

氯化苦定性反应的研究

李炳鲁 王世臣* 罗颜美* 刘永岭* 侯德喜*

刘传霞* 江锦明* 吴 斌* 赵桂枝* 黄志俊*

氯化苦 (CCl_3NO_2), 其化学名为三氯硝基甲烷, 是粮仓中的一种熏蒸杀虫剂。我国已大量生产, 应用很广, 效果良好。本文的研究目的在于研究探讨氯化苦的定性反应, 以供在含有常量、微量或超微量的氯化苦时, 作化学鉴别之用。根据上述的目的要求, 我们进行了一点工作, 现在叙述如下。

氯化苦的定性反应, 在文献中曾有报导。采用过的方法有二甲基苯胺法^[1]、溴酚—氢氧化钠—硫酸法^[2]、对二甲氨基苯甲醛—二苯胺法^[3]、还原成亚硝酸或亚硝酸盐法^[4]等。但是关于系统地综合比较、灵敏度的研究探讨, 在结合氯化苦的常量、微量或超微量的存在情况下进行鉴别方面, 尚感不足。尤其是从多、快、好、省的原则出发考虑方面, 比较起来, 也感欠缺。为此, 我们除了进行一些已有的定性方法研究以外, 同时选用了一些新的方法进行探讨。

实验部分

1. 氯化苦标准溶液的配制:

取氯化苦, 用乙醇 (95%) 稀释配成下列不同浓度的溶液:

- (1) 1:100
- (2) 1:1000
- (3) 1:10000
- (4) 1:50000
- (5) 1:100000
- (6) 1:200000

关于安全操作问题, 由于氯化苦毒性很大, 在配制时必须预先采取必要的安全防护措施。工作人员事先戴上防护眼镜及用重碳酸钠 (5%) 溶液处理过的口罩 (口罩共分三层, 经化学处理过的一层纱布放在中间), 并须在取样时, 操作迅速, 以防中毒。

2. 滴管的标化:

* 1959年专修科三年級专题作业学生。

由于所取标准溶液的量很少，所以预先必须将滴管加以标化，算出每滴相当于各该标准溶液的毫升数。实验时，即用标化过的滴管，滴加一定量的标准溶液。除试管反应，用吸量管量取外，其它的磁板反应及微晶反应均用滴管取样。标化结果如下：

磁板反应所用滴管：70滴相当于1 ml (95%乙醇)

微晶反应所用滴管：51滴相当于1 ml (95%乙醇)

所有反应均作了空白试验对照。实验方法及结果见下列二表：

氯化苦的定性反应表 (I)

編 号		样品溶液浓度(√/√)		1:100	1:1000	1:10000	1:50000	1:100000	1:200000
		試 剂	样品溶液量						
1	浓硫酸，对二甲氨基 苯甲醛及二苯胺	2ml	深桔黃色 (20")	桔黃色 (1'30")	桔 黃 色 (2)	桔黃色 (3'30")	灵敏度 33微克 桔黃色 (10)		
2	10% H ₂ SO ₄ 5滴, 10% NaOH 2ml, 及 KI 淀粉 溶液	1ml	深蓝色	深蓝色	藍 色	藍 色	灵敏度 16.5微克 淡蓝色		
3	二甲基苯胺 2 滴加热 至沸	1ml		灵敏度 1.65毫克 黃色					
4	二甲基苯胺 1 滴加热 至沸	1ml		同 上					
5	KI 淀粉試紙，加热	1ml			灵 敏 度 0.165毫克 藍 色				
6	5% 間苯二酚及 10% NaOH 各 5 滴，再加 10% H ₂ SO ₄ 酸化	1ml	酒紅色	紅 色	紅 色		灵敏度 16.5微克 粉紅色		
7	二苯胺及間苯二酚各 5 滴，再加浓 H ₂ SO ₄ 10 滴	1ml			紫 紅 色		灵敏度 16.5微克 黃 色		
8	間苯三酚(10%) 2 滴， 10% NaOH 及 10% H ₂ SO ₄ 各 5 滴	1ml			灵 敏 度 0.165毫克 金黃色				
9	10% NaOH 5 滴，30% 酚 5 滴，加热至沸	1ml	灵敏度 16.5毫克 黃 色						
10	磷位-2,2' 甲基联苯 胺及 5% 間苯二酚各 5 滴，浓 H ₂ SO ₄ 10 滴	1ml			灵 敏 度 0.165毫克 紅 色				
11	二苯胺及 5% 間苯二 酚各 3 滴，浓 H ₂ SO ₄ 8 滴	1ml	紅棕色	棕 色	淡 橙 色		灵敏度 微淡橙色 8.25微克 微淡粉色		

12	α -萘胺及5%間苯二酚各3滴10%NaOH 3滴及浓 H_2SO_4 8滴	1ml	深棕色	棕色	淡棕色		微淡橙色	灵敏度 8.25微克 微粉色
13	10% H_2SO_4 5滴, 1%磷位-2,2'-甲基联苯胺5滴, 加热	1ml	灵敏度 16.5毫克 金黄色					
14	10% H_2SO_4 5 滴, 0.65% 联苯胺 2 滴	1ml		灵敏度 1.65毫克 黄色 (1:5000)				
15	浓 H_2SO_4 3滴, 試管口預先放对氨基苯磺酸及 α -萘胺潤湿滤紙	1ml	紫紅色	紫紅色	微紫紅色	微紫紅色	微粉紅色	灵敏度 8.25微克 微淡粉色
16	不加浓 H_2SO_4 余同上。 加热	1ml	紫紅色	紫紅色	微粉紅色	微粉紅色	灵敏度 16.5微克 微粉紅色	
17	浓 H_2SO_4 8滴, 管口預先放盐酸苯肼及 H_2Cl_2 处理过的試紙。 加热。	1ml	紫紅色	淡紫色	灵敏度 0.165毫克 微淡紫色			
18	磁板上加 0.5 %对氨基苯磺酸及 α -萘胺各 1 滴, 然后加試液 5 滴	5 滴	粉紅色	粉紅色	淡粉紅色		灵敏度 1.18微克 微粉色	
19	各用试剂 2 滴, 余同上。	5 滴	深粉紅色	粉紅色	淡粉色		灵敏度 1.18微克 微粉色	
20	5%間苯二酚及 α -萘胺各2滴, 浓 H_2SO_4 2 滴	5 滴	紅棕色	深棕色	灵敏度 11.8微克 橙 色			
21	先加 0.5 %对氨基苯磺酸 2 滴再 α -萘胺 2 滴	4 滴		粉紅色			灵敏度 粉紅色 0.47微克 微粉紅色	
22	同 上	2 滴		粉紅色			灵敏度 0.47微克 粉紅色	

註: 编号 1— 5为以往文献中报导的方法。

编号 6—17为本文中所研究的試管方法。

编号18—22为本文中所研究的磁板上点滴方法。

氯化苦^{*}的定性反应表 (I)
(微晶反应)

编号	试 剂	浓度及样品 溶液量	观 察 结 果
23	5 %KI 及甲醇溶液各 1 滴	1:100 2—3 滴	无色立体方晶。可与KI或KCl结晶区别。
24	2 %Na ₂ SO ₃ 溶液 1 滴	1:100 2—3 滴	无色星状结晶。
25	5 %C ₂ H ₅ ONa溶液 1 滴	1:100 2—3 滴	有NaCl的结晶生成。

讨 论

本文报导了以往文献中介绍的五种氯化苦的定性反应,并且做出了在不同浓度情况下的试验以及每种方法的灵敏度。为了进一步研究探讨氯化苦的化学性质,并加以综合比较起见,我们从以下几个方面作了一点研究工作:(1)从一元酚及多元酚类试剂以及在不同的条件下进行定性反应的探讨;(2)从多元酚类试剂配合不同的胺类试剂,在不同的条件下进行定性反应的探讨;(3)从胺类试剂及芳氨基酸考虑定性反应;(4)从显微结晶方面研究氯化苦的定性反应。

氯化苦的定性反应表(I)说明了在以往报导的五种方法当中,以第2号的反应为最灵敏,但只能达到16.5微克,低于此量,即不能检出。因此,在含有超微量的氯化苦时,就不能适应鉴别的需要。

在一元酚及多元酚试剂方面,用试管法的结果,发现在第6、第7及第9号当中,以第6号的反应,也就是利用间苯二酚的试剂,其灵敏度可达到16.5微克,低于此量时,也不能检出。

多元酚——胺类试剂的研究结果证明了第11号及第12号都能使灵敏度达到8.25微克。同时也说明了加入NaOH与否对试验结果没有影响,因此建议省去NaOH试剂,按第11号使用的试剂和方法,作鉴别之用。

关于利用胺类试剂研究氯化苦的定性反应结果与以往用二甲基苯胺试剂所得到的相同,均为1.65毫克,不适用于超微量的鉴别。

以 α -萘胺及对氨基苯磺酸为试剂的胺类——芳氨基酸型的研究结果,说明了此试剂在氯化苦的定性反应灵敏度很高,达到了8.25微克。这个反应是在浓H₂SO₄存在下进行的(第15号),如不加浓H₂SO₄,则灵敏度只能达到16.5微克。

从以上的试管反应结果看出,如果氯化苦的浓度在1:200,000时,应采用第11号、第12号或第15号的方法进行鉴别。低于此量时,可根据当时的试剂条件,灵活选用表内鉴别方法

进行操作。

磁板上的点滴反应，一般來說，比試管反应的灵敏度为高。本文研究了对氨基苯磺酸— α -萘胺法及間苯二酚— α -萘胺法。結果在前一法当中，試剂加入的次序与反应的灵敏度有关；在同时加入对氨基苯磺酸及 α -萘胺二試剂，繼加試品时，反应灵敏度为1.18微克，但先加对氨基苯磺酸試剂，再加 α -萘胺試剂及試品时，灵敏度可达0.47微克。在后一法中其灵敏度为11.8微克。因此对氨基苯磺酸— α -萘胺的磁板反应的灵敏度很高。

微晶反应在化学鑑別上同样具有实际的意义。有关氯化苦的微晶反应的研究，在以往文献上报导不多。根据氯化苦的化学性质，我們探討了三种試剂的氯化苦微晶反应，并且得到了不同的晶形，可供作氯化苦的化学鑑別。

小 結

本文探討了二十五个氯化苦的定性反应，其中的二十个反应是属于新的研究内容。我們采用了試管反应，磁板上点滴反应以及微晶反应。

在試管反应方面，第11号、第12号及第15号的方法可供在超微量氯化苦存在的情况下，作鑑別之用。在常量或微量情况下，可根据試剂的现有条件，灵活选用鑑別的方法。

磁板上点滴反应的結果，第18号、及第22号都可用作超微量的鑑別，特别是第22号方法的灵敏度更高。

微晶反应在氯化苦的鑑別上具有实际应用的意义，可配合以上的試管反应或磁板反应进行鑑別。

第2号以往报导的方法的灵敏度只能达到16.5微克。

参 考 文 献

- [1] C. A. 1937, 2311⁷
- [2] C. A. 1938, 5529⁷
- [3] C. A. 1940, 4179⁴
- [4] C. A. 1940, 7216²
- [5] C. A. 1943, 1372
- [6] 山本亮: 新农葯研究法
- [7] 汪时中編著“农葯分析”
- [8] 毛志翔編譯“工业全烟及有毒气体的分析”
- [9] 奇托維奇著, 邱国雄, 刘孟英等合譯“杀虫杀菌剂分析”
- [10] M. B. Jacobs: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards & Solvents