

高等学校教材

分析化学

(1965年修订本)

下册

汪葆浚 程寰西 高华寿等编

高等教育出版社

54.5
221

高等学校教材



分 析 化 学

(1965 年 修 订 本)

下 册

汪葆浚 程寰西 高华寿等编

高等教育出版社



DL75/2

本书是根据1962年5月审订的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的《分析化学教学大纲(试行草案)》(200学时)的主要要求,以汪葆浚(潜)、程襄西、高华寿等编“分析化学”中、下册为基础,参考了人民教育出版社高教用书编辑部组织选编“分析化学”下册修订而成的。

1965年修订本分上、下两册出版,上册为定性分析部分,下册为定量分析部分。

修订本下册中删除了“非水滴定”、“电重量分析”、“极谱分析”及“发射光谱分析”等四章;把“定量分析中的误差问题”改写成为一节,安排在“定量分析引言”一章中;还改写了“络合滴定法”、“比色分析”和“定量分析中的分离方法”等三章。

在修订本中除删去和精简一些章节外,还增加了一些复习思考题、实验预习思考题。

本书由汪葆浚、邵令娴、朱明华、谢仁寿、张济新修订,经高华寿、刘克本初审,马玉珪复审。

本书可作为高等工业学校本科五年制化工类专业分析化学课程试用教科书,也可供其他高等学校有关专业和厂矿实验室人员参考。

分 析 化 学

(1965年修订本)

下 册

汪 葆 浚 等 编

北京市书刊出版业营业登记证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 经 售

统一书号K13010·1199 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 9 $\frac{1}{2}$ 16

字数 240,000 印数 0,001—8,000 定价(5) 羊 0.95

1965年8月(修订)第1版 1965年8月北京第1次印刷

修訂版序

本书第一版原分上、下两册,上册为定性分析,下册为定量分析。1961年修订后,本书第二版分上、中、下三册,上册为定性分析,内容不变,中册和下册分别为定量分析中的化学分析和仪器分析。在这次修订后,本书仍分上、下两册,上册为定性分析,下册为定量分析。

本书下册是以第二版的中册和下册为蓝本,根据1962年5月审订的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的“分析化学教学大纲(试行草案)”(200学时)的主要要求修订的,在修订过程中注意了贯彻“少而精”原则。

修订版与本书第二版比较,有以下变动:

1. 删除了“非水滴定”、“试样的处理”、“定量分析中的误差问题”、“电重量分析”、“极谱分析”及“发射光谱分析”等六章。根据各校的意见,一般都认为,在基础的分析化学课程教材中,上述内容有些不必单独列为一章,有些可以删除。因此把“定量分析中的误差问题”改写成为一节,安排在“定量分析引言”一章中;“试样的处理”在定性分析(上册)的“一般物质分析”一章中已有讨论,因而在定量分析中就不再重复讨论;“非水滴定”、“电重量分析”、“极谱分析”和“发射光谱分析”四章全部删除。

2. 改写了“络合滴定法”、“比色分析”和“定量分析中的分离方法”等三章。“络合滴定法”一章原来比较着重讨论络合滴定指示剂及其选择,经修改后则从酸度对络合滴定的影响谈起,进一步讨论滴定曲线、指示剂及络合滴定的应用示例,从而突出了酸度选择在络合滴定中的重要性。“比色分析”一章中删除了分光光度分

析;精简了比色分析误差中的数学推导,定性地说明各种因素对比色分析的影响,使比色分析的基本内容更简明易懂。“定量分析中的分离方法”一章,过去的內容一般都认为偏多,修改时着重于精简。考虑到沉淀分离法的基本原理是溶度积原理,在定性分析中已有详细讨论;共沉淀分离在重量分析中讨论共沉淀现象时已有简单说明,因而从“定量分析中的分离方法”的一章中删除了这两部分,于是在这一章中仅讨论溶剂萃取、离子交换和色层分析三部分。对于这些内容的讨论着重于阐明方法的基本原理,删去了过多的数学推导。

3. “定量分析引言”、“重量分析”、“中和法”、“氧化还原法”和“容量沉淀法”等章,内容比较稳定,修改较少。其中在“重量分析引言”中删去了“称量准确度的计算”一节;在“重量分析实例”一章中删去了“氮的测定”、“二氧化碳的测定”二实验,在“中和法”一章中改写了“滴定误差”一节,同时删去了“水的硬度测定”实验。

4. 为了帮助学生掌握每一章和每一个实验的主要内容,启发学生思考,在附录中增加了复习思考题,在每个实验测定步骤以后适当增加几道实验预习思考题。

经过上述修改以后,本书篇幅与第二版中、下册比较,约减少了60%,从而使定量分析的基本内容更为重点突出。

本书由汪葆浚、邵令娴、朱明华、谢仁寿、张济新修订,华东化工学院分析化学教研组同志参加工作。

修订过程中承成都工学院、华东纺织工学院、大连工学院、南京化工学院、华南工学院、浙江大学及天津大学等兄弟院校分析化学教研组同志提出宝贵意见,并承高华寿同志初审、马玉珪同志复审,特此志谢。

修订版可能存在不少缺点和错误,尚希读者指正。

修订者

下 册 目 录

第一章 定量分析引言	1
§ 1. 定量分析的方法	1
§ 2. 分析天平	4
§ 3. 称量法	9
§ 4. 分析天平使用规则	16
§ 5. 砝码的校准	18
§ 6. 分析试样的准备	22
§ 7. 定量分析的器皿	23
§ 8. 定量分析的误差	27
习题	35
第二章 重量分析	37
§ 9. 重量分析概要	37
§ 10. 试样的称取与溶解	38
§ 11. 重量分析对沉淀的要求 • 沉淀剂的选择	40
§ 12. 沉淀剂的用量	45
§ 13. 共同沉淀现象及其减免	49
§ 14. 沉淀作用进行的条件	56
§ 15. 沉淀的过滤	64
§ 16. 沉淀的洗涤	67
§ 17. 沉淀的干燥与灼烧	71
§ 18. 重量分析结果的计算	74
习题	76
第三章 重量分析实例	78
§ 19. 氟化钡中结晶水的测定	78
§ 20. 氯化钡中钡的测定	81
§ 21. 氯化铁中铁的测定	85
§ 22. 硫酸镁中镁的测定	88
§ 23. 硅酸盐中二氧化硅的测定	92
习题	97
第四章 容量分析	99
§ 24. 容量分析概要	99
§ 25. 标准溶液的配制	100

§ 26. 标准溶液浓度表示法	101
§ 27. 容量分析的计算	104
§ 28. 容量器皿的准备及使用	107
§ 29. 容量器皿的校准	113
习题	116
第五章 中和法	118
§ 30. 中和法概要	118
§ 31. pH 指示剂的重要特性	119
§ 32. 滴定曲线及指示剂的选择	124
§ 33. 容量分析误差及中和法滴定误差	138
§ 34. 影响指示剂变色范围的各种因素	141
习题	143
§ 35. 酸碱标准溶液的配制及其浓度的比较	144
§ 36. 酸碱标准溶液的标定	148
§ 37. 碱灰中总碱度的测定	151
§ 38. 醋酸溶液浓度的测定	152
§ 39. 铵盐中氨的测定	152
§ 40. 中和法的其他应用	154
习题	158
第六章 氧化还原法总论	160
§ 41. 氧化还原法概要	160
§ 42. 影响氧化还原反应速度的各种因素	161
§ 43. 氧化还原滴定过程中氧化势的改变——滴定曲线	165
§ 44. 氧化还原反应的指示剂	171
习题	176
第七章 高锰酸钾法·重铬酸钾法	178
§ 45. 高锰酸钾法概述	178
§ 46. 高锰酸钾标准溶液的配制及其标定	179
§ 47. 褐铁矿中铁的测定	181
§ 48. 碳酸钙中钙的测定	184
§ 49. 软锰矿氧化能力的测定	186
§ 50. 重铬酸钾法概述	187
§ 51. 重铬酸钾标准溶液的配制	188
§ 52. 亚铁盐溶液中铁的测定	189
§ 53. 高锰酸钾法及重铬酸钾法的其他应用	190
习题	192
第八章 碘法·其他氧化还原法	194
§ 54. 碘法概述	194

§ 55. 硫代硫酸钠标准溶液的配制及其标定	196
§ 56. 碘标准溶液的配制及其标定	200
§ 57. 漂白粉中有效氯的测定	202
§ 58. 硫酸铜中铜的测定	204
§ 59. 磷酸盐中磷的测定	205
§ 60. 碘法的其他应用	207
习题	210
§ 61. 溴酸盐法	212
§ 62. 铈量法	215
第九章 容量沉淀法	217
§ 63. 容量沉淀法概要	217
§ 64. 滴定曲线	218
§ 65. 终点的测定	221
§ 66. 硝酸银标准溶液的配制及其标定	225
§ 67. 硫氰酸铵标准溶液的配制及其标定	226
§ 68. 可溶性氯化物中氯的测定	228
§ 69. 银合金中银的测定	228
§ 70. 容量沉淀法的其他应用	229
习题	231
第十章 络合滴定法	232
§ 71. 络合滴定法概述	232
§ 72. 氨羧络合剂	233
§ 73. 络合物的表现稳定常数	235
§ 74. 络合滴定曲线及 pH 值对滴定的影响	237
§ 75. 络合滴定指示剂	240
§ 76. 络合滴定法的分类	245
§ 77. 提高络合滴定特效性的方法	246
§ 78. 锌盐溶液中锌的测定	248
§ 79. 水总硬度的测定	249
习题	250
第十一章 比色分析	252
§ 80. 有色物质的吸收光谱	252
§ 81. 郎白-比尔定律	254
§ 82. 目视比色法	257
§ 83. 光电比色法及光电比色计	258
§ 84. 比色分析的误差问题	262
§ 85. 铁离子的比色测定	267
§ 86. 钛的比色测定	268

习题	271
第十二章 定量分析中的分离方法	273
溶剂萃取	273
§ 87. 分配系数和萃取效率	273
§ 88. 萃取过程和萃取条件的选择	276
色层分离法	278
§ 89. 吸附层析法	278
§ 90. 分配层析法	280
§ 91. 离子交换层析法	280
§ 92. 纸上层析法	281
§ 93. 色层分离法的应用	282
离子交换分离	283
§ 94. 离子交换树脂	283
§ 95. 离子交换分离操作方法	284
附录	286
一、复习思考题	286
二、各种试剂配制法	290
三、各种常数表	294
四、对数表·逆对数表	298
五、国际原子量表	306

第一章 定量分析引言

定量分析的任务是测定试样中各组成部分的含量，由于它能解决量的关系，因而在研究和解决各门科学和生产上的问题时，就有很重要的实际意义。

在上册绪论中提出了定性分析和定量分析之间的关系。在进行试样的定量分析之前，通常要知道试样中含有哪些成分，因为选择各个成分含量的测定方法时是依据试样的定性分析结果而决定的。例如，用重量法测定铝的含量时，如试样不含铁，就可直接用 NH_4OH 沉淀铝离子，否则铝的测定就复杂了。

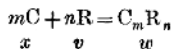
定量分析所要解决的既然是量的问题，因此以后各章所讨论的，都围绕着如何可使分析工作能得到合乎要求的定量结果。

§1. 定量分析的方法

定量分析可以用不同的方法来进行。一般可以把这些方法分为两大类。

化 学 方 法

顾名思义，这类方法要用到化学反应，例如：



这里 C 是试样中的被测定的某成分， R 是试剂。如果反应进行得很完全，显然可由生成物 C_mR_n 的量 w 来计算该成分的量 x 。如果生成物的量是由称量得到的，这就是重量分析法。此时 C_mR_n

往往是一种难溶的沉淀,经过过滤、洗涤、干燥或灼烧,最后得到純粹的 C_mR_n ,或形成另外一种有固定化学组成的化合物。根据生成物的重量,通过计算,则被测定成分的量 x 就很容易求得。

如果 x 是根据完成反应所需试剂的准确体积 V 而求得的,这就是容量分析法。因为这时试剂是已知浓度的溶液,而加入的量又恰好为反应所必需的(用滴定法加入),所以从加入试剂的体积可以算出被测定成分的量。

如果试样或反应生成物是气体,那末在已知温度和压力下,可从气体的体积来计算 x ,这样的分析方法就称为气体分析。气体分析也属于容量分析范畴。

仪器分析方法

仪器分析方法主要是测量试样溶液的透射率、混浊度、某些电学性质,或测量试样本身的密度、粘度、折光率等物理性质而求得被测定成分的含量的方法。譬如,高锰酸钾溶液对光线的透射率在一定条件下是和浓度有关的,浓度愈大,透射率愈小,因此可以利用这个性质来作锰的比色测定。

除了比较有色溶液透射率来测定物质的含量外,也可利用生成沉淀的反应来进行测定。由于产生沉淀而使溶液呈现混浊,如果溶液愈浓,混浊程度也愈显著,我们就可以根据这样的关系来决定物质的含量,这种方法称为比浊法。比色或比浊只有在溶液颜色不太深或混浊程度不太高的条件下适用。换言之,只有在溶液很稀或被测定成分的含量很低的情况下才适用。

不同的元素产生不同的光谱是元素本身的特性,这个事实早在百年前就已在定性分析中利用了。由于仪器的改进,光谱分析法现在也作为定量分析的一种方法。我们不但从特性谱线之有与无来判断某种元素存在与否,并且可以根据谱线强度的不同而作含

量多寡的测定。

以上是主要的几种光学分析法，此外还有电化学分析法。最简单的电化学分析法是电重量分析法。在这方法中，被测定元素借电解作用以游离状态析出于已称重的电极上。但也有些元素是以氧化物(例如 MnO_2 或 PbO_2)状态析出的。

电容量分析法的原理与一般的容量分析法相同，但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定，而是借溶液电导的改变(电导法)或借两电极间电动势的改变(电位法)来确定的。

极谱分析也属于电化学分析法，在这方法中试液内的被测定元素或离子的含量是根据电流-电压曲线(极谱图)而确定的。这曲线是将试液在极谱仪内进行电解时而得到的。

因为这些应用光学或电化学原理的分析方法需用比较精密而又复杂的仪器，所以总称为仪器分析。仪器分析的优点是操作简单而快速，因此，仪器分析法，最适用于生产过程中的控制分析。在含量很低而又为化学方法所不能分析时，那末非借用仪器分析不可。但几乎所有仪器分析都必须把未知物的分析结果和已知的标准作比较，而作比较的标准则常需以化学法测定，因此仪器分析是以化学分析为基础的。

所有上述各种分析方法都不是孤立的。复杂物质的分析，通常不是用一种方法而是依次用几种方法来测定各种组成的。例如，硅酸盐的分析，一般可用重量法测定 SiO_2 及 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的总量，用容量法测定 CaO 、 MgO ，用比色法测定 Fe_2O_3 、 TiO_2 等。同一种物质往往可用几种方法中的任何一种来进行分析，例如，测定氮，可用重量法、容量法、光学分析法或电化学分析法。

定量分析也可按进行分析时所用试样的量而分为常量、微量、半微量及超微量等方法。

常量分析中采用较多的固体试样(约 0.1 克或更多些)或试液

(数十毫升或更多些)。分析时所用的分析天平以能准确称量至 0.0002 克为度。

微量及半微量分析只需称取 1 毫克至 50 毫克试样,而溶液则由十分之一毫升至数毫升;超微量分析则可以用更少的试样(少于 0.01 毫克)进行分析。这些方法的应用范围正日益扩大。

为了使测定达到足够的准确度,微量、半微量、超微量分析应使用更灵敏的天平(例如微量天平,可称至 0.001 毫克),并使用更小巧精密的容量仪器以测量溶液及气体的体积。微量、半微量、超微量分析的主要的优点是:仅用很少量的试样即可能进行分析,而且完成分析的速度也很快。

虽然有这些优点,但现在应用最广泛的,还是常量法,因为常量法的历史最久而且学习起来也最方便。本书只讨论常量定量分析。

§ 2. 分析天平

分析天平是定量分析中最主要而又常用的仪器之一。在开始进行分析前,必须熟悉如何来正确使用分析天平,因为分析结果的准确程度首先取决于称量的准确度。在定量分析中,我们总是希望得到足够准确的结果,而所要求的准确度则由所采用的分析方法所决定,在不同的情况下可能不同。一般分析工作所要求的测定误差,常常要求不超过被测定数值的千分之几,而这种测定误差又必须在取用较少量的试样时达到(因为分析较大量的试样是很不经济而又非常费时间的)。要在称取少量物质的条件下达到上述的准确度,就必然要提高称量的准确度。在普通的分析工作中,要求能准确称量到十分之二毫克。

下面是能准确称量至十分之二毫克的普通分析天平的构造图

(图1)。

天平梁是分析天平的主要部分。在平衡的中间装有细长而垂直的指针3，可借以观察在称量时天平梁摆动以及倾斜的情况；为了便于观察，在指针后面备有刻度的标尺9(图2)。

在平衡梁上装有三个三棱形的玛瑙刀，中间那个刀口架在平衡柱上磨光的玛瑙平板上，它是天平梁的支点。其他两个刀则分别在梁的两端，在此两个刀口上悬

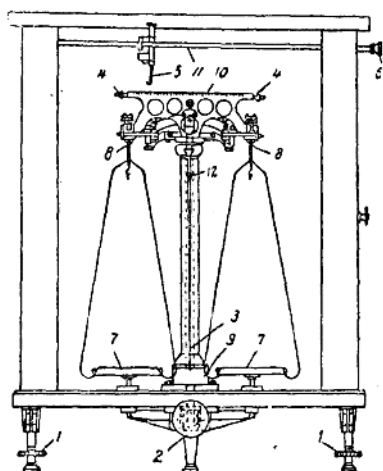


图1. 分析天平:

1—天平足；2—升降枢；3—指针；4—调节零点的螺丝；5—游码钩；6, 11—移动游码的装置；7—天平盘；8—蹬；9—读数标尺；10—放游码的刻度；12—调节重心的螺丝

有两个蹬(图1及3)，两个天平盘就分别挂在这两个蹬上。所有这三个刀口的棱边必须完全平行且位于同一水平面上(图2)。

应该注意，这三个刀口的锋利程度对天平的灵敏度有很大的

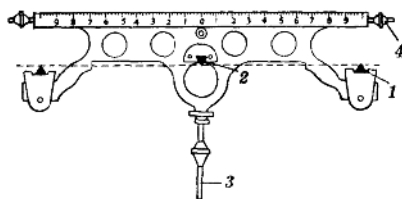


图2. 天平梁及刀口的位置:

1—天平梁两端的刀口；2—中间的刀口；3—指针；4—调节零点的螺丝

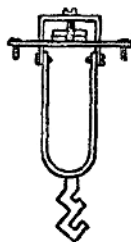


图3. 蹬

影响。天平的灵敏程度一般是在天平的一盘中改变某一重量后,由天平梁倾斜程度来衡量的。如果改变同样重量,天平梁倾斜程度愈大(也即指针愈偏斜),则表示该天平愈灵敏(关于灵敏度的定义在后面再详细讨论)。由此可见,分析天平的灵敏度,在很大的程度上是和天平梁摆动时的三个接触点有关。如果这三个刀口的棱边愈锋利和刀口接触的玛瑙平板愈光滑,那末它们的接触摩擦愈小,天平的灵敏度也就愈高。当天平经过长期工作后,刀口由于摩擦而逐渐变钝,此时天平的灵敏度也就渐降。由此可知,为了保持天平的灵敏度,首先应该注意使天平刀口的磨损尽量减低。在天上总是有升降枢²的装置,应用这种装置可以将天平梁架起或降下。当不用天平时,应该将天平梁升起,此时刀口被架空而不与平板接触,因此就不会磨损。

当天平受撞击或振动时,损坏特别严重,所以在使用天平时,必须十分小心,特别是不要去触动未休止的天平(即未将天平梁升起的天平)。升起或下降天平梁时必须小心,以避免剧烈的撞击。为此在使用升降枢时应小心、缓慢地转动升降枢²(见图1),同时应注意只有当天平指针摆动接近刻度标尺中部时才能转动升降枢将天平梁架起。如果使用天平时能注意上述事项并养成这样的习惯,那末刀口就可以保护得很好,称量时可以达到应有的准确度。

分析天平总是装在特制的天平匣内,因为这样可以防止尘埃的侵入、温度的突然改变和天平附近空气流动等影响。在天平匣前有一可上下移动的玻璃门,在两旁有两扇边门,边门是为取、放砝码和称量物体之用。前面的门除了装置和调整天平外,其余时候是不使用的。应该注意,只有在取放砝码及称量物体时才打开边门,其余时候应该将门关上。

天平匣下装有三只脚,后面的一只脚固定不动,前面二只脚可以上下调节,使天平处于水平位置。

应用分析天平进行称量时,所用的砝码必须有相应的准确度,因而在使用砝码时也应十分小心,以免发生重量的改变。这种分析用的砝码放在特制的匣子内(图4)。大砝码一般用黄铜制成,有的镀上一层金或铂。小砝码(500毫克以下的)则由铝或铂制成。

各个砝码都按一定次序放在匣中,砝码的系统一般有两种:即 5:2:2':1 或 5:2:1:1':1''。按照第一种系统放置在匣内的砝码为 50, 20, 20', 10, 5, 2, 2', 1克。第二种系统则为50, 20, 10, 10', 5, 2, 1, 1', 1''克。小砝码也作成同样的系统,并且为了使小砝码易于互相区别,常将它们做成各种不同的形状(图4)。

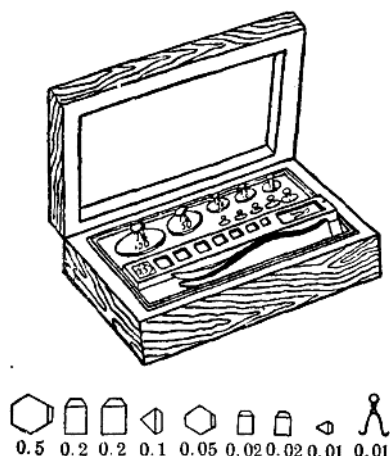


图4. 砝码

应当指出,表面重量相同的砝码,由于被磨蚀程度不同,它们的真实重量常常稍微有些差别。为了减少由此而引起的称量误差,在前后几次称量中应该尽可能用相同的一些砝码。同值的砝码上,都附有记号以便互相区别。

每套砝码都备有一个砝码镊子,镊子上装有角质的尖头,将砝码从匣中取出或放回时必须用镊子夹取,以免弄脏砝码而使它的重量改变。绝对不允许用手接触砝码。同时应该注意,砝码除了放在匣中或在天平盘上应用外,不允许把它移放在其他任何地方。

应用小于 0.01 克的砝码是很不方便的,因为它们太小了。因此在称量千分之几或万分之几克的时候,须采用“游码”。游码是由铝丝或铂丝做成的。其形状如图 5 所示,它的重量一般为 0.01 克^①。在称量前,应用镊子将游码挂到游码钩 5(见图 1)上,游码钩固定在移动游码的装置上,这装置的末端有旋钮 6,移动并旋转这装置,能将游码在游码标尺上任意移动。



图 5. 游码

在天平梁上附有游码标尺 10(见图 1),标尺上的刻度随不同类型的天平而异。最常见的刻度是将“零”刻在相当于支点刀口的位置(即在标尺的中间),而第十个刻度则在标尺的两端(即相当于两旁刀口的位置)。将标尺的左右两臂各划分为十等分,按次序刻上度数。根据杠杆原理,将游码放在标尺零度时,对天平的平衡不发生任何影响;如果把它放在标尺右方第十个刻度上,这就等于在天平右盘上加上 0.01 克的重量;如将它放在第一个刻度上则等于在右盘中加 0.001 克,在第二个刻度上为 0.002 克,在第五个刻度上为 0.005 克等等,因此游码标尺每一刻度相当于 0.001 克即 1 毫克。

在标尺的两相邻刻度间,又划分为五等分,每一等分显然相当于 0.0002 克,因此在标尺上每一大刻度相当于 0.001 克,每一小刻度则相当于 0.0002 克。

另一种类型标尺的零点不在中间而是在天平梁的最左端(相当于左端刀口上),第十个刻度相当于最右端的刀口,而第五个刻度则相当于支点。在这种情况下,刻度间的距离比前述的大一倍,这样就可以在两刻度间再分为十等分。这时所用游码的重量不再是 0.01 克而是 0.005 克。使用这类天平时游码必须经常放在标

^① 游码的重量也有为 0.005 克的。