

實驗室工作規則

在實驗室中工作时，必須注意并遵守以下規則：

1. 注意節約試劑及其他藥品的用量，防止損壞玻璃器皿及其他實驗室設備；
2. 有条理地進行工作，桌上的儀器不可凌亂；
3. 進行一切工作都必須準確而且仔細，注意觀察一切過程，隨時發覺偏差，及時糾正；
4. 動作敏捷但絲毫不得慌張，否則會不可避免地將試驗搞壞；
5. 試驗失敗時必須徵求對於這一方面比較熟悉的同志的意見，并且非常小心地遵守必要的規則重復試驗；
6. 進行自己的工作時，必須注意切勿妨礙其他同志，永遠尊重每一位同志的勞動。

除此以外，做定性分析時，必須注意以下的事項：

1. 在沒有了解反應中每一步操作的意義以前，不可冒然進行這個反應；
2. 做試驗之前首先要想一想操作的步驟，然後進行操作。做完之後做出適當的結論。

定性分析化学

目 錄

第一章 緒論.....	(1)
§ 1. 分析化学的任务和方法.....	(1)
§ 2. 分析反应進行的条件.....	(3)
§ 3. 分別分析和系統分析.....	(5)
§ 4. 离子的分組.....	(6)
§ 5. 半微量定性分析仪器和操作技術.....	(7)
第二章 陽离子第一組.....	(13)
§ 6. 質量作用定律.....	(13)
§ 7. 弱电解質的电离.....	(14)
§ 8. K^+ 的反应.....	(19)
§ 9. Na_2 的反应.....	(21)
§ 10 NH_4 的反应.....	(22)
§ 11 Mg . 的反应.....	(23)
表一 第 I 組陽离子的反应表.....	(24)
§ 12 第 I 組陽离子混合物的分析.....	(25)
表二 第 I 組陽离子混合物的系統分析表.....	(27)
§ 13 第 I 組陽离子未知混合物的分析.....	(27)
第三章 陽离子第 II 組.....	(29)
§ 14 溶度積.....	(29)
§ 15 沉淀的生成.....	(32)
§ 16 沉淀的溶解.....	(35)

§ 17	第Ⅱ組陽离子的一般特性	(37)
§ 18	与組試剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的反应	(38)
§ 19	与重鉻酸鉀 $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 的反应	(38)
§ 20	与硫酸或可溶性硫酸鹽的反应	(40)
§ 21	与玫瑰紅酸鈉的反应	(40)
§ 22	与草酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应	(41)
§ 23	Ca. 的顯微結晶反应	(42)
表三	第Ⅱ組陽离子的反应表	(42)
§ 24	第Ⅱ—Ⅰ組陽离子混合物的分析	(43)
表四	第Ⅱ—Ⅰ組陽离子混合物的系統分析表	(47)
§ 25	第Ⅱ—Ⅰ組陽离子未知混合物的分析	(48)
第四章 陽离子第Ⅲ組		(49)
§ 26	第Ⅲ組陽离子的一般特性	(49)
§ 27	与組試剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的反应	(51)
§ 28	与苛性鹼 $(\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH})$ 的反应	(52)
§ 29	与 NH_4OH 的反应	(54)
§ 30	各离子的其他反应	(56)
§ 31	第Ⅲ—Ⅰ組陽离子混合物的分析	(60)
§ 32	第Ⅲ—Ⅰ組陽离子未知混合物的分析	(66)
表五	第Ⅲ組陽离子的反应表	(插表)
表六	第Ⅲ—Ⅰ組陽离子混合物的系統分析表	(插表)
第五章 陽离子第Ⅳ組		(67)
§ 33	硫化物的沉淀	(67)
§ 34	硫化物的溶解	(70)
§ 35	第Ⅳ組陽离子的一般特性	(74)
§ 36	与組試剂 H_2S 的反应	(74)
§ 37	与 HCl 的反应	(76)

§ 38	各离子的其他反应	(77)
表七	第Ⅳ組第Ⅰ族陽离子的反应表	(80)
§ 39	第Ⅳ—Ⅰ組陽离子混合物的分析	(81)
§ 40	第Ⅳ—Ⅰ組陽离子未知混合物的分析	(86)
表九	第Ⅳ—Ⅰ組陽离子混合物的系統分析表	(插表)
第六章 陽离子第Ⅴ組		(87)
§ 41	第Ⅴ組陽离子的一般特性	(87)
§ 42	組試剂的作用	(88)
§ 43	第Ⅴ組硫化物的其他重要性質	(91)
§ 44	各离子的其他反应	(92)
§ 45	第Ⅴ—Ⅰ組陽离子混合物的分析	(95)
§ 46	第Ⅴ—Ⅰ組陽离子未知混合液的分析	(98)
表十	第Ⅴ—Ⅰ組陽离子混合物的系統分析表	(插表)
第七章 鈦(Ti), 鈮(V), 鉬(Mo), 鎢諸元素(W)		(101)
§ 47	鈦离子(Ti····) 的反应	(101)
§ 48	鈮酸根离子(VO_3') 的 反应	(102)
§ 49	鉬酸根离子(MoO_4'') 的反应	(102)
§ 50	鎢酸根离子(WO_4'') 的 反应	(103)
第八章 陰离子		(105)
§ 51	陰离子的分組	(105)
§ 52	陰离子第Ⅰ組	(105)
§ 53	陰离子第Ⅱ組	(108)
§ 54	陰离子第Ⅲ組	(109)
§ 55	陰离子混合物的分析	(109)
第九章 物質的一般分析步驟(陽离子和陰离子的鑑定)		(113)
§ 56	陽离子的鑑定	(113)

§ 57 陰離子的鑑定·····	(116)
附錄·····	(119)
(一) 定性分析習題·····	(119)
(二) 主要鹽類和氫氧化物在水中的溶解性·····	(124)

第一章 緒 論

目的要求

- (1) 了解分析化学的任务。
- (2) 了解定性分析的方法。
- (3) 初步了解陽离子分組原理。

§1. 分析化学的任务和方法

分析化学是一門科学，它研究各种化合物或其混合物的組成的分析方法。^①

分析化学有兩個主要的分支：定性分析和定量分析。

定性分析的任务是确定物質中含有哪些組成部分，例如含有哪
些元素或离子。定量分析的任务是測定各組成部分的含量。

測定物質的組成时，应先作定性分析，后作定量分析，因为只有当我们已經知道了被分析样品中含有哪些成份（元素或离子）之后，才能选择最適合于某一成份的定量分析方法。

分析化学在科学研究上与实际应用上都有重大的意义。首先，它在化学本身的发展中起着極重要的作用，例如原子量、分子量、化学式等等的測定都是与此有关的例子。在与化学鄰近的各科学領域中（例如礦物学、地質学、生理学、微生物学以及医藥、農業及技術科学）分析化学都起着重大的作用。分析化学对于国民經济有重大的意义；如果没有分析化学，工業生產中的原料和產品的化学检查便不可能，土壤、肥料、農產品等的化学分析也不可能。

分析化学在地質勘探事業中起着非常重要的作用。例如在進行

^①分析化学也研究測定物質的化学結構。

礦山估價時，必須借助於分析結果的可靠報告，然後才能決定該礦是否有開採的價值。在進行一般的或專門的水文地質與工程地質調查時，必須進行地下水的化學分析。固定的或野外的化學分析室是地質勘探隊的必不可少的一個部門。

分析化學在學校教學中也是很重要的。由於它是一門基礎課程，只有很好地學了分析化學之後，才能進行地質專業課程的學習。通過分析化學的學習，還可以鞏固在普通化學中已經學過的化學知識，並且還能很好地培養學生的獨立思考和獨立工作的能力。

測定物質的化學組成（定性和定量組成）可以應用不同的方法：化學的、物理的和物理化學的方法。

化學分析法是根據物質的化學性質，即利用加入的試劑與被測成份作用生成具有某些特殊性質的新物質的反應來進行定性和定量的測定。在分析化學中所應用的反應稱為分析反應。

定性分析反應可以用干法和濕法兩種方法進行。干法分析是用固體樣品與適當的固體試劑在乾燥狀態下進行反應（通常要加熱到高溫），例如焰色反應（根據火焰的顏色來確定樣品中含有哪些元素），熔珠試驗（將固體試料與某些固體溶劑一起熔化）等。

在定性分析中主要是應用濕法反應，即反應是在溶液中進行。

按照被分析物質（即樣品）用量的多寡，定性分析方法又分為常量、微量和半微量三種。

常量分析所用的樣品，通常為1克（金屬及合金用0.5克），溶解後溶液的體積為20—30毫升。常量分析中的反應通常在試管中進行，所以又稱為試管分析。

微量分析所用的樣品，通常為1—10毫克的固體，或0.01—0.1毫升的溶液。在分析過程中應用高度靈敏的試劑以便檢出極微量的物質。

半微量分析界於常量和微量分析之間，所用樣品約為50毫克的固體物質或1毫升的溶液。半微量分析基本上保持了常量分析的系統，但是其中的操作都是運用特殊的儀器和方法來進行的，在操作

上很为方便，而且也節省時間和試劑。

物理的或物理化学的分析方法是根據物質的物理性質與它的組成之間的關係。其中重要的有根據物質的光學性質而進行分析的光學分析法（光譜分析法、比色法等）和根據物質的電化學性質而進行分析的電化學分析法（電導法、電解法、電位法、極譜法等）等方法。應用物理的或物理化学的分析方法，能測定極微量的物質，同時也很節省時間。在近代，化学分析法与物理化学分析法往往同时采用。虽然物理化学分析法已得到迅速的发展和廣泛的運用，但在現代，化学的分析方法仍是最重要的。

分析化学由于它在科学研究上和实际应用上的重大意义，現在已得到了迅速的发展。

偉大的俄罗斯学者 M.B. 罗蒙諾索夫在 1756—1760 所确定的質量不減定律，給近代化学的发展打下了基礎，从此分析化学的发展才有可能。1871 年出版的 H.A. 門許特金的經典著作“分析化学”一書在全世界分析化学教学上起了巨大的作用，在現在通用的陽离子分組法便是由他制訂的。著名的苏联化学家 Л.А. 秋加也夫、H.C. 庫爾納柯夫、H.A. 塔納拿也夫等人对分析化学的发展都有巨大的貢獻。

在我国最早把近代化学知識（包括分析化学在內）傳布進來的是徐寿，他是我国近代化学的啓蒙者。最早將半微量分析法介紹到我国來的是丁緒賢。此外，梁樹权、趙廷炳、唐寧康等人在分析化学上也有一定的成就。

§ 2. 分析反应進行的条件

前面已經講过，在作定性分析时主要是应用湿法反应。由于無機物在溶液中能够电离生成离子^①，所以在定性分析中所应用的反

①此處所謂分析化学光是指無機物的分析，以后同。有机物的分析不在本課程範圍之內。

应主要是离子反应，而定性分析的具体任务便是檢出存在于溶液中的离子^①，而不是元素。

定性分析反应通常具有以下特点：

- (1) 反应时溶液的颜色有改变；
- (2) 反应时有沉淀生成或將原有的沉淀溶解；
- (3) 反应时有气体逸出。

例如，当我们要想檢驗 Ag^+ 时，可在 Ag^+ 的溶液中加入 NaCl 溶液（或 HCl ），这时便產生白色 AgCl 沉淀：



反之，如果在加入 NaCl 溶液时有白色沉淀生成，也就說明原溶液中有 Ag 存在。

在進行反应时，必須創造一些条件以使反应能够進行，否則，便不能得到預期的效果。这些条件中最重要的有以下三点：

(1) 必須將溶液維持適當的酸碱性。例如有些沉淀能够在酸中溶解，所以在酸性溶液中便不能沉淀。同样，溶于碱的沉淀在碱性溶液中也不可能生成。如果沉淀溶于酸，也溶于碱，則僅当溶液为中性时才能得到沉淀。

(2) 必須將溶液維持適當的溫度。有的反应必須在較高的溫度时才能发生或反应才能迅速够快，这时候必須將溶液加热。同样，有些反应必須在低溫進行。

(3) 溶液中所含被测离子的濃度必須足够大；濃度很小时不能发生反应。例如在沉淀某一离子时，离子的濃度必須足够大，因为唯有这样，离子濃度的相乘積才能超过溶度積，才能產生沉淀。

在檢出同一离子时，可以应用不同的試剂。应用某些試剂时，被测离子的濃度即使很低也能檢出，像这样的反应称为“灵敏”的反应；反之，則称为不灵敏的反应。在微量和半微量分析中所采用的反应都是很灵敏的。

^①如果被分析物質是固体，必須將其溶解，然后再檢出溶液中的离子。

§ 3. 分別分析和系統分析

在檢出 NH_4^+ 可以利用下列反应:



反应中產生的氨气, 可以根据它的臭味或使試紙变色, 加以識別。

这一反应被称为特效反应。所謂特效反应是指溶液中有数种离子存在时, 仍然可以利用这种反应檢出某一特定离子, 而不受其他离子的影响。

应用特效反应, 直接从混合溶液中檢出离子的方法, 称为分別分析法。

可惜在定性分析中像檢出 NH_4^+ 那样的特效反应为数不多, 因此不得不考慮其他离子存在时的干擾作用。

例如, 当我们想利用反应



來檢出 Ca^{++} 时, 我們还必须同时考慮到存在于溶液中的其他离子是否也能与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 生成沉淀, 例如 Ba^{++} 就是这样的离子, 它也能与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 生成沉淀, 这时我們便無法判断溶液中是否有 Ca^{++} 存在。在这种情况下, 我們必須預先确定溶液中是否有 Ba^{++} 或其他对反应有妨碍的离子存在, 如果有的話, 必須加入適當的試剂把它們从混合溶液中分离出去, 然后再在只可能有 Ca^{++} 存在的溶液中用加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 生成 CaC_2O_4 沉淀的反应來檢出 Ca^{++} 。

根据以上所述可知, 在定性分析中, 除了檢出个别离子的鑑定反应以外, 还必须使用將各离子彼此分离的分离反应。

像这样按照一定的順序, 应用分离反应將各个离子分离, 然后再应用鑑定反应檢出各个离子的方法称为系統分析法。

§ 4. 陽離子的分組

在陽離子的系統分析步驟中，並不是將各個離子從它們的混合溶液中一個一個地分離出，而是利用某些試劑（稱為組試劑）將離子一組一組地分離出。例如，利用加入稀 HCl 的方法可以把 Ag^+ ， Hg_2^{2+} 、 Pb^{2+} 等離子沉淀成氯化物沉淀，而其餘的陽離子則不產生沉淀，所以仍留在溶液中，這樣 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Pb^{2+} 三離子便與所有其他的離子分離。然後在剩下的酸性溶液中通入 H_2S 氣體，則所有那些硫化物不溶於稀酸的陽離子便又沉淀而出。仿照同樣的方法，再用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 依次將那些硫化物不溶於水和碳酸鹽不溶於水的陽離子分離出。最後剩下的是它們的氯化物、硫化物、碳酸鹽均溶於水的 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 等離子。這樣，我們便把最重要的 25 種陽離子分成五組。茲列表於下。關於分組的理由在以後各章中將詳加討論，此處不再敘述。

陽 離 子 分 組 表

硫化物溶於水		硫化物不溶於水		
碳酸鹽① 溶於水	碳酸鹽 不溶於水	硫化物溶② 於稀酸	硫化物不溶於稀酸	
第 I 組 K^+ ， Na^+ ， NH_4^+ Mg^{2+}	第 II 組 Ba^{2+} ， Sr^{2+} ， Ca^{2+}	第 III 組 Al^{3+} ， Cr^{3+} ， Zn^{2+} ， Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Mn^{2+} ， Ni^{2+} ，	第 IV 組 (a) 第 I 族 —— 氯化物不溶於水 Ag^+ Hg_2^{2+} Pb^{2+} (b) 第 II 族 —— 氯化物溶於水 Cu^{2+} Cd^{2+} Bi^{3+} (Pb^{2+}) 組試劑 HCl 存在 下的 H_2S	第 V 組 硫化物溶於 Na_2S —— Hg^{2+} 和 As Sb Sn 離子
無組試劑	組試劑 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	組試劑 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	沉淀第 I 族的試 劑 HCl	組試劑 Na_2S

①碳酸鎂僅在該鹽存在時溶解。

② $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 與 Al^{3+} Cr^{3+} 作用時生成氫氧化物沉淀，不溶於水，但溶於稀酸。

§ 5. 半微量定性分析仪器和操作技術

最重要的几种仪器見附圖。

几种重要的操作技術，分述如下：

加热 通常用小水浴加热。水浴是100毫升的玻璃燒杯，杯中备有放試管的銅支架。水浴放在石棉心鉄絲網上用煤气灯加热。加热时应使水浴中的水微微沸騰。猛烈的沸騰只能迅速地把水蒸发掉，但不能造成更高的溫度。

在水浴上只能將溶液热至近沸。如果必須煮沸，則需將溶液放在坩堝內，在石棉網上用小火焰加热。

蒸發 將溶液蒸发濃縮或蒸发至干，需在坩堝中進行。最好放在水浴上蒸发。如欲加速蒸发，可以放在石棉網上加热，但这时必須注意，切勿使溶液濺出，或者加热过度以致发生不希望的反响。加热的办法是把灯放在坩堝下面旁边一段距离，用極小的火焰加热，使石棉網傳过去的热度僅能使液体慢慢地沸騰。

沉淀 通常在离心試管中進行。在离心試管中加入所需滴数的試液，必要时放在水浴上加热，然后加入指定滴数的試剂。試剂在离心試管內不易混合，所以必須立即用玻璃棒小心攪拌。

如果反应中析出的沉淀可能生成膠体溶液，則为了使它凝結，在加入試剂以后，常常加热数分鐘。

用沉淀法分离离子时，一定要試驗沉淀是否完全。試驗的方法是將沉淀离心沉降，在上層清液中再加一滴沉淀剂。如溶液仍透明，即表示已經沉淀完全。如情形相反，則需再加沉淀剂，將溶液中的这种离子繼續沉淀，然后再重复上述試驗。

离心沉降 这是半微量定性分析中將固体与液体分离的方法，將裝混合物的試管放在一个离心机管套中。必須在对称的另一离心机管套中放同样的試管，其中裝有体積約略相等的水，以使离心机兩端平衡，否則迴轉时发生震动，对离心机極有損害。

迴轉离心机时，开始时要慢，然后逐漸加快。过1—1.5分鐘

后，將把手拿下，使离心机自行停止。任何情形不得猛烈地开始，也不得在轉动时用力使它突然停下。如不注意这些規則，离心机將會迅速地毀坏。离心机必須充分加油，轉动时不得吱吱作声或发出震动的雜音。

溶液的轉移 离心沉降后，用滴管將溶液轉移到另一容器。方法是用手指捏滴管上的橡皮帽，將滴管尖端浸入液体中足够深的地方，逐漸放松对橡皮帽的压力，慢慢將溶液吸入滴管，然后移入另一試管中。如果得到的离心液并不完全透明，可再度离心沉降。

沉淀的洗滌 將离心液吸去以后，沉淀中仍滲有溶液。为了达到完全的分离，必須將沉淀洗淨，通常在沉淀上加 1 毫升洗滌液（通常为蒸餾水），用玻璃棒仔細攪拌。然后离心沉降，用滴管吸出洗液，棄去。通常洗一次已够，但也有时需要洗 2—3 次。如果需要用的液体洗滌沉淀，可以在加入洗滌液并充分攪拌以后，將試管放到水浴上面，加热一分鐘后再离心沉降。

沉淀的溶解 可以在試管或坩鍋中加入適當的試剂，攪拌，使沉淀溶解。有些沉淀溶解較困难。这时不可匆忙地加進大量試剂，而应等待一会，或者將試管浸到水浴中加热。必須注意，經過長時間放置或者已經干涸了的沉淀，溶解起來要比新沉淀困难得多。这是因为沉淀的組成或構造发生了改变。因此溶液分开以后，不可將沉淀放置太久。

顯微結晶反应 在顯微鏡下观察反应生成物的結晶形狀，常常能够很快地作出試液中某种离子是否存在的可靠結論。但应当特別注意結晶的条件，否則生成的結晶不能獲得它們的特殊形狀。

最重要的条件是結晶成長必須緩慢，必須从稍微过饱和的溶液中結晶。所以为了得到較好的結晶，在較稀溶液中進行比較適宜。此外并常加入適宜的試剂增大化合物的溶解度，以改善結晶条件。有时將試剂以固体状态加入，因为这样物質溶解时逐漸擴散到溶液滴中的較远部份，結晶能够很好地成長，特別是在溶液滴的邊緣部份。办法是將溶液一小滴放在載片上(小滴的直徑約 2 毫米)然后取

一極小粒的固體試劑放在溶液小滴中，如果試劑也是溶液，則最好不要把它們直接混合，而是將兩溶液小滴（直徑約 2 毫米）并放，相距約 1 毫米，然后用適當辦法（用玻璃棒，石棉絲或削尖的牙籤等）使之溝通，并將載片略微傾斜以使試劑容易流入試液小滴中。顯微鏡是貴重儀器之一，使用時必須特別小心，調節鏡筒時一定要從低處向上移動，決不許可由高處向下移動，這樣會使鏡頭碰到藥液，或損害了鏡頭，以致損害了國家財產！

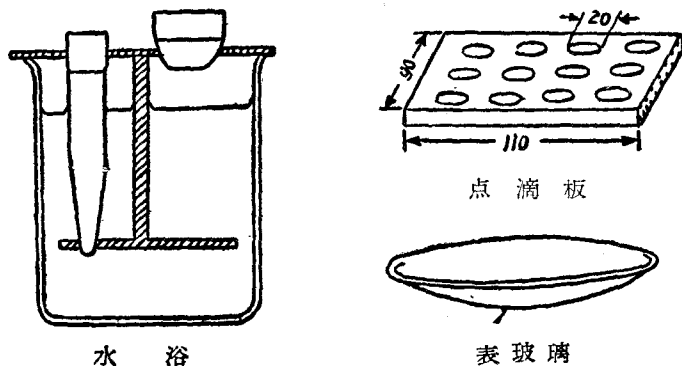
点滴反應 進行点滴反應時應該用容易吸收溶液的疏松而比較厚的濾紙。

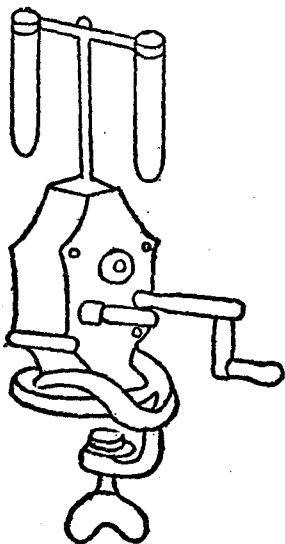
將溶液滴加在紙上的技術如下：將毛細滴管的尖端浸入適當的試液中 1—2 毫米，使液體不借助于橡皮管，由于毛細管作用而上升，然后垂直持滴管，使尖端與一塊濾紙接觸，等到紙上的潮濕斑點直徑擴大到數毫米，將滴管迅速拿開，在所得潮濕斑點的中央，依同規則加試劑，等等，溶液絕對不可滴在紙上。

為了避免搞髒反應中使用的試劑，在將滴管放回試劑瓶以前必須把尖端與清淨的紙面接觸，這樣可以把剛才被試劑搞髒的那一滴試劑由滴管除去，如不遵守這條規則，試劑很快就弄壞了。

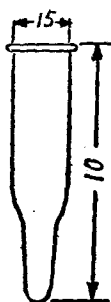
各種試劑加在紙上的順序常常很重要，所以在實驗時不可任意地加以改變。

半微量定性分析儀器





手搖离心机



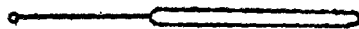
离心試管



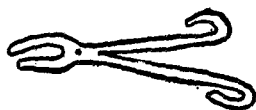
試剂瓶



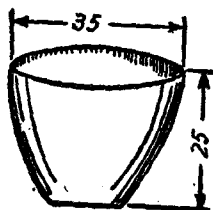
管 滴



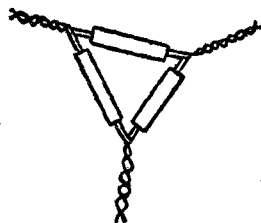
鎳 鉻 絲



坩 埚 鉗



坩 埚



泥 三 角

器皿的洗滌 一切半微量分析工作中使用的器皿都必須絕對清潔，常常一点点污穢的存在会歪曲了反应的結果，使实验者無法肯定，甚至得到錯誤的結論，因此不得不重复整个实验，而大大浪費了時間，所以在工作中必須嚴格注意器皿的清潔情况。

試管、坩埚等器皿，用过以后要立即把內容物倒去。然后把這些器皿放在一燒杯水中，到洗滌時再拿出來。这样沉淀不会干着在玻璃上，很容易除去。

洗器皿时，先用自來水冲，同时用适当的刷子刷洗，然后冲洗几次，最后用蒸餾水冲二次。如果污穢仍未除去。則需用潔淨液（重鉻酸鉀溶在濃硫酸中的溶液）处理，放置数分鐘。然后將潔淨液倒回，將洗过的器皿用自來水洗数次，再用蒸餾水冲洗。

有时也可用肥皂、酸鹼來洗。