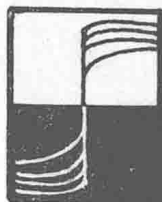


高师函授参考书

分析化学 提要与题解

岳阳湘潭益阳涟源
四教师进修学院编



分析化学提要与题解

苏工业学院图书馆
藏书章

岳阳 湘潭 益阳 涟源
地区教师进修学院编

前 言

为了配合使用湖南教育学院编写的《分析化学》高师函授试用教材（湖南人民出版社，1982年版），我们岳阳、湘潭、益阳、涟源四个地区教师进修学院联合编写了本书《分析化学提要与题解》，供函授学员学习与教师教学参考，也可供与分析化学专业有关的其他院校师生和自学者参考。

本书每章一般包括三部分内容：（1）内容提要；（2）问题和习题解答；（3）补充问题和习题解答。在编写时，内容提要旨在理清线索，突出重点，解析难疑；问题和习题解答着重于开拓思路，指明方法，提示要点；补充问题和习题解答力求紧扣教材，开阔视野，提供补益。

本书由岳阳地区教师进修学院潘藩（绪论、第一、七、八章）、湘潭地区教师进修学院朱志清（第二、三、四章）、王玉梅（第九、十章）、益阳地区教师进修学院卜干斌（第五、六章）等同志参加编写，涟源地区教师进修学院段成玮同志参加了审稿讨论。

本书在编写过程中，得到了湖南教育学院化学教研室罗学潭、喻忠达、刘为玮、刘特于等同志的热情支持和大力协助，喻忠达同志还为本书写了中和法补充资料，特此谨表谢忱。

由于我们水平有限，加之时间仓促，错误和不妥之处在所难免，敬希读者提出宝贵意见。

编 者

一九八二年三月

目 录

绪 论	(1)
第一章 定性分析	(8)
第二章 分析天平	(145)
第三章 定量分析概论	(151)
第四章 中和法	(173)
第五章 络合滴定法	(228)
第六章 氧化还原法	(253)
第七章 沉淀滴定法	(276)
第八章 重量分析	(301)
第九章 比色分析法	(356)
第十章 分析化学中应用的分离方法	(378)

绪 论

内 容 提 要

§ 1 分析化学的任务和作用

(一) 分析化学的任务

分析化学，是化学科学的一个重要分支，其任务是鉴定物质的化学组成以及测定各组分的相对含量。即定性分析物质的组分——元素、离子、官能团、化合物或某个单独的相（性质相似的混和物）；定量测定各组分的相对含量。

但是，近年来，随着分析化学研究内容的日新月异、突飞猛进的发展，其活动领域已扩展到物质结构、价态、状态等的测定，有从宏观向微观深化，总体向微区、表面或薄层延展，表观向内部深入，静态向动态发展的趋势。

(二) 分析化学的作用

分析化学，是一门工具科学，在科学研究中起着“眼睛”的作用。历史上一些化学基本定律（如质量守恒定律、定比定律、倍比定律）的发现，原子论、分子论的创立，原子量的测定以及元素周期律的建立等等，都与分析化学的卓越贡献分不开。在现代化学研究中，分析化学也是不可缺少的研究手段。在其他许多科学领域中，如矿物学、地质学、

海洋学、生物学、医药学、天文学、考古学、农业和技术科学等，也都需要应用分析化学。

分析化学，是一门实践性很强的科学，在国民经济各个部门有很大的实用意义。如工业上，资源的勘探、生产的控制、产品的检验、“三废”的处理和环境的监测；农业上，土壤的普查、作物的营养诊断、农产品的质量检验等都广泛应用分析化学。其他如原子能材料、半导体材料、超纯物质中的微量杂质分析等也需应用分析化学。

分析化学，是一门化学基础科学。通过分析化学的学习，学生不仅可以掌握一些基本的分析原理与方法，而且可以培养分析问题和解决问题的能力，养成理论联系实际、实事求是、严谨精细的科学态度和良好的工作习惯。

总之，分析化学在为我国实现“四个现代化”的伟大斗争中及其人才的建树方面，都起着极其重要的作用。

§2 分析化学的基本内容

分析化学按其研究手段和方法的差异，主要包括下列内容：

（一）化学分析（又名经典化学分析）：

以物质的化学反应为基础的分析方法。该法沿用历史悠久，是分析化学的基础，具有仪器简单、结果准确、应用广泛的特点，其内容主要包括：

化学分析

定性分析

分别分析：在其他离子共存时，不需分离，利用特效反应直接检出某种离子的方法。

系统分析：在其他离子共存时，需按一定次序将离子完全分离后，再检出某种离子的方法。

重量分析

沉淀法：利用沉淀反应来测定物质的含量。

气化法：利用气体逸出前后的重量差来测定物质的含量。

定量分析

滴定分析
(容量分析)

酸碱滴定法：以质子传递反应为基础滴定。

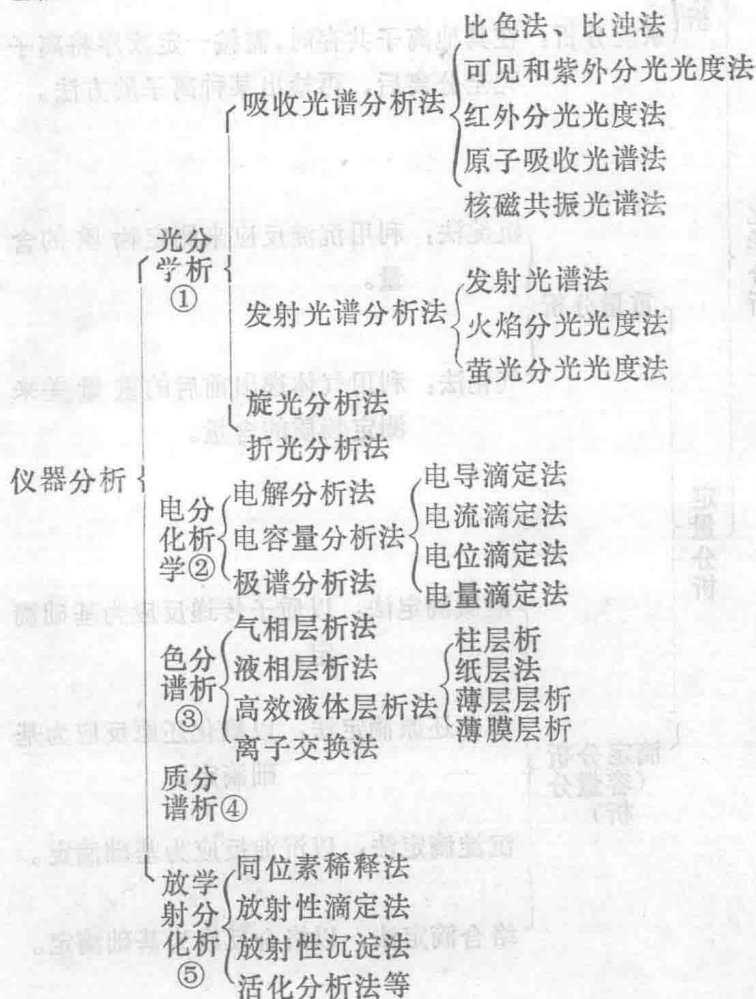
氧化还原滴定法：以氧化还原反应为基础滴定。

沉淀滴定法：以沉淀反应为基础滴定。

络合滴定法：以络合反应为基础滴定。

(二) 仪器分析 (又名物理化学分析) :

以物质的物理、物理化学性质为基础的分析方法。该法现代发展很快, 具有灵敏、快速、准确的特点, 其内容主要包括:



注：①光学分析：利用被测物质的光学性质为基础的分析。

例如光谱分析、萤光分析、分光光度分析、火焰光度分析、比浊分析、比色分析等。

光谱分析：又称光谱化学分析。它是根据物质所发生的光谱来测定物质组成的分析方法。光谱分析依光谱不同又分为发射光谱分析和吸收光谱分析。发射光谱是由火焰、电弧或电火花直接激发试样所产生。根据特征谱线的波长与强度可以测定被测物质所含元素的种类与含量。吸收光谱是由光源通过含有被测物质的介质被吸收以后所产生。根据光源波长的不同，可分为可见光吸收光谱、紫外光吸收光谱和红外线吸收光谱。

萤光分析：根据某种物质被紫外光照射时，所发射萤光的强度测定被测物质含量的方法。

分光光度法：用单色光测量光线通过溶液后的光度（消光度或吸光度）的分析方法。

火焰分光光度法：由元素被火焰激发后发射一定波长的光线而测定含量的方法。

比浊分析：根据悬浮体的透射光线或散射光的强度以测定物质组分含量的分析方法。

比色分析：利用光线分别透过有色的标准溶液（或玻璃片）和被测物质的溶液而比较透过光线的强度以测定被测物质含量的方法。

②电化学分析：利用被测物质的电化学性质为基础的分析方法。有电解分析、电量分析、电导滴定法、电位滴定法、电流滴定法和极谱分析等。

电解分析：在一定条件下，用直流电通过溶液，使被测物质析出于已知重量的电极上的方法。

电量分析：根据电解过程中的电流和时间求得电量（ $\text{库仑} = \text{安培} \cdot \text{秒}$ ）后，间接计算被测物质含量的方法。

电导滴定法：将标准溶液滴入被测物质的溶液，从电导度的改变而决定终点的方法，从而测出被测物质的含量。

电位滴定法：将标准溶液滴入被测物质的溶液，从电极电位的突变而决定滴定终点的方法，从而测出被测物质的含量。

电流滴定法：又称安培滴定法和极谱滴定法。根据极谱分析的原理，在一定的外加电压（电位差）下，滴加标准溶液，在滴定过程中扩散电流的突变即为滴定终点。常用电流（安培）和滴加标准溶液的体积（毫升）画成滴定曲线，从而求得被测物质的含量。

极谱分析：根据因电压增加而通过溶液的电流发生变化的曲线以同时进行定性和定量分析。

③色谱分析：又称色层分析，简称层析。根据吸附剂等对各种被测组分具有不同的吸附能力等来进行鉴定和分离的分析方法。因分析过程中能直接显出或通过适当显色剂显出不同的颜色而得名。有吸附层析、分配层析、纸上层析、离子交换层析、沉淀层析等。例如吸附层析的气体色层分析：被测物质是流动的气体同填充在分离柱内的固定相之间重复地

起分配吸附作用，从而达到分析的目的。固定相为固体吸附剂时，称做气—固分溶层析法或气体吸附层析法。固定相为液体时，称做气—液分溶层析法。

④质谱分析：试样经离子化合形成质谱的分析方法。

气体或液体和固体的蒸气，在低压下经电子冲击而产生离子，穿过电场和磁场后，按质量与电荷的比例分为若干离子柱而形成质谱。能使离子柱在感光片上留下条痕的仪器称为质谱仪。

⑤放射化学分析：利用放射性同位素进行分析的方法。有放射化分析、放射性滴定法、放射性沉淀法和同位素稀释法等。

放射化分析：又称活化分析。用中子或其他荷电粒子（质子等）照射试样，使被测元素转变成放射性同位素而进行分析的方法。

放射性滴定法：利用放射性同位素作指示剂，根据在滴定过程中溶液的放射性强度的改变而决定滴定终点的方法。一般借沉淀法和萃取法进行滴定。

放射性沉淀法：使待测物质的沉淀和溶液分离后，测定沉淀或溶液的放射性而计算被测物质含量的方法。

同位素稀释法：可利用放射性同位素作指示剂，根据其比放射强度（或比丰度）在分析过程中的改变而进行计算的方法。将一定量已知比放射强度的同位素加入试样溶液中，由于受到试样中的同位素的稀释而比放射强度变小，用沉淀法等分离出后，重新测定比放射强度，从而算出待测元素在试样中的含量。

第一章 定性分析

本章应重点掌握无机定性化学分析的特点、阳离子的硫化氢系统分组方案、常见阳离子的鉴定反应及阴离子分析的特点等。

(一) 内 容 提 要

§ 1.1 定性分析方法

定性分析的任务是鉴定试料中所含的元素、离子、官能团、化合物或某个单独的相，其依据是物质所含原子、离子或分子的特殊性质。定性分析按照操作方法和要求标准的不同，有下列方法、类别。

一、干法分析和湿法分析

(1) 干法分析

是将固体试样与适当的固体试剂，在高温或研磨的条件下发生化学反应进行定性鉴定的方法。该法用于检查矿物和试料的初步试验，是定性分析的辅助试验，它主要包括下列方法：

焰色反应：用洁净的铂金丝（先浸入盐酸反复在无色火焰中烧至无色）蘸取物质（最好用易挥发的氯化物或氟化物的试液或粉末）在无色火焰中受热，蒸发为分子，再分解为原子使火焰呈现特有颜色⑥。

干法分析

熔珠试验：用硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 或磷酸氢铵钠 ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 等熔剂与试料（盐或氧化物）共同加热熔融，形成特殊颜色的玻璃状、熔珠⑦。

粉末研磨分析：将固体试料与固体试剂在瓷皿中研磨，生成特殊颜色的化合物。

注：⑥ 表1—1 某些元素使火焰呈现的颜色

元 素	火焰颜色	元 素	火焰颜色
钠	黄 色	钡	黄绿色
钾、铷、铯	紫 色	铜、硼	亮绿色
锶	深 红 色	铅、锑、砷、硫华	淡蓝色
钙	砖 红 色		

如系难挥发的化合物(BaSO_4)等，进行焰色反应时，可先用浓盐酸浸润试样。

注⑦如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CoO} \xrightarrow{\text{熔融}} 2\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$

硼砂珠为蓝宝石色（含钴）

微量(2) 湿法分析

是将试料和试剂在溶液中进行化学反应,依溶液的变化、沉淀的生成或溶解和气体的放出或取收等现象来鉴别离子的方法:

二、常量、微量、半微量和超微量分析

化学定性分析方法,按试样量及被测组分量的多少,有下表1—2中所示的类别。

表1—2 由试样量和被测组分划分分析方法

痕量分析 被测成分含量(%)	10^{-4}	痕量/常量	痕量/半微量	痕量/微量	痕量/超微量	
	10^{-3}					
	10^{-2}					
	10^{-1}	微量/常量	微量/半微量	微量/微量	微量/超微量	
主成分分析	1					
	10	主/常量	主/半微量	主/微量	主/超微量	
	100					
		1	0.1	0.01	0.001	0.0001
		常量分析		半微量分析	微量分析	超微量分析
		(常用固体0.5g) (液体20~30ml)		(常用常量分) 析的 $\frac{1}{20} \sim \frac{1}{25}$		(常用常量) 分析 的 $\frac{1}{100}$
		(常用0.1mg)				
		试 样 量 (g)				

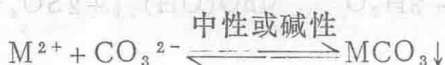
表中不同区域表示由两种方法结合而形成的方法，如主/半微表示用半微量样品分析主成分等。无机定性分析化学，一般采用半微量操作。

§ 1.2 定性分析反应进行的条件

定性分析最主要的条件有下列几点：

1. 溶液的酸度 ($[H^+]$)

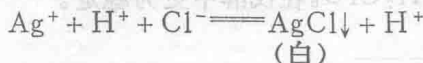
许多反应都要求在一定的酸度下进行。例如：



($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ，酸度大，则可能转变成酸式盐而溶解)

2. 反应离子的浓度

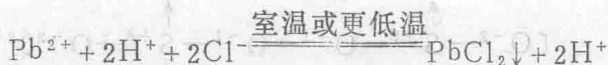
在溶液中相互反应的离子，只有当其浓度足够大时，反应才能显著进行和完全。例如：



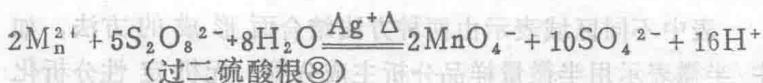
(当 Ag^+ 浓度 $> 10\text{ppm}$ ， HCl 浓度足够大时，白色沉淀才可感知)

3. 溶液的温度

许多反应都要在一定温度下才能进行。例如：



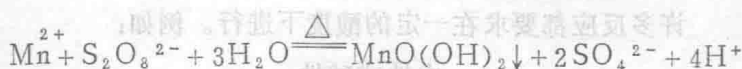
(因 100°C 时 $PbCl_2$ 溶解度比室温时大 2 倍多)



(不加热反应速度慢)

4. 催化剂

有些反应活化能较高，需在催化剂存在下才能进行。例如上例中的反应，无 Ag^+ 离子存在时， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 只能把 Mn^{2+} 氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。



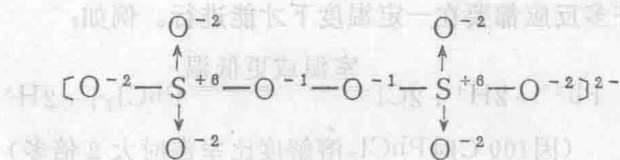
5. 溶剂

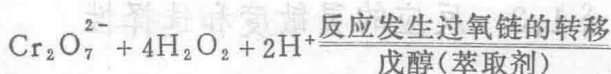
一般分析反应都是在水溶液中进行的。但有时加入适当的有机溶剂，可以减小某些物质的溶解度或增加其稳定性。

例如：

向 CaSO_4 (微溶于水) 水溶液中加入适量乙醇，其溶解度大大降低；兰色的 H_2CrO_6 在戊醇中更为稳定。

注：⑧ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中硫的氧化数不是 +7，氧的氧化数也不完全为 -2，它们的氧化数应按下列结构式来确定：



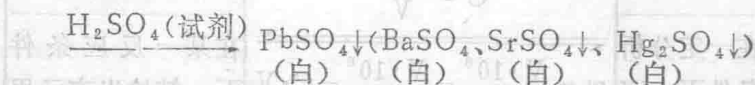


(过铬酸⑨, 兰色)

6. 干扰物质的影响

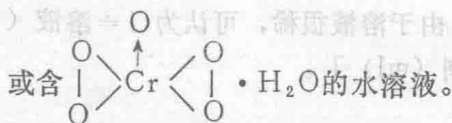
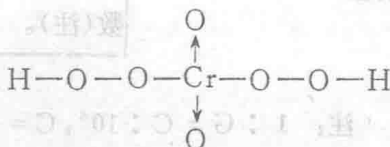
某一鉴定反应能否成功地检出某种离子, 还应考虑干扰物质的影响。例如:

Pb^{2+} (杂有 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Hg_2^{2+} 干扰反应)



此外, 定性分析反应进行的条件还应考虑试剂的纯度和反应器皿的选择等等。

注: ⑨ 过铬酸 (H_2CrO_6) 中的铬并非氧化数为 +10, 而仍为 +6, 对其结构有下列说法:



但两种结构中均肯定了存在着过氧链(基): “—O—O—”。