

现代 化学试剂手册

• 第二分册 • 化学分析试剂 •



张孙玮 汤福隆 张泰 等编

化学工业出版社

现代化学试剂手册

第二分册

化学分析试剂

张孙玮 汤福隆 张泰 等编

化学工业出版社

内 容 提 要

《现代化学试剂手册》将以分册形式陆续出版。本书为第二分册。全书共分七章，即：通用分析试剂概述；指示剂（包括酸碱指示剂、金属指示剂、氧化还原指示剂、沉淀滴定指示剂、荧光指示剂及化学发光指示剂）；螯合滴定剂；络合隐蔽剂；缓冲剂；螯合萃取剂和沉淀剂。分别介绍了各类通用分析试剂的名称、组成、结构式、理化性质、理化参数、合成方法和用途等内容。

本书供从事各种分析检验、分离提纯、合成制备、实验研究工作的技术人员、科学研究人员及大、中专院校师生参考。

现 代 化 学 试 剂 手 册

第 二 分 册

化学分析试剂

张孙玮 汤福隆 张泰 等编

责任编辑：王秀鸾

封面设计：许 立

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 $40 \frac{1}{2}$ 字数1,031千字印数1—4,770

1987年9月北京第1版1987年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3901定价8.20元

出版者的话

化学试剂是品种繁多，用途广泛的一大类精细化学品。在国际上，已生产过的化学试剂已多达五万余种，而且随着科学技术的发展和生活的现代化，试剂类别在不断变化，品种在不断增加。经典意义的化学试剂，是指那些在化学实验室使用的各种标准纯度的纯化学物质。随着科学技术的发展，化学试剂的范围早已大大突破了这种经典定义。目前广泛使用化学试剂除了用于金属、非金属和有机化合物的定性、定量分析与分离的大量传统品种外，还有用于化学合成的各种反应性试剂。特别是现代科学技术，如光纤通讯、电子工业、核技术能源、遗传工程、材料科学等的发展，均需要多种标准物质，纯工业原料、高纯试剂、特种功能材料、生化试剂等等。

为了使广大化学试剂使用者能在浩瀚的试剂海洋中方便地获取有用的信息和资料，我们决定组织出版大型工具书——《现代化学试剂手册》。为了方便，本书基本按应用情况划类分册出版。全书拟含通用试剂、化学分析试剂、仪器分析试剂、无机离子显色试剂、生化试剂、临床试剂、高纯试剂、元素有机化合物试剂和总索引等分册（书名与册数暂定）。

与同类书相比，本书的主要特色是：

1. 读者对象以试剂应用者为主，兼顾生产者，适用面十分广泛；
2. 收集品种数量多，数据资料齐全；
3. 每个品种均有合成和提纯方法，对于用户十分必要；
4. 尽量收集别名，便于查阅；

5. 各分册都编有中文名称笔划索引、中文名称拼音索引和英文名称索引，最后一册编制总索引可兼作英汉化学试剂名称词典使用，对于读者检索查阅十分方便。

为了随时解决各分册在编写过程中遇到的各种问题，我社组织了《实用化学试剂手册》的组织协调委员会，主要负责整套书的统筹计划，各分册内容协调和解决手册中出现的共性问题。该委员会的成员有：梁树权、王夔、曹庭礼、张泰、时雨。

编写这套化学试剂多卷集大型工具书，乃初次尝试。因此，一定会有这样或那样的问题，希望广大读者批评指正。

化学工业出版社

1986年1月

前 言

化学试剂是工农业生产、文教卫生、国防建设乃至国民经济各部门工作中所必不可缺少的化学品。其特点是用途广、门类及品种多、质量控制严格，在我国实现四个现代化的进程中起着重要的作用。

通用分析试剂是化学试剂的一个重要门类，也是逐渐形成化学试剂工业的最基础部分。本书是《现代化学试剂手册》第二分册，通用分析试剂部分。其中包括了分析化学中常用的各类化学试剂，如指示剂、螯合滴定剂、络合隐蔽剂、缓冲剂、萃取剂、沉淀剂等。分类介绍了试剂的名称、结构式、分子式、分子量、理化性质、理化参数、合成方法及用途等，我们希望这些资料和参数能对广大分析工作者有所裨益。而一般化学分析中常包括的比色分析和光度分析所用的有关显色剂，请见本手册第四分册。

本分册各章所收集的试剂是按不同原则和要求编排的，如酸碱指示剂是按其变色的 pH 值顺序、荧光指示剂则按呈色机理、而其他部分是按试剂分子式中碳、氢等个数的递增顺序排列的。为了读者检索方便起见，书后编排了中文名称索引、英文名称索引及汉语拼音索引等。

本分册的第一章、第二章的一、三、四、五、六节及第五章，由张孙玮执笔；第二章的第二节、第三、四、六、七章，由汤福隆执笔。而试剂的合成方法部分由张泰、时雨、郑妙琪、张善先执笔，张孙玮和汤福隆参加了一些工作。最后，由后者两人定稿和编目等。

在本书的编写过程中，中国科学院化学所梁树权教授、北京医学院王夔教授、武汉大学曾云鹗教授、南开大学史慧明教授、北京化工学院刘珍副教授及许多同志提出了宝贵意见，给予了许多帮助，在此表示衷心感谢。由于我们水平不高，本书中肯定有许多缺点和不足之处，热忱期待读者批评、指正。

编者

一九八四年十一月

目 录

前 言

第一章 通用分析试剂概述	1
第一节 分析试剂的作用和地位	1
第二节 通用分析试剂概述	2
第二章 指示剂	7
第一节 酸碱指示剂	7
第二节 金属指示剂	40
第三节 氧化还原指示剂	174
第四节 沉淀滴定指示剂	227
第五节 荧光指示剂	252
第六节 化学发光指示剂	278
第三章 螯合滴定剂	287
第四章 络合隐蔽剂	321
第一节 无机隐蔽剂	321
第二节 有机隐蔽剂	340
第五章 缓冲剂	386
第六章 螯合萃取剂	413
第七章 沉淀剂	558
第一节 无机沉淀剂	558
第二节 有机沉淀剂	581
单位换算表	594
中文名称笔画索引	595
中文名称汉语拼音索引	611
英文名称索引	628

第一章 通用分析试剂概述

第一节 分析试剂的作用和地位

现代化分析化学的巨大成就，是依靠两大支柱获得的。一是分析仪器（测试手段）的不断更新，二是化学试剂的迅速发展。应该指出，分析仪器的进步与化学试剂的发展绝不是对立的、无关的或相互排斥的。相反，它们之间常常是相互依存、相互促进的。每当一种新仪器分析方法问世，常常伴随着一类相应仪器分析试剂的迅猛发展。例如气相色谱分析方法，如果没有各种理想的色谱试剂如担体、固定液及各种标样的话，它将变得毫无实际用处。随着科学技术的迅速发展，化学试剂这一概念所指的范围不断被开拓，门类和品种不断扩大。在此，仍以气相色谱法为例，它对高熔点、低挥发性的无机物来说，存在着一个要选择合适的化学螯合剂作色谱前的预反应，使其变为挥发性的和热稳定性好的有机螯合物的问题。由此可见，许多新的物理化学方法的发展，也促进着新的化学试剂的诞生和应用。

近数十年来，化学试剂的研究及其应用的发展极为迅速。例如，我们常常把许多通用化学试剂作为分析化学的组成部分来加以研究，但其实际应用却并不仅仅局限于此，许多化学试剂的研究成果，已被直接用于工业、农业、医学、农药、环境保护、能源等许多方面。在现代科学技术的发展中，无论是材料科学、电子技术、激光材料、空间技术、海洋工程、高能物理、生物工程及医学临床诊断等等，无一不与化学试剂工业有着密切关系。毫无疑问，在通用分析试剂为主体的基础上逐渐发展起来的化学试剂工业是我国实现现代化必须先行的工业部门。

其实，解决实际的分析课题是各国分析工作者的共同任务。几年以前，美国的《Analytical Chemistry》杂志社曾对分析工作者和读者进行了一次调查^[1]，询问他们在实际工作中从事的分析对象是些什么。让我们来看一看调查的结果。分析下列对象占被调查项目总数中的百分数如下：

分析对象	占项目总数的百分数，%	分析对象	占项目总数的百分数，%
水	44	石油和石油产品	10
空气	29	罪刑调查分析对象	9
聚合物（包括橡胶）	18	地球化学样品	8
生物学及医学对象	17	涂料	8
药物和化妆品	17	有色冶金对象	6
农药	14	去污剂，肥皂	6
电子和电子工业材料	13	黑色冶金对象	5
材料学对象	13	固体及气体燃料	4
食品	11	肥料	3

诚然，在不同的国家中，分析工作者所面临的分析任务是不相同的。但是，只要我们翻开有关的分析化学期刊便可看到，大量文献叙述的便是解决诸如上述各类课题的实质性问题，从中我们可以获得许多启示和帮助。在完成上述任务中，固然需要使用各种各样的分析

仪器,但其中化学试剂的重要性是不言而喻的。即使在技术先进的工业化国家中,完成这类分析任务时也并非只是应用仪器分析试样,而以化学试剂反应为基础的分析方法仍然在使用、发展。在这些国家中,生产化学试剂的公司生意兴隆,生产的化学试剂品种累计已达 50000 种之多。相比之下,我国目前还存在着很大差距,化学试剂的发展,应该是我们需要急剧努力的领域之一。

第二节 通用分析试剂概述

一、试剂的命名

化学试剂的命名,很不一致。而试剂的命名又是很重要的问题。常常遇到这样的事情:采购清单中要购买的试剂,由于与供货单位的商品名不符合,因而无法采购。

一般来说,无机试剂的命名比较简单。

有机分析试剂品种繁多、组成复杂、用途广泛,其命名也很不统一。常用的命名方法有以下几种。

系统命名法 即根据国际一致采用的有机化合物的系统命名方法来定名。这种命名法的优点是由试剂的名称便可确切地知道其组成和结构。而其缺点是试剂组成复杂时名称往往很长,使用不便。同时,对于有机分析试剂来说,系统命名法虽然能确切地表达了试剂的结构,但却没有突出试剂的分析特性和用途,因此许多分析试剂并不常用这种命名方法。

特殊试剂的命名 为了克服系统命名法的使用不便,突出试剂的分析特性与用途,人们习惯把一些有特殊用途的试剂直接定名来称呼它们。如钙指示剂,顾名思义、是用于滴定分析中测定钙的有效指示剂。铜试剂,则是测定铜的选择性试剂等等。但是,这种命名方法也有缺点,即拿到了试剂可能不知道其组成、结构,且随着新试剂的不断出现,相近或相似的名称越来越多,颇难区别。

俗名 许多通用分析试剂,在用作试剂前便有了人们所习惯的名称,于是仍按照习惯名称来称呼它们。例如茜素最早由植物茜草(一种多年生攀援草本植物)的根中获得,用于棉布的染色与印花等(现代大都被冰染染料所代替),在用作分析试剂后,仍一直延用此俗名。

缩写表示方法 有些试剂,由于其很长的系统命名在使用上和书写上很不方便,于是人们常取其英文系统命名时各组成部分的首写字母合并代表它。如乙二胺四乙酸常用 EDTA 来表示和称呼它,该名即为是由其英文系统命名的 Ethylene-diamine-tetra-acetic acid 按上述原则缩写而成的。这种表示方法在生产实践中已广泛使用。

通用分析试剂的命名并无规范化的法则,在此只能择其要点作出介绍。此外,还需指出的是试剂外文名的汉译时遇到的诸多难点,务必请读者注意。

首先,试剂不同,在其外文名中有所区别,而汉译时无法提示,只能译为同一名称,实际上又是不同的试剂,使用时稍不留意,便易发生差错。如汉译时同称为“铜试剂”,而英文名则有所区别的是

Cupron

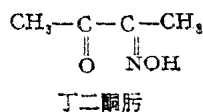
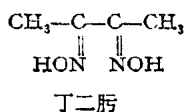
α -安息香肟

Cuproin

2,2'-联喹啉

这类例子不少,读者遇到此类难处时只有小心核对,方可避免差错。

其次,试剂外文名汉译不确切,或不统一,导致一词多译,初次接触时,易误认为是多种试剂,也是需加注意的。如 diacetyldioxime, 汉译时有称为丁二肟的,也有译为丁二酮肟的。应该说前者简单准确,而后一译法易误解。



第三, 部分试剂名, 汉译时不知其外文名真实意义何在, 难于意译, 或意译后使用不方便, 这时常采用音译。但音译名用字随译者口音不同而各异, 若用方言读来, 不同的字音差别甚大。如 Rhodamine, 便有绕丹明、罗丹明、若丹明等几种音译名, 三种用字, 在北京语系中尚相近, 而用南方语系来读时, 三个译名的读音完全不同。而同时, 另一个试剂 Rhodanine, 音译 绕丹宁或罗丹宁, 却真正是另一种化合物。对此, 读者也只有在使用时细心加以区别, 才能避免差错。

最后, 还应该指出的是试剂名有从英文译过来的, 也有从俄文译过来的。而在有些试剂名中, 还有一个乃至几个外文字母加注, 以示区别, 而汉译时试剂名译了, 加注字母仍保留, 有时也会引起误解。如 rhodamine S, 汉译时为绕丹明 S (或罗丹明 S), 而有的书籍、文章中, 是从俄文名 Родамин С 译过来的, 成了绕丹明 C, (俄文字母 С 读音与英文字母 S 同)。倘读者误认为在此加注的仍是英文字母时, 便造成了差错。

关于试剂的命名, 困难和问题甚多。为此, 在本手册中, 列出了试剂名和别名两栏, 并注出相应的英文名。倘读者对此尚有疑问时, 则请进一步核对试剂的分子式、分子量或结构式, 以防差错。

二、分子式、分子量和结构式

分子式是以元素组成来表示试剂特征的最方便形式。一般来说, 绝大多数通用分析试剂的分子式是确定的。但是, 应该指出的是试剂的使用形式和书写的表达形式可能并不相同。例如, 草酸在碱性溶液中以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形式存在, 作为掩蔽剂时的使用形式是 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 而草酸的分子式是 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。这类情况对于许多作为指示剂、显色剂的有机染料来说常是这样, 故在使用分子式时宜注意。

本手册中分子式的书写采用 Hill 体系: 分子式中各元素的排列第一为碳、其次为氢的以下则按元素符号的字母顺序排列。

本手册中提供的分子量以 1979 年国际原子量表为准加以计算, 并保留小数点后二位有效数字。

对于部分通用分析试剂来说, 可能是同分异构体的话, 则其准确组成可查对其结构式。在结构式表示中, 凡芳环均采用凯库勒式。

三、试剂的理化性质

通用分析试剂的理化性质, 包括物态、颜色, 性状、溶解度、熔点、沸点等项内容, 少数试剂在此栏目中亦介绍了保存方法、稳定性、毒性及使用注意点等说明。

同一试剂的理化性质, 也可能随试剂的合成、制备或提纯方法不同而有所差别。如果试剂的纯度不同, 所采取的原料不同而使得试剂中存在的杂质不同以及保存时间及保存方法不同时, 试剂的外观甚至其理化性质亦会有所区别。至于外观不同的同一试剂, 是否变质, 则不能一概而论, 需作具体分析方可定论。

本手册中叙述的试剂理化性质, 除编著者的部分直接经验外, 大多数参考或查索自各种工具书及原始文献, 并在比较了文献记载后写成。诚然, 文献记载的并不与实际情况绝然一致, 其原因在于合成方法不同、纯度差异等等, 不能一概而论, 故仅供实际工作时参考。

四、试剂的理化参数

试剂的理化参数是试剂分析特性的客观的定量描述,是分析试剂性质记载的最重要部分,也是许多读者最需查索的内容。但是,迄今为止,各种化学试剂的理化参数的查索仍是最困难的问题,至今尚未有一本(或一套)大型工具书来记载各种试剂的完整数据。原因在于试剂用途不同,要求的参数也不相同。而随着测试条件及方法的变异,测得的参数值相差极大,有时可有几个数量级之差。为此,对于同一参数所测得的大量不同值来说,便希望有一“精选”值供参考使用。然而,即使是“精选”值,是否与使用者的实际条件相匹配,仍是个大问号。所以,参数即使有了,还存在着可否匹配使用的问题,并非每个参数值都是“放之四海而皆准”的。

为了节省篇幅和方便查索,本手册每个试剂叙述的内容里,仅收集与标题相符而供应用的参数。如酸碱指示剂一节中,仅收集酸(或碱)的离解常数、pH 变色范围等,并收集目前通常广为使用的值,不同条件下的其他测得值则不收集。同时,一些由基本参数导出的参数,为便利读者使用,必要时亦收集在内。例酸效应系数,其值是编著者自行计算的值。

同时,为避免使用时出现差错,必要时加注参数的测定特征如介质性质、离子强度、温度等条件。

五、试剂的合成方法

许多化学试剂,往往在使用时一时无法从市场上购得,或者有售的试剂规格不合要求,使用前需作进一步提纯加工,或者购得的是所需试剂的类似物或中间体,无法直接供作实际使用。为此,本手册在介绍试剂的基本特性、参数和用途的同时,简要地介绍了试剂的合成方法。

在试剂的合成方法一栏,叙述的内容包括中间体或原料的制备、试剂的合成步骤,副产品或杂质的分离除去,产品的提纯精制以及鉴别手段等内容。在文字上则有简有详。简要者为读者提供一个简略的合成路线,供读者了解此试剂是如何制得的,需要时可以按照所示的方法摸索一试。或从已有此试剂中,了解试剂的合成路线和试剂的纯度如何,可能有些什么杂质(或副产物)在内。这些知识,为解释和判断分析现象和结果常常是十分有价值的。而叙述得详尽者,可供读者一步步地按照所示方法去操作,一般来说,是可以获得所述的结果的。

当然,在此介绍的合成方法,常常是实验室方法,与工业化生产方法通常并不相同。在试剂的工业化生产中,由于投料量及产量大,而要求成本尽可能的降低,选择的是适宜工业化生产的合成路线。这时为了提高产率,缩短反应周期可以辅以采用高压、高温、高真空、精密分馏等特殊生产工序。而在实验室制备步骤中,由于用料少、产率高低也不十分讲究,成本高些也并非十分关注,而在合成操作中希望能达到方便、安全、迅速的要求,且希望产品的纯度能高些。

如果读者初次接触到试剂的合成方法时,那么,即使在本手册的合成步骤已为详尽处,也许仍然会感到文中叙述得欠周详,有难以下手之感。这是因为试剂合成本身便是一门专门学问,在此仅作了就事论事的直观叙述,即使按照文字一步步地去做,且不出任何差错,产品得到后,亦仍是“知其然而不知其所以然”。因为在此不能介绍有关实验室试剂合成的基础理论,亦不能叙述合成步骤中各个单元操作正确进行的理论依据,而缺乏这些基础知识,要准确无误地完成试剂合成的各个步骤,不难避免的是侥幸性的。当然,即使这样,亦不必畏难重重而束手无策,而应该“对症下药”,当感到合成步骤中某一步没有把握时,不妨去

查找有关有机合成的基础知识专门读物,进一步了解反应是怎样进行的,应怎样控制反应的条件,以确保反应的完成。如果能做到这一点,那么在试剂合成的摸索中又大大地向前跨进了一步。

除了了解试剂合成的基础知识外,了解和掌握合成试剂的实验技术和单元操作要领等也是十分重要的。熟悉和掌握准确使用实验设备是一门丰富的专门知识。试剂合成中使用的各种仪器、设备,包括各种玻璃仪器如烧杯、烧瓶、吸滤瓶、蒸馏瓶、冷凝管、接液管、氯化钙管、滴液漏斗、分液漏斗和砂芯漏斗等等在内,一般均有专门用途,不能相互替代的。有些仪器是单独使用的,而在许多场合,许多仪器、设备还需要组装一起后方能使用,这时,在仪器的选用上均需要准确无误,甚至小至只能使用软木塞处则连橡皮塞也不能替代。

把实验技术称为一门专门知识是有充分理由的。这是因为在使用实验设备的过程中,还渗透着对实验设备的工作原理的了解、设备的正常而科学的使用等从理论到实践的丰富内容。例如,减压或真空技术是试剂合成中的基本技术之一,实验室工作中应用的真空泵,按其工作原理可以分为下面几个类型:

1. 使气体体积膨胀的原理设计的;
2. 气体分子被运动着的表面带走的原理设计的(分子泵);
3. 气体分子被液流带走(水泵);
4. 气体分子被蒸气流带走(扩散泵)。

水银泵、活塞泵和轮转泵属于上述中的1.类。目前,水银泵和活塞泵已经渐渐淘汰不用了,在实验室中最常用的是轮转泵,其优点是容易操纵、启动快、排气速度大,而缺点是油很容易被沾污,因而常会减低所能达到的真空度。为了避免这一缺点,应在泵和被抽空的仪器之间装上用适当吸收剂填充的吸收塔,最常用的吸收剂是硅胶、固体氢氧化钠或氢氧化钾、碱石灰及无水氯化钙等。轮转泵所能达到的最终压力视泵的种类和油的品种而定,通常在 2×10^{-2} 到 1×10^{-5} mmHg之间。由此可见,在试剂合成中有时仅述及“减压”、“真空”等词,却实际上包涵着极为具体的内容、严格的操作方法和丰富的基础知识,而在叙述试剂的合成步骤时,这些细节是无法加以赘述的。和真空、减压技术一样,试剂合成中的冷却、搅拌、结晶、过滤、洗涤、干燥、萃取、升华、提纯、分离、加压、升温等单元操作,无一不是包涵着实践技能和基础知识的广阔内容,因此,合成步骤中的每一步操作,均不能马虎大意。

在试剂合成中必须重视的另一大问题是安全操作。应该认为,试剂合成过程,是具有一定危险性的。这是由于合成过程中常常需使用各种易燃和易爆(如醚、醇、二硫化碳)及有毒物质(如苯、吡啶、氢化氰等)之故。当然,绝大多数事故的发生是由于操作中违反了操作规程造成的,倘若能正确地按照操作程序去做,是不难把这类事故减少到最低限度的。

实验室中较多产生的事故大致是以下几类:

1. 火灾与烧伤;
2. 化学灼伤;
3. 割伤;
4. 中毒;
5. 爆炸。

在试剂合成中作萃取和结晶时,常要用到易燃溶剂。在使用低沸点溶剂(如乙醚、石油醚和二硫化碳)时,必须远离火种(至少要离火种三米),同时不要让带有溶剂蒸气的空气

从工作处流动到有明火处去。

化学灼伤是由酸、碱及其他对皮肤有害的侵蚀性物质所引起的，最常见的如酸或碱的灼伤，其他如黄磷、溴、苯酚等接触皮肤时，也能引起难以愈合的伤口。

实验室中的割伤大多数是使用玻璃器皿不当而造成的，因此在进行这类操作时务必小心注意。

中毒的种类很多，毒物侵入人体可以通过消化道和呼吸道。但在实验室中最常见的是气体中毒，引起急性中毒的气体如一氧化碳、硫化氢、氮的氧化物、氯、溴、光气、氢氰酸等。

爆炸是实验室事故中伤害性特别强的一类。

在试剂合成开始前，应该对照上述几类常常遇到的实验室事故，检查一下合成步骤中那些地方务必要加倍小心之处，应该如何准确操作，方可开始工作，切不可盲目大意。

六、通用分析试剂的用途

要详细地在本手册中叙述每一个试剂的用途是极为困难的。例如仅8-羟基喹啉这一试剂，在1954年Hollingshead出版关于该试剂分析应用的二卷本时，便引用了约一千二百条文献，即使如此，在当时大概也不能说已收集了全部文献吧，何况至今又相隔三十年，现在是文献“爆炸”时代。因此，要一个个地介绍试剂用途，看来是既困难，又无必要。

在叙述试剂的用途时，我们突出地反映了如下两点，一是介绍试剂的使用方法，如溶液怎样配制等；二是用途提示，一般以列表形式介绍少数几种实际用途，供读者参考。

第二章 指示剂

第一节 酸碱指示剂

酸碱指示剂通常是指随着溶液pH值的改变而伴随着颜色变化的一类物质。溶液pH值的变化导致指示剂变色的通常原因是指示剂具有不同颜色的“互变异构体”结构变化的结果,这类互变异构体具有共轭酸碱对的性质,彼此处于平衡状态,当溶液的pH值改变时,便会影响它们的平衡。平衡移动时,伴有结构的改变。这时指示剂或失去质子由酸式转化为碱式,或得到质子由碱式转化为酸式。从而发生颜色改变。所以,这类指示剂也叫“pH指示剂”。

由互变异构体形成的酸碱指示剂是弱酸或弱碱或两性物质。倘其本身为弱酸的指示剂溶液,则存在着如下平衡:



上式中HInd'和HInd表示指示剂的两种互变异构体,后者将进一步离解为Ind⁻离子。在强酸溶液中指示剂实际上以HInd'形式存在,此时指示剂呈现的颜色便称为指示剂的“酸式色”,而把以离子Ind⁻存在的形式叫做“碱式色”。此时

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{HInd}']} = K_{\text{互变}} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = K_{\text{离解}}$$

合并上述两式得

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}']} = K_{\text{互变}} \cdot K_{\text{离解}} = K'_{\text{Ind}}$$

K'_{Ind} 为指示剂的表现离解常数,简称指示剂离解常数。

一般来说,如果指示剂的两种存在形式中的一种浓度大于另一种的10倍时,人们的肉眼大约可判断出浓度大的一种颜色来,相反,当两种存在形式的浓度比逐渐改变,到另一种颜色能辨别出来时,这一颜色变化的pH范围叫做指示剂的变色范围,或叫变色域。如上所述,由于指示剂可加辨认的颜色变化是由指示剂“酸式色”与“碱式色”间浓度比改变所致,即

$$[\text{H}^+] = K'_{\text{Ind}} \cdot \frac{[\text{酸式色}]}{[\text{碱式色}]}$$
$$\text{pH} = \text{p}K'_{\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{酸式色}]}{[\text{碱式色}]}$$

也就是说,指示剂的变色范围约为两个pH单位。但是,实际上由于人们对不同颜色的辨别能力并不一样,所以并非所有指示剂的变色范围都刚好为两个pH单位。

在实际应用中,通常希望指示剂的变色范围狭窄些为好,这样即使溶液pH有较小变化也能使指示剂产生敏锐的颜色变化。

为了提高指示剂变色的敏锐程度,新的一类pH指示剂是值得注意的,这类指示剂的变

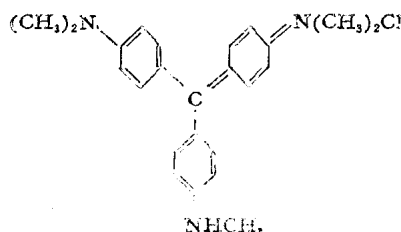
色机理与经典的弱酸、弱碱的互变异构平衡移动呈现色的变化不同,而是以在特定的pH条件下的某些金属离子形成有色络合物而导致色的变化为依据的,这类指示剂目前尚研究不多,本章仅收集了连苯三酚红的金属络合物及铜与1-(2',4'-二硝基苯)-2-乙酰肼的络合物为例,它们的变色范围通常仅十分之几个pH单位,可以相信,今后这类指示剂将会不断出现。

甲 基 紫 Methyl violet

Ⅱ-2(1)-0001

别名 甲基青莲

结构式



分子式 $C_{24}H_{28}ClN_3$

分子量 393.95

理化性质 本品为副品红碱的四、五、六甲基衍生物的混合物,呈绿色光泽的晶状粉末,可溶于水,室温下100ml水中溶解3.3g,亦溶于乙醇,不溶于醚。

理化参数

pH变色范围 水溶液(黄)0.1~2.0(紫)

合成方法^[1,2] 取175kg食盐,10kg硫酸铜细粉末混和后加入到8kg苯酚中,加水2l,然后分批逐渐加入20kg二甲基苯胺,搅匀后将混合物于55℃加热8小时,过滤即得粗品。

提纯方法^[2] 将粗制品溶于水,在60~70℃慢慢加入碳酸钙,加完后搅拌1小时。加活性炭脱色,慢慢加入硫化氢饱和水溶液。加完后,将温度降低至40℃,过滤。将滤液加热至70℃,在搅拌下加入盐酸及氯化铵的沸腾饱和水溶液,搅拌10分钟,放置并弃去母液。用40%氯化铵水溶液浸泡稠状物,过滤。结晶体在80~90℃进行干燥^[1,2]。

用途 酸碱指示剂,通常配成0.5%水溶液使用。

参 考 文 献

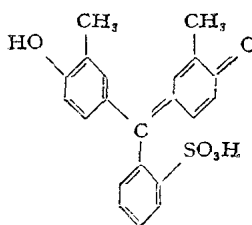
- [1] F. M. Rowe: *C. I.*, 680, (1924); H. J. M. Creighton: *C. A.*, 16, 29934, (1922).
[2] R. Sansone: *Color Trade J.*, 11, 51~53, (1922).

甲 酚 红 Cresol red

Ⅱ-2(1)-0002

别名 邻甲酚磺酞

结构式



分子式 $C_{21}H_{15}O_5S$

分子量 382.4

理化性质 系带绿色光泽的晶体，磨碎后为红棕色粉末，微溶于水，溶于乙醇和稀碱溶液。

理化参数

1. 离解常数

介 质	水, $t = 20^\circ\text{C}$		
离子强度	0	0.05	0.1
pK_{a1}	8.46(30 $^\circ\text{C}$)	8.30	8.25

2. pH变色范围 水溶液

第一变色范围 (红)0.2~1.8(黄)

第二变色范围 (黄)7.0~8.8(紫)

合成方法

1. 邻甲苯酚的合成 将邻甲苯胺溶于稀硫酸中，冷却，在搅拌下渐渐加入亚硝酸钠溶液，将反应温度保持在5 $^\circ\text{C}$ 以下。重氮化完毕后，加热至45~50 $^\circ\text{C}$ 左右，直至无气泡产生为止。冷却，分出邻甲苯酚油状层。所得粗品再进行分馏，即得邻甲苯酚。

2. 甲酚红的合成⁽¹⁾ 将苯甲磺酐、邻甲苯酚、无水氯化锌加以混和，在搅拌下升温至115~120 $^\circ\text{C}$ 进行缩合，约7小时后反应完全，通入水蒸汽将未反应的邻甲苯酚赶净。此时的邻甲苯酚为松散粉末。将此粉末滤出，用热碳酸钠水溶液溶解，过滤。在清亮滤液中加1:1盐酸中和，并剧烈搅拌。滤出结晶，用少量水洗涤，干燥后即得产品^(1,2)。

提纯方法⁽²⁾ 用冰乙酸进行重结晶即可。

用途 作酸碱指示剂使用时，用20%乙醇配成0.1%溶液或0.04%水溶液，即取0.04g试剂溶于含1.05ml 0.1M NaOH中后，稀至100ml。

甲酚红亦可用于比色测定pH值。

参 考 文 献

[1] Beil., 19, 91.

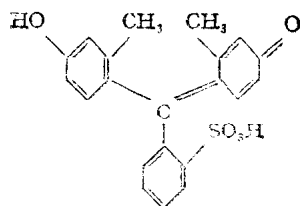
[2] H. A. Lubs, and S. F. Acree, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2772, (1916).

间 甲 酚 紫
m-Cresol purple

II-2(1)-0003

别名 间甲酚磺酐

结构式

分子式 $C_{27}H_{30}O_5S$

分子量 382.4

理化性质 表面带绿色光泽的暗红色结晶，磨碎后呈深红色粉末，无固定熔点，微溶于水，不溶于苯，可溶于醇、醚及稀碱溶液中。

理化参数

1. 离解常数

水溶液 ($t=20^{\circ}\text{C}$) $\text{p}K_{a1}$ 1.5 $\text{p}K_{a2}$ 8.3(30°C)

2. pH变色范围

介 质

水溶液

90%丙酮

第一变色范围

(红)1.2~2.8(黄)

2.8~4.5

第二变色范围

(黄)7.4~9.0(紫)

合成方法⁽¹⁾ 取285 g 邻磺基苯甲酸(纯度99%)、300ml间甲酚、120 g 无水氯化锌和120ml 三氯氧磷，在搅拌下于 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ 条件下加热，继续升温至 $110\sim 115^{\circ}\text{C}$ ，并保温45~50分钟。用300ml热水处理后，以水蒸汽蒸馏除去过量的间甲酚，过滤，干燥后得粗产品350 g。

提纯方法 粗产品可用丁醇重结晶，再以乙醇进一步提纯。或用碳酸氢钠溶液溶解并以稀盐酸沉淀提纯之。

用途 作酸碱指示剂使用时配制成0.04%水溶液：取0.04 g 本品溶于预先加有1.05ml 0.1M NaOH溶液中并稀至100ml。

参 考 文 献

[1] G. N. Kosheleva; *C. A.*, 57, 4002g, (1962).

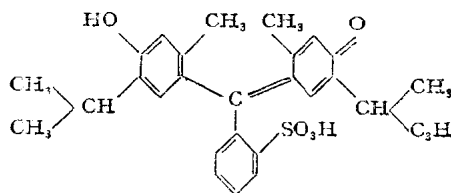
百 里 酚 蓝

I-2(1)-0004

Thymol blue

别名 百里酚磺酞；麝香草酚蓝

结构式

分子式 $C_{27}H_{30}O_5S$

分子量 466.6

理化性质 暗蓝色或无色形红色粉末或绿色结晶，磨碎后呈巧克力似的棕色粉末，溶于乙醇或稀碱溶液，微溶于水。

理化参数

1. 离解常数

介 质	水 ($t = 20^{\circ}\text{C}$)					
离子强度	0	0.01	0.05	0.1	0.5	
pK_{a_1}	1.65(15~30 $^{\circ}\text{C}$)	—	1.65	1.65	1.65	
pK_{a_2}	9.20(15~30 $^{\circ}\text{C}$)	9.03	8.95	8.90	—	
介 质	甲 醇	乙 醇			乙二醇	
		10%	20%	无水	20%	40%
pK_{a_1}	4.7	1.63	1.68	5.35	1.70	1.80
pK_{a_2}	14.0	—	—	15.2	—	—

2. pH变色范围

介 质	水	90%丙酮	8MLiCl	4.5M CaCl_2
第一变色范围	(红) 1.2~2.8 (黄)	2.4~4.0	1.5~2.7	1.5~3.0
第二变色范围	(黄) 8.0~9.6 (蓝)			

合成方法^[1] 取86 g 苯磺酸酐、140 g 百里酚、10 g 无水氯化锌相互混和后, 在搅拌下于105~110 $^{\circ}\text{C}$ 加热30小时。加水稀释后再进行水蒸汽蒸馏以除去未反应的百里酚, 冷却后得到细小绿色结晶即为百里酚蓝。过滤并用少量乙醚洗去痕量的未除尽的百里酚后, 置于空气中干燥得120 g 产品, 产率约为55%。

用途 作为酸碱指示剂使用时配成0.04%水溶液; 称取0.04g 试剂溶于含0.86ml 0.1M NaOH 溶液, 加水稀至100ml。

参 考 文 献

- [1] W. R. Orndorff: *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 985, (1926).

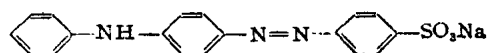
金 莲 橙 OO

I-2(1)-0005

Tropaeolin OO

别名 4'-苯胺基偶氮苯-4-磺酸钠盐; 二苯胺橙; 二苯胺黄; 橙黄 IV

结构式



分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$

分子量 375.4

理化性质 橙黄色粉末, 可溶于水及乙醇中。

理化参数

pH 变色范围 水溶液 (红) 1.3~3.2 (橙黄)

合成方法 由二苯胺的乙醇溶液与对氨基苯磺酸重氮盐偶合, 以后再转化成钠盐^[1,2]。

用途 作为酸碱指示剂使用时常配成0.04%的水-乙醇 (1:1) 溶液。以本试剂作指示剂使用时溶液中盐的影响很小, 可不予考虑。但溶液中不允许有镁离子存在, 否则将与本试剂生成不溶性沉淀而影响终点判断。

参 考 文 献

- [1] N. J. Rahway: "Merck Index", 9439, 1976.
[2] K. Meyer: *Ber.*, 53, 1273, (1920), F. J. Welcher: "Org. Anal. Reagents", Vol., IV, p. 570, 1948.