

基础化学自学丛书

# 分析化学

王明德 编

山东教育出版社

基础化学自学丛书

# 分析化学

王明德 编

山东教育出版社

一九八三年·济南

基础化学自学丛书

# 分析化学

王明德 编

◆

山东教育出版社出版

(济南经九路胜利大街)

山东省新华书店发行 山东新华印刷厂潍坊厂印刷

◆

787×1092 毫米 32开本 23.125 印张 2 插页 493 千字

1983 年 10 月第 1 版 1983 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—6,800

书号 13275·8 定价 2.15 元

## 内 容 提 要

本书系统地介绍了大学化学专业分析化学课程的基本内容，包括定性分析及定量分析。定性分析包括阳离子分析及阴离子和混合盐的分析，定量分析包括酸碱平衡及酸碱滴定法、络合平衡及络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀反应在分析中的应用、比色和分光光度法、分析天平、定量分析实验等。

本书适合中等学校化学教师、理工医农科大学生、工程技术人员阅读和知识青年自学，也可作为高等学校有关专业的教学参考书。

## 出版说明

为了满足广大读者自学大学化学的需要，我们出版了这套大专基础化学自学丛书，分为《无机化学》、《有机化学》、《分析化学》、《物质结构》等四册。

基础化学自学丛书起点较低（凡具有中等以上文化程度的读者即可阅读），系统性较强，次序的编排尽量作到由浅入深、由易到难，注意循序渐进。在编写过程中，力求内容讲述详细，文字通俗流畅。书中安排了较多的例题和习题，书末附有习题答案或提示；根据各书具体内容的需要，设置了一定数量的实验。因此，这套丛书适合自学，也可以作为这些课程的教学参考书。

这套丛书由山东师范大学化学系主持编写，王明德教授、宁世光副教授、肖春模副教授等参加。其中《有机化学》一书是委托山东医学院张子刚副教授编写的。在编写过程中，还曾得到山东海洋学院化学系、山东工学院化学教研室等单位的大力支持和帮助，在此一并致谢。

一九八二年八月

# 目 录

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 绪 论 .....                            | 1   |
| 第一章 定性分析 .....                       | 3   |
| § 1.1 定性分析的方法 .....                  | 3   |
| § 1.2 分析反应进行的条件及反应的灵敏<br>性和选择性 ..... | 5   |
| § 1.3 分别分析和系统分析 .....                | 10  |
| § 1.4 阳离子的分组及组试剂 .....               | 11  |
| § 1.5 半微量定性分析的仪器及主要操作<br>技术 .....    | 13  |
| § 1.6 实验报告示例 .....                   | 21  |
| 第二章 阳离子分析 .....                      | 25  |
| § 2.1 银组阳离子的分析 .....                 | 25  |
| § 2.2 铜—砷组阳离子的分析 .....               | 33  |
| § 2.3 铝—镍组阳离子的分析 .....               | 58  |
| § 2.4 钡—镁组阳离子的分析 .....               | 81  |
| 第三章 盐和混合盐的分析 (包括阴离子分<br>析) .....     | 95  |
| § 3.1 初步试验 .....                     | 95  |
| § 3.2 分析步骤摘要 .....                   | 99  |
| § 3.3 阴离子的检出方法 .....                 | 110 |
| 第四章 定量分析 .....                       | 139 |
| § 4.1 定量分析的任务和作用 .....               | 139 |

|            |                                    |            |
|------------|------------------------------------|------------|
| § 4.2      | 定量分析的方法 .....                      | 140        |
| § 4.3      | 定量分析的操作过程 .....                    | 141        |
| § 4.4      | 定量分析的误差 .....                      | 144        |
| § 4.5      | 误差的传递 .....                        | 153        |
| § 4.6      | 分析数据的处理 .....                      | 158        |
| <b>第五章</b> | <b>滴定分析法 .....</b>                 | <b>170</b> |
| § 5.1      | 滴定分析法概论 .....                      | 170        |
| § 5.2      | 滴定分析方法 .....                       | 172        |
| § 5.3      | 溶液浓度的表示法 .....                     | 174        |
| § 5.4      | 滴定分析的计算方法 .....                    | 178        |
| § 5.5      | 标准溶液的配制与标定 .....                   | 185        |
| § 5.6      | 滴定分析常用的量器及滴定操作方法 .....             | 187        |
| § 5.7      | 容量器皿的校准 .....                      | 196        |
| <b>第六章</b> | <b>酸碱平衡 .....</b>                  | <b>202</b> |
| § 6.1      | 离解平衡 .....                         | 202        |
| § 6.2      | 活度与活度系数 .....                      | 204        |
| § 6.3      | 酸碱平衡 .....                         | 212        |
| § 6.4      | 酸碱的相对强度 .....                      | 216        |
| § 6.5      | 分析浓度与平衡浓度、物料平衡、电荷<br>平衡及质子条件 ..... | 224        |
| § 6.6      | 酸度对酸碱溶液中各种型体的影响 .....              | 230        |
| § 6.7      | 一元酸、碱溶液酸、碱度的计算 .....               | 234        |
| § 6.8      | 缓冲溶液 .....                         | 247        |
| § 6.9      | 酸效应对多元酸溶液各型体的影响 .....              | 260        |
| § 6.10     | 多元酸和多元碱溶液酸度和碱度的计算 .....            | 267        |
| <b>第七章</b> | <b>酸碱滴定法 .....</b>                 | <b>274</b> |

|            |                            |            |
|------------|----------------------------|------------|
| § 7.1      | 酸碱指示剂 .....                | 274        |
| § 7.2      | 酸碱滴定法 .....                | 283        |
| § 7.3      | 多元酸、一元混合酸及多元碱的滴定 .....     | 299        |
| § 7.4      | 滴定误差 .....                 | 316        |
| <b>第八章</b> | <b>络合平衡及络合滴定法 .....</b>    | <b>322</b> |
| § 8.1      | 分析化学中的络合物 .....            | 322        |
| § 8.2      | 络合物在溶液中的离解平衡 .....         | 328        |
| § 8.3      | 氨羧络合剂滴定法 .....             | 332        |
| § 8.4      | 状态形成常数 .....               | 340        |
| § 8.5      | 络合滴定曲线 .....               | 348        |
| § 8.6      | 金属指示剂 .....                | 360        |
| § 8.7      | 提高络合滴定选择性的方法 .....         | 373        |
| § 8.8      | 络合滴定的方法 .....              | 384        |
| § 8.9      | 终点误差 .....                 | 387        |
| <b>第九章</b> | <b>氧化还原滴定法 .....</b>       | <b>395</b> |
| § 9.1      | 原电池 .....                  | 395        |
| § 9.2      | 氧化还原反应的方向和进行的程度 .....      | 402        |
| § 9.3      | 能斯特公式的应用 .....             | 410        |
| § 9.4      | 滴定曲线 .....                 | 422        |
| § 9.5      | 氧化还原指示剂 .....              | 430        |
| § 9.6      | 氧化还原法滴定前的预处理 .....         | 437        |
| § 9.7      | 高锰酸钾滴定法 .....              | 441        |
| § 9.8      | 重铬酸钾法 .....                | 448        |
| § 9.9      | 碘量法 .....                  | 452        |
| § 9.10     | 计算示例 .....                 | 462        |
| <b>第十章</b> | <b>沉淀反应在分析化学中的应用 .....</b> | <b>470</b> |

|             |                       |            |
|-------------|-----------------------|------------|
| § 10.1      | 概述 .....              | 470        |
| § 10.2      | 沉淀的形成 .....           | 471        |
| § 10.3      | 沉淀的溶解度 .....          | 477        |
| § 10.4      | 影响沉淀纯度的因素 .....       | 498        |
| § 10.5      | 进行沉淀的条件 .....         | 506        |
| § 10.6      | 均相沉淀法 .....           | 508        |
| § 10.7      | 有机沉淀剂 .....           | 512        |
| § 10.8      | 重量分析法 .....           | 518        |
| § 10.9      | 重量分析应用示例 .....        | 531        |
| § 10.10     | 沉淀滴定法 .....           | 539        |
| <b>第十一章</b> | <b>比色和分光光度法 .....</b> | <b>561</b> |
| § 11.1      | 概述 .....              | 561        |
| § 11.2      | 比色分析法的基本原理 .....      | 565        |
| § 11.3      | 偏离吸光定律的原因 .....       | 573        |
| § 11.4      | 进行比色分析应注意的事项 .....    | 587        |
| § 11.5      | 吸光光度分析法及使用的仪器 .....   | 593        |
| § 11.6      | 光度分析法的条件 .....        | 614        |
| § 11.7      | 分光光度法的其他用途 .....      | 621        |
| <b>第十二章</b> | <b>分析天平 .....</b>     | <b>629</b> |
| § 12.1      | 分析天平的构造 .....         | 629        |
| § 12.2      | 砝码与游码 .....           | 633        |
| § 12.3      | 阻尼天平的零点、平衡点及灵敏度 ..... | 634        |
| § 12.4      | 分析天平的使用规则 .....       | 637        |
| § 12.5      | 称量方法 .....            | 638        |
| § 12.6      | 半自动电光天平简介 .....       | 641        |
| § 12.7      | 天平的安装和护理 .....        | 644        |

|             |                       |     |
|-------------|-----------------------|-----|
| <b>第十三章</b> | <b>定量分析实验</b>         | 647 |
| 实验一         | 分析天平零点和灵敏度的测定         | 647 |
| 实验二         | 称量练习                  | 649 |
| 实验三         | 标准盐酸溶液的配制与标定          | 651 |
| 实验四         | 标准氢氧化钠溶液的配制与标定        | 653 |
| 实验五         | 碱灰总碱度的测定              | 656 |
| 实验六         | 铵盐中含氮量的测定             | 658 |
| 实验七         | 水中总硬度的测定              | 659 |
| 实验八         | 锡及铅混合液的分析 (焊锡中锡及铅的测定) | 661 |
| 实验九         | 过氧化氢含量的测定 (高锰酸钾法)     | 662 |
| 实验十         | 铁矿石中含铁量的测定 (重铬酸钾法)    | 664 |
| 实验十一        | 铜合金中含铜量的测定 (碘量法)      | 666 |
| 实验十二        | 结晶氯化钡中含钡量的测定          | 668 |
| 实验十三        | 镍盐中含镍量的测定 (丁二酮肟重量法)   | 670 |
| 实验十四        | 均相沉淀法测定铅              | 671 |
| 实验十五        | 沉淀滴定法溶液的配制            | 673 |
| 实验十六        | 可溶性氯化物中含氯量的测定         | 674 |
| 实验十七        | 硝酸银纯度的测定 (GB670—65)   | 675 |
| 实验十八        | 肥料中含磷量的测定             | 676 |
| 实验十九        | 钢铁中含锰量的测定 (高硫酸盐氧化光度法) | 679 |
| 实验二十        | 溴甲酚紫 $pK_a$ 值的测定      | 681 |

## 附 录

|             |     |
|-------------|-----|
| 一、定性分析试剂和试液 | 683 |
|-------------|-----|

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 二、溶度积常数 .....                      | 689 |
| 三、酸及其共轭碱在水溶液中质子转移反应的<br>平衡常数 ..... | 693 |
| 四、金属离子络合物逐级和积累形成常数的对<br>数值 .....   | 699 |
| 五、半反应的标准和克式量电势 .....               | 706 |
| 六、国际原子量表 .....                     | 712 |
| 七、指数加法表 .....                      | 713 |
| 八、指数减法表 .....                      | 714 |
| 九、对数表 .....                        | 716 |
| 十、逆对数表 .....                       | 719 |
| 十一、计算题答案 .....                     | 722 |

# 绪 论

## 一、分析化学的任务和作用

分析化学是研究利用物质的性质来测定物质的化学组成的方法和有关理论的一门学科。如果研究某物质由哪些元素或离子所组成的，就称为定性分析；如果要测定各组分的相对含量，就称为定量分析。

按照被分析物质的不同，分析化学又分为无机化合物的分析和有机化合物的分析两个部分。

分析化学不仅是一门重要的工具学科，也是化学的基础学科，它的重要性主要表现在以下几个方面：

### 1. 对国民经济的作用

在我国社会主义四个现代化的建设中，分析化学对国民经济的各个部门都起着极其重要的作用，如资源勘探，工业生产中的原料、中间体和成品分析，科学种田中土壤、肥料、粮食及农药等的分析以及在原子能材料、半导体材料、超纯物质中微量杂质的检查、对环境污染的监测和控制等等都需要应用分析化学。此外，有关生产过程的控制与管理，技术的改进与革新，又都需要以分析的结果为依据。因此，分析化学又被称为是生产建设的眼睛。

## 2. 对科学研究的作用

分析化学在科学研究中也非常重要。如在自然科学中的一些定律、理论及科研的成果,都要用分析化学予以确证;几乎任何科研部门的研究工作,都需要用分析化学来验证并解决实际问题。

## 3. 在化学课教学中的作用

分析化学在高等学校里,是化学专业的一门基础课,它不仅能巩固提高无机化学的知识,培养良好的实验习惯,树立严格的科学态度,掌握各种分析方法和它所涉及的基本理论,基本操作技术,还有助于化学教师在掌握离子的个性和共性的基础上,更好地提高分析和理解教材的能力。

# 二、怎样学习分析化学

分析化学是化学学科中的一门基础课。学习分析化学是要学会一些分析方法,培养进行科学实验的技能,观察、分析和判断问题的能力,严格认真与实事求是的科学态度。因此,我们学习分析化学应当是:

1. 应有正确的学习态度,树立为革命、为实现四个现代化的正确学习目的,为今后工作需要打好基础。

2. 应当充分认识到实践的重要性,在必要的基本理论指导下,认真作好实验。只有通过反复实际操作训练,才能掌握好基本操作技能,为以后独立工作打好基础。

3. 对每一项操作技术和实验数据都要有严格的科学态度。杜绝因分析数据不准,而造成的严重后果。

# 第一章 定性分析

## § 1.1 定性分析的方法

### 1. 干法和湿法

定性分析虽有各种不同的分析方法，但在基础课中都是依据试样发生化学反应的现象来判断；这些反应称为分析反应。根据分析反应操作方法的不同，定性分析方法分为干法和湿法。

把固体试样加热到较高温度，观察所发生的变化，如升华、变色及火焰的颜色等作为判断的依据，都叫干法反应；这种方法操作简单、灵敏，但缺乏系统性，往往需要与其它化学反应相配合，才能作出最后的决定。

湿法反应是根据试样和试剂在溶液中相互作用所显示的外部现象，来判断有什么离子存在。因此应首先把试样制成溶液，这样的溶液通称试液。所说的外部现象是指：

(1) 溶液颜色的变化，例如，在试液中加入  $\text{KCNS}$  溶液，若显红色，示有  $\text{Fe}^{3+}$  存在。

(2) 生成有特殊颜色、形状的沉淀，或是以沉淀的溶解情况作为判断的依据。例如，在试液中加入稀  $\text{HCl}$ ，生成白色沉淀，并且此沉淀又能溶解于氨水中，就证明有  $\text{Ag}^+$  存在。

(3) 逸出具有特殊颜色或气味的气体，或放出的气体能用适当的方法显示出来。例如，在试液中加入稀  $\text{HCl}$ ，放出

无色、有腐卵气味的气体，并使湿润的  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  试纸变成棕黑色，就证明有硫化物存在。

无机化合物的种类虽多，但常见的阳离子和阴离子约各有二十几种。因此，在基础定性分析课中所研究的内容，主要是这些常见阳离子和阴离子的检出方法；只要掌握了这些内容，就可以分析由他们所组成数目众多的无机化合物，所以定性分析的反应式，常用离子反应式表示。对于稀少的元素，均有其他专业书籍介绍，不在本课程内讲述。

根据以上所述，可见分析方法主要是以离子所发生的化学反应为依据，所以这样的分析方法称为化学分析法。化学分析法一般速度不快，有的反应也不够灵敏，有时满足不了生产的要求，于是在此基础上又发展了仪器分析法。在仪器分析法中，应用较广泛的是光谱分析，这是目前定性分析中最全面又快速的方法，通常用做一种复杂的矿石定性全分析，仅需 2~3 小时就可以得出比较全面可靠的结果。

## 2. 常量、微量和半微量分析方法

定性分析的方法还可以按分析试样用量的多少而分为常量、微量和半微量三种方法，它们用量的差别见表 1—1。

表 1—1 常量、微量及半微量分析用量比较表

| 方 法   | 试 样 用 量   | 试 液 的 体 积 |
|-------|-----------|-----------|
| 常量分析  | 0.1~1 克   | 20~30 毫升  |
| 微量分析  | 0.1~10 毫克 | 0.01~1 毫升 |
| 半微量分析 | 10~50 毫克  | 1~5 毫升    |

常量分析是较老的经典分析法。这种方法因试样用量较多，可以用一般的试管和烧杯进行操作，并且有比较严密的分析系统，所以曾广泛使用，其缺点是分析所需时间较长，消耗药品较多。

微量分析因使用试样量很少，需用特殊仪器及高度灵敏的试剂，其操作技术也与常量分析大不相同。例如，显微结晶法、点滴分析法及纸上层析法等，其优点是灵敏度高，试剂用量少，但是由于操作技术较难掌握，对初学者不太适宜。

半微量分析法是介于常量和微量间的一种分析方法。这种方法多在 3~5 毫升的离心试管中进行，所以沉淀虽少，但经离心后都聚集在离心试管的尖端非常明显。此外也可以结合使用点滴分析和显微结晶分析法提高分析的灵敏度。它的优点是能基本保持常量分析的系统性，只要细心操作，就可得到与常量分析法同样可靠的结果，并且还能节约时间和药品，所以目前国内、外高等院校大多采用此法。

## § 1.2 分析反应进行的条件及 反应的灵敏性和选择性

### 1. 分析反应进行的条件

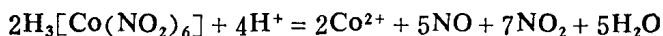
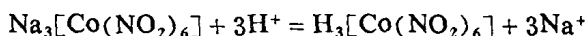
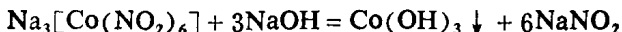
在进行某一化学反应时，必须注意每一反应都有它进行的必要条件。如果条件不适宜，反应可能全不发生，或者只有部分发生，甚至反应向着不是预期的方向进行，从而得到不可靠的结果。如  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀能在弱酸性或近中性的介质中生成。因为这种沉淀能溶于无机酸中，若酸度过大，虽有

$\text{Ca}^{2+}$  存在也不能生成沉淀； $\text{PbCl}_2$  是白色沉淀，因为它在热溶液中溶解度较大，所以就不能生成沉淀；利用  $\text{CNS}^-$  检出  $\text{Fe}^{3+}$  时，应在酸性溶液中进行，若在碱性介质中或含有氟化物时，红色根本不能出现。

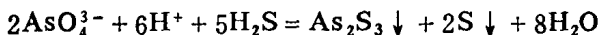
从以上可知，每一化学反应都有它进行的必要条件，创造适当的反应条件是保证反应能顺利进行的首要因素。

通常在分析反应中，重要的反应条件有：

(1) 适当的酸碱环境 一般来说，若反应生成的化合物能溶于酸，自然不能从酸性介质中析出；若溶于碱，就不能从碱液中析出；既溶于酸又溶于碱的沉淀，就必须在中性溶液中才能沉淀出来。因此只有依据生成物的性质，创造适当的酸碱环境，反应才可能按照希望的方向进行。例如，用  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  鉴定  $\text{K}^+$  时，强酸或强碱都能使试剂破坏失效，所以必须在中性或弱酸性介质中进行。



(2) 温度的影响 温度对反应的影响要根据反应的具体情况来推断。沉淀的溶解度一般都随温度升高而增大。因此在热溶液中易溶解的沉淀，就必须在低温下才能析出。另外温度也能影响反应速度，如  $\text{AsO}_4^{3-}$  在稀  $\text{HCl}$  溶液中与  $\text{H}_2\text{S}$  的反应速度很慢，只有在热溶液中才能较快地生成  $\text{As}_2\text{S}_3$  沉淀。



(3) 反应物的浓度 试液中待检离子的浓度也是重要条件之一。只有当反应物的浓度够大时才能发生明显的反应。