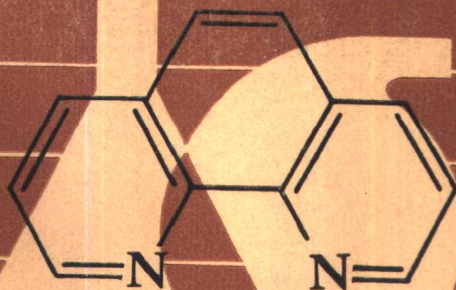


# 金属分析中的 有机试剂

〔苏〕 A. И. 拉扎列夫 著

孙淑媛 孙龄高 译

周菊兴 迟兴婉 审校



北京师范大学出版社

# 金属分析中的有机试剂

北 京 师 范 大 学 出 版 社

**Анатолий Иванович Лазарев**  
**ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ В АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛОВ**  
**МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1980**

\*

**金属分析中的有机试剂**

〔苏〕 А. И. 拉扎列夫著

孙淑媛 译  
孙龄高

周菊兴 审校  
迟兴婉

\*

北京师范大学出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
西安新华印刷厂印刷

\*

开本：787×1092 1/32 印张：12.75 字数：269千字

1983年3月第一版 1983年3月第一次印刷

印数：1—8,000

统一书号：13243·27 定价：1.30元

## 内 容 简 介

本书介绍了在金属分析中广泛应用的三百多种有机试剂。为了查阅方便，作者按元素编排。对每一试剂均介绍了它的主要物理、化学特性以及在元素分析中的应用，并给出了简明的测定步骤，对试剂的应用注明了文献，供读者进一步查阅。

本书主要供冶金、地质、机械制造等方面厂矿企业的实验室和科研单位的分析工作者使用，也可供其它有关研究部、门生产单位及中等专业学校、高等院校分析化学专业的师生参阅。

## 原 序

有机试剂广泛应用于物质的化学分析、物理化学分析、仪器分析以及综合分析方法中。

分析工作者为了得到准确的分析结果和研究化学过程，提高了对于有机试剂纯度的要求。可用结晶、色谱、萃取、升华、区域熔炼、电泳等方法或这些方法联用来提纯有机试剂。提纯过程的各个阶段可用光度法、色谱法、电化学法、低温计法检查。其中，差示光度法测定是有效而简便的方法。该法测量有机试剂溶液在某个提纯阶段相对于原始制剂溶液或前一阶段制剂溶液的吸光度（或摄制吸收光谱）。通过对元素和功能团的分析，确定制剂中主要物质的含量；根据数种元素和功能团的含量，可以得到更可靠的有机试剂的分析结果。

分析方法的仪器化和部份或完全的自动化，以及水——有机介质和有机介质的应用，都需要制备一些有机试剂，它们具有新的、特殊的分析性质：不同的灵敏度和反应动力学特性；高的选择性、组反应、高的极限允许浓度；固体有机试剂及其溶液在贮存时具有对光、空气中的氧和对热的稳定性。

大量已知的有机试剂和实际上可以无穷无尽制备出来的新有机试剂，提供了为分析个别元素所需要的适用的有机试剂<sup>[84]</sup>。

本手册介绍了在实际无机分析中得以广泛应用的约 350

种有机试剂，同时也介绍了许多最近合成的有机试剂。就这些试剂本身的分析性能来看是很有前途的。今天，这些试剂已在作者（合成者）的实验室、企业事业单位、科研机构的实验室中得到应用。为了便于查阅，手册包括的各种元素和有机试剂依字母顺序编排。此外，书中还有常用有机试剂部份。

每部份开始有元素名称，元素符号，原子量。对于某些元素存在的几种具有实际意义的离子形式，则也按字母顺序编入各部份，并收入测定它们所用的有机试剂。

书中给出了有机试剂的结构式、实验式和分子量。指出了试剂的物态、颜色、熔点、沸点、在各种溶剂中的溶解度（定性和定量的）、晶态及其溶液对于空气、光、热的稳定性；列出了它们的电子光谱中的最大吸收带、离解常数、在工业分析中的应用、分析要点及局外元素和化合物的影响。

在选择有机试剂时考虑到了适当的种类和主要实验室的一系列试验工作。

关于有机试剂的性质及其在物料分析中的应用的资料是由参考书、专论、分析和有机合成方面的手册和定期刊物里非常分散的材料中收集的。

## 译 者 的 话

有机试剂和化学分析的关系是密不可分的。关于试剂和测定方法的著述我们经常见到有两种：一种是罗列试剂物理和化学性质的《试剂手册》；另一种是收集测定方法的《方法汇编》。新近出版的 A. И. 拉扎列夫的《金属分析中的有机试剂》，以手册的形式把这两方面结合起来：以所测定的元素分节并介绍所用有机试剂；而在介绍有机试剂时，着重于它在分析中的应用。这样，本书无论对化学分析工作者增进对有机试剂的了解，还是对试剂工作者丰富有关试剂应用的知识都是有用的。对作专题研究的同志来说，本书将起到一些索引的作用。

原书是按元素的俄文名称的字母顺序编排的。为了我国读者查阅方便，我们在翻译时将元素按其符号的英文字母顺序编排，并对其内容作了相应调整。对于发现了的原书遗误之处，我们经过查对并作了修正。由于译者外文与专业知识所限，书中谬误之处一定不少，望读者指正。

一九八一年十二月

# 目 录

## 原序

## 译者的话

### I. 各个元素分析的有机 试剂..... (1)

|             |      |             |       |
|-------------|------|-------------|-------|
| 1 Ag .....  | (1)  | 14 Cr ..... | (80)  |
| 2 Al .....  | (6)  | 15 Cs ..... | (84)  |
| 3 As .....  | (17) | 16 Cu ..... | (85)  |
| 4 Au .....  | (20) | 17 F .....  | (96)  |
| 5 B .....   | (25) | 18 Fe ..... | (100) |
| 6 Ba .....  | (37) | 19 Ga ..... | (105) |
| 7 Be .....  | (39) | 20 Ge ..... | (109) |
| 8 Bi .....  | (43) | 21 Hf ..... | (114) |
| 9 Br .....  | (49) | 22 Hg ..... | (117) |
| 10 Ca ..... | (52) | 23 I .....  | (121) |
| 11 Cd ..... | (60) | 24 In ..... | (122) |
| 12 Cl ..... | (66) | 25 Ir ..... | (124) |
| 13 Co ..... | (73) | 26 K .....  | (129) |
|             |      | 27 Li ..... | (131) |
|             |      | 28 Mg ..... | (134) |
|             |      | 29 Mn ..... | (140) |
|             |      | 30 Mo ..... | (143) |
|             |      | 31 N .....  | (149) |
|             |      | 32 Na ..... | (159) |

|               |       |
|---------------|-------|
| 33 Nb .....   | (160) |
| 34 Ni .....   | (166) |
| 35 O .....    | (169) |
| 36 Os .....   | (171) |
| 37 P .....    | (176) |
| 38 Pb .....   | (179) |
| 39 Pd .....   | (182) |
| 40 Pt .....   | (189) |
| 41 Rb .....   | (195) |
| 42 Re .....   | (196) |
| 43 R. E. .... | (206) |
| 44 Rh .....   | (212) |
| 45 Ru .....   | (216) |
| 46 S .....    | (223) |
| 47 Sb .....   | (229) |
| 48 Sc .....   | (230) |
| 49 Se .....   | (232) |
| 50 Si .....   | (236) |

|             |       |
|-------------|-------|
| 51 Sn ..... | (238) |
| 52 Sr ..... | (246) |
| 53 Ta ..... | (248) |
| 54 Te ..... | (253) |
| 55 Th ..... | (257) |
| 56 Ti ..... | (260) |
| 57 Tl ..... | (270) |
| 58 U .....  | (271) |
| 59 V .....  | (274) |
| 60 W .....  | (278) |
| 61 Y .....  | (282) |
| 62 Zn ..... | (283) |
| 63 Zr ..... | (288) |

## Ⅱ 常用有机试剂... 294)

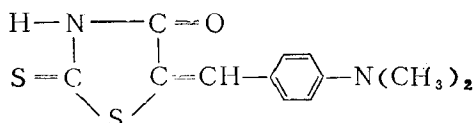
|            |       |
|------------|-------|
| 文献目录 ..... | (337) |
|------------|-------|

|            |       |
|------------|-------|
| 试剂索引 ..... | (392) |
|------------|-------|

# I. 各个元素分析的有机试剂

## 1. 银 Ag 原子量 107.868

### (1) 对一二甲氨基苯叉罗丹宁 (玫瑰红银试剂)



淡红色晶体 (粉末) ; 熔点  $240 \sim 270^\circ\text{C}$  (分解) ; 开始分解的温度为  $200^\circ\text{C}$  ; 溶于醋酸、甲酸、无机酸、乙醇、丙酮、氯仿、乙醚、苯、醋酸丁酯、醋酸异戊酯 ; 不溶于水。其乙醇溶液的吸收  $\lambda_{\text{最大}} = 475 \sim 480 (468) \text{nm}$  , 在氯仿中  $\lambda_{\text{最大}} = 420 \text{nm}$  。溶液在月内稳定。

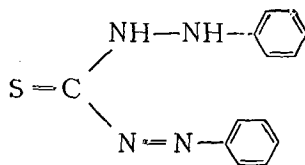
试剂和银在酸性 ( $0.05M\text{HNO}_3$ ) 或碱性介质中慢慢形成胶体螯合物。其吸收光谱和试剂的吸收光谱相同,  $\epsilon_{450} = 2.0 \times 10^4$  。  $K_{sp}\text{试剂}-\text{银} = 1.32 \times 10^{-14}$  。

干扰—Au, Hg, Pt, Cu(I) ; 不干扰—Cu(II) ; 能够形成微溶性化合物的阴离子降低测定灵敏度。在分析过程中EDTA可以在氨性溶液中掩蔽许多离子。应用于矿物, 铅, 铀, 铜, 冶金生产的废料中银的光度测定<sup>[135, 496, 869]</sup>。还用于矿物分析中银的分离<sup>[636]</sup>及银的共沉淀<sup>[163]</sup>。

光度浊度测定步骤：取含银0.12毫克的分析溶液于50毫升容量瓶中，加HNO<sub>3</sub>使最终浓度为0.05M，加入1毫升1%阿拉伯胶的溶液，加水至40毫升，加入2.5毫升0.03%试剂的丙酮溶液，加水至刻度。经过5分钟，相对于空白溶液测定带色胶体溶液的吸光度。

## (2) 双硫腙 (二苯基硫巴腙)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S      分子量 356.33



兰黑色结晶，熔点196℃，不溶于水 ( $5 \times 10^{-5}$ 克/升)；微溶于乙醇 (0.3克/升)，乙醚(0.4克/升)，氯仿(17.8克/升)，二氯甲烷  $4.8 \times 10^{-2}M$ ，二氯乙烷  $4.8 \times 10^{-2}M$ ，乙腈  $5 \times 10^{-3}M$ ，四氯化碳 0.64M，苯1.64M；溶于浓硫酸、苛性碱溶液(>20克/升)、碱金属碳酸盐溶液。双硫腙的硝基苯溶液具有高度稳定性。在碱性溶液中的吸收光谱 $\lambda_{\text{最大}} = 470\text{nm}$ ；在四氯化碳中有吸收带  $\lambda_{\text{最大}} = 620\text{nm}$ ， $\lambda''_{\text{最大}} = 450\text{nm}$ ；在氯仿中  $\lambda'_{\text{最大}} = 605\text{nm}$ 和  $\lambda''_{\text{最大}} = 445\text{nm}$ ；在乙醇中  $\lambda'_{\text{最大}} = 600\text{nm}$ 和  $\lambda''_{\text{最大}} = 445\text{nm}$ 。双硫腙为一弱酸 $\text{p}K_1 = 4.45$ ， $\text{p}K_2 > 12$ 。

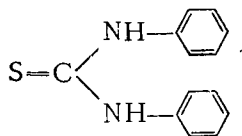
银和双硫腙在酸性溶液中形成螯合物，溶于氯仿，四氯化碳。螯合物可自 $\text{pH} < 1$  (甚至可自4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中)溶液中萃取。在其吸收光谱中有吸收带 $\lambda_{\text{最大}} = 462\text{nm}$ ， $\epsilon = 3.05 \times 10^4$ 。螯合物溶液对碱稳定，在光照下褪色。溶液中存在EDTA可以提高萃取光度测定银的选择性。

不干扰 (倍)  $-10^6 \text{Cu(II)}$ , Bi, Zn, Cd, Pb。

应用于银的萃取光度测定<sup>[496]</sup>, 动力学测定中银的分离<sup>[173]</sup>, 矿石、矿物中银的萃取荧光光度测定<sup>[22, 714]</sup>。

### (3) 二苯基硫脲 (N, N'—对称二苯基硫脲)

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{SN}_2$  分子量 228.33



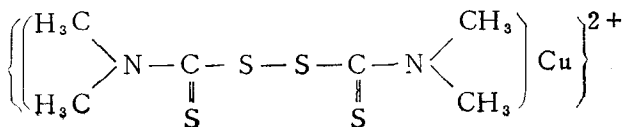
带有光泽的无色薄片;  $d=1.3$ ; 熔点  $154^\circ\text{C}$ ; 不溶于水和酸性、碱性溶液; 易溶于乙醇、乙醚、氯仿; 微溶于丙酮, 甲苯。溶液光吸收的  $\lambda_{\text{最大}}=280\text{nm}$ 。可自乙醇中重结晶提纯。在氯仿和  $\leq 5M \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液之间分配系数  $D=47 \pm 12$ 。

在  $0.1 \sim 5M \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 (不大于  $10M \text{HCl}$ ,  $0.1 \sim 2.5M \text{HNO}_3$  溶液中) 银和试剂形成螯合物, 它可被氯仿萃取; 萃取时间不应少于 5 分钟。自  $3M \text{HCl}$  中和银同时被萃取的有汞、金及部份铜。方法具有较高的选择性。

应用于钼精矿, 滤渣, 花岗岩, 闪长岩中银的原子吸收测定中银的分离<sup>[117]</sup>; 锰矿中银的电位滴定<sup>[182]</sup>。

### (4) 二羟胺荒酞铜 (秋兰姆铜)

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cu}$  分子量 303.97



有光泽的黑棕色针状晶体，属于棱柱晶系。溶于苯、甲苯、氯仿；微溶于乙醇，丙酮，乙醚；不溶于水。试剂的苯溶液光吸收 $\lambda_{\text{最大}} = 435\text{nm}$ 。

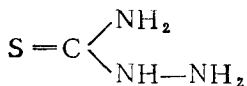
银可使试剂的氯仿溶液褪色，在pH 1—2 溶液中可测定至0.5微克银。

不干扰（倍）—1000Fe(Ⅲ)，Al，As(V)，Sn(Ⅳ)，Ca，Mg，Zn，Ti，W(VI)，Pb，Mo(VI)，Cd，Tl(I)，Ni，Ba，Cr(Ⅲ)，V(V)，Cu(Ⅱ)，Th。干扰—HNO<sub>3</sub>，Sb(Ⅲ)，Bi，Hg(Ⅱ)有影响。

应用于含铜铅的矿物<sup>[496]</sup>及铅锌制品<sup>[153]</sup>中银的萃取光度测定。

#### (5) 硫代氨基脲（氨基硫脲）

CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S 分子量 91.44



无色结晶（针状，片状）；熔点181~183℃（有分解）；溶于水（1克/100克），乙醇。有电化学活性。试剂为一还原剂。可自水中重结晶。氨基硫脲的盐酸盐CH<sub>5</sub>ClN<sub>3</sub>S分子量127.60，无色结晶，溶于水。

应用于矿石中银、汞的电流滴定，铈的光度测定<sup>[80, 81, 155—159页]</sup>，黄铜矿，孔雀石中铜的差示光度测定<sup>[1]</sup>，轻合金中铜的电位滴定法测定<sup>[138]</sup>，在EDTA 滴定法测定铜时作掩蔽剂<sup>[739]</sup>。

(6) 1,10-菲罗啉 (邻菲罗啉, 1,10-二氮杂菲)

$C_{12}H_8N_2O_2 \cdot H_2O$  分子量 198.22



无色结晶 (粉末); 熔点  $101 \sim 102^\circ\text{C}$  (无水物,  $117^\circ\text{C}$ ); 沸点  $300^\circ\text{C}$ ; 溶于水 3.3 克/升, 苯 24 克/升, 乙醇、丙酮、酸性溶液; 不溶于乙醚; 蒸馏时不分解。随水蒸气少量挥发。试剂呈碱性  $pK_{HR^+} = 5.06$  ( $\mu = 0.05$ ),  $5.32$  ( $\mu = 1.0$ ),  $5.45$  ( $\mu = 2.00$ )。在水—氯仿体系的分配常数  $P_{HA} = 250$  ( $pH 2.88 \sim 2.56$ ) 和  $P_{HA} = 216$  ( $pH 2.25 \sim 2.45$ )。在  $pH 13$  邻菲罗啉的吸收  $\lambda_{\text{最大}} = 265\text{nm}$ 。

银在  $pH 3 \sim 10$  (最宜  $pH$  为 7) 有试剂存在下和溴代连苯三酚红形成离子缔合物, 其吸收光谱有吸收带  $\lambda_{\text{最大}} = 635\text{nm}$ ,  $\epsilon = 5.1 \times 10^4$ 。用硝基苯萃取离子缔合物。

干扰— $Au(III)$ ,  $CN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ; EDTA,  $F^-$ ,  $H_2O_2$  可以提高选择性。

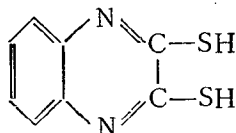
应用于粗铜中银的光度测定<sup>[491, 496]</sup>。

光度法测定步骤: 取含银  $1 \sim 10$  微克的分析溶液于 50 毫升容量瓶中, 加入 1 毫升  $0.1M$  EDTA, 1 毫升  $0.001M$  试剂, 加水至 40 毫升, 调整  $pH \sim 7$ , 加入 1 毫升 20% 醋酸铵溶液, 2 毫升  $1 \times 10^{-4}M$  溴代连苯三酚红溶液 (14.0 毫克连苯三酚红溶于 100 毫升水中, 加水至 250 毫升), 加水至刻度。立即 (不得迟于 30 分钟) 在  $635\text{nm}$  处相对于试剂溶液测定吸光度。溶液如有  $U(VI)$  存在, 加  $F^-$ ; 如存在  $Nb(V)$ ,

加入过氧化氢。

### (7) 2,3-二巯基-喹恶啉

$C_8H_6N_2S_2$       分子量    194.28



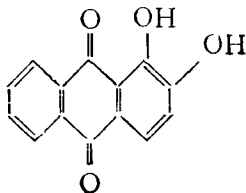
淡红色粉末；溶于二甲苯，乙醇，异丙醇，二氧己环，乙酸乙酯，碱性溶液；稍溶于水。试剂的吸收光谱有吸收带  $\lambda_{\text{最大}} = 425\text{nm}$  ( $4.5M\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 离解常数  $\text{p}K_1 = 6.84 \pm 0.04$  (6.94),  $\text{p}K_2 = 9.85 \pm 0.03$  (9.81)。在暗处溶液在一周内稳定；在酸性溶液中更稳定。在氮气氛中用醋酸自碱性溶液沉淀提纯。

应用于铜银合金中银的电流滴定<sup>[30]</sup>，镍和硒的热量滴定<sup>[667]</sup>，钼，铜，钴的光度测定<sup>[677]</sup>。

## 2. 铝    Al      原子量    26.982

### (1) 茜素 (1,2-二羟基蒽醌)

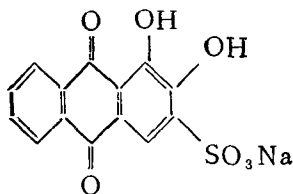
$C_{14}H_8O_4$       分子量    240.22



橙红色晶体（针状），属于三斜晶系或斜方晶系；熔点 290℃；沸点 430℃。溶于水 0.034 克/100 克（100℃），溶于乙醇、甲醇、乙醚、苯、醋酸、吡啶、二硫化碳、碱性溶液。易升华。可以作为 pH 指示剂，变色范围自 pH 5.9（黄）到 pH 7.0（暗玫瑰色）以及自 pH 10.1（暗玫瑰色）到 pH 12.0（紫色）。可自乙醇中重结晶。应用于铝的光度测定<sup>[579]</sup>。

## （2）茜素红（茜素 S，茜素磺酸钠）

$C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$  分子量 360.28

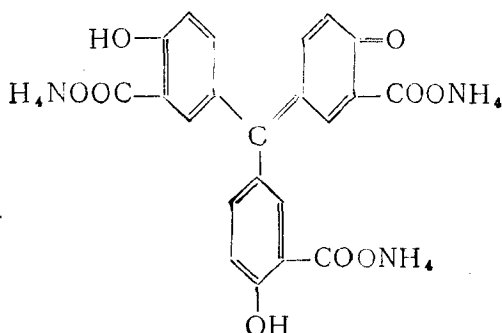


橙黄色结晶（针状，粉末）；溶于水，氨性溶液，乙醇。自水中重结晶提纯。在 50%（体积）乙醇溶液中吸收光谱含有  $\lambda_{\text{最大}} = 423 \text{ nm}$  (pH 4.0) 的谱带。离解常数  $pK_{H_2R^-} = 5.23$ ,  $pK_{HR^{2-}} = 10.0$ 。可作 pH 指示剂，其变色范围自 pH 4.6（黄）到 pH 6.0（褐玫瑰色）。

应用于铝<sup>[570]</sup>，和催化剂中氟化物的光度测定<sup>[137]</sup>，萃取光度测定炉渣、锌精矿中的锆<sup>[393]</sup> 萃取光度法测定钼<sup>[659]</sup>，动力学法测定反应器循环冷却水中的钴<sup>[665]</sup>，还用作 pH 指示剂<sup>[67]</sup>。

## （3）铝试剂（玫红三羧酸铵）

$C_{22}H_{23}N_3O_4$  分子量 473.44



暗红色结晶（粉末）；易溶于水，不易溶于乙醇、丙酮（即使在加热时）。吸收光谱中有 $\lambda_{\text{最大}} = 520 \sim 530 \text{nm}$ 吸收带。在特制提取器中用乙醇提取精制<sup>[3, 580]</sup>。溶液稳定。

试剂应用于光度测定不同材料<sup>[38]</sup> <sup>[579]</sup>、钢、合金、熔剂<sup>[220, 227, 312, 361, 380, 493, 564]</sup>中的铝。还用于铍的光度测定<sup>[491]</sup>。

铝的光度浊度测定：铝和试铝灵在 pH4.4~4.8 形成微溶于水的螯合物，明胶对它有稳定作用。其吸收光谱含有吸收带 $\lambda_{\text{最大}} = 530 \sim 535 \text{nm}$ ， $\epsilon = 1.2 \times 10^4$ 。加热可以加速螯合物的形成。

不干扰—0.1克 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\leq 0.25$ 克 $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr(III)}$ 、 $\text{Mo(V)}$ ；干扰— $\text{Fe(III)}$ 、酒石酸根、草酸根、EDTA、醋酸根、丁醇。

光度浊度测定步骤：取含铝 20~50 微克的分析溶液于 100 毫升容量瓶中，加入 2 毫升 4% 巯基乙酸，用氨水中和到 pH3，加入 15 毫升试铝灵溶液（在 1 升烧杯中，倒入 0.5 升水，40 毫升浓醋酸，250 克醋酸铵；0.5 克试铝灵溶于 50 毫升