



有機定性分析斑點試法

王 夔 編 譯

商 務 印 書 館 出 版





法試點斑分析定性有機

王 夔 編 譯

版 出 館 書 印 務 商

◆(354438)

有機定性分析斑點試法

Qualitative Analysis by Spot Tests

★版權所有★

原著者 Fritz Feigl

編譯者 王 夔

出版者 商務印書館
上海河南中路二一號

發行者 三聯 中華 商務 開明 聯合發行組織
中國圖書發行公司
北京誠報胡同六十六號

印刷者 商務印書館印刷廠

1952年8月初版

定價¥13,000

(京)1-2000

序

斑點試法 (Spot Tests) 現在已經或多或少的在國內的學校、研究機構和生產部門使用了。同時在國內也有了能綜合分析用試劑的工廠，可以充分地供給我們所需要的有機試劑。但是無論在教學上和生產管理上，斑點試法尚僅用於無機分析；而實際上，在有機分析中，使用斑點試法可以得到同樣好的效果。

當然這方面的研究工作尚在進行，而且因為國內或國外還很少有一本關於這個問題的專書，所以注意到它的人還很少。本書編譯的目的就是一方面給從事有機分析的人一個參考；另一方面，說明斑點試法是可以很好地用於有機分析上的。

法格爾 (Feigl) 的“定性分析斑點試法”是斑點分析和微量分析中的名作，這是無可否認的。本書材料大部皆譯自該書〔1945，第三版，約斯伯 (Oesper) 英譯本〕的有機分析部分。但是有一部分曾酌量加以增刪。其中以斑點實驗技術一章變化最大，幾乎全部為編者所改寫，以求適應目前國內各學校、研究機構的設備情形。其中有些是譯者研究的結果，不免有錯誤或者不及原書的地方；希望國內同志討論指正，以期把斑點分析在國內推廣起來。

在本書譯著及一部分研究工作進行中，承競進化學廠研究室諸同志協助，廠管理部並允許將在廠內所作的研究結果發表；燕京大學化學系伊葆芳先生為本書出版方面努力不少；此外燕大化學系胡宗

民先生、湯心頤先生、朱壽珩同志鼓勵我完成這本書的編譯及重編改寫等工作，王宜同志代為抄寫原稿，王驥同志代為製圖，均極感謝。

本書編譯完成，正值中朝人民在朝鮮獲得了偉大勝利的時候，為響應抗美援朝總會號召，通過燕京大學化學研究所編譯委員會，我願意把本書版稅所得全部捐獻；以支援我們最可愛的人。

王 夔

一九五一年六月四日

目 次

第一章 緒論	1
第二章 斑點分析實驗技術	3
一 普通儀器	4
二 移液法	7
三 紙上斑點試法	8
四 瓷板上及玻璃器中的斑點試法	10
五 加熱及蒸發	11
六 驗氣裝置	13
七 過濾及洗滌	15
第三章 有機化合物的元素鑑定	18
一 鹵族元素的鑑定	19
二 硫的鑑定	21
三 氮的鑑定	24
四 磷的鑑定	27
五 砷的鑑定	28
六 氧的鑑定	29
第四章 有機化合物功能團之鑑定	31
一 亞硝基化合物(NO 基)	32
二 硝基化合物(NO_2 基)	33
三 醇類	36
四 酚類	40
五 烯醇類	43
六 羰基化合物	44

七 磷二羧基及磷羧次甲基化合物($-\text{CO}-\text{CO}-$ 及 $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 基).....	46
八 醛類($-\text{CHO}$ 基).....	49
九 α, β - 不飽和及芳香系醛($\text{>C}=\text{C}-\text{CHO}$ 基).....	59
十 甲基酮($\text{CH}_3\text{CO}-$ 基).....	61
十一 肟及羧肟酸($\text{>C}=\text{NOH}$ 基).....	63
十二 硫酮及硫醇($\text{>C}=\text{S}$ 及 $\text{>C}-\text{SH}-$ 基).....	65
十三 羧基酸及其衍生物.....	68
十四 1,2二羧基化合物 $\begin{pmatrix} -\text{C}-\text{COOH} \\ \\ -\text{C}-\text{CCOH} \end{pmatrix}$	73
十五 磺酸(SO_3H 基).....	76
十六 胺類.....	80
十七 氨基酸($-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 基).....	96
十八 胍類.....	97
十九 活潑的次甲基與氨基.....	102
二十 第三級圓系鹼類.....	104
第五章 個別有機化合物的鑑定	106
一 甲醛.....	107
二 三氯甲烷.....	107
三 甲醇.....	108
四 甲酸.....	109
五 醋酸.....	110
六 羧基醋酸.....	111
七 乳酸.....	113
八 甘油酸.....	114
九 焦性葡萄糖酸.....	115
十 草酸.....	115
十一 蘋果酸.....	118
十二 酒石酸.....	118
十三 檸檬酸.....	120
十四 甘油.....	122

十五	醣類	123
十六	乾酪氨基酸	126
十七	蛋白質	127
十八	吡啶	129
十九	對苯二胺	131
二十	光氣	132
二十一	二硫化碳	133
二十二	抗壞血酸	135
二十三	酶之檢定	138

有機定性分析斑點試法

第一章 緒 論

分析化學發展的目標是“簡而準”。分析工作者都希望能在最短時間內，用最簡單的手續，準確的鑑定其中的成份。爲了達到這個目的，分析化學技術在時時改進着。1859年，喜福 (Schiff) 用碳酸銀試紙檢出尿酸，是爲現有有關斑點分析文獻中的最早者（至於斑點分析的詳細情形在第二章中討論）。但當時化學家並未加以任何注意。直到第一次世界大戰期間，普萊格爾 (Pregl) 創始微量化學技術，但當時係爲研究生物化學，後經法格爾 (Feigl) 等人發揚光大，用於分析化學，才使近數十年始終無大變化的分析化學界起了重大的革命。

在這一革命中有二個重大的結果。一個是分析化學家開始用有機化合物作試劑，一個是斑點試法的使用。利用有機化合物使吾人獲得很多靈敏而專屬(註)的試劑，代替了過去使用的無機試劑。後者的創始，使我們可以在涓滴之試液中決定許多成份的存在。從此，分析化學家自燒杯及試管中解放出來。利用極少的藥品，在極短時間

(註)專屬 (Specific) 者，該試劑在實驗情形下，只與一個離子，或一個功能原子團生呈色或沈澱反應，而其他任何化合物皆不干擾 (Interfere) 者。

內決定極複雜的混合物的成份。

斑點分析最初僅僅用在無機定性分析，到 1928 年，法格爾發表用疊氮化鈉 (Sodium azide) 和鉀檢出二硫化碳的方法，1931 年考林曼 (Коренман) 又發表甚多已知有機化學反應的斑點作法；但當時的研究並未系統化。後法格爾及其學生多人連續在微量化學雜誌 (Mikro-chemie) 上發表一系列的重要論文，方有有機分析的系統的斑點試法。

首先爲人想到有機試劑既然可用以試某一金屬離子，反之用該金屬離子必然可以檢出該試劑中的功能團 (Functional Groups)。例如凡 α -羥基酮肟都能試銅離子 [例如安息香酮肟 (α -Benzoinoxime) 等]，反之用銅鹽即可決定含有一 $\text{CH}-\text{C}-$ 結構的化合物。反 α, β -

$$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NOH} \\ | \quad | \end{array}$$
二酮肟 (anti- α, β -diketodioxime) 可作鎳試劑，反之鎳鹽即可作

$$\begin{array}{c} \text{HON} \quad \text{NOH} \\ || \quad || \end{array}$$
 —C—C— 基檢出用的試劑。

除無機試劑可用以試有機化合物外，我們也可用有機試劑來作有機定性斑點分析。這類作用多半是先將複雜化合物分解成簡單化合物 (有時變爲無機化合物)，再使其與適當的試劑起作用，生呈色反應。所利用的有機化學反應大部分爲縮合作用 (Condensation)，因縮合作用的反應速度較快，產率大，生成物分子量大，顏色變化也多。在一類化合物中，同系物所生成的顏色有時不同，往往可根據生成的顏色，進一步決定某化合物的存在。

在這本書裏預備詳述如何用極簡便的斑點試法，在極少量的試料中決定某功能原子團的存在，利用生成物的顏色進一步決定該化合物究爲何物，並彙述及許多有機化合物的特殊試法。

第二章 斑點分析實驗技術

斑點試法 (Spot Test) 是一種微量分析化學方法。由於客觀的需要，僅在試管和燒杯中進行分析已不能滿足一般的要求。化學家急需一種非常靈敏而且易於觀察的方法，以期自含量極少的微量試料中完成其分析工作。斑點試法就是適應這種需要而創的一種新的分析方法。將一滴溶液滴於於石蕊試紙上，可以試出該溶液為酸性或鹼性，這是化學工作者都知道的事；其實這就是一原始的斑點試法。用這方法試驗酸鹼性即較直接將石蕊溶液加入試料溶液中靈敏，而且所需的試料溶液也極少。後經多年的研究，斑點分析已經發展到包括下列五種實驗方式：

(1) 在紙上或反應瓷板(見後)上混合一滴試料溶液及一滴試劑溶液。

(2) 滴加一滴試料溶液於浸過試劑的濾紙上。

(3) 滴加一滴試劑溶液於少量固體試料上。

(4) 加適當試劑使試料作用生出氣體，而以適當之試劑測出該氣的存在。

(5) 滴加一滴試劑溶液於少量試料溶液中，然後用有機溶劑抽出反應生成物。

選擇試驗方法時，要看試料及試劑的性能及反應進行的情形而定。

所謂“斑點分析”並非全部使用斑點試法，其中也偶然使用普通的微量實驗操作；例如溶解、過濾、蒸發、乾燥等等。甚至在使用斑點試法前，有先作微量有機綜合者；故在本文之前，介紹微量操作及斑點試法的技術是很必要的。

一 普通儀器

溶液瓶 因在斑點分析中，溶液的體積大多以滴作單位，故各種溶液應該保存於滴液瓶(圖1)或帶有滴管的瓶裏(圖2甲)。如無滴管瓶時，可用圖2乙所示方法自己製作。使用時必須使溶液自滴管放出或自滴液瓶瓶塞間的縫中滴出；絕對不能自瓶口傾出。裝苛性鹽的瓶，應當用石臘保護其內壁。

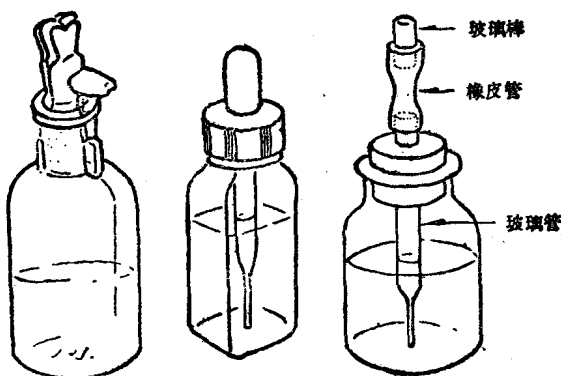


圖1 滴液瓶 圖2甲 滴管瓶 圖2乙 自製的滴管瓶

攪棒 因在斑點分析中，反應溶液體積過小，所以攪棒的直徑愈

細愈好。圖 3 甲所示為標準形式。製法如圖 3 乙，將一根長 20 厘米，直徑 0.3—0.4 厘米的玻璃棒中間燒軟，拉細到直徑約為 0.1 厘米。在中間截斷後，將尖端燒成一圓球形即可。攪拌時，手持攪棒上端，使尖端在溶液內攪動。注意絕對不能用玻璃管、藥勺或滴管攪拌溶液。



圖 3 甲 攪 棒

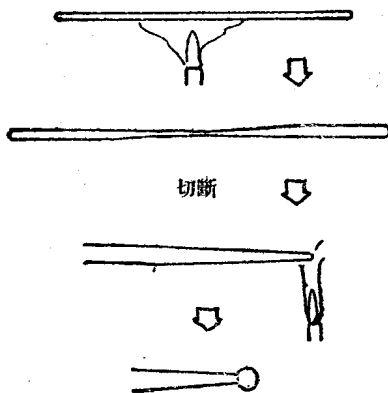


圖 3 乙 攪拌的製備法

藥勺 將直徑 0.3 厘米的玻璃棒的一端燒軟，立刻用大坩堝夾用力夾扁，使成圖 4 所示的狀態。藥勺只能作取固體試料或試劑用。自一藥瓶中取藥用完後要立即用水沖洗乾淨。



圖 4 藥 勺

微量用燈 (Microburner) 在微量分析裏所用儀器很小。普通實驗用本生燈火焰橫斷面過大，不適應用，必須用特殊的微量用燈。在國外可買到金屬製者(圖 5)，但其性能並不甚佳。我們可用玻璃管自製一優良的微量用燈(圖 6)將一直徑 0.3—0.4 厘米的玻璃管彎成直角，然後在一端拉細，使尖端部分的內徑愈小愈好；如內徑過大，可在小火上微微加熱，使玻璃變軟收縮，尖嘴變小即可。另取一 0.4 厘

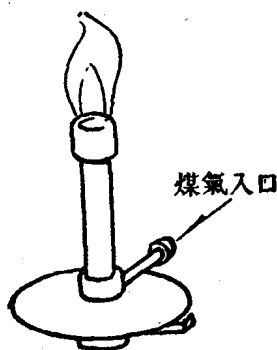


圖 5 微量用燈(金屬製品)

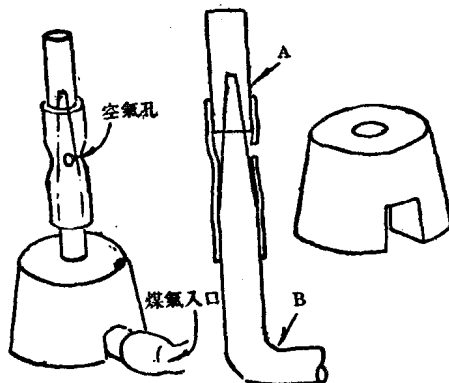


圖 6 自製微量用燈

米直徑的玻璃管，放在一段橡皮管中，然後再將橡皮管套在上述彎管的尖嘴上部。橡皮管的旁側用小刀鑽兩個空氣孔。注意橡皮管與玻璃管 A 應密和，而對管 B 不能太緊。應該用手可以將橡皮管連同管 A 上下移動。另取一大橡皮塞中間鑽一孔，並在底側割去一塊，將管 B 放入其中。自管中通入煤氣，經由管 B 尖端噴出，當即將空氣自橡皮管上的氣孔帶進來。自管 A 上端燃着可得一無色火焰（如火焰非無色者，應再將尖嘴燒細，氣孔鑽大）。如空氣入量不合適，可將橡皮管連同管 A 上下移動。向下移動時空氣孔為管 B 較粗地方堵住，



圖 7
離心試管

空氣入量變少。向上移動時空氣孔在管 B 較細部分，空氣入量即大。如此所得火焰橫斷面直徑約為 0.3 厘米。

試管 最好使用 5 毫升或 15 毫升的離心試管（圖 7）。因離心試管的下部直徑較小，有沈澱或呈色反應生成時，容易辨認。不過離心試管非常難洗，要用完後立即沖洗清潔，不要使反應物在管內放置過久。

燒杯 除每人應有一 100 毫升燒杯作水浴用外，常常使用 1 毫升及 5 毫升的微燒杯。

二 移液法

在斑點分析中幾乎無時不在使用以滴為單位的溶液。取用液體的方法甚多，除自滴液瓶中滴出或用滴管吸取外，普通可用一清潔的玻璃棒蘸取液體使其滴於反應容器內。不過這種方法僅能用於粗糙及反應物用量不必一定之試驗。因這樣所得的滴大小不一致。

最好的移液法為使用滴管。一標準的滴管如圖 8 所示，可以依圖自製。注意所用橡皮管不可太硬，而且要避免有機溶劑接觸橡皮管。滴管的尖端愈細則滴的體積愈小。在本書中有大滴與小滴的分別：大滴約相當於 0.05 毫升，小滴約相當於 0.001 毫升。滴管在用前應先測定其滴的大小。使用相差懸殊的兩滴管於一試驗中，往往因滴液

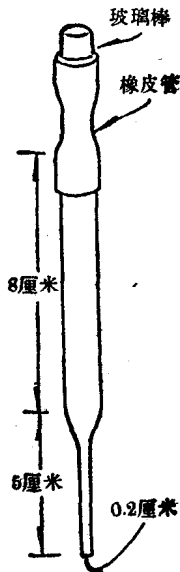


圖 8 標準滴管

量之差誤使結果不正確。

將滴管中的液體滴在濾紙或斑點瓷板上時，注意不要將滴管直立而使液體自高處落下。應使滴管與紙面成一小角度，管口離紙面在 0.5 到 1 厘米之間，慢慢滴下（圖 9），如在反應中，將一滴溶液加入另一滴溶液時，注意應將第二滴加在第一滴的中心部分。

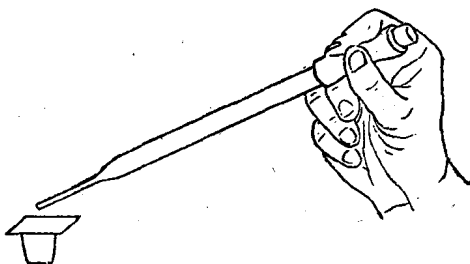


圖 9 滴液法

滴管不用時應尖端向下浸在水中。在實驗中用完滴管後也應該立即浸入蒸餾水中，勿使在空氣中露置過久。不論管內有沒有液體，也不應橫放在桌上。

用鉑線小圈（細菌試驗用）可取較少量的液體。但因其價昂不適於學生使用故可免去。必要而可能時，可用鎳鉻合金鍍代替。

三 紙上斑點試法

主要的紙上斑點試法有兩種，或先加一滴，再加一滴使之混合，或滴一滴試料溶液於製好的試紙上。因紙有毛細作用，使反應生成物沉積於纖維間。可使反應靈敏度大為增加。

斑點分析用紙的製備 在斑點分析中，所用的紙非常重要，常因紙中所含的雜質而使結果受到嚴重的影響。普通斑點分析都用 Schl-

eicher und Schüll 601 斑點試驗用紙及 Whatman 120 加厚點滴反應用紙。其他如 S.u.S. 598, 589 及 Whatman 3MM, 42 或 542 也都可以應用。理想的斑點分析用紙灰份應低，吸水量大，紙堅而厚，顏色純白，而擴散速度不應過大。

在國內不易得到上述的商品，著者曾使用國產宣紙精製後使用，結果非常良好。在各種宣紙（玉版宣、六吉宣、生宣紙及日本的美濃紙）經精製後，以生宣紙含雜質量最低，吸水性強結果最好。但斑點擴散速度稍大，不過在普通試驗中尚無明顯的影響。法將宣紙裁成小張，浸於 40°C 溫水槽裏二小時，取出後再移入另一新鮮水槽中在相同溫度下浸漬二小時；如此共浸漬 15 至 20 小時。此時取一滴浸液用鉛試劑（Ammonium aurintricarboxylate）及膿酸基水楊酸（Sulphosalicylic acid）試之應皆無反應。取出之後移至 2N 鹽酸裏浸漬二小時；然後再如前法用清水浸漬十小時。取出風乾即可。注意國產宣紙性能及雜質差異甚大，上述方法中的浸漬時間或需延長或縮短，可按實際情形稍加改善。

斑點試驗用紙應剪成 2×2 厘米或 2×6 厘米大小，放在解剖盤（Petri dish）中。取用時，應用不銹鋼鑷夾取之，注意萬不可以用手，手上極微量的雜質就能影響結果，並且手上的油粘於紙面上能影響溶液的滲透及擴散。

紙上斑點試法的作法 在紙上行斑點試法時，不能手拿濾紙；不能把紙放在手心上；也不能放在桌上或紙上，並且不能放在其他不平處，以防止溶液流動不均，造成凝聚之現象，或竟混入雜質影響結果。最好放在一微坩堝口上，以滴管滴加溶液於其中心，使其擴散成爲一正圓形的斑點。