

分析化学

□ 主 编 孙炳耀

□ 副主编 白 雁

下 册

河 南 大 学 出 版 社

分 析 化 学

下 册

主 编
副主编
编著者

孙炳耀

毛陆原

孙炳耀

雁

建军

藏

书

章

江苏工业学院图书馆

(以姓氏笔画为序)

藏 书 章

河南大学出版社

(豫)新登字 09 号

DK85/07

分 析 化 学
下 册

主 编 孙炳耀
副 主 编 白 雁
责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版
(开封市明伦街 85 号)
河南省新华书店发行
开封市计委印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 印张:12.25 字数:310 千字

1995 年 9 月第 1 版 1995 年 9 月第 1 次印刷

印数:1—3000 定价:10.50 元

ISBN7-81041-224-8/O · 96

目 录

第 6 章 络合滴定法	(1)
§ 6.1 络合物和氨羧络合剂	(1)
1 络合物的分类	(1)
2 氨羧络合剂	(2)
3 EDTA 及其络合物	(7)
§ 6.2 络合平衡	(11)
1 络合物的稳定常数	(11)
2 络合平衡中各型体的分布	(13)
3 平均配位数	(17)
§ 6.3 副反应系数	(19)
1 金属离子的副反应系数	(19)
2 络合剂的副反应系数	(23)
3 络合物的副反应系数	(29)
§ 6.4 条件常数	(29)
§ 6.5 金属指示剂	(33)
1 作用原理	(33)
2 常用的金属指示剂	(37)
3 指示剂的封闭及消除	(41)
§ 6.6 络合滴定	(42)
1 滴定曲线	(42)
2 终点误差	(48)
3 准确滴定的条件	(53)
4 络合滴定的酸度控制	(58)

§ 6.7	混合离子的选择滴定	(61)
1	控制酸度分别滴定	(61)
2	掩蔽共存离子选择滴定	(66)
3	应用其他滴定剂	(69)
§ 6.8	络合滴定的方式及应用	(71)
1	直接滴定法	(71)
2	返滴定法	(72)
3	置换滴定法	(72)
4	间接滴定法	(73)
	习题	(74)
第7章	氧化还原滴定法	(79)
§ 7.1	氧化还原平衡	(79)
1	能斯特方程	(79)
2	条件电位	(83)
3	影响条件电位的因素	(85)
4	氧化还原反应进行的程度	(94)
5	等量点电位	(97)
§ 7.2	氧化还原反应的速度	(100)
1	氧化还原反应的历程	(101)
2	影响氧化还原反应速度的因素	(103)
§ 7.3	氧化还原指示剂	(106)
1	一般指示剂	(106)
2	自身指示剂	(109)
3	显色指示剂	(109)
§ 7.4	氧化还原滴定	(110)
1	滴定曲线	(110)
2	终点误差	(116)
3	氧化还原滴定前的预处理	(125)

4	氧化还原滴定结果计算	(128)
§ 7.5	高锰酸钾法	(132)
1	方法特点	(132)
2	高锰酸钾溶液的配制与标定	(133)
3	应用	(134)
§ 7.6	重铬酸钾法	(136)
1	方法特点	(136)
2	应用	(136)
§ 7.7	碘量法	(138)
1	方法特点	(138)
2	标准溶液的配制与标定	(140)
3	应用	(141)
§ 7.8	其他氧化还原滴定法	(145)
1	铈量法	(145)
2	溴酸钾法	(146)
	习题	(148)
第 8 章	称量分析法和沉淀滴定法	(154)
§ 8.1	称量分析法概述	(154)
1	称量分析的分类	(154)
2	称量分析的特点	(155)
3	称量分析对沉淀形式和称量形式的要求	(156)
§ 8.2	溶解度和溶度积	(157)
§ 8.3	条件溶度积	(160)
§ 8.4	影响沉淀溶解度的因素	(162)
1	同离子效应	(162)
2	盐效应	(164)
3	酸效应	(168)
4	络合效应	(176)

5	温度的影响	(181)
6	溶剂的影响	(182)
7	沉淀颗粒大小的影响	(183)
8	沉淀形态的影响	(184)
§ 8.5	沉淀的形成	(185)
1	成核作用	(185)
2	晶体成长	(189)
§ 8.6	影响沉淀纯度的因素	(192)
1	共沉淀	(192)
2	后沉淀	(196)
§ 8.7	沉淀条件	(197)
1	晶形沉淀的沉淀条件	(197)
2	无定形沉淀的沉淀条件	(198)
3	均匀沉淀法	(199)
§ 8.8	有机沉淀剂	(201)
1	有机沉淀剂的特点	(201)
2	有机沉淀剂的分类和应用	(202)
§ 8.9	称量分析结果计算	(204)
§ 8.10	沉淀滴定法	(207)
1	滴定曲线	(207)
2	确定终点的方法	(211)
3	终点误差	(219)
4	标准溶液的配制与标定	(224)
	习题	(224)
第9章	常用的分离方法	(230)
§ 9.1	沉淀分离法	(231)
1	无机沉淀剂分离法	(231)
2	有机沉淀剂分离法	(234)

3	均匀沉淀法	(235)
4	共沉淀分离法	(236)
§ 9.2	溶剂萃取分离法	(238)
1	萃取分离的基本原理	(238)
2	萃取分离的基本参数	(239)
3	萃取分离操作和应用	(242)
§ 9.3	离子交换分离法	(244)
1	离子交换树脂的分类	(244)
2	交联度和交换容量	(245)
3	离子交换分离操作	(246)
4	离子交换分离法的应用	(247)
§ 9.4	液相色谱分离法	(249)
1	纸上色谱法	(250)
2	其他液相色谱分离法	(251)
§ 9.5	蒸馏、挥发及升华分离法	(252)
1	有机物分离	(253)
2	无机物分离	(253)
3	升华分离法	(255)
§ 9.6	纸电泳分离法	(256)
1	电泳法概述	(256)
2	纸电泳法的原理和基本参数	(257)
3	纸电泳分离法的应用	(261)
习题		(266)
第 10 章	比色分析法和分光光度法	(269)
§ 10.1	概述	(269)
1	比色分析法及分光光度法的特点	(269)
2	物质颜色与光吸收	(270)
§ 10.2	光吸收定律	(271)

1	朗伯-比尔定律	(272)
2	摩尔吸光系数	(274)
3	吸光度的加和性	(276)
§ 10.3	比色和分光光度法及所用仪器	(276)
1	目视比色法	(276)
2	光电比色法	(278)
3	光电比色计	(280)
4	分光光度法及分光光度计	(284)
§ 10.4	显色反应及其影响因素	(286)
1	对显色反应的一般要求	(286)
2	显色剂应具备的条件	(286)
3	影响显色反应的因素	(287)
4	共存离子的干扰及消除方法	(289)
5	常用的显色剂	(291)
§ 10.5	偏离朗伯-比尔定律的原因及光度测量的误差	(294)
1	偏离朗伯-比尔定律的原因	(294)
2	光度测量的相对误差	(295)
§ 10.6	分光光度法的应用	(298)
1	示差分光光度法	(298)
2	多组分分析	(300)
3	指示剂 K_a 值的测定	(302)
4	络合物组成的测定	(304)
	习题	(307)
第 11 章	药物分析	(312)
§ 11.1	药物分类	(312)
1	无机药物	(312)
2	有机药物	(315)
§ 11.2	滴定法的应用	(323)

1 无机药物分析	(323)
2 有机药物分析	(323)
§ 11.3 光度法的应用	(332)
§ 11.4 电位法的应用	(334)
1 无机药物分析	(334)
2 有机药物分析	(334)
第 12 章 临床分析	(337)
§ 12.1 样品的采集与保存	(337)
§ 12.2 临床分析方法	(341)
参考文献	(344)
习题答案	(347)
附表 1 络合物的累积稳定常数	(351)
附表 2 标准电位	(362)
附表 3 一些电对的条件电位	(367)
附表 4 难溶化合物的溶度积	(375)
附表 5 指数加减法表	(379)

第 6 章 络合滴定法

络合滴定法(complexometry)是利用络合反应进行滴定分析的方法。络合滴定法约有 100 年的历史,但在早期能测定的只有少数物质。氨羧络合剂的问世使络合滴定法得到了迅速的发展,很快成为一种能直接测定大量金属的分析方法。

络合反应除用于滴定分析外,还用于光度分析、称量分析以及萃取分离和掩蔽干扰离子等,所以络合平衡理论是分析化学的重要内容。由于影响络合平衡的因素较多,为了定量讨论各种因素的影响,说明在一定条件下主反应的反应进度(extent of reaction),引入了副反应系数和条件常数,这种处理复杂平衡体系的科学方法具有普遍意义。

§ 6.1 络合物和氨羧络合剂

1. 络合物的分类

络合物由两种或多种可以单独存在的简单物质结合而成,含有配位键,具有一定稳定性,又称为配位化合物。络合物包括络离子(例如 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 FeF_6^{3-} 等)和含有络离子的化合物(例如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 等)。

从不同角度出發,可对络合物分类如下。

(1) 单基配体络合物和螯合物

金属离子与单基配位体(monodentate ligand)形成的络合物为单基配体络合物(simple coordination complex);金属离子与多基配位体(multidentate ligand)形成的络合物为螯合物(chelate)

compound)。

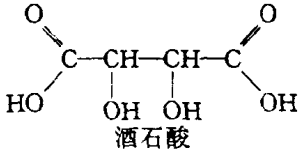
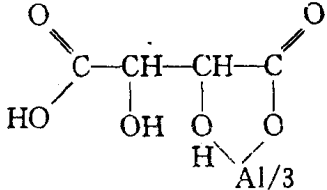
单基配位体即只含有一个配位原子的配位体,又称单齿配位体。表 6.1 列出了一些单基配位体和单基配体络合物。由于单基配位体与金属离子只有一个结合点,所以多数单基配体络合物的稳定性较差,而且络合反应是逐级进行的,一般逐级稳定常数比较接近,除 Ag^+ 与 CN^- 、 Hg^{2+} 与 Cl^- 等少数反应外,大多不能用于滴定分析,只能用于掩蔽干扰离子及防止金属离子水解等。

表 6.1 一些单基配位体和单基配体络合物

单基配位体	F^-	Cl^-	I^-	CN^-	NH_3	H_2O
简单配位络合物	AlF_6^{3-}	HgCl_4^{2-}	CdI_4^{2-}	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

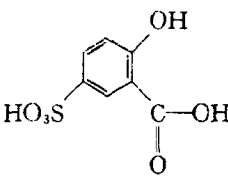
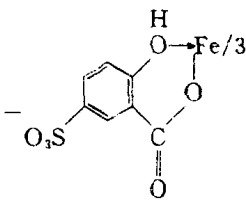
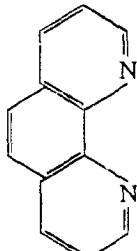
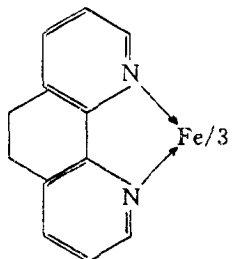
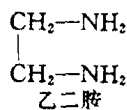
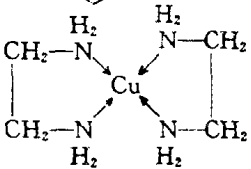
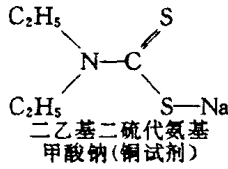
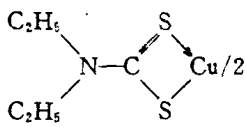
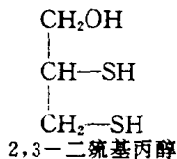
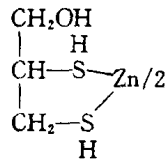
多基配位体为含有两个以上配位原子的配位体,又称多齿配位体。多基配位体与金属离子结合时,有多个结合点,犹如蟹螯〔1〕捕食,形成具有环状结构的络合物,因而称为螯合物,多基配位体也称为螯合剂。螯合物一般要比简单配位络合物稳定得多,这就使螯合反应的应用非常广泛。螯合物的稳定性与其中环的大小和环的数目有关,一般具有五员环和六员环者比较稳定,如果环的大小相同,那么环越多越稳定。一些螯合剂和螯合物列于表 6.2。

表 6.2 一些螯合剂和螯合物

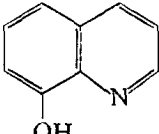
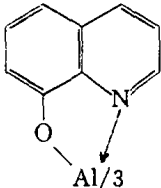
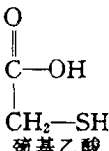
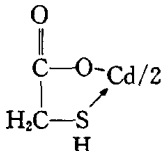
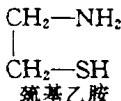
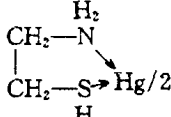
类型	螯合剂	螯合物
OO 型	 酒石酸	 $\text{Al}/3$

〔1〕 蟹两个似钳的大爪。

(续表)

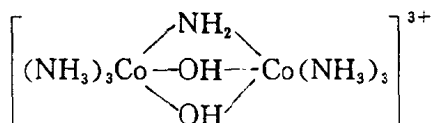
类型	螯合剂	螯合物
NN 型	 磺基水杨酸	
	 邻二氮菲	
	 乙二胺	
SS 型	 二乙基二硫代氨基 甲酸钠(铜试剂)	
	 2,3-二巯基丙醇	

(续表)

类型	螯合剂	螯合物
NO 型	 8-羟基喹啉	 Al/3
SO 型	 巯基乙酸	 Cd/2
SN 型	 巯基乙胺	 Hg/2

(2) 单核络合物和多核络合物

根据络合物中金属离子(也称为中心离子)的个数,络合物可分为单核络合和多核络合物。只有一个中心离子的络合物为单核络合物,这是普遍存在的络合物,在分析化学中所涉及的主要是单核络合物。例如,在表 6.1 和 6.2 中所列出的络合物都是单核络合物。含有两个以上中心离子的络合物为多核络合物。例如



为双核络合物。在本书中不讨论多核络合物。

(3) 二元络合物和多元络合物

根据络合物的组成,络合物又可分为二元络合物和多元络合物。一般的络合物只有两种组分,为二元络合物。在多元络合物中

主要是由三种组分组成的三元络合物。例如, TiO^{2+} 、 H_2O_2 和二甲酚橙(xylenol orange, 缩写为 XO)在酸性溶液中形成 1 : 1 : 1 络合物 $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{XO}$ 。

三元络合物的研究 and 应用是一个新领域。在萃取分离中发现同时使用两种萃取剂比分别单独使用效率高, 这被称为协同萃取; 再如在掩蔽干扰离子时, 同时使用两种掩蔽剂效果较好; 等等。这都是由于形成了三元络合物。近 10 多年来, 三元络合物在光度分析中得到了广泛的应用。

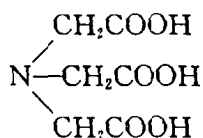
2. 氨羧络合剂

络合滴定法开始使用的络合剂为氰化物和硫氰化物, 可以测定的金属离子仅有 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等。直到氨羧络合剂问世后, 络合滴定法才由“萧条”走向“繁荣”。

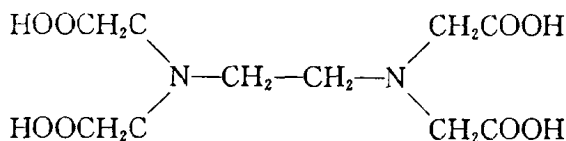
所谓氨羧络合剂(complexone)就是一类含有氨基和羧基的有

机络合剂, 其分子中含有氨氮(—N:)和羧氧(—C(=O)—O^-)两种配位能力很强的配位原子。已经研究过的氨羧络合剂很多, 较重要的有:

氨三乙酸(nitrilotriacetic acid, 缩写为 NTA), 结构式为:

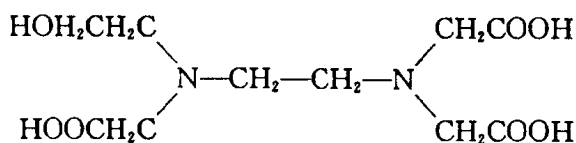


乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, 缩写为 EDTA), 结构式为:

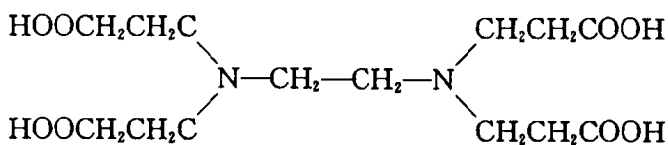


2-羟乙基二胺三乙酸(α -hydroxyethylene-diaminetriacetic

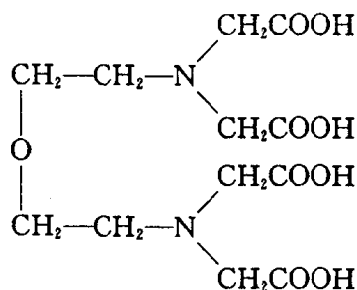
acid, 缩写为 HEDTA), 结构式为:



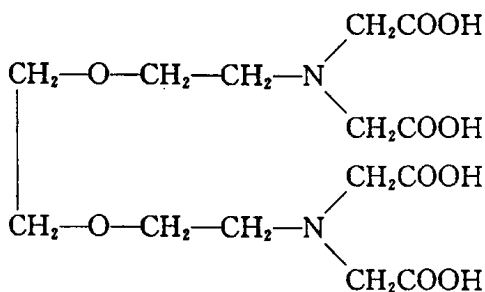
乙二胺四丙酸(ethylene diamine tetraproanic acid, 缩写为 EDTP), 结构式为:



乙醚二胺四乙酸(ethyletherdiamine tetraacetic acid, 缩写为 EEDTA), 结构式为:

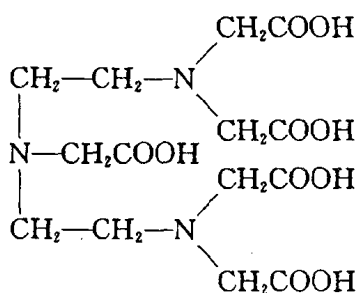


乙二醇二乙醚二胺四乙酸(ethyleneglycol-bis-(2-aminoethylether) tetraacetic acid, 缩写为 EGTA), 结构式为:

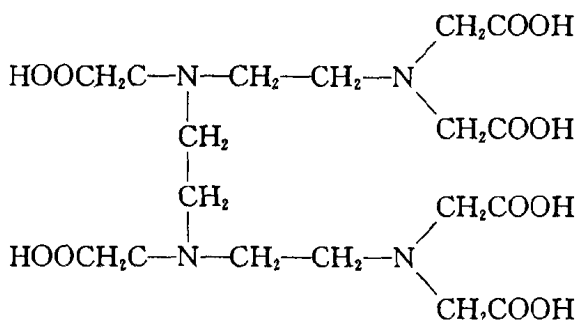


二乙基三胺五乙酸(diethyl-triamine pentaacetic acid, 缩写为

DTPA), 结构式为:



三乙四胺六乙酸 (triethylene tetraaminehexaacetic acid, 缩写为 TTHA), 结构式为:

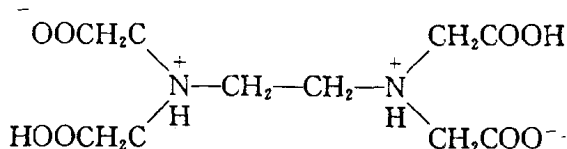


3. EDTA 及其络合物

在氨羧络合剂中最重要的是 EDTA。实际上, 一般所说的络合滴定就是用 EDTA 滴定。

(1) EDTA 的性质

EDTA 在水溶液中可以发生质子自递作用, 形成



如果酸度较高, 可以再结合两个质子成为六元酸, 可简单地表示为 H_6Y (省去电荷)。