

顧翼東 編著

有机試剂在金属元素比色分析及
沉淀分离中应用的发展

科技卫生出版社

內 容 提 要

有机試剂在分析化学中占很重要的地位。近十多年来,为了配合原子能冶金及各种工业生产的需要,有机試剂更有蓬勃的发展,新的品种不断增加,性质与制备方法也有很多改进,因此文献浩繁,整理研究,很感困难。作者针对这个情况,特将近十多年来,特别是最近几年中这方面的重要文献計二百多篇加以整理分类,綜述各种有机試剂的发展情况,同时也指出了研究的方法与方向,对于研究人員及一般分析工作者应可起一定的指导作用。

有机試剂在金属元素比色分析及 沉淀分离中应用的发展

編 著 者 顧 翼 东

*

科 技 卫 生 出 版 社 出 版
(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版业营业許可証出 093 号

上海市印刷六厂印刷 新華書店上海发行所总經售

*

开本 787×1092 耗 1/32 • 印張 2 • 字數 45,000

1958年12月第1版

1958年12月第1次印刷 • 印數 1—7,000

統一書号 * 15119·1038

定 价 : (9) 0.24 元

目 录

引言	1
I. 生成單純鹽类的沉淀剂	5
(1) 单元及多元羧基酸	5
(2) 硝基化合物	6
(3) 肿酸及膦酸	6
(4) 磺酸及胍酸、脲酸	8
(5) 其他含有机基的阴离子试剂	9
(6) 铵盐及钾盐	9
II. 中性絡合剂	11
(1) 吡啶衍生物	12
(2) 安替匹林	17
(3) 呋喃甲醛衍	18
(4) 硫脲及其衍生物	18
III. “內絡鹽”生成剂	19
(1) NN 型	20
(2) NO 型	23
(3) OO 型	31
(4) 螯端含 S 的內絡盐	39
(5) 其他內絡盐	44
IV. 其他类型的比色及沉淀剂	45
(1) 氧化还原反应	45
(2) 分子的异构互变	46
(3) “复盐”的生成	48
(4) 新型的絡合离子	48
結語	48
参考文献	52

引 言

三十年前,在无机分析中应用的有机试剂,只是草酸、酒石酸、乙醇、乙醚等简单化合物,以及若干有机染料如石蕊、甲基橙、酚酞、甲基紫、姜黄、茜素、虫红等。这些染料,除几种用作酸碱指示剂外,一般课本都不采用。较复杂有机化合物最早用于课本中的是丁二脒 (Dimethylglyoxime), 时为 1923 年⁽¹⁾。嗣后“铜铁试剂” (Cupferron)、“铝试剂” (Aluminon)、亚硝基萘酚 (α -nitroso- β -naphthol)、 “镁试剂” (*p*-nitrobenzene azoresorcinol)、8-羟基喹啉 (8-hydroxyquinolin) 等陆续为分析化学课本及参考书所采用,但在早时期的大部分分析工作者看来,只觉其新奇特殊,而未能体会有机试剂在分析化学中的重要性。复因运用条件未能深切了解,干扰元素尚不能准确控制,以此有些分析化学工作者还存着有机试剂不易运用,可免则免,可有可无的错误看法。

近十多年来,有机试剂有蓬勃的发展,在分析化学中起了巨大的作用。为了配合原子能及各种工业的迅速推进,便需解决合金及矿石中微量金属元素的检定,复杂组分的快速及准确分离。这样便刺激了有机试剂的研究。从事报道分析用有机试剂的专著,有 Welcher 的汇编⁽²⁾, 计四巨册,可是该书的最后一册,还是 1946 年出版的。1946 年后,新的有机试剂复增加了不少;即是 Welcher 汇编上收列的若干试剂,几年来在运用方面,性质及制备方面,也有很大的改进和扩展。所以有机试剂的日新月

异,有难以追随及不易全面了解的情形。全面性的汇报,刊印落后于发展实际,在目前阶段的有机试剂研究,是不可避免的。

有机试剂的文献整理,确是繁复艰巨,但以往的发展程序,却尚可遵循。关于发展方面的文献,近年来有 Proding⁽³⁾ 及 Flag⁽⁴⁾ 两书,较旧的有 Fritz Feigl⁽⁵⁾ 的“点滴反应在定性分析中的运用”一书。该书初版于 1931 年,1934 年再版,虽较陈旧,然作者对于有机试剂的推进,起了极其重要作用。原著德文,分为理论与实用两部分,可是英文本⁽⁶⁾ 只译了实用的一部分,而极有意义的理论部分是简去了。原著理论部分,除叙述点滴分析的原理外,重点地介绍了各种类型的有机试剂及其历史的发展。从该书中可以看到,有机化合物与金属离子的反应,在 1900 年前已开始研究,则是有机试剂在分析化学中的发展,已有六十多年的历史了。

有机试剂在无机分析中的运用是多方面的。有萃取溶剂,有酸度、氧化还原、吸附及络合滴定用指示剂,有容量滴定剂,尤其是螯合滴定剂,有萃取剂(萃取用络合剂),有沉淀剂及显色剂,数目很多。关于萃取溶剂及萃取剂 Кузнецов⁽⁷⁾ 曾有综合的报告,本文作者⁽⁸⁾ 也曾写过比较简单的报告。关于螯合滴定剂, Schwarzenbach⁽⁹⁾ 及 Силианова⁽¹⁰⁾ 曾有综合性的报告,严志弦⁽¹¹⁾ 也曾写过扼要的总结。指示剂的发展也很快,尤其在螯合滴定方面,一部分也可在严志弦的总结中见到。本文只将有关金属元素方面的沉淀剂和显色剂,就发展的过程 and 方向(只是个人的体会),作简单的介绍。

沉淀剂和显色剂的分家是不很容易的。虽然有些试剂只是沉淀剂,有些试剂只是显色剂,但大多数是沉淀剂兼为显色剂,如铝试剂等。随着应用的发展,有的起初是沉淀剂而后来也用

为比色剂(如丁二脞),有的从沉淀类型制得专作显色剂的衍生物(如亚硝酸基 R 酸,鈦試剂等),有的从显色剂制得适合于沉淀的衍生物(如 2-Phenyl benzothiazol),也有的沉淀剂兼作为萃合分离剂(如 8-羟基喹啉),显色剂兼作为萃合分离剂(如 dithizon)。因为情形是这样的复杂,所以沉淀与显色两个作用,不能用作金属分析中有机試剂的分类标准。同时也要说明,定性与定量用也不易分开,因为定量用的也可作定性用,先前为定性用的,到后来也可以变为定量用。

有机試剂的运用,一方面在分离,一方面在檢定。無論在哪一方面,小量及微量方面,更为重要。这是随着食品分析、生物分析、土壤分析、原子核反应、純金属、稀有元素矿物等各方面发展的要求而产生的。所以运用时对于各个元素的专属性(Specific)⁽¹²⁾与灵敏性(Sensitive)是有机試剂研究的目标。灵敏度的要求,对于若干元素可謂已能达到理想。专属性的要求則尚有相当距离。但运用不同試剂在不同条件下的选择性(Selective),各組別元素的測定和分离,在若干方面多能适当地解决。再經相当时期的努力,无机、有机及物理化学的合作,則小量及微量金属元素的各別分离和測定,是完全可以解决的。

专属性和选择性虽然是研究的方向,但相反的普遍性,却也很是重要。若然有一种試剂,能同好許多元素显色,不問其顏色是怎样,只要有顏色,也有其特殊应用。例如在檢定医药用蒸餾水中重金属的檢定,以及紙条色层分离时的初步檢查等,普遍性显色剂的运用也有卓特的意义。这方面的工作以往注意不够,近年来漸被重視,也是发展方向之一。

有机試剂的研究,以試剂中官能团的研究为基础,但新的官能团,年来添增不多。可是几种官能团的配合,接連官能团結構

部分的选择, 以及其衍生物的递变, 是熱鬧的途徑, 重要的发现亦多。灵敏度增加了, 选择性改进了, 从一个元素轉移至另一元素了, 在每一期的分析化学杂志中, 时常可以看到。此外如溶度积常数、游离常数、离解常数、萃取系数、吸收光谱、消光系数等的测定, 以及试剂运用法的改进, 两种或多种试剂的配合, 都是化学工作的园地。世界各国每年在以上各方面发表的論文, 真是目不暇給。刊登的杂志, 不仅是分析化学杂志, 也可在无机、物理化学杂志, 学会、科学院及学校学报中找寻。閱讀总结性文章虽然可以节省时间, 但脫漏是不可避免的。

本文的討論, 拟以发展的体会为出发点, 希望从討論中提出些問題。例如从习用的试剂开始, 怎样逐步地改进? 在改进过程中, 怎样产生了新的官能团配合, 怎样发现了新的运用范围? 深入研究的方向和方法是怎样? 有些旧的试剂, 因为了解不够, 擯弃太早, 怎样引起注意, 重行发掘研究? 在很多論文中, 都可以注意到作者考虑問題的来龙去脉。若能加以整理总结, 則对于日后发展方向及目前应循的途徑, 或可有所选择。本文作者对于有关有机试剂的文献, 閱讀不多, 也不克作較全面性的收集整理。所以對於各个类型, 只得作简单的介紹, 根据个人的体会, 作主观的推測。引証文献, 只取其最早及最近的。本国化学家近年来在这方面的工作, 拟在篇末再作介紹。

运用于金属元素分析的有机沉淀剂及显色剂的划分类型, 极为困难, 沒有一定的規律。Prodinger, Flagg 及 Schwarzenbach 各有一套, 本文參用了 Prodinger 的方法, 依照试剂与金属元素結合的方式, 分为三大类。大类中再分小类, 則參用些 Schwarzenbach 的方法。可是有机试剂与金属元素的結合, 錯綜复杂, 相互联系, 机械的分类决不合理。只因便于叙述, 不得

不强行分类,亦无可奈何事,不妥之处,希讀者指正。

三大类是: I, 生成单纯盐类的沉淀剂; II, 中性络合剂; III, 内络盐。内络盐的种类最多, 发展极快, 新的试剂层出不穷。Welcher 的汇编若然再版, 恐将自四册扩充至十册, 即其编排次序, 恐亦须有所变动了。

I. 生成单纯盐类的沉淀剂

这一类包括各种不同的简单羧基化合物, 硝基化合物, 及“脛肿”酸等衍生物。这些阴离子与金属离子生成难溶性的盐类沉淀, 同时该金属元素不再与试剂中的另一个元素起螯合作用。所以这是单纯的盐类沉淀剂。

此外还有些铵类、钟类有机化合物, 与含有金属元素的阴离子生成沉淀, 这些沉淀, 有时也可以溶于有机溶剂, 作为分离、富集或比色之用。这类化合物现正在发展中。

(1) 单元及多元羧基酸

碱式乙酸盐法是定量分析中, 古老的三价与二价金属分离法。在适当的酸度调节时, 钪与稀土元素也可同样地分离⁽¹³⁾, 碱式甲酸盐要比碱式乙酸盐好。

钪也可用苯甲酸⁽¹⁴⁾ 沉淀, 间位硝基苯甲酸⁽¹⁵⁾, 苯氧乙酸⁽¹⁶⁾, 2,4-二氯代苯氧乙酸⁽¹⁷⁾ (2,4,D) 等一系列的单元酸, 近年来不断地试用作为钪的沉淀剂, 但迄今尚未到达理想阶段。

最简单的二元羧基酸是草酸。钙的沉淀, 须在碱性或极弱的酸性溶液中进行。稀土及钪可在较强的酸性溶液中产生沉淀, 可是并非单纯的盐而系络合物⁽¹⁸⁾。运用的条件须要控制⁽¹⁹⁾。

琥珀酸可用于希土的分級沉淀⁽²⁰⁾，唐宁康也曾用之于 Fe(III) 的均相沉淀⁽²¹⁾。癸二酸 (Sebacic acid) 也是鈦⁽²²⁾ 及希土⁽²³⁾ 的沉淀剂。

联苯膦位二羧基酸 (Diphenic acid) 最近用于鈦的定量⁽²⁴⁾，比单元羧基酸来得滿意。

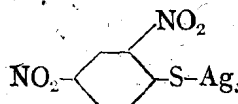
丁二酸的衍生物， $(C_6H_5)_2C(CN) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$ 根据法国 Salimon-Legagneur 的报告⁽²⁵⁾，鈉盐的溶解度很小，与鉀盐相差很远。 $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$ 也可作鈉的檢定剂⁽²⁶⁾。在有机試剂中找寻鈉的定量沉淀剂，是应加鼓励的。

含有羧基的羧基酸見螯合物类。

(2) 硝基化合物

硝基化合物发展并不快。从苦味酸发展至双苦味基胺 (Dipicrylamine) 停留了很长的时间，都是鉀、鈷、鉍的沉淀剂。近年来新加了 2, 4-dinitro-N-(2, 4, 6-trinitrophenyl)-1-naphthyl amine⁽²⁷⁾，(α -hexyl)，沉淀的溶解度更小。再有 3-ethyl-5-methyl-picrate 定鉍⁽²⁸⁾，鉍无干扰。分子量愈大，沉淀溶解度愈小。

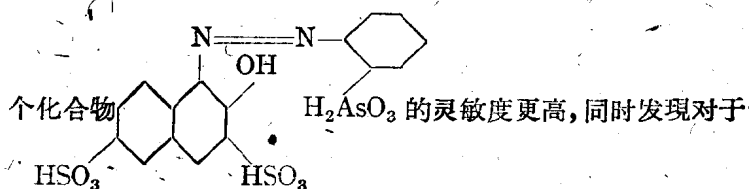
最近另外有一种含硫的硝基化合物。 Ag^+ 能在含氮的乙醇溶液中与 2, 4 双硝基代硫氰化苯生成紅色沉淀⁽²⁹⁾

 NO_2 NO_2 $S-Ag$ ，作为定量之用，該化合物与苦味酸有相似处。

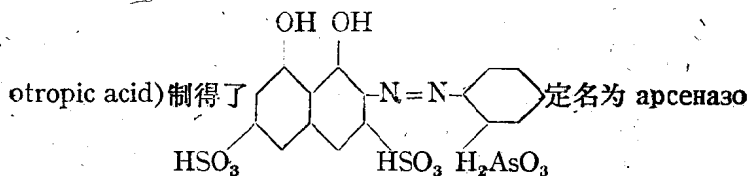
(3) 肿酸及磷酸

从难溶性的磷酸鈳，引起了肿酸的研究。1926 年，Rice⁽³⁰⁾

等試得 $C_6H_5-AsO(OH)_2$ 对鉛、鉛砷能生成沉淀，嗣后各种不同的肿酸如 $C_3H_7AsO(OH)_2$, $p-NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ 等都合成了。1931 年 Feigl^(5,31) 提出了含有偶氮的黄色肿酸 $(CH_3)_2N-\text{C}_6\text{H}_4-N=N-\text{C}_6\text{H}_4-AsO(OH)_2$ ，鉛、鉛的沉淀更明显，定名鉛試剂，沉淀棕色。1944 年 Кузнецов⁽³²⁾ 把肿酸的位置从对位改为隣位，同时再使偶氮的另一端銜接于染料中間体 R 盐，这



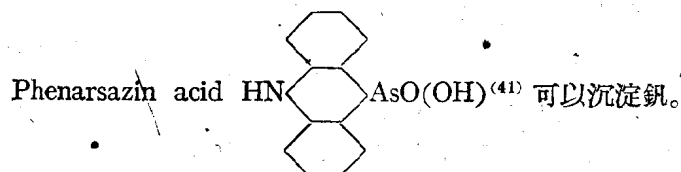
鈷更为适用，对于鉛、鉛反为次要。該剂在盐酸中与鈷成紅色沉淀，鈷量小时可作比色之用。1949 年，Thomason⁽³³⁾ 复試，測定各級酸的游离常数，并名之为鈷試剂 (Thorin, Thoron, Thoronol, APANS)，改进的制备法見 1953 年⁽³⁴⁾。为了使該剂用于定鈷时，鉛不致干扰，1957 年再提出了用內消旋酒石酸使鈷成絡合物的掩蔽法⁽³⁵⁾。鈷鈷都是四价离子，这样便启发了鈷試剂对其他四价离子的研究，結果試得了鈷試剂也可使 U (IV) 显色⁽³⁶⁾，灵敏度为 $0.03 \sim 3 \text{ p.p.m.}$ 。这是肿酸偶氮衍生物的应用更推广了。Кузнецов 制得 APANS 后，改用变色酸 (Chrom-



試剂⁽³⁷⁾，解决了鈷、鎳及錳合金中測定鋁的困难問題⁽³⁸⁾。在这

里有一点务須指出, Feigl 的銻試剂是單純的沉淀剂, 而 $\text{K}_3\text{H-епоВ}$ 膾膾化合物則是螯合剂。从一种类型演进至另一种类型的試剂, 在有机試剂的进展过程中是常見的。

膾膾絡合剂固是重要, 膾膾衍生物單純的沉淀剂在 1957 年內却也有重要的进展。Rice 制备苯膾膾时⁽³⁰⁾, 原是为了沉淀銻, 但后来发现也能沉淀 Th、Sn、Bi、Nb、Ta 等。Pietsch 为了增加沉淀的难溶性, 以及扩大对于其他金属元素的应用范围, 制备了二甲基苯膾膾, 萘膾膾⁽³⁰⁾, 以及二苯膾膾 (C_6H_5)₂AsO(OH)⁽⁴⁰⁾。从二苯膾膾更演进为



膾的衍生物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CH}_2\text{COOH})_2^{(42)}$ 也是 1957 年制备的, 是 Complexone 的类型, 不是沉淀剂。

膾膾衍生物的研究, 已早見 Feigl 专著, 近年来复为研究对象。苯亚膾膾 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HPO(OH)}$ 可作 Fe(III) 的沉淀剂⁽⁴³⁾。在膾膾酯方面, Bycev⁽⁴⁴⁾ 更研究了二硫代膾膾二酯盐作为有机試剂的重要性。

(4) 磺酸及膾膾、膾膾

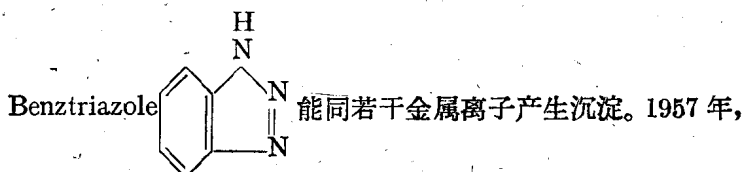
磺酸盐大都溶解度大, 但最近 Buscarons-Ubeda⁽⁴⁵⁾ 試得, 联苯对位二胺的膾位单磺酸 (o-benzidin-monosulfonic acid) 的 Cu(II) 盐, 溶解度很小, 成紅色沉淀, 可作 Cu(II) 的重量法測定用。該剂亦非單純的沉淀剂, 而系螯合剂。联苯对位二胺的相应膾位二磺酸, 不生沉淀⁽⁴⁵⁾。

1957 年, Алимарин⁽⁴⁶⁾ 更試得胍酸及胍酸盐, 也能与若干金属元素产生沉淀, 日后有重要发展。

(5) 其他含有机基的阴离子試剂

四苯基硼酸钠⁽⁴⁷⁾ 的用作有机試剂, 是近年来的重要发现。虽然他能同很多金属离子产生沉淀, 但其用作鉀的沉淀剂, 有压倒其他一切鉀沉淀剂的趨勢。沉淀后不一定用称量法, 研究正在多方面进行⁽⁴⁸⁾。

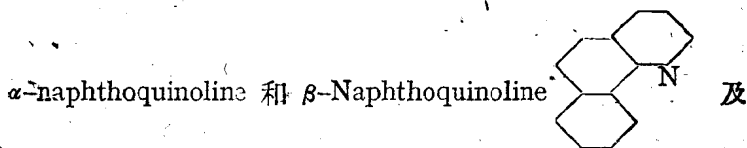
1937 年, Remington⁽⁴⁹⁾ 研究三氮化合物时, 試得

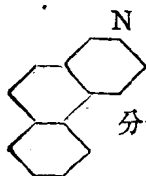


K. L. Cheng⁽⁵⁰⁾ 試得該剂与氢氧化鉍及 EDTA 合用时, 只有 Ag^+ 能产生沉淀, 成一定組分 1:1 的白色晶体。这是从選擇性差, 而經由与其他試剂配合后, 成为专属性試剂的例子。該剂名为 Silvon。是否有螯合情形, 尚未确定。

(6) 鉍鹽及鉍鹽

有机胺能与若干含錫、鉍的多酸产生沉淀。简单的成晶体, 但沉淀可能不完全, 例如联苯对位二胺⁽⁵¹⁾ 及 Naphthins⁽⁵²⁾, 即





分子量高的胺盐及植物硷,生成的沉淀溶解度很小。这

样的沉淀可能是单纯的盐,如重量定砷法的砷锍酸 Acridine⁽⁵³⁾。也可能不是单纯的盐,例如辛可宁在锍酸沉淀时是吸附沉淀⁽⁵⁴⁾。关于植物硷与锍酸、锍酸离子生成沉淀的条件与结果,梁树权⁽⁵⁵⁾有很多的研究。

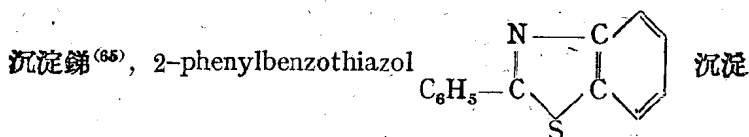
锍盐与铍盐相似,但四苯季锍离子较之四苯季铍安定得多。他与阴离子生成的沉淀相当多,尤其是含有金属元素的阴离子。高锰酸、高铍酸、四氯化汞、四氯化锍、四碘化锍、硫氰化高锍等都成沉淀⁽⁵⁶⁾。这些沉淀,在水中的溶解度小,可以称重,亦可以比浊⁽⁵⁷⁾。同时可溶于有机溶剂,故能萃取⁽⁵⁸⁾。超微量的锍 Tc⁽⁵⁹⁾,即是用锍盐萃取法提得的。锍盐亦可改变或加深有色阴离子的色泽,可作比色分析用⁽⁵⁸⁾。此与吡啶水杨酸比色定铜法相类似⁽⁶⁰⁾。

有关铍盐的萃取分离,前已略为介绍⁽⁸⁾。兹再举一例。8-羟基喹啉与 Fe^{+++} 成难溶性的螯合物,可用有机溶剂萃取,萃取系数与 pH 至有关系。8-羟基喹啉的 5-磺酸所成螯合物,便是水溶性,不被有机溶剂所萃取。但于加入三丁基铍盐后,复能萃取,其特性是 pH 与萃取系数的关系改小⁽⁶¹⁾。铍盐的用于萃取比色,有 Соколова 等⁽⁶²⁾ 的 Diantipyrinyl methane 的定砷,生成的是 $[(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2\text{CH}_2]_2\text{H}_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ 。

关于铍盐的运用,最近有铍的四苯化铍比色法⁽⁶³⁾。

氯化四苯基铍的溶解度太小,除用于高锰酸离子的沉淀外,别无其他优点⁽⁶⁴⁾。

杂环碱性化合物也可用作沉淀剂。如2-methylbenzothiazol



鐵⁽⁶⁶⁾。2-phenyl benzothiazole 乃是在一系列含硫含氮杂环化合物中經由試驗而选出的。

II. 中性絡合剂

有机試剂的絕大部分是絡合剂，上述單純的盐类沉淀只占着小量数目。絡合剂可以有各种不同的分类法。茲为便于叙述起見，先分为两大类：一为中性絡合剂，一为內絡盐生成剂。中性絡合剂是中性分子，当同金属离子生成配位化合物时，生成物的电荷与金属离子的电荷沒有变动。这类絡合物有时名为插入物 (penetration compounds)⁽⁶⁷⁾。可是插入物有另一个定义，不是根据中性与不中性而是根据安定与不安定，安定的依照电子的关系⁽⁶⁸⁾，名为插入物。这样的插入物也包括內絡盐。內絡盐的生成，是凭着有机試剂中可以游离的氢原子，被金属离子取代成“盐”后，該金属元素再与該有机試剂的另一官能团絡合，生成环状化合物，亦名螯合物。中性絡合剂与金属元素絡合时，并不放出氢离子，此則与內絡盐不同。可是若干中性絡合剂有着两个官能团，可以生成两个配位鍵时，亦可生成螯合物。所以本报告的有机試剂分类，不拟作螯合剂与非螯合剂的区分。

中性絡合剂与內絡盐生成剂的差別，是在化合时是否放出氢离子。可是是否放出氢离子，完全須由实验而定，不能单凭試

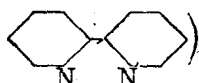
剂本身能否放出氢离子而驟作定論。这个問題在以下例子中可以看到,是絡合理論方面应予解釋的問題。

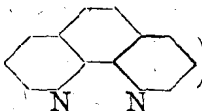
— 中性絡合剂目前遇到的都是胺的衍生物,类型不多,可是有些很重要。

(1) 吡啉衍生物

胺类化合物虽多,但其用作有机試剂,属于中性絡合剂的,主要为吡啉及其衍生物。最早是 Brigg 的 $[\text{CuPy}_4]\text{Cr}_2\text{O}_7^{(60)}$, Py 代表吡啉 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 应用方面举例如水楊酸吡啉銅的比色法⁽⁶⁰⁾。Spacu⁽⁷⁰⁾ 加以发展,試得吡啉与金属离子生成絡合离子后,其硫氰酸盐的溶解度特小。吡啉的衍生物喹啉,以及萘并吡啉 (naphthins, 即 α -或 β -naphthoquinoline) 等,能在含有硫氰根离子时,与 Cu, Zn, Cd, Bi 等产生沉淀或显深色⁽⁷¹⁾。可是在这些沉淀中,尤其是 naphthins 的沉淀中;金属离子还是同有机胺合成了絡合离子,还是同硫氰根合成了絡合离子,而 naphthins 則只是作为阴离子⁽⁷²⁾的沉淀剂,有如 naphthins 的沉淀鎢酸⁽⁵²⁾及含鎢杂多酸,在目前似尚未有肯定的說法。組分分析对于这个問題,应可予以解决。

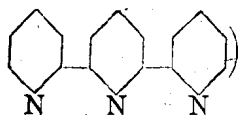
2,2' 双吡啉类化合物,因为能成螯合离子,所以絡合安定度大大地增加。这类化合物有特殊的重要性,近年来研究很多。衍生物种类繁多,是有机試剂系統研究特出的例子。

最簡單的 2,2' 双吡啉 (2,2'-Dipyridyl, $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl, ), 远在 1888 年 Blau⁽⁷³⁾ 已开始研究,菲咯啉⁽⁷⁴⁾

(o-Phenanthrolin, 1,10-Phenanthrolin, ) 的

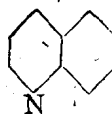
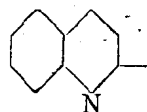
研究，則在 1898 年开始。这二試剂与 Fe(II) 生成极为安定的深紅色螯合物，这与吡啶及 naphthins 等所生成的絡合物完全不同。 Fe(phenan)_3^{++} 在分析化学中是重要的氧化还原指示剂⁽⁷⁵⁾，也可間接地用于其他金属元素的比色測定，如釩⁽⁷⁶⁾。

有了基础的发现，化学工作者便繼續合成其衍生物及类似化合物，探索其对于灵敏度及选择性的关系。1922 年，Morgan 与 Burstall 試得三联吡啶⁽⁷⁷⁾ (2, 2', 2''-terpyridyl, terpyridyl

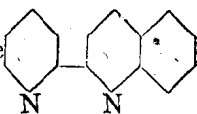


与 Fe(II) 的灵敏度更高。1921 年，Сми-

phob⁽⁷⁸⁾ 試得双喹啉 2-(2-quinolyl) quinoline

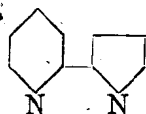


及吡啶联喹啉 2-(2-pyridyl)quinoline

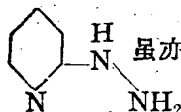


对于 Fe(II) 的作用很差。Emmert⁽⁷⁹⁾ 等在 1927 年試得 α -

(α' -pyridyl)-pyrrol



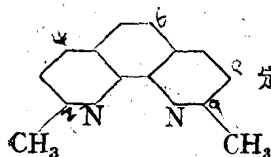
及 α -pyridyl hydrazine



虽亦能与 Fe(II) 生成螯合离子，但安定度小，易于氧化为 Fe(III) 。

双吡啶型絡合剂虽然以定鉄开始，但与其他試剂相同，衍生物的运用，也逐步轉移至其他元素。上述双喹啉对于 Fe(II) 的作用虽差，但 1939 年⁽⁸⁰⁾ 发现对 Cu(I) 很为灵敏，呈紫色。

由是知 N 隣位取代后，利于 Cu(I) 而不利 Fe(II)。再进一步的研究，Smith 与 McCurdy⁽⁸¹⁾ 試得 2, 9 双甲基菲咯啉



定 Cu(I) 更为灵敏，显深紅色，較之对

Fe(II) 强得多，并且五十六种元素都不起干扰，是接近理想的銅試剂，定名为 neocuproin⁽⁸¹⁾。

結合前人的經驗而逐步加以推进，在这一方面，至 1957 年止已合成了一百五十多种双吡啉类衍生物⁽⁸²⁾，并且尚在繼續发展中。这些化合物都以四个简单化合物为基础，即 2, 2' 双吡啉，1, 10-菲咯啉，2, 2'-双喹啉及 2, 2', 2'' 三联吡啉。在这四个简单化合物上，加上甲基、苯基、胺基、羧基、硝基、氯、溴、碘等于不同位置，从絡合安定度的不同，推得了基本的規律，見 1954 年 Smith 的总结⁽⁸³⁾。同年 Brandt⁽⁸⁴⁾ 对于这些有机化合物的性质也有綜合的叙述。在这一百五十多种化合物中，有些很重要，除定 Fe(II)、定 Cu(I) 外，三联吡啉及其若干衍生物也可定 Co(II)。

根据 Smith 1954 年的总结，在四个基础化合物中，氮原子隣位及对位的取代很是重要。但 1957 年，Smith 却注意到間位取代⁽⁸²⁾ 也有特殊的意义及作用。是則双吡啉类衍生物的研究正是方兴未艾，主要关键恐将取决于有机綜合的努力。

新試剂的合成，果然重要，多种試剂的合并运用，也是研究的方向。例如 neocuproin 虽然对銅灵敏，对鉄很差，然鉄多时仍能显色。1956 年，Zak 及 Ressler，試得用萃取法可同时定 Cu(I) 及 Fe(II)⁽⁸⁵⁾。再如 1955 年 Feigl⁽⁸⁶⁾ 指出，硫酸銅中檢