

應用有機鹼類的 新化學分析法

奧斯特羅烏莫夫著

地質出版社

本書係根據蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеолиздат)於1952年出版的“應用有機鹼類的新化學分析法”(Новые методы химического анализа с применением органических оснований)譯出的。作者是蘇聯奧斯特羅烏莫夫(Э. А. Остроумов)。

第三組金屬的相互分離，以及它們和鹼土金屬、鎂、鹼金屬的分離是分析化學上最複雜的問題之一。在近一世紀來，許多化學家在這方面花費了不少的精力。此書是作者根據十幾年來就應用有機鹼類分離上述金屬方面所得的實驗資料寫成的。

全書約八萬餘字，可供從事於礦物、礦石、岩石以及某些工業產品——金屬、合金和各種鹽類的化學分析工作者參考。本書由楊正華同志翻譯，沈時全同志校對，張子康同志覆校。

應用有機鹼類的 新化學分析法 80千字

書號0108

著者 奧 斯 特 羅 烏 莫 夫
譯者 楊 正 華
出版者 地 質 出 版 社

北京安定門外六鋪炕

北京市書刊出版業編輯所登記字號出字第0000號

發行者 新 華 書 店
印刷者 北 京 市 印 刷 廠

北京西便門南大道一號

印數(京)1—5000冊 一九五四年十一月北京第一版

定價 ~~15.000元~~ 15.000元 一九五四年十一月第一次印刷

開本 31"×43" 1/4

目 錄

原序

一、緒論	4
二、使用吡啶沉澱金屬的方法	25
1. 鐵、鋁、鉻和錳、鈷、鎳的分離	25
2. 鐵、鋁、鉻和鋅的分離	33
3. 鈷、鈦和錳、鈷、鎳的分離	39
4. 鐵、鋁、鉻、鈷、鈦和錳、鈷、鎳、鋅、鈣、鋇、 鎂、鹼金屬的分離	45
5. 鎳的沉澱以及鎳和錳、鋅、鈷、鎳、銅、鎘的 分離	51
6. 鎳的沉澱以及鎳和錳、鋅、鈷、鎳、銅、鎘的 分離	63
三、有吡啶鹽類存在下使用吡啶沉澱 金屬的方法	74
1. 鎳和鉛、銅、鎘的分離	74
2. 銦和銻，稀土元素的分離	81
四、有吡啶存在下使用硫化氫沉澱金屬的方法	92
1. 鎳和鈷成晶狀硫化物的沉澱以及它們和鈣、 鎂、鹼金屬的分離	92
2. 鎳鹽 and 鈷鹽中的驗質的測定	99
3. 鈷、鎳和錳的分離	103

五、使用 α -甲基吡啶沉澱金屬的方法.....	108
鉍和錳、鈷、鎳、鋅、鹼土金屬、鹼金屬的分離...	108
六、有六亞甲基四胺存在下使用硫化氫沉澱 金屬的方法	119
1. 錳成晶狀硫化物的沉澱以及它和鈣、鎂、 鹼金屬的分離.....	119
2. 錳鹽中鹼質的測定.....	128
3. 第三分析組金屬和鈣、鎂、鹼金屬的分離.....	132
七、分離金屬的新方法	140
八、結論.....	143
參考文獻	

原 序

近幾年來，在應用有機鹼類分離金屬方面，曾擬定了一系列有價值的新方法。這些方法實際應用的機會十分廣泛。它們都曾在全蘇礦物原料科學研究所（ВИМС）的化學分析實驗室和其他許多實驗室的實踐中驗證過。

實驗資料的積累，使我們在結合它們的共通點以後，有可能作出一些理論綜合和連接各別工作成爲一個整體。在本書中所陳述的資料，一部分是過去曾在各種雜誌上發表過的，而又經我們最近的研究修正和補充的短文。

作者衷心地感謝已故全蘇礦物原料科學研究所化學分析實驗室領導人瓦西里·伊萬諾維奇·李西采。他不僅使作者和作者的同事們從1935年1月起能夠不間斷地從事應用有機鹼類分離金屬的研究工作，並且還給了多方面的幫助。

一、緒 論

礦物、礦石、各種岩石，以及它們的工業產品——金屬、合金和各種鹽類等的研究是十分複雜的。研究這些物質的化學組成時，需要使用精確而又相當通用的方法。分析時最常碰到的金屬大部分為第三分析組的金屬。

第三組金屬的互相分離，以及它們和鹼土金屬、鎂、鹼金屬的分離，是分析化學上最複雜的問題之一。在近乎一世紀的時期內，化學家們在該問題上積累了許多實驗資料，並發表了大量的著作。

分離這些金屬的最通用方法是水解法。古老而有名的水解法之一——古典的醋酸鹽法，還是弗列澤尼烏斯 (Фре-зениус) [文獻 1] 提出的。布隆克 (О. Брунк) [文獻 2] 及豐克 (В. Функ) [文獻 3] 在溫克列爾 (К. Винклер) 實驗室中曾對這個方法作了一系列的改進，而在以後美國化學家才從事這方面的改進工作。但是，現代化的、改良到一定程度的醋酸鹽法畢竟還存在着很大的缺點。水解時析出的鹼式醋酸鹽沉澱具有阻礙過濾和洗滌的黏液特性；除此以外，由於沉澱有着較大的吸附能力，一部分在分離時應留於溶液中的金屬被沉澱所吸着，以致不得不進行再沉澱操作。

有大量鋁存在時，使用醋酸鹽法是特別不適宜的，因為由於反應的可逆性，部分鋁會進入濾液。同樣，當存在大量的鉻而無能生成沉澱的其他金屬時，這個方法也不適宜，因為鉻會形成可溶性的三鉻六醋酸鹽而完全不沉澱。鈹和鈾在

沒有能生成沉澱的其他金屬時，也完全不析出；就是有能生成沉澱的金屬存在，它們也只能析出一部分。

用琥珀酸鈉代替醋酸鈉[文獻 1]是沒有任何優點的。由豐克[文獻 3]提出的蟻酸鈉方法，同樣也是沒有任何優點的，

分離第三分析組金屬的第二種方法是氨液法[文獻 4]。該法很久以前就已著名了。按照這個方法進行分析時，其鹽類易於水解的那些金屬會成為氫氧化物而析出；其他一些金屬，在有氯化銨存在時，則形成可溶性的氨的絡合物而殘留在溶液中。雖然所形成的沉澱的顆粒比使用醋酸鹽法時較大且容易過濾，但是，分離的情況却較差。爲了要得到比較令人滿意的結果，有時需要進行四次再沉澱。產生可溶性的氨的絡合物的金屬強烈地染污沉澱，這不僅是由於吸附作用，而且還由於類型相似於尖晶石的化合物的生成。非常難於控制的溶液的較高 pH 值也會促進這種化合物的生成。這一點在兩性氫氧化物的分離上，如氫氧化鋁、氫氧化鉻、以及氫氧化鎳和氫氧化鈷，表現得特別顯著，它們都會大量地吸附錳、鈷、鎳及鋅。所以，研究工作者在應用氨進行沉澱時，總是竭力設法降低溶液的 pH 值，並且盡可能地控制它。雖然在最近的著作中[文獻 5]對氨液法作了某些改進，但仍然沒有消除它的主要缺點。

爲了造成使水解能在 pH 值準確控制下進行的條件，雷依和哈托帕季阿(Рай и Хаттопадия)[文獻 6, 7]曾提議使用六亞甲基四胺(гексаметиленetetрамин)；用六亞甲基四胺進行水解時，他們曾得到一種特定 pH 值的溶液。但是，他

們所提出來的方法仍然有着缺點。沉澱要在硫酸溶液中進行，同時，留於濾液中的二價金屬被沉澱物吸附很多，以致爲了徹底分離起見，還必須進行氫氧化物的再沉澱。

後來的著作對使用六亞甲基四胺問題，雖然也曾提出一些方案，但是，都沒有使這個方法得到原則上的改變，也沒有使它得到改進[文獻 8, 9]。

在這一方面做了重要工作的爲科爾索夫、什天格爾和莫斯科維奇[文獻 10]。他們提議在 pH 值一定的溶液中（溶液的 pH 值用安息香酸銨和醋酸鈉來控制），使金屬成爲鹼式安息香酸鹽而析出。

使金屬成鹼式安息香酸鹽析出的方法，好像是應該能够解決分離問題的了，但是，過量的安息香酸銨會引起二價金屬（錳、鈷、鎳及鋅）的共同沉澱，以致不進行再沉澱就不可能達到完全分離。可是，我們又未能選擇出一種能指示所加的安息香酸銨的數量已當量於被沉澱金屬數量的指示劑。另一方面，鈾和鈹又不能被安息香酸銨定量地沉澱，因此，它們就會從總分離表中漏掉。

顯然，要解決這個問題，就必須找出一種能準確地控制溶液 pH 值的沉澱劑。此外，這個沉澱劑還應當是一種優良的絡合物生成劑。

本書預定的目的就是尋找這樣的一種試劑，並根據這種試劑的採用而提出分離金屬（主要是第三分析組的金屬）的新方法。

當溶液中含有無關的離子，而要從這種溶液中沉澱出氫氧化物時，應該注意所生成的沉澱的吸附作用。

從弱酸性溶液中沉澱出的含水氫氧化物帶正電荷。沉澱中的氫氧離子強烈地吸引氫離子，因此它又吸附了當量於氫離子數量的陰離子。例如，在 pH 值為 4—5 的情況下，從含有硫酸根離子的溶液中沉澱出含水氫氧化鐵時，將有大量的硫酸根離子被沉澱所吸附，這些離子在洗滌時還會殘留於沉澱中。如果在鹼性介質中進行沉澱，那末沉澱起初將吸附氫氧離子而帶負電荷，以後再從溶液中吸附當量的陽離子。陽離子的原子價愈大，它們的吸附作用也將愈強。

從氨溶液中沉澱含水氫氧化物時，如溶液中有鈣、鎂、銅及鋅等存在，則這些金屬的陽離子經常會發生不同程度的吸附。用洗滌沉澱的方法來除去它們是不可能的。因此，在分離含水氫氧化物和陰離子時，應儘可能在鹼性介質中進行，而和陽離子分離時，則應在弱酸性介質中進行。

考慮了這種理論後，我們就把注意力轉到為數衆多的有機鹼性物質——有機胺類上，並進行了應用它們來分離金屬氫氧化物的試驗。脂肪族的胺類都是強鹼，所以很少能適用於這個目的。例如：甲胺和三甲胺都是比氨還強的鹼，甲胺的電離常數是 4.0×10^{-4} ，而三甲胺則是 6.2×10^{-4} ①。

在這一方面，比較弱的鹼類——芳香族的胺類——則適宜得多。經過一系列的審查試驗後，決定選用吡啶來進行分析。吡啶的電離常數是 1.6×10^{-9} 。它是一種比較弱的有機鹼，因而能很好地控制溶液的 pH 值。除此以外，它又是許多金屬有名的良好的絡合物生成劑。吡啶在水中有很大的溶

① 三甲胺的電離常數在原文上為 6.2×10^{-7} ，恐係 6.2×10^{-4} ——校者註。

解度，這是它在工作中的一大優點。

在分析化學中，吡啶主要用來製取難溶的金屬絡合物，這些絡合物能够使金屬析出而測定之，但幾乎不適用於金屬的分離。

斯帕居(Г. Спаку)[文獻 11, 12]曾進行過一系列這種性質的工作。但是，在我們開始研究時，却祇有兩篇著作——節浮松(А. Джефферсон)[文獻 13]和薩舍(Санше)[文獻 14]的——曾涉及過使用吡啶來作為弱鹼性試劑這一問題。節浮

金 屬	氣 化 物		
	化 學 式	絡合物分子式	參 考 文 獻
Mn	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ ①	$[\text{MnPy}_2]\text{Cl}_2$	[文獻15], [文獻16]
Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	$[\text{NiPy}_2]\text{Cl}_2$	[文獻15], [文獻18]
Co	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{Py}$	$[\text{CoPy}_2]\text{Cl}_2$ $[\text{CoPy}_4]\text{Cl}_2$ $[\text{CoPy}_6]\text{Cl}_2$	[文獻15], [文獻20—22] [文獻15], [文獻20—25] [文獻26], [文獻27]
Zn	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	$[\text{ZnPy}_2]\text{Cl}_2$	[文獻15], [文獻31]
Cu	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ $2\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Py}$	$[\text{CuPy}_2]\text{Cl}_2$ $[\text{Cu}_2\text{Py}_3]\text{Cl}_4$	[文獻33], [文獻25] [文獻34]
Cd	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	$[\text{CdPy}_2]\text{Cl}_2$	[文獻36—40]

① 符號“Py”代表吡啶。

松曾研究過有機鹼類（包括吡啶在內）對於稀土金屬鹽類的作用；薩舍曾使用吡啶來分離鐵和錳。

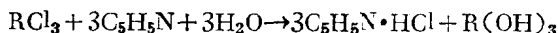
還在 1933 年，在莫斯科某一實驗室中就開始了從事用吡啶析離金屬氫氧化物的研究工作，我們則從 1935 年起，根據完全新的理論基礎，展開了這方面的廣泛研究工作。

多年來，我們在實驗室工作過程中所積累起來的大量實驗資料，使我們有可能作出一些理論上的總結和某些有機鹼類和金屬鹽類溶液相互作用的通式。

表 1

硝 酸 鹽	酸	鹽
結 合 形 式	絡合物形式	參 考 文 獻
$Mn(NO_3)_2 \cdot 2Py$	$[MnPy_2](NO_3)_2$	[文獻16], [文獻17]
$Ni(NO_3)_2 \cdot 2Py$ $Ni(NO_3)_2 \cdot 4Py$ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6Py$	$[NiPy_2](NO_3)_2$ $[NiPy_4](NO_3)_2$ $[NiPy_6](NO_3)_2$	[文獻19]
$Co(NO_3)_2 \cdot 2Py$ $Co(NO_3)_2 \cdot 3Py$ $Co(NO_3)_2 \cdot 4Py$	$[CoPy_2](NO_3)_2$ $[CoPy_3](NO_3)_2$ $[CoPy_4](NO_3)_2$	[文獻26], [文獻28] [文獻29], [文獻30]
$Zn(NO_3)_2 \cdot 2Py$	$[ZnPy_2](NO_3)_2$	[文獻32]
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2Py$ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Py$ $Cu(NO_3)_2 \cdot 4Py$ $Cu(NO_3)_2 \cdot 6Py$	$[CuPy_2](NO_3)_2$ $[CuPy_3](NO_3)_2$ $[CuPy_4](NO_3)_2$ $[CuPy_6](NO_3)_2$	[文獻35], [文獻32]
$Cd(NO_3)_2 \cdot 2Py$	$[CdPy_2](NO_3)_2$	[文獻32]

大部分工作是建立在利用弱的有機鹼——吡啶——來控制水解時溶液的 pH 值，以及在分離金屬時作為絡合物生成劑這一原理上的。正如我們所確定的，在弱酸性溶液中加入吡啶時，能得到 pH 值大致相等於 6.5 的溶液。在這種情況下，許多金屬都成為氫氧化物而析出，其反應如下：



式中 R 代表三價金屬。

另一些金屬，如錳、鎳、鈷、鋅以及銅和鎘，則可以和吡啶形成十分易溶的絡合物。這些絡合物會由許多工作者分離出和研究過。它們的組成列於表 1。

正如文獻資料[文獻27]所指出的，在我們所擬定的，用吡啶分離金屬的條件下，即在比較稀的水溶液中，上述金屬會生成絡合物；可能，在化合物中吡啶分子至多不超過兩個。因此，在分離時所生成的吡啶絡合物可用如下的通式來表示：

如係氯化物，則為 $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 或 $[\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$ ；

如係硝酸鹽，則為 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 或 $[\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{NO}_3)_2$ 。

在這兩式中，Me 都是代表和吡啶生成絡合物的二價金屬。

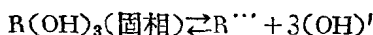
我們曾測定：當將吡啶加入溶液時，會引起溶液 pH 值的升高和鐵、鋁、鉻、鈾、鈾、鎳、鈦、鋇、鈦和鈾的沉澱。和我們有關的各種金屬的氫氧化物析出時的 pH 值列於圖 1。

氫氧化鈾[文獻41]、氫氧化鈾[文獻42]和氫氧化鎳[文獻43]析出時的 pH 值是根據我們最近研究所得出的數據，其餘

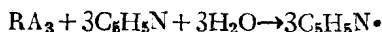
的數值則引自布里唐(X. T. C. Бриттон) [文獻 44] 的著作。

錳、鈷、鎳、鋅以及銅和鎘可以形成上述組成的可溶性絡合物，這些絡合物在過量的吡啶和 pH 值一定的溶液中是安定的。

在分析時通常所採用的濃度下，要從鹽類溶液中沉澱出氫氧化物，則必須使溶液達到一定的 pH 值。氫氧化物的析出決定於它本身的“溶度積”。未溶解的氫氧化物（固相） $R(OH)_3$ 和溶液中的離子達成如下的平衡：



氫氧化物是按照下式而被吡啶析出的：



式中 R 代表三價金屬；A 代表一價根（氯根或硝酸根）。

因為吡啶是一種弱鹼，所以按照上式形成的吡啶鹽解離十分強烈，並顯著地影響了氫氧化物的完全沉澱，這是由於吡啶鹽的緩衝作用而使溶液的 pH 值降低的緣故。在金屬的通常分析濃度下，達到 8 當量的過量吡啶時，就可以充分地抑制吡啶鹽的緩衝作用。

沉澱微粒的大小決定於進行沉澱時的條件。在這種情況下，溶液對於難溶化合物沉澱的相對過飽和度有着最大的意

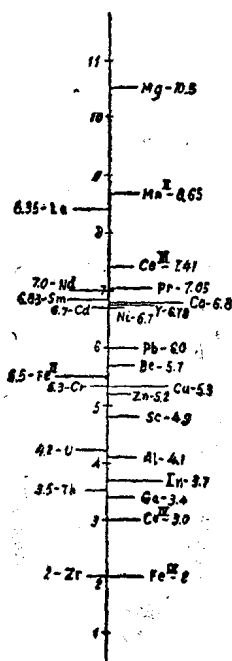


圖 1

義。在過飽和溶液中會形成沉澱物質的微粒種子，這些微粒種子能漸漸長大。這些種子形成的速度決定於過飽和的程度。如過飽和程度小，則在溶液中生成的微粒種子就比較少。它們是靠着獲取溶解物質而慢慢長大的。在這些條件下，可以預料，沉澱將成分散不大的狀態析出。

最初形成的微粒種子的數目是隨着過飽和程度的增大而增多的。因而最初析出的沉澱微粒的數目也就增多。在過飽和程度很大時，所有沉澱物質都可能成為初生微粒的形態而析出。因為在它們析出以後，溶液已不再是過飽和溶液，它們也就不能繼續獲取溶解物質來長大了。

呈絮狀的、從外形看來好像是無定形的沉澱，經攪琴射線的研究，證明它們是結晶的。但是，在某些情況下，生成的沉澱確實是不具結晶構造的無定形體。生成這種沉澱的原因是影響初生沉澱特性的兩種因素：聚合速度和定向速度。當物質的量超過其溶解度時，分子就會彼此結合而成更大的聚合體。

聚合速度決定於過飽和程度；過飽和程度增大，速度也就變大。分子排列不甚規則的初生聚合體是不安定的。在能量耗失時，這些初生聚合體竭力向分子按晶格排列的平衡狀態轉變。因此沉澱的狀態顯然將決定於聚合速度和定相速度間的相互關係。如果過飽和程度很大，那末，聚合速度將會超過定向速度。顯然，在這種情況下，初生析出的微粒——微粒種子——將是無定形的；經攪琴射線研究證明，它們不具結晶構造。向結晶構造的轉變是可以達成的，但這已經是由於沉澱的陳化而發生的次生現象了。

因為吡啶是一種弱鹼，所以，含水氫氧化物的析出是比較緩慢的。顯然這也就會引起含水氫氧化物迅速脫水，脫水作用使少水氫氧化物沉澱很快轉變成顆粒較大的狀態。上述現象對金屬的分離起着頗大的幫助作用，其原因如下：

(1) 含水較少的氫氧化物呈粒子較大的狀態析出，所以具有很小的表面，因而其吸附能力也很小。

(2) 在放置時，易於變得緊密的氫氧化物沉澱實際上是不會由於機械侵入而吸引殘留在溶液中的金屬的。

(3) 由吡啶所造成的溶液的小 pH 值可以消除氫氧化物沉澱的膠溶現象，這對過濾和洗滌是十分有利的。

在析出兩性氫氧化物，特別是氫氧化鋅、氫氧化鋁和氫氧化鉻時，使用吡啶的優點表現得最為顯著。當用氫沉澱上述金屬的氫氧化物時，因為它們有一種傾向膠溶作用的趨勢，所以需要嚴密地控制溶液的 pH 值，但是，使用吡啶時就不會那樣麻煩。

在加熱溶液和有銨鹽存在的情況下，水解時可以生成容易下沉而顆粒較大的氫氧化物沉澱。這時，加熱過程起着十分重要的作用，它極能助長水解時析出的含水氫氧化物的脫水作用。

如果在室溫下進行沉澱，而後又把溶液加熱至沸騰，那末，氫氧化物沉澱轉變成較大顆粒的過程要比從預先熱沸的溶液中析出氫氧化物的過程慢得多。在前一種情況下，即使把所得到的沉澱繼續加熱，沉澱仍是十分分散的。這可能是由於脫水後的含水氫氧化物所生成的初生中心能够使後來析出的氫氧化物也成為相同狀態的緣故。

用吡啶析出的氫氧化物沉澱，經樂琴射線研究（按狄貝一雪浪 [Дебай-Шерпер] 的方法）證實，其氫氧化物微粒具有結晶方向性。

實驗證明，在上面我們所敘述的條件下，吡啶可以從氯化物和硝酸鹽的溶液中析出不帶鹼式鹽雜質的、純的含水氫氧化物。這一點曾經在各種沉澱條件下，通過對所得到的氫氧化物沉澱純度的多次研究來檢查過。結果，在這樣的沉澱中，都不曾發現過任何可查量的氯根和硝酸根。顯然，溶液的 pH 值還是低時所生成的鹼式鹽，在以後會發生水解，而過量的吡啶和溶液的加熱作用則能促進這種水解作用的進行。

有硫酸根存在時，沉澱的情況稍有不同。在沉澱初期形成通式為 $R(OH)SO_4 \cdot nH_2O$ 的鹼式硫酸鹽。式中 R 代表三價金屬離子。在進一步水解時，可以形成一種大致相似於 $R_2(OH)_4 \cdot SO_4 \cdot nH_2O$ 類型的化合物，只有在以後，較大部分的鹼式鹽才能轉變為含水氫氧化物。然而，全部鹼式鹽完全轉變成氫氧化物的情況則沒有見到過；有硫酸根存在時，沉澱所得的氫氧化物經常會被鹼式硫酸鹽所稍稍染污。

還必須指出硫酸根對某些金屬的沉澱所起的特殊影響。有硫酸根存在時，鐵會形成組成為 $[Fe(SO_4)_2]'$ 的絡陰離子。當加進吡啶時，這種絡陰離子會生成一種組成不定而有極大溶解度的鹼式硫酸鹽 [文獻 45]。即使在沸騰時，要使鹼式硫酸鹽充分地轉變成氫氧化物，那溶液的 pH 值還嫌過低。因此，有大量硫酸根存在時，鐵就不能定量地沉澱出來。

有硫酸根存在時，鈾能形成一種 $H_2[UO_4(SO_4)_2]$ 類型的

化合物或其鹽類 $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2[\text{UO}_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，其中鈾和 SO_4^{2-} 組成絡陰離子。梅耶爾和卡斯畢爾 [文獻 46] 曾對這些化合物進行過研究。同時，由吡啶所造成的 pH 值也不足以使這種絡合物分解。由於上述兩種原因，有硫酸根存在時，吡啶不能使鈾定量地沉澱析出。

在分離鈦時，可以觀察到同樣的現象。鈦和硫酸根形成 $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$ 和 $(\text{NH}_4)_8[\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$ 型的絡合物（這些絡合物曾由馬麥里和加士帕里涅齊 [文獻 47] 研究過）。所以，有硫酸根存在時，也不能用吡啶使鈦定量地沉澱。

為了消除硫酸根的不良影響以及有它存在時能夠用吡啶來定量地沉澱上述金屬起見，可在有大量氯化銨存在的情況下進行沉澱。氯化銨可降低硫酸鹽的解離和減少溶液中硫酸根的數量，因而就會消除硫酸根的影響，並大大地減少氫氧化物沉澱中的鹼式鹽雜質。

但是，如果使鹽類容易水解的那些金屬和二價金屬相分離，那末，除了氫氧化物沉澱要完全和成為一種具有小的吸附能力的、分散不大的狀態外，還要使二價金屬和吡啶所生成的絡合物牢固結合。大家知道，錳的吡啶絡合物（марганцево-пиридиновый комплекс）比相似的鈷和鎳的絡合物更牢固。

顯然，如在溶液中二價金屬離子愈多，則呈絡合物狀態殘留於溶液中的這些離子被氫氧化物膠粒所吸附的也就愈多。這是和我們所得到的錳、鈷和鎳的實驗數據相符的。這些金屬被氫氧化物沉澱所吸附的平均值（當氫氧化鐵、氫氧化鋁或氫氧化鉻相當於 0.1 克的金屬氧化物時）如下：