

[美] I. M. 科尔索夫等著

定量化学分析

中 册

南京化工学院分析化学教研组译

高等教育出版社

定量化学分析

下册

[美] I. M. 科尔索夫等著
南京化工学院分析化学教研组译

高等教育出版社

本书系根据 I. M. 科尔索夫等著“定量化学分析”一书第四版译出。原书是国外有关分析化学教材中的一部经典著作。中译本分上、中、下三册出版。上册介绍有关理论基础；中册内容包括实践基础、重量分析、容量分析理论、容量测定；下册包括物理法、物理化学分析法和复杂物质的分析。

本书可作为高等院校分析化学课程的教学参考书，也可供有关科技人员参考。

本书由南京化工学院分析化学教研组翻译，经张恩隆同志主校，朱祖恒、王占文同志参加部分校阅。

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

FOURTH EDITION

I. M. Kolthoff E. B. Sandell

E. J. Meehan Stanley Bruckenstein

The Macmillan Company, London, 1969

定量化学分析

中 册

[美] I. M. 科尔索夫等著

南京化工学院分析化学教研组译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 17.875 字数 430,000

1987 年 4 月第 1 版 1987 年 4 月第 1 次印刷

印数 0,001—5,120

书号 13010·01108 定价 4.05 元

DV48/05
本书系根据 I. M. 科尔索夫等著“定量化学分析”一书第四版译出。原书是国外有关分析化学教材中的一部经典著作。中译本分上、中、下三册出版。上册介绍有关理论基础；中册内容包括实验基础，重量分析、容量分析理论，容量测定；下册包括物理法、物理化学分析法和复杂物质的分析。

本书可作为高等院校分析化学课程的教学参考书，也可供有关科技人员参考。

本书由南京化工学院分析化学教研组翻译，经张恩隆同志主校，朱祖恒、王占文同志参加部分校阅。

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

FOURTH EDITION

I. M. Kolthoff E. B. Sandell

E. J. Meehan Stanley Bruckenstein

The Macmillan Company, London, 1959

— 分析

下 册

科尔索夫等著

南京化工学院分析化学教研组译

科学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市顺义县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12.625 字数 302,000

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数 00,001—28,260

ISBN 7-04-001948-5/O·707

定价 6.25 元

目 录

第二篇 实践基础

*第十七章	试剂	599
*第十八章	仪器	624
*第十九章	天平、砝码和称量	656
*第二十章	定量分析的一般操作技术	712
*第二十一章	量器及其使用	753

第三篇 重量分析

第二十二章	重量分析: 绪论	783
第二十三章	水的测定	793
第二十四章	以氯化物形式测定氯	803
第二十五章	铁的测定	814
*第二十六章	铝的测定	825
第二十七章	以硫酸钡形式测定硫	834
第二十八章	钙的测定	853
第二十九章	镁的测定	871
第三十章	磷的测定	884
第三十一章	二氧化硅的测定	893
*第三十二章	钠与钾的测定	910

第四篇 容量分析理论

第三十三章	滴定分析概述	931
-------	--------	-----

第三十四章	酸碱滴定理论	945
第三十五章	沉淀分析理论	977
第三十六章	络合滴定理论	991
第三十七章	氧化还原滴定	1025
第三十八章	终点的确定及物理化学滴定方法	1047

第五篇 容量测定法

第三十九章	酸量滴定法与碱量滴定法	1055
第四十章	沉淀滴定 银量滴定法	1076
第四十一章	络合测定法	1085
*第四十二章	用于氧化还原滴定的试剂	1102
第四十三章	高锰酸盐法、铈(IV)盐法和重铬酸盐法	1116
第四十四章	碘量滴定法	1137
第四十五章	溴酸钾和次氯酸钙作为滴定剂	1161

目 录

第六篇 电分析化学理论

第四十六章	电分析法	1167
*第四十七章	滴汞电极与其他指示电极	1191
*第四十八章	电流-电位方程式	1211
*第四十九章	电流滴定法	1226
*第五十章	库仑分析与库仑滴定	1235
*第五十一章	电重量分析与电解分离	1249
*第五十二章	电位分析与电位滴定	1266
*第五十三章	电导分析与电导滴定	1283

第七篇 光学分析法的理论

第五十四章	光学分析法导论	1290
第五十五章	吸收分光光度法	1296
第五十六章	荧光与散射	1325
第五十七章	光谱化学分析和原子吸收分析	1339
第五十八章	旋光测定法, 折射法和显微法	1349

第八篇 其他物理方法

*第五十九章	其他物理方法	1358
--------	--------	------

第九篇 物理化学分析法: 应用部分

*第六十章	电化学分析法	1385
-------	--------	------

第六十一章 光学分析法的实验步骤	1409
第六十二章 气-液色谱法	1447

第十篇 复杂物质的分析

第六十三章 石灰石的分析	1472
*第六十四章 黄铜的分析	1487
*第六十五章 钢铁分析	1502

附 录

表 A-1 离子活度系数的平均值	1536
表 A-2 25°C 时分析上一些重要酸的热力学离解常数	1536
表 A-3 金属络合物的逐级生成常数	1538
表 A-4 聚胺络合物的生成常数	1540
表 A-5 与 EDTA 之类化合物生成的络合物的生成常数	1541
表 A-6 EDTA 之类化合物的 $\log \alpha$ 值	1 42
表 A-7 EDTA 络合物的条件稳定常数	1542
表 A-8 金属指示剂	1543
表 A-9 盐类的溶度积	1544
表 A-10 金属氢氧化物或氧化物的溶度积以及有关常数	1549
表 A-11 硫化物的溶度积	1553
表 A-12 标准还原电位	1554
表 A-13 某些克式量还原电位	1556
表 A-14 25°C 下无限稀释时的离子当量电导	1556
表 A-15 25°C 时 Clark 和 Lubs 缓冲溶液的 pH	1557
表 A-16 25°C 时碱性缓冲溶液的 pH、组成和离子强度	1559

表 A-17	水的密度	1561
表 A-18	浓酸和氨水的近似密度和摩尔浓度	1561
表 A-19	20°C 时酸和氨水的密度	1562
表 A-20	数量词冠表	1562

第二篇 实践基础

*第十七章 试 剂

固体试剂

定量分析一般只应使用纯度极高的化学药品。不纯的试剂会使分析结果完全无效。U. S. P. (符合美国药典标准)级的化学药品通常不如O. P. (化学纯)级的化学药品纯,而O. P. 级的又不如“分析纯”化学药品纯。这种“分析纯”的或称之为试剂级的化学药品都贴有一张标签,上面写明药品中所存在的各种主要杂质的百分率。一般说来,定量分析只能使用试剂级化学药品^[1]。分析试剂应该符合美国化学会分析试剂委员会^[2]的规格。可是,不要輕易接受瓶上的分析说明书,把它指出的就当作所存在的杂质的真实含量:

1. 由于使用了错误的方法或别的原因,制造厂的分析并不总是正确的。往往只指出最高限。

2. 某些杂质可能根本没有检验。

3. 在包装化学药品时,灰尘、软木塞屑和纸之类的异物都可能掺入其中。

4. 从制造厂那里收到试剂后,如瓶子已被打开过,则试剂有可能已被污染。

如果对试剂的纯度有任何怀疑,就要用标准方法来检验试剂中会使测定产生误差的某些杂质^[3]。完全纯的试剂是没有的,然而,在个别情况下试剂中存在的杂质的种类和数量会少到不影响

分析的结果。如果所得的很纯试剂用起来还嫌纯度不够,那就必须采用适当的方法加以提纯;有时与测定同时做一个空白试验(见第 576 页),以校正其结果。

固体的提纯

从溶液中再结晶^[4] 提纯可溶固体的最普通的方法是从适当的溶剂(通常为水)中进行再结晶。设物质 A 中含有少量可溶杂质 B, 将 A 溶解于适量的

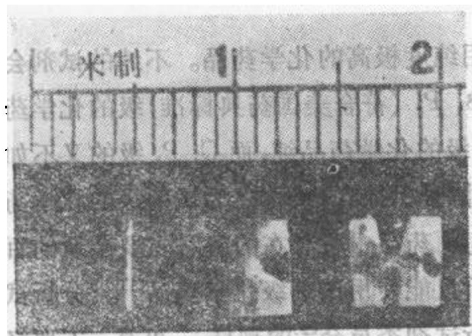


图 17-1 少量的锰对氯化钠中形成液体包藏物的影响。从分别含有 0.00、0.02 和 0.4 ppm Mn(II) 的溶液中长大的晶体; 溶液在 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 蒸发并带机械搅拌。引自 C. Surasiti 和 E. B. Sandell,

Nature **203**, 60(1964)。

热水中使成饱和溶液, 并任其冷却, 则析出的晶体 A 中所含的 B 的量通常将比原来少得多, 因为物质 A 的冷饱和溶液, 对 B 来说一般不会是饱和的, 因此, 物质 B 仍留在溶液中。这种再结晶盐即使洗涤得很仔细, 也不会完全没有杂质, 因为从溶液中分离出来的晶体, 往往含有以空泡形式包藏着的母液(第 261 页), 包藏母液的量常达百分之零点儿。注意下列事实是有意义的: 水溶性晶体中液体包藏物的数目不仅取决于结晶速率, 而且也取决于溶液中存在的少量异物。浓度很低的锰会导致在氯化钠中形成许多液体包藏物(图 17-1)。反之, 从含有 250 ppm Ni^{++} 的水溶液中结晶出磷酸二氢铵, 却连微量的包藏物都没有, 只受到镍的很轻微污染。

只要不形成混晶, 进行第二次再结晶就可以得到实际上无 B 的 A(见第 603 页)。

用再结晶法提纯固体时,粗略称取一定重量的物质,溶于适量的水中,使之在沸点时成为饱和或近乎饱和的溶液。过滤此热溶液以除去或多或少存在的不溶物。将滤纸置于断管(broken-off stem)漏斗中(防止在漏斗里结晶),可用以过滤,但用带有烧结玻璃板的布氏漏斗(第 645 页)更为适合。如液体容积较小,则可用一粗号烧结玻璃过滤坩埚。然后将滤液搅拌冷却。对易溶物质来说,最好在冰中冷却以得到高产率。最后把固体收集在一带有烧结玻璃板的布氏漏斗中(滤纸往往是有害的,因为很可能引进纤维素的纤维),把母液尽可能地抽吸掉^[5]。用玻塞的平面或其他类似之物在漏斗中挤压固体,有助于除去液体。为了除去附着的溶液,可用少量冷水洗涤晶体,在每次加水洗后即进行吸滤。若经一次再结晶已足够纯净,则根据物质性质在室温或高于室温下将再结晶盐进行干燥。这样干燥过的固体,若不经高温加热,会含有包藏(液泡)水。把晶体置于玛瑙研钵中磨成很细的粉末,并再次加热,即可除去这种水。只有当再结晶固体用作为基准物质(第 612 页)时完全脱水才有必要。这样获得的纯干燥盐

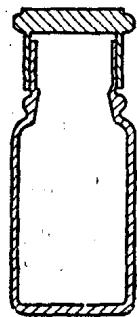


图 17-2

应保存在一玻塞瓶中,以免受大气的污染(灰尘、酸和氨的烟雾等等)。不用通常使用的瓶口内部磨砂的瓶子,而用瓶口外部磨砂的瓶子(图 17-2),这种瓶子最适合于保存基准物质,特别宜于保存那些在低湿度空气中可能失水的水合物。在磨口玻璃表面上薄薄地涂一层凡士林,就可以密封玻璃瓶,而没有被密封介质污染固体的危险,而且由于瓶塞和瓶子磨口相互摩擦所生成的玻璃粉末也不会落入瓶内沾污固体。

把水合盐放在低湿度的大气中风化(譬如放在硫酸干燥器内),就能除去其中的液泡水。晶体会变成很细的粉末,外来水与

水合水两者都会失去。如果需要水合物,则可将此物质暴露在适当湿度(第 253 页)的大气中就会再次水合。

表 17-1 列出再结晶的氯化钠在不同温度下连续加热后保留的水量,这表明水能多么强地保留在盐中。

表 17-1 氯化钠在不同温度下连续加热后的含水量^a

温度, °C	加热时间, 小时	水, %
180~250	4	0.19
180~250	12	0.14
295~300	12	0.09
295~300	12	0.07
380	12	0.00

^a 取自 S. P. L. Sørensen, *Z. Anal. Chem.* **44**, 149(1905)。

如果待提纯的物质在热水中比在冷水中只能稍微多溶一点, 则用普通的结晶方法是不切实际的。于是必须采用等温结晶法, 该法是在恒温下由饱和溶液蒸发溶剂。例如, 借煮沸饱和溶液, 随着溶剂的蒸发, 固体物将逐渐沉积。然而, 用高温蒸发溶剂通常是不适合的, 因为盛装的容器如是玻璃制品或瓷制品, 就很可能受到化学侵蚀, 因而结晶出来的物质会被污染。进行等温结晶, 最好是在室温下置真空干燥器内在减压下蒸发溶液。

再结晶方法并不总能使再结晶物质得到精制, 这是必须时刻记住的事实。A 和 B 形成混晶(第 317 页)时, 再结晶不可能从 A 中分离出 B 来。在这种情况下, 或多或少的 B 与 A 一道分离出来, 其精确的数量取决于在原晶体中 B 的百分数、结晶速度、过滤前晶体与母液接触的时间, 以及 B 在 A 与溶液之间的分配系数; 甚至会发生 B 富集在再结晶物质中的现象。图 17-3 中的曲线表示再结晶时 A、B 混晶的情况, 它代表从六水合硫酸亚铁铵与六水合硫酸锌铵的混晶溶液中分离出来的晶体组成。纵坐标给出的是

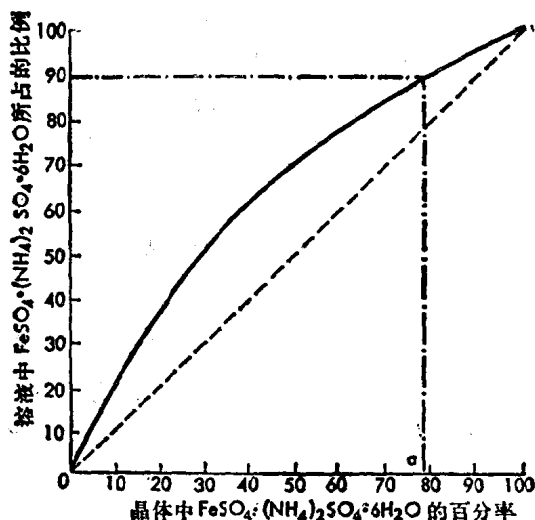


图 17-3 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系。引自
T. V. Barker, *The Study of Crystals*, p. 124。

溶液的组成(范围从 100% $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 到 100% $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。从任何组成的溶液中分离出来的最初的晶体的组成,可从曲线上读出。例如将含有 90% 亚铁盐的这两种硫酸盐的混晶溶解于热水中,且让溶液冷却,则分离出来的最初的晶体的组成可由下述方法求得:从 Y 轴上相当于溶液中 90% 的铁盐的一点,画一条水平线与曲线相交(曲线表示溶液中同晶型盐—同晶型晶体的体系中的平衡条件),从那里向下到 X 轴的 a 点。a 点就表示分离出来的最初的晶体的组成,相当于 78% 或 79% $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —21% $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。可见,分离出来的晶体富含锌盐,并且不管在原晶体中铁盐与锌盐的比例如何总是如此。用再结晶法绝不可能使 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 排除同晶型的锌盐,锌盐反而会富集在再结晶物质中。 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (莫尔盐)已被推荐为氧化测定法(第四

十三章)中的基准物质。显然,如果有锌和性质类似锌的其他金属存在,再结晶法是不可能制备出纯莫尔盐的;常情确如是。然而,仔细观察图 17-3 将会看到,通过足够次数的再结晶,硫酸锌铵是能不含相应的亚铁盐的。要是锌盐和铁盐不是同晶型的话,含有少量亚铁盐的硫酸锌铵经一次再结晶本来就能除去几乎所有的铁。既然它们是同晶型的,所以一次再结晶只能得到部分分离的结果。分离的精确程度取决于表示平衡情况的曲线偏离斜线(图 17-3 中的虚线)多远,这根斜线表示分离的晶体的组成与母液的组成相同。这根平衡曲线稍为偏离直线时,要分离两种组分是困难的,于是必须进行多次再结晶,这种方法(分步结晶)对分析是不适用的。

图 17-4 是 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 体系图。从含有少量硫酸钴的硫酸亚铁着手,通过足够次数的再结晶可以得到硫酸亚铁的纯晶体。但若从含有少量硫酸亚铁的硫酸钴着手,再结晶的硫酸钴就会含有愈来愈多的铁。因此,就必需蒸发母液,以便得到比原来含更少铁的硫酸钴晶体,并多次重复这个操作——精制普通试剂是不会应用这种方法的。在这样的情况下,就要应用另一

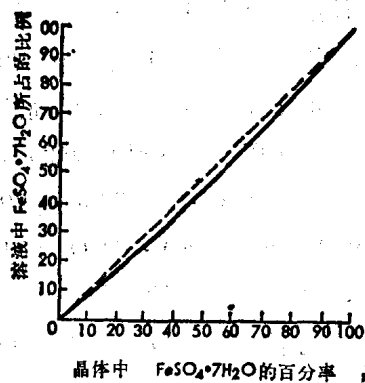


图 17-4 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 体系。

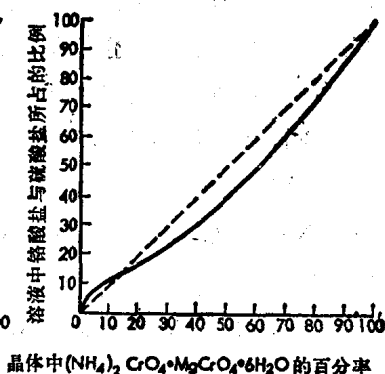


图 17-5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -
 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MgCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系。

种分离方法,而不是用再结晶的方法(见第 611 页)。

二元同晶型混合物平衡曲线的第三种形式示于图 17-5。它表示硫酸铵-铬酸铵体系。

从上述可清楚看到,如果杂质与待提纯的物质形成混晶,则用简单的再结晶法是难于甚至是不可能获得纯物质的。所以,在选择再结晶法作为提纯方法之前,如可能的话,应当查阅文献以确定待除去的杂质是否与待提纯物质形成同晶型混合物。

即使杂质 B 不与 A 同晶型,也可能会发生在再结晶时 B 富集于 A 中的情况。这种现象称为形成反常混晶。氯化钾-氯化铅体系可以举作形成反常混晶的例子。含有少量氯化铅的氯化钾当其再结晶时铅将逐渐变多^[6]。另一例子是氯化铵和氯化铁,虽然这两种盐是不同晶型的,但是从含氯化铁的溶液中再结晶的氯化铵总是含有铁。已知还有其他许多的形成反常混晶的事例。

虽然,再结晶通常是提纯易溶固体的最好方法,但显然它并不总是可靠的。仅仅因为一种物质已通过几次再结晶就下结论说它是纯净的,这是不行的。在所有情况下,提纯过的物质应该用灵敏的定性反应对可能存在的杂质进行检验。

改变溶剂来进行沉淀 把固体在热水中制备成饱和溶液,再以冷却使其结晶出来,这种提纯固体的方式有时不是有利的,甚至是不可能的。物质受热可能分解或进行某些别的变化,它的溶解度随温度的变动可能很小,或者它极易溶于水,以致不能充分地结晶。在此情况下,如在物质的浓溶液中加入一种与水互溶的液体(该物质在这种液体中的溶解度小得多),物质就能够结晶或沉淀出来。最常用的是酒精,大多数无机固体难溶于其中。在室温以上加热时能部分分解为碳酸盐的碳酸氢钾,如加入酒精于该盐的饱和溶液中,便很容易被提纯。酒精或别的溶剂的加入量,在任何情况下都绝不能大到使杂质也被沉淀。溶解度之温度系数很低的

氯化钠，在其饱和溶液中加入盐酸或通入氯化氢气体时便能沉淀出来(同离子效应)。

当使用这种方法时，必须时刻考虑到所包含的溶剂的可能影响。

熔融结晶 用凝固液体来分步结晶往往是提纯物质的一种有效方法。假定杂质 B 与主要纯组分连续形成一系列的固溶体(混晶)。如 B 降低 A 的熔点，图 17-6 表示该体系的液相-固相曲线。当组成为 L 的液体冷却时，在温度 F 时开始凝固，而最初析出的固体具有组成 S。继续凝固，固体的组成沿下面的一条曲线依箭头所示的方向变化，而固体中含 B 越来越多。显然，析出的第一批晶体含有的 B 少于与之平衡的液体所含的 B。在任何一点都得不到纯的 A。

假如分配系数 $D_B(=[B]_{\text{固体}}/[B]_{\text{液体}})$ 在整个凝固过程中为常数，假如液体混合得匀，假如固体中的扩散可略而不计，则固体中

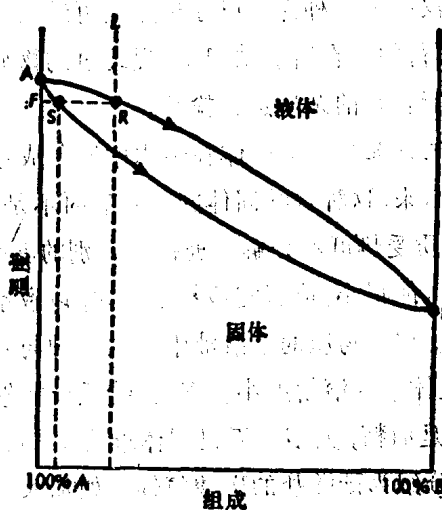


图 17-6 在固溶体 A-B 体系中的液相-固相曲线。其中次要组分 B 降低主要组分 A 的凝固点。分离出的固体含有的 B 比与之平衡的液体中少。