

温度滴定法

〔联邦德国〕J. 巴特尔 著

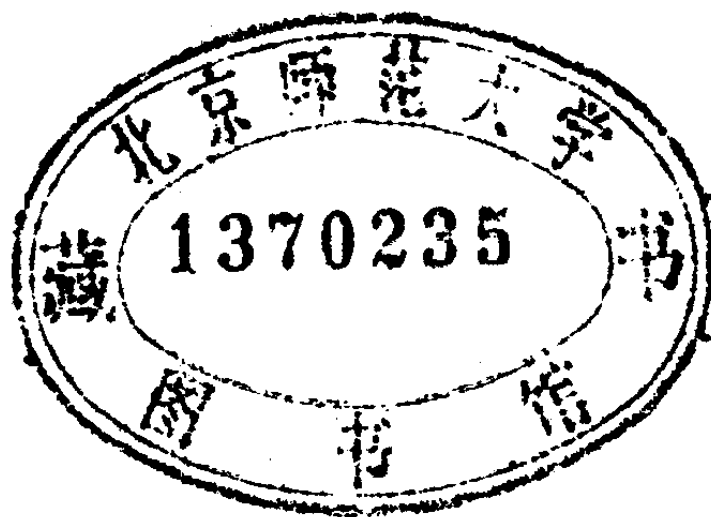
科学出版社

JU 181/18

温度滴定法

〔联邦德国〕J. 巴特尔 著

瞿宗奎 译



科学出版社

1986

内 容 简 介

本书系 John Wiley & Sons 出版公司出版的《化学分析丛书》中的一册。全书共分九章,着重介绍温度滴定的基本原理,从量热学出发详细论述温度滴定基本方程,热谱图分析的理论基础和主要的滴定方法。在方法的分析应用方面,系统地介绍了水溶液中的酸碱滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定、络合滴定及非水溶剂中的滴定,同时还列举了大量无机分析和有机分析的应用实例。最后一章介绍温度滴定中常用仪器设备及其设计原理。

本书可供从事分析化学、物理化学的研究工作者及分析技术人员和大专院校有关专业师生参考。

J. Barthel

THERMOMETRIC TITRATIONS

John Wiley & Sons, 1975

温 度 滴 定 法

〔联邦德国〕J. 巴特尔 著

翟宗玺 译

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1986 年 8 月第一次印刷 印张: 7 3/8

印数: 0001—5,000 字数: 165,000

统一书号: 13031·3243

本社书号: 4397·13—4

定价: 1.75 元

译者前言

近年来,温度滴定法作为化学分析方法或化学热力学的研究手段获得了迅速发展,正在引起国内化学工作者的兴趣和关注。人们知道,任何化学反应总伴随着热效应,或者放热,或者吸热,而且这种热效应与反应物的浓度有关。温度滴定正是基于测量化学反应体系的温度变化,或以温度变化指示滴定反应的起始点和终点,来确定待测成分含量的一种容量方法。温度滴定不受反应类型的限制,可用于酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应、络合反应及非水溶液中的反应等。

本书系统介绍了温度滴定的理论基础、基本方法、仪器设备,以及在不同领域中的应用。对分析化学、物理化学和其他化学工作者,有一定参考价值。

译稿经徐民良、何艳贞和曹兆汉同志校阅,译者对此表示衷心感谢。

由于译者水平有限,译文中错误、不妥之处在所难免,敬希读者批评指正。

原 序

温度滴定法包括所有以量热技术为共同基础的许多方法。温度滴定的可能应用范围是从分析测温法和热函法,到测定一步和多步平衡过程中热力学数据的精确量热法。本书力图包括这些应用领域,以容易理解的方式阐明其理论基础,使读者熟悉实验方法及仪器,特别是测温法本身的内在可能性。书中详细地论述了广泛的分析应用,但是从我们的讨论中可以看出,这些应用并没有包括测温法应用的一切可能性。

(以下从略)

J. 巴特尔

1975年8月

目 录

第一章 总论	1
1.1 温度滴定	1
1.2 热力学原理	6
1.2.1 反应的热函	6
1.2.2 反应的熵和反应的吉布斯能	8
1.2.3 化学势和活度函数	8
1.2.4 参比态和标准条件	10
1.2.5 化学平衡	13
1.2.6 热力学原理在温度滴定中的实际应用	14
1.3 电化学原理	15
1.3.1 真电解质和潜在电解质	15
1.3.2 活度系数	17
1.3.3 电解质水溶液	19
1.4 非水溶剂中的滴定	21
参考文献.....	23
第二章 热谱图分析的理论基础	26
2.1 热谱图	26
2.2 温度滴定的基本方程	31
2.2.1 总发热率	32
2.2.2 混合过程的发热率	33
2.2.3 反应的发热率	33
2.2.4 量热计引起的发热率	35
2.2.5 温度滴定的基本方程	36
2.3 滴定曲线图的解析	38

2.3.1	不完全滴定反应的滴定热谱图之数学描述	38
2.3.2	完全滴定反应滴定热谱图的数学描述	40
2.3.3	反应终点和反应近似热函的计算	41
2.3.4	分段法	47
2.3.5	切线法	50
2.3.6	从热谱图上同时测定 ΔG_R^0 , ΔH_R^0 和 ΔS_R^0	51
2.3.7	其它解析方法	54
2.3.8	二元混合物和多步反应的分析	58
	参考文献	59
第三章	温度滴定的方法	61
3.1	测温热函滴定法	61
3.1.1	方法的描述	61
3.1.2	热容 C , 比热 c_B 和冷却常数 κ 的测定	64
3.1.3	连续或间断加滴定剂	66
3.1.4	测温热函滴定技术的最新进展	68
3.1.5	温度滴定作为测定混合热函的方法	69
3.2	直接注入热函法	72
3.2.1	方法的描述	72
3.2.2	方法的理论基础	73
3.2.3	方法的应用	75
3.3	连续流动热函法	76
3.3.1	方法的描述	76
3.3.2	方法的理论基础	76
3.3.3	方法的应用	77
3.3.4	流动微量量热法	78
3.4	提高滴定准确度的特殊方法	79
3.4.1	与热变化大的副反应的组合	80
3.4.2	间接测温分析	80
3.4.3	动力学滴定	80
3.5	放大终点指示的方法	81

3.5.1	催化温度滴定	81
3.5.2	利用大的稀释热强化终点	82
	参考文献	82
第四章	水溶液中的酸碱滴定	84
4.1	标准反应的热效应	84
4.1.1	量热法测定中和热	84
4.1.2	电化学法测定中和热	87
4.1.3	把三羟甲基氨基甲烷的质子化作用作为新的标准反应	88
4.2	水溶液中强碱滴定强酸	89
4.3	水溶液中弱酸或弱碱的滴定	89
4.3.1	一元弱酸和弱碱	89
4.3.2	混合的一元酸和一元碱	93
4.3.3	多元酸	97
4.3.4	功能基的置换	102
4.3.5	多酸阴离子的形成与分解	104
	参考文献	104
第五章	非水溶剂中的滴定	107
5.1	溶剂纯度的测定	107
5.2	路易斯酸和路易斯碱	108
5.3	有机金属化合物	110
5.4	布朗斯台德酸和布朗斯台德碱	111
5.5	终点指示的特殊技术	114
5.5.1	催化温度滴定	114
5.5.2	利用大的稀释热指示终点	117
5.6	非水溶剂的新滴定法	118
5.6.1	不饱和化合物	118
5.6.2	乙酰化作用	118
5.7	熔融盐类的温度滴定	119

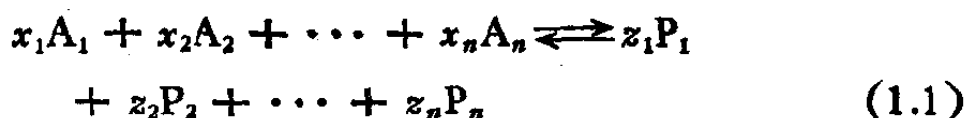
参考文献	120
第六章 沉淀温度滴定	123
6.1 沉淀滴定的理论基础	123
6.2 沉淀反应的特殊类型	129
6.2.1 卤化物和氰化物	129
6.2.2 氟的络离子	131
6.2.3 氢氧化物和碱式盐	132
6.2.4 四苯硼酸盐	133
6.2.5 高氯酸盐	134
6.2.6 草酸盐	134
6.2.7 磷酸盐	135
6.2.8 碳酸盐	135
6.2.9 硫酸盐	135
6.2.10 催化温度滴定	136
参考文献	137
第七章 氧化还原温度滴定	139
7.1 重铬酸钾滴定法	142
7.2 高锰酸盐滴定法	143
7.3 用金属离子滴定	143
7.4 过氧化氢滴定法	145
7.5 用亚砷酸、碘、次氯酸盐及其它试剂的滴定	146
参考文献	147
第八章 化合物和络合物的形成及络合滴定的问题	149
8.1 试测络合物的组成	149
8.2 络合物形成反应的热力学数据的测定	152
8.2.1 连续变化法	152
8.2.2 形成常数 K_c 近似测定的其它方法	154
8.2.3 熵滴定	155
8.3 络合滴定	165

8.3.1 络离子的形成	165
8.3.2 螯合物的形成	166
8.3.3 氨基多元羧酸络合物	166
参考文献	170
第九章 滴定量热法中的仪器设备	178
9.1 设计的原理	178
9.1.1 量热计与其环境间的热交换	178
9.1.2 滴定量热法中的温度测量	187
9.1.3 滴定剂溶液的加入	196
9.1.4 滴定量热计的校准	199
9.2 专用的量热装置	202
9.2.1 测量精确热函变化的滴定量热计	202
9.2.2 主要用于分析工作的滴定量热计	212
9.2.3 微量量热计	218
参考文献	219
索引	222

第一章 总 论

1.1 温 度 滴 定

温度滴定，就其狭义即原有的意义而言，是利用滴定反应的热效应来测定试样滴定度的一种容量法。由于每种化学反应



必然伴有反应热 Q_R ，所以它是普遍可用的一种分析方法。其精密度一般为容量法的精密度。现在，标准仪器允许准确度为 0.2—0.5%，精密仪器能达到 0.1—0.2%。(1.1) 式中符号 A_i 表示原始反应物， P_i 表示最终产物， x_i 和 z_i 表示相关的化学计量系数。

反应(1.1)释放出的热量可以两种方式用于分析方法：

1. 旨在确定滴定的终点，在滴定过程中把试样的温度作为加滴定剂¹⁾体积的函数来测定 [见 3.1 节测温热函滴定 (TET) 技术]。

2. 旨在测定被滴物的未知量，把滴定过程中测量的总热量与该反应的已知摩尔反应热作比较，或者在标定时与涉及滴定反应的任何其它热量作比较 [见 3.2 节直接注入热函 (DIE) 技术]。

“温度滴定”这个术语大概首先被 Dean 和 Watts 所采

1) 原书误为 titrand.——译者注

用^[1]。这个方法的发明者 Dutoit 和 Grobet^[2]，称其为“容量分析的物理化学新方法”。Ewing^[3] 用“热滴定”这个术语；Jordan 等人用“热函滴定”^[4,5]和“测温热函滴定”^[6]；Bjerrum^[7] 用“量热滴定”。1957 年美国化学会热分析滴定法座谈会虽然投票赞成使用“温度滴定”这个术语^[8]，但是该术语至今未被普遍接受。

尽管 Dutoit 和 Grobet 曾指出，一次温度滴定不需要超过 1 小时，但现代技术水平却能使它像其它自动滴定法那样迅速地进行。

以反应热为基础的滴定，使测温法普遍可用。如果观测到的温升是足够大的，则酸碱滴定(第四章)，沉淀滴定(第六章)，氧化还原滴定(第七章)和络合滴定(第八章)都是同样可行的。滴定量热计(第九章)的技术发展，已经达到可以进行微摩尔范围滴定的阶段。另外，已提出了特殊的滴定方法(第三章)；例如，在催化温度滴定中，终点指示甚至与滴定反应热无关。温度滴定的特殊优点是，若试样的特性，如离子强度或溶剂等，不干扰滴定反应，则在很大程度上与它们无关。同时可以操作有色溶液，胶体溶液或浆液。同电化学方法中的电极比较，作为测量器件的温度传感器是惰性的，并且它不伪示试样成分参与反应的结果。

随着温度滴定的发展，这项技术获得了广泛的应用。Bell 和 Cowell^[9] 把早期的测温热函滴定技术用于农业化学。似乎在 1886 年 C. B. Howard 已经把直接注入热函技术用于确定硫酸的强度^[10]。在工业有机化学中的早期应用应归于 Somiya，例如测定油和脂肪的乙酰值^[11]，测定不饱和脂肪的碘值^[12]。现在的许多应用涉及到以下的分析工作：冶金（见 3.2.3 节）；煤炭^[13]，沥青与石油产品（第五章）；水泥与工业硅酸盐（见 3.2.3 节）；造纸工业^[14]；表面活性剂^[15,16]，各种产品的控制

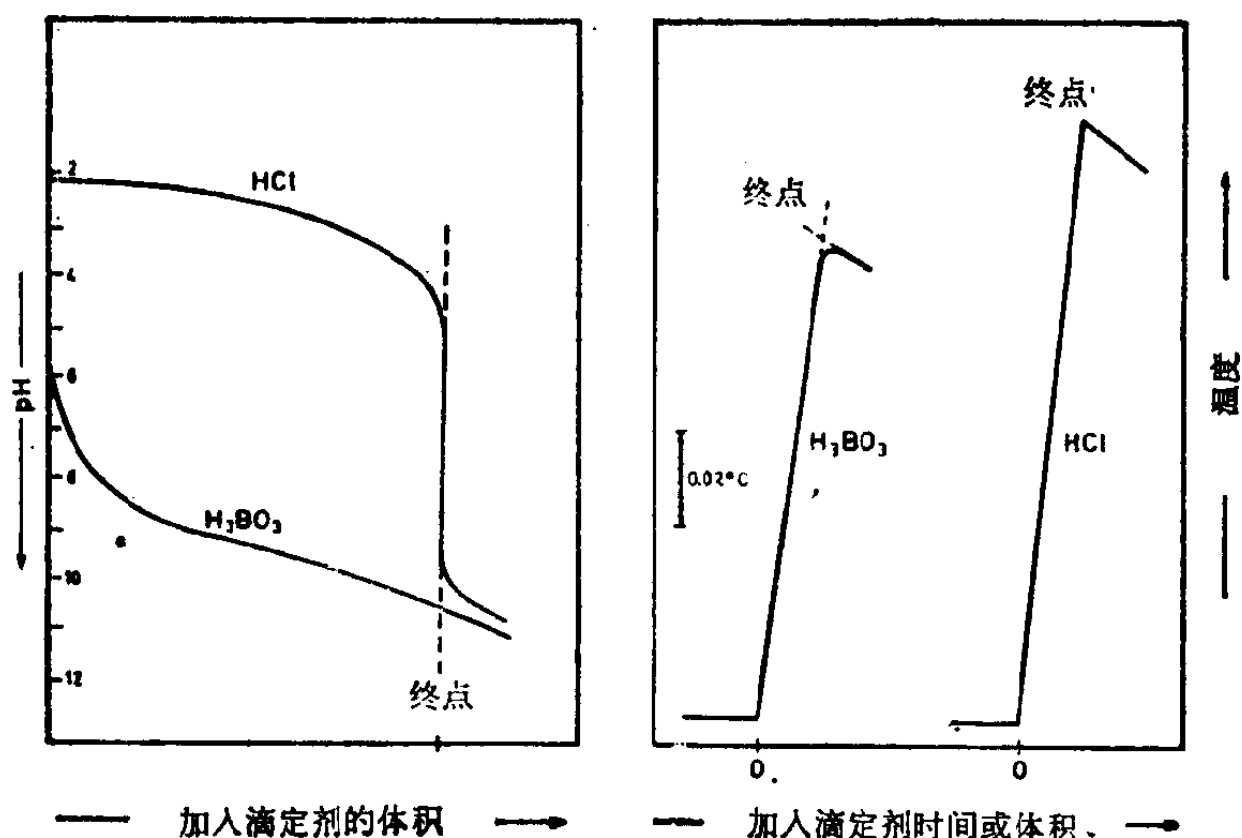


图 1.1 吉布斯能滴定(电位滴定)和热函滴定(温度滴定)的比较^[23]
曲线: 在 25°C 用标准 NaOH 水溶液滴定 0.1M 酸

分析(见第三和第九章); 生物制品的研究(见 3.3.4 节和 8.2 节); 药物制品^[17-20]及临床化学所用制品的分析^[21,22]。

温度滴定以鲜明的特点区别于其它方法: 像“热函滴定”, 它能与“吉布斯能滴定”作对比, 后者的一个代表例是电位滴定法。根据指示剂颜色变化, 以目视检出终点的滴定法也是吉布斯能滴定法。在热函滴定中, 随着滴定剂的加入, 伴随发生热函的变化, 而在吉布斯能滴定中, 却是吉布斯能发生变化。Jordan 反复强调这个事实, 对于测温法, 该事实证明“热函滴定”这个名称是正确的^[4,6,8,23]。热力学性质

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.2)$$

表明了这种差别(式中, H 是热函, G 是吉布斯能, S 是熵, T 是绝对温度)。反应中熵变化往往可以根据热函变化指示终点, 而根据吉布斯能则不能。因此, 在 ΔG 滴定中是不可能滴

定硼酸的^[24]，而在 ΔH 滴定中却给出敏锐的终点（图 1.1）。

温度滴定的这种情况还见于 Mg^{2+} 存在下 EDTA 络合滴定 Ca^{2+} ^[4]。 Ca^{2+} 与 EDTA 反应，吉布斯能为 -15 千卡摩尔⁻¹；与 Mg^{2+} 反应为 -12.4 千卡摩尔⁻¹，而各自的反应热函为 -6.5 千卡摩尔⁻¹ 和 $+5.5$ 千卡摩尔⁻¹。这表明两种反应一是放热反应，另一是吸热反应， ΔG 值略有差异，而 ΔH 值之差却有 12 千卡摩尔⁻¹。用络黑 T 作指示剂，普通的络合滴定只提供 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 摩尔浓度总和，而测温法能滴定共存下的每一种离子（图 1.2）。

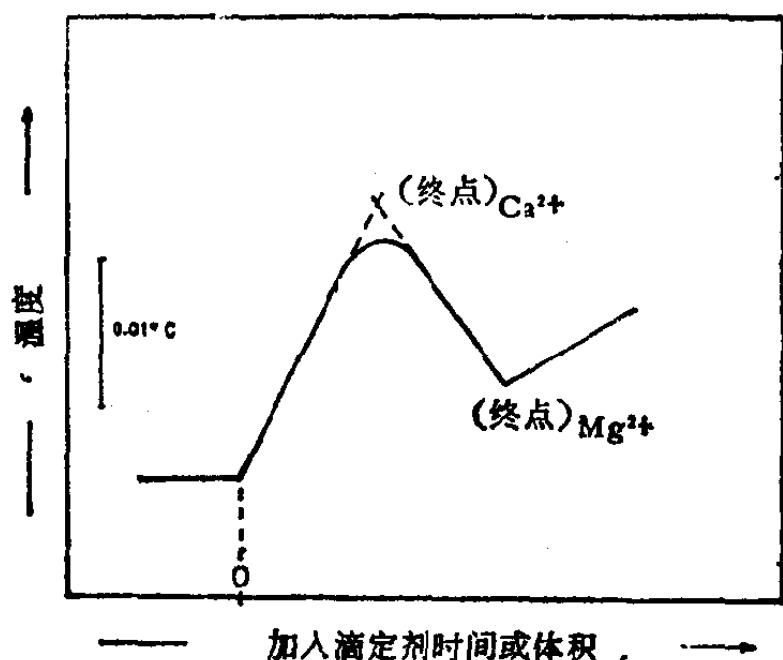


图 1.2 在 25°C 用乙二胺四乙酸盐水溶液滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的混合物^[23]

依据这些论述，看来反应热函是理解温度滴定的唯一相关要点，因为至此我们暗示滴定反应是完全的。这意味在式 (1.1) 中，反应平衡向着最终产物 P_i 方面，意即在滴定终点，不能检出原始反应物 A_i 。平衡常数

$$K_a^{(c)} = \frac{[P_1]^{z_1}[P_2]^{z_2}\cdots[P_n]^{z_n}}{[A_1]^{x_1}[A_2]^{x_2}\cdots[A_n]^{x_n}} \cdot \frac{y_{P_1}^{z_1}y_{P_2}^{z_2}\cdots y_{P_n}^{z_n}}{y_{A_1}^{x_1}y_{A_2}^{x_2}\cdots y_{A_n}^{x_n}} \quad (1.3)$$

(这里 $K_a^{(c)}$ 是热力学平衡常数, $[A_i]$ 是化合物 A_i 的浓度, γ_i 是相关的活度系数) 对解决问题并无用处。在这样一些情况下, $K_a^{(c)}$ 超过 10^{10} 。

然而, 如果反应的平衡是这样的, 即总有确定量的 A_i 同 P_i 共存时, 则随着平衡常数的减小, 在化学计算量的等当点我们将观察到越来越明显的曲变, 从而降低了滴定的准确度和精密度。在低的平衡常数 [$K_a^{(c)} \sim 10^{-2}$ 或 10^{-3}] 范围内, 不可能确定终点。虽然在这个问题上降低了分析意义, 但却增加了热力学的意义。已经证实温度滴定的方法是测定平衡反应热力学函数 (ΔH° , ΔS° , ΔG° 或 K_a) 的有效手段。自六十年代初期以来, 该方法业已扩展应用到这个方面, 已与温度滴定法的原意无关。由于它在热力学应用上的新发展, 所以人们提出了用来测定混合热的测温技术 (见 3.1.3 节)。

关于滴定的动力学诸问题, 仍须在这一般性概述中予以讨论。对于某些特殊的动力学现象, 可以加以利用:

1. 当一种混合物的两个组分与滴定剂反应, 其反应速度差别甚大时, 能连续滴定这两个组分^[25]。

2. 滴定剂与溶剂发生次级反应, 或在催化温度滴定中, 滴定剂与加到反应介质 (见 5.5.1 和 8.3.3 节) 中的指示剂发生次级反应, 由此均可获益。

3. 两个体系的差示滴定, 正如 Sajo 在动力学滴定中描述的, 一个体系加催化剂, 而另一则不加 (见 3.4.3 节)。

除这些方法之外, 无论是否温度滴定, 在每种滴定程序中都遇到一般的动力学效应。这种效应系由滴定剂加入速度与反应速度之间竞争引起的 (见 2.3.3 节^[26, 27])。它能导致显然不正确的终点指示, 尤其是连续加入滴定剂时, 更是如此。在间断加滴定剂时, 经适当选择加滴定剂的时间间隔, 一般能消除这种误差 (3.1.3 节)。化学动力学利用这种效应测定化学反应

的速度常数(见流动法)^[28]。

温度滴定的各种各样的形式和应用的意义,反映在该领域的许多综述中^[3,5,6,8,23,27,29-45],以及 Tyrrell 与 Beezer^[46];Bark 与 Bark^[47];Vaughan^[48] 的专著中。

总论这部分揭示了与温度滴定有关的热力学的,电化学的和普通化学的性质诸问题 在详细论述测温法之前,这些问题将于本章以下各节叙述。

1.2 热力学原理

在介绍温度滴定的热力学基础时,先不考虑有关加滴定剂的一些问题。因此,热平衡方程式不包括涉及反应物混合时产生的热的各项,即使反应物的温度不同;也不考虑混合过程中各成分的相互稀释热。滴定容器与其环境之间的热交换,以及搅拌热都暂且省略。如果假定反应速度足够快,则有两个中心问题作为温度滴定的基础要予以讨论:反应热和化学平衡。

在一个绝热密闭的反应容器中,时间 $t = 0$ 时(起始状态),存在着滴定反应的起始混合反应物 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 。体系转变成终止状态,按反应平衡式(1.1),最终产物 $P_1, P_2, \dots, P_r$ 与 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 共存。用温度传感器测量温升 ΔT 。

1.2.1 反应的热函

含有已知内容物的量热容器,其热容 C 为

$$C = C_1 + C_2 \quad (1.4)$$

该热容系量热计中溶液的热容 C_1 与量热计本身热容 C_2 之和。后者包括容器本身及量热计各部分(搅拌器,温度传感器,加热器和滴定管端头)的热容,这几部分都浸在反应溶液

中,并被溶液加热。测定热容的方法将在第三章中讨论。

温度传感器指示的温升 ΔT 与反应容器中释放出的热量 Q_R 有关,如下式:

$$Q_R = C\Delta T \quad (1.5)$$

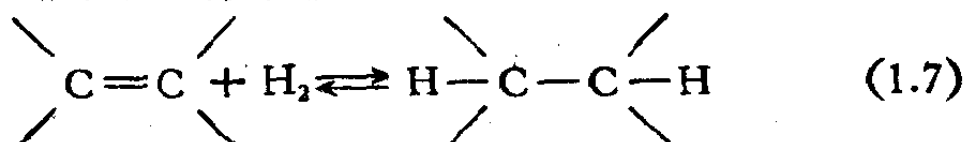
按照简化的形式,该热量只来源于量热计中发生的化学反应 (1.1)。在第二章中将介绍更复杂和更精确的热平衡。而这里的简化并不损害关于热力学原理描述的一般正确性。

在热容 C 的体系中, dT 的温升使内能 U 发生 dU 的变化。在恒压 p 下引进热函 $H = U + PV$, 给出

$$(dH)_p = dQ_p \quad (1.6)$$

鉴于温度滴定总是在恒压下进行,故以后省略下标 p 。

热发生过程可以是均相反应或多相反应,对于热力学处理,最简单的情况是气相反应,



气相温度滴定至今尚未施行,但曾进行包括一种气体反应物的一些反应,例如,按(1.7)式用溶于己烷的烯与氢气反应^[49],或下列反应^[50]:



通常类型的滴定反应是与滴定剂在溶液中的反应,



包括与非电解质溶液的反应,象苯作溶剂的二噁烷滴定路易斯酸^[51],



体系的热函作为热力学性质是它的各个成分热函之和。

按反应(1.1),这些成分进行化学反应,其反应热函为

$$\begin{aligned} \Delta H_R = & [z_1 H(P_1) + z_2 H(P_2) + \cdots + z_n H(P_n)] \\ & - [x_1 H(A_1) + x_2 H(A_2) + \cdots + x_n H(A_n)] \end{aligned} \quad (1.11)$$