

166041

~~42541~~

高等学校教学用书

# 半微量定性分析

上册

B. H. 阿列克謝耶夫著



人民教育出版社

166044

~~42541~~

高等学校教学用书



~~42541~~

# 半微量定性分析

上册

B. H. 阿列克謝耶夫著  
黃仕永等譯



江南大学图书馆



91399505

人民教育出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的阿列克谢耶夫(В. Н. Алексеев)著“半微量定性分析”(Курс качественного химического полумикроанализа) 1950年版本译出,根据1952年修订版校补。原书经苏联高等教育部审定为高等学校非化学系用教学参考书。

本书初版是由黄仕永根据1950年版本翻译,再版是由黄仕永、孙作为、张惟宽、黄彭年、郑用熙、郑雪禾等根据1952年版本修订。

本书中译本分上、下两册出版。

本书原由高等教育出版社出版。自1960年4月1日起,高等教育出版社奉命与人民教育出版社合并,统称“人民教育出版社”。因此本书今后用人民教育出版社名义继续印行。

## 半 微 量 定 性 分 析

上 册

В. Н. 阿列克谢耶夫著

黄仕永等译

人民教育出版社出版 高等学校教材编辑部  
北京宣武门内东总布胡同7号  
(北京市书刊出版业营业许可出字第2号)

上海洪兴印刷厂印刷  
新华书店上海发行所发行  
各地新华书店经售

统一书号 13010·272 开本 850×1163 1/32 印张 9 8/16  
字数 205,000 印数 29,001—37,000 定价(4) 0.90

1953年2月商务初版(共印62,500册)

1957年9月第1版 1960年6月上海第8次印刷

和經典的常量分析比較，半微量分析有許多顯著的優點，即：

1. 試劑消耗減至約二十分之一，因此縮減了實驗的費用，並且使應用稀有的和貴重的試劑有了可能。

2. 用小量物質工作，用離心沈降的方法代替過濾，應用一些更具特效性的反應等，這些都使分析進行迅速。

3. 硫化氫及其他有損健康的氣體和蒸氣，污化實驗室空氣的程度大為減少，不需要特殊的“硫化氫室”。

4. 實驗的工作比較不疲勞，使學生能更專心做實驗。由於試劑消耗量很小，所以能將全套試劑容納在尺寸不大的試劑架或實驗箱內，每兩位學生可分配一套。因此學生在進行分析時幾乎可以不必離開工作台。

5. 最後，從教學法的觀點看來，這一種情況也很重要，即學生使用半微量方法，在分析實驗室裏進行作業能夠養成準確和細心的習慣，因而對於以後的定量分析工作做了最好的準備。並且，在半微量方法中使用的較細緻的工作技術，對於學生也並非特別困難。

經驗證明，在任何情形用半微量方法分析比用常量方法分析，發生的誤差數量不會更多，有時反而更少。同時這些誤差都是具有着一般性質的，決不是由於工作技術上的困難。有時應用高度靈敏的反應可能會把試劑所含雜質中的一些離子“過度檢出”，這種情形決不能認為是誤差，但是教師必須考慮到這種情況。

除以上所列的優點以外，半微量分析也以系統分析步驟為基礎，系統步驟使定性分析成為切實訓練學生化學思考力的課程，因此，半微量

分析完全保留了經典的常量分析的教育價值。同時，由於在半微量分析中，學生進行各別反應用極少量物質，所以點滴反應和顯微結晶反應的應用是很適宜的，且較在常量分析情況下更符合方法的一般特性。因此在半微量分析中，所有經典的常量分析方法具有的在教育上的價值與充分有根據的利用反應和分析的新方法的廣闊的可能性是最好地配合着。

著者並不企圖包羅在現代定性分析中應用的全部反應。特別是有機試劑反應的過多使用，將會使這個課程變成了羅列方法，因而會大大減低了對於學生的教育效果。

除試管反應以外，書中也敘述了個別離子的一些點滴反應。但是由教育觀點上看來，著者認為講授定性分析的方法以系統分析步驟最為適宜，因此點滴反應總是不用來做離子的“分別”檢出，而是用來做分析步驟中的鑑定。

為了使學生對顯微結晶分析有所認識，本書中介紹了某些離子的顯微結晶反應。著者認為，在課程中應用這種反應是必要的。

本課程的理論部分，例如原子構造學說和電離學說的基本原理等，著者認為在普通化學教程中講解已足夠多，故不再敘述。在敘述理論問題時，則盡可能接近於現代的科學知識的發展水平。

所有理論問題均與陽離子前四組的敘述相配合，分別敘述。

書中引用了一些數字例題來說明某些最重要的理論問題。

B. H. 阿列克謝耶夫

## 第二版序

在準備第二版時，著者盡量考慮了批評者的意見和他們對於書中理論部分和敘述部分加以增補的願望。

根據這一點，在理論部分中做了如下的增補：(甲)加入了考慮到離子的活度係數時，對於離解常數和溶度積常數的計算；(乙)除了以前敘述的方法以外，還研究了組成氧化還原反應的方程式的離子電子方法；(丙)在研究一些難溶化合物轉化成另外一些難溶化合物的問題時，利用了 H. A. 塔納拿葉夫的系列規則；(丁)講到了酸和鹼的質子學說的基本原理；(戊)研究了有關氧化還原反應的速度和這種反應過程的歷程；(己)增加了一些例題來說明理論問題；(庚)書中理論部分各章都添加了習題和練習。

在書中的敘述部分作了以下主要改變：(甲)在講述陰離子的一章中增補了陰離子  $\text{CNS}^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  的反應；陰離子的分析步驟也敘述得比第一版詳細一些；(乙)在第 III 組的分析步驟中，除了第一版中已有的氫氧化銨法以外，還研究了應用過氧化氫的方法；(丙)敘述了除去磷酸根離子的所有重要方法；(丁)增補了某些陽離子和陰離子的一些反應，在分析步驟中有些地方作了一些修改；(戊)陽離子的分析分組以及陽離子各個組的分析性質，與各該元素在 Л. И. 門德雷耶夫的元素週期表中的位置聯繫研究。

上述增補中的許多部分對於非化學高等學校的學生不是必修的材料，這些材料都用小號字體印刷。

著者懇求讀者告知他們的願望和意見，爲了這本書的進一步改進，這是不可缺少的。

B. H. 阿列克謝耶夫  
於莫斯科斯大林鋼鐵學院

# 上册目次

## 第一版序節錄

## 第二版序

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第一章 緒論                  | 1   |
| § 1. 分析化學的對象和方法         | 1   |
| § 2. 分析反應的進行方法          | 6   |
| § 3. 反應進行的條件 反應的靈敏性和特效性 | 10  |
| § 4. 分別分析和系統分析          | 13  |
| § 5. 定性分析中陽離子的分組 組試劑    | 15  |
| § 6. 分析化學發展簡史           | 21  |
| 習題和練習                   | 25  |
| 第二章 半微量定性分析的儀器和技術       | 27  |
| § 7. 試劑架和器皿             | 27  |
| § 8. 半微量定性分析的最重要的操作技術   | 34  |
| § 9. 試劑                 | 43  |
| § 10. 點滴反應              | 47  |
| § 11. 顯微結晶反應            | 49  |
| 習題和練習                   | 53  |
| 第三章 陽離子第一組              | 54  |
| 理論問題                    | 54  |
| § 12. 質量作用定律            | 54  |
| § 13. 離解度 強電解質和弱電解質     | 59  |
| § 14. 弱電解質的離解常數         | 63  |
| § 15. 離子平衡的移動 共同離子效應    | 69  |
| § 16. 溶液中強電解質的狀況        | 72  |
| § 17. 活度 活度係數           | 74  |
| 習題和練習                   | 79  |
| 第 I 組陽離子的反應和分析步驟        | 80  |
| § 18. 第 I 組的一般特性        | 80  |
| § 19. 陽離子 $K^+$ 的反應     | 81  |
| § 20. 陽離子 $Na^+$ 的反應    | 87  |
| § 21. 陽離子 $NH_4^+$ 的反應  | 90  |
| § 22. 陽離子 $Mg^{++}$ 的反應 | 93  |
| § 23. 第 I 組陽離子混合物的分析    | 97  |
| 第四章 陽離子第二組              | 105 |
| 理論問題                    | 105 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| § 24. 溶度積 .....                       | 105 |
| § 25. 共同離子對於溶解度的影響 鹽效應 .....          | 112 |
| § 26. 沈澱的形成 .....                     | 116 |
| § 27. 分部沈澱 .....                      | 124 |
| § 28. 沈澱的溶解 .....                     | 126 |
| § 29. 難溶化合物的轉化 .....                  | 131 |
| § 30. 互換反應的方向 .....                   | 136 |
| 習題和練習 .....                           | 143 |
| 第 II 組陽離子的反應和分析步驟 .....               | 145 |
| § 31. 第 II 組的一般特性 .....               | 145 |
| § 32. 組試劑的作用 .....                    | 146 |
| § 33. 陽離子 $\text{Ba}^{++}$ 的反應 .....  | 147 |
| § 34. 陽離子 $\text{Sr}^{++}$ 的反應 .....  | 151 |
| § 35. 陽離子 $\text{Ca}^{++}$ 的反應 .....  | 152 |
| § 36. 第 II 組陽離子混合物的分析 .....           | 154 |
| 第五章 陽離子第三組 .....                      | 161 |
| 理論問題 .....                            | 161 |
| § 37. 硫化物的沈澱 .....                    | 161 |
| § 38. 硫化物對於酸的作用 .....                 | 165 |
| § 39. 膠體溶液 .....                      | 170 |
| § 40. 水的離解 .....                      | 178 |
| § 41. 緩衝溶液 .....                      | 184 |
| § 42. 鹽的水解 .....                      | 188 |
| § 43. 兩性 .....                        | 202 |
| § 44. 複鹽和絡鹽 .....                     | 206 |
| § 45. 絡化合物的構造 .....                   | 209 |
| § 46. 絡化合物的穩定性 .....                  | 213 |
| § 47. 絡化合物對於分析的意義 .....               | 217 |
| § 48. 氧化還原反應 .....                    | 224 |
| 習題和練習 .....                           | 234 |
| 第 III 組陽離子的反應和分析步驟 .....              | 239 |
| § 49. 第 III 組的一般特性 第 III 組的分族 .....   | 239 |
| § 50. 組試劑的作用 .....                    | 244 |
| § 51. 陽離子 $\text{Al}^{+++}$ 的反應 ..... | 247 |
| § 52. 鉻離子的反應 .....                    | 251 |
| § 53. 鐵陽離子的反應 .....                   | 257 |
| § 54. 陽離子 $\text{Mn}^{++}$ 的反應 .....  | 261 |
| § 55. 陽離子 $\text{Zn}^{++}$ 的反應 .....  | 267 |
| § 56. 陽離子 $\text{Co}^{++}$ 的反應 .....  | 273 |
| § 57. 陽離子 $\text{Ni}^{++}$ 的反應 .....  | 277 |
| § 58. 第 III 組陽離子混合物的分析 .....          | 278 |

# 第一章 緒論

## §1. 分析化學的對象和方法

分析化學是研究分析個別物質及其混合物的化學組成的方法。研究時首先判斷物質的定性組成，亦即確認物質是有哪些元素或離子構成的，然後開始確定定量組成，亦即確認被鑑定各元素或離子在這種物質中的含量比率。

鑑定或檢出存在於試料組成中的各個元素或離子，就是定性分析的任務。

測定試料中各組成部分的含量是定量分析的任務。

從以上的敘述可知，定性分析應先於定量分析。甚至當已經明明知道某組成部分在試料中存在，在測定它的含量百分數時，也必須做定性分析。因為只有在了解了試料中還有哪些元素或離子存在以後，我們纔可能選擇對於這個組成部分的最為適當的定量方法。

分析化學，特別是定性分析，有巨大的科學和實際的意義，這是研究物質及其變化的最重要的方法之一。在鄰近化學的各科學領域中——礦物學、地質學、生理學、微生物學以及醫藥、農業及技術科學——分析化學都起着重大的作用。

幾乎任何科學研究，只要涉及化學現象，研究家就不得不運用分析化學的方法。分析化學在實際應用上也是同樣重要。化學分析對於國

民經濟有巨大的意義；如果沒有化學分析，各重要工業部門生產中的化學檢查就不可能，土壤、肥料、農產品、有用礦物等的化學分析也不可能。

在學校教育中分析化學也極重要。正如在解答數學習題時可以對數學定理和法則得到最好的理解一樣，學生把在普通化學課程中學過的化學基本定律及學說，應用到分析化學實驗中時，可以得到特別明晰的理解。在這一點，定性分析特別有價值。此外，分析化學的工作能夠培養精密地進行科學實驗的技能，發展觀察能力等等。

定性分析的任務，亦即鑑定試料中所含的元素或離子這一任務，可以依靠不同的方法來求得解決，這些方法有：化學方法、物理方法和物理化學方法（對於定量分析也是一樣）。

在定性分析的化學方法中，待檢出元素或離子轉變為具有某些特殊性質的新化合物，根據這些性質確定這種化合物的生成。這時所發生的化學變化叫做分析反應，而產生反應的物質叫做試劑或試藥。

依照進行分析反應操作時各種物質用量的多寡，定性分析的方法可分為：常量、微量和半微量方法。

常量分析中研究較大量物質（0.5—1克），或者當物質為溶液的情形，則為20—30毫升。其中的反應大多在試管中進行，因此這種分析方法有時稱為試管分析。

微量分析則通常試料用量減至約為常量的百分之一，例如僅用幾個毫克的固體，或僅用十分之幾毫升的溶液<sup>①</sup>。其中常用高度靈敏的試劑，以便即使某些組成部分在試料中含量甚少，也能夠被鑑定，進行反應時，利用顯微結晶方法或點滴方法。

顯微結晶方法通常在載片上進行反應，在顯微鏡下觀察形成的結晶，由結晶的形狀判斷離子（元素）的存在。

<sup>①</sup>除微量分析外近來又有超微量分析發展，其中所處理物質的量少於1毫克。

點滴分析主要是應用那些同時發生溶液變色或生成顯色沈澱的反應。最常用的是在小塊濾紙上依照一定順序滴加試液及試劑。反應的結果在紙上得到了顯色的斑點，由斑點的生成就可以判斷溶液中某離子的存在。此外，點滴反應也可在特製的帶凹槽的點滴板上，在鍍玻璃上或在瓷坩堝內進行等等。

半微量分析則恰好在常量分析和微量分析之間。此法所用試料量約為常量分析用量的 $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{25}$ ，相當於 50 毫克固體物質或 1 毫升溶液。

半微量分析基本上保持了常量分析的全部按順序區分以及檢出離子的工作系統，但是其中的一切操作都是運用特殊的方法和儀器處理小量的物質。

半微量分析比起常量分析有許多優點，如果適當地小心工作則也可以得到與常量分析同樣可靠的結果，因此使半微量分析得到了日益增大的應用。將半微量分析介紹到蘇聯定性分析教育實踐的功績，屬於以 И. И. 阿里馬林教授為首的莫斯科 M. B. 羅蒙諾索夫精細化學技術學院分析化學教研組的人員，他們首先在 1944 年採用半微量方法。

化學分析的方法，正如同一切實驗方法一樣，應用的範圍有一定的限制，在這個範圍以外就變成不適用。例如對於試料中極小量（“痕跡量”）的某種雜質作定性檢出或定量測定，化學分析的方法往往發現不夠靈敏。但是，隨着科學和技術的發展，鑑定和測定痕跡量的雜質的任務，具有越來越大的實際意義。從另外一方面來看，對於生產部門的工廠檢查，分析的進行是否迅速是非常重要的，因為假如分析結果得到太遲，以致對於在生產過程的進行中豫告廢品的目的無能為力，那麼對於工廠工作者說來，最精密的分析也將失去它的一切價值。對於這樣迅速進行分析的要求，化學分析的方法也不是永遠能夠滿足的。

從這裏發生了要求，要求製定盡可能更靈敏和迅速（“快速”）的分析物質組成的方法。一些物理的和物理化學的分析方法適合於這樣的要求（在這方面正是這兩種方法優越於化學方法的地方），因此在實際上得到不斷增大的應用。

物理的分析方法的根據是利用物質的組成和某些物理性質之間的相互關係。其中最重要的是光學方法，例如光譜分析和發光分析。

光譜分析研究物質在煤氣燈火焰或電弧內受熱時放出的光譜。從相當於某些元素所特具的一定波長的光譜線在光譜中的存在情況，來判斷其中哪些元素在試料中存在，而從這些光譜線的強度（亮度）判斷它們的含量。光譜分析具有極高的靈敏性，能夠鑑定存在量少至  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  克（有時甚至更少）、在試料中含量少至十萬分之幾甚至千萬分之幾的各個元素。用這方法測定，只需要很少的時間和很小量的試料。

發光分析利用由於陰極轟擊、由於某些化學過程等等而使待研究物體發光，利用發光現象進行觀察。通常利用附有能攔阻可見光線的特殊濾光器的水銀石英燈發生紫外線，在實際運用中最常利用由此而生的紫外線產生發光現象。發光分析比較光譜分析更靈敏。在良好的情況這方法能鑑定含量少至  $10^{-10}$  克甚至  $10^{-13}$  克的發光雜質。但是發光現象具有選擇性質：許多物質存在的量甚至至少到這樣微不足道，也能完全察覺，但是同時也有許多物質完全沒有發光現象。在許多情形又可利用適當的試劑將不能產生發光現象的物質轉變成為有發光作用的物質。這樣就使得不僅可能鑑定這種物質，而且還可能測定它的含量。由於靈敏度高和進行迅速，發光分析（以及光譜分析）的應用日益得到推廣。例如在生物學、農業、醫藥中利用於無機和有機化合物的分析，利用於食品、鞣革材料、藥劑的研究，利用於玻璃的分類，利用於石油礦床的勘探等等。

物理化學的分析方法，令試料進行某個適當的反應，記錄某種物理特徵的改變，藉此記錄反應的進行情況。例如，在電導方法中測量進行反應的溶液的導電率；在電勢方法中則測量試液中電極的電勢；在光比色方法中則令光線透過由於發生反應而顯顏色的試料溶液，然後作用到光電池上，觀察由此而引起的電流的強度，等等。這些方法僅在定量測定中運用，所以我們在這裏不再多講。

在定性分析上應用的物理化學方法之中應當提到色層方法和極譜方法。

色層分析在 1906 年被卓越的俄羅斯科學家 M. C. 茨威特介紹到科學來，這是利用固體粉末吸附劑<sup>①</sup>從溶液中吸附各種物質能力的不同。作為吸附劑可用各種氧化物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等）和它們的水化物、鹽類、某些有機物等等。在分析時，將吸附劑放在管中，令試液透過吸附劑。試液中所含的溶質（按照溶質對於所用吸附劑的吸附性）被吸附，分佈在吸附劑上，成為部分相互重疊的許多層。為了使這樣得到的色層譜很清楚，還需要將某種適當的溶劑吸過色層譜，使它“顯影”。這時各個層以不同的速度向下移動，於是彼此分開。從得到的色層譜，由它本身的顏色（當化合物無色時則用適當試劑與之作用變成有色），鑑定試液中的各個組成部分。有時不用這樣的辦法，而使色層譜受到紫外線的作用，觀察這時發生的發光現象。

極譜方法是在特殊的儀器中（極譜分析器）用滴汞陰極使試液電解。儀器自動地記錄所謂伏特安培曲線，即表示隨電壓上升而發生的電流強度變化情況的曲線。這曲線準確地記載，在陰極發生的還原過程，在良好的情況下，不僅可以用來鑑定在溶液中存在的各個陽離子，而且也可測定含量。極譜分析方法具有很高的靈敏性，時間的消耗也

①在固體（“吸附劑”）微粒表面上，溶質或氣體的濃度增大的現象，叫做吸附。

非常少。這方法對於鑑定和測定金屬、合金及其他物體中的痕跡量雜質是非常適合的。這使得極譜分析在科學研究實驗室和工廠實驗室中的應用越來越廣泛。

雖然物理和物理化學分析方法有以上指出的許多優點，這許多優點使它們在實際上的應用日益增長，但是在現代最重要的還是化學方法，後者也在極迅速地向前發展。化學方法的領導地位從這件事實可以看到，即進行製定物理和物理化學的分析方法時通常就要最廣泛地應用化學方法。在研究分析化學時也是以化學方法最重要。

不但無機物質可以做定性分析，有機物質也是一樣。在本書中只研究無機物質的分析方法。有機物質則用不同的方法研究，其中最重要的方法在有機化學教科書中敘述。

## § 2. 分析反應的進行方法

分析化學的反應可以用“乾”法和“濕”法兩種方法進行。

前一種情形是取固體試料和適當的固體試劑，把它們加熱到高溫來實現反應；第二種情形則是觀察試料和適當的試劑在溶液中的相互作用。

例如，普通化學中講過的某些金屬鹽的焰色反應，就屬於用乾法進行的反應。例如，將鈉鹽蘸在白金絲上，放進煤氣燈的無色火焰中，就使火焰染成鮮明的黃色，鉀鹽則使火焰染成紫色，銨鹽則使火焰染成洋紅色，銨鹽則使火焰染成綠色等等。在適宜的條件下，由這個顏色我們能夠鑑定試料中某種元素的存在。

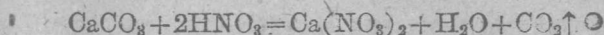
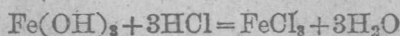
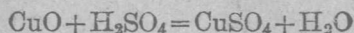
用四硼酸鈉（硼砂） $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  或者用磷酸氫銨鈉  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  與某些金屬鹽共同熔化，生成熔珠，或將固體試料和一定的“熔劑”（例如固體  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的混合物， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和

痕量雜質在實驗室中， $\text{KNO}_3$  的混合物等) 熔化，這些也屬於乾法反應。像這樣檢出元素的高溫化學方法，其中最重要的，我們在以後將作較詳盡的介紹。

上述方法在檢查礦物時廣泛使用<sup>①</sup>，但在定性分析中這方法只有許多優次要的意義。

化學方法 定性分析中最常利用的是用濕法進行反應，即在溶液中使物質彼此進行作用。為了進行這種反應，試料必須豫先溶成溶液。通常用水作爲溶劑，如果物質不溶於水，則用酸作爲溶劑。在後者的情形這物質發生化學作用，轉變爲易溶於水的鹽，例如：

本書中只  
其中最重



在全部已知的反應中，定性分析只使用那些能產生外部效果，亦即產生容易辨識的變化的反應，藉此我們可以判斷這反應確實發生。這樣的外部效果通常是：

到高溫  
中的相

- (1) 溶液顏色的改變；
- (2) 沈澱的生成(或溶解)；
- (3) 氣體的排出。

用乾法進  
焰中，就  
溶染成洋  
顏色我們

最常應用的是同時生成沈澱和溶液顏色改變的反應。

在無機物質的分析中，大多數的情形我們和鹽、酸、鹼的水溶液發生關係。大家知道，這些物質是電解質，在水溶液中離解爲離子。因此濕法反應通常在游離離子間發生，並且在使用濕法反應時，我們直接檢出的不是元素，卻是它們所生成的離子<sup>③</sup>。

鉅鉍鉀  
固體試料  
 $\text{CO}_2$  和

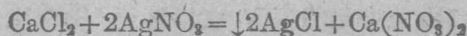
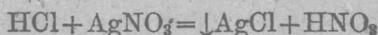
① 見 Н. Разумовский, Определение минералов по внешнему виду и при помощи паяльной трубки, М., 1939。

② 指向上方的箭頭表示這產物是氣體，指向下方的箭頭則表示這產物是沈澱。

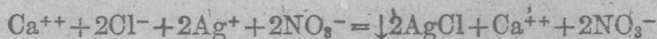
③ 當然，由離子的存在可以斷定試料中對應元素的存在。

這事實可由下面所舉的例說明。

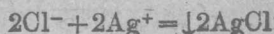
我們用  $\text{AgNO}_3$  溶液來檢出  $\text{HCl}$  或氯化物的溶液中所含的氯。這時析出特殊的白色凝乳狀  $\text{AgCl}$  沈澱，由此就可判斷氯的存在：



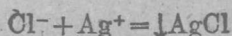
在這些方程式中除  $\text{AgCl}$  成沈澱析出以外，其他各鹽均存在於溶液中，即成對應的離子狀態存在。考慮到這種情況，例如最後面的一個反應可以這樣寫：



因為  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{NO}_3^-$  離子沒有發生任何變化，所以它們的存在與反應無關；因此可以把它們從方程式中略去。於是得：



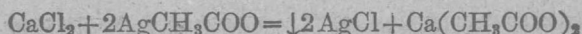
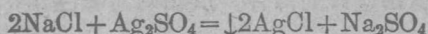
或(略去公倍數 2)：



大家知道，這方程式叫做反應的離子方程式。從任意一種其他氯化物溶液和  $\text{AgNO}_3$  之間的反應，也得到同樣的離子方程式。

上面的離子方程式說明，上述的反應的本質就在於存在於溶液中的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  離子相互反應，生成  $\text{AgCl}$  沈澱。如果氯不成  $\text{Cl}^-$  離子的狀態存在，而是某些其他的離子(例如氯酸根離子  $\text{ClO}_3^-$ )或不離解的分子(例如三氯甲烷  $\text{CHCl}_3$ )，則這反應就不可能實現。事實上，雖然像  $\text{KClO}_3$  或  $\text{CHCl}_3$  這些物質中含有氯元素，但加入硝酸銀並不生成沈澱。由此我們知道，應用這個反應我們檢出的不是氯元素，卻是  $\text{Cl}^-$  離子。同樣，作用於  $\text{Cl}^-$  離子的試劑實際並不是  $\text{AgNO}_3$ ，而是存在於  $\text{AgNO}_3$  溶液中的游離的  $\text{Ag}^+$  離子。因此，反應中的  $\text{AgNO}_3$  也

可以用  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AgCH}_3\text{COO}$  等的溶液來代替：



如果元素形成不同價數的離子，則每種離子都有它的特殊反應。例如， $\text{Fe}^{+++}$  離子在與鹼（即  $\text{OH}^-$  離子）作用時生成紅棕色的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沈澱，而  $\text{Fe}^{++}$  離子卻與鹼生成污綠色的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沈澱。 $\text{Cu}^{++}$  和  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_4^{--}$  的各種反應也是一樣，等等。所以從定性分析通常可確定試料中的元素價數。

在濕法反應中檢出的不是元素卻是這些元素形成的各種離子，這一情況，使我們在分析各個物質時，從定性試驗就可確定這物質的化學式。例如，利用適當的反應在試料中檢出了  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，但是同時沒有找到旁的離子，顯然我們就可以斷定這物質是氯化鈉  $\text{NaCl}$ 。同樣，在物質中只發現了  $\text{Fe}^{+++}$  和  $\text{SO}_4^{--}$  離子或  $\text{Fe}^{++}$  和  $\text{SO}_4^{--}$  離子，則可以認為這物質是  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{FeSO}_4$  等等。反之，對於不離解成離子的有機化合物，即使確定最簡式，也必須除做定性分析以外，還要做它們的定量分析<sup>①</sup>。所以，比起分析不能電離的物質來，分析能電離的物質是非常便利的。

對於分析化學，電離還有下面的便利。最重要的陽離子並不多，約有 25 種。最重要的陰離子數也與此相近。但由二者生成的（正）鹽數目則超過 600。由於所有這些鹽在溶液中都離解成為離子，而後者可在分析時被檢出，因此，為了辨別這些鹽中的任何一種，只知道 50 種離子的反應就已經足夠。在不電離的有機化合物的情形，則不可能利用離子反應，因此其中的每一種都必須憑藉各自所具有的一切物理和化學性質來辨別，所以分析的工作要困難得多。

① 確定分子式則除此以外還必須測定物質的分子量。