

高等学校教材

分析化学

武汉大学 主编

高等教育出版社

195080

高等学校教材

分析化学

(第二版)

武汉大学 吉林大学
中国科学技术大学 中山大学 编
武汉大学 主编



高等教育出版社

01185/01

高等学校教材
分析化学
(第二版)

武汉大学 吉林大学 编
中国科学技术大学 中山大学
武汉大学 主编

*
高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*
开本 850×1168 1/32 印张 19.25 字数 465,000
1978年8月第1版 1982年10月第2版 1984年1月第3次印刷
印数 330,001—363,250
书号 13010·0229 定价 2.20 元

第二版前言

本书第一版出版发行以来,已在教学中使用了一段时间,收到了一定效果。但是,随着各校教学工作的深入开展,特别是1980年5月,教育部在长春召开的全国高等学校理科化学教材编审委员会会议上制定了新的教学大纲之后,本书第一版已不能很好地适应新的教学形势的需要。为此,我们于1980年下半年即着手第二版的编写工作。本书第二版初稿完成后,部分章节在南开大学、吉林大学、中山大学、中国科技大学和武汉大学等校试用。根据试用过程中发现的问题,特别是在吸收各兄弟院校宝贵教学经验的基础上,我们对本书第二版初稿再次进行了修订,成为现在出版的这本书。

关于本书第二版的内容,有必要作一些说明:

一、根据新的教学计划的规定,仪器分析将单独设课,因此,本书第一版中的发射光谱分析法和原子吸收分光光度法、电化学分析法及其他仪器分析法简介等三章全部删去。原来承担这几章编写任务的南开大学的同志们,承担了编写《仪器分析》教材的任务,不再参加本书的编写工作。

二、在定性分析中,硫化氢系统分析法是重要的教学内容,故在本书中给予应有的重视。

三、根据新的教学大纲的精神,“误差和数据处理”单独列为一章,故内容有较大程度扩充。如教学时间不允许,该章中“少量实验数据的统计处理”一节中的部分内容可不作为教学的基本内容。

四、酸碱滴定一章的内容作了较大程度调整。在酸碱平衡的处理中,以质子理论为基础,用代数法求解,但也简要地介绍了对数图解法的基本内容。“非水溶液中的酸碱滴定”一节,属于参考

内容,教学中一般可不安排。

五、在络合滴定中,关于络合平衡和络合滴定基本理论的处理,广泛地采用了林邦(A. Ringbom)的处理副反应的方法。实践证明,这种处理方法不仅能收到较好的教学效果,而且还能节省教学时间。

六、《分析化学》与《分析化学实验》是密切配合的两本教材。在内容的安排上,前者以基本原理为主,后者以实验方法及基本操作技术为主。为避免两者过多的重复,编写时已注意到两者既要有联系,又要有各自的重点。

此外,对于其他各章中的内容,也作了适当的修订和增补。考虑到教学时间可能较紧,故将一些较为次要的内容用小体字排出,供教学时取舍。

本书由武汉大学主编。参加编写的有武汉大学赵藻藩、尹权、彭维豪,吉林大学顾念承,中国科学技术大学张懋森、倪其道,中山大学容庆新、朱锡海等同志,由赵藻藩同志整理定稿。

本书部分章节承北京大学张锡瑜教授、东北师范大学吴立民教授、山东师范大学王明德教授审阅。全书由人民教育出版社文方同志编辑加工。本书在编写过程中,还得到全国各地许多同志的热情支持和具体帮助。对于他们的关怀和支持,谨致谢忱。

由于编者水平有限,故本书还存在不少缺点和错误。对于本书的缺点错误,希望读者批评指正。

编 者

1982年4月

第一版前言

本书是根据1977年10月高等学校理科化学类教材会议制订的《分析化学》教材编写大纲编写的，作为综合性大学和师范院校化学系分析化学课程的试用教材。

分析化学是化学系的基础课程之一。通过本课程的学习，要求学生掌握分析化学的基本理论，准确树立量的概念，对近代仪器分析方法有所了解，并初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学的内容非常广泛，但基础分析化学的内容主要是无机化学分析，故本书对“常见离子的基本性质和鉴定”、“酸碱滴定法”、“络合滴定法”、“氧化还原滴定法”、“重量分析和沉淀滴定法”等作了比较全面系统的阐述；在仪器分析方面，重点介绍了“吸光光度法”。以上这些内容是分析化学的基本内容，在教学过程中应有所加强。在这些重点章节中，凡属次要的和用小字排印的内容，供学生参考，可不列为教学内容。此外，根据教材大纲的要求，考虑到教材的适应面要适当广一点，本书还编写了“发射光谱分析法和原子吸收分光光度法”、“电化学分析法”、“其他仪器分析法简介”、“分析化学中常用的分离方法”和“复杂物质分析”等章节。

由于编者水平有限，加以成稿时间仓促，本书还存在不少缺点和错误，希望读者批评指正。

本书由武汉大学主编，参加编写的有武汉大学赵藻藩、陆定安，吉林大学顾念承，中国科学技术大学张懋森，中山大学容庆新、朱锡海，南开大学李谦初、翁永和等同志。参加审稿的有北京大学、复旦大学、兰州大学、南京大学、厦门大学、四川大学、北京师范大学和华东师范大学等院校的同志。

本书最后由武汉大学赵藻藩、陆定安两同志通读整理，北京大学张锡瑜同志校阅。本书在最后整理过程中，还得到北京大学、复旦大学和武汉大学有关同志的具体协助，在此一并致谢。

编 者

1978年6月

目 录

绪论	1
§ 1 分析化学的任务和作用	1
§ 2 分析方法的分类	2
§ 3 分析化学发展概况	4
第一章 常见离子的定性分析	6
§ 1-1 概述	6
§ 1-2 常见阳离子与常用试剂的反应	13
§ 1-3 常见阳离子的系统分析法	22
§ 1-4 常见阴离子的基本性质和鉴定	61
习题	70
第二章 定量分析概论	74
§ 2-1 概述	74
§ 2-2 滴定分析法概述	77
习题	92
第三章 误差和数据处理	95
§ 3-1 误差及其表示方法	95
§ 3-2 偶然误差的正态分布	106
§ 3-3 误差的传递	113
§ 3-4 少量实验数据的统计处理	122
§ 3-5 提高分析结果准确度的方法	134
§ 3-6 有效数字及计算规则	138
习题	144
第四章 酸碱滴定法	148
§ 4-1 活度、活度系数和平衡常数	148
§ 4-2 酸碱质子理论	154
§ 4-3 酸碱平衡中有关浓度的计算	159
§ 4-4 缓冲溶液	188

§ 4-5	酸碱指示剂	198
§ 4-6	酸碱滴定法的基本原理	204
§ 4-7	对数图解法	231
§ 4-8	酸碱滴定法的应用	243
§ 4-9	非水溶液中的酸碱滴定	249
	习题	259
第五章	络合滴定法	265
§ 5-1	分析化学中的络合物	265
§ 5-2	络合物在溶液中的离解平衡	271
§ 5-3	副反应系数和条件稳定常数	278
§ 5-4	络合滴定基本原理	290
§ 5-5	金属离子指示剂	303
§ 5-6	提高络合滴定选择性的途径	314
§ 5-7	络合滴定方式及其应用	330
	习题	334
第六章	氧化还原滴定法	338
§ 6-1	氧化还原平衡	338
§ 6-2	氧化还原反应的速度	351
§ 6-3	氧化还原滴定曲线及终点误差	358
§ 6-4	氧化还原滴定中的指示剂	364
§ 6-5	氧化还原滴定结果的计算	368
§ 6-6	预先氧化或还原处理	372
§ 6-7	高锰酸钾法	375
§ 6-8	重铬酸钾法	381
§ 6-9	碘量法	383
§ 6-10	其他氧化还原滴定法	390
	习题	393
第七章	重量分析法和沉淀滴定法	397
§ 7-1	重量分析法概述	397
§ 7-2	沉淀的溶解度及其影响因素	399
§ 7-3	沉淀的形成	414

§ 7-4	影响沉淀纯度的因素	422
§ 7-5	沉淀条件的选择	427
§ 7-6	有机沉淀剂	432
§ 7-7	重量分析结果的计算	437
§ 7-8	沉淀滴定法	440
	习题	448
第八章	吸光光度法	453
§ 8-1	概述	453
§ 8-2	光吸收的基本定律	457
§ 8-3	比色和分光光度法及其仪器	468
§ 8-4	显色反应及其影响因素	477
§ 8-5	光度测量误差和测量条件的选择	490
§ 8-6	吸光光度法的应用	495
	习题	503
第九章	分析化学中常用的分离方法	506
§ 9-1	概述	506
§ 9-2	沉淀分离法	507
§ 9-3	液-液萃取分离法	519
§ 9-4	离子交换分离法	535
§ 9-5	液相色谱分离法	548
§ 9-6	挥发和蒸馏分离法	551
	习题	552
第十章	复杂物质分析	555
§ 10-1	分析试样的制备和分解	555
§ 10-2	复杂物质分析	564
	习题	572
主要参考书		574
附录		576
表一	弱酸、弱碱在水中的离解常数	576
表二	络合物的稳定常数	578
表三	羧基络合剂类络合物的稳定常数	584

表四	标准电极电位表	586
表五	某些氧化还原电对的克式量电位	590
表六	微溶化合物的溶度积	591
表七	化合物的式量表	593
表八	原子量表	596
表九	指数加法表	597
表十	指数减法表	598
表十一	小数乘方表	599
表十二	对数表和反对数表	600

绪 论

§ 1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支，是研究物质的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。分析化学的任务是鉴定物质的化学结构、化学成分及测定各成分的含量，它们分别属于结构分析、定性分析及定量分析研究的内容。

分析化学包括的范围是很广泛的。从分析对象来说，包括各种气态、固态或液态的无机物和有机物；从分析要求来说，包括各种元素、化合物、原子团和有机官能团等的定性和定量分析，它们的存在形式和化学结构等方面的分析；从分析方法来说，包括各种化学方法、物理化学方法和物理方法等。但是，基础分析化学的内容主要是无机定性和定量化学分析。

分析化学在工农业生产和科学实验等方面应用广泛。例如，在农业生产方面，对于土壤的性质、灌溉用水、化肥、农药以及作物生长过程的研究等，都要用到分析化学。在工业生产方面，对于矿山的开发、工业原料的选择、工艺流程的控制、工业成品的检验、新产品的试制以及三废（废水、废气、废渣）的处理和利用等，都必须以分析结果为重要依据。在国防建设和对敌斗争方面，对于武器装备的生产和研制，侦察、破获敌特活动和刑事犯罪活动等，也经常需要分析化学的紧密配合。在科学实验方面，分析化学也具有重要的意义。化学学科的每一个分支——无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学和放射化学等，常常需要运用各种分析手段来解决科学研究工作中的问题。其他如生物学、物理学、医药学、考古

学、海洋学、天文学等,也广泛应用到分析化学。

由此可见,分析化学在为我国实现工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中,肩负着极其重要的任务。

分析化学是化学系的基础课程之一。通过本课程的学习,要求学生掌握基础分析化学的基本原理,准确树立量的概念,正确掌握基础分析化学的基本操作,并初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学是一门实践性强的学科。在实验教学中,对于分析化学的基本操作,必须严格要求,并注意培养严谨的科学态度。要把精力放在提高学生分析问题和解决问题的能力上,以便使他们在今后的工作中,能够更好地解决生产实践和科学实践中的问题。

§ 2 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同,分析方法可分为许多种类。

结构分析、定性分析和定量分析

结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构,定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的,定量分析的任务则是测定物质中有关组分的含量。

无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物,有机分析的对象是有机物,对象不同,要求往往有所不同。在无机分析中,由于组成无机物的元素多种多样,因此通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,各成分的百分含量是多少,有时也要求测定它们的存在形式(物相分析)。在有机分析中,情况不大一样。由于组成有机物的元素虽为数不多,但结构却很复杂,所以不仅要求鉴定组成元素,更重要的是要进行官能团分析和结构分析。

化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称经典分析法,主要有重量分析法和滴定分析法(容量分析法)等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要较特殊的仪器,故一般又称为仪器分析法。仪器分析法有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作方法不同,可分为常量、半微量和微量分析,如表 1 所示。

表 1 各种分析方法的试样用量

方 法	试 样 重 量	试 液 体 积
常 量 分 析	>0.1 克	>10 毫升
半 微 量 分 析	0.01~0.1 克	1~10 毫升
微 量 分 析	0.1~10 毫克	0.01~1 毫升
超 微 量 分 析	<0.1 毫克	<0.01 毫升

应该指出,以上这种分类方法完全是人为的,不同的国家或部门,常对此有不同的分类方法。在无机定性化学分析中,一般采用半微量分析方法,而在经典定量化学分析中,一般采用常量分析方法。

还应指出,常量、半微量和微量分析并不表示它们与被测组分的百分含量之间的关系。通常根据被测组分的百分含量,又粗略地分为常量组分(>1%)、微量组分(0.01~1%)和痕量组分(<0.01%)的分析。

例行分析和裁判分析

例行分析是指一般化验室日常生产中的分析,又叫常规分析。

裁判分析通常是指不同单位对某一产品的分析结果有争论时，要求某单位用指定的方法进行准确的分析，以判断原分析结果是否准确。裁判分析又称仲裁分析。

§ 3 分析化学发展概况

分析化学具有悠久的历史。从历史发展角度看，可以说，最早期的化学主要是分析化学性质的。在科学发展史上，无机定性分析曾一度是化学科学的前沿，它对元素的发现和对地质、矿产资源的勘探等，起过重要的作用；另一方面，定量分析对于工农业生产的发展，特别是对于许多化学基本定律的确立，作出过巨大的贡献。但是，分析化学发展成为一门独立的学科，则是比较晚的，一般认为是在本世纪初。

分析化学学科发展史上的第一个重要阶段，大约是在本世纪最初的二、三十年间。在这一历史发展阶段中，人们借助当时物理化学所取得的成就，例如人们利用当时物理化学中的溶液平衡理论、动力学理论及各种实验方法等，深入研究分析化学中的一些最基本的理论问题，如沉淀的生成和共沉淀现象、指示剂作用原理、滴定曲线和终点误差、催化反应和诱导反应、缓冲作用原理等，大大地丰富了分析化学的内容，并使分析化学向前迈进了一大步。

分析化学学科发展史上的第二个重要阶段，大约是在本世纪40年代以后的几十年间。在这一历史发展阶段中，首先是原子能科学技术的发展，其次是半导体技术的兴起，要求分析化学能提供各种非常灵敏、准确而快速的分析方法。例如半导体材料，其纯度一般都是非常高的，有的甚至可达99.9999999%以上，而要测定这种超纯物质中的痕量杂质，显然是一个非常困难的问题。在这种新形势的推动下，分析化学又得到迅速的发展，而其最显著的特点，是各种仪器分析方法和分离技术的广泛应用。在这期间，分析

化学对于生产实际和科学技术所作的贡献,是前所未有的。

当前,分析化学正处在一个新的历史发展阶段中。它面临着环境科学、材料科学、宇宙科学和其他科学提出的许多新的、更为复杂的任务。例如,在环境科学的研究中,人们不仅要求了解试样中各组分的含量,而且要求了解各组分的价态和存在形式,即要求进行化学状态分析。在材料科学的研究中,人们不仅要求了解材料的化学成分,而且要求了解材料的结构状态,特别是微区结构状态和表面状态等,即要求进行微区分析和表面分析等。总之,当前分析化学所面临的任务是极其艰巨的,而要完成好这些任务,必须进一步提高分析方法的灵敏度、准确度和选择性,发展快速、自动和遥测分析方法,广泛应用电子计算机科学和其他科学的新技术,开展化学状态分析、微区分析和表面分析,充分运用数学和统计学方法来处理分析化学信息,深入开展各种化学分析法、仪器分析法和分离技术的基础理论研究等。可以预计,分析化学在完成这些新任务的过程中,将得到进一步的发展。

第一章 常见离子的定性分析

§ 1-1 概 述

在分析化学中,对于试样的分解、干扰组分的分离和掩蔽、被测组分的定性和定量分析等,都涉及到许多化学反应。本章首先叙述常见离子和常用试剂的化学反应,然后讨论无机定性分析化学中的系统分析方法和离子的鉴定反应,其目的是使学生在掌握元素周期律的基础上,进一步熟悉常见离子的共性和个性,以便为选择和设计离子的定性和定量分析方法提供依据。

关于无机物的定性分析,目前应用最多的是发射光谱分析法。但化学分析法也有它优越的地方,如方法的灵活性大,不需要特殊的仪器设备,这对于那些不便使用仪器的地方,更具有特殊的意义。

本章讨论的阳离子有: Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 、 $\text{As(III, V)}^{\text{①}}$ 、 Sb(III, V) 、 Sn^{2+} 、 Sn(IV) 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 等;阴离子有: SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 CN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等。

鉴定反应进行的条件

鉴定反应大都是在水溶液中进行的离子反应。作为一种鉴定反应,必须具有明显的外观特征。例如:(1)溶液颜色的改变;(2)

① 括号中的罗马字只表示该元素的氧化数,不表明它们在溶液中的存在形式。例如,五价砷在溶液中主要是以 AsO_4^{3-} 形式存在,但以 As(V) 表示。