

高等学校教学用书

定性分析

第三册

B. II. 别特拉申著

商务印书馆

高等学校教学用书



定性分析

第三册

B. II. 别特拉申 著
哈尔滨工业大学化学教研室译

江苏工业学院图书馆
藏书章

商务印书馆

本書係根據蘇聯化學出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的別特拉申 (В. И. Петрашень) 著“定性分析”(Качественный химический анализ) 1948年第六版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校化學系用教科書。中譯本分三冊出版。

參加本書翻譯和校訂工作的為哈爾濱工業大學化學教研室具有為、利建強、陸建培、趙明瑜、蕭滌凡、常紹淑、周定、石桐、羅懿、商燮爾、余健、于元甫、盧國琦等同志。

定 性 分 析

第三冊

哈爾濱工業大學化學教研室譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 印 刷 廠 印 刷

上海天通菴路一九〇號

(13017·13)

1953年11月初版

開本 850×1168 1/32

1956年5月4版

字數 170,000

1956年5月上海第1次印刷

印數 14,001—17,000

印張 7

定價(8) ¥ 0.80

第三冊目次

第三部份 陰離子

陰離子第一組 $\text{SO}_4^{''}$ 、 $\text{SO}_3^{''}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ 、 $\text{S}^{''}$ 、 $\text{CO}_3^{''}$	510
硫酸及 $\text{SO}_4^{''}$ 陰離子	510
沉澱反應	511
還原反應	512
乾法反應	513
不溶性硫酸鹽中 $\text{SO}_4^{''}$ 離子的檢驗	514
亞硫酸及 $\text{SO}_3^{''}$ 陰離子	515
酸的作用	515
沉澱反應	518
氧化反應	519
還原反應	522
個別反應	525
乾法反應	525
不溶性亞硫酸鹽中 $\text{SO}_3^{''}$ 離子的檢驗	526
硫代硫酸及 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ 陰離子	527
酸的作用	528
沉澱反應	529
氧化反應	530
還原反應	533
個別反應	534
乾法反應	534
不溶性硫代硫酸鹽中 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ 離子的檢驗	535
當 $\text{SO}_3^{''}$ 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ 共同存在時對這些離子的檢驗	535
氫硫酸及 $\text{S}^{''}$ 陰離子	537
酸的作用	537
沉澱反應	539
氧化反應	541
個別反應	542
乾法反應	542

不溶性硫化物中 S^{2-} 離子的檢驗	543
當 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 及 S^{2-} 共同存在溶液中時對這些離子的檢驗	544
碳酸及 CO_3^{2-} 陰離子	545
酸的作用	545
沉澱反應	551
乾法反應	551
不溶性碳酸鹽中 CO_3^{2-} 離子的檢驗	551
陰離子第二組 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 、 AsO_2^-	552
正磷酸及 PO_4^{3-} 陰離子	552
沉澱反應	552
乾法反應	554
不溶性磷酸鹽中 PO_4^{3-} 離子的檢驗	555
正砷酸及 AsO_4^{3-} 陰離子	555
沉澱反應	556
還原反應	557
乾法反應	560
不溶性砷酸鹽中 AsO_4^{3-} 離子的檢驗	560
亞砷酸及 AsO_3^{3-} 和 AsO_2^- 陰離子	561
沉澱反應	561
氧化反應	562
乾法反應	565
不溶性亞砷酸鹽中 AsO_2^- 離子的檢驗	565
當 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 及 AsO_2^- 共同存在溶液中時對這些離子的檢驗	568
陰離子第三組 CrO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 BrO_3^- JO_3^- 、 ClO^-	569
鉻酸與重鉻酸及 CrO_4^{2-} 與 $Cr_2O_7^{2-}$ 陰離子	569
酸的作用	569
沉澱反應	570
還原反應	571
個別反應	574
乾法反應	574
不溶性鉻酸鹽及重鉻酸鹽中 CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 離子的檢驗	575
高錳酸及 MnO_4^- 陰離子	576
酸的作用	576

還原反應	577
乾法反應	581
硝酸及 NO_3' 陰離子	581
酸的作用	582
還原反應	583
個別反應	588
乾法反應	589
亞硝酸及 NO_2' 陰離子	589
酸的作用	590
沉澱反應	590
氧化反應	591
還原反應	592
個別反應	597
乾法反應	598
當 NO_3' 與 NO_2' 共同存在時對這些離子的檢驗	599
氯酸及 ClO_3' 陰離子	600
酸的作用	600
還原反應	601
個別反應	605
乾法反應	605
當 CrO_4'' 、 MnO_4' 、 NO_3' 及 ClO_3' 共同存在時對這些離子的檢驗	605
溴酸及 BrO_3' 陰離子	606
碘酸及 JO_3' 陰離子	607
次氯酸及 ClO' 陰離子	608
酸的作用	608
沉澱反應	609
還原反應	609
個別反應	616
陰離子第四組 Cl' 、 Br' 、 J' 、 F' 、 BO_3''' 、 SiO_3''	617
鹽酸及 Cl' 陰離子	617
酸的作用	617
沉澱反應	618
氧化反應	619
乾法反應	624

不溶性氯化物中 Cl' 離子的檢驗	624
氫溴酸及 Br' 陰離子	625
酸的作用	625
沉澱反應	627
氧化反應	628
個別反應	630
乾法反應	631
不溶性溴化物中 Br' 離子的檢驗	631
氫碘酸及 I' 陰離子	631
酸的作用	632
沉澱反應	633
氧化反應	635
乾法反應	637
不溶性碘化物中 I' 離子的檢驗	638
當 Cl' 、 Br' 及 I' 同時存在溶液中時對這些離子的檢驗	638
氫氟酸及 F' 陰離子	640
酸的作用	640
沉澱反應	642
乾法反應	643
不溶性氟化物中 F' 離子的檢驗	643
硼酸及 $\text{B}_4\text{O}_7''$ 與 BO_2' 陰離子	644
酸的作用	645
沉澱反應	647
個別反應	648
乾法反應	648
不溶性硼酸鹽的檢驗	649
矽酸 (H_4SiO_4 、 H_2SiO_3 等)	649
酸的作用	649
沉澱反應	652
乾法反應	653
不溶性矽酸鹽的分析	653
陰離子第五組 CN' 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$ 、 CNS'	659
氫氰酸及 CN' 陰離子	659
酸的作用	659

沉澱反應	660
氧化反應	661
個別反應	662
乾法反應	664
不溶性氰化物及非電解質中 CN' 離子的檢驗	664
氰絡離子的分解	665
亞鐵氰酸及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 陰離子	666
酸的作用	667
沉澱反應	667
氧化反應	668
乾法反應	668
不溶性亞鐵氰化物中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 離子的檢驗	669
亞鐵氰絡離子的分解	669
鐵氰酸及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 陰離子	670
酸的作用	670
沉澱反應	670
還原反應	671
乾法反應	672
不溶性鐵氰化物中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 離子的檢驗	673
鐵氰絡離子的分解	673
當 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 共同存在時對這些離子的檢驗	673
有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 存在時 CN' 離子的檢驗	674
有 CN' 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 存在時 Cl' 離子的檢驗	674
硫氰酸及 CNS' 陰離子	675
酸的作用	675
沉澱反應	675
氧化反應	676
個別反應	677
乾法反應	677
有硫氰化物存在時 Cl' 離子的檢驗	677
陰離子第六組 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4''$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$	682
醋酸及 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ 陰離子	682
酸的作用	682
沉澱反應	683
乾法反應	684

草酸及 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 陰離子	684
酸的作用	685
沉澱反應	685
氧化反應	686
乾法反應	687
酒石酸及 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 陰離子	687
酸的作用	688
沉澱反應	688
氧化反應	689
個別反應	689
乾法反應	692
不溶性酒石酸鹽中 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 離子的檢驗	692
陰離子分析	692
預先的推斷	694
由陽離子分析結果得出的結論	694
由物理性質得出的結論	695
預備反應	695
硫酸的作用	695
氧化劑和還原劑的檢驗	698
用氯化鋇和硝酸鋇試驗	700
分析物質的準備工作	703
附 錄	705
試劑的配製	705
用特殊方法配製的試劑	708
門德雷也夫元素週期系	710
元素的原子量	711
某些電解質水溶液的離解度	712
某些酸的離解常數	713
某些碱的離解常數	714
在不同溫度下水的離子積	714
某些難溶電解質的溶解度和溶度積	715
某些氧化——還原系的標準電勢 (E_0)	717
某些絡離子的分解常數	719
在定性化學分析方面最重要的俄文教科書	719

第三部份 陰離子

在本課程中研究相當於以下 29 種酸的陰離子：

- | | | | |
|---------------|---|----------------|--|
| 1. 硫酸 | $\text{SO}_4^{//}$ | 16. 次氯酸 | ClO' |
| 2. 亞硫酸 | $\text{SO}_3^{//}$ | 17. 氫氯酸 | Cl' |
| 3. 硫代硫酸 | $\text{S}_2\text{O}_3^{//}$ | 18. 氫溴酸 | Br' |
| 4. 氫硫酸 | $\text{S}^{//}$ | 19. 氫碘酸 | J' |
| 5. 碳酸 | $\text{CO}_3^{//}$ | 20. 氫氟酸 | F' |
| 6. 磷酸 | $\text{PO}_4^{///}$ | 21. 硼酸 | $\text{BO}_3^{///}[\text{BO}'_2 \text{ 及 } \text{B}_4\text{O}_7^{//}]$ |
| 7. 砷酸 | $\text{AsO}_4^{///}$ | 22. 矽酸 | $\text{SiO}_3^{//}[\text{SiO}_4^{////}]$ |
| 8. 亞砷酸 | $\text{AsO}_3^{///}$ | 23. 氫氰酸 | CN' |
| 9. 鉻酸 | $\text{CrO}_4^{//}[\text{Cr}_2\text{O}_7^{//}]$ | 24. 亞鐵氰酸 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{///}$ |
| 10. 高錳酸 | MnO_4' | 25. 鐵氰酸 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{///}$ |
| 11. 硝酸 | NO_3' | 26. 硫氰酸 | CNS' |
| 12. 亞硝酸 | NO_2' | 27. 醋酸 | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ |
| 13. 氯酸 | ClO_3' | 28. 草酸 | $\text{C}_2\text{O}_4^{//}$ |
| 14. 溴酸 | BrO_3' | 29. 酒石酸 | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{//}$ |
| 15. 碘酸 | JO_3' | | |

包含在這些陰離子中的化學元素(B、C、N、O、F、Si、P、S、Cl、Cr、Fe、Mn、As、Br、J)在游離狀態時是單質，它們最重要的性質見第 15 表(508 頁)①。

在分析陰離子時，與分析陽離子有所不同，沒有一些反應可使各種

① Cr、Fe、Mn 及 As 沒有列入表中，因為其性質已在敘述陽離子時討論過了(見 236 頁及 443 頁)。

第 15 表 組成陰離

元素	原子量	物理狀態	外 觀 及 顏 色	比 重 (根據水)	比重 (根據空氣)	熔 點 C°	沸 點 C°
B	10.82	固體物質	1. 無定形—褐色 2. 結晶形—透明、閃光而微有顏色(與金鋼石相似)	1.73 2.4	— —	~2300 ~2300	
C	12.010	固體物質	1. 炭—黑色無定形 2. 石墨—黑色結晶形 3. 金鋼石—無色結晶形	1.8—2.1 2.17 3.51	— — —	~3700	
N	14.008	氣 體	無 色	0.879 (液)	0.97	-210.1	-195.67
O	16.000	氣 體	無 色	—	1.12	-218.8	-183
F	19.00	氣 體	淡黃綠色	1.11 (液)	1.31	-218	-188
Si	28.06	固體物質	1. 無定形—褐色 2. 結晶形—黑色	— 2.35	— —	~1414	
P	30.98	固體物質	1. 結晶形—淺黃色物質 2. 無定形—暗紅色	1.83 2.20	— —	44	280.56
S	32.066	固體物質	1. 斜方 2. 單斜 3. 無定形(彈性的) } 黃色	2.06 1.96 1.92	— — —	112.8 118.95	444.55
Cl	35.457	氣 體	黃 綠 色	1.5 (液)	2.49	-100.5	-33.9
Br	79.916	液 體	暗 紅 色	3.2	—	-7.3	58.7
I	126.92	固體物質	灰黑色結晶物質, 具有金屬光澤。碘的蒸氣為紫色	4.942	—	113.5	184.35

子的元素的性質

性	質	所研究的陰離子
無定形硼比結晶形硼活潑。在一般的溶劑中不溶；與硫酸及硝酸的混合物加熱時，氧化成硼酸；硼溶於碱，而生成硼酸鹽。在氧中燃燒，生成硼酐— B_2O_3 。		$BO_3^{///}$ [$BO_2^{/}$ 及 $B_4O_7^{//}$]
炭及石墨能導電，金剛石不導電；金剛石所不同的地方就是硬度大。在一般的溶劑中，碳的任何一種變體均不溶解。在氧中燃燒時，此三種變體都產生碳酸氣— CO_2 。	$CO_3^{//}$ $C_2H_3O_2^{/}$ $C_2O_4^{//}$ $C_4H_4O_6^{//}$	$\left\{ \begin{array}{l} CN^{/} \\ [Fe(CN)_6]^{///} \\ [Fe(CN)_6]^{////} \\ CNS^{/} \end{array} \right.$
無嗅無味；在 $0^\circ C$ 時，100 體積的水溶解 1.6 體積的氮。在化學上講是不活潑的：在常溫時不與任何元素化合。	$NO_3^{/}$ $NO_2^{/}$	
無味無嗅；在 $0^\circ C$ 時，100 體積的水溶解 4.89 體積的氧。能助燃；冒烟的小木片能熾燃起來；物體在氧中燃燒較在空氣中燃燒更為強烈。		
有很刺激的嗅味，除了惰性氣體外，能與所有的元素化合；並且與許多元素很劇烈地化合。與氫在暗處化合，並發生爆發，激烈地奪取水中的氫。		$F^{/}$
無定形矽較結晶形矽活潑，強熱時在空氣中燃燒，生成矽酐；直接與很多元素化合（較常在加熱時）。酸不與它作用；在碱中溶解生成矽酸鹽。		$SiO_3^{//}$ [$SiO_4^{////}$]
黃磷有與衆不同的嗅味；不溶於水，但溶於二硫化碳；很毒。紅磷無嗅味；不溶於水，也不溶於二硫化碳，不毒。黃磷經常比紅磷作用激烈；除 N 與 C 外，磷直接與所有的元素化合，常常很激烈。在空氣中或氧中燃燒，產生磷酐— P_2O_5 。		$PO_4^{///}$
硫在水中不溶；結晶形的變體溶於二硫化碳中，無定形的不溶。硫能直接與很多元素化合，在氧中燃燒生成二氧化硫— SO_2 。		$SO_4^{//}$ $SO_3^{//}$ $S_2O_3^{//}$ 及 $S^{//}$
有很刺激的嗅味。在 $20^\circ C$ 時，100 體積的水溶解 230 體積的氯。直接與很多元素化合；在太陽光下與氫化合而爆炸，氯的水溶液為強氧化劑。		$Cl^{/}$ $ClO_3^{/}$ $ClO^{/}$
有很刺激的嗅味。在 100 份重量的水中溶解 3.2 份的溴；易溶於氯仿、二硫化碳及汽油中，並使它們顯紅褐色。直接與很多元素化合，但不如氯那樣激烈。溴的水溶液為強氧化劑。		$Br^{/}$ $BrO_3^{/}$
有特殊的嗅味。在 100 份重量的水中僅溶解 0.08 份的碘；碘在酒精中較易溶解在碘化鉀溶液中更易溶；水溶液及酒精溶液呈褐色。易溶於氯仿、二硫化碳及汽油中，並使它們顯紫色。澱粉糊能被碘染成藍色。與其他物質化合較溴更不激烈。		$I^{/}$ $JO_3^{/}$

陰離子足夠精確地、有次序地從溶液中分離出來。因此也就沒有通用的陰離子的分組，不同的作者對於陰離子的分組提出不同的原則。

在這本教材中，陰離子是從最方便的研究法着眼而分組的，即在大多數的情況下，將相互具有類似的反應以及它們在試液中同時存在可能難於檢驗的一些陰離子，放在同一組內。這些陰離子宜於一起研究，以使學生對於所研究的陰離子的分析特徵的異同具有一個明確的概念。

陰離子的分組如下：

第一組： $\text{SO}_4^{''}$ 、 $\text{SO}_3^{''}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ 、 $\text{S}^{''}$ 、 $\text{CO}_3^{''}$

第二組： $\text{PO}_4^{'''}$ 、 $\text{AsO}_4^{'''}$ 、 $\text{AsO}_3^{'''}$

第三組： $\text{CrO}_4^{''}$ 、 $\text{MnO}_4^{'}$ 、 $\text{NO}_3^{'}$ 、 $\text{NO}_2^{'}$ 、 $\text{ClO}_3^{'}$ 、 $\text{BrO}_3^{'}$ 、 $\text{JO}_3^{'}$ 、 $\text{ClO}^{'}$

第四組： $\text{Cl}^{'}$ 、 $\text{Br}^{'}$ 、 $\text{J}^{'}$ 、 $\text{F}^{'}$ 、 $\text{BO}_3^{'''}$ 、 $\text{SiO}_3^{''}$

第五組： $\text{CN}^{'}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''}$ 、 $\text{CNS}^{'}$

第六組： $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{'}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{''}$

陰離子第一組 $\text{SO}_4^{''}$ 、 $\text{SO}_3^{''}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ 、 $\text{S}^{''}$ 、 $\text{CO}_3^{''}$

硫酸及 $\text{SO}_4^{''}$ 陰離子

純粹的硫酸是無色、油狀的重(比重 1.84)液體。濃硫酸是很吸濕的。它與水能以任意比例相混合，並且放出大量的熱^①。硫酸在水溶液中顯著的離解成離子，並在濃溶液中按下式分解：



當溶液稀釋時，離解繼續進行：



硫酸的鹽稱為硫酸鹽。大多數硫酸鹽溶於水； CaSO_4 難溶； SrSO_4 、

^① 在製備稀硫酸時，應當將濃硫酸徐徐注入水中，但不能相反地進行，因為在相反的情況下，由於放出大量的熱，則發生水的迅速蒸發及液體飛濺。

PbSO_4 、 Hg_2SO_4 很難溶，而 BaSO_4 見完全不溶^①。

當用酸作用時，硫酸鹽不呈現明顯的變化。硫酸鹽也不能起氧化反應，因為它們是高價硫(S^{VI})的衍生物。對 SO_4^{--} 而言，沈澱反應是最重要的分析反應。

沈澱反應

1. 硝酸銀 AgNO_3 。 AgNO_3 從一般濃度的溶液中不生成沈澱，但從很濃的溶液中能生成白色的 Ag_2SO_4 結晶沈澱^②。

2. 氯化鋇 BaCl_2 。 BaCl_2 甚至在很稀的溶液中能生成白色的 BaSO_4 沈澱。 BaSO_4 在無機酸中 (HCl 及 HNO_3)，甚至在加熱時的不溶性是 BaSO_4 區別於其它鋇的化合物 (BaSiF_6 除外)^③ (這些鋇的化合物在 BaCl_2 作用於含有其它陰離子的試液時也可能生成) 的最重要性質。

BaSO_4 的生成是檢驗 SO_4^{--} 離子最重要的反應。

3. 氯化銣 SrCl_2 。 SrCl_2 生成白色 SrSO_4 沈澱，稍溶於無機酸。

4. 醋酸鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 。 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 生成白色 PbSO_4 沈澱，明顯地溶於無機酸^④。

5. 氯化鋅 ZnCl_2 。 ZnCl_2 不生成沈澱。

① 有一些碱式硫酸鹽(例如鉍的碱式鹽)在水中也能溶解，但能溶於酸中。

② 一份 Ag_2SO_4 在 18° 時溶於約 170 份的水中。

③ 有 SiF_6^{--} 存在時，以 BaCl_2 作用也能生成難溶於無機酸的白色沉澱 BaSiF_6 。爲了區別 BaSO_4 與 BaSiF_6 ，可以應用“硫肝”的生成反應；從另一方面講， BaSiF_6 不同於 BaSO_4 的地方是：前者可被濃 H_2SO_4 分解而生成 HF 及 SiF_4 ； BaSiF_6 的特徵的粒狀結晶形也是與 BaSO_4 有所不同。

④ PbSO_4 在 KOH 及酒石酸銨或醋酸銨的氨性溶液中的可溶性，有時被指出來作爲這化合物的特殊性質。這種特徵在正文所述的情況下可能使人迷惑，因爲所引用的性質幾乎是所有鉛化合物共有的，因此在 PbSO_4 中只說明 Pb^{++} 陽離子的特性而非 SO_4^{--} 陰離子的特性。

還原反應

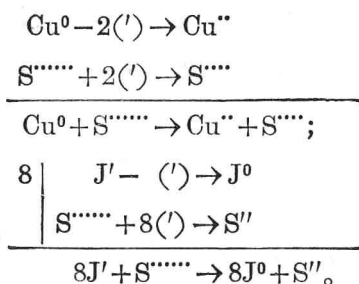
在充分稀的水溶液中，硫酸不能夠被還原；硫酸鹽溶液也不能被還原。濃硫酸，以及固體的硫酸鹽在加熱時能被許多物質還原。隨着還原劑的不同，硫酸或還原成亞硫酸（它分解成二氧化硫及水），或者甚至還原成硫化氫。

例如，硫酸能被金屬銅、硫化氫、溴化氫、碘化氫^①、有機化合物等還原為亞硫酸。

硫酸能被金屬鋅或金屬鐵、碘化氫及其他的物質還原而生成硫化氫。

硫酸被還原的實質包括如下： $\text{SO}_4^{''}$ 陰離子本身含有帶正電荷的六價硫離子，當它還原為 $\text{SO}_3^{''}$ 時，獲得兩個電子而變成帶正電荷的四價離子^②；當還原為 $\text{S}^{''}$ 時，它獲得八個電子。此時還原劑失去電子。

發生的反應可用圖式表示如下：

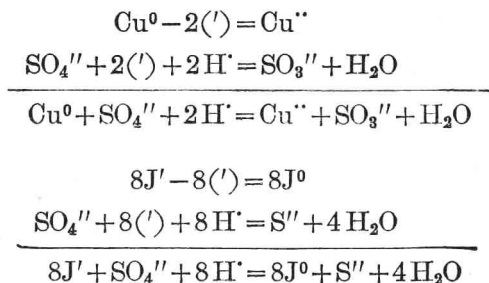


由於硫的正電荷減少，則與它結合的氧的負離子數減少。因為後者不能游離存在，所以反應應當在有游離的 H^+ 離子存在時進行（酸性

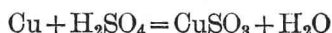
① 在過量的濃硫酸及比較少量的 HI 的情況下，硫酸還原為 H_2SO_3 ；當 HI 過量時，生成 H_2S 。

② $\text{SO}_4^{''}$ 及 $\text{SO}_3^{''}$ 陰離子的結構曾引用於 135 及 136 頁。

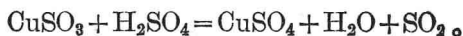
溶液),這些氫離子與氧離子結合而生成水分子。例如用銅及碘化氫使硫酸還原的離子反應式中具有這樣的形式:



分子反應式爲:



過量的硫酸立即與 CuSO_4 進行反應:



將此式與第一個分子反應式相加,則得總的反應式如下:



濃硫酸的還原反應在分析實驗中並不用來檢驗它;但必須注意此反應,使得在用硫酸作為試劑而作用於可能含有單體金屬、溴化物、碘化物及其他還原劑的分析物時,不致陷入迷途。

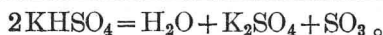
在此情況下可能生成 SO_2 或者 H_2S , 沒有經驗的分析者可能將它們當作是有亞硫酸鹽($\text{SO}_3^{\cdot\cdot}$)、硫代硫酸鹽($\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot\cdot}$)或者是硫化物($\text{S}^{\cdot\cdot}$)存在的特徵。

固體的硫酸鹽與炭熔化時,能還原成硫化物。

乾法反應

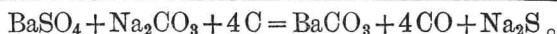
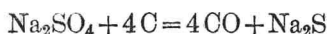
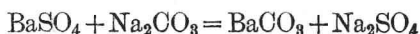
1. 硫酸鹽的煅燒。 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 BaSO_4 、 SrSO_4 、 CaSO_4 及

MgSO₄ 在煅燒時不分解。碱金屬的酸式硫酸鹽煅燒時分解，並放出 SO₃，例如：

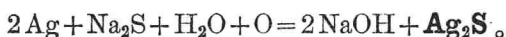


其餘的硫酸鹽在煅燒時，或多或少地也進行分解。

2. “硫肝”的生成。固體的硫酸鹽與碳酸鈉及木炭的混合物在煅燒時（以及固體的硫酸鹽與 Na₂CO₃ 的混合物在木炭上用吹管煅燒時），所有的硫酸鹽被還原，例如：



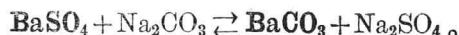
如果將生成的熔體置於銀片上（或銀幣上），並稍為用水潤濕，則在銀片上由於硫化銀的生成而得到黑色斑點：



上述反應稱為“硫肝”的生成反應；硫肝不僅可由硫酸鹽而得到，同時也可由其他硫的化合物（亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、硫化物、硫氰化物）以及單體硫而得到；所以此反應不能就作為有硫酸鹽存在的證明。

不溶性硫酸鹽中 SO₄^{''} 離子的檢驗

在不溶的硫酸鹽中（BaSO₄、SrSO₄、PbSO₄、Hg₂SO₄、CaSO₄）檢驗 SO₄^{''} 離子，可將它們與碳酸鈉的濃溶液共煮沸，此時發生可逆反應，例如：



不溶性硫酸鹽的陽離子，此時已成為碳酸鹽的形態，仍舊繼續留於