

上海电视大学化学系试用教材

分析化学实验讲义

华东化工学院分析化学教研组^编
华东师范大学化学系分析化学教研室

上海电视大学

目 录

一、定性分析实验

第一章 半微量定性分析实验基本操作规程	1
第一节 实验室规则	1
第二节 仪器的洗涤及清洁	2
第三节 试剂使用	2
第四节 加热及蒸发	3
第五节 洗瓶毛细管及搅棒的准备	3
第六节 沉淀和溶液的分离	3
第七节 沉淀的洗涤	4
第八节 硫化氢发生器使用	4
第九节 其他	5
第二章 第一组阳离子定性分析	6
第一节 鉴定反应 K^+ Na^+ NH_4^+ Mg^{2+}	6
第二节 第一组阳离子混合溶液的分析	10
第三章 第二组阳离子定性分析	12
第一节 一般特性试验	13
第二节 第一第二组阳离子混合物分析	15
第四章 第三组阳离子定性分析	24
第一节 一般性试验	25
第二节 鉴定反应	27
第三节 第一、二、三组阳离子的分析	33
第五章 第四、五组阳离子的性质和反应	43
第一节 第四组阳离子的一般特性试验	44

第二节	第四组阳离子的鉴定反应·····	47
第三节	第五组阳离子的一般特性试验·····	50
第四节	第五组阳离子的鉴定反应·····	52
第六章	第一、二、三、四、五组阳离子混合液分析·····	54
第一节	第四组第一族阳离子的分离和分析·····	54
第二节	第四组第二族和第五组阳离子的混合沉淀 和分离·····	57
第三节	第五组阳离子的分析·····	65
第七章	阴离子定性分析·····	67
第一节	一般特性试验·····	68
第二节	鉴定反应——第一组阴离子·····	69
	鉴定反应——第二组阴离子·····	72
	鉴定反应——第三组阴离子·····	74
第三节	阴离子分析溶液的制备和分析·····	75
第八章	一般物质定性分析·····	84
第一节	初步观察·····	85
第二节	试样的准备·····	86
第三节	干法试验·····	86
第四节	有机物质存在时的分析·····	87
第五节	酸不溶物的分析·····	88
第六节	分析结果的报告·····	92
第九章	稀有元素定性分析·····	94
第一节	铯·····	94
第二节	钨·····	95
第三节	钼·····	96
第四节	钒·····	97
第五节	钛·····	98

二、定量分析实验

1. 重量分析 (BaSO_4 测定)
 2. 酸硷标准溶液配制、比较、标定
 3. 硷灰测定
 4. KMnO_4 标准液配制, 标定
铁的测定
 5. 水的硬度测定
 6. 铁比色测定
 7. 极谱演示实验
- 註: 实验具体步骤按分析化学中册进行。

定性分析实验讲义

第一章 半微量定性分析实验 基本操作规程

第一节 实验室规则

1. 实验应在规定时间内进行，实验应掌握时间，控制进度，按时结束，不得拖延。

2. 实验进行前必须作好充分预习，了解本次实验的内容、要求及原理，并做好预习报告。

3. 实验进行过程中不准随便谈笑喧哗。

4. 实验室内应随时保持清洁，实验桌应清洁整齐，实验结束后将实验桌整理清洁，然后离开，每组同学应备有揩布，以便做清洁工作。

5. 遵守公用仪器借还制度，对公用仪器使用应小心加以爱护，使用试剂及蒸馏水时，应注意节约。

6. 每次实验时应有四位学生担任值日生，值日生职责为：

①实验前后借还公用仪器；

②实验结束后，公用试剂及实验室清洁及整理工作；

③实验结束后，检查煤气、水、电等是否关闭，并关闭门窗，最后离开实验室。

第二节 仪器的洗涤及清洁

1. 所用仪器必须保持清洁，每次用完后，应立即将内容物及不需要的溶液倾入废液缸内（注意不得将废液倾入水槽内）然后洗涤清洁。

2. 洗涤器皿时，先用自来水冲洗，其次用试管刷蘸取去污粉刷洗，再次用试管刷和清水洗刷，再用自来水冲洗，最后自洗瓶中吹出蒸馏水淋洗两三次。

3. 清洁的玻璃器皿应完全能为水沾湿，如果洗后，玻璃壁上有水滴存在，表示尚未洗净应重洗。

4. 每次实验时，每二人应备有三只 250—400 毫升烧杯，其中一只作为废液缸用，实验完毕后将废液缸内之内容物，（废液，沉淀、废滤纸或试纸等）倒入实验室内的大废液缸中；第二只烧杯中放自来水；第三只烧杯中放半杯蒸馏水，将清洁滴管及搅拌棒插于其中（不得任意将搅棒或滴管放在桌上，以免沾污），搅棒及滴管使用后，先在盛有自来水的烧杯内洗净，然后再插入蒸馏水中备用。

第三节 试剂使用

1. 实验室内的公共试剂应保持清洁，节约使用。

2. 常用试剂四人合用一套，每次实验开始时各组同学应自己整理清洁，添加试剂。

3. 试剂滴瓶上的橡皮头滴管注意切勿插错，并不得将自己的滴管随便插入试剂瓶中，以免搞脏试剂，影响实验进行。

4. 试剂瓶不得随意从固定位置移开。

5. 固体试剂用后应立刻将瓶盖好。

6. 贵重试剂应特别注意节约，不得浪费并注意回收，例如醋酸铀酰锌试剂于实验后应连同沉淀倒入回收瓶中，以备回收。

第四节 加热及蒸发

1. 加热试管或离心试管的内容物时应使用水浴，不得直接在火上加热。

2. 实验开始时每两人准备水浴一只，水浴可用 250 或 400 毫升烧杯盛以半杯自来水，然后用煤气灯加热，加热至沸腾后应将煤气灯关小，以小火维持水浴近沸。

3. 于坩埚内蒸发溶液时，可于石棉板上以小火小心加热，注意勿使溶液溅出而引起损失。

4. 如须将蒸发干后之残渣溶解，并移入试管中时，应待坩埚冷却后进行，溶解时应注意将坩埚边壁上的残渣也溶下。

5. 热坩埚应用坩埚钳夹取，并不得随便放在桌上，应放在石棉板上，以防烫伤桌面。

第五节 洗瓶、毛细滴管及搅棒的准备

1. 于第一次实验时，应将洗瓶、毛细滴管及搅棒准备好，洗瓶、毛细滴管及搅棒的式样应正确。

2. 每人至少准备毛细管及搅棒各四支。

3. 每次实验前，应在洗瓶中装好蒸馏水，以后使用蒸馏水时，应由洗瓶内吹出，不得直接于大蒸馏水瓶中倒用。

4. 应注意节约使用蒸馏水。

第六节 沉淀和溶液的分离

1. 沉淀与溶液的分离应使用离心机，沉淀反应在离心试

管中进行。

2. 使用手摇或电动离心机时应注意:

①保持相对的两端平衡;

②开始转动离心机时,不要太快,应逐渐加速,停止时不能用任何外力骤然令其停止,应任其慢慢停止。

③使用时如有刺耳的噪音时应立即停止,检查噪音发生的原因。

④离心试管与离心机上之套管应大小适合。

3. 分离溶液及沉淀时应使用毛细滴管,使用时的手法应正确。

4. 转移溶液或分离溶液和洗液时,都应使用滴管,不得直接将溶液倒出。

第七节 沉淀的洗涤

1. 洗涤沉淀时应选用适当的洗涤液,洗涤时应用搅棒仔细搅拌,保证全部都洗到。

2. 如应用热水或热的洗涤液时,可将水或洗涤液加入盛有沉淀的离心试管中,然后放入水浴中加热,并以搅棒不断拌搅之,切不可用水浴中的热水进行洗涤。

第八节 硫化氢发生器使用

1. 通 H_2S 时各 1 人应自备导气管,通 H_2S 的速度不可太快,以免将试液冲出,每次通 H_2S 时间约为 0.5—1 分钟,不足或太久都不适宜。

2. 用毕后应立即将发生器之活塞关好。

3. 通风柜门应注意经常关闭,以免 H_2S 气体过多地逸入实验室中。

第九节 其 他

1. 每次加剂试酸化、硷化或洗滌沉淀时，于滴入试剂或酸硷后，应以搅棒充分搅匀，不可马虎了事。

2. 试验溶液的酸硷性，应以搅棒蘸取试液，然后使之与试纸接触，试纸可放置在表面皿上，切不可将试纸直接丢入试液中。

3. 每组同学应备有揩布，火柴及去污粉等物。

第二章 第一組阳离子定性分析

第一组阳离子包括 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Mg^{++} 离子。沒有能沉淀本组四种离子的组试剂。

Mg^{++} 离子是周期系第 II 族元素的离子，与 Ba^{++} 、 Sr^{++} 和 Ca^{++} 离子在同一族。但在分析过程中，由于溶液中有 NH_4Cl 存在，不为第二组组试剂 $(NH_4)_2CO_3$ 所沉淀。故 Mg^{++} 离子列入本组中。

而分析本组阳离子的混合溶液时，由于相互干扰的情形并不严重，故采用分别分析的方法；但 NH_4^+ 离子的存在会妨碍 K^+ 离子的鉴定，有大量的 NH_4^+ 离子又会干扰 Mg^{++} 离子的检出，所以在鉴定 K^+ 和 Mg^{++} 离子时，应先除去 NH_4^+ 离子。

必须注意，在进行分析反应时，首先应该创造符合于反应产物性质的反应条件，否则，将得不到正确的结果。在本章里，将通过实际例子来研究一些分析反应的反应条件。

第一节 鉴定反应

K⁺ 离子

試驗 1: (1) 在离心管中，置 K^+ 离子试液 2 滴，加 6 N HAc ^① 1 滴，再加 $Na_3[CO(NO_2)_6]$ 试剂 2—3 滴，搅拌后，如生成黄色沉淀，示有 K^+ 离子存在。

① HAc 代表 CH_3COOH ，以后即以 Ac' 代表 CH_3COO' 。

(2) 取离心管 2 支, 各加 K^+ 离子试液 2 滴, 一管中加入 $2N HCl$ 2 滴, 另一管中加入 $2N NaOH$ 2 滴, 然后在每一管中, 各加 $Na_3[CO(NO_2)_6]$ 试剂 2—3 滴, 搅拌, 观察其结果, 试与(1)项比较。

(3) 取 NH_4^+ 离子试液 2 滴, 置离心管中, 按上述 K^+ 离子鉴定反应进行试验, 观察其结果。

根据上述各项试验,

(i) 写出反应方程式。

(ii) 说明 K^+ 离子的鉴定为什么要在 HAc 溶液中进行? 酸度过高或过低有何妨碍? 如果溶液是强酸性, 应该如何处理?

(iii) NH_4^+ 离子的存在对 K^+ 离子的鉴定有无干扰? 如何才能避免这种干扰?

試驗 2: (1) 在載片上放 K^+ 离子试液 1 滴, 在小火上或在电炉旁边蒸发至干, 在残渣上加 $Na_2PbCu(NO_2)_6$ 试剂 1 滴。过 1 分钟, 在显微镜下观察, 如生成黑色或棕色的立方体结晶(图 19),



图 19 $K_2PbCu(NO_2)_6$ 结晶

立方示有 K^+ 离子存在。

(2) 另取 NH_4^+ 离子试液 1 滴，放载片上，按本项 K^+ 离子鉴定反应进行试验，观察其结果。

(i) 写出反应方程式。

(ii) 说明进行显微结晶反应应该注意的条件。

(iii) NH_4^+ 离子的存在对 K^+ 离子的显微结晶反应有无干扰？

Na⁺ 离 子

試驗 3：置 Na^+ 离子试液 2 滴于离心管中，加入 6 N HAc 1 滴及醋酸铀酰锌试剂 8 滴^①，搅拌并放置片刻^②，如生成淡黄色晶形沉淀，示有 Na^+ 离子存在。

(i) 写出反应方程式。

(ii) 此项鉴定为什么要在醋酸溶液中进行？如果溶液是强酸性或碱性，有无妨碍？在该种情况下，应如何处理？

試驗 4： K^+ 和 Na^+ 离子的焰色反应。

将铂丝玻棒上的铂丝做成环状，用浓盐酸润湿铂丝，在煤气灯或酒精喷灯无色焰中灼烧，观察火焰是否有颜色，如有颜色，应再蘸浓盐酸后灼烧，直到火焰不再显色为止。然后将清洁铂丝分别蘸取 K^+ 和 Na^+ 离子试液在无色火焰中灼烧，观察火焰的颜色（ K^+ 离子的焰色必须经过蓝色玻璃观察）。

为什么用浓盐酸来清洁铂丝？可否用浓硝酸或浓硫酸代替？

NH_4^+ 离 子

① 醋酸铀酰锌为贵重试剂，应注意废液及沉淀回收。

② 欲使沉淀易于析出，可多加搅拌，否则会有过饱和现象。应同时做一空白试验进行比较。

試驗 5：用气室法，在表面皿中加 NH_4^+ 离子试液 2 滴，加 6 N NaOH 至呈碱性（每次应搅拌，并用搅棒蘸溶液，用石蕊试纸试验）后再多加 1 滴。在另一表面皿中贴红色潮湿的石蕊试纸 1 小块，立刻盖上做成气室。将气室在水浴上加热，如试纸变蓝，示有 NH_4^+ 离子存在。

(i) 写出反应方程式。

(ii) 鉴定 NH_4^+ 离子的反应过程如何？

試驗 6：用奈斯勒试剂润湿的纸条代替石蕊试纸，重复上述试验 5，应注意， NH_4^+ 离子和奈斯勒试剂的反应极为灵敏，有时实验室中逸散的微量氨气已足使奈斯勒试纸稍为变色。为了避免过度检出，应用蒸馏水代替 NH_4^+ 离子试液进行空白试验，加以比较。

写出反应方程式。

Mg^{++} 离子

試驗 7：在离心管中，置入 Mg^{++} 离子试液 2 滴，加入 2 N HCl 至呈酸性，再加 0.5 N Na_2HPO_4 1—2 滴，然后逐滴加入 2 N NH_4OH 至溶液呈硷性，稍为放置，观察现象。如不生成沉淀，用搅棒轻轻摩擦管壁，再行观察。如生成白色晶形沉淀，示有 Mg^{++} 离子存在。

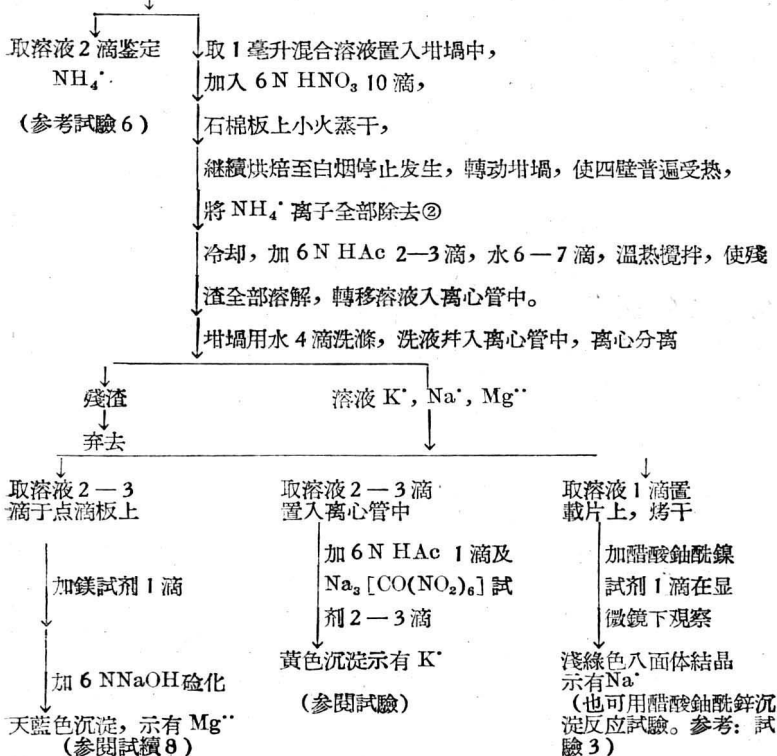
写出反应方程式。并说明本鉴定反应的反应条件，和选择这个反应条件的理由。

試驗 8：置 Mg^{++} 离子试液 1 滴于点滴板上，加镁试剂的碱性溶液 1—2 滴，搅和后如有天蓝色沉淀生成，示有 Mg^{++} 离子存在。

进行反应时，如溶液是酸性，将发生什么现象？应该怎么办？如有大量 NH_4^+ 离子存在，对此鉴定反应有无妨碍？说明理由。

第二节 第一組阳离子混合溶液的分析

第一組阳离子混合溶液①



① 取 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 离子的貯备液配成混合溶液，其中各种离子的含量約为每毫升 2 毫克。或用分离第二組阳离子后之溶液。

② NH_4^+ 离子必須除尽，否則將影响 K^+ 和 Mg^{2+} 离子的鉴定。加热烘焙时火焰可大些，但应小心，特別在剛蒸发至干时，析出的盐容易爆濺，引起損失。待白烟大量逸出后，可逐漸加大火焰以加速 NH_4^+ 离子的分解，这时应轉动坩堝，使坩堝四壁都受熱，以保證 NH_4^+ 离子全部除尽。最后应进行試驗証实，此时取后面所得溶液 1 滴，置于点滴板上，加入奈斯勒試劑 1 滴，如生成棕色沉淀或溶液呈現黃色，应重复前述去 NH_4^+ 离子步驟，即加 HNO_3 加热蒸发、烘焙，直到經試驗証实 NH_4^+ 离子去尽为止。

思 考 題

1. 第一组阳离子分析的特点是什么？根据什么理由拟定如上的分析步骤？

2. 鉴定第一组各个阳离子时，应注意那些条件？为什么？

3. NH_4^+ 离子的存在，一般会影响本组其他离子的鉴定，具有情形如何？在什么条件下对那些离子的鉴定有影响？

4. 用什么方法除去 NH_4^+ 离子？怎样证实 NH_4^+ 离子已经除尽？除去 NH_4^+ 离子应该注意那些问题？

5. 奈斯勒试剂与 NH_4^+ 离子的反应非常灵敏，但是否很特效？在复杂的混合离子溶液中是否可直接加入奈斯勒试剂来鉴定 NH_4^+ 离子？为了提高鉴定反应的特效性，应采用怎样的鉴定步骤？

第三章 第二組阳离子定性分析

第二组阳离子包括 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。它们的碳酸盐、草酸盐和硫酸盐都难溶于水。所以本组离子可在 NH_4OH 和 NH_4Cl 存在下，用 $(NH_4)_2CO_3$ 作组试剂使生成碳酸盐沉淀而与第一组阳离子分离。

本组离子的铬酸盐仅 $BaCrO_4$ 和 $SrCrO_4$ 难溶于水 $CaCrO_4$ 易溶，硫酸盐的溶解度也很小，依 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的顺序而逐渐增大，在 $(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液中，仅 Ca^{2+} 离子由于与试剂生成可溶络合物 $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ ，不生成沉淀。硝酸盐虽易溶于水，但无水的硝酸盐在不同的有机溶剂中溶解度不同， $Ca(NO_3)_2$ 能溶于丙酮，而 $Ba(NO_3)_2$ 和 $Sr(NO_3)_2$ 则不溶，本组三个离子与有机试剂玫瑰红酸钠作用也不相同， Ca^{2+} 离子与此试剂不生成难溶化合物， Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子在中性或 HAc 介质中能生成沉淀；但由 Sr^{2+} 离子所生沉淀溶于稀 HCl ，而由 Ba^{2+} 离子所生沉淀不溶于稀 HCl 。它们与 $K_4[Fe(CN)_6]$ 作用，仅 Ca^{2+} 离子易生成难溶化合物， Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子除非在浓度很大时才能生成沉淀。

基于本组离子各种化合物溶解度的差异，可以拟定出分析本组离子不同的分析方案，将在 §8 中介绍。

利用沉淀的生成和溶解，来分离和鉴定离子是定性分析经常用到的方法，如何掌握条件，利用沉淀或溶解作用，达到离子分离完全的目的是很重要的问题。

第一节 一般特性試驗

試驗9：碳酸盐的性质。

(1)取离心管4只，分別加入 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子试液各2滴，在水浴中加热，然后各加 $2N(NH_4)_2CO_3$ 3滴，观察发生的现象。

(2)取离心管4只，分別加入 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子试液各2滴，每管各加 $6N NH_4OH$ 及 NH_4Cl 饱和溶液各1滴，在水浴中加热，然后在每管中加入 $2N(NH_4)_2CO_3$ 2滴，观察现象，试与(1)比较。

离心分离，弃去溶液，在沉淀上加入 $6N HAc$ 2—3滴，搅拌，必要时加热，观察沉淀是否溶解。

(i) 写出反应方程式。

(ii) Mg^{2+} 离子与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的性质有什么不同？

(iii) 第二组碳酸盐具有何种性质？它们的沉淀条件是什么？

試驗10：铬酸盐的性质。

取离心管3只，分別加入 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子试液各3滴，每管中加入 $2N HAc$ 1滴 $3N$ 醋酸铵2滴，搅拌后各加 K_2CrO_4 试剂1滴，观察何者生成沉淀。

(i) 写出反应方程式。

(ii) 说明 Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的分离条件。

試驗11：硫酸盐的性质。

取离心管3只，分別加入 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子试液各3滴，每管各加 $(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液8—10滴，搅拌，观察沉淀生成的情形。

(i) 写出反应方程式。