

高等学校試用教科书



分析化学

FENXI HUAXUE

上册

人民教育出版社高教
用书编辑部组织选编

人民教育出版社

高等学校試用教科書



分 析 化 学

FENXI HUAXUE

上 册

人民教育出版社高教
用書編輯部組織選編

人 民 教 育 出 版 社

本书是在 1961 年 3 月間由天津大学、成都工学院、大连工学院、华东化工学院、华南化工学院、浙江大学和北京化工学院等校的有关教师以汪葆潜、程寰西、高华寿編的分析化学及华东化工学院 1960 年出版的分析化学为基础，并参考部分院校的分析化学讲义选編而成。

本书上册是定性分析部分，下册是仪器分析部分，与汪葆潜、程寰西、高华寿等編的分析化学中册（定量分析部分）相配合，可作为高等工业学校化工类专业分析化学課程的教材。也可供其他有关专业参考。

簡装本說明

目前 850×1168 毫米規格紙張缺少，本书暫以 787×1092 毫米規格紙張印刷，定价相应减少 20%。希鑒諒。

分 析 化 学

上 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

人民教育出版社出版 高等工业学校化学用书編譯部
北京宣武門內承恩寺 7 号

（北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号）

京 华 印 书 局 印 装

新华书店科技发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

统一书号 13010·891 开本 787×1092¹/₃₂ 印张 9¹¹/₁₆ 插页 5

字数 251,000 印数 00001—21,000 定价（6）¥0.85

1961 年 8 月第 1 版 1961 年 8 月北京第 1 次印刷

出版者的話

随着我国工业的大跃进，化学分析工作必須紧密地配合工业而大力发展。化学分析是工业生产的眼睛，不論什么工业，甚至农业和医学，也都离开不了分析工作。例如去年大搞鋼鉄，全国各高等学校师生前赴各地支援鋼鉄分析的就有上万人。他們在当地訓練了大批化学分析人員。这些初学的分析人員迫切需要进一步学习和提高。这本书就是专为他們写的。

本書包括定量化学分析的基本理論知識和实际操作，分析中应用到的計算方法，常用試制藥品的介紹以及安全常識等等。这些知識，对于各种行业中的分析人員都是必需的，它对培养化学分析队伍将起很大作用，可作为化学分析訓練班教材用。

本書文字通俗，一般初級化驗人員都能适用。

上册目录

第一章 緒論	1
§ 1 分析化学的任务和作用	1
§ 2 分析化学发展簡史	2
§ 3 分析化学的基本內容	5
第二章 定性分析引言	8
§ 4 定性分析的方法及其分类	8
§ 5 分別分析和系統分析	10
§ 6 反应进行的条件和对分析反应的要求	13
§ 7 阳离子分組及門捷列夫周期律	16
第三章 阳离子第一組	23
§ 8 第一組阳离子的一般特性和分析方法特点	23
§ 9 第一組阳离子的鉴定反应	24
§ 10 第一組阳离子混合物的分析	32
§ 11 质量作用定律	33
§ 12 弱电解质的电离平衡	34
§ 13 共同离子效应和緩冲溶液	37
习题	42
第四章 阳离子第二組	44
§ 14 第二組阳离子的一般特性和分析方法特点	44
§ 15 第二組阳离子的基本分析反应	45
§ 16 第一、二組阳离子混合溶液的分析	53
§ 17 溶度积原理	56
§ 18 沉淀与溶液平衡中的共同离子效应和盐效应	58
§ 19 沉淀的生成	61
§ 20 分部沉淀与难溶化合物的轉化	66
§ 21 沉淀的溶解	71
习题	75
第五章 阳离子第三組	77

§ 22	第三組阳离子的一般特性和分析方法特点	77
§ 23	第三組阳离子的基本分析反应	78
	[附]用硫代乙酰胺代替硫化氫作組試剂	81
§ 24	第三組阳离子的鉴定反应	85
§ 25	第一、二、三組阳离子混合溶液的分析	95
§ 26	磷酸根离子存在时第一、二、三組阳离子的分析	97
§ 27	絡合物	98
§ 28	氧化势的意义	104
§ 29	聶恩思特方程式	109
§ 30	氧化势的应用	111
	习题	116
第六章	阳离子第四組	118
§ 31	第四組阳离子的一般特性和分析方法特点	118
§ 32	第四組阳离子的基本分析反应	119
§ 33	第四組阳离子的鉴定反应	128
§ 34	第一、二、三、四組阳离子混合溶液的分析	132
§ 35	硫化物沉淀的生成	136
§ 36	硫化物沉淀的溶解	141
	习题	144
第七章	阳离子第五組	145
§ 37	第五組阳离子的一般特性和分析方法特点	145
§ 38	第五組阳离子的基本分析反应	146
§ 39	第五組阳离子的鉴定反应	152
§ 40	第一、二、三、四、五組阳离子混合溶液的分析	158
§ 41	五組阳离子同时存在时的分析系統	161
§ 42	阳离子混合未知液分析方法的选择	161
第八章	阴离子	166
§ 43	阴离子分析概要	166
§ 44	第一組阴离子的性质和反应	169
§ 45	第二組阴离子的性质和反应	179
§ 46	第三組阴离子的性质和反应	185
§ 47	某些干扰性阴离子混合物的分析	188
§ 48	阴离子混合溶液的分析	190
第九章	一般物質的分析	198
§ 49	概述	198
§ 50	試样的采取与准备	198

§ 51 試样的初步观察.....	200
§ 52 預測試驗.....	201
§ 53 阳离子分析試液的制备及其分析.....	203
§ 54 阴离子分析試液的制备及其分析.....	211
§ 55 分析結果的解釋.....	213
〔附〕快速定性鑑定法.....	215
第十章 半微量定性分析試剂、仪器和技术	220
§ 56 試剂.....	220
§ 57 仪器.....	222
§ 58 半微量定性分析中最主要的操作技术.....	227
§ 59 實驗室工作.....	236
习题.....	238
实验部分	
I 阳离子分析	240
实验一 第一組阳离子的鑑定方法.....	240
实验二 第一組阳离子混合溶液的分析.....	241
实验三 第二組阳离子的一般特性試驗.....	243
实验四 第一、二組阳离子混合溶液的分析.....	244
实验五 第三組阳离子的一般特性試驗.....	246
实验六 第三組阳离子的鑑定方法.....	247
实验七 第一、二、三組阳离子混合溶液的分析.....	252
实验八 第四組阳离子的一般特性試驗.....	254
实验九 第四組阳离子的鑑定方法.....	256
实验十 第一、二、三、四組阳离子混合溶液的分析.....	259
实验十一 第五組阳离子的一般特性試驗.....	263
实验十二 第五組阳离子的鑑定方法.....	264
实验十三 第一、二、三、四、五組阳离子混合溶液的分析.....	266
II 阴离子分析	269
实验一 第一組阴离子的分析.....	269
实验二 第二組阴离子的分析.....	271
实验三 第三組阴离子的分析.....	273
实验四 阴离子 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 及 AsO_3^{3-} 混合溶液的分析.....	274
实验五 阴离子 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 混合溶液的分析.....	275
实验六 阴离子 Cl^- 、 Br^- 及 I^- 混合溶液的分析.....	276
实验七 阴离子混合溶液的分析.....	277

附录	280
一、练习试液的配制	280
二、试剂的制备	282
三、各种常数表	288
四、实验室的安全工作	299
五、国际原子量表	308

第一章 緒論

§1 分析化学的任务和作用

分析化学是关于分析方法的科学。它研究物质的化学组成的测定方法、步骤以及有关原理。

分析化学主要可以分为定性分析和定量分析两个部分，它们的内容是紧密联系的。

定性分析的任务是确定物质是由哪些组分（元素或离子）所组成；而定量分析的任务则是测定各组分的相对含量。只有在确定物质的组分后，才能选择最适当的定量分析方法。所以在进行分析工作时，一般是定性分析常先于定量分析。在学习分析化学的程序上，也是这样，只有在掌握定性分析的知识以后，才能正确理解和掌握定量分析的方法。

分析化学是研究物质及其变化的最重要的方法之一。恩格斯说过：“没有分析，就没有合成。”因此分析化学不仅对于化学本身的发展起了很大的作用，同时在邻近化学的其他各个科学领域中也有着重大的作用。例如在矿物学、冶金学、地质学、生理学、以及医药、农业等科学中，无一不需要分析化学。尤其是分析化学对于确定原子能材料、半导体材料、超纯物质与试剂中的微量杂质等，有着极其重大的意义。

几乎任何科学研究，只要涉及化学现象，科学工作者就常常运用分析化学的方法。

分析化学是工业生产的眼睛，有关生产过程的控制与管理，生产技术的改进和革新，都常常依靠分析结果进行工作。如果没有分析化学，工业生产中原料、材料、成品的检查就不可能，生产过程也难以控制，生产技术更不易改进。

此外,分析化学在农业生产和地质勘探工作中都有重大的作用。如果没有分析化学,土壤、肥料、农副产品、有用矿物等的化学分析和有效利用都将不可能。

在学校教育中分析化学也很重要。通过分析化学的学习,可使学生把无机化学所学得的理论运用到分析化学中来,以加深理解;更主要的是培养学生观察判断问题的能力和精密地进行科学实验的技能。为此,必须引导学生理论联系实际进行独立思考,并加强学生分析实验基本操作的严格训练,为今后学习专业和进行科学研究打下良好基础。

§ 2 分析化学发展简史

我们的祖国历史悠久,劳动人民在认识和改造自然的过程中,积累了丰富的有关分析化学方面的经验,一直流传到现在。如俗语“真金不怕火炼”,洗冤录载有民间用银条检验砷和硫的毒性等,都是定性分析的概念和鉴别方法。在本草纲目中载有鉴别金子的杂质的方法:“和银者性柔,试石则色青;和铜者性硬,试石则有声。”这种从硬度、颜色来进行鉴别的方法目前仍然使用;至于用声来判断组分和含量的方法,则现代还在研究中。更值得我们注意的是一些和现代研磨分析法原理极为相似的鉴定方法,早就为我国劳动人民用以鉴别矿物。如本草纲目中记有“胡粉(铅矿粉)得雄黄(主要成分为硫化砷)而色黑。”这个以铅和砷互相鉴别的方法完全与现在矿物研磨分析相似。在本草纲目中还记载了硫的性质:(魏)独孤慆曰:“硫能干汞,见五金而黑,得水银则色赤也。”这些对硫的性质的描述和现代借硫化物的不同颜色以鉴定金属的概念是极相似的。

从上面举出的例子来看,就足以说明我国劳动人民在许多年前,已经应用了定性分析的道理和方法去鉴别矿物、毒物和金属。这说明了

我国的科学文化遗产是极为丰富的,有待我們系統的加以总结提高,并应用于社会主义建設事业。

近代分析化学傳入中国,开始于19世紀后半期,当时陸續翻譯出版了不少化学书籍,如化学考質(定性分性)及化学求数(定量分析)。1882年同文館出版的化学鉴原一书,其內容主要讲述一些分析方法。此后,在解放前的几十年中,随着科学的发展,我国的分析化学工作者,例如对分析方法的改进,分析系統的改善,以及个别有机試剂的发现和应用等方面也做了一些工作。但是由于旧中国,在帝国主义、官僚买办和封建势力的压迫下,工农业生产受到严重束縛,因而自然科学长期没有什么进展。同样,分析化学的进展也是非常緩慢的。当时,高等学校和科学研究机关設備非常簡陋,象pH計、光电比色計等这类普通的仪器都不常見,而且几乎所有实验設備和仪器藥品,大都要依靠进口。高等学校和科学研究机关的仪器分析基本上是空白点。这种黑暗落后的日子,随着中华人民共和国的建立已一去不复返了。

解放以来,在偉大的中国共产党的领导下,在优越的社会主义制度下以及苏联和其他社会主义国家的支持和帮助下,随着国民經济的飞跃发展,我国科学事业出現了一个嶄新的局面,分析化学也获得了新的推动力,发展特別迅速。十年間我国建立了許多科学研究机构,特别是1958~59年大跃进以来,各个方面給分析化学提出了更为繁重的任务。数以万計的分析工作者,正在学校,工厂、农村迅速地成长。很多高等学校都成立了分析化学教研室,工厂建立了中心試驗室,化学試剂和精密仪器开始大量生产,許多試驗室装备了現代最新的科学仪器如光谱仪、极譜仪、光电比色計等。十年內我国分析化学工作者提出的論文,比解放前几十年的成績多好几倍。这就为分析化学的进一步发展,打下了良好基础。

新中国分析化学的迅速发展是从地質工作者开始的。日益发展的地質勘探工作所取来的大批試样,对分析化学的原有方法提出了改进

的要求。新的、现代的分析方法，特别是快速及物理化学的分析方法，不断应用到实际工作中来。在化学分析方法中，快速与特快分析方法的成就很大。例如在冶金工业部门中，一个钢、铁或有色合金试样的分析可以在9~20分钟内完成。有人创造了仅用几分钟的时间就能完成钢中硅、锰、硫、磷、碳、铬、钼等七种元素的特快分析。此外，分光光度法已经用于纯金属、超纯金属及稀有元素化合物中痕量杂质的测定；化学分析在稀有元素分析中广泛应用，特别在钨、钼、铀、铯、钡、钍、钽、锆、钽、稀土、镓、铈、锗、硒、碲等的研究方面更为深入；色谱分析法在石油、页岩油等气体的分析中应用最为成功。这些新的成就不但能解决生产部门中的实际问题，而且标志着我国分析化学的发展正在大踏步地前进。

回顾我国分析化学的发展，我们相信在中国共产党的正确领导下和总路线的光辉照耀下，在一日千里的工农业高速度发展的推动下，分析化学将有更为广阔美好的前景。

世界各国的劳动人民和我国的情况相似，很早就在生产实践中应用着定性反应来鉴别物质。如古代埃及即利用一些个别反应检验金银物品。

十七世纪，欧洲各国由于摆脱了封建社会的束缚，生产力有了一定的解放，元素的概念逐步建立，分析化学才开始成长为一门科学。当时波义耳从生产中已知的定性反应加以系统整理，并发现了许多新的检验方法，促进了分析化学的成长。

十八世纪中叶，俄国科学家罗蒙诺索夫使用天秤进行化学变化的研究证实了质量不灭定律，这就为定量分析打下了基础。随后拉瓦锡改良了天秤并系统地应用它来确定许多物质的定量组成。

十九世纪，冶金工业的发展推动了分析化学的迅速前进。俄国化学家谢维尔金发表了一本有关金属和矿石系统分析方法的书籍；洛维茨提出了显微结晶分析法；盖·吕萨克创立了气体和溶液的容量分析法。

同时,原子学說引进化学的領域中来,使人們有了准确測定原子量的要求,刺激了定量分析的进一步发展,此时,貝齐里烏斯研究过許多新的定量方法。

1869年俄国化学家門捷列夫提出的周期律,把元素各种化学性質綜合起来成为一个系統,揭示出了元素間的相互关系,使以后的分析工作,無論在分析方法的选择或是在物質組成与性質的关系等方面,都有一定的規律可循,而且把不同的分析方法有机地联系起来,这就促使分析化学向着更为完善的方向发展。1871年俄国化学家門舒特金編写的“分析化学”一书的出版,在各国分析化学的教学上起了重要的作用。

二十世紀,由于生产进一步的发展,对分析化学提出了更新的要求,加以物理学和化学的同时发展,許多物理和物理化学的分析方法逐漸出現,因此在分析方法和分析技术等方面,都有了长足的进展。例如:許多精密光学、电子学仪器的大量設計制造和仪器分析的广泛应用;有机試剂在理論与試制方面的迅速发展;許多复杂矿物原料、特殊材料和超純物質中超微元素測定法的研究成功;放射性同位素在分析分离过程中的广泛应用等。在这些成就中,苏联的科学家有着最卓越的貢獻。苏联的分析化学在世界上占有領先的地位,这是与社会主义制度的优越性分不开的。

§ 3 分析化学的基本內容

分析化学的基本內容可分为两大部分:定性分析和定量分析。

定性分析的任务是鉴定試料中所含的元素或离子;而定量分析的任务則是測定試料組成部分的含量。根据上述任务,定性分析和定量分析可以采用不同的方法来完成。一般常用以下两种方法:

1. 化学分析 在定性分析中,就是应用化学反应,將待測的元素或离子轉变为具有某些特殊性質的新化合物,根据这些特性和化学反

应的效果,以判断試料是否含有某种組分。在定性分析中,由于采取的分析步骤和方法的不同,又可分为分別分析和系統分析。

定量分析也可以用化学分析方法来進行。定量分析的化学方法又可分为重量分析和容量分析。重量分析在目前实际的工作中,常用为基准測定。但手續繁多,十分费时,因而不是所有情况下都能适用。容量分析由于化学反应不同,可分为:中和法、氧化还原法(如高錳酸鉀法、重鉻酸鉀法、碘法等)、容量沉淀法、絡合滴定法等。此外,还有非水滴定法,近来在有机物分析中得到很快的应用。容量分析要比重量分析簡便得多,精确度又相当高,一般在工厂中都广泛采用。

2. 仪器分析 仪器分析是在化学分析的基础上发展起来的,它是应用比較复杂和比較精密的仪器,根据物質的組成和物質的某些物理和物理化学性質之間的相互关系来进行鉴定和測定。仪器分析比較快,并能檢出微量的組分。因此,近年来应用很广。仪器分析可分为:

(1)光学分析 主要有比色分析、光譜分析、火焰光度分析、螢光分析、比浊分析等。

(2)电化学分析 主要有电重量分析、电容量分析和极譜分析等。

(3)放射分析 这是利用放射性同位素的性質来进行分析的最新方法,它包括同位素稀釋法、放射性滴定法、活化分析等。

化学分析方法使用設備比較簡單,实验易于解决,并在全面系統地訓練学生方面具有很大的意义,但其应用范围有一定的限制,特别是試料中含量极微(痕迹量)的組分,檢出或測定常常不够灵敏。工厂生产的化学檢查中,有时也难于迅速获得結果,对生产过程的控制化学分析方法有时就不能滿足要求,而仪器分析法工作进行迅速,并能檢出微量組分,因此,在生产实际和科学研究工作中,应用較广。

虽然仪器分析具有以上优点,但是到目前为止,化学分析仍居于重要地位。这是因为任何一种仪器分析的方法,不是在任何条件,对任何样品都能普遍运用。另一方面,化学分析又是分析化学的基础,在制定

儀器分析方法時，經常應用到化學分析方法。而且在進行複雜物質的分析時，往往不是用一種而是綜合應用幾種方法。因之化學分析法和儀器分析法是相輔相成的，在使用時可以根據具體情況，取長補短，互相配合。總之，化學分析仍是分析化學的基礎，就其本身來看，也是在不斷地改進和發展之中。因此分析化學作為一門基礎技術課來講，仍以學習化學分析法為主。

在進行分析過程中，除去試樣中其他組分的干擾問題特別重要。事實上在分析較複雜的物質時，其他組分的存在，往往影響測定結果的準確度，在嚴重的情況下，甚至可能使工作無法進行。因此必須根據試樣定性分析的結果和定量分析的任务，選擇適當的分离方法，除去各種干擾組分。目前應用較多的分离方法有：沉淀分离、共沉淀分离、离子交换分离、色层分离、溶剂萃取分离、蒸餾和揮发分离等。这些分离方法都是利用物質某种基本特性来达到分离的目的。

總之，分析化學在國民經濟建設和科學研究工作中，都有着重要的意義。它的任务不僅在於解決生產上迫切需要解決的問題，同時在改進現代生產控制和大力推動生產自動化的任务中，均將發揮其積極的作用。由於生產和科學技術不斷的發展，要求更新的準確、快速、靈敏的分析方法；同時，近代的工業和科學技術，又為大力改進分析方法和分析技術提供了物質條件。可以斷言，今后的分析化學即將以更快的速度向前發展。分析化學在我們的國家里，一向受着黨和國家的重視與關懷。我們相信，在黨的正確領導下，由於工農業生產和科學技術的不斷推動與大力支持，分析化學在為國民經濟建設和科學技術服務的過程中，將以更大的步伐向着嶄新的發展方向前進。

第二章 定性分析引言

§ 4 定性分析的方法及其分类

定性分析的任务是鉴定試料中所含的元素或离子，为了完成这一任务可以应用不同的方法，这些方法根据不同的标准可有不同的分类，現在分別加以討論。

干法分析和湿法分析

根据分析反应进行的方法，可以将定性分析分为干法分析和湿法分析两类。

干法分析是取固体試料(或試样)与适当的固体試剂，把它們加热到高温，以促使分析反应的实现，由此进行定性鉴定的分析方法。例如焰色反应、熔珠反应、研磨反应、吹管反应等都是干法分析。

干法分析在检查矿物和試料的初步試驗时广泛使用，但在定性分析中这种方法只作为輔助試驗，必須借助于湿法分析，才能作出正确的判断。

湿法分析是定性分析中最常应用的方法，在进行分析时是使試料和試剂在溶液中互相作用。因此必須預先用各种适当的溶剂，例如水或酸，使試料溶解成溶液，然后加入适当的試剂，使产生容易辨别的化学变化，亦即外部效果，根据所发生的变化，可以鉴别試料中是否含有某些离子。如溶液顏色的改变，沉淀的生成或溶解，气体的排出等。

湿法分析一般在水溶液中进行，而在定性分析中所遇到的酸、碱和盐在水溶液中大多数都要电离；因此，在湿法分析中通常发生的是离子反应，直接檢出的是离子，而不是原子，也不是化合物。

在分析化学中，我們經常应用离子方程式来表示这类离子反应。这不仅是为了簡便，而且也反映了反应的实质。

常見的阳离子不过 20—30 种，重要阴离子的数目也和它相近似。由于反应中檢出的是离子，因此只要掌握了这为数不多的离子反应，就可以分析由它們所形成的数目众多的无机化合物，这样使得分析工作得到了不少的便利。

常量、微量和半微量分析

按照分析时所用試料的多寡，可将定性分析分为常量、微量和半微量分析三种。

常量分析适宜于研究大量的物质，試料的用量較多，一般固体試料用 0.5—1 克，液体試料用 20—30 毫升。

微量分析中試料的用量仅为常量分析的百分之一，即数毫克的固体試料或数滴的液体試料。常应用显微镜来观察所生成的結晶，以及采用在小块滤紙上或瓷板上进行的点滴分析，这种分析方法的优点是試剂很省，能檢出微量的离子（可测元素最低量为 0.001 毫克）。但分析方法缺乏系統性，技术操作上也比較困难，因此不适宜于初学者应用。

半微量分析介于上述二种分析方法之間，所用試料約为常量分析的 $\frac{1}{20} \sim \frac{1}{25}$ ，相当于数十毫克固体試料或 1 毫升溶液。在小型的玻璃仪器中进行分析試驗，采用离心机来分离沉淀和溶液。

在半微量分析中一方面是采用了常量分析的分析系統，另一方面又采用了微量分析的点滴分析和显微結晶分析方法，用这种方法进行分析时，時間比較省，試剂的用量也比較少，而小心进行分析时，也可以得到与常量分析同样可靠的結果；因此半微量分析具备了上述二者的优点。目前这种分析方法已得到了广泛的采用，我們現在也采用这种分析方法以进行学习。