

中等农业学校

分 析 化 學

(試用本)

土壤肥料专业适用

河南省农林厅教材編輯委员会編
河南人民出版社

前 言

在党的建設社会主义总路綫的光輝照耀下，我省早已出現了工农业生产为中心的全面大跃进的新形势和已經掀起群众性的技术革命和文化革命的高潮，各地均先后开办了农业大学、中等农业技术学校、初級农校以及“紅专”学校。为适应这一新的革命形势的需要，我省农业教育工作必須从教学計划、教学大綱、教学内容、教学組織、教学方法等各方面进行根本的改革，才能保証貫徹实现党的“鼓足干劲、力爭上游、多快好省地建設社会主义的总路綫”，实现勤工俭学、勤俭办学、教育与生产相結合的教育方針，培养出又“紅”又“专”的技术队伍。

为此，我們于今年三月中旬組織了农业技术学校、农林干校的126名教职員分为14个专业小組到71个县(市)，178个农业生产合作社，1307个生产单位进行了参观和調查研究工作，總結出340个先进生产經驗和高額丰产典型，收集了3193种参考資料。現已編写出十六种专业教学計划、155种教学大綱和教科書，陸續出版，供各地教学試用。由于我們水平不高，時間短，和有关方面研究的不够，难免有不妥之处。望各地在試用中多多提出意見，并可随着农业生产发展的需要加以修改。

河南省农林厅教材編輯委员会

1958年8月26日

目 录

緒論

第一篇 定性分析

第一章 概論

第一节	定性分析的方法	4
第二节	分析反应进行的条件	5
第三节	分别分析和系统分析	6
第四节	阳离子的分组	7
实验一	半微量定性分析的基本操作	8

第二章 阳离子第Ⅰ组

第一节	质量作用定律	11
第二节	弱电解质的电离	12
第三节	阳离子第Ⅰ组的特性	17
第四节	第Ⅰ组阳离子的反应	17
实验二	第Ⅰ组阳离子的分析	21

第三章 阳离子第Ⅱ组

第一节	溶度积	25
第二节	沉淀的生成和溶解	28
第三节	阳离子第Ⅱ组的一般特性	32
第四节	第Ⅱ组阳离子的反应	32
实验三	第Ⅱ—Ⅲ组阳离子混合物的分析	35

第四章 阳离子第Ⅲ组

第一节	络合物	40
第二节	阳离子第Ⅲ组的一般特性	41
第三节	第Ⅲ组阳离子的反应	42

实验四	第Ⅱ組阳离子的分析	49
实验五	第Ⅱ—Ⅰ 組阳离子混合物的分析	53
第五章	阳离子第Ⅳ組	
第一节	阳离子第Ⅳ組的一般特性	54
第二节	第Ⅳ組阳离子的反应	55
实验六	第Ⅳ—Ⅰ 阳离子混合物的分析	60
第六章	阳离子第Ⅴ組	
第一节	阳离子第Ⅴ組的一般特性	65
第二节	第Ⅴ組阳离子的反应	66
实验七	第Ⅴ—Ⅰ 組阳离子混合物的分析	72
实验八	顆粒肥料或矿石中阳离子的分析	75
第七章	阴离子的分析	
第一节	阴离子的分組	75
第二节	阴离子第Ⅰ組	76
第三节	阴离子第Ⅱ組	77
第四节	阴离子第Ⅲ組	78
实验九	阴离子混合物的分析	79
第八章	固体物质的一般分析步骤	82
实验十	顆粒肥料、矿石、土化肥或水泥的分析	83
第二篇 定量分析		
第九章	概論	
第一节	定量分析的任务和方法	86
第二节	分析天秤和称量規則	87
实验十一	分析天秤的使用	91
第十章	重量分析	
第一节	重量分析的操作程序	93
第二节	重量分析实例	98
实验十二	鉄的測定	102
实验十三	磷肥——过磷酸钙或磷矿石中磷的測定	104

第十一章 容量分析

第一节 容量分析的操作程序	106
第二节 容量分析的計算方法	107
实验十四 容量分析基本操作	109
第三节 中和法	113
实验十五 溶液的配制	117
实验十六 酸鹼溶液的比較滴定	118
实验十七 酸鹼溶液的标定	119
实验十八 溶液中酸量的測定	120
实验十九 水的暂时硬度的測定	122
第三节 氧化还原法	123
第四节 沉淀法	127
实验二十 KMnO_4 溶液的配制和标定	130
实验二十一 铁矿石中铁的測定 (KMnO_4 法)	132
实验二十二 I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制、比較滴定和标定	133
实验二十三 砷的測定	135
实验二十四 土壤中氮的測定(沉淀法)	136

第十二章 比色法

第一节 色阶法	133
第二节 稀释法	133
第三节 均衡法	139
实验二十五 土壤或肥料中氮和铵盐的測定(比色法)	140
实验二十六 鉄的測定(比色法)	141

緒 論

1. 分析化学的对象和任务：分析化学是研究物质或其混合物組成成分(质和量)的測定方法的一門科学，分析化学分为两个部份，定性分析和定量分析。

定性分析的任务是鉴定和检出某种物质由那些元素或离子所組成，例如，检查某一矿石，它含有那些金属或非金属元素；检查某一肥料或土壤含有什么元素等，都是用定性分析的方法进行的。定量分析的任务則是測定物质中各組成成分的含量，例如，測定某矿石中鉄、錳、硫或其他元素的含量究竟是多少；检查肥料中所含氮、磷、鉀的分量，所有这些都是在采用定量分析的方法进行測定的。

在进行分析未知物质时，一般是先进行定性分析，因为只有确定了某物质含有那些元素之后，才能着手采用最适当的方法来測定各該元素的含量。

2. 分析化学的重要性：物质組成中的质和量的研究和測定，是了解、利用和改造自然現象的基础；因此分析化学在科学研究和实际应用中都具有重大的意义。国民經济的每一部門都涉及化学現象，而且都要应用化学分析的方法。例如天然資源的检查，样品的檢定；冶金工业上及其他工业上原料和产品质量的鉴定；肥料、药物的分析鉴定；土壤养分的測定等都与分析化学有着不可分割的联系。

目前在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，为了加速国家工业化的进程，地方工业正以一日千里之势高速度地发展着，分析化学的地位和作用也就显得更加突出而重要了。形形

色色的矿石需要进行分析测定,才能知道它是什么矿石,含量有多少。开采有多大的价值。随着工业的高速发展,天天都有无数新的产品须要用分析的方法鉴定它们的质量高低,是否合乎规格,应该如何提高产品质量等等。所有这些,也都要求分析化学飞跃地赶上去。

在农业生产高速度发展的新形势下,为了提前实现农业化学化和肥料化学化,同样对化学分析的要求也更加迫切了。例如,要使肥料施用得更加合理,使农业增产的跃进指标得以实现,就须要用化学分析的方法测定土壤中养分的含量,以及各种各样“土化肥”,“洋化肥”、有机肥料所含氮、磷、钾和其他元素的含量,这样就能合理地配合施用,充分发挥肥料的威力。特别是目前土化肥网的迅速形成,各种各样的土化肥需要测定它们养分的含量。此外,在粮食、棉花、油料等作物品种质量的分析鉴定;研究油料作物和糖类作物在什么时候收获才能获得最高的油量、糖量;以及农药和饲料的分析,农畜产品加工后成品质量的鉴定等都应用到分析化学的原理和方法。

3. 分析化学的发展:在上古的时候,分析化学中的个别定性反应,就已被利用为某些物质的检定方法,随着生产的需要以及其他化学科学的发展,近数十年来分析化学在理论基础、分析方法和操作技术等方面都有了迅速的发展。

在分析化学的发展上,俄国学者起了重要的作用,罗蒙诺索夫发现物质不灭定律,建立了定量分析的基础,门捷列夫元素周期系的发现,对分析化学的发展也起了很大的影响,首先使用有机试剂来分析无机物质的科学家是俄国化学家伊朴斯基和楚加叶夫。

目前分析化学是向着能够更灵敏和更迅速地分析物质组成的目标前进着。因此分析化学正研究着微量分析的方法和快速

分析的方法。

在我国,比較系統的化学分析,是在鴉片战争以后才介紹到我国,在19世紀60年代,江南制造局和同文館翻譯了不少分析化学書籍;近三十年来,中国化学家在分析化学方面,無論是分析技术的改进,分析系統的改善,新的检定方法的創造,都取得了一定的成績。但由于在旧中国时期,中国人民长期受着国民党反动派的残酷統治,生产落后,这些成績未被重視和发揚。

今后在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下,在15年或更短的时间內在工业产品和产量以及科学研究上赶上或超过英国水平的目标鼓舞下,随着技术革命和文化革命的需要,分析化学将与其他科学一样以最高的速度向前飞跃地发展。

第一篇 定性分析

第一章 概 論

第一节 定性分析的方法

前面已經說过定性分析是鉴定某物质或其混合物中所含的元素或离子。这些元素或离子大都是利用它們生成某些特殊性质的新化合物的化学变化来加以确定的,这些变化,叫做**分析化学反应**,引起这种化学变化的物质叫做**試剂**。

根据被分析物质的重量和試液的体积,定性分析的方法又分为常量、微量和半微量三种。常量分析所用的样品,通常固体重量为1克,溶液的体积約20—30毫升,反应常在試管中进行,因此又称为**試管分析**。微量分析所用的样品,通常固体重量为1—10毫克,溶液体积約0.01—0.1毫升,在分析过程中須用高度灵敏的**試剂**和特殊构造的仪器。

半微量分析是界于微量分析和常量分析之間的一种分析方法,所用样品約为50毫克的固体或1毫升的溶液,这种方法基本上保持了常量分析的系統和优点,在操作上很方便,而且也节省时间和**試剂**。

定性分析的化学反应可分干法和湿法两种:

干法反应 是固体物质被加热至高温(500—1200°C)时进行的反应,属于这种反应的有下列两种:

1. **焰色反应**: 有些物质能使无色火焰改变顏色。例如鈉盐的火焰呈亮黄色,鉀盐显淡紫色等。

2. 硼砂球顏色反应(熔珠反应): 某些金属的化合物当熔于熔融的硼砂球中可呈特有的顏色, 这种方法常用来检查矿物中某些金属离子的存在。

湿法反应 是利用被测定离子自溶液中生成沉淀反应、挥发性物质或溶液变色等来鉴定某离子在溶液中的存在。用这种方法, 我們直接检出的不是元素, 而是它們生成的离子, 这是最常用的一种方法。

第二节 分析反应进行的条件

前面已講过, 在定性分析中, 我們采用的分析方法大都是湿法反应, 反应进行的条件, 是根据反应生成物的性质而决定。

1. **溶液的酸碱性:** 一般地说, 有些沉淀能够在酸中溶解, 它就不可能在酸性溶液中沉淀出来, 同样, 溶于碱的沉淀在碱性溶液中也不可能生成, 如果沉淀溶于酸也溶于碱, 則只能在中性时才能得到沉淀, 因此, 在分析过程中, 必要时, 应調节溶液的酸碱度来創造有利于反应生成的条件。

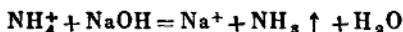
2. **溶液的温度:** 在热水中易溶的沉淀不能在加热的情況下进行反应, 相反地, 有些反应要在加热下才能进行。

3. **溶液中被检查离子的濃度:** 浓度很小时, 一般物质不能发生反应, 沉淀某一离子时, 离子浓度的相乘积必須达到一定程度时才能生成沉淀。

在检查同一离子时, 可以应用不同的試剂。在应用某种試剂时, 被测定离子的浓度即使很低也能检出, 象这样的反应, 称为灵敏反应; 在半微量和微量分析中所采用的反应都是很灵敏的。

第三节 分别分析和系统分析

在检查 NH_4^+ 离子时,我们可以利用下列反应:



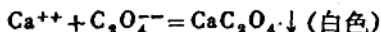
反应中所产生的氨气,可以根据它的特臭和能使润湿的红色石蕊变蓝的反应来证明。

利用这一反应,虽然在溶液中有其他离子的存在,也不妨碍 NH_4^+ 离子的检出,所以被称为特效反应。

应用特效反应,直接从混合溶液中检出离子的方法,称为分别分析法。

但是在大多数情况下,所使用的试剂,不仅能和一种离子发生作用,而是能和许多离子发生类似的反应,因而掩盖了被检查离子所形成的特殊化合物的存在;这种现象称为干扰现象。

例如,我们想利用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子来检查 Ca^{++} 离子,它们的反应如下:



如果有 Ba^{++} 离子存在,它也与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子作用而生成白色的草酸钡沉淀,因之,我们就无法判断溶液中是否有 Ca^{++} 离子存在。在这种情况下,我们必须首先确定溶液中是否有 Ba^{++} 离子或其他对反应有妨碍的离子存在,如果有的话,必须加入适当的试剂把它们从混合溶液中分离出去,以避免检查 Ca^{++} 离子时的干扰现象。

总之,在检验成分复杂的物质时决不能任意选择一种顺序来进行个别离子的反应。必须将这些反应组合起来,使得在检查某一离子前,将一切妨碍该离子检出的其他离子,逐一检出并除去。在一般情况下,常利用被分析离子的化合物的溶解度的差异,作为分离的依据。例如, Ba^{++} 与 Ca^{++} 离子的分离就是根

据 BaCrO_4 与 CaCrO_4 的溶解度的不同而分离的。象这样能将一种离子与其他离子分开的反应，称为分离反应。

在定性分析中，按照一定的顺序，应用分离反应将各个离子分离，然后再应用鉴定反应检出各个离子的方法称为系统分析法。

在进行系统分析时，根据离子的性质，可以把它们分成几个组，利用某一试剂，在一定条件下，将整组离子都沉淀出来而分离，这种试剂，称为组试剂。例如，在某一种含有 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子的试液中，我们加入 HCl 可使 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子变成 AgCl 、 Hg_2Cl_2 、 PbCl_2 沉淀而与其他离子分离，因此 HCl 就是 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子的组试剂。

应当指出，系统分析主要是应用于阳离子的分析。至于阴离子的分析，现在还没有一个完善的系统分析步骤。所以阴离子的分析，基本上是采用分别分析的方法。

第四节 阳离子的分组

在阳离子系统分析步骤中，并不是将各个离子从它们混合液中一一检出，而是利用组试剂，将离子一组一组地分出，然后经过分离手续，个别鉴定。

阳离子分组的原则是根据某些离子与组试剂所形成化合物的溶解度，各不相同，而将这一组离子与其他各组离子分离。

表一 阳离子的分组

硫化物可溶于水		硫化物不溶于水			
碳酸盐 ^① 可溶于水	碳酸盐 不溶于水	硫化物 ^② 可溶于稀酸	硫化物不溶于稀酸		
			硫化物不溶于 (NH ₄) ₂ S _x	硫化物可溶于 (NH ₄) ₂ S _x	
第 I 组	第 II 组	第 III 组	第 IV 组	第 V 组	
K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺ Mg ⁺⁺	Ba ⁺⁺ Ca ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺ Cr ⁺⁺⁺ Fe ⁺⁺⁺ Fe ⁺⁺ Mn ⁺⁺ Zn ⁺⁺	第一族 氯化物不 溶于水 Ag ⁺ , Hg ₂ ⁺ Pb ⁺⁺ ③ 亚组试剂 HCl	第二族 氯化物可 溶于水 Hg ⁺⁺ Pb ⁺⁺ Bi ⁺⁺ Cu ⁺⁺	砷、锑、锡元 素的离子
无组试剂	组试剂 (NH ₄) ₂ CO ₃	组试剂 (NH ₄) ₂ S	组试剂 在HCl存在下的H ₂ S		

注 ① MgCO₃ 仅在铵盐存在时溶解。

② (NH₄)₂S 与 Al⁺⁺⁺、Cr⁺⁺⁺ 等离子作用时生成氢氧化物沉淀，不溶于水，而溶于稀酸。

③ PbCl₂ 的溶解度较大，在第IV组第一族不能完全沉淀。留在溶液中的Pb⁺⁺离子与第二族其他离子沉淀为硫化物。因此铅离子的完全分离，应在第二族。

问题和习题

1. 什么叫分析化学反应？什么叫试剂。试举例说明。
2. 那些条件能影响分析化学反应的进行。
3. 什么叫特效反应和分离反应、分别分析法和系统分析法？举例说明。
4. 组试剂在化学分析上起何作用？
5. 阳离子根据什么分组，分那些组？

实验一 半微量定性分析的基本操作

1. 滴加试剂：定性分析的试剂都排列在试剂架的固定位

置上。用滴瓶中的滴管吸取和滴加液体試剂时，必須注意保持滴管垂直，避免傾斜或倒立，否則試剂將流入橡皮帽而污染。滴管的尖端不要觸及管的內壁。也不應把滴管放到原滴瓶以外的任何地方。

2. **加熱：**通常在微沸的水浴中加熱。水浴放在石棉網上加熱，如果直接在火焰上加熱，管內溶液極易被生成的蒸氣沖出管外。

3. **蒸發：**將溶液蒸發濃縮或蒸發至乾，須在磁皿或坩堝中進行。在水浴上蒸發最為安全。如欲加速

蒸發，可以放在石棉網上加熱，但必須注意，切勿使溶液濺出。加熱的辦法是把燈放在坩堝下面旁邊一段距離，用極小的火焰加熱，使石棉網傳過去的热量，只能使液体慢慢地沸騰。

4. **沉淀：**通常在离心試管中進行。在盛有分析試液的离心試管中，逐滴加入沉淀試剂，并用玻棒隨時攪拌溶液。放置片刻

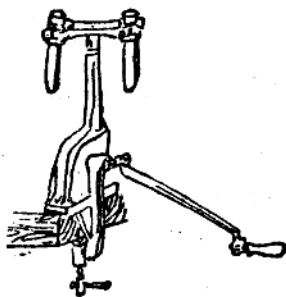


图2 手搖离心机



图1 滴加試剂

或經离心沉降，使沉淀物下沉。在上面清液中再加入一滴試剂，如清液不變渾濁，即表明沉淀已經完全。否則必須再加沉淀剂，直至沉淀完全為止。

5. **离心沉降：**這是半微量定性分析中將固体与液体分离的方法，即在沉淀完全后，用离心沉降法將沉淀和溶液分离。离心机

旋轉時必須保持平衡，即必須在對稱的金屬筒中放置盛液量大致相等的離心管，否則離心機很易損壞。旋轉離心機時開始時要慢，然後逐漸加快，過 1—1.5 分鐘後，讓其自行停止，不要用手強使其停止。



圖 3 吸液

6. 溶液的轉移：離心沉降後，用滴管或毛細管把清液和沉淀物分離。先用手捏緊滴管上的橡皮帽，然後輕輕插入清液中，逐漸放鬆橡皮帽，溶液就慢慢吸入滴管。然後移入另一試管中。如果得到的離心液並不完全透明，可再度離心沉降。

7. 沉淀的洗滌：沉淀物與溶液分離後，沉淀物中仍吸附有溶液中所含的離子和其他物質，為了除去雜質，必須將沉淀物洗滌干淨。其辦法是在沉淀物上加 15—20 滴蒸餾水（或含有某種電解質凝聚劑的洗滌液），用玻棒充分攪拌，然後離心沉降。洗液用滴管吸出棄去。

8. 沉淀的溶解：可在試管或坩堝中進行，加入適當的試劑，攪拌，使沉淀溶解。有些沉淀溶解較困難，這時不可匆忙地加入大量試劑，而應等待一會，或者將試管浸到水浴中加熱。溶液分開後，不可將沉淀放置太久，因為經長時間放置，溶解起來較困難。

9. 試驗溶液的酸鹼性：定性分析常常需要調節溶液的酸鹼度。試驗酸鹼性時，應當用玻棒的尖端接觸溶液，然後把沾附的液滴移至附有指示劑的試紙上，觀察試紙是否變色，切勿把試紙浸入溶液，以免污損溶液。

10. 儀器的洗滌：為使分析結果可靠，各種儀器必須洗淨。

仪器用自来水刷洗后,还須用少量蒸餾水淋洗2—3次。桌上最好放几个盛洗滌水的烧杯,例如用一个250毫升的烧杯盛自来水,而用两个100毫升的烧杯各盛一些蒸餾水,以便利洗滌。洗淨的玻璃棒、滴管和毛細管应当經常浸沒在潔淨的第二杯蒸餾水里,不应随便放置在桌面上。

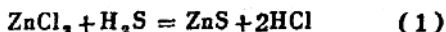
以上所述只是半微量定性分析操作中常用的一部份,还有些重要操作将在以后适当地方介紹。

第二章 阳离子第I組

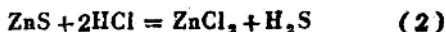
在我們开始学习定性分析中的反应和具体分析方法之前,我們必須先对定性分析中的基本理論有所了解,使分析过程在理論的指导下进行。所以在本章以及以后各章中我們除了学习离子反应和分析步骤外,还要学习一些在定性分析中所用到的最重要的理論。

第一节 質量作用定律

如通硫化氢于 ZnCl_2 溶液中,則发生下列反应:



但是 ZnS 也能与盐酸起下列作用:



这种向两个完全相反方向进行,并因此而不能进行到底的反应,叫做可逆反应,表示可逆反应不用等号而用两个相反方向的箭头:



可逆反应的一般形式可写为:



当正反应和逆反应的速度相等时,反应中各种物质的浓度

不再改变,从外表看,反应似乎完全停止。可逆反应的这种状态,称为**化学平衡**。

设 V_1 为正反应的速度,而 V_2 为逆反应的速度, $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ 分别为 A、B、C、D 的分子浓度。当上述反应达到平衡时,则得到了下列的等式:

$$V_1 = V_2$$

因为化学反应的速度与分子浓度成正比,所以:

$$V_1 = K_1 \times [A] \times [B]$$

$$V_2 = K_2 \times [C] \times [D]$$

也即: $K_1 \times [A] \times [B] = K_2 \times [C] \times [D]$

$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

对于一般的可逆反应:



到达平衡时,可得:

$$\frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^m \times [B]^n} = K$$

这个等式即为质量作用定律的数学式。

质量作用定律可叙述如下:

达到化学平衡时,反应物质的分子浓度乘积与生成物质的分子浓度乘积之比,对于化学反应在同一条件下时为一常数。

这个常数,称为**平衡常数**,它与温度有关,但与参加反应的物质的浓度无关。

第二节 弱电解质的电离

电离是可逆反应,弱电解质在水中的电离,服从质量作用定律,例如: