

特效试剂及其用途

国外资料汇编

13.425

17

科学出版社

特效试剂及其用途

——国外资料汇编——

北 京 化 工

科 学 出 版 社

1 9 7 2

内 容 简 介

本书介绍了羟氨衍生物等几种特效试剂的性质及其在分析上的用途。讨论了它们的优缺点,以及与不同金属离子的反应条件。指出了检定的灵敏度、准确性、重现性和极限。作了进一步利用这些化合物的建议。可供从事化学和有关行业的工人、分析工作人员参考。

特效试剂及其用途

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1972 年 5 月第一版

1972 年 5 月第一次印刷

定 价: 0.25 元

前 言

我国工业战线上的广大革命职工,以饱满的政治热情,在伟大领袖毛主席“**备战、备荒、为人民**”的伟大战略方针指引下,狠抓革命,猛促生产,掀起了工业生产建设的新高潮。为了适应测试工作的需要,我们特编译《特效试剂及其用途》一书,介绍国外近两年来这方面的制备和使用情况。可供从事化学和有关行业的工人和分析人员参考。

国外参考资料上许多理论的真理性是不完全的,或者是谬误的。我们必须把这些对我们是间接经验的东西,放在实践中进行检验,有长处作为借鉴,不足的加以改革,错误的推倒重来。以使“**洋为中用**”,并在运用中予以发展,创造中国自己的有独特的民族形式和民族风格的东西。

我们在编译本书的过程中,曾广泛征求了有关单位的意见,在这基础上作了修改。但由于我们水平有限,经验不足,虽经慎密校核,难免仍有错误和不妥之处,热忱希望读者提出批评和宝贵意见。

本书在编译过程中曾得到有关部门和一些同志的帮助,谨此表示谢意。

目 录

一、羟氨系列的试剂介绍.....	1— 17
二、钒光度测定新试剂 2,2'-二羧基二苯胺	18— 25
三、痕量金属沉淀剂 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (I).....	26— 34
四、痕量金属沉淀剂 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (II).....	35— 46
五、痕量金属沉淀剂 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (III).....	47— 52
X-荧光分析高纯钼和钨中杂质的方法	
六、钼(VI)螯合滴定金属指示剂 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (I)	53— 66
七、钼(VI)螯合滴定金属指示剂 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (II)	67— 70
八、金光度测定还原剂邻氨基苯甲酸.....	71— 74
九、铁(III)的乙二胺四乙酸容量分析特效指示剂 酸性铬亮紫 R. S.	75
十、铁(III)抗坏血酸滴定的指示剂 4-羟基-3-氧代苯酸	76— 77
十一、检定钙的新痕量试剂 1-(6-氯-3-吡唑偶 氮)-2-羟基萘-3-羧酸	78— 82

十二、检定痕量钴、铜、镍、锌和镉的新络合剂	
1-(6-氯-3-吡唑偶氮)-2-羟基萘-3,6-二磺酸.....	83— 87
十三、分析醌、氢醌和邻苯二酚的灵敏试剂	
4-硝基苯乙腈.....	88— 90
十四、铀(VI)分光光度分析的新试剂	
新的水杨基偶氮变色酸.....	91— 96
十五、钼和钼的比色测定试剂 N-1,1'-(3,3'-二磺	
酸基-4,4'-联苯撑)-双-(3-N-羟基-3-N-苯基三氮烯)	97—104

一、羟氨系列的试剂介绍

本文综述了羟氨衍生物在分析上的用途。讨论了铜铁试剂的缺点,以及与不同金属离子反应时, N-苯甲酰-N-苯基羟氨的效能。概括地叙述了它在化学分析上的用途和一些成对元素的分离因数。作了进一步利用这些化合物和其它羟氨的建议。

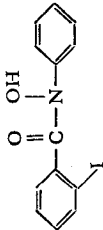
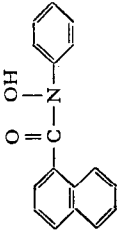
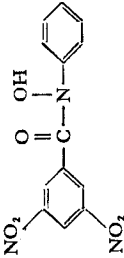
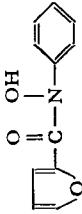
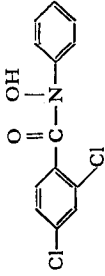
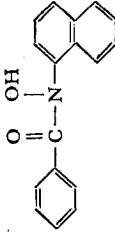
羟氨衍生物中包括许多用于分析工作的试剂,但至今用上的,大致只有两个:它们是亚硝基苯基羟氨的铵盐(铜铁试剂)和 N-苯甲酰-N-苯基羟氨(NBPHA)。对另一些羟氨的用途,现有报告都叙述得很不充分,虽然已经知道其中的一些是很灵敏的,而且具有多方面的效能。曾经只有两篇评论提到某些羟氨可以用做电势试剂^[1]。从 1961 年起,羟氨衍生物在分析上的应用才大大增多。表 I 列举了一些羟氨衍生物及其有关性质。

銅 鐵 試 剂

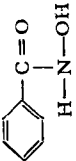
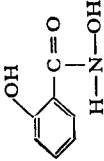
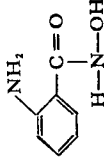
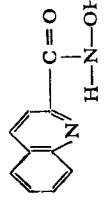
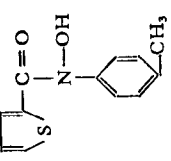
早就知道铜铁试剂是一个用途广泛的试剂。它是最先^[2]提出做分析试剂的,并曾阐述了它在化学分析上的用途^[3]。早在 1896 年,铜铁试剂就在溶剂萃取工艺上得到了应用,在试验中^[8]曾记录过铜铁试剂金属化合物在一些水不溶混的溶剂内的溶解度。但是,直到 1934 年才首次^[9]将它应用于同类元素的萃取和分离。在此以后,才常常将它用在分析工作

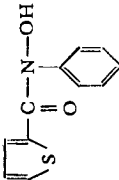
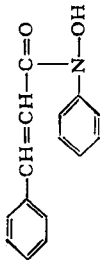
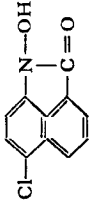
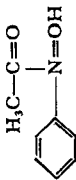
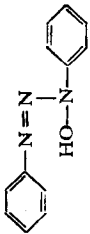
表 I 羟氨衍生物及其性质

化 合 物	结 构 式	熔 点 °C	在水中的溶解度 克/100 毫升 (25°C)
铜铁试剂		—	12
新铜铁试剂		—	6.0
铜铁试剂的茚基类似物		—	—
P-苯基铜铁试剂		—	—
N-(0-乙氧基苯甲酰)-苯基羟氨		103	0.001
N-苯甲酰-N-苯基羟氨		120~121	0.04

N-(0-碘代苯甲酰)苯基羟氨		128	0.01
N-(1-苯甲酰)苯基羟氨		129	0.003
N-(3,5-二硝基苯甲酰)-苯基羟氨		133	0.007
N-(2-糠酰)苯基羟氨		134	0.013
N-(2,4-二氯苯甲酰)苯基羟氨		137	0.006
N-苯甲酰-1-萘基羟氨		164	0.013

续表 I

化 合 物	结 构 式	熔 点 °C	在水中的溶解度 克/100 毫升 (25°C)
苯甲酰肼肟酸		131~132	2.25
水杨基肼肟酸		168~170	0.5
苯邻甲内酰胺肼肟酸		149	4.0
喹啉肼肟酸		205~206	0.5
N-2-噻吩甲酰-N-P-甲基苯基羟肼		123	—

N-2-噻吩甲酰-N-苯基羟氨		98	—
N-肉桂酰-N-苯基羟氨		162~163	—
N-苯甲酰-P-氯-苯基羟氨		155	—
N-苯甲酰-N-甲基羟氨		40.5	—
N-苯基-N-乙酰羟氨		—	—
3-羟基-1,3-二苯基三氮烯		119.5~120	—

上^[10-11]。虽然铜铁试剂不如想象的那样有选择性,然而经过实践证明,它在化学分析上还是有较大的价值的,并有一些有效的分离结果的记录^[12-15]。关于使用铜铁试剂萃取各种金属离子所需的 pH 值均列于表 II^[4]。

铜铁试剂的缺点和局限性:

铜铁试剂的多种用途虽然得到广泛证明,但它并不是没有缺点的。

1. 试剂对可见光、紫外光和空气是不稳定的,为了减少这一缺点,通常将它贮于棕色瓶内,并放入少许碳酸铵做保护剂^[3]。

2. 铜铁试剂的溶液是不稳定的,而且遇热分解。因此有人建议,每 150 毫升溶液加 50 毫升乙酰替乙氧基苯胺做稳定剂^[16]。

3. 铜铁试剂金属络合物的组成具有不能化学计量的性质,必须灼烧使其成为金属氧化物。

4. 试剂对无机酸不稳定并迅速分解,使其在分析上的应用受到了限制^[13]。最近^[17],使用气相色谱技术,研究了铜铁试剂的酸解产物。从 1~8 M 盐酸溶液中观察到,分解产物是亚硝基苯,它的量随酸度增大而增加。

由于铜铁试剂存在以上缺点,曾有人怀着寻找一种既能保持其优点,又能摆脱其缺点的替代物的希望,研究了同它相关的一些物质,苯环曾被用萘环^[18]和蒽环系统取代,然而产品表现出的优点全超出了铜铁试剂所要求达到的界限^[20]。在表 I 内列举的那些物质,绝大多数被推荐用做分析试剂过,它们全溶于常用的有机溶剂,而且除极少数的几个以外,都只微溶于水,并在到达熔点时发生分解,开始分解时,熔融物先呈现红色,然后转变成黑色。这些衍生物中的绝大部分都能不加保护剂而存放比较长的时间。

苯 基 羟 氨

曾有两试验者^[21]合成出苯基羟氨 O-乙氧基苯甲酰、O-碘代苯甲酰、2,4-二氯苯甲酰、2-萘甲酰基、3,5-二硝基苯甲酰、苯磺基衍生物和 N-苯甲酰萘基羟氨。除苯磺基衍生物外,所有这些试剂都使锰 (II)、铅 (II)、铝 (III)、铀 (VI)、铜 (II) 和铁 (III) 在中性溶液内沉淀,使锡 (IV)、锡 (II)、钛 (IV)、锆 (VI) 和钪 (IV) 在 1 M 盐酸溶液内沉淀。这里还详细地研究了铜和锡的反应,使铜完全沉淀的 pH 下限随试剂的酸性而增高,因此, N-苯甲酰和 O-碘代苯甲酰衍生物使铜在 pH 3 完全沉淀,而苯甲酰萘基衍生物则需在 pH 5.5, 萘甲酰基、2,4-二氯苯甲酰和苯甲酰萘基羟氨使锡在 1% 盐酸溶液内完全沉淀。

据说^[22]最近有一篇报告对苯基羟氨的其他系列,如己酰、庚酰、环己酰、烟碱酰、噻吩甲酰和糠酰做了探讨,它们之中没有一个能用做试剂。但 N-糠酰苯基羟氨比较易溶于水,它使铜在 pH 3 沉淀^[1]。可惜只用它对钛^[23]和钒^[24]做过研究。

各种不同的羟氨衍生物如 NBPHA^[25]、N-肉桂酰-N-苯基羟氨^[26]、N-2-噻吩甲酰-N-对甲苯基羟氨和 N-2-噻吩甲酰-N-苯基羟氨^[27],都是用于测定小量钒的有价值的比色试剂,其中有一些是非常灵敏的,但在锆、钛、钼和钨存在下全无用处。N-苯甲酰-N-P-氯-苯基羟氨是用于测定钒的最灵敏的试剂之一,它能经受钛和锆的影响,虽然钨和钼对测定有干扰作用^[28]。N-苯甲酰-N-邻甲苯基羟氨^[29]是对钒灵敏的试剂,一般的元素如钼、钛和钨都不干扰,近来已用它测定硅岩石^[30]内钒的含量。

N-苯乙酰-N-苯基羟氨^[30]能使铌和钽部分沉淀。N-肉

桂酰-N-苯基羟氨^[31]也使这两种元素沉淀,但其沉淀物在称重前要先灼烧成为氧化物。NBPHA 是近来才选做试剂^[32]的。N-肉桂酰-N-苯基羟氨同样与钒(V)在 2.7~7.5M 盐酸内反应形成能用氯仿萃取的紫色络合物^[26]。钒(V)还与 N-2-噻吩甲酰-N-苯基羟氨形成深紫色螯合物,它能在 2.8~5.0M 盐酸^[27]内用氯仿萃取。

羟基三氮苯

羟基三氮苯系列内包括许多对分析工作有价值的化合物。最近在一篇评论中^[33]曾考察了这类有机试剂在化学分析方面的用途。3-羟基-1,3-二苯基三氮苯首先被建议用于钇(II)的重量测定,并扩及铜、镍和钛的测定^[34]。曾有报告^[34]称此试剂比所有以前提到的铜的重量分析试剂都好。3-羟基-1,3-二苯基三氮苯虽使钛定量沉淀,但络合物只微溶于醇,并在 55℃ 左右就不稳定。它是唯一的与钒形成络合物而不管钒在水相中的氧化级的试剂。根据有些人^[35]的意见,在上述情况下,五价钒是先被试剂还原成为四价钒,而后才形成络合物的。也有报导其它羟基三氮苯在化学分析上的用途的,但尚未提到有哪一种其优点能超过被取代的苯基羟氨。3-羟基-1-(对磺基苯钠盐)-3-苯基三氮苯、对-(3-羟基-3-苯基三氮苯)苯基三甲基氯化铵全能形成水溶性络合物,形成物可以做水泥、矿物和白云石内铁的直接络合滴定指示剂^[33]。

氧肟酸的用途

很多氧肟酸都与过渡元素反应形成深色溶液。草酰氧肟酸^[36]用于铀(VI)的比色测定。水杨基氧肟酸与铀(VI)和钼

(VI) 反应, 产生的颜色适合做吸附色层分析, pH 分别为 8.5 ~ 9.5 和 6.3 ~ 6.5^[37]。这一试剂还与钒 (V) 成蓝色至深紫色络合物, 能用有机溶剂如乙酸乙酯、乙酸丁酯和丁醇^[38]定量萃取, 萃取五价钒的最适 pH 在 3.0 ~ 3.5 之间^[34]。钛用乙酰丙酮萃取, 与水杨基氧肟酸的络合物被推荐用于在铝存在下对钛的测定^[40]。水杨基氧肟酸与铁反应, 形成紫色螯合物, 它对 pH 变化极为灵敏, 但其组成有疑问。此试剂也能用于镉、铀和钒的重量测定, 然而好象没有引起人们的注意。苯甲酰氧肟酸可用于五价钒的比色测定, 与钒在稀酸内呈现红色, 在浓酸内呈现蓝色^[41]。铁与苯甲酰氧肟酸的反应用分光光度法做过研究^[42], 并曾用它做测定钍 (VI)^[44] 的萃取剂^[43], 并将钍从钒中分离。它与铀 (VI) 也形成水溶性络合物, 能在正一己醇内萃取^[45], 此试剂也用于金属铀^[46]、钢及油中钒的比色测定^[47]。氧肟酸的其它衍生物如烟碱基^[48]和异烟碱基^[49]氧肟酸都能有效的用于钒的水溶液或非水溶液测定, 但它们全有必须先从溶液中除去许多干扰元素包括铁、铀、钛、铝、钍、锡、铟、锆和钨的缺点。苯邻甲内酰胺氧肟酸^[50]和喹哪啶氧肟酸^[51]都与亚铁和高铁反应。试剂 I 与锰 (II) 形成红色络合物, 喹哪啶氧肟酸与钒 (V) 形成深红色络合物。

NBPFA 的用途和优点

上述几个有机试剂的优点都有超过已经有意识地筛选掉的那些试剂。然而, 只有 NBPFA 有希望受到大家欢迎。

NBPFA 首次合成^[52]并做了它与某一过渡元素如铜、铁和镍产生有色沉淀的记录。实验证明^[53]它在重量测定中有超过铜铁试剂的明显优点, 并把他对此试剂的行为的知识应用于某些金属离子的沉淀反应^[54-60]。

NBPHA 具有下列一般特性

1. 对空气和光,以及在常温下是比较稳定的。
2. 对盐酸、高氯酸和硫酸是稳定的,只有硝酸在浓度为 3 M 时才对试剂起破坏作用。
3. 虽然只微溶于水 (0.04% W/V 25℃),但易溶于有机溶剂。

表 III NBPHA 沉淀不同元素的最适条件

元 素	最 适 条 件	注 意 事 项	参考资料
铝	pH 3.6—6.4	直接测定	63
铈	0.1—1.5M HCl	直接测定	17
铍	pH 5.5—6.5	灼烧成氧化物	54
铋	pH 6.0—6.8	直接测定	72
铈	pH 6.5—7.5	灼烧成氧化物	55
钴	pH 5.5—6.5	直接测定	64
铜	pH 3.6—6.4	直接测定	63
镓	pH 2.5—3.0	直接测定	57, 65
铟	pH 4.8—5.3	直接测定	57
铁	pH 3.0—8.5	直接测定	63
镉	pH 6.4—7.2	直接测定	56
钼	0.1—2.5M HCl	直接测定或灼烧成氧化物	60
镍	pH 5.5—6.5	直接测定	64
铌	pH 3.5—6.5	直接测定或灼烧成氧化物	66, 67
钽	pH 0.0—1.0	直接测定或灼烧成氧化物	66, 67
钍	pH 4.5—5.5	灼烧成氧化物	55
锡	0.1—0.5M HCl	直接测定	68
钛	0.1—0.4M HCl	灼烧成氧化物	63
钨	0.5—1.0M HCl	直接测定	58
铀	pH 5.2—5.6	直接测定或灼烧成氧化物	69
锆	0.15—2.5M HCl	直接测定	70, 71

4. 与许多金属离子形成粒状沉淀,容易过滤和离心分离。
5. 沉淀物在热溶液内形成中一般不为试剂沾污,因此能化学计量,可以直接称重。

6. 金属衍生物在有机溶剂内溶解度较大,能用溶剂萃取法分离金属离子。

NBPFA 是白色的结晶固体,熔点 $120\sim 121^{\circ}$ 。在水中溶解度较低,必须严格控制使用过量的试剂。在其酸性官能团较弱时 ($pK = 8.15$) 影响有效使用^[61]。在 1951 年曾用它对钒进行比色测定^[62],从此以后,它才得到广泛应用,尤其是在重量测定方面用得更多(参见表 II)。

从表 II 可以看出,用 NBPFA 能对许多元素进行重量测定。对试剂与元素如铝 (III)、镉 (II)、铜 (II)、钴 (II)、铬 (II)、铁 (III)、锰 (IV)、镍 (II) 和锌 (II) 的金属螯合物的耐热性能也作了测定^[73]。试剂与钒形成桃红色的沉淀物,但不能用于以重量法测定这一元素,因为它的络合物是胶状的。从前对锡和试剂的络合物内锡的氧化态是有疑问的^[68],近来经过一系列的工作证实^[74,17],四价锡的氧化态不及二价锡的好。

NBPFA 虽在 1919 年就已合成出来,它的金属衍生物也早在 1944 年就有记述,但用它做萃取剂,直到 1960 年还只限于少数几个元素^[1]。今天已经知道,在适宜条件下,占全部元素的大约三分之二都能被萃取(参见表 IV),并有了一些新的分离方法的报导^[75-78]。有关成对元素的分离因数^[79-82,17]列于表 V。

結 論

从表 II 和表 IV 可以看出,在相似的条件,铜铁试剂和 NBPFA 与许多元素产生反应。除 NBPFA 的金属衍生物的