

分析化学

下 册

汪祿齋 程寶西 高華壽編

高等教育出版社

030721



分 析 化 学

下 册

汪葆濬 程寰西 高华寿編

065-43

33

高等教育出版社

本書系教育部委托編写的，可作为高等工业学校化工类各專業分析化学課程的試用教材。

本書分上、下兩册出版。上册为定性分析部分，下册为定量分析部分。下册內容包括定量分析引言、重量分析、重量分析实例、容量分析、中和法、氧化还原法、高錳酸鉀法、碘法、容量沉淀法、比色分析法以及电重量分析法等十一章。

本書亦可供厂矿實驗室技術人員作为参考書。

分 析 化 学

下 册

汪藻濬 程寰西 高华寿編

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第054号)

新华印刷厂印刷 新华書店發行

統一書号 13010·536 開本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印張 9 $\frac{14}{16}$

字數 245,000 印數 28,001—43,000 定價(6) 0.95

1959年1月第1版 1960年1月北京第5次印刷

下册目录

第一章 定量分析引言	1
§ 1. 定量分析的方法	1
§ 2. 分析天平	4
§ 3. 称量法	9
§ 4. 砝码的校准	16
§ 5. 分析天平使用規則	21
§ 6. 分析試样的准备	23
§ 7. 定量分析的器皿	24
§ 8. 定量分析的誤差	30
習題	34
第二章 重量分析	36
§ 9. 重量分析概要	36
§ 10. 样品的称取与溶解	37
§ 11. 重量分析中对沉淀的要求·沉淀剂的选择	39
§ 12. 沉淀剂的用量	44
§ 13. 共同沉淀現象及其减免	48
§ 14. 沉淀作用进行的条件	55
§ 15. 沉淀的过滤	62
§ 16. 沉淀的洗滌	65
§ 17. 沉淀的干燥与灼燒	69
§ 18. 重量分析結果的計算	72
習題	74
第三章 重量分析实例	76
§ 19. 氯化鋇中結晶水的測定	76
§ 20. 氯化鋇中鋇的測定	79
§ 21. 氯化鋇中氯的測定	82
§ 22. 氯化鉄中铁的測定	86
§ 23. 石灰石中二氧化碳的測定	88
§ 24. 硫酸鎂中鎂的測定	92
§ 25. 硅酸盐中二氧化硅的測定	96
習題	100

第四章 容量分析	102
§ 26. 容量分析概要	102
§ 27. 标准溶液的配制	104
§ 28. 标准溶液浓度表示法	105
§ 29. 容量分析的计算	108
§ 30. 容量分析的器皿及其校正	110
习题	120
第五章 中和法	122
§ 31. 中和法概要	122
§ 32. 指示剂常数	123
§ 33. 指示剂的变色范围	125
§ 34. 滴定曲线及指示剂的选择	128
§ 35. 滴定误差	143
§ 36. 影响指示剂变色范围的各种因素	146
§ 37. 酸碱标准溶液的配制及其浓度的比较	149
§ 38. 酸碱标准溶液的标定	151
§ 39. 碱灰中总碱度的测定	154
§ 40. 水的硬度的测定	155
§ 41. 铵盐中氨的测定	157
§ 42. 中和法的其他应用	158
习题	161
第六章 氧化还原法总论	164
§ 43. 氧化还原法概要	164
§ 44. 氧化还原反应速度	165
§ 45. 氧化还原滴定过程中氧化势的改变——滴定曲线	170
§ 46. 氧化还原指示剂	175
习题	181
第七章 高锰酸钾法·重铬酸钾法	183
§ 47. 高锰酸钾法概述	183
§ 48. 高锰酸钾标准溶液的配制及其标定	184
§ 49. 褐铁矿中铁的测定	186
§ 50. 碳酸钙中钙的测定	188
§ 51. 软锰矿氧化能力的测定	190
§ 52. 重铬酸钾法概述	191
§ 53. 重铬酸钾标准溶液的配制	192
§ 54. 亚铁盐溶液中铁的测定	193

§ 55. 高锰酸钾法及重铬酸钾法的其他应用	193
习题	196
第八章 碘法·其他氧化还原法	197
§ 56. 碘法概述	197
§ 57. 硫代硫酸钠标准溶液的配制及其标定	199
§ 58. 碘标准溶液的制备及其标定	203
§ 59. 漂白粉中有效氯的测定	205
§ 60. 硫酸铜中铜的测定	206
§ 61. 砷酸盐中砷的测定	207
§ 62. 碘法的其他应用	209
习题	212
§ 63. 溴酸盐法	214
§ 64. 铈量法	217
第九章 容量沉淀法	219
§ 65. 容量沉淀法概要	219
§ 66. 滴定曲线	220
§ 67. 终点的测定	223
§ 68. 硝酸银标准溶液的制备及其标定	229
§ 69. 硫氰酸铵标准溶液的制备及其标定	231
§ 70. 可溶性氯化物中氯的测定	232
§ 71. 银合金中银的测定	233
§ 72. 容量沉淀法的其他应用	233
§ 73. 络合物形成法	235
§ 74. 络合滴定法测定水的总硬度	240
习题	243
第十章 比色分析法	246
§ 75. 比色分析概要	246
§ 76. 比色分析的理论基础	248
§ 77. 目视比色法	251
§ 78. 光电比色计比色法	258
§ 79. 比色分析中的误差	262
§ 80. 铜的比色测定	266
§ 81. 铁的比色测定	263
§ 82. 铝的比色测定	271
第十一章 电重量分析法	274

§ 83. 电重量分析法概要	274
§ 84. 电解电池和原电池	275
§ 85. 电解定律	276
§ 86. 分解电势及超电势	277
§ 87. 氢的超电势及其在电解过程中的作用	279
§ 88. 电析分离	280
§ 89. 影响金属沉淀性质的因素	284
§ 90. 电解方法及其装置	286
§ 91. 电重量法测定铜	287
§ 92. 电重量法测定镍	290
§ 93. 内电解法	292
附录	295
一. 各种试剂配制法	295
二. 各种常数表	298
三. 对数表·逆对数表	302
四. 国际原子量表	309
五. 中外文人名对照表	310

第一章 定量分析引言

定量分析是分析化学的一部分，它的任务是測定試样組成部分的含量。由于它解决了量的关系，因而就具有很重要的实用意义。在研究和解决各門科学和生产上的問題时，定量分析成为不可缺少的环节。

緒論中提出了定性分析和定量分析之間的关系，通常在进行試样的定量分析前，需要知道它們的定性組成。因为选择各个成分含量的測定方法时是依据試样的定性分析結果而決定的，例如用重量法測定鋁的含量时，如試样不含鉄，就可直接用 NH_4OH 沉淀鋁离子；否則鋁的測定就相当复杂了。

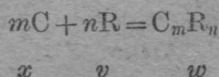
定量分析既然是解决量的問題，因此以后所要討論的，都圍繞在如何可使我們通过分析后，得到合乎要求的定量結果。

§ 1. 定量分析的方法

进行定量分析时可以通过不同的方法来达到目的。一般可以把它們分为两大类：

化学的方法

顧名思义，这类方法要应用到化学反应，例如：



这里 C 是試样中的被測定的某成分，R 是試剂。如果反应进行得完全，則由反应式显然可以生成物 C_mR_n 的量来計算該成分

的量 x 。如果生成物的量是由称量得到的，这就是重量分析。此时 C_mR_n 往往是一种难溶的沉淀，可能經過過濾、洗滌、干燥或灼燒，最后得到純粹的 C_mR_n ，或形成另外一种稳定的化合物 C_mS_p ，因为生成物的分子量是已知的，所以被测定成分的量 x 就极易由計算而得。

如果 x 是根据反应中試剂的必需量 v 求得的，这就是容量分析，因为这时試剂是已知濃度的溶液，而加入的量恰好为反应所必需的量(用滴定法加入)，所以从加入試剂的容积可以算出被测定成分的量。

如果样品或反应生成物是气体，那末在已知溫度和压力下，可从气体的容积計算結果，这样的分析方法就称为气体分析。

物理的和物理化学的分析方法

在测定过程中，如果没有化学反应，而只是測量物質的密度或粘度等，則方法显然是物理的，很多物理性質和物質的重量或濃度成比例，譬如高錳酸鉀溶液顏色的深淺，在一定条件下是和濃度成正比例，因此，可利用这个性質来作錳的比色分析。

有时除了比較顏色的深淺来测定物質的含量外，也可利用生成沉淀的反应。由于發生沉淀反应而使溶液呈混濁，如果溶液愈濃，則生成的混濁程度也愈显著。我們就可以根据这样的关系来决定物質的含量，这种方法称为比濁法。比色或比濁只有在溶液顏色不太深或渾濁不太高的条件下适用。換言之，溶液必須是很稀或被测定成分的含量是很低的。

光譜是元素的特性，百年前早在定性分析中应用，由于仪器的改进，光譜分析法現在也作为定量分析的一种方法。我們不但从譜綫之有无而作某种元素存在与否的判断，并且可从譜綫之深淺而作含量多寡的測定。

以上是主要的光学分析法。还有电化学分析法，最簡單的是电重量分析法，也就是电解分析。在这方法中，被测定元素借电解作用以游离状态析出于已称重的电极上。有些元素是以氧化物，例如 MnO_2 或 PbO_2 状态析出。

电容量分析法的原理与容量分析相同，但它的滴定終点不是依靠指示剂来确定，而是借溶液电导的改变(电导法)或借两电极間电动势的改变(电位法)来确定的。

極譜分析也屬於电化学分析法，在这方法中試液內被测定元素或离子的含量是根据伏特-安培曲綫(極譜)而定。这曲綫是試液在極譜仪內进行电解时所得。

这些应用光学或电学的分析方法，因为需用比較精密而又复杂的仪器，所以也总称仪器分析。几乎所有物理及物理化学分析，都必须把未知物的分析結果和已知的标准作比較。而作比較用的标准則常需以化学法測定，因此仪器分析是以化学分析为基础的。仪器分析的优点是簡單而快速，最适宜于生产过程中的控制分析。在含量很低而为化学方法所不能分析的，尤非借仪器分析不可。

所有上述各种分析方法不是孤立的。复杂物質的分析，平常不是用一种而是用几种方法进行的。例如硅酸盐的分析，一般可用重量法測定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O ，用比色法測定 TiO_2 。又某种物質的分析可用几种方法的任何一种，例如氯的測定可用重量法、容量法、光学法，或用电化学法。

定量分析也可按在进行分析时所用試样的量而分为常量、微量、半微量法及超微量等方法。

常量分析中采用較多的固体試料(約 0.1 克或更多些)或試液(数十毫升或更多些)。分析时所用的分析天平以能准确称量至 0.0001 克为度。

微量及半微量分析也有广泛的应用。它們只需称取 1 毫克至

50毫克样品，而溶液由十分之一毫升至数毫升；超微量分析則可以在更少的样品中(少于 0.01 毫克)进行分析。

在后面三种情况下，为了使测定得到足够的准确度，应使用更灵敏的天平，例如微量天平(可称至 0.001 毫克)，并使用較精密的仪器以測量溶液及气体的容积。它們主要的优点是仅用很少量的試料即可能进行分析，而且完成分析的速度也很快。

虽然有这些优点，但現在应用最广泛的，还是常量法，这种方法历史最久而且學習也最方便。本書中主要討論常量的定量分析。

§ 2. 分析天平

分析天平是定量分析中最主要而又常用的仪器之一。在开始分析工作前必須熟悉如何来正确应用分析天平，因为称量的准确度对分析結果有很重大的影响。在定量分析中，我們总是希望得到足够准确的結果。而所要求的准确度則由分析的目的所决定，在不同的情况下可能不同。于一般分析工作中所要求的測定誤差，常常不超过被測量数值的千分之几。而这种測定誤差又必須在采用較少量的样品时也能达到，因为分析数量較大的样品是很不經濟而又非常費时的。要在称取較少量物質的条件下得到上述的准确度，这就必然要提高称量的准确度。在普通的分析工作中，要求能准确称量到十分之一毫克。

下面是能准确称量至十分之一毫克的普通分析天平的构造圖(圖 1)。

天平梁是分析天平的主要部分，在 天平梁的中間裝有細長而垂直的指針 3，因此可觀察在称量时天平梁摆动以及傾斜的情况；为了便于觀察，在 天平下部备有刻度的标尺 9 (圖 1)。

在 天平梁上裝有三个瑪瑙三棱形的刀口，中間那个刀口架在

天平柱上磨光的瑪瑙平板上,它是天平梁的支点,其它两个刀口則在梁的两端,在此两个刀口上悬有两个蹬(圖 1 及 3),天平盘就挂在这两个蹬上,所有这三个刀口的棱边必須完全平行且位于同一水平面上(圖 2)。

应该注意这三个刀口的尖銳程度对天平的灵敏度有很大的影响,一般我們衡量天平的灵敏程度是指在天平的盘中改变某一重量时,影响天平梁傾斜的程度。如果同样改变这些重量,天平梁傾斜愈大(也即指針愈偏斜),則表示該天平愈灵敏(关于灵敏度的定义在后面再詳細討論)。由此可見分析天平的灵敏度,在很大的程度上

是和天平梁摆动时接触点有关。如果这三个刀口的棱边愈尖銳和刀口接触的瑪瑙平板愈光滑,那末它們的接触摩擦極小,天平的灵敏度也就愈高。当天平經過長期的工作后,刀口与平板由于摩擦而逐漸变鈍,此时天平的灵敏度也就漸降。由此可知,为了保持天平的灵敏度,首先应该注意保护刀口的尖銳程度,以便使天平的这种摩擦尽量减低。在天平上总是有升降樞 2 的装置,应用这种装置可以使天平梁升起或下降,当天平休止时,应该将天平梁升

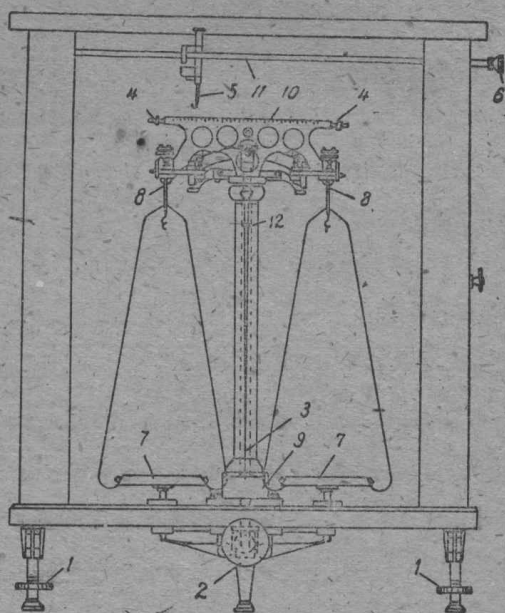


圖 1. 分析天平:

- 1—天平足; 2—升降樞軸; 3—指針; 4—調節零点的螺絲; 5—游碼鉤; 6, 11—移动游碼的裝置; 7—天平盘; 8—蹬; 9—讀数标尺; 10—放游碼的刻度尺; 12—調節重心的螺絲。

起,此时刀口被架空而不与平板接触,因此就不会磨损。

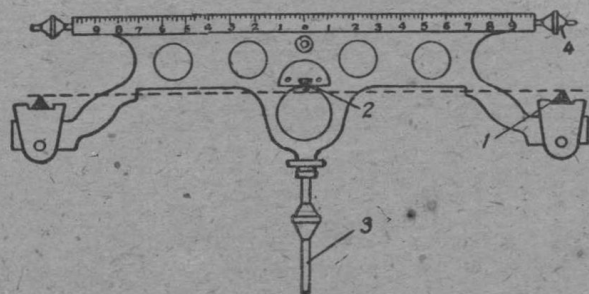


圖 2. 天平梁及刀口的位置: 1—天平梁两端的刀口; 2—中间的刀口; 3—指针; 4—调节零点的螺丝。

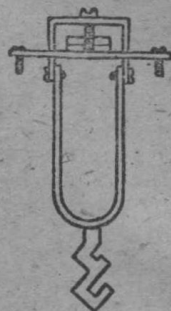


圖 3. 天平。

天平受撞击或振动时损坏特别严重,所以在应用天平时,必須十分小心,特别是不能接触未休止的天平(即未将天平梁升起的天平)。升起或下降天平梁时必须小心,以避免剧烈的撞击。为此在使用升降枢时应小心地,緩慢地轉动枢軸 2,同时应注意只有在天平指针摆动接近刻度标尺中部时才能轉动之。如果使用天平时能注意上述事項并养成这样的習慣,那末刀口就可以保护得很好,称量时可以达到充分的准确度。

分析天平总是装在特制的天平匣內,因为这样可以防止塵埃的侵入,溫度的改变和天平附近空气流动等的影响。在天平匣前有一可上下移动的玻璃門,在两旁有两扇边門,边門是为取放砝碼及称量物之用。前面的門除了在装置和調整天平外,其余时候是不利用的。應該注意,只有在取放砝碼及称量物时才打开边門,其余时候应将門关上。

天平匣下装有三只脚,后面的一只脚固定不动,前面的二只脚可以上下調节,使天平处于水平位置。

应用分析天平进行称量时,所用的砝碼也必須具有相当的准确度,因而在使用时应十分小心以免發生重量的改变。这种分析

用的砝碼放在特制的匣子內(圖 4)。大砝碼一般是由黃銅制成,有的鍍上一層金或鉑,小砝碼(毫克)則由鋁或鉑制成。

各个砝碼按一定次序放在匣中,砝碼的系統一般有两种:即 $5:2:2':1$ 或 $5:2:1:1':1''$ 按照第一种系統放置在匣內的砝碼為 50, 20, 20', 10, 5, 2, 2', 1 克。第二种系統則為 50, 20, 10, 10', 5, 2, 1, 1', 1'' 克。克的分数(毫克)也作成同样的系統,并且为了使小砝碼易于互相区别,將它們做成各种不同的形状(圖 4)。



圖 4. 砝碼。

应当指出,重量数字相同的砝碼(甚至在同一套內),由于它們磨蝕程度的不同,它們之間的重量常常稍微有些差別。为了尽可能减少由此而引起的称量誤差,称量时應該应用相同的一些砝碼,同值的砝碼上,都附有記号以便互相区别。

每套砝碼都备有一个砝碼鑷子,鑷子上裝有角制的尖头,將砝碼从盒中取出或放回时必须用鑷子夹取,以免弄髒砝碼因而改变它的重量。絕對不允許用手接触砝碼,同时應該注意,砝碼除了放在匣中或在天平盘上应用外,不能把它移放在其他任何地方。

应用小于 0.01 克的砝碼是很不方便的,因為它們是太小了。因此在称量千分之几或万分之几克的时候,須采用“游碼”。游碼是鋁絲或鉑絲做成的。其形状如圖 5 所示,重量为 0.01 克,游碼

在称量前应用镊子挂到游码钩 5 (圖 1) 上, 游码钩固定在移动游码的装置上, 这装置的末端有旋钮 6, 移动并旋轉这装置, 能使游码放置到天平梁上的任何点。



圖 5. 游碼。

在 天平 梁 上 具 有 刻 度 的 标 尺 10, 标 尺 上 的 刻 度 随 不 同 类 型 的 天 平 而 异。最 常 見 的 刻 度 零 是 在 支 点 上 (即 在 梁 的 中 間) 而 第 十 个 刻 度 則 在 挂 有 天 平 盘 的 支 架 上 (即 在 两 旁 的 刀 口 上)。每 一 梁 臂 划 分 为 十 等 分, 按 次 序 刻 上 度 数。根 据 杠 杆 原 理, 将 游 碼 放 在 标 尺 零 度 时, 对 天 平 的 平 衡 不 發 生 任 何 影 响; 如 果 把 它 放 在 标 尺 右 方 第 十 个 刻 度 上, 这 就 等 于 在 右 天 平 盘 上 加 上 0.01 克 的 重 量; 如 将 它 放 在 第 一 个 刻 度 上 則 等 于 0.001 克, 在 第 二 个 刻 度 上 为 0.002 克, 在 第 五 个 刻 度 上 为 0.005 克 等 等, 因 此 梁 臂 标 尺 每 一 刻 度 相 当 于 0.001 克 即 1 毫 克。

在 标 尺 的 两 相 邻 刻 度 間 的 部 分, 又 分 为 五 等 分, 每 一 等 分 显 然 相 当 于 0.0002 克, 因 此 在 标 尺 上 一 大 刻 度 相 当 于 0.001 克, 每 一 小 刻 度 則 相 当 于 0.0002 克。

另 一 种 类 型 标 尺, 它 的 零 点 不 在 中 間 而 是 在 天 平 梁 的 最 左 端 (即 在 左 端 刀 口 上), 第 十 个 刻 度 在 最 右 端 的 刀 口 上 而 第 五 个 刻 度 則 在 梁 的 支 点 上。在 这 情 况 下, 刻 度 間 的 距 离 比 前 述 的 大 一 倍, 这 样 就 可 使 两 刻 度 間 再 分 为 十 等 分。这 时 所 用 游 碼 的 重 量 不 再 是 0.01 克 而 是 0.005 克。使 用 这 类 天 平 时 游 碼 必 須 經 常 放 在 标 尺 上 刻 度 为 零 的 地 方。如 将 游 碼 取 出 就 等 于 在 左 天 平 盘 上 取 去 5 毫 克 或 等 于 在 右 天 平 盘 上 增 加 5 毫 克 的 重 量。

天 平 的 种 类 很 多, 除 了 上 述 的 类 型 外 还 有 其 他 不 同 的 类 型, 但 在 构 造 上 所 用 的 基 本 原 理 都 是 一 样 的。由 于 装 置 的 改 进 或 其 他 另 件 的 采 用 可 能 提 高 天 平 的 准 确 度 和 灵 敏 度, 另 一 方 面 也 簡 化 了 称 量 手 續。

1 阻尼天平是用空气或磁力来阻止天平的摆动，是最常遇到的天平之一。这种天平的梁臂下装有阻尼器。圖 6 就是空气阻尼式天平的一种式样。阻尼器是一个鋁制圓筒，它悬于另一个直徑稍大一些的筒內而能自由上下移动由于筒內空气阻力的关系使天平很快地停止摆动。倘天平的一盘比另一盘的載重較大一些，則指針在短時間內偏向一面，并且在此位置上停止不动。天平指針的偏轉度就可很快地由标尺上讀出，不必再用摆动法来求得天平的平衡点。

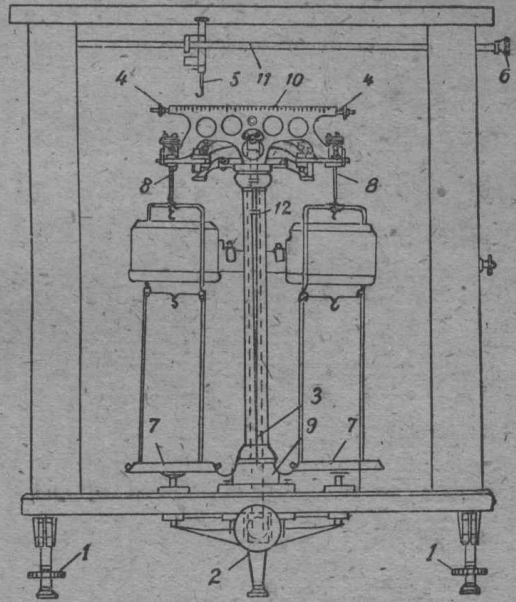


圖 6. 空气阻尼式天平。

§ 3. 称量法

称量时所依据的原則是很簡單的，将被称量的物体放在天平的一盘上(普通总是放在左盘上)，然后在右盘上以砝碼平衡之，等达到平衡后，根据杠杆原理，物体的重即以砝碼的重来表示。

进行称量前首先要討論一下天平的零点、平衡点、灵敏度以及它們的測定方法。

天平的零点及平衡点

每次进行称量前，都必须先测定天平的零点，所谓天平的零点就是不载重天平处于平衡状态时指针的位置，而载重天平处于平衡状态时指针的位置则称为平衡点。

测定天平的零点或平衡点，最简单的方法好像是只要使天平梁摆动，然后等其自由静止，其静止时指针在标尺上所指的位置即为达到平衡后的位置。这样做显然是很费时的，而且由此得出的零点或平衡点常常是不正确的，因此不能用静止的方法求出零点或平衡点。

为了迅速并准确地求出零点及平衡点，必须采用摆动法。此方法可进行如下。

零点的测定 应用摆动法求零点时，零点的意义也可理解为空天平摆动时指针偏转的算术平均值。

天平摆动时指针的偏转情况是从标尺 9 (圖 1) 上讀得的，标尺的刻度以中間刻度作为 10；向右方第十刻度作为零；向左方第十刻度作为 20 (圖 7)。

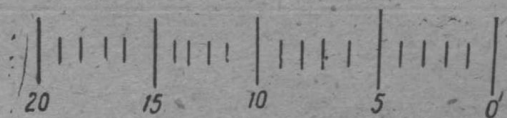


圖 7. 标尺的刻度。

测定时小心放下升降樞，使指针摆动，如果放下升降樞后指针并不摆动，只需把升降樞升上再放下；或者打开玻璃門用手向一个盘上下輕輕扇动一下，此时由于輕微的空气流动使天平摆动起来，注意不要使摆动太大，摆动的振幅最好約在 5 到 15 之間。

指针正常摆动后，起初两次搖动，由于震动关系可能不很正确不必进行讀数；第三次摆动可以开始讀数并記錄下来，記錄时，一边記錄的次数是偶数，另一边則是奇数。例如，一边記三次，另一

边記四次，另一边則是奇数。例如，一边記三次，另一