

306552

成都工学院图书馆
基本馆藏

高等学校教学用书

分析化学引論

В. П. 那金斯基著



高等教育出版社

高等學校教學用書



分析化学引論

(理論基础及計算)

F. II. 那金斯基著

董維憲 刘毓賢譯

高等教育出版社

5

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

2

2

2

2

2

2

2

2

2

2

2

3

本書系根据苏联国立“苏维埃科学”出版社 (Государственное издательство “советская наука”) 出版的那金斯基 (Б. П. Надельский) 著“分析化学引論”(理論基础及計算) [Введение в аналитическую химию (Теоретические обоснования и расчеты)] 1953 年版本譯出。原書經苏联文化部高等教育署审定为正規及函授高等化学工業学校和化工系用教学参考書。

分 析 化 学 引 論

Б. П. 那金斯基 著

董維宪 刘毓賢 譯

高等教育出版社出版 北京琉璃廠 170 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

天津市第一印刷厂印刷 新华書店总經售

統一書号 15010·302 開本 850×1168 1/32 印張 12 插頁 2 字數 268,000 印數 0001—4,300

1957 年 8 月第 1 版 1957 年 8 月北京第 1 次印刷 定價 (8) ¥ 1.50

目 录

原 序	(5)
緒 論	(7)
第 一 章 分析化学在俄罗斯的发展概况	(15)
第 二 章 阳离子的分析分类与 Д. И. 門捷列夫周期律	(44)
第 三 章 分析反应中的化学平衡	(59)
化学反应的平衡 (59)。电离 (61)。强电解质学说。活度 (63)。弱电解质溶液中的平衡 (72)。酸和硷的学说 (75)。两性化合物 (78)。	
第 四 章 溶液濃度的表示法	(85)
第 五 章 溶液中氢离子濃度及活度的計算	(100)
水的离子积 (100)。指示剂 (107)。一元酸和一元硷溶液中氢离子活度的計算 (113)。多元酸溶液中的离子组成的計算。分級高解 (142)。酸式鹽溶液中氢离子活度的計算。 (153) 缓冲溶液 (162)。	
第 六 章 水 解	(180)
被其他过程复杂化的水解情况 (183)。由弱硷和强酸所成鹽的 H^+ 和 OH^- 离子的濃度和活度及水解度的計算 (187)。由弱酸与强硷所成鹽的 H^+ 和 OH^- 离子的濃度和活度及水解度的計算 (195)。由弱硷和弱酸所成鹽的水解 (207)。弱酸的酸式鹽的水解 (213)。	
第 七 章 溶液与沉淀間的平衡	(219)
質量作用定律对“溶液-沉淀”平衡体系的应用。 溶度积規則 (219)。溶度积的計算及由 III 值求沉淀的溶解度 (222)。应用溶度积規則时的限制。活度积定律 (234)。用硫化氢进行沉淀的理論 (240)。难溶电解质的溶解 (249)。两种沉淀与溶液間的平衡 (250)。	
第 八 章 絡化合物	(263)
絡化合物形成現象在定性分析中的利用 (270)。	

第 九 章 氧化还原反应.....	(291)
最重要的氧化剂和还原剂的概述 (301)。氧化还原反应的方向 (310)。	
第 十 章 分析化学中的胶体.....	(338)
第 十 一 章 分析反应的灵敏度和特效性.....	(347)
提高分析反应的灵敏度的方法 (350)。分析反应的特效性 (356)。	
附 录.....	(360)

原 序

分析化学在培养工程师、技师的过程中具有重要的意义:它发展了学生对化学过程的正确理解,并且使学生在分析方面具有实际技巧。

分析化学课程的大部分是在实验室中学习的。为了以最大的效率进行实验室中的课程,必须通晓分析过程的理论基础。若不精通理论又不善于把它应用到实践中去,就不可能有效地掌握分析化学,而且所有的实验室工作就可能变为机械地完成个别操作。在这种情况下,有科学根据的一门课程就无形地变成技术方法的堆集;这些方法,虽然实际上有价值,但是毫无规律的统一性。

只有很好地懂得分析化学的理论,才能有意識地控制化学反应,才能为测定所研究的混合物中所有元素或其化合物,創造必要的条件。

在这本参考书中,简单地说明了分析化学的某些理论问题。为了帮助学生,每节都有习题和附有解答的例题。精密地挑选习题可使学生更仔细地了解分析化学中的各别问题,还可帮助巩固理论知识。为了检查学生将每节中的材料掌握到何种程度,在所安排的例题之后,还有给学生独立解答的习题。这些习题是这样编排的:在解答时,学生必须深刻地思考本书每一节的理论材料。

从课本中学得的知識,使学生有可能在实验中有意識地去完成所学习的反应,而且在将来,当实际解决生产中的分析化学问题时,容易决定方向。

作者对下列教授們表示謝意:И.П.阿里馬林 (И.П.Алима-

рин)、А. М. 德莫夫(А. М. Дымов)、Н. П. 考瑪瑞(Н. П. Коларь)、
А. П. 柯列什科夫(А. П. Крешков)、А. Л. 馬克曼(А. Л. Марк-
ман)和Е. С. 普瑞瓦里斯基(Е. С. Пржевальский),他們擔任了审
閱手稿的工作,并作了許多有价值的指示。作者誠懇地感謝 Н. Л.
格林卡(Н. Л. Глинка)教授及Г. Е. 列万特(Г. Е. Левант)副教
授(批判地审查了手稿材料的大部分),我还要向技术科学候补
博士 В. М. 季奥姆科(В. М. Дзюлко)表示謝意,因为在編著本
書时,他曾給予建議和幫助。最后,如果本書的讀者願意把他們的
意見(关于書中的錯誤,不正确之处,以及与内容有关的其他缺点
等等)寄来,作者預先向他們表示謝意。

緒 論

由于分析化学在工业上及科学研究上有重大的作用，因而它在化学各科中占有重要的地位。它从事于元素或其化合物的化学和物理化学测定法的研究，这些元素或化合物包含在所研究的物质或其混合物的组成中。

按照研究者所承担的两种任务，即测定物质的定性组成和定量组成，分析化学分为定性分析和定量分析。

在定性分析中，研究那些反应与方法，借助于它们可以确定试料的组成中含有哪些元素或化合物。

在定量分析中，研究那些反应与方法，借助于它们可以精确地测定在所研究的物质或混合物中元素或其化合物的绝对量或相对量。

化学分析是研究物质的重要方法之一。控制生产就是以它为基础的。

定性分析可以用“干”法或“湿”法来进行。在第一种情况下，试料以固体形式受火焰的作用（有色硼砂珠或磷酸盐珠的获得、无色灯焰的染色、物质在木炭上借吹管加热等等）。

在第二种情况下，当用湿法试验时，先把被分析的物质溶解，然后以不同试剂作用于所得的溶液，根据其间发生的反应，做出关于在试液中某种元素存在的结论。远不是一切可能的反应对定性分析都是有用的，有用的只是那些反应，根据它们的外在特征就能判断出在试料中有什么元素存在。这些反应的外在特征是：溶液颜色的改变，气体的放出，沉淀的析出及其他现象。

除此以外，在分析化学中应用的反应还应该满足下列的要求。

第一,分析反应应当是灵敏的^①用了它就能有把握檢出在物質最小濃度下的尽可能的最小量。

第二,分析反应应当只对所测定的离子是特征的,与溶液中其他离子的存在无关。

在有其他离子存在时,能使人檢出某种离子的反应及試剂叫做“特效”的。如果对每个离子,分析者即使只有一种特效反应,用它就能有把握地檢出混合物中每个离子,而不必采用分离的步骤,那末在这方面,情况就会更好些。可惜,現在在分析化学中,并不是所有的离子都有它的特效反应。

依照进行分析試驗时所用物質的重量,或所用溶液的体积,分析方法可以分为:

1. 常量法:为了进行研究,取約500毫克干物質或40—50毫升溶液。

2. 微量法:試料的量不超过几个毫克,或在溶液的情况下,不多于十分之几毫升。

3. 半微量法:介于常量法与微量法之間。在这种情况下分析时,常取10到100毫克干物質或1到10毫升溶液。

4. 超微量法:为了进行研究,取少于1毫克干物質或0.1毫升溶液。

应该着重指出:从被完成的化学过程来看,在常量与半微量法間,沒有原則性的区别,正如在它們之間沒有鮮明的量的界限一样。对上述方法所規定的量的界限,在某种程度下是有条件的;在每一种情况下,方法的命名是由工作的特性来确定的。

現代在許多科学研究的實驗室中,在高等和中等技术学校中学习定性分析課程时,所采用的半微量分析法的操作技术,实际上就是:减少試料的称取量和試液的体积、利用尺寸不大的器皿、用

^①分析反应的灵敏度,詳閱第十一章,347頁。

离心分离法来代替沉淀的过滤及多多应用显微结晶反应和点滴反应。

在物质的点滴分析时,主要地是利用离子在大多数情形下与复杂有机物作用而产生的颜色反应。

在微量分析时,物质的组分是以结晶的形式而析出,这些结晶可在显微镜下观察到。根据所形成的结晶形状和颜色,来判断是否有被检离子的存在。

物质的定性分析,永远应在定量分析之前,因为要选择试剂组分的定量测定方法,就要事先了解试剂的定性组成。

有两种方式来进行定性分析。可以借助于特性反应在混合物中直接检出各别离子(元素),避免将混合物分离成组分,这种方法叫做分别分析法。在需要阐明混合物中有无某一种离子存在时,采用这种方法是适当的。在分别分析方法的发展及其在分析实践中的运用上,Н.А. 塔纳拿耶夫(Н.А. Тананаев)作了非常多的工作。

如果需要做物质的完全定性分析,那么首先借对整组的离子起相似反应的所谓选择试剂把离子分成一定的组,然后,利用特性反应来检出每组中的各别离子。这种方法叫做系统分析法或经典的分析法。

在开始学习分析化学时,以通用的阳离子分析分类为基础的系統分析法較分別分析具有优越性:系統分析法是由Д.И. 門捷列夫(Д.И. Менделеев)的周期系中邏輯地導出來的,并且系統分析法在实际上就应用了周期系,用系統分析法就能进行化学的概括,并訓練我們去分辨物質及物質性質的多样性。

試驗時間的過長,以及由于不止一次地稀釋溶液而造成的試驗準確度的減低,都是进行系統分析的缺點。

在进行分析时,有时不得不在大量其他物质存在下来测定某种组分的微量夹杂物。这就迫使分析工作者們去探求测定这些夾

杂物的最完善的方法。

对于“稀有”的、分散的化学元素（鎢、釩、鉬、鉍、鈦、鋳、鈾等），拟制它們的分离和测定方法，在目前正受到极大的注意。在所列举的这些元素中，有許多在目前在工业上具有非常大的价值。

在分析无机物質时，除了純化学方法外，化学家們也常常利用物理化学和物理的分析方法。此处特別有力地显示出化学与物理的紧密联系，这一点 M.B. 罗蒙諾索夫 (M.B. Ломоносов) 已不止一次地指出过。

在生产的条件下所进行的分析，应准确而迅速。操作过程的連續性就要求經常的化学檢驗，这是与大量的同样的、大批的分析分不开的。

在生产的条件下，消耗在分析上的時間，常常决定何种方法是适用的。在这种情形下，物理化学的方法就具有头等的意义，其中，研究被分析物質及其溶液的 optics 的和电化学的性質具有特殊的价值，这些性質就是：染色的强度、电导率、电极电位的突变、光譜等等。

光学分析法以研究被分析物質的 optical 性質为基础，下面这些方法都屬於光学分析方法：比色法、光电比色法、濁度法、折光分析法、旋光分析法和光譜法。

屬於电化学分析法的有：电重量法、內电解法、电位分析法、电导分析法和极譜法。

通常在說明任何一种方法时，要指出产生最終結果的最特殊的分析阶段。这个阶段照例确定整个方法的名称。例如，如果是比較試液和标准液的顏色强度以測定某种元素，那么这种測定方法就叫做比色法①，虽然在比色以前已有一些化学的处理。如果是

①Color——顏色（拉丁文）。

借光電池的幫助來測定試液顏色強度的變化，那麼這種方法就叫做光電比色法。

在用比色法測定物質時，溶液的顏色必須是對被檢驗的物質是特有的，並且在溶液的酸鹼度、比色的溫度和時間改變時不劇烈改變。如果由於反應的結果，所得化合物具有很深的顏色，那麼在溶液中被測定物質的濃度不太大的情況下，其數量也 能夠被確定得相當準確。

所謂濁度法就是這樣一種分析方法，它的根據是，將由於形成不溶性懸浮物而造成的試液的渾濁度，與已知濃度的標準液的渾濁度相比較。

測定試料溶液的折光系數是折光分析法的基礎，這個系數與溶質的濃度和溶質的分子結構間有固定的關係。

旋光分析法是建立在這樣基礎上，即測定當偏極光^①通過晶體和某些旋光性物質的溶液時，偏極面的旋轉角度。

生產的現代工藝過程和科學研究工作，必須依靠分析數據。分析應當闡明所觀察的過程的進程，而不落於過程的後面。

光譜分析具有高度靈敏性、普遍性，而主要是快速的特徵，所以完全可以滿足工業上的這種非常重要的要求。

用光譜的方法，可以在非常短的時間內進行試料的定性和定量分析。在用光譜方法作定性分析時，某種元素是否存在，可由該元素的特性光譜綫是否存在來確定。

用光譜分析法來定量地測定元素，其原理是比較該元素的特性光譜綫的顏色強度。

借助於光譜分析，可以測定所有已知的金屬。光譜分析大大地擴展了研究物質的範圍，甚至能確定組成太陽和某些星球的各個元素的存在。

①只在任何一個平面上發生振動的光，叫做偏極光。

從某些物質的晶體內出來的光，具有這種性質。

將电解时由金屬鹽类的溶液中析出的金屬重量加以測定,这个方法叫做电重量分析法。

用电解方法进行分析,是一种最簡單、最普及的物理化学分析法。象我們所知道的那样,电解的本質是:当把連于电源的电极放入电解質溶液中时,溶液中的正負离子的无秩序的移动就变成定向的移动。阳离子移向負极——阴极 阴离子移向正极——阳极,并在电极上放电。

不用外部电源的电解分析的創立和运用,是分析化学的巨大成就,这就是所謂内电解法^①。此法广泛地应用于有色金屬的分析。用内电解法可以測定用普通电解法常常不能測定的非常少量的金屬。

电化学的成就导致象电位分析及电导分析这些方法的巨大发展^②。

未知物的定性和定量分析,也可以用极譜法来进行。这个方法在最近一个时期,在实驗中获得很大的推广,它的基础在于测量电流的极限强度,这种极限强度是在不断更新的汞阴极或其他阴极^③上当連續增加极化电位时确定的。

①金屬用内电解法的电解沉淀是如下完成的:將以短路接好的两个电极(用鉛及任何比被析出的金屬活泼的金屬作成),直接放在欲析出金屬的鹽溶液中;例如,若把Zn—Pt偶放入CuSO₄溶液中,則鋅將以Zn⁺⁺离子的形式移入溶液中,而电子移到鉛极上,在鉛极上按下圖方程式发生Cu⁺⁺离子的还原作用: $Cu^{++} + 2e = Cu$ 。銅在相应的情况下在鉛极上析出成堅固的一層。

②电位分析法基于测量在滴定溶液时电极与溶液間所产生的电位的改变。任何电极的电位决定于溶液中同名离子的濃度。因此在滴定任何离子以减小其濃度时,放在溶液中的电极的电位也改变。接近等当点时,发生急剧的电位改变。电位滴定法的应用,对于下列情况提供了特殊的利益:对渾濁的或深色的液体进行滴定时,这时在其中不可能看到指示剂顏色的改变。在电导分析中,滴定的終点,亦即等当点,是根据溶液电导率的改变来确定的。

③离子的不同的还原电位,使得有可能进行物質的定性分析。定量的測定建立在电流强度与被还原离子濃度的依賴关系的基础上。

利用吸附現象的色譜分析法,使我們能比較簡單,但很準確地測定一個或幾個物質的存在(在其他物質存在的情況下),並且在生產的條件下特別有價值。

這個方法系根據下列事實:甚至在某些物質的分子結構只有比較小的差別時,這種微小的差別也常常使這些物質被吸附到某固定吸附劑上的能力有顯明的改變。例如,將溶液通過帶有吸附劑的柱,則比較容易被吸附的那些物質留在柱的開端,而那些被吸附得較差的物質進展到較遠處。得到按一定順序排列的不同顏色的層。帶色層的總合組成色譜,由它可以判斷在所研究的混合物中物質的定性和定量的組成。吸附-色譜分析法在開始時應用於有機化學,而現在已被廣泛地應用到分析化學中;借助於色譜分析法,進行某些陽離子和陰離子的定性和定量的測定。

H.C. 庫爾納科夫 (H.C. Курнаков) 院士所創的物理化學分析法,使我們能研究化學平衡體系的變化。用觀察的方法,可以查明在不斷改變體系的組成時所可測定的物理性質(電導率、熔點、粘度、溶解度等等)的改變的過程。

“組成-性質”結構圖解使我們能查明在體系中發生的變化並能指示出這些變化的本性,促成反應進行的條件,以及形成的產物的組成。

物理化學分析法,使我們能研究化合物的性質而不必將它們離析,也不用分開。它也提供了一種可能性,使得能按照已知的性質來解決關於選擇化合物化學組成的問題。物理化學分析法,無論在化學中或科學和技術的其他領域中都獲得了廣泛的應用。

由於在蘇維埃政權時代龐大的科學研究的化學機構網的創立以及高等化學教育的巨大發展,在我們國家里,分析化學已有了異常的發展。目前,在我們的很多高等學校及研究院中,分析化學的科學學派被創立了。化學、礦業、機器製造業、食品工業、硅酸鹽工業、有色和黑色金屬工業等這些工業部門的蓬勃增長,促使了在我

国最好的企业中創立头等的实驗室,而这些实驗室又將引起对分析化学的巨大貢獻。

我国国民經济的发展,引导苏維埃分析化学走向更偉大、更有創造性的繁荣。

第一章 分析化学在 俄罗斯的发展概况

化学的发展,象任何科学一样,是和我們祖国在各个生活时代所达到的生产力水平紧密联系着的。

在基輔大公国时代,各种化学事业就已經达到了比較高的文化和生产的水平:进行了銅和鉄的熔煉,开采了貴金屬;制造并应用了各种合金及玻璃,做了銀的試驗;进行了皮革的鞣制;获得了瀝青、树膠、赭石及其他产品。但是,那时基輔大公国的社会生产力水平,远远不能够使以实验为基础的精密科学兴起。

在莫斯科大公国时代,各种手工业随着国家的实力和威力的增長而发展起来了,并积累了生产知識。早在14世紀末,在莫斯科大公国就已經会制备火药并获得了硝石。

17世紀在俄罗斯出现了比較大規模的生产。建立了第一个生鉄、熔銅和玻璃工厂,进行了緊張的矿石勘探。工业的发展要求完美的技术方法,及善于定性和定量地分析原料和所得产品。

我們国家的天然富源是非常巨大的。在辽闊的土地上,蕴藏着极多的各种矿石、矿物、燃料以及其他种类的原料。因此,在俄罗斯向来就存在着兴起和发展工业的有利条件。俄罗斯人民的特征——技术的机敏、观察力、劳动能力、爱国主义——促成了俄罗斯的科学思想总是具有高度水平的,并且創造性地用自己的独特方法解决了复杂的技术問題,在许多点上超越了外国的科学和技术,尽管沙皇俄国的封建地主制度束縛着这种思想的发展。

俄罗斯的实用化学,一直到17世紀,几乎是不依赖于西欧而发展起来的。

物質定性組成的許多簡單确定方法,在古代俄罗斯就已經为

人所知了。

1581年由依万·格罗兹内（Иван Грозный）所发起，在莫斯科开设了第一个药房。在17世纪的前半期设立了药物局。

那时的药房执行着所有的生产分析，特别是——矿石的分析。因此，在俄罗斯分析技巧的萌芽是与药物事业分不开的。有资料证明：在彼得一世时，莫斯科已经有了八家药房。

在加紧发展工业和文化的时候，彼得一世理解到：化学分析的目标不能局限于药房。1720年他在彼得堡建立了第一个俄罗斯工业化学实验室。在其中进行了矿石和建筑材料的分析。彼得是掌握了分析技巧的，他亲自在这个实验室中进行了矿石的分析。

1725年举行了俄罗斯科学院的开幕式。但是，科学的化学在我国的兴起则属于18世纪中叶，而且是和M.B. 罗蒙诺索夫的名字分不开的。



米哈依尔·华西里耶维奇·罗蒙诺索夫
(1711—1765)

米哈依尔·华西里耶维奇·罗蒙诺索夫（Михаил Васильевич Ломоносов，1711—1765）是第一个伟大的俄罗斯化学家，他的科学活动对化学科学以后的发展发生了极大的影响。

M.B. 罗蒙诺索夫是多方面的学者，在物理学、地质学、矿物学、冶金学，即与化学有关的科学领域中，也创造性地进行了工作。而且他用一系列的方法、操作和理

论原则丰富了化学的内容，而这些方法和理论就是他在与化学相近的上述科学部门中研究出来的。