



分析化学

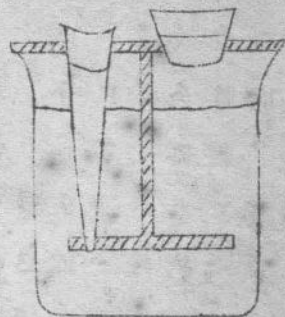
宣國芳編

浙江大学

定性分析實驗講義 (化驗二用)

第一章 半微量定性分析的技術

§1. 加熱：通常用小水浴加熱。水浴（如右下圖）是100毫升的玻璃燒杯，杯中備有放試管的銅支架。水浴放在鉄絲網上用煤氣燈（或酒精燈）加熱。加熱時並使水浴中的水微微沸騰。猛烈的沸騰只能迅速地把水蒸發掉，但不能造成更高的溫度。



圖一 水浴

在水浴上溶液只能熱至近沸點，但不能沸騰。如果必須煮沸，則需將溶液放在坩鍋內，在石棉網上用小火燭加熱。

§2. 蒸發：將溶液蒸發濃縮或蒸發將水完全除去，需在坩鍋中進行。放在水浴上蒸發最安全。如欲加速蒸發，可以放在石棉網上加熱，但這時必須不斷注意，勿勿使溶液濺出，或者加熱過度以致發生不希望的作用。加熱的辦法是把燈放在坩鍋下面旁邊一段距離，用極小的火燭加熱，使石棉網傳過去的热量僅能使液体慢慢地沸騰。

§3. 沉澱：通常在离心試管中進行。在試管中加入所需滴數的試液，必要時放在水浴上加熱，然後加入指定滴數的試劑。試劑在离心試管內不易混合，所以必須立即用玻璃棒小心攪拌。

如果反應中新出的沉澱可能生成膠体溶液，則為了更好地凝結，在加入試劑以後，常常加熱數分鐘。

用沉澱法分離离子時，一主要試驗沉澱是否完全。試驗的方法是将沉澱离心沉降（見§4），在上層清液中再加一滴沉澱劑。如溶液仍透明，即表示已經沉澱完全。如情形相反，則需再加沉澱劑，將溶液繼續沉澱，然後再重複上述試驗。

§4. 离心沉降：這是半微量定性分析中將固體與液體分離的方法。將裝混合物的試管放在一個离心机管套中。必須在對稱的另一离心机管套中放同樣的試管，其中裝有體積約略相等的水，以使离心机兩端平衡。否則迴轉時發生震動。对离心机極有損害。

迴轉离心机時，要慢慢開始，逐漸加快速度。過1-1.5分鐘後，將把手拿下，使离心机自行停止。任何情形不得猛烈地開始，也不應在得動時加力量使它停下。如不注意這些規則，离心机將會迅速地毀壞。离心机必須充分加油，轉動時不得吱吱作聲或發出震動的樣音。

§5. 溶液的轉移：离心沉降後，用滴管將溶液轉移到另一卷得。方法是用手捏擠滴管上的橡皮帽，將滴管尖端浸入液體中足夠深的地方，逐漸放鬆對橡皮帽的壓力，慢慢將溶液吸入滴管，然後移入另一試管中。如果得到的离心液並不完全透明，可再度离心沉降。

§6. 沉澱的洗滌：將离心液吸去以後，沉澱中仍含有溶液。為了達到完全分離，必須將沉澱洗淨。通常在沉澱上加1毫升洗滌液（通常為蒸餾水），用玻璃棒仔細攪拌，然後离心沉降，用滴管吸出洗液，棄去。通常洗一次已夠，但也有時需要洗2-3次。有時需要用熱的液體洗滌沉澱，可以在加入洗滌液並充分攪拌以後，將試管放到水浴上面，加熱一分鐘後再离心沉降。

§7. 沉澱的溶解：可以在試管或坩鍋中加入適當的試劑攪拌，使沉澱溶解。有些沉澱溶解較困難，這時不可急忙地加進大量試劑，而應等待一會，或者將試管浸到水浴中加熱。

必須注意，放置了長時間或者乾涸了的沉澱，溶解起來要比新沉澱困難得多。這是因為沉澱的組成或構造發生了改變，因此將溶液分開以後，不可將沉澱再又放置。

§8. 與滴反應：進行與滴反應時應該用容易吸收溶液的瓏鬆

而比較厚的芽紙。

將溶液滴加在紙上的技術如下：將毛细管的尖端浸入適當的試液中1-2毫米，使液體不藉助於橡皮帽。由於毛细管作用而上升，然後垂直持滴管，使尖端與一塊厚紙接觸，等到紙上的潮濕斑與直徑擴大到數毫米，將滴管迅速拿開，在所得潮濕斑與的中央，依同一原則加試劑等等。液體絕對不可滴在紙上。為了避免搞髒反應中使用的試劑，在將滴管放回試劑瓶以前必須把尖端與潔淨的紙面接觸。這樣可以將剛才被試液搞髒的試劑滴由滴管除去，如不遵守這條規則，試劑很快就被弄壞了。

各種試劑加在紙上的順序常常很重要，所以在實驗時不可任意地加以改變。

59. 顯微結晶反應 在顯微鏡下觀察反應生成物的結晶形狀，常常很快就可做出試液中某種離子是否存在的可靠結論。但是應當注意，結晶的條件特別重要，否則生成的結晶不能獲得它們的特殊形狀。

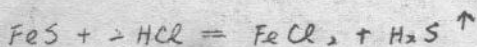
最重要的條件是結晶成長必須緩慢，必須從稍微過飽和的溶液中結晶，所以為了得到較好的結晶，在較稀溶液中進行比較適宜。此外並常加入適宜的試劑增大化合物的溶解度，以改善結晶條件，有時將試劑以固體狀態加入，因為這樣初質溶解時逐漸擴散到溶液滴中的較遠部分，結晶能夠很好地成長，特別是在滴的邊緣部分。辦法是將溶液一小滴放在載片上（小滴的直徑約2毫米），然後取一極小粒的固體試劑放在溶液小滴中，如果試劑也是溶液，則最好不要把它們直接混合，而是將兩溶液小滴（直徑約2毫米）並放，相距約1毫米，然後用適當辦法（用玻璃棒、石棉絲或削尖的牙籤等）使之溝通，並將載片略微傾斜以使試劑容易流入試液小滴中。顯微鏡是貴重儀器之一，使用時必須特別小心，調節鏡筒時一定要從低處向上移動，決不許可由高處向下移動。

這樣會使鏡頭碰到藥液，或損害了鏡頭，以致損害了國家財產！

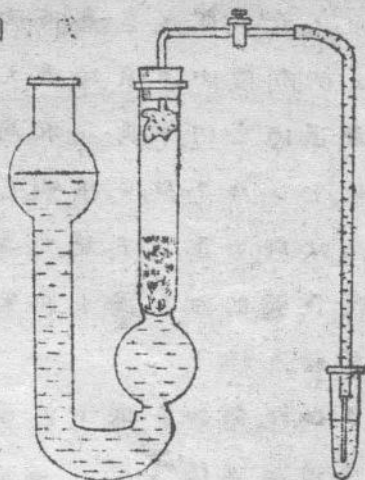
§10. 用硫化氫沉澱：半微量方法中合用的發生硫化氫裝置如圖所示。這是一個U形管，上面有兩個球形的擴大部份。在右方彎管的縮細部分放一塊銅絲網

(或有孔的瓷板或銅片)，網的上面放豆粒大小的硫化亞鐵 FeS 塊。

在裝置的左方彎管中裝入稀(1:1)二氫硫酸，後者與 FeS 接觸則生成 H_2S ：



如將導出氣體液管的活栓關閉，則生成的硫化氫壓迫酸進入左方彎管，而反應(在用盡 FeS



發生硫化氫的裝置

小塊表面的殘餘鹽酸以後)停止。活栓開啟則反應再度發生。為了攔阻酸液的飛沫，在右方彎管的頂部需放一團紗布或棉花。排出硫化氫的速度必須适度調節，以使通過試液的氣泡可以容易計數。高速度通入 H_2S 不合适的，因為起作用的只是溶解在水中的部分。迅速通入時大部分 H_2S 毫無用費地通過溶液，毒化了空氣。硫化氫根有毒性！應該在通風櫥中使用。

通硫化氫時，用帶有毛細管與裝置的橡皮管相連，將硫化氫通入試液。應該仔細注意玻璃管確實清潔。洗玻璃管最好用硝酸 HNO_3 ，然後用水充分沖洗。

為避免裝置損壞，最好把它放在能便於觀察反應過程的適當形狀的木架上。

§11. 實驗報告：凡做定性分析，無論為各離子的反應或已知混合物及未知物的分析，均須寫實驗報告。各離子反應實驗報告祇要將觀察所得現象及反應方程式填入實驗詳表即可。已知混合物及未知物的分析，須依下列簡單而明瞭之格式報告，而且每做一步必須立即將親自觀察之結果記錄於正式報告本(普通練習本)中，方可做第二步。

實驗报告例(一)

陽离子第一組混合物的分析

“已知物” Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} 試液各四滴之混合試液

步驟	每步試物	手 續	觀 察	推 斷
1	已知物	——	無色溶液	——
2	已知物	石蕊紙試法	中 性	——
3	2 液 (註 1)	加 NaOH , 氣變試法 (a) 石蕊紙 (b) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 紙	(a) 變 藍 (b) 變 黑	有 NH_4^+
4	2 液	加 Na_2HPO_4	白 澱	MgNH_4PO_4
5	2 液	加 S 和 O 試劑	藍色沉澱	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
6	2 液	蒸乾, 灼燒除去 NH_4^+ , 加 H_2O	——	——
7	6 液	加 $\text{Na}_2\text{Pb} \cdot \text{Cu}(\text{NO}_2)_6$	黑色立方體結晶	$\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$
8	6 液	加醋酸鉍鉍鉍鉍	淡黃色結晶	醋酸鉍鉍鉍鉍鉍鉍
9	6 液	加 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	淺黃色四面體或八面體結晶	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

實驗报告例(二)

陽离子第二組未知物的分析

“未知物” 号数 “1” 無色溶液

步驟	每步試物	手 續	觀 察	推 斷
1	未知物 1 毫升	石蕊紙試法	中 性	——
2	1 液	加 HAC 加 K_2CrO_4 , 攪拌, 析出, 移液, 洗滌	(a) 黃 澱 (b) 清 液	(a) BaCrO_4 示有 Ba^{++} ——
3	2 (a) (註 2)	火 焰 試 法	焰呈微綠色	示有 Ba^{++}
4	2 (b) (註 3)	加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 加熱, 攪拌, 析出, 移液, 洗滌	(a) 白 澱 (b) 清 液	(a) SrSO_4 示有 Sr (b) ——
5	4 (a)	火 焰 試 法	猩紅色火焰	確認有 Sr^{++}
6	4 (b)	加 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 加 NH_4OH , 加 HAC	白 澱 在 HAC 中不溶	CaC_2O_4 示有 Ca^{++}

提 結, 試出有 Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} 存在於“未知物” 号数 “1” 中。

- 註1. 此處“2液”乃指例(一) 第三步所用“試物”是第二步試過後所有的中性溶液。
- 註2. 此處“2(a)”乃指例(二) 第三步所用“試物”是第二步所得的(a)黃液。
- 註3. 此處“2(b)”乃指例(二) 第四步所用“試物”是第二步所得的(b)清液。

第二章 陽離子第I組

任務與要求：

- (1) 通過實驗認識 K^+ , Na^+ , Mg^{++} , NH_4^+ 的反應，並記住其鑑別反應：了解第I組的分析步驟。
- (2) 技術方面：
 - 甲. 熟悉儀器，了解試劑放置的規律。
 - 乙. 掌握加熱，蒸發，灼燒，沉澱等操作技術。
 - 丙. 掌握顯微結晶反應與焰色反應的技術。
- (3) 理論方面：
 - 甲. 分析反應是溶液中各離子之間的反應。
 - 乙. 深入理解反應條件（溫度，濃度，酸鹼性，有無其他離子存在等）對反應的影響，從而深刻認識反應條件的重要性。

參考資料：

阿列克謝耶夫著 半微量定性分析 黃仕永等譯 1953年商務版

(以下簡稱阿氏書)

§ 18 — § 32 (80—104頁) 其中省去下列各節：

§ 19. 2 (84—85頁)

§ 19. 6 (85—86頁)

§ 19. 7 (86頁)

§ 20. 1 (87—88頁)

§ 20. 4 (89頁)

§ 22. 3 (94—95頁)

§ 22. 4 (95頁)

药品单:

甲. 在自己试剂架上的

44 $0.5 N KNO_3$

11 $2 N HCl$

24 $2 N NaOH$

17 $2 N HCH_3COO$

1.10 蒸馏水

3 $1 N NH_4Cl$

45 $0.5 N MgCl_2$

4 饱和 NH_4Cl

21 $2 N NH_4OH$

53 $0.5 N Na_2HPO_4$

乙. 在公用试剂架上的:

饱和 $NaHC_4H_4O_6$

钾试剂 $Na_2PbCu(NO_2)_6$

钾盐粉末 (KCl)

$0.5 N NaCl$

醋酸铀酰钾

醋酸铀酰

钠盐粉末 ($NaCl$)

奈斯勒试剂

对硝基苯偶氮间苯二酚 (S和O试剂)

NH_4^+ , Mg^{++} , K^+ , Na^+ 试剂

§12 阳离子 K^+ 的反应

1. 焦酒石酸氢钠 $NaHC_4H_4O_6$ 的反应: 在离心试管中加入 4-5 滴 $0.5 N KNO_3$ 溶液. 加入同样滴数饱和 $NaHC_4H_4O_6$ 溶液. 用玻璃棒搅拌. 如沉淀并不立刻生成. 用搅棒轻轻擦动试管壁. 观察生成白色结晶状沉淀. 所得沉淀不要倒掉. 下面还要用.

完成反应方程式: $KNO_3 + NaHC_4H_4O_6 = () + NaNO_3$

问题: 在这实验中. 用 KCl 代替 KNO_3 是否可以? 用 K_2SO_4 呢? 用 KI 呢? 为什么?

酒石酸氢钾的性质: 上述所得沉淀. 用玻璃棒将试管内容物搅拌均匀. 然后用带有橡皮帽的滴管. 将浑濁液平均分置在五支离心试管内. 研究它的性质:

試管 號碼	加入試劑	完成反應方程式	觀察所得現象
1	1 滴 2N HCl	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{HCl} =$	
2	1 滴 2N NaOH	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaOH} =$	
3	1 滴 2N HCH_3COO	_____	
4	在水浴上加熱	_____	
5	大量蒸餾水 (20 滴), 攪拌, 不加熱.		

問題:

(1) 為什麼 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 溶於 HCl 却不溶於 HCH_3COO ? 假如用 HNO_3 或 H_2SO_4 是否溶解?

(2) 能否在強酸性或強鹼性或熱溶液中, 利用上法檢出 K^+ 離子. 用上法檢出 K^+ 離子, 需要什麼條件? 假如條件不合適, 怎麼辦?

2. 顯微結晶反應: 在載片近用藥放 1 滴 (註 1) 0.5N KNO_3 溶液. 將載片在極小的火焰 (註 2) 上空慢慢移動, 蒸乾並乾. 冷卻後在殘渣近旁放 1 滴 K^+ 離子的特殊試劑 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 用玻璃棒引到殘渣上. 過一分鐘之後, 將載片放在顯微鏡下觀察生成的 $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 結晶, 為黑色立方體. (將結晶形狀粗略畫在右边方框內).

問題:

(1) 怎樣用顯微鏡? 眼睛看鏡中時, 為什麼不許可把鏡筒從上降下? 萬一物鏡碰到了底版時, 你應該立刻怎麼辦?

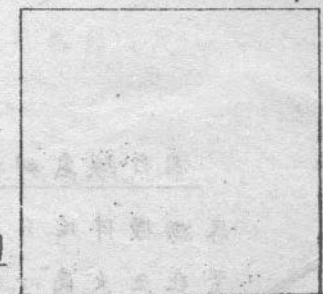


圖 2. $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 結晶

原书缺页

原书缺页

原书缺页

原书缺页

5. 顯色反應：氫氧化鎂能吸附幾種有機染料，而後者在吸附狀態中的顏色與溶液中的不同，利用這現象可以鑑定 Mg^{++} 離子。通常用對硝基苯偶氮間苯二酚來鑑定。這染料在鹼性環境中呈紅色或紫紅色，被 $Mg(OH)_2$ 吸附後則 $Mg(OH)_2$ 染成天竺色。

將 1 滴 0.5N $MgCl_2$ 溶液放在玻璃板上，加入 1-2 滴對硝基苯偶氮間苯二酚溶液（在這溶液中已加過 $NaOH$ 成鹼性）。依 Mg^{++} 量的多寡，生成天竺色沉澱，或天竺色溶液。如溶液呈黃色則表示溶液酸性太強，此時並在溶液中加數滴 $NaOH$ ，黃色溶液變紅或紫表示 Mg^{++} 不存在，變天竺表示 Mg^{++} 存在。

§16. 第 1 組陽離子混合物的分析步驟

在離心管中，取 NH_4^+ 、 Mg^{++} 、 K^+ 、 Na^+ 四種試液各 2 滴混合之，並稀釋至 2 毫升，作為第一組陽離子混合物，按下列法分析之：

1. NH_4^+ 的鑑定：由於 NH_4^+ 的存在妨礙 K^+ 的鑑定，所以必須先鑑定 NH_4^+ 。 K^+ 的 Na^+ 不妨礙 NH_4^+ 的鑑定，因為與鹼共同加熱時只有鉍鹽才能生成氨氣，所以我們利用分別方法檢出。

鑑定 NH_4^+ 的具體辦法見 §15 分節 1。

2. Mg^{++} 的鑑定：由於第 1 組其他陽離子不妨礙 Mg^{++} 的檢出，故也用分別方法鑑定。用 1-2 滴溶液按照 §15 分節 4 所述方法，加 Na_2HPO_4 鑑定。如有白色結晶狀沉澱，示有 Mg^{++} 存在。再用 1 滴溶液按照 §15 分節 5 所述，加對硝基苯偶氮間苯二酚鑑定。如有天竺色沉澱或溶液生成，証實 Mg^{++} 的存在。

3. NH_4^+ 的除去：如 NH_4^+ 離子存在（註 5），在檢出 K^+ 離子以前必須將其除去。將剩餘的試液放在坩堝內蒸乾乾固，灼燒坩堝中的殘渣，至鉍鹽的白「煙」完全停止冒出，再加熱五分鐘。冷卻後以 6-8 滴蒸餾水處理坩堝內容物，仔細攪拌，取 1 滴溶液（照 §14 分節 2）試驗鉍鹽是否已完全除去。如 NH_4^+ 離子仍存在，則須再重複以上的手續，至 NH_4^+ 完全除去為止。然後將溶液移入離心試管中，如溶液含有渾濁或沉澱

棄去沉澱（註 6）。離心液依以下所述研究。

4. K^+ 的鑑定：將 1 滴溶液放在載片上蒸發乾涸，冷卻後。

加 1 滴 $Na_2PbCu(NO_3)_6$ 溶液，過 1 分鐘後在顯微鏡下觀察。

生成黑色立方體 $K_2PbCu(NO_3)_6$ 結晶，証實 K^+ 離子的存在（註 7）。

5. Na^+ 的鑑定：將 1 滴溶液放在載片上蒸發乾涸，冷卻後。

加 1 滴醋酸鈣鹽 $CaO_2(CH_3COO)_2$ 溶液處理，1-2 分鐘後在顯微鏡下觀察結晶。

生成 $NaCH_3COO \cdot CaO_2(CH_3COO)_2$ 結晶（圖三），証實有 Na^+ 離子存在。

再按照 §13 分節：醋酸鈣鹽鈣法試之，生成淡黃色結晶，証實有 Na^+ 離子存在。

註 1：作顯微結晶反應時的溶液滴，標準直徑為 2 毫米，方法。

將試劑瓶上的滴管，在載片上祇頂一接觸即可（切不可用兩手指壓縮橡皮帽！）。

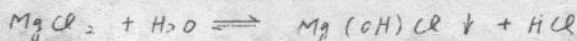
註 2：在蒸發過程中，直徑常徐徐移動玻片，使受熱均勻，切不可性急，如果你性急圖快，直接在火焰上加熱，結果一定會把載片燒碎，既得不到良好結果，又損失國家財產！

註 3：應先取 1:1（1 體積濃 HCl 與 1 體積蒸餾水）HCl 約 0.5 毫升，置試管中，不可直接將鎳鉍絲插到試劑瓶中去，否則整瓶試劑都會被你弄髒。

註 4：如果你所用的不是純淨的鉀鹽，或鎳鉍絲不乾淨，紫色火焰可能被其他焰色覆蓋着，致顯不出紫色，此時應透過鈦玻璃察看火焰的顏色。

註 5：在系統分析步驟中加 $(NH_4)_2CO_3$ 沉澱第 II 組以後，由於加入了 NH_4^+ 離子，必須要做這個步驟。

註 6：沉澱為 $Mg(OH)Cl$ 乃由在蒸發 $MgCl_2$ 時水解產生：



註 7：鈉離子發生同樣作用，所以如果在分析步驟分節 3 中 NH_4^+ 除去不完全，則 K^+ 將被過度檢出。

第三章 陽離子第Ⅱ組

任務與要求：

(1) 通過實驗，認識 Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} 的反應，並記住其鑑定反應，了解第Ⅱ組的系統分析步驟。

(2) 技術方面：

甲. 掌握離心沉降，溶液的轉移，沉澱的洗滌和沉澱的溶解等操作技術。

乙. 掌握試驗沉澱完全的方法。

(3) 理論方面：

從溶度積規則和共同離子效應，進一步深入了解沉澱第Ⅱ組時必須的條件，依此推論到一般的沉澱條件。

並應用它來解釋沉澱的生成和溶解。

參考書頁：(阿氏書)

§ 31—§ 36 (145~160頁) 其中可以省去下列各節不看：

§ 33, 4, 5, 6. (150頁)

§ 34, 3, 5. (151~152頁)

§ 35, 3, 4, 5, 6. (152~154頁)

§ 36, 1-11 (155頁/-4行 ~ 160頁)

藥品單：

甲. 在自己試藥架上的：

- 32. 0.5N $BaCl_2$
- 21. 2N NH_4OH
- 5. 2N $(NH_4)_2CO_3$
- 17. 2N HAC
- 41. 0.5N $K_2C_2O_4$
- 11. 2N HCl
- 15. 2N H_2SO_4
- 6. 0.5N $(NH_4)_2C_2O_4$
- 33. 飽和 $CaSO_4$ 水溶液
- 13. 12N HCl
- 16. 36N H_2SO_4
- 4. 飽和 NH_4Cl
- 51. 0.5N $NaAC$

乙. 在公用試藥架上的：

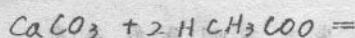
- 0.5N $Sr(NO_3)_2$
- 0.5N $Ca(NO_3)_2$
- 固體鉀鹽 ($SrCl_2$ 或 $Sr(NO_3)_2$)
- K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{++} } 試液
- Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++}

§17. 第Ⅱ組組試劑的作用

在三支离心試管中，分別放入 1 滴 0.5N 的 BaCl_2 ， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，各加入 2N NH_4OH 1 滴化為鹼性，然後再各加 2N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 1 滴，這時生成什麼顏色的沉澱？离心沉澱，棄去上層溶液，在沉澱上各加 1 滴 2N HAC ，結果如何？填寫表中的空白：

試号 管碼	离 子	加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		將前列所得沉澱分別加入 2N HAC	
		現象	生成物 (化學式)	現象	生成物 (化學式)
1	Ba^{++}				
2	Sr^{++}				
3	Ca^{++}				

完成反應方程：



問題：在 Ba^{++} ， Sr^{++} ， Ca^{++} 的鹼性溶液中，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，能否生成沉澱，為什麼？

§18. 陽离子 Ba^{++} 的反應

1. 與鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 的反應：在兩支离心試管中各放 1 滴 0.5N BaCl_2 溶液，各加 2 滴 0.5N K_2CrO_4 溶液，生成黃色沉澱。

完成离子反應式： $\text{Ba}^{++} + \text{CrO}_4^{--} = \downarrow (\quad)$

將所生成的沉澱，离心沉澱，棄去清液，在一支試管中加入 2 滴 2N HCl ，另一支中加入 2 滴 2N HCH_3COO ，其結果如何？