



实验一 定性分析实验(一)

化学分析实验的基本操作技术
半微量定性分析的试剂、仪器和基本操作

一、试剂和试液

1.试剂

半微量定性分析所需要的试剂量很少，对溶液来说每次不过几滴，对固体来说不过几毫克，因此试剂大都装在一些体积较小的试剂瓶中(图28-1)，试剂瓶再按一定的顺序排列在试剂架上。

试剂可按其性质分以下几种类型：酸、碱、盐、特殊试剂、固体试剂、有机溶剂、试纸等。试剂在使用中要防止污染。





图28-1 试剂瓶

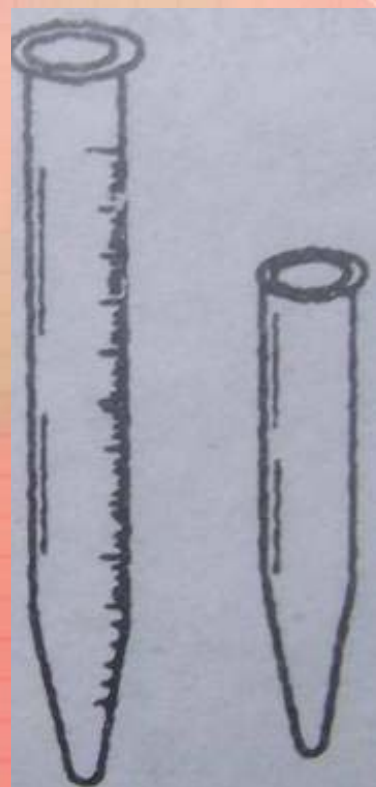


图28-2 离心管



2.试液

试液是研究各离子性质、配制混合分析试液和未知试液时用的，分为贮备试液和练习试液两种。贮备试液的浓度一般为 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，存放在教师实验室备用；发给学生用的叫练习试液，简称试液，浓度为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



二、主要仪器及操作技术

(一)主要仪器

1.离心管及离心管架

离心管的容量为5~10mL，尖端呈锥形(图28-2)。

2.点滴板

点滴板是带凹槽的瓷板或厚玻璃板(图1-2-3)，点滴板反应在凹槽中进行。为了不同的情况，点滴板有白色的、黑色的和透明的三种。



3.表皿

表皿从直径5~7cm的最为适用。在半微量定性分析中，表皿既可作鉴定反应的容器，又可把两块合起来作为气室(图28-4)。

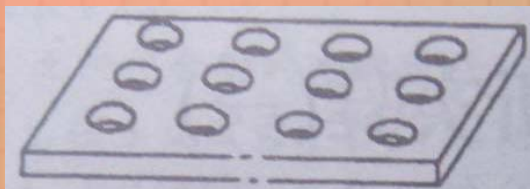


图28-3 点滴板



图28-4 气室

4. 杓皿(或坩埚)

杓皿是一种有柄蒸发皿(图28-5a), 在半微量定性分析中用于蒸发溶液, 灼烧分解铵盐。可以用微坩埚(图28-5b)代替。



(a) 杓皿



(b) 坩埚

图28-5



5.洗瓶

用500mL平底烧瓶或软质塑料瓶制作，用于以蒸馏水洗涤离心管或滴管(见下)等。

6.滴管、毛细滴管和搅棒

滴管(图28-6a)用于滴加一定体积的水或溶液，其每滴为0.05mL，制作时要橡皮乳头的一端应稍加扩大以免透气。毛细滴管(图26-6b)的主要用途是从离心管中吸出沉淀上的离心液，所以也叫毛细吸管，其尖端较滴管细而长。有时也用于滴加少量试剂，其1滴为0.02mL，制作方法与滴管相似。



搅棒(图28-6c)是细长的玻璃棒，用于搅拌离心管的内容物，洗涤沉淀，加速反应等。

药匙(图28-6d)是将玻璃棒的一端烧红用镊子压扁制成的，用于取少量固体试剂。

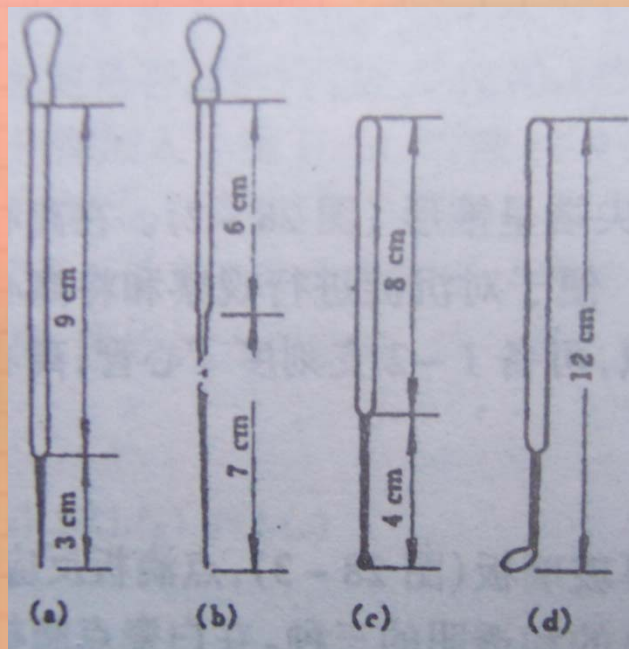


图28-6 滴管(a)，毛细滴管(b)，搅棒(c)和药匙(d)

(二)操作技术

1.仪器的洗涤

半微量定性分析的鉴定方法都很灵敏，虽少量杂质也会造成很大影响。洗涤的方法见第一章第二节中玻璃仪器的洗涤。

2.滴加试剂

滴加试剂时，①只能使用试剂瓶所附滴管，不准用其他滴管伸到试剂瓶中去吸取试剂；②滴管必须保持垂直，避免倾斜或倒立，以免试剂流入橡皮乳头；③滴管尖端要略高于容器口，不要碰到其他任何东西，用后放回原处，不许放在桌子上或其他地方。



3.离心沉降

离心沉降是半微量定性分析中分离沉淀与溶液的基本方法，用离心机完成。离心机在使用中应注意以下几点：

- ①离心机的套管底部应垫以棉花。
- ②尽量使对称位置上有质量相近的离心管。
- ③开动时应由慢速开始，运转平稳后再逐渐过渡到快速。
- ④转速和旋转时间视沉淀性状而定。
- ⑤如果离心管打碎在套管中，应取出碎玻璃，立即清洗套管，以免被腐蚀。



4.离心液的转移

经过离心沉降以后，在转移离心液之前，应首先检查沉淀是否已经完全。

在证实沉淀已完全后，可用毛细滴管将沉淀上部的离心液吸出，转移至另一容器。将离心液吸入毛细滴管；此时离心管要保持斜位置，以便将全部离心液吸出(见图28-7)。

在沉淀比较紧密的情况下，离心液也可以用比较简单的倾泻法转移，其操作方法见图28-8。



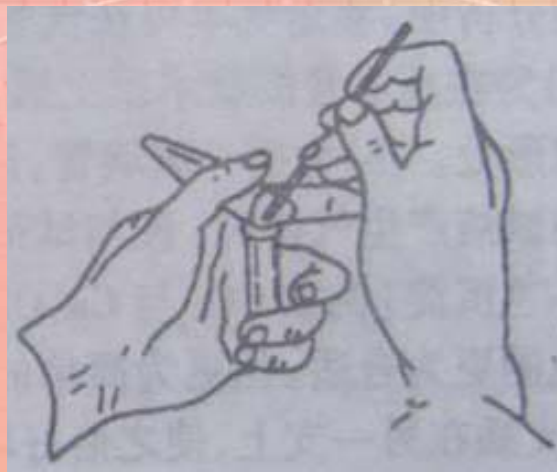
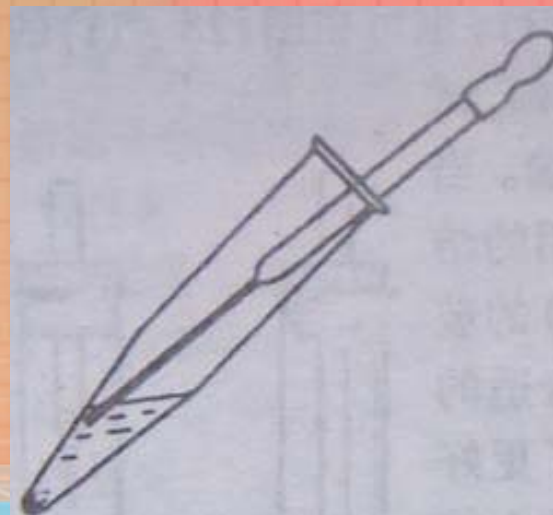


图28-7 用吸出法转移离心液

图28-8 用倾泻法转移离心液



5.沉淀的洗涤

洗涤的方法是向沉淀上加2~3倍于沉淀体积的洗涤液搅拌，离心沉降，转移洗涤液。

洗涤液视沉淀不同而异。对溶解度小的晶形沉淀可以用冷水洗；对胶性沉淀宜用稀电解质溶液洗，必要时还要加热洗涤液，以免发生胶溶现象；对溶解度较大的沉淀，应考虑在洗涤液中加入同离子盐，以免在洗涤过程中发生溶解损失。

洗涤的次数一般2~3次即可。



6.沉淀的分取

洗涤后的沉淀如需要分成几份分别加以研究时，可在含有沉淀的离心管中加几滴水，以滴管向其中吹气搅拌，使成悬浊液，然后以滴管分别吸出，置于适当容器中研究。

7.沉淀的溶解

溶解时应一边滴加试剂，一边搅拌，同时观察溶解的情况。必要时还要在水浴上加热，以促进沉淀的溶解。



8.加热

离心管不得在火上直接加热，应放在水浴(图28-9)上加热，水浴中的水应保持微沸。水浴可由一个300mL烧杯和一个铝制离心管座组成。如果没有特别的离心座，也可简单地用铁丝或铜丝扭成(图28-10)

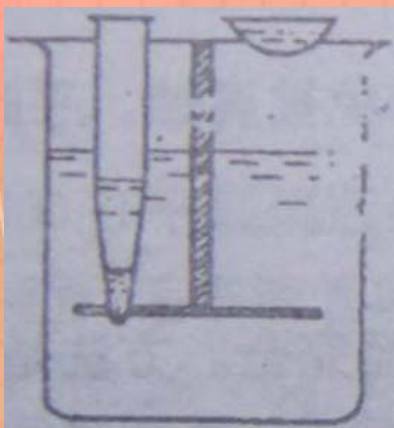


图28-9 水浴

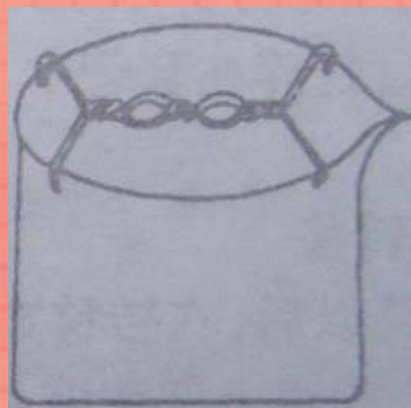


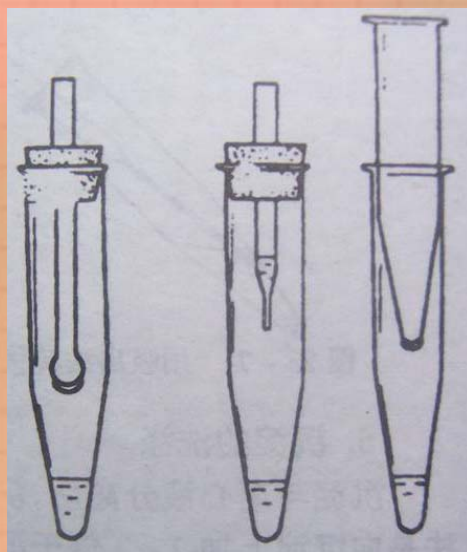
图28-10 铁丝架

9.蒸发

蒸发可在杓皿或微坩埚(或烧杯)中进行。直接放在石棉网上小火加热。

10.气体的鉴定

在定性分析中，鉴定气本可在气室(见图28-4)中进行，也可在图(28-11)的验气装置中进行。



(a) (b) (c)

图28-11 验气装置



11.纸上点滴反应

取定性滤纸(反应纸)一小块(约 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$)，以手悬空拿持或放在坩埚口上(不要放在实验台或其他物品上面)。将吸有试液的毛细滴管尖端与滤纸垂直接触，不必挤压橡皮乳头，让试液慢慢被滤纸吸收，成一湿斑，然后移开毛细滴管，用同法将试剂滴在湿斑上，观察反应的结果。



阳离子第一组(银组)的分析

一、银组离子的主要性质

1.组试剂的作用

在3支离心管中，分别放入 Ag^+ 、 Hg_2^{2+}

试液各2滴， Pb^{2+} 试液4滴，然后加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 1滴，搅拌，观察生成沉淀的现象。

2.氯化物对水的溶解性

将1中所得沉淀离心分离，弃去离心液，沉淀以3滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 洗2次，然后各加冷水5滴，搅拌，观察有无沉淀溶解现象。

继续将3支离心管加热，搅拌，观察哪种氯化物溶解。如不溶，再加几滴水并加热，又如何？在溶解的一支离心管中，加1滴 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 酸化，然后加 K_2CrO_4 1滴，观察沉淀的生成及其颜色性状。



3.氯化物与氨水的反应

对于未溶解于热水的氯化物沉淀，将其上部溶液倾泻弃去，在沉淀上各加氨水数滴。

4. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液与 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 的作用

在3所得的溶液中加入几滴 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 酸化

5.研究各离子与几种常用试剂的作用

分别取 Ag^+ 、

Hg_2^{2+} ， Pb^{2+} 试液数滴，置于离心管中，然后

分别观察它们同下列试剂的作用：

(1) NaOH 适量与过量。

(2)氨水适量与过量。

(3) TAA (加热)。生成硫化物后，观察它们是否溶于 6

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 和 Na_2S 。



二、银组离子的鉴定反应

1. Pb^{2+} 的鉴定

取 Pb^{2+} 的试液2滴于离心管中，加 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 1滴，搅拌。离心沉降，吸出离心液，在沉淀上加几滴水和一小颗固体 NH_4Ac (或 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液)，搅拌，加热，使沉淀溶解，然后以 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 酸化，加 K_2CrO_4 ，如有黄色 PbCrO_4 沉淀生成，亦有 Pb^{2+} 。

2. Ag^+ 的鉴定

取 Ag^+ 的试液2滴于离心管中，加 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 1滴，搅拌，离心沉降，弃去离心液，以 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水1~2滴溶解沉淀，再以 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 酸化又得到白色沉淀，亦有 Ag^+ 。

3. Hg_2^{2+} 的鉴定

取 Hg_2^{2+} 的试液2滴，置于离心管中加 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 1滴，若有白色沉淀，加 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 后变为黑色，示有 Hg_2^{2+} 。



三、银组混合物的分析

1.本组的沉淀

取 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 试液各2滴， Pb^{2+} 试液10滴，放在一支离心管中，加2滴 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，充分搅拌，约2min，离心沉降，吸出离心液，弃去，沉淀以3滴 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 洗涤两次，然后按2研究。



2.铅的分离和鉴定

向所得氯化物沉淀上加水1mL，然后在水溶中加热近沸、搅拌，约1~2min后，趁热离心沉降，并迅速吸出离心液于另一离心管中。此项手续要避免长时间加热沸腾，以免在 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 存在下将亚汞盐沉淀氧化为二价汞盐而溶解。向离心液加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 1滴， K_2CrO_4 3滴，如生成黄色 PbCrO_4 沉淀，亦有 Pb^{2+} 。



3.亚汞的鉴定及银的分离

在2中如已知鉴定有 Pb^{2+} ，则在所得残渣上加水1mL，加热并搅拌，离心分离后弃去洗涤液。在分析未知物时， Pb^{2+} 可能不存在，此时洗涤手续可以省去。

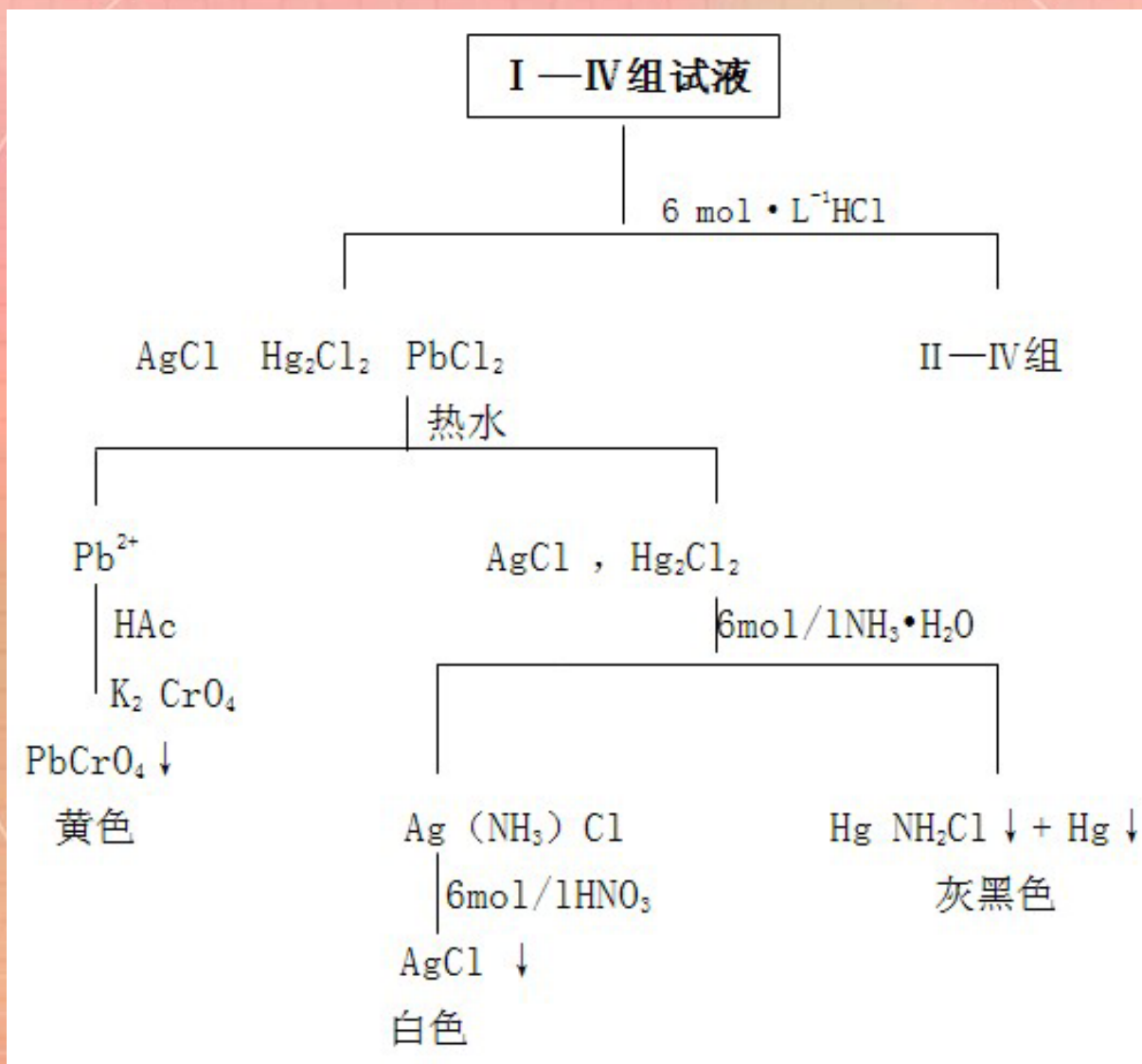
向2的残渣加5~10滴 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水，搅拌。如残渣变黑($\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$)，表示有汞。离心沉降，吸出离心液，按4进行处理。

4.银的鉴定

在3的离心液中加入几滴 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 酸化，如有白色 AgCl 沉淀生成，亦有 Ag^+ 存在。



表29-1 银组混合物的分析



四、思考题

1. 沉淀第一组阳离子为什么要在酸性溶液中进行?若在碱性条件下,将会发生什么后果?
2. 向未知液中加入第一组试剂HCl时,未生成沉淀,是否表示第一组阳离子都不存在?
3. 如果以KI代替HCl作为第一组组试剂,将产生哪些后果?



实验三 定性分析实验(三)

阳离子第三组(铁组)的分析

一、铁组离子的主要性质

1. 与组试剂的反应

在8支离心管中，分别放入 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 试液各2~3滴，加 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl各1滴，然后以水补至10滴。各加TAA 3滴，加热10min，观察有无沉淀生成。

向各支离心管中加入浓氨水1~2滴，至呈氨性，加热，然后加TAA 3~4滴，搅拌，再加热10min，观察沉淀的状态、颜色。

2. 沉淀与稀硝酸的反应

在各硫化物或氢氧化物沉淀上加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 3~4滴，加热，观察沉淀的溶解情况。离心沉降后，取清液按3研究，残渣(S)弃去。

3. 各离子与氨水的反应

取各离子试液加浓氨水至过量，观察何者溶解，何者不溶？溶解的溶液颜色有何变化？



二、铁组离子的鉴定反应

1、Fe²⁺的鉴定

(1)K₃Fe(CN)₆试法 取试液1滴于点滴板上，加3mol·L⁻¹HCl溶液1滴，K₃Fe(CN)₆ 1滴，生成深兰色KFe(Fe(CN)₆)沉淀，示有Fe²⁺

(2)邻二氮菲试法 在点滴板上放1滴试液，加3mol·L⁻¹HCl 1滴，邻二氮菲试剂1滴，溶液如显红色，示有Fe²⁺存在。

2、Fe³⁺的鉴定

(1)NH₄SCN试法 在点滴板上放试液1滴，加NH₄SCN 1滴，0.1mol·L⁻¹HCl 1滴，溶液显红色，示有Fe³⁺。同地作空白试验1份，以资对比。

(2)K₄Fe(CN)₆试法 在点滴板上，放试液1滴，加3mol·L⁻¹HCl 1滴，K₄Fe(CN)₆ 1滴，生成深兰色，KFe(Fe(CN)₆)

3、Mn²⁺的鉴定

在点滴板上放试液1滴，加6mol·L⁻¹HNO₃ 1滴，NaBiO₃粉末少许，搅拌，溶液呈紫红色，示有Mn²⁺。

4、Cr³⁺的鉴定

取含Cr³⁺试液2滴于离心管中，加6mol·L⁻¹NaOH 2滴，30g·L⁻¹ H₂O₂ 2滴，煮沸除去过量的H₂O₂，溶液变为CrO₄²⁻的黄色，初步表示有Cr³⁺。

取上面制得的CrO₄²⁻溶液2滴于另一支离心管中，加戊醇数滴，6mol·L⁻¹ HNO₃ 2滴酸化，H₂O₂ 2滴，振荡，戊醇层显兰色，示有Cr³⁺。

5、Ni²⁺的鉴定

在滤纸上放1滴浓(NH₄)₂HPO₄溶液，加试剂1滴，在湿斑点的边缘处加丁二酮肟试剂1滴，然后在氨气上熏，斑点处缘变红，示有Ni²⁺。

另取Fe²⁺同法操作，观察其干扰情况。在混合离子分析中，若有Fe²⁺存在时，可事先在酸性试液中加1~2滴H₂O₂，然后按上法处理。



6、 Co^{2+} 的鉴定

取试液1滴放在点滴板上，加一小块 NH_4SCN 晶体和戊醇(或丙酮)1滴。如有红色或棕色出现，加 SnCl_2 1滴，溶液显兰色或绿色，示有 Co^{2+} 。

7、 Zn^{2+} 的鉴定

在点滴板上，放 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 试剂1滴， $0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ CoCl_2 1滴，搅拌，并无沉淀生成。此时加入试液1滴，如迅速(半分钟)生成天兰色沉淀，示有 Zn^{2+} 。

另取 Zn^{2+} 3滴， Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 等试液各1滴混合，加过量 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH ，至沉淀完全。吸取离心液(ZnO_2^{2-})，以 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 酸化，加 NH_4F 各一滴(掩蔽因微溶于 NaOH 而未分离完全的 Fe^{3+})，按上法鉴定 Zn^{2+} 。若所得沉淀带来紫色，表示有微量 Cu^{2+} 未分离完全，对鉴定无影响



8. Al^{3+} 的鉴定

在离心管中取试液2~3滴，以 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 性，在水浴上加热，如生成红色絮状沉淀，示有 Al^{3+} 。

（在作混合离子未知液分析时，为了排除干扰，须取试液5~6滴，加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 及1:10的 H_2O_2 各4滴，搅拌，加热，离心沉降。离心液转移至另一离心管中，以 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 中和至酸性，然后再按上法鉴定 Al^{3+} 。）



三、铁组混合物的分析

1.铁组的沉淀

取本组阳离子试液各4滴，混合成分析试液。向此试液加 NH_4Cl 6~8滴，再以 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水化为氨性。加TAA 8~10滴，加热10min。离心沉降后，在上部清液中再加2滴TAA，加热，证实沉淀已完全。离心分离后，沉淀以含 NH_4NO_3 的热水洗3~4次，然后按2处理。

(在系统分析中，离心液含有第四组阳离子，应保留备用。但必须加浓HAC酸化，在杓皿或微坩埚中蒸发到将干，然后补充1mL水，离心沉降，除去硫磺，吸取离心液，保留作第四组阳离子分析用)



2.铁组沉淀的溶解

在沉淀上加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 4~5滴，加热2~3min。为加速沉淀溶解，可加 NaNO_2 或 KClO_3 晶体数粒，继续加热。沉淀溶解后，剩有胶状硫，有时它由于包藏痕量硫化物而显灰色，但不妨碍分析。

离心液沉降，弃去不溶物，离心液按3研究。

3.铁组离子的分别鉴定

本组离子因相互干扰较少，鉴定反应的选择性较多，因此一般不必进行组内的分离，而直接用分别分析的方法鉴定各离子。鉴定方法见二中所述。

四、注释

①氨水在放置中可能吸附空气中的 CO_2 ，因而含有 CO_3^{2-} ，它能使第四组的 Ba^{2+} 等离子沉出，这样的氨水

应避免使用。



五、思考题

1. 在系统分析中，沉淀本组离子时可否用 Na_2S 代替 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ？

2. 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 或TAA沉淀本组离子为什么要加足够的 NH_4Cl ？

3. 在系统分析中，本组硫化物沉淀生成后，与母液放置过夜才离心沉降，是否可以？

4. 以 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 溶争本组沉淀时，为什么加 KNO 或 KClO_3 晶粒少许可以加速溶解？

5. 已知 NiS 、 CoS 在 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中不能被 H_2S 沉淀，但为什么生成的 NiS 、 CoS 又难溶于 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ ？

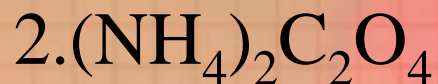
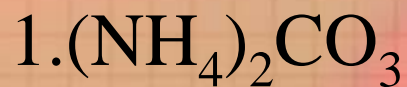


实验四 定性分析实验(四)

阳离子第四组(钙钠组)的分析

一、钙钠组离子与常用试剂的反应

分别取 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 NH_4^{+} 等离子的试液，研究它们与下列试剂的反应(观察反应产物的颜色、形状和溶解性等)。



二、钙钠组离子的鉴定方法

1. Ba^{2+} 的鉴定

(1) 玫瑰红酸钠试法 取 Ba^{2+} 的中性或微酸性试液1滴于滤纸上，加新配制的玫瑰红酸钠1滴，如出现红紫色斑点，加 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 后转为桃红色，示有 Ba^{2+} 。

在分析混合离子试液时，为消除干扰离子，可将试液转为氨性，以 Zn 粉除去。 Fe^{3+} 的干扰可加 NH_4F 掩蔽。

(2) K_2CrO_4 试法 取 Ba^{2+} 试液1滴于黑色点滴板上，以 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 1滴酸化，加 NaAc 1滴， K_2CrO_4 1滴，如生成黄色结晶 BaCrO_4 沉淀，示有 Ba^{2+} 。

以铂丝蘸取沉淀及浓 HCl ，在无色火焰上灼烧，火焰显黄绿色，进一步证实 Ba^{2+} 的存在。(其他干扰离子可在氨性条件下以 Zn 粉除去。)



2. Ca^{2+} 的鉴定

在离心管中放试液数滴，加 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2~3滴，生成白色 CaC_2O_4 沉淀，示有Ca。以铂丝蘸取 CaC_2O_4 及浓HCl，焰色反应为砖红色，进一步证实 Ca^{2+} 的存在。

3. NH_4^+ 的鉴定

放在气室(由两块表面皿合成，图28-4)中，放试液少许于下部表皿，上部表皿粘以湿润的红色石蕊试纸(或滴加奈试剂的试纸)。然后在试液上加浓NaOH，于水浴上加热，注意勿使气室内液体沸腾，以免把碱液溅到试纸上。若石蕊试纸变兰(奈氏试剂斑点变棕时)，示有 NH_4^+ 。



4.K⁺的鉴定

(1)Na₃CO(NO₂)₆试法 于点滴板上放试液1滴，以6mol·L⁻¹HAc酸化，加1滴Na₃CO(NO₂)₆试剂，搅拌，如有黄色K₂NaCO(NO₂)₆沉淀生成，示有K⁺存在。

(在混合离子试液分析中，如原试液中有NH₄⁺及其他干扰离子，则须先取试液于坩埚中加热蒸发至干，然后灼烧至不冒白烟(NH₄NO₃除外)以除去铵盐，并使其他干扰物质变为不溶氧化物，加水数滴煮沸，离心沉降。吸取部分离心液，检查NH₄⁺是否已完全除净。如已除净，则按上法鉴定。)

(2)四苯硼化钠试法 取试液1滴于黑色点滴板上，加四苯硼化钠2滴，生成白色沉淀，示有K⁺。

(NH₄⁺存在时用灼烧法除去，其他重金属离子的干扰可在PH≈5时加EDTA掩蔽。Ag⁺的干扰加HCl析出或加NaCN掩蔽。)



5. Na⁺的鉴定

在离心管中放试液1滴，中和到接近中性，加6mol·L⁻¹ HAc 1滴，醋酸铀酰锌试剂8滴，乙醇5~6滴搅拌。如生成柠檬黄色NaAc·Zn(Ac)₂·3UO₂(Ac)₂·9H₂O沉淀，示有Na⁺。

(在系统分析中，若有大量干扰离子存在时，可取原试液加饱和Ba(OH)₂至呈碱性，然后加(NH₄)₂CO₃，离心沉降，离心液在杓皿或坩埚中灼烧除去铵盐，并使其他干扰物质变为不溶氧化物，残渣以水煮沸，吸出后离心沉降，取离心液按上述方法进行鉴定。



6. Mg^{2+} 的鉴定

取 Mg^{2+} 试液 1 滴于点滴板上，加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 1 滴，镁试剂 1 滴，如出现天兰色沉淀，示有 Mg^{2+} 。（在系统分析中，如有其他干扰离子存在，可取试液 4~5 滴，加 Zn 粉少许共热，离心分离后，在离心液中加入 NH_3 至呈氨性，然后加 NH_4Cl 2 滴，以 PH 试纸检查，PH 应调至 9~10 之间，滴加 TAA 5~8 滴，加热 10min，离心沉降。取 1 滴离心液于点滴板上，加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 1 滴，搅拌，尽量使 NH_3 逸出，然后加镁试剂 1 滴，天兰色沉淀，示有 Mg^{2+} 。）



三、钙钠组混合物的分析

1. 钙钠组分析试液的制备

在讨论第三组分析时已经提到，将第三组阳离子以TAA沉出后，应立即处理可能含有本组的溶液。方法是向溶液中加入HAc使之酸化，在杓皿或微坩埚中蒸发除去 H_2S 。如当时不准备立即进行本组的分析，可将溶液蒸发至一半，离心沉降后，吸取离心液保存。用时取离心液继续蒸发至干，灼烧除去铵盐，冷却，加2滴HCl和10滴水，搅拌，移于离心管中。另以10滴清水洗蒸发容器，洗液与离心管中的溶液合并。如果溶液不清，可离心沉降，吸取清液按一研究。

2. 钙钠组离子的鉴定(见二)



四、思考题

- 1.在系统分析中，引起第四组中二价离子丢失的可能原因有哪些？
- 2.以 K_2CrO_4 试法鉴定 Ba^{2+} 时，为什么要加HAc和NaAc？
- 3.以镁试剂鉴定 Mg^{2+} 时，在以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 消除干扰离子的手续中，如果加得不足，将产生什么后果？



实验五 定性分析实验(六)

阴离子的分组和初步实验

一、分组试验

阴离子的分组试验，是阴离子初步试验的重要内容。经过分组试验之后，可能存在的阴离子范围，往往可以大为缩小。

1. 与 BaCl_2 的反应(第一组存在的试验)

(1) 在13支离心管中，分别放 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Ac^- 等试液各2滴，以pH试纸检查，应为中性或微碱性。

(2) 分别向每支离心管中加 BaCl_2 1滴，观察每支管中是否生成沉淀及沉淀生成的速度、沉淀的形状等。 BaS_2O_3 容易形成过饱和溶液，应以玻棒摩擦管壁，加速其沉出。

(3) 向已生成沉淀的各离心管中，加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 1~2滴，搅拌，观察沉淀有何变化？特别注意 SiO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 两支离心管中的变化情况。



2.与 AgNO_3 的反应(第二组存在的试验)

(1)如前在13支离心管中，分别放入各阴离子试液2滴，以 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 化为酸性，加 AgNO_3 1滴，观察沉淀的生成及其形状。

(2)单独取 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 试液5滴，用毛细管逐滴加入 AgNO_3 试剂，观察其变化过程。

二、挥发性的试验

(1)在13支离心管中，分别放入各阴离子试液3滴，各加入 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 1~2滴，观察有无小气泡生成，以及溶液发生的变化(注意 SiO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)，加热，又如何？

(2)单独取生成气体的各离子的固体试样，加 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ，嗅一嗅所生成的气体，观察其颜色，以燃烧的火柴试一试试 CO_2 的灭燃性等。



三、氧化还原性试验

1.氧化性试验

在13支离心管中，分别放阴离子试液各2滴，加KI—淀粉溶液1滴，以 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 1滴酸化，搅拌，观察各支离心管有何变化？

2.还原性试验

(1) KMnO_4 试验 向各阴离子试液加1滴 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 酸化，然后加 $0.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 1滴，观察哪一支离心管发生褪色现象(注意观察 Cl^- 是否有变化)？

(2) I_2 —淀粉试验 在各阴离子试液中，分别加入 I_2 —淀粉溶液1滴，加 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 1滴酸化，观察其变化。



四、混合阴离子的分析步骤

1. NO_2^- 存在检出 NO_3^-

取1滴用稀 H_2SO_4 酸化的试液于KI-淀粉纸上，斑点变蓝，示有 NO_2^- 存在。如 NO_2^- 存在，用 $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ 反应鉴定 NO_3^- ，必须先除 NO_2^- ，为此，用最简单、最有效的方法，即加入氨基苯磺酸， NO_2^- 可完全分解 NO_2^- 除去后，放数滴 FeSO_4 在点滴板上，加1滴试液，再从旁边加1滴浓 H_2SO_4 ，不要搅拌，在 FeSO_4 结晶周围形成棕色环，示有 NO_3^- 。

2. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合物的分析

①取 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的沉淀

取3~4滴 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 试液，滴入数滴 AgNO_3 及2~3滴6mol/L HNO_3 ，加热，离心分离，弃去离心液。（由于强还原性阴离子 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 等干扰 Br^- 和 I^- 的鉴定，所以首先要向试液中加入 HNO_3 ）



②AgCl的溶解Cl⁻的鉴定

取①沉淀用KNO₃水洗两次，加10滴2 mol/L (NH₄)₂CO₃，充分搅拌，离心沉降。取离心液加几滴1mol/L HNO₃酸化，白色沉淀生成后，离心分离，用水洗涤1-2次，加2~3滴Na₃AsO₃溶液，生成黄色沉淀，示有Cl⁻。

③AgBr和AgI的处理

将②的沉淀洗好后加水和Zn粉，搅拌1min，然后将沉淀（过量Zn粉及生成的Ag）离心分离，弃去沉淀，离心液按④分析。

④I⁻和Br⁻的鉴定

取③离心液2滴，加1mol/L H₂SO₄酸化，同时加入几滴苯（或CCl₄），滴加新鲜氯水并振荡，如苯层显I₂的紫色示有I⁻存在；继续加入氯水，I⁻被氧化为IO₃⁻，故紫色消失，有机层出现Br₂的红棕色或BrCl的黄色，示有Br⁻。



3. PO_4^{3-} 的鉴定:

在滤纸上滴一滴离心液，再加钼酸铵（ $(\text{NH}_4)_2\text{M}_0\text{O}_4$ ）、稀硝酸溶液、及联苯胺各1滴，滤纸在氨瓶口上熏一会，斑点变成蓝色，示有 PO_4^{3-} 存在。

PO_4^{3-} 与 $(\text{NH}_4)_2\text{M}_0\text{O}_4$ 生成黄色 $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{M}_0\text{O}_{10})_4]$ 沉淀，它溶于氨水或碱，不溶于酸，在微酸性中有很强的氧化性，可将联苯胺氧化为联苯胺蓝，本身还原为钼蓝。



4. S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 混合物的分析

① S^{2-} 的鉴定

取1滴碱性试液，加亚硝酰铁氰化钠 $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ ，溶液变成紫色，示有 S^{2-} 存在。

② S^{2-} 的除去

取5滴试液，加入固体 $CdCO_3$ ，由于 CdS 的溶解度较 $CdCO_3$ 为小，故 $CdCO_3$ 转化为 CdS ，离心沉降，取1滴离心液用亚硝酰铁氰化钠检查沉淀是否完全，离心分离，弃去沉淀（ CdS 和 $CdCO_3$ ）离心液按③、④分析。



③ $S_2O_3^{2-}$ 的鉴定

取2滴已除 S^{2-} 的离心液，加入3-4滴2mol/L HCl溶液，加热， $S_2O_3^{2-}$ 存在时生成不稳定的 $H_2S_2O_3$ ，然后逐渐分解析出 SO_2 和S，溶液呈白色和淡黄色浑浊状。

S^{2-} 本来对此反应无干扰，但实际上硫化物溶液中经常含有多硫离子 S_x^{2-} ，当酸化溶液时也析出硫。因此，鉴定 $S_2O_3^{2-}$ 前将 S^{2-} 除去是必要的。

④ SO_3^{2-} 的鉴定

在鉴定 $S_2O_3^{2-}$ 后剩余的溶液中，加入 $SrCl_2$ 或 $Sr(NO_3)_2$ ，使其与 SO_3^{2-} 生成 $SrSO_3$ 沉淀（由于沉淀生成缓慢，须等候8~10min）。沉淀经分离并洗涤后，加稀HCl溶液使其溶解，由 SO_3^{2-} 生成的 SO_2 气体可使 KIO_3 -淀粉溶液首先被还原为 I_2 -淀粉溶液而显蓝色，继而又将 I_2 还原为 I^- 而使蓝色褪去。反应需在气室或检气装置中进行。



五、思考题

1.在阴离子分组试验中,

(1) BaCl_2 试验得出否定结果, 能否将第一组阴离子整组排除?

(2) AgNO_3 试验得出肯定结果, 能否认为第二组阴离子中至少有一种存在?

2.在氧化性还原性试验中,

(1)以稀 HNO_3 代替稀 H_2SO_4 在酸化试液是否可以?

(2)以稀 HCl 代替稀 H_2SO_4 是否可以?

(3)以浓 H_2SO_4 作酸化试液是否可以?

3.下列各组溶液, 在各项初步试验中将有怎样的表现?列表说明之。

(1) SO_3^{2-} , Cl^- , Ac^- .

(2) SO_4^{2-} , S^{2-} , NO_3^- .

(3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_3^- , Ac^- .

(4) PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Ac^- .



实验六 钡盐中钡含量的测定 (沉淀重量法)

一、实验目的

1. 了解晶形沉淀条件和沉淀方法
2. 练习沉淀的过滤、洗涤和灼烧的操作技术
3. 测定氯化钡中钡的含量

二、实验原理

称取一定量的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，以水溶解，加稀 HCl 溶液酸化，加热至微沸，在不断搅动的条件下，慢慢地加入稀、热的 H_2SO_4 ， Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应，形成晶形沉淀。沉淀经陈化、过滤、洗涤、烘干、炭化、灰化、灼烧后，以 BaSO_4 形式称量。可求出 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中钡的含量。



用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时，一般用稀 H_2SO_4 作沉淀剂。为了使 BaSO_4 沉淀完全， H_2SO_4 必须过量。由于 H_2SO_4 在高温下可挥发除去，故沉淀带下的 H_2SO_4 不会引起误差，因此沉淀剂可过量50%~100%。如果用 BaSO_4 重量法测定 SO_4^{2-} 时，沉淀剂 BaCl_2 只允许过量20%~30%，因为 BaCl_2 灼烧时不易挥发除去。



三、仪器和试剂

瓷坩埚；漏斗；马弗炉；定量滤纸； $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ； HCl 溶液 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； H_2SO_4 溶液 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； AgNO_3 溶液 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

四、实验步骤

1、在分析天平上准确称取 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样 $0.4 \sim 0.5\text{g}$ 两份，分别置于 250mL 烧杯中，各加蒸馏水 100mL ，搅拌溶解。加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 4mL ，加热近沸。

2、取 4mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 两份，分别置于小烧杯中，加水 30mL ，加热至沸，趁热将 H_2SO_4 用滴管逐滴加入至试样溶液中，并不断搅拌。沉淀作用完毕，检验其沉淀是否完全。盖上表面皿，在沸腾的水浴上陈化半小时，其间要搅动几次，放置冷却后过滤。



3、取慢速定量滤纸两张，按漏斗角度的大小折叠好滤纸，使其与漏斗很好地贴合，以水润湿，并使漏斗颈内保持水柱，将漏斗置于漏斗架上，漏斗下面各放一只清洁的烧杯。小心地将沉淀上面清液沿玻棒倾入漏斗中，再用倾泻法洗涤沉淀3~4次，每次用15~20mL洗涤液（3 mL 1.0 mol ·L⁻¹ H₂SO₄，用200mL蒸馏水稀释即成）。然后将沉淀定量地转移至滤纸上，以洗涤液洗涤沉淀，直到无Cl⁻为止（AgNO₃溶液检查）。



4、取两只洁净带盖的坩埚，在 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 下灼烧，第一次灼烧 $30\sim 40\text{min}$ ，第二次灼烧 $15\sim 20\text{min}$ ，直至恒重，记下坩埚的质量。将洗净的沉淀和滤纸按图1-2-34所示方法包好后，放入已恒重的坩埚中，在电炉上烘干，炭化后，置于马弗炉中，于 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 下灼烧至恒重，记下坩埚和沉淀的总质量。

5、根据试样和沉淀的质量计算试样中Ba的质量分数。



五、思考题

- 1、沉淀 BaSO_4 时为什么要在稀溶液中进行？不断搅拌的目的是什么？
- 2、为什么沉淀 BaSO_4 时要在热溶液中进行？而在自然冷却后进行过滤？趁热过滤或强制冷却好不好？
- 3、洗涤沉淀时，为什么用洗涤液要少量、多次？为保证 BaSO_4 沉淀的溶解损失不超过0.1%，洗涤沉淀用水量最多不能超过多少毫升？
- 4、本实验中为什么称取0.4~0.5g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样？称样过多或过少有什么影响？
- 5、沉淀完毕后，为什么要“陈化”后再过滤？用倾泻法过滤、洗涤有何优点？
- 6、为什么要洗涤沉淀至无 Cl^- 离子？如何检查？

