

上海市大学教材

基础化学

下 册

(理科用)

上海人民出版社

基 础 化 学

(理 科 用)

下 册

《基础化学》编写组

上 海 人 民 出 版 社

基础化学

(理科用)

下册

《基础化学》编写组

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 9 字数 213,000

1974年10月第1版 1976年9月第2次印刷

统一书号: 13171·107 定价: 

毛主席语录

我们的教育方针，应该使受教育者在德育、智育、体育几方面都得到发展，成为有社会主义觉悟的有文化的劳动者。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

教材要彻底改革，有的首先删繁就简。

出 版 说 明

《基础化学》分上中下三册出版,上册和中册介绍无机化学,下册介绍定量分析。

本教材力求运用辩证唯物主义观点阐明化学运动的基本规律,贯彻理论联系实际的原则,介绍无机化学的基础理论和知识,由浅入深、循序渐进,以适应读者自学的需要。但由于我们水平有限,实践经验不足,缺点和错误一定不少,希望广大工农兵和革命师生批评指正。

本书主要适用对象是理科的稀有元素专业、电化学专业、高分子专业、放射化学专业、生物化学专业,以及师范院校的各有关专业。由于适用的专业范围较广,在取材上不能完全适应各专业的需要。希望各专业在使用本书时,贯彻典型产品组织教学的精神,注意加强本专业的针对性,做到理论与实践更密切的结合。

参加本书编写工作的有复旦大学、上海师范大学化学系部分教师。

在编写过程中,曾得到上海吴泾化工厂、吴淞化肥厂、上海电化厂、燎原化工厂、上海冶炼厂、上钢一厂、上海化工研究院、南京化肥厂等单位的大力支持与协助。

目 录

引言	1
一、定量分析的作用	1
二、定量分析的各种方法	4
第一章 分析天平和容量分析器皿的使用	7
第一节 分析天平	7
一、阻尼天平的构造	8
二、电光天平	10
三、阻尼天平的使用方法	10
四、使用天平的规则	12
第二节 容量分析器皿及其使用	13
一、滴定管	13
二、容量瓶	15
三、移液管	16
四、碘量瓶	19
五、容量分析中应用的其他器皿	19
第三节 容量器皿的洗涤	20
第二章 中和法	22
第一节 盐酸中氯化氢含量的测定——中和法简述	22
第二节 盐酸测定的基本原理	23
一、滴定过程中 pH 值的变化	23
二、酸碱指示剂及其选择	26
三、标准溶液和基准物质	29
四、中和法的计算	32
第三节 醋酸含量的测定——强碱滴定弱酸	35
第四节 碳酸钠的测定——多元酸及其盐的滴定	40
第五节 中和法的应用	44
一、直接滴定	44
二、间接滴定	45

第六节 定量分析的误差	47
一、准确度和精密度	47
二、误差的来源及其减小的方法	49
三、容量分析中的误差	51
四、有效数字	53

[中和法实验]

实验一 酸碱标准溶液的配制、比较和标定	55
实验二 硼酸含量的测定	59
实验三 尿素中含氮量的测定	61
实验四 烟道气制纯碱控制分析	63

第三章 氧化还原法

第一节 氧化铁含量的测定——重铬酸钾法、高锰酸钾法	67
一、测定氧化铁简要步骤	67
二、氧化铁含量的计算及氧化还原当量	68
第二节 氧化还原反应的特点及条件	70
一、氧化还原反应的方向和完全程度	71
二、氧化还原反应速度及其影响因素	77
第三节 氧化还原滴定终点的确定	80
一、氧化还原指示剂	80
二、自身指示剂	85
三、其他	85
第四节 重铬酸钾法及高锰酸钾法的应用	86
第五节 碘法	87
一、粗铜中铜的测定原理	87
二、间接碘法(碘量法)	88
三、直接碘法	91
四、碘法的特点及应用范围	92

[氧化还原法实验]

实验一 氧化铁含量的测定——重铬酸钾法	94
实验二 水中耗氧量的测定——高锰酸钾法	95
实验三 粗铜中含铜量的测定——碘量法	98

第四章 络合滴定法

第一节 水的总硬度测定——络合滴定法简述	102
第二节 氨羧络合剂及其分析特性	103
第三节 酸度的影响	106

一、酸度和络合物的关系	106
二、络合物的表观稳定常数	108
三、络合反应的完全程度	110
第四节 金属指示剂	112
第五节 提高络合滴定选择性的方法	116
一、控制酸度	116
二、掩蔽	117
第六节 络合滴定的方式和应用	119
一、直接滴定	119
二、反滴定	119
三、取代滴定	120
四、间接滴定	120
[络合滴定法实验]	
实验一 EDTA 标准溶液的配制和标定	120
实验二 原盐中钙、镁和硫酸根的测定	122
实验三 铝黄铜中铝的测定(苯甲酸盐沉淀分离)	125
第五章 重量分析法	130
第一节 碳酸钡含量的测定——重量分析法简述	130
第二节 重量分析对沉淀的要求	131
一、沉淀的溶解度	131
二、沉淀的纯度	132
三、沉淀的类型和沉淀条件	134
第三节 有机沉淀剂	138
一、生成盐的有机沉淀剂	139
二、生成内络盐的有机沉淀剂	139
第四节 将沉淀转变为称量形式	140
一、过滤和洗涤	141
二、沉淀的烘干和灼烧	143
第五节 重量分析的计算	143
[重量法实验]	
重量分析基本操作	145
实验一 碳酸钡含量的测定	152
实验二 合金钢中镍的测定	154
第六章 比色分析法	157
第一节 比色分析简述	157

第二节 尿素中铁的比色测定原理	158
第三节 比色分析基本原理	159
一、光的吸收定律	159
二、光的吸收定律的应用——比色分析的方法	161
第四节 有色物质对光的选择吸收——波长的选择	162
第五节 光电比色计的构造和原理	165
一、一般光电比色计的构造和原理	165
二、72 型分光光度计的构造及使用	167
第六节 显色反应及显色剂	170
一、显色反应和常用的显色剂	171
二、显色剂的选择	172
第七节 影响比色分析的因素	174
一、显色剂的浓度	174
二、酸度	175
三、时间	176
四、温度	177
五、干扰离子	177
六、其他	179
第八节 分光光度法	179
[比色法实验]	
实验一 尿素中铁的比色测定	182
实验二 普通钢中硅的比色测定	183
实验三 钢中稀土总量的测定	188

第七章 物质的一般分析步骤

第一节 试样的采取和制备	193
一、取样的重要性	193
二、采取和制备试样的方法	194
第二节 试样的称量	196
第三节 试样的分解	197
一、分解试样的一般要求	197
二、分解试样的方法	198
三、试样分解方法的选择	205
第四节 干扰组分的分离	206
一、沉淀分离法	207
二、溶剂萃取分离法	210
三、离子交换分离法	216

四、蒸馏和挥发分离法	218
第五节 测定方法的选择	219
一、应与被测组分的含量相适应	219
二、应考虑被测组分的性质	220
三、应与测定的具体要求相适应	220
四、应考虑干扰元素的影响	221
第八章 几种仪器分析的简单介绍	223
第一节 发射光谱分析	224
一、光谱的产生和原子结构的关系	224
二、光谱分析的仪器	225
三、光谱定性和定量的方法	227
四、方法特点和应用范围	229
第二节 原子吸收光谱分析	230
一、简单原理	230
二、原子吸收光谱分析的仪器	232
三、方法特点和应用范围	235
第三节 气相色谱分析	236
一、气相色谱分析的概况及一般流程	236
二、气相色谱分析的分类及鉴定器	239
三、定性和定量分析	241
四、气相色谱分析的特点及应用	244
第四节 pH值的电位测定法(包括离子选择性电极)	245
一、pH 电位测定法的基本原理	245
二、25 型酸度计	248
三、离子选择性电极简单介绍	249
[附] 气体分析	251
一、半水煤气的全分析	252
二、碳酸氢铵中水分的测定	257
三、小结	259
附录	261
一、弱酸的电离常数表	261
二、弱碱的电离常数表	262
三、标准电极电位表	263
四、分子量表	265
五、对数及反对数表	267
六、国际原子量表	273

引 言

一、定量分析的作用

定量分析是化学学科的组成部分，是研究物质中组分含量的测定方法及原理的一门学科。

1. 定量分析来源于生产斗争实践并为生产斗争服务

“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的”。(《自然辩证法》) 为了发展生产,提高产品质量和有效地利用各种物质材料,人们需要知道物质的组分和各组分的含量,从而产生和发展了分析化学。如在十九世纪中叶随着铁路、轮船等事业迅速发展,对工业生产提出了冶炼特种钢的要求,促进了特种钢定量分析的发展。近年来石油工业的发展,使气相色谱分析得到了广泛的应用。半导体材料生产的发展,向分析化学提出了超纯分析的新课题。总之,定量分析来源于生产,并随着生产的不断发展而日益丰富了它的科学内容。

毛主席教导我们:“要有基本的数量的分析。任何质量都表现为一定的数量,没有数量也就没有质量。”事物各有其不同的质的规定性,质变总是通过量变表现出来的,定量分析正是在化学领域中着重通过量的研究来认识自然界并改造自然界的。生产水平和产品质量也都表现于数量的变化。例如鉴定产品质量的优劣,对其主要成分及所允许的杂质含量都有一定的指标。化学试剂通常是根据所含杂质量的不同而分为优级纯、分析纯和化学纯等几个质量不同的等级,也就是说试剂中杂质的“量”决定了试剂级别的“质”。同样,在开矿时首先要知道矿石中各组分的含量多少才能

决定有无开采的价值，并依此制定合理的生产工艺。又如为了安全生产，对车间内各种有害气体以及粉尘都规定了一定的最高允许量，超过一定的量就会引起不同程度的危害。以上都说明了如果“不懂得注意决定事物质量的数量界限，一切都是胸中无‘数’，结果就不能不犯错误。”为此，定量分析常被人们称为控制生产的“眼睛”。

在农业方面，对化肥农药的生产，土壤、水质的研究和改良都要用到定量分析。

工业方面，在采矿、石油、钢铁、有色金属及稀有金属的冶炼以及其他化学工业等，无论原料、产品、生产过程，都需要进行定量分析。

在国防方面，如人造卫星和核武器的研究和生产，定量分析也是必不可少的工具。

在国际贸易方面，进出口的原料及成品的分析不仅具有经济价值而且有政治意义和国际影响。近年来在开展“三废”的综合利用方面，分析化学也发挥了一定的作用。

2. 定量分析推动了人们对物质世界的认识

事物不仅有质的规定性，而且还有量的规定性，任何事物都是质和量的统一。量转化为质和质转化为量是事物发展的普遍规律。人们认识物质的运动总是要从质和量两方面来认识的。在化学史中，有许多重大发现都是由于对物质的变化和性质进行了定量的研究(定量分析)，从而促进了人们对事物本质认识的深入。

长期以来人们受古希腊亚里士多德物质观的影响。他从直观的经验出发，认为“元素”是由冷、热、干、湿四个性质所组成，他把金属煅渣当作元素，而把金属看作是复杂物质。十七世纪冶金工业的普遍发展使人们注意到研究燃烧现象。波义耳在研究金属的燃烧现象时，用定量分析的科学方法进行观察，发现金属燃烧后的渣比原金属重，证明了金属的煅渣中包含了金属的组分而不是

金属中包含了煅渣，金属的煅渣是复杂物质而不是构成物质的基本元素，这就从根本上推翻了亚里斯多德的唯心主义物质观。恩格斯说：“波义耳把化学确立为科学。”（《自然辩证法》）定量分析推动了人类对化学“元素”的认识。“质量不灭定律”就是使用天平和重量分析的方法考察了化学反应前后物质质量不变的结果才得出的。它反映了自然界的一条普遍规律，即物质只能在一定的条件下相互转化而不能任意创造和消灭的唯物主义的基本观点。

在十八世纪中叶，用定量分析的方法研究得出当金属（汞）燃烧生成煅渣（氧化汞）时，煅渣和金属的重量差等于金属所结合的氧的重量，提出了燃烧的氧化学说，否定了那种认为燃烧是由于物质失去“燃素”的形而上学的“燃素说”。定量分析在促使人们认识燃烧现象本质的问题上起了一定的作用。

在十八、十九世纪，通过生产实践和科学实验，人们已经发现了几十种化学元素。在用定量方法测定了元素原子量的基础上，经过反复的研究，找到了元素的性质基本上随原子量的递增而发生周期性的变化的规律，总结出元素周期律，这就促进了人们对于各元素间的量变引起质变的辩证规律的认识。

十九世纪末，在当时大工业生产及科学技术已迅速发展的条件下，人们也是用定量分析方法发现空气中的氮比用化学方法从氮化合物中取得的氮更重，意识到空气中还有未被发现的气体，进而发现了氩，并根据周期系的规律及大量科学实验相继发现了氦、氖、氩和氙等惰性气体。

上述事实雄辩地证明了事物的质和量的辩证关系，某种程度的量总是与一定的质相联系，某种程度的质也与某种的量相依赖的，因而通过对物质的“量”的差异的研究，促进了人们对物质的“质”的认识。恩格斯曾指出：“化学可以称为研究物体由于量的构成的变化而发生的质变的科学。”（《自然辩证法》）定量分析是推动化学等学科发展的一种不可缺少的工具，同时也为辩证唯物主义的

发展提供了丰富的材料。辩证唯物主义的量变与质变规律就是在相当的程度上概括了化学运动的本质而得到发展和深化的。

二、定量分析的各种方法

同一物体包括的质是多方面的，每一种质可有无限多量的等级，所以我们可根据所利用的物质的性质不同而分为不同的分析方法，一般可分为化学分析法和物理及物理化学分析法(仪器分析法)两大类：

1. 化学分析法

根据物质的化学性质来测定物质含量的方法，其中主要分重量分析法和容量分析法。

(1) 重量分析法 将一定量被测试样制成溶液后，利用适当的化学反应使生成难溶的沉淀，然后称量沉淀的重量求出被测组分的含量。

(2) 容量分析法 将被测试样制成溶液后，滴加已知浓度的试剂溶液(标准溶液)，根据反应完全时所消耗的标准溶液的体积计算出被测组分的含量。

(3) 气体分析法 根据反应前后气体体积的变化来测定被测组分的含量。

2. 物理及物理化学分析法

自然过程的辩证性质告诉我们，各种运动形式不是彼此孤立的，而是相互联系相互转化的。化学运动和物理运动之间的关系也是这样。我们可以利用物质的物理性质或物理化学性质并借助于光电仪器来测定物质的含量，这种分析方法又叫仪器分析法，其中较普遍应用的有光学分析法和电化学分析法。

(1) 光学分析法 利用物质的浓度和光学性质的关系，即根据溶液颜色的深浅来测定物质含量的方法称为比色分析法，用人眼观察的叫做目视比色法，用光电比色计测量的叫做光电比色法。

根据物质在外界能量的激发下发射出光谱线强度的不同以确定被测组分含量的方法称为发射光谱分析法。此外还有分光光度法、原子吸收光谱法、荧光分析法等。

(2) 电化学分析法 利用物质的电学及电化学性质以测定物质组分含量的方法称为电化学分析法, 根据具体测量对象的不同又可分为电重量分析法(电解分析法)和电容量分析法。电容量分析法的原理和普通容量法相同, 但滴定终点不是依靠指示剂来确定, 而是借滴定过程中溶液电学性质的改变来指示的。这类方法又可再分为电位滴定、电导滴定、电流滴定、库伦滴定等。极谱分析法是一种特殊的电解分析方法, 根据试液电解时所得的特征的伏特-安培曲线来定量。

此外近年来还发展了一些仪器分析方法, 如质谱分析、色谱分析和放射化学分析等。

各种分析方法都反映物体的质的一个片面, 在一定的条件下每一种方法都有它的局限性, 事物本身是相互联系的, 所以各种方法应是相互联系相互补充的。在生产和科研中, 最后决定组分及其含量, 常需用多种方法进行对照。如重量分析法较准确但操作繁杂而费时, 容量分析比重量分析简便也具有一定的准确度, 二者都只适用于常量分析(被测组分的含量大于百分之一)。仪器分析具有快速和灵敏的特点, 适用于快速和微量成分测定, 因此近年来发展很快, 但仪器设备比较复杂和昂贵。仪器分析方法中关于试样的处理、杂质的分离和富集、方法准确度的校验、分析反应的研究, 都需要应用化学分析方法, 因此, 化学分析和仪器分析两种方法是相辅相成的。化学分析方法是各种分析方法的基础, 到目前为止它仍然是最基本的和应用较广的方法。

解放后, 我们的祖国在伟大领袖毛主席和中国共产党的领导下发生了翻天覆地的变化, 通过伟大的无产阶级文化大革命, 广大工人和革命技术人员, 意气风发, 斗志昂扬, 遵循毛主席关于“独立

自主、自力更生”和“打破洋框框，走自己工业发展道路”的教导，自行设计和生产了大量分析试剂和分析仪器。由上海分析仪器厂生产的“520型三元素光电比色计”可在1分钟内测出钢铁中锰、磷、硅三元素的含量。在测定钢中碳的含量方面也已采用了先进的电弧定碳法，设备简单、操作速度快。这些都是毛泽东思想的伟大胜利，是我国工人阶级和革命技术人员的伟大成就。全国各有关部门都建立了化验室，有些农村生产队也建立了化验站。许多新技术、新方法得到了广泛的应用，还因地制宜地采用了大量的土设备和简单化验方法。

随着我国社会主义革命和社会主义建设的飞跃发展，对分析化学也提出更高的要求。如生产过程的控制和放射性物质的分析要力求快速并向自动化发展；近代尖端技术如原子能、空间技术、电子工业等所需的超纯物质要求测定的杂质含量在 $10^{-6}\%$ 以下，这就需要发展痕量及微量组分的分析方法。新的简便、快速、准确和灵敏的各种分析方法也还亟待我们去解决。

第一章 分析天平和容量分析器皿的使用

定量分析的任务是准确地测定物质中各组分的含量，要完成这一任务就必须借助于一些测量仪器，分析天平就是一种常用的仪器。

分析天平，一般是指能够称量到万分之一克的天平。解放前由于我国长期受帝国主义、封建主义和国民党反动派的压迫，工业生产及科学技术十分落后，这种天平都靠外国进口。解放后，在毛主席革命路线指引下，我国广大工人和技术人员发扬自力更生，奋发图强的精神，制造了各种类型的天平，有阻尼天平、半自动电光天平、全自动电光天平、自动单盘天平和可称量到0.001毫克的精密微量天平等，在数量及质量上基本满足了我国社会主义建设的需要，从而推进了我国分析工作的发展。

第一节 分析天平

分析天平是根据杠杆原理设计的。设有杠杆 ABC ， B 为支点， A 为重点， C 为力点。当达到平衡时，力矩相等：

$$W_1 \times AB = W_2 \times BC$$

如果 $AB=BC$ ，两臂为等距离，那末在平衡时， $W_1=W_2$ ，假定

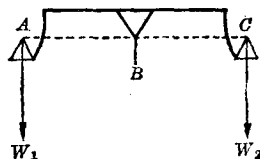


图 1-1 天平构造原理示意图