

〔法〕E·萊德雷 M·萊德雷 合著

色层法

陶义訓 馬立人 夏寿萱 合譯



中国工业出版社

54.6471
537

色 层 法

[法] E·萊德雷 M·萊德雷合著

陶义訓 馬立人 夏寿萱合譯

中 国 工 业 出 版 社



本书譯自英文本的修訂第二版，原作为法文。

这是目前有关色层法比較完备的綜合性著作之一。著者全面地收集了近十余年来这方面的文献3700余篇，取其要点，分門別类地加以归納及綜合，使讀者能了解近年来色层法在各方面的进展情况，并可通过所引文献进一步查閱原著。

本书可供科学研究人員、厂矿試驗室技術人員、高等学校师生及其他有关人員参考之用。

EDGAR LEDERER and MICHAEL LEDERER
CHROMATOGRAPHY
SECOND, COMPLETELY REVISED AND ENLARGED
EDITION
ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM LONDON NEW YORK PRINCETON
1957

* * *

色 层 法

陶义訓 馬立人 夏寿萱 合譯

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京修德門路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168¹/₃₂·印张22³/₄·插頁1·字数508,000

1959年12月原化学工业出版社北京第一版

1964年8月北京新一版·1964年8月北京第一次印刷

印数0001—2,530·定价(科七)4.50元

*

統一书号: 15165·2758(化工-243)

02650

214PP/15

第二版原序

214PP/20

第一版意想不到的成功和色层法的不断发展促使着我们编写本书的第二版。我们的目的是要使1953年发行的第一版成为最新的形式，并且在可能的场合删除一些已经过时的材料。

为了达到这个目的，我们已经把一些最新的甚至1956年9月份的材料列入第二版中了。和第一版比较起来，新版本的页数、插图和 R_f 值表要多50%，参考文献的数目要多一倍。

最近几年中在气液色层分析方面的进展是最为突出的，当本书印刷完毕时，作者感觉到有关的这几章又不够满意了，因此特将本书付印期间的文献编入附录；在读者探索这个领域内的最新进展时，这些资料当有所帮助。

自第一版发行后，有下列几本关于色层分析的书籍问世：

Hais 和 Macek 的“纸上层析” (Papirova chromatografie) (1269)；

Linskens 的“植物学中的纸上层析” (Papierchromatographie in der Botanik) (2031)；

Pollard 和 McOmie 的“无机分析中的层析法” (Chromatographic methods of inorganic analysis) (2539)；

Schoen 的“纸上色层分析” (Analisi cromatografica su carta) (2871)；

Smith 的“无机色层分析” (Inorganic chromatography) (3038)；

Williams 的“色层分析要素” (The elements of chromatography) (3587)等。

E. Lederer

M. Lederer

巴黎，1957年2月

07346

第一版原序

色层法是純制和分离有机和无机物质的一种分析方法；它对复杂混合物的划分、不稳定物质的分离和相似化合物（异构体、同系物等）的离析特別有用。

色层法在現代化学上的重要性可以从 1947 年 P. Karrer 在伦敦召开的純化学和应用化学国际會議上所作的演講中的下列片段得到很好的說明：“……没有一个其他的发现能够像 Tswett 的色层吸附分析一样起着如此巨大的影响，并且开拓了有机化学家們的研究領域。如果没有这个新方法，在抗菌素、激素、类胡萝卜素和无数其他天然化合物范围內的研究，絕對不能取得这样快的进步和这样大的成果；这个方法也揭露了自然界中許多相似化合物的丰富多样性”。

此后，离子交换层析和紙上层析的急速发展，以及它們在无机化合物中的应用，使色层法的用途更向前扩展了一步。

談到色层法，我們希望最广义地来应用这个名詞。1944 年 Gordon, Martin 和 Synge(1172)給色层法下了一个定义：“这是将液体渗过細碎或多孔的定形物质的一种分析技术，对导致仪器中物质离析的理化过程則不加限定”。

最近，Martin(2151)写道：“层析譜的本质是使一种液体均匀地渗过一个相当細碎的物质的柱体，这些物质通过某种过程有选择性地阻留了液体內的某些組分。” Strain^①也曾下了一个相似的定义：“色层法是一个分离溶质的分析技术，其中分离是依靠在一个多孔介质中的差异移动而形成的，而移动又是由于溶剂的流动。”

这些定义都是概括性的，包含着极不相同的物理化学現象，

① 摘自 Chem. Eng. News, 1952, 30, 1372.

82870

如吸附作用、离子交换和两种溶剂間的分配等，这些現象，無論在柱体上或在濾紙上进行分离都可遇到。

下面我們將三种类型的色层法区别开来：吸附层析，离子交换层析和分配层析；但是應該記住，这样的区分有时是多少有些武断的，在一个分离中往往不能肯定究竟是上述的那一个現象在起着作用。

本书是最近10—12年中所发展的色层法的綜述。要将所有应用色层分析法的文献都列举出来是不可能的，因为在某些領域中（类胡蘿卜素，甾族化合物等）沒有一个制备性的工作是不用到色层法的。对于那些在新方法的发展上或色层法在新类型物质的应用中有貢獻的論文，我們都已注意引列。

色层法不同于實驗室的标准分离方法，例如分餾等，后者所用的操作和仪器多少有些相同，而前者則可应用多种的操作技术、吸附剂和溶剂。

任何讀者如需应用色层法于某一类化学物质时，在本书中就可以找到該范围内現行方法的介紹。至于更詳細的敘述，应当參閱原文。

鑑于 A. J. P. Martin 和 A. T. James 所著关于色层分析法理論的一书，将由 Elsevier 出版公司出版，我們認為沒有需要再在这个范围内加以深入；所以在本书中也沒有包括这个課題的詳細討論。

本书是从前用法文发表的两篇专論^①的合并和修訂本。将1949年出版的第一卷改編成最新的形式需要再列入700篇文献和增加至少100頁的篇幅，从这一点就可以看出色层分析法在有机和生物化学上的进展。

本书包括了直至1952年7月的文献；在书末讀者将可以找到以后发表的一些文献。

① 色层分析法的最近进展。第一部分：有机和生物化学。E. Lederer 著，146頁。Herman公司，巴黎，1949。第二部分：无机化学。M. Lederer 著，131頁。Herman公司，巴黎，1952。

下列书籍对于一个色层法的初学者作为层析操作的初步介绍颇为有用:

H.H. Strain 的“色层吸附分析”(Chromatographic Adsorption Analysis, 1942); L.Zechmeister 和 L.von Chohnoky 的“色层分析的原理与操作”(Principles and Practice of Chromatography, 1943); T.I. Williams 的“色层分析导论”(An Introduction to Chromatography, 1946)。

L.Zechmeister 的“色层分析的最近进展”(Recent Progress in Chromatography)包括着 3000 篇 1940 至 1947 年间所发表的文献。

有三篇新近的论著是专门讨论纸上层析的, F.Cramer, “纸上层析”(Papierchromatographie, 1953 年第二版); J.Balston 和 B.E.Talbot 的“滤纸和纤维素粉末层析指南”(A Guide to Filter Paper and Cellulose Powder Chromatography, 1952); R.J. Block, R.LeStrange 和 G.Zweig 的“纸上层析; 实验室工作手册”(Paper Chromatography; A Laboratory Manual, 1952)。

H. G. Cassidy 的“吸附作用与色层分析”(Adsorption and Chromatography, 1951)一书对于吸附现象的现代知识作了详细的叙述。

在关于色层法的大量的短篇综述中, 以下的几篇值得提出: Bosch(322), Moore 和 Stein(2269), Strain 和 Murphy(3146)。

E. Lederer

M. Lederer

巴黎, 1953 年 5 月

目 录

第二版原序

第一版原序

色层法簡史 1

第一部分 吸附层析

第 1 章 色层分析的一般技术 3

1. 緒論 3

2. 液体层析譜或流动层析譜 3

3. 前流分析和置換分析 4

4. 載体置換 8

5. 連續色层分析 9

6. 电层析法 11

(一) 在填充柱体中的电泳 11

(二) 凝胶中的电泳 12

(三) 滤紙中的电泳 12

(四) 連續电泳分离 12

7. 其他方法 13

(一) “层析条” 13

(二) “反向层析” 14

第 2 章 仪器 15

1. 层析柱 15

2. 加压装置 17

3. 分部收集器 18

4. 工业用仪器 19

5. 控制洗释液的装置 20

第 3 章 吸附剂 21

1. 粒度 21

2. 說明和应用 21

(一) 无机吸附剂	21
(二) 有机吸附剂	25
(三) 混合吸附剂	26
(四) 吸附剂的分类	26
(五) 助滤剂	27
3. 几种吸附剂的制备	27
4. 吸附剂的标定	28
5. 用LeRosen 法来表征吸附剂的特性	31
6. 特殊吸附剂	37
(一) 具有“特异性孔隙”的硅胶	37
(二) 尿素柱体	38
(三) 组蛋白柱体	38
(四) 酶的分离	38
(五) 抗体的精制	40
7. 改良的吸附剂	40
第 4 章 洗释	43
1. 溶剂的纯制	43
2. 洗释	43
3. 梯度洗释	45
4. 洗释曲线	50
5. 层析谱的描述	50
第 5 章 化学结构与层析行为	51
1. 概論	51
2. 区带在层析柱上的相对位置	55
3. 用层析法来鉴定物质	59
第 6 章 无色物质的色层分析	60
1. 转变成有色衍生物	60
(一) 醇的衍生物	60
(二) 醛和酮的衍生物	60
(三) 酸的衍生物	61
(四) 含氮物质的衍生物	61
2. 加入有色指示剂	61
3. 划线法	62

4. 螢光.....	62
5. 其他方法.....	64
第 7 章 气体的吸附层析	65
第 8 章 吸附剂引起的次級反应	69
1. 氧化鋁.....	69
2. 氧化硅和硅酸盐.....	75
3. 二氧化錳.....	76
4. 炭.....	76
5. 吸附剂所引起的极化作用.....	76
6. 离子交换树脂.....	76

第二部分 离子交换层析

第 9 章 緒論	77
第 10 章 合成的离子交换树脂	79
1. 性质.....	79
2. 交联.....	80
3. 粒度.....	81
4. 几种离子交换树脂的特征.....	82
(一) 树脂的性质	82
(二) 絡合树脂	83
(三) 电子交换树脂	83
第 11 章 离子交换平衡	88
1. 不同离子間的交换平衡.....	88
(一) 无机阳离子	88
(二) 无机和有机阴离子	89
2. 洗释.....	90
3. 分离因数.....	91
4. 进入离子交换树脂以及在其中的扩散.....	92
5. 不平衡的情况.....	93
6. 应用有机溶剂的离子交换层析.....	95
第 12 章 离子交换柱上层析洗释的理論	97
第 13 章 离子交换滤紙	101
第 14 章 有机化合物在离子交换柱上的层析行为	103

1. 吸附效应·····	103
2. 离子交换树脂上的吸附层析·····	103
(一) 离子排除·····	104
(二) 用离子交换树脂分离非电离物质·····	105
3. 大分子的层析行为·····	106
4. 吸留·····	106
5. 特殊的离子交换树脂·····	106
6. 有机化合物在离子交换树脂上的次级反应·····	108

第三部分 分配层析

第15章 引言·····	111
第16章 柱型分配层析·····	116
1. 硅胶·····	116
2. 硅藻土·····	118
3. 淀粉·····	118
4. 纤维素·····	118
5. 橡胶·····	119
第17章 气-液分配层析·····	120
第18章 纸上层析·····	124
1. 机理·····	124
2. 化学结构与 R_F 值之间的关系·····	125
R_M 值·····	126
ΔR_M 方法·····	127
同系物·····	128
3. 有机溶剂·····	129
(一) 加酸溶剂·····	130
(二) “彗星”的形成·····	131
(三) 复斑·····	132
4. 络合物的形成·····	132
5. 温度变化的影响·····	132
6. 滤纸·····	133
(一) 普通滤纸·····	133
(二) 纯制滤纸·····	136

(三) 化学处理滤纸	137
7. 显层时溶剂的移动	137
8. 几个液体前沿的形成(“相分离现象”)	138
9. 操作技术	139
(一) 脱盐	139
(二) 滤纸上放置样品的方法	140
(三) 滤纸上斑点的转移	141
(四) 显层	141
(i) 下降显层法	142
(ii) 上升显层法	143
(iii) 改变滤纸的形状以求得单向离析的改进	145
(iv) 双向显层法	147
(v) 同一方向多次显层法	148
(vi) 径向显层法	148
(vii) 制备规模的显层法	149
(五) 获得能重演的 R_F 值的必要条件	150
(六) 在滤纸上喷布试剂和检定斑点的一般操作法	150
(七) R_F 值的测量	151
10. 定量方法	152
(一) 斑点的测量	152
(二) 纸上层析与标准的定量方法结合应用	153
(三) 用仪器测量斑点的浓度	153
(i) 光电池	153
(ii) 摄影方法	155
(四) 持着分析法	155
11. 放射显迹法	157

第四部分 有机物质的层析

第 19 章 烃	161
1. 烃的气相层析	161
2. 烃的液相层析	163
3. 烃的洗释层析	163
4. 萜烯的分离	166

5. 从不皂化物中分离烃	166
6. 烃-酯混合物的分离	168
第 20 章 醇和酚	169
1. 脂肪族醇	169
(一) 柱型层析	169
(二) 紙上层析	170
2. 脂肪族或脂环族多元醇	172
(一) 柱型层析	172
(二) 紙上层析	173
3. 酚	174
(一) 柱型层析	174
(二) 紙上层析	176
(i) 游离酚	176
(ii) 酚类衍生物	179
第 21 章 醛和酮	180
1. 游离醛和酮的分离	180
2. 醛和酮衍生物的分离	182
2,4-二硝基苯胺	182
第 22 章 酸	184
1. 用吸附法分离	184
(一) 游离酸	184
(二) 酯	187
(三) 羧酸	188
(四) 酮酸	188
(五) 内酯	189
2. 在离子交换柱体上的分离	190
3. 分配层析分离	191
(一) 柱型分离	191
(i) 脂肪酸	191
(ii) 羧基酸、酮酸、二羧基酸	196
(iii) 芳香族酸	198
(二) 酸的紙上层析	198
(i) 低级脂肪酸(C_1-C_9)	200

(ii) 低級脂肪酸的衍生物.....	203
(iii) 高級脂肪酸($C_{10}-C_{22}$)	205
(iv) 不揮发性脂肪族羥基、二及三羧酸的紙上层析.....	207
(v) 酮酸.....	210
(vi) 芳香族酸.....	214
(vii) 芳香族內酯.....	217
(viii) 杂环酸及衍生物.....	217
第 23 章 含氮化合物	219
1. 硝基化合物	219
2. 酰胺	220
3. 胺	220
(一) 柱型层析	220
(二) 紙上层析	222
4. 氨基醇	228
5. 生物碱	230
(一) 柱型层析	230
(二) 紙上层析	231
6. 其他含氮化合物	236
第 24 章 鹵素化合物	237
(一) 柱型层析	237
(二) 紙上层析	238
第 25 章 含硫化合物	241
(一) 柱型层析	241
(二) 紙上层析	241
第 26 章 磷酸	246
1. 二元醇、三元醇、多元醇的磷酸酯和酸的磷酸酐	246
2. 碳水化合物的磷酸酯	246
3. 含氮的磷酸酯	251
第 27 章 合成染料	253
(一) 柱型层析	253
(二) 紙上层析	254
第 28 章 碳水化合物	259
1. 碳水化合物在吸附柱上的分离	259

(一) 偶氮酰化糖	259
(二) 甲基糖	260
(三) 乙酰糖	261
(四) 苯脒	262
(五) 游离糖	262
(六) 糖的各种衍生物	264
(七) 低聚糖	264
(八) 多糖	265
2. 碳水化合物在离子交换柱上的分离	265
在硼酸盐存在时中性碳水化合物的分离	266
3. 碳水化合物在分配柱上的分离	267
4. 糖的紙上层析	269
(一) 糖的结构与 R_F 值之间的关系	269
(二) 各种操作法	277
(三) 糖的试剂	278
(四) 非还原性碳水化合物、多元醇、甲基糖等的噴显剂	283
(五) 定量测定	284
(i) 斑点面积的测定	284
(ii) 洗释与测定	284
(六) 各种碳水化合物衍生物的紙上层析	285
5. 糖类分配层析的某些应用	286
(一) 某些特殊单糖的鉴定	286
(二) 低聚糖的分离	286
(三) 多糖的分析	287
(四) 多糖的紙上层析	288
(五) 酶反应的研究	288
(六) 临床应用	289
(七) 其他应用	289
6. 氨基糖	289
7. 甙类	292
(一) 柱型层析	292
(二) 紙上层析	293
第 29 章 脂类	297

1. 甘油酯类	298
2. 磷脂	299
(一) 柱型层析	299
(二) 紙上层析	300
3. 蜡	302
4. 甾族化合物	302
(一) 在吸附柱上的分离	303
(二) 分配柱	307
(三) 紙上层析	308
5. 胆汁酸	320
第 30 章 氨基酸	321
1. 吸附层析	321
(一) 炭	321
(二) 其他吸附剂	323
(三) 氨基酸有色衍生物的分离	324
2. 离子交换层析	324
(一) 硷性氨基酸	324
(二) 二羧基氨基酸	326
(三) 中性氨基酸	327
(四) 氨基酸的分組离析	329
(五) 在离子交换树脂上的置換层析	330
(六) 在 Dowex-50 树脂上氨基酸的全部分析	334
3. 柱上分配层析	338
(一) 硅胶	338
(二) 淀粉和纖維素	339
4. 紙上层析	341
(一) 操作方法	341
(i) pH对氨基酸层析的影响	341
(ii) 溶剂	342
(iii) 斑点的检定	344
(iv) 氨基酸在滤紙上的螢光显示	346
(v) 圓形紙上层析	346
(二) 几类氨基酸的特殊反应	347

(i) α -氨基酸	347
(ii) <i>N</i> -取代氨基酸	347
(iii) ω -氨基酸	350
(iv) 羧-氨基酸	350
(v) 含硫氨基酸	350
(vi) 在滤纸上检定 <i>D</i> -氨基酸的方法	351
(三) 检定个别氨基酸的特殊显剂	352
(四) 氨基酸的定量测定	353
(五) 氨基酸测定中误差的来源	355
(六) 含有放射性同位素的氨基酸的纸上层析	356
(七) 个别氨基酸纸上层析的某些细节	359
(i) 硷性氨基酸	359
(ii) 二羧基氨基酸	360
(iii) 中性氨基酸	360
(iv) 中性羧氨基酸	360
(v) 肌酸与肌酐	361
(vi) 含硫氨基酸	361
(vii) 卤代氨基酸	361
(viii) 新的氨基酸	362
(ix) 酶化学的研究	364
(x) 微生物学的研究	365
(xi) 临床研究	365
(xii) 植物学的研究	369
5. 二硝基苯代氨基酸	369
(一) 柱型层析	369
(二) 纸上层析	370
第 31 章 肽类	373
1. 引言	373
2. 分组离析	373
3. 吸附层析	375
4. 离子交换离析	376
5. 柱型分配层析	377
(一) 硅胶	377