

高等學校教材

定性分析

上册

张锡瑜 编

高等教育出版社

PDG

54.62
552
:/

高等学校教材



定性分析

上册

张锡瑜 编

3656/10

高等教育出版社



47.04
552
:2

高等学校教材



定 性 分 析

下 册

張 錫 瑜 編

345.61/10



高等 1965.11 出版社

本书系根据 1964 年修訂的綜合性大学化学专业用分析化学教学大綱(初稿)編写而成。

本书分上下两册,上册系讲授部分,下册系实验部分。上册内容包括緒論、弱酸和弱碱的平衡、沉淀-溶解平衡、络合平衡、氧化还原平衡、阳离子的分組、各組阳离子的分析、阴离子的分析,以及試样的系統分析等。理論部分每章之末附有习题。

本书可作高等学校化学专业分析化学課程定性分析部分的教科书,也可供高等学校其他有关专业教学上参考。

定 性 分 析

上 册

张 锡 瑜 编

北京市书刊出版业营业許可証出字第 119 号

高等教育出版社出版(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K13010·1187 开本 850×1108 $\frac{1}{32}$ 印张 5 $\frac{7}{16}$ 插頁 1

字数 130,000 印数 0,001—8,000 定价(5) ¥ 0.60

1955 年 6 月第 1 版 1955 年 6 月北京第 1 次印刷

本书系根据1964年修訂的綜合性大学化学专业用《分析化学教学大綱(初稿)》編写而成。編写中注意了貫徹“少而精”的原則。本书是新組編的簡明教程之一，可作为高等学校化学专业分析化学課程定性分析部分的教科书，也可供高等学校其他有关专业教学上参考。

本书分上、下两册。上册系讲授部分，下册系实验部分。

下册内容包括两部分。第一部分系实验指导。第二部分系試样的系統分析。

定 性 分 析

下 册

張 錫 璩 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第119号

高等教育出版社出版(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

统一书号 13010·1202 开本 850×1168¹/₃₂ 印张 1¹/₂ 插页 2

字数 39,000 印数 0,001—8,000 定价(5) ¥0.22

1965年7月第1版 1965年7月北京第1次印刷

序

本书是根据 1964 年 4 月在南京所訂《分析化学教学大綱(草案)》編写的。

这门課程的任务是,通过物质的定性分析,学习常見离子的化学性质和离子平衡的运用。

本书中不仅供給一些材料(反应、分析方法和平衡理論),还告訴学生怎样运用这些材料。为此,在談到一个問題时,总是指出問題是怎样提出的,怎样考虑的,怎样解决的,所得結論在分析化学上的意义如何,使学生不只限于知道一些事实,而且还获得解决問題的能力。

本书編排力求清楚,避免头緒太多而增加学生学习負担;内容分清輕重主次(不是最基本的内容用小字排印),并注意各个問題的有机联系,使学生一步一步地領会全部内容。

在离子的性质方面,以沉淀-溶解反应为重点,包括在分析上有重要意义的分离反应(氢氧化物、硫化物、鉻酸盐等的沉淀和溶解反应)和檢出反应。檢出反应大都只取一个,个别情形多取一个或两个,选择的标准是从两方面考虑的:(1)可以得到好的分析效果,(2)可以說明理論問題。

在理論方面,重点是:溶液的酸度和溶液酸度的控制、沉淀反应的完全度和沉淀反应选择性的提高。至于絡合反应和氧化还原反应,只要求学生能从有关平衡常数和氧化势的大小,判断将发生什么反应和反应大致进行得如何就够了,不要求太多的計算。

根据編者的經驗,分析理論和分析方法平行讲述,效果还是好的。在讲到理論問題时,尽量举所学到的实例来加以闡明;在分析

07983

方法上用离子平衡观点，說明各步驟的分析条件。教师可以根据教学經驗，把教学内容作适当安排。例如先讲分析方法，而把理論讲述放后一些；也可以把某些理論問題穿插在适当地方讲述，例如把多元酸的电离放在討論硫化物的沉淀时讲述，盐的水解和氧化还原平衡放在定量分析中讲述等；或者把描述部分作簡短的启发性介紹，然后让学生結合实验，自学有关章节，根据学生所提的問題，組織討論等。根据本校和兄弟院校的經驗，让学生設計分析方案是使学生把知識学到手的一种很好形式，例如可以給学生提出这样的問題：怎样檢驗 HCl 和 KCl 混合溶液中的 K^+ ，怎样檢驗 S^{2-} 和 I^- 混合溶液中的 I^- 等。

理論部分备有两套习题，其中性质單純的习题約占70%，其他是难度較大的（綜合性的）习题。教师可以根据具体情况，每两小节的讲述給学生选作难度不同的习题3—4个。

本书上册承曾云鶚（武汉大学）、章秀猷（南京大学）、史慧明（南开大学）、張光（兰州大学）、孙慧珠（兰州大学）几位同志仔細审查，下册承曾云鶚（武汉大学）、史慧明（南开大学）、王晋强（北京师范大学）、陈凤（北京大学）几位同志仔細审查，对本书的編写，無論在原則上和具体問題上都提出很多宝貴意見，下册有北京大学化学系教师和进修教师陈凤、童沈阳、許金鈞、李世豫、沈達珠、常文保几位同志参加实验，并提出宝貴意見，在此一并致以衷心的感謝。

由于編者教学經驗有限和時間仓促，錯誤和不妥之处自屬不少，尚希讀者不吝指正。来信請寄北京景山东街高等教育出版社編輯部。

編者

02020

說 明

1. 編者在選擇本書的實驗內容時考慮了化學系各專門組的共同需要。

在工作中最常碰到的定性分析問題，是有限種類離子共存下的有限分析（只檢出其中的一種或少數幾種），在此情形下，不需要經過系統分組，再一一分離，然後檢出，因此在本書中安排的“組分離”實驗較少。此外，有關組內分離的實驗，也適當壓縮，而加入一些重要的掩蔽方法，例如用酒石酸和 NaF 掩蔽 Fe^{3+} ，用草酸掩蔽 Sn^{IV} 。陽離子第三組的分析，採用分別分析法。

紙上點滴（斑點分析）和顯微結晶技術在實際工作中用得不多，本書中沒有列入這些內容。

2. 本書增加了定性分析方案的設計（例見實驗 8、14）和組成簡單的實物（礦物和工業產品，例如大理石、金屬箔、焊錫、活字金、蓄電池片、鎳鉻絲、德銀、德伐達合金、氮肥、鉛白等）的分析，目的在於使學生能把學到的知識用來解決實際問題。

3. 建議作的實驗內容排成大字，並在附錄（附錄五）中列出實驗學時分配表；選作的實驗排成小字。所有這些內容的安排，僅供參考。

4. 本書介紹了用傾瀉法將溶液與沉淀分開的技術。根據編者的經驗，這種方法在很多情形下效果是很好的，並可節省很多時間。

5. 在本書所安排的實驗中尽量少用氣體 H_2S 。

6. 本書注意了給學生以量的概念，例如試劑加入量的多少，沉

淀洗滌的次數，沉淀體積的大小等。作“未知”物分析時不一定每次都要借比較沉淀體積的方法來估計各組份的含量，但是應當告訴學生，要隨時注意從分析的現象判斷組份的含量大小。

編 者

上册目录

第一章 緒論	1
一、分析化学的任务和作用	1
二、定性分析方法	1
三、定性反应和反应的条件	3
四、反应的灵敏度和反应的选择性	5
五、分别分析与系统分析	9
习题	10
第二章 弱酸和弱碱的平衡 水溶液中的氢离子和氢氧离子	11
一、强电解质和弱电解质	11
二、酸度与酸的浓度	11
三、电离常数 弱酸和弱碱溶液中离子的浓度	13
四、同离子效应	17
五、盐的水解 水解盐溶液中离子(或分子)的浓度和溶液 pH 的计算	20
六、水解平衡的移动	26
七、缓冲作用	27
习题	31
第三章 沉淀-溶解平衡	33
一、溶度积原理	33
二、溶解度与溶度积	36
三、盐效应与同离子效应 沉淀的完全度	37
四、沉淀的溶解	43
五、微溶弱酸盐在酸中的溶解	44
六、沉淀的转化	46
七、分步沉淀 沉淀反应选择性的提高	49
习题	52
第四章 絡合平衡	54
一、溶液中的絡离子	54
二、絡离子的稳定性	55
三、絡合与沉淀	57
习题	61

第五章 氧化还原平衡 氧化势	62
一、氧化势 氧化剂和还原剂的强弱	62
二、氧化还原反应的方向	66
三、氧化还原平衡	68
四、酸度、形成络合物、生成沉淀对氧化还原反应的影响	70
习题	72
第六章 阳离子的分组 阳离子第一组的分析	74
阳离子的分组	74
一、阳离子的分析分组	74
二、分析分组与周期表分组	76
阳离子第一组(盐酸组, 银组)的分析	77
一、本组元素的一些重要通性	77
二、本组的沉淀	79
三、本组的分析	81
第七章 阳离子第二组(硫化氢组, 铜锡组)的分析	86
一、本组元素的一些重要通性	86
二、本组的沉淀	88
三、铜组(IIA 组)与锡组(IIIB 组)的分开	94
四、铜组(IIA 组)的分析	95
五、锡组(IIIB 组)的分析	99
第八章 阳离子第三组(硫化铵组, 铁组)的分析	104
一、本组元素的一些重要通性	104
二、本组的沉淀	107
三、本组的分析	109
第九章 阳离子第四组(碳酸铵组, 钙组)的分析	118
一、本组元素的一些重要通性	118
二、本组的沉淀	119
三、本组的分析	121
第十章 阳离子第五组(可溶组, 钠组)的分析	126
一、本组元素(离子)的一些重要通性	126
二、本组的分析	127
第十一章 阴离子的分析	131
一、概论	131
二、阴离子分析溶液的制备	133

三、阴离子的分析.....	134
第十二章 試样的系統分析.....	142
一、概論.....	142
二、試样的系統分析.....	143
三、試样的初步檢驗.....	144
四、阳离子和阴离子的分析.....	148
五、結論.....	151
附录.....	1
一、电离常数.....	1
二、溶度积.....	2
三、不稳定常数.....	5
四、标准氧化势.....	8
五、气体的溶解度(20°C).....	10
六、三位对数表.....	11
七、原子量表(1960).....	12
参考书.....	13

目 录

說明.....	v
---------	---

第一部分 实验指导

半微量定性分析技术.....	153
实验 1. 仪器的洗涤.....	153
实验 2. 基本操作.....	154
反应灵敏度的测定.....	160
实验 3. 反应灵敏度的测定.....	160
阳离子的分析.....	162
实验 4. 銀組的分析.....	162
实验 5. 銅組的分析.....	162
实验 6. 錫組的分析.....	162
实验 7. I、II 組“未知”溶液的分析.....	163
实验 8. 定性分析方案(I、II 組)的設計.....	163
实验 9. 鉄組的分析.....	164
实验 10. 金屬或合金(“未知”)的分析.....	164
实验 11. 鈣組的分析.....	164
实验 12. 鎂組的分析.....	164
实验 13. I—V 組“未知”溶液的分析.....	164
实验 14. 定性分析方案(I—V 組)的設計.....	165
阴离子的分析.....	165
实验 15. 阴离子的分析.....	165
实验 16. 阴离子“未知”溶液的分析.....	166
試样的分析.....	166
实验 17. 单一化合物(“未知”)的分析.....	166
实验 18. 混合物的分析(选作).....	166
实验 19. 矿物和工业产品的分析(选作).....	166

第二部分 試样的系統分析

試样的初步檢驗和阳离子分析溶液的制备.....	167
試样的初步檢驗(P. 1).....	167
阳离子分析溶液的制备(P. 2).....	167

08068

阳离子的分析	168
阳离子的分组	168
银组的沉淀和分析(P. 11—14)	169
铜锡组的沉淀和铜组与锡组的分开(P. 21—22)	171
铜组的分析(P. 31—37)	172
锡组的分析(P. 41—46)	175
铁组的沉淀和分析(P. 51—59)	178
铁组的分别分析(P. 52—58)	180
钙组的沉淀和分析(P. 60—65)	182
钠组的分析(P. 70—74)	184
铵的检出(P. 81)	185
“不溶物”的分析(P. 91)	186
阴离子的分析	186
阴离子分析溶液的制备(P. 101)	186
阴离子的初步检验(P. 102—105)	187
阴离子的分析(P. 106—119)	188
用碳酸钠处理试样后的残渣的分析(P. 120)	193

附 录

一、试剂	1
二、试液	5
三、仪器	7
四、强酸的密度	8
五、实验学时分配表	10

第一部分 实验指导

半微量定性分析技术

实验 1. 仪器的洗涤

一、离心管和试管 在离心管或试管(图 1)内放入自来水, 然后用试管刷(图 2)在管内上、下并转动着刷洗。离心管管底脆弱, 刷洗时, 切勿用力冲击管底。刷过的离心管或试管用自来水涮两

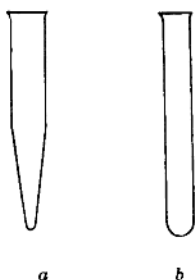


图 1. 离心管(a)和试管(b)



图 2. 试管刷

次。在光线下检查是否洗净, 如果内壁留有斑痕, 表明没有洗净, 需再用试管刷刷洗^[注]。用自来水涮过的离心管或试管, 再用蒸馏水洗两次: 洗涤时, 沿管的内壁注入蒸馏水(每管每次用 1—2 毫升), 使整个管壁为蒸馏水洗到, 然后倒出。擦干离心管或试管的外壁, 把它们倒置(口向下)在杯底垫有两层滤纸的 250 毫升烧杯中, 使壁上的水流下, 并被滤纸吸收。

[注] 如果管的内壁有油, 可用湿的试管刷蘸洗衣粉(合成洗涤剂)刷洗。用洗衣粉刷洗时, 管内不放水。刷洗后, 用自来水将洗衣粉冲净。其他玻璃仪器或瓷制仪器有油时, 也可用洗衣粉刷洗。

二、坩埚和烧杯 坩埚和烧杯用试管刷刷洗, 然后用自来水涮两次, 再用少量蒸馏水涮两次。

三、点滴板 用试管刷刷洗点滴板(图3)的注槽和板面的其他部分, 然后用自来水和少量蒸馏水冲净。

四、表玻璃和搅棒 表玻璃和搅棒(图4)用试管刷刷洗后, 再用自来水和少量蒸馏水冲洗。

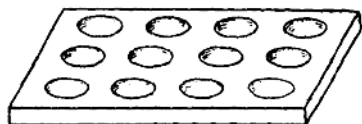


图3. 点滴板

五、毛细吸管 取下毛细吸管(图5)的橡皮乳头。用自来水冲洗, 然后用少量蒸馏水冲洗。如果管内附有沉淀不能洗出, 可以用化学方法将沉淀溶解(例如 AgCl 可以用氨溶液溶解, 硫化物可以用 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 溶解, MnO_2 可以用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶解等)以除去之: 把化学溶剂放在离心管内, 然后把毛细吸管插入其中, 如果沉淀不能立即溶解, 可静置一会使它溶解。橡皮乳头的洗法是: 在乳头内放蒸馏水并挤出, 如此重复两三次。

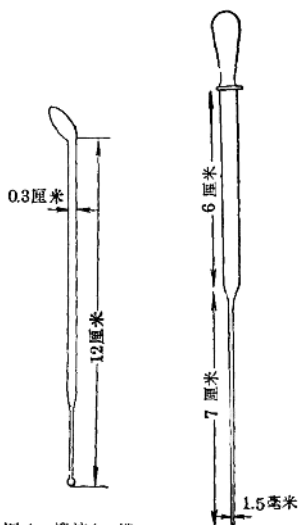


图4. 搅棒(一端
附有药匙)

图5. 毛细吸管

实验2. 基本操作

一、沉淀、沉淀剂的用量和沉淀完全的检查

1. 取 10 滴 Fe^{3+} 試液^[注1]放于离心管中, 加 10 滴蒸餾水(蒸餾水以后簡称水)和 3 滴 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^[注2](图 6), 攪拌。取出攪棒, 按下面所述, 借离心力使沉淀沉降。

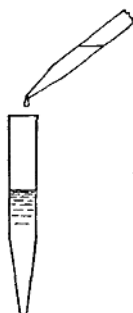


图 6. 加試剂

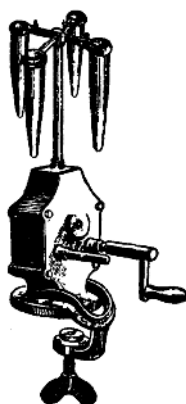


图 7. 离心机

另取一个大小相仿的离心管, 装入蒸餾水, 其液面的高度应与沉淀 Fe^{3+} 的离心管内溶液的液面高度相等。把这两个离心管分别放在离心机(图 7)上相对的两个管套中。安上离心机把柄, 均匀地搖轉, 开始較慢, 渐渐加快; 搖轉几圈后, 达到正常速度, 并以此速度搖轉半分钟到一分钟。取下把柄, 让离心机自动停下, 切勿用手强令其停止轉动。

取出离心管, 再加 1 滴 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 观察在清液中是否仍有沉淀生成。生成沉淀, 表示 Fe^{3+} 未沉淀完全^[注3], 在此情形下, 需再继续加試剂。每次一滴(記住加入的滴数), 至沉淀完全。从实验結果說明, 沉淀 Fe^{3+} 所用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的滴数是否与計算量符合?

[注 1] 試液(見附录二)的濃度是每毫升含所指組份(这里是 Fe^{3+}) 10 毫克, 切勿把試剂誤认为試液而拿錯。試剂的濃度通常远大于試液的濃度, 这