

高等学校教学用书

分析化学

FENXI HUAXUE

(初稿)
下册

华东化工学院分析化学教研组编

人民教育出版社

高等学校教学用书



分 · 析 · 化 学

FENXI HUAXUE

· (初 稿)

· 下 册

华东化工学院分析化学教研组编

人 民 教 育 出 版 社

本书是在教学革命的浪潮中，由华东化工学院分析化学教研組教师和硅酸盐专业 80 班同学集体突击编写的。

全书分上、中、下三册出版。下册为实验部分，包括定性分析实验及定量分析实验两部分。定性分析实验内容打破了 H₂S 沉淀分离系統，代之以初步試驗和直接鉴定。定量分析实验中，主要特点是結合专业地、联系实际地選擇了各种各样試样的分析方法。

本书可作为高等工业学校化工系各专业分析化学課程的教学用书，也可供厂矿、实验室技术人员作参考用。

分 析 化 学 (初稿)下册

华东化工学院分析化学教研組編

人民教育出版社出版 高等学校化学用书編輯部
北京宣武門內承恩寺 7 号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号)

工人日报印书厂印装 新华书店发行

統一书号: 13010·870 开本: 860×1160 1/32 印数: 5

张数: 119,000 印数: 0001—13,000 定价: (书) 0.50

1960 年 9 月第 1 版 1960 年 9 月第 1 次印刷

目 录

一、半微量定性分析操作技术	1
(一)仪器	1
(二)操作技术	5
二、定性鉴定	11
(一)阳离子定性鉴定	11
(1)试液的制备	11
(2)初步试验	12
(3)各种阳离子的鉴定方法	16
NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Sn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , As^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , V^{5+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , W^{6+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sb^{3+}	
(二)阴离子定性鉴定	31
(1)试液的制备	31
(2)预先推断	33
(3)初步试验	34
(4)各种阴离子的定性鉴定	37
S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , F^- , SiO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	
附: 定性分析试液、试剂配制法	45
三、定量分析基本操作技术	52
(一)仪器	52
(二)试剂	53
(三)分析天平和砝码	54
(四)称量法	58
(五)分析天平使用规则	61
(六)重量分析操作技术	63
(七)容量分析仪器和操作技术	66
四、定量分析实验	69

(一)重量分析	68
实验一 硫酸铵肥料中硫酸根的测定	68
实验二 水泥熟料中二氧化硅的测定	70
(二)容量分析	71
实验三 酸碱标准溶液的配制,浓度比较及标定	71
实验四 碱灰中总碱度的测定	76
实验五 铍盐中氨的测定	78
实验六 乙醚的测定	79
实验七 邻苯二甲酐含量的测定	80
实验八 高锰酸钾法测定 H_2O_2	80
实验九 重铬酸钾法测定褐铁矿中的铁	83
实验十 钛铁矿中铁的测定	85
实验十一 碘量法测定苯酚含量	87
实验十二 氯乙烷合成气中乙炔的测定	89
实验十三 二硝基氯化苯的测定	92
实验十四 水的硬度测定	93
实验十五 硼铁矿中硼的测定(离子交换分离)	95
实验十六 酒石酸钠的测定(非水滴定)	96
实验十七 糖精钠的测定(非水滴定)	97
(三)比色分析	98
实验十八 阿司匹林中水杨酸的比色测定	98
实验十九 苯胺重氮盐的快速比色测定	99
实验二十 硝化废酸中总硝基量的比色测定	100
实验二十一 磷灰石中磷的测定	102
实验二十二 磷化水杨酸法比色测定纯铝中铁的含量	104
实验二十三 烟道灰中锗的比色测定(溶剂萃取分离)	106
(四)极谱分析	109
实验二十四 黄铜中铜与锌的极谱测定	109
实验二十五 敌百虫的极谱测定	111
(五)火焰光度分析	112
实验二十六 光卤石中钾的火焰光度法测定	112
(六)气体分析	113
实验二十七 煤气分析之一—— CO_2 , CO , O_2 含量的测定	113
实验二十八 煤气分析之二—— H_2 和 CH_4 含量的测定	118
(七)玻璃全分析	120
(1)二氧化硅“微差法”比色测定	120

目 录

(2)混合氧化物的测定	121
(3)氧化铁的比色测定	123
(4)氧化钙,氧化镁的络合滴定	124
(5)氧化钾及氧化钠的火焰光度法测定	125
(6)硼的测定	126
(7)氧化锌的极谱测定	127
(8)氧化铅的重量法测定	128
(八)黄铁矿分析	129
(1)铁的测定	129
(2)燃烧法测定黄铁矿中的硫	130
(3)比色法测定黄铁矿中微量砷	132
(九)独居石分析	134
(1)独居石中钍及稀土金属总氧化物的测定	135
(2)独居石中钍的快速测定法	136
(3)独居石中钍的测定	138
(4)应用离子交换树脂分离法测定独居石中的钍	140
附录	143
1. 分子量表	143
2. 磷酸、亚砷酸及砷的溶液在 15°C 时的比重	146
3. 对数表	147
4. 反对数表	150
5. 国际原子量表(1955)	154

一、半微量定性分析操作技术

(一) 仪器

半微量分析中只需用极少量的試料。因此,不宜用普通的器皿来进行实验。本书所述是半微量定性分析中常使用的一些仪器。

試剂瓶 試剂通常盛于容量为20毫升的試剂瓶中(图1)。試剂瓶附有橡皮奶头的滴管。試剂瓶按次序放于試剂架固定的位置上,在架子的侧面貼有与試剂名称相应的位置表,以便取用試剂时查考。應該記着,在任何情况下,必須避免变动試剂瓶順序,即不能將試剂瓶自固定位置上取走。



图1. 試剂瓶。

每个試剂瓶应貼上标有試剂名称或化学式的标签,并标上試剂的濃度。为了避免弄脏与弄丢标签,应在标签上涂一薄层石蜡。取試剂时要使用滴管:滴管大小,务須使1毫升等于25滴左右。为了避免弄脏試剂,滴管不可放在桌上,只能放在原来的瓶中或持于实验者手中。將試剂滴于溶液中时,滴管的尖端不能和容器壁相接触,以免沾污滴管尖端。如果发生上述情况,應該立刻用蒸餾水,將滴管尖端洗淨。

离心試管 半微量定性分析反应大都在离心試管(图2)内进行。为了便于沉淀的离心沉降,以及易于辨認少量沉淀的生成和观察沉淀的顏色起見,把离心試管的下端做成錐形。

表面玻璃 在定性分析中常用两块干燥表面玻璃扣在一起做成气室(图3),以便檢驗气体的发生。表面玻璃除用做气室外,也

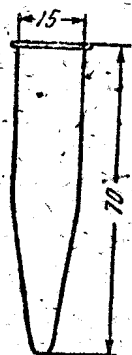


图2. 离心试管。



图3. 气室。

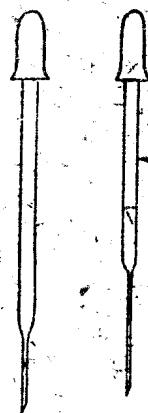


图4. 滴管与毛细滴管。

可用来进行一些鉴定反应。

滴管 在半微量分析工作中,分离溶液与沉淀,洗涤沉淀和滴加试剂时,常使用滴管(图4)。滴管的尖端应该细而长,能够引伸到离心试管的底部,其上附有橡皮奶头。

实验开始时应该准备^①足够数量的滴管。一般滴管做成一毫升等于25滴左右。

在分离少量溶液以及滴加少量试剂时,要使用毛细滴管。毛细滴管大小为每毫升约50滴左右。实验开始时亦应准备数支毛细滴管。

搅棒 为了增加反应物的接触面积,加试剂入溶液后,必须用搅棒(图5)仔细搅拌。为了检验溶液的酸碱性,有时也用到搅棒。因此,在实验开始时每人必须准备^②足够数量的搅棒。

① 滴管及毛细管可准备如下:取一内径为3毫米,长约16厘米的玻管,平持于煤气灯氧化焰中,将管的中部加热,加热时应均匀地转动之。在玻管变软后,移离火焰,拉其两端使成毛细管。冷却后用锉刀切断,管端配以橡皮奶头。

② 搅棒可准备如下:取直径约为3毫米长约16厘米之玻棒,将其中部在煤气灯氧化焰中烧软后,拉细至直径约为0.5—1毫米。用锉刀切断,将两端烧光滑。



图 5. 搅棒。

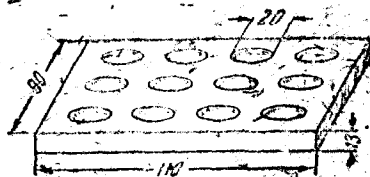
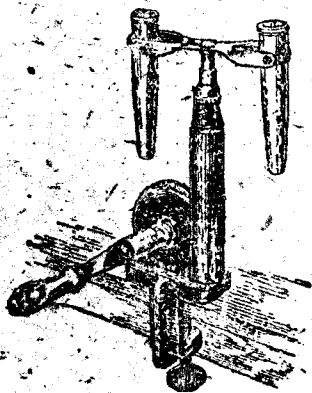


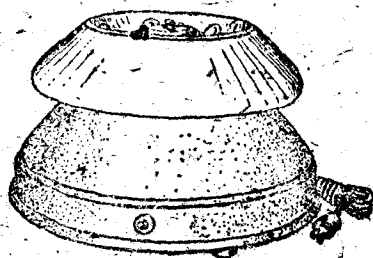
图 6. 点滴板。

点滴板 点滴板(图 6)是上釉的白瓷板,其上有凹槽。反应可在凹槽中进行,少数凹槽具有特殊颜色,适用于生成白色沉淀反应。例如生成白色沉淀,应该使用黑色或蓝色的凹槽;反之,生成的沉淀是有色的,则使用白色凹槽。

离心机 离心机有手摇的和电动的(图 7a 及 b)二种。不论



(a)手摇离心机。



(b)电动离心机。

图 7.

使用手搖或電動的离心机,都應使相對兩端平衡,防止旋轉時發生振動。轉動离心机開始不應太快,停止時也不能用任何外力驟然令其停止。

必須特別指出,電動离心机是高速旋轉的,為了避免發生危險,要用金屬蓋保護。离心机是較貴的儀器,應該小心使用。使用离心机操作如下:

將离心試管放於金屬套管中,於其相對的金屬套管中放同樣的試管,試管中盛約略相等量的水,使其平衡。使用手搖离心机時,開始緩慢旋轉,以後逐漸加快,1—2分鐘後,放開手任其自行停止。离心机應常常加油,在正常情況下轉動時不應有雜聲。使用電動离心机時,開始緩慢旋轉,以後逐漸移動變阻器使電流加大而使轉速加快。半分鐘後恢復變阻器原來位置,任其自行停止,取出离心試管。電動离心机旋轉速度系根據沉淀性質來決定。結晶形的和緊密的沉淀,大約每分鐘1000轉,經1—2分鐘即可;而無定形疏松沉淀所需時間較長,旋轉速度要提高到每分鐘2000轉。如經3—4分鐘後,仍不能使其分離,則設法(例如加熱或加入電解質)促使其凝聚,然後再离心分離。

器皿的洗滌 器皿如有任何一點沾污,都會影響分析的結果。因此器皿一定要經常保持清潔,在每次用完后,應立即把內容物及不需要的溶液傾入廢液缸,將器皿洗淨保存。

洗滌器皿應先用自來水沖洗,或去污粉刷洗後用自來水沖洗,最後用少量的蒸餾水淋洗兩三次。清潔的玻璃容器應該完全能為水所沾濕。如果洗完之後,在玻璃壁上仍然有水滴存在,這表示器皿上有油脂沾污,應用刷子再洗刷一次。如仍不能洗淨,則用鹼性 KMnO_4 溶液或粗濃硫酸與重鉻酸鉀混合洗滌液處理。用過的洗滌液不能倒在水槽中而應倒入原瓶中,保留以供下次使用。當洗滌液已無洗滌能力時,應倒入廢液缸內。應該指出,只有對特殊污

移的、不能用毛刷洗淨的器皿才用重鉻酸鉀硫酸混合液等洗滌液洗滌。

滴管每次用后，必須取下橡皮奶头，用洗瓶吹水冲洗內部及外部。实验終結时，所有仪器应倒去内容物，即行洗滌；否則干燥后洗滌就困难了。

如果需要干燥仪器，应放入烘箱內或暖气装置上烘干，因为用抹布拭干，总会留下一些污物。所以在任何情况，不能用抹布擦干。

(二)操作技术

加热和蒸发 在半微量定性分析中，为了破坏胶体或得到大顆粒的沉淀，以及增加反应速度等，許多反应要在热溶液中进行。但是直接加热，会使离心試管中液体溅出，因此加热一般在水浴中进行。

水浴放在石棉鉄絲网上加热，使水微微沸騰；剧烈沸騰只能水迅速揮发，但不能升高温度。如要煮沸溶液，須将溶液盛于瓷坩堝或燒杯中在石棉鉄絲网上以微火小心加热，或者在微形灯上加热。

由于用大量溶液进行操作需費較長時間，而且溶液容积太大、溶液濃度太稀，会降低反应的灵敏度，所以有时需将大量溶液濃縮。濃縮通常用蒸发方法。蒸发操作应在瓷皿或坩堝中进行，加热时应小心，以免溶液溅失。

沉淀 在半微量定性分析工作中，沉淀反应通常在离心試管、表面玻璃、玻片或点滴板上进行。在离心試管中进行沉淀的方法是：用吸管緩緩地加入試剂，每加一滴試剂，应用玻棒充分攪拌。这样，得到結晶顆粒大，易于分离，而且可减少沉淀的吸附作用。应

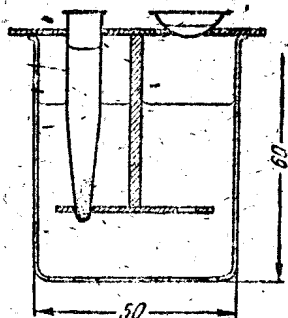


图8. 水浴。

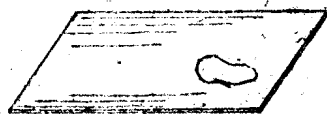


图9. 玻片上的沉淀反应。

該着重指出，在分析过程中必須試驗沉淀是否完全。試驗沉淀完全与否的方法是将内容物离心沉降，在上层澄清液內滴加試剂，观察是否发生渾浊，如溶液仍旧澄清，则表示沉淀作用业已完全。否則应再滴加沉淀剂，重复上述試驗。

在进行沉淀反应时，应观察所发生的现象(沉淀顏色、結晶形态等)，并记录在記錄簿上。沉淀时，應該使用稍微过量的試剂。因为稍微过量的試剂，可以减小沉淀的溶解度。但过多的試剂，可能由于副反应反而增加沉淀的溶解度。

如果反应中析出的沉淀可能生成胶体时，为了防止胶体溶液的形成，在沉淀时應該加热或加入电解质以促使胶体的凝聚。

在玻片上进行沉淀反应方法如下：在玻片上将一滴試液和一滴試剂并列，然后用玻棒把它們沟通(图9)。

在点滴板上进行沉淀反应时，是将試液和試剂各一滴在凹槽中混合。一般情況下生成有色沉淀，故宜在白色点滴板上进行。

沉淀和溶液的分离 在半微量定性分析中，分离沉淀和溶液，有下列几种方法：

(1) 离心分离：在半微量定性分析操作中，用离心分离代替过滤。离心分离常用离心机来进行。学者應該遵守离心机的使用規

則。离心分离以后,用吸管轉移溶液,其法如下:

用手压縮橡皮奶头,將吸管尖端插入液面之下(如图10所示),但不能接触沉淀,然后緩緩放松橡皮奶头,吸出清液。如果溶液很少,可借毛細吸管的毛細管作用吸取清液,液体进入毛細管的速度,可由离心試管的傾斜度来調节。轉移清液于另一离心試管后,应注意沉淀是否进入清液中。如果沉淀吸入清液中,应重新分离。

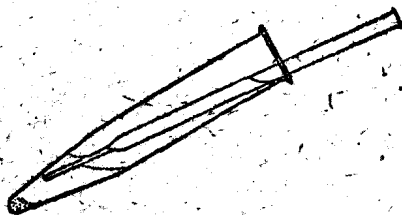


图10. 沉淀和溶液分离。

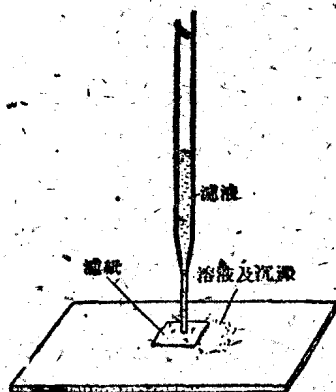


图11. 利用毛細管作用。

(2)过滤:当离心分离不能得到滿意的結果时,可用过滤法以分离溶液和沉淀。过滤有各种不同的方法:

①在吸管的細长部分,用一团棉花或一小块濾紙塞紧,并留一小段在外,然后按使用吸管的方法,吸入清液,移去棉花或濾紙后将清液挤入另一离心管中。

②过滤少量的液体2—3滴,可将一小方濾紙迭成四折,用水浸湿后,放在玻片上靠近液滴处;然后用平滑的毛細滴管尖端压紧濾紙,將濾紙移近并接触液滴,使清液吸入滴管中,最后將清液移于另一块玻片上。

③如果不仅需要溶液,而且需要沉淀,那末过滤最好在如下装

置(图12)的仪器中进行。橡皮管5联接水泵,将吸滤瓶抽成部分真空,以加快过滤的速度。过滤时应该使3—5滴蒸馏水润湿滤纸。

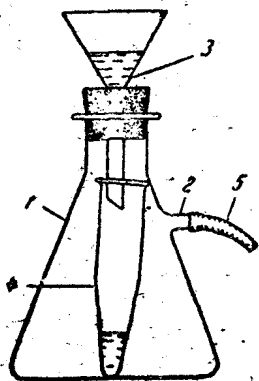


图12. 过滤装置。



图13. 验气装置。

沉淀的洗涤 在定性分析操作中沉淀的洗涤具有重要意义。因为沉淀与溶液分离后,沉淀中尚含有少量溶液,因此沉淀常为其他的存在于溶液中的离子所沾污,而使分析结果不正确。

洗涤时,每次尽量用少量洗涤液洗涤,但洗涤次数要多,并且加洗涤液前,尽可能把溶液完全除尽。在一般情况下,洗涤一至三次。

水只是对溶解度很小的沉淀,才能作为洗涤液。为了降低沉淀在水中的溶解度,在水中常加入与沉淀含有共同离子的电解质。加入电解质后,还可以防止胶溶作用。作为洗涤液的物质应当不和沉淀中希望洗掉的物质生成任何的难溶化合物。

洗涤晶形沉淀时,要用冷的洗涤液,以避免由于温度增加而使沉淀溶解损失;至于洗涤无定形沉淀,则尽可能用热溶液,以免形

成胶体溶液。

洗滌时，用滴管或洗瓶将水或洗滌液加到离心試管中的沉淀上，用攪棒仔細攪拌，重新离心沉降，再进行分离。

沉淀的溶解 緩緩加入适当的試剂，攪拌离心試管内容物，略俟片刻，观察沉淀是否溶解，必要时应在水浴中加热，以促进沉淀溶解。沉淀与溶液分离过久后，往往由于沉淀組成及結構的改变，变为不易溶解；因此沉淀自溶液分离后，应立即进行溶解。

气体的鉴定 确定反应中排出的气体性質，可用下列方法：

(1) 气室下面的表面皿上放試液，在气室上面表面皿的凹面处悬一滴能和气体生成特殊性質的化合物的試剂，或貼上一張能为气体所变色的試紙。当試液与試剂作用后，发现排出的气体与表面皿上凹面中的試剂或試紙有明显的变化。

(2) 如图 13 所示，用一容积为 2—4 毫升的試管 1 通过試管塞 2 插入一端撇平玻棒 3，棒端 4 悬一点試剂，在試管中放入能生成气体的反应混合物 5，生成的气体和玻棒端上的試剂作用，发生渾浊或生成有色化合物。玻棒顏色有黑色和无色的，用作不同顏色沉淀的背景。这种装置可避免气体的逸出。

点滴反应 上面已經談过，半微量定性分析中广泛使用点滴反应。点滴反应是在反应物質液滴之間发生的；通常用一滴至数滴溶液在濾紙（这种濾紙称反应紙）上进行反应，生成有色斑点，由斑点的顏色来判断离子的存在。

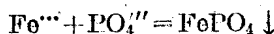
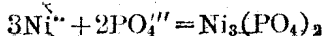
在一般情况下，点滴反应也可在点滴板上进行。

在濾紙上进行的反应，具有很大优点：

因为濾紙貫穿着无数的小毛細管，因此具有广大的表面积，能强烈地吸附物質，使其濃度增高，例如二乙酰二肟与 Ni 离子在点滴板上反应的最低濃度为 1:700,000，而濾紙上进行反应，則为 1:3,300,000。

由此可見,在濾紙上进行反应,能够提高反应灵敏度。

在濾紙上进行反应,也可以达到分离干扰离子的目的。例如当 Fe^{3+} 离子存在时,二乙酰二肟檢驗 Ni^{2+} 离子, Fe^{3+} 离子会与 NH_4OH (需在 NH_4OH 存在下进行 Ni^{2+} 离子的檢出反应)作用,生成紅棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,遮盖了 Ni^{2+} 离子所生成的鮮紅色沉淀。如果在濾紙上先放 1 滴 Na_2HPO_4 溶液(通常作底层)。然后在其中心放一滴試液。当試液在濾紙上由中心向外扩散时, Ni^{2+} 与 Fe^{3+} 离子都形成难溶磷酸盐:



但 FePO_4 的溶解度較 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶解度小; 因此, FePO_4 在接近中央处沉淀,而 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 則在边缘上沉淀,这样使 Ni^{2+} 与 Fe^{3+} 离子分离。在斑点周围加二乙酰二肟,得到 Ni^{2+} 离子与二乙酰二肟所生成的特殊鮮紅血环。

由此可見,在濾紙上进行反应,能使非特效反应变为特效反应,从而提高反应特效性。

現在来討論一下点滴分析的操作技术。

将毛细管尖端浸入对应的試液中 1—2 毫米处,使溶液由于毛细管作用而上升。垂直持毛细管使其尖端与濾紙中央接触,輕輕压在濾紙上,至紙上的潮湿斑点直徑扩大为数毫米。拿开毛细管,在斑点中央,将盛有試剂的另一毛细管依上法与濾紙接触^①。

显然如果把大滴試液滴在反应紙上,則試液迅速向四周流开,达不到分离的目的。所以在做点滴反应时不允許将溶液滴在紙上。

最后,必須指出,各种試剂加在濾紙上的順序有极大意义,不应随便改变。

① 用試剂瓶滴管取出一滴試剂放于玻板上,再用毛细管吸。不应直接把毛细管放入試剂瓶中。

二、定性鉴定

(一)阳离子定性鉴定

(1)試液的制备

如未知样品是溶液,那末就可直接用溶液进行分析。但最常碰到的是固体样品,需要在实验前把它溶解。如果样品的主要成分已是已知的,那末可根据第五章所述原则选择溶剂。如果样品的主要成分是未知的,为了选择适当的溶剂,先要做溶解试验,溶解试验通常是按下列步骤进行:先取研细的未知样品少许(约火柴头大小),在离心试管中加蒸馏水1毫升左右,用搅拌棒搅拌,使其溶解。如果溶解完全,溶液就可进行定性鉴定。若不溶解,则在沸水浴中加热,使其完全溶解后再进行定性鉴定。若热水中也不溶,可取少量试样,加6N HCl 3—4滴,搅拌并加热近沸,观察其是否溶解。若仍不溶,则样品中再加浓HCl 2—3滴看其是否溶解。如HCl不能溶,则另取样品用HNO₃代替HCl来试验。若浓HCl或浓HNO₃都不溶,则再另取试样用王水加热溶解。若试样可以溶于某种酸时,那末取试样约0.10克放于坩埚中。滴加该种溶剂2—3毫升,不断搅拌,温热,促使溶解。酸若不够,可适当增加,直至样品完全溶解为止。然后以小火蒸发以除去过量的酸,但要注意切勿蒸干,然后加2N HCl稀释至5毫升,以供定性分析用。

如果王水也不能溶解样品,就得用熔融的方法。熔融时对不同性质的样品取不同的熔剂。现列举难溶硅酸盐的熔融处理法如下: