

高等学校試用教材

分析化学实验

上册

王明德 汪树玉 陈令侠編

高等教育出版社

高等学校試用教材



分析化学实验

上册

王明德 汪树玉 陈令侠編

高等教育出版社



本書是中央教育部委托編写的师范专科学校分析化学試用教材，其內容符合教育部 1955 年所批准的师范专科学校化学学科用的分析化学教学大綱。

本書是配合王明德編“分析化学上册”一書而編写的，內容着重于定性分析部分实验的說明。

本書除可供师范专科学校化学学科作为分析化学教材外，并可作为一般高等学校非化学專業的分析化学教学参考書。

分 析 化 学 实 驗

上 册

王 明 德 汪 树 玉 陈 令 俠 編

高等教育出版社出版 北京宣武門內藏書 7 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

京华印書局印刷 新华書店發行

統一書号 13010·483 開本 850×1168 1/32 印張 3 字數 68,000 印數 0001—9,000
1958 年 10 月第 1 版 1958 年 10 月北京第 1 次印刷 定價 (8) 洋 0.36

前 言

本教材是为了配合师范专科学校化学学科的分析化学理论课而编写的实验指导,分上下两册,上册是定性分析实验,下册是定量分析实验。

上册的内容是按照教学大纲并采用半微量的分析方法而编写的。书中除包括阳离子初步试验、系统分析及阴离子的分别分析外,还比较细致地介绍了半微量定性分析实验所应用的仪器、操作技术与一般应注意的事项。在开始作实验以前,学生必须先详细阅读半微量定性分析实验的一般注意事项,并在实验室中对各种操作技术通过实践熟练以后,才可进行正式实验。

由于师范专科学校化学学科的定性分析实验时数较少(共54学时),所以教材中虽然列举了一些阳离子的初步试验,但不必全作,应当根据各校的具体情况由教师酌情规定实验内容。为了在实验室内能合理地支配时间,学生必须事前仔细阅读实验指导,最好能够简单地写出个人的实验计划,以提高在实验室内的工作效率。

教材内没有列入未知物的分析,但这并不意味着没有测验性练习,而是希望教师按照教学大纲的精神,并结合各校的具体情况自行规定。

编写本教材时,承各兄弟院校的幫助及本院党政领导及系内同志们的鼓励与支持,我们在此表示万分感激。

本试用教材的内容虽经我们一一试验,并经一再修改,但错误或不当地方必然还有很多,我们热诚地欢迎各兄弟院校提出批评与指正。

山东师范学院化学系分析化学教研组

王明德 汪树玉 陈令侠

目 录

前言	v
半微量定性分析实验的一般注意事项	1
§ 1. 分析化学实验的特点及注意事项	1
§ 2. 半微量定性分析的仪器及其最主要的操作技术	4
§ 3. 半微量定性分析的试液和试剂	18
实验一 第 I 组阳离子的初步实验及其混合物的分析	21
§ 1. 钾离子的反应	21
§ 2. 钠离子的反应	22
§ 3. 铵离子的反应	22
§ 4. 镁离子的反应	22
§ 5. 第 I 组阳离子混合液的分析步骤	23
实验二 第 II 组阳离子的初步实验及第 II、I 组混合物的分析	26
§ 1. 本组各离子的反应	26
§ 2. 第 II—I 组阳离子混合液的分析步骤	27
实验三 第 III 组阳离子的初步实验	31
§ 1. 本组各离子的一般性质	31
§ 2. 本组阳离子的各别鉴定反应	33
实验四 第 III、II、I 组阳离子混合物的分析	35
实验五 第 IV 组阳离子的初步实验	41
§ 1. 本组阳离子的一般性质	41
§ 2. 个别阳离子的鉴定反应	42
实验六 第 IV—I 组阳离子混合物的分析	44
实验七 第 V 组阳离子的初步实验及第 V—I 组阳离子混合物的分析	50
§ 1. 本组各离子的一般性质	50
§ 2. 本组各离子的反应	51
§ 3. 第 V—I 组阳离子混合物的分析	53
实验八 阴离子第 I 组的分析反应	58

§ 1. 硫酸根(SO_4^{2-})的反应	58
§ 2. 亚硫酸根(SO_3^{2-})的反应	58
§ 3. 硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)的反应	59
§ 4. 碳酸根(CO_3^{2-})的反应	59
§ 5. 砷酸根(AsO_4^{3-})及亚砷酸根(AsO_3^{3-})的反应	60
§ 6. 磷酸根(PO_4^{3-})的反应	61
§ 7. 阴离子 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 及 AsO_3^{3-} 混合物的分析	61
§ 8. 硼酸根($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_3^{3-})的反应	62
§ 9. 氟离子(F^-)的反应	62
§ 10. 硅酸根(SiO_3^{2-})的反应	63
§ 11. 草酸根($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)的反应	64
实验九 阴离子第 II 组的分析反应及分析步骤	65
§ 1. 本组阴离子的一般反应	65
§ 2. 本组各离子的反应	66
§ 3. Cl^- 、 Br^- 及 I^- 离子混合物的分析	67
§ 4. S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及 SO_3^{2-} 混合物的分析	68
§ 5. 第 II 组阴离子混合物的分析	69
实验十 阴离子第 III 组的分析反应及阴离子混合物的 分析步骤	72
§ 1. 亚硝酸根(NO_2^-)的反应	72
§ 2. 硝酸根(NO_3^-)的反应	72
§ 3. 醋酸根(CH_3COO^-)的反应	73
§ 4. 高锰酸根(MnO_4^-)的反应	73
§ 5. 第 III—I 组阴离子混合物的分析步骤	74
实验十一 易溶固体盐类的分析	76
附录	1
I. 试剂	1
II. 试液	7
III. 仪器	10

半微量定性分析實驗 的一般注意事項

§ 1. 分析化学实验的特点及注意事項

1. 分析化学实验的特点

在分析化学中，理論联系实际的重要性最容易体现出来。因此，在分析化学中，理論与实验必須并重。

分析化学的目的，既是要檢出被分析物質的組成，或測定它的含量，那么根据这个特点，分析化学实验必須是一种細致的工作。其中最重要的是在全部操作过程中，使用的仪器要保持清潔，操作的手續必須十分細心，否則往往得出不准确的結果。在实验台上也要保持严整的次序和必要的清潔。

另外，在反应过程中，精确的保持反应进行的条件是十分必要的，否則反应会导致非預期的方向而得出錯誤的判断。

也应当知道，分析結果的成功，在多方面是决定于有意識的和深思熟慮的完成所有的操作，單純机械性的忙碌，不但不能学到如何作正确的分析，更不可能培养起独立思維的能力。因此在不了解要进行操作的原理以前，不应进行任何实验。

2. 在进行半微量定性分析实验时应注意的事項

在半微量定性分析的操作过程中，除应当按以上所述保持細心与整潔外，并应注意以下各点：

(1) 开始在实验室进行工作之前，必須先仔細熟習分析的原理与方法，然后才能进行陽离子或陰离子的各种反应。最好在开始工作前，能熟思一下操作的过程，然后再进行工作。

在操作中常常由于事前准备不够,工作疏忽,而需要再次的重复試驗,以致消耗了过多的时间和藥品。应当知道,对于分析結果的評價,不仅是由正确的解决了物質組成的問題,同时也应当注意完成分析的时间并避免無意义的消耗藥品。

(2)应当先研究各种离子的个别反应,确定了各种离子的异同点后,就可进行离子混合物的系統分析。

在进行系統分析和分离反应时,对反应機構和使反应向正确方向进行的条件,均应有明确的观念。如果現象不明显,或反应不向所預期的方向进行,或得到其他性質的产物,就应当仔細考察这种偏差的来由。如果自己不能解决时,应請教师帮助。

(3)如果全部实验不能在一次的实验課内完成,应將盛有試液或沉淀的容器(試管或其他器皿)上貼上标签,并注明实验的情况,以免發生錯誤。

(4)在操作中应当將观察到的現象和推断都立即記在实验报告表上,不許可記在草稿紙上或單頁紙上。

实验报告是实验工作重要組成部分之一,其中一般包括扼要的实验手續,观察到的現象及反应方程式等。但是考虑到專修科的学习任务紧,学习时间又短,为了避免造成过重的学习負担,建議把实验报告改为表格式,由教师設計統一印發。今將叶治鑑著半微量定性分析中所提出的报告格式抄录如下,以供参考。該表既簡明又扼要,只要学生在預習时先把离子反应式写好,在实验室中根据实验的情况立即把观察和推断二欄填好,就能当堂完成报告,而不必占用課外时间。

表 1. 实验报告格式 (供参考)

姓名 _____ 实验日期 _____
 级别 _____ 评阅日期 _____

实验六 第 IV 组第 I 族阳离子的分析

步骤	物质	手续	观察	推断	反应方程式
1.	第 IV 组第 I 族阳离子试液	加稍过量 的 HCl	白色凝乳 状沉淀	沉淀: $\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \downarrow \text{PbCl}_2$ $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
2.	沉淀 1	以热水处理	沉淀部分 溶解	渣滓: $\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 溶液: PbCl_2	
3.	渣滓 2.	加 NH_4OH	渣滓变黑	渣滓: $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$ 示有汞	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 = \downarrow \text{Hg} + \downarrow \text{HgNH}_2\text{Cl}$
4.	溶液 2.		无色溶液	溶液: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
5.	溶液 3.	加 CH_3COOH 及 K_2CrO_4 用 HNO_3 酸化	黄色沉淀	沉淀: PbCrO_4 示有铅	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \downarrow \text{PbCrO}_4$
6.	渣滓 3.	加王水, 蒸 发, 再加 SnCl_2	白色凝乳 状沉淀 白色转灰 色沉淀	沉淀: AgCl 示有银 Hg_2Cl_2 及 Hg 证实有亚汞	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \downarrow \text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+$ $3\text{Hg} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + 6\text{Cl}^- = 3\text{HgCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HgNH}_2\text{Cl} + 2\text{Cl}^- + 2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 2\text{HgCl}_2 + \text{N}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}_2\text{Cl}_2 = \downarrow 2\text{Hg} + \text{SnCl}_4$

§ 2. 半微量定性分析的仪器 及其最主要的操作技术

半微量分析所使用試料量既約为常量法的 $\frac{1}{20}$, 那么在反应中所生成的沉淀量自然也减少到常量分析的 $\frac{1}{20}$; 又在半微量定性分析的操作中, 溶液的体积也是很少, 常在 1—3 毫升之間; 因此用常量分析所使用的仪器来处理这样少的沉淀及这样少的溶液是很不适宜的。为了能够順利的进行操作, 就不得不采用一些特殊的仪器及分离的方法和特殊的操作技术。

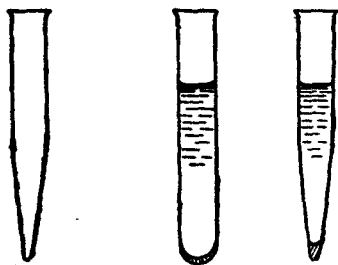


圖 1. 离心試管及沉淀离心沉降后的情形。

1. 应用的仪器

(1) 試管 大部分半微量定性分析的操作, 都是在容量为 3—5 毫升的离心試管中进行。因为使用离心試管, 对于沉淀与溶液的分离是非常方便的。另外, 因为生成的沉淀均聚集在离心試管狹窄的尖端, 而形成較厚的沉淀層, 就容易

研究沉淀的外觀(如顏色, 結晶形狀等)。

除离心試管外, 也可使用同容积的圓柱形試管。但在大多數的情況下离心試管是比較合用。

試管应当放在木制的小試管架內, 如圖 2。

(2) 燒杯 如果需要將溶液加热至沸才能完成反应时, 就需要在容积約为 10 毫升的小燒杯中进行加热。为了达到同一目的, 也可以用普通的磁質坩堝来代替燒杯。

(3) 表面皿 有些反应也可以在表面皿上完成, 如欲观察白色

沉淀或混濁時，常把小表面皿放在黑色的桌面上，則白色生成物更顯得明晰可見。

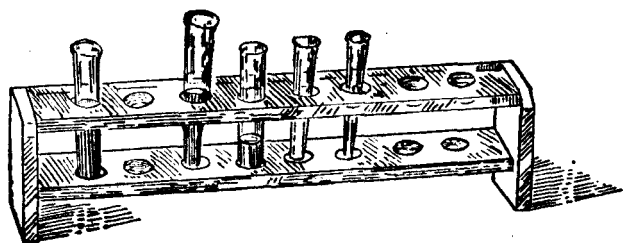


圖 2. 試管架。

如果在反應中產生氣體，而希望從某種試劑顏色的改變來鑒定這種氣體時，最好在用兩塊表面皿合成的“氣室”中進行。在這種情況下，把用試劑浸濕的一小塊濾紙貼附在氣室上面表面皿的凹面上，將發生待鑒定氣體的混合物放在下面的表面皿中。必要時在石棉網上用微火加熱，反應結果極易觀察。

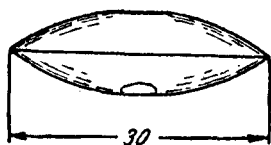


圖 3. 氣室。

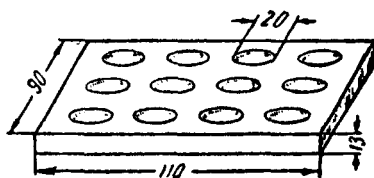


圖 4. 点滴板。

(4) 点滴板 如果使 1 滴試液，產生顏色的改變或生成有顏色的沉淀的反應，最好在帶有凹槽的白磁板上完成反應。這樣所得的化合物的顏色顯示得特別鮮明。當生成的沉淀是白色時，可採用黑色磁板或使用放在黑紙上的玻片，都很明顯。

(5) 滴管、毛細吸管及細玻璃棒 在操作中常用滴管添加一定量的試劑，它是一根直徑 4—5 毫米長為 120—140 毫米的玻管，其一端拉成直徑 1.5 毫米長為 25—40 毫米的毛細管，它的兩端都要

加热微熔使之圆滑。

每添加一种试剂要使用一支滴管，所以这类的滴管应当多准备几支。应当从滴管中选出 1—2 支进行校准，这就是要测出每滴的体积。最好调整尖口的大小，使每一毫升约有 20 滴。经过校准后的滴管，应贴上有“校准滴管”字样的标签，以示区别。

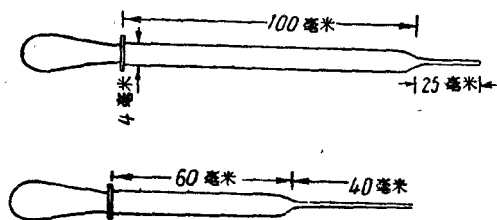


圖 5. 滴管与毛细吸管。

另外也应当准备几支与滴管相似的毛细吸管，毛细吸管的尖端较长，能达到离心试管的底部。在半微量定性分析的许多操作中，

都常使用这种吸管。例如，用离心沉降分离溶液，洗涤沉淀分离洗涤液等。

滴管或毛细吸管在每次使用前及使用后，都应当用蒸馏水冲洗干净，若使用后不能立刻冲洗，就应当把它放在盛有水的烧杯中，

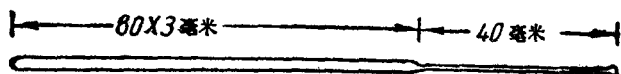


圖 6. 攪拌用玻璃棒。

中，因为留在管内的试剂，干燥后，较难洗去。冲洗时，可将橡皮帽取下，由洗瓶吹出水丝冲洗滴管的内外部。

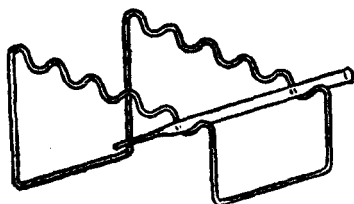


圖 7. 滴管架。

为了搅拌溶液，必需再准备几支细长的玻璃棒、玻棒的一端应拉细并熔烧成小球状。

在工作中，滴管，毛细吸管及玻璃棒都不应当放在桌面上，因为这样不但能使它们弄

髒，并且試剂也能够腐蝕桌面，最好把它們放在鋁絲或玻棒做的梯形架上。

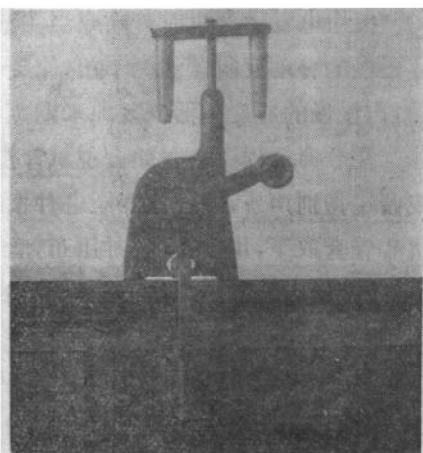
(6)离心机 离心机分为手搖式及电动式两种，在半微量定性分析中，常借助它使沉淀和溶液分离。

使用离心机时必须注意以下各点：

(一)把裝有待分离混合物的試管放在离心机的一个离心套管中，在对面的离心管套中放同样的試管，試管中裝有体积約略相等的水，以使离心机兩端相平衡。这样可使离心机轉动时震动减至最小，否則容易使离心机損坏。

(二)使用手搖离心机时，先应緩慢的旋轉，而后就应当均匀地逐漸增加至最大速度。在最大速度下，維持1—1.5分鐘后，把柄拿下（手搖离心机的柄是活的，可以拿下来），任其自行停止。在任何情形下，不得猛烈的开始，也不得在轉动时用手使其急停。

应当注意过長時間的



(a) 手搖式



(b) 电动式

圖 8. 离心机。

旋轉，並不能提高分離的效應，僅僅促成离心机迅速的損壞。

(三)電動离心机雖能產生較大的離心力，但對初學半微量定性分析的學生來說，並不太方便，因為電動离心机價值昂貴，使用時需要特別慎重。

使用電動离心机時，除應當注意上述兩條外，並且在通電後，應慢慢的移動變阻器的調節扭，使旋轉增至適當的速度，約半分鐘後，再慢慢的將變阻器恢復原來的位臵，任其自行停止。

在分離過程中，假如發現試管損壞、強烈的震動、离心机發熱或發現特別聲音，均應立即斷電並報告教師。如系試管損壞，應將离心管套取下，用水洗淨，並用布擦干。

(7)顯微鏡 顯微鏡(圖9)的主要部分是鏡筒 a ，上面有目鏡

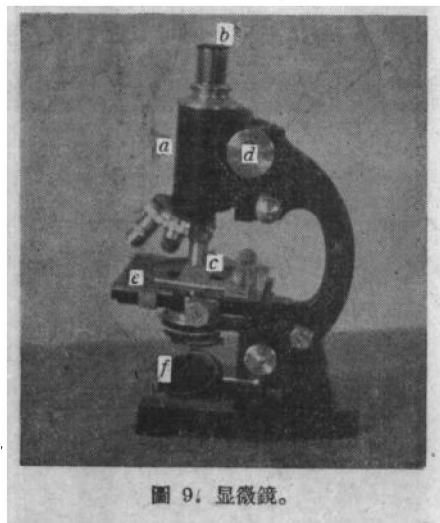


圖 9. 顯微鏡。

b ，下面有物鏡 c ，鏡筒可以用調節輪 d 依垂直方向移動。鏡筒的下面是載物台 e ，台下有反光鏡 f 將光線反射穿過台中央的開口。

顯微鏡是很貴重的儀器，需要正確的使用和仔細的保護。因此，使用和保存時要遵守以下規則：

(一)應將顯微鏡放在沒有硫化氫或酸蒸氣的室內，以免顯微鏡的金屬部分受到損壞。

(二)不使用時，應將顯微鏡放在特備的盒中，以防被灰塵沾污。

(三)不應當把濕載玻片放在顯微鏡台上，台上要經常保持清

潔。

(四)观察結晶时,开始先用低放大倍(70—120 倍),然后再慢慢增加到高倍数。使用时先把做好結晶的載片放在显微鏡台上,从旁边看着显微鏡,調节物鏡至与載片的距离稍小于 0.5 厘米,然后用左眼看目鏡,極慢的旋轉調节輪以抬高鏡筒,直至能够得到完全清楚的影象为止。

在任何情形下,当看显微鏡时,不得降低鏡筒。因为这样就可避免的物鏡会被溶液弄湿,这对物鏡極有損害,甚至于使物鏡碰到載玻片,严重的损坏了物鏡。

如果物鏡触及溶液,应立即先用柔軟的湿布拭淨,然后再用柔軟的干布擦干(或用显微鏡紙)。

(五)当观察結晶时,应适当的改变台下光欄口的大小,使能够观察到最清楚的圖形。

(六)用完显微鏡后,应拿去載玻片,仔細查看鏡台及物鏡,必要时用柔軟布揩淨。

(七)不用的物鏡,应保存在特备的鏡盒中,并置于水匣內。

(八)在显微鏡上,不許可只裝物鏡而不裝目鏡,因为这样物鏡会被沾污。目鏡不使用时,要放在木匣中的架子上。

(九)如果發現显微鏡的任何部分不正常时,应立即报告教师。

2. 重要的操作技术:

(1)器皿的洗滌:半微量定性分析所使用的器皿都必須非常清潔,否则会因一点污物而引起錯誤的結論。这样就必須再重复全部的分析操作过程,時間受到很大的浪费。因此,在操作中对于使用的一切器皿的清潔狀況,应予以十分注意。

用后的試管、坩堝等应把內容物都倒在一个大广口瓶中,最后再倒入特备盛廢液小缸內。这些用过的器皿如不能立即洗淨,也

应当浸放在水中，洗滌時再取出來。這樣器皿內殘留的物質，就不會因干着在玻璃上而不易洗除。

所有的器皿（試管、滴管及坩堝等）在用過後，必須仔細用自來水沖洗，沖洗時可用小刷子把附着的污穢除去。如果附着的沉淀或油脂不能用水洗去，可先用熱鹽酸洗滌，若仍不能洗除，再用熱鉻酸混合液（ $K_2Cr_2O_7$ 的濃 H_2SO_4 溶液）處理，然後，用自來水充分沖洗，最後再用蒸餾水洗滌。

（2）加熱，蒸發及灼燒 在定性分析中，有許多反應需要加熱，有時為了使膠體狀態凝聚也需要加熱。應當指出，只能將盛溶液的試管放在水浴中加熱（坩堝或蒸發皿也應放在水浴內或放在石棉網上加熱），在任何時候，都不可把盛溶液的离心試管直接放在燈焰中加熱，因為這樣液體會自試管中濺出而受到損失。

在水浴中僅可熱至接近沸點，但不能使其沸騰。如果必須把溶液煮沸，就須把盛溶液的小燒杯（或坩堝）放在石棉網上，用小火焰進行加熱。

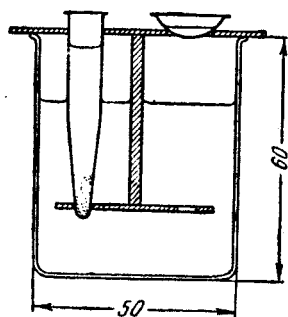


圖 10. 水浴。

有時溶液必須借蒸發縮濃後才適合反應進行的條件。蒸發最好在磁坩堝，磁蒸發皿或燒杯中並放在水浴內或石棉網上用小火焰進行。

如果需要將溶液蒸干，就應當在蒸至接近乾燥時將燈移開，這樣石棉網和器皿的溫度就可使最後的少量液體除去。如果不及時將燈移去，就能使內容物濺出四散，造成損失；並且也可能使固體分解成為難溶性的氧化物。因此，蒸發必須很小的進行，應當用小火焰，並將燈拿在手中，隨時移動火焰。

有些操作，為了避免濺出（如在含 H_2SO_4 及 HNO_3 的溶液中蒸

發至放出 SO_3 時), 最好在空氣浴(圖 11)中進行加熱。

如果蒸發極少量的溶液(1—3 滴), 可在表面皿或載玻片上進行。但必須將它放在石棉網上用距離較遠的微火加熱, 並在液面上攪動空氣, 促其蒸發。

在操作中, 為了除去銨鹽, 可將被分解物質放在磁坩堝中, 置于泥三角架上用小火焰加熱。灼燒後的坩堝, 應放在三角架上冷卻後再取下。

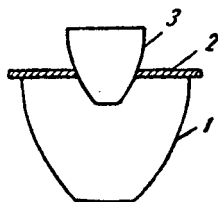


圖 11. 空氣浴:

(3) 沉淀 通常是在離心試管中進行沉淀。但在這種試管內溶液

1. 60 毫升的瓷或鎳坩堝;
2. 銅或鎳鉻合金的三角架;
3. 盛有被蒸發溶液的容器。

不易混合, 所以必須立即用玻璃棒小心的攪拌。最好每加 1 滴試劑就加以攪拌, 因為這樣可使沉淀的結晶成長較緩慢, 而得到較大的結晶顆粒; 這樣的沉淀也容易與溶液分離, 並且面積又小, 吸附的雜質也少。

如果析出的沉淀可能生成膠體狀態, 就應當把試管放到水浴上加熱, 使它能夠很好的凝集。

當用沉淀法分離某些離子時, 一定要檢驗沉淀是否完全; 通常是在離心沉降後, 再加一滴試劑於上層清溶液中, 如果溶液仍舊透明, 就表示該離子已沉淀完全, 否則需再加數滴試劑重復上述沉降手續。

(4) 離心沉降及溶液的轉移 在半微量定性分析中, 常利用離心沉降法使沉淀與溶液分離。這是利用離心力將沉淀的微粒拋至試管底部, 溶液就完全澄清。

使離心沉降後的溶液與沉淀分離, 可用毛細吸管將溶液轉移到另一試管中。應當先用手指捏毛細吸管的橡皮帽, 然後將毛細吸管慢慢的浸入傾斜試管的溶液中足夠深的地方, 逐漸放鬆手指