

有机化合物系統鑑定

吉林师范大学

有机化合物系统鉴定

化学系 馬岳民 編

吉林师范大学

1960.3 長春

有机化合物系統鑑定

— 吉林师范大学出版

化学系 馬岳民 編

吉林师范大学出版部印刷厂印刷

(長春市斯大林大街)

1960年3月 第1版

1—800册

目 录

緒論.....	(1)
初步檢驗.....	(4)
物理常数的測定.....	(6)
元素定性分析	(12)
有机化合物的溶解性.....	(15)
分类反应.....	(25)
衍生物的制备	(47)
混合物的分类	(106)

緒 論

我們在學習有機化學課程的時候，一開始就討論了有機物的一般研究方法和步驟。這就是混合物的分離和純化、元素的定性分析和定量分析、分子量的測定及結構式的確定等。這些方法通常都包括在“有機分析”這一概念中，這也就是有機物的分析方法。有機物的分析方法是認識有機化合物的基本方法。通過有機物的分析，我們才有可能了解有機化合物的組成、結構、性質等等。例如一個從自然界得到的新化合物或在工業生產中和反應過程中得到的有機物，要知道它具有怎樣的結構，固需要詳盡的分析和研究，即在合成研究中得到一個新化合物時，也必須經過分析才能決定這個化合物是否具有所期望的組成和結構。在有機化學的理論研究中，例如測定一個有機化合物的穩定性或一個反應的速度等也都要借助於有機分析才能解決的。隨着從自然界提制得到的及由實驗室或工廠中合成得到的有機化合物在數量上的迅速增長，隨着有機化合物在國民經濟生活中應用範圍的擴大，隨着有機化學研究的進展，有機分析的任務也越來越繁重了，它已成為一個獨立的科學分支。

有機分析的任務首先在於有機化合物的鑑定方面，這就是證明一個未知物與一個已知物的同一性。在工業生產中，在合成研究中，甚至在新的一化合物或新的反應的研究過程中，我們所遇到的需要分析的許多有機物，雖在當時對分析者來說是未知的，但它的組成、結構、性質等每每是早經前人詳細研究過而記載於文獻中的。對於這種有機物的分析。在原則上不必從頭做起，只需證明所分析的有機化合物的性質與前人所研究過的某一已知有機化合物的性質完全一樣就可以了。這種方法稱做有機化合物的鑑定法。在有機化合物鑑定中所稱的未知物，實際上都是已知物，並且只限於在文獻中詳細記載過的已知物。真正未知的新的有機化合物的研究，須遵循測定實驗式、分子式、結構式等步驟進行，而有機化合物的鑑定要簡單得多，通常都是採用一些定性的方法，僅在個別的情況下需用如測定分子量等定量的方法。

有機物的鑑定雖僅限於已知的有機物，但在文獻中已有詳細記載的有機化合物不下幾十萬種，當然不可能一一加以比較。要比較簡捷地鑑定一個有機化合物，必須遵循一定的方法步驟，一步步確証它是屬於那一類，那一系列，以至是那一種化合物。這種方法稱做有機化

化合物的系統鑑定法，也就是本課程所要講授的方法。

有机化合物的系統鑑定法是建立在布特列洛夫結構理論的基础上的。根据“从物質的化学性質可以認識物質分子的化学結構”的思想为指导，九十多年来化学家們已將确定了近百万种有机化合物的結構式，它們并都基本上反映了各个物質的化学結構。在确証这些結構式的过程中，了解到各种烴类及其衍生物的性質特征。根据各类化合物的性質特征，也就是通过几个典型的化学反应，基本上可确定某一比較簡單的有机化合物是属于那一类的化合物，以至那一类烴的衍生物了。

知道了某一有机化合物属于那一类化合物之后，要进一步知道它究竟是那一个化合物，主要是根据有机化合物中同系列的現象来进行的。在同系列中每一个同系物的化学性質一般是相同的，也就是說它們基本上都能發生相同的化学反应；但它們的物理性質如沸点、熔点、比重等都不相同。因此，根据各种官能团的特征反应可以知道未知物属于那一类化合物，再从物理性質的測定，就可以大体上断定它是那一个化合物了。

事实上，确定一个未知物究竟是那一个化合物每每并不这样簡單。例如苯胺、 α -萘胺、鄰甲氧基萘胺和对氨基苯乙酮等都是芳香族伯胺，都有相似的反应，但它們是属于四个不同的系列的。即使确定了某一未知物是属于那一个同系列，并測定了它的物理性質，知道了它的可能結構式后，为了确証它沒有偶然的錯誤，还必须用其它方法如制备它的衍生物等方法来作最后决定。由于有机化合物数量众多，性質又較复杂，有机物的鑑定工作有时是很困难的。几十年来化学家根据布特列洛夫結構理論，在實踐过程中，逐漸建立了有机化合物鑑定的系統方法。

目前一般采用的有机化合物系統鑑定法的体系有兩種。其一是根据有机化合物的溶解性，把它分成若干組再进行分类鑑定。这可以余仲建編譯的有机化合物系統鑑定法一書作为代表。另一是根据有机化合物的溶解性并結合揮發度来分組的，如何君超譯的有机化学分析一書就是采用这个体系。这兩種体系各国化学家历年都在不断改进，但与无机定性分析来比較，尚未达到完善的程度。有机化合物的鑑定常需就具体情况，選擇适当的方法来驗證，沒有一定的方法。所謂系統鑑定法仅是一般所遵循的方法步驟，在实际鑑定过程中經常可以剔除不必要的步驟，也常常遇到这两个体系所不能概括的化合物。我国化学家对有机化合物鑑定的系統方面和方法方面曾有不少改善和建議。我們現在采用前一种体系。

根据以有机化合物的溶解性分組的体系，有机物的鑑定一般采取下列步驟：

1. 有机物的分离和純化——在无机分析中，通常把混合物或不純的化合物溶解后即可进行离析鑑定工作。但在有机分析中，除了少数情况下可以直接分析一个混合物之外，一般都应用一个純淨的物質进行分析，并且在不少反应中常常提出特殊的要求。因此，鑑定一个試样时首先要确定它是單純物或混合物。假如是混合物应当先行分离。分离混合物的方法我

們將在最后專章討論它。假如試樣虽是一个單純化合物但含有一定雜質的話，就需先行純化。有机化合物的純度一般是以其溶点或沸点作标准的。純淨固体化合物的熔度应不超过 $1-2^{\circ}\text{C}$ ，液体化合物的沸点不超过 $3-4^{\circ}\text{C}$ ，如超出这个范围就表明是不純物質，需要經過純化和干燥的手續。把不純的物質进行鑑定很可能得出錯誤的結果。試樣固常常需要純化，而从未知物制得的衍生物尤須进行純化，才可能得到正确的結論。所以純化手續和方法在有机分析中是有着头等重要的意义的。純化的基本原理与基本操作手續我們虽已在有机化学課程中學習过，并做过某些实验，但它对鑑定工作非常重要，应詳細复習一下。

2. 初步檢驗——就是用一些簡易迅速的方法，把試樣加以初步辨認，結果虽不很可靠，但在鑑定过程中常常得到很大的啓發。

3. 物理常数的測定。

4. 元素定性分析。

5. 溶度試驗——選擇若干溶剂来檢定未知物在其中的溶度是我們所采用的这个体系將化合物分組的主要方法。通常用水、醚、5% 鹽酸、5% 氫氧化鈉、5% 碳酸氫鈉、濃硫酸和85% 磷酸等七种溶剂將化合物分成九个溶解組。溶解試驗的結果与元素分析配合应用就可剔除許多不屬於这一組的化合物，从而縮小未知物类别的范围。

6. 分类試驗——根据元素分析和溶度試驗，可以大致推断这个化合物为某一类或某几类的化合物。然后我們再有目的地去選擇适当的試法来証明它。例如元素分析中含有氮，又溶于鹽酸，就可以推断它很可能是胺类。假如用試驗胺的方法証明它是胺后，再进一步去断定它是第几胺。一个化合物中可能不只含有一种官能团，常要多用几种方法来試驗。

7. 查考文献——未知物的类别确定后，即可利用分析手冊，在包括这一类化合物的表中，將与未知物溶点或沸点相接近的（一般上下 5°C 之間）几种化合物找出来，这个未知物就很可能是这几种中的一个。在某些情況下，可利用化合物的一些其他物理常数如比重、折光率等来决定未知物是那一种，但通常需要进行下一步驟。

8. 衍生物的制备——这一步的目的是要对未知物作最后判断，一般根据文献的記載来制备未知物的衍生物。所謂制备衍生物，就是將未知物轉变成一个别的晶体化合物；并由这个衍生物的熔点可以断定未知物究竟与上面檢得的数种化合物中那一个是同一的化合物。

在不易找到适当衍生物的情況下、有时需用一些定量方法如分子量、酸或鹼的中和当量、酯或醯胺的皂化当量及某些官能团的定量分析等方法来驗證它。

下面除混合物的分离放在最后討論外，余就按照上述步驟进行。

初 步 檢 驗

鑑定一个試样时首先要判明它是否是有机物質并用一些簡易的方法尽可能观察和了解一下試样的性質和特征。

大家知道：絕大多数有机物能燃燒，把有机物燃燒还可以了解到許多其他性質。这个方法称做灼燒試驗。灼燒試驗的方法是將試样（固体取約 0.1 克，液体兩三滴）放在倒置的用鉗子挾持的坩堝盖上，使其慢慢与火焰接近，看它是否容易燃燒。再用小火加热，最后用大火强灼。灼燒时应注意观察它所發生的变化：如試样遇热是否熔化、揮發、升华、爆炸？有无火焰，火焰的顏色如何？有无黑煙，黑煙是否濃厚？灼燒时試样的外观有无变化，有无臭味或气体發生？發生的气体性質如何？灼燒后有无殘渣？若灼燒后留有殘渣，則在放冷后加一滴蒸溜水，以石蕊試紙試驗溶液的酸鹼性。加稀鹽酸一滴視其有气体放出否？

灼燒試驗常能表示化合物的一些性質：如多硝基化合物容易爆炸，多鹵化合物不易燃燒，淀粉无熔点，鹽类难熔化，樟腦容易升华；含鹵化合物燃燒时常呈藍色火焰，低級脂肪族化合物生无煙焰，芳香族化合物或环烯、高分子化合物等含碳成分較多的物質常产生黑煙等等。有的物質如有机碱的鹽酸鹽加热时往往能放出氯化氫，氨鹽、醯胺、脲等含氮化合物常有氨生成，含硫化合物燃燒时可能有二氧化硫放出，甲酸鹽和一些二元酸加热时有氫、一氧化碳、二氧化碳等气体放出；有的物質如糖类和蛋白質等能發出特殊的气味；这些可用嗅味或用試紙檢驗等方法辨別它。一般的有机物質在燃燒后都无殘渣，或不能留下大量殘渣。如有殘渣留下，則是含有金屬元素的有机化合物，要进一步考查殘渣是中性、酸性、或鹼性。如殘渣为中性，則是鉛、鉄、鋁、硅等的氧化物；酸性可能是磷酸；鹼性則是鉀、鈉的磷酸鹽，或鈣、鋇等的氧化物。由这些結果可以推測試样的成分。多数的情形，原試样可能是鹽类，有些有机化合物也含有其他金屬元素，必要时可以做适合于試样情况的簡捷的无机定性分析，进一步确証所含之金屬元素。有些含有金屬元素如汞、砷、銻、鉛等的有机化合物，受热或燃燒时不留殘渣。

初步檢驗除灼燒試驗外，尚应观察或檢驗下列几点：

(1) 顏色——有机化合物大多数是无色的。有色的样品可能是由于它的雜質，这有时可在蒸餾时在顏色的改变中观察到；也可能是貯藏較久被空气氧化而着色的。假如有机物本身就是有色的話，那就很可能是共軛体系分子，每有重鍵存在。

(2) 气味——許多有机化合物具有容易辨認的气味，如酯或醚常有好聞的气味，硫醇或

異腈常有難聞的氣味等。醛和酮、醇和酚、胺和異腈等都有明顯的區別，常能憑經驗區別出來。在同一系列中或同一類中，分子量愈低揮發性愈強，其氣味也就較大。不過，試樣的氣味，有時是由于含有少量雜質而來，須加注意。

(3) 晶形——由于化合物常有特殊的晶形，如片狀、針狀、梭錐狀、粉末等，晶体有透明的或具光澤的等，在初步檢驗時應加注意，并與文獻中所記載的對照，以作參考。

(4) 酸鹼性——酸鹼性的檢驗有助於化合物的分組。水溶性的樣品可直接用指示劑的溶液或試紙。試驗微溶于水的樣品可先將試紙用蒸餾水潤濕，再取一滴液體或一些固體的粉末置試紙上作試驗。用固體時應于數分鐘后将固體刮開觀察結果。指示劑一般用石蕊，但对于酸性物質用剛果紅，对于鹼性物質用百里香藍或酚酞較好。這些指示劑只能檢出酸性相當強或鹼性相當強的物質。

有時化合物的少量雜質能使樣品顯示酸性，例如乙醛中的乙酸。要決定檢出的酸性是屬於化合物本身或其所含的雜物，可取 0.1ml. 或 50mg. 樣品溶于 2ml 水中，用酚酞作指示劑，滴入 25% 氫氧化鈉溶液。若一滴鹼即使被試液呈色，樣品必不是酸；若三幾滴才能生效，表示酸性是由雜質而來；若需要在 1 毫升以上則化合物本身是酸性物質。

此外，試樣是固體或液體也必須記錄，因在有機分析中不少文獻都是把固體和液體的化合物分別列開的。

以上各項試驗的結果，雖不很可靠，但可以理解到從這些試驗中所觀察到的現象，对于試樣的性質有了一個初步概念，很有參考價值，甚至決定下面各鑑定步驟所應採取的方法。

物理常数的测定

物理常数一般包括熔点、沸点、比重、折光率、分子量及比旋度等，其中前两种最为重要。根据一个物质的熔点或沸点，不但可以断定它的纯度和初步推断它的结构，最主要的是要根据这个常数来作为鉴定一个化合物的依据。现分别讨论如下：

一、熔 点

纯净固体物质的熔点大多非常明显，通常在 0.5°C 之间，不同化合物具有相同熔点的极少，因而常作为鉴定物质的重要依据。杂质对于熔点的影响很大，因而又常作为判断物质纯度的重要手段。测定熔点的方法更较简易。因此，熔点的测定为鉴定固体有机物的重要方法之一。

用毛细管法测定熔点的基本原理和方法，我们虽已熟知，但还值得指出下列几个方面：

测定的结果应包括：①软化点——试样开始收缩时的温度；②熔化范围——一小点液体开始形成到固体完全液化；③熔点的校正——温度计的校正和温度计外露段的校正；④熔化过程中其它现象如分解、升华、不完全熔化等。

温度计为测定熔点以及沸点等的主要工具。普通的温度计常因毛细管的直径不均匀或刻度不精确而使测得的数值不可靠。除温度计本身的品质外，进行测定时加热的方式，加热的速度，水银柱露出液面的高度等均能影响测定结果。由这些因素造成的误差，一般在 $0-100^{\circ}\text{C}$ 时不很严重，在 $100-200^{\circ}\text{C}$ 时就可能差 $3-5^{\circ}\text{C}$ ，在 250°C 时，甚至可差到 $6-10^{\circ}\text{C}$ 。因此，温度计必须用标准温度计来校正，若没有标准温度计设备时可用纯净化合物的熔点为标准来校正。

关于温度计外露段所引起的误差，可用下式作近似校正：

$$\delta t = KN(t_1 - t_2)$$

式中 δt 是应加温度校正数； K 为常数，其值在 $0-150^{\circ}\text{C}$ 间为 0.000153 ，在 $150-200^{\circ}\text{C}$ 间为 0.000160 ，在 300°C 时为 0.000164 ； N 为水银柱暴露部分的度数； t_1 为液体温度； t_2 为水银柱暴露部分的平均温度（用辅助温度计测定）。

纯净化合物虽大多数有明显的熔点，但熔化范围小的化合物不一定是纯净的。

多数羧酸或磺酸的金属盐无明确的熔点并且易起分解作用。氨基酸与糖的熔点范围很宽，熔化时也易分解。许多有机酸的盐酸盐有明确的熔点，但它们的熔点数值很接近。高分

子量化合物在溶化前常先起分解作用。有的化合物發生昇华。許多化合物在接近溶化时多少發生分解，因之測得的溶点随加热速度的快慢而不同。一些二羧酸，多羟基化合物，糖及其衍生物常有这种現象。少量的可溶性杂质常使熔点降低。

测定熔点时所常使用的硫酸浴，如不慎混入有机物，每变深黑色而影响視線。溫度計上所用固着毛细管的橡皮圈和毛细管外壁上所沾污的試样，为使硫酸变黑的主要来源。操作时应格外小心。当硫酸浴变黑后可加入硝酸鉀晶体少許，使黑色去掉。

测定熔点有疑問时，可用两种不同类型的溶剂將未知物作分步結晶，再分別測定各部分結晶的熔点。

有机化合物的熔点不仅决定于它的化学組成和結構，并与它的結晶構造、分子間的引力有关，它們間的关系是很复杂的。詳細討論它們之間的关系，不是本課程的任务。現仅就已學習过的一些主要的定性关系綜述如下：

1. 熔点与分子量的关系（原子的种类和数量）：

(1) 在同一系列中，高級的直鏈化合物相比較，碳鏈愈長熔点愈高，但逐漸达到一極限（但羧酸、烷、二醯胺、二元醇等呈鋸齒形升高）。

(2) 烴的各种衍生物的熔点都較烴类本身为高。

(3) 卤化物的熔点：碘化物 > 溴化物 > 氯化物。

2. 原子間彼此排列的关系：

(1) 直鏈化合物一般比有側鏈的熔点为高。

(2) 苯的二元取代物的熔点当有一个第一类定位基和一个第二类定位基时，熔点的次序是：对位 > 間位 > 鄰位；当两个基都是第一类或第二类定位基时，則熔点的次序是对位 > 鄰位 > 間位。

除此之外，还可以写出一些，但有的例外过多，有的对鑑定工作无多帮助。即上述几条也常有例外，如乙醯基苯甲酸的熔点即为对位 (200°) > 間位 (172°) > 鄰位 (114°)。

二、沸 点

沸点的測定与熔点一样为鑑定液体有机物的重要依据，通常并也利用沸点界限的大小来断定液体純淨的标准。但測定沸点时，加热的方式和速度、大气压和湿度等对沸点的影响都較熔点为大，所以它常沒有熔点精确。純淨液体沸点一般在 $1-5^{\circ}\text{C}$ 之間，但有的如定沸点混合物也有一定的沸点，所以它作为純淨物質的标准不是絕對的。

测定沸点的方法常量时与普通的蒸餾方法相似，微量时也可用毛细管法測定。

测定沸点时，同样需注意下列五点：①沸点的开始②沸点的范围③沸点的校正④測定过程中可能發生的分解、变色等現象。当用毛细管法測定时略去①②兩項，只記錄最后一个气

泡出現时的温度作为沸点。

大气压力的影响对于熔点極微，一般可略去不計，但对于沸点很显著，所以测得的沸点除温度计外露部分需校正外，还需校正大气压的影响。因为在测定沸点时，大气压不会恰是760mm，其校正一般可用下式：

$$\delta t = 0.0012(760 - P)(t + 273)$$

但对于水、醇、酸等締合性液体則用下式較好：

$$\delta t = 0.0010(760 - P)(t + 273)$$

沸点与分子結構的关系較熔点表現得更明显，因而对于鑑定工作的帮助也就較大。現綜合一些主要的概念如下：

1. 沸点与分子量的关系：

- (1) 在同一系列中，分子量愈大，沸点愈高。
- (2) 烴的衍生物的沸点一般都較烴本身为高。

2. 沸点与碳干和官能团位置的关系：

試以戊醇的八种異構物为例（見第一表），可得出下列結論：

- (1) 直鏈化合物的沸点較有支鏈的为高。
- (2) 支鏈愈多，沸点愈低。
- (3) 支鏈愈移向分子中心，沸点愈低。
- (4) 羟基愈接近分子中心，沸点愈低。
- (5) 碳干相同的比較：伯醇最高，仲醇次高，叔醇最低。

以上五点醇类如此，其它簡單衍生物除少数例外外，一般也如此。

第一表 戊 醇 的 沸 点

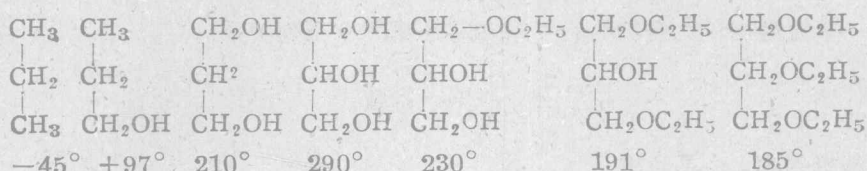
第 一 戊 醇		第 二 戊 醇		第 三 戊 醇	
結 構 式	沸点 °C	結 構 式	沸点 °C	結 構 式	沸点 °C
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	137.8	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$	119.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	101.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	132.1	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	115.7		
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	129.4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	113.3		
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	113.5				

3. 具有締合性官能团化合物的沸点：

凡含有缔合性官能团的化合物的沸点有特殊显著的增高, 但就官能团的性质、数目和碳干的大小而沸点有所增高减低。

(1) 分子的缔合作用是由于生成氢键所产生。含有N、O、N、Cl等原子的官能团一般有生成氢键的能力, 其能力并顺次递减。但含有这些原子的分子不一定能生成氢键。例如醇和羧酸为典型的具有缔合性分子, 但醇或酸中羟基氢原子被其它基取代后如醚或酯, 沸点就显著降低。

(2) 在化合物中含有缔合性官能团数目愈多, 沸点增高愈大。以甘油为例, 如:



←-----→

(羟基减少, 沸点降低)

(羟基氢被取代, 沸点也降低)

三、比 重

测定液体化合物的比重有时有很大的必要性, 尤其当在沸点相近的几种化合物中要辨認它究是那一种时, 往往可用比重来断定。对难于得到适当衍生物的化合物如液体烷烃, 也常测定其比重来帮助鑑定工作的进行。

测定比重通常用比重管或比重计来测定。比重与分子的元素组成及化学结构也有一定关系, 现综述如下:

1. 比重与分子量的关系:

(1) 烃类化合物的比重都比水轻, 它们都随碳原子数目的增加而增大。

(2) 分子中一个原子为另一较重原子取代后, 其比重增加。因此烃的衍生物的比重较烃本身的为高。但烃的衍生物比重, 在同一系列中, 随着分子量的增加, 较重原子在分子中量的百分率随着减少, 比重也就逐渐减少, 也就是逐渐接近烃本身的比重。

2. 重键的影响:

(1) 含同数碳原子的烃类比较: 炔 > 烯 > 烷。

(2) 在同一类链烃中, 重键愈接近碳链中心, 比重愈大。

3. 官能团的影响:

(1) 具有缔合性官能团分子的比重较大。例如醇的比重较醚为大, 但较水为小; 具有较大缔合能力的甲酸和乙酸的比重大于水。

(2) 在烃的一元衍生物中, 只有碘化物与溴化物比水重。多元或多官能团化合物一般都比重。因此, 测定一个未知物的比重若大于一并不含有卤素时, 对它的复杂性就

应有所估計。

四、折 射 率

測定一个化合物的折射率，具有双重意义：①折射率是液体化合物重要的物理常数之一，它比沸点的測定为精确，常可依据它来鑑定一种未知物；②利用折射率还可以推断一个未知物的結構是否正确。

折射率普通用折射計測定。折射計的种类很多，簡單而常用的为阿倍折射計。

洛倫滋—洛倫滋發現化合物的折射率和其比重間有下列关系：

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{常数}$$

式中 n 是折射率， d 是比重。

把这个常数乘以分子量，則得到分子折射 R ：

$$R = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} \frac{M}{d}$$

分子折射是个加和数，也就是等于構成这个分子的原子的原子折射的总和。所以，知道各种原子的原子折射就可以計算出該化合物的分子折射。不过，原子折射也必須考虑到結構的特殊性。因为同一原子的原子折射数是随着价鍵的性質而改变的。从各类化合物中計算出来的原子折射的平均数如第二表。

第二表 原 子 折 射

原 子	NaD	原 子	NaD
C	2.42	N: 醯胺中N	2.65
H	1.10	仲醯胺中N	2.27
O: OH 中的O	1.52	叔醯胺中N	2.71
C—OR 中的O	1.64	在脂族腈中N	3.05
C=O 中的O	2.21	在芳族腈中N	3.79
Cl	5.97	在脂族脲中N	3.93
Br	8.86	在異脲中N	3.77
I	13.90	NO ₂ 在:	
S: SH 中的S	8.07	硝酸酯中	7.59
R—S—R 中的S	7.97	亞硝酸酯中	7.44
—SO ₂ — 中的S	8.59	脂族硝基化合物	6.72
SO ₂ 中的S	8.61	芳族硝基化合物	7.30
N: 在胺中的N:		硝基胺中	7.51
脂族伯胺	2.32	双鍵(C=C)增值	1.73
脂族仲胺	2.50	叁鍵(C≡C)增值	2.40
脂族叔胺	2.84	叁环增值	0.71
芳族伯胺	3.21	叁环增值	0.48
芳族仲胺	3.59		
芳族叔胺	4.36		

例如某一未知物鑑定的結果，推断其可能結構式为乳酸，由第二表查得結構式中各种原

子的折射度为:

$$3C = 3 \times 2.42 = 7.26$$

$$6H = 6 \times 1.10 = 6.60$$

$$2O = 2 \times 1.52 = 3.04 \text{ (在 OH 中)}$$

$$1O = 1 \times 2.21 = 2.21 \text{ (在 C = O 中)}$$

$$\therefore \text{分子折射} = 19.11$$

再用折射計測得它的折射率, 若代入洛倫滋公式也得 19.11 或相差不大, 就可証明这个未知物就是乳酸。

測定未知物的比旋度、偶極矩、表面張力等其它物理常数, 对于判断化合物的結構都有很大帮助。例如具有旋光性化合物若測得比旋度后, 就可以从手冊中核对原来拟定結構式的正确性; 測得表面張力后可以計算其等張比容彼此是否符合等等。在本課程中除比旋度外, 其它方法都不采用。

此外, 在特殊的情况下, 如不能制备恰当衍生物时, 需借助于測定未知物的分子量。用精密方法測定有机化合物分子量比較麻煩, 在我們的鑑定工作中, 通常只需用簡便的拉斯特法。这法是根据物質溶于樟腦中能使樟腦的熔点降低很多的事实(溶液濃度超过 0.2M 时降低 39.7°)來測定溶質的分子量的。

元素定性分析

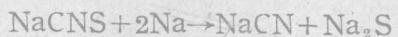
組成有机化合物的最常見的元素是碳、氫、氧、氮、硫、鹵素，其次为磷、砷、銻、汞及別种金屬元素。將未知物試样进行元素定性分析，对有机物質系統鑑定的分組工作很有帮助。

如已作过灼燒試驗証明試样为有机物質，一般可不必再进行碳氫兩元素的鑑定工作。如必須进行时，可用氧化銅粉末与試样混匀加热，使碳氧化成二氧化碳，氫氧化成水而檢証之。

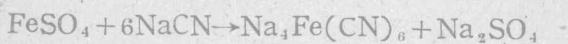
三氯化鐵的溶液遇到硫氰酸鉀溶液时生成鐵硫氰酸鐵的深紅色溶液。鐵硫氰酸鐵不只是可以溶解在水里成为一个深紅色溶液，遇到含氧的液体有机物質时也可以溶解而生成深紅色的溶液。在有机鑑定工作中可以运用这种性質使含氧的有机物質与烴类，鹵代烴类等区别开（分子量大的醚，如苯乙醚， β 萘烷基醚等則不能溶解）。

低級的含氧有机化合物大都是容易在水中溶解的，那自然就容易与烴类或鹵代烴类区分开。分子量逐漸增大，它們在水里的溶解度逐漸减小。这时候就可以运用它們对于鐵硫氰酸鐵行为的不同而与烴类等区别开。

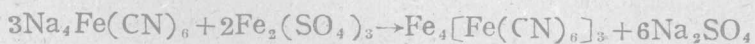
檢查有机物質內是否含有氮、硫、或鹵素等元素时，一般先使有机物轉变为可电离的无机物，随后再用无机定性分析的方法檢查所生成的离子，断定有无氮、硫或鹵素等元素。进行此項操作常用的方法为鈉熔法。將金屬鈉与有机物質的試样在一起加热，則試样中的氮轉变为氰化鈉，硫为硫化鈉，鹵素为鹵化鈉。所使用的金屬鈉必須稍稍过量，否則倘試样中有硫及氮同时存在时，則反应后将产生硫氰酸鈉（ NaCNS ），随后在檢查氮时遇鐵离子將發生顏色反应影响普藍反应。如有过量的鈉时所生成的硫氰酸鈉可被分解，不致發生此种影响。



鈉熔后的混合物用水分解，而后所得的鹼性濾液取其一部分与亞鐵鹽共煮，則产生亞鐵氰化鈉。



在煮沸時間能有一部分亞鐵离子被空气氧化为鐵离子，随后在加入稀硫酸时，將鐵及亞鐵的氢氧化物溶解，亞鐵氰化物与鐵离子作用生成亞鐵氰化鐵沉淀（普魯士藍）



原試样內所含的硫，此时已变为硫化物，可用硝酸及硝酸鉛檢查，鹵素已成为鹵化物可

用稀硝酸及硝酸銀檢查。

用鈉熔法进行有机物質元素定性分析时遇有爆炸性的化合物如重氮鹽类，多硝基化合物等会得不到滿意結果或發生意外；对于有揮發性的含氮物質例如胺类化合物特别是第三胺类，胺的鹽基衍生物，胺类的鹽等也往往得不到結果。此点固然可以將試样与純苯或純蔗糖混合而后再进行試驗，或將試样与鈉混合，上面复一層礆石灰再进行加热，但有时遇到低沸点的試样例如乙基溴往往得不到結果。如用鋅粉及碳酸鈉混合物代替金屬鈉进行有机物質的元素定性分析，可弥补此諸缺点。

有机物質与鋅粉及碳酸鈉混合物共热时，其中所含的氮轉变为氰化鈉，卤素轉变为卤化鈉，硫則轉变为难溶于水的硫化鋅。氰化鈉及卤化鈉用水溶出后，可用普藍反应及硝酸銀进行驗証。留在殘渣中的硫化鋅可用稀酸分解，而后用醋酸鉛或鉛酸鈉試紙檢查所發生的硫化氢。

假如需要檢定所含的卤素是那一种时，可用下列方法鑑定。

取鈉熔法所得濾液 2 毫升，用 6 N 硫酸酸化，加四氯化碳 1 毫升，逐滴加入新制氯水，每加一滴时均須搖盪試管。若四氯化碳呈紫紅色，表明有碘存在。繼續加入氯水，若有溴存在时，四氯化碳轉为紅棕色。若四氯化碳層保持无色，則样品中卤素为氯。

另一檢碘法为用水醋酸酸化鈉熔法所得濾液 2 毫升，加 1 毫升四氯化碳，再逐滴加入 20% 亞硝酸鈉溶液，每加一滴，用力搖勻，有碘存在时，四氯化碳層呈紫色。



若有碘存在，分出四氯化碳層繼續加入几滴亞硝酸鈉，微温热之，用四氯化碳分次提出碘。碘提淨后，煮沸除去氮的氧化物，俟冷后加入水醋酸 2 毫升、二氧化鉛 0.1 克，用螢光黃試紙一条置管口上，加热至沸，有溴存在时，試紙呈玫瑰色。



无碘存在时，可直接用水醋酸鈉熔法所得濾液按此法进行檢溴。消色品紅試紙可用来代替螢光黃試紙，它遇溴蒸气时显紫色。

有碘与溴存在时，須先除去。取鈉熔法所得濾液 2 毫升，用水醋酸酸化，加二氧化鉛 0.5 克，煮沸数分鐘，過濾，在濾液中加入稀硝酸与硝酸銀檢氯。若反应不显著，可能是試剂中的氯，应作一空白試驗作对照。

有硫、氮、碘、溴存在时，氯的檢定可按下法进行：取鈉熔法所得濾液約 10 毫升，用 6 N 硝酸酸化，煮沸数分鐘，除去硫化氢与氰化氢。再加足够的硝酸銀沉淀所得的卤素。若硫与氮同时存在，須用 30 毫升濃硝酸將沉淀煮沸 10 分鐘使硫化氰酸銀分解，然后加水 30 毫升，過濾，用 20 毫升 0.1% 氢氧化鈉將沉淀煮沸 2 分鐘。過濾，用硝酸酸化濾液，加硝酸