

高等学校教学参考书

# 无机离子快速检出法

韩葆玄 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

# 无机离子快速检出法

韩葆玄 编

人民教育出版社

本书系高等工业学校化工类专业分析化学课程的教学参考书之一。

本书系采用初步试验和个别分析相结合的快速检出方法来检出无机离子，个别分析系在初步试验分组的基础上进行。全书包括铈、铝、钒、钛、铀在内的五十余种无机离子的快速检出法，分为阳离子和阴离子二部分，书末附有试样分析实例。

本书可供高等工业学校师生用作分析化学教学参考书，也可供其他有关分析化学工作人员参考。

高等学校教学参考书

## 无机离子快速检出法

韩 葆 玄 编

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京外文印刷厂印装

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$  印张 $2 \frac{10}{16}$  字数61,000

1966年5月第1版 1979年1月第1次印刷

印数1—100,000

书号13012·0232 定价0.24元

## 前 言

定性分析是分析化学的主要组成部分之一，没有定性分析作指导，分析工作将是盲目的。在定性分析教学中，长期以来所采用的硫化氢系统分析方法，目前面临着二方面的挑战：一是新的分离、掩蔽和鉴定方法在教学中的应用问题；二是经典分析方法不能适应生产要求的问题。这二方面的问题，又以后者为主；解决了后者，前一问题也随之而解决了。

本书介绍的无机离子快速检出方法，试图保存经典分析方法的优点，如系统性、严密性和教学性；而另一方面又力求适应生产上的要求，如快速、简单和可靠。所以本书中所采用的方法以个别检出为主，在个别检出以前，先采用一系列系统性较强、方法较严密、操作较迅速和结果较可靠的初步试验方法，来检查试液中可能存在的离子情况。初步试验采用消去法，在消去了不可能存在的离子以后，就针对可能存在的离子进行检出。

阴、阳离子的初步试验，基本上以经典分析方法中的分组反应为主，以保证结果的严密可靠；但是改变了程序，把原来是前后相连的系统，改为分部分分析与系统分析相结合的另一系统，尽可能减少分离手续，使方法简化，而效果提高。

阴、阳离子的个别检出，凡是有特效反应的，一般均采用特效反应；没有特效反应的，进行必要的分离和掩蔽。这些检出方法，大都经过反复试验，效果较好，所用试剂也比较容易得到。但是，为了便于教学上应用，也保存了一些效果较差而有教学价值的方法。纸上反应方便迅速，并且可以训练学生细致地进行操作，在近

代定性分析方法中应用较广<sup>①</sup>。本书有百分之二十的方法，采用了这种反应方式。各种检出方法的灵敏度，一般是使样品中含量为千分之一以上的组分能发生显著反应而被检出。亦有一些方法，可以检出的含量要更低一些或更高一些。

个别检出是配合初步试验，按组分别进行的。有的离子可以在分组后再进行检出，有的离子可以从试样中直接检出。教学上可以按初步试验中的组别，进行教学。先介绍这一组的通性，然后介绍分析方法。各组的分析可以系统化；也可以采用色层、萃取、离子交换或掩蔽等方法；或者可以由学生根据离子存在的情况，自行设计一些分析方案，以培养他们的独立思考和独立工作能力。本书所包含的离子种类较多，可以结合专业需要加以选择，教学时间的机动性也比较大。

生产上应用本书所介绍的方法时，如果是进行试样的完全定性分析，也要先进行初步试验，然后再进行个别检出（参看附录“试样分析实例”）；如果是指定成分分析，那就只要进行个别检出，注意一下干扰离子是否存在就可以了。

本书中各离子的个别检出方法的安排次序，一般是特效性好的列在前面，差的列在后面，以便应用，并便于注意相互干扰问题。每种离子的检出方法大都有两种，可供选择。对于每种检出方法，先说明反应情况，然后介绍方法、试剂配制、反应的灵敏度、特效性或干扰情况，最后是必要的说明或注释。书中酸和碱的浓度采用当量浓度表示，盐类及其他试剂一般采用百分浓度表示，以便于配制。各方法的灵敏度以检出限量（微克）和最低浓度（ppm）表

---

① 根据国际纯粹和应用化学会 (I. U. P. A. C.) 分析化学组分析反应委员会 1964 年所提出的第五次报告“无机定性分析所用试剂和反应”<sup>[9]</sup>中所提供的检定方法，有百分之三十采用了纸上反应。

示<sup>①</sup>,显微结晶反应,则仅列出检出限量。

由于这是一本教学参考书,篇幅不可能过多,所以对于所用的仪器、操作的方法、试样溶液的制备以及干扰物质的除去等等,都没有详细讨论。必要时,可参考所介绍的有关文献或参考书刊。

本书介绍的初步试验和大部分的检出方法,曾经华东纺织工学院分析化学教研组的同志们进行实验,并在学生的实验课中试用了数年,一般效果尚好。但由于编者水平所限,且试用的时间不长,特别是在教学上应用的经验还在摸索之中,问题尚待继续发现。就目前试用的情况来说,初步试验的消去效率还不很高,特别是易溶组阳离子没有适当的组试剂可以消去;氢氧化物组可能存在的离子数量较多;某些个别检出方法也不是最满意的:缺点还是很多。怎样解决定性分析的教学内容,使之能跳出旧的硫化氢系统分析的框框、联系生产实际,这一问题是各方面都非常关心的,编者希望这本小册子能起到抛砖引玉的作用。欢迎本书读者不断提出宝贵意见,以便继续改进。

本书初稿承成都工学院高华寿同志初审,刘克本同志复审,提供了不少改进的意见,特此致谢。

编 者

1965 年 12 月

① 灵敏度采用最低浓度 ppm 表示,较为方便易懂。ppm 即为每毫升试液中待检出离子的微克数,如要换算为限界稀度  $1:G$ ,可应用下式:

$$G = 10^5 \div \text{ppm}$$

检出限量  $m$  (微克)可根据所用体积  $V$  (毫升)计算如下:

$$m = \text{ppm} \times V。$$

如灵敏度为 2 ppm 的检出反应,用 1 滴(0.05 毫升)试液在点滴板上进行反应时,其检出限量为 0.1 微克,限界稀度为  $1:5 \times 10^5$ 。

# 目 录

|                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 前言.....                                                                                                                                                                                                                                         | ii |
| 第一章 阳离子的快速检出.....                                                                                                                                                                                                                               | 1  |
| § 1-1 阳离子试液的制备.....                                                                                                                                                                                                                             | 1  |
| § 1-2 阳离子的初步试验.....                                                                                                                                                                                                                             | 2  |
| § 1-3 阳离子的个别检出.....                                                                                                                                                                                                                             | 9  |
| 1. 易溶组阳离子( $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) .....                                                                                                                                                            | 10 |
| 2. 碱土金属组阳离子( $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ ) .....                                                                                                                                                                     | 14 |
| 3. 氯化物组阳离子( $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) .....                                                                                                                                                                       | 19 |
| 4. 氢氧化物组阳离子( $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ ,<br>$\text{Ti}^{4+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$ ) .....                                              | 22 |
| 5. 氨络合物组阳离子( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ) .....                                                                                                                               | 31 |
| 6. 两性硫化物组阳离子( $\text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$ , $\text{As}(\text{III}, \text{V})$ , $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$ , $\text{Mo}(\text{VI})$ ,<br>$\text{W}(\text{VI})$ , $\text{V}(\text{V})$ ) .....                                      | 39 |
| 第二章 阴离子的快速检出 .....                                                                                                                                                                                                                              | 45 |
| § 2-1 阴离子试液的制备.....                                                                                                                                                                                                                             | 45 |
| § 2-2 阴离子的初步试验.....                                                                                                                                                                                                                             | 45 |
| § 2-3 阴离子的个别检出.....                                                                                                                                                                                                                             | 50 |
| 1. 挥发组阴离子( $\text{S}^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NO}_2^-$ ) .....                                                                                                    | 51 |
| 2. 钙钡组阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{AsO}_2^-$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{BO}_2^-$ 或 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,<br>$\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ ) ..... | 56 |
| 3. 银组阴离子( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ ) .....                                                                                                 | 63 |
| 4. 易溶组阴离子( $\text{MnO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{Ac}^-$ ) .....                                                                                                                                                        | 69 |
| 参考文献和书刊.....                                                                                                                                                                                                                                    | 73 |
| 附录 试样分析实例 .....                                                                                                                                                                                                                                 | 75 |

# 第一章 阳离子的快速检出

## §1-1 阳离子试液的制备

制备阳离子试液时,可以按一般的定性分析手续,对试样先进行焰色试验和溶剂试验等初步检查;然后取固体试样约 0.1—0.2 克,根据溶剂试验的结果用水或酸等适当溶剂溶解,蒸发除去过多的酸,再用水稀释至 5 毫升,使每毫升试液含有阳离子约 10 毫克。普通点滴反应的灵敏度,在 0.1 毫升中约为 1 微克,所以任何阳离子,其含量在 0.1% 以上者,都有可能检出。

用酸为溶剂时,要注意试液中的游离酸含量不宜过高,一般最好不超过 2N。在用酸处理过程中,硅酸盐能生成  $\text{SiO}_2$  沉淀;锑、砷、汞等的化合物在用盐酸蒸发时,可能由于形成易挥发的氯化物而部分地或全部损失;许多有妨碍的阴离子如:  $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  和  $\text{NO}_2^-$  等都被破坏或逸去,只有  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子可能存在,必要时应加以除去;溶液中原有的离子亦可能由于氧化还原反应而发生变化:这些问题在以后进行分析时,都要加以注意。

试样含有机物质时,应该用浓硫酸和浓硝酸处理,使试液变成草黄色或无色,以破坏有机物质,避免影响阳离子的分析。如果有不溶性物质,可作为酸所不能溶解的试样处理。

试样为溶液时,应该先测定溶液中所溶解的固体物质的重量,以作取用样品容量的参考;并检查残渣中是否有有机物质存在,以免影响以后的分析。含有沉淀的溶液试样,应试验沉淀在酸中是否全部溶解;如果不溶解,即作为酸所不能溶解的试样处理。可以用碳酸钠或焦硫酸钾等熔融,或用离子交换树脂交换<sup>[18]</sup>,使微溶性



物质的离子进入溶液。

关于制备试液的详细手续,必要时可参考有关书籍<sup>[1][2]</sup>。

## § 1-2 阳离子的初步试验

阳离子的快速检出是以阳离子的个别检出为主,在检出以前,先进行初步试验。根据试验结果,消去试液中不可能存在的阳离子。然后对可能存在的离子,再进行个别检出,这样可使个别检出的工作较为简化<sup>[3]</sup>。

这些初步试验是以阳离子的氯化物、硫酸盐<sup>[4]</sup>、氢氧化物和硫化物等的溶解度不同为基础,采用一系列反应条件简单、试验结果可靠、手续方便、操作迅速的试验方法来进行的;全部试验在操作手续熟练以后,可以在极短时间内完成。经各种初步试验,如没有显著反应,可以消去那些反应灵敏度较高的阳离子(即在表 1 中用“++”符号表示的。这些阳离子可以在较低的浓度,即每毫升含 1 毫克或更低的浓度下发生反应)。而表 1 中用“+”号表示的那些阳离子,要在浓度较高(即 1—10 毫克/毫升)的溶液中才会发生反应;如果初步试验没有显著现象,这些离子可能是存在的浓度较低,因此不能把它们一律消去。这样的消去方法比较严密,可以保证存在的阳离子不漏掉,分析结果可靠。

进行初步试验时,如有反应发生,还应该注意反应过程中所发生的各种现象,以便推断试液中可能存在的离子情况。譬如根据产物的颜色,可以初步推断某些离子是否可能存在(一般浅色的产物中不致有大量深色的产物,但深色的产物中就可能含有浅色的产物)。某些反应产物具有特征的颜色,更应加以注意,如  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的蓝色,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的红棕色,  $\text{CdS}$  的黄色等。还有如试剂在初加时和过量时的情况以及各种试法相互间的关系等,都有助于了解

试样的组成。某些试样,通过初步试验,其组成基本上可以确定下来;而大部分的试样,也只要对少数可能存在的离子,进行检出(参考附录示例)。

如果对试样先进行阴离子分析,则阳离子分析就可以相应简化。例如若有  $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_2^-$  或  $\text{AsO}_3^{3-}$  等阴离子,则锰、铬或砷等的阳离子就不必检查;若有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  等阴离子而试样可溶于水,则形成不溶性氯化物、硫化物、硫酸盐或碳酸盐的阳离子就不必检查。阳离子的初步试验也就可以根据上述情况,加以简化。

初步试验一般取原始试液直接进行,但是  $\text{NH}_4\text{OH}$  法和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  法这两种试验,为了避免共沉淀损失以及利用硫化物的较小溶解度来增加初步试验的灵敏性,应在同一试管内进行(氢氧化物沉淀并不分离)。有时为了分别检查氢氧化物沉淀和硫化物沉淀,也可以把它们分为二步进行。

初步试验的试法有如下 9 种。其中(1)至(7)是最主要的,通过试验,如果已消去大量离子,就可初步下结论。(8)、(9)两种应用有机试剂的试法,只作为检出稀有元素( $\text{W}^{\text{VI}}$ 、 $\text{Mo}^{\text{VI}}$ 、 $\text{V}^{\text{V}}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ )和络氨元素( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等)时的辅助试验,没有必要时,可以不必进行。

### (1) 观察试液颜色

如果试液有色,则某些有色阳离子就可能存在(参见表 1)。试液的颜色最好在白色背景上,自上向下进行观察,并与蒸馏水相比较。如果试液无色,则有色阳离子不存在,或存在的量较少。

### (2) 测定试液的 pH 值

以玻棒蘸取试液,置于万用 pH 试纸上,稍待片刻后,与标准色板比较,确定试液近似的 pH 值,借此可了解试液的性质和试液中可能存在的阳离子。

试液呈酸性且无沉淀时,除了能生成不溶性化合物的阳离子,如盐酸中的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ ,硫酸中的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ,以及钨酸等以外,其他大部分阳离子都有可能存在。

试液呈中性且无沉淀时,则能形成易水解的盐类的阳离子,如  $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  等不可能存在。

试液呈碱性且无沉淀时,则易形成氢氧化物沉淀的阳离子即不可能存在(不包括强碱溶液中的两性离子或氨溶液中的络氨离子),某些能形成溶解度较大的氢氧化物沉淀的阳离子,可能少量存在。

### (3) $\text{NH}_4\text{Cl}$ 试法

在离心试管中加入微酸性阳离子试液 0.5 毫升,再加入饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,如果不生成白色沉淀,则  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子不存在。如有沉淀,再加  $2\text{N HCl}$  数滴,使沉淀完全。

[注] (1)  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度较高时,亦生成沉淀,但溶于热水。

(2) 试液如呈碱性,应先用稀硝酸酸化,酸化时若发生沉淀,可再加稀硝酸数滴,搅动,若不溶解,离心除去。沉淀可能为砷、锑、锡的硫化物,硅酸,钨酸,卤化银和氰化银等,可以作为另一试样加以检定<sup>[1]</sup>。

### (4) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 试法

在经上述  $\text{NH}_4\text{Cl}$  法试验后所得的溶液中,加入  $4\text{N H}_2\text{SO}_4$  数滴,搅拌,放置或加热,如果不生成白色沉淀,则  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  离子不存在;再加入 95% 乙醇 1 毫升,如果不生成白色沉淀或浑浊,则  $\text{Ca}^{2+}$  离子不存在。

[注] (1)  $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  离子的硫酸盐,其溶解度也不大,应该用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  使这两种离子沉淀除去后,再进行  $\text{H}_2\text{SO}_4$  试法。

(2) 某些盐类(例如铝盐等)若含量较大,加乙醇后也会有浑浊产生。

### (5) $\text{NH}_4\text{Cl}$ 存在下的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 试法

另取阳离子试液 0.5 毫升[如果在上述两种试验中生成沉淀,

应先加  $2N\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $4N\text{H}_2\text{SO}_4$  (不加乙醇), 将沉淀除去], 加饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1—2 滴, 以  $15N\text{NH}_4\text{OH}$  碱化, 每加 1 滴即搅拌, 注意有无沉淀生成。如有沉淀, 再加  $15N\text{NH}_4\text{OH}$  6 滴(过量), 搅拌后, 注意沉淀是否溶解。如果沉淀溶解, 或碱化时不生成沉淀, 则下列阳离子不存在:  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{\text{III}}$ 、 $\text{Sb}^{\text{V}}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 。

[注] (1)  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等能形成氨络离子的阳离子, 它们所生成的氢氧化物沉淀能溶解于过量的  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。

(2)  $\text{Mn}^{2+}$  离子放置稍久或浓度较高时, 亦可生成沉淀;  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度较高时, 均有沉淀。

### (6) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 试法

在进行  $\text{NH}_4\text{OH}$  法试验后的试管中, 加入 5% 硫代乙酰胺或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液数滴, 加热并搅拌, 注意有无沉淀生成。如有沉淀, 继续加入试剂至沉淀完全后, 再加入 6 滴过量, 加热并搅拌, 注意沉淀是否溶解。若不生成沉淀或沉淀溶解, 则下列阳离子不存在:  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 。

离心分离, 用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液充分洗涤沉淀, 洗水并入离心液内, 进行试验(7)。

[注] (1) 硫化铵试剂可配制如下: 于 50 毫升  $15N\text{NH}_4\text{OH}$  中, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  直到饱和为止, 然后再加 50 毫升  $15N\text{NH}_4\text{OH}$ , 并加水稀释到 250 毫升。试剂应新配。

(2) 硫化物沉淀在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液中, 易形成胶态, 分离较为困难。用 5% 硫代乙酰胺的水溶液代替  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 在沸水浴中加热 5 分钟, 因系均相沉淀, 效果较好。

(3)  $\text{As}^{\text{III}}$ 、 $\text{As}^{\text{V}}$ 、 $\text{Sb}^{\text{III}}$ 、 $\text{Sb}^{\text{V}}$ 、 $\text{Sn}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Mo}^{\text{VI}}$ 、 $\text{W}^{\text{VI}}$  和  $\text{VO}_3^-$  等离子的硫化物, 可以形成络硫离子而溶解;  $\text{SnS}$  和  $\text{HgS}$  一般不易溶解。

### (7) 以浓醋酸酸化络硫离子溶液的试法

将上述试验所得的澄清溶液, 以浓醋酸酸化。每次加 1 滴, 并

表1 阳离子的初步试验结果

| 组别            | 序号 | 阳离子                | 颜色 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>+<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{NH}_4\text{Cl}$<br>+<br>$\text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ |        | 间苯二酚 | 8-羟基喹啉 |
|---------------|----|--------------------|----|------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------|------|--------|
|               |    |                    |    |                        |                                                                 |                                                       | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$                        | HAc 酸化 |      |        |
| 易溶组           | 1  | $\text{NH}_4^+$    |    | -                      | -                                                               | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
|               | 2  | $\text{K}^+$       |    | -                      | -                                                               | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
|               | 3  | $\text{Na}^+$      |    | -                      | -                                                               | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
|               | 4  | $\text{Mg}^{2+}$   |    | -                      | -                                                               | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
| 碱土金属组         | 5  | $\text{Ba}^{2+}$   |    | -                      | ++                                                              | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
|               | 6  | $\text{Sr}^{2+}$   |    | -                      | ++                                                              | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
|               | 7  | $\text{Ca}^{2+}$   |    | -                      | ++                                                              | -                                                     | -                                                | -      | -    | -      |
| 氯化物组          | 8  | $\text{Pb}^{2+}$   |    | +                      | ++                                                              |                                                       |                                                  |        |      |        |
|               | 9  | $\text{Ag}^+$      |    | ++                     |                                                                 |                                                       |                                                  |        |      |        |
|               | 10 | $\text{Hg}_2^{2+}$ |    | ++                     |                                                                 |                                                       |                                                  |        |      |        |
| (预先除去, 不参与试验) |    |                    |    |                        |                                                                 |                                                       |                                                  |        |      |        |
| 氢氧化物组         | 11 | $\text{Hg}^{2+}$   |    | -                      | -                                                               | +                                                     | +                                                | +      | -    | +      |
|               | 12 | $\text{Bi}^{3+}$   |    | -                      | -                                                               | +                                                     | +                                                | +      | -    | -      |
|               | 13 | $\text{Fe}^{2+}$   | 浅绿 | -                      | -                                                               | +(浅绿)                                                 | +                                                | +      | -    | ++(浅绿) |
|               | 14 | $\text{Fe}^{3+}$   | 棕  | -                      | -                                                               | ++(红棕)                                                | +                                                | +      | -    | ++(暗绿) |
|               | 15 | $\text{Cr}^{3+}$   | 暗绿 | -                      | -                                                               | ++(灰绿)                                                | +                                                | ++(灰绿) | -    | -      |
|               | 16 | $\text{Mn}^{2+}$   |    | -                      | -                                                               | +                                                     | +                                                | ++(微红) | +    | -      |
|               | 17 | $\text{Al}^{3+}$   |    | -                      | -                                                               | ++                                                    | +                                                | ++(白)  | -    | -      |
|               | 18 | $\text{Ti}^{4+}$   |    | -                      | -                                                               | ++(白)                                                 | +                                                | ++(白)  | -    | +      |
|               | 19 | $\text{UO}_2^{2+}$ | 黄  | -                      | -                                                               | +                                                     | ++(棕)                                            | ++(棕)  | -    | ++(棕)  |

续前表

| 氨络合物组  | 20 | $\text{Cu}^{2+}$         | 蓝 | 绿 | — | — | (+)(蓝)  | ++    | —      | ++ | ++ | ++(黄绿) |
|--------|----|--------------------------|---|---|---|---|---------|-------|--------|----|----|--------|
|        | 21 | $\text{Co}^{2+}$         | 红 | — | — | — | (+)(土黄) | ++    | —      | ++ | ++ | ++     |
|        | 22 | $\text{Ni}^{2+}$         | 绿 | — | — | — | (+)(蓝)  | ++    | —      | ++ | ++ | ++(黄绿) |
|        | 23 | $\text{Cd}^{2+}$         | — | — | — | — | (+)     | ++(黄) | —      | ++ | ++ | —      |
|        | 24 | $\text{Zn}^{2+}$         | — | — | — | — | (+)     | ++(白) | —      | ++ | ++ | +      |
| 两性硫化物组 | 25 | $\text{Sn}^{2+}$         | — | — | — | — | ++      | ++(棕) | +      | —  | +  | +      |
|        | 26 | $\text{Sn}^{4+}$         | — | — | — | — | +(+)    | (+)   | ++     | +  | +  | +      |
|        | 27 | $\text{As}^{\text{III}}$ | — | — | — | — | —       | (+)   | ++     | —  | —  | —      |
|        | 28 | $\text{As}^{\text{V}}$   | — | — | — | — | —       | (+)   | ++     | —  | —  | —      |
|        | 29 | $\text{Sb}^{\text{III}}$ | — | — | — | — | ++      | (+)   | ++     | —  | —  | —      |
|        | 30 | $\text{Sb}^{\text{V}}$   | — | — | — | — | ++      | (+)   | ++     | —  | —  | —      |
|        | 31 | $\text{MoO}_4^{2-}$      | — | — | — | — | —       | (+)   | ++(棕)  | —  | +  | +      |
|        | 32 | $\text{WO}_4^{2-}$       | — | — | — | — | —       | (+)   | ++(淡棕) | —  | ++ | ++     |
|        | 33 | $\text{VO}_3^-$          | — | — | — | — | —       | (+)   | +(棕)   | +  | ++ | ++(黑)  |
|        |    | 反应产物的一般颜色                | 白 | 白 | 白 | 白 | 白       | 黑     | 黄橙     | 蓝  | 黄  |        |

[注] 1) 反应时,单一阳离子所形成产物的一般颜色列于表的最末一行,特殊颜色标以( )列于表中。实际上观察到的混合色,应根据色调组成加以推断(例如,灰色可能是由白色和黑色组成)。离子浓度大小不同时,色度也有相应的变化。

2) 表中符号意义:“++”反应灵敏度较高,“+”反应灵敏度较差,“—”溶于过量试剂,“—”没有反应。

充分搅拌,直至溶液恰好呈酸性。如果与空白试验比较,没有显著的有色沉淀生成,则下列离子不存在:  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ 、 $\text{As}^{\text{III}}$ 、 $\text{As}^{\text{V}}$ 、 $\text{Sb}^{\text{III}}$ 、 $\text{Sb}^{\text{V}}$ 、 $\text{Mo}^{\text{VI}}$  和  $\text{W}^{\text{VI}}$ 。

[注] (1)溶液的 pH 值不宜低于 3—5,否则  $\text{SnS}_2$  沉淀可重行溶解。

(2)溶液酸化时,可析出乳白色的胶态游离硫,但本组离子的硫化物,除  $\text{W}^{\text{VI}}$  外,一般色深而凝聚,因而与空白试验中所得的游离态硫很易区别。

(3) $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{VO}_3^-$  离子浓度大时,亦生成沉淀。

如果在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  法和  $\text{NH}_4\text{OH}$  法这两种试验中都有显著反应,试液中可能存在的离子数量较多时,可以再进行下列两种辅助试验,以消去另外一部分阳离子。

#### (8) 间苯二酚试法<sup>[5]</sup>

取酸性或中性试液 2 滴,置于试管中,加入 10% 间苯二酚溶液 2 滴,以  $6\text{N}\text{NH}_4\text{OH}$  碱化后再过量 2 滴,同时作一空白试验。均在水浴中微热 2—3 分钟,然后取出,比较溶液的颜色。如不变成蓝色或蓝黑色,下列离子不存在:  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{VO}_3^-$ 。

[注] (1)间苯二酚系 10% 水溶液,应保存在棕色瓶中。它遇光或接触铁质,易变成红色而失效。

(2) $\text{Ag}^+$  和  $\text{Pb}^{2+}$  离子与间苯二酚亦发生反应;可预先加入  $2\text{N}\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $4\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$  使这两种离子沉淀而除去。 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{\text{IV}}$ 、 $\text{VO}_3^-$  各离子大量时也会发生反应。

(3)溶液自水浴取出后,应该立即与空白试验所得结果比较,因为放置较久,颜色亦要变深。

#### (9) 8-羟基喹啉试法<sup>[5]</sup>

取微酸性阳离子试液 2 滴,置于试管中,加 25%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  1—2 滴,使溶液的 pH 值在 3—5 间。如果 pH 值大于 5,可加入浓  $\text{HAc}$  1 滴。然后再加 8-羟基喹啉试剂 2 滴,与空白试验比较。观察溶液的颜色是否发生变化或是否生成有色沉淀,如果没有显著反应,则下列离子不存在:  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、

$\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 。

[注] (1)8-羟基喹啉试剂的配制: 将 5 克 8-羟基喹啉溶于 100 毫升的 2N HAc 中。

(2)溶液的 pH 值需按上法控制在 3—5 间, 如果生成白色沉淀, 作为没有显著反应论。

(3) $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{IV}$  各离子大量存在时, 亦会发生反应。

### § 1-3 阳离子的个别检出

本书所讨论的阳离子包括由常见元素所形成的阳离子 28 种, 和由稀有元素所形成的阳离子 5 种, 共计 33 种。其中有些离子像  $\text{AsO}_3^{3-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$  等, 一般成阴离子状态存在; 但在适当的条件下, 这些阴离子在溶液中仍以对应的阳离子状态参与反应, 形成  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MoS}_3$  等沉淀。根据本书所采用的初步试验和个别分析相结合的快速定性分析方法, 这些离子以在阳离子部分加以检出较为方便。

根据阳离子在初步试验中所表现的不同性质, 可将阳离子分成下列各组:

(1)易溶组 在各初步试验中, 除了大量存在的  $\text{Mg}^{2+}$  离子在  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  溶液中能产生少量沉淀外, 本组其他离子均无反应。

(2)碱土金属组 在硫酸法的试验中有反应。

(3)氯化物组 在盐酸法的试验中有反应。

(4)氢氧化物组 在  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  法和  $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$  法试验中均有反应。

(5)氨络合物组 在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  法和间苯二酚法的试验中均有反应。

(6)两性硫化物组 在醋酸酸化络硫离子法的试验中有反应。

以上各组阳离子, 除了易溶组在初步试验中不能消去, 必须进



行个别检出外，其他各组根据上述初步试验情况均有可能消去全部或一部分。对于未消去的，即可能存在的阳离子，可以按下述方法进行个别检出。有干扰离子存在时，应该注意分离或掩蔽。

### 1. 易溶组阳离子

本组阳离子包括  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等，它们的氯化物、硫酸盐、氢氧化物和硫化物等都可溶于水（ $\text{Mg}^{2+}$  离子的氢氧化物要在铵盐的存在下，才不沉淀）。所以本组阳离子经初步试验后都不能消去，必须进行个别检出。

如果初步试验已证实其他各组阳离子都不存在，就可取原试液直接进行个别检出；否则，应注意除去干扰离子。除去的方法，见本节各离子检出方法的说明；或者也可以按下述方法除去：

取微酸性阳离子试液 1 毫升，加入  $4\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使硫酸盐沉淀（不加乙醇）；再用  $6\text{N}\text{NH}_4\text{OH}$  碱化试液，加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ （或硫代乙酰胺），以沉淀硫化物和氢氧化物；离心分离，用含  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的热水洗涤沉淀，第一次洗水并入离心液。以浓  $\text{HAc}$  酸化离心液，如有沉淀，离心除去。吸取澄清溶液，放入磁坩埚中，以微火蒸发至近干；加浓  $\text{HNO}_3$  4—5 滴，再缓缓蒸发至干，继续烘焙渣滓，至不再发生铵盐的白烟为止；冷却，加浓  $\text{HCl}$  2—3 滴，继续烘焙如前，冷却后，加水 10 滴溶解渣滓。如果铵盐已经除尽，可取澄清溶液分别检出  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子。

本组  $\text{NH}_4^+$  离子在阳离子的个别检出中应该首先进行检出。

#### 铵离子( $\text{NH}_4^+$ )

#### 用酚酞试纸检验氨气的试法

铵盐遇碱后，放出氨气，其他各阳离子都没有类似的反应：

