

744195

51711

7/7721

T. 2

痕量金属的光度测定概况

痕量金属的比色测定第 I 部分

第二分册

[美] E.B. 桑德尔

著

[日] 大西 宽

容庆新 等译



成都科学技术大学图书馆

基本藏书

地质出版社

痕量金属的光度测定概况

痕量金属的比色测定第 I 部分 (第四版)

(第 二 分 册)

有 机 光 度 试 剂

〔美〕E.B.桑德尔 〔日〕大西 宽 著

容庆新 黄均惠 李焕然 朱锡海 合译

容 庆 新 总校及整理

地 质 出 版 社

Photometric Determination of Traces
of Metals General Aspects
Fourth Edition of Part I of Colorimetric
Determination of Traces of Metals
E. B. Sandell

University of Minnesota (Retired)

Hiroshi Onishi

University of Tsukuba

1978

痕量金属的光度测定概况

痕量金属的比色测定第 I 部分 (第四版)

(第二分册)

有机光度试剂

[美]E. B. 桑德尔 [日]大西 宽 著

容庆新 黄均惠 李焕然 熊海海 合译

容庆新 总校及整理

地质部地质研究所编辑室编辑

责任编辑 关 英

地质出版社出版

北京 西四

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·全国新华书店经售

*

开本: 850×1168 $1/32$ 印张: 15 $^{13}/_{16}$ 字数: 420,000
1984年5月北京第一版·1984年5月北京第一次印刷

印数: 1—2,680册 定价: 2.80元

统一书号: 15038·新994

译 者 的 话

E. B. Sandell 所著“痕量金属比色分析”一书自 1944 年初版问世以来,已经作了两次修订。大家公认这是一本有关金属元素比色分析的佳作。近十多年来,痕量金属元素的分析方法研究又有了很大的发展。最近 Sandell 与日本著名分析化学家大西 宽教授合作,对第三版的第一部分作了全面的修改,增添了许多新的内容,并改名为“痕量金属的光度测定”。全书内容十分丰富,一开始即较全面地阐述痕量分析应该注意的有关问题(如污染、损失、采样及试样分解方法)。书中除对分光光度和荧光分析法在痕量金属分析中的地位和作用作较详细的叙述外,还对有机光度试剂较全面地作了分类介绍,(占 1/3 以上的篇幅),而且还对共沉淀、萃取、离子交换和挥发等分离方法在痕量金属分析中的应用作了简短而系统的介绍。全书基本上总结和引述了 1977 年以前的文献,各章节的内容都反映了有关方面的最新研究成果,因而对我国广大分析化学工作者以及高等院校有关专业的师生,都将是一本很有价值的参考书。

本书原文篇幅较大(共 1085 页),译文分三册出版。第一分册为原书的第一至第五章,属概述部分,已于 1982 年 10 月由地质出版社出版,本译文是第二分册,为原书的第六章全章,属有机光度试剂部分,第三分册正在印刷中,包括原书的第七至第十章,内容为分离方法。

本分册译文分工是:6A,6C,6D 由李焕然译,6B,6F 由黄均惠译,6E 由朱锡海译,6G 由李焕然、容庆新译,6H,6I 由容庆新译,最后由容庆新负责总校和整理。在校阅过程中承中山大学外语系徐庆新同志提供宝贵意见,谨此致谢。

由于我们知识和外语水平所限,译文中错误不当之处在所难免,敬希读者批评指正。

译 者

于中山大学

目 录

第一分册 (已出版)

- 第一章 痕量分析: 光度分析法的作用
- 第二章 痕量分析的污染和损失
- 第三章 取样和试样的分解
- 第四章 无机痕量分析中的分光光度法与荧光分析法
- 第五章 无机显色剂和测淀形式

第 二 分 册

- 第六章 有机光度试剂
 - 6 A 概况——螯合试剂..... (1)
 - 6 B 氧键螯合作用..... (19)
 - 6 C 氮和氮-氧螯合作用 (91)
 - 6 D 8-羟基喹啉(啶星)..... (159)
 - 6 E 偶氮类试剂..... (196)
 - 6 F 硫、硫-氧和硫-氮螯合作用..... (257)
 - 6 G 二苯硫代卡巴腓..... (336)
 - 6 H 离子-缔合试剂 (411)
 - 6 I 氧化剂和还原剂..... (461)
- 附录 有机试剂中英文名称对照 (463)
 - 1. 中文——英文 (463)
 - 2. 英文——中文 (483)

预 告 目 录

第三分册 分析分离方法

- 第七章 沉淀与共沉淀
- 第八章 色谱法、离子交换
- 第九章 液-液萃取
- 第十章 挥发法

6A 概况—螯合试剂

I、概况	(2)
A. 有机光度试剂的类型	(2)
B. 特效性和选择性	(4)
C. 灵敏度	(6)
II、螯合试剂	(7)
A. 概述	(7)
B. 选择性的因素	(10)
C. 混合配位体和混合金属螯合物	(13)
注解	(16)

几乎所有的金属都能应用有机试剂进行光度测定^[1], 碱金属是主要的例外(这仅仅是一部分)。对于大多数金属, 有机光度试剂优于无机试剂, 因为它有较好的灵敏度或较好的选择性或两者都较好。特别是螯合物的形成使得有机化合物成为有效的金属试剂。离子缔合络合物的形成也是重要的, 虽然这是对较少数的几个金属而言。显色团和螯合基的宽广选择性以及可以适当改变有机分子的结构是造成有机试剂得到多方面应用的原因。金属有机络合物几乎全都能萃取入有机溶剂, 这就使得有机试剂有更好的灵敏度和选择性。某些金属有机络合物产生荧光, 就可以用荧光法非常灵敏地测定这些金属。

许多有机试剂与金属离子产生的有色反应, 首先被应用于定性分析。它们的应用很容易就转到光度测定上来。早期相当数量的有机试剂是被用作沉淀剂的, 而仅是当人们认识到它们的金属络合物能被萃入与水不相混溶的有机溶剂时, 才变成有价值的痕量试剂。8-羟基喹啉就是一个例子。在1910年以前, 人们已知道铜铁试剂(作为一个分离试剂来使用)是铁(III)和其它金属的一

个有效的沉淀剂，直到十九世纪二十年代和三十年代才被应用于萃取。二甲基乙二肟在1907年首先被应用于沉淀法测定镍，但是一直至1939年，证实了镍-二甲基乙二肟络合物可被氯仿萃取，这样，痕量镍的分离才变成一个简单的问题。大约在1930年以前，无论是萃取分离还是萃取光度法的发展都很缓慢。其主要原因是对于痕量金属的测定无兴趣。二苯硫脲早在二十年代中期就被使用，但作为金属的一个萃取剂，却是在三十年代由于食物中和地质样品中铅（在岩石中的铜、锌和铅）的测定，才被推动起来的。在此之后不久，核分裂的发现，又对以有机试剂为主的萃取分离方法，起了很大的推动作用。

使人惊奇的是，就我们所知，一个金属离子和螯合剂在与水不相混溶的有机溶剂中的浓度和在水相中氢离子浓度之间的简单关系，一直到1939年还未有得到公式化。

I、概 况

A. 有机光度试剂的类型

大多数有机试剂与金属^①反应产生有色的，具有紫外吸收或萤光的产物的，都属于下面分类中的一种：

1. 形成螯合络合物的试剂。
2. 形成离子对络合物的试剂。

3. 在反应过程中，有机试剂将一种金属型体氧化或还原而自身转变为不包含金属的、具有光吸收或呈萤光的产物，或者不包括在(1)和(2)的一些其它反应的试剂。

前两种类型的反应最重要。螯合形成通常被认为是提供大多数有用的金属光度测定形式。这是毫无疑问的，但不应该忘记离

① 在分析反应中，与有机试剂起反应的实际上都是金属离子，故此处的金属(Metal)一词，是指金属离子，以下译文皆如此。——译注

子对络合物在痕量金属测定中也是重要的(第六章、H)。严格来说,在(1)中的试剂应作为配位络合试剂而不是作为螯合试剂来分类,因为在配位络合反应中虽然大多数是,但并不都是形成环的。由不能或不大可能形成螯合物的试剂与金属反应所得的有色产物部分是 π -络合物,水杨酸在浓硫酸中与 TiO^{2+} 反应形成黄色络合物就是一个例子(第六章B、II、D节)。

如果是应用在光度分析中,所有这些反应的反应产物必须是(a)在某些光度性质上(吸收光谱、荧光)与过量试剂要有显著的差别,或者是(b)如果试剂与产物的光学性质很相同,则两者必须容易分离。在大多数离子-络合反应中,两者的光度性质十分相似,但是可以进行金属络合物测定,因为金属络合物能被萃入某些有机溶剂中,而这些溶剂是不萃取过量试剂的。

在多数螯合反应中,过量试剂是以 L^- 与 M^{n+} 反应形成中性螯合物 ML_n 。 ML_n 多半都很难溶于水,除非试剂含有可溶性基团如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。在低的金属离子浓度时,难溶性金属螯合物形成分散相,如果通过一种保护胶体防止其凝聚,那么它就能被应用于吸光光度法测定。然而,金属络合物的真溶液则是更受欢迎的。有时用一种可与水相混溶的有机溶剂,如乙醇,来形成一种能保持试剂和螯合物都在溶液中的水溶液。但是为了足够地提高溶解度,可能要用大体积的(这是人们所不希望的)与水相混溶的有机溶剂,而且可能会使无机盐类沉淀。另一个办法是将螯合物萃取入与水不相混溶的有机溶剂中^[2]。在痕量分析中,这几乎是较常用的操作步骤。这样做的主要优点是螯合物被浓缩到小体积的有机溶剂中,于是提高实际的灵敏度。同时其它光吸收型体,如其它金属的、有时是试剂本身的,可能被留在水相中。当杂质金属是用络合剂掩蔽时,可能形成不被萃取的有色型体,于是不干扰萃取测定。

在上述第(2)类反应中包括大体积的阳离子和阴离子。在这些反应中被选择的可能是大体积的有机阳离子(有色的)和金属络阴离子。例如,阳离子可以是大量染料阳离子, R^+ 或 RH^+

和金属的氯络阴离子,最好它们都是带一个电荷。罗丹明B(RH^+) 氯铋酸即 $\text{RH}^+ - \text{SbCl}_6^-$, 是一个典型的例子。阳离子可能是一个带有一个阳电荷的螯合的金属型体, 阴离子是一个带一个负电荷的金属螯合物。在多数离子-缔合型的测定中, 萃取方法是基本方法。这样在 Sb(V) 以 $(\text{RH})(\text{SbCl}_6)$ 形式的测定中, 要求一个与水不相混溶的溶剂应是仅萃取 $(\text{RH})(\text{SbCl}_6)$, 但不萃取过量的罗丹明B。关于离子对的进一步讨论请参见第六章H。

第九章、A至第九章、D广泛地讨论金属有机络合物的萃取分离作用。其中涉及的原理也适用于吸光和荧光测定形式的萃取, 可供读者参考。

基于用一个金属离子型体(第3类)氧化一个有机化合物而发生颜色的反应有时是有价值的。例如钒(V)、铋(V)和锰(VII)以及其它处于较高价态的金属离子氧化某种有机化合物以得到较深颜色的产物。这种方法是间接的且往往不如直接法那样称心合意。有色反应产物可能不稳定。间接法的另一类型包括将金属化合物的阴离子有机成分(通常以一种分离了的沉淀形式)转化为一种有色的或更深颜色的产物。例如, 可以用一个重氮化合物与一个已洗净的脲星(8-羟基喹啉)沉淀物中的8-羟基喹啉进行偶联得到一个深色的染料。这种方法不常用。

B. 特效性和选择性

对每一个测定准确性的要求至少在某种有限的意义上说这个测定必须是特效性的, 就是说在一个特定样品中其它元素在最后测定阶段^[9]不与待测元素发生相类似地反应。在理论上, 同样在实际中, 一个吸光光度试剂能与很多金属反应, 如果各自的反应产物有尖锐的, 分开得较好的吸收峰, 则这个试剂仍然能与一个或几个金属产生特效的反应。但在实际上, 吸收峰可能会很宽和彼此之间相距很近以致发生重叠。特效性——和选择性——实际上必须是基于一个样品中其它成分的大多数或全部都无反应。如在上一章所提及的, 用下面三个标准去看待一个测定的特效性

(或选择性)问题是方便的:

1. 试剂。
2. 反应。
3. 步骤和方法 (分离)。

说一个试剂的特效性,在确切的意义上是含糊的,因为它的反应需要在一定条件下进行:在特定的溶剂或溶剂体系和在某一pH。尽管如此,比较合适的是不要严格的讲一个试剂的特效性或选择性。当然,如果一个试剂无论什么条件下仅与一个元素发生特征性的反应,那它对那个元素就是特效的。在实际上,这种情况是难遇到的,或者连接近这种情况也少。通常,我们希望的是一个选择性试剂——与少数几个元素反应。选择性差的试剂往往能通过使用各种络合剂以掩蔽其它金属^[12]以及通过调整pH而得到选择性的反应,后一种措施往往影响试剂的反应形式的浓度,有时也影响金属的反应形式的浓度。被测定的金属的氧化态变化,或者一个(或多个)伴生金属氧化态的改变也可提高选择性。二苯硫脲与许多金属反应,但通过调整溶液pH、用氰化物络合和改变一些金属的氧化态可使这个试剂对铅有选择性就是一个很好的例子,请看二苯硫脲的讨论(第六章G)。

这些措施有它们的极限性,当达到这些限度时,我们就用分离作为解决在一个测定中所要求的特效性。分离方法是很少有特效性的,另一方面,高的选择性往往是可以期望得到的。选择性的光度反应和选择性分离相结合可以导致特效的测定——在一定限度内。显然,要想成功地分析一个样品,必须大致了解它的组成,特别是对痕量组分的测定。

对于一个金属,一个特效反应的存在不一定意味着金属在任何样品中都能立刻被测定。所要求的反应条件,可能引起其它元素干扰,这种干扰不是由于干扰元素与试剂的反应而引起的。这种情况在实际上是会出现的。2,9-二甲基-1,10-邻二氮菲在某种意义上说对铜(Ⅰ)是特效的,其它元素在此特定条件下不与试剂反应。但铜(Ⅱ)必须用还原剂如盐酸羟胺或抗坏血酸还原为铜

(I)。而在有容易被还原的金属如金的存在下，则会出现沉淀，此沉淀会干扰测定。

影响光度螯合试剂选择性的因素在本章II、B节中讨论。关于离子-缔合试剂请看第六章H。

C. 灵 敏 度

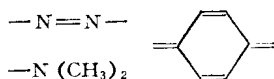
简略地说，在一个分子中高度共振结构的存在会引起光的吸收。当有机试剂的一个质子被金属离子取代时，至少吸收光谱会出现一些变化。螯合物的形成往往会导致试剂可见或紫外吸收光谱的明显变化^[5]。原来无色的试剂可以产生有色的螯合物（如果金属离子是有色的话，会产生比金属离子更深颜色的螯合物）或不同色调的螯合物，或是无色的，但在紫外光谱显示出有变化的螯合物。红外光谱的变化对于无机痕量分析来说不甚重要。

已在第四章提到有色物的最大摩尔吸光系数可以近似地用下式表示：

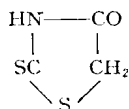
$$\epsilon_{\lambda_{\max}} = 9 \times 10^{13} P a$$

此处 P 表示跃迁几率， a 表示生色面积。 a 的上限值通常是 $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ ，用 $P=1$ ，得 $\epsilon_{\lambda_{\max}} \sim 10^5$ ，此值与观测值很一致。如前已经提及，此近似值决定吸光光度法真正的灵敏度界限，为了在实际上能达到这个极限，试剂与它的螯合物吸收曲线必须不要过于重叠，即是两个化合物的 $\lambda_{\max}$ 必须有相当的波长间距。二苯硫脲满足了这个要求。在这方面不是所有的有色螯合试剂都是满足的。正如已经提到，离子缔合试剂与其金属络合物可能呈现出几乎相同的吸收光谱，但是它们能通过萃取其络合物而得到分离。离子缔合反应的灵敏度能如同螯合剂的灵敏度那样好，这两类的摩尔吸光系数为50,000—100,000是很普通的，但是很少超过200,000。

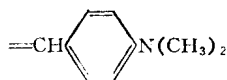
有良好螯合力但没有良好光学性质的配位体通常能通过引入发色基团而得到改进，结果吸收发生在较长的波段（例如在可见区），或试剂与螯合物的颜色有较大的对比度，或是螯合物的颜色加深。像下面



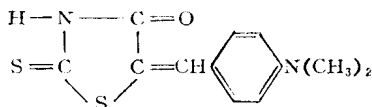
基团和许多其它基团都有这种效能。EDTA是无色的，但是引入各种发色基团可转变为比色或吸收光度试剂。罗丹宁



通过N和S键合与Ag和Hg形成淡黄白色沉淀，它作为比色测定形式是没有价值的。Feigl(1928)在罗丹宁的分子中引入发色基



使变成二甲氨基亚苄罗丹宁



这就把它变为一种有用的比色剂。Ag、Au、Hg(I)、Cu(I)和Pd(II)与这试剂形成深红色络合物(试剂为黄色)。

一个分子不用大的改动，例如仅用 —CH_3 或 $\text{—C}_6\text{H}_5$ 将H置换，就能在吸收光谱中产生很好的变化，包括灵敏度的提高。同时，试剂的溶解度、它的 pK_a ，螯合物的形成常数及溶解度和可萃取性都可能发生变化(这些变化在分析上未必总是有利的)。曾研究了，特别是用1,10-邻二氮菲及其同类化合物来研究了取代基的影响^[6]。分子中的 —H 被 —CH_3 取代，如果在分子中，取代的位置会使金属原子配位被屏蔽的话则对试剂的反应性能有深刻的影响(位阻效应)。

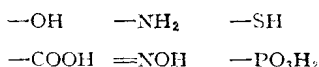
II、螯合试剂

A. 概述

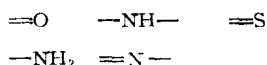
对于一个有光度价值的螯合试剂，它必须有螯合基团而且含

有发色或发荧光的基团（它们可能是相同的）。

分析上有意义的螯合试剂大多数是 HL 型，其中的 H 能被一个当量的金属置换。金属原子与有基本特性的功能团配价键合形成一个环状结构，这是一个金属螯合物的特征。酸性氢可以存在于如下的这些基团中：



典型的配位基是：



螯合环是五或六元环；四元环少见，只有当两个给予体都是 S 原子才形成四元环。试剂分子的互变异构重排经常出现在螯合物形成过程中（参见乙酰丙酮的讨论第三分册）。应用在光度测定中的大多数螯合剂含有一个可被置换的氢（它们是一元酸螯合剂）和一个配位基。这样的试剂是二价配位体，当生成的螯合物不带电荷时，它占据 $2n$ 个金属配位位置（ n 是金属离子的电荷）。某些含二价（甚至是三价）和多价配位基的螯合剂已应用于光度分析上。

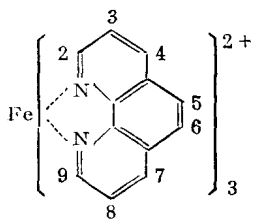
通常当 L^- 与 M^{n+} 反应时，能形成一系列的反应产物 ML^{n-1} 、 $ML_2^{n-2} \dots \dots ML_n$ 。在分析条件下——试剂过量和足够高的 pH 时—— ML_n 往往是主要的型体，但某些试剂能产生阴离子型体，如 ML_{n+1}^- 。

金属螯合物的稳定性在很广泛的范围内变化。这取决于很多因素：金属的性质（它的电子结构）和它的氧化态，试剂分子中配位基和酸性基团的性质，螯合物的立体化学（在环中的原子数目，金属是环中一元的环的数目）。这些因素的影响在这个简短的论述中不可能充分地讨论，读者可参考其它地方的介绍^[1]。

一个螯合物的稳定性与试剂的酸性有关。一般来说，其它因素维持相同，一个 K_a 值小的螯合剂 HL 必定比酸离解常数较大的螯合剂更强地络合金属离子。这可根据 H 和金属原子键合的强度

的相似性来解释。有类似结构的一系列试剂，金属络合物的离解度通常是随 K_a 的降低而降低，即是试剂的酸度越弱，络合就越强。可是，应该记住在酸性溶液中，在一固定 pH 下，酸性较弱的试剂会产生较低浓度的 L^- ，这抵销了它的强络合能力。

不带电荷的螯合配位体 上面所讨论的配位体是阴离子，即 L^- 型。用不带电荷的配位体也能形成螯合环，在弱酸性溶液中 1,10-邻二氮菲与 Fe^{2+} （和其它二价离子）结合产生螯合离子：



在此螯合物中 Fe^{2+} 与 N 原子键合。邻二氮菲分子的结构对于螯合作用是很有利的，在适当位置上的 N 原子与金属原子配位形成稳定的五元环。在溶液中邻二氮菲是无色的，亚铁络合物阳离子是红色；颜色是由于电荷转移谱带所引起的。氢离子不直接参与螯合物的形成，但络合物在酸性溶液中会离解。这种原因是由于 1,10-邻二氮菲的碱性。氢离子加到试剂的 N 原子上并与 Fe^{2+} 相竞争。亚铁络合物的萃取需要大体积的阴离子如 ClO_4^- 进行电荷中和，为了容易萃取，或者用亲有机的阴离子更好些。

这种类型螯合剂的另一个例子是 2,2'-联喹啉及其相类似的试剂（看本章，C），它们实际上对 $Cu(I)$ 是特效的。紫色 $CuBq_2^+$ 离子在有氯离子和其它形成离子对化合物的离子存在下可被戊醇萃取。又一个例子是硫脲，硫脲与 $Os(IV \text{ 或 } VII)$ 产生红色，是由于 $Os(Thi)_3^{3+}$ （硫脲也起还原剂的作用）的形成。这络合物在无机酸中形成，这是因为硫脲的碱性极弱之故。事实上， $Os(Thi)_3^{3+}$ 不是一个螯合物，然而它是氨型的一个配位络合物。

质子化了的碱， RH^+ ，与金属阳离子螯合是罕见的。

B. 选择性的因素

分析家们过去的希望是去寻找试剂中对每一个元素是特效的反应基团。实现这种愿望可能比寻找哲人石^{〔译注〕}或永葆青春、长生不老药的成功探索较好些。但是他们都陷入几乎相同的范畴，比较现实地是，目标应当有所限制：仅对几个元素（金属）有特效性或接近特效性而对很多元素有好的选择性。对这种目的已取得相当的进展。

一般来说，螯合（更准确地说是配位）试剂不是与一个或两个金属反应而是与儿族金属反应^{〔7〕}。反应金属的数目随试剂而不同——选择性不同——也依赖于反应条件。反应能力的一个重要因素显然是金属原子与试剂的配位原子之间键合的强度。在环结构中一个金属与几个原子键联增加络合物稳定性。立体化学因素在反应能力和反应产物的稳定性上也是很重要的。离子大小和对称关系也起作用。这些因素的详细讨论必须在别处寻找，但有些例子在后面会提及。

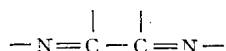
在有机试剂中重要的键合元素是O、N和S。那种只有O是唯一键合元素的试剂，能与许多金属反应，但是与亲氧的元素可能会产生有特色的反应，所谓亲氧元素，就是那些与O键合比与N或S键合的倾向更强的元素。因此，茜素和桑色素是通过O形成螯合物的，它们与这些金属如Al、Ga、Be和Zr产生特征反应。高价亲氧元素倾向于形成更稳定的络合物，而且通过调整pH能提高选择性。氧原子的反应能力依赖于试剂中含有氧原子的功能团的那部分，事实上依赖于整个试剂分子。为了寻找合适的试剂需要有许多可能性和实验。

同时含有O和N的试剂表现不同的选择性。这些试剂——例如8-羟基喹啉——与很多金属反应，甚至能与碱土金属反应，但是别的试剂——亚硝基萘酚类就是例子——与有限数量的金属，

译注：原文是Philosopher's stone，实即点金术。

即是与N亲合力强的那些金属[钯、钴、镍、铁(II)]产生特征颜色的反应。的确，这些试剂除了那些能发生颜色变化的金属外，还可以与许多金属形成络合物。仅含有N作为键合元素的试剂通常比仅含有O或含有O和N的试剂有更好的选择性。某些元素，包括Cu(I)、Ag、Cu(II)、Cd、Ni、Co和Hg，与N键合比与O键合更强。

仅通过N键合的试剂的一个极好的例子是已经提到过的1,10-邻二氮菲。它与许多金属螯合〔其中有Cd、Co、Cu(I、II)、Fe(II、III)、Ni、Zn、Hg(II)、Tl(III)〕，然而它对于亚铁是一个选择性光度试剂。仅有铁(II)和铜(I)螯合物产生橙红色，在可见光区有强烈地吸收。锌和镉在可见光区不吸收，钴和镍吸收相当弱。铜(II)形成 CuPhen_2^{2+} ，吸收也很弱 ($\epsilon_{700} \sim 60$ ，在波长 510 nm 处其吸收还要低，在这个波长亚铁络合物的 ($\epsilon = 11, 100$)。把Fe(III)还原为Fe(II)而不把Cu(II)还原为Cu(I)是可能的，所以铁能在相当数量的铜存在下进行测定。其他在适当的骨架上，含有“亚试铁灵”基团



的试剂有类似的反应。1,10-邻二氮菲用于Cu(I)的测定是无意义的，因为Fe(II)有反应。可是通过在反应基相邻的2-和9-位置上引入甲基，即可将1,10-邻二氮菲变成对Cu(I)的特效试剂。因为两个甲基的屏蔽作用，2,9-二甲基-1,10-邻二氮菲不能与任何阳离子形成3:1螯合物或2:1平面螯合物。可是，两个甲基不干扰Cu(I)的配位，这种配位形成2:1四面体螯合物 $(\text{CuL}_2)^+$ ，在这螯合物中两个配位体分子处于两个互成直角的平面上^[8]。螯合的铜阳离子(橙色)能以 $(\text{CuL}_2)\text{X}$ 形式被戊醇和其它溶剂所萃取，此处X为 Cl^- 及其它离子。显然，在这些条件下没有其它元素会产生颜色，如果这样的话，这反应是很稀有的，是一个特效的反应。看来似乎要获得选择性试剂最有希望的方法是使选择性配位基与能产生空间位阻的基团相结合。这样的结合可能会接近习惯

用的特效原子基团的概念（有时是可能达到的）。现在知道像这样的试剂没有几个。

空间屏蔽的另外一个例子是8-羟基喹哪啶（2-甲基-8-羟基喹啉）。母体试剂8-羟基喹啉（第六章、D）是通过O和N键合与大多数金属形成螯合物。与N相邻的H用 $-\text{CH}_3$ 取代，这样三个8-羟基喹哪啶根就很难围绕很小的 Al^{3+} 形成不带电荷的三配位螯合物。用 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 代替 $-\text{CH}_3$ 取代在2-位上的H，甚至更为有效的妨碍三配位螯合物的形成。

在有钴的存在下二甲基乙二肟镍的可萃取性（同时进行测定）也包括有结构因素。二甲基乙二肟（ H_2Dx ）形成的 $\text{Ni}(\text{HDx})_2$ 具有平面构型，并且在分子内 $-\text{OH}$ 基和 $-\text{O}-$ 形成很强的氢键，所以，不容易水化，导致可用氯仿萃取。钴（II）〔及 $\text{Cu}(\text{II})$ 〕的二甲基乙二肟盐没有平面构型，螯合环不在同一平面上， $-\text{OH}$ 基能与水分子结合，结果络合物是水溶性的而且不被氯仿萃取。这样，有可能使镍与钴很好地分离。

现在转到通过S或者S和N键合的试剂（S和O键合的试剂不太重要）我们注意到它们比O和O、N键合的试剂有更好的选择性。一般来说，它们实际上是不与亲氧的金属如碱土、稀土、铝、钛等反应的，即使有也极少。不奇怪，在水溶液中，S-螯合的有机试剂和 H_2S 之间的反应性非常相似。大致说来，在酸性溶液中形成不溶性硫化物的金属倾向于形成在酸性溶液中不容易离解的S-螯合物。S-螯合物离解常数（或相反地，为形成常数）的范围比其它螯合物要大。二苯硫脲是S、N键合的试剂的一个突出例子（第六章、G）。它与二十种以上的金属反应，但在无机酸介质中，基本上仅与 Hg 、 Ag 、 Au 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})$ 反应以及在某种程度上与 Cu 反应。汞（II）络合物的稳定性是用当0.01%二苯硫脲-四氯化碳溶液与等体积的 Hg^{2+} 水溶液振荡时有99%的 $\text{Hg}(\text{HDx})_2$ 被萃取的氢离子浓度表示的。这 H^+ 浓度通过计算是在 10^8 和 $10^9 M$ 之间。镍以 $\text{Ni}(\text{HDx})_2$ 形式有99%被萃取所要求的pH为6，99%的铅被萃取的pH是4。显然，调整