

0.94

分析化学

華東化工學院

分析化学教研編印

1957年

第一章 緒 論

§ 1 分析化学的目的、作用和任务

分析化学是一門科学，它研究个别物質及其混合物化学組成的測定方法和步驟。

分析化学主要可以分为兩個部門：定性分析和定量分析。

定性分析的任务是鑑定物質的定性組成。亦即檢出化合物或混合物是由何种元素或离子所組成，而定量分析的任务則是測定各組成部份間数量的關係。

在工作程序上定性分析应先於定量分析，甚至已經明知某些成份存在於試料之中，要測定他們的含量以前，也必須先做定性分析，只有確知試料中究竟有那些元素或离子存在以後，才能選擇適當的定量分析方法。在學習分析化学的程序上，也是这样，只有掌握定性分析的知識以後，才能正確理解和运用定量分析的方法。

幾乎任何科学研究只要涉及化学現象，科学家就不得不运用分析化学方法。

首先要提到分析化学對於化学本身的發展起了很大的作用，例如元素原子量的測定，化学当量的測定，各种化合物化学式的确定等等均需要应用化学分析方法。

同时分析化学在鄰近化学的其他各个科学領域中亦起着重大的作用。例如礦物学，地質学，生理学，細菌学以及医药，農業及技術科学，無一不需要接触到分析化学。

尤其是当祖國社会主义建設突飛猛進的今天，分析化学更有它重要的实用意义，工業生產中原料的選擇，成品的檢驗，操作過程的控制以及技術的改進，無一不以分析化学為指南。祖國規模巨大的地質勘探工作也需要分析化学。所以，可以說沒有分析化学就不可能有現代的化學生產，更不可能有效地利用祖國豐富的資源。

在学校教育中分析化学也是具有重要意义的。分析化学是理論与实践相結合的典型例子。通过分析化学的學習，可以使學生把無機化学所學得的理論在分析化学實驗中得到了証實，以加深了解；此外，還培養了學生的觀察能力及獨立地進行精密的科学實驗的技

能，學生們只有掌握了這些基礎，才能更好地為祖國的社會主義建設服務。

§ 2 分析化學發展簡史

遠在公元前的鍊金術時期，鍊金家們已經零星地知道了一些物質個別的定性反應，如檢定金、銀等的方法。以後這方面的知識雖不斷略有積累，但從奴隸社會到封建社會，生產方式極為分散，對科學沒有多大要求，加以狹隘的保守思想，因此，科學的發展極為緩慢，分析化學也就很少進展。

到了十六世紀，歐洲國家生產力的發展突破了封建制度的狹窄範圍，資本主義的生產方式就逐步出現，資產階級為了追逐更多的利潤，要利用一切辦法來促進生產的發展，因此，科學也得到了向前推進的動力。那時候，就已經有人分析過礦石、火藥、鹽類、顏料等。但是這些都只憑個人經驗來作個別的分析，不可能作很準確的結果。

十七世紀，元素的概念漸次確立，分析化學開始成長為科學上的一個獨立科目，在這方面英國科學家波義耳作了不少的貢獻。他將當時已知的定性反應加以系統整理，並發現了一系列新的檢驗方法，例如氯、硫酸鹽、氨、酸和鹼等物質的檢定反應。他第一個運用了“化學分析”和“化學元素”諸術語。

十八世紀中葉，俄國科學家穆·維·羅蒙諾索夫首先使用天平稱量法去考察化學變化中量的關係，用實驗証實了質量不減定律，這樣就給定量分析奠定了基礎。隨後法國科學家拉瓦錫改良了天平並系統地應用它來確定許多物質的定量組成。

到了十九世紀，由於工業的發展，最初是由於冶金工業的發展，分析化學亦隨之而迅速地發展，在1810年俄國化學家維·穆·謝維爾金發表了一本有關金屬和礦石分析方面的書籍，這是世界上第一本分析書籍，與此同時，特·耶·洛維茨創造了顯微結晶分析法。法國化學家蓋·呂薩克創造了氣體和溶液的容量分析方法。

就在這個時期，原子學說介紹入化學的領域中，因此就有了準確地測定原子量的要求，這也是促使定量分析進一步發展的動力。

瑞典科学家貝齐里烏斯在这方面做了不少的工作，他把一生中大部份的精力用於确定原子量的工作上。他分析了兩千多种的無机物，制訂了含有五十种元素的原子量表，其中有一部份的結果，其精确度达到僅与現代数值只差千分之幾。

在十九世紀的後半期，德·依·門捷雷耶夫周期律的創立对後來分析化学的發展起了特別大的作用。由於这定律把^{物质的}各种化学性質綜合起來成了一个系統，藉此可以顯示出各元素的相互關係，使以後的分析工作者在选择分析反应时，从此不再是盲目地，而是根据統一的，綜合物質各种性質的周期律來進行。根据周期律，每一元素的性質和測定方法就顯得不是偶然的，孤立的，而是和其他元素的性質和測定方法互相关联的。因此，分析化学不是一些孤立的，互不相关的分析方法偶然的湊集。而是由各种不同分析方法彼此有机地联系起來的整体。

1871年俄國科学家恩·阿·門舒特金編著了經典著作“分析化学”。这是最早的分析化学教科書之一，这部書屢次地被譯成外國文字。國際上獲得了廣泛的贊許，在全世界分析化学教育上起了巨大的作用，現行的陽离子分析分組法，基本上还是根据他当时所提出的分組方法。

十九世紀末葉，由於各种学說的創立，如电离学說，溶液水合学說等分析化学上的各种現象有了理論解釋。在这裡理論的指導下，分析化学有了更好的發展。

在十九世紀由於物理和化学的同时發展，因此根据測量各种物理或物理化学数值的新的分析方法也逐漸出現，这些新的分析方法，一般就称为仪器分析。

到二十世紀，由於生產進一步的發展。在大規模的生產部門中，均需要又準確又迅速的分析方法，來解決原料或成品的分析；來控制生產过程，在这方面，仪器分析是符合这些要求的，因此，在20世紀仪器分析的發展也就特別迅速，如光譜分析、極譜分析、色層分析等等。

另一方面，隨着科学的發展和操作方法的改善，要求在少量的

物質中進行分析，並能檢出微量的成份，因而在20世紀中，微量分析的發展也是迅速的，如顯微結晶分析，点滴分析等分析方法的發展。其中對於顯微結晶分析，俄國學者約·阿·費鐸羅夫作了極大的貢獻。点滴分析是蘇聯學者恩·阿塔納拿葉夫所創立的；後來他以点滴分析作為基礎，又創立了“不創制分析法”，這個方法極適於進行爐前分析。

有機試劑的應用俄國科學家穆·阿·伊爾英斯基是先驅者，他在1884年建議使用1-亞硝基-2-萘酚作為 CO^{++} 離子的試劑，但廣泛使用有機試劑則自勒·阿·秋加也夫的研究開始（1905年）他提出研究內絡鹽分析性質的最初計劃，並建議用二乙酰^{二脒}作 Ni^{++} 離子的試劑，從那時起，在分析化學上開始廣泛應用有機試劑及形成絡合物的反應。目前這仍然是化學家們主要研究對象之一。

最近，在蘇聯對利用放射性同位素來進行分析的方法，已開展了廣泛的研究，這樣，分析方法又有了迅速的改進，當然，這和原子能的和平使用是分不開的。

由此可見，分析化學是隨着工業的發展，科學的進行，不斷地吸收和利用其他科學的成果來改進舊方法和發展新方法。從以往的事跡看來，可以知道分析化學今後的發展方向是：在試樣用量方面，將從常量改為半微量和微量；在方法方面，將在繼續改進化學分析法的同時，大量地採用儀器分析。

祖國科學家在分析化學上的貢獻，在秦漢以後的古書中，有很多片段的記載，現正由專家整理，一時尚難作出系統性的介紹。近代分析化學的傳入中國開始於19世紀後半期，當時江南製造局和同文館等處翻譯了不少化學書籍，其中徐壽（1818—1884）所譯的“化學考質”及“化學求數”，前者為定性分析，後者為定量分析。1882年同文館出版的“化學鑑原”一書，其內容主要是講分析的方法。從那時起，學習分析化學的一天比一天多。七八十年來學者們曾作了不少的貢獻^①。但無可諱言，對這方面的成就是不很

①梁樹權，王夔：中國化學家對於分析化學的貢獻，化學世界8卷4·5·6期1953年。

大的，也就是說，在旧中國漫長的时期中分析化学並沒有得到应有的發展。这主要是由於半封建半殖民地的社会性質所決定的。因为在这种性質的旧社会中，工業是被帝國主义所控制，帝國主义者不允許我們發展工業，提倡科学；而半封建性質的社会对科学又沒有多大要求，因此，在旧中國分析化学是停滯不進的。解放後封建主义和帝國主义統制勢力已被徹底摧毀，祖國正在迅速地進行工業化。工業建設不断的对分析化学提出迫切的要求：工業建設中需要又快又準確的分析方法。因此，我們分析工作者应以現代科学理論知識及实验方法丰富和修改旧的分析方法。創造新的方法，担負起祖國交給我們的光荣任务。有鑒於此，党和政府已經採取了具体的措施，給科学研究方面創造了物質条件，同时又發出了向科学進軍的号召，要求在短期內赶上國際科学水平，这就鼓舞了每个科学工作者，並为分析化学的發展奠定了良好的基礎，可以預料，在祖國社会主义建設的高潮中，分析化学將會得到飛速的發展。

第二章 定性分析引言

§ 3 定性分析的方法及其分类

在前一章中已經指出，定性分析的任务是鑑定試料中所含的元素或离子，为可完成这一任务可以应用不同的方法，这些方法根据不同的标准可有不同的分类，現在分別加以討論。

乾法分析和湿法分析

根据分析反应進行的方法，可以將定性分析分为乾法分析和湿法分析兩类。

乾法分析是取固体試料（或試样）与适当的固体試剂，把它們加热到高温，以促使分析反应的实现，由此進行定性鑑定。

例如，在無机化学中學習过的某些金屬鹽类的焰色反应，就是乾法分析的一种，在進行焰色反应时，我們用鉑絲蘸取試料，放在煤气灯無色火焰中灼燒，如試料含鈉則火焰呈黃色，試料含鉀，火焰呈紫色；試料含鋇，火焰呈綠色等等，在適宜的条件下，可以根据火焰的顏色來鑑定試料中存在的某些元素。

乾法分析的另一例子是熔珠試驗，这是用硼砂（四硼酸鈉）或磷酸氢鉍鈉等熔剂与試料共同加热熔融使生成熔珠，根据熔珠的顏色可以初步判断試料中含有某些元素。

乾法分析在檢查礦物和試料的初步試驗时廣泛使用，但在定性分析中这种方法只作为輔助試驗，必須藉助於湿法分析，才能作出正确的判断。

湿法分析是定性分析中最常应用的方法，在進行这种分析时是使試料和試剂在溶液中互相作用。因此必須預先用各种適當的溶剂，例如水或酸，使試料溶解成溶液，然後加入適當的試剂，使產生容易辨認的化学变化，亦即外部效果，根据所發生的变化，可以鑑別試料中是否含有某些离子。

这里所說的外部效果，一般包括下面三种：

(1) 溶液顏色的改变：例如三价鉄鹽溶液中加入硫氰酸鉍时，溶

液立即呈紅色，这是發生了下列反应的緣故。



根据溶液顏色的改变，就可以判断三价鉄离子的存在。

(2)沉澱的生成或溶解；例如鈣鹽溶液中加入草酸銨时，由於下列反应的發生，溶液中產生了白色沉澱：

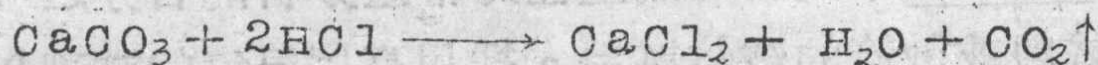


在適當的反应条件下，根据沉澱的產生，可以決定溶液中含有 Ca^{++} 离子。

又如要決定一种白色沉澱是否是 AgCl ，可以把 NH_4OH 加到沉澱上去，如果沉澱溶解，就可以証实 AgCl 的存在，因为 AgCl 沉澱能够溶於 NH_4OH ，形成可溶性的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 絡离子：



(3)气体的排出：例如，当酸与碳酸鹽作用时，即有二氧化碳气体發生：



根据二氧化碳气体的發生，可以判断試料中含有碳酸鹽。

湿法分析一般在水溶液中進行，而在定性分析中所遇到的酸、碱和鹽在水溶液中大多数都要电离；因此，在湿法分析中通常發生的是离子反应，直接檢出的是离子，而不是元素，也不是化合物。

例如，要是在各种氯化物的溶液中加入 AgNO_3 溶液，都能够產生白色凝乳沉澱，这沉澱是由溶液中的 Cl^- 离子和 AgNO_3 溶液中的 Ag^+ 离子結合而成的：



与存在於溶液中的其他离子無關，而且这一反应只限於檢出 Cl^- 离子，如果氯的化合物在溶液中不能成 Cl^- 离子状态存在，則其中的氯，不能檢出。例如在 KClO_3 溶液中或在氯仿 (CHCl_3) 中加入 AgNO_3 溶液，都得不到白色凝乳狀氯化銀沉澱，这是由於这两种化合物中的氯都不是以 Cl^- 离子状态存在。

在分析化学上，我們經常应用离子方程式來表示这类离子反应。这不僅是更为簡便，而且也反映了反应的实質。

最重要的陽离子不过20—30种，重要的陰离子数目也和它相近似。由於反应中檢出的是离子，因此只要掌握了这为数不多的离子反应，就可以分析由它們所形成的数目众多的無机化合物，这样使得分析工作得到了不少的便利。

常量、微量和半微量分析

按照分析时所用試料的多寡，可將定性分析分为常量、微量和半微量分析三种。

常量分析中研究較大量的物質，試料的用量較多，一般固体試料用0.5—1克，液体試料用20—30毫升，分析反应在普通的玻璃仪器中進行，分离沉澱和溶液是用滤紙过滤。这种分析方法过去曾廣泛採用，其优点是具有嚴密的分析系統；而缺点是藥品和分析時間都比較浪費。

微量分析中試料的用量僅为常量分析的百分之一，即数毫克的固体試料或数滴的液体試料。採用高度灵敏的試剂以檢出含量很少的成份，常应用顯微鏡來观察所生成的結晶，即应用所謂顯微結晶分析；以及採用在小塊滤紙上或瓷板上進行的点滴分析，这种分析方法的优点是試剂很省，能檢出微量的离子（可測元素最低量为0.001毫克）。但分析方法缺乏系統性，技術操作上也比較困难，因此不適宜於初学者。

半微量分析介於上述二种分析方法之間，所用試料約为常量分析的 $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{25}$ ，相当於数十毫克固体試料或1毫升溶液。在小型的玻璃仪器中進行分析試驗，分离沉澱和溶液採用离心机。

在半微量分析中一方面是採用了常量分析的分析系統，另一方面又採用了微量分析的点滴分析和顯微結晶分析方法，用这种方法進行分析时，時間比較省，試剂的用量也比較少，而小心進行分析时，也可以得到与常量分析同样可靠的結果，因此半微顯分析具备了上述二者的优点。目前这种分析方法已得到了廣泛的採用^①，我

①把半微量分析介紹到我國來的是丁緒賢教授，他在1936年首先为文介紹这种分析方法，到1942年葉治鏞教授又著半微量定性分析一書，自此，半微量定性分析遂在我國廣泛傳播，他們的工作，在祖國定性分析教学上有了一定的貢獻。

們現在也採用這種分析方法以進行學習。

除了上述三種方法外，近年來，發展了超微量分析方法。這個方法提供了用極少量物質進行分析的可能性，在這個方法中所用試料一般少於1毫克，而為0.1毫克左右，可測出元素的最低量約為0.1微克（1微克=0.001毫克），因此這個方法在科學上是具有重大意義的。

— 化學分析和儀器分析 —

前面我們所討論到的分析方法主要是應用化學反應，根據化學反應的結果來判斷試料是否含有某種成份，因此，這些分析方法可以稱為化學分析方法，化學分析方法對於試料中含量極微（痕跡量）成份的檢出或測定常常不夠靈敏。同時化學分析，一般的說，速度不高，在工廠中，要根據分析結果來控制生產過程時就不能滿足要求。於是在化學分析的基礎上發展了儀器分析。儀器分析是應用比較複雜和比較精密的儀器，根據物質組成和物質的某些物理及物理化學性質之間的相互關係，來進行鑑定和測定的分析方法。這類方法的特点是測定非常迅速，並能檢出含量極微的成份。因此，近年來，這類分析方法的發展極為迅速，在實際上也不斷的增加了它的應用。儀器分析中最常應用於定性分析的有光譜分析，發光分析，極譜分析和色層分析等：

光譜分析是研究物質受熱時放出的光譜，或者吸收某種光帶，從相當於某些元素所特有的一定波長的光譜線在光譜中的存在與否，來判斷試料中含有那些成份。極譜分析是在特殊的儀器中，用滴汞陰極使試液電解，研究電解過程中隨電壓上升發生的電流強度變化的情形，根據電壓電流曲線（即所謂伏特安培曲線），不但可以用來鑑定各種離子，並且還能定量的測定它們。

發光分析是利用某些化合物當用紫外線照射時，有發出特有顏色螢光的能力，根據發出螢光的顏色，可以決定某種元素的化合物是否存在。色層分析是以某種固體物質（吸附劑）對於各種物質的選擇吸附作用為基礎的，當混合物的溶液流過適當的吸附層時，由於吸附能力的不同，溶解的各種物質分散在吸附層的不同高度處。

對於定性分析，利用濾紙作為吸附劑的紙上層析具有特別重大的意義。

雖然儀器分析具有以上指出的許多優點，使得它們在實際上的應用日益增長，但是到目前為止，在實用上，化學分析還是比較重要的；另一方面化學分析又是分析化學的基礎，在進行制定儀器分析方法時就必須要應用化學分析；況且化學分析方法也正在迅速地改進和發展中。因此在我們的分析化學過程中是以學習化學分析方法為主的。

§ 4 反應進行的條件和對分析反應的要求

在前一節中曾經提到定性分析中主要是應用濕法分析，在濕法分析中一般使用的分析反應是沉澱反應，氧化還原反應，絡合物形成反應等等。必須指出，任何反應必須在一定條件下才能成功。這種條件由反應產物的性質來決定。如果進行反應時，沒有維持一定的條件，分析結果就會不可靠。

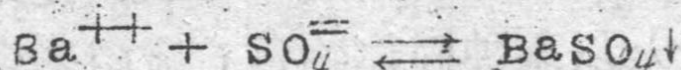
這些條件是：溶液的酸鹼性，溶液的溫度以及離子的濃度等等。

顯然，在酸性溶液中不可能沉澱出可溶於酸的沉澱，在鹼性溶液中不可能沉澱出可溶於鹼的沉澱，既溶於酸又溶於鹼的沉澱，只能從中性溶液中沉澱出來；在熱溶液中不可能獲得隨溫度上升而劇烈增加溶解度的沉澱；溶液中待檢出離子的濃度必須足夠大，因為每一種物質只有當它的濃度超過該條件下這物質的溶解度時，才能沉澱出來。因此，要獲得正確的分析結果，首先應該創造符合於反應產物性質的反應條件。

在以下各章中，我們將從實際例子來討論這些反應條件。

另一方面我們對於分析反應一般又提出了下列的二個要求，即要求反應靈敏，反應特效。

反應的靈敏性：例如生產 BaSO_4 沉澱的反應：



由於 BaSO_4 溶解度很小，當溶液中 Ba^{++} 離子濃度很低時，加入 H_2SO_4 ，沉澱就能生成；這種待檢出離子濃度很低時就能生成沉澱的反應為靈敏反應。反之，生成物溶解度較大，待檢出離子濃度較

大时才能生成沉澱的反应为不灵敏反应。

灵敏反应不僅限於生成沉澱的反应，其他型式的反应也是同样的情形，例如鈉鹽的焰色反应非常灵敏，極少量的鈉鹽存在时，即能使火焰呈顯著的黃色。

反应灵敏的程度以数字表示时为灵敏度，灵敏度一般以檢出限量和最低濃度來表示之。

檢出限量是用某种反应，在一般分析条件下可以檢出某种离子的最少量，通常以微克表示之，（1微克 = 0.001 毫克，微克的符号为 γ 或 μg ）。例如用生成 $AgCl$ 沉澱的反应鑑定 Cl^- 离子时， Cl^- 离子的含量不能少於 0.05 γ ，因此这反应的檢出限量为 0.05 γ 。由此可見檢出限量愈小，則反应愈灵敏。

但是檢出限量不能充分代表反应的灵敏度，因为它沒有考慮同时存在的溶剂的量。例如要測定某一反应的灵敏度时，將一毫克的被檢出离子溶解於 10 毫升溶剂中以及溶解在 1000 毫升溶剂中，所得的結果一定是不同的，因此要表示某一反应的灵敏度时，还需要考慮到被分析溶液的濃度。所以反应的灵敏度还同时要以最低濃度來表示之。

最低濃度^①是在某一反应条件下，待檢出离子还能產生肯定反应的最低濃度，通常以比率 1:G 表示，G 是相當於一份重量待檢出离子的溶剂重量份数。

在定性分析中所应用的反应，檢出限量不大於 50 γ ；而最低濃度应小於 1:1000。

反应的灵敏度主要是根据离子的性質及試剂的种类而定，但与溶液的酸度、溫度、試剂的濃度、其他离子的存在，实验者个人的特性等等因素^{有关。改变这些因素}，可以在很大範圍內影响反应的灵敏度。

在使用高度灵敏的分析反应时，可能檢出含量很少的离子，这对于分析化学具有重大的意义。因此常採用各种方法来提高反应的

① “檢出限量”与“最低濃度”可以根据下面的式子互相换算：

如以 m 代表檢出限量， V 代表進行反应时溶液的体積（以毫升表示）。則 $m = \frac{V \cdot 10^6}{G}$

灵敏度，例如可以在溶液中加入乙醇以降低无机化合物的溶解度，使沉淀析出，以提高沉淀反应的灵敏度。又如在溶液中加入乙醚等这类不能与水混合的有机溶剂，以萃取某种有色的无机化合物，该种化合物集中於有机溶剂层内，使得颜色变深，便于观察；还有在加入有机溶剂后，加以搅拌，使沉淀集中“浮出”，在两液体层的交界处，因而变得容易辨认出来，藉以增加反应的灵敏性。

但是必须注意，太灵敏的反应往往容易过度检出，即试剂中微量的杂质被误认为试料中含有该种离子，为了保证不发生这类错误，在这种情况下，应同时进行空白试验（即在相同条件下只用试剂而无试料存在时所做的试验），来证明试剂确实纯净。

反应的特效性，除了反应的灵敏度以外，反应的特效性对于分析化学也具有巨大的意义。

可从离子的混合溶液中检出某种离子，其他离子存在並無妨碍的反应为特效反应。例如，在含铵盐的溶液中，加碱加热时，氨即逸出：



於是根据氨的臭味和其他性质可以鉴定 NH_4^+ 离子的存在，溶液中的其他离子，对于这个鉴定並無妨碍，这种反应为特效反应。

由於已知的特效反应还不很多，因此不得不常常採用能与数种离子产生相类似反应的试剂。在许多情形下，进行某种反应时，预先将他种妨碍性离子除去，或利用所谓“掩蔽”剂。掩蔽剂一般是指能与妨碍性离子结合成足够稳定的络合物的试剂，这样使妨碍性离子的浓度大为减低，妨碍作用可以避免，例如，检出 Co^{++} 离子，常利用 NH_4SCN 与之反应，生成兰绿色 $\text{Co}(\text{SCN})_4^-$ 络离子以识别之。但当溶液中含有 Fe^{+++} 离子时，由於 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 红色化合物的生成，妨碍观察，如果同时加入了 NaF ， Fe^{+++} 离子与 F^- 离子结合成微弱离解的 FeF_6^{3-} 络离子，使溶液中 Fe^{+++} 离子浓度降低，妨碍可以避免。

也常常发现某些其它离子存在时，虽然不和加入的试剂起反应，但也常常影响反应的灵敏度，这一影响随着其它离子浓度的增加而

增强，例如用二乙醛二肟与 Ni^{++} 离子反应生成紅色晶形沉澱以鑑定 Ni^{++} 离子时，只有当溶液中 Co^{++} 离子含量不太大时才能应用，如果 Co^{++} 离子濃度超过 Ni^{++} 离子濃度 50 倍以上时，这一檢出反应不再有效。这待檢出离子与其它离子濃度間的比率为限界比率。这种情况时，限界比率等於：

$$\text{Ni}^{++} : \text{Co}^{++} = 1 : 50$$

§ 5 定性分析進行的方法

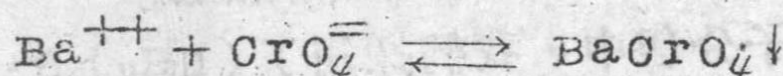
利用特效反应，可以不必考慮溶液中有那些其它离子存在，只要取試液的各別部份，直接檢出某种离子，这种分析称为分別分析①。

应用分別分析檢出离子时簡單迅速，当試料的組成基本上已經知道，而僅需确定其中是否有某些雜質存在时用分別分析特別合適。

但是特效反应为数不多，因此不能單獨依靠分別分析檢出各种离子，例如檢出 Ca^{++} 离子最灵敏的反应是与可溶性草酸鹽作用生成草酸鈣沉澱：



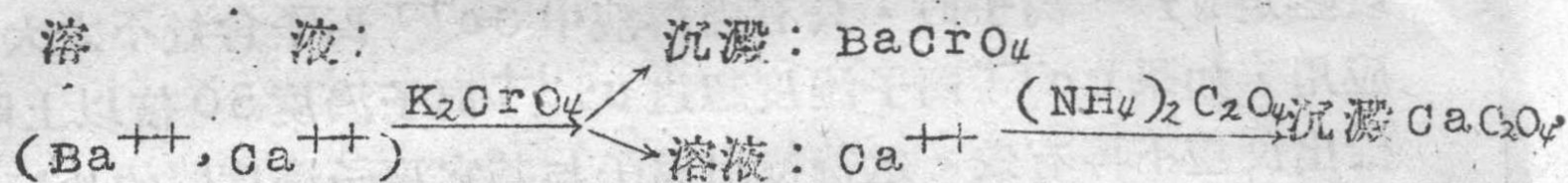
如果在 Ca^{++} 离子溶液中同时含有 Ba^{++} 离子，則 Ba^{++} 离子也能与上述試剂生成类似的沉澱，妨碍了 Ca^{++} 离子的檢出。因此在鑑定 Ca^{++} 离子以前必須預先檢驗溶液中是否有 Ba^{++} 离子存在，檢出 Ba^{++} 离子可以利用 K_2CrO_4 为試剂，这时生成黃色 BaCrO_4 沉澱：



Ca^{++} 离子与 K_2CrO_4 不發生作用。如果試驗得知溶液中有 Ba^{++} 离子存在，則应繼續加入 K_2CrO_4 ，使 Ba^{++} 离子全部成为 BaCrO_4 沉澱。然後將沉澱与溶液分离，在溶液中我們再用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 檢出 Ca^{++} 离子，这时如有白色沉澱產生，表示 Ca^{++} 离子存在無疑。

①苏联科学家塔納拿也夫对分別分析曾作了很大的貢獻，大大的發展了分析化学，他編寫了“分部分析”和“点滴分析”二書（趙夢瑞等譯），还有奧國的科学家居格尔對於分別分析也曾作过不少貢獻，著有“点滴分析”一書。

上述的分析步驟可以用簡表表示如下：



這種分析方法顯然與分別分析不同，在這種分析方法中試劑必須按照一定的次序加入，這種必須按照一定次序進行的分析方法稱為系統分析。

在系統分析里除了採用個別離子的檢出反應外，還必須預先採用使離子彼此分離的分離反應，分離反應最常應用的是沉澱反應，其次也常常應用揮發反應。在系統分析中，從上例顯然可以看出，分離必須完全，否則分析結果將不可靠。

通過系統分析可以培養思考能力，在我們的課程里陽離子的分析是以系統分析為主，間或也採用分別分析。

§ 6 定性分析中陽離子的分組

前面已經提到過，濕法分析中檢出的是離子不是元素或化合物，離子可分為陽離子陰離子兩大類，關於陰離子分析問題留待以後再討論，現在首先討論陽離子的分析。

陽離子一般由周期表左方及中部的元素構成，重要的陽離子不過20—30種。在系統分析中是根據這些陽離子的化合物，主要是硫化物，因溶解度的不同而將它們分成五組^①現在列表說明如下：

在陽離子分組中，我們採用了 $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{S}$ 等等試劑，這些試劑在適當的反應條件下，能使陽離子一組組地沉澱下來，或溶解掉，而使陽離子分成各個分析組，這種試劑稱為組試劑；在這裡 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 是第二組的組試劑， $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 是第三組的組試劑， HCl 存在下的 H_2S 是第四組的組試劑， Na_2S 是第五組的組試劑，而第一組的離子，由於它們的鹽類一般易溶於水，因此無組試劑。

利用組試劑將離子分成各個分析組，然後再將各組分別地進行分

①這一分組方法基本上是根据俄國科學將門舒特金所提出的陽離子分組法。

析和鑑定，这样就使得复雜的分析任务化为一系列比較簡單的問題。同时採用組試剂往往又可以使分析時間和葯品大为節省，例如加入某一組試剂时並無沉澱生成，則表示屬於該組的陽离子並不存在，那么这一組陽离子的分析就可以不必再做。

表1 陽离子的分組

硫化物溶於水		硫化物不溶於水		
碳酸鹽溶於水	碳酸鹽不溶於水	硫化物溶於稀酸	硫化物不溶於稀酸	
第一組 K^+, Na^+ NH_4^+, Mg^{++} 等	第二組 $Ba^{++},$ $Sr^{++},$ Ca^{++} 等	第三組 $Al^{+++}, Cr^{+++},$ $Fe^{+++}, Fe^{++},$ $Mn^{++}, Zn^{++},$ Co^{++}, Ni^{++} 等	硫化物不溶於 Na_2S 第四組 第I族一氯化物不 溶於水， $Ag^+, Pb^{++},$ $Hg_2^{++},$ 第II族一氯化物溶 於水 $Cd^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}$ 組試剂 HCl 存在下通 H_2S	硫化物溶於 Na_2S 第五組 $As^{III}, As^V,$ $Sb^{III}, Sb^V,$ $Sn^{++}, Sn^{IV},$ Hg^{++} 等 組試剂 Na_2S
無組試剂	組試剂 $(NH_4)_2CO_3$	組試剂 $(NH_4)_2S$		

§ 7 陽离子分組与門捷雷也夫周期律

陽离子在分析上的分組是根据各陽离子化合物溶解度的不同而進行的，因此一直認為陽离子分組是無理論根据的，是与周期律沒有联系的。但是实际上並不如此，假使將各个分析組与周期表对照着仔細研究时，就可以發現下列三个規律：

陽离子各組在周期表中所佔的位置

表2 是展开式的門捷雷也夫周期表，我們仔細研究這張表时，可以看出陽离子各个分析組在周期系中所佔的位置具有一定的規律，这規律可以說明如下：

陽离子的分析組

陽离子第一組—周期系中第一族 (Mg^{++} 离子是例外，以後將再詳細討論)

陽离子第二組一周期系中第二族

陽离子第三組一第3, 4, 5, 6, 7 周期的左面及第四周期的中間

陽离子第四^四五組一第四周期的右面及5, 6 周期的中間

表2 陽离子分析組和德·依·門捷雷也夫周期系