

张铁垣
张永安

无机及有机物 定性分析手册

水利电力出版社

无机及有机物 定性分析手册

张铁垣 张永安

水利电力出版社

内 容 提 要

本书分为五部分，采用表格的形式编写，第一章为常用化学试剂与常见物质的反应基础知识；第二、三、四章分别介绍了常见气体、常见无机物和常见有机物的化学检验方法；附表中提供了在分析检验中必备的有关数据、试剂配制方法等。

本书文字叙述简明扼要，表格清晰明了，实用性强，便于查阅，对具有一定化学知识，尤其是从事实验工作的人员，是一本十分有用的工具书。

无机及有机物定性分析手册

张铁垣 张永安

*

水利电力出版社出版、发行

(北京三里河路6号)

各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 11.875印张 260千字

1990年11月第一版 1990年11月北京第一次印刷

印数0001—2940册

ISBN 7-120-01256-8/O·15

定价8.70元

前 言

物质的定性分析是认识自然的前提，是改造自然的基础。在现代，不论是无机物的定性分析，还是有机物的定性分析，事实上都已有相当先进的手段，但都需要昂贵的大型精密仪器及经过严格训练的专业人才，远远难以普及推广。因此，化学分析方法在物质的定性分析工作中，仍然具有十分重要的作用。

物质的化学定性分析，设备简单，方法灵活，易于掌握推广。本书采用表格的形式编写，第一章为常用化学试剂与常见物质的反应基础知识；第二、三、四章分别介绍了常见气体的检验、常见无机物的检验和常见有机物的检验。编写中力求文字简明扼要，原理清楚，方法实用，查阅方便。

本书适用于具有高中以上文化水平、有一定的化学实验工作基础的同志使用，也可供大专院校学生、实验人员及其他化学工作者参考。

由于我们水平有限，谬误之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编者

1990年2月

目 录

前 言

第一章 常用化学试剂与常见物质的反应	1
1.1 盐酸	2
表1-1 有气体放出的反应	3
表1-2 有沉淀生成的反应	8
1.2 硝酸	10
表1-3 HNO_3 与金属的反应	11
表1-4 HNO_3 与非金属的反应	13
1.3 硫酸	13
表1-5 浓 H_2SO_4 与金属的反应	14
表1-6 浓 H_2SO_4 与非金属的反应	15
表1-7 浓 H_2SO_4 与常见物质的反应	16
表1-8 稀 H_2SO_4 与常见物质的反应	23
表1-9 稀 H_2SO_4 与金属离子的沉淀反应	27
1.4 草酸	27
表1-10 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与常见物质的反应	28
1.5 硫化氢	31
表1-11 H_2S 与阳离子的反应	32
表1-12 H_2S 与阴离子的反应	38
1.6 过氧化氢	40
表1-13 H_2O_2 与常见物质的反应	41
1.7 氢氧化钠	44
表1-14 NaOH 与非金属的反应	45
表1-15 NaOH 与金属的反应	46

表1-16	NaOH与常见离子的反应	47
1.8	氨水	53
表1-17	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与常见离子的反应	54
1.9	碳酸钠	60
表1-18	Na_2CO_3 与常见物质的反应	61
1.10	硫代硫酸钠	65
表1-19	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与常见物质的反应	66
1.11	碘化钾	69
表1-20	KI与常见物质的反应	70
1.12	硫氰酸钾	74
表1-21	KSCN与常见物质的反应	74
1.13	六氰合铁(II)酸钾	77
表1-22	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与常见物质的反应	78
1.14	六氰合铁(III)酸钾	81
表1-23	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与常见物质的反应	82
1.15	高锰酸钾	85
表1-24	KMnO_4 与一些有机物的反应	86
表1-25	KMnO_4 与常见物质的反应(碱性介质中)	87
表1-26	KMnO_4 与常见物质的反应(酸性介质中)	88
1.16	铬酸钾与重铬酸钾	92
表1-27	K_2CrO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分别与常见物质的反应	93
1.17	硫化铵	100
表1-28	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 与常见物质的反应	101
1.18	硫酸亚铁铵	106
表1-29	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 与常见物质的反应	107
1.19	过二硫酸铵	110
表1-30	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与常见物质的反应	111
1.20	三氯化铁	115

表1-31	FeCl ₃ 与常见物质的反应	116
1.21	硝酸银	120
表1-32	AgNO ₃ 与常见无机物的反应	121
表1-33	AgNO ₃ 与常见有机物的反应	127
1.22	氯化亚锡	128
表1-34	SnCl ₂ 与常见物质的反应	129
第二章	常见气体的检验	133
2.1	实验室常见气体的制备装置	133
表2-1	气体制备装置	133
2.2	实验室常见气体收集方法	134
表2-2	气体收集方法	135
2.3	常见气体的常用检验方法	135
表2-3	无色无味气体的检验	136
表2-4	无色有味气体的检验	137
表2-5	有色有味气体的检验	140
第三章	常见无机物的检验	143
3.1	无机物的一般分析步骤	144
表3-1	固体样品的一般分析步骤	145
3.1.1	外表观察	147
表3-2	常见的有色化合物	148
表3-3	常见的有色离子	148
3.1.2	初步试验	149
表3-4	某些盐类的焰色	150
表3-5	玻璃管灼烧试验	151
表3-6	熔珠的颜色	153
表3-7	溶解性试验的方法和步骤	154
表3-8	常见不溶物举例	156
3.1.3	分析结果的判断	156
表3-9	分析结果的判定方法	157

3.2 阳离子的分析	159
3.2.1 阳离子分析试液的制备	162
表3-10 阳离子试液的制备方法	159
3.2.2 常见阳离子的一般性质	162
表3-11 常见阳离子与常用试剂的反应	163
3.2.3 阳离子混合试液的分析步骤	174
表3-12 阳离子混合液的初步试验	174
表3-13 金属氢氧化物沉淀的pH值	176
表3-14 常见阳离子的NaOH和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 试验	178
表3-15 常见阳离子的 K_2CrO_4 试验	179
表3-16 常见阳离子硫化物的沉淀及溶解条件	180
表3-17 常见阳离子的硫化物试验	181
表3-18 硫化氢系统分组方案	182
表3-19 酸碱系统分组方案	183
3.2.4 阳离子的系统分析	184
表3-20 五个组阳离子混合液的硫化氢系统分析	184
表3-21 第一组阳离子的系统分析	186
表3-22 第二组阳离子的系统分析	187
表3-23 第三组阳离子的系统分析	189
表3-24 第四组阳离子的系统分析	190
3.2.5 阳离子的分别分析	191
表3-25 常见阳离子的鉴定方法	192
3.3 阴离子的分析	209
3.3.1 阴离子分析试液的制备	209
表3-26 阴离子试液的制备方法	210
3.3.2 常见阴离子的一般性质	211
表3-27 阴离子的分析特性	211
表3-28 阴离子的分组	212
表3-29 阴离子的不相容性	213

3.3.3 阴离子混合液的分析步骤	215
表3-30 阴离子的预先推测	216
表3-31 阴离子的初步试验方法	217
表3-32 阴离子初步试验的结果及推论	219
3.3.4 阴离子的分析	221
表3-33 常见阴离子的鉴定方法	221
第四章 常见有机物的检验	235
4.1 有机定性分析的初步试验	235
4.1.1 初步审查项目	235
表4-1 初步审查	236
表4-2 有机化合物气味的分类	237
4.1.2 物理常数的测定	237
表4-3 熔点的测定	238
表4-4 常用溶液	240
表4-5 校正温度计用标准品	240
表4-6 沸点的测定	241
表4-7 测定沸点用的标准样品	242
表4-8 密度的测定	243
表4-9 不同温度时水的密度	244
表4-10 折光率的测定	245
4.1.3 有机元素定性分析	246
表4-11 元素定性分析法——钠熔法	247
表4-12 元素定性分析法——氧瓶燃烧法	251
表4-13 从元素分析结果推断化合物类型	256
4.1.4 溶解度分组试验	257
表4-14 溶解度分组系统	258
表4-15 化合物分组	260
4.2 有机化合物的性质试验	264
表4-16 各类型化合物所含的官能团	264

表4-17 一些有机物的定性检验	286
附表一 定性分析常用试剂的配制方法	286
I 离子溶液	286
II 酸溶液	289
III 碱溶液	290
IV 盐溶液	292
V 特殊试剂	294
VI 试纸	299
VII 国产pH试纸	301
VIII pH指示剂	302
附表二 常用酸碱的一般性质	303
附表三 某些单质的溶解性	306
附表四 固体试样的分解	308
I 溶解法	308
II 熔融法	311
附表五 常见化合物的俗名	315
附表六 元素在自然界中的主要存在形式	320
附表七 某些常见有机化合物的物理常数	323
附表八 常见化合物的溶解性	346
附表九 某些无机物在水中的溶解度	354
附表十 某些无机物在部分有机溶剂中的溶解度	358
附表十一 某些气体在水中的溶解度	361
附表十二 弱酸、弱碱在水中的离解常数	363
附表十三 某些难溶解物的溶度积	366
参考文献	369

第一章 常用化学试剂与常见物质的反应

在通常的常规分析实验室中，常用的化学试剂也不过几十种，而这些试剂涉及到的化学反应（特别是与金属离子的反应）却有数百种，乃至数千种。为了在实际工作中，便于技术人员了解查阅各反应中所发生的现象和生成的物质，本章就以常用的化学试剂为主线，以这些试剂与不同物质的反应为内容，罗列了一些反应式，以求对从事实际分析工作的同志有所帮助。

本章各表中列出的现象和反应是指在特定条件下的重要现象和主要反应，如果因反应物的浓度、温度、酸度，甚至由于滴加顺序不同而出现不同的化学现象和反应，那也是不足为怪的。为了突出简明扼要，一些反应的中间过程没有描述。还应当指出，许多反应中生成产物的组成本来就是不定的，因此对每一个化学试验的现象都应该具体问题具体分析。

本章收集了22种试剂，对每种试剂都扼要地介绍其物理和化学性质，与不同物质的反应基本上是以英文字母的顺序排列的。

本章内所用的一些符号如下：

aq 水溶液

Ar 芳香基

en 乙二胺 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)

g 气体

HAc 醋酸 (CH_3COOH)

K	电离常数
l	液体
Py	吡啶 (C_5H_5N)
R	烷基
s	固体
X	卤素 (F、Cl、Br、I)

1.1 盐酸^①

盐酸，又称氢氯酸，即HCl气体的水溶液。HCl的相对分子质量为36.45。

纯HCl为无色液体，具有HCl气所特有的刺激性臭味。在18℃时，浓盐酸含HCl可达42%。通常市售浓盐酸含HCl约为38%，密度1.19g/cm³，相当于12mol/L。工业盐酸因含FeCl₃等杂质而呈黄色。

盐酸有毒，它能损害牙齿，引起鼻子和喉咙刺激、胸部刺痛和窒息，因此空气中含HCl应在0.01mg/L以内。在空气中，特别是潮湿空气中，HCl气体与水蒸气结合会生成酸雾。盐酸的恒沸点为110℃，恒沸盐酸含HCl为20.24%。

盐酸是重要的强酸之一。它能和许多物质发生化学反应。根据反应现象，分为有气体放出和沉淀生成等反应。

HCl与常见物质的反应归纳在表1-1、表1-2中。

① 盐酸即氯化氢的水溶液，记作HCl。若一句中既出现盐酸又出现氯化氢时，盐酸二字用中文，氯化氢用HCl表示。在通常叙述中，含HCl为××%中HCl指氯化氢，一般HC表示盐酸。

表 1-1 有 气 体 放 出 的 反 应

物 质	举 例	现 象 及 条 件	化 学 反 应 方 程 式
次 氯 酸 盐	NaClO	有刺激性气体放出(足 量气体呈黄绿色), 气体 可先使湿润的 淀粉—KI 试纸变蓝, 然后褪色, 气体 还可使湿润的蓝色石蕊试 纸先变红, 然后褪色(气 体有毒)	$\text{OCl}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (黄绿色) $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ I ₂ 使淀粉变蓝 $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$
	KClO ₃		$\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 其它反应同上
硫 化 物	Na ₂ S、FeS	有腐蛋味气体放出, 气 体可使湿润的 Pb(Ac) ₂ 试纸变黑(气体有毒)	在化学实验中, 通常使用Na ₂ S的水溶液 $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} \uparrow$ $\text{FeS(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ $\text{Pb(Ac)}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{PbS} \downarrow + 2\text{HAc}$ (黑色)

物 质	举 例	现 象 及 条 件	化 学 反 应 方 程 式
亚 硫 酸 盐、酸式亚 硫酸盐	Na_2SO_3 、 NaHSO_3	有燃硫味的气体放出， 气体可使橙红色的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性溶液 (H_2SO_4 酸化)变绿，并 可使湿润的蓝色石蕊试纸 变红(气体有毒)	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (橙红色) (绿色) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{为紫色，但其中1~2个H}_2\text{O被Cl}^-、$ $\text{NO}_3^-、\text{SO}_4^{2-} \text{等取代，呈绿色}$
硫代硫酸 盐	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	有燃硫味的气体放出并 有乳白色沉淀析出。气体 可使橙红色的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性溶液 (H_2SO_4 酸 化)变绿，并可使湿润的 蓝色石蕊试纸变红(气体 有毒)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (乳白色) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}^+$ (橙红色) $= 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (绿色)

续表

物 质	举 例	现 象 及 条 件	化 学 反 应 方 程 式
亚硝酸盐	NaNO_2	冷时反应溶液为蓝色，并有刺激性的棕色气体放出。若在 NaNO_2 的溶液中加入 FeSO_4 溶液或固体，再滴加 HCl （或 H_2SO_4 ），溶液变为棕色	$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_2 \text{①}$ (浅蓝色) HNO_2 不稳定 $2\text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (浅蓝色) $\quad \quad \quad \downarrow \rightarrow \text{NO}_2 \uparrow + \text{NO} \uparrow$ (棕色) $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} = [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ [亚硝酸合铁(Ⅱ)] (棕色)
碳酸盐、碳酸氢盐	Na_2CO_3 、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 NaHCO_3	有气体放出，气体可使澄清石灰水或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液变浑。气体还可使点燃的木条立即熄灭。将气体通入澄清石灰水中时，先变浑，长时间通入又由浑变清	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (白色) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (白色) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

① HNO_2 或它的酸酐 N_2O_3 呈浅蓝色，见董维宪编《各种离子的化学分别检出法》一书，P279。

物 质	举 例	现 象 及 条 件	化 学 反 应 方 程 式
铬酸盐、 重铬酸盐	K_2CrO_4 、 $K_2Cr_2O_7$	该盐的浓溶液或固体加入浓盐酸，微热有黄绿色气体放出，溶液由橙红色变为绿色(气体有毒)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 \uparrow + 7H_2O$ (橙红色) (绿色) $2CrO_4^{2-} + 16H^+ + 6Cl^- = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 \uparrow + 8H_2O$ (黄色) (绿色) K_2CrO_4 溶液中加酸由黄色变为橙红色，即 CrO_4^{2-} 转变为 $Cr_2O_7^{2-}$ ，通常看到的是橙红色
二氧化锰	$MnO_2(s)$	加热有黄绿色气体放出，气体可先使湿润的淀粉—KI试纸变蓝，然后褪色，气体还可使湿润的蓝色石蕊试纸先变红，然后褪色(气体有毒)	$MnO_2(s) + 2Cl^- + 4H^+ = Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$ (黄绿色) $2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$ I_2 使淀粉变蓝 $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$
高锰酸盐	$KMnO_4(s)$	放出黄绿色气体，气体与湿润的淀粉—KI试纸及蓝色石蕊试纸的作用现象同上	$2KMnO_4(s) + 10Cl^- + 16H^+ =$ $2Mn^{2+} + 5Cl_2 \uparrow + 8H_2O + 2K^+$ 其它反应同上

续表

物 质	举 例	现 象 及 条 件	化 学 反 应 方 程 式
甲 酸 盐	HCOONH ₄	有醋味气体放出	$\text{HCOO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCOOH} \uparrow$
醋 酸 盐	NH ₄ Ac		$\text{Ac}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAc} \uparrow$
丙 酸 盐	C ₂ H ₅ COONH ₄		$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \uparrow$
金	Au	金和王水(3份HCl + 1份HNO ₃)作用, 金被溶解, 有棕色气体放出(气体有毒)	$\text{Au} + \text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ =$ $[\text{AuCl}_4]^- + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 \uparrow$ (棕色) 反应复杂, 还有Cl ₂ 放出, 仅写出主要反应
铂	Pt	铂和王水作用, 铂溶解, 有棕色气体放出(气体有毒)	$3\text{Pt} + 4\text{NO}_3^- + 16\text{H}^+ + 18\text{Cl}^- =$ $3[\text{PtCl}_6]^{2-} + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 \uparrow$ (棕色) 反应复杂, 还有Cl ₂ 放出, 仅写出主要反应