

## 圓 形 紙 层 析 法 的 研 究

### III. 氯、溴、碘和硫氰酸根的分离\*

毛 志 翔

(浙江医科大学)

关于氯、溴、碘和硫氰酸根离子的紙层析法, Lederer<sup>[1]</sup> 和仲野<sup>[2]</sup>等曾有报告。本文采用后者的正丁醇-丙酮-氢氧化铵展开剂,着重研究氢氧化铵浓度改变时,对上述四离子圓形紙层析的影响,結果指出,如将其中氢氧化铵的浓度降低至仅 1/10 时,同样可以获得良好的分离。因此,不但可使工作者在操作时不受浓氨挥发时的强烈刺激,同时亦可降低氢氧化铵的消耗量,实为两利。

再者,作者找出正丁醇-二甲基甲酰胺-氢氧化铵(3:1:1)系混合液亦是此四离子圓形紙层析的适宜展开剂。

最后,作者改进硝酸银-螢光素鈉試剂的显色方法,使各离子斑点在可見光下清晰分明,便于測量。

### 实 驗 方 法

**1. 滤紙:** (1) 新华 1 号“快速”滤紙; (2) Whatman 1 号滤紙。

**2. 試液:** 各离子的鉀盐、鈉盐或铵盐溶液浓度为每毫升 3 毫克。混合液的浓度同。每次取用約 2 微升。

**3. 溶剂:** 正丁醇、氢氧化铵和丙酮均为上海产,分析純;二甲基甲酰胺(德意志民主共和国实验用純品)。

**4. 展开方法:** 与前文<sup>[3]</sup>同。

### 实 驗 結 果

#### 1. 正丁醇-丙酮-氢氧化铵 (3:13:4) 作展开剂:

采用此混合溶剂进行氯、溴、碘和硫氰酸根各离子的圓形紙层析結果,各离子間距分明,分离清晰。当氢氧化铵浓度分别为 1.5, 3, 6, 9, 12 及 15N 时,所得  $R_{f_c}$  值几为一致。指出应用此溶剂进行此四离子圓形紙层析时,并不因氢氧化铵浓度的改变而受影响。

层析時間約半小时。各离子的平均  $R_{f_c}$  值見表 1。

#### 2. 正丁醇-二甲基甲酰胺-氢氧化铵 (3:1:1) 作展开剂:

实验指出应用此混合溶剂进行氯、溴、碘和硫氰酸根离子的圓形紙层析,結果亦甚良好。各离子按  $\text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$  的同样順次分开,除前二离子稍接近外,其余間距都較寬并清晰。且如正丁醇-丙酮-氢氧化铵系溶剂,亦不因組分氢氧化铵浓度的改变

\* 一九六三年十月四日收到。修訂稿于次年四月廿一日收到。第二篇見化学学报 **30**, 412 (1964)。

表 1 正丁醇-丙酮-氨水 (3:13:4) 系展开剂的  $R_{fc}$  值 ( $20^{\circ}$ )

阴离子 展开剂 $R_{fc}$ 值			NH <sub>4</sub> OH											
			1.5N		3N		6N		9N		12N		15N	
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.46	0.44	0.48	0.46	0.49	0.49	0.48	0.46	0.49	0.46	0.50	0.48
		W	0.56	0.53	0.56	0.53	0.58	0.55	0.53	0.49	0.54	0.50	0.53	0.48
	Na <sup>+</sup>	H	0.52	0.49	0.51	0.50	0.53	0.52	0.53	0.51	0.53	0.53	0.52	0.50
Br <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.61	0.59	0.62	0.61	0.65	0.63	0.65	0.62	0.62	0.61	0.63	0.62
		W	0.68	0.64	0.67	0.63	0.68	0.67	0.67	0.63	0.69	0.64	0.68	0.62
	Na <sup>+</sup>	H	0.64	0.63	0.63	0.64	0.65	0.65	0.66	0.65	0.67	0.65	0.64	0.64
I <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.79	0.77	0.80	0.77	0.83	0.81	0.82	0.78	0.82	0.79	0.81	0.78
		W	0.82	0.78	0.81	0.78	0.82	0.80	0.82	0.78	0.82	0.77	0.83	0.76
	Na <sup>+</sup>	H	0.80	0.77	0.80	0.80	0.82	0.80	0.81	0.79	0.81	0.80	0.83	0.79
CNS <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.86	0.84	0.87	0.87	0.88	0.87	0.86	0.85	0.88	0.86	0.88	0.86
		W	0.88	0.86	0.88	0.85	0.89	0.88	0.87	0.86	0.87	0.84	0.89	0.84
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H	0.88	0.86	0.89	0.88	0.86	0.86	0.86	0.85	0.86	0.86	0.87	0.86

A—单独离子溶液。 B—混合离子溶液。 H—新华 1 号“快速”滤纸。 W—Whatman 1 号滤纸。

表 2 正丁醇-二甲基甲酰胺-氨水 (3:1:1) 系展开剂的  $R_{fc}$  值 ( $22^{\circ}$ )

阴离子 展开剂 $R_{fc}$ 值			NH <sub>4</sub> OH											
			1.5N		3N		6N		9N		12N		15N	
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.51	0.46	0.52	0.48	0.48	0.43	0.45	0.41	0.46	0.42	0.44	0.40
		W	0.48	0.42	0.47	0.44	0.50	0.48	0.44	0.42	0.43	0.39	0.44	0.40
	Na <sup>+</sup>	H	0.48	0.46	0.48	0.47	0.48	0.44	0.45	0.42	0.44	0.41	0.42	0.40
Br <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.61	0.59	0.62	0.60	0.57	0.54	0.56	0.54	0.57	0.52	0.54	0.52
		W	0.60	0.54	0.60	0.56	0.60	0.60	0.61	0.56	0.55	0.50	0.54	0.50
	Na <sup>+</sup>	H	0.56	0.56	0.60	0.59	0.57	0.55	0.54	0.53	0.56	0.53	0.54	0.52
I <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.75	0.72	0.75	0.73	0.74	0.69	0.72	0.69	0.75	0.70	0.70	0.68
		W	0.72	0.68	0.74	0.71	0.76	0.74	0.74	0.70	0.70	0.65	0.68	0.66
	Na <sup>+</sup>	H	0.71	0.69	0.74	0.70	0.71	0.68	0.71	0.68	0.72	0.68	0.70	0.67
CNS <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	H	0.82	0.81	0.80	0.79	0.81	0.78	0.79	0.77	0.81	0.80	0.78	0.77
		W	0.80	0.79	0.82	0.80	0.80	0.78	0.82	0.80	0.79	0.74	0.78	0.74
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H	0.77	0.76	0.75	0.78	0.76	0.75	0.76	0.75	0.76	0.76	0.74	0.75

A—单独离子溶液。 B—混合离子溶液。 H—新华 1 号“快速”滤纸。 W—Whatman 1 号滤纸。

而影响分离。因此,这亦是分离上述四离子的适宜展开剂。

层析时间约为一小时。各离子的平均  $R_{f_c}$  值见表 2。

从表 1 和 2 数据可见,用杭州新华 1 号“快速”滤纸进行氯、溴、碘和硫氰酸根离子的圆形纸层析,与 Whatman 1 号滤纸的分离效果几为一致。试样为钾盐、钠盐或铵盐时,对各离子的  $R_{f_c}$  值的影响不大。

混合溶液中各离子的  $R_{f_c}$  值一般均较同离子单独存在时的小。

此两系溶剂的展开时间一般在半小时至一小时内即可完成,且分离亦很好。

### 3. 显色剂的探讨:

欲使氯、溴、碘和硫氰酸根离子显色,有用硝酸银试剂<sup>[2,4-6]</sup>,未作用的硝酸银用水洗去,而后再用硫化铵处理。此法操作麻烦,同时在洗涤时难免影响斑点的移动。

Lederer<sup>[1]</sup> 曾采用二次显色法,先用硝酸铁-过氧化氢试剂检出碘和硫氰酸根离子;再用硝酸银试剂检出氯和溴离子。同样费时和可能使斑点移动。

Burstall 等<sup>[7]</sup>改用硝酸银-荧光素钠混合试剂。作用后,在紫外光下观察各离子的特征斑点。最近, Pollard 等<sup>[8]</sup>亦报告这一混合试剂在阴离子检出中的应用。指出许多阴离子与此混合试剂作用后,能在可见光或紫外光下显出不同的颜色。经试验结果,知在可见光下观察,仅可见碘和硫氰酸根离子的红色条斑,  $\text{Cl}^-$  斑模糊,  $\text{Br}^-$  斑则难察见。经作者多次试验,认为如将经硝酸银-荧光素钠混合试剂喷射后的纸样阴干后,用稀乙酸酸化,使原来红色的背景变成黄色,再阴干,而后曝光约一、二分钟。这时,各离子即分别在淡黄色背景上呈现特征条斑。氯和溴离子呈青紫色;碘离子呈紫红色;硫氰酸根离子呈泥红色。色泽鲜明,毋须在紫外光下观察。

## 参 考 文 献

- [1] M. Lederer, *Science* **110**, 115 (1949).
- [2] 仲野尙一 (S. Nakano), 日本化学杂志 **74**, 56 (1953).
- [3] 毛志翔, 化学学报 **29**, 313 (1963).
- [4] F. H. Pollard, *Brit. Med. Bull.* **10**, 187 (1954).
- [5] 原泽四郎、早野末彦, 日本化学杂志 **76**, 789 (1955).
- [6] 田村善藏、宫崎元一, 分析化学(日) **5**, 566 (1956).
- [7] F. H. Burstall *et al.*, *J. Chem. Soc.* 516 (1950).
- [8] F. H. Pollard, G. Nickless and K. W. C. Burton, *J. Chromatog.* **8**, 507 (1962).

## STUDIES ON CIRCULAR PAPER CHROMATOGRAPHY

### III. THE SEPARATION OF CHLORIDE, BROMIDE, IODIDE, AND THIOCYANATE IONS

MAO CHIH-HSIANG

(*The Medical College of Chekiang*)

#### ABSTRACT

The present paper deals with the separation of chloride, bromide, iodide, and thiocyanate ions by the circular paper chromatographic method (Giri). Two series of eluents have been tested. One is the mixture of *n*-butanol, acetone, and ammonium hydroxide (3:13:4); the concentration of the latter can be 1.5, 3, 6, 9, 12 or 15 *N*. Good separation can be achieved with Hsin-Hua (新华) No. 1 "Fast" filter paper and Whatman No. 1 filter paper when the anions mentioned were chromatographed either singly or admixed. It has been found experimentally that the  $R_{fc}$  values of these anions were not greatly influenced by the basicity of the solvent as shown in Table 1 in the Chinese text. This solvent system is a modification of that used by Shōichi Nakano<sup>[2]</sup>.

Another series is the mixture of *n*-butanol, dimethylformamide, and ammonium hydroxide (3:1:1) which was also satisfactory for the separation of these anions. Though various concentrations (from 1.5 to 15 *N*) of ammonium hydroxide are used in the system, the  $R_{fc}$  values obtained remain practically the same. The alkali cations hardly influence the  $R_{fc}$  values of the anions (Table 2).

Lastly, the author has modified the mode of applying the reagent silver nitrate—sodium fluoresceinate, so that the spots of these anions can be easily located in visible light.