

學 譜 極

第 三 冊 有 機 極 譜

I. M. Kolthoff 著
J. J. Lingane

許 大 興 譯

朱 新 德 校

梁 樹 權 重 校

I. M. KOLTHOFF and J. J. LINGANE

POLAROGRAPHY

Interscience Publishers

New York, London

1952

內 容 提 要

本書內容相當於原書第二卷的第四、五、六等三部分。

第四部分爲有機極譜，詳盡地介紹了各種可在滴汞電極上氧化和還原的有機化合物。

第五部分爲極譜學在生理學上的應用，並列舉了癌的臨床診斷中的方法及其效果，從而爲進一步研究在癌的臨床診斷中提供了可能。

第六部分爲電流滴定部分，比較概括地介紹了各種類型電流滴定在分析上的實際應用。

極 譜 學

第三冊 有機極譜

編著者 I. M. Kolthoff 等

翻譯者 許 大 興

出版者 科 學 出 版 社

北京朝陽門大街115號

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 科學出版社上海印刷廠

總經售 新 華 書 店

1958年12月第一版

書號：1487 印張：11 7/16

1958年12月第一次印刷

開本：250×1168 1/32

(滬)0601-2,659

字數：299,000

定價：(10) 2.10元

第一冊 理論原理 目錄

第二版原序	i
第一章 緒論	1
1. 以鉑指示電極所獲得的電流-電壓曲線	2
2. 以滴汞電極所獲得的電流-電壓曲線	7
3. 極譜學的範圍	10
4. 極譜學的文獻	12
第二章 擴散電流的理論	15
1. 引言	15
2. 線狀擴散及線狀擴散電流	16
3. 線狀擴散電流的溫度係數	25
4. 對稱的球形擴散	26
5. 用鉑絲微電極所得的不對稱擴散和擴散電流	30
6. 在滴汞電極上的擴散。Ilkovic 公式	30
7. 滴汞電極擴散電流的修正公式	33
第三章 擴散係數的數值	42
1. 引言	42
2. 擴散分子及離子的擴散係數與離子淌度之間的關係	42
3. 單獨離子的擴散係數	44
4. 離子擴散係數的溫度係數	47
5. 鹽類的擴散係數	47
6. 不帶電荷的物質的擴散係數, Stokes-Einstein 擴散公式	50
7. 擴散係數為擴散物質的濃度和離子強度的函數	53
8. 極譜上的擴散係數	54
第四章 控制擴散係數的因數	57
1. 前言	57
2. 擴散電流的測量和殘餘電流的校正	57
3. 擴散電流與濃度之間的線狀關係	61
4. 毛細管特性對擴散電流的影響。擴散電流常數 汞滴壽命期間的電流-時間曲線	63 68
5. 各種因素對 m 和 i 的影響	70
6. 擴散電流與作用在汞滴上的壓力之間的關係	77
7. 滴汞電極的電位對擴散電流的影響	79

8. 溫度對擴散電流的影響	83
9. 滴汞電極傾斜的影響	85
10. 擴散電流的觀察值與理論值的比較	86
11. 絡離子的形成對金屬擴散電流的影響	88
12. 溶劑的粘滯度對擴散電流的影響	89
第五章 在非水介質中的極譜	93
1. 乙醇和甲醇	93
2. 乙二醇	91
3. 冰醋酸	95
4. 液體氨	95
5. 硝基鹽介質	97
第六章 擴散電流的非常現象	99
1. 電極反應間的干擾	99
2. “水電流”	107
3. 金屬離子的水解電流	107
4. 陽極-陰極擴散電流的補償	109
第七章 電遷移電流	115
1. 支持電解質濃度對極限電流的影響	115
2. 遷移電流受不帶電物質的同時失去電荷而增加或“上升”	121
3. 遷移電流受其他可遷移離子的同時失去電荷而上升	125
第八章 汞的毛細管電荷曲線	127
1. 毛細管電荷曲線在極譜工作中的意義	127
2. 毛細管電荷曲線	128
3. 毛細管活性離子對毛細管電荷曲線的影響	131
4. 毛細管活性的非電解質對毛細管電荷曲線的影響	134
第九章 電容或充電電流。殘餘電流	136
1. 滴汞及靜止汞在不同溶液中的電位	136
2. 電容或充電電流	137
3. 電容電流的大小與在汞-溶液界面間雙層的電容量之關係	139
4. 殘餘電流在極譜工作中的意義	142
5. 用擴散電流補正的電容電流。以滴汞電極為指示電極用電位計測定氧	143
連續使用的電解池	144
連續用之電解池的使用法	145

第十章 極譜中的極大現象.....	148
1. 極大的特性	148
2. 極大的消除	151
陽極大與陰極大	151
3. 毛細管電荷零點的現象	157
4. 極大的解釋	159
Heyrovsky 及 Ilkovic 吸附理論.....	159
Antweiler 及 von Stackelberg 勳電學說.....	160
5. 電池電路的外電阻對極大的影響	169
6. 極大的抑制在分析上的應用。吸附分析.....	174
第十一章 簡單金屬離子的極譜波。半波電位的意義.....	180
1. 引言	180
2. 第一類。能溶於汞中的簡單金屬離子的還原反應.....	181
離子濃度對半波電位的影響	189
熱力學上簡單金屬離子的半波電位之解釋	190
半波電位的溫度係數	192
不可逆的還原反應	193
3. 第二類。金屬離子還原至金屬狀態而不溶於汞.....	193
4. 第三類。金屬離子在滴汞電極上的還原和氧化作用使之從一種氧化狀態至另 一種氧化狀態	195
5. 第四類。簡單金屬離子的逐步還原反應.....	199
6. 滴汞齊電極	199
第十二章 金屬絡離子的極譜波.....	202
1. 引言	202
2. 還原到金屬狀態	202
酸性鉍酸鹽離子的還原反應	206
3. 從一種可溶性的氧化狀態到另一種氧化狀態的還原和氧化作用	208
鐵與亞鐵的草酸銨絡離子	209
高價和低價的金屬絡離子的離解常數對半波電位的影響	212
4. 金屬絡離子的逐步還原反應	215
銅氨絡離子	217
5. 不完全離解的金屬鹽類的波的分析。氰化汞.....	222
6. 金屬絡離子的不可逆還原反應所產生的極譜波	224
第十三章 汞失去電荷的波。汞接觸波.....	226

1. 汞在滴汞電極上失去電荷時,其電位、電流及汞離子濃度之間的關係	226
2. 汞(II^{2+})	229
3. 汞接觸波	229
4. 汞在強酸性及弱酸性溶液中析出的電流-電壓曲線的特性和半波電位	232
強酸類(有過量無關電解質存在時)	232
弱酸類(有過量無關電解質存在時)	233
弱酸中有其本身陰離子的過量存在	235
第十四章 有機物質的極譜波	237
1. 緩衝溶液中可逆波的一般特性	237
對苯二酚-醌系統	238
2. 用滴汞電極以測量氧化電位	240
3. 在未緩衝溶液中電極上的汞離子濃度	241
4. 防止醌類之形成的可逆電解還原反應	244
(a) 無二聚作用時的半醌類的生成	245
(b) 半醌類的完全二聚化	246
5. 氧化體的吸附及(或)由還原反應所生成的物質的吸附對極譜波的影響	247
前波的出現	247
6. 吸附物質對於可逆氧化或還原波的影響	252
7. 電極反應本身為可逆而淨反應則為非可逆	254
8. 電極反應為不可逆的例子	256
第十五章 受反應速度控制的波。接觸波	259
1. 滴汞電極反應的速度可以部分的或全部的決定波高	259
(a) 兩個波的發生。波間的關係為 pH 的函數	259
(b) 決定於貯蓄器中汞高度的各種電流	265
2. 發生一個波而其高度決定於速度常數。還原糖及甲醛的波	266
3. 決定於電極反應的接觸電流。過氧化氫的接觸波	271
接觸波的公式	274
鐵-過氧化氫系統	275
鉍酸鹽、鎢酸鹽或鉬酸鹽與過氧化氫各體系中的接觸(動力)電流	276
4. 由活化氯接觸而發生的陽極電流	279
5. 汞接觸波的極限電流(實得擴散電流)。溶解狀態下的接觸劑之反應	280

第二冊 目 錄

儀 器 及 操 作

第十六章 極譜儀器	287
1. 人工操作裝置	287
2. 記錄式極譜儀	295
Heyrovsky-志方金三極譜儀	295
可見記錄式極譜儀	303
3. 檢流計或記錄器的校正	308
4. 檢流計或記錄器振盪的電容阻尼	311
5. 用微安培計測量極譜電流	314
6. 干擾擴散電流之補償	314
7. 殘餘電流之補償	317
8. 差示極譜和導數極譜	318
9. 示波極譜	323
第十七章 滴汞電極和極化池	338
1. 滴汞電極	338
製造	339
裝配	339
保護	341
特殊的滴下電極	342
噴汞電極	342
2. 極化池	343
銀絲或鉛絲陽極的應用	346
附有永久性外部陽極的極化池	346
微極化池	353
溫度的控制	356
第十八章 極譜分析中的尋常操作	359
1. 影響擴散電流的因素摘要	359
2. 半波電位的測量	360
3. 滴汞電極的校準	362
直接比較法	362
標準試液比較法	363

經驗的校正曲線	363
加入標準法	365
內部標準法	366
使用擴散電流常數的絕對法	367
4. 初步分離的技巧	371
沉澱分離法	371
電解分離法(電流不變)	372
控制電位的電解分離法	374
萃取法分離金屬	379
5. 溶解空氣(氧)的除去	379
6. 以動物膠作為極大抑制劑時有關注意事項	381
7. 汞中毒	382
第十九章 使用固體微電極的伏安法	386
1. 固定鉑微電極	386
測量技術	387
(a) 其他類型的固定微電極	388
(b) 銀絲電極的應用	389
(c) 自動記錄	389
2. 由固定鉑絲電極所獲得的電流-電壓曲線舉例	390
金屬離子的濃積	390
氧化體和還原體均溶於液相的氧化和還原作用	391
發生氫的電流-電壓曲線	393
用固定鉑微電極所得到的電流-電壓曲線的一般特點	394
3. 旋轉鉑絲微電極	397
電極 A	398
電極 B	399
氧的還原	400
溴的還原	401
銀離子的濃積	402
亞鐵離子的氧化	402

無 機 極 譜

第二十章 鹼金屬	407
分別測定鉀和鈉	410

礦物, 陶瓷等中鈉和鉀的測定	411
有機物中鈉和鉀的測定	412
鋅齊中的鈉	412
玻璃中的鈉	412
第二十一章 鉍、鎳、鹼土金屬和鐳	414
1. 鉍	414
2. 鎳	414
3. 鹼土金屬	415
鈣	415
鉦	416
鎂	417
4. 鐳	417
第二十二章 銦、釷、釷和希土元素	419
1. 銦	419
2. 釷和釷	420
3. 希土元素	420
銻	420
鐳	421
釷	421
釷	421
釷	422
釷	423
釷、釷、釷、釷和釷	423
釷	423
釷	423
提要	424
第二十三章 鈷、銻、鈷和鈷	426
1. 鈷	426
粘土中鈷的測定	428
鋼內鈷的測定	429
礦石中鈷的測定	429
2. 銻	429
3. 鈷和鈷	429
第二十四章 釷、釷和釷	431

1. 鈳	431
+ 5 價鈳	431
+ 4 價鈳	432
+ 3 價鈳	434
+ 2 價鈳	435
鋼中鈳的測定	436
2. 鈹	436
3. 鉍	436
第二十五章 鉻、鉬、鎢和鈾	438
1. 鉻	438
鉻酸鹽	440
鋼中鉻的測定	442
2. 鉬	442
磷的間接測定法	444
植物和土壤中的鉬的測定	445
礦石中鉬的測定	445
鋼中鉬的測定	445
3. 鎢	445
鋼中鎢的測定	446
4. 鈾	447
第二十六章 錳和銻	454
1. 錳	454
高錳酸鹽	457
生物體中錳的測定	457
合金中錳的測定	457
2. 銻	457
第二十七章 鐵、鈷、鎳和鉑族金屬	462
1. 鐵	462
亞鐵氧根離子	467
鐵氧根離子	467
合金中鐵的測定	467
2. 鈷	467
3. 鎳	472
合金中鎳的測定	475

4. 鉍族金屬	475
鉍	475
銻	475
鉍	476
鉍	477
鉍	477
鉍	478
第二十八章 銅、銀和金	481
1. 銅	481
鐵存在時銅的測定	487
合金中的銅	487
礦石中的銅	487
用離子交換樹脂預先將銅濃縮	487
2. 銀	488
3. 金	488
第二十九章 鋅、鎘和汞	491
1. 鋅	491
合金中的鋅	493
鎘的化合物中的鋅	493
含鐵物質中的鋅	494
植物與生物體中的鋅	494
鋅銀白中的氧化鋅	495
塗料中的鋅	495
2. 鎘	495
合金中的鎘	497
生物體中的鎘	497
大氣塵埃中的鎘	497
3. 汞	497
第三十章 鋁、鎳、銅和鈦	501
1. 鋁	501
粘土中的鋁	502
人造水泥(Portland Cement)中的氧化鋁	502
酒中鋁的測定	503
Willard 及 Dean 法	503

合金中鋁的測定	505
玻璃和陶瓷中鋁的測定	505
2. 鎳	505
3. 銅	506
4. 鉍	507
第三十一章 鋅、錫和鉛	510
1. 鋅	510
2. 錫	511
亞錫	511
正錫	514
銅合金中錫的測定	515
鋼中錫的測定	515
錫礦	515
食物和生物體中錫的測定	516
3. 鉛	516
合金中鉛的測定	517
冶煉廠熔爐產品中鉛的測定	517
天然水中鉛的測定	517
砒酸鉛殺蟲劑	517
汽油中的四乙鉛	517
塗料中鉛的測定	518
食物和植物中的鉛	518
生物體中鉛的測定	518
第三十二章 氮、磷、砷、銻和鉍	522
1. 氮	522
硝酸鹽和亞硝酸鹽	522
一氧化氮	527
胍和乙二酸胍	528
氰化物	529
硫氰酸鹽	529
2. 磷	530
磷酸鹽	530
焦磷酸鹽	530
3. 砷	530

4. 鎢	533
5. 鉍	537
第三十三章 氧、硫、硒和碲	541
1. 氧	541
氣體中的氧	543
呼吸速度的極譜測定	543
生理液中的氧	544
天然水中的氧	544
污水中的氧	544
其他	545
Laitinen-Higuchi-Czuha 的超靈敏操作	545
過氧化氫	546
2. 硫	546
硫酸鹽	546
二氧化硫和亞硫酸根離子	547
連二亞硫酸根離子	549
硫代硫酸根離子	549
單體硫	550
硫離子	551
3. 硒	552
+ 6 價硒	552
+ 4 價硒	552
- 2 價硒	554
4. 碲	555
+ 6 價碲	555
+ 4 價碲	555
- 2 價碲	560
第三十四章 無機鹵素化合物、鹵離子的陽極波	563
1. 鹵素化合物的還原波	563
高碘酸鹽	563
高氯酸鹽	564
溴酸鹽和碘酸鹽	564
氯酸鹽	566
次碘酸鹽	566

次氯酸鹽	566
2. 游離鹵素	566
3. 鹵離子的陽極波	567
第三十五章 合金和工業材料的分析	572
1. 以銅為主的合金	572
銅及鋅	572
銅、鋅、鎳、鉛及鐵	572
鉛	573
鎳	574
黃銅中銅和鋅的測定	574
錫、鉛、鎳和鋅	575
銅及鉛	578
鐵	578
2. 鋁合金	579
鐵、銅、鉛、鎳和鋅	579
合金溶液的製備	580
毋須分離以測定鐵和銅	580
大量鐵存在時測定銅	580
大量銅與鐵存在時測定鉛	581
鎳和鋅的快速測定法	581
分離法測定鎳	581
抽提法測定鉛和鋅	581
銅、鋅和鈦	582
鉛	584
鋅	584
鉛和鋅	584
銅	584
鈾	585
3. 鋁中的金屬雜質	585
鈾	586
4. 鎂合金	586
5. 以鋅為主的合金	587
銅、鉛和鎳	587
鉛和鎳	588

銅和錳	588
鋅-鈷合金	589
6. 鋅礦	589
銅、銅和鋅	589
鉛和銅	589
7. 塗料中的鉛和鋅	590
8. 鉛合金和錫合金	590
鋅	590
銅和鋅	591
銅、鎳和錳	591
9. 精製鉛中的雜質	591
10. 鋼和鐵合金	592
銅和鎳	594
鎳和鈷	595
銅、鎳和鈷	595
鎳	595
錳	596
鉻	596
鎢	597
鎢	597
鈳	598
鈳	599
錫	599
鉛	600
鋅	601
11. 玻璃	601
樣品溶液的配製	601
銅、鈉和鉀	602
鈣	602
鋅和鉛	602
鉛	602
銅(在含硫酸鹽的玻璃中)	603

第三冊 目 錄

有 機 極 譜

第三十六章 有機化合物之氧化-還原作用	607
1. 有機化合物電流-電壓曲線之一般特性	607
2. 實得還原電位及半波電位	612
3. 半波電位與成分	614
4. 極譜上的可還原和可氧化基	616
第三十七章 不飽和烴	618
苯基烯烴及炔類	619
多核烴	621
脂肪族烴	623
應用	624
第三十八章 有機鹵素化合物	630
第三十九章 羰基化合物	636
1. 脂肪族化合物	636
(a) 脂肪族醛類	636
甲醛	636
乙醛及丙醛	638
(b) 不飽和脂肪族醛類	640
丙烯醛	640
丁烯醛	640
多烯醛類	640
萜烯醛類	643
(c) 脂肪族酮類	643
不飽和脂肪族酮類	646
留族化合物	649
(d) 17-酮留類之分析步驟	649
(e) 尿之雄激素中 17-酮類之測定步驟	650
(f) 3-酮留類	651
3-酮-4-不飽和留類	652
(g) 萜留類	654

(h) 經基羧基化合物	655
(i) 糖類(醣糖類及甾糖類)	656
(j) 脂肪族二羧基化合物	658
乙二醡	658
甲基乙二醡	658
丁二醡	658
戊二醡-2,4	658
2. 芳香族化合物	659
(a) 芳香族醡類	659
苯甲醡	659
對-二甲氨基苯甲醡	662
水楊醡	662
(b) 芳香族醡類	664
二苯甲醡	664
苯乙醡	665
(c) 不飽和芳香族醡類	667
(d) 芳香族二醡類	672
二苯基乙二醡	672
二苯甲醡基甲烷	673
二苯甲醡基乙烯	675
(e) 芳香族醡醡類	676
安息香	676
秋水仙鹼及有關化合物	677
經基亞甲基醡類	677
(f) 鹵素羧基化合物	678
第四十章 醡類	684
苯醡類及萘醡類	684
蒽醡類	686
磷-醡類	689
(a) 有關醡類之氮衍生物	690
對-氨基酚類	690
(b) 藍醡酚類	691
第四十一章 有機酸及其衍生物	694
1. 脂族酸類	694