

分部分析

H. A. 坦那納也夫 著
趙夢瑞 李超同 譯
蒲潔 郭維嶽

商 務 印 書 館

分 部 分 析

應用分部法的無機化合物
定性反應及定性分析

商 務 印 書 館

本書係根據蘇聯國立化學科技書籍出版社 (Госхимиздат) 1950年出版的坦那納也夫 (Н. А. Тананаев) 著“分部分析” (Дробный анализ) 一書譯出。

內容講述用分部法來進行的無機化合物的定性分析和定性反應，研究了分部法的理論基礎，並介紹了最重要的陽離子及陰離子的反應。可作為高等學校化學系教學參考書，也可供工廠中從事化學分析工作者閱讀。

分 部 分 析

趙夢瑞等譯

★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 北 京 廠 印 刷

(58082)

開本 850×1168—1/32 印張 7 3/8 字數 194,000

1954年10月初版 印數1—3,500 定價¥16,000

原 書 前 言

本書中敘述用分部法來進行的無機化合物的定性分析和定性反應，研究了分部法的理論基礎，並敘述了最重要的那些陽離子和陰離子的反應。並有專章敘述用分部反應的系統分析法。

本書可作為工業企業，科學研究所及高等學校等實驗室中化學分析工作者的參考書。

序 言

本書中所敘述的在試管中進行的分部反應是點滴分析法的進一步發展。將分部反應從紙上轉移到試管中的合理性，曾經在頓巴斯某些工廠實驗室的工作者們底技術會議上得到證實。著者在點滴分析法完成之後，開始進行對試管中分部反應的研究。並從 1930 年起已經在蘇聯科學雜誌上開始發表有關分部反應的論文。

在十年間，多數學生(在烏拉爾工業研究院的定性分析實驗室內的學生)的實驗工作及衛國戰爭時期中著者在工業企業實驗室內的大量試驗工作，都已證明了分部反應的高度質量。這種情況(同時也是工廠及教學實驗室的代表人物們的期望)鼓舞著者將分部反應及已在戰後時期製訂好的應用分部反應分析法寫入現在的手冊中。

在外國，分部反應幾乎沒有被研究過，並且除去某些蘇聯著作的記載外在外國文獻中也沒有有關分部反應的報道。

因此，分部反應以及建立在它上面的分析法的實現是屬於蘇聯科學的。而且這也是分析化學上嶄新的方向。

本書分為兩部份，在第一部份中主要敘述溶液的 pH 底測定和分部反應。在第二部份內則闡明分部分析法。

涉及所有陽離子的原理均列入本書的第一部份。這些原理使對任何陽離子的分部檢查中所發生的過程容易了解。然後敘述對各離子檢查必須知道的理論。例如在敘述鉻離子的分部檢查之前，先研究有關鉻離子的化學親和力以及鉻離子參與的反應底可能方向，同樣地也指出了有其他妨礙離子存在時可能檢查鉻離子的條件。

在理論部份之後，介紹在實際工作中完成反應的方法。這些反應一方面證實理論，另一方面便是離子的分部檢查底前提。最後指出各個離子底分部檢查的一些方案。

可以以任意順序學習分部反應。例如最初完成組成第一組的陽離子(鉛、銀、銻、錳、銅、銻、錫等)底反應。然後作第一組的兩個練習分析

(硝酸鹽及氯化物)。然後進一步地學習第二組陽離子的分部反應，並作與此相應的系統分析過程的練習分析。

在學習過各離子的分部反應之後，可以着手溶液的分析，先從已知溶液開始，然後是未知組成的溶液。

採用分部反應節省時間，不必再使用有害於健康的硫化氫來工作。並可以用少量物質來進行工作。考慮到所有這些，也考慮到反應的高度靈敏度。著者希望分部反應能在學校、科學研究所、工廠企業的實驗室中獲得廣泛的應用。

目 次

序言

第一部份 分部分析的理論基礎。陽離子與

陰離子的分部反應.....1

I. 引言1

II. 電解質和金屬的溶度6

鹽類在水中的溶度6

陽離子對碱及氨的關係8

陽離子對碱氨溶液的關係11

陽離子對可溶性硫化物的關係11

金屬在水及鹽類水溶液中的溶度13

沉澱對銨的關係17

III. pH值測定19

pH值的測定順序22

能變動pH值的雜質的檢查24

在有色及混濁的液體中測定pH值25

IV. 陽離子的分部反應27

銨離子(NH_4^+)28

鉀離子與鈉離子(K^+ , Na^+)30

銩離子(Ba^{++})35

鋇離子(Sr^{++})37

鉍離子與鋇離子(Ba^{++} , Sr^{++})38

鈣離子(Ca^{++})38

鈣離子與鋇離子(Ca^{++} , Sr^{++})40

銩、鋇與鈣離子(Ba^{++} , Sr^{++} 與 Ca^{++})40

鎂離子(Mg^{++})41

鋁離子(Al^{+++})43

銻離子(Zn^{++})46

亞錳離子 (Mn^{++}).....	48
鉻離子 (Cr^{+++}).....	52
鎳離子 (Ni^{++}).....	58
鈷離子 (Co^{++}).....	62
三價鐵離子 (Fe^{+++}).....	64
二價鐵離子 (Fe^{++}).....	68
銀離子 (Ag^{+}).....	68
二價汞離子 (Hg^{++}).....	72
一價汞離子 (Hg_2^{++}).....	76
鎘離子 (Cd^{++}).....	79
鉛離子 (Pb^{++}).....	82
銅離子 (Cu^{++}).....	86
鉍離子 (Bi^{+++}).....	90
錫 (Sn).....	94
亞錫離子 (Sn^{++}).....	94
錫離子 (Sn^{++++}).....	96
銻 (Sb).....	98
三價銻離子 (Sb^{+++}).....	98
五價銻離子 (Sb^{++++}).....	100
砷 (As).....	101
銮離子 (Zr^{++++}).....	102
鈦離子 (Ti^{++++}).....	103
鈾離子 (UO_2^{++}).....	103
硒與碲底離子 (Se 與 Te).....	105
鎢、鉬與鉬.....	106
鎢 (W^{VI}).....	106
鉬 (Mo^{VI}).....	107
釩 (V^V).....	107
幾個陽離子的合併檢查.....	110
鋁與銻底離子 (Al^{+++} 與 Zn^{++}).....	110
鉻、鎳與銀底離子 (Cr^{+++} , Ni^{++} 與 Ag^{+}).....	111
錳、鉻、鎳與銀底離子 (Mn^{++} , Cr^{+++} , Ni^{++} 與 Ag^{+}).....	111
三價鐵、鈷與鉍底離子 (Fe^{+++} , Co^{++} 與 Bi^{+++}).....	112
鈷、鎳、錳、鎘與三價鐵離子 (Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Cd^{++} 與 Fe^{+++}).....	112
銅、銀與鎳底離子 (Cu^{++} , Ag^{+} 與 Ni^{++}).....	113

銀離子與二價汞離子(Ag^+ 與 Hg^{++})	113
銀離子與亞汞離子(Ag^+ 與 Hg_2^{++})	114
鉛、亞汞與銀底離子(Pb^{++} , Hg_2^{++} 與 Ag^+)	115
鉍離子與三價銻離子(Bi^{+++} 與 Sb^{+++})	116
鉍離子與五價銻離子(Bi^{+++} 與 Sb^{++++})	116
四價錫離子與三價銻離子(Sn^{+++} 與 Sb^{+++})	116
二價錫離子與四價錫離子(Sn^{++} 與 Sn^{+++})	117
陽離子的檢查順序	118
V. 陰離子的分部反應	122
氯離子(Cl^-)	126
溴離子(Br^-)	131
碘離子(I^-)	132
次氯酸根離子(ClO^-)	133
氯酸根離子(ClO_2^-)	133
碘酸根離子(IO_3^-)	135
溴酸根離子(BrO_2^-)	136
氰離子(CN^-)	138
硫氰離子(SCN^-)	139
亞鐵氰根離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	142
鐵氰根離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	143
亞硝酸根離子(NO_2^-)	145
硝酸根離子(NO_3^-)	146
鉻酸根離子(CrO_4^{2-})	147
硫離子(S^{2-})	147
亞硫酸根離子(SO_3^{2-})	149
硫代硫酸根離子($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	150
硫酸根離子(SO_4^{2-})	152
高錳酸根離子(MnO_4^-)	153
過氧化氫(H_2O_2)	154
砷酸根離子(AsO_4^{3-})	155
亞砷酸根離子(AsO_3^{3-})	156
磷酸根離子(PO_4^{3-})	157
✓ 碳酸根離子(CO_3^{2-})	158
✓ 碳酸根離子與碳酸氫根離子(CO_3^{2-} 與 HCO_3^-)	159
✓ 硼酸根離子(BO_3^{3-})	160

矽酸根離子 (SiO_3^{2-})	161
銀離子 (F^-)	163
矽氟根離子 (SiF_6^{2-})	164
醋酸根離子 (CH_3CO_2^-)	165
草酸根離子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	166
氫離子 (OH^-)	167
第二部份 應用分部反應的系統定性分析	169
I. 分部反應及系統分析	169
金屬鉍試劑	170
溶液的預試	171
II. 無 PO_4^{3-} 及 AsO_4^{3-} 時的陽離子分析	173
磷酸鹽分析	173
第一組	173
第二組	176
氯化物分析	180
第一組	180
第二組	183
硫酸鹽分析	183
III. PO_4^{3-} 及 AsO_4^{3-} 存在時的陽離子分析	185
IV. 使用含有鉛雜質的鉍的分析	189
意見及補充說明	191
文獻	197
附錄	198
試劑的製備	198

分 部 分 析

第一部份 分部分析的理論基礎。陽離子 與陰離子的分部反應

I. 引 言

能利用來將任一離子從與此離子共存於溶液內的一切其他離子分開的反應，稱為分部反應。所用於該離子的特徵反應使我們確信其存在於溶液內，並且可大概確定（以肉眼）其含量（很多、多、少、痕量）。在多數情況下以沉澱（晶形的或無定形的）或顏色的出現作為離子存在的證明。沉澱的體積指示出溶液中未知離子的大概數量。

根據溶液顯色我們也可以作出所檢查的離子是否存在的結論。由顯色的強度也能推測出離子的含量。

在極少的情形中，我們可以按照氣體的放出，來判斷某種離子的存在。根據氣體放出的強烈程度及持續時間也可能判斷溶液中離子（其存在是放出氣體的原因）的數量。

假如所應用的反應不能生出任一標誌（沉澱、顯色、氣體），而這些標誌說明我們想知道的離子的特性，那末我們便可做出所檢查的離子不存在於溶液中的結論。

由上述情形可以看出，各個離子的檢查以兩種方式來進行的：最初藉適當反應之助分離出所檢查的離子，然後藉助於特徵反應以確證其存在。

分離被檢查離子的反應決定於檢查該離子所應用的方法。因此之故，在後面要敘述對於分離和檢查是必要的諸反應，由陽離子開始，然後及於陰離子。

為了說明應用分部反應的優越性，可以將對某一離子（例如鋇離

子)用現時流行的方法(應用硫化氫)來檢查與用分部反應法的檢查加以對比。

以使用硫化氫的方法來檢查鎘離子時,在含有陽離子的試液中通入硫化氫至第四、五組硫化物完全沉澱為止。把所得到的體積很大的無定形沉澱過濾,並用多硫化銨處理(爲了使第五組硫化物轉變爲硫代酸鹽)。

將殘留的不溶性的第四組硫化物濾出,並洗滌至硫代酸鹽除去。

硫化物的兩次過濾和洗滌是極費時的操作,並使人蒙受硫化氫的臭氣味。由洗滌過的沉澱利用適當的反應接連地除去汞、鉛、鉍、分離銅,最後以黃色硫化鎘的形式檢查鎘離子。

完成上述的操作須花費 2—2½ 小時。

可以用另法檢查鎘離子,用能由溶液中除去一切妨礙鎘離子檢查的離子的試劑(或某些試劑的混合物)來處理試液、過濾、酸化濾液,而以硫化鎘的形式來檢查其中的鎘離子。

我們稱此種檢查法爲分部反應法;反應完成只需不多的時間——約 10—15 分鐘。

分部反應有下列的特點:

1. 這些反應可以在所有其他離子存在時直接檢查任一離子,減省使用硫化氫的系統分析中的冗長操作。
2. 在分部反應中不使用氣態硫化氫。
3. 除一種情形外(鹼金屬離子的檢查),在分部反應中取消了長時間的蒸發和烘焙過程。
4. 在很多情況下沒有分析沉澱的必要,這便有可能不用全部過濾並不用洗滌。
5. 在分部分析中一般僅試驗濾液,雖有時也試驗沉澱,而此種沉澱係由金屬組成,它很快地以密集形態沉降,可以用傾泌來進行洗滌。
6. 分部反應法通常對每一個被檢查的離子所需要的過濾不多於一次。
7. 分部反應法可以用容量介於 0.5—3 毫升範圍的試液來操作。
8. 每一種離子檢查所必需的時間在 1—10 分鐘的範圍內。

9. 當利用分部反應時，實驗室的空氣沒有不愉快臭的並有毒的硫化氫及能與氨形成而充滿於實驗室中的煙霧的酸蒸氣。

10. 分部反應法特別合用於微量雜質的檢查*。

由上所述，便給予在高等學校中推薦分部反應的學習以可能性。特別是在這樣的情況中，由於高等學校的各種專業不同而不能不採用精簡的定性分析教學大綱，其中免除了一些元素（例如鹼金屬離子、鎳、鈷、鎘、錫、銻離子等等）的測定。

在實用中首先會遇到一種情況，即不需要對所研究的物質（其中可能含至 20 種元素）作全部的定性分析，而僅需要檢查一定數目（由一個至五個）的離子。

通常工廠的工程師，實驗室及各種機關的負責人僅注意某一個別元素在一物質中是否存在的問題，例如僅僅是鈣，或鉛、錫、鋁、錳等的存在；存在於被試驗的物質中的其他元素的報告是沒有必要性的。

這種僅限於檢查一定數量元素的定性分析工作可稱為有限分析工作。

爲了完成有限分析工作，累贅地應用有毒的硫化氫的分析方法，而且要費不止一天的工作是不合適的。

而分部反應對完成有限分析工作最合用，因為使用它只要費數十分鐘。

自然，用一系列的分部反應亦可以完成被試驗物質的全面的定性分析，例如進行所有二十種陽離子的檢查，這種工作需要 4—4½ 小時，同時如使用硫化氫的分析方法，對同樣的工作必須消耗 10—12 小時。

假如被試物質中有磷酸根離子時，則分析方法上的差異便表現得更大。

但採用以分部反應作為基礎的系統分析過程，則試液的完全分析時間可以大大地縮短，在這種分部分析的過程中進行所有被試的陽離子組及亞組的分離，並應用相應的過濾和洗滌。但在每組或亞組的範圍內都利用分部反應來進行分析。爲了進行分析，不多於 10 毫升試液

* 坦那納也夫 (H. A. Тананаев) 化學成就 10, 621 (1941)。

已經足夠。

應用金屬鋅(末狀)使兩個基本組分離。20 種陽離子的檢查需要 3—3½ 小時。溶液中磷酸根離子的存在幾乎並不使分析複雜化而且也不增多進行時所必需的時間。

因此*,分部分析的系統過程比連續地使用分部反應可以更迅速地進行完全分析。但是連續應用分部反應在完成有限分析任務的時候,有着重大的方便。

因為完成分部反應很迅速,那末最好利用幾種方案來進行檢查試液。在此情況中能獲得一致的結果使獨立工作的實驗者對於測定的準確性增加信心。並能使他養成科學地論證所應用方法的習慣。爲了獲得經驗並避免所得的結果中的謬誤起見,必須首先來進行在沒有其他離子存在時每個離子底特效反應。爲此可取用化學純粹或分析用純粹的可溶於水的無機酸鹽。學習過反應後,再在其他離子的存在下來檢查所要研究的離子。這就是爲甚麼在學習陽離子的反應時必須有硝酸鹽的混合物或氯化物的混合物;而在學習陰離子的反應時,要備有含着種種陰離子的溶液。

分部反應的研究必需準備兩種基本溶液:一種含硝酸鹽,另一種含氯化物。

此外,最好有補充溶液,此溶液的每一種中均缺乏含於基本溶液中的離子內的一種。這種溶液可以有與基本溶液中同樣那麼多種的陽離子數。

利用分部反應檢查了在基本溶液中的某種離子後(例如鈣離子、鉍離子或銻離子等等),再用同樣的分部反應於不含被檢離子的補充溶液,這樣便可證實所得結果的正確性。

在熟悉分部反應的過程中,必須學習測定溶液的 pH 值,並應知道這種數值大小對於試液的分析特性有着重要性。

* 分部反應無論按其本身特點或者完成的時間來說,都依據存在於溶液裏的離子的化學性質而定。在分離爲組及亞組之後,必須用分部反應來檢查其存在的離子數目便大大的減少。因此分部反應的完成得以簡化而加速。[全蘇分析化學大會報告書 1, 16(1939)高等學校公報 № 5—6 24(1946)]。

如上所述,在極大多數的情況中,在分部分析基礎上的反應是與析出沉澱(按照其顏色和形狀說是各種各樣的)相關聯的。但很多沉澱無論顏色(大部為白色)或者形狀都是彼此類似的。如果析出的是沉澱的混合物,則每一種沉澱的特有顏色與形狀混淆不清,不可能做出沉澱組成中有何離子的結論。因此必須知道能將我們所注意的那種離子與其他離子分開的沉澱其性質如何。

這些反應與沉澱和酸、鹼、氨及硫化物的溶液的作用是有密切關係的。為了更好地明白沉澱與上面列舉的試劑間的關係,必須首先知道那些沉澱可溶於水及那些實際上不溶於水。

我們知道所謂實際上不溶於水的沉澱,按照它們本身的不溶性說是有極大的差別的。如硫酸鋇($L_p = 10^{-10}$)、鉻酸鉛($L_p = 10^{-14}$)、硫化汞($L_p = 10^{-53}$)都是實際上不溶的,但它們的不溶性相差到數千乃至數百萬倍。

因此,應該把整個一類型的沉澱以相應於它們底溶度的次序(按照折合*溶度積 L_p 之值)排列起來,並把沉澱在這個次序內的各不相同的位置應用於實踐上去。

* 我們把變為自乘形式的 L_p 值稱做“折合溶度積”(Приведенное произведение растворимости)自乘幂即沉澱的分子式在反應方程式內的係數。[Н. А. 坦那納也夫, 化學成就, 10 621 (1941)]。

II. 電解質和金屬的溶度

鹽類在水中的溶度

硝酸、硫酸和鹽酸是最有用的酸類，而因此也比較其他酸在實用上更加常常遇到，並且在多數情況下能形成可溶於水的鹽類。這說明了爲甚麼我們力求使被分析的化合物轉變爲硝酸鹽、硫酸鹽及氯化物。

所有硝酸鹽沒有例外地都是可溶於水的。所以假如必須使所研究的固體物質(礦物、合金)轉變爲溶液，則用硝酸溶解。錫和銻不能形成硝酸鹽。因此假如溶液得自硝酸對固體物質的作用，那便可做出在溶液中沒有銻離子和錫離子存在的結論。假如拿來分析的物質爲溶液，而且在預試之後證明其中僅含有硝酸鹽，即可有把握地做出沒有錫和銻的結論。

也可以把硫酸鹽認爲是可溶的(除去少數例外)。鉍、銻、鉛、一價汞、鈣(部份地)的硫酸鹽是不溶性的。硫酸鉍也不大溶於水。

上面列舉的硫酸鹽中僅硫酸鉍可認爲是實際上不溶的。硫酸銻顯著地溶解($L_p = 2.8 \times 10^{-7}$, $L_i = 5.3 \times 10^{-4}$ 溶度 ~ 0.097 克/升)*。

可以用硫酸銻的飽和溶液沉澱鉍離子。因爲硫酸鉍 $L_p = 10^{-10}$ ，而 $L_i = 10^{-5}$ ，它相當於 0.0023 克/升的溶度。由此可見硫酸銻較硫酸鉍的溶度大 40 倍。

同樣硫酸鉛也能顯著地溶解，硫離子能由它的飽和溶液中沉澱出黃褐色的逐漸變黑的硫化鉛。硫酸鉛的實際可溶性可由其存在於一系列的應用於生產上的溶液中得到證明(例如，在硫酸銅或硫酸鎳中鉛離子底存在是分析化學的檢查對象)。

硫酸亞汞比硫酸鉛的溶度大七倍，所以在硫酸亞汞的濾液中可以容易地檢查亞汞離子。當談到硫酸銻、硫酸鉛和硫酸亞汞的實際上不溶性時，必須顧計到有過量的沉澱劑存在。過量沉澱劑由於它與沉澱有着同離子，可減低沉澱的溶度。

* L_i ——離子溶度。

當所談的是特別精確的、需要檢查痕量未知物質的分析時，便必須注意前面所談到的硫酸鋇、硫酸鉛及硫酸亞汞的溶度*。

飽和的硫酸鈣溶液含有明顯的鈣離子量(大於2克/升)。草酸離子能在它的飽和溶液中析出極多的草酸鈣沉澱，

但假如在溶液中發現(或推測到)鈣離子的濃度很大時，那末以硫酸的作用去檢查鋇離子和鈾離子是不可靠的。

硫酸銀的溶度(在硫酸存在時)達5克/升。因此在實用上大多數情況下，關係到濃度不大的銀離子時，用硫酸處理溶液使硫酸銀沉澱是很少有的。但在銀的合金分析中，硫酸銀析為沉澱是可能的。但這種沉澱不同於其他所有硫酸鹽，易溶於氨水，也溶於熱水中。

由硫酸鹽溶度的特性可以做出如下的結論：

假如在試液內經預試發現硫酸根離子存在，那末此種溶液中鋇、鈾、鉛和一價汞等離子均不存在。

氯化物和硫酸鹽一樣(除去很少例外)均溶於水。應該指出氯化銀、氯化亞汞和氯化鉛** (至一定程度)作為例外。前二種氯化物實際上不溶於水。氯化鉛則由稍濃的溶液中沉澱出來，在熱水中易溶解。由它的熱溶液中可以析出大的針狀結晶。

假如以預備反應證明試液中有氯離子存在，那末其中便沒有銀離子及亞汞離子存在，但可能有不多的鉛離子。

必須指出不僅氯化物如此，溴化銀、碘化銀以及亞汞的溴碘化物實際上也同樣都不溶於水。溴化物比氯化物難溶解，而碘化物更難溶解。碘化鉛在冷水中的溶度接近於硫酸鉛。但碘化鉛在熱水中的溶度大大地增高(當熱溶液冷卻時，沉澱又重新呈金黃色光輝的形狀析出)。

也應當記住，含有氰組陰離子底銀鹽(氰化銀、鐵氰化銀及亞鐵氰化銀和硫氰化銀等)實際上都是不溶的。

綜合前面關於硫酸鹽和氯化物所述的可以做出結論：

* 此處所指的是應用在生產上的硫酸鹽溶液，必須在其中檢查鋇、鉛和亞汞的離子。例如在硫酸鎳裏常常需要測定鉛。

** 氯化鉛的溶度大大地超過氯化銀及氯化亞汞的溶度，對氯化鉛來說 $L_p = 2.4 \times 10^{-4}$ ，而 $L_i = 1.8 \times 10^{-3}$ ，此值相當於約0.5克/升的溶度。