

高等学校教学用书

定性分析实验

DINGXING FENXI SHIYAN

成都工学院分析化学教研组 合編
华东化工学院分析化学教研组
高华寿 主編

人民教育出版社

羣華學校教學用書



定性分析實驗

DINGXING FENXI SHIYAN

成都工學院分析化學教研組
華東化工學院分析化學教研組 合編
高華壽 主編

人民教育出版社

本书是根据 1962 年修訂的高等工业学校本科（五年制）化工类专业适用的“分析化学教学大纲”（試行草案）中关于定性分析实验的要求，并考虑到各学校的实际情况而編写的。本书可以配合人民教育出版社高教用书編輯部組織选編的“分析化学”上册作为实验教材，也可配合汪葆濬、程襄西、高华寿等編“分析化学”上册作为实验教材。

本书是在成都工学院、华东化工学院两校教学用定性分析实验讲义的基础上，由成都工学院高华寿同志主持汇总編写而成，曾由汪葆濬同志进行評閱。

本书除了可供高等工业学校化工类专业教学之用外，还可供其他高等学校、中等技术学校和厂矿实验室参考使用。

定 性 分 析 实 驗

成都工学院分析化学教研組
华东化工学院分析化学教研組 合編

高 华 寿 主 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号

人民教育出版社出版（北京景山东街）

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

統一书号 K13010 · 1p81 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 4 $\frac{1}{4}$ 插頁 5

字数 186,000 印数 0,001—1,500 定价（6）¥0.60

1962 年 12 月第 1 版 1962 年 12 月北京第 1 次印刷

前 言

本书是根据 1962 年修訂的高等工业学校化学工艺类专业用分析化学教学大綱(試行草案)精神, 配合高等工业学校化学工艺类各专业用“分析化学”試用教科书上册实验部分而編写的, 可作为学生进行定性分析实验的实验教材。

編写本书时, 注意了以下几点:

1. 注意加强基本操作技能的訓練, 培养学生严格、細致、整洁的良好实验习惯。书中除介绍常用仪器和主要操作技术外, 对实验室工作中一切細节, 都作了比較詳細的交代和注釋, 以求达到教学大綱的要求。

2. 注意理論与实际相結合, 培养学生独立思考和独立工作能力。书中对分析所根据的基本原理作了簡要的提示, 对不同的分析方法作了簡要的評述并指出其优缺点和应用范围。在每項試驗和分析方法之后, 选列思考題, 便于学生联系理論进行思考, 按照实际条件选择分析方法。在进行各組离子一般性質試驗时, 要求对其相同相异性質作出比較, 以便深入理解它們彼此的干扰和建立分离方法的根据。在分析全部阳离子或阴离子未知溶液之前, 要求进行必要的預試, 根据不同条件下与各种試剂的反应, 分析綜合, 对未知溶液中离子存在的情况作出正确的推断, 为此在书后附录必要的分析参考用表, 帮助学生进行思考。

3. 力求符合循序漸进, 由簡到繁, 由淺入深的教学原則。本书将分析溶液的制备、固体試样的处理的絕大部分分插在阳离子分析各章中, 使学生結合各組阳离子未知物的分析, 循序漸进地学习和掌握。最后在一般物质定性分析中, 只着重解决含有有机物质和酸不溶物质的分析方法。在发給学生未知物試样时, 依照循序

渐进的原则,按学习的阶段,各个学生的程度,可以发给固体试样,从易溶于水的到酸不溶的。

4. 注意适应不同的情况。由于各校实验室的物质条件不同,即使在同一学校,不同的班次,学生程度也有差异,为了满足教学大纲的基本要求,适应各种具体情况,本书阳离子分析以硫化氢系统为纲,适当地结合分别分析的方法。对每个离子的鉴定和每组离子的分析,常不只采用一种方法;选用的试剂,力求普通;操作条件,力求简便,以便结合具体情况,灵活选择。

5. 注意与实验室工作的配合。与实验室工作的配合是保证实验课质量的重要部分。对于试剂的配制和保管,书中作了必要的叙述,并在附录二中将全书中所用试液和试剂及其配制方法分类列表说明,以供实验室工作人员应用。对实验室的安全防护,亦用专节加以说明。

必须指出,为了适应不同情况的教学和满足学生在进行未知物分析时必要的参考,书中对各个离子的性质和鉴定,各组阳离子混合溶液的分析,均全部列入,而且所介绍的方法常不只一种。在学时时必须按照教学大纲的要求,结合具体学时数,有重点、有步骤地选择实验内容,进行教学,避免造成学生学习负担过重。

参考教学大纲说明书提出的对各组阳离子实验应有不同重点、不同的要求,建议安排实验时,阳离子第二组一般特性实验必须作,阳离子一、二、三组各种离子的鉴定反应只须在不同方法中选做一种,每组阳离子的分析方法亦选做一种。阳离子三、四、五组和阴离子可以不必再进行特性试验,鉴定反应则可以让学生在分析混合溶液时作对照试验。至于各组离子如何混合进行实验,应按学生程度来安排。

一般物质定性分析是结合最后未知物分析进行的。稀有元素定性分析安排与否应视各校具体情况决定,若安排,可结合指定成

份定性分析进行。

发给未知物试样时,应考虑到学生的程度,对一般中等程度的学生,不宜发给较难处理的固体试样,否则占用过多学时来处理样品,反而影响了其他基本训练。

常用仪器中,滴管、搅棒等的准备是否要安排实验,应视各校具体情况决定。如无机化学中已有玻璃工训练,而且又无自作的必要,可以不做。

全书所列思考题涉及的内容比较广泛。每项试验后的小题,其内容主要是让学生熟悉反应机理、掌握反应条件或应用理论进行解释。每章末的题目,是属于理论和分析方法的灵活运用方面的问题,或是属于总结性的问题。思考题主要是供学生预习、复习或讨论时应用,目的是启发学生思考。在指导学生应用思考题时也应针对学生程度的不同,或教学阶段的不同而有所选择。一般说来,最初阶段应着重于写反应方程式和掌握反应条件,后一阶段应着重于有关理论和方法的灵活运用方面的问题。学生程度不同,要求思考程度的难易应有所不同。不能要求学生在学习时思考所有的问题。指导教师应根据具体情况决定哪些要,哪些可不要。

附录二所列各表内试液的配制中离子浓度是按储备溶液来考虑的,在进行离子的一般特性试验和鉴定反应时,溶液浓度应稀释至每毫升2毫克离子。

最后,由于编者业务水平和工作能力的限制,书中不恰当和错误之处,在所难免,甚望试用本书同志不断予以指正。

編 者

目 录

前言	v
第一章 常用仪器和主要操作技术	1
§ 1. 常用仪器	1
§ 2. 主要操作技术	6
§ 3. 试剂	15
§ 4. 实验室工作	17
〔附〕实验室安全防护	21
第二章 第一组阳离子定性分析	26
§ 5. 鉴定反应	26
§ 6. 第一组阳离子混合溶液的分析	29
第三章 第二组阳离子定性分析	32
§ 7. 一般特性试验	32
§ 8. 第一、二组阳离子混合物的分析	36
第四章 第三组阳离子定性分析	41
§ 9. 一般特性试验	42
§ 10. 鉴定反应	44
§ 11. 第一、二、三组阳离子混合物的分析	49
第五章 第四、五组阳离子的性质和反应	56
§ 12. 第四组阳离子的一般特性试验	57
§ 13. 第四组阳离子的鉴定反应	59
§ 14. 第五组阳离子的一般特性试验	62
§ 15. 第五组阳离子的鉴定反应	63
第六章 第一、二、三、四、五组阳离子混合溶液的分析	66
§ 16. 第四组第一族阳离子的分离和分析	66
§ 17. 第四组第二族和第五组阳离子的沉淀和分离	69
§ 18. 第四组第二族阳离子的分析	73
§ 19. 第五组阳离子的分析	插页

第七章 阴离子定性分析	76
§ 20. 一般特性試驗	77
§ 21. 鉴定反应	78
§ 22. 阴离子分析試液的制备	85
§ 23. 阴离子混合溶液的分析	87
第八章 一般物質定性分析	94
§ 24. 初步观察	95
§ 25. 試样的准备	95
§ 26. 干法試驗	96
§ 27. 有机物質存在时的分析	97
§ 28. 酸不溶物的分析	98
§ 29. 分析結果的报告	102
第九章 稀有元素定性分析	108
§ 30. 銻	108
§ 31. 鎢	104
§ 32. 鉬	105
§ 33. 釩	106
§ 34. 鈦	106
附录一 分析用参考表	插頁
附录二 試液和試剂	115

第一章 常用仪器和主要操作技术

§ 1. 常用仪器

半微量定性分析实验中使用的试剂和试剂的量都很少，操作时溶液的容积一般不超过几毫升，因此不能使用普通仪器，而需使用一些符合半微量要求的仪器。兹将常用者介绍如下：

离心试管 半微量定性分析反应大都在离心试管中进行(图 1)。为了便于沉淀的离心沉降，易于辨认沉淀的生成和观察沉淀的颜色，把离心试管的下端作成锥形。

离心试管不能直接在火焰上，而应在水浴中进行加热。

滴管和毛细滴管 为了分离溶液与沉淀以及滴加试剂，常使用滴管。分离少量溶液，洗涤沉淀，滴加少量试剂和进行纸上点滴反应等使用毛细滴管(图 2)。滴管管口大小一般做成每毫升等于 25 滴左右，毛细滴管做成每毫升等于 40—50 滴左右。

实验开始时，每人应准备足够数量的滴管和毛细滴管(每种 4—5 支)，并校正滴出液滴的容积，以便在实验中能正确滴加液体。

取内径约 3—4 毫米，长约 18 厘米的玻璃管，平持于煤气灯氧化焰中(或酒精喷灯焰中)，将管中部加热，并不断转动玻管，待玻管烧红变软后〔注〕，



图 1. 离心试管

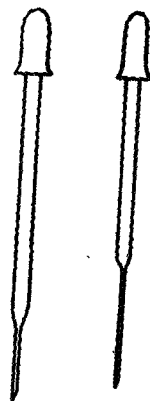


图 2. 滴管与毛细滴管

移离火焰，迅速拉其两端使成毛细管，冷却后，用锉刀切断。将两端烧平滑，上端配上橡皮奶头。

滴管的校正可进行如下：吸蒸馏水滴入干燥的 10 毫升量筒中至 2 毫升刻度处，由滴入水的滴数，算出每滴水的容积。若管口过大，应烘干后再在酒精灯火焰上烧一下，使管口熔小一点。

[注] 玻管不应烧得太软，也不应拉得太早，应在火焰中烧到全红，移出火焰后变成暗红色时，立即拉开。作滴管时玻管被烧部分应窄一点，中部拉到直径约 2 毫米；作毛细滴管时应烧得略宽一点，中部应拉到直径约 1—1.5 毫米。

搅棒 为了增加反应物的接触面，试剂加入溶液后，必须用搅棒仔细搅拌。在检查溶液的酸碱性时，往往也要用到搅棒。为了便于在离心试管中搅拌，搅棒一端应拉细（图 3）。实验开始时，每人应准备足够数量（4—5 支）的搅棒。

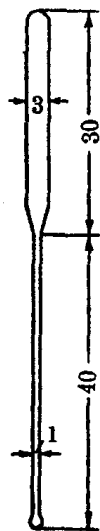


图 3. 搅棒



图 4. 试剂瓶

取直径约 3 毫米，长约 18 厘米的玻棒，将其中部在煤气灯（或酒精喷灯）火焰中烧软（灼烧过程中应不断转动玻棒），移离火焰，拉细至直径约 1 毫米，冷却后用锉刀切断，将两端烧圆。

试剂瓶 试剂通常盛于容量为 20 毫升的试剂瓶中（图 4）。试剂瓶附有橡皮奶头的滴管，试剂瓶按次序放在试剂架的固定位置上[注]。在架的旁边贴有试剂瓶相应位置表，

以便取用。应该记着，在任何情况下，必须避免变动试剂瓶的顺序，即不能将试剂瓶从固定位置上拿走。

在每个试剂瓶上于同样高度处贴有标签，标签上写有试剂名

称或化学式和试剂浓度,并涂有石蜡,以免弄脏。

试剂瓶上滴管管口的大小须为约 25 滴等于 1 毫升。为避免沾污试剂,滴管不可放在桌上,只可放在原来瓶中或拿在实验者手中。将试剂滴于反应溶液中时,滴管尖端不可和容器壁接触。如果滴管已经沾污,应立即用蒸馏水将滴管尖端洗净。

[注] 装常用酸、碱等的试剂瓶放在另一小架上。

点滴板 点滴板是上釉的白瓷板,其上有凹槽(图 5)。在凹槽中进行反应,可使颜色反应更易辨认。有的点滴板的少数凹槽具有特殊颜色,例如蓝色或黑色,适用于进行生成白色沉淀的反应。

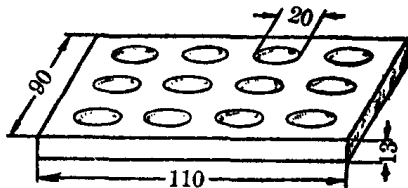


图 5. 点滴板

瓷皿和瓷坩埚 在分析工作中,熔融、灼烧沉淀和蒸发溶液时,常使用瓷皿和瓷坩埚。

瓷皿和瓷坩埚具有较大的抵抗酸碱溶液作用的能力,其稳定性随釉质而改变。瓷坩埚可灼烧到 1200°C 。但苛性碱或碱金属碳酸盐能与釉质作用,所以不能用这些熔剂在瓷坩埚中进行熔融。在这种情况下,可用铁、镍、银或铂坩埚。

铂器 铂器有铂坩埚、铂蒸发皿等。它们是贵重仪器,能耐高温(1770°C)。质软易变形,因此使用时,应注意勿使其变形。使用铂器应严格遵守下列规则。

1. 铂器在还原焰中加热时,要形成脆的碳化铂,所以铂器只能在氧化焰中加热。一般不允许在酒精灯火焰中加热。

2. 铂易和其他金属生成合金,与磷或硫生成磷化铂或硫化铂而损坏。不允许用铁钳夹铂器。铁、铜、银、铅、锌、砷、锑、锡等的化合物易还原为金属,不能在铂器中熔融。含磷或硫的化合物在有还原剂存在时也不能在铂器中熔融。

3. 为防止产生刻痕, 不允许用刀或玻棒去清除铂器上的物质。若需清除, 可用滑石粉以水调成的糊状物擦拭。

4. 在铂器中不能用苛性钠和过氧化钠熔融。

5. 氯和溴要与铂作用, 在铂器中不允许进行发生氯或溴的反应。

洗瓶 洗瓶(图6)用来冲洗仪器和供给实验中需用的少量的蒸馏水。使用洗瓶时, 用右手握住瓶颈, 同时伸出食指和中指夹住出水尖玻璃管, 借两手指的活动可以自由支配吹出水流的方向。

实验开始时, 应先将洗瓶装置好, 洗净, 并盛蒸馏水备用。

离心机 离心机有手摇的和电动的(图7a及b)。不论使用哪种, 应使相对两端平衡, 以防止旋转时发生震动; 开始转动离心机时不应太快, 停止时不能用任何外力骤然使其停止。

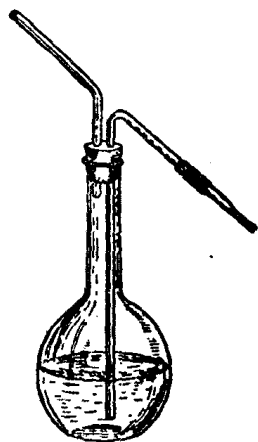
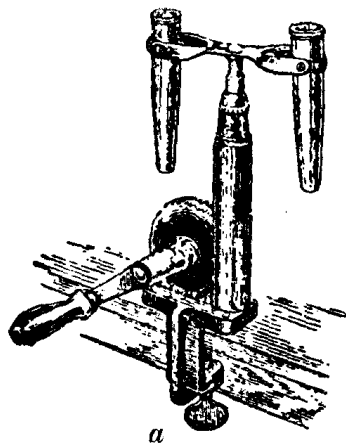
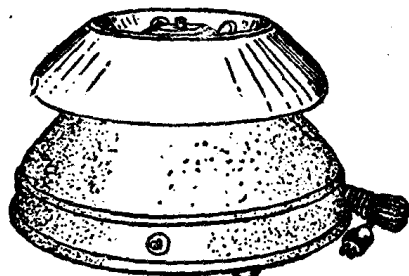


图6. 洗瓶



a



b

图7. 离心机:

a—手摇的; b—电动的

必須特別指出，电动离心机是高速旋轉的，为了避免危險，要用金屬盖保护。离心机是較貴的仪器，應該小心使用，使用操作如下：

将离心試管放于金屬套管中，在与其相对称的金屬套管中放同样的并盛有約相等量水的离心試管，使其平衡。使用手搖离心机时，开始时要緩慢旋轉，逐漸加快。1—2 分鐘后，放开手使其自行停止。离心机应常加油，旋轉时不应有杂声。使用电动离心机时，先通电流，逐漸移动变速器，增快速度，經一定時間后，恢复变速器原位置，任其自行停止。电动离心机需要的旋轉速度和时间，由沉淀性質来决定，結晶形的和紧密的沉淀，約需每分鐘 1000 轉，經 1—2 分鐘即可，无定形疏松的沉淀，較难分离，要提高到每分鐘 2000 轉，經 3—4 分鐘，若仍不能分离，应設法（例如加热或加入电解质）促其凝聚，然后再离心分离。

电动离心机如繼續使用時間稍长，馬达将过热，应立即停止使用。

显微鏡 显微結晶分析所用的显微鏡(图 8)要求可能放大 50—200 倍，在低倍和中倍放大时，物鏡須与观察物有尽可能大的距离。

显微鏡主要部分是鏡筒 1，它由两个調节輪 4 来調节，調节齒輪与有齿的移动柱相連，鏡筒上部有目鏡 2，下部有物鏡 3，鏡筒下有載物台 5。台下有反光鏡 6 将光綫投射到載物台中央开孔处。

使用显微鏡时，首先調节反光鏡，使全部視野明亮。通常操作选

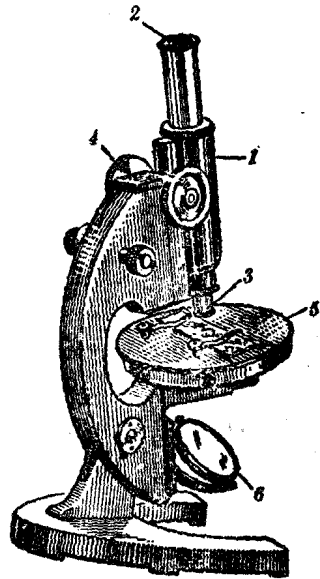


图 8. 显微鏡

用放大倍数約 70--120 倍。將載片放在載物台上，物鏡距載片上觀察物 0.5 厘米，用左眼看鏡，右眼仍應睜開。緩緩升高鏡筒，觀察結晶形狀。有時需要改變台下光欄，更易看出清晰圖形。

顯微鏡是貴重儀器，使用時必須遵守下列規則：

1. 酸蒸氣及 H_2S 氣體能損壞金屬部分，所以顯微鏡應放在不含這些氣體的室內。

2. 載物台應保持乾燥清潔，不許將濕的載片放在載物台上。

3. 看顯微鏡時，決不許降低鏡筒，以免物鏡沾着溶液，甚至觸及載片，以致損壞物鏡。

4. 物鏡若沾着溶液，必須立即用專用擦鏡紙揩拭干淨。

5. 顯微鏡應注意保護，不用時物鏡應放入裝鏡頭筒中，顯微鏡應裝入箱內。

除上述儀器外，其他常用儀器，將結合下節主要操作技術討論。

§ 2. 主要操作技術

器皿的洗滌 器皿上有任何一點沾污，都可能會影響分析結果。因此在開始實驗時要注意仔細洗滌器皿，在實驗過程中還應隨時保持器皿清潔。每次實驗完後，應立刻將器皿內容物和不需要的溶液傾入廢液缸，及時洗淨，否則內部附着的沉淀干後，就難洗淨。下一次實驗前應再檢查一遍，如不夠清潔，應再認真洗滌。決不許在器皿未洗滌清潔時就進行實驗。

清潔的器皿，應該是在水自然流下後，器皿壁上均勻潤濕而不沾有水滴。

洗滌方法：干的器皿先用水淋濕，再用毛刷刷洗，上面若有污漬，或刷洗後沾有水花，可用舊布或刷子蘸去污粉，輕輕擦拭〔注1〕。

擦后再用自来水冲洗。洗清洁后再用洗瓶吹蒸馏水淋洗二次。

滴管每次用后应取去橡皮奶头，用洗瓶吹水冲洗其内部及外部。

如器皿有較多的油漬，不能擦洗清洁，可用碱性洗液^[注2]或重鉻酸鉀-硫酸洗液^[注3]处理。使用洗液前，应先将器皿中水滴滴干，傾入洗液，使与器壁接触，然后傾出洗液，再用少量水冲洗（冲洗水应傾入廢液缸）。洗液用过后，仍应倒回原瓶中。應該指出，不能在任何时候都用洗液来洗滌，器皿上附着的沉淀，往往不能用洗液洗去。

器皿洗淨后，应令其自行滴干，不許持器皿甩水。

如果需要干燥仪器，应放入烘箱或正确加热烘干。在任何情况下，不許用抹布揩干。

[注1] 洗滌时应注意擦拭，不能任意用水冲洗。离心試管最好用鉄絲裹一块小布做成一个小布刷来洗滌，这样就易于擦去錐形底部附着的沉淀。若使用了去污粉，冲洗时应注意用毛刷除去去污粉。

实验証明，用几毫升酒精加几滴 6N NaOH 溶液先蘸在布上，再蘸少許粉筆灰，以代替去污粉擦洗器皿，效果良好。但冲洗时应注意刷洗，勿使有粉末殘留器壁。

使用皂角水擦洗玻璃，效果非常好，而无殘留余粉的缺点。

[注2] 碱性洗液是含 KMnO_4 的 NaOH 水溶液。

[注3] 重鉻酸鉀-硫酸洗液是用 5—10 克粗重鉻酸鉀，先溶于少量温热水中，冷后加粗濃硫酸 100 毫升配成。通常提到的“洗液”即是指这种洗液。

加热和蒸发 为了使胶体凝聚或者得到大顆粒的沉淀，以及增加反应速度等，許多反应要在热溶液中进行。离心試管和小試管一般不許直接加热，因直接加热会使其中液体溅出且易使試管破裂。加热一般应在水浴中（图 9）进行。

水浴放置在石棉鉄絲网上进行加热。加热时只需使其中水微

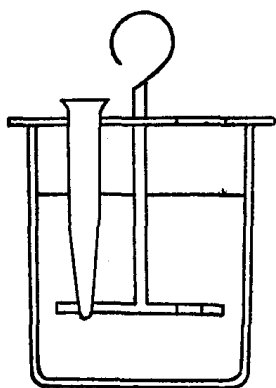


图 9. 水浴

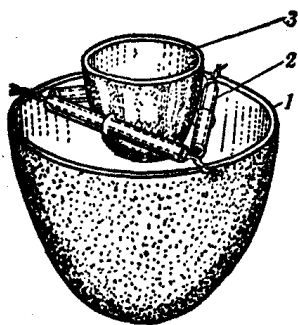


图 10. 空气浴

微沸腾，因为剧烈沸腾只能使水迅速蒸发，并不能升高温度。在水浴中加热，试管中溶液只能热至近沸，如要煮沸溶液，须将溶液盛于瓷皿或瓷坩埚中在石棉铁丝网上用小火小心加热。

分析过程中，常需将溶液蒸发浓缩或蒸发至干，尤其在系统分析时，经过几个分离步骤，溶液容积增大，操作既不方便，而且溶液浓度太稀，降低了反应的灵敏度，所以需要蒸发浓缩，或蒸发至干。蒸发通常在瓷皿或瓷坩埚中进行。加热应小心，尤其当蒸发至开始析出结晶时，最易溅出来，更应在距火焰较远处小心加热，使其缓慢蒸干。为了防止溅出损失，也可用空气浴（图 10）进行蒸发。空气浴是用 60 毫升铁坩埚或镍坩埚 1 及三角架 2 组成。将盛溶液的坩埚 3 放在三角架上，

在空气浴底部加热，使金属坩埚内部有均匀而足够高的温度。待溶液蒸发干后，不应再继续加热，否则温度升高，会使一些盐类分解，生成难溶于酸的氧化物；而且砷、锑、汞等化合物可能挥发而造成损失。

溶液酸碱性的检验 分析过程中，常需要检验溶液的酸碱性。检验前先用搅棒将溶液充分搅拌均匀。然后使蘸有少许溶液的搅棒尖端与放置在表面皿上的试纸接触，观察试纸颜色的变化。切勿将试纸浸入溶液中，以免弄脏溶液。

沉淀 沉淀反应可以在离心试管中，或在表面皿、点滴板上

进行。

如反应所产生的沉淀不需要分离,或进行反应时不需要加热,则这类沉淀反应,特别是显色的沉淀反应,一般可在点滴板的凹槽中进行,这样不仅方便,也较易观察出颜色的改变。

如沉淀需要分离,则反应一般在离心试管中进行。操作方法如下:用滴管逐滴加入试剂,至沉淀完全。每加一滴,应用搅棒充分搅拌。这样可得到颗粒大、易于分离的沉淀;也可减小沉淀的吸附作用。应该着重指出:分析过程中,必须试验沉淀是否完全。试验方法是将试管内容物离心沉降,小心加入试剂于上层澄清液中,观察是否发生浑浊。如不发生浑浊,表示沉淀业已完全。否则应再滴加沉淀剂,重复上述试验,至不发生浑浊为止。要使沉淀完全,加入试剂应该稍微过量,这样可以减小沉淀的溶解度。但必须注意,不能加入过多的试剂,因为这样有时反而能增加沉淀的溶解度。

进行沉淀反应时,应注意观察发生的现象(如沉淀的颜色、形态等),并记录在记录簿上。

如果反应析出的沉淀可能形成胶体溶液,在沉淀时,应加热或加入电解质以促使胶体凝聚。

在定性分析中,常用气体试剂,特别是用硫化氢气体来进行沉淀反应。用 H_2S 作试剂时,操作方法如下:

在离心试管中插入一支带有毛细管尖端的导管^[注1],此导管借橡皮管与 H_2S 发生器连接。以适当的速度通入 H_2S 1—2 分钟。离心沉降,再于上层澄清液中通入 H_2S , 如不发生浑浊,表示沉淀业已完全,否则应再通入 H_2S , 直至沉淀完全。

应该注意,硫化氢是有毒气体!必须在通风橱中进行工作。通 H_2S 的速度不应太快,否则将有大量未作用的 H_2S 逸出而毒化空气。

发生 H_2S 气体,可用下列两种方法: