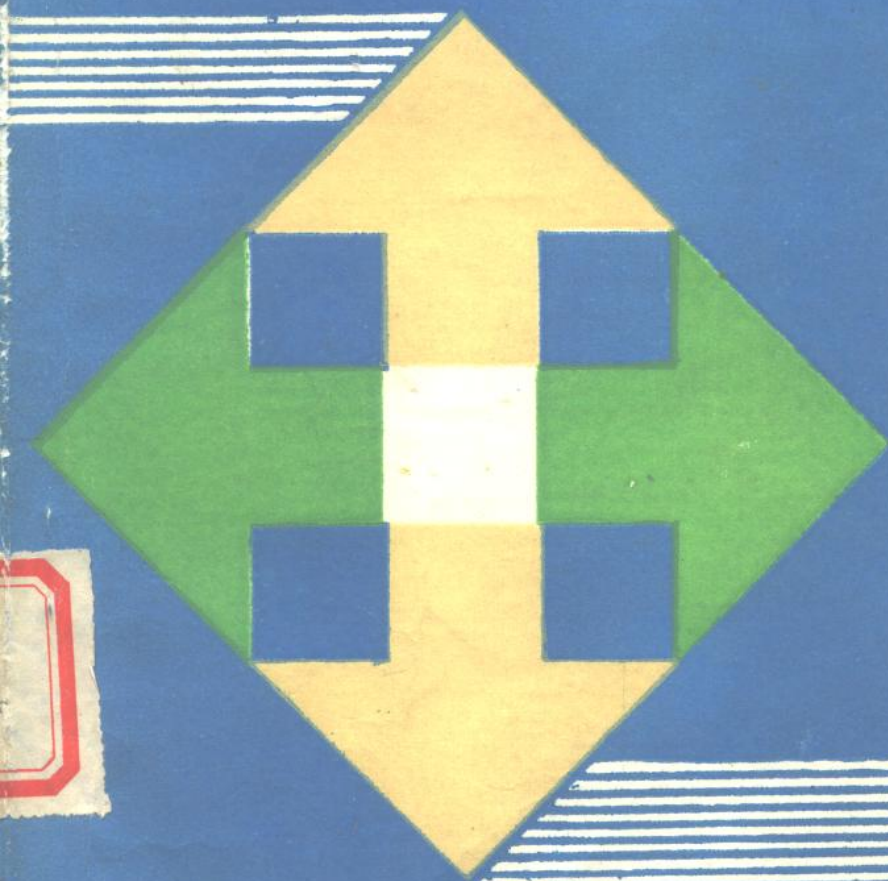


无机反应化学—系统化学分离

[英] D.T.伯恩斯 A.汤森德 A.G.卡奇波列 著



化学工业出版社

061 067

无机反应化学-系统化学分离

D. T. 伯恩斯

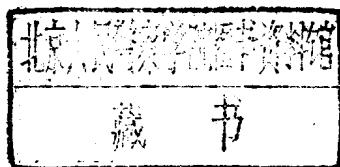
〔英〕 A. 汤森德 著

A. G. 卡奇波列

吴乾文 张朝平 齐大勇 译

吴乾文 周天泽 校

KG31/03



151744



化学工业出版社

内 容 简 介

本书与《无机反应化学—元素及其化合物的反应》是姊妹篇。

本书简明扼要地阐述了水溶液中, 化学反应的物理化学原理; 详细地介绍了阳离子和阴离子的系统化学分离的理论 与实验方案。不仅包括常见阳离子和阴离子的分离与检验, 还包括稀有元素和难溶物质的分析; 此外, 介绍了各种半微量分析技术和装置; 以及环炉技术。书中所列举的实验与反应, 均经原著者精选和验证。

本书是一本较好的定性分析基础读物, 可供有关厂矿、科研单位的化学工作者使用, 也可作中专以上院校有关专业的参考书。

D. T. BURNS A. TOWNSHEND and A. G. CATCHPOLE
INORGANIC REACTION CHEMISTRY,
SYSTEMATIC CHEMICAL SEPARATION

ELLIS HORWOOD LIMITED

Publishers chichester 1980

无机反应化学—系统化学分离

吴乾文 张朝平 齐大勇 译

吴乾文 周天泽 校

责任编辑: 王秀鸾

封面设计: 许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京通县马驹桥印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/2}$ 印张 $7^{1/8}$ 字数 201 千字

1990年11月第1版 1990年11月北京第1次印刷

印 数 1—2,430

ISBN 7-5025-0239-4/TQ·197

定 价 5.20 元

译 者 的 话

本书是在著名的分析化学家、国际分析化学杂志*Talanta*编辑和顾问委员会主席R. Belcher教授倡导下，由英国中部地区定性分析协会(The Midlands Association for Qualitative Analysis, 简称为MAQA, 成立于1954年)的主要成员，在总结该协会研究成果基础上编写的。

正如R. Belcher教授在本书前言中指出，定性分析除了具有快速、简便、经济等优点外，尚有更为重要的教育学价值。许多国家如苏联、日本、法国以及我国，多年来的实践表明，定性分析在培养精湛的实验技术，熟悉、巩固和应用物理化学基础知识方面，是不可缺少的。

本书内容丰富，取材新颖，理论与实践相结合。除了阐述水溶液中化学反应的物理化学基础外，还对无机分析中与分离有关的问题作了深入浅出的解释。对半微量定性分析中用到的技术和器具，包括环炉技术，也加以介绍。本书不仅列出常见阳离子和阴离子的系统分离方法与检验方法，而且介绍了稀有元素及难溶物质的分析方法，这是本书所特有的。更为可取的是，书中所列举的实验与反应，均经MAQA的成员（他们具有丰富的教学 and 实际工作经验）精选和验证，因而实用可靠。

在我国有关系统化学分离的教科书和参考书尚较缺的情况下，我们认为本书不仅对与化学有关的大专院校师生有较高的参考价值，而且对冶金、地质、化工、环境保护等部门从事生产与科研工作的人员也会有所裨益。为此，我们将本书连同它的姐妹篇《元素及其化合物的反应》(Reactions of the Elements and Their Compounds)一起译出，献给我国读者。

在翻译过程中，除改正了原书中明显错误的地方以外，还对一

些术语作了必要的注释。但是，限于译者的学识水平，译文肯定有不少欠妥失当之处。欢迎读者不吝赐教，给予批评指正。

译者

1987年6月

原 书 前 言

在很多高等院校中以各种方式讲授定性分析，至少已有二百多年了。定性分析曾经是用来确定物质组成的唯一手段，但这种情况已渐渐起了变化。现在有许多仪器分析法或别的方法，也能够很快就达到同一目的，而工作量却往往少得多。然而，也有大量实例说明应用纯化学方法会更方便些。因为在某些情况下，纯化学方法可能较快速、简便、花费少，而且更为有效。如果只是由于这些理由而主张占用相当多一部分实验课时间来练习这些方法，那是值得怀疑的；不过，定性分析还有远为重要的教学价值。定性分析可以使 学生熟悉以后在定量分析中碰到的很多试剂和化学反应；定性分析中用到的大多数分离方法，定量分析中也用得着，而且这些分离方法对各类化学分析都很重要。定性分析可以为学生提供在实验台上首次运用所学到的物理化学原理的机会。例如，学生将会遇到pH的影响、缓冲作用、溶度积、络合物形成、吸附以及各种类型的沉淀沾污等问题⁽¹⁾。如果分析的样品量少，就能训练学生学会处理少量物质的技术，而这种训练对其它化学操作也是有用的。

近十年来，甚至可能更早些，定性分析所占用的时间大为减少，或者完全取消了定性分析这门课。在英国，有一段时期很多学校都讲授定性分析，但据我所知，现在不再是这样了。我不想在这里挑起一场化学家是否有必要知道一切化学反应这样的争论，但我们似乎正在造就这样一代化学家，他们不得不靠参考书去查找连过去绝大多数中小学生会知道的化学反应。令人遗憾的是，这种弊病在美国已开始出现，但愿它不会蔓延。我们不希望这种特殊的弊病象葡萄蚜、灰松鼠和混凝土摩天大楼那样向欧洲输出。值得庆幸的是，欧洲许多一流大学，尤其是苏联的大学，仍然认为定性分析这门课很重要，并且还广泛地加以讲授。

其它确定物质组成的方法有了重大进展，不能成为降低定性分析重要性的主要理由。前面列举了定性分析的许多其它优点，很多教师想必都很清楚。在英国，除极少数以其分析水平高著称的学院外，讲授定性分析的任务往往由资历浅的教师承担。其实，为了使定性分析教得卓有成效，教师不仅要有渊博的化学反应知识，而且还要有应付各种无法预见的因素及协同现象的想象力和经验。除非由经验丰富、知识渊博的人讲授，否则结果往往一团糟。

很多教师感到定性分析的教学效果令人失望。一般都将其归咎于教师缺乏经验，学生笨手笨脚。虽然这有一定关系，但只是很次要的原因；学生肯定不会象通常所想象的那么笨拙。最主要的原因，还在于某些试验方法和分离方法不当。我曾经说过⁽²⁾，定性分析表中有些质量低劣的操作方法。我的题为《分析化学的神话和传奇》(Myths and Legends in Analytical Chemistry)的演讲，时过20多年还有感召力。

甚至连对沉淀现象的物理-化学阐释也很欠妥。按照现有的溶度积数据，钴、镍和锌的硫化物应该在酸性硫化物组沉淀；不知何故，总是略掉了硫化锑和硫化砷的溶度积值，而理论上硫化镉应在浓盐酸中沉淀。一直到这次经济衰退^①开始的时候，几乎每一本定性分析教科书都编入这些不准确的解释。

很久以前，我就认识到定性分析中所存在的许多问题，以致一个人在他的整个一生中要解决其中一部分都是不可能的。因此，我们在1954年成立了中部地区^②定性分析协会。该协会的创始经过已另有介绍⁽³⁾。不过，提起迄今仍在探讨的一些问题还是有意义的。

一些教科书认为，硼酸根应当除去，因为硼酸钙不溶于碱溶液而会在铁组沉淀。另一些教科书则说，没有必要将它除去，因为硼酸钙在氯化铵溶液中仍然溶解。实际表明，硼酸根必须除去，但并不是由于上述原因。最难溶的硼酸盐是锌和钴的硼酸盐，它们能牢固地吸附在水合氧化铝上。因此，如果出现它们共存这种特殊情

① 指1978年英国出现的一次经济危机——译者注。

② 指英格兰中部地区——译者注。

况，则在析出水合氧化铝时，锌和钴可能就被除去了。

用某些教科书中所介绍的试验方法，甚至连区分诸如碳酸根和碳酸氢根这些简单离子都无能为力。由于碳酸钙不溶，而碳酸氢钙可溶；所以多推荐用钙盐来区分这两种离子；但是，在一般定性分析条件下，将钙离子加到碳酸氢根溶液中，会析出碳酸钙沉淀。镁盐也好不了多少。虽然将镁离子加到碳酸氢根溶液中并不析出沉淀，但在此分析条件下，将镁离子加到碳酸根与碳酸氢根的混合液中，溶液仍保持清亮。有时也提倡用氯化汞（Ⅰ）作区分这两种阴离子的试剂；汞（Ⅰ）的碳酸盐沉淀而碳酸氢盐则不沉淀。但是关于碱式碳酸汞（Ⅰ）沉淀的颜色，说法不一，有白、黄、橙、红-棕和红色等种种。在任何情况下，都不用它来区分这两种离子^[4]。

在Mikrochimica Acta(微量化学学报)上发表的一系列文章中，对这些问题以及其它很多问题都进行了探讨，并得到解决。截至写本前言为止，这类文章已达44篇之多。

在着手进行任何工作之前，本协会所作出的决定之一，就是操作的规模。大家一致同意使用半微量技术，因为它具有各种小规模操作的所有优点，即快速、简便而经济，并且不需要象微量法所要求的那么高的操作技术和丰富的经验。

在英国，半微量定性分析是由当时在西南 Essex 工业学院的 Harry Holness 先生倡导的。他提出了好几种改善分离的方法，并且设计了很多装置，这些后来都被MAQA采用。一种便宜的离心机得以商品化，主要应归功于他。

MAQA成立至今已二十多年了，一些早期的成员已经故去，还有一些则离开了中部地区（这些成员都不会辞职，一些人还继续从伦敦、曼彻斯特、北威尔士等地来伯明翰参加会议）。已经有约50人一起参与本书所用方法的研究和精选工作。许多学校在讲授定性分析时，MAQA的基础表应用得最为广泛。

当定性分析只在英国很少几所学院讲授的时候，出版这种书似乎有些荒谬。然而，潮流将会改变，可能有朝一日，不得不重新推广定性分析。那些最早撤消这门课的学校中，有一些肯定是由于前

述理由而恢复的。

最后,应当指出,MAQA自成立之日起一直是独立自主的,它经常资助许多学校,以促进科学教育的发展。假如因出售本书而得到任何收益的话,那也将用于推动分析化学进一步发展。

R. Belcher

1979年1月

参 考 文 献

- [1] Stephen, W. I., *Educ. in Chem.*, 1969, 6, 221.
- [2] Belcher, R., *Analys.*, 1974, 99, 802.
- [3] Belcher, R., *Mikrochim. Acta*, 1956, 1842.
- [4] Osborne, V. G. and Freke, A. M., *Mikrochim. Acta*, 1964, 179.

原 书 序

“中部地区定性分析协会”简介

本协会是在 Ronald Belcher 教授倡导下，于1954年成立的（最初叫做中部地区分析化学委员会）。R. Belcher 教授当时就认识到，在已发表的无机定性分析系统中有很多不足之处，并试图通过实验研究和在一组经验丰富的分析工作者之间展开讨论来加以纠正。本协会的任务是对下列问题提出各种方案：

1. 在已确定的经典操作的基础上，常见阳离子的系统检验；
2. 阴离子的检验；
3. 稀有元素的检验；
4. “难溶物”的检验。

本协会成员进行了很多方法研究和试验，其结果经不断修改，发表了半微量无机定性分析的高级方案和基本方案，出版了《常见阳离子和阴离子的反应》(Reactions of the Common Cations and Anions)一书，还摄制并发行了一部教学电影。绝大多数研究成果已在 Mikrokhemika Acta (微量化学学报) 上发表的44篇系列文章中报导。本书是该协会在过去二十五年中积累起来的工作成果的结晶。尽管书中所介绍的方法被认为是截至定稿时止最有效的，但本协会成员感到尚有改进的余地，这些方法并非已成定论。致力于对这些方法做进一步改进的读者，本协会都欢迎。有何意见或建议，请函告MAQA秘书Stephen(伯明翰大学化学系)。

MAQA

会长 Ronald Belcher教授 (1958~)

主席 Ronald Belcher教授 (1954~1958)

A. G. Catchpole博士 (1958~)

秘书兼录事 J. A. Weddams(1954~1958)

W. I. Stephen博士 (1958~

录事 A. Townshend博士 (1964~1970)

司库 A. G. Catchpole博士 (1958~1979)

O. B. Hayes先生 (1959~1968)

V. J. Osborne先生 (1968~)

对MAQA工作做出积极贡献的其他成员是,L. S. Bark等人(人名从略)。

54.17

目 录

译者的话	
原书前言	
原书序	
第一章 定性分析的历史回顾	1
参考文献	11
第二章 水溶液中反应的物理化学基础	15
2.1 水溶液中化学反应的类型	15
2.2 化学平衡原理	20
2.2.1 温度和溶剂的影响	21
2.2.2 活度的意义	22
2.3 质量作用定律的应用	24
2.3.1 酸碱反应	24
2.3.2 络合反应	33
2.3.3 沉淀反应	37
2.3.4 氧化还原反应	48
2.3.5 分配平衡和液-液萃取	54
2.4 多级平衡	59
2.4.1 隐蔽和解蔽	60
2.5 有机试剂	62
2.5.1 有机络合剂	64
2.6 在火焰上的目测效应	71
参考文献	73
第三章 系统无机定性分析——理论阐释	76
3.1 MAQA方案	77
3.2 阳离子的系统分离方案	78
3.2.1 银组	79
3.2.2 钙组	83
3.2.3 铜-锡组	90

3.2.4 铁组	100
3.2.5 锌组	105
3.2.6 镁组	107
3.2.7 在阳离子组分离中阴离子的干扰	107
3.3 阴离子的系统分离方案	109
3.4 阴离子的非系统试验	118
3.5 不溶物的系统分析	119
3.5.1 鉴定方案	121
参考文献	124
第四章 半微量定性分析技术和器具	126
参考文献	139
第五章 系统半微量无机定性分析——实验步骤	140
5.1 检验未知混合物的步骤概要	140
5.2 含有常见阴离子和阳离子混合物的分析	141
5.2.1 初步干法试验	141
5.2.2 阴离子的初步非系统检验	145
5.2.3 一般性试验	146
5.2.4 原始物质中干扰阴离子的试验	148
5.2.5 碳酸钠提取液的制备	150
5.2.6 用碳酸钠提取液进行的试验	150
5.2.7 基本过程	153
5.3 阳离子组分离方案	154
5.3.1 溶液的制备	154
5.3.2 阳离子组分离	156
5.3.3 银组	160
5.3.4 钙组	161
5.3.5 铜-锡组的分离	164
5.3.6 铜组	164
5.3.7 锡组	166
5.3.8 铜-锡组的分离(另法)	168
5.3.9 铁组	169
5.3.10 锌组	171
5.3.11 镁组	173

5.4 阴离子组分离方案	174
5.4.1 干扰阴离子的消除	175
5.4.2 阴离子的分离方案	175
5.4.3 某些共存阴离子的试验	182
5.5 颗粒状物的检验	186
5.6 含有稀有元素的混合物的分析	187
5.6.1 初步干试法	187
5.6.2 阴离子和钾的初步检验	188
5.6.3 阳离子的分析	188
5.6.4 阴离子的分析	195
5.7 难溶物质的分析	198
参考文献	203
第六章 无机定性分析中的环炉技术	205
6.1 环炉及其操作	205
6.2 分离	207
6.3 系统分离方案	210
6.4 环与环的分离	211
6.5 阴离子	212
6.6 电刻采样	212
参考文献	213
附录 试剂一览表	214

第一章 定性分析的历史回顾

MAQA方案^[1]只是许多无机定性分析方法中的一种,其中有些方法从18世纪后期就开始有了本书提到的一些早期方案是很有价值的,其中有不少第一流的分离方法和选择性反应,在现代定性和定量分析化学实践中仍然保留着。

无机定性分析是由于鉴别有用矿石矿物的实际需要而产生的。因此,在那些先进的金属采矿业繁荣的地方,这种技术发展得最快,尤其瑞典最为突出。并非要贬低其他有开拓精神的分析化学家,但系统定性分析的创始人可能要推选瑞典化学家Torbern Bergman。得到公认的最早定性分析读物,大概是Bergman的两本论文集《水的分析》(De Analysi Aquarum, 1799.)和《矿物概要》(De Terra Gemmarum, 1780.)^[2]。同一时期的著作还有Vauquelin写的《矿物分析的一般性回顾》(Réflexions sur l'analyse des pierres en général, 1779.)^[3],以及Klaproth的一辑著名文章,这些文章后来收入他的六卷文集《对认识矿物质化学有帮助的分析试验》(Beiträge zur Chemischen Kenntniss der Mineralkörper, 1795~1815.)^[4]中。

Parkes早在《试论化学研究的实用性》^[5](Essay on the Utility of the Study of Chemistry, 1819.)一书中就认识到分析化学的价值。他提出这样的看法:“即使你的儿子生来就是富翁,即使他继承了万贯家产,但只有让他成为一名分析化学家,才能使他懂得他的财富的真正价值……”

在后来的版本(1837年)^[6]中,他评论道:“……只有对所发现的矿物进行分析,才能弄清要开采哪一种好”。

岩石分析存在许多困难,使试样转入溶液就很不容易做到。Bergman将矿物破碎成粉末后与苏打灰(碳酸钠)混合。将此混合

物在铁坩埚内猛烈地灼烧3~4小时，用盐酸浸取后往往还剩下不溶残渣，这可能是硅石或未分解的矿物。Klaproth指出，要使分析行之有效，就要使试样分解完全。他用苛性钾（氢氧化钾）作熔剂，在银坩埚内进行熔融。坩埚内的熔融物需经常用酸反复提取。显然，使之完全溶解的最重要因素是颗粒大小。因此，要特别注意粉碎。Thomson曾听到一位学生说起一段令人丧沮的经历：这位学生太懒，对研碎他的金绿宝石样品并不精心，以致熔融和提取均无效，只好“绝望地放弃这一分析”⁽⁷⁾。

分解试样这一步，尚无对任何试样都适用而又可靠的分析方案。因此，要以探索的精神去对待每一次分析。然而，还是有某些规则可循的，Campbell和Mallen⁽⁸⁾根据Bergman及其门生所用的较冗长的操作规程，拟定了一些图解式分离方案。表1-1和表1-2列出其中两种。最早发表的详细分析图表中，有一种是Noad提出的⁽⁹⁾。

Glauber对“奇迹盐”的报导（1658年）⁽¹⁰⁾以及泻盐生产成功（1695年）⁽¹¹⁾，使人们对矿泉水组成重新产生兴趣。Boyle⁽¹²⁾提出一些有助于将矿泉水分类的问题，并应用了很多化学试剂。这些试剂包括肥皂、紫罗兰汁、尿精（氨）、矾油（硫酸）、硝酸和升汞〔氯化汞（Ⅱ）〕等。他还重新采用了Pliny介绍的试纸技术，Pliny曾用这种技术检测掺杂在铜绿中的铁。

Bergman⁽²⁾首先介绍了矿泉水的系统检验方法，他在《水的分析》（*De Analysi Aquarum*）一文中，详尽而严密地论述了一些常见金属和酸与某些试剂反应所产生的颜色和沉淀。其中有些列于表1-3。值得注意的是⁽¹³⁾，Bergman用作酸-碱指示剂的这组植物酞剂，只占各个时期用过指示剂的一小部分。由于植物的液汁不易贮存，而且其有色成分通常只在一段较短季节内才适用，因此使这类试剂迅速增多。虽然在苏格兰生产地衣赤萃这种染料已达一个世纪之久，但直到1864年制得稳定的固体石蕊，才能根据需要将它配成溶液。

Bergman还使用过梣子酞剂和黄色赤血盐（亚铁氰化钾）。

表 1-1 Bergman 的石料分析方案

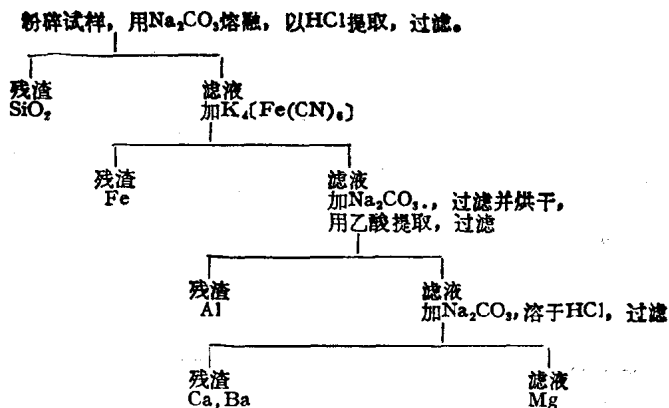
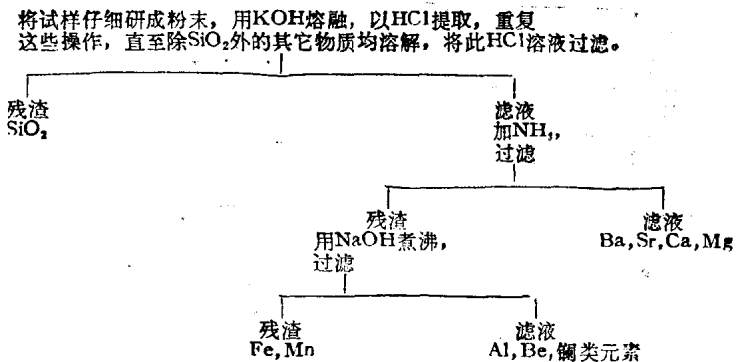


表 1-2 Klaproth 的石料分析流程



Boyle^[14]曾指出格子试验没有特效性，不过他的某些异议可能是由于矿泉水分析做得太少的缘故。如果除碱金属和碱土金属外，铁是矿泉水中唯一可能存在的金属这一假设成立，则格子酞剂仍是一种可靠的试剂。自1725年Macquer^[15]用碳酸钾溶液浸煮普鲁士蓝制得亚铁氰化钾以来，就开始采用亚铁氰化钾了。以这种方法制得的亚铁氰化钾，往往含有一些铁(Ⅱ)离子，酸化时又生成普鲁士蓝，所以人们对用它来试验铁有些怀疑。但后来Scheele制得其纯