

分析化學講義

講授部分

(化學系二年級用)

董維憲編

內部交流·僅供參考

北京師範大學出版

分析化學講義

講授部分

(化學系二年級用)

董維憲編

北京師範大學出版

分析化學講義
講授部分

董維憲編

北京師範大學出版

1957年12月第一版

開本：1/25 印數：2,000

字數：270,000 約本價：1.90元

書號：27

上 部 目 次

第一 講:

I. 緒論

§ 1. 分析化学的任务、重要性和發展簡史………(1)

§ 2. 定性分析的方法和反应……………(7)

§ 3. 定性分析反应的灵敏度和特效性……………(11)

第二 講: § 4. 進行反应的条件……………(13)

§ 5. 分別分析和系統分析……………(16)

§ 6. 阳离子的分組……………(17)

§ 7. 分析化学中应用的基本理論……………(21)

第三 講:

II. 陽離子第一組

§ 8. 沉淀与溶液的平衡。溶度積……………(26)

§ 9. 沉淀的形成。共同离子效应和鹽效应……………(30)

第四 講: § 10. 分級沉淀……………(36)

§ 11. 第Ⅰ組阴离子的分析特性和反应的概述……………(39)

§ 12. 第Ⅰ組阳离子混合物的分析……………(40)

第五 講:

III. 陽離子第二組

§ 13. 鹽的水解平衡及其在化学分析中的作用……………(48)

第六 講: § 14. 緩冲溶液……………(57)

§ 15. 第Ⅱ組阴离子的分析特性和反应的概述……………(62)

§ 16. 第Ⅱ和Ⅰ組阴离子混合物的分析……………(64)

第七 講:

IV. 陽離子第三組

§ 17. 沉淀的吸附性質在化学分析中的作用……………(70)

§ 18. 結合物的穩定性及其在化学分析中的作用……………(75)

第八 講: § 19. 第Ⅲ組阳离子的分析特性和反应的概述……………(82)

§20. 第III—I組陽離子混合物的分析.....(86)

第九講：

V. 陽離子第四組

§21. 硫化物的沉淀.....(98)

§22. 沉淀溶解過程的概述.....(101)

第十講：

§23. 第IV組陽離子的分析特性和反應的概述.....(104)

§24. 第IV—I組陽離子混合物的分析.....(108)

§25. 第IV組第II族陽離子的其他分析法.....(114)

第十一講：

VI. 陽離子第五組

§26. 氧化電位與氧化還原反應方向.....(119)

§27. 濃度和介質對氧化電位和氧化還原反應方向
的影響.....(126)

第十二講：

§28. 第V組陽離子的分析特性和反應的概述.....(131)

§29. 第V—I組陽離子混合物的分析.....(138)

§30. 在各種物体中鑑定小量砷的方法.....(145)

§31. 硫代乙酰胺在定性分析中的應用.....(146)

第十三講：

VII. 離子的分析

§32. 難溶化合物的轉化.....(148)

§33. 離子分析特性的概述.....(151)

第十四講：

§34. 離子混合物的分析.....(157)

第十五講：

VIII. 物質的一般分析步驟

§35. 試料的初步檢驗.....(178)

§36. 陽離子的系統分析.....(182)

§37. 離子的分析.....(188)

§38. 金屬及合金的分析.....(191)

附錄： 定性分析的一些中文參考書.....(195)

附表.....(196)

附圖.....(208)

分析化學講義

上 部

工 緒 論

要求： 1. 明確定性分析的任務及其重要性（特別對於師範專業的要求），並以歷史唯物和辯證唯物的觀點來簡單地了解分析化學的發展過程。
2. 對於定性分析的基本原則和方法等，有一初步概念。

§ 1. 分析化學的任務、重要性和發展簡史

分析化學是研究關於確定物質組成和結構的方法和原理的一種科學。確定物質含有什麼組份——什麼元素或原子團的分析法叫做定性分析，測定各個組份之間量的關係的分析方法叫做定量分析。通常，必須先知道物質的組份，然後才能正確地選擇定量測定的方法，因此定性分析在定量分析之前進行。

如果被分析的對象是無機物（包括：無機酸、礦、鹽類，合金，礦物及少數有機酸或有機酸鹽等），就叫做無機分析（定性的和定量的），如果是有機化合物，就叫做有機分析。由於有機物和無機物的性質有很大的不同，因此，無機分析和有機分析各有其特點。我們所要研究的是無機分析。

分析化學和化學分析方法的發展是與各種工業和科學的發展分不開的。各別的分析方法，在遠古時代就已經有了。例如：阿基米德（公元前287—212年）曾借測定金冠的比重來確定其為純金或金銀合

金，古埃及借測定比重以控制錢幣的質量，二千多年前蒲林奈曾利用浸有五倍子溶液的“紙草”（古埃及用以造紙的一种草）來鑑定醋中的鐵（變暗藍或黑色），這似乎是記錄中最早的化學試劑，古希臘和羅馬利用紅酒的褪色檢出天然水中的礦質。我國古代曾利用與現代吹管試驗、玻璃管灼燒試驗相同的原理，按溫度高低，色象變化的經驗來鑑定各種物質（見周禮考工記，韓非子，墨子等文獻），利用，強燒之，紫青烟起的現象來鑑定硝石（硝酸鉀）梁未陶弘景（公元500年左右），利用在試金石上畫出的條痕的顏色來判定金的成分（見天工開物，明宋應星著，1637年）。利用胆礬（硫酸銅）溶液與鐵作用析出銅的現象來鑑定胆礬（見名醫別錄和天工開物）等不勝枚舉，在道藏金石鑑五九數訣（可能是7世紀中期唐人著）和本草綱目（明李時珍著，1590年）二書中，可以找到許多辨別物質的方法。總的來說，化學分析是萌芽於所謂“試金技術”的形式，其實質最初在於測定貴金屬（銀和金）的純度。在煉金術時代（世紀初至16世紀末）曾廣泛地應用測定貴金屬的方法。煉金術的改革者阿格里考拉（德意志醫師、冶金學家兼礦物學家巴烏爾的化名）在他的著作“論礦務”（1550年）中將早先的試金方法系統化並加以闡述。他所提的幾種檢驗礦石的方法至今還在應用著。定量分析以試金技術的形式發展與商品經濟的發展有直接關係，尤其是在資本主義方式時代，金和銀已成了流通的貨幣，這種方法獲得了高度的發展。

到17世紀中葉，化學、醫學，特別是化學生產（染色、鞣革、天然染料、鹽和其他化學工業基礎產品的生產）開始普遍發展，要求研究溶液的性質和新的化學分析方法。這時，英國化學家波義爾（1627—1691）將化學元素的概念引入科學，並創立了在化學知識領域中的實驗研究方法。他在其名著“懷疑派的化學家”一書（1661年）中，

除在化学領域中發展了新的理論觀點外，還將以前已知的定性化学反應加以系統化，並建立了用“濕”法進行（即在溶液中進行）物質的定性分析的基礎。1663年他第一个介紹了应用石蕊和一些植物的色汁做為指示劑來鑑定酸和礦。波义爾的工作使化学成为科学（恩格斯在其“自然辯証法”中曾經說到過）。从这时起分析化学得到發展，已經不再是药方式的技術，而是開始形成一門学科的科目。从17世紀中葉到18世紀中葉，可以叫做化学的分析時代，因为在这个时代，从整个化学部門中，分析化学得到了优先的發展。

18世紀中葉，偉大的俄罗斯学者罗蒙諾索夫（1711—1756）在進行化学研究时，第一个应用了重量分析方法（1748年發表的）並用这种方法發現了物質重量（質量）不減定律（1756年），由此奠定了分析化学的蓬勃發展的基礎。此外，他还第一个应用了气体分析法，後來李道夫（1853—1919）和本格（1842—1914）在19世紀後半期以此为根据創立了現代化的气体分析法。用顯微鏡觀察礦石、礦物和酸類的晶形以確定它們的組成也是罗蒙諾索夫第一个提出的，他的学生洛維茨（1755—1804）繼續加以發展，後來費道羅夫（1853—1919）繼續工作成为顯微結晶分析法的奠基者。

瑞典学者伯格曼（1735—1784）在此时期，对定性分析的發展也起了極大的作用，他拟定了从溶液中分出一組金屬（阳离子）的方法，从而拟定最早的系統分析步驟的方法。这种分析步驟被許多学者繼續改善和發展，特別是瑞典化学家貝齐里烏斯（1779—1848）和德國化学家富里森尼烏斯（1818—1897）等。富里森尼烏斯在1841年發表了用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和酸性溶液中的 H_2S 做組試劑的阳离子分組方法，这是現在通用的硫化氫分組系統的基礎。

系統地应用天平來研究物質的化学組成，是由拉瓦西（1743—

1794) 的工作開始，他並且是做有機分析最早的人。有機分析用的燃燒爐是後來李比胥 (1803—1873) 所設計的，他在1831年用 CuO 做為有機分析的氧化劑。

英國學者道爾頓 (1766—1844) 的原子學說引入化學之後，有了精確測定原子量的要求，刺激了分析化學進一步的發展。貝齊里烏斯曾測定了50種元素的極精確(指當時言)原子量，研究了許多新的定量方法，並改進了舊的方法。法國學者普魯斯特 (1755—1826) 測定了許多金屬化合物的定量組成，1804年提出了“定比定律”。給·呂薩克 (1778—1850) 首先应用了容量分析法，並用以測定銀和氯的原子量。

從19世紀初葉起，分析化學除改進舊方法外，還在創立新的分析物質定量組成的方法上獲得了繼續發展。如，1803年彼得羅夫 (1762—1834) 創立了電解重量分析法，此法在19世紀中葉獲得了廣泛的發展。1888年克勞勃科夫創立了電分析的現代技術。1814年貝齊里烏斯創立了元素有機分析法，而在1831年由德國化學家李比胥 (1803—1873) 和其他學者予以進一步的改進。1824—1828年法國化學家給·呂薩克 (1778—1850) 創立了容量分析法，此法在19世紀中葉，在高錳酸鉀定量法和碘定量法以及容量沉淀法上獲得了進一步的發展。1859年，本生 (1811—1899) 和基爾霍夫 (1824—1887) 創立了確定物質定性組成的光譜分析法。

19世紀後半期化學科學中出現了兩個卓越的事件：布特列洛夫創立了有機化合物的結構理論 (1861年)，門捷列夫 (1834—1907) 發現了化學元素的週期律 (1869年)。這些發現建立了所有化學分析方法的理論基礎並在本質上改變了分析化學發展的方向性。有機化合物結構理論的發生和發展要求這些化合物的更現代的合成和分析方法。週

期律的發現引起这样的需要：第一，用更精確的方法檢查已知元素的原子量，第二，創造新的化学分析方法以鑑定和確定門捷列夫所預言的元素。1885年俄罗斯学者依林斯基（1856—1941）第一个確定了 α -亞硝基- β -萘酚与鈷离子甚至在極稀溶液都能形成棕紅色內絡鹽沉淀。1905年秋加耶夫（1873—1922）發現鎳离子与二乙酰二肟的非常灵敏反应，他同时指出，这一類形成內絡鹽的反应可以廣泛地应用於那些要求高度灵敏度和特效性的分析。秋加耶夫的發現可以認為是分析化学的一个新部門（用有机試剂做無机分析）發展的開端。

門捷列夫特別注意了工業生產對於研究溶液性質的要求，創立了溶液的水合理論並且第一个始終不渝地研究了溶液的化学組成与其物理性質之間的關係。分析化学中的这种新方向（物理化学分析）在19世紀末从庫爾納科夫（1860—1941）和他的学生們的工作獲得了廣泛的發展和深刻的科学基礎。

門捷列夫的同时代人及其合作者門舒特金（1842—1907）教授第一个在大學中引進了系統的分析室驗課程，並在1871年出版的“分析化学”書中对分析化学作科学的叙述，而不再是實驗方法的薦方式的彙集。此書到1931年共出了16版並譯成好幾國文字。

此後隨着工業生產以及各种科学的發展，分析化学無論在理論系統上以及特別分析方法上都獲得了極大的進展和成就。例如，1859年，本生（1811—1899）与基尔霍夫（1824—1887）所發明的光譜分析法目前不僅有了自動記錄的攝譜儀，而且已由可見光部分發展到不可見部分（紫外線与紅外線）。根据1760年郎伯特和1852年彼尔光学理論發展的比色法現在已在廣泛地应用光电比色計。1903年C. 茵威特（1872—1913）創立的色層分析法目前已獲得了極大的發展和極廣泛的应用。A. H. 塔納拿耶夫創立的點滴分析法（1920—1922）成

為分析化學中的一个重要部門，在這方面工作的有很多學者，其中尤以奧地利學者法格爾的貢獻較大。1922年捷克斯洛伐克J.海洛夫斯基教授創立了極譜分析法，1925年他與什卡特制成自動記錄的極譜儀。現在也發展了交流極譜。此外還有電容量分析、螢光分析、磁性分析、放射化分析、質譜分析、高頻率滴定、蘇聯學者伊薩科夫創立的礦石和礦物的粉末研磨定性分析法（利用固體物質在研磨情況下進行反應的方法，我國古代金丹家盡人皆知）以及結晶光學、熱譜學、X-射線譜學等專門“相”分析法和別爾格所創立的快速定量相分析法（借測量各種物質因某種化學變化而放出的氣體的體積以確定其相組成）等等，不勝枚舉。

總之，現在分析化學已成為與其他科學——地質學、礦物學、土壤學、農學、醫學、生理學、物理學等等科學緊密地聯繫的互相滲透着的一門科學。

分析化學的價值，對於科學各個領域的發展，都是極巨大的。利用原子能和原子核內部過程的現代科學成就，很多是有賴於分析化學的。自然，在研究初次用人工方法所得元素的化學和物理性質時，分析工作研究者就不得不使用極少量物質（幾毫克原試料）來進行操作，但是這種小量對於確定新元素的許多化學物理性質是足夠的。

在工業上預防由於雜質所造成的廢品，必須經常地在生產過程的每一階段進行檢查，其中原料、半制品和成品的分析起著特別大的作用。根據分析結果來判斷操作過程的正常進行和產品的質量。

沒有現代分析方法就不可能合成許多新的化合物。另一方面，新的生產方法也要求更現代化的分析方法。

現代的分析實驗室是用完善的設備和精密的儀器裝備的。在生產檢驗中，廣泛地應用控制測量的、自動的、調節的和發信號的機構。

掌握了分析化学現代理論和化學實驗技巧的分析工作者，利用現代儀器和設備可以獲得極準確的分析結果。

現在用象針尖那样極少的物質就可以進行完全的化學分析。利用放射化分析法，可以測定 1 克鎘中 10 億分之一克的雜質銅。

在高等學校中，研究分析化學的任務，不僅僅是為了實際地掌握各種不同物品的分析方法和技術，而主要的是要獲得科學研究的方法。在普通化學中學過的化學基本定律和學說，應用到分析化學實驗中時，可以得到特殊明晰的理解。化學反應的研究能夠增加對元素和它的化合物的性質的了解，並培養對於化學科學獨立思考的能力，這樣可以使本來的自然科學工作者和工程技術家能够正確地利用分析結果，並創擬新的研究物質組成的方法。對於師範學院的學生來說，正如部頒師範學院化學系分析化學教學大綱說明中所指出的“本課程的目的是訓練學生了解與掌握分析化學的理論基礎和基本的實驗技術，進一步鞏固與應用無機化學上所獲得的理論知識並為其他化學課程打好基礎，逐步培養學生正確的學習方法及辯証唯物主義世界觀，以便將來在中等學校能够更好的完成化學教學工作”。

關於分析化學的當前任務和發展趨向，將在定量部分最後一章講。

§ 2. 定性分析的方法和反應

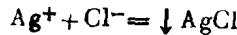
分析化學的任務可以依靠化學方法或物理和物理化學方法來解決。在定性分析的化學方法中，待檢出的元素或離子轉變為具有某些特殊性質的新物質，根據這些特性判明這種新物質的生成。這時所發生的化學變化叫做分析反應，為產生反應，通常加入一種已知性質和成分的另一物質，叫做試劑。在物理或物理化學方法中，是利用物質

的組成和某些物理性質之間的關係來鑑定物質，或將試料進行適當的反應，根據物理特徵的改變來判斷反應進行的情況。在這門課程中，我們所要研究的主要的是化學分析方法。

1. 干法反應和濕法反應

利用某些物質在加熱到較高溫度下發生不同的特殊現象，如昇華、蒸發、熔化、變色、火焰顯色等來鑑別物質時所進行的反應叫做干法反應或高溫化學反應。例如，焰色反應，熔珠試驗、吹管試驗、玻璃管灼燒試驗等（見 § 35），都屬於干法反應。干法反應在檢驗礦物時廣泛使用，但在一般定性分析中只有次要的意義。

進行濕法反應是觀察試料和試劑在溶液中的相互作用。這是定性分析中常用的方法。為了進行這種反應，必須先把試料製成溶液。在無機物質的分析中，大多數的情形是和酸、礆、鹽的水溶液發生關係，這些物質是電解質，在水溶液中離解為離子，因此，濕法反應是離子間的反應。例如，氯化物（HCl, NaCl, CaCl₂等）和銀鹽（AgNO₃, Ag₂C₂H₅O₂、Ag₂SO₄）之間的反應都是Cl⁻離子與Ag⁺離子的反應：



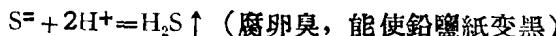
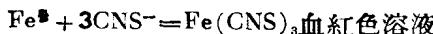
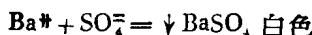
如果氯不是以Cl⁻離子的狀態存在，而是其他離子或不離解的分子，例如，ClO₃⁻或CHCl₃，就不可能發生這樣反應。因此，使用濕法反應時，我們所檢出的不是元素，而是它們所生成的離子。

離子反應給予定性分析以極大的便利，例如，分析單一化合物時，如果只檢出Na⁺和SO₄²⁻離子，就可確定其化學式為：Na₂SO₄；由同一元素所成不同價的離子，例如Fe[#]與Fe⁺⁺，Sn[#]與Sn^{##}，Hg₂[#]與Hg[#]等等，都有截然不同的特性，利用離子反應就很容易區別；最常見的陽離子約有25種，最常見的陰離子數也差不多，由這些離子可以形成約有600種的鹽，如果這些鹽都不離解就必須知道600種不同的反

應才能進行鑑別，但是正因為是離子反應，分析就簡便的多，我們只要知道每一種離子的反應就可以了。

除上述干法和濕法反應外，還有一種粉末研磨定性分析法，系利用固體在研磨的情況下所進行的反應作為分析的基礎，其特殊優點，就是全部試劑可放在一個衣袋中可裝下的試劑合中，最適合野外驗礦之用。這是蘇聯的一種新興方法。

應用於定性分析的化學反應必須是產生外部效果的反應，也就是產生容易辨認的變化的反應，通常是：沉淀的形成或溶解、發生氣體等“相”變化的反應和顏色改變的反應，例如：



利用嗅覺來辨認物質時，應注意同時可能有劇毒性氣體發生！

2. 常量、微量和半微量分析法

根據進行分析反應時，被分析物質用量的多少，定性分析方法可以分為以下幾種（見表 1）：

表 1. 各種化學分析方法所需物質的重量和體積

分析方法	重 量			被分析溶 液的體積
	被分析物質的量	被鑑定元素的最低量		
		直接鑑定	間接鑑定	
常量	100—1000毫克	10^{-4} 克，即100微克	10^{-5} 克，即10微克	1—100毫升
半微量	10—100毫克	10^{-5} 克，即10微克	10^{-6} 克，即1微克	0.1—3毫升
微量	1—10毫克	10^{-6} 克，即1微克	10^{-9} 克，即 10^{-3} 微克	0.01—0.1毫 升
超微量	0.1—1毫克	10^{-7} 克，即0.1微克	10^{-12} 克，即 10^{-6} 微克	0.001—0.01 升毫

· 常量分析是最老的經典分析方法。分离沉淀与溶液系用普通漏斗过滤，反应多在試管中進行，所以这种方法有时也叫做“試管分析法”。

微量分析通常有兩種方式：

(1) 點滴分析——在點滴板上(產生淺色沉淀的反应用黑磁板，產生深色物質的反应用白磁板)或在反應紙上(通常可用濾紙)進行反應。在反應紙上進行反應，一方面起襯托背景的作用(磁板也如此)便於觀察，另一方面紙的毛細孔對於溶質有吸附作用可收濃縮之效，而且由於對於不同離子吸附力的不同還可得到分離的作用(這是吸附層分析法的根據之一)。在紙上進行的反應必須是有顏色變化的反應，結果在紙上得到帶色斑點，因此又叫做“斑點分析法”。

(2) 顯微結晶分析——在載片上進行反應，由所得結晶的形狀來判斷被檢出組份的存在。在顯微鏡(放大 50—200 倍)下觀察結晶。

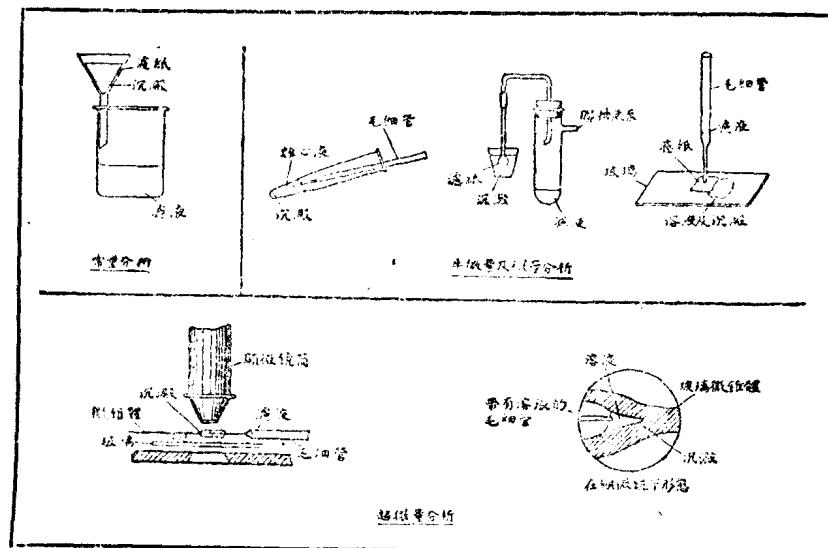


圖 1. 各種分析法中溶液和沉淀的分離

半微量分析是介乎常量與微量之間的方法，它基本上保持了常量

分析的全部分析系統，但一切操作方法和儀器都有所不同。用此法可以得到与常量法同样可靠的結果，但在物質及時間上都比常量法經濟得很多。

以上的劃分是人为的，並沒有十分嚴格的界限。半微量分析中也时常採用點滴分析，間或利用顯微結晶分析。

§ 3. 定性分析反应的灵敏度和特效性

1. 反应的灵敏度

在定性分析中所用的反应，必須有足够的灵敏度，也就是用相当小量物質和相当稀的溶液就能得到明顯的反应。反应灵敏度通常用兩种相互有關的量來表示：檢出限量和限界稀度。

檢出限量（或叫鑑定限度）是在觀察反应產物的一定的条件下，应用某种試剂尚能檢出的物質的最低量。因为这个量很小，所以用微克 ($1' = 10^{-6}$ 克) 來作單位。例如，用 AgNO_3 法檢出 Cl^- 的反应的檢出限量等於 $0,05'$ ，就是說 Cl^- 的量少於 $0,05'$ 时就不能用此法檢出。檢出限量並不能充分代表反应的灵敏度，因为反应產物是否可以觀察出來固然是決定於絕對量的多少，但是它能否生成則要決定於溶液的濃度（濃度大小在沉淀反应时決定於溶解度，帶色絡和物的反应时則決定於絡合物的穩定常數），因此同时再用另一方式來表示。

限界稀度（或叫做低最濃度或限界濃度）表示在何种稀釋程度时，反应仍能得出正結果。通常用一个單位重量的被分析物質与溶剂的重量 (G) 的比，即 $1:G$ 來表示。例如，在 NaCl 溶液中，用 AgNO_3 來檢出 Cl^- 离子，僅在 10^6 克（毫升）水中有不少於 1 克的 Cl^- 离子时，才能檢出，即 Cl^- 离子的限界稀度為 $1:1,000,000$ ，濃度再低（或稀度再大）时，就不能用 AgNO_3 从溶液中將它檢出來：

反应越灵敏，則檢出限量越小，限界稀度越大（或最低濃度越小）。

（註）如果知道進行反应时溶液的体積（ v ），則檢出限量（ m ）和限界稀度（ G ）兩個數值可以由下式互相換算。

$$m = \frac{V \times 10^3}{G}, \quad 1:G=1: \frac{V \times 10^3}{m}$$

上面例中進行反应的体積为0.05毫升。

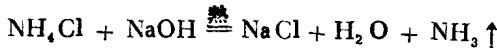
测定反应灵敏度，是在相同的条件下，用离子濃度逐漸減低的溶液，進行多次实验，如果在某一濃度所做多次实验，正負結果各得其半，則該濃度即为最低濃度。

在定性分析中应用的反应，其檢出限量应不大於 50%，而限界稀度不小於 1:1000。高度灵敏的反应對於微量和超微量分析有極重要意义。

应当指出，不同离子与同一試剂或同一离子与不同試剂的反应灵敏度可能都不相同，但是同一离子与同一試剂的反应灵敏度也不是固定不变的（見 § 4）。

2. 反應的特效性

在一定的条件下，當許多別种离子同时存在时，可以用來僅僅檢出一种离子的反应或試剂叫做特效的反应或試剂。例如，秋加耶夫試剂——二乙酰二肟，在一定条件下，僅和鎳离子形成紅色沉淀。鐵鹽与强酸作用生成NH₃的反应



在無机化合物中只有鐵鹽發生这样反应。

但是在大多數情况下所採用的試剂不僅能和一种离子發生作用，而且也能和許多其他离子發生作用，这时所形成的產物可能具有相似的性質（溶解度、結晶形狀、顏色等等），因此就掩盖了被鑑定离子