

〔美〕 I. M. 科尔索夫等著

定量化学分析

下 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, 1939

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—2,260

ISBN 7-04-001948-5/O·707

定价 6.25 元

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 12
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

第六篇 电分析化学理论

第四十六章 电 分 析 法

近年来发明了各式各样的电分析法。这些新方法以及一些较为经典的技术,通常至少包括三种电学量即电压、电流与电阻中的一种。在各种电化学滴定技术中,向一溶液加入滴定剂并测量如下电学量: (1) 指示电极之电位(电位滴定), (2) 溶液之电阻(电导滴定), (3) 保持固定电位的指示电极之电流(安培滴定), 或者 (4) 外加恒定电流的指示电极之电位(恒流电位滴定)。

在非滴定技术中,在实验过程中控制电学量之一,而测定其它一二种电学量。在某些情况下,被测电学量随时间而变化,把该时间函数关系也记录下来。有时用一个物理参数如重量、逸出的气体体积等来定量测定电极反应的产物,或利用某一化学步骤来测定产物的量。

本章属导论性质,对较常用的电化学方法进行分类,并扼要地予以讨论。这些方法在以后的章节中还要详述。然而,首先有必要复习一下各种电学单位的定义以及它们之间存在的关系。

定 律 和 单 位

电学单位

电流的单位称为安培,为纪念法国物理学家、化学家安培(A.

M. Ampère, 1775~1836 年) 而命名的。一安培是从溶液中每秒沉积 1.11800 毫克的银(或 0.3296 毫克的铜等等)的电流^[1]。电流是用一种称为安培计的仪器来量度的。

电量的单位称为库仑，为纪念法国物理学家库仑(C. A. Coulomb, 1736~1806 年) 而命名的。库仑定义为一指定的导体截面每秒流过 1 安培电流的电量。因此, 1 库仑将沉积 1.11800 毫克的银。

电阻的单位是欧姆，是以德国物理学家欧姆(G. S. Ohm, 1787~1854 年)的姓氏而命名的, 他发现了电流、电位与电阻之间的关系。1 欧姆是 0°C 时长度为 106.300 厘米、均匀截面积接近 1 平方毫米、重量为 14.4521 克的汞柱的电阻^[2]。

电动势(与电位差)的单位称为伏特，是以意大利物理学家伏特(Count A. Volta, 1745~1827 年)的姓氏命名的。1 伏特是为了保持 1 安培电流流过电阻为 1 欧姆的导体所需的电动势。电动势(emf)是用伏特计来量度的。

电容的单位是为纪念法拉第(Michael Faraday 1791~1867 年)而命名的。1 法拉第是一个电容器中两电容器板之间存在的电位差为 1 伏特时贮存 1 库仑电荷的电容量。大多数电容器的电容比 1 法拉第小得多, 单位就用微法(10^{-6})、纳法(10^{-9})和皮法(10^{-12})等。

电感的单位是以美国物理学家亨利(Joseph Henry, 1797~1878 年)的姓氏命名的, 他对电磁的早期研究有很多贡献。电流以每秒 1 安培的恒定变化率流经一个线圈时, 线圈两端产生的电位差是 1 伏特, 则线圈的自感就是 1 亨利。

频率的单位是以赫芝(Heinrich Rudolph Hertz, 1857~1894 年)的姓氏命名的, 他因对电磁辐射研究有贡献而知名。1 赫芝相当于每秒 1 周的频率。

电解定律

英国科学家法拉第 (Michael Faraday, 1791~1867 年) 的辉煌研究导致了一个发现, 即流过某种溶液的电量与电极上析出之物质的量之间存在着联系。

法拉第第一定律: 电极上析出物质的量与流过溶液的电量成正比。这样, 当金属盐溶液中通过 10 库仑电量时, 阴极上释出的金属量是溶液中通过 2 库仑电量时淀积的金属量的 5 倍。

法拉第第二定律: 同一电量在电极上析出等当量数的任何物质。此定律意味着当氯化铜、硫酸银、溴氢酸的溶液通过相同电量时, 析出的铜、氯、银、氧、氢和溴的量与其当量成正比, 或按如下比例:

$$\frac{63.54}{2} : \frac{35.453}{1} : \frac{107.870}{1} : \frac{15.9994}{2} : \frac{1.00797}{1} : \frac{79.909}{1}$$

如果在某一情况下, 通过足以释出 1 克当量物质的电量, 使两种离子同时释出, 则该两物质同时释出量之和将等于 1 克当量。

通过 1 库仑电量 (或 1 安培秒) 所析出的某一元素之克数称为该元素的电化当量。根据法拉第定律, 电化当量与化学当量是成比例的。正如我们所知, 银的电化当量是 0.001118 克。有意义的是计算析出 1 克当量元素所需之电量。从法拉第第一定律我们知道, 把克当量除以电化当量, 就可求出该数。如银则是 $107.88 / 0.001118 = 96,494$ 或约为 96500 库仑。此电量称为法拉第 (F)。按照电解的第二定律, 通过 1 法拉第电量时, 在各电极上析出某物质为 1 克当量。

法拉第电解定律位于物理学中一些最精确的定律之列; 它们在所有情况下都适用, 而与电解质的浓度、温度以及所用之溶剂无关。

式中:

$$B = 2\pi fC - \frac{1}{2\pi fL}$$

分 类

电化学分析方法按被分析试样产生的变化来进行分类是最方便的。随精确的实验条件(搅拌, 电极大小, 溶液的体积以及电解的时间), 电化学过程可能把电解池内的全部反应物或部分反应物转变为生成物, 也可能反应物完全不转变。我们把电解池内全部电活性反应物定量地转变成生成物的方法称整体电解法, 而把在扩散层——紧靠电极的只有很薄一层溶液——经受电解的方法称为扩散层电解法。这些方法中, 浓度与所测的电学变量有关, 通常电解的时间是如此之短, 以致反应物只电解掉可忽略的很小部分。零电流法则涉及那些从理论上说不应改变溶液中任何物质的浓度的实验过程。

整体电解法

定量电沉积 待测的组分在阴极或阳极上析出(整体电解)。反应产物借称重来测定(因此名为电重量法), 或用其它手段测定。电解产物可能是可溶性的, 如 Fe(III) 电解还原为 Fe(II) 的情况, 它就可以用各种手段进行测定, 参看下文。

库仑法 不是测量定量镀出的组分重量, 而是量度定量电解分离所需的电量, 由经典的法拉第电解定律计算组分的含量。电量是以库仑计量, 这种测定方法称为库仑法。

库仑滴定法 许多物质不能方便地直接电解成较高或较低的氧化态。值此情况, 经常可以通过电化学反应产生一种能与原始物质起反应的物质。原始物质与电化学产物之间反应的等当点,

用一目视指示剂或某种物理化学技术来确定。通过测量到达等当点时所需的库仑数,就可计算出起始物质之量。

扩散层电解法

伏安法 伏安法中令一适当电极的电位保持不变,并测量仅在电极表层内的电活性物质耗尽的条件下通过电极的电流。当溶液不受搅拌时,该表层称为扩散层,因为物质是由扩散作用穿过表面膜而传递到电极表面上的。如果溶液被搅拌,表面层的有效厚度就降低,但是习惯上仍用扩散层这一术语来描述电活性物质被传递穿过的表面膜。

改变加于组成电化学电池之两电极上的电压,就得到电流-电

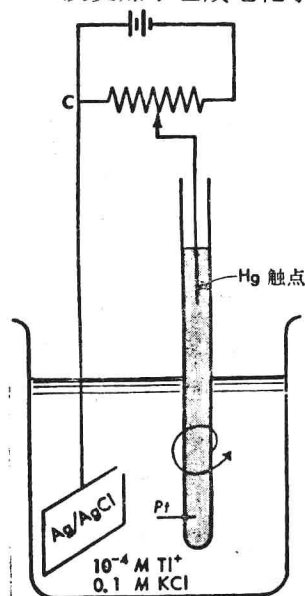


图 46-1 伏安电解池的模型: Ag/AgCl , $\text{KCl}(0.1M)$, $\text{Ti}^+(10^{-4}M)/\text{Pt}$ 。用旋转铂丝电极。

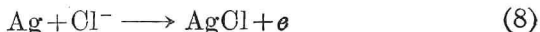
位($i-E$)曲线。为了定量地阐述该曲线的形状,就必需讨论当电流通过电池时,每个电极上电位的改变情况。

首先考虑图 46-1 所示电解池,该电解池中一个电极是面积约为 0.2 平方厘米的旋转铂丝电极,另一个是覆盖有氯化银的大面积(约 10 平方厘米)银电极。溶液中含有惰性电解质 $0.1 M \text{KCl}$ 以及很稀的 TiCl 溶液,如 $10^{-4} M$ 。惰性电解质通常称为支持电解质,加入它是为了防止传质中的电迁移(见第 1200 页)。

$\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极是可逆电极,即当电流向一个方向流过时,发生如下反应:



而当电流反向时,使反应进行如下:



如无电流经过电极,其电位由能斯特方程式表示:

在 25°C 时

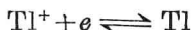
$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln (\text{Cl}^-) = E_{\text{AgCl/Ag}}^{0'} - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \quad (9)$$

式中 $[\text{Cl}^-] = 0.1$ 。为了简化,写成 $E_{\text{AgCl/Cl}}^{0'}$ 和 $[\text{Cl}^-]$, 而不写 $E_{\text{AgCl/Ag}}^0$ 和 (Cl) , (见第 221 页)。这并不影响本式的推导或其它一些表达式的推导, 因为 f_{Cl^-} 是常数。如电流经过电极, 电位可计算如下:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{0'} - 0.059 \log [\text{Cl}^-]^0 \quad (10)$$

式中 $[\text{Cl}^-]^0$ 是当电流流过时电极表面氯离子的浓度。下面用的符号 $[]$ 和 $[]^0$ 分别代表物质在溶液整体的浓度和电极表面的浓度。如果发生反应 (7), $[\text{Cl}^-]^0 > [\text{Cl}^-]$; 如果发生反应 (8), $[\text{Cl}^-]^0 < [\text{Cl}^-]$ 。只要银电极的面积是足够地大或流过电极的电流是足够地小, $[\text{Cl}^-]^0$ 与 $[\text{Cl}^-]$ 没有显著的差别。因此电极电位与零电流时的值 0.28 V (相对于 N. H. E.) 大致相同。这种电极称为去极化电极。只要电流密度(流过电极表面为 1 平方厘米的电流)是足够地小, 所有可逆电极都能起去极化电极的作用。

根据第 219 页上的定义, 铂电极在此溶液中是一个典型的不可逆电极。当它作为电解的阳极时, 氧气逸出(见第 219 页); 作为阴极时电极反应是



电解池短路(图 46-1 的 O 点)时无电流通过。铂电极沿用 Ag-AgCl 电极的电位。Tl⁺/Tl 电极在 10⁻⁴ M TlCl 溶液中对 N. H. E. 的电位约为 -0.57 V, 或对 Ag/AgCl 电极是 -0.85 V。为了在铂上将铊离子还原为铊, 就必须在铂电极上外加这么大的电位, 这个电位称为分解电位。此时电池则成了一个电解池(见第

当电流很小时, $[Tl^+]^0$ 与 $[Tl^+]$ 相差不大。但是随着电流增加, $[Tl^+]$ 与 $[Tl^+]^0$ 之间的浓差也增大。因而实际的电流-电位曲线向右偏离了 AB 线(图 46-2), AB 线是在 $[Tl^+] = [Tl^+]^0$ 基础上计算出来的。理论线与实验曲线之间电位的差异称为浓度超电位。 $[Tl^+] - [Tl^+]^0$ 的浓差只存在于紧靠电极周围的极薄层即扩散层中(见第 1211 页)。在旋转电极表面上, 几乎瞬时建立厚度不变的扩散层。

在电流-电位曲线上的任一点, 电流与每秒沉积铊的当量数成比例。由于在指定的电压下电流是不变的, 故沉积的铊量必定等于由于 $[Tl^+] - [Tl^+]^0$ 之浓差而每秒钟转移到电极表面的量; 在任一点, 铊离子由对流-扩散引起的供应速率等于由电流引起的消耗速率, 或

$$i = k([Tl^+] - [Tl^+]^0) \quad (13)$$

电流不能无限地增加, 因为 $[Tl^+]^0$ 变得愈来愈小, 很快就趋近于 0, 情况是这样时, 式(13)中的 $[Tl^+] - [Tl^+]^0$ 就等于 $[Tl^+]$ 。因此电流与 $[Tl^+]$ 成比例(见图 46-2 中之 D 点):

$$i_d = k[Tl^+] \quad (14)$$

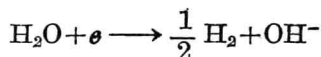
电流 i_d 用传质速率求得(对流加扩散), 但为了方便, 把 i_d 称为扩散电流, 而不称为对流扩散电流。

式(14)中的常数 k 称为传质系数, 它取决于电极形式及传质条件。对若干不同种类电极的 k 之影响因素, 将在第四十七章中讨论。

式(14)是伏安法定量应用的基础。伏安法中由于传质限定电流的那支电极称为指示电极, 因为它指示电活性物质的浓度。从分析观点来看, 强调下列一点是重要的, 即当用一微型指示电极时, 由于电解而损失的电活性物质少到可以忽略的程度。

连续增加负电位到使另一组分放电的某一确定电位时, 电流

会骤然增加。中性氯化钾溶液中的铂电极上, 由于水的还原, 在 F 点电流即开始增加:



酸性介质中, F 点移到负得较少的电位, 该电位相当于在特定的氢离子浓度下氢离子的放电电位。该氢的放电电位常比热力学可逆氢离子-氢电位更负一些。此超电位(见第 1254 页)在光洁的铂电极上是不大的, 在镀铂的铂电极上更小。最大的氢超电位是发生在汞上, 它约为 0.8 V(见第 1255 页表 51.1)。这就是在定量伏安法中使用汞极以及使用汞阴极进行分离的原因(见第 1259 页)。在汞极上甚至可以把碱金属以汞齐状态分离出来, 而在铂电极上碱金属是不可能沉积出来的。

回到图 46-2, 从负压 F 点继续进行实验, 使外加电位向正的方向移动。如果电极反应是完全可逆的, 则得 $FDAIC$ 线, 因为经过前面电解后, 在电极上形成了一层铊的沉积物, 而当使电位比 A 点略正时(AI 途径), 它就溶解了。这时电解池工作得就象电化学电池(原电池)一样(见第 215 页)。

如图 46-2 所示的这类曲线, 常常用一种通称为极谱仪的仪器测得, 它可在电压自动变化下连续绘出电流曲线。

A 点的电位相当于氯化亚铊溶液浓度为 $[\text{Tl}^+]$ 时铊的电位:

$$E = E_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln([\text{Tl}^+]) = E_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^{0'} + 0.059 \log [\text{Tl}^+] \quad (25^\circ\text{C}) \quad (15)$$

只要电极反应是完全可逆的, 即电极电位相当于电极表面浓度 $[\text{Tl}]^0$, 要推导伏安谱上 AD 段(常称为波)的电流和电位的关系是件简单的事。我们已知存在下面的关系:

$$i_d = k[\text{Tl}^+] \quad (14)$$

$$i = k([\text{Tl}^+] - [\text{Tl}^+]^0) \quad (13)$$

$$i = i_d - k[Tl^+]^0$$

$$[Tl^+]^0 = \frac{i_d - i}{k} \quad (16)$$

式中 k 是一个常数, 在实验条件(指搅拌速率, 温度)下一般等于电活性离子的迁移速率。

把式(16)的关系代入式(12), 我们可求出在“波”上的任一点

$$\begin{aligned} E &= E_{Tl^+/Tl}^{0'} + 0.059 \log [Tl^+]^0 \\ &= E_{Tl^+/Tl}^{0'} + 0.059 \log \frac{(i_d - i)}{k} \\ &= E^* + 0.059 \log (i_d - i) \end{aligned} \quad (17)$$

在实际的伏安法中, 习惯于用一合适的盐桥或一隔膜把参比电极和指示电极分开。于是, 电解池:

参比电极 $\parallel Ag^+(10^{-4}M), KNO_3(0.1M) | Pt$

就可能用来得到旋转铂电极上 Ag^+ 的电流-电位实验曲线。饱和甘汞电极(S.C.E.)是最常用的参比电极, 在此情况下可以用 KNO_3 盐桥代替 KCl 盐桥去连接 S.C.E. 与 Ag 离子半电池。不管用什么样的参比电极, 电极-电位曲线的报告都写成相对于 S.C.E., 这几乎是普通常事。

适用于伏安法的参比电极, 必需具有一个大的表面面积, 而且其中参与参比电极半电池反应的可溶性电活性物质的浓度要大。这样的电极在电极表面上和溶液之间的电活性组分不能形成显著的浓差, 并且还有低的内阻。由于所有通过参比电极的电流会产生一电位降, 所以低内阻是十分需要的。

同样, 连接两个半电池的盐桥应有大的横截面, 而且要短, 内含浓电解质溶液以提供一高电导通路。

波方程式(17)中所用的电位 E , 可以按下式计算:

$$E = E_{\text{外加}} - iR$$

式中 $E_{\text{外加}}$ 是加在电解池上的电压, i 是通过电池的电流, R 是电解

时,这一类曲线称为极谱图,而用所有其它指示电极时则称为伏安谱图。计算电极表面水相中 Tl^+ 的浓度、汞相中 Tl 的浓度,然后代入与反应式(18)有关的能斯特方程式,便可求得该波的公式:

$$E = E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^0 + 0.059 \log \frac{[Tl^+]^0}{[Tl_{\text{汞齐}}]^0} \quad (19)$$

极谱波的任一点上,滴汞电极表面的亚铊离子浓度可用与式(16)相同的公式表示:

$$[Tl^+]^0 = \frac{i_d - i}{k_s} \quad (20)$$

而汞齐表面铊的浓度与电流成正比:

$$[Tl_{\text{汞齐}}]^0 = \frac{i}{k_a} \quad (21)$$

k_s 与 k_a 分别为溶液中与汞齐中铊的传质系数。把式(20)与式(21)代入式(19)中得

$$E = E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^0 + 0.059 \log \frac{k_a}{k_s} + 0.059 \log \frac{i_d - i}{i} \quad (22)$$

当 $i = i_d/2$ 时,

$$E_{i_d/2} = E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^0 + 0.059 \log \frac{k_a}{k_s} + 0.059 \log \frac{i_d - (i_d/2)}{i_d/2}$$

$\log [i_d - (i_d/2)] / (i_d/2)$ 等于 0。因此

$$E_{i_d/2} = E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^0 + 0.059 \log \frac{k_a}{k_s} = E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

在 $i = i_d/2$ 处的电位称为半波电位 $E^{\frac{1}{2}}$ 。把式(22)与式(23)合并得

$$E = E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^{\frac{1}{2}} + 0.059 \log \frac{i_d - i}{i} \quad (24)$$

反应式(18)的半波电位与存在的 Tl^+ 的浓度无关。在此情况下由于 k_a/k_s 的比值接近于 1, 所以半波电位近乎等于 $E_{Tl^+/Tl_{\text{汞齐}}}^0$ (k_a 与 k_s 的关系见第 1214 页。)因此,半波电位为 Tl^+ 所特有,滴汞电极既提供了定量信息,也提供了定性信息。

这样就可能进行多组分的分析。例如, 某个含有 Cu^{++} 、 Cd^{++} 和 Zn^{++} 的混合溶液, 浓度都约为 $10^{-3} M$, 支持电解质是 $0.1 M \text{NaClO}_4$ 。我们从比 Cu^{++} 的还原电位稍正的电位开始, 使滴汞电极的电位向负的方向连续移动, 一直到比还原 Zn^{++} 所需的电位更负的地方为止, 就得到如图 46-4 所示的电流-电位曲线。

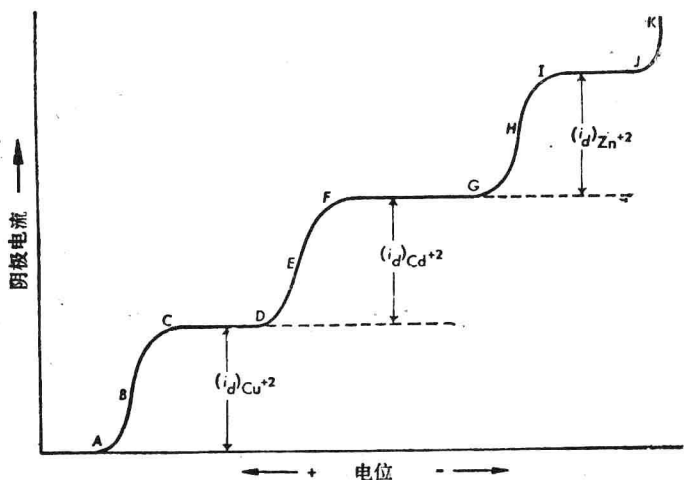
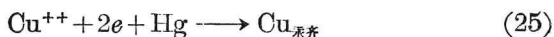


图 46-4 含有 $10^{-3} M \text{Cu}^{++}$ 、 Cd^{++} 、 Zn^{++} 的三组分混合物在 $0.1 M \text{NaClO}_4$ 溶液中的极谱图。

当滴汞电极越来越负时, 从图 46-4 中 A 点开始, 发生如下反应:



在 O 点电位时, 由于提供滴汞电极表面的 Cu^{++} 的速率已完全由扩散控制, 所以电流变为恒定:

$$(i_d)_{\text{Cu}^{++}} = k_{\text{Cu}^{++}} [\text{Cu}^{++}] \quad (26)$$

此处 $k_{\text{Cu}^{++}}$ 是在 $0.1 M \text{NaClO}_4$ 中 Cu^{++} 和滴汞电极的一个特征常数(见第 1193 页)。B 点在 $i = (i_d)_{\text{Cu}^{++}}/2$ 处的电位是反应式(25)的