

研究簡報

無機分析用有機試劑的分析 功能團的研究 I.

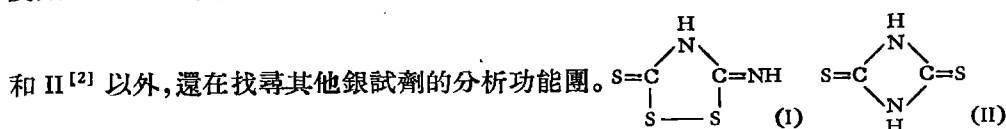
新撒爾瓦散用作銀試劑*

王 夔

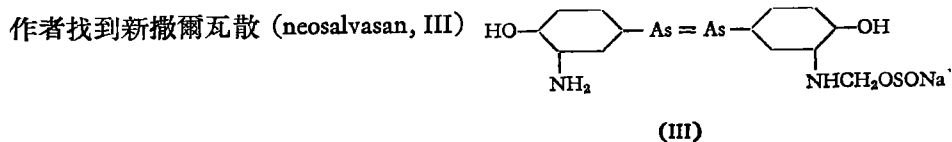
(北京醫學院化學教研組)

目前最常使用的銀離子試劑是含有一 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 分析功能團的化合物, 如羅丹寧衍生物^[1] 等。這些化合物對銀離子的靈敏度是相當高的, 但是它們在水中的溶解度太小而且干擾離子較多。作者除了找到了一些新的含上述功能團的化合物, 如 I

和 II^[2] 以外, 還在找尋其他銀試劑的分析功能團。



由於 Ag^+ 對以氮原子作給電子原子 (donor atom) 的化合物有相當強的絡合能力, 所以作者試圖以與氮同族的砷作為給電子原子使其與 Ag^+ 成絡合物, 以找尋溶於水的, 比較專屬的銀試劑。



是一個較好的銀離子試劑。在紙上進行點滴試驗時, 其檢定限度為 2γ , 濃度限 25,000。雖然靈敏度不夠好但專屬性較好。表 1 中列出與一般陽離子的作用。用 0.1% 水溶液在點滴板上進行 (各離子溶液濃度為每毫升含各該離子 10 毫克):

*1955 年 9 月 8 日收到。

表 1 新撒爾瓦散與陽離子的作用

Sb ⁺⁺⁺ , Sn ⁺⁺ , As ⁺⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ Bi ⁺⁺⁺ , Al ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Pb ⁺⁺ , Co ⁺⁺ ,	黃 色 混 濁*
Ag ⁺	深棕色沉澱
Cu ⁺⁺	橙黃色沉澱
Fe ⁺⁺⁺	紫色沉澱
Hg ₂ ⁺⁺	黑色沉澱**
Hg ⁺⁺	棕綠色沉澱, 但不顯著

*試劑與酸性溶液混合時就生成黃色混濁, 因此可認為這些離子無作用。

**或由於還原反應。

與 Ag⁺ 生成的沉澱不溶於酸及氨水。

關於 Ag⁺ 與撒爾瓦散生成的絡合物的結構雖經有人研究^[3], 似尙未能定論。作者用 Job 變更濃度法^[4], 得到光吸收-組成曲線 (如圖 1), 曲線最高點相當於新撒爾瓦散: 銀 = 3:2。進行實驗時取 0.0001 M 新撒爾瓦散及 0.0001 M 硝酸銀溶液以不同比例混合, 在光電比色計上求得光吸收率。限於設備生成物的吸收光譜沒有得到, 所以沒有根據 λ_{\max} 選擇濾光鏡。但曾經用不同波長的濾光鏡, 取得一系列光吸收-組成曲線, 所有最高點都符合 2/3 之比。圖中所繪係不用濾光鏡時的情況。目前, 還很難解釋銀離子與該試劑如何以 2/3 之比結合成絡合物。

從反應的靈敏度來看, 它不是很好的銀試劑; 但是它的反應以及其他含偶砷基化合物亦能與銀離子作用的事實指出, 偶砷基可能是一個銀離子的分析功能團。進一步地合成含偶砷基的化合物, 適當地改變助色團及能够水化的原子團, 可以找到新的銀離子試劑。

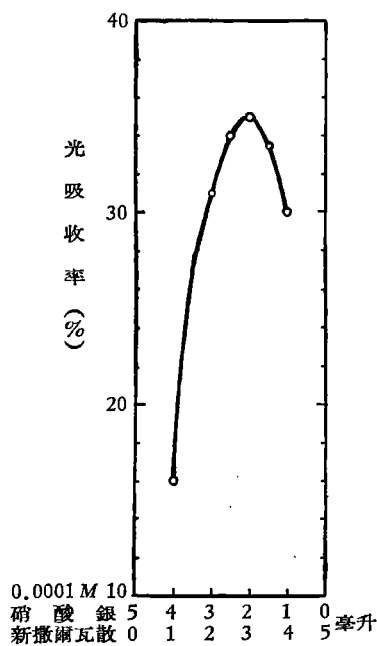


圖 1

本實驗中所用的新撒爾瓦散為市售備注射用者, 未經精製。

摘 要

(1) 新撒爾瓦散可以用作銀離子試劑,與銀離子生成棕色絡合物沉澱。I. L. 2γ C. L. 1 : 25,000 一般陽離子中只 Cu^{++} 生成橙黃色沉澱, Fe^{+++} 生成紫色沉澱, Hg^{++} 生成少量棕綠色沉澱, Hg_2^{++} 還原成黑色沉澱。

(2) 由 Job 變更濃度法製得光吸收-組成曲線,最高點相當於銀離子與新撒爾瓦散之比為 2:3。

(3) 茲建議偶砷基為銀離子的分析功能團。

參 考 文 獻

- [1] Feigl, *Z. anal. Chem.* **74**, 380 (1928) (二甲氨基亞苳羅丹寧); 王夔, 化學學報 **19**, 53 (1952) (4-羥基-3-甲氧基亞苳羅丹寧)。
- [2] 王夔, 尚未發表。
- [3] Friend, "*A Text-book of Inorganic Chemistry*", Vol. 11, part 2, 377—379, Griffin, London, 1930.
- [4] Job, *Ann. Chim.* **9**, 113 (1928).

STUDIES ON ANALYTICAL FUNCTIONAL GROUPS OF ORGANIC REAGENTS USED IN INORGANIC ANALYSIS I.

NEOSALVARSAN USED AS A SILVER REAGENT

WANG KUEI

Chemical Laboratory, Peking Medical College

ABSTRACT

Neosalvarsan is proposed as a reagent for silver ions. It forms a brown insoluble complex. I. L. 2γ; C. L. 25,000.

By Job's continuous variation method, light absorption-composition curves were obtained. The maximum corresponds to silver : neosalvarsan = 2: 3.

It is proposed that the —As = As— group may be considered as an analytical functional group for silver ions.