

高等分析化学

W. 瓦格奈尔等著

科学出版社

546
159

高 等 分 析 化 学

W. 瓦格奈尔等著

刘少陵 田笠卿 譯

科 盛 出 版 社

WALTER WAGNER, CLARENCE J. HULL AND
GERALD E. MARKLE

ADVANCED ANALYTICAL CHEMISTRY

Reinhold Publishing Corporation, New York

1956

DE75/15

內容簡介

本书首先叙述了分析化学上的重要理論及仪器分析方法，包括有机試劑、气体分析、比色法、极譜分析、色层分析、热解重量分析、放射化学、統計學，其次是按照周期系排列的次序，叙述了69种元素的重要的、經典的和最新的分析方法，包括分离、鑑定和測定，可供分析化学专业的师生以及从事化学分析的工作者及研究人員参考之用。

高等分析化学

W. 瓦格奈尔 等著
刘梦陵 田笠卿 譯

科学出版社 (北京朝阳门大街 117 号)
北京市书刊出版业营业登记证字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1960年9月第一版 书号：2281 字数：255,000
1960年9月第一次印刷 开本：787×1092 1/27
(京) 00001—14,000 印张：10 24/27 插页：8

定价：1.30 元

序　　言

在許多大学，例如 Detroit 大学，化学系新的研究生为取得科学硕士学位需要在四个主要化学領域中滿足某些規定的要求。为了满足分析化学的要求，要开一个两学期的高等分析化学課程。在某些情形下，高等分析化学課程的第一个学期或前一半可用一学期的“仪器分析”課程来代替。这样做显然是妥当的。只要留意一下近年来物理和物理化学方法在分析工作中的大量应用，就会认识到对新的研究生在这一方面进行一些訓練是极有价值的。此外那些非主修分析化学的学生至少也應該对这些技术有最低限度的訓練，因此这一代替能够适合各組学生的基本需要。

学生在完成一般大学化学課程后，在分析化学上已經有过两到三学期的工作。这已使他們在这一領域具有一般知識并能进行基本操作。

但是，在研究院学习时，他們很快就会感觉到，还需要更多的訓練，特别是在这一領域的較新的技术方面。大学的一般分析化学課程已有很多优良的教科书，但是对于高一級学习的教科书还很缺乏。手册不能滿足新研究生的需要。在分析化学的各个专门領域中，也有些卓越的教科书，能获得它們当然是很好的，但是这样做需要相当多的錢，特別是想把它們收集得齐全些。因之，本书是在新研究生的水平上写的，以弥补現有分析化学文献的不足。作者等現在提供的这本教科书不仅綜述許多較新的理論发展和仪器分析方法，而且也討論元素的分析方法。这样的写法就使理論和仪器分析的探討与元素分析二者相当完全的描述結合起来。

本书的第一部分叙述重要理論和仪器分析方法。但是，这既然不是一本仪器分析教科书，因此所描述的仅是那些为一般化学家可能要用到的方法。希望学生能从所列出的文献很容易找到他所感兴趣的任何技术的詳細叙述。

本书第二部分包括按周期系排列的各元素的分析化学。在每

一元素的描述中，包括它的物理性质、定性方法（对比較不常見的元素）、定量分析以及与其他元素的分离方法。除那些在基础分析課程中一般討論的元素之外，很多其他元素的分析也包括在內。本书叙述了一般的經典方法并包括許多参考文献和物理化学方法的描述。差不多对每种元素都有一个詳細的經典定量分析法。

企图写一本百科全书式的教科书几乎是不可能的事，而且这样做将不能达到本书的目的。所以本书对比較旧的参考文献的列举是有限制的。許多最近的文献找到 1954 年 7 月 1 日为止。这并不是一本实验教程，所以对某一特殊問題还需要学生或教师自己去补充材料或补足参考文献。在另一方面本书也有它的局限性。它只論及无机分析，而将有机分析留给专修这部分分析化学的学生去研究。

作者等对 F. L. Bates 和 H. Whitaker 分別在閱讀原稿和打字上所給予宝贵的幫助表示感謝。

Walter Wagner

Clarence J. Hull

Gerald E. Markle

January 1956

目 录

序言.....

第一部分 分析技术

第一 章	有机試剂.....	1
第二 章	气体分析.....	22
第三 章	比色法和分光光度法.....	41
第四 章	极譜分析和电流滴定.....	57
第五 章	色层分析和离子交換技术.....	65
第六 章	热解重量分析.....	72
第七 章	放射化学.....	77
第八 章	統計学.....	82

第二部分 元素的分析化学

第九 章	第一族(Li,Na,K,Rb,Cs,Fr,Cu,Ag,Au).....	101
第十 章	第二族(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Ra,Zn,Cd,Hg).....	121
第十一章	第三族(B,Al,Sc,Y,La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu, Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ga,In,Tl).....	139
第十二章	第四族(C,Si,Ti,Zr,Hf,Th,Ge,Sn,Pb).....	157
第十三章	第五族(N,P,V,Nb,Ta,Pa,As,Sb,Bi).....	176
第十四章	第六族(O,S,Cr,Mo,W,U,Se,Te,Po).....	199
第十五章	第七族(F,Cl,Mn,Tc,Re,Br,I).....	226
第十六章	第八族(Fe,Co,Ni,Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt)	247
索引.....		272

第一部分 分析技术

第一章 有机試剂

虽然几乎很早的时候，在无机分析中就用到有机試剂，但仅在最近二十五年中，这种分析方法才占有显要的地位，它的可能性才被认识。近年来，在发展新的有机試剂和探索它們在无机微量分析、重量法、滴定法、比色法、点滴試驗等重要应用方面进行了很多的研究。关于有机試剂在检出和测定无机离子或化合物的应用方面的一般述評，可查閱 Feigl^[26] 和 Sarver^[69]，以及最近 Feigl^[27]，Yoe^[86]，Jonckers^[47]，West^[83]，Gillis^[36] 的述評。这一方面有代表性的书籍有 Feigl^[28]，Flagg^[33]，Hopkin 和 Williams 研究室的研究人員^[40]，Mellan^[57]，Prodinger^[64]，和 Yoe 与 Sarver^[89] 的著作。應該特別提到的是 Welcher^[82] 的不朽的著作，他綜述了在 1952 年以前文献中所报导过的、用于分析无机物质的所有化合物。

用于无机分析的千种以上的有机化合物可分为两大类。第一类是用作溶剂、提取剂、浮选剂、絮凝剂、洗液、緩冲剂和保护胶体的物质，或用作指示剂、初級标准的物质。本章仅概略地提一下这类有机試剂。第二类包括那些有机化合物，它們是确能与被测定的无机离子或化合物反应的真正試剂，生成能被分离和称量的沉淀，或产生可用比色法测定的有色化合物等。这一类有机試剂在本章中将作詳細的討論。

一种由沒食子提出液做成的有机試剂，自古以来就用于检出醋中的鐵。但是直到大家都知道有机物可用作形成金属螯合物的絡合剂之后，人們才組織力量去寻找对个别金属离子有高度选择性的化合物。一个特效試剂只对一个物质或一个金属离子起反应的理想，是不会实现的。最多能希望有一个选择性試剂，只对少数物质或金属离子起反应。在后一情况中，用調節溶液的 pH，或用

絡合剂、或用掩蔽剂与那些可能干扰测定的离子反应的方法，常能改进它的选择性。酒石酸盐、檸檬酸盐和礦基水楊酸都是典型的掩蔽剂。

首先提出的有机試剂，有在 1905 年 Tschugaev^[74-76] 报告的用于鎳的二甲基乙二醛肟；1906 年 Grossmann^[37] 介紹用来測定銅和鎳的胍基甲酰胺；1912 年 Baudisch^[5-7] 研究的亞硝基代苯胲；和在 1915 年 Atack^[4] 介紹的作为检出和比色测定鋁用的茜素。

从此以后，有机化合物在分析測定中有愈来愈多的应用。

我們所要討論的試剂类型在結構上和反应上是大不相同的。它們都有与金属离子生成电价键、共价键或配价键化合物的能力，使生成的化合物可用通常的重量法、滴定法、比色法或其他方法測定。以下将分成两大类型試剂來討論。它們是：(a)形成正盐的試剂和(b)形成螯合盐的試剂。

形成正盐的試剂

形成正盐的試剂是有机酸或有机碱，它們与无机离子形成电价键的盐。包括在这一类中的化合物是用来調节溶液 pH 的有机酸和有机碱。常用的醋酸鈉-醋酸組合就是一个熟知的例子。其他由苯甲酸和苯乙酸所衍生的酸-盐組合也属于这一类，Speakman 与 Smith^[73] 曾討論过用它們来配制用作 pH 标准的高度緩冲的溶液。

还应提到，有很多有机分子可作为指示剂，或作为酸量法、氧化定量法的标准物质。很多指示剂已经是熟知的，所以勿需在此再一一罗列。水楊酸^[51]、苯二甲酸氫鉀、邻氯苯甲酸^[61]、草酸、苯甲酸、对称二苯胲^[14] 和很多其他化合物可作为酸量法标准物质的一些特殊例子。Nuttent^[62] 曾建議用硫酸丙烯二胺亚鐵作氧化定量法的初級标准。

这一类型的其他有机化合物形成不溶的正盐，它們可以直接称量，或灼烧成金属氧化物后再称量，或在适当的情形下溶解而滴定。

阳离子沉淀剂

羧酸 文献上提出过很多用作各种金属离子沉淀剂的有机酸，如醋酸、苯甲酸、肉桂酸、香兰酸（vanilic acid）、间甲苯氧基乙酸、苦味酸、樟脑酸、糠酸（furoic acid）、焦性没食子酸、间羟基苯甲酸、琥珀酸和己二酸。

Venkataramiah 与 Rao^[77,79] 研究过用二苯乙醇酸、水杨酸和苯氧基乙酸作为定量测定锘的有机試剂，用樟脑酸、茴香酸、琥珀酸、己二酸、苯甲酸、间甲苯氧基乙酸作鉢的試剂。锘曾用苯乙醇酸測定过，锘沉淀为不溶的苯乙醇酸锘后，在 85°C 陈化 4 至 5 小时，洗涤，灰化，在 1100° 烧到恒重，以氧化物形式称量。钛不干扰。

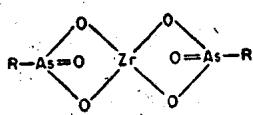
Kolthoff^[49] 建議用苯甲酸銨沉淀鉄、鋁和鉻，以与周期表的第三族的其他阳离子以及碱土金属离子分离。

Jewsbury 与 Osborn^[45]近来把同一試剂用于第四族的元素。錫(IV)、鉄、锘和鉻能定量地沉淀，然后再灼烧成氧化物。锘的其他选择性試剂有苯二甲酸^[65]（除鉄、钒、鉻以外，大多数阳离子不干扰）、磷酸乙酯^[83]和較不常用的試剂羧基輔酶，它也可与銨生成不溶的盐^[9]。

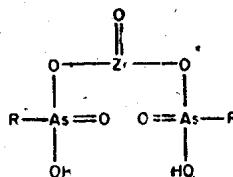
肌醇六磷酸酯或植酸^[8]与銨生成特別难溶的盐，化学式是 $\text{Sc}_6\text{C}_6\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{27} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 。它在稀酸中的溶解度可与硫酸锘相比。因为这一方法易于掌握，而且沉淀有高的分子量和有利的換算因数，所以对微量分析有特別的意义。本法曾用来测定尿、乳、血、肝和脑組織中少量的锘。

近来发现，在以上所提到的酸中，己二酸是测定汞的特別有价值的選擇性試剂。己二酸是化学式为 $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ 的二元酸。在 25°，己二酸汞的溶度积是 4.30×10^{-12} 。在 pH 2—3 时进行沉淀，汞以氯絡合物的形式提取而与其他沉淀的氢氧化物或己二酸盐分离。用硫化氢饱和使絡合物分解并使汞成硫化物沉淀，过滤除去。在煮沸除去全部硫化氢后的滤液中含有释出的己二酸，可用标准氢氧化鈉滴定。

胂酸 在用胂酸为选择性沉淀剂方面已有大量材料发表^[30,67]。有机胂酸与周期表中第四族的四价金属离子反应生成沉淀。沉淀中每个金属原子与两个胂酸分子结合。因为已知四价锆至少在溶液中有 ZrO^{4+} 存在，沉淀结构可为下列两种之一。但是，这一点并不特别重要，因为并不是称量沉淀，而是最后灼烧成氧化物称量的。

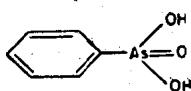


I



II

在 I 或 II 式中，R 可以是脂肪族的或芳香族的。用胂酸测定的元素有锆、钍、铋、钛、铁和锡。已有很多种胂酸被制备和研究过。它们在分子中与砷相联的有机基团上有改变。它们主要是在灵敏性和选择性上有差别。



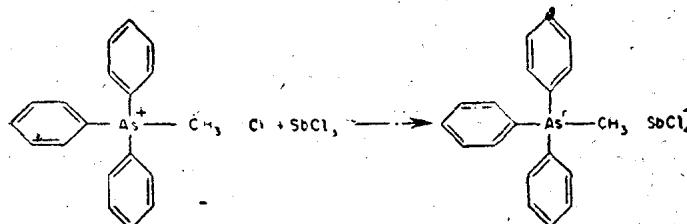
III

苯胂酸

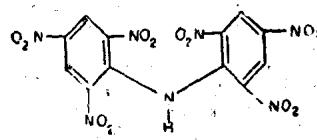
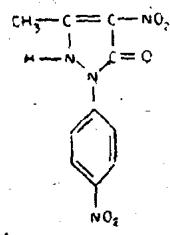
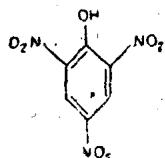
苯胂酸（式 III）^[67] 曾用来由强酸性溶液中沉淀锆和钍。Majumder 与 Sarma^[53] 曾用这个试剂在 pH 2—3 的硝酸溶液中沉淀铋，使与锆、锰、镍、钴、碱金属和碱土金属分离。另一方面，在醋酸铵与醋酸的缓冲溶液中铋能沉淀，可与碱金属、碱土金属、铅、汞、锰和铊分离。

卤化鉨 Duyer^[20-22] 与 Figgis^[32] 介绍用卤化鉨，特别是氯化或碘化三苯甲基鉨来测定铋、锑和镉。少到 1—10 微克的镉在有锌存在时可以测定。少量可用散射浊度法测定，较大量的可用重量法测定。氯化三苯甲基鉨与三氯化锑反应生成四氯锑酸三苯甲

基鉛(III)的反應，可做這類反應的例子。



酸性硝基化合物 除剛討論過的羧酸和砷的化合物外，尚有與金屬離子形成正鹽的第三類化合物，即酸性硝基化合物。它們包括熟知的試劑如苦味酸(式IV)、苦酮酸(式V)和二苦胺(式VI)。



苦味酸

苦酮酸

二苦胺

苦味酸是一元酸，生成不溶的鉀鹽，它在分析中已有應用^[34]。其他金屬的苦味酸鹽是不溶的，它們很多是不穩定的，在干燥或加熱時，可猛烈地分解，特別是重金屬鹽，這種性質更為顯著。苦味酸已被推薦用來測定鐵、鋅、鈦和鎆以及作為酸量法和碘量法的標準。

鈣、鉛和鈷的苦酮酸鹽適合作重量分析用。其他不溶的苦酮酸鹽有鎂、錳、鋅和鐵的鹽。不溶鹽的沉淀是在酸性溶液中進行的。這種可做分析用的沉淀能風干和直接稱量^[35]。

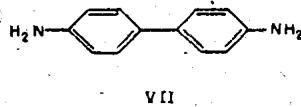
二苦胺(式VI)與許多金屬生成不溶的正鹽(電價的)，但主要是用於鉛的測定^[36]。它也被推薦用於鈸、鋁、鉛、汞、銻、鎆和鈷的檢出。二苦胺溶於稀氫氧化鈉溶液中，生成深橙色溶液。加入鉛

离子即生成橙紅色的鉀盐沉淀。

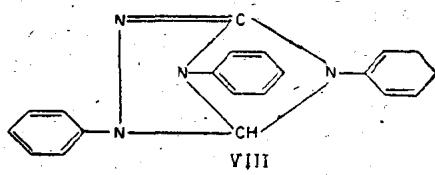
苦味酸、苦酮酸和二苦胺三个試剂并非高选择性的，但它们是优良的金属沉淀剂，例如用重量法測定鉀一般是有困难的。此外，苦酮酸可使碱金属与碱土金属分离，而二苦胺則可使鉀与鈉以及所有的碱土金属分离。

阴离子沉淀剂

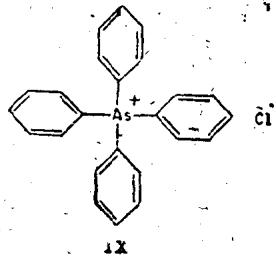
阳离子沉淀剂是酸性的化合物，而阴离子沉淀剂则是碱性的。一些比較熟知的阴离子沉淀剂有联苯胺(式VII)、硝酸試剂(式VIII)、氯化四苯鉄(式IX)和氯化三苯錫(式X)。



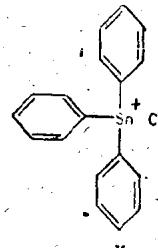
联苯胺



硝酸試剂



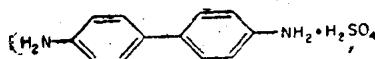
氯化四苯鉄



氯化三苯錫

联苯胺 联苯胺已用于測定氰化物、鐵氰化物、亞鐵氰化物、氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐、硒酸盐、硫酸盐、磷酸盐和錫酸盐^[66]。联苯胺也和許多金属生成金属螯合物。

用冷的盐酸联苯胺水溶液，可从不含氧化剂的硫酸盐的酸性溶液中将硫酸盐沉淀为硫酸联苯胺(式VII)。沉淀不如常用的硫酸鉄法完全，但它的优点是較为迅速。



XI

硫酸 联 苯 胺

硝酸試剂 硝酸試剂或1,4-二苯-3,5-苯亚氨基-4,5-二氯-1,2,4-三氮杂茂已用于硼、硝酸盐^[35]、氯酸盐、高氯酸盐、高鉻酸盐^[35]和鎵酸盐^[34]的測定。硝酸試剂也与其他阴离子如溴根、亚硝酸根、鉻酸根、硫氰酸根和碘根生成沉淀，所以如果不預先把它們除去，会干扰以上的測定。在測定硝酸盐、高鉻酸盐和高氯酸盐时硝酸試剂特別有用。在这些情况下，沉淀可以很簡單地过滤分开，干燥和称量。

氯化四苯鉀 氯化四苯鉀已用于氯酸盐、碘酸盐、高氯酸盐、高碘酸盐、高錳酸盐和高鉻酸盐的測定。鉻、汞(II)、錳、錫(IV)、鎘等的卤絡合物也可以測定(參看前面氯化三苯甲基鉀的討論)。这个方法受到很多元素的干扰，因而限制了它的应用。

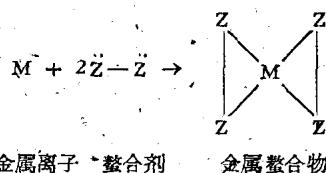
氯化三苯錫 氯化三苯錫主要用于氟化物的检出和測定。生成的沉淀是不溶的氟化三苯錫[(C₆H₅)₃SnF]，当它分离后，可干燥和称量^[2]。

形成螯合盐的試剂

在金属与有机分子之間不生成电价的正盐的那些反应中，金属离子与有机分子之間至少会形成一个共价键或配位-共价键。配位-共价键的形成需要有一个共用电子对的給予体或碱性原子，和一个具有未填滿的电子規道的接受体原子。除了要有这种接受体和給予体原子外，至少还有四种控制这种配价键的形成和决定它的稳定性的其他因素。这些因素是：給予体电子的可用性，接受体原子能与額外的一对或几对电子配位的难易，金属螯合物中共振的可能性，以及空間排列的因素。金属阳离子与电子給予体相互作用的产物叫做配位化合物。一种环形的重要类型的配位化合物称为螯合物。杂环性质是这类螯合物的特征。它們是在含有

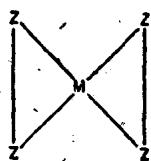
两个或更多給予体基的分子与金属化合生成一个或更多的环时形成的。稳定的螯合物一般限于4—7原子的环，最普通的是5—6原子的环。螯合物这一名词是在1920年由Morgan和Drew^[60]最先提出的。Diehl^[18]曾写过卓越的螯合物的述评，其中文献查到1937年。也应参考Marxell和Calvin^[54]新近所著的关于金属螯合物化学的书上所列的文献。

金属离子与螯合剂相互作用可用下式表示，在式中假定所讨论的金属的配位数是4：

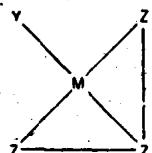


Werner的观点认为金属螯合物是有机试剂和金属以共价或配位-共价结合的络合物。它们可进一步分为二嗜化合物、三嗜化合物、四嗜化合物等，每个络合剂或螯合剂含2,3,4等给予体基。这些在以下先用配位数为4的金属来说明。

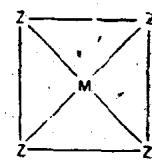
配位数 4



二嗜化合物

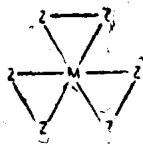


三嗜化合物

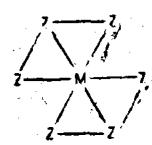


四嗜化合物

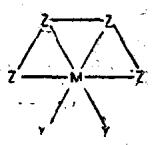
配位数 6



二嗜化合物



三嗜化合物



四嗜化合物

Dwyer, Gill, Gyarfos 和 Lions^[23]最近研究了钴与含硫的二胺

类化合物生成的六噠絡合物。

金属螯合物有一些突出的特性，这些特性决定了它们能在分析化学中得到应用。一般說來，金属螯合物不溶于水，但溶于非极性溶剂中。所以它们适用于沉淀和溶剂提取。在“述評季刊”(Quarterly Reviews)^[42]上刊載有 Irving 新近所作的关于溶剂提取和它在无机分析上的应用的述評。

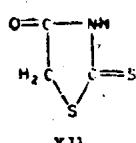
螯合物常是极稳定的、适用于比色分析的有色化合物。很多螯合剂有一时曾被認為是特效試劑，但是控制特效性及选择性的因素是异常复杂的，大概所能希望的至多是有高度选择性的而特效性差些的試劑。Irving 和 Williams^[43]在 1952 年“分析者”(Analyst)杂志上发表的論文中討論了控制选择性的因素。

即使通常用到的是一些选择性試劑，但是与金属离子反应生成的螯合物彼此常有相当大的差別，使能作許多困难的分离。此外，試劑的选择性常可借控制 pH 和应用掩蔽剂来改进。螯合物的有机部分常可氧化，所以可用容量分析的氧化法分析所含的阳离子。目前螯合剂已用于滴定分析中，此时絡合剂在氧化还原体系中产生电位改变或引起 pH 改变，因而可用比色法或电位滴定法測定。

在分析工作所用的有机試劑中，最常碰到的反应基是亚氨基、肟基、羟基、巯基和羧基。以下将討論含有这些基或同时含有几种基的一些特效試劑。

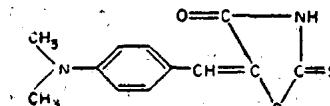
罗丹宁

罗丹宁(式XII)和 5-(对二甲氨基苯亚甲基) 罗丹宁(式XIII)曾用以检出和测定銀^[25]。带黃色的罗丹宁銀盐(式XIV)不溶于稀酸，



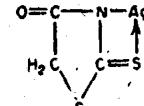
XII

罗丹宁



XIII

5-(对二甲氨基苯亚甲基)罗丹宁



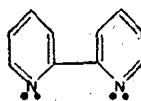
XIV

罗丹宁銀螯合物

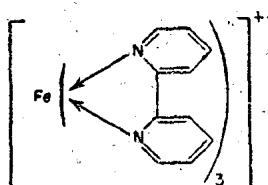
且比氯化銀更为难溶。5-(对二甲氨基苯亚甲基)罗丹宁与銀形成不溶的紅紫色盐。

2,2'-联氮苯

2,2'-联氮苯(式IV)已用于銻和鐵^[15]的測定。在已用无机酸酸化的溶液中, 亞鐵盐可反应生成含鐵絡合物(式VII)的深紅色溶液。在这种条件下, 鐵盐无反应。亞銅盐干扰。显色时溶液的pH应为3.5—8.5。用与标准系列比較的方法比色測定鐵, 所得結果可精确至百分之十。



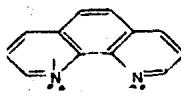
2,2'-联氮·苯



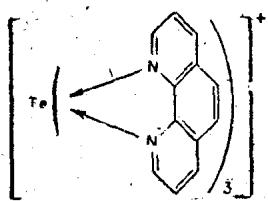
联氮苯鐵(II)螯合物

1,10-二氮菲

1,10-二氮菲(式VIII)是与2,2'-联氮苯密切有关的化合物, 它已应用在銅、鐵和鈮的測定中。它与鐵(II)生成帶紅色的可溶螯合物(式XVII), 同样也可与鎳、鉻、銅、鈮、鋅和銻这类元素作用。



1,10-二氮菲



二氮菲鐵(II)螯合物

如显色溶液的pH在2.5至9之間, 所产生顏色強度直接与鐵的量有关。絡合物是稳定的, 不易被空气氧化。Ryan 和 Fainer^[63]也曾用1,10-二氮菲来做鈮的重量法測定。鈮絡合物在1—20%的

盐酸溶液中沉淀，在 110° 干燥。其他铂族金属稍有共沉淀的倾向。

二甲基乙二醛肟

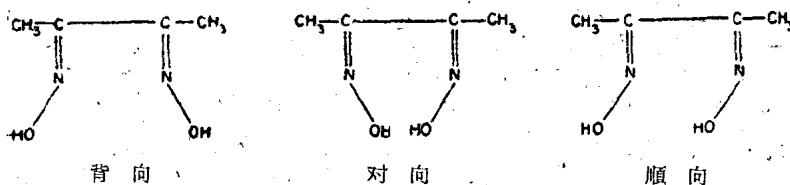
最先由 Tschugaeff^[82] 在 1905 年记述作为镍试剂的二甲基乙二醛肟(式Ⅹ)现仍广泛地应用着，但已研究过的这类试剂并不只这一个。



二甲基乙二醛肟

随便查一下文献，会看到很多分析化学家已研究了大量的 α -二肟化合物。这些包括 α -联苯酰二肟、1,2-环己二酮二肟(Niōxime)、 α -联糠肟、苯甲酰甲基乙二醛肟以及很多其他的化合物^[83]。

因分子内的转动受限制，二肟的几何异构体可能有三种，并且在很多情况下，所有这三种可能的形式都已制备出来。二甲基乙二醛肟的三种形式为背向(α)、对向(β)、顺向(γ)，用式表示如下：

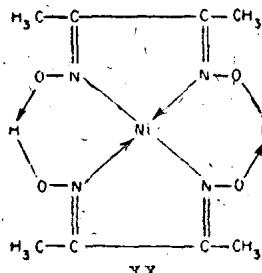


背 向

对 向

顺 向

只有二肟的背向几何构型对镍有较好的选择作用。Brody 和 Muehs^[17]指出红色不溶的镍盐结构式(式ⅩⅩ)如下：



α -二甲基乙二醛肟镍螯合物