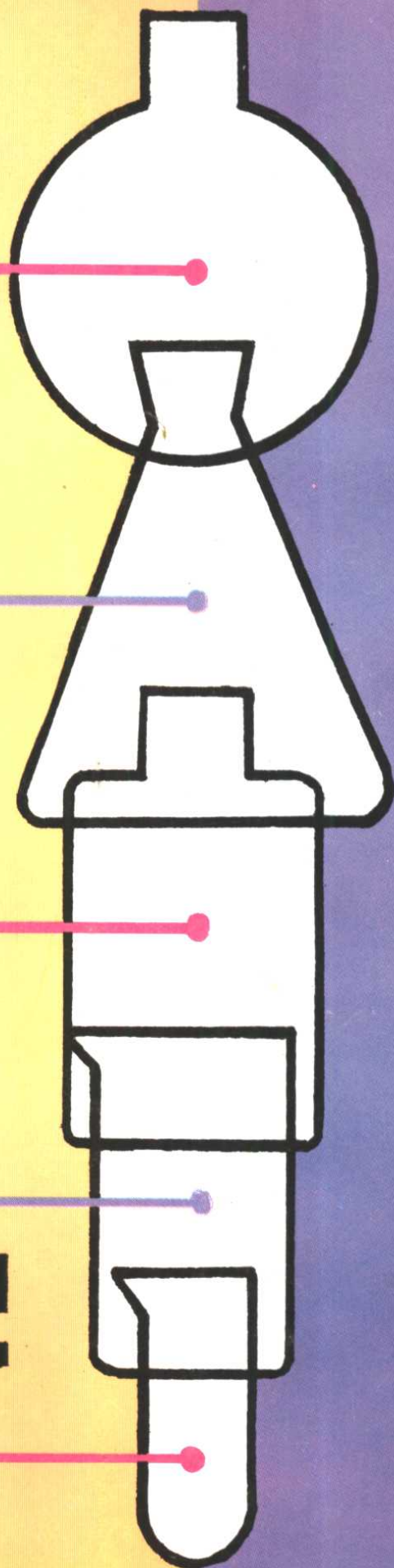


周伯劲 王修林等编著

试剂化学

下 册

广东科技出版社



试·剂·化·学

下 册

周伯劲 王修林等编著

广东科技出版社

粤新登字04号

Shiji Hua xue

试剂化学

下 册

编 著 者: 周伯劲 王修林等

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路11号)

经 销: 广东省新华书店

印 刷: 广州番禺印刷厂

规 格: 850×1168 1/32 印张16 字数400千

版 次: 1992年2月 第1版

1993年2月 第1次印刷

印 数: 1-1450册

ISBN7-5359-0965-5/O·63

定 价: 10.00元

内 容 简 介

本书较系统地介绍65种常用化学分析试剂的性质、测定方法和化学反应，重点阐述试剂与各种元素离子的反应。下册共介绍30种试剂，其中大部分是在化学分析中广泛应用的有机试剂，包括显色剂、萃取剂、沉淀剂等。

书末附录有：有机试剂英文名称缩写与中文名称对照，常用的指示剂、表面活性剂、掩蔽剂，常见的金属元素离子的形态及其与化学试剂的反应等。

本书可供化学工作人员和大专院校有关专业的师生参考。

下 册 前 言

《试剂化学》下册的内容选裁和编写形式与上册相同，比较系统地介绍常用化学分析试剂的化学性质、测定方法、化学反应，重点阐述试剂与各种元素离子的化学反应。下册介绍30种试剂，连同上册35种，全书共介绍65种试剂，基本上包括了化学分析常用的试剂。因此，我们希望本书对于各行各业的化学分析工作者能够有所帮助。

下册介绍的少数是无机试剂，大多数是有机试剂，包括显色剂、萃取剂、沉淀剂等。考虑到许多金属在化学分析实际工作中的应用，本册把金属作为一类试剂予以介绍。这样的考虑，类似于上册把水作为试剂。对于乙二胺四乙酸二钠的简称，本册依然采用上册所用的 Na_2EDTA 形式。对于溶液浓度的描述，本册基本上采用法定单位制单位。

书末附录包括：有机试剂英文名称缩写与中文名称对照，化学试剂与离子反应的汇总，化学分析常用的指示剂、表面活性剂、掩蔽剂，常见的元素离子的形态等，便于使用时查阅。

本书部分章节的内容，笔者曾发表于国内的有关专业杂志上，收入本书时作了较大的修改和补充。

下册由韶关市产品质量监督检验所周伯劲、机电部长沙半导体工艺设备研究所王修林、长沙国防科技大学吴水生、北京矿冶研究总院袁经伟、杭州大学张孙玮、昆明冶金研究所章道昆等同志撰稿。由王修林统稿，最后由周伯劲审订定稿。

本书编写过程中，得到了中共韶关市委、韶关市科协、韶关

市产品质量监督检验所以及诸同志所在单位的领导、各地同行的热情鼓励与支持，特此致以谢意。

下册初稿于1988年写成，几经审阅修订，但限于作者水平，缺点和不妥之处在所难免，敬希读者批评指正。

周伯劲

1991年12月

目 录

第三十六章 碘	1
36-1 碘的一般性质	1
36-2 碘含量的测定	3
36-3 碘与某些有机物的反应	4
36-4 碘与离子的反应	5
第三十七章 金属	11
37-1 金属的一般性质	11
37-2 氧化-还原体系的标准电极电位	11
37-3 金属的氧化-还原反应	28
37-4 金属与酸和碱的反应	31
37-5 金属与水及乙醇的反应	32
第三十八章 氯化亚锡	33
38-1 氯化亚锡的一般性质	33
38-2 氯化亚锡含量的测定	35
38-3 氯化亚锡与离子的反应	35
第三十九章 硫酸亚铁	42
39-1 硫酸亚铁的一般性质	42
39-2 硫酸亚铁含量的测定	44
39-3 硫酸亚铁与离子的反应	44
第四十章 硫脲	48
40-1 硫脲的一般性质	48
40-2 硫脲含量的测定	48
40-3 硫脲与离子的反应	49
40-4 硫脲在化学分析中的应用实例	56
第四十一章 1-亚硝基-2-萘酚	60
41-1 Hnp的一般性质	60

41-2	Hnp与金属离子络合反应的性质	61
41-3	Hnp与离子的反应	62
41-4	Hnp在化学分析中的应用实例	64
第四十二章 亚硝基 R 盐		67
42-1	NRS的一般性质	67
42-2	NRS含量的测定	71
42-3	NRS与离子的反应	71
42-4	NRS在光度分析中的应用实例	75
第四十三章 1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚		76
43-1	TAN的一般性质	76
43-2	TAN含量的测定	78
43-3	TAN与金属离子络合反应的机理	78
43-4	TAN与离子的反应	80
43-5	TAN在化学分析中的应用实例	84
第四十四章 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚		85
44-1	PAN的一般性质	85
44-2	PAN含量的测定	86
44-3	PAN与离子的反应	86
44-4	PAN在化学分析中的应用实例	94
第四十五章 4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚		98
45-1	TAR的一般性质	98
45-2	TAR含量的测定	102
45-3	TAR与金属离子络合反应的机理	102
45-4	TAR与离子的反应	104
45-5	TAR在化学分析中的应用实例	112
第四十六章 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚		114
46-1	PAR的一般性质	114
46-2	PAR吸光有效含量的测定	115
46-3	PAR与金属离子络合反应的机理	115
46-4	PAR与离子的反应	117
46-5	PAR的衍生物	128

46-6 PAR在化学分析中的应用实例	133
第四十七章 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚.....	137
47-1 5-Br-PADAP 的一般性质.....	137
47-2 5-Br-PADAP 含量的测定	140
47-3 5-Br-PADAP 与金属离子络合反应的机理	140
47-4 5-Br-PADAP 与离子的反应	145
47-5 5-Br-PADAP 在化学分析中的应用实例	153
第四十八章 偶氮氯膦 III	155
48-1 CPA III 的一般性质.....	155
48-2 CPA III 与离子的反应.....	156
48-3 CPA III 在光度分析中的应用实例	163
第四十九章 偶氮肿 III	165
49-1 ASA III 的一般性质.....	165
49-2 ASA III 分光有效含量的测定.....	167
49-3 ASA III 与金属离子络合反应的机理	168
49-4 ASA III 与离子的反应.....	172
49-5 ASA III 在化学分析中的应用实例	179
第五十章 安替比林.....	181
50-1 Ant 的一般性质	181
50-2 Ant 含量的测定	182
50-3 Ant 与离子的反应	182
第五十一章 二安替比林甲烷	191
51-1 DAM 的一般性质	191
51-2 DAM 含量的测定	192
51-3 DAM 与离子的反应	193
51-4 DAM 在化学分析中的应用实例	206
第五十二章 二甲酚橙	209
52-1 XO 的一般性质	209
52-2 XO 与金属离子络合反应的机理	211
52-3 XO 与离子的反应	212
52-4 XO 在化学分析中的应用实例	225

第五十三章 邻苯二酚紫	228
53-1 PV的一般性质	228
53-2 PV与金属离子络合反应的机理	229
53-3 PV与离子的反应	231
53-4 PV在化学分析中的应用实例	241
第五十四章 铬天青S	243
54-1 CAS的一般性质	243
54-2 CAS与离子的反应	244
54-3 CAS在化学分析中的应用实例	252
第五十五章 罗丹明B	255
55-1 Rhod.B的一般性质	255
55-2 Rhod.B与金属络阴离子缔合反应的机理	260
55-3 Rhod.B与离子的反应	265
55-4 Rhod.B在光度分析中的应用实例	279
第五十六章 结晶紫	281
56-1 CV的一般性质	281
56-2 CV与金属络阴离子缔合反应的机理	282
56-3 CV与离子的反应	285
56-4 CV在化学分析中的应用实例	293
第五十七章 孔雀绿	295
57-1 MG的一般性质	295
57-2 MG与金属络阴离子缔合反应的机理	297
57-3 MG与离子的反应	299
57-4 MG在化学分析中的应用实例	307
第五十八章 高分子胺	309
58-1 高分子胺的一般性质	309
58-2 胺和季铵盐含量的测定	311
58-3 高分子胺与金属离子反应的机理	312
58-4 高分子胺萃取金属离子	317
58-5 高分子胺在化学分析中的应用实例	324
第五十九章 1,10-二氮菲	326

59-1 phen的一般性质	326
59-2 phen与离子的反应	330
59-3 phen的类似物	339
59-4 phen在化学分析中的应用实例	342
第六十章 二硫脲	344
60-1 二硫脲的一般性质	344
60-2 二硫脲与金属离子络合反应的机理	346
60-3 金属-二硫脲络合物的萃取反应	351
60-4 二硫脲在化学分析中的应用实例	365
第六十一章 苯基荧光酮	370
61-1 PF的一般性质	370
61-2 PF与金属离子络合反应的机理	372
61-3 PF与离子的反应	374
61-4 PF在光度分析中的应用实例	382
第六十二章 硫代水杨酰胺	384
62-1 TSA的一般性质	384
62-2 TSA与离子的反应	387
62-3 TSA在化学分析中的应用实例	390
第六十三章 8-羟基喹啉	392
63-1 Oxine的一般性质	392
63-2 Oxine含量的测定	394
63-3 Oxine与金属离子络合反应的性质	395
63-4 金属-Oxine络合物的萃取反应	401
63-5 Oxine在化学分析中的应用实例	413
第六十四章 茜素红S	417
64-1 ARS 的一般性质	417
64-2 ARS 与金属离子络合反应的机理	419
64-3 ARS 与离子的反应	422
64-4 ARS 在化学分析中的应用实例	427
第六十五章 铜铁试剂	428
65-1 铜铁试剂的一般性质	428

65-2	铜铁试剂含量的测定.....	429
65-3	铜铁试剂与金属离子反应的性质.....	430
65-4	金属-铜铁试剂络合物的萃取反应.....	432
65-5	铜铁试剂在化学分析中的应用实例.....	437
主要参考文献.....		440
附录.....		443
1.	有机试剂英文名称缩写和中文名称.....	443
2.	试剂与离子反应一览表.....	454
3.	金属元素的物理性质、氧化物组成及其离子在酸碱中的 存在形态.....	471
4.	某些稀有元素的盐在酸碱中的存在形态.....	478
5.	金属离子掩蔽剂一览表.....	481
6.	化学分析中常用的表面活性剂.....	483
7.	常用的酸碱指示剂.....	488
8.	元素一览表.....	492

碘

分子式 I_2 分子量 253.82

36-1 碘的一般性质

碘是紫黑色具有光泽的固体，密度①4.942克/厘米³。在常温下易升华为紫色蒸气；在114℃时熔化，184℃时不经液化而升华。碘只极微量地溶于水，15℃时3 750 份水中只溶解 1 份碘②。碘易溶于碘化钾或碘化氢的水溶液中，形成暗褐色溶液。碘与过量碘化钾形成稳定的复盐溶液。



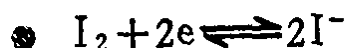
碘易溶于有机溶剂：溶于二硫化碳、四氯化碳和氯仿时呈紫色；溶于甲苯、溴乙烷、碘乙烷和对二甲苯时呈红棕色；溶于苯、氯化乙烯、溴化乙烯和汽油时呈红色；溶于醚、醋酸、酒精和丙酮

①本书中有关物质的密度，在不指明温度时，是指物质在20℃时的密度，其数值为习惯使用的比重（ d_4^{20} ）的数值，单位为克/厘米³。

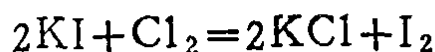
②此处指15℃时碘的溶解度是 1 克/3 750 克水。对于物质的溶解度，本书有多种表示方法。例如，对溶质与溶剂的相对量用质量/质量或质量/体积（相应的单位为 g/g 或 m g/mL、g/mL、g/L 等）形式来表示；也有的用饱和溶液的百分比浓度（%）或摩尔浓度（mol/L）来表示。在没有说明温度或压强时，均是指常温常压（20℃，101 325 Pa）。

呈棕色。碘溶于某些有机溶剂后，可作为非水滴定的标准溶液。

碘原子核最外层有 7 个电子，在化学反应时，很容易获得一个电子变成 -1 价的碘离子，故碘是一种氧化剂。



但由于碘原子的核外电子层数较多，原子半径比较大，电子亲和力较小，化学活泼性不及氯和溴，所以氯及溴均能从碘化物中把碘置换出来。



碘能与多种金属及非金属直接化合而生成碘化物。

在碘化钾存在下，碘与淀粉作用生成碘-淀粉蓝色络合物。此反应十分灵敏，可以检出 10^{-7} 克/毫升的碘。纯碘与淀粉液并不发生显色反应。



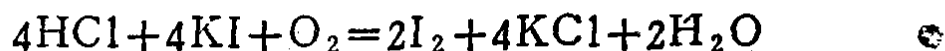
(无色)



(蓝色)

碘与淀粉显色反应的灵敏度与碘化钾浓度、溶液酸度、温度及淀粉的种类有关。溶液温度升高，反应灵敏度降低，甚至蓝色消失；温度降低，蓝色又重新出现。实验室配制碘标准溶液时，常加入过量的碘化钾。因为如果碘化钾浓度不够，就可能使滴定终点不稳定，终点推迟，带来测定结果偏高。特别是当以碘标准溶液滴定低含量锡时，影响尤为显著，使测锡空白值偏高。为了得到稳定的结果，每个空白测定液中要含有 0.3 克碘化钾。

在碘的 KI 水溶液中，常含有溶解氧。这是碘容量法测定锡的误差的重要来源。在强酸溶液中，溶解氧可以氧化 KI 而析出 I_2 。



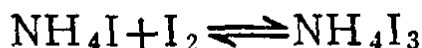
云南锡业公司的分析工作者发现，+2 价铁离子能抑制溶解氧对 KI 的氧化。所以采用碘量法测定锡的流程中，应加入 0.5—

1 克的铁离子作为负触媒，以消除溶解氧对测定锡的干扰^[1]。

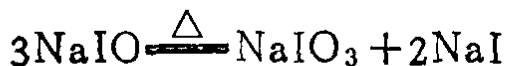
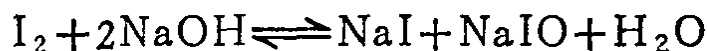
碘与氨水作用，生成碘化铵及次碘酸铵，后者易分解。



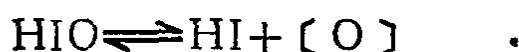
碘化铵与过量之碘作用，生成复盐 NH_4I_3 。



碘与氢氧化钠作用，生成次碘酸盐。次碘酸盐是氧化剂。如加热，次碘酸钠歧化为碘酸钠和碘化物。



碘的水溶液在日光照射下，缓慢地转变为碘化氢及氧。



36-2 碘含量的测定

取一个带磨口塞的称量瓶，内盛约 2 克不含碘酸盐及游离碘的碘化钾，称其重量^①之后，加入碘试样约 0.5 克，塞好塞子后再称重，两次重量差为碘试样的重量。加入 10 毫升水，摇振小瓶，打开瓶塞，将称量瓶沉入内盛有 200 毫升水及 1 克碘化钾的 500 毫升烧杯中，摇动烧杯，用 0.025 摩尔/升硫代硫酸钠标准溶液滴定，以淀粉为指示剂，滴至蓝色褪去为终点。

[1] 周伯劲，分析化学，4，322 (1974)。

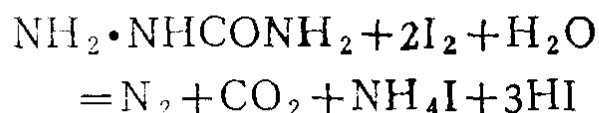
① 本书中暂按习惯沿用重量表示质量。所介绍的分析方法中，要求称量的准确度为万分之二。称取 1 克样品，即是指称量 1.0000 ± 0.0002 克。

36-3 碘与某些有机物的反应

碘与某些有机物发生氧化-还原反应。

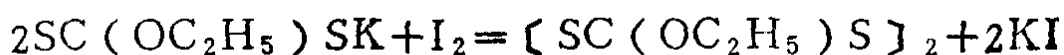
1. 氨基脲

碘与氨基脲反应定量进行。



2. 乙黄原酸盐

碘与乙黄原酸钾在中性溶液中定量进行反应。

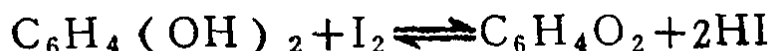


3. 苯酚

碘与间苯二酚反应定量进行。

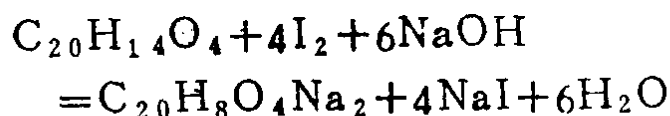


在一定条件下，碘与对苯二酚有反应。



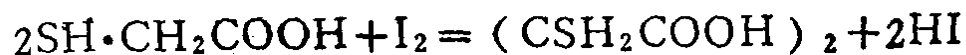
4. 酚酞

在碱性溶液中，碘与酚酞的反应定量进行。



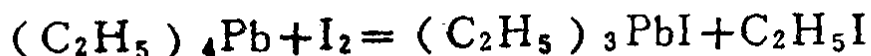
5. 巯基化合物

碘与巯基乙酸等反应，生成二硫代二乙酸。



6. 四乙基铅

碘与四乙基铅反应定量进行。



在乙醇溶液中，可用碘乙醇溶液直接滴定四乙基铅，加入甲醇或氯仿，可以加速终点反应。

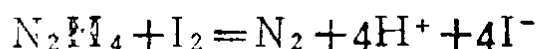
7. 三氯乙醛

碘与三氯乙醛反应定量进行。



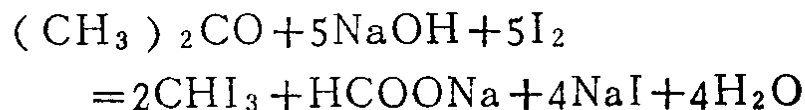
8. 胼

在碱性溶液中，碘与胼发生氧化-还原反应。



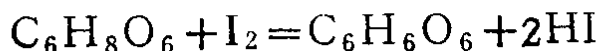
9. 酮

碘与丙酮在碱性溶液中，发生氧化-还原反应。



10. 抗坏血酸

碘与抗坏血酸反应生成去氢抗坏血酸。

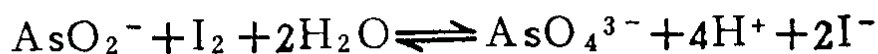


36-4 碘与离子的反应

砷、金、钴、铬、锗、汞、磷、铂、硫、锑、锡、碲、钛、铊、钒等元素的离子能与碘起氧化-还原反应。

1. 砷

砷、亚砷酸及其盐，能被碘氧化而生成砷酸。



上述反应为可逆反应，为了使反应进行完全，应消除生成物中的 H^+ 或降低其浓度。但是又不能使溶液碱性太强，因为过多的 OH^- 又会消耗碘。



为此，必需既要降低 H^+ 浓度使反应进行完全，又要维持一定的pH值范围（5—11）。利用上述反应，可以做砷的定量分析。