



SIFA HUAXUE JICHU

司法化学基础

SIFA HUAXUE JICHU

主 编 蒋和平



四川大学出版社

责任编辑:林维明
特约审稿:方 梅
责任校对:朱兰双 周 颖
封面设计:冯 洁
责任印制:李 平

图书在版编目(CIP)数据

司法化学基础 / 蒋和平主编. —成都:四川大学出版社, 2004.3

ISBN 7-5614-2777-8

I. 司... II. 蒋... III. 法医学:化学-教材
IV. D919.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 017663 号

书名 司法化学基础

主 编 蒋和平
出 版 四川大学出版社
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)
印 刷 四川五洲彩印有限责任公司
发 行 四川大学出版社
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 19
字 数 362 千字
版 次 2004 年 3 月第 1 版
印 次 2004 年 3 月第 1 次印刷
印 数 0 001~3 100 册
定 价 32.00 元

版权所有◆侵权必究

- ◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。电话:85408408/85401670/85408023 邮政编码:610065
- ◆本社图书如有印装质量问题,请寄回出版社调换。
- ◆网址:www.scupress.com.cn

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 化学与司法化学的关系	(1)
一、化学是研究物质的科学	(1)
二、化学是一门系统的自然科学	(2)
三、司法化学是化学在司法鉴定领域的具体运用	(3)
第二节 学习司法化学基础的方法	(4)
一、理论联系实际	(4)
二、充分重视实验	(4)
第二章 物质的结构和性质	(6)
第一节 原子结构	(6)
一、核外电子的运动状态	(6)
二、原子核外电子排布	(9)
第二节 化学键和分子结构	(11)
一、化学键的类型	(11)
二、分子的性质	(13)
三、晶体结构	(15)
第三节 配位化合物	(16)
一、配位化合物（以下简称配合物）的基本概念	(16)
二、配位化合物的化学键理论	(18)
三、配位化合物在水溶液中的离解稳定性	(19)
第四节 非金属元素及其化合物	(22)

一、卤素.....	(22)
二、氧、硫及其化合物.....	(25)
三、氮、磷、砷及其化合物.....	(28)
四、碳、硅及其化合物.....	(31)
第五节 过渡元素	(33)
一、过渡元素的通性.....	(33)
二、过渡元素及其化合物.....	(35)
第三章 溶液、胶体	(46)
第一节 溶 液	(46)
一、溶液.....	(46)
二、非电解质稀溶液的依数性 (colligative properties)	(50)
第二节 电解质溶液和电离平衡	(53)
一、强电解质和弱电解质.....	(53)
二、水的离子积和溶液的 pH 值	(56)
第三节 盐类水解 同离子效应和缓冲溶液	(59)
一、盐类水解.....	(59)
二、同离子效应和缓冲溶液.....	(63)
第四节 难溶性电解质的沉淀—溶解平衡.....	(65)
一、溶度积常数 K_{sp} 与溶度积规则	(66)
二、沉淀的生成.....	(68)
三、沉淀的溶解.....	(70)
四、沉淀的转化.....	(71)
第五节 胶 体	(72)
一、分散系.....	(72)
二、胶体.....	(73)
第四章 化学反应速率与化学平衡	(78)
第一节 热化学	(78)
一、化学反应热效应与热化学方程式.....	(78)
二、盖斯定律.....	(79)

三、化学反应中的能量守恒.....	(80)
四、标准生成焓与标准焓变.....	(82)
第二节 化学反应的方向和限度	(87)
一、影响反应的因素.....	(87)
二、反应的自发性的判断.....	(93)
三、反应的标准摩尔吉布斯自由能的计算及应用.....	(95)
第三节 化学反应进行的程度和化学平衡.....	(99)
一、化学平衡和平衡常数.....	(99)
二、平衡常数的意义和有关计算	(101)
三、化学平衡的移动	(102)
第四节 化学反应速率	(105)
一、浓度的影响和反应级数	(106)
二、温度的影响及阿仑尼乌斯公式	(107)
三、温度与反应速率的关系	(109)
四、反应的活化能和催化剂	(110)
第五章 电化学	(114)
第一节 原电池和电极电势	(116)
一、原电池	(116)
二、电极电势	(117)
三、原电池的电动势与吉布斯自由能的关系	(119)
四、浓度对电极电势的影响	(120)
第二节 电极电势的应用	(125)
一、判断氧化剂和还原剂的相对强弱	(126)
二、判断氧化还原反应进行的方向	(128)
三、确定氧化还原反应进行的程度	(129)
第三节 电 解	(132)
一、电解池的组成和电极反应	(132)
二、分解电压与过电势	(132)
三、电解产物的一般规律	(134)

第四节 金属的腐蚀与防腐	(135)
一、金属的腐蚀	(135)
二、金属的防腐	(137)
第六章 化学分析和仪器分析	(139)
第一节 常见离子的定性分析和定量分析	(139)
一、常见离子的分析	(139)
二、滴定分析法概述	(143)
三、定量分析的误差和数据处理	(145)
第二节 常见的化学分析方法	(148)
一、酸碱滴定法	(148)
二、络合滴定法	(153)
三、氧化还原滴定法	(157)
四、沉淀滴定法	(160)
五、重量分析法	(161)
六、电位分析法	(163)
七、分析化学中常用的分离和富集方法	(164)
第三节 仪器分析	(165)
一、分光光度法	(166)
二、原子发射光谱法	(168)
三、原子吸收光谱法	(169)
四、红外光谱法	(170)
五、色谱分析法	(172)
六、其他仪器分析法及现代分析仪器的联用技术	(181)
第七章 有机化学	(189)
第一节 烃类化合物	(189)
一、烃类化合物	(189)
二、脂肪烃	(190)
三、芳香烃	(194)
四、卤代烃	(197)

五、重要的烃类化合物	(198)
第二节 含氧有机化合物	(199)
一、醇、酚、醚	(199)
二、醛、酮	(203)
三、有机酸	(205)
四、碳水化合物	(209)
第三节 含氮有机化合物	(213)
一、硝基化合物	(213)
二、胺类	(214)
三、含氮杂环化合物	(217)
四、生物碱	(219)
五、氨基酸和蛋白质	(220)
第四节 高分子化合物	(223)
一、高分子化合物的基本概念	(223)
二、高分子化合物的结构	(224)
三、高分子化合物的性能	(225)
四、重要的高分子化合物	(226)
第八章 司法化学涉及的化学物质	(230)
第一节 司法化学涉及的无机物	(230)
一、盐酸	(230)
二、硝酸	(230)
三、硫酸	(231)
四、氢氧化钠	(232)
五、氯化钡	(233)
六、硫酸钡	(233)
七、硼酸	(233)
八、溴	(233)
九、照相级无水碳酸钾	(234)
十、碳酸氢钠	(234)
十一、无水氯化铝	(234)

十二、六水氯化钙	(235)
十三、无水三氯化铁	(235)
十四、氯化钡	(235)
十五、氯化钾	(236)
十六、氯化锌	(236)
十七、氯酸钾	(237)
十八、高氯酸钾	(237)
十九、高氯酸钠	(237)
二十、次氯酸钠	(238)
二十一、重铬酸钾	(238)
二十二、重铬酸钠	(238)
二十三、氢氰酸	(239)
二十四、氰化钾	(240)
二十五、氰化钠	(240)
二十六、氰化锌	(241)
二十七、亚铁氰化钾	(241)
二十八、亚铁氰化钠	(241)
二十九、铁氰化钾	(242)
三十、铁氰化钠	(242)
三十一、碘	(242)
三十二、碘化铵	(243)
三十三、碘化钾	(243)
三十四、碘化银	(243)
三十五、碘酸钾	(244)
三十六、硫酸锰	(244)
三十七、高锰酸钾	(244)
三十八、硝酸铵	(245)
三十九、亚硝酸钠	(245)
四十、磷酸	(245)
四十一、磷化锌	(246)

四十二、磷酸二氢铝	(246)
四十三、无水磷酸二氢钠	(246)
四十四、活化硅胶	(246)
四十五、蓝胶指示剂 (变色硅胶)	(247)
四十六、柱层层析硅胶	(247)
四十七、薄层层析硅胶	(247)
四十八、硫酸铜	(247)
四十九、硫代硫酸钠	(248)
五十、钼酸	(248)
五十一、钼酸铵	(248)
五十二、过氧化氢	(249)
五十三、氢氧化钾	(249)
五十四、活性氧化铝	(249)
五十五、锌粉	(250)
五十六、铜粉	(250)
第二节 司法化学涉及的有机物	(250)
一、氯仿	(250)
二、四氯化碳	(251)
三、甲醇	(251)
四、乙醇	(251)
五、正丙醇	(252)
六、异丙醇	(252)
七、正丁醇	(252)
八、异丁醇	(253)
九、2-辛醇	(253)
十、乙二醇	(253)
十一、甘油	(253)
十二、甲醚	(254)
十三、乙醚	(254)
十四、甲醛	(255)

十五、乙醛	(255)
十六、丙酮	(255)
十七、2-丁酮.....	(256)
十八、甲酸	(256)
十九、乙酸	(256)
二十、正丁酸	(256)
二十一、正戊酸	(257)
二十二、庚酸	(257)
二十三、软脂酸	(257)
二十四、硬脂酸	(257)
二十五、乙二酸	(258)
二十六、乙酐	(258)
二十七、醋酸钠	(258)
二十八、醋酸镁	(259)
二十九、草酸钠	(259)
三十、酒石酸钾钠	(259)
三十一、醋酸乙酯	(259)
三十二、甲酰胺	(259)
三十三、二乙胺	(260)
三十四、乙二胺	(260)
三十五、甲氨基甲酰氯	(260)
三十六、乙二胺四乙酸	(260)
三十七、盐酸羟胺	(261)
三十八、氨基磺酸	(261)
三十九、羟基乙腈	(261)
四十、二硫化碳	(262)
四十一、环己酮	(262)
四十二、苯	(262)
四十三、甲苯	(263)
四十四、乙苯	(263)

四十五、二甲苯	(263)
四十六、苯酚	(263)
四十七、苯甲醛	(264)
四十八、苯甲酸	(264)
四十九、水杨酸	(264)
五十、没食子酸	(265)
五十一、 α -萘乙酸	(265)
五十二、硝基苯	(265)
五十三、苦味酸	(266)
五十四、苯胺	(266)
五十五、 α -萘胺	(266)
五十六、二苯胺	(266)
五十七、苯磺酸	(267)
五十八、对甲基苯磺酸	(267)
五十九、吡啶	(267)
六十、吗啉	(268)
元素周期表	(269)

附 录

附录一 我国法定计量单位	(270)
附录二 一些基本物理常数	(274)
附录三 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和标准摩尔熵 的数据	(275)
附录四 一些弱电解质在水溶液中的解离常数	(278)
附录五 一些难溶物质的溶度积 (25℃)	(279)
附录六 标准电极电势	(280)
附录七 常用基准物质的干燥条件和应用	(281)
附录八 常用缓冲溶液	(282)
附录九 酸碱指示剂	(283)
附录十 部分酸、碱和盐的溶解性表	(284)

第六章 化学分析和仪器分析

第一节 常见离子的定性分析和定量分析

一、常见离子的分析

(一) 常见的阳离子分析

1. Ag^+ 鉴定分析

(1) $\text{HCl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 法

Ag^+ 与 HCl 作用生成 AgCl 沉淀。 AgCl 沉淀可溶于氨水生成配离子, 再以 HNO_3 酸化时, 又析出 AgCl 沉淀。方法的检出限量 $m=0.5\mu\text{g}$, 最低浓度 $c=10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) K_2CrO_4 法

在 HAc 溶液中, Ag^+ 与 K_2CrO_4 试剂作用, 生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀。

2. NH_4^+ 鉴定分析

(1) 奈氏试剂法

奈氏试剂是碘汞化钾(K_2HgI_4)的 KOH 溶液, 与 NH_4^+ 作用生成红棕色沉淀, 氨浓度低时形成棕黄色溶液。 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子存在, 在碱性溶液中生成有色的氢氧化物沉淀, 干扰鉴定。

(2) 气室法

可采用气室法鉴定 NH_4^+ , 将两块表面皿上、下对扣, 形成一个气室。在上表面皿上贴上沾水的 pH 试纸; 在下表面皿中加入被测的试液, 再滴入 NaOH 溶液(10%), 加热。反应生成的 NH_3 气遇到湿润的 pH 试纸, 变蓝, 表示被测试液中有 NH_4^+ 的存在。

3. K^+ 的鉴定分析

(1) 亚硝酸钴钠法

在中性或弱酸性介质中, K^+ 与亚硝酸钴钠试剂作用, 生成黄色细晶形成沉淀。

$m=1\mu\text{g}$ $c=20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

4. Na^+ 的鉴定分析

(1) 醋酸铀酰锌法

在中性或弱酸性介质中,摩擦器壁, Na^+ 与醋酸铀酰锌 $[\text{Zr}(\text{UO}_2)(\text{Ac})_6]$ 试剂作用,生成黄色晶形沉淀。可将试液稀释后,于载玻片上进行反应。然后置显微镜下,观察结晶的形状。 Na^+ 与醋酸铀酰锌试剂反应生成的晶形是正四面体或八面体,而 K^+ 生成的晶形是针状型。

5. Hg_2^{2+} 的鉴定分析

(1) 氨水法

Hg_2^{2+} 与稀 HCl 作用所得白色沉淀,与氨水反应,沉淀变黑。这是 Hg_2^{2+} 的特效反应。 $m = 10\mu\text{g}$ $c = 200\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) KI 纸上层析法

在 KI 反应纸上进行沉淀层析,可使 Hg_2^{2+} 沉淀与其他阳离子分开。生成的 Hg_2I_2 黄绿色沉淀遇氨水则转为灰黑色。 $m = 2.5\mu\text{g}$ $c = 50\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

6. Pb^{2+} 的鉴定分析

(1) K_2CrO_4 法

在 HAc 溶液中, Pb^{2+} 与 K_2CrO_4 试剂作用,生成黄色 PbCrO_4 沉淀。 PbCrO_4 溶于强碱和强酸,不溶于醋酸和氨水。 $m = 12.5\mu\text{g}$ $c = 250\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}$ 法

Pb^{2+} 与稀 H_2SO_4 作用生成白色 PbSO_4 沉淀,遇 Na_2S 转变为棕黑色。

7. Cu^{2+} 的鉴定分析

(1) 亚铁氰化钾法

Cu^{2+} 在醋酸性溶液中与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作用生成红棕色沉淀。沉淀不溶于稀酸,溶于氨水形成蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。碱能将 Cu^{2+} 沉淀为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蓝色沉淀。 $m = 3\mu\text{g}$ $c = 60\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

8. Cd^{2+} 的鉴定分析

生成硫化镉沉淀法

在中性或酸性介质中, Cd^{2+} 与 Na_2S 作用生成黄色的 CdS 沉淀。 Cu^{2+} 干扰,用连二亚硫酸钠分离除去。 $m = 5\mu\text{g}$ $c = 100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

9. Hg_2^{2+} 的鉴定分析

(1) $\text{SnCl}_2 - \text{苯胺}$ 法

在酸性介质中, Hg_2^{2+} 被 SnCl_2 还原为白色 Hg_2Cl_2 沉淀,过量 Sn^{2+} 存在时,可被进一步还原为黑色的金属汞。如在滤纸上反应,则得到黑色或棕色的斑点。 $m = 1\mu\text{g}$ $c = 20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) 碘化钾 - 硫酸铜法

在中性或弱酸性介质中, Hg_2^{2+} 与过量 I^- 和 Cu^{2+} 生成橙红色 $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ 沉淀。

反应宜在滤纸上进行。反应中生成的 I_2 对显色有干扰,可在加试液前滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

除去。 Ag^+ 和 Hg_2^{2+} 干扰, 可加 HCl 除去。 $m = 0.003\mu\text{g}$ $c = 0.1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

10. As 的鉴定分析

(1) 砷化氢法

在碱性介质中, As^{3+} 被锌粒或铝屑还原成 AsH_3 气体, 遇湿润的 AgNO_3 试纸呈黄黑色斑。

若砷以 AsO_4^{3-} 形式存在, 首先在酸性介质中, 加热, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 将 AsO_4^{3-} 还原为 AsO_3^{3-} 后, 再按所述方法鉴定。 $m = 1\mu\text{g}$ $c = 20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) 钼酸铵法

在酸性介质中, AsO_4^{3-} 与过量的钼酸铵作用, 生成黄色晶形沉淀。 $m = 7\mu\text{g}$ $c = 70\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

11. Cr^{3+} 的鉴定分析

(1) 生成过铬酸法

在强碱性介质中, Cr^{3+} 以 CrO_2^- 形式存在, 与 H_2O_2 作用, CrO_2^- 氧化成 CrO_4^{2-} 。酸化后, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被 H_2O_2 进一步氧化成蓝色的过铬酸。此蓝色物质在戊醇层中较稳定。

$m = 2.5\mu\text{g}$ $c = 50\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) EDTA 法

在 $\text{pH} = 5$ 时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 用抗坏血酸还原成 Cr^{3+} , 能迅速地与 EDTA(乙二胺四乙酸)试剂形成紫色配合物。

Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 干扰反应, 应预先除去。 $m = 3\mu\text{g}$ $c = 17\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

12. Ba^{2+} 的鉴定分析

(1) 铬酸钾法

在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 的缓冲溶液中, Ba^{2+} 与 K_2CrO_4 试剂作用, 生成黄色的 BaCrO_4 沉淀。
 $m = 3.5\mu\text{g}$ $c = 70\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) 玫瑰红酸钠法

在中性介质中, Ba^{2+} 与玫瑰红酸钠试剂作用, 生成红棕色沉淀。 $m = 0.25\mu\text{g}$
 $c = 5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

13. Mg^{2+} 的鉴定

镁试剂法

在强碱性介质中, Mg^{2+} 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀形式存在。加入镁试剂(对硝基苯偶氮间苯二酚)后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附镁试剂呈天蓝色。

14. Ca^{2+} 的鉴定

(1) 硫酸钙显微结晶法

Ca^{2+} 与稀 H_2SO_4 作用, 生成 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 白色晶形沉淀。反应可在载玻片上进行, 其晶形随 Ca^{2+} 的浓度大小而不同。 $m = 0.04\mu\text{g}$ $c = 40\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) GBHA 法

在碱性介质中, Ca^{2+} 与乙二醛双缩(2-羟基苯胺)试剂作用, 生成红色沉淀。只有 Cd^{2+} 的产物能被 CHCl_3 萃取显蓝色, 与 Ca^{2+} 的红色易区别。 $m = 0.05\mu\text{g}$

$$c = 1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

15. Zn^{2+} 的鉴定

四碱-铁氰化钾法

四碱(对-四甲基二胺基-二苯甲烷)在溶液中可被 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 氧化为深蓝色染料。此反应是鉴定 Zn^{2+} 较为灵敏、准确的方法。 $m = 1.25\mu\text{g}$ $c = 25\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

16. Fe^{2+} 的鉴定

(1) 铁氰化钾法

在酸性介质中, Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作用, 有深蓝色沉淀生成。 $m = 0.1\mu\text{g}$ $c = 2\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(2) 1, 10-二氮菲法

在弱酸性介质中, Fe^{2+} 与 1, 10-二氮菲作用, 生成稳定的红色可溶性配合物。 $m = 0.025\mu\text{g}$ $c = 0.5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

17. Fe^{3+} 的鉴定

(1) 亚铁氰化钾法

在酸性或中性介质中, Fe^{3+} 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (亚铁氰化钾)作用, 有深蓝色沉淀生成。

(2) 硫氰酸铵法

在酸性介质中, Fe^{3+} 与试剂 NH_4SCN 作用, 溶液呈血红色。 $m = 0.25\mu\text{g}$ $c = 5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

(二) 常见的阴离子分析

1. Cl^- 的鉴定分析

氯化银法

Cl^- 与 AgNO_3 试剂作用, 生成白色絮状 AgCl 沉淀。

I^- 、 Br^- 干扰检出, 可在得到的沉淀上加 12% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 沉淀中只有 AgCl 溶解[形成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$] 离心分离, 向离心液中加入 HNO_3 酸化, 溶液中又重新析出白色沉淀(AgCl)。同时应做空白试验。 $m = 1\mu\text{g}$ $c = 10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

2. NO_3^- 的鉴定分析

棕色环法

在浓 H_2SO_4 介质中, NO_3^- 可被过量的 Fe^{2+} 还原成 NO , NO 与剩余 Fe^{2+} 作用, 生成 $\text{Fe}(\text{NO})_2^+$ 棕色配离子。 $m = 2.5\mu\text{g}$ $c = 40\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

3. CN^- 的鉴定分析

试液用醋酸酸化, 加饱和溴水至溶液呈淡黄色, 振荡, 放置数分钟, 这时有 BrCN

生成，滴加硫酸联苯胺溶液至黄色褪去，除去多余的 Br_2 。加吡啶联苯胺，如生成橘红色机染料，表示 CN^- 存在。

4. NO_2^- 的鉴定分析

碘化钾—淀粉法

在酸性介质中， NO_2^- 能将 I^- 氧化成 I_2 ，使淀粉溶液变蓝。此反应宜在含有淀粉溶液的滤纸上进行，以蓝色斑点或环出现，判断 NO_2^- 存在。

5. SO_4^{2-} 的鉴定分析

氯化钡法晶状的 BaSO_4 沉淀。 $m = 5\mu\text{g}$ $c = 100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

6. S^{2-} 的鉴定分析

亚硝酰铁氰化钠法

在碱性介质中， S^{2-} 与亚硝酰铁氰化钠作用，生成紫色的硫代亚硝酰铁氰化钠配合物。

7. PO_4^{3-} 的鉴定分析

钼酸铵法

在酸性(HNO_3)介质中，加热 PO_4^{3-} 与钼酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 试剂作用，生成黄色晶形沉淀。 $m = 10\mu\text{g}$ $c = 100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

二、滴定分析法概述

(一) 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

1. 滴定分析的特点

滴定分析又叫容量分析法，是用滴定的方式测定物质含量的一类方法。进行分析时，先将滴定剂配制成已知其准确浓度的溶液——标准溶液，然后用滴定管将标准溶液滴加到被测物质的溶液中，直到滴定剂与被测物质按化学计量关系定量反应为止。将滴定剂的标准溶液滴加到被测物质溶液中的操作过程称为“滴定”。当加入的滴定剂与被测物质正好按化学计量关系定量反应时，称作滴定的“化学计量点”，亦称理论终点。化学计量点，一般根据指示剂的变色来确定。在滴定过程中，当指示剂发生颜色突变而终止滴定时，称为滴定终点。由于化学计量点是根据化学计量关系算得的理论值，而滴定终点是实际测定所得，两者之间不一定完全相符，由此造成的相对误差称为终点误差。

2. 滴定分析对化学反应的要求

滴定分析法是以化学反应为基础的。滴定分析法又可以分为酸碱滴定法、络合滴定法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法等。但是，并不是所有的反应都可以用来进行滴定分析的，适用于滴定分析的化学反应，必须满足以下一些要求。(1)反应必须定量地完成：即要求反应按一定的反应方程式进行；(2)反应必须迅速完成；(3)有合适的确

定滴定终点的方法。

3. 滴定方式

在滴定分析法中常用的滴定方式有四类：(1)直接滴定。这是滴定分析法中最常用和最基本的滴定方式。只要滴定剂和被测物质之间的反应能够满足上述三个要求，就可以用直接滴定方式进行测定。例如，用氢氧化钠滴定醋酸，用重铬酸钾滴定亚铁盐等。(2)返滴定，俗称回滴。当滴定剂和被测物质的反应速度较慢或者由于缺乏合适的指示剂等原因不能采用直接滴定方式时，可以采用返滴定方式。先往被测物质溶液中加入一定过量的某种试剂，与被测物质进行反应，等反应完成后，再用另一种合适的滴定剂去滴定剩余的试剂。例如，在强酸性溶液用 AgNO_3 滴定氯离子时，没有合适的指示剂，此时可以先准确地加入过量的 AgNO_3 标准溶液，使其与氯离子形成氯化银沉淀，最后以高铁盐作指示剂，用 NH_4SCN 标准溶液回滴过量的银离子，当出现 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 的红色时即为滴定终点。(3)置换滴定。有些物质同滴定剂之间的反应不呈化学计量关系，或者由于缺乏合适指示剂，或者由于其他原因不能直接滴定时，往往可以采用置换滴定方式进行测定。其方法是：先使被测物质甲同某种试剂反应，生成可以直接滴定的物质乙，乙与甲之间存在着一定的化学计量关系，然后用滴定剂滴定乙以测定甲。(4)间接滴定。不能与滴定剂直接发生反应的被测物质，有时利用间接滴定方式却可顺利地测出它的含量。例如， Ca^{2+} 不能与 KMnO_4 反应，所以用 KMnO_4 不能直接滴定 Ca^{2+} 。但可以先将 Ca^{2+} 定量地转化为 CaC_2O_4 沉淀，经过过滤、洗涤，沉淀中的 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之间有一定的化学计量关系，用 H_2SO_4 溶解后，即可用 KMnO_4 标准溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，间接测出 Ca^{2+} 的含量。

(二) 标准溶液和基准物质

1. 标准溶液

所谓标准溶液，指的是已知其准确浓度的溶液。在滴定分析法中，不论采用何类测定方法或采用何种滴定方式，都必须使用标准溶液，否则无法计算分析结果。分光光度法、电位分析法以及其他许多分析方法也都需要标准溶液。标准溶液的配制方法有两种：直接法和标定法。

直接法，准确称取一定量的被称为基准物质的试剂，溶解后定量转移到容量瓶中，再准确稀释至一定体积，通过计算便可以直接知道溶液的准确浓度。例如，称取 $4.903\text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质，溶于水并定量转移到 1L 容量瓶中，用水稀释至已定刻度，摇匀后即得浓度为 $0.01667\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。

标定法，先将试剂配制接近所需浓度的溶液，然后经过标定便可得到溶液的准确浓度。所谓标定，就是用准确度较高的分析方法去测定溶液的浓度。例如，用量筒取 8.3mL 浓盐酸，加到约 1L 蒸馏水中，其浓度约为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。准确称取一定量的硼砂基准物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水后，用该 HCl 溶液滴定至终点，根据硼砂的质