

半微量定性分析

分析化学教研室 編

东 北 师 范 大 学

一九五六年十二月·長春

序

1955年2月，我室根据部頒分析化学教学大綱和苏联教材，为本系二年級学生編寫了一部半微量定性分析教科書。現在这部講义便是依据該書改編而成的。原有的理論部分，除补充或修正了一些地方、改变了某些章節的按排以外，我們更多地着重了刪去一些不重要的材料，以期適当地縮減篇幅。实验部分的变化較大。在編寫原書时，我們沒有足够的時間來編寫这一部分，而完全采用了阿列克謝也夫著半微量定性分析中的材料。但是我們認為，把每組的离子放在一起來進行对比的研究要比分开來研究每个离子为好，所以这次我們从新編寫了这一部分。

編寫的分工如下：

吳立民：第1章。第3—5章理論部分。

刘文达：第8—9章。

徐書紳：第2章。第6章理論部分，第7章，第3章实验部分。

韓維屏：第4—5章实验部分。

胡婉華：第6章实验部分。

夏祥貴：整理工作。

由於業務能力与時間的限制，我們这次的改編仍然是有很多缺点的。希望各兄弟院校多多提出指正和批評。

化学系分析化学教研室

1956年7月11日

半微量定性分析目錄

第一章 緒 論

§ 1	分析化学的任务及其重要性.....	1
§ 2	分析化学發展簡史.....	3
§ 3	定性分析的方法.....	7
§ 4	反应的灵敏性和特效性，分別分析.....	10
§ 5	系統分析和陽离子的分組.....	18
	習題及練習.....	27
	参 考 書.....	29

第二章 半微量定性分析的仪器和技術

§ 1	仪器和器皿.....	31
§ 2	半微量定性分析的最重要的操作技術.....	34
§ 3	試 剂.....	42
§ 4	定性反应中量的估計法.....	45
§ 5	实验中的一般注意事項.....	47
§ 6	实 驗 記 錄.....	48
	習題及練習.....	52
	参 考 書.....	52

第三章 陽离子第一組

§ 1 質量作用定律，化学平衡·····	53
§ 2 電解質溶液·····	58
§ 3 陽离子第一組的一般特性·····	76
§ 4 陽离子第一組的反应·····	77
習題及練習·····	90
參 考 書·····	93

第四章 陽离子第二組

§ 1 溶 度 積·····	94
§ 2 沉淀的形成和溶解·····	104
§ 3 分 級 沉 淀·····	110
§ 4 難溶化合物的轉化·····	115
§ 5 互換反应的方向·····	118
§ 6 鹽 的 水 解·····	119
§ 7 陽离子第二組的反应·····	132
§ 8 陽离子第二組混和物的分析·····	144
習題及練習·····	150
參 考 書·····	153

第五章 陽离子第三組

§ 1 硫化物的沉淀和溶解·····	154
--------------------	-----

§ 2	兩性電解質·····	163
§ 3	膠體溶液及吸附·····	167
§ 4	絡 合 物·····	175
§ 5	陽離子第三組一般特性·····	182
§ 6	陽離子第三組的反應·····	186
§ 7	陽離子第三組混和物的分析·····	212
	習題及練習·····	222
	參 考 書·····	225

第六章 陽離子第四組

§ 1	氧化還原反應·····	227
§ 2	氧化還原反應的方向·····	235
§ 3	陽離子第四組的一般特性·····	252
§ 4	陽離子第四組的重要反應·····	255
§ 5	陽離子第四組混和物的分析·····	269
§ 6	習題及練習·····	279
	參 考 書·····	282

第七章 陽離子第五組

§ 1	陽離子第五組的一般特性·····	283
§ 2	陽離子第五組的反應·····	285
§ 3	陽離子第五組混和物分析·····	298
	習題及練習·····	305

參 考 書.....	306
------------	-----

第八章 陰離子的分析

§ 1 陰離子的一般特性.....	307
§ 2 陰離子的分組.....	314
§ 3 陰離子第一組的反應.....	316
§ 4 陰離子第二組的反應.....	332
§ 5 陰離子第三組的反應.....	357
§ 6 陰離子第一、二、三組混和物的分析.....	365
參 考 書.....	373

第九章 物質的一般分析步驟

§ 1 試樣的初步檢驗.....	273
§ 2 陽離子的系統分析.....	381
§ 3 陰離子的鑑定.....	392
§ 4 金屬和金屬合金的分析.....	396
參 考 書.....	402

附 錄

I 試劑.....	1
II 酸鹼，鹽在水溶液中的離解度（在 18 °C 時）.....	9
III 弱電解質的離解常數.....	10
IV 難溶物質在室溫下的溶解度和溶度積.....	12

V	絡合物的不穩定常数.....	14
VI	标准氧化电位.....	15
VII	原子量 (1954年)	16
VIII	氧化——还原体系标准电位.....	17

半微量定性分析

一九五六——一九五七学年第一学期

化学系本科二年級用 分析化学教研室編



第一章 緒 論

§ 1. 分析化学的任务及其重要性

分析化学是研究物質及其混和物之化学組成的測定方法和有关原理的科学。

在研究物質或其混和物的化学組成的时候，首先需要知知这个被測定的物質是由哪些元素或离子所組成的，也就是要先确定它的定性組成。知知了一个物質的定性組成之后，其次一个問題便是要知道在这个物質里所含的元素或离子中間的比例是怎样，也就是需要确定它的定量組成。定量組成一般是用百分比表示，所以也叫做百分組成。只有對於一个物質的定性組成和定量組成完全确定了以后，它的化学組成才算确定。

因此分析化学可以分为兩個主要部分：定性分析和定量分析。

定性分析的任务，从以上的說明中可以知道，是研究如何分析或檢查物質或其混和物中所含元素或离子的方法。普通是应用一定的試剂使被檢定物質中所含的元素或离子轉变为具有某种特性的新化合物，根据离子的特性可以确定它們是什么离子或元素。这样便可以肯定这个被檢查的物質究竟是由哪些离子或元素所構成。

定量分析的任务是研究如何測定物質中各种离子或元素的含量、或由它們所組成的某种化合物的含量的方法。對於一个物質進行分析时，在确定了它的定性組成以后，才可能選擇對於这样組成的最適當的定量分析方法。可見定量分析是在定性分析的基礎上進行的。在实际的分析中，也是先作定性分析，然后再作定量分析。我們學習分析化学便是要按着这个順序來進行。

就被分析的物質來講可分为無机分析和有机分析。無机分析的內容是針對着無机物質的①，也就是現在我們學習的範圍。至於研究有机物質的分析方法的有机分析，要在學習完了有机化学以后在另一門課程（有机分析）里來學習它。

分析化学方法是研究物質及其变化的最重要的方法之一，有着巨大的科学的和实际的意义。首先应当指出分析化学在化学本門科学的發展中所起的作用。例如元素当量、原子量的測定，化合物分子式的确定等等，都曾在化学的發展上起了一定的促進作用。在应用化学知識的礦物学、地質学、生理学、微生物学以及医藥農業等技術科学方面，分析化学也是起

① 普通的有机酸根如醋酸根、酒石酸根等，在無机分析中也是常常遇到，所以在無机定性分析中也包括这类离子的檢查方法。

着重要的作用。

分析化学在实际应用中，在發展國民經濟的作用上，也有着同样重要的地位。例如，對於各重要工業部門生產品以及生產過程中的化学檢查、原料品的分析、土壤、肥料、農產品、有用礦物礦石等的分析，如果沒有分析化学的帮助，那是無法進行的。

在学校教育中，通过分析化学的學習，可以使学生在普通化学里學習过的基本定律及學說，得到特別明晰的理解和切实的应用。對於培养学生進一步掌握如何進行精密的化学實驗的技能和習慣，是有很大的帮助的。另外，在實驗過程中，可以培养学生的觀察能力、發揮其創造性，並使其掌握反应發生良好結果所必需的条件和环境。通过理論的指導、實驗的实践，以及兩者的緊密結合，分析化学在培养学生的科学思想方法、認識事物本質的正确的研究方法，从而進一步培养学生的辯証唯物主义世界觀方面，是有着很大的意义的。

在高等师范学校里，在培养青年化学教师的各种專業課程里，分析化学也是具有重要意义的一門課程。它將在普通化学基礎之上，切实地訓練学生的化学思考能力。普通化学里所積累下來的知識，在分析化学中將得到巩固、發展和应用。所以分析化学可以說是結束普通（無机）化学的一門課程。只有很好地掌握了分析化学以后，才能够認為是完成了普通（無机）化学的學習。这点無論是在今后其他化学課程的學習上，以及在总的學習任務上和培养任務上，都是極為重要的。

§ 2. 分析化学發展簡史

在分析化学發展的初期，只是为了解决当时存在的問題，利用了在

实际中得來的方案与步驟，也就是所謂經驗的办法來从事分析的。在那一段时期中，分析化学与其說是一种科学，还不如說是一种技藝到比較合乎实际情况。

随着社会生產力的發展，科学也發展起來，人类對於物質的認識，从簡單到复雜，从实际到理論，也是逐步地深入了。分析化学不只是在經驗方面达到了能够系統化的地步，同时由於物理化学的發展，分析化学的理論基礎也开始形成了。

在远古时代就已經知道了某些个别的定性反应，並且被利用为某些物質檢定的方法。这样積累了若干年代，直到波义耳（1627——1691）才將在那个时代知道的各种反应加以整理使之系統化，並且提出了許多新的反应。

1748年偉大的俄國科学家M. B. 罗蒙諾索夫創立了物質質量不滅定律，更由拉瓦西澈底应用了罗蒙諾索夫的正确概念和定量的研究方法，因而建立了現代化学的新的体系。在这种基礎上，經過化学家們的研究和多年的爭論，又建立了化学上的第二条基本定律——定比定律。这些基本定律的建立，對於确立化学元素是复雜物質中不能再被化学方法所分解的組成部分的概念，起了誘導的作用。也只是在这个化学元素不能被化学方法再行分解的概念确立了以后，研究物質組成及其变化的分析化学才奠定了科学基礎。

正如同其他化学科目一样，偉大的俄國化学家Д. И. 門捷列夫（1834——1907）在1869年提出的元素週期系，對於分析化学的發展也

有極大的影响①。

貝齐里烏斯 (1779——1848) 的工作大大地促進了分析化學的發展。在定性分析方面他介紹了當時的金屬和酸的分組方法。在定量方面他曾經精確地測定了五十種元素的原子量，並且因為作這項工作，他曾經分析過二千多種不同的化合物。蓋·呂薩克 (1778——1850) 提出容量分析測定方法，並且利用這個方法測定了銀和氯的原子量。

H. A. 門舒特金 (1842——1907) 的分析化學教本，是在 1871 年出版的，出版後立刻就成為世界各國學校、化學實驗室所不可缺少的書籍，在培養化學專家方面起了巨大的作用。他指出，分析化學這門課程，必須使大學生學會作化學科學思考，從分析化學的學習中，培養獨立解決科學問題的能力。門舒特金的分析化學教程，曾被譯為西歐各國文字，俄文版曾出版十五次，直到現在仍不失其科學意義和教育意義。

隨著現代科學和技術的高度發展，在化學分析方法中，提出了研究各種特殊試劑以提高反應的靈敏度、從而適應各種少量、微量或痕量試樣分析的要求。在這裡應當提到俄國化學家 M. A. 依爾英斯基 (1856——1941) 和 Л. A. 秋加葉夫 (1873——1922) 的工作，他們首先應用有機化合物來分析無機物質。

由於對物質結構研究的開展，電解質溶液理論的闡明，以及物理化學各方面的發展，奠定了分析化學的理論基礎，在這方面阿累尼烏斯 (1859——1927)、法拉第 (1791——1867)、奧斯特渥德 (1853——

① (1) 參看別特拉申：定性分析中譯本第一冊第二頁。

(2) 參看阿列克謝也夫：半微量定性分析中譯本第22——23頁。

1907)、本生(1811——1899)等化学家起了很大的作用。

著名的俄罗斯化学家 H. C. 庫尔納柯夫(1811——1941)首創了物理化学分析, И. B. 塔納拿耶夫更把他的工作方法成功地应用到分析化学的領域內。

顯微結晶方法, 早在十八世紀, 由於 M. B. 罗蒙諾索夫的創始, 特别是經過 T. E. 洛維茨的研究是得到很大的發展。

微量分析方法的另一分枝, 点滴分析是苏維埃科学家 H. A. 塔納拿耶夫創立的。他在这方面以及在定性和定量的分析理論和實踐方面, 有着很多有价值的研究。

为了使分析方法能应用在工業生產过程中, 因而提出了迅速分析的要求。在这方面, 物理方法和物理化学方法在分析化学中特別得到日益增大的应用。总之分析化学是向着能够更灵敏、更迅速和更准确地分析物質組成的目标前進着。因此分析化学目前正在这种具体要求下研究着微量物質的分析方法以及快速的分析方法①。

在我國, 隨着偉大的中國人民革命的勝利, 扫清了束縛生產力發展的旧制度, 工農業獲得了飛躍的發展, 因而近年來分析化学的發展也隨着客觀需要而迅速的發展起來。

过去全國所有的分析化学人員寥寥無几, 而現在的大型厂礦的分析人員已达千人。在1955年9月中國科学院召开了分析化学會議, 更進一步明确了今后的發展方向和組織分工的原則。这對於我國今后分析化学事業的發展指出了方向。

① 參看阿列耶夫: 半微量定性分析中譯本第23——26頁

§ 3. 定性分析的方法

現代研究物質組成的方法，是多种多样的。这些方法不外是应用適當的手段，將各种物質的某一种或某几种比較突出的特性，加以研究和揭露，从而作为区别各种物質的基礎。

从原理上和方法的主要步驟上，可以將分析化学所应用的方法分为化学方法、物理方法和物理化学方法三大类。

在定性分析的化学方法中，应用試剂和被檢查物質所含元素或离子之間的化学反应，以及反应后生成的新化合物的特性來判断或驗証被檢查物質的組成。这时所發生的化学变化叫做分析反应，而產生反应的物質叫做試剂。被檢查的物質叫做試料或試样。

根据分析时所需要的試样的量（也就是为了判明或确定分析結果所必需的試样的量）的不同，定性分析的方法可分为：常量、微量和半微量等方法。

最近几年來为了適應一些特殊的分析目的又有超微量分析方法的出現。下表列出各种方法的試样用量和特点。

各种化学分析方法所需最小的重量和体积

方 法	被 分 析 物 質的最小量	被 鑑 定 元 素 的 最 低 量		被分析溶液 的最小体积
		直 接 鑑 定	間 接 鑑 定	
常 量 分 析	$10^{-1}\text{g}(100\text{mg})$	$10^{-4}\text{g}(0.07)$ ^①	$10^{-5}\text{g}(10\gamma)$	$10^{-3}\text{l}(1\text{ml})$
半微量分析	$10^{-2}\text{g}(10\text{mg})$	$10^{-5}\text{g}(10\gamma)$	$10^{-6}\text{g}(1\gamma)$	$10^{-4}\text{l}(100\lambda)$ ^②
微 量 分 析	$10^{-3}\text{g}(1\text{mg})$	$10^{-6}\text{g}(1\gamma)$	$10^{-9}\text{g}(10^{-3}\gamma)$	$10^{-5}\text{l}(10\lambda)$
③ 超微量分析	$10^{-4}\text{g}(100\gamma)$	$10^{-7}\text{g}(0.1\gamma)$	$10^{-12}\text{g}(10^{-6}\gamma)$	$10^{-6}\text{l}(1\lambda)$

和常量分析比較，半微量分析是有許多顯著优点的④，同时半微量分析也是以系統分析步驟为基础，因此半微量分析完全保留了常量分析的教育价值。在今后的学习中，我們也是学习半微量定性分析方法。

当然在这里也应当指出，随着經濟發展的需要，對於微量或痕量物質的分析、檢查，也就愈來愈有其实际意义了。所以在微量或痕量分析中所应用的物理分析方法和物理化学分析方法在生產部門中占着極其重要的地位。

物理的分析方法的根据是利用物質的組成和某些物理性質之間的相互关系。其中最主要的是光学方法，例如光譜分析和發光分析。

物理化学分析方法，是令試样進行某个適當的反应，記錄其某种物

① $1\text{克} = 1000\text{毫克} = 10^6\gamma$ (微克)

② $1\text{升} = 1000\text{毫升} = 10^3\lambda$ (微升)

③ 超微量分析方法在定量分析方面近來得到相当快的發展，它是应用化学方法的原理，採用特殊仪器，以达到測定痕量或超微量物質的成分的方法。

④ В. А. Назаренко等、礦物和礦石的半微量分析中譯本 (1950)

理特性的改变,藉此檢查反应進行的情况。物理化学的分析方法在定量分析中应用得比較多。近來常常应用到定性分析中的物理化学分析方法,有色譜分析和極譜分析。尤其后者在鑑定和測定金屬、合金、及其他物質中的痕量雜質时是非常適合的,所以在实际上的应用,越來越广泛了。

定性分析的化学反应,可以用乾法和湿法進行。

進行定性分析的反应时,在大多数情况下是將試样作成水溶液,用它的离子和适当的試剂在溶液內反应,藉以檢查其定性組成。所以在湿法反应中檢出的不是元素,而是这些元素所形成的各种离子。如果元素可以形成不同价数的化合物,則在水溶液中也形成不同价数的离子,而每种价数的离子都有它的特殊反应,因而从湿法反应当中,也可以确定試料中所含的元素价数,正确地确定試样的組成。例如 Fe^{3+} 与鹼 (OH^-) 作用生成紅棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈澱; 而 Fe^{2+} 与鹼 (OH^-) 作用生成污綠色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈澱; 又 Cu^{2+} 与 (OH^-) 作用生成藍色之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沈澱, 加热后則得棕黑色 CuO ; Cu^+ 而則生成黃色之 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ 沈澱, 加热后則生成紅色的 Cu_2O , 等等。

在定性分析的湿法反应中,並不是应用全部已知的化学反应,而只是使用那些產生容易辨識的变化的反应,例如,溶液顏色的改变、沈澱的生成(或溶解)、气体的排出等等,藉此,使我們可以很容易地判断反应的确实發生。

乾法反应現在一般是在檢查未知物时作为預备試驗之用。它是利用物質被灼燒到高温时所發生的物理变化或化学变化的方法。例如 (1) 焰色試驗 (2) 熔珠或熔球試驗 (3) 吹管分析, 等等。

在乾法分析的范围內, 苏联化学家伊薩科夫 (Исаков) 於1947建

立了粉末研磨法，來作礦石和礦物的定性分析①。这个方法在地質勘查工作和野外分析工作中，有很大的意义。

§ 4. 反应的灵敏性和特效性、分别分析

1. 反应進行的条件

無論進行哪一種分析反应，都只有要在適合於它發生的某些固定条件下，才能得到可靠的、正确的結果。所以在定性分析中，對於分析反应首先要掌握進行这个反应时所需要的各种条件。

就一般的反应來說，可以从兩方面來討論影响反应進行的因素。一方面是因为当时的情况影响了反应生成物的穩定性，因而得不到反应的正常結果；另一方面是因为还有其他的物質或离子存在，从而或者与被檢查的离子一样地和試剂發生作用，因而混淆了反应結果，或者与被檢查的离子發生反应，因而掩蔽了被檢查的离子与試剂的反应。無論是这样或那样情形，都会使这种分析反应無从得到正确的結果。下面分別說明以上兩種情况對於分析反应的影响。

（1）生成物的穩定性

在穩定性方面首先要考慮它的溶解度。例如，当生成的沈澱易溶於酸或鹼的时候，顯然不能在含有过量游离酸或鹼的溶液中進行这一反应。又如生成的沈澱在水內的溶解度較大的时候，在較稀溶液內也很难沈出。

温度是和物質的溶解度極其相关的一个重要因素。例如 PbCl_2 在低温时溶解度較小 (2×10^{-2} 克分子/升) 在沸水中溶解度則頗大，所以

① 伊薩科夫：礦石和礦物粉末研磨定性分析法