

821243

34222

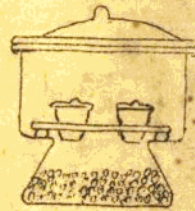
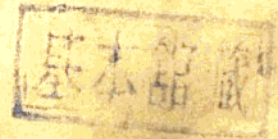
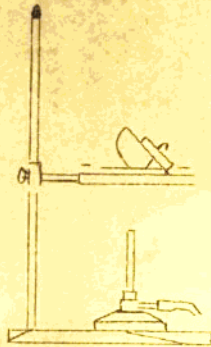
沃格氏《无机定量分析教程》

—
/3247

重量分析法

() 沃格氏 著

張 瑛 译



22

47

PDC

第十一章 重量分析法

1 重量分析法 引言

2 沉淀法

3 胶体状态

4 过饱和与沉淀的形成

5 沉淀的纯度。共沉淀作用

6 沉淀作用的条件

7 均匀溶液中的沉淀作用

8 沉淀的洗涤

9 沉淀的灼烧和热解重量分析法

沉淀法为基础的定量分离

10 分步沉淀

11 有机沉淀剂

12 挥发或放出的方法

重量分析的实践

13 沉淀

14 重量分析法的实践

简单的重量法测定

15 含结晶水的氯化钡中水的测定

- 1 6 其它用灼烧法的测定
- 1 7 氯化银中氯化物的测定
- 1 8 氧化铝中铝的测定
- 1 9 用均匀沉淀法测铝, 作为 8-羟基喹啉酸盐来测定
- 2 0 草酸钙中钙的测定
- 2 1 氧化铁(Ⅲ)中铁的测定
- 2 2 铬酸铅中铅的测定
- 2 3 六水磷酸铵盐和焦磷酸盐中镁的测定
- 2 4 丁二酮肟盐中镍的测定

系统重量分析

- 2 5 概论

阳离子

- 2 6 铝
- 2 7 铵
- 2 8 铋
- 2 9 钨
- 3 0 钡
- 3 1 铍
- 3 2 铟

- 33 镉
- 34 钙
- 35 铈
- 36 铬
- 37 钴
- 38 铜
- 39 金
- 40 铁
- 41 铅
- 42 铍
- 43 镁
- 44 锰
- 45 汞
- 46 钼
- 47 镍
- 48 钨
- 49 铂
- 50 钾
- 51 碲和铋
- 52 银

5 3 钠

5 4 锶

5 5 铈

5 6 钍

5 7 锡

5 8 钛

5 9 钨

6 0 铀

6 1 钒

6 2 铤

6 3 铈

阴离子

6 4 硼酸盐

6 5 溴酸盐和溴化物

6 6 碳酸盐

6 7 氯酸盐

6 8 氯化物

6 9 氟化物

7 0、氟化物

7 1 氟硅酸盐

72 铁氰酸盐 (III)

73 铁氰酸盐 (II)

74 次磷酸盐

75 碘酸盐

76 碘化物

77 磷酸盐

78 亚磷酸盐

79 草酸盐

80 过氯酸盐

81 磷酸盐

82 亚磷酸盐

83 硅酸盐

84 硫酸盐

85 硫化物

86 亚硫酸盐

87 硫氰酸盐

88 硫代硫酸盐

第十一章 重量分析法

XI.1 重量分析法引言 重量法分析或重量的定量分析法是在尽可能纯的形态下去离析和称量一种元素或一些元素的化合物的过程。对已称量的被测物质进行试验，从而分离出元素或化合物。大部分重量法的分析是将被测元素或原子团转变为纯而稳定的化合物。它能够容易地转化为适合于称量的形式。然后可以容易地从化合物的分子式或各种组分的原子量来计算出元素或原子团的重量。

元素或含某些元素的化合物的有效分离方法有许多种，其中最重要的是：(a)沉淀法，(b)挥发或放出的方法，(c)电解分析法，(d)萃取或色层分离法。本章要讨论的是前两种方法。

重量法能胜过滴定法的一个很大的优点是被离析出的组分，如果必须，可以进一步测试其存在的杂质，并以此进行校正；重量法的缺点是通常要消耗较多的时间。

XI.2 沉淀法 这是我们讨论的重量分析法中最主要的方法，被测组分从溶液中以沉淀的形式被沉淀下来，它仅仅极其轻微地溶解于水，其出现的损失可忽略不计，于是将分离出的沉淀进行过滤和称重。如测定银时，含银溶液用过量的氯化钾或钠溶液进行处理，充分洗涤滤出的沉淀以除去可溶盐类，在 $130 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 干燥并作为氯化银进行称重。通常计算的组分是称量形式的组分而不是沉淀形式的组分。如像镁是以磷酸铵镁 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式沉淀；但

在灼烧后是以焦磷酸盐 MgP_2O_7 的形式称量的。成功的沉淀法分析测定要素是：

1. 沉淀必须是不溶的。当沉淀经过滤而汇集时没有可计算得出的损失出现。实际上的意义是指剩余在溶液中的沉淀数量不超过常用分析天平能检出的最小值。即 0.1 Mg

2. 沉淀的物理性质必须是容易从溶液中经过滤而被分离出的，并能洗掉可溶性杂质，沉淀粒度的大小应当要求不让其通过过滤介质为准。在洗涤过程中沉淀也不受影响（或，至少不会减少）。

3. 沉淀必须转化为具有一定化学组成的物质；这些组成不会为灼烧所影响，或进行简单化学操作如在合适的液体中蒸发所影响。

要素 1 与沉淀作用的完成有关。与已经讨论过的溶度积原理（第二章 8—9 节）中有关影响沉淀溶解度的因素有关即：(i) 有共同离子的盐，(ii) 没有共同离子的盐，(iii) 酸性和碱性，(iv) 温度。

曾经假设从溶液中分离出的化合物是化学纯的，但常常却不是这样的情况。沉淀的纯度尤其取决于溶液中先后加入的试剂和正确的实验条件。为了懂得所有这些影响因素，必须叙述有关胶体的性质。

提出的某些沉淀的问题包括凝聚和絮凝状态的沉淀和分解得很细的分散状态的胶态固体。如何促使其进行过滤或阻止其在洗涤沉淀时发生再胶溶作用。因此须要了解与沉淀有关的胶体化学的基本

原理。

II.3. 胶体状态。胶态物质由于其粒子大小不同而区分为不同的级别。由于它具有某些特有的性质而成为可观察得到的物质。在讨论之前必须注意用以表示这些物质级别的微小单位。这些单位主要是：

$$1 \mu m = 10^{-3} mm, \quad 1 nm = 10^{-6} mm$$

$$1 \text{埃} = \text{\AA} = 10^{-10} \text{米} = 10^{-7} mm = 0.1 nm$$

胶体的性质通常呈现为粒状物质，其大小范围在 $0.1 \mu m - 1 \mu m$ 之间。常用的定量滤纸留下的粒子的直径约为 $10^{-2} \mu m$ 或 $10 \mu m$ 以上。因此胶体溶液在这方面的表现与真溶液相似（分子的大小约为 $0.1 nm$ 或 $10^{-9} cm$ ）。在显微镜下观察的限度约为 $0.2 \mu m$ 。如果有一束强光通过胶体溶液，此入射光线呈直角地通过被观察的溶液，于是可以观察到一种散射光线。这就是所谓的丁铎尔效应。真溶液即具分子粒子大小的溶液不能显示丁铎尔效应，而称为‘光真空’。将丁铎尔效应置于超显微镜下；将能观察到丁铎尔锥体或丁铎尔光点，它呈现在与入射光线呈直角的位置处，由此处可以看到衍射的图象。也可以观察到各个分散粒子的散射光线。在超显微镜下可见度的限度约为 $10 nm$ 。

用X-光线可以查明最小单位的胶体物质的物理结构。由此曾经观察到大多数物质具有微小的晶体粒子；少数的如氧化硅和氧化锡(IV)是无定形的。也可能是一种中间阶段：某些无定形物质在

经过老化或适当的处理后，如用电解质的热水和溶液进行陈化处理也可（本章5节）逐渐发展为晶体粒子。

粒子体积小带来的一个重要结果是粒子的表面积与重量的比值极大。如像吸附现象就取决于表面积的大小，因此表面积在胶态物质中起重要作用。表1.1清楚地表明以十进位的 1-cm^3 表示的粒子大小对粒子表面积的影响。

表1.1 以十进位计算的每立方厘米粒子增加数值和相应的粒子总表面积增加数值

粒子数	每边长度 cm	总面积 cm^2
1	1	6
10^6	10^{-2}	6×10^2
10^{12}	$10^{-4} (= 10\text{ }\mu\text{m})$	6×10^4
10^{15}	10^{-5}	6×10^5
10^{21}	$10^{-7} (= 1\text{ }\mu\text{m})$	6×10^7
10^{24}	$10^{-8} (= 1\text{ }\text{\AA})$	6×10^8

在无机分析中常见的大多数典型的胶体粒子的特性是：

- (a) 用专门的照明设备去进行观察时（见下表）呈现出丁铎尔效应；
- (b) 可用火棉胶膜或羊皮纸膜从物质的真溶液中进行分离；
- (c) 它们具有电荷，因为它们是在适当的电势梯度影响下移动的；
- (d) 它们具有很大的表面积。

为了方便起见，我们可以将胶体分为两大类，疏液胶体和亲液胶体。各类的主要特性概述于下表中，必须强调这种划分并不是绝对的，因为某些凝胶沉淀（例如，铝和别的金属氢氧化物）具有介于疏液和亲液胶体之间的中间体性质。

疏液胶体

亲液胶体

1、这种分散体（或溶胶）仅具 1、这种分散体是很黏滞的；与轻微的粘性。例如：金属溶胶体，胶状物质如凝胶类相似。例如：卤化银，金属硫化物等。

硅酸溶液，氧化锡(IV)，动物胶。

2、一个较小浓度的电解液能产生凝聚作用。通常，这些变化是不可逆的；水对凝胶固体无影响。

2、需要较大浓度的电解液才能产生沉淀作用（盐析）。通常这些变化是可逆的，是由加入溶剂（水）的影响而逆转的。

3、疏液胶体通常具有一个固定符号的电荷，仅仅用特别的方法才能使电荷变化。

3、大多数亲液胶体电荷是容易变化的，例如，在酸性介质中具正电荷，在碱性介质中具负电荷。

4、超显微镜下能显示出在剧烈运动的明亮粒子（布朗运动）。

4、超显微镜下呈现出的仅仅是一个漫射光锥体。

从一种凝胶体或一种絮凝胶体的分散作用而形成一种溶胶的过程被称为解胶。

* 疏液胶体的稳定性与粒子上的电荷紧密相关。

* 足注 亲液胶体主要是由溶剂化作用稳定的。

由此硫化砷(III)溶胶是在酸性溶液中由硫化氢的沉淀作用产生的。硫化物粒子最先被吸附（因为每种沉淀都具有吸附与自身相同粒子

的倾向)。而某些氢离子或别的离子是第二次才被吸附的。第二次吸附的氢离子或别的离子术语称作抗衡离子。由此可知所谓电偶层

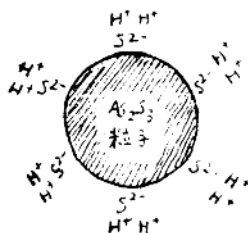


图 81.1.

是位于溶液和粒子之间。用图 81.1

表示硫化砷(Ⅲ)粒子。硫化砷

(Ⅲ)胶体粒子的表面具有负电荷,

具正电荷的抗衡离子立即使周围的

液体也具正电荷。如果一种电流通过

溶胶, 负电荷将向阳极; 其速度与电解质离子类似。溶液的电导率虽然十分低。这是因为它的载流粒子数与溶液中电解质可观的浓度相比较是很小的原故; 胶体粒子携带的较大电量的电荷是不能补充它较小的胶体粒子的数量的。

如果破坏了电偶层, 溶胶将不稳定。粒子将会凝聚, 从而导致大量的表面积减小。如果加入氯化钡溶液, 钡离子将最先被粒子吸附; 因此也扰动了分布在表面上的电荷, 从而使粒子凝聚。凝聚以后, 发现由于抗衡体氢离子的释放, 以至使分散体介质呈酸性。这些最先在表面吸附的具正电荷的离子必然凝聚。引起胶体凝聚作用所必须的电解质的最小数量称为凝聚值或絮凝值。如曾叙述过的那样。后者又主要取决于胶体粒子上的正电荷的离子价数; 但离子本身的性质也有影响。这清楚地表示在表 81.2 汇集的结果中。

表 81.2 以每升中毫克分子凝聚离子表示的凝聚值

具正电荷的无机盐(Ⅱ) 凝胶		具正电荷的水合氧化物(Ⅲ) 凝胶	
盐	凝聚值	盐	凝聚值
$AlCl_3$	0.062	$K_4Fe(CN)_6$	0.06
$Al_2(SO_4)_3$	0.074	$K_3Fe(CN)_6$	0.09
$FeCl_3$	0.136	K_2SO_4	0.22
$CaCl_2$	0.649	$K_2Cr_2O_7$	0.19
$BaCl_2$	0.691	$K_2Cr_2O_4$	0.33
$MgCl_2$	0.717	$K_2C_2O_4$	0.24
$Ba(NO_3)_2$	0.687	$KBrO_3$	31
KCl	49.5	$KScN$	47
$NaCl$	51.0	KCl	103
$LiCl$	58.4	KNO_3	131
KNO_3	50.0	KBr	138
HCl	30.8	KI	154

如果两种具相反符号的溶胶体混合在一起，由于电荷的中和作用而常出现相互凝聚作用。上述凝聚作用大量用于疏液胶体。亲液胶体通常使疏液胶体更难凝聚。如果亲液胶体，例如，动物胶，加入到疏液胶体，例如金中，于是疏液胶体出现强烈的防止电解质凝聚作用的现象，这可能是亲液胶体微粒被疏液胶体吸附，从而将自身的特性给予后者的缘故。如已熟知的那样，亲液胶体被称为防护胶体。这可以用来解释加少量动物胶于另外的不稳定的金溶液中，而导至金变得稳定的缘故。也由此原因，可以形成防护胶体的有机物质。通

在进行无机分析之前必须给以破坏。

当一种电解质，产生胶体絮凝作用时，胶体上相反符号离子不同程度地被吸附在表面上；在所有情况下，离子价数愈高，吸附得愈牢固。由于沉淀的表面吸附作用沉淀将被污染。用水洗涤这些沉淀时，将除去吸附的部分电解质。而新的困难又将产生。即上层清液的浓度可能下降而低于凝聚值，从而使沉淀再次进入胶体溶液。这种现象通常称作解胶，它在定量分析中是很重要的。为了说明起见，让我们来研究银的沉淀作用，即在酸性溶液中银被过量氯离子沉淀后，用水去洗涤凝聚的氯化银；在洗涤过程中将除去吸附的氢离子，而另一部分沉淀可能穿过滤纸。如果是用稀硝酸进行洗涤则不会有解胶现象出现。因此，洗涤沉淀常常用合适的电解质溶液进行。在以后进行的测定过程中，它也不会干扰测定。

在分析中曾发现胶体的吸附性质具有许多用途，例如，在存在硝酸的条件下使用吸附指示剂（十章30节c）水合氧化锡（IV）可以除去磷酸盐，也可应用许多有机试剂去进行元素或原子团的定性检测和比色测定（例如，用钛黄检测镁）。

XI-4. 过饱和与沉淀的形成 在任何给定的温度和给定的溶剂中，物质的溶解度是当溶剂与物质处于平衡时，已知重量的溶剂所溶解的物质的总量。溶解度也取决于粒子的大小。当粒子直径约小于 0.01mm 时；粒子愈小，溶解度增加愈大。这是由于表面效应增

加所起的作用。(与本章表XI. 1相比较)(以上溶解度的定义指的是粒子大于 0.01mm 的)过饱和溶液是在适当的温度条件下,其所含溶质的浓度,大于相应的平衡状态时溶解度所含溶质的浓度。因此过饱和是一种不稳定的状态,它可以由于加入晶体溶质(如“晶种”于溶液中)或加入一些其它物质于溶液中,或用机械摇晃、搅拌的方法使溶液又成为一种稳定平衡的状态。磷酸铵镁沉淀作用的困难,使我们联想到它应作为过饱和作用的一个例子。

槐氏认为过饱和作用在

测定沉淀粒子大小时起着重要的作用。他按比例 $(Q-s)/s$ 去减小沉淀作用最初的速度,这里的 Q 是沉淀物质的总浓度, s 是平衡溶解度; $(Q-s)$ 指的是沉淀作用开始时的过饱和作用。此表达式仅仅是近似地适用在 Q 与 s 比较时 Q 大于 s 的时候。过饱和度的影响的最好说明,是由槐氏用硫酸钡形成的结果来说明的,它是分别从硫氰酸钡溶液和硫酸锰形成的。表XI. 3的结果清楚地表明沉淀粒子大小随着反应物质浓度的增大而减小。

表XI. 3在不同过饱和度时 BaSO_4 的分离

(槐氏)

试剂浓度	$(Q-s)/s$	沉淀类型
7 K	175000	形成凝胶状沉淀。实际上所有的水都是固定的; 容器

内可能已无内容物流出。凝胶体是不稳定的在迅速消耗了小的晶体后又长出大的晶体；在小时后变成不透明的沉淀。

3 N 75000

生成凝胶状薄膜；一分钟后变成混浊状物质。

N 25000

最初沉淀呈凝乳状。和胶体状的粒度。

粒子在以后变得较原有体积增大1500倍。

0.05 N 1300

最初的沉淀具有羽毛状和星状的晶体结构。

0.005 N 125

沉淀具致密的晶体结构。

约0.001 N 25

最初5分钟沉淀变为乳白

色的，继续沉淀2—3小

时后晶体具有0.005mm

的长度。

约0.0002 N 5

约一个月后沉淀发生变化。

在六个月后最大晶体长度约

为0.03mm，宽度为0.015mm

由于晶形沉淀的产生，吸附作用的误差将变得最小，并最容易过滤， $(Q-S)/S$ 必须尽可能小。明显的是在实验中适当地用将 Q 变得很小的方法来减小 $(Q-S)/S$ 的比率。因为在分析中要求沉淀作用必须在比较短的时间内完成。使用溶液的体积不要太大。虽然可以应用另外的方法，即增加 S 值的方法。例如，硫酸钡在 $2M$ 盐酸中的可溶性较在水中约大 50 倍；若将 $0.05M$ 氯化钡和硫酸溶液置于 $2M$ 沸腾的盐酸中混合良好。一种典型的晶形沉淀硫酸钡便会缓慢地形成。

应用以上的概念得到下述在重量分析中已经认可的方法：

- 1、常在热溶液中进行沉淀作用。因为通常溶解度是随温度的上升而增加。
- 2、沉淀作用在稀溶液中进行更为有效。沉淀剂应缓慢地加入同时并充分搅拌。缓慢加入的结果使得溶液最先一部分沉淀的粒子起着晶核的作用，随着晶核的生长，从而使更多的物质沉淀。
- 3、加入一种合适的试剂以增加沉淀的溶解度。由此导致最初沉淀的粒子较大。
- 4、一种常用的阻止过饱和的方法。即从均匀溶液的沉淀作用中去阻止过饱和出现。要达到阻止的目的，可加入一种沉淀剂于溶液。以此类沉淀作用需要的近似速度使其发生均匀反应。

XI.5. 沉淀的纯度、共沉淀作用 当从溶液中将沉淀分离出来。