

高等学校教学参考书

分析化学习题解

武汉大学化学系分析化学教研室编

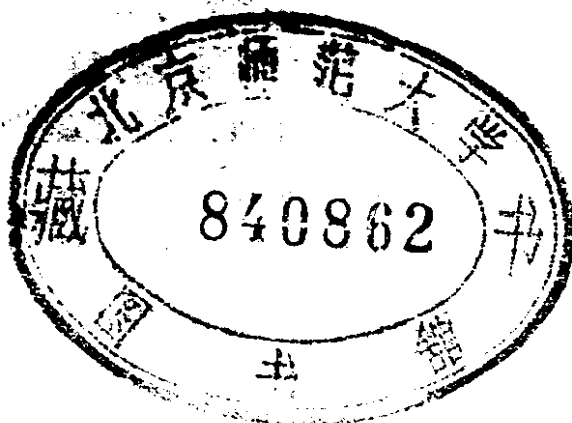
吉林人民出版社

JU1/204/01

高等学校教学参考书

分析化学学习题解

武汉大学化学系分析化学教研室 编



吉林人民出版社

高等学校教学参考书
分析化学学习题解
武汉大学化学系分析化学教研室编

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行
辽源市印刷一厂印刷

787×1092毫米32开本 $5\frac{1}{8}$ 印张 111,000字

1981年4月第1版 1981年4月第1次印刷

印数: 46,440册

统一书号: 13091·84 定价: 0.47元

前 言

为了配合使用武汉大学等五校编著的《分析化学》试用教材（人民教育出版社，1978年版），我室编写了《分析化学习题解》，供学生、教师学习和教学参考用。

本书每章包括三部分内容。首先，根据教学大纲的要求，提出该章应掌握的重点，并对某些难点适当地加以提示，以提高学生的解题能力。其次，对《分析化学》试用教材中的习题给出解答，部分习题列出两种解法，以资比较。最后，为了进一步锻炼学生的解题能力，每章均附有部分难度较大的习题，题后附有参考答案，但不给题解，个别难题附有提示。

关于解题方法，基本上按教材的要求进行解答。所采用的符号和各种常数，与教材一致。有效数字根据题目的要求取舍。各种常数都认为是准确的，不考虑其有效数字。

由于我们水平有限，不妥之处在所难免，望读者对本书提出宝贵意见。

武汉大学化学系分析化学教研室

1980年5月

目 录

第一章	常见离子的基本性质和鉴定	1
第二章	定量分析概论	17
第三章	酸碱滴定法	33
第四章	络合滴定法	66
第五章	氧化还原滴定法	82
第六章	重量分析和沉淀滴定法	108
第七章	吸光光度法	141
第八章	分析化学中常用的分离方法(《分析化学》 第十一章)	151

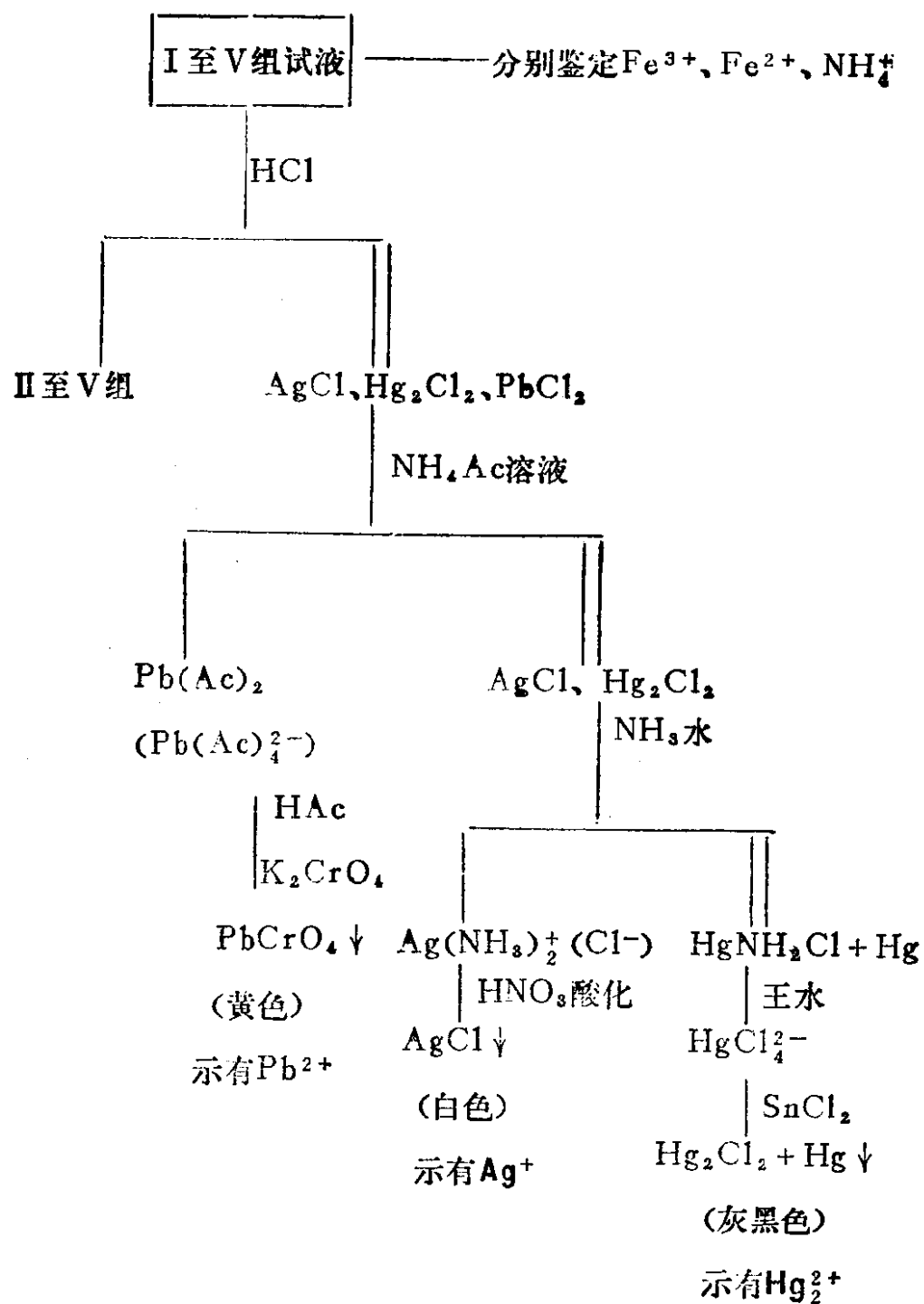
第一章 常见离子的基本性质和鉴定

内 容 提 要

本章应重点掌握无机定性化学分析的特点、阳离子的硫化氢系统分组方案、常见阳离子的鉴定反应及阴离子分析的特点等。

硫化氢系统分组方案是以常见阳离子的硫化物沉淀性质的差别为基础的。通过硫化氢系统分组方案的学习，使我们能较熟练地掌握常见阳离子的基本性质。在此基础上，可以根据具体情况，设计出各种简便的阳离子的分离和鉴定方案。

硫化氢系统分组方案可图示如下（方案之一）：

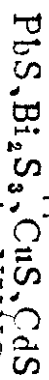
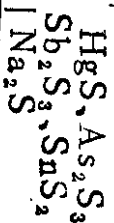
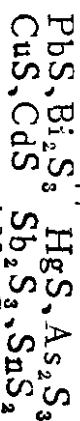


(I 组)

III - V 组 试液

0.3M HCl | 通 H_2S

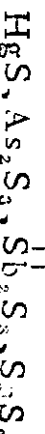
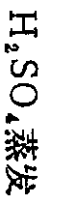
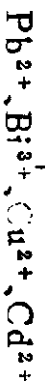
III - V 组



3M HNO_3

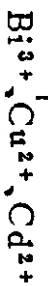


HCl 酸化

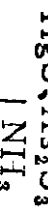


8M HCl

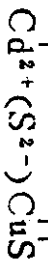
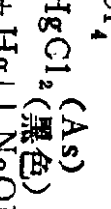
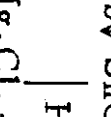
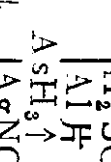
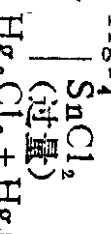
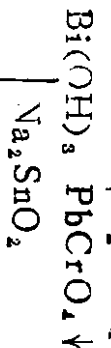
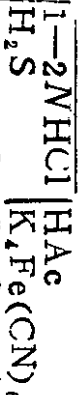
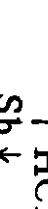
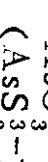
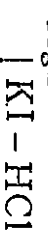
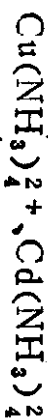
(弃去)



NH_3 (过量)



NH_3



NaAc (弃去)

示有 Cu^{2+}

(红褐色)

示有 Bi^{3+}

(灰黑色)

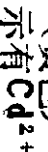
示有 Hg^{2+}

(黑色)

示有 $As(III)$

示有 Sn

示有 $Sb(III)$



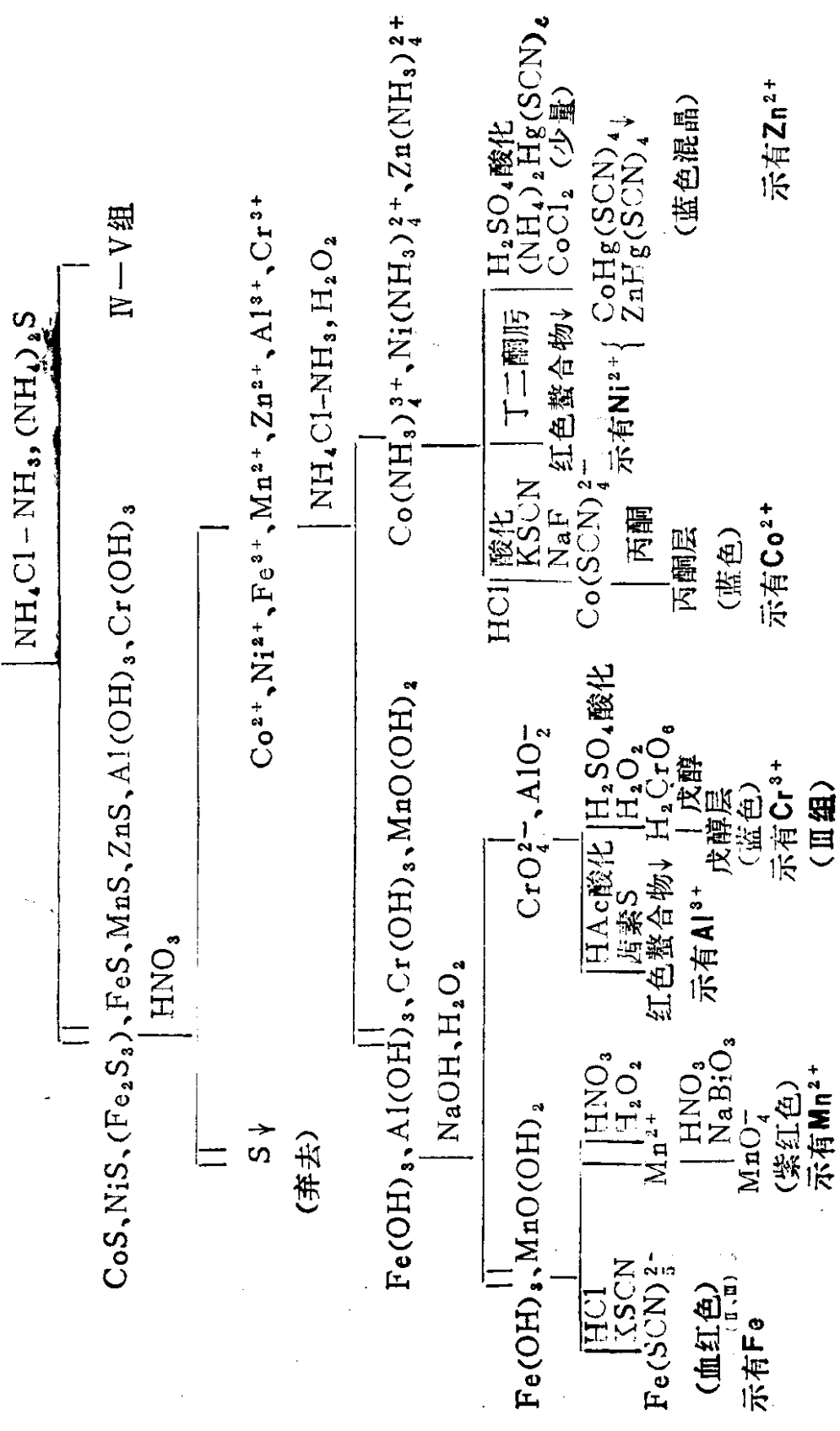
(黄色)

示有 Cd^{2+}

(II A 组)

(II B 组)

Ⅲ—V 组 试液



IV—V 组试液

$\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$\text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3$

$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$
HAc
HAc-NaAc

K_2CrO_4

BaCrO_4

(黄色)

HCl

Ba^{2+}

玫瑰红酸钠
稀HCl

鲜红色螯合物↓

示有 Ba^{2+}

$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}$
Na₂CO₃溶液

CrO_4^{2-}
(弃去)

$\text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3$
HAc
 $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\text{NaAc} \cdot \text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
(黄色结晶)

示有 Na^+

示有 K^+

HAc缓冲液
 $\text{Zn}(\text{Ac})_2, \text{UO}_2(\text{Ac})_2$
灼烧去 NH_4^+
稀HAc
 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, (\text{NH}_4^+)$

SrSO_4

饱和和Na₂CO₃
转化

$\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$

HCl

焰色反应, 洋红色

示有 Sr^{2+}

$\text{Ca}^{2+}, (\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$

NaOH
GBHA
红色螯合物↓
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$
(白色)

示有 Ca^{2+}

灼烧去 NH_4^+
NaOH
镁试剂 I
蓝色螯合物↓

锃黑T,
 Ba^{2+}
EGTA
红色螯合物

示有 Mg^{2+}
(V组)

(IV组)

对于常见阴离子定性分析的特点、分析的一般步骤及重要的鉴定反应，应有所了解。

习 题

√1】 为什么说要获得正确的分析结果，首先应该创造有利于反应产物生成的反应条件？反应条件主要有哪些？

解 因为化学反应都必须在一定的反应条件下才能进行，否则反应不能发生，或者不能得到预期的结果。

反应条件主要是溶液的酸度、浓度、温度、催化剂和溶剂等。

【2】 鉴定反应的灵敏度如何表示？

解 一般用两种方式表示：一是“检出限量”，它是检出离子的绝对量，利用某反应在一定条件下能检出离子的最小量，通常用 μg （微克）表示。另一种是“最低浓度”，它是检出离子的相对量，即在一定条件下，被检出离子能有肯定结果的最低浓度，通常用ppm表示。

【3】 用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 检出 Cu^{2+} 最低浓度是0.4ppm，检出限量是0.02 μg 。试验时所取的试液是多少毫升？

解 因为试液很稀，1毫升溶液按1克计算，设需取试液为 x 毫升，则

$$1:0.4 = x:0.02$$

$$x = 0.05 \text{ (毫升)}$$

【4】 取含铁的试样0.01克制成2毫升试液，若用1滴 NH_4SCN 饱和溶液与1滴试液作用，仍可肯定检出 Fe^{3+} ，试液再稀释，反应即不可靠，已知此反应的检出限量为0.25 μgFe^{3+} ，最低浓度为5 ppm，估算此试样中铁的百分

含量。

解法一 设所取试液体积为 x 毫升，则

$$1:5 = x:0.25$$

$$x = 0.05 \text{ (毫升)}$$

检出限量为 $0.25\mu\text{g}$ ，取出试液体积至少要 0.05 毫升，现制成 2 毫升试液，铁的绝对总量应是

$$\frac{0.25 \times 2}{0.05} = 10 (\mu\text{g})$$

故试样中含铁百分数为：

$$\text{Fe}(\%) = \frac{10 \times 10^{-6}}{0.01} \times 100 = 0.1$$

解法二 5ppm 可认为是 1 毫升溶液中含有 $5\mu\text{g Fe}^{3+}$ ， 2 毫升试液则含有 $10\mu\text{g}$ 的 Fe^{3+} ，于是

$$\text{Fe}(\%) = \frac{10 \times 10^{-6}}{0.01} \times 100 = 0.1$$

【✓】 什么叫选择性反应和专属反应？在实际应用中有何重要意义？在鉴定离子时，怎样避免共存离子的干扰？

解 某种试剂与为数不多的离子起反应时，该反应称为选择性反应。若某种试剂只与某一种离子起反应时，该反应称为专属反应。

反应的选择性在分析化学中很重要，因为反应的选择性愈高，受共存离子干扰的可能性就愈小。

避免共存离子的干扰，一般可用控制酸度，加入掩蔽剂等方法，必要时可采用化学分离方法。

【6】 什么叫空白试验和对照试验？它们在分析实验中有何重要意义？

解 用蒸馏水代替试液，采用与被鉴定离子同样的方法进行试验，称为空白试验。用已知溶液代替试液，采用与被

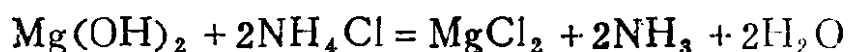
鉴定离子同样的方法进行试验，称为对照试验。

空白试验的目的在于检查试剂或蒸馏水是否含有被鉴定的离子。对照试验的目的在于检查试剂是否失效，以及反应条件的控制是否正确。

【7】 下列物质能否溶于所加的溶液中，加以解释：

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 NH_4Cl 溶液中

答 可以溶解。因为 NH_4Cl 溶液呈酸性，溶液中 H^+ 浓度大于 OH^- ，又因 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度较大，故 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以溶解。反应式为：



(2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 NH_4Cl 溶液中

答 不能溶解。因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 很小，在 NH_4Cl 溶液中， H^+ 浓度很小，所以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 难于溶解。

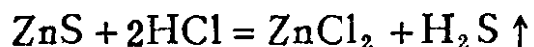
(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 HCl 溶液中

答 可以溶解。因为 HCl 是强酸，溶液中 H^+ 浓度很大，故可使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀溶解。反应式为：



(4) ZnS 在 HCl 溶液中

答 可以溶解。因为 ZnS 的 K_{sp} 较大，通常需在 $\text{pH} > 2$ 时才能生成沉淀。而 H_2S 的 K_a 较小，由于酸效应的影响，故 HCl 可使 ZnS 溶解。反应式为：



(5) CuS 在 HCl 溶液中

答 不能溶解。因为 CuS 的 K_{sp} 很小，故不能利用酸效应使其溶解。

(6) CaCO_3 在 HAc 溶液中

答 可以溶解。因为 CaCO_3 是弱酸盐， K_{sp} 不是很小，

而HAc的酸性强于 H_2CO_3 ，反应中产生的 CO_2 可挥发逸出，故HAc溶液能使 CaCO_3 溶解。反应式为：

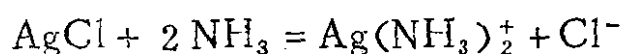


(7) CaC_2O_4 在HAc溶液中

答 不能溶解。因为 CaC_2O_4 的 K_{sp} 较小，而且 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的酸性较HAc强，故HAc不能使 CaC_2O_4 溶解。

(8) AgCl 在氨水中

答 可以溶解。因为生成银氨络合物。反应式为：



(9) AgI 在氨水中

答 不能溶解。因为 AgI 的 K_{sp} 很小，其溶解反应难于进行。

(10) AgCl 在 HNO_3 溶液中

答 不能溶解。因为 AgCl 为强酸盐， HCl 和 HNO_3 在水溶液中酸度相当，故不能利用酸效应使其溶解。

(11) CuS 在 HNO_3 溶液中

答 可以溶解。 CuS 的 K_{sp} 很小，但它在 HNO_3 中的溶解并不是酸效应的影响，而是利用 HNO_3 的强氧化性质。反应式为：



在反应中，有部分 SO_4^{2-} 形成。

(12) HgS 在 HNO_3 溶液中

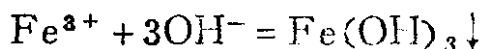
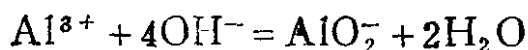
答 不能溶解。因为 HgS 的溶度积很小($K_{sp} = 10^{-50}$)，是硫化物沉淀中 K_{sp} 最小的一种，故不能利用酸效应，也不能利用 HNO_3 的氧化性使之溶解。

注：以上各题还可根据化学平衡原理进行简单计算来说明。

【8】 用一种试剂分离下列各对离子和沉淀:

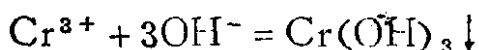
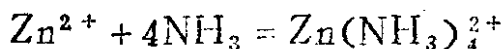
(1) Al^{3+} 与 Fe^{3+}

解 加入过量的 NaOH 溶液, Al^{3+} 以 AlO_2^- 的形式留在溶液中, 而 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。



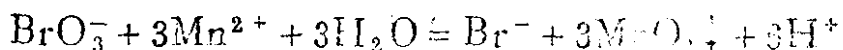
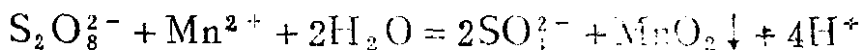
(2) Zn^{2+} 与 Cr^{3+}

解 加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 溶液, Zn^{2+} 形成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 络离子存在于溶液中, 而 Cr^{3+} 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。



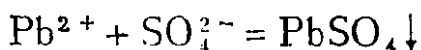
(3) Fe^{3+} 与 Mn^{2+}

解 因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全的 pH 约为 4.1, 而 Mn^{2+} 开始生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 pH 约为 7.8, 所以控制酸度可使 Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 分离。一般可加入六次甲基四胺-盐酸溶液 ($\text{pH} \approx 5$), Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, Mn^{2+} 留在溶液中。或利用氧化剂在酸性溶液中使 Mn^{2+} 生成 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, Fe^{3+} 仍留在溶液中。



(4) Pb^{2+} 与 Cu^{2+}

解 可用 H_2SO_4 使 Pb^{2+} 生成 PbSO_4 沉淀。反应如下:



也可加入适当浓度的 NaOH 溶液, 利用 Pb^{2+} 离子的两性, 使 Pb^{2+} 以 PbO_2^{2-} 的形式留在溶液中, 而 Cu^{2+} 生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。

(5) Pb^{2+} 与 Ba^{2+}

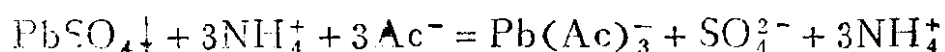
解 在 $0.2 \sim 0.6 \text{ M H}^+$ 的溶液中通入 H_2S , Pb^{2+} 生成 $\text{PbS} \downarrow$, Ba^{2+} 仍留在溶液中。

(6) Pb^{2+} 与 Zn^{2+}

解 加入 H_2SO_4 , Pb^{2+} 生成 PbSO_4 沉淀, Zn^{2+} 留在溶液中。

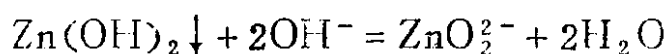
(7) BaSO_4 与 PbSO_4

解 加入 NH_4Ac 使 PbSO_4 沉淀生成 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 而溶解, BaSO_4 仍为沉淀。



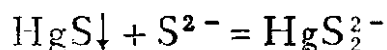
(8) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

解 加入过量 NaOH 溶液, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不溶解。



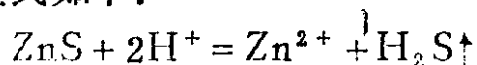
(9) CuS 与 HgS

解 加入 HNO_3 , CuS 被氧化而溶解, HgS 不溶解。也可加入 Na_2S , 此时, HgS 生成 HgS_2^{2-} 而溶解, CuS 不溶解。

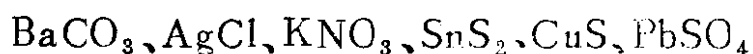


(10) ZnS 与 Ag_2S

解 加入 HCl 溶液, Ag_2S 不溶解, 而 ZnS 可被 HCl 溶解。反应式如下:



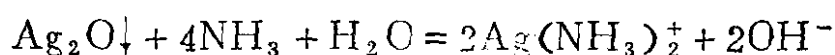
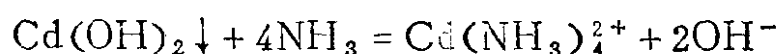
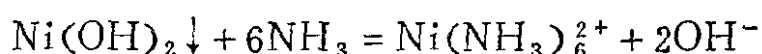
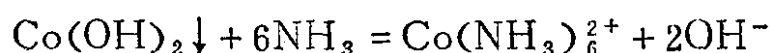
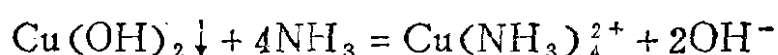
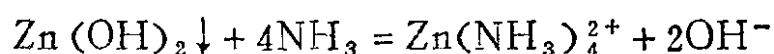
【9】试用 6 种试剂, 把下列 6 种固体从混合物中逐一溶解, 每种溶剂只溶解一种物质, 并说明溶解次序。



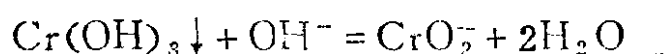
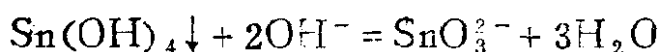
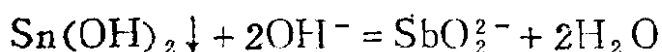
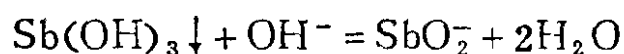
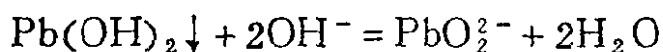
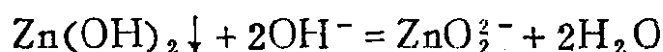
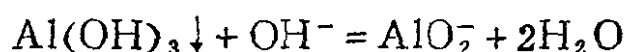
解 加入水, 此六种固体中只有 KNO_3 被水溶解。加入 1 N HCl , 则 BaCO_3 溶解。加入 NH_4Ac , PbSO_4 溶解。加入 NH_3 水, AgCl 生成银氨络合物而溶解。加入 Na_2S , SnS_2 被溶解, 最后加入 HNO_3 , CuS 溶解。

【10】 哪些离子的氢氧化物能溶于过量氨水中或过量NaOH溶液中，为什么？写出有关反应式。

解 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 等离子能与过量的氨水作用，生成络合物，故此六种离子的氢氧化物能溶于过量氨水中。反应式如下：



Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Cr^{3+} 等离子具有明显的两性性质，故这几种离子的氢氧化物能溶于过量的NaOH溶液中。反应式如下：



此外还有 Be^{2+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 等离子的氢氧化物也易溶于过量的NaOH溶液中。

【11】 在系统分析中，鉴定 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 时为什么要取原试液直接鉴定？鉴定 CO_3^{2-} 时为什么要在制备阴离子试液前进行？

解 在系统分析中所加入的试剂中有 NH_4^+ ，因此要提