

无机化学试剂手册

[苏联] Ю·В·卡尔雅金 И·И·安捷洛夫著

于 忠 张天祿 丁汝训 译

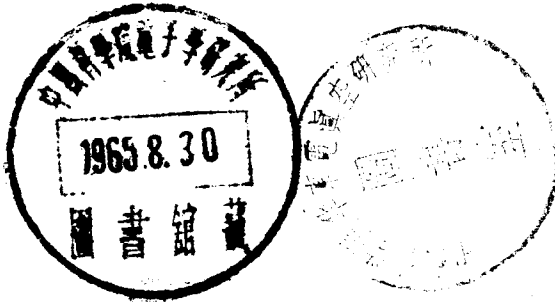
中国工业出版社

R 54.4073
166
12

无机化学试剂手册

[苏联] Ю·В·卡尔雅金 И·И·安捷洛夫著
于忠 张天祿 丁汝训 译

(在实验室中制备无机化学试剂与制剂的参考手册)



3(1)

中国工业出版社

5295

本书是一本制备试验室所需要的各种纯化学试剂的参考手册。

书中并简短地列举了无机化合物的一些物理、化学性质，以及各级纯化学试剂的规格要求。

书中的文字通俗易懂，因此适于广大读者阅读。

本书译本于1964年修订时，按1961年国际原子量将书中化合物的分子量进行了核算订正。

Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов
ЧИСТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ
Госхимиздат(москва, 1955)

* * *

无机化学试剂手册

于忠 张天祿 **丁汝训** 译

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佳美胡同西10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₃₂·印张25¹/₁₆·插页2·字数723,000

1958年8月北京第一版

1964年10月北京新^第一版·1964年10月北京第一次印刷

印数0,001—3,770·定价(科六)3.70元

*

统一书号: 15165·2759(化工-244)

中譯本序

在技术发展的現代水平上，純化学試剂在許多科学与生产的部門中都起着极为重大的作用。这是由于产品数量或质量的化学控制与化学試剂的使用有着密切的联系。

很难設想一个工业部門在其工作中不利用化学或物理-化学上的生产控制。

随着技术的发展，随着控制方法的改善，以及随着向更精确的化学分析方法的过渡，对于化学試剂的质量就提出了更为严格的要求。在最近的几十年里，某些規模巨大的化学工业部門建立起来了，它們在生产着科学上与分析中所应用的許多化学試剂。

一般化学制品与化学試剂的区别，就在于后者具有更高的純度。按一般化学制品的书籍中列举的方法所制得的制品，对于教学及不要求高度精确的其他操作來說，一般說来其純度已能达到要求。但是只有在极少的情况下，这类化学制品才能不加提純而可以直接作为試剂使用。

所謂化学試剂一般系指純度高的化学制品，其中所含之微量杂质对于利用各該試剂进行这种或那种化学反应时毫无影响。按照苏联的通则，試剂有下列几个主要的級別：“純”；“分析純”及“化学純”。“純”試剂的使用范围是：当进行的反应对于試剂中的杂质并不十分敏感，以及这些少量杂质的存在也不致使反应的进行复杂化时才使用这类試剂。例如，制取在試驗室有大量用途的氢气时，利用純級硫酸試剂即可滿足要求。显然，在此种情况下，析出氢气的純度对于氯化物、重金属及鉄等杂质的存在并无影响，然而利用工业品硫酸則不适宜，因为含于其中的大量的砷，将使制得之氢受到污染而剧烈地引起砷中毒。

“分析純”試剂正象它的名字一样，是应用在許多分析操作中，在这些工作中即令有少量杂质的存在亦能使分析結果有显著的誤差。在“分析純”試剂中容許杂质的最大含量，一般說来較“純”試剂要

低数倍。假如必須在溶液中大量使用此种試剂时，則它的純度將具有特殊重要的意义。即令在少量使用时，对于可容許杂质的估計也是十分必要的。很显然，例如，加入1克“純”級苛性鉀所帶來的硅酸(SiO_2)杂质約为1毫克，而分“析純”級的該試剂，則只含有0.2毫克以下的 SiO_2 ，也就是說实际上沒有什麼重量之可言了。

在国定全苏标准中对于“化学純”試剂提出了更高的要求。可以說，极多的試剂一般都不生产“化学純”級品，因为現行的提純方法不能得到这样高純度的各該試剂。

十分自然，“化学純”試剂的价格要比“分析純”試剂的价格高（有时高的很多）。因此，只有在不可能利用較低級試剂的情况下，才允許使用“化学純”級試剂。例如，在研究对于痕跡量杂质甚至也具有灵敏度的某些物理-化学常数时，才使用“化学純”試剂。

除了这些純度的基本范畴以外，还应提一下某些試剂的特殊性质。这些性质可以涉及到試剂的化学純度，也可以涉及到它們的物理-化学性质或使用范围。茲举例如下：

甲、“无鈷”鎳試剂或“无鎳”鈷試剂，“无砷”鋅試剂，“无硫”氧化鎂試剂；

乙、“超輕质”氧化鎂，“光譜純”硫化鋅，“冰”醋酸，“发烟”硝酸。

在試剂的应用上具有某种重大意义的个别特性，就反映在上述的这些特別标志中。例如，“无砷”金属鋅所含有之砷应少于0.00004%，因此用它来检出砷就可以收到良好的結果。然而所含的其他杂质（如銅及鉛）則可容許达到十分大的数值（万分之几）。因此用于检出砷的鋅不应在一切杂质上都达到最理想的純度，而且正如大家所熟知的一样，十分純的鋅极难溶于酸中，并且析氢反应也进行得十分緩慢。因此“无砷”級金属鋅的应用，一方面可以不必顧虑在反应介质中析出可以察出的砷，而另一方面則又可保証鋅与酸的反应活性。

我們沒有可能在本书正文中引入苏联标准所規定的分析檢驗方法，这类問題已由特种出版物^①加以說明了。在这里我們对这种或那

① “无机化学試剂”标准汇编。政府刊物。“国家标准”出版社出版。

1949年第 I、I、I 部分。

种純度的試剂仅指出了它們的規格。这些数据是試剂純度的估价，它能够使我們在这种或那种情况下正确选择所应该使用的試剂級別。

本书中所列举的試剂制备方法，基本上是全苏化学試剂研究所（ИРЕА）所制訂的，部分地是摘录自某些特殊文献中。絕大多数的方法都为作者們在实践中詳加驗証了的，用这些方法可以制得适合于任何試驗室工作中所使用的高級純度的試剂。

本书作者（签名）

1957年7月31日

原 序

具有高度純度的化学物质一般叫作試剂，它可以应用于化学分析以及科学和教学試驗中而不致因为杂质而发生有害的影响。十分显然，重要性較小的物质的制造方法与純化学試剂的制造方法是极端不相同的，試剂中所容許的杂质在ГОСТ中已严格的加以限制。合乎試剂要求的純度的物质。只有在严格遵守特定合成方法的条件下方可制得，对于这些条件甚至有些微的偏差，在某些情况下也能使制品中杂质的含量超出标准。这种情况就决定了本书的特点，使书中对操作条件所作的叙述較之一般化学制备书中所叙述者更为詳尽。

“純化学試剂”一书，作者卡尔雅金編著于1936年；后于1947年再版。在此第三版中，进行了詳尽的修訂与补充；而且废弃了一些过时的制备方法。标志某些試剂特性的物理-化学常数，在很大的程度上已按最新的数据修改得更为精确了；溶解度表与溶液比重表亦已重新編制。

作者很希望这本书对于广大的化学工作者和实验室工作者能有所裨益。关于对本书内容的批評和意見，作者們特預向讀者致以謝忱。

著 者

縮 写 字

I. 俄文及譯自他国文字的俄文文献

- Аналит. химия—Тредвелл (Tredwell). Курс аналитической химии, ГНТИ, 1931.
- ЖАХ—Журнал аналитической химии.
- ЖОХ—Журнал общей химии.
- ЖПХ—Журнал прикладной химии.
- ЖРФХО—Журнал. Русского Физико-Химического Общества, часть химическая.
- ЖФХ—Журнал Физической химии.
- ЖХП—Журнал Химической Промышленности.
- Зав. лаб.—Журнал «Заводская лаборатория».
- Изв. ИРЕА—Известия Института Чистых Химических Реактивов.
- Испитание хим.реактивов—Химические реактивы(Свойства, применение, испытание), под общ. ред. А. И. Зильберберга, Е. С. Пржевальского и М. С. Рождественского, М., Гл. ред. хим. лит., 1935.
- Коллоиды—Т. Сведберг, Образование коллоидов, МХТИ, 1927.
- Колл. химия—В. Оствальд, Краткое практическое руководство по коллоидной химии, Гос. Научно-Техн. Изд., Ленхимсектор, Л., 1931.
- Лабор. практика—Журнал «Лабораторная Практика».
- Неорг. практ.—Е. Ризенфельд (E. Riesenfeld), Качественный анализ и неорганический практикум, Госиздат, М.—Л., 1930.

Неорг. преп.—Г. Борнеман, Неорганические препараты, Госхимтехиздат, Л., 1934.

Объемный анализ—Н. А. Тананасв, Объемный анализ, ГОНТИ, 1939.

Практ. работы по химии защиты—Е. В. Алексеевский, Г. М. Белоцерковский, Т. Г. Плаченев, Практические работы по химии защиты, Оборонгиз, 1940.

Реакт. к преп.—Реактивы и препараты лабораторного назначения. Сборник ИРЕА под ред. проф. В. В. Лонгина, вып. I, ГОНТИ, М.Л., 1938.

Соли редких и цветных металлов—Н. Сингаловский, Соли редких и цветных металлов, Госхимтехиздат, Л., 1932.

Химия защиты—Е. В. Алексеевский, Общий курс химии защиты. ОНТИ, т. I, 1935; т. II, 1939.

Хим. преп.—Г. Эрдман (H. Erdmann), Руководство к приготовлению и исследованию химических препаратов, Пер. с нем., М., 1899.

Хим. реактивы—А. И. Коренблит, Химические реактивы, их приготовление, свойства, испытание и употребление. 2-е изд., М., 1902.

Хим. реактивы—В. А. Палаузов, Химические реактивы, их свойства, получение, методы испытания и применение, ГНТИ, Харьков—Киев, 1935.

此外, 在本书中还引用了一些参考文献 (没有相应地予以列出) 如:

Сборники ОСТов, Landolt—Bernstein, Physikalisch-chemische Tabellen., V Aufl., J. Springer. Berlin, Справочники химика т. I, II и III, Госхимиздат, 1953 г.

I. 非俄文文献

- Am. Chem. J.—American Chemical Journal, Baltimore.
- Ann.—Annalen der Chemie und Pharmazie.
- Ber.—Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
- Bull. Soc. Chim. Belg.—Bulletin de la Société chimique de Belgique.
- Bull. Soc. Chim. France—Bulletin de la Société chimique de France, Paris.
- C.—Chemisches Zentralblatt, Leipzig und Berlin.
- C. A.—Chemical Abstracts.
- Chem. Ztg.—Chemiker Zeitung, Cöthen.
- Helv. Chim. acta—Helvetica chimica acta. Zürich.
- Herst. koll. Lsgg.—The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganische Stoffe, издательство: T. Steinkopf. Dresden und Leipzig, 1920.
- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.—Industrial and Engineering, Chemistry, Analytical Edition.
- J. Am.Chem.Soc.—Journal of the American chemical Society, New-York.
- J. Chem. Educ.—Journal of Chemical Education.
- J. Chem. Soc.—Journal of the Chemical Society, London.
- J. phys. Chem.—The Journal of Physical Chemistry.
- J. prakt. Chem.—Journal für praktische Chemie, Leipzig.
- J. Rés. Nat. Bur.Stand.—Journal of Research of the National Bureau of Standards.
- Präp. Chem.—L. Vanino, Handbuch d. präparativ, Chemie, 3 Aufl., 1925.
- St. u. Eisen—Stahl und Eisen.
- Z. anal. Chem.—Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.

- Z. ang. Chem.—Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
- Z. anorg. Chem.—Zeitschrift für anorganische Chemie, Hamburg und Leipzig; начиная с 1915 г. выходит под названием Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, изд. S. Voss, Hamburg—Leipzig.
- Z. Elektrochem.—Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, Leipzig.
- Z. phys. Chem.—Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Ver. wandtschaftslehre. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

目 录

中譯本序		酸	301
原序		淀粉溶液	397
縮写字		鈷的化合物	398
氮及其化合物	1	淀粉	410
鉛的化合物	8	鋰的化合物	411
氮	22	鎂劑	415
鈹的化合物	27	鎂的化合物	415
酞	69	錳的化合物	428
古氏坩堝用石棉	94	銅及其化合物	440
鋇的化合物	96	砷及其化合物	464
氟化硼	113	銻及其化合物	467
溴	114	鐳的化合物	558
各种試紙	117	臭氧	568
五氧化二釩	121	錫及其化合物	571
鈹及其化合物	122	氯化鈹	584
水	129	試驗工作用的浮石	585
氫及其化合物	137	石英砂	586
胍及其盐类	151	鉑及其化合物	587
脛胺盐类	158	涅斯列尔試剂	592
霍加拉特	161	汞及其化合物	593
鉄及其化合物	162	氯化鉀	616
金	188	鉛及其化合物	617
石灰	190	硒	635
碘及其化合物	191	硫及其化合物	638
銅及其化合物	195	銀及其化合物	644
鉀的化合物	206	埃希克混合剂	662
鈣的化合物	272	莫尔盐	662
碳硅凝胶	288	合金	664
矾	289	鋇的化合物	665
硅藻土	296	氯化硫酰	672
氧	297	鉛丹	674

鋇及其化合物	675	光气	711
硝酸鈉	685	碘化磷	713
碲	686	磷及其化合物	714
氯化亚硫酸	687	氯	730
鈦的化合物	688	鉻及其化合物	736
鈷的化合物	694	王水	749
碳及其化合物	697	銻的化合物	750
銻的化合物	704	鋅及其化合物	756
銻酰的化合物	707	索引	778

氮^①

Asor: Nitrogenium Nitrogen Stickstoff

N₂ 原子量 14.007 分子量 28.013

性质 N₂——无色气体，无臭也无味。微溶于水（在温度 20° 及压力 760 毫米下，1 体积水只能溶解 0.0154 体积 N₂），稍易溶于酒精中。熔点 -210.52°，沸点 -195.67°。在标准状态下 1 升氮重 1.25056 克。

氮于室温下在化学上并不活泼；当温度高于 560° 时，能被镁、钙、锂和另外一些金属所吸收。

制备 1. 含有惰性气体杂质、但在多数工作中均能适用的氮，可以从空气制得。其方法是除去大气中的氧和二氧化碳。

将粒状氧化铜^②放入耐火燃烧管内，用氢气排出仪器中的空气（要检验排气的完全程度），在氢气气流中将氧化铜加热到 200—250°，使其还原成金属铜。然后在制得的细铜粉上通过空气，同时要将管子灼烧至赤热^③。由管内出来的气体几乎不含有氧，使其通过 50% 的 KOH 溶液以吸取 CO₂，然后为了干燥起见，再通过 CaCl₂ 塔，最后使其通过浓 H₂SO₄。

要制取更细的氮，应使气体再次通过装有赤热铜的管子。此法同样可以用来清除 99% 工业氮中的少量氧气。

2. 完全不含氧的氮可以由空气（或工业氮）中制得之。其方法是，使空气和过量氢的混合物通过铁管，在管中放有一个由铂石棉制成的铂网包裹起来的塞子。

在铂（催化剂）的作用下，全部氧都和氢进行反应而生成水。为除去剩余的氢而使气体混合物通过装有氧化铜并灼烧至赤热的铁

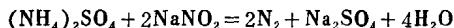
① 每一试剂下面所列外文名称顺序为：俄文、拉丁文、英文、德文。

② 可以应用卷紧的铜网。

③ 某些著者建议在真空中加热还原的铜以除去剩余的氧。

管。经过这样提纯处理后，氮中只含有惰性气体和水蒸汽杂质。后者在气体通过干燥塔以后，几乎可以完全除尽。

3. 不含惰性气体的氮，可以按照下列反应制得：



将50克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的饱和溶液注入圆底烧瓶中，再用软木塞塞住烧瓶，穿过软木塞插入一个滴液漏斗和一根出气管。在水浴上加热烧瓶，然后由滴液漏斗中滴入 NaNO_2 的饱和溶液。

气体逸出的速度可以用改变注入 NaNO_2 溶液的速度来加以调节。

只有在仪器中的空气完全排净以后才能把气体收集到贮气器中。

为了清除杂于氮中的氧及少量氮的氧化物，可以按照制法1中所述的情况使氮通过赤热的铜。

水蒸汽和氮的氧化物可以按下法使其与氮分开。即：在一特殊的捕集器——一个没入液态空气中的玻璃容器——中把气体加以剧冷即得①。

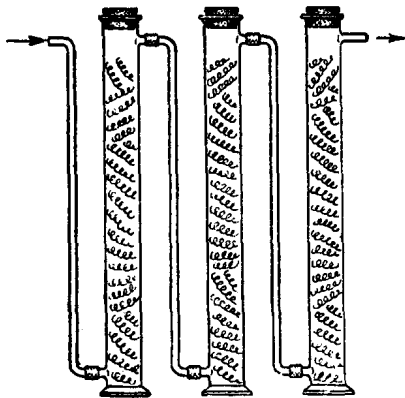


图1 清除氮中所含杂质氧的吸收塔

4. 清除工业氮(装在氮气瓶中者)中所含杂质氧的最好方法如下：使气体通过氯化铵 NH_4Cl 的氨水(比重0.95)饱和溶液，溶液内须放有金属铜。为此，将铜丝螺旋填入三座连续连接起来的玻璃塔(塔高1米，直径8厘米)中(图1)，并把这三座塔装满上述溶液。随着氧气吸收的程度，由于铜氧化成 Cu^{++} ，溶液逐渐变为

蓝色。因为氧气在第一、第二两座吸收塔内几乎全部被吸收，所以通常在最末一个塔内溶液几乎是沒有颜色。工作停止以后，由于 Cu^{++} 为

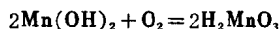
① Н. С. Руденко, ЖФХ, 12, 668(1938).

金属铜还原成为 Cu^+ ，所以蓝色溶液就会很快地自动复甦。在每天提纯十升 N_2 的条件下，吸收塔内填充物每月须更换一次。

由最末一个塔内出来的气体应使其通过装有稀 H_2SO_4 的齐申科净气瓶以吸收由气体中所带来的氮，然后通过装有固体 KOH 的塔来进行干燥。

可以用新制的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在水中的悬浮液来吸收残余的极微量氧。制备悬浮体的方法是：在氮气气氛中向100毫升水内加入5毫升0.1N的 MnCl_2 溶液和5毫升0.1N的 KOH 溶液。

浅玫瑰色的悬浮液，随着氧气的被吸收而颜色逐渐变深。



5. 氮可以用下法提纯，使它通过焦性五倍子酸在10% KOH (或 NaOH) 的饱和溶液或通过 CrCl_2 的酸性溶液 (制法参看745页) 即可。

假如需要制备完全不含氧的氮气，可在用还原铜提纯以后 (制法1)，再使它通过被液态空气所冷却的三苯基甲基萘的醚溶液①。

二氧化氮和四氧化二氮

Азота двуокись и четырёхокись Nitrogenium peroxydatum
Nitrogen peroxide Nitrogen Stickstoffdioxyd Stickdioxyd
dioxide

NO_2 分子量 46.006

N_2O_4 分子量 92.011

性质 在常温下只有 NO_2 和 N_2O_4 的反应平衡混合物存在，它是具有刺激性气味的红褐色的非常有毒的气体， $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的平衡反应决定于温度。温度低于 0° 时，几乎只有 N_2O_4 存在。在其他温度下 N_2O_4 的离解度如表1中所示。

N_2O_4 ——无色结晶，熔点 -9.3° ，沸点 $+21.4^\circ$ (同时分解成 NO_2)。

① О. Н. Голова и В. И. Иванов 著 “论纤维素的分子量”，苏联科学出版社，1949，原文64页。

在不同温度下 N_2O_4 的离解度

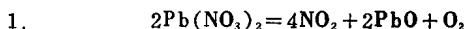
表 1

$t^{\circ}C$	离解度%	$t^{\circ}C$	离解度%	$t^{\circ}C$	离解度%
26.7	19.96	60.2	52.84	100.1	89.23
35.4	25.65	70.0	65.57	111.3	92.67
39.8	29.23	80.6	76.61	121.5	96.23
49.6	40.04	90.5	84.83	135.0	98.69

在 0° 时比重为1.491克/立方厘米。与少量水能形成艳绿色溶液；与过量的水则形成 N_2O_3 和 HNO_3 。 N_2O_4 的蒸气有窒息性（因而 NO_2 也有窒息性）；能引起咳嗽；长时间的吸入，则引起肺炎。

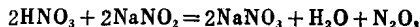
N_2O_4 是很强的氧化剂，能和许多有机化合物激烈地起反应，有时带有爆炸现象。

制备 二氧化氮是有毒的气体，操作时应在通风下进行！



在搅拌下于磁皿中加热干燥研细的硝酸铅（在通风下！），直到停止发生破裂声音并开始释出褐色气体为止。在保光器中冷却干燥后的 $Pb(NO_3)_2$ ，并将它和等重量的预先灼热过的石英砂相混合，然后把混合物放入曲颈瓶中。曲颈瓶的颈部向上并与干燥塔的玻璃管①用插接法连接在一起，塔中填满无水氯化钙。干燥塔和干燥器相连接，在干燥受器的支管上则套上一个氯化钙管。然后小心地加热有反应混合物的曲颈瓶。在这种情况下硝酸铅即行分解而释出红褐色的二氧化氮，二氧化氮在受器中就凝缩成浅绿色的液体（这种颜色是由于生成少量 N_2O_3 所致）。受器应用冰和盐的混合物冷却之。经过若干的时间以后，液体变成黄褐色，然后又变成黄色，最后则几近无色。在强烈的冷却下，液体固化成白色结晶物质（固体 N_2O_4 ）。

2. 可应用 HNO_3 和 $NaNO_2$ 的相互作用来制取比较大量的纯 N_2O_4 。



① 最好把仪器的连接部分用磨口法或焊接法相接合，勿使用橡皮。