

中等医药学校試用教科书

分 析 化 学

史 济 平
张 夕 村 合 編

人 民 卫 生 出 版 社

分析化学

江苏工业学院图书馆
藏书章

史济
张多
叶青

平村
士

合編
审閱

人民卫生出版社

一九六五年·北京

分 析 化 学

开本: 787×1092/32 印张: 10 字数: 219 千字

史济平 张夕村 合 編

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业许可证出字第〇四六号)

·北京崇文区磁子胡同三十六号·

通 县 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

統一书号: 14048·3050

定价:(科四)0.65 元[K]

1965年1月第1版—第1次印刷

1965年11月第1版—第3次印刷

印 数: 8,001—10,000

序 言

本教材是根据卫生部 1963 年頒发的药剂士专业用分析化学教学大纲修訂草案編写而成的,可以作为药剂士、檢驗士及其他有关专业分析化学課程教学之用。全书分为定性分析和定量分析两部分,以每周四学时計算,两学期可以学完,其中定性分析約占五分之二,定量分析約占五分之三。教学时数較少的专业,可以将內容作适当的精簡。

定性分析理論基础部分,包括弱电解质的电离平衡、沉淀与溶液間的平衡、絡合物以及氧化还原反应在定性分析中的应用。定性分析的范围包括常見 20 种阳离子和 19 种阴离子的分析反应和样品分析。阳离子分析包括硫化氢系統分析法和 20 种阳离子的分別分析法;阴离子分析則只介紹分別分析法。

阳离子的硫化氢系統分析法,在說明化学平衡理論、反应条件和离子共性等方面都有很大的意义;在物质分离方面也为以后的定量分析打下了基础。因此,从提高学生的分析化学理論水平来看,教学意义比較大。分別分析法在实际工作中很解決問題。分別分析与专用特效反应的点滴分析不完全相同。分別分析法在理論的体现方面虽然不如系統分析法有系統,但仍然能闡明分离、掩蔽和反应条件等方面的理論問題。本教材討論了这两套分析方法的实验操作,可供教学时数不同的专业选择使用。根据我們的經驗,最好是先让学生练习硫化氢系統分析;如果在学时安排上有困难,可以单分析阳离子第三組和第四組的已知溶液,然后再学习分別分析。这样

做是否妥当,尚請教师們研究。

定量分析的内容包括称量技术、分析誤差、中和法、銀量法、氨羧絡合剂量法、高錳酸鉀法、碘量法和比色分析法。重量分析、容量分析和比色分析是现代分析方法中的三种基本分析法,其中以重量分析法准确度最高,常常作为其他分析法的校正方法;容量分析法比較便利、快速,是实际应用最广泛的一类方法。微量分析中应用最广泛的是比色分析法,因此,我們在教学大綱所規定的内容以外,增加了光电比色法。

由于我們的水平有限,經驗不足,無論在教材内容上和編排形式上,不妥当的地方一定很多,希望同志們給以指正。

編者 1963 年 12 月

目 录

序言

緒論	1
----------	---

第一篇 定性分析

第一章 定性分析概論	6	五、第一組阳离子混合物的分析	32
一、定性分析反应进行的方法	6	第三章 阳离子第二組	34
二、分析反应进行的条件	8	一、沉淀与溶液間的平衡	34
三、反应的灵敏性和特效性	8	二、第二組阳离子的通性	41
四、分別分析和系統分析	10	三、組試剂和組沉淀的条件	42
五、阳离子的分組和組試剂	11	四、第二組阳离子的分析反应	43
六、半微量定性分析的仪器和操作技术	13	五、第一、二組阳离子混合物的分析	45
第二章 阳离子第一組	18	第四章 阳离子第三組	47
一、化学平衡 质量作用定律	18	一、絡合物在分析化学中的应用 內絡盐	47
二、弱电解质的电离平衡	19	二、第三組阳离子的通性	50
三、第一組阳离子的通性	27	三、組試剂和組沉淀的条件	51
四、第一組阳离子的分析反应	28	四、第三組阳离子的分析反应	52

五、第一至三組阳离子混 合物的分析.....	58
第五章 阳离子第四組.....	60
一、氧化还原反应及其在 分析化学中的应用.....	60
二、第四組阳离子的通性	62
三、分組沉淀和分族沉 淀.....	63
四、第四組阳离子的分析 反应.....	65
五、第一至四組阳离子混 合物的分析.....	68
第六章 阳离子第五組.....	72
一、第五組阳离子的通性	72
二、組試剂和組沉淀的条 件.....	72
三、第五組阳离子的分析 反应.....	73
四、第一至五組阳离子混 合物的分析.....	74
第七章 阴离子的分析.....	76
一、阴离子分析的特点.....	76
二、阴离子的分組.....	76
三、阴离子第一組 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 BO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-}	76
四、阴离子第二組 S^{2-} 、	

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^-	84
五、阴离子第三組 NO_2^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 ClO_3^-	92
第八章 阴离子混合物的分 析.....	95
一、消去試驗.....	95
二、个别阴离子的鑑定.....	98
第九章 固体样品的分析.....	99
一、預試驗.....	99
二、阴离子的分析.....	101
三、阳离子的分析.....	103
四、分析結果的說明.....	106
定性分析实验.....	107
实验1. 第一組阳离子的分 析反应.....	107
实验2. 第二組阳离子的分 析反应.....	109
实验3. 第一、二組阳离子 混合物的分析.....	110
实验4. 第三組阳离子的分 析反应.....	113
实验5. 第三組阳离子混合 物的分析.....	115
实验6. 第四組阳离子的分 析反应.....	117
实验7. 第四組阳离子混合 物的分析.....	120
实验8. 第五組阳离子的分	

析反应和混合物的 分析	123
一、第五組阳离子的分析 反应	123
二、第五組阳离子混合物 的分析	124
实验9. 第一至五組阳离子 混合物的分析	125
实验10. 第一組阴离子的分 析反应	126
实验11. 第二組阴离子的分 析反应	130
实验12. 第三組阴离子的分 析反应	132
实验13. 阴离子混合物的分 别分析	133
一、阴离子的消去試驗	133

二、个别阴离子的鑑定	135
实验14. 固体样品的系統分 析	140
一、預試驗	140
二、阴离子的分析	141
三、阳离子的分析	142
实验15. 固体样品的分別分 析	143
一、样品物理性状的观 察	143
二、阴离子試液的制备	143
三、阴离子的消去試驗	143
四、阴离子的分別分析	144
五、阳离子試液的制备	144
六、阳离子的消去試驗	144
七、阳离子的分別分析	145

第二篇 定量分析

第一章 定量分析概論	152
一、定量分析的方法	152
二、定量分析的誤差	153
三、有效数字	156
第二章 分析天平和称量	158
一、分析天平的构造	158
二、天平的零点和停点	162
三、天平的灵敏度	163
四、称量方法	164
五、称量規則	166
实验1. 天平构造的观察和	

称量练习	167
第三章 重量分析	169
一、概述	169
二、样品的称量和溶解	170
三、沉淀	172
四、沉淀的过滤和洗滌	177
五、沉淀的干燥和灼烧	182
六、重量分析結果的計 算	186
七、重量分析的应用	187
实验2. 氯化鋇結晶水的測	

定	187
实验3. 硫酸钾的测定	190
第四章 容量分析总论	194
一、容量分析的实质	194
二、容量分析对反应的要求	194
三、容量分析的分类	195
四、容量分析用的量具	195
五、标准溶液的配制和标定	201
六、标准溶液的浓度	203
七、容量分析的计算	205
第五章 中和法	209
一、中和法的实质	209
二、中和法的指示剂	210
三、滴定曲线和指示剂的选择	214
四、标准溶液的配制和标定	220
五、中和法的应用	225
实验4. 酸硷标准溶液的配制和标定	225
实验5. 醋酸的测定	228
实验6. 氢氧化钠和碳酸钠混合物的测定	228
第六章 沉淀法	231
一、莫尔法	232
二、富尔哈特法	233
三、标准溶液的配制和标定	234

实验7. 硝酸银及硫氰酸铵标准溶液的配制和标定	236
实验8. 食盐中氯化钠的测定	237
实验9. 溴化钾的测定	238
第七章 氨羧络合剂法	239
一、氨羧络合剂法的理论基础	239
二、金属指示剂	242
三、标准溶液的配制和标定	244
四、氨羧络合剂法的应用	246
实验10. 0.01M EDTA标准溶液的配制(直接法)	246
实验11. 硫酸锌的测定	246
实验12. 硬水中钙、镁含量的测定	247
第八章 氧化还原法	250
一、氧化还原法的实质和分类	250
二、氧化剂和还原剂的当量	250
三、高锰酸钾法	251
四、碘量法	254
实验13. 0.1 N KMnO_4 标准溶液的配制和标定	259

实验14. 硫酸亚铁的测定	260	(三) 铵盐溶液	282
实验15. 过氧化氢溶液的测定	260	(四) 其他盐类溶液	283
实验16. 碘量法标准溶液的配制和标定	261	(五) 特殊试剂	284
实验17. 三氧化二砷的测定	262	(六) 固体试剂	287
实验18. 硫酸铜的测定	263	三、离子储备液的制备	288
第九章 比色分析法	266	(一) 阳离子储备液的制备	288
一、比色分析法的实质和特点	266	(二) 阴离子储备液的制备	289
二、比色分析法的理论基础	267	四、弱电解质的电离常数	290
三、比色分析的反应条件	269	五、络离子的不稳定常数	292
四、标准系列比色法	270	六、难溶物质在室温下的溶解度和溶度积	293
五、平衡比色法	271	七、容量分析常用物质的当量	295
六、光电比色法	272	八、强酸、强碱及氨溶液在 15°C 时的比重表	297
实验19. 微量氨的比色测定	274	(一) 强酸比重表、(15°C)	297
实验20. 微量铁的比色测定	276	(二) KOH 及 NaOH 溶液比重表 (15°C)	300
附录	279	(三) 氨溶液比重表 (15°C)	301
一、若干元素的国际原子量表(1960)	279	九、对数表	302
二、试剂	280		
(一) 酸溶液	280		
(二) 硷溶液	281		

緒 論

一、分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质组成的分析方法和有关原理的科学。

分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是确定物质是由哪些元素、离子或化合物所组成的；定量分析的任务是测定各组分的含量。只有确定了物质的组分之后，才能选择适当的方法测定它们的含量。因此，在分析工作和学习程序上，定性分析常先于定量分析。分析化学在国家建设、生产、科学研究以及学校教育等方面都起着重大的作用。

在国家建设和生产方面，各种天然资源的检验，工业原料、半成品、成品的检验，工业生产中工艺过程的控制以及生产技术的改进，都要用到分析化学。

在科学研究工作中，分析化学是研究化学的重要方法之一。无论医学、药学、地质学、冶金学以及农林技术科学等研究工作，都需要分析化学的密切配合。

在学校教育中，分析化学课程能培养学生精密地进行科学实验的技能和观察现象的能力，并且通过实验可以使有关化学方面的理论得到实际运用，进一步理解和巩固理论知识。

在药学教育中，分析化学是一门技术基础课，它是许多专业课的基础。例如，药物化学中的药品鉴定、生药学中的有效成分的鉴别和测定、药剂学中制剂规格标准的检查等，都要直

接用到分析化学。

二、分析化学的分类

根据被分析物质组成的不同,分析化学可以分为两大类,即无机分析和有机分析。无机分析和有机分析所根据的原理和方法是不同的。无机分析通常是利用构成无机物质的离子的化学性质来确定其中所含有的阴阳离子;需要应用无机化学中有关离子反应和电离学说的理论。有机分析则是借助于一些物理常数的测定、元素分析、官能团试验和衍生物制备等方法来确定有机物质的官能团和分子结构;需要应用有机化学的有关反应和理论。因此,有机分析成为分析化学的一个专门部分,不在本课程讨论范围之内。

根据被分析物质性质的不同,分析方法可以分为物理分析法、物理化学分析法和化学分析法。

化学分析法是利用物质和某种化学药品所发生的具有特征性的化学反应而确定物质组成的一种方法。这时它所发生的化学反应称为分析反应;所用的药品称为试剂;被分析的物质称为试样(或称试料),如果它是溶液,则称为试液。

物理分析法是利用物质的某些物理性质进行分析的一种方法。常用的物理分析法有:比重、沸点、熔点、旋光度和折光率的测定等。

物理化学分析法是利用物质在化学变化中的某些物理性质进行分析的一种方法。常用的物理化学分析法有:比色分析法、比浊分析法、荧光分析法、分光光度法、电位滴定和极谱分析法等。

从事某些物理分析和物理化学分析时,常需特殊的精密仪器,因此这些分析法又称为仪器分析法。

仪器分析法的特点是具有高度的灵敏性，并且快速和准确，因此，目前已得到广泛的应用。虽然如此，化学分析法目前仍然是最重要的分析方法，因为它不仅设备简单、经济易得，而且也能获得比较准确的结果，同时，化学分析法也是制订和校正各种物理分析法和物理化学分析法的基础。本课程的主要内容是化学分析法。

根据进行分析时所需分析样品的用量不同，分析方法又可以分为常量法、半微量法和微量法。常量法需要用100—1000毫克的物质，半微量法需要用10—100毫克的物质，微量分析法需要用1—10毫克的物质。这些方法除了分析样品所需用量的不同外，在分析操作和需用仪器上也有不同。从事微量法需要使用特殊的仪器和技术，非专门人员不可。常量法虽然用量较多，操作费时，但不需特殊的仪器和技术，故使用最为普遍。半微量法则基本上保持常量法的操作，并适当地采用微量法中较为简易的操作和仪器以分析小量的物质，这样可以节省时间和药品，故最为适用。本课程中定性分析采用半微量法，定量分析采用常量法。

三、分析化学发展简史

我国劳动人民远在三千年前就已掌握了铜的冶炼技术和一些合金的性质，并且应用了比色法的道理来比较金的纯度，其后还采用了试金石条纹法。埃及的草纸书里也曾记述了金银制品的检验方法。但严格地说，只有在元素的概念确立之后，分析化学才成为一门科学。

十七世纪，英国化学家波义耳（1627—1691）曾经将当时所知道的分析方法加以整理，使其系统化，并且提出了一些新

的分析方法,推动了分析化学的发展。

十八世紀,随着生产力的发展,生产上不仅要求从“质”上来了解物质,而且要求从“量”上来了解物质的組成。

1748年,俄国化学家罗蒙諾索夫(1711—1765)首先在化学研究中使用了天平,应用称量法发现了物质不灭定律,給定量分析奠定了基础。此后,法国化学家拉瓦錫(1743—1794)改良了天平,并广泛地运用重量分析和气体分析的方法,测定了許多物质的組成,确証了物质不灭定律。

十九世紀初叶,瑞典化学家貝齐里烏斯(1779—1848)分析了大多数当时已知的化合物并测定了50几种元素的原子量。法国科学家盖·呂薩克(1778—1850)发明了容量分析法,并且利用这种方法测定了銀和氯的原子量。所有这些工作都大大促进了分析化学进一步的发展。

1869年,俄国化学家門捷列夫(1834—1907)发现的元素周期律,对分析化学的发展产生了极大的影响。周期律闡明了元素間的相互关系,使分析工作有了一定的規律可循,为制定新的分析方法創造了有利条件,而且把不同的分析方法有机地联系起来,使之成为一个完整的体系,促使分析化学向着更为完善的方向发展。

十九世紀末叶到二十世紀初叶,生产得到了进一步的发展,生产部門要求分析工作使用更少量的物质、在更短的时间內得出更准确的结果。这种要求因为現代科学和技术的高度发展,有了实现的可能。因此,在此期間,很多物理分析法和物理化学分析法的发展特別迅速。苏联化学家塔那納也夫和奥国化学家費格爾从事于点滴分析工作,取得了相当的成就。二十世紀以来,由于科学迅速发展,对于分析化学起到推动作用,不論是定性分析还是定量分析,都相应地有了长足的发

展，目前，放射性同位素已經广泛地应用到分析化学工作中，就是一个明証。

总之，分析化学和其他科学一样，它的发展是由社会生产力发展来决定的，同时，分析化学应用其他科学成果来丰富发展了自己，其他科学也以分析化学为工具而得到了发展。

比較系統的分析，是在十九世紀后半期介紹到中国来的，当时陸續翻譯出版了不少化学书籍，其中徐寿所譯的《化学考质》就是定性分析，《化学求数》就是定量分析。

近三十年来，我国化学家在分析化学方面，無論是分析技术的改进，分析系統的改善，或个别有机試剂的发现和应用，都取得了一定的成績。但是，由于旧中国在帝国主义、官僚买办和封建势力反动統治下，工农业生产受到严重束縛，因而自然科学长期得不到应有的进展。

解放后，在党的正确领导下，在优越的社会主义制度下，随着国民經济的发展，我国科学事业进入了嶄新的时代，分析化学也获得了迅速的发展。近十几年来，我国分析化学在社会主义建設、科学研究、生产以及培养干部方面获得了极大的成就。我国自制的化学試剂、精密仪器已經大量生产；現代的分析方法不断地应用于实际工作中。我們确信，在党的正确领导下和总路綫的光輝照耀下，我国分析化学将以更大的步伐，向着嶄新的发展方向前进。

第一篇 定性分析

第一章 定性分析概論

一、定性分析反应进行的方法

定性分析反应可以用干法和湿法进行。

(一) 干法 利用固体試样与适当的固体試剂在高温或研磨时进行反应的分析方法称为干法。常用的有焰色試驗、熔珠試驗和研磨試驗等。

1. 焰色試驗 根据金属揮发性盐在无色火焰中灼烧时所产生的特殊焰色来判断物质的組成。例如，揮发性鈉盐可使火焰显持久的黄色。

2. 熔珠試驗 根据金属盐类与硼砂共熔时所产生的有色熔珠来判断物质的組成。例如，鉻盐的硼砂珠显綠色。

3. 研磨試驗 根据固体試样与試剂一起研磨时所产生的特征現象来判断物质的組成。例如，固体的醋酸盐与酸式硫酸盐一起研磨生成具有特殊嗅味的醋酸。

上述分析方法具有較长的历史，但由于反应的干扰作用較为严重，現在除了对試样进行預試，检查杂质和矿物鉴定外，已不常用。

(二) 湿法 利用試样与試剂在溶液中所发生的反应进行分析的方法称为湿法。

进行湿法分析时，事先必須將試样制成溶液；通常用水做溶剂；不溶于水的試样須用适当的溶剂加以处理，使之轉变为

水溶性的物质,然后再制成溶液。

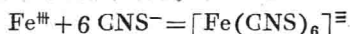
在无机定性分析中,所接触到的試样或試剂几乎全是电解质,它們在水溶液中能离解成为离子,因此,湿法反应实质上是离子間的反应,分析时所检出的是离子,而不是元素或化合物本身。

由于湿法反应是离子間的反应,因此,湿法反应通常不用分子方程式而用离子方程式表示。

常見的阴阳离子虽各約 20 余种,但它們組成的盐类,仅以正盐計就已超过了 600 种。因此,只要知道大約 50 几种离子的反应,就可以分析由它們所形成的数目众多的无机化合物,这样可使分析工作方便不少。

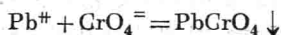
定性分析采用的分析方法以湿法为主,但須注意,并非所有的湿法反应都可利用。定性分析中所应用的湿法反应必須具有容易为感官所觉察的明显外觀变化。这里所指的外觀变化是:

1. 生成具有特殊顏色的溶液。例如:



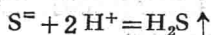
血紅色

2. 生成具有特殊顏色或特殊晶形的沉淀。例如:



黃色

3. 生成具有特殊顏色或特殊嗅味的气体。例如:



腐卵臭味

上述这些反应,都有明显的外觀变化,根据这些外觀变化,可以判断試样中含有哪些离子。