

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

定 量 分 析

上 冊

Е. В. АЛЕКСЕЕВСКИЙ 等著
浙江師範學院王璣譯
北京大學分析化學教研組



商 務 印 書 館

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本



定 量 分 析

上 冊

E. B. 阿列克謝也夫斯基 著
P. K. 郭爾茲, A. II. 穆薩金

浙江師範學院王璣 譯
北京大學分析化學教研組

商 務 印 書 館

本書係根據蘇聯化學出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的阿列克謝也夫斯基(Е. В. Алексеевский)、郭爾茲(Р. К. Гольц)和穆薩金(А. П. Мусакин)合著“定量分析”(Количественный анализ)1948年第三版增訂版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校化學專業教學參考書。

本書中譯本分二冊出版。先出上冊,內容包括簡單重量分析與容量分析的理論與方法。下冊包括一些特殊的分析方法:電解分析、電勢滴定、電導滴定、極譜分析、比色法等及各元素分析方法表、元素的分離法等。下冊暫不出版。待原書1953年新版印出後,全部重譯出版。

參加本書翻譯的有浙江師範學院王璉同志與北京大學分析化學教研組高小霞、嚴仁蔭、孫亦樑、張錫瑜、王慶諸同志。由嚴仁蔭同志負責總校閱。

定 量 分 析

上 冊

浙江師範學院王璉等譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司 總經售

商 務 印 書 館 北 京 廠 印 刷

(58681A)

1953年11月初版 版面字數288,000

印數1—10,000 定價¥16,000

第一版序

在高等化學學校所教的化學各課裏，定量分析是結束普通（無機）化學的一門課程。因此，在進行定量分析的學習以前，應該已經從普通化學裏積累了足夠的知識，並在定性分析中得到了實驗的訓練。

在本書的編寫中，我們所遵循的方針是必須使學生對現代定量分析的各方面都能得到足夠知識。除了傳統的定量分析方法——重量法與容量法以外，本書對於在分析化學上具有重要意義的一些其他方法（電化分析、比色與濁度法、氣體分析），也給了一些篇幅。

本書是為適應於列寧格勒蘇維埃列寧格勒化學工業學院的教學大綱而編寫的。

必修的各章節用常體字排印，不是必修的用小體字。本書的各個別部分是由不同的人所編寫的，因此，敘述的體裁上，彼此有一些出入。

E. B. 阿列克謝也夫斯基

一九三五年四月二十日於列寧格勒

第二版序

定量分析的第一版出版在 1936 年底，很快就賣完了，並且引起了各種不同的反映與批評。這些意見，在準備這個第二版時大部分已經考慮過。

首先，對於所有的主要部分都有了補充。在重量分析裏補充了“有機沉澱劑的應用”一節。在比色法裏補充了“比色滴定法”一節。在氣體分析裏改寫了“流量計”一段的課文。

在全書的課文裏作了很多的改正。在改正中對容量分析部分曾特別加以注意。評論家對這部分提出的意見最多。

在這一版裏，插圖的部分也有了修改(有些舊圖換了新的，此外又增加了一些新圖)。

E · B · 阿列克謝也夫斯基

一九三八年一月七日

第 三 版 序

定量分析的第三版，和 1938 年出版的第二版比較，全書的各部分都有相當的修正和補充。

在緒論裏增加了定量分析的準確度一段。

在重量分析裏對溶解度理論和沉澱結構兩部分做了補充，增加了稱重和校準砝碼的另一種方法，又補充了水的測定方法和碳酸鹽的分析方法。習題部分也有一些修改。

在容量分析裏，關於中和法理論的一段很多是重寫的。在實用部分裏增加了水的硬度的測定方法，磷的測定方法和鋼裏面的錳、鉻、鈦的測定方法。

在電化分析一章裏，特別是理論部分，有很多是重寫的。

在電勢滴定裏補充了一段關於簡單儀器的描述。另外也有一些精簡。

增加了斯·波·沙依金德所寫的自發電解與極譜分析。

在比色法裏增加了更詳細的總述部分和一些實際操作法，也補充了光電比色計的構造圖和砷的測定方法。

增加了簡短的光譜分析部分。

在氣體分析裏對於內容的安排有了一些更動。另外，增補了碳酸鹽裏 CO_2 和鋼裏碳的測定。

在本書末尾加了一章總結。這裏包括着各種元素的測定法與複雜物料分析的簡要提綱。

本書仍保留着適於化學工業學院教學大綱的教學參考書的特點。

A · II · 穆薩金

一九四八年五月

上 册 目 录

第一版序 E. B. 阿列克謝也夫斯基教授

第二版序 E. B. 阿列克謝也夫斯基教授

第三版序 A. II. 穆薩金副教授

緒論

定量分析方法的分類 (E. B. 阿列克謝也夫斯基教授)

定量分析的準確度 (A. II. 穆薩金副教授)

I 重 量 分 析

(P. K. 郭爾茲副教授)

第一章 通論13

§ 1 重量分析的目的13

§ 2 天平18

§ 3 器皿42

§ 4 重量分析的一般操作50

第二章 重量法示例.....85

§ 1 Ba^{++} 的測定.....85

§ 2 Al^{+++} 的測定88

§ 3 Ca^{++} 的測定.....93

§ 4 Mg^{++} 的測定.....98

§ 5 $\text{PO}_4^{''''}$ 的測定.....105

§ 6 Ca^{++} 和 Mg^{++} 共存時的測定.....106

§ 7 Cl^- 的測定109

§ 8 Ag^+ 的測定.....114

§ 9 黃鐵礦中硫的測定.....114

§ 10 煤裏含硫量的測定119

§ 11 矽酸鹽中 SiO_2 的測定	121
§ 12 矽酸鹽的完全分析	130
§ 13 矽酸鹽及其他物質中的水份	137
§ 14 石灰石的分析	139
§ 15 有機試劑在重量分析中的應用	140

第三章 重量分析的計算 145

§ 1 一般指示	145
§ 2 習題	145

II 容 量 分 析

(A. II. 穆薩金副教授)

第一章 概論 157

§ 1 什麼是容量分析	157
§ 2 容量分析的各種方法	159

第二章 容量分析的一般操作 164

§ 1 操作溶液與其濃度(滴定度)	164
§ 2 滴定反應和等當點	168
§ 3 體積的測量	172
§ 4 容量分析測定中的誤差	185

第三章 容量分析的計算 187

§ 1 一般指示	187
§ 2 按照操作物質表示的滴定度	188
§ 3 按照被測定物質表示的滴定度	189
§ 4 克分子濃度	190
§ 5 當量濃度	192
§ 6 計算方法的選擇與間接滴定的計算	197
§ 7 溶液的製備與稀釋	199

§ 8 習題	200
第四章 中和法理論	209
§ 1 概論	209
§ 2 強酸與強鹼的滴定	209
§ 3 弱酸以強鹼的滴定	217
§ 4 強酸與弱鹼的滴定	227
§ 5 多元酸(或多元鹼)的滴定	228
§ 6 指示劑	234
§ 7 滴定誤差	244
§ 8 習題	247
第五章 中和法	250
§ 1 操作溶液的製備	250
§ 2 操作溶液濃度的測定	251
§ 3 強酸和強鹼的測定	258
§ 4 弱酸和弱鹼的測定	259
§ 5 多元酸或多元鹼的測定	260
§ 6 NaOH 和 Na_2CO_3 混合物的分析	261
§ 7 NaHCO_3 與 Na_2CO_3 混合物的分析	263
§ 8 水的硬度的測定	264
§ 9 Mg^{++} 與 PO_4^{---} 的測定	265
§ 10 含氮化合物中氮的測定	266
§ 11 中和法的其他應用	269
第六章 氧化還原法的理論	270
§ 1 概論	270
§ 2 電子從還原劑到氧化劑的轉移	270
第七章 高錳酸鉀定量法	284
§ 1 操作溶液的製備	284
§ 2 KMnO_4 溶液滴定度的測定	285

§ 3 草酸的測定	286
§ 4 鐵的測定	286
§ 5 亞硝酸鹽的測定	291
§ 6 氯酸鹽的測定(用氧化劑返滴定)	293
§ 7 鈣的測定	294
第八章 碘定量法	297
§ 1 操作溶液的製備	297
§ 2 硫代硫酸鈉溶液與碘溶液滴定度的測定	299
§ 3 重鉻酸鹽的測定、鉛與 SO_4^{2-} 的測定	301
§ 4 三氧化二砷的測定	302
§ 5 銅(Cu^{2+})的測定	304
§ 6 二氧化錳(軟錳礦)的測定	305
第九章 其他氧化還原方法	307
§ 1 用重鉻酸鉀的滴定、鐵的測定	307
§ 2 幾種氧化劑與還原劑的應用、錳、鉻和鈾的測定	307
§ 3 溴酸鉀的應用	313
第十章 沉澱法的理論	316
§ 1 概論	316
§ 2 沉澱反應的可逆性	317
§ 3 指示劑	319
§ 4 膠體溶液的形成	322
§ 5 因吸附作用而引起的沉澱沾污	323
第十一章 沉澱測定法的示例	325
§ 1 AgNO_3 滴定溶液的製備	325
§ 2 硝酸銀的滴定度	325
§ 3 鹵化物的測定	328
§ 4 沉澱法的其他應用	329
結束語	331
附錄	335

定 量 分 析

緒 論

定量分析方法的分類

證明化學反應中的質量不減定律的實驗，是實行定量化學分析的第一個範例。羅蒙諾索夫，以及後來的拉瓦錫，首先利用天平稱量來掌握化學反應裏量的關係，他們是定量分析的奠基人。

最初，作一個物質的定量分析所用的儀器就是天平，那時天平的準確度比起現在我們用的分析天平來，差得很多。在十八世紀及十九世紀初所用的準確度很小，尤其是靈敏度也很小的天平，使當時的化學家們不得不多用些分析試樣，以求得比較準確的結果。

那時研究工作者要分析某種新的化合物或者天然礦物時，常常因為得不到為進行仔細可靠的定量分析所需的足夠的試樣，而不得不放棄這種分析。

由於實驗物理學及精密機械學的發展，到了十九世紀的末葉已經能够製造現代的分析天平，它可以有稱量到 0.1 毫克的準確度。這樣，就大大地擴大了定量分析的應用範圍，並且由於在實驗裏有了應用體積較小的溶液和儀器的可能以後，個別的分析操作也簡化了。到二十世紀初葉，由於分析天平繼續改進的結果，出現了微量天平和超微量天平，使稱量的準確度達到 0.001 及 0.0001 毫克。

從物質三態——固態、液態和氣態——來看，物質的量的測定，不祇可以用稱量的方法（也就是測定它的質量），也可以用測定物質體積

的方法。

測定物質的體積，對於液態或氣態的物質，應用起來特別方便。所以在很早以前，在有關氣體的工作中就常常用有刻度的容器來測量氣體的體積。

在十九世紀之初，在發現現代化學的基本定律和進行化學計算量的研究的時期，測量氣體、液體體積的方法，曾經非常廣泛地被應用。主要是因為液體和氣體體積的測量，比起用秤量法測定質量來方便得多，這就促進了溶液和氣體的容量分析法的發展。由於用來進行液體和氣體體積測量的測量儀器比較容易製造，且有足夠的準確度，並且由於使用上簡單，使我們有可能工作得很快，由於有這些優點，這種儀器立刻就獲得了廣泛的應用，並且它們的應用更擴展到各種化合物的水溶液、氣體以及氣體混合物的分析上。測量體積的方法便成為容量分析和氣體分析的基礎。

在二十世紀裏，由於測量氣體和液體的儀器的發展，產生了微量容量分析和微量氣體分析。使用了重量分析上不可缺少的分析天平，並在容量與氣體分析操作中使用了測量液體與氣體體積的方法，使任何分析的研究得到完全的保證。但在複雜的混合物裏如果存有大量某些組分時，則其中微量的任何組分或者在溶液裏溶解的微量物質，還不能用普通方法測定。

除了質量和體積以外，在定量分析裏也應用其他的物理數量。特別重要的是物質的光學和電學的性質（顏色、導電度和發射光譜等）。

任何一個有色物質溶液的顏色的深淺和它的濃度之間都存在着一個簡單的數學關係，因此我們可以用很簡單的方法，將有色物質的未知溶液的顏色和同一物質的已知濃度的（標準）溶液的顏色比較深淺，這樣就可以測定未知溶液裏這一物質的濃度。這種定量分析方法——比色法——是現在測定濃度很小的物質的主要方法。

然而，我們知道並不是一切物質都能成為有色化合物（例如硫酸根

和任何試劑都不能生成顏色)，在這種情況下，測定濃度很小的物質，當然不能用比色分析的方法。但是如果要測定的物質在加入某一試劑時能形成難溶的沉澱(例如硫酸鋇)，那末在未知溶液中加入適當的試劑以後，可以由生成的混濁程度來判斷要測定溶液的濃度，也就是將得到的混濁液和含有已知量欲測物質的標準溶液所生成的濁度比較，可以判斷，在被分析溶液裏，被測定物質的含量。這種方法稱為濁度測定法。

近年來尤其在冶金學中光譜定量分析被廣泛地應用了；這是以觀察光譜中某一元素的一些特殊線的深度為根據的方法^①。

十九世紀上半期為法拉第所建立的電化學的基本定律，使我們有可能在化學分析中應用電能。電流的應用在分析各種有色金屬及其合金與化合物時是特別方便的。在這種分析方法——電解分析法——裏面，我們拿電流當作“試劑”。這個試劑可以使未知溶液中要測定的物質在某一個電極上變成單質或其氧化物析出。在電解分析法裏，測定析出組分所用的主要儀器是分析天平，因此現在稱這個方法為電重量分析法，以與電容量分析法相區別。

近來，電容量分析法有很大的發展。我們可以用此法作為一種輔助“試劑”來確定欲測定的物質和與此相作用的物質之間的反應是否完成。例如可以利用反應時溶液的導電度的改變(電導分析法)或者利用插入反應物質的溶液裏的電極上電勢的改變(電勢分析法)。不論電導法或電勢法，測定溶液體積時都用容量分析所用的儀器。

因此定量分析包括一系列的方法，每個方法都隨着度量反應物質所使用的儀器的構造的不同以及度量化學反應中物質的性質的改變所採用的方法的不同而各有區別。

比色法、濁度測定法以及電分析法是典型的物理化學分析法，而重

① 但是簡單的關係到現在還沒有能找到，在定量光譜法的發展階段中，“光譜線的深度與元素試樣中的濃度的關係僅有經驗式的性質”(Т. Ландсберг 院士語)。

量法、容量法以及氣體分析則屬於純粹的化學分析法。

由此我們得到如下的定量分析法的分類：

I 重量分析法 這個方法是根據由被測定組分和加入的試劑作用所生成的不溶化合物的重量的測量。得到的沉澱有確知的組成。度量時應用在分析天平上稱量的方法。

II 容量分析法 這個方法是根據與欲測物質溶液起作用所需的已知試劑溶液的體積的測量。依被測定物質的性質不同（例如酸、鹼、氧化劑、還原劑等）又分做兩大類，一類是根據離子間的相互結合而在組成的各元素中沒有價的改變，另一類是氧化還原法。

III 電化學分析法 這個方法是根據用電能從欲測物溶液中使組分在已稱量過的電極上析出（電重量分析法）或者根據用電能來確定未知溶液與已知溶液間反應的完成（電容量分析法）。如果這時所用的測量儀器是靜電計或電勢計就稱為電勢法，如在反應過程中觀察導電度的改變，則稱為電導測定法。

IV 氣體分析 分為氣體分析的吸收定量法和容量分析法。

V 光學分析法：

- 1) 比色法和光電比色法，
- 2) 濁度測定法，
- 3) 光譜分析法。

VI 根據物質其他一些物理與化學性質的方法（密度、黏滯度、放射性、溫度改變等）。

應該記住，複雜物質的定量分析平常不只可以用一個而是可以用好些方法進行的。

複雜物質中大多數的元素用重量或容量分析來測定。少數用電化分析法、比色法等測定。

例如在分析矽酸鹽中的 SiO_2 和 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 的總量用重量法， Fe_2O_3 用容量法， TiO_2 用比色法， Al_2O_3 則從差數求出。

因此,定量分析的各種不同方法,組成爲一個整體。

定量分析的準確度

分析的操作和測量的誤差愈小,定量分析的方法愈準確。

測量得到的結果和真實數值的差數稱爲測量的誤差。測量的數值和可能的測量誤差(或者誤差可能存在的範圍),是實際上已知的,因此真實的數值等於測量的數值與可能的測量誤差之間的差數。

普通在分析中稱量的誤差是 ± 0.0001 克。如果稱量時,稱出一個物質重 0.2175 克,那麼它的真正重量應該等於 $0.2175 - (\pm 0.0001)$ 克,也就是在 0.2174 克到 0.2176 克之間。

理論和實驗技術的發展使測量誤差減少,因此可以使我們更準確地測定真實數值。

在多數的情況下,需要知道的誤差並不是用絕對的單位而是用相對的單位來表示的。相對誤差等於絕對誤差與測知數量的真實數值之比。乘以 100 就得到以百分數來表示的相對誤差。前面所講的例子裏相對誤差就等於 $\pm \frac{0.0001}{0.2175} \times 100 = \pm 0.05\%$ 。

分析的結果一般都是用在原物質中的百分數來表示。測知結果與真實數值之差就是這個方法的誤差。以在每一百克試樣中誤差的比數來表示,稱爲分析的絕對誤差。如果不以每一百克試樣計而以每 100 克所測定的組分來計,則稱爲分析的相對誤差。例如在分析中,得到 SiO_2 的結果是 2.4% 而不是 2.5% , 那麼分析的絕對誤差是 $2.4 - 2.5 = -0.1\%$; 而相對誤差是 $\frac{0.1}{2.5} \times 100 = 4.0\%$ 。

在定量分析中,某一組分的含量不是由一次測量而是由一系列的操作和測量來測定的。每一步手續,每一次測量,都有它自己的誤差:例如,在選擇和準備均勻試樣時、稱出試樣時、沉澱時、過濾時、沖洗沉澱時、稱量沉澱時的誤差等等。所有這些誤差都會引進分析結果裏去。

誤差分二種:一種是系統的(經常的),一種是偶然的。

系統誤差是由於有關測量方法的某些必然的原因所造成的。在定量分析裏造成系統誤差的原因，可以有下列幾種：(1)所用的儀器（天平、砝碼、量具等）和使用的方法引起經常的誤差；(2)試劑中可能含有雜質；(3)在分析方法中，有些地方雖多加小心也免不了有一些必然的誤差，例如沉澱的溶解度以及反應不能完全定量地進行（由於副反應及物理化學現象——吸附作用，收濕性等）；(4)不可避免的丟失和沾污（進行分析時，必須盡量使這種誤差減至最小，但是不可能把它完全消滅）；(5)在系統（經常）誤差裏也可以列入一些主觀誤差，例如，溶液顏色沒有正確的觀察。在工作中已經知道前一測定的結果常常不自覺地使另一次的測量儘可能地與它接近；這種偏見的誤差必須避免。不要認為幾次分析結果的吻合，就證明沒有誤差。

系統誤差可以大約地估計出來，並且可以用適當措施使其減少（例如砝碼及測量容器的校準）或引用改正值（例如對沉澱溶解度的改正）。

偶然誤差是指那些不是由於一定的原因所引起的誤差，而這些原因是可以改變的，所以錯誤的大小和符號也都可以改變。這些誤差的原因是：砝碼的偶然缺陷，測定時溫度的改變，工作中不够細心，偶然的丟失和沾污等。由於偶然誤差就會使幾次重覆分析的結果不相符合。為減少偶然誤差，可以重覆分析幾次，然後取幾次結果的算術平均值。在分析中有嚴重而顯著的錯失時，不能把它當作偶然誤差，這個結果是根本不能要的。

分析進行得愈精細，測量方法愈準確，則偶然誤差愈小，每次分析結果也愈相近。

在實際分析中分析的偶然誤差的大小決定於個別測定間的差別，或者也可以說決定於分析誤差的大小；取每次結果與所有結果的算術平均值之間的差數則更為方便。此差數稱為與平均值的偏差。從與平均數值的偏差可以看出一個分析方法的可重覆性（精密度）。

在表示分析的結果時，除了算出算術平均值以外，並應當算出個

別測定的誤差範圍。例如在分析矽酸鹽時：測定 SiO_2 的五次結果是 37.4%、37.2%、37.3%、37.5% 和 37.3%。平均結果是 37.34%。與平均數值的偏差是：+0.06；-0.14；-0.04；+0.16 及 -0.04。個別測量平均偏差是（不用±符號）0.09。用算術方法可以知道幾次結果的平均偏差等於個別測量的平均偏差除測量次數的平方根。因此上面的例子裏結果的平均偏差等於 $0.09 / \sqrt{5} = 0.04$ ，所得結果可以用 $37.34 \pm 0.04\%$ 來表示。

應該注意，不管所得到的平均結果怎樣準確，系統誤差並不能消除。所以在分析的時候必須既考慮到由可能的系統誤差所決定的該方法的準確度，又考慮到由偶然誤差所決定的該方法的可重複性。

在進行物質的完全分析時，物質的所有各組分的百分含量總和的接近於 100，可以作為衡量分析準確度的準繩之一。在普通評定分析結果時這樣也就可以了，但是，這樣評定分析結果的方法是受到一定程度的限制的；因為，如果某些組分測定的結果太高而另一些太低，那麼仍然無法從總值上看出來。

除了測量本身的誤差以外，在測量的數值中還包括以前一些操作裏的誤差：例如由於過濾、洗滌以及灼燒沉澱所造成的損失，這樣就使稱得的重量比真實重量來得小。

普通在分析時都要進行幾次測量，每一次測量的誤差都會引進分析的結果裏。計算分析結果時，這些誤差就累積在一起，不同程度地影響了結果的誤差。在這種情況下，如果每次測量的誤差以比例單位（例如百分率） Δx 、 Δy 來表示，那麼結果的相對誤差 Δr 就可以用下面的簡單公式求出來：

$$r = n \times x \times y, \quad \Delta r = \Delta x + \Delta y,$$

$$r = n \times (x/y), \quad \Delta r = \Delta x - \Delta y,$$

$$r = n \times (x \pm y), \quad \Delta r = n \left(\frac{x}{r} \Delta x \pm \frac{y}{r} \Delta y \right),$$

$$r = n \times x^a \times y^b, \quad \Delta r = a \Delta x + b \Delta y,$$