

— 高等学校教学用书 —



定性分析

B. H. 阿列克謝耶夫著

高等教育出版社



高等学校教学用书



定性分析

B. H. 阿列克謝耶夫著
孙君立 吳国沛等譯
顧振軍校訂

高等教
社

本書根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Госхимиздат) 出版的阿列克謝耶夫 (В. Н. Алексеев) 著“定性分析” (Качественный анализ) 1953 年版譯出。原書經苏联文化部高等教育司审定为高等学校非化学院系用作教学参考書。

参加本書翻譯工作的为孙君立、吳国沛、孙岳民、孙珏等同志,并由顧振軍同志担任校訂。

DL 73/21

定 性 分 析

В. Н. 阿列克謝耶夫 著

孙君立 吳国沛 等譯

顧振軍 校訂

高等教育出版社出版 北京琉璃廠 170 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

京華印書局印刷 新华書店总經售

統一書号 13010·380 開本 850×1168 1/32 印張 14 10/16 字數 392,000 印數 0001—5,000
1957 年 12 月第 1 版 1957 年 12 月北京第 1 次印刷 定價 (8) 1.60

1951 年版原序

这一版的“定性分析”教本，与1943 年的版本有下列各点的区别：

1. 在理論部分，采用著者“半微量定性分析化学教程”（Курс качественного химического полумикроанализа）一書内适当的材料。

2. 关于鈦、鈮、鉬和鎢所生离子的混合物的反应和分析程序，特專辟一章討論；并較詳細地叙述了金屬和合金的分析。

3. 加多应用有机試剂的反应。

4. 以全面描述与簡明圖式代替分析程序表及其說明。

5. 化合物的命名和离子电荷的标志，都有所改变。

在个别的場合，改革分析的方法；以及从事編輯上的修訂，并力求精确。

著者認為，近年来在許多学校中所应用的半微量定性分析方法，在实施上确比較合理和方便。不过这个新方法还没有普遍采用，有不少学校仍采用着常量分析方法。这就說明了本書仍有出版之必要。

本書的編写，适应于高等学校非化学系的教学大綱，亦可作为定性分析化学一項課程的参考書。

В. Н. 阿列克謝耶夫
莫斯科斯大林鋼鐵学院

原 序

在准备修訂新版的时候，著者珍視了批評者的意見和願望。为配合他們的意旨起見，在本書內討論了組成氧化还原反应方程式的离子电子法，对于沉淀作用的完全程度及其所依賴的因素等問題都多少作了較詳細的解釋，同时整理出許多有关本課程理論部分和叙述部分各章节的習題。在本書的叙述部分內，又举引若干根据 Ф. М. 傅拉維茲基法(即“研和法”)来檢出离子的例子，指出定性分析上硫化氫法的缺点并提示关于非硫化氫法的概念。

著者請求讀者随时向他提出自己对本書今后改进所必需的意見和願望。

B. H. 阿列克謝耶夫
莫斯科斯大林鋼鐵学院

目 次

1951年版原序	vii
原序	viii

第一章 緒 言

- § 1. 分析化学的对象(1) § 2. 常量分析、微量分析和半微量分析(2)
§ 3. 干法反应和湿法反应(3) § 4. 试剂溶液的浓度(7) § 5. 进行反应的条件及反应的灵敏度(10) § 6. 反应的特效性、分别分析和系统分析(13)
§ 7. 定性分析中阳离子的分组试剂(16) § 8. 显微结晶反应(21) § 9. 分析化学发展简史(24) 习题(36)

第二章 阳离子第 I 组

理論問題	38
------------	----

- § 10. 质量作用定律(38) § 11. 溶解度及强电解质和弱电解质(43) § 12. 弱电解质的电离常数(48) § 13. 离子平衡的移动及同离子效应(52) § 14. 溶液中强电解质的状态(55) § 15. 活度及活度系数(58) 习题(62)

第 I 组阳离子的反应和分析程序	63
------------------------	----

- § 16. 第 I 组阳离子的通性(63) § 17. 阳离子 K^+ 的反应(65) § 18. 阳离子 Na^+ 的反应(70) § 19. 阳离子 NH_4^+ 的反应(73) § 20. 阳离子 Mg^{++} 的反应(77) § 21. 第 I 组阳离子混合物的分析(81) 习题(88)

第三章 阳离子第 II 组

理論問題	89
------------	----

- § 22. 溶度积(89) § 23. 同离子对溶解度的影响及盐效应(94) § 24. 沉淀的生成(99) § 25. 分步沉淀(107) § 26. 沉淀的溶解(109) § 27. 一类难溶解电解质转变为另一类难溶解电介质(113) § 28. 复分解反应的方向(116) 习题(118)

第 II 组阳离子的反应和分析程序	120
-------------------------	-----

- § 29. 第 II 组阳离子的通性(120) § 30. 组试剂的作用(121) § 31. 分离反应的技术(123) § 32. 阳离子 Ba^{++} 的反应(129) § 33. 阳离子 Sr^{++} 的反应(132) § 34. 阳离子 Ca^{++} 的反应(133) § 35. 第 II 组阳离子混合物的分析(135) 习题(142)

3301551

第四章 陽离子第 III 組

理論問題144

§ 36. 硫化物的沉淀作用(144) § 37. 硫化物对酸类的作用(147) § 38. 膠体系統(150) 習題(159) § 39. 水的离解(160) § 40. 緩冲溶液(163) § 41. 鹽类的水解(167) § 42. 鹽类水解度的計算(174) § 43. 兩性(178) 習題(183) § 44. 复鹽和絡鹽(185) § 45. 絡合物的結構(187) § 46. 絡离子的稳定性(192) § 47. 絡合物在分析上的意义(195) § 48. 氧化-还原反应(202) 習題(210)

第 III 組陽离子的反应和分析程序212

§ 49. 第 III 組陽离子的通性(212) § 50. 組試剂的作用(216) § 51. 陽离子 Al^{+++} 的反应(219) § 52. 陽离子 Cr^{+++} , 鉻酸根离子 CrO_4^{--} 和重鉻酸根离子 $Cr_2O_7^{--}$ 的反应(224) § 53. 陽离子鈦的反应(230) § 54. 陽离子 Mn^{++} 的反应(234) § 55. 陽离子 Zn^{++} 的反应(239) § 56. 陽离子 Co^{++} 的反应(243) § 57. 陽离子 Ni^{++} 的反应(246) § 58. 第 III 組陽离子混合物的分析(247) 習題(259)

第五章 陽离子第 IV 組

理論問題261

§ 59. 氧化势(261) § 60. 氧化-还原反应的方向(269) § 61. 濃度和介質的影响(274) § 62. 氧化-还原反应的平衡常数(278) 習題(280)

第 IV 組陽离子的反应和分析程序281

§ 63. 第 IV 組陽离子的通性(281) § 64. 組試剂的作用(283) § 65. 陽离子 Ag^+ 的反应(288) § 66. 陽离子 Pb^{++} 的反应(290) § 67. 陽离子汞的反应(292) § 68. 陽离子 Cu^{++} 的反应(295) § 69. 陽离子 Cd^{++} 的反应(297) § 70. 陽离子 Bi^{+++} 的反应(300) § 71. 第 IV 組陽离子混合物的分析(303) 習題(312)

第六章 陽离子第 V 組

§ 72. 第 V 組陽离子的通性及硫代酸鹽类(314) § 73. 組試剂的作用(318) § 74. 砷离子的反应(322) § 75. 銻离子的反应(327) § 76. 錫离子的反应(330) § 77. 第 V 組陽离子混合物的分析(336) § 78. 不用硫化氢的陽离子的定性分析(340) 習題(344)

第七章 鈦, 釩, 銅, 鎢諸元素

§ 79. 通性(346) § 80. Ti^{++++} 离子的反应(349) § 81. VO_3^- 离子的反应(351) § 82. MoO_4^{--} 离子的反应(352) § 83. WO_4^{--} 离子的反应(354) § 84. Ti^{++++} , VO_3^- , MoO_4^{--} , WO_4^{--} 諸离子混合物的分析(355) 習題

第八章 陰离子

陰离子第 I 組	362
§ 85. 硫酸根离子 SO_4^{--} 的反应(362) § 86. 亞硫酸根离子 SO_3^{--} 的反应(363) § 87. 硫代硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 的反应(366) § 88. 碳酸根离子 CO_3^{--} 的反应(367) § 89. 磷酸根离子 PO_4^{--} 的反应(369) § 90. 硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$ 和 BO_2^- 的反应(372) § 91. 氟离子 F^- 的反应(374) § 92. 硅酸根离子 SiO_3^{--} 的反应(376)	
陰离子第 II 組	377
§ 93. 氯离子 Cl^- 的反应(377) § 94. 溴离子 Br^- 的反应(381) § 95. 碘离子 I^- 的反应(383) § 96. 碲离子 S^{--} 的反应(385)	
陰离子第 III 組	388
§ 97. 硝酸根离子 NO_3^- 的反应(388) § 98. 亞硝酸根离子 NO_2^- 的反应(391) § 99. 醋酸根离子 CH_3COO^- 的反应(393) § 100. 第 I、II、III 組陰离子混合物的分析(394) 習題(401)	

第九章 物質的一般分析程序

§ 101. 分析物質的初步观察和准备(403) § 102. 預备試驗(404) § 103. 陽离子的鑒定(409) § 104. 有磷酸的陰离子存在时陽离子的鑒定(416) § 105. 陰离子的鑒定(419) § 106. 金屬和合金的分析(422) 習題(429)

第十章 点滴分析概論

§ 107. 点滴方法的通性(431) § 108. 个别陽离子的点滴反应(434)
--

附 录

I. 定性分析上所用的試剂(449) II. 18°C 时酸类、鹼类和鹽类在水溶液中的离解度(455) III. 数种弱电解質的离解常数(456) IV. 在室溫时数种难溶电解質的溶解度和溶度积(457) V. 数种絡离子的不稳定常数(458) VI. 标准氧化勢(459) VII. 数种元素的原子量(460)
--

第一章 緒言

§ 1. 分析化学的对象

分析化学乃化学的一个部門，講述有关物質（或其混合物）組成的化学研究方法。研究时，首先要發生关于物質的定性組成的問題，就是說，这些物質究竟是由哪些元素或离子組成的。鑒定，或如一般所說的檢出試料組成中存在的各个元素或离子，乃定性分析的对象，本書就講述关于定性分析的基础知識。

試料中各个組分含量的測定，也有極重要的意义。这种測定乃分析化学中另一部門所謂定量分析的任务。

在解决关于任何一种組分含量的問題之前，当然先須知道試料中究竟有沒有这种組分。所以在进行定量分析之前，应先做定性分析。甚至在已知該項組分确存在于試料中时，还得求諸定性分析。因为，在选择該項組分最适宜的定量測定方法时，要視所存在的其他組分而定。

分析化学，尤其是定性分析，具有極大的科学意义和实用意义。化学分析乃研究物質及其变化的最重要方法之一。分析化学在与化学相近的知識領域——矿物学、地質学、生理学、微生物学、医藥学、农業化学——內，以及其他的科学和工艺技术中，也起着重大的作用。

凡与化学現象有关的科学研究，几乎都必須应用分析化学的方法。在各种工業部門內对于生产的檢查，采用分析方法也極重要；这种檢查使我們可以最合理地利用原料和防止产生廢品等等。在农業方面研究土壤、肥料、飼料、农产品等等的时候，也广泛的要应用到化学分析。

定性分析对無机物質和有机物質都可适用。本書只研究無机化合物的分析方法。有机物質用另一些方法来研究，在有机化学教本內当举述若干最重要的方法。

§ 2. 常量分析、微量分析和半微量分析

存在于試料組成中的，或存在于試液中的元素或离子，常將其先轉变成具有某些特性的化合物，以便檢出。此时發生的化学变化称为分析反应；而促起这反应的物質，即称为反应剂或試剂。

現有的各种定性分析方法，須用不同数量的試料。准此在定性分析中便区分有常量法，微量法和半微量法。

作常量分析时，取用較多量的物質，一般約为 1 克（如为金屬或合金，則取 0.5 克），把它溶在 20~30 毫升的水中（或其他的溶剂中）。这里大都在試管中进行反应，因此这种分析方法有时便叫做“試管分析”。

微量方法中，所用的試料数量通常比上述的約少至百分之一（用几毫克的固体或十分之几毫升的溶液）。常利用高度灵敏的反应来檢出各个組分，使該項元素或离子即使存量極小时，也还可以檢出。借显微結晶法或点滴法以使反应达于完成。

显微結晶反应一般在載片上进行，按照在显微鏡下观察到的結晶形狀；来判断相应的离子或元素是否存在。

点滴法主要利用能使溶液变色，或生成有色沉淀的反应。这种反应常在濾紙上进行，把試液和試剂一滴一滴地滴在濾紙上（按照一定的次序）。反应結果，濾紙上呈現有色的斑点，由于这种斑点的生成，便可断定溶液內有無所檢离子存在。点滴法也可以在特制的“点滴板”（有圓窪的瓷板，見 80 頁圖 11）上，在表面玻璃上，在瓷坩鍋上等等进行之^①。

① 除微量分析法外，現今又有超微量分析的方法，所用試料的量更少（一般約 1~0.1 毫克）。

半微量分析的地位介乎常量分析和微量分析之間。用此法檢驗時所需物質數量大概為常量分析所用的 $\frac{1}{20} \sim \frac{1}{25}$ (固體約為 50 毫克, 溶液約為 1 毫升)。此法基本上仍保持常量分析把離子區分和檢出的整個系統, 但全部操作都用小量的物質而借特殊的儀器和技術來完成。例如, 在半微量分析法中, 從溶液內分離出沉淀, 一般不使用過濾(如常量分析中所用的), 而使用離心分離。

反應大都在容量為 2—4 毫升的小圓錐形試管內進行。在分析過程中廣泛地採用點滴反應和顯微結晶反應。

微量分析法和半微量分析法的肯定優點, 為完成分析比較迅速, 可使用極小量的試料來進行分析, 試劑的耗費較少等等。但是這些方法最近才運用到實際工作中, 跟分析化學中至今尚採用的經典常量分析法比較起來, 也還沒有作很深入的研究。

本書主要討論常量分析法, 此外也引用了某些顯微結晶反應。點滴分析則在第十章中^①有所提述。

§ 3. 干法反應和濕法反應

分析反應的進行可分“干法”和“濕法”兩種。第一種方法中試料和相應的試劑都作固體狀, 一般要把它們加熱至高溫以引起反應。普通化學中所講某些金屬鹽類的火焰着色反應, 便是這種反應的例子。如將鈉鹽蘸在鉑絲上放入煤氣燈的無色焰內, 就把火焰着成鮮明黃色; 鉀鹽則呈紫色。在適當條件下, 按照這些顏色, 可以找出試料中有上述元素的存在。

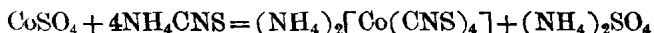
硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或“磷酸鹽” $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的主成着色熔珠(玻璃)和固體試料與任何“熔融劑”(例如固體 Na_2CO_3 和

^① 半微量定性分析法詳見著者另一著作: В. Н. Алексеев, 半微量化學定性分析教程, 莫斯科-列寧格勒, 1952 年。下列各書中也敘述着這種分析法: И. П. Алмазкин 和 В. Н. Архангельская, 半微量定性分析, 莫斯科-列寧格勒, 1952 年; Л. Керман, 半微量化學定性分析, 莫斯科-列寧格勒, 1949 年。

K_2CO_3 或 Na_2CO_3 和 KNO_3 的混合物)的共熔融,也都属于干法反应。

上列称为高温化学的方法,在鉴定矿石和岩石方面采用很广。

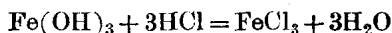
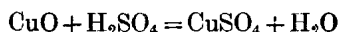
除高温化学法外,有时也应用研和法,即把固体试剂和某些固体试剂相研和。在1898年俄国化学家 $\Phi. M.$ 傅拉维兹基(1848—1917)提出这一方法时,就利用了所检元素生成有色化合物的反应。例如欲检出钴时,可把固体试剂(如 $CoSO_4$)晶体数颗放在瓷板上与约等量的固体试剂(即硫代氰酸铵 NH_4CNS)研和。此时,混合物由于生成络盐 $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ 而呈蓝色。反应按照下列方程式进行:



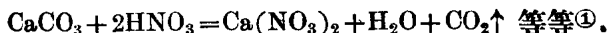
此法可以用极少量的试剂来起反应,所以研和法可以看作是定性分析的微量法之一。应该指出,研和固体物质时所生的反应,大多数有从空气中吸附的水分参加在内,因此此种反应只是有条件地列入干法反应中的。一直到最近为止,傅拉维兹基法几乎还没有应用到实际工作中去。现在经苏联化学家 $\Pi. M.$ 伊沙柯夫将这方法加以研究,已指出此法可适用于很多场合^①。

总之,干法反应在分析中起着辅助的作用,一般只应用作为预备试验。

定性分析上起主要作用的是用湿法进行的反应,即在溶质之间所起的那些反应。进行这种反应须先将试剂溶解。实施时将试剂与水或酸类(如物质不溶于水)起作用。如用酸类,试剂即起化学变化,成为某些易溶于水中的盐类,例如:



① 关于使用研和法的定性分析,详见 $\Pi. M.$ 伊萨柯夫: 使用粉末研和法的矿石和矿物的定性分析,苏联国立地质出版社,莫斯科,1953年。



在定性分析中只用到那些同时有外表效应（易于直接發觉的特殊的性質改变）發生的反应，根据这种外表效应可以判断究竟有無对应的反应發生。属于这些改变的有：

（甲）溶液的顏色轉变；

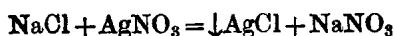
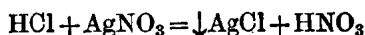
（乙）沉淀的析出（或溶解）；

（丙）气体的逸出。

最常应用的，就是有沉淀产生和溶液顏色轉变的一些反应。

由湿法进行反应时，大都要牽涉到鹽类，酸类，鹼类的水溶液。我們知道这些物質都是电解質，就是說在溶液內能电离成为离子^②。所以湿法反应通常都發生在离子之間，并且表明溶液中有某种离子存在^③。

例如，欲鑒定鹽酸或某几种氯化物溶液中的氯，可用硝酸銀 AgNO_3 溶液与各該溶液起作用。按照下述方程式，生成白色凝乳狀沉淀 AgCl ：



即表明有氯存在。

这些方程式中所有参加的物質，在溶液內依理都应以对应的离子形式存在（几不溶解的 AgCl 除外），所以上述最后一个反应（举以为例）可改写如下：



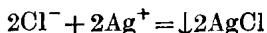
离子 Ca^{++} 和 NO_3^- 不起任何变化，所以它們的存在与反应过

① 向上的箭头，表示該物質呈气态逸出，向下的箭头，表示該物質呈沉淀在溶液中下降。

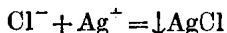
② 电离学說詳述于普通化学中。因此这里不再討論那些已熟知的最基本原理。

③ 当然，只要有任何离子存在即可以断定試料中有对应的元素存在。

程無關，故寫反應方程式時可略去之：

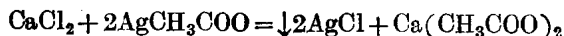
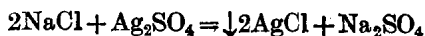


公倍数 2 也可約去：



最後的方程式叫做反應的離子方程式。氯化物與 AgNO_3 溶液之間進行的任何其他反應，都可以得到同樣的離子方程式。

上面引用的離子方程式，說明了：此反應的本質，乃溶液中存在的 Cl^- 與 Ag^+ 離子相互起作用而生成 AgCl 沉淀。如果氯不以 Cl^- 離子形式存在，而成任何其他離子的形式或不電離的分子的形式，例如， ClO_3^- 或 CHCl_3 ，則不可能發生這種反應。事實上，像 KClO_3 或 CHCl_3 的那種物質，雖含有氯元素，但在硝酸銀與它們（或與它們的溶液）作用時，並無 AgCl 沉淀生成。因此，應用這種反應，我們實際上只能檢出 Cl^- 離子。所以對於 Cl^- 離子的試劑，實際上並不是 AgNO_3 本身，而是存在於溶液中的離子 Ag^+ 。故在該反應中的 AgNO_3 ，無疑可用 Ag_2SO_4 ， AgCH_3COO 等等來代替。例如：



如果同一元素生成不同原子價的離子，則其中每種離子都有它自己的特殊反應。例如， Fe^{+++} 離子與鹼（即 OH^- 離子）作用時，生成紅棕色的沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，而 Fe^{++} 離子遇鹼則生成淺綠色的沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。 Cu^{++} 和 Cu^+ ， MnO_4^- 和 MnO_4^{--} 等等離子的各種反應也是如此。因此在定性分析時，可以確定出溶液中所存在離子的原子價。

在濕法反應內檢出的不是元素而是這些元素所生成的離子，這一事實，使我們對化學上的個別物質作分析時，單從定性試驗已能確定它的化學式。例如，借適當的反應，從試料中已檢出了 Na^+ 和 Cl^- 離子，而在其中再也找不到任何其他離子，我們就顯然可以

断定該物質為氯化鈉 NaCl 。同樣在物質中只找見 Fe^{+++} 和 SO_4^{--} 或 Fe^{++} 和 SO_4^{--} 离子时，便可确定這物質為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 FeSO_4 等等。反之，對於不能電離成离子的有机化合物，即使仅仅确定它的最簡單的化學式，則不但要做定性分析，而且还要做定量分析^①。因此，我們在分析时如果遇到能起電離的物質，則分析便很容易。

電離作用對分析化學還有下列的意義。極重要的陽离子比較上為數不多，約近25種。最著稱的陰离子，其數目也大致相近。從這兩方面生成的鹽類（中式鹽）的數目，則有600種以上。由於這些鹽類在溶液中都電離為离子，這些离子在分析时都可檢出，則為了能辨認任何一種鹽類，只要熟悉50種离子的反應即可。反之，對於不能電離的有机化合物，則不可能應用离子反應。所以每一種有机化合物，都得按照其所具有的物理性質和化學性質的總和來辨認，這个工作要困難得多。

§ 4. 試劑溶液的濃度

濕法反應大都在試管內進行。為避免無謂的浪費起見，在進行反應时，不應取用大量體積的試料，也就是要少用一些試劑。液體的總體積不宜超過試管的一半。應該記着，用1—2毫升溶液所起的反應，其明顯和確切的程度，絕對不比用5—10毫升溶液的差，可是在化費上却節約得多。

初學者在进行一種反應时，經常遲疑不決於究竟應該用多少試劑的問題。用量往往過多，造成無謂的浪費。以後要再講到，試劑用量過多經常反有弊害，因為這樣會導致反應向不利的方向進行。

為避免類此的浪費和定性分析操作时的困難起見，一般利用

① 确定分子式除此之外还需要先测定物質的分子量。

等当量濃度的溶液,即,在等体积的溶液內含有等当量的溶質。进行反应时,把約为等体积的这些溶液互相混和,因为在等体积的这些溶液內,所含溶質的量正是反应方程式所要求的。例如,最常用的是二克当量溶液(即在某物質的溶液 1 升內含有該物質 2 克当量),它的濃度即以 $2N$ 表示之。

我們記得,在每一反应中,某一物質对氢 1 克(較准确为 1.008 克)的化学当量的数值,称为克当量。例如, HCl 的克当量即等于它的克分子量,即 36.5 克,因为恰恰这些数量的 HCl 含有 1 克的氢, H_2SO_4 的克当量等于 $1/2$ 克分子量($98/2=49$ 克); H_3PO_4 的为 $1/3$ 克分子量(32.67 克)。

鹼类和鹽类的克当量,为含有取代出酸中 1 克氢所需各該金屬克数的鹼类和鹽类的重量。所以下列物質的克当量分別等于:

$KOH, NaOH, NaCl, KNO_3 \dots\dots\dots 1$ 克分子量

$Ca(OH)_2, Ba(OH)_2, Na_2SO_4, CuSO_4 \dots\dots\dots 1/2$ 克分子量

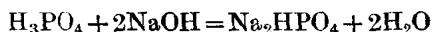
$Al(OH)_3, FeCl_3, AlPO_4, Na_3PO_4 \dots\dots\dots 1/3$ 克分子量

$Al_2(SO_4)_3, Ca_3(PO_4)_2 \dots\dots\dots 1/6$ 克分子量

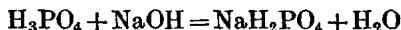
上举各例說明,欲求克当量,須分別用下列数值来除克分子量:(甲)酸类用它的鹼度(酸元),(乙)鹼类用金屬离子的原子价(或 OH 原子团的数目),(丙)鹽类用金屬离子的数目及其原子价的乘积。

可是,应注意到,切不可不顧該物質所起的是怎样一种反应而貿然的应用上述規則;因为在不同的反应內,同一物質的克当量数值可能不同。例如,上述的 H_3PO_4 的克当量等于 $1/3$ 克分子量;但这种說法仅在磷酸的三个氢离子全部都被金屬离子所取代的反应时才是正确的。

如在反应



中,磷酸作为二元酸,而在反应



中,又作为一元酸。所以在前一个反应内, H_3PO_4 的克当量等于半个克分子量;而在后一个内则等于整个克分子量。

还应注意,氧化剂和还原剂的克当量计算,与这里所讲的又不同。

假如二个反应溶液的当量浓度不相同,则当量浓度较大的溶液,体积须减少相当的倍数。这样,反应中所耗溶液的体积,与它的当量浓度成反比。设用 v_1 和 N_1 表示第一种溶液的体积和当量浓度,而以 v_2 和 N_2 表示第二种溶液的体积和当量浓度,则可写作:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{或} \quad v_1 \cdot N_1 = v_2 \cdot N_2.$$

换句话说,对于两种反应物质的溶液,其体积与当量浓度的乘积,数值相等。

利用这些规则,即不难计算进行某一反应时,所需使用的试剂的体积。例如要计算与 2 毫升 0.5N CaCl_2 起反应所需 0.1N AgNO_3 溶液的体积,便可写成:

$$x \times 0.1 = 2 \times 0.5$$

由此
$$x = \frac{2 \times 0.5}{0.1} = 10 \text{ 毫升}$$

综上所述,进行分析反应时,应用一定当量浓度的溶液,显然有极大的便利。我们用两个具体例子,来熟悉一下这些溶液的配制法:

例 1. 配制 2N 氯化银溶液 250 毫升。

[解]: 此盐结晶时含有二个水分子,即相当于化学式 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。因此,它的分子量等于 244.3。依上所述, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的克当量等于半个克分子量,即 $233.3 \div 2 = 122.2$ 克。因此,1 升 2N 氯化银溶液中含有氯化银 244.3 克,而配制 250 毫升(即 0.25 升) 2N 溶液时,所需的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 $244.3 \times 0.25 = 61.1$ 克。

把这种盐按上述数量称出后,把它溶解在少量的热水中。将所得的溶液冷却后,放在量筒(或特制的“量瓶”,即有细长颈的瓶,颈上标有刻线)内稀释至 250 毫升体积。

例 2: 用比重 1.19 的浓盐酸,配制 1 升约为 2N 的盐酸溶液。