

高等学校教学用书



定 量 分 析

中 册

E. B. 阿列克謝也夫斯基, P. K. 郭尔茲, A. II. 穆薩金著
北京大学化学系分析化学教研室譯

本書系根据蘇聯國立化學科技書籍出版社（Государственное научно-техническое издательство химической литературы）出版的阿列克謝也夫斯基（Е. В. Алексеевский）、郭尔茲（Р. К. Гольц）和穆薩金（А. П. Мусакин）合著的“定量分析”（Количественный анализ）1953年第四版增訂版譯出的。原書經蘇聯高等教育部審定為高等化學工業學校或化工系的教科書。

本書中冊為容量分析法。包括中和法、氧化-還原法、及沉淀與絡合物形成法的理論與應用。

這本書最先是浙江師範學院王璉同志與北京大學化學系分析化學教研室根據原書1948年版翻譯出來的，原擬分上下兩冊出版；只出版了中譯本上冊，原書1953年第四版就問世了，於是以前1948年版為根據的中譯本上冊即停止再印，而下冊也不再繼續翻譯出版。新版中譯本分上、中、下三冊出版，此中冊是根據原書1953年版譯出的，在翻譯時，除以前譯本上冊為基礎外，再由北京大學化學系分析化學教研室張錫瑜、關祖京、何玉貞諸同志補譯，由張錫瑜負責總校閱。

定 量 分 析

中冊

Е. В. 阿列克謝也夫斯基, Р. К. 郭尔茲, А. П. 穆薩金著

北京大學化學系分析化學教研室譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

（北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四號）

京華印書局印刷 新華書店總經售

書號 13010·57 開本 850×1168¹/₃₂ 印張 7²/₁₆ 字數 191,000

一九五四年十二月北京第一版

一九五六年七月 北京第九次印刷

印數 16,501—28,500 定價（8）¥ 0.85

上册目錄

第一版序	i
第四版序	iii
緒論	1
定量分析方法總述	1
定量分析的準確度	9

I. 重量分析

(P. K. 郭爾茲副教授, A. II. 穆薩金副教授)

第一章 重量分析的方法	20
§ 1. 重量分析的範圍	20
§ 2. 用於重量分析的反應和試劑	25
§ 3. 各種元素的重量測定法	32
§ 4. 複雜物質的分析法	35
第二章 重量分析理論	41
§ 1. 平均試樣和稱出樣	41
§ 2. 稱出樣的溶解	45
§ 3. 沉澱	48
§ 4. 沉澱的過濾和洗滌	71
§ 5. 沉澱的灼燒	76
第三章 重量分析的一般操作	78
§ 1. 天平與稱量	78
§ 2. 器皿	113
§ 3. 分析的操作	123
第四章 重量測定法示例	144
§ 1. Ba ⁺⁺ 的測定	144

§ 2. Al^{+++} 的測定	147
§ 3. Ca^{++} 的測定	154
§ 4. Mg^{++} 的測定	160
§ 5. PO_4^{--} 的測定	168
§ 6. Ca^{++} 和 Mg^{++} 共存時的測定	168
§ 7. Cl^- 的測定	173
§ 8. Ag^+ 的測定	176
§ 9. 黃鐵礦中含硫量的測定	176
§ 10. 煤裏含硫量的測定	181
§ 11. 矽酸鹽中 SiO_2 的測定	183
§ 12. 矽酸鹽的完全分析	192
§ 13. 矽酸鹽及其他物質中的水份	199
§ 14. 石灰石的分析	201
第五章 重量分析計算	204
§ 1. 一般指示	204
§ 2. 習題	204

中 冊 目 錄

II. 容量分析

(А. П. 穆薩金副教授)

甲 容量分析的方法與操作

第一章 容量分析法	217
§ 1. 容量分析範圍	217
§ 2. 容量分析的各種方法	221
§ 3. 各種元素的容量測定法	225
第二章 容量分析的一般操作	231
§ 1. 操作銅液(рабочий раствор) 與其濃度(滴定度)	231
§ 2. 滴定反應和等當點	235
§ 3. 體積的測量	239
§ 4. 容量分析測定中的誤差	255
第三章 容量分析的計算	258
§ 1. 一般指示	258
§ 2. 按照操作物質(рабочее вещество)表示的滴定度	259
§ 3. 按照被測定物質表示的滴定度	261
§ 4. 克分子濃度	262
§ 5. 當量濃度	264
§ 6. 計算方法的選擇與間接滴定的計算	270
§ 7. 溶液的製備與稀釋	273
§ 8. 習題	274

乙 中和法

第四章 中和法理論	283
§ 1. 概論	283
§ 2. 用強鹼滴定強酸	283

§ 3. 用強鹼滴定弱酸	292
§ 4. 用強酸滴定弱鹼	303
§ 5. 多元酸 (或多元鹼) 的滴定	306
§ 6. 滴定曲線方程式	311
§ 7. 指示劑	316
§ 8. 滴定誤差	326
§ 9. 習題	332
第五章 中和法的應用	335
§ 1. 操作溶液的製備	335
§ 2. 操作溶液濃度的測定	336
§ 3. 強酸和強鹼的測定	344
§ 4. 弱酸和弱鹼的測定	345
§ 5. 多元酸或多元鹼的測定	345
§ 6. NaOH 與 Na_2CO_3 的混合物的分析	346
§ 7. NaHCO_3 與 Na_2CO_3 的混合物的分析	349
§ 8. 水的硬度的測定	350
§ 9. Ng^{++} 與 $\text{PO}_4^{'''}$ 的測定	351
§ 10. 氮的化合物的測定	353
§ 11. 中和法的其他應用	3
丙 氧化還原法	
第六章 氧化還原法理論	357
§ 1. 概論	357
§ 2. 離子-電子方程式	357
§ 3. 氧化-還原反應的連續過程	362
§ 4. 反應的速度	363
§ 5. 氫離子的影響	366
§ 6. 反應的可逆性	367
§ 7. 氧化-還原電勢	368
§ 8. 滴定曲線與滴定誤差	372
§ 9. 指示劑	379
第七章 高錳酸定量法	381

§ 1. 操作溶液的製備	381
§ 2. KMnO_3 溶液穩定度的測定	382
§ 3. 草酸的測定	383
§ 4. 鐵的測定	384
§ 5. 亞硝酸鹽的測定	389
§ 6. 氯酸鹽的測定(用氧化劑回滴)	390
§ 7. 鈣的測定	393
第八章 碘定量法	396
§ 1. 操作溶液的製備	396
§ 2. 硫代硫酸鈉溶液與碘溶液穩定度的測定	398
§ 3. 重鉻酸鹽的測定 鉛與硫酸鹽的測定	400
§ 4. 砷的測定	401
§ 5. 銅的測定	403
§ 6. 氧化物的測定(通過氯)	405
第九章 其他氧化-還原方法	406
§ 1. 用重鉻酸鉀的滴定 鐵的測定	407
§ 2. 一些氧化劑和還原劑的應用 錳、鉻、和鈷的測定	408
§ 3. 溴酸鉀的應用	412
丁 沉澱與絡合物形成法	
十章 沉澱與絡合物形成法理論	416
§ 1. 概論	416
§ 2. 沉澱反應的可逆性 滴定曲線	418
§ 3. 指示劑	424
§ 4. 膠體溶液的形成	426
§ 5. 因吸附作用而引起的沉澱沾污	427
§ 6. 絡合物形成法	428
第十一章 銀定量法	431
§ 1. AgNO_3 操作溶液的製備	431
§ 2. 硝酸銀的滴定度	431
§ 3. 鹵化物的測定	434

第十二章 汞定量法.....	436
§ 1. 操作溶液與指示劑	436
§ 2. 操作溶液滴定度的測定 氯化物的測定	436
§ 3. 其他汞鹽的應用	437

下册目录

III 电化分析法

甲 电重量分析

(P. R. 郭尔兹副教授)

第一章 电重量分析理论	435
§ 1. 电解过程	435
§ 2. 电解定律	437
§ 3. 电流效率	438
§ 4. 电压	439
§ 5. 电极(电化)势	440
§ 6. 标准电势	443
§ 7. 超电压	446
§ 8. 对电源电压的要求	447
§ 9. 电流强度和电流密度	448
§ 10. 快速电解的原理	450
§ 11. 元素的分离和氢离子的影响	451
第二章 电解分析测定的例子	454
§ 1. 电解分析的仪器	454
§ 2. 铜的测定	458
§ 3. 镍的测定	461
§ 4. 铅的测定	463
§ 5. 铜和镍的分离	465
§ 6. 习题	466
第三章 内电解分析法(C. H. 沙依金德副教授)	467

乙 电容量分析

(E. B. 阿列克谢也夫斯基教授)

第四章 离子浓度的电势测定法	470
----------------	-----

§ 1. 概論	470
§ 2. 电势的測定	471
§ 3. pM 值的測定(兩銀电极)	473
§ 4. pM 值的測定(銀-銀氯化物电极)	474
§ 5. 玻璃电极	474
第五章 电势滴定法	476
§ 1. 概論	476
§ 2. 电势滴定的一般方法	476
§ 3. 电势滴定的其他方法	478
第六章 电导滴定法	480
§ 1. 概念	480
§ 2. 溶液电导度的測定	481

丙 极譜分析法

(C. H. 沙依金德副教授)

§ 1. 概論	484
§ 2. 极譜仪的构造与使用的原則	486
§ 3. 极譜分析法的理論基础	489
§ 4. 极譜分析的条件	492
§ 5. 极譜測定的范例	494
§ 6. 极譜分析实例	495
§ 7. 安培滴定或极譜滴定	495

IV 光学分析法

甲 比色法

(E. B. 阿列克謝也夫斯基教授)

第一章 比色法的原理和方法	499
§ 1. 引言	499
§ 2. 比色法的理論基础	502
§ 3. 各种因素的影响	506
§ 4. 比色計	511
§ 5. 光电比色計	514
§ 6. 比色法的計算	522

第二章 比色測定示例	525
§ 1. 鈦的測定	525
§ 2. 錳的測定	526
§ 3. 鋁的測定	526
§ 4. 銅的測定	528
§ 5. 鐵的測定	529
§ 6. 鉛的測定	532
§ 7. 汞的測定	533
§ 8. 鉍的測定	533
§ 9. 鈷的測定	533
§ 10. 氨的測定	534
§ 11. 亚硝酸的測定	535
§ 12. 磷酸和硅酸的測定	536
§ 13. 砷的測定	538

第三章 pH 值的比色測定	539
§ 1. 概論	539
§ 2. 用指示剂測定 pH 值的方法	540

乙 浊度測定法

(E. B. 阿列克謝也夫斯基教授)

丙 光譜分析

(A. II. 穆薩金副教授)

V 气体分析

(E. B. 阿列克謝也夫斯基教授)

第一章 气体分析理論	548
§ 1. 概論	548
§ 2. 基本原則及气体定律	550
第二章 气体分析仪器零件	556
§ 1. 取气体試样的仪器	556
§ 2. 測量气体体积的仪器	558
§ 3. 盛吸收剂的器皿	564
§ 4. 燃燒气体所用的仪器	566

§ 5. 气体分析的成套仪器	569
第三章 气体分析方法	579
§ 1. 混合物中相容的和不相容的气体	579
§ 2. 测定的方法	580
§ 3. 二氧化碳的测定	580
§ 4. 氧的测定	581
§ 5. 一氧化碳的测定	582
§ 6. 氢的测定	583
§ 7. 不饱和(重)碳氢化物的测定	585
§ 8. 甲烷和其他饱和碳氢化物的测定	588
§ 9. 氮和其他惰性气体的测定	590
§ 10. 空气中有害杂质含量的测定	592
§ 11. 气体混合物的系统分析法	594
§ 12. 气体容量测定法实例	606
§ 13. 习题	614

VI 总述

(A. II. 穆薩金副教授)

元素的测定方法	622
元素的分离方法	632
几种分析的程序	649
附录	
重量分析的因数	657
容量分析的当量	658
强酸的密度	660
氢氧化钾及氢氧化钠溶液的密度	661
氨溶液的密度	661
弱酸弱碱的电离常数	662
几种盐类的溶度积	663
活度系数的近似值	663
对数表	664
逆对数表	667
引索	670
原子量表	680

緒 論

定量分析方法總述

定量分析的任務是準確測定物質中各組成部分的量的關係，例如：物質組成的百分比、溶液的濃度（單位體積溶液中物質的量）等的測定。

通常在進行定量分析以前，從預先作的定性分析的結果或其他預先的資料，已經知道物質的定性組成，也即找到了物質中的各元素；有時也找到了化合物。同時也可以知道組成部分的大約含量。例如，某組成部分還是以大量、中量、小量或痕跡量存在；要測定的組成部分的含量是 $\sim 90\%$ 、 $\sim 50\%$ 、 $\sim 10\%$ 或是小於 1% 。

粗略的分析以及組成部分的大概含量的測定，很早已前就有人作過了。

例如，在俄國在十六到十七世紀，就已經有人分析過礦石、火藥、鹽類、顏料等。但是這些分析都具有偶然的性質；測定也不可能作得準確。

在組份含量的測定中，要用到某些儀器並利用某些反應作準確的測量。這祇有在發現了確定化學反應中量的關係的定律以後，才有可能。

在十八世紀中葉，羅蒙諾索夫首先使用天平和稱量法去考察化學變化中量的方面，並用實驗證明他以前所提出的質量不滅定律。這樣

就給定量化學分析建立了重要的基礎。

在此以後，拉瓦錫測定了許多物質的定量組成，例如：水、二氧化碳、一些有機物質。用實驗方法確證質量不減定律，並且確定了燃燒就是物質和氧的化合。

在研究化學變化時各種測量的應用導向化學分析以及物理化學分析方法的開始。例如，羅蒙諾索夫曾經描寫過分析金屬與非金屬礦物等的原理和方法。

在十九世紀最初，根據多次化學分析的數據，普魯斯特(Proust)確立了六十年以前羅蒙諾索夫所推測的固定組成定律。不久以後，道爾頓把元素的化合量(後來稱為當量)的觀念引進化學中來，並且建立了倍比定律——分子原子學說的重要論據。

所有這些當然都是定量分析發展的基礎。其中，當量是最重要的、任何定量分析計算所必須的數值。

由於工業、尤其是冶金工業的發展，在十九世紀之初，已經進行了多種不同分析，並且出版了分析的書籍。例如 1801 年在俄國已經有在彼得堡礦業學院工作的 B. M. 謝維爾金出版的、全世界最早的化學分析文獻之一“礦石與其他礦物的化學分析”一書^①。

在十九世紀之初瑞典化學家柏齊利烏斯分析了 2000 多種化合物並且測定了他們的組成百分數。這些分析的結果給倍比定律以新的證明，並在 1814—1818 年出版了十六種元素的原子量表，還給了這些元素的符號。所有這些當然都聯繫到分析方法的研究。

在定量分析出現的最初，就已經不只應用稱量法，即質量的測定，也應用了物質的體積的測定。在十九世紀之初開始廣泛地應用依據測量氣體與液體體積的分析方法。

和利用稱量法測定質量相較，測量液體和氣體體積的便利促成溶

① В. М. Севергин, “Пробирное искусство к химическому испытанию руд и других ископаемых.”

液和氣體的容量分析方法的肇始和發展。蓋呂薩克的工作在建立這些方法上起了很大的作用。他所發現的氣體定律是氣體分析的基礎。在1824—1832年他把根據測量反應中所需要的試劑溶液的體積的分析方法介紹到實用上來，也即容量分析的開端。

分析的技術和理論的發展與各種科學領域的發展，特別是化學和物理的發展，同時並進。根據各種物理或物理化學數值的測量的新的分析方法逐漸出現。

在十九世紀末年 S. 阿倫尼烏斯所創立的電離學說和 Д. И. 門捷列夫所創立的溶液水合學說使定量分析的許多方面得到解釋。

Д. И. 門捷列夫所發現的週期律對分析化學的發展起了特別大的作用；這定律把物質的各種化學性質綜合起來。根據週期律確定了元素的原子量。特別重要的是，現在在選擇適於定量分析的化學反應時，可以不必盲目地，而是根據統一的、結合物質的各種性質的週期律來進行。

根據週期律，每一元素的性質和測定方法就不會看作孤立的，而是和其他元素的性質和測定方法互相關聯的。因此定量分析不是各種孤立的、互不相關的方法偶然的集聚，而是由各種不同分析方法彼此有機地聯繫起來的整體。

例如，元素在週期系各族中的位置也部分地表現它們在沉澱的溶解度的次序或元素的氧化還原性質改變的次序中的位置。這些關係廣泛地用於定量分析。例如，利用氫氧化物溶解度的區別，把幾種元素分離開來。

1871年門舒特金(Н. А. Меншуткин)編寫了經典著作“分析化學”；在這本書裏系統地描述了定性分析和定量分析的方法和操作技術。

大批的化學分析工作者過去和現在都從事於各種各樣分析化學問題的研究。改進各種分析方法的研究工作的數量是很大的。

俄羅斯學者對分析方法的發展起了很大的作用。在十月革命以後

的蘇聯，分析化學獲得了特別廣泛的發展。在各研究所和工廠實驗室裏有大批分析化學工作者在研究更準確、更快速的新的分析方法。蘇聯科學院還建立專門的地質化學與分析化學研究所。

研究的結果登載在專門的分析化學以及其他化學期刊上。此外，研究的結果也在科學院等的專門分析化學會議上討論。

在更詳細地討論定量分析的各種方法以前，我們先總括地敘述一下。

幾乎任何定量分析方法都離不開稱量法，也即質量的測定。最早用於分析的天平，比起現在的分析天平來，有較小的準確度。

在十八世紀末和十九世紀初所用的準確很小、尤其是靈敏度也很小的天平，迫使當時的化學家不得不取比較大量物質來進行分析。

那時研究工作者要分析某種新的化合物或者天然礦物時，常常因為得不到足夠進行仔細可靠的定量分析所需的試樣，而不得不放棄這種分析。

由於實驗物理學及精密機械學的發展，到了十九世紀後期已經能夠製造現代的分析天平，用它可以準確地稱量到 0.1 毫克。這樣就大大地擴大了定量分析的應用範圍，並且由於在實驗裏有了應用體積較小的溶液和儀器的可能以後，個別的分析操作也簡化了。到二十世紀初葉，由於分析天平繼續改進的結果，出現了微量天平和超微量天平，使稱量的準確度可以達到 0.001 及 0.0001 毫克。

應用於定性分析的反應也同樣是定量化學分析方法的基礎，祇是必須使測量的數值和被測定的物質的量嚴格定量地統一起來。定量分析的操作技術應該比定性分析更精確些。

定量分析有各種不同的方法。

最老的——“經典”的準確方法——現在仍然比其他方法常用的重量分析法是根據從稱量出來的一定量的物質（即所謂“稱出樣”^①）裏，

① 俄文 *набеска* 指進行分析所稱量出來的一部分試樣——譯者註。

利用適應的化學反應使組成部分成為沉澱而析出；把沉澱濾出，並在灼燒或乾燥以後稱量其重量。例如物質中硫的含量可以藉硫酸鋇(BaSO_4)的重量來測定； BaSO_4 是經過一連串反應而獲得的。

也常常用於各種各樣的分析上的另一種老的經典方法是容量分析法。用這個分析法時，使物質的被測定組份和特殊試劑的溶液進行反應。把這個溶液小心地、慢慢地加入，同時觀察全部被測定物質反應完全的一瞬間(或者由溶液顏色的變化或由其他現象看出來)。然後準確測量反應中所消耗溶液的體積；並且，知道了溶液的濃度，就可以計算被測定物質的量。

和重量法不同，在容量法中，不祇應用形成沉澱的反應，也可以應用任何其他反應。容量分析在中和反應和氧化還原反應上特別重要。在很大的程度上，這個方法的發展和這些反應理論的發展有關，特別是“指示劑”的理論；指示劑就是加於分析溶液中的物質以使在被測定物質中加入恰好適量(依據反應方程式)試劑溶液的一瞬間，也就是應該不再繼續加入這一溶液的時候，能夠顯示出來。在大多數情形下，中和反應不能使用石蕊(參看容量分析第四章 § 2)。

除了容量分析以外，反應物質體積的測量也用於氣體分析。分析氣體時，利用某一種反應在用固體吸收劑或者用燃燒等方法以後，測量所分析氣體體積的改變。在另一類氣體分析中，測量化學反應中所產生的氣體的體積。

在二十世紀，由於測量氣體和液體的儀器的繼續改進，產生了微量容量分析和微量氣體分析。使用了重量分析上完全不可缺少的分析天平，並在容量分析與氣體分析操作中使用了液體與氣體體積的測量，使任何分析的進行得到完全的保證。但在混合物裏如果存有大量某些組份時，則其中某些微量的組份或者在溶液裏溶解的微量物質的測定，還不能完全作到。

除了質量和體積以外，在定量分析裏也應用其他的物理數值。特