

152222

定性分析

北京大学化学系

1959. 9

种本

定性分析講義目錄

緒論 ----- 1—32頁

- 一、分析化学的任务和重要性
- 二、定性分析与定量分析
- 三、無机物分析和有机化合物的分析
- 四、定性分析的各種方法
- 五、化学定性分析方法
- 六、分析反应
- 七、反应的条件
- 八、反应的灵敏度和選擇性
- 九、浓度的表示法
- 十、分别分析与系統分析
- 十一、離子的分组。

理論部份

第一章、化学平衡与电離平衡 ----- 1—16頁

- 一、化学平衡、化学反应速度、可逆反应与質量作用定律
- 二、电離平衡、電解質水溶液的依数性、Arrhenius电離学說弱電解質的解離及其电離常數、强電解質溶液、活度、Debye-Hückel 理論

第二章 有关弱酸弱碱的平衡-----217-260页

- 一、水的电离
- 二、弱酸弱碱的电离及电离度
- 三、同离子对弱酸电离的影响——同离子效应
- 四、缓冲溶液
- 五、弱酸弱碱盐的水解及其水解度

第三章 沉淀与溶解-----31-353页

- 一、活度积与溶度积
- 二、影响难溶电解质溶解度的一些因素
- 三、“两性”物质的沉淀和溶解
- 四、沉淀的转化
- 五、分步沉淀
- 六、沉淀反应中的一些反常现象 胶体溶液、吸附其沉淀与后沉淀

第四章 络合物及其在定性分析化学上的应用-454-79页

- 一、复盐与络盐
- 二、络合物的稳定性
- 三、络合平衡
- 四、内络盐
- 五、络合物在定性分析中的应用

第五章 氧化还原平衡 ----- 580-116页

- 一、氧化还原反应
- 二、氧化还原性强度、氧化势
- 三、氧化还原反应方向
- 四、克式氧化势
- 五、氧化还原反应速度与催化反应

实用部份:

第一章 陽離子分析 ----- 117-163页

第二章 陰子的分析 ----- 164-175页

第三章 試样的系统分析 ----- 176-191页

緒論

一、分析化学的任务和重要性

分析化学的任务是测定物质的化学组成，也就是测定物质或混合物中是些什么元素、离子或是些什么化合物以及它们的量是多少。解决这个问题的科学叫做分析化学。它是化学的一个分支。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。

化学家认识一种新物质常用分析和合成的方法。例如我们从植物中提出了吗啡这种物质，我们用分析方法确定了它的组成、结构，然后用合成的方法制得这种化合物。假如二者的性质完全一样，这就证实了我们分析判断出的结构是正确的。另一方面，我们根据化学的知识在实验室里合成了一种新的化合物，那就要用分析方法证明它是我们预期的产品。

一个新的反应要用分析的方法来确定。一个反应只凭现在所知道的理论来推测是没有十分把握的。

分析化学对于其它科学也是重要的。一个物理学家常要分析他所用的材料，例如测定半导体材料中的杂质；一个生理学家研究生物体内的变化，要用分析；一个矿物学家要分析矿物的组成；一个地质学家要分析岩石的组成；一个农业化学家要做土壤、肥料的分析。

在实际应用上分析化学也是同样重要的。一个医生做诊断，常需要作血和尿的分析；司法检验要分析毒物；地质勘探不但要知道一个矿的储量，还要做分析确定这个矿的品位。一个工厂要做原料的分析，中间产品的分析，产品的分析和废料的分析；冶炼厂要作炉前分析。没有这种检查，就不会有任何一种

近代的化学生产。例如我们要生产六了9的锕(99.9999%)。我们不会作这样的分析，我们就不可能把它投入生产。

在化学的发展上，分析化学起着重要的作用。四条重量关系定律的确定，原子量的测定，化合物化学式的确定等都是很好的例子。

化学的发展就反过来也帮助了分析化学的发展。元素周期律的发现，使得我们拟定分析方法时有所遵循。分析化学理论基础的发展是与物理化学的发展紧密地联系着的。质量作用定律使我们理解了分析反应的意义。新技术的发展也促进了分析化学的发展。

生产发展的需要给分析家提出了新的问题，是分析化学发展的根本动力。解放后，为了要根治吸血虫病，需要锑药剂的扩大生产，因而推动了锑的分析的研究；为了发展半异作工业，刺激了对锑的分析研究。原子能工业的发展刺激了铀、钍及其它稀有、稀土元素的分析研究。由于全党全民大炼钢铁，大搞铜铝生产，刺激了钢铁铜铝的土法分析研究。

作为一门科学的分析化学的对象就是进一步发展分析化学的理论基础，从而在此理论基础上研究出新的、更快的、更准确的、更简便的化学分析方法。分析化学研究的根本目的和其它自然科学一样是为发展生产服务。

在高等学校中，对于分析化学研究者的要求不仅要有很好的分析技术，熟悉一些分析方法，更重要的是会进行科学研究，从而发展分析化学这门科学，能不断提出快速、准确方便的方法，为生产大跃进服务。

党给我们指出科学研究要与生产劳动相结合，科学研究为社会主义建设服务。这是分析化学研究的动力源泉和任何科学发展的必然方向。社会主义建设事业的飞跃发展，为分析化学

开辟了广阔的发展前途。

二、定性分析与定量分析

按照目的的不同，分析化学分为定性分析和定量分析两个部分。

定性分析的目的是要知道试样是由哪些组份组成的。定量分析则是要测定各组份的含量。显然，假如你不知道试样是由哪些组份组成的，就无从测定它们的含量。所以定性分析应先于定量分析。但是即使我们要分析的某一组份是知道存在的，为了拟定分析方法也要知道其它的组份。因为其它组份可能对我们的测定会有干扰。当然也有一些情况，没有必要做定性分析而直接作定量分析。如果钢铁厂分析一块块的钢铁，钢铁中有哪些组份是早已知道的，问题只是它们的含量。也有个别情况，只要做一个定性分析就足够了，如果分析一个试样，只含有 Na^+ 和 Cl^- ，而没有其它东西，那么它就一定是氯化钠了。也有不少情形，例如分析铁矿石中的铁，铜和铬有干扰，如果定性分析告诉我们其中会有铜铬，拟定铁的测定就需要考虑到它们的干扰，但没有必要测定它们的含量。但有时杂质含量的多少也会影响到分析方法。

一个好的定性分析不但要知道试样是由什么组成的，而且要知道组份的大致含量。譬如有人拿来一瓶白色粉末请你作定性分析，目的是要知道它是甚么。假如分析的结果是 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Na^+ 、 SO_4^{--} 、 Cl^- 、 I^- 。这个人一定很失望，因为根据这个结果他还是不知道它是什么。假如分析的结果是大量的 Na^+ 和 Cl^- ，含少量的 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 SO_4^{--} 、 I^- ，他马上会知道它是食盐。 MgCl_2 、 MgI_2 、 CaSO_4 是食盐中总会有的杂质。另外，

知道一个大致含量对于选择或拟定一个定量分析方法也是必要的，因为各组份比例不同时常須用不同的定量方法。

三、无机物的分析和有机化合物的分析

根据对象的不同，分析化学分为无机物分析和有机化合物的分析。

无机物和有机化合物的性质各有其特点，无机物大多数是酸、碱、盐，溶在水中或多或少地电离；有机化合物大多有較低的熔点和沸点。

所以分析无机物常是分析它的离子。有机物大部份不电离，只能分析其组成的元素。多数的有机化合物只含有C和H、O，另外許多还有N、卤素、S、P等。只知道组成的元素是远不够的，所以还需要知道它是以什么方式结合的，也就是分析其原子团。因此，作有机分析就要先了解有机化合物中各种原子团的性质，正象作无机分析先要了解无机物离子的性质一样。另外，为了鑑定有机化合物还经常要利用它们的一些物理性质，如熔点、沸点等。按此分析化学分为：

无机定性分析

无机定量分析

有机定性分析

有机定量分析

有机化合物的分析需要有有机化学的知识，学过有机化学才能讨论。这门课程只讲无机物的分析。有机盐在水中电离，可以用对无机物类似的方法分析，所以一些有机盐如草酸盐、醋酸盐、酒石酸盐等，也在无机分析里讨论。下面只讲定性分析。

四、定性分析的各种方法

每一种物质自有其一套性质，包括物理性质和化学性质。

认识物质也就是根据这些性质。水银一看就认得，因为它有银白的颜色、流动、很重。硫酸铜，晶体、兰色、三斜结晶，水溶液与氨作用变为深兰色，与 BaCl_2 作用产生白色沉淀。从而知道是硫酸铜。桑色素与铝盐的化合物反应，生成发绿色的荧光。炽热的蒸汽或气体经过三棱镜，每一种元素都有它独特的、一定波长的谱线等。

根据鉴定所依据的是化学性质还是物理性质分为：

化学分析法：如试管分析、显微结晶分析、点滴分析、粉末研磨分析、高温分析等。

物理分析法：如光谱分析、发光分析、放射分析等。

物理方法灵敏、快速，只需要很少的试样；许多化学性质极为相似的元素铍与铝，稀土元素等，主要依靠这些方法来检出。所以这些方法日益得到广泛的应用。与此同时，化学方法也在发展，某些情况，灵敏、快速不亚于物理方法。如果用沉淀、共沉淀、萃取和蒸馏的方法使微量组份浓集，再用灵敏的方法（如光谱法，显微结晶法）检出，可以大大降低检出杂质的检出最低限量。

应当指出，各种方法各有其特点，在灵敏、可靠、快速、简便、经济方面各有不同，各适用于某一方面。不能否认，某些方法用得较多，如光谱、点滴法，但过分强调某一方法而贬低其它方法也是不恰当的。

光谱法和一些其它方法既可以做定性，又可做定量，将留在定量分析中一并讨论。这里只谈化学分析法。

五、化学定性分析方法

化学分析法是利用物质的化学性质来做分析的方法。

很早以前，做一个定性分析需要用较多的物质，所用的仪

器的体积也是相当大的。随着科学技术的发展，可以用小量物质来分析，并且可以检出非常小量的组分。

目前按照分析物质的重量、溶液的体积和操作技术的不同，分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。

常量分析所用试样的重量是0.1~1克，通常是0.5~1克。假如分析的试样是溶液，则通常取20~30毫升。因为所取试样相当多，操作过程中溶液体积相当大，所以仪器也相当大。如容纳溶液用100~600毫升的烧杯，250毫升的锥形瓶，过滤和洗涤沉淀用普通大小的漏斗。检出离子大都用6吋试管，所以这种方法也叫试管分析。用这种方法作分析，将可检出重量为0.1~0.2%的元素。

用微量方法来作分析时，所取试样的量约为常量分析的百分之一，即几毫克固体或十分之几毫升溶液。显然用这样少的物质来作分析，普通仪器就不适用了。所以必须用小巧而特殊的仪器。各个操作技术（如沉淀、分离等）也和常量分析不同。所用试剂大都灵敏，可以检出离子的量也约为常量分析的百分之一或更少一些。常用的方法是显微结晶法和点滴法。

显微结晶分析所用的反应是那些可以形成特殊形状的结晶的反应，反应在显微镜的载片上进行，结晶在显微镜下观察。由结晶形状判断离子的是否存在。1744年俄罗斯的伟大学者罗莫诺索夫首先把显微镜用于化学研究，他曾研究铁在硝酸中的溶解作用。1798年，俄罗斯化学家和结晶学家T. E. 洛维茨注意到显微镜下观察的各种盐的细微结晶形状是很特殊的标志，可以用来辨认这些盐。

苏联H. M. 科连曼，K. M. 马里雅洛夫，O. P. 申齐斯和美国的Chamot都做了不少工作。

进行反应的条件不同，所得结晶的形状也会不同，所以进行反应要严格注意反应的条件。显微结晶的主要缺点是其它物质的存在会改变结晶形状。现在还不是所有的离子都可以成为很特殊的结晶。

点滴分析主要应用那些产生有色物质的反应。反应在分析溶液滴与试剂滴之间发生。大多数在试纸上检验，由试纸上生成的斑点来判断离子的存在。反应也常在瓷点滴板上进行。

1920年苏联H.A. 塔那纳也夫和差不多同时的奥地利F. Feigl首先用了这种方法，这种方法的优点是：

a. 在试纸上溶液强烈被吸附，在那里溶液被浓缩，因之反应灵敏。

b. 进行试纸上反应时，由于离子的吸附性不同，同时也发生分离作用，因此同一个液滴上可以检出多种离子。

半微量分析是1931年Zngel-dey介绍的一种介于常量分析与微量分析之间的一种方法。所取的试样的量约为常量分析的 $\frac{1}{25} \sim \frac{1}{20}$ ，即0.01~0.05克，通常是0.02~0.05克固体或1毫升溶液。分析的方法和仪器取自常量分析和微量分析。容纳溶液用4毫升左右的锥形试管。将沉淀与清液分离或洗涤沉淀就在锥形试管中进行。藉离心机把沉淀沉下，溶液用滴管吸出。检出离子或用锥形试管，或用点滴板。此法与常量法比较，操作简便，快速，试样、试剂用的少，爆炸，中毒的危险性小，细心作实验可以得到与常量分析同样可靠的结果。因为有这些优点，用常量法作定性分析已日渐其少了。

除上述三种方法外，最近发展了超微量法，这种分析用的试样和试剂更少。

六. 分析反应

无机化学分析所用的反应大都是在水溶液中进行，在有机介质中进行的反应很少。这种在溶液中使物质相互作用的分析方法叫做湿法分析。在无数的化学反应中，只有那些具有特殊现象的，藉我们的感官所能察觉的反应才能用来检查我们所要分析的物质。这样的分析我们叫它分析反应。实际就是定性分析反应。与检查物质起反应的物质叫做试剂。

在定性分析中，检查反应最常见的现象是：

- A. 溶液颜色的改变；
- B. 沉淀的生成或溶解；
- C. 产生气体。

而这里最常用的是生成沉淀和溶液颜色改变的反应。以上三种反应都可藉我们的视觉察觉，百分之九十以上的分析反应都是利用我们的视觉的。微量分析中它更为重要。少数情形也用到我们的嗅觉，例如生成有特殊气味的 H_2S 、 BY_2 、 NH_3 、 SO_2 等。其中有些物质是有毒的，例如 H_2S 、 HCN 。所以利用这些反应时要多加小心，最好用手在这些物质上挥一下，这样，这些物质达到鼻子时，浓度就大为减小了，危险性会小一些。由于气味无法增强，在微量分析中，嗅觉就显得无能为力了。味觉看来可以利用，但由于有中毒危险极为少用。只有在厨房中才用味觉来判断酸、盐、粉的浓度。触觉偶尔利用一下，如试一下矿石的硬度，在微量分析中就没有办法。听觉一般不用，爆炸是很危险的。

分析反应进行的迅速才有实用价值。反应是否进行完全，则不是必要的。当然反应越趋完全，产物的浓度就越大，现象越显著，也就是能检查更小量的离子来。

用分析反应来检出某一离子时，不要求产物有一定的组成。

例如许多硫化物沉淀就不是象我们所写的化学式那样的组成。

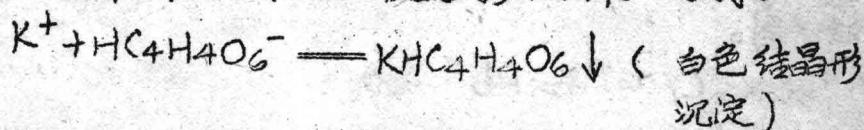
有些分析反应不用液体作为介质，而是取被分析物质与固体试剂在高温下（ $500-1200^{\circ}\text{C}$ ）作用，观察所发生的现象。这种分析方法叫做干法分析或叫高温化学分析。例如很多盐或氧化物在高温下与硼砂或磷酸氢钠作用，形成有特殊颜色的熔珠。焰色试验或试样在硬玻璃管中加热灼烧，观察其异变现象等虽然没有什么化学变化，但是它可以检出某些物质，也把它们叫做干法分析。地质勘探中常用的吹管分析和新近提出的粉末研磨分析，也应属于这一类。干法分析只需要用少量的仪器和试剂，方便迅速，在检验矿物时广泛采用，与测定矿物的一些物理性质如比重、条痕、硬度等相配合。但在定性分析中这种方法仅有次要的意义，常用它来做初步检验起辅助作用，而不做为最后判断的方法。

七、反应的条件

分析反应和它的反应都是一样，只有在一定的条件下才能得到预期的结果。纵然是一个分析反应，假如条件不适合，可能得到不肯定的结果，从而做出某一个离子不存在的错误结论。这些条件主要就是温度、酸度和浓度。

为了能够选择适当的条件，必须对于参与反应的物质和生成的物质的性质有所了解，分析理论对于一个分析反应的了解很有帮助。

以 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ （酒石酸氢钠）检出 K^+ 为例：



$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 能溶于热水，为了使上面的反应得以实现，

反应必须在较低的温度下进行。

过多的 OH^- 存在时， $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 的浓度就因大量转变为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 而减小，达不到 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的溶度积，不能沉淀。我们不能得到 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的沉淀，因为它易溶于水。过多的 H^+ 存在时生成 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ，也不能得到沉淀。

我们也知道 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的溶解度不是很小，除非 K^+ 浓度比较大，否则也不会得到沉淀。

所以，这个反应必须在较低的温度， H^+ 和 OH^- 浓度都不大，较浓的 K^+ 的条件下才能成功。

除生成沉淀反应外，做钡杆钡离子的其它反应，如氧化还原反应、生成络合物的反应等也是如此。

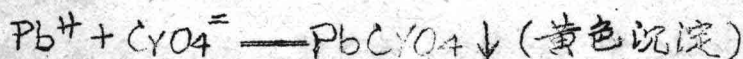
八、反应的灵敏度和选择性

一个分析反应（或分析试剂）的好坏主要是以它的灵敏度和选择性来判断。分析化学中所用的反应大多很灵敏，用高度灵敏的反应就可以用小量的物质或从极稀的溶液中钡出微痕物质。对于钡出杂质有意义。利用高度选择性的反应就可能在其它离子存在时钡出某一个离子，在分析复杂物质时特别方便。近二三十年来，分析化学家在这两方面做了不少工作，取得了很大的成果。

1. 反应的灵敏度：

反应的灵敏度用相互关联的钡出限量（ m ）和限界浓度（ $C=1:G$ ）表示。反应的灵敏度用逐步降低钡出离子的浓度的方法得到。

以 K_2CrO_4 钡出 Pb^{2+} 为例：



制备一个1000克水中溶有1克 Pb^{++} 的溶液。这个溶液的浓度是1:1000。取一小滴(0.03毫升)这个溶液，加一小滴 K_2CrO_4 溶液立刻生成黄色沉淀。然后取一部份所剩溶液，稀释10倍，这时溶液的浓度是1:10,000，取此溶液一滴，加一滴 K_2CrO_4 溶液，也得到黄色沉淀。如此逐步稀释至1:200,000时，还能得到勉强能看到的混浊，如再稀释就不一定能得到肯定的结果了。这时的浓度已达到一个限度，这个限度叫界限浓度，即

$$C=1:G=1:200,000$$

式中G是含有一克被析出离子的溶剂克数，因为溶液很稀，称作是溶剂的毫升数或溶液的毫升数没有多大差别。浓度高于此，就可能得到肯定的结果，也可能得到否定的结果，一般作两三次或三五次都得到肯定结果就可以了。所以界限浓度是：

在实验情况下待析出物质(离子)用某试剂没有问题地可以析出的最低浓度。

按理论上讲，这个浓度应该与以溶解度析出的结果一样。但因为接近这个限度的反应常常很慢，并且需要有一定量的沉淀才能清楚地观察到，所以实际所得到的结果要比计算值高。

界限浓度越低，反应越灵敏。

我们用比例不难计算出这时离子的绝对量

$$1:200,000 = x:0.03, \quad x = 0.0000015 \text{ 克}$$

这个量很小，用克作单位不方便，一般都用微克表示即0.15 μ ，也就是析出限量是0.15 μPb^{++} 。所以析出限量是：

在实验情况下待析出物质(离子)用某试剂没有问题地可以析出的最小量。

杆云限量越小，反应越灵敏。

杆云限量与限界浓度的相互关系可以表示如下：

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

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

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

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

式中 m 为杆云限量，用 γ 单位； V 为在实验情况下进行反应时所取溶液的体积，用毫升作单位。

如果照明的方法与观察的方法相同，试验规模的大小对限界浓度影响不大，但杆云限量则随试验时所取溶液体积之减小而降低。微量分析的发展就是为了这个目的。物质的量小到什么程度还可以被杆云，就是衡量微量分析发展水平的标志。

用不同试剂来杆云某一离子，反应的灵敏度显然不同。例如以杆云铜离子为例，取 0.05 毫升 Cu^{++} 溶液试验。

试剂	形成的化合物和颜色	杆云限量 (γ)	限界浓度
HCl	$H[CuCl_2]$ 绿色溶液	1	1:50,000
NH_3	$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ 兰色溶液	0.2	1:250,000
$K_4Fe(CN)_6$	$K_2Cu[Fe(CN)_6]$	0.02	1:2,500,000

定性分析中所用的反应，杆云限量小于 50 γ ，限界浓度小于 1:1000。

2. 提高灵敏度的方法

反应的灵敏度不是一个不变的数值。由于许多原因可能差别很大，分析化学家特别是微量化学家的一项任务就是找到最好的条件使灵敏度尽量提高。下面举出影响反应灵敏度的因素：

A. 溶液的体积——所取溶液体积越大，液层越厚，越容易看到微混浊或微弱颜色。

B. 试剂的浓度——例如用 KI 并出 Hg^{++} ，随着试剂浓度的加大，灵敏度增高，因为同离子效应使 HgI_2 溶解度降低。但试剂浓度加大亦可能使灵敏度降低，在这个例子里， I^- 浓度过高，则因为生成 HgI_4^{2-} 而溶解。

C. 经过时间的长短——一般时间越长，灵敏度越高。因为在稀溶液中反应进行得很慢。

D. 温度——提高温度可能增高灵敏度，也可能降低灵敏度，这要看提高温度时反应产物增加的快还是产物分解的快或反应进行的快。对于生成沉淀的反应一般随温度的增高而灵敏度降低，因为大多数固体的溶解度随温度的增高而增加。

E. 溶液的 PH ——这要看用的是哪一个反应，例如用 $(NH_4)_2C_2O_4$ 并出 Ca^{++} ， PH 减小灵敏度降低；用 NH_4CNS 并出 Fe^{++} ，则随 PH 之减小，灵敏度增高。

F. 溶剂——例如用 NH_4CNS 并出 Co^{++} ，
 $Co^{++} + 4CNS^- = [Co(SCN)_4]^-$

$[Co(SCN)_4]^-$ 不稳定，加入丙酮可以减低 $[Co(SCN)_4]^-$ 的离解，灵敏度增高很多。

G. 析出或观察产物的方法——例如进行下列的反