

贵金属分析中的 新 有 机 试 剂

张帆 潘庆洪 樊祺泉

5.4

福建科学技术出版社

一九八五年

贵金属分析中的新有机试剂

张帆 潘庆洪 樊祺泉

福建科学技术出版社

• 1985年 • 福州

贵金属分析中的新有机试剂

张帆 潘庆洪 樊祺泉

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

福州大学印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 6.375印张 138千字

1985年11月第1版

1985年11月第1次印刷

印数：1—2000

书号：15211·73 定价：1.20元

[内容提要]

本书收集了有发展前途的，用于分光光度和萃取分光光度测定贵金属的新有机试剂的参考资料。书中介绍了广泛应用的，具有较高分析价值的新试剂的合成方法、提纯要点和重要性质，给出了这些试剂与贵金属络合物的物理化学特性和常数，详细叙述了使用灵敏度高和选择性好的有机试剂进行各种物料中贵金属分析的操作规程。本书各节均附有参考文献。

本书可供冶金、地质、化工等部门的生产技术人员、分析化验人员以及科学研究单位的实验工作者使用，同时也可作为大专院校的冶金专业和分析化学专业师生的教学参考书。

引 言

在生产和科学研究中，由于贵金属价格昂贵，因此通常只能采用取样少的微量分析方法。在这些方法中，要保证有一定的准确度且操作方便、快速，当首推分光光度和萃取分光光度法。光度法的首要问题在于显色剂，因此研究工作者把主要注意力集中在寻找灵敏、特效和有良好分析化学性能的有机试剂。近年来，关于贵金属光度分析用的新有机试剂的报道层出不穷，日新月异，大大提高了贵金属分析技术水平，从而促进了贵金属的生产。

我国贵金属资源十分丰富，它的开发研究已列为国家重点研究项目。可是目前国内尚无专门介绍新有机试剂在贵金属分析中应用的书籍。我们收集了到1984年为止的国内外大量文献资料与专著，加以去粗取精，择优选编，以期向读者介绍贵金属分析用有机试剂的研究成果，俾使促进贵金属的研究、开发与生产。本书特别注重介绍在分析使用方面有发展前途的有机试剂以及近年来发展的快速、灵敏、选择性良好和可靠的分光光度和萃取一分光光度测定法，介绍了测定各个贵金属元素的灵敏度最高和选择性最好的有机试剂。

书中对每个铂族元素、金和银均单独设章；每章都讨论了试剂的性质；对于每个贵金属—有机试剂体系都列出了络合反应、萃取和光度分析的最适宜条件、反应组份比、络合物溶液遵守比耳定律的浓度范围、在分析特定的贵金属时

其他阴、阳离子和干扰物质的允许存在量以及分析操作规程。在讨论具体物料分析时，给出了试剂目录、分析规程和方法的相对误差等。

对于那些具有很高的分析价值和获得广泛实际应用的有机试剂，本书介绍了它们的合成方法和提纯要点。

由于本书篇幅有限，不可能对各个有机试剂进行详细的讨论。读者可以从文献目录中找到有关资料。

作者衷心地欢迎来自读者的批评和指正，并感谢福州大学分析化学研究生谢增鸿给本书提供文献资料的帮助。

张帆 潘庆洪 樊祺泉

1985.1

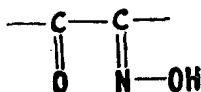
目 录

第一章	钊.....	(1)
第二章	铈.....	(16)
第三章	钇.....	(37)
第四章	银.....	(96)
第五章	铈.....	(128)
第六章	铈.....	(150)
第七章	铂.....	(159)
第八章	金.....	(175)

第一章 钌

在光度法测定钌的有机试剂中，其分析性能上较有价值的有如下一些试剂：脞基苯乙酮、对氯（或溴）苯甲酰丙酮脞、硫代草酰脞、2-硫代丙二酰脞、硫代安替比林、4,5-二氨基-2-巯基嘧啶-6-酚、2,4,6-三（2-吡啶基）-均三嗪以及罗丹明6G。

在上述有机试剂中，选择性良好的要算脞基苯乙酮，它含有分析功能团

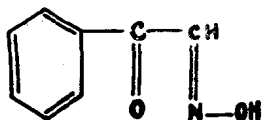


此试剂已成功地用于铂、钨、铈或铀存在下测定微量钌，于90℃反应，加热只需5分钟。虽有选择性较好、灵敏度与脞基苯乙酮相当的其它有机试剂，如2,4,6-三（2-吡啶基）-均三嗪，但需于100℃长时间加热（35分钟），显色才能完全，在操作上不如前者简便。

最近文献报导用罗丹明6G与钌—硫氰酸根形成离子缔合物测定钌，为当前光度法测定钌的最为灵敏的方法（ $\epsilon = 1.43 \times 10^5$ ），且可在水溶液中进行光度测定，免去萃取手续，但仍需较长时间的加热。

现行的钌的光度分析法，几乎无例外地均需加热才能使反应完全，这是严重的缺点，同时亦尚未见有表面活性剂在光度测定微量钌上的文献报导。

肟基苯乙酮



isonitrosoacetophenone

无色结晶，熔点 $126\sim 128^{\circ}\text{C}$ ，易溶于 0.01N 氢氧化钠溶液和有机溶剂中。

钨(Ⅱ)与肟基苯乙酮生成的络合物，可用异戊醇萃取，其 $\lambda_{\text{max}} = 535\text{nm}$ 。当 pH 为 $4.5\sim 9$ ，在 $0.02\sim 0.2$ 克离子/升的醋酸盐离子存在下，于 98°C 时加热5分钟便生成络合物。

校正曲线在 $0.5\sim 7.0$ 微克钨(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

100倍量的 Pt (Ⅰ)， Pd (Ⅰ)， Rh (Ⅱ)和 Ir (Ⅱ)不干扰钨(Ⅱ)的测定。

肟基苯乙酮建议用于在铂(Ⅰ)，钨(Ⅰ)，铈(Ⅱ)及铈(Ⅳ)存在下萃取分光光度法测定钨(Ⅱ)。

测定方法 在含有 Pd ， Pt ， Ir ， Rh (100微克)及 Ru (5微克)盐酸溶液的分液漏斗中，加入5毫升 $3.5\times 10^{-2}\text{M}$ 肟基苯乙酮在 0.01N 氢氧化钠中的溶液。用氢氧化钠溶液调节 pH 为2。用氯仿萃取铂和钨与肟基苯乙酮生成的黄色络合物沉淀(萃取两次，每次用氯仿10毫升)。弃去有机相，加入10毫升 $\text{pH}5.5$ 的醋酸盐缓冲溶液到留下的水相中，将溶

液转入50毫升容量瓶，在冷处放置30分钟，再于98℃加热5分钟。然后让溶液冷至室温，转入分液漏斗，用两份异戊醇，每份10毫升萃取钆(Ⅱ)与脲基苯乙酮生成的络合物。在535nm处测量萃取液的吸光度。

脲基苯乙酮的合成

在装有密封搅拌器的500毫升圆底三口烧瓶中，放入400克乙醇和20克(0.5摩尔)氢氧化钠。

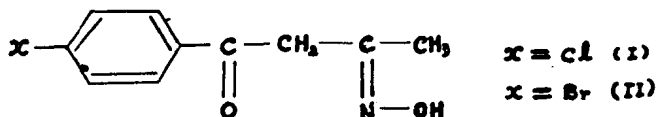
氢氧化钠溶解后，加入60克(0.5摩尔)苯乙酮，在搅拌下与0℃时(在液面下)通入干燥的亚硝酸乙酯。后者是用浓硫酸慢慢地注入到70克(1摩尔)亚硝酸钠、30克乙醇与220克水的混合物来制备的。反应是在500毫升蒸馏瓶中进行，蒸馏瓶的侧管连接氯化钙干燥管，再与导入烧瓶的管子相连。随着亚硝酸乙酯在烧瓶中通过，开始析出黄色的脲基苯乙酮的钠盐沉淀。反应结束后，把混合物置入冰中至次日，滤出沉淀，将滤液浓缩至50~100毫升，还可得到一些产物。合并沉淀，溶于100毫升冷水中，用40克90%醋酸酸化此溶液，以析出游离的酮。湿的脲基苯乙酮在空气中干燥后用氯仿重结晶。产量41~48.5克(55~65%理论量)。具有愉快气味的无色结晶，熔点126~128℃。

参考文献

1. Севостина В. М., Шпигун О. А., Климова Н. В., Пешкова В. М., ЖАХ, 32(8), 1574(1977).
2. Препаративная органическая химия/Пер. с польск, М.: Химия, 1964, с.244.

对氯苯甲酰丙酮肟(I)

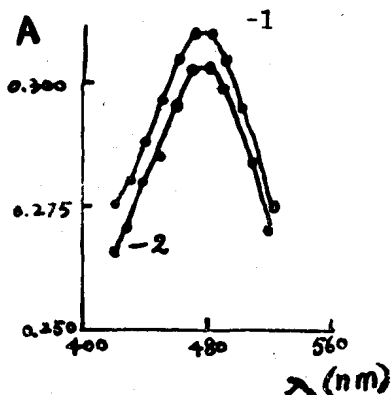
对溴苯甲酰丙酮肟(II)



p-chlorobenzoylacetoneoxime (I)

p-bromobenzoylacetoneoxime (II)

在pH5.0时, 在沸水浴上加热10分钟, 钌与两种试剂均能生成橙红色的络合物, 络合物颜色在24小时内稳定, 络合物可被乙酸乙酯萃取, $\lambda_{\text{max}} = 475\text{nm}$, $\epsilon_{\text{I}} = 3.9 \times 10^3$, $\epsilon_{\text{II}} = 3.8 \times 10^3$. 络合物的组成比均为 $[\text{Ru}]:[\text{HR}] = 1:2$. $K_{\text{不稳(I)}} = 1.9 \times 10^{-8}$, $K_{\text{不稳(II)}} = 1.48 \times 10^{-8}$. 其吸收光谱图如下:



1. Ru与试剂 I 的吸收光谱
2. Ru与试剂 II 的吸收光谱

校正曲线在20~200微克钆/10毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量(毫克)共存离子不干扰钆的测定: Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、Ag、U(VI)、La(III)、Cl⁻、Br⁻、F⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、柠檬酸盐、酒石酸盐-5, Ni、Mn-12.5, Ir(III)、Ce(IV)、Mo(VI)-2.5, V(V)-0.25, Au(III)、Co-0.1。

Fe(III)、Cr(III)、Zr(IV)、Os(VIII)、EDTA、SCN⁻和草酸盐干扰测定。

测定方法 取含有20~200微克钆的20毫升试液, 加入5毫升2%试剂(I或II)的乙醇溶液, 加入5毫升95%乙醇(避免试剂沉淀), 用稀NaOH/HCl溶液调节pH至5, 置于沸水浴上加热10分钟。冷却到室温并用10毫升乙酸乙酯萃取15秒钟。在475nm测量有机相橙红色络合物的吸光度。用校正曲线图计算钆的含量。

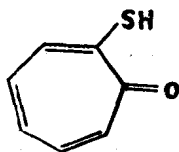
对氯苯甲酰丙酮肟的合成

把10克对氯苯甲酰丙酮或对溴苯甲酰丙酮溶于30毫升醋酸中并逐滴加入亚硝酸钠溶液(4.6克A·R级的亚硝酸钠溶于尽可能少量的水中), 保持反应混和物温度低于5℃, 滴加完后把反应混和物倒入冰水中, 收集析出的晶体; 用水洗涤并用甲醇重结晶, 熔点160℃。(对溴苯甲酰丙酮肟—164℃)。

参考文献

Yeole V. V., Langade A. D., Shinde V. M., Mikrochimica Acta(1-2), 117(1980, I)。

硫代草酚酮



thiotropolone

橙红色结晶，熔点 $55\sim 56^{\circ}\text{C}$ ，易溶于 N,N -二甲基甲酰胺和乙醇。

钌(Ⅱ)与硫代草酚酮生成的络合物，其 $\lambda_{\text{max}} = 560\text{nm}$ ， $\epsilon = 1 \times 10^4$ 。当 $\text{pH} 5\sim 7.5$ ，试剂过量30倍，在沸水浴上加热1小时便生成络合物。

校正曲线在50%丙酮—水溶液中含钌(Ⅱ)0~5.71微克/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子及掩蔽剂不干扰钌(Ⅱ)的测定： F^- 、 Br^- 、 I^- 、 BO_3^- 、 SCN^- —1000， PO_4^{3-} —700， NO_3^- —250， SO_4^{2-} 、硫脲—125， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ —25， Pb 、 In 、 Al 、 Ga —7， Zn 、 Cd 、 Hg(Ⅰ) —5， Cu(Ⅰ) 、 Ni 、 Co(Ⅰ) 、 Pd(Ⅰ) —2.5， Fe(Ⅱ) 、 Rh(Ⅱ) 、 Ir(Ⅳ) 、 Os(Ⅷ) —1。

CN^- 、 EDTA 、 Pt(Ⅳ) 干扰测定； Os(Ⅷ) 可用硫氰酸盐掩蔽， Hg(Ⅰ) 可用碘化物掩蔽； Pd(Ⅰ) 、 Fe(Ⅱ) 、 Co(Ⅰ) 、 Ni(Ⅱ) 、 Cu(Ⅰ) 则可通过在冷时将它们与硫代草酚酮的络合物进行萃取加以分离。

硫代草酚酮建议用于分光光度法测定 Ru(Ⅱ) 。

测定方法 在一整份含有1~50微克钌(Ⅱ)的待测溶液

中，加入 3 毫升 0.01M 硫代萘酚酮的丙酮溶液，调节 pH 为 5.5。将溶液在沸水浴上加热 1 小时，冷却，加入水—丙酮溶液至总体积为 10 毫升。以空白溶液为参比，在 560nm 处测量其吸光度。根据校正曲线计算钒的含量，此校正曲线是以标准溶液在与测定相同条件下绘制的。

硫代萘酚酮的合成

将 0.42 克萘酮在 9 毫升干燥苯中的溶液与 0.28 毫升氯化亚砷一起煮沸 1.5 小时。抽真空除去溶剂及过量的氯化亚砷，晶状的残留物 2-氯萘酮于 90℃ 在抽真空 (4mm) 进行升华。淡黄色的 2-氯萘酮的产量为 0.438 克，熔点 62~64℃。用 60~70 毫升异己烷将其重结晶，得无色长针状物，熔点 66~67℃，产量 0.366 克。

加入等摩尔的硫化钠乙醇溶液于所制得的 2-氯萘酮的乙醇溶液中，在水浴上将混合物加热至溶液出现红色。

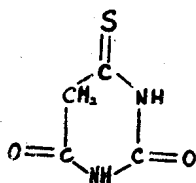
抽真空除去溶剂，往残渣中加入水，6N 硫酸，用氯仿萃取。抽真空除去氯仿，用石油醚（沸程为 60~80℃ 的馏份）将硫代萘酚酮重结晶。产物为红色结晶，熔点 55~56℃。

参考文献

Sharma Jawahar Lal, Ann. Chim. (Ital.),
66(5~6), 329(1976)。

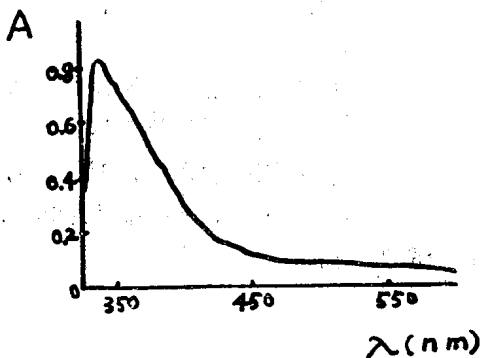
2-硫代丙二酰脲

(2-硫代巴比土酸)



2-thiobarbituric acid

在 $\text{pH} \leq 3$ 时，钆与2-硫代丙二酰脲形成络合物， $\lambda_{\text{max}} = 338\text{nm}$ ， $\epsilon = 1.1 \times 10^4$ ，络合物的组成比 $[\text{Ru}] : [\text{HR}] = 1 : 2$ 。其吸收光谱图如下：



39微克Ru(Ⅱ)/5毫升，对试剂空白

校正曲线在0~28微克钆/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰钆的测定：Ba(Ⅰ)—500，Zn(Ⅰ)—335.4，Cs(Ⅰ)—143.7，Li(Ⅰ)—141，K(Ⅰ)—135.4，Ni(Ⅱ)—127.1，Al(Ⅲ)—104.2，Sb(Ⅲ)—83.3，Sn(Ⅱ)—82.9，Ca(Ⅱ)—59.6，Co(Ⅱ)—59.4，Rb(Ⅰ)—53.3，Sr(Ⅱ)、La(Ⅰ)—41.7，Cd(Ⅱ)—39，

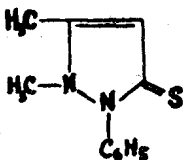
Cr(Ⅱ)—24.8, Ir(Ⅲ)—23.3, Mg(Ⅰ)—21.2, Os(Ⅷ)—17.7, Bi(Ⅴ)—15, Fe(Ⅲ)—12.5, Ag(Ⅰ)—10.4, As(Ⅲ)—8.1, Hg(Ⅰ)—6.3, Mn(Ⅰ)—6.0, Pd(Ⅱ)—4.1, Pt(Ⅱ)—3.6, Rh(Ⅲ)—2.1, Pb(Ⅱ)—1.6, Cu(Ⅱ)—1.4.

测定方法 在5毫升容量瓶中。加入2毫升 3.0×10^{-2} M的试剂水溶液，再加入几毫升 3.6×10^{-3} M的钌(Ⅲ)的标准溶液，加乙醇至刻度，在75℃水浴上将混合物加热35分钟，然后将溶液迅速地冷却至室温，在338nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Morelli B., *Analyst*, 108, 386(1983)。

硫代安替比林



thioantipyrine

白色晶状粉末，熔点142℃，易溶于无机酸和醇类，在氯仿、二氯乙烷中的溶解度不大。加热时可溶于水（ 6.6×10^{-3} 摩尔/升）。

电离常数： $pK_{SH} = 0.1 \pm 0.05$ 。

钌(Ⅲ)与硫代安替比林生成的络合物， $\lambda_{max} = 700\text{nm}$ ， $\epsilon = 5.5 \times 10^3$ 。当pH1.5~4.5，在80℃加热15分钟便生成络合物。络合物的组成比[Ru]:[HR]=1:6。

校正曲线在0~20微克钨(Ⅵ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钨(Ⅵ)的测定: Zn、Pb、Ni、Co(Ⅰ)、Al、As—15, Re、Cd—14, Pd(Ⅰ)、Ag、Hg(Ⅰ)、Fe(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)—13, Sn(Ⅳ)、Mo(Ⅵ)、Pt(Ⅳ)、Au(Ⅲ)—12, Rh(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)、Te(Ⅳ)—10, Ir(Ⅳ)、Cu(Ⅰ)、V(Ⅴ)—5。

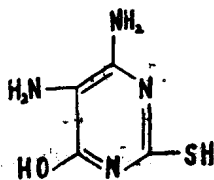
Os(Ⅷ)干扰测定。

测定方法 用任何适当的分解方法将分析样品转入溶液。在一份10毫升的溶液,其中含有 ≤ 1000 微克钨(Ⅵ)在1~2N盐酸中,加入15毫升2.5%硫代安替比林溶液,4毫升冰醋酸,并加入2M醋酸钠溶液调节pH1.5~4.5,在80℃加热溶液15分钟。冷至室温后,将溶液稀释至50毫升,以水为参比,在700nm处测量其吸光度。根据与测定同样条件下绘制的校正曲线来计算钨的含量。

参考文献

Tanaka tomoo., Bunseki kagaku, 26(9), 597 (1977)。

4,5-二氨基-2-巯基嘧啶-6-酚



4,5-diamino-2-mercapto pyrimidine-6-ol