

245786

基本圖書

中等專業學校教學用書

試用本

定性分析教科書

化學工業部中等專業學校教材編寫組 編



21
30

化學工業出版社

序 言

1957年暑假，化工部原工業教育司开始組織所屬中等專業學校教師，編写專業課的教材。按照原来的打算，在1958年暑假脫稿，脫稿后經過各校試用一學年，然后收集意見，召开會議進行討論，對試用期間反映較好的教材，再進行一次修訂，公開出版。

整風運動后，各校貫徹了黨的“教育為工人階級的政治服務，教育與生產勞動結合”的教育方針，實行了勤工儉學，大辦工廠，學生參加了生產勞動。因此，在教學內容上必然要進一步的革新，尤其是專業課程。但是編写的這些教材，沒有能考慮到這一新的因素，把某些通過生產勞動可以得到的知識，仍編入了教材之內。所以教材的內容一般偏多，至于中小型企業和土法生產的有关內容更沒有列入，這是主要的缺點。將來再版時要適當加以修正。

鑒于今年全國建立了几十所中等化工學校，十分缺乏教學參考資料，各校紛紛要求我們供應化工方面的教材。對這些學校來說首先是有無問題。為此我們先把已經編完的初稿付印，以應迫切的需要。由于這些教材還沒有經過試用，編写教師水平也不一致，錯誤和缺點一定很多。希望大家邊試用邊修改，并積極提出意見，以供第二版修訂時的參考。

化學工業部人事司

1958年9月

3421

27130

245706

3421
27130

中等专业学校教学用书

定性分析教科書

(試用本)

化工部中等专业学校教材编写组 編

化学工业出版社

校教学用书
定性分析教科書
(試用本)

化工部中等专业学校教材编写组 編

工业出版社(北京安定門外太平北路)出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第092号

工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开	787 × 1092 1/32	1	1959年1月第1版
印张	5.32		1959年1月第1次印刷
字数	1.12千字		印数: 1—20100
定价	(1.0) 0.80 元		书号: 15063·0344

定性分析教科書目录

序 言

第一章 緒 論..... 5

- §1. 分析化学研究的对象和任务..... 5
- §2. 定性分析的方法..... 5
- §3. 常量分析半微量分析和微量分析..... 6
- §4. 分析反应的进行方法..... 7
- §5. 反应的灵敏性和特效性..... 9
- §6. 半微量定性分析..... 11
- §7. 点滴反应与显微结晶反应..... 12

第二章 第一組陽离子..... 15

- §1. 化学平衡..... 15
- §2. 弱电解质在溶液中的情况..... 17
- §3. 强电解质在溶液中的情况..... 26
- §4. 第一組阳离子的分析反应和分析步骤..... 29

第三章 第二組陽离子..... 38

- §1. 多相系的平衡..... 38
- §2. 沉淀的形成..... 42
- §3. 分級沉淀..... 44
- §4. 沉淀的溶解..... 46
- §5. 沉淀的轉化..... 48
- §6. 第二組阳离子的分析反应和分析步骤..... 50

第四章 第三組陽离子..... 56

- §1. 硫化物沉淀..... 56
- §2. 胶体溶液..... 59
- §3. 盐类的水解..... 63
- §4. 两性氢氧化物..... 66
- §5. 絡合物..... 68
- §6. 氧化还原反应..... 74
- §7. 第三組阳离子的分析反应和分析步骤..... 79

§ 8. PO_4^{3-} 存在于第一、二組阳离子分析方法	95
第五章 第四組阳离子	99
§ 1. 两性硫化物, 砷代酸 AsH_3	99
§ 2. 第四組阳离子的分析反应及分析步骤	101
第六章 第五組阳离子及阴离子的系統分析	115
§ 1. 第五組阳离子的一般特性及其分析檢驗步骤	115
§ 2. 阴离子的系統分析	118
第七章 陰离子分析	122
§ 1. 阴离子分組	124
§ 2. 阴离子第一組	125
§ 3. 阴离子第二組	132
§ 4. 阴离子第三組	135
§ 5. 阴离子第四組(易溶組)	139
§ 6. 阴离子系統分析	142
第八章 物質的一般分析	146
§ 1. 固体物質的系統分析	146
§ 2. 金屬及合金的系統分析	153
附 录	158
1. 原子量表	158
2. 弱酸的电离常数	159
3. 弱碱的电离常数	160
4. 絡合物的不穩定常数	160
5. 溶度积表	161
6. 标准氧化势表	162

第一章 緒 論

§ 1—1 分析化学研究的对象和任务

分析化学是化学领域中的一个分支，它研究各种化合物或其混合物组成的测定方法和所根据的理论。

分析化学有两个主要部分，即定性分析和定量分析。定性分析的任务是确定試料由何种元素或离子所組成。定量分析的任务是测定各元素或离子在試料中的百分含量。在分析一个未知成分的試料时，定性分析一般說应先于定量分析，这是因为知道了試料中有何种元素或离子及其大体的含量之后，就可以选择测定这些組分的最好的定量分析方法。

分析化学在科学上，生产上及教育上都有很大的实际意义。在科学上，它对化学及与化学相邻近的各門科学——矿物学、地质学、生理学、微生物学以及医药、工农业等技术科学——的发展起着重要的作用。在生产方面，分析化学是对原料、半成品和成品进行化学檢驗的基础，所有工业生产如建筑材料、化学产品、冶金产品等都需要用化学檢驗来控制生产工艺过程的正常进行并檢驗产品质量是否合乎规格。在其它部門如矿山选矿，医药卫生，农业生产等，分析化学也具有很大的实用价值。在学校的教育中，分析化学課程能培养学生精密地进行科学实验的技能及观察实验现象的能力，并且通过实验可以使有关化学方面的理論得到实际运用，进一步理解和巩固理論知識。

§ 1—2 定性分析的方法

分析化学所采用的分析方法，可以分为物理分析法、物理化学分析法和化学分析法三类。

物理分析法是利用物質組成与其某些物理性質之間的相互关系来测定的一种方法。例如光谱分析和发光分析。

物理化学分析法是使試料进行某一化学反应，并用仪器记录这一反应过程的某些物理特征的改变，从而判断試料的組成的方法。常用的有比色分析，色层分析和极譜分析。

化学分析法是应用化学反应的外部特征来确定試料組成的一种方法。(例如生成特殊顏色沉淀和气体等)。

物理分析法和物理化学分析法具有高度的灵敏性,并且測定非常迅速,因此,目前已得到很广泛的应用。但是化学分析法在目前仍然是最重要的分析方法,不仅因为它本身也在极迅速地向前发展着(在灵敏性和速度方面有所改进),而且在制定物理分析法和物理化学分析法时,并不能离开化学分析法,所以研究分析化学时,仍然以化学分析法为主体。

按照被分析物質的組成不同,分析化学又可分为无机化合物分析和有机化合物分析二部分,我們学的是无机化合物分析这一部分。

§1-3 常量分析、半微量分析和微量分析

按照所取分析样品的重量,溶液的容积及所用的分析操作技术的不同可以将化学分析方法分为常量法、半微量法及微量法(参看表1-1)。

三种化学分析方法的数据

表 1-1

方 法	重 量			被分析溶液的最 小容积
	被分析物質 的最小量	被鉴定元素的最低量		
		間接鉴定	直接鉴定	
常量分析	10^{-1} 克 即100毫克	10^{-4} 克 即100 γ ①	10^{-5} 克 即10 γ	10^{-3} 升 即1毫升
半微量分析	10^{-2} 克 即10毫克	10^{-5} 克 即10 γ	10^{-6} 克 即1 γ	10^{-4} 升 即100 μ ②
微量分析	10^{-3} 克 即1毫克	10^{-6} 克 即1 γ	10^{-7} 克 即 $10^{-3}\gamma$	10^{-5} 升 即10 μ

常量分析是經典的分析法,要用相当大量的試料和試剂来进行分析,通常需要0.1~1克的样品,1~100毫升的溶液(在表1-1中

① 1克=1000毫克= $10^6\mu$ (微克)

② 1升=1000毫升= $10^6\mu$ (微升)

給出的是樣品的最小量和溶液的最小容積),所採用的儀器也是一般的化學儀器。

微量分析是現代科學技術發展和改進的產物,在進行分析時,所取分析物質的量只要1~10毫克,而溶液的容積為0.01~0.1毫升。在分析過程中所用儀器也較小,大部分是特殊製定的。各種操作技術(如沉淀、溶解和沉淀的分离等等)也和常量分析所用的不同,例如點滴分析和顯微結晶分析(見§1—7)因而試劑應具有很高的靈敏性。

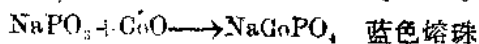
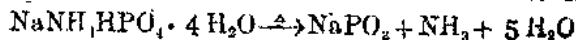
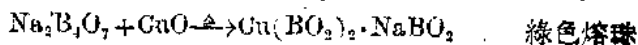
半微量分析是介乎微量分析和常量分析之間的一種分析方法。應用這種方法進行分析時,被分析物質的用量(10~100毫克)和溶液的容積(0.1~3毫升)都在前二者之間。操作技術比常量分析大有改進,例如採用离心机用離心力來分离沉淀,省去了用漏斗濾紙過濾的複雜而麻煩的操作。也應用了微量分析中的某些點滴反應和顯微結晶法。所以這種分析方法仍可按常量分析的系統進行,但要比常量分析大為方便並能節省藥品與體力。因此半微量分析法在目前被廣泛的應用着。

半微量分析是丁緒賢教授於1936年首先介紹到我國來的。在1942年叶治德教授寫成“半微量定性分析”一書,之後在我國更為廣泛的採用了。解放以來,隨着國民經濟迅速發展的需要和蘇聯出版的有關分析著作的介紹,目前在我國分析化學也象其它各門科學一樣有了極大的發展。

§1—4 分析反應的進行方法

分析化學的反應可分兩種:干法和濕法。

干法,是將固體試樣在高溫下(500~1200°)和固體試劑起反應的一種分析方法,因此又稱為高溫化學分析法。常用的有焰色反應(例如鉀鹽的火焰為紫色,鈉鹽的火焰為黃色),硼砂珠法或磷酸氫鈉法。例如:

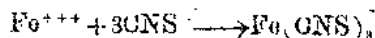


这些方法广泛地应用于矿物鉴定上，在分析化学上仅居次要的地位。

湿法，是将试样先制成溶液，再和某一适当的试剂起反应的一种分析方法。这种方法具有明显的外部特征，因此湿法是定性分析中最常用的最主要的方法。用湿法进行分析时，反应主要发生于离子之间。例如：

1. 溶液颜色的改变：

例如 Fe^{+++} 与试剂 KONS 作用时，溶液变为血红色，



由于血红色的生成，证明 Fe^{+++} 的存在。

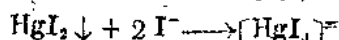
2. 沉淀的生成(或溶解)

例如 $\text{SO}_4^{=}$ 离子能与 Ba^{++} 离子产生不溶于酸的白色沉淀，



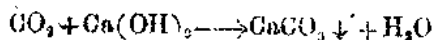
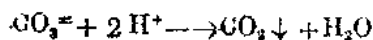
证明 Ba^{++} 的存在。

又如 Hg^{++} 离子用少量 KI 作用时生成鲜红色 HgI_2 沉淀，继续加入 KI ，又可使沉淀溶解而成无色溶液，根据红色的生成而又消失的现象证明 Hg^{++} 的存在。 $\text{Hg}^{++} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{HgI}_2 \downarrow$



3. 气体的排出

例如用酸 (H_2AO , HCl 等) 作用于碳酸盐可以产生无色无臭的气体，此气体遇石灰水生白色浑浊，



由此证明 $\text{CO}_3^{=}$ 的存在。

湿法就是通过这些明显的外部特征来判断试样中的组分的。如果外部特征具有独特性，在检出该离子时可以得出肯定的结论，那么对该离子来说这个反应就叫做特性反应，所用试剂叫做特性试剂。

在进行分析反应时，必须创造从属于反应生成物的性质的条件，否则反应的结果就会不可靠。

一般所指的反应条件有三：即(1)介质的性质；(2)溶液的温度；(3)溶液中待检出离子的浓度。

例如能溶于酸的沉淀就不能在酸性介质中生成，同样能溶于碱的沉淀就不能在碱性介质中生成，如果某种沉淀既能溶于酸又能溶于碱，就必须在中性溶液才能得到沉淀。因此必须创造使反应能够进行的适当的酸碱环境。

如果沉淀的溶解度随温度的上升而剧烈增加，那末反应应该在低温下进行；反之，有些反应又必须在加热时才能进行。

最后，溶液中所含待检出离子的浓度必须足够大：浓度太小时，就不能发生反应，或反应不明显无法作肯定的结论。

所以在研究定性分析反应时，必须首先注意反应生成物的性质，从而再确定反应的必要条件，才能正确地作出某一离子存在与否的结论。

§1—5 反应的灵敏性和特效性

定性分析中所应用的反应要有足够的灵敏性，反应愈灵敏，则能够检出的某种离子的浓度就可以低些。

反应的灵敏性通常可以用两种相互有关的量来表示，即用检出限量或限界稀度来表示。

检出限量是在一定条件下应用某种试剂进行一定反应时仍能检出这一离子的最小量。因为这种量很小，通常用微克 r 来表示。例如用 AgNO_3 鉴定溶液中 Cl^- 离子的反应，只要溶液中 Cl^- 离子含量不小于 $0.05r$ ，就可以检出，所以这一反应鉴定 Cl^- 离子的检出限量为 $0.05r$ 。又例如钠的焰色反应其检出限量为 $0.0001r$ 。

但是检出限量在湿法反应中不能充分代表反应的灵敏性，很显然，还必须考虑到这一离子的浓度，所以反应的灵敏性还要用限界稀度来表示。限界稀度是在一定条件下，用某种试剂检出某离子时该离子所能得出肯定结论的最低浓度，通常以离子一份重量和溶剂的重量之比表示。例如上述用 AgNO_3 检出 Cl^- 离子的反应的限界稀度为 $1:1000,000$ （即一份重量 Cl^- 比 $1000,000$ 份重量水）。

检出限量通常是指一滴（一般为 0.02ml 或 0.05ml ）试液中仍能检出这一离子的最小量而言，因此可以换算为限界稀度。同样，已知限界稀度也可以计算这一反应的检出限量。

例1. 用 K_2CrO_4 检出 Ag^+ 离子的反应, 其检出限量为 0.8 γ , 如試驗时所用試液为 0.02ml, 試求限界稀度?

解: 已知反应的最低浓度为 $\frac{0.8}{0.02} \gamma/ml = 40 \gamma/ml = 40 \times 10^{-6} g/ml$.

由此得限界稀度为 $1: \frac{1}{40 \times 10^{-6}} = 1:25,000$

为了測定某一反应的灵敏性, 可以用离子浓度逐渐降低的一系列溶液, 加同样数量的試剂在相同条件下进行多次实验, 就可以得出反应的最低浓度(应该注意, 当离子浓度接近限界稀度时, 重复試驗有时能得出正結果, 有时会得出負結果, 一般以試驗总次数中能有一半机会得到正結果时的离子浓度作为限界稀度)。

应用不同的試剂以鉴定溶液中某一离子时, 反应的灵敏性当然不会相同, 就是应用同一試剂, 如果反应条件不同或观察反应产物的方法不同, 灵敏性亦要改变。对于分析, 除了反应的灵敏性以外, 反应的特效性也有极大的意义。某一試剂能从离子混合物中直接检出某种离子存在的反应, 叫做特效反应, 这一試剂称为鉴定这一离子的特效試剂。例如在任何无机盐混合物中, 銨盐与碱作用的反应是检出 NH_4^+ 离子的特效反应, 因为只有銨盐才能放出 NH_3 。又如秋加叶夫試剂在一定条件下仅和 Ni^{++} 离子形成鮮紅色沉淀。但特效反应并不很多。

一般反应中, 数个离子同时与某一試剂起相同的作用的现象, 影响某离子的检出, 这些离子称为干扰离子(有时某些不和試剂作用的离子的存在, 也会降低反应的灵敏性或改变产物的性质)。例如 Pb^{++} 离子与 KI 作用生成 PbI_2 金黄色特殊結晶的反应, 仅当試液中 Cu^{++} 离子的浓度不超过 Pb^{++} 的浓度的 25 倍才能应用, 我們用限界比率 1:25 来表示。超过限界比率时, 該反应就不能成功。

限界比率 = $\frac{\text{被鉴定物質的重量}}{\text{干扰物質的重量}}$

又如应用秋加叶夫試剂鉴定 Ni^{++} 离子时, 一份重量的 Ni^{++} 仅在不超過 5000 份重量 Co^{++} 同时存在时, 才可能鉴定出 Ni^{++} 的存

在。所以其界限比率为：
$$\text{Ni}^{++}:\text{Co}^{++}=1:5000$$

在許多情形下常用加入某种试剂与干扰离子作用形成稳定的絡合物的方法减少或除去干扰离子的影响，这种方法叫做掩蔽法，所用试剂称为掩蔽剂。例如 Fe^{+++} 与 Co^{++} 同时存在时，加入 CNS^- 檢驗 Co^{++} ，則因 Fe^{+++} 生成血紅色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ，而妨碍了 Co^{++} 的鉴定。如若先加入 NH_4F 与 Fe^{+++} 生成极难解离的无色 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，再加 CNS^- 时就可以看出明显的 $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^-$ 藍色。

§ 1—6 半微量定性分析

利用特效反应，在分析时可以不考虑試液中 有何种离子存在，而可以直接取用試液进行分析，这种方法称为分别分析法。

然而，不是每个离子都具有特效反应的，所以在分析复杂的物质时，我們采用系統分析法，即在檢出某一离子之前，按一定的順序分开相互有妨碍的各种离子的方法。

为了减少和消除离子間的相互干扰，在定性分析中采用了某些离子对某一试剂有相同的反应(沉淀或是溶解)而分成若干組的分析法，然后再檢出各組所存在的离子，这样就使分析工作大大的得到简化。

目前采用的阳离子的分組法是：先用 HCl 分出 Ag^+ 、 Hg_2^{++} 、 Pb^{++} (称为第五組)，再在 0.3M 的酸度下通 H_2S 气体分出 As^{+3} 、 As^{+5} 、 Sb^{+3} 、 Sb^{+5} 、 Sn^{++} 、 Sn^{+4} 、 Hg^{++} 、 Bi^{+++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} (称为第四組)，分离液加 NH_4OH 变成碱性，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 分出 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Fe^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Zn^{++} 、 Mn^{++} (称为第三組)，最后用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在 NH_4Cl 存在下分出 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} (称为第二組)，溶液中留下的 Mg^{++} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 称为易溶組(即第一組)。见表1—2。

分离各組离子的试剂称为組试剂。組试剂的选择是以元素的周期律为根据的，因此分析研究离子的分組与周期系的关系对学习会有很大的帮助。

至于阴离子的鉴定，现在还没有能象阳离子那样有系統又为大家滿意的分組程序，阴离子的分組可根据它們和 Ag^+ 、 Ba^{++} 及 Ca^{++}

离子所成盐类的溶解度不同，或根据某些阴离子形成挥发性酸或酸酐的能力而分组的，也有按照它们的氧化性及还原性而分组的。在分析阴离子时，组试剂的作用常常不是为了把阴离子分成组，而是为了鉴定，某组离子是否存在。阴离子相互之间大都不相干扰，因此阴离子的分析基本上是用分别分析法来进行的

阳 离 子 分 组

表 1—2

第一組	第二組	第三組	第四組		第五組
	組試劑	組試劑	第一族	第二族	組試劑
无組試劑	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	組試劑, 0.1M 醋性 S		HCl
Mg^{++}	BaCO_3	Fe_2S_3	Bi_2S_3	As_2S_3	AgCl
Na^+	SrCO_3	FeS	PbS	As_2S_5	Hg_2Cl_2
K^+	CaCO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{CoS}$	CuS	Sb_2S_3	PbCl_2
NH_4^+		$\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{NiS}$	GaS	Sn_2S_3	
		ZnS		SnS_2	
		MnS	不溶于 Na_2S	FeS	
				溶于 Na_2S	
硫酸盐溶于水		硫化物溶于酸	硫化物不溶于酸		
硫化物不溶于水					

§ 1—7 点滴反应与显微结晶反应①

点滴分析法与显微结晶分析法是微量分析中的二种方法，现在已经单独发展中的微量分析中的二个部分，但它们的某些方法和反应，又为半微量分析法广泛的采用，因此本节内将作简要的叙述。

I. 点滴分析法的实质 点滴分析法的创始者是苏联分析化学家 H. A. 塔纳那也夫，他从1920年就开始研究了許多点滴反应。并首先提出了基于分别分析原则的点滴分析法，还创造了分析金属及合金的“不取溶解的点滴分析”，以及能用于微量定量分析的“点滴比色法”。

① 关于这方面的专门著作，目前中文译本有：

H. B. 馬里耶洛夫著：“微量定性化学分析”——译，高教版，1951

H. A. 塔纳那也夫著：“点滴分析法”——译，高教版，1951

点滴分析法广义的說，它包括各种用点滴反应作基础的分析方法，但通常是指在主要分析过程中，用点滴試液或試剂来鉴定一个离子或几个离子的分析方法。反应一般是在滤紙上或不渗透的表面如在点滴板、小坩埚、表面皿、坩埚盖、小試管等等仪器中进行的。

在点滴板上进行反应的特点是因为点滴板本身具有黑色或白色的显明色彩，衬托了有色的沉淀和溶液，可以很明显地观察到少量沉淀的产生或溶液的变色(如溶液和沉淀顏色相近时应该用黑色点滴板)，从而提高了反应的灵敏性。

在滤紙上进行反应的特点，最主要的是滤紙具有毛细作用，有吸附和扩散的能力。当溶液滴与紙接触时，溶剂向四周扩散，而溶质被吸附浓集于中心，再加入試剂时，則形成明显的有色斑点。此外，如果沉淀顆粒比纖維毛细管大，还可以收到“过滤”的效果，既可以使反应的灵敏性增加，又可以省去过滤手續。在适当条件下，还可以使非特效反应变成为特效反应。茲举例說明如下：

如用秋加叶夫試剂鉴定 Ni^{++} 离子，在点滴板或試管中进行反应时，限界稀度为 1:700,000；在紙上进行則增加到 1:3,300,000。

又如因 Fe^{+++} 的存在妨碍用秋加叶夫試剂鉴定 Ni^{++} ，改用在滤紙上进行时，不但能检出 Ni^{++} 而且同时还可检出 Fe^{+++} 的存在。其分析方法是先在滤紙上先加一滴 Na_2HPO_4 溶液，然后在湿斑的中心放一滴試液，生成的 FePO_4 沉淀结集于中心， $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 因溶解度較大而扩散至斑点的边缘。这时，可在边缘用試剂检出 Ni^{++} 的存在，在中心可用試剂检出 Fe^{+++} 的存在。

Ⅱ. 在滤紙上进行点滴反应的技术 进行点滴反应时，应该用容易吸收溶质的疏松的和比較厚的紙，可以使用普通滤紙，但由于含有无机盐类，有时会妨碍某些离子的检出，这时就得改用“无灰滤紙”。

在紙上进行反应时，用毛细玻管(用直径約 2~3 毫米的玻管，一端拉細而成)的尖端浸入溶液中，使液体借毛细管作用而上升，然后垂直的把持玻管使尖端紧紧抵触到平放的滤紙块上，至液滴流在紙上形成圓斑(直径約 4 毫米)；将玻管移开，在所生成的湿斑中心，用同样方法加入試剂，有时为了检出少量的被鉴定离子，試液

和試劑可以重复叠加，这时可形成較清楚的斑点。必須注意，紙上所生斑点的明显程度与溶液流出的速度有关，如果流出的速度太快（尖端直径太大或者有溶液悬垂在毛细管尖端），或者玻管与紙接触時間太长，湿斑太大，这时再加入試劑，濾紙已失掉吸收能力，就可能形不成明显的斑点或环。

Ⅱ. 显微結晶反应 在化学研究中应用显微鏡已經有很长的历史了。早在1744年伟大的俄罗斯学者 M. B. 罗蒙诺索夫，曾应用显微鏡研究过铁在 HNO_3 中溶解的反应。后来俄罗斯化学家 T. E. 洛維茨还利用它来观察各种盐类微細結晶的形状。近二十年来，由于苏联化学家 И. М. 科連曼 K. Л. 馬列洛夫的研究，已使显微結晶分析得到很大的发展，并得到实际的应用。

显微結晶分析就是应用显微鏡（放大到50~200倍）来观察反应生成物的結晶形状的一种检出离子的方法。反应在載片（即长方形玻璃片，75×25毫米）上进行。

进行反应时，必須注意結晶的条件，否則不能获得特殊形状的結晶。特別重要的条件是掌握溶液的浓度，只有在稍微过饱和的溶液中結晶才能緩緩地成长而得到优美的形状。如果在較浓的溶液中結晶时，結晶速度太快，将会得到細小而没有特殊形状的結晶或者是成树枝状的結晶。溶液过饱和的程度决定于試液中待检出离子的浓度及生成沉淀的溶解度。如在試液中加入固体試劑，这样随着固体的溶解和扩散，反应緩緩地进行，从而得到較好的晶体。通常在大片上进行反应时，往往是先把試液滴和試劑滴并放，然后用細玻璃棒沟通，以使它們慢慢扩散而緩緩生成結晶。如試液浓度太稀时，可以把載片放在水浴上（把載片先放在一块大的表面皿中）蒸浓或蒸干后，再加試劑进行反应。如果溶液太浓，可以加溶剂稀释后重行結晶。

此外，溶质不同，以及其它物质的存在会使沉淀結晶形状有所改变，这是必須注意的。

在使用显微鏡时，必須注意显微鏡使用規則。

习 題

1. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 之貯备溶液，每毫升含 Pb^{++} 离子10毫克，問：(a) 此溶液每升含 Pb^{++} 若干克离子？(b) 每升含 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 若干克分子？

2. 今將 0.5 N AgNO_3 2滴, $0.5\text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 2滴及 $0.5\text{ N Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10滴混合于一离心試管中, 試計算此混合液中各阳离子有若干微克(r) 1毫升 = 20滴, $1r = 0.001$ 毫克。

3. 如欲使 5 毫克之銀离子沉淀, 約需 3 N HCl 若干毫升?

4. 用显微結晶反应檢出 Ca^{++} (成 CaC_2O_4 状态), 只用 0.001 毫升 0.002 N CaCl_2 这反应即已有效。試計算这反应的: a) 檢出限量; b) 限界敏感度。

5. 若某試液与 HCl 、 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 都不产生沉淀, 从这事实出发, 对该試液可以做出什么結論?

第二章 第一組阳离子

在討論定性分析各組阳离子的分析反应和分析步驟时, 常常涉及到許多化学上的基本理論問題, 因此在研究每一組阳离子的分析反应以前, 选择与这一組离子有关的理論問題加以叙述。

§ 2-1 化学平衡

I. 化学反应的速度 化学反应的速度通常是以单位時間內参加反应物質的浓度的变化来表示的。浓度一般用克分子浓度或克离子浓度表示。单位時間內, 反应物質变化愈多, 显然反应速度也就愈快。

化学反应的速度与参加反应的物質的性質及反应进行时的条件有关。反应条件主要是指反应物的浓度, 反应进行时的温度以及催化劑的存在而言。

湿法反应是在溶液中进行的。溶液中所有反应物分子(或离子)都处在运动状态, 因而不断的互相碰撞着, 反应物的反应都发生于分子之間或离子的相互碰撞, 但并不是任何分子之間每一次相互碰撞就能发生反应, 而只有那些“活化”了的分子之間的相互碰撞才能发生反应, 这种能发生反应的碰撞叫做有效碰撞。在一定温度下, 单位体积內該物質分子中活化分子数目是一定的, 因此, 当反应物浓度增大, 即单位体积內的分子数目增多时, 活化分子数目也相应的增多。这样一来, 单位時間內所发生的有效碰撞次数也随着增加, 于是反应速度也就加快了。由此可知, 化学反应的速度在一定