

高等学校教学参考书

董维宪 编

化学分析法基础

下 册

人民教育出版社

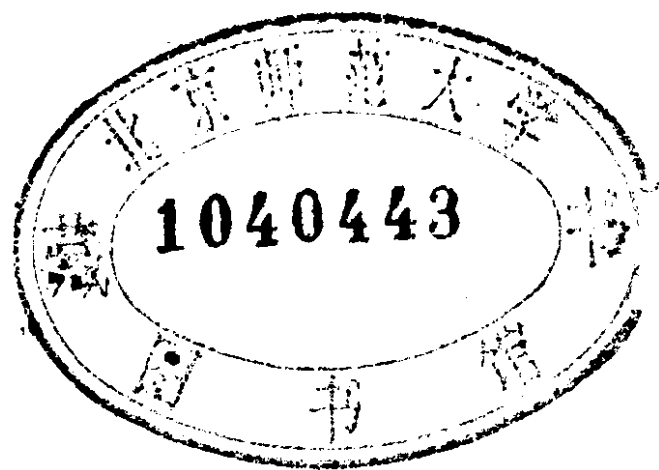
高等学校教学参考书

化学分析法基础

下 册

董维宪 编 刘 珍 校

JU1/234/21



人民教育出版社

高等学校教学参考书

化学分析法基础

下 册

董维宪 编

刘 珍 校

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷二厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.125 字数 310,000

1982年4月第1版 1982年10月第1次印刷

印数 00,001—17,500

书号 13012·0756 定价 1.35 元

目 录

第八章 定性分析概论	1
§ 8-1 定性分析的方法.....	1
§ 8-2 硫化氢系统分组.....	10
§ 8-3 定性鉴定的灵敏度和选择性.....	15
§ 8-4 普通阳离子的一般分析特性.....	19
§ 8-5 普通阳离子混合物的分析步骤.....	24
§ 8-6 阴离子溶液的分析.....	38
§ 8-7 一般无机物质的定性分析步骤.....	49
§ 8-8 定性分析结果的判断.....	62
第九章 定量化学分析法引论	66
§ 9-1 定量化学分析法的类型和基本步骤.....	66
§ 9-2 采样、缩分及试样的处理.....	70
§ 9-3 滴定分析法的实质和对化学反应的要求.....	79
§ 9-4 进行滴定的几种方式.....	81
§ 9-5 标准溶液和基准物质.....	83
§ 9-6 滴定分析法中的计算.....	88
§ 9-7 重量滴定法简介.....	97
第十章 重量分析法	102
§ 10-1 重量分析法的方法和步骤.....	102
§ 10-2 沉淀重量法对沉淀的要求.....	103
§ 10-3 与对沉淀要求有关的因素.....	108
§ 10-4 沉淀重量法对沉淀剂的要求.....	108
§ 10-5 常用的沉淀剂.....	109
§ 10-6 进行沉淀的条件.....	114
§ 10-7 沉淀称量式的获得.....	123
§ 10-8 沉淀重量分析法中的计算.....	129
§ 10-9 沉淀重量分析法的特点和应用.....	134

§ 10-10	沉淀溶度积值倒数的应用	142
第十一章	沉淀滴定法	148
§ 11-1	基本原理	148
§ 11-2	沉淀滴定曲线和对沉淀的要求	150
§ 11-3	确定等当点的几种方法和应用范围	154
§ 11-4	沉淀滴定法中常用的标准溶液及基准物质	171
§ 11-5	常用沉淀滴定法摘要	175
第十二章	酸碱滴定法	176
§ 12-1	基本概念	176
§ 12-2	完成酸碱滴定的关键问题	177
§ 12-3	酸碱指示剂	178
§ 12-4	酸碱滴定中使用的其他指示剂	191
§ 12-5	滴定过程中溶液 pH 值的变化及指示剂的选择。 滴定曲线	195
§ 12-6	酸碱滴定法中的滴定误差	211
§ 12-7	酸碱滴定法中应用的标准溶液和基准物质	221
§ 12-8	酸碱滴定法的应用范围	223
§ 12-9	非水介质中的酸碱滴定	229
第十三章	络合滴定法	240
§ 13-1	引言	240
§ 13-2	用螯合剂滴定的原理	241
§ 13-3	络合滴定法对反应的要求。滴定曲线	249
§ 13-4	EDTA 的分析特性	251
§ 13-5	确定 EDTA 滴定终点的方法。金属指示剂	264
§ 13-6	EDTA 滴定的方式和应用范围	292
§ 13-7	络合滴定中的几个应注意的环节	314
§ 13-8	EDTA 标准溶液的配制和标定	317
§ 13-9	DCTA 和 TTHA 的性能和应用	318
第十四章	氧化-还原滴定法	329
§ 14-1	氧-还反应的平衡	329
§ 14-2	氧-还滴定的原理	332

§ 14-3	氧-还滴定曲线及氧-还指示剂	341
§ 14-4	待测组分滴定前的预处理	350
§ 14-5	氧-还滴定中的标准溶液和基准物质	357
§ 14-6	氧-还滴定法的特点及应用范围	372
§ 14-7	氧-还滴定法中物质当量的计算	379
附录		382
一、	几种酸在 20°C 时的比重(真空中的重量)	382
二、	在 20°C 时几种碱溶液的比重	383
三、	普通酸和氨水水溶液的强度数据	384
四、	一些碱在 25°C 水中的酸性离解常数	384
五、	几种络合剂的质子化常数和形成常数对数	385
六、	各种金属和配位体的 $\alpha_{M(L)}$ 对数值	396
七、	国际原子量表(1979)	409
参考文献		410
后 记		

第八章 定性分析概论^[26, 上; 34; 44; 46; 52; 53]

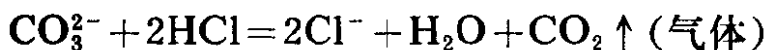
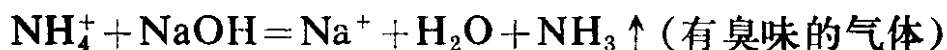
§ 8-1 定性分析的方法

从不同角度出發, 定性分析的方法可以有以下的分類:

一、基于所依据物质的性质

(一) 化学分析法

这是根据化学反应的产物来确定待鉴定物质的一种分析方法。例如,



(二) 物理分析法

这是基于直接利用物质的某些物理性质, 而不通过化学反应以鉴定物质的一种分析方法。例如: 焰色反应、光谱分析、荧光分析等等。

(三) 物理化学分析法

这是以化学反应为基础的物理分析方法。例如: 极谱分析法——测量电解过程(化学反应)中电流强度对电压改变(物理现象)的关系; 这种关系, 不同元素是不相同的。一般说来, 物理化学分析法在定量分析中比在定性分析应用得更为广泛。

在上述的三个方法中, 化学分析法是应用最广泛的方法, 因为不需要特殊仪器设备, 而且操作简便, 易于掌握(相对地说)。化学

分析法也是物理和物理化学分析法的基础(特别是定量分析)。对于掌握化学知识来说,学习化学分析法更是必要的。化学法的缺点在于:为了鉴定物质,时常需要把要鉴定的组分同其他组分分离开来,并进行纯化处理,使它成为纯的形式;作到这一点是相当困难的,有时甚至是不可能的。另外,在分析试样中的微量(少于 10^{-6}g)组分时,必须取用相当多的试样,这对稀少的试样或贵重试样的分析是不合适的。

物理分析法或物理化学分析法有时能解决化学法所不能解决的问题,这是它们的优点。元素的分离,特别是性质相近的元素分离,用化学方法是很困难的,采用物理的方法或物理化学的方法,有时可使化学法难以分离的元素分开,或不需分离即可进行鉴定。例如,光谱法可同时从一个试样中鉴定好多种金属元素而不需要分离。此外,用物理的方法或物理化学的方法时常能够鉴定少量试样中的微量组分,并可采用自动控制和自动记录的设备。它们的缺点是:大多需要特殊的仪器设备,而且操作技术掌握起来不如化学法简便迅速。

目前在实际分析工作中,化学分析法与物理分析法或物理化学分析法早已根据不同的具体条件,在不同程度上紧密配合应用了。化学分析法的缺点,也不断地得到克服。

二、基于进行反应时试样的状态

(一) 湿法

应用于定性化学分析的反应,大半是在溶液中进行的(固体试样要先配制试液),称为湿法。在无机物质的分析中,大多数情况是将试样溶解于酸、碱或盐的水溶液中进行离子反应的。所以湿法反应主要是离子间的反应。所检出的不是元素,而是它们所形成的离子。普通阳离子和阴离子各有二十几种,而由它们所成的无机

化合物可多到六百多种，但是只要熟悉这些离子的分析特性就可鉴定这些化合物，这是离子反应的优点之一。另外，通过离子反应还可区别元素在化合物中的价态。例如， Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 等。

(二) 干法

在某些情况下，可用固体试样直接进行反应，而不必制成溶液（必要时，可把原来是溶液的试样蒸干）。例如，焰色试验、熔珠试验、吹管试验、小玻管灼烧试验（观察固体在灼烧时发生的变化，如变色、升华或分解出特性气体）等等。这些反应都是在较高温度下进行的，所以都属于高温化学分析法。它们在一般化学分析中主要用作初步试验，居于比较次要的地位，主要的还是湿法反应。

此外，还可以用固体试样与固体试剂在研磨状态下进行分析反应——粉末研磨法（见下），反应实质与湿法相似。

三、基于试样的重量和溶液的体积

(一) 常量分析法

在常量分析中，进行反应所需溶液的体积约为1—2ml，其中含有不少于0.1g的物质，所加试剂溶液不少于1ml。鉴定反应一般在试管中进行，所以又叫试管分析法。沉淀的过滤洗涤等应用普通的漏斗和滤纸。这种方法，目前已很少应用。

(二) 微量分析法^[50]

在微量分析中，所需溶液和固体试样的用量，仅为常量分析法的1/100，因而所用器皿和仪器也和常量法不同。

(三) 超微量分析法

在进行超微量分析时，所用物质的量(10^{-6} — 10^{-12} g)和溶液的体积(10^{-3} — 10^{-6} ml)更少，而且需要特殊工作法和设备。

当溶液体积为 10^{-3} ml时，可用简单机械设备进行操作，并可用肉眼或通过放大镜进行观察。溶液体积小于 10^{-3} ml时，需要用

显微镜来观察分析反应的进行。

(四) 半微量分析法(或称中量分析法, 文献 2)

是介于常量和微量之间的一种化学分析法, 所用试样为常量分析法的 $1/10—1/20$ ($0.05—0.01\text{g}$)。它基本上保留着常量分析法的原理。分离沉淀通常是用离心分离法, 也可用微量过滤法。它的效果与常量分析法一样, 但在试样用量和操作时间上要经济得多。此法已在学校教学中普遍使用, 有时还结合微量法的反应进行教学。

应当指出, 微量分析法并不等于微量组分的分析法, 为了鉴定微量(痕量)组分, 有时所需试样的量比常量分析法所用的还要多。此外, 还有所谓亚微量(Submicro)法, 即超微量法^[2]。

四、基于主要操作技术

除上述试管法和离心管法外, 还有:

(一) 点滴分析法^[46]

用 1 滴($0.01—0.05\text{ml}$)试液和 1 滴试剂溶液, 在点滴板(磁板或玻璃板, 白色或黑色)上或滤纸上, 进行分析反应。点滴板和滤纸都可起衬托背景的作用, 有利于对反应产物的观察。在纸上进行的点滴反应, 产物都是带色的(沉淀或可溶的), 结果形成一个带色斑点。因此, 此法又叫斑点分析法。利用纸的毛细吸附性, 液体被纸吸收, 所生带色化合物被吸附在纸上很小区域, 从而提高了反应的灵敏度(见下)。在纸上进行混合物分析时, 时常可以省却分离(以及洗涤沉淀)的繁复手续。例如, 把两种带色物质的溶液点在纸上时, 由于溶质被吸附的程度不同, 易被吸附的首先被吸附在斑点的中央, 另一种较难吸附的则向外扩散成为一个色环, 最外圈则为水(吸附色层点滴分析法)。如果在浸有沉淀剂溶液并干燥的滤纸上进行点滴反应, 则易被沉淀的离子首先沉淀在斑点的中心, 较难沉

淀的或不被沉淀的离子向外扩散(纸上沉淀色层点滴分析法)。例如,在含有 $K_4Fe(CN)_6$ 的滤纸上,点加含有 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的试液,则 Fe^{3+} 被沉淀为 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$,以蓝色斑点形式留在中央, Al^{3+} 离子向斑点四周扩散,然后以茜素碱性溶液检出(形成红色环)。

利用离子交换树脂(或液体离子交换剂)作为反应介质(试剂或被鉴定的离子被交换在几粒树脂上或液体离子交换剂中,然后再进行鉴定反应)的方法,叫做离子交换点滴分析法。灵敏度比普通点滴法高得多。

在金属及合金的定性分析中,有所谓无创屑分析法,即将试剂溶液直接滴在洁净的金属表面上,试剂与金属或合金发生作用后,用滤纸印吸溶液,然后进行点滴反应。这样不但可以省却刨切(或钻取)试样,以及过滤等等手续,而且还不会损坏试样。

电图法也是一种不损坏试样的点滴分析法技术。它的主要根据是“电极氧化”,即将试样直接与电池(手电筒干电池)的正极接触,在试样光平表面与电池负极之间放置浸渍试剂溶液的滤纸,通电后,金属表面被氧化,因而与试剂作用,在纸上显出带色斑点^[26上]。如果选择适当的反应纸,还可约略看出各组份在试样中的分布情况,所以叫电图法。

点滴分析法与环炉法新技术结合起来,可以大大提高反应的灵敏度。小块滤纸平放在环炉口上,由毛细管在中央点加试液,当液体扩散到炉口边沿时,即被蒸干,然后再点加蒸馏水,最后将溶质聚集成为一个细线环;用剪刀向环中心剪为若干扇形小块,即可分别鉴定许多种离子^[34]。后来又有人把这种方法发展为线炉法,即把溶质集中为一条细线,对提高灵敏度更为有利。

(二) 显微结晶分析法^[48]

这是在显微镜载片上进行鉴定反应的方法。该法利用显微镜(50至200倍放大率)或高倍放大镜可以观察到具有特征结晶形

状的反应产物。这种方法的优点是可以检出极微量的物质；它的主要缺点则是由于结晶形状时常受溶液的浓度、试剂的性质、共存的其他组分的影响，而使分析结果不可靠。例如， $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 从稀溶液中慢慢析出时，主要是简单的结晶，而从浓溶液或氨性溶液中迅速生成时，则为形状复杂的结晶。因此，在进行显微结晶分析法时，必须严格遵守规定的方法和实验条件，最好同时做对照试验[§8-3, 三]。

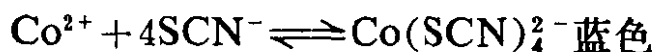
(三) 粉末研磨法^[51]

这是用固体试样与试剂在研磨的条件下进行反应(产物带色)的定性分析方法。此法所根据的反应实质，基本上与湿法反应相似；随温度的不同，任何固体物质的表面都有吸附的或多或少的微量水分，形成一层水的薄膜，依固体溶解度的不同，此水膜或多或少溶解一些固体物质，形成微量的溶液。因此，试样的溶解度越大和空气的湿度越大，则经过研磨后反应越显著。含结晶水的物质，经研磨后析出结晶水，同样起溶解作用。在反应结果不明显时，用口向反应物哈气，或加入一滴水，往往可使反应结果变得更明显。研磨的作用是使固体物质碎为细粉而便于反应进行；研磨时所产生的热量，也有利于反应的进行。例如，辉锑矿与 KOH 一起研磨时，

变黄色： $2\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{黑}) + 4\text{KOH} = 3\text{KSbS}_2 + \text{KSbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

在空气中： $2\text{KSbS}_2 + 2\text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}(\text{红}) + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{渐变橙红})$

粉末研磨法能用微量物质进行反应，而且特别适合于要求在高浓度才能进行的反应。例如，



此反应不能在稀水溶液中进行，因为反应产物容易离解[但能在极浓的水溶液或丙酮(50%)溶液中进行]；用粉末研磨法，却可得到良好的效果。

此法的最大优点在于不用试剂溶液，全部固体试剂只需要一个很小的容器(例如， $23 \times 8 \times 1.6\text{cm}^3$)。因此，特别适合于野外鉴定矿石之用。但是大部分矿石和矿物直接与试剂一起研磨时，不能反应，必须预先分解——与硫酸氢钾一起研磨，或与氯化铵，硝酸铵的混合物一起加热。

(四) 焰色试法

碱金属及碱土金属(镁除外)的化合物在无色灯焰上挥发时，可使灯焰染色。进行试验可用固体，也可用溶液。由于氯化物较易挥发，所以，可以在试样中加入少量盐酸，并用铂丝或镍铬丝蘸取一点试液进行试验。在分析混合物时，大量组分的焰色可能掩蔽其他组分的焰色。例如，当锶、钡、钙同时存在时，如果锶是大量组分，它的猩红色的焰色就会压倒了钡和钙的焰色。但是由于锶的化合物具有较大的挥发性，因而过一些时候，钡的绿色焰和钙的砖红色焰就会能够辨认。因此，用焰色法鉴定一些离子时，不能限于短时间的观察，而应当多烧一些时候。钾的紫色焰有时弱到完全被其他元素的焰色(特别是钠的黄色焰)所掩蔽。在这种情况下，可以利用蓝玻璃或装有靛蓝溶液的平面瓶(靛蓝柱)将其他焰色滤去(吸收去)。

(五) 发光分析法

此法的根据是：某些化合物在紫外线照射下，能发出特征颜色的光线(当照射停止时，仍能保持一定发光时期的，叫作磷光；当照射停止时，发光立刻停止的，叫作荧光)。

鉴定物质时，在紫外光照射下，还有时是用辅助反应使未知物发荧光，或是用辅助反应使原有发光能力的物质改变发光特性；有时还可观察在未知物的影响下，试剂的荧光所发生的改变。

在进行荧光化学反应时，反应条件，如介质的 pH 值、试剂的浓度、能否允许存在的杂质等等，都对其有影响。

发光分析法比一般化学法优越的地方是具有高度的灵敏性,有机试剂在此法中极为重要。例如,铝和铍离子能与桑色素形成发绿色荧光的化合物(铈离子,黄色);锌离子与8-羟基喹啉形成的化合物能发黄绿色荧光;镁离子与姜黄形成发棕红色荧光的化合物等等。

还有一种特殊形式的荧光分析法是预先用适当的试剂与一滴试液灼烧。例如:氧化钙和铋盐灼烧后,能在紫外光下发紫色荧光,与铈盐灼烧后能发红色荧光等等。

(六) 色层分析法(详见 § 6-6)

五、基于进行分析的步骤

(一) 分别分析法

在分析混合物时,取出一部分试样或试液,利用专属反应或在提高选择性的措施下,检出任一种欲检出的离子,这种分析步骤叫做分别分析法。例如,已用地质方法确定的矿物或化工过程中的物质等,试样中各组分已大体知道,只需要进一步确定某些少量组分(或杂质)时,这种方法特别有用。利用专属反应以检出某一组分时,可以不考虑其他组分的存在,但要利用某种措施以提高选择性时,就必须对其他可能存在的组分有所了解或给予充分估计。理想的专属试剂目前还是不多的,因此,进行混合物的分析时,经常还需要一定程度的系统分析步骤。

(二) 系统分析法

包括分离和鉴定并按一定顺序进行的分析步骤叫作系统分析法。系统分析法特别适合于对组分情况不明的全分析。

分别分析法与系统分析法的基本区别在于,分别分析法不必按一定顺序进行,一般也不需要分离的步骤(有时也需要一次分离),而系统分析法则恰恰相反。显然,分别分析法比系统分析法简

便而迅速(系统分析法的主要缺点在于分离步骤,既费事又费时),但是,这也不是绝对的。如果混合物中包含较多个组分时,即便都有可能作分别分析,也应排一个分析顺序,一般是将有专属反应而且将干扰其他组分检出的组分放在最前面,以便为检出其他组分提供合适的实验条件。此外,如果检出其中某一个或某几个组分也需要事前有一定的分离。总起来看,为完成多组分混合物的全部分析任务,分别分析法并不一定比用系统分析法简便。再者,系统分析法有时可能比较节省试样,有时分组试剂可起到初步试验的作用(如果加入少量组试剂无反应时,可指示整组离子都不存在)。

在学校中学习系统分析法的目的有二: 1. 从教学观点看,便于掌握分析化学的基本知识(包括基础理论、离子及其化合物的性质以及分离、鉴定方法和基本操作技术等); 2. 从实用观点看,是为了学习分析方法。这两个目的是统一的,决不可把它们对立起来。如果把系统分析法的某一方案做为一套固定的分析方法来学习,而不注意学会灵活运用,必然会脱离实际。因为在实际分析工作中,整套的系统分析方案是很少用上的(如果把这一点作为反对学习系统分析法的理由,那是非常错误的)。要使系统分析法的知识能够在实际工作中灵活运用,必须熟悉各种离子的分析特性(不同范围的共同性和特殊性),以及分离和鉴定的方法等等,尤其是要善于掌握实验条件。

在实际分析工作中分析未知物时,除去一些有专属反应的离子以及有必要事先检出的离子(如易变价的离子和对分析步骤有干扰的离子等),先用分别法检出外,其余最好在系统分组之后,再考虑用分别法或系统法来进行分析。事实上,系统分组方案的多样化,说明了系统分析方法的灵活性。

§ 8-2 硫化氢系统分组

一、阳离子分组的情况

在系统分析中,分离离子不是一个一个地分离,而是首先根据某些离子的共同特性(基本上是某些盐类的溶解度),逐次分离为若干组,然后再将各组离子进一步进行分离和鉴定。一次分出一组离子的试剂叫做组试剂。

由于分组所用组试剂的不同,阳离子的分析分组有许多不同的方案,但归纳起来,大体上可分为两大类:“硫化氢系统”和“非硫化氢系统”。它们的根本区别就在于在分析系统中是否使用硫化氢做组试剂。硫化氢系统(表8-1)已有一百多年的历史,各组中具体分离和鉴定的步骤已经过不断的改进。由于 H_2S 的使用不便和具有恶臭,以及在分离上的困难,出现了很多不同的不用 H_2S 的分组方案。这也有两类:一是使用 H_2S 的代用品(如硫代乙酰胺、三硫代碳酸钾等)这类方法还基本上保留了硫化氢系统的步骤;另一类根本不用硫化物,如酸碱系统等。不同的系统分组方案时有增加,一方面说明分析方法的不断有所发展,另一方面,也说明还没有各方面都胜过硫化氢系统并取而代之的理想方案。事实上,目前在国内外,硫化氢系统分组方案都还有所应用,这也说明它自有可取之处。特别是在教学工作中,它更有其实用意义。

二、硫化物分离的理论根据

硫化氢是一种二元弱酸,溶液的pH值能直接影响它的离解平衡,从而影响硫离子的浓度,以及硫化物的溶解度。在§3-2中,通过条件溶度积的计算,介绍了在 $0.3M HCl$ 溶液中硫化物分离的情况。这里,我们再用另一种方式来阐述硫化物分离的理论根据。由

表 8-1 硫化氢系统分组方案

分 组 特 性	硫 化 物 不 溶 不 水				硫 化 物 溶 于 水		
	硫化物能从 0.3MHCl 溶液中沉淀			硫化物不能从 0.3MHCl 溶液中沉淀	碳酸盐不溶于 水和(或)NH ₄ Cl 溶液	碳酸盐溶于水 和(或)NH ₄ Cl 溶液	
	硫化物不溶于 Na ₂ S		硫化物能溶于 Na ₂ S (NaOH)溶液				
	硫化物不溶于 水和HNO ₃	氯化物溶于水					
阳 离 子	Ag ⁺ 、Hg ₂ ²⁺ 、 Pb ²⁺ 等	Cu ²⁺ 、Cd ²⁺ (Pb ²⁺)、Bi ³⁺ 等	Hg ₂ ²⁺ 、As ^{III} 、As ^V 、 Sb ^{III} 、Sb ^V 、Sn ²⁺ 、 Sn ^{IV} 等	Al ³⁺ 、 Cr ³⁺ 等	Mn ²⁺ 、Fe ²⁺ 、 Fe ³⁺ 、Co ²⁺ 、 Ni ²⁺ 、Zn ²⁺ 等	Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、 Mg ²⁺ 等	
组 试 剂 和 分 离 顺 序	1. 首先用 HCl 沉淀	2. 将 HCl 组 清液调整为 0.3MHCl, 用 H ₂ S 沉淀		3. H ₂ S 组清液, 在 NH ₄ OH、NH ₄ Cl 存在下加(NH ₄) ₂ S		4. (NH ₄) ₂ S 组清液 用(NH ₄) ₂ CO ₃ (NH ₄ OH、NH ₄ Cl) 沉淀 5. 无组试剂	
		硫化物不溶 于Na ₂ S (NaOH)	硫化物能溶于 Na ₂ S(NaOH)	沉化 淀物 为氢氧	沉淀为 硫化物		
组 别	(一) 盐 酸 组	铜 族	砷 族	(三) 硫化铵组		碳 酸 铵 组 (四)	易 溶 组 (五)
		(二) 硫 化 氢 组					