

A·П·穆萨金 著

分析化学图表

地质出版社

54.6
5

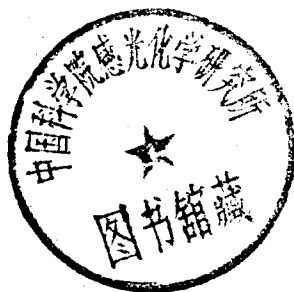
分析化学图表

〔苏〕A.Π. 穆萨金 著

地质部峨眉矿产综合利用研究所

情报组 译

KG 24 / 12



地质出版社

内 容 简 介

本书利用图表和简明扼要的叙述,将分析化学中的一些基本材料加以汇集,特别是按元素族列出了各种元素的分离和检测方法。对分析化学工作者,和与分析化学有关的专业人员如岩矿鉴定、选矿、冶金、医药、环保等都有一定参考价值。

Таблицы Исхемы
Аналитической Химии
А.П. Мусакин

Издательство «Химия» 1975

分析化学图表

[苏] А.П.穆萨金 著
地质部峨眉矿产综合利用
研究所情报组 译

*

地质部书刊编辑室编辑
地质出版社出版
(北京西四)
地质印刷厂印刷
(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: $4 \frac{1}{2}$ 字数: 121,000
1980年3月北京第一版·1980年3月北京第一次印刷
印数 1—17,190册·定价 0.70 元
统一书号: 15038·新454

序

在各个科学技术部门中，都需要测定原料和产品的化学成分。多数情况下，通过某些化学反应就能查明物质的成分。研究测定物质成分的各种方法的应用化学，其领域十分广阔，因此，就分出了一个专门的分支，称为分析化学。

随着化学科学的发展，使得越来越多的元素得到利用。有色金属、稀有和分散元素的生产正在不断增长。测定，矿石中稀有和分散元素常与含有很多元素的十分复杂的物质有关，并且，稀有和分散元素在矿石中的含量一般都比较低，因此，如果说在以前的一些分析中，仅测定很少一部分最普通的元素（通常为 9 个）的含量就行了，那么，在现在的分析中，不仅要考虑这些普通的元素，而且还要考虑很多其它元素。

在研究物质中某一元素的测定方法时，也应同时研究该物质含有的其它元素的性质。这只有在对各种元素性质的规律性进行归纳以后才有可能。总的来讲，元素周期律是最重要的规律。因此，本书试图根据元素在周期表中的位置，将分析化学中用到的元素性质归纳在一些图表中。

由于图表具有直观性，因此，它们不仅有助于确定元素的各种测定方法，并且对于那些不但含有一般元素，而且还含有稀有和分散元素的复杂物质的分析方法的确定，也会有所帮助。诚然，这些图表只是提供分析物质的一般方法，详细的分析方法可查阅专门的分析化学参考书（本书列举了很多参考书目）。

在研究分析化学时，采用的分析方法应各有其特点，这里仅叙述了一些最具有代表性的反应和方法。

在本书第二版中，对所有明显的错误和不确切的地方，都作了修改，并做了一些补充和变动。尤其是对各种定量分析方法的

准确度和选择分析方法的条件，都作了一些修改，并增加了元素的氧化-还原性质、库仑测定、色层分析（离子交换色层和气相色谱）和放射性分析方法的新流程，并增加了一些新的参考书目。

目 录

序

第一章 离子的一般性质..... (1)

I.1 离子的电荷和半径..... (1)

I.2 离子性质的变化与它们在元素周期系中位置的
关系图..... (4)

I.3 溶液中最稳定的离子..... (6)

I.4 盐溶液的 pH 值 (离子的水解) (8)

I.5 氧化-还原电位 (10)

第二章 试 剂..... (16)

I.1 不溶于盐酸的物质..... (16)

I.2 沉淀氢氧化物的试剂..... (17)

I.3 氢氧化物沉淀的 pH (18)

I.4 能与强碱反应的离子..... (20)

I.5 能与氨反应的离子..... (21)

I.6 能与碳酸铵或碳酸钠反应的离子..... (23)

I.7 能与草酸铵或草酸反应的离子..... (24)

I.8 能与磷酸氢二钠反应的离子..... (25)

I.9 能与氢氟酸或氟化铵反应的离子..... (26)

I.10 可被盐酸或硝酸沉淀的离子 (以酸的形式) (28)

I.11 可被硫酸沉淀的离子 (以硫酸盐的形式) (28)

I.12	可被盐酸沉淀的离子 (以氯化物的形式)	(28)
I.13	以硫化物或硫代酸酐的形式沉淀的离子	(29)
I.14	有机试剂的官能团	(30)
I.15	能被8-羟基喹啉 (C_9H_7ON) 沉淀的离子	(31)
I.16	能被铜铁试剂沉淀的离子	(32)
I.17	能与双硫脲生成有色化合物的离子	(33)
I.18	能与茜素红 S 生成有色化合物的离子	(35)
I.19	能与偶氮胂 III 生成有色化合物的离子	(36)
I.20	能与 EDTA (氨羧络合剂 III, 特立龙 B) 生成络合物的离子	(38)
I.21	分析中使用的某些氧化剂和还原剂	(41)
I.22	可被锌和氢从溶液中置换出来的元素	(44)
I.23	在汞阴极上析出的元素	(44)
第三章 元素的测定方法		(46)
II.1	组试剂对离子的作用	(46)
	阳离子试剂	(46)
	阴离子试剂	(49)
II.2	离子的特性反应	(52)
II.3	元素的定量测定方法	(59)
	方法的一般特点	(59)
	元素的测定方法	(62)
II.4	比色测定和分光光度测定	(77)
II.5	发射光谱分析	(80)
	火焰的颜色	(80)
	某些元素的谱线	(81)
II.6	滴定法	(83)
	借助指示剂的滴定和电势滴定	(83)

参比电极	(83)
库仑滴定	(87)
恒电位库仑测定	(87)
电导滴定	(88)
电流滴定	(88)
Ⅱ.7 极谱分析 (半波电位)	(91)
Ⅱ.8 放射性方法	(93)
第四章 分离方法	(97)
Ⅳ.1 阳离子分析的一般流程及离子分析组	(97)
Ⅳ.2 不溶残渣的分析	(99)
Ⅳ.3 用硫化氢分析沉淀 (Ⅳ、Ⅴ分析组)	(100)
Ⅳ.4 用硫化铵或氢氧化铵分析沉淀 (Ⅲ分析组)	(100)
Ⅳ.5 Ⅲ—Ⅰ分析组溶液的分析	(102)
Ⅳ.6 Ⅰ—Ⅰ分析组溶液的分析 (硫化铵或氢氧化铵作用之后的滤液)	(103)
Ⅳ.7 非硫化氢分析流程	(104)
Ⅳ.8 硅酸盐分析	(105)
Ⅳ.9 阴离子混合物分析	(106)
Ⅳ.10 色层分离法	(106)
离子的纸上色层法	(106)
离子交换法	(107)
离子交换	(108)
气相色谱法	(111)
Ⅳ.11 萃取法	(112)
Ⅳ.12 蒸馏法	(114)
Ⅳ.13 元素的某些分离方法	(116)
Ⅳ.14 某些物质的分析流程	(120)
练习题	(125)

第一章 离子的一般性质

I.1 离子的电荷和半径

周期律可用来研究元素的性质及其测定方法，每种元素的测定方法自然不是孤立的而是与其它元素的性质及其测定方法相联系的，因而，周期律便可作为选择某一元素分离和测定方法的一般准则。

因此，周期律使分析化学不是一个彼此孤立无关的各种方法的大杂烩，而是一个各种分析方法彼此有机联系的整体。

各种原子或离子间的相互作用是很复杂的。但是，从离子的电荷和半径的简单研究，就可以判断离子化学性质的很多规律性。离子的电荷和半径随其元素原子序数变化而周期变化（参见图1和图2）。

随着阳离子正电荷 Z^+ 的增加，以及离子半径 r 的减小（也就是随着离子势 Z^+/r 的增加），该阳离子与各种阴离子的结合能也就增加，即所形成的化合物的“牢固性”（稳定性）增高*。

在元素氧化程度增高时，通过原子间的共价键，形成了复杂的络合阴离子，而不是带高正电荷的简单阳离子。

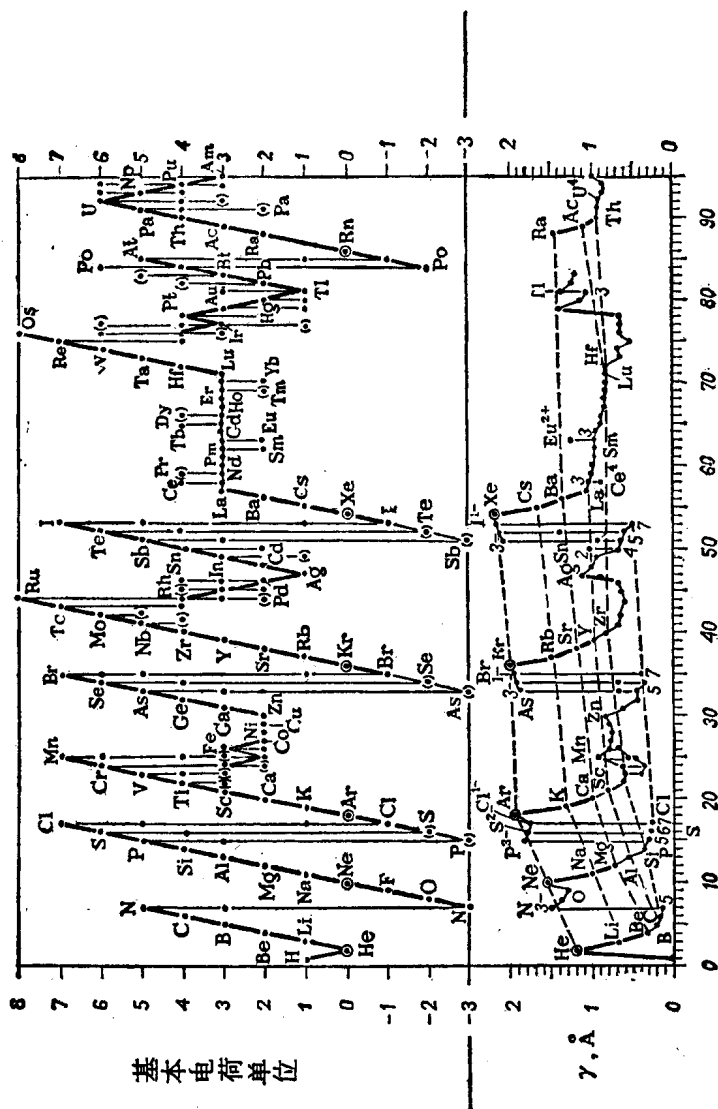
化合物的牢固度（稳定性）可用热力学常数**，以及微溶化合

* 在这些化合物中，离子静电吸引力 F 和能量 E 可用下式表示：

$$F = K \frac{Z^+Z^-}{d^2}, \quad E = K' \frac{Z^+Z^-}{d}$$

式中 Z^+ 和 Z^- ——阳离子和阴离子的电荷； d ——离子中心之间的距离（ d 一般等于离子半径总和 $r_1 + r_2$ ）； K 和 K' ——与测定时选择的单位有关的常数。此处的离子电荷用基本电荷单位表示，而离子半径用 $\text{\AA}$ （ $1\text{\AA} = 10^{-10}$ 米）表示。晶格能（千卡/克分子）可用下式表示： $U = En$ （ $1 - 0.35/d$ ），式中 n ——化合物分子式中的离子数，而 $K' = 296$ 。

** Справочная Химия, Изд. 2-е, Т. I. Л., «Химия», 1966, С. 774.



元素的原子序数

图1 离子的电荷和半径

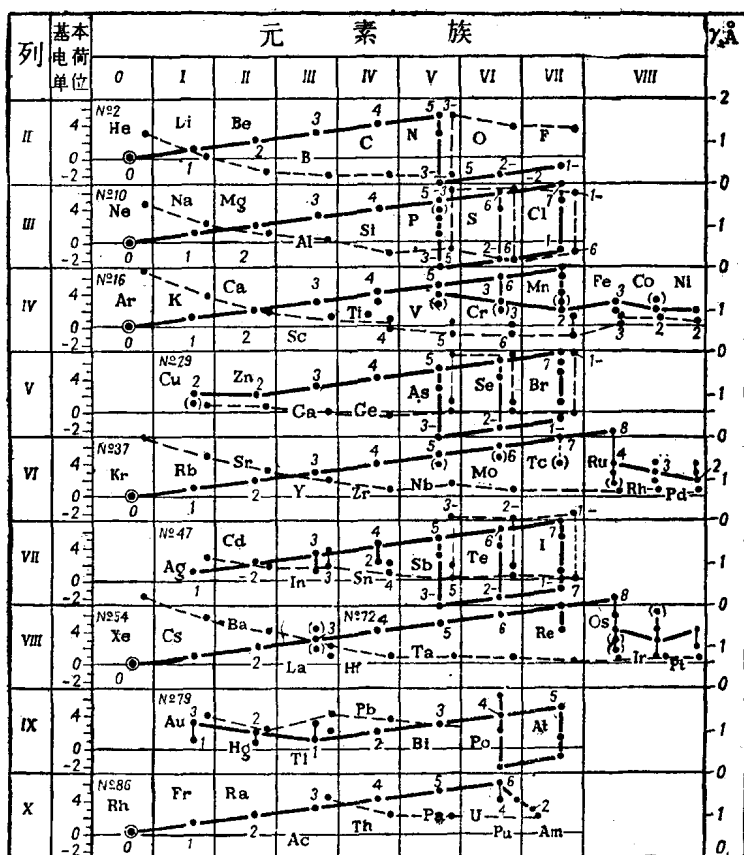


图2 离子的电荷和半径

物的溶度积，微离解化合物的离解常数*或氢氧化物沉淀的pH值等物理化学特征表示。

例如，在阳离子电荷 Z^+ 增高或离子半径 r 减小(也就是其比值增高)时，氢氧化物沉淀的pH值将降低(也就是需要较小浓度的 OH^- 离子)。在 Z^+ 值大大增高时， OH^- 基团的引力也增大，

* Справочная Химия, Изд. 2-е, Т. II

离子键转变为共价键，此时， OH^- 基团中的氧被吸引，中心离子正电荷排斥这个基团的氢离子。因此，在中心离子电荷增大时，也就是元素氧化程度增高时，形成了阴离子，如 $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2 \cdots [\text{P}^{5+}\text{O}_4]\text{H}_3^*$ ，而不是阳离子氢氧化物。

在 Z^+/r 增大时，难溶化合物的牢固性和微离解化合物的稳定性将增高；这时，结合的阴离子数经常增多，结果形成了存在于溶液中的络合阴离子，而不是不溶化合物。例如， YF_3 比 SrF_2 溶解度小，而 Zr^{4+} 形成了 $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ 络合阴离子。

Z^+/r 增大，离子氧化能力一般也增强，氧化能力可以用离子在反应时的 Z^+ 变化的氧化-还原电位来表示。

应该指出，V、Ⅶ和Ⅷ列元素（以及过渡元素）的离子与其它列元素的离子不同，因为它们的最外层轨道上（少数除外）具有18个电子（过渡元素有11—17个电子），而其它列元素的离子有2或8个电子（见 I.3）。例如，第二副族离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 在很大程度上与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Ra^{2+} 离子不同（与这些元素在第二族的位置相对应，这两种离子的分析化学性质很类似）。在很多情况下，副族元素的离子半径要比主族元素小一些。

简单离子（ Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等）和络合离子的中心原子（如 PO_4^{3-} 离子中的 P^{5+} 和 SO_4^{2-} 离子中的 S^{6+} 等）的电荷和有效半径如图1所示。用垂线将同一种离子的各种化合价形式连起来，细虚线将同一族原子的离子连起来。稳定性小的离子用（·）符号表示。

图2中 Z 值点用粗黑线连起来，半径的点用虚线连起来。离子半径点上的数字表示这些离子的电荷数。

I.2 离子性质的变化与它们在元素周期系中位置的关系图

下图中的箭头表示离子正电荷 Z^+ 、离子半径 r 和电荷与半径

* 如果 $\sqrt{Z/r} < 2.2$ ，氢氧化物为碱，如果 $2.2 < \sqrt{Z/r} < 3.2$ ，氢氧化物为两性化合物，如果 $\sqrt{Z/r} > 3.2$ ，氢氧化物为酸。

比值 Z^+/r 增大的方向*。

阳离子与各种阴离子化合物的牢固性随 Z^+/r 箭头指向而增强；例如，氢氧化物、草酸盐、磷酸盐等的牢固性按以下离子顺序增加（开始形成不溶化合物，然后形成络合阴离子）：Ⅳ列—— K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} ；Ⅲ族—— Ac^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Al^{3+} （见Ⅱ.3—Ⅱ.20）。

离子的氧化性质随 Z^+/r 箭头指向逐渐增强（而还原性质逐渐减弱）；例如，元素氧化性质增强的顺序如下（括号内为价态的变化）：Ⅳ列—— Ti (4/3)、 V (5/4)、 Cr (6/3)、 Mn (7/2)；Ⅶ族—— I 、 Br 、 Cl 、 F (0/1⁻)（见Ⅰ.5、Ⅰ.22 和Ⅰ.23）。

元 素 的 族							
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Z^+				价			
列							
II	Li	Be	B	C	N	O	F
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
V	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
VI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
VII	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
VIII	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re
IX	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
X	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	
Z^+/r							

- * 镧系元素（从La到Lu）和锕系元素（从Am到Lr）的三价阳离子 Z^+/r 比值也从左到右增大。

I.3 溶液中最稳定的离子

在酸性介质中，最稳定的离子（这些离子不是强氧化剂或还原剂）如下表所示。方括号表示只有在碱性介质中才能稳定存在

列	元 素 族							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	Li ⁺ 2	Be ²⁺ 2	BO ₂ ⁻ 2	[CO ₃ ²⁻] 2	NO ₃ ⁻ 2	OH ⁻ 8	F ⁻ 8	
II	Na ⁺ 8	Mg ²⁺ 8	Al ³⁺ 8	[SiO ₃ ²⁻] 8	HPO ₄ ²⁻ 8	SO ₄ ²⁻ 8	Cl ⁻ 8	
IV	K ⁺ 8	Ca ²⁺ 8	Sc ³⁺ 8	TiO ₂ ⁺ 8	V ^V 8	Cr ³⁺ 11	Mn ²⁺ 13	Fe ³⁺ 13 Co ²⁺ 15 Ni ²⁺ 16
V	Cu ²⁺ 17	Zn ²⁺ 18	Ga ³⁺ 18	[GeO ₃ ²⁻] 18	HA ₃ O ₄ ²⁻ 18	SeO ₃ ²⁻ 18	Br ⁻ 8	
VI	Rb ⁺ 8	Sr ²⁺ 8	Y ³⁺ 8	Zr ⁴⁺ 8	Nb ^V 8	Mo ^{VI} 8	Tc ^{VII} 8	Ru ^{III, VII} 13和8 Rh ^{III} 14 Pd ^{II} 16
VII	Ag ⁺ 18	Cd ²⁺ 18	In ³⁺ 18	[SnO ₃ ²⁻] 18	Sb ⁵ 18	TeO ₃ ²⁻ 18	I ⁻ 8	
VIII	Cs ⁺ 8	Ba ²⁺ 8	La ³⁺ 8	Hf ⁴⁺ 8	Ta ^V 8	[WO ₄ ²⁻] 8	Re ^{VII} 8	Os ^{IV} 12 Ir ^{III, IV} 14和13 Pt ^{IV} 14
IX	Au ³⁺ 16	Hg ²⁺ 18	Tl ⁺ 2	Pb ²⁺ 2	Bi ³⁺ 2	Po ⁶ 18	At ⁷ 18	
X	Fr ⁺ 8	Ra ²⁺ 8	Ac ³⁺ 8	Th ⁴⁺ 8	Pa ^V 6	UO ₂ ²⁺ 5 Np ^V 5 Pu ^{IV} 6		

的离子。一般都以非水合的形式*将离子列出。

化学符号下方的数字表示最外层轨道的电子数（对于阴离子来说，为阴离子中心原子的电子数）。

用黑线或方框表示阳离子和阴离子的界限，两性离子位于方框内（ Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 仅有弱的两性）。Ti、V、Cr元素的两性离子位于稳定阳离子之间。

如果该元素能形成各种复杂离子，那末就用罗马字的元素符号代替离子式，罗马数字表示元素价态，如 V^{V} ， Mo^{VI} ， Ta^{V} ， Pt^{IV} 。钒—— V^{V} 可形成以下离子：在酸性介质中—— VO^{3+} 、 VO_2^+ ；在碱性介质中—— VO_3^- 、 $\text{V}_3\text{O}_3^{3-}$ 、 $\text{V}_6\text{O}_4^{4-}$ 、 H_2VO_4^- 等。铈、钽和钼可形成杂多酸，而铂金属可形成氯络阴离子。

其它三价镧系元素的阳离子（ Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} ）也位于 La^{3+} 方框内，其最外层轨道电子数为8。

除上述离子外，在溶液中还有另外一些稳定性较差的其它价数的元素离子，例如：

元 素 族							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Au^+	Hg_2^{2+}	In^+ , Ti^{3+} Ce^{4+} , Sm^{2+} Eu^{2+} , Yb^{2+}	Ti^{3+} Sn^{2+}	VO^{2+} AsO_3^{3-} Sb^{3+}	SO_3^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ U^{4+} PuO_2^{2+}	MnO_4^- ClO_3^- BrO_3^- IO_3^-	Fe^{2+}

这些离子在溶液中的稳定性小，这与它们有着很高或很低的氧化-还原电位有关（见 I.5 和 I.21）。

* 应该指出，在溶液中离子一般都水合，例如 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ， $[\text{CH}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ 或 H_3O^{+} 。

在溶液中会显色的离子

元 素 族						
I	II	IV	V	VI	VII	VIII
Cu ²⁺ , Au ³⁺	Ce ⁴⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ Sm ³⁺ , Sm ²⁺ , Eu ³⁺ Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ Tm ³⁺ , Yb ³⁺ , Yb ²⁺	Ti ³⁺	V ^V	Cr ³⁺ Cr ₂ O ₇ ²⁻ CrO ₄ ²⁻ UO ₂ ²⁺ U ⁴⁺ Np ⁵ Pu ⁴⁺	MnO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻	Fe ³⁺ , Co ²⁺ Ni ²⁺ , Ru ^{III, IV} Rh ^{III} , Pd ^{II} Os ^{IV, VII} , Ir ^{III, IV} Pt ^{IV}

I.4 盐溶液的pH值 (离子的水解)

1 克分子各种离子溶液的pH值如图 3 所示

当溶液中离子浓度为C (克离子/升) 时

阳离子 $\text{pH} = 7 - 1/2 (\text{p}K_b + \lg C)$

阴离子 $\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{p}K_a + \lg C)$

式中: $\text{p}K_b$ 和 $\text{p}K_a$ ——碱和酸的离解常数的指数。对于 多电荷离子, pH值主要与第一级水解有关, 即与酸或碱的 最后一级离解有关。

对于酸式盐的阴离子, $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$ 。

盐溶液的pH值决定于盐的阴离子和阳离子形成的pH值的比值, 水解最强的离子对形成的pH起主要作用。例如, Na₂CO₃及 (NH₄)₂CO₃溶液的pH = 12, 而NH₄Cl溶液的 pH = 4.5。在阳离子和阴离子pH值接近时, 该盐溶液的pH接近7(例如MgSO₄)。

用电位测定法可精确测出盐溶液的pH值 (见 II. 6)。

用石蕊试纸或广泛指示试纸可以粗略地测定pH值。

石蕊 (石蕊精) 颜色从红色变为蓝色的区间, 相应于 pH 值从 6 变至 8。广泛指示试纸在不同pH值时具有以下颜色:

pH	0	1	2	3	4	5—6	7	8—9	10
颜色		紫色	红色	橙色	黄色	黄绿色	绿色	暗绿色	蓝色

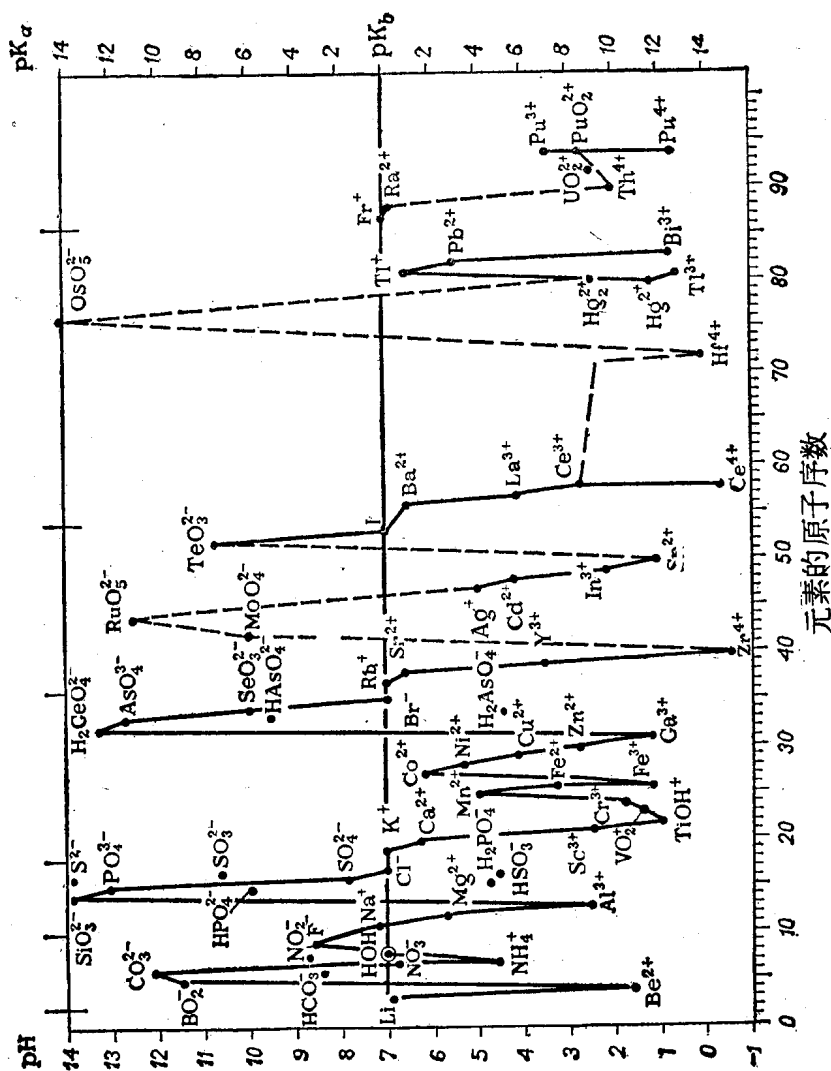


图 3 盐溶液的pH值 (离子的水解)