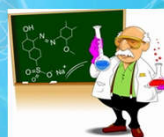


## 目 录

- 第一章 绪 论
- 第二章 有机化合物系统鉴定法
- 第三章 有机化合物元素定量分析
- 第四章 有机化合物官能团定量分析
- 第五章 仪器分析及波谱解析\*
- 第六章 有机混合物的分离\*
- 第七章 有机化学文献简介

## 第二章 有机化合物系统鉴定法 Systemic Identification of Organic Compounds



# 一、初步检验



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

3

## 1. 物 态

首先要观察未知物是**固体**还是**液体**。

★ 因为文献数据是按各类化合物在室温（20℃）是固体或液体分开排列的。



👉 若为**固体**，注意在显微镜下观察结晶形状。

👉 若为**液体**，注意清、浊及分层情况。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

4

## 2. 颜色

大多数有机化合物无色。

★ 若有色，则有三种可能：

- ① 样品本身有色，即分子中存在生色基团。
- ② 含有色杂质。
- ③ 被空气中氧气氧化，如：苯胺、苯酚。

☞ 后两种情况可通过提纯除去杂质。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

5

例：

硝基物（黄）	偶氮化合物（橙或红）
醌（红）	氧化偶氮化合物（深红）

☞ 稳定的碳正离子、碳负离子以及许多含有较长共轭体系的化合物等，其纯品都有色。

★ 若是稳定的无色液体或白色晶体，肯定没有生色基或容易被氧化为生色基的官能团。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

6

### 3. 气 味






至今尚未找到化合物的气味与其结构间的科学关系，而且对气味也不能做精确描述。

 应熟悉常见化合物的气味。

★ 注 意：气味有时来自其中的少量杂质。

如：



-  醇与酯、酚与胺、醛与酮的气味不同。
-  苯甲醛、硝基苯、苯甲腈都有苦杏仁味。
-  丁香酚、香豆素、香草醛、水杨酸甲酯、醋酸异戊酯等各有特殊香味。
-  硫醇、异腈等有难闻臭味但又彼此不同。
-  同一系列的化合物中，低分子量者由于挥发性较强，气味较大。

## 4. 灼烧试验

观察样品在受热时的变化，对其性质有初步的了解。

★ 对未知物的鉴定很有价值。

### 具体试验



河北医科大学

取约 0.1克样品置于瓷坩埚盖上，用坩埚钳夹起，放在灯焰边缘上点燃，观察能否燃烧。先用小火加热，最后放大火焰强烧。

天然药物化学室 李力更 教授

9

### 灼烧过程中注意观察

- ① 样品是否可燃？火焰性质？是否爆炸？
- ② 如为固体，是否熔化？是否升华？
- ③ 有无气体或蒸汽放出？有无特殊气味？
- ④ 灼烧后有无残渣？

若灼烧后有残渣，冷却后在残渣上加 1 滴水，用石蕊试纸检验溶液的酸碱性。

再加 1 滴稀盐酸，观察有否气体放出。

用铂丝蘸取此盐酸溶液进行火焰试验，检定存在的金属元素。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

10

## 灼烧试验能够判断化合物的大致类型！

如：

- ☞ 多硝基化合物容易爆炸。
- ☞ 多卤化物不易燃烧。
- ☞ 淀粉无熔点。
- ☞ 有机物易挥发、熔化。
- ☞ 无机物及盐类难熔化且留有残渣。
- ☞ 樟脑易升华。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

11

## 某些化合物燃烧时，产生不同/特征火焰。

例：

芳香烃	黄色火焰带浓黑烟
低级脂肪烃	黄色火焰几乎无烟
含氧化合物	火焰显兰色
卤代物	火焰带烟
多卤代物	一般不燃烧，当火焰直接与试样接触时试样使火焰冒烟
糖和蛋白质	燃烧时发生特殊焦味

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

12

## 其它：



- ☞ 灼烧有机碱的盐酸盐会放出氯化氢。
- ☞ 灼烧铵盐、酰胺等会放出氨。
- ☞ 灼烧硫化物会放出二氧化硫。
- ☞ 灼烧有机酸的金属盐后有残渣等。
- ☞ 若火焰证明有钠，应改用铂箔代替瓷坩锅盖做灼烧试验。
- ☞ 可选取有代表性的已知化合物做对照实验。



.....

## 二、物理常数的测定



## 1. 熔点的测定

有机物的熔点 (melting point, melting range) :  
指从固相变为液相的温度范围, 即转变温度范围。

★ 对于纯化合物, 这种转变是很明显、很可靠的。



常用熔点测定方法见下页 →

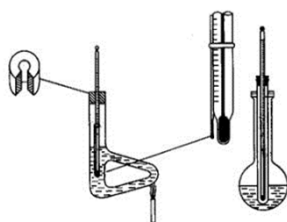
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

15

### 常用熔点测定方法

毛细管法



显微熔点仪



从灼烧试验可估样品的大致熔点范围:

易熔者约 25~300℃, 测定时用液体浴加热。

难熔者约300~500℃, 测定时用金属浴加热。


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

16



### 混合熔点：

 若两个试样为同一物，则它们混合后的所测熔点将无变化。

若样品中混有杂质，所测：

{ 熔点将降低  
熔程将变宽

★ 断定两个样品是否相同物质的非常简便、可靠的方法。



河北医科大学



天然药物化学室 李力更 教授

(见下页) 17

### 注意：

▲ 有少数几对化合物混合后熔点并不降低，但此种情况上在某一比例组成时才如此。

▲ 为避免此情况干扰，可采用“堆分法”。  
即：将混合物(A+B)制成不同比例的三组混合物，分别测其熔点。  
若熔点均一致，则A与B为相同化合物。

 有关“堆分法”介绍见下 

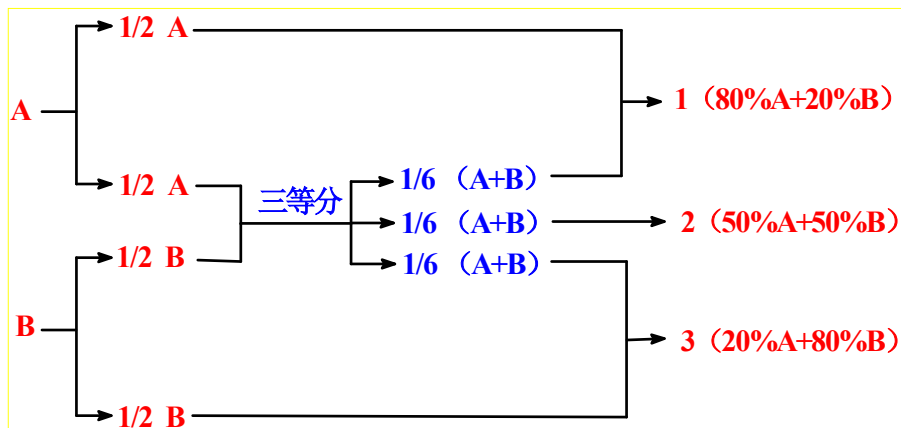
河北医科大学

页

天然药物化学室 李力更 教授

18

## 堆分法测熔点示意图



分别测定并比较混合物1、2、3的熔点。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

19



个别情况可能例外。

例：四溴代间二甲苯的熔点  $247\sim 248^{\circ}\text{C}$ ；  
四溴代对二甲苯的熔点  $248\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，  
混合熔点  $248\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

若遇此情况，仅靠堆分法测混合熔点也很难判断出它们是否同一化合物，必须通过测定其它性质/方法来判断。

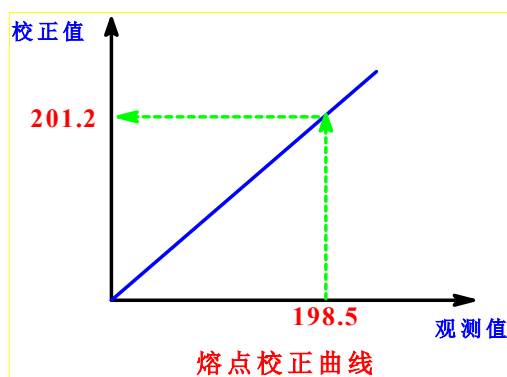
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

20

### 温度计校正

所用温度计应用某些纯化合物熔点加以校正，并绘出熔点校正曲线。



可利用此曲线找出相应的校正后的熔点。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

21

### 常用校正熔点温度指示计的化合物

熔点(校正值), °C		熔点(校正值), °C		熔点(校正值), °C	
0	冰	132	尿素	238	碳酰苯胺
53	对-二氯苯	157	水杨酸	257	草酰苯胺
90	间二硝基苯	187	马尿酸	286	蒽醌
114	乙酰苯胺	200	靛红	332	N,N'-二乙酰基联苯胺
121	苯甲酸	216	蒽		

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

22

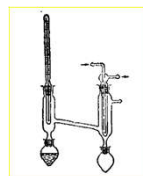
## 2. 沸点的测定

**沸点 (boiling point) :**

饱和蒸气压等于外界大气压时的温度。

★ **有机物沸点实际是指沸程 (boiling range) :**

液体化合物沸腾时，开始稳定的馏出温度与最终馏出温度之间的范围。



河北医科大学

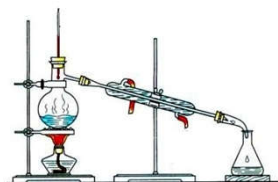
天然药物化学室 李力更 教授

23



☞ 纯物沸程应在 $1^{\circ}\text{C}$ 左右，不大于 $3^{\circ}\text{C}$ 。

☞ 不纯物沸程大。



★ **注意：沸程窄未必是纯品标志，如共沸物。**

河北医科大学

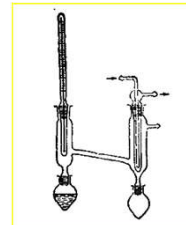
天然药物化学室 李力更 教授

24

## 实验室常用测沸点方法

### ① 常量法（小样蒸馏法）

与简单蒸馏装置相同，但样品量较少，一般取2~10毫升（国家标准），用相应小体积的蒸馏瓶。



#### 注意：

- 测沸点时应记录当时的大气压。
- 温度计也需要校正。

河北医科大学

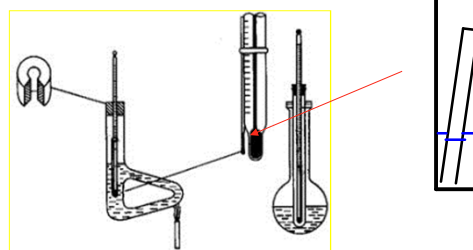
天然药物化学室 李力更 教授

25

## 实验室常用测沸点方法

### ② 微量法

此法约需样品 0.1 毫升。



#### 注意：

- 测沸点时应记录当时的大气压。
- 温度计也需要校正。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

26

### 3. 比重的测定

**比重：**指在一定温度时，物质重量与同体积水的重量相比的比值。

#### ★ 注意：

比重会随温度变化，记录时要记下当时的温度。

如： $D_4^{20}$ 是指 20℃时物质的比重与 4℃ 时水相比的比重。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

27

★ 因4℃比室温低很多，难测准，故常在20℃测比重，用下式换算成与4℃时水相比的比重：

$$D_{20}^{20} = \frac{20^{\circ}\text{C时物质重量}}{20^{\circ}\text{C时同体积水重量}}$$

$$D_4^{20} = \frac{20^{\circ}\text{C时物质重量}}{20^{\circ}\text{C时同体积水重量}} \times 0.99823$$

**注：**0.99823 为 20℃ 时水的密度。

河北医科大学

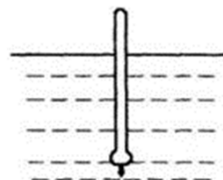
天然药物化学室 李力更 教授

28

**如何测定：**

☞ 一般用比重管或比重瓶测定。

密度计



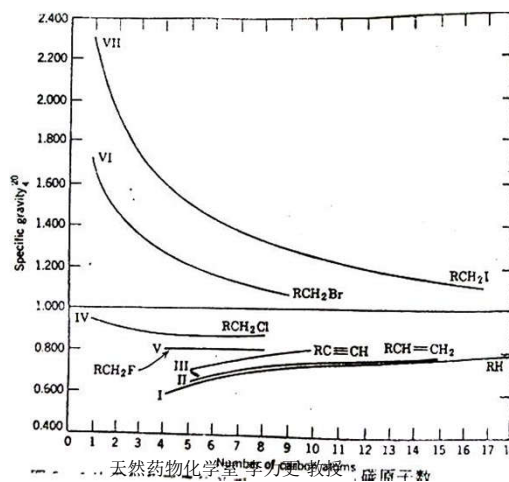
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

29

**比重随组成和结构不同，有一定变化规律。**

例：



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

30

### 一般规律

- ☞ 烃类通常比水轻。
- ☞ 伯氯代烷比水轻，伯溴代烷和伯碘代烷的比重都大于1.0。
- ☞ 分子中卤原子数增多则比重增大，大于1.0。
- ☞ 芳基卤的比重大于1.0。
- ☞ 引进含氧官能团使比重增大。
- ☞ 一元的醚、胺、醇、酯、酸较水轻。
- ☞ 甲酸、乙酸由于缔合作用比水重。
- ☞ 卤代酯、酮酸酯、羟基酸酯、多元酸酯、含芳核酯较水重。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

31

经常可利用物质的比重数据，把某些化合物从各种可能性的名单中排除掉。

例：某化合物不含卤素且比重小于1，那么该化合物除了烃或醚外最多再含一个简单的官能团。



例：某化合物比水重，则可能含多个官能团。



河北医科大学

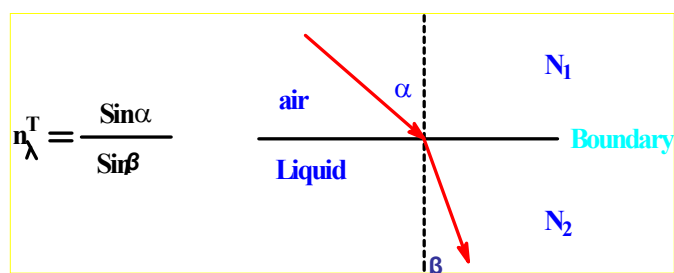
天然药物化学室 李力更 教授

32



#### 4. 折射率及摩尔折射度的测定

折射率等于光在空气中的入射角的正弦与其在液体中的折射角的正弦之比。



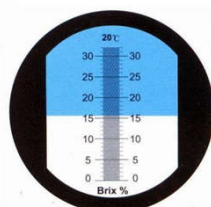
$n$ : 折射率    $T$ : 温度    $\lambda$ : 入射光波长  
 $\alpha$ : 入射角    $\beta$ : 折射角

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

33

测定化合物的折射率：  
常用阿贝折光仪。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

34

## 折射率的应用

折射率是化合物的特定的物理常数。

★ 折射率对于鉴定未知物、观察样品纯度非常有意义，可查文献对照。

★ 摩尔折射度有加和性，可以由其组成原子及结构单元的折射度加和求出。

☞ 若实验值与计算值相近，即可证明该化合物的结构（略）。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

35

## 5. 旋光度的测定

旋光性只是分子内部结构不对称的化合物（手性化合物）才具有。

比旋光度是具有旋光性物质的特定物理常数，可查文献对照。

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \times 100}{L \times c}$$

$[\alpha]_D^t$ : 在温度t、钠光源下的比旋光度     $\alpha$ : 测得旋光度  
L: 旋光管长度, 分米    c: 溶液的浓度, 克/100毫升

☞ 在糖、氨基酸、生物碱等天然产物时鉴定时应用较多。

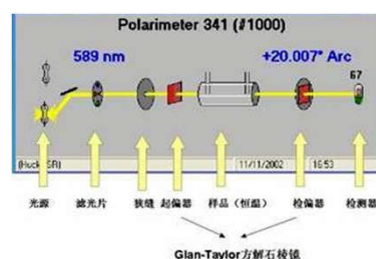
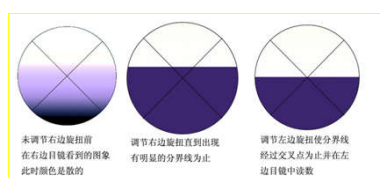
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授



36

## 旋光测定仪



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

37

## 6. 分子量的测定

分子量的确定再结合元素、官能团定量等，对于推测分子式及结构非常有价值。

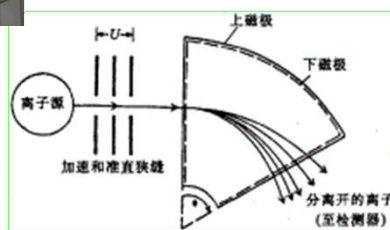
### ★ 测定分子量主要有五种方法：

- ☞ 凝固点降低法
- ☞ 中和当量法
- ☞ 皂化当量法
- ☞ 蒸气相渗透压测定法
- ☞ 质谱法

\*其中后两种方法测定精确，尤其是质谱法甚至可以通过碎片推测出分子结构。

38

## 质谱仪



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

39

## 三、溶度试验 Solubility Test



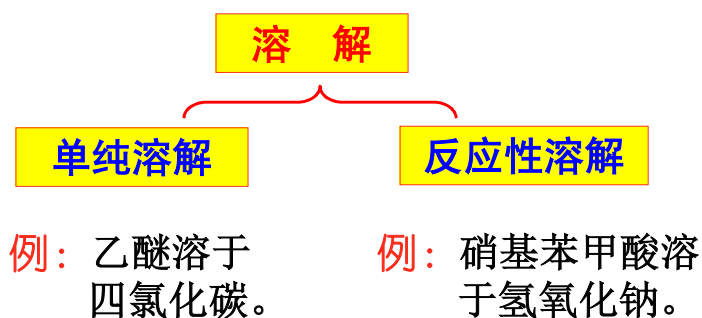
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

40

**溶度分组法：**

根据物质在某些指定溶剂中的“**溶解行为**”进行分组，以初步确定未知物的大致类型范围。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

41

**1. 溶度分组方法及各组化合物的类型****分组溶剂：**

水	}	惰性溶剂
乙醚		
5%氢氧化钠	}	反应性溶剂
5%碳酸氢钠		
5%盐酸		
冷浓硫酸（96%）		
85%磷酸		

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

42


## 溶解标准

★ 在惰性溶剂中：

以室温下 100ml 溶剂溶解 3 克溶质为“溶解”的标准。

★ 在反应性溶剂中：

以发生反应作为“溶解”的标准，并不一定要形成均相溶液。

 **注意：**此“溶解”概念是特殊规定的，不要与其它场合下的溶解标准相混淆。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

43

## CA有关溶解度的标准



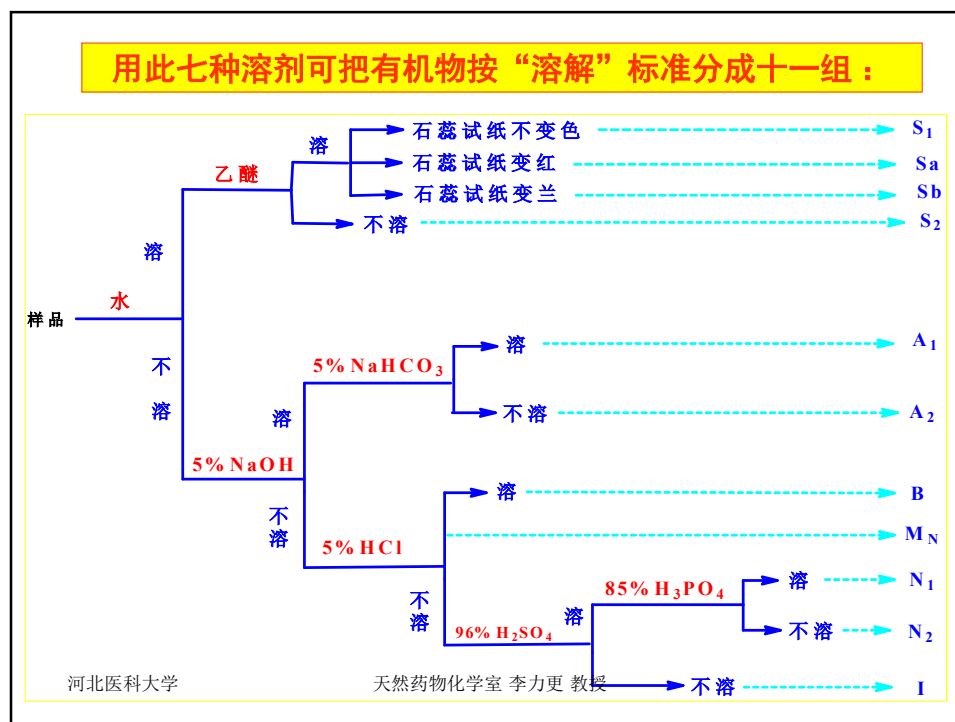
### 摩尔溶解度的半定量范围

易溶解：	1 mol/L	溶解度
可溶解：	0.1 mol/L	溶解度 < 1 mol/L
微溶解：	0.01 mol/L	溶解度 < 0.1 mol/L
难溶解：		溶解度 < 0.01 mol/L

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

44



### 各组包含的化合物类型大致如下（1）：

**S<sub>1</sub>：**5 碳及 5 碳以下单官能团化合物，如：醇、醛、酮、酯、腈、酰胺等。

**S<sub>a</sub>：**5 碳及 5 碳以下一元羧酸；磺酸、砷酸。

**S<sub>b</sub>：**6 碳及 6 碳以下一元胺。

**S<sub>2</sub>：**盐类（ $\text{RCO}_2\text{Na}$ ， $\text{RSO}_3\text{Na}$ ， $\text{RNH}_3\text{Cl}$ ）、氨基酸；多官能团化合物，如糖、多元醇、多元酸。

### 各组包含的化合物类型大致如下（2）：

**A<sub>1</sub>**: 6 碳及以上的羧酸、磺酸，含邻对位吸电子取代基的酚、 $\beta$ -二酮等。

**A<sub>2</sub>**: 5 碳以上的酚、烯醇、肟、酰亚胺、磺酰胺、 $\beta$ -二酮、有 $\alpha$ -氢的硝基物、硫酚等。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

47

### 各组包含的化合物类型大致如下（3）：

**B**: 8 碳以上脂肪胺、单芳基胺。

**MN**: 5 碳以上含 N、S、P 的中性化合物。

**N<sub>1</sub>**: 5~9 碳之间的单官能团化合物醇、醛、甲基酮、环酮、酯（酸酐、缩醛、内酯）；8 碳以下的醚、环氧物。

**N<sub>2</sub>**: 碳数大于9的N1组化合物；烯、炔，某些带有致活基团的芳香化合物；酮（N<sub>1</sub>组以外者）。

**I**: 惰性化合物，烷、卤代烃、二芳基醚、带致钝基团的芳香化合物。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

48



## 提示

以上分组并非绝对严格。

👉 某些化合物属“临界”化合物，  
需结合其它条件具体分析。



河北医科大学



天然药物化学室 李力更 教授

49

## 2. 关于“溶解”与分子结构的关系

### ① 水作为溶剂其有以下特征

**A.** 偶极矩大，即极性大，因此极性越大的有机化合物越易溶于水，即“相似相溶”。

河北医科大学

**B.** 水的介电常数大 ( $\epsilon=81$ )。已知分开相反电荷的力与电荷间介质的介电常数成反比，许多离子化合物溶于水后形成水合离子。

天然药物化学室 李力更 教授

**C.** 水能形成氢键（即可为给予者也是接受者），形成氢键能力越强则越易溶于水。

50

### 有机化合物在水中的溶解规律：

- a. 盐类和极性化合物溶于水。
- b. 同系物中随分子量增大水溶性降低。
- c. 含支链的化合物比同碳数的正构物水溶度大。
- d. 一元极性化合物中，一般5碳以下者溶于水；多元极性化合物中，如果每个官能团平均搭配3~4个碳原子时，溶于水；一个苯基大致相当于一个丁基。
- e. 与水形成氢键比极性更显著影响其水溶性，如硝基苯极性比苯酚、苯胺大，但前者的水溶性较小。
- f. 固态化合物的水溶度与其内聚力有关，同系物中高熔点者比低熔点者溶度小。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

51

### ② 乙醚作为溶剂有以下两个特征

- A. 介电常数 4.3。
- B. 本身不缔合，即彼此不以氢键相连，一般也不与其它分子形成氢键。

### 有机化合物在乙醚中的溶解规律：

- a. 非极性及中等极性化合物溶于乙醚。
- b. 非离子型化合物溶于乙醚。
- c. 含多元极性官能团的化合物不溶于乙醚。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

52

③ 5%NaHCO<sub>3</sub>和5%NaOH作为溶剂的特点：

碳 酸： $K_{a1} = 4 \times 10^{-7}$

一般羧酸： $K_a > 10^{-6}$

因此，选择NaHCO<sub>3</sub>来区分物质酸性强弱。

☞ 若在二者中均“溶”，为“强酸” A<sub>1</sub> 组。

☞ 只溶NaOH而不溶NaHCO<sub>3</sub>（不产生CO<sub>2</sub>）  
中，归为“弱酸” A<sub>2</sub> 组。

④ 5% HCl 作为溶剂的特点：

溶于5% HCl的物质大多是含氮有机碱。

如：脂肪胺、芳香胺、含氮杂环等。

注：酰胺、二芳基胺等碱性弱，不属 B 组。



⑤ 溶于冷浓硫酸者有三类化合物：

- A. 不饱和烃（发生聚合）；
- B. 易磺化的芳烃；
- C. 在硫酸中能形成氧盐的中性含氧化合物。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

555

⑥ 在磷酸中溶解：

磷酸形成氧盐的能力比冷浓硫酸差，  
故用其可区分 9 碳上下的中性含氧化物。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

556

## 四、元素定性分析 Qualitative Element Analysis



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

57

有机化合物元素定性分析一般不做碳、氢、氧的检定，主要检定硫、氮、磷、卤素，金属元素等有必要时也需检定。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

58

## 分析原理

将样品进行化学分解，将所含元素转化为水溶性的无机离子；  
然后对水溶液中所含元素成分分别进行检定。

★ 注意：分析前必须确定化合物为纯品！

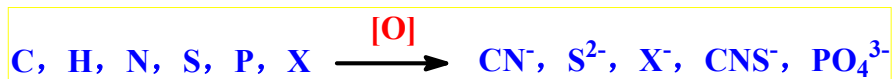


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

5959

## 分解反应式示意



## 常用分解样品方法

☞ 钠熔法

☞ 氧瓶燃烧法



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

60

## a. 钠熔法 (图)



## b. 氧瓶燃烧法 (图)



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

61

## 钠熔法具体操作

取一支钠熔试管，底部在火焰上加热以赶走空气。

取金属钠约 0.1克（豆粒大小）投入钠熔试管中，加大火焰迅速烧红试管底部，待钠蒸气上升约1厘米高时，立即用滴管加入1~2毫升液体样品或5~10毫克固体样品，继续强烧赶走挥发组份（可加1毫升无水乙醇与过量的钠反应）。

趁热将试管底部接触已准备好的装有10毫升蒸馏水的小烧杯中的水中，试管会立即爆炸。

将烧杯中的溶液连同碎玻璃一起加热煮沸，过滤，滤渣用蒸馏水洗涤两次。

收集滤液约20毫升，应无色澄清，留作检定之用。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

62

以下主要介绍有关元素定性反应的原理、实验现象及注意事项等。

☞ 实际工作中有关具体的试剂配制及使用要查阅有关的文献。



河北医科大学



天然药物化学室 李力更 教授



63

## 1. 硫的检定

### ① 硫化铅法

1ml试液加1ml醋酸铅，生成硫化铅黑色沉淀表明有硫存在。

反 应：



☞ 醋酸铅试剂制法：取3滴饱和醋酸铅溶液，加2毫升10%的氢氧化钠溶液。

河北医科大学

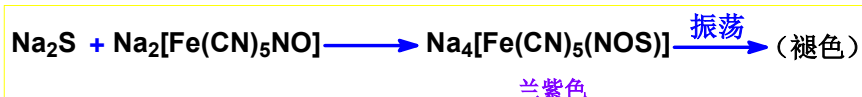
天然药物化学室 李力更 教授

64



## ② 硫离子与亚硝基铁氰化钠生成兰紫色的硫亚硝基铁氰化钠

### 反应：



1ml试液加3滴新配0.1%亚硝基铁氰化钠溶液，振荡后变兰紫色不久褪去，表明有硫存在。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

65

### \*注意：

如果样品中没有 S 的检出时，可以进行后续各项元素检查。

★ 若有 S 的检出时，必须在 1ml 试液中加入1滴饱和的  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  溶液（不可多加），过滤，再用滤液进行后面各项元素检查。

河北医科大学

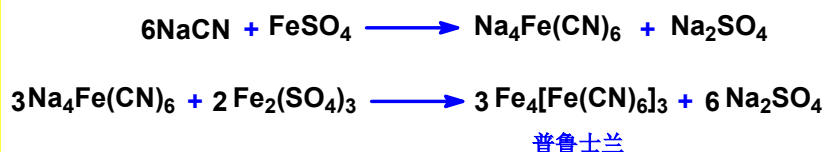
天然药物化学室 李力更 教授

66

## 2. 氮的检定

① 普鲁士兰法 在 KF 存在下氰离子与亚铁、高铁离子生成特征兰色。

### 反应：



取2毫升试液调pH=13，加2滴饱和硫酸亚铁溶液和2滴20%KF溶液，煮沸约半分钟，在热的溶液中加入稀硫酸使氢氧化亚铁溶解，得到普鲁士兰沉淀或溶液显兰色均表明有氮存在。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

67

## ② 显色反应

利用氰根与对-硝基苯甲醛反应生成氰醇，氰醇再与邻-二硝基苯反应后变兰紫色。

★ 此反应中氰醇并不消耗，故较普鲁士兰法要灵敏得多。

### 具体实验：

取1ml对硝基苯甲醛、1ml邻二硝基苯试剂加到试管，再加2滴氢氧化钠溶液、2滴试液。

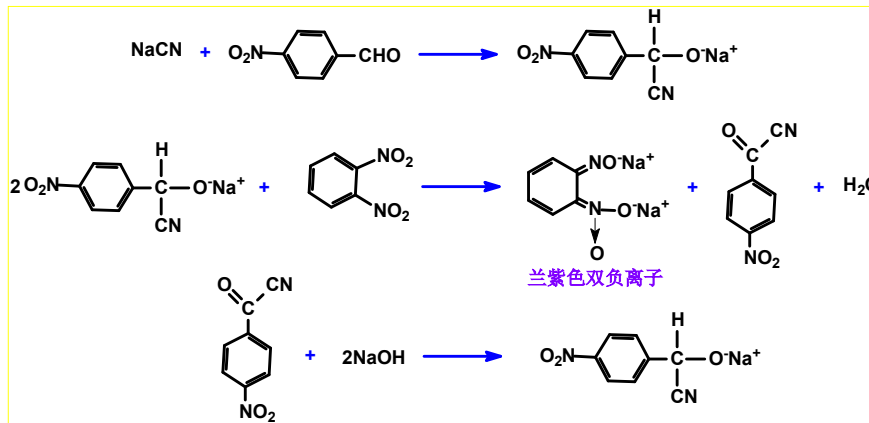
原理见后 

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

68

**反应原理：**



☞ 兰紫色表示有CN<sup>-</sup>，黄或黄褐色为无。

☞ X<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>都不影响此试验。

河北医科大学

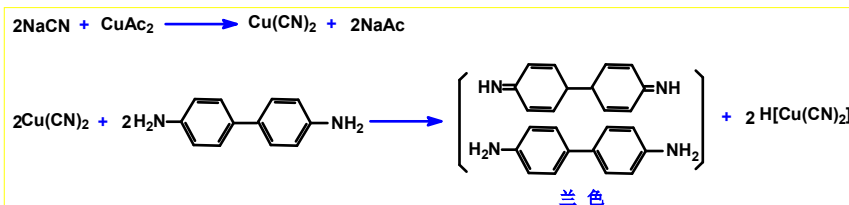
天然药物化学室 李力更 教授

69

**③ 联苯胺兰法**

利用氰根与铜离子生成氰化铜，进一步将联苯胺氧化为兰色复合物。

**反应：**



☞ 此法较普鲁士兰法灵敏。

☞ 若样品含硫、卤素时可能有干扰。

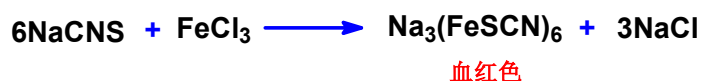
河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

70

### 3. 硫和氮同时存在时的检定

硫和氮共存时，所生成的硫氰根离子与铁离子生成血红色的硫氰化铁。



👉 可用此法进一步证明样品中含有硫、氮。

★注意：此试验负结果也不能断定无硫、氮存在，有可能因为钠过量而使硫氰化钠分解。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

71

### 4. 卤素的检定

#### ① 贝尔斯坦（Beilstein）试验

含有卤素的有机物，经灼烧会分产生HX，HX遇CuO将形成CuX<sub>2</sub>，在不发光的煤气或酒精灯火焰中，发出特征的绿色。

#### ★注意

👉 此试验十分灵敏，有时极微量的卤素杂质也会得正结果。

👉 此试验应与硝酸银试验相互印证。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

72


### 具体实验：

取一根铜丝，在灯焰上灼烧至灯焰不再显绿色止；

冷却后沾取少量样品；

再在灯焰边缘灼烧，出现绿色火焰表明有卤素存在。

### ★注意：

 此试验十分灵敏，极微量的卤素杂质也得正结果。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

73

## ② 与硝酸银溶液的反应

若前面试验证明样品中含有硫或氮，则取部分试液加浓硝酸呈强酸性，加热微沸几分钟赶走 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$ ，冷却后取清液检验卤素。

 反应原理见后 

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

74



清液加5%硝酸银溶液，若产生浓厚沉淀证明卤素存在。

**反 应：**



**★注意：**若溶液仅呈混浊，可能是由于实验带入少量卤离子所致。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

75/5

### ③ 溴和碘的检定

取2ml试液，加10%硫酸成酸性，煮沸数分钟，放冷。

加1ml四氯化碳和1~2滴新制的氯水，振荡后静置，四氯化碳层显紫色表明碘存在。

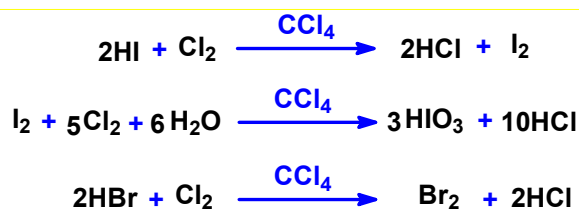
 反应原理见后 

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

76

## 反应：



继续一滴一滴加入氯水并不断振荡，碘的紫色应渐渐消失。

若有溴存在，四氯化碳层即变为淡红棕色。

河北医科大学

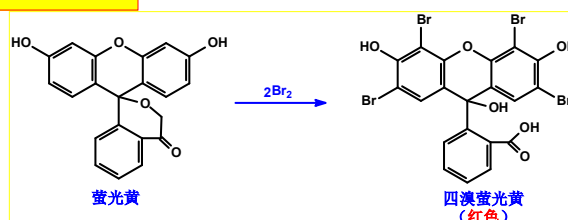
天然药物化学室 李力更 教授

777

## ④ 溴的检定

加2ml试液、2ml冰醋酸和约0.1克二氧化铅，试管口盖浸有1%荧光黄溶液试纸，加热煮沸溶液。

## 反应：



若有溴存在，溴蒸气使试纸变为红色。


河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

78

### ⑤ 氯的检定

若碘和溴的鉴定试验为负结果，则加硝酸银产生沉淀即表明有氯存在。

 若证明有碘或溴时，取4毫升试液加醋酸7~10毫升使呈酸性，再加0.5克二氧化铅，煮沸数分钟，使溴和碘挥发。

稍冷过滤，将滤液分成两部分，其中一部分用前法检验溴和碘是否除，尽如已除尽，则加硝酸银溶液产生白色沉淀且不溶稀硝酸表明有氯存在。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

79

### ⑥ 氟的检定

取2ml试液加醋酸酸化，煮沸溶液并冷却。

加 1 滴酸化后的溶液于锆-茜素试纸上，若红色试纸变黄色（游离出茜素）表明有氟存在。

#### ★ 试纸制法：

取 3 毫升 1%的茜素乙醇溶液和 2毫升 0.4%的氯化锆（硝酸锆）溶液混匀，用滤纸浸取此溶液后干燥保存。

使用前用 1 滴50% 醋酸浸湿。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

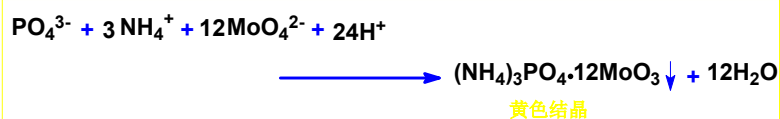
80



## 5. 磷的检定

利用钼酸铵在硝酸介质中溶解，与磷酸盐生成特殊的黄色结晶状磷钼酸铵沉淀。

### 反应：




**★注意：**若样品中含砷酸根也生成沉淀。

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

81

在进行有机元素定性实验时，  
初学者该用已知物进行对照。

 除钠熔法分解有机物外，氧瓶  
法也是常用且方便的方法。



河北医科大学



天然药物化学室 李力更 教授

82

★ 对于新化合物，必须报导有机元素定量分析数据作为它们结构式的佐证。

对于未知物鉴定，若测得分子量，结合元素定量分析结果，可以计算它们的分子式，这对于结构推断很有意义。

 元素定量分析知识，将在下一章中介绍。



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

83

## 五、官能团检验 Functional Groups' Test



河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

84

版权所有 谢绝转录

河北医科大学

天然药物化学室 李力更 教授

85