

电位滴定

——理論与实际的論著——

(美国) I. M. 柯尔蜀夫 N. H. 富尔曼著

葆 兴 译

中国工业出版社

54.0-
395

电 位 滴 定

——理論与实际的論著——

I. M. 柯尔蜀夫 著
(美国) N. H. 富尔曼

葆 兴 譯
区 祖 鑑 校

中 国 理 工 出 版 社

电位滴定法是一种近代的快速分析方法，本书对这一方法的基本理论、操作技术及实际应用方面，均做了较详细的介绍，书末附有电位滴定人员经常需要查考的资料。本书可供化学分析人员参考，也可供高等学校有关专业的教师和学生参考。

POTENTIOMETRIC TITRATIONS
A THEORETICAL AND PRACTICAL TREATISE
SECOND EDITION
I. M. KOLTHOFF
AND
N. H. FURMAN
1949

* * *

电 位 滴 定
(理论与实际 的 论 著)
葆 兴 译
区 祖 鑑 校

地质部地质书刊编辑部编辑 (北京西四单布大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京修业胡同路10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $12^{7/8}$ ·字数298,000
1962年7月北京第一版·1962年7月北京第一次印刷
印数0001—9050·定价(10-6)2.00元

统一书号: 15165·1501(地质-154)

第二版序言

自本書“电位滴定”第一版出版以來，出現了很多關於應用這種特殊容量分析法的文章。從所有做過的工作可以知道，电位滴定常被用於工廠實驗室的例行分析中；它不再只是理論性或學術性的研究題目，而且已經在實用實驗室中找到了出路。在最近幾年中發表了大量有關电位滴定技術及其在特殊反應中應用的論文。因此本書的新版必須作很大的擴充；有的部分必須重寫，有的部分必須擴充。為了節約篇幅，理論部分已經縮減。第一版的前三章（沉淀及中和反應的原理，氧化及還原反應及其平衡常數）已經刪去。作者這樣做的理由是因為在“容量分析”卷 I（I.M. 柯爾蜀夫原著，經 N.H. 富爾曼譯成英文，由 John Wiley 公司出版，1928 年）的前三章中，已經包括了與此基本相同的材料。讀者可自行參考該書。电位滴定的基本理論，有許多方面都與一般滴定的理論相同，因此將那些相關聯的理論原理集中在容量分析概論中顯然是有益處的。

在本書中已用新寫的一章緒論來代替原來的前三章，當中討論了電極电位及电位滴定的原理。這章概論已經是尽可能的簡縮；鑑於电位滴定的實用意義，作者覺得對於離子活度系數的討論是不必要的，雖然這個題目對於準確測量離子活度是極其重要的。

在第二部分中對最近新加入的电位滴定技術加以廣泛的討論。在最近幾年中發表的許多文章擴充了已有的方法或提出了新試劑。關於後者，特別應該提出的是氯化亞鉻用做還原劑以及硫酸銻用做氧化劑。現有的各種电位分析方法都已在第三部分中詳加闡述。最後在本書的第四部分中作者盡最大努力收羅有關电位滴定實際應用方面的全部文獻。

“电位法”既已成為非常實際而又具理論性的研究對象，作者希望所有高等教育部門都能在這一方面增設一門簡易課程，俾便所有學生都能熟習它，從而使他們在以後工作中更為方便。

06008

目 次

第一部分 基本原理

第一章 緒 論	7
1. 电极电位	7
2. 电位滴定及一般滴定的原理	11
第二章 离子化合反应中离子浓度的变化与电极电位的关系	14
1. 沉淀反应中在当量点时的电位。当量点电位（当量电位）	14
2. 沉淀反应中离子浓度或离子指数的变化及电极电位的变化	15
3. 滴定误差的数学公式。滴定误差的校正计算	23
4. 当有两种都能与试剂生成不溶沉淀的离子共存时， 对其中一种离子的滴定	28
5. 中和	32
6. 对能形成络合物的离子的滴定	42
第三章 在氧化还原反应中氧化剂：还原剂比率的变化与 电极电位的关系	48
1. 氧化还原反应中的当量电位	48
2. 在对氧化剂或还原剂滴定的过程中电极电位的 变化。氧化还原曲线	50
3. 各种氧化剂的混合物或还原剂的混合物的滴定	56
4. $\frac{\Delta E}{\Delta \phi}$ 变化的数学公式	57
第四章 电位滴定的一般条件	64
1. 适用于所有滴定的一般条件	64
2. 电位滴定的特殊条件	65
3. 局部反应中的不可逆性	67

第二部分 电位滴定的技术

第五章 經典电位法	72
1. 电位法概述	72
2. 电位测量用的普通设备	74

3. 电位计体系	83
4. 电位滴定操作中一般应注意的事项	88
第六章 电位滴定终点的检出	92
1. 一般方法及精密的方法	92
2. 平克荷夫—特勒威尔法及其改良法	94
3. 杜陶艾特体系, 极化指示电极	100
4. 极化双金属电极体系	100
5. 差示滴定法	107
6. 死停终点	116
7. 卡万纳法	118
8. 連續法	124

第三部分 实际应用

第七章 沉淀反应及络合物形成反应, 用金属或非金属电极	137
1. 银电极	137
2. 汞电极	163
3. 铜电极	175
4. 碘电极	176
5. 铂电极	183
第八章 中和反应	184
1. 氢电极	184
2. 氧电极及空气电极	197
3. 较高价氧化物电极	204
4. 醌氢醌电极	206
5. 亚碘酰苯电极	213
6. 金属电极	214
7. 各种金属电极. 鎢电极	223
8. 玻璃电极	225
第九章 氧化还原反应, 用高锰酸盐氧化	230
第十章 用重铬酸盐氧化	248
第十一章 用硫酸铈氧化	253
第十二章 用碘酸钾氧化	268

第十三章	用溴酸鉀氧化	270
第十四章	用其他氧化剂滴定	275
第十五章	鉄氰化物—亚鉄氰化物电极的应用	284
第十六章	用硫酸亚鉄还原	299
第十七章	用碘化物还原	305
第十八章	用三氧化二砷还原	308
第十九章	用亚鉄盐还原	314
第二十章	用氯化亚鉻或硫酸亚鉻还原	337
第二十一章	用氯化亚錫还原	350
第二十二章	其它方法	355
1.	以硫酸肼作为試剂	355
2.	应用硝酸亚汞于錳的測定	356
3.	用硫代硫酸鈉还原	357
4.	用亚硫酸鈉还原	358
5.	用过氧化氢还原	358
6.	以硫酸亚鈷作为試剂	359
7.	用亚硝酸鈉滴定	359
8.	用氟化鈉滴定鋁及鎂	361
参考文献		362

第四部分

附表:

I、甘汞电极的标准值	397
II、标准电位	397
III、在不同溫度下水的离子积常数	401
IV、一些酸及碱的离解常数	401
V、一些盐类的溶度积	404
VI、一些絡合物的常数	407
VII、原子量表	408
VIII、对数表	410

54.07
395

电 位 滴 定

——理論与实际的論著——

(美国) I. M. 柯尔蜀夫 著
N. H. 富尔曼

葆 兴 譯
区 祖 鑑 校

中 国 工 业 出 版 社

电位滴定法是一种近代的快速分析方法，本书对这一方法的基本理论、操作技术及实际应用方面，均做了较详细的介绍，书末附有电位滴定人员经常需要查考的资料。本书可供化学分析人员参考，也可供高等学校有关专业的教师和学生参考。

POTENTIOMETRIC TITRATIONS
A THEORETICAL AND PRACTICAL TREATISE
SECOND EDITION
I. M. KOLTHOFF
AND
N. H. FURMAN
1949

* * *

电 位 滴 定
(理论与实际 的 论 著)
葆 兴 译
区 祖 鑑 校

地质部地质书刊编辑部编辑 (北京西四单布大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京修业胡同10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $12^{7/8}$ ·字数298,000
1962年7月北京第一版·1962年7月北京第一次印刷
印数0001—9050·定价(10-6)2.00元

统一书号: 15165·1501(地质-154)

第二版序言

自本書“电位滴定”第一版出版以來，出現了很多關於應用這種特殊容量分析法的文章。從所有做過的工作可以知道，电位滴定常被用於工廠實驗室的例行分析中；它不再只是理論性或學術性的研究題目，而且已經在實用實驗室中找到了出路。在最近幾年中發表了大量有關电位滴定技術及其在特殊反應中應用的論文。因此本書的新版必須作很大的擴充；有的部分必須重寫，有的部分必須擴充。為了節約篇幅，理論部分已經縮減。第一版的前三章（沉淀及中和反應的原理，氧化及還原反應及其平衡常數）已經刪去。作者這樣做的理由是因為在“容量分析”卷 I（I.M. 柯爾蜀夫原著，經 N.H. 富爾曼譯成英文，由 John Wiley 公司出版，1928 年）的前三章中，已經包括了與此基本相同的材料。讀者可自行參考該書。电位滴定的基本理論，有許多方面都與一般滴定的理論相同，因此將那些相關聯的理論原理集中在容量分析概論中顯然是有益處的。

在本書中已用新寫的一章緒論來代替原來的前三章，當中討論了電極电位及电位滴定的原理。這章概論已經是尽可能的簡縮；鑑於电位滴定的實用意義，作者覺得對於離子活度系數的討論是不必要的，雖然這個題目對於準確測量離子活度是極其重要的。

在第二部分中對最近新加入的电位滴定技術加以廣泛的討論。在最近幾年中發表的許多文章擴充了已有的方法或提出了新試劑。關於後者，特別應該提出的是氯化亞鉻用做還原劑以及硫酸銻用做氧化劑。現有的各種电位分析方法都已在第三部分中詳加闡述。最後在本書的第四部分中作者盡最大努力收羅有關电位滴定實際應用方面的全部文獻。

“电位法”既已成為非常實際而又具理論性的研究對象，作者希望所有高等教育部門都能在這一方面增設一門簡易課程，俾便所有學生都能熟習它，從而使他們在以後工作中更為方便。

06008

目 次

第一部分 基本原理

第一章 緒 論	7
1. 电极电位	7
2. 电位滴定及一般滴定的原理	11
第二章 离子化合反应中离子浓度的变化与电极电位的关系	14
1. 沉淀反应中在当量点时的电位。当量点电位（当量电位）	14
2. 沉淀反应中离子浓度或离子指数的变化及电极电位的变化	15
3. 滴定误差的数学公式。滴定误差的校正计算	23
4. 当有两种都能与试剂生成不溶沉淀的离子共存时， 对其中一种离子的滴定	28
5. 中和	32
6. 对能形成络合物的离子的滴定	42
第三章 在氧化还原反应中氧化剂：还原剂比率的变化与 电极电位的关系	48
1. 氧化还原反应中的当量电位	48
2. 在对氧化剂或还原剂滴定的过程中电极电位的 变化。氧化还原曲线	50
3. 各种氧化剂的混合物或还原剂的混合物的滴定	56
4. $\frac{\Delta E}{\Delta \phi}$ 变化的数学公式	57
第四章 电位滴定的一般条件	64
1. 适用于所有滴定的一般条件	64
2. 电位滴定的特殊条件	65
3. 局部反应中的不可逆性	67

第二部分 电位滴定的技术

第五章 經典电位法	72
1. 电位法概述	72
2. 电位测量用的普通设备	74

3. 电位计体系	83
4. 电位滴定操作中一般应注意的事项	88
第六章 电位滴定终点的检出	92
1. 一般方法及精密的方法	92
2. 平克荷夫—特勒威尔法及其改良法	94
3. 杜陶艾特体系, 极化指示电极	100
4. 极化双金属电极体系	100
5. 差示滴定法	107
6. 死停终点	116
7. 卡万纳法	118
8. 連續法	124

第三部分 实际应用

第七章 沉淀反应及络合物形成反应, 用金属或非金属电极	137
1. 银电极	137
2. 汞电极	163
3. 铜电极	175
4. 碘电极	176
5. 铂电极	183
第八章 中和反应	184
1. 氢电极	184
2. 氧电极及空气电极	197
3. 较高价氧化物电极	204
4. 醌氢醌电极	206
5. 亚碘酰苯电极	213
6. 金属电极	214
7. 各种金属电极. 鎢电极	223
8. 玻璃电极	225
第九章 氧化还原反应, 用高锰酸盐氧化	230
第十章 用重铬酸盐氧化	248
第十一章 用硫酸铈氧化	253
第十二章 用碘酸钾氧化	268

第十三章	用溴酸鉀氧化	270
第十四章	用其他氧化剂滴定	275
第十五章	鉄氰化物—亚鉄氰化物电极的应用	284
第十六章	用硫酸亚鉄还原	299
第十七章	用碘化物还原	305
第十八章	用三氧化二砷还原	308
第十九章	用亚鉄盐还原	314
第二十章	用氯化亚鉻或硫酸亚鉻还原	337
第二十一章	用氯化亚錫还原	350
第二十二章	其它方法	355
1.	以硫酸肼作为試剂	355
2.	应用硝酸亚汞于錳的測定	356
3.	用硫代硫酸鈉还原	357
4.	用亚硫酸鈉还原	358
5.	用过氧化氢还原	358
6.	以硫酸亚鈷作为試剂	359
7.	用亚硝酸鈉滴定	359
8.	用氟化鈉滴定鋁及鎂	361
参考文献		362

第四部分

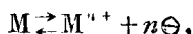
附表:

I、甘汞电极的标准值	397
II、标准电位	397
III、在不同溫度下水的离子积常数	401
IV、一些酸及碱的离解常数	401
V、一些盐类的溶度积	404
VI、一些絡合物的常数	407
VII、原子量表	408
VIII、对数表	410

第一部分 基本原理

第一章 緒 論

1. 电极电位 如果发生在一金屬电极上的反应用下式表示:



式中 $n\ominus$ 为参与反应的电子数, 那么根据能斯特 (Nernst) 方程式, 金屬电极与含有从該电极上出来的离子的溶液之間 的电位差 E , 就可以用下列方程式来表示:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}, \quad (1) \textcircled{1}$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, n 为参与反应的电子数, F 为 1 克当量离子的电荷 (1 法拉第 = 96540 库伦); \ln 为自然对数。 P 为任一已知电极的常数, 通常称之为电溶压, 而 p 则为在电极反应中活动的离子的渗透压。 p 与离子浓度成正比, 或更确切地說是与离子活度成正比; 因此我們可写为:

$$p = c_i K,$$

或更正确地写为 $p = \gamma c_i K'$,

式中 c_i 表示离子浓度, γ 为活度系数, γc_i 表示离子的活度 a 。

我們可以进一步在式 (1) 中代入 R 及 F 的已知值, 并将自然对数改为以 10 为底的对数, 于是可得:

$$E = -\frac{0.0001983 T}{n} \log \frac{P}{c_i K},$$

① 我們使用和原 Nernst 方程式相反的符号

$$\begin{aligned}
 \text{或} \quad E &= - \frac{0.0591 + 0.0002(t-25)}{n} \log \frac{P'}{c_I} \\
 &= \varepsilon_0 + \frac{0.0591 + 0.0002(t-25)}{n} \log c_I \\
 &= \varepsilon_0 - \frac{0.0591 + 0.0002(t-25)}{n} p_I. \quad (2)
 \end{aligned}$$

式中 p_I 表示离子指数，也就是离子浓度的负对数， t 代表摄氏温度。

以上形式的方程式并不是十分正确的，因为应该以离子活度而不是以其浓度来写出：

$$\begin{aligned}
 E &= \varepsilon_0 + \frac{0.0591 + 0.0002(t-25)}{n} \log \gamma c_I \\
 &= \varepsilon_0 - \frac{0.0591 + 0.0002(t-25)}{n} p_{a_I}.
 \end{aligned}$$

式中 p_{a_I} 表示离子活度的负对数。在本书中为了简便起见，将都以浓度来代替活度，因为这个差别在电位滴定中一般都是非常小的，此外用浓度来代替活度，可以避免在对离子强度很大而其中各别离子的活度系数又不确知的溶液进行工作时的复杂性。虽然如此，仍应经常记住，所有的情况下电位差都是由参与电极反应的各份的活度来决定，而不是取决于各组份的浓度。这个通则适用于所有种类的电极电位。

研究一下方程式 (2)，我们就可以看出，在电极的电位与溶液中相应离子的浓度间存在着一种简单的关系。

假若我们希望知道在一溶液中银离子的浓度（或更正确地說银离子的活度）可以将一个银电极浸入溶液中，并测出该金属与其溶液间的电位差。在理論上說这个步骤是正确的；但实际上却不可能用任何简单的方法来测得单电位，或者测出具有任何准确程度的单电位。

可以将待测的半电池与另一半电池相结合，然后测量所组成的电池的电动势 (E.M.F.)。下例中我们以一银电极浸入已知银

离子浓度的溶液中作为已知半电池。这样的电池的电动势等于两个银电极与其相应溶液间的单电位之差。在盐桥(使二个半电池达成电接触之物。参看图1)与二溶液的接界处产生液体接界电位;通常这些电位的数值是很小的而且在滴定中也没有什么变化,所以在电位滴定工作中可以忽略不计。因此可得此电池的电动势(E.M.F.):

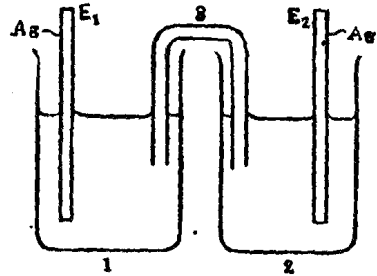


图1. 浓差电池

$$\begin{aligned}
 E.M.F. &= E_1 - E_2 = \epsilon_0 + \frac{0.0591}{1} \log[Ag_1^+] - \epsilon_0 \\
 &\quad - \frac{0.0591}{1} \log[Ag_2^+] \\
 &= 0.0591 \log \frac{[Ag_1^+]}{[Ag_2^+]} = 0.0591 (p_{Ag_2} - p_{Ag_1}) (25^\circ) \quad (3)
 \end{aligned}$$

(或更好是 $E.M.F. = 0.0591 \log \frac{a_{Ag_1}}{a_{Ag_2}}$, 在 25°)。

因此我們可以看出: 这种电池的电动仅仅由两个半电池中离子浓度(离子活度)比的对数来决定; 此种电池因而称为浓差电池。

当参比半电池中银离子浓度等于1时, 其对数为零, (3)式可简化为:

$$E.M.F. = 0.0591 p_{Ag_2}$$

因此, 假使我們欲测一离子的浓度(活度), 而未知溶液的电动势 π 是靠与一个其电极浸在离子浓度(活度)为1的溶液中的半电池相比较而测得, 其公式如下:

$$p_I = \frac{\pi}{0.0591} (25^\circ).$$

这种决定电位的离子活度为1的半电池, 称为该特定金属的标准电极。

由于种种理由，这样的标准电极不能当做参比电极应用于实际工作中。我們常用一些恒压半电池来代替它（一般用的是各型甘汞电极，参看79頁）其电位在恒温下可以长时期保持不变。

假設这一标准半电池与一特殊电池的标准电极相比较，其电动势为 π_0 ，再假設这个恒压半电池与一未知半电池相比较其电动势为 π ，那就可以得出下式：

$$p_{\text{I}} = \frac{\pi - \pi_0}{0.0591} (25^\circ; n=1)$$

或一般写作
$$p_{\text{I}} = \frac{n(\pi - \pi_0)}{0.0591} \quad (4)$$

应当指出国际公認的标准电位，通常是指标准氢电极；即氢气压力为760毫米及溶液中氢离子活度等于1的氢电极。按照习惯这种标准氢电极被当作零电极。

假使一种金属能与某种特定阴离子形成微溶解的盐，則此金属的电极常可用来测量这阴离子的离子活度。例如銀电极可以用于测定卤离子的浓度。将相应的銀盐加入卤化物溶液中，然后銀电极的电位即可以与某种恒压半电池相比较而测得。如果将一种氯化物溶液以氯化銀饱和，

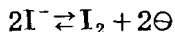
$$[\text{Ag}^+] = \frac{S_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}$$

式中 S_{AgCl} 为氯化銀的溶度积。

則此銀电极的电位为：

$$E = \varepsilon_0 + 0.0591 \log[\text{Ag}^+] = \varepsilon_0' - 0.0591 \log[\text{Cl}^-]$$

因此这个电极的作用正象一个氯离子电极。在某些情况下，假使电极反应是可逆的，則阴离子浓度可以用一相应的非金属电极来测得。鉑电极在含有碘及碘化物的溶液中之作用恰如一碘化物电极：



$$E = \varepsilon_0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$