

化 学 分 析

中 册

贵 州 大 学 化 学 系

一九七三年十月

毛主席语录

忠诚党的教育事业。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

我们的教育方针，应该使受教育者在德育、智育、体育几方面都得到发展，成为有社会主义觉悟的有文化的劳动者。

学生也是这样，以学为主，兼学别样，即不但学文，也要学工、学农、学军、也要批判资产阶级。

为什么人的问题，是一个根本的问题，原则的问题。

学制要缩短。课程设置要精简。教材要彻底改革，有的首先删繁就简。

有两种不完全的知识，一种是现成书本上的知识，一种是偏于感性和局部的知识，这二者都有片面性。只有使二者互相结合，才会产生好的比较完全的知识。

知识的问题是一个科学问题，来不得半点的虚伪和骄傲，决定地需要的倒是其反面——诚实和谦逊的态度。

入门既不难，深造亦是办得到的，只要有心，只要善于学习罢了。

要把精力集中在培养分析问题和解决问题的能力上，……。

毛主席语录

馬克思主义的哲学辩证唯物论有两个最显著的特点：一个是它的阶级性，公然申明辩证唯物论是为无产阶级服务的；再一个是它的实践性，强调理论对于实践的依赖关系，理论的基础是实践，又反过来为实践服务。

这个辩证法的宇宙观，主要地就是教导人们要善于去观察和分析各种事物的矛盾的运动，并根据这种分析，指出解决矛盾的方法。

自然科学是人们争取自由的一种武装。人们为着要在社会上得到自由，就要用社会科学来了解社会，改造社会进行社会革命。人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

第七章 络合反应及络合滴定法

7—1	分析化学中的络合物	(237)
7—2	络合物在溶液中的溶解平衡	(255)
7—3	络合滴定的基本原理	(266)
7—4	络合滴定中的指示剂	(292)
7—5	络合滴定法的各种滴定方式	(300)
7—6	提高络合滴定选择性的途径	(306)
7—7	络合滴定法应用示例	(326)
7—8	汞量法和氟量法	(334)
	复习题	(338)

第八章 沉淀反应及重量分析 (340)

8—1	沉淀的溶解度	(340)
8—2	重量分析概述	(352)
8—3	沉淀的类型和沉淀的形成	(354)
8—4	沉淀的纯度	(358)
8—5	沉淀条件的选择	(362)
8—6	均匀沉淀法	(366)
8—7	有机沉淀剂	(371)
8—8	重量分析的基本操作	(376)
8—9	重量分析结果计算	(385)
8—10	重量分析应用示例	(389)
	复习题	(394)

第九章 沉淀滴定法 (396)

9—1	沉淀滴定法对沉淀反应的要求	(396)
9—2	银量法终点的确定	(396)
9—3	银量法应用示例	(401)
	复习题	(404)

第十章 比色分析 (405)

10—1	比色分析法的特点	(405)
------	----------	-------

10—2	比色分析的基本原理	-----	(406)
10—3	比色分析方法及仪器	-----	(415)
10—4	比色条件的选择	-----	(428)
10—5	显色反应及常用显色剂	-----	(430)
10—6	比色分析法应用示例	-----	(452)
	复习题	-----	(459)

第七章 络合反应及络合滴定法

7—1 分析化学中的络合物

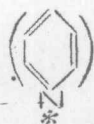
络合物的范围极广，它包括很大一部分无机化合物，亦涉及到很多有机化合物，因此络合物的种类较多。在分析化学中，最重要的络合物有下列四种类型：一、简单配位化合物；二、螯合物；三、混合络合物；四、多酸络合物。现简要讨论如下。

一 简单配位化合物

1. 简单配位化合物的形成和特点

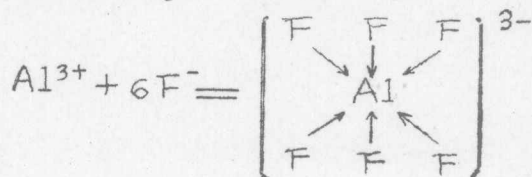
简单配位化合物又叫非螯形配位化合物。在这类络合物中，没有环状结构。

配位体是络合物的重要组成部分之一。配位体可以分为单配位基配位体和多配位基配位体。单配位基配位体中只含有一个可提供电子对的原子（称为键合原子），如 F^- 、 CN^- 、 NH_3 、吡啶



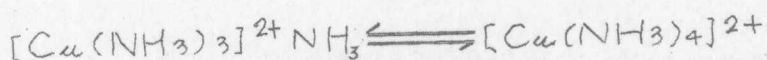
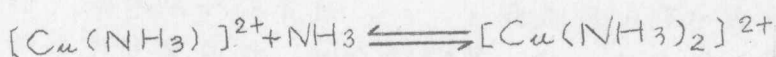
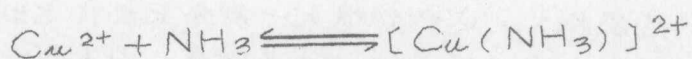
（带*者显键合原子）。多配位基配位体中则含有一个以上的键合原子，如乙二胺（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）、氨基乙酸（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ）等。多配位基配位体又叫高价配位体或高价络合剂。

简单配位化合物主要是由单配位基络合剂形成的，这时，中心离子与每一配位体之间只形成一个配位键。配位键的数目称为配位数，配位数为几的络合物就需要有幾個配位体整齐地结合在中心离子的周围。例如 Al^{3+} 与6个 F^- 作用（即配位数为6），生成简单配位化合物 AlF_6^{3-} ：



简单配位化合物的特点是：

- (一) 络合物中没有环状结构；
- (二) 如果以同一种原子作为键合原子，对于同一种金属离子来说，它的简单配位化合物不及螯合物稳定，例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定性就不及 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ 。
- (三) 简单配位化合物往往形成一系列配位数不同的络合物，并且各级络合物之间存在着平衡关系，例如：



络合物的配位数由1变至最高为4，这种现象称为分级络合现象，至于各级络合物中以何者为主，则取决于各级络合物反应的平衡常数和络合剂的浓度等因素。

2. 分析化学中常见的简单配位化合物
常见的简单配位化合物列于表7-1中。

表 7-1 常见的简单配位化合物

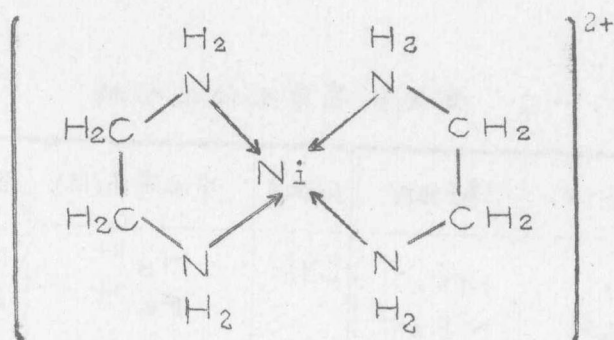
配位体	中心离子(M)	络离子组成	配位体	中心离子(M)	络离子组成
F ⁻	B(Ⅲ)	MF ₄ ⁻	CNS ⁻	Hg ²⁺	M(CNS) ₄ ²⁻
	Al ³⁺ , Fe ³⁺	MF ₆ ³⁻		Fe ³⁺	M(CNS) ₆ ³⁻
Cl ⁻	Si(Ⅳ)	MF ₆ ²⁻	OH ⁻	Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺	M(OH) ₃ ⁻
	Hg ²⁺	MCl ₄ ²⁻		Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Sb ³⁺	M(OH) ₄ ⁻
Br ⁻ , I ⁻	Sn ⁴⁺ , Pt ⁴⁺	MCl ₆ ²⁻	S ²⁻	Sn ⁴⁺	M(OH) ₆ ²⁻
	Sb ⁵⁺	MCl ₆ ⁻		Sb ⁵⁺	M(OH) ₆ ⁻
CN ⁻	Hg ²⁺	M(Br, I) ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	Hg ²⁺	MS ₂ ²⁻
	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺	M(CN) ₂ ⁻		As ³⁺ , Sb ³⁺	MS ₂ ⁻
NH ₃	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺	M(CN) ₄ ²⁻	H ₂ O ₂	Sn ⁴⁺	MS ₃ ²⁻
	Ni ²⁺	M(CN) ₆ ⁴⁻		As ⁵⁺ , Sb ⁵⁺	MS ₄ ³⁻
	Fe ²⁺ , Co ²⁺	M(CN) ₆ ³⁻	H ₃ PO ₄	Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺	MS ₄ ²⁻
	Fe ³⁺ , Co ³⁺	M(CN) ₆ ³⁻		Ag ⁺	M(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻
	Cu ⁺ , Ag ⁺	M(NH ₃) ₂ ⁺		Hg ²⁺	M(S ₂ O ₃) ₄ ⁶⁻
	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	M(NH ₃) ₄ ²⁺		TiO ²⁺	M(H ₂ O ₂) ₂ ²⁺
	Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺	M(NH ₃) ₆ ²⁺		Fe ³⁺	H ₂ M(PO ₄) ₂ ⁻
	Ni ²⁺	M(NH ₃) ₆ ²⁺			
	CO ³⁺	M(NH ₃) ₆ ³⁺			

二 螯合物

1. 螯合物的形成和特点

螯合物又叫内络合物，它是由中心离子和多配位基络合剂生成的具有环状结构的络合物。

例如 Ni²⁺ 与乙二胺 ($\overset{*}{\text{N}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{*}{\text{N}}\text{H}_2$) 络合时，由于乙二胺分子中有二个可提供共用电子对的氮原子，因此中心离子与每一个配位体（即螯合剂）之间就形成两个配位键，其结果使络离子中出现环状结构：



从络离子的结构式中可以看出，它们形成两个五原子环。

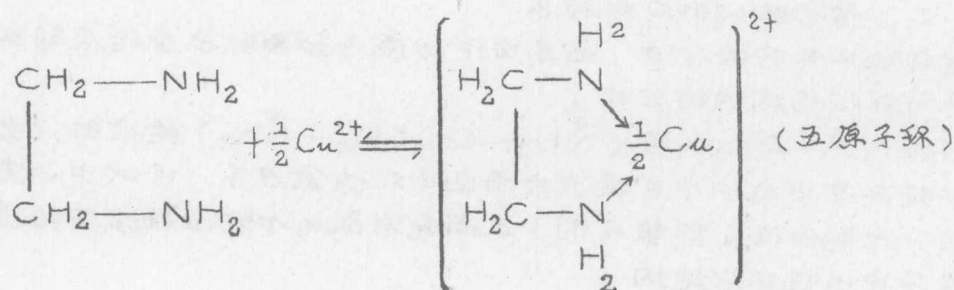
在螯合物中，由于螯合剂与中心离子之间不止生成一个配位键，因而不能由配位数直接判断中心离子与螯合剂络合时的分子比例，故通常用“络合比”来表示螯合物的组成。“络合比”是络合物分子中，中心离子与螯合剂的分子（离子）数的比。例如，乙二胺合镍络合物，一个 Ni^{2+} 与二个乙二胺分子相结合，它们的络合比为 1:2。

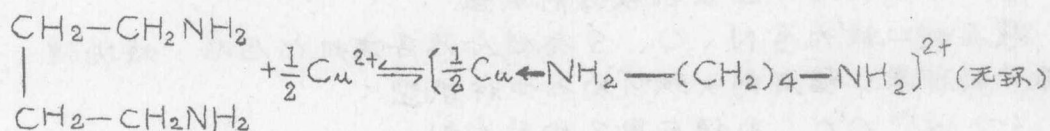
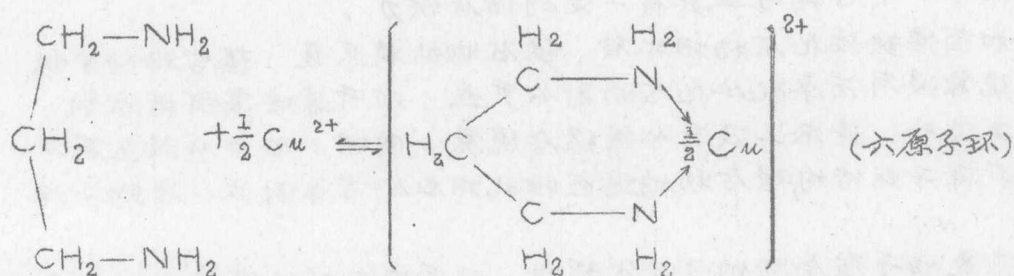
形成螯合物，必须具备下列条件：

(一) 螯合剂必须含有二个或二个以上的键合原子。

(二) 键合原子在螯合剂分子中应处于适当的位置上，也就是说键合原子之间最好相隔 2 个或 3 个非键合原子，以便生成较稳定的五原子环或六原子环络合物。

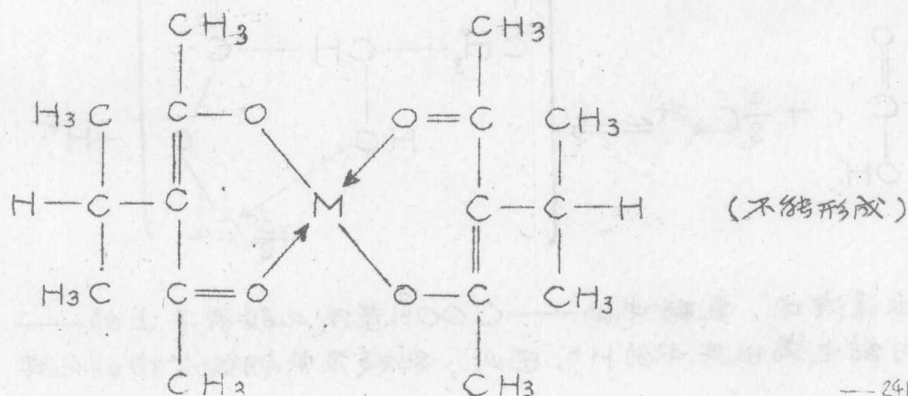
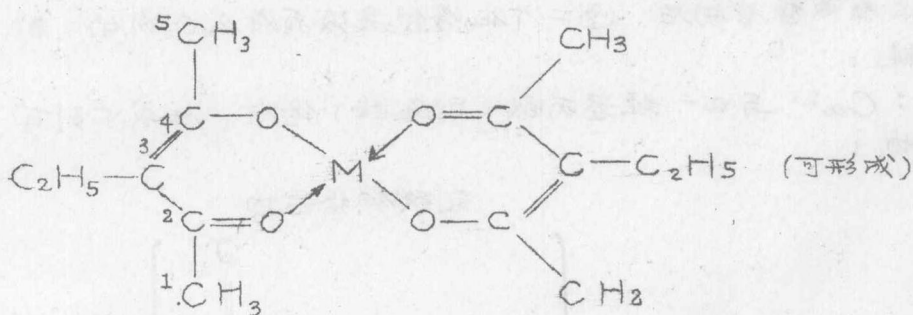
例如：乙二胺和丙二胺均能与 Cu^{2+} 生成螯合物，而丁二胺则只能生成简单的配位化合物，其原因就在于乙二胺和丙二胺生成的螯合物具有五原子环和六原子环，比较稳定；而如果用丁二胺能生成螯合物，则是七原子环；七原子环是不稳定的，因此丁二胺不能生成螯合物。





(三) 在络合物的立体排列方面，各基团之间彼此不应有阻碍，即没有“空间位阻效应”。

例如：3-乙基戊-2-酮-[2,4]与金属离子可以形成螯合物，但如果位置“3”上的乙基被异丙基所取代，由于甲基之间的空间位阻效应，以致不能与金属离子生成螯合物：



(四) 中心离子应具有一定的络合能力。

和简单配位化合物相比较，螯合物的特点是：螯合物的分级络合现象没有简单配位化合物那么严重，对于某些高价络合剂，如EDTA，基本上没有分级络合现象。同时，由于生成五原子环或六原子环结构，螯合物的稳定性比相应的简单配位化合物大得多。

正是由于螯合物的这些优越性，因而在分析化学中广泛地用螯合剂作沉淀剂、萃取剂、掩蔽剂、显色剂和滴定剂等。

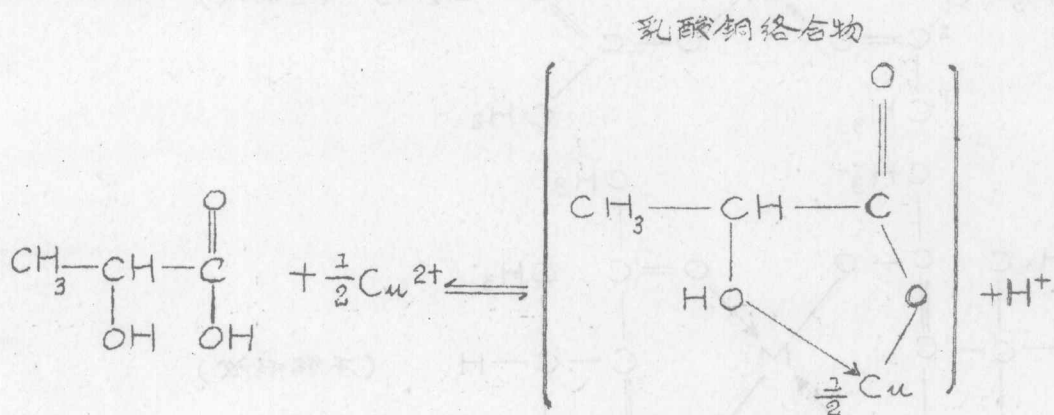
2、分析化学中重要的螯合剂类型

螯合剂一般为含N、O、S等键合原子有机化合物，根据键合原子的种类，螯合剂大致可分为四种类型：

(一) 以“OO”为键合原子的螯合剂

以“OO”为键合原子的螯合剂有多元醇、多元酸、羟基酸和β-酮等。这类螯合剂与金属离子络合时，可以理解为金属离子首先取代了螯合剂中—OH基的H，或者直接与—O⁻阴离子作用初步生成盐（离子键），然后螯合剂中的另一个氧原子向中心离子提供电子对，生成配位键，从而形成螯合物。应该指出，虽然螯合物形成时可以理解为一个离子键，一个是配位键，但是实际上生成螯合物后，这二个化学键是没有什么区别的，都属于配位键。

例如： Cu^{2+} 与 α-羟基丙酸（即乳酸）络合，生成下列可溶性螯合物：

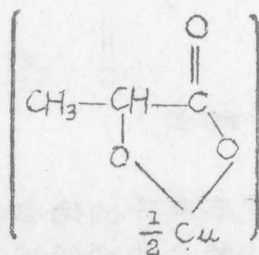


在碱性溶液中，乳酸中的—COOH基及α碳原子上的—OH基均可能电离出其中的H⁺，因此，乳酸及其铜络合物的化学

$$\text{CH}_3 - \text{CH} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-}{\parallel}}\text{C}$$

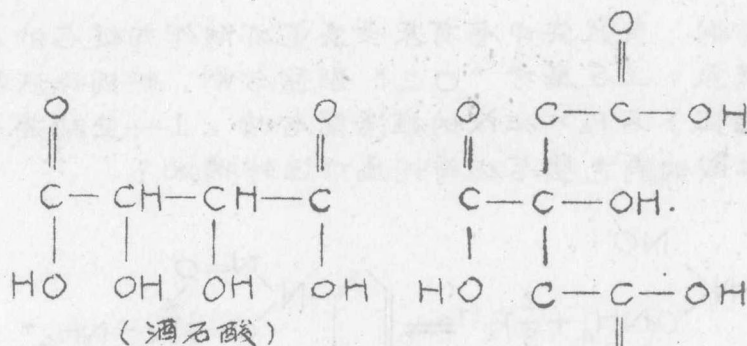
乳酸

乳酸

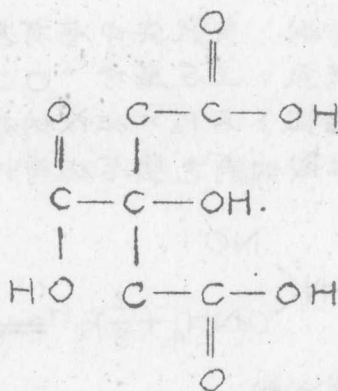


乳酸銅络合物

分析化学中广泛应用柠檬酸和酒石酸作络合掩蔽剂，它们是多元羧酸，能与许多二价、三价金属离子生成稳定的可溶性络合物。柠檬酸和酒石酸的化学式如下：



(酒石酸)

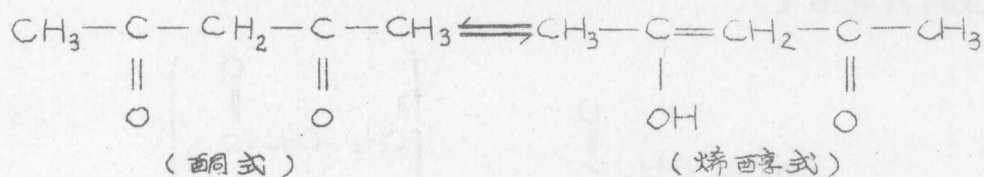


(柠檬酸)

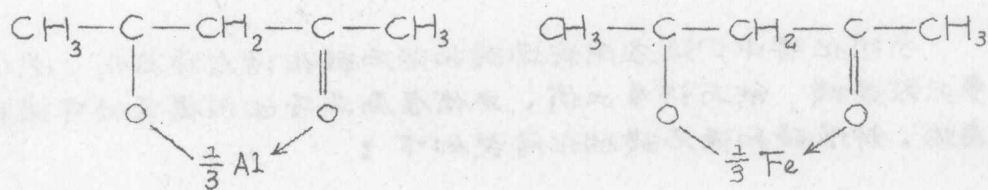
羧酸的情况相同，键合原子是 $\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ 基和 —OH 基中的 $*$

氧原子，并且在酸性和碱性溶液的情况稍有不同。在酒石酸和柠檬酸^中中，由于链上原子较多，所以络合物中有稠环生成，由于这一原因，它们的络合物较相应的乳酸络合物稳定。

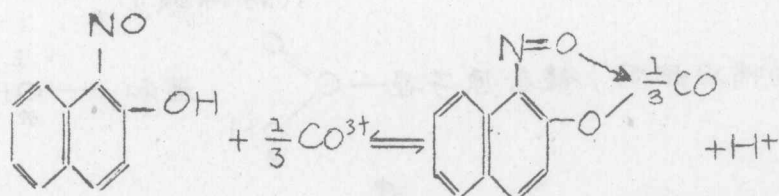
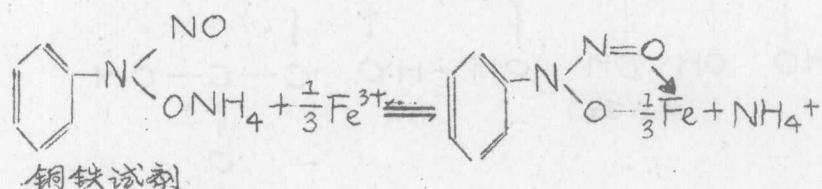
2. 酰丙酮（戊二酮—[2, 4]）也是以“○○”为键合原子的螯合剂，它的分子中存在互变异构现象：



乙酰丙酮与金属离子的络合是通过烯醇式结构进行的，如与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 生成的螯合物的结构如下：



有些螯合剂，虽然其中含有某些其它可能作为键合的原子，但由于结构关系，还是属于“OO”型螯合剂，如铜铁试剂（亚硝基苯胍硝酸盐）与 Fe^{3+} 生成的难溶螯合物，1—亚硝基—2萘酚与 CO^{3+} 生成的有色螯合物等均属于这种情况：

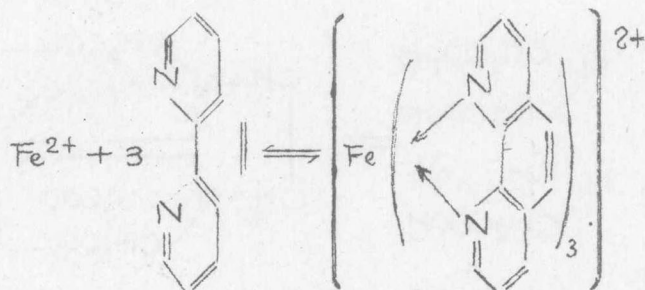


(三) 以“NN”为键合原子的螯合剂

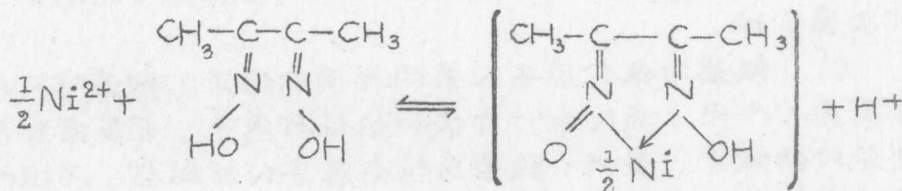
以“NN”为键合原子的螯合剂主要是各种有胍胺类化合物和含氮杂环化合物，如乙二胺、多乙烯多胺、胍、吡啶衍生物、喹啉衍生物等。这类试剂与金属离子螯合时，有两种情况，一种是氮原子上的氢不被取代，这时络离子的电荷就是中心离子的电荷；另一种是氮原子上的氢被取代，这时，络离子的电荷就与中

心离子的电荷不同。

Fe^{2+} 与邻菲罗啉 (1,10-二氮杂菲) 生成的红色螯合物属于第一种情况; Ni^{2+} 与丁二酮 (= 乙酰 = 肟) 生成的红色难溶螯合物属于第二种情况。



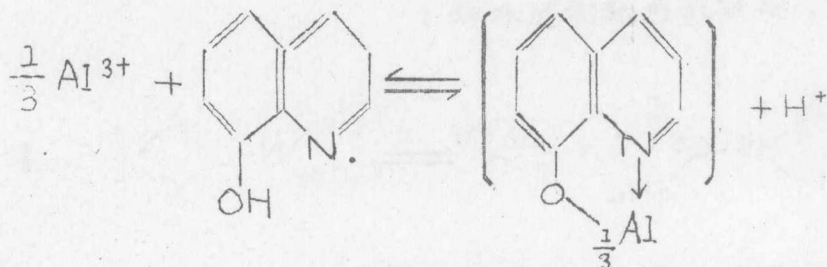
邻菲罗啉



(三) 以 "NO" 为键合原子的螯合剂

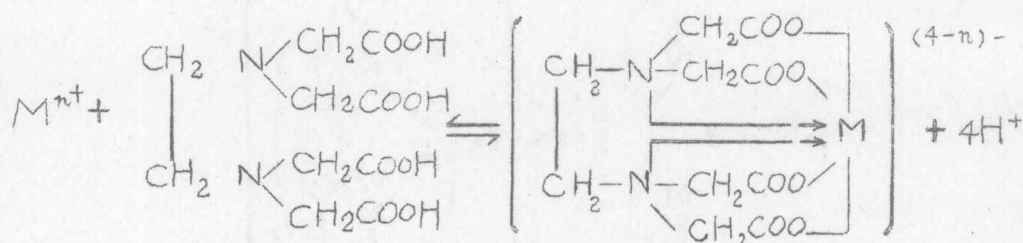
以 "NO" 为键合原子的螯合剂在分析化学中应用最多, 属于这一类型的有: 胺基酸、吡啶酸、喹啉酸、某些胍类、脲类及偶氮类有机化合物等。

"NO" 型与金属离子络合时, 在大多数情况下, 都是 -OH 基中的氢被金属离子所取代, 然后金属离子与 N 原子之间形成配位键, 构成螯合物。例如 8-羟基喹啉与 Al^{3+} 络合, 生成下列形式的难溶螯合物:



EDTA (乙二胺四乙酸 H_4Y 或它的二钠盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 是

一个络合能力很强的“NO”型螯合剂，它与大多数金属离子都能生成较为稳定的稠环螯合物：



EDTA之所以具有很强的络合能力，其主要原因是：

(1) 生成稠环。EDTA与大多数金属离子络合时，生成五个五原子环。

(2) 羧基与键合原子N共同作用的结果。羧基能与绝大多数金属离子作用，而N是一个很好的键合原子，它具有较强的提供电子对的能力，因此，羧基与键合原子N相配合，不但能络合许多种金属离子，而且稳定性也很高。

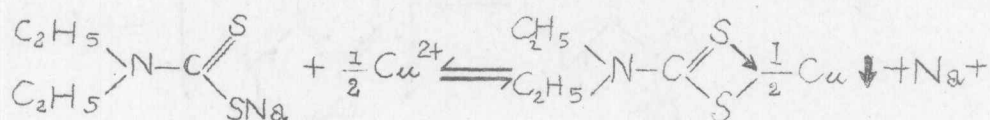
(3) 络合比值小，一般为1:1。根据一般规律，络合比值小，螯合物愈稳定。

(四) 含S螯合剂

含硫螯合剂的种类很多，这类试剂的键合原子有“SS”、“SN”或“SO”等。在“NN”、“NO”、“OO”型螯合物中，大都以五原子环或六原子环比较稳定；但在含S螯合物中，一般以四原子环比较稳定。

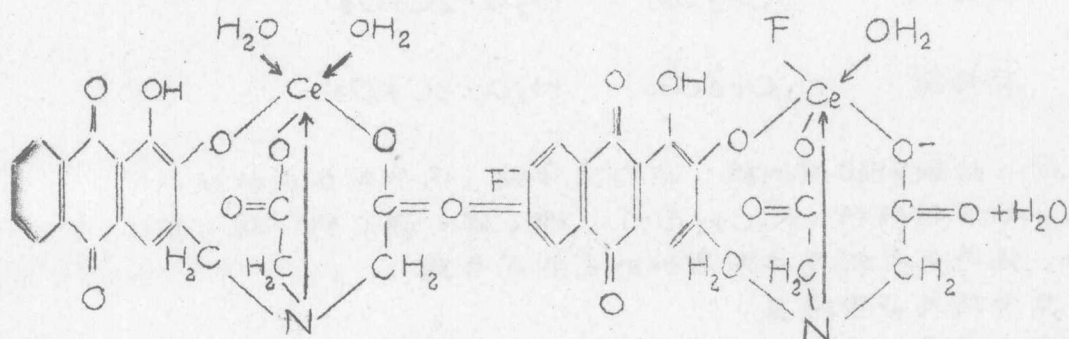
(1) “SS”型螯合剂

例如 Cu^{2+} 与铜试剂 (DDTC, =二巯基二硫代甲酸钠) 反应，生成棕色难溶螯合物：



此反应广泛应用于铜的比色测定。

(2) “SO”型螯合物



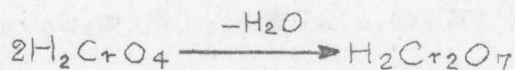
3. 异配位络合物的可萃取性能一般比单一型络合物好,即产生所谓协同效应。由于异配位络合物具有上述特性,因而广泛利用它作元素的分离、富集和定号测定。

四 多酸络合物

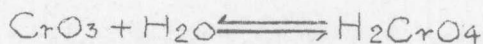
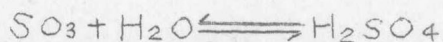
多酸络合物(简称多酸)主要是指一些复杂的无机含氧酸,如焦磷酸 $H_4P_2O_7$ 及磷钼酸 $(H_3[P(Mo_3O_{10})_4])$ 等,它是混合型络合物的一种,由于它具有一些特殊性质,在这里进一步讨论。

1. 同多酸及同多酸盐

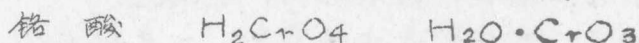
“多酸”是由许多简单的含氧酸互相聚合而成的,所以也叫做“聚多酸”。例如重铬酸,它是由二个分子铬酸 H_2CrO_4 互相聚合并脱去一个分子水之后而生成的:

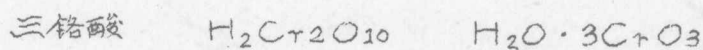
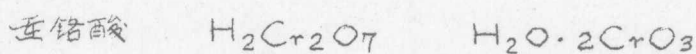


我们知道,非金属氧化物(如 SO_3)或高价金属氧化物(如 CrO_3)都属于酸性氧化物(酸酐),它们溶解于水后生成酸:



从含氧酸中酸酐的数目可以区分简单的酸与多酸;简单的酸只有一个酸酐,多酸则有二个或二个以上的酸酐。例如:



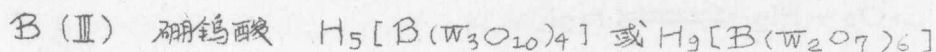
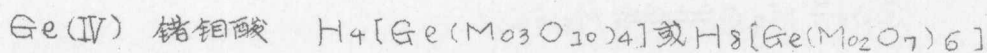
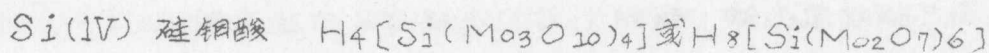
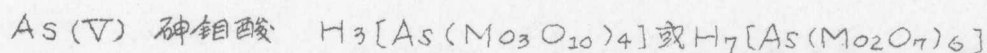
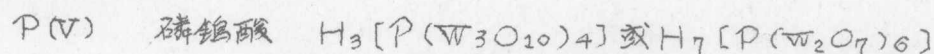


由同一种酸酐组成的酸，称为同多酸。同多酸生成的盐叫同多酸盐，如重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。硼、硅、磷、钒、钼、钽、铌、铈、铈、钼、钨等元素极易生成各种形式的同多酸。

2. 杂多酸及杂多酸盐

多酸分子是由不同的酸酐组成的，这种多酸叫杂多酸，相应的盐叫杂多酸盐。

杂多酸的结构比较复杂。例如磷钼酸，可以认为是一个磷酸 H_3PO_4 分子中结合四个三钼酸酐 (Mo_3O_9) 而生成的： $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ 。磷钼酸中磷与钼的比例等于 1:12，因此又叫 12—磷钼酸。也有文献资料介绍磷钼酸是由 H_7PO_6 结合六个二钼酸酐 (Mo_2O_3) 之后形成的： $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ 。在磷钼酸中，P 是中心原子（形成体），钼酸酐是配位体；或者说，P、Mo 都是中心原子，O 是配位体。不少元素的原子可以作为中心原子生成杂多酸。在分析化学上比较重要的是以磷、硅、硼、钨、钼为中心原子与钼酸酐、钨酸酐、钼酸酐组成的 12—杂多酸。例如：



中心原子的化合价不同，杂多酸中结合的氧原子数也不同，但是不论何种中心离子，杂多酸的一般式为 $\text{H}_{8-n}\text{MX}_4$

或 $\text{H}_{12-n}\text{MX}_6$ ，式中 M 是中心原子，n 是化合价