

定性分析化學用 有機試劑之製備

王 夔 著

商務印書館出版

定性分析化學用
有機試劑之製備

王 璣 著
江苏工业学院图书馆
藏书章



商務印書館

(853988)

定性分析化學用有機試劑之製備

★版權所有★

著 作 者 王 夔
出 版 者 商 務 印 書 館
上海河南中路二一一號
發 行 者 三聯中華商務開明聯營聯合組織
中國圖書發行公司
北京誠誠胡同六十六號
發 行 所 北京 上海 天津 各地分公司
三聯書店 中華書局
商務印書館 開明書店
聯營書店 各地分店
印 刷 者 商務印書館印刷廠

1951年11月初版 定價人民幣5,500元

(京)1-1500

緒 言

這本小冊子很精簡，作者想利用最少的文字，來說明四十種特殊有機試劑的製備方法。這些製法，除少數採用原來著作未經更動外，大部是作者實驗方法或是經作者改善者。

對材料的選擇，作者曾費過不少時間；爲了節省篇幅，我把普通有機化學實驗書上常見到它的製法的試劑完全刪去，這樣從八十四種減到五十二種，最後脫稿時又抽出十二種，成爲現在這樣子。

每一篇後面列有參考文獻，以便讀者去找試驗方法；但有一點應在此說明：這個參考文獻表只是有關定性分析的文章；作者手下材料或有不全，想必有些重要而被遺漏者，希望讀者隨時指正。

作者在此向化學競進社工作同志致最大謝意，該社研究室楊宏中，余寶賢先生等研究微量分析多年，其中亦有些有相當價值之結果。該研究室並收集有關之定性分析論文撮要一千餘篇，對作者工作進行幫助極大。並且本書中一部綜合實驗是在該社研究室完成的。此外一部分工作都是在燕京大學化學研究所作的，該所主任于世賢先生，教授張滂先生在各方面協助甚大，謹此致謝。

希望國內外諸位同好對本書加以指正，這樣使它能完善的被人利用，使有機試劑在國內變成不是稀罕的東西；那麼我們的分析化學必將有更大的進步。

王 夔於燕京大學化學系

一九五〇年九月十四日

1462207

目 錄

一	碘丙烯氮仿 (Allyliodourotropine)	1
二	丙烯硫脲 (Allylthiourea)	2
三	鋁試劑 (Aluminon, Ammonium Aurintricarboxylate) ...	3
四	α -安息香酮肟 (α -Benzoinoxime)	5
五	龍腦葡萄糖醛酸 (Borneolglucuronic acid)	6
六	5-溴-2-氨基苯甲酸 (5-Bromo-2-aminobenzoic acid) ·	7
七	硝酸馬錢子鹼 (Cacotheline)	8
八	1:2-環己二酮肟 (1:2-Cyclohexanedione dioxime; Nioxime)	9
九	二羥基酒石酸 (Dihydroxytartaric acid)	10
一〇	對二甲氨基亞苄羅丹寧 (p-Dimethylaminobenzyliden- erhodamine)	11
一一	二甲基乙二醛肟 (Dimethylglyoxime)	13
一二	2:4-二硝基酚 (2:4-Dinitrophenol)	16
一三	二亞硝基代間苯二酚 (Dinitrosoresorcinol)	18
一四	二苯基代碳醯二肟 (Diphenylcarbazide)	19
一五	二苯基代偶氮硫碳醯肟 (Diphenylthiocarbazone, Dithi- zone)	21
一六	二苦味酸基胺 (Dipicrylamine) (即 2, 4, 5, 2', 4', 6' 六 硝基二苯胺)	23
一七	α : α' -聯吡啶 (α : α' -Dipyridyl)	24
一八	螢光黃 (Fluorescein)	26
一九	α : α -聯呋喃基二肟 (α : α -Furildioxime)	28
二〇	8-羥基喹啉 (8-Hydroxyquinoline)	29

二一	7-碘代-8-羥基喹啉-5-磺酸 (7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid) (或名 Iretine, Ferron).....	31
二二	次甲基藍 (Methylene blue) 或稱美藍	32
二三	萘-4-磺酸-1'-偶氮-5-0-8-羥基喹啉 (Naphthalene-4-sulfonic acid-1'-azo-5-0-8-hydroxyquinoline)	34
二四	萘酚黃 S (Naphthol Yellow S)	35
二五	β -萘喹啉 (β -Naphthoquinoline)	36
二六	對硝基苯偶氮間苯二酚 (p-Nitrobenzeneazoresorcinol) (S. & O. 試劑, Magneson 1)	37
二七	α -亞硝基- β -萘酚 (α -Nitroso- β -naphthol)	38
二八	對亞硝基- β -苯胥 (p-Nitrosophenylhydroxylamine) 銨鹽 Cupferron	40
二九	亞硝基-R-鹽 (Nitroso-R-salt)	41
三〇	苯基代硫脲基乙酸 (Phenylthiohydantoic acid)	42
三一	4-亞硝基-[3]-甲基-[1]-對硝苯基吡啶啉酮 (Picronic acid)	43
三二	玫瑰紅酸鉀 (或玫瑰紅酸鈉) (Potassium or Sodium Rhodizionate)	44
三三	黃原酸鉀及黃原酸鈉 (Potassium and Sodium xanthogenate)	45
三四	羅丹明 B (Rhodamine B)	46
三五	水楊醛肟 (Salicylaldoxime)	47
三六	對四甲二氨基二苯甲烷 (p-Tetramethyl diamino diphenylmethane) (Arnold's base)	48
三七	5-磺酸水楊酸 (5-Sulfosalicylic acid)	49
三八	1:3:5-三硝基苯 (1:3:5-Trinitrobenzene)	50
三九	紫巴比土酸 (Violuric acid; 5-Isonitrosobarbituric acid) ..	51
四〇	紫尿酸銨 (Zinc Purpurate)	52

— 碘丙烯氨仿 (Allyliodourotropine)

溶解 17gm. 碘丙烯 (Allyl iodide) 及 14gm. 六次甲基四胺或稱氨仿 (Hexamethylenetetramine) 於 50ml. 三氯甲烷中 (Chloroform)。盡量攪拌使結晶充分析出，過濾後風乾。

關於本品用作定性分析試劑參考：

Cd 之鑑定：V. Evrard: *Ann. Chim. Analyt.* 11, 322 (1929)

L. C. Hurd & R. W. Evans: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5, 16
(1933)

二 丙烯硫脲 (Allylthiourea)

在燒瓶內混合 10gm. 異硫氰丙烯 (Allyl isothiocyanate) 及 10 gm. 無水乙醇; 加入 20 gm. 30% 氨水, 按裝攪拌器, 溫度計及迴流冷凝管, 放置水浴上在 40°C 加熱一小時。倒入蒸發皿中, 在水浴上蒸發至乾, 以乙醇再結晶。

參考: Falke: *Beitrage zur Kenntnis des Thioisocyanine*. p. 59

關於本品用作定性分析試劑參考:

Cd 之鑑定: G. Gutzeit: *Helv. Chim. Acta*. 12, 718 (1929)

U 之鑑定: Lemaire: *Rept. Pharm.* 20, 433 (1908)

三 鋁試劑 (Aluminon, Ammonium Aurintricarboxylate)

在一坩堝中，溶解 10 gm. 亞硝酸鈉於 70 ml. 濃硫酸中，然後慢慢加入 20 gm. 水楊酸(或稱柳酸 Salicylic acid)，每次加入少量，並盡量攪拌，勿使水楊酸結成顆粒，加時必須將容器放在冰水中冷卻，並隨時觀察溫度，應保持其在 20°C (經作者試驗結果，溫度超過 20°C，反應物有部分分解現象，但如溫度過低則不易溶解，故最好在 15°—20°C 之間)。在此溫度下攪拌至完全溶解，然後放在冰鹽寒劑中冷卻至 0°C，在電動攪拌器攪拌下，滴加 5 ml. 甲醛溶液 (市售福爾馬林 Formalin 即可)，並保持溫度絕對不能超過 5°C。甲醛完全加完後，在攪拌下放置五分鐘；加入 100 gm. 冰與 500 ml. 冰水之混合物，此時必須非常謹慎小心，冰水加入後可能有大塊焦粘狀物生成，此係由於攪拌不充分之故，必須在效率極高之攪拌器攪拌下，慢慢加入冰水，使沉澱物分散為小粒為止。以瓷漏斗吸濾後，盡量用冷水洗滌數次。放 40 ml. 濃氨水於一蒸發皿上，加入上面所得之沉澱物，攪拌至完全溶解，在汽浴上蒸發至半乾，然後真空乾燥。

參考: G. B. Heisig & W. M. Lauer: *Org. Syn.* 9, 9 (1929)

關於本品用作定性分析試劑參考:

Al 之鑑定: L. P. Hammett & C. T. Sottery: *J. Amer. Chem. Soc.* 47, 142—143 (1925)

G. E. P. Lundell & H. B. Knowles: *Ind. Eng. Chem.* 18, 60

(1926)

J. H. Yoe & W. L. Hill. *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 2395 (1927)

W. E. Thrun: *J. Chem. Education*: 14, 281 (1937)

F. Muntoni: *Ann. Chim. applicata*: 37, 340—346 (1947)

Mn 之鑑定: L. S. Malowan. *Analyst* 71, 232 (1946)

Be 之鑑定: A. R. Middleton: *J. Amer. Chem. Soc.* 48, 2125 (1926)

I. M. Kolthoff: *J. Amer. Chem. Soc.* 50, 353—5 (1928)

四 α -安息香酮肟 (α -Benzoinoxime)

在圓底燒瓶中溶解 4gm. 鹽酸羥胺 (Hydroxylamine hydrochloride) 於 20 ml. 乙醇之中。加入 2.2 gm. 氫氧化鈉，攪拌使其溶解。加入 5 gm. 安息香 (Benzoin)。按裝迴流冷凝管，在沸騰水浴上加熱一小時。放冷後將反應物倒入 50 ml. 冷水中，安息香酮肟即析出。以乙醚再結晶。(乙醇或苯亦可，但不及乙醚)

參考: A. Werner & P. Detscheff: Ber. 38, 72 (1905)

關於本品用作定性分析試劑參考:

Cu 之鑑定: I. M. Korenman & L. E. Ditsent: *Zavodskaya Lab.* 10, 493 (1941)

F. Feigl: Ber. 56, 2083 (1923)

F. Feigl: *Mikrochem.* 1, 75 (1923)

Z. Gruzewska & G. Roussel: *Compt. rend. soc. biol.* 121, 289 (1936)

Mo 之鑑定: H. Yogoda & H. A. Fales: *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 640 (1938)

五 龍腦葡萄糖醛酸 (Borneolglucuronic acid)

以 5gm. 龍腦 (Borneol) 餵狗，將二十四小時以內所排泄之尿收集於一燒杯中，以冰醋酸使呈酸性。加入過量之乙酸鉛，即有沉澱析出；過濾後將濾液煮沸，加入過量飽和乙酸鋅溶液，又有沉澱分出；過濾，以熱水洗滌至洗液無色為止。每 10 gm. 如此所得之沉澱溶於 14 ml. 熱 3.5 N 稀硫酸中。立即放在冰鹽寒劑中冷卻數小時。此時應有大量結晶析出。過濾，以冰水洗滌，乾燥。以熱水再結晶。

參考: A. J. Quick: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5, 26 (1933)

關於本品用作定性分析試劑參考:

Zn 之鑑定: A. J. Quick: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5, 26 (1933)

六 5- 溴 -2- 氨基苯甲酸

(5-Bromo-2-aminobenzoic acid)

將 12 gm. 隣氨基苯甲酸(Anthranilic Acid)與 20 ml. 冰醋酸混合攪拌均勻。將容器放於冷水中冷卻。在激烈攪拌下慢慢滴入 32 gm. 溴(在通風櫥內進行)。反應時生熱，故應充分攪拌勿使溴之分佈不勻。加完後繼續攪拌一刻鐘，同時亦可使其漸漸冷卻；吸濾，以 10 ml. 冷水洗滌兩三次以除去溴。乾燥。以乙醇再結晶，並用骨炭脫色。

關於本品用作定性分析試劑參考：

Cu 之鑑定：R. J. Shennan: *J. Soc. Chem. Ind.* 61, 164 (1942)

Co 之鑑定：同上

Ni 之鑑定：同上

Zn 之鑑定：同上

七 硝酸馬錢子鹼 (Cacotheline)●

混合 10 gm. 乾燥馬錢子鹼 (Brucine) 於 25 ml. 濃硝酸中, 加入 250 ml. 蒸餾水。按裝迴流冷凝管, 煮沸半小時, 溶液即變為深橙紅色; 將反應生成物以寒劑冷卻, 硝酸馬錢子鹼即結晶析出。吸濾, 以冷蒸餾水 10 ml. 洗滌, 再以 10 ml. 冷乙醇洗滌。放於真空乾燥器中乾燥。

參考: N. Moufong & J. Tafel: *Ann* 304, 47 (1898)

在國內馬錢子鹼不易得到處可以下法製備硝酸馬錢子鹼之溶液:

在大燒瓶中放置馬錢子粉末 (國藥店出售) 二斤, 加入 50 ml. 濃硝酸, 再加入蒸餾水一罇, 放置 4—5 小時後, 按裝迴流冷凝管加熱半小時, 熱時過濾以除去馬錢子之殘留物。所得之溶液即可作定性分析用。

參考: 王 蘊: 有機化學實驗教程 (燕京大學化學系)

關於本品用作定性分析試劑參考:

Sn⁺⁺ L. Newell, J. B. Ficklen & L. S. Maxfield: *Ind. Eng. Chem., Anal.*
Ed. 7, 26—7 (1935)

R. Felaby & J. Loze: *Bull. soc. chim.* 12, 146—51

H. Leuchs & H. Kaehn: *Ber.* 55, 724 (1922)

I. P. Alimarin & M. S. Vezhenkova: *Zavodskaya Lab.* 5, 152 (1936)

王 蘊, 余寶賢: 燕京大學化學系會會刊 1, 14 (1948)

G. Gutzeit: *Helv. Chim. Acta.* 12, 720 (1929)

● 或有音譯為克考西林者。

八 1:2-環己二酮肟

(1:2-Cyclohexanedione dioxime; Nioxime)

在一燒瓶中溶解 55 gm. 1,2-環己二酮 (Cyclohexanedione) 於 500 ml. 蒸餾水中。放置寒劑中冷卻至 0°C ，然後加入 170 gm. 鹽酸脛胺 (Hydroxylamine Hydrochloride)，攪拌使其溶解。另在一燒杯中溶解 225 gm. 氫氧化鉀於 1000 ml. 水中，亦放置於寒劑中冷卻至 0°C ；然後將氫氧化鉀溶液在激烈攪拌下，慢慢自滴液漏斗中滴下。完全加入後，按裝迴流冷凝管，放置於汽浴上加熱二小時。然後取下以寒劑冷卻至 $<0^{\circ}\text{C}$ ，以乾冰中和，並注意隨時攪拌不使溫度超過 0°C 。(注意：乾冰固然不能加入太快，但亦不能太慢，因環己二酮在鹽基性溶液中放置時間稍長即能分解。) 中和後之溶液用氯化鈉鹽析後，即有結晶析出，過濾，以 5 ml. 冰水洗滌二次。以水再結晶。

參考: E. G. Rauch, G. F. Smith, C. V. Banks & H. Diehl: *J. Org.*

Chem. 10, 199—203 (1945) .

關於本品用作定性分析試劑參考:

Ni 之鑑定: O. Wallach: *Nach. Ges. Wiss. Göttingen* 85—8 (1923)

P. Wenger, R. Duckert & M. L. Busser: *Helv. Chim. Acta.* 24, 889—99 (1941)

九 二羟基酒石酸 (Dihydroxytartaric acid)

混合 45 ml. 濃硝酸及 12 gm. 酒石酸粉末，攪拌均勻，慢慢加入濃硫酸 30 ml.。繼續攪拌至酒石酸完全溶解（原用酒石酸如未磨細，此時即不易溶解）。以冰鹽寒劑冷卻五六小時。以石棉過濾，濾取硝基酒石酸。然後將此結晶取下與 20 ml. 冰水共同攪拌成漿狀，慢慢以固體碳酸鈉中和至溶液微顯酸性。中和時要一方面以寒劑冷卻，同時要盡量攪拌，使固體碳酸鈉加入後立即分散而與酸起變化。如加碳酸鈉過多已成鹽基性，應立刻滴加冰醋酸，使其呈微酸性。將此溶液放在冰鹽寒劑中冷卻一二日。不溶性之鈉鹽即結晶出；過濾，盡量吸乾，取下後在濾紙上風乾。

參考：A. Lachman: *Journ. Amer. Chem. Soc.* 43, 578—9 (1921)

A. Lachman: *Journ. Amer. Chem. Soc.* 43, 2094 (1921)

關於本品用作定性分析試劑參考：

Na 之鑑定：H. J. H. Fenton: *J. Chem. Soc.* 73, 472 (1898)

A. P. Okatov: *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 60, 661 (1928)

一〇 對二甲氨基亞苄羅丹寧

(p-Dimethylaminobenzylidenerhodanine)

在一 500ml. 圓底燒瓶中放置以冰醋酸再結晶過之羅丹寧(Rhodanine)133 gm. 及對二甲氨基苯甲醛(p-Dimethylaminobenzaldehyde) 100 gm., 再加入冰醋酸 (glacial acetic acid) 100 ml. 。按置一水冷迴流冷凝管; 將燒瓶放在水浴上, 加熱一個半小時, 顏色即漸漸變為深血紅色, 同時亦有結晶析出, 放冷後, 吸濾。粗製品須用冰醋酸再結晶。

本品亦可用直接縮合法製備, 但此法宜於少量製備, 必須小心從事; 否則易於分解。

參考: R. Andreasch & A. Zipser: *Monatsh.*, 26, 1203 (1905)

王 蕓, 丁瑩如: *科學*; 32, 7, 202 (1950)

關於本品用作定性分析試劑參考:

Ag 之鑑定: P. Wenger, R. Duckert & Y. Rusconi: *Helv. Chim. acta*, 26, 1465—75 (1943)

I. M. Kolthoff: *J. Amer. Chem. Soc.* 52, 2222—2226 (1930)

F. Feigl, P. Krumholz & E. Rajmann: *Mikrochem.* 9, 165 (1931)

H. Holzer: *Mikrochem.* 8, 271 (1930)

H. Holzer: *Mikrochem.* 10, 60 (1931)

G. Ettisch & J. Tarnachyna: *Mikrochem.* 10, 92 (1932)

F. Feigl: *Z. anal. Chem.* 74, 380 (1928)