

化学反应的隐蔽和解蔽
理论和实际应用

[澳] D. D. 培林 著

化学反应的隐蔽和解蔽

理论和实际应用

科学出版社

化学反应的隐蔽和解蔽

理论和实际应用

〔澳〕D. D. 培林 著

邓新鉴 译

梁树权 校

1624/17



内 容 简 介

本书着重介绍化学反应之隐蔽和解蔽技术在分析化学(容量法、沉淀反应、分光光度法、离子交换、溶剂萃取、电分析化学和化学反应性)、工业、生物及医学方面的应用,并讨论了该技术的基本原理。

本书对从事这方面工作的化学工作者、工程技术人员、医务工作者以及有关专业的高等院校师生均有参考价值。

D. D. Perrin

MASKING AND DEMASKING OF CHEMICAL REACTIONS

Theoretical Aspects and Practical Applications

John Wiley, 1970

化学反应的隐蔽和解蔽

理论和实际应用

〔澳〕D. D. 培林 著

邓新鉴 译

梁树权 校

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1976年9月第一版 开本: 787×1092 1/32

1976年9月第一次印刷 印张: 7 13/16

印数: 0001—12,550 字数: 175,000

统一书号: 13031·471

本社书号: 704·13—4

定价: 0.82 元

译 者 的 话

遵照毛主席关于“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,我们翻译了此书。

随着生产的发展,要求建立灵敏、有选择性、准确和快速的化学分析方法,方能适应实际需要。建立有选择性的化学分析方法之途径有二:一为发展高选择性的试剂,一为应用化学反应之隐蔽和解蔽技术。近年来,后者为提供选择性,甚至专一的化学分析方法,开辟了广阔的前景。

化学反应的隐蔽和解蔽技术在分析化学上之应用由来已久。早而著名的例子是鉴定还原糖的费林溶液。至二十世纪初以研究无机隐蔽剂为主,也用了一些有机隐蔽剂。自五十年代以来,由于络合滴定法之兴起,大大促进了这一技术的发展。除应用已有的隐蔽剂外,还发现和合成了许多新的隐蔽剂。这就使该技术不仅成功地用于分析化学,而且还广泛地用于工业、医学和酶学等。目前,国内外对此技术还在深入研究。因为,有关此技术的很多工作还是经验性的,有很多工作尚待系统化,如从定性到定量,从实践到理论,以及与电子计算机技术结合方面,均应作深入的探讨。

此书一方面提供隐蔽和解蔽技术在分析、工业和医学中的应用范例,一方面介绍选择隐蔽剂用于新方法的基本原理,有一定的参考价值。

由于译者水平有限,译文中难免有些缺点或错误,欢迎读者批评指正。

一九七四年于重庆

• i •

序 言

隐蔽的概念是由 F. Feigl 介绍到化学领域中的。这一概念指的是使离子或分子转变成(通常借络合物形成)不发生其典型化学反应的过程。从此,隐蔽(和解蔽)技术无论在纯化学或应用化学的许多领域里都获得广泛应用。因为用隐蔽能提供便利的方法以除去或暂时抑制体系内不需要成分的影响,无须依赖物理的分离方法。

在分析化学中隐蔽技术已用于改进一系列化学方法的选择性。这些不同的方法包括络合滴定法、分光光度法、重量法、极谱法、溶剂萃取和离子交换等。隐蔽在工业上的应用也很广泛,主要用于保持游离金属离子不超过允许的限度,以免产生混浊或沉淀、腐败、分解、氧化、显色或其他不利的变化。在医学上,采用能在人体内隐蔽金属离子的试剂以治疗金属中毒和排除体内过多的铁和铜。隐蔽在酶学和制备培养基方面也是重要的。

与此同时,在了解化学反应和关于溶液中平衡的定量知识方面已有了重大的进展。这就有可能提供为特殊用途选定合适隐蔽剂的基础。正如 A. Ringbom 所指出的,现在已经有了如何决定分析方法的最佳条件(pH、试剂浓度、隐蔽剂的类型等等)和估计其相对准确度的方法。这种方法易于采用电子计算机,因而提供了一个方便的方法以估价涉及有干扰副反应、溶剂萃取、沉淀等过程的新分析方法。

新的分析技术,如中子活化分析和原子吸收光度法,正减少着使用惯常化学分析的应用范围。这种减少的程度将大部

分依赖于怎样能使现有的滴定法、分光光度法和重量法简化而快速,同时并不损失准确度和可靠性。用简单而精巧的隐蔽和解蔽技术去提高化学反应的选择性是很有希望的,并在很多情况下能快速分析用其他方法不易分析的混合物。

虽然,有不少书籍讨论过有机隐蔽剂和和分析中络合滴定法的应用,但由于资料繁多而分散,迄今隐蔽方面尚无专著。本书之目的:一方面提供隐蔽和解蔽在分析、工业和医学等方面的典型应用范例,另一方面,提出作为引导读者选择隐蔽剂用于新的体系或以前未曾考虑过的条件的基本原理。但并非说所述方法一定是分析应用上最好的。在某些情况下,别的分析方法无疑会更为有利。

在对隐蔽法近代知识的贡献方面,我们应当特别感谢这一领域的先驱 F. Feigl、以极大的劳动去改进络合滴定法的 R. Přibil 和 H. Flaschka, 以及指出络合反应之定量处理的 G. Schwarzenbach 和 A. Ringbom。

D. D. 培林

澳大利亚,堪培拉 1970 年 4 月

目 录

第一章	绪论	1
第二章	支配隐蔽剂选择的因素	7
2.1	定性方面	7
	硬酸和软酸;硬碱和软碱	11
2.2	定量方面	17
	pH 对配位体生成络合物性能的影响	17
	条件常数	21
	数字电子计算机的应用	30
第三章	阳离子、阴离子和电中性分子的隐蔽剂	33
	羧酸类	33
	乙酰丙酮	36
	氰离子	36
	胺类	38
	酚	39
	硫醇	39
	三(羟乙基)胺	41
	EDTA	42
	卤化物	44
	其他无机阴离子	45
3.1	阳离子的隐蔽剂	45
3.2	阴离子和电中性分子的隐蔽剂	46
第四章	解蔽	54
	置换反应	54

1102524

络合滴定中的置换反应	57
将隐蔽剂变为不反应的型体	59
pH 之调节	60
配位体之破坏	62
用物理方法除去配位体	63
改变金属离子的氧化态	64
第五章 容量法	68
5.1 络合滴定	68
5.2 其他滴定	94
第六章 沉淀反应的隐蔽	103
水解沉淀的隐蔽	104
在金属络合物沉淀中 EDTA 作为隐蔽剂	108
定性应用	108
重量法	108
其他隐蔽剂	111
均相沉淀	112
第七章 分光光度法	118
用 EDTA 的隐蔽	119
用羧酸的隐蔽	123
用氰离子的隐蔽	125
用卤素离子的隐蔽	125
用含硫配位体的隐蔽	126
其他隐蔽剂	127
混合隐蔽剂	128
第八章 离子交换	135
借氧化至阴离子隐蔽金属离子	136
借无机配位体隐蔽金属离子	136
借有机配位体隐蔽金属离子	138

定量方面	140
离子交换树脂点滴试验	141
第九章 溶剂萃取	145
9.1 以氧原子成键的有机试剂	147
β -二酮类	147
有机磷化合物	149
9.2 以氮原子成键的有机试剂	150
9.3 以硫原子成键的有机试剂	152
9.4 以氧原子和氮原子成键的有机试剂	153
9.5 以硫原子和氮原子成键的有机试剂	155
9.6 逊化学计算量的萃取	157
第十章 电分析化学	161
10.1 极谱法	161
借价态改变的隐蔽	163
借络合物形成的隐蔽	163
电化学的隐蔽	165
10.2 电流滴定	168
10.3 电重量测定法	169
第十一章 反应和反应性的隐蔽	173
11.1 动力学的隐蔽	173
11.2 化学反应性的隐蔽	176
第十二章 工业应用	181
多磷酸盐	182
氨基多羧酸	183
羟基酸	184
12.1 采用隐蔽剂以避免沉淀	185
肥皂和去垢剂	185
食品和饮料	187

工业操作	188
12.2 金属催化反应之抑制	192
食品、饮料和药物	193
橡胶和聚合物	195
过氧化物漂白剂	195
其他	196
12.3 不需要的颜色变化之防止	198
染料和涂料	198
其他的工业应用	198
食品和日用品	199
12.4 隐蔽剂的其他用途	200
第十三章 生物中的应用	208
13.1 隐蔽的医学应用	209
EDTA	210
二巯基丙醇和类似的硫醇	213
青霉胺	215
脱铁氧肟胺 B	216
几点综合的意见	217
13.2 细胞效应	219
13.3 隐蔽剂和酶的活性	220
索引	232

第一章 绪 论

隐蔽是一种熟悉的概念,意即隐匿或隐藏^[1],所以解蔽的概念亦即隐匿或隐藏之解除.将这些概念推广至化学,多应归功于 Feigl, 他的专著“专一*和特别的反应”^[2], 对明了其原理及应用其技术于分析化学上作出了重大贡献. 1936 年, 费格尔^[3] 这样规定隐蔽剂和反应的隐蔽作用的意义:“溶液中某一离子的浓度, 可以借加入一种与该离子生成络盐的物质而如此地减少, 以至不再能得到足以形成沉淀或产生颜色反应的离子积. 这就叫做反应的隐蔽, 并称使参与反应的离子消失的试剂为隐蔽剂.”这样, 且无须借助各种物理分离方法, 费格尔得到了高选择性甚至专一的点滴试验.

化学上采用隐蔽一词已为世界文献所公认. 如德文百科全书 (Der Grosse Brockhaus)^[4] 谈到“隐蔽”:“分析化学: 正常反应之阻止. 借适当络合物之形成, 使一种离子的浓度降至如此之低, 以致加入一种特征试剂亦不呈现其正常反应. 通过隐蔽作用可以消除干扰, 从而使非专一反应变为能以单独地检出.”

不幸, 韦布斯特国际辞典 (Webster's International Dictionary, 1934) 给隐蔽以颇不相同的定义, 即“隐蔽 (化学): 阻止 (一原子或原子团) 显示其正常反应; 如借转化为甲氧基以隐蔽糖的羟基.”这样引伸的隐蔽的意义, 包括封闭基团以在下一步化学操作中保护有机分子的一部分, 尚未变成通常的用法, 在

* 专一 (specific) 和专一性 (specificity) 有译为“特效”和“特效性”的, 校者认为专一和专一性较妥, 且示与特效药有别。——校者注

此不拟采用^[5]。

因此，隐蔽剂是一种降低游离金属离子或游离配位体之浓度至一定程度，以阻止其某些化学反应的试剂。例如加过量的氨于镍(II)、铜(II)、锌(II)或镉(II)之溶液，将阻止其相应氢氧化物从碱性溶液沉淀。类似地，过量的EDTA(乙二胺四乙酸)存在时，铁(III)溶液不能生成红色的硫氰酸根络合物。又如加入正汞离子产生不离解的 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ，则可阻止氰离子的许多反应。

在许多例子中，只需要弱的隐蔽作用，让金属型体*能与更强的络合剂或还原剂反应。虽然氨阻止锌以其氢氧化物沉淀，但并不干扰以EDTA滴定锌。相似，氨可隐蔽银而不以氢氧化物或氯化物沉淀，但不能隐蔽其碘化物沉淀。用酒石酸根离子络合可阻止铜(II)以其氢氧化物沉淀，但留有足够的游离铜(II)之平衡浓度，借还原铜(II)至氧化亚铜仍能检出某些糖和其他还原剂；此即费林溶液之基础。尼兰德溶液(Nylander's solution)的作用原理相似，只不过用酒石酸盐隐蔽的是铋而不是铜。

隐蔽剂对个别离子不是专一的，其大多数只能与有限的金属离子组生成稳定的络合物。例如，氰离子与铜、银、金、锌、镉、汞、铁、钴和镍；氟离子与镁、钙、铝、其他三价和四价阳离子生成稳定络合物。EDTA(常用其可溶性的二钠盐)的选择性不大，与很多阳离子反应的程度依赖于溶液的pH。

变化溶液pH值是改变络合剂隐蔽金属离子效率的最重要方法之一。在足够高的pH值，大多数金属离子生成氧氢根

* 型体(species)是指一元素出现的形态，如 Pb^{2+} ， $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ， $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ， $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 等都是铅的出现形态。在生物学中为“物种”，径借用于化学似不适宜，故改译为型体。如译为形式则又与分析化学之form(如沉淀形式)混淆。因下文用此词处尚多，故此注出。——校者注

络合物,可溶的如 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$,或不溶的如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,所以氢氧离子本身有时是有效的隐蔽剂。但是,更普通的隐蔽剂是有机酸或有机碱,它随着溶液 pH 的降低而质子化,其隐蔽作用亦随之减少,甚至消失。例如,在 pH 11,倘有 1M 过量氨存在,则 0.1M 铜(II)溶液含小于 10^{-13}M 游离铜(II)离子,但是将溶液 pH 降到 3,就只有小于 0.1% 的铜(II)以铜氨络离子存在。pH 影响络合能力的另一熟知的例子是用硫化氢作为金属分组的沉淀剂。因为 H_2S 是一弱酸,质子强烈地与金属离子争相和硫离子 (S^{2-}) 化合,因而在较低 pH 值,只有生成很不溶硫化物的金属离子才能沉淀。随着溶液 pH 值之增加,质子竞争作用变为次要,而析出较易溶的硫化物。

因为大多数配位体是质子承受体,所以其隐蔽作用随 pH 之变化,主要依赖于其 pK_a 值;当溶液酸性越强,其隐蔽能力越小。再则,一般而言,两种不同的金属离子的稳定常数从一种络合物变为另一种络合物时所改变的值不相等。此两因素对隐蔽和解蔽的后果是重要的,因为在多数情况下利用这些差异可使一种金属离子和一种试剂生成络合物(主反应),而由于隐蔽剂与另一金属更有利的平衡而抑制了后者的反应性。

常用隐蔽方法的类型如下:

1. 隐蔽剂在测定前加入溶液,与干扰离子生成比欲测型体更强的络合物,从而使欲测离子反应正常,但是,往往在络合法测定金属离子总量后,将隐蔽剂加入金属离子混合物。此时,隐蔽剂置换的金属离子量可由释出的游离配位体量而测定之。如试加氟离子入已用 EDTA 滴定后的含铝和其他金属的溶液,则铝-EDTA 络合物变为铝-氟根络合物和游离的 EDTA。

2. 隐蔽剂改变干扰离子的价态。例如,在酸性溶液中,抗

坏血酸还原铁(III)至铁(II),亦能还原汞(II)至金属状态。半胱氨酸还原铜(II)至铜(I)。碱性过氧化物氧化铬(III)至铬酸根。

3. 隐蔽剂沉淀干扰离子,使之留于体系中而不至妨碍随后的测定。如,在 pH 12 以上,镁离子以其氢氧化物形式存在时,能用 EDTA 滴定钙。

4. 利用欲隐蔽离子和欲测离子的络合物形成或离解的速率不同。冷的铁(III)可于铬(III)共存时用 EDTA 滴定,因后者与 EDTA 反应极慢。相反,当加铋(III)离子于 pH 2 的含镉(II)、钴(II)、铜(II)、铅(II)、镍(II)、锌(II)之 EDTA 络合物的冰冷溶液中时,镍与其他阳离子不同,极缓慢地被置换,并能由差值测定之。此外,还有更特殊的隐蔽技术,如用于极谱法的电化学隐蔽,以及利用金属络合物之形成对金属离子或无机阴离子催化反应的抑制作用之动力学隐蔽。

解蔽是隐蔽的逆过程,即加入一种物质以解除溶液中早已存在的隐蔽剂之作用。例如,氟离子是使四价锡不以二硫化锡形式沉淀的隐蔽剂,但若加入硼酸,借氟离子变为极稳定的 BF_4^- 根即能解除锡之隐蔽,而使之沉淀。

在以络合剂生成可溶的络合物以隐蔽不需要的物质的情况下,掩蔽(sequestering)是隐蔽之同义词。掩蔽一词首先用于描述以六偏磷酸钠软化水^[6]。但有意思的是波义尔(Boyle)所用的掩蔽之含义是“分开、避开、隔离、偏析”,如他在《怀疑的化学家(The Skeptical Chymist, 1661)》一书中写道:“…灰分…由纯盐和简单氧化物组成,与其他要素或元素隔离。”目前,掩蔽可以定义为借络合物之形成减少游离的多价阳离子浓度至不再与一给定的阴离子沉淀,或不再呈现其正常的化学性质或反应。这种活性的抑制不得借助于金属离子之物理分离,为此不能使用沉淀作用、溶剂萃取或离子交换等过程。

因此,掩蔽的意义与隐蔽几乎一致。

因为往往借调节 pH 或加入过量合适的隐蔽剂于溶液而获得隐蔽,方法看起来好象简单到难以置信。关于选择隐蔽剂的定性因素易于从金属离子和络合型体的性质去理解^[7];然而,此等体系平衡之定量处理迄今仍太困难,以至隐蔽方法在很大程度上是经验性的。但是, Ringbom^[8] 曾发展能用于隐蔽和解蔽的金属-络合物平衡之数学方法。Ringbom 的方法是通用的,无需多少修改即可从一种分析用于另一种分析,这是因为关于隐蔽的基本原理随所用分析方法而产生的变化是很有限的。如在分光光度法中,附加的条件是被隐蔽的和欲分析型体不得在同一光谱区吸收光,而在重量法中则不允许被隐蔽型体共沉淀。类似地,在离子交换中,被隐蔽的和不被隐蔽的型体对离子交换树脂的性质必须不同,和在氧化-还原滴定中必具不同的氧化还原电位。

电子计算机的出现和能得到必要的稳定常数数据,已有可能更精密地限定多种化学体系的最佳工作条件。这方面将在第二章讨论。

参 考 文 献

- [1] 牛津英语辞典的定义包括“掩饰和遮盖;隐匿不见;阻碍某一作用;隐匿真正的本质,意图或意义;……”。以下从略。
- [2] F. Feigl, *Specific and Special Reactions*, Elsevier, New York, 1940.
- [3] F. Feigl, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **8**, 401 (1936).
- [4] *Der Grosse Brockhaus*, 16th ed., F. A. Brockhaus, Wiesbaden. 1955.
- [5] 下列著作以有用的表格方式列出合成或降解有机分子的各种方法包括所需的各种基团:
H. J. E. Loewenthal, *Tetrahedron*, **6**, 269 (1959); R. A. Boissonas, *Advan. Org. Chem.* **3**, 159 (1963); J. F. W. McOmie, *Advan. Org. Chem.* **3**, 191 (1963); G. A. Swan, in K. W. Bentley, ed., *Elucidation of Structures by Physical and Che-*

- mical Methods*, Interscience, New York, 1963, Part 1, Chap. 8.
- [6] B. E. Hall, U. S. Pat. 1,056,515 (1934); Re-issue 19719 (1935).
- [7] D. D. Perrin, *Organic Complexing Reagents*, Interscience, New York, 1964.
- [8] A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience, New York, 1963.

第二章 支配隐蔽剂选择的因素

2.1 定性方面

在无机分析方法中最重要的目标之一就是获得方法的选择性。要做到这点有两个主要的方法。其一是发展高选择性的试剂。另一是加入隐蔽剂,抑制干扰型体的影响,使反应更富有选择性,甚至,在某些情况,于选定的条件下达到专一。隐蔽技术大多数依赖于络合物的形成,因而研究控制金属络合物稳定性的因素,有助于指导为新的应用选择隐蔽剂。

在任一特定体系中,隐蔽一离子或一电中性分子至不引起干扰的效力,涉及多种不同因素;例如,较弱络合物的形成可足以阻止沉淀,或减少已是低浓度的离子至低于能觉察的干扰程度,但如果该离子浓度很高,则需加较有效的隐蔽剂。由于以上种种考虑,难于制订固定的规则——适于一系列条件的试剂,在另一 pH 值或另一金属离子浓度下可能很不适用。但是一般而言,络合物的稳定常数必须足够高,反应必须迅速,以及应尽可能避免沉淀。

从定性方面看,用作隐蔽剂的最好配位体应能与被隐蔽的离子生成稳定的、无色络合物,而与其他共存阳离子则生成较弱的络合物。如铜(II)经硫脲还原至铜(I),并生成比钙更强的络合物,而钙的 EDTA 络合物又强于铜(I)的 EDTA 络合物。因此,当铜离子存在时,若以硫脲作隐蔽剂,则能用 EDTA 优先滴定钙。

通常能用细心控制 pH 或同时用两种或多种不同类型的