

中等专业学校教材

分析化学

下册

天津化工学校 編

化学工业出版社

中等专业学校教材

分 析 化 学

下 册

天津化工学校 編

化学工业出版社

本书系根据化学工业部教育司1964年制订的中等专业学校化学工艺类专业“分析化学教学大纲(草案)”编写而成,可作为中等专业学校化学工艺类专业的试用教科书。

本书分上、下两册出版:上册为定性部分;下册为定量部分。

本书由天津化工学校耿继周、任秉光、杨希圣、刘德才、李俊杰、樊文涛等同志集体编写,樊文涛同志主编。书稿曾经化工部中专分析化学教材编审小组讨论修订,最后由大连化工学校王士天同志审阅。

中等专业学校教材

分 析 化 学

下 册

天津化工学校 编

* * *

化学工业出版社出版 (北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可出字第120号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 850×1168毫米^{1/32} 1965年12月北京第1版

印张: 3^{3/4}

1965年12月北京第1版第1次印刷

字数: 89,000

印数: 1—7,042

定价: (科四)0.50元

书号: K15063·1027

目 录

第二篇 定量分析

第一章 定量分析概述	1
第一节 定量分析的任务及其方法的分类	1
第二节 定量分析的误差及计算法则	1
复习思考题及作业题	3
第二章 重量分析	4
第一节 重量分析概述	4
第二节 重量分析对沉淀的要求	5
第三节 沉淀剂的选择及用量	6
第四节 影响沉淀纯净的因素和进行沉淀的条件	8
第五节 可溶性银盐中银含量的测定	10
第六节 重量分析结果的计算	10
复习思考题及作业题	11
第三章 容量分析概述	12
第一节 容量分析的实质	12
第二节 容量分析对化学反应的要求和分析方法的分类	13
第三节 标准溶液的浓度	14
第四节 标准溶液的配制及标定	15
第五节 容量分析的计算基础	17
复习思考题及作业题	19
第四章 中和法	19
第一节 中和法指示剂的变色理论与变色范围	20
第二节 滴定曲线及指示剂的选择	22
第三节 酸碱标准溶液的配制和标定	28
第四节 测定实例	31
复习思考题及作业题	34
第五章 容量沉淀法	36

IV

第一节 概述	36
第二节 摩尔法	37
第三节 佛尔哈德法	39
第四节 标准溶液的配制及标定	40
第五节 测定实例——烧碱中氯含量的测定	41
复习思考题及作业题	42
第六章 络合滴定法	43
第一节 EDTA 络合滴定法的实质及指示剂的作用	43
第二节 酸度对络合滴定的影响	45
第三节 标准溶液的配制及标定	46
第四节 测定实例——水的总硬度的测定	47
复习思考题及作业题	48
第七章 氧化还原法	49
第一节 概述	49
第二节 高锰酸钾法	50
第三节 碘量法	53
复习思考题及作业题	57

定量分析实验

I、实验记录本	58
一、记录内容	58
二、记录时应注意的事项	58
II、实验报告格式	59
实验一、分析天平及称量练习	62
I、分析天平与称量	62
II、分析天平的称量练习	72
实验二、重量分析实验	74
I、重量分析基本操作	74
II、氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中钡含量的测定	81
实验三、容量分析基本操作	83
I、测量液体体积的器皿及其洗涤	83
II、容量分析基本操作练习	90

实验四、中和法标准溶液的配制和标定	92
实验五、工业硫酸纯度的测定	94
实验六、混合碱的测定	95
实验七、容量沉淀法标准溶液的标定	96
实验八、烧碱中氯含量的测定	97
实验九、EDTA标准溶液的配制及标定	97
实验十、水的硬度的测定	99
实验十一、 KMnO_4 标准溶液的配制及标定	99
实验十二、 CaCO_3 中钙含量的测定	100
实验十三、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 标准溶液的配制及标定	101
实验十四、铜盐中铜含量的测定	103

附 录

一、半自动双盘电天平	104
二、某些元素的原子量表	105
三、换算因数表	106
四、当量	106
五、强酸、强碱及氨溶液在 15°C 时的比重和百分含量	108
六、对数表	110

第二篇 定量分析

第一章 定量分析概述

第一节 定量分析的任务及其方法的分类

一、定量分析的任务

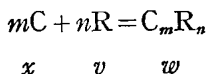
定量分析的任务是在定性分析的基础上，进一步确定試样中各組份的含量。这在生产和科学研究上都是不可缺少的工作。

实际工作要求分析檢驗任务完成得既精确又快速。在我們这門分析化学課程的学习里，要进行分析操作的基本訓練，所以应以精确为主，在正确操作的基础上求快速。

二、定量分析方法的分类

定量化学分析的两个基本方法是：重量分析和容量分析。

顧名思义，化学分析法要应用到化学反应，例如：



式中 C 是試样中的被測定的某組份，R 是試剂。如果反应进行得完全，則根据反应式显然可由生成物 C_mR_n 的量来計算該組份的量 x 。如果生成物的量是由称量得到的，这就是重量分析；如果 x 是根据反应所需要的試剂溶液的体积 v 求得的，这就是容量分析。

第二节 定量分析的誤差及計算法則

一、化学分析中誤差的类型及来源

定量測定中的誤差有“系統誤差”和“偶然誤差”两大类。
系統誤差来源于仪器、試剂、方法本身等客觀因素以及分析操作

人的一些主观因素。这种误差的大小是可以约略估计，而且可以补正的（如仪器不准，可以校准；试剂不纯，可做空白试验等等）。偶然误差来源于分析操作者的一些疏忽和操作上的不正确以及某些难以估计的原因，它们的大小、符号不一定，是偶然的。但在相当多次的重复测量中，符号相反的同样大小误差有同等出现的机会。因此，采用多次测量的算术平均值，是减少偶然误差的最好办法。

二、误差的表示方法

分析结果的“精密度”代表两次或几次重复测定结果的互相吻合程度，也就是一个结果的“再现性”。最简单的表示法是两次重复测定的“相对偏差”。

个别测得值—两次（几次）重复测定的平均值 = 偏差

$$\text{精密度} = \frac{\text{两次重复测定的差}}{\text{平均值}} \times 100\% = \text{相对偏差}$$

例如，测定某种试样中某组份的含量时，获得了两个结果：61.86%和61.78%，求此结果之精密度。

则

$$\text{相对偏差} = \frac{61.86 - 61.78}{\frac{61.86 + 61.78}{2}} \times 100\% = 0.13\%$$

必须指出：在一般情况下精密度好，准确度也高。有时由于操作者犯有同样的错误，虽然精密度好，但准确度并不一定高。

三 计算法则

在分析工作的计算中，为使最后分析结果能反映分析工作的准确度和精密度，必须遵守下列计算法则：

(1) 一切直接测量或计算所得的数值中，应当都是有效数字。

(2) 弃去多余或不可靠数字时，采用四舍五入法。

(3) 加减结果的小数点后面所保留的数字位数，应与小数

位数最少的一致。

(4) 乘除结果的数字位数应与含有效数字最少的位数一致。

为了简化计算，可事先以小数位数（在加法和减法时）或有效数字（在乘法和除法时）最少的为标准，将其数值进行整化，整化时保留一位“后备”数字，即比最不准确的数值多含一位小数或多含一个有效数字。但须注意，计算中的准确数值不参加整化。

例 1：求 0.0121、25.64 及 1.05782 三数之和。

解：根据计算法则，进行整化并保留一位“后备”数字，其结果为：

$$\begin{array}{r} 25.64 \\ 0.012 \\ +) 1.058 \\ \hline 26.710 \end{array}$$

即 26.71。

例 2：由称取的约 0.3000 克试样，经过一系列处理，最后获得 0.2274 克 BaSO_4 ，求试样含硫的百分率。

解：

$$S\% = \frac{0.2274 \times 32.07}{0.3000 \times 233.43} \times 100\% = 10.41\%$$

在定量分析中一般要求准确到四位有效数字，因此分析结果的计算可应用四位对数表。如用笔算乘除，则太费时间，具体在每步计算后仍需弃去超过四位的多位数。如用计算尺，仅得三位，不够准确。

复习思考题及作业题

1. 定量分析的任务是什么？重量分析与容量分析有何不同？
2. 有一铜矿试样，经过两次分析后得铜含量为 24.87%，24.93%；求分析结果的绝对偏差和相对偏差（精密度）。

3. 下列数据各包含几位有效数字?

(1) 0.00058; (2) 3.5089; (3) 3.5000; (4) 3.6×10^{-5}

4. 根据有效数字的保留原则, 计算下列算式:

$(1.276 \times 4.17) + (1.7 \times 10^{-4}) - (0.0021764 \times 0.0121) = ?$

5. 有甲乙两人同时分析一矿物试样中的含硫量, 每次采用试样 3.5 克, 分析结果分别为:

甲、0.042% 0.041%

乙、0.04199% 0.04201%

问那一份报告是合理的? 为什么?

6. 用对数计算下列算式:

$$(1) \frac{51.38}{8.709 \times 0.09460} = ? \quad (2) \frac{9.827 \times 50.62}{0.005164 \times 136.6} = ?$$

第二章 重量分析

第一节 重量分析概述

重量分析是借称量反应生成物的重量来确定欲测组份含量的方法, 通常用百分含量表示。

在重量分析中, 根据称量反应生成物的不同情况可分为沉淀法和挥发法。

1. 沉淀法 是首先称取一定量的试样, 将其溶解, 然后使被测定的组份成难溶化合物沉淀下来, 经过处理后称得沉淀的重量, 根据沉淀的重量计算试样中该组份的含量。

例如测定不纯的氯化钡中钡的含量时, 常常是在氯化钡的溶液中加入过量的 H_2SO_4 溶液, 使 Ba^{++} 成难溶的 BaSO_4 沉淀下来,

然后经过过滤、洗涤、干燥、灼烧等操作，再称 BaSO_4 的重量，即可计算出氯化钡中钡的含量。

2. 挥发法 一般是借加热或用其他方法使试样中某种挥发性组份（如 H_2O ， CO_2 等）逸出，然后根据试样减轻的重量，计算试样中该组份的含量。也可以采用该组份逸出后，用某种吸收剂吸收它，然后根据吸收剂增加的重量来计算欲测组份的含量。

在以上两种方法中，因为沉淀法应用范围较广，又较重要，所以我们将重点讨论沉淀法。

因为在沉淀法中影响准确度高低的關鍵是沉淀作用，所以对于沉淀就要提出一些具体要求，而且还要解决满足这些要求所需的具体条件，下面分别地进行讨论。

第二节 重量分析对沉淀的要求

在定性分析中，我们常常利用沉淀作用来分离和鉴定各种离子，但是在定性分析中所用到的沉淀反应在重量分析中却不一定都适用。在重量分析中是根据沉淀的重量来计算试样中某种组份的含量，因此在重量分析中所得到的沉淀必须符合以下要求。

(1) 沉淀的溶解度必须很小，只有这样才能使欲测组份沉淀完全。

也只有当沉淀的溶解度很小时，才能减少因沉淀洗涤而引起的误差。

(2) 沉淀的结构应该是容易过滤和洗净的大颗粒结晶。因为只有大颗粒结晶才不致堵塞滤纸空隙，便于过滤；又由于大颗粒结晶比相同重量的小颗粒结晶具有较小的总表面积，吸附杂质的机会少，而且易洗去，所以极细小的结晶沉淀如 BaSO_4 或 CaC_2O_4 就不如大晶形沉淀 MgNH_4PO_4 好操作。

对于非晶形沉淀，特别是胶体沉淀，例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，等，由于体积庞大疏松，表面积比较大，所以吸附杂质较多难以洗净，过滤也比较困难。因此对这类沉淀，就要选择适当的沉淀

条件，使其结构紧密，便于过滤和洗涤。

(3) 沉淀应该有较大的分子量，并且最好是欲测元素在沉淀的分子里占有较小的比重。这样就使分析操作上的误差对分析的最后结果影响较小。

例如用 NH_4OH 和8-羟基喹啉($\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$)分别测定铝时，假设两种沉淀剂沉淀的铝重都为0.1000克，这时得 Al_2O_3 0.1888克，而8-羟基喹啉铝得1.704克，当沉淀各损失0.0002克时，这时对于前者所产生的误差为0.1%；而对于后者仅为0.01%。

(4) 沉淀应该是纯净的，而且在洗涤、干燥或灼烧后，应该具有固定的而且稳定的组成（不受空气中 CO_2 ， H_2O 或其它因素的影响），这样才便于应用化学式进行分析结果的计算。

从重量分析对沉淀的要求来看，为了得到符合要求的沉淀，就必须在沉淀过程中解决以下几个问题：

(1) 为了满足生成沉淀的溶解度小，又具有大分子量的要求，沉淀剂的选择是很重要的。

(2) 为了使沉淀纯净，就要解决减少吸附和沉淀生成后的洗净问题。

(3) 制备符合重量分析要求的“理想沉淀”的适宜条件是什么。

下面将分别讨论这些问题。

第三节 沉淀剂的选择及用量

沉淀剂的选择，首先是由上述对沉淀的要求来决定的；同时还应考虑以下几点：

1. 沉淀剂的选择，应使欲测组份形成溶解度最小的沉淀。

例如， Ba^{++} 可形成碳酸盐、铬酸盐、草酸盐和硫酸盐的沉淀，但它们的溶解度有很大不同

	溶度积 L	溶解度(克分子/升)
BaCO_3	8.0×10^{-9}	8.9×10^{-5}

$$\text{BaCrO}_4 \quad 2.3 \times 10^{-10} \qquad 1.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{BaC}_2\text{O}_4 \quad 1.6 \times 10^{-7} \qquad 4.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{BaSO}_4 \quad 1.1 \times 10^{-10} \qquad 1.1 \times 10^{-5}$$

比較它們的溶解度可以看出，以 BaSO_4 形式沉淀 Ba^{++} 是最容易完全的。

2. 沉淀剂最好是揮发性的物质，这样在灼烧沉淀时可以使过量的沉淀剂除去。例如使 Ba^{++} 生成 BaSO_4 形式沉淀时，用 H_2SO_4 作沉淀剂而不用 Na_2SO_4 。

3. 沉淀剂應該具有特效性，这就是說沉淀剂最好只能和被測离子生成沉淀，而与溶液中的其它离子不起作用；否則在进行分析时，必須預先从溶液中分离除去某些其它离子，但这样将使分析步驟复杂化。

这里應該特別指出，有机沉淀剂有着重要的作用。因为有机沉淀剂与离子形成的沉淀具有特效性好、又有易于过滤和洗滌的结构和分子量大的特点，所以目前有机沉淀剂（如二乙酰二肟，8-羟基喹啉等），得到了广泛的应用。

在定性分析中，我們曾經指出过，影响沉淀完全程度的主要因素是沉淀的溶解度，很显然沉淀剂的用量也会影响沉淀的溶解度。

沉淀剂的用量是由試样中被測組份的含量来决定的。当試样量已决定后，就可以由反应式来計算沉淀剂的理論用量。但是为了减小沉淀的溶解度，根据共同离子效应，还应加入过量的沉淀剂。

一般易揮发的沉淀剂考虑过量50%；但是当沉淀剂不是揮发性物质时，而混杂于沉淀中的过量沉淀剂只能借洗滌除去时，沉淀剂的过量应少一些，通常以过量20~30%較為合适。

但是必須指出，沉淀剂过量太多是不允許的，由于盐效应、絡合物的生成或两性等原因，不仅不能降低沉淀的溶解度，有时还会使溶解度增大。

第四节 影响沉淀純淨的因素和进行沉淀的条件

一、影响沉淀純淨的因素

沉淀是否純淨是决定重量分析准确度的一个重要因素。沉淀被沾污，除由于被沉淀剂直接沉淀的杂质(需要預先进行分离的)的影响外，主要是由于“共沉淀——沉淀过程中在沉淀条件下不应被沉淀剂沉淀的物质也产生了沉淀的現象”，共沉淀現象主要是由于表面吸附而产生的。

沉淀的表面吸附是指杂质被吸附在沉淀的表面上，这种作用是沉淀被沾污的主要原因。应当指出，吸附作用并不是一成不变的，而是存在着吸附与解吸的可变的动态平衡。影响吸附量的因素如下：

(1) 沉淀的总表面积愈大，吸附杂质质量愈多。因此在分析的实际操作中，总是要减小沉淀的总表面积，为此在沉淀过程中，应使晶形沉淀具有較大的顆粒；而对于无定形沉淀則应使其结构紧密，以减小表面积。

(2) 溶液中杂质浓度愈大，沉淀吸附杂质质量也愈多。

(3) 因为吸附是放热过程，所以温度高时吸附杂质少。这也是在沉淀过程中一般要进行加热的一个原因。

此外还必须考虑所謂后沉淀，这是在沉淀析出后逐渐地从溶液中沉淀出某些可溶性杂质的現象。

在实际操作过程中，如果能发生后沉淀作用，則沉淀不能长时间放置。

二、制备“理想沉淀”的适宜条件

根据重量分析对沉淀的要求以及通过对影响沉淀完全和沉淀純淨的各种因素的討論，可以知道，欲得到合乎要求的“理想沉淀”必須創造最适宜的条件。由于晶形沉淀和无定形沉淀在性质上有些不同，因此所需的沉淀条件也不同，下面分別进行討論。

1. 制备晶形沉淀的适宜条件

(1) 沉淀要在稀溶液中进行,并且要慢慢地加入稀的沉淀剂溶液,同时还要充分搅拌,使相互作用着的离子的浓度不致过高,不致产生过多的晶核,这样就能使离子定向地排列到晶格上去,从而得到較大的晶粒。

(2) 沉淀应该在热溶液中进行。因为温度升高,生成的晶核减少,离子在晶格上的排列加速。

(3) 沉淀的溶解度越大(但不能超过重量分析对沉淀的要求),生成的结晶颗粒也就越大,因此常常故意加入能够提高沉淀溶解度的物质。

例如,在沉淀 BaSO_4 时,为了提高 BaSO_4 沉淀的溶解度,常常加入少量的 HCl ,因为加入的 HCl 能与 SO_4^{2-} 生成 HSO_4^- ,这样 SO_4^{2-} 浓度略为降低,就能稍微增加沉淀的溶解度。

(4) 沉淀应该进行熟化(老化),这就是說在沉淀析出后,应该将沉淀和溶液在一起放置一段时间。因为在生成粗粒晶形沉淀的同时,常常有许多微小结晶生成,经过熟化可以使这些微小的晶体溶解,而粗大的结晶得到长大。其原因是小结晶比大结晶具有較大的溶解度,因此当微小结晶同存于溶液中时,如果溶液对大结晶饱和,则对小结晶未饱和,于是小结晶溶解。由于小结晶的溶解,溶液变得对于大结晶为过饱和,溶解物将析出在大结晶的表面上。这样使溶液对小结晶又变为不饱和,微小结晶又溶解,如此继续进行,结果是微小晶体溶解,粗大晶体长大,从而得到大颗粒的结晶。这一过程可以图2-1表示之。

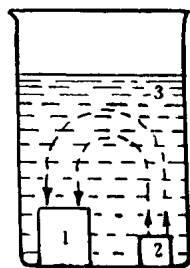


图 2-1 熟化过程图解

1—粗大结晶; 2—微小结晶; 3—溶液

熟化时间一般是从数小时到数十小时,但若进行加热搅拌,则熟化时间可缩短至30分钟或1~2小时。

2. 制备无定形沉淀的适宜条件 由于无定形沉淀有生成胶

体的倾向,会造成沉淀的损失,而且还具有较大的总表面积,吸附更多的杂质使沉淀不纯净,所以对于无定形沉淀较为理想的是得到结构紧密的沉淀。进行无定形沉淀的沉淀的适宜条件是:

(1) 沉淀在热溶液中进行,减少杂质吸附。

(2) 加入挥发性的电解质作凝集剂,防止生成胶体。

(3) 在浓溶液(包括被测液和沉淀剂)中进行沉淀,而且还要快速加入沉淀剂,这样可得到紧密的沉淀,便于过滤和洗涤。为了减少由于浓度大而增加的杂质吸附,沉淀后可用热水(100毫升左右)冲稀。

(4) 无定形沉淀不能进行熟化。

第五节 可溶性钡盐中钡含量的测定

用重量法在可溶性钡盐中进行钡含量的测定,通常是用稀 H_2SO_4 作沉淀剂,与 Ba^{++} 作用生成 BaSO_4 沉淀,然后经过对沉淀的一系列操作,再通过 BaSO_4 的重量来计算钡的含量。测定步骤可概括如下:

试样(可为 BaCl_2) $\xrightarrow{\text{称量}}$ $\xrightarrow[\text{稀释}]{\text{加水溶解}}$ $\xrightarrow{\text{加稀HCl}}$ $\xrightarrow{\text{加热近沸}}$
 $\xrightarrow[\text{不断搅拌}]{\text{加入稀H}_2\text{SO}_4}$ $\xrightarrow{\text{熟化}}$ $\xrightarrow{\text{过滤}}$ $\xrightarrow{\text{洗涤}}$ $\xrightarrow{\text{将沉淀移至坩埚中}}$ $\xrightarrow{\text{干燥}}$
 $\xrightarrow{\text{灼烧}}$ $\xrightarrow{\text{冷却}}$ $\xrightarrow{\text{称量}}$ $\rightarrow$ 直至恒重

最后按下节所讲的方法进行计算。

第六节 重量分析结果的计算

重量分析结果的计算,首先是由沉淀的重量求出被测组份的重量,然后再求得被测组份在试样中所占的百分数。

例:由0.3440克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的试样获得0.3278克灼烧过的 BaSO_4 沉淀,计算试样中钡的百分数。

解:首先求出在 BaSO_4 沉淀中所含钡的重量。233.4 克的 BaSO_4 中含有 137.4 克的钡,0.3278 克的 BaSO_4 中含有的钡量为

$$x = \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \times 0.3278 = \frac{137.4}{233.4} \times 0.3278$$

$$= 0.5885 \times 0.3278 \text{ (克)}$$

再由钡的重量占试样的百分数，求出钡的相对含量

$$\text{Ba}\% = \frac{x}{\text{试样重}} \times 100\% = \frac{0.5885 \times 0.3278}{0.3440} \times 100\%$$

$$= 56.08\%$$

从上例的计算可以看出，欲测组份（钡）的重量是由沉淀的重量乘以一定的比值 $\left(\frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} = 0.5885\right)$ 而得的，这个一定的比值称之为换算因数，用 F 表示。因此计算欲测组份的百分含量的通式为

$$\text{组份}\% = \frac{\text{沉淀的重量} \times \text{换算因数}(F)}{\text{试样重}} \times 100\%$$

计算换算因数时应当是：

(1) 用欲测组份的原子量或分子量（或其简单倍数）作分子，用沉淀的分子量（或其简单倍数）作分母。

(2) 分式中分子与分母所含被测元素的原子数目应相等。

例如：用沉淀 CaCO_3 计算钙的重量时， $F = \frac{\text{Ca}}{\text{CaCO}_3}$ ；用沉淀

Fe_2O_3 计算铁重时， $F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 等等。

各种物质在各种反应中的换算因数 (F) 可查附录，不必临时计算。

复习思考题及作业题

1. 在重量分析中，对沉淀有哪些要求？
2. 对于晶形沉淀为什么要求得到大颗粒的结晶？
3. 为什么将 Fe^{3+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 时，沉淀剂要采用 NH_4OH 而不用 NaOH 或 KOH ？