

高等学校教材

分析化学

武汉水利电力学院 钟金昌 编

水利电力出版社

高等学校教材

分析化学

武汉水利电力学院 钟金昌 编

水利电力出版社

高等学校教材

分析化学

武汉水利电力学院 钟金昌编

*

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

京东印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 17.25印张 384千字

1985年11月第一版 1988年11月北京第二次印刷

印数5341—6780册 定价3.10元

ISBN 7-120-00486-7/O·4

内 容 提 要

本书共分十二章，主要内容包括定性分析、定量分析和吸光光度法三个方面。其中，定性分析和吸光光度法分别编为一章，而定量分析方面的内容则包括如下各章：分析天平，测量误差和数据处理，容量分析概论，酸碱滴定法，络合滴定法，氧化还原滴定法，沉淀滴定法，重量分析法，物质的一般分析步骤。为了帮助读者掌握每章的主要内容和实验所需的理论基础，章末附有一定数量的思考题和习题，供读者复习和巩固学习效果之用。

本书为高等学校电厂化学专业的分析化学教材，也可供其它院校有关专业师生及各厂矿从事化学分析工作的同志参考。

前 言

本书是编者在武汉水利电力学院试用过多年的《分析化学讲义》的基础上,根据高等学校电厂化学专业分析化学教学大纲(四年制适用)进行编写的。

在编写过程中,编者考虑到本学科理论不断发展,因此在保证基本内容的基础上,尽量精选教材内容,力图将分析化学的基本原理阐述清楚,同时注意反映近年来分析化学领域的新技术和新理论,特别是在适用于电厂化学专业的内容方面,书中保持了一定的理论深度,以期培养和提高学生的思维能力和动手解决实际问题的技能。

本书主要内容包括:常见阴、阳离子的定性分析,分析天平,测量误差和数据处理,容量分析概论,酸碱滴定法,络合滴定法,氧化还原滴定法,沉淀滴定法,重量分析法,吸光光度法,以及物质的一般分析步骤等。其中,常见阴、阳离子的定性分析一章没有采用一般的硫化氢分析方法,而采用了初步试验与分别分析相结合的简便快速方法;分析天平一章,既重视天平的结构理论,也注意实际应用中天平的质量检查和调整;测量误差和数据处理一章,考虑到实际工作中的需要,还增加了诸如显著性检验、可疑数据舍弃准则、回归分析等内容;酸碱滴定法一章系本专业的重点讲授内容,其中,有关平衡浓度的计算均以质子条件为主进行推导,还介绍了对 pH 和 pOH 的严格计算方法,对于酸碱滴定误差的计算也作了详细的论述;络合滴定法一章,对于各种条件下的条件稳定常数的推导及如何提高络合滴定的选择性方面,保持了一定的深度;氧化还原滴定法一章,考虑到本专业对高纯水中痕量组分测定的需要,介绍了动力学分析法。此外,本书统一采用了我国颁布的法定计量单位,全书不再介绍当量和当量浓度的概念,在容量分析滴定中,均以理论终点代替等当点,在计算中均以理论毫摩尔数代替毫克当量数。

本书经东北电力学院岳慧灵同志审阅全稿,提出了许多宝贵意见;在编写过程中,还得到王采凤、童忠尧、张芝环等同志的热情帮助,在此一并致谢。

由于编者水平有限,书中遗漏和不妥之处在所难免,热忱希望读者提出批评和指正,编者将不胜感谢。

编 者

一九八五年一月

目 录

前 言

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 火力发电厂水汽系统中的分析试样	1
一、热力设备水汽循环系统 二、化学水处理系统	
第三节 本课程的内容	3
第二章 常见阴、阳离子的定性分析	5
阴离子的定性分析部分	
第一节 卤素离子的定性分析	5
一、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的沉淀 二、 AgCl 沉淀的溶解和 Cl^- 的检验 三、残渣 AgBr 、 AgI 的转化和 Br^- 、 I^- 的鉴定	
第二节 含硫化合物的定性分析	6
一、基本分析反应 二、鉴定反应 三、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 共存时的混合液分析	
第三节 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 PO_4^{3-} 的定性分析	8
一、 NH_4^+ 离子的鉴定 二、 NO_3^- 离子的鉴定 三、 NO_2^- 离子的鉴定 四、 PO_4^{3-} 离子的鉴定	
第四节 CO_3^{2-} 、 SCN^- 、 SiO_3^{2-} 、 BO_2^- 的定性分析	10
一、 CO_3^{2-} 离子的分析 二、 SCN^- 离子的分析 三、 SiO_3^{2-} 离子的分析 四、 BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)离子 的分析	
第五节 阴离子未知液的分析	11
一、初步试验 二、各种阴离子的鉴定	
阳离子的定性分析部分	
第六节 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的定性分析	14
一、基本分析反应 二、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子的鉴定	
第七节 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 的定性分析	17
一、基本分析反应 二、 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 离子的鉴定	
第八节 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 的定性分析	21
一、基本分析反应 二、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 离子的鉴定	
第九节 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的定性分析	23
一、基本分析反应 二、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子的鉴定	
第十节 阳离子未知液的分析	24
一、初步试验 二、各种阳离子的鉴定	
阴、阳离子未知物定性分析部分	
第十一节 阴、阳离子未知物的定性分析 (一般无机盐)	31
一、初步观察 二、预测试验 三、试液的制备 四、初步试验及分别分析 五、结论	
思考题	33
第三章 分析天平	35

第一节 分析天平的结构	35
一、阻尼天平 二、半自动电光天平 三、全自动电光天平 四、单盘减码式全自动天平	
第二节 分析天平的结构要求	39
第三节 天平的灵敏度与结构的关系	40
第四节 称量方法	42
一、一般称量法 二、反复法 三、置换法	
第五节 天平的检查和调整	44
第六节 天平的使用规则	45
思考题	46
习题	46
第四章 测量误差和数据处理	48
第一节 有效数字	48
一、有效数字及其位数 二、有效数字计算规则	
第二节 误差及其来源	50
一、系统误差 二、随机(或偶然)误差 三、过失误差	
第三节 准确度与精密度	53
第四节 误差、偏差和置信限的表示方法	53
一、误差 二、偏差 三、置信限	
第五节 显著性检验	56
一、 F 检验法 二、斯图滕 t 检验法	
第六节 结果舍弃的准则	60
第七节 回归分析	64
一、回归方程 二、相关系数	
第八节 误差的传播	66
第九节 提高分析结果准确度的方法	67
思考题	68
习题	68
第五章 容量分析概论	70
第一节 容量分析概述	70
第二节 基准物和标准溶液	71
第三节 滴定度	72
第四节 容量分析中的计算	73
一、溶液相互滴定中的计算 二、标定中的计算 三、滴定固体试样的百分含量计算 四、滴定液	
体试样的百分含量计算 五、已知密度和百分率的试剂溶液浓度的计算	
第五节 常用容量器皿的校准	75
一、测量容积的标准 二、容积的校准值 三、容器校准实例	
思考题	81
习题	81
第六章 酸碱滴定法	83
第一节 酸碱滴定法概述	83
第二节 酸碱平衡的计算	84

一、分析浓度和平衡浓度的关系——物料平衡 二、电中性规则 三、质子条件 四、氢离子浓度的计算 五、活度和活度系数 六、pH标度 七、缓冲容量	
第三节 酸碱指示剂	99
一、酸碱指示剂的变色原理和指示剂常数 二、指示剂的变色范围 三、混合指示剂	
第四节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	103
一、强碱与强酸的滴定 二、强酸对弱碱的滴定 三、强碱对弱酸的滴定 四、弱酸与弱碱的滴定 五、多元酸(或碱)的滴定及其可能性 六、极弱酸(或碱)的盐的滴定 七、混合酸(或碱)的滴定(双终点滴定)	
第五节 终点误差	116
一、强碱滴定任何单元酸(强或弱) 二、强酸滴定任何单元碱(强或弱) 三、强碱滴定任何二元酸 四、强酸滴定任何二元碱(B^{2+} , H_2B 的共轭碱) 五、强碱滴定任何多元酸(H_nZ) 六、强酸滴定任何多元碱(Z^{n-})	
第六节 非水溶液中的酸碱滴定	121
一、溶剂的分类 二、非水滴定	
思考题	123
习题	124
第七章 络合滴定法	126
第一节 络合滴定法概述	126
第二节 EDTA及其螯合物的结构及性质	127
一、EDTA及其二钠盐的结构及性质 二、金属-EDTA螯合物的结构及性质	
第三节 条件稳定常数	130
第四节 络合滴定曲线	132
第五节 金属指示剂	134
一、金属指示剂的性质、作用原理和要求 二、常用金属指示剂 三、指示剂的封闭与僵化现象及其消除	
第六节 提高络合滴定选择性的方法	138
一、pH掩蔽法 二、络合掩蔽法 三、沉淀掩蔽法 四、氧化还原掩蔽法	
第七节 络合滴定方法	144
一、直接滴定法 二、返滴定法(回滴法) 三、置换滴定法 四、间接滴定法	
思考题	145
习题	145
第八章 氧化还原滴定法	147
第一节 氧化还原滴定法总论	147
一、概述 二、克式电位 三、氧化还原反应的方向、次序及其影响因素 四、氧化还原平衡常数和反应完成的程度 五、氧化还原指示剂 六、氧化还原滴定曲线	
第二节 高锰酸钾法	158
一、概述 二、高锰酸钾溶液的配制 三、高锰酸钾溶液的标定 四、高锰酸钾法的应用	
第三节 重铬酸钾法	162
一、概述 二、重铬酸钾标准溶液的配制 三、重铬酸钾法的应用	
第四节 碘法	165
一、概述 二、碘法中的定量反应条件 三、硫代硫酸钠溶液的配制和标定 四、碘液的配制和标定 五、淀粉液的配制 六、碘法的应用	

第五节 动力学分析法	170
一、速度定律 二、影响反应速度的动力学因素 三、常用的动力学分析法 四、动力学分析法应用实例	
思考题	178
习题	178
第九章 沉淀滴定法	181
第一节 沉淀滴定法概述	181
第二节 沉淀滴定曲线	181
第三节 常用的沉淀滴定法	184
一、摩尔(Mohr)法 二、佛尔哈德(Volhard)法 三、法扬司(Fajans)法	
思考题	187
习题	188
第十章 重量分析法	189
第一节 重量分析法概述	189
一、重量分析法的特点 二、重量分析法的分类 三、重量分析法对沉淀的要求	
第二节 沉淀剂的选择	190
第三节 沉淀的溶解度及其影响因素	191
一、沉淀的溶解度 二、影响沉淀溶解度的因素	
第四节 如何获得纯净的沉淀	195
一、影响沉淀纯度的因素 二、提高沉淀纯度的方法	
第五节 沉淀的形成和沉淀条件的选择	198
一、沉淀的形成 二、沉淀条件	
第六节 重量分析结果的计算	201
思考题	203
习题	204
第十一章 吸光光度法	205
第一节 吸光光度法概述	205
第二节 有色化合物的显色原理	205
一、光的色散 二、光的波长和能量 三、物体的颜色	
第三节 光的吸收定律	207
一、比耳-朗伯-波格尔定律 二、比耳定律的应用	
第四节 显色剂的选择和用量	210
一、显色剂的选择 二、显色剂的用量	
第五节 比色分析中的误差来源	211
一、光度计因素引起的误差 二、化学因素引起的误差	
第六节 比色分析方法	213
一、目视比色法 二、光电比色法(或滤光光度法) 三、分光光度法 四、比色分析的条件试验	
思考题	230
习题	230
第十二章 物质的一般分析步骤	232
第一节 试样的采取和制备	232

一、组成分布比较均匀的试样 二、组成分布很不均匀的试样	
第二节 试样的分解	234
一、分解试样常用的方法 二、分解方法的选择	
第三节 分析方法的选择	235
第四节 沉淀分离法	236
第五节 萃取分离法	238
第六节 色谱分离法	240
一、色谱分离法的分类 二、纸色谱法 三、薄层色谱法 四、离子交换色谱法	
思考题	246
习题	247
附录	
附表 1 常用无机酸的热力学离解常数	248
附表 2 常用有机酸的热力学离解常数	249
附表 3 常用无机碱的热力学离解常数	250
附表 4 常用有机碱的热力学离解常数	250
附表 5 水溶液中有效离子的大小参数	250
附表 6 标准还原电位	251
附表 7 克式电位	253
附表 8 金属与一般配位体的络合稳定常数	254
附表 9 金属与一些多胺的络合稳定常数	258
附表 10 金属与一些氨羧络合剂的稳定常数	258
附表 11 难溶化合物的溶度积	259
附表 12 化学式的式量	261
附表 13 国际原子量	262
附表 14 对数表	264

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分的分析方法及其有关理论的一门学科，它是化学学科的一个重要分支。分析化学包括定性分析和定量分析两部分，前者的任务是鉴定物质所含的组分，后者的任务则是测定物质各组分的含量。

分析化学又是一门工具科学。借助于它可以帮助我们扩大和加深对自然界的认识。在化学学科本身的发展上，分析化学起着重要的作用。在化学史上，一些基本定律的发现和建立，都是与分析化学的卓越贡献分不开的。在现代的化学研究中，分析化学更是不可缺少的，而且随着现代化学的发展，对分析化学的要求也愈来愈高。分析化学不仅广泛应用于化学领域，而且在矿物学、地质学、海洋学、生物学、医药学、农业科学、天文学、考古学等学科中也无不用到分析化学。任何科学部门，只要涉及到化学现象，分析化学就要作为一种手段而被应用到研究工作中去。

在国民经济建设中，分析化学的实用意义就更加明显了。在许多工业中，它起着工业生产上“眼睛”的作用。在火力发电厂中，锅炉给水和蒸汽质量的监督，锅炉燃料成分的分析，汽轮机调速和润滑用的汽轮机油以及电器设备中的绝缘油品质的测定等，都是通过分析化学来完成的。在电厂中，如果锅炉给水水质不合格，就会在锅炉内部结垢或腐蚀。这样，不但会使发电厂的热经济性下降，甚至还会引起锅炉爆管事故。汽轮机油的抗乳化度如果不合格，就会使油品乳化，并失去润滑作用，甚至使调速系统失灵。绝缘油中不允许含有水分，否则其绝缘性能下降，不能保证电气设备的安全运行。至于供锅炉用的燃料（如煤或油等），虽然没有严格的质量要求，但也需要经常取样分析，了解其质量，从而为锅炉运行提供有益的情报，为全厂的经济核算提供必要的数字。可见，在火力发电厂中，分析化学对保证发电厂的安全和经济运行起着重要的作用。近年来，环境保护问题已引起人们的普遍重视，大气和水的监测，三废（废气、废液、废渣）的处理和综合利用等，都离不开分析化学这一重要分析手段。

在高等院校的许多专业中，分析化学是一门重要的基础课程。通过分析化学的学习，学生不仅可以掌握一些基本的分析方法，而且还可以把理论知识同实践紧密结合起来，获得分析问题、解决问题的能力训练，培养严肃认真、实事求是的科学态度和精密细致地进行科学实验的技能、技巧，为学习后续课程和以后参加祖国的社会主义建设打下良好的基础。

第二节 火力发电厂水汽系统中的分析试样

在火力发电厂中，为了保证各系统的安全运行，必须在水、汽系统中设置化学监督点

并按规定时间取样进行分析监督。现将水汽循环系统和补给水处理系统中应采集的各种试样分述如下：

一、热力设备水汽循环系统

如图1-1所示，给水进入锅炉中加热后蒸发成蒸汽，经过过热器进一步加热变成过热蒸汽，然后由管道引入汽轮机，推动汽轮机的转子带动发电机发电。蒸汽经汽轮机做功后进入凝汽器，被冷却水冷却凝结成水，再由凝结水泵送到低压加热器，加热后又送到除氧器（此外，锅炉的补给水也送入除氧器）中。在除氧器中，由于水温提高而将水中的溶解氧除去。然后再由给水泵将已除氧的水（即锅炉给水）经高压加热器加热后送入锅炉。这就是凝汽式发电厂水、汽循环系统的主要流程。

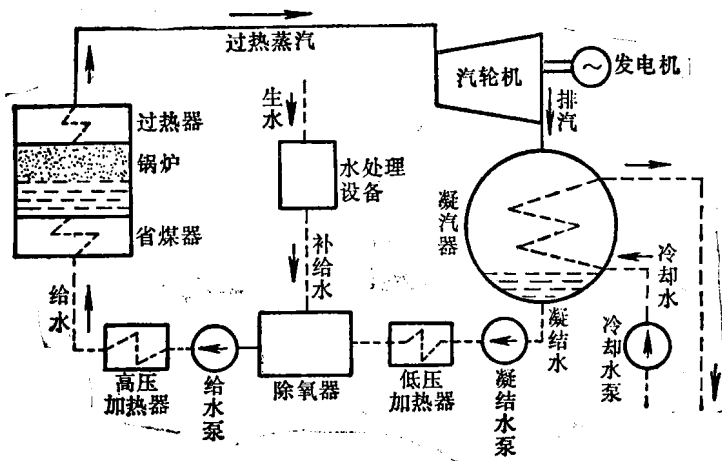


图 1-1 凝汽式发电厂水、汽系统流程

二、水、汽系统中需要化验的水样有：

（1）给水：送进锅炉的水称为给水，它是由汽轮机凝结水、补给水和疏水组成的。给水一般在除氧器出口和锅炉省煤器入口处取样。

（2）锅炉水：通常简称炉水，它是在汽包锅炉中流动的水。炉水一般在汽包的连续排污管上取样。

（3）疏水：各种蒸汽管道和用汽设备中的凝结水称为疏水。它是经疏水器汇集到疏水箱的。疏水一般在疏水箱或低位水箱取样。

（4）凝结水：在汽轮机中做功后的蒸汽，到凝汽器中冷却而凝结的水称为凝结水。凝结水通常在凝结水泵出口处取样。

（5）蒸汽：包括饱和蒸汽和过热蒸汽。饱和蒸汽在汽包蒸汽出口处取样，过热蒸汽在主汽管出口处取样。

火力发电厂对上述各种水、汽质量都有严格的要求（见《火力发电厂水、汽监督规程》），运行中必须经常化验，监督其质量是否合格。

在热力设备及其系统中，往往由于水质不良使某些部位沉积有水垢、水渣（由于水中带有各种杂质而形成的，例如钙、镁盐类等）、盐类附着物（在蒸汽系统中，由于蒸汽品

质不合格而产生的)或腐蚀产物(由于热力设备的腐蚀而产生的)等污物。在设备检修时若发现此类污物,也需要取样化验,并研究其产生原因,为今后采取预防措施提供理论依据。

二、化学水处理系统

化学水处理的任務就是对生水(天然水)进行净化处理,提供合格的锅炉补给水。发电厂中根据锅炉对供水水质要求的不同,所采用的净化方式也不同。因此,锅炉补给水按其净化方法的不同,可分为软化水(仅除去钙、镁硬度的水)、除盐水(除去所有溶解盐类的水)和蒸馏水等。下面以除盐水的制取为例来说明。

图1-2所示的是一级除盐的水处理系统。生水经过澄清器和过滤器后进入阳离子交换器、除碳器和阴离子交换器,这样就完成了一级除盐处理。

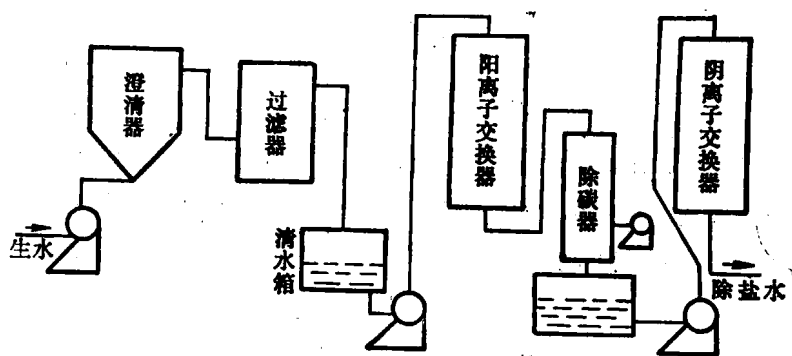


图 1-2 水处理系统(一级除盐)

在一级除盐水处理系统中需要化验的水样有:

- (1) 生水: 一般取自天然水源, 如江、湖、水库、地下水等。生水在澄清器入口处取样。
- (2) 清水: 经混凝处理后的出水称为清水。清水在澄清器出口处取样。
- (3) 过滤水: 经过过滤器后的出水, 称为过滤水。过滤水在过滤器出口处取样。
- (4) 阳床出水: 经过阳离子交换器后的出水, 称为阳床出水, 它在阳床出口处取样。
- (5) 阴床出水: 经过阴离子交换器后的出水, 称为阴床出水, 也叫一级除盐水, 它在阴床出口处取样。

第三节 本 课 程 的 内 容

分析化学是电厂化学专业中一门主要专业基础课。通过本课程的学习, 要求学生熟悉常见阴、阳离子的基本分析反应和鉴定, 掌握定量分析化学的基本原理, 树立准确的量的概念, 正确地掌握定量分析化学的基本操作, 熟练地掌握火力发电厂水、汽试验方法。在内容的安排上本书力求与电厂实际相结合, 与电厂关系比较密切的部分将着重介绍。

本课程分定性分析和定量分析两大部分。定性分析部分，介绍常见阴、阳离子的定性分析（第二章）；定量分析部分，介绍化学分析法和常用的物理化学分析法。

化学分析法：它包括重量分析法（第十章）和容量分析法（或滴定分析法）。根据化学反应的不同，容量分析法又分为酸碱滴定法（第六章）、络合滴定法（第七章）、氧化还原滴定法（第八章）和沉淀滴定法（第九章）。这些方法是分析化学的基础，它们又称为经典化学分析法。

物理化学分析法：它是根据物质的物理化学性质用一定的仪器进行分析的方法。本课程中将主要介绍吸光光度法（第十一章），它包括目视比色法、光电比色法和分光光度法。其它物理化学分析法（如光谱分析法、色谱分析法、电化学分析法等）将在仪器分析课程中介绍。

本书在叙述化学分析法之前，先介绍分析天平（第三章）、测量误差和数据处理（第四章）、容量分析概论（第五章）。

最后介绍物质的一般分析步骤（第十二章）。它着重介绍试样的制备和分解，分析方法的选择，以及各种分离法。

分析化学是一门实践性很强的学科，它的特点是，实验部分占有很大的比重，在学习中需要做大量的实验。因此，必须在学习好理论的同时，加强基本操作技能的训练，并要自觉地养成严谨的科学态度和良好的工作习惯。否则，只重视理论而轻视实践是学不好分析化学的。

第二章 常见阴、阳离子的定性分析

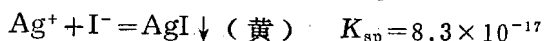
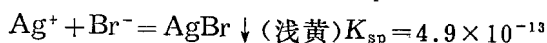
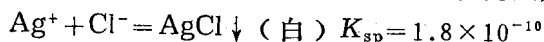
定性分析是在实践基础上建立起来的一门学科。它的任务是鉴定物质由何种组分组成，通常是利用试剂对各组分有不同反应或现象来区别。例如，在含不同离子的溶液中，加入某种试剂时，有的有反应，有的没有反应。有反应的也有不同的情况。例如，有的能生成沉淀，有的能产生气体，有的还产生特殊的颜色，等等。我们常常利用这些不同的现象，来鉴别某一离子（利用其特殊性）或某一组离子（利用其共性）是否存在。利用特效试剂可以把某一离子从溶液中直接鉴定出来；利用组试剂可以把某一组离子从溶液中分离出来，然后又利用能与这些离子发生不同反应的其它试剂，把它们一个一个检查出来。所以，学定性分析，既要熟悉某些离子的共同性质；又要熟悉各别离子的特殊性质。同时由于任何反应都是在一定条件下进行的，例如温度、浓度、酸度及其它试剂的存在等。因此，学习时还要注意反应的条件。

阴离子的定性分析部分

第一节 卤素离子的定性分析

一、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的沉淀

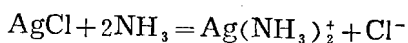
在 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子中，加入过量 Ag^+ 离子时，均能沉淀完全，



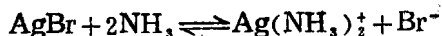
这些沉淀，在冷、稀 HNO_3 溶液中均不溶解。因此，进行卤素离子沉淀时，可先把溶液以稀 HNO_3 作成酸性。这样，既可免除许多阴离子（例如 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} ...等）被 Ag^+ 所沉淀，同时也可免除 Ag^+ 离子本身在碱性溶液中生成 Ag_2O 沉淀。在酸性溶液中能与 Ag^+ 生成沉淀的阴离子，除卤素离子外，尚有 S^{2-} 离子及其它一些阴离子。因此，在得到卤化银沉淀以后，还须进一步进行各别检验。

二、 AgCl 沉淀的溶解和 Cl^- 的检验

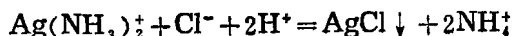
从溶度积 K_{sp} 的大小可看出， AgCl 在水中的溶解度要比 AgBr 、 AgI 大。如果我们把这些沉淀分别用氨水处理时，所得结果是： AgCl 全溶， AgBr 稍溶， AgI 则完全不溶。 AgCl 被 NH_3 溶解的反应如下：



式中 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 叫做银氨络离子。同样， AgBr 也有类似的反应，但反应不完全，成可逆反应：



从此平衡式可看出，如果在溶液中加入 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子的浓度，就可以抑制正反应的进行。因此，我们采用 AgNO_3 和氨水的混合液作 AgCl 沉淀的溶剂，既保证有一定的 $[\text{NH}_3]$ ，也保证有一定的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ ，以使 AgCl 沉淀几乎全溶（注： AgCl 量较多时，可能溶解不完全，但不溶部分不影响以后 Br^- 和 I^- 的鉴定），而 AgBr 沉淀则不被溶解。沉淀中如果含有 AgCl ，那么以 AgNO_3 - NH_3 溶液处理后， AgCl 沉淀即被溶解为 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 和 Cl^- 。溶液用离心机分离出来，并以稀 HNO_3 作成酸性，这时 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 被破坏， Ag^+ 又游离出来与 Cl^- 生成白色沉淀：



当有白色沉淀生成时，便证明 Cl^- 存在。

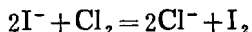
三、残渣 AgBr 、 AgI 的转化和 Br^- 、 I^- 的鉴定

为了把残渣 AgBr 、 AgI 中的 Br^- 、 I^- 转入溶液中，可将残渣加入少许水和少许锌粉。由于锌比银活泼得多，因此能把 AgX 中的 Ag^+ 置换出来并使它还原为 Ag ：

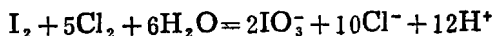


然后用离心机分离，弃去残渣。溶液留作 I^- 和 Br^- 的鉴定。

由于 I^- 的还原性比 Br^- 的还原性强，故加氯水处理时， I^- 首先被氧化：

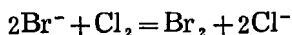


I_2 是非极性分子，易溶于有机溶剂（如苯或 CCl_4 等）中成紫红色。如果加入氯水前先加入有机溶剂，因有机溶剂和水不相溶，使溶液分成两层，这时可以一面加入氯水一面摇荡，当 I^- 存在时，析出的 I_2 便溶于有机溶剂中成紫红色。继续加入氯水时， I_2 又被氧化为无色的 IO_3^- ，故紫色又消失。

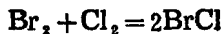


出现这种现象，即证明 I^- 离子存在。

I_2 全部被氧化为 IO_3^- 后，继续在此溶液中加入氯水， Br^- 即氧化为 Br_2 ：



Br_2 溶于有机溶剂中为红棕色（量少时为橙色或黄色），或进一步被氧化为 BrCl （淡黄色）：



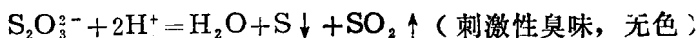
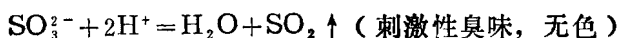
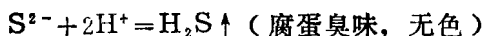
因此，最后有浅黄色出现时，即证明 Br^- 离子存在。

第二节 含硫化合物的定性分析

本节介绍几种常见的阴离子 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的基本反应及鉴定。

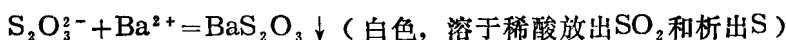
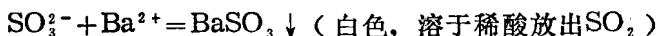
一、基本分析反应

1. 与酸的反应 由于 SO_4^{2-} 是强酸根，加酸没有反应，而 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 则与酸反应放出气体：

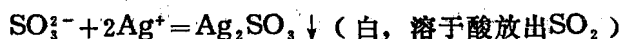
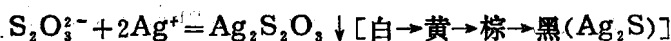
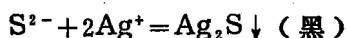


上述反应所用的酸可为硫酸。

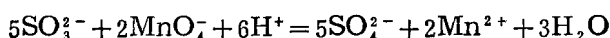
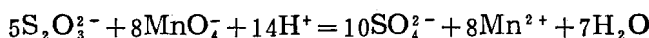
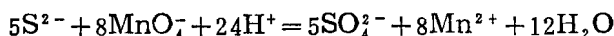
2. 与 BaCl_2 的反应 本组阴离子除 S^{2-} 不与 Ba^{2+} 生成沉淀外, 其余都可生成白色沉淀, 其中只有 BaSO_4 不溶于稀盐酸。



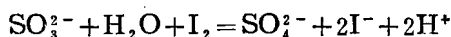
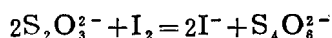
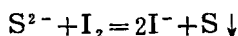
3. 与 AgNO_3 的反应 在中性或弱碱性溶液中, 所研究的离子都能与 Ag^+ 生成沉淀, 只有 Ag_2SO_4 的溶解度较大。但这几种离子生成的银盐各有其特殊性。例如, Ag_2S 沉淀为黑色, 不溶于酸; $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为白色, 逐渐由白→黄→棕→ Ag_2S (黑), 亦不溶于酸; Ag_2SO_3 为白色, 溶于酸并放出 SO_2 气体; Ag_2SO_4 为白色, 量少时不沉淀。



4. 与氧化剂 (KMnO_4 或 I_2) 的反应 上述阴离子除 SO_4^{2-} 外, 其它离子都是强还原剂, 能与 KMnO_4 及 I_2 反应, 使 MnO_4^- 之紫色和淀粉- I_2 之蓝色退去。



或



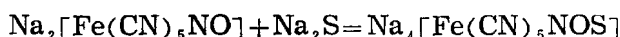
注 用 I_2 液试验时, 可先在 I_2 液中加少许淀粉液, I_2 和淀粉可生成蓝色吸附物, 当反应中 I_2 消失时, 蓝色亦消失。淀粉- I_2 在这里起指示剂作用。

二、鉴定反应

(一) S^{2-} 离子的鉴定

1. 加酸验气法 把数滴试液置于试管或离心管, 加少许 H_2SO_4 , 若 S^{2-} 存在, 则放出 H_2S 气体。在管口上放一小块滤纸, 在纸上滴一滴 PbAc_2 溶液。当有 H_2S 气体发生时, 便与 PbAc_2 生成黑色的 PbS 。

2. 亚硝酰铁氰化钠法 将试液2滴置于点滴板上, 加1滴2 mol/L NaOH 碱化, 再加1滴1% $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 。若 S^{2-} 离子存在, 则产生红紫色的 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ 。反应如下:



(二) SO_3^{2-} 离子的鉴定