪族伯胺与亚硝酸作用,立即发生重氮化反应生成重氮盐。此重氮盐很不稳定,在室温时立即分解形成醇并放出氮气。



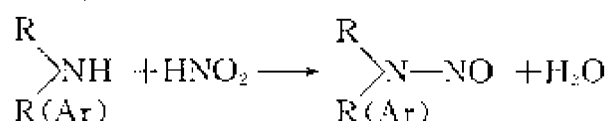
芳香族伯胺与亚硝酸在 0—5℃ 间发生重氮化反应可以生成较稳定的重氮盐。此重氮盐加热后才能分解成酚并放出氮气。



芳伯胺的重氮盐,也可与 β-萘酚盐在 α-位进行偶联,生成橙红色的沉淀。

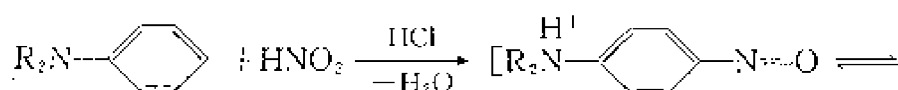


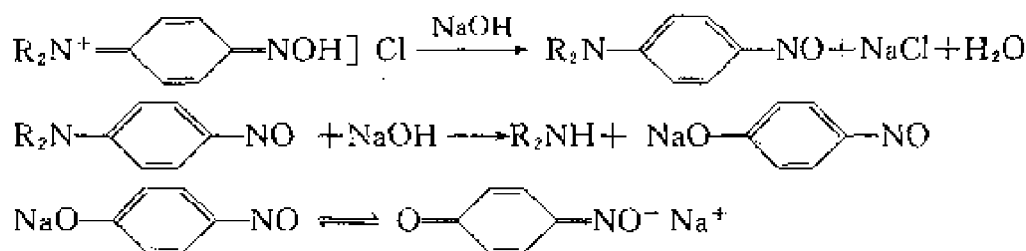
脂肪族仲胺和芳香族仲胺与亚硝酸作用,生成 N-亚硝基胺,它们是黄色油状物或固体,难溶于酸。



脂肪族叔胺与亚硝酸没有作用,但在稀酸中可形成可溶性的盐。若再加碱时,又可析出游离的叔胺。

芳香族叔胺与亚硝酸作用,生成紫色的对-亚硝基衍生物的盐,用碱中和后,得到绿色的对-亚硝基衍生物。此衍生物在碱性溶液中加热煮沸时,溶液转变为红色。





方法:将 0.5mL 试样溶于 1mL 浓盐酸中,用 2mL 水稀释,冷却到 0℃。

另取 0.5g 亚硝酸钠,溶于 2mL 水中,将配成的亚硝酸钠溶液,在搅拌下滴加入试样的盐酸溶液中,直至混合液对淀粉-碘化钾试纸显蓝色。

注意观察,若立即有气泡发生,表示为脂肪族伯胺,若无气泡发生,但有黄色油状液体或固体沉淀,则为仲胺,如果无气泡发生,也无油状液体或固体沉淀,则取 0.5mL 混合液于试管中,温热,有气泡逸出,表明为芳香族伯胺。另取 0.5mL 混合物,加入 20mL β-萘酚的碱溶液中,有橙红色沉淀出现,表示为芳香族伯胺。

用(1)苯胺(2)苯胺(3)N-甲基苯胺(4)N,N-二甲基苯胺(5)对甲苯胺(6)三丁胺等分别进行试验。

结果与讨论:本试验在有机化学分析中,主要用来区别伯胺、仲胺和叔胺,某些具有二个或二个以上吸电子基的芳香族伯胺,如 2,4-二硝基苯胺在本试验条件下,不易进行重氮化。

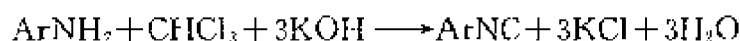
邻苯二胺类不会重氮化,而是形成黑色的偶氮亚胺,间苯二胺类能重氮化,并与未重氮化的胺试样偶合成棕色的碱性染料,对-苯二胺能正常地进行重氮化,并能与 β-萘酚偶合产生颜色。

酚类也能与亚硝酸作用,产生沉淀,但不要误认为是芳香族仲胺。

亚硝酸能与脂肪族仲硝基化合物作用,产生油状液体,不要误认为是脂肪族仲胺。

实验 44 异腈试验

芳香族伯胺与氯仿和氢氧化钾的碱性溶液进行反应时,能形成具有恶臭的异腈。



方法:在一试管中,放入 2 滴伯胺试样,2 滴氯仿和 0.5mL 2mol/L 的氢氧化钾甲醇溶液,混合后,温热,若有强烈的恶臭发生,即表明为芳香族伯胺。

本试验应在通风橱中进行,以防止异腈的毒性和恶臭。

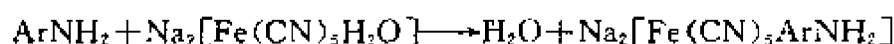
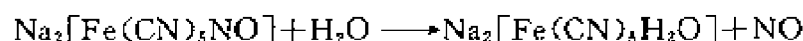
用(1)苯胺(2)苄胺(3)N-甲基苯胺(4)N,N-二甲基苯胺等分别进行试验。

结果与讨论:本试验用来鉴定伯胺,反应很灵敏,即使仲胺和叔胺中有微量的伯胺,也能检验出来。

对于挥发性小的伯胺,反应中形成的异腈,因其挥发性较小,恶臭不易闻到,所以不宜用本法检验。

实验完后,必须用浓盐酸将异腈破坏,然后倒入水中,以免污染实验室的空气。

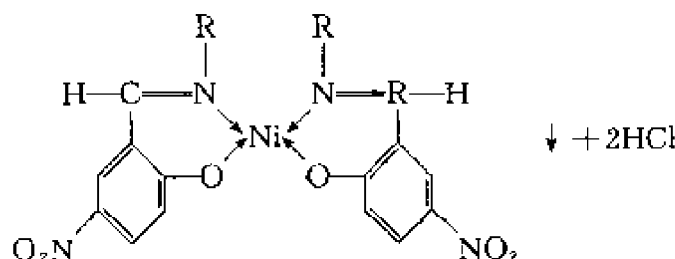
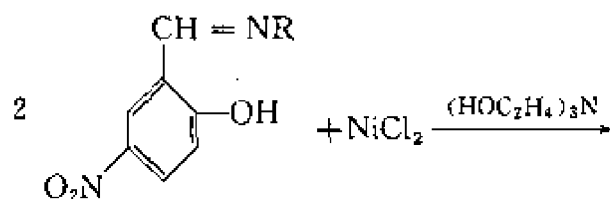
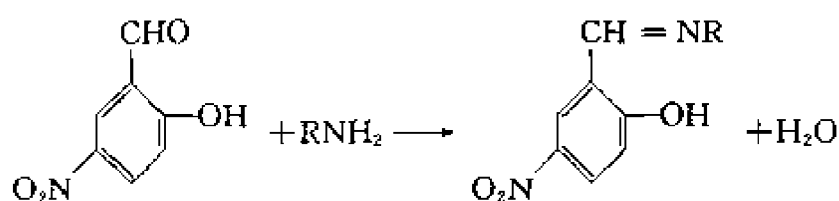
检验芳香族伯胺的另一种方法,是在碳酸钠溶液中与久放的亚硝基铁氰化钠(已变为水合铁氰化钠)作用产生蓝色或绿色(或用新配制的亚硝基铁氰化钠用紫外线照射15分钟后亦可使用)。



苯胺,间或对硝基苯胺, α 或 β -萘胺, α -氨基吡啶均为绿色,联苯胺,对苯二胺为蓝色。

实验 45 氯化镍与 5-硝基水杨醛试验

伯胺类化合物与 5-硝基水杨醛作用,生成相应的薛夫碱。后者与镍离子作用,则生成非水溶性的镍络合物。



方法：取 2 滴伯胺试样，溶于 3mL 水中，不溶于水的样品可加 2 滴浓盐酸，使其溶解。

另取 1mL 氯化镍和 5-硝基水杨醛溶液于试管里，滴加 3—5 滴以上配制的试样溶液。摇动后，立即析出沉淀者，表明为脂肪族伯胺。过 2—3 分钟后析出沉淀者，表明为芳香族伯胺。如果溶液出现浑浊，则可能是试样中有少量的伯胺作为杂质存在，应认为是负结果。

用(1)正丁胺(2)二乙胺(3)苯胺(4)三乙胺(5)甲基苯胺(6)对-氯苯胺等分别进行试验。

氯化镍和 5-硝基水杨醛溶液的制备：取 15mL 三乙醇胺，加 0.5g 5-硝基水杨醛和 25mL 水混合液，另取 0.5g 六水氯化镍溶于少量水后，加入上述溶液，然后用水稀释到 100mL。如果所用的三乙醇胺中夹有杂质乙醇时，则必须再加 0.5g 5-硝基水杨醛，滤去析出的沉淀，然后将滤液保存于密闭瓶中备用。

结果与讨论：本试验用于检验伯胺，反应很灵敏，即使有少量的伯胺以杂质存在时，也能检出。

检验时，脂肪族伯胺反应较快，立即产生沉淀，但芳香族伯胺反应较慢，2—3 分钟后才产生沉淀。

RCONH₂ 型酰胺在本试验中呈负反应。

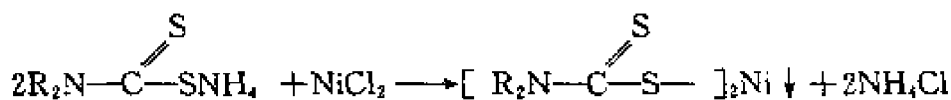
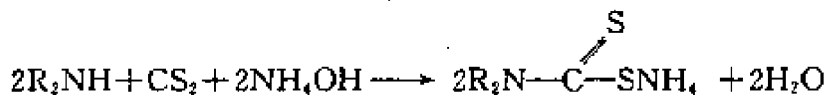
本试验不适用于检验氨基酸。

三乙醇胺的作用，是与反应中所生成的盐酸结合成盐，否则稀盐酸的存在，易使镍络合物立刻水解，并且进一步使薛夫碱重新水解而成为醛和伯胺。

羟胺与苯肼在本试验中呈正反应。总之，凡能与 5-硝基水杨醛生成薛夫碱的伯胺，在本试验中均呈正反应。

实验 46 二硫代氨基甲酸镍试验

仲胺类化合物，与二硫化碳在氢氧化铵溶液中进行反应，形成二硫代氨基甲酸铵，后者与镍离子产生镍盐沉淀。



方法：取 30mg 仲胺试样，溶于 2mL 水中，不溶的试样加 1—2 滴浓盐酸使

其溶解。另取 1mL 氯化镍和二硫化碳的溶液放入试管内。加入 1mL 氨水,接着加入 1mL 上述试样的溶液,摇动后出现黄绿色或沉淀者为脂肪族仲胺,析出白色或黄橙色沉淀者,为芳香族仲胺。

用(1)二乙胺(2)N-甲基苯胺(3)三乙胺(4)N,N-二甲基苯胺(5)二丁胺等分别进行试验。

氯化镍和二硫化碳溶液的制备:溶解 0.5g 无水氯化镍于 100mL 水中,加入足量的二硫化碳,使成为饱和溶液。使其瓶底留有少量的二硫化碳,溶液保存在棕色瓶中备用。

结果与讨论:本试验用于检验仲胺,得到正结果,伯胺和叔胺在本试验中,呈负结果。由于本试验反应灵敏,所以当伯胺和叔胺中有少量仲胺作为杂质存在时,检验时,在溶液中可能出现浑浊现象,但不能认为是正结果。

夏天进行本试验时,常因二硫化碳沸点较低易挥发掉,影响检验效果,遇到这种情况时,要在溶液中加入适量的二硫化碳。

本试验也称氨荒酸盐类试验,例如 $(C_2H_5)_2NCSSH$ 称为二乙基氨荒酸(又称铜试剂),其铜盐在氯仿中呈红-棕色。

实验 47 柠檬酸-乙酸酐试验

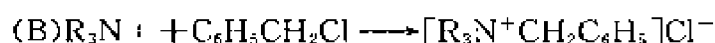
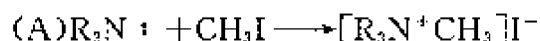
脂肪族叔胺,芳香族叔胺或脂肪芳香混合型叔胺与柠檬酸在乙酸酐的溶液中共热时,有红色,紫色或蓝色呈现。这个反应对叔胺有选择性。其化学反应过程至今尚不清楚。

方法:在一小试管中,加入 20mL 叔胺试样(或试样的乙醇溶液)和 2 滴柠檬酸的乙酸酐溶液(由 2g 柠檬酸溶于 100mL 乙酸酐中配成)混合。将混合物在水浴中温热,若有红色或紫色出现,表明为正结果。

结果与讨论:本试验用来确证叔胺的存在。叔胺的盐类在本试验中也呈正反应。

丙二酸可以代替柠檬酸而不影响试验结果。

叔胺与卤代烷作用能生成季铵盐,此类盐有固定的熔点,据此也可鉴定叔胺。



A 法:一小试管中,加入 0.5g 叔胺试样和 0.5mL 碘甲烷,混匀后置于小火

上温热数分钟,然后置于冰浴中冷却。用玻璃棒磨擦试管壁,促使结晶析出。产物用无水乙醇或甲醇或乙酸乙酯重结晶纯化,测定熔点,并与文献值作对照。

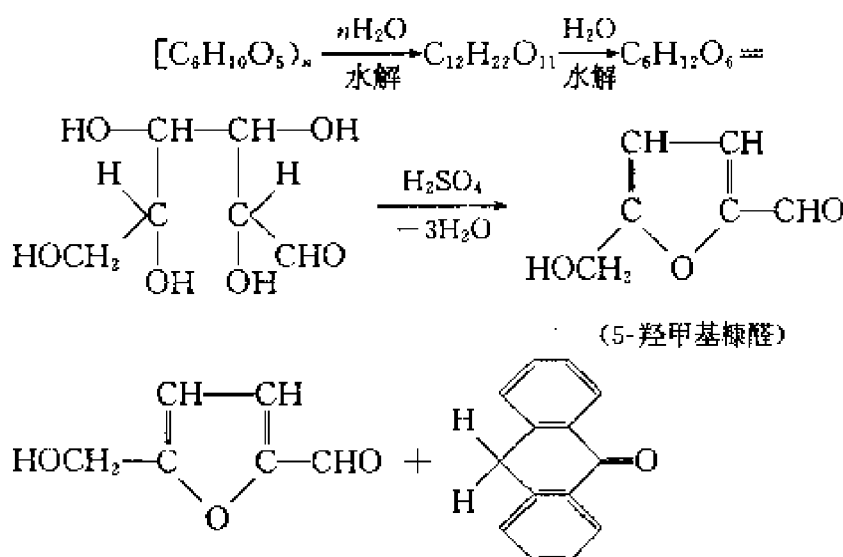
B 法:在一试管中,加入 1g 叔胺试样至溶有 2—3g 氯化苄的 10mL 无水苯中。将溶液煮沸 15 分钟,然后冷却。将粗产品溶于尽可能少的热乙醇中进行重结晶,加入乙酸乙酯直至有沉淀析出为止,然后冷却混合物。滤出沉淀,并使其快速干燥后测定其熔点。然后与文献值的熔点进行对照作出鉴定。

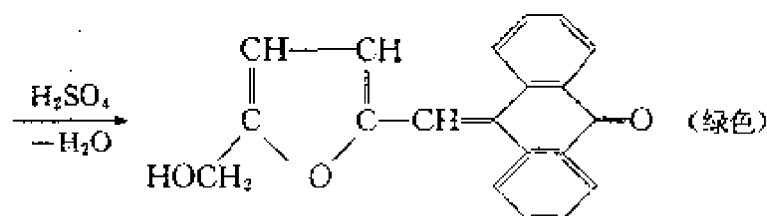
6.10 糖类的检验

常见的糖类,有单糖(葡萄糖、果糖等)、双糖(蔗糖、麦芽糖)和多糖(淀粉、纤维素等)。单糖和双糖都是能溶于水的白色固体,有甜味,在乙醚中不溶解。加热时逐渐分解,无一定的熔点。对它们的检验,一般采用下列方法。

实验 48 蒽酮试验

蒽酮与各种类型的糖均能产生绿色。这一反应是糖类所特有的。反应前,多糖首先水解为双糖,并进一步水解成单糖。单糖在浓硫酸存在下,脱水缩合成 5-羟甲基糠醛。它与蒽酮缩合成具有醌型结构的绿色产物。其可能的反应过程如下:



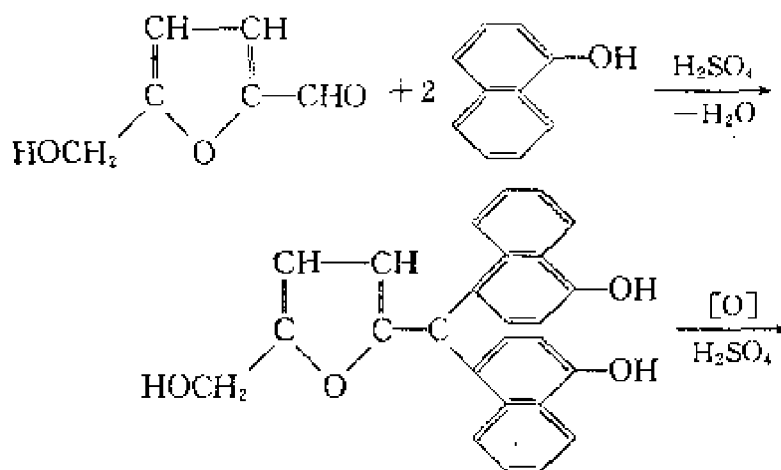


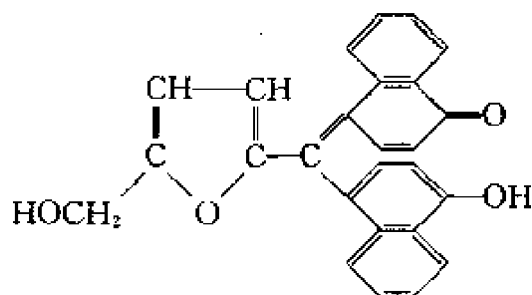
方法:将含有10mg 试样的水溶液1mL 置于一小试管中。倾斜持往试管,沿着管壁加入2mL0.2%的茴酮在95%硫酸中的溶液。温和摇动试管,如果在30秒钟之内不呈现绿色环带,则摇动混合物并温热之。糖类产生绿色,再转变为蓝绿色。

结果与讨论:茴酮的硫酸溶液必须每隔几天即重配一次。最后混合物必须含有50%硫酸方能使茴酮保持溶解状态。单糖、双糖及多糖和它们的醋酸酯、糊精、树胶、糖甙、淀粉等在本试验中均呈正结果。糠醛产生暂时的绿色随即变为棕色。聚乙烯醇及蛋白质通常产生红色,易脱水的有机物由于硫酸的作用产生淡黄色或棕色。多元醇对本试验无反应。

实验 49 α -萘酚-甲醇试验(Molisch 试验)

本试验又称莫利希试验。水溶性糖与 α -萘酚的甲醇溶液在浓硫酸的作用下,呈现紫色。紫色的生成系水溶性糖因硫酸的存在而脱水缩合成羟甲基糠醛。此醛再与 α -萘酚缩合经氧化成紫色的化合物。





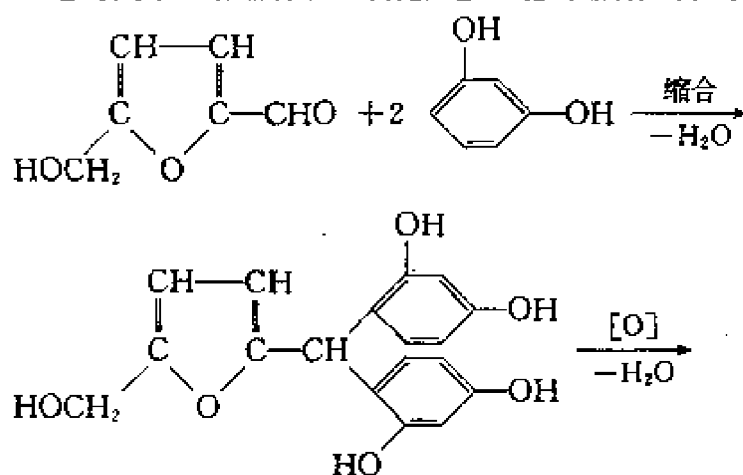
方法：在一支试管中，将 20mL 试样溶于 1mL 水中，加入 2 滴 5% 的 α -萘酚的甲醇溶液。在另一支干的试管内放入 1mL 浓硫酸，将试管倾斜，用一滴管将上述溶液沿管壁慢慢地加入浓硫酸中，若在二液面交界处呈紫红色环带，即表明为正反应。

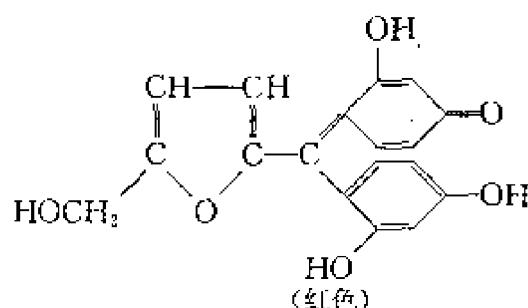
用(1)葡萄糖(2)果糖(3)蔗糖(4)麦芽糖等分别进行试验。

结果与讨论：水溶性的五碳糖类及其双糖类均能在浓硫酸存在下缩合成糠醛；六碳糖类及其双糖类在同样条件下形成羟甲基糠醛。这些糠醛及其衍生物与 α -萘酚在浓硫酸存在下缩合后氧化成紫色物质。多糖类在本试验中，结果不明显，所以本试验仅适用于水溶性的单糖和双糖的检定。

实验 50 间苯二酚-盐酸试验

水溶性六碳酮糖或含有酮糖体的双糖与浓盐酸一起加热时，均转变成羟甲基糠醛。它与间苯二酚缩合后经氧化产生红色的缩合产物。其反应过程可能为：





方法:将 1mL 间苯二酚的盐酸溶液与 1mL 5% 的糖水混合,然后加热至沸。酮糖在 2 分钟内呈现红色。若有黑色沉淀生成,将沉淀过滤后,溶于乙醇中,得深红色溶液。久置或延长加热时间,醛糖也会产生红色,但其颜色不及酮糖深。并且醛糖一般没有黑色沉淀产生。

用(1)葡萄糖(2)果糖(3)蔗糖(4)麦芽糖等分别进行试验。

间苯二酚和盐酸溶液的制备:将 125mg 间苯二酚溶于 250mL 盐酸(83mL 浓盐酸加 167mL 水)中。

结果与讨论:本试验是区别水溶性酮糖与醛糖的特征反应。在本试验条件下,酮糖很快产生鲜红色,呈正反应;而醛糖的反应速度要慢得多,且不能产生鲜红色,仅为黄色或玫瑰色。多糖类在本试验条件下呈负反应。

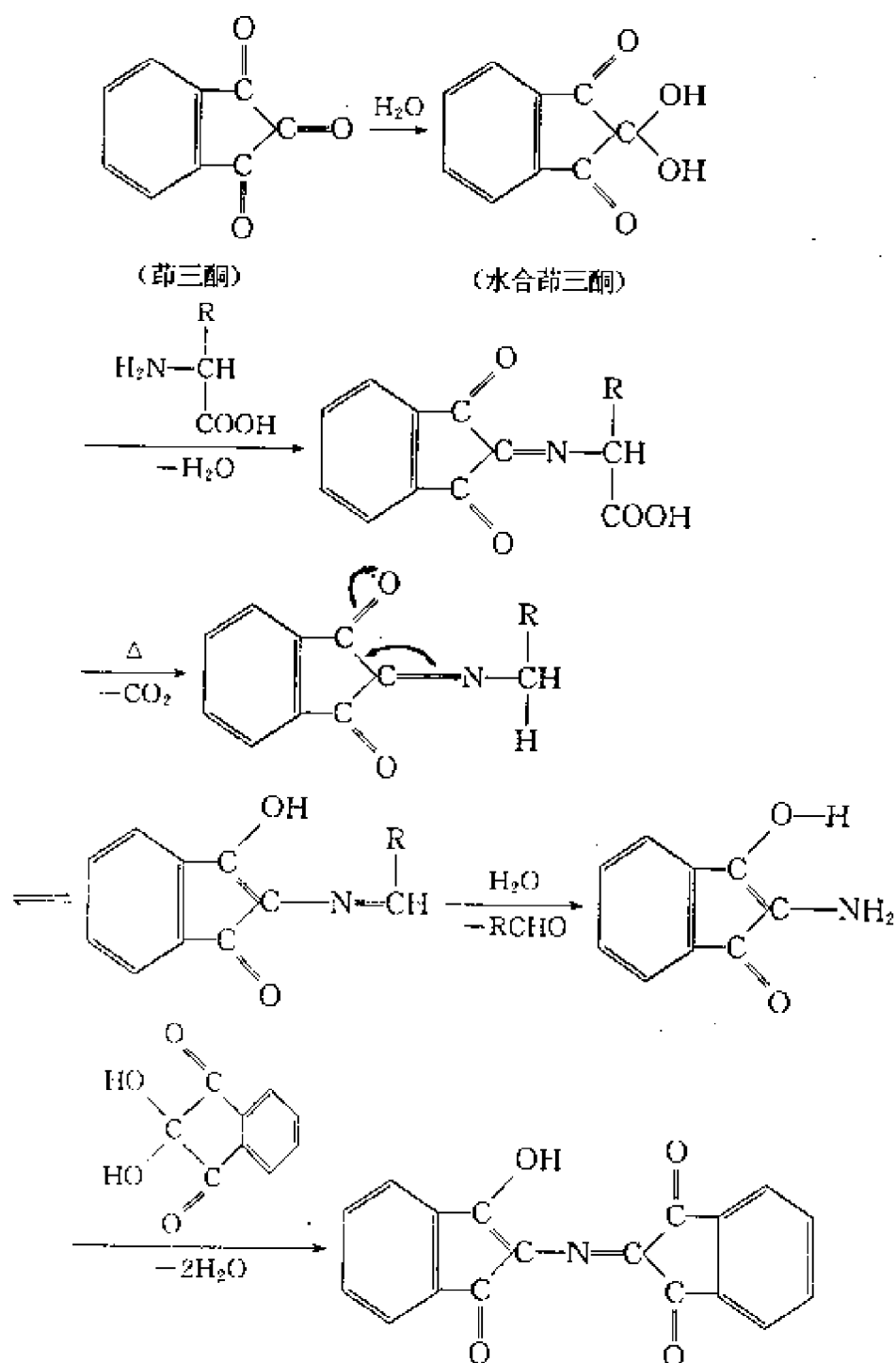
6.11 氨基酸的检验

氨基酸既有碱性功能团,又有酸性功能团,因此,它既能溶于酸,又能溶于碱。在结晶状态下,它是以内盐的形式存在的。所以氨基酸的熔点高,也难溶于非极性的有机溶剂中,而易溶于水。

对氨基酸的检验,通常采用与茚三酮的显色反应,生成蓝紫色,其灵敏度和可靠性为 0.1 μ mol 氨基酸,就可产生较明显的颜色。

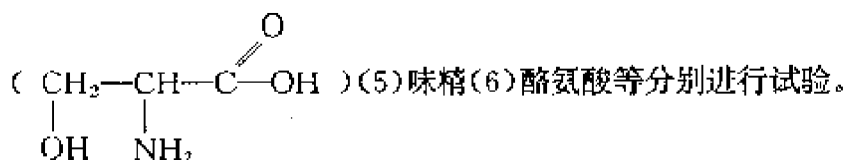
实验 51 茚三酮溶液试验

α -氨基酸与水合茚三酮反应后,产生蓝色,紫色或红紫色的产物。最终有色产物可能不是单一的,而是几种缩合物的混合物,其中有些产物随各种氨基酸的不同而不同,但是,下列反应总是会发生。



方法：溶解 10mg 试样于 3mL 水中，加入 1mL 0.1 % 的茛三酮水溶液，将混合物加热至沸 2 分钟，若有蓝色，紫色或红紫色呈现，即表明为正结果。

用(1)甘氨酸(即 α -氨基乙酸)(2) α -氨基丙酸(3) β -氨基丙酸(4)丝氨酸



结果与讨论:本试验适合于 α -氨基酸的检验,得正结果。

伯胺、铵盐及某些羟基胺与水合茚三酮亦有反应,所以有干扰。N-取代基的氨基酸, β -氨基酸, γ -氨基酸、脯氨酸、羟基脯氨酸以及氨基苯甲酸的三种异构体都不能显蓝色,而是产生黄色,苯胺产生橙红色,均被列为负结果。

复习思考题

1. 检验有机物中是否有双键时,必须同时使用溴的四氯化碳试验与高锰酸钾试验这两个分类试验,为什么? 它们各有什么限制? 有什么干扰?

2. 为什么乙酰乙酸乙酯和二苯甲酰甲烷都能够与三氯化铁发生颜色反应?

3. 碘化钾-丙酮试剂,用来鉴定哪些卤素的活泼程度? 根据何种事实?

4. 缩醛(酮)不是羰基化合物,为什么能与 2,4-二硝基苯肼作用?

5. 用分类试剂,区别下列各对化合物:

(1)对-氯苯乙酮与 1-氯苯乙酮;

(2)苯胺与对-甲基苯胺;

(3)苯醇与对-甲基苯酚;

(4)氯苯与对-甲基氯苯;

(5)2-丁烯-1-醇与 3-丁烯-1-醇;

(6)2,4-戊二酮与 2,3-戊二酮。

6. 试述伯、仲、叔醇及伯、仲、叔胺的鉴别方法。

7. 下列哪些化合物有碘仿反应?

甲醇,乙醇,丙酮,正丙醇,异丙醇,乙酸,甲酸甲酯,甲酸乙酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,苯甲醚,2-丁酮。

8. 一个未知化合物为无色溶液,具有水果香味,不含杂原子,沸点 $180 \sim 181^\circ\text{C}$,溶解度试验是中性化合物,进行功能团鉴定时,得下列结果:

(1)酰氯试验(-);

(2)三氯化铁试验(+);

- (3) 溴-四氯化碳试验(+);
- (4) 高锰酸钾试验(-);
- (5) 氢碘酸试验(+);
- (6) 碘仿反应(+);
- (7) 过碘酸试验(-);
- (8) 2,4-二硝基苯肼试验(+);
- (9) 银镜试验(-);
- (10) 无色品红试验(-)。

此化合物与热的氢氧化钠溶液反应后,经酸化,获得一种液体酸,其中和量为 59 ± 1 ,此外,还获得一种能发生碘仿反应的伯醇,问未知化合物为何物?

9. 借功能团的鉴定试验,用反应式区别下列各组化合物:

- (1) N-甲基苯胺, N,N-二甲基苯胺, 苄胺和对-甲基苯胺;
- (2) 苯乙酮, 对-甲基苯甲醛和苯乙醛;
- (3) 甲酸甲酯, 甲酸乙酯, 乙酸甲酯和乙酸乙酯;
- (4) 淀粉, 葡萄糖(醛糖)和果糖(酮糖);
- (5) 水杨醛, 苯甲醛, 糠醛和苯乙醛;

10. 试举出能直接或间接用羟肟酸铁试验检验出来的功能团,并写出各反应式。

11. 某化合物为能溶于水及乙醚的无色液体,沸点 $95 \pm 2^\circ\text{C}$,经元素定性分析,无杂元素存在。对乙酰氯作用呈正反应,对苯肼及碘仿试验呈负反应,但能使溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾溶液退色,试推测该化合物的结构式?

12. 有六瓶失去标签的试剂,它们属于下列六种化合物,试选用适当的分类试剂,将它们分别区分出来:

- (1) 乙醇 (2) 丙酮 (3) 乙二醇 (4) 乙酸 (5) 甲苯 (6) 硝基苯。

13. 根据下列实验事实,判断样品属于哪类化合物:

- (1) 一个溶于水,但不溶于乙醚的化合物,其水溶液呈酸性。
- (2) 一个 A₁ 组的化合物,它能使冷的稀高锰酸钾溶液退色。
- (3) 一个含氮的 M 组化合物,能溶于热的稀氢氧化钠溶液中。
- (4) 一个不含杂原子的中性化合物,与饱和 NaHSO_3 溶液,产生沉淀。
- (5) 一个惰性化合物,不溶于发烟硫酸。
- (6) 一个 S₁ 组的化合物,能与酰氯反应,用 NaIO 溶液处理时,有黄色沉

淀。

(7) 一个 B 组化合物, 不与酰氯反应, 当用亚硝酸处理时, 变为绿色。

(8) 一个 A₁ 组的化合物, 加热后变为 N 组的化合物。

(9) 一个 A₁ 组的化合物, 羟肟酸铁试验得负结果。

(10) 一个 A₂ 组化合物, 遇三氯化铁不起颜色反应。

14. 试述亚硝酸试验在功能团检验中的应用。

15. 哪些化合物与三氯化铁试验呈正反应, 但不是酚类? 哪些酚类与氨基安替比林呈负反应?

7 查阅文献和制备衍生物

当一个单纯的有机未知物,经过初步观察,元素定性分析,物理常数的测定,溶解度试验和功能团的检验后,根据所得实验结果,可以推测未知物是属于哪种类型的化合物,可能含有哪些功能团,然后,进一步查阅有关文献资料,就可以找出未知物可能是哪几种化合物。但究竟是其中哪一种化合物?还得通过制备未知物的衍生物及测定其物理常数,并与找出的可能化合物的衍生物比较,方能最后确定未知物是哪一种化合物。

7.1 查阅文献

查阅文献资料的目的是,为了找到与未知物分析检验结果相一致的可能化合物。查阅时,初学者首先应该查阅中文的有关参考书或工具书,从中找到直接资料或间接资料。若中文资料中一时不易找到,也可以查阅外文的有关专业参考书或工具书,及有关的期刊杂志。总之,应尽量设法找到未知物的有关资料。

现将有关的主要参考书、工具书及杂志简单介绍如下:

(1)余仲建编,《有机化合物的系统鉴定法》(1959年版),本书收集了约2600多种有机化合物,衍生物表是按各类化合物编排的,各表又按各化合物的物理常数的大小次序,分固体及液体化合物列出,表中除了各化合物本身的物理常数外,还列出了其相应的衍生物的熔点数据。

(2)陈耀祖编著,《半微量有机分析》(1965年版);《有机分析》(高等教育出版社1981年版),收集了将近3800个常见有机

化合物,其编排方法基本上与上书相类似。

(3)《海氏有机化合物辞典》(I. M. Heilbran and H. M. Bunbury, Dictionary of Organic Compounds, 1953)。

原著为英文,共四卷,中译本 1963 年出版(科学出版社)。查阅时可先读其第一卷绪论中的有关说明。本书内容包括 1950 年年底以前的全部资料,并包括 1953 年年初的部分资料,每一化合物项目下包括结构式,相对分子质量,来源,理化性质及其衍生物的性质,并且简单注明其制备方法的参考文献。

(4)Z. Rappoport 主编,Handbook of Tables for Identification of organic compounds, 3rd ed, chemical Rubber publishing Co., leveland, Ohio 1967 年出版。本书为英文版,按功能团编排,载有 4000 多种化合物的物理常数和衍生物。

(5)[美]R. L. Shriner 等著,丁新腾等译,《有机化合物系统鉴定法》(实验室手册),(1987 年出版)。本书内容除包括波谱分析和各种层析法外,还以化学方法来讨论未知物的分离、提纯和系统鉴定法。此外还包括《衍生物表》、《有机化合物的毒性》等颇有价值的各种附表。

如果是一般常见有机化合物,通常能在上述资料中查到。在这些资料中找不到的有机化合物,可在贝尔斯坦(F. K. Beilstein)的《有机化学大全》(德文)或美国《化学文摘》(Chemical Abstracts)中查找。

在查阅各种文献资料时,应该找出符合下列四个条件的可能化合物。

- (1)与未知物含有相同的元素;
- (2)与未知物的溶解度试验一致;
- (3)与未知物所包含的功能团相同,属于同一类型的化合物;
- (4)在未知物的熔点(或沸点) $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 范围内的(对于高沸点

或低沸点的化合物,因测定时误差较大,应将范围稍放宽至 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 左右)化合物。

从文献资料中查出可能的化合物之后,就应该做未知物的衍生物。如果制得的衍生物的熔点与可能化合物中某一个化合物的相应衍生物的熔点基本一致,即可确定未知物为该化合物了。必要时还可作混合熔点来加以确证。

现举一个具体例子来说明鉴定未知物的全过程,也可作为学生做完未知物的鉴定后,写报告时的基本程序。

报告(1)

化合物:正丁醇

鉴定者:×××

未知物号码:1

日期 年 月 日

(一)初步审查

1. 物态:液体;2. 颜色:无;3. 气味:窒息性;4. 灼烧试验:燃烧呈蓝色火焰,无残渣。

(二)物理常数

1. 沸点:115—118 $^{\circ}\text{C}$;2. 比重:0.812(d_4^{20});3. $\eta_D^{20}=1.3988$ 。

(三)元素分析

无卤素、氮、硫、金属等元素。

(四)溶解度试验

能溶于水及乙醚,水溶液对石蕊试纸无反应。

(五)相对分子质量的测定

未做。

(六)功能团检验

根据实验结果分析,预测未知物可能是低级的醇、酮及酯。

试 剂	结 果	推 论
2,4-二硝基苯肼	无沉淀	无羰基,不是酮类
乙酰氯	有反应,加热有水果香	有羟基
硝酸铈	红色	醇类
鲁卡试剂	溶于试剂,无油状析出	可能是伯醇
碘仿试验	无反应	

这些试验表明未知物为醇类,很可能是伯醇。

(七)查阅文献资料

可能化合物	沸点(°C)	d_4^{20}	n_D^{20}	可用衍生物及其熔点(°C)	
				3,5-二硝基苯甲酸酯	苯胺基甲酸酯
正丁醇	117	0.8095	1.3971	64	61
异丁醇	108	0.8020	1.3929	86	86
3-戊醇	116	0.8204	1.4103	97	49

(八)衍生物的制备

衍生物名称	实测熔点(°C)	文献值熔点(°C)
3,5-二硝基苯甲酸酯	62—63	64
苯胺基甲酸酯	57—59	61

报告(I)

化合物: β -萘酚

鉴定者:×××

未知物号码:Ⅰ

日期 年 月 日

(一)初步审查

1. 物态:固体;2. 颜色:白色;3. 气味:似卫生球;4. 灼烧试验:火焰呈黄色,有浓烟,无残渣——暗示为芳香族化合物。

(二)物理常数

实测熔点:121—122°C。

(三)元素分析

无卤素、氮、硫、金属等元素。

(四)溶解度试验

不溶于水,能溶于5%氢氧化钠溶液,但不溶于5%碳酸氢钠溶液,属A₁组的化合物。

(五)功能团检验

试 剂	结果及现象	推断及预测
Br ₂ /CCl ₄	退色 沉淀	酚类
FeCl ₃ /甲醇	绿色溶液	酚类

(六)查阅文献资料

可能化合物	熔点(℃)	对进一步试验的建议
1,3-二羟基萘	124	制备衍生物
β-萘酚	124(122)	制备衍生物
甲基对苯二酚	124	应易氧化成黄色醌,能起银镜反应

(七)进一步试验

1. 该化合物不易氧化成黄色醌。
2. 该化合物不能发生银镜反应。

这两试验指明甲基对苯二酚不可能存在。

(八)衍生物的制备

1,3-二羟基萘的衍生物及其熔点未见报导。

β-萘酚的衍生物:

1. 单溴代物:实测熔点:84—85℃(文献值 84℃);
2. 乙酸酯:实测熔点:68—69℃(文献值 70℃)。

根据衍生物的制备及其熔点的测定,基本上可以确定未知 I 号为:
β-萘酚。

报告(Ⅱ)

未知物号码:Ⅱ 鉴定者:×××

日期: 年 月 日

Ⅱ号未知物的分析试验结果如下:

(一)初步市察

1. 物态:液体;2. 颜色:无色;3. 气味:香味;4. 灼烧试验:燃烧时呈蓝色火焰,燃烧后无残渣。

(二)物理常数的测定

1. 沸点: $120-122^{\circ}\text{C}$; 2. 比重: $0.8132(d_4^{20})$; 3. 折射率: $1.4110(n_D^{20})$ 。

(三)元素分析

不含 N、S、X 等元素。

(四)溶解度试验

不溶于水, $5\%\text{NaOH}$, $5\%\text{NaHCO}_3$, $5\%\text{HCl}$ 溶液中, 但能溶于浓硫酸, 是中性的 N 组化合物。

(五)功能团检验

根据分析结果, 推测未知物可能是不含杂元素的仲醇, 碳原子数可能在四个以上。

试 验	现 象	推 论
酰化试验	有反应, 产物具香味	有羟基
溴-四氯化碳试验	无反应	无不饱和键
2,4-二硝基苯肼试验	无反应	无羰基
高锰酸钾试验	作用不明显	无不饱和键
高碘酸试验	无反应	无邻-二元醇
次碘酸试验	有碘仿沉淀	有 $\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{基}$

(六)查阅文献

可能的 化合物	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	衍生物熔点($^{\circ}\text{C}$)	
				3,5-二硝 基苯甲酸酯	苯氨基 甲酸酯
戊醇	119.9	1.4060	0.8092	62	
3,3-二甲 基丁醇-[2]	120.4	1.4148	0.8185	107	78
2,3-二甲 基丁醇-[2]	120.5	1.4140	0.8208	111	66
2-甲基戊 醇-[2]	121	1.4113	0.8134	72	239

这四种可能的化合物, 究竟是哪一种呢? 则要靠制备衍生物来确定

7.2 制备衍生物

从文献资料中,查出符合上述条件的可能化合物,多数是同系物或同分异构物。这些化合物的物理或化学性质都很相近,从已做的试验结果,要对未知物作最后判别是有困难的。制备衍生物的目的,就是为了对未知物作最后判断。

大多数有机化合物都能发生许多不同的化学反应,形成各种不同的化合物。这些化合物从理论上来说,都可以作为有机化合物的衍生物。例如,醛可以氧化成酸,也可还原成醇,也可以变成肟、苯腙或缩氨基脲等等。但是,在实际操作和应用上,并不是每一种衍生物,都能成为我们实际应用中所满意的衍生物。因此要制备一个满意的衍生物就要求它符合一定的条件。

衍生物应该具备的条件是:

(1)制备的衍生物最好是固体化合物,其熔点在 50°C — 250°C 之间(最好在 100 — 200°C 范围内),熔点在 50°C 以下者常常不易被结晶和再提纯,熔点高于 250°C 的固体,在加热测定时,常伴有分解等现象发生,同时温度计外露段的误差也较大,不易测准。

(2)制备衍生物的过程中,希望没有或很少有副产物,操作要简捷,便于合成,产率要高,产物要易于纯化。例如制备邻-甲基苯甲醚的衍生物,可采用三种方法:①侧链甲基氧化成酸;②甲氧基以氢碘酸裂解成酚;③使苯环溴化或硝化。反应①没有副产物,也容易合成,反应②副产物碘甲烷在制备过程中逸出,但产物邻甲基苯酚的熔点(31°C)太低,不易结晶,所以不够理想,反应③生成单取代或二取代物,以及一些不同位置的同分异构体,不易分离提纯,以致没有敏锐的熔点,不宜采用,所以反应①制备的衍生物最为理想。

(3)衍生物和未知物的熔点至少应相差 5℃以上,或者两者之间应具有明显不同的化学性质。例如,邻-硝基苯甲酸(熔点 146℃)可制备其羧基的衍生物,邻-硝基苯甲酰胺(熔点 174℃),两者熔点相差 28℃。间-硝基苯甲酸(熔点 140℃)及其衍生物间-硝基苯甲酰胺(熔点 142℃),两者的熔点较接近,但前者可溶于碱,而后者则不溶于碱,所以可用溶解度的差别来区别它们。

(4)几种可能性化合物的相应衍生物的熔点,彼此之间也至少相差 5℃以上,这样才能加以区别。例如:

化合物	沸点 (℃)	衍生物		
		脎	缩氨基脲	苯腙
邻氯苯甲醛	208	75℃	225℃	86℃
间氯苯甲醛	208	75℃	228℃	134℃

由此可见,其中选择脎和缩氨基脲作为衍生物是不合适的,最好选择苯腙为衍生物。

制备衍生物要根据以上条件去考虑,至于一个未知物,需要制备多少种衍生物才能确证,就要根据实际情况而定。对大多数未知物,一般只要作一个衍生物就能确证,但有些未知物,如果一个衍生物确定不了,就要考虑作第二个,甚至第三个衍生物,直至最后能鉴别出未知物是何种化合物为止。

各类化合物的衍生物是很多的,但是,要制备符合实际要求的衍生物,却并不容易,需综合考虑后,才能选择适当的方法。现将各类化合物在系统鉴定中,最常用衍生物的制备和方法,选择重要的分别叙述于后。

7.3 烃类的衍生物

7.3.1 烷烃与环烷烃的衍生物

烷烃在适当条件下,可以进行卤化,氧化或硝化等反应来制备衍生物。但是在反应中得到的产物通常是很难分离与纯化的混合物,因此,这种衍生物对于烷烃的鉴定是没有实际意义的。

对某些环烷烃,可利用氧化或卤化反应来制备可作为鉴定用的衍生物。例如环己烷,可用硝酸氧化成己二酸,也可以经卤化制得卤代物后,再作一卤化物的衍生物来间接加以鉴定。

总的来说,目前对于烷烃还没有合适的衍生物可以制备,只能凭借测定它们的物理常数,如熔点、沸点、折射率、比重及吸收光谱等来鉴定。

7.3.2 芳香烃的衍生物

7.3.2.1 硝化法制备硝基衍生物

为制备一硝基衍生物或多硝基衍生物,必须选择合适的硝化剂或实验条件。下述两种硝化法可供选用。

方法之一:将 3mL 浓硫酸慢慢地加入盛有 3mL 浓硝酸的小烧瓶中,冷却至室温,在摇动中加入 0.3g 芳烃。若芳烃迅速溶解,则将混合物在 50℃ 水浴上温热 50 分钟后,用滴管取小部分滴入水中,若有沉淀生成,则把全部混合物倒入 30mL 水中;若不产生沉淀,则将混合物在沸水浴中加热 5 分钟,冷却后,慢慢到入 30mL 水中,滤集析出的固体,用稀乙醇重结晶。

若在本法中没有发生硝化反应,则可采用下述方法。

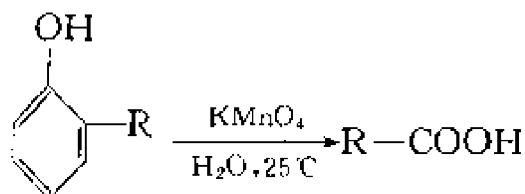
方法之二:将 3mL 浓硫酸慢慢地加入 3mL 发烟硝酸中,将混合液冷却,在搅拌下加入 0.3g 芳烃,然后在沸水浴中加热 10 分钟。用滴管吸取一滴滴于水中,有沉淀产生时,再小心地倒入 40mL 水中,滤集沉淀,水洗后用稀乙醇重结晶。

若芳烃在此条件下还不能硝化,则用发烟硫酸代替浓硫酸。用这种方法得到的产物通常是多硝基衍生物。

7.3.2.2 侧链氧化制备羧酸衍生物

带侧链的芳烃,可被碱性高锰酸钾溶液氧化成相应的芳香族羧酸。对于仅含一个侧链或两个侧链在相邻位置上的芳烃,其氧化是最理想的;但有两个以上侧链的芳烃,很难完全氧化,因此,本法受到一定限制。

芳环上既有侧链又有吸电子基的化合物,需用强氧化剂在较高的温度下,才能使侧链氧化成羧酸,芳环不会被破坏。带有给电子基和侧链的芳环,氧化时芳环比侧链更易氧化,例如取代酚氧化时能给出脂肪酸。

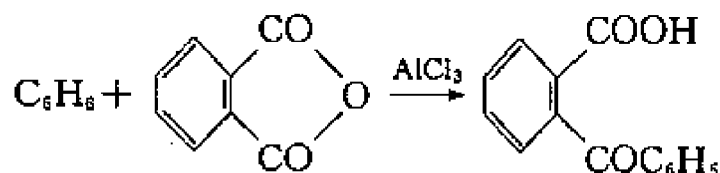


叔丁基苯,在碱性高锰酸钾溶液中加热,也无反应。二芳基甲烷氧化时,得到的是二芳基酮。最后,使用冠醚为相转移剂氧化侧链,能得到很好的结果。

方法:30mL10%碳酸钠溶液与1g侧链芳烃和1.5g高锰酸钾置于圆底烧瓶中,放入几粒沸石,装上回流冷凝管,加热回流1—2小时,直至高锰酸钾的紫红色基本退去。冷却混合物,慢慢地加入亚硫酸钠3g,然后,再煮沸5分钟,滤除二氧化锰,滤液用盐酸酸化,此时有二氧化硫放出。冷却后,滤出析出的羧酸,若无羧酸析出,用乙醚萃取,蒸除乙醚后,固体用水或稀乙醇进行重结晶。

7.3.2.3 酰化法制备邻芳酰基苯甲酸衍生物

芳烃及卤代芳烃,在无水三氯化铝催化下,可与苯二甲酸酐反应,形成邻芳酰基苯甲酸。



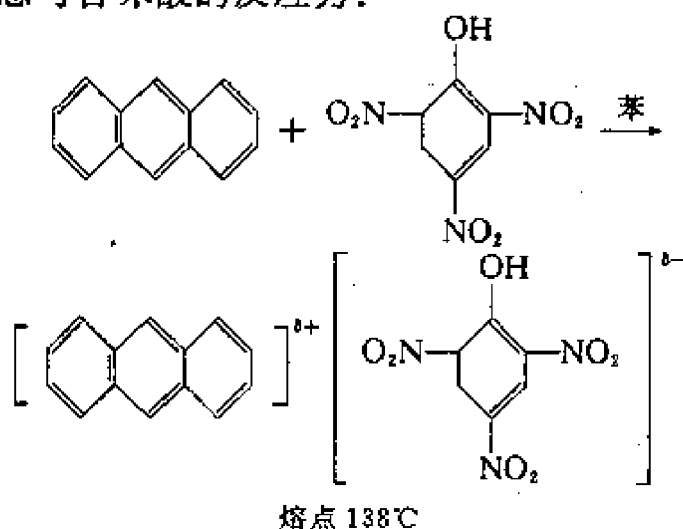
方法：将 10mL 二氯甲烷(或二硫化碳)和 1g 芳烃置于一干燥的 50mL 烧瓶中，加入 1.2g 苯二甲酸酐和 2.5g 升华过的无水三氯化铝。混合物于水浴上回流 30 分钟，直至无氯化氢气体逸出。将反应物倒入 10g 冰和 10mL 浓盐酸的混合液中，并转入分液漏斗内，振摇，使所有铝盐溶解，分去水层，小心地加入稀碳酸钠溶液，摇动分液漏斗，至不再有二氧化碳产生，分出含有衍生物钠盐的碳酸钠溶液，用盐酸酸化，滤集邻芳酰基苯甲酸，用稀乙醇重结晶。

对硝化结果不佳，制备不出理想硝基衍生物的芳烃，采用本法较为合适。

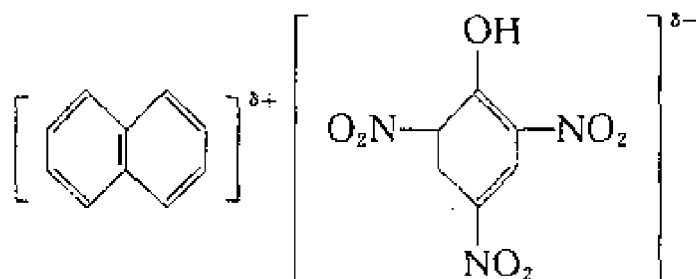
7.3.2.4 苦味酸的复合衍生物

某些芳烃能与苦味酸生成复合物，但单环芳烃与苦味酸的复合物不稳定，易分解，一般只能在溶液中存在，所以不能作衍生物。而多环芳烃，如蒽和蒽与苦味酸的复合物却很稳定，不易分解，是较为理想的衍生物。

例如：蒽与苦味酸的反应为：



同理可以得到萘与苦味酸的复合物为：



熔点 149℃

方法：将萘或蔡 0.5g 溶于尽量少的苯或乙醇中，将同样量的苦味酸也溶于尽量少的相同的热溶剂中。当两种溶液在充分搅拌下混合后，静置冷却，滤出黄色晶体，用少量溶剂洗涤，干燥后，即可测定熔点。

在一般情况下，从纯溶剂中析出的复合物已较纯净，不需再重结晶，但必要时，也可用氯仿重结晶，待干后，立即测定熔点。

7.3.3 不饱和烃的衍生物

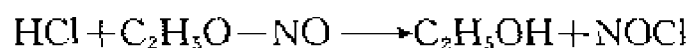
7.3.3.1 加成衍生物

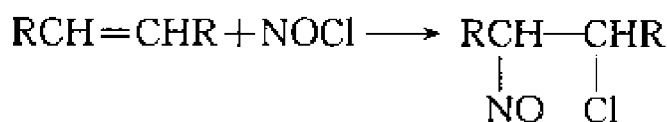
烯烃能与溴、卤化氢或亚硝酰氯等试剂形成固体的加成衍生物。

方法之一：制备苯乙烯的二溴衍生物。将 0.2mL 苯乙烯溶于 1mL 干燥的四氯化碳中，逐滴加入 10 滴溴（注意安全及避光），冷却后，加甲醇 5mL，并加热至晶体溶解，趁热过滤，待滤液冷却后，得到生成的苯乙烯的二溴加成物，熔点 71—72℃。

本实验也可用冰醋酸代替四氯化碳作溶剂，待加溴半小时后，将其倒入 50mL 水中，滤集析出的晶体，用稀乙醇重结晶。

方法之二：制备烯烃的亚硝酰氯衍生物。将浓盐酸加入烯烃与亚硝酸乙酯（或亚硝酸正丁酯）溶于醋酸的混合液中，进行加成后，可以得到固体衍生物。

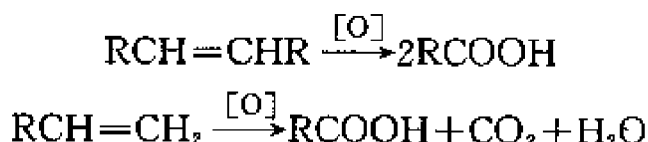




本法特别适用于萜类化合物衍生物的制备。

7.3.3.2 氧化衍生物

烯烃经氧化后,可以得到羧酸。

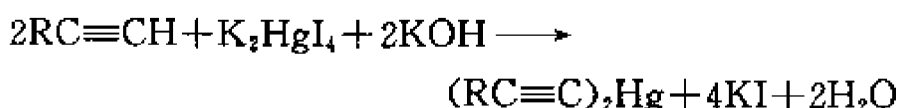


方法:将烯烃与高锰酸钾的碱性溶液一起加热回流。具体操作见前述芳烃侧链氧化法。

本法适用于对称的烯烃和双键在一端的烯烃,对不对称烯烃不合适,因为氧化后的产物是二种酸的混合物。

7.3.3.3 汞炔衍生物

含有活泼氢原子的炔烃与碱性碘化汞反应,生成固体的汞炔衍生物。



方法:取 30mg 炔烃溶于少量 95%乙醇中,逐滴加入汞盐试剂(6.6g 氯化汞和 16.3g 碘化钾溶于 16.3mL 水中,然后再加 12.5mL 氢氧化钾溶液配制而成)中,此时,立即析出白色晶体。抽滤后用 50%乙醇淋洗,用乙醇或苯重结晶。

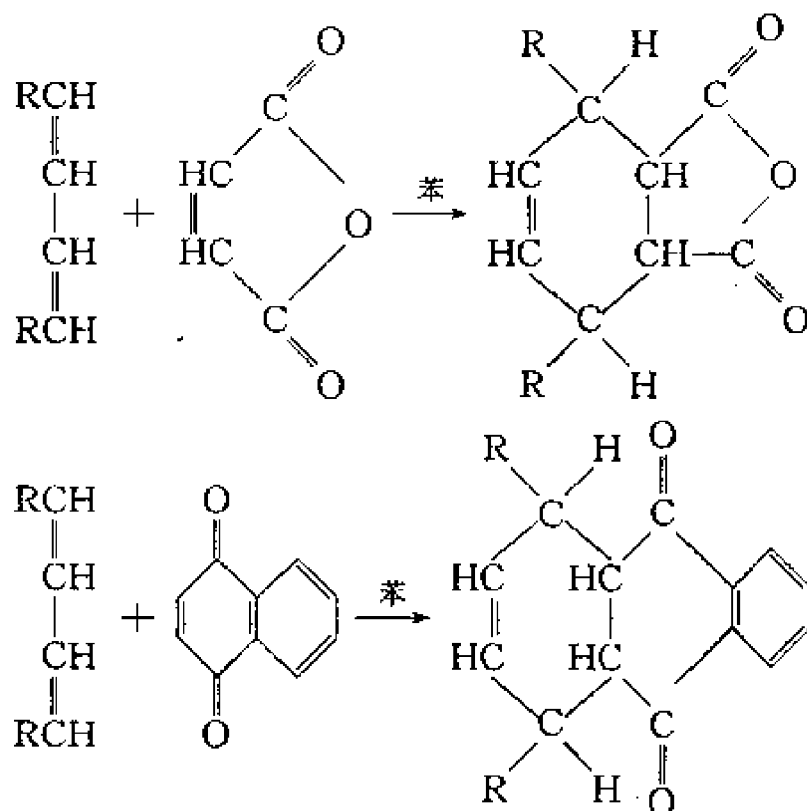
汞炔衍生物析出后,需立即过滤,否则易变为灰色,可能有汞产生。汞炔衍生物有爆炸性,鉴定完后,需用硝酸将其分解。

对没有活性氢的双取代炔烃,在硫酸和硫酸汞的乙醇溶液中加入水形成酮后,再按酮类制备其相应的衍生物。

7.3.3.4 1,4-加成衍生物

共轭二烯烃与顺丁烯二酸酐或 α -萘醌能发生 1,4-加成反应,生成环状的固体衍生物。

方法:将 0.1g 共轭二烯烃加到 0.5mL 的顺丁烯二酸酐或 α -萘醌在苯中的饱和溶液中,将混合物温热几分钟,然后冷至室温,滤集析出的晶体,用苯洗涤,干燥后测定熔点加以鉴定。



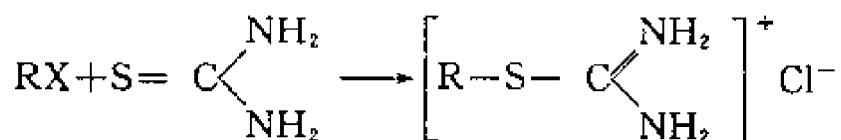
7.4 卤代烃的衍生物

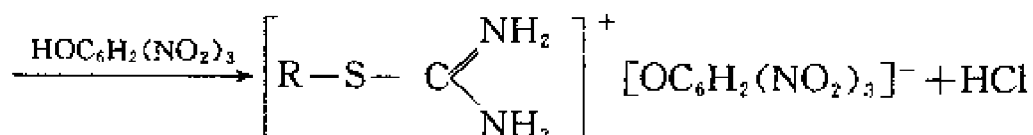
7.4.1 脂肪卤代烃的衍生物

制备脂肪族卤代烃衍生物的方法很多,这里仅选择其中最常用的几种。

7.4.1.1 S-烃基硫脲苦味酸盐衍生物

制备衍生物的反应过程如下:

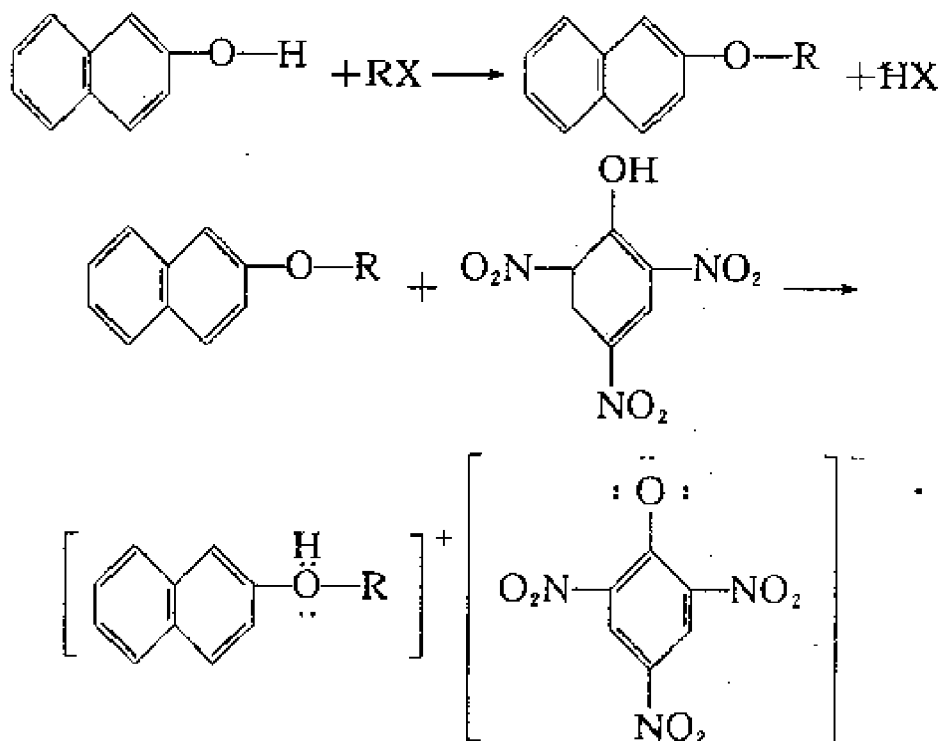




方法:将 1g 卤代烃与 1g 硫脲溶于 10mL 乙醇中,回流 20 分钟直至卤代烃消失,再向其中加入 1g 苦味酸,继续回流片刻,冷却后,滤集苦味酸盐,用稀乙醇进行重结晶。

7.4.1.2 β -萘醚及其苦味酸的复合衍生物

卤代烃与 β -萘酚在碱溶液中反应生成 β -萘醚。 β -萘醚本身有固定的熔点,可以作为卤代烃的衍生物来加以鉴定,但它还可以与苦味酸作用形成复合物。例如:



方法:取 1g 卤代烃,2g β -萘酚,1g 氢氧化钾及 10mL 乙醇混合后,回流 15 分钟。用 20mL 水稀释。若有烃基 β -萘醚析出,滤集晶体,重结晶后,可测定其熔点。若无晶体析出,可用 5mL 乙醚萃取。

取 0.5g 苦味酸制成沸乙醇的饱和溶液,与烃基 β -萘醚的饱和乙醇溶液混合(或乙醚的萃取液)。将混合物煮沸 1 分钟,冷却

后,滤集复合物,用少量乙醇洗涤。若复合物改变颜色,表示已开始分解成若味酸和烃基 β -萘醚,应立即停止洗涤,干燥后其测定熔点。

7.4.2 芳香族卤代烃的衍生物

芳环上的卤原子很不活泼,因此,很少利用卤原子的活性反应来鉴定芳卤代烃。对芳卤代烃进行鉴定时,通常制备它们的硝基衍生物。在侧链的卤代芳烃,可将它们氧化成相应的卤代芳烃的羧酸衍生物。有关硝化和氧化的操作方法与前面在鉴定芳烃时,所采用的硝化和氧化方法相类似。

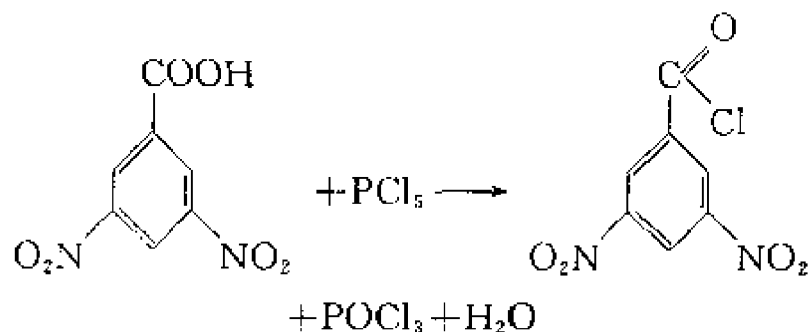
7.5 羟基化合物的衍生物

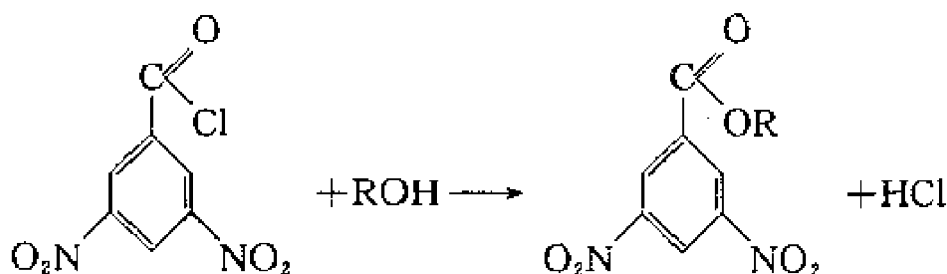
7.5.1 醇类的衍生物

醇类有两种最常用的衍生物,即苯甲酸酯和氨基甲酸酯,苯甲酸酯对所有的醇都可适用,而氨基甲酸酯对非水溶性的伯醇和仲醇较为合适。

7.5.1.1 3,5-二硝基苯甲酸酯衍生物

3,5-二硝基苯甲酰氯和水很易反应,所以常在使用前制备。它与醇反应,能得到相应的酯。这一方法可用于伯醇、仲醇和叔醇。特别适用于水溶性醇和可能含有少量水分的低级醇。制备酯的反应过程如下:





方法一：3,5-二硝基苯甲酰氯的制备。将 1g 3,5-二硝基苯甲酸和 1g 五氯化磷(或氯化亚砷)放于干试管中混合,在通风橱中进行加热(有氯化氢激烈逸出)。用玻棒搅拌,待反应平息下去后,继续加热 5 分钟。然后,将试管置于冰水中冷却,待混合物变成半固体,将它转移到双层滤纸上,并用玻棒翻动糊状物,直至三氯氧磷完全被滤纸吸收。余留下的 3,5-二硝基苯甲酰氯可作下述试验。

方法二：3,5-二硝基苯甲酸酯的制备。将等毫摩尔的醇和 3,5-二硝基苯甲酰氯混合后加热,(低级脂肪醇稍过量影响不大,对高级脂肪醇,必须避免过量,否则在以后衍生物重结晶时有困难),低级醇加热 10 分钟,高级醇加热 20 分钟,至氯化氢气体停止逸出(另一方法,是将 2mL 吡啶加到反应混合物中一起加热,此法不会有氯化氢气体逸出,倒入水中,滤出沉淀,继续进行以下操作),冷却后,用 5mL 5% 碳酸钠溶液于 50—60℃ 温热几分钟,并搅拌以加速除去酸性物质,滤出固体酯,用水洗涤,最后用乙醇或苯重结晶。

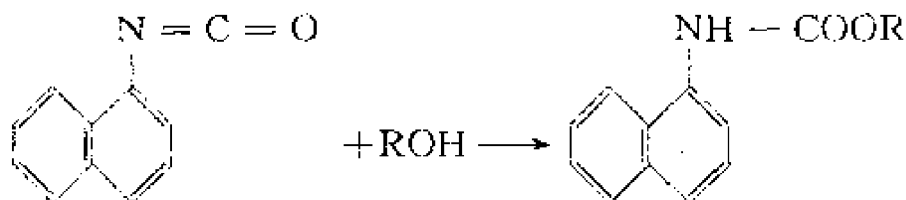
对于二元醇或多元醇酯的制备,可用苯甲酰氯或对-硝基苯甲酰氯代替 3,5-二硝基苯甲酰氯,以等毫摩尔比混合,在吡啶存在下加热来制备,类似于上法。

叔醇酯的制备,必须在吡啶存在下进行,否则叔醇会生成大量的卤代烃。

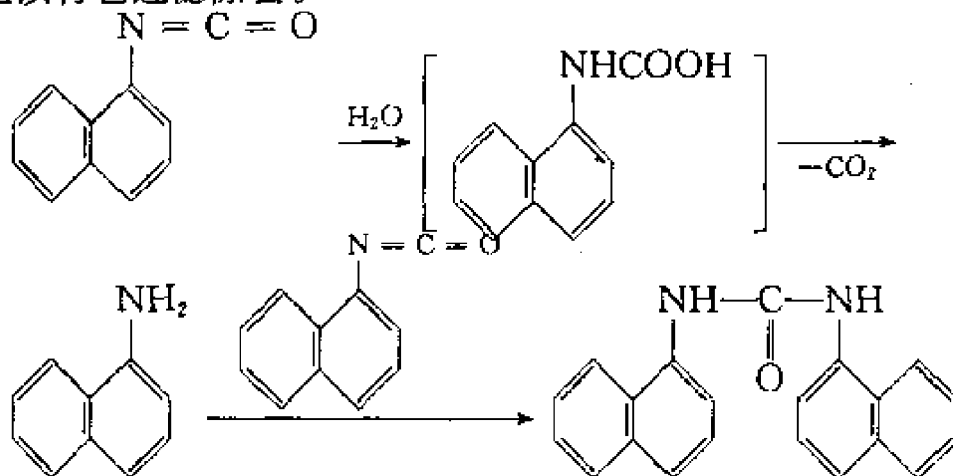
7.5.1.2 α -萘氨基甲酸酯衍生物

异氰酸- α -萘酯与醇反应,生成 α -萘氨基甲酸酯,其反应常

用作鉴定醇类的衍生物。



方法：在一干试管内，将 1g 无水醇试样和 0.5mL 异氰酸- α -萘酯混合，在沸水浴上加热 10 分钟，然后用水浴冷却。用玻棒搅拌混合物，至产生结晶。用石油醚（沸点 60—90℃）或四氯化碳重结晶。（注意：若热的重结晶溶液中出现残留物，可能是 N, N'-双(α -萘基)脲（熔点 293℃），它是由水和试剂反应产生的产物，应该将它过滤除去。



这一副产物的存在使氨基甲酸酯的精制发生困难。所以试验中使用的醇应该无水。本法特别适用于不溶于水的醇，因它能很方便地制得无水的酯。

试验除用异氰酸- α -萘酯外，也可用异氰酸苯酯或异氰酸对硝基苯酯代替异氰酸- α -萘酯，制得相应的取代氨基甲酸酯。此方法也可适用于制备酚类的相应衍生物。

7.5.2 酚类的衍生物

酚类的鉴定，除象前面讨论的醇类一样，可以制成固体的 3,5-硝基苯甲酸酯和 α -萘氨基甲酸酯以外，常用的固体衍生物

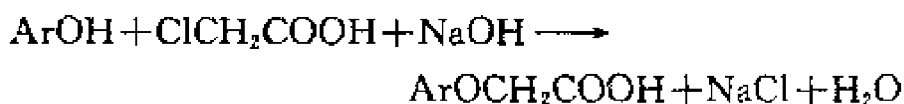
还有下列两类:

7.5.2.1 溴代衍生物

方法:在 30mL 水中,溶解 5g 氢氧化钾和 3g 溴,配制成溴化液。取 1g 酚溶于水(或乙醇、乙酸、丙酮、二氧六环)中,逐滴加入溴化液,至刚好使溶液呈淡黄色。然后加水 50mL,剧烈振摇,滤集溴代酚。用 1%亚硫酸氢钠溶液洗涤,以除去过量的溴。溴代酚用稀乙醇重结晶。

7.5.2.2 芳氧乙酸衍生物

酚类与氯醋酸在碱性介质内能缩合成芳氧乙酸,例如:



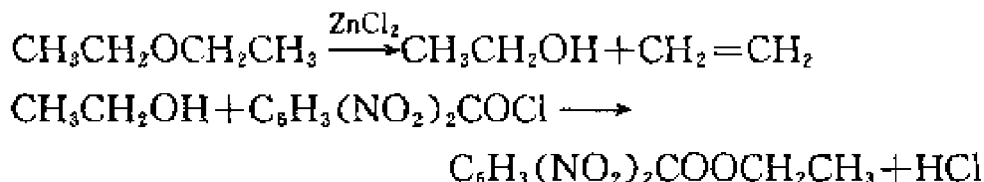
产物具有固定的熔点,可用以鉴定。

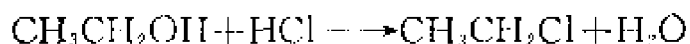
方法:取 1g 酚与 1.2g 氯乙酸和 10mL 2mol/L 氢氧化钠溶液混合。回流 30 分钟,冷却后用盐酸酸化,于冰盐浴中冷却,使衍生物析出,用少量乙醚提取两次(每次 5mL),再用 5%碳酸钠溶液从乙醚中萃取出芳氧乙酸。小心用盐酸酸化碳酸钠萃取液,使芳氧乙酸析出。用水重结晶。此法不适用于由硝基酚来制备相应的芳氧乙酸衍生物。

7.6 醚类的衍生物

7.6.1 脂肪族醚的衍生物

醚是惰性化合物,反应性差,其衍生物不易制备。一般先将它裂解为醇后,再由醇制备衍生物,如借助 3,5-二硝基苯甲酰氯与醇作用,制得相应的酯后来鉴定。





由上述反应式可见,裂解的醇有一部分被消耗来形成卤代烃,所以衍生物的产量不高。另外,一般醚的沸点较低,长时间加热反应物时,常因醚在未参加反应前,即已挥发损失。在压力管中进行反应,可能要好些。

方法:将 1g 醚,0.2g 无水氯化锌和 0.5g 3,5-二硝基苯甲酰氯置于一大试管中,加热回流半小时。接着置于水浴上加热直至蒸干。并用玻棒将管内的固体捣碎。另取 5mL 5% 碳酸钠溶液温热至 70℃ 左右时加入大试管中,搅拌以除去酸性物质,趁热过滤,并用水洗涤。产物用乙醇重结晶、干燥并测定其熔点。

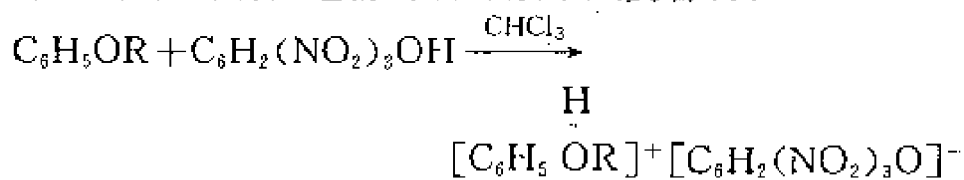
本法适用于单醚,对混合醚并不适用。混合醚可根据其物理常数及波谱来鉴定。

7.6.2 芳香醚的衍生物

芳香醚是惰性化合物,化学性质比较稳定,类似于芳香烃,所以芳香醚衍生物的制备,也可以借芳环上的反应来制备。如:硝化法制备芳香醚的硝基衍生物(硝化操作见芳香烃衍生物的制备),溴化法制备芳香醚的溴代衍生物。

方法:将 0.5g 芳香醚溶于 5mL 冰醋酸中,在冷却条件下,慢慢加入 1g 溴溶于 5mL 冰醋酸中的溶液。加完后,在 50℃ 水浴上温热 10 分钟,待反应完毕后,加入 50mL 水中,有溴代衍生物析出,滤集后,用水洗涤,再用稀乙醇或石油醚(60—90℃)重结晶。

除此之外,芳香醚也能与苦味酸形成复合物。



方法:将 1g 芳醚溶于 5mL 氯仿中的溶液加入由 1g 苦味酸溶于 5mL 沸氯仿所成的溶液中。充分摇匀后任其冷却并析出苦

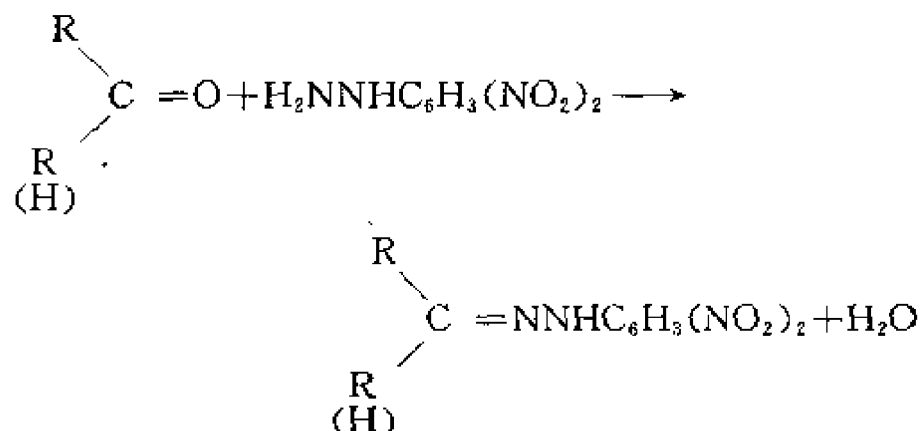
味酸盐晶体。用少量热氯仿对它进行重结晶。并尽可能快地测定其熔点,否则有些苦味酸盐会分解。

7.7 醛和酮的衍生物

醛和酮都含有活泼的羰基,很容易与苯肼、氨基脲和羟胺等缩合,形成相应的苯腙、缩氨基脲和肟等常用的衍生物。

7.7.1 2,4-二硝基苯腙衍生物

反应式:

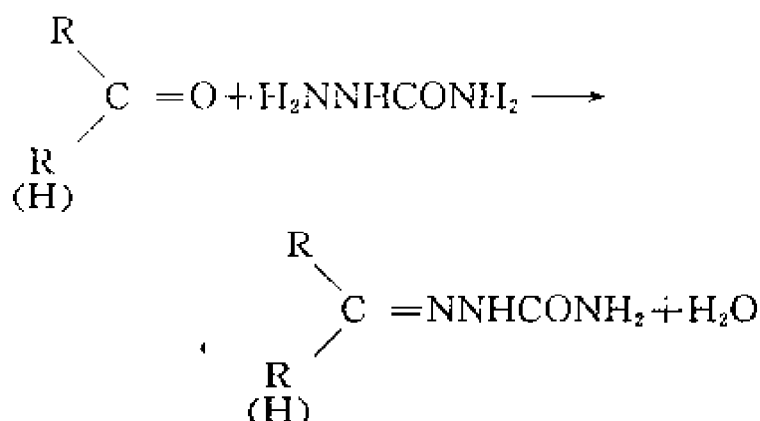


方法:0.2g 2,4-二硝基苯肼与 5mL 乙醇混合,滴加浓硫酸 0.2mL,加热至形成清晰的溶液。趁热加入 0.2g 羰基化合物溶于 3mL 乙醇中的溶液。若有沉淀析出,再在水浴上温热 2 分钟后冷却,使沉淀析出。若无沉淀析出,可加少量水,促使沉淀析出,滤集吸干后,再用稀乙醇重结晶。若重结晶困难,也可免去,因本法产生的衍生物较纯净。

本法对相对分子质量较大的羰基化合物,制得的 2,4-二硝基苯腙熔点太高,在这种情况下,可改用对-硝基苯肼代替 2,4-二硝基苯肼。

烯醇式的 β -二酮与肼反应时,不能形成腙的衍生物,而缩合成苯基吡唑酮的衍生物。

7.7.2 缩氨基脲衍生物



方法:在一试管中,加入 0.5g 氨基脲盐酸盐,0.8g 结晶醋酸钠和 5mL 水,混溶后,加入 0.5g 羰基化合物,在水浴上加热 10 分钟,然后置于冰浴中冷却。若无沉淀析出,将试管继续加热 30 分钟后再冷却(相对分子质量大的羰基化合物很快就析出沉淀,一般羰基化合物的反应约近 1 小时才能完全),滤出沉淀,用稀乙醇重结晶。

7.7.3 肟衍生物

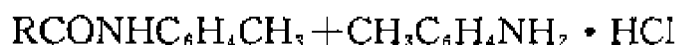
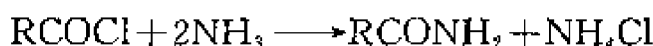
醛和酮与羟氨作用,可以形成肟的衍生物,但其熔点较低。例如:甲醛肟为液体,乙醛肟的熔点为 47℃,丙酮肟的熔点为 59℃。这些低熔点衍生物,重结晶困难,其熔点也不易测准,所以一般不常用,但对相对分子质量较大的羰基化合物能制得理想的衍生物。

方法:将 0.5g 羟氨盐酸盐溶于 5mL 水中,并加 3mL 3mol/L 氢氧化钠溶液,然后加入 0.5g 醛或酮。若羰基化合物不溶于上述溶液中,则加乙醇至羰基化合物刚好溶解。然后再将混合液在沸水浴上加热 10 分钟,接着在冰浴中冷却。若结晶不马上析出,可用玻棒刮擦液面附近的内壁,促使结晶析出。肟可用稀乙醇重结晶。

7.8 羧酸的衍生物

7.8.1 酰胺类衍生物

羧酸可以制备成酰胺、酰苯胺或酰对-甲基苯胺等常用衍生物,它们都具有明确的熔点,例如:



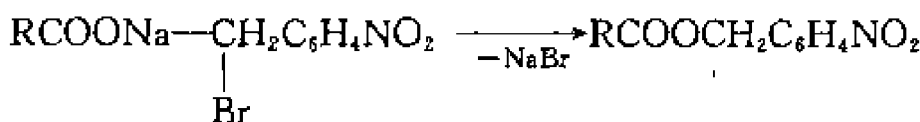
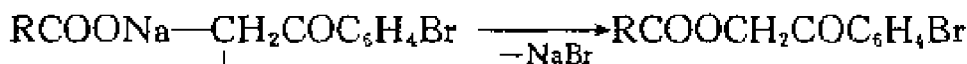
方法:羧酸的酰氯衍生物可由 0.5—1.0g 羧酸与 5mL 亚硫酸氯和数滴吡啶一起回流 30 分钟制得(在通风橱中进行)。过量的亚硫酸氯可蒸馏除去(沸点 79℃),然后加入 5mL 苯,再蒸出苯,以除去残余的亚硫酸氯。

将 1mL 苯胺加入上面制得的酰氯中,此时,通常立即形成酰苯胺。如果反应不明显,可在水浴上加热 10 分钟。然后于冰浴中冷却,滤集结晶,用稀乙醇重结晶。

对于酰胺,酰对甲基苯胺的制备,操作与制备酰苯胺类似,只需将氨水或对-甲基苯胺代替苯胺就是了。

7.8.2 酯类衍生物

固体酯也是鉴定羧酸的常用衍生物,例如羧酸的对-溴苯乙酮酯或对-硝基苯酯等。



方法：将 0.5g 羧酸溶于尽量少的稀氢氧化钠溶液中，加入 1 滴酚酞作指示剂，再滴加稀盐酸直至酚酞颜色刚好消失，以消除过量的碱，此时的溶液实质上是羧酸钠的中性溶液。然后，向此中性溶液中加入 0.5g α -溴代对-溴苯乙酮溶于 5mL 乙醇中的溶液。若为一元酸，则回流 1 小时，若为二元酸或三元酸，则分别回流 2 或 3 小时，冷却后析出晶体，滤集结晶，用乙醇重结晶。

本试剂对皮肤和眼睛有强烈刺激，使用时须加小心，加热回流应在通风橱中进行。

对-硝基苄酯的制备，与上述对-溴苯乙酮酯的制备相类似，只需用对-硝基苄溴代替 α -溴代对-溴苯乙酮即可。

7.8.3 羧酸的中和量

除上述借用制备衍生物的方法来鉴定羧酸外，还可直接测定羧酸的中和量来鉴定羧酸。

方法一：精确称取 0.2000g 羧酸，溶于 25mL 乙醇中，以酚酞作指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钠滴定。同时，作两份试样和一份空白测定。也可把羧酸先溶于标准氢氧化钠溶液中，然后再用标准酸回滴过量的碱。

方法二：若上法不能获得敏锐的终点，则可将羧酸溶于 25mL 二甲基甲酰胺中或 20mL 苯和 5mL 甲醇的混合液中，再用 0.1mol/L 甲醇钠的苯-甲醇溶液滴定，以溴酚蓝或偶氮紫作指示剂。试验时，应使用新配制的溶液或装上碱石灰管以保护溶液不与空气中的二氧化碳接触，同时进行两份试样和一份空白测定。

0.1mol/L 甲醇钠滴定液的制备：将 2.5g 清洁的金属钠加到盛有 100mL 甲醇的 500mL 的锥形瓶中，须小心有氢气逸出。当钠溶解后，配制成苯-甲醇(4 : 1)溶液，有时须加入较多的甲醇以保持溶液的透明。使用前用分析纯的苯甲酸加以标定。按下式算出羧酸的中和量。

$$\text{中和量} = \frac{m \times 1000}{V \times C}$$

式中 m ——样品的质量, g;

V ——滴定时消耗碱液的体积, mL;

C ——碱液的量浓度。

某羧酸的相对分子质量可由中和量乘以分子中的羧基数(n)而求得:

羧酸的相对分子质量 = $n \times$ 中和量。

7.9 酰卤与酸酐的衍生物

酰卤或酸酐很容易水解,若水解后生成不溶于水的固体酸,则此固体酸即可作为衍生物加以鉴定,或按羧酸中所述的方法进行鉴定。

酰卤或酸酐也可转变为固体的酰胺,酰苯胺,酰对-甲基苯胺等衍生物来鉴定。这类衍生物可通过酰卤或酸酐与氨水,苯胺或对-甲基苯胺直接反应来制得。操作步骤可按上节羧酸衍生物的制备方法进行。

7.10 酯的衍生物及皂化量

酯类最可靠的鉴定方法是鉴定它们水解后所生成的酸和醇。根据酸和醇的挥发性和溶解度的不同,须采用多种不同的分离方法。现选择几种主要方法介绍如下:

方法一:脂肪酸酯:取 2—3g 简单的脂肪酸酯,与 25mL 20% 氢氧化钠溶液混合,加热回流 30 分钟,可使水解完全。若形成的醇在 5 个碳原子以下,则水解完后溶液呈均相。然后用蒸馏法或水蒸气蒸馏法蒸去醇。用乙醚萃取出蒸馏液中的

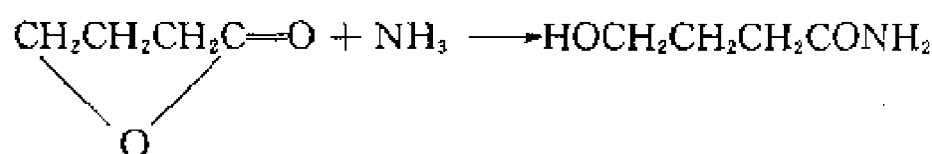
醇,如果醇的挥发性很小,未被蒸出,则用乙醚直接萃取出碱液中的醇,然后将碱性水解液用盐酸酸化,冷却,可析出羧酸。若无羧酸析出,则用乙醚萃取,再蒸去乙醚可得羧酸。此法不适用于分离溶于水而不溶于乙醚的酸。

羧酸和醇的鉴定,可分别按前面叙述的方法来进行。

方法二:对于芳香酸酯,一般仍按方法一处理,但有些芳香酸酯需与 10%氢氧化钠的乙醇溶液加热回流 1 小时,使其水解。因此法用乙醇作溶剂,不能从水解液中分离出相对分子质量低的醇,故只能依靠酸的特性进行鉴定。在酸化之前,可蒸出大部分乙醇,然后按方法一进行。

方法三:对于羧酸酚酯,酚酯在碱性溶液中水解后,生成羧酸和酚的盐存在于水解液中。此时通入二氧化碳使溶液呈弱酸性,酚便可被水蒸汽蒸出或用醚萃取出来。然后按酚的衍生物鉴定酚。提取酚后的碱液,进行酸化,使芳香酸析出并加以鉴定。

方法四:内酯,由同一分子中的羧基与羟基作用而成。它们在碱中水解时,生成羟基酸的盐,但当酸化时,即重新变成内酯。此时,可以依据测定中和量的方法予以鉴定。此外,也可用氨解的方法,使内酯生成羟酰胺来鉴定。例如



方法五:高级酯。很难被碱的水溶液或乙醇的碱溶液水解的高级酯,应该将 2—3g 高级酯加到 1g 氢氧化钾溶于 5mL 二缩乙二醇和 0.2mL 水的混合液中,加热回流使其水解,冷却,再选择上述方法中最合适的步骤进行操作。

方法六:无机酸酯。常见的有硝酸酯,亚硝酸酯,硫酸酯和磷酸酯,其中以亚硝酸酯最易水解。这些酯类,通常均以碱溶液回流水解成无机酸盐和醇或酚。设法将醇或酚提取出来后,再制备

成衍生物来鉴定。

方法七：酯的皂化。氢氧化钠醇溶液试剂的制备：将 8g 氢氧化钠溶于 250mL 无水乙醇，待完全溶解后，加入 25mL 水。此溶液用基样邻苯二甲酸氢钾加以标定。

酯的皂化：将酯置于一只含有小吸管的称量瓶中，称定其质量。然后用小吸管将 0.2—0.5g 酯样移入 150mL 三角瓶中，随后将吸管放回称量瓶中，并再次称定其质量。两次称量之差即为酯样的质量。然后用移液管将以上配制的 15mL 氢氧化钠醇溶液移入盛有酯样的三角瓶中。在瓶上安上冷凝管，将混合物加热回流 1—1.5 小时。皂化完后，放置，让其冷却。将冷凝管与三角瓶松开，并用少量蒸馏水冲洗，让洗液进入皂化混合物中。以酚酞作指示剂，用 0.25mol/L 盐酸滴定过剩的碱至终点。并求酯的皂化量。

$$\text{皂化量} = \frac{\text{酯样质量 (mg)}}{[\text{碱液毫升数} \times \text{碱液量浓度}] - [\text{酸液毫升数} \times \text{酸液量浓度}]}$$

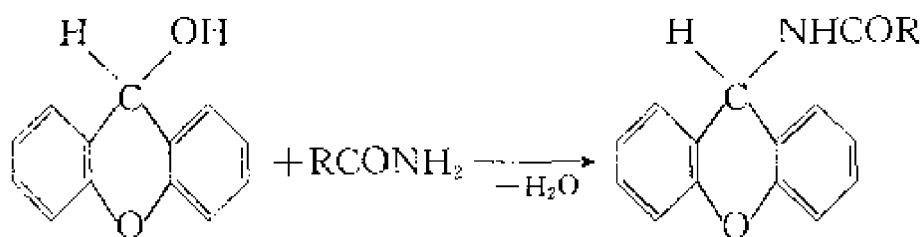
酯的相对分子质量等于皂化量的 n 倍。这里 n 是分子中酯基的个数。

7.11 酰胺的衍生物

7.11.1 伯酰胺的衍生物

鉴定酰胺最可靠的方法是将它水解成相应的羧酸，然后，按上述方法，将羧酸制成适当的固体衍生物后加以鉴定。

方法：将 1g 酰胺和 20% 氢氧化钠溶液一起回流约 30 分钟，直至没有氨气逸出。冷却后用盐酸酸化，滤出沉淀的羧酸或用醚萃取出产生沉淀的羧酸。通常芳香族羧酸在酸性溶液中析出结晶，而低级的脂肪酸不析出结晶，然后再鉴定羧酸。此外伯酰胺可直接与黄料母醇（又称占吨氢醇）反应形成 N-黄料母基酰胺（即 9-酰胺基占吨）衍生物来鉴定，例如：



黄料母醇(占吨氢醇)

9-酰胺基占吨

方法:将 0.5g 黄料母醇溶于 7mL 冰醋酸中,将 0.5g 酰胺溶于此溶液中,必要时可加入少量乙醇,然后,在水浴上加热混合物 15—20 分钟。冷却后,即有 N-黄料母基酰胺析出,必要时可用冰浴冷却或用水稀释。滤出沉淀,用 70%乙醇或 70%1,4-二氧六环重结晶。

7.11.2 N-取代酰胺的衍生物

N-取代酰胺较难鉴定,在鉴定前将其水解成组成的酸和胺,然后分别把酸和胺当作未知物来进行鉴定。多数情况只需鉴定其中一个组分就可以了。

若 N-取代酰胺是由芳胺和脂肪酸组成的,则水解后,应着重于鉴定芳胺,因为离析出芳胺通常比较容易;若 N-取代酰胺由芳香酸和脂肪胺组成,则水解后应着重于鉴定芳香酸。芳香酸很易在酸性溶液中析出沉淀。

方法:2gN-取代酰胺和 10mL50%硫酸溶液一起回流 0.5—1.0 小时,即可水解完全,冷却后,溶液中即含有游离的有机酸和胺的硫酸盐。

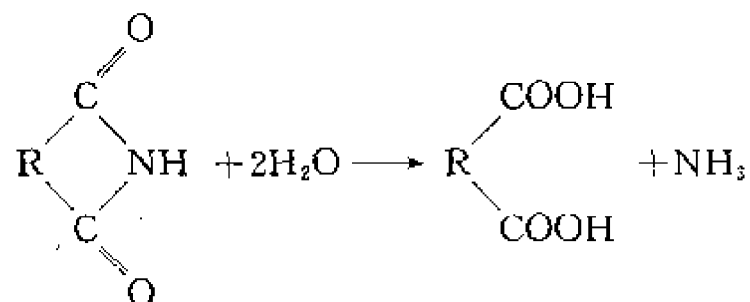
若有机酸为芳香酸,则在冷却时,有晶体析出。必要时,可以加少量水稀释后再滤出晶体。若有机酸未析出,可用乙醚萃取酸,再蒸去乙醚,即可分离出有机酸。对有些溶于水,但不溶于乙醚的酸,就不能用此法分离它们。

若有机酸已被析出,则加入 20%氢氧化钠溶液使溶液呈强碱性,再用水蒸汽蒸出胺或用乙醚直接从碱液中萃取胺。蒸去乙

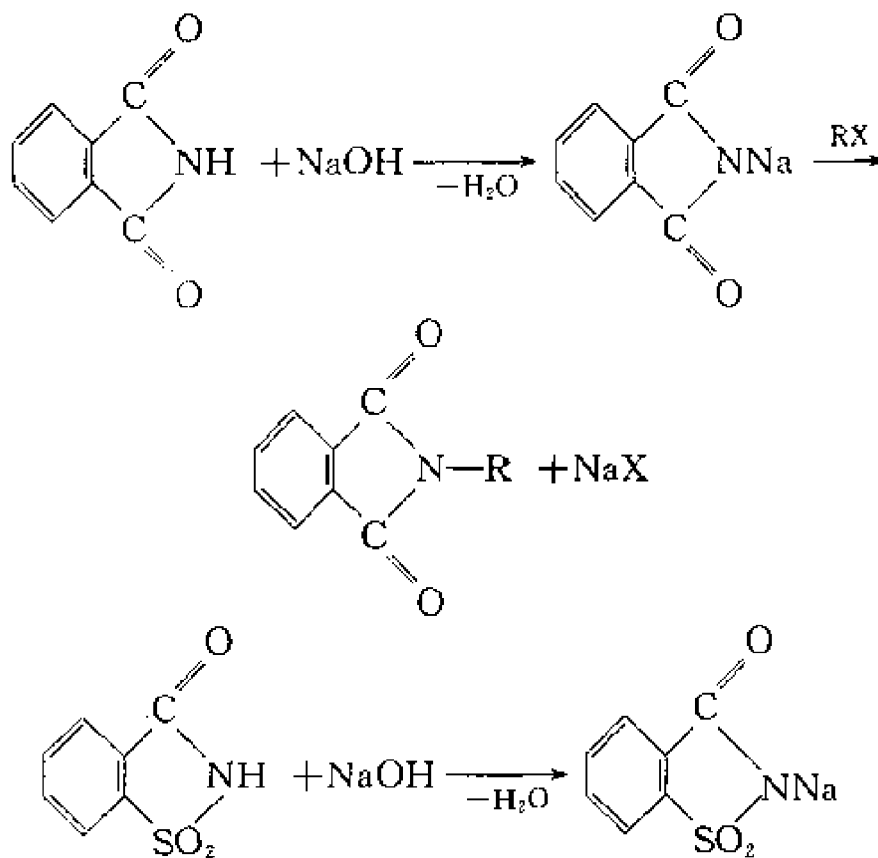
醚后,再鉴定胺。

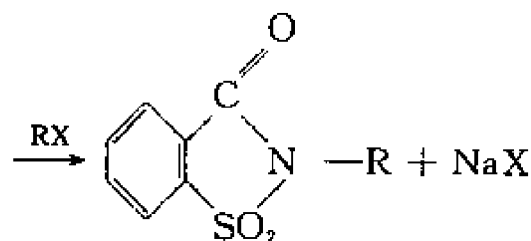
7.11.3 酰亚胺的衍生物

脂肪酸的酰亚胺与强碱的水溶液或强碱的醇溶液回流即能水解完全。然后再将它的组分制备成衍生物来鉴定。例如:



但是,芳香族酸的酰亚胺,例如邻苯二甲酰亚胺与糖精型的酰亚胺,则不容易水解,因此常应用卤代烷与它们的钠盐反应来制备它们的衍生物,并加以鉴定。例如:





7.12 硝基化合物的衍生物

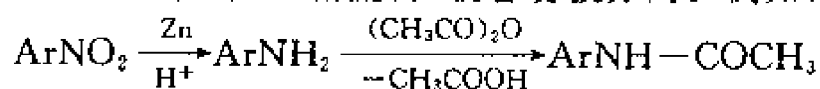
硝基化合物可以借再硝化生成固体的多硝基化合物或使硝基还原成相应的胺后,再转变成固体的酰胺衍生物来加以鉴定。

7.12.1 多硝基化合物

仅有一个硝基的芳香族化合物,能进一步再硝化生成固体的多硝基衍生物。例如硝基苯再硝化生成间-二硝基苯(熔点 90℃);邻-硝基甲苯再硝化后,生成 2,4-二硝基甲苯(熔点 70℃)。再硝化的操作方法,可按制备芳香烃的衍生物硝化法之二进行。

7.12.2 乙酰胺衍生物

硝基化合物还原成胺后,分离比较麻烦,若在乙酐存在下还原,则生成胺的乙酰基衍生物,就容易被分离。例如:



方法:将 3mL 乙酐和 0.5g 试样加入干燥的小烧瓶中,再加入 0.5g 锌粉和 0.2g 熔融过的无水醋酸钠。慢慢地加热混合物,最后回流 5 分钟。再加入冰醋酸 3mL,加热至沸,倒出溶液。加水使乙酐水解,并缓和加热。为减少加水体积,可滴入稀碱使乙酐除去。当乙酐的气味完全消失后,在冰浴中冷却,过滤,用乙醇重结晶。

此法对脂肪族硝基化合物也是适用的。

根据硝基化合物的实际情况,也可采用其它鉴定方法。例

如：含有侧链的硝基芳烃，可使其氧化成相应的羧酸，借此来鉴定原来的化合物。若芳环上还有其它易于改变的取代基，则可以通过此取代基的作用来形成其它的衍生物加以鉴定，如 2,4-二硝基氯苯，可水解成 2,4-二硝基苯酚作为鉴定衍生物，又如三硝基苯甲醚，可水解成苦味酸后加以鉴定。

7.13 胺类的衍生物

制备胺类衍生物的方法很多，现选择重要的讨论如下。

7.13.1 苯甲酰胺衍生物

伯胺和仲胺均能与苯甲酰氯作用生成苯甲酰胺。



方法：将 0.5g 胺溶于 5mL 无水吡啶和 10mL 无水苯的混合溶液中。滴加 0.5mL 苯甲酰氯。在 60—70℃ 水浴中加热 30 分钟，然后将混合物倒入 100mL 水中，分出苯层。水层用 10mL 苯萃取一次。合并苯溶液，用 5% 碳酸钠溶液洗涤，再用水洗。用无水硫酸镁干燥后，过滤。滤液蒸除大部分苯。当体积只有 3—4mL 时，加入 20mL 己烷，滤出析出的固体，并用己烷洗涤，再用稀乙醇重结晶。

方法二：将 0.5g 胺悬浮于 1mL 10% 氢氧化钠溶液中冷却，分批滴加 0.5mL 苯甲酰氯，并用力摇动试管 5—10 分钟。将反应混合物中和至 pH 为 8，这样可以保证使伯胺的苯甲酰胺全部析出，因为它能溶于强碱中。滤集晶体，用水洗涤，然后用稀乙醇进行重结晶。

7.13.2 乙酰胺衍生物

方法一：对多数胺可采用本法进行乙酰化。

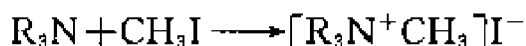
将 0.5g 胺, 3mL 水和 1mL 乙酐置于一试管中, 充分摇动 5 分钟。于水浴中加热除去过量的乙酐, 然后继续摇动试管, 并在冰水中冷却。过滤析出的沉淀, 用稀乙醇重结晶。

方法二: 伯胺和仲胺以及它们的盐和羟基化合物, 均可按本法乙酰化。

将 0.5g 试样, 1mL 乙酐和 0.5g 无水醋酸钠置于试管中, 一起加热煮沸 5 分钟。如试样不溶解, 可加 3mL 吡啶后, 再煮沸 5 分钟冷却, 倒入稍过量的冷的稀氢氧化钠溶液在冰浴中冷却, 使乙酰胺结晶析出, 过滤, 用水或稀乙醇重结晶。

7.13.3 季铵盐衍生物

碘甲烷与叔胺作用可生成季铵盐, 季铵盐具有一定的熔点。借此, 可作鉴定叔胺的衍生物。

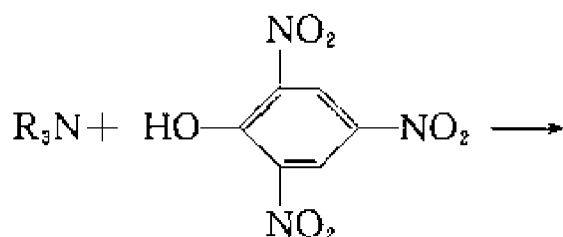


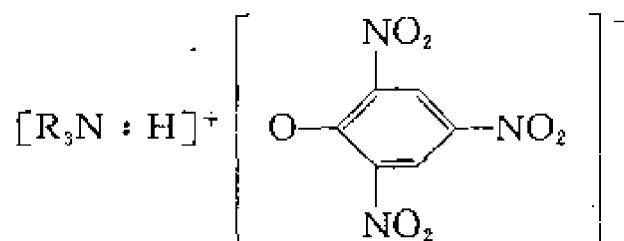
方法一: 0.5g 叔胺与 0.5mL 碘甲烷混合于一干试管中。将试管在水浴中温热 5 分钟, 再把试管放入冰水中冷却。必要时用玻棒刮擦, 以引发结晶析出。晶体用无水乙醇或乙酸乙酯重结晶。氯盐和溴盐熔化时容易分解, 一般不适合于作为鉴定的衍生物。

方法二: 将 0.1g 叔胺与 0.5mL 碘甲烷混合后置于一试管中, 再加 1mL 苯, 加热回流 5 分钟, 冷却, 吸滤收集析出的晶体, 并用溶剂洗涤, 不需经过重结晶即可测定其熔点。

7.13.4 苦味酸盐衍生物

叔胺与苦味酸反应, 能生成苦味酸盐。

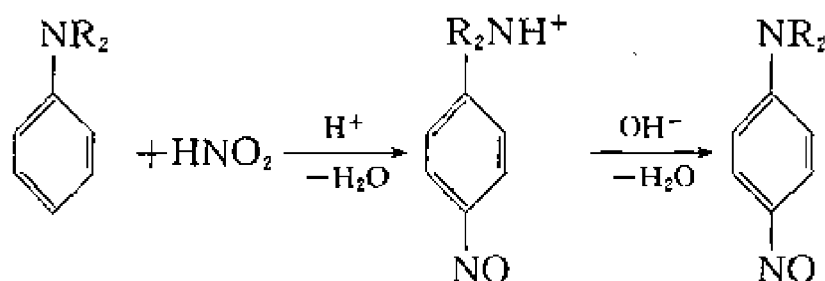




将 0.5g 叔胺与 10mL 95% 乙醇混合。若不完全溶解, 则滤去不溶固体, 滤液中加 10mL 苦味酸的 95% 乙醇饱和溶液, 并加热至沸。将溶液缓缓冷却, 滤取黄色苦味酸盐晶体。用乙醇重结晶后, 测定其熔点。

7.13.5 对亚硝基衍生物

芳香族叔胺进行亚硝化反应, 可以制成作为鉴定用的对-亚硝基衍生物。



方法: 0.5g 芳叔胺溶于 10mL 稀盐酸中, 冷至 3℃ 以下, 慢慢地加入稀亚硝酸钠溶液, 直至稍有过量的亚硝酸存在(可用淀粉-碘化钾试纸检验)。用稀氢氧化钠溶液中和至碱性。此时即有深绿色的对-亚硝基芳叔胺析出。用乙醚萃取, 蒸去乙醚, 用 60°—90℃ 的石油醚重结晶。对-亚硝基芳叔胺, 通常是闪亮的深绿色片状晶体。

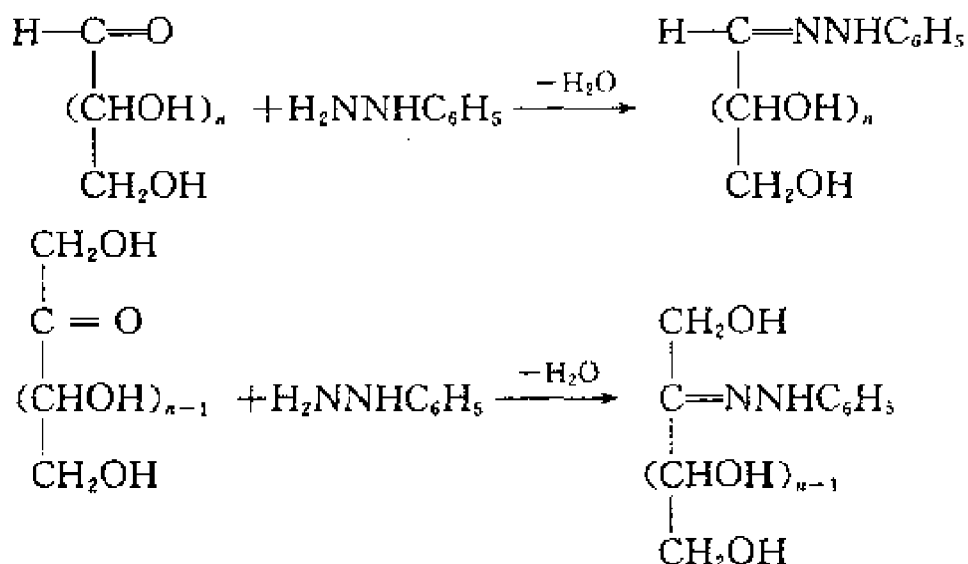
7.14 糖类的衍生物

鉴定糖类的有用衍生物为苯腙、糖脎和醋酸酯三种。

7.14.1 苯腙衍生物

当糖与等摩尔的苯肼或取代苯肼在较低的温度下反应时,

则生成苯腙。例如醛糖及酮糖与苯肼的反应如下：

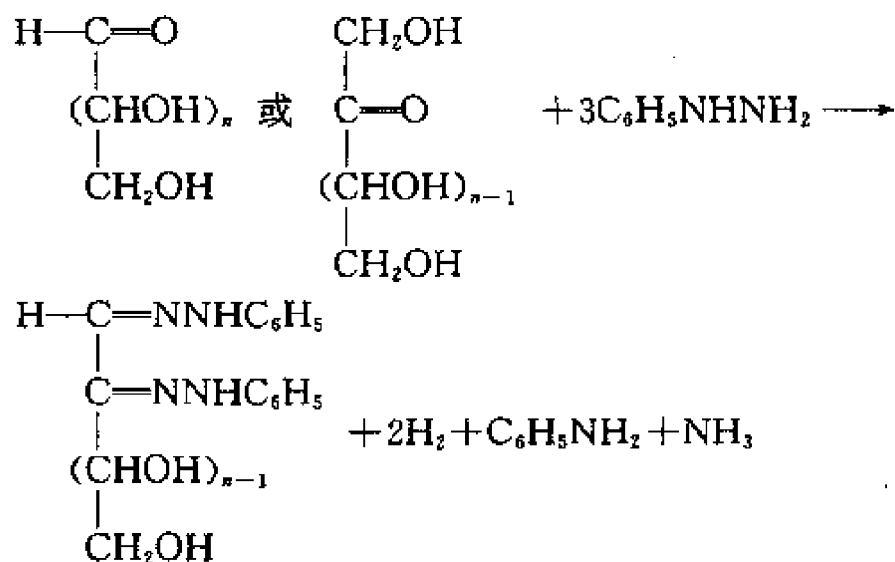


方法：取约 1mmol 的糖及 2mmol 的结晶乙酸钠，溶于 2mL 水中，取 0.90mmol 苯肼盐酸盐溶于 2mL 甲醇中。将两种溶液混合，令混合物静置 24—28 小时，然后冷却，吸滤出腙的晶体，用 95% 乙醇重结晶。如果腙的晶体析不出来，则可滴加水至混浊，然后再令混合物冷却。

值得注意的是，制备苯腙或取代苯腙的难易程度随不同的糖及不同的试剂而异。例如，在室温下，果糖与苯肼反应不顺利，得到的是难纯化的果糖苯腙，但果糖与甲基苯肼的反应却很顺利，粗产品果糖甲基苯腙由反应混合物中析出，不经纯化即已相当纯粹，而葡萄糖与这二种试剂反应的情况却与果糖的情况相反。即葡萄糖与苯肼反应很顺利，能得到相当纯的葡萄糖苯腙，而与甲基苯肼的反应却不顺利，得到的产物葡萄糖甲基苯腙也很不纯。

7.14.2 糖脎衍生物

糖与过量的苯肼共热时，则反应生成脎。反应如下：



各种糖脎都没有固定的熔点,而只有分解点,且分解点随加热的速度不同而不同,所以糖脎无助于糖的鉴定。但是在一定条件下,各种糖形成脎的速度不同,据此,倒是有可能鉴定各种糖类。各种糖脎析出的时间、颜色和分解点如表 7.1。

表 7.1 糖脎析出的时间、颜色和分解点

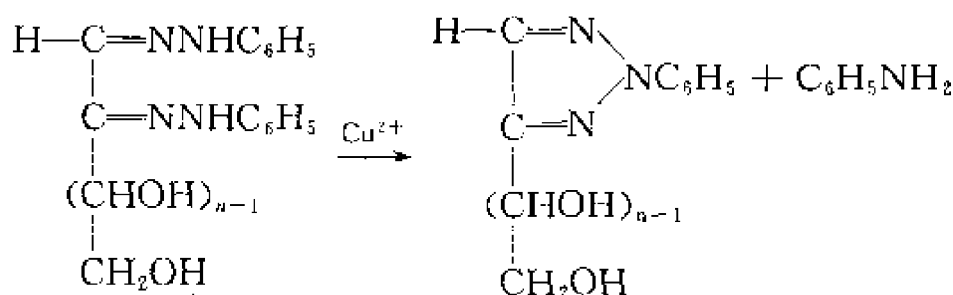
糖	时间(分)	颜色	分解点(℃)
甘露糖	0.5—1	白色	195—200
果糖	1—2	深黄	204
山梨糖	3.5	黄色油状	164
葡萄糖	4—5	深黄	204
木糖	6—8	橙黄	160
鼠李糖	9	深黄	180
阿拉伯糖	9—10	橙黄	160
半乳糖	14—16	橙黄	196
大丽粉	25	黄色	
蔗糖	20—30	黄色	
棉子糖	1 小时以上	黄色	
阿拉伯胶	无(加热 20 分钟以上)		
乳糖	冷后析出		
麦芽糖	冷后析出		
糊精	无		
肝糖	无(加热 20 分钟以上)		

注意：糖脎形成的速度受溶液中的糖的含量、溶液的酸度、溶剂的数量及杂质等影响很大。上表数值，只是指纯糖试样在乙酸与乙酸钠缓冲溶液内，形成的糖脎而言。

各种糖脎有不同的晶态，依此可借用在显微镜下观察晶态的方法来鉴定糖。

醛糖与酮糖形成相同的糖脎，但可以利用甲基苯肼来区别它们。例如 D-果糖能顺利地与此试剂反应形成特征的糖脎，而 D-葡萄糖与 D-甘露糖则不能。

对于糖脎，可利用二价铜离子氧化成脎三唑(连三氮杂茂)衍生物。



这些苯基脎三唑与苯脎不同，它们都有明确的熔点，适于作鉴定之用。

方法：将 100mg 糖，200mg 苯肼盐酸盐及 300mg 乙酸钠和 2mL 水混合于一试管中。将试管插入沸水浴中，记下自插入水浴中加热到脎晶体出现的时间。并与上表中一些糖脎析出的时间，颜色与分解点作比较。

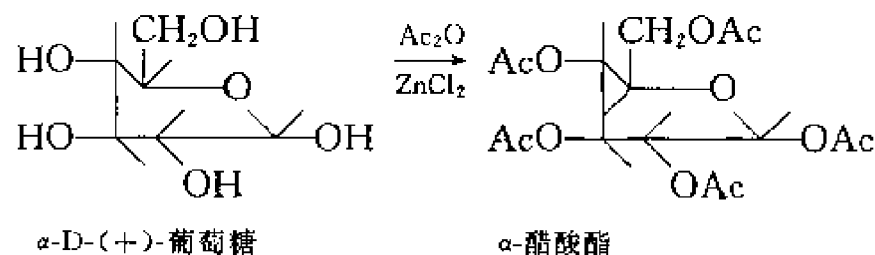
现以 D-葡萄糖苯基脎三唑为例，说明这类衍生物的制备方法：

将 100mg 葡萄糖脎置于一试管内，加 9mL 水，2 滴 3mol/L 硫酸，300mg 水合硫酸铜，6mL 异丙醇及 2 粒沸石。将混合物加热回流 1 小时，把所得黄绿色溶液倒入一蒸发皿中，置于水浴上浓缩至 3—4mL。将蒸发皿在冰水中冷却吸滤出晶体。粗晶体用

活性炭脱色,并在稀乙醇中重结晶,熔点 195—196℃。

7.14.3 糖的醋酸酯衍生物

糖类与乙酰在醋酸钠或吡啶存在下进行反应,可以形成全部乙酰化的醋酸酯。



方法一:酸催化(氯化锌)形成 α -醋酸酯。

在 50mL 烧瓶中,放置 10mL 醋酐和 0.5g 无水氯化锌,于水浴上加热回流 5 分钟,然后加入 0.3g 糖类试样,再加热回流 1 小时,在搅拌下倒入 100mL 水中,继续搅拌,使过量的醋酐全部水解,冷却至醋酸酯结晶析出,过滤,用乙醇重结晶。

方法二:碱催化(醋酸钠)形成 β -醋酸酯。

重复方法一的操作,仅用 1g 无水醋酸钠代替氯化锌。加热总时间为 2 小时。

方法三:碱催化(吡啶)形成 α -醋酸酯

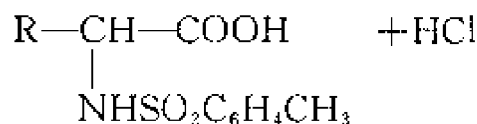
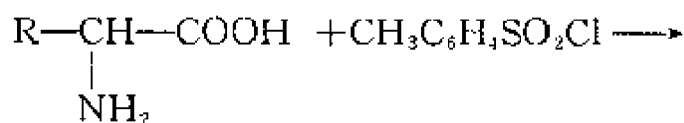
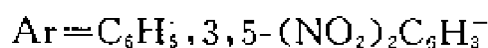
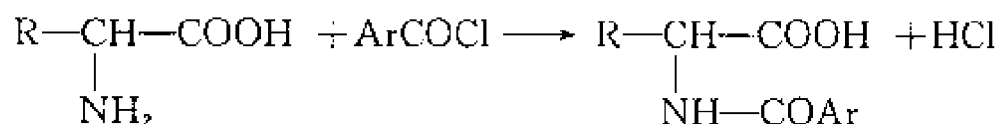
将 2g 糖试样加至 20mL 无水吡啶中,然后在摇动下加入 7.5mL 醋酐。待反应停止后,将混合液加热回流 5 分钟。溶液冷却,倒入约 70mL 冰水中。滤出结晶,并依次用 1mol/L 盐酸和水洗涤,精制用乙醇重结晶。

7.15 氨基酸的衍生物

氨基酸可以通过鉴定胺和羧酸的方法进行鉴定,但通过氨基的反应来制备衍生物更为合适。现将常用的氨基酸衍生物的制备方法叙述如下:

7.15.1 N-酰基衍生物

苯甲酰氯, 3,5-二硝基苯甲酰氯和对-甲基苯磺酰氯与氨基酸反应, 能生成相应的 N-酰基氨基酸衍生物。

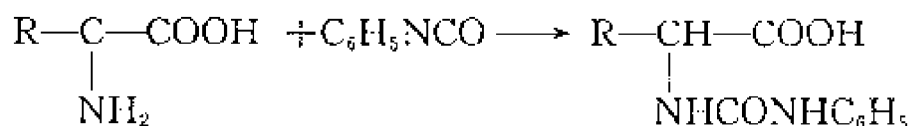


方法: 取 1mmol 氨基酸试样溶于 3mL 1mol/L 氢氧化钠溶液中, 在冷却下, 滴加入 1mmol 苯甲酰氯, 然后, 摇动 10 分钟。将混合物用稀盐酸酸化至弱酸性。滤出晶体, 以水洗涤, 用稀乙醇重结晶。

苯甲酰氯也可用 3,5-二硝基苯甲酰氯代替, 若用对-甲基苯磺酰氯代替, 则摇动时间需要 2—3 小时。

7.15.2 N-脲基衍生物

氨基酸与异氰酸苯酯反应生成 α-脲基羧酸衍生物, 其反应如下:



取 0.5g 氨基酸试样溶于 25mL 2% 氢氧化钠溶液中, 加入 1g 异氰酸苯酯(或异氰酸萘酯), 振摇 5 分钟, 放置 30 分钟, 滤去不溶的双芳基脲后, 滤液用稀盐酸酸化至刚果红呈酸性, 滤集析出的 N-脲基氨基酸, 用冷水洗涤, 以稀乙醇重结晶。

复习思考题

1. 从词典、手册或有关文献资料上,查出下列化合物的用途及物理性质。(包括沸点或熔点,比重,折射率及溶解度等)。

(1)己二胺(2)TNT(3)邻-苯二甲酸二丁酯(4)乙酰水杨酸。

2. 制备一种理想的衍生物,应具备哪些条件?

3. 有一晶体化合物, $C_8H_6O_3Cl_2$ (A),其熔点为 $138^{\circ}C$,微溶于水和酸,但易溶于碳酸氢钠溶液中,它与过量的氢碘酸作用产生两个化合物(B)及(C)。(B)为 S_A 组的酸性化合物,中和量为 60 ± 1 , (C)为 A_2 组含氯化化合物,熔点 $43^{\circ}C$, (C)与硝酸银醇溶液共热,无氯化银沉淀,与碘化钠-丙酮溶液作用也无沉淀,遇三氯化铁溶液有显色反应,能使溴水退色,并得白色沉淀,熔点 $68^{\circ}C$,问 A、B、C 各为何物?

4. 某化合物 $C_{10}H_{16}O$ (A)与金属钠作用后得到 $C_{10}H_{15}ONa$ (B), (B)遇水变成(A)。(A)用冷的 80% 硫酸及硫酸汞处理后,再用水处理得 $C_{10}H_{12}O_2$ (C), (C)与次氯酸钠溶液作用后,经酸化析出 $C_9H_{10}O_3$ (D), (D)经 48% 氢溴酸处理得 $C_9H_9O_2Br$ (E), (E)经强氧化剂氧化得 $C_8H_6O_4$ (F),推测 A、B、C、D、E、F 的结构式。

5. 有一个未知物,经系统鉴定后,初步判断它可能是对-甲基苯甲醚。对这个化合物,可能有几种方式来制备它的衍生物。应该选择制备哪种衍生物最为合适? 试扼要拟出操作步骤?

6. 根据下列试验结果推断未知物为何物。

未知物 1:

(1)棕色液体,燃烧有浓烟,无残渣;

(2)沸点 $200 \pm 2^{\circ}C$,新馏出液无色, $d_4^{20} = 1.034$, $n_D^{20} = 1.5398$;

(3)元素定性,无杂元素;

(4)分组试验,为 A_2 组;

(5)功能团检验:乙酰氯试验(+),三氯化铁试验(+),溴水试验(+),2,4-二硝基苯肼试验(-),亚硝酸试验(+);

(6)衍生物:在碱性溶液中与一氯醋酸反应得一白色晶体,其熔点为

102—103℃,属 A₃ 组,中和量为 166±1。

未知物 I

(1)白色晶体,无气味,燃烧后无残渣;

(2)熔点 132—133℃,具有旋光性;

(3)元素鉴定:无杂元素;

(4)分组试验:S₁ 组,水溶液呈酸性;

(5)功能团试验:高锰酸钾试验(—),高碘酸试验(+),溴水试验(—),次碘酸钠试验(—),乙酰氯试验(+),羟肟酸铁试验(—),中和量 151±1;

(6)衍生物制备:酰胺,熔点 122℃。

8 有机混合物的分离

前面几章,讨论了有机未知物的系统鉴定步骤,这些步骤是对单纯未知物的鉴定拟定的。假如鉴定的对象不是单纯的化合物,而是含有两种或两种以上有机化合物的混合物,则在对化合物进行鉴定之前,必须将混合物中的各个组分逐个分离提纯后,才能按照前述的步骤对单纯的化合物进行系统鉴定。若混合物不经分离和纯化,则由于各组分间的相互干扰,要直接对各组分进行鉴定是很困难的,一般不能获得准确的判断,甚至将导致错误的结论。所以对有机混合物的分离,是有机化学分析的重要组成部分。

分离有机混合物时,应该尽可能地将各组分定量地分离,以估计各组分在混合物中的百分含量,但是,更重要的是不能破坏其中任何一个组分,即分出的各组分在分离前后应保持其原来的形式。一般不使它们转变为衍生物,除非这些衍生物经简单处理后很容易变为原来的化合物。

8.1 分离混合物的原理和方法

有机化合物的种类繁多,其混合物更为错综复杂,因此,不可能有一种统一的分离方法。但是,可以根据混合物中各组分之间,物理性质和化学性质之间的差别,选择适当的物理分离法和化学分离法,使大多数混合物分离。现将两种分离方法分别讨论如下。

8.1.1 物理分离法

物理分离法所依据的基本原理,是利用各有机化合物物理性质之间的差别,如挥发性的高低及溶解度的大小等来进行分离。在分离过程中,要求不改变化合物的组成和结构,通常采用的方法主要有以下几种:

8.1.1.1 蒸馏法

这是分离液体混合物最常用的方法。根据各组分之间挥发性和蒸气压的大小可选用不同的蒸馏方法。

(1)常压蒸馏。由挥发性和非挥发性化合物组成的混合物,或各组分的沸点间隔相差较大的混合物,采用本法进行分离最为方便。

(2)分馏或精馏。沸点相差较小的化合物所组成的混合物,需利用分离效率高的分馏柱或分馏塔才能将各组分有效地分离开,所以分馏或精馏常为分离石油产品所采用。

(3)减压蒸馏或真空蒸馏。本法的特点是适用于在常压蒸馏时,容易发生分解、氧化和分子重排的混合物的分离。因这些问题,可以在减压蒸馏的条件下得到避免或缓和。因为在减压蒸馏时,化合物的沸点随压力的降低而降低,所以各组分能在较低的温度下蒸馏出来。

以上三种方法,虽然蒸馏的方式不同,但均能用于分离本身具有较大独立挥发性的化合物。对于本身独立挥发性很小的化合物,需采用下列方法:

(4)水蒸汽蒸馏。对于难溶于水、沸点较高,但仍具有一定蒸气压的能随水蒸汽挥发的化合物,可以利用水蒸汽蒸馏使它从强极性混合物中分离出来,但是,对于那些与热水或水蒸汽长时间接触后,要发生分解,或与水能发生化学反应,或在 100℃时,其蒸气压小于 667Pa(5mmHg)的有机化合物的分离,采用本法是不适宜的。

8.1.1.2 溶剂分离法

这是利用化合物之间溶解性大小的差别来分离混合物的有效方法。通常,极性较大的化合物,在非极性溶剂中较难溶解;而非极性的化合物,在非极性溶剂中则有较大的溶解度。据此,可选用不同极性的溶剂,采用不同的操作方法来达到分离和纯化的目的。

(1)重结晶法。这是分离杂质提纯固体化合物最常用的方法。重结晶所选用的溶剂,应具备下列条件,其一是:要求被提纯的化合物在热溶剂中的溶解度要比在冷溶剂中的溶解度要大得多,而杂质在热溶剂中的溶解度很小,这样可借在热溶剂中趁热过滤的方法将杂质除去;或者杂质在冷溶剂中的溶解度很大,而要纯化的化合物在冷溶剂中的溶解度很小,在冷却时,不致随化合物一同结晶析出。其二是:溶剂与被提纯的化合物之间不应发生任何化学反应。其三是:溶剂应价廉、无毒、沸点在 35°C — 120°C 之间较为理想。

(2)溶剂萃取法。极性与非极性物质的混合物,可选用极性溶剂,萃取极性的物质而非极性物质分离;或者用非极性溶剂萃取非极性物质与极性物质分离。例如碳水化合物和烃的混合物,就可采用极性溶剂水或非极性溶剂醚进行萃取分离。

8.1.1.3 升华法

这是除重结晶法外,另一种分离提纯混合物的常用方法,升华是利用固体组分间的不同蒸气压来进行分离提纯。例如,在实验室中,萘、苯二甲酸酐、樟脑、蒽醌和呋唑等化合物,就是采用升华法使它们与蒸气压低的固体杂质分离,达到纯化目的的。

8.1.1.4 色谱法

色谱的应用比较广泛,有薄层色谱、纸色谱和柱色谱等,色谱法是利用混合物中各组分的吸附性或溶解性的不同来进行分离的。这一方法,能将物理和化学性质很接近的混合物进行有效

的分离。

8.1.2 化学分离法

本法利用混合物中各组分间化学性质的差别,采用不同性质的反应性溶剂,通过进行化学反应来达到彼此分离的目的。

现将各类有机化合物的有效分离办法简述如下:

8.1.2.1 碱性化合物

通常选用过量的稀酸溶液萃取大多数胺类。

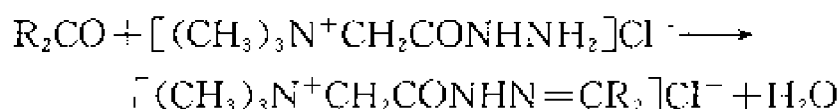
8.1.2.2 酸性化合物

用稀氢氧化钠溶液能萃取酚和酸,而用碳酸氢钠溶液仅能萃取酸,从而使酚和酸得以分离。若在酚的氢氧化钠溶液中,通入二氧化碳,能使酚从溶液中析出,也能达到分离的效果。

8.1.2.3 羰基化合物

中性混合物用饱和的亚硫酸氢钠溶液处理。能使醛类和甲基酮类形成亚硫酸氢钠的加成物,并以结晶析出。滤出后,再用过量的碳酸钠溶液加热处理,重新生成醛和甲基酮,经这样处理后,使醛类和甲基酮与其它中性化合物分离。

酮类能与氯化三甲铵乙酸肼(Girard-T 试剂)试剂反应生成一个水溶性的季铵盐:



从而能与非水溶性的中性化合物分开。在水溶液中加入稀盐酸后,季铵盐水解,能得到原来的酮。醛类的季铵盐非常稳定,不易水解,很难复原。因此不用此试剂来分离。

8.1.2.4 伯胺、仲胺和叔胺

可用兴斯堡方法进行分离。伯胺的对-甲基苯磺酰胺衍生物能溶于碱溶液,仲胺的衍生物不溶于碱溶液,叔胺与对-甲基苯磺酰氯不反应,可以从伯胺或仲胺的对-甲基苯磺酰胺衍生物中,用水蒸气蒸馏出来。

对复杂混合物的分离,通常采用物理分离法和化学分离法相互配合,彼此联用。这样才能更有效地提高分离效果,使复杂混合物中各个组分顺利地分开。

混合物在进行分离之前,必须进行初步审察,了解其中所含元素的种类,对某些溶剂的溶解情况,酸碱性及有关功能团的反应后,才能大致推测混合物属于哪些类型,其中大概会含有哪些种类的化合物,然后才可以制订出分离程序,进行有效的分离。

8.2 未知混合物的初步检验

如果混合物的来源、用途和历史已经知道,则可以估计其中存在哪些化合物,拟定其分离步骤,是比较容易的。但是对于一般的未知混合物,必须先作一系列的观察和试验后,探索其中含有哪些类型的化合物,然后根据各类组分之间的挥发性,溶解性和化学性质的差别,拟定出合理的分离计划。

混合物初步检验的内容包括以下几个方面。

8.2.1 物理状态

观察混合物是固体,还是液体。如果是固体悬浮在液体中,则要用过滤法将固体分开,然后分别进行初步检验,倘若混合物是两种不相混合的液体,则先用分液漏斗将它们分开,再分别进行初步检验。

注意混合物的气味、粘度和颜色等。

8.2.2 灼烧试验

用磁坩锅盖盛混合物样品少许,在小火焰上慢慢加热,随后用火加热,并注意观察:

- (1)是否易于燃烧,燃烧时火焰的性质。
- (2)燃烧时有无气体发生,气体或蒸气的气味。
- (3)有无残渣遗留。

8.2.3 水分试验

有两种方法可用来检验液体混合物中是否有水存在：

(1)将液体混合物滴于无水硫酸铜粉末上,观察颜色变化。若硫酸铜变蓝色,即表明有水存在。水溶液混合物要检查其pH值。

(2)将液体混合物 1mL 加到数毫升无水乙醚中,若有少量水分,醚层显混浊,水分含量高,则出现分层现象,或产生胶状。若为固体混合物,一般不作水分检验。

8.2.4 元素分析

检查混合物中是否有 N、S、X 等杂元素

8.2.5 挥发性液体试验

取少量混合液于蒸馏管中,放在沸水上蒸馏,此时蒸出的液体,为挥发性液体。注意蒸馏液的沸程,可以大致估计蒸出物是单纯物质还是混合物。然后对蒸出的挥发性液体和余下的残液要分别进行检验。若混合物中有水,则不宜作挥发性液体的检验,以防某些组分在受热时发生水解。

8.2.6 溶解度试验

将混合物少许,测定其在溶解度分组试验中各类试剂中的溶解现象。必须注意混合物中一个或几个组分可能溶于同一种溶剂,也可能是同一组分溶解于两种或几种不同的溶剂中。必须检验混合物在乙醚中的溶解度,以区分含极性功能团的多少,是强极性物质还是弱极性物质。此外,还可试验它在甲醇、乙醇、四氯化碳和氯仿中的溶解情况。若通过观察,很难确定溶剂是否溶解了混合物中的某些组分,则可将溶剂层分出后,蒸去溶剂,观察是否有遗留物。检验混合物在氢氧化钠或盐酸水溶液中的溶解度时,可将酸或碱对混合物的提取液分出来后,分别用碱或酸中和,如果物质是非水溶性的,则可以立即析出沉淀。若为水溶性物质则可用有机溶剂萃取,蒸去有机溶剂之后观察是否有残留物。

对水溶性混合物,要检查其水溶液的酸、碱性。

8.2.7 化学性质的检验

选择一些合适的分类反应,检验混合物中可能存在哪些功能团。如检查不饱和键、羟基(醇和酚)、羰基、酯基、烷氧基、硝基等。

综合上述初步检查所得的结果,应该可以拟定出分离该混合物的程序。在初步检查中确定不存在的官能团,在分离过程中就不必再考虑。例如在元素分析中,没有氮,并且在稀盐酸中不溶解,则一般不要拟定分离碱性组分的步骤。

8.3 二元混合物的分离

二元混合物是最简单的混合物,一般来说是容易分离的。掌握分离二元混合物的原理、方法和技巧,能为分离多元混合物打下坚实的基础,所以,首先予以讨论和研究。

8.3.1 根据各组分溶解性的差别进行分离

根据极性相似相溶的原理,极性强的化合物易溶于极性溶剂,极性弱的化合物易溶于非极性溶剂。因此可以用溶剂萃取法把极性差别较大的化合物彼此分离。如某些水溶性的化合物和非水溶性的化合物混合时,可以用水来萃取,分出水溶性的化合物(例如乙二醇和环己酮的分离)。若两个都是水溶性化合物,其中含有多极性功能团的化合物,因不溶于非极性溶剂(乙醚、石油醚、苯及四氯化碳等)中,故可用乙醚等非极性溶剂萃取,使溶于乙醚的化合物与不溶于乙醚的化合物分开(例如二乙胺与乙二胺的分离)。

8.3.2 根据各组分挥发性的差别进行分离

当挥发性有差别的化合物混合时,可以利用不同的蒸馏法进行分离。

表 8.1 列出了各组化合物挥发性的高低,及其随水蒸汽挥

发性的大小。

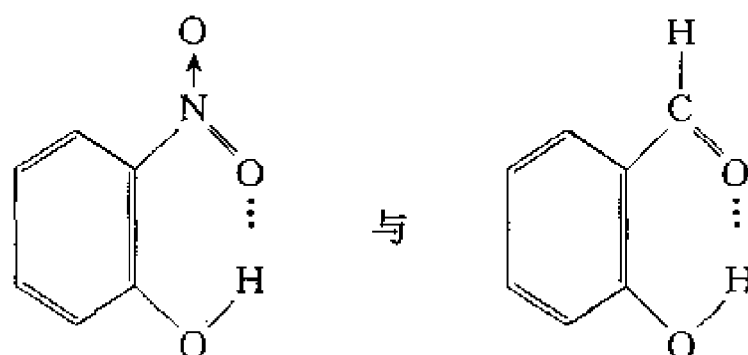
表 8.1 各组化合物的挥发性

溶解性	化合物类型	纯品的挥发性	随水蒸汽的挥发性
溶于水和乙醚 S ₁ 组	相对分子质量小的醇, 醛, 酮, 酸, 酯, 胺和酰氯等	沸点低, 许多化合物的沸点都在 100℃ 以下	能随水蒸汽挥发
溶于水, 不溶于乙醚 S ₂ 组	多元醇, 二胺, 碳水化合物, 胺盐, 金属盐, 多元酸, 羟醛, 羟酮, 羧酸和氨基酸等	挥发性低, 这些化合物在常压下不能蒸馏, 但是有少数例外	不能随水蒸汽挥发
不溶于水, 能溶在氢氧化钠溶液和碳酸氢钠溶液中 A ₁ 组	相对分子质量大的酸类和某些多负性取代基的酚类	挥发性低	通常不能随水蒸汽挥发, 但是有某些例外
不溶于水和碳酸氢钠溶液, 能溶在氢氧化钠溶液中 A ₂ 组	酚, 烯醇, 脲, 芳香磺酰伯胺, 伯硝基烷, 仲硝基烷, 酰亚胺和硫酚	沸点高, 许多化合物在大气压下不能蒸馏	通常不能随水蒸汽挥发
不溶于水, 能溶在稀盐酸中 B 组	氮原子上最多只有一个芳香基的胺类, 腈类	沸点高	许多化合物能随水蒸汽挥发
含有氮, 硫或磷等元素的化合物, 不溶于水, 稀氢氧化钠溶液和稀盐酸中 M 组	叔硝基烷, 酰胺, 含有负性取代基的芳胺, 磺酰仲胺, 偶氮, 氧化偶氮物, 亚硝酸酯, 硝酸酯, 硫酸酯和磷酸酯等	沸点高, 许多化合物在大气压下不能蒸馏	有些化合物能随水蒸汽挥发
不溶于水, 稀氢氧化钠溶液和稀盐酸中, 但能溶在浓硫酸中 N 组	高级醇, 醛, 酮及酯类	沸点较高	其中相对分子质量小的, 一般能随水蒸汽挥发
不溶于水, 稀氢氧化钠溶液, 稀盐酸及浓硫酸中 I 组	脂肪烃, 芳香烃以及它们的卤素衍生物	具挥发性	能随水蒸汽挥发

从上表中可以看到, 含有两个功能团的化合物, 一般极性增强, 挥发性就减弱。因此可用水蒸汽蒸馏法将单功能团的化合物

与多功能团的化合物分开。例如，醋酸与草酸；乙醇与乙二醇，苯甲酸与邻苯二甲酸都是这样。各组的前者可随水蒸汽蒸出，而后者则不能。但有一些邻位的二取代芳香族化合物，如邻-硝基苯酚，邻-羟基苯甲醛（水杨醛）和其它邻位二取代物，由于它们分子内能形成氢键，使化合物的极性降低，导致其挥发性的增大。因此，也可借水蒸汽蒸馏法，将它们与它们的对位异构体分开。

例如：



8.3.3 利用各组分化学性质的差别进行分离

8.3.3.1 成盐反应法

酸性和中性化合物的混合物，可以用稀碱溶液提取。使酸性组分成盐后溶于水中，从而与中性组分分开。若混合物中含有碱性组分，则可用稀酸提取。使碱性组分成盐后，溶于水中，并与其它组分分开。

例：硝基苯和苯胺。这两种化合物的沸点太接近。用分馏法不易完全分开。最适合的办法是加稀盐酸进行提取，苯胺与酸作用生成盐而溶于水中，与难溶于水的硝基苯分开。然后将苯胺盐酸盐的水溶液碱化使苯胺析出。再用乙醚提取，于水浴上蒸去乙醚，将苯胺层干燥后，蒸馏能得到纯粹的苯胺。

又例：苯甲醛和苯甲酸。在稀的碳酸钠溶液中，苯甲酸成钠盐后溶于水，用乙醚提取苯甲醛，可使两者分开。苯甲酸钠盐溶液酸化后，再用乙醚提取，蒸去乙醚，可回收苯甲酸。这两个化合

物都能随水蒸汽挥发,因此,不能够用水蒸汽蒸馏法来使它们分开。

以上二例介绍的是一般情况,不能看成固定不变的规律。重要的是要根据具体情况进行分离。例如 α -萘胺与 α -萘酚的混合物,前者呈碱性,后者呈弱酸性,按理用上述加酸或加碱的方法都能将它们分离,实际上用盐酸来萃取的方法却行不通,因为 α -萘胺的盐酸盐在水中的溶解度很小,不能与 α -萘酚分离,只能用稀碱萃取的方法,才能将它们分开。对都是酸性的化合物,还可以利用酸性强弱的不同来分离。例如,苯甲酸与 α -萘酚,前者的酸性较强,后者较弱,可用弱碱碳酸钠溶液萃取苯甲酸,使其成为钠盐而溶于水,而 α -萘酚则不与弱碱反应,这样能顺利地分离了。

8.3.3.2 特殊反应法

浓硫酸可以用来分离一些中性化合物。例如溴苯与正丁醚的混合物,当用浓硫酸处理时,前者不溶于浓硫酸,而后者成钡盐后能溶于浓硫酸中。据此,可将它们分离。分离后,用水稀释硫酸溶液,使其中的钡盐分解,重新析出的正丁醚,因不溶于稀酸中,可以回收。

在应用浓硫酸时,应该注意它能与许多有机物发生加成,聚合与磺化反应。虽然浓硫酸经常可以用来分离一些为其它方法难以分离的混合物,但考虑到浓硫酸具有强烈的氧化性和脱水性等破坏能力,所以在非必要时,一般不宜选用。

此外,又如芳烃与烷烃或环烷烃的混合物。常借发烟硫酸来分离。芳烃经发烟硫酸处理,变为极性很强的芳香族磺酸,能与烷烃或环烷烃分开。再用过热水蒸汽处理芳香族磺酸,水解后,重新变回原来的芳烃。对烷烃和环烷烃,一般可用它们的沸点差别,用分馏来分离。

有些化合物,本身不具有酸碱性,但可通过特殊的化学反

应,将其变为具有酸性,碱性或盐类基团的衍生物。例如苯和苯甲醛的混合物,可用亚硫酸氢钠与醛作用,生成羟基磺酸钠而溶于水,苯不能反应,用分液漏斗将它们分离,水层中的羟基磺酸钠加酸水解,可得到原来的苯甲醛。

分离伯胺和叔胺,除用典型的兴斯堡方法外,还可用乙酰氯或苯甲酰氯与伯胺反应,生成中性的酰胺,而叔胺不起作用,可用稀酸溶液将它萃取出来。酰胺经水解后,可得到原来的伯胺。

从上述种种二元混合物的分离中,我们已清楚地认识到,混合物的分离并没有固定不变的程序系统。只有根据具体的不同对象,采取适当的方法,才能达到分离的目的。

多元混合物的分离,完全可以根据分离二元混合物的原理,针对不同的对象,选择不同的方法,灵活应用,才能顺利地进行各个组分的分离。

根据混合物在水中溶解性的不同,多元混合物可分为水溶性多元混合物和非水溶性多元混合物二类。现将它们的分离顺序及方法叙述于后。

8.4 水溶性多元混合物的分离

水溶性多元混合物可分为液体和固体两类。若液体混合物在初步检验中表明有挥发性溶剂存在,则取 20mL 混合物在水浴上蒸馏,直至没有液体蒸出,蒸出的挥发性溶剂另行鉴定。残余物溶于水后,按下述处理固体混合物的方法进行鉴定。

分离步骤一:酸性溶液的蒸馏和挥发性酸性及中性化合物的分离。

取固体混合物 10g 溶于 75mL 水中。若混合物是液体时,取蒸去挥发性溶剂后的残余物 10g 用 75mL 水稀释。若混合物是水溶液时,则取相当于含溶质 10g 的量,并稀释到 75mL。上述

溶液用 20% 硫酸酸化至刚果红试纸呈蓝色,使所有酸性化合物的盐分解后,游离出来。如果有不溶解的酸性组分析出,滤出后予以鉴定。

将酸性溶液进行水蒸汽蒸馏,直到馏出液出现混浊或不显酸性,或收集 100mL 馏出液。在后一种情况下,如果经蒸馏后的溶液减少到原来体积的四分之一时,再加些水。蒸馏后的残余液留待步骤二进行分离。

蒸出液中,可能含有随水蒸汽挥发的中性化合物和酸类及酚类。在馏出液中,加入稍过量的 10% 氢氧化钠溶液,然后再蒸馏到所有挥发性有机物都蒸出为止。必要时,可借测定馏出液的折射率或用特殊的化学试剂(如用 2,4-二硝基苯肼检验羰基化合物)来确证蒸馏是否完全。保留蒸出液(S_1),用步骤四进行分离。

蒸出挥发性中性化合物后的碱性溶液,冷却后用稀硫酸中和至酸性,再添加过量的固体碳酸氢钠,使溶液呈弱碱性后,用 20mL 乙醚提取两次,合并乙醚提取液,蒸去乙醚,对剩余的酚类或烯醇类化合物予以鉴定。然后用稀硫酸仔细地把呈弱碱性的碳酸氢钠溶液酸化,如有酸性化合物析出,用 20mL 乙醚提取两次;如果酸化后得到的是澄清的溶液,进行蒸馏,并收集水溶性挥发性酸的馏出液,按有机酸进行鉴定。

分离步骤二:碱溶液的蒸馏。

除去挥发性酸性和中性化合物后,留下的溶液用 10% 氢氧化钠处理使呈碱性。如有固体析出,滤集后予以鉴定。将碱溶液进行蒸馏,直到没有挥发性碱性化合物馏出为止。此时馏出液不再混浊或对 pH 试纸不显碱性。在蒸馏期间,如果溶液变得过浓时,可再加入适量的水,(蒸完后的溶液(S_2))留作步骤三进行分离用)。如果挥发性碱性化合物是不溶于水的,用 20mL 乙醚提取两次,蒸出乙醚后,鉴定所得到的碱。水溶性胺可用异氰酸酯

予以鉴定,最好是将碱蒸馏液浓缩,前半部分的馏出液予以单独收集。

分离步骤三:不能随水蒸汽挥发的化合物。

步骤二剩下的碱性溶液(S_2),可能含有水溶性的非挥发性的酸性、碱性和中性化合物。加稀硫酸于碱性溶液(S_2)至刚果红刚好呈酸性,蒸发至干,残余固体用沸的无水乙醇进行萃取,当不溶性盐置于钢匙上,在火焰中灼烧时,无炭化的痕迹,即表示萃取完全。

分离步骤四:随水蒸汽挥发的中性化合物。

步骤一得到的溶液(S_1)中,含有水溶性中性化合物,其浓度通常是很小的。最好通过蒸馏予以浓缩一次,蒸出液收集到原来溶液体积的三分之一或二分之一,必要时可以重复蒸馏第二次。加固体碳酸钾使浓缩的蒸出液达到饱和,中性化合物通常可被盐析出来。如果出现中性化合物液层,将其分离。加固体无水碳酸钾于此液层(它常含有较多的水分),如果又形成一水层,分出水层,有机层中,再加无水碳酸钾,鉴定得到的中性化合物。

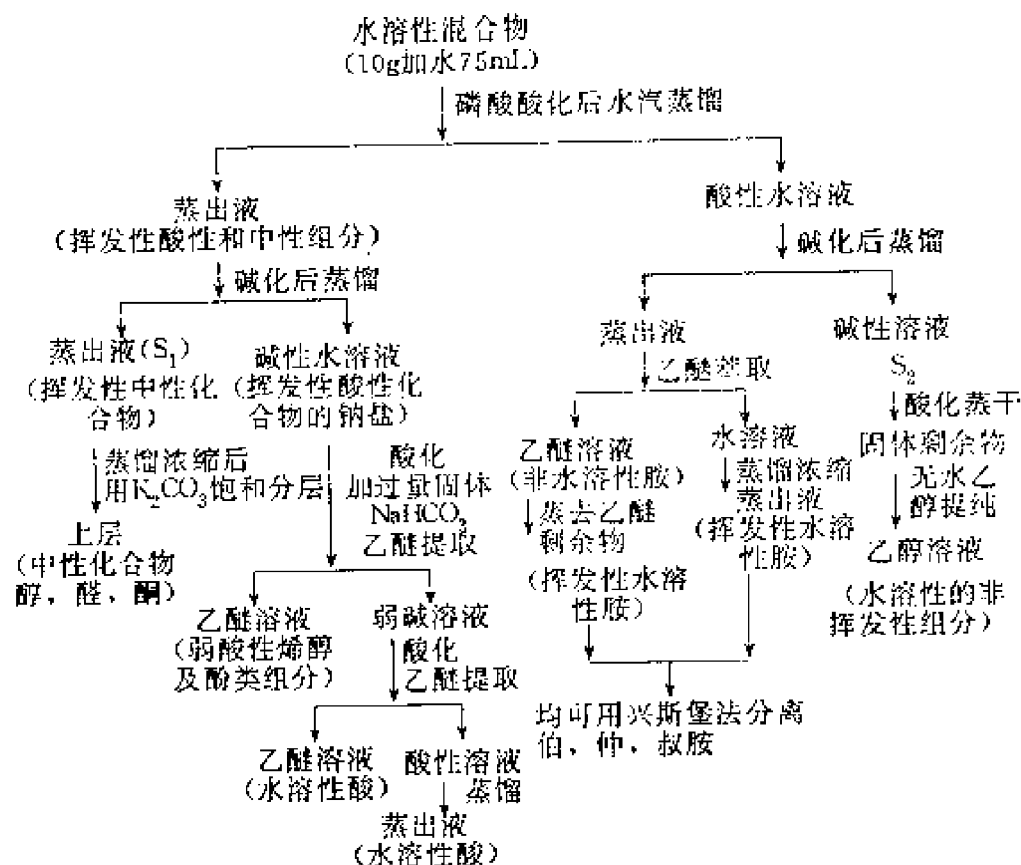
在分离步骤中,用磷酸代替硫酸更为合适。

注意:某些中性化合物(如甲醇)不能被碳酸钾盐析出来,蒸馏上述碳酸钾饱和水溶液,通常能得到相当纯的有机化合物或者至少有足够高的浓度,能直接用来制备某种衍生物。

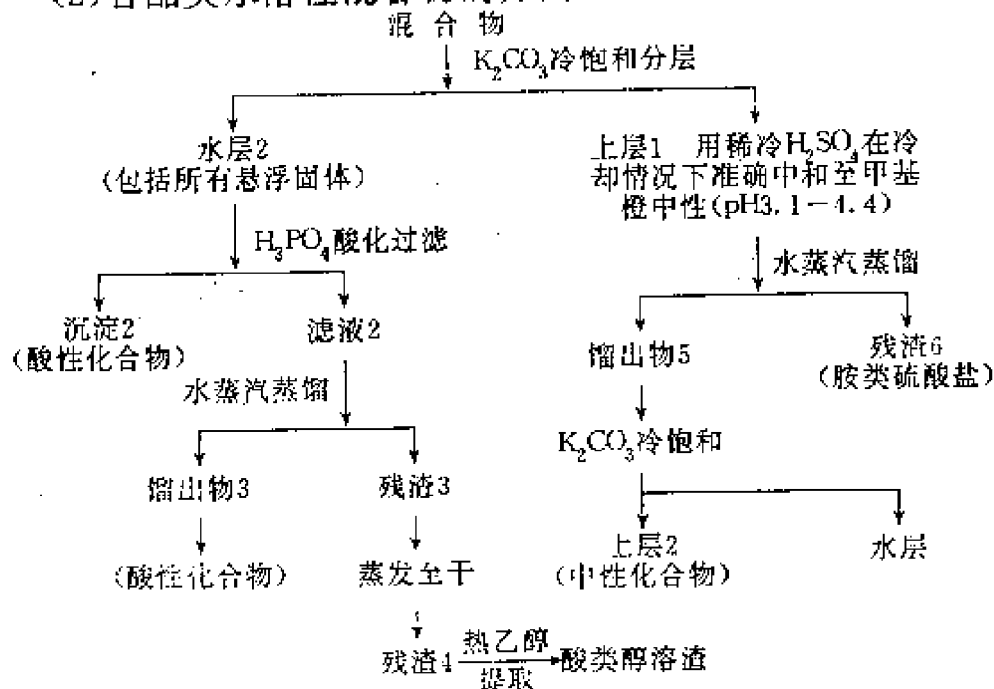
以上所述步骤,可归纳为一简单图表,表示分离水溶性混合物的通用顺序。

(1)固体水溶性混合物的分离:

注意:下述分离过程中,若用磷酸代替硫酸更好。



(2) 含酯类水溶性混合物的分离:



若混合物中不含酸性组分, 则分离可从上层1开始。

8.5 非水溶性多元混合物的分离

若非水溶性混合物为液体。取 25mL 液体置于 50mL 蒸馏瓶中,配备好蒸馏装置,在沸水浴上加热蒸馏至没有液体馏出,蒸出液再进行蒸馏。若重蒸液是单一的组分,则以通常的方法予以鉴定。残余物溶于乙醚,其比例为 1 份固体混合物溶于 5 份乙醚中。

分离步骤一:酸性和两性组分的提取和分离。

取 10g 固体混合物(或液体混合物,在水浴上蒸去挥发性溶剂后的残余物 10g)加 50mL 乙醚或其它适合的非水溶性溶剂(如氯仿,二氯甲烷等)。如果有不溶物,经砂芯漏斗过滤,并用少量乙醚洗涤。滤出的固体,另行予以鉴定。

将乙醚溶液(或乙醚滤液)置于小分液漏斗中,用 5%氢氧化钠萃取三次,每次用 15mL,直至酸性组分全部萃取出来,剩下的乙醚溶液(I)留作分离步骤二用。合并 5%氢氧化钠萃取液,用 15mL 乙醚洗涤一次,弃去乙醚液。用稀硫酸中和碱萃取液使呈酸性,然后加入稍过量的固体碳酸钠或在碱萃取液中通入二氧化碳达到饱和。

将上述碳酸氢钠溶液用 20mL 乙醚提取二次。提取可能存在的酚类和烯醇类化合物。乙醚提取液蒸去乙醚后,残余物进行弱酸性组分酚或烯醇的检验。

剩余的碳酸氢钠液用稀硫酸中和至刚果红试纸呈酸性,此时,如有固体析出,滤集。滤液或酸化了的溶液,用 20mL 乙醚提取二次,保留水溶液(AB),将蒸去乙醚后剩余的酸(如果是固体)和前面滤集的固体合并,并鉴定强酸组分。

水溶液(AB)用稀氢氧化钠溶液中和至接近中性。在水浴上减压蒸发至干,固体残余物用 20mL 热乙醇提取,蒸去乙醇后的

剩余物,作两性组分的鉴定。乙醇提取后的残渣,用钢匙取少量置火焰中灼烧,若无炭化现象,表明为无机盐。

分离步骤二:碱性组分的提取。

乙醚溶液(I)用5%盐酸提取三次,每次用15mL,余下的乙醚溶液(I)用于分离中性组分。合并酸的提取液,用10mL乙醚洗涤,并弃去乙醚洗液。用10%氢氧化钠溶液把酸提取液中和至碱性,如果析出碱性组分,用乙醚提取,蒸去乙醚,鉴定碱性剩余物,用乙醚提取后的碱性水溶液,通过蒸馏回收可能存在的挥发性水溶性胺,另予鉴定。

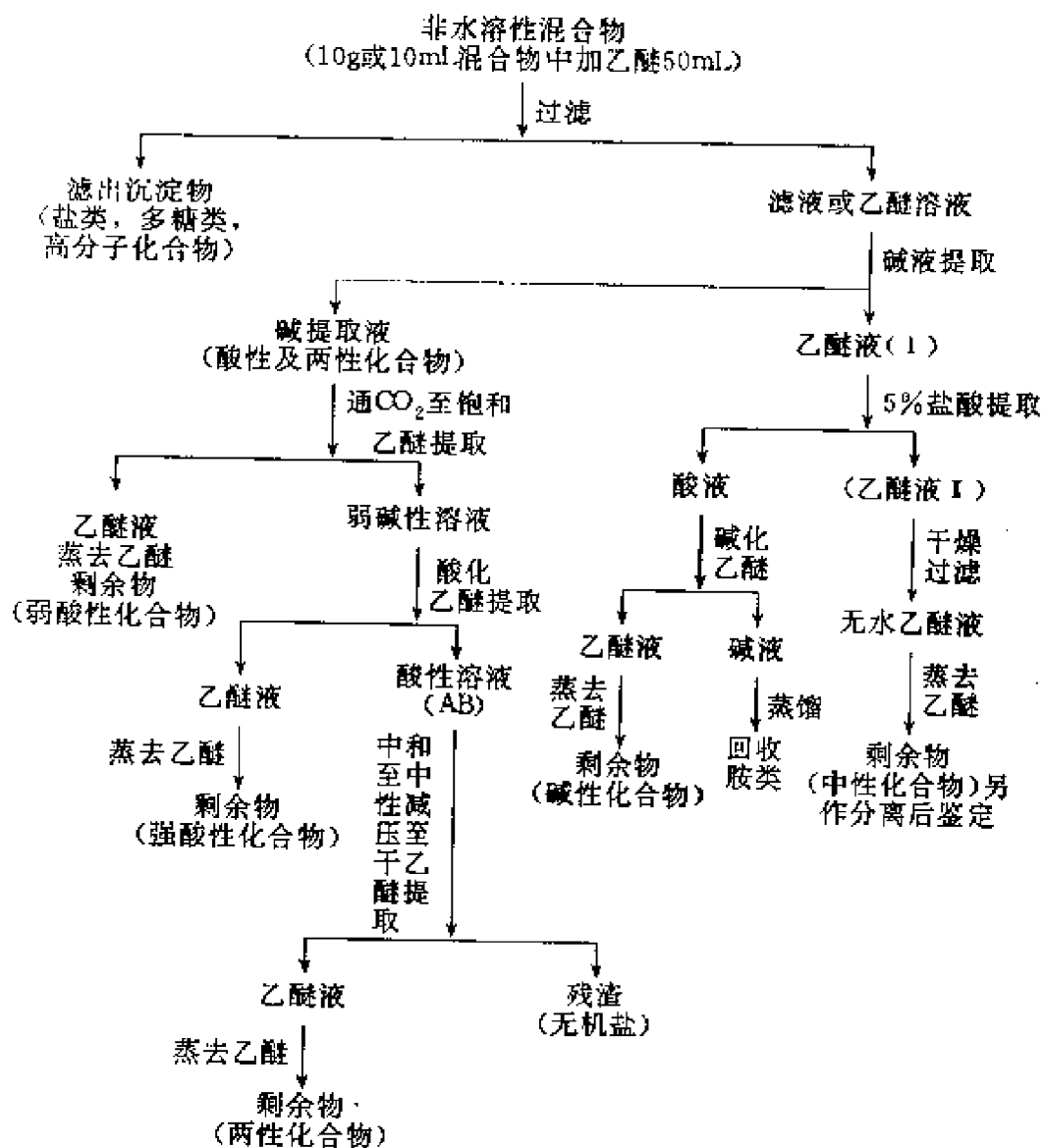
分离步骤三:中性组分的分离。

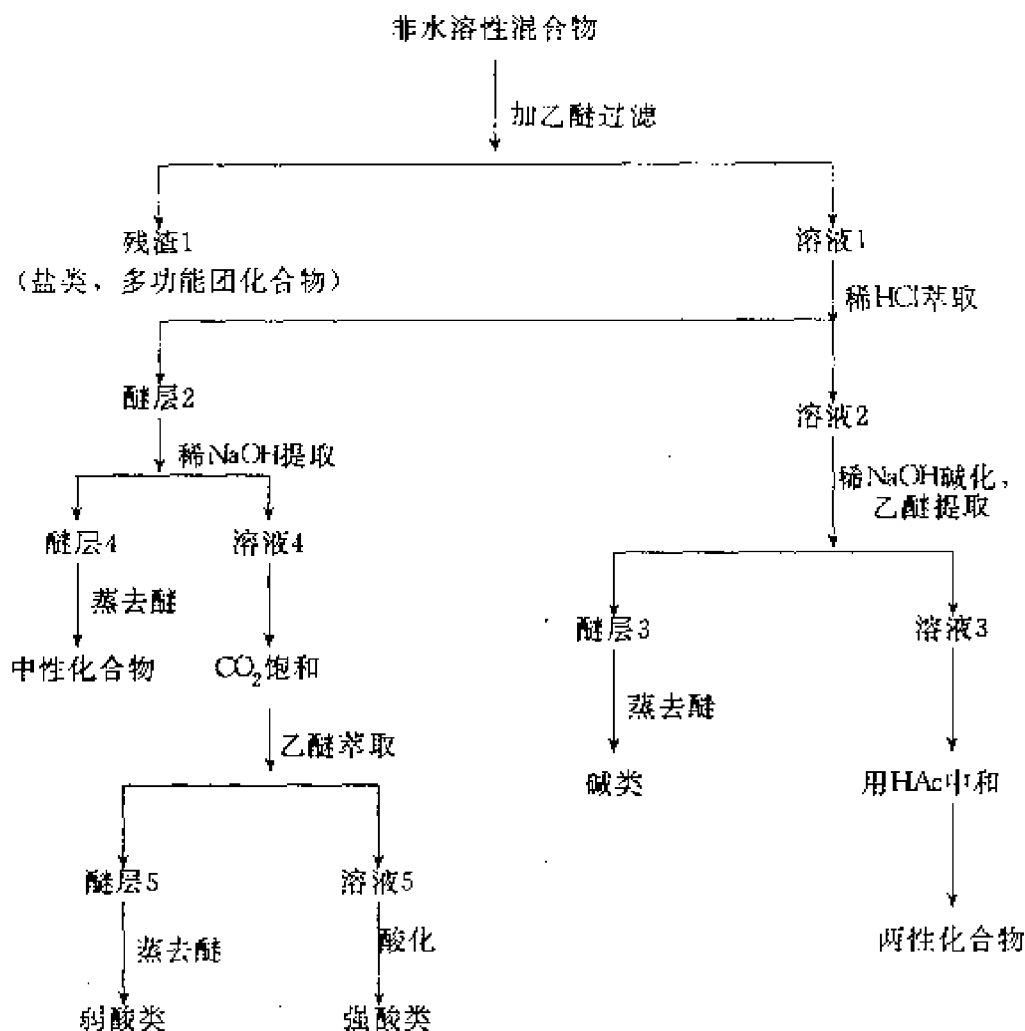
步骤二酸提取后剩下的乙醚溶液(I)应该只含有中性化合物。如饱和烷烃、环烷烃、不饱和烃、芳烃、卤代烃、醇、醛、酮、酯、酸酐、醚、缩醛、缩酮、内酯、硝基、亚硝基、偶氮化合物、腈、砜等,加入少量无水硫酸镁干燥、过滤,蒸去乙醚,如有残余物留下,表明有中性组分存在于混合物中。取小部分试验其在浓硫酸中的可溶性,如果上述残余物能溶于硫酸,将硫酸溶液慢慢地注入水中,注意是否能得到任何别的化合物。如果得的剩余物为一混合物,则根据其挥发性,在非反应性溶剂中的溶解性的差异及其与其它试剂反应的不同,设计试验步骤,以进行各组分的分离。

上述分离非水溶性混合物的步骤简要地列表如下,如果混合物为液体,挥发性溶剂应预先除去。

分离非水溶性混合物的通用顺序,可采用下列两种方法:

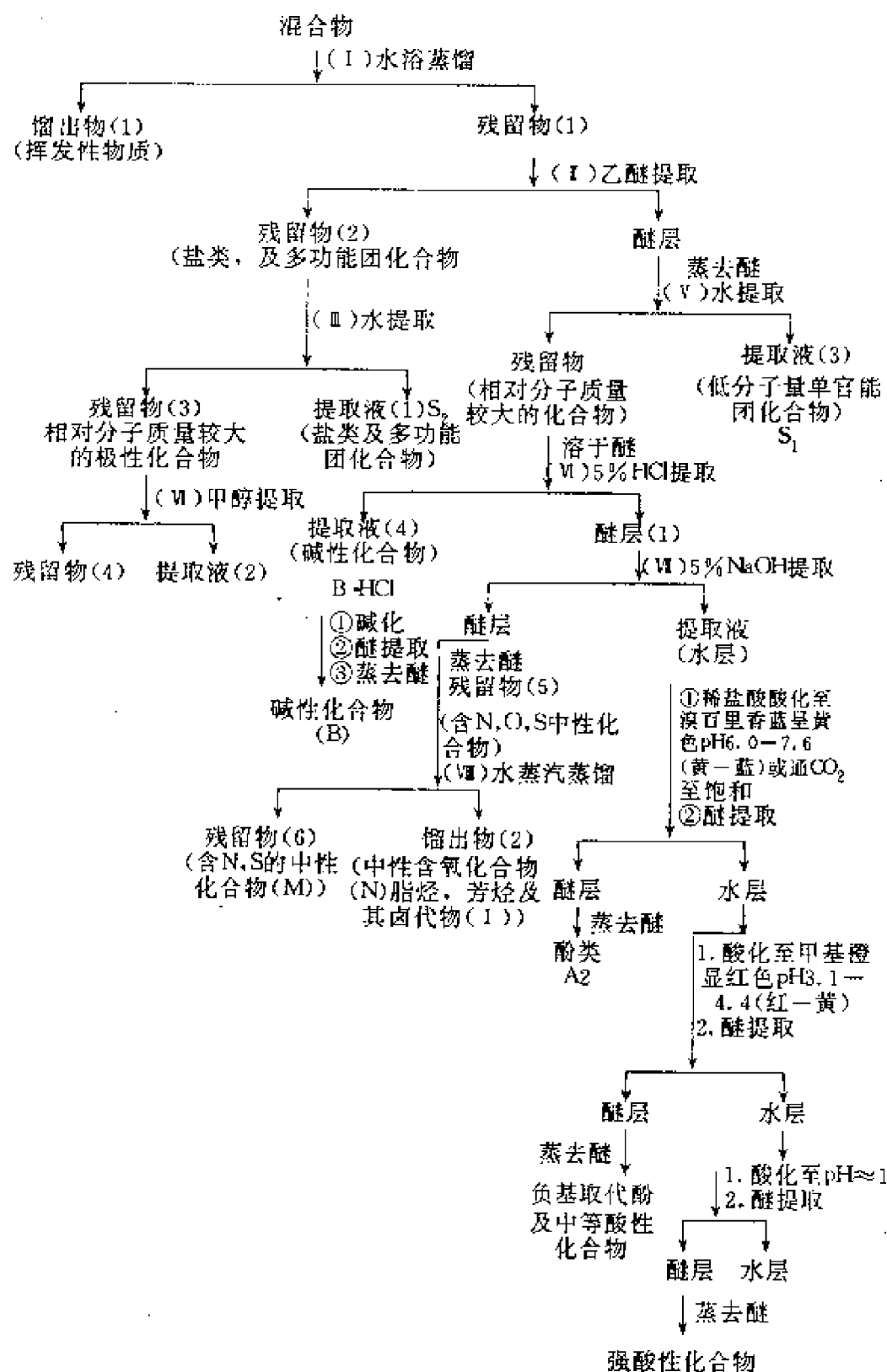
分离方法之一:





8.6 部分水溶性和非水溶性混合物的分离

综合上述水溶性混合物的分离方法和非水溶性混合物的分离方法的原理和步骤,归纳出下列对部分水溶性混合物和非水溶性混合物分离的一般顺序,供在实际工作中参考和采用。



复习思考题

1. 分离混合物,一般采用哪些方法?
2. 指出分离下列二个组分混合物的满意方法?
 - ① N,N-二甲基苯胺和间-硝基苯胺;
 - ② 苯甲醛和水杨醛;
 - ③ 环己酮与醋酸;
 - ④ 正丁醇和二丙胺;
 - ⑤ 苯甲酸和邻-甲苯酚;
 - ⑥ 对-硝基苯酚和邻-硝基苯酚。
3. 用流程图的形式,表明下列各组混合物的分离步骤:
 - ① 对-二甲苯,苯胺,苯甲酸。
 - ② 苯甲醛,叔丁醇,对-硝基甲苯,苯乙酸。
 - ③ 乙醇,丙酮,乙酸,乙醛及二乙胺和乙醚。
 - ④ 苯,2-萘酚,水杨酸,二苯胺,邻-氨基苯甲酸。
 - ⑤ 苯酚,对-氯苯氧基异丁酸及对-氯苯氧基异丁酸乙酯。
 - ⑥ 环己烷,对-甲苯胺,喹啉,2-氯-4-氨基苯甲酸,间-甲苯酚,3-硝基-5-溴苯甲醚。
4. 列出下列反应后可能存在的化合物。(包括未作用的原料,主要产物及副产物),然后以满意的流程图,表明分离这些混合物的方法。
 - ① 用氯仿、苯酚及氢氧化钠合成水杨醛;
 - ② 用糠醛与浓氢氧化钠作用合成呋喃甲酸和呋喃甲醇。
 - ③ 用醋酸与正丁醇、浓硫酸反应合成乙酸丁酯。
 - ④ 用铁粉、盐酸还原硝基苯制苯胺。
 - ⑤ 在无水三氯化铝催化下用溴乙烷与苯作用制乙基苯。
 - ⑥ 从邻-氨基甲苯,经重氮化反应后,与氯化亚铜作用制备邻-氯甲苯(桑德迈尔反应)。
5. 水溶性混合物,乙酸,乳酸,正丙醇,六氢吡啶如何分离?
6. 非水溶性混合物,氯苯,N,N-二甲基苯胺, β -萘酚,苯甲醛如何分离?
7. 部分水溶性和非水溶性混合物乙二醇,乙醇,丙酸,吡啶,苯甲酸,二甲苯,硝基苯及 α -萘酚等如何分离?

9 有机元素定量分析

9.1 元素定量分析概述

有机元素定量分析是研究有机化合物的最基本和最重要的手段之一。对于在文献资料中还没有记载的新有机化合物进行分析时,除作元素定性分析外,还需作元素的定量分析。因为元素定性分析只能了解新有机化合物各组成元素的种类;通过元素定量分析才能知道新有机化合物各组成元素的百分含量。经计算其组成比方可确定新有机化合物的实验式,再配合测定新化合物的相对分子质量和功能团的定量分析数据,才能求出化合物的分子式和推导它的结构式。在有机化学工业生产中,则通过元素定量分析来检验原材料或成品的纯度,所以有机元素定量分析对推动有机化学的发展和有机化学工业的生产具有十分重要的意义。

自 1830 年德国化学家李比希利用氧化铜作催化剂,奠定了定量测定有机物中碳和氢的重量分析法以来,其它的元素定量分析也逐步得到了发展。例如:1830 年法国化学家杜马创立了气量法测定有机氮的方法。

为了适应当时生产发展的需要,满足快速分析的要求,1883 年凯达尔建立了以容量法为基础的操作简便、快速的测定有机氮的新方法。1860 年以后,又相继建立了有机物中卤素和硫的定量分析法。在前人研究工作的基础上,1911 年奥地利化学家普莱格(F. Pregl)运用库尔曼(Wm. H. F. Kulmann)研制成功的

微量天平建立了一套系统的有机微量定量分析方法,并于 1912 年出版了这方面的专著,为本学科的发展奠定了基础。由于他在这方面的贡献而荣获 1923 年诺贝尔化学奖金。

20 世纪 20 年代到 60 年代,是有机微量化学分析的蓬勃发展时期。各国化学家在这方面开展的研究工作极为活跃,出版了微量化学专业期刊和不少专著。一些先进工业国家纷纷成立专业学会,对微量化学分析仪器和样品进行标准化工作,并且将有机微量分析引入大学的教育课程。50 年代到 60 年代,有机元素定量分析有了新的突破,如在碳氢分析中采用高效催化剂,在卤素和硫的测定中采用氧瓶分解法等。近 20 几年来,在原有经典方法的基础上,引入了色谱法、热导法和电化学方法等近代物理方法,并把这些方法,改进为快速自动的仪器分析法。特别是与电子计算机联用,使分析效率大大提高,燃烧分解一次样品可同时测定几种元素。有机超微量分析和痕量分析的研究工作在这一时期也出现了兴旺发达的趋势。

一般有机元素定量分析,主要是测量有机化合物的常见元素。例如:碳、氢、氮、硫和卤素等,本章将着重讨论测定这些元素的基本原理和步骤。

9.2 碳和氢的测定

有机化合物中碳和氢的测定,一般采用燃烧分解法。将有机物的试样在氧气流和催化剂的作用下,经高温灼烧和催化氧化,使试样中的碳和氢分别定量地转变为二氧化碳和水。设法除去干扰元素后,用已称过质量的碱石棉吸收管吸收二氧化碳;无水氯化钙或无水高氯酸镁吸收管吸收水,再称重求得二氧化碳和水的质量后,计算出试样中碳和氢的百分含量。

由此可见,试样中碳和氢的测定,可以分为三个步骤:

9.2.1 试样的燃烧分解

为了定量地测定有机物中碳和氢的含量,首先应使有机物燃烧分解完全。为此,人们对碳氢燃烧法中所采用的催化剂和燃烧的方法进行了大量的研究工作。

9.2.1.1 催化剂

在经典的碳氢燃烧分析中,采用氧化铜作为催化剂。它是一种可逆性的催化氧化剂,当有机物在高温下与氧化铜反应时,氧化铜部分地被还原成低价氧化物,同时此低价氧化物又立即被气流中的氧气活化成氧化铜。值得指出的是,氧化铜不仅在氧气流中而且在非氧或混有少量氧的惰性气流中,依然具有这种可逆性。这样为在惰性气流中进行燃烧分解,以及同时测定碳、氢、氮创造了有利条件。实验证明,多孔状的大颗粒(10—20 筛目)氧化铜具有很强的氧化性能。

四氧化三钴也是一种高效催化氧化剂。它是由氧化钴和三氧化二钴混合组成的,也是一种可逆性氧化剂。它在氧气流中,在较低的温度下就具有很强的催化氧化效能。例如,在 345℃ 时就能使甲烷定量地氧化完全。其工作温度以 600℃ 为宜,但在温度高达 850℃ 时,仍具有良好的氧化效能,并且工作寿命较长。对含氟、磷、砷等的有机物,燃烧后生成的氧化物也有较强的抗干扰能力,但是,四氧化三钴吸收卤素和硫的能力不如高锰酸银的热解产物。

另一类催化氧化剂是金属氧化物的银盐(如钒酸银、铬酸银、钨酸银、高锰酸银等)的热解产物,这类氧化剂的特点是除具有很强的催化氧化性能外,还能高效地吸收卤素和硫等干扰元素。其中应用最多的是高锰酸银的热解产物,它是一种带金属光泽的黑色粉末。据研究,此热解产物在 760℃ 以下时,组成比为:锰:银:氧=1:1:2.6~2.7(一般写成 AgMnO_2),其内部结构为:金属银成原子状态,均匀地分散于二氧化锰晶格表面的缺

陷之中,形成活性中心,因此形成了很强的吸收卤素和硫的能力。

热分解产物中的二氧化锰在 500℃时,就具有很高的催化氧化性。若温度大于 600℃,则容易分解,颜色变成褐红色,且氧化效能降低。在常用的工作温度 500℃—550℃时,对某些难分解的试样,例如:含硅、硼和硫等有机化合物的氧化不易完全。因此,在目前采用的燃烧分解法中,多使用混合型的催化剂。例如:四氧化三钴和高锰酸银的热解产物联用。氧化性前者较后者强,但后者较前者能更有效地吸收卤素和硫等干扰元素,这样彼此取长补短,协同作用,有利于碳和氢的测定。实践证明,几种催化剂混合联用,确是一类行之有效的性能优良的催化氧化剂。

9.2.1.2 燃烧方法

分解有机物的方法,最早采用燃烧管分解法。将试样和适当的催化氧化剂,放在燃烧管中加热分解,分解产物借助氧气流慢慢地赶入催化剂填充区,在那时完成氧化作用。由于当时使用的催化剂效能较低,因此,约束了氧气的流速和燃烧的速度,所以燃烧管分解法所需分析时间较长。

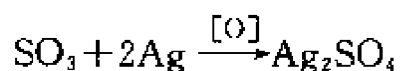
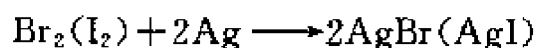
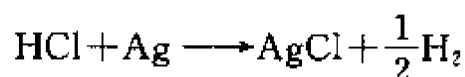
真空燃烧法:将试样在抽空的密封燃烧管中,借助于填充的氧气铜催化剂进行燃烧分解,然后打开燃烧管,导入氧气,烧尽试样,并把燃烧产物送到吸收系统中,进行碳、氢的定量测定。本法适用于易爆和易挥发的试样及含氮有机物中碳和氢的测定。

空管燃烧法:在无填充催化剂的空管中,在高温时,加快氧气流速(50mL/min),将试样燃烧。常用的方法是将试样装在一个一端开口,另一端封闭的玻璃套管中,套管置于燃烧管中,使套管开口端背向氧气流,而朝向燃烧管末端,然后以与氧气流相反方向移动加热器加热试样,这样,使试样在氧气不足的情况下,首先迅速气化和热解,再通以 50mL/min 的快速氧气流,使裂解产物氧化。本法的最大优点是燃烧速度快,效果好;缺点是

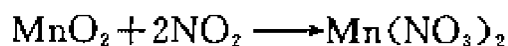
小套管在装样时,其表面容易吸收水汽,干扰氢的测定。另外应防止试样在受热分解时,产物冲出套管,引起燃烧分解氧化的不完全。

9.2.2 干扰元素的消除

在碳和氢的测定中,有机物中的硫、氮和卤素是最常见的干扰元素,它们燃烧后的产物均为酸性化合物,能被碱石棉吸收,干扰碳的测定。例如:有机卤化合物在燃烧过程中,氯通常生成氯化氢;溴和碘除生成溴化氢和碘化氢外,还生成游离的溴和碘;有机硫主要生成硫的氧化物,它们均能与高锰酸银热解产物中的银原子反应,吸收后分别生成卤化银和硫酸银,从而能避免干扰。



含氮有机化合物在燃烧时,生成氮和氮的酸性氧化物。氮的酸性氧化物可被高锰酸银热解产物中的二氧化锰吸收,生成硝酸锰。



燃烧中产生的一氧化氮,在氧气流中,首先被氧化成二氧化氮,然后也被二氧化锰吸收,以消除干扰。

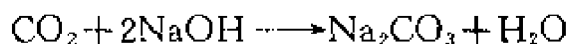
9.2.3 燃烧产物的测定

碳和氢两元素的燃烧产物是二氧化碳和水。测定时,先用吸收剂吸收后,再以重量法来进行测定。

9.2.3.1 吸收剂

二氧化碳的常用吸收剂是碱石棉,它是一种浸有浓氢氧化钠溶液的石棉粉,经干燥后,粉碎成20—30目的颗粒使用。当二氧化碳通过碱石棉时,与碱石棉中的氢氧化钠反应,生成碳酸盐

和水。



水的常用吸收剂有无水氯化钙、无水硫酸钙、硅胶、无水高氯酸镁和五氧化二磷等。其中以无水高氯酸镁最好,吸收容量达本身质量的 60%,且使用期较其它吸收剂为长,吸收水后,其体积缩小,不致堵塞吸收管,因此,它已成为被普遍采用的吸收剂。

9.2.3.2 称重和计算

在分析过程中,将装有吸收剂的吸收管前后称重,分别求得二氧化碳和水的质量,然后通过下列计算,求出碳和氢在有机物中的百分含量。

(1)求有机物中碳的百分含量

二氧化碳中碳的百分含量是:

$$\frac{12}{44} \times 100\% = 27.27\%$$

所以有机物中含碳的百分率是:

$$\text{C}\% = \frac{x}{w} \times 27.27\%$$

其中 x 为有机物燃烧后生成二氧化碳气之质量(毫克), w 为有机物的质量(毫克)。

(2)求有机物中氢的百分含量

水中氢的百分含量是:

$$\frac{2.016}{18.016} \times 100\% = 11.19\%$$

所以有机物中氢的百分含量是:

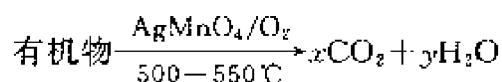
$$\text{H}\% = \frac{y}{w} \times 11.19\%$$

其中 y 为有机物燃烧后生成水的质量(毫克)。

实验 52 碳和氢的测定(重量法)

一、原理

1953 年前捷克斯洛伐克化学家柯尔柏,利用高锰酸银的热解产物作催化氧化剂,在 500℃—550℃的硬质玻璃燃烧管中,使有机物在氧气流中加热分解,其中的碳和氢定量地转变为二氧化碳和水。



分解后生成的二氧化碳和水,分别用碱石棉和高氯酸镁或无水氯化钙吸收,吸收前后质量之差,即为二氧化碳和水的质量。经换算后,即可求出碳和氢在有机物中的百分含量。

本法的优点,是催化剂用量少,效率高,一般填充 35—40mm 即可。工作温度低(500℃—550℃),在操作温度下,对硫、卤素和磷等元素的燃烧产物具有很强的吸收能力。对氟的燃烧产物也有部分吸收能力。这是由于分散状态的金属银原子,具有很强的表面活性,具有特强的催化效能和吸收能力,因此,在分析多元素的有机物时,不需要在燃烧管内另填吸收剂,这一点,是其它任何方法,如催化燃烧法或空管燃烧法所不及的。

二、仪器

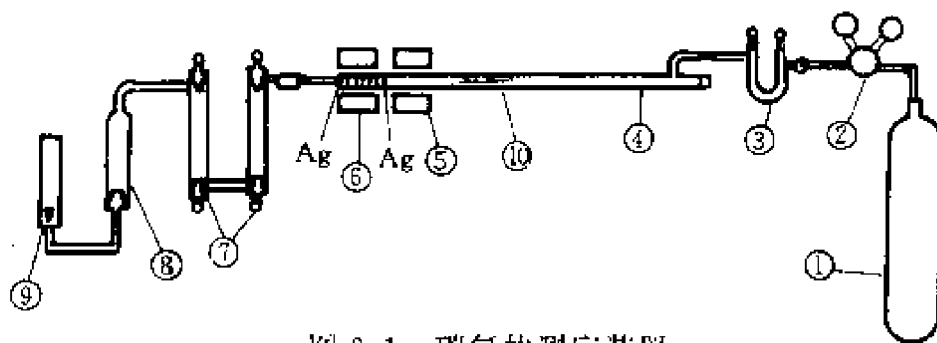


图 9.1 碳氢的测定装置

- | | | |
|--------------|----------|--------------|
| 1. 氧气瓶 | 2. 氧气调节器 | 3. 计泡计和 U 形管 |
| 4. 燃烧管 | 5. 移动电炉 | 6. 固定电炉 |
| 7. 吸收管 | 8. 保护管 | 9. 转子流量计 |
| 10. 铂舟和石英小套管 | | |

三、试剂

1. 高锰酸银热解产物的制备

取 19.4g 高锰酸银,溶于 400mL 预热至 90℃—100℃的蒸馏水中。在此溶液中加入硝酸银 20.4g,搅拌均匀,立即析出有光泽的高锰酸银结晶,冷却后,用玻璃砂芯漏斗过滤。并以大约 15mL 蒸馏水洗涤粗产品,用 400mL 预热好的水重结晶,将结晶过滤后在 60℃—70℃烘箱内干燥。因高锰酸银在沸水中容易分解,故重结晶时最好用 90℃的热水。取 1—2g 高锰酸银结晶置于 15—20cm 长的试管中,于 120℃电炉内加热,高锰酸银剧烈分解,体积约增加三倍,生成一种灰黑色无定形颗粒,取 10—30 目,将此分解产物在 500℃±50℃电炉内通氧加热 1—2 小时,即可装入燃烧管中使用。

2. 高氯酸镁

分析纯无机高氯酸镁 30—40 目。

3. 碱石棉

20—30 目烧碱石棉。

4. 为吸收氮的氧化物,可以用内吸收法,即在燃烧管末端填充粒状二氧化铅,在 185℃—190℃它可以吸收氮氧化物。外吸收法是在水吸收管及二氧化碳吸收管之间串一个二氧化锰吸收管($\text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)。产物中的一氧化氮在过量氧存在下被氧化成二氧化氮,同样被吸收掉。或在二管之间串一个重铬酸钾-浓硫酸-石英砂(3—5%的铬酸洗液附着在 40 目的石英砂上)氮氧化物吸收管吸收之。此法效果好,若失效,可以从颜色上看出。

四、实验步骤

将仪器按装置图连接好。调节氧气表使氧气流速为 10—25mL/min,堵住整个系统出口(即转子流量计出口),计泡计气泡停止冒出,说明系统不漏气,如还有气泡,则系统漏气,不能进行样品分析。加热燃烧管,通进氧气,1 小时后可进行空白和样品分析。空白试验与样品分析操作相同,只是铂舟内不加样品,每次空白试验吸收管的增重应小于 0.1mg,如空白值太大会影响分析结果的准确度。

分析样品:称取 10—15mg 样品于小铂舟内,小舟放入石英套管内,用玻璃棒将石英套管推入至燃烧管距离移动电炉约 3cm 处(石英套管管口

对着催化剂)塞好进样口,移动电炉开始在套管口约 2cm 处开始加热,慢慢移向小铂舟。(先使样品气化,裂解为小分子化合物),直到铂舟下面停留 5 分钟,然后从铂舟后再来回烧一遍,加热的时间要根据样品分解情况而定。最重要的是尽可能使样品慢慢地分解,当铂舟内留有碳残渣时,必须延长灼烧时间,燃烧完后,移开电炉,关闭吸收管活塞,取下吸收管,放在支架上。

固定电炉的一般温度在 $500 \pm 50^\circ\text{C}$ 即可选用高锰酸银分解产物做氧化催化剂。

吸收管的称量:从燃烧管上取下的吸收管先放在支架上,用洁净的麂皮从上向下逐渐擦拭一遍,再从下向上擦拭一遍(注意:吸收管的支管口部有橡皮塞粉末进入时,要用棉花卷擦干净)。擦好的吸收管连同支架一同放在天平旁,5 分钟后,按上法用天平旁的麂皮再进行第二次擦拭,每次擦拭的顺序和方向应严格一致。擦好后,再将吸收管放在支架上,5 分钟后将吸收管放在天平盘上称重,由吸收管的增重,减去各自的空白值,即得水和二氧化碳的质量。

五、计算

被测有机物中氢和碳的百分含量,可由下式计算:

$$\text{H}\% = \frac{A}{m} \times 11.19 \qquad \text{C}\% = \frac{B}{m} \times 27.27$$

式中 A ——样品燃烧后生成的水的质量(毫克,已减去空白值);

B ——样品燃烧后生成的二氧化碳的质量(毫克,已减去空白值);

m ——样品的质量(毫克)。

为了检验分析方法和操作者,在分析未知物前,常常需要分析标准样品,标样的碳、氢测定值和计算值的绝对误差应小于 0.2%,碳氢分析常用的氧化剂或氧化-催化剂还有线状的氧化铜,粒状的四氧化三钴,粒状的钨酸银,粒状的钒酸银等。

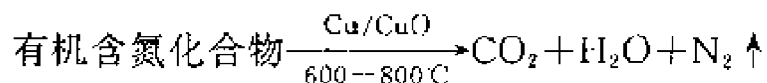
9.3 氮的测定

测定有机物中的氮的方法,通常有两种,即杜马燃烧法和凯

达尔容量法。

9.3.1 杜马燃烧法

有机氮的定量测定,常用的方法之一是杜马燃烧法。此法适用于测定各种类型的含氮有机物。其原理是使含氮有机物在二氧化碳气流中,在氧化铜的催化作用下,于 $600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行热分解。热分解后的产物有二氧化碳、水汽和氮的氧化物。当这些气体随二氧化碳气流通过灼热的金属铜时,氮的氧化物被还原成氮气。



最后将此混合气体导入装有 50% 氢氧化钾溶液的氮量管中,所生成的二氧化碳和水汽,可被浓氢氧化钾吸收,氮气则逸出液面。利用氮量管测出氮气的体积,再根据氮气的体积,换算成标准状态下氮气的质量。最后,即可计算出有机体中氮的百分含量。

9.3.1.1. 仪器

杜马法定氮仪,见图 9.2。

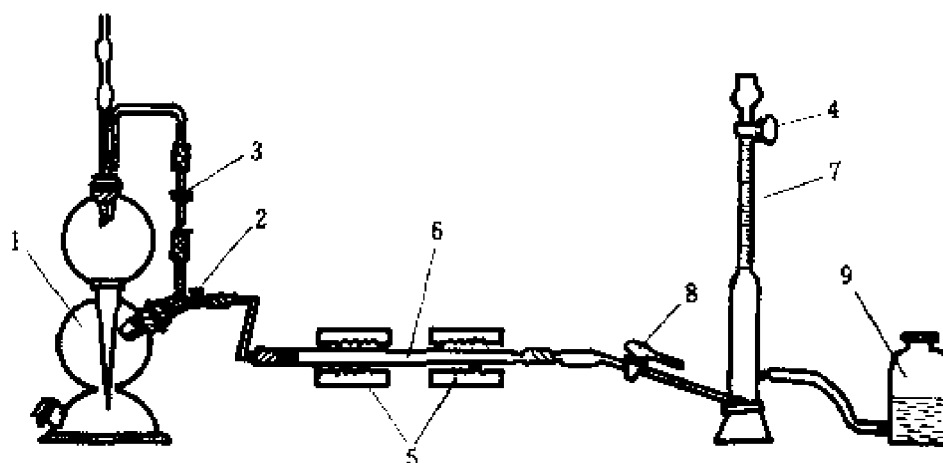


图 9.2 杜马法定氮仪示意图

1—二氧化碳发生器;2,3,4,8—旋塞;5—电炉;

6—燃烧管;7—氮量管;9—水准瓶

(1)二氧化碳发生器。二氧化碳气中不得含有空气或其它不能被氢氧化钾溶液吸收的气体。通常用大理石与1:3的盐酸作用生成二氧化碳。为了除去大理石表面吸附的空气,将大理石敲成直径约1—1.5cm的碎块,用1:3的盐酸浸泡几分钟,以水冲洗后,在水中煮沸10分钟,冷却后移于真空干燥器中,以饱和氯化钙溶液(可以用启普发生器的废液)浸没,真空抽气后,备用。

(2)燃烧管。石英玻璃制成,长520cm,内径10—12mm,尾段长30mm,内径1mm。装管时,首先装酸洗石棉4mm,其次装杆状氧化铜150mm,再依次填充酸洗石棉4mm,还原铜屑40mm,最后装酸洗石棉4mm。每次测定,还要按测定过程所述临时填充。

(3)氮量管。下端管径较大、上端较小的玻璃管,总容积刻度为1.5mL,分度为0.02mL。

9.3.1.2 试剂

棒状氧化铜;

粒状氧化铜:40—100网目;

还原铜屑:4—5mm杆状氧化铜,于燃烧管中,在氢气流中加热还原,密闭贮存,不能长期接触空气;

50%氢氧化钾溶液。

9.3.1.3 测定过程

燃烧管中再填入棒状氧化铜90mm,然后填粒状氧化铜10mm,接上二氧化碳发生器。水准瓶内装满50%氢氧化钾溶液。旋开旋塞2和3,二氧化碳经过燃烧管进入氮量管,排除仪器系统中的空气。提高水准瓶,旋开旋塞4,使氢氧化钾溶液进入氮量管。关闭旋塞4,观察氮量管中气泡微小后,做空白试验。

旋开旋塞4,氢氧化钾溶液充满氮量管,关闭旋塞4。调节旋塞2,使二氧化碳气流的流速为每秒3—4个气泡。15分钟后,氮

量管中气体体积不得超过 0.02mL。在测定过程中,旋塞 8 始终旋开。

精确称取含氮约 1.0—1.5mg 的样品于石英舟中,表面覆盖一层粒状氧化铜,然后推入燃烧管中,距固定填充物约 30mm 处。填入棒状氧化铜约 20mm,粒状氧化铜 40mm,石棉 2mm。接上二氧化碳发生器。旋开旋塞 2、3、4,降低水准瓶,通入二氧化碳,排除系统内的空气。提高水准瓶,使氢氧化钾溶液充满氮量管,关闭旋塞 4。将活动电炉由燃烧管进口处缓慢移动至样品处,停留约 1 分钟,移回进口处,再缓慢移至样品处。15 分钟后,停止加热,旋转旋塞 3,使氮量管侧管和大气相通,调整水准瓶,使瓶内液面和氮量管中液面在同一水平上,读取氮量管刻度、大气压力及温度。

9.3.1.4 计算

$$N\% = \frac{1.251 \times V(1-0.02) \times (P-\delta) \times 273}{m \times 101.325 \times (273+t)} \times 100\%$$

式中 V ——分解样品生成氮气的体积(氮量管读数),毫升;

P ——测定时的大气压力,千帕斯卡;

δ ——气压计在 0℃时的校正值;

t ——测定时的温度;

m ——样品的质量(克);

1.251——氮气在标准状况下的密度,克/分米³;

0.02——氮量管读数校正值。因为临时填充物吸附的空气、氮量管内壁附着氢氧化钾溶液、氢氧化钾溶液的蒸气压,一般造成氮量管读数产生 2% 的偏高误差。所以在计算时,氮量管读数值应减去 2%,即式中的“0.02”。

9.3.2 凯达尔容量法

在凯氏烧瓶中,加入有机含氮化合物和浓硫酸及催化剂硫

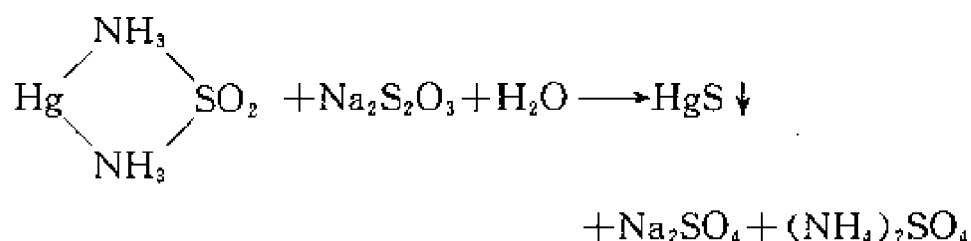
酸铜等。煮沸,使有机物消化分解,其中的碳和氢,分别生成二氧化碳和水,而氮则转变为氨,被硫酸吸收,生成硫酸氢铵。



这个过程,称为“消化”。“消化”过程是很复杂的反应,各种不同的有机含氮化合物,消化时,反应过程并不一致。

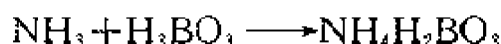
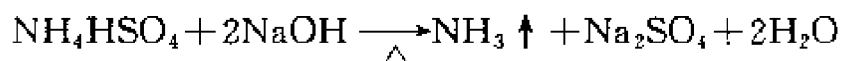
为了提高硫酸的沸点,减少硫酸的损失,加速消化的速度,常常加入适量的无水硫酸钾和催化剂。

硫酸钾会消耗部分硫酸,生成硫酸氢钾,而使消化液中硫酸用量不足,因此,硫酸钾用量不可过多。常用的催化剂有:硫酸铜,硒粉,汞,氧化汞,氯化汞,硫酸汞等。可以单一使用,也可混合使用。其中以汞或氧化汞的催化效能最强,但是,用汞或汞化合物作催化剂时,在消化过程中,会产生不挥发的硫酸铵汞。为此,消化完后,要加入硫代硫酸钠溶液,使它分解,并将汞沉淀。



因此,对不用汞类催化剂能完全消化的有机含氮化合物,尽可能不用汞催化剂,以便简化操作。容易消化的有机化合物,一般使用硫酸钾,硫酸铜和硒粉等混合催化剂,就能得到满意的结果。

消化分解完成后,加入过量的碱,进行碱化,然后进行水蒸汽蒸馏,蒸出的氨气,可用4%的饱和硼酸溶液吸收。



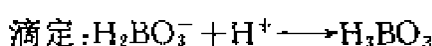
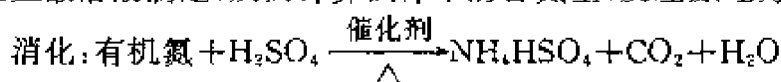
生成的硼酸铵是一种两性化合物,根据酸碱滴定的原理,只能选用强酸标准溶液如盐酸来进行滴定。

消耗的盐酸的量与氮的量相等($n_1 = n_2$),所以,根据标准盐酸溶液的消耗量($C \cdot V$)可以计算出氮的百分含量。此外,也可用标准盐酸溶液来吸收馏出的氨水,然后,再用标准碱溶液来滴定剩余的盐酸,从而计算氮的含量。

实验 53 氮的测定(凯达尔容量法)

一、原理

本法是将含氮有机物在凯氏烧瓶中用浓硫酸与催化剂加热分解(消化)。使试样中的氮转化变成硫酸氢铵。反应液碱化后,析出的氨借水蒸汽蒸出。并用饱和的硼酸溶液吸收,以甲基红-溴甲酚绿混合液作指示剂,用标准盐酸溶液滴定,从而计算试样中的含氮量,反应原理为:



二、装置与试剂

仪器:

- (1)微量凯氏定氮仪器一套
- (2)10mL 酸式滴定管一支
- (3)凯达尔烧瓶(煮解瓶)

装置:

- (1)煮解装置(图 9.3a)
- (2)水蒸汽蒸馏装置(图 9.3b)

试剂:

- (1)浓硫酸:比重 1.84,分析纯;
- (2)硫酸铜及硫酸钾混合物:由三份无水硫酸铜和一份无水硫酸钾混合;
- (3)硒粉:化学纯;
- (4)40% 氢氧化钠;
- (5)饱和硼酸溶液,在 100mL 水中加入 5g 硼酸,加以振荡,静置,取上清液使用。

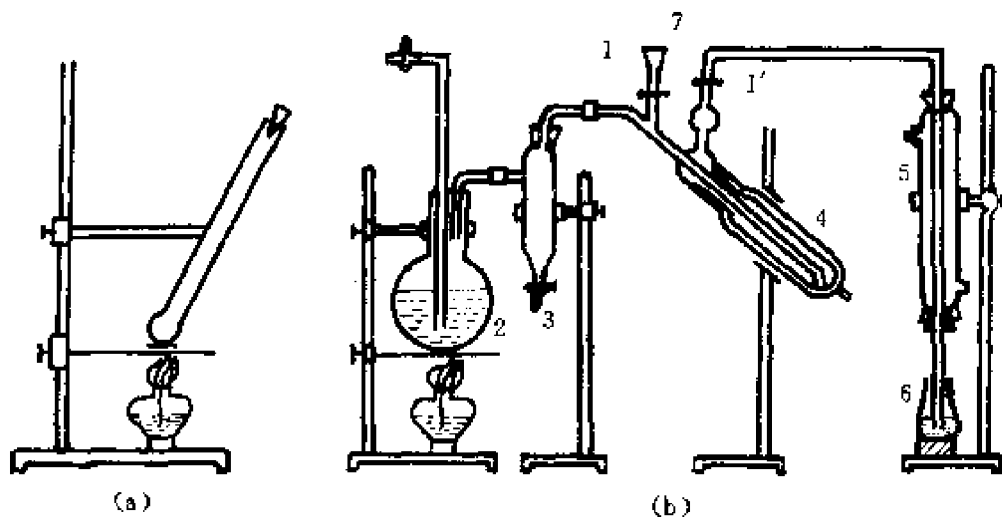


图 9.3 凯达尔容量法定氮装置

- | | | |
|------------|-----------|---------------|
| (a) 煮解装置 | | (b) 水蒸汽蒸馏装置 |
| 1, 1' — 导管 | 2 — 蒸汽发生瓶 | 3, 7 — 漏斗 |
| 4 — 凯氏蒸馏瓶 | 5 — 冷凝管 | 6 — 100mL 吸收瓶 |

(6) 30% 过氧化氢；

(7) 0.025mol/L 标准盐酸溶液：取 2mL 浓盐酸加入 1000mL 水中，混合均匀后，用无水碳酸钠标定；

(8) 混合指示剂：10mL 0.1% 溴钾酚绿的乙醇溶液与 4mL 0.1% 甲基红乙醇溶液混合，贮于棕色瓶中；

(9) 试样：乙酰苯胺或脲素。

三、实验步骤

1. 消化

用长柄称量管精确称取 10—15mg (取样多少可视样品含氮量多少而定，一般以滴定时用 0.025mol/L 标准盐酸量不超过 10mL 为准) 固体样品 (液体样品用毛细管称取加入煮解液后，用玻棒将毛细管压断) 于 50mL 的干燥凯氏煮解烧瓶中。注意在称样时尽可能使样品落入瓶底部，不要粘附在瓶颈的内壁上，加入 15mg 的硫酸铜-硫酸钾的混合物，加 5mg 硒粉，再沿瓶壁慢慢加入浓硫酸 2mL。

放好煮解瓶。呈 65° 角斜置 (见图 9.3a)，用小火缓缓加热，微沸分解样品，至溶液呈透明的黄绿色或无色后。放冷，加蒸馏水 3mL。对难分解样

品,则煮沸半小时后,反应液仍呈深色时,可暂停加热使它冷却后,加入3—4滴30%过氧化氢,然后再加热至呈无色透明。

2. 蒸馏与吸收

仪器装置见图9.3b。在2中加入三分之二体积的蒸馏水,放几粒沸石并加入1—2滴浓硫酸,夹住导管1的弹簧夹,松开导管1'的弹簧夹,将2下的加热电炉(或喷灯,煤气灯)热源接通。待水沸腾后,使蒸汽通过全部仪器5—10分钟,将仪器冲洗干净。(冲洗仪器的操作可在样品进行煮解时同时进行)。

然后,将前面稀释并冷却后的煮解液,从漏斗7倒入蒸馏瓶4中,用蒸馏水2mL淋洗煮解瓶。洗下的水也倒入蒸馏瓶中,如此淋洗两次。6中加入10mL饱和硼酸溶液,指示剂4滴,并使冷凝管末端浸入液面下(注意防止在实验过程中发生倒吸现象)。再从漏斗7加入40%氢氧化钠溶液10mL,蒸馏水2mL,然后将2加热,将1的弹簧夹夹紧进行水蒸汽蒸馏,至蒸出蒸馏液约30mL,用湿润的pH试纸检验是否有 NH_3 ,若已无 NH_3 逸出,则将冷凝管末端脱离吸收液面,继续蒸馏1—2分钟后,用蒸馏水吹洗冷凝管末端,洗下之液体仍流入6中,蒸馏至此结束,停止加热,使蒸馏瓶中的溶液回吸到漏斗3中,立即打开3下的活塞。当溶液流完,立即关闭活塞,打开1、1'弹簧夹,于蒸馏瓶上端的漏斗7中加入热蒸馏水5mL,关闭1,使溶液回吸至3中,如此冲洗蒸馏瓶两次。最后在另一干净的6内加入适量的蒸馏水。按同样方法。使其倒吸于4中后再吸入漏斗中。将4内壁冲洗干净。仪器洗净后准备下次蒸馏用。

3. 滴定

将6中的吸收液。用0.025mol/L标准盐酸滴定,到达终点时,指示剂由蓝色变为粉红色。

4. 空白实验

用完全相同的手续与试剂用量,进行两次空白试验,取平均值,从每次样品的滴定值中减去空白平均值,即为样品滴定所消耗标准盐酸溶液的体积。

四、计算

$$N\% = \frac{V \times C \times 14.01}{m} \times 100$$

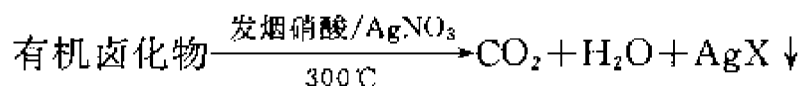
式中 C ——标准盐酸的浓度,摩尔/升;

V ——样品所消耗标准盐酸的体积,毫升(已扣除空白值);

m ——样品质量,毫克。

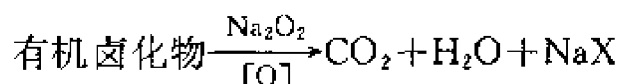
9.4 卤素的测定

测定有机化合物中卤素的方法较多,常用的方法有卡里乌斯(Garius)封管法。此法用发烟硝酸作氧化剂,在硝酸银存在时,于密闭管中,在 300°C 左右灼烧分解样品,碳和氢分别被氧化成二氧化碳和水,卤素转变为卤离子后与银离子作用,生成卤化银沉淀。



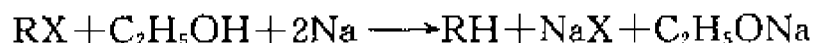
经过滤,洗涤,干燥,称重后,即可计算出卤素在有机物中的百分含量。此法适用于任何类型的有机卤化物,但过程复杂,加热时,有爆炸的危险,因此,生产上较少采用。

过氧化钠分解法,是使有机卤化物和过氧化钠在镍弹中共同熔融时,被氧化分解,卤素转变成卤离子后,再用重量法或容量法来定量测定。



本法对任何类型的有机卤化物都可应用,而且操作过程也较简单,但是,需使用特殊设备,不易推广。

斯切潘诺夫(A. B. Степанов)法是用乙醇和金属钠作用,产生新生态的氢,还原分解含有活性卤素的有机化合物,生成卤化钠,用硝酸酸化后,以重量法或容量法来进行测定。

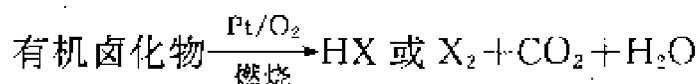


本法只适用于含有活性卤素的有机物,不适用于卤素直接和苯环相连的卤化物。

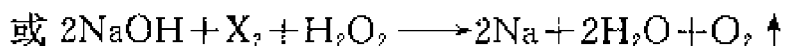
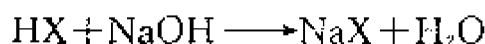
上述三种方法,总的来讲,操作过程比较复杂,不适宜于生产上的广泛应用,所以,应用越来越少。

现代测定有机化合物中卤素的方法,是 1955 年薛立格 (Schoneger) 创立的氧瓶燃烧法。由于它的操作过程简便,快速,而且易于掌握,所以应用范围日益广泛。

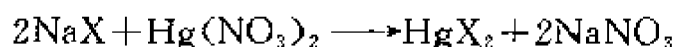
本法在元素定性分析中,也作过介绍,其反应的实质是将有机卤化物包在无灰滤纸内,点燃后,立即放入充满氧气的锥形瓶中,以铂丝作为催化剂,进行燃烧分解,卤素转变为卤化氢或者卤素。



生成物用过氧化氢的氢氧化钠溶液进行吸收。



加热至沸腾,除去过量的过氧化氢,用稀硝酸酸化至溶液的 pH 值约 2 左右,然后用高氯酸汞或硝酸汞标准溶液滴定,汞离子与卤离子作用,生成几乎不电离的卤化汞,当有微量的汞离子存在时与指示剂二苯偶氮碳酰肼(又名二苯卡巴腓)作用,生成紫红色的络合物,表示达到终点,根据消耗标准汞盐溶液的量,计算出有机物中卤素的含量。



一般情况下,有机氯化物,燃烧分解时,完全转变为氯化氢,因此用碱液吸收即可,但是,有机溴化物和有机碘化物,在燃烧分解时,除生成卤化氢外,还有部分被氧化转变成单质的溴和碘,所以,必须在碱吸收液中加入过氧化氢作为还原剂,使它们还原为溴离子和碘离子。现在一般以过氧化氢的碱溶液作为氯、溴的吸收液。而以硫酸肼作为碘的吸收液。

对高卤化合物的分解,除可在滤纸中加助燃剂外,也可用酸

性的亚硝酸钠或碱性的硼氢化钠溶液作吸收液,使游离的卤素完全还原,强碱性的亚硫酸钠对于含有三氯甲基的难分解的液体有机物,也能有效地进行还原。

有机氟化物,通常很难分解完全,所以不能用一般的方法测定。

本法除测定有机物中的卤素外,已推广到有机物中硫、磷、硼和砷等元素的测定。

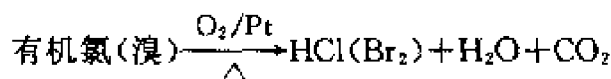
实验 54 氯和溴的分别测定(氧瓶燃烧法)

一、原理

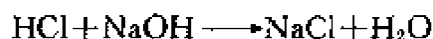
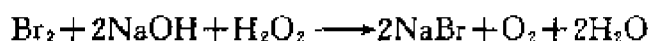
本实验利用标准硝酸汞溶液来测定吸收液中的卤离子,以二苯卡巴腙为指示剂,滴定终点为紫红色。

被测样品的分解,吸收和滴定过程,可用以下反应表示:

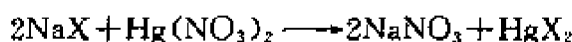
1. 分解



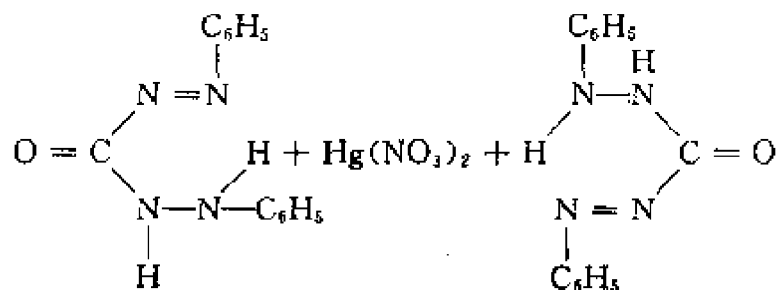
2. 吸收

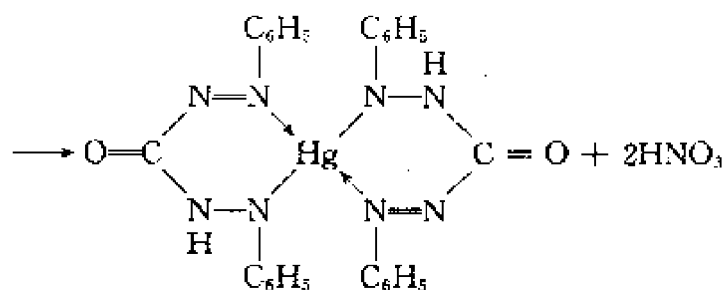


3. 滴定



指示剂的作用:





紫红色络合物

二、仪器

1. 分解瓶

500mL 的硬质玻璃瓶,瓶塞下部有一根 $\phi 0.5-0.8\text{mm}$ 的铂丝网圈(如果只测含氯样品时,可用镍铬丝代替,也能得到可靠的结果,但镍铬丝耐烧寿命较短,易损坏)。铂丝的长短可根据分解瓶塞与瓶底的距离而定(一般以铂丝或镍铬丝的圈距离瓶底 30—40mm 为宜)。分解瓶塞和铂丝的连接方法,如果是空心塞,可将其中部直接拉长 20—30mm 的短棒粘接后再与铂丝相连,分解时注意防爆。

2. 10mL 酸式滴定管一支

三、试剂(均为分析纯)

1. 1% 氢氧化钠溶液; 2. 30% 过氧化氢; 3. 95% 乙醇; 4. 溴酚蓝(0.2% 无水乙醇溶液); 5. 硝酸(1:1, 0.5mol/L, 0.05mol/L, 0.2mol/L)。

6. 二苯卡巴腙: 1% 无水乙醇溶液。此试剂应使用时新配制较好。存放两星期内使用尚可,若放置太久,则终点有时颜色变化不敏锐。近终点时,溶液不是由淡红色→红色→紫色,而是直接出现紫色,红色不明显,则说明指示剂已变质,应重新配制。

7. 0.025 mol/L 硝酸汞标准溶液: 取分析纯硝酸汞 8.76g, 溶于 0.5mol/L 硝酸 10mL 中(天热时应适当加大酸度防止水解,待硝酸汞全部溶解完后,再用 0.05mol/L 硝酸稀释到 1000mL,放置 24 小时后标定)。

标定方法: 用氯化钠标定。取分析纯或基准氯化钠于 105℃ 干燥 4 小时或置于坩埚内大火炒到发出响声后,再炒片刻,置于干燥器内冷至室温,称取 10—15mg 处理过的氯化钠于锥形瓶中,以 25mL 蒸馏水溶解,加入溴酚蓝一滴,用 0.2mol/L HNO_3 调到黄色(pH 约等于 3.2),再过量 3—

5 滴,滴入 8—10 滴新配制的二苯卡巴腓,用上述硝酸汞溶液滴定至紫红色。硝酸汞的浓度按下式计算:

$$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.45 \times V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \times 2}$$

四、实验步骤

1. 准确称取样品 10—15mg,置于无灰滤纸中央,按规定折叠后(如图 9.4 所示),紧扣在铂丝上,滤纸尾部朝下。滤纸大小一般约 2cm 见方,尾宽 0.6cm,长约 2cm。

液体样品可滴入已称重的透明胶水纸(市售工业制图所用胶水纸)制成的小胶囊中的滤纸条上(如图 9.5 所示)再称量,然后用滤纸包裹。

2. 在燃烧瓶内燃烧分解

燃烧瓶内加入 1%氢氧化钠溶液 10mL 和 5 滴 30%过氧化氢溶液,然

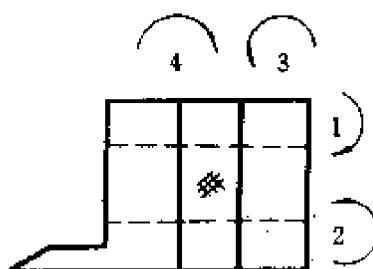


图 9.4 滤纸折叠方法



图 9.5 液样称样用小胶囊制法

后将氧气导管插入燃烧瓶内靠液面的地方。通氧气约 1 分钟,拔去导管,点燃滤纸尾部迅速插入燃烧瓶内,拧紧瓶塞,并小心侧倒分解瓶。为安全起见,在插入瓶塞后,取瓶方式如图 9.6 所示。瓶底向后,注意勿对向他人。此时样品与滤纸在铂催化下,在氧气中充分燃烧,并发出白色亮光(此时燃烧温度可达 1000℃以上)。

如果燃烧后,吸收液中存在黑色小块,则表示分解不完全,必须重做。燃烧后,将分解瓶充分振摇,至白烟消失,然后打开瓶塞(不易打开时,可向瓶颈磨口周围注入少许蒸馏水)。瓶塞取开后,用 16mL 蒸馏水淋洗瓶壁,铂丝及瓶塞。

3. 滴定

将吸收液煮沸到出现大气泡为止,以破坏过量的过氧化氢,冷却后,

加入溴酚蓝指示剂 2 滴,先用 1:1 的硝酸中和大部分碱,而后小心加入 2mol/L 硝酸至溴酚蓝刚呈黄色,再过量 3~5 滴,加入 20mL 95%乙醇,滴入 5 滴二苯卡巴腓溶液。用硝酸汞标准溶液滴定,终点时颜色由黄色到紫红色。

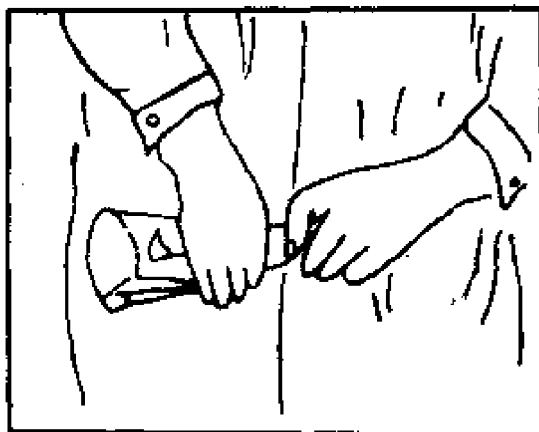


图 9.6 样品分解时取瓶方式

4. 空白试验

除无样品外,操作方法均与样品分析相同。

五、计算

$$\text{Cl(Br)}\% = \frac{2 \times C \times V \times Ar}{m} \times 100$$

式中 $Ar(\text{Cl})$ ——氯的相对原子质量,为 35.45;

$Ar(\text{Br})$ ——溴的相对原子质量,为 79.90;

C ——硝酸汞溶液的浓度;

V ——消耗硝酸汞溶液的体积(毫升,已扣除空白值)。

m ——样品质量(毫克)。

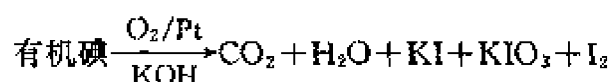
实验 55 碘的测定(氧瓶燃烧法)

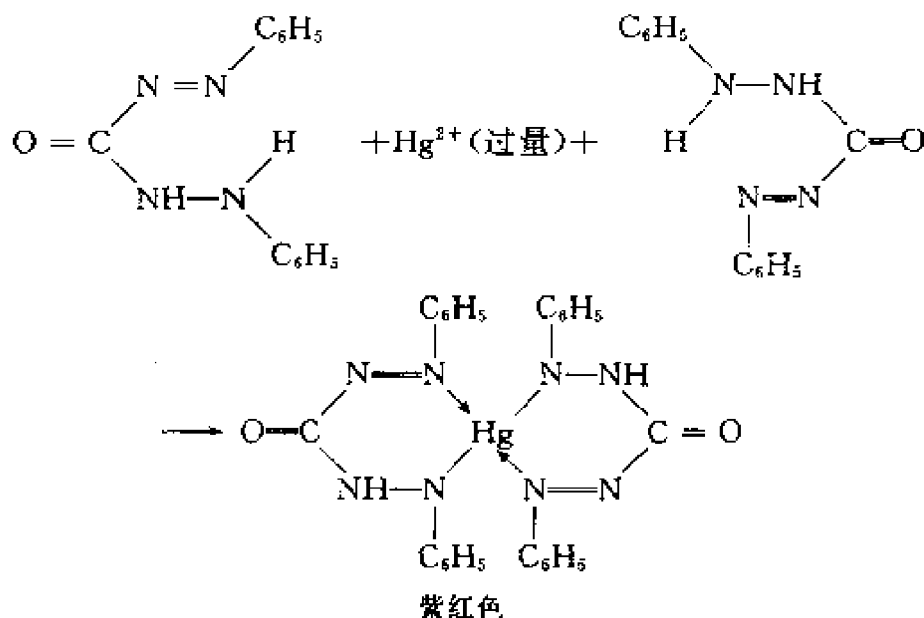
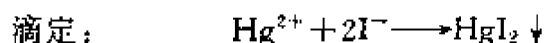
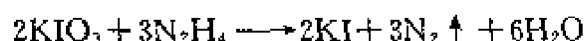
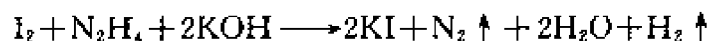
一、原理

实验采用有足够还原能力的肼作为还原剂。由于硫酸肼在空气中稳定,且过量时不干扰终点,因此一般均用硫酸肼作为此方法的还原剂。还原剂也可以和样品一起包于滤纸中燃烧而仅用氢氧化钾溶液吸收,由于样品分解所产生的酸适合滴定环境,故可以不调节溶液的 pH 值,有氯溴共存时,对此法有干扰。

方法的原理可用以下反应表示:

分解与吸收:





使用 80%乙醇为滴定介质时,碘化汞沉淀溶解度增加,而离解度降低,不干扰对终点的观察。络合物在此介质中也更为稳定,从而使终点更为明显。

二、仪器

与测定氯和溴的实验相同。

三、试剂(均为分析纯)

1. 1%二苯卡巴腓乙醇溶液; 2. 溴酚蓝指示剂; 0.2%无水乙醇溶液;
3. 0.25mol/L 氢氧化钾溶液; 4. 0.5mol/L 硝酸溶液; 5. 硫酸肼饱和溶液;
6. 碘化钾(作标定用); 7. 95%乙醇; 8. 0.025mol/L 硝酸汞溶液: 称取
4.38g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于 10mL 0.5mol/L 硝酸中,然后转入
1000mL 容量瓶中,并用 0.5mol/L 硝酸溶液稀释至刻度,放置 24 小时后
标定。

标定方法:用碘化钾标定。准确称取 50—80mg 碘化钾,溶于 10mL 蒸馏水中,加入 40mL 乙醇,加 4 滴溴酚蓝指示剂和 1 滴 0.5mol/L 硝酸,此时溶液呈淡黄色(pH: 3.5±0.5),加入 8—10 滴二苯卡巴腓指示剂,溶液的黄色稍有加深,用 0.025mol/L 标准硝酸汞溶液滴定到紫红色。用相同

条件作空白实验。

$$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{K}_1}}{166.01 \times V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \times 2}$$

式中 m_{K_1} 及166.01质量单位均以毫克计。 $V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ 以毫升计。

四、实验步骤

(详细操作参见实验54实验步骤部分)

准确称取10—15mg碘有机物样品,置于无灰滤纸中包好,紧扣于铂丝上。

另取10mL0.25mol/L氢氧化钾溶液及10—12滴硫酸肼的饱和溶液加入燃烧瓶内,向瓶内通入氧气1分钟。然后,将紧扣于铂丝上的滤纸尾部点燃,立即插入燃烧瓶中,此时,用手紧按瓶塞,防止瓶塞冲出,待样品燃烧完毕,充分吸收后,用40mL乙醇冲洗瓶塞、铂丝和瓶壁。溶液中加入5滴溴甲酚绿指示剂,先用1:1的硝酸中和大部分碱,再滴加0.5mol/L硝酸直至溶液由蓝变黄,然后用0.025mol/L硝酸汞溶液滴定到紫色终点。以同样的条件作空白实验。

五、计算:

$$I\% = \frac{2 \times (V - V_0) \times C \times 126.6}{m} \times 100$$

式中 m ——样品质量,毫克;

C ——标准硝酸汞溶液的浓度;

V ——消耗硝酸汞溶液的体积,毫升;

V_0 ——空白值,毫升。

9.5 硫的测定

有机化合物中硫的测定,在样品的分解上多和卤素的定量测定相似。一般采用氧化法将有机硫化物分解生成硫酸盐,或采用还原法,将有机硫化物分解生成硫化物,再用无机定量分析方法进行测定。

用氧化法分解有机硫化合物时,可采用湿氧化法和干氧化

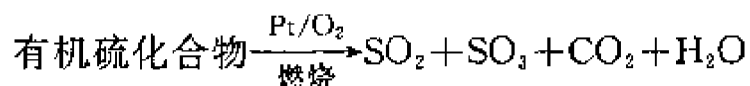
法两种。湿氧化法如卡里乌斯法是在封闭管中,用发烟硝酸与样品一起,在 250—300℃下加热分解 5—6 小时,使样品中的硫被氧化成硫酸根离子,再以硫酸钡重量法或容量法测定,便可计算出有机硫化物中硫的百分含量。

在干氧化法中,以固相法操作比较简单。如氧弹法,在封闭管中,用样品与过氧化钠放在一起加热熔融(一般加入少许高氯酸钾作促进剂),使样品中的硫转变成硫酸根离子,剩余的过氧化钠用水分解。再用无机定量分析的方法测定硫酸根,然后换算成有机硫化物中硫的百分含量。此法操作简便,反应迅速,效果也比较好。对一般有机硫化物的分析测定可以采用此法。

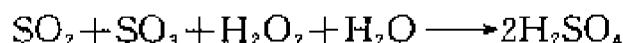
利用还原方法来分解有机硫化物有镍还原法。此法是用活性镍催化剂与样品反应,使有机硫还原成硫化镍,然后加盐酸释出硫化氢,用丙酮的碱性溶液吸收,再用标准醋酸汞溶液滴定,以双硫脲为指示剂,最后求出有机硫化物中硫的百分含量。此方法适用于石油产品中微量硫的测定。

但是,目前普遍采用的测定有机硫的方法是氧瓶燃烧法,方法所用的仪器及实验操作与测定卤素的仪器及操作相同。

氧瓶燃烧分解法的基本原理是用有机硫化物在密闭的、充满氧气的燃烧瓶中分解,使样品中的硫转变成硫的氧化物,碳和氢分别转变为二氧化碳和水。



硫的氧化物用过氧化氢的水溶液吸收,进行氧化还原反应,生成硫酸。



加热除去过剩的过氧化氢,冷却后,加入乙醇,滴入吐啉指示剂[2-(2-羟基-3,6-二磺酸-1-萘偶氮)苯砷酸],用氯化钡或过氯酸钡标准溶液滴定,当溶液中有微过量的钡离子存在时,指示

剂生成玫瑰红色络合物,表示到达终点。

滴定前加入乙醇,主要是降低硫酸钡的溶解度,使沉淀反应快速完成。此外,也使生成的有色络合物的电离度降低,使终点更加敏锐,便于观察。

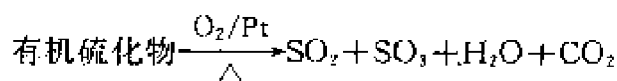
用本法测定硫时,如氮和卤素含量在 20% 以下时不产生干扰,含金属及含磷化合物不能用此法测定。磷在氧化后转变为磷酸,滴定时生成磷酸钡,干扰测定,但可加氧化镁使其生成磷酸镁除去。

实验 56 硫的测定(氧瓶燃烧法)

一、原理

用氧瓶燃烧法测定硫时,样品中的硫转化为硫的氧化物。用含过氧化氢的水溶液吸收,硫以硫酸根形式存在,其反应如下所示。

分解:



吸收:



硫酸根可以用氯化钡标准溶液作为滴定剂,以吐啉及次甲基蓝作指示剂。吐啉在 pH 为 4 时与钡离子生成樱红色络合物,但因终点自黄色转变为樱红色,色泽相近,初学者较难分辨,后经改进,在滴定时除加入吐啉指示剂外,再加入次甲基蓝水溶液作屏蔽剂,这样使终点由浅黄色转变为红橙色。

二、仪器

同氧瓶燃烧法测定氯和溴的实验相同。

三、试剂

1. 3% 过氧化氢溶液; 2. 95% 乙醇; 3. 高氯酸溶液(1mL 72% 高氯酸以水稀释至 25mL); 4. 0.2% 吐啉水溶液; 5. 0.02% 次甲基蓝水溶液; 6. 0.02mol/L 高氯酸钡标准溶液:取分析纯高氯酸钡 6.8g,溶于 20mL 水

中,用 95%乙醇稀释至 1L,加入几滴高氯酸至溶液的 pH 值在 2.5—4.0 之间,用 0.02mol/L 硫酸标准溶液标定浓度。

四、实验步骤

在 500mL 燃烧瓶中,加入 10mL 3%过氧化氢溶液。准确称取有机硫化物样品 10—15mg,包于无灰滤纸中,折好后系于铂丝钩上,滤纸尾部向下,作点火用。

向燃烧瓶内通入氧气 1 分钟,然后,在滤纸尾部点火,立即插入燃烧瓶中,用手按紧瓶塞,防止冲出,这样,样品在铂的催化下,在氧气中充分燃烧分解。

如果燃烧后,有黑色微粒,表明样品未分解完全,必须另外称样,重新燃烧分解。燃烧完毕后,摇动燃烧瓶,至瓶内白色烟雾完全吸收,消失,向瓶塞周围加少量水,缓缓转动瓶塞,放入空气后,打开瓶塞,用少量的水冲洗瓶塞和铂丝,并加热将吸收液浓缩至 5—10mL,冷却后,加入 20mL 95%乙醇,1 滴高氯酸(调节酸度),4 滴 0.2%吐啉指示剂,和 2 滴 0.02%次甲基蓝溶液,用 0.02mol/L 高氯酸钡标准溶液滴定,由淡黄色变为红橙色,即为终点。

在同样的条件下,做一空白测定。

五、计算:

$$S\% = \frac{(V_1 - V_0) \times C \times 32.06}{m} \times 100$$

式中 V_1 ——滴定样品消耗高氯酸钡标准溶液的体积,毫升;

V_0 ——空白测定消耗高氯酸钡标准溶液的体积,毫升;

C ——高氯酸钡标准溶液的量浓度;

m ——样品质量,毫克。

硫的测定,可用硫脲作样品。

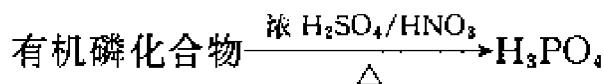
9.6 磷的测定

有机磷化合物中磷的定量测定,是将其中的磷,经氧化转变为正磷酸,然后,采用不同的方法进行测定。

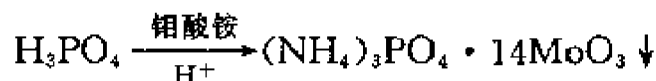
曾用过的方法有过氧化钠弹筒融熔法和封管分解法,但此两法,由于操作麻烦费时,已很少应用。

氧瓶燃烧法,简便快速,但是由于磷在灼烧时,对铂有腐蚀作用,铂丝在用过几次后,即变脆,并逐步断损,虽然可用石英制的夹持器,代替铂丝进行分解,但是,其分解效果不如铂丝。

目前,较简单而且较好的方法,是在凯达尔烧瓶内,使有机磷化合物与浓硫酸和硝酸的混合物一起加热煮沸,使磷氧化转变成正磷酸。



然后,用钼酸铵处理磷酸,使其形成磷钼酸铵沉淀。



最后,以重量法测定,也可用分光比色法测定。

复习思考题

1. 试写出具有下列元素组成的化合物的实验式:
① C: 64.9%; H: 8.1%; N: 12.6%; (其余为氧)。
② C: 41.9%; H: 3.5%; N: 8.1%; Br: 46.5%。
2. 试计算下列化合物中,各元素的百分组成:
① 苯甲酸 ② 肉桂酸酰胺 ③ 1-羟基-8-氨基萘-3,6-二磺酸。
3. 一个化合物,分析后知含有氯 $86.00 \pm 0.9\%$ 。试推测符合这个分析结果的一种化合物。为什么这种可能的化合物为数是有限的?
4. 肾上腺素,是第一个以结晶形式析出和人工合成的激素。它的作用是增加心博力和心博率,以及通过收缩动脉增加血压。0.3660g 这种样品在氧气中燃烧时得 0.7920g 二氧化碳和 0.2340g 水。取 0.5490g 样品用杜马法测定含氮量时,产生的氮气在 27°C 和 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ (750mmHg) 压力下占 74.83mL,计算它的实验式。
5. 一种不饱和烃(A)能与顺丁烯二酸酐反应,反应后的产物,经水解

后得化合物(B)，(B)的定量分析数据：C, 59.30%；H, 5.5%。(B)的中和量为 91 ± 1.9 g(B)能吸收 8.79g 溴，用稀高锰酸钾溶液使(B)氧化，得化合物(C)，(C)的定量分析数据为 C, 43.93%；H, 4.07%；中和量为 61，试求出(A)，(B)，(C)的结构式。

6. 凯达尔容量法测定有机物氮的含量时，若样品中有硝基，亚硝基，偶氮基等基团时，在分解时，可能生成氮的氧化物而损失。应采取什么措施解决分析结果偏低的问题？

7. 氧瓶燃烧法测定卤素时，若样品只有氯元素，吸收液中是否需要加入过氧化氢，为什么？本法开始滴定前，吸收液中加入乙醇溶液的作用是什么？

8. 用杜马法测定硝基苯中的氮含量，所得数据如下：样品取量为 11.40mg，气压 95kPa (712mmHg)，室温 22℃，另氮量计中读数为 1.230mL。试计算样品中氮的百分含量。所得数值与理论值比较，其误差如何？

10 功能团定量分析

10.1 功能团定量分析概述

在有机定量分析中,有机功能团的定量分析比有机元素的定量分析应用得更为广泛。因为前者通常采用容量分析法,不需要使用特殊的仪器和化学试剂,分析过程也比较简便、快速,并且在操作上也易于掌握,所以有机功能团的定量分析,在日常的科研工作中,在工、矿企业的常规分析中更有实用价值。

对有机化合物的功能团进行定量测量,主要能解决两个问题。一个问题是通过有机混合物中某组分的某特征功能团的定量测定,可以确定某组分在混合物中的百分含量。这种分析主要解决工农业生产中原材料、中间体及成品的品质及纯度问题。另一个问题是通过某物质的某特征功能团的定量测定,来求得特征功能团在物质中的含量和数目,据此推测物质的分子结构。这种分析主要解决物质的鉴定和结构的测定等科学研究工作中的问题。

总之,借助功能团的定量测定,不仅可以求得混合物中某组分的含量,而且可以判断某组分的类型及其分子中特征功能团之间的比例,这对验证已知有机物和鉴定未知物也具有实际应用的價值,因此,功能团的定量分析,在有机定量分析中具有十分重要的地位。

10.2 功能团定量分析的反应类型

功能团定量分析的原理,是以功能团的特征化学反应为基础的。在一定的条件下,使试剂与功能团进行定量的化学反应,待反应完全后,测定试剂的消耗量或反应后的生成物的量,也可以测定反应后剩余的试剂的量,然后,经计算求出被测功能团或含有该功能团组分的含量。

消耗或产生酸、碱、氧化剂或还原剂的反应是最常用的反应,因为这些物质比较容易进行定量测定。消耗或产生气体的反应,可以用普通的气体分析法来定量测定;消耗或产生水分的反应,可以用费歇尔(Fischer)试剂法进行定量测定;产生固体生成物的反应,可以用重量法定量测定,对个别的情况,也可用重量法测定反应后剩余的固体试剂。其它还可以利用金属离子的络合显色反应,进行比色测定。

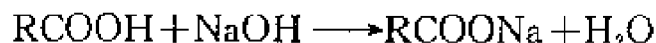
总之,在功能团的定量测定中,应考虑所选用的一切测定方法,必须反应快速,能在短时间内定量完成。对测定操作,要求简便快速,对被测物质要容易测定等。

现将有机功能团定量分析中较常用的主要化学反应类型,根据定量分析的方法,举例说明如下。

10.2.1 酸碱滴定反应

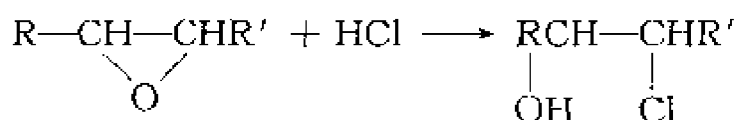
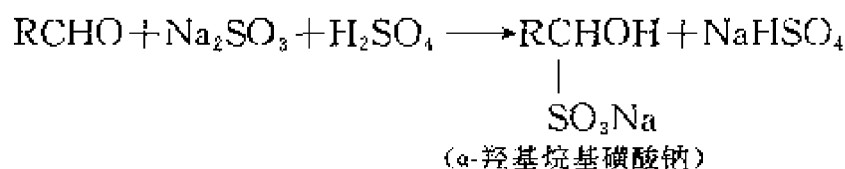
10.2.1.1 酸量滴定法

(1)用标准碱溶液直接滴定。例如:羧酸、磺酸等较强的有机酸,在适当的溶剂中,可以用标准碱溶液直接滴定。

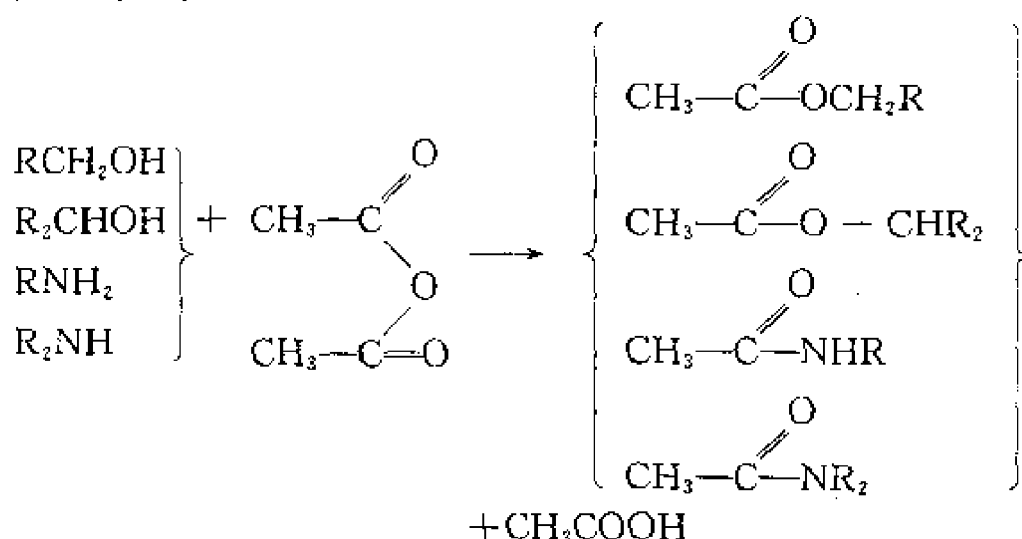


(2)用标准碱溶液滴定剩余过量的试剂。例如,醛与亚硫酸钠和硫酸的反应, α -环氧化合物与盐酸的反应等,待反应完全

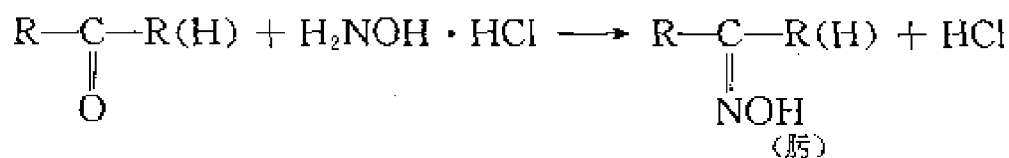
后,用标准碱溶液滴定剩余过量的硫酸或盐酸。



又如伯醇、仲醇和伯胺、仲胺与乙酸酐乙酰化后,剩余过量的乙酸酐需经水解后,用标准碱溶液滴定。(包括乙酰化反应后,产生的乙酸在内)。



(3)用标准碱溶液滴定反应中产生的酸。例如羰基化合物与羟胺盐酸盐反应后释出盐酸;含活性氢的炔化物与硝酸银反应后,释出硝酸,可以用标准碱溶液滴定盐酸和硝酸。

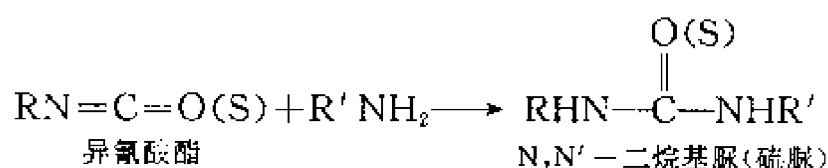


10.2.1.2 碱量滴定法

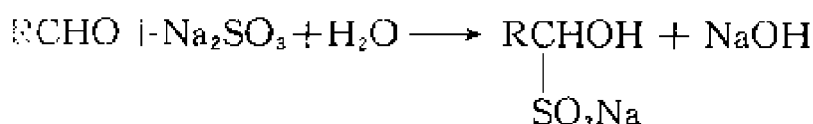
(1)用标准酸溶液直接滴定。例如,胺类(伯、仲、叔),吡啶,喹啉等,在适当的溶剂中,可以用标准酸溶液直接滴定。



(2)用标准酸溶液滴定剩余过量的试剂。例如,酯类用碱经过皂化反应后。用标准酸滴定皂化后过量的碱。异氰酸酯或异硫氰酯与丁胺反应完全后,用酸标准溶液滴定剩余过量的试剂(胺):



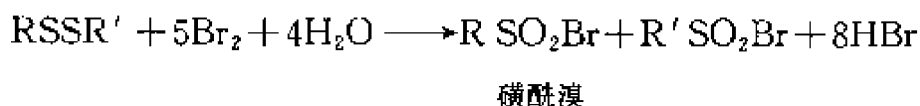
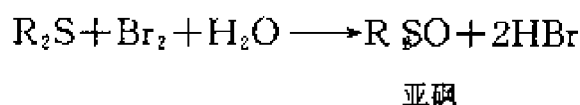
(3)用标准酸溶液滴定反应后产生的碱。例如,醛与中性亚硫酸钠反应释出氢氧化钠,可用标准酸溶液滴定。



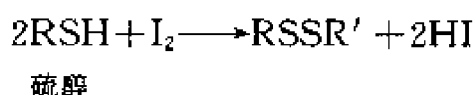
10.2.2 氧化还原滴定反应

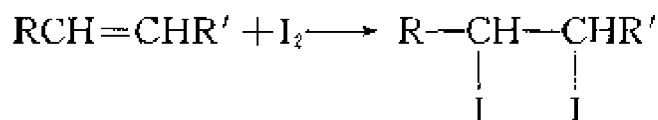
10.2.2.1 消耗或产生氧化剂的反应

(1)用标准氧化剂溶液直接滴定。例如,硫醚、二硫化物在适当的溶剂中,可以用标准溴溶液直接滴定。

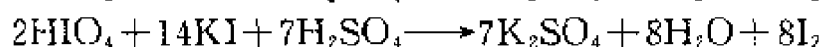
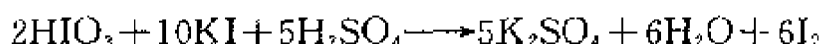
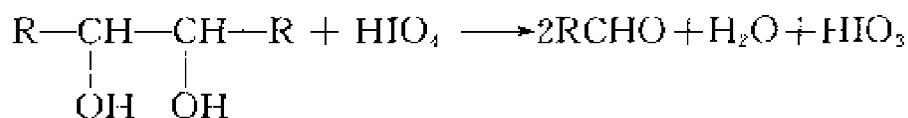


(2)用标准还原剂溶液滴定过量的氧化剂。如硫醇,可以用碘氧化,烯类化合物可以用碘的乙醇溶液加成等反应,当反应完全后,用硫代硫酸钠的标准溶液滴定剩余的碘:



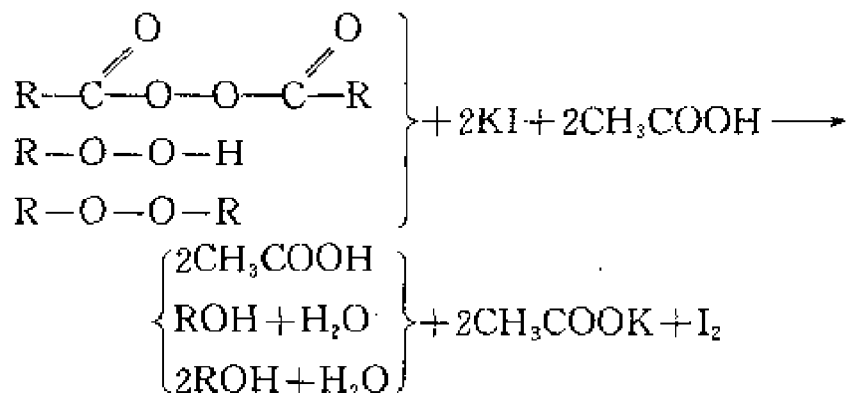


又如,邻位的二元醇或多元醇,可以先加入过量的高碘酸,反应后,再用还原剂测定反应中产生的碘。



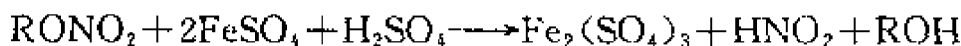
(剩余)

(3)用标准还原剂溶液滴定产生的氧化剂。如过氧化物,可以用碘化钾还原,释出的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

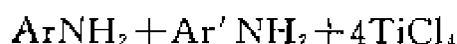
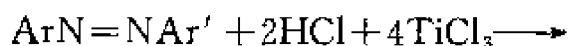
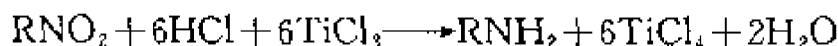


10.2.2.2 消耗或产生还原剂的反应

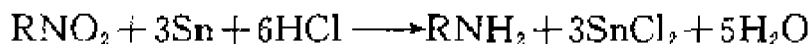
(1)用标准还原剂溶液直接滴定。这种方法很少使用,如硝酸酯可以用硫酸亚铁标准溶液直接滴定。



(2)用标准氧化剂溶液滴定过量的还原剂。例如,硝基化合物,偶氮化合物等,可以用三氯化钛还原,过量的试剂,可以用硫酸铁铵标准溶液滴定。

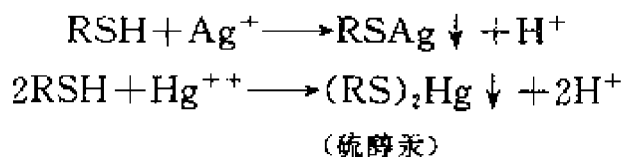


(3)用标准氧化剂溶液滴定产生的还原剂。如硝基化合物,当用金属锡还原后产生氯化亚锡,可以用碘标准溶液滴定。

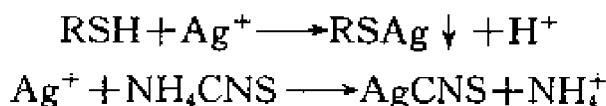


10.2.3 沉淀滴定反应

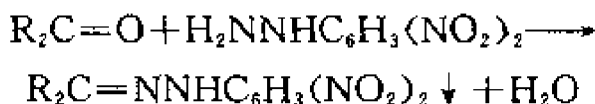
(1)用标准金属盐溶液直接滴定。如硫醇等可以用银盐或汞盐的标准溶液直接滴定。



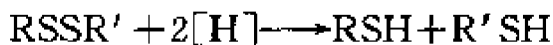
(2)用适当的标准溶液滴定过量的沉淀剂,如硫醇可以用过量的银盐沉淀生成硫醇银后,用硫氰酸铵标准溶液滴定过量的银离子。



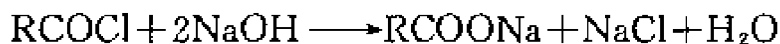
又如羰基化合物与过量的2,4-二硝基苯肼沉淀后,用氯胺-T 滴定过量的2,4-二硝基苯肼。



(3)用标准金属盐溶液滴定反应生成物。如二硫化物可以用锌还原成硫醇后,用银盐或汞盐标准溶液滴定。



又如酰基氯等含氯化合物可以用碱脱氯后,生成的氯化物用银盐标准溶液滴定。



10.2.4 滴定测水法反应

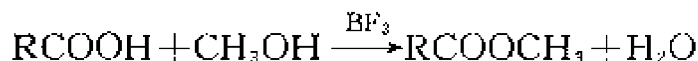
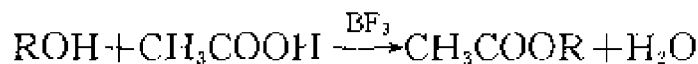
10.2.4.1 消耗水的反应

例如酸酐用水进行水解后,可用卡尔-费休试剂测定剩余的水。



10.2.4.2 产生水的反应

如醇和羧酸等可以在三氟化硼催化下,分别用乙酸或甲醇酯化产生水,然后用卡尔-费休试剂滴定所产生的水。



10.2.5 重量法的反应

10.2.5.1 重量法测定剩余过量的固体试剂

如硝基化合物当用金属锡(或铜,铁等)还原后,剩余过量的金属锡可以用重量法测定。

10.2.5.2 重量法测定产生的沉淀

如硫醇可以用银盐沉淀成硫醇银后测定其质量;又如羰基化合物可与2,4-二硝基苯肼定量地反应,生成2,4-二硝基苯腙沉淀后,用重量法进行测定。

10.2.6 气量法的反应

10.2.6.1 消耗气体的反应

例如烯烃、硝基、羰基等化合物可用氢气进行氢化,分别生成烷烃、胺类和醇类,然后测定所剩余过量的氢气。

10.2.6.2 产生气体的反应

如含有活泼氢的化合物(如醇、硫醇等)与格氏试剂反应,即产生气体,然后测定所产生的气体。



上述测定功能团的反应类型,是常见的,比较简单的反应类型,均为化学分析方法,但在实际工作中,还可能遇到一些更复杂的反应类型和分析方法。例如,功能团与试剂的显色反应,可用比色分析法来进行测定。

总之,在功能团的定量测定中,我们应该根据具体情况,针对不同的分析对象,采用不同的反应类型和分析方法,才能获得

满意的结果。

10.3 功能团定量分析中应该注意的问题

10.3.1 反应速度问题

在功能团的定量分析中,所采用的特征反应很多是分子间的反应,离子间的反应很少,所以反应速度较慢。因此,必须考虑反应速度问题。要求在最短的时间内,能定量地完全反应。反应速度愈快愈好,如果反应太慢,就不符合生产和科学研究的要求,因此,必须采取适当的方法来加速反应的进行。要加速反应,可从下列几个途径去考虑。

10.3.1.1 增加试剂的浓度

例如,用乙酰化法,测定醇的含量时,乙酸酐-吡啶乙酰化试剂的浓度在0.1—1.0mol/L 之间时,反应进行得很缓慢,若将酰化剂浓度增加到5mol/L,则反应速度加快,迅速酰化完全。

10.3.1.2 提高反应温度

例如难皂化的酯,提高反应温度,皂化速度加快,但反应的温度常受到所用溶剂的限制,因此,要提高反应温度,需要选用沸点较高的溶剂,所以,往往用戊醇或乙二醇作溶剂(代替乙醇),可加速难皂化的酯的皂化。

10.3.1.3 加入催化剂

在不饱和键与溴的加成反应中,在有催化剂(如汞离子)存在时,溴化反应可以大大加速。如庚炔-[2]在硫酸汞存在时,在7分钟内反应完全。但是,如果不用催化剂时,在7分钟内仅有77%左右起反应。又如二氯乙烯,在有催化剂时,在5分钟内溴化完全;不用催化剂时,在20分钟内仅有2%起反应。

10.3.1.4 增加压力

在反应物中有一种是气体时,可以用增加压力的方法来加

速反应。如在催化加氢进行定量加成时,在高压下反应速度明显加快。例如乙烯基、烃基醚的催化氢化,20g 试样在13.33kPa (10cm 水银柱)压力时,约需2小时方可氢化完全;压力增加到66.66kPa(500mmHg)时,只需约半小时即可氢化完全。

10.3.1.5 消除反应的可逆性

反应是否能够完全,与化学平衡有密切关系。有许多反应不能定量进行,是由于可逆反应的存在。所以,为了使反应完全,就必须消除反应的可逆性。通常可以采用的方法有两种,一种方法是增加反应试剂的浓度。例如以亚硫酸氢钠测定羰基化合物时,可通过增大反应试剂亚硫酸氢钠的浓度,使反应完全。另一种方法是移去一个反应产物,使逆反应无法进行,朝着生成物的方向进行到底。例如,使用羟胺盐酸盐,测定羰基化合物时,加入弱碱性物质吡啶,使吡啶与反应的生成物盐酸结合成吡啶盐酸盐,这样可使肟化反应定量进行。

10.3.2 溶剂问题

有机功能团的定量测定,在大多数情况下,要求在适当的有机溶剂中进行,因此应该选择适合的有机溶剂,一种合适的有机溶剂,应具备下列条件:

10.3.2.1 能溶解试样和试剂

为了使试样能与试剂反应完全,所选的溶剂不但对样品要有足够的溶解性,而且对反应试剂也要有良好的溶解性,以便反应能在均相中进行。有机分析中应用的有机溶剂很多,常用的有甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、三氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯等。有时,也选用混合溶剂,因为它具有更广泛的适用特性。例如,甲醇与苯组成的混合溶剂;或由乙二醇(或丙二醇)与另一种溶剂(如其它醇类、醚类、烃类或卤代烃等)组成的混合溶剂等。只要在组成比上作适当的调整,就可达到溶解试样的目的。

10.3.2.2 使滴定终点敏锐

在有机溶剂中进行容量分析时,有时在这种溶剂中滴定终点不明显,但在另一种溶剂中可得到敏锐的终点。例如,在水溶剂中滴定弱酸时,终点往往不敏锐。如果选用丙酮、吡啶作溶剂时,就可以得到敏锐的终点。同样,弱碱性物质的滴定也是如此。在水中得不到敏锐的终点。而在冰醋酸、乙二酸-异丙醇等溶剂中滴定,终点非常敏锐。

10.3.2.3 不能与试剂及待测试样起化学反应

例如乙酸酐和酰氯等试剂,能用于测定醇类或胺类,因此,测定胺类时,不能用醇类作溶剂。反之,亦然。对于这些试样。常选用二甲基甲酰胺或丙酮等作溶剂。

10.3.2.4 加快反应速度

除提高反应温度,能加快反应外,加入适当的溶剂,消除反应中的化学平衡,也可提高反应速度。例如用乙酸酐测定醇类,加入吡啶或二甲基甲酰胺作溶剂,可以消除化学平衡,从而加速反应。

10.3.3 干扰问题

在测定混合物试样中某一组分或测定具有两个或两个以上功能团的化合物时,往往会受到其它组分或另一个功能团的干扰,使测定结果偏高或偏低,甚至无法得到测定结果。因此,在选用测定方法时,必须结合待测试样,考虑存在的干扰情况,并采取适当的措施去消除干扰。

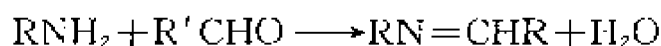
10.3.3.1 使干扰物转化,消除其干扰

在测定试样中的待测组分之前,先用适当的试剂使干扰物起化学反应,生成不干扰的产物。例如,试样中含有伯胺、仲胺和叔胺时,如用酸的标准溶液直接滴定叔胺,则伯胺和仲胺将产生干扰,但是,如在滴定叔胺之前,加入乙酸酐,使之与伯胺和仲胺反应生成酰胺(而叔胺与乙酸酐不起反应),便可用标准的强

酸溶液直接滴定叔胺。

10.3.3.2 使待测组分转化,不受干扰

用适当试剂与混合物中待测组分起反应,然后测定反应生成物,从而避免干扰。例如在伯胺、仲胺、叔胺的混合物中测定伯胺,若直接用酸滴定,则仲胺和叔胺有干扰,如果在试样中加入醛(如水杨醛),则伯胺和醛反应生成西佛碱。



伯胺 醛 西佛碱

西佛碱的碱性比原来的伯胺以及仲胺和叔胺的碱性要弱得多。因此,在用水杨醛处理后,用酸标准溶液滴定时,先中和仲胺和叔胺,然后再与西佛碱起反应。在滴定过程中,前后将出现两次突跃。必须指出:脂族伯胺生成的西佛碱才会出现第二次的突跃;芳族伯胺生成的西佛碱不能用酸标准溶液滴定来测得。

10.3.3.3 使待测组分和干扰物同时转化,不再干扰

对试样中的待测组分和干扰物用适当的试剂处理,使之产生互不干扰的产物。例如,试样中含有伯胺和伯醇,用乙酰化法测定伯醇时,伯胺有干扰,但经酰化后,伯醇的产物是酯,而伯胺的产物是酰胺。而酯比酰胺容易皂化得多,在适当条件下,可用皂化法测定酯的含量而不受酰胺的干扰。

10.3.3.4 用差减法测定

所谓差减法,就是先测定试样中的待测组分和干扰物的总含量,再用其它方法测定干扰物的含量,待测组分可由二者之差求得。例如,在有游离酸存在下测定酯的含量时,可以先皂化测定酯和游离酸的总含量,再另取试样,用碱标准溶液滴定游离酸,由总量减去游离酸的量,即得酯的量。

用这种方法消去干扰时,要求测定的方法对于干扰物有定量的关系。

10.3.3.5 分离干扰物

将混合物试样中的干扰物用化学或物理的方法分离后,再进行测定。例如用溴化法测定不饱和键时,醛、酮有干扰,因此在测定前,用2,4-二硝基苯肼处理,使之与醛、酮生成相应的腙而除去。

此外,也可用萃取、层析、离子交换等方法分离干扰物。

10.4 非水滴定法

非水滴定法是指以有机溶剂作为滴定介质的一种容量分析法。它与一般的容量分析法相比较,除要应用特定的有机溶剂外,具有所需仪器简单,操作简捷,结果准确等优点。所以在近代分析实践中,其应用范围日益广泛,常用来测定许多无机化合物和有机化合物。该法最显著的优点是能测定不溶于水、难溶于水或遇水即被分解及在水溶液中不能准确测定的许多有机化合物。例如,电离常数小于 10^{-7} 的弱酸和弱碱,以及它们的盐类,均无法在水溶液中直接进行滴定,但在非水介质中进行滴定时,这些难题,就能迎刃而解。因此,非水滴定法已成为有机化学分析领域里,定量测定有机功能团的一种重要方法,并显示出能适用于进行微量分析的特点。

非水滴定是在非水介质中完成滴定分析的一类方法的总称。就其滴定反应的类型来看,它包括非水酸碱滴定和非水氧化还原滴定等不同类型。下面将简要介绍这两类滴定的基本理论和若干有实用价值的实际例子。

10.4.1 非水介质中的酸、碱滴定法

水溶性有机物,具有显著酸性或碱性者,可以在水溶液中直接用标准碱溶液或酸溶液进行滴定,但是,对于那些不溶或难溶于水的电离常数小于 10^{-7} 的弱酸或弱碱,通常要在非水介质中

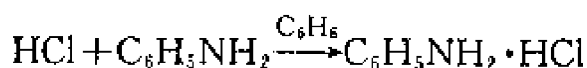
进行滴定。这不仅是由于这些弱酸或弱碱在水与非水介质中溶解度不同,而且其酸性或碱性也可以在经适当选择的溶剂中得以改善,使滴定终点敏锐,并能获得准确的结果。

10.4.1.1 酸和碱的概念

酸和碱的概念至今没有准确的定义,随着化学科学的发展,对酸和碱的认识在不断地加深,特别是对非水化学的研究,直接影响着非水滴定原理的产生、发展和应用,因此,在介绍非水滴定原理之前,有必要先讨论一下酸和碱的概念。

(1)酸和碱的电离学说。1887年,瑞典化学家阿累尼乌斯(Arrhenius)就创立了酸和碱的电离学说。他认为:在水溶液中能电离出氢离子的化合物,称为酸;能电离出氢氧根离子的化合物称为碱。当酸和碱两者中和时,生成盐和水。这种中和反应的实质是氢离子和氢氧根离子结合生成很难电离的水。

这种早期的酸和碱的概念,显然不能圆满地解释非水介质中的酸碱滴定反应。例如,用苯作溶剂时,氯化氢和胺等在其中是不能电离出氢离子和氢氧根离子的,因此,严格地按照电离学说来看,氯化氢在苯中不应该是酸,胺不应该是碱,但实际上氯化氢与苯胺在苯溶剂中确能起中和反应:



但反应未产生氢离子和氢氧根离子,可见,是否产生氢离子和氢氧根离子,并不是衡量某物质是酸还是碱的唯一标准。

(2)酸和碱的质子理论。1923年,丹麦的布鲁斯特德(Bronsted)和英国的罗莱(Lowry)几乎同时提出了酸和碱的质子学说。他们认为:凡能给出质子的物质称为酸;凡能接受质子的物质称为碱。根据酸碱的质子理论,酸给出质子后,所得的剩余物,必然有接受质子的性质,也就是碱;碱接受质子后的生成物,必然能给出质子,也就是酸。由此可见,一个酸分子和一个碱分子

仅相差一个质子,合在一起就称为共轭酸碱对。所以,酸和碱实际上是一对矛盾的两个对立面,此系最简单的缓冲系统,可用下列关系式表示:



式中对应的酸和碱互称为共轭酸和共轭碱,HA 和 B 叫做共轭酸碱对,符号 H^+ 表示质子,而不是氢离子,它在不同的溶剂中,可以是不同的组成。

例如: H_3O^+ 、 NH_4^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ 等都是质子。酸碱的质子理论,是离开了溶剂,以质子的取舍来对酸和碱下定义的。所以酸和碱的概念与溶剂无关。

这样,酸和碱既包括中性分子,也包括带正电的阳离子和带负电的阴离子,即,酸可包括:

中性分子:如 HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , HCN 等。

阳离子:如 H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, RNH_3^+ 等。

阴离子:如 HSO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HOOCCOO^- 等。

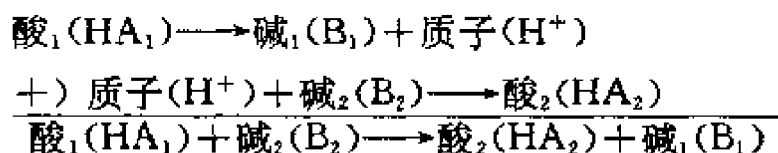
碱也是如此:

中性分子:如 NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, RNH_2 等。

阳离子:如 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{CO}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{++}$ 等。

阴离子:如 OH^- , SO_4^{2-} , CH_3-COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 等。

由于游离的质子不能单独存在,因此,除非有一种碱来接受酸中的质子,否则,酸中的质子就不可能发生转移。这种酸碱之间质子的授受关系,实际上是质子理论酸碱中和反应的实质,故可由合并两个共轭酸碱对来表示:



上两式表示:酸 HA_1 给出质子生成它的共轭碱 B_1 ,碱 B_2 接受酸 HA_1 给出的质子生成它的共轭酸 HA_2 。相加后的式子,表

示质子理论中酸碱中和反应的通式。它表示一个质子从酸 HA_1 转移给碱 B_2 或从酸 HA_2 转移给碱 B_1 。因此,中和反应的实质是质子从酸转移到碱的过程。当酸和碱互相作用,发生中和反应时,都会得到新的碱和新的酸,它们与原反应的酸和碱互为共轭的关系。但是,必须注意到,强酸的共轭碱,必然是弱碱,弱酸的共轭碱,必然是强碱,否则就不能发生质子的转移。如果 HA_1 的酸性愈强而 HA_2 的酸性愈弱,则上述反应愈容易完全。同样地, B_2 的碱性愈强,而 B_1 的碱性愈弱,反应也愈容易完全,因为强酸比弱酸容易失去质子,而强碱比弱碱容易接受质子。

质子理论中所提到的酸,都是含有氢的物质,它们可以作为质子的给予体,而碱是接受质子的物质,所以在极性的非水溶剂中,进行酸碱中和滴定时,可以用质子理论的观点来解释。但是,对于那些不能给出质子或接受质子的化合物,而在非极性的有机溶剂中,确能表现出酸碱性,并能进行中和反应的物质,质子理论就不能圆满地解释。

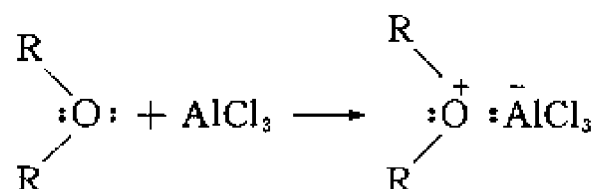
(3)酸和碱的电子理论。1938年,路易斯(Lewis)在研究价键的电子理论时,提出了具有普遍意义的酸碱概念,即酸和碱的电子理论。他认为:能接受电子对的物质是酸,能给出电子对的物质是碱。当此两者结合时,通过电子对的转移,形成共价或配价键,组成稳定的酸碱络合物。

根据酸碱的电子理论,酸包括 BCl_3 , AlCl_3 , SO_2 , SnCl_4 , BF_3 , CoCl_2 , SO_3 等中性分子,及 H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , R_3C^+ , $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$, $\text{ArN}\equiv\text{N}^+$ 等阳离子,这些不含氢的物质,称为路易斯酸或 L-酸。

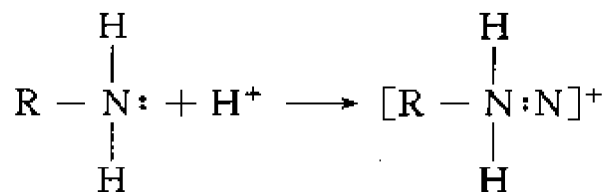
碱则包括如 NH_3 , CH_3COCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, R_3N , $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, ROH , $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$, H_2O 等中性分子及 OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CN^- , S^{2-} 等阴离子。电子理论与质子理论对碱的解释实质上是相同

的,没有矛盾。电子理论所定义的碱,亦可称为路易斯碱或 L-碱。

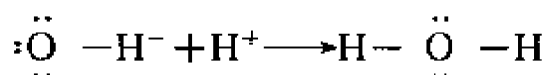
按电子理论,酸和碱的中和反应实质上是电子对的转移,即酸和碱形成共价键和配价键。例如:



这是两个中性分子之间的中和反应。离子与中性分子之间若有电子对的转移,也是中和反应。如:



以上二例,均形成配价键。若正、负离子间进行中和反应,则形成共价键,如:



此理论根据实验事实,对物质的酸碱性论述广泛,从物质本身去理解物质的酸碱性,与溶剂无关。它能说明有机化学中的一系列催化反应问题,但对酸碱平衡不能作定量处理。适用于解释酸碱平衡的机理,以及说明在非极性溶剂中滴定时的分析化学问题。

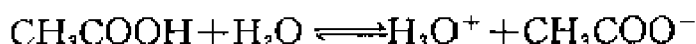
10.4.1.2 溶剂和指示剂

(1)溶剂的分类及其对溶质酸碱性的影响。在非水溶剂中进行酸碱滴定时,溶剂的酸碱性对溶质的酸碱强度有显著影响,依靠溶剂的酸碱性和介电常数这两个主要性质,与水的性质作比较,对非水溶剂进行分类,这样对非水滴定较有意义。

根据质子理论,分析水的性质,认为水既是酸,又是碱。例

如,氨水在溶剂中发生下列电离: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,
在此,溶剂水给出质子,起着酸的作用。

又如,乙酸在水溶剂中的电离可用下式表示:



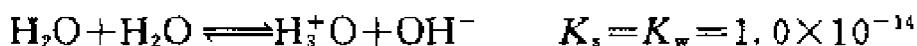
在这里,溶剂水接受乙酸给出的质子,起着碱的作用。

由此可见,水既能接受质子,是碱;又能给出质子,是酸。所以水是一种典型的两性溶剂。溶质酸或碱都在水溶剂中发生电离,但是,溶质酸碱性的强弱,则和水溶剂给出或接受质子的相对倾向大小有关。

由此可以推论,溶质酸或碱在非水溶剂中,所表现出的酸碱性的强弱,除与本身给出或接受质子的倾向的大小有关外,还与溶剂给出或接受质子的倾向大小有关。如果溶剂的碱性愈强,即对质子的接受能力愈强,则酸中的质子愈容易给出,相对地增强了酸的酸性,反之,如果溶剂对质子接受能力很小,则酸给出质子愈不容易,相对地降低了酸的酸性。

以水的性质为基准,可将非水溶剂分为四类。

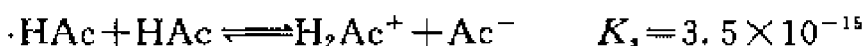
①两性溶剂:既能给出质子,又能接受质子的溶剂。这类溶剂既可作为酸,又可作为碱。当溶质是较强的酸时,这类溶剂就显碱性;当溶质是较强的碱时,这类溶剂就显酸性。两性溶剂最大的特点,是溶剂分子之间有质子的转移,即质子的自递过程。此时溶剂分子既起酸的作用,又起碱的作用。通过质子的自递过程,产生溶剂化质子及溶剂阴离子:



水化质子



乙醇化质子



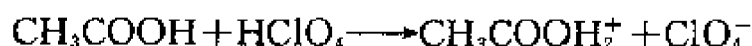
醋酸化质子

K , 称为溶剂的质子自递常数或离子积。 $C_2H_5O^-$ 和 Ac^- 是溶剂阴离子。

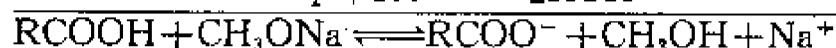
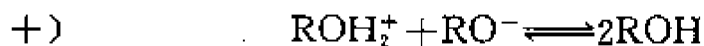
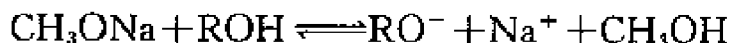
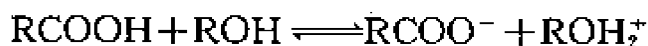
例如:醋酸在有苯胺存在时,给出质子,显酸性。



醋酸在有高氯酸存在时,又能够接受高氯酸给出的质子,显碱性。

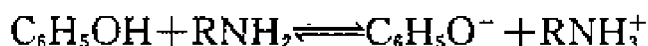


两性溶剂醇类,适用于作测定有机酸的介质。用甲醇钠标准溶液滴定羧酸,滴定反应可表示为:



②碱性溶剂:接受质子的能力比水大,碱性比水强,而给出质子的能力比水弱,即酸性比水弱的溶剂。包括:液氨,乙二胺,丁胺,乙醇胺,吡啶,四氢呋喃,二甲基甲酰胺,醚类等。

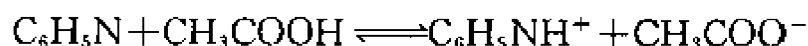
碱性溶剂适用于弱酸的测定,但需配合使用强碱性滴定剂。例如:在胺类溶剂中,弱酸性溶质酚与溶剂胺反应,生成一个溶剂化质子(RNH_3^+)和一个弱酸的共轭碱($C_6H_5O^-$)。



从而提高了弱酸性溶质酚的酸性。

③酸性溶剂:给出质子的能力比水大,酸性比水强,而接受质子的能力比水弱的溶剂。包括无水甲酸,冰醋酸以及无水硫酸等。

酸性溶剂适用于弱碱的测定,但需配合使用强酸性滴定剂,例如在冰醋酸溶剂中,弱碱性溶质吡啶与溶剂冰醋酸反应,生成一个溶剂的共轭碱(CH_3COO^-)和一个弱碱的共轭酸($C_6H_5NH^+$)。



从而提高了弱碱性溶质吡啶的碱性。

④惰性溶剂：是中性的溶剂，包括苯，甲苯，氯仿，四氯化碳，二氧六环，乙酸乙酯，硝基苯等。这些溶剂既不能给出质子，也不能接受质子，它们的介电常数较小，不和酸或碱反应。溶质酸或碱在这类溶剂中，不发生电离。这类溶剂往往和其它溶剂（能促进电离的溶剂）混合使用，以抑制中和产物的溶剂分解作用，从而使滴定终点敏锐。

由以上讨论可以看出，有许多酸碱性不太强的物质，在水中滴定时，不能得到敏锐的终点，以至无法测定，但是，若将这些酸性或碱性不够强的物质，溶解于适当的溶剂后，由于溶剂的影响，使其酸性或碱性增强，则在滴定时，能得到敏锐的终点，使测定得到准确的结果。

(2)指示剂。在非水滴定中，对终点的判断，通常使用目测酸碱指示剂。对指示剂的选择，应根据使用的不同的溶剂而定。在酸性溶剂中，一般使用甲基紫指示剂，（变色范围：pH 为 0.13—0.5 时，由黄→绿；pH 为 1.0—1.5 时，由绿→蓝；pH 为 2.0—3.0 时，由蓝→紫）。在碱性溶剂中，常用百里溴酚蓝指示剂（变色范围：pH 为 8.0—9.6 时，由黄→蓝）。在强碱性溶剂（如乙二胺）中，则使用苯并红紫精 4B 指示剂（变色范围：pH 为 13.0—14.0 时，由橙→红）。在惰性溶剂中，用甲基红指示剂（变色范围：pH 为 4.4—6.2 时，由红→黄）。

具有颜色的溶液，滴定时不能用目测指示剂，可采用电位滴定来判断终点。

10.4.1.3 非水溶液中酸碱滴定条件的选择

(1)溶剂的选择。在非水滴定中，溶剂的选择至为重要。在选择溶剂时，溶剂的酸碱性、介电常数和形成氢键的能力等都要考虑到，但首先要考虑的是溶剂的酸碱性，因为它直接影响滴定反

应的完全程度。

例如,滴定一种弱酸 HB,通常用溶剂阴离子 S^- 进行滴定,其反应如下:



式中省略了 B 的电荷。滴定反应的完全程度,可由滴定反应平衡常数(K_T)看出:

$$K_T = \frac{[HS][B]}{[HB][S^-]} = \frac{[H^+][B]}{[HB]} \times \frac{[HS]}{[H^+][S^-]} = \frac{K_a^{HB}}{K_a^{HS}}$$

可见 HB 的固有酸度愈大,溶剂的固有酸度愈小,则滴定反应愈完全。因此对于酸的滴定,溶剂的酸性愈弱愈好,通常用碱性溶剂可达到此目的。

同样,对于弱碱的滴定,所选择的溶剂的碱性愈弱愈好,通常采用酸性溶剂或惰性溶剂可达到此目的。

此外,选择溶剂时还应考虑以下要求:

A 溶剂应能溶解试样及滴定反应的产物。一种溶剂不能溶解时,可采用混合溶剂。

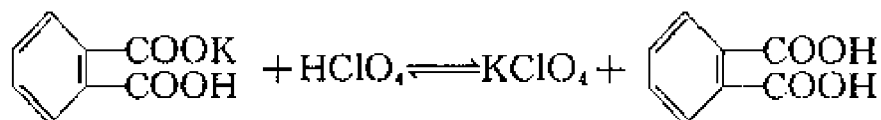
B 溶剂应有一定的纯度,粘度小,挥发性低,易于回收,价廉,安全等。

(2) 滴定剂的选择。

A 酸性滴定剂 在非水介质中滴定弱碱时,常选用的溶剂为冰醋酸,因为它是酸的分辨性溶剂。高氯酸的酸性很强,所以常用高氯酸的冰醋酸溶液为滴定剂。滴定过程中生成的高氯酸盐具有较大的溶解度,这也是其优点。

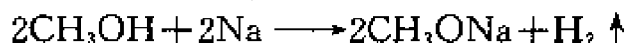
$HClO_4$ -HAc 滴定剂是由70%—72% $HClO_4$ 水溶液配成的,其中由 $HClO_4$ 带来的水分必须除去。一般通过加入一定量的醋酸酐来除去其水分。滴定伯胺或仲胺等易于乙酰化的样品时,要避免加入过量的醋酸酐,否则会因发生酰化反应,而影响滴定结果。

HClO₄-HAc 滴定剂一般用邻苯二甲酸氢钾作为基准物质进行标定, 滴定反应为:



滴定时常用甲基紫或结晶紫为终点指示剂。

B 碱性滴定剂 最常用的碱性滴定剂为醇钠和醇钾。例如甲醇钠, 它是由金属钠和甲醇反应制得的。



碱金属氢氧化物和季胺碱(如氢氧化四丁基铵)也可用作滴定剂。季胺碱的优点, 是碱性强度大, 滴定产物易溶于有机溶剂。

碱性滴定剂在贮存和使用, 必须防止水气和避免二氧化碳的侵入, 以免影响其浓度。

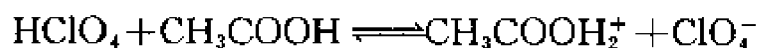
惰性溶剂没有明显的酸性和碱性, 这样就使惰性溶剂成为一种很好的分辨性溶剂。它的参予, 可使滴定终点更为灵敏。

10.4.1.4 非水溶剂中酸、碱滴定的应用

对难溶于水的有机酸或有机碱。特别是那些弱酸或弱碱, 溶于适当的非水溶剂后, 由于溶剂的影响, 使其酸碱性得到提高, 才能准确地测定。

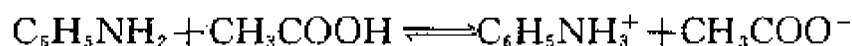
(1) 碱类化合物的测定。芳香胺类、氮杂环类、生物碱、氨基酸等难溶于水或电离常数较小的弱碱性化合物, 如果溶解于酸性溶剂(如冰醋酸)或惰性溶剂(如苯、氯仿、乙醚等)时, 则碱性显著增强, 可以用高氯酸的冰醋酸溶液滴定。

其反应历程是, 因为高氯酸是强酸, 有极强的给出质子的能力, 当高氯酸溶于冰醋酸时, 冰醋酸接受高氯酸给出的质子, 生成强酸性的共轭酸(CH₃COOH₂⁺)。



芳胺等弱碱性化合物, 比冰醋酸接受质子的能力强, 所以芳

胺在冰醋酸溶剂中,接受冰醋酸给出的质子,生成强碱性的共轭碱(CH_3COO^-)。



在滴定时,从总的反应看,是高氯酸滴定芳香胺。



但是,实际上是强酸滴定强碱的过程。



所以,滴定终点十分敏锐。在此,溶剂冰醋酸仅起传递质子的作用。

滴定时,用结晶紫的冰醋酸溶液作指示剂,在滴定过程中,指示剂由紫色到黄色为终点。用甲基紫作指示剂时由紫色变蓝绿色为终点。

对于难溶于冰醋酸的样品,也可用二氧六环作溶剂,还可加入氯仿、苯、四氯化碳或氯苯等惰性溶剂,帮助样品溶解,这样可以使滴定终点更为敏锐,因为惰性溶剂具有抑制中和产物的溶剂分解作用。

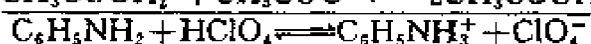
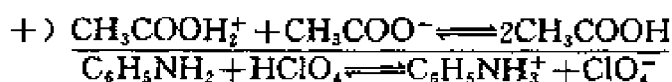
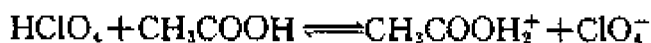
对于电离常数小于 10^{-12} 的化合物,可以用乙酸酐溶解,并在低温下滴定,以避免胺和乙酸酐发生乙酰化等副反应。

滴定时,溶液中的含水量不得超过2%,否则,滴定终点很不清楚。

实验57 弱碱的测定(芳香胺的测定)

一、原理

在冰醋酸介质中,用标准高氯酸的冰醋酸溶液测定苯胺含量时,其反应式表示如下:



从总的结果来看,虽然是高氯酸滴定了苯胺,但在实际的滴定过程中,是一种强酸($\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$)滴定一种较强的碱(CH_3COO^-),所以终点敏锐。

凡是离解常数大于 10^{-12} 的有机碱,均可在冰醋酸中滴定。

二、仪器

1. 酸式滴定管

2. 锥形瓶

三、试剂

1. 冰醋酸(含1%的乙酸酐)

2. 0.2%甲基紫(或结晶紫)的冰醋酸溶液

3. 0.1mol/L 高氯酸的冰醋酸标准溶液

取72%高氯酸约8.5mL,溶解于500mL 冰醋酸中,加入约20mL 乙酸酐,用冰醋酸稀释至1L,混合均匀后,贮存于棕色瓶中,静止过夜,用邻-苯二甲酸氢钾为基准物,进行标定。

精确称取邻-苯二甲酸氢钾约2mmol,于150mL 干燥的锥形瓶中,加冰醋酸25mL,摇动至溶解完全,加入甲基紫指示剂1滴,用待标定浓度的高氯酸-冰醋酸溶液滴定到溶液由紫色变蓝色。

高氯酸-冰醋酸标准溶液的量浓度按下式计算:

$$\text{高氯酸溶液浓度 } C = \frac{\text{邻-苯二甲酸氢钾的毫克数}}{204.2 \times \text{高氯酸溶液毫升数}}$$

高氯酸-冰醋酸溶液,其体积随温度的变化而变化较大。一般温度每改变 1°C 时,其体积约改变0.11%,所以,自标定浓度起,每次使用时,都应记录温度以便校正体积。

四、测定过程

取冰醋酸20mL,于150mL 锥形瓶中,加入甲基紫指示剂1滴,用0.1mol/L 高氯酸-冰醋酸标准溶液滴定至蓝色,(以上过程是为了调整溶液的酸度,所以不必记录消耗标准溶液的体积),然后,精确称取碱样品1--2mmol 于锥形瓶中,这时溶液应又转变为紫色,继续用标准溶液滴定至稳定的蓝色,即为终点。

五、计算

$$\text{碱性化合物}\% = \frac{C \times V \times M}{m \times n} \times 100$$

式中 m ——样品的质量,毫克;
 M ——样品的摩尔质量;
 n ——样品分子中能被中和的功能团数;
 C ——标准高氯酸溶液的量浓度;
 V ——滴定消耗高氯酸溶液校正后的体积,毫升。

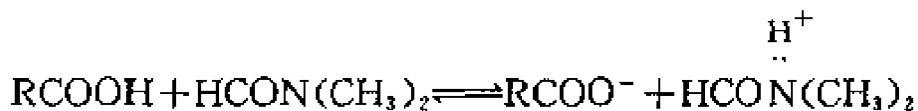
标准高氯酸溶液的校正体积,按下式计算

$$V = V_0 - V_0(t_1 - t_2) \times 0.0011$$

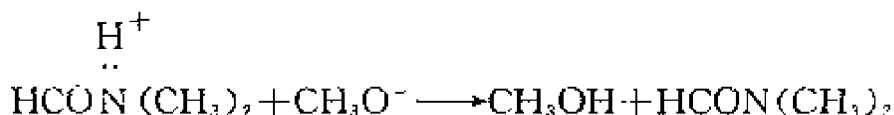
式中 V ——校正后的体积,毫升;
 V_0 ——滴定时实际消耗的体积,毫升;
 t_1 ——测定时的温度,℃;
 t_2 ——标定浓度时的温度,℃。
0.0011——高氯酸-冰醋酸标准溶液的体积膨胀系数。
弱碱性化合物的测定,可用苯胺作样品。

(2)酸类化合物的测定。羧酸在有机化合物中,是属于中等强度的酸,它们的电离常数一般在 $10^{-8} - 10^{-5}$ 之间。因此,在弱碱性溶剂 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,用标准甲醇钠的苯(或甲醇)溶液滴定,即可获得满意的结果(加入苯的目的是在于抑制滴定生成物的溶剂分解)。惰性溶剂苯的存在,使终点更为清晰,其反应历程为:

由于二甲基甲酰胺比羧酸更能接受质子,所以它具有足够的碱性。羧酸溶解在二甲基甲酰胺时给出质子,而二甲基甲酰胺接受羧酸给出的质子,生成二甲基甲酰胺化质子。



甲醇钠中的甲氧基比二甲基甲酰胺具有更强的接受质子的能力,所以是更强的碱,因此,二甲基甲酰胺化质子很容易将其中的质子转给甲氧基,结果生成甲醇;二甲基甲酰胺重新游离出来,完成了羧酸中的质子向甲醇钠转移的过程:



二甲基甲酰胺具有一定的毒性,使用时要注意安全。甲醇钠溶液及二甲基甲酰胺都应该注意避免二氧化碳及水分的侵入。

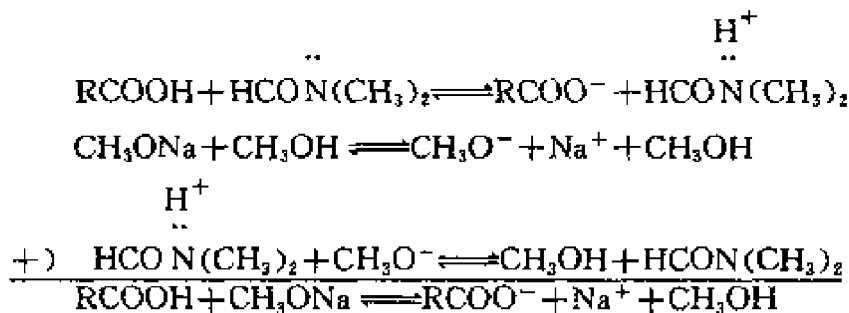
在二甲基甲酰胺溶剂中,进行测定时,一般使用百里酚蓝做指示剂,终点由黄→蓝色。但是,对某些二元酸的滴定终点,不甚清楚,最好改用偶氮紫(对-硝基苯偶氮间苯二酚)做指示剂,终点由红→蓝色。

季铵碱,如氢氧化四正丁基铵在苯和甲醇溶剂中,也可作为酸的滴定剂。其优点在于,大多数有机酸的四丁基铵盐,在常用的有机溶剂中比它们相应的钠盐有较大的溶解度,因此,可以避免因产生沉淀而引起的困难。

实验58 弱酸的测定(有机弱酸的测定)

一、原理

在二甲基甲酰胺介质中,用标准甲醇钠的醇溶液测定羧酸的含量时,测定反应可以表示为:



滴定中生成的甲醇在溶剂二甲基甲酰胺中,所显示的酸性比羧酸弱,所以能使反应顺利地进行。

二、仪器

1. 碱式滴定管
2. 锥形瓶

三、试剂

1. N,N-二甲基甲酰胺
2. 无水甲醇
3. 无水苯
4. 金属钠
5. 0.3%百里酚蓝指示剂的甲醇溶液
6. 0.1mol/L 甲醇钠的苯-甲醇标准溶液

取约2.4g 新切的纯净金属钠,放入存有100mL 无水甲醇的锥形瓶中,置该锥形瓶于冰水浴中,防止反应时甲醇挥发。待反应结束后,以干燥的苯和甲醇稀释至1L,使溶液澄清,然后,用苯甲酸(溶在苯和甲醇溶液中)作为基准物,标定其浓度。

四、测定过程

精确称取羧酸样品约1—2mmol,于150mL 干燥的锥形瓶中,加入20mL 二甲基甲酰胺,振荡至样品溶解,加入百里酚蓝指示剂2—3滴,用0.1mol/L 甲醇钠的苯和甲醇的标准溶液滴定至淡蓝色,即为终点。

五、计算

$$\text{羧酸 \%} = \frac{V \times C \times M}{m \times n} \times 100$$

式中 V ——滴定消耗甲醇钠标准溶液的体积,毫升;

C ——甲醇钠标准溶液的量浓度;

M ——羧酸的摩尔质量;

m ——样品的质量,毫克

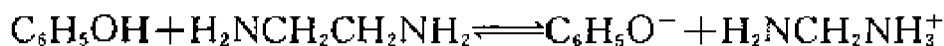
n ——羧酸分子中所含的羧基数。

羧酸的测定,可选用苯甲酸,油酸作样品。

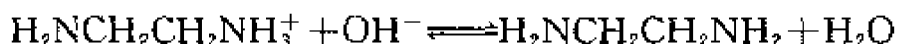
(3)酚类的测定。除少数的几种酚在水溶液中有足够酸度,可以在水中直接滴定外,大多数酚的电离常数在 10^{-8} — 10^{-5} 之间,酸性较弱,而且难溶于水,不能在水溶液中滴定。但是,这些酚却能溶解于强碱性溶剂乙二胺中,由于乙二胺对酚的影响,使酚的酸性显著增强,即可用碱标准溶液滴定。

反应的过程是由于乙二胺接受质子的倾向很大,显示很强

的碱性,当酚溶于乙二胺时,酚给出质子,乙二胺接受酚给出的质子,生成乙二胺化质子。



氢氧根离子是典型的强碱,当然具有比乙二胺更强的接受质子的能力,因此,乙二胺化质子把质子给予氢氧根离子,生成水,而乙二胺重新游离出来,完成了质子由酚向氢氧根离子的转移。



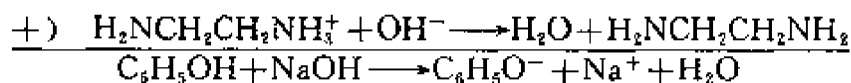
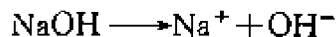
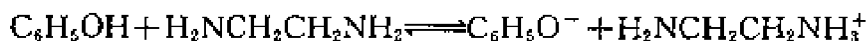
分子中同时含有羧基的酚类,羧基同时被滴定。若以乙二胺做溶剂,在其中进行中和滴定时,由于乙二胺的碱性甚强,所以应用在强碱性介质中变色的指示剂,例如苯并红紫精4B,其变色范围为 $\text{pH}=13.0-14.0$ 。

在乙二胺溶液中进行中和滴定时,水的含量不得超过2%,否则终点不够敏锐。

实验59 酚的测定

一、原理

弱酸性的酚类,在强碱性的乙二胺介质中,其酸性显著提高。用标准的氢氧化钠甲醇溶液即能滴定,反应历程为



滴定中,生成的水,其酸性比酚弱,所以滴定能进行到底。

二、仪器

1. 碱式滴定管

2. 锥形瓶

三、试剂

1. 乙二胺

2. 无水甲醇

3. 0.1% 苯并红紫精 4B 的甲醇溶液

4. 0.1mol/L 氢氧化钠的甲醇-乙二胺标准溶液

称取约 4g 的氢氧化钠溶解于 125mL 无水甲醇中, 以乙二胺稀释至 1L。然后以苯甲酸为基准物质, 按以下测定酚的方法标定其浓度。

四、测定过程

量取乙二胺约 20mL 于 150mL 锥形瓶中, 加 0.1% 苯并红紫精 4B 的甲醇溶液 10 滴, 用 0.1mol/L 氢氧化钠的甲醇-乙二胺标准溶液滴定至稳定的玫瑰红色。以上过程是为了调整溶剂的酸度, 所以不需记录消耗标准溶液的量。然后精确称取样品约 1—2mmol 于锥形瓶中, 振荡至溶解, 这时溶液应又转为橙色, 继续滴定至稳定的玫瑰红色。

五、计算

$$\text{酚 \%} = \frac{V \times C \times M}{m \times n} \times 100$$

式中 V ——滴定消耗氢氧化钠的甲醇-乙二胺标准溶液的体积, 毫升;

C ——氢氧化钠的甲醇-乙二胺标准溶液量浓度;

M ——酚的摩尔质量;

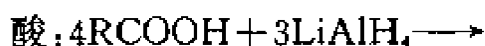
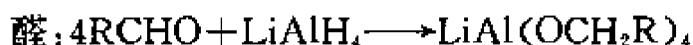
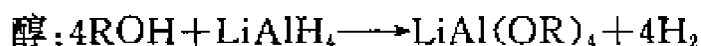
m ——样品的质量, 毫克;

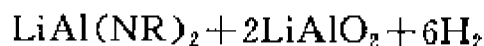
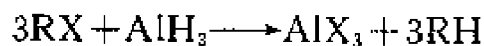
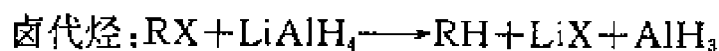
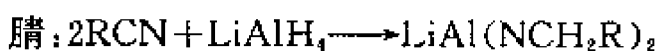
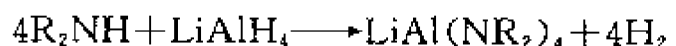
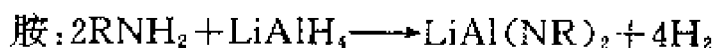
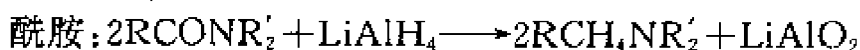
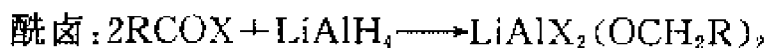
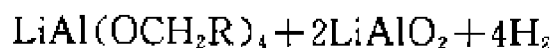
n ——酚分子中能被中和的功能团数。

酚的测定, 可以选用苯酚, 苯二酚, 水杨酸做样品。

10.4.2 氧化还原滴定法

在非水溶剂中的氧化还原滴定法, 可应用氢化铝锂的非水溶液, 在一定的条件下, 与分子中含有活性氢或还原性功能团的有机化合物定量地进行反应。例如: 下列化合物都能与强还原剂氢化铝锂起氧化还原反应:





反应在一定条件下,均能定量地进行。

氢化铝锂不仅是强还原剂,而且具有强碱性,正因为这种强碱性,所以它能与酸性氢原子或正电中心在核心的功能团发生氧化还原反应。

氢化铝锂在氧化还原反应中,副反应很少,而且受分子中空间位阻结构的影响很小,配制试剂时比较方便。

氢化铝锂是一种疏松的白色粉末,在室温、干燥的空气中稳定,125℃以上分解为铝、氢和氢化锂,易溶于乙醚中,遇水则分解,并放出氢气。



过量水存在时,则起下列反应:



在有机定量分析中,由于氢化铝锂的性质很活泼,所以一般不直接作为滴定剂使用,而是使过量的氢化铝锂在非水溶剂中与有机化合物反应完全后,再以低级醇(如丁醇)的苯标准溶液来滴定剩余的氢化铝锂。

滴定的终点,可以用电位法或目视指示剂法判断。用电位法时,在终点到达前,由于氢化铝锂的强还原性,溶液的还原电位较高,但是到达终点时,溶液中存在的是醇锂及醇铝,还原性较弱,还原电位突然下降,所以,滴定突跃十分明显。

氢化铝锂在氧化还原反应的滴定中,所用的目视指示剂,实际上是酸碱指示剂。如弱酸性的偶氮染料。例如:N-苯基对-氨基偶氮苯,在苯溶液中呈黄色,和氢化铝锂作用时,分子内和氮原子相连的氢被 $(1/4\text{LiAl})^+$ 取代,苯环变为醌式结构而呈紫红色,和醇作用时,氢化铝锂被消耗,指示剂的分子又恢复到原来的苯环结构,变为黄色。

10.5 不饱和键的测定

有机化合物分子中的不饱和键是指碳-碳双键或碳-碳叁键。它们的反应活性在很大程度上是由于其中 π 键的电子云密度高,稳定性差,有变为饱和烃的强烈趋势,所以,在亲电试剂的攻击下,容易引起 π 键的断裂,而发生亲电加成反应。

在不饱和键的定量分析中,正是根据不饱和键这一特性,利用加成法,来测定它们的含量的。

含叁键的炔类化合物,结构上与含双键的烯类化合物并不完全相似,另有其特殊性,所以还可用另一些方法进行定量地测定。

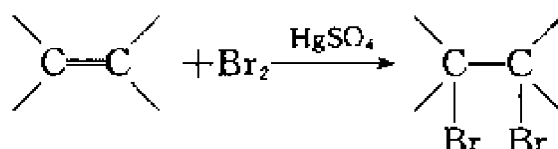
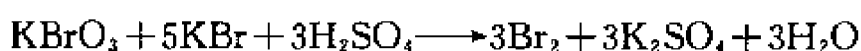
10.5.1 双键的测定

测定双键,主要利用卤素加成法,但在实际测定中,由于氟、氯、溴等卤素单质活性很大,在进行亲电加成反应的同时,常伴有取代反应发生,而且容易挥发损失,反应条件很难控制,所以不直接采用。碘的活性较小,难于进行加成反应,所以也很少直接使用。

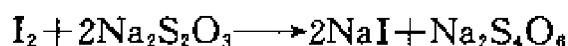
一般情况下,常使用它们的化合物,如氯化碘、溴化碘,或碘的乙醇溶液和溴酸盐-溴化物的酸性溶液等作为卤素的加成试剂。根据实际情况,可选择使用。此外催化加氢法也是测定双键的重要方法之一。

10.5.1.1 溴加成法

溴酸钾和溴化钾在酸性介质中析出的溴能与双键发生加成反应:



若在汞盐催化下进行溴加成时,则可以限制取代反应,并能加速加成反应的进行。在此反应中溴析出的速度与酸的浓度有关,进行此反应时应保持溶液刚好呈酸性,这样可使溴的浓度保持在相当低的数值。并使反应在低温和暗处进行,以防止取代反应的进行。待加成反应完成后,加入碘化钾溶液,使剩余的溴与碘化钾反应,析出碘。然后,用标准的硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘,以淀粉为指示剂,其一系列反应如下:



同时,平行做一空白试验,根据硫代硫酸钠标准溶液在空白试验和试样分析中消耗的差值可以求出双键或化合物的含量。

溴加成法,一般不用溴的四氯化碳溶液或溴的醋酸溶液。因为在这些介质中,溴的活性较大,常有取代反应发生,尤其在有催化剂存在时,取代反应更为显著。溴酸钾-溴化钾的酸性介质作溴化剂,可使取代反应减少到最小的限度。溴化剂的用量也不宜太多,否则也能增加取代反应,但也不能太少,使反应不能定量完成。一般以溴化剂过量10—15%为宜。

本法不适用于测定 α, β -不饱和羧酸及其衍生物, 双键上含有吸电子基团取代的烯烃也不适用。

实验60 溴加成法(双键的测定)

一、试剂

1. 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液(2.75g 无水溴酸钾和10g 溴化钾混合后, 用水稀释至1L)
2. 0.1mol/L 硫酸汞溶液(475mL 水, 14mL 浓硫酸和15g 硫酸汞混合)
3. 四氯化碳(或氯仿)
4. 冰醋酸
5. 20%碘化钾溶液
6. 3mol/L 的硫酸溶液
7. 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液
8. 1%淀粉指示剂
9. 2mol/L 氯化钠溶液

二、测定过程

准确称取含不饱和键的试样2mmol, 盛于150mL 带有玻璃塞的锥形瓶中, 加入15mL 氯仿, 使样品溶解, 然后, 准确加入15mL 0.1mol/L 的溴酸钾-溴化钾溶液, 再加入5mL 3mol/L 硫酸溶液, 立刻塞好瓶塞, 放置5分钟, 让溴全部析出, 然后加入15mL 0.1mol/L HgSO_4 溶液和20mL 冰醋酸, 将锥形瓶用黑纸包好, 振摇10分钟后, 加入15mL 2mol/L NaCl 溶液和15mL 20% KI 溶液, 立刻塞好瓶塞, 振荡半分钟, 使碘析出, 加入1mL 淀粉指示剂, 用0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘, 同时, 做一次空白试验。

三、计算

1. 化合物中双键的百分含量

$$\text{C}=\text{C} \% = \frac{(V_0 - V) \times C \times 24.02}{m \times 2000 \times n} \times 100$$

2. 双键化合物的百分含量

$$\text{双键化合物 \%} = \frac{(V_0 - V) \times C \times M}{m \times 2000 \times n} \times 100$$

3. 溴值(溴价)

100g 样品所消耗溴的克数

$$\text{溴值} = \frac{(V_0 - V) \times C \times 79.916}{m} \times 100$$

上列各式中 V_0 ——空白滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

V ——滴定样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

C ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度;

M ——双键化合物的摩尔质量;

m ——样品的质量,克;

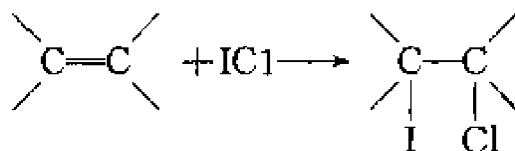
n ——化合物中双键的个数。

24.02为双键的质量(克)。双键的测定,可用环己烯作试样。

10.5.1.2 氯化碘加成法

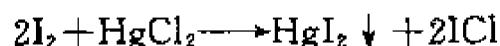
氯化碘加成法,主要用来测定动、植物油脂的不饱和度,在油脂工业的分析中,常用碘值表示。

氯化碘加成法的反应原理是使过量的氯化碘溶液和双键进行定量的加成反应。

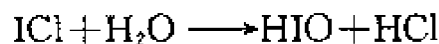


反应完成后,加入碘化钾溶液,与剩余的氯化碘作用,析出碘,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,同时做一空白试验。

氯化碘可以用乙醇或冰醋酸作溶剂,氯化碘的乙醇溶液,可由碘的乙醇溶液和氯化汞的乙醇溶液反应而得:



这种加成试剂的反应比较平稳,一般不发生取代反应,乙醇中少量的水分,能和氯化碘反应,生成盐酸和次碘酸:



次碘酸可能分解为碘酸、碘和水。



但碘酸在有碘和盐酸存在时,又能重新生成氯化碘和水:



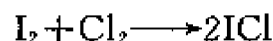
这应该不致影响氯化碘溶液的品质,只是乙醇被生成的次碘酸氧化成乙醛,并释放出一分子碘,改变了试剂的浓度,降低了反应的活性。



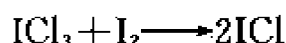
此外,由于氯化碘的乙醇溶液和双键的加成反应速度较慢,一般需要6小时,甚至24小时,才能反应完全,所以,此法不适用于生产。

若改用氯化碘的乙酸溶液,严格控制反应条件,也可以不致发生取代反应,获得重现性良好的分析结果。

氯化碘的乙酸溶液是将碘溶解于冰醋酸中,然后通入干燥氯气而制得的,其反应式为:



也可以将三氯化碘和碘溶解于冰醋酸而制得,其反应式为:



所使用的冰醋酸中不能含有还原性杂质。

氯化碘加成法,一般用三氯甲烷或四氯化碳作溶剂,如果以乙酸汞做催化剂,那么可以缩短加成反应的时间,在3—5分钟内完成。

实验61 氯化碘加成法(双键、碘值的测定)

一、试剂

1. 冰醋酸
2. 氯气

3. 氯仿或四氯化碳
4. 2.5%乙酸汞的冰醋酸溶液
5. 碘(升华)
6. 15%碘化钠溶液
7. 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液
8. 1%淀粉溶液
9. 0.2mol/L 氯化碘的冰醋酸标准溶液

升华碘13.0g 溶解于1L 冰醋酸中(如果溶解困难,可温热使其溶解后冷却)。取出200mL,其余部分通入干燥的氯气,至溶液的颜色由棕红色转变为桔红色。

精确移取未通氯之前的碘溶液和通气之后的氯化碘溶液各25.00mL,分别加入锥形瓶中,各加水100mL,15%碘化钾溶液20mL,分别用0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后,加1%淀粉溶液2mL,继续滴定至蓝色恰好消失。

氯化碘溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积应该是未通氯之前的碘溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的2倍。一般可以容许稍小于1.5%,但是,不要超过2%,因为含过量氯的氯化碘溶液极不安定。如果氯已过量,则按下式计算后,补加若干量的未通氯之前的碘溶液,加以调整。

$$V = V_0 \times \frac{A - 2B}{A}$$

式中 V —— V_0 毫升氯化碘溶液中应该加入的碘溶液的体积,毫升;

V_0 ——氯化碘溶液的体积,毫升;

A ——滴定氯化碘溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

B ——滴定碘溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

为了制备氯化碘溶液,也可以分别将三氯化碘7.9g 和升华碘8.7g 溶解于冰醋酸中,混合后,以冰醋酸稀释至1L。

氯化碘溶液应该贮存于有色的试剂瓶内,并放在低温的阴暗处。

二、测定过程

精确称取样品2—3mmol 于250mL 干燥的碘瓶中,加入三氯甲烷(或四氯化碳)10mL,振摇使样品溶解,精确加入0.2mol/L 氯化碘冰醋酸标准溶液25.00mL,加入2.5%乙酸汞的冰醋酸溶液10mL,塞紧瓶塞,摇匀后,

于室温、阴暗处放置5分钟,然后,将15%碘化钾溶液20mL倾于碘瓶内,混合均匀后,用0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后,加入1%淀粉溶液2mL,继续滴定(这时应激烈振荡,使溶解于有机层中的碘充分转移于水溶液中)至蓝色恰好消失。

在同样条件下,做一空白试验。

三、计算

1. 化合物中双键的百分含量

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \end{array} \% = \frac{(V_0 - V) \times C \times 24.02}{m \times 2000 \times n}$$

2. 双键化合物的百分含量

$$\text{双键化合物 \%} = \frac{(V_0 - V) \times C \times M}{m \times 2000 \times n} \times 100$$

3. 碘值

指100g 油脂与碘加成时,所需碘的克数,按下式计算

$$\text{碘值} = \frac{(V_0 - V) \times C \times 126.9}{m \times 1000} \times 100$$

上列各式中 V_0 ——空白测定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

V ——滴定样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

C ——硫代硫酸钠标准溶液的量浓度;

M ——双键化合物的摩尔质量;

m ——样品的质量,克;

n ——双键化合物中,双键的个数。

10.5.1.3 催化加氢法

在催化剂的存在下,不饱和化合物中的不饱和键,可以和氢发生加成反应。这种催化加氢法不仅适用于测定双键,而且也适用于叁键的定量测定。

最常用的催化剂有氧化铂、氧化钨和莱尼镍等,其中氧化铂的催化能力较莱尼镍强,氢化反应较快。氧化铂不仅能使不饱和键催化加氢,而且也能使芳环中的大 π 键变成饱和键。若用莱尼镍作催化剂时,则无这种作用。因此测定不饱和键时,应注意化

合物中是否含有芳环,并选择适当的催化剂。

不饱和键催化加氢时,不会同时发生取代反应,但反应的条件,如温度,加氢时的压力,催化剂,溶剂以及样品的纯度等,对反应都有一定的影响。对一般烯烃中的双键,在常温常压下加氢反应就可以完成。根据消耗氢气的量,可以计算出不饱和化合物的量。

测定时所用的氢气,必须不含氧气和硫化氢,防止氧化和催化剂的中毒而失去催化的活性。一般情况下,商品压缩氢气或由活泼金属与稀酸反应制取的氢气,不必纯化即可使用,但对分析结果要求较高或氢气不纯时,可以使氢气顺次通过装有亚铝酸钠溶液,高锰酸钾溶液,浓硫酸等洗气瓶及硅胶干燥管纯化后再使用。

因为氢加成反应是在催化剂的表面或接近表面处进行的,所以催化剂必须有尽可能大的表面积,如用细粉状或多空性的催化剂。催化加氢的速度也与催化剂的用量有关,一般催化剂至少应当与样品等量,有时甚至是使用样品的2—3倍。催化剂的用量大时,可以加速反应,但氢气饱和催化剂的时间也需要延长,所以,一般来说,催化剂的用量增加,也不一定能缩短反应时间。

若样品的粘度较低或样品的用量较大,则催化加氢时可以不使用溶剂。一般最常用的溶剂,应该是能够给出质子的溶剂,例如,用冰醋酸作溶剂,能加速反应;接受质子的溶剂,如1,4-二氧六环,往往减缓加氢反应的速度,但由于它有良好的溶解性,所以仍被采用。具有给出质子和接受质子能力的两性溶剂,如甲醇或乙醇,也是最常用的溶剂。

样品,溶剂及氢气等,都不能含有硫化物和一氧化碳等能使催化剂中毒的杂质。测定系统中所使用的硫化橡胶中的硫,也可能被带入反应器内毒害催化剂,所以应事先用氢氧化钠溶液煮,再用水煮后使用。

氧化铂、氧化钼、莱尼镍等最常用的催化剂,其活性常由于痕量的助催化剂存在而增强,氧化铂中常含有痕量钠盐,莱尼镍中常含有铝或钴,这些杂质能增加它们的催化能力。有时为了增加催化剂的催化能力,而加入少量的助催化剂,如莱尼镍中加入少量的金属,如镍、铜、锌、铬、钼和铁等。

催化剂的粉末暴露在空气中时,能引起有机溶剂着火爆炸。所以,用过的催化剂,必须及时回收处理。

实验62 催化加氢法(不饱和键的测定)

一、仪器,见图10.1

二、试剂

1. 氧化铂

称取化学纯硝酸铂50g,置于250mL 蒸发皿中,加化学纯氯铂酸3.5g 溶解于10mL 水的溶液,不断搅拌,蒸发至干,继续于高温下加热至熔融,当加热10分钟后,温度达到350—370℃时开始产生泡沫,这时必须激烈搅拌,待逐渐缓和后,继续加热10分钟,转动蒸发皿,直到熔融物开始固化为止。令固体冷却,然后加水75mL,加热至沸,待可溶性盐溶解后,吸滤析出的棕色氧化铂沉淀,用1%硝酸铂溶液洗涤至无氯离子,最后,经真空干燥后待用。

2. 氢气

钢瓶中装的电解氢,经浓硫酸干燥后备用。

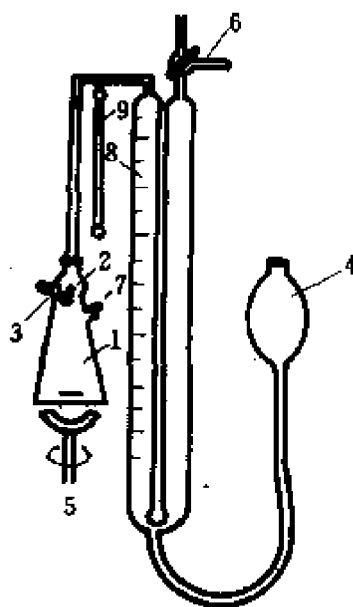


图10.1 催化加氢仪

1—反应瓶;2—样品皿;3—样品勺;
4—水准瓶;5—电磁搅拌器;6—三通活塞
7—反应瓶排气活塞;8—量气管;9—温度计

3. 冰醋酸

4. 橡皮管

先用10%氢氧化钠溶液煮沸30分钟,然后用水冲洗,再用过热蒸汽处理1小时,干燥后备用。

三、测定过程

仔细检查仪器系统,不得漏气。

取冰醋酸10mL和氧化铂催化剂约0.2—0.5g置于反应瓶1中,精确称取约需要加0.2mmol氢的样品于铝制小舟2中,并置于样品勺3内,(液体样品应使用玻璃样品皿或胶丸称样,如果用胶丸,则应该用水作溶剂)。降低水准瓶4,旋转三通活塞6,使与贮氢气瓶相通,旋开反应瓶排气活塞7,缓缓通入氢气3—5分钟,排除系统内的空气,关闭三通活塞6及活塞7,提高水准瓶4,开动电磁搅拌器5,搅拌溶剂和催化剂,待水准瓶4内的汞不再向量气管8内上升时,说明催化剂已经被氢气饱和,停止搅拌,旋转三通活塞6,使与大气相通,待量气管8内的汞液面进入刻度,关闭三通活塞6,上下移动水准瓶4,使量气管8内的汞液面和水准瓶4内的汞液面在同一水平上。记录量气管8的读数、温度和大气压力,然后,微微提高水准瓶4,向系统内施加约4kPa的压力,转动样品勺3,使样品落入溶液内,开动电磁搅拌器5,这时开始催化加氢,量气管8内的汞液面缓缓上升,待量气管8内汞液面停止上升,加氢反应已经完成,10分钟后,再上下移动水准瓶4,使量气管8内的汞液面和水准瓶4内的汞液面在同一平面上,记录量气管8的读数,温度和大气压力。

四、计算

$$V = V_0 \times \frac{P}{101325} \times \frac{273}{273 + t}$$

式中 V ——标准状态下,样品消耗氢的体积,毫升;

V_0 ——测定条件下,样品消耗氢的体积(即量气管两次读数之差),毫升;

P ——测定时的大气压力,帕斯卡;

t ——测定时的温度,℃;

如果样品是纯物质,要求测定分子中的双键数。因为含一个双键的不饱和化合物,在标准状态下,每1mol加成22415mL的氢,所以,应按下式

计算：

$$\text{双键数 / 摩尔数} = \frac{V \times M}{m \times 22415}$$

如果要求测定样品中,某已知双键数的不饱和化合物的含量,则按下式计算:

$$\text{不饱和化合物 \%} = \frac{V \times M}{m \times 22415 \times n} \times 100$$

式中 M —— 不饱和化合物的相对分子质量;

m —— 样品的质量,克;

n —— 不饱和化合物分子中所含双键的个数。

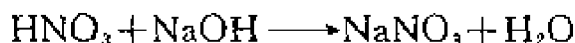
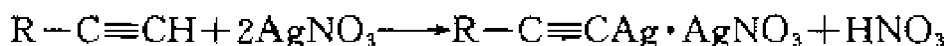
催化加氢法测定不饱和化合物,可以选用环己烯、油酸做试样。

10.5.2 炔烃中叁键的测定

从原则上讲,测定双键的方法,如溴加成法或碘加成法,都可以用于测定叁键,但是实际上溴加成法或碘加成法很少用来测定叁键。这是因为当第一个溴分子或碘分子加到叁键上去后,由于它们的空间效应及电负性的影响,阻碍了第二个分子的进一步加成,很难达到定量的程度。催化加氢法,虽然也有第一个氢分子和第二个氢分子分步加上叁键的历程,但它们能达到定量的要求,所以催化加氢法,可用于叁键的测定。叁键的两端被烷基取代的炔化物,常用间接的方法来测定,即利用醋酸汞与炔烃发生加成反应,或在汞盐的催化下,使水或甲醇与叁键发生亲核加成反应后转化成羰基化合物后测定。这些方法在常量分析中是成功的,但要用于微量分析,还有待进一步研究。

对含有一 $\text{C}\equiv\text{CH}$ 结构的叁键,可以利用其活泼的氢原子与重金属盐,如银盐或亚铜盐,生成金属炔化物来测定这类炔化物,并且可用于微量分析。

用硝酸银与叁键上的氢反应,然后用标准氢氧化钠溶液滴定析出的硝酸,从而测定炔化物。



这个方法的优点是简便快速,并且适用于含水的样品,但醛等有干扰,若用高氯酸银代替硝酸银,用标准有机碱溶液滴定析出的高氯酸,则可避免醛、酯的干扰,但这个方法的缺点是试剂配制麻烦,不适用于含水多的样品,下面介绍硝酸银滴定法。

实验63 硝酸银滴定法(炔氢及炔化物的测定)

一、试剂

1. 硝酸银醇溶液

取50g 硝酸银溶解于适量蒸馏水中,盛于500mL 棕色容量瓶内,用95%乙醇稀释至刻度,临用时取此储备液25mL,用95%乙醇稀释至100mL,放于暗处。此溶液极不稳定,当它变浑浊后,即不能使用,必须重新配制。

2. 0.01mol/L 氢氧化钠标准溶液

将25g 氢氧化钠和25mL 蒸馏水放入聚乙烯瓶中,用橡皮塞塞住后,振摇使其溶解,静置数日,使生成的碳酸钠沉于瓶底,吸取上层清液0.3mL,放入500mL 容量瓶中,用刚煮沸并冷却至室温的蒸馏水稀释至刻度,摇匀,次日按下法标定。

溶液的标定:准确称取20mg 邻苯二甲酸氢钾,放入50mL 锥形瓶中,加入5mL 蒸馏水和2滴酚酞指示剂,将溶液加热至沸,趁热用上面所配制的0.01mol/L 氢氧化钠溶液滴定至淡红色,并持续30秒钟不退,按下式计算浓度:

$$\text{氢氧化钠溶液的量浓度 } C = \frac{\text{邻苯二甲酸氢钾的质量(毫克)}}{204.22 \times \text{氢氧化钠的体积(毫升)}}$$

3. 指示剂

50mg 甲基红和25mg 亚甲基蓝溶于50mL 95%乙醇中。

二、测定过程

在50mL 锥形瓶中,准确加入25mL 硝酸银溶液,然后用毛细管或安瓿球称取0.1mmol 的试样,放入其中,加入3滴指示剂,这时溶液变为紫红

色,用0.01mol/L 氢氧化钠溶液滴定至黄绿色,即为终点,同时,做一空白试验。

三、计算

1. 炔氢含量

$$\text{H}\% = \frac{(V - V_0) \times C \times 1.008}{m \times 1000} \times 100$$

2. 叁键的含量

$$-\text{C}\equiv\text{C}-\% = \frac{(V - V_0) \times C \times 24.02}{m \times 1000} \times 100$$

3. 炔氢化合物的含量

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}\% = \frac{(V - V_0) \times C \times M}{m \times 1000} \times 100$$

式中 V ——滴定样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

V_0 ——空白滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

C ——氢氧化钠标准溶液的量浓度;

m ——样品的质量,克;

M ——炔氢化合物的摩尔质量。

附注:炔化银聚集或干燥后易爆炸,实验完毕后,须加入过量的酸性硫酸亚铁溶液破坏它,然后倒掉。

10.6 羟基的测定

醇类和酚类都是含有羟基功能团的有机化合物,但其羟基的性质却依据分子结构的不同而改变,所以对这两类化合物中羟基的测定,除可采用酰化成酯法外,一般均选用其独有的测定方法。

10.6.1 醇羟基的测定

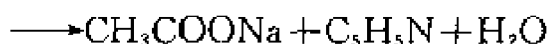
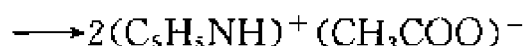
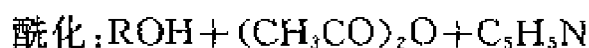
醇羟基是指与脂肪或脂环族烃基相连接的羟基。由于羟基所在碳原子的结构不同,醇可分为伯醇、仲醇和叔醇三种,这三种醇羟基具有不同性质。例如伯醇和仲醇中的羟基可以用酰化

成酯法测定,而叔醇中的羟基在酯化过程中,因易发生脱水生成烯烃等副反应,就难于用酰化成酯法测定。

对相邻碳原子上的多元醇羟基,除可用酰化成酯法测定外,常利用特殊的性质,采用一种专属性的方法,即高碘酸氧化法进行测定。这类邻二元醇羟基功能团存在于乙二醇、甘油和碳水化合物中。

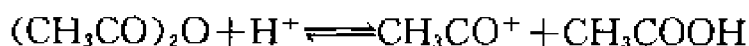
10.6.1.1 酰化成酯法

酰化成酯法是测定醇羟基(伯醇与仲醇)最常用的方法。当醇羟基和过量的乙酸酐在高氯酸和吡啶溶液中进行酰化时,产生醋酸和醋酸酯,反应完全后,加水使剩余的乙酸酐水解成二分子的乙酸,然后用标准碱溶液滴定所生成的乙酸,同时做一空白试验,则空白测定与样品测定消耗标准碱溶液的差值,即为样品乙酰化所消耗的酸酐,从而可以计算样品中醇及羟基的含量,其反应过程如下:



吡啶除作溶剂外,还与酰化后产生的乙酸作用生成乙酸吡啶盐,从而既可防止乙酸的挥发损失,又破坏了化学平衡,使反应加速,同时生成的酯在吡啶介质中也不致于水解,保证反应完全。

高氯酸在此提供氢离子与乙酸酐作用生成活化乙酰基,更有利于乙酸酐与醇反应,从而起着催化的作用。





在这样的条件下,进行酰化成酯,一般在室温时,20分钟左右即可完成,但是,对于相对分子质量较大的醇或取代基较多的醇,则应该适当加热,并提高乙酰化试剂的浓度。乙酰化试剂中乙酸酐和吡啶的比例以乙酸酐:吡啶=1:3为宜。

所使用的吡啶必须无水,仪器也必须干燥。

如果样品中含有游离酸或碱时,应该另取样品,溶于吡啶后,以标准的酸或碱溶液滴定后,加以校正。如果样品中有水分,应该适当增加乙酰化试剂的用量,但是如果水分过多,则反应较难进行,甚至也不能完全,必须先经脱水后,才能进行酰化测定。

从整个反应可以看出,当乙酸酐全部被酰化消耗时,标准碱溶液的用量仍为空白值的一半,因此,滴定时,必须注意到,所消耗的标准碱溶液的量必须大于空白值的一半以上,否则,说明乙酰化试剂不足,反应不可能完全,应该减少样品的称量或增加乙酰化试剂的用量,另行测定。

苯二甲酸酐也是一种良好的酰化剂,它的挥发性较乙酐小,使用时可以避免挥发而损失。用它作酰化剂时,低级醛的存在将没有干扰。用乙酐作酰化剂时,低级醛是有干扰的。但苯二甲酸酐的酰化速度比乙酐的酰化速度慢得多。且对邻二羟基醇类不能酰化完全。

苯均四甲酸二酐是新发现的酰化剂,它兼有乙酐和邻苯二甲酸酐酰化剂的优点,不仅酯化反应速度快,而且醇样品中,有醛存在时也不干扰。邻苯二甲酸酐和苯均四甲酸二酐的另一个优点是,它们都是不易挥发的固体,而乙酐是挥发性液体。当样品酰化时,需防止挥发,邻苯二甲酸酐虽不挥发,但反应太慢,有些低沸点醇类,常易挥发损失,所以用邻苯二甲酸酐作酰化剂时,仍然要防止因样品挥发而带来的损失。苯均四甲酸二酐反应速度快,能在醇挥发之前很快进行酰化,避免了样品因挥发而带

来的损失。因此,像甲醇、乙醇等低沸点的醇类,都能用苯均四甲酸二酐来测定。

实验64 乙酰化法(醇羟基的测定)

一、试剂

1. 乙酸酐-吡啶-高氯酸酐化试剂

量取无水吡啶30mL 置于100mL 磨口带塞的干燥锥形瓶中,加入72%高氯酸0.47mL,然后加入乙酸酐10mL,混合均匀。此溶液容易吸水及挥发,而且在几小时内就会变色,使浓度改变。所以只能在使用时临时配制,并密封,避光保存。

2. 无水吡啶

取吡啶置于烧瓶中,加入固体氢氧化钠,回流加热2小时,蒸馏,收集115—116℃间馏分,密闭贮存。

3. 0.5mol/L 氢氧化钠标准溶液

一般情况下,可以用水溶液,对于难溶于水的样品,最好用甲醇溶液。

4. 甲酚红-百里香酚蓝混合指示剂

取100mg 甲酚红加到26mL0.01mol/L 氢氧化钠水溶液中,用水稀释到100mL。另取100mg 百里香酚蓝加到22mL0.01mol/L 氢氧化钠溶液中,用水稀释到100mL。取10 mL 前一种溶液和30 mL 后一种溶液混合,用0.01mol/L 氢氧化钠溶液和0.01mol/L 盐酸调到中性。

二、测定过程

精确移取乙酸酐-吡啶-高氯酸酐化试剂5.00mL,置于100mL 磨口带塞的干燥锥形瓶中,精确称入样品约3—4mmol,塞紧瓶塞,以吡啶数滴封闭瓶口,振荡使混合均匀,于室温下放置30分钟,然后加水约15mL,摇匀后,放置5分钟,加入甲酚红-百里香酚蓝混合指示剂2—3滴,用0.5mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至紫色为终点,同时做一空白试验。

三、计算

1. 羟基的百分含量

$$\text{OH}\% = \frac{(V_0 - V) \times C \times 17.01}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

2. 羟基化合物的百分含量

$$\text{ROH}\% = \frac{(V_0 - V) \times C \times M}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

上二式中 V_0 ——空白测定消耗氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

V ——滴定样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

C ——氢氧化钠标准溶液的浓度;

M ——样品的摩尔质量;

n ——醇分子中所含羟基的个数;

m ——样品的质量,克

17.01 ——羟基的质量,克。

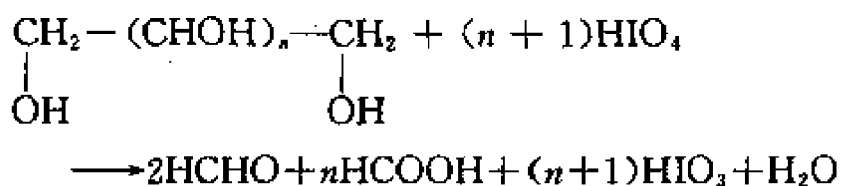
乙酰化法测定醇的含量,可选用正丁醇作样品。

10.6.1.2 高碘酸氧化法

在弱酸性介质中,高碘酸能定量地氧化邻多羟基醇类化合物,氧化的结果是碳链断裂,生成相应的羧基化合物和羧酸。一元醇类及羟基不处在相邻碳原子上的多元醇化合物,均不被高碘酸氧化。

值得注意的是: α -氨基酸, α -羟基醛(酮), α -酮醛, α -二酮,多羟基二元酸(如酒石酸,蔗糖酸等)及糖类,也能被高碘酸氧化,影响测定结果。

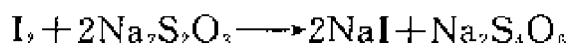
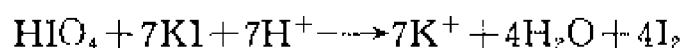
高碘酸氧化邻多元醇的反应,可用下列通式表示:



酸度和温度对反应速度有很大的影响,当 $\text{pH}=4$ 左右时,是氧化反应最合适的酸度。反应一般应该在室温或更低的温度下进行,因为温度过高,会导致生成的醛或酸被进一步氧化成二氧化碳及水的副反应。反应一般在0.5—1小时内能完成。

氧化反应完全后,加入碘化钾与剩余的高碘酸及生成的碘酸作用,析出碘,然后,用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

另外,在同样的条件下,做一空白试验。



从上述反应式可以看出,乙二醇被1分子高碘酸氧化生成2分子甲醛、1分子碘酸。丙三醇则被2分子高碘酸氧化,生成2分子甲醛、1分子甲酸、2分子碘酸,依此类推,可以看出1分子邻多羟基醇氧化时所需要的高碘酸及氧化后生成的碘酸总比分子中所含的羟基数少一个。

从滴定的反应式,还可以看出高碘酸和碘酸在酸性介质中都能氧化碘离子成为碘原子后生成碘分子,只是析出的碘量不同,即每1分子碘酸比每1分子高碘酸少析出1分子碘;每2分子碘酸比每2分子高碘酸少析出2分子碘,因此,可以得出这样的规律:如果用 m 代表高碘酸的分子数,则 m 个高碘酸氧化后产生的 m 个碘酸所析出的碘量少 m 个分子,这个析出的 m 个分子的碘,正是因为氧化邻多羟基醇所消耗的。

由反应式可知,1分子高碘酸可以析出4分子碘,但是1分子碘酸只能析出3分子的碘,即碘酸析出的碘量是高碘酸析出的 $\frac{3}{4}$,即75%。因此,在滴定时,一定要注意,如果滴定样品时消耗硫代硫酸钠标准溶液是空白值的75%,则表明所加入的高碘酸已经全部被还原为碘酸,没有过量,这种情况时,应增加高碘酸的用量或减少样品的称量。所以,要求滴定样品时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的量必须大于空白值的80%,否则,就不能保证邻多元醇样品被高碘酸氧化完全。

实验65 高碘酸氧化法(邻多元醇的测定)

一、试剂

1. 0.05mol/L 高碘酸标准溶液

高碘酸约 10g, 溶于 1L 水中, (或高碘酸钾约 12g 溶解于约 200mL 0.05mol/L 硫酸中, 然后加水稀释为 1L)。如果溶液浑浊, 可静置 24 小时后, 用玻璃过滤器过滤, 贮存于棕色瓶中备用。

2. 20% 碘化钾溶液

3. 3mol/L 硫酸溶液

4. 0.2mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

以碘酸钾为基准物标定浓度。

5. 1% 淀粉溶液

二、测定过程

精确称取样品约 2—3mmol 于锥形瓶中, 加水 25mL, 精确加入 0.05mol/L 高碘酸标准溶液 50mL, 振荡混合均匀后, 静置 30—90 分钟, (乙二醇 30 分钟, 丙三醇 70 分钟, 其它多羟基醇一般最多为 90 分钟), 然后, 加 20% 碘化钾溶液 30mL, 3mol/L 硫酸溶液 25mL, 用 0.2mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后, 加 1% 淀粉指示剂 2mL, 继续滴定至蓝色恰巧消失, 在同样的条件下, 做一空白试验。

三、计算

$$\text{邻多元醇}\% = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times M}{m \times 1000 \times (2n + 2)} \times 100$$

式中 V_0 ——空白测定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 毫升;

V_1 ——滴定样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 毫升;

C ——硫代硫酸钠标准溶液的量浓度;

M ——邻多羟基醇的摩尔质量;

m ——样品的质量, 克;

n ——邻多元醇分子中所含仲羟基的个数。

高碘酸氧化法测定邻多元醇, 可选用乙二醇, 丙三醇作样品。

10.6.2 酚羟基的测定

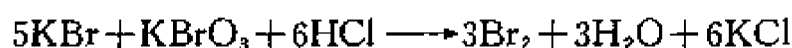
前面已经讲过二种测定酚羟基的方法, 一是在非水溶剂中, 利用酚羟基的弱酸性用标准碱溶液进行非水滴定。二是用乙酰化法测定酚羟基。此外, 由于酚羟基的推电子共轭效应, 使苯环

邻位及对位上的氢原子特别容易发生亲电取代反应。一般酚类，在室温时，能与卤素定量地发生反应。基于这种特性，建立了卤化法，以测定酚类的含量。

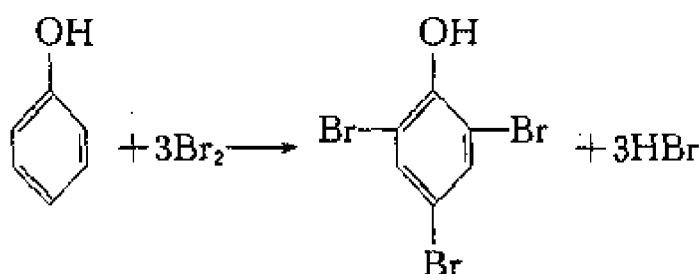
氟和氯都比较活泼，在进行邻、对位取代反应的同时，苯环的其它位置也可能发生取代，甚至苯环的侧链上也能发生取代，以致无法进行定量测定。碘不够活泼，一般难于发生取代反应，因此，通常用溴化法测定酚类，但液态溴或溴的水溶液不够稳定，反应也难于控制，所以一般不用游离态的溴，而常用溴酸钾和溴化钾在酸性溶液中析出的溴来进行溴化反应。

以苯酚为例，溴化法的化学反应如下：

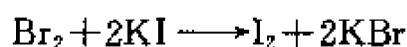
溴的产生：



苯酚的溴化：



剩余的溴，再和碘化钾作用，析出与溴等量的碘，然后，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。



$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 应该注意：酚羟基的邻位或对位上有取代基的酚类，不能用本法测定它们。

一般情况下，进入苯环上溴原子的数目，等于酚羟基邻位和对位的氢原子数。在这基础上来计算样品的化学量。但也有例外，如对-羟基苯甲酸，只有二个邻位氢原子，本来应该只代入二个溴原子，但在本实验条件下，却代入了三个溴原子。因为在反应过程中，发生了脱羧副反应，从而被第三个溴原子取代。

又如,2,6-二甲基苯酚,理论上只被一个溴原子取代(对位)。但在实际取代过程中,被氧化成邻苯醌衍生物,以致每分子试样要消耗1个分子的溴(2个溴原子取代)。

因此在应用本法测定酚时,若遇到理论计算的量可疑,则应该用纯化合物对照,确定其量。

溴化反应时的温度、时间及溴的用量,是影响溴化反应的重要因素。温度低,不但影响反应速度,同时还影响溴的取代数。通常在室温或更低的温度下进行反应时,不致发生苯环上的其它位置或侧链上的取代副反应,只有溴化困难的酚,才在较高的温度(50—70℃)下进行取代反应,溴化反应一般在5—30分钟内即可完成,溴化试剂的用量一般应该比理论量大一倍。

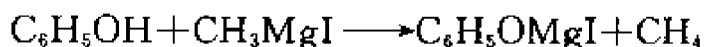
光线的照射,能促使溴离子在酸性介质中被空气氧化,重新生成溴原子后结合成分子,使测定结果偏低。



因此,溴化反应应该在阴暗处进行。

不饱和化合物或能与溴发生作用的化合物,如芳胺等,会干扰测定,但是,这两类化合物也可分别用溴加成法或溴化法进行测定。

此外,用气量法,也可测定酚类。例如使酚类与甲基碘化镁或氢化铝锂作用,分别产生甲烷或氢气。



根据甲烷或氢气的生成量,经计算可求得化合物的含量。

实验66 溴化法(酚羟基的测定)

一、试剂

1. 溴酸钾-溴化钾试剂

称取3.3402g(0.02mol)溴酸钾和200g(1.68mol)溴化钾放入1L容量

瓶中,加适量水溶解并至刻度。溴化钾过量很多是为了保证溴酸钾在反应中能完全被还原,并且使反应产生的溴形成 Br_3^- 离子而能全部溶解。

2. 10%碘化钾溶液

3. 6mol/L 盐酸溶液

4. 10%氢氧化钠溶液

5. 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

6. 1%淀粉溶液

二、测定过程

精确称取估计能消耗约0.1mmol 溴的试样,置于125mL 的碘瓶中,加水10mL,摇匀,使其溶解,精确加入溴酸钾和溴化钾溶液25mL,加6mol/L 盐酸10mL,立即塞紧瓶塞,并以10%碘化钾溶液滴封闭瓶口,混合均匀后,在暗处放置15分钟,并经常摇动之,取10%碘化钾溶液20mL 倾于瓶口,轻轻转动瓶塞,使碘化钾溶液流入瓶内,摇匀后,再放置2分钟,以水约30mL 冲洗瓶塞及瓶口,用0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色后,加入1%淀粉溶液2mL,继续滴定至蓝色恰巧消失。

在同样的条件下,做一空白试验。

三、计算

$$\text{酚}\% = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times M}{m \times 2000 \times n} \times 100$$

式中 V_0 ——空白测定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

V_1 ——滴定样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

C ——硫代硫酸钠标准溶液的量浓度;

M ——酚的摩尔质量;

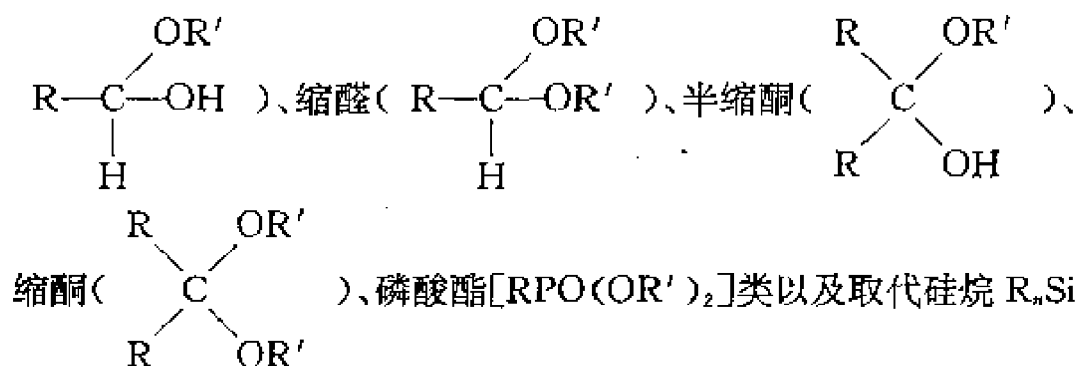
m ——样品的质量,克;

n ——酚分子中代入的溴原子数。

溴化法测定酚的含量,可以选用苯酚作样品。

10.7 烷氧基的测定

烷氧基(OR')包含在醚(ROR')类、酯(RCOOR')类、半缩醛

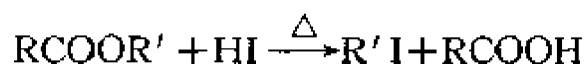


(OR')_{4-n}等化合物中。在有机天然产物的结构分析和有机磷农药及聚硅酮生产控制分析中,往往要求对烷氧基进行测定。

1885年蔡塞尔最早建立了测定甲氧基的常量法,其原理为:将样品中的甲氧基用氢碘酸裂解成碘甲烷后,使碘甲烷从反应系统中挥发分离出来,用硝酸银醇溶液吸收,使其转变为碘化银,借重量法测定。

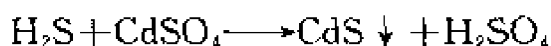
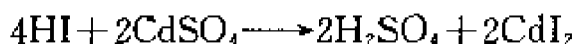
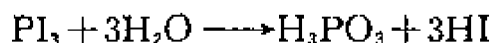
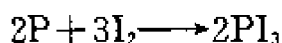
自此以后,人们在这方面作了不少研究和改进,不仅扩大了测量范围,并且分析操作也日益简便快速,裂解后产生的碘代烷,也由重量法改为容量法测定。

目前,通常应用的方法是将含烷氧基的化合物,与浓的氢碘酸在加热的条件下,使其定量裂解为相应的碘代烷。

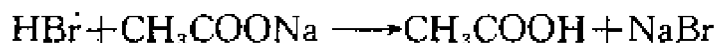
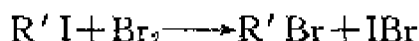


R' = -CH₃或-C₂H₅。

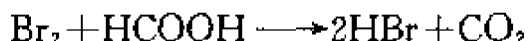
然后,使易挥发的碘代烷(碘甲烷: *b_p* = 42.5℃,碘乙烷 *b_p* = 72℃,碘丙烷 *b_p* = 102℃,碘丁烷 *b_p* = 131℃),在蒸馏下由载气(二氧化碳或氮气)带出碘代烷的蒸气,经过赤磷在硫酸镉水溶液中的悬浮液洗涤,除去干扰杂质碘,碘化氢及硫化氢。



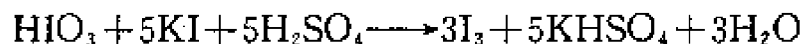
然后,通入含有溴的乙酸-乙酸钠溶液中,碘代烷与溴反应生成碘酸。



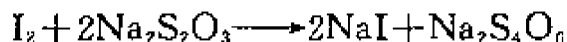
过量的溴用甲酸还原除去。



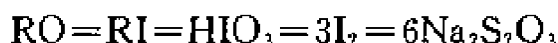
然后,加入碘化钾,并将溶液酸化为酸性,则生成的碘酸和碘化钾作用,释出碘。



最后,用硫代硫酸钠标准溶液滴定。



由上列反应式可以看出,各物质之间的化学计量关系:

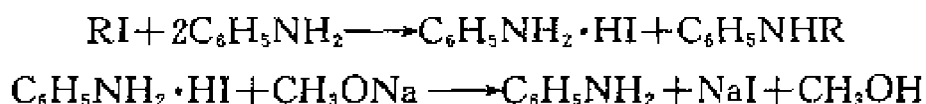


为了保证烷氧基能定量地转化完全,往往加入少量苯酚和丙酸酐(或乙酸酐)作催化用。

另一种容量法是将碘代烷吸收在吡啶溶液中,所生成的烷基吡啶碘化物,再用硝酸银溶液滴定。

烷氧基中除甲氧基,乙氧基可以用上述方法测定外,甲基酰亚胺和乙基酰亚胺会干扰,实际上它们也可用此法测定。其它高级烷氧基,如丙氧基和丁氧基也会干扰,因为它们所形成的碘代物的挥发性,将部分地随碘甲烷或碘乙烷蒸出,从而引起结果偏高。

对于含有4个碳原子以上的烷氧基化合物,可以用苯萃取生成的碘代烷,以碱中和过量的氢碘酸,然后,将萃取出来的碘代烷和苯胺加热回流,生成苯胺氢碘酸盐,最后用甲醇钠标准溶液滴定生成的苯胺氢碘酸盐。



实验67 甲氧基或乙氧基的测定

一、仪器

如图10.2所示。

二、试剂

1. 溴的乙酸钠-冰醋酸溶液

将10g 结晶乙酸钠溶解于90mL 冰醋酸和10mL 乙酸酐的混合溶液中备用。临用时,取此溶液30mL 加溴1mL。

2. 赤磷-硫酸镉悬浮溶液

赤磷粉末30g,加于5%硫酸镉溶液50mL 中备用。临用时,激烈振荡,使其混合均匀。

3. 57%氢碘酸

比重1.70,取沸点126—127℃的馏分。商品试剂的氢碘酸可能含有微量硫化氢,磷化氢,应该经过纯化处理后使用。

4. 25%乙酸钠溶液

5. 碘化钾(固体)

6. 10%硫酸溶液

7. 苯酚

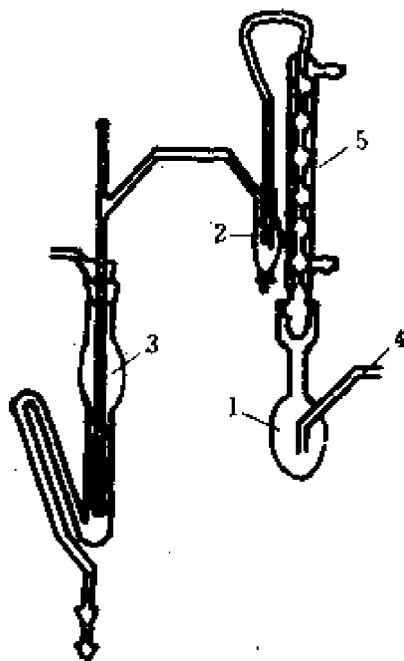


图10.2 烷氧基测定仪

1—反应瓶;2—洗涤器;3—吸收器;

4—反应瓶侧管;5—冷凝器

8. 丙酸酐(或乙酸酐)
9. 二氧化碳气(或氮气)
10. 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液
11. 1%淀粉溶液

三、测定过程

从洗涤器2的侧管向其中加入赤磷-硫酸镉悬浮溶液至容器的三分之二处,向吸收器3中加入溴的乙酸钠-冰醋酸溶液至容器的二分之一处,注意切勿高于虹吸侧管,否则溶液会从虹吸管流出。

加1—2小粒苯酚晶体(或1滴液态苯酚)及丙酸酐(或乙酸酐)约10滴于反应瓶1中,加素烧瓷片数小粒。

精确称取样品约0.5mmol于反应瓶1中,轻微振动使样品溶解,(如果样品难溶,可在60—80℃的水浴上微热,如仍难溶,可再加入少量苯酚和丙酸酐或乙酸酐),加入氢碘酸6mL,立即安上冷凝器5,用氢碘酸一滴润湿反应瓶口,反应瓶置于低温电炉上缓缓加热至约80℃,同时,由反应瓶的侧管4,以每秒钟2个气泡的速度,缓缓通入二氧化碳或氮气,保持此温度约30分钟后,逐渐升高温度至130—140℃,1—1.5小时后,停止加热,拆去装置。

将吸收器内的溶液小心转移到预先盛有25%乙酸钠溶液5mL的250mL的锥形瓶中,以水充分洗涤吸收器,溶液及洗涤液的总体积不要超过150mL,缓缓滴入甲酸至溴的棕红色完全消失,塞紧瓶塞,振动,使甲酸和瓶上部空间的溴蒸气充分反应,然后,加入碘化钾2g及10%硫酸溶液15mL,塞紧瓶塞振动后,静置15分钟,以0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后,加入1%淀粉溶液2mL,继续滴定至蓝色恰巧消失,即为终点。

四、计算

1. 烷氧基含量

$$\text{烷氧基 \%} = \frac{V \times C \times F}{m \times 6000 \times n} \times 100$$

2. 化合物含量

$$\text{化合物 \%} = \frac{V \times C \times M}{m \times 6000 \times n} \times 100$$

式中 V ——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

C ——硫代硫酸钠的量浓度;

m ——样品质量,克;

M ——化合物摩尔质量;

F ——换算因子(甲氧基为31.02;乙氧基为45.04);

n ——化合物中所含烷氧基的个数。

烷氧基的测定,可以选用苯甲醚或苯乙醚作为样品。

10.8 羰基的测定

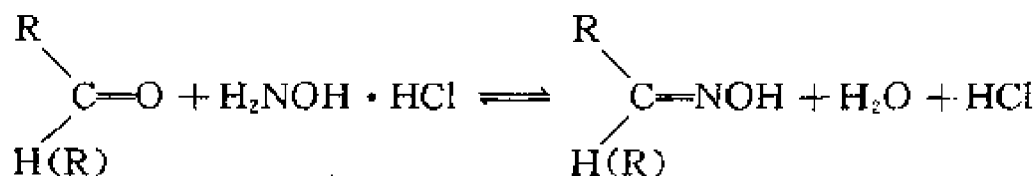
在有机化合物醛和酮的分子中,都含有羰基这个共同的功能团,所以它们具有相似的化学性质。例如,与羟胺缩合生成肟,与肼类缩合生成腙,醛和甲基酮能和亚硫酸氢钠加成生成 α -羟基磺酸钠等。

但是,在醛分子的羰基上,分别和一个烷基和一个氢原子相连,而在酮分子的羰基上,分别和两个相同或相异的烃基相连接。这种结构上的差别,使醛和酮分子上的羰基有不完全相同的化学性质。一般来讲,醛分子中的羰基比酮分子中的羰基活泼,所以有些反应为醛羰基所独有。例如,醛羰基易于氧化,并且能与消色品红试剂反应,而酮羰基难于氧化,也不与消色品红试剂反应。

关于醛、酮分子中羰基的测定,方法很多,但几乎都是利用其羰基的特殊性,能起缩合反应或加成反应来进行测定。前法应用很普遍,它既可测定醛又可测定酮,后法是测定醛和甲基酮的专属方法,不受酸或碱的干扰。

10.8.1 羟胺法

羟胺法测定醛和酮含量的原理是:羰基与羟胺盐酸盐脱水缩合生成肟,并析出等量的盐酸。



羰基与羟胺缩合反应的速度,与直接和羰基相连的基团有关。醛中的羰基,因为与一个烷基和一个氢原子相连,因此,活性较大,缩合反应速度较快,容易达到完全。酮类化合物中,以甲基酮中的羰基活性较大。如果以其它的烷基取代甲基时,由于诱导效应及增大了的空间阻碍,反应速度将降低。

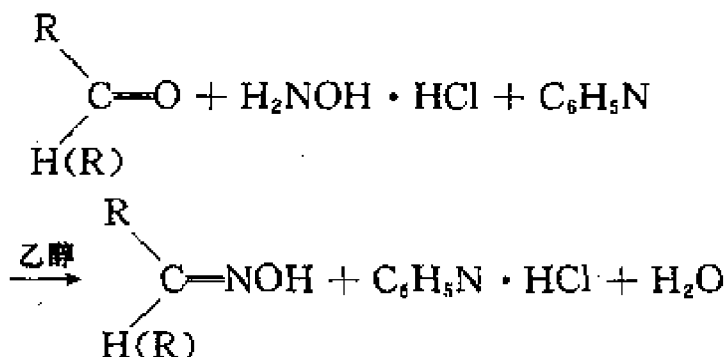
易于烯醇化且羰基上有一个或两个亚甲基并有活泼氢原子的酮,羟胺反应速度较快,反之,如果亚甲基上的氢原子不太活泼或没有亚甲基时,则羟胺反应的速度较慢。

在羰基的 α 、 β 位上有双键时,降低羰基的反应活性,在 α 位上引入取代基后,也表现出活性的降低,反应速度的减慢。

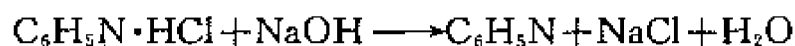
肟化反应是可逆反应,因此,必须采取措施,消除化学平衡,使其定量地肟化。为此,通常使用吡啶和乙醇作反应介质,并用过量一倍的试剂进行肟化。

乙醇对醛、酮有很好的溶解性能,并且能稀释缩合产生的水,降低水在溶液中的浓度,从而可以抑制逆反应的速度。

吡啶是有机弱碱,可以和反应中生成的盐酸结合,生成吡啶盐酸盐,破坏了化学平衡,也抑制了逆反应的进行,所以实际的反应是:



反应完全后,析出的盐酸与参加反应的醛或酮是等量的,因此,可以用标准碱溶液滴定生成的盐酸,从而计算出醛或酮的含量。



但是,值得注意的是,在反应完全后,溶液中实际上同时存在两种强酸弱碱的盐酸盐,一种是剩余的羟胺盐酸盐,另一种是反应中生成的吡啶盐酸盐。由于羟胺($K_b=1.0\times 10^{-8}$)的碱性比吡啶($K_b=2.3\times 1.0^{-9}$)的碱性强,所以吡啶盐酸盐比羟胺盐酸盐更容易被强碱中和。因此,在两者共存的溶液中,加入强碱时,必然首先中和吡啶盐酸盐。当溶液中所有的吡啶盐酸盐完全被中和而羟胺盐酸盐还没有开始中和时,由于强酸弱碱盐即羟胺盐酸盐的水解,溶液仍呈弱酸性,pH值应在3.8—4.1之间。所以当用强碱来滴定时,应选用溴酚蓝(变色范围 $\text{pH}=3.0-4.6$)这类在弱酸性介质中变色的指示剂,由黄色变为蓝绿色,即为终点。

使用这种目视指示剂确定终点时,由于吡啶的碱性缓冲作用,使颜色变化不甚灵敏,这是本法的缺点,所以常用相当条件下做空白对照试验的方法来加以弥补。如采用电位法判断终点,则不存在这个问题。

酸性或碱性物质的存在,都有干扰作用,因为羟胺是强还原剂,所以氧化性物质的存在,也有干扰作用。

实验68 羟胺法(羰基的测定)

一、试剂

1. 0.5mol/L 羟胺盐酸盐溶液

称取羟胺盐酸盐35g 溶解于160mL 水中,用95%乙醇稀释至1L。

2. 0.5mol/L 氢氧化钠乙醇标准溶液。

取氢氧化钠25g 溶解于30mL 水中,密封,放置,待碳酸钠沉降,然后,吸取澄清溶液,用95%乙醇稀释至1L。以溴酚蓝为指示剂,用邻苯二甲酸氢钾基准物标定其浓度。

3. 0.4%溴酚蓝指示剂溶液

溴酚蓝0.2g 溶解于50mL95%乙醇中。

4. 指示剂的吡啶溶液

吡啶20mL 及0.4%溴酚蓝指示剂溶液2—3mL 混合后,以95%乙醇稀释至1L。

二、测定过程

精确称取3—4mmol 样品于250mL 的带塞锥形瓶中,加入0.5mol/L 羟胺盐酸盐溶液25mL,指示剂的吡啶溶液100mL,紧塞瓶塞。于室温下放置30分钟,(难肟化的样品,应该回流加热1—3小时,冷却后),以0.5mol/L 氢氧化钠乙醇标准溶液滴定至蓝绿色,在同样的条件下,做一空白试验。

三、计算

1. 羰基含量

$$\text{C=O}\% = \frac{(V - V_0) \times C \times 28.01}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

2. 羰基化合物含量

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O}\% \\ \diagup \\ \text{H(R)} \end{array} = \frac{(V - V_0) \times C \times M}{m \times 1000 \times n} \times 1000$$

式中 V ——滴定样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

V_0 ——空白测定消耗氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

C ——氢氧化钠标准溶液的量浓度;

m ——样品的质量,克;

n ——醛或酮分子中所含的羰基数;

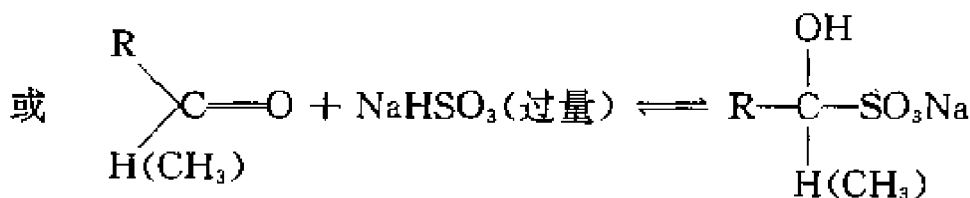
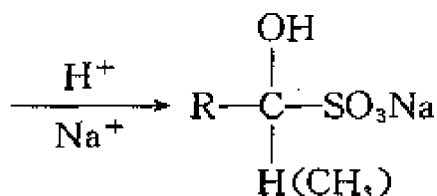
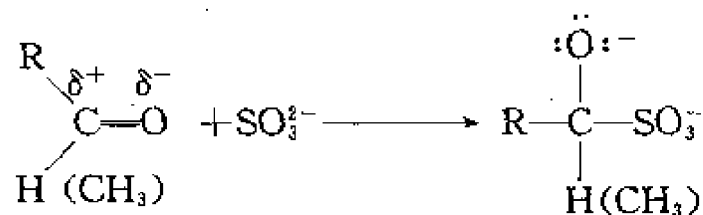
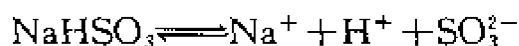
M ——化合物的摩尔质量。

10.8.2 亚硫酸氢钠加成法

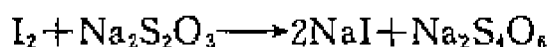
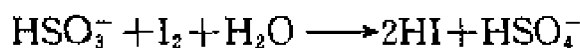
羰基中的碳氧双键是由一个 π 键和一个 σ 键组成的,由于氧的电负性比碳大,所以组成 π 键的 p 电子靠近氧原子,使 π 键极化,因此,羰基有两个反应中心,即在碳原子上呈正电性,氧原子上呈负电性。在加成反应中,正电性碳原子起着决定性的作用,容易加上亲核性的试剂,而呈负电性的氧原子也更易和氢离

子结合。

亚硫酸氢钠在水溶液中电离生成的亚硫酸根离子,是亲核性离子,极容易加到羰基中的碳原子上,而电离生成的氢离子则加到氧原子上,最后生成 α -羟基磺酸钠。例如:



当反应完全后,用标准碘溶液滴定反应液中过剩的亚硫酸氢钠;或者加入过量的碘溶液,用标准硫代硫酸钠溶液回滴。



然后计算出醛或甲基酮的含量。

实验69 亚硫酸氢钠加成法(醛或甲基酮的测定)

一、试剂

1. 亚硫酸氢钠溶液(约0.3mol/L):溶解3.1g 亚硫酸氢钠(NaHSO_3)于100mL 蒸馏水中。此溶液不太稳定,不宜大量配制储存。

2. 标准碘溶液(0.05mol/L):称取12.691g 升华碘于1L 容量瓶中,加入40g 碘化钾和少量水。待碘完全溶解后,用蒸馏水稀释至刻度。用标准硫

代硫酸钠溶液(0.1mol/L)或亚砷酸(As₂O₃)标定。

3. 标准硫代硫酸钠溶液(0.1mol/L): 溶解24.819g Na₂S₂O₃·5H₂O于适量水中, 然后稀释至1L, 用重铬酸钾标定其浓度。(注意: 水是刚煮沸并冷却过的。试剂配好后加入0.5g 碳酸钠作为防腐剂, 并摇匀)。

4. 0.5%淀粉指示剂溶液。

二、测定过程

1. 直接滴定法: 准确称取含0.3—0.5mmol的羰基化合物试样于125mL碘瓶中, 加入5.00mL亚硫酸氢钠试剂溶液, 接着加入5.00mL蒸馏水, 在完全同样情况下准备1份空白溶液, 塞好瓶塞, 混匀后在室温静置1小时。加入0.5mL淀粉指示剂溶液。用标准碘溶液尽可能迅速地滴定至蓝色出现为终点。因为醛也能被碘氧化, 所以必须迅速滴定。

2. 回滴法: 按上述操作方法准备试样及空白反应液。反应1小时后, 自滴定管中加入标准碘溶液, 同时不停旋动碘瓶, 直至反应液出现淡黄色。然后再继续多加约1mL, 使滴定管读数为一整数, 塞好瓶塞, 旋动1分钟。然后用标准硫代硫酸钠溶液回滴反应液中过量的碘。当反应液变为极淡的黄色时, 加入1mL淀粉指示剂溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

三、计算

1. 羰基含量

$$\text{C=O}\% = \frac{28.01 \times (V_1 - V_2) \times C \times 100}{m \times 1000 \times n}$$

2. 羰基化合物含量

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{H(CH}_3\text{)} \end{array} \% = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times M \times 100}{m \times 1000 \times n}$$

式中 V_1 ——直接滴定法中空白消耗碘溶液体积, 毫升; 或回滴法中试样消耗 Na₂S₂O₃溶液的体积, 毫升;

V_2 ——直接滴定法中试样消耗碘溶液的体积, 毫升; 或回滴法中空白消耗 Na₂S₂O₃溶液的体积, 毫升;

C ——碘溶液量浓度或 Na₂S₂O₃溶液量浓度;

M ——醛或甲基酮的摩尔质量;

m ——样品的质量, 克;

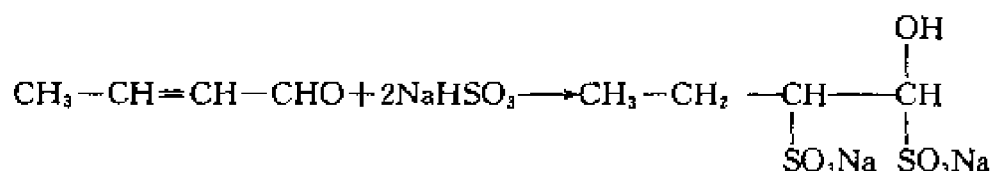
n ——醛或甲基酮分子中羰基的个数。

亚硫酸氢钠加成法,测醛或甲基酮时,可用乙醛、丙酮作样品。

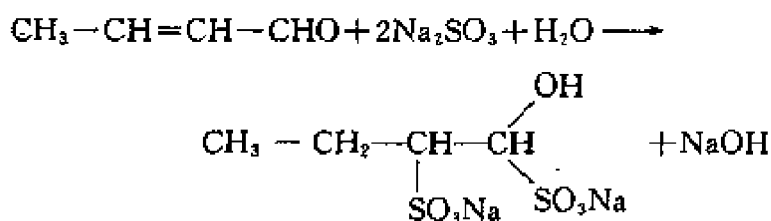
四、讨论

1. 羰基与亚硫酸氢钠加成物(α -羟基磺酸盐)在溶液中或多或少地会离解成为原来的羰基物。离解常数大于 10^{-3} 时,用直接滴定法会得到偏低的结果。在这种情况下,最好在低温进行滴定,因为加成物离解常数随温度降低而变小,以提高测定的准确度。

2. 不饱和醛中,若羰基与双键共轭时,双键上也能加上亚硫酸氢钠,如:



在测定这类不饱和醛时,还可用亚硫酸钠与试样反应,用标准酸滴定析出的碱:



10.9 羧酸及其衍生物的测定

有机化合物分子中含有羧基的物质,称为羧酸。酰卤、酸酐、酯、酰胺等,称为羧酸的衍生物。

在这些化合物的分子结构中,有相同的部分——酰基,因此,它们都表现出一个共同的酰基的特性反应。除羧酸外,其衍生物都可以在一定条件下进行水解,生成羧酸及另一种化合物,但由于分子结构中其余部分不完全相同,所以又表现出不完全相同的性质。

一般来讲,对羧酸及其衍生物的定量测定,大部分是利用羧基,

酰基及其分子结构不同而表现出不同性质的有关反应来进行的。

10.9.1 羧酸的测定

根据羧酸酸度的不同,可以用氢氧化钠或氢氧化钾标准溶液进行中和滴定,以测定其含量。

一般来说,依据这个原理,测定羧酸的含量是没有多大困难的,但是由于有机酸分子结构的复杂性,没有一个适用于所有羧酸测定的通用方法,只能根据羧酸的不同结构、不同酸度和对不同溶剂的溶解性,采取不同的方法。

低级脂肪族一元酸、二元酸、羟基酸等,可以溶于水,电离常数大于 10^{-8} ,都可以用水做溶剂,在水溶液中用碱标准溶液直接滴定。

难溶于水的羧酸,可以先用过量的碱标准溶液溶解,然后用酸标准溶液滴定剩余的碱。但是,对于含有10个碳原子以上的羧酸,因其相对分子质量较大,当用碱溶液溶解时,常成胶态溶液,难于用酸滴定。在这种情况下,可用醇作溶剂。因为难溶于水,相对分子质量较大的弱极性羧酸,在乙醇中有较好的溶解性,所以可以用乙醇作溶剂,在乙醇溶液中进行滴定。

对于几乎不溶于水或酸性太弱的羧酸,大都可以在碱性有机溶剂中,用有机碱进行非水滴定。

判断中和滴定终点,通常使用目视酸、碱指示剂。总的来讲,羧酸大都是弱酸,中和后,生成强碱弱酸的盐,在等量点时,由于强碱弱酸盐的水解,溶液呈弱碱性,pH 值大于7。因羧酸的电离常数在 10^{-4} — 10^{-8} 之间,其等量点的 pH 值在8—9之间,所以用碱标准溶液滴定羧酸时,应该选用酚酞(变色范围 pH 值为8.3—10.0)或百里香酚蓝(变色范围 pH 值为8.0—9.6)。在碱性介质中变色的指示剂,一般情况下,单一指示剂的变色范围都较大,变色不够敏锐,因此,在测定时,常用几种指示剂的混合溶液。因为一般混合指示剂的变色范围比较小,有的甚至完全观察

不到过渡的颜色,变色范围比较敏锐。这种混合指示剂特别适用于在等量点附近滴定曲线的突跃斜度较小的滴定。

如果溶液的颜色较深或滴定的酸很弱,则目视指示剂不适用。应该改用电位法、电导法和光度法来判断滴定终点。

在生产实际中,常利用中和滴定来求“酸值”。

酸值是指1g 样品能中和氢氧化钾的毫克数。

$$\text{酸值} = \frac{V \times C \times 56.1}{m}$$

式中 m ——样品的质量,克;

V ——滴定消耗氢氧化钾标准溶液的体积,毫升;

C ——氢氧化钾标准溶液的量浓度。

实验70 中和滴定法(有机酸的测定)

一、试剂

1. 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液
2. 0.1mol/L 盐酸标准溶液
3. 0.1% 酚酞指示剂

二、测定过程

精确称取样品2—3mmol 于锥形瓶中,精确加入0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液50mL,振荡促使其溶解,(如果溶解困难,可以温热至溶解完全,然后冷却)。加入0.1% 酚酞指示剂5滴,用0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色刚好消失即为终点。

三、计算

1. 羧基含量

$$\text{COOH}\% = \frac{(V_1 C_1 - V_2 C_2) \times 45.00}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

2. 羧酸化合物含量

$$\text{羧酸化合物}\% = \frac{(V_1 C_1 - V_2 C_2) \times M}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

式中 V_1, C_1 ——加入氢氧化钠标准溶液的体积(毫升)及其量浓度之积;

V_2, C_2 ——滴定消耗盐酸标准溶液的体积(毫升)及其量浓度之积;

M ——羧酸的摩尔质量;

m ——样品的质量,克;

n ——羧酸分子中所含羧基的数目。

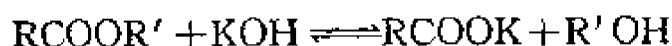
中和法测定羧酸,可以选用苯甲酸,水杨酸或柠檬酸作样品。

10.9.2 酯的测定

酯类化合物是羧酸分子中羧基上的羟基被烷氧基取代的衍生物。在一定条件下,酯是由羧酸和醇进行脱水反应而生成的,在另一些条件下,酯又可以重新水解生成羧酸和醇,酯的碱性水解称为皂化,是测定酯最常用的方法。

在理论上,水、酸和碱溶液都可以使酯水解,但在实际应用中,最普遍的是碱性水解法。酯经过碱性水解后,生成羧酸的金属盐和醇。

碱皂化法测定酯含量的原理是,用过量的碱标准溶液和酯皂化完全后,再用酸标准溶液滴定剩余的碱,从而计算出酯的含量。



皂化反应是双分子可逆反应,皂化过程是氢氧根离子对酯分子的作用。根据质量作用定律,显然,氢氧根离子浓度愈大,也就是说碱性愈强,用量愈大,则反应速度愈快,愈容易达到完全。但是,碱的浓度也不能太大,否则将造成滴定时的困难。

皂化反应的速度与各反应物浓度的乘积成正比,因此,除皂化剂的浓度外,还必须考虑溶剂对皂化速度的特殊效应。因为,凡能溶解强碱的溶剂,对酯的溶解能力往往较差,所以必须注意选择既能溶解强碱,又能使酯具有良好的溶解效率的溶剂。醇类基本上具有这种性质,所以在实验中,对水溶性的酯,易皂化的酯,可以在水溶液中皂化,但是,非水溶性酯,通常选用乙醇作溶

剂。对于相对分子质量较大,溶解度较小,难皂化的酯,因为要提高皂化温度及延长皂化时间,则应该选用沸点高的苄醇(205℃)作溶剂。

温度对皂化反应的速度有很大的影响,一般地,温度提高10℃,反应速度可以加快二倍。

羧酸、酰卤、酰胺、酸酐、醛等干扰皂化反应,影响测定结果。若样品中有游离的酸和碱,则必须事前加以测定。

实验71 皂化法(游离酸及酯的测定)

一、试剂

1. 95%中性乙醇
2. 0.1mol/L 及0.5mol/L 氢氧化钠的乙醇标准溶液
3. 0.5mol/L 盐酸标准溶液
4. 0.1%酚酞指示剂溶液

二、测定过程

精确称取样品约10mmol于250mL锥形瓶中,以95%中性乙醇约10mL溶解,加入0.1%酚酞指示剂溶液5滴,用0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定,如果要求测定样品中的游离酸的含量,则应该记录消耗0.1mol/L氢氧化钠乙醇标准溶液的体积,否则可不必记录。

精确加入0.5mol/L氢氧化钠的乙醇标准溶液50.00mL,加入几粒素烧瓷片,装上回流冷凝管,于100℃水浴中加热回流1—2小时后,以不含二氧化碳的水约20mL冲洗冷凝管,并使洗涤液流入反应液中,于流水中迅速冷却至室温,然后补加0.1%酚酞指示剂2—3滴,用0.5mol/L盐酸标准溶液滴定。

在同样的条件下,做一空白试验。

三、计算

1. 游离酸含量

$$\text{游离酸 \%} = \frac{V \times C \times M}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

2. 酯的含量

$$\text{酯}\% = \frac{(V_0 - V_1) \times C_1 \times M_1}{m \times 1000 \times n_1} \times 100$$

3. 酰基含量

$$\text{RCO}\% = \frac{(V_0 - V_1) \times C_1 \times M_2}{m \times 1000 \times n_2} \times 100$$

式中 V ——滴定消耗0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积,毫升;

C ——0.1mol/L 氢氧化钠乙醇标准溶液的量浓度;

M ——游离酸的摩尔质量;

n ——游离酸分子中所含羧基的数目;

V_0 ——空白测定消耗0.5mol/L 盐酸标准溶液的体积,毫升;

V_1 ——滴定样品消耗0.5mol/L 盐酸标准溶液的体积,毫升;

C_1 ——0.5mol/L 盐酸标准溶液的量浓度;

M_1 ——酯的摩尔质量;

M_2 ——酰基的摩尔质量;

n_1 ——酯分子中所含酯基的数目;

n_2 ——酯分子中所含酰基的数目;

m ——样品质量,克。

对于不知含有何种酯的混合样品可以用“皂化值”或“酯值”来表示。

皂化值是指1g 样品皂化时所消耗氢氧化钾的毫克数。

$$\text{皂化值} = \frac{(V_0 - V_1) \times C_1}{m} \times 56.108$$

式中 m 、 V_0 、 V_1 、 C_1 与前述同。

所谓“酯值”是指皂化1g 样品中的酯时,所消耗氢氧化钾的毫克数。它与皂化值不同。“酯值”不包括游离酸所消耗氢氧化钾的毫克数。而皂化值是包括酯和游离酸等所消耗的碱量。

皂化法测定酯,可以选用乙酸乙酯,乙酸戊酯或苯甲酸乙酯做试验。

10.9.3 酸酐的测定

羧酸脱水的产物是酸酐,酸酐有与水反应水解成原来酸的性质。酸酐的含量,就是根据这一性质来测定的。一般情况下,酸酐与水的反应是相当缓慢的,因此,水解酸酐时常用碱性物质作为催化剂。

例如,常将酸酐加到吡啶和水的混合液中,进行水解。吡啶在此既作为溶剂,又作为水解时的催化剂,以加速水解反应的进行。

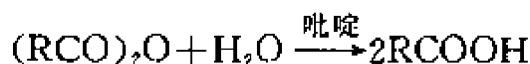
绝大部分的酸酐常在生产过程中,引入少量的游离羧酸。在贮存过程中,也常吸收水分,缓慢地水解成少量的游离酸。因此,测定酸酐时,要注意游离酸的干扰。

为了排除游离酸的干扰,最好利用酯化水解法,即在有吡啶作催化剂的条件下,加入甲醇,使其进行酯化反应,生成一分子的羧酸及另一分子的羧酸甲酯。



然后,用碱标准溶液滴定生成的一分子羧酸及原来样品中的游离酸。

另取样品,在吡啶作催化剂的条件下,加水使酸酐水解生成二分子羧酸。



最后,再用碱标准溶液滴定生成的二分子羧酸及原来样品中的游离酸。

由两次滴定所消耗标准碱溶液的差值,计算酸酐的含量。

如果设 V 、 C 、 m 分别为酯化后,滴定时所消耗标准碱溶液的体积、量浓度及样品的质量,则样品中酸酐和游离酸的量应为:

$$\frac{V \times C}{m} \text{mmol/g}$$

又设 V_1 、 C 、 m_1 分别为水解后滴定时消耗标准碱溶液的体积、量浓度及样品质量,则样品水解后的总酸量为:

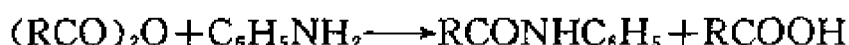
$$\frac{V_1 \times C}{m_1} \text{mmol/g}$$

$$\text{则 酸酐}\% = \frac{\left(\frac{V_1 C}{m_1} - \frac{VC}{m}\right) M}{1000 \times n} \times 100$$

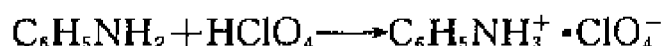
式中 M ——酸酐的摩尔质量；

n ——酸酐水解后，生成的羧酸分子中的羧基数。

另一种测定酸酐的方法是使酸酐与过量的苯胺反应，生成相应的酰苯胺，并放出一分子羧酸。



待反应完全后，剩余的苯胺可以在非水溶剂中，用高氯酸溶液滴定，由空白试验和试样滴定结果的差值，可计算试样中酸酐的含量。



反应生成的羧酸和样品中原有的游离酸都和苯胺反应生成弱酸弱碱的盐。当用强酸滴定时，同时被滴定，所以游离酸的存在，不干扰酸酐的测定。但是，如果用碱标准溶液滴定反应生成的羧酸时，则游离酸干扰测定。

还有一种测定酸酐的方法，是在三氟化硼的催化下，使酸酐与过量的水反应，使酸酐完全水解，再用卡尔-费休试剂滴定剩余的水。此法可以避免酸碱滴定法中的那些干扰，但是在反应中能生成水或消耗水的化合物将有干扰。

实验72 酯化水解法(酸酐的测定)

一、试剂

1. 无水甲醇
2. 无水吡啶
3. 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液
4. 0.1%酚酞指示剂的丙酮溶液

二、测定过程

精确称取样品4—5mmol 置于干燥的锥形瓶中，加入无水甲醇20mL

和无水吡啶10mL,塞紧瓶塞,于室温下静置30分钟(难溶的样品,可以回流加热15分钟后冷却)。然后,加酚酞丙酮溶液的指示剂5滴,以0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定。

另外称取样品约2—3mmol 于锥形瓶中,加水20mL 和吡啶10mL。于室温静止30分钟,加0.1%酚酞丙酮指示剂溶液5滴,以0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定。

三、计算

酸酐含量

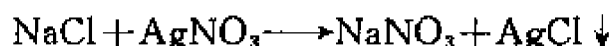
$$\text{酸酐 \%} = \frac{\left(\frac{V_1 C}{m_1} - \frac{VC}{m} \right) \times M}{1000 \times n} \times 1000$$

式中 V 、 C 、 m 分别为酯化后,滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积(毫升)、量浓度和样品质量; V_1 、 C 、 m_1 分别为水解后,滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积(毫升)、量浓度和样品质量; M 为酸酐的摩尔质量; n 为酸酐水解后生成羧酸分子中所含的羧基数。

酯化水解法测定酸酐,可用乙酸酐或邻苯二甲酸酐作样品。

10.9.4 酰卤的测定

酰卤中最有实际意义的是酰氯。通常用碱溶液使酰氯水解,使酰氯分子中的氯原子转变为氯离子进入溶液,然后加入过量的硝酸银标准溶液,使氯离子沉淀完全后,用硫氰酸盐标准溶液滴定剩余的硝酸银,据此,可间接计算酰氯的含量。反应过程为:



上法只适用于不含杂质的酰氯,对混有干扰物质的酰氯,必须改用其它方法,避免干扰。

酰氯中主要的干扰物质是游离羧酸及游离盐酸。在酰氯的生产中,必须严格控制这二种主要干扰物的含量,因此,生产中实际采用的是改良的水解苯胺法。

水解苯胺法测定酰氯的原理是,在1,4-二氧六环介质中使酰氯水解,以标准碱溶液滴定。这时,酰氯水解产生的羧酸、盐酸及原样品中的游离羧酸、游离盐酸均被滴定。然后,加入过量的硝酸银标准溶液,使由酰氯水解产生的氯离子及游离盐酸的氯离子全部沉淀,再以硫氰酸铵标准溶液滴定剩余硝酸银,从而测得总氯离子的含量。

另外取酰氯样品加入苯胺,使之与酰氯作用生成酰苯胺,同时释出一分子盐酸,再用标准碱溶液滴定生成的盐酸、游离盐酸和游离羧酸。由这三次滴定,可以分别计算酰氯、游离盐酸及游离羧酸的含量。

实验73 水解苯胺法(酰卤的测定)

一、试剂

1. 1,4-二氧六环
2. 硝基苯
3. 苯胺
4. 1:4硝酸溶液
5. 3%过氧化氢溶液
6. 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液
7. 0.1mol/L 硝酸银标准溶液
8. 0.1mol/L 硫氰酸铵标准溶液
9. 0.1%百里香酚蓝指示剂溶液
10. 饱和铁铵矾溶液
11. 饱和高锰酸钾溶液

二、测定过程

取1,4-二氧六环15mL于250mL锥形瓶中,精确称取样品2—4mmol,也加入锥形瓶中,再加水约10mL,塞紧瓶塞,振摇,使样品水解完全。加0.1%百里香酚蓝指示剂溶液3滴,用0.1mol/L氢氧化钠溶液滴定至蓝色,然后加入1:4硝酸溶液5mL,慢慢地加入0.1mol/L硝酸银标准溶液

25.00mL, 同时不断振摇, 使沉淀完全。加饱和高锰酸钾溶液10滴, 硝基苯1mL, 激烈振荡, 使沉淀凝聚, 缓缓滴入3%过氧化氢溶液至高锰酸钾溶液的颜色恰好消失, 加饱和铁铵钒溶液2mL, 用0.1mol/L 硫氰酸铵标准溶液滴定。

另取1,4-二氧六环15mL 于250mL 锥形瓶中, 加入与前述同样质量的样品(精确称取), 加苯胺2mL, 塞紧瓶塞, 振摇1分钟, 使反应完全, 加水100mL, 0.1%百里香酚蓝指示剂3滴, 用0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至蓝色。

三、计算

$$\text{酰氯 \%} = \frac{(V_1 - V_2) \times C_1 \times M_1}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

$$\text{游离盐酸 \%} = \frac{[(25 \times C_2 - V_3 C_3) - (V_1 - V_2) C_1] \times M_2}{m \times 1000} \times 100$$

$$\text{游离羧酸 \%} = \frac{[V_2 \times C_1 - (25 \times C_2 - V_3 C_3)] \times M_3}{m \times 1000 \times n_1} \times 100$$

式中 V_1 ——水解后滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积, 毫升;

V_2 ——加苯胺酰化后滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积, 毫升;

V_3 ——滴定过量银盐消耗硫氰酸铵标准溶液的体积, 毫升;

C_1 ——氢氧化钠标准溶液的量浓度;

C_2 ——硝酸银标准溶液的量浓度;

C_3 ——硫氰酸铵标准溶液的量浓度;

M_1 ——酰氯的摩尔质量;

M_2 ——盐酸的摩尔质量;

M_3 ——羧酸的摩尔质量;

n ——酰氯分子中的酰基数;

n_1 ——羧酸分子中的羧基数;

m ——样品质量, 克。

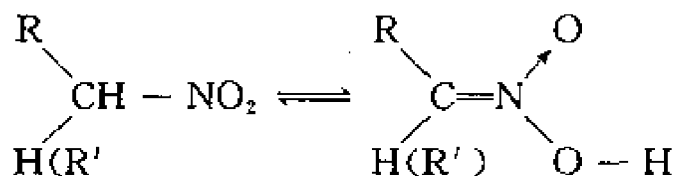
水解苯胺法测定酰氯, 可选用乙酰氯或苯甲酰氯作样品。

10.10 硝基的测定

硝基化合物可分为两大类, 脂肪族硝基化合物和芳香族硝

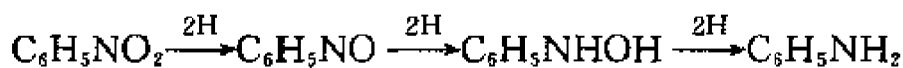
基化合物, 它们都难溶于水, 而易溶于有机溶剂中。

脂肪族硝基化合物呈中性, 但是, 伯硝基化合物和仲硝基化合物, 在碱性溶剂中可以异构化, 转变为具有酸性的化合物。

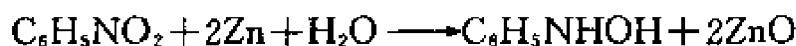


这种酸式化合物可以在非水溶剂中作为弱酸, 用强碱标准溶液进行滴定, 以计算其含量。

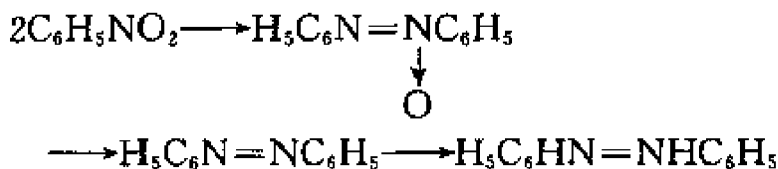
硝基化合物一般都是氧化剂, 在不同的条件下, 能被还原成不同的产物。例如, 硝基苯在酸性溶液中被还原成苯胺, 其反应历程为:



在中性溶液中, 则还原为苯基羟胺。



在碱性溶液中, 则还原为氧化偶氮苯, 最后生成二苯肼。



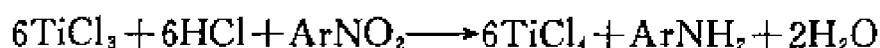
硝基的测定, 一般通过在酸性溶液中进行还原反应进行。常用的还原剂有: 亚钛盐, 金属锡, 锌, 铁等。还原完成后, 可以用适当的氧化剂标准溶液来滴定剩余的还原剂, 常用的氧化剂有高铁盐及碘。

不论使用什么还原剂, 如果反应条件控制不当, 都可能发生副反应, 生成卤代物或羟基衍生物, 而消耗过量的还原剂。如果还原剂的浓度适当, 而且同时用硫酸和催化剂, 则还原反应既能迅速进行, 又可以阻止发生副反应。

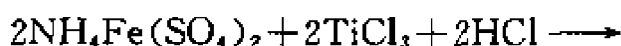
10.10.1 三氯化钛还原法

三氯化钛在酸性溶液中, 能使芳香族硝基化合物还原成芳

香胺。



剩余的三氯化钛,以硫氰酸铵为指示剂,用硫酸高铁铵标准溶液滴定,终点为红色。



三氯化钛极易被空气氧化。因此,测定过程必须在二氧化碳或氮气流中进行。

由反应式可知,每一个硝基相当于6分子的三氯化钛,因此,其化学计量关系为:

$$\frac{n_{\text{ArNO}_2}}{n_{\text{TiCl}_3}} = \frac{1}{6}$$

三氯化钛的还原能力在酸度较低的介质中较强,如反应介质的酸度恰好能防止碱式亚钛化合物沉淀,则反应速度最快。当反应介质的 $\text{pH} > 3$ 时,三氯化钛水解成碱式亚钛化合物沉淀,则还原能力减弱。因此,还原反应必须控制在 pH 为3左右的介质中进行。为此,通常采用在强酸溶液中加入适量的乙酸钠,使其与强酸作用生成乙酸,发生缓冲作用,控制溶液的强酸性为弱酸性。但一般不一定这样处理,因为在强酸性介质中也能较顺利地还原。

当硝基化合物的分子中只有一个硝基而没有其它活性基共存时,还原反应较为困难、缓慢。因此,必须创造比较强烈的还原反应条件。例如加热或加入催化剂。多硝基化合物比较容易被还原,有的硝基化合物甚至可以用亚钛盐标准溶液直接滴定。

亚硝基化合物,氢化偶氮化合物及偶氮化合物也能被还原成胺类。所以也可以用三氯化钛还原法测定其含量。

实验74 三氯化钛还原法(硝基化合物的测定)

一、试剂

1. 二氧化碳(或氮气)
2. 4.5mol/L 硫酸溶液
3. 10%硫氰酸铵溶液
4. 0.1mol/L 三氯化钛标准溶液

量取15%三氯化钛溶液100mL于1L锥形瓶中,加盐酸100mL,煮沸1—2分钟,用不含氧的水稀释为1L,密闭贮存(最好能贮存于通有二氧化碳的虹吸瓶中)。

5. 0.1mol/L 硫酸高铁铵标准溶液

精确称取硫酸高铁铵48g于1L容量瓶中,以不含氧的水溶解后,加3mol/L硫酸溶液10mL,以不含氧的水稀释至刻度。

按下式计算其量浓度:

$$C = \frac{m}{482.91}$$

式中 m ——硫酸高铁铵的质量,克;

482.91 ——硫酸高铁铵的摩尔质量。

如果硫酸高铁铵的纯度不够,应该用重铬酸钾标准溶液按测定铁的一般方法标定硫酸高铁铵标准溶液的浓度。

二、测定过程

精确称取样品2—3mmol于250mL锥形瓶中,以不含氧的水20mL(如果样品难溶于水,则用乙醇或冰醋酸20mL)溶解,加3mol/L硫酸溶液20mL,通入二氧化碳或氮气,由滴定管精确加入0.1mol/L三氯化钛标准溶液50.00mL,加热沸腾5—10分钟,(如果样品是挥发性的,应该用回流加热法),冷却至35—40℃,加10%硫氰酸铵溶液10mL,用0.1mol/L硫酸高铁铵标准溶液滴定至淡红色。

在同样条件下,做一空白试验。

三、计算

1. 硝基化合物含量

$$\text{硝基化合物 \%} = \frac{(V_0 - V) \times C \times M}{m \times 1000 \times 6n} \times 100$$

2. 硝基含量

$$\text{硝基 \%} = \frac{(V_0 - V) \times C \times 46.01}{m \times 1000 \times 6n} \times 100$$

式中 V_0 ——空白测定消耗硫酸高铁铵标准溶液的体积,毫升;

V ——测定样品消耗硫酸高铁铵标准溶液的体积,毫升;

M ——硝基化合物的摩尔质量;

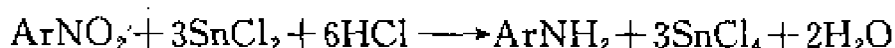
m ——样品的质量,克;

C ——硫酸高铁铵标准溶液的量浓度;

n ——硝基化合物分子中所含硝基的个数。

10.10.2 氯化亚锡还原法

氯化亚锡在酸性溶液中还原芳香族硝基化合物为芳香胺。



过量的二氯化亚锡,用碘的标准溶液进行滴定,以淀粉为指示剂。



从氯化亚锡还原硝基化合物的反应式中,可以看出每一个硝基相当于3分子的亚锡盐。

氯化亚锡的还原性比三氯化钛的还原性弱,还原时反应的速度较慢,所以必须加热,以促进其反应。如果将溶液的酸度控制在亚锡盐恰巧不致于水解的酸度,则副反应可以完全消除,但是如果硝基化合物难溶于水,而必须用乙醇做溶剂时,则氯化作用的副反应倾向增大,必须加入一定量的硫酸,以防止副反应的发生。

这个反应,也应该在惰性气流中进行,避免亚锡盐受空气中氧气的氧化。

实验75 氯化亚锡还原法(硝基化合物的测定)

一、试剂

1. 1.25mol/L 氯化亚锡标准溶液

取结晶氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)283g 在微热的条件下溶解于300mL 盐酸中,以不含氧的水稀释至1L。为了防止亚锡盐溶液被空气氧化,应在液面上充满二氧化碳。

2. 1:1硫酸溶液

3. 0.05mol/L 碘标准溶液

4. 1%淀粉溶液

二、测定过程

精确称取样品10mmol 于100mL 容量瓶中,通入二氧化碳,加1:1硫酸溶液10mL,精确加入1.25mol/L 氯化亚锡标准溶液10.00mL,于沸水浴上加热2小时。冷却后,以不含氧的水稀释至刻度,混合均匀。精确移取溶液10.00mL 于250mL 锥形瓶中,通入二氧化碳,加入不含氧的水40mL,1%淀粉溶液2mL,以0.05mol/L 碘标准溶液滴定。

在同样的条件下,做一空白试验。

三、计算

1. 硝基化合物含量

$$\text{硝基化合物 \%} = \frac{(V_0 - V) \times C \times M}{m \times 1000 \times 3n} \times 100$$

2. 硝基含量

$$\text{硝基 \%} = \frac{(V_0 - V) \times C \times 46.01}{m \times 1000 \times 3n \times \frac{10}{100}} \times 100$$

式中 V_0 ——空白测定消耗碘标准溶液的体积,毫升;

V ——测定样品消耗碘标准溶液的体积,毫升;

C ——碘标准溶液的量浓度;

M ——硝基化合物的摩尔质量;

m ——样品的质量,克;

n ——硝基化合物分子中所含硝基的个数。

10.11 氨基的测定

烃基取代氨分子中的一个或几个氢原子的衍生物称为胺。根据烃基取代氢原子数的不同,胺可分为伯胺、仲胺和叔胺。

所有的胺都是电子给予体,在水、两性溶剂和酸性溶剂中具有一定强度的碱性。碱性的强弱根据烃基的性质和被取代的氢原子数而定。脂肪族胺可视为氨分子中的氢原子被推电子性比较强的烷基取代后的衍生物。由于烷基推电子性的诱导效应,使氨基氮原子上的电子云密度增加,和氢离子结合的能力增强,显示出比氨有更强的碱性,所以在水溶液中,可以用酸的标准溶液滴定。

芳香族胺可视为氨分子中的氢原子被吸电子性比较强的芳香环取代后的衍生物。芳香环使氨基氮原子上的电子云向芳环转移,电子云密度降低,结合氢离子的能力减弱,所以其碱性比氨弱得多,只能在酸性的非水溶剂中,用强酸才能滴定。如果在芳环上引入吸电子基,则碱性变弱。当加入二个或二个以上的吸电子基时,可以使碱性减弱到中性,甚至显出弱酸性。

在氨基的定量分析中,根据其显示碱性强弱的特点,对碱性强的氨基,可以用中和滴定法,在适当的溶剂中,用酸标准溶液直接测定其含量。

脂肪族伯胺和亚硝酸反应,放出氮气,而仲胺和叔胺则不放出氮气,所以可由测定氮气的体积求出脂肪伯胺的含量。

芳香族伯胺在低温时,在无机酸存在下,和亚硝酸发生重氮化反应,形成重氮盐,这是测定芳香胺含量的重要方法。

芳胺氮原子上的一个未共用电子,与苯环形成共轭体系,使氨基的邻、对位上的氢原子容易被卤素取代,所以,也可用溴化法来测定。

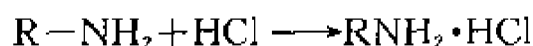
伯胺和仲胺很容易乙酰化,因此,可以用乙酰化反应来测定其含量。伯胺与羰基化合物脱水缩合生成西佛碱,由此,可以根据消耗的羰基化合物或释出的水来测定伯胺。

氨基酸分子中同时含有酸性的羧基和碱性的氨基,两个基性质相反,但强度相近。由于它们的酸性和碱性都很弱,一般要在冰醋酸中,在增加氨基碱性的条件下,才能用高氯酸滴定。

含有活泼氢的胺和其它氨基化合物,还可以在非水溶液中,用氢化铝锂还原法测定。

10.11.1 中和滴定法

具有不同碱性强度的胺,可以在水溶液中或非水溶液中,用中和滴定法测定它们的含量。



一般电离常数在 $10^{-6} - 10^{-3}$ 之间的脂肪族胺,在水溶液中表现出足够的碱性,可以用酸标准溶液直接滴定;对于难溶于水的胺,可以用分子结构和胺相似的醇作为溶剂,用酸的醇溶液滴定。

电离常数小于 10^{-6} 的胺,碱性太弱,在水或醇溶液中都不能滴定,必须在酸性的非水溶剂中进行滴定。

因为中和产物是强酸弱碱盐,所以应该用甲基红等在酸性环境中变色的指示剂。如果用甲基红-溴甲酚绿混合指示剂,则终点的颜色变化更加敏锐。

实验76 中和滴定法(脂肪胺的测定)

一、试剂

1. 0.1mol/L 盐酸标准溶液

2. 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂溶液

3份体积0.1%溴甲酚绿的20%乙醇溶液和1份体积0.2%甲基红的60%乙醇溶液混合。

二、测定过程

量取50mL 水于250mL 锥形瓶中,加甲基红-溴甲酚绿混合指示剂4—5滴,以0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至绿色恰巧消失,溶液无色或呈淡红色。然后,精确称取样品约2—3mmol 于锥形瓶中,振荡至样品溶解,(这时溶液应该又显绿色),以0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至绿色恰巧消失,溶液无色或淡红色。

三、计算

胺的含量

$$\text{胺 \%} = \frac{V \times C \times M}{m \times 1000 \times n} \times 100$$

式中 V ——滴定样品消耗盐酸标准溶液的体积,毫升;

C ——盐酸标准溶液的量浓度;

M ——胺的摩尔质量;

m ——样品的质量,克;

n ——胺分子中所含氨基的个数。

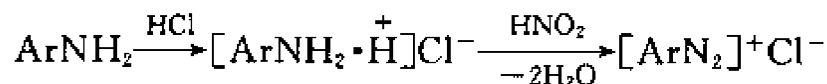
10.11.2 重氮化法

重氮化法常用来测定芳香族伯胺。芳香族伯胺在低温和无机酸存在下,与亚硝酸作用,脱水缩合生成重氮盐。

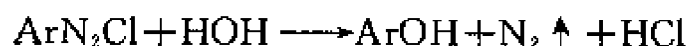
亚硝酸很不稳定,一般使用亚硝酸的盐与强无机酸作用生成亚硝酸。



首先是芳伯胺与无机酸作用生成铵盐,然后亚硝酸和胺盐的阳离子脱水缩合生成重氮盐。



强酸的重氮盐,无色,易溶于水,不易水解,溶液呈中性,重氮盐不稳定,在低温的水溶液中,能保持不变,当温度升高时,则分解放出氮气。



当苯环上有卤素、磺酸基或硝基等功能团时,其重氮盐较为稳定,可以在较高的温度下进行重氮化。例如对氨基苯磺酸,在30—40℃时仍可进行重氮化。

重氮化反应并不是离子间的反应,作用较慢。所以重氮化时,必须缓慢地进行。否则亚硝酸因分解而损失,或溶液中未反应的铵盐与重氮盐发生副反应,生成重氮氨基化合物或氨基偶氮化合物。

过量的盐酸,可以抑制副反应,并能加速重氮化反应。

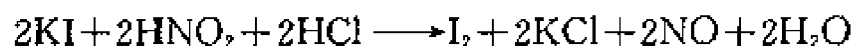
为了避免亚硝酸的损失和重氮盐的分解,重氮化反应通常在低温0—5℃时进行。

对于难重氮化的芳伯胺,如苯胺、萘胺等,可以加入一定量的溴化钾作催化剂,以促进重氮化反应,同时也使滴定终点更加明显。

重氮化法测定芳伯胺,可以用亚硝酸钠标准溶液直接滴定,也可以先加入过量的亚硝酸钠标准溶液,待反应完成后,再用容易重氮化的胺标准溶液滴定剩余的亚硝酸。

亚硝酸钠标准溶液的浓度可以稍高一些,优点在于终点比较敏锐,容易观察,缺点是增大了亚硝酸的分解机会。如果用较稀的溶液,亚硝酸的分解可以减少,但滴定终点不够敏锐。

滴定终点的判断:使用碘化钾-淀粉试纸作外用指示剂,若溶液中的芳伯胺已重氮化完全,则微过量的亚硝酸氧化试纸上的碘离子成为碘,碘和淀粉反应呈蓝色:



但是,由于强酸的存在,也可能导致碘离子被空气中的氧气氧化成碘,使碘化钾-淀粉试纸出现蓝色。因此,必须注意二者的区别,不能把无机酸所引起的变色误认为是由于亚硝酸的存在。

一般来讲,由于亚硝酸所引起的变色往往比无机强酸的速度快而且比较明显,如果有怀疑,可做比较试验。

因为亚硝酸和碘离子的氧化还原反应比亚硝酸和芳伯胺的重氮化反应要快得多,所以,不能够把碘离子和淀粉加在溶液中使用。

实验77 重氮化法(芳伯胺的测定)

一、试剂

1. 0.1mol/L 亚硝酸钠标准溶液

取亚硝酸钠7.2g,溶于适量经煮沸后冷至室温的水中,并稀释至1L,摇匀,置于具有玻塞的棕色瓶中保存。用对-氨基苯磺酸标定其浓度。

标定方法:精确称取在120℃干燥恒重的基准无水对-氨基苯磺酸0.3—0.5g于400mL烧杯中,用浓氨水2mL及30mL水溶解后,以水稀释至150—200mL,加盐酸10mL,于冰水浴中冷却至20℃以下,由装有待标定的亚硝酸钠溶液的滴定管(管的尖端应浸于溶液的液面以下)缓缓滴入待标定的亚硝酸钠溶液,至需要量的95%左右(可以事先计算,理论上对-氨基苯磺酸0.3g,需要0.1mol/L亚硝酸钠溶液约17mL,0.5g则需要28mL)。然后更加缓慢地滴定。(因为,临近终点时,重氮化反应更加缓慢,必须给予充分时间,使反应完全)直到用玻璃棒沾1小滴反应液滴入碘化钾-淀粉试纸上,立即变为蓝色为止。继续搅拌5分钟后,再取1小滴检验,如果仍能使试纸变为蓝色,说明滴定已经达到终点,否则,说明未达到终点,应再继续小心滴定后,检验。

亚硝酸钠标准溶液的量浓度,按下式计算:

$$C = \frac{m}{V \times 0.1732}$$

式中 m ——对-氨基苯磺酸的质量,克;

V ——滴定消耗亚硝酸钠溶液的体积,毫升;

0.1732——对-氨基苯磺酸溶液的毫摩尔质量。

2. 25%氨水

3. 盐酸

4. 10%溴化钾溶液

5. 碘化钾-淀粉试纸

1%淀粉溶液100mL。加碘化钾0.2g,碘化镉0.1g,将滤纸在此溶液中充分浸透,于清洁且无酸蒸气的阴凉处晾干,贮存于棕色瓶中。

二、测定过程

精确称取样品约15mmol于500mL容量瓶中,加盐酸5mL,(这时可能有胺的盐酸盐析出,但是,加水后,应该完全溶解)以水稀释至刻度。

精确移取样品溶液25.00mL,于50mL烧杯中,加水约200mL,盐酸2mL,10%溴化钾溶液2mL,于冰水浴中冷却至0—5℃,然后,按用对-氨基苯磺酸标定亚硝酸钠标准溶液浓度的方法进行滴定。

三、计算

$$\text{胺 \%} = \frac{V \times C \times M}{m \times 1000 \times n \times \frac{25}{250}} \times 100$$

式中 V ——滴定消耗亚硝酸钠标准溶液的体积,毫升;

C ——亚硝酸钠标准溶液的量浓度;

M ——胺的摩尔质量;

m ——样品的质量,克;

n ——胺分子中所含胺基的个数。

用重氮化法测定芳伯胺,可以选用苯胺、对-硝基苯胺作样品。

10.12 糖的测定

糖分单糖、双糖和多糖三类。单糖不能再水解成更小的分子,而双糖和多糖在一定的条件下,能水解成单糖。相反,在一定条件下,两个单糖分子间脱水后,可结合成1个双糖,如蔗糖、乳糖和麦芽糖等均为双糖;多个单糖分子间脱水后,可生成1个多糖,如淀粉、纤维素等均为多糖。

糖类化合物从化学结构上看是多羟基醛或多羟基酮,或水解后可以转变成多羟基醛或多羟基酮的化合物。例如单糖分子中有醛基的称为醛糖,含有酮基的,称为酮糖。例如葡萄糖是己醛糖;果糖是己酮糖。

$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCHO}$ 葡萄糖

$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$ 果糖

糖分子中都含有手征性的碳原子,因此,都有使偏振面旋转的旋光性。

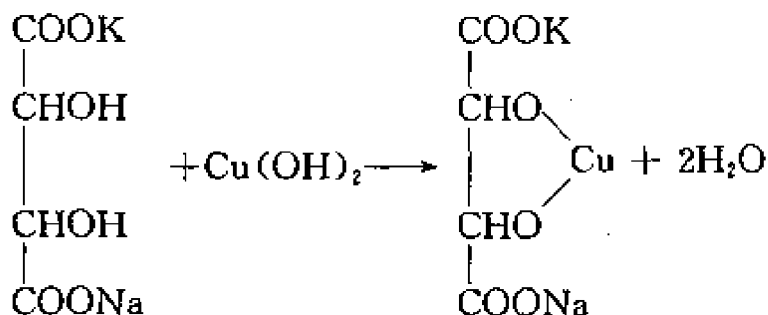
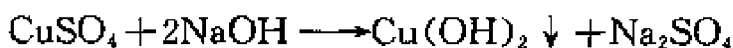
所有的单糖和大部分的双糖(如乳糖和麦芽糖等),由于分子中有游离的羰基,因此都具有还原性,被称为还原糖。蔗糖,棉子糖和所有的多糖因没有这种结构,所以没有还原性。但是,蔗糖水解后生成1分子葡萄糖和1分子果糖的混合物,在生产实际中被称为转化糖,具有还原性,而且旋光度也因为果糖的左旋性较强,葡萄糖的右旋性较弱,互相抵消一部分后,表现为左旋性(比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -19.7$)。

在糖的定量分析中,正是根据它们的这种分子结构上的特殊性所表现出来的旋光性及还原性来测定它们的含量。

这里,我们将着重讨论利用糖类化合物的还原性测定它们含量的一些方法,这些方法中主要有费林试剂氧化法及次碘酸氧化法。

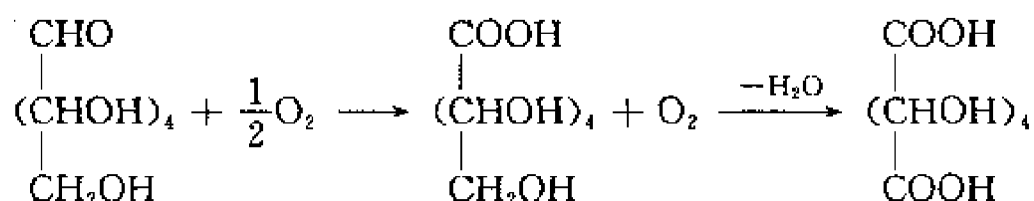
10.12.1 费林试剂氧化法

费林试剂由费林溶液 I (硫酸铜的水溶液)和费林溶液 II (酒石酸钾钠和氢氧化钠的水溶液)混合而成。混合时,生成天蓝色的氢氧化铜沉淀,但立即与酒石酸钾钠起反应,生成深色的较为稳定的酒石酸钾钠络合物。

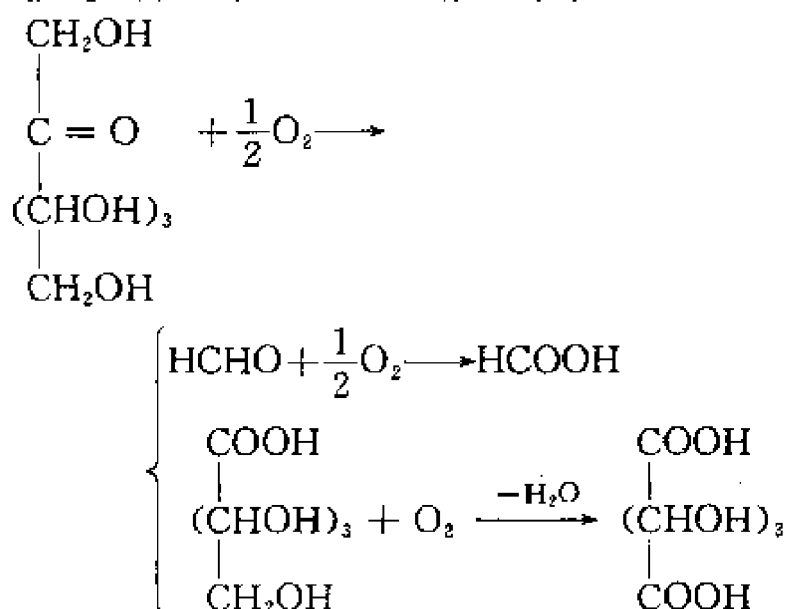


当费林试剂和葡萄糖或果糖的水溶液共热煮沸时,二价的铜盐被还原生成在碱溶液中完全不能溶解的红色的氧化亚铜沉淀。

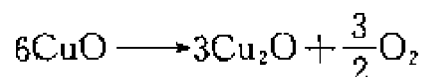
葡萄糖被二价铜氧化为葡萄糖酸,并进一步氧化为葡萄糖二酸。



果糖被二价铜氧化时,在羰基处断键,生成阿拉伯糖酸及甲醛,并进一步氧化成三羟基戊二酸及甲酸:



在这个氧化还原反应中,每一个分子葡萄糖大约相应于六个原子铜。

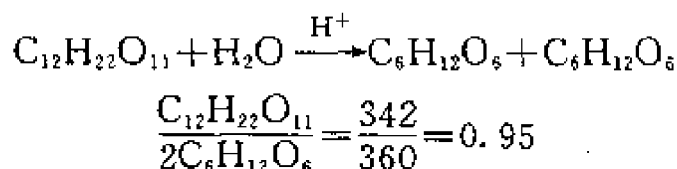


对果糖的反应大致相同,因为果糖被氧化为甲醛和阿拉伯糖酸后,阿拉伯糖酸进一步被氧化为三羟基戊二酸;而甲醛是否全部进一步被氧化为甲酸,则要根据反应条件(如温度,煮沸时

间,溶液的浓度和碱度)而改变。因此,用费林试剂氧化法测定还原糖时,必须严格控制规定的条件。

组成费林试剂的两种溶液,只能在使用前临时混合,否则二价铜盐在碱性溶液中缓慢地氧化酒石酸钾钠,而逐渐析出红色氧化亚铜沉淀。

蔗糖不含游离羰基,没有还原性,不能用费林试剂氧化法来测定。但它水解后得到1分子葡萄糖和1分子果糖即转化糖,就可以利用费林试剂氧化法测定其转化糖的量,然后在计算时将转化糖量乘以“0.95”,即为蔗糖的量。0.95是蔗糖的相对分子质量和构成转化糖的葡萄糖和果糖二者相对分子质量之和的比率。即



以上即为费林试剂氧化法测定还原糖的基本原理,因为双糖和多糖大都可以在一定条件下水解成还原性的单糖,所以,可以在这个原理的基础上,经过测定还原糖的量,间接求出双糖和多糖的含量。

目前,在生产实际中,是利用氧化还原定量法的基本理论,使用次甲基蓝(又名甲基蓝,亚甲基蓝,四甲基蓝,美蓝等)作为氧化还原指示剂,直接进行滴定。例如,在一定量的费林试剂中,加入数滴次甲基蓝指示剂,然后,在煮沸的条件下,慢慢地滴入待测定的还原糖的水溶液,此时费林试剂中的二价铜首先被还原糖还原,而次甲基蓝不被还原,仍呈蓝色。当达到终点时,稍微过量的还原糖将次甲基蓝还原成无色的隐色体,而显出红色的氧化亚铜沉淀。

次甲基蓝被还原成无色的隐色体,需要消耗一定量的还原糖,所以在滴定中,次甲基蓝指示剂不能用量过多,否则,消耗的

还原糖多,将造成测定结果偏低的误差。次甲基蓝的被还原退色,在碱性介质中更为灵敏。费林试剂是强碱性溶液,恰好符合它的条件,所以滴定终点是清晰而敏锐的。

由于费林试剂和还原糖之间的氧化还原反应,受反应时的加热温度,沸腾时间,滴定速度等的影响很大,即反应的条件性很强,所以必须严格控制。同时,为了保证测定结果的可靠性,费林试剂的浓度和用量都不得任意改变。被测定糖溶液中含还原糖的量,一般以0.2%左右为宜。费林试剂浓度的标定和测定糖时应在同样条件下进行,即准备用来测定葡萄糖的费林试剂,应该用纯葡萄糖做基准物标定浓度,准备用来测定蔗糖的费林试剂,则应该用纯蔗糖做基准物来标定其浓度。

粗糖样品中,常含有各种杂质,影响终点观察。其中有的杂质,如水解乳糖醛酸,有还原性,干扰测定,可以加入中性乙酸铅,使生成铅盐沉淀后,过滤除去。其它各种杂质也可一并除去,过量的铅盐,再加入草酸,磷酸盐使生成草酸铅、磷酸铅沉淀,过滤除去。

应该注意,费林试剂和果糖的氧化还原反应,不是绝对地定量进行的,所以费林试剂和蔗糖水解生成的转化糖(包括葡萄糖和果糖)的氧化还原反应也不是绝对定量进行的。因此,在糖的样品分析中,常常使用一个由试验制成的换算因数表,在测定结果计算中,必须使用这些换算因数,而不能直接根据费林试剂的浓度和用量及样品量来计算。

实验78 费林试剂氧化法(还原糖的测定)

一、试剂

1. 0.2%葡萄糖基准溶液

精确称取葡萄糖(预先在105℃烘6小时)约0.5g于250mL容量瓶中,以水溶解后,稀释至刻度。

2. 0.2%转化糖基准溶液

精确称取蔗糖约0.5g于250mL容量瓶中,加水约70mL,6mol/L盐酸10mL,于67—70℃水浴中加热5分钟,于流水中迅速冷却至室温,加6mol/L氢氧化钠溶液10mL,中和后,以水稀释至刻度。

3. 1%次甲基蓝溶液

4. 6mol/L 盐酸溶液

5. 6mol/L 氢氧化钠溶液

6. 25%中性乙酸铅溶液

中性乙酸铅250g,溶解于水。稀释为1L,如果浑浊,可以静置,待沉淀后过滤。

草酸磷酸盐混合溶液:磷酸氢二钠70g,草酸钾30g,分别溶解于水中后,混合并稀释为1L。

费林溶液 I:结晶硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)34.63g,于500mL容量瓶中,以水溶解后,稀释至刻度。

费林溶液 II:酒石酸钾钠173g,氢氧化钠50g,以水溶解,冷却后,稀释为500mL。

在试验中,标定浓度或测定样品,都应该进行两次滴定,即预先滴定,然后正式滴定。

标定费林试剂的浓度:精确移取费林溶液 I 及 II 各5.00mL于250mL锥形瓶中混合后,加水25mL,加热,使其在3分钟内沸腾,立即以0.2%葡萄糖(或转化糖)基准溶液迅速滴定(注意:控制加热温度,不能因滴定而停止溶液的沸腾),至溶液的天蓝色接近消失而有大量红色氧化亚铜沉淀产生,(从开始滴定至天蓝色接近消失,应该为2分钟,误差不得大于5秒钟)。加1%次甲基蓝溶液3滴(这时溶液应为深蓝色),继续使其沸腾并滴定至溶液的蓝色逐渐消失而呈紫色,表明滴定已经接近终点。这时一般再滴入还原糖溶液2—3滴,即可达到终点,紫色消失变为褐红色浑浊液。为了证实已经达到终点,可以再以1%次甲基蓝溶液1滴于沸腾的溶液中,蓝色应立即消失,否则说明终点未到,应该继续滴定。但是应当注意,滴定后的溶液,在放置冷却后,往往又返回蓝色,这是因为被还原了的次甲基蓝隐色体又被空气中的氧氧化所致,不能误认为是终点未到。

自加入指示剂至滴定到达终点,应于1分钟内完成,即由开始加热至

完成滴定,全过程的时间不得超过6分钟。有了滴定经验后,再进行正式的滴定。

正式滴定是先加入比预滴定消耗量少约1mL 的还原糖基准溶液,然后加热,使溶液在3分钟内沸腾,其余操作和预滴定相同。

按下式计算费林试剂的浓度:

$$T = \frac{m \times V}{250 \times 10} \text{ g/mL}$$

式中 T ——费林试剂对糖的滴定度;

m ——称取糖的质量,克;

V ——滴定10mL 费林溶液所消耗糖基准溶液的体积,毫升。

250为糖基准溶液配制体积(毫升),10为移取费林试剂的体积(毫升)。

二、测定过程

精确称取还原糖样品1.0g 于100mL 容量瓶中,加25%中性乙酸铅溶液10mL,以水稀释至刻度,振摇后,静置,待澄清,以干燥滤纸过滤,最初20mL 滤液弃去。

精确移取中间滤液50.00mL 于250mL 容量瓶中,加草酸、磷酸盐混合溶液1.5mL,以水稀释至刻度,振摇后静置,待澄清,以干燥滤纸过滤,最初20mL 滤液弃去,以后的滤液装滴定管,做滴定用。

以下的操作和标定费林试剂的浓度相同。

三、计算

$$\text{还原糖 \%} = \frac{T \times 10}{m \times \frac{50}{100} \times \frac{V}{250}} \times 100$$

式中 T ——费林试剂对葡萄糖的滴定度;

10——移取费林试剂的体积,毫升;

m ——样品的质量,克;

V ——滴定消耗样品溶液的体积,毫升。

如果要求测定的是样品中的非还原糖(如蔗糖)的含量,则应该精确称取含糖样品2.0g,于100mL 容量瓶中加25%中性乙酸铅溶液10mL,以水稀释至刻度,振摇后静置,待澄清,以干燥滤纸过滤,最初的20mL 滤液弃去。

精确移取中间滤液50.00mL 于另一100mL 容量瓶中,加草酸、磷酸盐

混合溶液1.5mL,以水稀释至刻度,振摇后静置,待澄清,以干燥滤纸过滤,最初20mL 滤液弃去。

精确移取中间滤液50.00mL 于250mL 容量瓶中,加6mol/L 盐酸溶液10mL,于67—70℃水浴中,加热5分钟,于流水中迅速冷却至室温,加6mol/L 氢氧化钠溶液10mL,中和后,以水稀释至刻度,混合均匀,装滴定管做滴定用。

以下操作和标定费林试剂的浓度相同。

按下式计算样品中非还原糖的含量,如要测定的是样品中的蔗糖含量,则:

$$\text{蔗糖 } \% = \frac{T \times 10}{m \times \frac{50}{100} \times \frac{50}{100} \times \frac{V}{50}} \times 100$$

式中符号的意义与前面的一致。

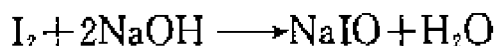
应该说明,在这里因为费林试剂的浓度是以蔗糖表示的,所以计算中,不必再乘以“0.95”,但是如果费林试剂浓度以转化糖表示,则应该乘以“0.95”。

因为费林试剂氧化法,必须准备只能于临时使用时才能混合的两种溶液,而且反应的条件很苛刻,难于控制。所以人们提出了不少改良的方案。例如有人提议使用一种试剂,在这种试剂中同时含有硫酸铜、酒石酸钾钠,并以碳酸钠代替氢氧化钠。这样,由于氢氧根离子的浓度较低,碱性较弱,所以二价铜不能氧化酒石酸钾钠,因此,这种试剂可以长期保存。当然,因为它的碱性较弱,和还原糖的反应过程相比,其速度相应地较为缓慢,但双糖却因此几乎不被氧化。

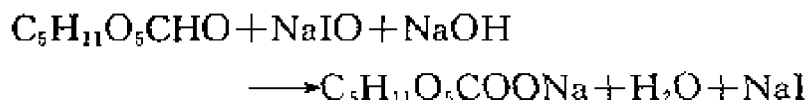
利用这种试剂和还原糖在沸腾的条件下进行充分氧化还原反应,然后用盐酸溶解生成的氧化亚铜,加入过量的碘标准溶液,使其和亚铜进行氧化还原反应。最后,以硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的碘,经计算求出样品中糖的含量。

10.12.2 次碘酸钠氧化法

次碘酸钠氧化法,实际上是使用碘的碱性溶液,即次碘酸钠的碱溶液。



在碱性介质中,次碘酸钠使醛糖氧化为醛糖酸钠:



反应完全后,将溶液酸化,用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘,从而计算醛糖的含量。

次碘酸钠对蔗糖和酮糖的氧化作用是很微弱的,但毕竟有所氧化,所以在测定含有大量蔗糖样品中的还原糖时,所使用的硫代硫酸钠标准溶液必须用含有同样量蔗糖的还原糖溶液做基准标定浓度。

如果要求测定蔗糖,则应该以纯蔗糖为基准物,并在转化前,转化后分别滴定。由两次滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的差值计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度。在测定样品时,也必须用同样步骤操作,则干扰误差可以抵消。

样品中某些非糖类物质,也可能因为被碘氧化而干扰测定,但是,若采用两次滴定,即转化前,转化后分别滴定时,这些干扰反应是一样的,也可以抵消。

用次碘酸钠氧化法测定醛糖时,从反应式可见每1个醛糖分子相当于1分子的碘。

实验79 次碘酸钠氧化法(还原糖的测定)

一、试剂

1. 1mol/L 盐酸溶液
2. 1mol/L 氢氧化钠溶液
3. 0.1mol/L 氢氧化钠溶液
4. 1%淀粉溶液
5. 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液
用葡萄糖或蔗糖标定其浓度。

下面以蔗糖为例,标定硫代硫酸钠标准溶液的浓度:

精确称取纯蔗糖2g于100mL容量瓶中,以水溶解,并稀释至刻度。

精确移取蔗糖溶液10.00mL于碘瓶中,加水20mL,精确加入0.05mol/L碘标准溶液25.00mL,加0.1mol/L氢氧化钠溶液40mL,塞紧瓶塞,轻轻摇动,混匀后于暗处静置,15分钟后,加1mol/L盐酸溶液约4mL中和,用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后,加1%淀粉溶液2mL,继续滴定至蓝色恰恰消失,即为终点。

另外精确移取蔗糖溶液10.00mL于碘瓶中,加1mol/L盐酸溶液10mL,于67—70℃水浴中加热20分钟,在流水中冷却至室温后,加1mol/L氢氧化钠溶液约10mL中和,精确加入0.05mol/L碘标准溶液25.00mL,加0.1mol/L氢氧化钠溶液40mL,塞紧瓶塞,摇匀后暗处静置15分钟后,加1mol/L盐酸溶液约4mL中和,用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后,加1%淀粉溶液2mL,继续滴定至蓝色恰好消失。按下式计算硫代硫酸钠标准溶液对蔗糖的滴定度:

$$T = \frac{m \times 10}{(V_1 - V_2) \times 100} \quad (\text{g/mL})$$

式中 m ——称取纯蔗糖的质量,克;

V_1, V_2 ——转化前、后滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升。

二、测定过程

精确称取含蔗糖约2g的样品于100mL容量瓶中,以水溶解并稀释至刻度。以下按标定硫代硫酸钠标准溶液浓度的操作进行。

如果样品含杂质较多,应该按费林试剂法所述,精确称取蔗糖8g,样品溶解后,顺序用中性乙酸铅溶液,草酸、磷酸盐混合溶液处理,沉淀分离杂质后,再按本法移取样品溶液滴定,但是配制样品溶液时,最后,不能用250mL容量瓶,只能用100mL容量瓶。

三、计算

$$\text{蔗糖 \%} = \frac{(V_1 - V_2) \times T}{m \times \frac{50}{100} \times \frac{50}{100} \times \frac{10}{100}} \times 100$$

式中 V_1, V_2 ——转化前、后滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

T ——硫代硫酸钠标准溶液对蔗糖的滴定度;

m ——样品的质量,克。

复习思考题

1. 一种白色结晶化合物(A), 不溶于水, 但溶于5% NaHCO_3 中。元素定性分析知含有氯。但不含氮和硫或其它杂元素, 元素与功能团定量分析的结果如下: C: 40.10%; H: 3.36%; Cl: 32.3%; 甲氧基: 18.81%; 羟基: 5.15%; 中和量 328 ± 2 。

试写出这个化合物的经验式和最可能的分子式。将(A)用 KMnO_4 氧化后得(B), (B)不含氯, 其定量分析结果为: C: 53.10%; H: 4.4%; 甲氧基: 27.43%; 中和量 112 ± 1 。

试写出其经验式及可能的分子式, 并推测 A、B 的可能结构式。

2. 一种液体化合物, 只含有 C、H 和 O 三种元素, 功能团分析结果如下, 甲氧基15.95%; 乙酰基22.15%; 相对分子质量为192—194; 试写出一个符合这些数据的化合物。

3. 一种中性无色液体(A), 不含杂元素和金属。元素定量分析的结果为: C: 58.82%; H: 9.82%。试写其经验式。这个化合物不与苯肼或稀 NaOH 溶液反应, 将(A)溶于1%的硫酸中, 温热数分钟, 然后用2,4-二硝基苯肼处理, 得化合物(B)。(B)中含 N 为23.52%, (A)在蒸馏瓶中用1% HCl 溶液处理, 蒸馏液能发生碘仿反应。当水分全部蒸出后, 温度迅速上升到198℃, 在这温度时, 有无色液体(C)蒸出, (C)不含 X、N 或金属等元素。功能团定量分析表明(C)中含有54.80%羟基。试推导化合物(A), (B), (C)的可能分子式及结构。

4. 一种含 C、H、O、Cl 的中性化合物(A), 能与乙酰氯反应生成化合物(B), (A)与苯肼反应生成化合物(C), 将(A)与稀硝酸温和氧化生成一黄色晶体(D), (D)与苯肼反应生成(C), 将(A)或(B)或(C)用 KMnO_4 溶液加热回流氧化得一种羧酸(E), (E)的中和量为156.5, 问(A), (B), (C), (D), (E)各为何物, 它们中间, 有否可能存在旋光异构体。

5. 一种不含 N、S 和 X 的化合物(A), 不溶于水, 能溶于稀 NaOH 溶液, 对于三氯化铁溶液和高锰酸钾溶液呈负反应, 用浓氢溴酸处理(A)后, 得到两个化合物(B)和(C)。(B)是含溴的 1 组化合物, 与碘化钠丙酮溶液呈正反应, (C)是一种酸, 能使溴水退色, 对于三氯化铁溶液呈正反应, (C)

中不含卤素,(A)的中和量是 180 ± 2 , (C)的中和量是 137 ± 1 , 写出(A), (B), (C)的可能结构式。

6. 羟胺法测定羰基的原理是什么? 影响本法结果准确度的因素有哪些?

7. 什么叫皂化值? 影响皂化反应的因素有哪些? 皂化法测定酯时, 哪些化合物有干扰, 写出反应式。

8. 举例说明用非水滴定法测定氨基或酚羟基的原理。

9. 试述费林试剂氧化法测定还原糖的基本原理。

10. 重氮化法测定氨基的原理如何?

11 有机物中水分的检验和测定

水分虽然不是有机化合物,但是在分析有机物时,经常要检测有机物中的水分。这是因为水分是有机物中经常存在的杂质之一。由于水的存在,其一,影响有机物的纯度、品质及性质;其二,影响有机反应的正常进行。有机合成反应中的傅列德尔-克拉夫茨的烷基化反应,要在无水的条件下,以三氯化铝作催化剂,才能使烷基化顺利进行。又如,格氏试剂的制备,必须在水无乙醚介质中进行。水分的存在,将直接影响反应的效率,甚至使反应失败;其三,影响有机分析结果的正确性和灵敏度。例如,在非水溶剂中,测定弱酸或弱碱的含量时,水分的存在,将使测定终点不够敏锐。又如,在有机功能团的测定中,有时是根据测定反应中所消耗的水分或生成的水分的含量来进行定量分析的,有机物中水分的存在必然影响分析结果。

综上所述,有必要检验有机物中的水分。

11.1 水分的检验

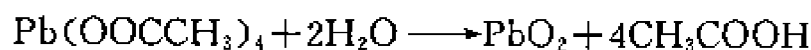
在有机化合物中检出水分,目前还没有一种简便通用的方法,应根据试样的性质选择适当的方法。水分的检出可以用氯化钴(或溴化钴)、四乙酸铅、二苦胺、硫化铝、乙醇镁、碳化钙等化学方法,以及物理方法、层析法和仪器法等。

氯化钴或溴化钴是检出水分应用得最广泛的试剂。无水氯化钴呈浅蓝色,与水生成二、三、四和六水合物而分别呈紫色($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、红紫色($\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、洋红色($\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和红棕色

($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。无水溴化钴呈鲜绿色,而其六水合物呈红色($\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。这种钴盐与胺、醇、酮和四氢呋喃等也会有颜色生成。

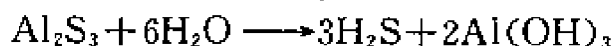
检验水分时,可取数滴5%无水氯化钴的丙酮溶液,加于试样的丙酮溶液中,观察其变色情况。基于氯化钴或溴化钴的变色原理,可确定被测物中水分是否存在,并可大概估计水分含量的多少。本法不适宜于含氮、含氧等有机物中水分的检出。

许多液体有机化合物,可以用3%四乙酸铅的苯溶液来检验。即使少至百万分之五(5p.p.m)的水分,也可由苯溶液呈棕色而检出。若有较多的水分时,则将有二氧化铅棕色沉淀产生:

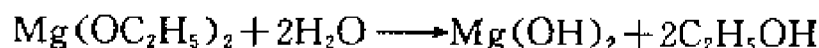


痕量水分可以用1%二苦胺的二噁烷溶液检验,如有水分存在时,溶液将呈橙色。

硫化铝与水分反应将生成硫化氢,具臭味,并有胶状氢氧化铝出现。

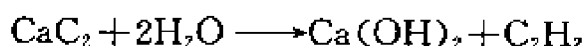


乙醇镁遇水分,会有氢氧化镁沉淀产生:



此法适用于检验有机溶剂中的水分。

碳化钙遇水即产生乙炔。乙炔与二氨基氢氧化亚铜生成红棕色的乙炔亚铜沉淀:



碳化钙先用无水乙醚洗涤,加入试样(如是固体试样,则先溶解于无水溶剂中),振荡,倾于二氨基氢氧化亚铜溶液中(溶解1.0g五水合硫酸铜于水中,加3.0g盐酸羟胺和4mL氨水,稀释到50mL),如有红色痕迹,则表示有水分。

费歇尔试剂是碘、二氧化硫、吡啶和甲醇的混合液。新配制的呈红棕色,遇水呈微黄色。这一试剂的应用将在下一节中详细讨论。

在对水分检验的要求不高时,可以试用下列比较简单的方法检验。

(1)取约50mg 无水硫酸铜,置于表面皿上,加1滴试样,如硫酸铜显蓝色,表示有微量水分存在。

(2)取少量乙醇铝,置于表面皿上,加3—4滴试样,如有胶状的氢氧化铝沉淀生成时,表示有少量水分存在。

(3)取约0.5mL 试样,置于试管中,加1小粒高锰酸钾,若有紫红色出现,则表示有水分存在。本法不适用于易被氧化的有机化合物。如不饱和烃、醇、醛等化合物。

11.2 水分的测定

水分以两种形态存在于有机物中,一为游离水分,即附在有机固体表面或混入有机液体中的水分,这种水分容易分离掉;另一种为与有机物的组成相结合的水分,称为结合水分,这种水分不容易分离。对水分的测定,主要根据有机物中水分含量的多少及其存在的形态来选用不同的方法。通常采用以下两类方法。

11.2.1 蒸发法(物理方法)

(1)干燥失重法。将样品在一定温度、一定时间和规定的操作条件下干燥,根据失重来计算其中水分的含量。一般情况下为了加速干燥,可用热的干燥空气流吹干,或者用红外灯照射烘干。为了防止氧化,可在氮气流下干燥,或在较低温度下减压烘干。若采用在不同温度下进行干燥的方法,还可分别测定固体试样表面的吸附水分和结晶水。干燥失重法的缺点是不适宜于测定挥发性液体试样、易升华和对热不稳定性固体试样中的水分,同时本法也不能区分试样中的水分和其它挥发性物质。

实验80 干燥失重法测定水分

一、操作步骤

准确称取一定量的样品(2—10g)于已知恒重的蒸发皿中,在100—

105℃烘箱中烘烤2小时,取出放入干燥器内15分钟后,称重,两次称量之差不大于0.4mg,认为已达恒重。

二、计算

$$\text{水分 \%} = \frac{(A - B) \times 100}{m}$$

式中 A ——干燥前样品质量+蒸发器质量,克;

B ——干燥后样品质量+蒸发器质量,克;

m ——样品质量,克。

三、注意事项

(1)对干燥粘稠度大,水分多,不容易干燥的样品,可将其放在内含有10—20g 海砂和一根玻璃棒的已知恒重的蒸发器中,在水浴上不断搅拌,使之干燥后再放入100—105℃烘箱中,烘至恒重。

(2)对样品加热至100℃引起分解的,则应改为减压干燥法或干燥器内干燥至恒重。

(3)根据样品种类的不同,第一次干燥时间可适当延长。

(2)减压干燥法(真空干燥法)。本法适用于在100—105℃容易分解的样品。在比较低的温度下,减压进行干燥,以排出水分。减压干燥法的操作步骤与干燥失重法基本相同。它主要以真空干燥箱代替普通干燥箱。将所需干燥的样品放入真空干燥箱内,连接真空干燥箱与真空泵,将干燥箱内的空气抽出至所需真空度,同时加热到所需温度。关上通向真空泵的活塞,停止抽气。使干燥箱内保持一定的温度和真空度。经过一定时间后,打开活塞,使空气慢慢进入,待干燥箱内的真空度恢复到常压时再打开。取出称量瓶,置于干燥器内,15分钟后称重,并重复以上操作至恒重。计算水分百分含量的公式与干燥失重法相同。

(3)蒸馏法。蒸馏法是常量法中普遍采用的测水方法。本方法的原理在于两种互不相溶的液体,所组成的二元混合体系的共沸点低于各组分的沸点。据此,在含水的试样中,加入与水互不相溶的试剂,加热使水分与试剂共沸而蒸出。根据蒸出水分的容量,可

计算出试样中水分的含量。最常使用的溶剂有苯(80℃)、甲苯(111℃)、二甲苯(140℃)。由于有些试样中,常含有低挥发性的有机物或无机物,如醚类、烃类、酯类或氮、二氧化碳等。因此,若采用干燥失重法,则误差较大,而使用蒸馏法,则较为准确。

实验81 蒸馏法测定水分

一、试剂

甲苯或二甲苯

二、仪器

水分测定仪(如图11.1所示)。

三、操作步骤

准确称取适量试样若干克,(估计含水分2—5mL),置于250mL 蒸馏烧瓶中,加入50—75mL 甲苯使试样浸没。连接蒸馏装置,再从冷凝管顶部加入甲苯装满刻度管为止。然后慢慢加热蒸馏,直至刻度管内水的容量不再增加时为止。停止蒸馏,从冷凝管顶端加少量甲苯洗涤,直至冷凝器和刻度管壁上不再发现水滴为止。

读取刻度管内水层的容量。

四、计算

$$\text{水分} \% = \frac{V}{m} \times 100$$

式中 V ——刻度管内水层的容量,毫升(g)

m ——样品的质量,克。

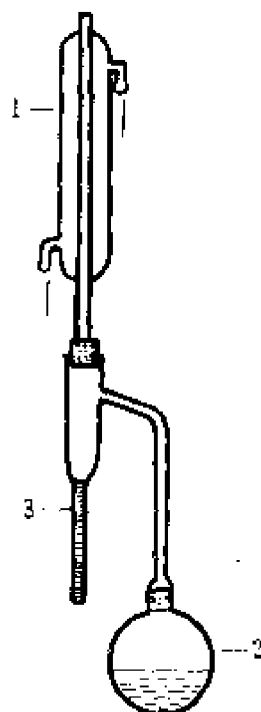


图11-1 水分测定仪

1—冷凝管;2—蒸馏瓶;3—刻度管

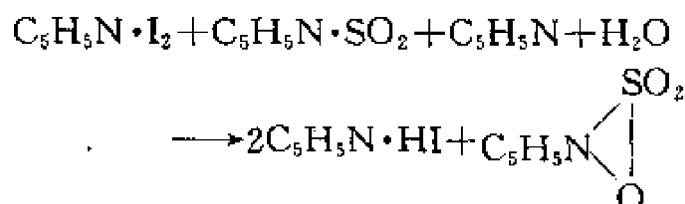
11.2.2 卡尔-费休测水法(化学方法)

1935年,卡尔-费休(Kar Fischer)报导了在非水溶液中测定

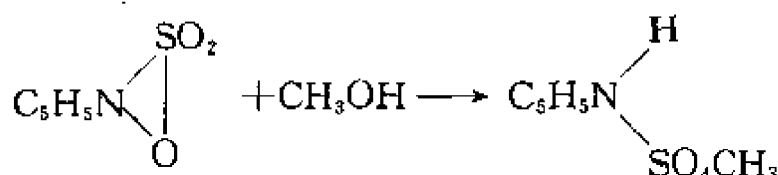
微量水的方法。这一方法，一般称为卡尔-费休滴定法。所用试剂称为卡尔-费休试剂，此滴定法不仅可用于准确地测定化合物中微量的水，更重要的用途是可用于测定有机功能团的含量。

卡尔-费休滴定法用于有机功能团的测定，主要是根据有机羰基化合物与羟氨盐酸作用，或与芳伯胺作用，或催化酰化时，生成水或消耗水的反应，而用卡尔-费休试剂测定所产生或消耗的水分，以计算其含量。

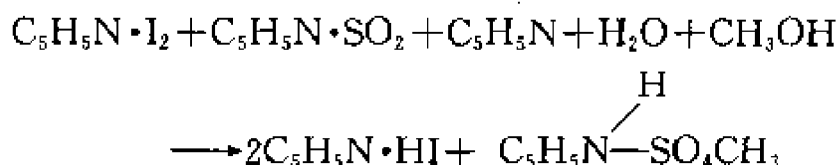
卡尔-费休试剂由碘、二氧化硫、吡啶和甲醇四种物质组成。当遇到水时，碘被还原成氢碘酸，并与吡啶形成吡啶氢碘酸盐，二氧化硫被氧化成三氧化硫后形成亚硫酸吡啶。



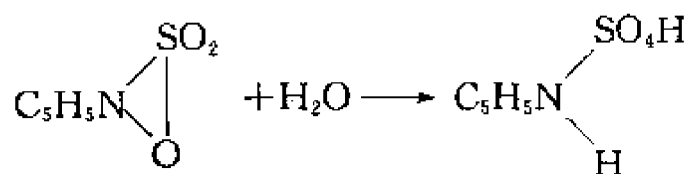
亚硫酸吡啶是反应中间产物，很不稳定，容易与甲醇作用生成较稳定的甲基硫酸氢吡啶。



合并上列两式，得总的反应式为：

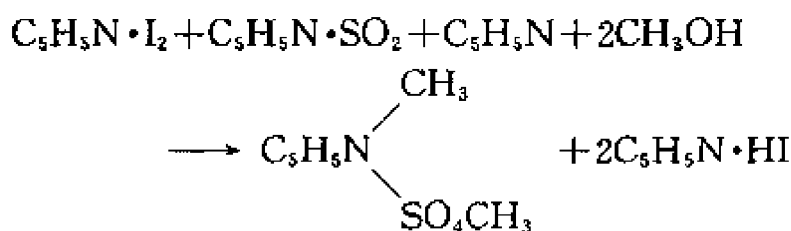


如果试剂中的甲醇用量不够，则反应的中间产物亚硫酸吡啶和水反应生成硫酸吡啶。

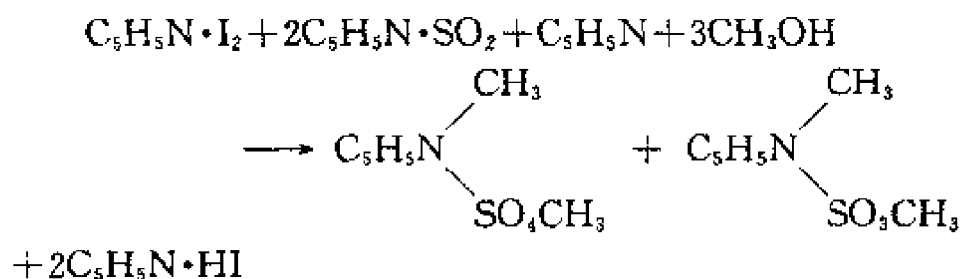


这种试剂中的碘对水反应不能专一,影响测定结果。若甲醇的用量适宜,可以克服这个缺点,有利于反应的进行。

但是,如果甲醇的用量太大,也会发生副反应,生成甲基硫酸甲基吡啶。



甚至发生下列反应:



副反应消耗了碘,使浓度降低,以致试剂的浓度不够稳定。

从反应式可以看出,理论上,试剂中各组分比例应为:

碘:二氧化硫:吡啶:甲醇=1:1:3:1

但是,在实际上,除碘外,都较理论量大。通常四者之比例应为1份碘,3份二氧化硫,10份吡啶和50份甲醇。这样的比值,可使反应顺利进行,同时大量的甲醇可作为溶剂,使试剂达到滴定要求的适当浓度。

卡尔-费休试剂和水的反应十分敏锐。因此,在配制、贮存及使用中,都必须注意并采取有效措施,防止水分的浸入。试剂配制不宜过多,使用的仪器必须干燥,最好能使用自动滴定装置,在密闭的系统中进行滴定,空气也必须经过氯化钙或硅胶干燥后进入系统。

卡尔-费休试剂的浓度,一般以每1mL 试剂相当于几毫克水的质量来表示,根据实际需要可以用甲醇来调节,浓度的标定

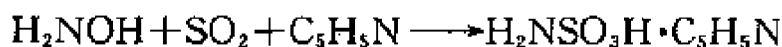
通常用带有稳定结晶水的化合物(如酒石酸二钠二水化合物)作为基准物来标定,或采用水在甲醇中的标准溶液进行标定。滴定时的终点是由黄色变为红棕色,颜色的变化较难辨认,可以用0.05mol/L 碘的甲醇溶液作标准,对照观察。对于有色或有悬浮物的溶液,终点更难判断,最好用电位法来判断终点。

新配制的卡尔-费休试剂,在开始的三天内,浓度显著降低,随着时间的增长,浓度缓缓地下降,一星期后,浓度每日约下降1%。因此,新配制的试剂,使用前,至少要放置一昼夜,并定期标定。开始时,浓度显著下降的原因是溶剂中水分的影响和副反应,其后,浓度缓缓下降的原因是由于甲醇发生副反应的结果。为了避免副反应,可以采用乙二醇的单甲醚来代替甲醇。

一般有机化合物,大都可以溶解于吡啶-甲醇的混合溶剂中,如果难溶解,可以选用甲醇及1,4-二氧六环作溶剂。

卡尔-费休试剂适用于大多数有机化合物中水分的测定。如烃类、醇类、酚类、油脂类、醚类以及大多数含氮和含硫等化合物的测定,但是,有些化合物会引起干扰。

羟胺是强还原剂,能还原试剂中的碘,因此,当测定羟胺中的水分时,应该事先将羟胺分解。通常是根据羟胺和吡啶及二氧化硫作用生成吡啶磺酸胺的反应,以二氧化硫的吡啶溶液处理,则羟胺被破坏,不再干扰测定。

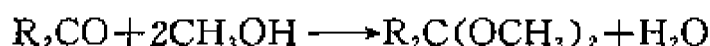
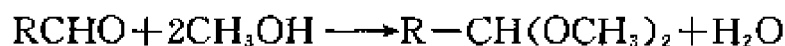


此外,硫醇能被碘氧化成二硫化物,抗坏血酸被碘氧化为脱氢抗坏血酸,苯肼则能氧化滴定产物中的氢碘酸,所以,它们都干扰测定。

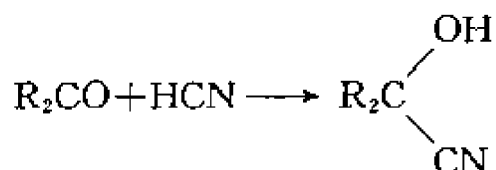
羧酸和甲醇可能发生酯化反应产生水,也有干扰。虽然在有吡啶存在时,这种酯化反应较难进行,但是,还是应该快速完成滴定,以避免干扰。

在测定活泼羰基化合物中的水分时,羰基化合物和甲醇作

用生成缩醛或缩酮并释放出水分,干扰测定。



如果使用过量的吡啶,可以阻止缩合反应。若使氢氰酸和羰基反应生成氰醇,可以排除干扰。



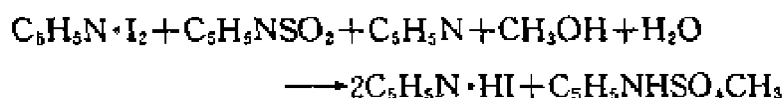
但是,氢氰酸有剧毒,在未采取防毒措施或防毒条件不好的情况下,最好避免使用。

有的有机化合物,在发生化学反应时,要消耗或生成一定量的水。例如,一定量的水和酸酐反应,消耗掉和酸酐等摩尔的水。又如,羰基和羟胺缩合成肟的反应,放出和羰基化合物等摩尔的水,所以,可以用卡尔-费休试剂间接测定酸酐和羰基化合物的含量。

实验82 卡尔-费休法测定微量水

一、原理

卡尔-费休试剂通常是由碘、二氧化硫、吡啶和甲醇以1:3:10:50的比例组成的淡黄色溶液。当用此试剂测定微量水时,实质上是非水溶剂中进行了氧化还原反应,其反应原理为:



可见水存在时,碘能定量地使二氧化硫氧化成三氧化硫,而本身被还原成碘化氢,此时,试剂的棕红色消失。当水全部参与反应后,稍过量的试剂使溶液显淡红色,以示终点,然后根据滴定过程中消耗试剂的量,求出样品中水分的含量。

二、试剂

1. 无水吡啶

在500g 吡啶内,加入40g 粒状氢氧化钠,放置2—3天后,于烧瓶中蒸馏,蒸馏时再加30g 新的粒状氢氧化钠,收集114.5—115℃的馏分。

2. 无水甲醇

在2L 干燥的烧瓶中,加入镁粉5g,碘0.5g,然后加入甲醇100mL,加热回流,使碘消失,并使镁与甲醇反应完毕,稍冷后再加入甲醇1000mL,回流1小时,然后,换上蒸馏装置,蒸出甲醇,收集64—65℃的馏分。

3. 纯碘

升华的碘,或分析纯的碘,在存有浓硫酸的干燥器中放置48小时。

三、卡尔-费休试剂的配制

(1)在干燥的带有半自动滴定管的500mL 棕色瓶中,加入纯碘42.5g,无水吡啶85mL,使碘全部溶解后,再加入无水甲醇335mL,摇匀,使碘全部溶解。

(2)另取一个干燥的250mL 洗气瓶,加入50mL 无水吡啶,将其放入冰盐溶液中,使吡啶冷却,然后通入干燥的二氧化硫,至质量增加32g(体积约增加 $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$),然后将吡啶-二氧化硫溶液慢慢地加入上述(1)的混合液中,摇匀密闭,放置24小时后,依法进行标定。

(3)二氧化硫:取自钢瓶中的二氧化硫或用亚硫酸钠与硫酸反应制得。

四、标准水

精确称取蒸馏水0.4000g,于一干燥的50mL 容量瓶中,用无水甲醇稀释至刻度,按下法标定,并密封保存。

五、卡尔-费休试剂的标定(求滴定度 T)

1. 标定步骤

于25mL 干燥锥形瓶中,用移液管加入1mL 标准水,再用移液管加入5mL 无水甲醇,立即用卡尔-费休试剂滴定至淡红色,所消耗的卡尔-费休试剂为 V 毫升。

另取一个25mL 干燥的锥形瓶,用移液管加入无水甲醇5mL,立即用试剂滴定至淡红色,所消耗的卡尔-费休试剂为 V_0 毫升(即为空白值)。

2. 计算

$$T = \frac{m/50}{V - V_0 - V_0/5}$$

式中 V_0 ——5mL 无水甲醇所消耗的卡尔-费休试剂的质量,克;

$m/50$ ——每毫升标准水所含水的质量,毫克;

$V_0/5$ ——每毫升无水甲醇所消耗的卡尔-费休试剂的体积,毫升;

m ——配标准水时,称取水的质量,毫克;

V ——标准水1mL 与无水甲醇5mL 所消耗的卡尔-费休试剂的体积,毫升;

T ——每1mL 卡尔-费休试剂相当于水的质量,毫克;

六、微量水的测定

1. 实验步骤

精确称取或用移液管量取待测试样适量,置于一干燥的25mL 锥形瓶中,加无水甲醇5mL,摇动,使其溶解,然后立即用卡尔-费休试剂滴至淡红色,另作二个空白试验,取其平均值进行校正。

2. 计算

$$\text{水 \%} = \frac{(V - V_0)T}{m} \times 100$$

式中 V ——滴定试样时,消耗卡尔-费休试剂的体积,毫升;

V_0 ——空白试验消耗卡尔-费休试剂的平均体积,毫升;

T ——每毫升卡尔-费休试剂相当于水的质量,毫克;

m ——试样的质量,毫克;或体积,毫升;

复习思考题

1. 检验有机物中水分的方法有几种?各种方法的应用范围如何?
2. 比较干燥失重法与蒸馏法测定水分的优缺点。
3. 试述蒸馏法测定水分的基本原理。
4. 水与苯或甲苯的共沸点(恒沸点)多高?恒沸混合物中水与苯或甲苯的体积比是多少?
5. 试述卡尔-费休法测定微量水的原理及其应用范围。

参 考 文 献

- [1]陈耀祖. 有机分析. 北京:高等教育出版社,1983.
- [2]余仲建. 有机化合物的系统鉴定法. 北京:商务印书馆,1959.
- [3]李达文等. 实用有机化学手册. 上海:上海科学技术出版社,1981.
- [4]杨葆昌等. 有机定性分析引论. 北京:人民教育出版社,1960.
- [5]Kemp W. Qualitative Organic Analysis. New York,1979.
- [6]Shriner R L, Fusou R C, Curtin D Y, et al. The Systematic Identification of Organic Compounds(6th ed). New York,1980.
- [7]Knapp D R. Handbook of Analytic Derivatization Reaction. New York, 1979.
- [8]MAZOR L. Methods of Organic Analysis. Budapest,1983.
- [9]张志贤. 实用有机定量分析. 上海:上海科学技术出版社,1965.
- [10]张家驹等. 有机定量分析. 北京:化学工业出版社,1980.
- [11]S. 席吉雅. 功能团有机定量分析. 北京:化学工业出版社,1960.
- [12]威廉·凯勃. 有机定性分析. 杭州:浙江科学技术出版社,1984.
- [13]兰州大学,南开大学,中山大学,新疆大学合编. 有机分析实验. 北京:高等教育出版社,1988.
- [14]丁新腾等译. 有机化合物系统鉴定法. 上海:复旦大学出版社,1987.
- [15]黄伟坤等. 食品检验与分析. 北京:中国轻工业出版社,1993.

