

常用试剂与 金属离子的反应

(修訂本)

周伯劲 編

中国工业出版社

常用试剂与 金属离子的反应

(修訂本)

周伯勁 編 王 葵 校

中国工业出版社

本书是修订再版本（原冶金工业出版社1959年第1版）。书中包括：（1）常用化学试剂的一般性质；（2）常用试剂的简单测定方法；（3）常用试剂与各种金属离子的反应等三个主要内容。

本书特点是以常用试剂为中心，分别叙述这些试剂与金属离子的化学反应，为读者较系统地了解某个试剂与各种元素离子的作用，及时解决在分析中遇到的问题，提供了便利条件。

本书可供实验室人员和专业学生参考。

常用试剂与金属离子的反应

（修訂本）

周伯劲 編 王 夔 校

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室編輯（北京灯市口71号）

中国工业出版社出版（北京朝阳门内大街10号）

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/2}$ ·印张 $8^{3/4}$ ·字数228,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—5,140·定价（科四）1.00元

统一书号：15165·3951（冶金-612）

編 者 的 話

在分析操作过程中，特别是初級技術人員的操作中，經常發現不正常的現象，例如該生沉淀的而不生沉淀，該變色的而未變色，往往需要廣泛的查閱專業書籍、文獻來求得解決，耽誤工作，浪費時間。編者幾年來在化驗工作崗位上，一面工作，一面鉅研，取得了一些經驗和教訓，認為有整理出一本有系統的指導工作的分析專業參考書的必要，於是決然以試劑為主，分別與金屬離子作用，編成此冊。編者希望對從事分析專業的同志們在實際工作中有所幫助。

本書根據初版本修改增訂而成，收集了最常用的試劑二十六種，介紹了每種試劑的物理化學性質，測定方法及其與金屬離子的化學反應。本書將水列為試劑之一，是因為水在化學反應中具有極其重要的意義，試驗室裡廣泛使用水作為溶劑，因此對水的介紹比較詳細。此外常用試劑種類很多，本書未一一介紹。

本書附錄提出了：常見金屬的化合物對於酸和水的溶解圖表、無機化合物在水中的溶解度表、成酸根或成陰離子的元素及其形態表、常用指示劑、原子量表等。這些圖表均為日常工作中所需要查閱的資料。此外，離子半徑亦為研究分析化學的重要因素，因此收集有關數據列成一表，以供分析工作中的查閱。

本書取材於 F.P.Treadwell 著的 "Analytical Chemistry" 1951 年龍門書店影印本，原書第九版第一冊及 B.И. 別特拉申著的 "定性分析" 1946 年第六版中譯本第一至第三冊為較多，另參考了一些有關書籍及文獻，和編者的點滴心得，綜合編寫而成。因為限於個人水平不高，經驗不足，遺漏和錯誤之處尚多，誠懇地要求同志們盡量予以批評和指正。

周伯勁

目 录

編者的話

第一章 水	1
第1节 水的一般性质.....	1
第2节 pH 值.....	3
第3节 pH 值与氢离子浓度的换算.....	4
第4节 水解作用.....	5
第5节 某些盐的水解.....	7
第二章 过氧化氢	18
第6节 过氧化氢的一般性质.....	18
第7节 过氧化氢含量的测定.....	20
第8节 过氧化氢之氧化还原作用.....	20
第三章 硝酸	25
第9节 硝酸的一般性质.....	25
第10节 硝酸含量的测定.....	27
第11节 硝酸与金属及其离子的反应.....	28
第四章 盐酸	31
第12节 盐酸的一般性质.....	31
第13节 盐酸含量的测定.....	32
第14节 盐酸与金属及其离子的反应.....	33
第五章 硫酸	37
第15节 硫酸的一般性质.....	37
第16节 硫酸含量的测定.....	39
第17节 硫酸与金属及其离子的反应.....	39
第六章 草酸	45
第18节 草酸的一般性质.....	45
第19节 草酸及草酸盐的测定.....	46
第20节 草酸与金属离子的反应.....	46

第七章 硫化氢	55
第21节 硫化氢的一般性质.....	55
第22节 溶液的酸性对硫化物生成的影响.....	57
第23节 硫化物的溶度积.....	59
第24节 硫化氢与金属离子的反应.....	60
第八章 氨水	70
第25节 氨水的一般性质.....	70
第26节 氨含量的测定.....	72
第27节 金属氢氧化物的沉淀 pH 范围.....	72
第28节 氨水与金属离子的反应.....	73
第九章 氢氧化钠	86
第29节 氢氧化钠的一般性质.....	86
第30节 氢氧化钠含量的测定.....	86
第31节 氢氧化钠与金属离子的反应.....	87
第十章 碳酸钠	98
第32节 碳酸钠的一般性质.....	98
第33节 碳酸钠含量的测定.....	98
第34节 碳酸钠与金属离子的反应.....	99
第十一章 硫代硫酸钠	105
第35节 硫代硫酸钠的一般性质.....	105
第36节 硫代硫酸钠含量的测定.....	106
第37节 硫代硫酸钠与金属离子的反应.....	106
第十二章 硫化铵	111
第38节 硫化铵溶液的一般性质.....	111
第39节 硫化铵溶液的制备.....	112
第40节 硫化铵中硫含量的测定.....	112
第41节 硫化铵与金属离子的反应.....	112
第十三章 磷酸氢二钠	119
第42节 磷酸氢二钠的一般性质.....	119
第43节 磷酸氢二钠含量的测定.....	120

V

第44节	磷酸氢二钠与金属离子的反应	120
第十四章	碘化钾	127
第45节	碘化钾的一般性质	127
第46节	碘化钾含量的测定	128
第47节	碘化钾与金属离子的反应	129
第十五章	高锰酸钾	135
第48节	高锰酸钾的一般性质	135
第49节	高锰酸钾含量的测定	136
第50节	高锰酸钾的氧化作用	137
第十六章	硫氰化钾	142
第51节	硫氰化钾的一般性质	142
第52节	硫氰化钾含量的测定	143
第53节	硫氰化钾与金属离子的反应	143
第十七章	亚铁氰化钾	149
第54节	亚铁氰化钾的一般性质	149
第55节	亚铁氰化钾含量的测定	150
第56节	亚铁氰化钾与金属离子的反应	150
第十八章	铁氰化钾	155
第57节	铁氰化钾的一般性质	155
第58节	铁氰化钾含量的测定	156
第59节	铁氰化钾与金属离子的反应	156
第十九章	氯酸钾	159
第60节	氯酸钾的一般性质	159
第61节	氯酸钾含量的测定	160
第62节	氯酸钾与金属离子的反应	160
第二十章	重铬酸钾	162
第63节	重铬酸钾的一般性质	162
第64节	重铬酸钾含量的测定	163
第65节	重铬酸钾与金属离子的反应	163
第二十一章	氟化钾	167

第66节	氯化钾的一般性质	167
第67节	氯化钾含量的测定	167
第68节	氯化钾与金属离子的反应	168
第二十二章	过硫酸铵	174
第69节	过硫酸铵的一般性质	174
第70节	过硫酸铵含量的测定	175
第71节	过硫酸铵与金属离子的反应	175
第二十三章	金属	180
第72节	金属概说	180
第73节	氧化还原系的标准电位	180
第74节	电化序	186
第75节	金属离子被金属还原的情况	187
第76节	金属与酸、硷、水及酒精的作用	189
第二十四章	碘	191
第77节	碘的一般性质	191
第78节	碘的含量的测定	192
第79节	碘与金属离子的反应	193
第二十五章	氯化亚锡	196
第80节	氯化亚锡的一般性质	196
第81节	氯化亚锡含量的测定	197
第82节	氯化亚锡与金属离子的反应	198
第二十六章	硫酸亚铁	201
第83节	硫酸亚铁的一般性质	201
第84节	硫酸亚铁含量的测定	202
第85节	硫酸亚铁与金属离子的反应	202
附录一	常用试剂与金属离子的反应总表	205
附录二	金属的物理常数及其离子在酸硷中存在的形态	225
附录三	某些稀有元素盐类在酸和硷中存在的形态	232
附录四	常见金属的化合物对于酸和水的溶解表	234
附录五	无机化合物在水中的溶解度表	248

VI

附录六	离子半径表	262
附录七	常用指示剂	266
附录八	成阴离子的元素表	268
附录九	原子量表 (1961)	269
主要参考文献		272

第一章 水

分子式 H_2O 分子量 18.016

第1节 水的一般性质

水在常温是无色、无味、无嗅、澄清和透明的液体。在一个大气压力下 $0^{\circ}C$ 时，结成固体， $100^{\circ}C$ 时沸腾， $4^{\circ}C$ 时的密度最大，1 毫升 $4^{\circ}C$ 水在一个大气压下其质量为一克，并用作质量的单位。

水的溶解力极强，它几乎能溶解所有的无机化合物及一些有机物以及气体。因此天然水中就常含有很多的矿物质、有机物质和少量的气体。兹举个旧湖水中所含的某些物质的平均含量如表 1：

天然水（个旧湖水）中所含物质表

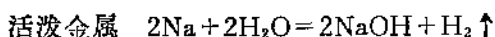
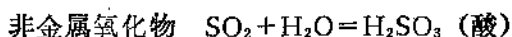
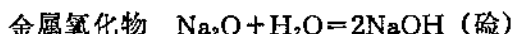
表 1

溶解物质（以离子表示）	含 量 (毫克/升)	溶解物质（以离子表示）	含 量 (毫克/升)
Ca^{++}	36.0	HCO_3^{-}	112.1
Mg^{++}	5.6	O_2	8.17
$K^{+} + Na^{+}$	26.0	H_2S	痕量
Fe^{+++}	痕量	CO_2	0.39
NH_4^{+}	16.8	SiO_2	12.50
Cl^{-}	21.9		
SO_4^{--}	40.3		
NO_3^{-}	48.8		

水广泛存在于自然界。地球表面上水占三分之二的面积；在动物体内，水占 70%；植物体中含水 40% 以上；矿物岩石中亦含有水份；空气里也含有水蒸汽。人类和植物不可缺水而生存，化学反应多数要依靠水来进行。水溶解了物质之后，一般沸点升

高，冰点降低，比重也随之而加大。

如前所述，由于水具有极强的溶解度（水对无机盐类的溶解度见附录二），因此在试验室里广泛的使用水来作为溶剂。除此之外，水还能与许多金属氧化物及非金属氧化物化合而成硷及酸；与某些盐发生水解作用；和许多盐生成结晶水化物；与活泼的金属互相作用而放出氢等等，这些都是水直接参加了化学反应的实例：



水对一般的简单气体的溶解度较大，一个体积的水能溶解气体的体积数如表 2：

简单气体在水中的溶解度

表 2

温度 °C	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	NH ₃
0	0.0492	0.0235	0.0215	1.713	1176
20	0.0310	0.0154	0.0182	0.878	702

水中含有矿物质时，人们叫它为硬水。在苏联凡硬度小于10°的水叫作软水；10~20°的水叫作中间硬水；20~30°的水叫作硬水；高于30°的水叫作极端硬水。水的硬度常以苏联硬度、英国硬度、法国硬度表之。苏联硬度1°表示在100000份水中有1份CaO，1份MgO相当1.4份CaO；英国硬度1°相当于在4546升水中有0.0648克CaCO₃，或在70000份水中有1份CaCO₃；法国硬度1°为在100000份水中有1份CaCO₃。

试验室里所用之蒸馏水系用一般自来水或井水蒸馏制得。方法是在盛自来水的圆底烧瓶中加入一些结晶的KMnO₄而进行蒸馏，生成之水蒸汽导入玻璃冷却器，收集凝结水于清洁玻璃瓶中。

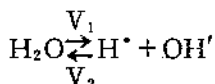
絕對純水之制取，可使用鉑或銀的曲頸甌將高純度的蒸餾水重新蒸餾，冷却器及貯存容器均需使用鉑或銀的制品，以免水對於玻璃器皿的輕微腐蝕。

第2节 pH 值

pH 值的意义，是溶液中氢离子浓度倒数的对数。

$$\text{pH} = \log \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

当水电离时，其反应为：



$$\text{反应速度: } V_1 = K_1 [\text{H}_2\text{O}] \quad (1)$$

$$\text{反应速度: } V_2 = K_2 [\text{H}^+] [\text{OH}'] \quad (2)$$

当 (1) (2) 两式反应达到平衡时，則： $V_1 = V_2$

$$\therefore K_1 [\text{H}_2\text{O}] = K_2 [\text{H}^+] [\text{OH}']$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}] \frac{K_1}{K_2} = [\text{H}^+] [\text{OH}']$$

曾以各种不同的方法测定常数 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ，所得数据为 10^{-14} （在温度改变时， $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 則随之而变）。

故，在 25°C ， $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$

亦即 $[\text{H}^+] [\text{OH}'] = 10^{-14}$

而水电离时，可以生成等量的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}']$ 。

$$\therefore [\text{H}^+] = [\text{OH}'] \text{ 或 } [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}$$

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

故純水的 pH 值为：

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

在任何水溶液中，必需保持着： $[\text{H}^+] [\text{OH}'] = 10^{-14}$ 的不变关系。凡是 $[\text{H}^+]$ 增加而使 pH 低于 7 时，則溶液显酸性；而 pH 大于 7 时，則溶液为硷性。茲将 pH 值与氢离子浓度、氢氧离子

浓度的关系列表如下:

氢离子浓度、氢氧离子浓度及pH值

表 3

pH	每升溶液中 $[H^+]$	每升溶液中 $[OH^-]$
0	1.0	10^{-14}
1	10^{-1}	10^{-13}
2	10^{-2}	10^{-12}
3	10^{-3}	10^{-11}
4	10^{-4}	10^{-10}
5	10^{-5}	10^{-9}
6	10^{-6}	10^{-8}
7	10^{-7}	10^{-7}
8	10^{-8}	10^{-6}
9	10^{-9}	10^{-5}
10	10^{-10}	10^{-4}
11	10^{-11}	10^{-3}
12	10^{-12}	10^{-2}
13	10^{-13}	10^{-1}
14	10^{-14}	1.0

第3节 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

氢离子浓度及pH值换算表

表 4

pH	$[H^+]$	pH	$[H^+]$
n .00	1.00×10^{-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	$1.12 \times 10^{-(n+1)}$

中，采用浓度较为方便。查閱表 4 可以很簡便地由 pH 值換算成氢离子浓度，反之由氢离子浓度亦可換算成 pH 值。表中 n 表示 pH 值中的整数部份。

上表用法举例：

1. 如果已知 pH 为 2.40，求 $[H^+]$ 。

解：由 pH=2.40 中，得 $n=2$ 。

由 $n.40$ 查表則： $[H^+]=3.98 \times 10^{-(n+1)}=3.98 \times 10^{-3}$ 。

2. 如果已知 $[H^+]$ 为 8.91×10^{-3} ，求 pH 值。

解：式中 $n=2$ ，則 pH=2.05。

第 4 节 水 解 作 用

水解作用即加水分解作用的简称，表现在水电离生成的氢离子及氢氧离子与溶于水中的盐的离子相互作用，而产生酸和硷的现象。由于生成的酸和硷的离解常数不同，因此溶液中氢离子浓度和氢氧离子浓度皆有改变。从而影响溶液的酸硷性。按形成盐的酸和硷的强弱，水解可以分做下面四种情况。

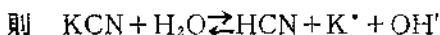
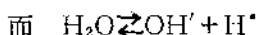
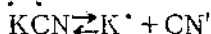
盐 的 水 解

表 5

序 号	生 成 盐		水 解	溶 液 的 反 应
	硷	酸		
1	强	弱	发 生 水 解	硷性 $pH > 7$
2	弱	强	发 生 水 解	酸性 $pH < 7$
3	弱	弱	强 烈 水 解	接近中性 $pH \approx 7$ ①
4	强	强	不 水 解	中性 $pH = 7$

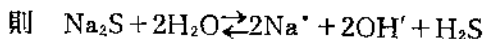
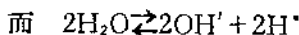
① 在酸的电离常数大于硷的电离常数时，微現酸性，反之則微現硷性。

1. 由强硷与弱酸所成的盐：所有这类盐，如 KCN、 CH_3COONa 、 Na_3PO_4 、 Na_2SO_3 、 Na_2HPO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 等盐的水溶液都呈硷性反应，例如 KCN 溶于水而水解：



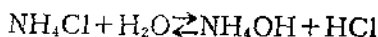
上式中 HCN 离解极微 ($K_{\text{HCN}} = 7.2 \times 10^{-10}$)，故几乎全部呈 HCN 状态存在于溶液中，而 OH' 难与 K' 结合，这是因为 KOH 是强硷，它在水溶液中全部离解的原故。此时 OH' 浓度由于 KCN 水解的进行而不断的增加， OH' 的增加抑制了水的离解，因之减少了由水的离解而产生的 H' 浓度。当化学平衡建立时，显然 OH' 的浓度超过了 H' 的浓度，因此 KCN 的水溶液具有硷性反应，例如 1N KCN 溶液的 pH 值經测定为 11.6。

又例如 Na_2S 溶于水而水解时：

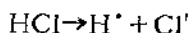


由于 H_2S 的溶液为弱酸，离解甚微，而 NaOH 离解度极大，故 Na_2S 溶液呈硷性反应。

2. 由强酸和弱硷所成的盐：如 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等这类盐的水溶液均呈酸性反应，例如 NH_4Cl 溶于水則水解：

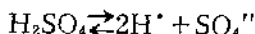
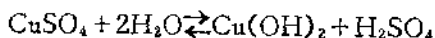


上式中： NH_4OH 离解度很小，而 HCl 离解度极大，在化学平衡建立时：



H' 浓度显然超过了 OH' 浓度，故 NH_4Cl 之水溶液呈酸性反应，如 1N NH_4Cl 溶液的 pH 值經测定为 4.6。

又例如 CuSO_4 之水溶液水解呈酸性反应。



氢氧化铜是多元硷，按照下列方程式分級离解：



同时 $K_1 = \frac{[\text{CuOH}'] \times [\text{OH}']}{[\text{Cu}(\text{OH})_2]} > K_2 = \frac{[\text{Cu}''] \times [\text{OH}']}{[\text{CuOH}']}$ ，所以

等)能水解生成氢氧化物沉淀,加酸可以防止水解。因此在配制 SnCl_2 溶液时必须用盐酸溶解和稀释。下面叙述的是比较易水解而生氢氧化物沉淀的金属盐。

铝、砷、铍、铋、锑、铬、铁、锆、汞、镓、铟、铊、铋、铪、铌、钽、铀、钨、钼及锆的盐类均易水解。

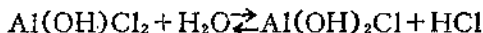
1. 铝 铝盐之水溶液呈甚强之酸性反应,这是由于铝盐强烈水解的结果,根据铝盐浓度之不同,其水溶液之 pH 值常在 1 ~ 3 之间。氯化铝之水溶液蒸发时,可得氢氧化铝之白色胶状沉淀。



氯化铝溶液在大量水中则水解为硷式盐。



如果水量过大,则部份硷式盐继续进行水解。



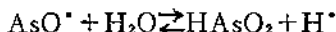
在水溶液中,由于盐酸是强酸,故 AlCl_3 水解不可能生成氢氧化铝沉淀。

铝之硫化物溶于水即行水解为硫化氢和氢氧化铝沉淀。



氢氧化铝为胶状沉淀,新鲜制得者可溶于稀酸,但久沸或在盐溶液中停置过久,则变为较难溶性,这是由于可能生成与天然化合物相似的水铝石 $\text{AlO}(\text{OH})$ 之故。

2. 砷 在浓的酸性溶液中三价砷以 AsO^- 盐状态存在,在酸性较弱的溶液中水解生成无色可溶性的偏亚砷酸:



在 pH 大于 9.2 的溶液中只存在有 AsO_2^- 离子。

五价砷在酸性溶液中以砷酸 H_3AsO_4 状态存在。

3. 铍 在酸性溶液中,铍呈 Be^{++} 离子形态存在。将铍盐溶液以水稀释时,先生成硷式盐; pH 继续增高,则析出氢氧化铍白色沉淀。