



中等專業學校教學用書

分析化学教程

В. Н. 阿列克謝耶夫著

商務印書館



中等專業學校教學用書



分析化學教程

B. H. 阿列克謝耶夫著

曾廣驥等譯

商務印書館

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的阿列克謝耶夫 (В. Н. Алексеев) 著“分析化学教程” (Курсаналитической химии) 1951 第三版譯出的。原書經苏联高等教育部审定为非化学中等技术学校用教学参考書。

参加本書翻譯工作的为东北农学院苏联教材翻譯室韓景慈、蔡元定、章祖同、曾廣驥等同志，参加校訂工作的为該校化学室無机及分析化学教研組吳柳凡、赵夢瑞、王亮基、李超同、郭維嶽等同志。

全書計十九章，上册論述定性分析，下册論述定量分析。本書除供中等技术学校各非化学系科分析化学教学参考使用外，并可供专科学校及高等学校非化学專業分析化学教学参考使用。

分 析 化 学 教 程

曾廣驥等譯

★ 版權所有 ★
商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一—號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新 華 書 店 總 經 售

京 華 印 書 局 印 刷

(13017·81)

1953年4月1册第一版 (共印46,500册) 開本 850×1168 1/32
6月1册第一版 (共印51,000册)

1956年10月合訂本第一版

字數 366,000

1956年10月北京第一次印刷

印數 99,001—13,000

印張 12 1/2

定價 (8) 1.60

第一版序言

非化学中等技术学校分析化学教程授課時間較少，本書适供各該校学生应用。

依据这种情况，在定性分析部分中，仅研究那些在中等技术学校条件下能够完成的重要的离子反应。研究分析过程时叙述詳細，包括發生过程的化学性的解說，和关于完成各操作的技术的指示。

通常叙述都附有簡明的表解，它的功用是更明显地闡明在分离离子时各操作的程序，而使学生更容易完全掌握整个分析的过程。編制这些表解的目的，是为了使学生在預習課文之后，能立刻依据表解着手进行工作。

为了符合冶金中等技术学校教学大綱的要求，書中較詳盡地研究金屬及其合金的定性分析过程，并且特立一章專論鈦、鈮、鉬、鎢离子的反应。上述离子不在定性分析总論当中进行研究，而在分析特种鋼及鉄合金的情况下，也就是有第三組陽离子与銅的离子存在时进行关于这些离子的檢查，是比較适当的。关于这方面的补充及一些理論問題是用小号字印出，其他中等專業技术学校在講授本課程时，可以將它們略去，因为这些学校的教学大綱中沒有規定这一部分。

在定量分析部分里，特別詳細叙述了操作技术与計算方法。

本教科書还包括分析化学最重要的理論問題的簡要說明，这些說明力求簡單，使之易为中等技术学校学生所了解。

本教科書內各章所列問題、練習及習題都是为了幫助学生更好地精通其研究对象而設。

阿列克謝耶夫(В. Н. Алексеев)

莫斯科斯大林鋼鐵学院

第三版序言

“分析化学教程”第三版由著者重新校閱一遍，加以若干修改和增訂，主要是关于电离学說及与它有关的問題。此外，增加了一些說明材料的数字的例子。

著者請求讀者提出要求和批評，这对本書的繼續改进是必要的。

阿列克謝耶夫(В. Н. Алексеев)

莫斯科斯大林鋼鐵学院

目 錄

定性分析

第一章 引言

§ 1	分析化学的对象	1
§ 2	分析化学發展簡史	2
§ 3	干式反应与湿式反应	6
§ 4	組合反应	10
§ 5	系統分析过程、分組試剂	11
	問題和練習(§ 1—5)	13
§ 6	电离學說	13
§ 7	原子構造、价	15
§ 8	分析化学的反应是离子反应	21
§ 9	电离度	26
§ 10	化学平衡、質量作用定律	32
§ 11	电离常数	37
	問題和練習(§ 6—11)	43

第二章 第一組陽离子

§ 12	陽离子的分类、第一組通性	47
§ 13	陽离子 K^+ 的反应	49
§ 14	陽离子 Na^+ 的反应	53
§ 15	陽离子 NH_4^+ 的反应	55
§ 16	第一組陽离子混合物的分析	57
	問題和練習(§ 12—16)	59

第三章 第二組陽离子

§ 17	本組通性	61
§ 18	溶度积	61
§ 19	沉淀的生成与溶解	66
§ 20	互換反应的过程	72
	問題和練習(§ 17—20)	77
§ 21	第二組分組試剂的作用	78
§ 22	分离反应的技术	81

§ 23	陽离子 Ba^{++} 的反应	85
§ 24	陽离子 Sr^{++} 的反应	86
§ 25	陽离子 Ca^{++} 的反应	87
§ 26	陽离子 Mg^{++} 的反应	87
§ 27	第二組陽离子混合物的分析	89
	問題和練習 (§ 21—27)	96

第四章 第三組陽离子

§ 28	本組通性	97
§ 29	硫化物的沉淀及溶解	99
§ 30	水的解离	102
§ 31	鹽类的水解	106
§ 32	氧化还原反应	112
§ 33	复鹽和絡鹽	120
§ 34	膠体溶液	126
	問題和練習 (§ 28—34)	132
§ 35	第三組分組試剂的作用	134
§ 36	陽离子 Al^{+++} 的反应	136
§ 37	陽离子 Cr^{+++} 的反应	139
§ 38	鉄陽离子的反应	142
§ 39	陽离子 Mn^{++} 的反应	145
§ 40	陽离子 Zn^{++} 的反应	148
§ 41	陽离子 Co^{++} 的反应	149
§ 42	陽离子 Ni^{++} 的反应	150
§ 43	第一組至第三組陽离子混合物的分析	151
	問題和練習 (§ 35—43)	160

第五章 第四組陽离子

§ 44	本組通性	162
§ 45	分組試剂的作用	163
§ 46	陽离子 Ag^{+} 的反应	167
§ 47	陽离子 Pb^{++} 的反应	167
§ 48	汞陽离子的反应	169
§ 49	陽离子 Cu^{++} 的反应	171
§ 50	陽离子 Cd^{++} 的反应	172
§ 51	陽离子 Bi^{+++} 的反应	172
§ 52	第四組至第一組陽离子混合物的分析	175
	問題和練習 (§ 44—52)	181

第六章 第五組陽离子

§ 53 本組通性	183
§ 54 分組試剂的作用	186
§ 55 砷离子的反应	190
§ 56 銻陽离子的反应	192
§ 57 錫陽离子的反应	194
§ 58 第五組至第一組陽离子混合物的分析	195
問題和練習 (§ 53—58)	202

第七章 特种元素 Ti、V、Mo、W

§ 59 本組通性	204
§ 60 Ti^{+++} 离子的反应	207
§ 61 VO_3^- 离子的反应	208
§ 62 MoO_4^{2-} 离子的反应	209
§ 63 WO_4^{2-} 离子的反应	210
§ 64 Ti^{+++} 、 VO_3^- 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 和 Cu^{++} 等离子与第三組陽离子混合物的分析	211
問題和練習 (§ 59—64)	213

第八章 陰离子

§ 65 陰离子的分类	215
-------------------	-----

第一組陰离子

§ 66 硫酸根陰离子 SO_4^{2-} 的反应	216
§ 67 亞硫酸根陰离子 SO_3^{2-} 的反应	217
§ 68 硫代硫酸根陰离子 $S_2O_3^{2-}$ 的反应	218
§ 69 碳酸根陰离子 CO_3^{2-} 的反应	219
§ 70 正磷酸根陰离子 PO_4^{3-} 的反应	220
§ 71 矽酸根陰离子 SiO_3^{2-} 的反应	221

第二組陰离子

§ 72 鹽酸根陰离子 Cl^- 的反应	223
§ 73 氫溴酸根陰离子 Br^- 的反应	224
§ 74 氫碘酸根陰离子 I^- 的反应	225
§ 75 氫硫酸根陰离子 S^{2-} 的反应	226

第三組陰离子

§ 76 硝酸根陰离子 NO_3^- 的反应	228
--------------------------------	-----

§ 77	醋酸根陰离子 $C_2H_3O_2'$ 的反应	230
§ 78	陰离子混合物的分析	231
	問題和練習 (§ 65—78)	236

第九章 檢驗物質陰陽离子的一般分析法

§ 79	試料的溶解与陽离子的檢查	238
§ 80	陰离子的檢查	243
§ 81	金屬及其合金的分析	246
	問題和練習 (§ 79—81)	251

定 量 分 析

第十章 緒言

§ 82	定量分析的方法	253
§ 83	分析天平	257
§ 84	称量	262
§ 85	物質分析前的准备	265
§ 86	分析前器皿的准备	267
§ 87	工作記錄簿	269
	問題和練習 (§ 82—87)	270

第十一章 重量分析

§ 88	重量分析的基本操作	272
§ 89	沉淀剂的選擇	272
§ 90	沉淀剂的用量	273
§ 91	沉淀的条件	276
§ 92	雜質的混入沉淀	279
§ 93	過濾	280
§ 94	沉淀的洗滌	283
§ 95	沉淀的干燥与燒灼	287

重量分析实例

§ 96	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 中結晶水的測定	289
§ 97	水分的測定	292
§ 98	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 中鉍的測定	292
§ 99	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 中鈣的測定	298
§ 100	$FeCl_3$ 溶液中鐵的測定	301
§ 101	$NaHPO_4$ 中磷酸的測定	303
	問題和練習 (§ 88—101)	306

第十二章 容量分析(I)

§ 102	容量分析的原理及分类	309
§ 103	体积的量度	311
§ 104	标准溶液的浓度	317
§ 105	容量分析的计算	321
§ 106	标准溶液的配制	324
	問題和練習 (§ 102—106)	327

飽和法(中和法)

§ 107	飽和法的指示剂	330
§ 108	变色范围与指示剂解离常数間的关系	335
§ 109	指示剂的选择	338
§ 110	加入指示剂的量, 滴定程序	350
§ 111	HCl标准溶液的配制	351
§ 112	溶液中碱量的測定	356
§ 113	工業用苛性鈉中苛性碱与苏打的測定	357
§ 114	水的暂时硬度的測定	358
§ 115	碱的标准溶液的配制	360
§ 116	溶液中酸量的測定	363
	問題和練習 (§ 107—116)	364

第十三章 容量分析(II)

高錳酸鹽量法

§ 117	氧化剂和还原剂的克当量	368
§ 118	KMnO_4 标准液的配制	370
§ 119	莫尔氏鹽溶液中鉄的測定	372
§ 120	FeCl_3 溶液中鉄的測定	373
§ 121	鉄矿中鉄的測定	377
§ 122	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中鉻的測定	378

碘量法

§ 123	本法的实質	380
§ 124	硫代硫酸鈉标准溶液的配制	385
§ 125	重鉻酸鉀中鉻的測定	387
§ 126	硫酸銅中銅的測定	389
§ 127	Na_3AsO_3 溶液中砷的測定	390

沉 淀 法

§ 128	用莫尔氏法确定 AgNO_3 溶液的滴定度	391
§ 129	用富耳加尔特氏法确定 NH_4ONS 溶液的滴定度	393
§ 130	用富耳加尔特氏法测定鹵素	394
	問題和練習 (§ 117—130)	395

第十四章 比色法

§ 131	比色法的实質	399
§ 132	比色計	402
§ 133	溶液中鉄的測定	405
	問題和練習 (§ 131—133)	407

附 录

I	各陽离子的主要分析特性与元素在門德雷也夫周期系中位置的关系	2
II	酸、鹼和鹽于 18° 时在水溶液中的解离度	3
III	若干难溶解的物質在室溫下的溶度和溶度积	4
IV	若干弱电解質的解离常数	5
V	若干絡离子的不稳定性常数	6
VI	强酸、强碱及氨的溶液在 15° 时的比重	7
VII	对数表	8
VIII	逆对数表	11
	常見元素的原子量表	14
	分析化学譯名对照表	(1—5)

第一章 引言

§ 1. 分析化学的对象

分析化学的任务是研究分析各种物質或其混合物的組成的方法。这种分析可能追求兩個目的。第一，我們可能很想知道某一物質是由哪些元素所組成；第二，我們可能很想知道組成該物質的各元素間数量上的比例如何。因此分析化学可分成兩部分，即用来解决第一个問題的定性分析和研究解决第二个問題的方法的定量分析。

在解决关于試料中各元素数量比例的問題之先，必須知道試料中究竟含有哪些元素。所以，在物質的定量分析之前应先进行定性分析。我們亦自定性分析开始来研究分析化学，而且我們的任务仅限于研究無机物質若干主要的分析方法，有机物質的分析方法則稍有不同，这里不可能加以研究。

定性分析的任务就是發現，或如一般所說，檢出試料中所含的元素，通常把它們轉变成具有某些特有性質的新化合物，来决定它們是什么元素。

此时所發生的化学变化称为分析反应，而引起这种化学变化的物質則称为試剂。

通常根据在完成分析反应时使用試料的分量，把定性分析分为常

量法、微量法和半微量法。

在常量分析中，試料用量較多，普通約用 1 克(分析金屬及合金時約用 0.5 克)；在溶解物質時，使溶液體積達到 20—30 毫升。在這種情況下，反應多半須在試管內完成，因此這種分析法有時稱為“試管分析”。

在微量分析中，試料的用量通常約為常量的百分之一，例如，固態物質用量只幾毫克，溶液的用量只十分之幾毫升。此時通常利用高度靈敏的反應，這類反應，甚至在試料中各個組成含量很少時，亦可發現各個組成的存在*。

在微量分析中，多半用显微結晶法或点滴法來完成反應。

在显微結晶分析時，通常在所謂載片上完成反應，並且根據所生結晶的形狀，來判斷元素的存在。在显微鏡下觀察結晶。

在点滴分析中，主要利用溶液變色或生成有色沉淀的反應。這類反應多半用將試液和試劑按照一定次序滴在濾紙條上的方法，在濾紙條上完成。由於反應的結果，在濾紙上便生成着色的斑點，按照着色的斑點來判斷溶液中被檢查的元素是否存在。此外，点滴反應亦可以在特種有凹洞的点滴板上或在表面玻璃上和瓷制坩堝內進行。

半微量分析居于常量分析和微量分析之間。在使用這種方法時，試料的用量約為常量分析時試料用量的 $1/20$ — $1/25$ 。這個份量約等於 50 毫克固態物質或 1 毫升溶液。

§ 2. 分析化学發展簡史

在远古時代人們就已知某些定性反應。例如，在古代的埃及，這些反應就被應用來檢驗金器和銀器。

* 除微量分析外，最近超微量分析也正在發展，其試料用量少於 1 毫克。

在化學元素是當分析複雜物質時最後所得到的、化學上不能分解的成分這一概念確立以後，才產生了分析化學這門科學。

波義耳（1627—1691）曾把在他之前所知道的反應整理成一個系統，並提出了一系列新的反應。他將石蕊及若干其他植物性染料用作發現酸和碱的指示劑。

在 1756—1760 年偉大的俄國化學家洛蒙諾索夫（1711—1765）由於定量研究的結果，創立了化學反應時重量（質量）不減定律之後，才產生了定量分析。從拉瓦錫（1743—1794）的研究起，才開始在分析物質的化學組成時有系統的應用天平，拉瓦錫測定了許多重要物質（例如水、碳酸氣及其他有機物質等等）的重量組成。

原子學說的應用到化學中去，和隨之而來的儘可能準確地測定元素原子量的任務，刺激了定量分析更進一步的發展。柏爾茲烏斯（1779—1848）很正確地測定了（就那時說來）50種元素的原子量，他的研究在測定原子量方面起了巨大的作用。同時他研究出許多定量的新方法，並改善了舊的方法。同樣應該指出給呂薩克（1778—1850）的研究，他將定量分析的容量法引到科學中去，並利用該法測定銀和氯的原子量。

除洛蒙諾索夫定律和原子學說外，偉大的俄國化學家門德列也夫（1834—1907）天才的創造——他在1869年所提出的元素週期系，對分析化學以及其他化學學科的發展起了極其強烈的刺激性的影響。這個週期系引入了新的思想，指出了正確地研究各種物質組成的新的目標，以及指導了化學家探求可以藉以進一步判斷化合物本性的相互關係。

1801年俄國化學家塞維爾金（В.М. Севергин, 1765—1826）出版了《金屬礦物及其他礦物的化學試驗手冊》，這是世界文獻中第一本

詳細的化學分析教程。

傑出的俄國化學家和教育家、門德列也夫的同代人和戰友門舒特金 (Н. А. Меншуткин, 1842 — 1907) 的經典教科書“分析化學”的出版，為分析化學的教學開闢了新紀元。這本書是第一本有科學根據的定性和定量分析教本，從 1871 年開始出版，至 1931 年共出了 16 版。他死後，第七版由他的兒子 Б. Н. 門舒特金加以校訂和補充。門舒特金所著的“分析化學”博得國內外一致的好評。本書不止一次地翻譯成各種外國文（在德國、英國、美國），對全世界分析化學的教學起了很大的影響。通過這本優良的教科書培養出大批俄國化學家，他們在自己日常的實際工作中，也同樣地廣泛應用了這本教科書。

門舒特金創立了第一個俄國分析化學家的學派。蒙納斯迪爾斯基 (Д. Н. Монастырский) 是這個學派的代表人之一，他著有許多專門論文及金屬和燃料分析教科書，現在他仍繼續從事研究。

俄國化學家伊林斯基 (М. А. Ильинский, 1856—1941) 和楚格耶夫 (Л. А. Чугаев, 1873—1922) 在分析無機物質時首先使用有機化合物，他們的研究對分析化學的發展起着巨大的作用。

著名俄國化學家庫爾納可夫 (Н. С. Курнаков, 1860—1941) 用物理化學分析的新方法豐富了化學，這個方法使得我們能夠找到進行化學反應最有利的條件和解決一系列其他分析上重要的問題。他的研究同樣具有極其重要的意義。

卓越的俄國化學家希洛夫 (Н. А. Шилов, 1872 — 1930) 研究氧化還原作用進行的歷程和吸附現象，並創作了優良的容量分析教本，他的研究在定量分析方面起了顯著的作用。

應當指出俄國和蘇聯化學家的研究在創立定性分析微量法方面所

起的作用。俄國化學家洛蒙諾索夫和洛維茲 (Т. Е. Ловиц, 1757—1804) 是顯微結晶法的創始人。

現在顯微結晶分析已經為蘇聯化學家成功地加以發展。

同樣，蘇聯學者塔納納耶夫 (Н. А. Тананаев) 是點滴分析法的創始人，他詳細地研究應用該分析法來分別檢查離子。最近點滴法已為塔納納耶夫應用在他所發明的金屬和合金“無屑分析”(бесстружковый анализ) 中。在進行這種分析時，無須採取粉屑而直接將相當的溶劑蘸於金屬表面來溶解分析對象。

塔納納耶夫也有許多關於定性分析和定量分析理論和實踐方面有價值的研究和許多專門論文及教本。

俄國及蘇聯分析家也創立和研究出一些定性分析的有效方法，這些方法在本書中不可能研究。例如，茲維特 (М. С. Цвет) 的色柱法 (хроматографический метод)，德雅奇可夫斯基 (С. И. Дьячковский) 的電毛細管法 (электрокапиллярный метод)。同樣我們亦不敘述各種物理化學分析法和物理分析法，蘇聯學者的研究對這些分析方法的發展也起着顯著的作用。總之，這裏甚至連蘇聯學者在分析化學方面所有最重要的成就，也不可能一一列舉。

俄國遠自洛蒙諾索夫時代起，就是先進化學科學的發祥地。在上面所指出的一些優秀學者，在分析化學方面作了許多對於這門科學的發展極為重要的貢獻。

但是沙皇俄國時代的分析學家畢竟是為數不多的。

在偉大的十月社會主義革命以後，情況完全改變。在幾個斯大林五年計劃期間，過去所有的各個工業部門在數量上和質量上都已增長，某些工業部門已新興起來了。因此，在大量的生產部門中，研究和改善化學檢驗方法的需要大大地增加。為了適應這種需要，已培養

出許多蘇聯化學家和分析家的幹部，及建立了許多第一流的科學研究所和工廠實驗室。因此，蘇聯分析化學方面的科學研究的數量空前地迅速增加。現在，蘇聯分析化學方面所發表的著作，在數量上已佔世界第一位。其他的化學部門也以同樣的速度迅速地發展。在沙皇俄國時代，專門性的科學雜誌為數極其有限。例如，物理和化學的所有部門，只有《俄國物理化學協會雜誌》一份而已。

在偉大十月社會主義革命以後，蘇聯科學蓬勃地發展，蘇聯科學期刊的篇幅因此劇增，並按科學性質分門別類。

現在僅僅分析化學一門科學，就有兩種科學雜誌，即“工廠實驗室”和“分析化學雜誌”。此外，在“應用化學雜誌”及其他科學雜誌和選集中也登載大量的分析著作。在化學的各個部門，包括分析化學在內，每年發表的專門論文及教科書的數量也激烈地增加。

以上所述，說明了蘇聯在化學科學方面已達到驚人的成就。

§ 3. 乾式反應和濕式反應

分析反應可以用乾式法或濕式法來完成。

乾式反應是指將物質灼熱至高溫時物質所發生的反應。例如，下列的反應屬於乾式反應。

熔融，就是將固態試料與適當的固態試劑（熔劑）一起加熱至熔解。此時，在熔解的物質中就會發生反應，依據這種反應，能夠發現我們所檢查的元素之存在。

着色硼砂球或磷酸氫鈉鉍 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 球的製取。把某些金屬化合物和硼砂或磷酸氫鈉鉍放在一端彎曲成小耳環狀的白金絲上，加熱熔融，待冷卻後便生成有色的玻珠（熔球），玻珠的色澤可作為這些金屬的特性。例如，鉻化物生成綠寶石色的熔球，鈷化物生成深藍色的熔球等等。觀察熔球的色澤，就可以檢查出這些金屬。