

无机分析中的 分离方法

(实用手册)

〔加〕罗兰S.扬 著



5/1/29/17
无机分析中的分离方法
(实用手册)

[加] 罗兰 S. 扬 著

张国雄译

郑德清校

上海科学技术文献出版社

1984

Separation Procedures in Inorganic Analysis

Roland S. Young

CHARLES GRIFFIN & COMPANY LTD 1930

无机分析中的分离方法

(实用手册)

[加] 罗兰 S. 扬 著

张国雄译 郑德清校

责任编辑 池文俊

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海市武康路2号)

上海发行所发行 德清洛舍印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 19 字数 458,000

1984年12月第1版 1984年12月第1次印刷

印数: 1—14,400

书号: 15192·333 定价: 2.72 元

《科技新书目》82-147

序 言

尽管精良的原子吸收、光学光谱、X- 荧光技术往往不需要分离，但大部分化学分析由于种种原因在用经典方法或仪器方法最终测定前仍旧需要采用一个或几个分离步骤。

在无机化学工业方面，元素或化合物的制备和纯化要求通晓分离方法。

希望这本根据作者在实验室和工厂长期积累的经验写成的分离方法汇编对从事无机化学领域的人们有参考价值。

R. S. Young

1979年5月

有关浓度单位的说明

试剂以浓的水溶液正常供应时，“%”意味“浓试剂的体积百分数”。例如“10%盐酸溶液”是浓盐酸（36% m/m HCl）和水体积比为 10:90 或 1:9 的混合物。

正常供应的浓试剂

盐酸	36 % m/m HCl
硫酸	98 % m/m H ₂ SO ₄
硝酸	70 % m/m HNO ₃
氢氟酸	40 % m/m HF
氢溴酸	48 % m/m HBr
过氯酸	60 % m/m HClO ₄
甲酸	90 % m/m HCOOH
氨溶液	35 % m/m NH ₃
过氧化氢	29 % m/V H ₂ O ₂ (“100份体积”)

用固体配制溶液时，“%”意味“% m/V”即每 100 毫升溶液中的克数。

当书中酸、氨或过氧化氢的浓度未予指明时，一般即指正常供应的浓试剂。

目 录

序言

铝.....	1
铍.....	25
硼.....	45
碳.....	65
氮.....	84
氧.....	102
氟.....	122
氖.....	138
钙.....	154
镁.....	174
铝.....	176
硅.....	178
磷.....	192
铜.....	211
氯.....	227
钾.....	230
锶.....	245
金.....	259
银.....	279
铀.....	293
铁.....	305

铅.....	231
锂、钾和钠.....	335
镁.....	339
锰.....	351
汞.....	364
铝.....	375
镍.....	388
铈.....	402
氮.....	413
铁.....	416
氧.....	425
钡.....	428
磷.....	441
铂.....	451
稀土元素.....	462
镧.....	472
铈.....	481
钒.....	490
硒.....	499
硅.....	509
银.....	511

铈.....	521	铥.....	569
硫.....	529	钨.....	575
钽.....	531	铀.....	581
碲.....	540	钒.....	587
铊.....	548	铀.....	592
钿.....	555	铈.....	597
锡.....	562		

1. 铝

铝与周期表上其他元素的定量分离是个冗长且困难的工作。铝与银不同，不能在稀硝酸溶液中形成难溶氯化物，也不象钡和铅那样能形成难溶硫酸盐；与镍不同，它不为特效有机试剂所沉淀，又不象铁和铀那样很易为某些有机溶剂所萃取。在经典的分析体系里，铝属于氢氧化铵组，但该组包含了30多个元素，所以几乎不可能单独用氢氧化铵分离铝。氢氧化铝具有强烈吸留某些离子的倾向，经二次氢氧化铵和氯化铵沉淀后，还可能留有一定量的钴、铜和锌^[1]。

铝分离的固有困难导致在一些材料的工业分析上常用差减法来测定该元素。即在除去酸组和硫化氢组元素后，用氢氧化铵和氯化铵沉淀得“ R_2O_3 ”，将其称重，减去铁的数值，如有必要，再减去钛、磷等的量，可得到铝的含量。

可以有把握地说，X-荧光、光学光谱、原子吸收测定铝较其他元素更方便些。近几年来，仪器的进展，已使X-荧光技术扩展到能测定铝那样的轻元素。用原子吸收光谱法测定铝，以氧化亚氮-乙炔火焰，甚至大量的钙、镁、硅、磷、铁、铜、锌和许多其他元素对铝吸收的影响可以忽略，而大量的钾和钠增强铝的吸收。

铝的分离方法可以方便地按大家熟悉的元素分组加以讨论。

1.1 酸 组

试样分解后,用盐酸、硫酸或过氯酸蒸发,硅、铌、钽和钨留在残渣中,铝与其他元素进入滤液。试样中某些元素,例如银或钡和铅,当分别用盐酸或硫酸蒸发时也可能留在残渣里。

如果用硫酸蒸发,无意间将溶液蒸干了,所形成的无水硫酸铝很难溶解。必须延长煮沸时间和非常充分地洗涤才能避免铝的损失。

虽然试样中钨、铌和钽用酸浸煮后,大部分成为残渣,少量的也可能与铝一起进入滤液。加入辛可宁能富集和分离钨,将盐酸-氢氟酸溶液通过Dowex-1树脂能将铌、钽从铝中除去,铌和钽留在柱上,而铝和几乎所有元素都通过树脂柱^[2]。

钨、铌、钽与铝的分离也可在 10% 硫酸或盐酸的冷溶液中,用铜铁试剂-氯仿溶液萃取除去钨、铌和钽,铝则留在上层的稀酸水相中。

草酸铵加到并未除去任何元素pH 为 8 的微碱性溶液中,铌和钽沉淀,而铝留在溶液中。

铝在二氧化硅沉淀中的吸留程度是小的。用氢氟酸在铂坩埚中挥发失重测定二氧化硅的标准方法能使分析人员确知是否有非硅残渣存在。如果有,用碳酸钠或硫酸氢钠熔融,酸浸取,将吸留的痕量铝与铝的母液合并。

1.2 硫化氢组

1.2.1 用 H_2S 沉淀

当酸组元素被除去后，余下的滤液调节到盐酸或硫酸浓度约为5—10% (体积)，通入硫化氢急流 15—30 分钟。下列元素沉淀：锑、砷、铋、镉、铜、钴、金、铌、铅、汞、钼、钨、钽、铂、铯、铊、钨、钨、银、碲和锡。铝和所有其他元素留在溶液中。与其他几个元素不同，铝没有与硫化氢组元素共沉淀的倾向，所以分离往往是满意的，并不需要再沉淀。

为了使几个酸性硫化物组元素沉淀完全，需要对常规操作作一些修改。钼通常需要将第一次得到的滤液氧化，并用硫化氢再沉淀^[1]。

铯仅在较高酸度(例如 4M 盐酸或 3M 硫酸)中才能完全沉淀。

铂在 3M 硫酸中较在 0.25M 中易沉淀，但如果延长通硫化氢和其后浸煮的时间，那在较低酸度下沉淀也是完全的。

对铊、铌、钨和钨，可能需要在热的 20% 盐酸溶液中通 2—3 小时硫化氢气体，才能完全沉淀。

1.2.2 其他分离

不用硫化氢，可用其他方法使铝与酸性硫化物组单个元素分离。

(1) 锑 在有还原剂的盐酸溶液中于 108°C 除去砷和钴后，锑可在 165°C 挥发从铝中除去。

如果锑不需要分析，加入氢溴酸-过氯酸或氢溴酸-硫酸混合液，蒸发几次就可将锑除去。

在 10% 硫酸或盐酸的冷溶液中，铜铁试剂能沉淀锑(III)，其铜铁试剂盐可用氯仿萃取，而铝则留在水相中*。

* 译者注：作者在叙述溶剂萃取的水相时，使用 aqueous phase, acid phase acid layer 等多个词语，按汉语习惯，一并译成水相。

在含Mn(II)盐的硝酸溶液中加入高锰酸钾,痕量铈藉富集而与铝分离。

铈也可在热的20%盐酸溶液中使用约5克铸铁屑浸煮1或2小时与铝分离。铈沉淀而铝留在溶液中。

(2) 砷 在有还原剂的盐酸溶液中,砷在108°C挥发,而铝仍留在试液中。

如果砷不需要分析,加入氢溴酸-过氯酸或氢溴酸-硫酸混合液,蒸发几次将砷从铝中除去。

在醋酸-醋酸盐和氨性溶液中,8-羟基喹啉能沉淀铝而不沉淀砷。

(3) 铋 在10%硫酸或盐酸的冷溶液中,铜铁试剂沉淀铋,其铜铁试剂盐能用氯仿萃取,铝留在水相中。

在稀的无机酸溶液中,铋可用双硫腙的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫腙盐。

铋在约0.15M的稀硫酸溶液中可沉积在汞阴极上而铝不能。

草酸铵加到并未除去任何元素pH为8的微碱性溶液中,铋沉淀,而铝仍留在溶液里。

在含Mn(II)盐的硝酸溶液中加入高锰酸钾,痕量铋藉富集而与铝分离。

(4) 镉 在碱性溶液中镉可用双硫腙的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫腙盐。

镉在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

氢氧化钠沉淀镉而不沉淀铝。

用硝酸氧化溶液后,氧化锌沉淀铝而不沉淀镉。

在工业分析上,铝有时用氢氧化铵和铵盐二次沉淀与镉分离,在常规分析时,留在第二次氢氧化铝沉淀中的少量镉常常忽

(4) 铝

略不计。

(5) 铜 在稀无机酸溶液中铜可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫脲盐。

铜在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

在通常的硫酸-硝酸电解液中,铜能电解沉积在铂阴极上,而铝则不能。

氢氧化钠沉淀铜而不沉淀铝。

铜可以用锌在 10% 硫酸溶液中及用铅在 5% 盐酸或过氯酸溶液中置换,与铝分离。

在工业分析上,当铝含量不高时,在铵盐存在下,以氢氧化铵二次沉淀铝,常用来从铝中分离铜。留在氢氧化铝沉淀中的极少量铜通常在常规分析的允许范围内。

(6) 锆 在有还原剂的盐酸溶液中,锆可在 108°C 挥发,而铝仍留在溶液里。

锆在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

在醋酸-醋酸盐溶液和氨性溶液中,8-羟基喹啉都能沉淀铝而不能沉淀锆。

用硝酸氧化溶液后,铝可用氧化锌沉淀,再沉淀一次,锆将全部进入滤液。

(7) 金 在稀盐酸溶液中金能用二氧化硫沉淀,而铝则不沉淀^[1,2,3]。

金在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

用乙醚反复萃取50% 盐酸溶液除去金,而铝仍留在水相中。

在5% 盐酸溶液中1-亚硝基-2-萘酚沉淀金不沉淀铝。

草酸铵加到并未除去任何元素、pH 为 8 的微碱性溶液或 pH3—4 的微酸性溶液中,金沉淀而铝仍留在溶液里。

磷酸氢二铵加到含柠檬酸盐或酒石酸盐的氨性溶液中,金

沉淀而铝仍是可溶的。

在稀无机酸溶液中金可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝仍留在水相中。

金在微酸性氯化物溶液中能被金属锌沉淀,而铝则不沉淀。

在 1.2M 盐酸溶液中对苯二酚沉淀金不沉淀铝。

(8) 铍 当铍的氯化化合物在 pH1.5 用亚硝酸钠蒸煮时,形成稳定的亚硝酸盐络合物,然后用碳酸氢钠将 pH 升到 7,铝沉淀而铍仍留在溶液中^[11]。

在稀硫酸溶液中铍能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

在微酸性氯化物溶液中,先加金属锌,继加金属镁,铍沉淀而铝不沉淀。

(9) 铅 利用硫酸铅在稀硫酸溶液中的难溶性,可从铝中分离出铅。

在硝酸溶液中电解沉积,阳极上得到氧化铅,而铝仍留在溶液中。

在碱性溶液中铅可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫脲盐。

在含柠檬酸盐或酒石酸盐的氨性溶液中加磷酸氢二铵,铅沉淀而铝则不沉淀。

用硝酸氧化溶液后,氧化锌沉淀铝,经再一次沉淀,铅全部进入滤液^[4]。

在硝酸酸化的微酸性溶液中,加氯化铵和醋酸铵后,铝酸铵沉淀铅不沉淀铝。

(10) 汞 在稀无机酸溶液中汞可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫脲盐。

汞的沸点约为 357°C,因此当灼烧试样或用碳酸钠、硫酸氢钾熔融试样时,汞将完全挥发,而铝仍留下。

汞在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

用硝酸氧化溶液后,氧化锌沉淀铝,经再一次沉淀,汞将全部进入滤液^[4]。

(11) 钼 在10%硫酸或盐酸的冷溶液中,铜铁试剂沉淀钼,其铜铁试剂盐可用氯仿萃取,而铝仍留在水相中。

用乙醚反复萃取50%盐酸溶液可将钼除去,而铝仍留在水相中。

在有氧化剂的5%硫酸或盐酸溶液中, α -苯偶姻肟沉淀钼而不沉淀铝。

如果铝含量不高,在铵盐存在下,用氢氧化铵二次沉淀铝是工业分析上经常采用的从钼中分离铝的方法。常规分析中,留在第二次氢氧化铝沉淀中的痕量钼可忽略不计。

(12) 铀 铀可从含有溴酸钠的微酸性氯化物溶液中蒸馏出来。气体通过稀盐酸溶液,转化其中的四氧化钨成为氯化钨,然后通过氢氧化钠的醇溶液,将四氧化铀转化成铀酸钠。而铝仍留在原先的蒸馏瓶中^[1,3,5]。

将含铀物质的碱熔物用10%(体积)硝酸溶液浸取,煮沸,铀能从铝中完全除去^[1]。

(13) 钼 在稀酸溶液中钼可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫脲盐。

在10%硫酸或盐酸的冷溶液中,铜铁试剂沉淀钼,其铜铁试剂盐可用氯仿萃取,而铝仍留在水相中。

钼在3%盐酸溶液中为丁二酮肟所沉淀,而铝不沉淀。

钼在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝不能。

在5%盐酸溶液中1-亚硝基-2-萘酚沉淀钼而不沉淀铝。

在稀酸氯化物溶液中,金属锌沉淀钼而不沉淀铝。

在有氧化剂的5%硫酸或盐酸溶液中, α -苯偶姻肟沉淀钼而

不沉淀铝。

(14) 铂 铂在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

在醋酸-醋酸盐和氨性溶液中,8-羟基喹啉都能沉淀铝,而不沉淀铂。

在稀酸氯化物溶液中,金属锌沉淀铂而不沉淀铝。

铂在稀无机酸溶液中可用双硫脲的四氯化碳溶液萃取,而铝不被萃取。

在含醋酸钠的稀酸氯化物溶液中,甲酸沉淀铂而不沉淀铝^[1,3]。

将铂的氯化化合物在 pH1.5 用亚硝酸钠浸煮,以形成稳定的亚硝酸盐络合物,然后用碳酸氢钠将 pH 上升到 7,铝成氢氧化铝沉淀,而铂仍留在溶液中。

(15) 铼 铼用氢溴酸-过氯酸或氢溴酸-硫酸混合液蒸发几次,可从含铝的溶液中蒸馏出来^[2,5]。

在稀硫酸溶液中,铼能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

与铝不同,铼在醋酸-醋酸盐或氨性溶液中,不被8-羟基喹啉沉淀。

(16) 铈 铈在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

在稀酸氯化物溶液中,先加金属锌,再加金属镁,铈沉淀,而铝仍留在溶液中。

将铈的氯化化合物在 pH1.5 用亚硝酸钠浸煮,以形成稳定的亚硝酸盐络合物,然后用碳酸氢钠将 pH 上升到 7,铝成氢氧化铝沉淀,而铈仍留在溶液中。

(17) 钨 在微酸性氯化物溶液中,加入过量溴酸钠,钨以挥发性的四氧化钨形式蒸馏出来,铝留在溶液中^[1,3]。也可以在

1M 硫酸或10% 硝酸溶液中进行蒸馏,均需加入溴酸钠。

(18) 硒 在浓的盐酸溶液中硒为二氧化硫所沉淀,而铝则不沉淀。要定量沉淀硒,盐酸浓度必须大于28%。

在醋酸-醋酸盐和氨性溶液中,8-羟基喹啉能沉淀铝而不沉淀硒。

如果硒不需要分析,加入氢溴酸-过氯酸或氢溴酸-硫酸混合液,蒸发数次能将硒除去。

在含40—45% 盐酸的热溶液中,盐酸羟胺沉淀硒,而铝仍留在溶液中。

试样用硫氢酸钾在高于720°C温度下熔融,直到气焰中不再出现蓝色,能将硒除去,而铝仍留在试样里。

(19) 银 在稀硝酸溶液中,加入任何可溶性氯化物都能沉淀银而不沉淀铝。

在稀硫酸溶液中,银能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

在稀无机酸溶液中,银可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝仍留在水相中^[2]。

氢氧化钠沉淀银而不沉淀铝。

溶液用硝酸氧化后,氧化锌将沉淀铝,经再一次沉淀,银全部进入滤液。

在硝酸-硫酸溶液中,银能电解沉积在铂阴极上,而铝则不能。

(20) 碲 在10% 盐酸溶液中,二氧化硫沉淀碲而不沉淀铝。

在稀无机酸溶液中,碲可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝仍留在水相。

在醋酸-醋酸盐和氨性溶液中,8-羟基喹啉能沉淀铝而不沉淀碲。

(21) 锡 预先除去砷和锑后,锡可在 3 份盐酸和 1 份氢溴酸(以体积计)的混合液中于 140°C 挥发。

在 10% 硫酸或盐酸的冷溶液中,铜铁试剂沉淀锡,其铜铁试剂盐可用氯仿萃取,而铝仍留在水相中。

在碱性溶液中锡可用双硫脲的四氯化碳或氯仿溶液萃取,而铝不生成双硫脲盐^[2]。

锡在稀硫酸溶液中能沉积在汞阴极上,而铝则不能。

草酸铵加到并未除去任何元素 pH 为 8 的微碱性溶液中,锡沉淀而铝仍留在溶液中。

在含 Mn(II) 盐的硝酸溶液中加入高锰酸钾,痕量锡藉富集而与铝分离。

如果锡不需要分析,加入氢溴酸-过氯酸或氢溴酸-硫酸混合液,蒸发数次能将锡从铝中除去。

将 20% 硝酸溶液在 $80-100^{\circ}\text{C}$ 浸煮 3 小时,过滤,用 5% 硝酸溶液充分洗涤偏锡酸,少量锡可与铝分离。

金、银和铂系金属的火试金法

金、银和铂系金属,与铝的一个特殊分离方法是火试金法。此法系将磨得很细的试样和约 3 份熔剂的混合物置于试金坩埚里,放在大的马弗炉中加热,直到混合物熔融。熔剂的一个组份是铅的化合物,它被熔剂的其他组份或试样还原成金属铅。铅富集所有的金、银、铂系金属和试样中某些少量的贱金属并沉到坩埚底部形成铅扣。将它放在试金坩埚或灰吹炉里加热以除去贱金属,把金-银-铂系金属合粒称重,其组份用酸处理予以分离。

锡或铜-镍-铁合金也可代替铅作富集剂。合适熔剂的选择取决于矿石的组成。而分离贵金属所用酸的选择取决于最后合粒的组份。火试金法这个课题包括从贱金属和脉石材料中分离和测定贵金属的许多技术^[3]。

(10) 铝