

中学教师培训教材

• 卫星电视教育、教育学院、函授、自学通用 •

分 析 化 学

王明德、江崇球 编

高等教育出版社

中学教师培训教材
卫星电视教育、教育学院、函授、自学通用

分析化学

王明德 江崇球 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

上海市中华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.625 插页 1 字数 375,000

1988年6月第1版 1988年10月第1次印刷

印数 0,001—12,636

ISBN 7-04-000353-0/O·329

定价 3.80 元

出版说明

为了贯彻落实《中共中央关于教育体制改革的决定》提出的“争取在五年或者更长一点的时间内使绝大多数教师能够胜任教学工作”的任务，国家教育委员会决定通过各种培训渠道(包括卫星电视教育、教育学院、函授等)有计划、有步骤地对现有中小学教师进行培训提高，并在全中国范围内组织编写中小学教师的培训教材。

国家教育委员会委托我社根据原教育部制订的中学教师进修高等师范专科各专业教学计划和教学大纲的规定，负责组织编写并出版卫星电视教育使用的初中教师进修高等师范专科专业课程教材，并且要求这套教材同时也能适用于教育学院、函授等培训形式。我社在全国范围内按专业组织了有关学者、专家、教师，认真分析初中教师在职进修和自学的特点，结合当前教学改革的要求，开展了编写工作。这套培训教材涉及到初中教师进修高等师范专科十二个专业(汉语言文学、历史、政治教育、英语、数学、物理、化学、生物、地理、体育、音乐、美术)全部专业课程的教科书和参考书(包括学习指导书、实验指导书、参考资料、作品选等)，供全国参加卫星电视教育、教育学院、函授进修高师专科或自学的初中教师选用。

前 言

为了适应普及九年义务教育的需要,国家教委决定编写一套在职初中教师进修高师专科的教材。编者受高等教育出版社的委托,承担了编写这本《分析化学》教材的任务。

为了能更好地适合成人教育的需要,我们在接受任务之后,曾向上海教育学院、北京师院分院及山东的几所教育学院及师范专科学校征求意见。这些兄弟院校一致认为,教材必须照顾成人学习及初中教学的特点,化学平衡、定性分析及酸碱滴定的内容应适当加强,而络合滴定法只讲授最基本的内容即可,不宜过于深广,因为在初中教材内络合反应较少。此外,还应考虑多数初中教师的现有程度,教材应尽可能避免使用高等数学,文字也要尽量作到通俗易懂,便于自学。这些意见都是从实践中得到的宝贵经验,非常中肯,使我们受到启发,对我们的编写工作起到了重要的帮助作用。

在编写过程中,我们除注意贯彻上述调查的意见外,还力求掌握浅显易懂、简明精炼、循序渐进、逐步提高的原则,注意讲清学习中的重点和难点,以适合卫星电视教育、自学和函授的需要。

本教材基本按照1984年原教育部师范教育司编印的中学教师进修高等师范专科《分析化学教学大纲》编写的。目的是为在职初中教师提供合适的教材,帮助他们系统学习和掌握分析化学的基础理论、基本知识和基本技能,提高他们的业务能力,达到高等师范专科毕业的水平。

本书定性分析部分由江崇球编写,定量分析部分由王明德执笔,全书由王明德通读整理定稿。

本书初稿分别寄请东北师大吴立民教授、北京师大林树昌副

教授、陕西师大张渔夫教授审阅，并请他们出席 1986 年 6 月在济南召开的审稿会。参加审稿会的，还有高等教育出版社、北京师院分院、济南教育学院、淄博教育学院、济南师专、泰安师专等单位的代表。与会代表认真审阅了全稿，并提出宝贵的修改意见，在此向全体代表致以衷心感谢。

由于我们的水平有限，对远距离教育和成人教育又缺乏经验，因此本书难免有缺点和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

1986 年 12 月于山东师大

目 录

绪论	1
§1 分析化学的任务和作用	1
§2 分析化学的基本内容	2
§3 分析化学的发展趋势	4
第一章 定性分析的化学原理	7
§1-1 定性分析概述	7
§1-2 定性分析中的化学平衡	19
§1-3 定性分析简表	31
第二章 常见阳离子的分析	36
§2-1 银组离子的分析	36
§2-2 铜-砷组离子的分析	47
§2-3 铅-锡组离子的分析	71
§2-4 钡组离子的分析	93
§2-5 钾组离子的分析	102
第三章 阴离子分析	111
§3-1 阴离子的分析特性	111
§3-2 阴离子的初步试验	112
§3-3 常见阴离子的鉴定反应	117
§3-4 一般物质的分析	129
第四章 误差及分析数据的处理	146
§4-1 误差及产生误差的原因	146
§4-2 误差的表示方法	148
§4-3 分析数据的处理	153
§4-4 提高分析准确度的方法	159
第五章 滴定分析法概论	163
§5-1 滴定分析法的特点和主要方法	163

§5-2	滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	165
§5-3	溶液浓度的表示方法	166
§5-4	滴定分析的计算方法	116
§5-5	标准溶液的配制和浓度的标定	172
第六章	酸碱滴定法	176
§6-1	酸碱平衡	176
§6-2	酸碱的强度	178
§6-3	分析浓度与平衡浓度、物料平衡与电荷平衡	184
§6-4	酸度对酸碱溶液中各种型体的影响	186
§6-5	一元酸(碱)溶液酸度的计算	192
§6-6	缓冲溶液	196
§6-7	多元酸(碱)溶液酸度的计算	203
§6-8	酸碱指示剂	207
§6-9	酸碱滴定法	212
§6-10	酸碱滴定应用实例	231
第七章	络合平衡及络合滴定法	240
§7-1	络合物的组成	240
§7-2	络合物在溶液中的平衡作用	243
§7-3	氨羧络合剂滴定法	247
§7-4	络合滴定法对状态常数的要求	255
§7-5	金属指示剂	259
§7-6	络合滴定曲线	265
§7-7	提高络合滴定选择性的方法	271
§7-8	络合滴定法的类型和应用	278
第八章	氧化还原滴定法	285
§8-1	氧化还原反应的实质	285
§8-2	原电池	286
§8-3	氧化还原反应的方向和进行的程度	291
§8-4	影响氧化还原反应速度的因素	301

§8-5	氧化还原滴定曲线·····	304
§8-6	氧化还原滴定的指示剂·····	309
§8-7	氧化还原滴定前的预处理·····	312
§8-8	高锰酸钾滴定法·····	314
§8-9	重铬酸钾滴定法·····	319
§8-10	碘量法·····	323
§8-11	计算示例·····	330
第九章	沉淀滴定法·····	335
§9-1	概论·····	335
§9-2	沉淀滴定法的滴定曲线·····	335
§9-3	确定终点的方法·····	339
§9-4	AgNO_3 、 NH_4SCN 标准溶液的配制和标定·····	346
§9-5	沉淀滴定法应用示例·····	347
§9-6	计算示例·····	347
第十章	重量分析法·····	350
§10-1	沉淀的形式·····	350
§10-2	对沉淀式和称量式的要求·····	353
§10-3	影响沉淀溶解度的因素·····	354
§10-4	影响沉淀纯度的因素·····	362
§10-5	进行沉淀的条件·····	366
§10-6	控制沉淀法与均相沉淀法·····	368
§10-7	重量分析的计算方法·····	370
§10-8	重量分析法应用示例·····	374
第十一章	比色及分光光度分析法·····	380
§11-1	概论·····	380
§11-2	光吸收定律·····	383
§11-3	比色和分光光度法及使用的仪器·····	387
§11-4	显色反应及其影响因素·····	396
§11-5	偏离朗伯——比耳定律及测量误差·····	405

§11-6 吸光光度法的应用	409
第十二章 分离方法和一般物质的分析步骤	421
§12-1 溶液萃取分离法	422
§12-2 离子交换分离法	429
§12-3 纸层析法	435
§12-4 一般物质的分析步骤	436
附录	443
表一 常见阳离子与常用试剂的反应	444
表二 常见阴离子与常见试剂的反应	450
表三 各种盐类的溶解情况	452
表四 一元二次方程、指数和对数	456
表五 弱酸、弱碱在水中的离解常数	462
表六 络合物的稳定常数	464
表七 氨羧络合剂类络合物的稳定常数	470
表八 标准电极电位表	472
表九 某些氧化还原电对的克式量电位	476
表十 微溶化合物的溶度积	477
表十一 化合物的摩尔质量表	479
表十二 原子量表	482
表十三 离子的 α 值和离子的活度系数	483
表十四 对数表和反对数表	485

绪 论

§ 1 分析化学的任务和作用

一、分析化学的任务

分析化学是化学学科的一个重要分支，是研究物质的化学组成及其含量的测定方法和有关理论的一门学科。

分析化学按其任务可分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质的化学组成，即鉴定物质是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成的。例如，要知道某合金钢的化学组成，就要先作定性分析，即选择合适的分析方法，确定样品是由哪些元素组成的。如果通过定性分析已检出有铁、镍、铬、钛等，就可以确定此样品是不锈钢。若还需要进一步地知道这些组分的相对含量，就要进行定量分析。

定量分析的任务是测定有关组分的相对含量。

通常是先学习定性分析以掌握常见离子的分析性质，然后再学习定量分析。

二、分析化学的作用

分析化学作为一门学科，对于化学本身的发展起过而且继续起着重大的作用。历史上的一些化学基本定律：质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现，原子论和分子论的创立，原子量的测定及周期律的建立，无不是依靠大量的分析实验数据才得以创立和发展起来的。在现代化学的研究中，分析手段尤其是不可缺少的。

在国民经济的各个部门中，分析化学起着极其重要的作用。例

如,在工业生产方面,对于原料的选择,工艺流程的控制,产品的检验,新产品的试制,三废的处理和利用等都必须以分析结果为重要依据;在农业生产方面,化肥和农药的生产、土壤的改良及水质的研究,也离不开分析化学;在国防建设及公安侦破工作等方面,也需要分析化学的紧密配合。

科学技术现代化是四个现代化的关键,几乎所有科学研究,例如物理学、地质学、生物学、医学、农业科学,航天技术等都需要运用各种分析手段,从分析实验结果得出科学的推断和结论。所以,分析化学被誉为“眼睛”作用的科学。

分析化学是化学系的基础课之一,通过分析化学的学习,学生可以掌握分析化学的基本原理,准确树立量的概念,学会各种不同物质的分析鉴定方法,正确地掌握基础分析化学实验的基本操作,养成良好的实验习惯,培养严谨的科学态度和观察判断问题的能力,提高分析问题和解决问题的能力。所有这一切,对于一位合格的中学化学教师将是非常重要的。

§ 2 分析化学的基本内容

分析化学的内容十分丰富,除按任务分为定性分析和定量分析外,还可根据分析的对象、测定原理、操作方法、样品用量和被测组分的相对含量分为许多不同的种类。

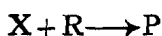
一、无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物,主要是进行定性和定量分析。有机分析的对象是有机物,主要是进行元素分析、官能团分析和结构分析。两类物质在性质上有显著不同,因此分析方法也各有特点。

二、化学分析法和仪器分析法

1. 化学分析法

以被测物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。这种方法历史悠久,应用广泛,是分析化学的基础。例如,在定性分析中常利用定性分析反应将待检组分转变为有特殊性质的新物质(如生成沉淀、或有色化合物、气体),以此来判断试样中含有的组分;又如,在定量分析中,可利用酸碱反应或络合反应、氧化还原反应、沉淀反应等化学反应对样品中有关组分的含量进行测定。如下式:



X 是试样中被测定组分, R 为试剂, P 是反应的产物。若试剂的用量恰好符合与 X 的化学计量关系, 就可以利用试剂溶液的浓度及所用的体积算出试样中 X 的含量, 这就是滴定分析法; 若加入过量的试剂使 X 完全转化成难溶化合物 P, 经过滤, 洗涤、干燥及灼烧后得到有固定组成的产物, 再经称量从而算出试样中被测组分的含量, 这就是重量分析法。

2. 仪器分析法

利用物质的物理性质或物理化学性质的变化为基础的分析方法, 称为物理或物理化学分析法; 这些方法都需要使用特殊的仪器, 所以又称仪器分析法。这是一种灵敏、快速、准确, 应用日趋广泛的分析方法。仪器分析法主要包括: 光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其它分析方法。

三、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作方法不同, 又可以分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。如表 1 所示。

还应指出, 依据被测组分在样品中的百分含量, 还可分为: 常量组分、微量组分和痕量组分分析法。表 2 列出了各种分析方法和被测组分含量的关系。

上面所讲的分析方法各有优点, 也有其局限性, 使用时应根据

表 1 各种分析方法的试样用量

方 法	试 样 用 量	试液体积/ml
常量分析	$>0.1\text{ g}$	>10
半微量分析	$0.01-0.1\text{ g}$	$1-10$
微量分析	$0.1-10\text{ mg}$	$0.01-1$
超微量分析	$<0.1\text{ mg}$	<0.01

表 2 各种分析方法与被测组分含量的关系

方法名称	常量组分分析	微量组分分析	痕量组分分析
相对含量/%	$>1\%$	$0.01-1\%$	$<0.01\%$

具体的分析对象来选择。例如,重量分析法,设备简单,准确度高,但操作费时多,生产上应用较少;滴定分析法快速、准确,宜于做例行分析。这两种化学分析法适用于做常量组分的测定,而对于微量组分的测定就不大适用。仪器分析法适用于微量及痕量组分的分析,而不宜于作常量组分的测定。

在基础分析化学课中,主要学习无机定性化学分析和定量分析。无机定性化学分析讨论半微量定性分析方法,定量分析主要学习滴定分析法、重量分析法和部分仪器分析方法。

§ 3 分析化学的发展趋势

随着生产和科学技术的高速发展,一方面丰富了分析化学的内容,为分析化学提供了新的理论、方法和手段,迅速地改变着分析化学的面貌,另一方面也对分析化学提出了更高的要求。例如,

由于五十年代原子科学发展的需要,建立了放射化学分析法;六十年代半导体技术的兴起,导致了超纯物质分析方法的建立;七十年代环境科学和宇宙科学的发展,导致痕量分析、超痕量分析及遥测分析方法的建立。由此可知,分析对象和分析任务不断地扩大和复杂化是决定分析化学今后发展的一个重要因素。当前的发展趋势是:

1. 提高分析方法的准确度,降低测定方法的相对误差。例如,对常量组分分析的相对误差要求降低到 0.01% — 0.001% ;对含量在 $10^{-5}\%$ — $10^{-9}\%$ 范围内杂质的测定,相对误差要求降低到 1% — 10% 。

2. 提高分析方法的灵敏度,实现能够进行样品量极少和浓度极低物质的分析。例如,人体中含量为 $1\text{ PPb}(10^{-9}\text{g/g})$ 的铀的测定,雨水中含量为 0.2 PPb 汞的测定等都需要高灵敏度的分析方法,为适应这些要求,新型分析仪器不断研制生产。

3. 提高分析速度,发展自动分析和遥测分析法。例如,在地质普查、勘探、环境污染监测工作中,往往需要获得上千万个数据,因此,要求快速和自动化,而且要求发展遥测技术。

4. 建立新的微区分析方法和不损坏试样的分析方法。微区分析法是研究固体表面的新方法,对于难以获得的微量样品和不希望损坏的微量样品的分析,微区分析是很理想的分析方法。

5. 基础理论和应用基础的研究。加强这方面的研究可以发展和开拓一些新的分析方法。例如,对于激光的研究,发展了光谱分析、微区分析等。

分析化学的发展日新月异,但我们学习分析化学还是应该循序渐进,首先要学好基础化学分析,掌握分析化学的基本理论、各类方法的原理和应用,以培养分析问题和解决问题的能力。

分析化学是一门实验性很强的学科,实验教学占很大的比重,

将理论与实践紧密结合，作好每一次实验。在实验中要求正确地掌握实验操作技术，自觉地养成良好的实验习惯，培养严谨的科学作风和实事求是的科学态度，只有这样才能学好这门课程。

第一章 定性分析的化学原理

§ 1-1 定性分析概述

一、定性分析的方法

定性分析的任务是确定物质是由哪些组分（元素、离子、原子团或化合物）所组成。完成上述任务可以利用的分析方法有两种：湿法分析与干法分析。

1. 干法分析

在定性分析中，若直接取固体试样在高温条件下进行分析的方法，称为干法分析。如焰色反应，就是用铂丝蘸取固体样品，在无色灯焰上灼烧，根据火焰所呈现的颜色，来判断物质的组成。该方法操作简单、灵敏，但缺乏系统性，干扰较大，常作为湿法分析的辅助试验方法。

2. 湿法分析

在定性分析中，先将试样制成溶液，然后再加入适当的试剂，依据溶液中发生化学反应的现象来确定物质组成的分析方法，称为湿法分析。这是一种历史悠久，应用广泛的分析方法。

二、定性分析反应和反应进行的条件

1. 定性分析反应

无机定性分析主要是以化学分析法中的湿法分析为主，但是并不是所有的化学反应都能用于定性分析。能够应用到定性分析中的化学反应叫做定性分析反应。定性分析反应主要包括两大类型。

(1) 鉴定反应

根据试样和试剂在溶液中发生化学反应所显示的明显外部特征来判断有何种离子存在的反应，称为鉴定反应，要求反应完全、迅速、现象明显和操作方便。

通常可以利用的外部特征有：

① 溶液颜色的改变 如在某酸性试液中，加入适量的 KSCN 试剂，溶液立即变成血红色，示有 Fe^{3+} 存在。



Fe^{3+} 能与 SCN^- 络合生成数种络合物，溶液中可能存在配位数 1—6 的铁-硫氰络合物。 SCN^- 浓度增大，配位数增加，颜色加深，见图 1-1①。由图可见，如 $[\text{SCN}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，络合

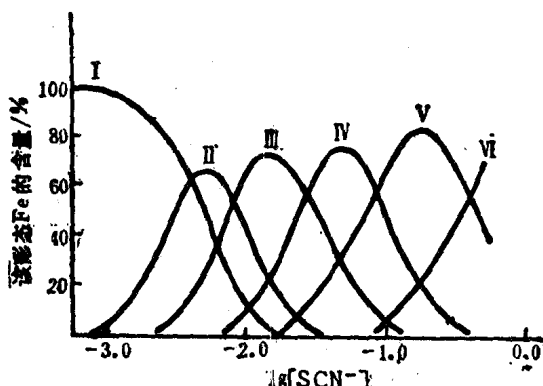


图 1-1 硫氰酸铵的浓度对生成硫氰酸铁络合物的关系
I—游离的铁离子；II~VI—分别为配位离子数 1~5 的硫氰络合物

物存在的主要型体是 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ，而当 $[\text{SCN}^-] = 4 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，主要型体是 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 。

② 沉淀的生成或溶解 如在一可能含有 Ag^+ 的试液中，加入稀 HCl 生成白色沉淀。但在常见阳离子中，尚有 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 也能发生类似的反应，所以，虽产生白色沉淀，还不能断定有 Ag^+ 存

① 巴布科著，《比色分析》p18，化学工业出版社，1959。