

有机分析点滴试验

(英 译)

燃料化学工业出版社

有机分析点滴试验

(英 译)



燃料化学工业出版社

本书系根据巴西Fritz Feigl所著“Spot Tests in Organic Analysis”1960年第六版英译本译出，又加译了本书俄译本中“有机化合物显色反应的理论基础”一章作为附录。

本书介绍点滴试验在有机分析中的应用。全书共分六章。第一章论述了有机定性分析的方向问题；第二章对点滴试验的操作技术，包括使用的仪器、实验室的要求等作了详细的介绍；第三章的初步探索试验，可供分析工作人员在检验未知的有机化合物时，探索确定试验方法之用；以下几章讨论的试验法约有600个，其中包括官能团鉴定法、个别化合物鉴定法及原材料与成品的鉴定法等，这些迅速的试验方法，可在化学工艺过程中的控制试验，食品、药物等产品的纯度试验，生物科学研究中物料的检查等方面提供应用。

本书可供生产、科研和教学方面从事有机化学分析的技术人员使用。

SPOT TESTS
IN
ORGANIC ANALYSIS
by
FRITZ FEIGL, ENG., D. Sc.
Translated by
RALPH E. OESPER Ph. D.
Sixth, enlarged and revised English Edition
ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM LONDON NEW YORK PRINCETON

有机分析点滴试验
燃料化学工业出版社 出版

（北京安定门内大街136号）

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{2}$ 印张 $54 \frac{1}{4}$
字数 869 千字 印数 21,201—25,650
1972年9月第1版 1975年3月第2次印刷
书号 15063·1101(化-69) 定价 2.50 元

毛主席语录

……凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

目 录

第一章 有机点滴试验分析的发展、现状和展望	1
第二章 点滴试验技术	21
1. 緒言.....	21
2. 实验室与装置设备的要求.....	21
3. 工作方法.....	23
4. 特殊技术.....	36
参考文献.....	39
第三章 初步(探索)试验	40
总論.....	40
1. 非化学的证明.....	41
2. 燃烧与热解试验.....	44
3. 灼烧残渣的檢驗.....	46
4. 直接或间接和碳結合的非金屬及金屬元素檢定法.....	49
5. 碳.....	49
6. 氫.....	52
7. 卤素.....	53
8. 碘.....	56
9. 氮.....	58
10. 硫.....	60
11. 氮.....	61
12. 磷.....	63
13. 砷.....	65
14. 銻.....	68
15. 氧.....	67
16. 金屬.....	67
17. 汞.....	69
18. 碱性或酸性的試驗法.....	71
19. 有机碱类的水溶液及有机酸类的碱金属的檢定法.....	79
20. 根据氧化-还原反应的定向試驗法.....	79
21. 芳族化合物的勒罗森氏(Le Rosen)試驗法.....	87
22. 芳族含氧化合物的热解試驗法.....	89
23. 能偶化合物的埃利希氏(Ehrlich)重氮試驗法.....	91
24. 依里科耳曼特氏(Colmant)的氯脲試驗法.....	92

25. 用濃硝酸氧化的試驗法.....	93
26. 加热至 190° 时分裂出水或氨的化合物的檢定法.....	94
27. 热解时能产生氨的化合物的檢定法.....	95
28. 加热至 180° 时分裂出水的化合物的檢定法.....	96
29. 含硫或含肉素碱类的試驗法.....	96
30. 溶度試驗.....	96
31. 氧化性化合物用对称-二苯基联苯胺的檢定法.....	101
32. 芳族化合物轉变成亚硝基化合物的檢定法.....	101
参考文献.....	102
第四章 有机化合物特性官能团的檢定法	105
总論.....	105
1. 兼含氮、氧的基团.....	106
2. 亚硝基化合物类.....	108
3. 对-亚硝基芳胺类.....	112
4. 隣-亚硝基酚类.....	113
5. 硝基化合物类.....	114
6. 硝酸酯类, 亚硝酸酯类和硝酸类.....	118
7. 偶氮化合物类.....	119
8. 氧化偶氮化合物类.....	119
9. 含—C≡N和—C=N—基团化合物.....	120
10. 脂族氧化物(腈类).....	122
11. N-氮基化合物类.....	123
12. 醇类.....	123
13. O-甲基和N-甲基化合物类.....	129
14. N-乙基化合物类.....	130
15. 乙氧基化合物类.....	130
16. 酚类.....	131
17. 羧酸的酯类.....	136
18. 烷基酚醚类.....	136
19. 多羟基苯类.....	137
20. 8-羟基喹啉及其衍生物类.....	138
21. 邻-苯二酚的甲撑醚类.....	139
22. 多羟基萘类.....	141
23. 烯醇类.....	143

24. 羧基化合物类	144
25. 邻-双羧基和甲撑羧基化合物类	144
26. 1,2(邻)-二酮类和醌类	149
27. 醛类	151
28. α , β -不饱和及芳族醛类	157
29. 邻-羧醛类和邻-羧酮类	158
30. 甲撑酮类	159
31. 腈类和氰尿酸类	161
32. 硫酮类和硫醇类	164
33. 氧肟酸盐类	167
34. 肟原酸盐类	168
35. 羧酸类及其衍生物	169
36. 脂族羧酸的酯类	171
37. 1,2-二羧酸类	172
38. 脂族和芳族多羧酸类与芳烷基-羧酸类	174
39. 酰基化合物, 芳氨基甲酸酯类及-芳基原类	175
40. 烷基及芳基酯酸酯类	176
41. 磺酸类、亚磺酸类、磺酰胺类、砷类	176
42. 氨基磺酸类	180
43. 肟酸类	180
44. 腈酸类	180
45. 砷类	181
46. 脂族胺类和芳族胺类	182
47. β -羟基乙胺类	193
48. 环状胺类	194
49. α -氨基羧酸类	197
50. 氨基(羧、磺、亚胺)酸类	199
51. 芳族杂环碱类的 α -羧酸类	200
52. 酰胺类和酰亚胺类	201
53. 芳族酰胺和磺酸的酰胺类	202
54. 酰替苯胺类	203
55. 肟基化合物类	204
56. 腈类	206
(a) 脂族及芳族腈类	206
(b) 芳基腈类	207
57. 苯腈衍生物类	208
58. 羧酸的腈腈类	209
59. 活性 $>C=O$ 及 $-NH_2$ 基团	212
60. 芳族叔环碱类	213
61. 烯丙基化合物类	215
62. 丙烯基化合物类	217
63. 次硫酸盐化合物类	218
64. 伯卤代烷基	219

65. 多卤化合物类	220
66. 7-脱氧固醇类	221
67. 非羧酸的烷基酯类	222
68. 乙醇衍生物	222
69. 乙烯基化合物类	223
70. 苯氧基化合物类	223
参考文献	224

第五章 个别有机化合物的鉴定法 229

总论	229
1. 乙炔	230
2. 苯	232
3. 萘和菲	232
4. 菲醌	234
5. 一氧化碳	234
6. 氛	235
7. 甲醛	236
8. 乙醛	238
9. 氯仿和溴仿	239
10. 溴仿	239
11. 氯醛和溴醛	240
12. 六甲撑四胺(乌洛托品, 六胺)	241
13. 甲醇	242
14. 乙醇	243
15. 环己醇和环己酮	243
16. 硝基甲烷	244
17. 硝基乙烷	245
18. 对-硝基苯胺	246
19. 二硝基苯类	247
20. 腈撑苯	247
21. 氯氰酸	247
22. 甲酸	249
23. 醋酸	250
24. 一氯醋酸	251
25. 二氯醋酸	252
26. 三氯(溴)醋酸	253
27. 苯氧基醋酸类	253
28. 氨基醋酸(甘氨酸)	254
29. α -氨基丙酸(α -丙氨酸)	254
30. 乙醇酸	255
31. 乳酸	256
32. 甘油酸	257
33. 丙酮酸	257
34. 乙醛酸	257
35. 草酸	259
36. 琥珀酸	261

37. 苹果酸	262	81. 琥珀酰亚胺	294
38. 酒石酸	262	82. 溴替(氯替)琥珀酰亚胺	295
39. 檸檬酸	263	83. 胆碱	295
40. 粘酸	264	84. 乙(撑)二胺和丙二胺	296
41. 乙(撑)二胺甲磺酸盐	265	85. 苯肼	296
42. 水杨酸(与水杨酸酯)	266	86. α -萘胺	297
43. 尿酸	267	87. 酪氨酸(3-对-羟基苯丙氨酸)	297
44. 肉桂酸	268	88. 阮类	298
45. 苯胺磺酸和苯磺酰胺类	268	89. 吡啶和 β (γ)-皮考琳 [β (γ -) 甲基吡啶)]	299
46. 苯磺酰胺和 α -萘磺酰胺类	269	90. 唑啉和异唑啉	300
47. 苯磺酸	269	91. 对-苯二胺	301
48. 苯磺酸	269	92. 对-二甲胺基苯胺	302
49. 玫杂酸	270	93. 邻-苯二胺	303
50. 葱醌磺酸类	270	94. 光气	304
51. 磺基水杨酸	271	95. 尿	304
52. α -萘磺酸	272	96. 硫脲和衍生物	306
53. 巴比土酸(丙二酰脲)	272	97. 胍	307
54. 仲亚酸(草酰脲)	273	98. 双胍酸(氨基胍)	307
55. 抗坏血酸(维生素C)	273	99. 双胍	308
56. 水杨醛(邻-羟基苯(甲)醛)	276	100. 二硫化碳	308
57. 水杨醇	277	101. 席黄碱	310
58. 石炭酸和甲酚类	278	102. 肾上腺素	311
59. 邻-和对-硝基苯酚	278	103. 胡椒碱	312
60. 邻-氨基(苯)酚(和它的同分异构体辨别法)	279	104. 吐根碱和吐根酚碱	312
61. 对-氨基(苯)酚及其衍生物	279	105. 李可宁和奎宁	313
62. 8-羟基喹啉	280	106. 可待因	313
63. 焦儿茶酚(邻-苯二酚)	281	107. 香豆素	314
64. 间-苯二酚	282	108. 桑色素和羟基黄酮醇类	315
65. 氢醌	282	109. 乙二醛	316
66. 羟基氢醌	283	110. 双乙酰	317
67. 根皮酚(均苯三酚)	283	111. 阿尿和双阿尿	317
68. 焦棓酚(连苯三酚)	284	112. 噻吩	319
69. 丙酮	284	113. 糖醛	320
70. 异丙醇	285	114. 酶类	321
71. 甘油	285	115. 四氯-对-苯醌(氯醌)	324
72. 碳水化合物	286	116. 五氯苯酚	325
73. 己糖类	288	117. 亚硝基二苯胺	325
74. 环己六醇	289	118. 对-亚硝基二甲苯(乙基)替苯胺	326
75. 硫酸二甲酯和甲基碘	290	119. 二甲(乙)替苯胺	327
76. 草酰胺(乙二酰二胺)	290	120. 邻-和对-硝基(亚硝基)苯胺	328
77. 草酰替苯胺和苯胺羧酸	292	121. 二苯酰化过氧	328
78. 草酸的酯类	293	122. 檸檬醛	329
79. 草酸的酰胺类	293	123. 苄醛及其衍生物	330
80. 海因和尿素	294	124. 硝基甲基替苦酰胺	330

125. 六氯化-1,3,5-三硝基-对称-三嗪	331
126. 磷酸三苯酯	332
127. 三苯磷(脾、肺、肾)	332
128. 溴化(氯化)乙烯	333
129. 色氨酸	333
130. 二苯胺及其衍生物	334
131. 四氯化碳	334
132. 乙醚	335
133. 靛红	335
参考文献	337

第六章 斑点反应在检验原材料, 测定 纯度, 鉴定药物产品等方面的 应用

总论	342
1. 有机物料中酸性和碱性化合物的检 定法	343
2. 纸中矿物成份的检定法(各种滤纸的 辨别法)	343
3. 尘、土壤等中有机物质的检定法	345
4. 雕白粉的检定法	345
5. 氨基 T 的检定法(和碱金属次氯酸盐 的辨别法)	346
6. 二硫化碳、醚、有机溶剂、发动机燃 料中微量硫的检定法	346
7. 兽骨灰及染料中硫化物硫的检定法	347
8. 固体有机产品中游离硫的检定法	348
9. 苯与四氯化碳中二硫化碳的检定法	349
10. 发动机燃料、苯、氯仿等中乙醇的检 定法	349
11. 苯及甲苯中噻吩及噻吩衍生物的检 定法	349
12. 照明气中氰化氢的检定法	350
13. 肥料及土壤中氰(基)化钙和氮的检 定法	350
14. 石蜡及凡士林内高级脂肪酸的 检定法	350
15. 甲酸(甲酸盐)中醋酸(醋酸盐)的检 定法	351
16. 琥珀酐和酞酐中游离酸的试验法	352
17. 含氮和不含氮染料的辨别法	352
18. 酸性和碱性染料的辨别法	352
19. 偶氮染料的检定法	352
20. 由苯胺衍生的偶氮染料的检定法	353
21. 含硝基染料的检定法	354
22. 联苯胺染料的检定和辨别法	355

23. 对-氨基(苯)酚(萘酚)结构染料的检 定法	356
24. 蒽醌结构染料的检定法	357
25. 含-CN 基染料的检定法	358
26. 毛发染料中对-苯二胺及其氧化产物 的检定法	358
27. 对-苯二胺与对-硝基苯胺结构的染料 的检定法	359
28. 各种若丹明染料的检定法和辨别法	360
29. 含N-甲基及N-乙基染料的辨别法	362
30. 羟基三苯基甲烷染料的试验法	363
31. 二甲基乙二硫醚的检定法	363
32. 织物中铜及铜络染剂的检定法	364
33. 发动机燃料中四乙基铅或四苯基铅的 检定法	365
34. 有机液体中过氧化物的检定法	365
35. 戊醇中吡啶碱类的检定法	366
36. 氯中吡啶碱类的检定法	366
37. 一烷基替苯胺和二烷基替苯胺的 辨别法	366
38. 二甲基(乙基)替苯胺的纯度试验	366
39. 动物纤维与植物纤维的辨别法	367
40. 含胍类粘剂的检定法	367
41. 脂肪和蜡的检定法	367
42. 棉品被哺乳类的尿沾污的检定法	368
43. 皮革内草酸的检定法	368
44. 皮革内甲醛的检定法	368
45. 皮革内有机染料剂的检定和辨别法	368
46. 食品中的加入物料与不宜有的掺和物的 试验法	369
47. 环己胺基磺酸盐的检定法	370
48. 发酵醋酸与合成醋酸的辨别法	370
49. 醋中无机酸类及有机羧基酸类的 检定法	371
50. 蔬菜汁和果汁内抗坏血酸(维生素C) 的检定法	371
51. 维生素 B ₁ 的检定法	371
52. 维生素 B ₂ 的检定法	372
53. 食品、饮料及调味品等中水杨酸的 检定法	373
54. 大豆粉的试验法	373
55. 脂肪类及油类的酯(酸酐)试验法	373
56. 火药与炸药的试验法	375
57. 尿素树脂的检定法	375
58. 甲醛塑料的检定法	375

59. 甾胺樹脂的檢定法	376
60. 纖維素和纖維素衍生物的檢定法	376
61. 甲基纖維素和乙基纖維素的檢定和辨別法	377
62. 苯乙烯樹脂和苯乙烯共聚物的試驗法	377
63. 環氧樹脂的試驗法	377
64. 氯化橡膠和氯丁橡膠的辨別法	377
65. 鑑定人造纖維的試驗法	378
66. 有機磷類磷酸鹽的檢定法	380
67. 萘酚磺酸和萘胺磺酸的檢定法	381
68. 萘酚磺酸類和萘胺磺酸類的辨別法	381
69. H ⁺ -酸和 K ⁺ -酸的辨別法	383
70. 同分异构的萘酚磺酸辨別法	384
71. 分裂出甲醛的藥品制劑的試驗法	384
72. 含丹寧藥劑的檢定法	386
73. 薩羅的檢定法	386
74. 巴比七酸酯的試驗法	386
75. 安替比林的檢定法	387
76. 非那西汀的檢定法	388
77. 匹拉米酮的檢定法	388
78. 嗎啡和可待因的檢定法	388
79. 磺胺類(磺胺類藥物)的檢定法	389
80. 磺胺嘧啶的試驗法	390
81. 龍成季碱的磺胺類藥物的檢定法	391
82. “虫百杀”(Entobex)的鑑定法	391
83. 异烟肼的試驗法	391
84. 青霉素 G 盐的試驗法	392
85. 鏈霉素及二氫化鏈霉素的試驗法	393
86. 氯霉素的檢定法	394
87. 氨基非林及优非林的檢定法	395
88. 藥品制劑中噻嗪的檢定法	395
89. 碳酸愈疮木醇的檢定法	396
90. 含二甲胺乙基的对抗性和麻醉性藥物的試驗法	396
91. 8-羥基噻唑化合物的檢定法	397
92. 可被氧化成鞣酸的植物質的檢定法	397
93. 水楊武(白楊素)的檢定法	397
94. 繡綫菊武的檢定法	398
95. 植物質中香豆素的檢定法	398
96. 含銻藥劑的檢定法	398
97. 含砷藥劑的檢定法	399

98. 含銻藥品的檢定法	400
99. 汞制劑的檢定法	400
100. 氧化汞及氧氧化汞的辨別法	400
101. 含銻藥劑的檢定法	401
102. 含汞藥劑的檢定法	401
103. 馬尿冉的檢定法	401
104. 作杀虫利用的磷酸烷基酯的檢定法	402
105. 作潤滑利用的碱金屬烷基硫酸鹽的試驗法	402
106. 巴比土酸和硫代巴比土酸的辨別法	403
107. 对-和邻-氯硝基苯的辨別法	403
108. 具有乙(撑)二醇結構的溶劑及產品的檢定法	403
109. 1, 5-二異氰酸苯的檢定法	404
110. 低沸点的脂族卤代烴類的檢定法	404
111. 氯仿和四氯化碳的辨別法	404
参考文献	405

点滴試驗所得到的鑑定限度摘要表

附录 有机化合物显色反应的理論基础

直接显示的显色反应

- 1) 利用波长約在 200~1000 毫微米範圍內具有特性吸收作用的物質
- 2) 形成分子化合物的物質
- 3) 由有机离子显示的显色反应
- 4) 和存在于待測定化合物中特性原子团有关的显色反应
- 5) 螯合絡合物的显色反应
- 6) 基于和金属阳离子加成結合而显示的显色反应
- 7) 由氧化-还原作用而显示的显色反应

經过初步簡單化学处理后再显示的显色反应

从待測定的物質合成有色化合物

- 1) 形成有色衍生物
- 2) 縮合以及其它作用形成有色化合物

参考文献

汉英名詞对照索引

第一章

有机点滴試驗分析的发展、现状和展望

最早的点滴試驗，系用于檢定一种有机化合物，所以从形式的先后次序看来，点滴試驗分析用于有机領域，实先于无机領域。远在 1859 年，休古·希夫(Hugo Schiff)氏报道：将尿酸的水溶液一滴，滴在曾用碳酸銀浸透过的滤紙上，可以檢定尿酸。銀沉淀后的粉細金屬，会产生一种由灰色到黑色的斑点，很突出地显露在白色的滤紙上。这个試驗說明了滤紙上斑点反应的基本实用性，且由于实际的嘗試，希夫氏更指出，这个操作方法可以达到高度的灵敏性。这在化学分析的当时情况來說，确是一件不平凡的发现。这与弗里德里希·休拜恩(Friedrich Schönbein)和弗里德里希·果佩耳斯罗德(Friedrich Goppeisroeder)二氏所作的初期經典研究相符；二氏在其所著的“毛細分析法(Capillary analysis)”一书中指出，有机及无机化合物的液体与溶液，在滤紙上扩散后，可有少量溶解物质局部固定在滤紙上，这是在分析上具有重大的意义的。这三位先驅者所发表的著作，显然已将近代点滴試驗分析中最广泛使用的效应，包罗在內。因此我們不禁要問：为什么人們久未注意到，将滤紙上的斑点反应，引用于无机点滴試驗分析，然后再引用于有机点滴試驗分析，而直到多么晚的一日(1920 年左右)呢？关于这一問題的正确回答，可由无机物质的点滴試驗檢定史得到启示。首先，点滴試驗适用的化学反应，不仅是要求能对少量，往往还要求能对微量某一物质有反应的，且在許多場合，即使有他种物质共同存在时，也还是能够作出檢定的。这类反应，当无机試剂在无机分析中还占着优势时，确是很不多見。这种情况，一直没有改变，直至有机試剂誕生，特别是那些能给出显色反应产物的有机試剂問世之后，才有可能找出許多灵敏而又明确的檢定与測定方法。鏷-二甲基乙二脲反应被 L·休加也夫(L. Tschugaeff)(1905)与 O·布朗克(O. Brunck)(1914)二氏引用到定性和定量无机分析中，是这种类型进展的經典先例；虽在这以前，曾有 P·卡森紐夫(P. Cazeneuve)、G·德尼格(G. Denigès)和 M·伊萊因斯基(M. Illinsky)三氏提到过采用有机試剂的有效显色反应。因此，作者在斑点反应方面最早期所作的努力，特别是指向有机試剂与休拜恩-果佩耳斯罗德二氏毛細分析两相结合的优越性出发的。作者发现，待試溶液与試剂溶液如在滤紙上合在一起，就有显色反应的产物，固定在滤紙的表面上，且在被水潤湿的圓圈内产生斑点或环圈，这样就能明晰地作出檢定。又將待試物的水溶液一滴，滴在干的試紙上，也同样会有水的圓圈出現，指出了化学反应的产物，将会从反应发生的場所分离出来，而固定于試紙的表面上。这种随着滤紙上斑点反应而来的局部聚集現象，由于它能增进显色反应产物的辨认，因而具有重大的意义。可是，这类使用无机与有机試剂的点滴試驗，显然只限于既不需要强烈加热或蒸发的反应，也不属于强碱或强酸反应的范围。当发现待試溶液的液滴和試剂溶液的液滴，可以在非多孔性表面上(滴試板、表面皿、微量試管等)合并滴試，那里是再不必施加这些限制的，那末点滴試驗分析的操作手續，就已得到了很有用的扩充。这种对无机点滴試驗分析发展上具有决定意义的推动力，虽已自然地存在，但当时人們仍抱有保守思想，宁愿限用某些反应和某些进行反应的方式，这就成为一种障碍

了。無論如何，唯一的目的應該是發現和運用一切可能性，以使点滴反應能夠達到最高的灵敏度與正確性。点滴試驗分析方面具有同等重要意義的，就是適當重視這些目標，這樣可以大大地擴充化學反應在分析上應用的方式，因而導致長足的進步。這些可能性，包括：廣泛利用有機化合物作為沉淀劑、顯色劑與隱蔽劑；利用催化反應與誘導反應；高溫下固態物體的反應，在氣相中和適當固態或溶解的反應參加物相接觸的反應；產生螢光產物或熄滅螢光的反應；界面效應（吸附、毛細現象、浮選）。最後（但不是至少），應該適當地考慮到，反應條件對反應過程及反應產物物理性質所引起的巨大影響。如用簡單而為眾所公認的術語來說：点滴試驗中的條件運用，在許多場合中，是可以顯著地提高反應灵敏度與選擇性的。經驗指出，无机点滴試驗分析，實為特效性、選擇性、灵敏度反應實用的突出園地，而以迅速解決定性微量分析問題為其目標。

斑點反應，能顯示出至少 $0.001 \sim 10$ 微克 ($\gamma = 7 \sim 10 \mu\text{g}$) 的試料（固體，或在溶液液滴中）。就提供檢驗的溶液來說，所謂低“檢定限度”或“鑑定限度”等術語，實和所謂高稀釋度或低濃度的涵義相當。如果這些檢定限度或鑑定限度是可用点滴試驗來達到的，那末稱為微量試驗，也很恰當^①。顯然，對較不灵敏的斑點反應，只有用較大量的試料才会有反應。總的來說，只有那些能夠適用於微量分析或至少半微量分析問題的斑點反應，才為合用。而根據實驗所測出的鑑定限度及限制濃度，乃是評審這些斑點反應的指導準則。

点滴試驗分析在研究或實用上，引起了一個極重要的先決問題，就是什麼將會決定它的操作手續的特效性、選擇性和灵敏度。也就是說，什麼因素將會在正反兩個方向上影響到這些特性？這個問題的科學處理，對於定性及定量分析的一切操作法都有根本重要的意義，構成了“特效性、選擇性和灵敏度反應的化學”。這個實驗化學領域，包括着分析化學對其它化學方面許多關係的思考，而点滴試驗分析所提供的恰切研究，已引起化學家們注意到這個領域的重要性^②。

關於這一方面，可以回憶到，在探索有機試劑和研究它們的活性中，結果分離出一些新的絡合有機金屬化合物，因而豐富並深入了配位化合物化學。在評價催化反應和誘導反應的微量分析重要性中，也導致發現和運用一些新的附屬效應，現已成為物理化學研究的專題，像這樣的分析化學研究，都可給化學其它領域提供重要的材料。

无机点滴試驗分析有方向的進展，雖以較快的速度取得，但它的系統發展仍是漸進的，並且著實經過一段時間，才使它在半微量和微量定性分析中的效用受到廣泛的重視。因此，可以体会到，為什麼當時對於斑點反應應用於有機化合物及其所含特性基團的檢定，未予以多大的注意，而一直延至（約在 1930 年以後）无机点滴試驗的重要基礎業已奠定，而且進一步發展的基本條件也已被認識到的時候呢。現在有機定性分析可以應用成功的斑點反應，已有足夠多的數目，足以說明採用“有機点滴試驗分析”這一名稱的正確性，而最近六年來所取得的一切經驗和進展，更可指出這個園地正有待於深耕和擴展。

① 就數量與灵敏度（鑑定限度）來說，許多斑點反應和經典定性微量分析的晶體沉淀相等，而在大多數場合，它的濃度與灵敏度（稀釋程度）實超過之。但查格魯撒克邀請國家，往往都利用斑點反應的鑑定法為半微量試驗法。這個顯然不正確的命名，事實上起源於多年來將微量分析與微量操作兩個名詞等同起來。可是定性微量分析的目標，不管使用哪種技術，都是鑑定或檢定極少量的物質。恰是這一點，斑點反應已能對它作出有力的說明。可對照第一卷第一章有關這點的各部分。

② 參閱 F. Feigl: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, New York, 1940; F. Feigl, Research, 4(1950)550。

有机点滴試驗，同样也爭取达到微量分析的目标。所以必須將所有的可能性都加以探索，以使某一試驗的特效性、選擇性与灵敏性，都可以达到最高程度。关于这点，不可忘記，在論到有机化合物时，其分析的目标与化学反应在分析上的利用，应从不同于那些对无机化合物适用的观点出发来进行考虑。在无机定性分析中，目的在于檢定金属与非金属元素；这在实际上往往是化学的方法可以做到的。而在有机定性分析中则与此不同，这里的元素檢定，仅有定向的价值，因为有机定性分析的重要目标，是某一化合物的檢定或有机化合物内特性基团的鉴定，而它們的元素組成通常是已知的。化学方法在超出一定范围以外，对解决这两个問題都不能作出帮助，尤其是前一問題。其理由不仅在于有机化合物的数目龐大及其结构的多种多样。而其决定性的因素为：許多有机化合物的化学变化，是在分析工作所不能实现的条件下发生的，并且遇到同样的反应类型，也远比无机离子的为多。因此，在有机化合物的試驗法中所遇到的特效性与選擇性，就比在无机鉴定法中要少得多，而分离的方法，諸如分組沉淀或分組溶解的形式，用于无机定性的系統规划固可成功地生效，而在有机定性分析里却很少采用或竟不采用。有机物质的大多数試驗法視化学反应中某些基团的参与而定；除却許多重要基团并无活性以外，必須記住的，就是基团的檢定，不过对于一个有机化合物分子的某一区域給予报道而已。所以用純粹的化学試驗法来对个别化合物作出可靠的鉴定是不常用的。一般必須再行求助于那些根据于測定与有机分子结构及其大小有关物性的物理方法。所以也牽涉到試料的聚集状态。化学試驗尽管有这些限制，但它在有机定性分析里，仍頗具实用性的重要性。分析方法易于解决的問題，很少牽涉到完全未知的試料或人工混合物。有关試料的来源、制备方法、拟定用途等以及顏色、聚集状态等等所可得到的报道，对于檢驗所应采取的方向，几乎都会露出可寻的线索。往往分析者所接受的要求，并非檢定某一化合物，只不过要求找出某一类化合物中某些成員是否存在而已。为了后一目的，往往只須証实某一基团，甚至某些元素的存在，即已足够。所以化学方法对于研究有机物料时所遇到的許多問題，每能大大地帮助解决。因此，必須努力将所有对分析可作出宝贵帮助的有机化合物反应，进行发掘和运用。

如上所述，无机定性分析的目标和問題，是与有机定性分析不同的。且这两个領域在反应介质和反应方式方面，也不相同。对无机化合物适用的分析反应，几乎毫无例外地全是涉及水溶液内的离子反应，而純粹有机化合物却不如此。水溶的有机酸类、碱类和盐类，及其相应的反应离子虽是有的，但大多数有机化合物都是属于疏水性的非离子化基团，而且水介质在它們的反应中，并不起着主要的作用，像在无机分析中那样。許多有机化合物，仅当溶解于有机液体中、在气相中、熔体中和非均匀体系中时发生反应。一般地，这些反应比水溶液内的离子反应，进行的慢得多而又不完全，且每有副反应伴随发生。尽管有这些困难，有机化合物于水不存在时的分子反应，却值得多加注意，因为此类反应在遇到水溶液缺乏反应性时，竟可作为一个完全滿意的代替者。

在分析目标上可以使用的有机化合物反应，比之在制备化学上可以广泛使用的为数仍是少得多。但是已知的許多有机化合物与其所含基团檢定的操作手續，却可以直接地，或作适当的修改增补，即可应用于有机点滴試驗分析。应予指出，滴試一般所用特殊操作技术的重要性，不应給以过高的估价。用溶液液滴的操作，肯定仍是点滴試驗分析中一个极主要的部分，并且从表面上看来，这还是它的最为特色的特点。可是，点滴試驗的发展，旨在为此技术求适当的課題，不仅在于它的技术特殊。这将会促使人們去考虑那些已知的有机化合物反

应,并探索适用于检定或鉴定有机化合物的新反应。“特效性、选择性、灵敏性反应的化学”,在这方面可以作出卓越的贡献,因此,对其中一切事实与发现应该加以注意。

有机点滴试验分析,可以分三个各具明确目标的标题来讨论。本书将按照它们的重要性,分章一一专论。这三个标题是:

- 1) 非金属和金属元素的鉴定或检定;灼烧与燃烧的性行;碱性或酸性的证实;有机化合物的可能氧化-还原功能;脂族与芳族化合物的辨别;对活性或非活性溶剂作用的研究。
- 2) 有机化合物分子内所含某些活性基团(即所谓官能团)的鉴定或检定。
- 3) 个别有机化合物的鉴定或检定。

解决标题1)中所举的问题,涉及“初步试验”的运用,在许多恰当的操作手續中,都存在着和无机试验的密切关系。例如,试验有机化合物中以及有机酸与碱形成的盐中所含的金属元素或非金属元素,首先就需要用湿法或干法将试样破裂,继而借用无机点滴试验分析中的适当方法,对相应分解产物进行鉴定。在检验有机化合物可能具有的酸碱特性时,或检验它们在氧化还原反应中可能具有作为主要参加物的能力时,也需要作同样处理。如我们对现有的初步试验法要求有所改进,或发展新的初步试验法,其从无机点滴试验分析方面所得到的经验,也同样很有价值。可是初步试验中也会发现一些问题,还需要运用那些根据有机参加物的性行和相互作用而设计的操作手續,以求得解决。例如第三章中所要讨论的热解,热水解,热氨解以及氧化还原作用试验和芳族化合物试验等都是。

初步试验消耗材料与时间甚少,但对以后应当进行的试验,却可提供重要的线索,使它在化验有机物料时,成为极有价值的辅助工作。可是,有机定性分析的真正范围,亦即有机点滴试验分析的真正范围,本来就是检定有机化合物内某些基团及鉴定或检定个别化合物。解决这些问题的化学操作手續,毫无例外地是根据于有机化合物投入化学反应时,不是整个的个体,而是通过某些基团的作用。这些反应的利用有两种方式:(1)如果存在着的基团发生反应后会形成加成化合物、盐类、缩合产物、氧化产物或还原产物等等,并可从这些产物的颜色、溶解度等来鉴定出原始试料或其所含的基团,这种试验就可称为“直接试验”。(2)“间接试验”却与这不同,它是利用某些基团的反应来形成一些化合物,然后再利用生成盐类及缩合作用等方法,来对这些化合物进行鉴定。间接试验常常涉及利用有机制备化学中所常用的操作,如有机化合物的降解、合成与转变等。

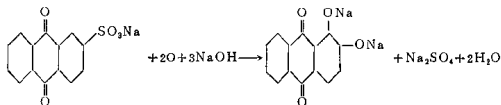
毋须强调的是,点滴试验分析适用的任何直接或间接试验法,必须具有令人满意的灵敏度与可靠性,并且必须符合于物料用量在微克到毫克之间,而可满意地快速进行的要求。尤其重要的是间接试验所需的制备操作,必须要求不用精密仪器与不至损失物料而能完成的。因此,在有机点滴试验分析中,往往需要抛弃利用那些以常量规模进行才能达到目标的反应。确像在无机点滴试验分析中一样,决不能认为直接采用常量分析方法是当然的事。反之,常量规模采用滴试方法虽非常可能,但往往较有可能得多。点滴试验分析方法的特殊地位,不仅根据于特别技术,而超乎一切之上的,应以接受特效性、选择性与灵敏性作为其首要的分析目标。

直接试验既不须负担附加操作,而在间接试验中往往要牵涉到不可避免的物料损失,因此在论到直接试验与间接试验的分析功效时,似乎自然会假定,直接试验既是执行得较快,也就会较为灵敏。另一方面,间接试验正由于有附加步骤,可以逆料其灵敏度将较差,而其特效性或选择性却较大。可是,一切经验指出,这些假定,就灵敏度来说,都是不可靠的概

定水楊醛和那些能裂解出胼的化合物(例如酸类的酰肼)。就特效性、选择性、灵敏性反应的化学中有关有机试剂内某些基团活性方面的经验而予以考虑,则利用胼的缩合反应,更可跨进一步。按照基团作用的概念,可以预期,和水楊醛含有同样官能团的一切邻-羟醛类与邻-羟酮类,也必都能和胼缩合,而产生螢光醛肼(甲酮肼)。事实上一切确是如此;其中大多数螢光的色彩也是相同,而这点点滴试验反应的灵敏性,又复如此令人满意,那就有可能为邻-羟醛类与邻-羟酮类,发展出一种甚至连它們极复杂的成员也能使用有效的通用灵敏试验法了。

从湿法无机-有机反应在分析上的双重利用这一见解出发,更可跨前一步,在制备有机试剂的工作中,预期有可能为制备手續中所涉及的各种有机化合物,得出一种试验法。换言之,研究中的试样,必使经受該有机试剂的制备条件,然后利用无机离子轉来鉴定这种有机试剂。这里对于旨在发现供无机离子用的有机试剂那种分析研究,又发生显明的密切关系了。自然,制备手續用于分析,不应限于有机试剂的制备,也不应限于利用无机离子对它們作出檢定;其目标必須更要普遍一些。无论何时,一个合成过程或制备过程的主要产物,可以利用一个适当的无机或有机试剂作出檢定的,或无论何时,这个产物可以利用它本身的顏色、螢光、溶解度等特性,作出鉴定的,那时分析利用的可能性即已存在。更有进者,不要忘记,在有些場合中,一种特性副产物一被檢出,即可作为制备过程中已有某一有机参与物存在的直接或间接証明。显然这些情况,需要認識到制备手續应以化学計量反应为基础。某一有机产物的得率,很明显地不是主要的因素,而操作手續在分析上能否适用,倒是只要看合成或制备手續中,某些产物是否以适当的速率来形成,与产物的数量是否足够超过其直接或间接可能作出檢定的鉴定限度即可。在这样一些事例中,低的得率不会招致不良影响,仍可呈现一些饶有意味的情况,不仅要考虑到用湿法进行反应时,而且要考虑到用熔融法和煅結法进行反应时。

首先,可以预期,小規模进行的制备操作手續,仍能产生足够的希望产物,而可能利用直接試驗、或常量、半微量及微量試驗来作出檢定。一个优越的例子,載在茜素經典制法的专著中(Graebe, Liebermann, Perkin, 1869),說明了分析用途上值得用少量物料进行合成以用于分析目的。在这个操作手續里,蒽醌-2-磺酸于有氧化性酸类的碱金属盐存在时,和苛性碱共熔,其反应如下:

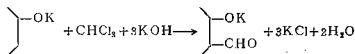


这个反应,仅仅使用0.004%无色蒽醌-2-磺酸的溶液一滴所留下的干渣,也会成功,并导致形成紫色的茜素钠。因此,通过这一茜素的制得,即有可能檢定出2微克的蒽醌磺酸。但不可希冀此类简单的常量→微量的转变,在一切場合,都能达到所要求的目标。遇到不可能时,不妨試行放弃固执复杂的操作指导,以贏得适合于分析技术的简化。修改的方式方法可包括有:变更反应物的濃度与数量;更換溶剂;縮短反应時間;将反应环境由液相轉为气相;在熔体中进行反应,或运用固体反应,以利用更高的反应温度等等。如果我们記得,点滴試驗分析的唯一目标,是通过一个有机化合物参与一种选择性的反应来作出檢定,则从严格操作

手續中的解放工作,就更可前进一步了。因此,詳查文献中有关某些容易檢定的化合物形成过程的报道,往往有益;換言之,有些方法,从制备方面看来,虽因得率不高,当时并无价值可言,也不妨对报道进行搜尋研究。此类方法,包括:热裂过程与化学分裂过程;基团的交换;熔融与燒結反应,等等。这些形成所需化合物的方法,如果有能进行得够快的,有能改造成化学分析技术的,即使所生成产物仅是少量,但可利用简单試驗作出可靠檢定的,則此种新的形式,比之向所习知而不足以适应上述条件的制备方法,将可在分析上得到更好的利用。

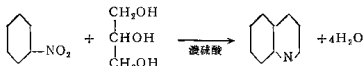
修改規常的操作手續,即使一般会招致較低的得率,但如目标仅是属于分析方面的要求,則这一缺点也大半可以克服。通常的制备手續,往往必須将中間产物分离出来,并須将最后产物进行提純。这两个步骤,都有不可避免的損失。如果試驗可在反应混合物中进行,那就毋須将中間产物进行分离,或毋須将副产物去掉;这样原始物料的这类損失就不会遇到,或毋須計較。这是往往有可能而应加以充分考虑的。

另一良好的間接試驗例子,是由于通过一个能显示灵敏反应的特性有机化合物的合成来达成的,即是利用胼与邻-羟醛类的縮合来生成發光的醛連萘。这些醛类,可借习知的賴默-提曼(Reimer-Tiemann)氏反应,从酚类(有一自由邻位的O)制得;这个反应,从1875年发見后,一直广泛地应用于有机制备化学。在这个反应的操作手續里,酚类和氯仿用濃苛性碱液加热回流良久,就有下列淨反应(net reaction)发生:



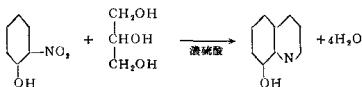
一般,賴默-提曼氏的酚类甲酰化反应产生邻-羟醛的得率不高,且这个操作手續比較繁复,故仅用少量酚而要求滿意地实现这个合成过程,似乎希望不大。可是,如将氯仿加到酚的碱溶液里,或加到一种固体的碱金屬酚盐里,而将剩余的氯仿蒸发掉,則其所产生邻-羟醛的数量,就足够利用發光醛連萘的形成来作出檢定。根据这一发見,就可能对于有一自由邻位的酚类,得到一种新的試驗法;因为这个反应,即使仅用待試酚类的溶液少至一滴,也可进行成功。新近发見,賴默-提曼氏的甲酰化反应,也可在水溶液中以惊人快速的方式发生。根据这一事实及發光水楊醛連萘的形成,就可发展成为对氯仿、溴仿、氯醛和三氯醋酸的試驗法。如前所述,这可說明二元反应的利用,并不限于直接或間接檢定离子反应或縮合反应中的任一参加物,且还有更普遍的利用。

喹啉的斯克劳普(Skraup)氏合成法(1882),人所熟知,它指出一种試驗甘油方法的可能性。这个反应,基本上可以由:



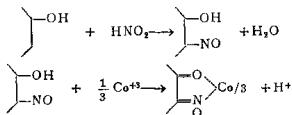
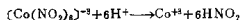
来表示;但因对于所形成的喹啉,尚沒有适当的特效試驗法,使这个反应失却作为檢定甘油方法的价值。可是,倘用邻-硝基酚来替代硝基苯,就可产生8-羟基喹啉:

① 自由邻位,英文为“free ortho-position”,意指邻位未被其它基团占据,书中譯文,照此解釋。以后如有遇到如“自由位次”等一类术语,准此。——譯者注



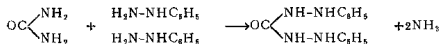
这个产物〔喹星(8-羟基喹啉)〕广泛地用作许多无色金属离子的沉淀剂，来产生淡黄色的内络盐，在大多数例子中，它们会在紫外光下发出一种强烈的黄-绿色荧光。如所预期，这个由微量的斯克劳普氏合成所产生的8-羟基喹啉，可通过荧光8-羟基喹啉内络盐的产生来作出检定。这一试验很灵敏，致使至少一滴的甘油稀溶液如与邻-硝基苯酚和浓硫酸共同加热，也可显示出8-羟基喹啉的形成。在8-羟基喹啉经过这样合成后，如将反应混合物使成碱性，并加入镁盐或铝盐，就可得到荧光的金属8-羟基喹啉内络盐。但也应注意到，8-羟基喹啉不仅由于它和 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 及 Al^{+3} 离子反应而产生荧光的盐类，且在它和这些金属的固态氢氧化物或氧化物两相接触而被吸附时，也会得到同样的荧光效应，一如式纯(按即其纯度如其化学式所代表的)8-羟基喹啉内络盐所显示者。8-羟基喹啉的衍生物，包括它的水溶磺酸在内，其功用并非阳离子沉淀剂，但同时也可被化学吸附而产生荧光体系。这些吸附效应可适用于灵敏的点滴反应来检定8-羟基喹啉及其衍生物。它们与邻-羟醛的荧光醛速氮相似，证明了荧光效应，决定于有机化合物内某些基团的存在及其活性，因而可用来检定这些基团。

1885年，伊莱因斯基-克诺尔(Ilinsky-Knorre)二人曾用1-亚硝基-2-萘酚检定出钴，并由此发展成为试验酚类的一个灵敏方法；在其中发现一个显著的例子，说明了一种有机试剂的制法，可用来检定合成过程中的一个参加物。这个灵敏试验的根据，是产生一个红棕色钴(Ⅲ)的螯形化合物；而另一和有机化合物内官能团的活性相符合的事实，即是其它邻-亚硝化酚类的作用，都和此亚硝基萘酚相似。这些螯形化合物，可由含有自由邻位的酚类和亚硝酸根络高钴酸钠的醋酸溶液加热直接形成。下列连续反应可在反应混合物中发生：



这个操作手续，也能成功地适用于结构复杂的酚类，它代表着一种合成法是在反应产物用的试剂存在下进行的。这是一件根本重要的事，并已成为本书所载其它试验的模式。

一个有趣的例子，是新金纳(Skinner)与留黑曼(Ruhemann)二人，曾于1881年，通过苯胍与尿的缩合，合成了二苯卡巴胍，由此得出一些试验法：



在无机定性分析里，二苯卡巴胍由于能和好几种金属离子生成有色的内络盐，故可用作一种极灵敏的试剂。二苯卡巴胍络镍，系用镍盐的中性溶液与氨溶液制得，这个紫色的盐，不溶于水，却易溶于醚、氯仿等。于是这个缩合反应的发生，就可通过这个高度有色盐的形成而易于表明。因此，这里就有了检定尿或苯胍的可能性。如用不对称的一烷基胍与一芳基胍以代