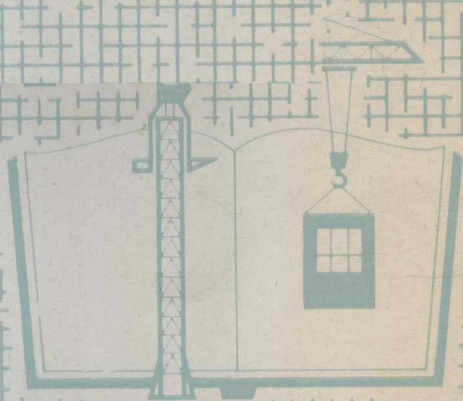


50675-50679

5

分析化学

山东建筑材料工业学院 编



中等专业学校试用教材

中国建筑工业出版社

中等专业学校试用教材

分 析 化 学

山东建筑材料工业学院 编

中国建筑工业出版社

本书是建材类中等专业学校水泥工艺和分析化学两专业的教材。内容包括常见离子的基本反应及鉴定方法和酸碱滴定、氧化还原滴定、络合滴定、容量沉淀、重量分析、比色分析、火焰光度分析等分析方法的原理、操作步骤和仪器结构，并结合水泥工业分析的特点，列举了实例。

中等专业学校试用教材
分 析 化 学
山东建筑材料工业学院 编

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 22¹/₄ 字数: 541 千字

1980年7月第一版 1988年7月第四次印刷

印数: 35,101—51,140 册 定价: 3.25 元

ISBN7—112—00255—9/G·29

统一书号: 15040·3897

前 言

本书是根据1978年8月“全国中等专业学校建材类专业教材座谈会”讨论通过的水泥工艺专业分析化学教学大纲,和1978年9月本院分析化学教研组讨论通过的分析化学专业分析化学教学大纲编写的,作为建材类中等专业学校分析化学专业和水泥工艺专业分析化学课程的试用教材。

分析化学包括的内容虽然很广泛,但是,现阶段我国中等专业学校基础分析化学的内容主要还是无机化学分析。所以本书对常见离子的基本反应和鉴定方法,酸碱滴定法,氧化还原滴定法,络合滴定法,容量沉淀法,重量分析法等作了比较全面系统的阐述。由于建材系统各部门化验室所使用的化学分析方法大多属于络合滴定法,故本书对络合滴定理论进行了较详细的讨论。在仪器分析方面,本书只讨论了比色分析法和火焰光度法。分析化学专业所需的其他仪器分析,由《仪器分析》教本介绍。

本书所列实验项目大都是建材类厂矿使用的典型分析方法。复杂物质分析一章中的水泥熟料、生料和粘土的分析方法,是直接采用国家标准水泥化学分析方法(GB176-76)和建筑材料科学研究院水泥所化验室1978年10月推广的“水泥原料快速化学分析方法”。至于分析化学专业所需的其他实验项目,应另编补充实验讲义。

由于本书是兼顾“分析化学”和“水泥工艺”两个专业的需要,所以水泥工艺专业使用本教材时,除注有*号的章节可以不讲以外,其余内容也应根据水泥工艺专业“分析化学教学大纲”要求的深度和广度斟酌取舍。

本书由山东建筑材料工业学院“分析化学编写组”编写。其中第一、二、三、四、十三章由焦毅寒编写;第五、六、七章由邵金兰编写;第八、九章由张家祥编写;第十、十一章由孟昭典编写;第十二章由于宗杰编写。最后由焦毅寒通读整理。

书稿由山东大学王淑仁、上海化学工业专科学校沈宝棣主审,上海化学工业专科学校马召生、建材部建筑材料科学研究院庞立湘、建材部地质公司地质中心实验所陈佩荃参加审阅并提出宝贵意见,特此致谢。

编 者

目 录

第一章 绪论.....	1	第一节 氧化还原反应方程式的配平.....	118
第一节 分析化学的任务和作用.....	1	第二节 氧化还原反应进行的方向.....	121
第二节 分析方法的分类.....	1	第三节 氧化还原反应进行的程度.....	127
第三节 分析化学的进展.....	3	第四节 氧化还原反应速度及其影响 因素.....	129
第二章 定性分析.....	4	第五节 氧化还原法的滴定曲线.....	130
第一节 概述.....	4	第六节 氧化还原法的指示剂.....	133
第二节 半微量定性分析操作技术.....	6	第七节 氧化还原滴定法的分类.....	135
第三节 阳离子定性分析.....	9	第八节 测定实例.....	140
第四节 阴离子定性分析.....	29	复习题.....	147
第五节 简单无机化合物的定性分析.....	32	第七章 容量沉淀法.....	149
第六节 定性分析实验.....	33	第一节 溶度积原理及其应用.....	149
复习题.....	45	第二节 银量法滴定终点的确定.....	156
第三章 定量分析概论.....	46	第三节 测定实例——食盐中氯含量的 测定.....	158
第一节 定量分析的方法.....	46	复习题.....	159
第二节 定量分析的误差及数据处理.....	46	第八章 络合滴定法.....	160
第三节 分析天平.....	56	第一节 分析化学中的络合物.....	160
复习题.....	62	第二节 络合物在溶液中的稳定性.....	167
第四章 容量分析概论.....	63	第三节 影响络合物稳定性的因素.....	170
第一节 概述.....	63	第四节 络合滴定时金属离子浓度的 变化——络合滴定曲线.....	182
第二节 容量分析的仪器及其校正.....	64	第五节 金属指示剂.....	187
第三节 溶液浓度的表示方法.....	70	第六节 混合离子的测定.....	201
第四节 标准溶液的配制与标定.....	74	第七节 测定实例.....	218
第五节 容量分析计算.....	75	复习题.....	221
第六节 容量分析误差.....	80	第九章 重量分析.....	224
复习题.....	81	第一节 概述.....	224
第五章 酸碱滴定法.....	82	第二节 沉淀.....	225
第一节 弱酸、弱碱溶液中 H^+ 离子 浓度的计算.....	82	第三节 沉淀的过滤、洗涤、干燥、 灼烧.....	240
第二节 水解盐溶液中 H^+ 离子浓度 的计算.....	85	第四节 重量分析结果的计算.....	245
第三节 缓冲溶液.....	93	第五节 测定实例.....	246
第四节 酸碱指示剂.....	96	复习题.....	249
第五节 酸碱滴定曲线及指示剂的选择.....	100	第十章 比色分析法.....	251
第六节 非水溶液中的酸碱滴定.....	107	第一节 概述.....	251
第七节 测定实例.....	112	第二节 物质的颜色.....	252
复习题.....	117		
第六章 氧化还原滴定法.....	118		

第三节	光的吸收定律	253	第三节	离子交换分离法	300
第四节	显色反应及其影响因素	258	第四节	色层分离法	305
第五节	比色分析方法的分类及仪器	262	复习题		309
第六节	比色分析法的应用	273	第十三章	复杂物质分析	310
复习题		274	第一节	分析试样的采取和制备	310
第十一章	火焰光度分析法	275	第二节	试样的分解方法	312
第一节	概述	275	第三节	复杂物质中各成分的测定原理	313
第二节	方法原理	275	第四节	所需试剂的配制	319
第三节	仪器装置	277	第五节	复杂物质的分析方法	323
第四节	测定方法	278	附录一	定性分析试剂配制方法	336
第五节	影响测定准确度的因素	280	附录二	坩埚使用规则	340
第六节	几种消除和抑制误差的方法	281	附录三	酸、碱的电离常数	342
第七节	火焰光度法的应用	282	附录四	难溶化合物的溶度积	345
复习题		285	附录五	标准电极电位	346
第十二章	定量分析中的元素分离方法	287	附录六	EDTA 络合物的绝对稳定常数(对数值)	350
第一节	沉淀分离法	287	附录七	原子量表	350
第二节	溶剂萃取分离法	294	参考书目		351

第一章 绪 论

第一节 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及其有关理论的一门科学。根据任务的不同,它可以分为定性分析和定量分析两部分。

定性分析的任务是确定物质的组成,也就是测定物质中含有哪些元素或哪些离子。例如:在地质勘探时发现了新矿石,要求了解其中含有什么元素;在农业生产中,为了合理施肥,要求了解土壤的酸、碱性;在国防上,缴获了敌人的新式武器,需要研究其原材料的成分;在公安工作中,必须检验某些毒品,等等。凡此种种,都离不开定性分析。

定量分析的任务则是确定物质中各组分的相对含量,也就是在定性分析的基础上,测定物质中有关成分的准确百分数。例如:开采出的各种矿石,必须知道其主要成分的百分含量,才能根据其品位的高低确定其经济价值和用途;各种工业生产中所使用的原料、燃料、材料都必须知道其有关成分的百分含量,以便做到正确配料,最经济地使用原、燃、材料,保证工艺过程的正常进行。在大多数工业生产的工艺过程中,甚至每一步都必须经过严格的分析检验。凡此种种都需要进行定量分析。不但如此,在国民经济的其他部门也同样离不开定量分析,包括维持人类生命最重要的水,也需要对其进行定量分析。

总之,分析化学是一门重要的工具学科,它不但对化学本身的发展起了很大作用,如元素原子量的测定,各种化合物化学式的确定,等等;而且对与化学有关的其他各个科学领域也起着重大的作用,如矿物学、地质学、冶金学、生物学、农业化学等科学,无一能离开分析化学。尤其在最新科学技术的研究中,如对原子能材料,半导体材料,超纯物质等等,更离不开分析化学。所以长时期以来人们把分析化学誉为工业生产和科学研究的“眼睛”。

由于分析化学对国民经济具有重大的意义,所以,在我国,几乎所有的工厂和科研机构均设有自己的分析化验室,许多大型企业除了设有对原、燃、材料及产品进行分析检验的中心化验室以外,还设有控制生产过程的车间化验室,它们都是企业的重要组成部分。

在学校中学习分析化学是为了巩固和深化无机化学所学得的知识,掌握分析化学的基本理论和运算,训练和提高基本操作技能,培养理论联系实际、严格、认真和实事求是的科学态度,为学习专业课和以后工作打下良好的基础。

第二节 分析方法的分类

一、按分析方法的原理分类

1. 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。属于化学分析法的有重量分析、容量分析和气体分析三类。

2. 仪器分析法

以物质的物理或物理化学性质为基础，并使用特殊仪器的分析方法称为仪器分析法。属于仪器分析法的有光学分析法和电化学分析法两类。

光学分析法又可分为：比色分析；分光光度分析；发射光谱分析；原子吸收光谱分析；荧光X-射线光谱分析等。

电化学分析法又可分为：电重量分析；电容量分析（包括电导滴定、电位滴定和安培滴定等）；离子选择电极电位分析；库仑分析；极谱分析等。

此外，属于仪器分析的还有日益得到广泛应用的色谱分析；活化分析；质谱分析等。

化学分析和仪器分析各有其特点和适用的范围，仪器分析一般具有较高的灵敏度，往往又不需要进行元素的分离即可直接测定，因而操作简便，分析迅速，被日益广泛地应用到各种科学研究和生产部门中，成为分析化学的发展方向。其缺点是需用比较复杂和贵重的仪器，分析前的准备工作较多。化学分析虽然不具备仪器分析的特点，但它具有应用范围广，对较高含量的物质测定准确度高，需用仪器设备简单，分析前的准备工作不多等优点。特别是一些仪器分析法在制订具体的分析方法以及制备这类方法所使用的标准试样时，必须通过化学法的分析结果进行校验。这就使化学分析法成为最基本的也是应用最广泛的分析方法。

二、按分析方法在生产上的用途分类

1. 快速法

这种方法是用来控制生产工艺过程中最关键的环节，要求迅速得出分析数据，以指导生产的正常进行。至于分析的准确度则可在生产容许的范围内适当降低。水泥厂车间化验室碳酸钙滴定值的测定和炼钢厂的炉前分析就属于此类方法。

2. 标类法

这种方法是用来测定生产所用原料、材料和成品半成品的化学成分，以便鉴定它们的质量和品号，进行工艺计算、财务计算等。因而对标类法的要求首先是具有较高的准确度，其次才考虑速度。当然既准确又快速是最理想的。

3. 仲裁法

这种方法是用来对发生怀疑或争执的分析结果进行复查或校验时用的。如这种怀疑和争执发生在单位内部，则由化验室进行校验分析，此时所用的分析方法又称为对照法；如这种怀疑和争执发生在两个单位之间，则必须呈请上级检验机关或委托双方同意的第三者进行校验分析，此时所用的分析方法称为仲裁法。显然，这种方法应该是具有很高准确度的标准方法。

应该指出，这种按用途分类的方法，并不是十分严格的。随着科学技术的发展和生产要求的改变，一些分析方法之间会发生转化。例如在钢铁分析中气体容量法测定碳，既是快速法，又可作为标类法；又例如络合滴定法测定铁、铝、钙、镁等，过去属于快速法，在1976年却被订为水泥化学分析方法的国家标准（GB176—76）。

三、分析方法的统一和标准化

试样中某成分的百分含量是多少，由于采用的分析方法不同，往往得到的数据有很大的出入。有时，即使用同一种分析方法也可能因条件的不同而得出不一致的分析结果。然而工业上对原料、成品等的化学成分却要求有一定的规格。因此为了避免由于采用不同的

分析方法而导致分析结果不一致，造成不好的后果，现代各国均选定最“好”的分析方法，经国家有关部门批准为全国统一的标准方法。水泥化学分析方法（GB 176—76）就属于此种方法。它是由建筑材料科学研究院等12个单位起草，国家建筑材料工业部提出，国家标准计量局发布的。

第三节 分析化学的进展

既然分析化学是一门重要的工具学科，那么它的发展就与工业、农业、国防和科学技术的发展密切相关。七十年代科学技术迅猛发展，因而近代分析化学也就日新月异。例如，电子计算机应用于分析化学以后，使分析化学的面貌为之一新。半导体科学技术的发展，促进了微区、薄层分析技术的研究；环境保护学科的建立，促进了痕量和遥测分析的发展；激光理论及应用的研究，使激光能够应用于分析化学，在分析化学中出现了一种全新的分离手段。总之，分析化学的发展方向是仪器化和自动化，其特点是从宏观到微观、从总体到微区、从整体到表面和薄层、从表面到内部结构、从静止态到运动态……。现代分析化学发展到今天，已经远远地超越它原有的概念了。

*第二章 定性分析

第一节 概 述

我们知道,运用化学分析法或仪器分析法均可以进行定性分析,而本章仅扼要介绍化学分析法。

一、定性分析的方法

在化学分析方法中,定性分析主要利用溶液中的沉淀反应,颜色反应或发生特征气体的反应。这些方法统称为湿法。另外,还有在高温下进行焰色反应,或与硼砂等熔剂熔融,观察熔珠的颜色,这些方法统称为干法。

根据所取试样或进行分析反应时所用各种物质的多寡,定性分析的方法又可分为常量,微量或半微量三种,常量分析通常取0.5~1克试样,溶液体积10~100毫升,使用普通的漏斗和滤纸过滤,此法目前很少使用;微量分析通常取常量分析试样的百分之一左右(0.1~10毫克),溶液体积很小(0.01~1毫升),进行反应时取1滴或半滴。分析反应是在滤纸、点滴板、或载片上进行。此法常需高度灵敏的试剂。半微量分析恰好在常量分析和微量分析之间,此法所用试样量约为常量分析的 $\frac{1}{10}$,相当于0.01~0.1克,溶液体积1~10毫升。如果仔细认真的工作,半微量分析可以得到与常量分析同样可靠的结果。本书主要采用半微量的分析方法,并选用了少量的微量分析方法。

二、反应进行的条件,灵敏性与特效性

定性分析所应用的任何反应都必须在一定的条件下进行,否则反应的结果就会不可靠。而这种条件主要是由反应产物的性质决定的,大体有以下几个方面:溶液的酸、碱性,溶液的温度,溶液中待检出离子的浓度,其他离子的影响等。

当溶液中待检出离子的量很少或浓度很低时,加入试剂仍能产生显著的反应,这种反应称为灵敏反应。所使用的试剂称为灵敏试剂。

定性反应的灵敏度可用“检出限量”和最低浓度来表示。

1. 检出限量

在一定条件下用某种反应可以检出的某种离子的最小量。检出限量通常用微克表示,1微克等于0.000001克。

2. 最低浓度

在一定条件下,被检出离子还能产生肯定反应的最低浓度。通常用比率1:G表示,其中G是相当于一份重量被检出离子的溶剂重量份数。

例如:用 K_2CrO_4 溶液检查 Pb^{2+} 离子的反应,当溶液中含二十万分之一的 Pb^{2+} 离子时,取0.05毫升溶液才能观察到黄色 $PbCrO_4$ 沉淀析出,那么这个鉴定反应的灵敏度可表示如下:

最低浓度为1:200000(由于溶液很稀,1毫升溶液的重量按1克计算)。

检出限量为:

$$1:200000=x:0.05$$

$$x=\frac{1 \times 0.05}{200000}=0.25 \times 10^{-6} \text{克}=0.25 \text{微克}$$

一个具有较高灵敏度的反应,一定具有较低的检出限量和较小的最低浓度。一般应用于定性分析中的反应,其检出限量不应大于50微克,最低浓度则应小于1:1000。

Cu²⁺离子与不同试剂反应的灵敏度

表 2-1

试 剂	反应生成的化合物	检 出 限 量	最 低 浓 度
NH ₃ ·H ₂ O	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ 蓝色	0.2 微克	1:250000
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]↓红褐色	0.02微克	1:2500000

在定性分析中人们往往采用各种方法来提高反应的灵敏度,例如:将溶液蒸发以增大被检出离子的浓度;在沉淀反应中,有时可以加入乙醇以降低无机化合物的溶解度;对于某些形成有色化合物的反应,有时可以加入一些不能与水混溶的有机溶剂如乙醚、戊醇等以萃取该有色化合物,使之集中于有机溶剂层,浓度增大,颜色就变深了。

除了反应的灵敏度以外,反应的特效性也是很重要的。如果一种反应能从几种离子的混合溶液中直接检出某种离子,其他离子的存在并不妨碍该种离子的检出,这种反应即称为某离子的特效反应。这一反应所用的试剂称为特效试剂。例如碱作用于NH₄⁺离子的反应。



在我们经常遇到的无机物中,加入碱后只有铵盐能逸出氨气。所以铵盐与碱作用的反应是检出NH₄⁺离子的特效反应,NaOH(碱)则是检出NH₄⁺离子的特效试剂。

三、分别分析和系统分析

利用特效反应,可以不必考虑溶液中其他离子的存在,直接取溶液的一部分来鉴定某种离子,这种方法与检出各个离子的次序没有关系,这就是所谓的分别分析。

当试样的组成已经基本知道,而仅需确定其中某些杂质是否存在时,应用分别分析方法特别合适。

但是,已知的特效反应不多,因此在分析比较复杂的物质时,就不能单纯依靠分别分析来鉴定各离子,而必须将各种离子进行分离后再鉴定,这种方法称为系统分析。

四、空白试验与对照试验

在定性分析中,反应越是灵敏,越有被试剂中少量杂质造成错误判断的可能,为了避免这种错误,可以作适当的空白试验,所谓空白试验,即只用试剂而无试样存在时所作的试验。

例如:取试样溶液用盐酸酸化,加入KCNS溶液,出现浅红色,说明溶液中有微量Fe³⁺离子存在,但不知此Fe³⁺离子是试样中原有的,还是试剂或水中带入的。为此,可做一空白试验,即取少量蒸馏水,加入与做试样时同量的盐酸和KCNS溶液,若得到同样的浅红色,说明试样中并不含Fe³⁺离子;若得到更浅的红色或无色,说明试样中确有微量Fe³⁺离子。

当空白试验颜色很深时,说明试剂和蒸馏水不合要求,应查明原因并加以更换。

在定性分析中，为了检查试剂是否有效或发现反应不够明显而不能肯定是否含有被检出离子时，可以进行对照试验，所谓对照试验，即在相同条件下，用已知含该种离子的试液代替被分析试液所做的试验。

例如：鉴定试样中是否有 Hg^{2+} 离子时，加入 SnCl_2 溶液后如不出现 $\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 沉淀（灰黑色），一般认为无 Hg^{2+} 离子存在。但是考虑到 SnCl_2 溶液易被空气氧化而失效，可做一对照试验。即取少量已知含 Hg^{2+} 离子的溶液，加入同量的 SnCl_2 溶液，也未出现灰黑色沉淀，说明此 SnCl_2 溶液已经失效，应重新配制。

第二节 半微量定性分析操作技术

半微量定性分析所使用的试样量既然很少，那么就不能用常量分析的操作，也不能使用常量分析的器皿，所以，我们有必要简略的介绍一下其所使用的主要器皿及操作方法。

一、试剂架和器皿

1. 试剂架

在半微量分析中，试剂溶液的消耗量是很少的，所以，可以把全部试剂溶液分别装入25~30毫升带滴管的小试剂瓶中，排列于木制试剂架上。试剂架有5~6层格板，上面有放试剂瓶的圆洞。试剂架下部有两个活动的小抽屉，里面可以放表面皿、坩埚、滤纸、石蕊试纸等。

2. 器皿

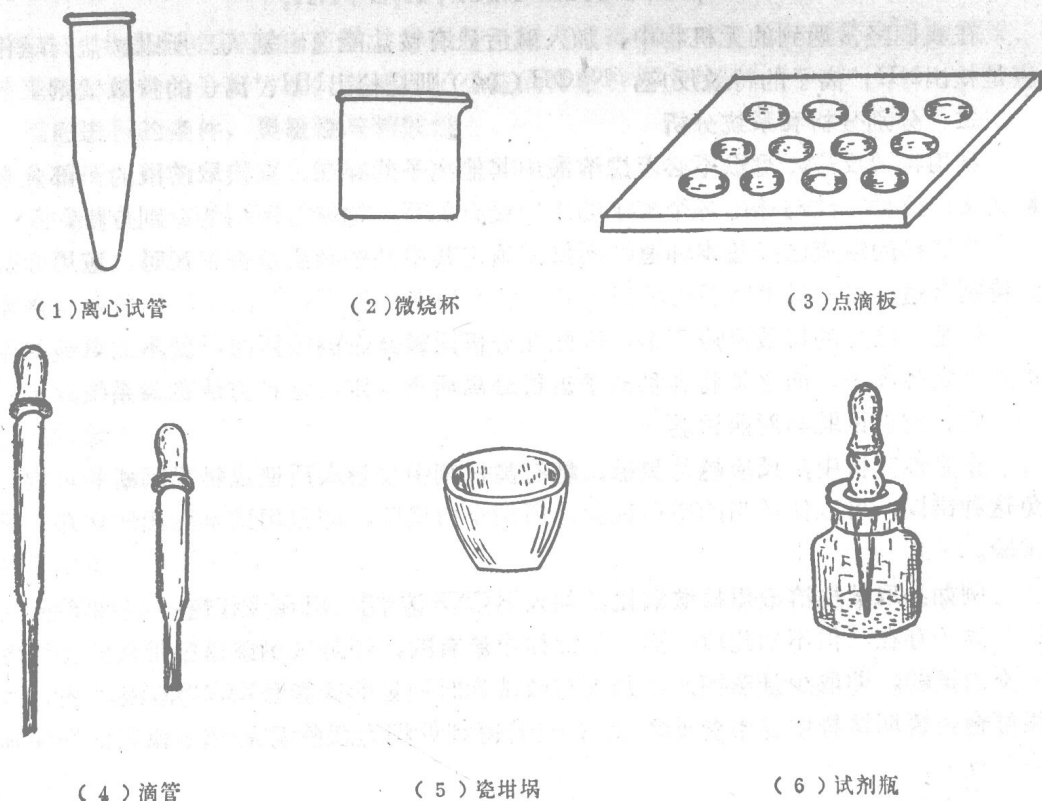


图 2-1 定性分析中常用的仪器

(1) 离心试管(简称离心管): 是一种容积3~10毫升的锥形试管。试管做成锥形是便于利用离心沉降法将沉淀与溶液分离。因此, 这种试管叫做“离心试管”, 大部分半微量分析的操作都在其中进行, 是半微量分析的主要仪器之一。

(2) 微烧杯: 半微量分析所使用的烧杯形状, 与普通烧杯一样, 但其体积为2毫升、5毫升, 最大10毫升。

(3) 点滴板: 通常是带有凹槽的瓷板, 有黑、白两种颜色。分析反应在凹槽中进行, 生成有颜色沉淀的反应使用白瓷板; 生成白色沉淀的反应使用黑瓷板。

(4) 滴管: 在具有拔细尖端的玻璃管上套上乳头即成为滴管, 在半微量分析中滴管的用处很多, 所以每个工作者的手边必须准备足够的数量。

另外, 瓷坩埚和洗瓶等常量分析所用的器皿, 也是半微量分析中所不可缺少的。定性分析中常用的仪器见图2-1。

二、主要操作技术

1. 加热

许多分析反应需要加热, 但是离心试管不可直接加热, 须放在水浴中, 所谓水浴, 最简单的是在250毫升的烧杯中, 加入半杯左右的水, 放于小电炉上加热。再将要加热的离心试管插入烧杯内微微沸腾的水中。

2. 蒸发

将溶液蒸发使其体积缩小, 或蒸发使溶液中的水完全除去, 需在瓷皿或坩埚中进行。瓷皿或瓷坩埚都可以直接放在小电炉上加热。

3. 沉淀

通常是在离心试管中进行沉淀, 注意在加入沉淀剂后要及时用玻璃棒搅拌。然后检查沉淀是否完全, 其方法是溶液离心沉降, 在上层清液中滴入一滴沉淀剂, 若有沉淀生成, 表明第一次沉淀剂加入的不够, 则应继续加入沉淀剂直至不再有沉淀生成为止。若无沉淀生成, 即表明沉淀已完全。

4. 离心沉降

在半微量分析中将沉淀与溶液分开是采用离心沉降的办法。这是根据装有混合物的离心试管在离心机中迅速旋转时, 离心力将沉淀的微粒向离心试管底部的方向抛去, 因此沉淀迅速聚集在管的狭窄顶端成为紧密的一层, 溶液(离心液)则完全澄清。

离心机有手摇和电动两种: 使用时把装着待分离物的离心试管放在离心机的离心套管中(底部最好塞上少量棉花); 在对面的套管中放同样的离心试管, 内装与待分离物体积略等的水, 以使离心机两端平衡。手摇离心机(图2-2)的摇把要慢慢启动, 逐渐加快速度, 过1~2分钟后, 取下摇把, 任其自行停止转动(任何情形下不得猛烈的起始, 也不得在转动时用手使其停下), 然后将离心试管取出。电动离心机(图2-3)是较贵重的仪器, 使用时应将盖盖好才可通电(指示灯亮时表示已成通路)。再缓慢转动旋钮, 调节转速适当。过1分钟后再缓慢转动旋钮, 使其恢复原状。待离心机停止转动后, 打开盖子, 取出离心试管。

5. 溶液的转移

离心沉降后的清液, 须转移于其他离心试管中, 使其与沉淀分离或弃去, 其方法如下: 左手拿着离心试管, 小心地使其倾斜, 将右手所执并已排出气体的滴管小心插入溶液

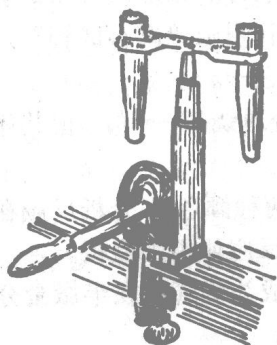


图 2-2 手摇离心机

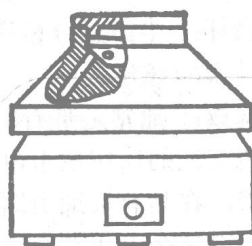


图 2-3 电动离心机

中，使滴管尖端离沉淀有一小段距离，慢慢松开乳头吸出上层溶液，切勿将沉淀搅起来。一次吸不完的溶液，可重复此操作。遇到离心液过少时可用毛细滴管吸出。

6. 沉淀的洗涤

沉淀与溶液分离后，沉淀中仍渗有溶液，即含有溶液中所含的离子。因此，必须洗涤沉淀。为此，在沉淀物中加入1~1.5毫升洗涤液（蒸馏水或含有电解质的溶液）用细玻璃棒搅拌，再离心沉降，用滴管吸去清液（图2-4），再加洗涤液……如此反复1~2次沉淀即可洗净。

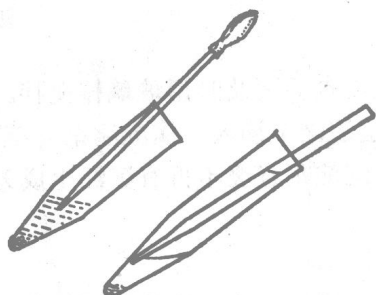


图 2-4 吸取溶液

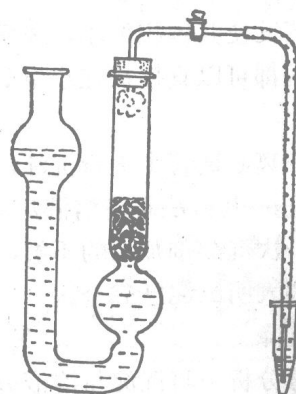


图 2-5 发生硫化氢的装置

7. 用硫化氢沉淀

在定性分析中，要使被检出离子生成硫化物沉淀时，所使用的沉淀剂是FeS与盐酸反应后逸出的 H_2S 气体。其装置如图2-5所示。

如将导管的活塞关闭，则生成的硫化氢迫使酸进入左方弯管，而反应停止。活塞打开后则反应再度发生。

通硫化氢时，将连接在导管上的带有毛细管尖端的玻璃管插入试液中，掌握气体的速度使通过试液的气泡可以计数。如速度太快， H_2S 气体会毫无用处的通过溶液，毒化了空气。

8. 点滴反应

通常是在滤纸上操作，将吸有试液的毛细管直立于反应纸的中央，待管内溶液被纸吸入后，取下毛细管，此时纸上形成一湿斑。试剂亦如此滴于湿斑上，然后观察反应生成物的颜色。

9. 显微结晶反应

将反应生成的结晶于显微镜下观察其形状，由结晶形状判断存在的成分。

显微镜（图 2-6）的主要部分是镜筒 1，其中有两套透镜，上面的一套 2 叫做目镜，下面的 3 叫做物镜。镜筒可以用调节轮 4 依垂直方向移动。镜筒的下面是载物台 5，台下的反光镜 6 将光线反射，穿过台中央的开口。使用显微镜时，首先调节反光镜使整个视野明亮。然后将做好结晶的载片放到载物台上（注意，载片下面必须干燥），从旁边看着显微镜，调节物镜至距载片约 0.5 厘米，然后看着目镜，再极慢地旋转调节轮，抬高镜筒，以使眼睛能看清载片上的标本。如果看不清，由旁边看着显微镜，将镜筒再度降低至物镜与载片间的距离稍小于 0.5 厘米，然后再再看目镜，同时旋高镜筒。任何情况下，看显微镜时不得降低镜筒，以避免物镜被溶液弄湿，损害物镜。

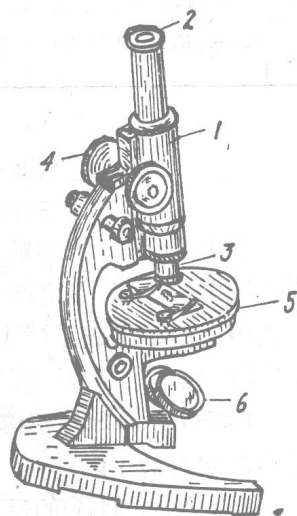


图 2-6 显微镜

在作显微结晶反应时，大多数情形是用低放大倍数 70~120 倍。若用高倍数工作时，须用盖片覆盖标本，在旋起镜筒以前，应该把物镜调节至与载片距离约 0.5 毫米。

显微结晶反应大多很灵敏，其检出限量通常是十分之几或百分之几微克，个别情况下达万分之几微克。

10. 焰色反应

焰色反应是干法反应之一，通常使用的仪器有铂丝玻璃棒和钴玻璃片。操作时，先将铂丝蘸取浓盐酸，于无色火焰的氧化焰中灼烧，直至火焰无色，说明铂丝已处理干净。然后蘸取试液放于无色火焰中灼烧，观察火焰的颜色，判断被检出离子的有无。应当注意，铂丝不可放于还原焰中灼烧，以免使铂生成碳化物发脆而损坏。

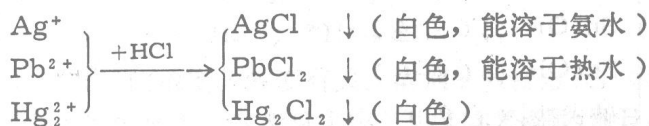
第三节 阳离子定性分析

一、常见阳离子与常用试剂的反应

所谓常见阳离子，一般是指 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 As^{3+} 、 Bi^{3+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等离子。它们与常用试剂的反应如下：

1. 与 HCl 的反应

在常见阳离子中，能与 HCl 生成沉淀的只有 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 三种：



其中 PbCl_2 的溶解度比较大 ($K_{sp}=1.6 \times 10^{-5}$)，只有在 Pb^{2+} 离子浓度较大时，才能析出沉淀。所以，试液中加入 HCl 后，如无白色沉淀产生，只能证明无 Ag^+ 离子及 Hg_2^{2+} 离子存在①，而不能证明无 Pb^{2+} 离子存在。

AgCl 能溶于氨水生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子；也能部分溶于浓 HCl 或 $\text{HCl} + \text{NaCl}$ 的浓溶

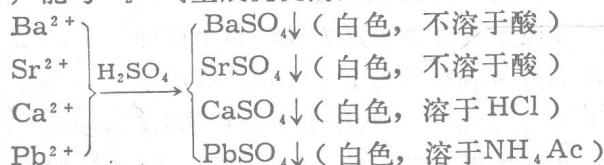
① 当某种离子在溶液中的浓度小于 10^{-5}M 时，一般即可认为此离子不存在。

液中生成 AgCl_2^- 络离子。

Hg_2Cl_2 与 NH_3 作用时，生成氨基氯化汞和金属汞，白色沉淀转化为灰黑色。

2. 与 H_2SO_4 的反应

在常见阳离子中，能与 H_2SO_4 生成沉淀的，只有 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 四种：



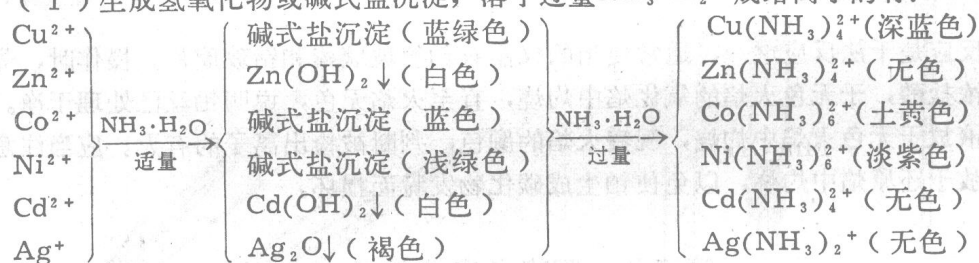
其中 CaSO_4 的溶解度比较大 ($K_{sp}=9.1 \times 10^{-6}$)，只有当 Ca^{2+} 离子的浓度很大时，才能析出沉淀。如在溶液中加入适量的乙醇， CaSO_4 的溶解度大为降低。在饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中，由于生成了 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 而不析出 CaSO_4 沉淀，这是 Ca^{2+} 离子与 Ba^{2+} 离子、 Sr^{2+} 离子、 Pb^{2+} 离子在性质上不同之点。

BaSO_4 、 SrSO_4 不溶于强酸，但根据难溶化合物转化原理^①，可以将它们转化成碳酸盐后，即可溶于酸。

3. 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应

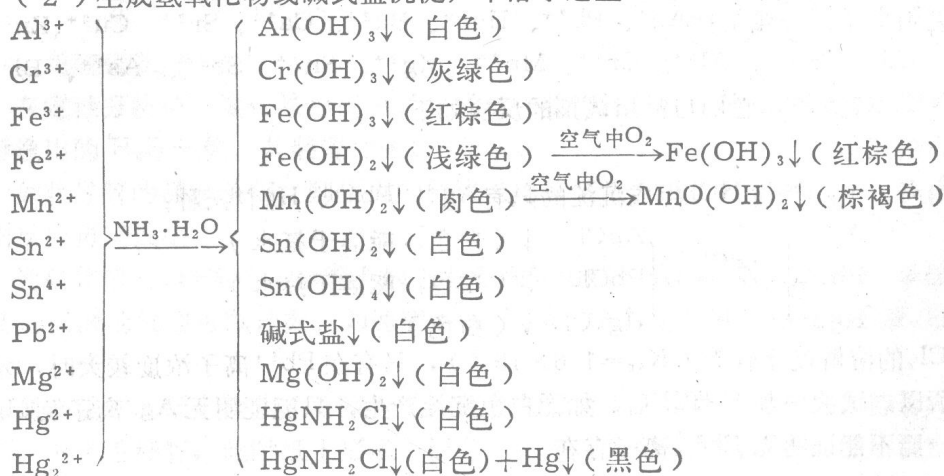
很多金属阳离子都能与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用，生成氢氧化物或碱式盐沉淀。加入过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则部分沉淀溶解，部分沉淀仍不溶解。现分述如下：

(1) 生成氢氧化物或碱式盐沉淀，溶于过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 成络离子的有：



$\text{Co(NH}_3)_6^{2+}$ 络离子不稳定，能逐渐被空气中 O_2 氧化而成 $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ ，此络离子呈粉红色。

(2) 生成氢氧化物或碱式盐沉淀，不溶于过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的有：



① 参看本书第七章第一节溶度积原理及其应用。

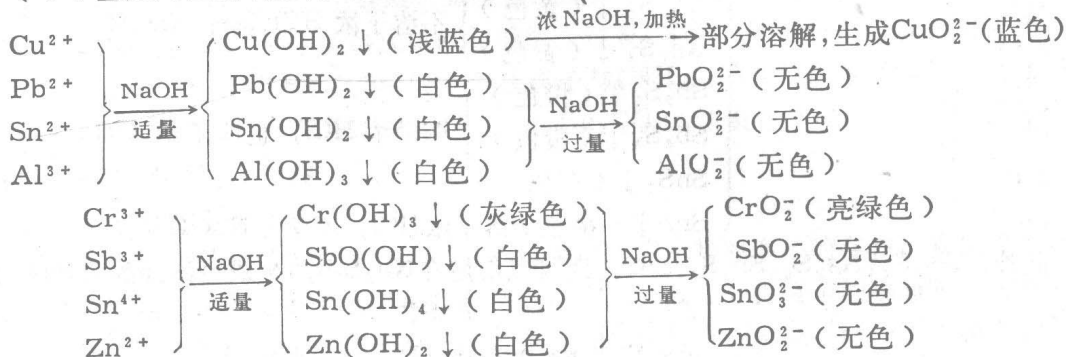
在 $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 溶液中,部分 Cr^{3+} 离子生成 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3^{3+}$ 络离子,将溶液加热以后,络离子分解,析出 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度较大,只有当溶液中 OH^- 离子浓度较大时才能析出沉淀。如果在溶液中加入大量 NH_4Cl ,降低 OH^- 离子浓度,则没有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成。 Mn^{2+} 离子 Fe^{2+} 离子与 Mg^{2+} 离子相似,它们在 $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 溶液中也不生成沉淀。

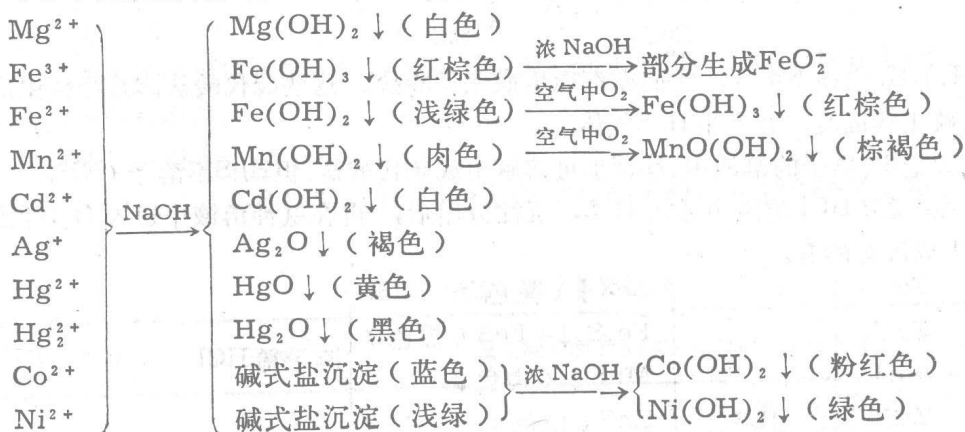
4. 与 NaOH 的反应

很多金属阳离子也都能与 NaOH 作用,生成氢氧化物或碱式盐沉淀。

(1) 生成两性氢氧化物沉淀,溶于过量 NaOH 的有:

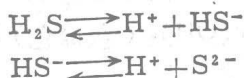


(2) 生成氢氧化物、氧化物或碱式盐沉淀,不溶于过量 NaOH 的有:



5. 与 H_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的反应

H_2S 是二元弱酸,它在溶液中分两步离解:



因此,溶液中 S^{2-} 离子的浓度与酸度有关。溶液的酸度愈大, S^{2-} 离子浓度愈小,反之,酸度愈小, S^{2-} 离子浓度愈大。在常见阳离子中大多数都能与 H_2S 生成硫化物沉淀,但是根据溶度积原理^①可知,有的能在酸性溶液中生成硫化物沉淀,有的则需要在碱性溶液中才能生成硫化物沉淀。

① 参看第七章第一节。