

分析化学

上册

高等学校試用教科書



分 析 化 学

FENXI HUAXUE

上 册

汪葆濬 程寰西 高华寿等編

人 民 教 育 出 版 社

本书分上、中、下三册。上册为定性分析部分，中册为定量分析部分，下册为仪器分析部分。这次再版时，并参照华东化工学院1960年出版的分析化学及部分高等学校分析化学讲义中的有关章节，对定量分析部分作了较大的补充，对仪器分析部分进行了改写。

本书可作为综合大学及高等师范学校化学各专业分析化学的教材。中册并可作高等工业学校化工类专业分析化学课程定量分析的教材。

分 析 化 学

上 册

汪葆潜 程寰西 高华寿等编

北京市书刊出版业营业许可证出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

京 华 印 书 局 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 经 售

统一书号 13010·462 开本 850×1168^{1/32} 印张 10 15/16 插页 2

字数 377,000 印数 61,001—71,000 定价(6) ¥1.00

1958年9月第1版 1961年10月北京第7次印刷

上册目录

第一章 緒論	1
§ 1. 分析化学的目的、作用和任务	1
§ 2. 分析化学發展簡史	2
第二章 定性分析引言	7
§ 3. 定性分析的方法及分类	7
§ 4. 反应进行的条件和分析反应的要求	12
§ 5. 定性分析进行的方法	15
§ 6. 定性分析中陽離子的分組	16
§ 7. 陽离子分組与門捷列夫周期律	18
第三章 半微量定性分析試剂、仪器和技术	24
§ 8. 試剂	4
§ 9. 仪器	26
§ 10. 半微量定性分析中最主要的操作技术	31
§ 11. 實驗室工作	41
習題	43
第四章 陽离子第一組	44
§ 12. 質量作用定律	44
§ 13. 弱电解質的电离	47
§ 14. 强电解質理論的概述	53
習題	57
§ 15. 第一組陽离子的一般特性	58
§ 16. 第一組陽离子的反应	59
§ 17. 第一組陽离子混合物的分析	70
第五章 陽离子第二組	72
§ 18. 溶度积原理	72
§ 19. 沉淀的生成	80
§ 20. 两种沉淀間的平衡	84
§ 21. 沉淀的溶解	90
習題	93

§ 22. 第二組陽离子的一般特性	94
§ 23. 第二組陽离子的基本分析反应和組試剂的作用	95
§ 24. 第一、二組混合溶液的分析	105
第六章 陽离子第三組	111
§ 25. 水的电离	111
§ 26. 緩冲溶液	115
§ 27. 鹽类的水解	118
§ 28. 兩性作用	127
§ 29. 絡合物	129
§ 30. 膠體溶液	138
習題	142
§ 31. 第三組陽离子的一般特性和基本分析反应	143
§ 32. 第三組陽离子的特殊反应	151
§ 33. 第一、二、三組陽离子混合溶液的分析	161
§ 34. 磷酸根离子存在时第一、二、三組陽离子的分析	166
第七章 陽离子第四組	174
§ 35. 硫化物沉淀原理	174
§ 36. 硫化物的溶解	179
§ 37. 氧化还原反应	182
§ 38. 氧化还原反应方程式的平衡	184
§ 39. 氧化势的意义	186
§ 40. 聶恩瑟特方程式	190
§ 41. 氧化还原反应的方向和次序	192
§ 42. 濃度和反应环境的影响	196
§ 43. 氧化还原反应的平衡常数	199
習題	201
§ 44. 第四組陽离子的一般特性	202
§ 45. 第四組陽离子的特殊反应	215
§ 46. 第一、二、三、四組陽离子混合溶液的分析	228
第八章 陽离子第五組	231
§ 47. 第五組陽离子的一般特性, 基本分析反应和組試剂作用条件	231
§ 48. 第五組陽离子的特殊反应	240
§ 49. 第一、二、三、四、五組陽离子混合溶液的分析	245
§ 50. 五組陽离子同时存在时的分析系統	250
§ 51. 用硫代乙酰胺的分組法	251
第九章 陰离子	254
§ 52. 陰离子分組	254

§ 53. 第一組陰離子的一般特性	257
§ 54. 第一組陰離子的個別反應	260
§ 55. 第二組陰離子的一般特性	275
§ 56. 第二組陰離子的個別反應	278
§ 57. 第三組陰離子的一般特性	286
§ 58. 第三組陰離子的個別反應	287
§ 59. 第一、二、三組陰離子混合溶液的分析	291
第十章 一般物質的分析	299
§ 60. 初步觀察及樣品的準備	299
§ 61. 預測試驗	301
§ 62. 陽離子分析試液的製備及其分析	302
§ 63. 陰離子分析試液的製備及其分析	312
§ 64. 分析結果的解釋	314
復習思考題	316
附錄	325
一、練習試液的配制	325
二、試劑的製備	327
三、各種常數表	323
四、中外交人名對照表	343

第一章 緒論

§ 1. 分析化学的目的、作用和任务

分析化学是一門科学，它研究个别物質及其混合物化学組成的測定方法和步驟。

分析化学主要可以分为兩個部門：定性分析和定量分析。

定性分析的任务是鑒定物質的定性組成。亦即檢出化合物或混合物是由何種元素或离子所組成，而定量分析的任务則是測定各組成部分間数量的关系。

在工作程序上定性分析应先于定量分析，甚至已經明知某些成分存在于試料之中，要測定他們的含量以前，也必須先做定性分析，只有确知試料中究竟有那些元素或离子存在以后，才能選擇适当的定量分析方法。在學習分析化学的程序上，也是这样，只有掌握定性分析的知識以后，才能正确理解和运用定量分析的方法。

几乎任何科学研究只要涉及化学現象，科学家就不得不运用分析化学方法。

首先要提到分析化学对于化学本身的發展起了很大的作用，例如元素原子量的測定，化学当量的測定，各种化合物化学式的确定等等均需要应用化学分析方法。

同时分析化学在鄰近化学的其他各个科学领域中亦起着重大的作用。例如矿物学，地質学，生理学，細菌学以及医药，农业及技术科学，無一不需要接触到分析化学。

尤其是当祖国社会主义建設突飞猛进的今天，分析化学更有它重要的实用意义，工業生产中原料的選擇，成品的檢驗，操作过

程的控制以及技术的改进，無一不以分析化学为指南。祖国規模巨大的地質勘探工作也需要分析化学。所以，可以說沒有分析化学就不可能有現代的工業生产，更不可能有效地利用祖国丰富的資源。

在学校教育中分析化学也是具有重要意义的。分析化学是理論与实践相結合的典型例子。通过分析化学的學習，可以使學生把無机化学所学得的理論在分析化学實驗中得到了証实，以加深了解；此外，还培养了學生的观察能力及独立地进行精密的科学實驗的技能，學生們只有掌握了这些基础，才能更好地为祖国的社会主义建設服务。

§ 2. 分析化学發展簡史

远在公元前的煉金术时期，煉金家們已經零星地知道了一些物質个别的定性反应，如檢定金、銀等的方法。以后这方面的知識虽不断略有积累，但从奴隶社会到封建社会，生产方式極為分散，对科学沒有多大要求，加以狹隘的保守思想，因此，科学的發展極為緩慢，分析化学也就很少进展。

到了十六世紀，欧洲国家生产力的發展突破了封建制度的狹窄范围，資本主义的生产方式就逐步出現，資本家为了追逐更多的利潤，要利用一切办法来促进生产的發展，因此，科学也得到了向前推进的动力。那时候，就已經有人分析过矿石、火藥、鹽类、顏料等。但是这些都只憑个人經驗来作个别的分析，不可能得很准确的結果。

十七世紀，元素的概念漸次确立，分析化学开始成長为科学上的一个独立科目，在这方面英国科学家波义尔作了不少的貢獻。他將当时已知的定性反应加以系統整理，并發現了一系列新的檢

驗方法，例如氯、硫酸鹽、氨、酸和鹼等物質的檢定反應。他第一個運用了“化學分析”和“化學元素”諸術語。

十八世紀中葉，俄國科學家羅蒙諾索夫首先使用天平稱量法去考察化學變化中量的關係，用實驗証實了質量不滅定律，這樣就給定量分析奠定了基礎。隨後法國科學家拉瓦錫改良了天平并系統地應用它來確定許多物質的定量組成。

到了十九世紀，由於工業的發展，最初是由於冶金工業的發展，分析化學亦隨之而迅速地發展，在 1810 年俄國化學家謝維爾金發表了一本有關金屬和礦石分析方面的書籍，這是世界上第一本分析書籍，與此同時，洛維茨創造了顯微結晶分析法。法國化學家蓋·呂薩克創造了氣體和溶液的容量分析方法。

就在這個時期，原子學說介紹入化學的領域中，因此就有了準確地測定原子量的要求，這也是促使定量分析進一步發展的動力。瑞典科學家具齊里烏斯在這方面做了不少的工作，他把一生中大部分的精力用於確定原子量的工作上。他分析了兩千多種的無機物，制訂了含有五十種元素的原子量表，其中有一部分的結果，其精確度達到僅與現代數值只差千分之幾。

在十九世紀的後半期，門捷列夫周期律的創立對後來分析化學的發展起了特別大的作用。由於這定律把物質的各種化學性質綜合起來成了一個系統，借此可以顯示出各元素的相互關係，使以後的分析工作者在選擇分析反應時，不再盲目地，而是根據統一的、綜合物質各種性質的周期律來進行。根據周期律，每一元素的性質和測定方法就顯得不是偶然的或孤立的，而是和其他元素的性質和測定方法互相關聯的。因此，分析化學不是一些零星的，互不相關的分析方法偶然的湊集，而是由各種不同分析方法彼此有機地聯繫起來的整體。

1871 年俄國科學家門舒特金編著了經典著作“分析化學”。這

是最早的分析化学教科書之一，这部書屢次地被譯成外国文字，国际上获得了广泛的贊許，在全世界分析化学教育上起了巨大的作用，現行的陽离子分析分組法，基本上还是根据他当时所提出的分組方法。

十九世紀末叶，由于各种学說的創立，如电离学說，溶液水合学說等，分析化学上的各种現象有了理論解釋。在这些理論的指导下，分析化学有了更好的發展。

在十九世紀由于物理和化学的同时發展，因此根据測量各种物理或物理化学数据的新的分析方法也逐漸出現，这些新的分析方法，一般就称为仪器分析。

到二十世紀，由于生产进一步的發展，在大規模的生产部門中，均需要又准确又迅速的分析方法，来解决原料或成品的分析，来控制生产过程，在这些方面，仪器分析是符合要求的，因此，在二十世紀仪器分析的發展也就特別迅速，如光譜分析、極譜分析、色層分析等等。

另一方面，随着科学的發展和操作方法的改善，要求在少量的物質中进行分析，并能檢出微量的成分，因而在二十世紀中，微量分析的發展也是迅速的，如显微結晶分析，点滴分析等分析方法的發展。其中对于显微結晶分析，俄国学者費鐸罗夫作了極大的貢獻。点滴分析是苏联学者塔納拿也夫所創立的；后来他以点滴分析作为基础，又創立了“不創削分析法”，这个方法極适于进行爐前分析。

有机試剂的应用，俄国科学家伊尔英斯基是先驅者，他在1884年建議使用1-亞硝基2-萘酚作为 Co^{++} 离子的試剂，但广泛使用有机試剂則自秋加也夫的研究开始(1905年)，他提出研究內絡鹽分析性質的最初計劃，并建議用二乙酰二脲作 Ni^{++} 离子的試剂，从那时起，在分析化学上开始广泛应用有机試剂及形成絡合物的反

應。目前這仍然是化學家們主要研究對象之一。

最近，在蘇聯對利用放射性同位素來進行分析的方法，已開展了廣泛的研究，這樣，分析方法又有了迅速的改進，當然，這和原子能的和平使用是分不開的。

由此可見，分析化學是隨着工業和科學的發展而不斷地吸收和利用其他科學的成果來改進舊方法和發展新方法。從以往的事實看來，可以知道分析化學今后的發展方向是：在試樣用量方面，將從常量改為半微量和微量；在方法方面，將在繼續改進化學分析法的同時，大量地採用儀器分析。

祖國科學家在分析化學上的貢獻，在秦漢以後的古書中，有很多片段的記載，現正由專家整理，一時尚難作出系統性的介紹。近代分析化學的傳入中國開始於十九世紀後半期，當時江南製造局和同文館等處翻譯了不少化學書籍，其中有徐壽（1818—1884）所譯的“化學考質”及“化學求數”，前者為定性分析，後者為定量分析。1882年同文館出版的“化學鑑原”一書，其內容主要是講分析的方法。從那時起，學習分析化學的一天比一天多。七八十年來學者們曾作了不少的貢獻^①。但無可諱言，對這方面的成就是不很大的，也就是說，在舊中國漫長的時期中分析化學並沒有得到應有的發展。這主要是由於半封建半殖民地的社會性質所決定的。因為在這種性質的舊社會中，工業是被帝國主義所控制，帝國主義者不允許我們發展工業和提倡科學；而半封建性質的社會對科學又沒有多大要求；因此，在舊中國分析化學是停滯不進的。解放後封建主義和帝國主義統治勢力已被徹底摧毀，祖國正在迅速地进行工業化。工業建設不斷地對分析化學提出迫切的要求：工業建設中需要又快又準確的分析方法。因此，我們分析工作者應以現代科

^① 梁樹權，王夔，中國化學家對於分析化學的貢獻，化學世界8卷 4, 5, 6 期（1953）。

學理論知識及實驗方法丰富和修改旧的分析方法,創造新的方法,担負起祖国交給我們的光荣任务。有鑒于此,党和政府已經采取了具体的措施,給科学研究方面創造了物質条件,同时又發出了向科学进軍的号召,要求在短期內赶上国际科学水平。这就鼓舞了每个科学工作者,并为分析化学的發展奠定了良好的基础。可以預料,在祖国社会主义建設的高潮中,分析化学將會得到飞速的發展。

第二章 定性分析引言

§ 3. 定性分析的方法及其分类

在前一章中已經指出，定性分析的任务是鑑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，可以將定性分析分为干法分析和湿法分析兩类。

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，由此进行定性鑑定。

例如，在無机化学中學習过的某些金屬鹽类的焰色反应，就是干法分析的一种，在进行焰色反应时，我們用鉑絲蘸取試料，放在煤气灯無色火焰中灼燒，如試料含鈉則火焰呈黃色，試料含鉀，火焰呈紫色；試料含鋇，火焰呈綠色等等，在适宜的条件下，可以根据火焰的顏色来鑑定試料中存在的某些元素。

干法分析的另一例子是熔珠試驗，这是用硼砂(四硼酸鈉)或磷酸氫鉍鈉等熔剂与試料共同加热熔融使生成熔珠，根据熔珠的顏色可以初步判断試料中含有某些元素。

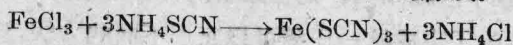
干法分析在檢查矿物和試料的初步試驗时广泛使用，但在定性分析中这种方法只作为輔助試驗，必須借助于湿法分析，才能作出正确的判断。

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,使产生容易辨認的化学变化,亦即外部效果,根据所發生的变化,可以鑒別試料中是否含有某些离子。

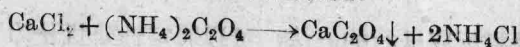
这里所說的外部效果,一般包括下面三种:

1. 溶液顏色的改变: 例如三价鉄鹽溶液中加入硫氰酸鉍时,溶液立即呈紅色,这是由于發生了下列反应的緣故:



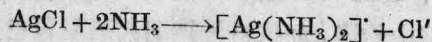
根据溶液顏色的改变,就可以判断三价鉄离子的存在。

2. 沉淀的生成或溶解: 例如鈣鹽溶液中加入草酸鉍时,由于下列反应的發生,溶液中产生了白色沉淀:

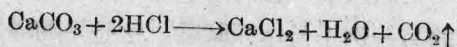


在适当的反应条件下,根据沉淀的产生,可以决定溶液中含有 Ca^{++} 离子。

又如要决定一种白色沉淀是否是 AgCl , 可以把 NH_4OH 加到沉淀上去,如果沉淀溶解,就可以証实 AgCl 的存在,因为 AgCl 沉淀能够溶于 NH_4OH , 形成可溶性的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 絡离子:



3. 气体的排出: 例如,当酸与碳酸鹽作用时,即有二氧化碳气体發生:



根据二氧化碳气体的發生,可以判断試料中含有碳酸鹽。

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、碱和鹽在水溶液中大多数都要电离;因此,在湿法分析中通常發生的是离子反应,直接檢出的是离子,而不是元素,也不是化合物。

例如,要是在各种氯化物的溶液中加入 AgNO_3 溶液,都能够产生白色凝乳沉淀,这沉淀是由溶液中的 Cl^- 离子和 AgNO_3 溶液中

的 Ag^+ 离子結合而成的:



这与存在于溶液中的其他离子無關,而且这一反应只限于檢定 Cl^- 离子,如果氯的化合物在溶液中不能成 Cl^- 离子状态存在,則其中的氯,不能檢出。例如在 KClO_3 溶液中或在氯仿 (CHCl_3) 中加入 AgNO_3 溶液,都得不到白色凝乳狀氯化銀沉淀,这是由于这两种化合物中的氯都不是以 Cl^- 离子状态存在。

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。

最重要的陽离子不过 20—30 种,重要陰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無机化合物,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,可將定性分析分为常量、微量和半微量分析三种。

常量分析适宜于研究大量的物質,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,分析反应在普通的玻璃仪器中进行,分离沉淀和溶液是用濾紙過濾。这种分析方法过去曾广泛采用,其优点是具有严密的分析系統;而缺点是藥品和分析時間都比較浪費。

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。采用高度灵敏的試剂以檢出含量很少的成分,常应用显微鏡来观察所生成的結晶,即应用所謂显微結晶分析;以及采用在小塊濾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(可測元素最低量

为 0.001 毫克)。但分析方法缺乏系統性，技術操作上也比較困難，因此不适宜于初學者。

半微量分析介于上述二種分析方法之間，所用試料約為常量分析的 $\frac{1}{20} - \frac{1}{25}$ ，相當于數十毫克固體試料或 1 毫升溶液。在小型的玻璃儀器中進行分析試驗，採用离心机來分離沉淀和溶液。

在半微量分析中一方面是採用了常量分析的分析系統，另一方面又採用了微量分析的點滴分析和顯微結晶分析方法，用這種方法進行分析時，時間比較省，試劑的用量也比較少，而小心進行分析時，也可以得到與常量分析同樣可靠的結果，因此半微量分析具備了上述二者的優點。目前這種分析方法已得到了廣泛的採用^①，我們現在也採用這種分析方法以進行學習。

除了上述三種方法外，近年來，發展了超微量分析方法。這個方法提供了用極少量物質進行分析的可能性，在這個方法中所用試料一般少於 1 毫克，而為 0.1 毫克左右，可測出元素的最低量約為 0.1 微克（1 微克 = 0.001 毫克，微克的符號為 γ 或 μg ），因此這個方法在科學上是具有重大意義的。

化學分析和儀器分析

前面我們所討論到的分析方法主要是應用化學反應，根據化學反應的結果來判斷試料是否含有某種成分，因此，這些分析方法可以稱為化學分析方法，化學分析方法對於試料中含量極微（痕跡量）成分的檢出或測定常常不夠靈敏。同時化學分析，一般的說，速度不高，在工廠中，要根據分析結果來控制生產過程時，化學分析有時就不能滿足要求。於是在化學分析的基礎上發展了儀器分

^① 把半微量分析介紹到我國來的是丁緒賢教授，他在 1936 年首先為文介紹這種分析方法，到 1942 年叶治鏢教授又著半微量定性分析一書，自此，半微量定性分析遂在我國廣泛傳播，他們的工作，在祖國定性分析教學上有了一定的貢獻。

析。仪器分析是应用比較复杂和比較精密的仪器，根据物質組成和物質的某些物理及物理化学性質之間的相互关系来进行鑒定和測定的分析方法。这类方法的特点是非常迅速，并能檢出含量極微的成分。因此，近年来，这类分析方法的發展日新月异，在实际上也不断地增加它的应用。仪器分析中最常应用于定性分析的有光譜分析，發光分析，極譜分析和色層分析等。

光譜分析是研究物質受熱時放出的光譜，或者吸收某種光帶，从相当于某些元素所特有的一定波長的譜綫在光譜中的存在与否，来判断試料中含有那些成分。

極譜分析是在特殊的仪器中，用滴汞陰極使試液电解，研究电解过程中随电压上升發生的电流强度变化的情形，根据电压电流曲綫（即所謂伏特安培曲綫），不但可以用来鑒定各种离子，并且还能測定它們的量。

發光分析是利用某些化合物当用紫外綫照射时，有發出特有顏色螢光的能力，根据發出螢光的顏色，可以決定某種元素的化合物是否存在。

色層分析是以某種固体物質（吸附剂）对于各种物質的選擇吸附作用为基础的，当混合物的溶液流过适当的吸附層时，由于吸附能力的不同，溶解的各种物質分散在吸附層的不同高度处。对于定性分析，利用濾紙作为吸附剂的紙上層析具有特別重大的意义。

虽然，仪器分析具有以上指出的許多优点，使得它們在实际上的应用日益增長，但是到目前为止，在实用上，化学分析还是比較重要的；另一方面化学分析又是分析化学的基础，在进行制定仪器分析方法时就必須要应用化学分析；况且化学分析方法也正在迅速地改进和發展中。因此在我們的分析化学課程中，是以學習化学分析方法为主。