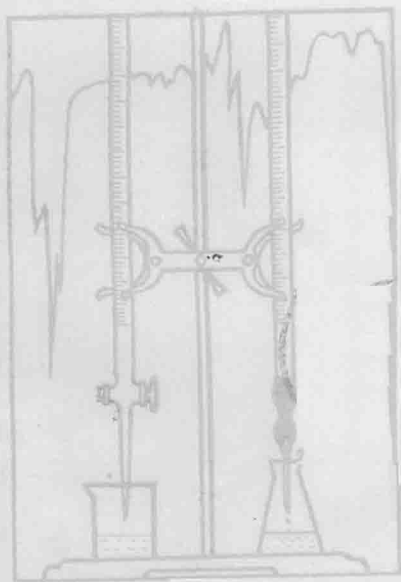


东北三省高师函授协作教材

分析化学

下 册



东北三省高师函授协作教材编写组

东北三省高师函授试用教材

分 析 化 学

(下 册)

前 言

本书是根据东北三省在丹东召开的高师函授教材协作会议所确定的教学计划编写的一本东北三省高师函授的 统一 试用教材。

1979年10月三省在沈阳讨论通过了编写大纲，后于1980年7月、12月先后在哈尔滨、长春召开了初稿讨论会和定稿会。最后由马云同志定稿。

在制定大纲、初稿讨论及定稿会上，吉林函授学院的高莹、白金城、辽宁省教育学院的姚国安、江晓光，黑龙江省函授广播学院的马云以及哈尔滨师范大学的吴荣祖和徐锦耀，黑龙江大学的孙宝权，四平师范学院的李婉莹等同志，提出许多宝贵意见，本书插图由黑龙江省函授广播学院曹殊同志绘制，在此一并表示衷心感谢。

承担本书编写任务的是齐齐哈尔师范学院化学系的陈恩普、王文志、周嫩民和梁玉珍同志。

使用本书时，如果时数不够，可酌情省略一部分内容，由教师根据具体情况斟酌确定。本书中用※号标明的内容，可供作取舍时的参考。

在编写时我们力图突出高师函授的特点，因此，本书除可用作高师函授的教材外，还可供广大中学化学教师及师范院校化学系的师生参考使用。但由于编写水平有限，编写时间仓促，错误和不妥之处，恐难避免。衷心希望使用本书的教者和读者们批评指正。

编 者

1980年12月

目 录

第十二章 氧化还原滴定法	1
内容提要	1
§ 12—1 氧化还原反应的基本概念	1
一、氧化还原反应的本质	1
二、氧化还原当量	1
三、氧化还原电位(氧化势)	5
§ 12—2 氧化还原反应进行的方向	9
一、物质浓度对反应进行方向的影响	11
二、介质对反应进行方向的影响	13
§ 12—3 影响氧化还原反应速度的因素	15
一、氧化剂与还原剂的影响	15
二、反应物浓度对反应速度的影响	17
三、温度对反应速度的影响	17
四、催化剂对反应速度的影响	18
五、诱导反应的影响	20
§ 12—4 氧化还原反应进行的程度	21
§ 12—5 氧化还原滴定等当点的确定	24
一、氧化还原滴定曲线	24
二、氧化还原指示剂	28
§ 12—6 高锰酸钾法	31
一、概述	31
二、高锰酸钾的配制和标定	33
三、滴定方式	35

四、应用示例	36
§ 12—7 重铬酸钾法	41
一、方法概述	41
二、应用示例—矿石中铁的测定	42
§ 12—8 碘量法	45
一、概述	45
二、碘标准溶液的配制和标定	48
三、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的配制和标定	50
四、应用示例	52
§ 12—9 其它氧化还原法	55
一、溴酸盐法	55
二、铈量法	56
三、氢醌法	57
思考题和习题	59
第十三章 重量分析法	61
内容提要	61
§ 13—1 重量分析法概述	61
§ 13—2 沉淀的溶解度及其影响因素	63
一、溶解度和溶度积	64
二、影响沉淀溶解度的因素	67
§ 13—3 沉淀的形成	80
一、沉淀的类型	80
二、沉淀的形成过程	82
三、晶核的形成	85
§ 13—4 影响沉淀纯度的因素	87
一、共沉淀	87
二、后沉淀	90

三、提高沉淀纯度的措施	91
§ 13—5 沉淀条件的选择	92
一、晶形沉淀的沉淀条件	93
二、非晶形沉淀的沉淀条件	95
三、均匀沉淀法	96
§ 13—6 有机沉淀剂	98
一、有机沉淀剂的特点	98
二、有机沉淀剂的分类	99
三、常用有机沉淀剂	101
§ 13—7 称量形式的制备	103
一、样品的称取与溶解	103
二、重量分析法对沉淀的要求	104
三、重量分析对称量形式的要求	105
四、沉淀的过滤和洗涤	106
五、沉淀的干燥与灼烧	112
§ 13—8 重量分析结果的计算及实例	115
一、换算因数	115
二、重量分析结果的计算	117
三、间接分析结果的计算	120
四、重量分析应用实例	121
思考题与习题	126
第十四章 沉淀滴定法	129
内容提要	129
§ 14—1 沉淀滴定法概述	129
§ 14—2 银量法	130
一、溶度积原理在银量法中的应用	130
二、指示终点的方法	132

三、计算示例	138
§ 14—3 沉淀滴定法应用实例	140
一、标准溶液的配制与标定	140
二、水样中氯离子含量的测定	142
三、酸性水样中氯离子含量的测定(佛尔哈德法)	142
四、银合金中银的测定(佛尔哈德法)	143
思考题与习题	143
第十五章 比色分析法	146
内容提要	146
§ 15—1 比色分析法概述	146
§ 15—2 光吸收基本定律	148
一、液层的厚度和光吸收的关系(朗伯定律)	149
二、溶液的浓度和光吸收的关系(比尔定律)	150
§ 15—3 吸收光谱	155
一、光的选择性吸收	156
二、比色时波长的选择	158
三、物质吸收光的本质	160
§ 15—4 显色反应	162
一、比色分析对显色反应的要求	162
二、影响显色反应的因素	163
三、显色剂	170
§ 15—5 目视比色法	174
§ 15—6 光电比色法	176
一、光电比色法原理及特点	176
二、光电比色计的原理和构造	176
三、光电比色计的使用(581—G型, 72型)	183
§ 15—7 比色分析的误差及测量条件的选择	185

一、比色分析的误差	185
二、比色测量条件的选择	193
§ 15—8 提高比色分析灵敏度及准确度的方法	195
一、三元络合物及胶束增溶作用的应用剂	195
二、溶剂萃取	200
三、差示分光光度法	201
§ 15—9 比色分析法的应用实例	204
一、铁的测定——邻菲罗啉法	204
二、水中铜的比色测定（新亚铜灵法）	206
思考题与习题	208
第十六章 元素的定量分离法	210
内容提要	210
§ 16—1 元素定量分离概述	210
§ 16—2 沉淀分离法	211
一、利用无机沉淀剂进行沉淀分离	212
二、利用有机沉淀剂进行沉淀分离	216
三、共沉淀分离	219
§ 16—3 萃取分离	220
一、分配定律及萃取的概念	220
二、萃取过程	223
三、主要萃取体系举例	224
§ 16—4 离子交换分离	225
一、离子交换的基本原理	225
二、离子交换分离	228
三、洗脱过程和洗脱曲线	230
四、离子交换分离的操作和应用	232
§ 16—5 色层分析及分离	233

一、色层分析的原理及分类	233
二、色层分析的设备及操作	235
三、纸上层析法	236
四、色层分析法的应用	240
§ 16—6 挥发和蒸馏分离方法	241
§ 16—7 气相色谱简介	243
思考题及习题	244
第十七章 样品定量分析的一般步骤	246
内容提要	246
§ 17—1 试样的采取和制备	
一、组成分布比较均匀的试样的采取和制备	247
二、组成分布很不均匀的试样的采取和制备	247
§ 17—2 试样的分解	252
一、分解试样的常用方法和试剂	252
二、试样分解方法的选择	259
§ 17—3 干扰物质的分离与测定方法的选择原则	261
一、干扰物质的分离	261
二、测定方法的选择	261
§ 17—4 复杂物质分析	263
思考题与习题	272
第十八章 电位分析	274
内容提要	274
§ 18—1 电位分析的基本原理	274
§ 18—2 直接电位法	276
一、指示电极和参比电极	276
二、溶液 PH 值的测定	280
三、用离子选择性电极测溶液中离子活度	285

§ 18—3 电位滴定法	292
一、电位滴定法原理	292
二、电位滴定的方法和滴定终点的确定	293
三、电位滴定的类型及应用	296
四、自动电位滴定简介	299
第十九章 极谱分析	301
内容提要	301
§ 19—1 极谱分析的原理	301
§ 19—2 极谱定量分析——极限电流	305
一、滴汞电极上的扩散电流	305
二、极限扩散电流的测定	307
三、定量方法	309
§ 19—3 极谱定性分析——半波电位	314
§ 19—4 干扰的消除和极谱分析的应用范围	314
一、干扰现象及消除方法	314
二、极谱分析的特点及应用范围	315
三、极谱分析展望	317
第二十章 光谱分析	319
内容提要	391
§ 20—1 光谱分析的概念	319
§ 20—2 光谱分析的原理	322
一、原子结构与原子光谱	322
二、光谱分析的原理	334
§ 20—3 光谱分析的仪器	338
一、光源	338
二、分光系统	340
三、检测系统	341

§ 20—4 光谱分析的过程	342
一、定性	343
二、定量	344
§ 20—5 有关光谱分析的几个问题的讨论	345
一、光谱分析的特点和适用范围	345
二、关于光谱分析误差的讨论和光谱分析的发展方向	347
第二十一章 气体分析	350
内容提要	350
§ 21—1 气体分析概述	350
§ 21—2 吸收剂的选择	353
一、二氧化碳的吸收	354
二、氧的吸收	355
三、一氧化碳的吸收	356
四、氢气和甲烷的吸收	357
五、烃类的吸收	358
六、其他气体的吸收	359
§ 21—3 气体分析的一般步骤和常用仪器	360
一、取样	360
二、测定	362
§ 21—4 气体分析实例	365
一、合成氨厂半水煤气的全分析	365
二、氨水法脱硫气相中含氨量的测定	369
第二十二章 实物分析示例	372
内容提要	372
§ 22—1 钢铁分析	372
一、碳的测定	374

二、硫的测定	377
三、磷的测定	379
四、硅的测定	381
五、锰的测定	383
§ 22—2 水质分析	385
一、一般测量	387
二、水中总固体的分析	388
三、硬度的测定	391
四、PH值的测定	393
五、导电率的测定	393
六、酸度的测定	395
七、碱度的测定	396
八、个别离子的分析	397
§ 22—3 肥料分析	397
一、氮肥的分析	398
二、磷肥的分析	401
三、钾肥的分析	404

附 录

一、酸、碱的电离常数	407
二、难溶化合物的溶度积常数	413
三、络合物稳定常数	418
四、标准电极电位	420
五、式量电极电位	424
六、式量表	425
七、原子量表	432
八、平方根表	433
九、常用对数及反对数	440

第十二章 氧化还原滴定法

内 容 提 要:

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析法。在未知浓度的还原剂（或氧化剂）溶液中，从滴定管中滴加已知浓度的氧化剂（或还原剂）标准溶液，直至氧化剂和还原剂的当量数相等时，即为滴定反应的等当点。根据溶液中氧化势（即电极电位）的改变或滴定剂的稍微过量而引起指示剂颜色的改变，来确定终点。

氧化还原反应与酸碱反应不同。酸碱反应是离子结合的反应，反应简单而且迅速完成；而氧化还原反应是电子的转移，不仅反应复杂而且快慢程度很不一致，要求条件较苛刻且常伴有各种付反应发生。故用于滴定分析中的氧化还原反应，必须符合滴定分析对滴定反应的要求，即反应要简单，没有付反应，不生成不同价态的产物。反应必须快速并在等当点时进行完全。必须有明显可见的变化或有明显指示滴定终点的方法。

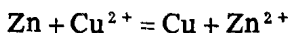
氧化还原滴定法应用很广泛，许多矿石原料的分析都用此法。许多不具氧化还原性质的金属离子的测定也可用间接方法进行氧化还原滴定。故本章从氧化还原反应的基本概念出发，介绍氧化还原滴定法。

§ 12—1 氧化还原反应的基本概念

一、氧化还原反应的本质:

根据物质结构的电子理论，氧化还原反应，是指在反应过

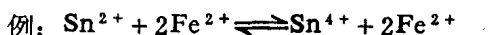
程中，物质间有电子的得失或电子云的增减的反应。



在反应中，Zn失去两个电子，变为 Zn^{2+} ，原子价由0价升至+2价； Cu^{2+} 夺得两个电子，变为Cu，原子价由+2价降至0价。

在氧化还原反应中，物质失去电子或原子价增高的过程称为氧化；物质夺得电子或原子价降低的过程称为还原。失去电子的物质称为还原剂，它本身必被氧化；夺得电子的物质称为氧化剂，它本身必被还原。在上述反应中，Zn是还原剂， Cu^{2+} 是氧化剂。

从哲学观点看，在氧化还原反应中，还原剂和氧化剂是矛盾着两个方面，共处于一个统一体中，没有夺得电子的一方，就没有失去电子的一方；没有化合价（或氧化数）降低的一方，就没有化合价（或氧化数）升高的一方；没有氧化就没有还原；没有氧化剂就没有还原剂。通过氧化还原矛盾着的双方，都向自己相反转化，原来的氧化剂转化为还原剂；原来的还原剂转化为氧化剂。反应后的氧化剂和还原剂又构成一对新的矛盾。



还原剂(I) 氧化剂(I) 氧化剂(II) 还原剂(II)

由此可见，氧化剂和还原剂即相互对立又相互依存，并处于同一个统一体系中。在一定条件下，矛盾着的双方，通过斗争，可以互相转化，就构成了氧化还原反应。

二、氧化还原当量

根据上面的讨论，在任何氧化还原反应中，还原剂失去电子数必然与氧化剂得到的电子数相等。例如：在酸性溶液中 MnO_4^- 与 Fe^{2+} 的反应，每个 MnO_4^- 得到5个电子，每个 Fe^{2+}

失去一个电子，所以它们之间的当量关系是一个 MnO_4^{2-} 相当于5个 Fe^{2+} 。因此氧化剂或还原剂的当量必须根据它们在反应中得失电子数来确定。即：

还原剂的当量 = 还原剂的式量 / 失去电子数。

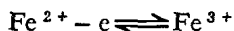
也就是无机化学中提到的当量E与式量M的关系式：

$$E = \frac{M}{n}$$

根据这一关系式便可进行氧化还原当量的计算。

例1. Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时，求Fe的当量。

解：一个 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时，要失去一个电子即



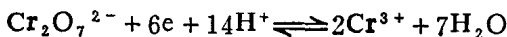
故Fe的当量为：

$$E = \frac{M}{n} = \frac{55.85}{1} = 55.85$$

答：Fe的当量为55.85

例2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原成 Cr^{3+} 时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的当量是多少？

解：根据反应可知



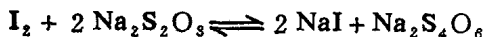
即每个Cr得到三个电子，使Cr由+6价降低至+3价，改变了3价。而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中有2个Cr，故共得到六个电子，其 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的当量为：

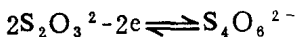
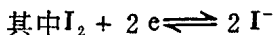
$$E = \frac{M}{n} = \frac{294.22}{6} = 49.03$$

答： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的当量为49.03

例3. I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应中，它们的当量各是多少？

解：根据反应：





每个 I_2 分子得到两个电子，每个 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子失去一个电子，故它们的当量为：

$$\text{I}_2 \text{ 的 } E = \frac{M}{n} = \frac{253.8}{2} = 126.9$$

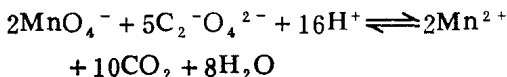
答：碘的当量为126.9

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 的 } E &= \frac{M}{n} = \frac{2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{2} \\ &= \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1} = 158.12 \end{aligned}$$

答： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的当量为158.12

例4. 在酸性溶液中， MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应生成 Mn^{2+} 和 CO_2 ，问 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的当量各为多少？

解：根据反应



由于一个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 失去 2e 故 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的当量为：

$$E = \frac{M}{n} = \frac{90.04}{2} = 45.02$$

答： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的当量为：45.02

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的当量为：

$$E = \frac{M}{n} = \frac{126.09}{2} = 63.04$$

答： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的当量为63.04

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子里有 $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，共失去 4e ，故

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的当量为:

$$E = \frac{M}{n} = \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{4}$$
$$= \frac{254.20}{4} = 63.55$$

答: $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的当量为63.55

例5. AsO_3^{3-} 与 I_2 的反应中, As_2O_3 的当量是多少?

解: $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$

一分子 As_2O_3 生成两分子 AsO_3^{3-} , 每个 AsO_3^{3-} 给出两个电子而形成 AsO_4^{3-} , 故 As_2O_3 的当量为:

$$E = \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{197.84}{4} = 49.46$$

答: As_2O_3 的当量为49.46

例6. 以 KIO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液是在含有 KIO_3 与 KI 的酸性溶液中, 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行滴定, 其反应是:



问 KIO_3 的当量是多少?

解: 其反应实质是 IO_3^- 变成 I^- :



因为, IO_3^- 得到6个电子, 才能变为 I^- , 故 KIO_3 的当量为:

$$E = \frac{M}{n} = \frac{\text{KIO}_3}{6} = \frac{214.0}{6} = 35.67$$

答: KIO_3 的当量35.67

三、氧化还原电位 (氧化势)

各种氧化剂或还原剂的获得或给出电子的能力是不同的,