

有機陽離子用作分析試劑的研究 I.

碘化(N,N-二甲基)氫化吡啶鹽用作鈾的定性分析試劑*

容慶新** 王 夔

(北京醫學院化學教研組)

Miller 等^[1] 曾用氯化二甲基苯基苄基銨作鉍離子的定性分析試劑；同時也可以檢定二價鈾離子，但是靈敏度都不高(25 γ)，並且其他鉍族離子有干擾。Whitemore 等^[2] 曾以溴化四乙基銨作鉍族離子的顯微結晶反應。在酸性溶液中氯鈾酸根易與大陽離子生成沉澱，因此用一些季銨離子作沉澱劑是可能的。

Krumholz 與 Watzek^[3] 曾比較過氮雜環化合物以及它們與碘代乙烷所成的季銨鹽對鉍離子的反應靈敏度，證明季銨鹽比相應的雜環鹼類化合物的靈敏度高五十倍左右。因此，估計雜環含氮化合物的季銨鹽對檢定其他陽離子的靈敏度也會增高。再則鈾離子與氮絡合的能力很強，因此選擇以氮雜環化合物的季銨鹽來試鈾。

作者用氮雜環化合物合成一些季銨鹽。考慮到生成物的溶解度與生色因素，根據 Кульберг^[4] 的見解，利用金屬離子與氮雜環生成絡鹽以檢出該金屬離子時，所選擇的第二組份在鹵及類鹵離子中以碘和硫氰酸根為最好，碘化物的溶解度亦最低。

作者用碘甲烷分別與吡啶、氫化吡啶、喹啉、吡啶、匹拉米董、奎寧、菸鹼、辛可寧等作用而得的季銨鹽，對鈾離子的作用都好，而以氫化吡啶衍生物具有很好的試劑性能。

在水溶液中碘化(N,N-二甲基)氫化吡啶鹽與二價鈾離子作用時，視鈾量的多少生成黑或棕色沉澱，反應靈敏度是 0.2 γ (1:200,000)，紙上點滴試驗之靈敏度為 0.006 γ 干擾離子雖有鉍、汞(II)、銀(I)、鉑(IV)等，但在紙上進行點滴分析時，即使干擾離子與檢出離子比例限度相當大仍可檢出 0.02 γ 的鈾。鉑離子干擾可以用磷酸根除去，而反應靈敏度幾乎無改變。並且也試驗過在二十五個陽離子混合物中不用分離其他陽離子而在紙上作點滴分析時可以直接檢出 0.006 γ 鈾離子。

實 驗 部 分

(一)碘化(N,N-二甲基)氫化吡啶(I)的合成：在碘甲烷中滴加氫化吡啶，反應猛

* 1957 年一月二日收到。

** 現在北京大學化學系。

烈，開始有白色固體結晶生成，加入氯化吡啶待全部碘甲烷作用完全後，加入少許酒精，攪勻，過濾。所得固體用酒精重結晶，得白色結晶，在真空中乾燥。放置時結晶表面上稍帶黃色，最好貯放在棕色瓶中。此結晶溶於水，微溶於酒精中。分析所得結晶含碘 52.79%，理論量為 52.69%。

一般使用 1% 試劑(I)的水溶液。如試樣含鉑離子應使用含磷酸根的 1% 試劑溶液。(溶 1 克 I 於 100 毫升飽和的磷酸氫二鈉溶液)。

(二)碘化(N, N-二甲基)氯化吡啶與金屬離子的作用：以離子濃度為每毫升十毫克(惟 Pt(IV), Au(III), UO_2^{++} , Tl^+ 的濃度為每毫升一毫克)的下列離子*試驗該試劑與離子的作用。 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{++} , Zn^{++} , Fe^{++} , Fe^{3+} , Co^{++} , Ni^{++} , UO_2^{++} , Au^{3+} , As^{3+} , Sn^{4+} , 無反應，而下列離子有反應：

Ag^+ , Pb^{++} , Tl^+ : 淺黃色沉澱; Cu^{++} , Fe^{3+} : 棕色;
 Sb^{3+} : 黃色沉澱; Pt^{4+} : 棕色沉澱, 量少時紅色溶液;
 Hg^{++} : 黃色沉澱, 漸變紅; Pd^{++} : 黑色沉澱, 量少時淺棕色渾濁;
 Bi^{3+} : 橙紅色沉澱; Cd^{++} : 白色沉澱。

反應在點滴板上進行，其中以鉍(II)和鉑離子的反應結果為最明顯，鉑(IV)次之。測定在點滴板上檢出這三種離子的靈敏度是：

Bi^{3+} 0.1 γ (1:100,000)
 Pt^{4+} 2 γ (1:20,000)
 Pd^{++} 0.2 γ (1:200,000); 在濾紙上 0.006 γ (1:200,000)

(三)金屬離子的干擾：由於試劑分子中含有碘離子，因此，所有能生成難溶碘化物的離子以及鐵(III)等都有作用。雖然如此，在點滴板上進行分析時，在一定的濃度比例內，仍可檢出鉑離子。這些離子干擾界限濃度比例經測定如下表所列：

離子	比例限度 (Pd ⁺⁺ :Me)	檢出 Pd ⁺⁺ 的靈敏度 (在點滴板上)
Pd ⁺⁺ : Ag ⁺	1:50	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Pb ⁺⁺	1:10	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Hg ⁺⁺	1:10	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Bi ⁺⁺⁺	1:1	4 γ
Pd ⁺⁺ : Cu ⁺⁺	1:100	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Fe ⁺⁺⁺	1:100	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Tl ⁺	1:10	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Sb ⁺⁺⁺	1:100	0.4 γ
Pd ⁺⁺ : Cd ⁺⁺	1:1000	0.4 γ

* 亞汞、亞錫還原鉍(II)離子成金屬鉍，故不能同時存在，實驗中所用的鉍和鉑是 $PtCl_6^-$ 和 $PdCl_4^-$ 離子。

檢定鈮(II)時,溶液是中性或酸性都可以,但不能在鹼性或含大量氰化物,因為鈮(II)與試劑的生成物會溶解在其中。在常見的陰離子中(草酸根、亞硫酸根、醋酸根、氯酸根、硝酸根、氟、氯、溴離子、偏硼酸根、硫酸根、酒石酸根、檸檬酸根、鎢酸根、硫氰酸根、亞硝酸根、硫代硫酸根和碳酸根)當鈮的濃度很少時,只有後四者有干擾。亞鐵氰根及鐵氰根的顏色也有干擾。

(四)檢定鈮時除去鉍、汞(II)、鉑(IV)的干擾: 在點滴板上進行鈮的檢定時,應設法增加檢定鈮的干擾比例限度。

1. 除去鉑(IV)離子: 當有大量磷酸根、酒石酸根或檸檬酸根時(與鉑(IV)形成比較穩定的絡離子),試劑就不容易與鉑(IV)起作用,其中以磷酸根的效果為最好。在一滴濃度為每毫升1毫克的鉑(IV)離子溶液中,加入一滴飽和磷酸氫二鈉溶液後,再加一滴試劑即無作用;把鉑(IV)離子的量增加一倍時,也要經過五分鐘之後始見有極淺的粉紅色出現。磷酸根對試劑與鈮離子的作用影響極小,即使鈮離子濃度稀至0.005毫克/毫升時,只需在加入試劑三十秒鐘後即有淺棕色渾濁出現。這樣證明了大量磷酸根對檢出鈮(II)的靈敏度無多大影響(0.4 γ),就可能在鉑(IV)離子存在時檢出鈮(II)。如果 $\text{Pd}^{++}:\text{Pt}^{++} = 1:20$ 時,約一、二秒鐘後即見有棕色渾濁,檢出限度是 2 γ 。如果 $\text{Pd}^{++}:\text{Pt}^{++} = 1:50$ 時,加入試劑後約三分鐘則出現淺棕色渾濁,檢出限度是 4 γ 。如無鈮而只有鉑時則放置很長時間後會有極淺粉紅色出現。

2. 鉍和汞(II)的干擾: 這兩離子與試劑生成物在濃鹽酸中都能溶解,而鈮(II)與試劑的生成物却不溶。因此有鉍或汞(II)時可以用下法檢出鈮: 取試液一滴放在點滴板上,加1—2滴濃鹽酸,再加一滴試劑,如果鈮與鉍或汞(II)的比例限度在下列範圍之內,則可以看到有棕色沉澱或渾濁,否則就只看到紅色(鉍)或黃色(正汞)沉澱。

$\text{Pd}^{++}:\text{Bi}^{3+} = 1:10$ 檢出限度 16 γ

$\text{Pd}^{++}:\text{Hg}^{++} = 1:25$ 檢出限度 0.4 γ

(五)在陽離子混合物中不分離其他陽離子而直接檢出鈮——紙上點滴分析。

分析方法: 在 Whatman 1 號濾紙上滴加一滴試劑溶液(如未知物中含有銅(II)、鐵(III)時則用含磷酸根的試劑溶液),烘乾後,把試紙放在白磁板上,用毛細管吸取少量試液,將毛細管管口用力按在紙上,管中試液慢慢流出,如有鈮離子則在中心處有棕色斑點,用毛細管吸取蒸餾水同樣用力按在原處,可以使色圈擴散分離,棕色斑點則更為明顯,如果鈮(II)量很少,要等待試紙乾後就比較容易辨認。在所試的這些情況下,其他陽離子與試劑的生成物都在外圈。

下列各離子對檢出鈮(II)的結果如下:

離子	離子比例限度	靈 敏 度	
		檢 出 限 度	稀 釋 限 度
Pd ⁺⁺ :Ag ⁺	1:50	0.01 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Ag ⁺⁺	1:1000	0.01 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Pb ⁺⁺	1:100	0.01 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Hg ⁺⁺	1:10	0.02 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Bi ³⁺	1:100	0.03 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Cu ⁺⁺	1:100	0.02 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Fe ³⁺	1:100	0.03 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Tl ⁺	1:100	0.02 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Sb ³⁺	1:100	0.02 γ	1:200,000
Pd ⁺⁺ :Pt ⁴⁺ **	1:100	0.007 γ	1:200,000

* 如有大量銀離子時，先用濃鹽酸沉澱，然後再取試液試驗。

** 在紙上作色層分離時，不用磷酸根也可以避免鉍(IV)的影響，鉍(IV)與試劑在外圍形成紫紅色圈。

含 Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe³⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Mn⁺⁺, Zn⁺⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Bi³⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺, Ag⁺, Au³⁺, Tl⁺, Pt⁴⁺, Pd⁺⁺ 等二十五個陽離子的混合物中，應用上述方法可直接檢出二價鈀離子，反應靈敏度並不降低。作者採用鈀-鉍-其他二十五個陽離子按下列三個不同濃度比例：Pd⁺⁺:Pt⁴⁺:其他陽離子 = 1:25:50; 1:50:25; 1:50:50，靈敏度都是0.006 γ (1:180,000)。

取鈀(II)離子溶液(0.05毫克/毫升)用光電比色計(Dr. Lange 廠，醫藥用比色計，藍色濾光片)測定與本試劑生成的顏色強度。結果如圖1，說明它不遵循 Beer 定律，不使用作比色試劑。

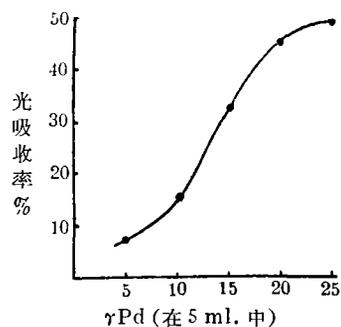


圖 1

摘 要

1. 碘化(N,N-二甲基)氮化吡啶鹽可以用作二價鈀離子的定性分析試劑，靈敏度在點滴板上為0.2 γ (1:200,000)，在紙上為0.006 γ (1:200,000)。

2. 鉍離子與試劑生成類似的棕色沉澱，但可以用加入大量的磷酸根除去其干擾。鉍和汞(II)離子與試劑生成紅色沉澱，但可以用加入濃鹽酸以消除之。Ag⁺, Pb⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe³⁺, Tl⁺, Sb³⁺的干擾比例限度及靈敏度也測定過。

3. 用點滴色層分析法，可以在包含二十五種陽離子(包括鉍，汞(II)，鉍(IV))的混合物中直接檢出0.006 γ (1:180,000)的鈀(II)離子，各離子對鈀的濃度比例界限皆為1:50。

參 考 文 獻

- [1] Maynard, Barber, and Sneed, *J. Chem. Educ.* **16**, 77 (1939); C. C. Miller and A. J. Lowe, *J. Chem. Soc.* **143**, 1263 (1940).
- [2] W. F. Whitmore and H. Schneider, *Mikrochem.* **17**, 279 (1935).
- [3] Krumholz, and Watzek, *ibid*, **19**, 55 (1935).
- [4] Л. М. Кульберг, *Успехи химии* **15**, 607 (1946).

STUDIES ON THE APPLICATIONS OF ORGANIC CATIONS AS ANALYTICAL REAGENTS I.

N, N-DIMETHYLPYPERIDINIUM IODIDE AS A REAGENT FOR PALLADOUS IONS

YUNG CH'ING-HSIN and WANG K'UEI

(Department of Chemistry, Peking Medical College)

ABSTRACT

1. N,N-Dimethylpyperidinium iodide is recommended as a reagent for palladous ions. In neutral or acidic solution, it forms a black or brown precipitate with palladous ions depending on the amount of the latter present. The sensitivity is 0.2 γ (1:200,000) on the spot plate and 0.006 γ (1:200,000) on the filter paper.

2. Pt(IV) gives a brown precipitate with the reagent similar to that of Pd(II), but by the addition of a large amount of phosphate, 2 γ of Pd(II) can be detected in the presence of Pt(IV) on the spot plate, the proportion limit being Pd: Pt=1:20.

Bi(III) and Hg(II) ions are also found to interfere with the reaction, giving a red or yellow precipitate, but they are soluble in concentrated hydrochloric acid. Thus by using concentrated hydrochloric acid to dissolve the precipitates formed, 16 γ of Pd(II) in the presence of ten times of its quantity of Bi(III) ions, and 0.4 γ of Pd(II) in the presence of twenty five times of its quantity of mercuric ions can be detected on the spot plate.

3. The proportion limit of silver, lead, cupric, ferric, thallos and antimonous ions with palladous ions are studied, and the identification limits for Pd(II) in each case are given.

4. Using spot test on filter paper, it is possible to detect 0.006 γ of Pd(II) in the presence of twenty four cations, including Bi(III), Hg(II) and Pt(IV), the proportion limits being 1:50.