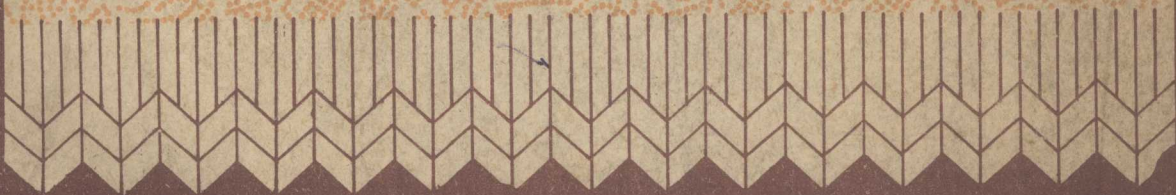


分 析 化 学

农学、园艺、林学、植保、
畜牧、蠶学等专业适用

土化系化学教研组編

1960.9



沈阳农学院

分析化学

緒論

第一节 分析化学的目的、作用 and 任务

分析化学是一门科学，它研究个别物质或其混合物的化学组成的测定方法和有关原理。〔註〕

分析化学可分为两个部分：定性分析和定量分析。

定性分析的任务是确定物质由那些元素或离子所组成的，因此在定性分析中必须着重了解元素或其离子的特有（專屬）反应和相似反应，通过反应的發生証明它們的存在；定量分析的任务是進一步測定物質中各組成成份（組份）的相对含量。

在实际工作中，首先要判断物质含有那些組份，然后才能选择测定这些組份的最适当的定量方法。因之，在学习上也只有掌握定性分析知識之后，才能正确理解和运用定量分析的方法。所以定性分析总是在定量分析之前。

分析化学具有較大的实际意义，它的重要性表现于下列几方面：

1. 国民經济：分析化学在实际应用上对祖國天然資源的勘探，礦物成分的分析，工業原料和其成品的檢驗，以及对土壤、肥料、農藥、農產品的鑑定都需用到分析化学的知識和技術。随着生產的需要与生產力的發展，分析化学工作更傾向于快速灵敏的分析方法，以求保証及时消滅生產中的缺點和最經濟的使用原材料。例如鋼鐵工業中的爐前分析，和農業上的田間分析等。

2. 科学研究：在化学本門学科內，許多定律就是在“量”的观念下加以肯定与發展的。例如元素原子量的測定，化学当量的測定，各种化合物化学式的确定等。分析化学本身又驗證了物质及其变化的普遍規律。因而学习分析化学又可以幫助擴大对于自然界的認識和对辯証唯物論的体会。在其他科学領域中，例如礦物学、生理学、微生物学、農業化学、土壤学、林產化学，植物化学保護、畜牧兽医以及技術科学鄰近化学的各学科中，只要涉及化学現象，就常常須用分析化学來解决某些問題。

3. 学校教育：在学校中学生学习分析化学的目的，不僅僅是为了掌握各种典型的分析方法和基本技術，而主要在于获得正确的科学工作态度，通过理論的指導与实验的实践，更能培养学生全面观察与全面考慮問題的能力，从而对今后所学知識更能有机的联系和灵活运用創造了有利条件。

〔註〕按照被分析象不同，分析化学尚可分为无机分析及有机分析兩大类，无机分析的对象为一般的无机酸、碱、鹽及少数的有机酸和它的鹽类，此外包括了礦物和合金等物质；有机分析的对象为有机物，一般須進行官能团的測定，分子量的測定，和无机分析不同。本課程是在无机化学的基礎上進行的，因之对較繁复的有机分析不列于研究範圍內。

第二节 分析化学发展简史

分析化学是化学中歷史最悠久的分支之一，从很多事实証明科学的發展是随生產力与生產关系而演進的。例如在二千年前有人曾用浸有五倍子溶液的草紙檢驗醋中的鉄。在我國亦有古老相傳的应用試金石条紋法和汞齐的作用法來鑑定金銀成分，極為簡單而准确，至今还在沿用。此外，在晋代葛洪（281—361）的著作中曾提到硫化物“五彩琳琅”的觀念，与定性分析所用者相符合。

但是，初期的分析化学，只是为了解决当时存在的实用問題，以經驗的办法來作个别的分析。直到分子——原子学說确立后，分析化学才成長为化学中的一个分支。其間波义耳（R. Boyle, 1627—1691）与M. B. 罗蒙諾索夫（M. B. Ломоносов, 1711—1765）、拉瓦錫（A. L. Lavoisier, 1743—1794）、貝齐里烏斯（J. J. Berzelius, 1779—1848）、盖呂薩克（J. L. Gay-Lussac, 1778—1850）、道尔屯（F. Dalton, 1766—1844）等，先后将各种反应加以整理与系統化，并确立了若干化学基本定律，促進了分析化学的發展，1869年Д. И. 門捷列夫（Д. И. Менделеев, 1834—1907）就元素的原子量和性質的关系提出了元素周期系，对于分析化学的發展也有極大推动作用。

关于分析化学的書籍，是十八世紀末至十九世紀初才开始出版的。其中以門捷列夫的同时代人与合作者Н. А. 門許特金（Н. А. Меншуткин, 1842—1907）所著的分析化学，与分析系統是延用至今的。

在无机定性分析中，离子的分組，是一極為重要的問題，我們所採用的硫化物系統陽离子分組法，最先由門許特金提出來，后來又經逐漸改善与發展。近年來苏联分析化学家Н. И. 布罗克（Н. И. Блок, ）等对离子的分組和門捷列夫周期系的联系，作了全面而深入的研究，打破了資本主义國家学派認為离子的分組和元素周期系沒有联系的傳統觀念。

应用有机試剂來分析无机質是近代分析化学的一大進步，如П. А. 秋加叶夫（П. А. Чугаев, 1873—1922）在1905年应用丁二肟來沉淀鏷，并写了“絡合物的研究”和“絡合物的化学結構”兩書，对以后有机試剂的研究起了指導作用。

在分析方法上，从常量法改为半微量，亦是无机定性分析近代成就之一，如显微結晶分析及色層分析，點滴分析在Т. Е. 洛維茨（Т. Е. Ловиц）与Н. А. 塔那也夫（Н. А. Тананаев）的研究下，有了很大發展。

在物理学，物理化学的推展下，新的分析仪器不断出現（如極譜仪，火焰光譜仪等）使分析化学正向着更迅速，更灵敏，更准确地進行分析，反应的目标發展，而且有些仪器已逐漸改为自动化了。

我國对分析化学的研究在解放前一直未予足够的重視，但在外國，特別是苏联的一些新成就的影响下，曾开始自發的進行了一些系統的研究工作，例如丁緒賢，叶怡鏞等对分析化学教学上都起了一定的推進作用；又如唐宁康，梁樹权及韓祖康等在定量分析的理論，操作方法及仪器分析（物理化学方法的分析）方面都有所貢獻。

随着偉大的中華人民共和國的成立，在党領導下擺脫了旧制度的束縛，不但工農業得到飛躍的發展，作为科学之一的分析化学的研究工作，亦得到了应有的重視与支持，其中由中國科学院于1955年召开的國內第一次分析化学會議，根据國家建設的需要，討論了今后几年

內分析化学的工作方向等問題。例如会中提出“根据当前國家建設的要求和我國資源及產品的特點，首先应研究多种元素礦物的全分析方法，各种重要礦物、金屬及土壤、肥料的分析方法等……。發展化学分析方法和物理化学分析方法以解决上述諸問題，在目前已屬十分必要。化学分析法是各种分析方法的基礎，須加强研究”等。

此外，分析化学的專業機構和部門，在解放后亦不断的添增，如工業部、地質部、農業部和重要厂礦都增設了分析檢驗單位，給予國家建設以有力的支撥。又如在化学會議中曾提出了46篇研究論文，其中关于运用較复雜的新技術仪器分析就占篇。而在全民大躍進的时代中，在党的正确領導下，破除迷信，鼓足干劲，近几年中分析試剂制备的研究得到了極大成就，粉碎了以美帝为首的封鎖禁运政策，分析化学的書籍几年來也大力進行翻譯与編写。

科学工作者在党的領導下。更好的發揮了他們的作用，如王夔对有机試剂的研究，增加了离子檢驗的選擇試剂，丁緒賢等總結了硫代乙酰胺的制备，以代替 H_2S 应用于定性分析中的經驗，与若干同志对色層分析的研究与推广，給分析操作方法指出了新途徑。而在1959年总路綫紅旗照耀下，北京大学化学系，更变革了定性分析系統，打破了 H_2S 法旧傳統。

这种种情况不但鼓舞了我們的愛國热情，并将加强我們从祖國建設的實踐中來發展分析化学科学的决心。

第一部分 定性分析化學

第一章 定性分析概念

第一节 特性反应

鑑定或鑑別不同的物質組分，定性分析的結論，主要建立在所測元素（或离子）的化学特性上。物質最重要的化学性表现在它能与某些已知物質（叫做化学試剂）起反应，而与其他一些物質无反应。因此，我們把被測定的物質叫做試料或分析样品，所產生的化学反应叫做分析反应。

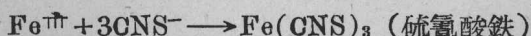
試料 + 試剂 $\longrightarrow$ 分析反应

为了适合定性分析的目的（了解元素特性），只有用那些能產生外表变化的化学反应，例如生成沉淀、產生气泡，或溶液發生顏色变化等，借助于外部效果來証实反应的真实性。

在化学試驗时，凡是能够引起外部效果的試剂，都叫做特性試剂，相应的变化叫做特性反应。分別說明如下：

1. 溶液顏色变化

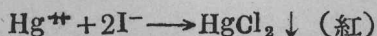
以硫氰酸鉀（KSCN）作用于任何一种的三价鉄鹽（如 FeCl_3 ），則溶液将呈显鮮明的血紅色。



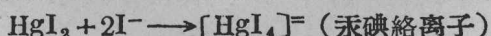
由于血紅色的出現，使我們肯定 FeCl_3 参加了化学反应，也就証明了三价鉄的存在。

2. 生成沉淀

在二价汞鹽如二氯化汞（ HgCl_2 ）的溶液中，加入少量的碘化鉀（KI）試剂，則生成鮮紅色的碘化汞（ HgI_2 ）沉淀。



如在上述沉淀中，繼續加入KI試剂，又会使沉淀溶解而褪色。



因之，通过沉淀的生成或溶解，均能說明特性反应的產生。

3. 發生气体

任何一种酸（如HCl）作用于任何一种碳酸鹽（如 Na_2CO_3 ）溶液中，則溶液将噝噝發声，放出无色无嗅的气泡。



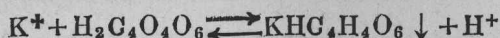
但是对許多元素（或离子）同时存在下，由于某些性質的相似，則反应現象不会象上面所介紹的那樣簡單了。例如 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的作用，不論用草酸鹽、碳酸鹽、或磷酸鹽都有相似反应。那末这些特性反应，便不能說明究竟是那一种离子存在了。因之，需要規定一些反应条件与順序。

第二节 反 應 条 件

每一种化学反应，只有在一定条件下才能進行，如果反应条件不合适，反应或則根本不能發生，或則向其他方向（不是我們所希望的反应方向）進行。

影响反应進行的重要因素，不外是溶液的酸碱性、溶液的温度和参加反应物質的濃度等。这些影响是否严重，决定于参加反应的物質的性質，和反应后生成物的性質。

今以鉀离子和酒石酸試剂的反应为例，說明如下：



借酒石酸鉀（ $KHC_4H_4O_6$ ）白色沉淀的生成，本來是証明 K^+ 存在的好証据。但从定性分析角度來考慮，这种沉淀最重要的性質是：

1. 易溶于热水，在冷溶液中溶解度亦相当大。
2. 溶于无机酸或碱中。

因之，为了反应的生成，我們必須採取維持沉淀存在的必要条件是：

1. 加入过量試剂，且在濃度較大的情況下進行。
2. 不能加热。
3. 应在近中性的溶液中。

換言之，上述反应必須在濃、冷和中性的溶液中方为可靠，否則即使有 K^+ 存在，亦不会發生化学反应，从而将得到 K^+ 不存在的錯誤結論。

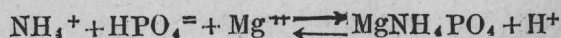
当然，我們借 $KHC_4H_4O_6$ 的这些特徵，進行研究，也能証实反应產生的沉淀是否确为 $KHC_4H_4O_6$ 这种工具叫作驗証反应。此外沉淀的外形、顏色、結晶状态都是驗証反应的重要参考。

因之，我們对每一个离子的反应条件，事先都应了解，才能确定完成反应的必要条件。

第三节 靈 敏 反 应

对極微量的未知物仍能發生显著反应的試剂，叫做灵敏試剂，有关的反应为灵敏反应。例如 $KCNS$ 和 Fe^{+++} 的反应，即为灵敏反应之一，当 Fe 存在極微量（通常所說的痕跡量）时，溶液亦有明显的紅色。

經過一定時間，在一定的試剂濃度下，所用試料的量愈少，則此反应就愈灵敏。今以 Na_2HPO_4 檢驗 Mg^{++} 的反应



說明反应灵敏度如下：

取1 N的 $MgSO_4$ 液（100ml中含 Mg^{++} 1.2克）1 ml，加入3滴 NH_4Cl ，3滴濃 NH_4OH ，和2—3滴 Na_2HPO_4 ，此时立刻生成白色的沉淀磷酸鉀鎂（ $MgNH_4PO_4$ ）。以后把 $MgSO_4$ 液冲淡十倍，再取出1 ml進行試驗，如此繼續冲淡，繼續試驗，直到沉淀几乎不可認辨（渾濁液）时結果如下表：

試驗 順序	溶液 濃度 (N)	每 100ml 中 Mg^{++} 量 (克)	反應時所取數量		由於加入相同試劑後所起反 應結果
			體積 (ml)	Mg^{++} 含量(克/ml)	
1	1	1.2	1	1.2×10^{-2}	立即生成白色沉淀
2	0.1	0.12	1	1.2×10^{-3}	"
3	10^{-2}	1.2×10^{-2}	1	1.2×10^{-4}	"
4	10^{-3}	1.2×10^{-3}	1	1.2×10^{-5}	數秒鐘後生成沉淀
5	10^{-4}	1.2×10^{-4}	1	1.2×10^{-6}	1—2分鐘後生成渾濁

由此可見在100ml溶液中含有 1.2×10^{-4} 克 Mg^{++} 時，我們還可以用上述反應檢驗 Mg^{++} 離子。而此時溶液中 Mg^{++} 的濃度可以認為是此反應的靈敏度極限〔註〕。

〔註〕 靈敏度極限通常用檢出限量或限界濃度來表示。

檢出限量：表示由某種反應可以檢出某種物質的最小量，因為這個量很小，通用微克 μg ($1 \mu g = 10^{-6}$ 克 = 1 γ) 來表示。檢出限量不包含體積概念，只從重量上說明了反應的靈敏性。

限界濃度：在溶液中一個單位重量的被分析物質和發生反應時溶劑最大重量（或體積）限度之比來表示。符號為1:G或1:V。上述例題經換算後即為比種類型的表示法。

即 1.2×10^{-4} 克：1克 = 100ml:xml

$$x = \frac{1 \times 100}{1.2 \times 10^{-4}} = 0.83 \times 10^6 = 8.3 \times 10^5 \text{ml}$$

$MgNH_4PO_4$ 法的限界濃度為 $1:8.3 \times 10^5 \sim 1:10^6$

限界濃度亦能根據沉淀的溶解度計算出來。

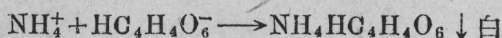
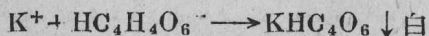
使用靈敏度較高的試劑，很可能檢出實際不存在的離子，這是由於器皿或試劑中夾有微量的雜物所引起，所以在進行分析鑑定時，如果對反應結果有所懷疑（如量特別少），要通過空白試驗（用蒸餾水代替試液的試驗）和對照試劑（在另一份已知溶液中進行相同試驗）來加以復驗。

此外，反應的靈敏度會因各種因素不同而改變，不同試劑在鑑定同一離子時它們的靈敏度各有不同，就是同一反應，由於進行方式不同，反應的靈敏度也不一樣。

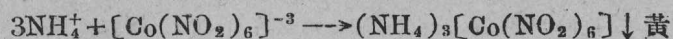
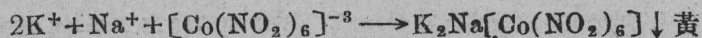
第四節 系統分析與分離反應

當試液中有數種物質存在時，可以設想其中一些物質常能妨礙另一些物質的檢驗。舉例說，如果在試液中，除了鉀鹽以外，也有銨鹽存在，那末就不可能直接進行鉀離子的鑑定了，因為目前所知，任何與 K^+ 起反應的試劑和 NH_4^+ 均有相似反應。如：

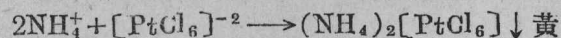
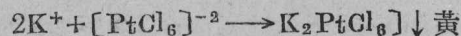
(1) 酒石酸的作用



(2) 鈷亞硝酸鈉 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 的作用



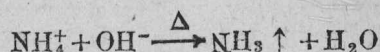
(3) 氯铂酸 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 的作用



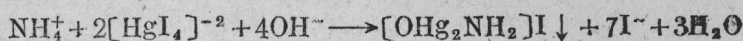
为了在类似情况中，使檢驗全部共存物質成为可能，必須研究一系列的反应，对其中每一离子來說这些反应是特性反应，互相比較最后找出一个合理的分析步骤來。

回顧一下剛才的例子，如果再研究一系列 NH_4^+ 的特性反应，而和 K^+ 的反应相互比較时，那末可以看出，極大多数檢驗 NH_4^+ 的反应，对 K^+ 却不起反应。例如：

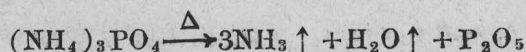
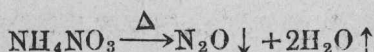
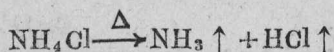
(1) 氨气的生成



(2) 奈斯勒试剂 ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 和 KOH 的混合液) 的作用



(3) 氨鹽的易揮發性 (350°C 左右)



当我们对 NH_4^+ 、 K^+ 的性質全面加以考慮后，如試液确知有 NH_4^+ 存在，就可以用灼燒的方法將銨鹽分解、揮發除去，在除去 NH_4^+ 后再進行 K^+ 的檢查。

此种合理的清除妨碍物質，以及檢驗全部的过程与順序叫做系統分析。

除了利用揮發的方法外，更常用的方法是設法使試液中某些物質以沉淀的形式析出，而將其他物質留在溶液中。換句話說，就是利用沉淀的方法將有妨碍性的物質从溶液中分离出去。

借沉淀法使某些物質与另一些物質分离的反应叫做分离反应。

我們知道沒有絕對不溶的物質，因之分离反应的目的，亦僅僅在于使沉淀后殘留于溶液中的量，达到灵敏度極限之外，因之，这时候它們即使存在亦不起任何化学反应了。

近年來分析化学家通过在生產中实践需要的研究，在許多物質同时存在下，能利用一些特殊試剂把某一物質直接檢驗出來。

此种僅与一种离子，或少数离子產生反应的試剂，叫做选择試剂，这种反应叫做选择反应。例如，利用有机試剂來鑑定无机物質，是近代分析化学中的一个大成就，其最大的功用，即在于它的选择性与灵敏性比一般試剂高。

利用选择性的試剂，可以進行物質的个别反应。

第五节 各种不全的分析法

在定性分析中，为了要析驗物質的組分，在大多数情况下，是应用在水溶液中所起的反

应“湿法分析”。由于无机物一般均为强电解质，所以它们在溶液中形成离子状态存在，因此我们直接析查出来的不是元素本身，而是它们的离子。而由离子的存在可以断定对应元素的存在，所以湿法反应就是离子反应。离子反应的最大优点，就在利用试剂反应后，可以直接推出简单化合物的化学式（常见阳离子和阴离子共四五十种，而组成的化合物在千百种以上）。

有时也采用干燥物质作试验。为此，常将分析物和固体试剂加热共熔，如借硼砂、碳酸盐和试料共熔的熔珠反应；或将固体试料放在无焰灯火中，观察火焰颜色的火焰反应等。这些方法都叫做“干法分析”。

此外，在分析化学中常常依照试料用量的多少，而分为常量、微量等几种分析法，为了便于了解，列表说明如下：

名 称			固 体 试 料 用 量	液 体 试 料 用 量
常	量	法	0.1—1.0克	20—30毫升
微	量	法	1—10毫克	0.1—0.5毫升
半	微	法	10—50毫克	1 毫升
超	微	法	0.1—1毫升	0.001—0.1毫升

最古典的是常量分析，用量多所需试剂也多，操作繁琐，但经前人研究已有一套较完整的分析系统。

微量、超微法虽然用量少，但在操作过程中，必须应用特殊仪器和较繁复的技巧，不适在一般条件下应用。

而半微法的优点是既保持分析系统，又不需十分特殊仪器，操作较简便，反应足够灵敏，为今日所常用。

有时为了析验物质某一组分，使它以一定形状结晶析出。即用一般显微镜观察，这种研究结晶体的方法叫做显微结晶法。

在1922年以后，由H. A. 塔纳也夫和Φ. 法格尔创造了点滴分析法。此法的实质是：使反应在点滴板或滤纸片上进行，尤其是在滤纸片上，借滤纸的吸附作用与溶液的扩散作用所影响，反应更为鲜明，由纸上生成斑点的颜色与形状可判断所存在的物质。

最后，由于物理学与物理化学的发展与精密仪器的创制，使得某些物质的分析可借物理的或物理化学的方法进行，叫做仪器分析。如光谱分析，极谱分析，色层分析等。

第六节 阳离子分组原则

综上所述，关于无机物的分析，如应用选择试剂可以进行离子的个别分析，否则为了防止离子间的相互干扰，就必须进行系统分析。

系统分析的内容大致分：初步析查，分组分离和确证三个步骤。性质相似的离子在某种试剂作用下可以都生成沉淀（或由沉淀变成溶液），这样达到和其他离子分离的目的，这种使若干离子同时产生沉淀的试剂叫做组试剂。组试剂的作用有二：侦查该组离子是否存在和进行分组分离。

陽离子一般由周期表左方及中部的元素所構成，重要的陽离子不过二三十种。在系統分析中主要根据陽离子的硫化物溶解度不同而分为三組或五組。列表說明如下：

表 1 陽 离 子 分 組 表

第 I 組 硫化物溶于水		第 II 組 硫化物溶于稀酸		第 III 組 硫化物不溶于稀酸		
I ₁	II ₂	II ₁	II ₂	III ₁	III ₂	III ₃
K ⁺ 、Na ⁺ 、 NH ₄ ⁺ 、Mg ⁺⁺ 硫酸鹽溶于水	Ca ⁺⁺ 、Sr ⁺⁺ Ba ⁺⁺ 、 (Mg ⁺⁺) 碳酸鹽不溶 于水	Al ⁺⁺⁺ 、 Cr ⁺⁺⁺ 、 Fe ⁺⁺⁺ 、 在少量 OH ⁻ 存在 下生成 氫氧化物 沉淀	Mn ⁺⁺ 、 Zn ⁺⁺ 、 Co ⁺⁺ 、 Ni ⁺⁺ 、 (Fe ⁺⁺) 在 少 量 OH ⁻ 存在 下不生成 沉淀	Ag ⁺ 、 Hg ₂ ⁺⁺ 、 Pb ⁺⁺ 、 氯化物不 溶于水	Cu ⁺⁺ 、 Cd ⁺⁺ 、 Bi ⁺⁺⁺ 、 (Pb ⁺⁺) 硫化物不 溶于NaS	Hg ⁺⁺ 、 及As、 Sd、Sn 的离子 硫化物溶 于Na ₂ S
无組試剂		組 試 剂 (NH ₄) ₂ S		組試剂酸 存在下的H ₂ S		

从陽离子分組的特征來看，它們似乎和元素周期表没有什么关系，但是实际上，作为分組基礎的各种难溶化合物——硫化物、氫氧化物和碳酸鹽等的溶解度，是和它們在周期上的位置有密切的联系。見表 3 所示

从下表可知，在分析步驟中各沉淀物的陽离子，除个别例外，在周期系的位置都很規律即生成难溶硫化物的陽离子都在表的右部，不生成硫化物沉淀的离子在表左部，而生成可溶于酸硫化物的离子在表中部，尤其集中于第四周期为主，如再進一步从元素的原子結構加以研究，則發現生成难溶硫化物离子的电子層具有18—18+2电子 外層，生成可溶性硫化物离子的电子層具有8 电子外層，而溶于酸的硫化物离子的电子層具有9—18电子外層。

总之，按照离子在周期上的位置來考慮分析上的問題，易于了解其本性和特點。依据周期系所作的分組，符合从簡入繁的教育原理，使定性分析的理論學習能以最好的形式与实际工作相联系。但上面的分組方法也不是唯一的方法，随着科学的進步，和我們对离子本性的深入了解和結合生產尙能創造出更好的形式來。

門捷列夫周期系与离子分析組关系

表 3

周 期	元 素																分 組				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	0					
1	H ⁺	×														He					
2	Li ⁺	×														Ne					
3	Na ⁺	×																			
4	K ⁺	×																			
5		×																			
6		×																			
7		×																			
沉淀	—	×														—					

陽离子分析組:

第 I 組 第 II 組 第 III 組

陰离子 惰性元素

※或※※代表該組中的亞組划分。

[註] 一般参考書把陽离子分为五組如下表:

硫化物溶解于水		硫化物不溶于 水		
碳酸鹽溶于水	碳酸鹽不溶于水 但溶于酸	硫化物溶于稀酸	硫化物不溶于稀酸	
$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{++}$	$Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, (Mg^{++})$	$Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}$	硫化物不溶于 Na_2S	硫化物溶于 Na_2S
			$Ag^+, Hg_2^{++}, Pb^{++}, Cu^{++}, Ca^{++}, Bi^{+++}$	$As^V, As^{III}, Sb^V, Sb^{III}, (Sn^{++}) Sn^{III}, Hg^{++}$
第一組 无組試剂	第二組 組試剂 $(NH_4)_2CO_3$	第三組 組試剂 $(NH_4)_2S$	第四組 組試剂 $H_2S(HCl)$	第五組 組試剂 Na_2S

习 題 一

- 定性分析的任务是什么?
- 怎样区别以下各詞:
①試剂、試料。②特性反应、灵敏反应、分离反应。③分組分离。④組試剂亞組試剂。⑤选择試剂。⑥个别分析、系統分析。⑦干扰作用。
- 在進行反应时應該注意那些条件? 并举例說明。
- 定性分析中的陽离子分为几个組? 每組中有那些主要离子? 分組的原則是什么?
- 已知 $CaSO_4$ 在常温时溶解0.2克, /100ml, 而 CaC_2O_4 为 6×10^{-5} 克/100ml問那一个反应比較灵敏?
- 用显微結晶反应析出 Ca^{++} (成 CaC_2O_4 結晶), 只用0.001ml0.001M的 $CaCl_2$ 溶液, 这反应即已有效, 試計算这反应的 (1) 析出限量, (2) 限界濃度。
解: 0.001ml0.001M $CaCl_2$ 液 Ca^{++} 含量为 $10^{-3} \times 10^{-3} \times 40 = 4 \times 10^{-5}$ mg相当于 4×10^{-8} 克或0.04r
析出限量0.04r
0.001ml0.001M $CaCl_2$ 液含 Ca^{++}
 4×10^{-8} 克則 1 克 Ca^{++} 所必体積为: $x = \frac{1 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-8}} = 2.5 \times 10^4 = 25.000$ ml限界濃度1:25000
- 若某試液与HCl、 H_2S 、 $(NH_4)_2S$ 、 $(NH_4)_2CO_3$, 均无反应, 可能有那些离子存在?

第二章 阳 离 子 第 一 組

第一节 本組离子一般通性

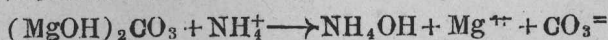
属于本組的离子常見为 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 等它們的硫化物全溶于水, 本組离子均为无色。其中 K^+ 、 Na^+ 等离子的元素因碱金屬元素, 它們的鹽类一般均易溶于水, 因之沒有一个試剂可使碱金屬离子一齐沉淀下來。 NH_4^+ 虽为非金屬离子, 但許

多性質與 K^+ 相似，所以亦列入本組之內。 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 為鹼土金屬離子，它們的磷酸鹽，砷酸鹽均難溶於水，而 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 的硫酸鹽、草酸鹽及碳酸鹽更難溶於水。因之依據碳酸鹽的溶解度。又可将本組離子分為兩個亞組：

第一組的第一亞組I₁包括 K^+ 、 Na^+ 、 MH_4^+ 、 Mg^{++} ，它們的碳酸鹽可溶於水。

第一組的第二亞組I₂包括 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 、 (Mg^{++}) 它們的碳酸鹽不溶於水。

Mg^{++} 按照其在周期上位置應屬於I₂組，但它的氫氧化物溶解度較小，因之在碳酸鹽作用下，一般生成鹼式碳酸鹽 $(MgOH)_2CO_3$ 沉淀，且能溶於銨鹽中，由於我們操作條件所限制，它實際上不生成沉淀和I₁組共在一起。

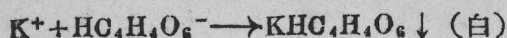


第二節 第一亞組離子的個別反應

由於I₁部沒有組試劑，也沒有亞組試劑，所以一般利用個別反應完成鑑定工作，當然第二組及第三組的陽離子是不應存在的。我們首先通過個別離子反應的認識，然後選擇合宜的分析步驟：

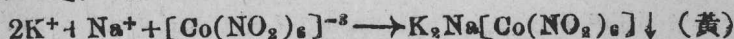
一、鉀離子 K^+ 的反應

1. 酒石酸 $H_2C_4H_4O_6$ （或酸性酒石酸鹽如 $NaHC_4H_4O_6$ ）的作用

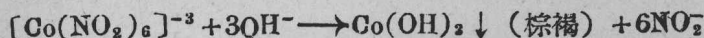


沉淀溶於熱水及過酸、過鹼的溶液中。

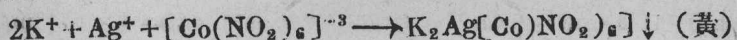
2. 鈷亞硝酸鈉 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 的作用



沉淀溶於過強的酸中，而在鹼性溶液中試劑將被分解：



因之反應的條件最好在弱酸性溶液中進行。溶液中如加入一滴 $AgNO_3$ 液，將降低沉淀的溶解度。實際反應如下：

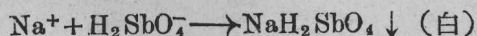


3. 顯微結晶反應

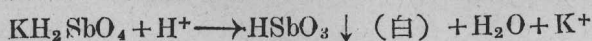
在載玻璃片上，小心滴一滴稀釋後的醋酸酸性 K^+ 液，在石棉網上蒸發至近干，待玻片冷卻後於殘渣上加一滴亞硝酸銅鉛鈉 $Na_2PbCu(NO_2)_6$ 試劑，過一分鐘後在顯微鏡下可看到黑色的特殊立方形的晶體 $K_2PbCu(NO_2)_6$ 。

二、鈉離子 Na^+ 的反應

1. 銻酸二氫鉀 KH_2SbO_4 的作用

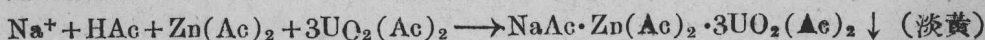


沉淀的溶解度較大，只有在 Na^+ 濃度較高時才能完成反應。在鹼性溶液中將增加沉淀的溶解度，而在酸性的條件下將促使試劑的分解，生成偏銻酸 $(HSbO_3)$ ：



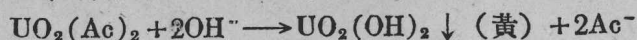
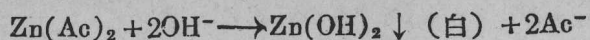
所以反應以在中性及弱鹼性的條件下進行為宜。

2. 醋酸鈾酰鋅 $Zn(Ac)_2 + UO_2(Ac)_2 + HAc$ 的作用[註]



这反应比较灵敏， K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 、 Al^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Cd^{++} 、 Bi^{+++} 、 Cu^{++} 、 Pb^{++} 、 Hg^{++} 、等离子，在二十倍量存在时，亦不妨碍的检查。

沉淀在强酸中溶解度增加，在碱性溶液中试剂发生氢氧化物沉淀：



所以反应在以中性及弱酸性条件为宜。

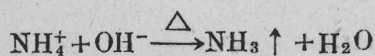
[註] 为了方便把 HCH_3COO 简写为 HAc ， CH_3COO^- ，即为 Ac^- 。

3. 显微结晶反应

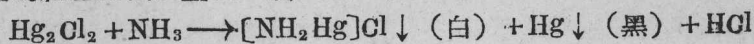
在载玻片上滴入醋酸酸性的稀溶液一滴，小心蒸发至干，冷却后加 1 滴 $UO_2(Ac)_2$ 液（或即用醋酸铀酰锌溶液），过几分钟后在显微镜下观察，正四面体或八面体结晶示钠盐存在。当 K^+ 浓度较大时，生成针状结晶，但加水稀释即可溶解。

三、铵离子 NH_4^+ 的反应

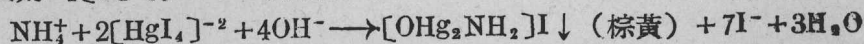
1. 苛性碱的作用



氨气能使潮湿的红色蕊纸变蓝色，或 Hg_2Cl_2 试纸变黑色



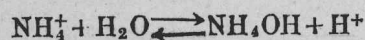
2. 奈斯勒试剂 $K_2[HgI_4] + KOH$ 的作用



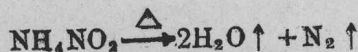
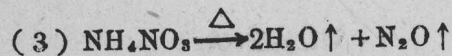
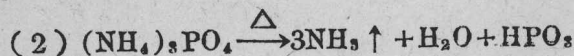
极少量 NH_4^+ 存在时，能生成棕黄色溶液，反应极灵敏，当 NH_4^+ 过量时，沉淀亦会溶解。由于试剂本身可能带有浅黄色因之不容许任何氢氧化物沉淀存在，以免混淆。

3. 与鉴别 K^+ 的试剂有相似反应

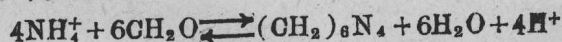
4. 与 KH_2SbO_4 的作用



5. 加热的作用——煅烧作用



6. 甲醛 CH_2O 的作用

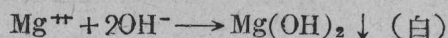


(六次甲基四胺)

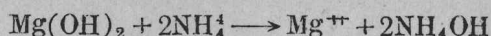
上述反应为可逆现象，因之在反应同时，尚须加入足够的碳酸钠以中和生成的酸，使反应向生成六次甲基四胺的方向进行完全。

五、鎂离子 Mg^{++} 的反应

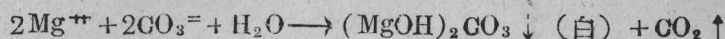
1. 苛性碱的作用



沉淀溶于酸及銨鹽中，

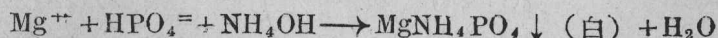


2. 碳酸鹽的作用

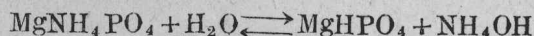


沉淀溶于酸及銨鹽中

3. 磷酸鹽的作用 (在 NH_4OH 、 NH_4Cl 存在下)

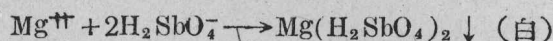


磷酸銨鎂沉淀易于水解生成礆酸氫鎂。



所以反应必須有 NH_4OH 存在，而为了防止 $Mg(OH)_2$ 沉淀的可能生成，又須加入足量的 NH_4Cl 。

4. KH_2SbO_4 的作用



六、第一組陽离子玻应表。

为了比較 I_1 組陽离子性質的异同，列出反应表以供参考，使善于判断这些离子反应間的显著区别。

第一組陽离子反应表

試 剂	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	Mg^{++}
酸性酒石酸鈉 $NaHC_4H_4O_6$ 或 $HC_4H_4O_6^{-}$	$KHC_4H_4O_6$ 白色結晶狀沉 淀	—	$NH_4HC_4H_4O_6$ 白色結晶狀沉 淀	—
鈷亞硝酸鈉 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 或 $[Co(NO_2)_6]^{=3-}$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 黃色結晶狀沉 淀	—	$(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ 黃色結晶狀沉 淀	—
氫鉑氯酸 $H_2(PtCl_6)$ 或 $(PtCl_6)^{=2-}$	K_2PtCl_6 黃色結晶狀沉 淀	—	$(NH_4)_2PtCl_6$ 黃色結晶狀沉 淀	—
銻酸氫鉀 KH_2SbO_4 或 $H_2SbO_4^{-}$	—	NaH_2SbO_4 白色結晶狀沉 淀	偏銻酸 $HSbO_3$ 白色无定形沉 淀	$Mg(H_2SbO_4)_2$ 白色无定形沉 淀

試 剂	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ⁺⁺
醋酸鈷鹽鋅 Zn(Ac) ₂ + UO ₂ (Ac) ₂ + HAc	大量K ⁺ 存在时 可能生成 KAcUO ₂ (Ac) ₂	醋酸鈷鹽鋅鈉 NaAc·Zn(Ac)· 3UO ₂ (Ac) ₂ · 9H ₂ O	—	
NaOH或KOH	—	—	NH ₃ 昇臭	Mg(OH) ₂ 白色无定形沉 淀
奈斯勒試剂 K ₂ [HgI ₄] + KOH	—	—	碘化汞胺 $\left(\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2 \right) \text{I}$ 紅棕或黃色沉 淀	Mg(OH) ₂ 白色无定形沉 淀
在NH ₄ Cl存在下 Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH	—	—	—	MgNH ₄ PO ₄ 白色結晶溶液
鎂試剂 (对硝基苯氮偶二酚)	—	—	—	藍色沉淀或显 藍色
鹽类灼热时	难揮發	难揮發	發揮或分解	难揮發
焰色	紫色	黃色	—	—

七、第一亞組陽离子混合液的分析

綜上反应，我們知道在K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Mg⁺⁺四离子中NH₄⁺对K⁺的干扰就最为明显，相反的K⁺对NH₄⁺絕无干扰作用，因之分析的順序須要先檢查NH₄⁺，然后在除尽NH₄⁺的溶液中進行K⁺的檢查，而Na⁺、Mg⁺⁺的檢查如試剂适当，并无严格的順序。

1. NH₄⁺的鑑定

取混合液1—2滴，在白色磁板上加奈斯勒試剂1—2滴，棕紅色或棕黃色沉淀，示NH₄⁺存在。

2. Mg⁺⁺的鑑定

取混合液2—3滴，加2NHCl至呈酸性(用石蕊試紙檢查)，然后加入1—2滴Na₂HPO₄液，并逐滴加入2N NH₄OH至溶液确呈碱性，攪拌溶液并稍稍加热，白色沉淀示Mg⁺⁺存在。

3. 除NH₄⁺及作K⁺的鑑定

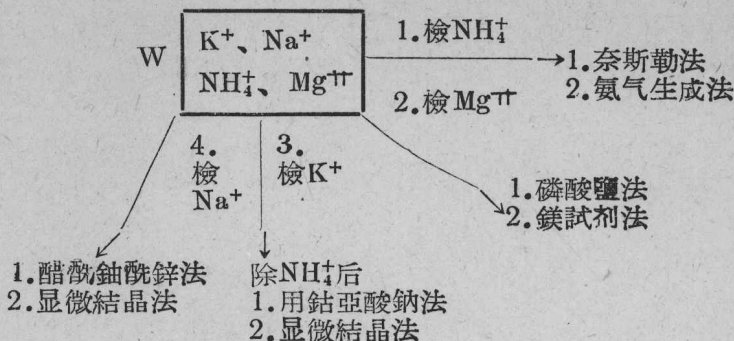
如已知混合液有，或在混合液中加过含NH₄⁺的試剂，这时均应進行除NH₄⁺的手續，利用煅燒作用或甲醛法反应均可。当用甲醛法时最后的溶液必須加入HAc使确呈酸性，最后加入Na₃[Co(NO₂)₆]液，黃色沉淀示K⁺存在。

4. Na⁺的鑑定

取混合液 1 滴，加 8 滴醋酸鈷酰鋅液，稍稍攪動或用玻璃棒磨擦玻璃管內壁，黃色沉淀示 Na^+ 存在。

若已知 K^+ 存在濃度較大，則應將混合液稀釋二之倍後進行 Na^+ 的鑑定。

5. 當 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{++} 的反應不明顯時，均可作顯微結晶反應或火焰反應來幫助判斷。

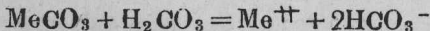
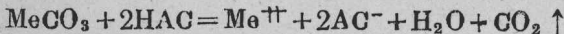
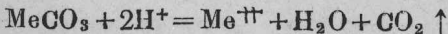


[註] W 代表溶液 [] 代表存在物質

第三節 第二亞組陽離子的通性及個別反應

本組陽離子 Ca^{++} 、 Ba^{++} 、 Sr^{++} 位於周期表中之第二類，其與第一亞組陽離子的顯著不同點，在於這些離子生成不溶於水的碳酸鹽 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 因此借 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的作用 Ca^{++} 、 Ba^{++} 、 Sr^{++} 可自溶液中沉淀。故 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 是第二亞組的亞組試劑 O，且稱本亞組為碳酸氨組。同時本亞組硫化物均易溶於水，所以和第一亞組劃為同組。

就本亞組各元素及其化合物間的性質而言，有彼此酷似之處，例如均為二價元素，性較活潑，常溫與水作用，生成對應氫氧化合物而放出氫氣等，各離子之鹽類，大部分甚難溶於水，其中尤以硫酸鹽甚至難溶於稀無機酸，如 BaSO_4 實際上不溶於 2N-HCl 或 HNO_3 中。而它們的碳酸鹽不僅易溶於無機酸中，而且溶於 HAC ，甚至溶於 H_2CO_3 中，生成可溶的酸式碳酸鹽。如



(Me 代表 Ca、Sr、Ba 等元素)

為便於比較本組各離子之重要鹽類溶解度，列舉若干難溶化合物的 Ks.p. 值如下表：

離子	碳酸鹽	鉻酸鹽	硫酸鹽	草酸鹽
	Ks.p.	Ks.p.	Ks.p.	Ks.p.
Ca^{++}	4.8×10^{-9}	2.3×10^{-5}	6.1×10^{-5}	2.6×10^{-9}
Sr^{++}	1.6×10^{-9}	3.5×10^{-2}	2.8×10^{-7}	5.6×10^{-8}
Ba^{++}	8×10^{-9}	2.4×10^{-10}	1.08×10^{-10}	1.62×10^{-7}

由上表觀之 Ca^{++} 、 Ba^{++} 、 Sr^{++} 的碳酸鹽 Ks.p. 几近相同，利用此特性，在 NH_4Cl 存在下，加