

高等学校試用教材



分 析 化 学

上 册

王 明 德 編

高 等 教 育 出 版 社



本書是教育部委托山東師範學院王明德先生按師範專科學校化學科用分析化學教學大綱編寫的，可作為師範專科學校化學科的試用教材，也可作為師範學院、中等技術學校及一般高等學校非化學專業用的參考書。

本書分上下兩冊，上冊是定性分析，下冊是定量分析。

分 析 化 學

上 冊

王 明 德 編

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)

京華印書局印刷 新華書店發行

統一書號 13010·471 開本 850×1168 1/32 印張 9 2/15 插頁 5 字數 288,000 印數 0001—5,500
1958年11月北京第1版 1968年11月北京第1次印刷 定價(8) 1.10

說 明

本教材是接受教育部委托編写的，供师范專科學校化学科二年級使用。全書分上下兩册，上册是定性分析，下册是定量分析。为了配合教材进行实验，另編分析化学实验，也分上下兩册。

上册的内容与順序，是依据 1955 年 8 月在北京召开的高等师范化学生物教学大綱討論会所通过的化学科用分析化学教学大綱編写的。但是为了密切配合实际，特把半微量定性分析实验的一般应注意事项一章，列入实验教材中。虽然去年五月教育部又召开了修訂高师教学計劃討論会，对原教学計劃进行了必要的修正，但对定性分析的每周学习时数并未变动，因此仍以原教学大綱为編写的依据。

本教材(上册)的内容，除包括与定性分析有关的理論部分、个别离子反应及系統分析外，在每章后面均附有复習題，在第一至五章还附有計算題，以备同学課外練習。在个别反应中，考虑到初中化学教师也应学会使用显微鏡的技术，因此也适当插入了几个显微結晶反应，不过是否要做，还要按照各校的设备条件由教师决定。

另外，其中还有一些用小号字排印的内容，这些材料可依据各校的情况叫学生自学，或簡略講授，或全部删去。虽然如此，教材的内容仍感过多，教师可按照各校的具体情况及学生现有水平作适当的精簡。

在高师講授定性分析，最好以系統分析为主要内容，在授課过程中适当的介紹各离子的分析反应。課堂講授应著重分离及驗証的原理，在实验室中应注意訓練学生的操作技术及培养其独立思

考能力。这是个人的經驗和体会,仅供参考。

在編写中,承教育部及本院党政领导的支持、鼓励与帮助;又蒙东北师范大学吳立民教授、湖南师范学院分析化学教研組刘明清主任、以及苏北师范专科学校化学科的同志們提出了一些宝贵的意見;还有本系宁世光講师和本教研組的同志們帮助研究教材的内容,并校閱底稿,特在此表示感謝。

最后我以感激的心情,恳求各兄弟院校的同志們,对本教材的錯誤、缺点和希望修改的地方能及时函告,以便改进。

山东师范学院化学系 王明德

一九五八年四月

目 录

說明	vii
第一章 緒論	1
§ 1-1 分析化学的任务及其重要性	1
§ 1-2 分析化学的發展簡史	3
§ 1-3 定性分析的方法	6
§ 1-4 反应进行的条件·反应的灵敏度与特效性	11
§ 1-5 分別分析与系統分析	16
§ 1-6 陽离子的分組及組試剂	18
第二章 陽离子第 I 組(鈉組)	23
§ 2-1 化学平衡	23
§ 2-2 电化学說	29
§ 2-3 溶液中强电解質的状况	38
§ 2-4 溶度积	40
§ 2-5 第 I 組陽离子的一般特性	43
§ 2-6 鉀离子(K^+)的反应	47
§ 2-7 鈉离子(Na^+)的反应	50
§ 2-8 銨离子(NH_4^+)的反应	52
§ 2-9 鎂离子(Mg^{++})的反应	54
§ 2-10 第 I 組陽离子混合物的分析步驟	57
第三章 陽离子第 II 組(鈣組)	63
§ 3-1 沉淀的形成	63
§ 3-2 分級沉淀	67
§ 3-3 沉淀的溶解	68
§ 3-4 难溶化合物的轉化	71
§ 3-5 水的离解及緩冲溶液	73
§ 3-6 第 II 組陽离子的分析特性	81
§ 3-7 第 II 組陽离子組試剂的作用	82
§ 3-8 鋇离子(Ba^{++})的反应	84
§ 3-9 錒离子(Sr^{++})的反应	86
§ 3-10 鈣离子(Ca^{++})的反应	87
§ 3-11 第 II 和第 I 組陽离子混合物的分析步驟	89
第四章 陽离子第 III 組(鋁鋅組)	94

1469724

§ 4-1 硫化物的沉淀	94
§ 4-2 硫化物的溶解	98
§ 4-3 膠体与分析化学的关系	103
§ 4-4 鹽类的水解	108
§ 4-5 两性氢氧化物及其在定性分析中的应用	117
§ 4-6 絡合物	119
§ 4-7 第 III 組陽离子的分析特性	130
§ 4-8 第 III 組陽离子的組試剂·第 III 組的分族	134
§ 4-9 鋁离子 (Al^{+++}) 的反应	137
§ 4-10 鉻离子 (Cr^{+++}) 的反应	139
§ 4-11 鐵离子 (Fe^{+++}, Fe^{++}) 的反应	141
§ 4-12 錳离子 (Mn^{++}) 的反应	144
§ 4-13 鋅离子 (Zn^{++}) 的反应	146
§ 4-14 鈷离子 (Co^{++}) 的反应	148
§ 4-15 鎳离子 (Ni^{++}) 的反应	150
§ 4-16 第 III, II, I 組陽离子混合物的分析步驟	151
第五章 陽离子第 IV 組(銀銅組)	158
§ 5-1 氧化还原反应的复習	158
§ 5-2 氧化势	163
§ 5-3 氧化还原反应的方向	171
§ 5-4 濃度和反应环境的影响	174
§ 5-5 第 IV 組陽离子的分析特性及其分族	177
§ 5-6 第 IV 組陽离子組試剂的作用	179
§ 5-7 銀离子 (Ag^+) 的反应	182
§ 5-8 鉛离子 (Pb^{++}) 的反应	184
§ 5-9 汞离子 (Hg_2^{++}, Hg^{++}) 的反应	186
§ 5-10 銅离子 (Cu^{++}) 的反应	189
§ 5-11 鎘离子 (Cd^{++}) 的反应	190
§ 5-12 鉍离子 (Bi^{+++}) 的反应	191
§ 5-13 第 IV 組陽离子混合物的分析	193
§ 5-14 第 IV - I 組陽离子混合物的分析步驟	195
第六章 陽离子第 V 組(錫組)	200
§ 6-1 第 V 組陽离子的分析特性、两性硫化物	200
§ 6-2 第 V 組陽离子的組試剂	203
§ 6-3 砷离子 (As^{+++}, As^{+5}) 的反应	205
§ 6-4 銻离子 (Sb^{+++}, Sb^{+5}) 的反应	210
§ 6-5 錫离子 (Sn^{++}, Sn^{+4}) 的反应	213
§ 6-6 第 V - I 組陽离子混合物的分析步驟	217

第七章 陰离子的分析	222
§ 7-1 陰离子的分析特性.....	222
§ 7-2 陰离子的分組.....	226
§ 7-3 陰离子第 I 組.....	227
I. 硫酸根(SO_4^{2-})的反应.....	227
II. 亞硫酸根(SO_3^{2-})的反应.....	228
III. 砷代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)的反应.....	231
IV. 碳酸根(CO_3^{2-})的反应.....	232
V. 磷酸根(PO_4^{3-})的反应.....	234
VI. 陰离子 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 及 AsO_3^{3-} 混合物的分析步驟.....	236
VII. 硼酸根($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_3^{3-})的反应.....	237
VIII. 氟离子(F^-)的反应.....	238
IX. 硅酸根(SiO_3^{2-})的反应.....	238
X. 草酸根($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)的反应.....	239
§ 7-4 陰离子第 II 組.....	240
I. 与硝酸銀的反应.....	241
II. 与酸的反应.....	244
III. 与氯水或次氯酸鈉的反应.....	244
IV. 与鉍鹽的反应.....	246
V. 个别反应.....	246
VI. Cl^- 、 Br^- 及 I^- 离子混合液的分析步驟.....	248
VII. S^{2-} 、 SO_3^{2-} 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子混合液的分析步驟.....	249
VIII. 第 II 組陰离子混合液的分析步驟.....	251
§ 7-5 陰离子第 III 組.....	253
I. 硝酸根(NO_3^-)的反应.....	253
II. 亞硝酸根(NO_2^-)的反应.....	256
III. 醋酸盐(CH_3COO^-)的反应.....	258
IV. 高錳酸根(MnO_4^-)的反应.....	258
§ 7-6 第 III 組陰离子混合液的分析步驟.....	260
第八章 物質的一般分析步驟	263
§ 8-1 初步檢驗和試样的准备.....	263
§ 8-2 陽离子的系統分析.....	269
§ 8-3 陰离子的分析.....	274
附录	1
I. 弱電解質的离解常数.....	1
II. 难溶物質的溶度积.....	2
III. 絡合物的不稳定常数.....	4
IV. 标准氧化势.....	5

第一章 緒論

§ 1-1. 分析化学的任务及其重要性

分析化学的任务 分析化学是研究各种物質或物質混合物組成的測定方法与步驟,以及它所涉及的有关理論的一种学科。

假如所研究的是物質由哪些元素或离子所組成的問題,就称为定性分析;如果要測知各組分的相对含量,就称为定量分析。

在进行定量分析以前,必須先知道試料的組成。因为測定个别組分的方法,与被測物質的組成有密切的关系。所以定性分析通常都在定量分析以前进行,这样才能較正确地进行試料各組分的定量測定。

分析化学既是研究測定物質的組成,那么按照被分析物質組成的不同,可分为两个独立的部分:即無机化合物的分析与有机化合物的分析。这两种分析的方法是不相同的。

無机化合物的分析是研究無无机物(如無机酸,鹼,鹽及合金,矿物等)的組成;在大多数的情况下都是用它們的水溶液进行操作,这些操作都是利用特殊的反应来鑒定其中的各种离子(陽离子或陰离子)。

有机化合物一般不是电解質,所以在有机分析中大都不能应用离子反应。因此在分析有机化合物时,必須利用測定它們的物理常数及各个原子团的化学反应来鑒定每種物質。学习有机化合物的分析,必須先具备一定的有机化学基础,因此我們目前所研究的仅限于無机化合物中一些重要的分析方法(包括定性分析及定量分析)。

分析化学的重要性 分析化学既是研究識別物質組成的方法及其有关理論的科学,所以它不仅是一門重要的工具学科,而且也是化学这門科学內的基础学科。它具有巨大的科学和实际的意义,其重要性主要表现在以下的几个方面:

1) 学校教育 在学校教育中,分析化学也有重大的教育及教养的意义。在高等师范中,特別重要的是巩固既得的無机化学知識;把無机化学中所学过的一些基本原理和定律运用到分析化学的实验中,使理論和实践密切結合并相互提高,以便将来能够更好的完成中等学校的化学教学工作。在这一方面,定性分析特別有价值。

此外,通过分析化学实验,能使学生在基本技巧方面获得进一步的訓練,并能培养学生精細观察和科学的思考能力,正确地利用分析結果来認識事物的本質,从而能够培养学生的正确學習方法及辯証唯物主义的世界觀。

2) 科学研究 分析化学是研究物質及其变化的最重要的方法之一。不仅化学研究的發展有賴于它,而且在与化学有关的各种科学領域中,分析化学都起着重大的作用。就目前來說,实难指出一門不运用分析化学的自然科学。医学、藥物学、矿物学、地質学、生理学、生物学、农業化学和其他科学,都要利用分析化学来解决某些实际問題。

在高等学校中,學習分析化学的目的,不仅是为了实际地掌握各种不同物品的分析方法和技術,更重要的是获得进行科学研究的方法。

3) 国民經济 分析化学对于国民經济也有巨大的意义。它广泛地被运用到资源的勘探及工业部門生产过程中的檢驗工作中;只有正确地檢驗原料、半成品及成品的組成,才能保証工厂生产率的提高及产品質量的提高和成本的降低。因此現在每一个重

要的工厂及科学研究机构内，一般都設有化学分析实验室，以进行各种不同物品组成的研究。从而也可推知，一位现代的技术专家，如果不了解物质的组成，就无法进行他们的日常工作。

§1-2. 分析化学的發展簡史

定性分析的开始 分析化学中的个别定性反应在上古的时候就被利用了，例如在埃及的草纸卷中就記述了金、銀及其他制品的檢驗法。另外，如阿基米德（公元前 287—212）借测定金冠的比重而确定其中是否含有銀質，因此他可能是第一个使用物理分析方法的人。

虽然分析化学有着悠久的历史，但是在它的初期，仅凭着从实际中所得的一些經驗方法而缺乏理論基础。后来随着时代的进展，分析化学的理論基础也逐漸地丰富起来，不仅能把已知的分析步骤加以科学的論据，并且又研究出一些新的分析方法。

罗伯特·波义尔（1627—1691 年）将当时已知的定性反应加以系統化，并且提出了一些新的檢驗反应；如檢驗氯、硫酸鹽、氨及利用指示剂檢驗酸和鹼。因此他應該算是定性分析的創始人。

定量分析的开始 偉大的俄罗斯科学家 M. B. 罗蒙諾索夫（1711—1765 年），在 1760 年發表了質量守恒定律之后，才建立了定量分析的基础，所以他是定量分析的創始人。但是系統的运用天平来研究物质的化学組成，是从拉瓦錫（1743—1794 年）开始的。他测定了許多物质如水及二氧化碳的定量組成。

盖·呂薩克（1778—1850 年）是研究容量分析的第一人。他利用滴定的方法准确地测定了銀和氯的当量。

貝齐里烏斯（1779—1848 年）在研究测定原子量的工作上有着極大的貢獻。他测定了 50 种元素的原子量，从而在很大的程度上促进了定量分析的發展。

俄国化学家对分析化学教学及近代分析化学上的貢獻 在世界文献中第一本詳細的化学分析实验指导書，是在 1801 年由俄国化学家 B. M. 謝維爾金（1765—1826 年）編写出版的，名叫“分析技术——金屬矿及其他矿物的化学檢驗手册”。

俄国的杰出化学家 Д. И. 門捷列夫（1834—1907）在 1869 年提出的元素周期系，对分析化学的發展起了指导的作用。他的同代人和战友 H. A. 門舒特金（1812—1907 年）在 1871 年出版的名叫“分析化学”的教科書，給分析化学教学开辟了一个新的时代。这本教科書是定性分析和定量分析的第一本科学著作，是分析化学的經典教本。它不但在俄国，而且在外国也得到了贊許，对分析化学教学的發展起了巨大的影响。

在定量分析方面，H. A. 希洛夫（1872—1930 年）曾作了重要的研究工作（共軛氧化

反应及吸附現象),并著了优秀的容量分析教科书。

在近代分析化学的發展中,俄国化学家也起了巨大的作用。M. A. 依林斯基(1856 - 1941年)和Л. A. 秋加叶夫(1873 - 1922年),在1905年首先利用有机试剂来分析无机化合物。更重要的是秋加叶夫首先作了络合物的研究,并对以后研究使用有机试剂起了指导作用。近年来,苏联的化学家对于氨羧络合剂的研究及其在分析化学中的应用,已取得了很大的成就与广泛的用途①。

著名的俄国化学家H. C. 庫尔納柯夫(1860 - 1941年)发明了新的物理化学分析方法。

在微量分析方面俄国的学者有着極大的贡献,如1744年罗蒙諾索夫首先进行了显微结晶分析方法的研究。1798年俄国的化学家和结晶学家T. E. 罗伊茲指出,可以利用各种鹽类的结晶形态来識別这些鹽类;他并且發展了这个方法。此后这种方法又經俄罗斯化学家H. H. 阿赫馬托夫及苏联化学家H. M. 柯倫曼等人予以改进,并發展了它的理論基础。

H. A. 塔納拿叶夫是点滴分析的創始人。他在1920年提出利用濾紙进行陽离子和陰离子的定性分析,并把这种方法叫做点滴分析法。

近几年中色层分析也得到广闊的發展。这种方法是在1903年俄罗斯植物学家M. C. 茨維特首先拟出的。他指出可以用紙作为多孔的介質,以分离混合物和鑒定植物的色素。

在十月社会主义革命之后,随着大量生产部門迫切需要的研究和改进,苏联培养了大批苏維埃化学分析干部,并建立了許多第一流的科学研究所和工厂实验室。因此苏联在分析化学方面研究的成果是迅速增加的。目前就分析化学研究的成就来說,苏联已成为全世界的第一位。

中国化学家对分析化学的贡献 我国是世界上古老国家之一,在有史以前就初步的依据物質的性質进行鑒別。例如就神农氏尝百草来說,虽不能肯定确有名叫神农的人,但却能說明那时已能够根据嘗試性質而达到鑒別的目的。又俗語所說“黄金不怕火煉”及“金子是甜的,銀子是苦的”等,都具有分析的概念。

另外,我国很早就采用的試金石条紋法来鑒定含金的成分,既簡便又准确。这种比色方法流傳已久,究系何时开始,尚不能确定。

根据出土文物的記載,我国在战国时代已經制造和使用天平②。不过那时是否用于定量分析,尚無文献証明。

比較系統的化学分析,是在鴉片战争以后才介紹到我国。徐寿所譯的“化学考異”就是定性分析;“化学求数”就是定量分析。此后分析化学在我国虽然也有一些进步,

① 見化学譯报2卷1期16—30頁。

② 出土的战国时代天平,現保存在湖南省博物館內。

但是只能說是点滴的,其主要的原由,一方面是过去大多数的化学家,都把分析化学看作是一种工具科学,認為没有什么可以研究的,都不重視;另外在旧中国时期,中国人民長期受着封建社会以及近百年來半封建和半殖民地的殘酷統治和压迫,生产落后,自然科学得不到应有的重視与發展,并且又加上过去的反动統治者对在中国尚未生根的科学幼苗不知培养和爱护,因此研究工作开展得很少,特别是定性分析。直到1931年后,受到外国特别是苏联的一些新成就的影响,我国的化学家也从事了很多研究工作而获得了一定的成績。

在分析技术的改进方面,丁緒賢^①有着很大的功績,他首先把半微量分析方法介紹到国内,并立刻在学校内进行試用。叶治德曾先后編著了半微量定性分析及無机分析化学原理等書,对于分析化学教学起了很大帮助与推进。

在改善分析系統方面,特别是陰离子的分析系統,余蘭园^②和赵廷炳^③等都有很大的貢獻。在新的檢定方法中,有吳究^④用鉀酸鉍、碘化鉀和亞硫酸氫鈉檢驗磷酸根的方法,直到現在仍被应用。

在使用有机試剂方面,有錢思亮及施在敏^⑤用羥基苯甲醛肟作檢驗鉄离子的試剂;曹元宇^⑥曾用氨基苯磺酸及 α -萘胺檢驗亞硝酸根,并編著了“定量化学分析”,在定量分析教学中起了很大的作用。

另外,在定量分析方面,唐宁康、梁樹权及韓組康等在分析理論,操作方法及器械分析各方面都有很重要的成就。应当特別指出的是梁樹权求出鉄的原子量为55.850,被国际原子量表所采用。

最后应当指出的,随着偉大的人民革命的胜利,摆脱了旧制度的束縛,不但工农业得到飞躍的發展,分析化学的研究工作也得到了重視与支持。因此,在这一方面也不断的获得新的成就。例如:王夔^⑦先后发现用紫色巴比土酸鉍作檢驗銅离子的試剂用3-甲基-4-羥基亞苯罗丹宁作檢驗銀离子的試剂;并創造了碳酸根离子的斑点試法及点滴分析的大規模操作法。馬維驥^⑧曾用粉筆为吸附剂作無机色譜的研究。吳建中^⑨

① 科学 25, 1/2, 6-15, 并翻譯了 Engeldes 等編半微量定性分析。

② 科学 16, 1784-1792, 1932。

③ 中国化学会志 4, 443-456, 1936 及东方杂志 34 卷 11 号 67-74 頁, 26 年。

④ *J. Biol. Chem.* 43, 189-220, 1920。

⑤ 中国化学会志 5, 154-161, 1937。

⑥ 中国化学会志 5, 55-59, 1937。

⑦ 中国化学会志 17, 162-167, 1950; 及化学学报 19, 53-55, 1952; 科学 32, 330, 1951; 化学通报 1954, 11, 533。

⑧ 化学 1952, 6, 31。

⑨ 化学 14 卷 2 期。

曾發現地鎢試劑并用作鉛的分析。丁緒賢^①等又總結了硫化乙酰肼的制备及它在半微量定性分析中应用的經驗，給今后定性分析的操作方法指出了新的方向。

另外，在解放后的几年中，由于美帝国主义采取封鎖禁运的政策后，我国的化学工作者曾致力于试剂制备的研究而得到極大的成就，制备出了很多的试剂，并且有些在国外也不容易买到。

还有，自从中华人民共和国成立以来，由于国家建設的需要，在党和政府的正确領導，科学工作者的辛勤努力及苏联的無私援助下，分析化学事業已获得了重大的發展，分析工作者的队伍日益壯大，分析化学的專業机构和部門也不断增加。在此蓬勃發展的情况下，科学研究工作者，不但已經給予国家建設有力的支援使工作質量逐步提高，并且对分析化学理論的研究也有了良好的开端。

为了适应今后国家建設与科学發展的更高要求，中国科学院于1955年9月20日召开了国内第一次分析化学會議^②。在会上交流了分析化学研究工作經驗，并討論了今后几年内分析化学的工作方向。另外，在會議中还报告了46篇研究論文，其中关于光谱分析和極譜分析者就占12篇；这两种分析方法过去被認為是較复杂的新技术，但現在在各大企業中几乎已普遍应用，并且得出了有价值的研究結果。

从以上的情况，除鼓舞了我們的爱国热情，并扭轉了以往对分析化学不够重視的看法，加强了从祖国建設的实践中來發展分析化学科学的决心和信心。

近代分析化学的發展 分析化学發展到现阶段的情况，主要是采用了物理的及物理化学的分析方法，并且在操作中采用了半自动或自动式的器械。这样不但节省人力并且也能客觀的很准确的記錄結果。

另外，在量的方面从常量分析改进为半微量、微量及超微量，这都是近几年的成就。

§ 1-3. 定性分析的方法

定性分析的反应可以用于干法和湿法两种方法进行。若把固体試料（或加入适当的固体試剂）加热到較高溫度观察所發生的現象，如升华、蒸發、变色及火焰显色等來鑒別物質时所进行的反应，都叫做干法反应或高溫化学反应。例如，焰色反应，熔珠試驗（与硼砂或磷酸氫鉍鈉 NaH_2HPO_4 在鉑絲上共熔成熔珠），吹管試

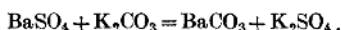
① 化学通报 1956, 3, 27-36。

② 科学通报 1955, 11, 59和97。

驗(將試料放于在木炭上所挖的小坑中用吹管加熱,觀察物質的情形及火焰的顏色)及玻璃管灼燒試驗(觀察所發生的現象)等都屬於干法反應。這種方法雖然有時也很靈敏,但缺乏系統且不完備,故僅能作為參考或具有預備試驗的性質。干法反應在檢驗礦物時被廣泛應用,但在一般定性分析中只居次要的地位。

濕法反應是觀察試料和試劑在溶液中的相互作用。因此試樣必須預先製成溶液。溶解試樣首先用蒸餾水作溶劑,如不溶解再用酸(鹽酸或硝酸),必要時可用王水作溶劑,或採用與熔劑高溫熔融的方法。

例如欲把 BaSO_4 轉變成可溶狀態,應把它與碳酸鉀或碳酸鈉共熔,這時就變成可溶于酸的碳酸鹽:



多數的無機化合物(酸,鹼,鹽)在溶液中均離解為離子。因此,當用濕法反應時,檢出的不是元素,而是它們所形成的離子。從某離子的存在而斷定對應元素的存在。

例如,在氯化物的水溶液中,加入硝酸銀溶液就得白色凝乳狀 AgCl 沉淀,示有氯離子存在,借以判斷有氯存在。

濕法反應既是被分析物質的離子的反應,那么就可能在分析單一的化合物時,由定性實驗而確定它的分子式。例如在被分析物質中僅檢出了 Na^+ 及 SO_4^{2-} 離子,就可以推斷該物質是硫酸鈉。但是若同時檢出多種離子時,如 Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} 及 Cl^- 離子,單靠定性分析就無法斷定該混合物究係 KCl 和 Na_2SO_4 還是 NaCl 和 K_2SO_4 。

另外,因為由同一元素所形成的不同原子價的離子,其作用完全不同,所以利用濕法反應也能確定離子的價數。例如 Fe^{+++} 及 Fe^{++} 離子分別與亞鐵氰化鉀及鐵氰化鉀生成普魯士藍及滕氏藍沉淀,因此利用這種方法也能區別鐵離子的價數。

此外,無機物的種類雖多,但常見的陽離子及陰離子各僅二十

几种。因此湿法反应,使我們在分析的手續上感到非常的簡便。

無机化学分析的反应虽然大都是在溶液中进行,但在水溶液中进行化学分析时,并不是任何离子反应都可利用,而是要選擇那些容易被我們感官所感觉的具有特殊現象的反应,即:

- (1) 生成具有特殊顏色或特殊結晶形狀的沉淀;
- (2) 生成帶色的溶液;
- (3) 逸出具有特殊顏色或特臭的气体或蒸气。

例如,在含 Ba^{++} 离子的溶液中加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液,借形成黃色 $BaCrO_4$ 沉淀而断定有鋇存在;在 $FeCl_3$ 溶液中,加入 $KCNS$ 溶液,因生成紅色 $Fe(CNS)_3$ 溶液而断定有三价鉄存在;在碳酸鹽的溶液中,加入鹽酸就有 CO_2 气逸出,从而可以断定有碳酸根存在。

在分析操作中,凡能够引起容易感觉的特殊現象的試剂,称为特性試剂,其反应称为特性反应。因此,依据上述情形, $KCNS$ 就是三价鉄的特性試剂,其反应就是鑒定三价鉄的特性反应。

另外,依据使用試料的多少,分析方法又分为常量、微量及半微量。

在 M. B. 罗蒙諾索夫时代,分析物質的組成时,需要大量的物質,使用的器皿的容积也大。但是随着科学技术的提高,就能够用很少量的物質进行工作。

表 1. 各种化学分析方法使用量的比較

方 法	被分析物質的使用量	被分析溶液的体积
常量分析……	0.5—1 克	20—30 毫升
半微量分析…	50 毫克	1—3 毫升
微量分析……	1—10 毫克	0.01—0.1 毫升
超微量分析…	少于 1 毫克	0.001—0.01 毫升

常量法、半微量法、微量法和超微量法用量的区别,可参考表 1。

常量分析是較老的經典方法。因試液的体积較大,

反应所生成的沉淀較多,所以能用濾紙及漏斗過濾;又因这种方法

的反应常在試管中进行,因而也称为“試管分析”。

微量分析因被分析物質的使用量很少,所以在許多情況下需用特殊構造的儀器,操作技術也和常量分析的方法不同。在微量分析中,常常用顯微結晶分析法或點滴分析法來進行。

顯微結晶方法通常是在載玻片上進行反應,根據在顯微鏡下觀察反應生成結晶的形狀及其顏色來判斷試液中某種離子的存在。

點滴分析是將試液和試劑按照一定順序滴在一小塊濾紙上,使反應在濾紙上進行。反應的結果是在紙上生成有色的斑點,由斑點的顏色和形狀就可以判斷溶液中有某些離子的存在。

半微量分析是介於微量分析和常量分析之間的一種分析方法,它基本上保持着常量分析的全部按順序分離和檢出離子的系統,但是由於生成的沉淀較少,所以沉淀反應是在3—5毫升的離心試管中進行。這樣沉淀雖少,但它聚集在離心試管的尖端也很明顯。

另外,由於沉淀和溶液的量都很少,不採用普通過濾的方法分離沉淀,因此在半微量分析的操作中,常採用離心分離方法分離沉淀。

半微量分析因使用物質的量較小而具有以下優點:

(1) 試劑及蒸餾水等的消耗量可減至常量分析的 $\frac{1}{10}$ 。因此在實習中就有可能使用較貴重的試劑。

(2) 離心沉降的分離方法能縮短分離的時間,並且少量物質的分解,溶解,蒸發及灼燒等都能在較短的時間內完成,因此半微量的操作方法在很大的程度上縮短了操作的時間。

(3) 這種分析方法不但使用的儀器簡單,並且試法靈敏,也可以得到與常量分析同樣可靠的結果。此外尚能使學生在工作中養成高度的精確性及試劑用量準確的習慣。

(4) 實驗室的空氣不致被有害健康的氣體(如 H_2S)過度的沾污,所以并不需設立專用的硫化氫室。

半微量方法与常量分析方法相比較也不是毫無缺點的;由于試料用量少,實驗的條件就較難控制,例如,試劑用量,酸度調節等,半微量分析法就不如常量方便。不過細心操作,這些缺點還是可以克服的。

除上述三種分析方法外,最近更發展有超微量的分析方法,這種方法能夠用比微量分析更少量的物質進行工作。

隨着生產部門發展的需要,要求制定更靈敏和更快速的分析方法。一些物理的和物理化學的分析方法,能適合于這樣的要求。

物理的分析方法 這種方法是利用物質的組成和某些物理性質間的相互關係;其重要者有光譜分析和發光分析:

(1) 光譜分析 此法是借研究物質在火焰或電弧內受熱生成的光譜中所存在的光譜綫的情況,來判斷試料中有那些元素存在。

光譜分析主要是利用由光學玻璃或石英所制的稜鏡光譜儀。為了研究光譜,常用鉑絲把被分析的金屬的氯化物或氧化物混合物引入火焰,然後用分光儀的目鏡來觀察光綫。開始應先進行一系列已知組成鹽類的試驗,並進行校準後,才能進行未知物的光譜分析。

光譜分析的特點是靈敏度高,使用量非常少,並且能在幾分鐘內完成定性分析。

光譜分析不但可用于定性分析,並且也能從光譜綫的強度判斷它們的含量。

(2) 發光分析 這種方法是根據某些化合物當用紫外綫照射時,有發出特有顏色光綫的能力。根據發出光綫的性質分為磷光(停止照射後,仍有一定的發光時期)及螢光(停止照射,立即停止發光)。許多不發螢光的陽離子和有機試劑相互作用,形成能發出螢光的化合物。例如:葉綠素能和鎘形成發淡黃色螢光的化合物;鋅和 8-羥基喹啉能形成發黃綠色螢光的化合物等。

發光化學反應的優點是它具有高度的靈敏性,雖然發光物質濃度極小時,也可觀察到螢光。

物理化學的分析法 物理化學的分析方法,能應用于定性分析者,主要有色層方法和極譜方法:

(1) 色層分析 色層分析是以固體吸附劑對各種物質的選擇吸附作用為基礎。

使混合物的溶液流過在玻璃管中的吸附劑層時,由于吸附能力的不同,溶解的各