

高等学校教材

分析化学

(1965年修订本)

上册

汪葆浚 程寰西 高华寿等编

高等教育出版社

13.42/40

高等学校教材



分 析 化 学

(1985年修订本)

江苏工业学院图书馆

汪有浚 程寰 藏 高华田等编 书 章

高等教育出版社

本书是根据 1962 年 5 月审订的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的《分析化学教学大纲(试行草案)》(200 学时)关于定性分析理论基础部分和叙述部分的基本要求,以汪葆浚、程寰西、高华寿等编“分析化学”上册为基础,参考 1961 年人民教育出版社高教用书编辑组选编“分析化学”上册和近年国内外出版一些定性分析书籍修订而成。

修订本分上下两册出版,上册为定性部分,下册为定量部分。

本书不包括实验内容,可与高华寿主编“定性分析实验”或其他实验教材配合使用。

本书可作高等工业学校化工类专业分析化学试用教科书,也可供其他高等学校有关专业和厂矿实验室人员参考。

本书由汪葆浚(灌)、刘克本初审,韩葆玄复审。

分 析 化 学

(1965 年 修 订 本)

(上 册)

汪葆浚 程寰西 高华寿等编

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 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 K13010·1190 开本 850×1168 $1/32$ 印张 7 $2/16$ 插页 1

字数 178,000 印数 00,001—10,000 定价(5) 0.70

1965 年 6 月修订第 1 版 1965 年 6 月 北京第 1 次印刷

修訂版前言

本书是根据 1962 年 5 月审订的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的《分析化学教学大纲(试行草案)》(200 学时)的主要要求修订的。

上册是以本书第一版上册为蓝本,参考 1961 年人民教育出版社高教用书编辑组选编的《分析化学(上册)》进行修订的。

修订版与本书第一版比较,有以下改变:

1. 删去与无机化学重复部分。在无机化学已学过的,而且能达到学习分析化学的基本要求的内容,如质量作用定律、弱电解质的电离、强电解质理论概述、溶度积原理、水的电离、络合物的离解平衡、胶体的形成和凝聚、氧化还原反应和氧化还原方程式的配平等完全删去。

2. 加强分析化学基本知识。修订版对分析化学一些基本名词,如试样、试液、试剂、分析反应、分离、鉴定、反应的灵敏度、空白试验、对照试验等补充了解释。一些基本概念の説明,如盐的水解、两性氢氧化物、共沉淀等作了修改。

3. 联系分析化学实际,修改了一些理论部分的叙述。如沉淀的生成一节中,对生成沉淀是从沉淀的性质、沉淀剂的性质和用量、沉淀时的条件来讨论。络合物一节主要讨论如何利用形成络合物来溶解、分离沉淀和掩蔽干扰离子。胶体溶液一节主要讨论形成胶体对分析的影响以及在硫化氢系统分析中如何避免胶体硫的形成及如何识别胶体硫的干扰。氧化势一节主要讨论酸度和离子浓度对氧化势的影响以及如何利用氧化势判定反应的方向、反应的次序和反应完成的程度。硫化物的沉淀和溶解一节中主要讨

论阳离子第四、五组与第三组分离的条件以及第三组沉淀完全的条件。

4. 精简一些次要内容。如分析化学发展简史,阳离子的分组与其电子层结构、离子半径和离子电荷等的关系。

5. 注意与实验教材分工。如半微量分析试剂、仪器和技术已列入实验教材,修订版中即删去。第一版中除系统分析简表外,还有详细的分析步骤说明,修订版中大为简化了。

6. 注意培养学生独立思考、较灵活地运用知识以及在工作中注意分析和综合判断。在学完五个组的阳离子分析以后,增加了如何通过预试方法判定未知试样中可能存在的阳离子,以便适当地灵活地简化分析手续。在一般物质分析章中增加了如何通过溶解试验判断试样中可能存在离子的情况。

7. 为了帮助学生掌握每章主要内容,培养学生思考和计算。修订版增加了思考问题和难易程度不同的习题。结合每章内容将问题及习题分编在每章后面。习题中较难的题列在横线以后。一般较容易解答的题列在横线以前,未给答数。横线以后的题给有答数。全书最后列有总复习问题及习题。

8. 补充了分析化学应用的数据。修订版对多数的鉴定反应,列出了反应的灵敏度。附录数据表作了较大补充。

修订过程中承华东纺织工学院、浙江大学、大连工学院、华南工学院、南京化工学院、天津大学等兄弟学校分析化学教研组同志提出宝贵意见并承韩葆玄同志审阅,特此致谢。

定性分析部分由高华寿、皮以璠、张志仲进行修订,由汪葆淩、刘克本初审并由华东化工学院及成都工学院两校分析化学教研组同志参加工作。

修订版可能存在不少缺点和错误,尚希读者指正。

修 订 者

上册目录

定性分析

第一章 结论	1
§ 1. 分析化学的任务和作用	1
§ 2. 分析方法的分类	2
第二章 定性分析引言	4
§ 3. 定性分析的方法	4
§ 4. 反应进行的条件、反应的灵敏性和特效性	6
§ 5. 阳离子分析的分組	11
问题	12
习题	15
第三章 阳离子第一組	17
§ 6. 共同离子对弱电解质电离平衡的影响	17
§ 7. 缓冲溶液	19
§ 8. 第一組阳离子的主要性质和基本分析反应	22
§ 9. 第一組阳离子的鉴定反应	23
§ 10. 第一組阳离子混合溶液的分析	29
问题	30
习题	31
第四章 阳离子第二組	33
§ 11. 在难溶电解质饱和溶液中的共同离子效应和盐效应	33
§ 12. 沉淀的生成	36
§ 13. 沉淀的溶解	39
§ 14. 分部沉淀和难溶化合物的转化	41
§ 15. 第二組阳离子的主要性质和基本分析反应	45
§ 16. 第一、二組阳离子混合溶液的分析	51
问题	55
习题	55
第五章 阳离子第三組	58
§ 17. 盐类的水解	58
§ 18. 络合物	65
§ 19. 胶体溶液对分析的影响	72

§ 20. 第三组阳离子的主要性质和基本分析反应	74
§ 21. 第三组阳离子的鉴定反应	83
§ 22. 第一、二、三组阳离子混合溶液的分析	91
问题	95
习题	96
第六章 阳离子第四组	98
§ 23. 氧化势的应用	98
§ 24. 硫化物的沉淀和溶解	105
§ 25. 第四组阳离子的主要性质和基本分析反应	111
§ 26. 第四组阳离子的鉴定反应	120
§ 27. 第一、二、三、四组阳离子混合溶液的分析	125
问题	128
习题	129
第七章 阳离子第五组	132
§ 28. 第五组阳离子的主要性质和基本分析反应	132
§ 29. 第五组阳离子的鉴定反应	140
§ 30. 第一、二、三、四、五组阳离子混合溶液的分析	144
问题	147
习题	148
第八章 阴离子	149
§ 31. 阴离子分析的分组	149
§ 32. 第一组阴离子的主要性质和基本分析反应	152
§ 33. 第一组阴离子的鉴定反应	156
§ 34. 第二组阴离子的主要性质和基本分析反应	162
§ 35. 第二组阴离子的鉴定反应	164
§ 36. 第三组阴离子的主要性质和基本分析反应	170
§ 37. 第三组阴离子的鉴定反应	172
§ 38. 阴离子混合溶液的分析	174
问题	178
习题	179
第九章 一般物质的分析	181
§ 39. 概述	181
§ 40. 初步观察和试样的准备	182
§ 41. 干法试验	184
§ 42. 阳离子分析溶液的制备和分析	185
§ 43. 阴离子分析溶液的制备和分析	193
§ 44. 分析结果的判断和解释	194
问题	196

总复习题	198
附录	1
表一、国际原子量表	1
二、在 0° — 100°C 时水的离子积	2
三、弱酸和弱碱的电离常数	2
四、络离子的不稳定常数	4
五、难溶电解质的溶度积	5
六、缓冲溶液的 pH 范围	7
七、金属氢氧化物沉淀的 pH	8
八、标准氧化势 E°	8
九、常用的酸和碱溶液的比重和浓度	12
十、阳离子的预试和推断	13
十一、阴离子的预试和推断	15

第一章 緒 論

§ 1. 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成的分析方法、分析步骤以及有关理论的一门学科。

分析化学主要可以分成定性分析和定量分析两个部门。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成，而定量分析的任务则是测定物质各组成部分间的相对含量。在实际工作中，首先必须了解物质的定性组成，才能选择适当的定量分析方法。在学习分析化学的程序上，也是这样。只有在掌握了定性分析的知识以后，才能正确地理解和掌握定量分析的方法。

分析化学是研究物质及其变化的最重要方法之一。在化学学科本身的发展上，分析化学起着一定的作用。在和化学有关的各科学领域中，分析化学也占有一定的地位。例如矿物学、地质学、生理学、医学、农业和许多技术科学，都要用到分析化学。几乎任何科学研究，只要涉及化学现象，科学工作者就常要用到分析化学。

在国民经济建设中，分析化学具有实用意义。在许多工业如化学工业和冶金工业等部门中，分析化学起着工业生产上的“眼睛”的作用。原料、材料和成品的检查，生产过程的控制与管理，生产技术的改进和革新也常以分析结果作为依据。

总之，分析化学对国民经济建设和科学技术的发展，是有一定作用的。它不仅可能解决生产上一些迫切需要解决的问题，而且在改进现代生产和大力推动自动化的任务中，也可能发挥其积极

的作用。

在高等学校理工农医各科有关专业中,分析化学也是一门重要的课程。学生通过分析化学的学习,能把无机化学中所学过的理论深入一步运用到分析化学中来,理论更密切联系实际。通过分析化学的教学,还能培养学生严格、认真和实事求是的科学态度;观察、分析和判断问题的能力;精密细致地进行科学实验的技能。为此,在教学中应引导学生理论联系实际,进行独立思考,加强实验基本技能训练,为学习后修课程和以后进行工作打下良好的基础。

§ 2. 分析方法的分类

分析化学按其任务可以分成定性分析和定量分析两部分。完成这些任务所用的方法是很多的,主要可以分成化学分析法与物理和物理化学分析法两大类。

化学分析法是利用化学反应产生的效果来进行试样的定性分析和定量分析。

物理和物理化学分析法是利用待测组分的某种物理性质或物理化学性质来进行分析的。例如利用光学性质来进行分析的有:比色分析、光谱分析等。利用电化学性质的有:电解分析、电位分析、极谱分析等。这类分析方法有时需要较精密而复杂的仪器,因此也称为仪器分析。

虽然化学分析法与物理分析法和物理化学分析法在应用上是相辅相成、相互配合的,但化学分析法却是分析化学的基础,掌握了化学分析法的基本知识和操作方法以后,才能进一步学习物理和物理化学分析法。

必须指出,在分析过程中,为了提高分析的准确度,防止干扰

组分的影响,在分离性质相近的组分以及富集微量组分时,要用到许多分离方法。因此在分析化学中,分离方法也很重要。分离方法主要有:沉淀分离、共沉淀分离、萃取分离、色层分离、离子交换分离、蒸馏和挥发分离等。

第二章 定性分析引言

§ 3. 定性分析的方法

前章已经介绍过,化学分析法是分析化学的基础。因此,定性分析所应用的方法主要是化学分析法。这种方法是,使被分析物质中某种组分(元素或离子)发生化学反应,生成具有某些特殊性质的新物质(如难溶的沉淀、易挥发的气体、有色的化合物等),从而,可以把某种(或某些)组分分离出来,或判断被分析物质中某种组分是否存在。在分析过程中用于分离或判断的化学反应,通称分析反应。判断某种组分是否存在,称为检出或鉴定。用作鉴定的化学反应,称为鉴定反应。为了发生分析反应,常将一种(或一种以上)已知成分和性质的物质加到被分析的物质中。所加的物质称为试剂,被分析的物质称为试样。

定性分析按照分析时所用试样的多少、溶液的体积和操作技术,可以分为常量分析、微量分析和半微量分析;按照进行分析反应所用的方式,又可分为干法分析和湿法分析。现分别讨论如下。

常量分析、微量分析和半微量分析

常量分析 这是应用最早的方法,分析时所用的试样较多;固体试样用 0.5—1 克,液体试样用 20—30 毫升。分离沉淀时用普通漏斗过滤,费时较多。检出离子时,要用较大的量的溶液(1—2 毫升)进行反应。较微量的离子,不易检出。

微量分析 所用试样的量仅为常量分析的百分之一,固体试样用几毫克,液体试样用几滴。检出离子时,常用显微结晶反应或

纸上点滴反应。这种分析方法的优点是可以节省试剂,可以检出微量的离子。近年来发展的超微量分析,试样的用量更省,方法更灵敏,可以检出 10^{-6} — 10^{-12} 克的离子。但微量和超微量分析方法都缺乏系统性,操作技术比较困难,不适于初学者应用。然而,超微量分析的发展对于近代科学的发展是有很大意义的。

半微量分析 介于常量分析和微量分析之间,试样用量约为常量分析的 $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$; 固体试样用几十毫克,液体试样用 1 毫升,沉淀和溶液用离心机分离。检出离子以试管反应和点滴反应为主,间或用显微结晶的方法。

半微量分析采用常量分析中的系统分析方法和微量分析的一些操作技术。虽然鉴定离子的灵敏度不及微量分析,但却超过了常量分析。这个方法的主要优点是分析时省时,节省试剂,便于训练学生的细致操作。目前,各国在定性分析教学中,大都采用半微量分析^①。本书采用的也是半微量分析方法。

干法分析和湿法分析

干法分析 一般是利用固体试样与固体试剂在高温下发生反应来进行鉴定的,例如熔珠试验就是干法分析的一个例子。在定性分析中,这种方法一般只用作辅助试验,最常用的是湿法分析。

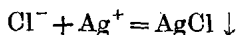
湿法分析 使试剂和试样在水溶液中进行反应。在水溶液中发生的反应主要是离子之间的反应。所以湿法分析通常检出的是离子而不是元素本身。在鉴定离子时,通常是利用反应所发生的外部效果来判断某种离子是否存在。

一般所指的外部效果,有下列三种:

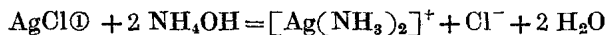
1. 沉淀的生成或溶解 例如 Cl^- 离子能与 Ag^+ 离子生成白

^① 把半微量分析介绍到我国来的是丁绪贤先生,他在 1936 年最先著文介绍这种分析方法,到 1942 年叶治镛先生又著半微量定性分析一书,自此半微量定性分析遂在我国广泛传播,他们的工作,对我国的定性分析教学有一定贡献。

色凝乳状不溶于 HNO_3 的 AgCl 沉淀,其反应如下:

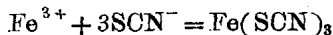


若在含有 HNO_3 的溶液中加入 Ag^+ 离子后,生成白色沉淀,则表示溶液中可能含有 Cl^- 离子。又 AgCl 可溶于 NH_4OH



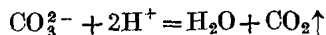
若加 NH_4OH 于沉淀上后,沉淀溶解,则可进一步证明 Cl^- 离子的存在。

2. 溶液颜色的改变 例如在三价铁离子的酸性溶液中加入适量的硫氰酸铵溶液,则溶液变成血红色,其反应为

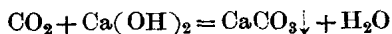


根据溶液中血红色的出现,可以判断 Fe^{3+} 离子的存在。

3. 气体的逸出 根据反应中逸出的气体的颜色、臭味或逸出的气体与一定的试剂发生的作用,可以检出某种离子。例如碳酸盐与酸作用,逸出 CO_2 :



利用 CO_2 遇石灰水变浑浊的作用即可以检出 CO_3^{2-} 离子。



§ 4. 反应进行的条件、反应的灵敏性和特效性

任何分析反应必须在一定的反应条件下进行才能获得可靠的分析结果。在鉴定离子时,对鉴定反应也有一定的要求,就是反应要灵敏和特效。下面对反应进行的条件、反应的灵敏性和特效性分别进行讨论。

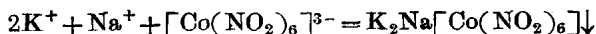
反应进行的条件

反应进行的条件主要是:溶液的酸碱性、溶液的温度、溶液中

① 下面加线表示反应物是固体物质。

反应离子的浓度等。

例如, 钴亚硝酸钠与 K^+ 离子作用生成黄色的钴亚硝酸钠钾沉淀:



这个反应只能在中性或微酸性介质中进行, 因为碱或酸都能使试剂中的 $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 离子分解(参考 § 9), 得不到可靠结果。

又如用 SCN^- 离子来鉴定 Fe^{3+} 离子, 只有在酸性溶液中才可能发生。要从铵盐溶液中使气体氨挥发出来, 溶液必须是碱性。

$PbCl_2$ 的溶解度随溶液温度增高而迅速增大, 所以加稀盐酸沉淀 Pb^{2+} 离子不能在热溶液中进行。但有些化学反应却只有在加热的情况下才能进行。

鉴定离子常用沉淀反应。一种难溶物质只有当它的浓度超过它在该条件下的溶解度时, 才可能生成沉淀; 而且只有在沉淀的量达到可以察觉的程度时, 才可能观察出反应的发生。因此在溶液中反应的离子必须有足够的浓度。

从以上事实可以看出, 要获得正确的分析结果, 首先应该创造适合于反应产物生成的反应条件。

反应的灵敏性

若待检出离子的量很小时就能发生显著的反应, 则这种反应就是灵敏的反应。反之, 如果待检出离子的量要很大, 才能发生可觉察的反应, 这种反应就是不灵敏的反应。

反应灵敏的程度用数字表示时称为灵敏度, 灵敏度一般用检出限量和最低浓度表示。

检出限量是在一定条件下, 用某种反应可能检出某种离子的最小含量。这个量通常用微克(μg)^①表示。

① 1 微克 = 10^{-6} 克(表示检出限量的微克, 有的文献用 γ , 现在国际上通用 μg)。

例如,在一定条件下,用生成 AgCl 沉淀的反应可能检出溶液中 0.05 微克的 Cl^- 离子。又如用焰色反应能检出 0.0001 微克的钠。若少于上述的量,就不能用上述方法检出。因此,用 AgCl 沉淀来鉴定 Cl^- 离子,检出限量是 0.05 微克;用焰色反应检出钠,检出限量是 0.0001 微克。

检出限量愈小,反应就愈灵敏。

只用检出限量往往不能充分表示反应的灵敏度,因为没有考虑到同时存在的溶剂的量。相同量的待检出离子,溶解在不同量的溶剂中,溶液中待检出离子的浓度是不相同的,对于同样的某种反应,得到的反应结果也是不相同的。例如,同样是一毫克待检出的离子,溶解在 10 毫升溶剂中,或者溶解在 1000 毫升溶剂中,就得到两种不同浓度的溶液。用这两种溶液进行同样的某种反应,所得结果决不完全相同。因此,表示反应的灵敏度时,除检出限量外,时常还需要考虑反应时检出离子的浓度。即反应的灵敏度除用检出限量表示外,同时还要用最低浓度表示。

最低浓度是在某一反应条件下,待检出离子仍能得到肯定结果的最低浓度①,通常用 $1:G$ 表示, G 是与一份重量待检出离子同时存在的溶剂重量份数。

最低浓度愈小,反应愈灵敏,即 G 的数值愈大,反应愈灵敏。

所以,一个较灵敏的反应,一定具有较低的检出限量和较小的最低浓度。

① 检出限量与最低浓度,一般有下列关系:

检出限量 $= m(\mu\text{g})$, 即在 v 毫升水中能被检出离子的总量是 $m(\mu\text{g})$, v 毫升稀溶液重 $\approx v(\text{克}) = 10^6 v(\mu\text{g})$, 最低浓度 $1:G = m:10^6 v$, 即得

$$m = \frac{10^6 v}{G} (\mu\text{g})$$

检出限量不能表示出溶液的浓度,但在进行离子检出时,一般情况是用 1 滴 (大约 0.05 毫升) 溶液。因此如果知道检出限量,也可用上式估计最低浓度。

例:设检出限量为 0.05 μg , 则 $m = 0.05 \mu\text{g}$, 1 滴溶液重 $v = 0.05 \text{ 克} = 0.05 \times 10^6 \mu\text{g}$

所以:最低浓度 $= 1:G = 0.05 \mu\text{g} : 0.05 \times 10^6 \mu\text{g} = 1:10^6$

在半微量定性分析中应用的反应,一般检出限量不得大于 50 微克,最低浓度不得大于 $1:10^3$ 。否则不宜采用。分析反应如果得到负的结果,并不说明该离子绝不存在,只表示其含量在该反应灵敏度以下而已。

反应灵敏度主要是由反应的种类、实验的条件等所决定。不同的试剂用来检出同一离子,灵敏度不同。同样试剂用来检出同一离子,操作条件不同,灵敏度也不同。许多显微结晶反应或在纸上进行的点滴反应,与用同样试剂在试管中或点滴板上进行的反应相比,灵敏度要高些。其他如溶液的酸度、温度、其他离子的存在、实验者的个人误差,都可能在很大范围内影响到反应的灵敏度。

分析中常常用各种方法来提高反应的灵敏度。例如,加乙醇降低某些无机化合物的溶解度,使沉淀易于析出,以提高沉淀反应的灵敏度。又如加不溶于水的有机溶剂萃取有色物质,使其集中于有机溶剂层,便于观察。

必须注意,太灵敏的反应往往容易“过度检出”离子。即试液中并不存在待检出离子,但由于试剂或器皿中有微量的这种离子(是一种杂质)存在,因而会误认为试液中有待检出离子存在。为了避免这种错误,应该进行空白试验。即用确知不含待检出离子的试液(一般用蒸馏水),在同样条件下,进行试验。又在试验时,若对检出结果不易判断,应该进行对照试验^①,即用已知含有待检出离子的试液(一般用稀释的练习试液),在同样条件下进行试验并进行比较,以判断待检出离子是否存在。由此可见,空白试验和对照试验对于判断分析结果,有很重要的意义。

反应的特效性

定性分析反应中,除反应的灵敏度外,反应的特效性也有重要

① 对照试验,还可用来检查试剂是否有效,以及对定性分析结果进行量的比较。