

13.42/11

高等学校試用教材

分析化学

下 册

王 璠 戚文彬編

高等教育出版社

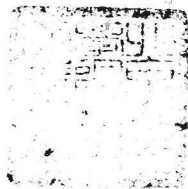
高等学校試，教材



分 析 化 学

下 册

王 璣 編
成 文 彬



高等教育出版社

214475

本書系根据中央教育部1954年頒布的师范学院分析化学試行教学大綱編写而成，为教育部委托編写的师范学院分析化学試用教材。

本書分上下兩册。上册系定性分析部分，已于58年8月出版；下册为定量分析部分。每册又分理論与实验兩部分(实验部分另以單行本發行)，兩者可結合使用。

本書內容以定量分析的方法为中心，除可供师范学院分析化学教学用外，并可供中学教师自学进修及中等專業学校和其他高等学校非化学專業作为分析化学教学参考書。

分 析 化 学

下 册

王 璉 戚文彬編

高等教育出版社出版 北京宣武門內大街27号

(北京市書刊出版業登記許可証出字第054号)

天津印刷一厂印 新华書店發行

統一書号13010·493 開本850×1168 1/32 印張8 3/16

字数201,000 印数8,000—15,000 定價(8) 0.80

1958年11月第1版 1959年11月北京第2次印刷

編写者的話

本書是 1958 年 3 月出版的分析化学上冊的繼續，为定量分析部分，也是根据 1954 年教育部頒布的师范学院化学系分析化学試行教学大綱及参考苏联教材編写而成。

本書以定量分析的方法为中心。在叙述每类方法前，先作概括的介紹，然后再詳細地叙述，并适当地配合重要的理論及典型的实例，在教学时，每种方法应將一般操作、理論及实例結合进行。

定量分析的計算題是比較簡單的，但初学者却往往視為畏途；因此，本書有关各章的后面，都选有以計算題为重点的習題，供教師給学生練習时的参考，也可供学生自習时选做，希望通过多次練習，把計算熟練起来。

至于分析化学的發展趋向，本書只重点地介紹了电重量法、电容量法及比色法，更进一步的研究，須参考專門書籍。

为使实验的效果更好，每个实验的后面附有思考題，供学生思考。又由于考虑到师范学院的特殊性以及今后發展的方向性，在有关实验后面附有参考資料，其中包括试剂的配制及本实验有关的其他方法的应用等。

最后，我們感謝兄弟学校的帮助，浙江师范学院领导、化学系领导的支持，以及許多同志給我們提出不少宝贵的意見。

同时，我們更竭誠地希望教者和学者对本書不断地提出批評和意見。

王璣 · 戚文彬

目 次

編写者的話	1
第一章 緒論	327
§ 1. 定量分析的目的和任务	327
§ 2. 定量分析方法概論	328
§ 3. 定量分析的准确度和精密度	330
§ 4. 平均試样和称出样	335
§ 5. 試样的溶解	337
§ 6. 天平与称量	341
复習題	352
習 題	352
第二章 重量分析概論	355
§ 7. 重量分析的目的和范圍	355
§ 8. 用于重量分析的反应和試剂	358
§ 9. 各种元素的重量測定法	363
复習題	366
習 題	366
第三章 重量分析的一般操作及有关理論	368
§ 10. 重量分析的一般操作步驟	368
§ 11. 重量分析測定时对沉淀的要求	371
§ 12. 沉淀的过滤和洗滌	383
§ 13. 沉淀的烘干和灼燒	383
§ 14. 重量分析的計算	388
复習題	390
習 題	391
第四章 重量分析法示例	393
§ 15. 氯化鋇中結晶水的測定	393
§ 16. 可溶性鋇鹽中鋇的測定	398
§ 17. 可溶性氯化物中氯的測定	395
§ 18. 鉄的測定	396
§ 19. 鈣的測定	397
§ 20. 鎂的測定	399
§ 21. 硅酸鹽中 SiO_2 的測定	402

复習題	405
習 題	406
第五章 容量分析概論	408
§ 22. 容量分析的實質及其範圍	408
§ 23. 容量分析方法的分类	411
§ 24. 滴定反应和等当点	413
§ 25. 滴定反应的必要条件	415
§ 26. 操作溶液及其濃度	416
§ 27. 溶液体积的度量 容量器皿的使用及其校准	424
§ 28. 容量分析的计算	429
I. 操作溶液的制备和稀释	429
II. 分析結果的计算	431
§ 29. 容量分析測定中的誤差	432
复習題	434
習 題	434
第六章 中和法	437
§ 30. 滴定过程中溶液 pH 值的变化及滴定曲綫	437
§ 31. 酸鹼指示剂	454
§ 32. 滴定誤差	462
§ 33. 操作溶液的制备、比較及标定	465
§ 34. 中和法的应用	467
(示例一) NaOH 与 Na_2CO_3 的混合物的分析	468
(示例二) NaHCO_3 与 Na_2CO_3 的混合物的分析	469
(示例三) 冰醋酸强度的測定	470
(示例四) 氮的化合物的測定	470
(示例五) 水的硬度的測定	472
复習題	473
習 題	474
第七章 氧化还原法的理論	477
§ 35. 氧化还原法概論	477
§ 36. 氧化还原电势	479
§ 37. 氧化还原反应速度	480
§ 38. 氧化还原反应的可逆性	482
§ 39. 氧化还原滴定曲綫	483
§ 40. 氧化还原指示剂	486
复習題及習題	487
第八章 高錳酸鉀定量法	489

§ 41. KMnO_4 操作溶液的制备及标化	489
§ 42. 高锰酸钾定量法的应用	491
(示例一) 铁的测定	491
(示例二) 软锰矿氧化力的测定	494
(示例三) 钙的测定	495
(示例四) 亚硝酸盐的测定	496
§ 43. 重铬酸钾定量法	496
I. 铁的测定	497
II. 铬的测定	498
复习题	500
习题	501
第九章 砷定量法	508
§ 44. 碘定量法概论	508
§ 45. 操作溶液的制备、比较及标化	504
§ 46. 碘定量法的应用	507
(示例一) 铜盐中铜的测定	507
(示例二) 铬酸盐中铬的测定	508
(示例三) 亚砷酸的测定	509
(示例四) 辉锑矿中锑的测定	510
(示例五) 漂白粉中有效氯含量的测定	511
复习题	512
习题	513
第十章 沉淀法	518
§ 47. 沉淀法概论	518
§ 48. 沉淀反应的可逆性·滴定曲线	517
§ 49. 沉淀法中确定终点的方法及其原理	520
§ 50. 操作溶液的制备及标化	523
§ 51. 沉淀法的应用	524
(示例一) 氯化物的测定	524
(示例二) 用亚铁氰化钾测定锌离子	524
§ 52. “氨羧络合剂”及其在分析化学上的应用	526
复习题	529
习题	529
第十一章 分析化学的发展趋向	581
§ 53. 分析化学的发展趋向	581
§ 54. 应用电化分析法的举例	582
I. 电量法	582
II. 电容法	587

§ 55. 应用光学方法的举例——比色法	546
§ 56. 其他方法	557
§ 57. 結束語	558
复習題及習題	560
附 录	1
I. 若干常見元素的測定方法	1
II. 重量分析的因数	5
III. 容量分析的当量	6
IV. 弱电解質的离解常数(見“分析化学上册”附录(二))	7
V. 难溶电解質的溶解度和溶解积(見“分析化学上册”附录(三))	7
VI. 对数表及逆对数表	7
VII. 国际原子量表	14
索 引	15

第一章 緒論

§ 1. 定量分析的目的和任务

分析化学包括定性分析和定量分析兩部分。定性分析的目的是檢查和鑒定化合物或由化合物或元素所成的混合物的組成，而定量分析的目的是測定一个試样的百分数的或分子数的成分。为了选用适当的定量分析方法來准确地測定一物質的成分，初步的定性檢查是必不可少的。所以平常都在进行定量分析以前先进行定性分析。定量分析所用的反应通常就是定性檢查时所用的反应；不过，为了能得到更准确的结果，將反应进行的条件，更加以严密的控制，手續也更为細致。但不是在定性分析有用的反应都可应用到定量分析；反之，有的反应在定性分析不用的却可用于定量分析。

从定量分析在各方面所担负的任务，我們可看出它的重要性：如果不曉得自然現象中有关的量的关系，要对自然現象有正确的了解是不可能的。化学及其他应用化学的科学的发展極有賴于定量分析的协助，例如化学中許多基本定律的建立，都是以定量分析的结果为基础；对于許多科学，如生物学、矿物学、岩石学等研究，定量分析是不可缺少的工具。定量分析除了在各基本科学中占重要地位外，在应用技术上也有重要的貢獻：如估計工農業原料（如矿砂等）的价值、檢驗产品的規格、控制制造方法的过程等，都离不开定量分析。

依目下化学进步的情况，定量分析方法包罗極广，單就無机分析部分來說，就已范围很广，本書中所敘述的只限于它的最基本的

原理和某些实际的应用。

§ 2. 定量分析方法概論

十八世紀中叶, 罗蒙諾索夫(М. В. Ломоносов)首先使用天平和称量方法来考察化学变化中量的关系, 并且用实验証明他以前所提出的質量不灭定律, 就成为定量分析中的重量分析法的基础。以后拉瓦錫测定了許多物質的定量組成: 例如測定水、二氧化碳和一些有机物質, 都应用这种方法。在十九世紀初期, 就是在發現現代化学的基本定律和进行化学計算量的研究时期, 許多化学家在進行气体和液体的定量分析时, 常广泛地应用依据測定它們的体积的分析方法, 这方法即为容量分析法的基础。

在二十世紀里, 由于測量气体和液体的仪器的发展, 产生了微量容量分析和微量气体分析等方法。十九世紀初期, 瑞典化学家柏齐利烏斯(J. J. Berzelius)分析了 2000 多种化合物, 并且測定了它們的組成百分数, 在这些研究中, 他所用的都是重量分析法。同时, 法国化学家盖呂薩克(J. L. Gay-Lussac)測定各种气体的組成, 滴定在溶液中的各种物質的含量, 他所用的都是容量分析法。

除了質量和体积以外, 在定量分析里还可应用其他的物理數量, 特別重要的是物質的光学和电学的性質。例如: 任何一个有色物質溶液的顏色的深淺和它的濃度之間存在着一个簡單的数学关系, 根据这性質的定量分析法就成为比色法。若不根据溶液的顏色的深淺来測定, 而根据物質在溶液中起沉淀作用时所生成的混濁程度来測定它的濃度, 就成为濁度測定法。从十九世紀上半期法拉第建立了电化学的基本定律, 我們有可能利用电流分析各种有色金屬及它們的合金和化合物, 这就成为所謂电重量分析法。

我們若利用溶液中导电度的改变来測定物質和試剂的反应是否完全，或利用插在溶液中的電極的电势的改变来測定反应的是否完全，就成为电导分析法和电势分析法。电导分析法和电势分析法都称为电容量分析法，用以表示出它和电重量分析法的区别。

我們現在可以把定量分析的方法簡單地分类如下：

1) 重量分析法 这方法是根据由被測定組分和加入的試剂作用所生成的不溶化合物的重量的測量。得到的沉淀有确知的組成。称量是在分析天平上进行的。

2) 容量分析法 这方法是用一种已知准确濃度的試剂溶液和被測物質的組分起完全反应，根据反应完成时所消耗的試剂的体积，計算出被測物質中組分的含量。依被測物質的性質的不同，又可分为离子結合法（包括中和法、沉淀法和絡合物形成法）和电子授受法（氧化还原法）两大类。

3) 电化学分析法 这方法又可分为电重量法和电容量法两类。电重量法是根据用电能把在溶液中被測定的物質以一定的形式在称量过的電極上析出。电容量分析法则为用电能来确定未知溶液与已知溶液間反应的完成点；如果反应过程中所观察的是電極势的改变，就叫做电势測定法。如果所观察的是电导度的改变，就叫做电导測定法。

4) 气体分析法 这方法是利用試剂与被分析的气体起反应并使吸收，因而引起体积的变化，由这变化可以推测气体的組成，这叫做气体吸收定量法。此外，在被測定的气体的組分被某种試剂吸收后，也可利用与适当試剂的反应作容量分析（叫做气体容量法），或利用重量的增加或形成沉淀而进行重量測定（叫做气体重量法）。

5) 光学分析法 又可分为：a) 比色法和光电比色法；6) 濁度測定法；b) 光譜分析法。

6) 根据物質的一些其他物理性質与化学性質的方法 就是根据物質的密度、粘滯度、放射性和溫度的改变等性質的不同而測定其組成。

平常在进行复杂物質的定量分析时, 不是用一种而是用几种方法进行的。例如在測定硅酸鹽中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 H_2O 和 Na_2O 时, 都可用重量法进行, 測定 Fe_2O_3 时可用容量法进行, 而測定 TiO_2 时則可用比色法进行。

定量分析也和定性分析一样, 可以用不同重量的分析物質来进行, 依此又可分为下列各种測定法:

- 1) 常量化学測定: 用 100 毫克以上物質进行。
- 2) 半微量化学測定: 用 10 到 100 毫克物質进行。
- 3) 微量化学測定: 0.01 到 10 毫克。
- 4) 超微量化学測定: 少于 0.01 毫克。

因为在这些方法中被分析的物質的量有区别, 因此分析的操作法和仪器也就不一样。在一般定量分析的工作中最常用的是常量化学測定法, 用半微量測定法的較少。只有在特殊情况下, 当用来分析的物質很少时, 才采用微量和超微量分析, 这类分析的实施需要特別的操作技术。

§ 3. 定量分析的准确度和精密度

1. 誤差

定量分析的方法越准确, 那末分析結果的誤差就越少。什么是誤差呢? 我們將由測量所得到的結果的数值和真实(准确的)数值的差数称为測量的誤差。根据誤差的性質和造成誤差的原因, 定量分析中的誤差可分为系統誤差和偶然誤差兩类。

系統誤差是由于測量方法的某些經常的原因所造成的。这种

誤差的主要来源是: 1) 由所用的仪器(天平、砝碼等)和所用的方法所引起的經常誤差; 2) 由于試剂所含的雜質; 3) 方法中不能避免的誤差, 如沉淀的少量溶解以及反应的不完全定量地进行等; 4) 不可避免的丢失或沾污。系統誤差在重复测量的情形下会重复地显出来, 永远有同一符号和差不多同样的大小。系統誤差可以估計出来, 并且可以用适当措施使其减少, 或引用改正值来糾正。

偶然誤差則不是由于一定的原因, 而是由于可以改变的原因所引起的誤差, 所以这种誤差的大小和符号都可以改变。誤差的原因有: 砝碼的偶然缺陷、測定时溫度的改变、工作不够細心以及偶然的丢失和沾污等。偶然誤差会使几次重复分析的结果不相符合。为了减少偶然誤差的影响, 可以重复分析几次, 然后取个别结果的算术平均值。分析进行得越精細, 测量的方法越准确, 則偶然誤差越少, 而结果也越相近。

2. 准确度和精密度

一个分析结果的准确度, 就是測得的数值和真实数值相符合的程度, 通常以誤差的大小来表示, 而由系統誤差所决定。誤差越小, 則表示准确度越大。測得的数值和真实数值的差数, 叫做絕對誤差。但絕對誤差对衡量准确度的大小, 往往沒有意义, 因为例如同样大小的絕對誤差, 对被測組分的含量較多的样品來說, 其准确度并不算低, 但对含量較小的样品, 則准确度就显然降低, 所以准确度应以相对誤差来衡量。相对誤差是絕對誤差和真实数值比值的百分数。

例如有一物質, 它的真实重量为 0.2174 克, 而測得的结果为 0.2175 克, 則这个测量結果的誤差为:

$$\text{絕對誤差} = 0.2175 - 0.2174 = +0.0001 \text{ 克};$$

$$\text{相对誤差} = \frac{+0.0001}{0.2174} \times 100 = +0.05\%。$$

又如測定某礦物含 SiO_2 為 2.4%，假設這礦物中 SiO_2 的實際含量為 2.5%，則：

$$\text{絕對誤差} = 2.4 - 2.5 = -0.1\%;$$

$$\text{相對誤差} = -\frac{0.1}{2.5} \times 100 = -4\%.$$

在分析實踐中，真實數值常常是不知道的，因此分析的準確度無法求得，不得不用另一種方式來表示分析結果的好壞，這就是在相同條件下用同一方法重複分析幾次。根據幾次結果的符合程度，來判斷分析的可重複性，這就是精密度。由偶然誤差所決定，以平均偏差和相對平均偏差來表示。

例如，用同樣方法分析同一種硅酸鹽的五個試樣時，得到 SiO_2 的百分含量為：37.40, 37.20, 37.30, 37.50, 37.30,

則 測得結果(%) 與平均值的偏差(不計正負) -

37.40	0.06
37.20	0.14
37.30	0.04
37.50	0.16
37.30	0.04
186.70	0.44

$$\text{平均值} = 37.34\% \quad \text{平均偏差(個別測量的平均偏差)} = \frac{0.44}{5} = 0.09$$

$$\therefore \text{相對平均偏差} = \frac{0.09}{37.34} \times 100 = 0.24\% (\text{或 } 2.4\%).$$

但在通常分析實驗中，為簡便起見，只做兩次重複的測量，視兩次結果的符合程度，即作為精密度的衡量尺度，而以相對偏差來表示。

例如，用相同的方法來測定某礦物的 SiO_2 含量而得到兩個結果：47.08% 和 47.26%；則這兩個結果的平均值為 47.17%，它們的差數為 0.18%，而相對平均偏差 = $\frac{0.18}{47.17} \times 100 = 3.5\% (\text{或 } 35\%)$ 。

必須指出，一種分析結果的精密度很高，並不等於準確度也很高，因為如果有系統誤差存在，並不妨礙結果的精密度；反之，若要

获得很高的准确度，則必須有很高的精密性。

3. 分析結果的表示法

在表示分析結果时，除了求出算术平均值外，也应算出个别测量的偏差范围。从数学方法可以导出：結果的平均偏差等于个别测量的平均偏差除以测量次数的平方根。

$$\begin{aligned} & \text{即 結果的平均偏差(平均值的平均偏差)} = \\ & = \frac{\text{个别测量的平均偏差}}{\sqrt{n}} \quad (n \text{ 为测量次数})。 \end{aligned}$$

$$\text{所以上例的結果平均偏差} = \frac{0.09}{\sqrt{5}} = 0.04。$$

这一系列的分析結果可用 $37.34 \pm 0.04\%$ 来表示。

4. 进行分析测量和計算时对准确度的适应及有效数字的适当保留

分析工作者在每一分析中應該知道所用方法本身的准确度，并进行和該准确度相适应的个别测量。例如某一重量分析方法的相对誤差約为 1%，那末在称量 1 克試样时，称量的准确度只要到 0.01 克 $\left(\frac{0.01}{1} \times 100 = 1\%\right)$ 。同样，在容量分析中称量試样的准确度也要和所用标准溶液的濃度、体积和容量器皿的准确度以及分析方法的准确度相适应。

定量分析的准确度不但因方法的不同而不同，也随着要測定的組分的含量的多少而不同。对于含有中等量的被測定組分的物質的分析，一般所用的重量分析和容量分析方法的相对准确度是 0.1%，假設要用这些方法去測定少于 1% 的組分含量，那末相对誤差会大到百分之几，这些方法就不够准确。但是有些方法如比色法和光谱分析法却适用于含量較小的組分的測定；例如比色法可測定含量少到 0.1% 的組分，那末即使測定时有 10% 的相对誤差，也只等于 $0.1 \times \frac{10}{100} = 0.01\%$ 的絕對誤差。如所取的試样为一克，

这重量的誤差只為 $1 \times \frac{0.01}{100} = 0.0001$ 克，用普通重量法來測定不能達到這樣的準確度。所以分析工作者所選的測量的方法必須和所要求的準確度相符合。

至於進行分析結果的計算也必須和分析方法的準確度相適應。用來表示分析結果的方法，應當能夠指出分析結果的準確度或精密度。例如用 50.10% 這一數目表示測定物質中含流量的結果，除了說明含流量以外，還說明分析的準確度進行到萬分之一 (0.01%)。又例如用比色法測定含有 1% TiO_2 的硅酸鹽中的鈦時，假設這分析法的可允許的相對誤差為 5%，那末這一分析的絕對誤差是 $\frac{5}{100} \times 1 = 0.05\%$ ，所以在計算這結果時，只須計算到 0.01%，不要再計算下去，就是只計算到第三位有效數字。所謂有效數字就是在一個數值中含有所有的確定數字和第一位不確定數字。例如有一個體積是介乎 20.5 與 20.7 毫升之間，那麼我們應當寫它的平均數為 20.6 而不是 20.60，因為 20.6 中的“6”已是第一位不確定的數字，若寫 20.60，就表示原數值是在 20.59 和 20.61 之間，那就與事實不符合了。又如分析天平可稱到 0.1 毫克 (0.0001 克) 的準確度，那麼如稱得一結果為 5.2600 克，在這里的數值有四位確定的數字和第一位不確定的數字，這是正當的寫法，而不應把它寫作 5.260 克或 5.26 克，若用後兩種的寫法就表示準確度只達到 0.001 克或 0.01 克，那也就與事實不符合了。

5. 提高分析結果的準確度(或減低誤差)的方法

要減低分析中的系統誤差，除滿足基本條件(如使用校準過的砝碼和容量器具、精純的試劑、有抵抗力的器皿，以及使用適當的試料)外，可用下列幾種方法之一。

1) 應用補正值 關於沉淀的夾雜物和溶解度、砝碼、容量器皿等的補正。

2) 空白測定 在實驗中仅把試料免去,其他一切条件尽可能与試料的測定相同。这种測定的目的是为了測定由試剂和器皿所引入的誤差,或在容量分析中測定終点时的經常誤差。

3) 对照測定 使用标准試料(就是已經測知其組分准确含量的試料)在一切相同条件下做同样測定。未知試料中被測定組分的含量 x ,可由下式算出:

$$\frac{\text{由标准試料所得結果}}{\text{由未知物所得結果}} = \frac{\text{組分在标准試料中的含量}}{x}$$

4) 用不同的方法进行分析 当用兩種不同的方法来測定一試样的某組分含量时,如果所得到的分析結果互相吻合,那就可以說在小的誤差限度內,这两个数值是正确的。

§ 4. 平均試样和称出样

在分析时我們所要研究的是極大量物質的平均組成,而在分析中所取的称出样通常不过十分之几克。使这称出样的組成恰好和全部被研究物質的平均組成完全一致是有必要的。因此必須知道怎样仔細地采取“平均試样”。若取得的平均試样不正确,則無論分析做得如何仔細,也是無价值的。

采取气体或溶液的平均試样比較容易,因为气体和溶液本身是均匀的。松散而粒子細小的物質一般是比較均匀的,物質粉碎得越細就越均匀。粗粒物質一般是不均匀的。一部分不均匀物質的組成和全部被分析物質的組成是不相同的。但是試样量越大,研得越碎,平均試样的組成就越接近于全部被分析物質的組成。如果試样的組成和全部被分析物質的組成的差异等于或小于分析的准确度,那末这分析就有足够的符合性了。

因此,用来做分析的最小量物質的是否足够,要看下列几个因