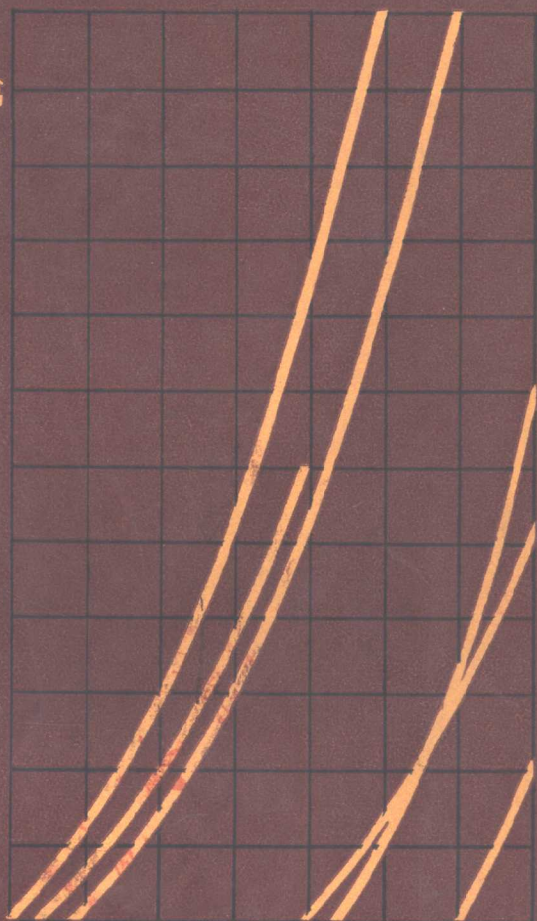


高等学校教学参考书

董维宪 编



化学分析法基础

上册

高等学校教学参考书

化学分析法基础

上 册

董维宪 编著 刘珍 校

高等教育出版社

本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日，
上级同意恢复“高等教育出版社”；本书今后改用高等
教育出版社名义继续印行。

高等学校教学参考书

化学分析法基础

上 册

董维尧 编著

刘 珍 校

*

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 9.75 字数 230,000

1982年1月第1版 1983年7月第2次印刷

印数 17,501—25,500

书号 13010·0712 定价 0.99 元

序 言

化学分析法是完成化学分析任务的很重要而又最广泛应用的一类分析方法。当然, 在学校中学习化学分析法的目的决不是局限于掌握若干种分析方法(为此目的, 还要有实验课配合), 更重要的是通过这些方法的学习, 使学生获得更多有关的基础知识, 培养他们思考问题、分析问题的方法, 以及解决问题的初步能力。

任何一种分析方法的制定离不开物质的化学反应和有关理论做根据, 而且在方法的运用过程中, 更离不开化学反应的条件和理论的指导。关于化学分析法的任务、理论基础、反应条件等等有关问题, 我们将在第一章“引论”中提供初步线索。

数理统计方法在分析化学中得到日益广泛的应用, 目前在许多分析化学教材中列有专章介绍。处理分析数据的数理统计方法, 对许多次重复测量数据的处理是好的, 但是, 对于少数几次重复测量数据的处理, 则不太理想。通常在学校的学习实验室中, 以及工厂的日常化验工作中, 只做 2—4 次重复测量, 甚至更少。为了使了解少量实验数据的统计处理方法本章列举了一个用统计方法处理少数几次重复测量的分析数据的实例做为参考。对于误差和准确度问题, 在本章中也进行了一定的讨论。

第二至五章分别讲述了酸碱反应、沉淀反应、络合反应和氧化还原反应。目的是紧紧把握着化学分析法这条主线, 对反应与分析有关的性质和运用规律进行探讨, 并对非水溶剂给予了适当的重视, 为下册各种分析方法奠定有用的基础, 而不是做为专题理论进行研究。这些内容对一般化学工作者也是有用的。

在学习和实际分析工作中, 所涉及的分析体系很少是单纯的,

为了进行混合物的分析，时常会遇到分离和进行掩蔽(包括解蔽)的问题，本书把与这两个问题有关的若干内容分别归纳为两章进行理论和实用上的讨论。

定性分析是化学分析中不可少的一项任务，但与定量分析比较起来，它的应用似乎少得多。应该指出，定性分析在教学中的作用比定量分析更有其独到之处。本书把定性分析的方法、性质、各种离子的分析特性和物质分析的主要步骤等等归纳为一章，通过这一章的学习，期望能对定性分析有一个比较全面的概括性的了解。其余各章都属于定量分析。在这些章节中，结合各种分析方法的特点，对各种化学反应进一步提出了不同的要求，并列举具体实例阐明方法的实质、主要步骤、实验条件，和有关的计算。最后对于方法的应用范围，也适当加以讨论，以免将方法僵化。

在分析化学的教科书和参考书中，对于化学反应平衡的计算有两种体系：一是经典的，以“不稳定常数(包括离解常数和溶度积)”为基础的计算方法。一是络合物化学家们主张的，以“稳定常数(包括形成常数和溶度积的倒数)”为基础的计算方法。本书除比较全面地保留经典的方法之外，对于后一种方法也适当地加以介绍和引用(见本书下册有关章节)，并不强求划一和有所偏废，以便读者能比较全面地了解 and 参考选择。

关于摩尔浓度、当量浓度，本书根据目前国际上使用的情况，结合具体内容，分别予以采用。

关于平衡常数值问题，目前分析化学文献中，还没有适合各种不同实验条件的相应数据。为了方便计算，本书适当介绍了各种条件常数的概念，并采用了若干离子强度(μ)为 0.1 时的平衡常数值。但是，有的计算还不得不使用热力学平衡常数值($\mu=0$)。

本书的三项主要内容：基础理论、定性分析、定量分析，按分章的比例为 7:1:6；这种表面上的比例安排，不说明定性分析不重

要。在基础理论部分和在定量分析各章中所阐述的有关原理，对于定性分析同样是需要。

在编写本书过程中编者曾参考了国内外的有关书籍和文献。当然，编者多年从事分析化学教学工作中所获得的点滴体会，也很自然地会融合在本书的各方面，限于编者的水平和精力，谬误之处，在所难免，尚祈读者不吝赐教指正荷。

董维宪

1981年9月

目 录

序言	1
第一章 引论	1
§ 1-1 分析化学的任务和方法	1
§ 1-2 化学分析法的基本根据和反应类型	2
§ 1-3 化学分析对反应的要求, 实验条件	4
§ 1-4 摩尔、原子量、分子量及浓度	7
§ 1-5 摩尔在滴定分析中的应用	12
§ 1-6 化学平衡	14
§ 1-7 化学分析中的误差和准确度	17
§ 1-8 有效数字和计算法则	27
§ 1-9 分析数据的处理	31
第二章 酸碱反应	40
§ 2-1 酸和碱的定义及有关理论	40
§ 2-2 酸的强度与其结构的关系	47
§ 2-3 水和酸、碱水溶液的 pH 值	56
§ 2-4 缓冲溶液	61
§ 2-5 多元弱酸(或混合酸)及其盐溶液的 pH	67
§ 2-6 酸-碱对的强度与溶剂性质的关系	70
第三章 沉淀反应	77
§ 3-1 溶度积规则的实用意义	77
§ 3-2 影响沉淀溶解度的因素	85
§ 3-3 沉淀的形成	95
§ 3-4 胶体沉淀和胶体溶液	105
§ 3-5 共沉淀	108
§ 3-6 胶体、吸附及共沉淀在化学分析方面的作用	112
§ 3-7 沉淀的过滤	115
§ 3-8 沉淀和固体中的水	116

§ 3-9	进行沉淀的规则	118
§ 3-10	两种沉淀间的平衡	119
第四章	络合反应	127
§ 4-1	术语和一般考虑	127
§ 4-2	金属离子的络合能力及络合物的稳定性	129
§ 4-3	配位体的络合能力与络合物的稳定性	137
§ 4-4	劲(硬)酸和懦(软)酸概念简介	144
§ 4-5	络合反应的速率	146
§ 4-6	络合反应平衡常数与反应分组	151
§ 4-7	条件常数	157
§ 4-8	络合剂在化学分析中的作用	165
第五章	氧化-还原反应	169
§ 5-1	电池的电动势和半电池的电位	169
§ 5-2	氧化-还原反应的平衡常数	181
§ 5-3	影响氧化-还原反应平衡的重要实验条件	184
§ 5-4	与反应速度有特殊关系的几种反应	189
§ 5-5	非水溶剂中的氧化-还原反应	201
§ 5-6	两种特殊的氧化-还原反应	202
§ 5-7	氧化-还原反应在化学分析中的应用	203
第六章	化学分析法中的分离和方法	204
§ 6-1	一般考虑	204
§ 6-2	挥发分离法	210
§ 6-3	沉淀分离法	215
§ 6-4	溶剂萃取分离法	222
§ 6-5	离子交换分离法	231
§ 6-6	无机色层分离法简介	246
第七章	掩蔽和解蔽作用	254
§ 7-1	掩蔽作用	254
§ 7-2	解蔽作用	281
附表		287
表I	无机离子的金属络合物的稳定常数	287

表II _a	广用缓冲混合剂·····	293
表II _b	pH 1.81—11.93 范围的广用缓冲混合剂·····	294
表III	常用式量表·····	295
表IV	水的离子积常数·····	296
表V	一些常用试剂的浓度和密度·····	297
表VI	水-溶剂混合物的介电常数·····	297
表VII	国际原子量表·····	298
参考文献	·····	299

第一章 引 论

§1-1 分析化学的任务和方法

一、分析化学的任务

分析化学是研究测定物质化学组成的各种分析方法及其有关理论的一门学科。它的任务主要有二:

(一)确定物质的化学组分(元素、离子或最简单的化合物)和各组分的相对含量(通常以百分含量表示)。前者属于定性分析的任务,后者属于定量分析的任务。

(二)物质的测定不仅要确定物质的化学组分,而且还要确定这些组分各以什么化合物或何种结构形式存在。这些是属于相分析的任务。例如,碳酸盐的分析,定量分析只需要确定它的 CaO 、 MgO 和 CO_2 的百分含量就够了。相分析还需要区别这些组分是以石灰石的形式存在,还是以菱镁矿或白云石的形式存在。又如硅酸盐中的 SiO_2 ,相分析还要知道它是以石英或是其他硅酸盐的形式存在。

二、化学分析的方法

化学分析的任务可以用不同的方法来完成,其中包括基于物质的物理性质的物理分析法,基于物质的化学性质和反应的化学分析法和基于物质的物理化学性质的物理化学分析法。结合物质的不同具体性质,又可分为若干具体分析方法。因此,要把“化学分析”和“化学分析法”两个不同含义的术语加以区别。本书主要

讨论与化学分析法有关的问题。

顺便指出：“物理化学分析法”与“物理化学分析”也不是一回事，后者是关于多组分（由分子、原子、离子所构成的）原子-分子物系的组成-性质的几何图形的科学。

§1-2 化学分析法的基本根据和反应类型

一、化学分析法的基本根据

化学分析法的各种具体分析方法都是以化学反应的性质及其规律为基本根据建立起来的。例如：



难溶物
难离解物
带色物
挥发性物
有特臭物
发光物

观察到某种反应产物的出现，可以确知待分析组分 X 的存在（定性分析）。根据“定比定律”或“定组成定律”，由测量反应产物 P 的量，或测量主要试剂 R 的消耗量（测量其溶液的体积乘以浓度），就可计算出待测组分 X 的量（定量分析）。

根据反应性质的不同，可以建立各种具体分析方法。

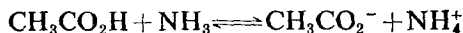
二、分析反应的类型

基于不同角度，分析反应可以分为以下几种类型：

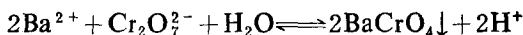
（一）基于反应实质分类

1. 离子与离子或极性分子之间的反应

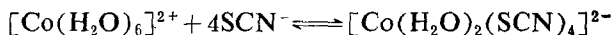
（1）酸-碱反应（质子传递反应）



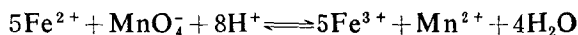
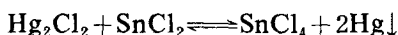
(2) 沉淀反应



(3) 络合反应(离子与极性分子的交换)例如:



B. 具有电子转移的反应——氧化-还原反应



(二) 基于反应的分析性能分类

1. 灵敏反应

在一定实验条件下, 凡能在一定体积的试液中用以鉴定或测定尽可能少量物质的反应叫做灵敏反应; 能鉴定或测定的物质的量越少, 以及试液的许可稀度越大, 反应的灵敏度越高。其中所用的主要试剂叫做灵敏试剂。

2. 选择性反应和专属反应

在一定实验条件下, 凡能用以鉴定或测定很少几种(例如一、二种或二、三种)离子而不受其他共存离子干扰的反应叫做选择性反应; 参与反应的离子越少就可以说选择性越好。所用的主要试剂叫做选择性试剂。如果只与一种离子反应而不受共存离子的干扰, 则叫做该实验条件下该离子的专属反应, 所用试剂叫专属试剂。

有机试剂在灵敏度与选择性方面起着极重要的作用。

3. 慢反应

根据化学分析法的要求, 当试剂溶液与试液混合后, 化学反应应当瞬即发生, 而且很快达到平衡。对于一般离子结合的反应来说, 除极少数反应速率较小外, 大多数是能满足这一要求的。氧化-还原反应和分子反应(包括许多有机化合物的反应)中时常会遇

到缓慢的反应。有不少氧化-还原反应是迅速的,但也有许多氧化-还原反应是缓慢的或是无限慢的(见第五章)。

化学计量反应缓慢,一方面可能成为在分析中应用的一个严重障碍(特别是在滴定分析中);另一方面,利用这种现象有时反而能达到某种分析目的。

§1-3 化学分析对反应的要求, 实验条件

一、对分析反应的要求

每种具体的分析方法,对化学反应都有其特定的要求,这在有关的章节再讨论。但是,它们也有共同的要求,这就是上面所说的与灵敏度和选择性有关的要求。另外还有一个反应速度方面的要求。这些当然首先决定于反应的本性,但是,实验条件也起着重要的作用,有时甚至起着关键性的作用。

二、进行分析反应的基本实验条件

(一)最常考虑的实验条件

最常考虑的基本实验条件有温度、溶液的 pH 值、分析液和试剂溶液的浓度和用量、加入试剂速度和顺序、进行反应的时间等等。它们对于反应速率、平衡方向、反应产物的性质以及试剂本身,都有不同程度上的影响。此外,如催化剂和掩蔽剂的使用以及观察或测量方法的差别等等的影响也需加以考虑。这些实验条件集中到一个具体反应上,有时是相辅相成的,有时也会发生不利的矛盾。

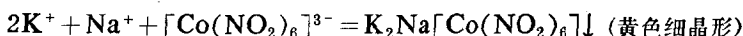
(二)选择实验条件的原则

安排实验条件,一方面要从反应本身考虑,例如吸热反应或放热反应等;再则要从反应物和反应产物的性质来考虑,如溶解度、

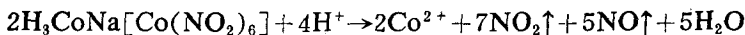
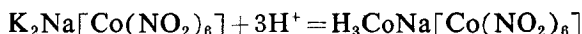
稳定性等等。要注意副反应的发生。有利的实验条件也要做到恰到好处,程度不够深固然达不到预期的效果,太过了有时反会将有利因素变为不利因素。例如,大过量沉淀剂的盐效应和络合物形成等,都会抵消降低沉淀溶解度的同离子效应而成为增大溶解度的不利因素。

(三)选择实验条件举例^[25上册]

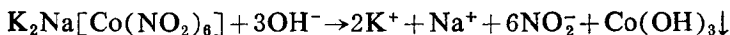
1. 用钴亚硝酸钠鉴定 K^+ 离子



反应应当在弱酸性溶液($HAc-Ac^-$ 缓冲体系)中进行。酸性太强时,沉淀被破坏,因为 NO_2^- 是碱(弱酸盐):

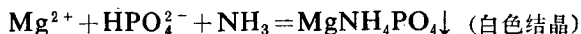


如果溶液 $pH > 7$, 则将生成 $Co(OH)_3$ 沉淀。强氧化剂能氧化 NO_2^- , 而强还原剂则将 Co^{3+} 和 NO_2^- 还原,因而需要加入过量的试剂以补偿损失。



在较稀溶液中易成亚稳定过饱和溶液而不能立即析出沉淀。用玻璃棒摩擦试管壁可以促进沉淀的析出。将溶液稍加热,有利于结晶形沉淀的形成。由于沉淀不能很快出现,应等一些时候才能做出 K^+ 离子是否存在的结论。

2. 在 NH_4Cl 和 NH_3 存在下用 Na_2HPO_4 鉴定 Mg^{2+}



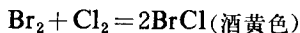
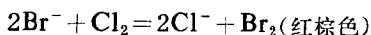
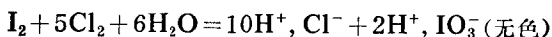
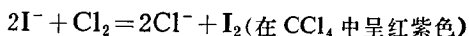
NH_4Cl 的加入是为了调整 NH_3 的碱性,防止 $Mg(OH)_2$ 的沉淀,同时提供 NH_4^+ 离子。但如 NH_4Cl 过量太多反会因形成络合物 $(NH_4)_2[MgCl_4]$ 而妨碍沉淀。

形成亚稳定过饱和溶液及其处理方法与例 1 相似。

3. 用分级氧化法检出混合溶液中的 Br^- 和 I^- 。

先加入少量不混溶的有机溶剂 CCl_4 或 C_6H_6 (沉于试管中溶液底部) 反应产物被萃取到有机层显特征颜色。氧化剂氯水必须在不断摇动试管的条件下慢慢滴入, 否则就会由于产生副反应而招致失败。

反应顺序如下:



强还原剂, 如 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等有干扰, 因为它们先与氯水作用, 增加氯的消耗。

总之, 实验条件的选择并不是很简单的, 因为一些实验条件往往相互关联而不是孤立地起作用。若想能够正确地选择实验条件, 必须熟悉有关物质的化学性质和重要物理性质, 以及主要反应和可能发生的副反应等。这里所列举的仅仅是几个示例, 通过以后各章节的学习才能深入地理解和熟练地掌握选择实验条件的知识。

三、干扰分析反应的常见因素及其排除

在化学分析中, 对于分析反应的干扰有两种主要情况:

(一) 妨碍反应的进行

这主要是由于实验条件不合适造成的, 使反应不能进行到预期的程度, 甚至不能进行, 其中氢离子的影响是最重要的, 络合剂以及缓冲剂的存在都有不同程度的影响。

(二) 对反应产物性质的影响

在反应进行过程中, 如存在干扰物质, 就可能对反应产物不便

于辨认,或者使反应产物不能进行化学计量测定等。例如,在定性鉴定中,干扰离子产生与待离子颜色相似的沉淀,以致鱼目混珠,不能做出正确结论。深色沉淀固然容易掩盖浅色沉淀,浅色沉淀也能冲淡深色沉淀,这主要都要看主要产物与干扰产物的比例如何而定。至于在定量测定中,任何能混入反应产物(例如重量测定法中的沉淀)中的杂质,以及消耗滴定剂的局外物质,都能使分析反应不能进行化学计量的测定。

排除干扰的办法通常不外乎两种:分离(把干扰物先分离出去或把待分析物从干扰物中分离出来,有单个组分的陆续分离,也有成组的分离)(见第六章)和掩蔽(使干扰物失去干扰反应的能力)(见第七章)。

§1-4 摩尔、原子量、分子量及浓度^[7]

一、摩 尔

摩尔定义为一个体系的物质的量。如果该体系所含物质的基本单元的数目与 0.012 千克碳-12(即 ^{12}C)的原子数目相等时,叫做 1 摩尔。根据确定的实验工作,已知 0.012 千克 ^{12}C 中含有 6.022×10^{23} 个 ^{12}C 原子,这个数目叫做亚佛加德罗数。因此,摩尔又可定义为专定单位的亚佛加德罗数。如果一个体系所含物质的基本单元的数目为 6.022×10^{23} 个时,叫做 1 摩尔。上面所指的基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

二、原 子 量

元素的原子是非常小的、用肉眼看不见的颗粒。根据实验测定,一个氢的原子的平均质量只有 1.68×10^{-24} 克,一个氧原子的

平均质量只有 2.67×10^{-23} 克。如果用克来做原子的质量单位,运算起来是很不方便的。为此,国际原子量委员会选定碳的一种同位素 ^{12}C 的原子质量作为标准,把元素的原子量定义为该元素1摩尔质量对 ^{12}C 1摩尔质量 $\frac{1}{12}$ 的比值。根据这个定义,原子量只是一个相对比值,是没有单位的数量。

根据上述摩尔和原子量的定义,我们可以知道,12克 ^{12}C (即1摩尔 ^{12}C 的质量)含有 6.022×10^{23} 个 ^{12}C 原子,那么,任何元素的原子量以克为单位时,一定也含有 6.022×10^{23} 个原子。因此,1摩尔任何元素的原子的质量应等于该元素的原子量以克为单位,这份质量叫做该原子的摩尔质量。例如,氢原子的摩尔质量为1.0079克,氧原子的摩尔质量为15.9994克。

三、分 子 量

分子不论是单质分子还是化合物分子,都是由相关元素的原子组成的。既然原子的质量是由原子量来衡量,那么分子的质量当然也应选用同样的标准,也就是说,分子量等于分子中所含各原子的原子量总和。

同样可以推理,既然1摩尔任何元素的原子的质量等于该元素原子量以克为单位,那么1摩尔任何分子的质量也应等于该物质的分子量以克为单位。这份质量叫做该分子的摩尔质量。例如, H_2 的摩尔质量为2.0158克, O_2 的摩尔质量为31.9988克。

四、式 量

当一种物质不以各别的分子存在时,或是当怀疑关系到它特有的聚合程度时,可以使用术语式量。例如离子型化合物 NaCl , NaOH , CuSO_4 等,无论是晶体状态或在溶液中都不含有独立的电