

高等学校試用教材

# 分析化学

下 册

王明德編

高等教育出版社

54.6  
123  
2-1

高等学校試用教材



# 分 析 · 化 学

下 册

王 明 德 編

*Handwritten signature or mark*



高等教育出版社

本書是由教育部委托王明德先生按照部頒教學大綱編寫而成的，可作為師範專科學校化學科分析化學試用教材。

本書共分上下二冊，上冊是定性分析部分，下冊是定量分析部分。本冊內容包括重量分析與容量分析部分，其中重點地介紹了定量分析的有關理論，關於定量分析的實際操作僅作一般性的說明，具體的操作步驟，在王明德等編“分析化學實驗”下冊一書中詳細敘述。

本書主要是供師範專科學校化學科二年級使用，但也可作夜校及函授學校教材。

## 分 析 化 學

### 下 冊

---

王 明 德 編

高等教育出版社出版 北京宣武門內紙廠街7號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)

京華印書局印刷 新華書店發行

---

統一書號13010·524 開本 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印張 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> / 16

字數 126,000 · 印數 0001—9,000 定價(8) 0.55

1959年1月北京第1版 1959年1月北京第1次印刷

## 序

本教材主要是供师范专科学校化学科（包括师范学院的專修科）二年級使用，但也可兼作該科的函授教材。本書是按照教育部頒布的教学計劃及教学大綱來編写的（典型的重量分析和容量分析），盡量的結合我国的具體情況及目前學生的水平，同時也希望能夠達到理論與實際相結合的目的。

本教材重點地介紹定量分析的有關理論，對於實際操作僅作一般性的說明，具體的測定步驟，均詳載於與本教材相配合的分析化學實驗下冊（王明德等編）中。講授時教師應當把兩者有機地聯繫起來，不應偏廢。教材內也有一些用小字印出的內容，這部分有的是教学大綱中所沒有的，或者是比較次要的，講或不講可根據各校的具體情況自行決定，也可供學生課外自學。增加這部分教材的原因，一方面是考慮到教材的系統性及完整性，另外也是為了能夠根據各校不同的情況有一定的靈活性。不過在全部的編写過程中，仍然本着在不妨礙該課程的完整性下盡量精簡。但是限於個人的能力，錯誤及不恰當的地方必然很多，編者衷心希望各兄弟院校的同志們提出批評與指正。

最後我首先應感謝本院黨政領導對於編写本教材所給予的鼓勵與支持；另外，還有許多兄弟院校的老師們，特別是審核本教材初稿的同志們，曾提供了很多寶貴的意見和耐心地校閱，都對本教材有很大的幫助，在這裡也應向他們表示謝意。

山東師範學院化學系

王明德 1958年7月

1469653

# 目 录

第九章 緒論 .....	279
§ 9-1 定量分析的方法 .....	279
§ 9-2 定量分析的准确度和精密度 .....	281
§ 9-3 分析天平 .....	284
第十章 重量分析的基本操作 .....	296
§ 10-1 定量分析的操作程序 .....	296
§ 10-2 采样及样品的处理 .....	297
§ 10-3 称取试样的数量 .....	298
§ 10-4 试样的溶解 .....	299
§ 10-5 重量分析对沉淀的要求 .....	300
§ 10-6 沉淀剂用量的计算 .....	308
§ 10-7 沉淀的过滤及洗涤 .....	308
§ 10-8 沉淀的干燥与灼烧 .....	313
§ 10-9 重量分析的计算 .....	317
第十一章 重量分析实例 .....	322
§ 11-1 结晶氯化钡中结晶水的测定 .....	322
§ 11-2 结晶氯化钡中钡的测定 .....	323
§ 11-3 结晶氯化钡中氯的测定 .....	325
§ 11-4 莫尔盐中铁的测定 .....	326
第十二章 容量分析概論 .....	330
§ 12-1 容量分析的原理及分类 .....	330
§ 12-2 容量分析常使用的量器 .....	333
§ 12-3 量器容积的校准 .....	340
§ 12-4 滴定及滴定反应 .....	342
§ 12-5 操作溶液的浓度 .....	344
§ 12-6 容量分析的计算 .....	348
第十三章 中和法 .....	351
§ 13-1 概論 .....	351
§ 13-2 用强碱滴定强酸 .....	353
§ 13-3 用强碱滴定弱酸 .....	356
§ 13-4 用强酸滴定弱碱 .....	361

§ 13-5 用弱酸(弱碱)滴定弱碱(弱酸)	365
§ 13-6 多元酸(或多元碱)的滴定	365
§ 13-7 酸碱指示剂	367
§ 13-8 酸碱溶液的制备	374
§ 13-9 酸碱溶液的比較及标化	375
§ 13-10 中和法的应用	376
<b>第十四章 氧化还原法</b>	<b>381</b>
§ 14-1 氧化还原法概論	381
§ 14-2 氧化还原反应的可逆性	383
§ 14-3 滴定曲綫	386
§ 14-4 高錳酸鉀法	389
§ 14-5 高錳酸鉀法的应用	392
§ 14-6 碘量法概要	395
§ 14-7 碘量法的应用	398
<b>第十五章 沉淀法</b>	<b>403</b>
§ 15-1 概論	403
§ 15-2 沉淀反应的可逆性与滴定曲綫	404
§ 15-3 沉淀滴定确定終点的方法及其原理	406
§ 15-4 硝酸銀溶液的配制与标化	411
§ 15-5 沉淀法的应用	411
<b>結束語</b>	<b>414</b>
<b>附录</b>	<b>416</b>
I 原子量表(1955)	416
II 中和法常用的化合物的分子量及当量	417
III 沉淀法常用的化合物的分子量及当量	417
IV 常用的还原剂及氧化剂的分子量及当量	418
V 对数表	419
VI 逆对数表	421

## 第九章 緒論

### § 9-1. 定量分析的方法

**定量分析的任务** 在解决各种科学研究和一些实践的問題时,往往需要知道物質中所含的元素(或化合物)及这些元素(或化合物)的含量。定量分析是分析化学的一部分,它的任务就是研究准确的测求物質中各种元素(或化合物)含量的方法及其有关的理論。定量分析的結果,一般都用百分数表示。

进行定量分析以前,应先通过定性分析,或由有关資料知道物質的定性組成,然后才能确定各組成部分的定量分析方法。因为各种組成的測定,往往因是否有妨碍物質存在,而采用不同的方法。

例如:欲测鉄盐中鉄的含量时,若其中并无鋁存在,就可直接用  $\text{NH}_4\text{OH}$  使成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,經過灼燒后,从称量所得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的重量,就可計算鉄的含量。但是若試样中有鋁存在,显然就不能直接采用上法,因为除  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  外,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  也会同时沉淀出来。为此就必须采用其他方法(例如应用氧化还原容量法)来測定鉄的含量。

**定量分析的方法** 在大多数的情况下,用于定性分析的化学反应也能用于定量分析。但是定量分析的方法,是按照具体操作方式的不同,及所根据原理的不同,而分为以下几类:

1. 重量分析法 重量分析是依据称量沉淀重量来測定某种成分含量的一种化学分析方法。它是根据适当的化学反应,使欲测成分变成具有确知組成的难溶性純淨化合物“沉淀”,而从溶液

中分离出来。沉淀經過過濾、洗滌及烘干(或灼燒)后,再用分析天平精确的称其重量,根据称量的数值,就可以算出被测成分的含量。象这样定量测定的方法,叫做重量分析法。

例如:由于  $\text{Cl}^-$  离子易与  $\text{Ag}^+$  离子生成不溶于酸的  $\text{AgCl}$  沉淀,所以在用  $\text{HNO}_3$  酸化过的氯化物溶液中,加入过量的  $\text{AgNO}_3$  溶液,就能使  $\text{Cl}^-$  离子全部成  $\text{AgCl}$  沉淀出来。从  $\text{AgCl}$  的重量就可以计算出氯化物溶液中氯的含量。

2. 容量分析法 容量分析法也是化学分析方法的一种,它是基于准确的测量已知浓度的试剂溶液的体积数,此量恰能与被测成分完全反应,根据所得体积数可计算未知样品中被测定成分的含量。反应的完全与否,通常是靠指示剂的变化而被确定。

例如:在上述测定中,若将称出的氯化物溶于水,并加入 18.00 毫升硝酸银溶液(每 1 毫升中含 0.0085 克  $\text{AgNO}_3$ ) 后恰可沉淀完全,显然与全部氯化物起作用而用去的  $\text{AgNO}_3$  量共重  $0.0085 \times 18.00 = 0.153$  克。由  $\text{AgNO}_3$  的用量就可以计算出氯化物中氯的含量。

3. 气体分析 气体分析也是定量分析的一部分。它是利用测量气体体积或重量的方法来测定某种物质或混合气体中各成分的含量。气体分析依据测定方法的不同,分为吸收法、燃烧法及气量计法三种。

吸收法的原理,是在特制的仪器内,用某种吸收剂,吸收一定体积的被分析混合气的某种成分。根据吸收前后气体的体积差数,来判断被吸收成分的含量。

燃烧法常用以测定氢或甲烷等气体的含量。使一定体积的被测气体与氧或空气混合,然后在特制的仪器内使混合气体完全燃烧,再测量燃烧过程中所发生的体积变化,从而可以计算被测成分的含量。

气量计法是借从化学反应中所放出气体的体积(或重量),而计算反应物质的含量。例如,从放出  $\text{CO}_2$  的体积(或重量),就可以计算出碳酸盐的含量。

4. 电重量分析法 电重量分析法就是应用电解法测定样品溶液中金属离子的含量。在大多数的情形下,金属离子得到电子而沉积于阴极(有的沉积在正极,但是所析出的不是游离的金属而是它的氧化物。例如,铅自硝酸铅溶液中以  $\text{PbO}_2$  的形式析



出)。從負極所增加的重量就可以計算出樣品中某種金屬的含量。

5. 比色分析法 在定性分析中，我們常常利用生成某種有顏色的化合物而檢驗某種離子(如與  $\text{KCNS}$  反應生成血紅色示有  $\text{Fe}^{+++}$  離子)，同樣，在定量分析中，也能利用某種能與被測定元素(或離子)作用生成鮮明顏色的化合物的試劑來處理溶液，並且可以依據處理後溶液顏色的深度來測定某種元素(或離子)的含量。測定時，都是把試液的顏色與一標準溶液的顏色相比較，如果試液所顯出的顏色較標準溶液為深(或淺)，則試液中該元素(或離子)的含量，較標準溶液多(或少)。這種借比較顏色深度的分析方法特別適宜於微量物質的測定。

現在比較精確的比色法是光電比色法，它是利用光電池代替觀察者的眼睛來判斷溶液顏色的深度。當光線透過溶液照射到光電池時，在光電池上就產生電動勢(可用電流計測量)，其數值與照射到它上面的光線的強度成正比，因此光線強度的數值可由電流計的讀數來代替。這種方法所使用的儀器叫做光電比色計。

定量分析的方法，除上述方法外，尚有物理分析法及物理化學分析法等。如上述的電重量法和比色法即屬於物理化學分析法。此外還有光譜分析法、電位滴定法、電導滴定法及極譜分析法等，這些方法的特點，因限於篇幅，在這裡不予以敘述。

## § 9-2. 定量分析的準確度和精密度

分析物質的含量時，獲得十分準確的結果，是對定量分析的一個最重要的要求。在定量分析中，並不能得出絕對準確的結果，因為在操作中不論如何細心，總會存在著一些誤差；甚而，同一人在相同的條件下，進行幾次同樣的操作，所得的結果也不會完全相同。毫無疑問，其間必然多少會有些差別。

**誤差的分類及其來源** 定量分析的結果都是從使用的儀器所測出的數字計算出來。但是測得這些數字，就必須經過試劑的作用、一系列的操作過程、儀器的測量及我們感官的判斷等等步驟。除了在實驗過程中，必然存在的一些可以預料的誤差(系統誤差)外，還存在著一些難以預料的誤差(偶然誤差)，所有這些誤差都能

影响分析結果的精确程度。

1. 系統誤差 这种誤差是由于分析过程中的某些必然因素所造成,其来源主要是使用未經校正的仪器(如天平、砝碼及滴定管等)、不按正規的方法使用仪器及使用不够純淨的試剂所引起的一些小的誤差。

还有在分析方法中,由于沉淀能或多或少的溶解(或由于副作用及吸附作用等),以致反应不能完全定量的进行。因而,在操作中往往不可能絕對的分离完全,以致造成不可避免的丢失和沾污。这样也能引起一些較小的誤差;其大小是随着不同的方法而不同。

在系統誤差中,还包括因主观影响所产生的誤差。因为人的視覚在灵敏程度和辨別能力方面存在着差別,因而会得出不正确的判断;同时有些实验者存在偏見,讀数时常欲与前面的結果相接近也会造成誤差。这种人为誤差的大小,是随着各人具体情况而不相同。

在重复多次的測定中,系統誤差也是經常重复着,而且具有同一符号和差不多同样的大小。它們一般都可預先估計出来,并且也可采用适当的措施,如使用校正后的仪器、进行空白实验及引入改正值等使其减免。

2. 偶然誤差 这类誤差是由于意外的原因所造成;如大气溫度和压力等的变化、砝碼的偶然缺陷及工作中偶然的疏忽等所引起。这类誤差可能随时發生,并且它的大小程度事先均无法預知,因此也无法避免。

减少偶然誤差的方法,是要細心的重复分析数次,然后取其算术平均值做为分析的结果。因为根据实验証明,在一系列的測定中,同样大小的正負誤差几有相等的發生机会,因此取其算术平均值是比較可靠的。

**准确度和精密度** 从以上討論,可知分析中的誤差是不可避

免的,但是若分析进行得越精细,则误差可减低到最低限度,使分析结果有较高的准确度。

准确度就是分析结果与实际含量的符合程度;它是以前误差大小来衡量的。误差越大,显然准确度越小。分析结果与实际含量的差数,称为绝对误差。例如,某样品中  $\text{SiO}_2$  的含量为 2.5%,若分析结果为 2.4%,其绝对误差为 -0.1%。

$$\text{绝对误差} = 2.4\% - 2.5\% = -0.1\%$$

但是绝对误差对衡量准确度大小往往没有意义,因为误差的大小,应拿样品的实际含量来衡量。同样大小的绝对误差,在含量较大的样品中,其准确度并不算低,而在含量较小的样品中,其准确度就显然降低。因此衡量准确度大小,应以误差的相对值为标准。相对误差是以绝对误差与实际含量比值的百分数(或千分数)来表示。在上例中:

$$\text{相对误差} = -\frac{0.1}{2.5} \times 100 = -4.0\%$$

在实践中,由于真实含量并不知道,因此误差也无从知道,准确度当然也无法推算。所以在实际工作中,并不能用误差来衡量分析结果的好坏,而代以偏差。偏差是个别测得值与所有测得结果算术平均值的差数;依据偏差的大小,可以推断该操作中的精密程度。精密程度就是在相同的情况下,重复测定所得各结果的符合程度,通常以相对偏差来表示。相对偏差就是个别测定偏差和算术平均值的比数,也用百分数(或千分数)表示。

在一般定量的分析工作中,常用两份样品平行的分析,要求两个分析结果相差不超过二样品组分含量之差的千分之二。如果误差太大,应当再作一个或两个新的实验。其中有显著错误的结果,不能看做偶然误差,不能放在一起平均,当弃去不用。

在实际工作中虽然可用精密程度来代替准确度,但是在某些特

殊的情形下，分析結果的精密度雖大，却未必準確度很高。因為在同一條件下，所得的幾次結果中，可能包含着同樣大小的同樣錯誤。因此在定量分析的工作中，除對結果的精密度有上述的要求外，並希望學者要事前仔細研究分析步驟，細心的進行操作，以避免一切可以避免的錯誤。

定量分析的結果既是從稱重或測量容積來計算，那麼除了應當十分細心的操作外，並且要求所測得數字的誤差都接近千分之一的水平。為此在稱量小於1克的重量時，應當稱到第四位小數，大於1克者應稱到第三位小數；用滴定管測量體積時，若每次使用20毫升以上的液體，應估計到1毫升的第2位小數。

### § 9-3. 分析天平

稱量是定量分析的重要環節，欲稱量準確，必須正確的使用分析天平。這種天平是分析工作者經常使用的一種重要而且精巧的儀器。但是一般分析天平僅能稱量不超過100克的物體，其準確度可達0.0001克。

分析天平的構造非常精細，為了保持它的靈敏性，不但應當小心的保護與使用，也應當明了它的構造與性能。

**分析天平的構造** 天平梁(1)是分析天平的重要部分，它是兩臂等長的杠桿。梁上附有三個瑪瑙(或鋼質)的三稜體，二個分別裝在梁的兩端，其刃鋒都向上，一個安裝在梁的正中心的下面，其刃鋒向下(3)，此刃鋒就是天平梁的支點。準確的天平，這三個稜體的刃口，必須在同一水平面上。在兩端的二個三稜體上，分別掛着鐘形鈎(8)，鈎下又懸掛着天平盤(9)。

在天平座板的中央，固定着天平支柱。支柱上端裝有用瑪瑙或鋼制磨光的平板，使用天平時，刃鋒向下的三稜體，就支持在此

平板上。

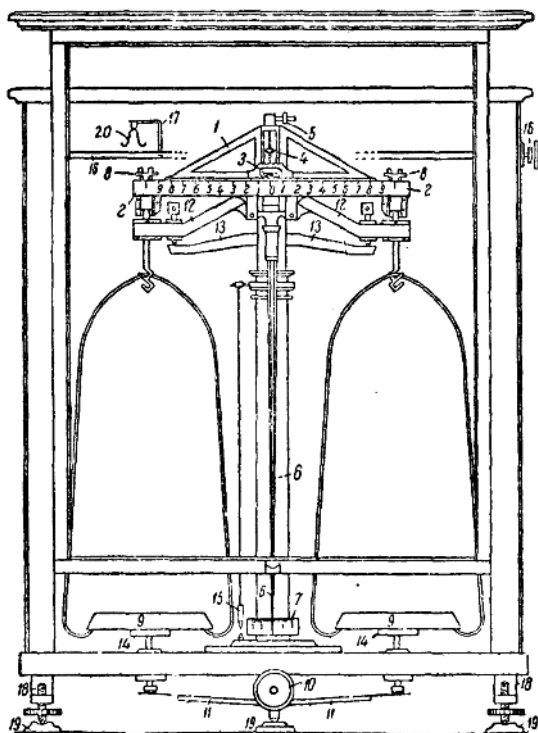


圖 27. 分析天平。

在平衡梁的中央，并裝有長指針(6)，以便觀察天平擺動的情形。為了便于計算天平擺動的度，在指針下端的支柱上固定着一刻度標尺(7)，標尺刻度的情況如圖 28。

天平是否靈敏，主要決定于各接觸部分摩擦的程度，顯然摩擦越小，則靈敏度越大。因此三棱體的刃鋒越尖，其支持面越光滑，則稱量可以達到較大的準確度。但是天平經長期使用後，各接觸

表面(特別是刃鋒)因磨損而增加摩擦,因此它的靈敏度會逐漸降低。為了使三稜體的刃鋒不致因天平梁及天平盤的重量而磨鈍起見,在天平上特別裝設有升降樞,借轉動裝在座板下面的升降樞鈕(10)就可使升降樞

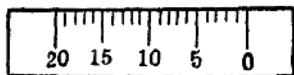


圖 28. 標尺刻度情形。

升高或降低。使用天平時,應慢慢降低升降樞,使天平梁擺動;不使用時必須升起升降樞,這樣不僅使天平梁停止擺動,並且能夠托住天平梁使三稜體的刃鋒不與相對應的平板接觸,以免刃口受到損害。升起升降樞後的天平,叫做休止狀態。為了避免天平的磨損,不可對未休止的天平作任何接觸,這是使用天平的基本規則。所以只有在休止狀態下,才能把被稱量的物體或應用的砝碼放到盤上或從盤上取下。

必須開始就養成用左手從容不迫的、慢慢轉動升降樞鈕的習慣。只有在天平梁所附的指針開始擺動後,才可以逐漸加快升降樞鈕的轉動。

指針(或天平梁)上,常附有一個能上下移動的重心調節螺旋(4),借此可以改變天平的靈敏度。

天平盤(9)的表面,常鍍一薄層鉻、鎳或金以避免發生氧化作用。為了便於安裝,盤和鐙形鉤上均標有不同的記號,如 1、2 或 L、R 等,以指明它們應掛在天平的左邊或右邊。

為了稱量小於 0.01 克的重量,在天平梁上也有刻度的標尺,稱為游碼標尺(2),其零點在梁的正中。若將游碼放在零點的右方,就可使右方天平盤載重增加自 0.0002 克至 0.01 克。游碼是借一根細長的游碼移動杆(16)來放置與移動,游碼移動杆的一端,露出在天平箱的右外方,據此就可使杆沿天平梁移動,杆的左端有一小鉤(17),此鉤可將游碼鉤起或把它放在所需要的刻度上。

**天平的护理方法及使用方法** 分析天平既是重要而且是精密的仪器,因此为了保持它的灵敏性,应当妥善保护及正确使用。

分析天平必须水平的安放在坚固且不震动的台子上;也可放在固定于主牆的欄板上。放置的地点,必须防避空气的对流,并且远离暖气的散热器足够远,也不可受直射太阳光的作用。

为了便于检查天平是否成水平状态,分析天平均附有水平悬锤(見圖 27 內 15)或其他检查水平的装置。调整天平前方两个支脚(見圖 27 內 18)的螺旋,就能得到必要的水平位置。

为了防止灰塵落在天平上,及空气中潮湿的侵害,和称量时空气流动的影响,分析天平都安放在一座玻璃櫥內。櫥內除在后牆角放有一小燒杯无水氯化鈣<sup>①</sup>,不得再有其他物体。櫥子的前窗可以上下起落,有些玻璃櫥的兩側裝有小門,称量物体应尽量使用兩側小門,而不提起櫥的前窗。

如果必须清除天平內的塵土时,应当仔細并順序的取下天平盘、錘形鈎及天平梁。放置天平梁时,应使指針的尖端斜着向上并且使有游碼刻度尺的一面向上的放在桌面上。要仔細的用軟布擦淨天平梁及三棱体上的塵土,在它們的上面,且不可有纖維附着,也不要用手触碰天平的主要部分,特别是三棱体及瑪瑙平板。安装时必须細心,否則会使它們受到损伤。

另外,称量时必须遵守以下的規則:

- (1) 絕不可使天平負載超过它的載重限度。
- (2) 絕不可往天平盘上放置較室溫热的或冷的物体。被称的物体应預先凉至与天平的溫度相等后才可称量。
- (3) 絕不可把被称量的物体直接放在天平盘上,所有物質都应放在称量瓶或其他容器內称量;但容器的尺寸不应太大。

---

① 用它吸收湿气。

(4) 称量前必須确定并核对零点。称量时指針摆动不应太大,最好不超出中央 6 格。

(5) 把物体放在天平盘上以前,必須檢查盘面上有无污垢,如有污垢就应当用一軟毛刷清扫干净。

(6) 無論加減物体或砝碼,必須先将天平梁托住。

(7) 称量时較重的物体或砝碼,应放在天平盘的中央,这样可以避免天平盘摆动。

(8) 轉动升降樞应緩慢而小心。

(9) 取送砝碼必須使用鑷子,絕不可用手去摸。

(10) 讀取指針摆动数时,必須将天平櫥門关好,并且不記首两次的摆动数。

(11) 砝碼只能放在天平盘上或盒內固定的位置,絕不准乱放或留在桌面和其他地方。砝碼盒只有在取出或放回砝碼时,才可以开啓。

(12) 称量的結果应根据盒內空位来計算,在将砝碼放回时应再核算一遍。

(13) 称量完畢应将天平梁托好,关好天平櫥門,将游碼自天平梁取下,挂在游碼鈎上。如有偶然落在天平盘或櫥內的物質,应用毛刷擦净。

(14) 所有称量的結果必須立即正确地記錄在工作簿上。

(15) 天平如有毛病,絕不要自己动手修理,应請負責老师想办法。

(16) 每一个分析或一組互相有关的分析,应该用同一架天平和同一組砝碼。

(17) 不要求高度准确的称量,不应在分析天平上进行称量。

**砝碼与游碼** 分析天平所使用的砝碼一般都是比較精确的,这种砝碼都放置在一个特制的盒中。每一砝碼均有其一定的位



置。

分析砝碼的組成一般有以下兩種類型：

- (I) 100 50 20 10 10 5 2 1 1 1 克  
 500 200 100 100 50 20 10 10 毫克
- (II) 100 50 20 20 10 5 2 2 1 克  
 500 200 200 100 50 20 20 10 毫克

大於 1 克的砝碼都是銅制的，但是為了避免因氧化而改變重量，再鍍上一層金或鉑；也有鍍鎳或用不銹鋼制的。

從 0.5 克到 0.01 克的砝碼通常是用德銀（鋅、鎳、銅的合金）或鋁做成片狀（好的也有鉑制的）。它們的形狀有六角形、長方形及三角形等。它們的一邊或一角常彎成直角，以使用鑷子夾取。

每盒砝碼中，同重的砝碼上都應附有記號，以便互相區別。

稱量時一般不用小於 0.01 克的砝碼（因為太小，很不方便）。

若稱量小於 0.01 克的時候，須使用游碼。游碼是用鉑絲或鋁絲制成，其重量為 10 毫克（也有 5 毫克者）。若將游碼掛在游碼標尺右端的某刻度上，就相當於在右盤中加入與刻度數相等的毫克重量。如圖 30 所示，若將游碼放在 9.2 刻度處，就相當於在右盤

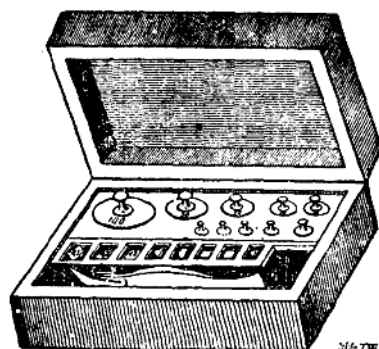


圖 29. 分析砝碼及游碼。