

高等学校教材

分析化学

下 册

FENXI • HUAXUE

天津人民出版社

高等学校教材

分析化学

(下册)

江苏工业学院图书馆
藏书章

天津人民出版社

[津]新登字 001 号

分析化学

刘长增等主编

*

天津人民出版社出版

(天津市张自忠路 189 号)

山东省莒县印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

850×1168 毫米 32 开本 26 22 印张 70 万字

1993 年 10 月第 1 版 1993 年 10 月第 1 印刷

印数: 1—3500

ISBN 7-201-01567-9/G·776

定 价: 15.80 元

目 录

(下册)

第三篇 定量分析法

第一章 酸碱滴定法

§ 1—1 酸碱指示剂	(1)
§ 1—2 酸碱滴定曲线和指示剂选择	(9)
§ 1—3 终点误差	(23)
§ 1—4 酸碱滴定法的应用及计算	(33)
§ 1—5 非水溶剂中酸碱滴定	(39)
问题与习题	(44)

第二章 配位滴定法

§ 2—1 配位滴定法的基本原理	(50)
§ 2—2 金属离子指示剂	(62)
§ 2—3 配位滴定的选择性	(74)
§ 2—4 配位滴定的方式和应用	(85)
问题与习题	(89)

第三章 氧化还原滴定法

§ 3—1 氧化还原滴定前的预处理	(92)
§ 3—2 氧化还原滴定曲线	(95)
§ 3—3 氧化还原滴定法的指示剂	(100)
§ 3—4 氧化还原滴定终点误差	(102)
§ 3—5 氧化还原滴定的常用方法	(110)
问题与习题	(129)

目 录

(下册)

第三篇 定量分析法

第一章 酸碱滴定法

§ 1—1 酸碱指示剂	(1)
§ 1—2 酸碱滴定曲线和指示剂选择	(9)
§ 1—3 终点误差	(23)
§ 1—4 酸碱滴定法的应用及计算	(33)
§ 1—5 非水溶剂中酸碱滴定	(39)
问题与习题	(44)

第二章 配位滴定法

§ 2—1 配位滴定法的基本原理	(50)
§ 2—2 金属离子指示剂	(62)
§ 2—3 配位滴定的选择性	(74)
§ 2—4 配位滴定的方式和应用	(85)
问题与习题	(89)

第三章 氧化还原滴定法

§ 3—1 氧化还原滴定前的预处理	(92)
§ 3—2 氧化还原滴定曲线	(95)
§ 3—3 氧化还原滴定法的指示剂	(100)
§ 3—4 氧化还原滴定终点误差	(102)
§ 3—5 氧化还原滴定的常用方法	(110)
问题与习题	(129)

§ 7—1 动力学基础知识	(228)
§ 7—2 催化反应原理和催化反应类型	(234)
§ 7—3 催化动力学分析方法	(240)
§ 7—4 催化动力学分析法的应用	(253)
§ 7—5 酶催化分析法	(255)
问题与习题	(267)

第八章 复杂物质分析示例

§ 8—1 钢铁分析	(269)
§ 8—2 硅酸盐分析	(287)
§ 8—3 肥料分析	(295)

第九章 定量分析实验

§ 9—1 定量分析仪器和基本操作	(302)
§ 9—2 实验部分	(342)
实验一 分析天平零点的测定和灵敏度的测定	(342)
1 实验二 分析天平称量练习	(343)
2 实验三 滴定分析操作练习	(345)
3 实验四 铵盐中含氮量的测定(甲醛法)	(348)
4 实验五 混合碱的分析(双指示剂法)	(350)
实验六 有机酸含量的测定	(352)
5 实验七 水的总硬度的测定	(353)
6 实验八 石灰石或白云石中钙镁含量的测定	(356)
7 实验九 铅铋混合液中铅和铋的连续测定	(358)
8 实验十 过氧化氢含量的测定(高锰酸钾法)	(360)
9 实验十一 铁矿石中铁含量的测定(重铬酸钾法)	(362)
10 实验十二 铜盐中铜的测定(碘量法)	(365)
11 实验十三 可溶性氧化物中氟含量的测定(摩尔法)	(367)

实验十四	氯化钡中钡的测定(重量法).....	(369)
实验十五	氯化钡中结晶水的测定(气化法).....	(372)
实验十六	邻二氮菲法测定工业盐酸中的铁.....	(373)
实验十七	痕量硒的催化法测定.....	(376)
※实验十八	醋酸钠含量的测定(非水酸碱滴定法).....	(377)
※实验十九	分光光度法测定混合液 中 $Mn(II)$ 和 $Cr(III)$	(380)
※实验二十	分光光度法测定树叶上的铅.....	(382)
※※实验二十一	电位滴定法测定 H_2S 电离常数	(384)
※※实验二十二	pH 法测定铜 (I) 与乙二胺配合物 的稳定常数.....	(385)
※※实验二十三	Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的条件电位的测定	(392)
※※实验二十四	铜、铁、钴、镍的纸上层析分离法	(395)
※※实验二十五	血中葡萄糖的酶催化法测定.....	(397)

下册、附录

表 13	化合物式量表	(400)
表 14	常用指示剂	(403)
表 15	标准 pH 溶液的配制(25℃)	(408)
表 16	常用缓冲溶液的配制	(409)
表 17	常用酸碱的密度和浓度	(410)
表 18	常用洗涤剂	(411)
表 19	实验用水中杂质的含量	(412)
表 20	各级水的电阻率	(412)
表 21	滤器及其使用	(413)
表 22	常用溶剂和坩埚	(415)
表 23	定量分析仪器	(417)
表 24	国际原子量表(1979)	(419)
表 25	指数加减法表	(420)

第三篇 定量分析法

第一章 酸碱滴定法

酸碱滴定法是一种重要的滴定分析方法。它是以质子传递反应为基础的。一般的酸碱以及能与酸碱直接或间接发生质子传递反应的物质,几乎都可以采用酸碱滴定法进行测定。因此,酸碱滴定在工农业生产和科学实验中得到广泛的应用。

本章对酸碱滴定法的原理和基本方法进行讨论。

在滴定分析中,化学计量点一般是根据指示剂的变色来确定(当然也可用电位法、光度法等其他方法)。在酸碱滴定中,为什么我们根据酸碱指示剂的变色,就可确定滴定反应的计量点呢?为了解决这问题,本章首先介绍酸碱指示剂的有关知识。

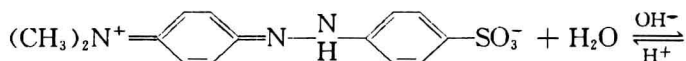
§ 1—1 酸碱指示剂

一、酸碱指示剂的作用原理

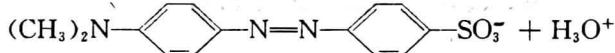
酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱,其共轭酸碱具有不同的结构,且颜色不同。当溶液的 pH 值改变时,共轭酸碱相互发生转变,从而引起溶液的颜色发生变化。

(一)、甲基橙和酚酞

甲基橙是双色偶氮类指示剂,在水溶液中存在下列平衡:



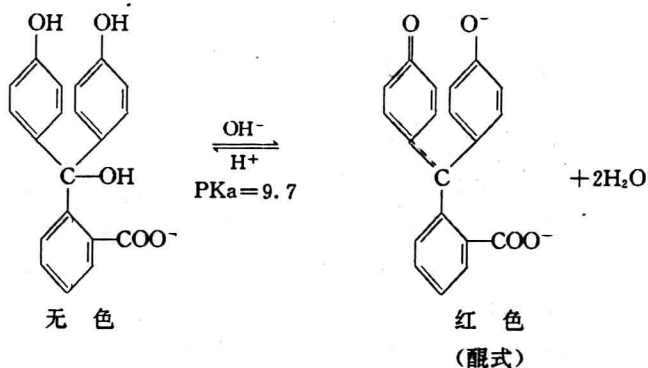
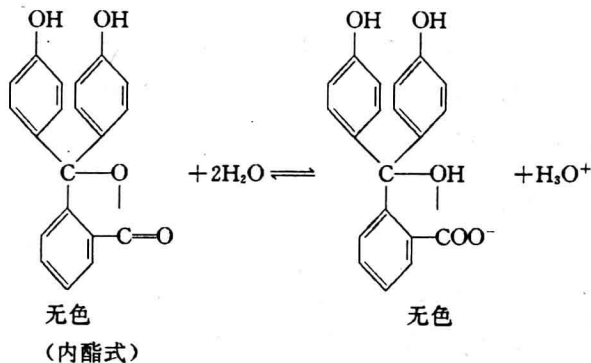
pH < 3.1, 红色, 酸式 pKa = 3.4



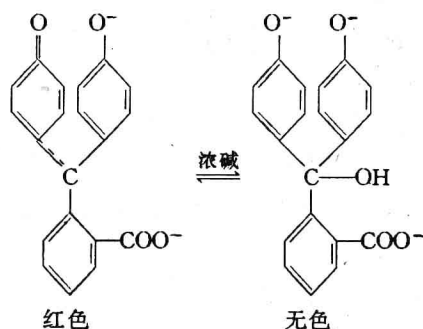
pH > 4.4, 黄色, 碱式

由上可见, 当溶液的酸度增大时, 甲基橙主要以红色醌式存在, 酸度降低时, 主要以黄色偶氮形式存在。

酚酞为二元弱酸指示剂, 在水溶液中存在如下离解平衡:



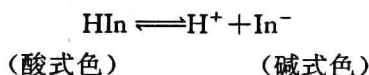
由平衡关系可以看出,当溶液由酸性变化到碱性时,上述平衡向右移动,溶液由无色变成红色,即酚酞由其酸式转变成共轭碱型,反之,则溶液由红色转变成无色。但是酚酞的碱型是不稳定的,在浓碱溶液中会转变成羧酸盐式的无色三价离子:



综上所述,指示剂颜色的改变,是由于溶液 pH 值的变化,引起指示剂分子或离子结构的改变,因而显示出不同的颜色。

(二)、变色范围和变色点

当两种不同颜色的物质共存时,人的眼睛要看到一种颜色,而看不到另一种颜色,一般情况下,需要一种颜色物质的浓度是另一种颜色物质的浓度的 10 倍时,才能辨别出浓度大的颜色。如弱酸型指示剂(HIn)在溶液中的离解平衡为:



$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]}$$

式中, K_{HIn} 为指示剂的离解常数; $[\text{In}^-]$ 和 $[\text{HIn}]$ 分别为指示剂的碱式和酸式色的浓度。溶液的颜色由 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ 的比值来决定。在一定的温度下, K_{HIn} 是一个常数, 比值 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ 仅为 $[\text{H}^+]$ 的函数, 即

$[H^+]$ 发生改变, $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ 比值随之发生改变, 溶液的颜色也逐渐发生改变。当 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq 10$ 时, 人们能看到碱式色; 当 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10}$ 时, 人们能看到酸式色; 当 $10 > \frac{[In^-]}{[HIn]} > \frac{1}{10}$ 时, 指示剂呈现混合色。肉眼不易辨别。与 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10}$ 和 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq 10$ 相对应的 pH 值为:

$$pH \leq pK_{HIn} - 1$$

$$pH \geq pK_{HIn} + 1$$

即, pH 值在 $pK_{HIn} - 1$ 以下时, 看到酸式色; 在 $pK_{HIn} + 1$ 以上时, 看到碱式色。也就是说, 只有当溶液的 pH 值由 $pK_{HIn} - 1$ 变化到 $pK_{HIn} + 1$, 或由 $pK_{HIn} + 1$ 变化到 $pK_{HIn} - 1$ 时, 人们才能看到指示剂颜色的变化。故人们把 $pH = pK_{HIn} \pm 1$ 称为指示剂变色的 pH 范围, 简称指示剂变色范围。

当指示剂的 $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1$ 时, 则 $pH = pK_{HIn}$, 人们称此 pH 值为指示剂的理论变色点。

指示剂的变色范围 $pH = pK_{HIn} \pm 1$ 往往与实际情况不符。这是因为人眼对各种颜色的敏感程度不同, 加之两种颜色之间互相掩盖, 所以实际观察的结果与理论计算结果之间存在一些差别。

例如, 甲基橙的 $pK_{HIn} = 3.4$, 理论变色范围应为 $2.4 \sim 4.4$, 但实测结果为 $3.1 \sim 4.4$ 。这表明人们要看到 In^- 的颜色, 需 $[In^-] \geq 10[HIn]$, 而要看到 HIn 的颜色, 只需 $[HIn] \geq 2[In^-]$ 。即人眼对红色较之对黄色更为敏感。

(三)、常用酸碱指示剂

除了上面提到的甲基橙和酚酞指示剂外, 常用的酸碱指示剂

列于表 1—1 中。

表 1—1 常用的酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜色		pK_{HIn}	浓 度
		酸色	碱色		
百里酚蓝	1.2~2.8	红	黄	1.7	0.1%的 20%乙醇溶液
	8.0~9.6	黄	蓝	8.9	同上
甲基橙	3.1~4.4	红	黄	3.4	0.05%的水溶液
甲基黄	2.9~4.0	红	黄	3.3	0.1%的 90%乙醇溶液
溴酚蓝	3.0~4.6	黄	紫	4.1	0.1%的 20%乙醇溶液 (或其钠盐的水溶液)
甲基红	4.4~6.2	红	黄	5.0	0.1%的 60%乙醇溶液 (或其钠盐的水溶液)
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄	蓝	7.3	0.1%的 20%乙醇溶液 (或其钠盐的水溶液)
中性红	6.8~8.0	红	橙黄	7.4	0.1%的 60%乙醇溶液
酚红	6.7~8.4	黄	红	8.0	0.1%的 60%乙醇溶液
酚酞	8.0~10.0	无	红	9.1	0.1%的 90%乙醇溶液
百里酚酞	9.4~10.6	无	蓝	10.0	0.1%的 90%乙醇溶液
溴甲酚绿	4.0~5.6	黄	蓝	5.0	0.1%的 20%乙酸溶液 (或其钠盐的水溶液)

二、影响指示剂变色范围的因素

(一)、指示剂用量.

对于双色指示剂,如甲基橙,由离解平衡可以看出,指示剂用量多一点或少一点,不会影响指示剂的变色范围。但是,如果指示剂用量太多,颜色变化不明显,而且指示剂本身也会消耗一些滴定剂,带来误差。

对于单色指示剂,指示剂用量过多,除多消耗滴定剂外,还会引起单色指示剂变色范围的移动。例如,酚酞:



无色 红色

在一定体积的溶液中,人眼感觉到酚酞的 In^- 的最低浓度为一定值,设为 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当酚酞浓度为 $C_{\text{HIn}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, In^- 的最低值 a 则为:

$$a = \delta_{\text{In}^-} \cdot C_{\text{HIn}} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HIn}}} C_{\text{HIn}}$$

如果酚酞浓度 C_{HIn} 增大时。因 K_{HIn} , a 皆为定值。所以 H^+ 浓度就会相应地增大,这表明指示剂在较前者低的 pH 值下变色。也就是说,单色指示剂用量过多,其变色范围向 pH 低的方向发生移动。例如在 50~100ml 溶液中加入 2~3 滴 0.1% 酚酞, $\text{pH} \approx 9$ 时出现红色;而在相同条件下,加入 10~15 滴酚酞,则在 $\text{pH} \approx 8$ 时出现红色。

(二)、温度

温度的变化会引起指示剂离解常数的变化,因此温度变化时,指示剂的变色范围也随之变动。例如,18℃时,甲基橙的变色范围为 3.1~4.4;而 100℃时,则为 2.5~3.7。

(三)、盐类

盐类的存在改变了溶液的离子强度,进而影响指示剂的离解常数,从而使指示剂的变色范围发生移动。尤其是胶体的存在,对某些指示剂产生吸附作用,促进酸式的离解,使指示剂在更低 pH

时显碱式色。

三、混合指示剂

由于单一指示剂的变色范围宽,过渡颜色难以辨别,不能满足某些酸碱滴定的误差要求,这就需采用混合指示剂。因混合指示剂的变色范围窄,变色灵敏,易于辨别。

混合指示剂的配制方法有两种:一种是由一种不随 H^+ 浓度变化而改变颜色的染料和一种指示剂混合而成;另一种是由两种或多种不同的指示剂混合而成。

例如甲基黄和次甲基蓝(染料)组成的混合指示剂。次甲基蓝在滴定过程中不变色,只作为甲基黄的背景。该混合指示剂随 pH 值的改变而发生如下颜色变化。

溶液的酸度 甲基黄颜色 甲基黄+次甲基蓝颜色

($pH \geq 3.4$)

$pH \geq 4.0$ 黄 色 绿 色

 橙 色 浅灰色

($pH \leq 3.2$)

$pH \leq 2.9$ 红 色 蓝紫色

由上可见,在甲基黄中加入次甲基蓝,不仅由于甲基黄的中间橙色与次甲基蓝的蓝色互补而显浅灰,消除了变色过程中的过渡颜色(橙色),而且使变色范围变窄且敏锐。

又如溴甲酚绿和甲基红两种指示剂所组成的混合指示剂较两种单一指示剂具有变色敏锐的优点。

溶液的酸度 溴甲酚绿 溴甲酚绿 甲基红
 +甲基红

$pH < 4.0$ 酒红 黄色 红色

 灰色 绿色 橙色

($pH = 5.1$)

$pH > 6.2$ 绿色 蓝色 黄色

甲基红与溴甲酚绿的混合指示剂在 $\text{pH}=5.1$ 时,溴甲酚绿的碱式成分较多,呈绿色,甲基红的酸式成分较多,呈橙色,两种颜色互补而显灰色。

常用的混合酸碱指示剂列于表 1—2 中。

表 1—2 常用的混合酸碱指示剂

指示剂溶液的组成	变色点 pH	颜 色		备 注
		酸色	碱色	
一份 0.1% 甲基黄酒精溶液 一份 0.1% 次甲基蓝酒精溶液	3.25	蓝紫	绿	pH3.4 绿色 pH3.2 蓝紫色
一份 0.1% 甲基橙水溶液 一份 0.25% 靛蓝二磺酸钠水溶液	4.1	紫	黄绿	
三份 0.1% 溴甲酚绿酒精溶液 一份 0.2% 甲基红酒精溶液	5.1	酒红	绿	
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 0.1% 氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝紫	pH5.4 蓝紫色, 5.8 蓝色,6.0 蓝 带紫,6.2 蓝紫
一份 0.1% 中性红酒精溶液 一份 0.1% 次甲基蓝酒精溶液	7.0	蓝紫	绿	pH7.0 紫蓝
一份 0.1% 甲酚红钠盐水溶液 三份 0.1% 百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH8.2 玫瑰色 8.4 清晰的紫色
一份 0.1% 百里酚蓝 50% 酒精溶液 三份 0.1% 酚酞 50% 酒精溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿再到紫
二份 0.1% 百里酚酞酒精溶液 一份 0.1% 茜素黄酒精溶液	10.2	黄	紫	

§ 1—2 酸碱滴定曲线和指示剂选择

酸碱滴定中常用酸碱指示剂来确定滴定终点。酸碱指示剂从一种颜色变化到另一种颜色只有在一定 pH 值范围内才能发生。因此,为了在酸碱滴定中选择适宜的指示剂,就必须了解酸碱滴定过程中,特别是化学计量点前后一定准确度范围(一般要求相对误差为 $\pm 0.1\%$)内溶液 pH 值的变化情况。本节将讨论各种滴定类型的酸碱滴定曲线和指示剂的选择原则。

一、强酸滴定强碱(或强碱滴定强酸)

强酸强碱之间相互滴定的基本反应为:



K_t 为反应的形成常数。

现以浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 20.00 ml 浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 为例来讨论。

(一)、滴定曲线的计算

1. 滴定前 ($V_{\text{NaOH}} = 0$)

溶液的酸度等于 HCl 的原始浓度,即

$$[\text{H}^+] = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.00$$

2. 滴定开始至化学计量点前 ($V_{\text{HCl}} > V_{\text{NaOH}}$)

此时溶液的酸度取决于剩余 HCl 的浓度,即

$$[\text{H}^+] = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} C_{\text{HCl}}$$

例如当滴入 NaOH 溶液 18.00 ml 时,

$$[\text{H}^+] = \frac{20.00 - 18.00}{20.00 + 18.00} \times 0.1000 = 52.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.28$$

当滴入 19.98 ml NaOH (-0.1% 相对误差)时,

$$[\text{H}^+] = \frac{20.00 - 19.98}{20.00 + 19.98} \times 0.1000 = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.30$$

3. 化学计量点时 ($V_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}}$)

滴入 NaOH 溶液 20.00ml, 溶液显中性。即

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

4. 化学计量点之后 ($V_{\text{NaOH}} > V_{\text{HCl}}$)

此时, 溶液的酸度取决于过量的 NaOH 溶液的浓度。即

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} C_{\text{NaOH}}$$

例如: 滴入 20.02ml NaOH 溶液 (+0.1% 相对误差) 时,

$$[\text{OH}^-] = \frac{20.02 - 20.00}{20.02 + 20.00} \times 0.1000 = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4.30, \text{pH} = 9.70$$

如此逐一计算, 将计算结果列于表 1—3 中。如果以 NaOH 滴加的体积 (ml) 为横坐标, 以其对应的 pH 值为纵坐标作图, 所得 pH—V 曲线称为滴定曲线, 如图 1—1 所示。

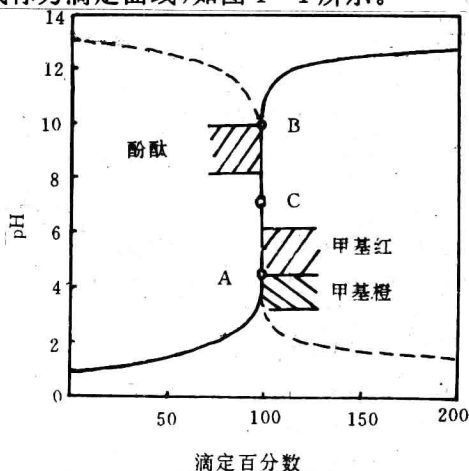


图 1—1 0.1000mol · L⁻¹NaOH 与 0.1000mol · L⁻¹HCl 的滴定曲线