

各种离子的化学分别检出法

北京师范大学出版社

各种离子的化学分别检出法

董维宪 编

北京师范大学出版社

各种离子的化学分别检出法

董维宪 编

*

北京师范大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

西安新华印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：12.125 字数：299千

1984年4月第1版 1984年4月第1次印刷

印数：1—10,000

统一书号：13243·40 定价：1.50元

前 言

80年写完了《化学分析法基础》一书之后，根据有关方面的实际情况考虑，深感有必要再编写一本有关定性鉴定方面的化学反应的参考书，供高等院校从事分析化学教学工作的教师、学生以及从事实际分析工作者学习参考，定名为《各种离子的化学分别检出法》。内容除一般分析化学教科书中示范用的常见离子外，还包括其他方面若干有价值的离子。共有金属离子五十余种，阴离子约四十种。为了便于查阅，金属离子的标题按照对应金属元素的化学符号拉丁字母顺序排列，而阴离子的标题则按离子化学式中主要元素的化学符号拉丁字母顺序排列（参看前面目录）。每种离子包括好几种检出方法；介绍它们的进行程序，着重讨论建立检出方法的化学反应根据和反应机理，以及完成反应的各种试验条件，并对相当一部分检出方法给予具体的试验手续。为了深入掌握化学反应与化学分析的关系，有哪些类型的化学反应可作为建立灵敏、专属或选择性分析方法的根据，如何根据反应的不同类型和性质安排完成检出的有利试验条件，以保证分析结果的可靠性等知识，建议以第〔I〕章作为纲领，结合〔II〕、〔III〕章的具体实例进行系统的全面研究；至于〔II〕、〔III〕章的内容则更宜于作为需要时的具体备查参考资料，这就是本书主要目的之所在。虽然取材以点滴分析为主，但对实现上述目的更为有利，因为点滴分析的文献包括更多的化学反应，其操作技术基本上都已在一般定性分析中应用，并不需要特殊设备，其试液和试剂的用量是可以灵活掌握的。

本书在叙述过程中，为了简便起见，根据不同情况，对于各

种离子往往写元素符号或名称表示，而不写离子式。必要时，用罗马数字指明其价态。

从提出编写本书意图开始和在编写过程中，始终得到北京师范大学化学系各级领导同志的鼓励和支持，并由北京师范大学出版社出版，我深为感激，从而增强了克服一切困难的信心和力量。再者，蒙刘珍同志于百忙中慨然同意本书的审稿工作并提出不少宝贵意见，特此表示衷心的感谢。

由于编者水平和精力所限，本书谬误之处在所难免。诚恳希望读者不吝赐教、指正是荷。

董维宪 1981年9月

目 录

[I] 化学反应与定性检出	(1)
I · 1 分别检出法及其对化学反应的要求	(1)
I · 2 化学反应的类型	(2)
I · 3 检出反应的灵敏性	(7)
I · 4 检出反应的专属性和选择性	(12)
[II] 金属离子的化学分别检出法	(16)
II · 1 银 (Ag^+)	(16)
II · 2 铝 (Al^{3+})	(22)
II · 3 砷 (AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-})	(28)
II · 4 金 (Au^{III})	(33)
II · 5 钡 (Ba^{2+})	(38)
II · 6 铍 (Be^{2+})	(42)
II · 7 铋 (Bi^{3+})	(48)
II · 8 钙 (Ca^{2+})	(52)
II · 9 镉 (Cd^{2+})	(59)
II · 10 铈 (Ce^{III} 和 Ce^{IV})	(64)
II · 11 钴 (Co^{2+})	(67)
II · 12 铬 (Cr^{II} 、 Cr^{VI})	(73)
II · 13 铯 (Cs^+)	(82)
II · 14 铜 (Cu^{2+})	(83)
II · 15 铁 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+})	(94)
II · 16 镓 (Ga)	(105)
II · 17 锗 (Ge)	(106)
II · 18 汞 (Hg^{II} 、 Hg^{I})	(107)
II · 19 铟 (In)	(113)

II·20	铱 (Ir^{III})	(115)
II·21	钾 (K^+)	(115)
II·22	锂 (Li^+)	(119)
II·23	镁 (Mg^{2+})	(120)
II·24	锰 (Mn^{2+} , MnO_4^-)	(126)
II·25	钼 (Mo , MoO_4^{2-})	(132)
II·26	钠 (Na^+)	(135)
II·27	铌 (Nb , NbO_3^-)	(138)
II·28	铵 (NH_4^+)	(138)
II·29	镍 (Ni^{2+})	(143)
II·30	钨 (OsO_4)	(149)
II·31	铅 (Pb^{2+})	(150)
II·32	钯 (Pd^{2+})	(155)
II·33	铂 (Pt^{IV})	(162)
II·34	铷 (Rb^+)	(163)
II·35	铼 (Re , ReO_4^{2-})	(164)
II·36	铑 (Rh^{III})	(165)
II·37	钌 (Ru^{III})	(165)
II·38	锑 (Sb^{III} , Sb^{V})	(166)
II·39	钪 (Sc)	(170)
II·40	硒 (SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-})	(171)
II·41	锡 (Sn^{II} , Sn^{IV})	(175)
II·42	锶 (Sr^{2+})	(180)
II·43	钽 (Ta , TaF_7^{2-})	(181)
II·44	碲 (TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-})	(182)
II·45	钍 (Th^{4+})	(185)
II·46	钛 (Ti^{III} , Ti^{IV})	(186)
II·47	铊 (Tl^{I} , Tl^{III})	(190)
II·48	铀 (UO_2^{2+})	(195)
II·49	钒 (V^{V})	(199)

II·50	钨 (WO_4^{2-})	(205)
II·51	铉 (Zn^{2+})	(208)
II·52	铈 (Zr^{4+} , ZrO^{2+})	(214)
[II]	阴离子的化学分别检出法	(221)
III·1	亚砷酸盐和砷酸盐 (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-})	(221)
III·2	硼酸盐 (BO_3^{3-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{4-}$)	(221)
III·3	次溴酸盐 (BrO^- , Br_2)	(227)
III·4	溴化物 (Br^-)	(231)
III·5	溴酸盐 (BrO_3^-)	(234)
III·6	醋酸盐 (CH_3COO^-)	(235)
III·7	草酸盐 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	(236)
III·8	酒石酸盐 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$)	(238)
III·9	柠檬酸盐 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$)	(241)
III·10	氯化物 (Cl^-)	(241)
III·11	次氯酸盐 (ClO^-)	(243)
III·12	氯酸盐 (ClO_3^-)	(244)
III·13	高氯酸盐 (ClO_4^-)	(245)
III·14	氰化物 (CN^-)	(247)
III·15	碳酸盐 (CO_3^{2-})	(252)
III·16	铬酸盐 (CrO_4^{2-})	(254)
III·17	氟化物 (F^-)	(255)
III·18	铁氰化物 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)	(260)
III·19	亚铁氰化物 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)	(263)
III·20	碘化物 (I^-)	(267)
III·21	次碘酸盐 (IO^- , I_2)	(271)
III·22	碘酸盐 (IO_3^-)	(271)
III·23	高碘酸盐 (IO_4^-)	(273)
III·24	高锰酸盐 (MnO_4^-)	(274)
III·25	钼酸盐 (MoO_4^{2-})	(275)
III·26	亚硝酸盐 (NO_2^-)	(276)

Ⅲ·27	硝酸盐 (NO_3^-)	(280)
Ⅲ·28	磷酸盐 (PO_4^{3-})	(284)
Ⅲ·29	铼酸盐 (ReO_4^-)	(287)
Ⅲ·30	硫化物 (S^{2-})	(287)
Ⅲ·31	硫氰酸盐 (SCN^-)	(291)
Ⅲ·32	亚硫酸盐 (SO_3^{2-})	(294)
Ⅲ·33	硫酸盐 (SO_4^{2-})	(299)
Ⅲ·34	硫代硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	(302)
Ⅲ·35	过硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	(304)
Ⅲ·36	亚硒酸盐 (SeO_3^{2-})	(305)
Ⅲ·37	硒酸盐 (SeO_4^{2-})	(305)
Ⅲ·38	硅酸盐 (SiO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-})	(306)
Ⅲ·39	亚碲酸盐 (TeO_3^{2-})	(307)
Ⅲ·40	碲酸盐 (TeO_4^{2-})	(307)
Ⅲ·41	矾酸盐 (VO_3^-)	(307)
Ⅲ·42	钨酸盐 (WO_4^{2-})	(307)
[Ⅳ]	附录	(308)
表Ⅳ·1	用于各种元素的离子的掩蔽剂	(308)
表Ⅳ·2	普通解蔽剂	(312)
表Ⅳ·3	沉淀的形成常数	(314)
表Ⅳ·4	质子化作用和络合物形成平衡常数	(323)
表Ⅳ·5	氧化平衡常数	(374)
	参考文献	(380)

〔 I 〕 化学反应与定性检出

I · 1 分别检出法及其对化学反应的要求

（一）分别检出法的实质

分别检出法（或分别分析法）是与系统分析法相对的一种定性分析方法。它的进行程序是，以灵活的顺序分别各取少量试液（混和物）逐个检出可能存在的组分（离子），而不受任何一个固定分析方案顺序的限制。所谓灵活顺序是有原则的，这就是参照可能存在的组分范围，首先检出不受其他共存组分干扰，而又干扰其它组分的检出者，逐次类推。应当指出，分别检出法虽然不象系统分析法那样逐步分离，但也并不完全排除分离，必要时，也进行简单的分离。最常用的分离方法为：挥发法和沉淀法，有时也用溶剂萃取法或离子交换法。在滤纸上进行反应时，也时常利用毛细管分离法。

（二）分别检出法对化学反应的要求

为了保证分析方法的顺利完成和分析结果的可靠性，即既无检失（存在的组分未能检出），又无过度检出（分析结论判定存在的离子并不存在），所用的化学反应必须符合下列要求：

1. 反应产物和反应过程必须有良好的外显效果（external effect），这是定性检出的最关键问题，主要表现在视觉和嗅觉的可感知性，特别是对视觉的能见性（visibility）最为重要。

(参看 I · 2)

2. 反应要进行得相当完全, 这种内部效果 (internal effect) 是外显效果的基础, 因为后者不仅决定于反应的性质, 也决定于有关物质的量。

3. 反应对某待检出离子是专属的或具有良好的选择性 (见 I · 3), 即, 不受共存的其它离子干扰。

4. 适当迅速——避免过早做出负结果的结论。

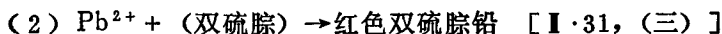
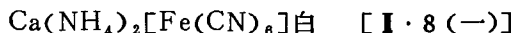
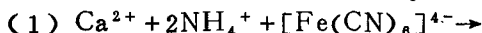
5. 方便、经济, 所需的仪器设备应当简单, 易于操作, 所需药品 (试剂) 应当易得和价格适当。

I · 2 化学反应的类型

从不同角度, 在定性分别检出法中化学反应大致可以分为下列几种类型:

(一) 根据外显效果分

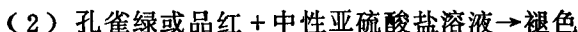
1. 沉淀或浑浊的形成 (包括白色的和带色的。例如:



2. 颜色反应——生色或消色, 例如:

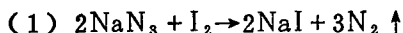


应当指出, 生色反应在定性检出中占有极重要的地位, 带色的反应产物不仅是水溶性的大多数则是不溶性的。



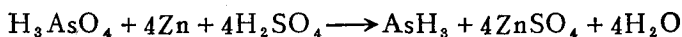
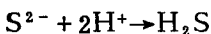
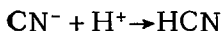
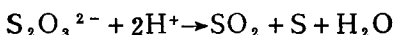
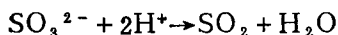
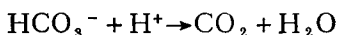
3. 产生气体的反应

例如:



硫化物能催化这一反应， N_2 气泡的放出很容易用肉眼观察到。[Ⅰ·30，(二)]

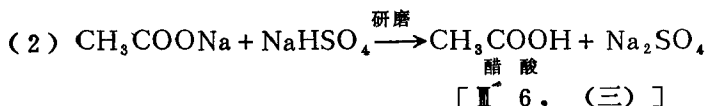
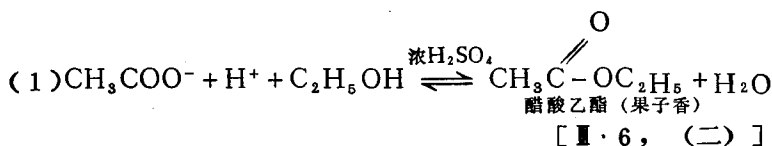
(2) 其它



其中除 CO_2 在量不太小时可以由气泡确认外， NH_3 和 H_2S 在量较大时可以分别由氨和硫化氢（腐卵臭）来辨认， SO_2 有窒息性和燃硫气味。在其它情况下都借助于其他化学反应来确认 [Ⅰ·28，Ⅰ·32，Ⅰ·33，Ⅰ·14，Ⅰ·3，(二)]

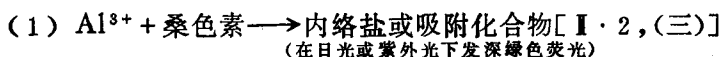
4. 产生特殊香味的反应

例如：



利用嗅觉来辨认物质时，应特别注意 CN^- 的存在（产生剧毒性HCN）

5. 荧光反应 反应产物在紫外光下发带色荧光。例如：



(2) NaF熔球 (含有铀) →在紫外光下发深黄色荧光

[I · 48, (三)]

(3) 胭脂虫红碱性溶液 (红色荧光) + 双氧铀盐溶液

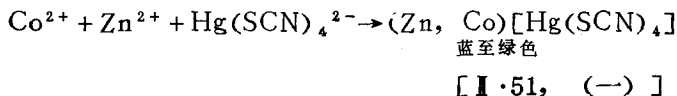
→荧光消失 (熄灭) [I · 48, (五)]

(二) 从反应的实质分

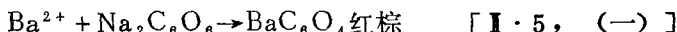
1. 难溶无机盐的形成



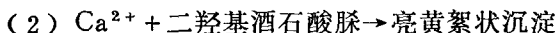
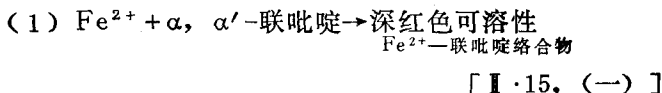
2. 混晶的形成



3. 有机酸难溶盐的形成

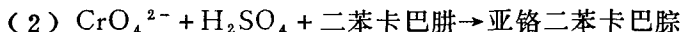
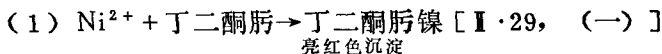


4. 有机络合物的形成



[I · 8, (二)]

5. 内络化合物的形成



这个反应与铬酸离子所有已知氧化还原反应不同, 没有铬离子 (Cr^{3+}) 的产生, 而是形成亚铬离子 (Cr^{2+}), 后者与卡巴肼的烯醇式产生红紫色内络盐 [I · 12, (三)]

6. 无机络合物的形成

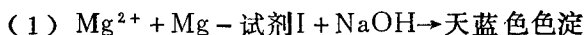
与金属离子形成可溶性无色络合物的无机络合剂, 时常作为

掩蔽剂，但形成带色络合物的无机络合剂则不能作为掩蔽剂，却可作为检出离子的试剂，

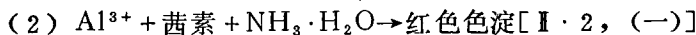


[II · 11, (五)]

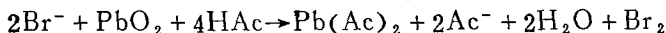
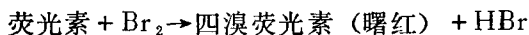
7. 色沉的形成



[II · 23, (三)]

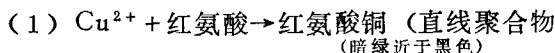


8. 染料荧光素的溴化

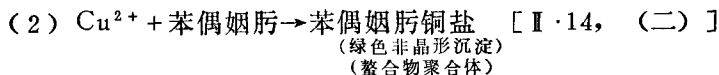


[III · 4, (一)]

9. 金属有机螯合物聚合体的形成



[II · 14, (七)]



10. 氧化还原反应

氧化性和还原性物质是很多的，因此，具有氧化还原反应也是很多的，但反应机理多有不同，分别代表着不同的分析用途。例如，



此反应适用于 Ag^+ [II · 1, (一)], Mn^{2+} [II · 24 (五)] 和 NH_4^+ [II · 28, (二), 2、] 的检出。



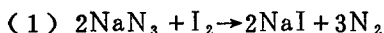
[Pb, II · 31, (一)]

形成联苯胺蓝的反应适用于制定许多金属离子的检出方法，例如：Au[Ⅰ·4，(二)]；Ce[Ⅰ·10，(三)]； CrO_4^{2-} [Ⅰ·12，(六)]；Ge[Ⅰ·17，(二)]；Ir[Ⅰ·20，(二)]；Pb[Ⅰ·31，(一)]；Tl[Ⅰ·47，(三)]等等。

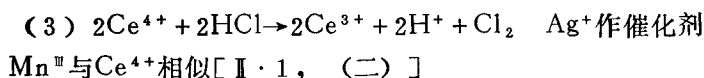
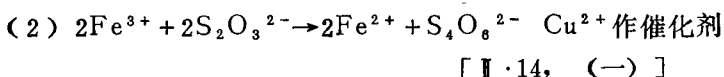
(3) 如 SnCl_2 、二苯卡巴肼等还有不少都有较多的分析检出应用，勿需一一举出。

11. 被催化的反应

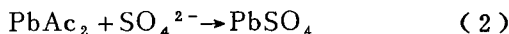
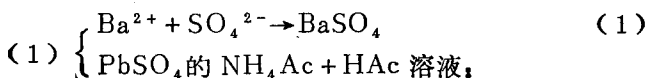
利用这类反应不是为了检出反应物，而是检出作为催化剂的少量物质。



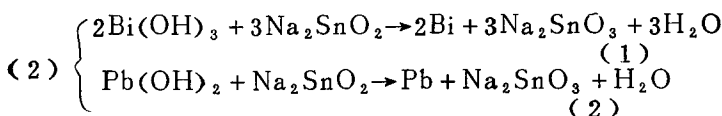
硫化物(溶性和不溶性)[Ⅰ·30，(二)]、硫氰酸盐[Ⅰ·31，(一)]、硫代硫酸盐[Ⅰ·34，(一)]都能催化这一反应，从而可作它们的检出方法。



12. 被诱导的反应 一个反应的进行诱导了本来不能发生或极慢发生的另一个反应，利用这种关系可以检出前一反应中的少量主要离子(诱导剂)，例如：



反应(1)诱导了反应(2)[Ⅰ·5，(二)]



反应(1)的进行诱导了反应(2)，借此可以检出很少量

的 Bi^{3+} 。[I·7, (二)]

I·3 检出反应的灵敏性

(一) 灵敏试剂和灵敏反应

1. 定义 在进行试验的条件下（有无其他离子存在和存在的量包括在内），能够从很小体积的很稀试液中检出某种离子的试剂叫做在此条件下该离子的灵敏试剂；所完成的检出反应叫做灵敏反应。

2. 检出反应的灵敏度及其定量表示法

用数据具体表示的反应灵敏程度叫做**灵敏度**。它的定量表示法通常有两种方式：一是待检出离子的重量最低限，二是其浓度最低限或稀度最高限。例如：

(1) 检出限量或鉴定限度，小于此量即不能被检出，所以说，检出限量越小，表示灵敏度越高。因为灵敏反应的此量甚微，所以通常用微克（ μg 或 γ ）做单位来表示。

(2) 最低浓度或限界稀度：浓度表示一定体积溶液所含溶质的重量，稀度表示与一定重量溶质相应的溶液的体积。最低浓度时常常用“ppm”来表示，即，每百万分溶液中溶质的分数（parts per million, 缩写为ppm）。限界稀度（最大稀度之意）则时常常用“1:G”来表示，G代表与1克溶质相应的溶剂克数。G的值越大表示反应越灵敏，也就是灵敏度越高。

例如：由实验得知，在一滴（设体积为0.03ml）试液中，以产生黄色沉淀 PbCrO_4 的形式，能检出不少于0.15 γ （1 $\gamma = 1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$ ）的 Pb^{2+} 离子（再少即不能检出），则其检出限量（用符号 m 表示）即为0.15 γ ；此试液的“稀度”为

$$\frac{0.15}{10^6} \text{g} \cdot 0.03 \text{ml} = 1 \text{g} : x \text{ml}$$

$$x = \frac{0.03 \times 10^6}{0.15} = 200,000$$

这就是说，当试液中 Pb^{2+} 离子的量(g)与试液的体积(ml)的比为1:200,000时，仍能得到可靠的正结果。试液再稀(即 x 大于200,000)则否。因为在有关灵敏度的计算中，涉及的经常是极稀的水溶液，所以为了简化计算，我们这里用溶液的体积ml来代替溶剂的重量g。上式的计算通式为：

$$m = \frac{v \times 10^6}{G}; \quad G = \frac{v \times 10^6}{m}; \quad v = \frac{m \times G}{10^6}$$

利用此式，试液体积、限界稀度和检出限量三者中知其二就可求其三。

因为反应过程和产物的外显效果(能见度)与这三个因素都有密切关系，一般化学分析文献中常常将检出限量与限界稀度并列来表示一个检出反应(方法)的灵敏度(方法的手续中很自然就说明了试液的体积，有时在检出限量之后也附有体积)。有的则列出 ppm $\left(n = \frac{m\gamma}{v\text{ml}} \right)$

此外，还有一种表示灵敏度的方式，叫做“稀度指数”，用符号pD代表

$$\text{pD} = -\log \frac{1}{G}$$

例如，1:G = 1:200,000

$$\text{pD} = -\lg \frac{1}{200,000} = 5.3$$

当影响灵敏度的物质不存在时的稀度指数叫做绝对稀度指数，它们存在时的稀度指数，叫做相对稀度指数，分别用 pD_a 和 pD_r 表示。例如， Fe^{2+} 的 α, α' -联吡啶试法[Ⅱ·15, (一)] $\text{pD}_a = 6.2$,