

有机试剂基础

张孙玮 沈尧汝 编

515
.02

石 油 化 学 工 业 出 版 社

有机试剂基础

张 孙 玮 编
沈 尧 汝

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书系统地、深入浅出地介绍了有机试剂的基础理论知识，比较详细地叙述了有机试剂分子结构的特点，试剂的灵敏度和选择性与分子结构间的关系以及提高试剂灵敏度与选择性的方法。本书后面以附表形式介绍了常用的有机试剂及指示剂的名称、结构式、测定元素、测定方法等等。

本书可供冶金、化工和化学领域中从事有关分析行业的工人、技术人员、分析工作人员及高等院校分析化学专业学生参考。

有 机 试 剂 基 础

张 孙 玮 编
沈 尧 汝

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{3/16}$ 字数157千字 印数1—20,150

1977年12月北京新1版 1977年12月北京第1次印刷

书号15063·化153 定价0.74元

(根据原燃料化学工业出版社纸型复印)

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，
一定要在不远的将来，赶上和超
过世界先进水平。

鼓足干劲，力争上游，多快
好省地建设社会主义。

目 录

第一章 有机试剂概述	1
第一节 概 况	1
第二节 有机试剂的分类	3
第三节 有机试剂的命名	5
第二章 有机试剂分子结构理论	11
第一节 有机试剂的分子组成	11
第二节 分析功能团或分析功能结构	13
第三节 分析功能结构与选择性和灵敏度的关系	18
第四节 有机试剂的母体结构和助分析团对试剂性质 和反应产物的影响	23
第五节 邻位效应和位阻现象	35
第六节 寻找新试剂的途径	36
第三章 有机试剂的同分异构现象	44
第一节 位置异构对有机试剂性质的影响	44
第二节 互变异构现象	51
第三节 有机试剂的立体异构现象	55
第四章 有机试剂的反应机理	58
第一节 有机试剂反应的特点	58
第二节 有机试剂反应趋势的估计	61
第五章 有机试剂的选择性和专属性	67
第一节 选择性和专属性的概念	67
第二节 影响选择性的因素	69
第三节 提高选择性的途径	72
第四节 有机试剂分子组成与选择性的关系	76

第六章 有机试剂及其反应颜色的规律性	88
第一节 色的本质	88
第二节 元素的生色作用	91
第三节 有机试剂分子结构与颜色的关系	97
附表一、重要的有机试剂	105
附表二、有机试剂在无机分析中的应用	144
附表三、重要的酸碱指示剂	152
附表四、重要的荧光指示剂	174
附表五、重要的化学发光指示剂	182
附表六、重要的吸附指示剂	183
附表七、重要的氧化还原指示剂	189
附表八、常用的络合滴定指示剂	196
附表九、应用 EDTA 络合滴定时的常用掩蔽剂	216
参考文献	220

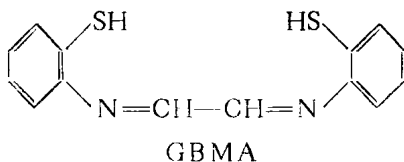
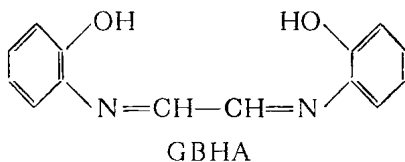
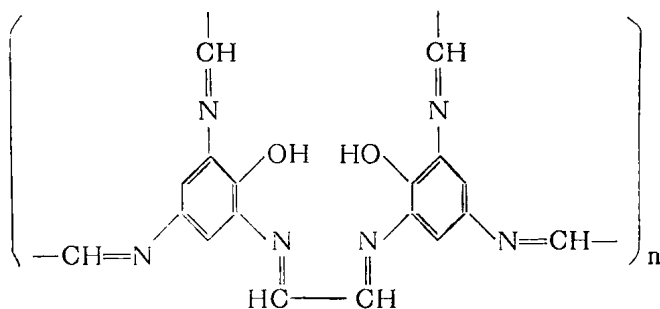
第一章 有机试剂概述

第一节 概 况

分析化学与国民经济的各部门以及和新兴科学的关系极为密切。近几十年来，随着科学技术和生产水平的迅速发展，对分析化学科学不断提出了新的要求。尤其是在大规模的现代生产部门中，需要既准确又迅速的分析技术来解决原料和成品的检查鉴定，从而控制生产。同时，由于各种稀有金属冶炼、半导体材料、高纯物质以及核材料等生产技术的发展，也就迫使人们不断朝着分析小量试样、检出微量成份，分离技术上能排除各种杂质的干扰、分析方法上却简便、正确的方向努力。在生产实践的推动下，近三十年来，有机试剂的深入研究和广泛应用，已取得了令人鼓舞的成绩，并逐步地实现了灵敏、准确、简便、快速的现代分析的要求。因此，有机试剂的运用已几乎渗透到了分析领域中的各个环节之中，成为提高生产效率、简化工艺、改善操作条件的一条新的途径。近三十年来，由于原子能工业、半导体工业、稀有元素化学以及其他先进技术的发展，促使有机试剂无论在理论上和实践上都取得了迅速的进展。到现在为止，各种有机试剂已有几千种之多。

有机试剂之所以得到这样快的发展，是和它具有的灵敏度高和选择性好两大特点分不开的。应用有机试剂于分离分析中，由于方法具有高灵敏度，使得即便是杂质组份的含量在百万分之几的数量级也能准确测出，如果再借助于萃取、

共沉淀等富集方法的话，灵敏度还可提高。测定这样低含量的组份，在近代工业生产中是必须的，但采用经典的化学分析方法是无法实现的。其次，由于有机试剂的选择性好，使得分离、分析方法的手续简化、效率提高。此外，有机试剂的组成和结构易于变换，常常可以把一种性能良好的试剂改变成新的试剂，用于其他生产领域中去。例如二苦胺是钾离子的高选择性试剂，有人曾把此结构移入高分子结构中去，合成了对于钾离子具有高选择性的离子交换树脂⁽¹⁾。这类例子的提出是有意义的，GBHA⁽²⁾和GBMA⁽³⁾分别是铀、铜和金的高选择性试剂，于是有人曾模仿此类试剂合成了如下结构的离子交换树脂⁽⁴⁾：



这类树脂可用来富集海水中的铀、铜及金。经测定 Neapel 海湾每立方公里的海水中含有 4.5 至 5 吨溶解的铜、0.5 吨铀和 1.4 吨的金，用此类树脂能以极高的收得率得到富集。

第二节 有机试剂的分类

有机试剂的品种繁多，结构复杂。着眼点不同，则分类的方法也不相同。

一、按有机试剂用途分类 根据有机试剂在分离分析中的用途不同，可将有机试剂分为两类：

1. 分析试剂(包括有机沉淀剂、共沉淀剂、金属络合剂、萃取剂、显色剂等)。

2. 辅助试剂(如有机溶剂、各种指示剂、缓冲剂、絮凝剂、保护胶体以及基准物质等)。

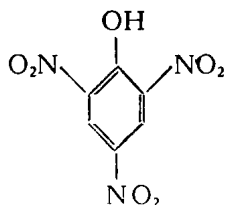
相比之下，后一类试剂研究得不多，而前一类才是用于无机离子或化合物分离、分析的真正试剂，即通常所指的有机试剂。

二、按反应类型分类 根据有机试剂与无机离子或化合物的反应类型的不同，可将有机试剂分为以下四类：

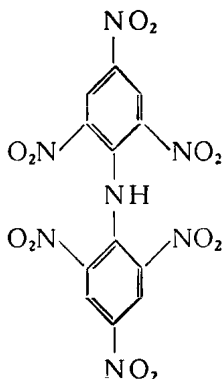
1. 形成正盐的试剂 形成正盐的试剂包括有机酸、酸性物质和有机碱，其特征是试剂与无机离子形成电价键结合的盐。这种形式的沉淀通常直接用于分离、分析。有时这类盐也可溶于有机溶剂，作为分离、富集和比色之用。

属于这类试剂的有阳离子沉淀剂和阴离子沉淀剂两种。阳离子沉淀剂如羧酸、肼酸、膦酸、酸性硝基化合物等，如用作为钾离子沉淀剂的苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚)和二苦胺便属于这类试剂。阴离子沉淀剂则与阳离子沉淀剂相反，系碱性化合物。如用于测定氯酸盐、碘酸盐、高氯酸盐、高

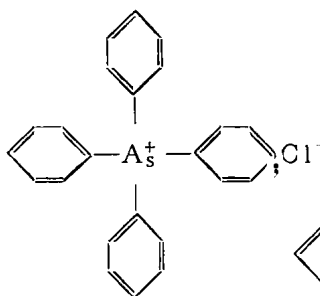
铈酸盐的氯化四苯砷和硝酸试剂。



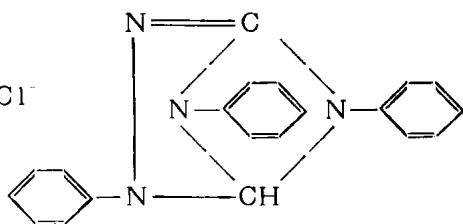
2,4,6-三硝基苯酚



二苦胺



氯化四苯砷



硝酸试剂

2. 中性络合剂 这类试剂与形成螯合盐的试剂的主要差别是在于化合时是否放出氢离子。当中性络合剂有着两个配位基时，亦可生成由两个配位键组成的螯合物，但中性络合剂与金属离子生成螯合物时也不放出氢离子。属于这类试剂的通常都是含氮杂环化合物和有机胺类。其中最重要的是2,2'-联吡啶类化合物和1,10-菲咯啉的衍生物。

3. 形成螯合盐的试剂 这类试剂的特征是试剂在与金属离子反应时，释放出氢离子而生成电价的主键，同时金属

离子又与试剂分子中另一含有孤偶电子对的元素络合形成配位键，构成为环状结构的螯合物。并通常有以下的特性：

很难离解(溶液的电导性低)，

难溶于水而易溶于非极性溶剂，

常常能呈现出与该金属正盐不一样的颜色。

金属螯合物的这些特性，决定了这类有机试剂得到了广泛的应用。现在被推荐的有机试剂，大多数均属此类。由于这类试剂的组成变化多端，结构复杂，很难概括叙述。在这类试剂中含有的酸性基团主要有： $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $=\text{NOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_2\text{H}$ 及 $-\text{POH}$ 等。但与金属离子结合形成配位基的给电子原子却只限于周期表中第五族及第六族的典型非金属元素，其中最常见的只有N、O和S。配位基常以 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $=\text{O}$ 、 $=\text{NOH}$ 、 $=\text{S}$ 等形式出现。

4. 其他类型的有机试剂 除上述的成盐、成络和成螯有机试剂外，尚有不少有机试剂不能包括在内。例如一些显色剂及沉淀剂就其发色的机理及沉淀的产生，并不是生成盐或形成螯合物所引起的。有时由于试剂的氧化还原、分子的互变异构等，也可成为有机化合物显色的原因，从而用作为有机试剂。属于这一类的试剂虽然为数不多，但并非不重要。

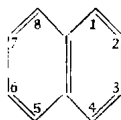
第三节 有机试剂的命名

有机试剂的命名，是很不一致的。常见的有机试剂，一般用以下几种方法来命名。

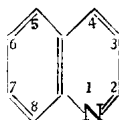
一、系统命名法 随着有机试剂的迅速发展，新试剂的结构也演变得愈来愈多样、复杂。因此，为了根据试剂的名称就可以写出结构式来，有机试剂的最基本的命名方法是各国一致采用的有机化合物的系统命名法。

有机试剂应用系统命名法命名时的主要规则是：

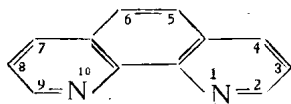
1. 首先确定试剂的母体，然后以数字确定各取代基团在母体上的位置。有机试剂的母体除开链烃衍生物外，最常见的是苯、萘、菲、蒽以及一些杂环化合物。开链烃及苯环上各取代基的位置以选用最小的数字为原则，而萘及其他杂环上的取代基位置则规定如下：



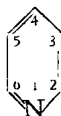
萘



喹啉



菲咯啉



吡啶



噻吩

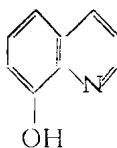


呋喃

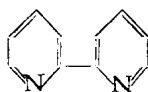


吡咯

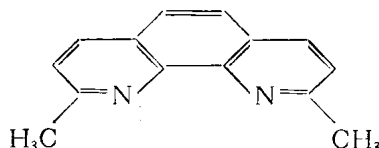
这样，下列试剂便不难命名了，



8-羟基喹啉



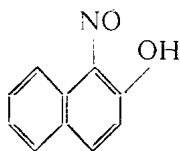
2,2'-联吡啶



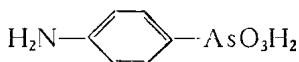
2,9-二甲基-1,10-菲咯啉

2. 当取代基为硝基、亚硝基、氨基、烷基、卤素时，命名时取代基的名字放在母体的前面。而羟基、醛、酮、羧酸、磺基、肼酸、膦酸等取代基则放在后面，称作如苯酚、苯磺酸、苯肼酸等。

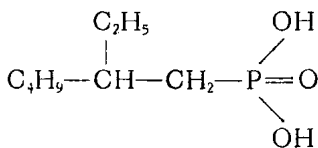
例如：



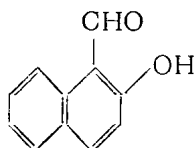
1-亚硝基-2-萘酚



4-氨基苯脾酸



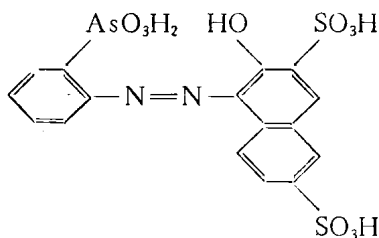
单-2-乙基己基磷酸



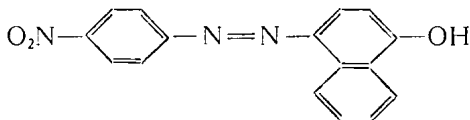
2-羟基-1-萘甲醛

3. 许多有机试剂是偶氮化合物。当试剂分子里引进偶氮基时，则在偶氮基前后以数字表明两端偶联的位置，必要时在一端的取代基位置的数字上标记“/”符号，以示区别。

例如：



苯-2'-脾酸-(1'-偶氮-1)-2-羟基萘-3,6-二磺酸



4-硝基苯-(1-偶氮-1')-4'-萘酚

系统命名法的优点是由试剂的名称即可确切地知道其组成和结构。但它主要的缺点是试剂复杂时名字往往很长，使用不便。同时，对于有机试剂来说，系统命名法虽然确切地表达了试剂的结构，但没有突出试剂的特性和用途，因而便

出现了有机试剂的其他命名法则。

二、特殊试剂的命名 为了克服系统命名法使用不便，突出试剂的分析特性和用途，人们习惯把一些专属试剂或有特殊用途的重要有机试剂直接定名来称呼它。如前面提到的硝酸试剂便是这样得名的。顾名思义，该试剂必可用于硝酸根离子的分析，颇为明确。若用系统命名法命名时，则应叫做 1, 4-二苯-3, 5-苯亚氨基-4, 5-二氢-1, 2, 4-三氮杂茂 (1, 4-diphenyl-3, 5-endanilo-4, 5-dihydro-1, 2, 4-triazol)。

下面是常见的一些这类试剂的名称及其结构：

试剂名	外文名对照	组	成
铝试剂	Aluminon	玫红三羧酸铵	
银试剂	Argenton	2-硫代-4-酮基噻唑	
铍试剂Ⅱ	BeryllonⅡ	8-羟基萘-3, 6-二磺酸-(1-偶氮-2')	
		-1'8'-二羟基萘-3, 6'-二磺酸, 四钠盐	
铍试剂Ⅲ ⁽⁵⁾	BeryllonⅢ	苯-2-肼酸-(1-偶氮-2')-1'-羟基萘	
		-6'-二乙胺基-3'-磺酸	
铍试剂Ⅳ ⁽⁶⁾	BeryllonⅣ	苯-2-肼酸-(1-偶氮-2')-1'-羟基萘	
		-3'-磺基-6'-胺基二乙酸	
镉试剂	Cadion	4-硝基苯重氮氨基偶氮苯	
镉试剂2B	Cadion2B	4-硝基萘重氮氨基偶氮苯	
钙试剂	Calcon	2-羟基萘-(1-偶氮-1')-2'-羟基萘	
		-4'-磺酸	
钴试剂	——	1-亚硝基-2-萘酚	
铜试剂	Cupron	α -安息香脎	
铜试剂	Cuproin	2, 2'-联噻唑	
新铜试剂	Neocuproin	2, 9-二甲基-1, 10-菲咯啉	
铜铁试剂	Cupferron	亚硝基苯胂胺	
新铜铁试剂	Neocupferron	N-亚硝基萘胂胺	
镓试剂	Gallion	2-羟基-3-氯-5-硝基苯-(1-偶氮-2')	
		-8'-氨基-1'-萘酚-3, 6'-二磺酸	

高铁试剂	Ferron	7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸
镁试剂 I	Magneson I	2,4-二羟基-4'-硝基偶氮苯
镁试剂 II	Magneson II	4-硝基苯-(1-偶氮-1')-4'-萘酚
镁试剂	Magon	1-偶氮-2-羟基-3-(2,4-二甲基苯酰胺)- -萘-1'-(2'-羟基苯-2'-磺酸)
镍试剂	—	丁二脒
镍脒试剂	Nioxime	环己烷邻二脒
硝酸试剂	Nitron	1,4-二苯-3,5-苯亚胺基-4,5-二氢-1, 2,4-三氮杂茂
钽试剂	Tantalon	N-苯甲酰-N-苯基羟胺
钛铁试剂	Tiron, Tifferon	二磺基邻苯二酚
钍试剂	Thorin, Thoron	苯-2'-肼酸-(1'-偶氮-1)-2-萘酚-3,6- -二磺酸
新钍试剂	Neothorin	苯-2'-肼酸-(1'-偶氮-2)-1,8-二羟基 萘-3,6-二磺酸
锌试剂	Zincon	2-羧基-2'-羟基-5'-磺基苯膈基苯
锆试剂	Zirconon	2-羟基-5-甲基-4'-偶氮苯磺酸

这种命名方法的缺点是往往看到了试剂而不知其组成、结构。同时，新试剂不断出现，相近和相似的名称愈来愈多，颇难区别。

此外，有些重要的有机试剂，虽非专属于某一离子，却在分离分析中占有重要地位。如 8-羟基喹啉(8-hydroxyquinoline)和二苯基硫代卡巴腙(diphenyl-thiocarbazone)等，为了方便起见，也把它们名称简化为 Oxine 和 Dithizone。前者即称为喔喔，后者有时用其译音称打萨腙，有时用其意译名称二硫腙。

三、俗名 有许多有机试剂，在用作分析试剂以前便有了人们所习惯了的名称，作为有机试剂应用后，也便常常仍按照习惯用其俗名来称呼它。如茜素、安息香脒、水杨酸等

试剂便是这样。特别是常用的许多指示剂和显色剂，往往是由有机染料演变来的，因此有时使用俗名却感到方便了。

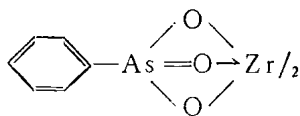
四、缩写表示方法 有一些常用的有机试剂，由于很长的系统命名在使用上和书写上很不方便，于是常取其英文系统命名时的各部份的第一个字母合拢来代表它。络合滴定剂乙二胺四乙酸常用 EDTA 来表示和称呼它，便是由 Ethylenediaminetetraacetic acid 按此原则缩写而成的。前面提到的 GBHA 和 GBMA，也是这样得名的。这种表示方法在生产实践中已被广泛采用。

第二章 有机试剂分子结构理论

第一节 有机试剂的分子组成

随着有机试剂在生产实践中的应用日趋广泛，人们便日益重视研究试剂分子的组成和试剂性质之间的内在联系。力求把对于有机试剂的感性认识提高到理性认识的阶段，从根本上揭开有机试剂所具有的各种特性，找出其中的规律性来。

从人们已经掌握的有关有机化合物分子组成与化合物性质间相互联系的知识着眼，可以清楚地看出有机化合物分子内的各原子的性质、它们的排列位置、原子间化合键的性质以及分子的结构等因素对于化合物性质的影响。那么，具有各种特殊性质的有机试剂的分子组成又有着怎样的特征呢？这就应该运用辩证唯物主义的观点去认识它，才能得到正确的结论。例如许多有机砷酸试剂可以作为选择性沉淀剂，与周期表中第四族的四价金属离子反应生成沉淀。沉淀中每一个金属离子与二分子的有机砷酸试剂结合。在生产上这类试剂可用来测定锆，最常用的是苯砷酸，在 3N HCl 溶液中可将锆沉淀完全。沉淀的组成为：



和苯砷酸相似的它的一些衍生物，也是锆的比较好的沉淀剂，这些试剂如：