

大学基础化学自学丛书

分析化学

(上册)

夏炎

大学基础化学自学丛书

分析化学

(上册)

戚文彬 张孙玮 朱有瑜 汤福隆

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江西印刷公司印刷

开本 787×1092 1/32 印张 15.875 字数 350,000

1982年5月第1版 1982年5月第1次印刷

印数: 1—52,000

书号: 13119·988 定价: (科四)1.45元

序 言

我们伟大的祖国，为了尽早实现四个现代化的宏伟大业，需要造就大批又红又专的，具有高度文化修养和现代科学知识的工业大军、农业大军、科技大军、文化大军和国防大军。这是一项摆在全体人民面前的极为艰巨的任务。人才的培养，基础在教育。然而，目前我国每年只可能吸收很少一部分中学毕业生进入高等院校深造，大批已经走上或将要走上各种工作岗位的千千万万青年人，都迫切要求学习现代科学基础知识，以适应新时期新长征的需要。所以，在办好高等院校的同时，还应尽量为那些不能升入大学或无法离职进入大学的青年提供良好的业余学习条件。为此，上海科学技术出版社编辑出版《大学基础数学自学丛书》、《大学基础物理自学丛书》和《大学基础化学自学丛书》。

《大学基础化学自学丛书》由我们负责主编，由华东师范大学、上海师范学院、杭州大学和扬州师范学院等化学系有关教师执笔编写。包括《无机化学》、《有机化学》、《分析化学》和《物理化学》等共四种，《无机化学》分上、中、下三册，《有机化学》、《分析化学》和《物理化学》各分上、下两册，共为九册。可供具有相当于高中文化程度，有志于自学大学化学课程的广大读者使用。

本《丛书》是一套大学基础课的自学读物，与中学程度的《数理化自学丛书》相衔接。为了使自学读者在没有教师讲课的条件下读懂、学好，其内容选取和编排不同于一般的大学课

本。文字叙述用讲课的形式书写；概念引入尽量从具体的、通俗的地方入手，逐步深入；内容安排抓住重点，讲深讲透。为了对读者解题有所启发，巩固所学的基础知识等，文中举有较多的例题；凡估计读者容易发生困难的地方，尽量给予必要的分析。习题、例题均按章分节安排，每章后面附有习题答案。每册之首都有编者的话，指导读者自学全书。总之，想尽可能减少自学中的困难。

自学，时间总比在校学习紧得多，要自学有成就，没有什么“诀窍”，如果有的话，那就是“多思考、多练习，持之以恒”。

学习必须从自己实际水平出发，学每本书要有一定的基础。选读顺序可根据编者的话的指导进行，有志者，事竟成。希望广大读者循序渐进，锲而不舍地学习。愿大家努力学好。

化学是一门实验科学。单从书本自学有一定的局限性，希望读者利用一切可能的机会做些化学实验，这样，将有助于正确理解所学的内容和掌握一些基本实验技能。

《丛书》编审过程中有顾可权、汪葆浚、周洵钧、朱榆良、毛志翔、周志浩、谢高阳等同志参加了提纲、样稿的讨论，并提供了宝贵的意见；编撰者和审稿人为《丛书》付出了辛勤的劳动，谨此一并致谢。

由于《丛书》编写和出版的时间仓促，难免有缺点和错误，希望读者不吝赐教！

华东师范大学 夏 炎

1981年4月

编者的话

分析化学是理科化学系基础课之一。本书系根据本丛书总的编写原则，作为大学化学系分析化学基础课程的要求而编写的。

本书的主要内容是无机化学分析。故本书对常见离子的分析特性和鉴定法，重量分析法，酸碱滴定法，络合滴定法、氧化还原滴定法等作了比较全面系统的阐述；在仪器分析方面，重点介绍了比色分析及分光光度法，至于发射光谱分析法、原子吸收分光光度法、电位分析法、极谱分析法以及气相色谱法，只作一般简介。

为了使读者对一般分析过程有所了解，还介绍了“分离和富集”及“试样的制备和分解”。

分析化学实验为学习分析化学的重要部分，对在校学生讲，其实验与理论学习时数之比约为 2:1。鉴于自学丛书的特点，实验内容和有关实验的注意事项穿插于有关部分（如各法的应用示例中）介绍，读者最好尽可能自行创造条件进行实验，以加深理解。

为了使读者加深对课本内容的理解和运用，在有关章节后附有复习思考题或习题，对于较难的题目，作了相应的提示，并在每章末附有答案，要求读者在看懂课程内容的基础上，进行思考和做作业，然后再与答案相核对。

每章小结为本章重点所在，作为学完一章后思考复习用。本书分上下两册出版，上册全部为化学分析，下册为仪

器分析、分离富集及试样的制备和分解。

本书由杭州大学戚文彬、张孙玮、朱有瑜、汤福隆同志执笔，并由戚文彬和张孙玮同志统稿，由华东化工学院汪葆浚同志和浙江医科大学毛志翔同志审稿。

上册执笔人分别为：绪论和第一章戚文彬，第二、第三及第五章张孙玮，第四章和第八章朱有瑜，第六章和第七章汤福隆。

在编写过程中，得到丛书编委会、无机化学和有机化学编写组同志以及杭州大学化学系领导和分析化学教研组周志瑞、吕荣山、施清照、毛雪琴、何圣凤等同志支持和帮助，在此一并致谢。

限于编者政治思想和业务水平，并缺少编写自学丛书的经验，书中一定存在着缺点和错误，欢迎关心本丛书的同志们批评指正，不胜感激。并欢迎读者提出批评、建议和问题，作为再版时修改参考。

编 写 者

1980年9月

目 录

绪论	1
----------	---

第一章 定性分析

§ 1-1 定性分析的方法及对分析 反应的要求	6	沉淀的反应	29
一、干法和湿法	6	八、与可溶性磷酸盐的反 应	30
二、常量、微量和半微量 分析	8	§ 1-3 常见阳离子的系统分析	32
三、反应的灵敏度	8	§ 1-4 鉴定反应	40
四、反应的选择性	14	一、常见阳离子的鉴定法	40
五、空白试验和对照试验	16	二、有关鉴定反应的某些 规律	51
§ 1-2 常见阳离子与常用试剂 的反应	17	§ 1-5 阴离子分析	65
一、与苛性碱的反应	18	一、阴离子分析的基本反 应	66
二、与氨水的反应	20	二、利用基本反应初步检验 阴离子示例	70
三、与可溶性硫化物的反 应	21	三、常见阴离子的鉴定法	74
四、与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (或 Na_2CO_3 、 K_2CO_3) 的反应	25	§ 1-6 试样的定性分析示例	79
五、与可溶性硫酸盐的反 应	27	一、试液的制备	79
六、与铬酸钾的反应	28	二、试样分析示例	80
七、形成氯化物和碘化物		本章小结	83
		本章总习题	92

第二章 定量分析概论

§ 2-1 分析天平 and 称量方法	95	二、分析天平的称量方法	102
一、分析天平的工作原理	96	三、分析天平的使用规则	108

§ 2-2 化学试剂·····110	三、误差及偏差的表示方法·····118
一、试剂的规格与等级·····110	四、有效数字及其运算规则·····124
二、试剂的保存和储备方法·····111	本章小结·····128
§ 2-3 分析化学中的误差计算··113	本章总习题·····129
一、分析结果的准确度·····113	
二、误差和偏差·····116	

第三章 重量分析法

§ 3-1 重量分析法简述·····131	三、将难溶于水的沉淀，先溶于水-有机溶剂混合介质中，然后蒸发有机溶剂使析出沉淀的方法·····161
§ 3-2 沉淀重量法的理论基础··133	§ 3-5 重量分析的基本操作·····162
一、沉淀的形成和溶解·····133	一、沉淀·····162
二、影响沉淀完全的因素··137	二、过滤和洗涤·····163
三、影响沉淀纯净的因素··145	三、沉淀的转移·····169
四、沉淀类型和沉淀条件的选择·····149	四、烘干和灼烧·····170
§ 3-3 有机沉淀剂·····152	五、烘干恒重法·····173
一、有机沉淀剂的特点·····152	六、对沉淀称量形式的要求·····175
二、有机沉淀剂的反应类型·····154	§ 3-6 重量分析的应用及结果计算·····177
三、几种常用的有机沉淀剂·····156	一、重量分析的应用示例··177
§ 3-4 均相沉淀法·····159	二、重量分析结果的计算··181
一、利用在沉淀的最适宜pH条件下，由于化合物的水解而产生沉淀剂的方法·····159	本章小结·····185
二、在溶液中直接合成有机沉淀剂的方法·····161	本章总习题·····187

第四章 滴定分析法总论

§ 4-1 滴定分析法的特点和主要方法·····190

§ 4-2 滴定分析法对化学反应的要求及滴定方式	192	§ 4-5 滴定分析法的计算	205
一、滴定分析对化学反应的要求	192	一、当量浓度、体积和毫克当量数的关系	206
二、滴定分析法的滴定方式	193	二、物质的重量与毫克当量数的关系	207
§ 4-3 标准溶液和基准物质	194	三、被测物质百分含量的计算	209
一、基准物质	195	§ 4-6 滴定分析法的基本操作	211
二、标准溶液的配制	197	一、滴定管的使用	212
§ 4-4 标准溶液浓度的表示方法	198	二、移液管和吸量管的使用	216
一、摩尔浓度	198	三、容量瓶的使用	218
二、当量浓度	199	四、容量器皿的校准	219
三、滴定度	202	本章小结	223
四、当量浓度与滴定度的换算	203	本章总习题	226

第五章 酸碱滴定法

§ 5-1 酸碱理论和电离平衡	228	二、水解盐溶液 H^+ 浓度的计算	251
§ 5-2 弱酸、弱碱及它们的酸式盐溶液酸度的计算	231	§ 5-5 酸碱指示剂	260
一、一元弱酸、弱碱溶液	232	一、酸碱指示剂的变色原理	260
二、多元弱酸或弱碱溶液	236	二、使用酸碱指示剂时应注意的一些问题	263
三、多元酸的酸式盐溶液	238	§ 5-6 滴定曲线和指示剂的选择	265
§ 5-3 缓冲溶液	241	一、强酸强碱的相互滴定	265
一、缓冲溶液的作用原理	241	二、强酸滴定弱碱或强碱滴定弱酸	270
二、缓冲容量和缓冲范围	244	三、多元酸或多元碱的滴定	276
三、常用的缓冲溶液	246		
§ 5-4 盐类的水解及其溶液中 H^+ 浓度的计算	249		
一、盐类水解的基本原理	250		

四、水解盐的滴定	279	滴定原理	294
§ 5-7 酸碱滴定法的应用	282	二、溶剂和滴定剂	296
一、标准溶液的配制和标 定	282	三、指示剂	298
二、酸碱滴定法的应用	286	四、非水溶剂中酸碱滴定 法的应用	298
§ 5-8 非水滴定法简介	293	本章小结	299
一、酸碱质子学说和非水		本章总习题	302

第六章 络合滴定法

§ 6-1 羧酸络合剂	303	二、常用金属指示剂	325
一、乙二胺四乙酸及其二 钠盐	304	§ 6-4 提高络合滴定选择性的 方法	333
二、氨三乙酸	305	一、控制溶液的酸度	333
三、环己烷二胺四乙酸	306	二、利用掩蔽和解蔽的方法	333
四、乙二醇二乙醚二胺四乙 酸	306	三、预先分离的方法	340
§ 6-2 EDTA 及其络合物	307	四、选用其他滴定剂	342
一、EDTA 的分析特性	307	§ 6-5 络合滴定法的类型和应 用实例	343
二、EDTA 金属络合物在溶 液中的离解平衡	309	一、络合滴定法的类型	343
§ 6-3 金属指示剂	323	二、络合滴定法的应用实 例	346
一、金属指示剂的作用原 理和条件	323	本章小结	353
		本章总习题	355

第七章 沉淀滴定法

§ 7-1 银量法终点确定的原理 和方法	359	法	367
一、用铬酸钾 (K_2CrO_4) 作 指示剂的方法	359	§ 7-2 银量法应用实例	372
二、用铁铵矾作指示剂的 方法	362	一、标准溶液的配制和标 定	372
三、采用吸附指示剂的方 法	367	二、NaCl 含量的测定(莫 尔法)	374
		三、天然水中氯化物的测 定	374

定(佛尔哈德法)	374
本章小结	376

本章总习题	377
-------------	-----

第八章 氧化还原滴定法

§ 8-1 氧化还原反应的方向和	§ 8-6 高锰酸钾法	414
反应完全的程度	一、简介	414
383	二、高锰酸钾标准溶液的	
一、氧化还原反应与电极	配制及标定	416
电位	三、高锰酸钾法的应用示	
383	例和计算	420
二、氧化还原反应的方向	§ 8-7 重铬酸钾法	424
385	一、简介	424
三、氧化还原反应进行的	二、重铬酸钾的精制与标	
程度	准溶液的配制	425
391	三、重铬酸钾法的应用示	
§ 8-2 氧化还原反应的速度及	例和计算	425
其影响因素	§ 8-8 碘量法	433
394	一、简介	433
一、氧化还原反应是分步	二、硫代硫酸钠标准溶液	
进行的	的配制及标定	436
394	三、碘溶液的配制和标定	440
二、影响氧化还原反应速	四、碘量法的应用示例和	
度的因素	计算	442
395	§ 8-9 溴酸盐法	447
§ 8-3 氧化还原滴定曲线	§ 8-10 非水溶液中氧化还原滴	
399	定——卡尔·费休法测	
一、可逆氧化还原体系的	定微量水分	450
滴定曲线	本章小结	453
399	本章总习题	456
二、不可逆氧化还原体系		
的滴定曲线		
405		
§ 8-4 氧化还原滴定法中应用		
的指示剂		
406		
一、氧化还原指示剂		
406		
二、自身指示剂		
408		
三、能与氧化剂或还原剂		
产生特殊颜色的指示		
剂		
409		
§ 8-5 氧化还原当量		
409		

习题答案	460
附录	469
表一 无机弱酸和某些有机弱酸的离解常数 (25°C)	469
表二 弱碱的离解常数 (18~25°C)	471
表三 难溶化合物的溶解积 (18~25°C)	472
表四 金属离子与无机配位体络合物的累积形成常数 (20~25°C)	474
表五 金属离子与有机配位体络合物的累积形成常数 (25°C)	476
表六 羧基络合剂类络合物的稳定常数	479
表七 标准电位及克式量电位表 (25°C)	481
表八 缓冲溶液 (pH=1.0~10.2) 的制备	486
表九 广泛缓冲溶液 (pH=1.81~11.98) 的制备	488
表十 对数及反对数表	489
表十一 国际原子量表 (1975年)	495

绪 论

分析化学是研究物质化学组分的分析方法以及有关原理的学科。主要分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些组分(元素、离子或化合物)所组成,对于有机物还需确定其官能团和分子结构;定量分析的任务是进一步测定各组分的相对含量。

按照被分析物质的组分不同,分析化学还可分为无机分析和有机分析,本书所讲的主要是无机分析。

分析化学对于化学本身的发展,国民经济各部门,科学研究以及各有关科学,都有着重要的作用,在实现社会主义现代化中,是一门起“尖兵”作用的学科。

在工业方面,钢铁、有色金属和稀有金属的冶炼、石油化工以及其他化学工业等等,无论是原料和产品的检验,生产过程的控制,以及技术革新,都少不了分析化学,甚至需要多种能长期连续自动工作的,测量范围一般从 ppm 及百分数数量级快速响应的流程分析仪器。

地下资源的勘探,油田、煤矿和钢铁基地选定中的矿石分析,需要以先进的分析手段获得亿万的分析数据为依据。

在农业方面,对于化肥农药的生产,土壤的改良和水质的研究,也需要分析化学。

科学技术现代化是四个现代化的关键,几乎任何科学研究,只要涉及化学现象,科学工作者就不得不运用各种分析手段,从分析结果得出科学的推断和结论,并为从理论上说明或

发现新的理论提供根据。

近年来,环境污染监测,污染机理的研究以及废液、废气、废渣的处理和综合利用,引起人们普遍重视,也几乎使用了分析化学的所有手段(包括远距离测量),并已发挥了重大的作用。

由于现代工农业、科学技术、国防以及有关科学的日新月异的发展,对分析化学提出了新的要求,这些要求主要可归纳为“准”、“微”、“快”、“自”四个字:

准 即要降低测定方法的误差,提高准确度,以获得尽可能准确的数据。例如对于高含量物质测定的相对误差要求降低到 $0.01\sim 0.001\%$ 以下,对含量在 $10^{-5}\sim 10^{-9}\%$ 范围内的杂质测定的相对误差降低到 $1\sim 10\%$ 左右。

微 “微”有两种含义,其一是要提高分析方法的灵敏度,要实现能够进行样品量极少和浓度极低的物质的分析,建立新的痕量($10^{-6}\sim 10^{-9}$ 克)和超痕量($10^{-9}\sim 10^{-12}$ 克)分析,灵敏度要求达 ppb 至 ppT 级*。例如用电子探针**对 10^{-14} 克的元素即可检出,所需样品可小到 10^{-12} 毫升。

所谓“微”的另一含义是在样品的极微小的范围内进行测定,以研究矿石和金属材料等的结构和组成等。例如微区分析法是研究固体表面的新方法,微区可在1纳米(nm)以下。

快 这就是要求在尽可能快的时间内得出准确的结果,以发挥分析化学的作用。在快速工艺过程的控制,不稳定中间产物和产品的研究,尤其需要快速并自动连续分析的手段,例如纯氧顶吹转炉法炼一炉钢只需20分钟,使用光电直读光谱可在几分钟内测出 $20\sim 30$ 种元素,并已逐渐发展用电子计

* ppb 为十亿分之一(10^{-9}), ppT 为万亿分之一(10^{-12})。

** 为新发展的一种微粒及微区成分的测试方法。

计算机直接调整和控制钢液的成分。

自 这就是自动化。从取样、预处理、测试,到数据处理,逐渐实现自动化。工业生产、地质勘探、空间探索、临床研究、环境污染监测和控制等等,都逐渐使用许多精密可靠甚至自动工作的仪器。又如星际有关组分的测定,宇宙飞船上氧气的监制,直接在钻孔内测定矿井下的某些组分以及环境污染监测等,还必须能做到远距离自动测量(遥测)。

因此,现代分析化学发展的特点是从常量到微量、痕量、超痕量及微粒分析,从总体到微区分析,从整体到表面和薄层,从宏观到微观结构分析,从静态到快速化学反应追踪分析。不仅要测定物质的组成,而且要测定物质的结构、价态和状态等。

为了实现上述要求,现代分析化学发展的主要特征是:逐渐实现仪器化,自动化,电子计算机化和数字化(自动记录,自动报出结果)。所应用的学科范畴,不仅限于化学,还须应用物理学、电子学、数学、生物学等学科的原理、方法及最新成就。

近年来,激光技术应用于分析仪器,具有高分辨、高灵敏、长距离(遥测)和短时间(测定速度快)的特点。电子计算机与分析测试仪器联用,不仅用于数据处理,还可控制分析仪器的动作和全部操作参数,改善分析仪器的性能(如自动校正基线漂移,自动校正刻度和降低噪音等)以及自动监视分析仪器和计算机的工作状况,为自动连续分析和控制生产流程创造了条件。

两种或多种测试仪器的联用,可有效地发挥多种技术的特长,取长补短地解决分析上的难题。例如,色谱-库仑分析,色谱-质谱联用等,在生产和科研上将发挥较大的作用。

就分析方法来分类，可分为化学分析法和仪器分析法两大类，前者是以化学反应为基础的分析方法，后者是借助于光、电、磁等仪器的分析方法。化学分析法是基础，这不仅因为在进行仪器分析前，往往要用化学方法对试样进行预处理（如分离和富集等），而且在建立新的测定方法过程中，往往需要化学分析的基础知识，有时还要用化学方法进行校核。在学习分析化学时，化学分析也是基础，有了坚实的基础，才能进一步学好仪器分析等近代分析。分析化学是化学系基础课程之一，本书的重点也是化学分析，对于目前常用的仪器分析，只作一简介。

解放前我国的分析化学是化学学科中比较薄弱的的一个分支，解放三十年来，我国分析化学的面貌发生了巨大的变化，是发展较快的学科之一，从化学分析到仪器分析，从常量分析到微量分析，从总体分析到微区分析，从整体到表面分析和逐层分析，从宏观到微观结构分析等各个领域，都开展了研究工作。但由于林彪和“四人帮”的破坏，各项研究曾被迫停顿，高等学校分析化学基础课程曾一度被砍减，我国分析化学与国际先进水平相比，远远落后。我们在学习分析化学这门基础课时，必须对这种情况有足够的认识，努力学习，并与分析工作者一起赶超先进水平，使分析化学在实现四个社会主义现代化中发挥应有的作用。

第一章

定性分析

分析化学主要分定性分析和定量分析两部分。本章讨论的是无机定性分析，即鉴定化合物或混合物由何种元素或离子所组成。

从生产实践和科学研究的一般情况看，分析的任务，重点在定量分析。但在有些情况下，只要求定性分析，例如，对于外表相似的物质，须加以定性鉴别；对于组成不明的试样，须先进行定性分析，才能选择适宜的定量分析方法和程序。因此，掌握必要的定性分析知识和技能，也是化学工作者所不可少的。

进行定性分析的方法，可分化学分析法和仪器分析法两大类。每一种方法各具有优缺点。本章讨论化学分析。

定性分析和定量分析，以及和无机化学间，是相互联系的。在学习定性分析时，必须与学习定量分析和无机化学有机地结合起来，因此学习本章时，要把无机化学中有关理论（如酸碱平衡、沉淀平衡、络合平衡和氧化还原平衡）及离子和化合物的重要特性，特别是常见离子的共性和个性，运用到分析化学实践中去。通过理论联系实际，不仅有利于巩固和加深无机化学中学到的基本理论及离子和化合物的重要特性，而且能够从分析化学的角度，预计定性分析和定量分析过程中可能发生的现象和干扰；并考虑如何选择适当的分析方法和消除干扰。本章所述的基本反应和基本原理，大多也将在定量分析中得到应用，故学习定性分析不应与定量分析机械