

高等學校教學用書

定性分析

第二冊

В. И. ПЕТРАШЕНЬ 著
哈爾濱工業大學化學教研室譯

商務印書館

高等學校教學用書



定 性 分 析

第 二 冊

В. И. 別 特 拉 申 著

哈爾濱工業大學化學教研室譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

商 務 印 書 館

本書係根據蘇聯化學出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的別特拉申 (В. И. Петрашень) 著“定性分析” (Качественный химический анализ) 1948 年第六版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校化學系用教科書。中譯本分三冊出版。

參加本書翻譯和校訂工作的為哈爾濱工業大學化學教研室具有為、利建強、陸建培、趙明瑜、蕭滌凡、常紹淑、周定、石桐、羅懿、商燮爾、余健、于元甫、盧國琦等同志。

定 性 分 析

第 二 冊

哈爾濱工業大學化學教研室譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一〇號

〔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 印 刷 廠 印 刷

上海天通巷路一九〇號

(53986B)

1953年9月初版 1955年1月3版

版面字數 301,000 (4月第5次印) 12,501—14,500

定價一元六角



第二冊目次

第二部份 陽離子

陽離子第一組 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+	180
酒石酸鹽	182
沉澱的性質	182
酒石酸鹽在分析中的應用	183
焦鎔酸鹽	186
與碱的作用	188
煅燒的作用	189
無色火焰的着色	191
第一組陽離子較不常用的反應	193
陽離子 K^+ 的檢驗反應	193
陽離子 Na^+ 的檢驗反應	195
第一組陽離子的系統分析步驟	195
陽離子第二組 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} 、 Mg^{++}	198
碳酸鹽	198
碳酸鹽的性質	200
碳酸鹽在分析中的應用	201
與碳酸銨反應的條件	202
鉻酸鹽	204
鉻酸鹽的性質	204
鉻酸鹽在分析中的應用	205
硫酸鹽	207
硫酸鹽的性質	207
硫酸鹽在分析中的應用	208
草酸鹽	211
草酸鹽的性質	211

草酸鹽在分析中的應用	212
磷酸鹽	213
磷酸鹽的性質	214
磷酸鹽在分析中的應用	214
氫氧化物	215
氫氧化物的性質	216
氫氧化物在分析中的應用	217
鹽在酒精中的可溶性	218
無色火焰的着色	218
第二組陽離子較不常用的反應	219
鎂的顏色反應	220
第二組陽離子的系統分析步驟	224
溶液的分析	226
沉澱的分析	228
陽離子第三組 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Fe^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Ni^{++} 、 Co^{++}	234
硫化銨的作用	238
沉澱的性質	239
硫化銨在分析中的應用	242
氫氧化物	246
氫氧化物的性質	247
氫氧化物在分析中的應用	252
以碱(NaOH 或 KOH)分離陽離子	253
以氫氧化銨分離陽離子	255
醋酸鹽	257
沉澱的性質	258
生成碱式醋酸鹽反應的條件	259
碳酸鹽	260
沉澱的性質	262
生成碳酸鹽的試劑在分析中的應用	263
Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的應用	263
$(NH_4)_2CO_3$ 的應用	264
$BaCO_3$ 的應用	265

氧化反應	268
鉻的氧化反應	268
錳的氧化反應	278
鐵的氧化反應	288
鎳的氧化反應	291
鈷的氧化反應	291
氰化物	295
氰化物的性質	296
氰化物在分析中的應用	300
亞鐵氰化物與鐵氰化物	302
亞鐵氰化物與鐵氰化物的性質	303
亞鐵氰化物與鐵氰化物在分析中的應用	306
硫氰化物	308
硫氰化物的性質	308
硫氰化物在分析中的應用	309
檢驗 Fe^{3+} 的反應條件	309
檢驗 Co^{2+} 的反應條件	310
磷酸鹽	311
磷酸鹽的性質	312
有 PO_4^{3-} 存在時第二、三組陽離子的分析	313
以 FeCl_3 分離 PO_4^{3-} 陰離子	314
第二、三組陽離子不除去 PO_4^{3-} 時的系統分析步驟	317
PO_4^{3-} 陰離子的檢驗	321
乾法反應	324
溶化與煅燒	324
硼砂珠及磷酸鹽珠的着色	326
用吹管在木炭上的加熱	329
個別反應	330
Ni^{2+} 離子的檢驗反應	330
Co^{2+} 離子的檢驗反應	332
Al^{3+} 離子的檢驗反應	333
Cr^{3+} 離子的檢驗反應	336
Mn^{2+} 離子的檢驗反應	337

Zn ²⁺ 離子的檢驗反應	339
第三組陽離子的系統分析步驟	352
陽離子第四組 Ag ⁺ 、Hg ⁺ 、Hg ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Bi ³⁺ 、Cu ²⁺ 、Cd ²⁺	366
硫化物	369
硫化物的性質	370
硫化物在分析中的應用	373
用 H ₂ S 以外的試劑作用以生成硫化物	376
氯化物	377
氯化物的性質	377
氯化物在分析中的應用	382
硫酸鹽	384
硫酸鹽的性質	385
硫酸鹽在分析中的應用	386
碱的作用	387
沉澱的性質	388
氨化合物	390
沉澱及氨化合物的性質	393
氨化合物在分析中的應用	394
碳酸鹽	395
碳酸鹽的性質	396
碳酸鹽在分析中的應用	396
氰化物	398
氰化物的性質	400
氰化物在分析中的應用	401
碘化物	402
碘化物的性質	402
磷酸鹽	405
磷酸鹽的性質	406
還原反應	406
汞的還原	406
鉍的還原	409
銅的還原	410

乾法反應	412
個別反應	413
Ag^+ 離子的檢驗反應	413
Hg^+ 與 Hg^{2+} 離子的檢驗反應	416
Pb^{2+} 離子的檢驗反應	418
Bi^{3+} 離子的檢驗反應	419
Cu^{2+} 離子的檢驗反應	422
Cd^{2+} 離子的檢驗反應	434
第四組陽離子的系統分析步驟	435
陽離子第五組 As^{5+} 、 As^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+}	437
硫化物	444
硫化物的性質	446
硫化物在分析中的應用	453
碱性試劑的作用	462
沉澱的性質	463
還原反應	466
用一金屬從溶液中置換另一金屬	466
砷化氫和錫化氫的生成(馬氏試法)	469
乾法反應	472
用溶化法將不溶的化合物轉變成可溶的化合物	472
用吹管在木炭上的加熱	474
無色火焰和硼砂珠或磷酸鹽珠的着色	474
個別反應	475
砷的檢驗反應	475
錫的檢驗反應	479
錫的檢驗反應	482
β -錫酸的反應	486
第五組陽離子的系統分析步驟	487
陽離子分析	497
預備反應	497
無色火焰的着色	497
硼砂珠或磷酸鹽珠的製得	497

用吹管在木炭上的加熱	498
分析物質的準備工作	499
試驗物質為溶液	499
試驗物質是固體,但不是單體金屬,也不是金屬合金	499
試驗物質為單體金屬或金屬合金	502
金和鉑的分析	503

第二部份 陽離子

按照分析的特徵，也就是按照與某些在分析上認為重要的試劑的作用，全部的陽離子可分為五組。

這些分析組和週期系中元素的分族很少相似。在週期系中元素的分族是由元素所有性質的總和來決定，但分析組分類時僅僅考慮到元素的某些（常常是偶然的）性質，例如：當所用的試劑作用時則沉澱生成，或者沉澱溶解在某一試劑中。

陽離子第一分析組包括：鈉、鉀和銨，以及〔鋰、銣和銫〕等陽離子^①。這組的特徵是其大部份鹽類，尤其是硫化物、碳酸鹽和磷酸鹽能溶解在水中。

第二組由鎂、鈣、鋇和銣〔以及鐳〕陽離子組成。這組的特徵為：其陽離子不被硫化銨和硫化氫所沉澱（區別於第三、第四和第五組），其碳酸鹽與磷酸鹽則不溶於水（區別於第一組）。

第三組：鋁、鉻、錳、鐵、鎳、鈷和鋅〔鈹、鈦、鎳、鈳、鈹、銻、鎢、鈾、釷、釷、鈾、鈾、鈾〕陽離子。所有這組的陽離子可用硫化銨從溶液中沉澱析出（區別於第一和第二組），而在酸性溶液中不被硫化氫所沉澱（區別於第四和第五組）。

第四組：銅、銀、鎘、汞、鉛、鉍〔鈳、銻、鈾和鐵〕陽離子。這組的特

① 在括號內的是稀有元素，本書不加研究。

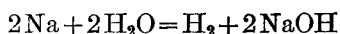
徵是其陽離子能被硫化氫從酸性溶液中析出硫化物沉澱（區別於第一和第二、三組），而硫化物不溶於多硫化銨（區別於第五組）。

第五組：砷、錫、銻[銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻和金]。這組的特徵是其陽離子能從酸性溶液中被硫化氫析出硫化物沉澱，而硫化物在多硫化銨中可以溶解。

陽離子第一組：K⁺、Na⁺、NH₄⁺

屬於第一分析組的是下列三個陽離子（最常見的①）：K⁺、Na⁺ 和 NH₄⁺。

游離狀態的鈉和鉀為輕金屬（較水輕），在新切開的地方具有銀白色的光澤。它們在空氣中易氧化而蓋上一層氧化物（Na₂O 和 K₂O）；在室溫下和水直接作用放出氫和生成易溶於水的氫氧化物，氫氧化物的溶液具有強烈的鹼性反應（使石蕊試紙變藍色）。



組成第一分析組陽離子的金屬的性質列在第 1 表內（見 181 頁）。

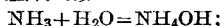
銨（NH₄）是複雜的根，不能呈游離狀態存在②；按其在化合物中表現出的性質，銨與鉀、鈉完全相似。它的氫氧化物 NH₄OH③ 具有比較 NaOH 或 KOH 為弱的鹼性，因為它離解成離子顯著地少於 NaOH 與 KOH。

鈉、鉀和銨只生成一價的陽離子：Na⁺、K⁺、NH₄⁺。這三個陽離子都

① 比較稀有的元素 Li、Rb、Cs 的陽離子亦屬於第一組。

② 銨汞齊是存在的。

③ 氮與水結合時則生成氫氧化銨：



它含於氮的水溶液中，因此有時將氫氧化銨和氮的概念相混淆，並以後者代替前者。

第1表 組成第一組陽離子的金屬的性質

金屬	原子量	外 觀	在空氣中的可 氧化性	比重	熔點 °C	與水和酸 的 作 用	氧化物		離子	離子的顏色(鹽的 水溶液)
							顏色	組成		
Na	22.997	在新切開地方帶有強烈金屬光澤的銀白色金屬。	在空氣中很快發暗，容易蓋上一層氧化物	0.97	98	金屬鈉與水劇烈作用，生成NaOH和H ₂ 。 金屬鈉溶於所有的酸中。	白 淺黃	$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{Na}_2\text{O}_2 \end{array} \rightarrow \text{Na}^+$	無色	
K	39.096			0.86	63.5	金屬鉀與水劇烈作用，生成KOH和H ₂ 。 金屬鉀溶於所有的酸中。	白 黃	$\begin{array}{c} \text{K}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O}_4 \end{array} \rightarrow \text{K}^+$	無色	

無色，因此只有當陰離子有色時，它們的鹽類才可能有色（例如： MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等）。

強酸（ HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 ）所形成的鈉和鉀的正鹽在水溶液中具有中性反應；而弱酸（ H_2CO_3 、 HCN 等）所形成鈉和鉀的正鹽，其水溶液由於水解作用而具碱性反應^①。

幾乎所有的鈉、鉀和銨鹽都易溶於水，因此對第一組陽離子來說這樣不溶的化合物較少，即按照這些化合物的形成可以作出關於這組某一離子存在的結論。因此對於第一組並沒有這樣的共同試劑（即如以後的分析組所具有的），即由於這些試劑的作用，該組所有的陽離子可以從溶液中成為不溶的化合物而析出。其大部份鹽類的可溶性，特別是硫化物、碳酸鹽和磷酸鹽的可溶性，以及沒有一種試劑能從溶液中將第一組所有的陽離子完全析出，這些都是本組的特徵並使它區別於其他組。

① 見96頁。

下面敘述最典型的因而在分析中最常用的鉀、鈉和銨的化合物和反應。

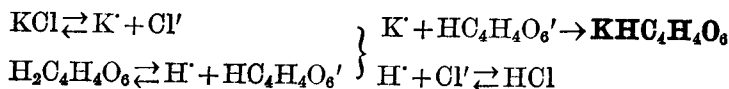
酒石酸鹽^①

酒石酸 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 是二元酸，故與一價的陽離子可能得到兩組鹽類：中性的和酸性的。中性鹽 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ， $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 容易溶解，故不為分析者所注意。鉀和銨的酸式鹽（酸式酒石酸鹽） $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 和 $(\text{NH}_4)\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 相當難溶解，故在某些條件下（見下）能形成沉澱。但 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 容易溶解。

當以過量的酒石酸或酸式酒石酸鈉作用於鉀鹽和銨鹽的溶液時生成鉀和銨的酸式酒石酸鹽，例如：



離子反應式：

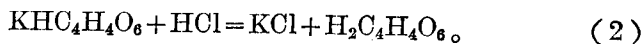


沉澱的性質

(1) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 和 $(\text{NH}_4)\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的沉澱是白色結晶的物質。

(2) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 和 $(\text{NH}_4)\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 顯著溶解於冷水而容易溶解於熱水中^②。

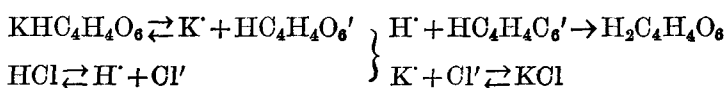
(3) 無機酸容易溶解沉澱，例如：



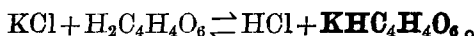
① 酒石酸 (acidum tartaricum) 的鹽類稱為酒石酸鹽。

② 在 200°C 時 200 份水中溶解 1 份 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ，但在 100°C 時 15 份水中溶解 1 份。

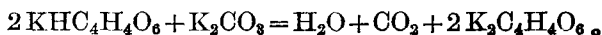
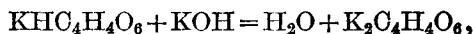
離子反應式爲：



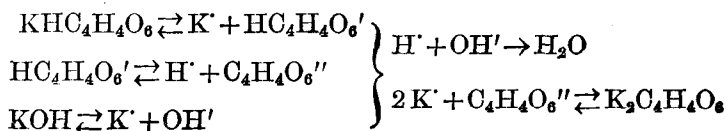
方程式(2)爲(1)的逆反應式。換句話說，由酒石酸作用於鉀鹽而形成 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 沉澱爲可逆反應：



(4) 沉澱也易溶於鹼和可溶性的碳酸鹽(K_2CO_3 、 Na_2CO_3)中；由此形成正鹽，例如：



離子反應式爲：



酒石酸鹽在分析中的應用

在第一分析組中酒石酸鹽用於檢驗 K' 離子， K' 的存在是根據與 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 或 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 作用而生成的沉澱來判斷。通常不用此反應來偵查 NH_4' 離子，因爲 NH_4' 的檢驗尙有更特徵的反應。

在應用此反應檢驗 K' 離子時應當注意下列條件。

(1) 雖然此反應不用以偵查鉍，但酒石酸不僅與 K' 離子而且與 NH_4' 離子都生成酸式酒石酸鹽的沉澱，因此假設在溶液中有 NH_4' 時，不能按沉澱的生成來作出關於 K' 離子存在的結論。在分析溶液中沒有 NH_4' 離子存在是此反應適用於偵查 K' 的必需條件。

其他分析組的許多離子也能形成不溶解的酒石酸鹽，因此用以檢

驗鉀的溶液中也不應當有其它組的離子存在。

(2) 由於 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 在水中的溶解度相當大，故僅當分析液不很稀時，此鹽的沉澱方能形成，如須要分析稀的溶液，則在應用沉澱試劑之前溶液必須蒸濃。

沉澱時常不是立刻出現（特別是不很濃的溶液），因此加入試劑後若沉澱還沒有形成，則應當使溶液靜置，小心用玻璃棒摩擦試管壁，促進沉澱的析出。

(3) 由於 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 易溶解於熱水中，故反應必須在冷溶液中進行，完全不加熱，甚至可以建議將試管的下部浸入冷水中冷卻。

(4) 由於 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 能溶於鹼液和酸液中，因此反應必須在中性溶液中進行。

如分析液具有鹼性或酸性反應則在沉澱試劑加入之前必須盡量精確地以適當的酸或鹼中和它。

這裏僅 NaOH 可作為鹼用，因為如用 KOH 或 NH_4OH ，則試劑本身就在溶液中引入了 K^+ 離子或 NH_4^+ 離子，它們以後就生成沉澱。由於要精確地得到中性反應的溶液常常相當困難，因此不得已時可使溶液稍帶鹼性（非常少！）而估計到過量的酒石酸中和了此少量的殘餘鹼。

(5) 應注意到酒石酸與鉀鹽作用而生成 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 沉澱的反應是可逆的，因此為了檢驗 K^+ 反應的較大靈敏性，必須建立起使此反應盡可能更完全地由左向右進行的條件（即向形成 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的方向）。

因此，根據質量作用定律應當：

(a) 增加作用物質濃度，即是取過量的酒石酸^①。

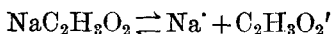
(b) 減小在反應結果中所生成的游離 H^+ 離子濃度。但是不能應用

① 見 19 頁及 68 頁。

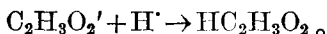
碱,因為在此情況下容易得到可溶解的正鹽。故在這時用弱酸的鹽^①來減小 H^+ 離子濃度。

實際上與酒石酸一起同時加入過量的醋酸鈉於分析液中。在此情況下將進行下列反應。

$NaC_2H_3O_2$ 容易離解成離子:

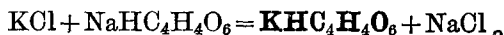


當陰離子 $C_2H_3O_2'$ 與 H^+ 離子相遇時,將和它結合而生成微離解成離子的醋酸分子:



由於溶液中存在的 $C_2H_3O_2'$ 陰離子和游離的 H^+ 離子結合,故溶液中 H^+ 離子濃度減小。

用 $NaHC_4H_4O_6$ 代替酒石酸檢驗 K^+ 離子更為適當。這個試劑^②比酒石酸優越的是:當應用它時,正如在反應式中看到的,並不生成游離的 H^+ 離子,因此不需要加 $NaC_2H_3O_2$ 。



(6)含有多氧酸的鹽(例如:錳酸、鉻酸等等)能破壞酒石酸,把它氧化為 CO_2 和 H_2O ;故上面談到的反應僅僅在溶液中沒有氧化劑存在的條件下方能應用。在系統分析全部陽離子的過程中,此條件本身就具備,因為在這種情況下所有存在於分析物中的氧化劑都被還原。

總結以上所述,得到下列以酸式酒石酸鹽形式檢驗 K^+ 離子的定則。

當有 $NaC_2H_3O_2$ 存在時,以 $NaHC_4H_4O_6$ 或過量的 $H_2C_4H_4O_6$ 作用於冷而濃的中性溶液,在此溶液中必須沒有 NH_4^+ 。其它分析組的陽

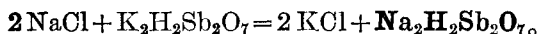
① 見 46 頁。

② 為了製備 $NaHC_4H_4O_6$ 應取兩個相等體積的酒石酸,其中一個用苛性鈉中和;然後加上第二個體積的酒石酸。

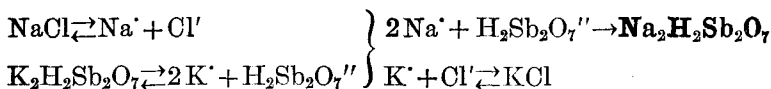
離子及氧化劑存在。白色結晶沉澱出現是 K^+ 離子存在的標誌。如沉澱不立刻出現，應使溶液靜置一些時候；用玻璃棒摩擦試管壁，加速沉澱的析出。

焦銻酸鹽

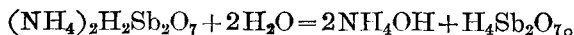
與酒石酸鹽相似，在第一組分析中有用的只是焦銻酸 $H_4Sb_2O_7$ 的酸式鹽，因為正鹽易被溶解。酸式鹽中的鈉鹽 $Na_2H_2Sb_2O_7$ ① 難溶解；相當的鉀鹽—— $K_2H_2Sb_2O_7$ 較易溶於水，故用它作為生成鈉鹽沉澱的試劑：



離子反應式為：



當 $K_2H_2Sb_2O_7$ 作用於鉍鹽則生成無定形的沉澱，但此沉澱不是焦銻酸鉍而是偏銻酸。問題在於焦銻酸鉍像弱鹼和弱酸形成的鹽一樣很容易被水解：



所生成的焦銻酸繼續分解而形成不溶的偏銻酸：



$Na_2H_2Sb_2O_7$ 為白色結晶沉澱（極重要的特徵）。焦銻酸鹽只用以檢驗 Na^+ 離子；這是檢驗 Na^+ 的很重要的反應。

反應的條件

(1) 由於 $Na_2H_2Sb_2O_7$ 微溶於水，為了試驗 Na^+ 應當用濃縮的溶液

① 某些作者認為此鹽的化學式為 NaH_2SbO_4 ，即是認為它是正銻酸的鹽 [E. S. Tomula, Z. anorg. Ch. 118, 81, (1921)]。