

中等专业学校教材

分析化学

上册

天津化工学校 编

化学工业出版社

中等专业学校教材

分 析 化 学

上 册

天津化工学校 編
江苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业出版社

本书系根据化学工业部教育司 1964 年制订的中等专业学校
化学工艺类专业“分析化学教学大纲(草案)”编写而成,可作为中
等专业学校化学工艺类专业的试用教科书。

本书分上、下两册出版:上册为定性部分;下册为定量部分。

本书由天津化工学校耿继周、任秉光、杨希圣、刘德才、李
俊杰、樊文涛等同志集体编写,樊文涛同志主编。书稿曾经化学
工业部中专分析化学教材编审小组讨论和修订,最后由大连化工
学校王士天同志审阅。

中等专业学校教材
分 析 化 学
上 册
天津化工学校 编

*

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 120 号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本:850×1168毫米 1/32 1966 年 6 月北京第 1 版

印张:3¼ 插页:1 1966 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

字数:82,000 印数:1—5,044

定价:(科四)0.44 元 书号:K 15063·1091

序

本书是根据化学工业部教育司 1964 年制訂的中等专业学校化学工艺类专业“分析化学教学大綱（草案）”編写而成的。

在定性分析部分，着重有关平衡理論（以溶液中的平衡及溶液与沉淀的平衡为主）方面的定性闡述，不过多地闡述定量的計算。定性实验以阳离子各組的系統分析及性质实验为主，削弱了几个組的离子混合物的分析实验。定量分析部分，則以典型的方法为主，測定实例尽量結合工厂生产檢驗的实际，以期达到理論联系实际的目的，并为今后学生在工厂中完成一般分析工作打下基础。另外，考虑到光电天平广泛地为各厂矿所使用，故将光电天平的构造及使用方法列于附录之中。

本书初稿写成后，曾在天津化工学校油印成册，經一些化工学校試用。在試用过程中，承各校提出了許多宝贵意見。修改后的初稿又經化学工业部中等专业学校化学工艺类专业分析化学教材編审小組討論和修改，最后由大連化工学校王士天同志审閱。天津化工学校分析化学教研組的金守眞、程紹浩二位同志在本书編写过程中也做了不少工作，天津化工学校制图教研組的高宝林、华克襄、孔祥梅三位同志为本书繪制了插图。

本书由天津化工学校耿继周、任秉光、楊希圣、刘德才、李俊杰、樊文涛等同志集体編写，由樊文涛通讀整理。

由于編者水平所限，缺点和錯誤在所难免，希望各校师生在使用过程中，不断提出宝贵意見，以便再版时改正。

編者 1965 年 7 月

目 录

序

緒論	1
----------	---

第一篇 定性分析

第一章 定性分析概述	3
第一节 定性分析的方法和分类	3
第二节 定性分析对反应的要求和反应进行的条件	5
第三节 分别分析和系统分析	6
第四节 阳离子的分组与组试剂的作用	7
复习思考题及作业题	8
第二章 第一组阳离子	9
第一节 电离度和电离常数	9
第二节 溶液的 pH 值及其计算	11
第三节 共同离子效应及缓冲溶液	13
第四节 第一组阳离子的一般概述和鉴定反应	15
第五节 第一组阳离子混合液的分析	19
复习思考题及作业题	19
第三章 第二组阳离子	20
第一节 溶度积原理	20
第二节 沉淀的生成	21
第三节 沉淀的溶解	24
第四节 第二组阳离子的一般特性和鉴定反应	26
第五节 第一、二组阳离子混合液的分析步骤	29
复习思考题及作业题	29
第四章 第三组阳离子	31
第一节 氧化还原反应	31
第二节 胶体溶液	34
第三节 络合物及其在分析化学中的应用	36

第四节	第三組阳离子的基本分析反应及鉴定反应	37
第五节	第一、二、三組阳离子混合液的分析	44
	复习思考题及作业题	46
第五章	第四組阳离子	47
第一节	硫化物沉淀及其溶解	47
第二节	第四組阳离子的一般特性及組試剂的作用条件	50
第三节	第四組阳离子的鉴定反应	52
第四节	第四組阳离子混合液的分析	55
	复习思考题及作业题	55
第六章	第五組阳离子	56
第一节	第五組阳离子的基本分析反应和鉴定反应	56
第二节	第一、二、三、四、五組阳离子混合液的分析	58
	复习思考题及作业题	58
第七章	阴离子	60
第一节	阴离子分析概述	60
第二节	阴离子的鉴定反应	61
	复习思考题及作业题	64

分析化学实验

定性分析实验

半微量定性分析的仪器及基本操作	66
实验一 半微量定性分析器皿的洗涤及基本操作练习	74
实验二 第一組阳离子混合液的分析	75
实验三 第一、二組阳离子混合液的分析	76
实验四 第三組阳离子的一般性质試驗及鉴定反应	78
实验五 第三組阳离子混合液的分析	80
实验六 第四組阳离子性质实验及鉴定反应	82
实验七 第四組阳离子混合液的分析	84
实验八 第五組阳离子混合液的分析	86
实验九 第三、四、五組阳离子未知液的分析	87
实验十 阴离子性质实验及鉴定反应	88

VI

实验十一 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合液的分析	90
--	----

附 录

一、弱电解质的电离常数表	91
二、难溶物质的溶解度和溶度积	92
三、络合物的不稳定常数	93
四、试剂规格	94
五、练习试液的配制	94
六、各种试剂的配制	95

緒 論

分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质分析方法的学科，它研究物质的化学組成的測定方法、步驟以及有关原理。

分析化学主要分为两个部分：定性分析和定量分析。定性分析的任务是确定物质是由何种元素或离子所組成的；而定量分析的任务則是在已知含有何种元素或离子的基础上，进一步确定各組份的含量。通常無論是进行分析工作或者是学习分析化学时，总是定性分析先于定量分析。

分析化学是一門有較大实用意义的学科，是認識自然界不可缺少的工具。在化学及涉及化学的各学科的研究工作中，无一不需要接触到分析化学的。在生产中从原料分析、生产过程的控制到产品的檢驗都离不开分析化学。所以，有人說，分析化学是科学研究及工业生产的“眼睛”。在中等专业学校的教育中，分析化学的学习将使学生在无机化学中所学过的有关化学原理及物质性质方面的知識得到巩固和加深，使学生掌握最重要离子的性质（包括它們的定性分析方法）及物质定量分析的各种典型方法，培养学生良好的實驗室工作习惯及实验操作技能，并为今后学习其他化学及化工方面的課程打下基础。

分析化学的学习方法

基础分析化学主要内容为：元素特别是离子的分析特性（物质之外觀特征、溶解度、电离度、揮发性及氧化还原性等）；基本理論（化学平衡及其在分析化学中之应用，以及将此与分析特

性結合起来之各种分析方法的理論依据); 分析方法 (分析步驟、实验条件及有关計算); 基本操作技能。

离子分析特性的学习主要靠循序渐进地記憶, 当然不是死背, 而是通过綜合比較来进行的; 基本理論的学习主要靠理解; 分析方法要通过課堂和实验課以及作业、討論等教学环节来掌握; 基本操作技能的訓練則主要通过实验課来达到。

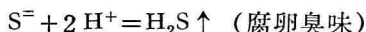
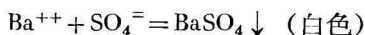
第一篇 定性分析

第一章 定性分析概述

第一节 定性分析的方法和分类

一、定性鉴定物质的基本根据

为了确定物质的組成，可以利用物质的特征化学性质或物理性质，例如：



总之，鉴定物质所根据的物理或化学性质及其所显示出来的现象，都应该是容易观察到的（最好是用人的感官直接察出），也就是说应具有“外部效果”。

定性鉴定的反应，可以在溶液中进行，也可以用固体在灼热熔融的状态下进行。被分析物质的重量或溶液的体积以及操作技能等等，也有一定的区别，故定性分析方法可作如下一些分类。

二、半微量定性分析法

在未说明半微量定性分析法之前，需要先明确一些术语的含义。被分析或检验的物质（固态或液态）叫試样（試料或样品）；試样被溶解之后所成的溶液叫試液；加入試样中使其与試样发生反应的物质叫試剂；所发生的反应叫分析反应。

依据所取試样量的多少，定性分析的方法可分为：常量法（所用試样为数分克）、半微量法（所用試样为数厘克）及微量法（所用試样为数毫克）。本书采用半微量法，故这里主要来談談半

微量定性分析法。

半微量定性分析法所用試样为数十毫克固体或 1 毫升溶液；在小型的玻璃仪器(离心試管)中进行分析試驗，采用离心机来分离沉淀和溶液。半微量分析法的效果与常量法一样，但在物质和時間上要經濟的多。因此，半微量分析法目前被广泛地应用着。

三、化学分析法

按分析方法所依据的原理，定性分析的方法可以分为：化学分析法、物理分析法及物理化学分析法。

利用物质的化学性质来鉴定物质的分析方法，叫化学分析法。化学分析法是应用最广泛的方法，因为它不需要特殊的仪器设备，而且操作簡便，易于掌握。化学分析法也是物理或物理化学分析法的基础。对于掌握化学知識來說，学习化学分析法更是必要的。因此，分析化学一般是以学习化学分析法为主。

四、干法与湿法

依据分析反应进行的状况，化学分析法一般又可分为干法和湿法两种。

干法是取試样与适当的試剂，把它們加热到高温，以促使分析反应的实现，由此进行定性鉴定。例如，焰色試驗、硼砂珠試驗等等。干法在检查矿物和試样的初步試驗中被广泛地使用，但在定性分析中此法只作为輔助試驗，要作出正确的判断必須借助于湿法。

湿法是定性分析中最常应用的方法，在进行分析时是使試样和試剂在溶液中互相作用(固体試样要先制成溶液)。在无机物质的分析中，大多数是用酸、碱或盐的水溶液来进行反应，所以湿法反应主要是离子間的反应。所检出的不是元素而是它們所形成的离子。最常見的阳离子和阴离子各有二十几种，由这些离子可以形成約 600 种的盐，因为这些物质能电离，所以我們只熟悉这些离子的分析特性就可鉴定这些化合物，而不必知道六百多种不同的反应，这是离子反应的优点之一；另外，通过离子反应还

可区别元素在化合物中的价态，例如 Fe^{++} 与 Fe^{+3} 。

第二节 定性分析对反应的要求和反应进行的条件

一、鉴定物质对于所用方法和反应的要求

定性鉴定的方法必须符合：灵敏、迅速和可靠三个原则，另外经济问题也应适当考虑。即是说，能够从尽可能少的试样或极稀的试液中检出微量组份，方法手续简便且反应快速，同时共存的物质不发生干扰或干扰易于消除。这些要求可归结为两个重要的问题：灵敏性和特效性（或选择性）。

1. 反应的灵敏性 在一定条件下，甚至在有极微量的未知物存在时，也能显著地引起该未知物所特有的反应，叫灵敏反应；反应中所使用的试剂，叫灵敏试剂。

2. 反应的特效性 在一定条件下，当许多种离子共存时，也能够用来仅仅检出某一种离子的反应，叫做检出该离子的特效反应；反应中所使用的试剂，叫检出该离子的特效试剂。例如在任一无机盐混合物中，铵盐与碱作用产生 NH_3 的反应是检出 NH_4^+ 的特效反应。但目前特效反应并不很多，因此不得不常常采用能与数种离子作用产生类似反应的试剂。在许多情况下，进行某种反应时，常常需要预先将它种干扰性离子除去。

二、反应进行的条件

任何反应必须在一定条件下才能进行。这种条件主要由反应产物的性质来决定。所以，在进行某分析反应时，我们必须创造适合于反应产物性质的固定条件，否则，反应的结果就不可靠。这些条件是：

1. 溶液的酸碱性：一般说，在酸性溶液中不可能沉淀出可溶于酸的沉淀，在碱性溶液中不可能沉淀出可溶于碱的沉淀，既溶于酸又溶于碱的沉淀，只能从中性溶液中沉淀出来。所以，有时应在溶液中加入酸或碱来创造必要的条件。

2. 溶液的温度：在热溶液中不可能获得随温度上升而溶解

度剧烈增加的沉淀,例如在温度较高时 Cl^- 与 Pb^{++} 不能生成 PbCl_2 沉淀。

3. 离子浓度: 溶液中所含待检出离子或所用试剂离子的浓度必须达到一定时,反应才能进行,否则就不能发生反应或反应不明显,无法做出肯定的结论。

4. 其他离子的影响: 溶液中若有其他离子存在,也往往影响检出反应的进行,故绝大多数离子,都要先分离后鉴定。

第三节 分别分析和系统分析

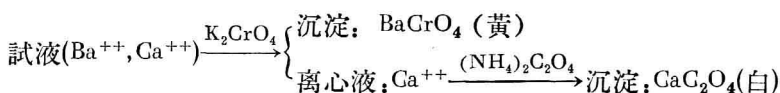
一、分别分析

在分析混合物时,取出一部分试液,利用特效反应或在提高特效性的措施下(经过简单的分离),检出任何一个欲检出的离子,这种分析步骤叫分别分析。在这种方法中,检出各个离子的顺序没有关系。

当试样的组成大致上已经知道(例如已用地质方法确定的矿物或化工生产过程中的物质),而只须确定其中是否含有某少数组份(或杂质)时,采用分别分析特别合适。

二、系统分析

特效试剂目前还不是很多的,因此,在作混合物的分析时,经常还需要进行系统分析。例如:形成草酸钙(CaC_2O_4)白色沉淀的反应,可以用来鉴定 Ca^{++} ,但在 Ba^{++} 与 Ca^{++} 有可能同时存在时,就不能用这个反应来进行 Ca^{++} 的分别分析,因为草酸钡也是难溶的白色化合物。因此,就需要按一定步骤和顺序来进行 Ca^{++} 的检出,例如



这种包括分离和鉴定并按一定顺序进行的分析步骤,叫系统分析。

系統分析的分析順序包括：

1. 分組：在系統分析中离子不是一个一个的 檢出，而是首先利用組試劑（一次分出一个組的試劑）将某些离子整組分出。

2. 分离：整組分出后，再将离子进一步分开。把一种离子借某种反应使其与其他离子分开的反应，叫分离反应。分离必須完全，否則分析結果将不可靠。

3. 在离子分离之后，再进行辨認离子的試驗，叫鉴定或驗證。

此外，若檢出无把握时就要作确証試驗。在檢出物质中的少量組份时，如果結果不十分明显或对試劑純度或效用有怀疑时可作空白試驗（用蒸餾水代替試液做相同試驗），还可作对照試驗（用已知試液来进行試驗），以資比較。

第四节 阳离子的分組与組試劑的作用

一、阳离子分組根据及硫化氢系統分組法

表 1—1 阳离子分組表*

分 組 根 据	硫 化 物 溶 于 水		硫 化 物 不 溶 于 水			
	碳酸 盐溶于 水	碳酸盐不 溶于水	硫化物溶 于稀酸	硫 化 物 不 溶 于 稀 酸		
				硫化物 不 溶 于 Na ₂ S	硫化物溶于 Na ₂ S	氯化物 不溶于水 和稀HCl
組 別	第 I 組	第 II 組	第 III 組	第 IV 組		第 V 組
所 包 括 的 离 子	K ⁺	Ba ⁺⁺	Al ³⁺ (Fe ⁺⁺)	銅 分 族	砷 分 族	Ag ⁺
	Na ⁺ NH ₄ ⁺ Mg ⁺⁺	(Sr ⁺⁺) Ca ⁺⁺	Fe ³⁺ Mn ⁺⁺ Cr ³⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Zn ⁺⁺	Cu ⁺⁺ Cd ⁺⁺ (Bi ³⁺)	As ³⁺ , (As ⁵⁺) (Sb ³⁺), (Sb ⁵⁺) (Sn ⁺⁺), (Sn ⁴⁺) Hg ⁺⁺	Pb ⁺⁺ (Hg ₂ ⁺⁺)
組 試 劑	无	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ S	在 0.3 M HCl 存在下 通 H ₂ S		稀 HCl
分 离 順 序	V	IV	III	II		I

* 带 () 的离子在本书中不讲。

在定性分析中，阳离子是根据这些离子所形成的某种化合物的溶解度的不同来分组的。例如在常用的硫化氢系统分析法中，是把常见的一些阳离子分成五个组，如表 1—1 所示。

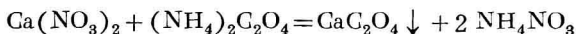
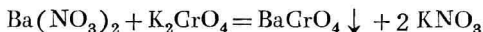
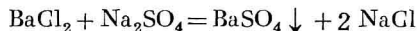
二、组试剂的作用

组试剂的作用主要是将某组离子变成难溶化合物而沉淀分离出来。采用了组试剂，使复杂的分析任务大为简化；而且，如果某种组试剂不与试液起任何反应，则表示某一组全组离子都不存在，这样就不必再进行这组离子的分析，可以节省劳力、时间和试剂。

复习思考题及作业题

1. 定性分析的任务和作用是什么？
2. 半微量定性分析有什么特点？
3. 什么叫湿法反应？
4. 什么是灵敏反应、特效反应、分别分析、系统分析？
5. 阳离子分组的根据是什么？在硫化氢系统分析中共分几个组？各组包括哪些离子及各组的组试剂是什么？
6. 若某试液与 HCl 、 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 都不产生沉淀，则对于此试液可作何结论？

7. 将下列分子反应方程式改写成离子反应方程式：



第二章 第一組阳离子

在緒論中，我們曾經指出過，基礎分析化學包括四部分內容。這四部分內容，我們並不是孤立地集中學習，而是學習每一組離子的分析步驟之前，為了更好的懂得分析步驟，將有關理論有機地結合起來學習的。所以，一般是在每一組陽離子之前（第五組除外），先講述有關理論，再討論該組陽離子的分析步驟。

第一節 電離度和電離常數

一、電離度

由無機化學知道：電解質可分強電解質和弱電解質。強電解質溶於水時完全電離成離子；弱電解質溶於水時，不完全電離成離子，一部分仍以未電離的分子狀態存在，即弱電解質的溶液含有離子和未電離的分子。

溶液中已電離的溶質分子數與被溶解的溶質分子總數的比叫電離度。用 α 表示（常以百分數計）：

$$\alpha = \frac{\text{已電離的溶質分子數}}{\text{被溶解的溶質分子總數}}$$

如果溶液的濃度是以“體積克分子濃度”來表示的，則

$$\alpha = \frac{\text{電離成離子的溶質克分子數}}{\text{溶液中溶質的克分子總數}}$$

例如：醋酸(HAc)在 0.01 M 溶液中的電離度 $\alpha = 0.0419$ 。這就是說，在上述濃度時，醋酸總量中有 4.19% 電離成離子，而 95.81% 為未電離的分子。

二、電離常數

弱電解質的電離是可逆的，電解質的分子電離成離子，而離

子又互相結合生成分子。例如醋酸的电离方程式为



在一定条件下，未电离的部分（即分子）及已电离的部分（即离子）之間存在着平衡。达到平衡时，根据质量作用定律

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_i \quad (2)$$

式中 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{HAc}]$ 分别为达到平衡时 H^+ 、 Ac^- 和醋酸分子的浓度。

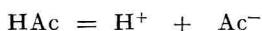
K_i 叫做电离常数。由(2)式可知， K_i 的值愈大，电解质的电离倾向也愈大。因此它是弱电解质电离的尺度。对于不同电解质来说，一般 K_i 值还表明弱电解质的相对强弱。

三、由电离常数求溶液中的离子浓度

前已指出，电离常数式中各物质的浓度为平衡浓度，所谓平衡浓度，对反应物来说，即等于其最初浓度减去反应中所消耗的浓度（消耗浓度）；对生成物来说，即等于其最初浓度加上反应中所增加的浓度（生成浓度）。

例：计算 $0.1 M$ HAc 溶液的电离度和离子浓度。

以 α 表示 HAc 的电离度，则 HAc 消耗浓度为 0.1α



最初浓度	0.1	0	0
------	-----	---	---

消耗(－)或生

成(+)浓度	-0.1α	$+0.1 \alpha$	$+0.1 \alpha$
--------	---------------	---------------	---------------

平衡浓度	$0.1 - 0.1 \alpha$	0.1α	0.1α
------	--------------------	--------------	--------------

将平衡浓度代入(2)式

$$\frac{0.1 \alpha \times 0.1 \alpha}{0.1 - 0.1 \alpha} = K_{\text{HAc}} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$\frac{0.1 \alpha^2}{1 - \alpha} = 1.86 \times 10^{-5}$$

因为 α 值很小，故 $1 - \alpha \approx 1$ ，则

$$0.1 \alpha^2 = 1.86 \times 10^{-5}$$