

[美] I. M. 科尔索夫等 著

定量化学分析

上 册

南京化工学院分析化学教研组 译

人民教育出版社

定量化学分析

上册

[美] I. M. 科尔索夫等著

南京化工学院分析化学教研组译

人民教育出版社

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, 1969

定量化学分析

上册

[美] I. M. 科尔索夫等著
南京化工学院分析化学教研组译

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

武汉市江汉印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 19 字数 458,000

1981年9月第1版 1983年3月第1次印刷

印数 00,001—12,600

书号 13012·0651 定价 2.45 元

译 序

I. M. 科尔索夫等编著的《定量化学分析(第四版)》再版于1969年,是国外有关分析化学教材中的一部经典著作。本书大体有以下几方面的特点:(1)着重介绍分析化学的基本理论知识,考虑全面,推导清晰,笔法严谨,阐述深入,这对培养学生分析问题和解决问题的能力大有裨益;(2)理论密切联系实际,理论与实验并重,方法缜密,注解详尽,有助于培养学生的基本技能训练;(3)章末附有不少习题,往往来源于教学或科研实际,有助于培养学生解题运算,推理判断和分析综合的能力;(4)广征博引,取材丰富,注明出处,罗列文献,非常注意培养学生的自学能力、查阅能力和独立钻研精神。因此,尽管由于近年来分析化学领域在理论和实践方面都有了飞跃的发展,本书的内容(特别是在仪器分析方面)显得有些“老化”,但是,国内外凡是编写分析化学教材的人,无不借鉴本书,从中汲取教益。这也许是与本书的上述几方面的特点有关。

本书翻译工作是在南京化工学院和基础课部两级领导的关怀和支持下由分析化学教研组集体完成的。马玉珪教授曾立下壮志,率领全组同志认真译出这部笔法严谨、篇幅浩瀚的经典巨著,为祖国的四个现代化贡献一份微薄的力量,惜译稿未半而中道病逝。教研组全体同志齐心协力,前后历两个寒暑,终于完稿。中译本分上、中、下三册出版,可用作大学分析化学课程的教学参考书。

由于译者水平有限,书中肯定存在不少错误和欠妥之处,请读者予以批评指正。

译 者

1981年7月 南京化工学院

第四版序言

众口难调。

Publilius Syrus, 格言 675。

本书第四版的宗旨和结构与前几版大体相同。由于新添的若干内容严格说来不属于无机分析范围, 所以本版的书名也作了更动。但是本版大部分内容仍然是讨论无机分析或者是作为无机分析和有机分析两者基础的原理。

在新版所增添的内容中, 以下几点应予指出。在酸碱平衡的处理方面, 现在有一章在更高的水平上论述这些平衡; 而且还增加了非水介质中酸碱平衡的引论。需要增加新的几章来适当地包括络合平衡和络合滴定, 特别是关于金属螯合物和金属离子-指示剂络合物的平衡。分析的分离方法, 过去在一章中加以讨论, 现在需要四章。论述物理化学分析方法的部分在本版中已大大扩充, 没有人对此将会感到惊奇, 因为化学专业的每一个学生今天都必须熟悉这类方法。在电学分析法和光学分析法的原理讨论之后接着就是实验部分, 其中有一定数量的测定方法。

在我们看来, 本教材的范围不要求(事实上也不能要求)将所有物理化学的和物理的分析方法作详尽陈述, 而是概括地介绍其中的若干种方法。毫无疑问, 学生能够熟悉譬如核磁共振固属可嘉, 但在开始攀登极高的水平之前应通晓许多较为现代化的课题, 如果忽视定量分析的基础, 我们就没有尽到责任。我们曾经碰到过某些分析化学专业的“毕业”生, 连根据用铈(IV)滴定草酸钙来计算试样中钙的含量都不会, 或者连检验铬铁矿中的铬都不会。

某些章用小体字印出(中译本中在章题之前标有星号*——译

者注。)以节省篇幅。在很大程度上,这几章所包含的内容多少是属于高深性质的或者是情报性质的。其中一些材料应包括在初级课程中,但因这类课程的范围各校不同,我们不想用字体大小来表明这些材料应该或不应该包括在初级课程中;归根到底,这是应由教师作出决定的事。给实验室的实践以适当的重视始终是很重要的,我们对此从未忽视过。

在重量分析部分也与其他部分一样,包含的内容较任何分析化学课程所涉及的更多。我们这样做是相信一些对分析有真正兴趣的优等生很可能会阅读那些通常不被指定阅读的章节,从而扩充他们的知识面。此外,如果大纲的处理不是限得过死,教师可以选择最适合于他的课程的一些测定;假如他愿意,还可以将测定逐年更换。对于任何一位近代的分析工作者,除了从事工作的面很窄的人外,仍必须具备或者是单独的或者是同物理化学和物理分析方法联系在一起的化学分析方法的一些知识,这一点难道还需要附带说明一下吗?例如,中子活化分析中必须经常要用到化学分离;实际上,重量分析在该分析方法中可能就是必要的部分。

分析化学仍然是合适的化学课程设置中的一门主要课程。不但在化学中它是不可缺少的,在其他科学及其应用中也同样如此。怀着这个信念,我们认为再次将本书修订是值得的。我们希望在分析的理论与实践之间、新内容与旧内容之间的篇幅分配方面能作出正确的平衡,以适应今天的教学工作。与别人一样,我们也为本版的篇幅大而感到遗憾,但由于现代化学分析范围之广泛以及在我们看来,为了那些认真的学生的利益需要,对基础内容作较详细的讨论,而不容许作较短的叙述。

我们感谢许多书籍、论文、杂志的作者和编辑允许我们采用他们的图表资料,这些资料的出处均已注明。我们也感谢 Arthur H. Thomas 公司借给我们说明某些实验设备的插图。

若干年来, 本书前几版的使用者对本书提出了非常有益和善意的意见和建议, 对此我们深表谢意, 并且欢迎对新版的批评。

作 者

明尼阿波利斯

(马玉珪译)

第一版序言

定量分析初等教科书必然受其篇幅的限制,不能论述化学中这一分支的许多重要主题。另一方面,这一领域内的高等著作通常只涉猎主题的高度专门化的某些内容或选题,很少有机会能令人满意地讨论广泛的基础原理,至少对入门课程中的更基本的内容很少有机会加以重复叙述。作者希望有这样的一本书,它既能用作入门教科书,又能多少具有综合性高等教科书的特点,因而同时适用于初级的和高级的分析化学课程。抱着这种愿望,作者写了这本书,其中有指定学生应熟悉的内容,包括主题基本理论、实际工作方法以及最重要的经典操作程序等。基于测量物理化学性质的各种高度专门化的分析方法(电导和电位滴定、气体分析、浊度测定法、光谱分析法等)自然不能详加论述;但为了使学生能领会这些方法的优点,介绍得还是够多的,而且还罗列了足够数量的参考书目作为对此感兴趣的学生学习的起点。

编写本书时,我们的宗旨是对无机定量分析的理论 and 实践两方面提供一较为均衡的大纲。目前出现这样一种倾向,即在化学分析中贬低实际工作而过分夸大“理论”的重要性。

理论和实践应携手并进。许多化学专业的学生今后会遇到一些分析上的问题,这些问题的解答在参考书中是找不到的,然而通过对这方面的原理进行合理而巧妙的运用,是可以解答这些问题的。

考虑到向初学者介绍他们未学过的全新课题时必然要遇到的困难,从教学观点出发,作者认为重量分析似应先于容量分析。前者的理论远较后者简单;所以从重量分析开始,教师可以逐步将定

量分析的理论基础提高,而不致使学生在一开始就负担过重。在讲授有关理论之前就让学生先做测定的做法通常是不值得提倡的。

若不给学生以适当机会去熟悉期刊文献和标准参考书,则分析化学的训练不能认为是满意的。为此,本书列举了颇为常见的参考文献。特别是在高级课程中,应鼓励学生经常参考论文原著。

分析化学是科学的基本分支之一,该事实似乎未被普遍认识。作者表示企盼,类似本书性质的其他著作将有助于对定量分析的重要性有所重视。

I. M. Kolthoff

E. B. Sandell

明尼阿波利斯

(马玉珪译)

目 录

第一篇 理 论 基 础

第 一 章	绪论·····	1
第 二 章	化学计量法 结果的表示 ·····	33
第 三 章	质量作用定律 酸碱平衡的初步讨论 ·····	46
*第 四 章	水溶液中酸碱平衡的深入讨论 ·····	76
*第 五 章	非水体系中的酸碱平衡·····	130
第 六 章	络合平衡·····	141
第 七 章	沉淀的溶解度·····	171
第 八 章	电极电位 氧化还原平衡·····	209
*第 九 章	相平衡 固体的稳定性 固体的吸附作用·····	245
*第 十 章	沉淀的生成和颗粒大小·····	267
*第十一章	共沉淀和继沉淀·····	309
*第十二章	定量分离 概况; 沉淀方法·····	338
*第十三章	色谱分离原理 离子交换·····	393
*第十四章	互不相溶溶剂(液-液)萃取分离法 ·····	463
*第十五章	挥发分离·····	521
*第十六章	定量分析中的误差·····	527

第一篇 理论基础

第一章 绪 论

分析化学,即鉴定各种物质和测定其成分的技术,在科学的应用中占有显著的地位,因为为了科学或技术的目的而应用化学过程的任何场合,都会出现用分析化学才能解答的问题。它的极端重要性使得人们从化学历史的最早期就对它进行了孜孜不倦的开拓,它的记载中包含着相当大部分的定量工作,后者遍布整个科学领域。

——Wilhelm Ostwald (1894)

定性分析和定量分析

定性化学分析研究试样组分的检测和鉴定,而定量化学分析研究它们的含量(通常以百分数表示的相对量)的测定。所谓试样是指一部分要化验的物料。要检测的或测定的组分可能是考虑了或未考虑它们的化合态或氧化态的元素、原子团、官能团(在有机物质中)、化合物,甚至可能是或可能不是化合物的物相。

绝大部分的化学分析是定量分析。多半由试样的来源知道试样的定性组成,就可以直接进行定量分析。偶而可能不知道或不完全知道试样的定性组成,在定量分析前就必须先作定性分析。定性检验可能需要鉴定元素的存在形式,如铁是以 Fe(II) 还是以 Fe(III) 存在,或者硫是以硫化物还是以硫酸盐形式存在。所有的定性检验在某种程度上讲都是定量的,无论通过沉淀量、颜色深

度、照相底板上光谱线的黑度等等,都指出了反应组分的量。大致指出所存在的组分量的定性分析,对于选择它们的测定方法可能很有价值。定性检验对于揭示试样中的料想不到的元素可能也是重要的,这些元素如果在定量分析过程中不加考虑,就可能引起显著的误差。用有机试剂点滴反应改进了的熟悉的无机定性分析“湿法”方案,对通常不需要全分析的分部定性分析可能很有用。光谱分析提供了检测许多元素(特别是金属)的快速的和灵敏的手段,并有可能估计它们的相对量。有机定性分析可能要鉴定官能团,官能团可以粗略地定义为反应的原子或原子团,例如羰基(>CO)、羧基(—COOH)、偶氮基(—N=N—)和一二百种其它的官能团。有时,检测元素(例如 S 或 Cl)而不管其形式,可能就足够了。

非破坏性定性分析(不改变试样的物理的或化学的同一性或试样的量)有很大价值。查清楚一个固体试样是否由一个以上的组分(相)组成并取得组分的本性,可能是极重要的。光谱分析或湿法分析可以提供试样的大致组成,但是分析化学工作者仍不知试样的实际组成,即组分的数目及其组成。通常,这种分析必须以物理性质作为基础。显微镜检查(尤其是偏光显微镜检查)可以表明,细分的固体是均匀的还是不均匀的,常常通过它们的光学性质或由它们的折射率的测量来鉴定各组分。X 射线衍射在鉴定固相时有很大的价值。象测定冰点、沸点和折射率之类的简单试验可能有助于鉴定液体。

定量化学分析的范围

科学实质上是定量关系的研究,当这些关系涉及物质的组成时,就必须引入定量分析。它在化学和应用化学的其他科学的发

展中已经起了并继续起着重要的作用。化学基本定律的公式化大都以定量分析的结果为根据。我们的有关地球及其包含的一切物体的组成的知识,甚至地球外面物质的组成的知识,都来自各种各样形式的化学分析。G. T. Morgan 曾经说过:“怀疑派化学家(没有其他更名符其实的名称了)在他的主要以定量化学分析为基础的严格研究下得出关于化学物料的结论。以工业分析和元素分析形式进行的定量化学分析是所有化学假说的试金石”。

化学分析在许多科学分支——地球科学、生物科学甚至考古学中都是不可缺少的。此外,它在工艺学和工业——原料和成品分析、生产过程控制——以及临床医学、农业和其他领域中都有着广泛的应用。

定量化学分析习惯上分为无机定量化学分析和有机定量化学分析。可以说两个分支实质上基于相同的或者至少类似的基础。然而,正如无机分析先需有无机化学或普通化学的知识一样,有机定量分析也先需有有机化学的一些知识,最好先需有有机定性分析的一些知识。总的来说^[1],我们未预先假定学生先需有有机化学的知识。因此,这本书几乎完全讨论无机定量分析或普通定量分析。用无机例子可以很好地说明分析的一般原理。我们的处理决非想轻视有机分析,它在数量上或许在其应用的重要性上超过了纯无机分析。但是有机定量分析最好留给以后的课程,这样处理可能是很恰当的。充分熟悉无机分析是进行有机分析的先决条件。

近代无机分析的范围是如此广,以致于在象本书之类的入门教科书中不可能讨论或甚至概述所有的主题。也不应这样做。我们将着重理论原理,尤其是重量分析和滴定分析(它们仍旧是十分重要的)的理论原理,并用有限数目的实验实例说明它们。其中某些实验实例涉及多少有点复杂组成的试样,以便不使那种学究式分析的假刀假枪气氛变得很普遍。将介绍许多物理化学分析方法

以表明这类分析的用途。

一般分析过程

无机测定^[9]的主要步骤可以概述如下:

1. 取欲分析其组成的物料的有代表性的试样。要想使取作分析的十分之几克物料代表数吨母体殊非易事。

2. 为了分析,将称重后的试样转成溶液或以其他方式予以预处理。在用化学方法测定时,通常必须将试样全部转成溶液。在用物理方法测定时,也许不需要溶解试样,但是其中的某些物理方法需要将试样预处理。

3. 分离掉对欲测成分的测定有干扰的成分。这是在用化学方法,以及某些物理化学方法,甚至物理方法的应用分析中常常需要的操作。很少有任何方法确实是特效的。只要可能,就用络合或(常常较少)用改变氧化态来使干扰物质变成无害的形式。如这些手段失效,就必须进行分离。

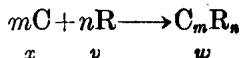
4. 进行正式的测定。测定方法的分类在下节加以讨论。

5. 计算结果。这步可能包括估计结果数据的精密度和准确度。

定量分析的方法

在定量化学分析中我们几乎总是涉及试样中成分的相对量。通常以重量百分数表示的相对量是通过确定在已知量试样中的绝对量来得到的。为此目的,可利用各种方法。所有的定量分析方法,在测定的最后一步必须包括一些物理性质(最简单的物理性质是质量)的测量,从这个意义上讲都是物理方法。然而,从更重要的意义上讲,在物理方法(包括物理化学方法)和化学方法之间是能加以区别的,通常分为两类方法^[3]:

化学法 顾名思义,这类方法取决于应用欲测定成分所参与的化学反应。它们理想地根据某一化学计量反应而与其他方法相区别:



式中 C 是组分, R 是化学试剂。可以从所生成的产物 $C_m R_n$ 的量 w 或者从与组分反应所需要的 R 的量 v 求得 C 的量 x 。当反应产物的量通过称量求得时, 就是重量分析。通常反应产物以难溶化合物的形式析出, 通过过滤将此难溶化合物与溶液相分离, 洗涤除去溶质, 在干燥或转变成另一具有确定组成的化合物后称量。因为有关元素的原子量是知道的, 故容易计算出 C 的重量。

当组分的量是从与其反应所需的试剂量求得时, 就是滴定分析。确定化学上与组分等当量的试剂量的过程(滴定), 包括逐渐加入已知浓度的试剂溶液(标准溶液), 直至达到终点(或由图解确定)。因为所需的试剂量通常通过测量标准溶液的体积得到, 所以这种类型的分析常叫做容量分析。

重量分析法和容量分析法最先用于定量分析, 它们有时称为经典法。

若反应产物是气体, 其量就可由气体在已知温度和压力下的体积求得。这就是气体分析。

物理法和物理化学法 若测定中不涉及化学反应, 方法无疑就是物理的。具有许多物理性质, 它们或者是物质质量的函数或者是物质浓度的函数。例如, 高锰酸盐溶液的颜色深度与 MnO_4^- 的浓度成正比。因此, 以适当的方式测量颜色深度, 就能够测定锰的浓度, 由此可得锰的量。原来的锰通常会以二价状态存在, 这就必须将其氧化为高锰酸盐, 这就是物理化学法。化学反应是此法的不可缺少的部分。

除极少例外, 物理法和物理化学法是仪器法, 因为它们需要使用除天平和滴定管以外的仪器。如果涉及化学反应, 虽然总是以合乎化学计量的为好, 但不一定需要如此。与和质量有关的化学法相对比, 物理法与能量密切相关。最重要的物理法和物理化学法是那些以辐射的发射和吸收为基础的方法。

本世纪中叶是化学分析中仪器法惊人发展和应用的时期。这些方法的优点,部分在于有可能进行以往由于种种原因而难以进行的分析,部分在于它们较高的速度。此外,那种只要掀掀按钮或转转旋钮就完成近乎奇迹的事哪一个人不想做呢?可是不应得出结论,仪器法的兴起已使经典分析过时。虽然经典分析法已较多地为仪器法所代替,但它们在近代分析中仍起着重要的甚至不可缺少的作用。对于大部分元素而言,只要组分的量不很小,经典分析法的准确度是无与伦比的。况且,经典法是绝对法,除了在滴定分析中用于标定的纯物质外,通常无需用标准。许多(即使不是大多数的话)仪器法往往需要与试样的大致组成类似的一系列标准作校准之用。若标准不易合成制备,就多半必须用经典法准确地分析它们。而且,某些仪器法需要将试样经过很多化学处理,其中要用到经典“湿法分析”的操作。例如,痕量元素的中子活化测定通常在事先分离上就相当于一个重量测定^[4](实际上,包括标准在内是两个)。有可能在今后若干时间内几乎会完全用纯物理方法进行分析,但是现今其他的方法也是需要的,不能不予考虑^[5]。

分析规模

化学分析中的一个重要考虑是所需试样的量。试样量常常是有限的(犯罪学和考古学的研究;艺术品的检验;稀有矿物、珍异生物、腐蚀物等等的分析)。当只有数毫克物料时,需要分克量物料的方法是无用的。近半个世纪来,化学分析的最重要进展之一是稳步发展了能够分析愈来愈少的试样和测定愈来愈低百分数的组分的方法。常量试样可以规定为大于0.1克(通常范围是0.1~1克)的试样,在这种试样的分析中所应用的方法(或手续)可以称做常量法。半微量(meso 或 semimicro)试样可以认为是处于0.01~0.1克范围内的试样,微量试样可以认为是通常小于0.01克的

试样。微量试样的更细分类是:

微量: $0.001 \sim 0.01$ 克

超微量 (submicro 或 ultramicro): <0.001 克

常量、半微量和微量的方法和手续从而大体上可称做分别需要分克、厘克和毫克(或更小)级试样的方法和手续。

组分的相对量(在试样中的浓度)对方法的分类也是重要的。可以指定大量、少量和痕量组分各自的范围为 $100 \sim 1\%$ 、 $1 \sim 0.01\%$ 和 $<0.01\%$ 。痕量分析是欲测组分的量小于约 0.01% 的分析; 试样量是非本质的。分析方法的系统分类需要既指定试

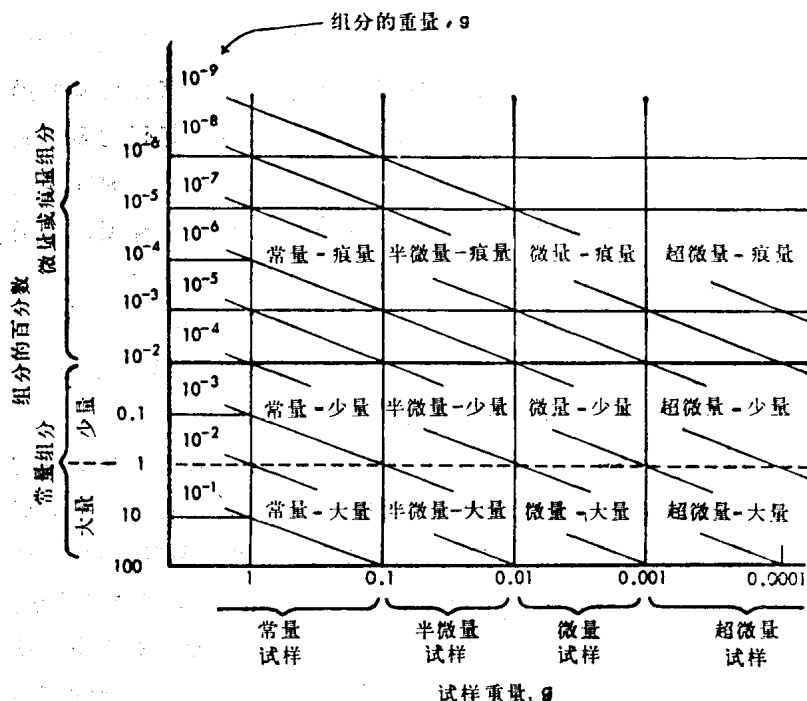


图 1-1 根据试样量和组分的相对量(百分数)对分析方法所作的分类(取自 E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1959.)