

2613

有機化合物之系統鑑定法

南 著
蓀 譯
薌
雷 遠
許 孚
顧

商務印書館發行



有機化合物之系統鑑定法

Ralph L. Shriner 著
Reynold C. Fuson
顧 遠 薌 譯

商務印書館發行

一九四六年八月初版
一九五〇年四月三版

◆(54424.2)

有機化合物之系統鑑定法一冊

The Systematic Identification of
Organic Compounds

基 價 拾 元

印刷地點外另加運費

版 翻
權 印
所 必
有 究

原 著 者

Ralph L. Shriner
Reynold C. Fuson

譯 述 者

顧 遠 蕓

發 行 人

陳 懋 解
上海河南中路

印 刷 所

商務印書館
印刷廠

發 行 所

商務印書館
各地

原 序

有機化合物鑑別法之實驗教程，肇創於一九〇四年密立根 (Mulliken) 發表之純粹有機化合物鑑定法 (The Identification of Pure Organic Compounds)。近二十五年，此類著作，日益繁多，而其方法，亦益臻嚴密。

有機化學者具鑑別化合物之能力，雖屬美事；顧非日益流行之主因。又是項教程，直至此時止，猶無刻畫方法，可資按步遵循。此即與他種列於化學課程之實驗，最大不同之處。凡學子欲藉現有諸法，以從事化合物之鑑定，均非逐步運用其一己之判斷不為功。蓋是項課程之完成，胥有賴於學子細心觀察之能力，從觀察而作確切之推斷，與夫計劃其工作之才識。有志於研究工作者，欲增進其閱歷，當無逾於是矣。又此種工作，不僅使學子憬然知研究之不可少，且更導示以此中所列諸法。

輒近涉及本題之大量研究，已成為鑑別法之重要供獻，尤以關於衍生物之製備，更適於區分與鑑定之用。足見此等教程，所取材料，非隨時修訂不可。

本書乃彙集歷年來由教授法與研究工作兩方面所得經驗而成。查伊立諾大學 (University of Illinois) 對此首感興趣者為德立克 (C. G. Derick) 教授，彼於 1908 年創設是項課程。逮後經奧立佛坎姆 (Oliver Kamm) 教授改良，其所著完美之課本，遂於一九二二年印行。至此處所示實驗實習，即為現今伊立諾大學 所採用者。計每週有三小時之實驗二次，適於一學期內修畢。惟此種工作，頗具伸縮性，將鑑定未知化合物

之數，略爲增減，即可應用於較久或較暫之時期。又是項教程，乃供已修滿有機化學一年者攻習之用。

作者編著此書，頗多採取同類著作之處。最主要者爲：

Mulliken 之 “The Identification of Pure Organic Compounds,” Kamm 之 “Qualitative Organic Analysis,” Clark 之 “Handbook of Organic Analysis,” Staudinger 之 “Introduction to Qualitative Organic Analysis,” Porter, Stewart 與 Branch 之 “Methods of Organic Chemistry,” 及 Bargellini 之 “Esercizi Numerici di Chimica Organica” 特誌於此，以示謝意。而各地有機分析之教師，亦多所匡正，又屢承 C. S. Marvel 教授擘畫補充；John R. Johnson, A. W. Ingersoll, S. M. McElvain, G. H. Coleman, Wallace R. Brode, Ralph Counor, 及 C. F. H. Allen 各教授不吝指教，均甚感激！再如應用此法之伊立諾大學數百學子，將此書所有新穎特色之價值，作極必要之最後評判，作者對之，尤爲竚佩。

許雷南

孚 蓀

序於伊立諾大學

譯 者 序

有機化學對於人類生活之密切關係，及有機分析對於研究有機物，或養成研究精神之重要，固毋庸贅述。關於有機化學一門，國內既有不少譯本，而國人自編者，亦有數種。惟有機分析之書，迄今尙付闕如。因念各大學化學系中，多設有此課，而其所用方法，又足供學子研究工作之借鏡，故編譯此項書籍，誠不容稍緩。

原著在有機分析教本中，較爲後出，且最新穎完美，不特通行於美國，即在吾國各大學中，亦多採用。客秋經友人之鼓勵，遂不自量力，著手逡譯，顧以人事忙迫，時作時輟，前後旬月，始告蒇事。所有譯名，均依照部頒化學命名原則及物理學名詞。惟有極普遍名稱，或結構極複雜之化合物，則仍用俗名。又原書索引，將第七章衍生物表中化合物及子目，同列一處，頗爲紊亂，故特倣 Kamm 氏有機分析書例，分成二項；即取第七章表內所列化合物，另製一化合物索引，並各增四角號碼中文索引藉便檢查。

本稿譯成後，先承蔡尙思師修改文字，又經葛興驥兄對勘原文，更蒙譚勤餘先生及李國柱師指導商榷，多所匡正，使此稿得有今日面目，譯者紉感無既，謹誌於此，以示謝忱。至譯文晦澀舛謬之處，仍恐難免，倘蒙讀者不吝指教則幸甚矣。

廿八年五月十五日於上海

目 次

譯者序	1
原序	1
第一章 緒論——鑑定法	1
第二章 有機化合物之溶解度	3
溶解度類	3
溶解度實驗實習	7
溶劑之分類	9
總則	9
溶解度表	16
測定溶解度之價值	19
第三章 分類試藥之應用	21
甲種分類試藥	21
未知物分類	31
乙種分類試藥	32
第四章 檢驗及報告未知物法	43
第五章 特種實驗方法	47
灼熱試驗	47
物理性質之測定	48
元素之定性分析	60
酸類之中和當量	63

酯類之皂化當量.....	64
揮發性脂肪酸之 <u>杜克洛</u> 常數.....	66
分子量.....	67
第六章 文獻之徵考	69
第七章 衍生物之製備	71
良好衍生物之性質.....	71
衍生物之選擇.....	72
衍生物之製備.....	72
第八章 混合物之分離	161
第九章 習題	172
中文索引	
英文索引	

346
609

2613

有機化合物之系統鑑定法

第一章 緒論——鑑定法

本書所載方法，爲鑑別已知特性之化合物而設。其主旨爲憑未知化合物所具之物理性質與化學性質，自文獻檢知性質相同之化合物。故解答之道，可分爲二：即測定未知化合物之若干性質；並檢閱文獻所述性質與實驗相符之化合物。

存疑之化合物，常僅考其少數特徵而可鑑定，略觀後文，自能明瞭。再如在彙集一切必要之實驗結果前，開始檢閱文獻，即可使其程序，趨於簡捷，此殆爲必然不易之事理。蓋既知三數項特性，已可使未知物須待研究之範圍極小，而置其他化合物於不顧。如再研究少數所餘可能之性狀，更可知應選何種性質，以測定與考核。

鑑定法中，最先步驟之一，即爲定性分析，以求該化合物之元素。其他易於測得之實驗數據，爲較習見之物理性質，如熔點、沸點、密度、與溶解度是。此等數據，於檢查文獻，最爲有用。既知化合物所含元素與上述各性質，更須知其對若干特種試藥，有何反應，俾將化合物歸入某一系或某一特類。

是以其法可列成大綱如下：

甲、檢驗欲鑑定之化合物。

1. 物理常數之測定。
2. 元素之定性分析。

3. 溶解度之研究。

4. 藉其對某種特殊試藥之性狀而得其類別。

乙、檢閱文獻中某一系類，此系即未知物所屬者。

丙、廣續實驗工作，以獲得完成鑑別所不可或少之證據。此一步驟，常須製未知化合物之一個或數個適當衍生物。

學子於著手鑑定未知化合物前，須預習二事，即測定溶解度與應用區分化合物之試藥。故遇一未知物，必先作此二實驗，又須依此處所述順序，先測溶解度，次用分類試藥以檢驗之。

第二章 有機化合物之溶解度

溶 解 度 類

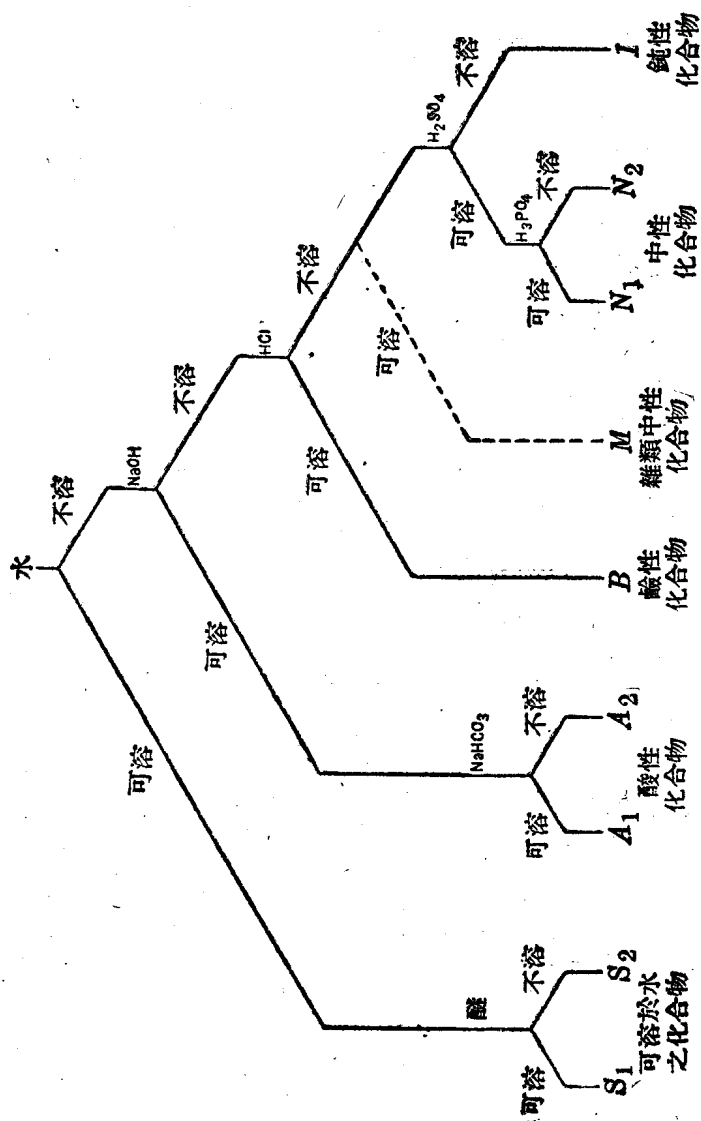
有機化合物可據某種普通性質，如揮發度或溶解度，分成數類，俾易鑑定。一部分作者，如著名之坎姆 (Kamm) 與施登定吉 (Staudinger)，均用溶解度以分類，而水、醚、稀酸、稀鹼、與冷濃硫酸為最常用之溶劑。此書分類計劃，即引申此義而成，其所用溶劑為水、醚、5% 氫氧化鈉溶液、5% 鹽酸、5% 碳酸氫鈉、冷濃硫酸及 85% 磷酸。

該項計劃大綱，如第一圖所示。先將化合物依其對水之溶解度，分成二大類。再用其他溶劑分每類成若干小類。水溶（即可溶於水）之化合物，復分為二種，即可溶於醚者 (S_1 類)，與不溶於醚者 (S_2 類)。

用 5% 氫氧化鈉溶液與 5% 鹽酸，將水不溶（即不溶於水）之化合物，分為三種——酸性、鹼性、及中性化合物。酸性化合物則依其在碳酸氫鈉溶液之溶解度而分成二類。 A_1 類為可溶於此試藥， A_2 類為不溶於此試藥。鹼性化合物則不再分類，成為 B 類。

中性化合物之分類法，不依溶解度而以元素組合之異同為準，因而極為簡單。化合物之僅含碳、氫、與鹵素者，劃為一類；其餘含氮、硫及其他不常見元素之諸化合物，成為 M 類。

M 類以外之中性化合物，再藉硫酸區分。其不溶者——不活潑化合物——成為 I 類；其可溶者，再依在稠黏磷酸之溶解度，視其可溶或不溶於此酸，而置之於 N_1 類或 N_2 類。



檢視第一圖，知化合物分成各類所需諸溶解度試驗，有如第一表。

第一表

種類	H ₂ O	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	NaOH	NaHCO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
S ₁	+	+					
S ₂	+	-					
A ₁	-		+ [†]	+			
A ₂	-		+ [†]	-			
B	-		-		+		
M	-		-		-		
N ₁	-		-		-	+	+
N ₂	-		-		-	+	-
I	-		-		-	-	

鑑別一化合物時，先將其歸入九類之某一類，便益不少，觀前表已可瞭然。如再分別觀察每一類，當更明白。

S₁類：可溶於水並可溶於醚之化合物。所有低分子量化合物，幾全屬此類，惟下列二項為例外：(a) 低分子量烴及其鹵素衍生物(列入 I類)；(b) 具有“極性”甚強之低分子化合物(屬於 S₂類)。

S₂類：可溶於水而不溶於醚之化合物。各種可溶於水之鹽類，多數多羥化合物，多鹼性酸、羧酸、氨基酸、與若干醯胺、

* “+”表示可溶，“-”表示不溶。

† 如化合物含氮，則亦須試驗其在鹽酸之溶解度，視其是否為兩性化合物。

胺及硫之衍生物，均屬此類。但例外亦頗多。又斷定化合物屬 S_1 類抑屬 S_2 類時，有甚多處所，用苯以代醚，更為妥便。

A_1 類：不溶於水而可溶於氫氧化鈉及可溶於碳酸氫鈉溶液之化合物。酸及少數負原子或負基取代之酚，如 2,4,6 三硝基酚與 *s*-三溴酚等，構成此類。

A_2 類：不溶於水，亦不溶於碳酸氫鈉溶液而可溶於氫氧化鈉溶液之化合物。弱酸性化合物屬之。肱、醯亞胺、氨基酸、第一胺之磺醯胺、第一硝基化合物、第二硝基化合物、烯醇、酚、及若干硫醇，構成此類。

B 類：不溶於水，不溶於鹼而可溶於稀鹽酸之化合物。此類為胺所成。惟二環烴胺及三環烴胺為例外，因其不溶於 5% 鹽酸也。

M 類：不溶於水而含碳、氫、氧與鹵素以外元素之中性化合物。硝基化合物、醯胺、負原子或負基取代之胺、腈類、偶氮化合物、聯氮化合物、磺、第二胺之磺醯衍生物、硫醇、硫醚、及他種較不習見之化合物，均雜集於此類。

N_1 類：不溶於水，而可溶於硫酸及可溶於磷酸之中性化合物。醇、醛、甲基酮、脂環族酮，及含有九個碳原子以下之酯，均入此類。但亦頗多例外。

N_2 類：不溶於水，亦不溶於稠黏磷酸而可溶於硫酸之中性化合物。酮與酯（除已見於 N_1 類者外），醞、醚、及不飽烴，為此類中化合物之主要種類。酏、內酯及縮醛或列於此，但亦見於 S_1 類與 N_1 類。

I 類：不溶於水並不溶解於任何所用溶劑之化合物。以飽和之脂肪族烴、芳香族烴及二者之鹵素衍生物，構成此不活潑（即鈍性）物類。

溶解度實驗實習

在此項工作中，凡 0.2 立方厘米(cc)溶質(如固體化合物，則為 0.1 克)在室溫時，溶解於 3 立方厘米溶劑，則此化合物即稱為可溶於此指定溶劑。其測定之法如下：

置 0.2 立方厘米(或 0.1 克固體)化合物於一試管，並以 3 立方厘米溶劑，分次加入，再逐次猛搖，此項工作，須在室溫下進行，不可令混合物之溫度過高。

固體則須研細，以增進其溶解率。倘似不能溶解，則宜略將該混合物加熱。若斯所得溶液，須冷至室溫，振搖，使不致過飽和。常宜加一小塊固體於已冷之溶液，以“誘結”(seed)過飽和部份。秤量試料，尤須謹慎，約秤 0.1 克，須秤至小數第二位，即 0.01 克。

液體以用刻有度數之移液管計量，為最簡便，因其能精確測知所加之量。

如用反應溶劑，可取溶劑 3 立方厘米，置於試管，然後分次加入溶質，必較為簡省。是以極不可溶之化合物，僅用微量物質已足達此目的，更不必秤量。就一般言於之，如粗略之溶解度試驗，於此際已足夠明瞭，則上法或能趨極簡便。至若遇疑惑不明時，自當作精密之溶解度測定。

且常可利用同一溶質，作若干不同溶劑之試驗。例如知化合物不溶於水，則加 20% 氫氧化鈉 1 立方厘米，即知其稀氫氧化鈉溶液中正確溶解度，因其成 4 立方厘米溶劑時，約含 5% 氫氧化鈉。倘為極不可溶，則常可收取之，而後用鹽酸試驗。

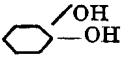
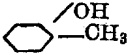
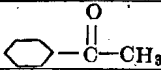
用磷酸及硫酸時，先置 3 立方厘米溶劑於試管，然後加入

溶質，當較為便利。此等試藥，有時與物質起重要反應。如發熱，變色，產生沈澱，或放出氣體。凡遇此等現象，均須尋求其故，不可忽略。並須詳錄所得觀察，蓋於最後階段之鑑定，資助良多。

實 驗 一

測定下列化合物之溶解度類：(1) 甲苯；(2) 苯醇；(3) 乙酸乙酯；(4) 乙醯苯胺；(5) 蔗糖；(6) 苯甲酸乙酯；(7) 二甲苯胺；(8) 磷苯二甲醯亞胺。作一與第二表相似之表，記錄結果於其中。表內 "+" 號，表示可溶，"-" 號表示不溶，而 "±" 號則為有疑問或在二者之間。如得最後一種結果，即應重作試驗。

第 二 表

名稱	構 造 式	溶 解 度							類
		水	醇	氫氧化鈉	碳酸鈉	鹽酸	磷酸	磷酸	
磷苯二酚		+	+						S ₁
磷甲酚		-		+	-				A ₂
二硫化碳	CS ₂	-		-		-			M
正己烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-		-		-	-		I
苯乙酮		-		-		-	+	+	N ₁
乙醯丙稀酯		±	+	±		±	+	+	S ₁ -N ₁

實 驗 二

教師須備未知化合物八種，爲此實驗之用。其物亦應分類，如實驗一中已知化合物然。記錄結果於表，式樣與所示者同。分類既竟，則用墨水謄錄此表於報告紙，繳呈教師審閱。

學子既繳報告，教師即示知化合物名，並令其接到發還之報告書時，將名稱及構造式填入於所留之空隙處。

溶 劑 之 分 類

某一溶劑，如與一若干數量之溶質相混合而成均勻液體，該溶質即稱爲可溶於該溶劑。此溶解度定義，於本課工作，頗爲適用。惟其於溶化原由及經過情形，概置之不論。換言之，即未辨別其溶化由於物理變化，抑爲化學反應。至此二種變化，均各存在，自無疑義；且更有不少溶液，由物理與化學兩力相併而成。

然研究溶化作用，由於物理抑由於化學而區分溶劑之種類，亦殊有用。凡溶劑之於溶質，顯然未生化學變化者，則稱爲不活潑溶劑；另一種溶劑，因其對溶質常起化學作用，故名爲反應溶劑。

總 則

研究溶解度之實驗結果，可歸納爲若干總則，吾人即藉此總則，預斷一化合物之溶解度類，毋庸實驗，僅須考其構造式而已。然其例外頗多，故另附一表，將不能確斷溶解度類之常見化合物，列載其中。

水中溶解度 含有簡單官能基之多數同系物中，水溶解