

高等学校教学用书

分析化学

FENXI HUAXUE

(初稿)
上册

华东化工学院分析化学教研组及硅80班同学合编

人民教育出版社

高等学校教学用书



分 析 化 学

FENXI HUAXUE

(初 稿)
上 册

华东化工学院分析化学教研组及硅80班同学合编

人 民 教 育 出 版 社

本书是在教学革命的浪潮中，由华东化工学院分析化学教研組教师和硅酸盐专业 80 班同学合作，突击編写的。全书分上、中、下三册，上册为化学分析，比色分析和定量分离部分。

本书的特点是精簡了定性分析的理論部分，以及重量分析和容量分析等等基本分析方法，削減了各种容量分析标准溶液配制、标定等繁瑣的敘述。在理論問題上重点地深入討論指示剂的選擇等問題。在容量分析部分增加了絡合滴定法和非水滴定法。同时又加强了比色分析的理論和实验。此外，还增加了在实际分析工作中不可缺少的分离知識。

本书可作为高等工业学校化工类各专业分析化学課程的教材，亦可供厂矿实验室技术人员参考。

分 析 化 学

(初 稿)

上 册

华东化工学院分析化学教研組及硅 80 班同学合編

人民教育出版社出版 高等学校数学用书編輯部
北京宣武門內承恩寺 7 号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号)

外文印刷厂印装 新华书店发行

統一书号 13010.891 开本 850×1168 $1/32$ 印张 6 $2/16$

字数 142,000 印数 0001—13,000 定价 (0) 元 0.60

1960 年 8 月第 1 版 1960 年 8 月北京第 1 次印刷

序 言

本书是在全国范围内大鬧技术革新、技术革命和教育革命的浪潮中，在形势的鼓舞和在党的领导下，通过不断务虛，解放思想，师生結合，突击編写而成的教学用书。全书分上中下三册，上册为重量分析，容量分析，比色分析（包括分光光度分析）和定量分离；中册为电化学分析，发射光谱分析，放射分析和气体分析；下册为实验部分，包括定性鉴定，化学分析和各种常用的仪器分析实验。

定性分析不再列为一册。原属于定性分析中的理論部分，目前一般学校均趋向于在无机化学内学习；而理論的巩固和运用結合在定量分析中更为切合实际，因此不再单独列出。定性分析实验内容打破了門舒特金的硫化氢沉淀分离系統，代之以初步試驗和直接鉴定；直接鉴定除了采用特效反应外，必要时結合各种分离方法。这样不仅更符合实际工作的需要，有利于独立工作能力的培养，而且学习时间可以大大縮短。經過这样的改革，定性分析内容大为精簡紧凑，作为实验内容，安排在下册中。

定量分析中过去一般占很大篇幅的重量分析和容量分析等基本的化学分析方法作了适当的精簡。中和法、各种氧化还原法、容量沉淀法等等不再分章一一介紹，而把它們結合在一起加以叙述，同时更重点深入地討論某些容量分析中的問題，如酸碱滴定中的指示剂选择問題，氧化势及氧化还原滴定曲綫問題等。这样不但各种容量分析方法的內在联系更为明确，而且内容更为紧凑。容量分析中又增加了应用日益广泛的絡合滴定和非水滴定。

比色分析就目前情况来看，各种产业部門应用很多，发展很快，在本书中单独列一章；又結合它的特点，深入討論了比色分析

中的誤差問題。定量分離的知識是分析实际的复杂物質时所不可缺少的,在本书中選擇应用較多的各种分离方法作了簡要的介紹。

近年来仪器分析发展极快,这主要是由于仪器分析能符合生产发展的需要。在总路綫的光輝照耀下,在技术革命的大好形势中,可以預見到仪器分析的发展将更为迅速。因此中册内容主要是仪器分析,包括以极譜分析为主的电化学分析一章,发射光譜分析一章;放射分析和气体分析也各列一章。

在下册中是实验内容,包括定性鉴定,和各种定量分析实验。为了使基础課能更好的結合专业、联系实际,定量分析实验選擇了各种各样試样的分析方法,其中有无机物和有机物的分析,也有常見元素和希有元素的分析,以便各个不同专业选用。

本书是在短短两周內突击編写成的,为了能在暑假以前出版,匆匆付印,来不及仔細修改加工,缺点錯誤在所难免,希望讀者多多指正。另一方面,更由于我們經驗不足,体会不深,对于某些問題,例如放射分析、非水滴定等等,无法用自己的語言来介紹它們,只能从参考书中摘录一些。随着技术革命的发展,新的分析方法的不断出現,今后必須努力提高水平,并修訂本书。

本书是由分析化学教研組教师和硅酸盐专业80班同学合作突击編写的。定性分析实验由于改革較多,編写过程中曾經由无机专修科90班同学分析20种未知样品以考驗这个方法。

华东化工学院分析化学教研組及硅80班同学

目 录

序言	1
第一章 緒論	1
§ 1. 分析化学的目的, 作用和任务	1
§ 2. 分析化学发展簡史	2
§ 3. 分析化学的基本內容	6
第二章 重量分析	9
§ 1. 重量分析概要	9
§ 2. 重量分析中对沉淀的要求, 沉淀完全的程度和沉淀剂的选择	9
§ 3. 純淨沉淀的获得	12
§ 4. 沉淀作用进行的条件	16
§ 5. 重量分析結果的計算	22
§ 6. 重量分析的适用范围	25
§ 7. 重量分析中的誤差問題	25
重量分析习题	27
第三章 容量分析	30
§ 1. 标准溶液的配制及其濃度表示法	30
§ 2. 容量分析的方法	33
(中和法, 容量沉淀法, 絡合物形成法, 氧化-还原法)	33
§ 3. 容量分析的計算	39
酸碱指示剂及其选择	41
§ 4. 酸碱指示剂的变化范围	41
§ 5. 强碱滴定强酸的滴定电綫及指示剂的选择	44
§ 6. 其它酸碱滴定及指示剂的选择	47
§ 7. 弱酸盐的滴定	52
§ 8. 混合酸碱指示剂	53
絡合滴定法	54
§ 9. 常見的氨羧絡合剂	54
§ 10. 絡合滴定反应条件的选择	57
§ 11. 金属离子指示剂	59
§ 12. 如何提高絡合滴定的选择性	63
氧化势和氧化-还原滴定过程中氧化势的改变	64
§ 13. 氧化势和聶恩斯特方程式	64

§ 14. 氧化-还原滴定过程中氧化势的改变情形——滴定曲线	67
§ 15. 氧化-还原指示剂	71
非水滴定	73
§ 16. 酸碱的概念	74
§ 17. 溶剂	75
§ 18. 滴定剂	76
§ 19. 指示剂	77
§ 20. 费休滴定法	77
容量分析习题	78
第四章 比色分析	83
§ 1. 有色物质的吸收光谱	83
§ 2. 朗白-比尔定律	84
§ 3. 目视比色法	87
§ 4. 光电比色法	90
§ 5. 分光光度分析	97
§ 6. 分光光度分析在有机物质分析上的应用	100
§ 7. 误差问题及微差比色法	109
第五章 试样的处理及溶解	123
§ 1. 试样的处理	123
§ 2. 试样的溶解	124
第六章 定量分析中的分离方法	129
沉淀分离及掩蔽作用	130
§ 1. 氢氧化物沉淀法	130
§ 2. 应用氧化还原反应掩蔽法	133
§ 3. 应用生成络合物的掩蔽法	133
§ 4. 有机试剂的沉淀分离	134
共沉淀分离	137
§ 5. 无机共沉淀的类型	137
§ 6. 有机共沉淀作用	139
离子交换分离	142
§ 7. 离子交换分离基本原理	142
§ 8. 离子交换分离操作方法	147
§ 9. 交换过程	149
§ 10. 洗脱过程	153
§ 11. 离子交换分离的应用	155
色层分析	159

§ 12. 原理及分类.....	160
§ 13. 设备及操作.....	163
§ 14. 紙上层析.....	164
§ 15. 色层分析的应用.....	169
溶剂萃取.....	170
§ 16. 基本原理——分配系数和萃取效率.....	170
§ 17. 萃取絡合剂.....	174
§ 18. 溶剂.....	178
§ 19. 萃取条件的选择.....	178
§ 20. 萃取操作方法.....	185
蒸餾和揮发分离.....	187
§ 21. 蒸餾和揮发分离.....	187

第一章 緒論

§ 1. 分析化学的目的、作用和任务

分析化学是一門科学，它研究个别物質及其混合物化学組成的測定方法和步驟。

分析化学主要可以分为两个部門：定性分析和定量分析。

定性分析的任务是鉴定物質的定性組成，亦即檢出化合物或混合物是由何种元素或离子所組成；而定量分析的任务則是測定各种組份的含量。

在工作程序上定性分析应先于定量分析，甚至已經知其某些成分存在于試料之中，但在測定它們的含量以前，也必須先做定性分析。只有确知試料中究竟有哪些元素或离子存在以后，才能選擇适当的定量分析方法。

几乎任何科学研究只要涉及化学現象，科学家就不得不运用分析化学方法。

首先要提到的是，分析化学对于化学本身的发展起了很大的作用，例如元素原子量的測定，化学当量的測定，各种化合物化学式的确定等等，均需要应用化学分析方法。

同时分析化学在邻近化学的其他各个科学领域中亦起着重大的作用。例如矿物学，地質学，生理学，細菌学以及医药，农业及技术科学，无一不需要接触到分析化学。

尤其是当祖国社会主义建設突飞猛进的今天，分析化学更有它重要的实用意义。工业生产中原料的選擇，成品的檢驗，操作过程的控制以及技术的改革，无一不以分析化学为指南。祖国規模

巨大的地質勘探工作也需要分析化学。所以，可以說沒有分析化学就不可能有現代工业生产，更不可能有效地利用祖国丰富的資源。

在学校教育中分析化学也具有重大的意义。分析化学是理論与实践相結合的典型例子。通过分析化学的学习，不但可以使學生把學得的理論在分析化学實驗中得到了証实，以加深了解；更主要的是培养了學生观察能力及独立地进行精密的科学實驗技能，以便更好地为祖国的社会主义建設服务。

§ 2. 分析化学发展簡史

远在公元前的炼金术时期，炼金家們已經零星地知道了一些物質的个别的定性鉴定方法，如檢定金、銀等的方法。以后这方面的知識虽不断略有积累，但从奴隶社会到封建社会，生产方式极为分散，对科学沒有多大要求。加以狹隘的保守思想，因此，科学的发展极为緩慢，分析化学也就很少有进展。

到了十六世紀，欧洲国家生产力的发展突破了封建制度的狹窄范围，資本主义的生产方式就逐步出現，資本家为了追逐更多的利潤，要利用一切办法来促进生产的发展，因此，科学也得到了向前推进的动力。那时候，就已經有人分析过矿石、火药、盐类、顏料等。但是这些都只凭个人經驗来作个别的分析，不可能測得准确的結果。

在十七世紀，元素的概念漸次确立，分析化学开始成长为科学上的一个独立科目，在这方面英国科学家波义尔作了不少的貢獻。他将当时已知的定性反应加以系統整理，并发现了一系列新的檢驗方法，例如氯、硫酸盐、氨、酸和碱等物質的檢定反应。他第一个运用了“化学分析”和“化学元素”諸术语。

十八世紀中叶，俄国科学家罗蒙諾索夫首先使用天平称量法去考察化学变化中量的关系，用实验証实了质量不灭定律，这样就給定量分析奠定了基础。随后法国科学家拉瓦錫改良了天平，并系統地应用它来确定許多物質的定量組成。

到了十九世紀，由于工业的发展，最初是由于冶金工业的发展，分析化学亦随之迅速发展起来。在 1810 年俄国化学家謝維爾金发表了一本有关金属和矿物分析方面的书籍，这是世界上第一本分析书籍。与此同时，洛維茨創造了显微結晶分析法。法国化学家盖·呂薩克創造了气体和溶液的容量分析方法。

就在这个时期，原子学說介紹入化学領域中，因此就有了准确測定原子量的要求，这也促使了定量分析进一步的发展。瑞典科学家貝齐里烏斯在这方面作了不少工作，他把一生中大部分的精力用于确定原子量工作上。他分析了两千多种的无机物，制定了含有五十种元素的原子量表，其中有一部分的結果，其精确度达到与現代数值只差千分之几的程度。

在十九世紀后半期，門捷列夫周期律的創立，对后来分析化学的发展起了特別大的作用。由于这个定律把物質的各种化学性質綜合起来成了一个系統，借此可以显示出各元素的相互关系，使以后的分析工作者，在选择分析反应时，不再是盲目地，而是根据統一的、綜合物質各种性質的周期律来进行。根据周期律，每一元素的性質和測定方法就显得不是偶然的或孤立的，而是和其他元素的性質和測定方法相互关联着。因此，分析化学不是一些零星的，互不相关的分析方法偶然的湊集，而是由各种不同分析方法彼此有机地联系起来的整体。

1871 年俄国科学家門舒特金編著了經典著作“分析化学”。这是最早的分析化学教科书之一，在国际上获得了廣泛的贊許，在世界分析化学教学上起了巨大的作用。

十九世紀末叶,由于各种学說,如电离学說,溶液水合学說等的創立,使得分析化学上各种現象有了很好的理論解釋。并在这些理論指导下,有力地推动分析化学更大的发展。

在十九世紀由于物理和化学的同时发展,因此测量各种物质的物理或物理化学数据的新的分析方法也逐漸出現,这些新的分析方法,是现代我們一般所称为“仪器分析”的方法。

到二十世紀,由于生产进一步的发展,在大規模的生产部門中,均需要又准确又迅速的分析方法,来解决原料或成品的分析,来控制生产过程。在这些方面仪器分析是符合要求的。因此,在二十世紀仪器分析方法广泛被采用,所以这方面的发展也就特別迅速,如光譜分析、极譜分析、色层分析等等。

另一方面,随着科学的发展和操作方法的改善,要求在少量的物质中进行分析,并能檢出微量的成分。因而在二十世紀中,微量分析的发展也是迅速的,如显微結晶分析,点滴分析等分析方法的发展。其中对于显微結晶分析,俄国学者費鐸罗夫作了极大貢獻。点滴分析是苏联学者塔納拿也夫所創立的;后来他再从点滴分析作为基础,又創立了一个“不創制分析法”,这个方法极适于进行炉前分析。

有机試剂的应用,最早是俄国科学家伊尔英斯基,他在1884年建議使用1-亚硝基-2-萘酚作为 Co^{++} 离子的試剂可以說他是应用有机試剂的先驅者。但自1905年秋加也夫的研究开始才广泛使用有机試剂,秋加也夫提出研究內絡盐分析性質的最初計劃,并建議用二乙酰二肟作 Ni^{++} 离子的試剂。从那时起,在分析化学上开始广泛应用有机試剂及形成絡化物的反应。目前这仍然是主要研究对象之一。

現在对利用放射性同位素来进行分析的方法,已开展了广泛的研究和应用,这样使得分析方法又有了迅速的改进。当然,这种

新技术的应用是和原子能和平利用分不开的。

祖国科学家在分析化学上的贡献,在秦汉以后的古书中,有很多片段都作了很好的記載。近代分析化学传入中国,开始于十九世紀后半期,当时江南制造局和同文館等处翻譯了不少化学书籍,其中有徐寿(1818—1884)所譯的“化学考質”及“化学求数”,前者是定性分析后者为定量分析。1882年同文館出版的“化学鑒原”一书,其內容主要讲述一些分析的方法,从那时起,学习分析化学者一天比一天增多,虽然七八十年来学者們不断努力的研究也曾經作了不少的贡献,但在半封建半殖民地的旧中国分析化学象其他科学一样,没有得到应有的发展。当时,工业是被各帝国主义国家所控制,帝国主义不允許我們发展工业和提倡科学;而半封建性质的社会对科学又沒有多大要求;因此在旧中国分析化学是停滯不前的。

解放后封建势力和帝国主义势力已被彻底摧毁,祖国正在迅速地进行大规模的工业建設,在党的领导下,分析化学突飞猛进地发展起来。短短的十年間就建立了許多科学研究机构,很多学校成立了分析化学教研組,工厂里建立了中心試驗室,許多實驗室装备了現代最新的科学仪器,如光譜仪、极譜仪、紅外綫分光光度計、X-光光譜仪等等。并在发动群众的基础上,使實驗室迅速走向現代化和自动化。十二年科学技术发展规划的制定(1956—1967年),从1958年以来的持續大跃进的形势,对分析化学提出了更迫切、更繁重的任务,这就对我們分析化学工作者提出了更高的要求,同时同时也是給我們更大的鼓舞,推动分析化学更好更快的前进。

为了加速我国社会主义建設,为了使分析化学在工业生产过程中更好地起指导作用,摆在分析工作者面前的任务是迅速地解决关于自动分析,快速分析和瞬时分析等等的問題,这是分析化学当前和今后努力的方向。

§ 3. 分析化学的基本内容

分析化学的基本内容可分为两大部分: 定性分析和定量分析。

1. 定性分析的任务是鉴定試料中所含的元素或离子。定性分析常用以下两种方法:

(1) 化学分析 就是应用化学反应, 根据化学反应的结果来判断試料是否含有某种成分。化学分析方法对于試料中含量极微(痕迹量)成分的檢出或測定常常不够灵敏。过去一直采用的硫化氢定性分組的分析方法, 虽然有严密的系統, 但在分析时速度不快, 十分費时, 而且分析的离子有局限。所以这次我們采用初步試驗和分別鉴定来进行定性分析。但这种分析虽然時間上快了很多, 但还是跟不上工厂实际中快速精确的需要。

(2) 仪器分析 是在化学分析的基础上发展起来的。它是应用比較复杂和比較精密的仪器, 根据物質的組成和物質的某些物理及其物理化学性質之間相互关系来进行鉴定和測定。仪器分析比較快, 并能檢出微量的成分。因此, 近年来, 这类分析方法的发展极为迅速, 实际应用在不断的增加。仪器分析在定性鉴定中最常用的有: 光譜分析、极譜分析和色层分析等。

2. 定量分析的任务是測定試样組成部分的含量。定量分析中最早发展和应用的是重量分析。它一般是使样品中欲测的成分与样品中其他成分分离, 然后測定其重量的分析, 根据重量可計算出該成分的含量的方法。重量分析虽然是古老經典的分析, 但是很多物質的含量, 用重量法測定时相当正确, 所以目前实际的分析工作中常用此法作为基准測定。但必須明白, 重量分析手續繁多, 十分費时, 因而完全不适用于工厂中生产过程的控制分析。目前在工厂和其他研究机关, 容量法用得很多, 这种方法的基本原則是把

确知浓度的试剂,滴加到被测的溶液中,一直滴到试剂的用量与被测物质的含量相当时,由试剂用去的量和试剂的浓度就可以算出被测成分的含量。容量分析又可分为: (1)中和法, (2)氧化还原法(高锰酸钾法,重铬酸钾法、碘、铈量法等等), (3)容量沉淀法, (4)络合形成法。此外,还有非水滴定法,此法最近在有机物分析上得到很快的发展。容量分析比重量分析要简便得多,精确度又相当高,适合实际需要,因而得到广泛应用。

20世纪中在化学分析发展的同时,仪器分析的发展也是极其迅速的。到如今仪器分析已发展成为一门内容极其丰富的学科,其中主要的是:

(1) 光学分析 主要的有比色分析:是利用在一定条件下有色物质溶液颜色的深浅和浓度成正比的关系来进行测定的。

光谱分析:在光谱仪上我们不但可根据谱线之有无来作某种元素是否存在的判断,并且可以从谱线强度的大小来作元素含量多寡的测定。

光学分析的其他方法还很多,如火焰光度分析,分光光度分析,荧光分析,比浊分析等等。

(2) 电化学分析法 最简单的是电重量分析法,也就是电解分析法。在这方法中被测定元素因电解作用而以游离状态析出。在已称重的电极上有的元素是以氧化物,例如 MnO_2 或 PbO_2 状态析出。

电容量分析法:原理与容量分析相同,但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定,而是借溶液电导的改变(电导法)或借两电极间电动势的改变,或借溶液中介质常数的改变(高频法)来确定的。

极谱分析:在这方法中,试液内被测定元素或离子的含量是根据伏特-安培曲线(极谱)来确定的。这曲线是试液在极谱仪内进行电解时所得的。

(3) 放射分析 这是最新的分析方法,包括同位素稀释法、放射性滴定法,活化分析等等内容。

总之,分析方法和仪器是很多的,目前为了配合技术革命,自动分析已陆续出现,而为了控制生产过程的各种瞬时分析仪的制造和瞬时分析方法的研究,将成为分析化学发展的方向。

但所有上述各种方法并不是孤立的。复杂物质的分析平常不是用一种而是用几种方法进行的。例如硅酸盐全分析一般可以用容量法测定 CaO 、 MgO 等;用比色分析测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 ; 用火焰光度计测定 K^+ 、 Na^+ 。又某种物质分析可用几种方法中的任何一种,例如氯的测定可用重量法、容量法、光学法或电化学法。

第二章 重量分析

§ 1. 重量分析概要

在重量分析中，一般是使被测定成分从样品中分离出来，然后测定该成分的重量或余下部分的重量，由此可算出样品中所含被测成分的重量。为了使被测成分与样品中的其他组份分离，可以用下面二种方法：

1. 沉淀法——使被测成分成难溶化合物沉淀下来。
2. 气化法——这种方法适用于挥发性成分的测定。一般是加热或用其他方法使样品中某种挥发性成分逸出，如在硅酸盐中加入 HF 使 SiF_4 成气体逸出。

以上二法中，沉淀法应用较广，因而本章的重点在于讨论沉淀法。沉淀法的操作程序是：先称取一定量的试样，将试样溶解，然后使被测定的成分成难溶化合物沉淀下来，经过滤，小心洗净，干燥灼烧，而后称取沉淀的重量，计算样品中该成分的含量。

§ 2. 重量分析中对沉淀的要求，沉淀完全的程度和沉淀剂的选择

1. 对沉淀的要求和沉淀剂的选择 重量分析是根据沉淀的重量来测定某种成分的含量的，因而重量分析中的沉淀必须符合一定的条件，而沉淀剂的选择主要也就是根据这些原则。

(1) 沉淀的溶解度必须很小，使被测定成分能定量地从溶液中沉淀下来