

349402

成都工学院图书馆
基本馆藏

化学分析

第一輯

陈鈞鴈 主編



上海市科学技术編譯館

2
33

化 学 分 析

陈 鈞 鴻 主 編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印張 6 1/2 字數 197,000

1964年1月第1版 1964年1月第1次印刷

印數 1—2,800

編 号 : 6056·154

定 价 : 0.90 元

目 录

1. 偶氮肿 III 在分析上的应用——鈦、鋳、鈾和希土元素的測定.....	1
2. 分析試剂——四苯硼 (TPB).....	8
一、引言 二、金属 TPB 盐的制法和性质 三、TPB 鉀的沉淀和鉀的重量測定法 四、目視終点滴定法 測定鉀 五、鉀的电势滴定及极譜測定法 六、鉀的光学測定法 七、鉀以外的金属离子的測定法 八、有 机化合物的 TPB 盐	
3. 电势終点法螯合滴定——以汞作为 pM 指示电极	42
4. 金属离子的电势終点法螯合滴定——乙(撑)二胺四醋酸	50
5. 电流終点法的螯合滴定	55
6. 氟測定法的趋向	64
一、概况 二、氟測定法的文献和述評 三、1953 年以前方法的摘要 四、1952 年以后的进展 五、过去和 現在方法中的困难 六、对未来研究的要求 七、元素氟的測定	
7. 有机微量分析的一些新概念	85
第一部分 碳-氢、氧、氮、卤素、硫及其它元素	
一、引言 二、天平 三、碳、氢的測定 四、氧的測定 五、氮的測定 六、卤素(Cl, Br, I)及硫的測定 七、其它元素	

Chem.

Chem.

n, 1958

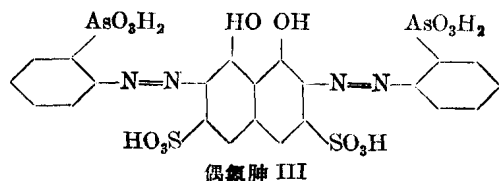
113 (19

1. 偶氮肿 III 在分析上的应用——钍、锆、铀和希土元素的测定

S. B. Savvin

摘要—偶氮肿 III [1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸-2,7-双(偶氮-2)-苯肿酸] 和许多元素都有特性的显色反应。阴离子对这反应只有轻微的影响,因此有可能在低的 pH 值下进行操作。这个反应是很灵敏的,而这个化合物可用于 Th、Zr、Hf、U 希土及一些其它元素的光度测定。本方法对 Th、Zr 及 U^{IV} 最具选择性,所以含这些元素的材料,在试样溶成溶液后,即可直接进行分析而不必将这些稳定元素——分离。

以铬变酸为基的偶氮染料被广泛用作光度测定各种元素的试剂。其中特别有用和使用最广的,要推含有肿酸基团- AsO_3H_2 的试剂,1914 年 Кузнецов [1] 首先制成,简称为“偶氮肿”。以后又合成和试验了几种改进的偶氮肿类似物;这些类似物包括偶氮肿 II (双分子偶氮肿) [2] 和以铬变酸与邻-氨基苯肿酸为基的双一重氮染料偶氮肿 III [3]。后者的学名为 1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸-2,7-双-[(偶氮-2)-苯肿酸], 它特别适用于钍、锆、铀(IV)和一些其它元素的光度测定。



偶氮肿 III 的性质

一般制得的偶氮肿 III 是它的二钠盐;它是一种晶状暗红色粉末,可溶于水或弱酸,亦易溶于碳酸氢钠或碳酸钠的水溶液中,不溶于浓酸或氯化钠、丙酮、乙醇或乙醚的饱和溶液中。这试剂在干燥时或溶解时都是稳定的;即使作长时间储藏,其性质亦不改变。但氧化剂 (H_2O_2 、 Cl_2 、 Br_2) 和强还原剂 ($Na_2S_2O_3$ 、 Ti^{III}) 都对它有反应;故在待测定的溶液中绝不可含有氧化剂和还原剂。通常这是不存在任何严重困难的。

偶氮肿 III 水溶液的颜色与介质的 pH 有关。pH 4~10 N 盐酸范围内,也就是在通常测定大多数元素的条件下,溶液呈桃红色或粉红色,随浓度而定;一般用的是 0.01~0.1% 水溶液。在 pH 5 或更高的硷性区域内呈紫色或兰色;在浓硫酸中呈绿色。

和各种元素的显色反应

偶氮肿 III 在不同酸度的显色反应,是遵从显色试剂所得反应产物颜色上的 pH 效应的通则的 [4]。偶氮肿 III 与许多元素会产生显色反应 (表 1)。它的基本特性在于它有形成稳定的螯合盐的能力;因此在强酸介质中,并在硫酸盐、氟化物、磷酸盐、草酸盐以及其它一般对元素的直接测定起着抑制作用的络合阴离子存在下,可对各种元素进行测定。

在许多情况下,强酸介质中作光度测定是有用的;可以消除由于被测元素离子的部分水解所引起的困难;不再需要小心地用缓冲溶液保持 pH;增加许多元素测定的选择性等等。在许多情况中,由于阴离子的影响轻微,使有可能利用直接测定法,也就是不必分离出硫酸盐、磷酸盐和其它掺和物而能直接进行光度测定。

用分光光度计或光电比色计时,显色反应的灵敏度是够高的 (0.05~0.01 微克/毫升)。用目视法可以测出 0.5 微克/毫升或为量更高的元素。此法用来测定钍、锆、铀、希土元素最为灵敏,测定铅、铋、铁、铜、钙、钼时,其灵敏度就较差。

显色反应的高度选择性,是与颜色从桃红(试剂的颜色)到兰或翡翠绿(偶氮肿 III 与元素的络合物的颜色)界限分明的色转移,以及相应的偶氮肿 III 络合物的高度稳定性相结合的;这就在络合物不至离解的情况下,可使高度稀释成为可能。使用光度计时,试剂和络合物的吸收光谱作成曲线形式特别重要。从图 1 中可以看出,络合物的吸收光谱向着长的波长方向有相当大的位移 (与试剂的吸收光谱作比较),而且在络合物光吸收曲线上,出现了两个界限分明的高峰;这一现象,就使在采用 660~665 mμ 这个最适当波长下,进行元素测定的操作,有可

表1 偶氮胂 III 的显色反应

元 素	测 定 条 件	络 合 物 的 颜 色	抑 制 测 定 的 元 素
试剂单独存在时	4~10 N 盐酸	桃红——緋紅	
Th	0.01~10 N 盐酸	綠	—*
U ^{IV}	0.05~10 N 盐酸	綠	Th*
Zr	0.2~10 N 盐酸	綠	Th
UO ₂ ²⁺	pH 4~pH 1	綠	Zr, 希土, Ca†
Sc	pH 4~pH 1	紫	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y, La 和 釷系物	pH 4~pH 3	綠	Th, Zr, U, Ca, Cu
Bi	pH 4.5~pH 1.5	紫——兰	許多元素‡
Pb	pH 5~pH 4	兰	許多元素‡
Fe ^{III}	pH 3~pH 1.5	淡紫——紫	許多元素‡
Cu	pH 5~pH 4	兰	許多元素‡
Ba	pH 5~pH 4.5	紫——兰	許多元素‡
Ca	pH 5~pH 4	兰	許多元素‡

* 存在草酸以隱匿錯

† 存在 EDTA 和氟化鉀以隱匿鈦和其它元素

‡ 这些元素选择性测定的可能性,还没有詳細研究过

能得到最大的灵敏度。此外,在采用这个波长时,测定中即使存在着相当大的过量试剂,也不会对反应

有影响。在用光电比色計操作时,一般使用紅色滤光片;这时候过量试剂几乎完全被消除。几种金属絡合物的克分子消光系数列于表 2。

表2 偶氮胂显色反应的灵敏度

元素	最大灵敏度的 反应条件	克分子 消光系数 ϵ^*	灵敏度, 微克/毫升	
			分光光度 計 50 毫米 比色皿	目視
Th	9N 盐酸 λ 665 m μ	130,000	0.01~0.02	0.5~1
Zr	9N 盐酸 λ 665 m μ	120,000	0.01~0.02	0.5~1
Hf	9N 盐酸 λ 665 m μ	~95,000	0.02	1~2
U ^{IV}	4N 盐酸 λ 670 m μ	100,000	0.02	1~2
UO ₂ ²⁺	pH 2.0 λ 665 m μ	53,000	0.02	1~2
Sc	pH 1.7 λ 675 m μ	19,000	0.05	3~4
Y	pH 3.0 λ 655 m μ	55,000	0.02	1~2
La	pH 3.0 λ 655 m μ	45,000	0.02	1~2
Ce	pH 3.0 λ 655 m μ	47,000	0.02	1~2
Gd	pH 3.0 λ 655 m μ	58,000	0.02	1~2
Tb	pH 3.0 λ 655 m μ	62,000	0.02	1~2
Yb	pH 3.0 λ 655 m μ	49,000	0.02	1~2
Zn	pH 3.0 λ 655 m μ	43,000	0.02	1~2
Ca	pH 5.0 λ 655 m μ	~10,000	0.05~0.1	3~5
Pb	pH 5.0 λ 655 m μ	10,000	0.05~0.1	3~5

* 依公式 $\epsilon = \frac{E}{c \cdot l}$ 計算。应用在过量试剂下的饱和方法(见图 4)。希土数据参考文献(15)。

选 擇 性

偶氮胂 III (表 1) 与許多元素都有显色反应,

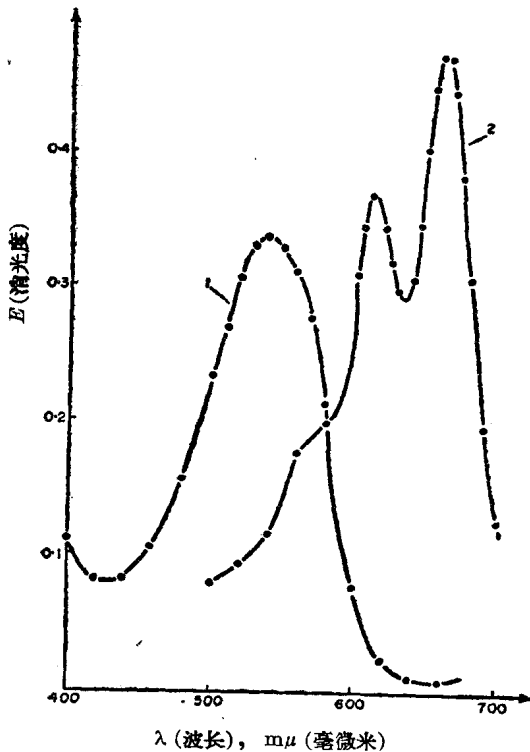


图1 偶氮胂 III 和鈦——偶氮胂 III 絡合物的吸收光譜

1. $0.9 \times 10^{-5} M$ 偶氮胂 III 在 4 N 盐酸中;
2. $0.9 \times 10^{-5} M$ 偶氮胂 III 和 $2.5 \times 10^{-5} M$ Th(NO₃)₄ 在 4 N 盐酸中;
(CΦ-4 型分光光度計, 10 毫米比色皿)

因此对任一元素并不是特效的。

它的选择性——亦即是在有其它元素一起存在下测定任一元素——只能借助特殊方法来提高。最简单的方法似为决定溶液所需要的酸度。

有机显色试剂与元素间相互反应最适合的 pH 范围,各种元素是不同的;亦必须注意到显色反应和水解反应间有着明显的类似点^[6]。因此只有离子易于水解的元素如锆、铪、钍(IV)、钍在强酸介质中与显色试剂发生显色反应;在中等酸性介质中与铀(III)、钍酰离子、希土起反应亦产生颜色;在中等酸性和中性介质中仅有钙、镉、镁产生颜色。

最后,反应的条件(适合的 pH)是与反应中应用的试剂性质有直接依赖关系。但对每一试剂来说,与各种元素反应的各个最适合 pH 值的比,往往是恒定的。易水解的元素在强酸性介质中互相作用,稳定的元素则在较次的酸性介质中。这些也适用于偶氮胂 III。

用偶氮胂 III 测定四价元素——锆、铪、钍、钍(IV)——可获到较高选择性;此反应在强酸性介质中,即 2~10 N 盐酸中,亦能进行;稳定元素不会抑制此反应。但许多元素对钍(VI)、希土和其它元素的测定是会有抑制的。

除了改变混合物的酸度外,其它方法也能增加选择性。通常介绍把抑制物质结合成无色的稳定络合物。但这仅在待测定的元素与掺和物,在给定条件下(即在一定的 pH 下),来和兼具隐匿作用及形成络合两种功能的化合物发生反应,形成稳定性显著不同的各种络合物时,才有可能。

钍酰离子-EDTA-稳定元素这一系统是大家熟悉的。草酸对于有锆存在时测定钍,亦是很有用的,草酸与锆结合,而实际上对钍没有隐匿效应(在 3~9 N 盐酸介质中)。氟化物在 pH 2 时几乎与钍完全结合,而不会抑制钍酰离子与偶氮胂 III 的显色反应。其它兼具选择隐匿作用及形成络合两种功能的化合物,尚能找到一些。

利用所谓萃取-光度法,对元素的测定亦能提高选择性;这些方法在近代书刊中都已叙述^{[6][7]}。曾经指出,加入重有机阳离子盐类如盐酸二苯胍于溶液中,用丁醇或戊醇即可萃取出元素与偶氮胂 III 的络合物。在这种情况下,可以不用再萃取就能直接在有机相中进行光度测定。这样,测定就可与其它不被萃取元素的分离过程同时结合起来。对钍^[7]和钍^[6]的萃取-光度法,已有研究过。也曾用于锆和希土,但在此情况下,宁愿用更疏水的偶氮胂

III 类似物,例如四溴偶氮胂 III,即 1,8-二羟基-3,6-二磺酸-2,7-双[(偶氮-2)-4,6-二溴代苯磺酸]。

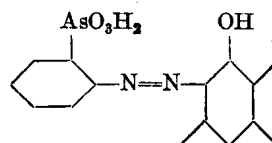
结合这些测钍、锆、铪、钍(IV, VI)的方法,可以获得高度选择性。当分析含有大量或一般含量的上述元素的物质时,分解物质后,不需要分离溶液中的掺和物就可以直接测定。分析岩石样品或含有少量这些元素的其他物质时,需要预先进行浓缩,这可以由一次沉淀^{[8][9]},一次简单的萃取^[7]或相似的比较简单的方法来完成,而并不需要将掺和物完全分离,这样,就可将方法大大地简化了。

光度测定中,应用过量的试剂,不论过量得多或少,都会影响到选择性。过量得少时,即试剂的过量不超过被测定元素的需要大于一克分子(2~3 倍)时,将会看到选择性有所提高。

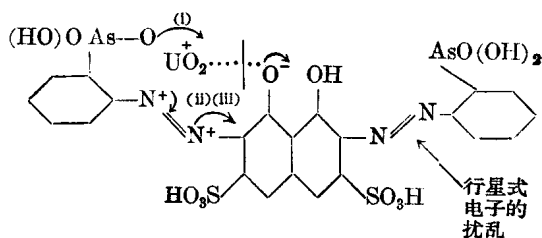
偶氮胂 III 与元素的形成络合

偶氮胂 III 与元素的二价,三价阳离子如 Sr、 UO_2^{2+} 、 ZrO_2^{2+} 或 La 形成 1:1 络合物。它与四价阳离子 Th、Zr、Hf、 U^{IV} 的络合物,其组成与条件(pH 和成分比)有关,而 $E:R=1:1$ 或 $E:R=1:2$ 。当试剂的存在过量较多时,四价元素络合物的组成,在显色反应的条件下往往为 1:2。

有关络合物的结构与它具有少见的高度稳定性的原因,将在另一文中叙述。此处应注意到虽然偶氮胂 III 含有两个下列官能团:



但其中只有一个官能团是参与元素的络合物形成的。例如钍(VI)与偶氮胂 III 络合物的结构图示如下:



各种元素测定方法

钍

这一方法对于钍的测定是最有选择性的。稳定

元素并不抑制反应,只要钍与它的比例不超过下面:
 Zr——1:1,000; UO_2^{2+} ——1:6; 希土(Ce族)——1:50; 希土(Y族)——1:100; Ti——1:10; Cr^{III} ——1:200; Ni——1:500; Fe^{III} 、Pb、Co、Ca、Al及其它元素——1:1,000~5,000。前面指出草酸能有效地隐匿铅,还有钍(IV)容易氧化成钍(VI)。在2.5~3.0N盐酸介质中隐匿铅最为有效。光度测定时,在最后溶液每25毫升中加入6毫升盐酸(比重1.19),10毫升4%草酸溶液和0.5毫升0.1%偶氮胂III水溶液。钍的含量应为1~25微克^[9]。测定是在分光光度计上用665mμ波长,或在光电比色计用红色滤光片来进行的。酸度对于钍-偶氮胂III络合物颜色形成的影响如图2所示。

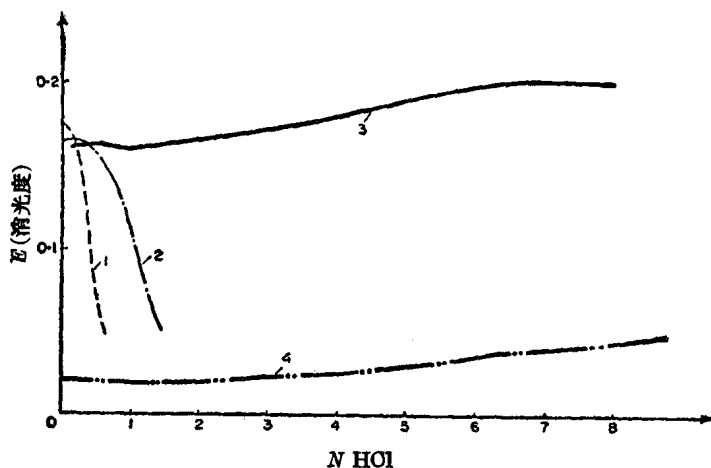


图2 pH对于钍与各种试剂络合物颜色的影响

1. 偶氮胂I, 浓度Th—— $1.2 \times 10^{-5}M$, 650mμ; 2. 偶氮胂II, 浓度Th—— $1.2 \times 10^{-5}M$, 600mμ;
 3. 偶氮胂III, 浓度Th—— $0.4 \times 10^{-5}M$, 665mμ; 4. 偶氮胂III, 各试剂浓度 $0.5 \times 10^{-4}M$

大量的铀并不抑制钍的测定,因此,在溶解样品后,不要初步分离铀,就可以在铀的浓缩液中直接进行钍的测定^[10]。分析条件和上面所述的基本相同。

钍

用偶氮胂III测定四价钍的方法,比测定钍(VI)更有选择性,所以必须预先还原。虽然这一点以及钍(IV)的稳定性,会引起种种困难;但这个钍的测定方法,仍然是最令人满意的^[11]。正如钍的情况一样,许多阳离子和阴离子都不抑制这个反应。铅可用草酸来隐匿,铁可用抗坏血酸来还原,只有钍会引起很大的干扰。当钍、钍量在同一级时,可以应用下面的分析方法:在钍被还原以前,可以单独测出钍;在钍被完全还原后,测出钍和钍(IV)的总和,钍的含量可从这二数之差求得。

使用本方法,可在各种物质中测定钍,同样本方法也能在低钍含量的样品中直接测定钍,只要预先将掩蔽物分离出来^[13,8,8~10]。

分析岩石样品可采用下列操作法^[9]:

取0.1~0.5克含钍0.0001%或较高量约有1~25微克钍的样品,用氢氟酸分解。蒸干,残渣用氢氟酸处理,并用水洗涤之。过滤后,将沉淀移入铂皿内,用高氯酸和盐酸处理。蒸干后,用1.6毫升盐酸(1:1)和5毫升水溶解残渣,并移于25毫升容量瓶中。加抗坏血酸以还原铁^{III},再加入10毫升4%草酸溶于稀盐酸(1:1)中的溶液,及0.5毫升0.1%偶氮胂III水溶液,用水稀释至刻度。用ФЕК-M型光度计,红色滤光片,或CФ-4型分光光度计665mμ波长,50毫米比色皿进行光度测定。钍的含量从校正曲线上求得。6小时内可做好6~8个测定。

测定方法如下^[11]:

取0.5克含0.002%或较高量钍的岩石样品或矿块,用盐酸、过氧化氢加热分解。以4N盐酸稀释并滤至100毫升容量瓶内。取二份各10毫升溶液分别置于小烧瓶中。各加入5~10毫克抗坏血酸(直到铁(III)的样色退尽),其中一份再加入5~6粒金属锌(以还原钍)。移溶液于50毫升容量瓶中,但不要锌粒,然后以4N盐酸洗清烧瓶。

再于每份试样中,加入2毫升4%草酸溶液,2毫升0.05%偶氮胂III溶液,以4N盐酸稀释到刻度。于665mμ波长或在光电比色计红色滤光片下,20毫米比色皿中进行光度测定,用没有还原的一份作为标准。

钍的含量从下法绘成的校正曲线中查到:用小体积的溶液含有0、4、8、15、30和40微克钍,照上面操作方法保持正确的酸度、还原时间以及其它条件,测出消光度,然后绘制曲线。

测定六价钍时,可用萃取-光度法^[7]以使选择性有所改进。

根据样品的矿物组成来取数毫克含有1~50微克铈的样品以进行分解。蒸干后,干的残渣用2.0毫升0.05N盐酸,2.5毫升5%EDTA溶液,1.00毫升0.05%偶氮胂III溶液,0.5毫升20%盐酸二苯胺溶液处理,并加入5.00毫升丁醇。萃取后,倒出上层一部分于10毫米比色皿中,或用分光光度计在660mμ波长,或用光电比色计在红色滤光片下进行光度测定。

铈的含量从上述方法制就的曲线中求得。

在沥青铀矿或含痕量铀和钍的物质中测定铈时,可以不必分离出稳定元素而直接进行光度测定。硫酸盐、磷酸盐、限量氟化物都起抑制作用。铈酰离子的光度测定是在pH1.5~3.5间进行的,而铈(IV)的光度测定则在3~9N盐酸中进行的。

铈

这方法对于铈的测定是很有选择性的。在许多情况下,甚至在复杂的样品,如矿石^[12]、铜基、铝基、镁基、钛基合金中,同时有铈、钍及其它元素^[13]存在,都可不必分离出稳定元素或浓缩了铈而可进行铈的测定。在分解样品后,可以立刻进行光度测定。偶氮胂III与铈的络合物非常稳定,硫酸盐、磷酸盐和其他阴离子仅略有影响。草酸盐和氟化物可以络合铈。灵敏度约为0.01~0.05微克/毫升的铈(见表2)。

酸度和铈与偶氮胂III的比例,对颜色强度的影响,如图3和图4所示。在强酸性介质——2~11N盐酸——中,可以进行铈的测定,实际上在这种情况下,不会发生铈阳离子的水解,或部分聚合。因此可以保证非常正确的结果,及良好的分析重现性。Горюшина和Романова^[12]指出,即使在如锡和钛的浓缩物,以及从不同来源精选的矿石获得的铈碎片等复杂的样品中,铈的光度测定能在分解这些物质后所得的溶液中直接进行,而不需要预先分离出稳定元素^[12]。

0.1~0.2克物质在铂皿中,用5克硼砂和碳酸钠的混合物(1:1.5)加热熔融,在900°C保持7~10分钟。冷却后,加入沸水,将液体连同水合物的残渣倾入烧杯。用水稀释到150毫升,加热促使沉淀更好地凝聚。过滤、洗涤、溶解沉淀于2N盐酸中。取出一部分含有5~30微克铈的溶液,于其中加入3毫升1%动物胶溶液,1.00毫升0.1%偶氮胂III溶液,用2N盐酸稀释到50毫升。在ФЕК-M光电比色计,用红色滤光片,2.0厘米比色皿进行光度测定。然后从同一条件下绘就的校正曲线中求得铈的含量。

考虑到分析含高浓度或中等浓度铈的物质含铈0.1%或更高的最实用的操作条件,是选择2N盐酸浓度。当铈含量较低时(0.01%与更低),需在9N

盐酸中进行测定。唯一缺点是盐酸较易挥发。在有些场合,采用酸度相当于共沸组成的盐酸(1:1~6.1N)对工作更为有利^[14]。

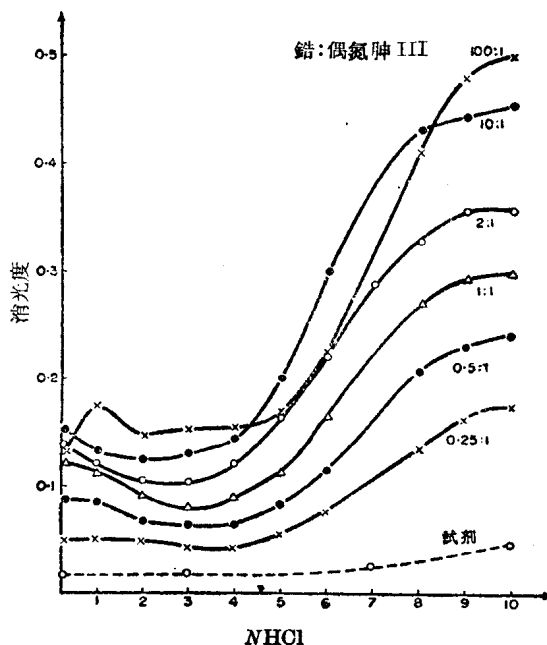


图3 盐酸浓度及铈与试剂的克分子比对颜色强度的影响(偶氮胂III浓度: $0.9 \times 10^{-5}M$, ФЕК-4型分光光度计, 665mμ, 10毫米比色皿)

分析合金和含有以铈作为掺和物方式的物质(0.01%~0.0001%铈)时,必须将铈浓缩。钛虽是铈的极好的共沉淀剂,但它的应用已证明并不合适,因为邻苯二酚紫、桑色素、苯基荧光酮等试剂用于对铈的光度测定时,会引起很大的干扰。这些困难用偶氮胂III就不会发生。钛即使在铈:钛=1:1,000时,也不引起干扰。举铝-铈合金中铈的测定为例叙述如下,这是Кузнецов与本文作者曾研究过的。

称取含铈约2~40微克铈的合金样品0.2~2克,溶于6N盐酸中,并加硝酸以溶解铜。

样品蒸发到润湿盐类状态*,加入1毫升含钛5毫克/毫升的钛溶液,5毫升6N盐酸,然后用水稀释到50~100毫升。

加入13毫升40%NaAc·3H₂O溶液。用通用试纸校验酸度;pH必须在2.0~2.5范围内。

在热水浴上保持30~60分钟。少量氢氧化钛和氢氧化铈的片状沉淀,用7厘米直径的滤纸过滤,以水洗涤。滤纸和残渣返回原来沉淀用的烧杯内,加入10毫升6N盐

* 蒸发到润湿盐类不是绝对必需的,这种情况下溶液稀释后,pH可应用通用试纸或内指示剂(如甲基紫)加入醋酸钠,直到兰色变成深紫兰色以达到要求。

酸,用小玻璃棒攪拌,加熱 15~20 分鐘。濾紙碎成均勻的紙漿後,將溶液過濾於 50 毫升容量瓶中;用少量(2.5~3 毫升) 6 N 鹽酸洗燒杯和濾紙三次。每次洗滌時必須讓溶液流完,因為用於洗滌的 6 N 鹽酸體積限定為 9~10 毫升。

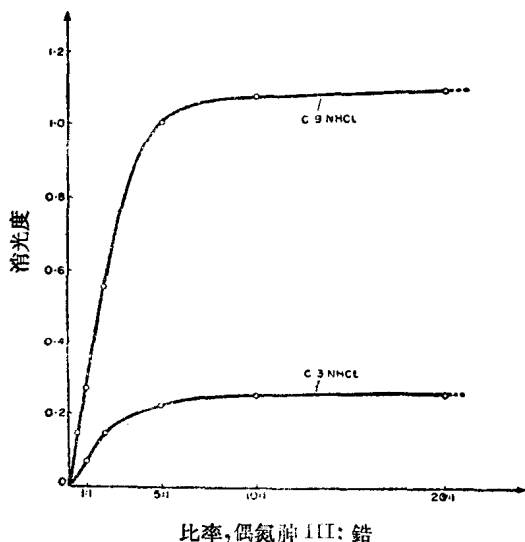


圖 4 試劑與鉛的克分子比對偶氮胍 III-鉛絡合物顏色強度的影響(鉛濃度: $0.9 \times 10^{-5} M$, 以水為參比)

加入 1.00 毫升偶氮胍 III 溶液,攪勻,再加入 30.0 毫升濃鹽酸(比重 1.18†),然後用 6 N 鹽酸稀釋到刻度,緊密蓋好瓶塞以避免鹽酸損失。

用分光光度計 665 mμ 波長,10 毫米比色皿或光电比色計紅色濾光片,20 毫米比色皿進行光度測量。應用 1 號溶液的校正曲線作為標準。

校正曲線,在一組 50 毫升的容量瓶中,分別加入 0, 0.4, 0.8, 1.6, 4.0, 6.0 和 8.0 毫升內含 5 微克/毫升鉛的 6 N 鹽酸溶液,又加入 1.0 毫升內含 5 毫克/毫升鈦的 6 N 鹽酸溶液,1.00 毫升 0.25% 偶氮胍 III 溶液;30 毫升濃鹽酸(比重 1.18),并用 6 N 鹽酸稀釋至刻度。

附注 此處 6 N 鹽酸亦可用共沸組成的鹽酸(~6.1 N 鹽酸)或由濃鹽酸配制的稀釋鹽酸(1:1)代替之。此處即用 1:1 的酸來繪校正曲線。

鉛 和 鈦

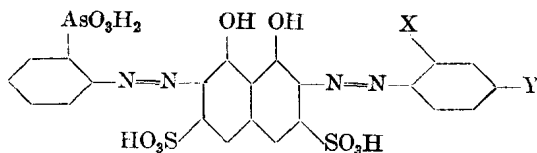
鉛與鈦兩元素同時存在時,也可用偶氮胍 III 作這兩元素的光度測定。方法原理早已敘述,而且普遍適用於所有與鉛、鈦發生顯色反應的試劑。它是根據在兩個 pH 值下進行鉛、鈦總量的光度測定,第一種情況,觀察重迭的強度,第二種情況是應用相應的鉛、鈦絡合物顏色強度之間發生最大差異^[14],從所得結果計算出鉛、鈦的含量^[14]。Елинсон 與 Мироян 認為鉛+鈦的光度測定,必須在 1 N 和 4 N 鹽酸中進行。

希 土 元 素

釷、鐳及鐳系元素在弱酸性溶液中與偶氮胍 III 顯現藍綠色。釷呈紫色。測定靈敏度是足夠高的,25 毫升溶液中可以測定出 0.5 微克及比此更多的元素。但反應選擇性不很好,凡與偶氮胍 III 有反應的元素,當它們開始水解的 pH 低於希土元素水解的 pH 時,均有抑制作用;而下列物質 25 毫升中含量不到 5~50 毫克時並無抑制作用:鋁、鐵、鎂、鈉、鉀、硫酸鹽、氯化物、磷酸鹽^[15]。

偶氮胍 III 的類似物

Кузнецов, Дедков 和 Саввин 等利用加入鈣鹽使偶氮胍 I 與各種胺類發生偶氮加成作用,合成了與偶氮胍 III 完全不同的各種類似物而已獲得成功:



X=H; Y=SO₃H, NH₂, NO₂, N(CH₃)₂, AsO₃H₂;
Y=H; X=COOH, SO₃H, OH, NO₂。

經過初步分析試驗,證明這些化合物和許多元素也會發生顯色反應,特別是那些與偶氮胍 I 和偶氮胍 III 能發生顯色反應的元素。由這些化合物所形成的絡合物,其穩定性介於相應的偶氮胍 I 和偶氮胍 III 絡合物的穩定性之間。以後將進一步研究絡變酸的双-偶氮-衍生物。

偶氮胍 III 的合成方法

合成方法非常簡單而且容易仿制。

該化合物是在過量氫氧化鈣介質中用重氮化的鄰-氨基苯腙酸和絡變酸的濃溶液,經過偶氮加成作用而制成的;此處氫氧化鈣作鹼用,同時亦作活化劑用^[3]。

輕微加熱溶解 15 克(0.069 M)鄰-氨基苯腙酸於 30 毫升水和 15 毫升濃鹽酸(比重 1.18)中。冷卻後,加入 50 克碎冰。在不斷攪拌下,又加入 5 克亞硝酸鈉溶於 10~15 毫升水中的溶液及稍過量的硝酸(用碘化後的淀粉試紙正確試驗),隨後用氨基磺酸把它除去。

溶解 6.5 克(0.0179 M)絡變酸二鈉鹽於 20 毫升水中,加入 10 克氧化鈣和 30 毫升水的混和液。不斷攪拌下,加

† 濃鹽酸的比重為 1.19 時用 28 毫升, 比重 1.17 時用 32 毫升, 比重 1.16 時用 34 毫升。

入 50 克碎冰及前面制就的重氮溶液。溶液轉變成紫藍色。在室溫下放置半小時到二小時。

試驗偶氮加成反應是否完全，可取 1 滴反應混合液（約 0.03 毫升），加于 50~100 毫升水中。用制得的紫色溶液 5~10 毫升置于試管中，加入 2~3 滴濃鹽酸。溶液轉變成桃紅-緋紅色。再加入 1 滴每毫升含 10~20 毫克鈷的鈷鹽溶液，即呈鈷-偶氮胍 III 絡合物深翡翠綠色。傾注溶液于二個試管中，其一在不斷攪拌下加入 10~15 滴（約 0.5 毫升）濃硫酸，然後冷卻。如果加成反應已達完全，則加濃硫酸後的溶液顏色稍不同於第二個試管；它將轉變成暗綠色。反之，如果加成反應未能完全，則含有硫酸的一分溶液將轉變成紫紅色、緋紅色或帶混濁顏色；此時獲得的是偶氮胍 I 和偶氮胍 III 的混和物。此乃因原料絡變酸，特別是鄰-氨基苯胍酸的純度不足所致。

加入 1 升熱水和 100 毫升濃鹽酸于加成反應所得的混合液中。攪拌之，使鈣鹽完全溶解，靜置澄清後過濾。呈黑色的殘渣用 50~100 毫升鹽酸（1:10）洗滌，棄去濾液。粗製品溶解于 1 升熱水及 50 毫升濾除雜和物的 40% 氫氧化鈉溶液中，繼之用 100 毫升濃鹽酸酸化，放置幾小時或過夜。用離心分離機濾出沉淀，先用 30~50 毫升水，後用 30~50 毫升乙醇洗滌。最後部分的濾液必須是完全除盡反應副產品的，也即是完全除盡偶氮胍 I 以及過量鄰-氨基苯胍酸的重氮化合物分解所生的產物。借用上述鈷鹽定性反應來進行試驗。偶氮胍 III 的產量為 11~12 克。

× × × × × ×

（1）作者是蘇聯分析化學家，故本譯文中原作者及一部分參考文獻，均改為俄文。——譯者注

參 考 文 獻

- [1] В. И. Кузнецов, Докл. АН СССР, 31, 895 (1941).
- [2] В. И. Кузнецов, Ж. аналит. химии, 14, 7 (1959).
- [3] С. Б. Саввин, Докл. АН СССР, 127, 1231 (1959).
- [4] В. И. Кузнецов, Ж. общ. химии, 20, 807, 816 (1950).
- [5] В. И. Кузнецов, Докл. АН СССР, 50, 233 (1945).
- [6] В. И. Кузнецов и С. Б. Саввин, Mitteilungsblatt Chem. Gesellschaft in DDR, Anal. Chem. Sond., 1960, 161.
- [7] В. И. Кузнецов и С. Б. Саввин, Радиохимия, 2, 682 (1960).
- [8] В. Ф. Лукьянов, С. Б. Саввин и И. В. Никольская, Заводск. лаборатория, 25, 1155 (1959).
- [9] С. Б. Саввин и В. В. Багреев, Заводск. лаборатория, 26, 412 (1960).
- [10] В. М. Владимиров и Н. К. Давидович, Заводск. лаборатория, 26, 1210 (1960).
- [11] В. Ф. Лукьянов, С. Б. Саввин и И. В. Никольская, Ж. аналит. химии, 15, 311 (1960).
- [12] В. Г. Горюшина и Е. В. Романова, Заводск. лаборатория, 26, 415 (1960).
- [13] С. В. Елинсон, К. И. Петров, Цирконий химические и физические методы анализа, Атомиздат, М., 1960.
- [14] В. И. Кузнецов, А. А. Немодрук, Тезисы доклада на совещании по спектрофото-метрическим методам анализа. М. стр. 1955, р. 46.
- [15] С. Б. Саввин, А. А. Мук, Bull. Inst. Nucl. Sci., 12, No. 259, 97 (1961).

原文載在 *Talanta*, 卷 8, 1961 年 9 月, 第 673~684 頁

吳灼卿譯 汪厚基校

（上接第 41 頁）

- [212] Yamaguchi, R., K. Osawa, and M. Yamaguchi, *Hoshi Yakka Daigaku Kiyô*, 7, 10~13, 14~17 (1959); *Chem. Abstracts*, 52, 15,339 (1958).
- [213] Yankov, H. F., *Chemist-Analyst*, 48, 38~39 (1959); *Chem. Abstracts*, 53, 20, 724~20, 725 (1959).
- [214] Zeidler, L., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.*, 291, 177~178 (1952); *Chem. Abstracts*, 48, 12,616~12,617 (1954).
- [215] Zeiss, H. H., and W. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5959, (1956); *Ann.*, 606, 209~215 (1957); *Chem. Abstracts*, 51, 4982 (1957).
- [216] Zief, M., *J. Org. Chem.*, 24, 1338~1339 (1959).
- [217] Zief, M., Woodside, R., and E. Huber, *Antibiotics & Chemotherapy*, 7, 604~605 (1957); *Chem. Abstracts*, 52, 9268 (1958).

原文載在 *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 卷 1, 1960 年, 第 1~118 頁

崔慧蓮節譯 陳鈞鴻校

2. 分析試剂——四苯硼 (TPB)

H. Flaschka, A. J. Barnard, Jr.

一、引 言

一个满意的鉀的化学测定方法,长期以来是分析化学家所追求的目标。常用的鉀沉淀剂,都有这样的缺点,諸如选择性差,形成的鉀化合物的組成不肯定或具有不可忽視的溶解度。用四苯硼鈉 $[\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 测定鉀 (及某些其他离子) 是最近十年来化学試剂的真正重要进展之一。为簡便起見,可将四苯硼离子写为“TPB”,这个縮写术语实际上已被很多作者所采用。

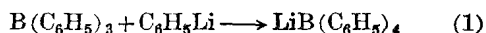
第二次世界大战以后, Wigg 曾在有机金属化学的絡合物的形成及反应活性方面进行过广泛的研究。1947年 Wigg 和 Keicher^[208] 报告了关于 TPB 鉀的制法。1949年 Wigg、Keicher、Rückert 和 Raff^[207] 詳細地报告了各种 TPB 盐类的制法和反应^[220~223, 229~230, 231]。以后 Wigg 及其同事^[207, 209] 認識到 TPB 鈉或鉀作为分析試剂的可能性。这些盐类是稳定的和水溶的。其相应的鉀、鉍、鉍、鉍、鉍(I)、鉍和四烷基鉍盐都是比较稳定的,且极不溶于水与低級醇类。1951年 Raff 和 Brotz^[155] 报告了 TPB 鉀或鈉用于重量法测定鉀。据发现, TPB 鉀具有准确的組成、最适宜的当量(358.34)、优良的热稳定性和极低的水溶性。当有相当量的鈉和硷土金属存在时,沉淀作用也能定量地进行。Wigg 和 Raff^[209] 有效地将鉍、鉍和鉍作成了它們的 TPB 盐而对它們作出重量测定,获得滿意的結果。这些发现連同試剂級的 TPB 鈉早有商品供应,都曾鼓舞了其他工作者的研究。

目前 TPB 方法已用于檢定、鉴定和测定鉀、鉍、鉍、鉍(I)和某些其它金属离子以及某些硷性有机化合物,特别是硷性氮化合物。本文目的是簡略地介紹 TPB 金属盐的制法、性质和分析上的反应; TPB 鉀沉淀的全面的和評論性的敘述;应用此沉淀法作为测定鉀(和其它金属离子)的重量法、滴定法和其它方法方面的原理和操作方法;以及 TPB 方法应用于有机化合物的测定、鉴定和檢定的摘要。

二、金属 TPB 盐的制法和性质

1. 金属 TPB 盐的制法和反应

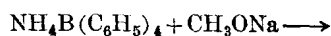
Wigg 及其同事^[207]利用三苯硼与苯鉀的乙醚溶液反应(反应式 1),首先制得了 TPB 鉀:



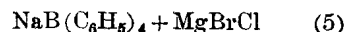
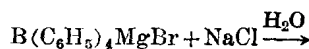
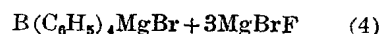
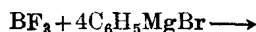
后来他們发现^[209]这个 TPB 化合物可以更迅速地用三氟硼乙醚溶液与苯鉀反应而制得(反应式 2):



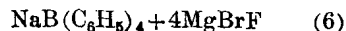
將鉀盐轉化成水不溶性水鉍盐分离后,再与甲醇鈉的甲醇溶液回流,这样就可將鉀盐轉化为鈉盐^[209](反应式 3):



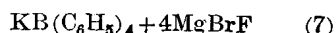
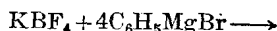
Wigg 和 Raff^[209]发展了一个更为直接而精巧的合成 TPB 鈉的方法,即三氟硼的乙醚溶液与苯基鎂化溴反应,用水和氯化鈉处理,然后用氯仿萃取(反应式 4 和 5)。



Nesmeyanov 及其同事^[136]改变这合成方法而用苯基鎂化溴处理氟硼酸鈉(反应式 6):



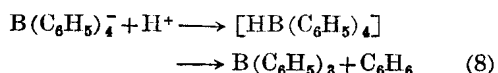
卤化硼的格氏反应与以后分离出高純度的 TPB 鈉都是专利^[93, 210]的方法。TPB 鈉在市場上有供应,并且是分析上常用的一种 TPB 試剂; TPB 鉀仅在少数的早期研究中应用。Nesmeyanov 及其同事^[137]曾以氟硼酸鉀在格氏反应中与苯基鎂化溴作用而制得 TPB 鉀(反应式 7):



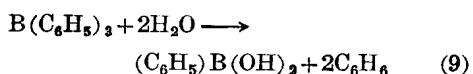
Wittig 和 Raff^[209] 在紅光下将当量的硝酸銀和 TPB 鉀丙酮溶液混合, 制得 TPB 銀。由于沉淀即使在散射光下也会变棕色, 須在黑暗中过滤, 置硅胶上在 20°C 下使干。其銀含量符合于理論量。TPB 銀亦可在各种分析方法中从水或丙酮溶液中沉淀析出; 在这些条件下所得的产品是否完全符合化学計量, 尚是問題^[28,118]。

只要用 TPB 鈉 (或鉀) 的水溶液处理有关的水溶性的阳离子盐类, 即可获得鉀、鈉、鉍、鉍和鉍 (I) 的盐类。TPB 鉍不象 TPB 鉀, 稍溶于 3M 氢氧化鈉, 特別当加热这溶液时^[151]。据报导, 鉍 (IV) 盐不溶于水^[175,187], 但是这个发现現被认为是由于某些商品鉍盐中含有意外的鉍^[176,186,201]。

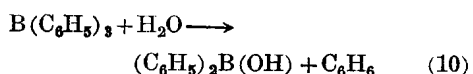
游离的 $\text{HB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 酸尚未获得固体形态。分析上的应用, 仅是将 TPB 鈉盐溶液通过氫式的阳离子交换树脂床而获得。該溶液是不稳定的, 数分钟内即会广泛地分解^[4,65,90,144,146,207]。TPB 离子受酸作用, 首先轉化成苯和三苯硼^[207,209] (反应式 8)。



后者又复水解成苯基硼酸 (反应式 9)。

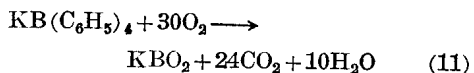


或在控制的条件下变成二苯基硼酸^[146] (反应式 10)。



二苯基硼酸可以作成它的酸酐四苯基氧化二硼分离出来^[141,145]。結構式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{OH})$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}_2\text{O}$ 在本文中分別称为苯基硼酸、二苯基硼酸和四苯基氧化二硼。又可称为苯硼酸、二苯亚硼酸和二苯亚硼酸酐。NaB(C₆H₅)₄ 在本文称为四苯硼鈉, 是許多作者所采用的明确的名称。1957 年国际純粹及应用化学协会 (IUPAC) 无机命名原則^[107] 考虑这盐为一个配位化合物, 因而称为四苯基硼酸鈉。有机硼化合物的命名問題及其化学原理, Roehow、Hurd 和 Lewis 著有专論^[162], Lappert^[124] 进行了广泛的綜述。

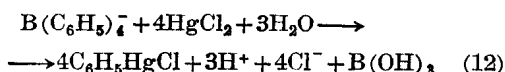
将 TPB 金属盐加热到某一温度时, 即分解。在 TPB 鉀、鉀、鉍和鉍盐的場合, 最后的产物 (氧存在时) 为金属偏硼酸盐 (反应式 11)。



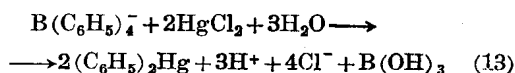
在 2-乙氧基乙醇 (溶剂) 水溶液中, 将 TPB 鈉或鉀持續加热, 可生成苯、苯酚、二苯基硼酸和乙

醛^[167]。将 TPB 鉍进行类似的处理, 会有相似的反应而并不釋出氫气^[157]。TPB 鉍的甲醇溶液加热至 100°C (封閉的管) 将产生苯、苯酚和三苯硼鉍^[157]。溴与 TPB 离子的反应不是化学計量的^[168]。可是, 将甲醇溴加入攪拌着的 0.01 克分子 TPB 鉀的甲醇悬浮液中, 直至不再褪色为止, 据报导^[157]: 可产生 0.01 克分子溴苯、0.007 克分子联苯和 0.008 克分子苯基硼酸。TPB 鉀的氯仿溶液长期暴露于强烈光源下, 将会引起光化学分解成为氯化鉀、苯、联苯和苯酚^[157]。将 TPB 鉀的丙酮溶液与无水氯化鉄 (III) 一起加热 30 分钟后, 引起实质的分解, 成为这些相同的产物, 鉄 (II) 和苯基硼酸^[157]。TPB 鉀与汞在氯仿中攪动 70 ~ 80 小时, 可产生二苯汞、氯化鉀和三苯硼; TPB 鉀和鉍产生相似的反应。这些細节和有关的“基团分裂”过程, 应查考 Razuvaev 和 Brilkina^[156,157] 的原文。

形成水不溶性盐之外, TPB 离子还会与某些金属离子发生饶有分析意义的反应。許多作者研究了 TPB 在各种不同的条件下与汞 (II) 所产生的分解反应^[4,61,62,66,127~130,166,173,207,209]。此过程称为“TPB 离子的汞化反应”, 本文采用这一用語。Wittig 及其同事^[207] 在水溶液及甲醇溶液中应用氯化汞 (II), 首先研究了 this 反应。可用反应式 12 表示:



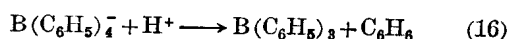
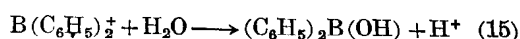
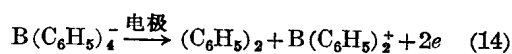
Montequi 及其同事^[127~130] 証实在若干程度上也发生了第二个反应, 可用反应式 13 表示。



在适当的条件下, 每一个克分子 TPB 离子的汞化反应定量地进行而产生三个克分子氫离子。

鉍 (IV) 可使 TPB 离子氧化而形成不含鉍的白色沉淀^[167,196]。这个氧化过程曾被研究过, 作为鉍量测定法的一个可能基础^[185]。

Geske^[78] 在参比銀电极 0.7 伏时进行控制电势电解, 发现 TPB 离子遭受两个电子的氧化, 成为联苯和二苯硼离子; 后者与溶剂反应产生氫离子。这个氫离子在第二步反应中分解了 TPB 离子而产生 (初期) 苯和三苯硼。Geske^[78] 建議在水中的反应式如 14 式至 16 式所示:



2. 金属 TPB 盐的物理性质

金属 TPB 盐是白色离子性的化合物。其钠盐和锂盐可溶于水及低级醇类。其钾盐、铷盐、铯盐、铊(I)盐、银(I)盐、铍盐及有机取代的铍盐却不相同,都是不溶于水。TPB 离子在分析化学中的大部分用途,就是取决于这个特异的性能。有些金属的

盐类始终未能制得(或至少很难制得)是因为金属离子会与 TPB 离子发生反应而使它分解。

各种不同金属 TPB 盐类在水中的溶解度已被测定,所得数据见表 1。TPB 钾的溶解度早期曾从稀释法试验中作过错误的计算^[155]。Geilmann 和 Gebauhr^[77]发现,在合理过量的沉淀剂如 TPB 钠存在下,TPB 钾和铷的溶解度将会减低。

表 1 用各种不同测定法测定出的 TPB 金属盐在水中的克分子溶解度

TPB 盐	射量分析法 (20°C)	分光光度测定法 (25°C)	电势分析法 (20°C)	其 它 (24 和 25°C)
Na				約 0.88 ^[19]
K	15×10^{-5} ^[77]	18×10^{-5} ^[153]	13×10^{-6} ^[87]	18×10^{-5} ^[160]
Rb	4.5×10^{-5} ^[77]	2.3×10^{-5} ^[153]		
Cs	2.9×10^{-5} ^[77]	2.8×10^{-5} ^[153]		
Tl(I)	3×10^{-5} ^[76]	5.3×10^{-5} ^[153]		
NH ₄		29×10^{-5} ^[101]		
Ag			2×10^{-7} ^[87]	

鉴于 TPB 离子作为钾沉淀剂的重要性,比较一下 TPB 钾(18×10^{-5} 克分子/升)和其它钾盐沉淀在水中的溶解度可能是有意义的,亚硝酸根络高钴酸钾、苦味酸钾、氯铂酸钾和过氧酸钾的溶解度,分别为(2×10^{-3} , 2×10^{-2} , 1×10^{-2} 和 1.2×10^{-1} 克分子/升)。

由于锂离子的体积小,使 TPB 锂溶于乙醚和氯仿,其从乙醚中结晶出来的晶体,内含 8 分子的乙醚。TPB 钠在这些溶剂中的溶解度较小,其溶解度随温度的升高而减少,同时结合着温度降低时离子的溶剂化作用将随之有所增加^[207,209]。TPB 钾在吡啶中的溶解度,其与温度的关系却适成其反^[137]。TPB 铍、钾、铷、铯是相对地不溶于乙醚和氯仿的^[207,209]。

所有 TPB 盐,不管其水中的溶解度如何,却都不溶于非极性溶剂如四氯化碳和环己烷,而相对地稍可溶于各种极性的有机溶剂包括丙酮、二恶烷、二甲替甲酰胺和乙腈。TPB 铊(I)在这些极性溶剂中的溶解度,较 TPB 钾、铷、铯和铍为小^[153]。TPB 银在丙酮中远较钾盐难溶;这事实许多分析方法中都很重要。Findeis 和 De Vries^[42]发现,TPB 钾在甲醇、乙醇、甲酰胺和水-丙酮中的溶解度,不足以允许用极谱法对它作出满意的测定,而二甲替甲酰胺却在这一用途上,曾证明是一良好的溶剂,同时,这个盐的 0.125M 储备溶液,也是易于制得。

Scott 及其同事^[102,182]发现 TPB 钾在 28°C 的

25% 体积(百分率)-丙酮水溶液中的溶解度,仅为 0.6 毫克/毫升。其溶解度从 33% 丙酮中为 1.1 毫克/毫升显著地增加到约 95% 丙酮中为 59.8 毫克/毫升,这时增加到最大值。早些时候, Razuvaev 和 Brikin^[157]指出,TPB 钾在丙酮、2-甲氧基乙醇和某些其它未指出的溶剂中的溶解度,随着溶剂中水量增加而增加,当水加至约 20% 时达到最大值。这些发现弄清楚了为何在那些需要制备 TPB 钾丙酮溶液的分析方法中,必须要维持适当高的丙酮-水比例。

TPB 金属盐的热稳定性,在重量分析中特别重要,而在早期的文献中出现不一致的结果。通过 Wendlandt^[195-197,200]的热解重量法研究,现在已能得到准确的数据。“最低分解温度”这一术语的含义为能够检出失量的最低温度。TPB 锂、钠、钾、铷、铯和铊(I)的最低分解温度分别为 140、200、265、240、210 和 180°C。这样,后四种化合物的沉淀,在通常的干燥条件下肯定是稳定的,因此一个简单的重量测定法是可能的。所有这些化合物除了铊(I)外,在较高温度中热解,定量地进行到组成确定的偏硼酸盐阶段。TPB 铊(I)则在 700°C 开始挥发,所以要使它灼烧成纯的偏硼酸盐或氧化铊(III)是不可能的^[198]。TPB 银具有一个最低的分解温度——65°C;其偏硼酸盐阶段明显地杂有金属银^[197]。Wendlandt^[197]报告了 TPB 汞(I)和 TPB 汞(II)的热解重量分析研究。可是,现在看来所报告的数据

当是属于这些化合物的分解产物的^[198,201]。

在早期的作者中, Flaschka 及其同事^[63]发现, 若将 TPB 铍在敞口坩埚中直火快速加热, 它(及其分解产物)可以完全挥发。若加热进行得较慢, 可得到一个氧化硼的熔体, 它能与 Nessler 试剂呈铍的正反应。Wittig 和 Raff^[209]观察到 TPB 铍在封闭蒸馏的条件下, 最低浴温为 240°C 时, 将会分解而产生三苯硼、苯和氨。Razavaev 和 Brilkina^[156]将 TPB 铍在不加溶剂情况下从 110 加热到 120°C, 据报道会分解成苯和 $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。他们指出这种分解在室温中也可慢慢地发生。

Wendlandt^[196]通过热解重量分析研究, 发现 TPB 铍的最低分解温度为 130°C。由于在 130°C 时失重很快和最后余留在皿中的只是少量的硼酸, 他认为在 130°C 时已发生快速的升华。Howick 和 Pfllum^[101, 100]证实了这分解温度的数值; 可是, 他们仅能在温度为 130°C 并在高度减压下, 才能有效地使 TPB 铍升华。根据差示热分析, 这些工作者假定, 在化合物的分步热分解时, 硼可作为一个挥发中间体的形式而损失掉。TPB 铍的低的热稳定性, 在进行铍的重量分析中需要特别加以注意。可是 TPB 铍的挥发性却在某些 TPB 的非重量法中正可利用。

三、TPB 钾的沉淀和钾的重量测定法

1. TPB 钠溶液的制法和稳定性

TPB 钠水溶液是目前常用的一个作为沉淀剂和滴定剂的 TPB 试剂。只需将适量 TPB 钠溶于水, 即可制得试剂溶液。这样得到的溶液是不会有适当稳定性的, 因此要对制备的方式、组成和贮藏条件加以特别的注意, 以便有足够的稳定性。

此试剂溶液的分解机理尚未充分明了。从简单的观察中得知该溶液经过若干时间后变成混浊, 并逐渐发出强烈的酚的气味。在这些现象出现之前, 经过的时间可以在一定广大的范围内有所不同(从几天到几星期), 似乎与所用产品的纯度存在着密切的关系。并且发现分解产物的存在, 将加速进一步的变质。试剂溶液耐受变质的程度又与制备方法有关。

有时在制备试剂溶液时, 立即出现混浊。这可能是因为所用的水中有痕量钾存在的缘故, 或者更可能是因为固体试剂中已有轻微程度的变质之故。

Jander 和 Anke^[109]在制备滴定法用的 TPB 钠溶液时, 曾用氢氧化铝澄清, 而所获得的溶液可稳定几个星期。

用氢氧化铝或氧化铝澄清时, 滤液的第一部分通常仍带混浊, 必须反复再过滤数次。因此同时和故意地加入少量钾盐是有益的^[60]。TPB 钾盐沉淀可给混浊所引起的微粒用作载体, 此时将滤液用 TPB 钾饱和。

Cooper^[25,26]研究了 pH 和贮藏温度对试剂溶液稳定性的影响, 最后确定一最佳条件, pH 为 7 以上; 贮藏温度不超过室温(约 26°C); 在散射光下。

Gloss 和 Olson^[79]早期应用氧化铝处理, 发现所得溶液的 pH 为 5~6 时, 虽经放置数星期后仍可用于重量分析而得出满意的结果。Kirsten 及其同事^[118]发现 pH 9.9 的试剂溶液, 在室温中贮存 9 星期, 滴定度只降低了 0.8%; 如贮于冰箱中, 仅降低了 0.3%。Schmidt^[175]仅将试剂级的 TPB 钠溶于水中, pH 约等于 8, 即可制得试剂溶液; 这表示不需经过特殊的处理, 已可具有满意的稳定性。

现在只要将试剂级的商品溶解于水, 就能获得一个 TPB 钠的硷性溶液, 因为工业技术的过程已调整至可以得到这样的结果。这样, 要获得稳定性, 已没有过去那么多的困难了。

为了获得并保持试剂溶液所需的高 pH, 建议加入氢氧化钠、碳酸钠或硼酸钠、磷酸钠缓冲液^[164,165]。所加入的盐类必须是不含钾的, 若有混浊时, 必须进行过滤, 各位工作者包括 Schall^[174], 推荐将溶液先用氧化铝处理, 继用氢氧化钠硷化。

Epps 和 Burden^[84]描述了一种简要的观察, 部分地说明了早期稳定性研究中一些矛盾的发现。在 Schall(见第四章第 4 节)方法中, 应用 TPB 钠溶液作滴定剂, 除非将该试剂至少放置 48 小时, 否则, 得不到满意的结果。经过了这段时间之后, 此溶液至少可以稳定 17 日, 而应用于滴定时和标定这溶液时都可得到重演的结果。即使试剂级的 TPB 钠测过最低含量为 99.5%, 也含有少量的 TPB 钾, 这种 TPB 钠溶液虽然澄清之后, 仍可看到 TPB 钾慢慢沉积在盛器壁上^[19]。在这过程中, 溶液的滴定度还可能有些改变。因此一个新鲜配就的 TPB 钠溶液, 如用作滴定剂, 应在进行标定前, 需要有一段老化的时间, 可能约 48 小时。

大多数作者介绍的沉淀法所用试剂的浓度为 3% (重量百分率)。这相当于约 0.1 克分子浓度。有些作者推荐将更淡的试剂, 用于沉淀法, 但应该注意

到,应用过份稀的试剂将会使稀释效应增大,而使沉淀不完全。适合滴定剂用途的TPB钠溶液,其浓度可根据所用的方法不同,而可由0.001~0.1M。

方法1. 3% TPB钠沉淀剂的制法。溶解3克试剂级TPB钠于约8毫升蒸馏水或无盐水中。加入约1克氢氧化铝(新鲜沉淀和充份洗涤),并剧烈搅拌1分钟。加1滴0.1M KNO₃,稍加搅拌,静置几分钟。用紧密的定量滤纸过滤,若先头部份的滤液混浊,通过同一滤纸再滤加入不含钾的氢氧化钠,将澄清滤液调节pH至约等于8。稀释至100毫升。在散射光下保藏于室温或较低的温度。溶液长期放置后若产生混浊,可经再过滤以图补救,但只限于某些方法。

当沉淀一个不溶性TPB盐,而又必须或要求避免引进钠盐时,可用游离酸来代替TPB钠盐。例如,Hegemann和Pfaff^[100]将沉淀TPB钾所得的滤液,用于火焰光度法测定原始试样的钠含量。因游离酸很不稳定,所以在需要时才制取。这是将TPB钠试剂溶液通过氢式的强酸性阳离子交换柱,即可制成。其流出液中含有游离酸,就可直接滴入试样溶液中。

为了适应经济打算,Reimers^[101]发展了一个TPB钠再生的方法。这法是将重量法中剩余的,或将氯化钾加到滤液或上层清液中所得到的TPB钾沉淀,溶入丙酮,将丙酮溶液通过特地用过丙酮-水混合液处理过的钠式强酸性阳离子交换柱。如果合适的话,含TPB钠的流出液,或将溶液蒸发后所得到的固体盐类,在丙酮中再结晶就可再度用作试剂。据说回收率可达90%以上。

Mevel和Laeruche^[126]描述了另一个TPB钠的再生方法,用于滴定法测定钾。从沉淀TPB钾所得的滤液,含有过量的TPB钠,用氯化铵处理,滤去TPB铵。TPB钾沉淀后的丙酮溶液,用硝酸银滴定至硫氰酸盐的终点,此液含有不溶的TPB银和硫氰酸盐。滤出沉淀,在高温下用氯化铵和氨水处理,以产生TPB铵,然后滤出。从两个来源获得的TPB铵残渣,悬浮于水中;加入计算量的氢氧化钠(稍过量)。将溶液煮沸直至氨驱尽为止。所得的清液(必要时过滤)经适当调节pH后可以再作沉淀剂之用。这个方法的原理,也可用于他法所得的TPB钠的再生。

Wittig和Raff^[120]很早就将TPB铵转化成TPB钠,系将TPB铵盐的甲醇溶液与甲醇钠回流,并将产品从乙醚中再结晶,其得率为59%。

Hahn^[81]将试剂再生如下:溶解TPB钾沉淀于丙酮中,加入过量氯化锂的无水乙醇溶液,滤去不溶的氯化钾,将溶液蒸发。溶解TPB锂(含有若干氯化锂)于水中澄清。用法与TPB钠溶液一样。

2. 沉淀TPB钾的条件

重量法测定钾时,适合于沉淀、洗涤和过滤TPB钾的条件是非常重要的。此外,这些条件在一些需要先分离TPB钾然后进行再溶解操作的方法中,也是重要的。因此,在考虑测定钾和其它金属的特定方法之前,首先要搞清楚这些条件。

将钾作成TPB盐来测定的早期研究中,Raff和Brotz^[155]在室温下曾利用过从微酸性介质醋酸中的沉淀法。虽然在这条件下所得到的是一种非常细而不易于过滤的沉淀,但仍被很多的早期工作者所采用。这些细沉淀有一肯定沿皿壁上爬的倾向——这是一个困难的显明来源。其次,这个沉淀的高速再溶解,以及这个化合物相对高的溶解度,都需要特殊的注意。

一般,增加酸度可得到较粗的TPB钾颗粒;增加硷度,则得到较细的颗粒。因此似乎应在强酸的介质中促成沉淀。这样的条件(如以后所建立的),将有利于减少金属的干扰。但介质的酸性愈强,TPB离子愈易分解。实用上,将室温下所采用的酸度限制在0.1M无机酸^[119]0°C时,即使在0.66M盐酸中,亦能得到满意结果,但实际上的应用是选择0.44M酸溶液^[187]。Cluley^[24]制备了0.6%TPB钾的0.01M硝酸溶液,取出10毫升用1%硝酸汞(II)逐段进行滴定,以观察它的分解。滴定的结果(0分钟,9.62毫升;15分钟,9.59毫升;60分钟,9.51毫升)表示出TPB钾在15分钟内分解虽小,但仍可觉察得出(在某些滴定方法中这些误差应予适当估计)。

幸好强酸中的这种分解只是涉及溶液中的游离酸,因此对沉淀几乎无影响。由于这些分解,使某些方法,包括一些需要测定滤液或清液中过量TPB离子的方法在内,都不能用于从强酸介质中进行沉淀。

虽然从硷性介质中沉淀TPB钾会增加一些过滤上的困难,但是有其特殊价值。例如,在这条件下,可加入乙(撑)二胺四醋酸(EDTA)离子作为广泛使用的掩蔽剂。此外,铵离子往往引起严重和经常的干扰,从硷性介质中排除铵离子,是易于做到的。

为了保证使钾尽可能地完全沉淀,必须加入过

量的TPB鈉試劑。至于过量多少的准确数值,似乎无关重要。各个工作者所推荐的数量也在广大范围内有所不同,即使大量超过,也对结果并无显著影响。Geilmann和Gebauhr^[77]指出,为了保证沉淀完全,在清液中必须保持至少有0.2% (重量计)浓度的TPB鈉。大多数作者推荐采用TPB鈉理论量的1.5~2倍;这是考虑到兼顾足够数量的试剂和经济问题的一个合理的数字。

由于TPB鉀沉淀的溶解度,应该避免从过稀的溶液中进行沉淀。对不同方法所推荐的浓度,将分别在讨论各该方法中加以叙述。

在醋酸介质中沉淀,可以在高温为40~50°C^[77]或约70°C^[88]下进行,来改善可滤性。为了避免分解,沉淀不应在高温中放置过久,过滤应在室温下进行。应该着重指出的,是强酸性介质中的沉淀作用,不能在高温下进行,因为这样将会加速分解。事实上在强酸介质中沉淀,推荐的温度是0°C^[187]。与其他很多的分析沉淀比较,TPB鉀的沉淀是快速和定量的。应用高温或强酸介质时,并不需要,甚至并不希望进行煮解或长期放置。许多工作者推荐在澄清5~10分钟后再行过滤。

另一个改进醋酸介质中可滤性的措施,是在加TPB鈉试剂溶液之前,加入几滴0.1M氯化铝^[188]。沉淀则沉降得较快,并可用较粗的滤纸。氯化铝的加入,对以后所用的许多分析方法是合适的,在重量法中将有显著地干扰。加入氯化铬(III)表现出同样的影响,但程度上差一些;可是,在某些方法中,即使痕量铝的存在也不允许,而铬却不妨碍^[175]。

曾推荐加入数滴0.1%润湿剂鸭落砂(Aerosol)(即:二烷基磺基琥珀酸钠)的水溶液可以至少改进一些TPB鉀(I)的可滤性^[198]。

Berkhout和Jongen^[12,13]用硅藻土滤床解决了从硷性溶液中沉淀的过滤困难。可以用丙酮在滤床上将沉淀溶解,使与滤床脱离。此法也许不限于硷性介质中的沉淀,而可能普遍适用。

在选择洗涤条件时,TPB鉀的溶解度是一个严格的因素。Raff和Brotz^[155]对这未加适当的考虑,因为他们所估计到的TPB鉀溶解度远比实际情况为小。当真正的溶解度被认识以后,精密控制洗涤条件才提付考虑。因为细小的沉淀在洗涤时甚易溶解,更有进一步考虑的必要时。

用水(常常加几滴醋酸)作为洗涤液体,在一些不甚普通的方法中是可能的,只要不需要从沉淀器皿中去除沉淀,以及用过滤漏斗代替滤纸。当

然,在这种情况下(以及在任何的TPB鉀分析沉淀中),洗涤的基本法则应该遵守。如每次加入少量液体,在第二次加入之前,必须全部沥尽;使洗涤液的总体积尽可能少。仅仅应用这些法则通常是不够的,推荐应用特殊洗涤液。

Geilmann和Gebauhr^[77]应用0.5%醋酸配成的0.1%TPB鈉作为洗涤液。一般应用0.1%TPB鈉溶液(将3%沉淀剂按1:30稀释)作为洗涤液是适当的。

TPB鉀饱和水溶液也是适合的,尤其当所得到的沉淀量非常少时,更值得推荐。微量规模的分析中,即使少量的洗涤液损失,也会严重地影响分析结果。在应用TPB鉀饱和水溶液时,最好先用少量的水洗滌以稀释粘附在沉淀上的母液,而避免TPB鉀从饱和溶液中沉淀出来。特别在应用过量甚大的沉淀剂时,更为重要。所需的TPB鉀溶液,可用蒸馏水与固体TPB鉀作长时间的振摇然后过滤而制得。一个更快速而不必过滤的方法,是将每毫升含15毫克TPB鉀的丙酮溶液0.4毫升,逐滴加入100毫升水中^[62]。

Craue和Smith^[30]在TPB鉍的沉淀研究中,推荐用1%甲酸溶液作为洗液以代替1%醋酸溶液,因为甲酸有更大挥发性,可以使干燥过程缩短。甲酸的这种用途,可以应用于分离TPB鉀。

值得注意的是,鉍可以作为少量鉀(或其他适当的阳离子)沉淀的有效载体。过滤因而方便,而洗涤液的损失也可减轻。当然,这一方便的措施,只在一种富集步骤中,或与一些特殊的方法连系在一起时,才有价值。Ievinš和Peinberga^[106]的研究中例证了这点。

3. 沉淀TPB鉀的方法

根据第三章第2节的观察和结论,通常有三种沉淀TPB鉀的方法:即从强酸性介质中,醋酸介质中和硷性介质中。这些方法施用于实际试样时,对第三章第4节所观察到的干扰因素与其解决办法应加以研究。这些方法,可以直接应用于重量测定和很多涉及重新溶解沉淀的滴定法。可是有些方法需要进行一些修改,或采取特别措施。这些将在讨论各该方法时予以指出。下面的方法适用于2~10毫克的鉀量。若鉀量为10~20毫克,将溶液体积调节成100毫升,并将一切试剂和洗涤液的规定体积增加一倍。

方法2. 从强酸性介质中沉淀。将试样溶液(含

有2~10毫克鉀)中和,并将体积制成50毫升左右。加入0.3毫升濃硝酸,攪拌。徐徐加入5毫升3%TPB鈉沉淀剂(見方法1)。放置5~10分钟。

在水流抽气下通过稠密的瓷坩堝或燒結玻璃坩堝进行过滤。用洗滌液(即上述沉淀剂用水稀釋30倍)洗滌2~3次,每次3毫升。最后用蒸餾水洗滌2~3次,每次1~2毫升。洗滌时,在每加第二个部分洗滌液前,必須尽量抽干。

方法3. 从醋酸介质中沉淀。將試样溶液(含有2~10毫克鉀)中和后,稀釋至約50毫升。加入2毫升醋酸。加热至約70°C,在充分攪拌下加入5毫升3%TPB鈉沉淀剂(見方法1)。冷却至室温,按方法2的第二段繼續操作下去。

方法4. 从硷性介质中沉淀。將試样溶液(含有2~10毫克鉀)中和。加入0.5毫升50%NaOH溶液,加热至沸騰。(若要除去氨,則需延長沸騰時間,并加入甲醛;若要隱匿各种金属,則需加乙(撑)二胺四醋酸二鈉)。在劇烈攪拌下,逐滴加入5毫升3%TPB鈉沉淀剂(見方法1)。冷却至室温,按方法2的第二段繼續操作下去。

4. 沉淀TPB鉀时的干扰

TPB鉀沉淀时受到极少种类阳离子的影响。能生成不溶性TPB盐的阳离子本身却有干扰,并包括鉍、鉍、銀、鉍(I)和鉍在內。前二者很少以不可忽略的量存在。銀和鉍(I)很易用熟知的常用方法分离。鉍的干扰最严重,其解决方法下面將予深入討論。在任何情况下,汞(II)都有干扰,因为它与TPB离子发生分解反应(見反应式12和13)。鉍(IV)的干扰是由于它能使TPB离子氧化,但可以事先加入如抗坏血酸等还原剂,很易将它排除。銅(I)也有干扰;但一般的分析方法或試样中很少遇到,所以它的影响并不重要。

其他阳离子的干扰,自然要取决于进行沉淀的条件。若用醋酸作为沉淀介质,預計将会发生鋁、鉄(III)和鉍(III)的水解。各种氢氧化物都将污染TPB鉀沉淀,其干扰的程度將以这些离子的存在量和采用測定鉀的方法为轉移。在重量法中,共同沉淀是不能允許发生的。若將TPB鉀重新溶解,再用銀量法測定其TPB离子,那么共同沉淀的杂质就无关重要了。例如,此时甚至可加入鋁以改善可滤性^[166]。

在强酸性无机酸溶液中进行沉淀产生的干扰最少^[119]。在这条件下,只有汞(II)、鉍(IV)和能形成

不溶性TPB盐的阳离子需要除去。長時間放置应予以避免,否則,TPB离子的分解产物將沉淀下来。某些金属可能催化分解(見第二章第1节)。加入EDTA以隱匿干扰离子^[58,166],可使弱酸性(醋酸)或硷性溶液中沉淀TPB鉀的各种干扰便于解除。測定組分不詳样品中的鉀时,EDTA的加入,几乎成为常规。当然,应用EDTA并不能解决由汞(II)、鉍、鉍、鉍等所引起的干扰。EDTA的存在,同样可以抑制外来离子,包括不溶的磷酸盐和硫酸盐等所引起的額外沉淀。应注意到EDTA的隱匿譜在硷性条件下是比较寬闊的。

在弱酸性介质中沉淀,推荐用氟化鈉来隱匿鉄(III)^[166]。

最常遇的和严重的干扰是鉍离子,因此解决这个干扰的問題曾給予很多的注意。蒸干、試样、灼燒殘渣等除去鉍盐的常用方法都可应用,但太麻煩。并且,Muraca等^[133]发现用此方法很难去除最后的痕量鉍,特别是硫酸盐。需要特別小心保証瓷勺皿的上面較冷部分沒有升华物遺留。因此湿法除鉍是較好的,这可以在苛性硷介质中沸騰以除氨。在定性分析方法中,这些作者发现用苛性硷处理后剩余的痕量氨,必須用次溴酸鈉氧化以去除之。最简单的方法可能是在硷性試样溶液中加入甲醛。氨和甲醛反应形成不与TPB离子反应的六甲撑四胺(烏洛托品),但只有在硷性介质中是可以的^[11~13,32]。这反应是有鉍离子存在下鉀測定法和同一样品中这两种离子測定法的基础。

应该着重指出,上述报导只适用于干扰阳离子的存在量仅为中等的量,可能是鉀量的10~30倍。当巨量外来离子存在时,就会有种种特殊的問題,需要进行更多的研究。应用适当的离子交换技术,甚至从大量多价阳离子中分离出硷金属,也是一个好方法。

最近只研究了大量鈉和鉀的影响^[77]。用重量法測定鉀鈉克分子比为1:300的試样中的鉀,結果略为偏高。鈉量增加,正誤差也增加。然而,增加沉淀时溶液的体积,可以减少百分誤差。例如,克分子比为1:1,000含鉀2毫克的試样,从20毫升体积中所得的結果,誤差为6.5~6.9%,而同样条件从50毫升体积中所得誤差仅为1.4~1.7%。Geilmann和Gebauhr^[77]也发现增加鈉的濃度,可以减少TPB鉀的溶解度。他們认为这个发现是“盐析”效应。这些工作者推荐再沉淀法以消除共同沉淀的鈉。沉淀溶解于丙酮,加入过量的試剂溶液后,加入水使再沉