

# 双 硫 腺

H.M.N.H. Irving 著

1977

重庆市卫生防疫站

(预防医学文摘增刊)

## 前 言

依尔文(Irving)所著双硫脲一书,可能为继(Iwentscheff)之后又一双硫脲的单行本,全书正文共91页,引用文献资料489条,介绍了一些有趣的问题。由于篇幅、排印及翻译水平等因素,省略了许多人名、图表以及文献资料等,还省去非常见双硫脲络合物及其它一些章、段。

错误之处,当不能免,请予以指正。

译者 1978·9·

# 目 录

|               |        |
|---------------|--------|
| 序言            | ( 1 )  |
| 无机分析中一种新的有机试剂 | ( 1 )  |
| 双硫脲的发现        | ( 3 )  |
| 双硫脲文献         | ( 6 )  |
| 双硫脲的性质        | ( 6 )  |
| 固体双硫脲         | ( 6 )  |
| 在不同溶剂中双硫脲的溶解度 | ( 10 ) |
| 两相平衡          | ( 12 ) |
| 双硫脲离解常数       | ( 16 ) |
| 双硫脲如一二元酸      | ( 18 ) |
| 双硫脲金属络合物及其结构  | ( 19 ) |
| 前言            | ( 19 ) |
| 原级双硫脲络合物结构    | ( 20 ) |
| 测定溶液中双硫脲络合物组成 | ( 23 ) |
| 全部转变          | ( 23 ) |
| 两相滴定法         | ( 24 ) |
| 连续变异法         | ( 24 ) |
| 斜率法           | ( 25 ) |
| 次级双硫脲络合物      | ( 26 ) |
| 双硫脲金属的光化学     | ( 28 ) |
| 光—色变性质        | ( 28 ) |
| 双硫脲金属在溶液中迅速分解 | ( 31 ) |
| 提取双硫脲金属       | ( 33 ) |

|                     |        |
|---------------------|--------|
| 一般理论.....           | ( 33 ) |
| 提取双硫脲络合物的动力学表现..... | ( 36 ) |
| 分离两种或多种金属.....      | ( 38 ) |
| 动力学控制分离.....        | ( 41 ) |
| 双硫脲有机金属络合物.....     | ( 42 ) |
| 前言.....             | ( 42 ) |
| 有机铅络合物.....         | ( 42 ) |
| 有机汞络合物.....         | ( 43 ) |
| 实际考虑.....           | ( 45 ) |
| 包括双硫脲的分析过程.....     | ( 45 ) |
| 双硫脲法“最后工序”.....     | ( 46 ) |
| 提取滴定.....           | ( 46 ) |
| 比色法.....            | ( 47 ) |
| 分光光度法.....          | ( 48 ) |
| 试剂.....             | ( 50 ) |
| 选择溶剂.....           | ( 52 ) |
| 双硫脲溶液变质.....        | ( 55 ) |
| 双硫脲的其它用途.....       | ( 58 ) |
| 定性分析.....           | ( 58 ) |
| 层析.....             | ( 59 ) |
| 重量分析.....           | ( 60 ) |
| 滴定分析.....           | ( 60 ) |
| 离子选择电极.....         | ( 61 ) |
| 放射性测量分析.....        | ( 61 ) |
| 低化学计量学.....         | ( 61 ) |
| 一些非分析用途.....        | ( 62 ) |
| 某些没有解决的问题.....      | ( 62 ) |

|                      |        |
|----------------------|--------|
| 有些双硫脲络合物的存在及组成 ..... | ( 62 ) |
| 溶液中存在酮式醇式互变体 .....   | ( 63 ) |
| 双硫脲异构化及其有关问题 .....   | ( 66 ) |
| 双硫脲相似体 .....         | ( 68 ) |
| 结束语 .....            | ( 69 ) |

## (一) 序 言

无机分析中一种新的有机试剂

自从费歇尔(H. Fischer)介绍一种新的有机试剂—双硫腙,用于分析化学,已有50年了。它在一般分析操作中是有影响的,现应从化学性质及分析上实际应用状况加以回顾,并作出广泛评价。

至上世纪末,有机试剂开始被介绍于无机分析。2-亚硝基- $\beta$ -萘酚(1884—5)、丁二酮肟(1905)及铜铁灵(1909)用作重量法试剂,费格尔(F. Feigl, 1891)开始其一系列点滴试验的著述。虽曾有用二苯卡巴腙提取铍(1900),但将双硫腙介绍于分析领域,应归功于H. 费歇尔,他在1925年最初报告“双硫腙金属化合物及其在化学分析上的应用”,开始了一系列重要著述,不仅开始用一新试剂于点滴试验,且亦可用滴定操作(提取滴定)及其它方法以定量测定微迹金属。

这些革新的同时,德国一实验室面临测定高纯度金属中微量金属杂质的问题。双硫腙及其精确的化学计量的金属络合物具有特别及浓厚的颜色,几不溶于水,但可溶于许多有机溶剂如 $CHCl_3$ 与 $CCl_4$ 。费歇尔卓越地利用了这些特性,控制水相 $PH$ 及藉助于络合剂,建立了液—液提取分离技术。基于一个化验师先驱的工作,这些设计现仍广泛用于分析领域及化学工业。

费歇尔提出:可用滴定操作(提取滴定)以测定微迹金属的双硫腙络合物,在单独的或有过多试剂或二次提取,用

单色法或混色法分光光度测定。

最初由于缺乏试剂供应，双硫脲的普遍应用受到限制，早期研究者须自己合成试剂，或须纯化商品试剂。另外，此新试剂极为灵敏，须用特别纯化过的试剂及有机溶剂，特别清洁的玻璃仪器。实验室条件及操作技术要求都很高，以降低空白值及避免错误结果。双硫脲溶液可迅速失效。因此，这一多才的试剂，不能很快推广应用。

不像8-羟基喹啉及后来介绍的许多有机试剂，双硫脲在反应方面较有选择性，仅与周期表中部(图1)金属阳离子生成稳定络合物，那些金属主要可自水溶液中成硫化物沉淀，微量测定这些元素有很大意义。后来发现一些金属与烷烃基或芳烃基结合的阳离子，可与双硫脲生成深色络合物，如  $PhHg^+$ 、 $Et_2Sn^{+}$ 、 $Bu_2Ga^+$ 、 $Ph_3Pb^+$  或  $MeTl^+$ ，这些络合物可被有机溶剂提取及分光光度法测定。

[illegible]

图1 可自水溶液成硫化物沉淀及被双硫腺提取的金属

在虚线内的金属、可自水溶液成硫化物分离，不能正常地生成可提取的双硫胺络合物。在方块内的金属，可自水溶

液被双硫脲提取。一些金属(如 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Hg$ )按照氧化状态的不同,生成不同的双硫脲络合物。

硒的情况仍有待讨论。镧系( $La-Lu$ )在50%乙醇水溶液中生成稳定度低的络合物,其它几个金属在无水及有高浓度配位基时生成双硫脲络合物。

用双硫脲作试剂以测定有机材料、药品制剂、生物材料及法医检定标本中的铅,有其价值。广泛用于测定农产品、动物制品、岩石、矿产品及水样中微量金属,发展很快。在此期间内测定技术及仪器也有很大发展。

双硫脲—金属系统物理化学的基础研究,开始较迟,后来的许多工作,对多种多样的液—液提取系统,包括许多不同形式的有机系统,确实奠定了基础。

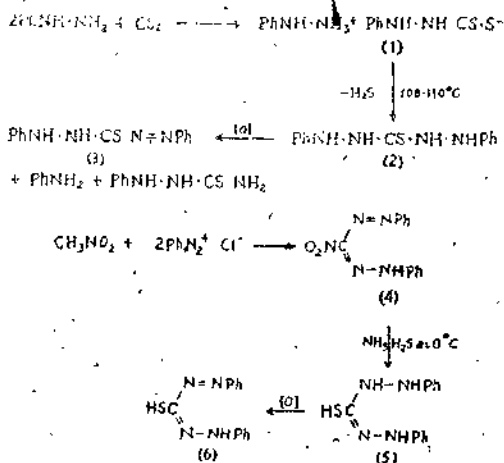
有关双硫脲及其分析上应用的出版工作(见表1);在60年代每年达到100篇的高峰。但近来由于原子吸收及原子荧光分光等技术,可代替双硫脲以测定许多微迹金属,且灵敏度较高,操作技术及经验要求较少,此趋势无疑的还要继续发展下去。虽然双硫脲的历史任务,如许多灵敏试剂一样,用液—液提取分光光度直接测定微迹金属,变为不重要了。与此同时,用双硫脲预浓缩及分离金属,再用灵敏度高的物理方法测定,则并未减少。用于色层法,可测 $ng$ 级金属,在研究低化学计量及许多放射化学操作方面,此试剂仍保留其重要作用。

### 双硫脲的发现

E. Fischer 广泛研究苯胂的衍生物时,当二硫化碳与苯胂的有机溶剂混合,产生一不稳定的白色盐(1),加热则失去硫化氢而得二苯氨基硫脲(2),与稀碱共热则发生氧化。



随后研究其黑色氧化产物二苯基硫代卡巴腓(3), 证实其实验式为  $C_{13}H_{12}N_4S$ , 可生成  $(C_{13}H_{12}N_4S)_2 \cdot ZnO$  或  $Zn(C_{13}H_{11}N_4S)_2 \cdot H_2O$ , 像品红那样美丽的红色晶体。与  $Ag$ 、 $Hg$ 、 $Pb$  生成水中不溶的盐,  $Ag$  为棕紫色,  $Hg^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  为棕红色,  $Pb$  为红色, 均可溶于氯仿。 $Al$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Sn^{4+}$  在碱性溶液中无作用。



10 年以后, 用硝基甲烷与氯化重氮苯偶合, 生成硝基偕苯偶氮(4)。在 1926 年有用硫氢化铵还原得二氢偕苯偶氮硫醇(5), 认为它与 F. 费歇尔的二苯硫卡巴腓(2)相同, (5)可迅速氧化为(6), 它又与(3)相同, 但(3)为 E. 费歇尔约 50 年前所制得。此黑色产物( $m.p. 178^\circ C$ )可与  $Cu^{2+}$  及  $Pb^{2+}$  生成盐, 分析为  $Cu(C_{13}H_{11}N_4S)_2$  及  $Pb(C_{13}H_{11}N_4S)_2$ ,  $Hg_2^{2+}$  生成红色盐。

黑色的二苯硫代卡巴腓, [(3)式/或(6)], 现通称双硫腓。

由介热(1)制成的二苯硫代卡巴肼并不与(2)结构一致,  $PhNHNH \cdot CS \cdot N(NH_2)Ph$  及  $PhN(NH_2) \cdot CS \cdot N(NH_2)Ph$  可考虑为互变, 与其氧化产物双硫脲的真实结构有明显关系。经充分研究其互变, 认为(2)式是正确的。因为双硫脲能迅速溶于碱的水溶液, 表现为典型的硫醇式, (6)式似较(3)式合理。虽然一时未得出结构式, 由于双硫脲有机溶剂溶液的可见光谱, 有二显著的吸收带(图2), 可假设其相当于两个互变体(3)  $\rightleftharpoons$  (6)。双硫脲的溶液含有两个形式的互变体平衡, 并非任何人都同意这一概念, 此试剂溶液近期的评价见后。

在1924年巴雷(Parri)叙述了二苯硫卡巴肼与  $Ag$ 、 $Bi$ 、 $Cd$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Hg$ 、 $Ni$  及  $Pb$  所生成絮状沉淀的特殊

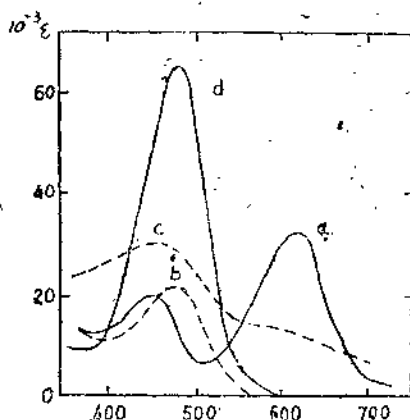


图2 双硫脲光谱

- (a)  $H_2Dz/CCl_4$  (b)  $HDz^-$   
(d)  $Hg(HDz)_2/CCl_4$  (c) 双硫脲折射光谱

颜色，由于此试剂可被氧化为双硫脲（特别在有可与它生成稳定络合物的阳离子存在时），可能是巴雷氏的结果实际上属于双硫脲的反应。由他制备二苯硫卡巴肼的方法计算，他实际上用了苯肼盐（1），似有可能。的确，第一次明显的用双硫脲，系在 H. 费歇尔氏实验室。

### 双硫脲文献

观察它在有机分析试剂中的特殊地位，令人惊叹不已，许多原始文献提到它。双硫脲成为许多书籍章节的题目，特别在点滴试验，比色分析试剂、吸收分光光度法及液—液提取等。在谢德尔(Sandell)等的书中对双硫脲有卓越的讨论，是很有用的。这些著作在结构式方面，是不能令人满意的。

B. D. H 有机试剂一书有双硫脲一段，其它公司还有关于用双硫脲测 Pb、Hg、Zn、Cd、Bi 等金属的单行本，但 Iwentscheff 的单行本则是最广泛及最详细的，为一唯一不可缺少的参考资料（收集了 1971 年以前 2000 条以上的文献资料）。

本书不企图重复这些材料，着重在物理化学及分析上一般应用，对实际测定的详细操作不予细述。

## 双硫脲的性质

### 固体双脲硫

纯双硫脲 ( $C_{13}H_{12}N_4S_2$ ；分子量 = 256.3) 为紫黑色晶形粉末，具有金属光泽，密度为 1.35 克/立方厘米，熔点 169℃ (分解)。在 pH 7 以下，实际上不溶于水 ( $\sim 5 \times 10^{-5}$ )。

克/升), 但迅速溶于碱得黄色阴离子(7), 在  $\lambda_{\text{最大}} = 470\text{nm}$ ,  $\epsilon = 22000$  (见图2)。以硫酸二甲酯处理, 生成 *S*-甲基双硫脲(8)。

*Alsop* 用  $x$ -射线作结晶学研究, 当双硫脲固态时, 结晶的空间群为  $P_{21}/n(1)$ ,  $a = 11.95$ ,  $b = 22.24$ ,  $c = 4.69\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.8^\circ$ 。分子表现为平面,  $C-S$  距为  $1.74\text{\AA}$ , 多表现为硫酮式结构(如3)。双硫脲晶体很薄、易碎, 沿一轴向延伸, 可弯曲, 很少得到单晶。不幸, *Alsop* 的晶体是向外弯的, 以致  $\beta$  角不能准确测量, 强度测量的精密度亦受到不利的影响。最近, 偶然由氯仿溶液得一较好的单晶测量。*Laing* 重测其结构,  $\beta = 82.0(3)^\circ$ ,  $a = 4.70(1)$ ,  $b = 25.53(3)$ ,  $c = 11.95(2)\text{\AA}$ 。分子(式9)近于平面,  $C-S$  键位于两平面的相交处, 苯基在相反方向微弯曲于中央平面之外。由测键长明显的知道,  $N-N-C-N-N$  大  $\pi$  键的电子分布于全区域, 无单键双键的区别。两个亚胺基氢原子位置如(9), 假设这些氢带一部分正电荷, 则影响所连接的氮原子, 并沿共轭链  $-N^{\delta-}-N^{\delta+}-C^{\delta-}-N^{\delta+}-N^{\delta-}$  互换电荷。在固体晶格上氮原子与相邻分子接触最近( $3.3-3.5\text{\AA}$ ), 平行于  $a$ -轴。连接于  $C-S$  基上带正电荷的氮原子与另一分子中一侧受  $\pi$  电子云影响而另一侧带负电荷的氮原子相互作用。由此, 在任何分子中, 四个氮原子与邻近分子氮原子间存在四个相对地强的静电作用, 每一苯基受一邻近分子上一氮原子的影响。这些强的吸引, 说明先生长的晶体平行于

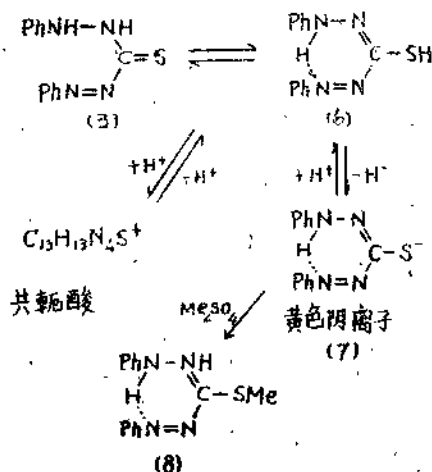
注(1): 原参考资料无从查到,  $P_{21}/n$  表示法不清楚。

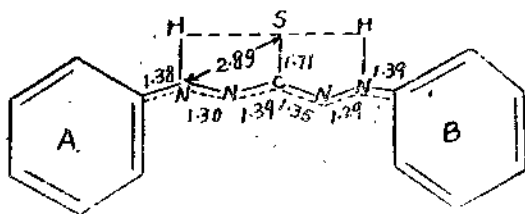
$\alpha$ —轴。具相当高的晶格能，此可介释双硫脲在有机溶剂中溶解度低的原因。

由二苯硫卡巴腓  $\alpha$ —射线结晶学对照研究表明，虽然结晶有相同的空间群， $a = 18.46$ 、 $b = 12.56$ 、 $c = 5.65 \text{ \AA}$  及  $\beta = 92.40$ ，而两苯基弯曲于平面外  $73-76^\circ$ ，平面由四个氮原子及中心杂环碳原子组成。

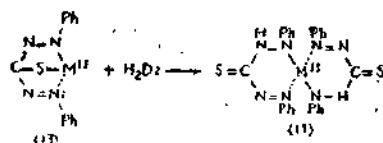
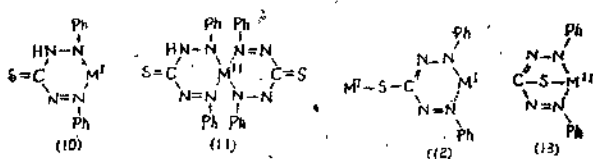
由双硫脲质谱指出，其碎片模型如图型 1，脲为重排产物，此为原级双硫脲  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  的质谱分析所支持。

由折射光谱显示出在  $450\text{nm}$  有一清楚的光谱带，与在  $\text{CCl}_4$  或  $\text{CHCl}_3$  中短波长光谱带相似（见图 2），但在  $550-580\text{nm}$  区域仅一突出部，及在  $620\text{nm}(\text{CCl}_4)$  或  $605\text{nm}(\text{CHCl}_3)$  有一主要峰，这表明由于互变异构体引起的，这些记录与固体双硫脲主要为硫酮式 (3) 这一假说一致。

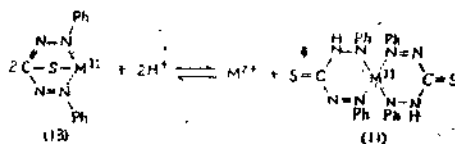




(9)



Scheme 2



## 在不同溶剂中双硫脲的溶解度

当讨论双硫脲在分析上两相提取系统的行为时，了解它在有机溶剂中的溶解度是重要的。由表 2 可看出：双硫脲在烷烃、环烷烃碳氢化物如在醇、酮中其溶解度很低，在芳烃中较高，在氯代烷烃碳氢化物如  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  中最高。

表 2 双硫脲在有机溶剂中的溶液度及  $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$  值

| 编号 | 溶 剂                                                    | 溶 介 度 克/升 |                                                                      |                                          |      | $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$                                                                     |
|----|--------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|    |                                                        | 0℃        | 20℃                                                                  | 30℃                                      | 35℃  |                                                                                               |
| 1  | $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$                      | —         | 21.66                                                                | —                                        | —    | 10.85<br>10.12 <sup>h</sup>                                                                   |
| 2  | $\text{CHCl}_3$                                        | 13.7      | 16.9, 18 <sup>b</sup> ,<br>17.8 <sup>c</sup>                         | 20.3 <sup>a</sup> ,<br>23.5 <sup>d</sup> | 19.0 | 10.60<br>10.58 <sup>d</sup><br>10.18 <sup>h</sup><br>10.62 <sup>i</sup><br>10.75 <sup>h</sup> |
| 6  | $\text{CS}_2$                                          | 1.62      | 2.83                                                                 | —                                        | 3.60 | 9.23                                                                                          |
| 10 | 苯                                                      | —         | 1.24, 1.6 <sup>b</sup>                                               | 4.24 <sup>d</sup>                        | —    | 9.11<br>9.09 <sup>e</sup>                                                                     |
| 12 | 甲苯                                                     | 0.35      | 0.95<br>1.0 <sup>b</sup>                                             | —<br>4.52 <sup>d</sup>                   | 1.87 | 8.97                                                                                          |
| 13 | 丙酮                                                     | —         | 0.93 <sup>b</sup>                                                    | —                                        | —    | —                                                                                             |
| 17 | $\text{CCl}_4$                                         | 0.272     | 0.512<br>0.513 <sup>c</sup><br>0.6 <sup>b</sup>                      | 0.74 <sup>a</sup> ,<br>0.8 <sup>d</sup>  | 1.27 | 8.80<br>8.79 <sup>c</sup><br>8.92 <sup>i</sup>                                                |
| 25 | $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{pH} < 7$                 | —         | $5 \times 10^{-5}$ ,<br>$< 5 \times 10^{-5}$<br>$7.2 \times 10^{-5}$ | —                                        | —    | —                                                                                             |
| 30 | 70% $\text{CHCl}_3$<br>+ 30% $\text{C}_6\text{H}_{14}$ | —         | 6.93                                                                 | —                                        | —    | 10.24                                                                                         |

表中除另有记号外，均引自 Tilley 记录。 $pH_{\frac{1}{2}}$  值系水溶液，离子强度  $I = 0.1M(KNO_3)$ ， $20^\circ C$ 。

因为任何双硫脲溶液除最低浓度的以外，具有很深的颜色，通常差不多是不透明的。对一饱和溶液，要确定它有无固体存在，是十分困难的。要注意金属杂质在过滤时由滤料引入，特别当一合适稀溶液由消光值及克分子消光系数， $\epsilon$  计算其浓度时更应注意。用  $CCl_4$  定量稀释约 0.1 毫升饱和溶液，使消光值为 0.4—0.6（1 厘米比色杯），可由吸收光谱及计算“峰比”以检查连续样品的纯度。“峰比”（ $\epsilon_{620}/\epsilon_{450}$ ）为检查纯度特别灵敏的标准。由冷一饱和溶液至所需温度或保持有过多固体于这一温度，可达到平衡。由已知体积除去溶剂测剩余溶质重量的方法较满意。当溶剂介度低时，大体积操作不便，另外在蒸发时双硫脲可被氧化。

在中性或微酸性水中，此试剂既不质子化也不明显离介，溶剂度为  $10^{-7}Ml^{-1}$ ，不能用合适方法测量。取一大体积饱和水溶液，再以小体积水不溶性有机溶剂提取，分光光度法测其浓度。保证水溶液真的达到饱和，可用  $CCl_4$  或已烷溶液平衡，亦可由酸化—碱性溶液以达到过饱和状态，但应严格排除空气，否则试剂要受到氧化。

加过多  $^{111}Ag$  ( $t_{\frac{1}{2}} = 7.5d$ ) 或  $^{110}Ag$  ( $t_{\frac{1}{2}} = 270d$ ) 于已知体积饱和水溶液中，用氯仿提取 1:1 银络合物  $Ag(HD_2)$ ，由测量放射性银以决定双硫脲浓度。此法多被推荐并广为采用，特别用于研究双硫脲取代物。

一些典型结果如表 3，实验条件通常为：水（或水溶液）含有极少量氯仿。如果一定量的有机溶剂如氯仿溶介在里面，测得的溶剂介度应稍大些，这关系到在计算时用合适的



$S_r$  值, 包括液-液提取系统, 水相需要完全为有机溶剂所饱和并达到平衡。

### 两相平衡

双硫脲在两种互不相溶的溶剂中平衡时, 按照 *Nernst's* 分配定律:

$$\begin{aligned} P_r^T \{ H_2D_z \}_o / \{ H_2D_z \} \\ &= ([H_2D_z]_{r,o} / [H_2D_z]) (f_{r,o} / f_r) \\ &= P_r (f_{r,o} / f_r) \end{aligned} \quad (1)$$

式中大括号表示活度、方括号表示浓度, 写在下面的  $o$  用以区别有机相及水相 (以下同),  $P_r^T$  及  $P_r$  为热力学及浓度分配系数,  $f_r$  及  $f_{r,o}$  为水相与有机相未离介试剂的活度系数,  $H_2D_z$  代表未带电荷的双硫脲  $C_{13}H_{12}N_4S^*$

\* *Nibbard* 用  $D_z$  代表双硫脲, 谢德尔最初用  $Dz$  表示未离介的双硫脲, 以  $D_z'$  表示  $C_{13}H_{11}N_4S$ 。1949 年作者以  $HD_z$  表示未带电荷的双硫脲  $C_{13}H_{12}N_4S$  (当时仅认为系一元酸), 以  $D_z'$  代表单一电荷的双硫脲阴离子。有许多资料指出: 一定环境下另一个氢可以移去并被金属置换, 现在清楚的希望追随 *Geiger* 及谢德尔, 用  $H_2D_z$  表示双硫脲, 以  $HD_z$  及  $D_z^-$  表示两个共轭基, 而以  $H_3D_z^+$  表示共轭酸。不幸, *Iweutscheff* 1959 年的单行本, 又回复到以  $HD_z$  代表  $C_{13}H_{12}N_4S$ 。应当注意, 确定一个作者使用的习惯 (特别在文章中与混合络合物或次级双硫脲络合物有关系), 避免许