

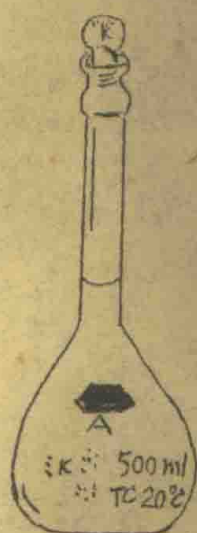
沃格氏《无机定量分析教程》

滴定分析法

(容量法)

() 沃格氏 著

裴瑛 译



目 录

第四部分 滴定分析法和重量分析法

第十章 滴定分析法

原理概述

- 1 滴定分析法
- 2 滴定分析法中反应的分类
- 3 标准溶液
- 4 使用当量体系的优点
- 5 标准溶液的制备
- 6 基准物质

A.1 酸碱滴定原理

- 7 中和指示剂
- 8 指示剂溶液的制备
- 9 混合指示剂
- 10 通用指示剂或多程指示剂
- 11 中和曲线
- 12 强酸强碱的中和作用
- 13 弱酸强碱的中和作用
- 14 弱碱强酸的中和作用

1.5 弱酸弱碱的中和作用

1.6 多元酸和强碱的中和作用

1.7 用强酸去滴定弱酸(布朗斯特碱)阴离子。置换滴定

1.8 中和反应中指示剂的选择

A.2 络合滴定原理

1.9 前言

2.0 络合物的稳定性

2.1 影响络合物稳定性的几个因素

2.2 一个简单的络合滴定

2.3 氨性络合剂

2.4 EDTA 络合物的稳定常数

2.5 滴定曲线

2.6 EDTA 络合滴定法的各种类型

2.7 混合物的滴定。选择性。掩蔽剂和暴露剂

2.8 金属离子指示剂

A.3 沉淀滴定法原理

2.9 沉淀反应

3.0 沉淀反应终点的测定

A.4 氧化还原滴定原理

3.1 用氧化剂滴定还原剂时电极电位的变化

3.2 克式量电位

3.3 氧化还原滴定终点的检测

B. 实验操作详述

B.1 水中进行的酸碱滴定(酸量滴定法和碱量滴定法)

3.4 标准酸的制备

3.5 恒沸点盐酸的制备

3.6 用恒沸点酸直接制备0.1M盐酸

3.7 近似的0.1M盐酸的制备和标定

3.8 标准碱的制备

3.9 近似的0.1M氢氧化钠的标定

4.0 酸量滴定法和碱量滴定法使用的其它标准物质

4.1 标准氢氧化钡(氧化钡)溶液

4.2 十水碳酸钠中 Na_2CO_3 含量的测定

4.3 浓酸类强度的测定

4.4 碳酸盐和氢氧化物混合物的测定

4.5 碳酸盐和碳酸氢盐混合物的测定

4.6 硼酸的测定

4.7 铵盐中氮的测定

4.8 硝酸盐的测定

4.9 磷酸盐(磷钼酸喹啉沉淀)的测定

B.2 络合滴定

5 0 标准EDTA 溶液

5 1 某些实践上的研究

阳离子的测定

5 2 铝的测定：用铬洛络黑作指示剂的回滴法

5 3 钡的测定：用甲基百里酚蓝作指示剂的直接滴定法

5 4 铋的测定：用二甲酚橙作指示剂的直接测定法

5 5 钙的测定：用取代滴定法。用铬洛络黑作指示剂

5 6 铜的测定：用坚牢啉黑T作指示剂的直接滴定法

5 7 铁(Ⅲ)的测定：直接滴定法。用变胶蓝作指示剂

5 8 镍的测定：直接滴定法用(a)红紫酸胺和(b)溴苯三酚红作指示剂

5 9 银的测定：使用四氰基镍(Ⅱ)酸钾和镍离子—红紫酸胺作指示剂的间接法

6 0 钠的测定：用铬洛络黑(伊来络黑T)指示剂的间接滴定法

6 1 用EDTA 滴定选择的金属离子的测定详述

阳离子混合物的分析

6 2 钙和镁的测定：用 Patton 和 Reeder's 指示剂

6 3 存在镁时用 EGTA 测定钙

64 用依来络黑T作指示剂测定水的总硬度(永久硬度和暂时硬度)

65 在存在钡时测定钙用CDTA滴定剂

66 用甲基百里酚蓝作指示剂测定钙。铅混合物

67 用氟离子作暴露剂测定镁、锰、锌的混合物

68 混合物中测定铬(Ⅵ)和铁(Ⅲ):一个动力掩蔽剂的例子

69 存在铁时测定锰:铁锰合金的分析

70 存在铁时测定镍:镍钢的分析

71 混合物中测定铅和锡:焊剂分析

72 混合物中测定铋、镉、铅:低熔点合金的分析

阴离子的测定

73 卤化物(包括氟化物)和硫氰酸盐的测定

74 磷酸盐的测定

75 硫酸盐的测定

B3 沉淀滴定法

76 0.1M硝酸银的制备

77 硝酸银溶液的标定

78 氯化物的测定

79 碘化物的测定

- 8 0 用吸附指示剂对卤化物混合物的测定
- 8 1 用间接法对卤化物混合物的测定
- 8 2 0.1M 硫氰酸铵或钾的制备和应用。按照伏尔哈德法滴定
- 8 3 银合金中银的测定
- 8 4 氯化物的测定(伏尔哈德法)
- 8 5 氟化物的测定: 作为氯氟化铅沉淀用伏尔哈德法滴定
- 8 6 砷酸盐的测定
- 8 7 氟化物的测定
- 8 8 氯化物的测定。用硝酸汞(Ⅱ)溶液滴定
- 8 9 钾的测定
- B4 氧化还原滴定
 - 用高锰酸钾氧化法
- 9 0 讨论
 - 9 1 0.1M 高锰酸钾的制备
 - 9 2 高锰酸盐溶液的标定
 - 9 3 铁(Ⅱ)的测定
 - 9 4 钙的测定
 - 9 5 过氧化氢的分析
 - 9 6 软锰矿中二氧化锰的测定
 - 9 7 亚硝酸盐的测定

9 8 过硫酸盐的测定

9 9 铜中锰的测定

重铬酸钾氧化法

1 0 0 讨论

1 0 1 0 · 1N 重铬酸钾的制备

1 0 2 用铁对重铬酸钾溶液的标定

1 0 3 铁(Ⅱ)的测定

1 0 4 铬(Ⅲ)盐中铬的测定

1 0 5 铬铁矿中铬含量的测定

1 0 6 钼酸盐的测定

硫酸铈(Ⅳ)氧化法

1 0 7 简述

1 0 8 0 · 1N 硫酸铈(Ⅳ)的制备

1 0 9 硫酸铈溶液的标定

1 1 0 铜的测定

1 1 1 钼酸盐的测定

1 1 2 亚砷酸盐的测定

1 1 3 铈(Ⅲ)的测定

1 1 4 亚硝酸盐的测定

有关碘的氧化和还原方法

碘量滴定法

1 1 5 概述

1 1 6 终点的检测

1 1 7 $0.1N$ 硫代硫酸钠的制备

1 1 8 硫代硫酸钠溶液的标定

1 1 9 $0.1N$ 碘液的制备

1 2 0 碘液的标定

1 2 1 结晶硫酸铜中铜的测定

1 2 2 矿石中铜的测定

1 2 3 氯酸盐的测定

1 2 4 过氧化氢的分析

1 2 5 漂白粉中有效氯的测定

1 2 6 砷(V)的测定

1 2 8 硫化氢和硫化物的测定

1 2 7 亚硫酸和亚硫酸盐的测定

1 2 9 铁氰酸盐(Ⅲ)的测定

1 3 0 碘的标定

碘酸钾氧化法

1 3 1 概述

1 3 2 $0.025M$ —碘酸钾的制备

133 砷和锑的测定

134 汞的测定

135 联氨的测定

136 钼酸盐的测定

溴酸钾氧化法

137 简述

138 0.1N 溴酸钾的制备

139 锑和砷的测定

140 8-羟基喹啉(噻星)测定的金属

141 羟胺的测定

较高氧化状态的还原作用

142 简述

143 汞齐化锌的还原作用; 琼斯还原管

144 液态汞齐的还原作用

145 银还原管

146 另外的一些还原方法

第十章 滴定分析法

A、原理概述

X. 1. 滴定分析法。术语滴定分析法指的是用精确计量的已知浓度和体积的溶液。定量地与被测物质溶液反应如此进行的定量化学分析。精确计量的已知浓度的溶液被称为标准溶液；被测定物质的重量是使用熟知的化学计算法从标准溶液的体积计算出来的。

标准溶液通常是用滴管加入。加至恰至反应全部完成。这个过程称为滴定。被测物质是滴定液。呈现的终点称为等当点或理论（或化学计算的）终点。滴定通常是由标准溶液自身去完成的。（例如，高锰酸钾）滴定产生的某些变化是肉眼可以感觉得到的，且不会被误解。或加入一种辅助试剂如熟悉的指示剂来完成。当被测物质和标准溶液间的反应完成后，指示剂在滴定液中显示出一种可见的清晰的变化（一种颜色的变化或形成混浊的变化）。呈现的终点被称为滴定终点。理想的滴定终点是应该与化学计算法的终点或理论终点相一致的。实践上，却常常出现微小的差别；这种差别表示为滴定误差。因此必须注意对实验条件的选择以便使等当点和观察到的终点之间的误差尽可能减小。术语容量分析法。是以往使用的名称。现在已被滴定分析法这个较好的名称所代替。而前者的名称可能在计算容量例如计算气体容量时发生混淆。已知浓度的试

剂称为**确定剂**。被滴定物质称为**滴定液**。这两种名称现在已不再用于各种不同仪器的分析操作中去；而容量玻璃器具和容量瓶的名称却仍被保留使用。但最好称为具刻度玻璃器具和量瓶为宜。本书都使用这种名称。

滴定分析法的反应必须具备以下条件：

1、它必须是一个能用化学方程式表示的简单的化学反应；被测物质必须同化学计算的或当量比例的试剂溶液完全反应。

2、反应必须立即发生或高速地进行。（大多数离子反应能够满足这一条件。）在某些情况下，可加入催化剂以增加反应的速度。

3、在等当点时产生的某些物理或化学性质的自由能的变化，必须是清楚的。

4、指示剂必须是合用的。在物理性质方面（颜色或沉淀的生成）。反应的终点必须清楚。【如果在滴定操作时没有合用的和有色的指示剂来检测等当点，可用以下方法来进行测定：（a）指示电极参比电极间的电位（电位测定法）；（b）溶液的电导度（电导滴定法）；（c）在合适的电压下通过一个指示电极（例如，滴汞电极）和一个消偏振的参比电极（例如，饱和的甘汞电极）之间的电流（电流滴定法）。】

通常，滴定分析法具有高度精确的灵敏度（千分之一）和一些其它的优点。适用的范围较重量分析法更广。且所需仪器较简单。操

作也完成得较快：可以避免重量法的冗长和困难的分离操作。下面是滴定分析法所必须具备的条件：（i）经过校正的量器，包括滴管、吸管和量瓶；（ii）用于制备标准溶液的已知纯度的物质。（iii）使用一种合用的指示剂或用仪器法来检测反应的完成。

五.2. 滴定分析法中反应的分类。

滴定分析法的反应可分为两大类：

（a）在氧化状态下，不发生变化；这些反应是取决于离子的化合作用。

（b）氧化还原反应；在氧化状态下要发生变化。换言之，表示出的是一种电子转移的反应。

为了方便起见，这两种类型的反应可分为四类：

1. 中和反应，或酸量滴定法和碱量滴定法。这些反应包括用标准酸对游离碱的滴定，这些碱是由弱酸盐类水解生成的（酸量滴定法）。和用标准碱对游离酸的滴定，这些酸是由弱碱盐水解生成的（碱量滴定法）。以上两种反应中也包括氢离子和氢氧离子化合成水的反应。

2. 络合物形成反应。这些反应是取决于离子的化合作用。与氢或氢氧离子不同，此反应最后形成的是可溶的微离解的离子或化合物。例如，用硝酸银滴定氰化物溶液的反应 $(2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-)$ 或氰化物离子与硝酸汞（II）溶液的反应 $(2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons [HgCl_2])$

$HgCl_2$)。

乙二胺四乙酸二钠盐EDTA，使用较为普遍。是一种对络合物形成滴定法很重要的试剂。诚然EDTA已经成为在滴定分析法中的一种很重要的试剂。而使用金属离子指示剂又大大提高了EDTA在滴定法中的价值。这个题目将在以后的章节中更为详细的讨论。

3. 沉淀反应 它是依靠离子化合后形成简单的沉淀物的反应。例如用氯化物溶液滴定银离子的反应（本章29节）。在氧化状态时没有变化出现。

4. 氧化还原反应。 这类反应包括反应物质之间所有的氧化值或电子转移数值方面的变化（本章3节）。标准溶液是氧化剂或者是还原剂。主要的氧化剂是高锰酸钾、重铬酸钾、硫酸铈(IV)、碘、碘酸钾、溴酸钾。经常使用的还原剂是铁(II)和锡(II)化合物、硫代硫酸钠、氧化砷(III)、硝酸汞(I)、氯化钒或硫酸钒、氯化铬或硫酸铬(II)和氯化钛(III)或硫酸钛(III)。

X 3. 标准溶液 标准溶液是在一定体积中含有已知重量的试剂的溶液。许多年来，浓度曾经是用术语克分子浓度（即每升溶液中的克分子数）和当量浓度（即每升溶液中的当量数）来表示。国际理论化学和应用化学学会（IUPAC）已正式通过用摩尔（mole）为定量的基本单位这一决定。

摩尔（mole）是物质的数量。它包括有许多基础单位。如以原

子为单位的 $C-12, 0.012$ 。基础单位必须是规定的单位，它可以是一个原子，一个分子，一个离子，一个原子团，一个电子，粒子，或这些粒子的粒子组。

摩尔 (mole) 不再是质量单位而是一种物质的数量单位。术语称作的克分子 (gram-molecule)，克离子 (gram-ion) 等等都已是过时的名称。

由于基本单位摩尔 (mole) 的确定，曾建议对克分子浓度 (Molarity) (每升溶液中溶质的克分子数)、当量重、和当量浓度 (Normality) (每升溶液中的溶质的当量数)。等术语必须废除。虽然，经验表明，保留使用当量和当量溶液的名称，在实践上是有意义的。最后由 IUPAC 学会建议对当量和当量溶液作出以下定义：

物质的当量，是在规定的化合反应中释放或置换氢原子的数量。此数量的氢原子能在甲烷 $^{12}CH_4$ 中与 3 克碳-12 相化合。

在此定义中，氢原子数量指的是可被电学当量和任何别的物质置换的数量。但应用的反应必须是定义中规定的反应。

现在解释的术语摩尔和当量指的是物质的数量。虽然这些定义实际上指的是碳-12 的质量。因此我们能举例如下。

1 摩尔 Hg_2Cl_2 的质量是 0.47208 kg

1 摩尔 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 的质量是 0.286004 kg

1 摩尔 H_2SO_4 的质量是 0.098078 kg

1 当量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的质量是 0.143002 kg

1 当量 H_2SO_4 的质量是 0.049039 kg

因此他完全容许参照上述数据去称量某种试剂。因为这指的是物质固定不变的质量。

一当量溶液被解释为在规定的反应中在 1 dm^3 溶液中含有某类物质一个当量。一摩尔溶液指的是在 1 dm^3 溶液中含有一摩尔某类物质。即 1 mol dm^{-3} 浓度。

如前所述，术语升是立方分米的一个特别名称。但要提出的是升不能用以表示高精度的结果，这个意见可概括如下：

1. 凡是在可能的地方，浓度必须表示为立方分米之摩尔 (mol dm^{-3} 或 mol l^{-1})。

2. 符号 M 表示 mol dm^{-3} 应予保留，术语（体积）克分子浓度必须不再使用。

3. 术语当量的解释如上所述。在使用SI单位时应予保留。如像术语当量浓度是基于对当量的重新解释一样。

上述当量溶液的定义利用了术语‘当量’。它的数量随着反应类型不同而变化。因此，给予当量一个明确的解释是很困难的。当量这一术语将涉及到不同类型的反应。建议以后再讨论此一题目的一些细节。常常遇到的是同样的化合物在不同的反应中具有不同的

当量。因此可能出现这种情况。即应用于一种反应的当量浓度溶液当应用于另一种化学反应中时却具有不同的当量浓度。

中和反应。一种酸的当量是其质量含 1.008 (更精确的是 1.0078) g 可被置换的氢。一元酸如盐酸、溴酸、碘酸、硝酸、过氧酸、或醋酸。都同样是一摩尔。因此。一元酸当量溶液是每立方分米溶液含 1 摩尔。二元酸 (例如硫酸或草酸) 的当量或三元酸 (例如磷酸) 的当量则分别是 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{3}$ 摩尔。

一种碱的当量是其质量含一个可被置换的羟基。即 17.008 g 可被电离的羟基； 17.008 g 羟基相当于 1.008 g 氢。氢氧化钠和氢氧化钾是一摩尔。氢氧化钙、氢氧化锶和氢氧化钡是二分之一摩尔。

强碱弱酸盐类在溶液中由于水解而具有碱性反应 (2 章 1.7 节)。一摩尔碳酸钠同二摩尔盐酸反应。以甲基橙作指示剂。生成二摩尔氯化钠；因此。碳酸钠的当量是二分之一摩尔。相同的情况下。四硼酸钠也同二摩尔盐酸反应。它的当量同样的也是二分之一摩尔。

络合物形成反应和沉淀反应。

这里的当量指的是物质的质量。此物质含有的质量能与一摩尔一价阳离子 M^+ (相当于 1.008 g 氢)。 $\frac{1}{2}$ 摩尔二价阳离子 M^{2+} 。 $\frac{1}{3}$ 摩尔三价阳离子 M^{3+} 。等反应。对于阳离子来说当量就是原子价除以摩尔。对于与阳离子反应的一种试剂的当量是与一当量阳离子