

高等学校教学用书

定性分析

中南矿冶学院 段群章 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

定性分析

中南矿冶学院 段群章 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 6 3/8 字数 164 千字

1983年10月第一版 1983年10月第一次印刷

印数00,001~7,200册

统一书号: 15062·4051 定价0.83元

前 言

定性分析是分析化学的主要组成部分之一，也是高等院校化学类专业的基础课程之一。它的任务是，通过物质的定性分析，学习常见离子的化学性质和离子平衡的实际应用及定性分析实验技能。

本书可作高等学校化学化工类专业分析化学课程定性分析部分的教学用书，也可作为高等学校其它有关专业和中等专科学校分析化学专业师生及有关分析人员的参考书。

本书采用常见阳离子分部-系统半微量定性分析新方法，将常见的二十多种阳离子分为可溶组、硫酸盐组、络氨组、两性组和氢氧化物组等五个组。试图从教学和生产二者的实际需要出发，既保留阳离子系统分析法的优点，如系统性、严密性及适于教学等，同时又能适应生产上的要求，如方法简单快速、灵敏可靠等。为此，本书在分离方法上，尽量采用生产实际中常用的如利用阳离子的络合物、两性、氧化还原、难溶化合物的形成与溶解等性质进行定量分离的方法。在鉴定反应上，也尽量采用生产实际中常用的定量测定反应，使定性定量紧密配合。在进行分析的程序上，可根据需要按任意次序进行分组分离和鉴定，方法较灵活、简便、迅速，且灵敏可靠。在二十多种阳离子共存时，可以检出每一种离子，尤其适于指定离子的分析。在内容上，以阳离子的络合物、两性、氧化还原等性质为重点，对硫酸盐的性质也予以重视，列为分组方法之一，同时对硫化物的性质也比较注意，并应用于分离与鉴定上。这样，既符合在自然界存在大量硫酸盐矿物和硫化物矿物的客观实际和生产实际，也有利于学生熟悉它们的性质，使教学与生产实际紧密联系，学以致用。

在理论上，根据分析化学的需要，除应用溶度积原理外，还着重应用络合物、两性、氧化还原和溶液的酸度及其控制等理

论。这些理论分散在各组内详细论述，并突出其应用，同时在应用这些理论时，是就全部常见阳离子进行分析和讨论。这样，既可以系统地结合无机化学理论进行教学，又使学生对有关理论能加深理解和巩固，而且试图使学生学会如何直接应用所学理论来分析或解决实际问题的方法，提高分析问题和解决问题的能力。

在教学程序的安排上，按五组阳离子先后顺序进行。因为各组阳离子性质的复杂程度随着组数的顺序而增加。

阳离子硫化氢系统分析是过去和现在通用的方法，本书也做了适当介绍。

本书在试用和编审过程中，承蒙中南矿冶学院化学系领导和分析化学教研室全体同志给予热情的支持，并提出了宝贵意见；本书定稿时，又承湖南师范学院刘明清副教授、湖南大学张志华副教授审阅，无论在原则上或具体问题上都提出了很多宝贵的意见，在此一并致以衷心的感谢。

由于本人水平所限，错误和不妥之处在所难免，衷心希望读者批评指正。

段 群 章

一九八二年六月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 定性分析的方法	2
第三节 分析反应进行的条件 反应的灵敏度和选择性	4
第四节 空白试验与对照试验 分别分析与系统分析	8
第五节 阳离子分析的分组 阳离子硫化氢系统分析	10
第六节 常见阳离子分部-系统分析	15
第七节 定性分析的主要仪器和操作技术	17
思考题	25
习 题	25
第二章 阳离子第一组——可溶组(K^+、Na^+、NH_4^+、Mg^{2+})	26
第一节 同离子效应在分析上的应用	26
第二节 缓冲溶液在分析上的应用	26
第三节 可溶组阳离子的一般特性	27
第四节 可溶组阳离子的基本分析反应	28
第五节 实验	34
(一) 第一组阳离子的个别反应与分离反应	34
(二) 第一组阳离子混合溶液的分析	36
思考题	37
习 题	37
第三章 阳离子第二组——硫酸盐组(Ba^{2+}、Ca^{2+}、Pb^{2+})	39
第一节 溶度积原理及其在分析上的应用	39
第二节 沉淀反应在分析上的应用	51
第三节 硫酸盐组阳离子的一般特性和分析反应	52
第四节 实验	61
(一) 第二组阳离子的个别反应与分离反应	61

(二) 第一、二组阳离子混合溶液中第二组阳离子的分析	62
思考题	64
习 题	65
第四章 阳离子第三组——络氨组 (Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+})	66
第一节 络合物在分析上的应用	66
第二节 溶剂萃取及其在分析上的应用简介	69
第三节 硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2) 的作用	71
第四节 络氨组阳离子的一般特性	72
第五节 络氨组阳离子的分析反应	78
第六节 实验	83
(一) 第三组阳离子的个别反应与分离反应	83
(二) 第一、二、三组(或包括第四、五组)阳离子混合溶液中第一、三组的分析	85
(三) 第一、二、三组(或包括第四、五组)阳离子混合溶液中第二组的分析	87
思考题	88
习 题	88
第五章 阳离子第四组——两性组 [Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、(Zn^{2+})、(Pb^{2+})、 As^{III} 、 V 、 Sb^{III} 、 V 、 Sn^{II} 、 N]及第五组——氢氧化物组 [Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+}]	90
第一节 两性及其在分析上的应用	90
第二节 胶体溶液及其在分析上的应用	91
第三节 氧化还原反应在分析上的应用	93
第四节 阳离子两性组与氢氧化物组的一般特性	96
第五节 阳离子两性组及氢氧化物组的分析反应	105
第六节 实验	118
第四组和第五组阳离子的个别反应与分离反应	118
第七节 实验	121
第一、二、三、四、五组阳离子混合溶液的分析	121
思考题	128

习 题	129
第六章 阴离子的分析	131
第一节 阴离子分析的分组	131
第二节 第一、二、三组阴离子的一般性质	132
第三节 第一、二、三组阴离子的基本分析反应	135
第四节 实验	144
阴离子的个别反应与分离反应	144
第五节 实验	146
阴离子混合溶液的分析	146
思考题	149
习 题	149
第七章 一般物质的定性分析	150
第一节 初步观察和分析试样的准备	150
第二节 阳离子分析溶液的制备和分析	152
第三节 阴离子分析溶液的制备和分析	157
第四节 试样分析示例	159
一、盐类的分析	159
二、合金的分析	160
三、矿石的分析	163
思考题	165
习 题	165
附录	167
一、弱酸和弱碱在水中的电离常数 (25°C)	167
二、微溶化合物的溶度积 (25°C)	168
三、在酸性溶液中的标准电极电位表 (25°C)	170
四、在碱性溶液中的标准电极电位表 (25°C)	173
五、溶解度表	174
六、国际原子量表 (1979)	179
七、定性分析用试液与试剂	181
八、定性分析实验报告格式示例	189
参考书刊	192

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个分支，是研究物质的化学组成的分析方法和有关原理的一门科学。

按照任务的不同，分析化学分为定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些组分（元素、离子或化合物）组成的，定量分析的任务则是测定物质各组成部分间的相对含量。在实际工作中，首先必须了解物质的定性组成，才能选择适当的定量分析方法，所以定性分析应先于定量分析。

分析化学是研究物质及其变化的最重要方法之一。在化学和有关学科的发展中起着重要的作用，例如生物学、物理学、地质学、冶金学、考古学、海洋学以及化学学科的有关分支如无机化学、有机化学和物理化学的发展，都离不开分析化学。分析化学与国防建设、工农业生产和医疗事业等，都有密切的联系，例如在冶金工业部门中，原料、材料和成品的检查，生产过程的控制与管理，生产技术的改进和革新等，都需要分析化学提供数据作为依据。所以，分析化学常被人们称为工业的“眼睛”。

同样，随着工农业生产的突飞猛进和科学技术的迅速发展，促进了分析化学的成长和发展，应用范围愈来愈广泛。解放前，我国的科学技术水平非常落后，那时分析水平极为低落。解放后，分析工作得到了迅速的发展。现在，全国各有关部门建立了自己的化验室，许多近代仪器和特殊试剂国内也能生产。我国广大分析工作者，在生产和科研实践中，创立了许多“多、快、好、省”的分析方法，为社会主义祖国作出了巨大的贡献。

分析化学实践性很强，强调理论联系实际，要求运用所学习

论, 解释实验现象和指导进一步实践。通过实践、认识、再实践、再认识, 不断充实提高, 这样, 分析化学就能被我们所掌握, 成为我们进行生产和科研的有力工具。

第二节 定性分析的方法

定性分析的方法有多种, 根据分析时所利用的物质性质的不同, 分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析法是利用物质的化学性质进行分析的方法, 这类方法设备简单, 应用较普遍。

化学分析法根据进行分析反应试验的方法的不同, 分为干法^[1,2]和湿法。干法是在固体试样与固体试剂间进行反应, 现在较少应用。湿法是将试样分解制成试液后, 加入适当试剂, 使其产生易于辨认的化学变化(如沉淀的生成或溶解, 溶液颜色的改变, 气体的逸出等)。目前, 湿法是定性分析中最常用的方法。

化学分析又可按分析时试样的用量和操作技术的不同, 分为常量分析、微量分析和半微量分析。各种分析方法的试样用量如表1所示。

表1 各种化学分析方法的试样用量

方 法	试 样 重 量	试 液 体 积
常 量 分 析	0.1~1克	10~100毫升
半 微 量 分 析	10~100毫克	1~10毫升
微 量 分 析	0.1~10毫克	0.01~1毫升

常量分析是经典的方法, 这种方法操作费时, 试剂消耗量大, 但结果比较可靠。

微量分析所用试样量少, 常利用一些特殊反应和特殊仪器进行分析。这种方法比较灵敏, 但操作技术要求较高。

半微量分析兼有以上两种方法的优点, 即方法比较灵敏, 同时节省试剂和时间。湿法定性分析现在多采用这种方法。

除上述三种分析方法外, 还有超微量分析法, 这种方法可以

用比微量分析法更少量的试样（试样重量 <0.1 毫克，试液体积 <0.01 毫升）来进行工作。

必须注意，上述分析方法并不表示被测组分的百分含量。通常根据被测组分的百分含量，又粗略地分为常量（ $>1\%$ ）、微量（ $0.01\sim 1\%$ ）和痕量（ $<0.01\%$ ）成分的分析。

还必须指出，化学定性分析方法存在一定的局限性，对于试样中微量特别是痕量成分的检出往往不够灵敏，对复杂组成的分析往往遇到困难，同时分析速度一般不快，难以满足生产上的要求，这时就要应用仪器分析。

仪器分析法是利用物质的物理、物理化学性质进行分析的方法，如光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。这类方法一般地说，具有灵敏度高，分析速度快，所需试样用量少等优点，因此实际应用日益广泛，但所用仪器较复杂、昂贵，不易普及。

化学分析法与仪器分析法在应用上显然是相辅相成、互相配合的，化学分析是仪器分析的基础，掌握了化学分析法的基本知识和操作方法以后，才能学好仪器分析法。

本书只介绍半微量无机定性化学分析方法。

大家知道，目前，化学定性分析法作为物质组分的鉴定工具来说，在生产上虽然也应用，如地质工作者用来辅助找矿，分析工作者在分析过程中有时用以确定试样中某种离子或元素存在与否及其大约含量，化学试剂由于标签失落应用它辨认等，但总的来讲，它在生产上实际应用较少，已经逐渐被日益发展的仪器分析法（如光谱分析）所代替，学生学习它的目的主要在于掌握元素的化学性质及其分离方面的知识和定性分析实验的基本技能，进一步应用与巩固无机化学所学的基本理论和基本知识，使理论更密切地结合实际，同时培养学生观察问题、分析问题和解决问题的独立工作能力，养成实事求是的科学态度，勤俭节约的习惯，严格认真、有条不紊的工作作风，为学习定量分析等打下基础。

第三节 分析反应进行的条件

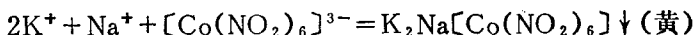
反应的灵敏度和选择性

一、反应的条件

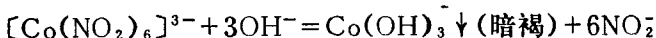
分析反应大都在水溶液中进行，无机物在水溶液中几乎总是或多或少地以离子的形式存在，所以实际上鉴定的不是元素，而是它的离子。

任何化学反应，只有在一定条件下才能进行。如果条件不合适，反应可能不发生，因此，在进行分析时必须充分注意反应的条件，方能获得预期的效果。这些条件主要指溶液的酸度、温度及反应物的浓度等。

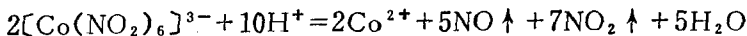
1. 溶液的酸度 许多反应必须在一定的酸度下才能进行，例如，钴亚硝酸钠与 K^+ 作用生成黄色的钴亚硝酸钠钾沉淀的反应，只能在中性或微酸性下进行：



如溶液为碱性，则生成 $Co(OH)_3$ 暗褐色沉淀：



如溶液的酸度太大，也会使试剂中的 $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 分解：



2. 溶液的温度 溶液的温度有时对分析反应有很大的影响，例如，钴亚硝酸钠与 K^+ 的反应不能在加热下进行，否则将会促使钴由三价还原为二价而破坏试剂。

另一方面，有些分析反应在室温下反应速度较慢，通常需将溶液加热，以加快反应速度。例如在弱酸性溶液中， Al^{3+} 与铝试剂反应生成微溶的鲜红色内络合物就是如此，加热，可使络合物更快地形成。

3. 反应离子的浓度 增大反应离子的浓度有利于分析反应

的进行,有些分析反应必须有足够大的离子浓度才能确保反应显著发生。例如上述 K^+ 的反应,当 K^+ 离子的浓度小于0.00008克/毫升时就检不出 K^+ 来。

二、反应的灵敏度

各种离子都有许多的分析反应,若被鉴定离子的量很小时,仍能发生显著的反应,这种反应称为灵敏反应。反应的灵敏程度用数字表示时,称为灵敏度。反应的灵敏度一般用相互关联的两个量,即检出限量和最低浓度表示。

如欲测定上述 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 鉴定 K^+ 的反应的灵敏度,可将含 K^+ 的试液不断地稀释,在稀释过程中每次都取0.05毫升(1滴)稀释液,加1滴 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 溶液进行鉴定,直到发现 K^+ 浓度稀至1:12500以前,都可得到黄色沉淀,稀至1:12500时,仍可看到混浊,如继续稀释,就不一定每次都能得到肯定的结果了。因此这时的浓度已达到一个限度,称为最低浓度。所以,最低浓度是指在一定条件下,使某鉴定反应仍能得到肯定结果的被鉴定离子的最低浓度。一般以1:G表示,G是含有1克被鉴定离子的溶剂的克数。由于溶液很稀,因此在实际计算中,将G视为溶液的克数、溶剂的毫升数或溶液的毫升数都没有多大差别。

但是,只用最低浓度往往不能充分表示反应的灵敏度,因为最低浓度反映不出某鉴定反应中被鉴定的离子的绝对量的大小。被鉴定离子的绝对量,不仅与其浓度有关,而且还与每次所取的体积有关。例如取某试液0.05毫升或0.03毫升,由于其中所含离子的绝对量不同,虽然用相同的反应进行鉴定,但其结果显然是不相同的。

上例中 K^+ 的绝对重量 m 不难用比例法求出:

$$\begin{aligned} 1:12500 &= m:0.05 \\ m &= \frac{1 \times 0.05}{12500} = 0.000004 \text{克} \end{aligned}$$

这个量很小,为方便起见,通常用微克(μg)表示。上面的量用

微克表示时，即 $4\mu\text{g}$ 。这个 $4\mu\text{g}$ 就是用上述反应所能检出 K^+ 的最小重量，称为检出限量。所以，检出限量是指在一定条件下，用某种反应可能检出某种离子的最小量。一般以 m 表示。

如果已知某鉴定反应的最低浓度为 $1:G$ ，每次鉴定时所取溶液的体积为 $V(\text{ml})$ ，则可按下式求得其检出限量 $m(\mu\text{g})$ ：

$$1:G = m \times 10^{-6} : V$$

$$m = \frac{V \times 10^6}{G}$$

必须指出，最低浓度有时也用ppm来表示。ppm即为每毫升试液中待检出离子的微克数，如欲换算为 $1:G$ ，可应用下式：

$$G = 10^6 \div \text{ppm}$$

综合上述二式，可以得到 m 、 V 、ppm三者的关系式为：

$$m = \text{ppm} \times V$$

如上述 K^+ 的鉴定反应的灵敏度为 $4\mu\text{g}$ ，用1滴（ 0.05ml ）试液进行反应时，其最低浓度为 80ppm 。同理，如灵敏度为 5ppm 的鉴定反应，用1小滴（ 0.03ml ）试液进行反应时，其检出限量 m 为 $0.15\mu\text{g}$ ，最低浓度 $1:G$ 为 $1:2 \times 10^5$ 。

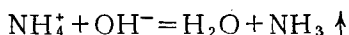
显然，最低浓度愈小，反应愈灵敏；检出限量愈小，反应也愈灵敏。所以，一个较灵敏的反应，一定具有较低的检出限量和较小的最低浓度。在定性分析反应中，最低浓度为 $1:1000000$ （即 1ppm ）的反应，通常认为是灵敏反应。

反应灵敏度的大小，是从试验中得到的，在反应条件不同、观察方法不同时，同一反应则有不同的灵敏度，例如用亚铁氰化钾鉴定 Fe^{3+} 时，用试管在1毫升溶液中至少含有 $10\mu\text{gFe}^{3+}$ 才能检出，如用滤纸作点滴分析，在 0.02 毫升溶液中含有 $0.05\mu\text{gFe}^{3+}$ 即能检出，灵敏度相差4倍。

三、反应的选择性

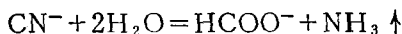
定性分析反应中，除反应的灵敏度外，反应的选择性也有重要意义。

一种试剂只与少数离子起反应，通常称这种反应为选择性反应。显然，与加入的试剂起反应的离子愈少，则这一反应的选择性愈高。如果在多种离子的溶液中，可以用某种反应直接检出某种离子，虽有其它离子存在，但不干扰其检出，这种反应称为特效反应，或称专属反应，所用的试剂称为特效试剂或专属试剂。特效反应是选择性最高的反应，例如，在铵盐溶液中加入强碱加热，即有氨气逸出：



根据氨的特殊性质如有臭味及使润湿的红色石蕊试纸变蓝等，即可察知 NH_4^+ 离子的存在，溶液中其它离子存在并无干扰，这种反应通常称为 NH_4^+ 的特效反应。

但是必须指出，用 NaOH 检验 NH_4^+ 的反应，实际上并不是真正的特效反应，因为 CN^- 在热的 NaOH 介质中也会有氨气逸出：



目前，虽然已知的特效反应并不多，但可创造条件提高反应的选择性，最常用的办法是控制溶液的酸度，降低干扰离子的浓度及分离干扰离子等。

1. 控制溶液的酸度 例如在碱性溶液中，以 H_2S 与 Cd^{2+} 离子作用生成亮黄色 CdS 沉淀来检验 Cd^{2+} 离子时， Co^{2+} 离子存在有干扰。如果反应在 $[\text{H}^+] = 0.2 \sim 0.3\text{M}$ 溶液中进行，即提高溶液的酸度，使 S^{2-} 离子的浓度降低，这时 CoS 沉淀不能析出，而 CdS 仍能析出沉淀，从而提高了反应的选择性。

2. 降低干扰离子的浓度 例如以 SCN^- 离子检验 Co^{2+} 离子，生成天蓝色的 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ ，有 Fe^{3+} 离子存在时，则因 Fe^{3+} 与 SCN^- 生成血红色 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ ，干扰 Co^{2+} 离子的检验。如果同时加入大量 F^- （如 NH_4F ），使 Fe^{3+} 形成稳定的无色的 FeF_6^{3-} ，从而消除 Fe^{3+} 的干扰。

又如，上述用 NaOH 检验 NH_4^+ 的反应中，如果已知试液中含有 CN^- ，则可加入 Hg^{2+} 与 CN^- 络合，从而消除 CN^- 的干扰。但必须注意， Hg^{2+} 离子的浓度不能太大，否则，由于下列反应影

响 NH_4^+ 的检出:



3. 分离干扰离子 例如用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 检验 Ca^{2+} 时, 生成白色 CaC_2O_4 沉淀, 若 Ba^{2+} 离子存在也会产生同样的反应, 这时可在 $\text{HAc}-\text{NH}_4\text{Ac}$ 缓冲溶液中加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 使 Ba^{2+} 生成 BaCrO_4 沉淀分离除去, Ca^{2+} 离子仍留在溶液中, 此时以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 鉴定 Ca^{2+} 离子, Ba^{2+} 的干扰已经消除。

其它如利用氧化还原反应改变干扰离子的价态等, 也是提高分析反应选择性的有效方法。

第四节 空白试验与对照试验

分别分析与系统分析

一、空白试验与对照试验

1. 空白试验 在进行离子的定性鉴定时, 往往出现“过度检出”离子, 即试液中并不存在被检验的离子, 但是由于试剂(如蒸馏水)或器皿中有微量的这种离子(是一种杂质)存在, 因而误认为试液中有被检验的离子存在。为了避免这种错误, 应该进行空白试验。通过空白试验, 即可确定试液中是否真正含有被检验的离子。例如, 在含 HCl 的试液中, 加入 NH_4SCN 鉴定 Fe^{3+} 时, 得到浅红色溶液, 说明有微量 Fe^{3+} 存在。但不知 Fe^{3+} 是由蒸馏水或试剂带入的, 还是来自原试液中, 这时可做一空白试验, 即以蒸馏水代替试液, 加入同量的盐酸和 NH_4SCN 溶液, 如果得到同样的浅红色, 说明试液中并不含 Fe^{3+} 离子。

2. 对照试验 进行离子的定性鉴定时, 有时由于试剂变质、反应条件不当等原因, 产生似是而非的反应结果, 此时应该进行对照试验, 即用已知含有被检验离子的试液, 在同样条件下进行试验, 并将未知试液的试验结果与其试验结果进行比较, 即可判断试液中是否有被检验的离子存在。例如, 用 H_2O_2 溶液鉴

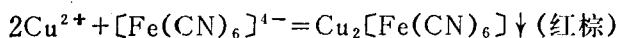
定 Cr^{3+} 时, 未出现黄色(CrO_4^{2-})或蓝色(H_2CrO_6)溶液, 通常认为无 Cr^{3+} 离子存在。但是 H_2O_2 容易分解而失效, 为了准确判断 Cr^{3+} 离子存在与否, 可取少量已知 Cr^{3+} 离子溶液, 按同样步骤以 H_2O_2 处理, 也未出现黄色或蓝色溶液, 说明 H_2O_2 失效。

由此可见, 空白试验和对照试验对于分析结果的判断有很重要的实际意义。

二、分别分析与系统分析

1. 分别分析 利用特效反应, 在其它离子存在下直接检出某一离子的分析方法, 称为分别分析或分部分析。用分别分析的方法, 可以按任一次序把离子一一检出。例如, 上述 NH_4^+ 与 NaOH 的反应。虽然 NH_4^+ 与其它阳离子(无 CN^-)共存, 但并不干扰用“气室”法直接鉴定 NH_4^+ 。分别分析法最适用于指定范围内离子的分析。

2. 系统分析 与分别分析相反, 如果没有特效反应或无法创造特效条件时, 就必须按照所拟定检出各个离子的分析顺序来进行某一离子的检出, 这种分析方法称为系统分析。例如, Cu^{2+} 离子的灵敏反应, 是在弱酸性下, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与 Cu^{2+} 作用生成红棕色 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀的反应:



这个反应在分析中常常使用。但是这个反应不是 Cu^{2+} 的特效反应, 因为 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 也与许多其它阳离子, 如 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等生成有色沉淀。因此如果溶液中除 Cu^{2+} 外, 还有 Fe^{3+} 离子存在, 则在鉴定 Cu^{2+} 之前必须将 Fe^{3+} 分离除去。除去 Fe^{3+} 离子可以在试液中加入氨水, 这时 Fe^{3+} 因生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而与 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 分离。在所得溶液中加入醋酸至呈酸性后, 即可用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 鉴定 Cu^{2+} 离子, 不会再受到 Fe^{3+} 离子的干扰。

由上例可知, 在应用非特效反应时, 各个离子的检出的顺序

非常重要。

第五节 阳离子分析的分组

阳离子硫化氢系统分析

在阳离子分析中, 根据阳离子化合物溶解度的不同, 可以把阳离子分成若干分析组。凡能使一组阳离子在适当反应条件下生成沉淀或使它们的沉淀溶解, 而与其它组阳离子分离的试剂, 叫做组试剂。利用不同的组试剂把阳离子逐组分离以进行分析的方法, 叫做阳离子的系统分析。阳离子分组有各种不同的方法, 分

表 2 阳离子^①硫化氢系统分析的分组 (一)

分 组 根 据 及 包 括 离 子	硫 化 物 不 溶 于 水			硫 化 物 溶 于 水	
	硫 化 物 不 溶 于 稀 酸		硫 化 物 溶 于 稀 酸	碳 酸 盐 不 溶 于 水	碳 酸 盐 溶 于 水
	氯化物不 溶于水	氯化物溶于水		Ba ²⁺ Ca ²⁺ Sr ²⁺	K ⁺ Na ⁺ (NH ₄) ⁺ Mg ²⁺
	Ag ⁺ Hg ₂ ²⁺ (Pb ²⁺)	硫 化 物 不 溶 于 Na ₂ S	硫 化 物 溶 于 Na ₂ S		
		Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	Hg ²⁺ As ^{III, V} Sb ^{III, V} Sn ^{IV}		
组(族) 的名称	I 盐 酸 组 (银组)	II A (铜族) II B (锡族)		IV 碳 酸 铵 组 (钙 组)	V 可 溶 组 (钠组)
		II	III		
		硫 化 氢 组 (铜 锡 组)	硫 化 铵 组 (铁 组)		
组 试 剂	HCl	0.3MHCl H ₂ S	NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ S	NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ CO ₃	无

① 表中所列的仅是常见阳离子, 其它离子可参阅有关书刊。