

# 定量分析

C. A. 沙皮羅著

商務印書館

# 定 量 分 析

C. A. 沙皮羅著  
張曾諤等譯  
李 天 恩 校

商 務 印 書 館

本書是根據蘇聯國立化學科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的沙皮羅 (С. А. Шапиро) 著定量分析 (Количественный Анализ) 1953 年第二版譯出。原書經蘇聯文化部職業教育總署教學指導司審定為工藝學校用教科書。又經蘇聯化學工業部教學司審定為化學工業企業中實驗員的培養和提高用的參考書。

參加翻譯人員

丁汝訓 于 忠 王文翔 李 立 莫若瑩 徐學瑛 唐宛生  
程家驥 曹庭禮 張天祿 張曾謨 黃京元 畢叔英 楊疏非  
趙果權 蕭 彬 殷寶賢

## 定 量 分 析

張 曾 謨 等 譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

(53680)

開本: 50×1168 1/32 印張 6 4/13 字數 161,000

1956 年 3 月第 1 版 印數 1—5,000

1956 年 3 月第 1 次印刷 定價 (7) ¥ 0.81

# 目 錄

|          |   |
|----------|---|
| 序 .....  | 7 |
| 緒論 ..... | 9 |

## 第一篇 重量分析

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 分析天平和稱量 .....        | 12 |
| § 1. 分析天平的構造 .....       | 12 |
| § 2. 天平的安放 .....         | 14 |
| § 3. 天平零點的測定 .....       | 14 |
| § 4. 砝碼 .....            | 15 |
| § 5. 游碼 .....            | 17 |
| § 6. 稱量規則 .....          | 18 |
| § 7. 稱量 .....            | 19 |
| 第二章 重量分析的一般操作技術 .....    | 21 |
| § 1. 平均試樣的選取 .....       | 23 |
| § 2. 試樣重量的選擇 .....       | 24 |
| § 3. 試樣的溶解 .....         | 26 |
| § 4. 沉澱劑用量的計算 .....      | 26 |
| § 5. 沉澱 .....            | 27 |
| § 6. 試驗沉澱是否完全 .....      | 28 |
| § 7. 沉澱的過濾及洗滌 .....      | 29 |
| § 8. 試驗沉澱的洗滌是否完全 .....   | 32 |
| § 9. 轉移沉澱於濾紙上 .....      | 32 |
| § 10. 沉澱的乾燥 .....        | 33 |
| § 11. 沉澱的灼燒 .....        | 34 |
| § 12. 用多孔過濾坩堝和漏斗過濾 ..... | 39 |
| § 13. 化學器皿的洗滌 .....      | 41 |
| § 14. 重量分析的計算 .....      | 43 |
| 第三章 重量分析實例 .....         | 47 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| § 1. 水合結晶 .....         | 47 |
| § 2. 結晶氯化鋇中結晶水的測定 ..... | 48 |
| § 3. 濕度的測定 .....        | 50 |
| § 4. 灰分的測定 .....        | 50 |
| § 5. 結晶氯化鋇中鋇的測定 .....   | 51 |
| § 6. 結晶氯化鋇中氯的測定 .....   | 55 |
| § 7. 鐵絲中鐵的測定 .....      | 56 |
| § 8. 結晶硫酸鎂中鎂的測定 .....   | 58 |
| § 9. 方解石中鈣的測定 .....     | 61 |
| § 10. 鋼或合金中鎳的測定 .....   | 63 |

## 第二篇 容量分析

### 第四章 量器容積的校正.....69

|                     |    |
|---------------------|----|
| § 1. 量瓶容積的校正 .....  | 69 |
| § 2. 吸移管容積的校正 ..... | 71 |
| § 3. 滴定管容積的校正 ..... | 74 |

### 第五章 容量分析的一般方法及計算.....78

|                         |    |
|-------------------------|----|
| § 1. 克當量 .....          | 78 |
| § 2. 規度溶液 .....         | 80 |
| § 3. 標準溶液 .....         | 82 |
| § 4. 溶液的滴定度 .....       | 83 |
| § 5. 滴定法 .....          | 86 |
| § 6. 容量分析的計算 .....      | 87 |
| § 7. 標準溶液的製備 .....      | 90 |
| § 8. 用“固定量試劑”製備溶液 ..... | 93 |
| § 9. 關於指示劑的概念 .....     | 95 |
| § 10. 容量分析的各種方法 .....   | 95 |

### 第六章 中和法.....96

|                        |     |
|------------------------|-----|
| § 1. 中和法所應用的指示劑 .....  | 96  |
| § 2. 水溶液中氫離子的濃度 .....  | 102 |
| § 3. 酸鹼標準溶液的製備 .....   | 104 |
| § 4. 硼砂的再結晶 .....      | 108 |
| § 5. 無水化學純碳酸鈉的製備 ..... | 110 |
| § 6. 草酸的再結晶 .....      | 110 |
| § 7. 用硼砂測定鹽酸的規度 .....  | 111 |

|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| § 8. 用分次稱取的礫砂試樣測定酸的規度                                                              | 114 |
| § 9. 用草酸測定碱的規度                                                                     | 115 |
| § 10. 用鹽酸的標準溶液測定碱溶液的規度                                                             | 117 |
| § 11. 工業硫酸中 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 百分率的測定                                         | 117 |
| § 12. 市售酒石酸中 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 百分率的測定                     | 119 |
| § 13. 各種苛性碱的測定                                                                     | 121 |
| § 14. 重碳酸鹽的測定                                                                      | 121 |
| § 15. 碳酸鹽的測定                                                                       | 122 |
| § 16. 苛性碱及碳酸鹽共存時的測定                                                                | 123 |
| § 17. 水溶液中氮的百分率的測定                                                                 | 126 |
| § 18. 水的硬度的測定                                                                      | 127 |
| § 19. 用色層法測定水的總硬度                                                                  | 130 |
| 第七章 氧化法(氧化還原法)                                                                     | 133 |
| § 1. 氧化劑和還原劑的克當量                                                                   | 133 |
| A. 高錳酸鹽量法                                                                          | 133 |
| § 2. 本方法的原理                                                                        | 133 |
| § 3. 高錳酸鹽標準溶液的製備及其滴定度的測定                                                           | 135 |
| § 4. 莫爾鹽 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的分析 | 137 |
| § 5. 亞硝酸鹽的測定                                                                       | 138 |
| § 6. 軟錳礦中二氧化錳含量的測定                                                                 | 140 |
| B. 碘量法                                                                             | 143 |
| § 7. 本方法的原理                                                                        | 143 |
| § 8. 用碘量法測定氧化劑及還原劑                                                                 | 143 |
| § 9. 硫代硫酸鈉標準溶液的製備及其滴定度的測定                                                          | 144 |
| § 10. 關於用碘量法測定氧化劑的幾點說明                                                             | 147 |
| § 11. 碘的提純                                                                         | 149 |
| § 12. 標準碘溶液的製備及其滴定度的測定                                                             | 149 |
| § 13. 工業硫化碱中 $\text{K}_2\text{S}$ 或 $\text{Na}_2\text{S}$ 的測定                      | 150 |
| § 14. 用碘量法測定亞硝酸鹽                                                                   | 151 |
| 第八章 沉澱法                                                                            | 153 |
| A. 銀量法                                                                             | 153 |
| § 1. 本方法的原理                                                                        | 153 |
| § 2. 硝酸銀標準溶液的製備及其滴定度的測定                                                            | 154 |
| § 3. 用銀量法測定氯化物                                                                     | 157 |
| B. 硫氰酸鹽量法                                                                          | 159 |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| § 4. 本方法的原理.....                | 159        |
| § 5. 用硫酸銨鹽量法測定銀鹽、硫氰酸銨及鹵化物 ..... | 159        |
| § 6. 硫氰酸銨標準溶液的製備及其滴定度的測定.....   | 160        |
| § 7. 合金中銀的百分率的測定.....           | 163        |
| § 8. 工業苛性鈉中氯化鈉的百分率的測定.....      | 164        |
| <b>第九章 半微量定量分析 .....</b>        | <b>166</b> |
| § 1. 引論.....                    | 166        |
| § 2. 重量分析.....                  | 166        |
| § 3. 測定的技術.....                 | 167        |
| § 4. 容量分析.....                  | 169        |

### 第三篇 氣體分析

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| <b>第十章 用吸收法分析氣體 .....</b>       | <b>173</b> |
| § 1. 儀器 TX-1 .....              | 173        |
| § 2. 吸收劑溶液的製備.....              | 174        |
| § 3. 使用儀器 TX-1 時應注意的事項.....     | 175        |
| § 4. 儀器 TX-1 的操作方法(煙道氣的分析)..... | 176        |

### 附錄

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 1. 一些元素的原子量 .....        | 179 |
| 2. 20°C 時酸溶液和碱溶液的比重..... | 180 |
| 3. 重量分析計算表 .....         | 183 |
| 4. 中和法最常用的化合物的當量 .....   | 189 |
| 5. 沉澱法最常用的化合物的當量 .....   | 189 |
| 6. 最常用的還原劑及氧化劑的當量 .....  | 189 |
| 7. 對數表 .....             | 191 |
| 8. 逆對數表 .....            | 194 |

## 序

本教科書第二版和第一版(1947 年)比較起來,稍有一點補充和修改。

書中簡單地添進了用半微量進行某些無機物的定量分析的方法。半微量分析與常量分析的主要區別在於分析時所取樣品之數量不同。經驗證明,用比較少量的物質進行分析可以增進學生在分析操作上的精確性和細心的程度。因此著者認為向學生介紹半微量的定量分析技術是十分有用的。

此外,在容量分析及重量分析的計算方法上,也作了一些補充,另加了用色層法測定水總硬度的方法和一些較小的更正和修訂。

著者希望讀者對本書提出自己的意見和要求。



## 緒 論

定量分析是分析化學的一部分，這種分析專門研究測定試樣的定量組成的方法。定量分析也和定性分析一樣，都是隨着工業的發展而發展和改進的<sup>①</sup>。

原料、燃料、半成品和產品的組成的定量測定是管理生產過程的不可缺少的手續。這些測定是用定量分析方法來進行的。

定量分析的任務是準確地測定試樣中元素和化合物的含量。

進行試樣的定量分析之前，應當知道它的組成，因為選擇各個組成部分的測定方法是依據組成之不同而決定的。例如由任一鋁化合物中測定鋁的含量時，如不含鐵，就直接用  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱鋁離子；如含有鐵，鋁的測定就相當複雜了。

在大多數情況下，用於定性分析的化學反應也用於定量分析。例如：溶液中的  $\text{Cl}^-$  離子易成不溶解於酸的  $\text{AgCl}$  沉澱而被檢出。這個反應也可以用來測定溶液中的  $\text{Cl}^-$  離子含量。假若把過量的  $\text{AgNO}_3$  加到已酸化（用  $\text{HNO}_3$ ）的含有  $\text{Cl}^-$  離子的溶液裏，實際上，就能沉澱出全部  $\text{Cl}^-$  離子，使它形成不溶的  $\text{AgCl}$  沉澱。測出所得沉澱的重量後，即可計算溶液中所含  $\text{Cl}^-$  離子的數量。這種定量測定方法叫做重量分析。

這個測定也可以用其他方法進行：把已知濃度的  $\text{AgNO}_3$  溶液加於含有  $\text{Cl}^-$  離子的溶液中，直到  $\text{Cl}^-$  離子完全沉澱出來為止，也就是說直到再加一點  $\text{AgNO}_3$  溶液也不會有沉澱生成時為止。

---

① 關於分析化學發展簡史可參看著者所著 “Качественный анализ” 原書第 9 頁。

既然知道了消耗於沉澱作用的  $\text{AgNO}_3$  溶液的體積,就可以計算出一定體積的試液中  $\text{Cl}^-$  離子的含量。這種定量分析方法叫做容量分析。

在大多數的情況下,氣體混合物的分析是以測量所測氣體的體積為依據,或者是以測量由各種化學反應的結果而得出的氣態物質的體積為依據的。定量分析的這一部分叫做氣體分析。

## 第一篇 重量分析

把試樣中所要測定的組成部分變成不溶的、具有一定化學組成的化合物析出；根據所得沉澱的重量，計算試樣中該組成部分的含量。這是重量分析的基本原理。

進行重量分析時，所得的沉澱應適合於下述要求：

1. 實際上是不溶解的。
2. 儘可能是大的結晶（特別應該避免在一定情況下能變成水溶膠、轉到溶液中而不能留在濾紙上的沉澱）。
3. 沉澱經過乾燥或灼燒後，其組成應符合於一定的化學式。

進行重量分析時，應避免在常溫下因潮解或吸收空氣中的氣體等原因而改變本身重量的沉澱。

當溶液中離子濃度的乘積大於沉澱物的溶度積時即形成沉澱<sup>①</sup>；沉澱繼續析出，直到溶液中離子濃度乘積減小至與溶質的溶度積相等時為止。例如在任何一種氯化物的溶液內逐漸加入硝酸銀溶液，就得到  $\text{AgCl}$  的沉澱； $\text{AgCl}$  的析出，一直繼續到溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  離子濃度的乘積不超過  $\text{AgCl}$  的溶度積時為止。

爲了使一種離子定量地沉澱出來，應採用過量的沉澱劑。

但是太過量的沉澱劑有時也是有害的，因爲沉澱劑可能與沉澱形成一種比沉澱本身易溶解的絡合物，或者因爲沉澱常常吸附沉澱劑的離子。例如用氯化鉍沉澱  $\text{SO}_4^{2-}$  離子時，如氯化鉍太過量，則形成的  $\text{BaSO}_4$  沉澱即能吸附  $\text{Ba}^{++}$  離子。

---

① 參看“定性分析”28頁。

## 第一章 分析天平和稱量

### § 1. 分析天平的構造

進行定量分析時，須將物質精密稱出，因此分析天平是定量分析工作者必須經常用到的一種最重要的儀器（圖 1）。分析天平稱量不超過 200 克的重物時，其準確度可到 0.0001 克。

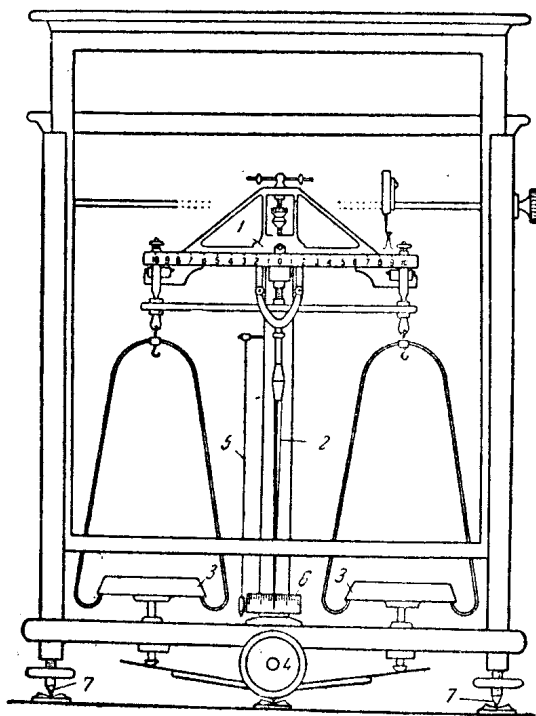


圖 1. 分析天平：

- 1—橫梁；2—垂直指針；3—天平盤；4—升降鈕；5—懸鏈；  
6—刻度標尺；7—支腳。

橫梁 1 是分析天平最重要的一部分。天平橫梁是等臂的槓

桿，裝有長的垂直指針 2，以便於觀察天平擺動的情況。爲了計算天平的搖擺程度，靠近指針下端，在天平的主柱上釘着一刻度標尺 6。刻度標尺的正中央刻爲零，在零的左右各刻十度。當橫梁在水平位置或天平平衡時，指針應在刻度標尺的零點或近於零點處。

橫梁兩端各裝有一塊刀鋒向上的瑪瑙三稜體。在三稜體刀鋒頂端掛上天平的套環，套環下連有天平盤 3。在橫梁正中心的下面，裝着一塊刀鋒向下的瑪瑙或鋼製三稜體，此刀鋒即爲橫梁的支點。爲了使三稜體的刀鋒不致因橫梁及天平盤的重量而磨鈍，在天平上特別裝有一所謂休止器的裝置。天平靜止時，即用休止器支持橫梁和天平盤。休止器用昇降鈕 4 開動，昇降鈕安裝在天平座底下的正中央處（有時安裝在旁邊）。如須使用天平，即可轉動昇降鈕 4，降低休止器，則休止器不支持橫梁和天平盤。如要停止橫梁運動，可升高休止器。在升高休止器時的天平叫做停止狀態的天平。當不用天平或是往天平盤上放稱量物或砝碼時，天平應該是停止狀態。

必須從開始使用天平時就養成以左手從容不迫地慢慢轉動昇降鈕開動天平休止器的習慣。只有在橫梁指針開始擺動後，才可以逐漸使休止器的運動加快。

爲了稱量千分之幾克的重量，在橫梁上有零點在中間的刻度標尺。標尺上放置一個特別的弧形的游碼（參看第 16 頁）。游碼是用一根安裝在橫梁上方的特備的直桿來移動的。直桿的末端露出在天平箱的右方，握着此末端使直桿沿橫梁移動。直桿左端有一小鉤，此小鉤可抓住游碼而把它放到需要的刻度上。

爲了防止天平落上塵埃和避免在稱量時秤桿因受到空氣流動的影響而發生擺動，天平是放在一座玻璃櫥內的。櫥子的前窗可以上下起落。櫥的側壁上裝有小門，稱量物體時祇使用此小門，而不提起櫥的前窗。

分析天平應該穩定、精確、並且靈敏。

如果天平橫梁離開水平位置後，經過一些時間又恢復到它原先的平衡位置上，即可認為天平是穩定的。如果不能回到原來的地位，隨人擺佈停留在任何其他位置甚至『翻倒』時，即認為天平是不穩定的。

精確的天平稱量同一物體時，即使稱量許多次，也總是得出同樣的結果。此外，把質量相同的二物體（砝碼），分放在精確天平的兩個盤內，橫梁仍保持原來的平衡位置。

如二天平盤載重相同，在其中一個盤內，再多放入少許重量（例如 1 毫克），天平指針即發生偏差，天平的靈敏度即是以此種偏差的大小來測量的。如多放 1 毫克的重量在二天平盤的一個盤內，可使指針發生 3—5 度的偏差時，即認為該天平對分析工作是足夠靈敏的。

## § 2. 天平的安放

天平安放在堅固的擱板上，此擱板放在固定於主牆上的托架上。

天平應嚴格地垂直放置。用天平上的懸錘 5（參看圖 1）檢查其是否垂直。天平前方有兩個支腳 7，支腳上部刻有螺旋紋，調節支腳即可使天平得到必要的垂直位置。天平的支腳置於特製的下平上凹的腳座上。

## § 3. 天平零點的測定

每次用分析天平稱量之前，都必須首先測定天平的零點，零點即是天平上沒有重物而天平處於平衡狀態時指針的位置。

爲了準確地讀出指針在兩方的偏差，在天平支柱的正下方釘有一塊劃分爲 20 度的刻度標尺 6。刻度標尺上每五度刻一較長

的線，以便觀察天平的指針在中點（零點）兩方的偏差。

測定零點的方法如下：小心地放下休止器，使橫梁慢慢擺動，第一次往復的擺動算作是偶然的，不予注意。從第二次往復擺動開始，記下每次指針從零點往左和往右擺動的偏差。記錄時，在一方面記錄的次數是偶數，另一方面記錄的次數是奇數（例如：一方面記三次數，另一方面記兩次數）。天平的指針離中點的偏差不應太大或太小，也就是說，指針在中點任何一方的偏差度都不應小於三度或大於七度。否則應升起休止器，再小心地降下它，復使天平擺動。

把指針在天平一方的偏差度大約記下三次或五次，另一方記下兩次或四次，分別算出指針在每一方的偏差的算術平均值，然後從大偏差度減去小偏差度，並以二除其差數。

所得的結果即相當於天平零點的位置。

#### 零點的約略計算

| 指針在左方的偏差度    | 指針在右方的偏差度    |
|--------------|--------------|
| 6.0 度        | 5.0 度        |
| 5.5 度        | 4.5 度        |
| 5.0 度        |              |
| 平均……………5.5 度 | 平均……………4.7 度 |

從大偏差度減去小偏差度，再用二除，結果得到 0.4。因此，零點即位於自刻度標尺零度往左 0.4 度處<sup>①</sup>。

### § 4. 砝碼

爲了精確地稱量物體的重量，需要使用分析用的砝碼。這種砝碼保存在一種特製的盒子裏。盒內有一個一個的砝碼槽，分別盛納每個砝碼（圖 2）。

① 如天平零點和刻度零點相差很大（2—3 刻度），則須請指導者校正天平。

分析天平用的砝碼的組成如下：100 克的一個（有時沒有它），50 克的一個，20 克的一個，10 克的兩個（或 20 克的二個和 10 克的一個），5 克的一個，2 克的一個和 1 克的三個（或 2 克的二個和 1 克的一個）。

此外，砝碼盒內還放有更小的砝碼，由 0.5 克到 0.01 克（通常用厚玻璃板蓋住），即：0.5 克的一個，0.2 克的二個和 0.1 克的一個（或 0.2 克的一個和 0.1 克的二個），0.05 克的一個，0.02 克的二個和 0.01 克的一個（或 0.02 克的一個和 0.01 克的二個）。

由 0.5 克到 0.01 克的砝碼是薄片狀的，且各有一定的形狀：0.5 克和 0.05 克的砝碼是六角形的薄片，0.2 克和 0.02 克的是四角形薄片，0.1 克和 0.01 克的是三角形薄片。

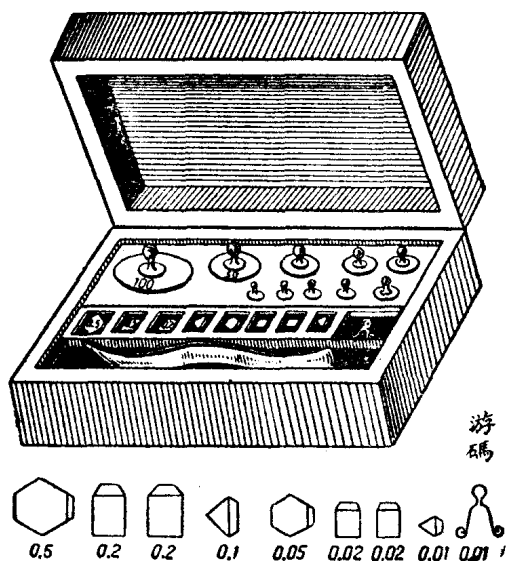


圖 2. 分析砝碼。

應當指出，重量數字相同的砝碼（甚至在同一套內），由於它們耗損程度的不同，有時重量也不完全相同。爲了減少由此而引起的稱量的錯誤，稱量時應當儘可能應用同一砝碼。往天平上放砝