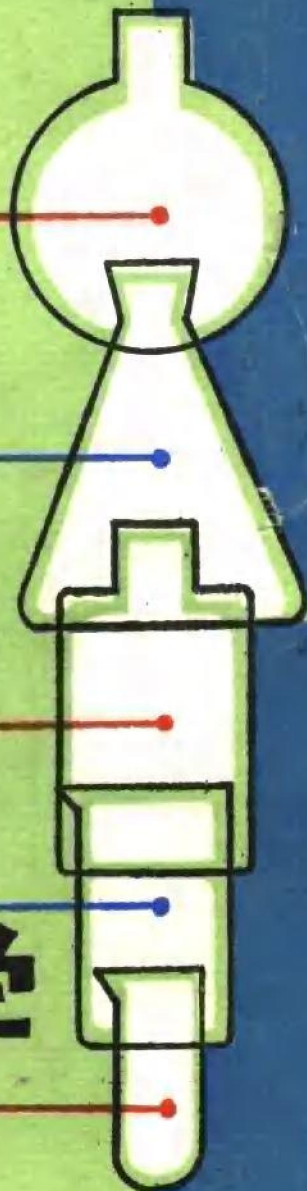


周伯劲 王修林等编著

试剂化学

上册

广东科技出版社



试 剂 化 学

上 册

周伯劲 王修林等编著

791/212/11

广东科技出版社

内 容 简 介

本书较详细地介绍常用化学分析试剂的物理性质、化学性质和测定方法等内容，重点阐述分析试剂与各种元素离子的化学反应。书中汇集65种试剂，大致按酸、碱、盐的顺序编排，分上、下两册。上册介绍35种试剂。

本书可供化学实验室人员和大专院校有关专业的师生参考。

Shiji Huaxue

试 剂 化 学

上 册

周伯劲 王修林等编著

广东科技出版社出版发行

广东省新华书店经销

韶关新华印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 13.875印张 383,600字

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数1—4,100册

ISBN7—5359—0237—5

O·18 定价4.50元

序

大概是十年前的事了，本人曾对旧作《常用试剂与金属离子的反应》(冶金工业出版社1959年出版；原中国工业出版社1965年再版)进行修订补充，重新编成《试剂化学》一书。该书介绍常用试剂30种，约30万字，由韶关市科协于1980年组织印刷，向有关部门内部发行。当时印刷5000册，虽未作宣传，竟然很快售完，而且不断有读者来函索购。实际情况大出意料之外。

由于这种情况，在有关部门的关怀和支持下，本人邀集几位同行合作，根据化学分析工作的需要，集思广益，编写了这本《试剂化学》(上、下册)。我们认为，本书应该包括实验室里更多的常用化学分析试剂，所以在编写时，不仅对1980年版本的内容作了修订补充，而且将试剂的品种扩展为65种。上册介绍35种试剂，下册介绍30种试剂。

本书介绍的分析试剂，都包括有物理性质、化学性质和测定方法等内容，重点是阐述试剂与各种元素离子的化学反应，其中也包含编著者的研究成果和实践经验。每一种试剂的内容编为一章，介绍的顺序大致按试剂属于酸、碱、盐的分类进行编排。本书可供化验室、实验室人员和大专院校有关专业的师生参考，也可用作普通实验室的化学试剂工具书。

对于编写的内容，有必要作几点说明。第一，由于水在化学反应中具有极其重要的意义，而且化验室里广泛地使用水作为溶剂，因而本书将水列为一种分析试剂，并作了详细介绍；第二，对于乙二胺四乙酸二钠的简称，本书没有采用习惯使用的EDTA，为了显示试剂是一种钠盐，本书初稿曾用EDTA二钠，后在审校定稿过程中，接受了广东科技出版社刘启文、许波同志的建议，经讨论采用 Na_2EDTA ；第三，考虑到本书主要适合化学分析工作者使用，编写的内容多为试剂的性质和化学反应，叙述比较简

要，甚至不避简略之嫌。例如，叙述元素离子与试剂的反应以及书写反应的化学方程式时，往往关系到该元素的单质、化合物或络合物等，文中不一定都以离子形式表示；第四，某些化学分析过去常用的计量单位(如当量浓度 N)，为了叙述简便，本书仍予采用，但提供了与有关法定计量单位的换算关系。

本书上册由韶关市产品质量监督检验所周伯劲、长沙半导体材料设备工艺研究所王修林、广东工学院化工系罗宗铭、湖南大学黄杉生、核工业部290研究所李玉成和桑月波等同志撰稿，最后由周伯劲定稿并负责审校。

在本书的编写过程中，我们得到了韶关市委、韶关市人大常委会、韶关市科协、大宝山矿党委和韶关市产品质量监督检验所，以及各地同行的热情鼓励和支持，特此致谢。

限于编著者水平，书中缺点和错误在所难免，敬祈读者批评指正。

周伯劲

1986年1月于韶关市

1987年7月修改

目 录

第一章 水	1
1-1 水的一般性质	1
1-2 pH 值	4
1-3 pH 值与氢离子浓度的换算	6
1-4 水解作用	7
1-5 某些盐的水解	10
第二章 过氧化氢	22
2-1 过氧化氢的一般性质	22
2-2 过氧化氢含量的测定	24
2-3 过氧化氢与离子的反应	24
第三章 盐酸	33
3-1 盐酸的一般性质	33
3-2 盐酸含量的测定	35
3-3 盐酸与离子的反应	36
第四章 硝酸	44
4-1 硝酸的一般性质	44
4-2 硝酸含量的测定	47
4-3 硝酸与离子的反应	47
第五章 硫酸	52
5-1 硫酸的一般性质	52
5-2 硫酸含量的测定	55
5-3 硫酸与离子的反应	55
第六章 磷酸	62
6-1 磷酸的一般性质	62
6-2 磷酸含量的测定	66
6-3 磷酸与离子的反应	66
第七章 氢氟酸	75
7-1 氢氟酸的一般性质	75

7-2	氢氟酸含量的测定	78
7-3	氢氟酸与离子的反应	78
第八章	高氯酸	85
8-1	高氯酸的一般性质	85
8-2	高氯酸含量的测定	86
8-3	高氯酸与离子的反应	86
第九章	醋酸	94
9-1	醋酸的一般性质	94
9-2	醋酸含量的测定	96
9-3	醋酸与离子的反应	96
第十章	草酸	100
10-1	草酸的一般性质	100
10-2	草酸及草酸盐含量的测定	101
10-3	草酸及草酸盐与离子的反应	102
第十一章	抗坏血酸	112
11-1	AA的一般性质	112
11-2	AA含量的测定	114
11-3	AA与离子的反应	114
第十二章	柠檬酸	123
12-1	柠檬酸的一般性质	123
12-2	柠檬酸含量的测定	125
12-3	柠檬酸与离子的反应	126
第十三章	酒石酸	150
13-1	酒石酸的一般性质	150
13-2	酒石酸含量的测定	153
13-3	酒石酸与离子的反应	153
第十四章	水杨酸	184
14-1	水杨酸的一般性质	184
14-2	水杨酸含量的测定	184
14-3	水杨酸与离子的反应	184
第十五章	磺基水杨酸	191
15-1	磺基水杨酸的一般性质	191
15-2	磺基水杨酸含量的测定	191

15-3 磺基水杨酸与离子的反应	192
第十六章 乳酸	199
16-1 乳酸的一般性质	199
16-2 乳酸含量的测定	199
16-3 乳酸与离子的反应	200
第十七章 硫化氢	204
17-1 硫化氢的一般性质	204
17-2 硫化物的溶度积	206
17-3 溶液的酸度对生成硫化物的影响	207
17-4 硫化氢与离子的反应	209
第十八章 氨水	221
18-1 氨水的一般性质	221
18-2 氨含量的测定	223
18-3 金属氢氧化物的沉淀pH值范围	223
18-4 氨水与离子的反应	226
第十九章 硫化铵	240
19-1 硫化铵的一般性质	240
19-2 硫化铵溶液的制备	241
19-3 硫化铵中硫含量的测定	241
19-4 硫化铵与离子的反应	242
第二十章 过硫酸铵	248
20-1 过硫酸铵的一般性质	248
20-2 过硫酸铵含量的测定	249
20-3 过硫酸铵与离子的反应	249
第二十一章 氢氧化钠	255
21-1 氢氧化钠的一般性质	255
21-2 氢氧化钠含量的测定	257
21-3 氢氧化钠与离子的反应	257
第二十二章 碳酸钠	271
22-1 碳酸钠的一般性质	271
22-2 碳酸钠含量的测定	274
22-3 碳酸钠与离子的反应	274
第二十三章 硫代硫酸钠	282

23-1	硫代硫酸钠的一般性质	282
23-2	硫代硫酸钠含量的测定	283
23-3	硫代硫酸钠与离子的反应	284
第二十四章 磷酸钠盐		289
24-1	磷酸钠盐的一般性质	289
24-2	磷酸氢二钠含量的测定	290
24-3	磷酸钠盐与离子的反应	291
第二十五章 乙二胺四乙酸二钠		301
25-1	Na ₂ EDTA 的一般性质	301
25-2	Na ₂ EDTA 含量的测定	304
25-3	Na ₂ EDTA 与离子的反应	304
第二十六章 1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠		339
26-1	Tiron 的一般性质	339
26-2	Tiron 与离子的反应	341
第二十七章 二乙基二硫代氨基甲酸钠		349
27-1	NaDDC 的一般性质	349
27-2	NaDDC 的萃取性质	350
27-3	NaDDC 含量的测定	363
27-4	NaDDC 与离子的反应	363
第二十八章 碘化钾		373
28-1	碘化钾的一般性质	373
28-2	碘化钾含量的测定	375
28-3	碘化钾与离子的反应	375
第二十九章 氰化钾		384
29-1	氰化钾的一般性质	384
29-2	氰化钾含量的测定	384
29-3	氰化钾与离子的反应	385
第三十章 硫氰酸钾		391
30-1	硫氰酸钾的一般性质	391
30-2	硫氰酸钾含量的测定	392
30-3	硫氰酸钾与离子的反应	392
第三十一章 亚铁氰化钾		399
31-1	亚铁氰化钾的一般性质	399

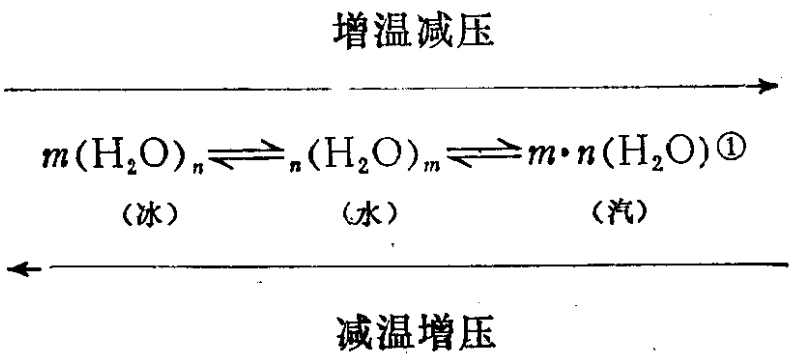
31-2	亚铁氰化钾含量的测定.....	400
31-3	亚铁氰化钾与离子的反应.....	400
第三十二章	铁氰化钾	406
32-1	铁氰化钾的一般性质.....	406
32-2	铁氰化钾含量的测定.....	407
32-3	铁氰化钾与离子的反应.....	408
第三十三章	氯酸钾	411
33-1	氯酸钾的一般性质.....	411
33-2	氯酸钾含量的测定.....	413
33-3	氯酸钾与离子的反应.....	413
第三十四章	高锰酸钾	416
34-1	高锰酸钾的一般性质.....	416
34-2	高锰酸钾含量的测定.....	418
34-3	高锰酸钾在碱性溶液中的氧化作用.....	418
34-4	高锰酸钾在酸性溶液中的氧化作用.....	419
34-5	高锰酸钾与离子的反应.....	420
第三十五章	重铬酸钾	425
35-1	重铬酸钾的一般性质.....	425
35-2	重铬酸钾的含量测定和纯制.....	427
35-3	重铬酸钾与离子的反应.....	427

水

分子式 H_2O 分子量 18.015

1-1 水的一般性质

水以固体、液体和气体三种形态存在于自然界。其分子形式为：固体(冰)分子 $m(\text{H}_2\text{O})_n$ ；液体(水)分子 $n(\text{H}_2\text{O})_m$ ；气体(汽)分子 $m \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 。冰、水、汽三态随温度及压力的变化而互相转化。



水在常温常压下是无色、无味、无臭的澄清和透明的液体。在一个大气压②下及 0℃ 时结成固体(冰)；100℃ 时沸腾；4℃ 时的密度为最大。1 毫升 4℃ 的水，在一个大气压下质量为 1 克。

水的溶解能力极强，它几乎能溶解所有的无机化合物和一些有机物以及某些气体。因此，天然水中常含有很多矿物质、有机物质和少量气体。现以生活饮用水标准的部分内容为例，列表于下，以资说明。

①式中 m 、 n 分别为 1、2、…。
②大气压强单位本书暂用习惯使用的标准大气压(atm)。1atm = 101 325Pa。

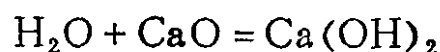
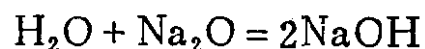
表1-1 生活饮用水标准^[1]

项目	标准	项目	标准
总硬度	<25度	挥发酚类	<0.002mg/L
铁	<0.3mg/L	硝酸盐氮类	<10mg/L
锰	<0.1mg/L	氟化物	0.5—1.0mg/L
铜	<1.0mg/L	氰化物	<0.01mg/L
锌	<1.0mg/L	阴离子合成的	
砷	<0.02mg/L	洗涤剂	<0.3mg/L
硒	<0.01mg/L	游离性余氯	管网末梢<0.05mg/L
汞	<0.001mg/L	氨氮	不作统一规定
镉	<0.01mg/L	硫酸盐	不作统一规定
铅	<0.1mg/L		
铬(VI)	<0.05mg/L		

水最广泛地存在于自然界。不但空气里含有水的蒸汽，而且矿物岩石中也有水分及结晶水。人类及任何动、植物，不可缺水而生存。化学变化(反应)多数要依靠水来进行。水溶解了物质之后，一般是沸点升高，冰点降低，密度也有所增大。

水具有极强的溶解能力。因此，试验室里广泛使用水作为溶剂。水除了能溶解无机盐类外，还能与许多金属氧化物及非金属氧化物化合，生成碱或酸。例如：

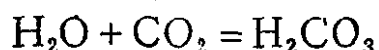
(一)水作用于金属氧化物如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等，生成相应的氢氧化物(碱)。



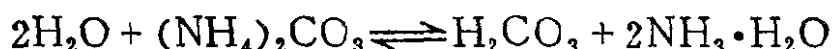
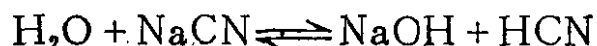
(二)水作用于非金属氧化物如 SO_2 、 SO_3 、 CO_2 等，生成相应

[1] 全国环境保护会议文件汇编，生活饮用水卫生规程(送审稿)。

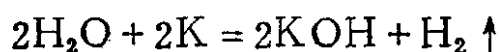
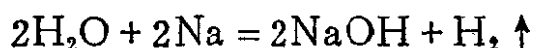
的酸。



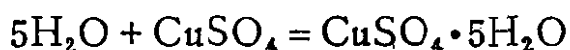
(三)水能与某些盐作用，发生水解。



(四)水能与某些活泼金属作用，生成碱和氢气，并放出大量的热。



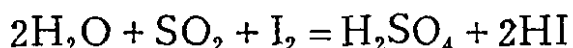
(五)水能与某些盐结合，生成结晶水合物。



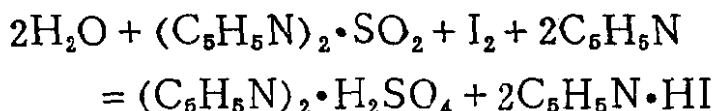
(白色粉末) (蓝色结晶)

(六)水能与醋酸、乙醇、甘油等有机物以任何比例互溶。

(七)水能与某些有机化合物化合。1摩尔碘与2摩尔水按下式反应。



而在有吡啶共存时，吡啶与反应产生的酸化合，上述反应可定量进行。这是测定水分的重要反应之一，总反应式如下：



水对一般的简单气体的溶解度较大，1体积的水能溶解气体的体积数如表1-2。

表1-2 简单气体在水中的溶解度

溶解度 (体积数) \ 气体	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	NH ₃
温度 (°C)					
0	0.0492	0.0235	0.0215	1.713	1176
20	0.0310	0.0154	0.0182	0.878	702

天然水溶解了矿物质，其含量达到一定程度时，人们叫它为硬水。不同国家对水的硬度值的表示不尽相同，常用的有英国硬度、法国硬度、德国硬度及中国硬度。我国规定每升水含10毫克CaO叫1度。英国1度相当于在4.546升水中含0.06448克CaCO₃；法国1度为100000份水中含1份CaCO₃；苏联1度为100000份水中含1份CaO。在我国，生活饮用水小于25度的叫软水，可以直接饮用；25—40度的叫中间硬水，可根据具体情况和人民的要求决定软化与否；大于40度的叫硬水。

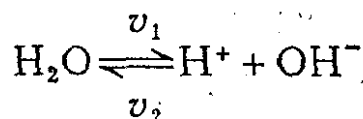
试验室里所使用的蒸馏水，系用天然水（井水、河水等）蒸馏制得，或使用离子交换树脂制取的去离子水。水能侵蚀玻璃，故所制得的纯水最好用塑料容器贮存。二次纯水，是指把蒸馏水或去离子水作再一次蒸馏或离子交换所得的水。

1-2 pH值

pH值是指溶液中氢离子浓度倒数的对数。即

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]}$$

当水分子电离时，其反应为



反应速度 $v_1 = K_1[H_2O]$

反应速度 $v_2 = K_2[H^+][OH^-]$

当反应达到平衡时， $v_1 = v_2$

$\therefore K_1[H_2O] = K_2[H^+][OH^-]$

$$K_{H_2O} = [H_2O] \frac{K_1}{K_2} = [H^+][OH^-]$$

人们曾以不同的方法测定常数 K_{H_2O} ，所得数据皆为 1×10^{-14} 。但温度变化时， K_{H_2O} 则随之而变化。

在22℃时， $K_{H_2O} = 1 \times 10^{-14}$

即 $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

而水分子电离时，可以生成等量的 H^+ 和 OH^- ，故

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+]^2 = 1 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$$

因此纯水的pH值为

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = \lg \frac{1}{1 \times 10^{-7}} = 7$$

在常温下，任何纯水及溶液中，必需保持着 $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ 的不变关系。凡是 $[H^+]$ 增加，而pH小于7时，则溶液

表1-3 pH值与氢离子浓度①、氢氧根离子浓度的关系

pH	溶液中 $[H^+]$ (摩尔/升)	溶液中 $[OH^-]$ (摩尔/升)
0	1.0	1×10^{-14}
1	1×10^{-1}	1×10^{-13}
2	1×10^{-2}	1×10^{-12}
3	1×10^{-3}	1×10^{-11}
4	1×10^{-4}	1×10^{-10}
5	1×10^{-5}	1×10^{-9}
6	1×10^{-6}	1×10^{-8}
7	1×10^{-7}	1×10^{-7}
8	1×10^{-8}	1×10^{-6}
9	1×10^{-9}	1×10^{-5}
10	1×10^{-10}	1×10^{-4}
11	1×10^{-11}	1×10^{-3}
12	1×10^{-12}	1×10^{-2}
13	1×10^{-13}	1×10^{-1}
14	1×10^{-14}	1.0

①按照法定计量单位，物质的量浓度的单位是摩尔每立方米(mol/m^3)。本书暂按习惯沿用摩尔浓度(M)，单位也用摩尔每升(mol/L)。 $1\text{mol}/\text{L} = 10^3\text{mol}/\text{m}^3$ 。

显酸性；凡是 $[H^+]$ 降低，而pH大于7时，则溶液显碱性。pH值与 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 的关系见表1-3。

1-3 pH值与氢离子浓度的换算

在溶液极稀的时候，活度与浓度近似地相同，故在日常计算中，采用浓度较为方便。查阅表1-4，可以很方便地由pH值换算成氢离子浓度。反之，由氢离子浓度亦可简便地换算成pH值。

表1-4 氢离子浓度与pH值换算表

pH	$[H^+]$ (摩尔/升)	pH	$[H^+]$ (摩尔/升)
n.00	1×10^{-n}	n.50	$3.16 \times 10^{-(n+1)}$
n.05	$8.91 \times 10^{-(n+1)}$	n.55	$2.82 \times 10^{-(n+1)}$
n.10	$7.91 \times 10^{-(n+1)}$	n.60	$2.51 \times 10^{-(n+1)}$
n.15	$7.08 \times 10^{-(n+1)}$	n.65	$2.25 \times 10^{-(n+1)}$
n.20	$6.31 \times 10^{-(n+1)}$	n.70	$2.00 \times 10^{-(n+1)}$
n.25	$5.65 \times 10^{-(n+1)}$	n.75	$1.78 \times 10^{-(n+1)}$
n.30	$5.00 \times 10^{-(n+1)}$	n.80	$1.59 \times 10^{-(n+1)}$
n.35	$4.47 \times 10^{-(n+1)}$	n.85	$1.41 \times 10^{-(n+1)}$
n.40	$3.98 \times 10^{-(n+1)}$	n.90	$1.26 \times 10^{-(n+1)}$
n.45	$3.55 \times 10^{-(n+1)}$	n.95	$1.12 \times 10^{-(n+1)}$

注：表中n表示pH值的整数部分。

下面是应用表1-4进行换算的两个例子。

(1) 已知某溶液的pH值为2.40，求 $[H^+]$ 。

解：由pH = 2.40，可知n = 2。

由n.40查表，得

$$[H^+] = 3.98 \times 10^{-(2+1)} = 3.98 \times 10^{-3}$$

(2) 已知某溶液的 $[H^+]$ 为 8.91×10^{-3} ，求pH值。

解：由 $[H^+] = 8.91 \times 10^{-3}$ ，可知n = 2。

查表得 pH = 2.05

1-4 水解作用

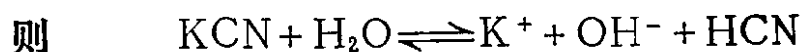
水解作用即加水分解作用的简称。它表现为水分子电离生成的氢离子及氢氧根离子与溶于水中的盐的离子相互作用，从而产生酸和碱。由于生成的酸和碱的离解常数不同，故溶液中氢离子的浓度和氢氧根离子的浓度各异，因而影响溶液的酸碱性。酸的电离常数大于碱的电离常数时，微显酸性，反之微显碱性。本节讨论的是盐类的水解。按形成盐的酸和碱的强弱，水解可以分为下面四种情况(见表1-5)。

表1-5 盐的水解

No	生成盐的酸碱强弱		水解情况	溶液的反应
	碱	酸		
1	强	弱	水解	碱性 $\text{pH} > 7$
2	弱	强	水解	酸性 $\text{pH} < 7$
3	弱	弱	强烈水解	接近中性 $\text{pH} \approx 7$
4	强	强	不水解	中性 $\text{pH} = 7$

(1) 由强碱与弱酸所生成的盐

所有这类盐如 KCN 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 、 CH_3COONa 等的水溶液都呈碱性反应。例如 KCN 的水溶液水解：



上式中 HCN 离解极微 ($K_{\text{HCN}} = 7.2 \times 10^{-10}$)，故几乎全部呈 HCN 状态存在于溶液中。因 KOH 在水溶液中全部离解， OH^- 难与 K^+ 结合，此时 OH^- 离子浓度由于 KCN 继续水解而不断增加。 OH^- 离子浓度的增加抑制了水的离解，因此减少了由水的离解而产生的 H^+ 的浓度。当达到化学平衡时，显然 OH^- 的浓度超过了