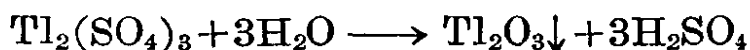
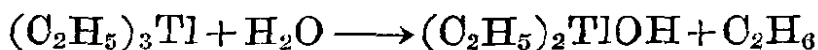


(4) 硫酸铊与过量的水稀释后, 即水解而有棕色三氧化二铊的沉淀形成。

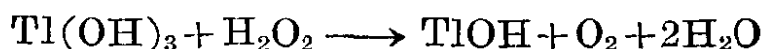


(5) 三乙(基)铊可被水分解为氢氧化二乙(基)铊和乙烷。



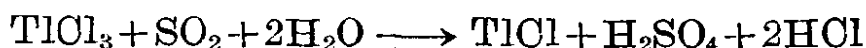
【5】 H_2O_2

当过氧化氢加至氢氧化铊上时, 后者即被还原为氢氧化亚铊, 并有氧释出。这个反应是很慢的。

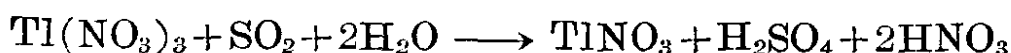


【6】 SO_2

(1) 三氯化铊可被二氧化硫还原为氯化亚铊。



(2) 硝酸铊可被二氧化硫还原为硝酸亚铊。



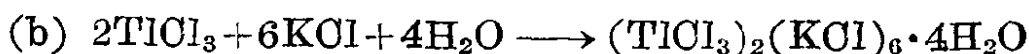
【7】 $\text{SO}_2 + \text{HCl}$

二氧化硫(在盐酸中的)溶液能还原三氧化二铊为氯化亚铊。



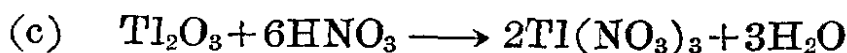
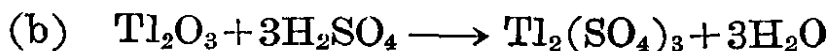
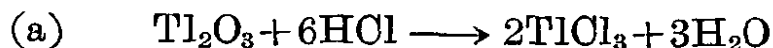
【8】 HCl 、 KCl

当三氧化二铊溶解于盐酸后生成的三氯化铊与氯化钾作用时, 即有复盐形成。



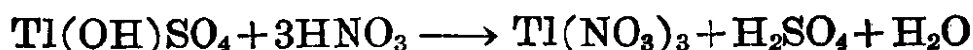
【9】 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3

当盐酸、硫酸、硝酸与三氧化二铊作用后生成相应的盐, 如与水接触或予加热, 则它们将会分解。



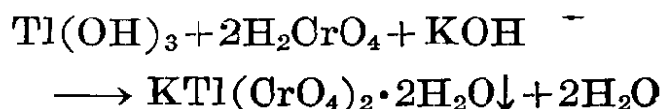
【10】 HNO_3

碱式硫酸铊溶解于稀硝酸, 即有硝酸铊形成。



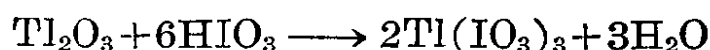
[11] $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH}$

当氢氧化铊与铬酸溶液作用后, 再加入氢氧化钾, 则有黄色结晶性沉淀形成。



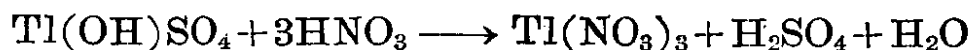
[12] HIO_3

碘酸与三氧化二铊作用后, 形成碘酸铊和水。



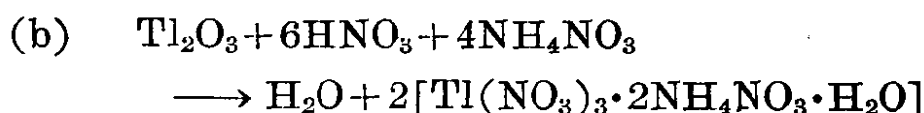
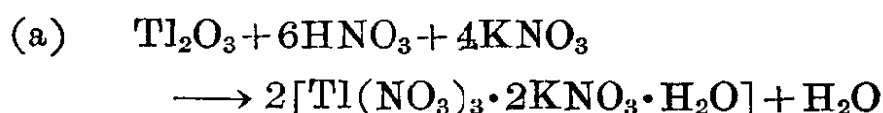
[13] HNO_3

碱式硫酸铊溶解于稀硝酸, 生成硝酸铊。



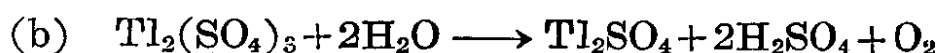
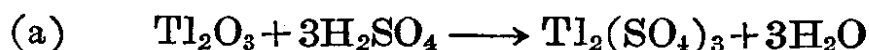
[14] $\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3 (\text{NH}_4\text{NO}_3)$

将三氧化二铊溶解于浓硝酸中, 并与硝酸钾反应, 然后把水分蒸发掉, 则得到大形结晶——硝酸钾铊。与硝酸铵作用时, 亦有相同形式的反应发生。



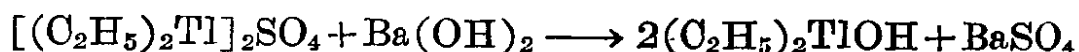
[15] H_2SO_4

三氧化二铊溶解于硫酸形成硫酸铊和水。水能水解硫酸铊为硫酸亚铊。



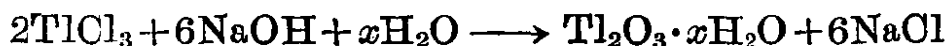
[16] $\text{Ba}(\text{OH})_2$

硫酸二乙基铊与氢氧化钡在水溶液中发生复分解反应, 生成易溶于水的氢氧化二乙基铊, 后者能与石蕊发生反应, 且在 211°C 发生爆炸。

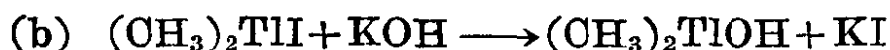
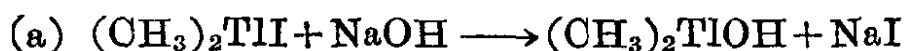


[17] NaOH

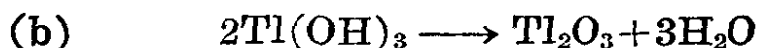
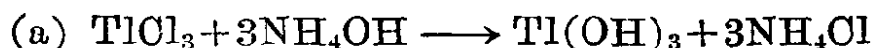
三氯化铊与氢氧化钠在溶液中作用, 即迅速地有水合三氧化二铊形成。

**[18] NaOH、KOH**

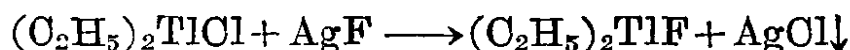
碘化二甲基铊可被碱金属的氢氧化物转变为氢氧化二甲基铊。

**[19] NH₄OH**

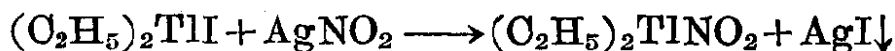
氢氧化铵加至三氯化铊溶液中, 先形成氢氧化铊, 后又形成三氧化二铊, 另外, 也有氯化铵形成。

**[20] AgF**

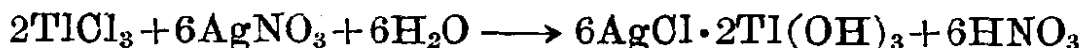
4 克氯化二乙基铊与 200 毫升水加热溶解, 然后加入 1.70 克氟化银溶解于 50 毫升水的溶液, 混和后, 过滤以除去氯化银, 滤液在真空环境下蒸发, 冷却, 即有结晶形成。

**[21] AgNO₂**

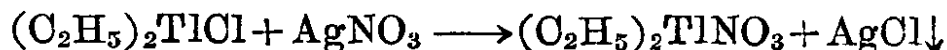
碘化二乙基铊与亚硝酸银作用后, 形成亚硝酸二乙基铊。

**[22] AgNO₃**

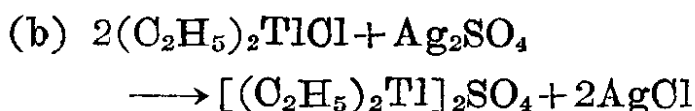
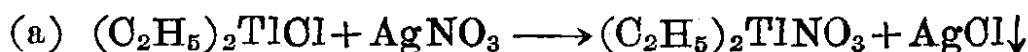
(1) 当三氯化铊与过量的硝酸银溶液作用时, 即有复盐形成。



(2) 氯化二乙基铊与硝酸银在水溶液中, 能发生复分解反应。硝酸二乙基铊较难溶于水, 当加热至 236°C 时, 立即发生爆炸。

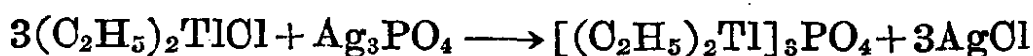
**[23] AgNO₃、AgSO₄**

氯化二乙基铊与硝酸银在水溶液中作用时,发生复分解反应,生成的硝酸二乙基铊较难溶于水,加热至 236°C 即发生爆炸。硫酸银亦有相似的反应发生,硫酸二乙基铊在 205°C 即爆炸。



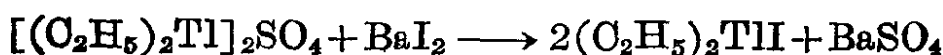
[24] Ag_3PO_4

氯化二乙基铊与磷酸银在水溶液中发生复分解反应,生成磷酸二乙基铊(在 189°C 爆炸)。



[25] BaI_2

硫酸二乙基铊与碘化钡在水溶液中发生复分解反应,生成不溶于水的碘化二乙基铊,后者于 195°C 发生爆炸。



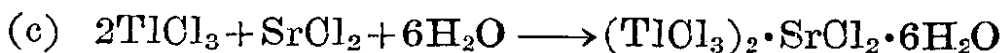
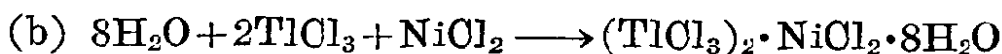
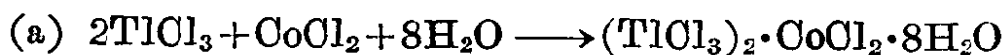
[26] $CaCl_2$

取 2 克方解石溶解于盐酸,然后把它加至三氯化铊 (20 克) 的水溶液中。将混合液在硫酸上浓缩,则有结晶析出。



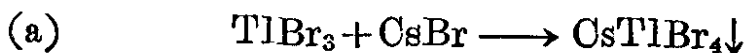
[27] $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $SrCl_2$

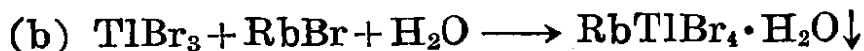
取 $4\frac{1}{2}$ 克结晶性氯化钴加至 20 克三氯化铊的水溶液中,并用盐酸予以轻微的酸化。溶液移至硫酸上浓缩,即有红色八水合氯化铊钴的结晶性复合物析出(a)。氯化镍和氯化锶亦有相似的反应形成(b)、(c)。



[28] $CsBr$ 、 $RbBr$

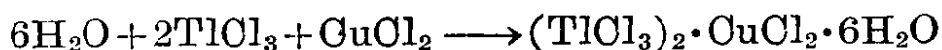
当 2~10 克溴化铯或 3~24 克溴化铷加至含有 40 克三溴化铊的溶液中,即有黄色结晶生成。





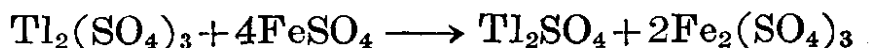
【29】 CuCl_2

20 克三氯化铊和 4 克结晶性氯化铜共溶解于水, 然后将此溶液放在真空的硫酸上浓缩, 结果有结晶由溶液中析出。



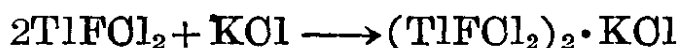
【30】 FeSO_4

在酸性溶液中, 铊盐与硫酸亚铁作用后, 即被还原为亚铊盐。



【31】 KCl

(1) 24 克二氯一氟化铊和 4 克氯化钾共溶解于水, 并以氢氟酸酸化之。然后让溶液任其结晶, 结果有氯化钾和二氯一氟化铊的复盐结晶形成。

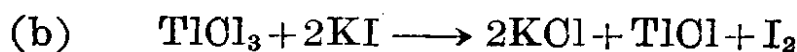
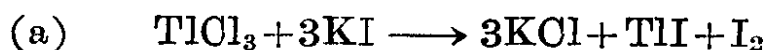


(2) 当草酸氢铊溶液加至氯化钾溶液中达饱和状态时, 则将得到草酸铊钾结晶。

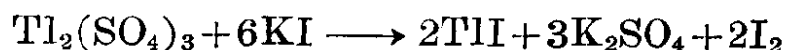


【32】 KI

(1) 三氯化铊与过量的碘化钾作用后, 即有碘化亚铊、氯化钾和碘形成。当三氯化铊过量时, 则有氯化亚铊形成。



(2) 硫酸铊与过量的碘化钾作用, 即有碘释出, 并生成碘化亚铊。



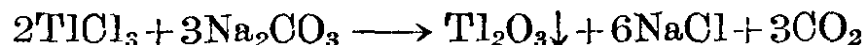
【33】 NaCl 、 LiCl

当非常浓的氯化钠或氯化锂溶液与浓的三氯化铊溶液反应后, 即有无色结晶形成。

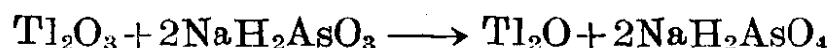


[34] Na_2CO_3

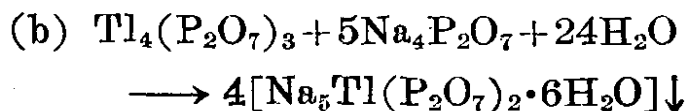
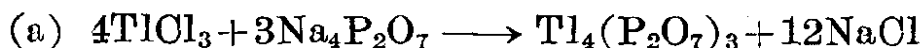
当三氯化铊与过量的碳酸钠在溶液中作用后, 即有三氧化二铊沉淀形成。

**[35] NaH_2AsO_3**

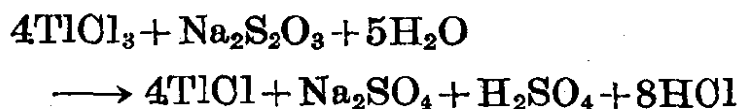
新鲜沉淀的三氧化二铊与亚砷酸二氢钠溶液加温时, 即被完全还原为亚铊态。

**[36] $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$**

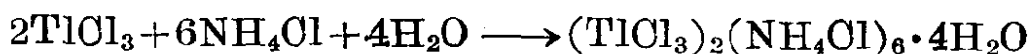
以盐酸酸化的三氯化铊溶液加至焦磷酸钠溶液中。在 90°C 时, 该溶液再用三氯化铊饱和之, 则有白色针状物形成。

**[37] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

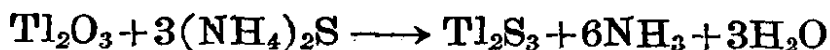
铊盐在小量的碘化汞参加下, 于 90°C 时可被硫代硫酸钠定量地还原为亚铊盐。

**[38] NH_4Cl**

氯化铵与三氯化铊的盐酸溶液作用时, 即有复盐形成。

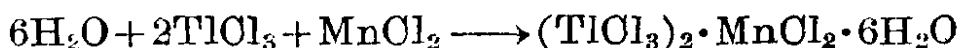
**[39] $(\text{NH}_4)_2\text{S}$**

在正常温度下, 三氧化二铊与硫化铵作用后, 即有三硫化二铊生成。

**[40] MnCl_2**

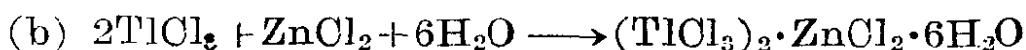
将 1 摩二氯化锰与 2 摩三氯化铊共溶解于水, 然后将该溶液在真空的硫酸上浓缩, 即有淡玫红色的伴有六分子水的氯化锰铊

的复盐结晶形成。



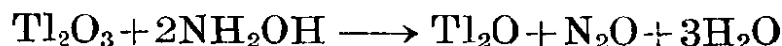
【41】 ZnCl_2

取 1 或 2 克氧化锌溶解于稀盐酸中, 加 20 克三氯化铊, 混和后即予过滤, 滤液在真空的硫酸上浓缩, 结果有六水合氯化铊锌的棱形结晶析出。



【42】 NH_2OH

在酸或碱性溶液中, 三氧化二铊可被羟胺还原至氧化亚铊, 并有氧化二氮释出。



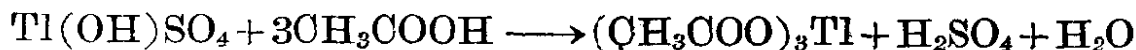
【43】 HCOOH

当甲酸溶液被氢氧化铊饱和后予以蒸发时, 即有甲酸铊形成。



【44】 CH_3COOH

(1) 碱式硫酸铊溶解于稀乙酸中, 即形成乙酸铊。

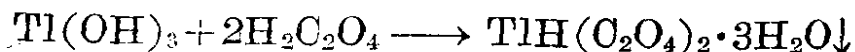


(2) 氢氧化二乙基铊经乙酸酸化后, 即有短而白的针形结晶乙酸二乙基铊形成。

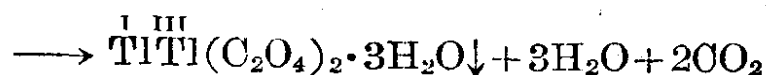
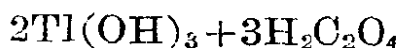


【45】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 在 25°C 时, 将草酸溶液逐滴加至氢氧化铊的悬浮液中, 即有白色结晶粉形成。

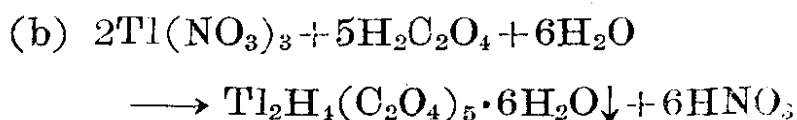
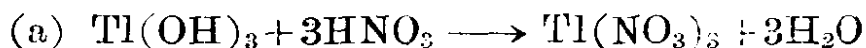


(2) 将氢氧化铊与过量的草酸在沸水浴上加热时, 则有细微的白色结晶沉淀形成。



[46] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$

将氢氧化铊溶解于浓硝酸中, 加入过量的草酸, 则有无定形沉淀形成。

**[47] $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$**

三氯化铊在日光下甚易被草酸铵还原为氯化亚铊, 并有氯化铵和二氧化碳形成。



钯 Pd

钯系银白色金属, 密度 11.40 克/厘米³, 在 1552°C 时熔化。它具有延性; 能吸附大量的氢, 此时钯仍保持金属状态, 但体积则显著增大、易碎、并易生成裂缝。被氢饱和的钯即具有相当还原性。

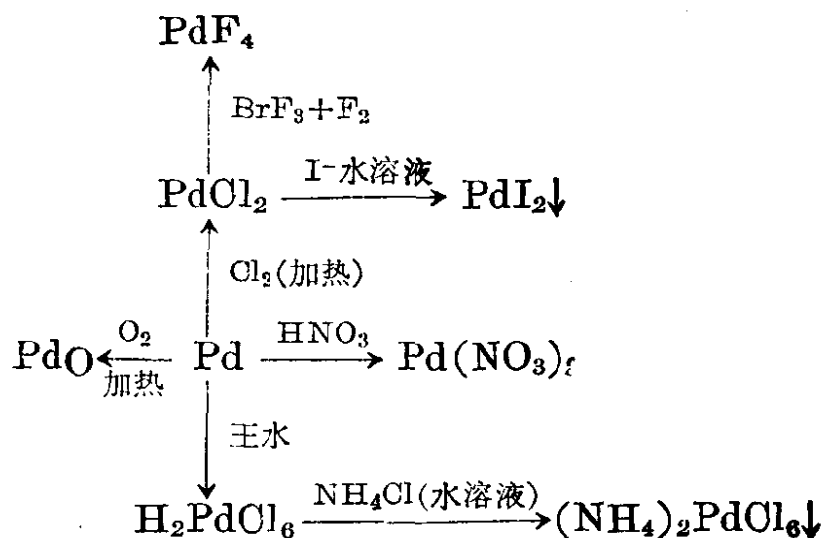
钯徐徐溶解于浓硝酸, 形成硝酸亚钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ 的棕色溶液; 亦溶于热而浓的硫酸, 形成硫酸亚钯 (PdSO_4) ; 后者甚易由钯和焦硫酸钾熔融而得。

钯甚易溶解于王水而生成氯化亚钯和氯化钯的混合物, 或更可能形成络酸 H_2PdCl_4 和 H_2PdCl_6 ; 当蒸发至干燥时, 后者即失去氯, 如果将其残渣用水处理后, 则有氯化亚钯或氯亚钯酸 $(\text{H}_2\text{PdCl}_4)$ 溶液形成。

钯有两种氧化物 PdO 和 PdO_2 ; 通常亚钯化合物或可视为由 PdO 衍生而得, 而钯化合物则由 PdO_2 衍生而得。亚钯化合物相当稳定, 甚至较钯化合物更为稳定, 因为后者常显示有变至亚钯化合物的倾向。鉴于上述原因, 故一般只有亚钯化合物的反应。

钯的主要化合价为二、四。

钯的主要化学反应提要:

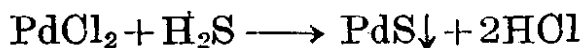


亚钯化合物的反应

通常在做实验时, 一般用二氯化钯(PdCl_2)溶液。

【1】 硫化氢

硫化氢与亚钯化合物在酸性或中性溶液中作用时, 即有黑色一硫化钯(PdS)沉淀生成。沉淀不溶于硫化铵溶液。

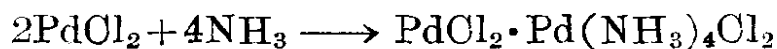


【2】 氢氧化钠溶液

氢氧化钠溶液与亚钯化合物溶液作用后, 即有淡红棕色胶性水合氧化物($\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)沉淀形成(这个沉淀或许沾污到一些碱式盐), 沉淀溶解于过量的氢氧化钠溶液中。

【3】 氨溶液

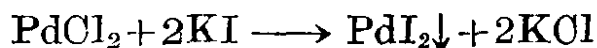
氨溶液遇亚钯化合物溶液生成红色二氯化钯-二氯化四氨合钯 $[\text{PdCl}_2 \cdot \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ 沉淀, 后者溶解于过量的试剂而生成二氯化四氨合钯 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ 的无色溶液。倘将后者的溶液用盐酸酸化后, 则有二氯化二氨合钯 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的黄色结晶沉淀形成。



【4】 碘化钾溶液

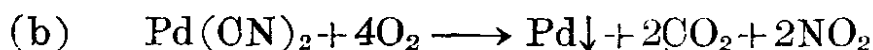
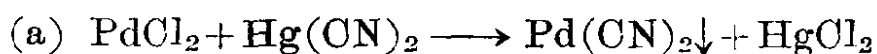
碘化钾溶液与亚钯化合物溶液在中性溶液中作用时, 即有黑

色二碘化钯沉淀形成，沉淀溶解于过量的试剂而生成棕色的四碘化钯二钾(K_2PdI_4)溶液。在酸性溶液中亦有黑色二碘化钯沉淀形成。



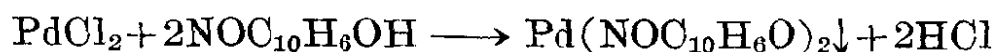
【5】 氰化汞溶液

氰化汞溶液与亚钯化合物溶液作用时，有淡黄白色氰化亚钯 $[Pd(CN)_2]$ 沉淀形成。沉淀难溶于稀盐酸，易溶于氰化钾溶液和氨溶液。在灼烧时，则有海绵状金属沉出。



【6】 α -亚硝基- β -萘酚溶液

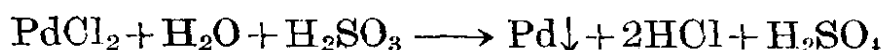
α -亚硝基- β -萘酚溶液与亚钯化合物溶液作用时，即有棕色大形二 α -亚硝基- β -萘酚钯 $[Pd(C_{10}H_6O_2N)_2]$ 沉淀形成。



试剂系冷而饱和的 α -亚硝基- β -萘酚溶液(在50%乙酸中)。

【7】 还原剂(Cd、Zn或Fe在酸性溶液中、甲酸、亚硫酸等)

亚钯化合物溶液与还原剂作用时，即有黑色海绵状样的金属钯沉淀形成。氯化亚锡与亚钯化合物作用时，则生成棕色混悬液(含有金属钯)。



【8】 丁二酮肟(Dimethylglyoxime)

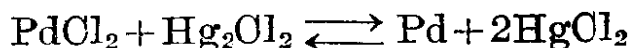
丁二酮肟与亚钯化合物溶液作用时，生成二丁二酮肟钯 $[Pd(C_4H_7O_2N_2)_2]$ 的黄色结晶性沉淀，沉淀不溶于盐酸(1摩/升)，但溶解于稀氨溶液及氰化钾溶液。

邻羟苯醛肟(水杨醛肟)试剂亦能够定量地把钯沉淀为二水杨醛肟钯 $[Pd(C_7H_6O_2N)_2]$ 。

取一滴微酸性亚钯化合物溶液放在显微镜承物玻璃片上，并加上小量丁二酮肟的结晶，数分钟后即有黄色沉淀形成。这种结晶倘在显微镜下($\times 75$)观察，可见到长而非常特殊的针形物。

【9】 氯化亚汞

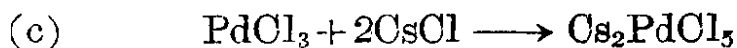
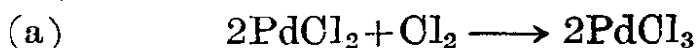
氯化亚汞遇亚钯化合物,即将其还原为金属钯。



这个反应通常在微酸性亚钯化合物溶液中,与固体氯化亚汞于冷时共振摇而进行之。

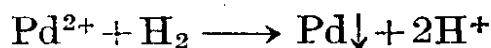
【10】 $\text{Cl}_2 + \text{RbCl}(\text{CsCl})$

将氯气通入二氯化钯溶液,并加入氯化铷,即形成淡灰绿色的五氯化钯二铷。三氯化钯与氯化铯亦有相同的反应。



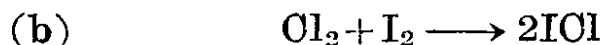
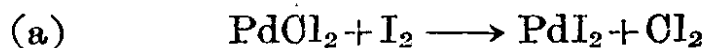
【11】 H_2

当氢气流通入亚钯盐的溶液时,即有金属钯沉淀出来。



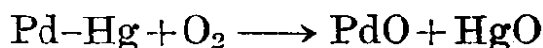
【12】 I_2

碘可使二氯化钯溶液缓慢分解为二碘化钯,并有一氯化碘生成。



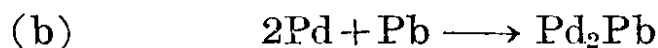
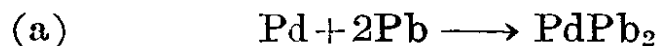
【13】 O_2

将钯-汞齐加热时,即形成一氧化钯。



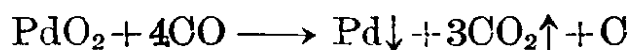
【14】 Pb

钯和铅共熔后,可生成五种化合物,但其中三种是不稳定的,只有下列二种化合物才是稳定的。



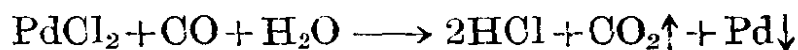
【15】 CO

(1) 二氧化钯可被一氧化碳还原,并有金属钯形成。



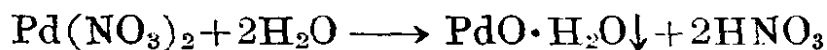
(2) 二氯化钯在微酸性溶液(用稀盐酸酸化)中,甚易被一氧

化碳还原为金属钯, 这个反应常用以检验混合气体中的一氧化碳。



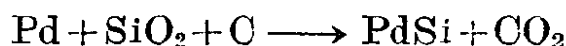
【16】 H_2O

硝酸亚钯的弱酸性溶液可水解为水合一氧化钯。



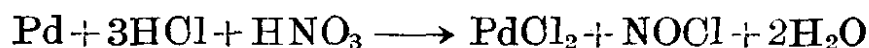
【17】 SiO_2

当钯与二氧化硅和粉末状碳的混合物共加热至白热时, 则有一硅化钯形成。



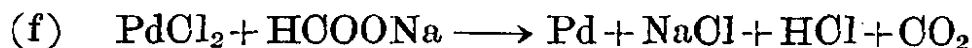
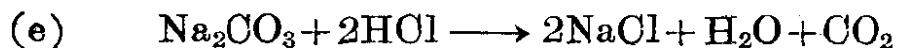
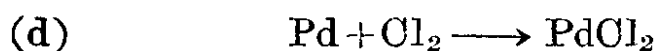
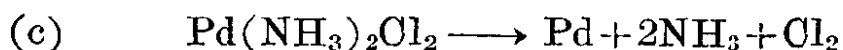
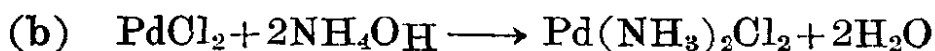
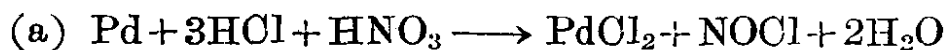
【18】 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

铂-钯合金溶解于王水后, 即生成二氯化钯。



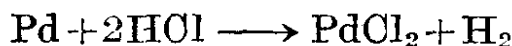
【19】 王水、 NH_4OH 、 Cl_2 、 HCl 、 Na_2CO_3

如果由天然钯中得到纯品钯黑时, 一般是把它先溶解于王水中, 然后加入过量的氨水, 即形成二氯化二氨合钯 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, 该化合物经灼烧后又转变为金属钯, 再将钯溶解在加有氯的盐酸中, 过量的酸则用碳酸钠中和, 最后将二氯化钯倾入甲酸钠溶液中, 结果形成所需的钯黑。

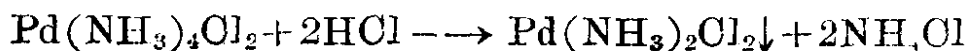


【20】 HCl

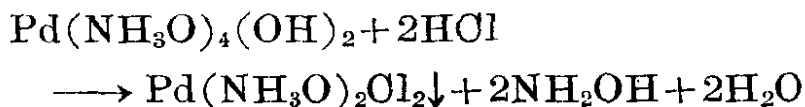
(1) 当粉末状的钯溶解于温热盐酸中后, 即有二氯化钯形成。



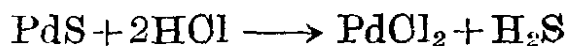
(2) 当盐酸与二氯化四氨合钯作用时, 即有黄色结晶性二氯化二氨合钯沉淀形成。沉淀难溶于稀盐酸。



(3) 当稀盐酸与(二)氢氧化四羟胺合钯作用时, 即有黄色沉淀二氯化二羟胺合钯形成。



(4) 一硫化钯溶解于沸盐酸后, 即有二氯化钯形成。



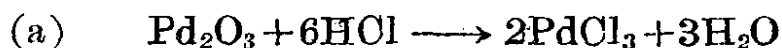
[21] HCl + HNO₃ + NH₃

当氨通至钯的王水溶液中时, 即有二氯化二氨合钯沉淀生成。



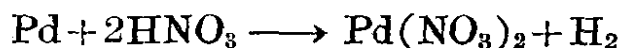
[22] HCl + KCl

在以冰为冷却剂的情况下, 向三氧化二钯加入几滴盐酸, 与氯化钾混合, 则有黄色五氯化钯二钾生成。



[23] HNO₃

(1) 钯徐徐溶解于温热的硝酸中, 结果有棕色硝酸亚钯溶液形成。

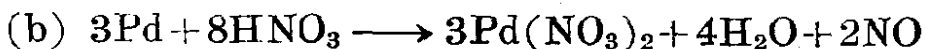
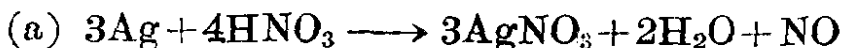


(2) 当一氧化钯溶解于硝酸(0.5 摩/升)并用臭氧氧化后, 则有三氧化二钯生成。



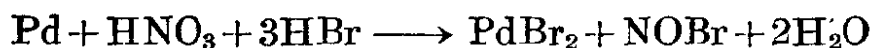
[24] HNO₃ + Ag

在 100 份-金钯合金中, 加入 275 份银后, 用硝酸处理之, 结果钯和银形成硝酸盐, 而金则不发生作用。



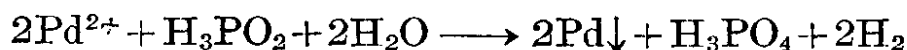
[25] HNO₃ + HBr

当非常纯粹的钯溶解于硝基氢溴酸中后, 即有二溴化钯形成。



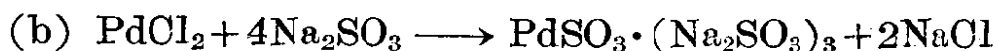
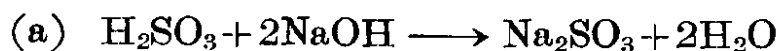
【26】 H_3PO_2

在亚钯盐溶液中加入过量的次磷酸溶液后，即产生极细的沉淀，同时，即使在 0°C ，也立即有氢释出。当氢停止释放后，溶液变得相当清晰，而沉淀则成为黑色絮结状。



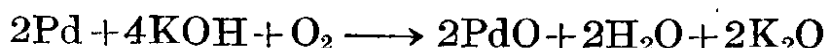
【27】 H_2SO_3

二氯化钯溶液用亚硫酸处理后，溶液再以氢氧化钠中和并加以浓缩，则有亚硫酸钠-亚硫酸亚钯的复盐沉淀出来。

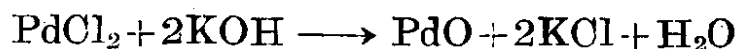


【28】 KOH

(1) 当钯与碱加热时，则有一氧化钯形成。

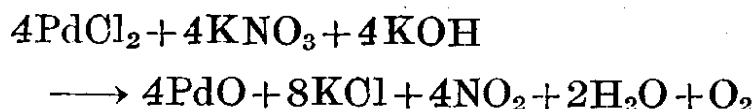


(2) 当亚钯盐溶液与碱作用时，即有一氧化钯形成。



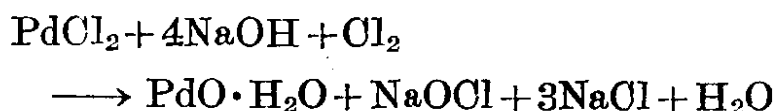
【29】 $\text{KOH} + \text{KNO}_3$

当亚钯盐与过量的硝酸钾和氢氧化钾熔化时，即有一氧化钯形成。



【30】 $\text{NaOH} + \text{Cl}_2$

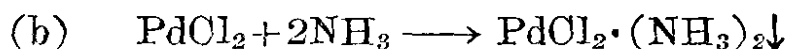
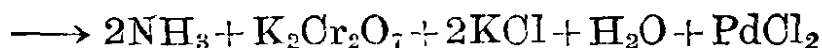
当氯气通至热的亚钯盐的碱性溶液中时，则有碱性一氧化钯沉淀生成。



【31】 K_2CrO_4

二氯化钯-氯化铵与铬酸钾作用时，即有二氨合二氯化钯生成。





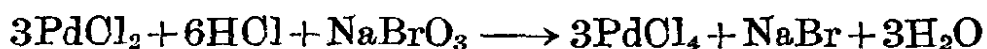
[32] MnBr_2

将二溴化钯和二溴化锰混合溶解于氢溴酸中, 溶液经久置后, 即有暗黑色的结晶物七水合(四)溴化亚钯锰析出。



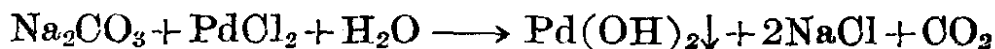
[33] NaBrO_3

当溴酸钠加至二氯化钯的热酸性溶液中时, 则有四氯化钯形成。



[34] Na_2CO_3

碳酸钠与二氯化钯溶液作用时, 生成棕色二氢氧化钯沉淀, 此沉淀溶解于过量的碳酸钠溶液中, 但当煮沸时, 则又复沉淀。



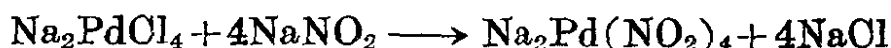
[35] NaHCO_3

当碳酸氢钠加至四氯化钯的沸溶液中时(在溴酸钠参加下进行), 如果 pH 达到 6, 则有二水合二氧化钯将完全被沉淀出来。



[36] NaNO_2

亚硝酸钠与(四)氯化亚钯钠的温热溶液作用时, 即有下列产物生成。



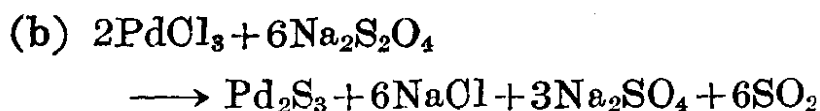
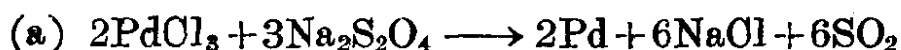
[37] NaNO_3

当硝酸钠与二氯化钯溶液迅速混合后, 即予蒸发至干燥, 并再加热至熔化。待气体放出后, 将此混合物再在 $575 \sim 600^\circ\text{C}$ 加热 5 分钟, 冷却, 溶解于水, 过滤, 则得一氧化钯。



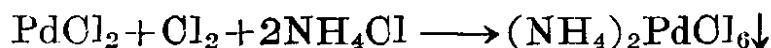
[38] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

钯盐在中性或酸性溶液中与连二亚硫酸钠作用时, 则有金属钯及其硫化物沉淀出来。



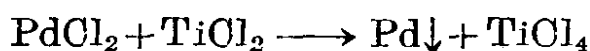
【39】 NH_4Cl

当冷而浓的二氯化钯溶液与氯水振摇后, 再加入氯化铵, 则立即有红色(六)氯化钯铵结晶性沉淀形成。



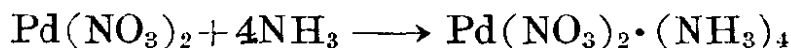
【40】 TiCl_2

二氯化钛或硫酸钛可还原亚钯盐溶液, 结果金属钯沉出。



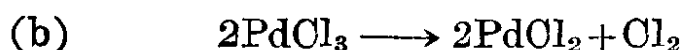
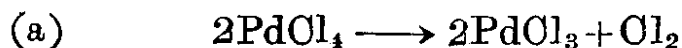
【41】 NH_3

将氨加至硝酸亚钯溶液中时, 无沉淀生成, 但有无色溶液形成。

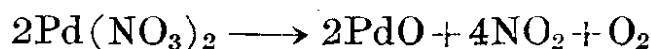


【42】 加热

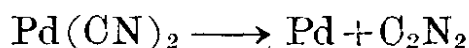
(1) 当四氯化钯溶液在空气中煮沸时, 即有三氯化钯形成。倘再继续煮沸, 则结果有二氯化钯和氯形成。



(2) 将硝酸亚钯在 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 徐徐灼烧时, 则有一氧化钯形成。

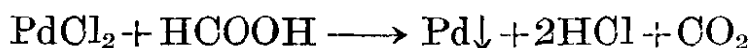


(3) 氰化亚钯经加热后即形成钯。



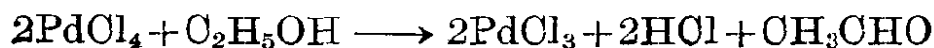
【43】 $\text{HCOOH}(\text{CH}_3\text{COONa})$

用乙酸钠缓冲的甲酸, 可使亚钯盐溶液还原为金属钯。



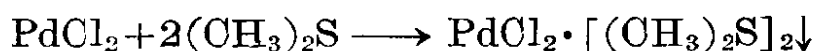
【44】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

四氯化钯溶液与乙醇振摇后, 即有三氯化钯形成。



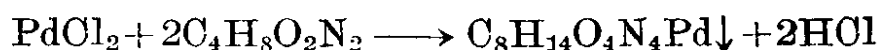
[45] $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

在二氯化钯溶液中加入二甲硫时，即形成大容积的黄色沉淀物形成。



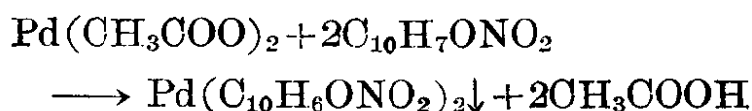
[46] $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$

二氯化钯溶液与丁二酮肟的醇溶液反应后，即生成黄色的复盐沉淀。



[47] $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONO}_2$

乙酸亚钯与 α -硝基- β -萘酚反应后，生成不溶性的亚钯盐。



硒 Se

硒极少量存在于若干硫化矿内。它在许多性质上很像硫。硒在游离状态时，有几种同素异性体，其中最熟知的有：红色无定形粉末和灰色六方晶体（具有金属光泽，相当稳定）。

硒可被硝酸或王水转变为二氧化硒 (SeO_2) 或亚硒酸 (H_2SeO_3)。

二氧化硒是亚硒酸的酐，主要显示氧化性质，同时容易被还原成游离的硒。

在分析工作上，本元素常见者为亚硒酸盐 (M_2SeO_3)，及不太稳定的硒酸盐 (M_2SeO_4)。

硒的化合价为二、四、六。

硒化(二)氢 (H_2Se) 是无色有恶臭的有毒气体。

亚硒酸盐的反应

做实验时，常用亚硒酸 (H_2SeO_3) 或亚硒酸钠 (Na_2SeO_3)。

5H₂O)。

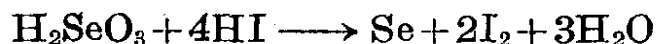
【1】 硫化氢

亚硒酸盐的酸性溶液与硫化氢作用时，在冷时，生成黄色沉淀，后者系含有硒和硫的混合物；热时，则变为红色。此沉淀甚易溶解于黄色硫化铵溶液中。



【2】 还原剂(二氧化硫、氯化亚锡溶液、硫酸亚铁、盐酸羟胺、盐酸肼或氢碘酸、锌或铁)

亚硒酸盐溶液遇还原剂于盐酸溶液中，即有红色硒沉淀生成。此沉淀倘予加温，则常变为灰黑色。当溶液在浓盐酸中被煮沸或蒸干时，则硒有严重的损失(即呈 SeCl₄)。

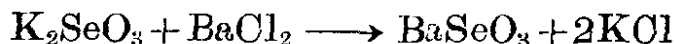


【3】 硫酸铜溶液

硫酸铜溶液与亚硒酸盐在中性溶液中作用，生成淡蓝绿色亚硒酸铜(CuSeO₃)结晶性沉淀(与硒酸盐不同)。沉淀溶于稀乙酸。

【4】 氯化钡溶液

氯化钡溶液与亚硒酸盐在中性溶液中作用时，生成白色亚硒酸钡(BaSeO₃)沉淀，此沉淀溶解于稀无机酸。



【5】 硫脲[CS(NH₂)₂]

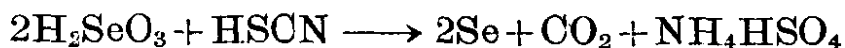
在冷而稀的亚硒酸盐溶液中，加入固体或溶解的硫脲后，则硒被沉淀为红色粉末；碲和铋则生成黄色沉淀，同时倘有大量亚硝酸盐和铜存在时，则对反应有干扰作用。

取少量粉末状的硫脲放在定量分析滤纸上，并用一滴亚硒酸盐溶液润湿之，则有橙红色硒分离出来。

灵敏度：2 微克 Se。

【6】 硫氰酸铵和盐酸

在酸性溶液中亚硒酸盐被硫氰酸铵和盐酸还原为元素硒。



取 0.5 毫升亚硒酸盐溶液, 加入 2 毫升硫氰酸铵饱和溶液和 5 毫升盐酸(6 摩/升), 然后煮沸 30 秒钟, 则有红色生成(这个红色由硒而来)。

砷(III)、锑(III)、铁(II)及钼酸盐有干扰作用。

【7】 王水

硒可被王水氧化为亚硒酸。

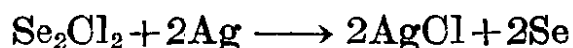


【8】 Ag

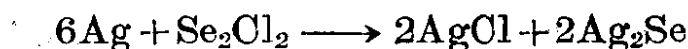
(1) 将银谨慎地加至冷的二氯化硒中时, 则前者将迅速地变为氯化银。



(2) 当过量的一氯化硒与银作用时, 即有氯化银和硒形成。



(3) 当过量的银与一氯化硒作用时, 即有氯化银和硒化银形成。



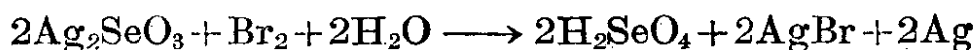
【9】 Bi

当铋完全溶解于二氯化硒中, 即有三氯化铋和一氯化硒形成。

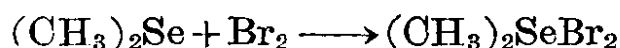


【10】 Br₂

(1) 亚硒酸银当与溴和水共振摇时, 即转变为硒酸。

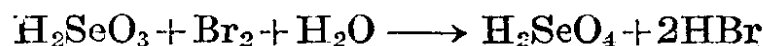


(2) 二甲硒与溴直接结合后, 即形成二溴化二甲硒。



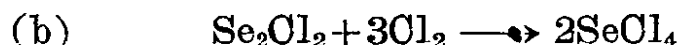
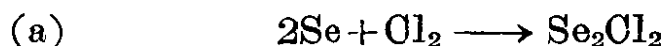
【11】 Br₂ + H₂O

亚硒酸与溴〔在氢溴酸(1 摩/升)中〕作用时, 常发生定量的氧化作用。



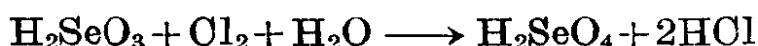
【12】 Cl₂

将干燥的氯在普通情况下通至粉末状的硒上，则有四氯化硒形成。一氯化硒为黑红色的中间产物，但至最后则为灰黄色四氯化硒结晶。



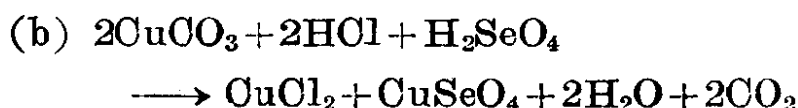
[13] Cl₂

当亚硒酸溶解于盐酸(7~9 摩/升)后，再通入氯(在常压时)，结果有硒酸形成。



[14] Cl₂、CuCO₃

当氯气通至亚硒酸溶液中(a)后，再加入碳酸铜(b)，则碳酸铜溶解而形成可溶性的硒酸铜和氯化铜。



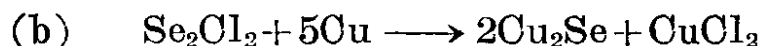
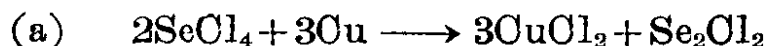
[15] Co

二氯化硒与细微的钴粉徐徐发生作用时，即有氯化钴与一氯化硒形成。



[16] Cu

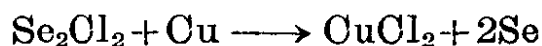
(1) 当四氯化硒与铜纱网在真空中于 105°C 加热数小时后，即有一硒化二铜和氯化铜形成。



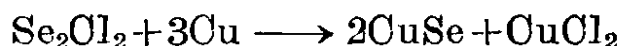
(2) 当二氯化硒与铜薄片作用时，即有氯化铜、一氯化硒及二氧化硒形成。



(3) 当过量的一氯化硒与铜作用时，即有氯化铜和元素硒形成。

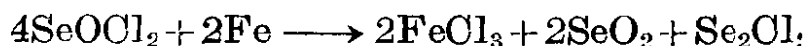


(4) 当铜与一氯化硒作用时, 即有氯化铜和硒化铜形成。

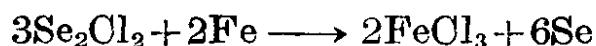


【17】 Fe

(1) 铁能溶解于热的二氯化硒中形成氯化铁。

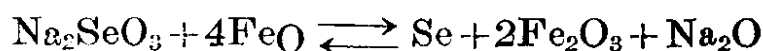


(2) 当一氯化硒与铁作用时, 即有氯化铁生成。



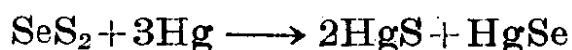
【18】 Fe²⁺

铁和硒同在玻璃熔料中常有下列反应发生。

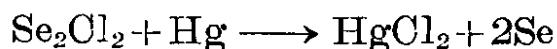


【19】 Hg

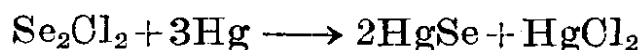
(1) 当汞蒸气与硫化硒接触时, 即有黑色硫化汞和硒化汞形成。



(2) 当汞与过量的一氯化硒作用时, 即有氯化汞和硒形成。

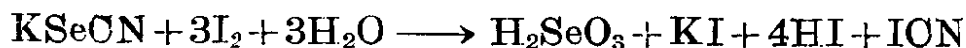


(3) 当过量的汞与温热的一氯化硒作用(相当剧烈)时, 即有硒化汞和氯化汞形成。



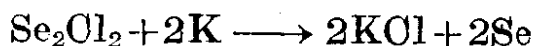
【20】 I₂

在碳酸氢钠的参加下, 氰化硒钾将定量地与碘作用, 其反应如下:



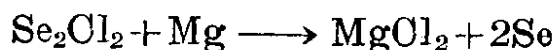
【21】 K

当钾加至一氯化硒中时, 即有爆炸发生, 同时有氯化钾和硒形成。

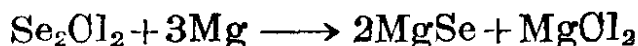


【22】 Mg

(1) 当镁与一氯化硒作用时, 即有硒和氯化镁形成。



(2) 当一氯化硒与过量的镁作用时, 即有小量的硒化镁形成。



【23】 Na

金属钠在加热时与一氯化硒作用后, 即有氯化钠形成。



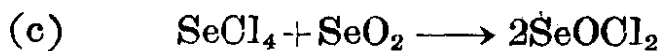
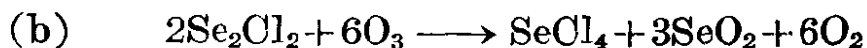
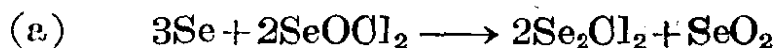
【24】 Ni

二氯化硒与细微的镍粉徐徐作用时, 即有二氯化镍和一氯化硒形成。



【25】 O₃ + SeOCl₂

将硒溶解于二氯化硒后, 再与臭氧共加热, 即形成二氧化硒和四氯化硒。

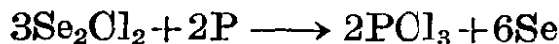


【26】 P

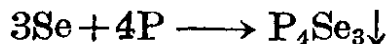
(1) 当二氯化硒与黄磷或红磷于熔冰温度在真空器中作用时, 即有硒的氯化物的混合物和五氧化二磷形成。



(2) 当红磷或白磷与一氯化硒反应时, 即有三氯化磷生成。



(3) 将 5.6 克硒溶解于 1, 2, 3, 4-四氢化萘中, 加入 2.8 克黄磷, 混和后, 预先小心加热, 然后在二氧化碳气流下, 长时间煮沸、过滤, 除去溶液, 即留下橙色针状物三硒化四磷。



【27】 Pb

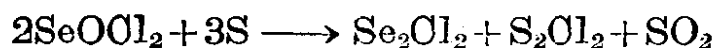
当二氯化硒与铅作用时, 即有氯化铅形成。



【28】 S

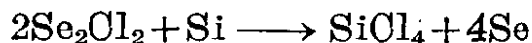
当硫分解二氯化硒时, 即有一氯化硒、二氧化硫及一氯化硫

形成。



【29】 Si

当硅被一氯化硒徐徐侵袭时, 即有四氯化硅和硒形成。

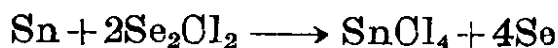


【30】 Sn

(1) 在冷时, 锡与二氯化硒作用时, 即有氯化锡形成。

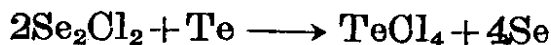


(2) 当锡与一氯化硒作用时, 即有氯化锡和硒形成。



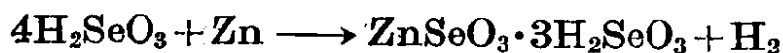
【31】 Te

当碲用一氯化硒处理时, 即有四氯化碲形成。



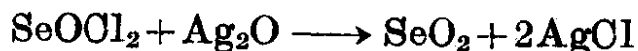
【32】 Zn

当金属锌用亚硒酸处理后, 予以自动蒸发, 则有大的黄色斜方形柱体形成。

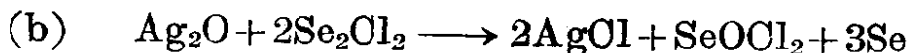
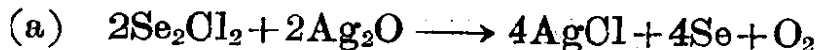


【33】 Ag₂O

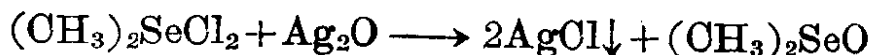
(1) 二氯化硒和氧化银与热和光共同作用时, 即有二氧化硒和氯化银形成。



(2) 氧化银与一氯化硒作用时, 即有氯化银和硒形成, 如果有过量的一氯化硒存在, 则结果将生成二氯化硒。

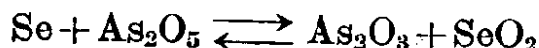


(3) 氧化银与二氯化二甲硒反应后, 即形成氧化二甲硒。



【34】 As₂O₅

五氧化二砷由于硒的作用, 即变为淡红色。



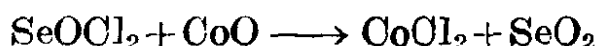
【35】 CaO

碱土金属的氧化物徐徐与一氯化硒作用时, 前者即转变为氯化物, 同时又有硒和二氯化硒形成。



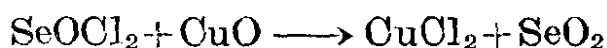
【36】 CoO

当二氯化硒徐徐与氧化钴作用时, 即有氯化钴和二氧化硒形成。

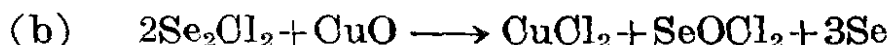
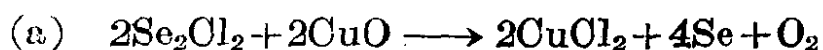


【37】 CuO

(1) 氧化铜与二氯化硒作用后, 即转变为氯化铜。

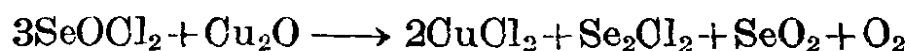


(2) 当氧化铜与一氯化硒作用时, 即有氯化铜和硒形成。如果一氯化硒过量时, 将有二氯化硒形成。



【38】 Cu₂O

氧化亚铜遇二氯化硒, 即被氧化为氯化铜, 同时有一氯化硒形成。

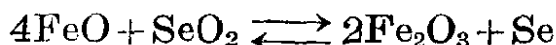


【39】 FeO

(1) 当亚硒酸钠与氧化亚铁作用后, 关于溶液颜色变化的化学机理, 可以认为, 它不是由于形成了硒化亚铁的缘故。在下列反应中, 无色亚硒酸根离子与绿色亚铁离子作用后, 即产生颜色较浅的铁离子, 并相当地增加元素硒的红色。

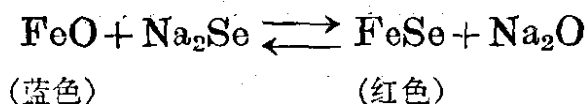


(2) 玻璃熔料中的铁和硒, 当在中性或微氧化情况时, 将有更多的粉红色元素硒和颜色较浅的铁离子生成(由于蓝色亚铁离子减少之故)。



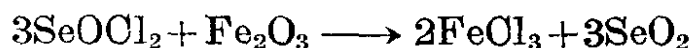
(3) 根据霍夫勒尔(Hofler)和戴兹尔(Dietzel)二氏报告, 当

硒化钠和氧化亚铁作用时, 即有硒化亚铁形成。

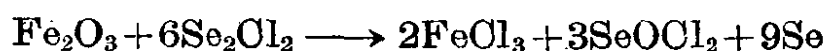


[40] Fe₂O₃

(1) 当二氯化硒的蒸气通至氧化铁上时 (加热至 400°C) 即有二氧化硒和氯化铁形成。

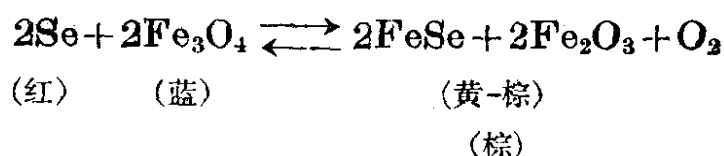


(2) 当氧化铁与一氯化硒作用时, 即有氯化铁、二氯化硒和硒形成。



[41] Fe₃O₄

当硒和铁在玻璃中时, 倘温度升高, 则其颜色发生变化, 这是由于形成硒化亚铁之故。

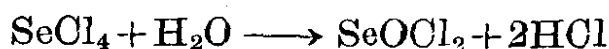


[42] H₂O

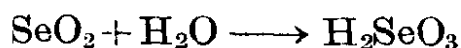
(1) 硒化氰的醚溶液在碳酸氢钠的参加下, 即行分解。



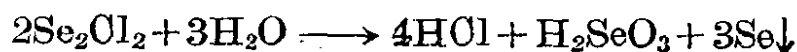
(2) 当四氯化硒假定以固体形式或混悬于四氯化碳、氯仿、二氯化硒或其他液体中而与水作用时, 即发生水解。



(3) 二氧化硒甚易溶解于水而形成亚硒酸。

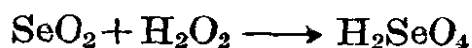


(4) 当一氯化硒与水作用后, 即有硒沉淀形成, 同时又有亚硒酸生成。



[43] H₂O₂

二氧化硒可被过氧化氢氧化为硒酸。

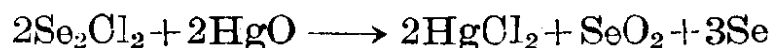


【44】 HgO

(1) 当氧化汞与过量的一氯化硒作用时, 即有氯化汞、二氯化硒和硒形成。



(2) 当过量的氧化汞与一氯化硒作用时, 即有氯化汞、二氧化硒和硒形成。



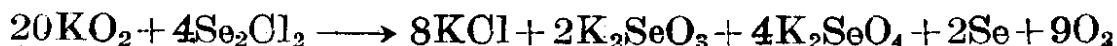
【45】 I₂O₅

当二氯化硒与五氧化二碘作用时, 即有氯和氯化碘形成。



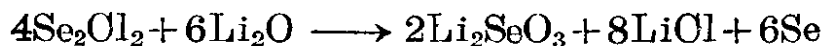
【46】 K₂O₂

当过二氧化钾与一氯化硒作用时(剧烈地), 即生成氯化钾、亚硒酸钾、硒酸钾和硒。



【47】 Li₂O

当一氯化硒与氧化锂反应时, 即形成亚硒酸锂、氯化锂和硒。



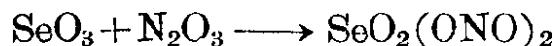
【48】 MgO

当一氯化硒与氧化镁作用时, 即有无水氯化镁形成。



【49】 N₂O₃

硒酸酐与三氧化二氮反应后, 即形成晶体块状物。

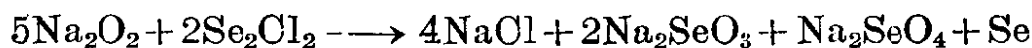


【50】 Na₂O₂

(1) 当二氧化硒与过氧化钠在瓷坩埚中加热时, 则有白色熔化的硒酸钠形成。

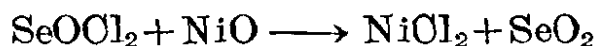


(2) 当过氧化钠与一氯化硒剧烈地作用时, 即有下列反应形成。



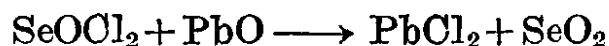
【51】 NiO

氧化镍徐徐与二氯化硒作用时, 即有二氧化硒和二氯化镍形成。



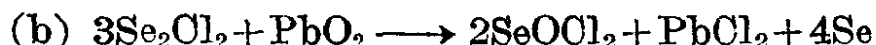
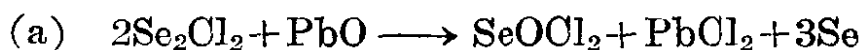
【52】 PbO

二氯化硒与一氧化铅作用时, 即有氯化铅形成。



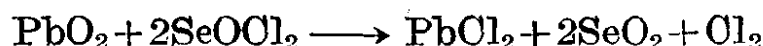
【53】 PbO、PbO₂

二氧化铅和一氧化铅与一氯化硒作用时, 即有氯化铅、二氯化硒和硒形成。

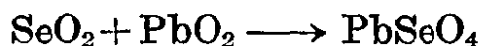


【54】 PbO₂

(1) 当二氯化硒小量地加至二氧化铅时, 则将有氯化铅和二氧化硒形成, 同时有氯放出。

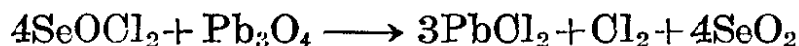


(2) 当二氧化硒和二氧化铅与水混合而成厚糊剂后, 即在蒸汽上(100°C)加热, 则将有硒酸铅形成。当反应物均呈干燥状态时, 亦有上述反应发生, 但不能如此完全。



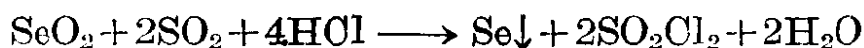
【55】 Pb₃O₄

二氯化硒与红丹作用时, 即有氯化铅和氯生成。

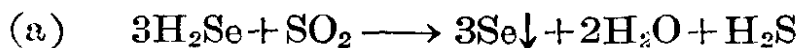


【56】 SO₂

(1) 当二氧化硫的湍急气流通至热的二氧化硒的盐酸溶液中, 即有硒沉淀形成。



(2) 当二氧化硫通至硒化氢的水溶液中, 即有硒的红色沉淀形成。



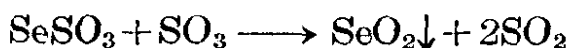


(3) 在亚硒酸还原至硒时, 通常需要过量的二氧化硫参加作用。由于丙酮较水能更迅速地吸收二氧化硫, 所以在 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 时, 常用丙酮吸收二氧化硫。取 $5\sim 10$ 毫升二氧化硫丙酮溶液加至已用 25 毫升盐酸(1 摩/升)酸化的亚硒酸溶液中, 并在锥形烧瓶中徐徐加热。经还原后, 将水加入, 并煮沸 1 小时而使红硒转变为黑色。

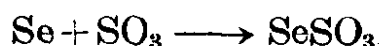


[57] SO_3

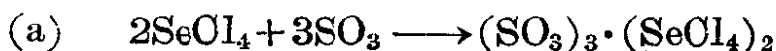
(1) 亚硫酸硒只有在溶液中存在。它很不稳定, 因为它可被热或过量的三氧化硫所分解。



(2) 硒与三氧化硫在 100°C 结合后, 即形成三氧化硫硒, 同时亦有少量的二氧化硒和二氧化硫生成。

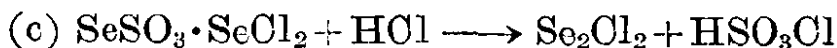
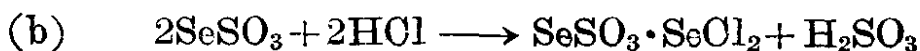
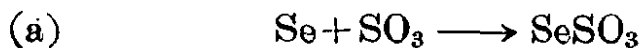


(3) 当四氯化硒和三氧化硫共加热时, 即有化合物三氧化硫-四氯化硒($3SO_3 \cdot 2SeCl_4$)形成, 如生成物进一步加热, 则转变成四氯三氧化硫硒。

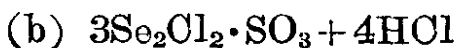


[58] $SO_3 + HCl$

(1) 将硒溶解于发烟硫酸中, 然后再通入干燥的氯化氢气流, 即发生下列反应。



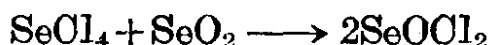
(2) 当三氧化硫与一氯化硒作用时, 先生成绿色溶液, 然后再与盐酸反应, 即形成一氯化硒、亚硫酸和氯磺酸





【59】 SeO_2

(1) 当四氯化硒蒸气 and 二氧化硒共加热后, 即形成二氯化氧化硒。

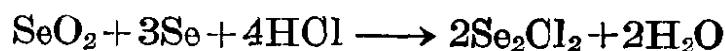


(2) 当二氧化硒溶解于一氯化硒后, 即形成二氯化氧化硒。



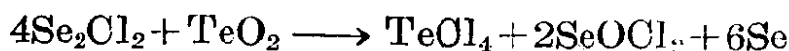
【60】 $\text{SeO}_2 + \text{HCl}$

当二氧化硒和硒悬浮于四氯化碳或二硫化碳中, 再经氯化氢处理, 即有一氯化硒生成。



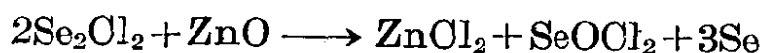
【61】 TeO_2

当二氧化碲与一氯化硒作用时, 即有四氯化碲、二氯化氧化硒和元素硒形成。

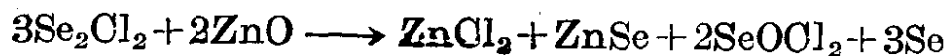


【62】 ZnO

(1) 当氧化锌与过量的一氯化硒作用时, 即有氯化锌, 二氯化氧化硒及硒形成。

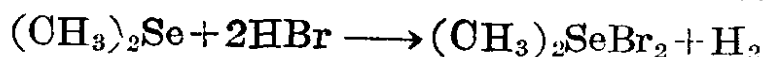


(2) 当过量的氧化锌被加至一氯化硒中后, 即有火发生, 同时有氯化锌、硒化锌、二氯化氧化硒和硒形成。



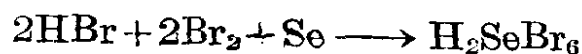
【63】 HBr

二甲硒与氢溴酸反应后, 即生成二溴化二甲硒的黄色沉淀。



【64】 $\text{HBr} + \text{Br}_2$

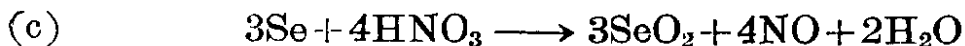
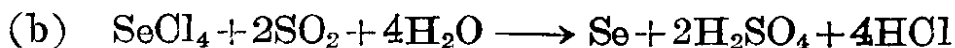
当粉末状的硒与浓氢溴酸和溴作用时, 即有溴代亚硒酸形成。



【65】 HCl

(1) 将纯化的二氧化硒溶解于盐酸中, 并用二氧化硫还原, 则

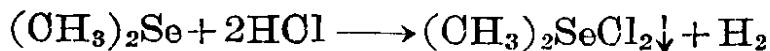
可有纯粹的硒生成。将所得的硒予以洗涤和熔化。如果以粗糙的硒溶解于硝酸(并加入适量的盐酸,并予蒸发、升华,则可得二氧化硒。这个过程必须重复几次。



(2) 乙酰丙酮硒遇浓盐酸,即迅速被分解。



(3) 二甲硒与盐酸作用后,即生成二氯化二甲硒的无色沉淀,后者可溶解于过量的沉淀剂中。



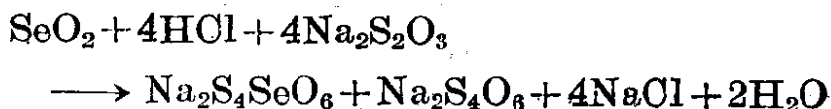
【66】 HCl 、 HBr

二氧化硒与盐酸或氢溴酸形成加成化合物。



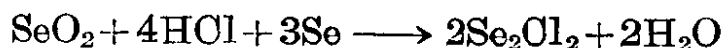
【67】 $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

亚硒酸可以根据下列之方法测定之,即将样品冷却至 0°C ,然后加入浓盐酸和微过量的硫代硫酸钠,至于过量的硫代硫酸钠则可用碘滴定(以淀粉为指示剂)。



【68】 $\text{HCl} + \text{Se}$

当二氧化硒溶解于浓盐酸后,再加入元素硒,则有一氯化硒呈红棕色油体析出。



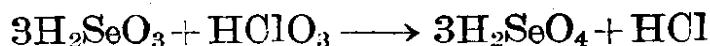
【69】 $\text{HCl} + \text{SO}_2$

当溶解在浓盐酸中的二氧化硒之浓溶液,用二氧化硫气体处理时,则有红色油状液体的一氯化硒析出。



【70】 HClO_3

亚硒酸可被氯酸氧化为硒酸。



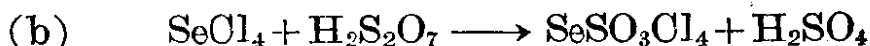
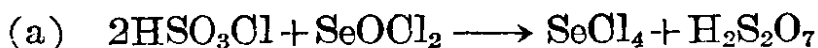
【71】 HClO_4

亚硒酸粉和过量的高氯酸作用时(两者必须在冰中冷却), 即有白色结晶物形成。



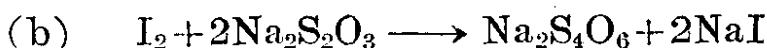
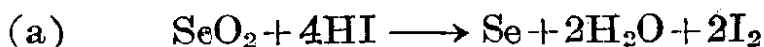
【72】 ClSO_3H

当氯磺酸和二氯化硒作用时, 即有四氯三氧化硫硒形成。

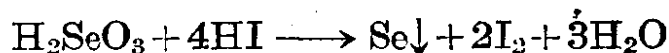


【73】 HI

(1) 在硫中测定小量的硒时, 通常将检品灼烧, 然后应用碘量滴定法测定二氧化硒。

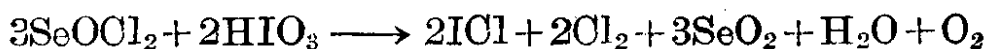


(2) 氢碘酸可还原亚硒酸为硒。



【74】 HIO_3

当二氯化硒与碘酸作用时, 即有氯和氯化碘形成。



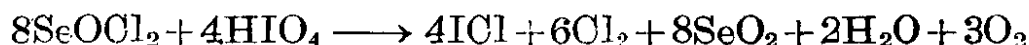
【75】 HIO_3 、 KIO_3 、 KClO_3 、 KBrO_3

当一氯化硒与过量的碘酸或碘酸钾、氯酸钾或溴酸钾作用时, 即有氯释出, 同时有二氧化硒形成。其反应如下:



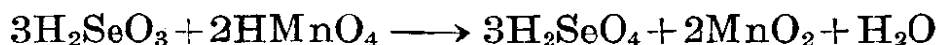
【76】 HIO_4

当高碘酸和二氯化硒共加热时, 则有氯和氯化碘形成。



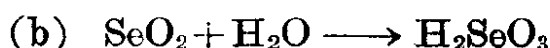
【77】 HMnO_4

当亚硒酸溶液加入高锰酸溶液后, 将沉淀的二氧化锰予以滤去, 则得纯粹的硒酸。

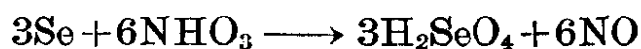


【78】 HNO_3

(1) 当硒与硝酸加热后, 将其蒸发至干燥, 并使其残渣溶解于水中, 则有亚硒酸溶液形成。

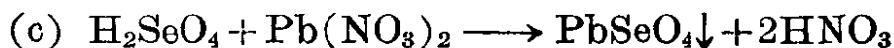
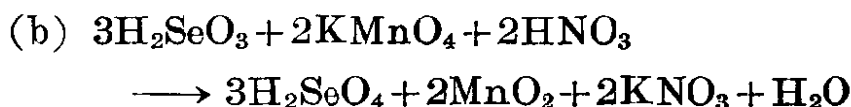
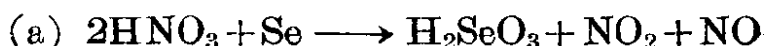


(2) 硒可被发烟硝酸氧化成硒酸。



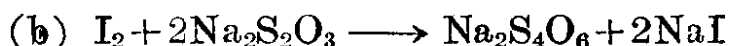
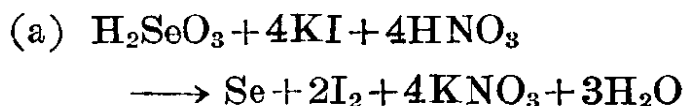
【79】 HNO_3 、 KMnO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

当纯粹的硒用硝酸处理时, 即有亚硒酸形成。后者可被高锰酸钾和硝酸氧化为硒酸。倘与硝酸铅作用时, 则有硒酸铅沉淀形成。



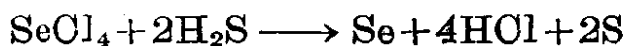
【80】 $\text{HNO}_3 + \text{KI}$

当测定钢中的硒时, 一般将样品溶解在高氯酸中, 同时将其所放出的硒化氢(含有小量的硒)搜集; 溶液予以过滤, 其沉淀则为硒和硅。将硒溶解在硝酸中, 随后用硒碘量滴定法来进行定量分析测定, 其反应如下:

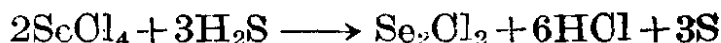


【81】 H_2S

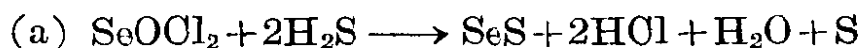
(1) 四氯化硒与液态硫化氢在室温情况下作用时, 前者即被还原为硒。



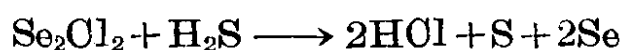
(2) 当四氯化硒在低温下被液体硫化氢还原时, 即有一氯化硒形成。



(3) 干燥的硫化氢与二氯化硒作用时, 即有氯化氢和硫化硒形成, 后者常分解为元素硒和硫。



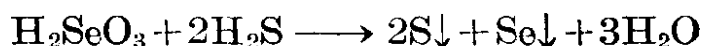
(4) 当硫化氢徐徐与一氯化硒作用时, 即有氯化氢, 硒和硫形成。



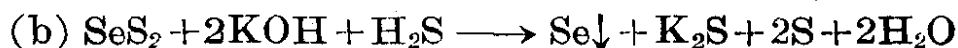
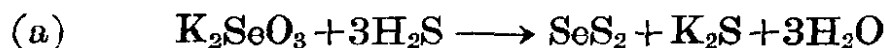
(5) 当硫化氢通至亚硒酸溶液中时, 即有黄色二硫化硒沉淀形成。



(6) 硫化氢与亚硒酸在溶液中作用时, 其反应如下:

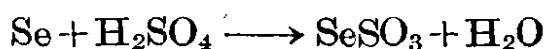


(7) 当硫化氢通至硒的强碱性溶液中时, 首先有二硫化硒形成。过量的硫化氢将还原硒为金属状态。



【82】 H_2SO_4

(1) 当硒徐徐溶解于浓硫酸中时, 即有绿色发生。



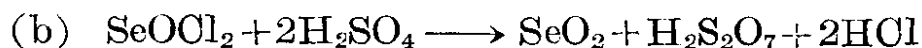
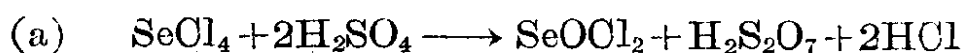
(2) 当硒加至热的浓硫酸中, 则被氧化为亚硒酸。



(3) 当四氯化硒与硫酸作用时, 即有下列反应产物形成。



在很小程度上, 亦可发生下列之反应。

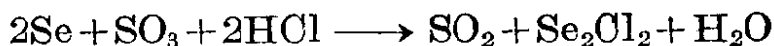


(4) 当 Na_2SSeO_3 的溶液经酸化后, 即有胶态硒形成。



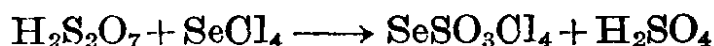
【83】 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 + \text{HCl}$

将粉状的硒溶解于发烟硫酸中后,再用氯化氢处理,即有一氯化硒形成。



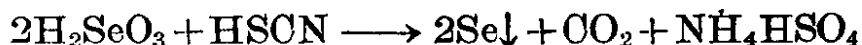
【84】 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

将等摩的焦硫酸与四氯化硒共加热至 40°C 后,徐徐冷却,即有下列所示的结晶化合物四氯三氧化硫硒形成。



【85】 HSCN

在沸点温度时,硫氰酸与亚硒酸作用后,立即有硒沉出。



【86】 H_2SeO_4

当硒粉与硒酸溶液作用时,后者即迅速被还原,其反应的速度随浓度和温度的增加而加快。

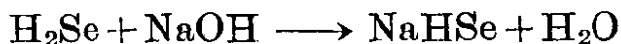


【87】 NaOH

(1) 当普通商业品的亚硒酸被苛性钠中和后,即有亚硒酸钠形成。

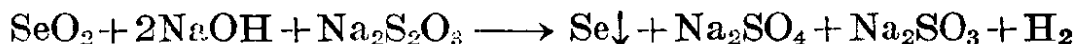


(2) 当氢氧化钠与硒化氢的稀溶液作用时,即有氢硒化钠生成。



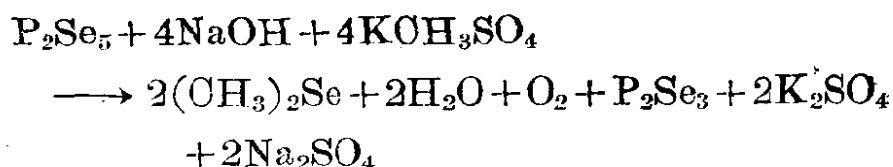
【88】 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

当纯粹之升华二氧化硒溶解于微过量的氢氧化钠稀溶液后,与硫代硫酸钠共煮沸,则有黑色硒沉淀出来。



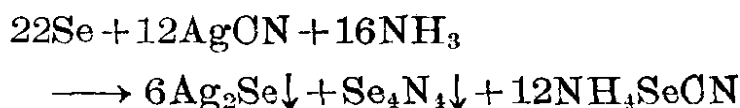
【89】 $\text{NaOH} + \text{KCH}_3\text{SO}_4$

五硒化二磷与甲基硫酸钾及氢氧化钠一起反应后,即有二甲硒生成。



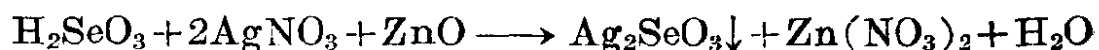
[90] AgCN + NH₃

过量的硒几乎能全部沉淀氰化银(在液氨中)溶液中的银。沉淀常含有硒化银、氮化硒或这种物质的银盐,同时溶液中则含有硒氰酸铵。



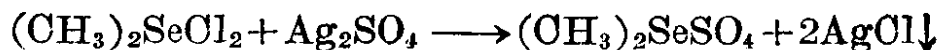
[91] AgNO₃ + ZnO

在有机化合物中预测硒时,通常先将该化合物应用 Carius 法使之分解而成亚硒酸;然后用硝酸银溶液(0.1 摩/升)使沉淀出亚硒酸银,同时必须应用氧化锌使溶液保持于 pH 5.0~6.0 间以防止氧化银的沉淀生成。



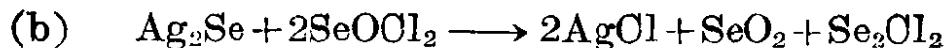
[92] Ag₂SO₄

硫酸银与二氯化二甲硒反应后,即形成硫酸二甲硒。

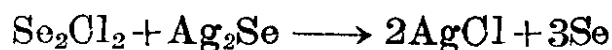


[93] Ag₂Se

(1) 硒化银(系将沉淀银与过量的硒在红热时加热 20 分钟而得)与二氯化硒作用时,则有氯化银生成。

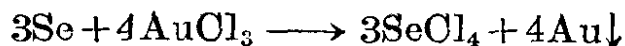


(2) 硒化银与一氯化硒作用时,即有氯化银和硒形成。



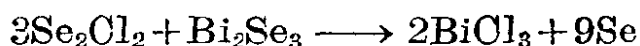
[94] AuCl₃

沸腾的氯化金溶液与经煮沸 6~8 小时(或 70~80°C 加热 2~3 天)的硒混和加热后,氯化金即被还原为金属金。



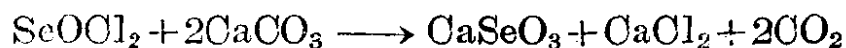
[95] Bi₂Se₃

当一氯化硒与硒化铋作用时,即有三氯化铋和硒形成。



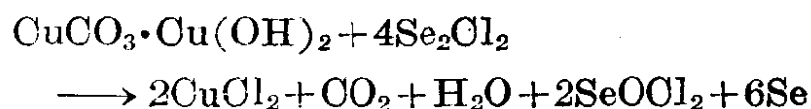
【96】 CaCO_3

碳酸钙徐徐与二氯化硒作用时,即有亚硒酸钙形成。



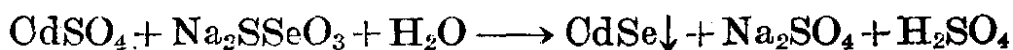
【97】 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

碱式碳酸铜与一氯化硒作用后,即转化成氯化铜。



【98】 $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

当硫酸镉和硒代硫酸钠的水溶液混合后,即发生一系列反应,但其主要反应的方程式如下所示。



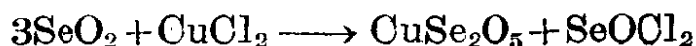
【99】 CuCl

氯化亚铜可被一氯化硒氧化。



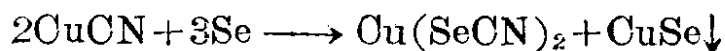
【100】 CuCl_2

当二氧化硒(由二氯化硒经空气中的水汽水解而得)溶解于二氯化硒后,与无水氯化铜在接触空气下共加热时,即有绿色结晶性焦亚硒酸铜形成。



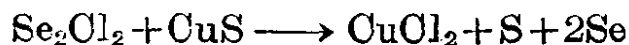
【101】 CuCN

当硒徐徐与氰化亚铜(在液体氨溶液中)作用时,即有硒氰酸铜的深蓝色溶液和硒化铜黑色沉淀形成。



【102】 CuS

金属的硫化物与一氯化硒作用时,即有相应的氯化物形成,同时还有硫和硒生成。



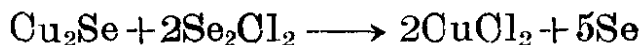
【103】 CuSe

硒化铜与一氯化硒作用时, 即有氯化铜和硒形成。



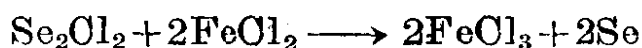
【104】 Cu_2Se

硒化亚铜与一氯化硒作用时, 即生成氯化铜。



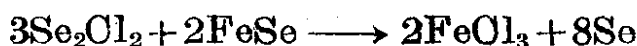
【105】 FeCl_2

当一氯化硒氧化氯化亚铁时, 即有氯化铁形成。



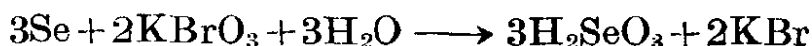
【106】 FeSe

一硒化铁与一氯化硒作用时, 即形成氯化铁和硒。



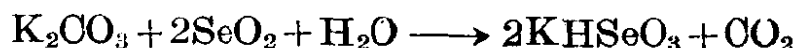
【107】 $\text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

在中等浓度的酸参加下, 胶态的红色硒可被溴酸钾的标准溶液定量地氧化为亚硒酸, 其反应如下:



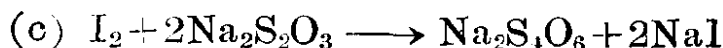
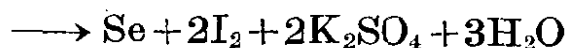
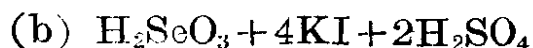
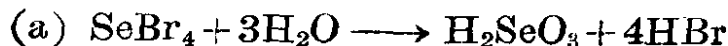
【108】 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

当碳酸钾与足够量的二氧化硒在水的参加下作用时, 即有亚硒酸氢钾和二氧化碳形成



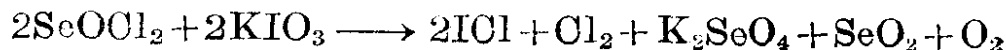
【109】 $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$

硒在酸性溶液中可被碘化钾还原(a、b), 并将其所释出的碘用标准硫代硫酸钠溶液滴定而定其量。



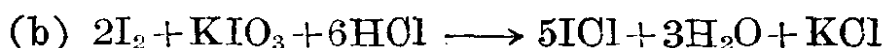
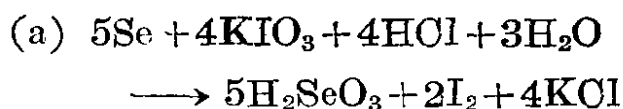
【110】 KIO_3

当碘酸钾与二氯化硒作用时, 即有氯和氯化碘形成。



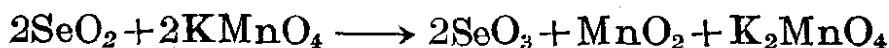
【111】 $\text{KIO}_3 + \text{HCl}$

碘酸根离子的酸性溶液很易氧化胶态硒(a)。为了使滴定完全,加入 4/5 的碘酸盐溶液,则胶态的硒即行发生变化,同时由于有溶解之碘的存在,而使溶液变为黑棕色。溶解之碘往往因碘酸盐的继续加入;其颜色即被漂白(b)。



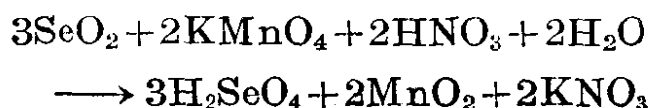
[112] KMnO_4

二氧化硒可被高锰酸钾定量地氧化。

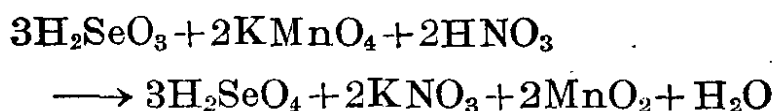


[113] $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3$

(1) 当二氧化硒的硝酸溶液被高锰酸钾氧化时, 即有硒酸形成。

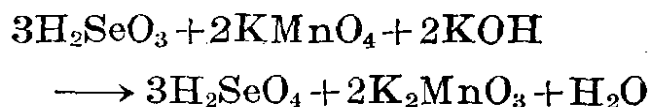


(2) 在热的硝酸溶液中, 亚硒酸可被高锰酸钾氧化。



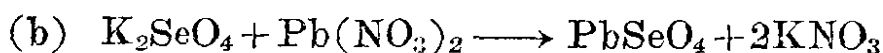
[114] $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$

在碱性溶液中, 亚硒酸与高锰酸钾作用时, 即有硒酸形成。



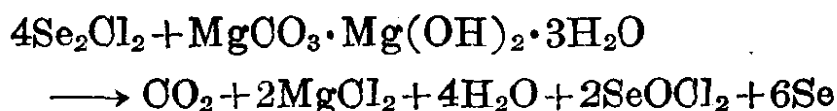
[115] $\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$

将二氧化硒与硝酸钾熔化后, 即得硒酸钾(a), 然后将此溶解于水, 并用硝酸铅处理(b), 将其所生成的硒酸铅混悬于水中, 并用硫化氢处理, 则可得纯粹的硒酸(c)。



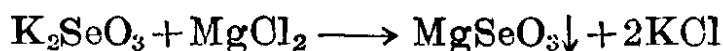
[116] $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

碱式碳酸镁在 130°C 时与一氯化硒作用, 即有二氧化碳生成。



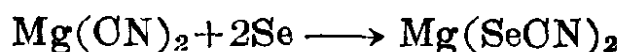
【117】 MgCl_2

亚硒酸钾与氯化镁作用时, 即生成亚硒酸镁。



【118】 $\text{Mg}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 、 KCN

纯硒的液氨溶液易与氰化镁或氰化锌或氰化钾反应, 即形成相应的硒氰酸盐。



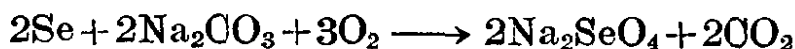
【119】 NaHCO_3

二氯化硒与钠或钾的重碳酸盐作用时, 即有二氧化碳释出。

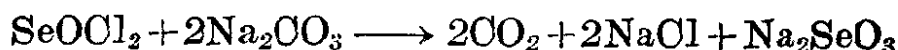


【120】 Na_2CO_3

(1) 当碳酸钠和元素硒共加热时, 即有硒酸钠形成。



(2) 当碳酸钠或钾与无水二氯化硒作用时, 即有二氧化碳释出。



(3) 新鲜熔化的碳酸钠与一氯化硒能迅速发生反应, 结果生成氯化钠、二氯化硒、硒及二氧化碳。钾、锂和银之碳酸盐亦有相似之反应发生。



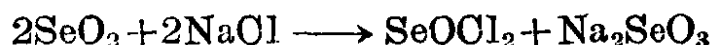
【121】 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Ag_2CO_3

当刚刚熔化的碳酸钾迅速与一氯化硒作用时, 即有氯化钾、二氯化硒、硒和二氧化碳形成。钠、锂和银的碳酸盐亦有相似的反应。其代表之反应式如下:



【122】 NaCl

当食盐与二氧化硒共蒸馏时, 即有二氯化硒形成。



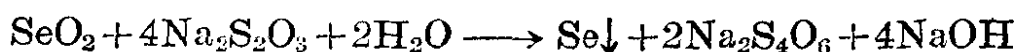
[123] Na_2SO_3

当硒金属加至亚硫酸钠的沸溶液中后, 即有下列反应产物生成。



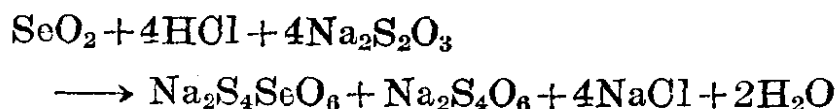
[124] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

当二氧化硒的浓溶液与硫代硫酸钠混合后, 即有硒沉淀析出。

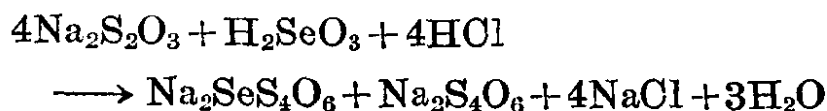


[125] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$

(1) 在盐酸的参加下, 二氧化硒可被硫代硫酸钠还原。



(2) 亚硒酸的容量测定可根据下列反应进行。其精确度在 1/1000~2/1000 之间。如果应用稍过量的硫代硫酸钠溶液, 则在室温时就可以进行滴定。氢溴酸、硫酸及高氯酸在这个方法中亦可应用。



[126] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

(1) 当应用连二亚硫酸钠处理二氧化硒(在水中)时, 即有胶态硒形成。

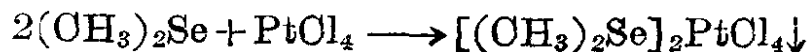


(2) 亚硒酸水溶液当用连二亚硫酸钠处理后, 前者即还原为硒。



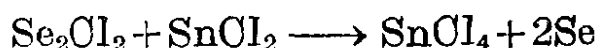
[127] PtCl_4

四氯化铂的水溶液与二甲硒反应后, 即形成淡红色沉淀物 $[(\text{OH}_3)_2\text{Se}]_2\text{PtCl}_4$ 。



[128] SnCl_2

氯化亚锡可被一氯化硒氧化。



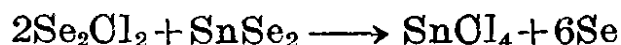
【129】 $\text{SnCl}_2 + \text{CuCl}_2$

在铜盐的参加下, 硒盐可被氯化亚锡还原。



【130】 SnSe_2

当一氯化硒与二硒化锡作用时, 即有氯化锡和硒形成。



【131】 ZnCO_3

当碳酸锌与一氯化硒作用时, 即有氯化锌和二氧化碳形成。



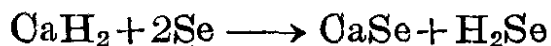
【132】 ZnSe

硒化锌与一氯化硒作用时, 即有氯化锌和硒形成。



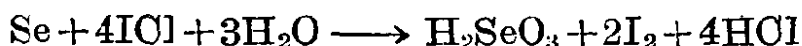
【133】 CaH_2

将氢化钙和硒按摩尔比混合后, 借助于导火线点燃, 即形成硒化钙。



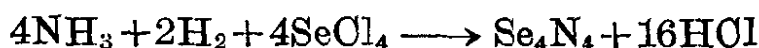
【134】 ICl

硒可被一氯化碘氧化。



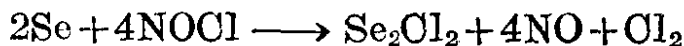
【135】 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$

当以氢气稀释的干燥氨气, 通过四氯化硒后, 再由致冷剂将其冷却, 即形成氮化硒。



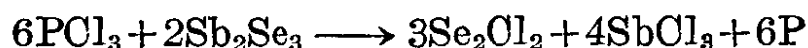
【136】 NOCl

熔化的硒与亚硝酸氯反应后, 即生成一氯化硒、一氧化氮和氯气。



【137】 PCl_3

当三氯化磷与三硒化二锑作用时,即有一氯化硒形成。

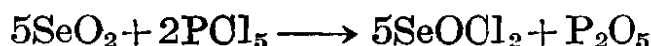


【138】 PCl_5

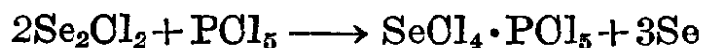
(1) 当二氧化硒与五氯化磷作用时,即有一氯化硒形成。



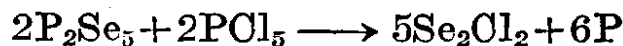
(2) 当五氯化磷作用于二氧化硒时,即有二氯氧化硒形成。



(3) 当一氯化硒与过量的五氯化磷共放置时,即有红色固体分离出来。



(4) 当五氯化磷与硒化磷作用时,即有一氯化硒形成。

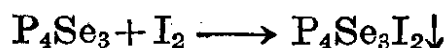


(5) 当硒与五氯化磷反应后,即形成一氯化硒。



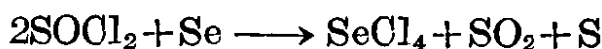
【139】 P_4Se_3

当三硒化四磷与碘的碘化钾溶液作用后,即形成红色化合物沉淀。



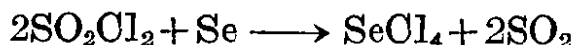
【140】 SOCl_2

将加有元素硒的瓷舟置于充满亚硫酰(二)氯的封闭管中共加热后,即有四氯化硒生成。



【141】 SO_2Cl_2

硒在磺酰氯蒸气中加热反应后,即形成四氯化硒。

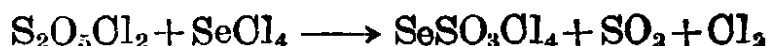


【142】 $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$

(1) 当硒与焦磺酰氯加热反应,即形成四氯三氧化硫硒,并放出二氧化硫和三氧化硫。



(2) 当焦磺酰氯与四氯化硒反应后,即形成四氯三氧化硫硒。



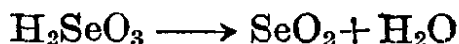
【143】 SeOCl_2

当硒的二氯化硒溶液经氯化氢处理后,即有一氯化硒沉出。

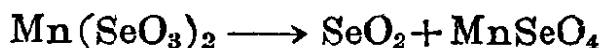


【144】 加热

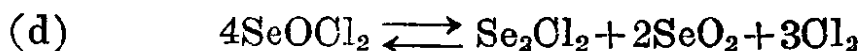
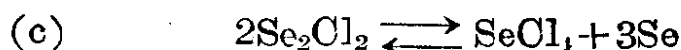
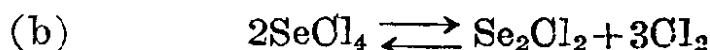
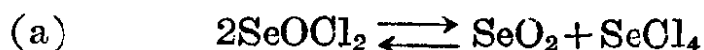
(1) 亚硒酸经加热分解后,即产生二氧化硒和水。



(2) 当亚硒酸锰加热至 400°C 时,即有二氧化硒和硒酸锰形成。



(3) 当二氯化硒在常压和接近沸点温度下加热时,其发生之反应常有下述几种情况。



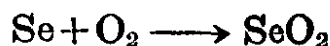
【145】 加热、 H_2

二氧化硒在火焰中易被分解成红色的金属硒(a),在氢气中亦能被还原为硒(b)。



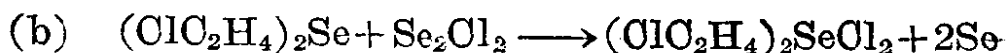
【146】 加热 + O_2

硒被燃烧后,即有二氧化硒生成。



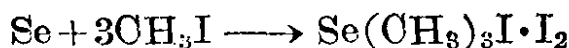
【147】 C_2H_4

当乙烯通入一氯化硒中,即形成对称二氯化二(氯乙基)硒。



【148】 CH_3I

硒和碘甲烷在封闭管中共加热后,即形成碘化三甲硒。



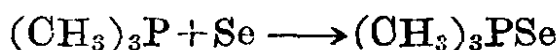
【149】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

当亚硒酸钾与乙基碘反应, 即有硒沉出。



【150】 $(\text{CH}_3)_3\text{P}$

当三甲基磷与粉状硒或经沉淀制得的硒反应时, 即有硒化三甲基磷形成。



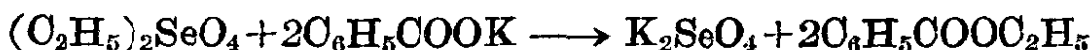
【151】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

在高锰酸钾的参加下, 亚硒酸钠可被草酸还原。



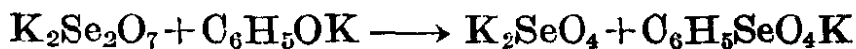
【152】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$

当硒酸二乙酯与苯甲酸钾共加热后, 即形成硒酸钾。



【153】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$

当焦硒酸钾与苯酚钾于 70°C 共加热 6 小时后, 即有白色的苯基硒酸钾形成。



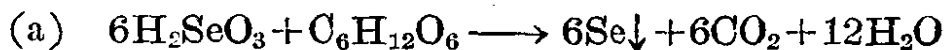
【154】 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$

硫酸二乙酯与一硒化钾反应, 即生成双乙(基)硒。



【155】 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

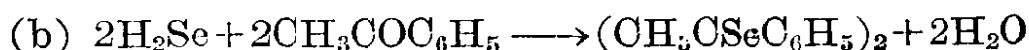
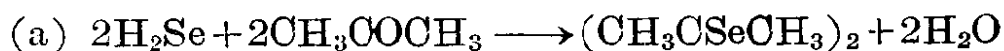
用葡萄糖还原亚硒酸时, 可得砖红色无定形硒, 后者如被缓慢地溶解于浓硫酸中, 则形成 SeSO_3 (属亚砷结构), 静置一定时间后, 即有稳定的游离硒(形态与先前者不同)沉出。



【156】 $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5(\text{HCl})$

当硒化氢气体通入由等体积组成的丙酮的浓盐酸之混合溶液

后,经反应至呈红色,再进行减压蒸馏,即得气味难闻的红色油状物。苯乙酮亦可发生同样反应。



【157】 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

当四氯化硒和乙酰丙酮置于乙醚中,即有下列反应产物生成。

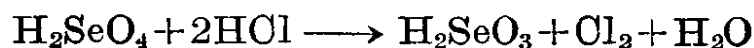


硒酸盐的反应

通常在实验时,常用硒酸钾(K_2SeO_4)或硒酸钠($\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的溶液。

【1】 硫化氢、盐酸

硫化氢与硒酸盐溶液作用时,无沉淀发生。倘溶液与浓盐酸共煮沸,则硒酸被还原为亚硒酸;于是硫化氢在此时将使亚硒酸沉淀为硒和硫的混合物。



【2】 二氧化硫

二氧化硫与硒酸盐作用时,无还原作用发生。

【3】 硫酸铜溶液

硫酸铜溶液与硒酸盐作用时不发生沉淀(与亚硒酸盐不同)。

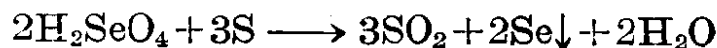
【4】 氯化钡溶液

硒酸盐溶液与氯化钡溶液作用时,生成白色硒酸钡(BaSeO_4)沉淀,此沉淀不溶于稀无机酸。沉淀与浓盐酸煮沸时则被溶解,同时有氯释出(此与硫酸盐区别而分离出来)。



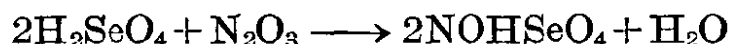
【5】 S

在 63°C 时,固体硒酸可被升华硫分解,并有二氧化硫放出。



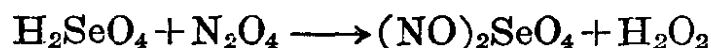
【6】 N_2O_3

把液体三氧化二氮加至 100 % 硒酸中, 则有下列反应产物形成。



【7】 N_2O_4

当 83 % 硒酸用液体四氧化二氮(在固体二氧化碳的温度状态下进行)处理时, 则有下列反应生成。



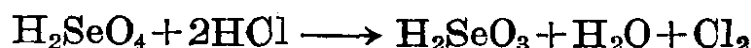
【8】 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

在 130°C 或 130°C 以上时, 硒酸可被二氧化硫部分分解(a), 如与水稀释则将完全分解(b)。



【9】 HCl

硒酸可被盐酸还原成亚硒酸。



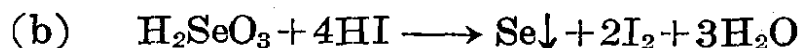
【10】 HF

当硒酸钾溶液(在 40 % 氢氟酸中)在干燥器中(放在氧化钙上)放置数星期后, 即有焦硒酸氢钾结晶形成。

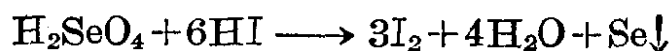


【11】 HI

(1) 硒酸的浓溶液与过量的氢碘酸作用时, 首先有亚硒酸形成, 最后则形成硒。



(2) 当硒酸与氢碘酸加热时, 即被还原为硒。



【12】 H_2S

当温度在 $30\sim 90^\circ\text{C}$ 时, 硫化氢气体能分解硒酸溶液达(30~70)%, 且其还原的量随温度、酸浓度和时间等增加而加大。

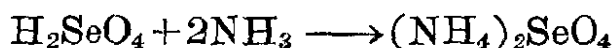


[13] SnCl_2

氯化亚锡可还原硒酸为亚硒酸。

**[14] NH_3**

当硒酸被氨饱和后，将溶液任其自动蒸发，则有下列产物形成。

**[15] 电解**

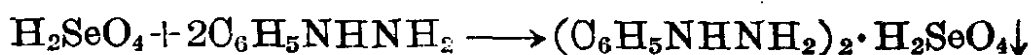
在不纯粹的状态下，含有小量游离硒酸的硒酸钾溶液被电解时，则有下列反应产物形成。

**[16] CH_3OH 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$**

将 30 克硒酸与 90 克甲醇置于回流冷凝器中，共加热 3 小时后，即形成甲基硒酸。正丙醇亦可发生类似反应。

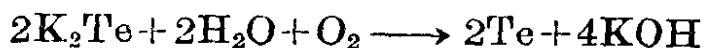
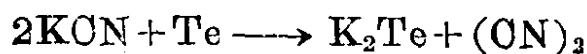
**[17] $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$**

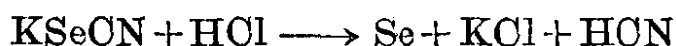
浓硒酸的乙醇溶液与苯肼反应后，即有硒酸苯肼结晶生成。



碲 Te

碲的天然分布不及硒为广；这两个元素同属周期表的第六族。当碲与氰化钾共熔化（与空气隔绝）时，则转变为碲化钾（ K_2Te ）。碲化钾溶解于水而产生红色溶液。倘以空气通过这个溶液，则碲被沉淀为黑色粉末。硒在相似的情况下生成稳定的硒氰化钾 KSeCN ；在它的水溶液中加入稀盐酸即有硒沉淀析出。





碲遇硝酸即被转变为二氧化碲(TeO_2)。碲与硫、硒相似,亦形成两种盐类,即亚碲酸盐(M_2TeO_3)及碲酸盐(M_2TeO_4)。

碲的化合价为二、四、六。

碲化二氢(H_2Te)是无色有恶臭的有毒气体。

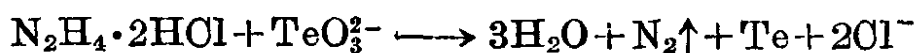
亚碲酸盐的反应

【1】 硫酸亚铁、氢碘酸

亚碲酸盐与硫酸亚铁溶液作用时,碲并不沉淀析出(与硒不同)。当与氢碘酸($\text{KI} + \text{HCl}$)作用时,则亦无沉淀发生,而仅有淡红棕色反应,后者在煮沸时,即变为淡黄色。

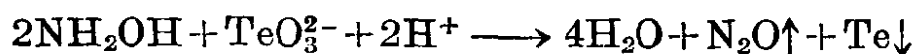
【2】 盐酸胍、氯化亚锡或锌

盐酸胍溶液与亚碲酸盐的酸性或氨性溶液作用,有黑色碲析出。氯化亚锡或锌亦有相似的反应。



【3】 盐酸羟胺

盐酸羟胺与亚碲酸盐的酸性(无机酸酸化)溶液作用时,并无沉淀生成,但在氨性溶液长时间煮沸,则碲完全被沉淀。

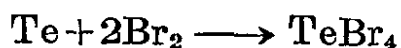


【4】 氯化钡溶液

氯化钡溶液与亚碲酸盐作用时,生成白色亚碲酸钡(BaTeO_3)沉淀,后者溶解于稀盐酸,但不溶于30%乙酸。

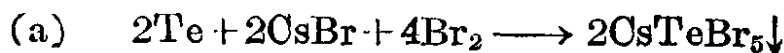
【5】 Br_2

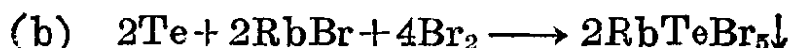
当溴谨慎地加至粉末的碲上,则有四溴化碲形成。



【6】 $\text{Br}_2 + \text{CsBr}(\text{RbBr})$

将碲与溴在氢溴酸的参加下生成的四溴化碲,再同溴化铯作用后,生成溴碲酸铯的红色结晶。与溴化铷亦有相同的反应。



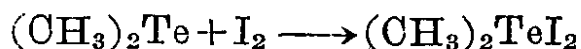


【7】 I_2

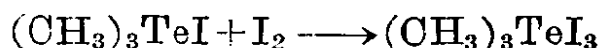
(1) 在磷酸和阿拉伯树胶的参加下，碲可被碘氧化至四价状态。



(2) 碘可直接与二甲碲化合，形成反式二碘化二甲碲。

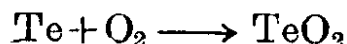


(3) 碘可与碘化三甲碲化合，形成三碘化三甲碲。



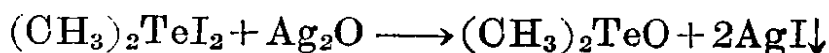
【8】 O_2

碲经燃烧后即形成二氧化碲。



【9】 Ag_2O

(1) 顺式二碘化二甲碲与氧化银作用后，即有顺式氧化二甲碲形成。

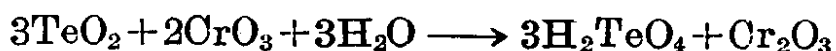


(2) 反式二碘化二乙碲与含有湿气的氧化银反应后，即有二氢氧化二乙碲形成。



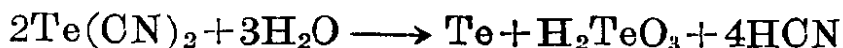
【10】 CrO_3

二氧化碲和三氧化铬溶液共煮沸后，即有碲酸和三氧化二铬形成。

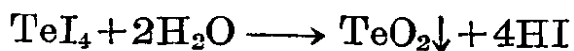


【11】 H_2O

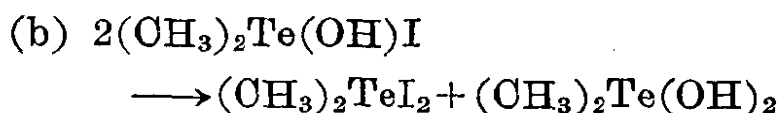
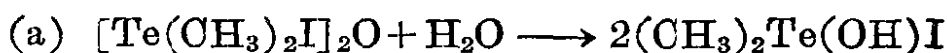
(1) 二氰化碲与水作用后，生成游离碲、氢氰酸和亚碲酸。



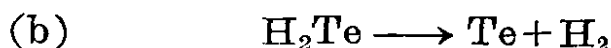
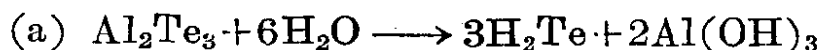
(2) 四碘化碲与水加热至沸后，即有二氧化碲和氢碘酸形成。



(3) 当氧化(双)碘化二甲碲与水煮沸时，即被分解。其反应如下。

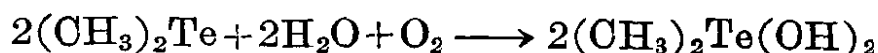


(4) 当三碲化二铝与水作用后, 即有碲化二氢形成; 当碲化二氢加热至 500°C 时, 即有金属碲形成。



[12] $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

(1) 二甲碲徐徐溶解于水后, 可被空气中的氧氧化为反式二氢氧化二甲碲。

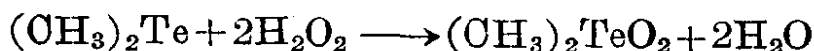


(2) 碲化钾当加热时可被空气氧化, 结果生成下列反应。

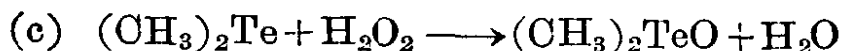
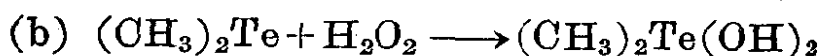
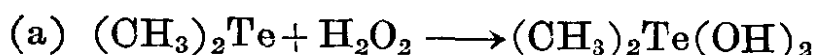


[13] H_2O_2

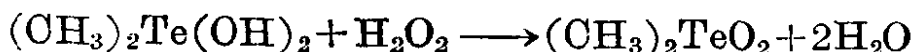
(1) 当二甲碲与过氧化氢长期煮沸时, 即有白色无定形二氧化二甲碲的粉末形成。



(2) 当二甲碲与过氧化氢反应时, 根据反应的条件, 生成反式二氢氧化二甲碲(α), 如反应(a); 或生成顺式二氢氧化二甲碲(β), 如反应(b); 或生成氧化二甲碲(β), 如反应(c)。

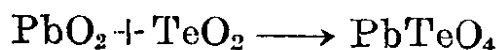


(3) 二氢氧化二甲碲(或顺式异构体, 或反式异构体)与过氧化氢长期煮沸时, 即转变为二氧化二甲碲。



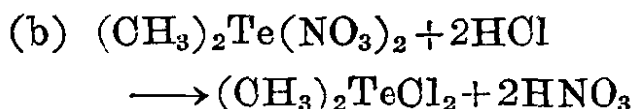
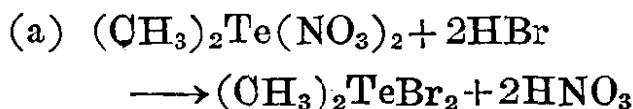
[14] PbO

当干燥的二氧化碲和过量的二氧化铅共同研磨, 并予加热至 170°C , 即有碲酸铅形成。

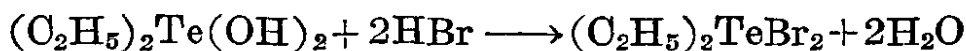


[15] HBr

(1) 反式(二)硝酸二甲碲的丙酮溶液与浓的氢溴酸(或浓盐酸)处理后,再用乙醇予以结晶,即得纯的反式二溴化二甲碲(或二氯化二甲碲)。

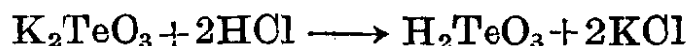


(2) 二氢氧化二乙碲与氢溴酸处理后,即有二溴化二乙碲形成。

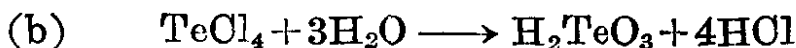


[16] HCl

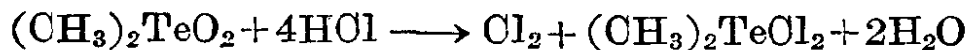
(1) 稀盐酸与亚碲酸盐作用时,有白色亚碲酸(H_2TeO_3)沉淀(与亚硒酸盐不同)形成,此沉淀溶解于过量的稀盐酸中。



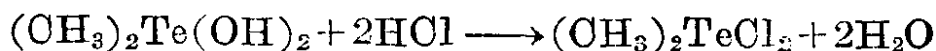
(2) 当商品二氧化碲溶解于盐酸后,即通过石棉过滤,滤液与大量的水作用(水解),生成亚碲酸沉淀,经洗涤与干燥后,即得純粹的二氧化碲。



(3) 二氧化二甲碲能氧化氢卤酸而生成相应的卤素,其反应如下。



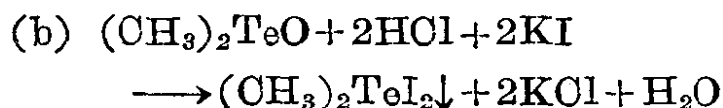
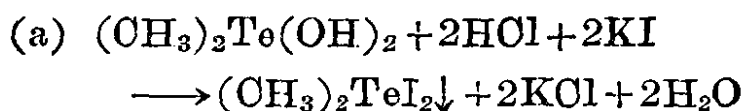
(4) 反式二氢氧化二甲碲与盐酸作用后,生成相应的反式二氯化二甲碲。



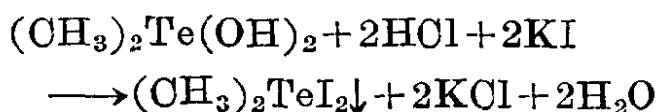
[17] HCl + KI

(1) 当定性测定顺式二氢氧化二甲碲(或它的酐)时,首先把它用盐酸酸化,然后加入浓的碘化钾溶液,结果立即有深的血红色

沉淀形成。

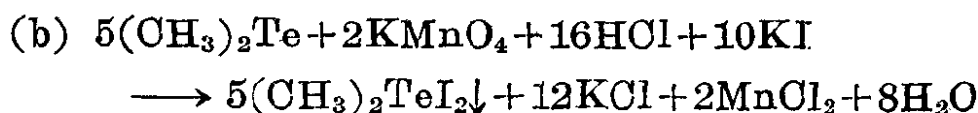
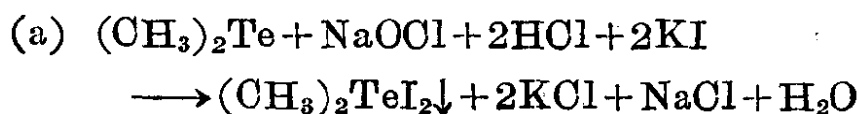


(2) 当定性测定反式二氢氧化二甲碲时,常先用盐酸酸化,并加入浓的碘化钾溶液,结果立即有亮黄色沉淀形成,后又变为砖红色。



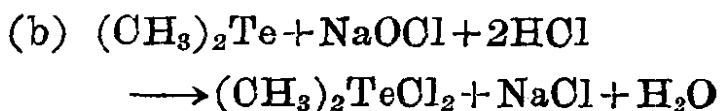
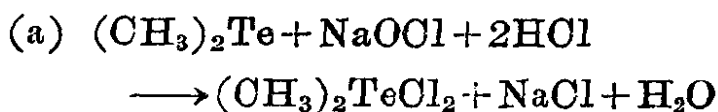
[18] HCl + KI + NaOCl (KMnO₄)

将盐酸加至二甲碲的乳浊液(在水中)中,而后先与浓的碘化钾溶液,再与氧化剂如高锰酸钾或次氯酸钠作用,则立即有反式二碘化二甲碲沉淀形成。沉淀先呈亮黄色,后变为砖红色。



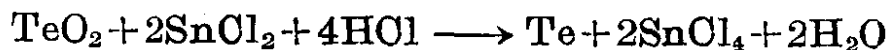
[19] HCl + NaOCl

二甲碲可被次氯酸钠(在盐酸参加下)转变为二氯化二甲碲。其顺式异构体的反应(a)和反式异构体的反应(b)如下。



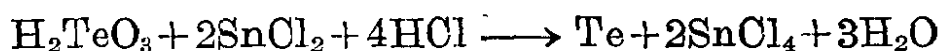
[20] HCl + SnCl₂

(1) 当二氧化碲与氯化亚锡的盐酸溶液作用后,即有金属碲沉淀析出,同时有氯化锡形成。



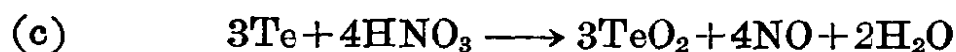
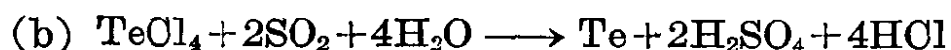
(2) 当亚碲酸与氯化亚锡和盐酸共加热时,即有碲、氯化锡和

水形成。



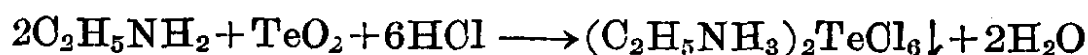
【21】 HCl、SO₂

将纯二氧化碲溶解于盐酸,并与二氧化硫作用,即被还原而形成纯的金属碲。随后将该金属洗涤并熔融。当粗金属碲溶解于硝酸(加有盐酸者),并予蒸发、升华。这个过程可反复数次,结果可得二氧化碲。



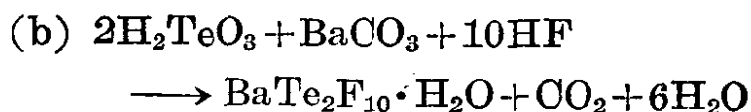
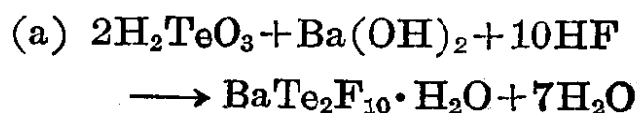
【22】 HCl + C₂H₅NH₂

当乙胺的盐酸溶液与二氧化碲作用后,即有黄色六角形片状物——氯亚碲酸乙胺。



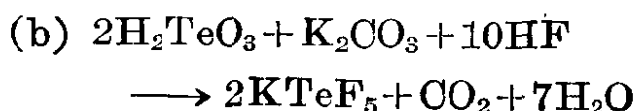
【23】 HF、Ba(OH)₂、BaCO₃

将亚碲酸与氢氧化钡(或碳酸钡)溶解于氢氟酸中,然后蒸发溶液,即有不规则的无色鳞片物——钡和碲的氟化物(一水合复盐)形成。



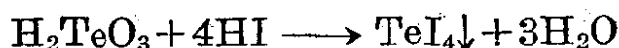
【24】 HF、KOH、K₂CO₃

当亚碲酸和氢氧化钾(或碳酸钾)溶解于氢氟酸中后,随将溶液蒸发,即有长的无色针状物——钾和碲的氟化物之无水复盐形成。

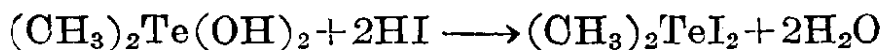


【25】 HI

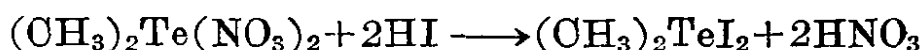
(1) 当亚碲酸与氢碘酸相互反应时,生成四碘化碲。



(2) 当 β -二氢氧化二甲碲(顺式)与氢碘酸反应时,结果有 β -二碘化二甲碲(顺式)形成。

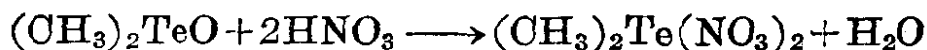


(3) 顺式(二)硝酸二甲碲与氢碘酸作用后,即转变为顺式二碘化二甲碲。

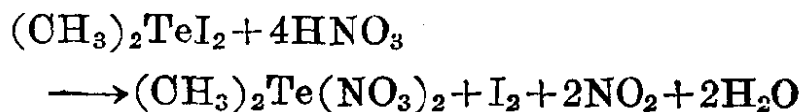


[26] HNO_3

(1) 将顺式氧化二甲碲与浓硝酸作用后,即有顺式二硝酸二甲碲形成。

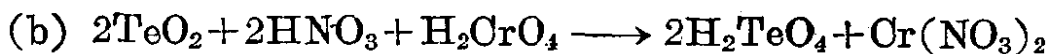


(2) 浓硝酸与 α -二碘化二甲碲作用后,即有碘析出,当溶液蒸发时,则得到 α -硝酸盐。这个硝酸盐倘被突然加热时,则将有爆炸发生。



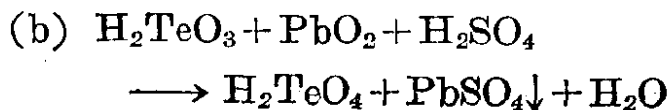
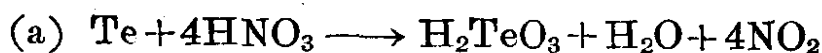
[27] $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{CrO}_4$

当碲与硝酸作用后生成的二氧化碲,与铬酸(在稀硝酸溶液中)作用,则被氧化为碲酸。



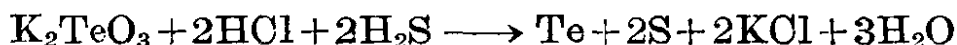
[28] $\text{HNO}_3, \text{PbO}_2$

当细的粉状碲溶解于稀硝酸,然后将溶液谨慎地冷却之。随后加入过量的二氧化铅,并把溶液加热,直至一滴液体与氯化锌作用时,不再发生棕色为止。最后将液体过滤,并与硫酸处理,即有硫酸铅沉淀析出,且有碲酸形成。

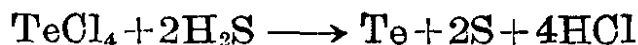


[29] H_2S

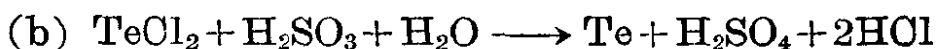
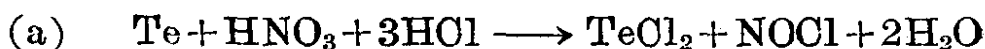
(1) 亚碲酸盐与硫化氢在酸性溶液中作用时, 形成棕色二硫化碲沉淀(TeS_2)。这个硫化物甚易分解为碲和硫, 且甚易溶解于硫化铵溶液中, 但不溶解于浓盐酸中。



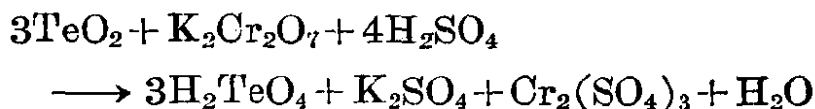
(2) 在室温时, 四氯化碲可被液体硫化氢完全还原为碲。

**[30] H_2SO_3 + 王水**

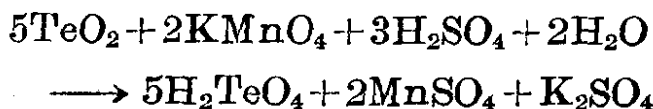
碲可在王水溶液中纯化, 并与亚硫酸作用后又沉淀出来。

**[31] H_2SO_4 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**

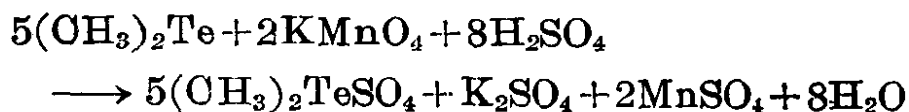
二氧化碲可被重铬酸钾和硫酸氧化为碲酸。

**[32] H_2SO_4 + KMnO_4**

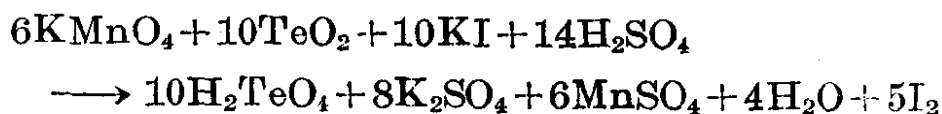
(1) 二氧化碲在硫酸的参加下, 可被高锰酸钾氧化为碲酸。



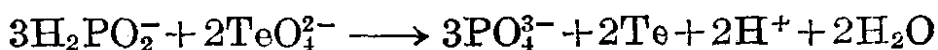
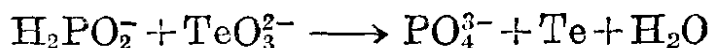
(2) 二甲碲的蒸气可被含有 5% 高锰酸钾的硫酸溶液(在起泡器中)完全吸收, 结果发生下列的反应。

**[33] H_2SO_4 + KMnO_4 + KI**

二氧化碲在碘化钾和硫酸的参加下, 可被高锰酸钾氧化为碲酸。

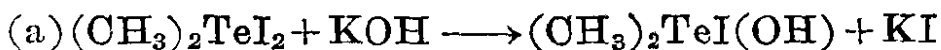
**[34] H_3PO_2**

亚碲酸盐或碲酸盐与次磷酸共蒸发时, 均被还原为碲。

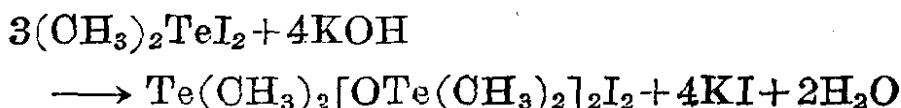


【35】 KOH

(1) 反式二碘化二甲碲可与碱金属氢氧化物反应。

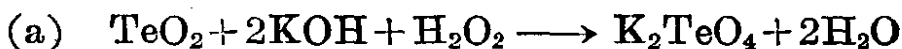


(2) 过量的任何碱金属氢氧化物可使反式二碘化二甲碲转变为二碘化二氧六甲三碲。这个产物是无水结晶(片)和水合结晶(鳞)的混合物。

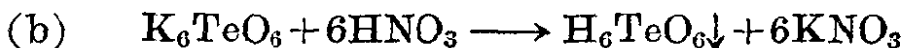
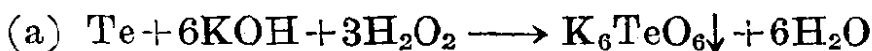


【36】 KOH、H₂O₂、HNO₃

(1) 二氧化碲溶解于30%氢氧化钾溶液(在60~70°C), 然后再加入15%过氧化氢溶液, 并予加热煮沸。冷却, 加入硝酸, 即有碲酸结晶形成。与氢氧化钠亦有相同形式的反应。

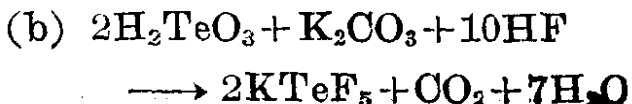


(2) 在徐徐加温下, 将碲溶解于30%氢氧化钾溶液中, 加入10%过氧化氢溶液, 并于100°C加热30分钟, 稍冷, 再加硝酸。溶液冷却后, 即有原碲酸结晶形成。



【37】 KOH、K₂CO₃、HF

当亚碲酸和氢氧化钾(或碳酸钾)溶解于氢氟酸后, 予以蒸发, 即生成成长而无色针状物——钾和碲的氟化物的无水复盐。

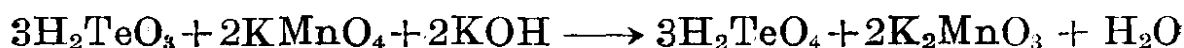


[38] KOH + KMnO₄

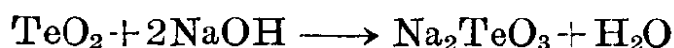
(1) 二氧化碲可被高锰酸钾的碱性溶液氧化为碲酸钾。



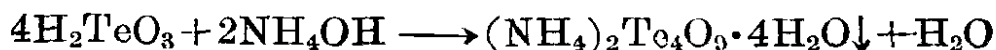
(2) 当亚碲酸与高锰酸钾的碱性溶液作用后, 即有碲酸形成。

**[39] NaOH**

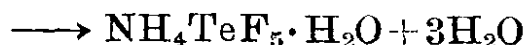
当二氧化碲溶解于没有二氧化碳的氢氧化钠溶液中后, 即有亚碲酸钠形成。

**[40] NH₄OH**

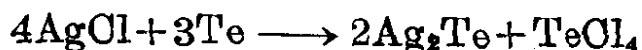
当亚碲酸溶解于氨后, 再加入氯化铵, 结果有白色絮凝状沉淀形成。

**[41] NH₄OH、(NH₄)₂CO₃、HF**

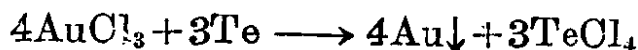
亚碲酸和氢氧化铵(或碳酸铵)溶解于氢氟酸后, 将溶液蒸发, 则生成铵和碲的氟化物(一水合复盐)的无色棱形针状结晶。

**[42] AgCl**

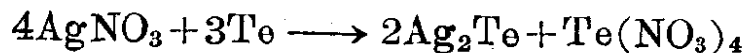
当碲和卤化银共反应时, 即形成碲化二银。

**[43] AuCl₃**

金属碲可使金定量地从氯化金溶液中沉淀出来。

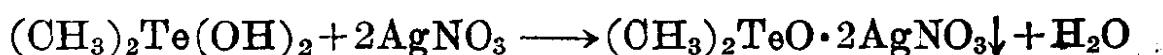
**[44] AgNO₃**

(1) 当硝酸银与碲共加热时, 即有碲化二银形成。

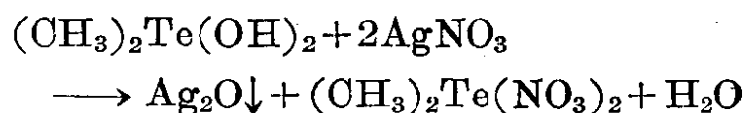


(2) 当顺式二氢氧化二甲碲(β)的水溶液与硝酸银作用后,

即有白色沉淀形成。

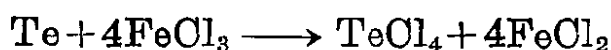


(3) 当反式二氢氧化二甲碲(α)溶液与硝酸银作用后, 即有氧化银沉淀析出。

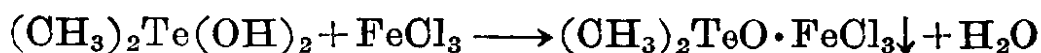


[45] FeCl_3

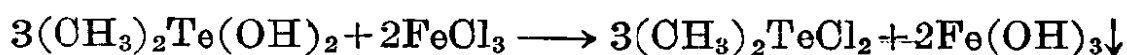
(1) 当氯化铁的热溶液与碲作用后, 生成四氯化碲。



(2) β -二氢氧化二甲碲的水溶液与氯化铁处理后, 即有白色沉淀形成。



(3) 反式二氢氧化二甲碲的水溶液与氯化铁反应后, 即有氢氧化铁沉淀形成。



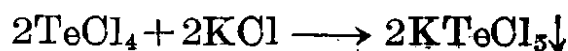
[46] KBr

当四溴化碲与溴化钾的溶液混合后, 即有溴亚碲酸钾结晶形成。



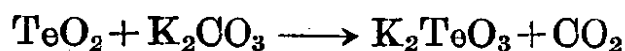
[47] KCl

当过量的四氯化碲溶液与氯化钾溶液作用后, 生成氯亚碲酸钾的黄色结晶。



[48] K_2CO_3

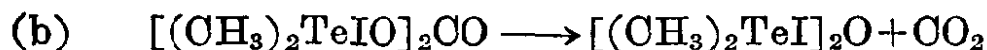
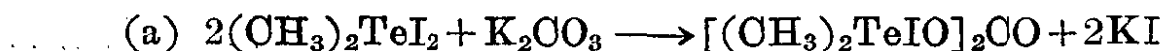
(1) 当等摩的碳酸钾与二氧化碲在铂坩埚中共熔融后, 即有亚碲酸钾形成。



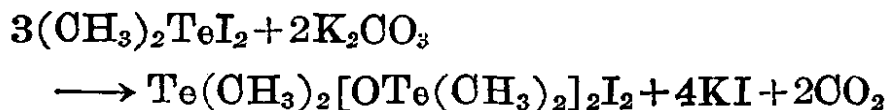
(2) 当二氧化碲与碳酸钾溶液共煮沸时, 即有四亚碲酸钾形成。



(3) 当反式二碘化二甲碲溶解于任何碱金属碳酸盐溶液后, 即有下列反应发生。

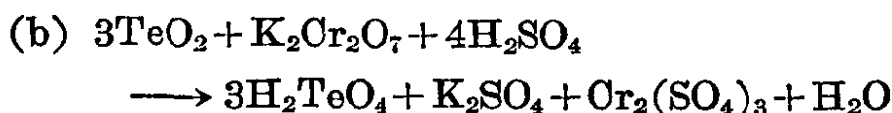
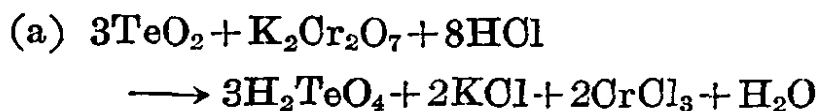


(4) 过量的任何碱金属碳酸盐溶液与反式二碘化二甲碲作用后, 即有二碘化二氧六甲三碲形成。

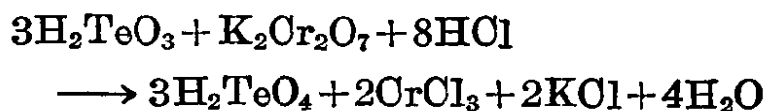


【49】 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(1) 在盐酸或硫酸的参加下, 二氧化碲可被重铬酸钾氧化为碲酸。

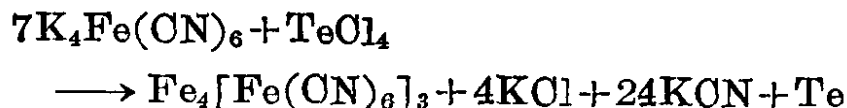


(2) 亚碲酸盐在酸性溶液中与重铬酸钾作用时, 即有下列反应发生。



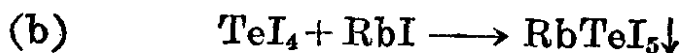
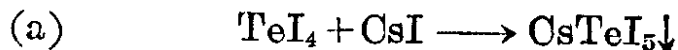
【50】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

当亚铁氰化钾加至四氯化碲后, 放置一个时间, 即有普鲁士蓝形成。



【51】 KI , CsI , RbI

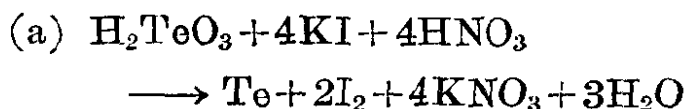
四碘化碲的稀溶液与碘化铯作用后, 生成黑色无定形碘亚碲酸铯。与碘化铷和碘化钾作用时, 亦有相同形式的反应发生, 不过在与碘化钾作用时, 应有发烟氢碘酸参加反应。





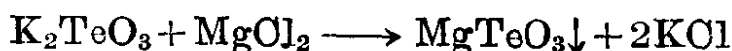
【52】 KI + HNO₃

当用定量方法测定合金中的碲时，常将合金溶解于加有几克氯酸钾的浓盐酸中，然后用水稀释溶液，并通入二氧化硫使溶液达饱和状态，则有碲沉淀析出。沉淀溶解于稀硝酸。加入过量的碘化钾，其释出的碘可用硫代硫酸钠滴定之。



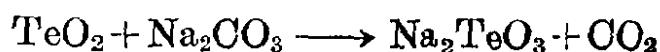
【53】 MgCl₂

亚碲酸钾与氯化镁溶液反应后，即生成亚碲酸镁。



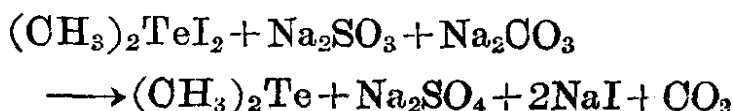
【54】 Na₂CO₃

当二氧化碲和碳酸钠在铂坩埚中共熔融时，即有亚碲酸钠形成。



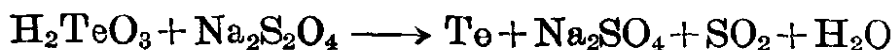
【55】 Na₂CO₃ + Na₂SO₃

当反式二碘化二甲碲在碳酸钠参加下被亚硫酸钠还原时，即有二甲碲的淡黄色油状物形成。



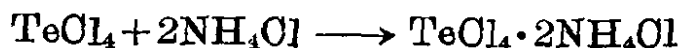
【56】 Na₂S₂O₄

亚碲酸的水溶液与连二亚硫酸钠作用后，即被还原为碲。在非常稀的溶液中则有胶态碲的沉淀形成。



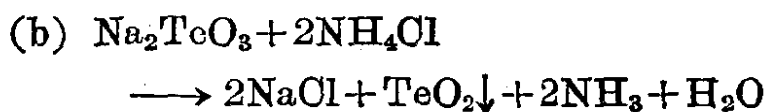
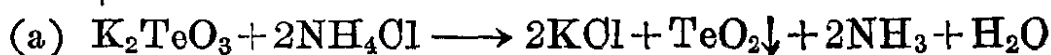
【57】 NH₄Cl

(1) 四氯化碲溶液与氯化铵的浓水溶液作用后，生成一个复盐沉淀。



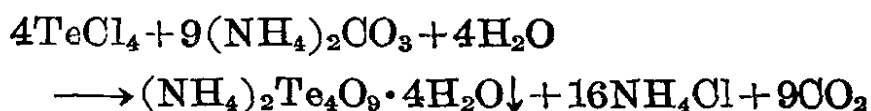
(2) 当亚碲酸钾溶液与氯化铵混合后，即有二氧化碲的白色

沉淀形成。亚碲酸钠亦有相同的反应发生。

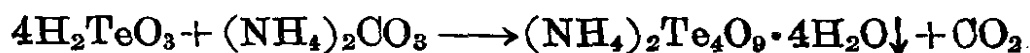


【58】 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

(1) 当碳酸铵溶液与四氯化碲共加温反应时, 即有絮凝状沉淀形成。

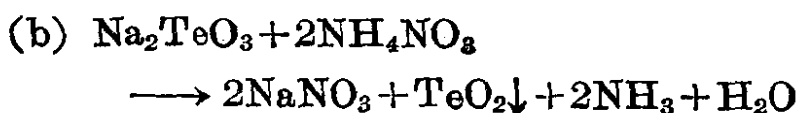
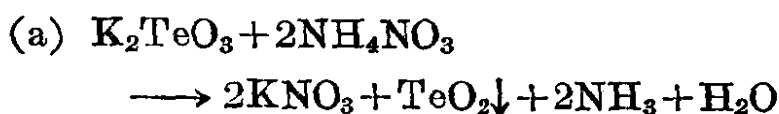


(2) 当碳酸铵溶液与亚碲酸共加温后, 并再加入氯化铵, 则有白色絮凝状沉淀形成。



【59】 NH_4NO_3

当亚碲酸钾溶液与硝酸铵混合后, 即有二氧化碲的白色沉淀形成。亚碲酸钠亦有类似反应发生。



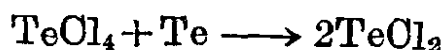
【60】 PbCl_4

当四氯化铅与二氧化碲作用后, 即有四氯化碲的不纯物形成。



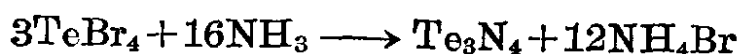
【61】 TeCl_4

当四氯化碲与金属碲共加热时, 即形成二氯化碲。

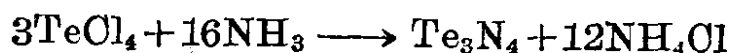


【62】 NH_3

(1) 干燥的四溴化碲与液氨作用时, 生成深黄色粉末。



(2) 四氯化碲与液氨反应后, 即有四氮化三碲形成。

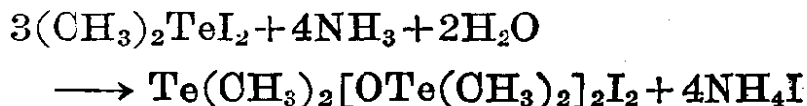


[63] $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(1) 当反式二碘化二甲碲在水浴上与过量的氨溶液作用后, 即有氧化(双)碘化二甲碲形成。



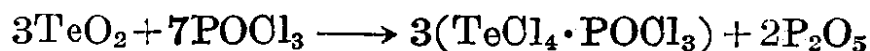
(2) 过量的氨溶液可使反式二碘化二甲碲转变为二碘化二氧六甲三碲。

**[64] PCl_3**

当三氯化磷与二氧化碲相互反应时, 即有元素碲形成。

**[65] POCl_3**

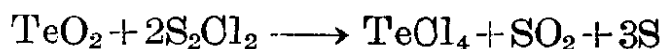
当三氯氧化磷与二氧化碲混合后, 放在温暖场所, 即有大而平的单斜晶片四氯化碲-三氯氧化磷的结晶物形成。

**[66] S_2Cl_2**

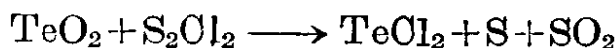
(1) 当金属碲在常温时与过量的一氯化硫作用后, 则有四氯化碲的白色针状结晶形成。



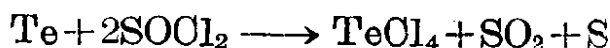
(2) 二氧化碲与过量的一氯化硫作用后, 则有四氯化碲形成, 同时有二氧化硫释出。



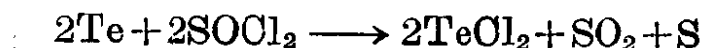
(3) 过量的二氧化碲与一氯化硫加热时, 即得二氯化碲。

**[67] SOCl_2**

(1) 当碲与过量的无水亚硫酰(二)氯作用后, 生成四氯化碲。



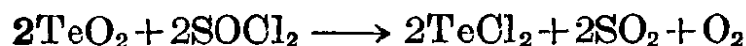
(2) 过量的碲与无水亚硫酰(二)氯共加热后, 即有二氯化碲形成。



(3) 当二氧化碲与过量无水亚硫酸(二)氯加热后, 即有四氯化碲形成。



(4) 过量的二氧化碲与无水亚硫酸(二)氯作用后, 生成二氯化碲。

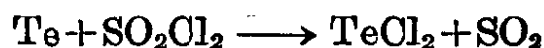


[68] SO_2Cl_2

(1) 当碲与过量的磺酰氯作用后, 生成四氯化碲。



(2) 过量的碲与磺酰氯反应后, 则有二氯化碲形成。

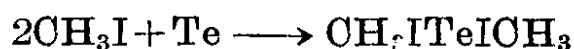


[69] CH_3I

(1) 二甲碲与碘甲烷作用后, 生成碘化三甲碲。

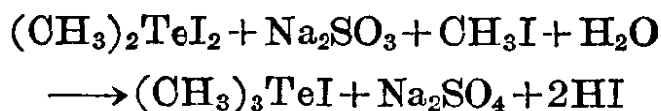


(2) 碘甲烷与碲作用后, 形成 α -二碘化二甲碲。



[70] CH_3I 、 Na_2SO_3

反式二碘化二甲碲与碘甲烷和亚硫酸钠反应后, 即有碘化三甲碲形成。

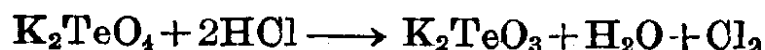


碲酸盐的反应

通常在作实验时, 常用碲酸钾(K_2TeO_4)溶液。

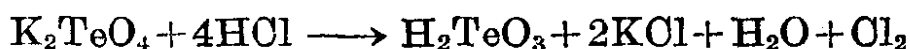
[1] 硫化氢

在冷的情况下有盐酸参加时, 则碲酸盐与硫化氢并无沉淀生成。在热的酸性溶液中, 碲酸盐首先被还原为亚碲酸盐, 然后才有碲的沉淀发生。其他还原剂亦能发生相似的结果。



【2】 盐酸

碲酸盐与盐酸在冷时无沉淀发生。当溶液煮沸时, 即有氯释出; 如果将溶液稀释, 则有亚碲酸(H_2TeO_3)沉出(与硒有区别)。



【3】 氯化钡溶液

在中性溶液中氯化钡与碲酸盐作用时, 即有白色碲酸钡(BaTeO_4)沉淀生成; 沉淀甚易溶解于稀盐酸及稀乙酸中(与硒酸盐有区别)。

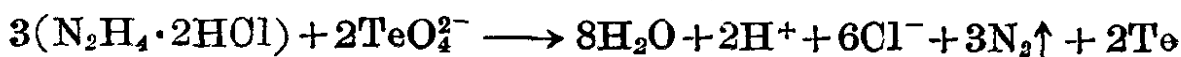
【4】 碘化钾(钠)溶液

碘化钾(钠)溶液与碲酸盐在稀酸溶液中作用时, 生成黄至红色反应, 这是由于 TeI_6^{2-} 离子的关系(与亚碲酸盐不同)。

【5】 还原剂

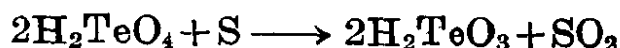
在冷溶液中碲酸盐与硫化氢或二氧化硫作用时, 并无沉淀发生; 但在热溶液中或在有盐酸的沸溶液中彼此作用时, 则分别生成棕色 TeS (或 $\text{Te} + \text{S}$)沉淀和黑色 Te 。

氯化亚锡、胂或锌在酸性溶液中与碲酸盐加热时, 即有黑色碲生成。



【6】 S

在 110°C 的封闭管中, 硫能完全地还原碲酸为亚碲酸。



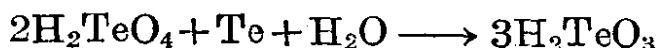
【7】 Se

当硒与 30% 碲酸溶液在 110°C 作用时, 即有亚硒酸和亚碲酸形成。



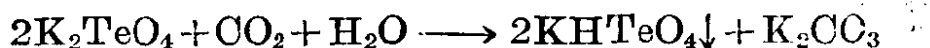
【8】 Te

碲在 110°C 的封闭管中能完全地还原碲酸为亚碲酸。



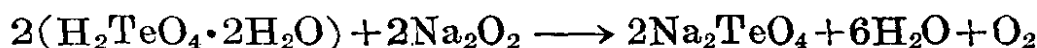
【9】 CO_2

当二氧化碳通入碲酸钾的浓溶液中, 则有碲酸氢钾形成。



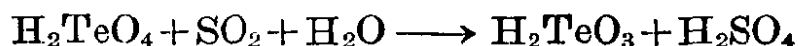
【10】 Na_2O_2

碲酸与过氧化钠作用后, 即有碲酸钠形成。加入乙醇后, 碲酸钠即由溶液中析出。



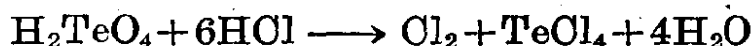
【11】 SO_2

二氧化硫可还原碲酸溶液, 结果有亚碲酸形成。



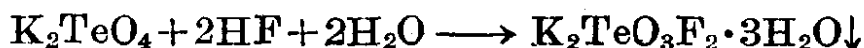
【12】 HCl

碲酸与热的含水盐酸作用后, 即被完全转变为四氯化碲。

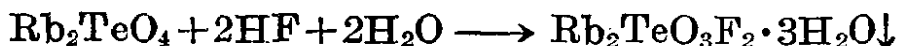


【13】 HF

(1) 当碲酸钾溶液(在 40% 氢氟酸中)徐徐蒸发后, 即有二氟代碲酸钾的白色结晶形成。

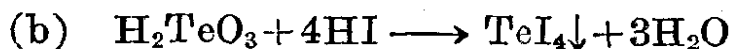


(2) 碲酸铷的溶液(在 40% 氢氟酸中)徐徐蒸发后, 将有二氟代碲酸铷的白色结晶形成。



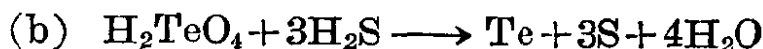
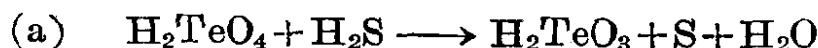
【14】 HI

非常浓的碲酸溶液与发烟氢碘酸(密度 2.00 克/厘米³)作用后, 生成灰色四碘化碲沉淀。

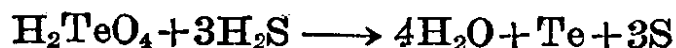


【15】 H_2S

(1) 碲酸溶液与硫化氢作用后, 生成一个混合产物, 包括亚碲酸、碲和硫。



(2) 任何浓度的碲酸溶液可被硫化氢还原, 其反应如下。



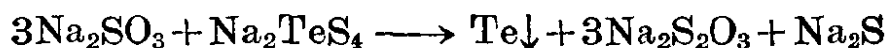
【16】 KOH

当浓的碲酸溶液与过量的氢氧化钾共加温后再予冷却至0℃, 即有碲酸钾的结晶形成。



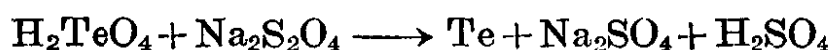
【17】 Na₂SO₃

硫代碲酸钠与亚硫酸钠溶液作用后, 即有碲析出。



【18】 Na₂S₂O₄

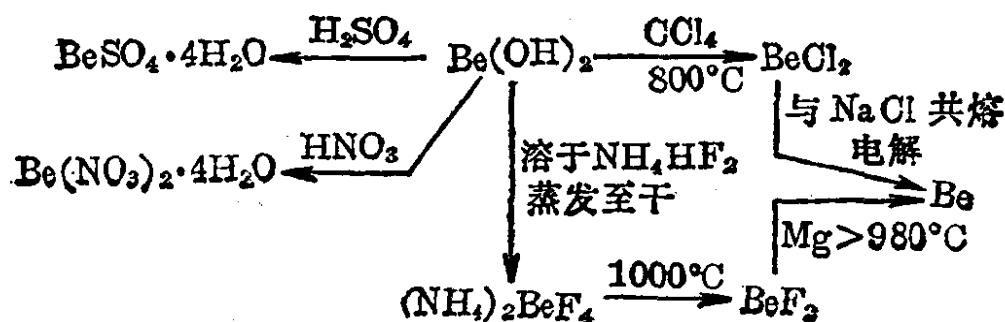
稀的碲酸水溶液与连二亚硫酸钠作用后, 即被还原为黑色碲。



铍 Be

铍是二价金属, 其化学性质与铝很相似; 它在自然界中分布很少, 常见的矿石是绿柱石 $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$ 。铍是很硬的白色轻金属, 密度 1.85 克/厘米³, 熔点为 $(1278 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。它不溶于水, 其盐类水溶液呈酸性反应。铍的化合物有高度毒性作用, 其化合价为二。

由氢氧化铍可以制成金属铍及其它化合物。



铍化合物的反应

通常作试验时是用硫酸铍 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

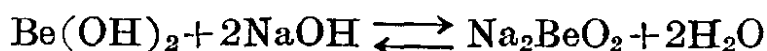
【1】 氨或硫化铵溶液

氨或硫化铵溶液与铍化合物作用时, 生成白色氢氧化铍

[Be(OH)₂]沉淀,其外表与氢氧化铝相似,不溶于过量的试剂,但易溶于稀盐酸,而形成无色溶液。沉淀往往可用酒石酸盐或柠檬酸盐防止其发生。

【2】 氢氧化钠溶液

氢氧化钠溶液与铍化合物作用时,生成氢氧化铍的白色胶性沉淀,沉淀易溶于过量的沉淀剂中而形成铍酸钠[Na₂BeO₂];当后者的溶液被煮沸时(最好在大量稀释情况下进行)则氢氧化铍沉淀又复形成(与铝有区别)。氢氧化铍亦溶于10%重碳酸钠溶液中(与铝有区别)。



另一方面,氢氧化铍不溶解于乙胺(ethylamine)水溶液中,但氢氧化铝则能溶解于中等过量的这种试剂中。沉淀往往可因加入酒石酸盐和柠檬酸盐而防止之。

【3】 碳酸铵溶液

碳酸铵溶液与铍化合物作用时,生成白色碱式碳酸铍沉淀,此沉淀溶解于过量的试剂中(与铝不同)。如将溶液煮沸,则白色碱式碳酸盐又复沉淀。

【4】 草酸或草酸铵溶液

铍化合物与草酸或草酸铵溶液无沉淀发生(与钪、锆、铪、钇、镧及铈不同)。

【5】 硫代硫酸钠溶液

铍化合物与硫代硫酸钠溶液无沉淀发生(与铝不同)

【6】 碱式乙酸盐-氯仿试验

将氢氧化铍溶解于冰乙酸中,并与少量的水共蒸发至干,则有碱式乙酸铍[BeO·3Be(C₂H₃O₂)₂]生成,后者用氯仿抽提时,即迅速溶解。碱式乙酸铝不溶于氯仿中,故根据这一性质,我们即利用它从铝中分离出铍来。

【7】 乙酰丙酮试验

乙酰丙酮与铍盐作用时,生成乙酰丙酮铍,后者在显微镜下观察有高度特殊的形态。



取一滴铍盐溶液放置于显微镜承物玻璃片上，然后加上一滴乙酰丙酮，则立即有结晶析出。这种晶体在显微镜下可以见到斜方形和六角形的形态。

【8】 光气

将干燥的光气导至 450°C 充分干燥的氧化铍上，即可制得纯净的氯化铍晶体。



【9】 Br₂

在溴蒸气的参加下，将铍加热至低温状态，则有下列反应生成。



【10】 H₂

氧化铍可被氢气还原成铍



【11】 I₂

铍与碘可以直接结合而形成碘化铍。



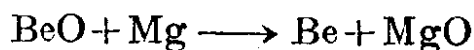
【12】 I₂ + Cl₂

取 5 克氯化铍溶解于 5 毫升水和 2 毫升盐酸（密度 1.19 克/厘米³）中，再加 13 克碘。并将氯气通入该溶液，即有黄色针状物三氯化碘-氯化铍形成。

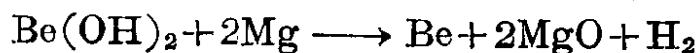


【13】 Mg

(1) 氧化铍可被镁还原成铍。

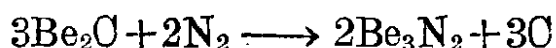


(2) 氢氧化铍与镁在氢气中加热，前者即被还原为铍。



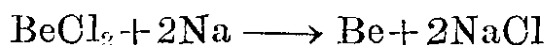
【14】 N₂

碳化铍在氮气中加热至 1250°C, 即有如下反应产物生成。



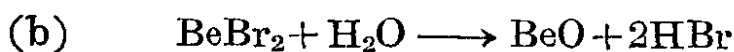
【15】 Na

将氯化铍和钠于封闭的铁坩锅中加热, 即有下列反应产物生成。



【16】 O₂

溴化铍在潮湿的空气中加热时, 即有下列产物形成。

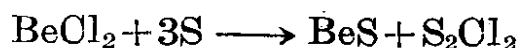


【17】 S

(1) 铍在真空中与硫加热至 1300°C, 即有硫化铍生成。

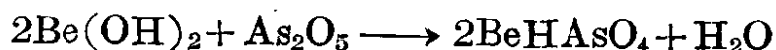


(2) 氯化铍与硫经强热后, 即有硫化铍生成。



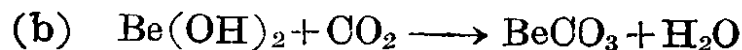
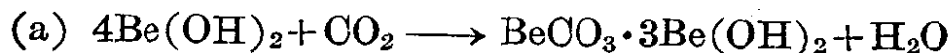
【18】 As₂O₅

氢氧化铍和五氧化二砷置于封闭管中, 于 220°C 加热数小时, 即有下列反应产物砷酸氢铍生成。



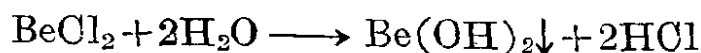
【19】 CO₂

将氢氧化铍混悬于水后, 再与二氧化碳作用, 即得下列之反应产物。

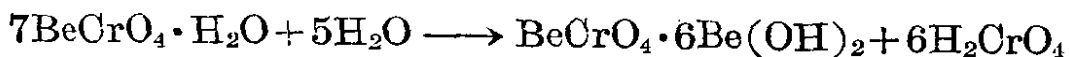


【20】 H₂O

(1) 氯化铍在水中进行水解。

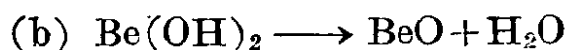
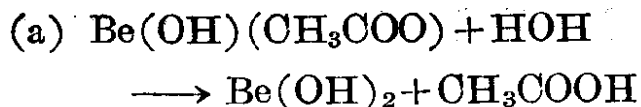


(2) 水合铬酸铍在水中进行水解。



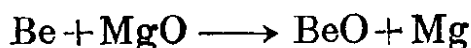
(3) 碱式乙酸铍(由热乙酸结晶而纯化者)在水解或电解(6.4

安/分米², 冰冷), 或透析(在蒸气气氛中进行)时, 常有纯度较高的颗粒状氢氧化铍形成, 后者可用来制造其他铍盐。



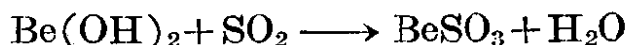
[21] MgO

铍在 1900°C 能还原氧化镁。



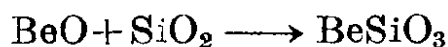
[22] SO₂

氢氧化铍与二氧化硫溶液(在无水乙醇中)消化后, 即有下列反应生成。



[23] SiO₂

氧化铍和二氧化硅(石英)在电炉上一起加热, 即有如下反应产物硅酸铍生成。



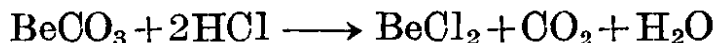
[24] V₂O₅

将由等比例组成的氢氧化铍和五氧化二钒的溶液煮沸, 过滤, 并经浓缩后, 缓缓加入乙醇, 即有如下反应产物钒酸铍生成。



[25] HCl

(1) 碳酸铍溶解于盐酸后, 即形成氯化铍。



(2) 氧化铍的盐酸溶液在蒸发时, 即有四水合氯化铍形成。



[26] HCl + SnCl₄

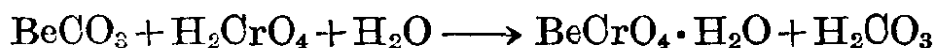
当氧化铍溶解于盐酸后, 加入氯化锡, 并将其溶液蒸发, 即有下列反应产物生成。





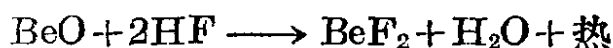
【27】 H_2CrO_4

当温热而浓的铬酸溶液被碳酸铍中和后, 将其溶液蒸发, 即有下列反应产物生成。



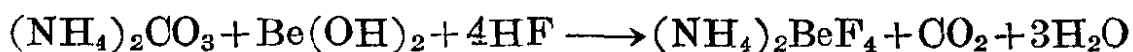
【28】 HF

氧化铍溶解于盐酸或氢氟酸后, 即有热放出。



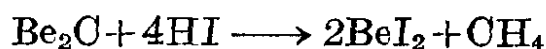
【29】 $\text{HF} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

将纯粹的氢氧化铍溶解于氢氟酸(密度 1.13 克/厘米³), 并加理论量的碳酸铵。然后将溶液浓缩、冷却、沉淀、过滤, 沉淀先用冷水洗涤, 再用乙醇洗涤, 结果有氟铍酸铵生成。



【30】 HI

粉末状的碳化铍在氢碘酸气流中加热至红热, 即生成碘化铍。



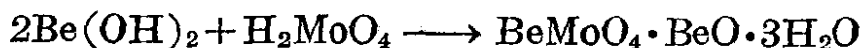
【31】 HIO_3

氢氧化铍用碘酸处理后, 将溶液蒸发至不发生结晶而成近乎干燥的糖浆状, 则有碘酸铍形成。



【32】 H_2MoO_4

当氢氧化铍和钼酸于水中煮沸一定时间后, 即生成三水合碱式钼酸铍。



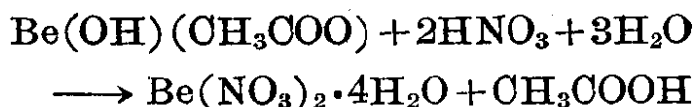
【33】 HNO_3

(1) 氢氧化铍在用冰冷却的情况下溶解于硝酸(密度 1.52 克/厘米³)后, 将溶液予以部分蒸发, 即得四水合硝酸铍的潮解性结晶; 在 51% 硝酸下结晶时, 则生成三水合物。



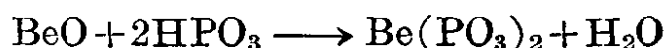
(2) 碱式乙酸铍与硝酸(密度 1.4 克/厘米³)共蒸发至糖浆

状,然后再用小量的硝酸处理,并用玻棒在烧杯边上予以搅动,则有四水合硝酸铍形成。



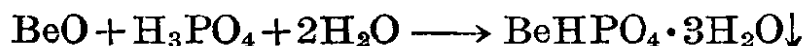
【34】 HPO_3

氧化铍与过量的偏磷酸(加有若干磷酸银)共熔融,即有下列反应产物形成。



【35】 H_3PO_4

将氧化铍的磷酸溶液加入乙醇后,即有颗粒状产物形成。

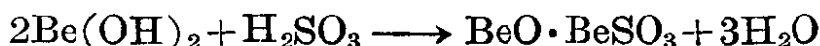


【36】 H_2SO_3

(1) 当氧化铍溶解于亚硫酸后,将其蒸发至糖浆状,即有下列反应产物生成。



(2) 氢氧化铍用亚硫酸消化后,即有碱式亚硫酸铍形成。



【37】 H_2SO_4

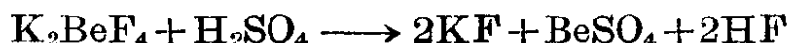
(1) 氧化铍溶解于硫酸后,将其溶液蒸发,则可能有下列之反应产物形成。



(2) 氢氧化铍溶解于稀硫酸后,即得下列之反应产物。



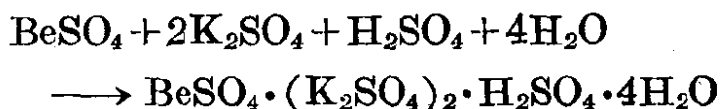
(3) 氟铍酸钾与硫酸加热后,即形成硫酸铍、氟化钾和氢氟酸。



【38】 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$

当硫酸加至硫酸铍和硫酸钾的浓溶液中,即有四水合硫酸氢钾铍沉淀形成。如果将相当稀的溶液蒸发,则有紧密集合的针状

角柱酸式盐形成。



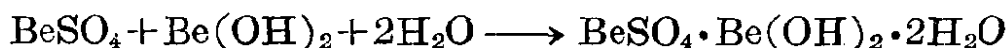
【39】 H_2SeO_4

碳酸铍溶解于过量的硒酸后,经加热蒸发,再置于硫酸干燥器上,即形成四水合硒酸铍结晶。



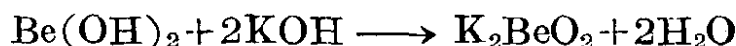
【40】 $\text{Be}(\text{OH})_2$

当氢氧化铍加至硫酸铍的中性溶液中后,予以蒸发,即有清净得象玻璃的二水合碱式硫酸铍的团块物。



【41】 KOH

氢氧化铍溶解于氢氧化钾溶液后,即有下列反应产物生成。

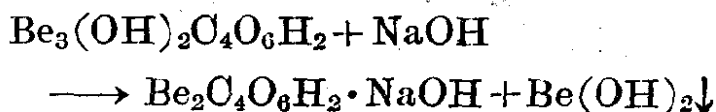


【42】 NaOH

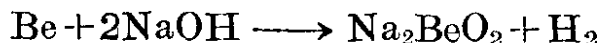
(1) 氢氧化铍溶解于氢氧化钠溶液后,即有下列反应产物生成。



(2) 当氢氧化钠加至碱式酒石酸铍溶液后,则在溶液中将有络合物形成,同时有氢氧化铍沉淀析出。

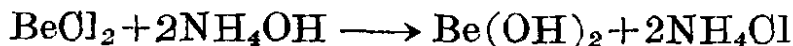


(3) 金属铍能溶解于氢氧化钠溶液,结果有铍酸盐形成,在这里,铍是起着非金属的作用。



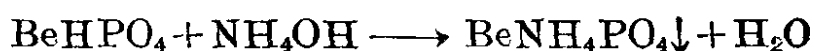
【43】 NH_4OH

(1) 氯化铍在溶液中用氢氧化铵处理后,即有下列反应生成。

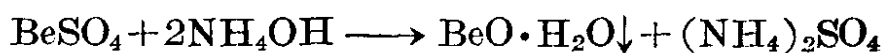


(2) 酸式磷酸铍溶解于盐酸后,将此溶液再用氢氧化铵中和,

并予煮沸,则有下列反应产物生成。

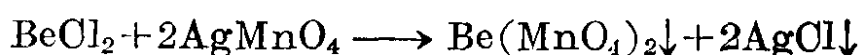


(3) 硫酸铍溶液遇微过量的氨,即有水合氧化铍沉淀形成。



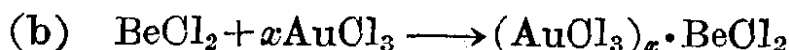
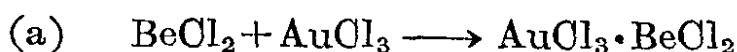
【44】 AgMnO_4

当氯化铍和高锰酸银溶液混合后,将其过滤浓缩,即有下列产物生成。



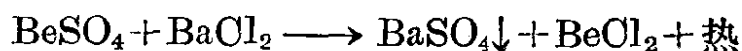
【45】 AuCl_3

将氯化金和氯化铍的溶液混合后,放置结晶,即形成二种具有显著不同的氯化铍金复盐。其一是各含有一分子氯化物;而另一种则含有较多的氯化金



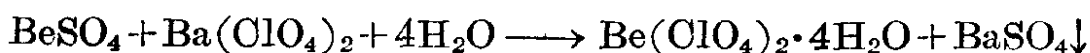
【46】 BaCl_2

硫酸铍与氯化钡作用后,即进行复分解,这是个放热反应。



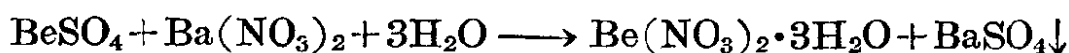
【47】 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

硫酸铍和高氯酸钡溶液共混合后,过滤,滤液予以蒸发,即得下列之反应。



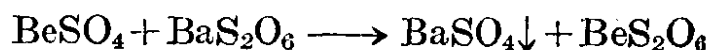
【48】 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

等量的硫酸铍与硝酸钡在溶液中进行反应后,过滤,滤液予以蒸发,即发生下列之反应。



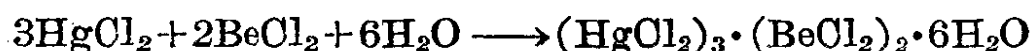
【49】 BaS_2O_6

当硫酸铍和连二硫酸钡的溶液混合后,过滤除去硫酸钡,滤液经硫酸脱水,即有连二硫酸铍形成。



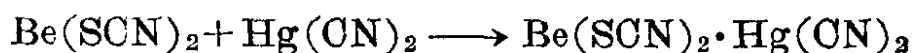
【50】 HgCl_2

当氯化铍和氯化汞的溶液混合后，予以蒸发至糖浆状则有下列反应产物生成。



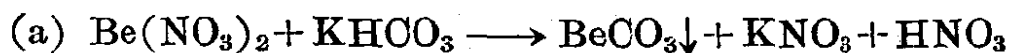
【51】 $\text{Hg}(\text{CN})_2$

当硫氰酸铍和氰化汞的混合溶液经蒸发后，即生成灰白色的硫氰酸铍和氰化汞的复盐



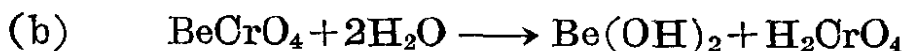
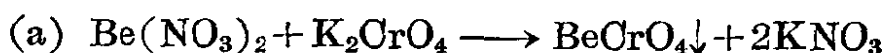
【52】 KHCO_3

硝酸铍溶液与重碳酸钾或碳酸铍作用后，即有稳定的化合物形成。

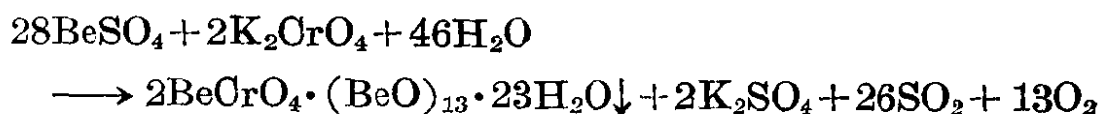


【53】 K_2CrO_4

(1) 当硝酸铍溶液与铬酸钾溶液(0.25 摩/升)混合时，即有沉淀形成(a)。沉淀因洗涤而水解(b)。



(2) 将铬酸钾溶液谨慎地加至过量的硫酸铍溶液中，则有灰黄色水合碱式铬酸铍沉淀形成，这个反应往往可能伴有复杂之副反应。



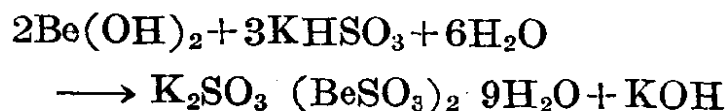
【54】 KIO_4

当碳酸铍被高碘酸钾的水溶液消化时，即有高碘酸铍形成。



【55】 KHSO_3

氢氧化铍用亚硫酸氢钾的温热溶液消化后，即有下列反应产物形成。

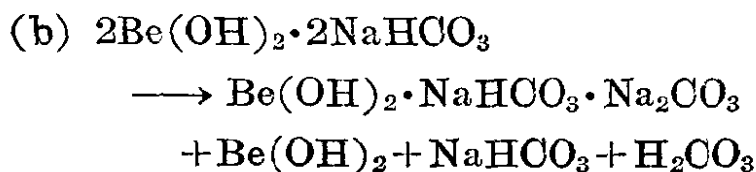
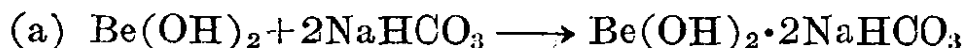


[56] K_2SO_4

含有等量的硫酸铍和硫酸钾溶液在蒸发时, 即有下列反应产物生成。

**[57] $NaHCO_3$**

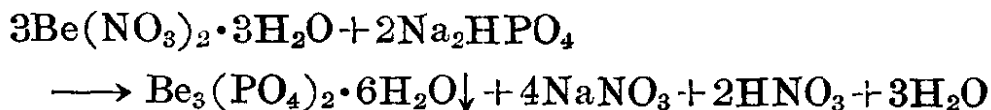
氢氧化铍溶解于碳酸氢钠溶液(1.08 摩/升)中(在 $53^\circ C$ 下), 即有下列反应生成。

**[58] Na_2HPO_4**

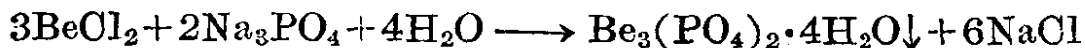
(1) 氯化铍溶液和磷酸氢二钠作用后, 将其溶液浓缩, 则有下列反应产物生成。



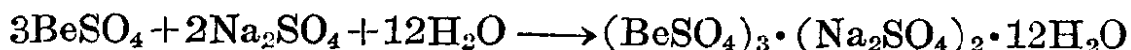
(2) 水合硝酸铍在溶液中与磷酸氢二钠作用后(在乙酸参加下进行), 即有下列反应产物生成。

**[59] Na_3PO_4**

将氯化铍和磷酸三钠的混合溶液浓缩后, 即有下列反应产物生成。

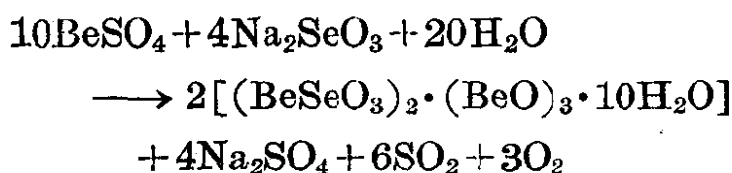
**[60] Na_2SO_4**

当含有 1.5 摩硫酸铍和 1 摩硫酸钠的中性溶液, 将其蒸发至糖浆状, 即有细微的针状结晶形成。

**[61] Na_2SeO_3**

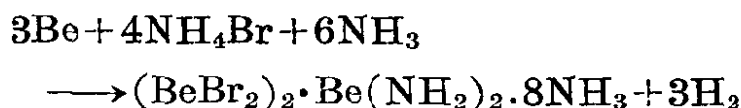
当硫酸铍和亚硒酸钠溶液混合后, 由于反应条件不同, 可形成许多种碱式或酸式的亚硒酸铍复盐。其中 2:3:10 的水合碱式亚

硒酸铍在过量亚硒酸钠存在下是一稳定的沉淀物。



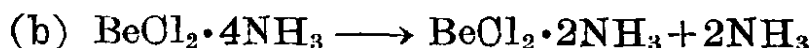
【62】 NH_4Br

当溴化铵的液氨溶液加至金属铍上后, 即有下列反应产物生成。



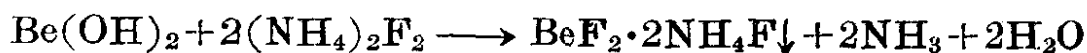
【63】 NH_4Cl

当铍溶解于含有大于 2 摩氯化铵的液氨(在 -40°C) 中, 则有 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 形成, 当在真空中加热至 $210 \sim 255^\circ\text{C}$, 则有 $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 形成。



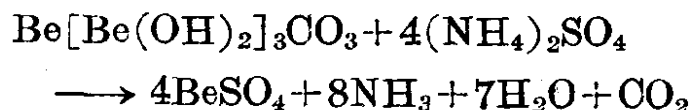
【64】 $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$

氢氧化铍溶解于氟化铵的热溶液中后, 将其过量的水蒸发, 最后得到无色针状物。

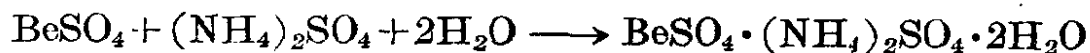


【65】 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

(1) 当碱式碳酸铍与硫酸铵共煮沸时, 即有硫酸铍形成。

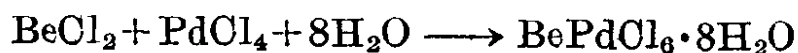


(2) 含有等重量的硫酸铍和硫酸铵的溶液, 先加热蒸发, 继用硫酸干燥至浓厚的糖浆状, 结果有下列反应产物生成。



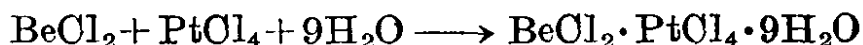
【66】 PdCl_4

氯化铍和四氯化钯的混合液在硫酸干燥器上浓缩, 即形成复盐。

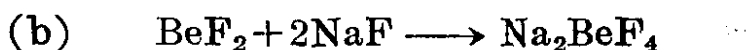


【67】 PtCl₄

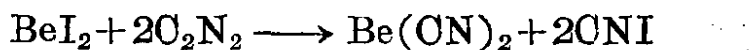
将氯化铍和氯化铂的溶液经混合并浓缩后,即形成复盐。

**【68】 SiF₄ + NaF**

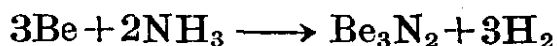
绿柱石(Be₃Al₂Si₆O₁₈)经四氟化硅和氟化钠处理后,即可提取制得铍。氟铍酸钠于100°C时,在水中的溶解度为28克/升。

**【69】 C₂N₂**

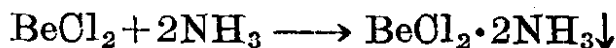
碘化铍在氟气流中加热后,即有如下反应产物生成。

**【70】 NH₃**

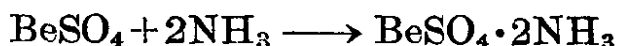
(1) 铍在氨的气流下加热至1000°C,即有下列反应生成。



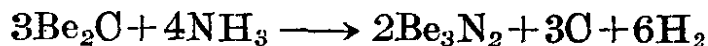
(2) 在氨的参加下,将氯化铍在封闭的试管中加热至200°C,即有下列反应生成。



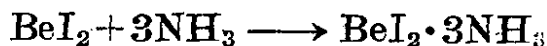
(3) 在-21~-17°C时,将干燥的氨通过硫酸铍上,即有下列反应生成。



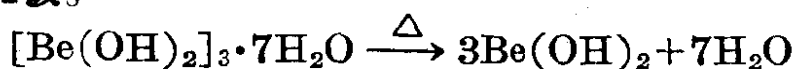
(4) 在氨的气流下,将碳化铍加热至1000°C,即有下列反应生成。



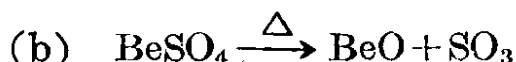
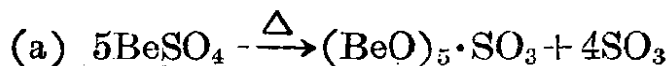
(5) 碘化铍吸收氨后,生成下列产物。

**【71】 加热**

(1) 当氢氧化铍的水合物经干燥或加热至100°C时,即形成无水氢氧化铍。

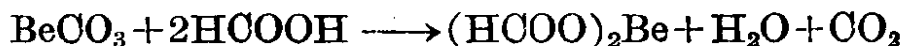


(2) 硫酸铍在700°C加热分解,即形成碱式盐(a),温度更高时,则发生缓慢的完全分解(b)。



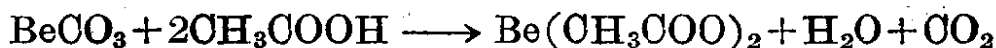
【72】 HCOOH

碳酸铍溶解于甲酸(50~90°C), 并生成甲酸铍。



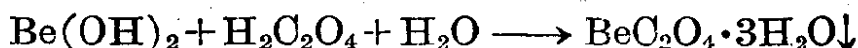
【73】 CH_3COOH

碳酸铍与乙酸和乙酐在封闭的试管中共加热至 140°C 时, 即有下列反应生成。



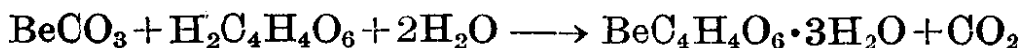
【74】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

氢氧化铍与草酸的沸溶液经消化后, 即有下列反应产物生成。



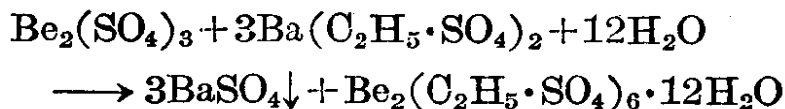
【75】 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

碳酸铍溶解于等重量的酒石酸中, 并蒸发至糖浆状的稠度, 即有三水合酒石酸铍的细微晶形成。



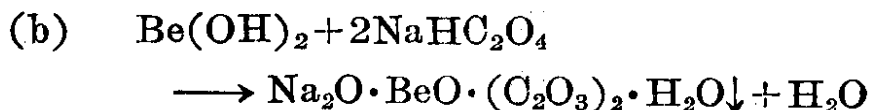
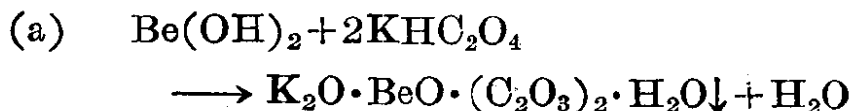
【76】 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2$

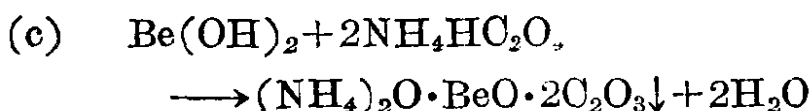
硫酸铍和乙基硫酸钡的溶液混合后, 过滤除去硫酸钡沉淀, 从滤液中可得到易吸湿的十二水合乙基硫酸铍之片状体。



【77】 KHC_2O_4 、 NaHC_2O_4 、 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$

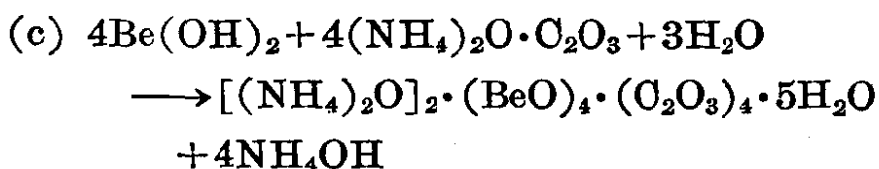
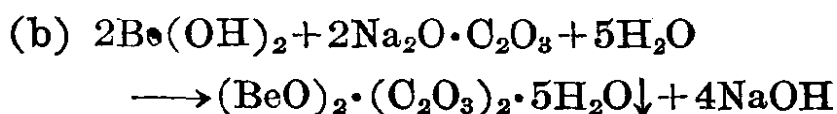
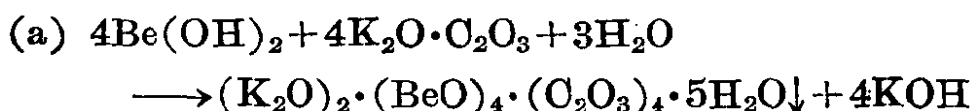
将草酸氢钾溶液溶解氢氧化铍制成饱和溶液, 然后过滤, 滤液遇草酸氢钾即行分解, 得到无色的结晶。草酸氢钠和草酸氢铵亦有相同形式之反应发生。





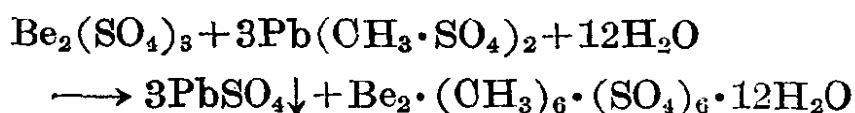
【78】 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

在 100°C 时将氢氧化铍溶解于草酸钾溶液,并使成饱和溶液,后者倘暴露浓硫酸中,则有无色的结晶形成。如应用草酸钠和草酸铵亦可发生相同形式之反应。



【79】 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$

硫酸铍和甲基硫酸铅的溶液混合后,过滤除去硫酸铅沉淀,即得到无光、易吸湿的十二水合甲基硫酸铍之棱柱体。



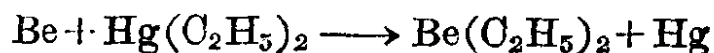
【80】 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

将无水氯化铍的乙醚溶液蒸发,即有大六方形棱柱体二乙醚-氯化铍析出。



【81】 $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

将粉末状铍和乙基汞加热至 $130 \sim 140^\circ\text{C}$,即有如下反应产物生成。



金 Au

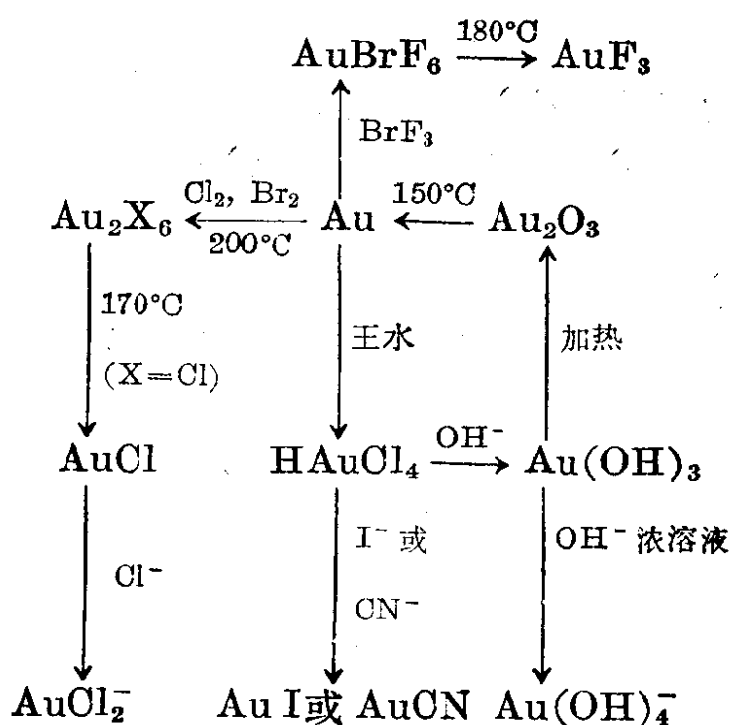
金是很稳定的金属。它并不受无机酸的侵蚀,但却能迅速地

溶解于王水中。

金的卤化物仅为金溶解于氯水和溴水而形成的 AuCl_3 和 AuBr_3 。卤化金和氢卤酸或碱金属的卤化物在溶液中作用时，形成 $\text{H}[\text{AuX}_4]$ 或 $\text{M}[\text{AuX}_4]$ 。常见的卤金酸盐有 $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ (黄色)、 $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ (红色)、 $\text{K}[\text{AuI}_4]$ (黑色)。

金的氧化物有 Au_2O 和 Au_2O_3 两种，这些氧化物分别与亚金和金的盐类相当。 Au_2O_3 之化合物甚稳定，且有显示形成 $\text{M}[\text{AuX}_4]$ 式络盐的趋势。金的化合价为一、三。

金的主要化学反应提要：



金化合物的反应

通常在做实验时，常用氯化金溶液($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

【1】 硫化氢

硫化氢与金化合物溶液在冷的情况下作用时，即有黑色硫化亚金(Au_2S)沉淀形成(常混合有小量的游离金)。此沉淀不溶解于稀酸，但能大量地溶解于黄色硫化铵溶液，此时倘遇稀盐酸，则又有沉淀发生。在热的溶液中进行反应时，则可有棕色金沉淀形成，

且同时伴有硫化亚金和硫；这个沉淀亦大量地溶解于黄色硫化铵溶液中。

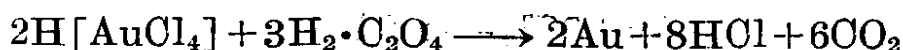


【2】 氨溶液

氨溶液与金化合物溶液作用时，有黄色“雷金”沉淀形成，这个化合物可以 $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}(\text{ClNH}_2\text{Au})_2$ 的形式表示，但其确切的组成则尚未完全了解。这个干燥的化合物倘予加热或予撞击，将引起爆炸，当注意之。

【3】 草酸溶液

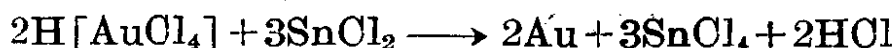
在冷的中性溶液中，草酸溶液与金化合物作用时，金被沉淀为细微的棕色粉末（或有时呈金镜）。在适当情况下，金常呈红色、紫色或蓝色溶液（呈胶态状）。



当与硫酸亚铁溶液作用时，亦有相似的结果发生。倘与羟胺或肼的盐作用时，则亦有还原反应发生。

【4】 氯化亚锡溶液

氯化亚锡溶液与金化合物在中性或弱酸性溶液中作用时，即有紫色沉淀形成，后者含有氢氧化亚锡 $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$ 的吸附化合物及胶态金。在极稀的溶液中，则只有紫色反应发生。假定溶液用盐酸予以强酸化，则有黑棕色纯金的沉淀形成。



【5】 过氧化氢

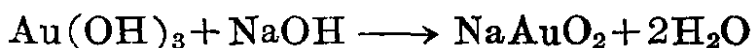
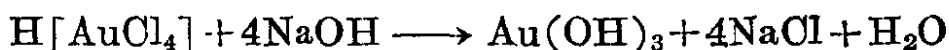
在氢氧化钠溶液参加下，过氧化氢与金化合物作用时，则有细微的金沉淀发生（与铂不同）。这个沉淀的金遇反射光呈淡棕黑色，遇传导光呈淡蓝绿色。



【6】 氢氧化钠溶液

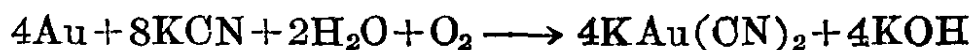
在浓溶液的情况下，氢氧化钠与金化合物作用时，即有氢氧化金 $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ 的淡红棕色沉淀形成。这个沉淀有两性性质，它能

溶解于过量的碱中而形成金酸盐(含有 AuO_2^- 离子)。

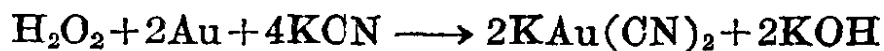


【7】 氰化钾溶液

当在氧的参加下,金溶解于氰化钾溶液时,即有氰亚金酸钾形成。

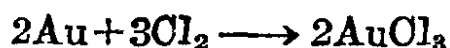
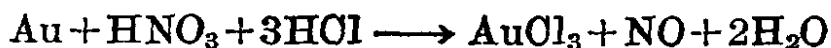


倘应用过氧化氢,则反应更为良好。



【8】 王水、氯水或溴水

金能溶解于王水、氯水或溴水中。

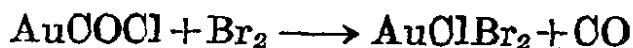


【9】 Br_2

(1) 溴与金反应,即生成溴化金。

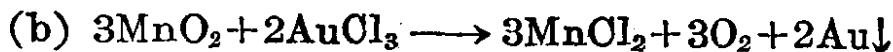


(2) 氯化羰合亚金(AuCOCl)的苯溶液与溴处理后,即有一氧化碳形成。



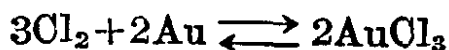
【10】 $\text{Br}_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

二氧化锰(系将溴作用于乙酸锰而得)与微酸性、中性或碱性的金溶液作用时,即有金沉淀出来。



【11】 Cl_2

在 200°C 下,金与游离氯反应,生成氯化金;但在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 时,即发生逆反应。



[12] $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$

将纯金悬浮于含氯气的盐酸中,经反应后,溶液即予蒸发,结果有三水合氯金酸生成。



[13] H_2

(1) 在金的溶液中通入氢气后,即有金沉淀出来。

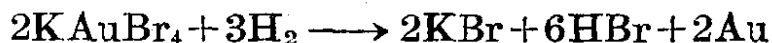


(2) 将氢气通入氯化金溶液,即有粉状金沉出。



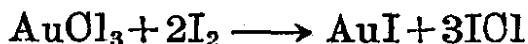
[14] H_2 + 加热

干燥的溴金酸钾在氢气流下加热时,金即被还原出来。



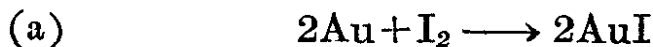
[15] I_2

氯化金溶液遇游离碘,即被还原为碘化亚金。



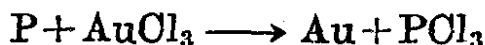
[16] I_2 、 AuCl_3

当沉淀金置于碘的碘化钾溶液中,并于 25°C 下振摇 16~20 小时,即形成鲜艳的柠檬黄色碘化亚金结晶(a),至于氯化亚金的制备,通常是将氯化金在 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 下加热去氯后完成(b)。但氯化亚金在室温下能缓慢分解为氯化金和金。溴化亚金亦有同样的性质。



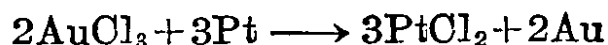
[17] P

氯化金与磷反应,形成金和三氯化磷。



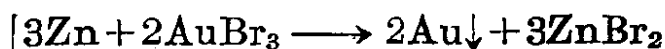
[18] Pt

将铂片放入氯化金溶液中温热 16 小时,则铂表面即被涂上一层金。

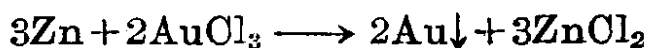


【19】 Zn

(1) 溴化金用锌处理后, 即有金和溴化锌形成。

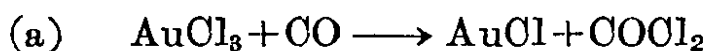


(2) 氯化金用锌处理后, 即有金和氯化锌形成。

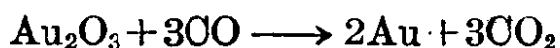


【20】 CO

(1) 当干燥的一氧化碳通过无水氯化金时 (在 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 时), 则有低产量的氯化羰合亚金生成。

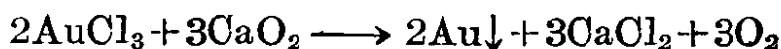


(2) 在 0°C 下, 一氧化碳可从氧化金中还原出金。



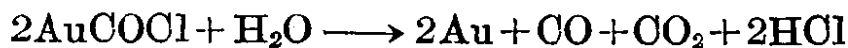
【21】 CaO_2

过氧化钙能使金的溶液沉淀出金。

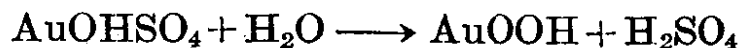


【22】 H_2O

(1) 将氯化羰合亚金 (AuCOCl) 的苯溶液加入水后, 即有一氧化碳和二氧化碳生成。



(2) 硫酸羟金溶解于浓硫酸后即倒入水中, 则有氢氧化氧金形成。

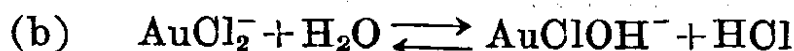
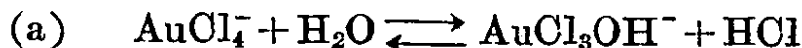


(3) 硫酸金的水溶液经煮沸后, 即有下列反应产物生成。

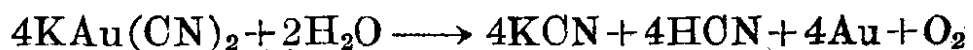


【23】 H_2O 、电解

(1) 金在酸性和中性溶液中的电化学性质以及各种络合金阴离子的水解反应如下:

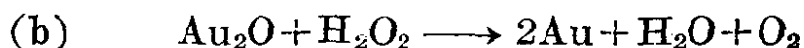


(2) 当氰亚金酸钾 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$ 电解时, 则有金生成。

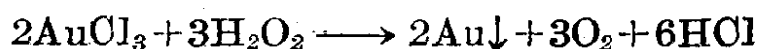


【24】 H_2O_2

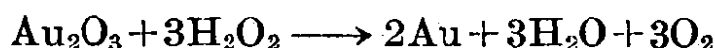
(1) 金与过氧化氢的酸性溶液作用后, 即有下列二个反应生成。



(2) 金的溶液当与过氧化氢接触时, 即有金和氧生成。

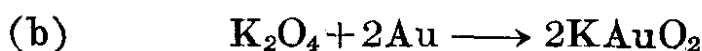


(3) 过氧化氢能还原氧化金为金。



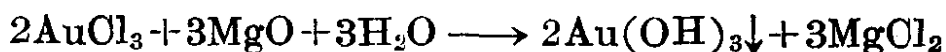
【25】 K_2O_4

过四氧化二钾 (K_2O_4 , 由钾灼烧而得) 为一有力的氧化剂, 它能使金转变为金酸钾。



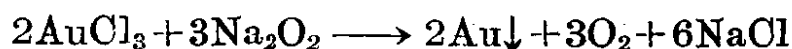
【26】 MgO

当氯化金溶液用氧化镁处理时, 即有氢氧化金沉淀形成。



【27】 Na_2O_2

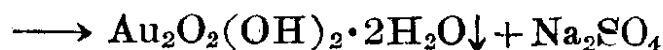
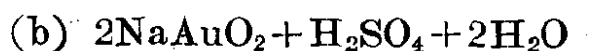
过氧化钠与金溶液作用时, 即有金沉淀析出。



【28】 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$

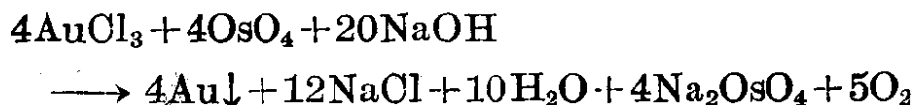
当沉淀的金加至熔化的过氧化钠中, 即有金酸钠形成。在后者倘加入稀硫酸, 则有氢氧化氧金沉淀形成。

金酸钾可由氢氧化氧金同氢氧化钾作用制得。



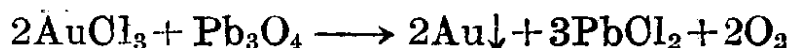
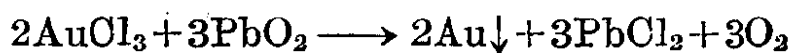
【29】 $\text{OsO}_4 + \text{NaOH}$

四氧化锇的氢氧化钠溶液, 能从金盐溶液中沉出金。



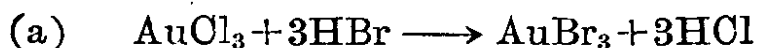
【30】 PbO_2 、 Pb_3O_4

过氧化铅与金的中性或碱性溶液作用时, 即有金沉淀生成。铅丹亦有相同之反应发生。



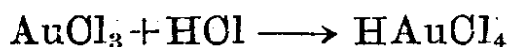
【31】 HBr

当以氢溴酸重复处理氯化金时, 则有溴金酸形成。



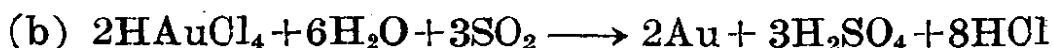
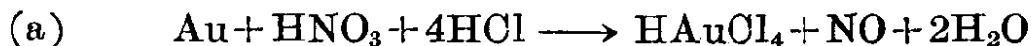
【32】 HCl

氯化金与过量的盐酸处理时, 即有氯金酸形成。



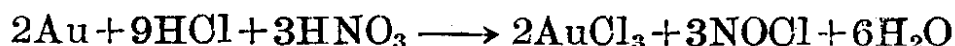
【33】 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{SO}_2$

将含有银等杂质的金溶解于王水, 再用水稀释至氯化银沉淀出现, 过滤, 滤液经加入盐酸后, 即在水浴上加热浓缩, 以除去全部硝酸, 即有氯金酸沉淀生成。沉淀物用水溶解并通入二氧化硫, 使新生的沉淀完全沉出, 再行过滤并用水洗涤沉淀, 然后在 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 下烘干, 即得到分离的金。



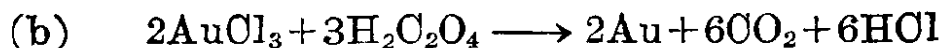
【34】 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

(1) 金能溶解于王水, 结果形成氯化金。

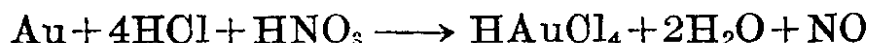


(2) 将王水加至 10 份金和 90 份铂的合金中后, 即有氯化金形成; 如果为了分析的目的, 则可应用草酸而使氯化金还原为金。

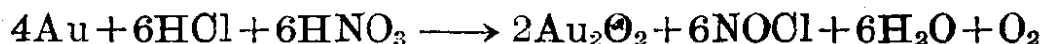




(3) 当金溶解于王水时, 则金完全进入高价状态。

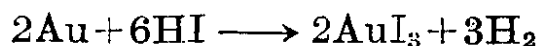


(4) 当金在王水(含有过量的盐酸)中溶解不完全时, 则将有一氧化金的中间产物形成。

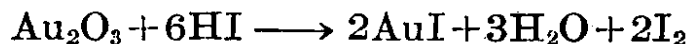


【35】 HI

(1) 当碘化氢被导至含有金叶的乙醚中, 则有若干量金被溶解。

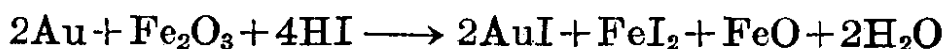


(2) 氢碘酸与氧化金作用时, 即有碘化亚金和碘形成。



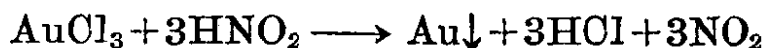
【36】 HI + Fe₂O₃

在某些金属(如铁、锰、铋)的较高价氧化物参加下, 氢碘酸与金作用, 生成碘化亚金。



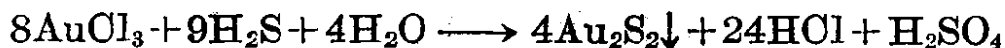
【37】 HNO₂

亚硝酸溶液还原氯化金的反应, 不须加热即可进行。

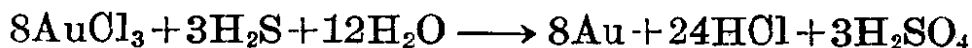


【38】 H₂S

(1) 氯化金的中性水溶液在室温与硫化氢作用时, 即有沉淀发生, 将沉淀过滤后用水洗涤, 即得二硫化二金(Au₂S₂)。

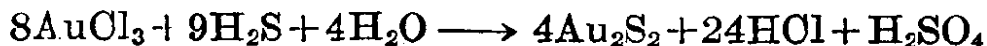


(2) 氯化金与硫化氢在水中作用时(在 90°C), 即有金、盐酸及硫酸生成。



【39】 H₂S + H₂O

氯化金与硫化氢在水的参加下作用时(约在 38°C 左右), 即有二硫化二金、盐酸及硫酸生成。

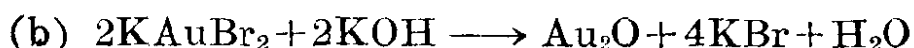
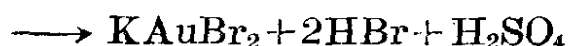
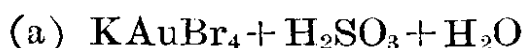


[40] H_2SO_3

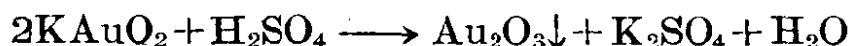
溴金酸钾在溶液中可被亚硫酸还原成金。

**[41] $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{KOH}$**

溴金酸钾溶解于水后, 即与亚硫酸处理, 结果被还原成溴亚金酸钾。当溴亚金酸钾与氢氧化钾稀溶液处理, 则有氧化亚金形成。

**[42] H_2SO_4**

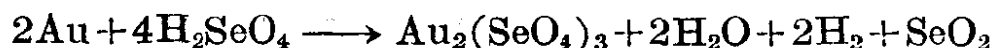
(1) 当金酸钾用硫酸处理后, 即有氧化金沉淀形成。



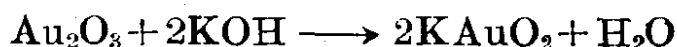
(2) 将干燥的硝酸氢金与 5 份硫酸(80%)于 100°C 共加热至硝酸全部分解, 继续升温至 200°C , 冷却后即有硫酸羟金由溶液中分离析出。

**[43] H_2SeO_4**

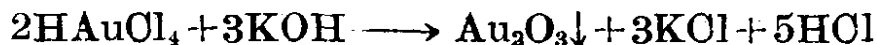
金箔在 300°C 下可溶解于浓硒酸中, 形成硒酸金。

**[44] KOH**

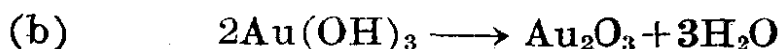
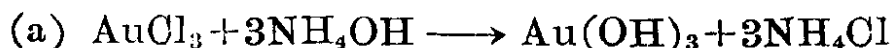
(1) 当氧化金与过量的氢氧化钾作用时, 即有金酸钾形成。



(2) 当氯金酸与氢氧化钾作用时, 即有氧化金沉淀形成。

**[45] NH_4OH**

氯化金与氢氧化铵混合后, 即有雷爆金沉淀形成。

**[46] Ag_2CO_3**

(1) 当氯金酸溶液加温后, 加入小量的碳酸银混悬液, 则有二氧化碳生成, 同时又有氧化金黑色沉淀形成。

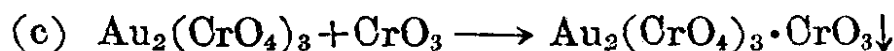
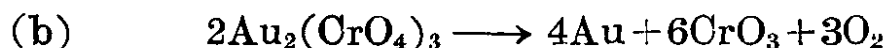
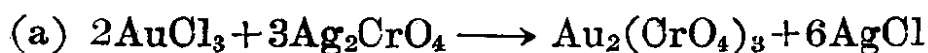


(2) 当无水氯金酸钾的无水乙醇溶液与碳酸银一起振摇, 即形成氯化银沉淀析出。



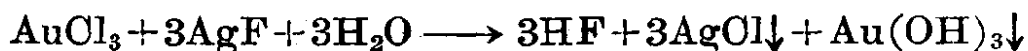
【47】 Ag_2CrO_4

氯化金溶液与过量的新鲜沉淀的铬酸银作用后, 则有铬酸金溶液生成; 倘将该溶液蒸发, 则在开始时有金沉淀, 随后又有金的酸性铬酸盐形成。



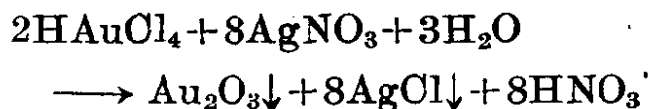
【48】 AgF

当氯化金与氟化银溶液混合时, 即有氯化银沉淀生成, 同时亦有氢氧化金沉出。

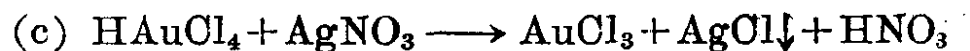
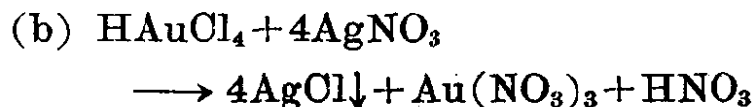
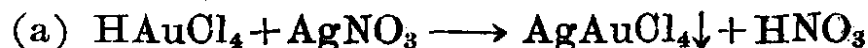


【49】 AgNO_3

(1) 氯金酸溶液与过量的硝酸银作用时, 即有黑黄红色沉淀生成, 后者乃系氧化金和氯化银的混合物。

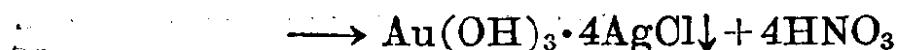


(2) 当氯金酸溶解于冰水后, 再与硝酸银的冷溶液处理时, 则将有一系列之反应发生。



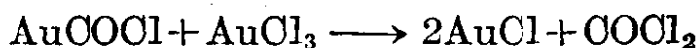
(3) 当硝酸银加至氯金酸的溶液中时, 即有淡棕色沉淀形成。





【50】 AuCl₃

氯化羰合亚金(AuCOCl)的苯溶液能还原氯化金至亚金状态,并有光气生成。



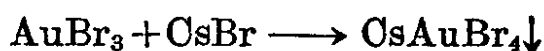
【51】 CaCO₃

当碳酸钙与氯化金在 310°C(在加压情况下)作用时, 即有金生成。



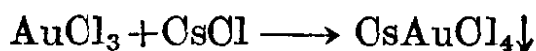
【52】 CsBr

当溴化金溶液与溴化铯溶液反应, 即有黑色的溴金酸铯沉淀生成。



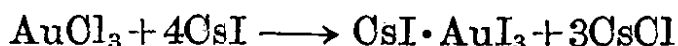
【53】 CsCl

当氯化金与氯化铯溶液经混合后, 即生成黄色的氯金酸铯沉淀。



【54】 CsI

当氯化金溶液加至碘化铯溶液中, 即形成黑色碘化金铯的复盐沉淀。



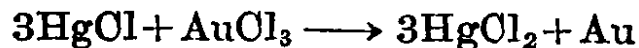
【55】 FeSO₄

在没有硝酸参加的情况下, 氯化金溶液与过量的硫酸亚铁溶液或其他还原剂作用时, 即有金沉淀生成。



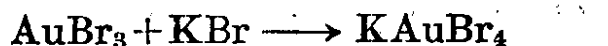
【56】 HgCl

氯化金与氯化亚汞在过量的水参加下, (在普通情况)作用时, 即有氯化汞和金生成。

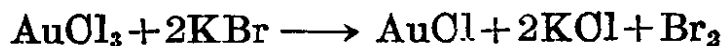


【57】 KBr

(1) 溴化金和溴化钾作用时, 即有溴金酸钾形成。

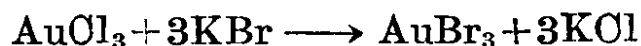


(2) 氯化金与溴化钾处理后, 即有溴发生。



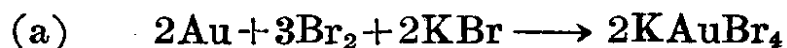
【58】 KBr

氯化金与溴化钾反应, 即生成溴化金和氯化钾。



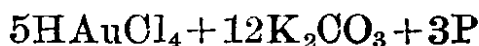
【59】 KBr + Br₂

将 20 份粉末状金与 12.5 份干燥的溴化钾(溶解于其 24 倍重量的水中)和 30 份溴, 共置于具塞瓶中, 温热直至金全部溶解后, 移置水浴上蒸发至干燥, 以水溶解残留物, 过滤, 再浓缩至出现固化, 冷却后所得晶体进一步重结晶, 以除去溴化钾, 结果得到五水合溴化金。



【60】 K₂CO₃ + P

氯金酸与碳酸钾和饱和的磷溶液(在乙醚中)处理时, 即有金属金形成。



【61】 KCN

(1) 氯化金与氰化钾的溶液作用时, 即有氰化钾金复盐结晶及氯化钾形成。相似之化合物亦可获得, 即将其中的钾用 Na、NH₄、Ba、Cd、Zn、Sr、Ca 或 Co 置换, 而氰化金中的氰则可用 Cl、Br 或 I 置换。



(2) 硫化金与氰化钾作用时, 即有氰亚金酸钾、硫化钾及硫氰酸钾生成。



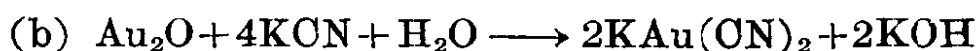
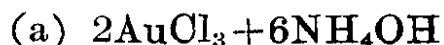
(3) 金溶解于氰化钾溶液中, 即发生下列反应, 生成氰亚金酸

钾。



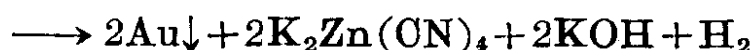
【62】 KCN + NH₄OH

在制取氰亚金酸钾时,通常先将氯化金用氢氧化铵沉淀,并与饱和氰化钾溶液加热即得。



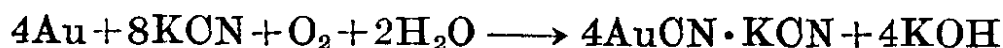
【63】 KCN + Zn

亚金盐在氰化钾溶液中遇锌屑,即有金属金沉淀出来。这个反应可因乙酸铅的加入而大大促进。根据下列反应式,锌可以取代金,故反应速度加快。



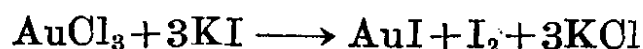
【64】 KCN + O₂

假定氰化钾溶液暴露于空气中将氧溶解后,则金能溶解于氰化钾溶液中。

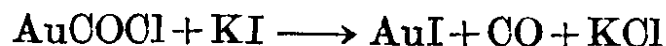


【65】 KI

(1) 氯化金与碘化钾溶液作用时,即有碘化亚金和游离碘形成。



(2) 当氯化羰合亚金的苯溶液与碘化钾作用时,即有一氧化碳释出。



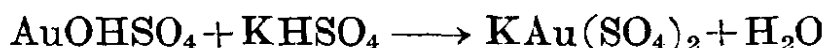
【66】 KMnO₄

高锰酸钾与氯化金溶液共放置若干时间后,即有金沉出,同时亦有二氧化锰沉淀生成。



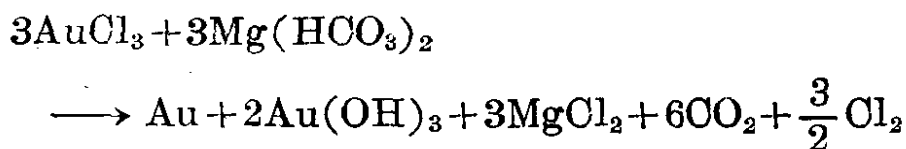
【67】 KHSO₄

取 1 份硫酸氢钾溶解于经过小心温热的 10 份硫酸羟金水溶液中, 然后移置 200°C 沙浴上蒸发至干, 即有硫酸金钾生成。



【68】 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

当氯化金与碳酸氢镁在 322°C 加热时, 即有氢氧化金和金形成。



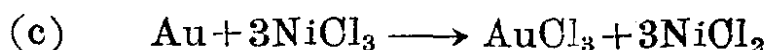
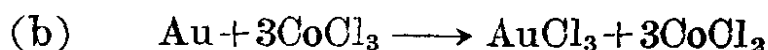
【69】 MgCO_3

当碳酸镁与氯化金在 310°C (在加压情况下) 作用时, 即有金生成。



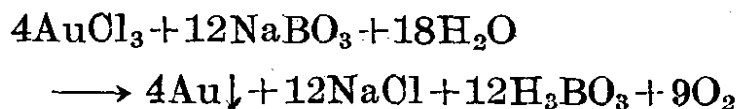
【70】 MnCl_4

金能溶解于四氯化锰(或三氯化钴或三氯化镍)的水或醚的溶液。



【71】 NaBO_3

过硼酸钠与金盐溶液作用时, 即有金沉淀出来。



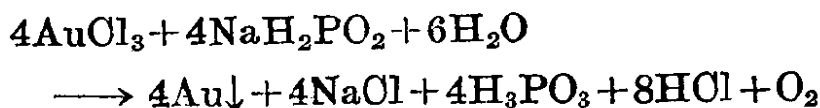
【72】 NaBr

当可溶性的溴化物加至氯金酸溶液中, 则有黄橙色至红色溴金酸钠反应发生。



【73】 NaH_2PO_2

当氯化金溶液在少量硫酸的存在下, 用 10% 次磷酸钠溶液处理, 即形成含有粉状金的绿色溶液。

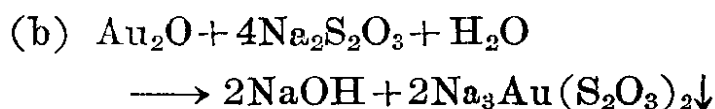
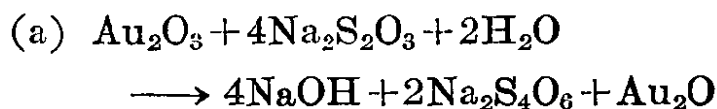


[74] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

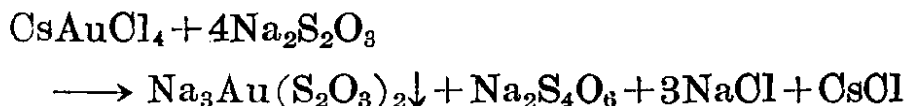
(1) 氯化金的水溶液与硫代硫酸钠(溶解在水中)作用时, 即有硫代硫酸亚金钠形成。



(2) 在氯金酸的水溶液中加入足量的氢氧化钠溶液, 形成氢氧化金沉淀。然后将此溶液倒至硫代硫酸钠溶液中, 同时予以搅拌。加酸(硝酸)溶解氢氧化金(a), 再加酸使达中性而红色消退(b)。应用乙醇处理上述的滤液, 则有白色硫代硫酸亚金钠沉淀形成。

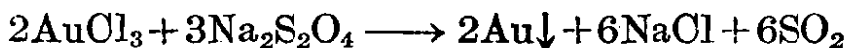


(3) 将氯金酸铯(由硝酸铯与溶解于王水中的金作用后制得)在搅拌下, 少量地加至硫代硫酸钠溶液中, 然后加 95% 乙醇, 即有白色结晶硫代硫酸亚金钠沉出。



[75] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

连二亚硫酸钠能从氯化金溶液中还原出金属金。



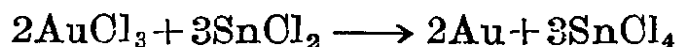
[76] Na_2Te

碲化钠能从氯化金溶液中还原出金属金。



[77] SnCl_2

氯化金可被氯化亚锡还原为金, 并有氯化锡形成。



[78] Au_2S_2

氯化金在水的存在下与 Au_2S_2 反应, 即有金、盐酸和硫酸生成。



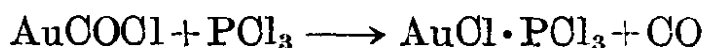
【79】 NH_2OH

在冷的情况下, 羟胺溶液能立即分解金盐, 结果有游离金析出。



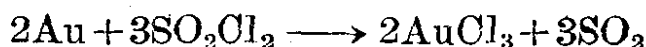
【80】 PCl_3

当氯化羰合亚金(AuCOCl)的苯溶液用三氯化磷处理时, 即有一氧化碳生成。



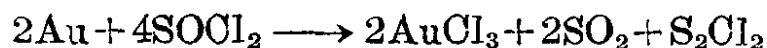
【81】 SO_2Cl_2

碎金矿和过量的磺酰氯置于封闭管中, 在油浴上 160°C 保持若干小时, 当反应物中出现氯化金红色结晶时, 则表示反应完成, 打碎试管, 即有二氧化硫气体放出。



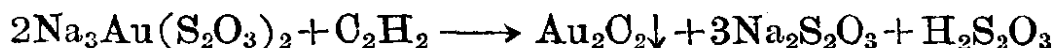
【82】 SOCl_2

金与亚硫酰(二)氯置于封闭管中, 于 200°C 加热几天后, 即生成氯化金, 但反应慢而不完全。



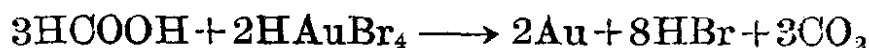
【83】 C_2H_2

当乙炔气体缓慢地通至硫代硫酸亚金钠的强氨性溶液后, 即有黄色絮状沉淀乙炔二(亚)金生成。



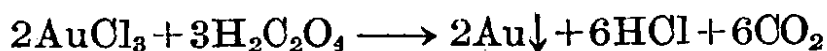
【84】 HCOOH

甲酸可从溴金酸中还原出金属金。

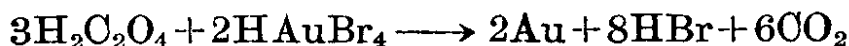


【85】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 草酸的浓溶液与金的氯化物溶液作用时, 将有金沉淀析出。

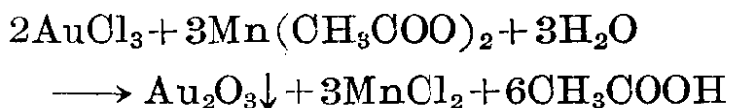


(2) 草酸常用来还原溴金酸为金。



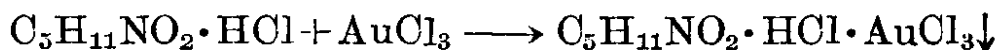
[86] $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

氯化金的中性水溶液经过量的乙酸锰水溶液处理, 即有氧化金沉出。



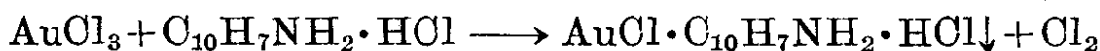
[87] $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ [三甲铵乙内酯 $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$]

当盐酸三甲铵乙内酯(盐酸甜菜碱)与氯化金溶液反应, 即有黄色棱形结晶沉出, 其沸点为 235°C 。



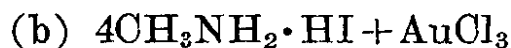
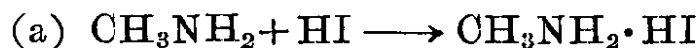
[88] $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

当氯化金与 0.1% 的 α -萘胺盐酸盐溶液反应, 即产生下列红色沉淀。



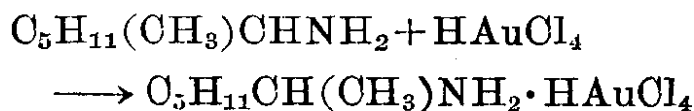
[89] $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI}$

将甲胺与氢碘酸作用后, 制得的氢碘酸甲胺再和氯化金溶液反应, 即有碘化金和氢碘酸甲胺的复合物生成。



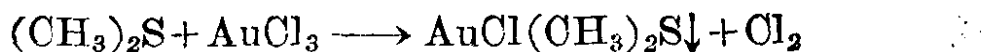
[90] $\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{CHNH}_2$

α -氨基庚烷与氯金酸反应, 即生成熔点为 $77 \sim 78.5^\circ\text{C}$ 的氯金酸盐。



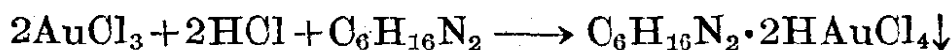
[91] $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

当二甲硫与氯化金溶液作用, 即形成白色絮状沉淀物(氯化亚金-二甲硫)。



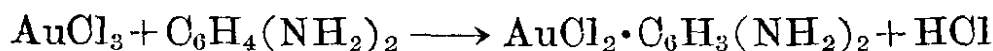
[92] $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCH}_3$ [N, N'-二甲基丁二胺 (1, 4)]

当氯化金的稀盐酸溶液与 N, N'-二甲基丁二胺 [1, 4] 作用, 即可发生下列反应。



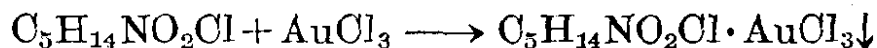
[93] $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$

当 0.5% 氯化金水溶液与硫酸间苯二胺的溶液 (1:200) 作用时, 由于前者被还原成胶状的金, 而使溶液由黄色变为棕色。若用 5% 氯化金溶液, 则溶液将呈紫色。



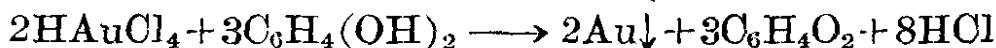
[94] $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$

当氯化胆碱与氯化金溶液反应, 即有黄色片状沉淀生成。其沸点为 $256 \sim 265^\circ\text{C}$ 。



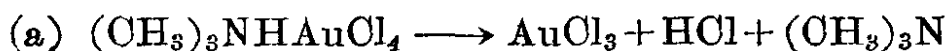
[95] $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

在二氟化钾的缓冲溶液中, 对苯二酚与氯金酸反应, 即有金属金沉出。



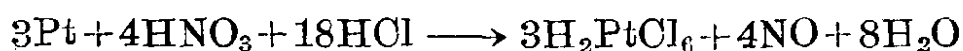
[96] 加热

当加热氯金酸三甲铵时, 即有金属金形成。



铂 Pt

铂与金相似, 亦不被无机酸所侵蚀; 它溶解于王水而形成淡黄橙色氯铂酸溶液。



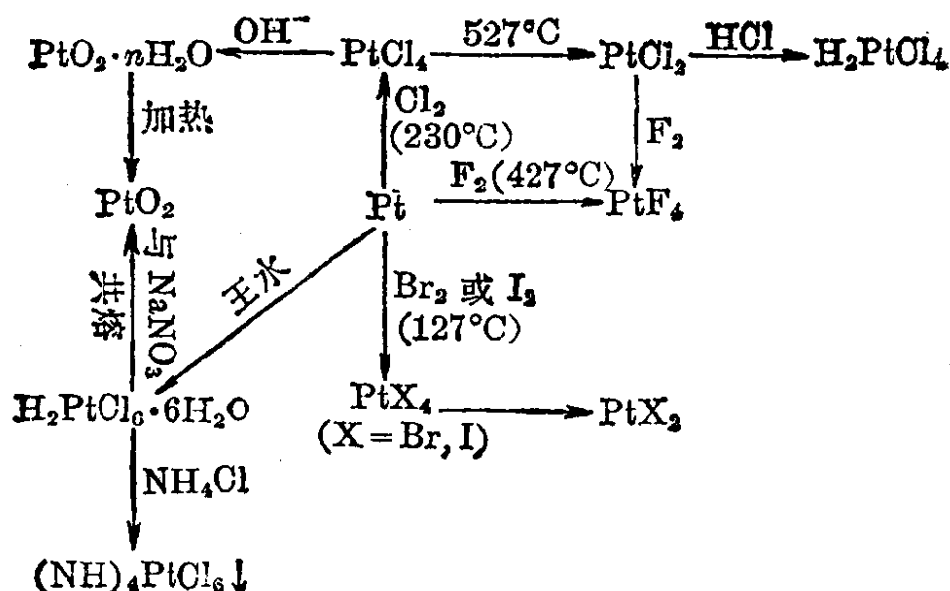
这个酸及其盐类为普遍存在的金化合物。

铂在空气中, 甚至在最强烈的灼热下亦不变化。在 1772°C 时

熔化。

铂的主要化合价为二、四。

铂的主要化学反应提要：

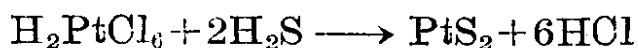


氯铂酸盐和铂盐的反应

在做实验时，通常应用氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液。

【1】 硫化氢

硫化氢与氯铂酸作用时，即有黑色(或黑棕色)的硫化铂沉淀(可能含有小量的元素铂)形成，该反应在冷的情况下进行缓慢，但在温热时进行迅速。沉淀不溶解于浓酸，但溶解于王水，且亦溶解于黄色硫化铵溶液中；在后者溶液中倘遇稀酸，则又复沉淀。



【2】 氯化钾溶液

在浓的溶液中，氯化钾与氯铂酸作用时，即有黄色氯铂酸钾(K_2PtCl_6)沉淀形成(与金不同)。在氯化铵溶液中亦有相似的结果发生。

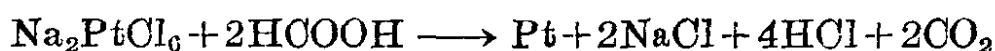
【3】 草酸溶液

草酸溶液与氯铂酸作用时，无沉淀发生(与金不同)。过氧化

氢和氢氧化钠溶液, 同样并不能使金属铂沉淀。

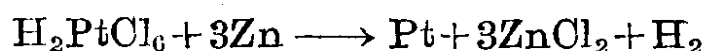
【4】 甲酸

甲酸与氯铂酸盐在中性沸溶液中作用时, 即有黑色金属铂的粉末形成。



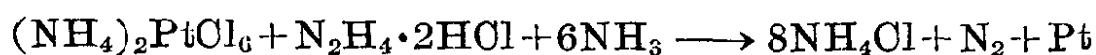
【5】 锌、镉、镁或铝

锌、镉、镁或铝等金属与氯铂酸作用时, 即有细微的铂沉淀析出。



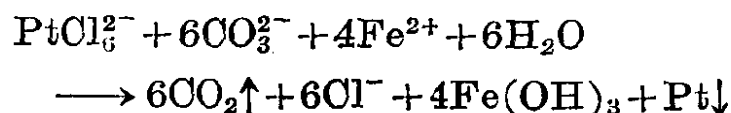
【6】 盐酸胼

氯铂酸在氨性溶液中遇盐酸胼即被迅速还原为金属铂, 且后者往往有若干沉积在试管壁上而呈镜子。



【7】 硫酸亚铁

硫酸亚铁在酸性溶液中不能还原氯铂酸(与金不同), 但溶液如用碳酸钠中和后, 则铂即被沉出(在溶液加热时)。



【8】 硝酸银溶液

硝酸银溶液与氯铂酸作用, 即有黄色氯铂酸银(Ag_2PtCl_6)沉淀形成。沉淀难溶于氨溶液, 但溶解于碱金属的氰化物溶液和碱金属的硫代硫酸盐溶液中。

【9】 碘化钾溶液

碘化钾溶液与氯铂酸作用后, 生成淡棕红色或红色反应, 这种颜色反应是由于 PtI_6^{2-} 离子的关系。倘碘化钾溶液过量时, 则有碘铂酸钾(K_2PtI_6)被沉淀析出(呈不稳定的棕色固体)。在加温时, 或有黑色碘化铂(PtI_4)沉出。

【10】 氯化亚锡溶液

氯化亚锡溶液与氯铂酸作用时, 生成红色或黄色反应(由于胶态铂的关系), 这种胶态铂溶解于乙酸乙酯或醚中。

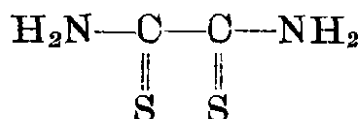


注 假定在试样中有金、钯等贵金属同时存在,则应用硝酸亚铈将铂固定为氯铂酸亚铈(Ti_2PtCl_6),后者在氨溶液中甚稳定;据此用氨溶液洗涤沉淀,而铈则和金、钯等络合(生成类似铂的化合物)而进入溶液,结果与铂分离。

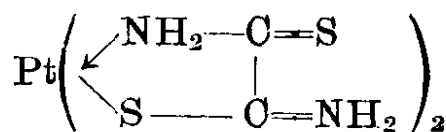
取一滴硝酸亚铈的饱和溶液放置于点滴反应纸上,加入一点试样液,然后再加一滴硝酸亚铈溶液。用氨溶液洗涤沉淀,加入一滴强酸性氯化亚锡溶液。结果有黄色或橙色斑点发生。

灵敏度: 0.5 微克 Pt。极限浓度: 1:80,000。

【11】 二硫代乙二酰胺(Rubeanic Acid 或 Dithio-oxamide)
试剂



二硫代乙二酰胺与氯铂酸作用时,即有淡紫红色的络合物沉淀析出。



钯和大量的金将干扰反应。

注 取一滴伴有盐酸酸化的试液放置于点滴板上,然后加入一滴二硫代乙二酰胺试剂,结果有淡紫红色沉淀形成。

极限浓度: 1:10,000。

试剂: 系 0.02% 的二硫代乙二酰胺溶液(在冰乙酸中)。

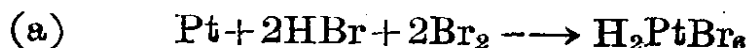
【12】 Br_2

硫氰亚铂酸钾与溴在低温下反应,即产生硫氰铂酸钾、硫氰酸亚铂和溴化钾。



【13】 $\text{Br}_2 + \text{HBr} + \text{KBr}$

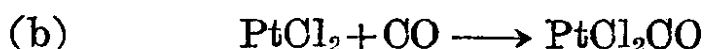
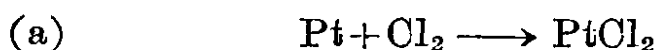
当溴和氢溴酸与铂反应后即得溴铂酸,后者再经溴化钾处理,则形成溴铂酸钾。





[14] $\text{Cl}_2 + \text{CO}$

先将氯通至 250°C 铂海绵上(直至不再被吸收), 然后再以纯粹的一氧化碳通至所形成的氯化亚铂上, 即生成一羰合氯化亚铂。



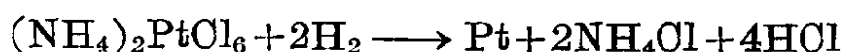
[15] $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

在正常条件下, 氰亚铂酸银与氯和水反应, 即生成二水合氰化铂和氯化银。

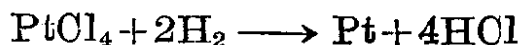


[16] H_2

(1) 干燥的氯铂酸铵在氢气流中加热时, 即形成铂黑。

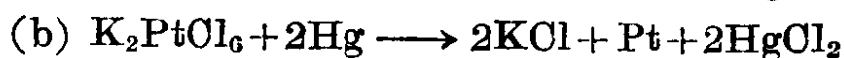
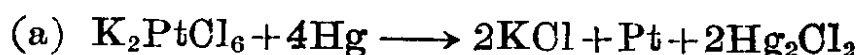


(2) 氯化铂与氢气作用后, 即可沉淀出金属铂。



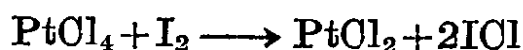
[17] Hg

假定氯铂酸钾与约二倍于其重量的汞共磨擦后, 将其混合物加热, 则氯铂酸钾被还原为游离铂。当汞的重量约等于铂盐的重量时, 亦可产生类似反应。



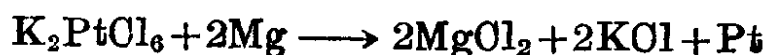
[18] I_2

氯化铂溶液可被游离碘还原为氯化亚铂。



[19] Mg

将金属镁加至氯铂酸钾的热水溶液(用盐酸酸化者)后, 即有细微的金属铂(铂黑)沉淀形成。与氯铂酸铵作用时, 亦有相似之反应发生。



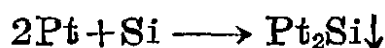
【20】 O₂

在灼烧硫化铂时, 则有金属铂形成, 后者常沾有微量的硫。



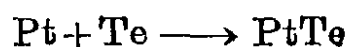
【21】 Si

铂海绵和结晶硅共加热后, 即有白色结晶物质形成, 其反应式如下所示。



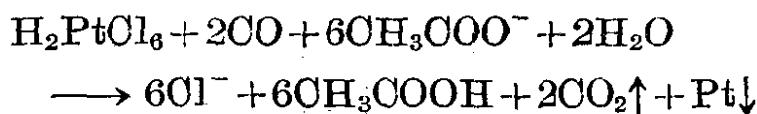
【22】 Te

铂和碲可直接化合而成碲化铂。

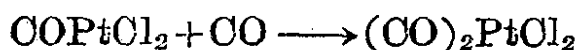


【23】 CO

(1) 将一氧化碳通入含有乙酸钠的氯铂酸溶液中, 即生成红色胶状铂溶液(与钯不同)。如放置若干时间, 则所有铂即被沉淀为黑色粉末。并使上层清液变为无色。



(2) 一氧化碳与一羰合氯化亚铂于 150°C 反应, 即形成二羰合氯化亚铂。



(3) 当一氧化碳于 150°C 通至三羰合(双)氯化亚铂上时, 即形成二羰合氯化亚铂。

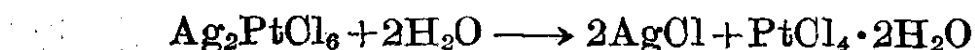


【24】 H₂O

(1) 当水与氯铂酸钾作用时, 即有碱式化合物形成。



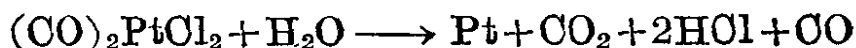
(2) 氯铂酸银与水共加热, 即产生氯化银和二水合氯化铂。



(3) 氯铂酸银与水在常温下反应时, 即生成二羟四氯铂酸和氯化银。

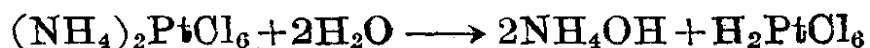


(4) 二羰合氯化亚铂遇水即分解为铂。



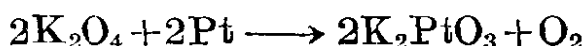
[25] H_2O + 光

在光的作用下, 氯铂酸铵即发生水解。



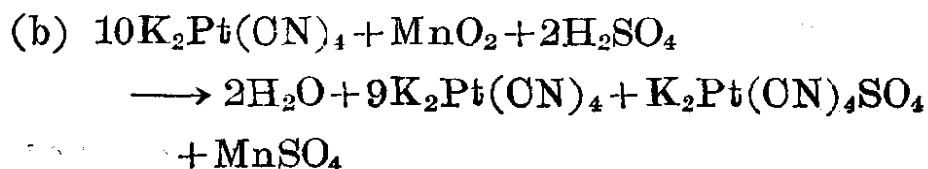
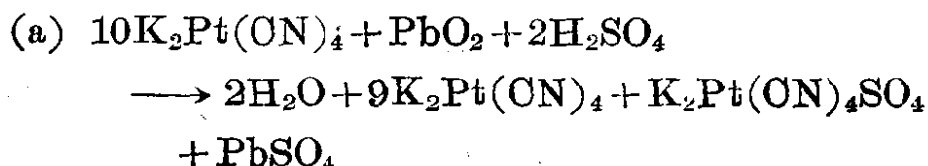
[26] K_2O_4

过四氧化二钾可使金属铂氧化成为铂酸钾。



[27] $\text{PbO}_2, \text{MnO}_2$

当二氧化铅加至氰亚铂酸钾的浓溶液(曾用硫酸酸化者)后, 加温、过滤以除去过量的游离氧化物, 最后任其结晶, 则有古铜色复盐沉淀生成。二氧化锰亦有类似反应发生。

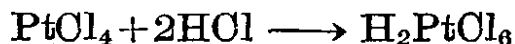


[28] HCl

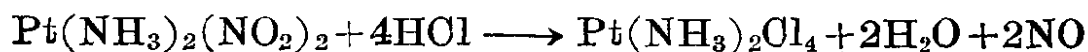
(1) 在强盐酸溶液中, 于阳极上电解细微的铂黑, 然后将其溶液蒸发而除去游离氯, 最后再加入氯化铵, 结果生成氯铂酸铵。



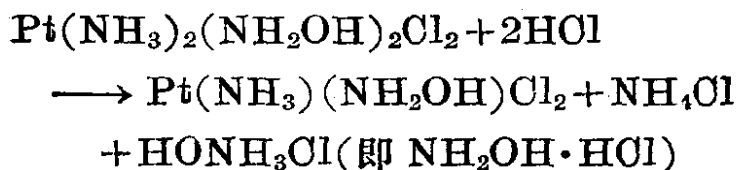
(2) 氯化铂与盐酸在标准情况下作用时, 生成氯铂酸。



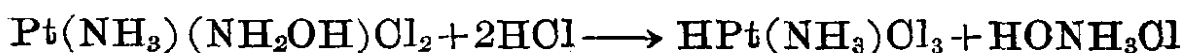
(3) 亚硝酸二氨合亚铂与沸浓盐酸作用时, 即有氯化二氨合铂形成。



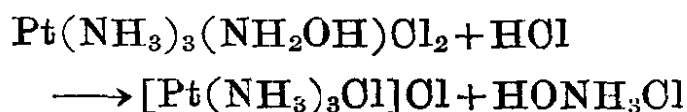
(4) 当氯化二羟胺二氨合亚铂与稀盐酸在水浴上加热后, 即形成氯化一羟胺一氨合亚铂。



(5) 当氯化一羟胺一氨合亚铂与热的盐酸长时间反应后, 即有氨合氯亚铂酸形成, 并有氯化羟胺释出。



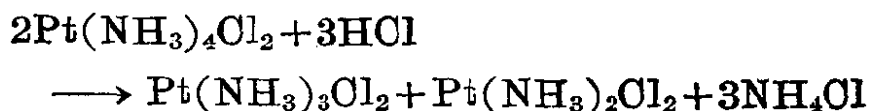
(6) 当氯化一羟胺三氨合亚铂与盐酸加热后, 即被分解而形成氯化三氨合亚铂, 并有羟胺释出。



(7) 氯化四羟胺合亚铂与稀盐酸加热后, 即形成氯化二羟胺合亚铂, 后者系非电解质。

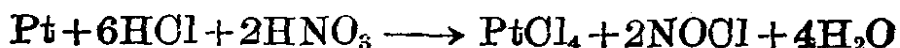


(8) 氯化四氨合亚铂溶液与盐酸共煮沸时, 即有氯化二氨合亚铂和氯化三氨合亚铂的混合物形成。当溶液冷却时, 即有绿色氯化二氨合亚铂沉淀析出。

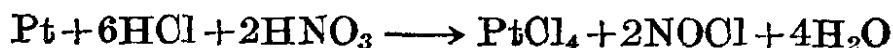


【29】 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

(1) 铂-铑合金溶解于王水, 则有氯化铂形成。

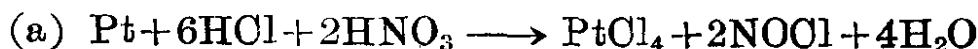


(2) 铂-钯合金溶解于王水中, 即生成氯化铂。

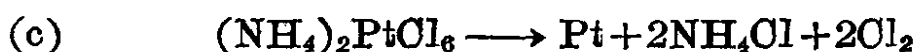


【30】 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

(1) 铂-钯合金溶解于王水, 即有氯化铂形成。加入氯化铵后, 则有氯铂酸铵形成。

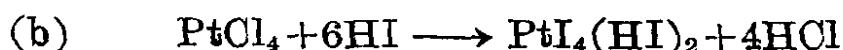


(2) 为了纯化铂, 可将其溶解于王水, 然后加入氯化铵, 即形成氯铂酸铵, 后者经灼烧后可得金属铂。

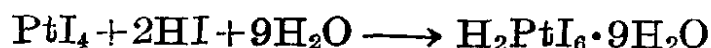


[31] HI

(1) 氯化铂与氢碘酸作用时,生成紫色液体,且由此立刻有碘化铂析出。当氢碘酸过量时,则有碘化铂-氢碘酸复盐形成。

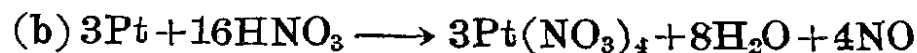
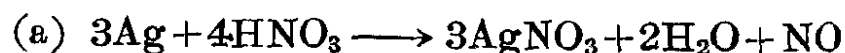


(2) 碘化铂在稀氢碘酸中长期消化后,再将此紫色液体在微热下慢慢蒸发,则有棕色金属光泽的不稳定的九水合碘铂酸生成。



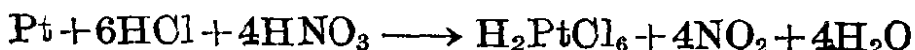
[32] HNO₃

在含有 10 份金、90 份铂的合金中,加入 275 份银,经硝酸处理后,则铂和银均溶解于硝酸,而金则不溶,这种方法在分析时常应用到。结果有硝酸银和硝酸铂生成。

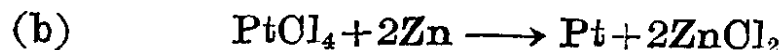


[33] HNO₃ + HCl

(1) 铂能溶解在煮沸的王水中,其反应如下式所示。

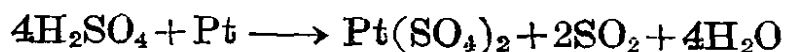


(2) 当王水加至含有 10 份金和 90 份铂的合金中,即有氯化铂形成。在分析时,常加锌而使金属铂沉淀出来。



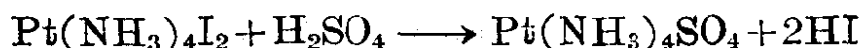
[34] H₂SO₄

(1) 在密闭的烧瓶中于 338°C 时,铂可徐徐溶解于浓硫酸,结果形成硫酸铂。

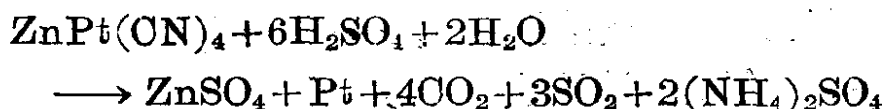


(2) 当碘化四氨合亚铂与浓硫酸处理时,即转变为硫酸四氨

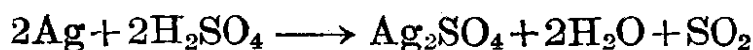
合亚铂。



(3) 当氰亚铂酸锌与纯硫酸灼烧时, 锌即转变为硫酸盐, 同时还伴有金属铂。

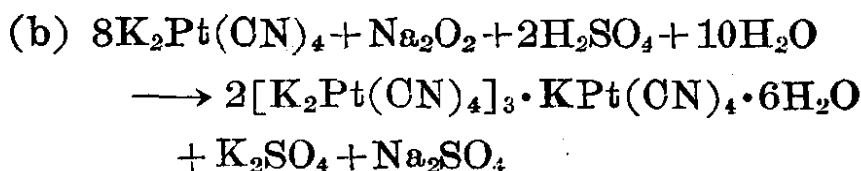
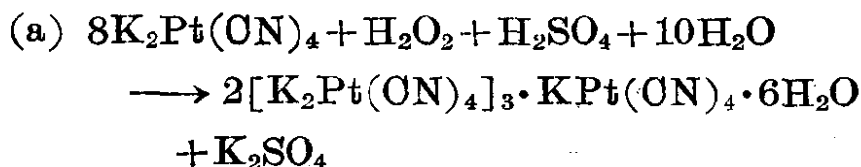


(4) 在含有 10 份金、90 份铂的合金中, 加入 275 份银。经硫酸处理后, 此时只有银可溶解于硫酸, 而金和铂则不溶, 结果有硫酸银形成。这种方法经常用于从金铂合金中分离出银来。



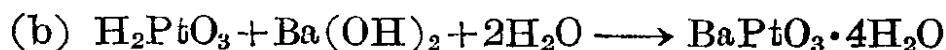
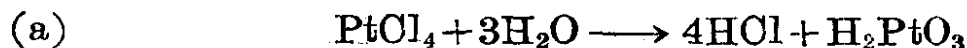
[35] H_2SO_4 、 H_2O_2 、 Na_2O_2

当过氧化氢加至氰亚铂酸钾的浓溶液中时, 氰亚铂酸钾即部分转变为氰铂酸钾。过氧化钠在过量的硫酸存在下亦有相同的结果生成。



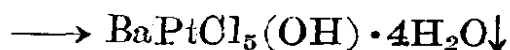
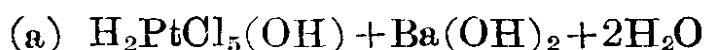
[36] $\text{Ba}(\text{OH})_2$

氯化铂与氢氧化钡作用时, 即有不固定的化合物生成, 但当有大量过量的氢氧化钡存在时例外。当氯化铂与大量过量的氢氧化钡煮沸时, 则有四水合铂酸钡形成。



[37] $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 AgNO_3

一羟基五氯铂酸的浓溶液经氢氧化钡饱和溶液中和后, 置干燥器中数天, 即有桔黄色的一羟基五氯铂酸钡结晶形成。硝酸银亦能发生类似反应。



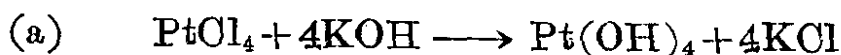
[38] Ba(OH)₂ + HCN

当氢氧化钡溶液与氰化氢溶液共加至氯铂酸溶液中后, 即予加热, 并通入二氧化硫, 直至液体呈无色为止, 则有氰亚铂酸钡形成。

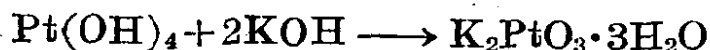


[39] KOH

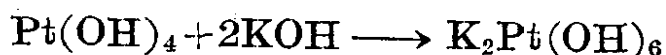
(1) 在普通情况下, 过量的氢氧化钾与氯化铂作用时, 即有六氢氧化铂钾形成。



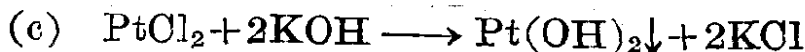
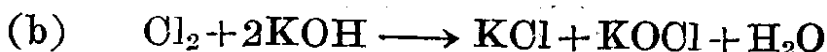
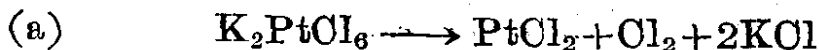
(2) 氢氧化铂加至氢氧化钾溶液中后, 将上层过量的液体倾去, 则余下的液体在硫酸上干燥, 结果有三水合铂酸钾形成。



(3) 在普通情况下, 氢氧化铂与氢氧化钾作用时, 即有六氢氧化铂钾形成。

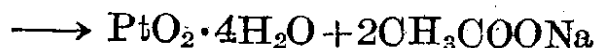
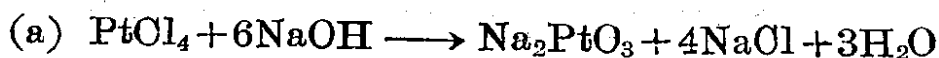


(4) 将氢氧化钾加至氯铂酸钾中后, 即有氢氧化亚铂形成。



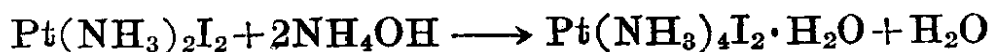
[40] NaOH + CH₃COOH

氯化铂当与过量的氢氧化钠消化后, 以乙酸处理, 则有四水合二氧化铂形成。



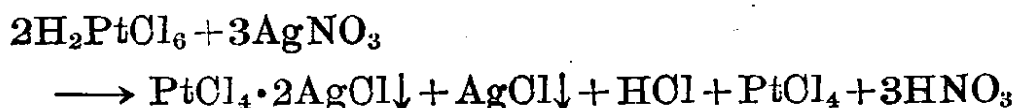
【41】 NH_4OH

当碘化二氨合亚铂与稀的氢氧化铵共煮沸时, 即有一水合碘化四氨合亚铂形成。后者可用水重结晶。

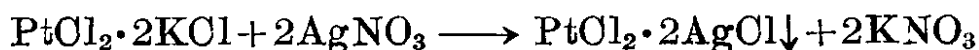


【42】 AgNO_3

(1) 氯铂酸与硝酸银在水溶液中作用, 即有复盐氯化铂-氯化银和氯化银沉淀析出, 在其上面的液体是氯化铂溶液。溶液呈淡黄色, 且不含有银。



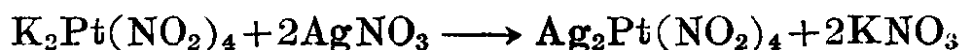
(2) 当硝酸银溶液与氯化亚铂钾溶液混合后, 生成铂和银的氯化物的复盐。并呈淡红色粉末(与硫化锰相似)沉淀析出。



(3) 当硝酸银溶液倒至氯化铂溶液时, 即有黄色沉淀生成, 该沉淀含有氯化银和氯化亚铂。

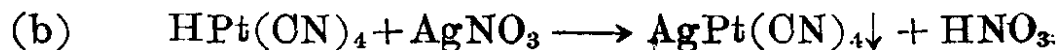


(4) 当亚硝亚铂酸钾与硝酸银的溶液混和后, 并在过量硝酸银存在下, 反复重结晶, 即形成灰白黄色、斜四方棱柱形的结晶(无水亚硝亚铂酸银)。



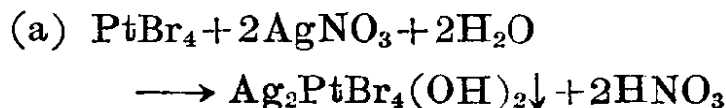
【43】 AgNO_3 、 SO_2

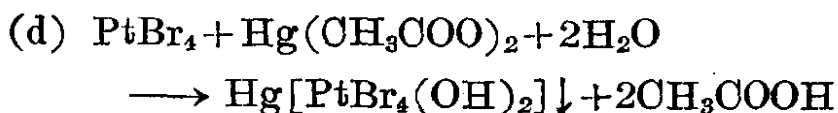
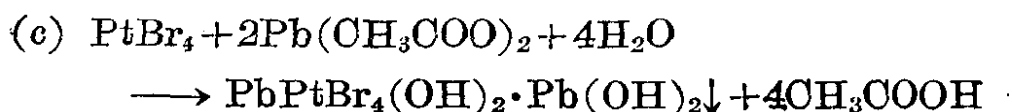
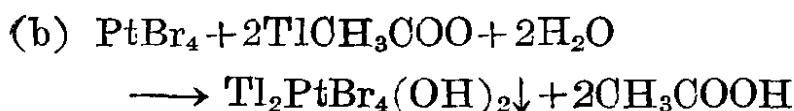
当氰铂酸与亚硫酸共煮沸时, 即还原为氰亚铂酸。当氰铂酸加至硝酸银溶液时, 则有淡棕色凝絮状沉淀生成。



【44】 AgNO_3 、 TiCH_3COO 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

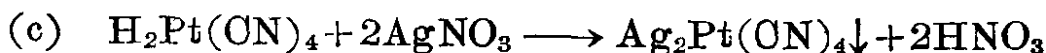
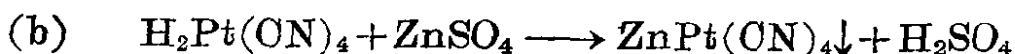
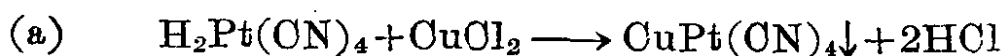
溴化铂溶液与硝酸银溶液反应后, 即生成褐色的二羟四溴化铂银沉淀。乙酸亚铊、乙酸铅和乙酸汞亦可发生类似反应。





【45】 AgNO_3 、 ZnSO_4 、 CuCl_2

氰亚铂酸加至氯化铜溶液中时, 即有蓝绿色沉淀生成; 倘加至硫酸锌或硝酸银溶液中时, 则有白色沉淀生成。



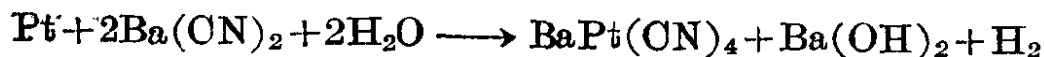
【46】 BaCl_2

当氯化钡溶液与氯化亚铂溶液在盐酸的参加下共混合后, 则有深红色溶液形成。溶液当蒸发后, 则氯化钡开始结晶出来, 而后有非常美丽的四边形黑红色柱体——铂和钡的氯化物复盐(或是水合物)形成。



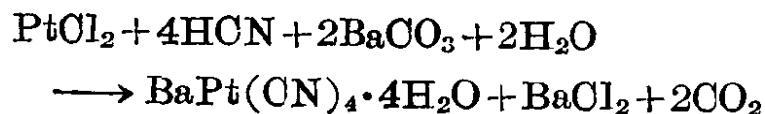
【47】 $\text{Ba}(\text{CN})_2$

在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 时, 以铂为电极, 将氰化钡电解(0.4 安/厘米²), 即有氰亚铂酸钡形成。



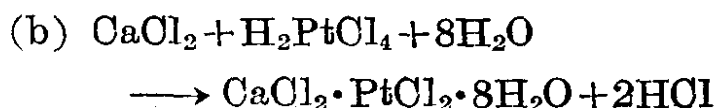
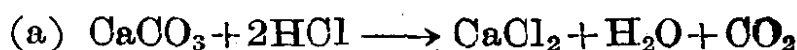
【48】 $\text{BaCO}_3 + \text{HCN}$

当氰化氢气体通至氯化亚铂和新鲜沉淀的碳酸钡以及水等组成的糊状混合物中后, 将其保持于近乎沸腾状态, 则有氰亚铂酸钡形成, 后者当冷却时, 则结晶为金黄色透明结晶体(伴有四分子水)



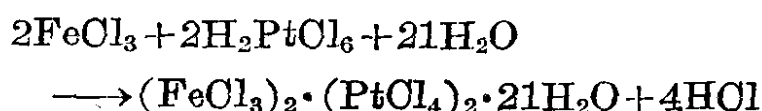
【49】 CaCl_2

氯亚铂酸溶液与氯化钙(或碳酸钙)经蒸发后,生成薄的潮解性斜方四边形片状物——水合氯亚铂酸钙。同样的方法,亦可得到相应二价金属(Sr、Ba、Pb、Be、Mg、Mn、Fe²⁺、Co、Ni、Cu 和 Zn)的盐类。所有这些盐类,均是水合物,而且大多数是 6 水合物(带有黑红色)。



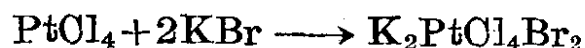
[50] FeCl₃

当氯铂酸与氯化铁的溶液共混合而蒸发时,即有黄色有光泽而潮解性的斜四边形水合氯铂酸铁的结晶形成;采用同样方法,亦可得到相应之 Cr、In、Sn 及 Zr 盐类(呈黄色结晶)。



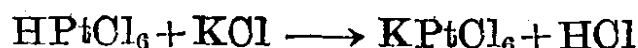
[51] KBr

当含有 1 摩氯化铂和 2 摩溴化钾的水溶液混和时,即形成下列复盐。

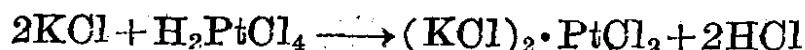


[52] KCl

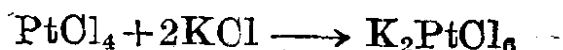
(1) 氯铂酸与氯化钾作用时,生成氯铂酸钾。



(2) 氯亚铂酸和氯化钾的溶液经混合而蒸发时,即有大形、玉红色、扁平的四边角柱体无水氯亚铂酸钾形成。用同样的方法亦可得到相应一价金属(Rb、Cs、NH₄、Tl、Na、Li 和 Ag)的盐类,大多数这种盐类均呈无水黑红色结晶。



(3) 在普通情况下,氯化钾加至氯化铂中,即有氯铂酸钾形成。



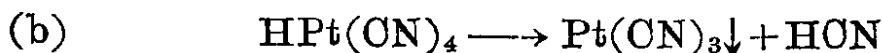
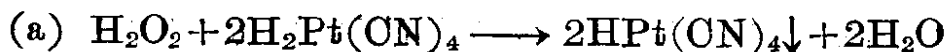
[53] KCN

铂溶解于氰化钾水溶液后, 即有氢放出。



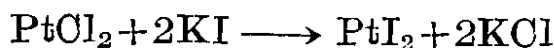
[54] KCN + H₂O₂

当过氧化氢加至氰亚铂酸的浓溶液后, 即在水浴上蒸发, 结果有氰铂酸(绿色)形成, 后者当加热时, 即分解为三氰化铂。三氰化铂能溶解于氰化钾的沸溶液中。

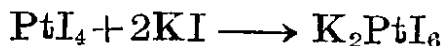


[55] KI

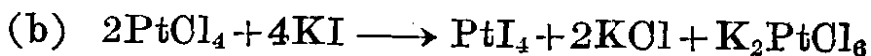
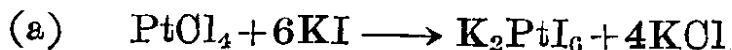
(1) 氯化亚铂与碘化钾反应, 形成碘化亚铂和氯化钾。



(2) 碘化铂和碘化钾作用时可生成碘铂酸钾复盐(金属光泽的结晶)。碘化铂(有时氯化铂和溴化铂)与下列的离子如 NH_4 、 Na 、 Ca 、 Mg 、 Mn 、 Zn 、 Co 、 Ni 和 Fe 等亦生成复盐。这种复盐常带有 6、9 或 12 份结晶水。

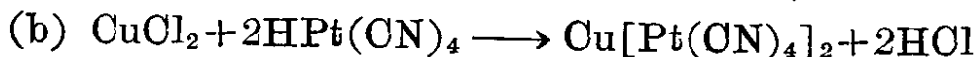


(3) 氯化铂与碘化钾溶液反应, 即生成氯化钾和铂-钾的复合碘化物。若氯化铂过量时, 则生成碘化铂、氯化钾和铂-钾的复合氯化物。



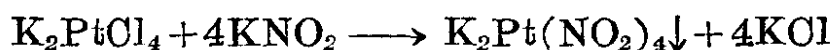
[56] KI + CuCl₂

氰铂酸与碘化钾溶液作用时, 即有碘析出。如果溶液浓的话, 则在加入氯化铜后, 将有粒状沉淀形成。



[57] KNO₂

(1) 当氯亚铂酸钾的温热溶液与 4 摩亚硝酸钾作用时, 即有亚硝亚铂酸钾沉淀生成。

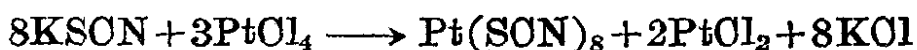


(2) 亚硝酸钾与草酸亚铂钠之间可发生复分解反应, 生成草酸钠、草酸钾和亚硝亚铂酸钾。



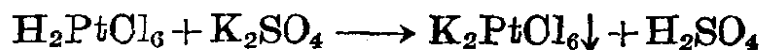
【58】 KSCN

氯化铂和硫氰酸钾混和后, 即形成硫氰酸铂。



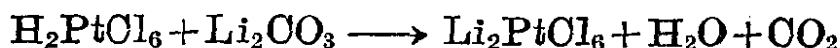
【59】 K₂SO₄

当钾盐的中性或酸性溶液与氯铂酸(在盐酸参加下)作用后, 即有黄色结晶性沉淀形成。



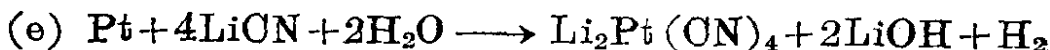
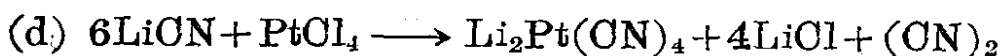
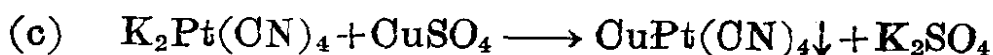
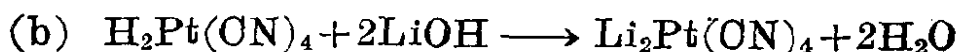
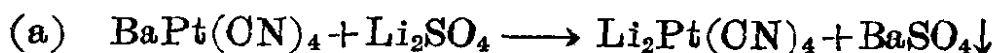
【60】 Li₂CO₃

当碳酸锂加至氯铂酸溶液时, 则有水合氯铂酸锂形成。



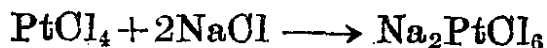
【61】 Li₂SO₄

纯粹的氰亚铂酸锂可以利用硫酸锂和氰亚铂酸钡的复分解作用制取。至于纯化时, 则可应用乙醇和水使之重结晶即得。有关其他制造方法的反应附述如下(这些方法亦较普遍应用)。



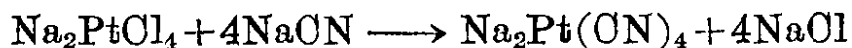
【62】 NaCl

铑和铂的氯化物均能与氯化钠形成复盐。但由于氯铂酸钠溶解于乙醇, 而氯铑酸钠不溶解于乙醇, 故二者可以分离开来。



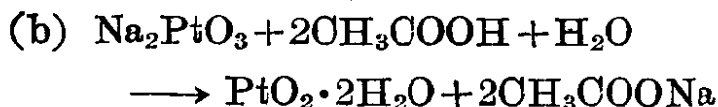
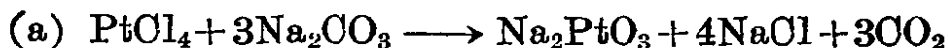
【63】 NaCN

在氯亚铂酸钠的温热溶液中加入微过量的氰化钠后, 即有氰亚铂酸钠形成。



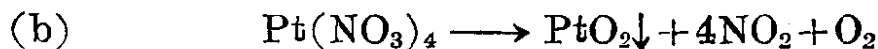
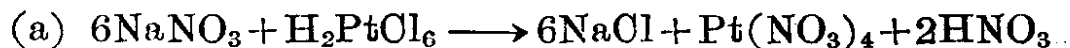
[64] $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$

当氯化铂溶液与过量的碳酸钠共蒸发后, 再与乙酸消化, 则有二水合二氧化铂形成。



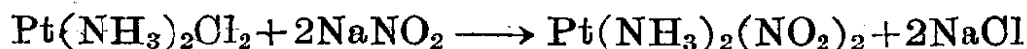
[65] NaNO_3

氯铂酸和大量过量的硝酸钠在 500°C 左右共熔化时, 即有铂的最活泼的氧化物生成。



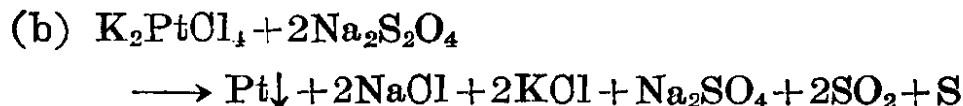
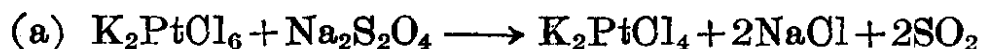
[66] NaNO_2

氯化二氨合亚铂与亚硝酸钠溶液反应后, 即形成亚硝酸二氨合亚铂。这种亚铂盐有顺式和反式二种结构物存在。



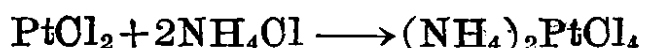
[67] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

当氯铂酸钾的稀水溶液一滴一滴与连二亚硫酸钠溶液作用时, 则溶液变为深黄色; 当加温时, 则转变为淡红黄色, 同时又有硫析出。其第一个反应是将铂盐还原至亚铂盐状态; 第二个反应是亚铂盐还原至金属铂。



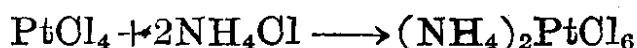
[68] NH_4Cl

(1) 当氯化亚铂与氯化铵溶液作用时, 即有复盐形成。铜、锌、银、镉及铁的盐类, 亦有相似的盐类形成。

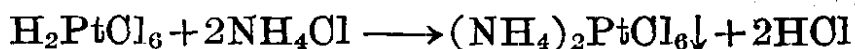


(2) 氯铂酸铵的溶解度大于(几倍)氯铀酸铵。因此铂可以定量地分离出来, 即在其氯化物溶液中用盐酸微酸化后, 加入氯化铵

便可。

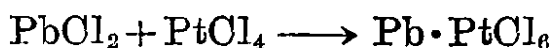


(3) 将氯化铵加至氯铂酸溶液中, 即有氯铂酸铵的沉淀形成。



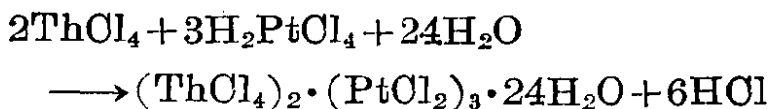
【69】 PbCl_2

氯化铅可迅速溶解于浓的中性氯化铂溶液中, 如果予以蒸发, 则有氯铂酸铅结晶形成。



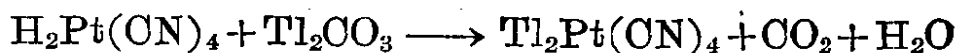
【70】 ThCl_4

氯亚铂酸与四氯化钍的溶液混和并蒸发后, 即生成小的、暗红的短而粗硬的结晶物。



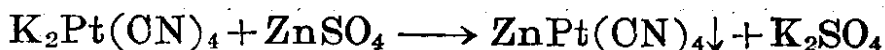
【71】 Tl_2CO_3

用碳酸亚铊中和氰亚铂酸时, 即有氰亚铂酸亚铊形成。



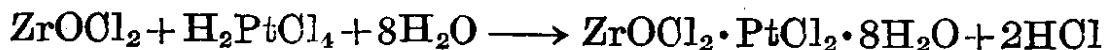
【72】 ZnSO_4

将硫酸锌加至氰亚铂酸钾溶液中后, 经 1 或 2 分钟, 即有氰亚铂酸锌沉淀形成。



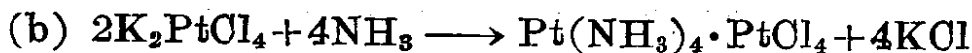
【73】 ZrOCl_2

二氯化锆与氯亚铂酸溶液共处理并蒸发后, 即生成四方柱形的结晶。



【74】 NH_3

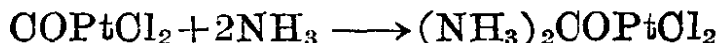
(1) 可溶性的氯亚铂酸盐与氨反应后, 即形成氯化二氨合亚铂和四氨合氯亚铂酸亚铂。



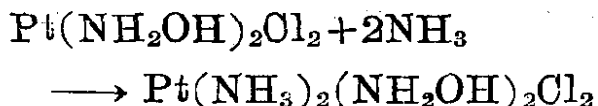
(2) 亚硝亚铂酸钾与氨反应后, 即形成亚硝酸二氨合亚铂。



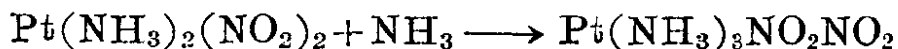
(3) 当一羰合氯化亚铂加至氢氧化铵中, 即形成二氨合盐。



(4) 当液氨加至氯化二羟胺合亚铂中后, 即有氯化二羟胺二氨合亚铂形成。



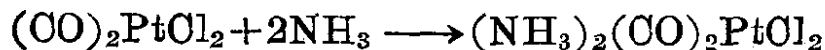
(5) 亚硝酸二氨合亚铂与氨反应后, 即有亚硝酸(一)硝基三氨合亚铂形成。



(6) 将顺式或反式氯化二氨合亚铂溶解于液氨中, 在室温下置于弹形容器中, 然后在氨气压约(9×101.325)千帕下静置过夜, 即有氯化四氨合亚铂的无色针状结晶形成。过剩的氨可予蒸发除去。生成物可用水进行重结晶, 常伴有 1 分子水。

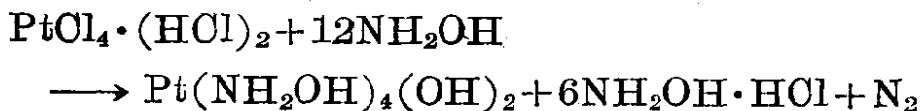


(7) 当氢氧化铵加至二羰合氯化亚铂溶液中, 亦形成二氨合盐。

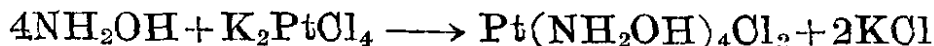


[75] NH_2OH

(1) 将新鲜蒸馏得的羟胺溶解于水, 再加至氯化铂溶液中, 则有气体放出。将溶液加热至沸腾, 然后任其冷却, 结果伴有羟胺的结晶复合物析出。

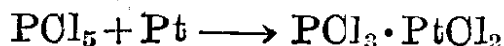


(2) 羟胺与氯亚铂酸钾作用时, 即有下列反应产物生成。



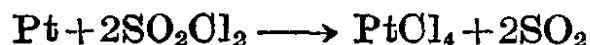
[76] PCl_5

五氯化磷与铂海绵反应, 即形成三氯磷和氯化亚铂的加成化合物。



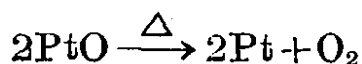
[77] SO_2Cl_2

粉末状铂与磺酰氯在常温下并不能反应, 但将它们置于封闭管内, 并于 150°C 加热数小时后, 即出现红褐色的小结晶物(氯化铂)。

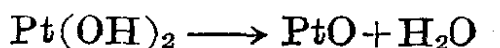


【78】 加热

(1) 当一氧化铂加热至红热时, 即转变为元素状态。



(2) 当氢氧化亚铂在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 加热时, 即失去水而形成一氧化铂。

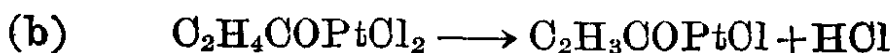
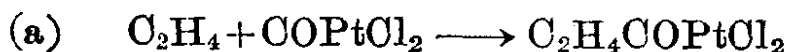


(3) 二氧化铂的四水合物加热至 100°C , 即失去 2 摩水, 形成二水合二氧化铂。



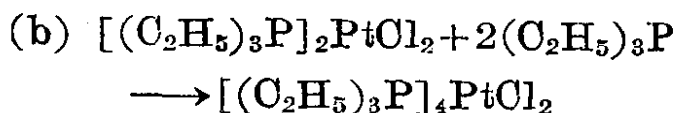
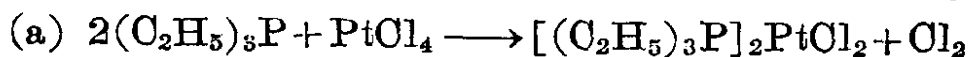
【79】 C_2H_4

当干燥的乙烯, 于 95°C 通至一羰合氯化亚铂上, 即形成一种复盐, 该复盐在高温加热时, 即释放出氯化氢。



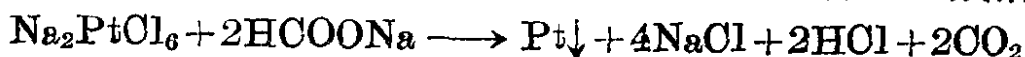
【80】 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$

三乙磷与氯化铂反应, 即生成两种三乙磷与氯化亚铂的复盐的同分异构体, 其一个组成如(a), 如把它再进一步与三乙磷作用, 即得到另一组成(b)。磷也能与氯化铂发生类似上述的反应。



【81】 HCOONa

(1) 当氯铂酸钠加至甲酸钠溶液中时, 即被还原而生成铂黑。

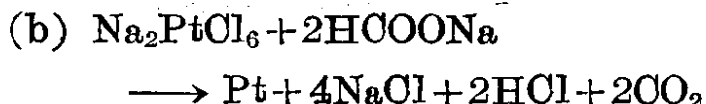
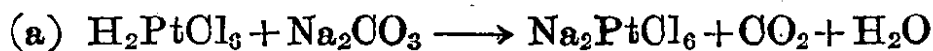


(2) 氯化铂与甲酸钠反应, 即形成铂黑和二氧化碳及氯化钠。



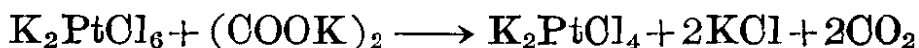
【82】 $\text{HCOONa} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

当氯铂酸被碳酸钠中和后, 将其生成的氯铂酸钠倒至甲酸钠溶液中, 结果有铂黑形成。



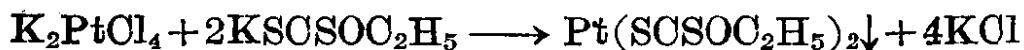
【83】 $(\text{KCOO})_2$

氯铂酸钾遇草酸钾后, 即转变为氯亚铂酸钾。在此反应中常用铂粉作为催化剂。



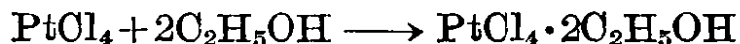
【84】 $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$

氯亚铂酸钾的浓溶液与黄原酸钾混和后, 即形成黄色沉淀。

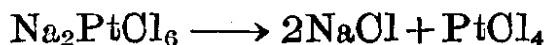


【85】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(1) 当氯化铂的乙醇溶液在真空中蒸发时, 则有加成物形成。

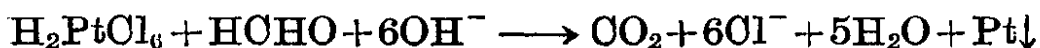


(2) 当氯铂酸钠在无水乙醇参加下水解时, 即有氯化钠形成。



【86】 HCHO

氯铂酸在碱性溶液中, 可被甲醛沉淀为细微的铂黑。



沉淀可用碱金属的盐溶液洗涤, 但如用纯水洗涤时, 则有铂的黑色溶液形成。

【87】 CH_3CHO

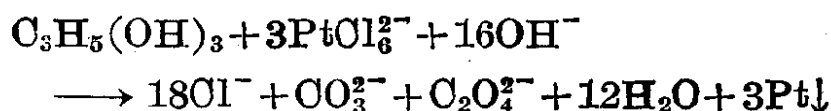
氯铂酸钾与乙醛作用时, 即有氯亚铂酸钾形成。





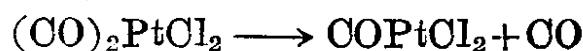
【88】 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$

氯铂酸与甘油和氢氧化钠共加热后,即被还原,并分离出黑色粉末状金属铂。



【89】 加热

当二羰合氯化亚铂在干燥空气中于 250°C 加热时,即形成一氧化碳和一羰合氯化亚铂。



锆 Zr

锆为地壳中广泛分布的元素,但很分散,很少遇见它的大量矿层。它的主要矿石为锆英石。

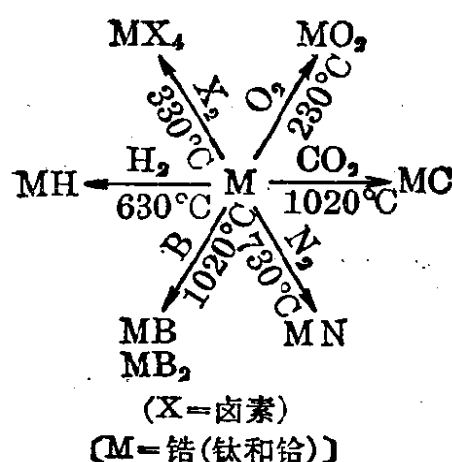
游离状态的锆是硬而闪光的金属,密度 6.49 克/厘米³,在 1852°C 时熔化。锆几乎不和各种酸起作用,仅仅易溶解于王水和氢氟酸中。

锆只形成一种重要的氧化物 ZrO_2 ,后者系两性物质。正锆盐如 ZrCl_4 在溶液中迅速水解(主要)为含有二价基团 ZrO^{2+} 的氧锆盐($\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZrOCl}_2 + 2\text{HCl}$)。锆酸盐如 Na_2ZrO_3 ,最好由 ZrO_2 应用熔化的方法制取。锆亦甚易形成络盐,如氟锆酸钾(K_2ZrF_6),是 ZrO_2 与氟氢化钾共熔化而得。

灼烧过的二氧化锆或锆矿不溶解于所有之酸类(氢氟酸例外)。它们溶解于熔化的苛性碱及碳酸钠中;其生成之碱金属的锆酸盐实际上不溶于水,但借水的作用,即转变为氢氧化锆。因此碱金属的锆酸盐最好溶解于盐酸中,但遇氨溶液等则有氢氧化锆被沉出。

锆的化合价为四。

锆(钛和钍)的主要化学反应提要:



锆化合物的反应

通常在作试验时，一般都应用 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的溶液。

【1】 氨或硫化铵溶液

氨或硫化铵溶液与锆化合物作用时，生成白色胶状的氢氧化物 $[\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ 或 } \text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 沉淀，此沉淀不溶于过量的氨或硫化铵溶液中。

【2】 硫酸钾饱和溶液

硫酸钾饱和溶液与锆化合物作用时，生成白色 $\text{K}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2$ 沉淀，此沉淀不溶解于过量的硫酸钾饱和溶液中。当在沸溶液中进行沉淀时，则其所生成的碱式硫酸锆不溶解于稀盐酸(与钽和铈不同)。硫酸钠溶液与锆化合物作用，无沉淀发生。

【3】 茜素磺酸钠(Alizarin-S)

茜素磺酸钠与锆化合物作用时(在强酸介质中进行)，即有红色沉淀形成。氟化物可改变这种颜色，这是由于形成稳定的氟锆根 ZrF_6^{2-} 离子之故。

注 取一滴试样液(已用盐酸酸化者)放置于点滴板上，加一滴试剂及一滴浓盐酸，结果有红色沉淀形成。

本试剂系含有1% 茜素磺酸钠的水溶液。

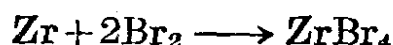
【4】 丙肿酸(*n*-propylarsonic acid) [$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$]

在稀硫酸溶液中,丙肿酸与锆盐作用时,即有白色丙肿酸锆沉淀形成。这样可与大多数其他金属(包括钛在内)分开,但锡则例外。

注 本试剂系含有 5% 丙肿酸水溶液。

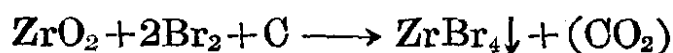
【5】 Br_2

锆与溴混和并加热后,即形成四溴化锆。



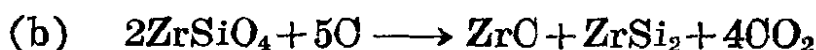
【6】 $\text{Br}_2 + \text{C}$

溴蒸气通至热的二氧化锆和碳的混合物上,即生成黄白色的无水四溴化锆结晶。



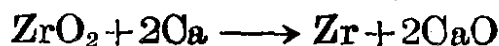
【7】 $\text{C} + \text{加热}$

锆石在电炉上于 $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ 加热时,即转化为二氧化硅和二氧化锆(a);锆石与碳共加热,则转化为碳化锆和少量硅化锆的混合物(b)。



【8】 Ca

当二氧化锆和金属钙加热至 1300°C 时,前者即被还原为金属锆。



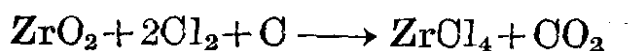
【9】 Cl_2

当锆与氯在缓缓加热下作用时,即形成四氯化锆。



【10】 $\text{Cl}_2 + \text{C}$

当氯气通至加热的二氧化锆和木炭的混合物上,即有无水四氯化锆结晶形成。



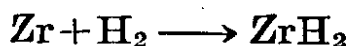
[11] $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$

当二氧化锆在混有四氯化碳蒸气的氯气流下加热时, 即有四氯化锆形成。

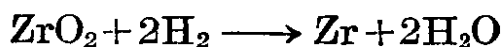


[12] H_2

(1) 粉末状锆在氢中加热后, 即生成二氢化锆。

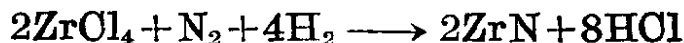


(2) 当压力为 506.625 千帕和温度在 2500°C 时, 二氧化锆被氢还原为金属锆。在溶解还原的金属锆时, 必须有钨的参加。



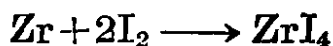
[13] $\text{H}_2 + \text{N}_2$

将热的钨丝置于四氯化锆和氢(伴有杂质 N_2)的气氛中, 即生成一种金属样的沉积物氮化锆。



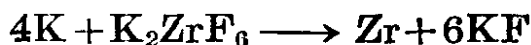
[14] I_2

碘与金属锆在适当温度下反应, 即生成易挥发的四碘化锆。



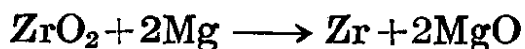
[15] K

氟锆酸钾与金属钾反应后, 即形成无定形的元素锆。

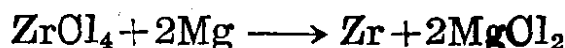


[16] Mg

(1) 热的二氧化锆与镁反应后, 即被还原为天鹅绒样的黑色锆粉。生成的氧化镁可溶解于稀盐酸中去除之。

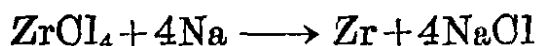


(2) 克劳尔(Kroll)方法应用镁在升高的温度下, 于惰性气氛中还原无水四氯化锆, 而制取金属锆。

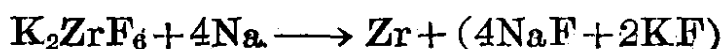


[17] Na

(1) 无水四氯化锆与钠在升高的温度下, 于惰性气氛中即被还原而生成纯净的金属锆。

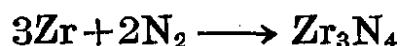


(2) 当氟锆酸钾与钠在坚固的铁坩埚中(二者用于干燥盐层相隔)加热时,前者即被还原为金属锆。



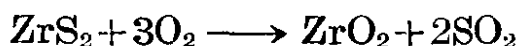
【18】 N_2

锆在高温时吸收氮后,形成四氮化三锆。

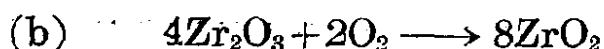
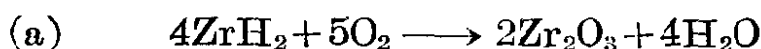


【19】 O_2

(1) 二硫化锆当加热时,即引起燃烧并形成二氧化硫和二氧化锆。

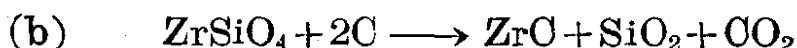
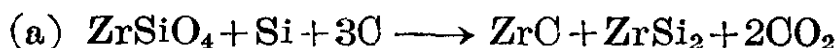


(2) 二氢化锆在空气中燃烧时,即形成一种新的、非常稳定的浅绿白色的氧化物(三氧化二锆),后者在空气中加热时,即缓缓地氧化为二氧化锆。



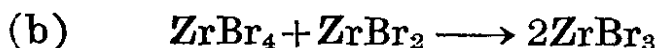
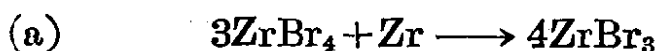
【20】 $\text{Si} + \text{C}$

锆石与硅在碳坩埚中于高频感应电炉上加热时,形成的碳化锆比硅化锆要多得多(a);但若在氮气氛中加热,则由于二氧化硅烟气逸走,故仅有碳化锆生成(b)。



【21】 Zr, ZrBr_2

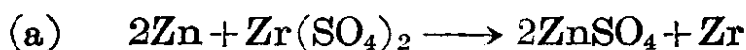
四溴化锆在铝与氢气氛中即还原而形成无水三溴化锆;过量的四溴化锆与锆(a)或二溴化锆(b)在真空下于 300°C 加热 8 小时后,即转变为三溴化锆。



【22】 Zn

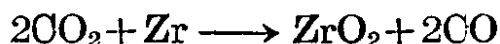
当硫酸锆的甲醇溶液与锌作用后,即有氢释出,同时锌的表面

被黑色金属锆的沉积物覆盖住。

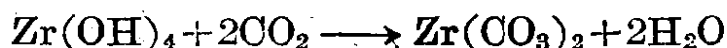


[23] CO₂

(1) 二氧化碳在高温时可被锆分解为一氧化碳。

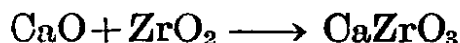


(2) 氢氧化锆能吸收空气中的二氧化碳, 其反应如下。



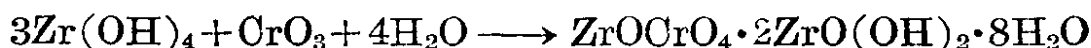
[24] CaO

二氧化锆与氧化钙共加热数小时, 即形成锆酸钙。



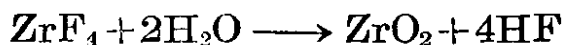
[25] CrO₃

当溶解有氢氧化锆的三氧化铬溶液被稀释并煮沸时, 即形成碱式铬酸氧锆。

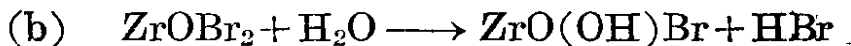
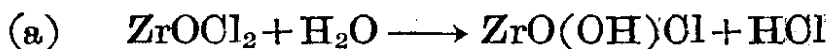


[26] H₂O

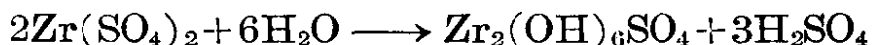
(1) 在高温时, 水可分解四氟化锆而生成二氧化锆及氢氟酸。



(2) 当二氯化氧锆溶液在水浴上蒸发时, 即有白色胶状碱式氯化氧锆形成。二溴化氧锆亦有相似之反应。



(3) 当水加至硫酸锆时, 则硫酸锆立即水解而成结晶性物质。



(4) 当水蒸气与二溴化锆接触时, 则部分固体变为白炽, 并有氢释出。其结果形成二溴化氧锆和二氧化锆。



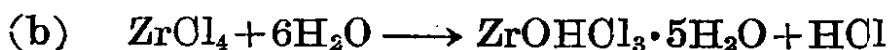
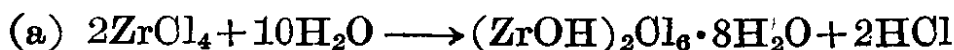
(5) 四溴化锆可被水分解, 而形成二溴化氧锆。



(6) 当四氯化锆的浓溶液滴至稀盐酸(或水)中, 则有白色干酪样的水合二氯化氧锆沉淀形成。



(7) 当溶液中的锆盐在煮沸时, 由于形成络合物, 故并无显著的水解作用发生。



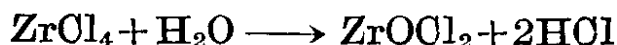
(8) 当锆酸钠与水作用时, 则有氢氧化钠和二氧化锆形成。



(9) 当含有游离盐酸的四氯化锆溶液任其结晶时, 即形成一种具有光泽的白色细斜方晶体八水合二氯化氧锆。

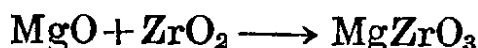


(10) 四氯化锆与水反应后, 形成二氯化氧锆。



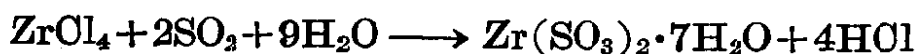
[27] MgO

二氧化锆与氧化镁共加热, 并用乙酸提取熔化物, 即得锆酸镁。



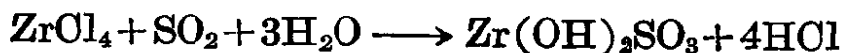
[28] SO₂

当四氯化锆的酸性溶液与二氧化硫(在溶液中)作用后, 并将该溶液在硫酸上蒸发, 即有水合亚硫酸锆形成。



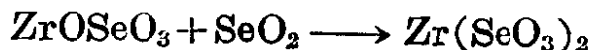
[29] SO₂ + H₂O

当二氧化硫通入四氯化锆溶液中, 即有碱式亚硫酸锆沉淀析出。



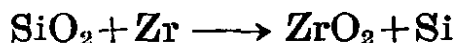
[30] SeO₂

亚硒酸氧锆与二氧化硒作用后, 生成亚硒酸锆的棱晶体。



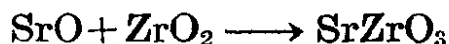
[31] SiO₂

锆与二氧化硅在白热态长时间加热时, 锆将硅还原, 生成二氧化锆和无定形硅。



[32] SrO

当二氧化锆与氧化锶共加热时, 即形成锆酸锶。



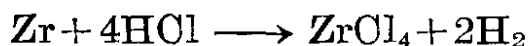
[33] HBr

当氢氧化锆溶解于氢溴酸后, 即有八水合二溴化氧锆形成。

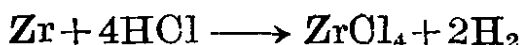


[34] HCl

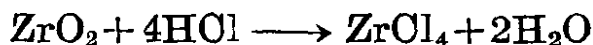
(1) 在暗红炽热时, 氯化氢可被锆分解, 结果有四氯化锆形成。



(2) 在冷时, 浓盐酸并不作用于锆; 在 50°C 时, 开始发生反应, 但温度即使在 100°C 时, 反应仍是慢的。



(3) 当二氧化锆加至浓盐酸中, 即有四氯化锆形成。

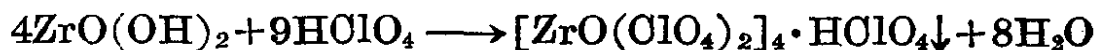


(4) 氢氧化锆溶解于盐酸中, 形成四氯化锆和二氯化氧锆。



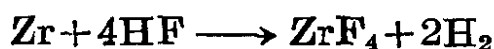
[35] HClO₄

当冷而稀的高氯酸与氢氧化氧锆混和后共放置数日, 即有高氯酸氧锆结晶形成。



[36] HF

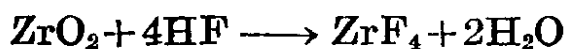
(1) 浓的或稀的氢氟酸即使在冷的情况下, 甚易与锆作用, 其反应如下。



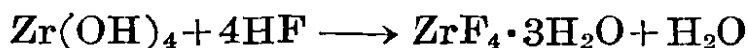
(2) 二氧化锆溶解于氢氟酸而形成如三斜晶的棱柱体——三水合四氯化锆。



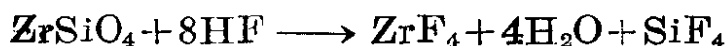
(3) 二氧化锆在红热的条件下, 可被氟化氢完全转变为氟化锆。



(4) 氢氧化锆溶解于氢氟酸而形成如三斜晶的棱柱体——三水合四氟化锆。



(5) 锆石矿当与氟化氢气体共加热时, 即被完全分解。



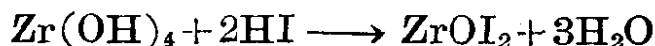
[37] HF + KF

将氢氧化锆溶解于氢氟酸, 然后再加入中性氟化钾, 结果有氟锆酸钾形成。



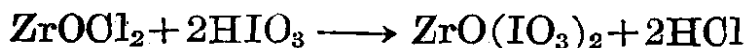
[38] HI

氢碘酸与温热的氢氧化锆作用后, 徐徐生成二碘化氧锆(或许是水合物)。

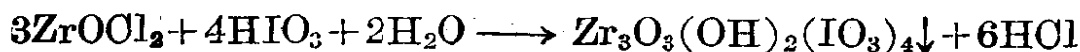


[39] HIO₃

(1) 碘酸与二氯化氧锆作用时, 即有碘酸氧锆和盐酸形成。

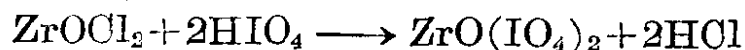


(2) 当二氯化氧锆和碘酸的各种浓度的溶液作用时, 即有一系列的碱式碘酸氧锆形成, 它的组成往往与用水洗的量的多少而变化, 今举例如下:



[40] HIO₄

高碘酸与二氯化氧锆作用后, 生成高碘酸氧锆和盐酸。

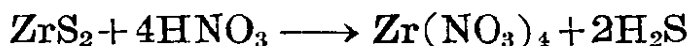


[41] HNO₃

(1) 氢氧化锆的硝酸溶液经徐徐蒸发后, 即生成硝酸氧锆和水。



(2) 二硫化锆与硝酸作用后,生成硝酸锆和硫化氢。

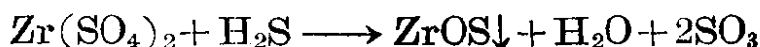


[42] H₂S

(1) 当四氯化锆在干燥的硫化氢下升华时,则有肉桂棕色稳定的二硫化锆形成。



(2) 干燥的硫酸锆在硫化氢气流下加热 4 小时, 即有黄色硫化氧锆形成。

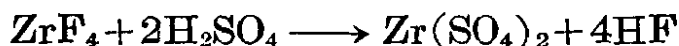


[43] H₂SO₄

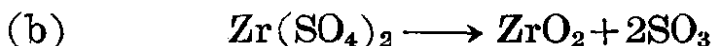
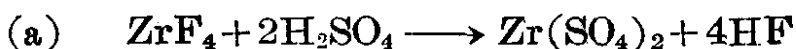
(1) 在四氯化锆的水溶液中,加入固定量的硫酸后,即有碱式硫酸锆沉淀形成(a)。沉淀溶解于过量的酸,结果形成硫酸锆(b)。



(2) 四氯化锆溶解于热硫酸,并形成硫酸锆和氢氟酸。



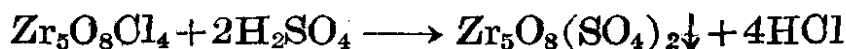
(3) 四氯化锆与过量的硫酸共蒸发(注意不要损失)后,再灼热至白热时,则有氧化物形成。



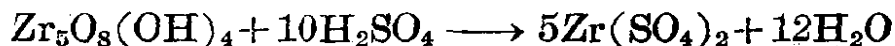
(4) 二氧化锆溶解于硫酸,生成白色无水硫酸锆或四水合硫酸锆(呈短的六方棱晶)。



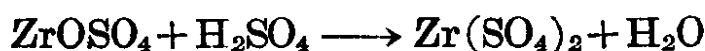
(5) 碱式氯化锆加至硫酸或任何可溶性硫酸盐溶液中,即有碱式硫酸锆形成。



(6) 当 $\text{Zr}_5\text{O}_8(\text{OH})_4$ 与过量硫酸作用后,形成硫酸锆。

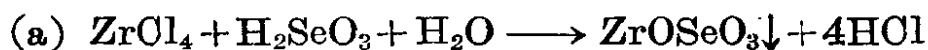


(7) 硫酸氧锆溶解于浓硫酸中, 形成硫酸锆。

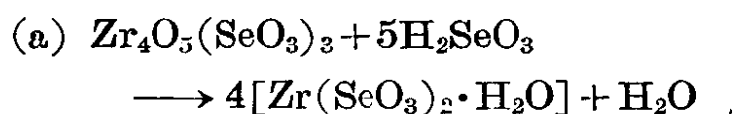


【44】 H_2SeO_3

(1) 当锆盐的溶液与亚硒酸作用后, 即有絮凝状沉淀亚硒酸氧锆形成, 后者倘与过量的亚硒酸作用, 则转变为亚硒酸锆。



(2) 当碱式亚硒酸锆在 60°C 与亚硒酸消化后, 即有一水合亚硒酸锆的小形四边棱晶体形成。有时有无水盐形成。



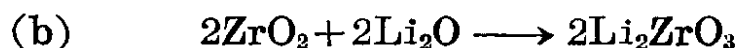
【45】 H_2SeO_4

当硒酸溶解氢氧化锆后, 即有小的透明结晶四水合硒酸锆形成。



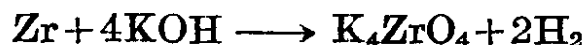
【46】 LiOH

二氧化锆和过量的氢氧化锂共熔时, 即生成锆酸锂, 后者可用水和稀乙酸沥滤浸提。

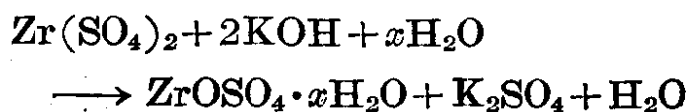


【47】 KOH

(1) 锆与氢氧化钾作用后, 有氢释放出来。



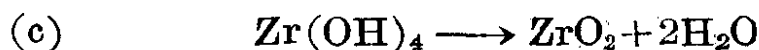
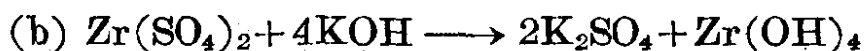
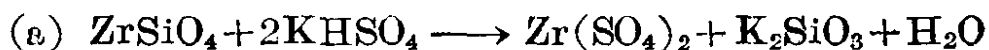
(2) 硫酸锆与氢氧化钾在水中作用时, 生成水合硫酸氧锆和硫酸钾。



【48】 KOH 、 KHSO_4

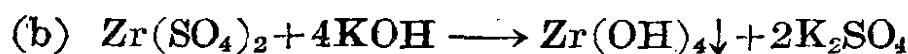
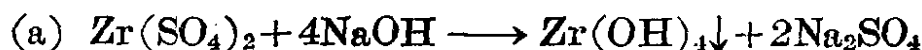
将锆石(纯的)与硫酸氢钾共加热所得的熔化混合物, 与水处

理后,予以干燥,再与氢氧化钾熔融。熔化物经水消化并将沉淀干燥,则得二氧化锆。

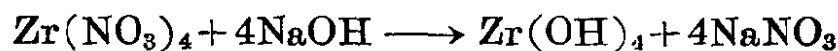


【49】 NaOH

(1) 氢氧化钠(或氢氧化钾)与硫酸锆溶液作用后,即有白色大形氢氧化锆沉淀形成。

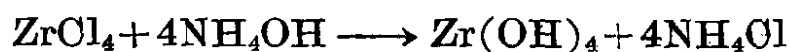


(2) 氢氧化钠溶液与硝酸锆溶液作用后,即有氢氧化锆形成。



【50】 NH₄OH

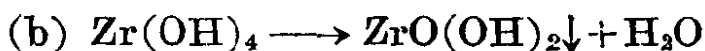
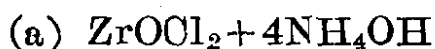
(1) 当锆盐溶液与氨作用后,即有大形白色近乎胶凝性沉淀——氢氧化锆形成。



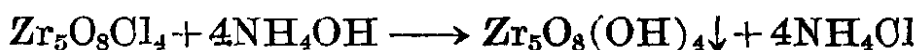
(2) 硝酸锆溶液与过量的稀氨作用后,将沉淀洗去氨后,即有胶状氢氧化锆形成。



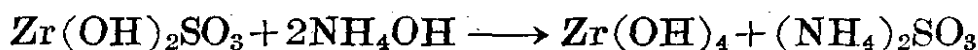
(3) 当氨通入二氯化氧锆溶液中后,即有凝絮状沉淀形成,可能是氢氧化锆(a),也可能是部分脱水的氢氧化氧锆(b)。



(4) 碱式氯化锆与氨水作用后,即有稠合的氢氧化物沉淀形成。

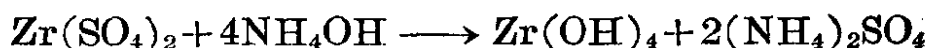


(5) 当碱式亚硫酸锆与氢氧化铵作用后,即有氢氧化锆形成。



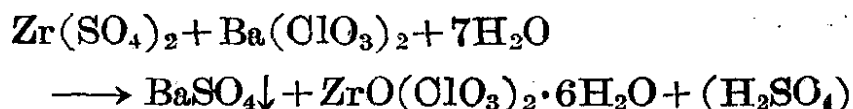
(6) 氢氧化铵加入硫酸锆溶液后,即有氢氧化锆沉淀形成,同

时也有硫酸铵生成。



[51] Ba(ClO₃)₂

氯酸钡与硫酸锆反应,即生成硫酸钡沉淀,并从滤液中得到六水合氯酸氧锆的细小针形结晶。



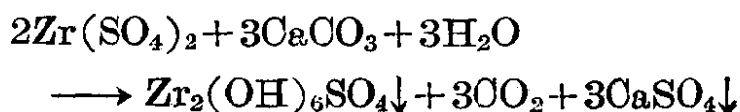
[52] Ba(SCN)₂

当硫氰酸钡溶液与相当量的硫酸锆作用后,将溶液过滤,滤液经浓缩后即得硫氰酸锆,后者在硫酸上干燥后,则有结晶形成。



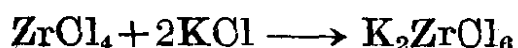
[53] CaCO₃

以理论量的碳酸钙加至硫酸锆溶液中,即有硫酸钙立即沉淀出来。当溶液稀释并煮沸后,则又有碱式硫酸锆沉淀形成。



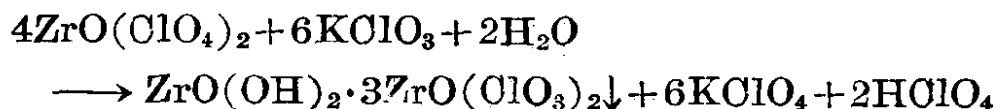
[54] KCl

四氯化锆与氯化钾共熔后,形成氯锆酸钾。



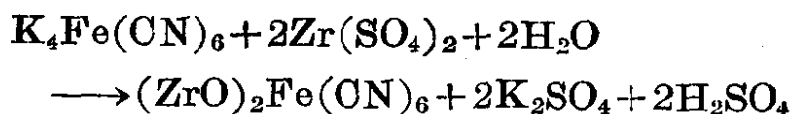
[55] KClO₃

当氯酸钾加至高氯酸氧锆的冷而浓的溶液中,即有碱式氯酸氧锆形成。



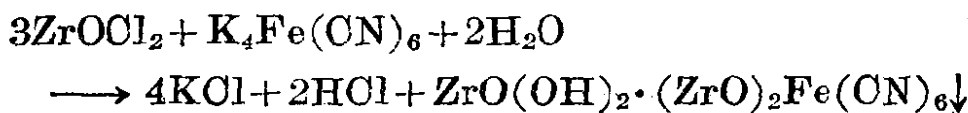
[56] K₄Fe(CN)₆

(1) 亚铁氰化钾与锆盐作用后,即有黄绿色氰亚铁酸氧锆沉淀形成。



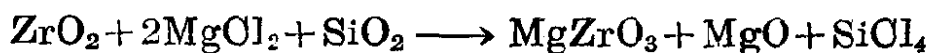
(2) 当新鲜制备的二氯化氧锆溶液与亚铁氰化钾作用后,即

有络盐形成。



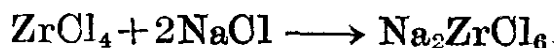
【57】 $\text{MgCl}_2 + \text{SiO}_2$

将锆和硅的二氧化物与过量的氯化镁一起放在铂坩埚中,并于白热态加热1小时,生成的块状物经冷却后,用水及盐酸处理,即得锆酸镁和方镁石。



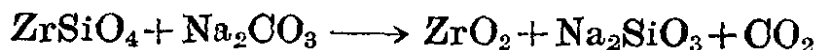
【58】 NaCl

当四氯化锆在熔化的氯化钠上升华时,即有无水氯锆酸钠形成。这个反应最好在干燥的氯气流下进行。

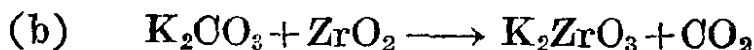
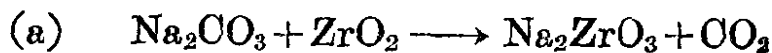


【59】 Na_2CO_3

(1) 当锆石(ZrSiO_4)与碳酸钠共熔融后,即有二氧化锆形成。

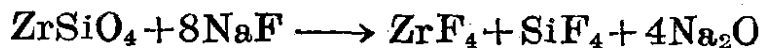


(2) 当二氧化锆与碳酸钠(或碳酸钾)共熔融后,即有二氧化碳释出,并有锆酸钠(或锆酸钾)形成。

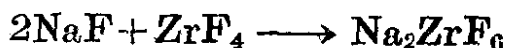


【60】 NaF

(1) 锆石矿与氟化钠共熔融下即被分解,结果有四氟化锆、四氟化硅和氧化钠形成。

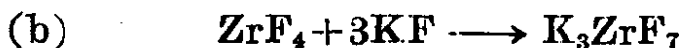
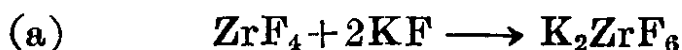


(2) 当2份氟化钠和14份四氟化锆作用时,即有氟锆酸钠形成。



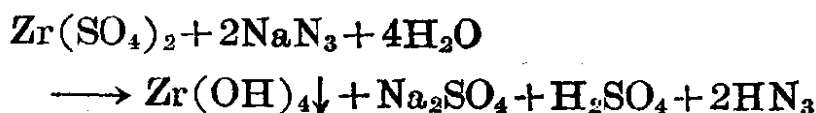
(3) 四氟化锆溶液与氟化钾溶液共混合而蒸发后,即生成1:2和1:3的氟化锆和氟化钾的复盐,二者都是结晶体。应用相似的方法,可制成锆与 NH_4 、 Na 、 Mg 、 Mn 、 Cd 、 Ni 、 Zn 和 Cu 的氟化物的复盐,以及 Zr 、 K 和 Ni 的三聚氟化物。其中某些是水合

的,而且很多是结晶。



【61】 NaN_3

当叠氮化钠加至硫酸锆溶液中,即使在冷的情况下,将有定量的氢氧化锆沉淀形成。



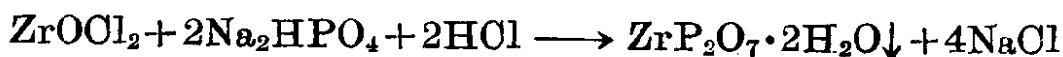
【62】 Na_2HPO_4

当硫酸锆溶液与磷酸氢二钠作用时,即有磷酸氢锆形成。



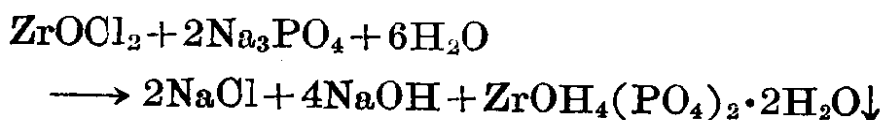
【63】 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl}$

当二氯化氧锆的盐酸溶液与磷酸氢二钠作用后,即有焦磷酸锆沉淀形成。

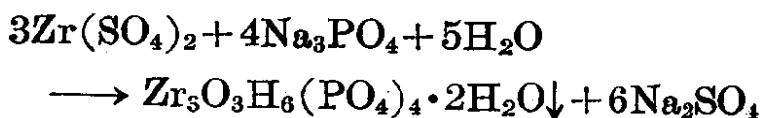


【64】 Na_3PO_4

(1) 磷酸钠与二氯化氧锆作用后,即有白色水合磷酸氢氧锆沉淀形成。

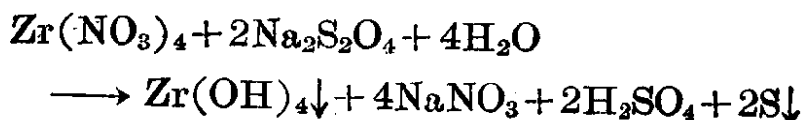


(2) 磷酸钠与硫酸锆作用后,即有水合磷酸氢氧锆的白色沉淀形成。



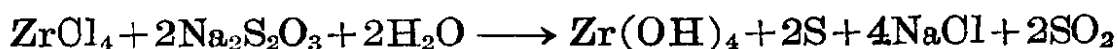
【65】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

锆盐与连二亚硫酸钠的中性水溶液共同煮沸后,即有氢氧化锆和硫的混合沉淀形成。

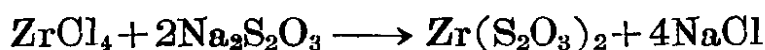


【66】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

(1) 长西尔氏(Chancel's)从铁中分离锆时,是应用硫代硫酸钠水解四氯化锆而获得的。

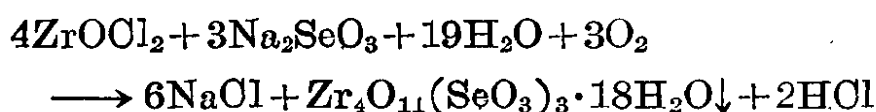


(2) 当四氯化锆与硫代硫酸钠的混合液共煮沸时, 即有硫代硫酸锆沉淀形成; 同时也有氯化钠生成。



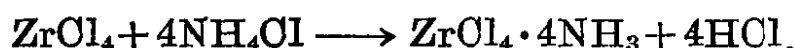
[67] Na_2SeO_3

亚硒酸钠与二氯化氧锆溶液反应, 即生成水合碱式亚硒酸锆沉淀。



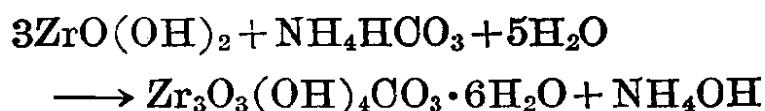
[68] NH_4Cl

当四氯化锆与氯化铵加热时, 即有四氨合四氯化锆形成。



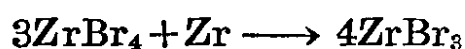
[69] NH_4HCO_3

氢氧化氧锆和碳酸氢铵作用后, 生成水合碱式碳酸氧锆。



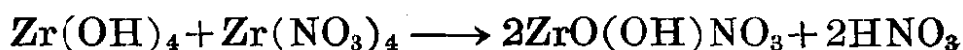
[70] ZrBr_4

四溴化锆与锆在真空管中 300°C 加热 8 小时, 即生成三溴化锆。



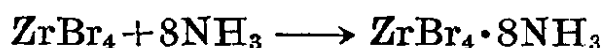
[71] $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$

当过量的氢氧化锆加至硝酸锆溶液中, 即有碱式硝酸氧锆形成。



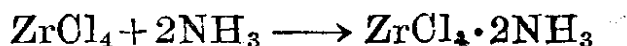
[72] NH_3

(1) 将无水氨气通入四溴化锆的无水乙醚的混悬液中, 即有八氨合四溴化锆形成。

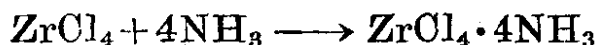


(2) 当干燥的氨气通入固体的四氯化锆上, 即有不稳定的白

色化合物形成。



(3) 当四氯化锆在氨气流中加热时, 即形成一种不稳定的化合物。

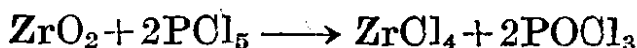


【73】 PCl_5 、 POCl_3

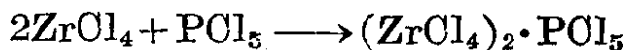
(1) 四氯化锆与五氯化磷反应, 即生成一种复合物(a); 当与三氯化磷反应时, 亦生成相似的复合物(b)。



(2) 当纯净的二氧化锆与等量的五氯化磷在封闭管内于 190°C 加热时, 即形成四氯化锆和三氯化磷。

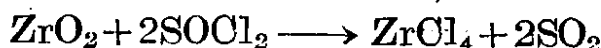


(3) 四氯化锆与五氯化磷一起加热, 并在 325°C 蒸馏可得到清洁的液体, 冷却后即形成锆和磷的氯化物之复合物, 这是一种发亮的银色结晶物。



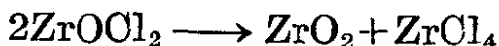
【74】 SOCl_2

当二氧化锆与亚硫酸(二)氯作用后, 即有四氯化锆形成。



【75】 加热

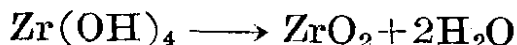
(1) 二氯化氧锆受热后, 即分解为四氯化锆, 温度为 600°C 时, 得率比理论值低 10%。



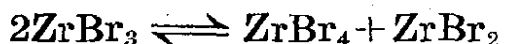
(2) 二水合二氯化氧锆在氯化氢气流中加热时, 即转化为碱式盐。



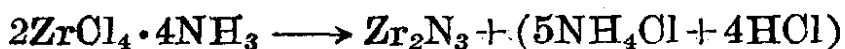
(3) 氢氧化锆可加热分解为白色明亮的二氧化锆。



(4) 三溴化锆在 350°C 分解成四溴化锆和二溴化锆。

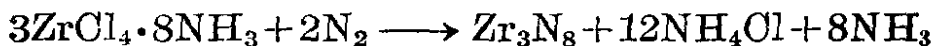


(5) 四氨合四氯化锆加热后即形成三氯化二锆。



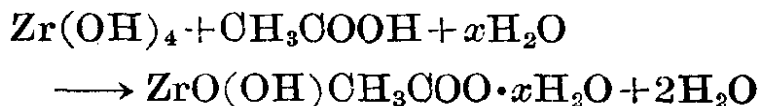
【76】 加热 + N_2

八氨合四氯化锆在氮气流中加热至红热时, 即生成八氯化三锆。



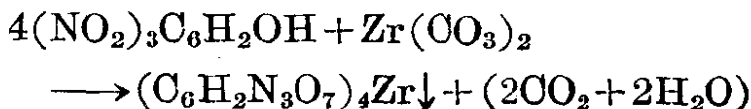
【77】 CH_3COOH

氢氧化锆溶解于乙酸中, 即生成淡黄色、透明的水合碱式乙酸氧锆。



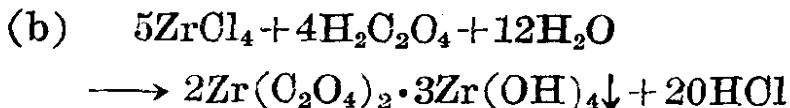
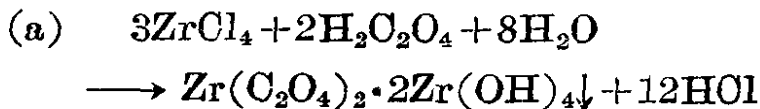
【78】 $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$

碳酸锆溶解于苦味酸的水溶液中, 即形成苦味酸锆的黄色针形沉淀物。

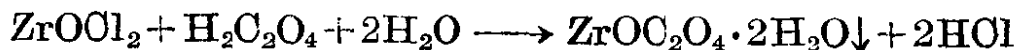


【79】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 当四氯化锆的微酸性溶液与草酸的饱和溶液作用后, 过滤, 滤液静止一个时间, 即有二个碱式草酸锆形成。



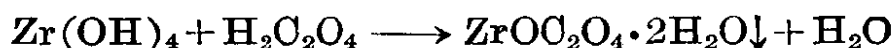
(2) 二氯化氧锆和草酸作用后, 生成盐酸和水合草酸氧锆(白色粘稠状沉淀)。



(3) 当氢氧化锆溶解于过量的草酸后, 生成酸式草酸锆。

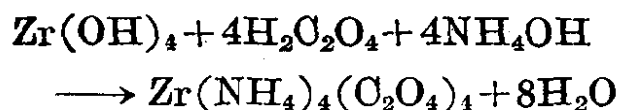


(4) 氢氧化锆与草酸作用后, 生成水合草酸氧锆。



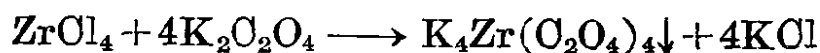
【80】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$

氢氧化锆溶解于草酸后,再用氢氧化铵中和,结果有草酸铵锆形成。

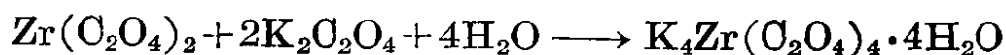


【81】 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 当四氯化锆溶液与草酸钾溶液混合后,即有粗糙的白色沉淀草酸锆钾形成。

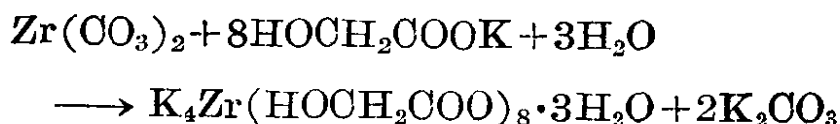


(2) 草酸锆溶液与草酸钾溶液混合后,再予蒸发,即有四水合草酸锆钾形成。



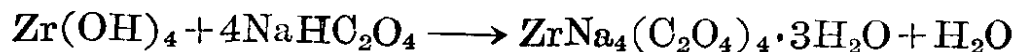
【82】 HOCH_2COOK

将碳酸锆溶解于羟基乙酸钾溶液中,并于水浴上蒸发,然后加入稀乙醇,即得羟基乙酸锆钾的络合物结晶。



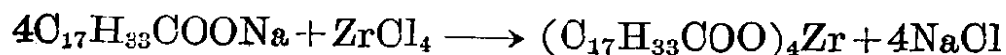
【83】 NaHC_2O_4

当氢氧化锆溶解于草酸氢钠溶液后,将溶液蒸发,即生成三水合草酸钠锆。



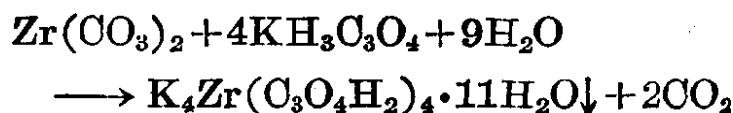
【84】 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$

锆盐与脂肪酸钠反应后,即形成锆(肥)皂,最佳的反应温度是 $40\sim 70^\circ\text{C}$,硬脂酸盐的反应如下所示。



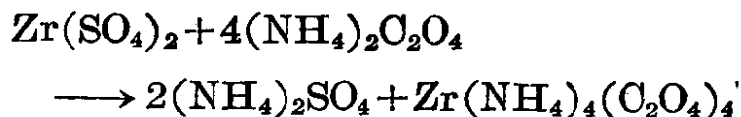
【85】 $\text{KH}_3\text{C}_3\text{O}_4$

将碳酸锆溶解于酸式丙二酸钾溶液中,然后在浓硫酸上放置数日,即得丙二酸锆钾的结晶。



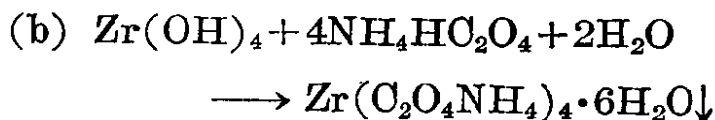
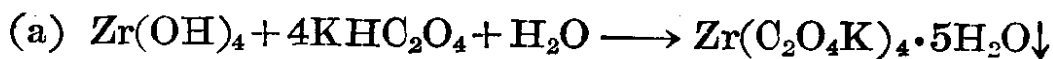
【86】 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

硫酸锆与草酸铵的溶液作用后, 生成锆和铵的草酸复盐的八面晶, 可能是水合物。



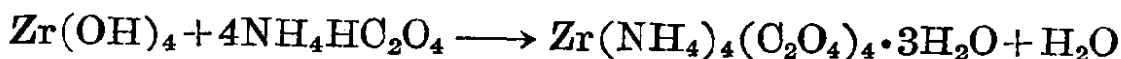
【87】 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ 、 KHC_2O_4

将氢氧化锆的草酸氢钾溶液冷却后, 即有草酸钾锆的络合物(单斜晶)形成。与草酸氢铵亦有相同形式的反应。



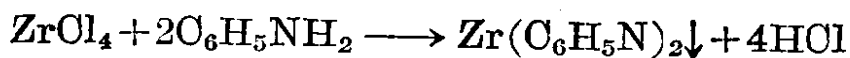
【88】 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$

当氢氧化锆溶解于草酸氢铵溶液后, 将其生成的溶液蒸发, 即得三水合草酸铵锆。



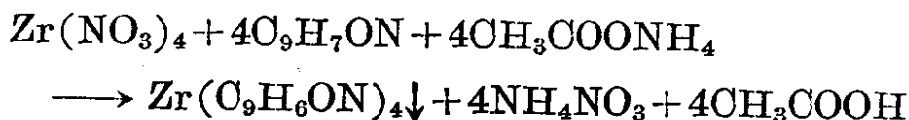
【89】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

将过量的苯胺加至溶解有四氯化锆的水溶液或醇溶液中, 放置数天后即定量地形成容积大的白色沉淀。



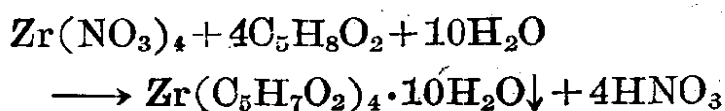
【90】 $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$

硝酸锆与邻-氧喹啉(O-oxyquinoline)在乙酸铵溶液中反应, 即生成一种沉淀物。



【91】 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

当硝酸锆溶液(在10%碳酸钠的溶液中)加入乙酰丙酮后, 即有乙酰丙酮锆结晶形成。



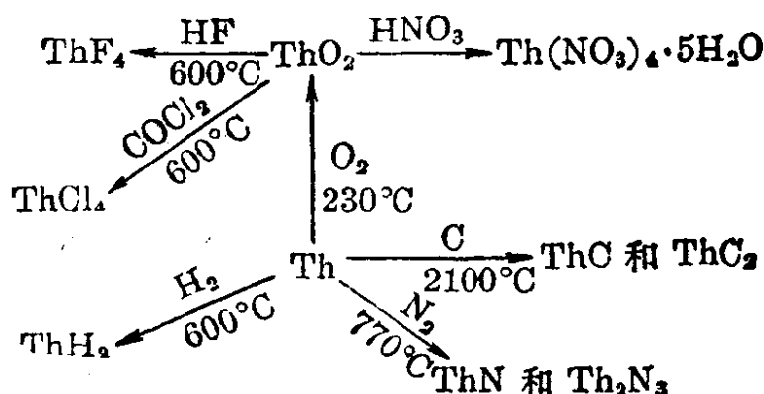
钍 Th

钍是相当稀有的放射性元素，在自然界中主要存在于同时含有各种稀土元素的磷铈镧矿中。在游离状态时，金属钍的密度为 11.7 克/厘米³，在 $\sim 1700^\circ\text{C}$ 时熔化，其外观与铂相似。

钍的化合价为四。重要的钍化合物系由 ThO_2 衍生而得。

钍仅易溶解于浓盐酸（不低于 6 摩/升）和王水中。硝酸可使钍钝化。在受热时，与氢能发出热和光，产生强烈的化合作用。

钍的主要化学反应提要：



钍化合物的反应

通常在作实验时，一般都应用硝酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$ 水溶液。

【1】 癸二酸 (Sebacic acid) 饱和溶液 $[\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}]$

癸二酸饱和溶液与钍盐溶液作用时，生成白色庞大的癸二酸钍 $[\text{Th}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2]$ 沉淀（与铈不同）。

【2】 间-硝基苯甲酸 $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})$

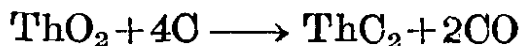
在中性钍盐溶液中（温度 80°C 以上），加入过量的间-硝基苯甲酸溶液后，即有白色间-硝基苯甲酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_4]$

沉淀形成(与铈有区别)。

注 间-硝基苯甲酸试液系以1克间-硝基苯甲酸溶解于250毫升水(在80°C时)中,然后放置一夜,过滤即得。

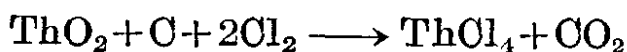
【3】 C

二氧化钍可被过量的碳还原为二碳化钍,反应温度为2000K。



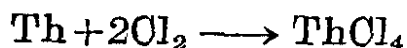
【4】 C + Cl₂ + 加热

二氧化钍和碳紧密混合后,在干燥氯气中强烈加热时,即形成四氯化钍。



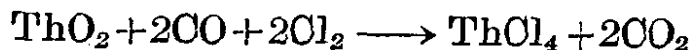
【5】 Cl₂

氯气通至热钍上,即形成无水四氯化钍。



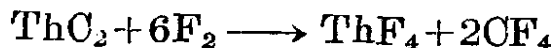
【6】 Cl₂ + CO

当二氧化钍在瓷管内于红热下与氯和一氧化碳的混合物作用后,即有四氯化钍形成。



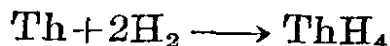
【7】 F₂

氟作用于二碳化钍,即生成四氟化钍。

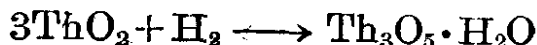


【8】 H₂

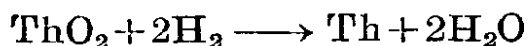
(1) 将纯钍放入充满有氢的封闭管中,并加热至红色,这时即有四氢化钍生成。试管打开前应予以冷却。



(2) 二氧化钍在氢气中加热后,即有一水合五氧化三钍形成。

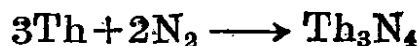


(3) 二氧化钍在压力(101.325×5)千帕和温度2500°C时,可被氢还原为金属钍。在溶解这个还原的金属钍时,一般应有钨的参加。



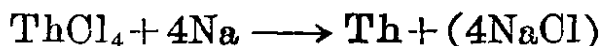
【9】 N_2

在置有钍的试管中,以鼓泡形式通入氮气,并将试管剧烈加热1小时,即形成四氮化三钍。



【10】 Na

由四氯化钍和二氧化钍作用后生成的四氯化钍,与金属钠反应时,即有金属钍形成。



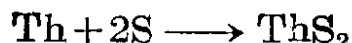
【11】 O_2

钍在空气中燃烧时发出白光,并形成二氧化钍。



【12】 S

金属钍在热的硫蒸气中燃烧,形成白色粉末状的二硫化钍。



【13】 $\text{Se} + \text{H}_2$

当硒蒸气与氢混合后,同四氯化钍作用时,即有二硒化钍形成。与四溴化钍作用时,亦有相同形式的反应发生。



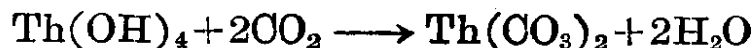
【14】 W

二氧化钍与钨反应后即被还原为金属钍,通常在1500K时,还原反应非常缓慢,但温度上升至2600K时,则快速得多。



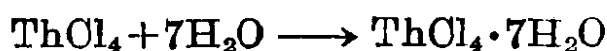
【15】 CO_2

潮湿的氢氧化钍能从空气中吸收二氧化碳,生成碳酸钍,或碱式碳酸盐。

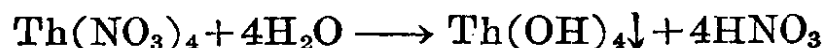


【16】 H_2O

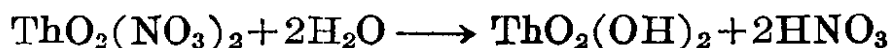
(1) 无水四氯化钍的水溶液在水浴上蒸发后,接着在干燥的空气中蒸发至恒重,则有七水合四氯化钍形成。



(2) 当硝酸钍水解后, 即有氢氧化钍形成。

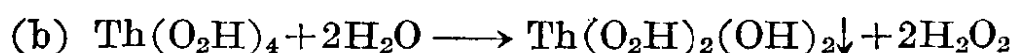
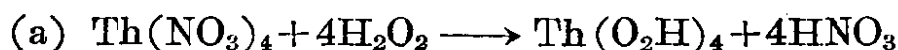


(3) 硝酸双氧钍是按下列反应水解的。



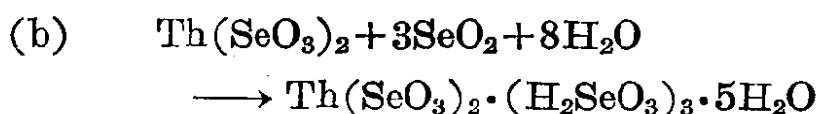
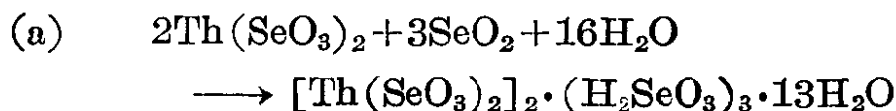
【17】 H_2O_2

硝酸钍的浓溶液与 30% 过氧化氢溶液反应后, 生成胶态氢过氧化钍沉淀。这个沉淀能被水水解。其反应如下。



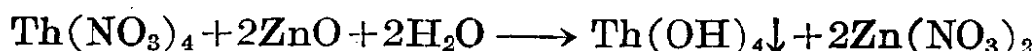
【18】 $\text{SeO}_2, \text{H}_2\text{O}$

当亚硒酸钍与二氧化硒在水中反应时, 即有水合亚硒酸氢钍形成。其已知的盐有 2:3:13 和 1:3:5。



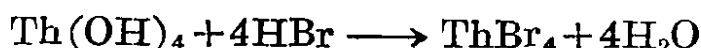
【19】 ZnO

锌、镉、铅和铜的氧化物, 以及铅、锌、铜和锰的碳酸盐, 在溶液中进行水解而生成的氢氧离子浓度, 足以完全水解硝酸钍。



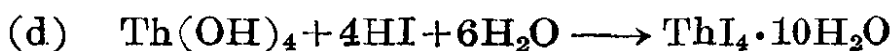
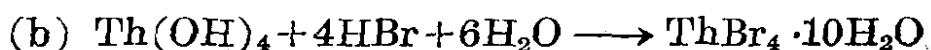
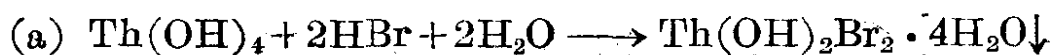
【20】 HBr

氢氧化钍溶解于氢溴酸后, 如予蒸发, 即可得坚韧的胶粘性四溴化钍块状物。



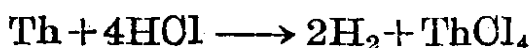
【21】 HBr, HI

当无水乙醇被氢溴酸饱和后, 即加入新鲜制备的氢氧化钍, 将所得的溶液予以过滤以除去过量的氢氧化钍, 然后进行蒸发。残渣在真空的浓硫酸上干燥后, 则有二溴化二羟钍的针状物形成。从醇的溶液中可得四溴化钍。氢碘酸亦有相似的反应发生。

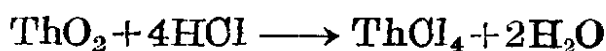


【22】 HCl

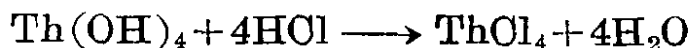
(1) 钍粉与盐酸作用时, 甚易放出氢。



(2) 二氧化钍在管中加热至红热, 并通入无水氯化氢, 则二者反应后, 生成四氯化钍和水。



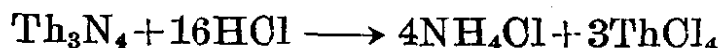
(3) 当氢氧化钍与浓盐酸作用后, 形成四氯化钍。



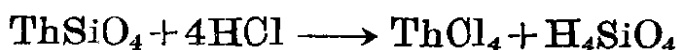
(4) 氢氧化钍溶解于乙醇, 并用氯化氢气体饱和之, 然后在真空中蒸发, 即有七水合四氯化钍形成。



(5) 氮化钍与盐酸作用后, 即分解而形成四氯化钍和氯化铵。



(6) 原硅酸钍与盐酸加热时, 即发生胶凝, 其反应如下。



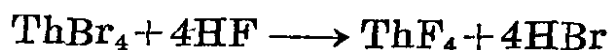
【23】 H₂CrO₄

当氢氧化钍与铬酸作用后, 将其反应生成的溶液放在硫酸上蒸发, 结果有八水合铬酸钍形成。



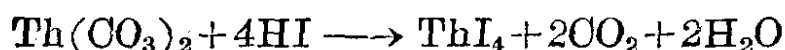
【24】 HF

四溴(或氯)化钍在无水氟化氢的气流下加热至 350~400°C, 则将几乎完全转变为四氟化钍。

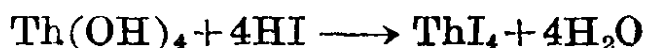


【25】 HI

(1) 碳酸钍与碘化氢作用后, 并在水浴上蒸发至干燥, 即有四碘化钍形成。

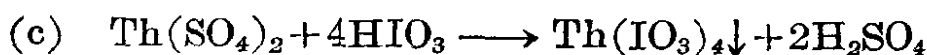
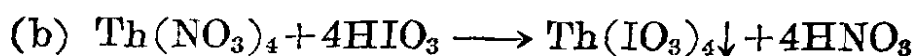
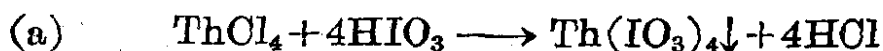


(2) 当氢氧化钍溶解于氢碘酸后, 则在酸性溶液中生成棕色胶粘块状物, 但在中性溶液中则生成模糊不清的结晶块状物——四碘化钍。



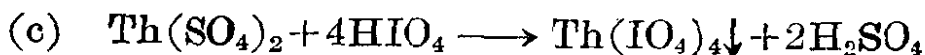
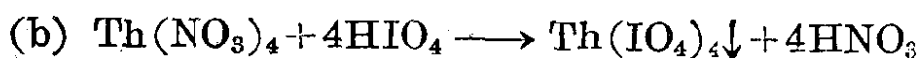
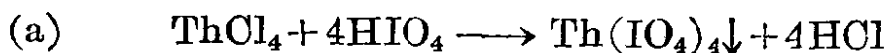
【26】 HIO_3

当碘酸加至钍的四氯化物、硝酸盐或硫酸盐的溶液中时, 则有絮凝状白色碘酸钍沉淀形成。



【27】 HIO_4

当高碘酸加至钍的四氯化物、硝酸盐或硫酸盐的溶液中时, 则有白色无定形高碘酸钍沉淀形成。

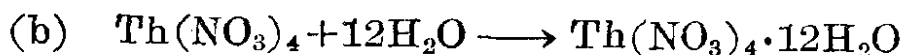
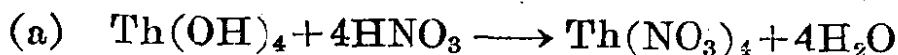


【28】 HNO_3

(1) 钍在硝酸中的溶解作用, 常借小量浓的氟离子而大大促进(催化)。

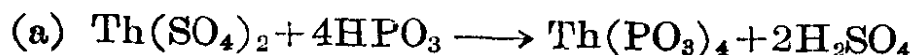


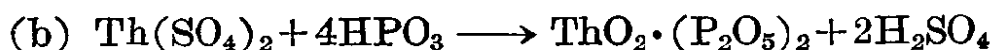
(2) 当氢氧化钍与硝酸处理后, 置于硫酸上予以蒸发, 即有大而无色、潮解的平片状结晶硝酸钍(可能含有 12 分子水)形成。



【29】 HPO_3

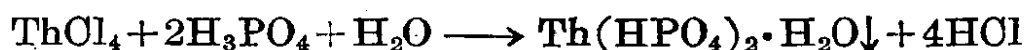
当硫酸钍溶解(较难)于偏磷酸后, 将其硫酸烟雾驱走, 则有白色粉末(带有细微的长方结晶片)的无水偏磷酸钍容易地分离出来。





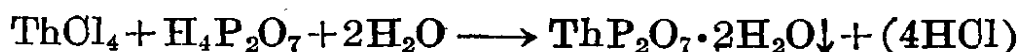
[30] H_3PO_4

当四氯化钍溶液与磷酸溶液作用时，即有磷酸氢钍的白色沉淀形成。



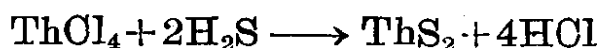
[31] $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

将焦磷酸溶液加至四氯化钍溶液中，即有白色大容积的无定形水合焦磷酸钍沉淀形成。

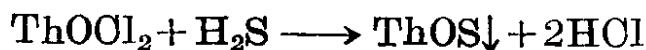


[32] H_2S

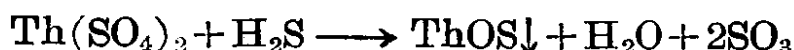
(1) 四氯化钍与过量的氯化钠放在瓷管中于木炭炉上加热，并与干燥的硫化氢气流作用，即有二硫化钍和小量硫化氧钍形成，后者可借反复移动并与硝酸处理而分开，硫化氧钍较二硫化钍的溶解度要慢而小得多。



(2) 当固体二氯化氧钍在硫化氢气流下加热时，即有硫化氧钍的棕色结晶形成。

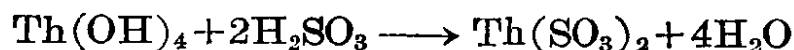


(3) 干燥的硫酸钍在硫化氢气流下加热后，结果生成硫化氧钍。



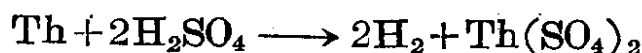
[33] H_2SO_3

氢氧化钍溶液与亚硫酸作用后，即有亚硫酸钍沉积出来，后者在 100°C 干燥时，生成白色无定形粉末。

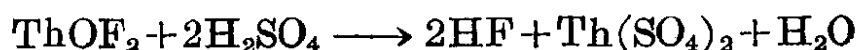


[34] H_2SO_4

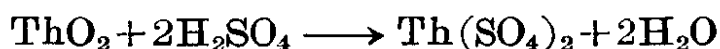
(1) 钍与温热的稀硫酸作用后，即有氢放出。



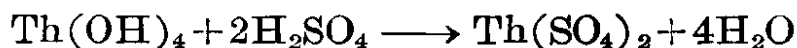
(2) 二氟化氧钍与硫酸作用后，即有白色无定形不溶性粉状物形成，并有氟化氢释出。



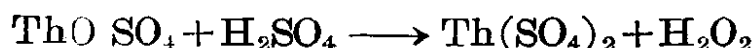
(3) 细微的粉状二氧化钍与浓硫酸作用后,生成硫酸钍,并有相当量的热释出。



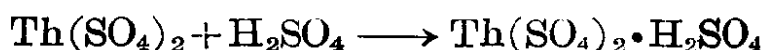
(4) 氢氧化钍溶解于硫酸,并形成硫酸钍。



(5) 硫酸能促进双氧钍盐水解为钍盐。

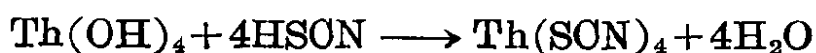


(6) 硫酸钍能溶解于热的浓硫酸,冷却后,即有硫酸氢钍的针状物形成。过量的硫酸可在真空中加热至 130°C 而除去之。



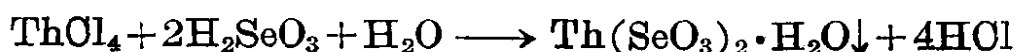
【35】 HSCN

当氢氧化钍与硫氰酸溶液共蒸发后,则有非晶形硫氰酸钍的糖浆块形成。

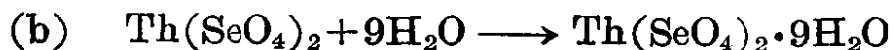
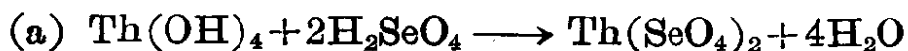


【36】 H_2SeO_3 、 H_2SeO_4

(1) 亚硒酸加至四氯化钍溶液中后,即有白色无定形水合亚硒酸钍的沉淀形成。

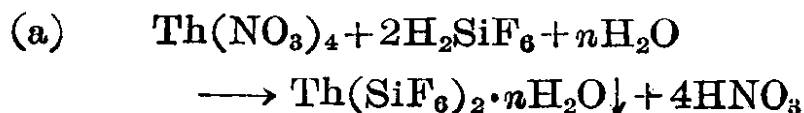


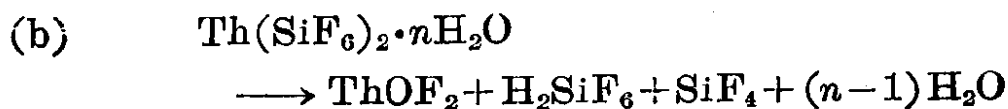
(2) 将氢氧化钍溶解于硒酸后,即有大的、稳定而透明的闪光晶体九水合硒酸钍析出。



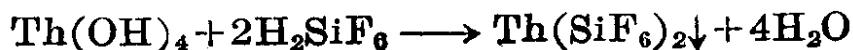
【37】 H_2SiF_6

(1) 当硝酸钍与氟硅酸作用后,即有水合氟硅酸钍沉淀形成(a)。当生成物在氢气流下加热时,将有二氟化氧钍形成(伴有结晶水)(b)。



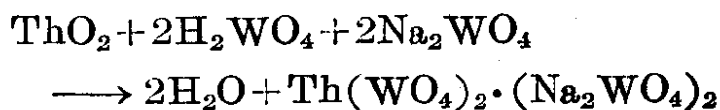


(2) 当氢氧化钍与氟硅酸混合后, 即有氟硅酸钍的粉状透明针形物形成。



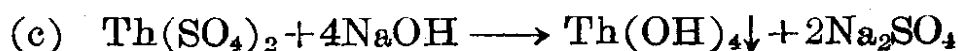
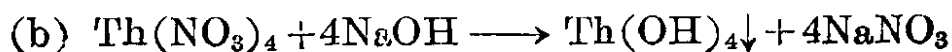
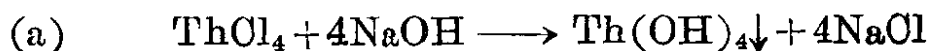
[38] $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$

二氧化钍与钨酸和钨酸钠共同熔融后, 生成 1:2 的钍和钠的复钨酸盐的大型结晶。



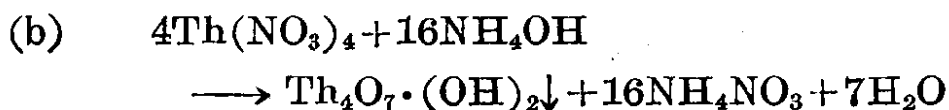
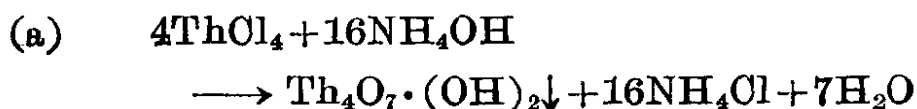
[39] NaOH 、 KOH

氢氧化钠加至四氯化钍、硝酸钍或硫酸钍的溶液中, 即有白色胶态氢氧化钍沉淀形成。氢氧化钾也有相似的反应。

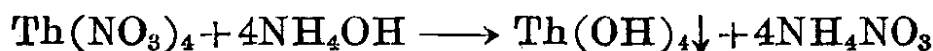


[40] NH_4OH

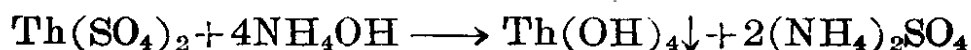
(1) 以氢氧化铵加至四氯化钍或硝酸钍溶液中后, 即有氢氧化钍沉淀形成。



(2) 过量的稀氨溶液与硝酸钍作用后, 将生成的沉淀洗去游离氨后, 即有胶态氢氧化钍(没有电解质)形成。



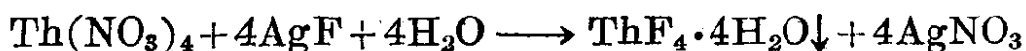
(3) 当硫酸钍溶液与氢氧化铵作用后, 即有氢氧化钍形成。



[41] AgF

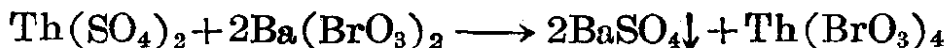
硝酸钍溶液与氟化银作用后, 即有胶凝沉淀形成。沉淀即使

在真空中干燥数日,则仍保留有4分子结晶水。



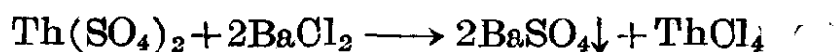
【42】 Ba(BrO₃)₂

当硫酸钍和溴酸钡溶液混合后,将其生成的硫酸钡过滤除去,滤液在减压下蒸发,即得坚韧的胶粘性溴酸钍块状物形成。



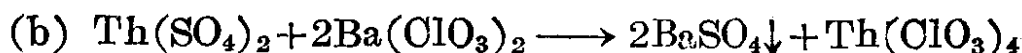
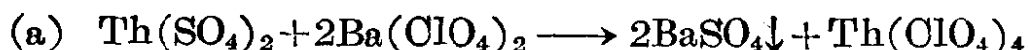
【43】 BaCl₂

当硫酸钍和氯化钡的溶液混合后,将硫酸钡过滤除去,滤液即有四氯化钍生成。



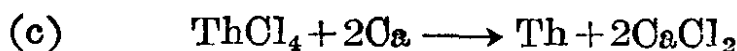
【44】 Ba(ClO₄)₂、Ba(ClO₃)₂

当硫酸钍和高氯酸钡的溶液混合后,将生成的硫酸钡沉淀过滤除去,滤液在减压下蒸发,则有肥皂样潮解性高氯酸钍的块状物形成。氯酸钡亦有相同的反应发生。



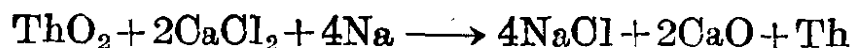
【45】 CaCl₂ + Ca

当氯化钙、钙和二氧化钍共加热(在950°C)30分钟至1小时,即有氯化钙、碱式氯化钙和钍形成,其反应式如下。



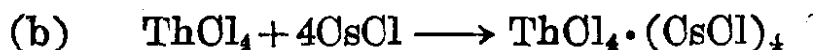
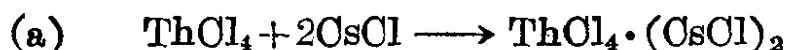
【46】 CaCl₂ + Na

当氯化钙、钠和二氧化钍共同加热时,即有氯化钠、氧化钙和钍形成。



【47】 CsCl

将四氯化钍与氯化铯的适量混和物,在干燥的氯化氢气流下熔融时,即可生成二种复盐(a) $\text{ThCl}_4 \cdot (\text{CsCl})_2$ 或 (b) $\text{ThCl}_4 \cdot (\text{CsCl})_4$ 。

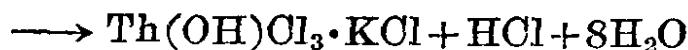


【48】 KCl

(1) 四氯化钍在干燥的氯化氢气流下熔化时与氯化钾作用后, 即有复盐形成。氯化钠、氯化锂亦有相同的反应发生。

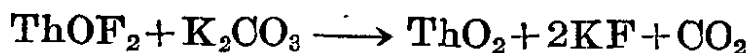


(2) 四氯化钍的水溶液与氯化钾作用后, 或予蒸发或予冷却, 则有复盐析出(a)。这个复盐如于氯化氢气流下在 200°C 加热时, 则将转变为羟基氯化物(b)。



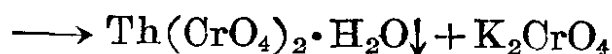
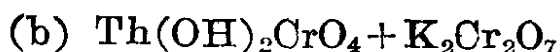
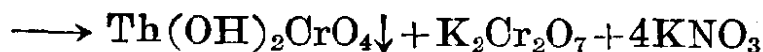
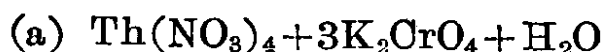
【49】 K₂CO₃

当二氟化氧钍与碳酸钾共熔融时, 即分解为二氧化钍。



【50】 K₂CrO₄

当硝酸钍溶液与铬酸钾溶液混和后放置之, 则有铬酸钍沉淀形成。



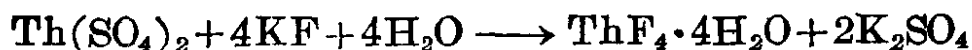
【51】 K₂Cr₂O₇

当硝酸钍和重铬酸钾的沸溶液混合时, 即有橙色沉淀形成。

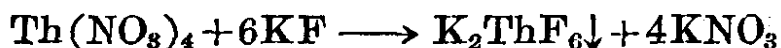


【52】 KF

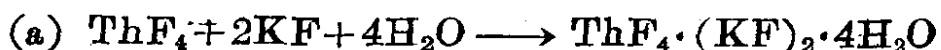
(1) 在铂坩埚内涂上氯化钾后, 即与 1 摩硫酸钍和 4 摩氟化钾的紧密混合物共熔融之。待徐徐冷却后, 将这个块状物与水振摇, 使离析为虹彩的结晶产物——四水合四氟化钍。



(2) 将硝酸钍 (48% 二氧化钍) 溶解于水后, 在不断搅拌下加入氟化钾, 即有氟化钍钾形成。



(3) 四氟化钍和氟化钾作用后, 生成两种钍和钾的氟化物之水合复盐, 它们都是不溶性的白色粉末。

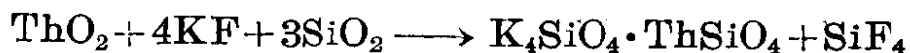


(4) 氢氧化钍与氢氟酸作用后, 生成胶凝性四氟化钍沉淀。



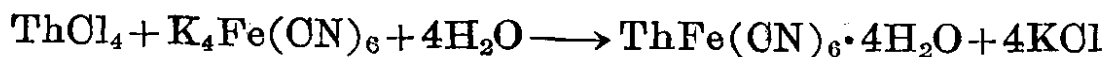
[53] KF + SiO₂

将二氧化硅, 二氧化钍加至熔融的氟化钾中(在铂坩埚内), 冷却后, 将上述反应物用水处理, 并分离过量的二氧化硅, 结果有(原)硅酸钍钾的复盐形成。



[54] K₄Fe(CN)₆

四氯化钍溶液与过量的亚铁氰化钾溶液混合后, 即有氰亚铁酸钍的白色无定形水合物沉淀形成。



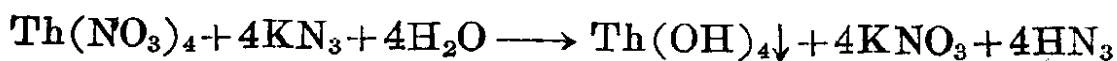
[55] KHF₂

二氧化钍溶解于氟氢化钾中, 并加热至红热, 然后徐徐冷却。当反应物与水处理后, 即有不透明的物质形成, 它的化学式为 $\text{KF} \cdot \text{ThF}_4$, 但其组成常因 1% 过量的钍而有变化。

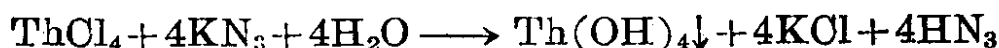


[56] KN₃

(1) 当硝酸钍溶液与叠氮化钾溶液共反应后, 即有氢氧化钍沉淀形成。

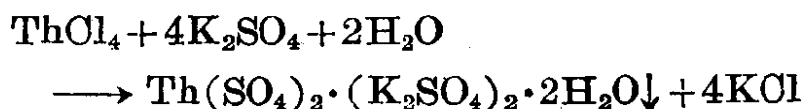


(2) 当四氯化钍溶液与几毫升叠氮化钾溶液处理后再予煮沸, 即有氢氧化钍沉淀形成。

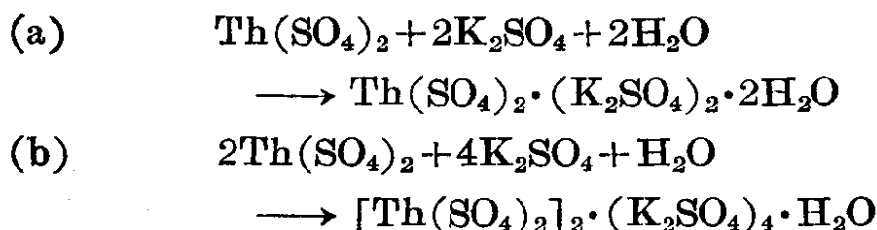


[57] K_2SO_4

(1) 四氯化钍在溶液中与硫酸钾作用后, 即有复盐二水合硫酸钾钍沉淀形成。

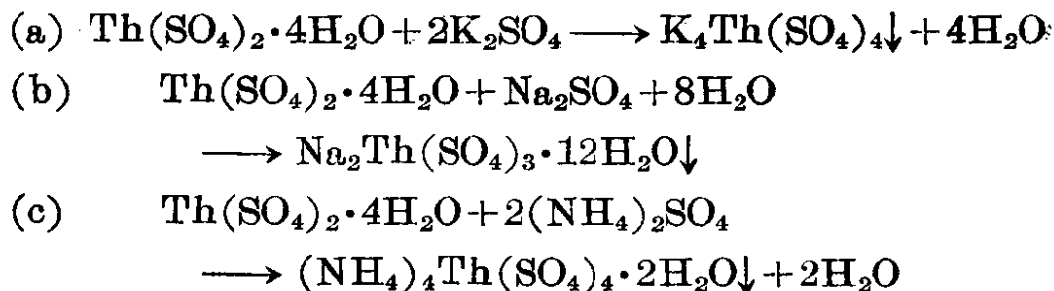


(2) 硫酸钍与硫酸钾的混合溶液, 可形成二个不同水合的钍和钾的硫酸盐复盐, 第二个复盐在较高温度时形成(与第一个复盐比较)。



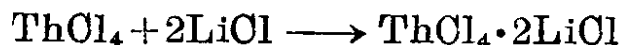
[58] K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

硫酸钍与硫酸钾溶液振摇数小时后, 过滤, 滤去过量的硫酸钍, 即有硫酸钍钾的棱形结晶形成。当与硫酸钠或硫酸铵作用时, 亦有相似的反应发生。



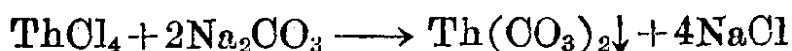
[59] LiCl

四氯化钍与氯化锂在干燥的氯化氢气流中于熔融态反应, 即形成复盐。

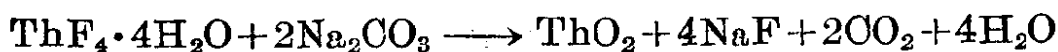


[60] Na_2CO_3

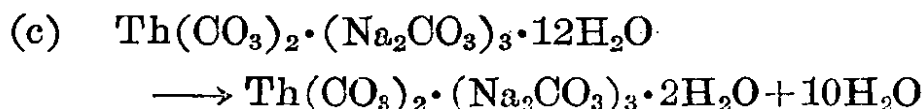
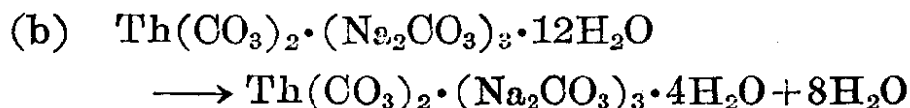
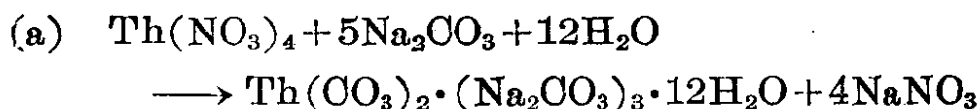
(1) 以大量过量的碳酸钠加至四氯化钍溶液中, 即生成白色絮凝状碳酸钍沉淀, 或可能是碱式碳酸盐。与硝酸钍或硫酸钍溶液作用时, 亦有相同的沉淀形成。



(2) 当碳酸钠与四水合四氟化钍共熔融时, 即有二氧化钍形成。

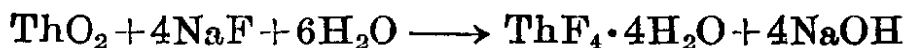


(3) 当硝酸钍溶液以小量分次地加至碳酸钠的沸溶液中, 则有二氧化碳释出, 并有白色容积大的沉淀形成, 但沉淀在搅动时即又溶解。以乙醇加至该溶液中, 不久即生成水合碳酸钠钍的透明结晶, 后者在硫酸上干燥时, 将失去八分子结晶水, 加热时则失去十分子结晶水。



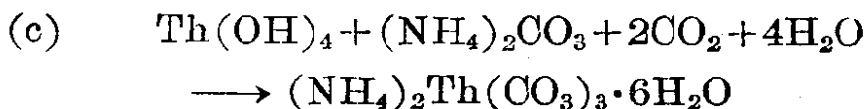
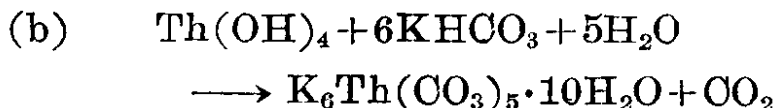
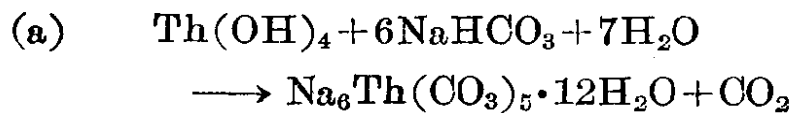
【61】 NaF

当无定形二氧化钍与氟化钠和碳酸钠共熔融后, 不能得到结晶性二氧化钍。在煅烧产物中常可找到四氟化钍。



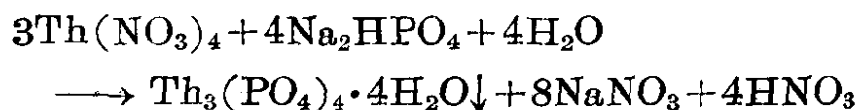
【62】 NaHCO₃、KHCO₃、(NH₄)₂CO₃、CO₂

当氢氧化钍加至碳酸氢钠溶液中时, 同时通入二氧化碳, 则有碳酸钍钠的棱形结晶形成。碳酸氢钾和碳酸铵亦有相似的反应发生。



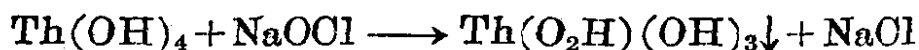
【63】 Na₂HPO₄

当硝酸钍溶液与磷酸氢二钠溶液共混合时, 将有白色胶凝的水合中性磷酸钍沉淀形成。



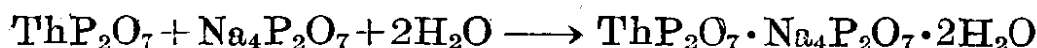
[64] NaOCl

氢氧化钍与次氯酸钠的溶液作用后, 生成下列反应产物。



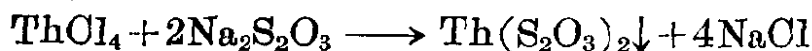
[65] Na₄P₂O₇

当焦磷酸钍溶解于焦磷酸钠的沸溶液中后, 放置数日, 则有白色结晶性粉末水合焦磷酸钠钍形成。



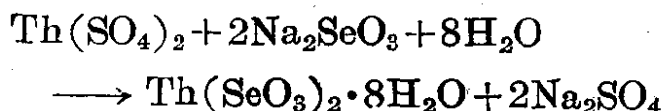
[66] Na₂S₂O₃

当含有四氯化钍的中性溶液与硫代硫酸钠加热时, 则有絮凝状的淡黄色硫代硫酸钍沉淀形成。硝酸钍和硫酸钍亦有相似的反应生成。



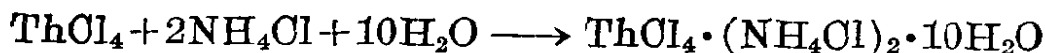
[67] Na₂SeO₃

亚硒酸钠与硫酸钍溶液作用时, 生成容积非常大的八水合亚硒酸钍沉淀。



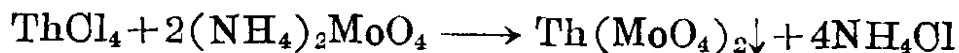
[68] NH₄Cl

四氯化钍的水溶液与氯化铵作用后, 则在蒸发或冷却时, 将有十水合复盐沉积出来。



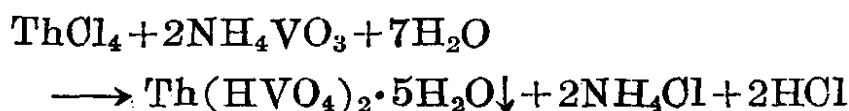
[69] (NH₄)₂MoO₄

当四氯化钍的微酸性溶液与钼酸铵的氨性溶液混和后, 即有白色絮凝状钼酸钍沉淀形成。



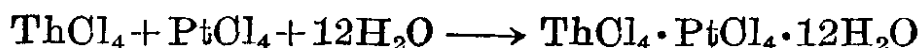
[70] NH₄VO₃

四氯化钍溶液与偏钒酸铵作用后,生成黄色钒酸氢钍的结晶。



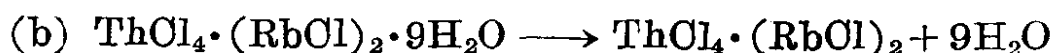
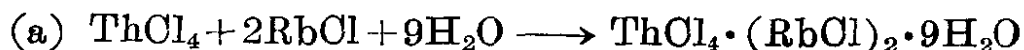
【71】 PtCl_4

四氯化钍与氯化铂的溶液反应后,即生成钍和铂的氯化物的水合复盐。

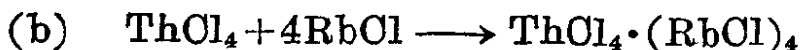
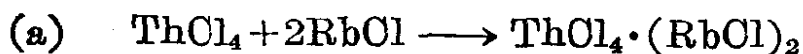


【72】 RbCl

(1) 四氯化钍与氯化铷的水溶液混和后,予以蒸发或冷却,即有复盐析出(a)。这些水合复盐在干燥的氯化氢气流下加热(150°C 左右),即行脱水(b)。

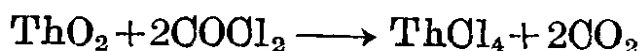


(2) 四氯化钍与氯化铷在干燥的氯化氢气流下共熔融时,即有下列二个复盐之一生成。



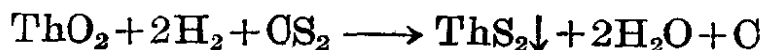
【73】 COCl_2

将光气的气流通至红热的二氧化钍上(二氧化钍置于玻璃管或瓷管中),即形成无水四氯化钍,与此同时,经常还会含有少量的二氧化氧钍。



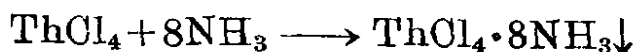
【74】 $\text{CS}_2 + \text{H}_2$

细微的粉状二氧化钍在氢和二硫化碳蒸气的混合气流下加热时,即有黑色粉状二硫化钍形成。

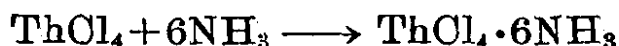


【75】 NH_3

(1) 在四氯化钍溶液中通入干燥的氨气后,即形成白色絮凝状沉淀物。

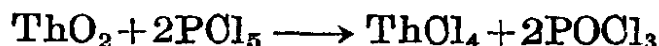


(2) 当固体四氯化钍和干燥的氨气反应时, 即生成白色加成化合物。



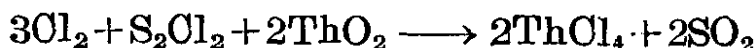
【76】 PCl_5

当含有相当量的二氧化钍和五氯化磷的混合物在封闭管内于 240°C 加热时, 即有四氯化钍形成。



【77】 $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$

任意量的二氧化钍可被一氯化硫和氯的混合物所氯化为四氯化钍。其反应温度不超过玻璃仪器所耐受的温度。



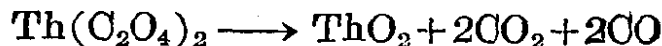
【78】 SOCl_2

当二氧化钍与亚硫酰(二)氯反应后, 生成四氯化钍。



【79】 加热

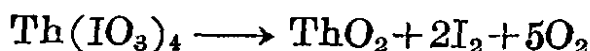
(1) 当草酸钍被加热至高的温度时, 即有二氧化钍形成。



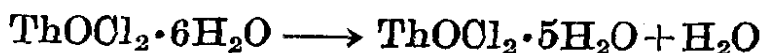
(2) 当四水合四氟化钍加热至 800°C 时(在无水氟化氢气流下), 即有二氟化氧钍形成。



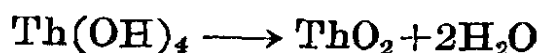
(3) 当碘酸钍加热至红热时, 即有二氧化钍形成。



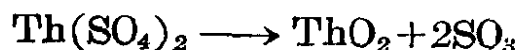
(4) 六水合二氯化氧钍在真空中干燥时, 迅速失去一分子水而留为五水合物。



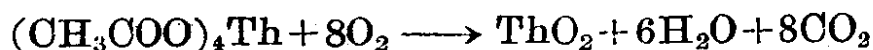
(5) 氢氧化钍加热至高的温度时, 即有二氧化钍白色粉末形成。



(6) 硫酸钍加热至高的温度时, 即有二氧化钍形成。



(7) 乙酸钍加热至高的温度时,则有二氧化钍形成。

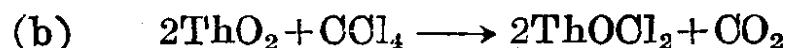


(8) 四氯化钍的七水合物在干燥的氯化氢气流下于120~160°C加热时,即形成有吸湿性的一水合三氯化一羟钍;若加热至250°C以上,则可得到无水二氯化氧钍。



【80】 CCl_4

二氧化钍加热至红热,可被四氯化碳蒸气氯化为四氯化钍,但很难避免形成二氯化氧钍(b)。



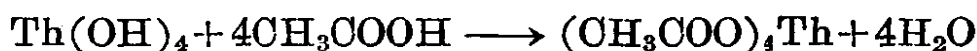
【81】 HCOOH

将氢氧化钍溶解于甲酸,并将该溶液予以蒸发,结果形成无色闪光的针状结晶。



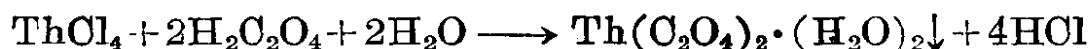
【82】 CH_3COOH

将氢氧化钍溶解在乙酸中,溶液再予蒸发,即形成少量白色微针形结晶物乙酸钍。



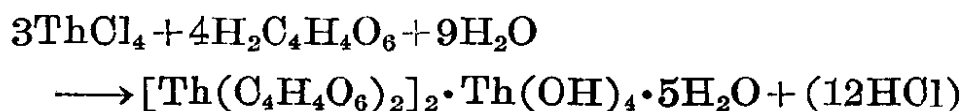
【83】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

当草酸或任何可溶解的草酸盐,加至四氯化钍、硝酸钍或硫酸钍溶液后,即有白色水合草酸钍沉淀形成。



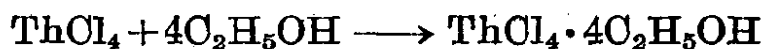
【84】 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

四氯化钍与酒石酸的溶液作用后,可生成胶凝状水合碱式酒石酸钍。



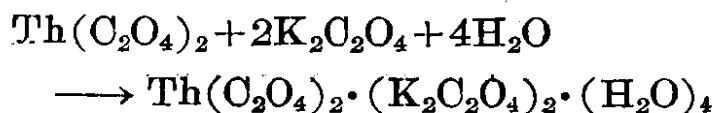
[85] C_2H_5OH

在金属钙的存在下,乙醇与四氯化钍共加热后,即相互反应,生成加成产物。



[86] $K_2C_2O_4$

草酸钍易溶于温热的中性草酸钾浓溶液,当溶液在减压下蒸发后,即有白色四水合四草酸钍钾的紧密的正交晶片状物形成。



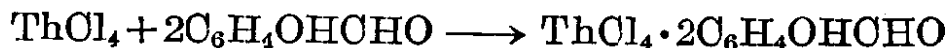
[87] $(NH_4)_2C_2O_4$

当草酸钍溶解于草酸铵的溶液后,即有四草酸钍铵形成。



[88] C_6H_4OHCHO

当四氯化钍与水杨醛在无水乙醚中加热时,即形成黄色结晶。



铈 Ce

铈是稀土属中散布最多的金属;密度 6.757 克/厘米³,在 799°C 熔化。铈有两种固定系统的盐类,即铈盐和高铈盐,在此处铈的化合价分别为三价及四价,因此它有两种氧化物,低价氧化物 Ce_2O_3 和高价氧化物 CeO_2 。三价铈较四价铈碱性更强,因此三价铈盐较为稳定。铈易溶于酸。

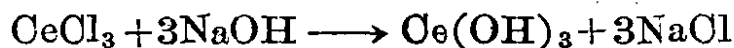
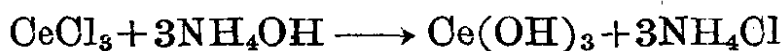
铈化合物的反应

通常在作实验时,一般都用三氯化铈或硝酸铈 $[Ce(NO_3)_3]$ 的水溶液。

[1] 氨或硫化铵溶液

氨或硫化铵溶液与铈盐作用时,即有白色氢氧化铈 $[Ce(OH)_3]$

或 $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] 沉淀形成, 此沉淀不溶于过量的本试剂中, 但易溶于酸中。此沉淀在空气中徐徐氧化, 最后变为黄色氢氧化高铈 $[\text{Ce}(\text{OH})_4$ 或 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 。用氢氧化钠溶液亦有相似的反应发生。上述沉淀反应可用酒石酸盐和柠檬酸盐防止之。



【2】 草酸或草酸铵溶液

草酸或草酸铵溶液与铈盐作用时, 生成白色草酸铈 $[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 沉淀, 此沉淀不溶于过量的本试剂(与钪和锆比较)及极稀的无机酸中。



【3】 硫代硫酸钠溶液

硫代硫酸钠溶液与铈盐作用时, 并不发生沉淀(与钪和高铈有区别)。

【4】 硫酸钾饱和溶液

硫酸钾饱和溶液与铈盐作用时, 在中性溶液中即有白色结晶性沉淀发生, 沉淀的组成为 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; 在微酸性溶液中, 则有另一组成的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{K}_2\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 白色结晶性沉淀形成(与铝和铍有区别)。

【5】 铋酸钠

在稀硝酸参加下, 铋酸钠可使铈盐转变为高铈盐(在冷的状态下)。倘与过二硫酸铵或二氧化铅和稀硝酸(1:2)共加热时, 则亦有上述相似的结果发生。在所有这些情况中, 溶液的颜色则变为黄色或橙色。

【6】 碳酸铵溶液

当碳酸铵溶液与铈盐溶液作用时, 可得白色碳酸铈 $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3]$ 沉淀, 此沉淀几乎不溶于过量的本试剂中(与铍、钪及锆不同), 亦不溶于碳酸钠溶液中。

【7】 过氧化氢

当铈盐用氨溶液处理后, 再加入过量的过氧化氢, 即有淡黄棕

色或淡红棕色的沉淀或颜色反应发生,这是由于有过氧化铈 $[\text{Ce}(\text{OH})_3\text{O}\cdot\text{OH}]$ 或 $\text{CeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形成之故。这种生成物不太稳定。倘将上述的混合物煮沸时,即有黄色氢氧化高铈 $[\text{Ce}(\text{OH})_4]$ 形成。这个试验当有铁存在时,不能直接应用,因为氢氧化铁的颜色与过氢氧化高铈相似。氢氧化铁的沉淀常可加入碱金属的酒石酸盐而防止,这是由于形成了铁酒石酸根络离子之故;但无论如何采用这种处理方法将减低对铈的灵敏度。

注 将一滴铈盐热溶液和“10-容积”的过氧化氢及稀氨溶液共置于瓷制小坩埚中予以混合,并徐徐加温,结果有黄色或淡黄棕色沉淀或颜色反应发生。

灵敏度: 0.35 微克 Ce。极限浓度: 1:140,000。

【8】 氟化铵溶液

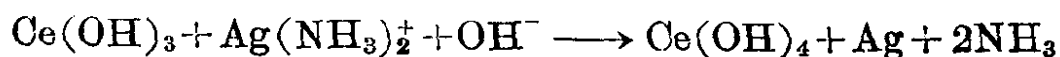
在中性或微酸性溶液中,氟化铵与铈盐作用时,即有白色胶状三氟化铈 (CeF_3) 沉淀形成,此沉淀经放置后,即变为粉末状。

【9】 碘酸钾溶液

在中性溶液中,碘酸钾溶液与铈盐作用时,即有白色碘酸铈 $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_3]$ 沉淀形成,此沉淀溶解于硝酸中(与碘酸高铈不同)。

【10】 氨性硝酸银溶液

氨性硝酸银溶液与铈盐的中性溶液作用时,即有氢氧化高铈和金属银形成(与高铈不同);前者受到银粉的影响可变为黑色。



铁、锰及钴盐亦能生成较高价的金属氢氧化物和银,故必须先予除去。

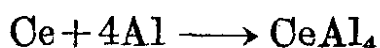
取一滴中性铈盐溶液和一滴氨性硝酸银溶液,放置于表面玻璃上或瓷的小坩埚中,予以徐徐加热,则有黑色沉淀或棕色反应生成。

灵敏度: 1 微克 Ce。极限浓度: 1:50,000。

注 氨性硝酸银溶液,系以化学纯的硝酸银溶液(0.4 摩/升)用稀氨水处理至沉淀开始形成而又刚刚重新溶解为止。

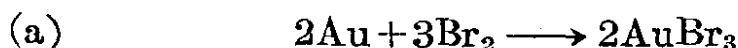
【11】 Al

5 克铝和 3 克铈的混和物经熔化后,即形成一种合金。



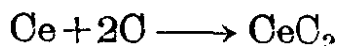
[12] Au + Br₂

溴化铈和溴水及很细的金粒混合后,在室温下放置数日,金即溶解,溶液几乎变成黑色,过滤后的滤液在水浴上蒸发至原体积的一半,置于干燥器中结晶,约1小时左右,即有黑色结晶物析出,后者经重结晶后即形成很易潮解的菱形片状或柱状结晶。



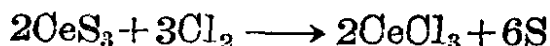
[13] C

熔融的铈用碳电极电解时,形成二碳化铈。

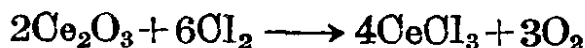


[14] Cl₂

(1) 三硫化铈在氯气流中加热时,即有白色多孔圆块的无水三氯化铈形成。



(2) 三氧化二铈在氯气流中加热至辉光,即生成无水三氯化铈白色多孔物质。

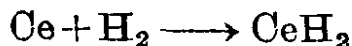


(3) 氯和氢氧化铈在水中混匀后,即生成二氧化铈的水合物。

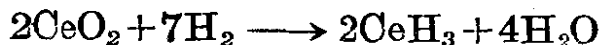


[15] H₂

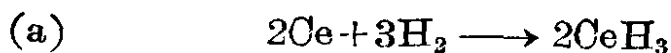
(1) 铈在氢气流中加热时,即有二氢化铈形成。



(2) 二氧化铈与氢气流共加热时,即有下列反应产物生成。

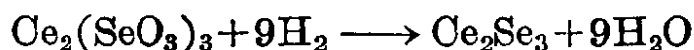


(3) 干燥氢通至粉状的铈上,并加热至250~270°C,即形成二氢化铈和三氢化铈的混合物。

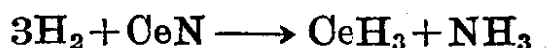


(4) 当氢通至白热的亚硒酸铈时,即有三硒化二铈形成,这是

一种具有恶臭的浅红褐色粉末。

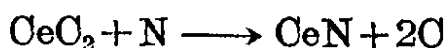


(5) 氮化铈在氢气流中加热时, 先开始发光, 然后形成砖红至黑色三氢化铈固体。



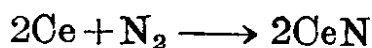
[16] N

粉状的二碳化铈在氮中加热后, 生成一氮化铈和碳。



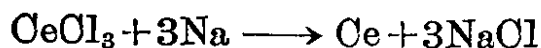
[17] N₂

铈在氮气中加热至 850~900°C, 生成一氮化铈。



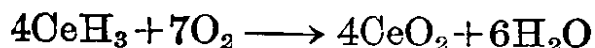
[18] Na

当三氯化铈和钠共熔时, 即有金属铈生成。

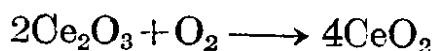


[19] O₂

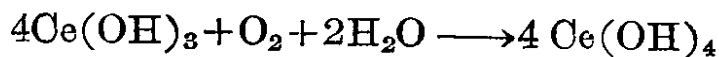
(1) 三氢化铈在潮湿空气中也能自动燃烧。



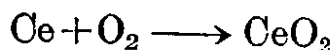
(2) 当三氧化二铈在空气中加热时, 它即与氧作用而形成二氧化铈。



(3) 氢氧化铈在空气中进行缓慢的氧化作用, 结果生成氢氧化铈高。

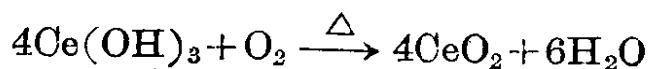


(4) 铈在空气中加热至 160°C, 即产生二氧化铈。



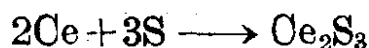
[20] O₂ + 热

当新鲜沉淀的氢氧化铈在空气中加热时, 即有二氧化铈形成。



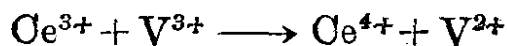
[21] S

铈在硫蒸气中燃烧时,即形成三硫化二铈。



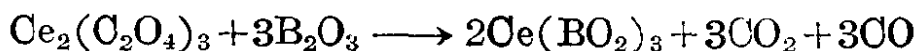
[22] V^{3+}

在低温和紫外光照射下,三价铈在三价钒的作用下,即转化成四价铈和二价钒。



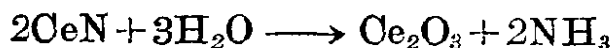
[23] B_2O_3

熔融的氧化硼与草酸铈反应时,即生成偏硼酸铈。



[24] H_2O

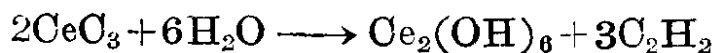
(1) 氮化铈与水作用时,即有三氧化二铈和氨形成。



(2) 二碳化铈可水解成氢氧化铈和乙炔及乙烯。



(3) 三碳化铈和水反应时,可释放出纯净的乙炔。

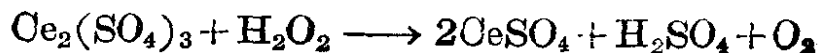


[25] H_2O_2

(1) 在酸性溶液中,可溶性的铈盐可被过氧化氢氧化为高铈盐。

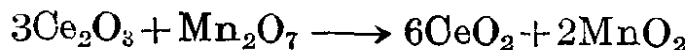


(2) 硫酸铈与过氧化氢作用,即有氧释出,这是气体分析的气压-滴定管法的基础。



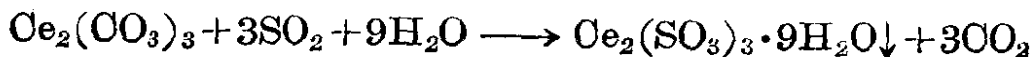
[26] Mn_2O_7

当三价铈与七氧化二锰反应时即得到四价铈。



[27] SO_2

碳酸铈与二氧化硫反应后,即生成亚硫酸铈,该溶液在浓硫酸上放置后形成针形结晶。



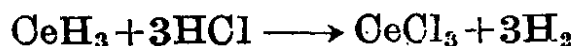
[28] HBr

在溴化氢的气流下,将草酸铈加热,即有下列之反应发生。

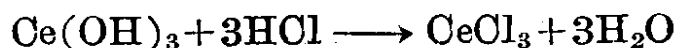


[29] HCl

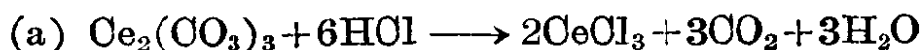
(1) 三氯化铈与盐酸作用时,生成下列反应:



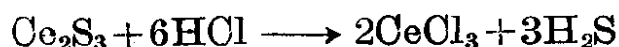
(2) 新鲜沉淀的氢氧化铈迅速溶解于盐酸后,即有三氯化铈形成。



(3) 碳酸铈与盐酸作用后,即将溶液蒸发,则有含七分子水的大形无色(或微黄色)潮解性扁平角柱的三氯化铈形成。



(4) 三硫化二铈在试管中加热至浅红炽热,并与氯化氢作用时,即有下列反应生成。



(5) 二碳化铈和盐酸反应时,即有三氯化铈和乙炔及乙烯形成。

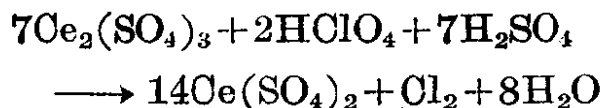


(6) 草酸铈溶解于盐酸后,可形成三氯化铈及草酸。



[30] HClO₄ + H₂SO₄

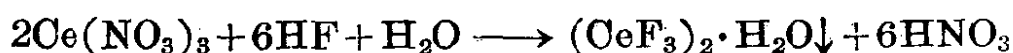
将等量的 96% 硫酸与 72% 高氯酸的混合物在近乎 140°C 时与硫酸铈作用后,后者即迅速氧化为硫酸高铈。



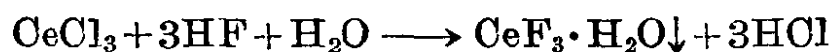
[31] HF

(1) 当浓而微酸性的硝酸铈溶液与氢氟酸作用后,即有白色粘泥状半水合三氯化铈沉积物形成。倘溶液予以加温,则将生成物将变为大而紧密。如果再予洗涤、干燥,则将变为硬的尖角形半

透明块状物。



(2) 氢氟酸与三氯化铈的中性水溶液作用后, 即有水合三氟化铈的沉淀析出。沉淀不溶于过量的氢氟酸。

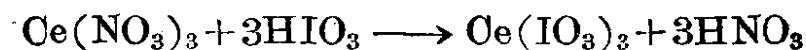


【32】 HIO_3

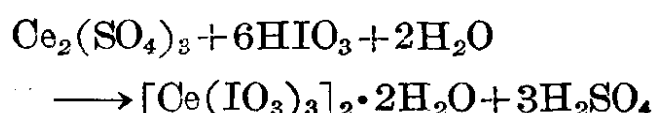
(1) 当过量的碘酸加至硝酸铈稀溶液中, 即有很多白色无定形二水合碘酸铈沉淀形成。



(2) 硝酸铈在稀硝酸的参加下与碘酸作用时, 即有下列反应生成。

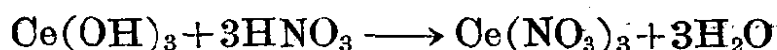


(3) 硫酸铈溶液与碘酸作用后, 生成下列反应产物。



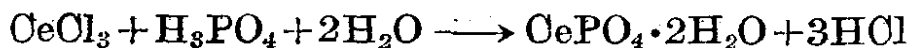
【33】 HNO_3

新鲜沉淀的氢氧化铈易溶解于硝酸而生成硝酸铈。



【34】 H_3PO_4

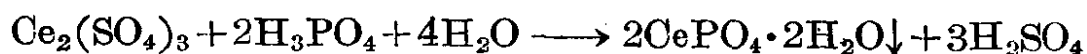
(1) 当三氯化铈的酸性溶液与磷酸共混合时, 并无沉淀形成, 但假定有过量的磷酸加入, 并将此混合物在水浴上蒸发至干燥, 残渣用水处理, 则将有白色粘泥状二水合磷酸铈块状物生成。



(2) 硝酸铈用过量的磷酸处理后, 即有下列反应生成。



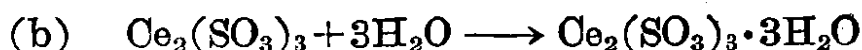
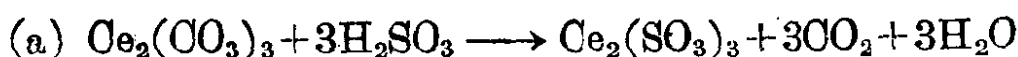
(3) 将磷酸加至硫酸铈的中性溶液中后, 即有白色沉淀形成, 但后者立即变为结晶。此沉淀可能是二水合磷酸铈。



【35】 H_2SO_3

(1) 碳酸铈溶解于亚硫酸。将此溶液蒸发, 即有灰白色三水

合亚硫酸铈的小型针状结晶群形成。



(2) 碳酸铈与亚硫酸加温后, 将其产物在硫酸上蒸发, 即有下列反应生成。

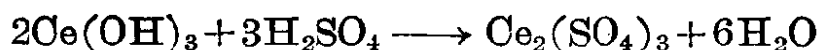


[36] H_2SO_4

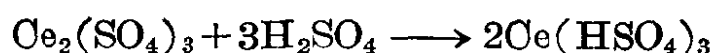
(1) 一氮化铈与稀硫酸作用时, 即有硫酸铈和硫酸铵形成。



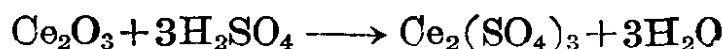
(2) 新鲜沉淀的氢氧化铈甚易溶解于硫酸而生成硫酸铈。



(3) 将硫酸铈溶解于微量的冰水中, 再用浓硫酸处理, 则有硫酸氢铈生成。

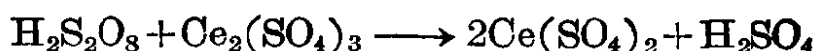


(4) 三氧化二铈溶解于硫酸后, 即形成硫酸铈。



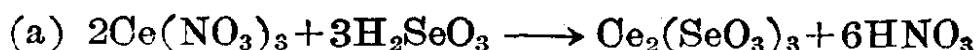
[37] $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

硫酸铈可被过二硫酸氧化。此反应宜在刚好足够量的酸存在下进行, 酸用以防止形成碱式盐。

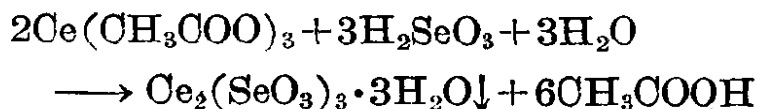


[38] H_2SeO_3

(1) 将亚硒酸加至浓的硝酸铈溶液中, 开始时并无沉淀形成, 但加入氢氧化铵时即生成白色盐类, 当它接触空气后又慢慢转变为灰黄色。

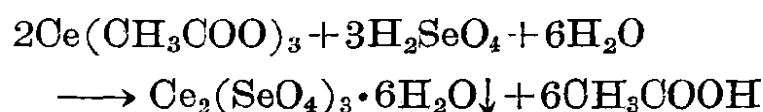


(2) 亚硒酸与浓的乙酸铈溶液之反应亦与上述反应(1)相同。

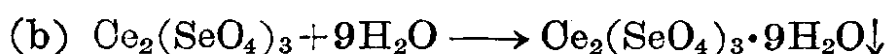
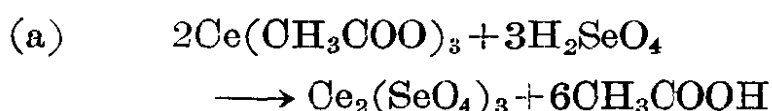


[39] H_2SeO_4

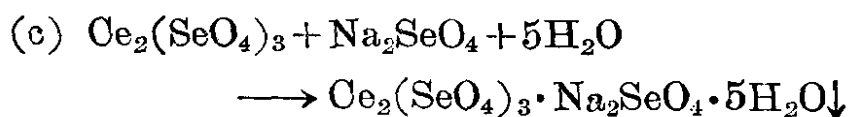
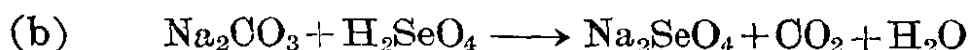
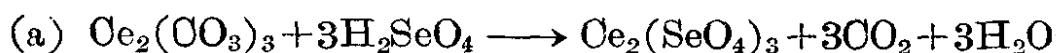
(1) 乙酸铈与硒酸混和后,将溶液加热并蒸发至结晶,反应式如下所示。



(2) 当乙酸铈与过量的硒酸混和后,在水浴上加热,亦形成硒酸铈的无色针状结晶。

**[40] $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$**

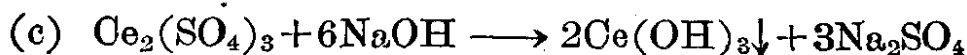
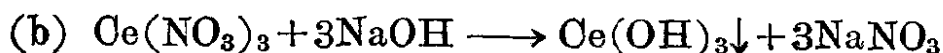
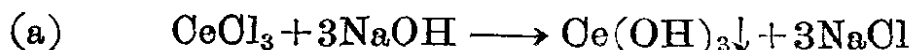
近似等量的碳酸铈和碳酸钠与硒酸溶液混和后,经自然蒸发,即缓慢形成小的无色结晶物。

**[41] H_4SiO_4**

原硅酸和三氯化铈的混合物在氯化钠参加下共熔融,即有硅酸铈形成。

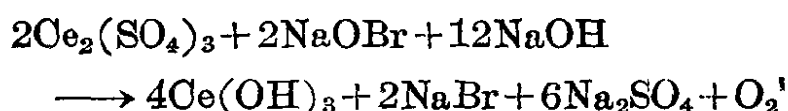
**[42] NaOH**

氢氧化钠(或氢氧化钾)与铈盐溶液作用时,即有庞大的凝胶性氢氧化铈沉淀形成,后者在开始形成时是白色,但暴露于空气后,则变为淡黄灰色,最后则呈淡红黄色。

**[43] $\text{NaOH} + \text{NaOBr}$**

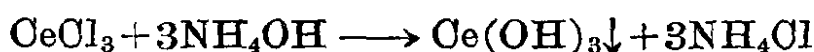
次溴酸钠和硫酸铈于氢氧化钠参加下作用时,即有氢氧化铈、

溴化钠及硫酸钠形成。



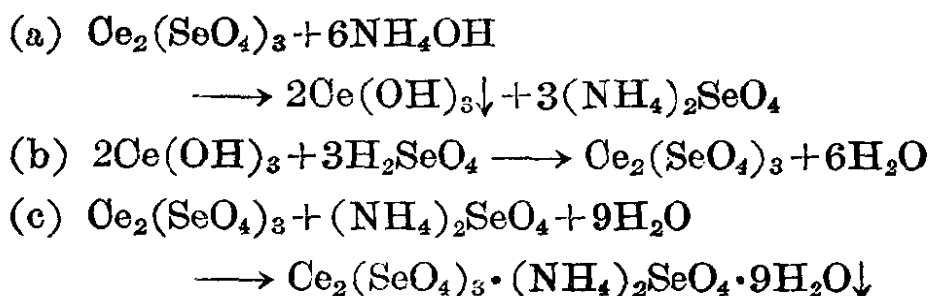
【44】 NH_4OH

氢氧化铵与铈盐溶液作用后, 即有氢氧化铈沉淀形成, 但这种沉淀很可能沾有碱式盐类。



【45】 NH_4OH 、 H_2SeO_4

氢氧化铵与硒酸铈溶液作用时, 即有氢氧化铈沉淀形成。加硒酸使沉淀溶解, 让其所得的溶液自动蒸发, 则有九水合硒酸铈-硒酸铵结晶出来, 其形状为小而无色三菱形结晶团块。



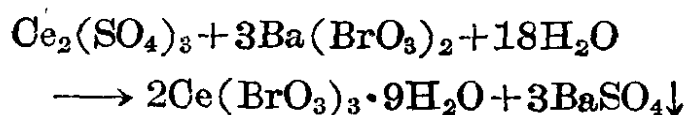
【46】 AuCl_3

浓的三氯化铈溶液与氯化金混和后, 在干燥器内蒸发, 即形成一种小的易潮解的金黄色柱状结晶物。



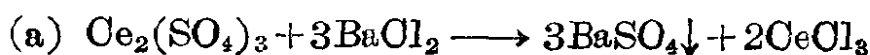
【47】 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$

硫酸铈溶液与溴酸钡溶液混合后, 过滤, 并予蒸发至结晶, 则得下列之生成物。



【48】 BaCl_2

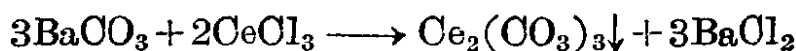
将定量的硫酸铈和氯化钡溶液混合后, 过滤, 将硫酸钡滤去, 滤液予以蒸发, 即有大而无色(或微黄色)潮解性三氯化铈(含有七分子水)的扁平晶柱形成。





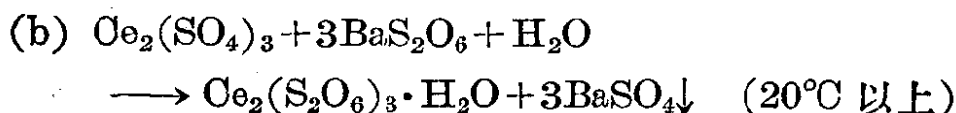
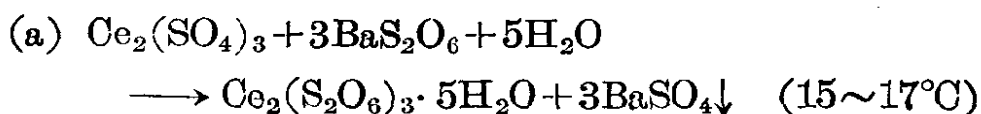
[49] BaCO₃

新鲜的碳酸钡沉淀物与三氯化铈溶液共振摇后即形成碳酸铈和氯化钡。



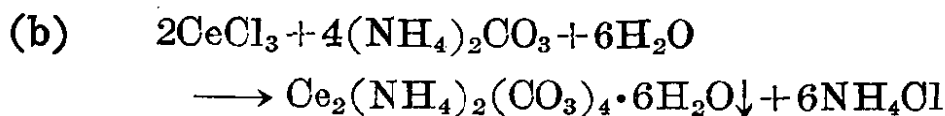
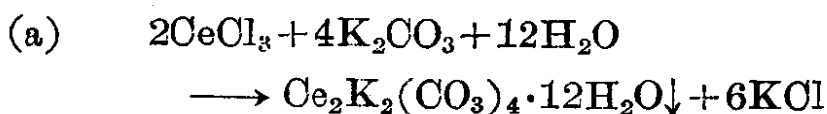
[50] BaS₂O₆

硫酸铈溶液与连二硫酸钡溶液混合后, 过滤, 且任其结晶, 即得下列反应产物。

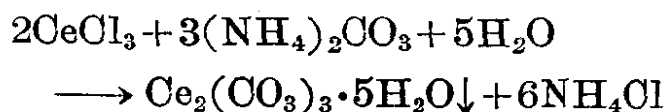


[51] K₂CO₃、(NH₄)₂CO₃

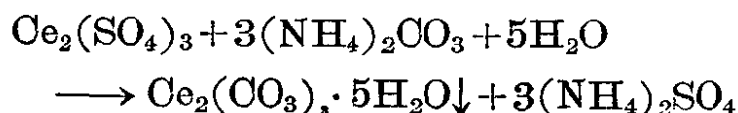
(1) 将三氯化铈的浓溶液滴加至 50% 碳酸钾溶液中, 即有结晶性碳酸钾铈沉淀形成。碳酸铵与三氯化铈亦有相同形式的反应。



(2) 三氯化铈溶液与碳酸铵作用后, 即有下列反应生成。

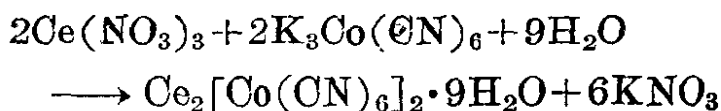


(3) 当新鲜制备的碳酸铵温热溶液加至硫酸铈溶液中, 则有五水合碳酸铈沉淀形成; 但溶液经静置数日后, 有极细的针状结晶沉析出来。



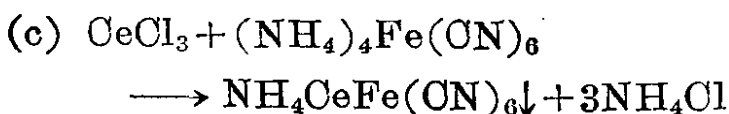
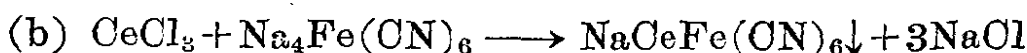
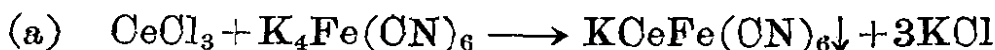
[52] K₃Co(CN)₆

氰高钴酸钾溶液与硝酸铈共煮沸时, 即形成氰高钴酸铈的水合物。

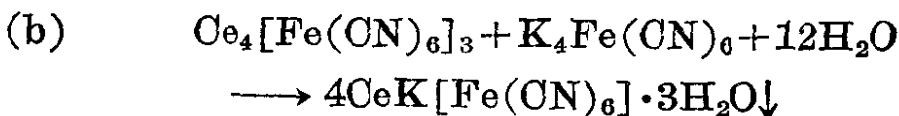
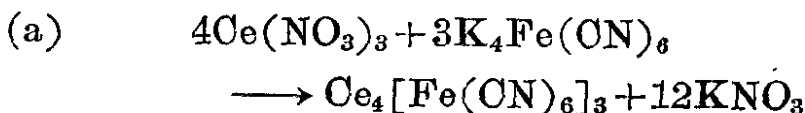


[53] $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

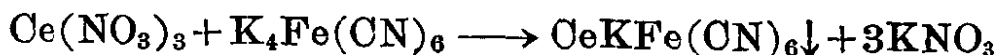
(1) 当等量的亚铁氰化钾浓溶液与纯三氯化铈浓溶液混合时, 即有白色沉淀形成, 后者可用水洗涤, 并在空气中干燥。钠和铵的亚铁氰化物, 亦有相似之反应。



(2) 当硝酸铈和亚铁氰化钾的溶液共混合时, 立即有细微的白色三水合亚铁氰化钾铈形成, 干燥时将变为淡蓝绿色。

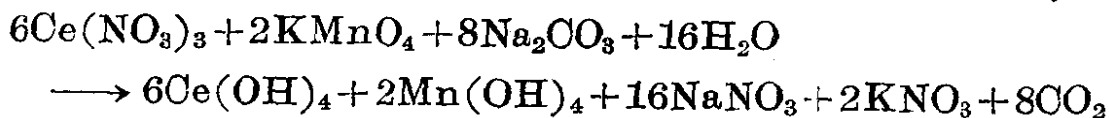


(3) 硝酸铈和亚铁氰化钾反应时, 即生成一种白色沉淀。

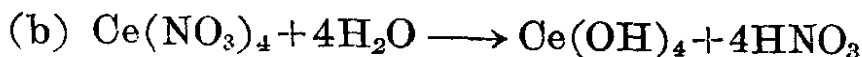
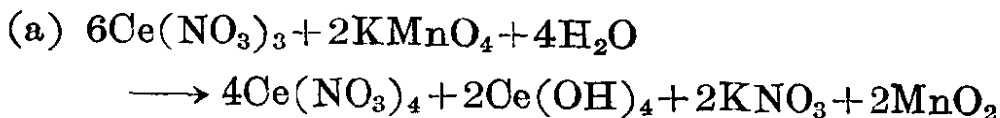


[54] KMnO_4

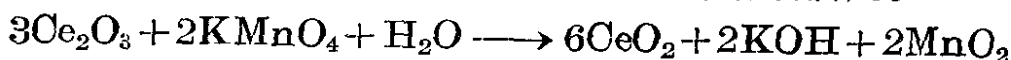
(1) 在碱性溶液中, 铈盐可被高锰酸钾氧化, 其反应如下:



(2) 硝酸铈遇高锰酸钾即被氧化为氢氧化高铈。



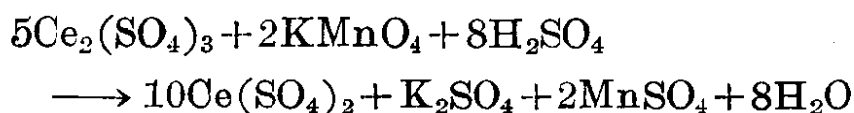
(3) 三氧化二铈在水中可用高锰酸钾的溶液滴定。



[55] $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

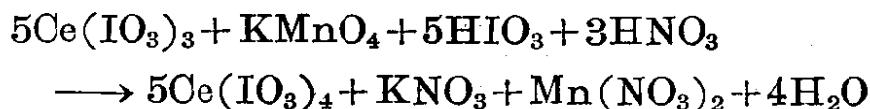
在硫酸的参加下, 硫酸铈溶液与高锰酸钾作用时, 即有下列反

应生成。



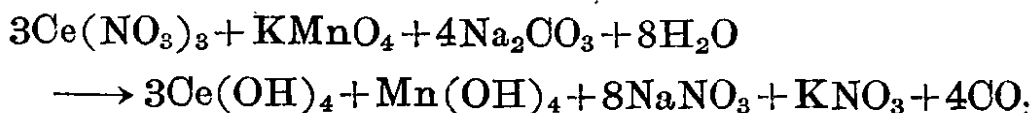
【56】 $\text{KMnO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{HNO}_3$

碘酸铈溶液可被高锰酸钾、碘酸和硝酸的混合物氧化,其反应如下:



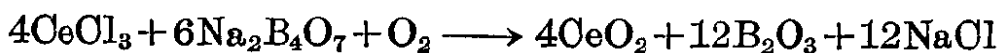
【57】 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

硝酸铈溶液与高锰酸钾和碳酸钠反应后,即有铈和锰的氢氧化物形成。



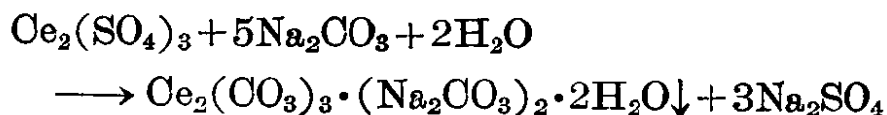
【58】 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

三氯化铈与硼砂烧煅时,即生成下列反应。



【59】 Na_2CO_3

硫酸铈溶液加至碳酸钠沸溶液中,则有二水合碳酸铈-碳酸钠沉淀形成,后者常呈粗大而非晶形的粉末。



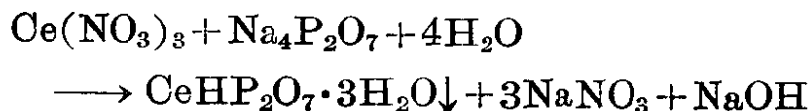
【60】 Na_2MoO_4 、 Na_3VO_4

三氯化铈和钼酸钠共熔后,形成钼酸铈和氯化钠。钒酸钠亦有同样反应发生。



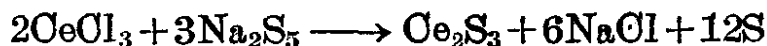
【61】 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

当焦磷酸钠加至硝酸铈溶液中,即有沉淀形成。



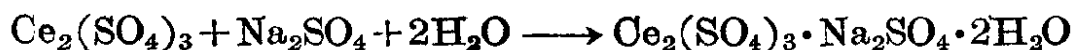
[62] Na_2S_5

当无水三氯化铈与五硫化二钠共混合加热至熔化时, 即有淡黄绿色、带有光泽的三硫化二铈的鳞片形成。



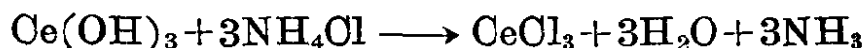
[63] Na_2SO_4

当硫酸铈稀溶液与其等量的硫酸钠混和后, 在砂浴上蒸发, 生成一种细白稳定的结晶粉, 即铈和钠的硫酸盐之复盐。



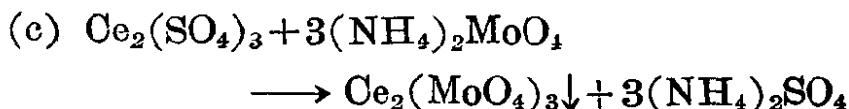
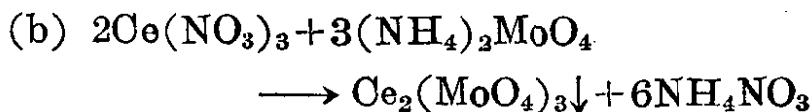
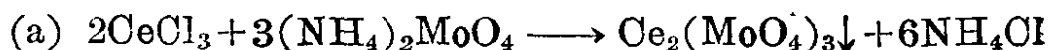
[64] NH_4Cl

新鲜沉淀的氢氧化铈当与铵盐溶液煮沸时, 即有氨放出。



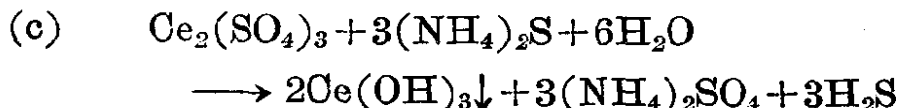
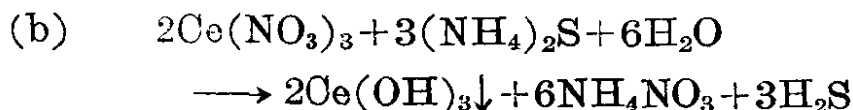
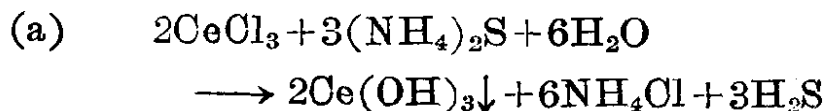
[65] $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

钼酸铵与铈盐作用时, 即有白色丛毛状钼酸铈沉淀形成。



[66] $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

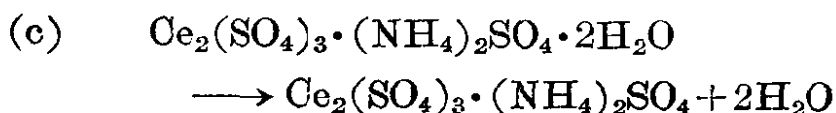
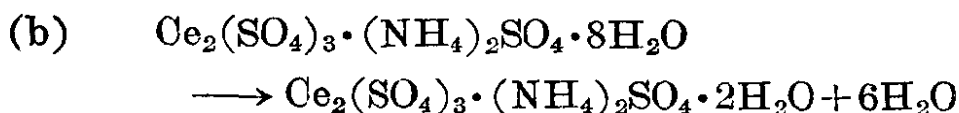
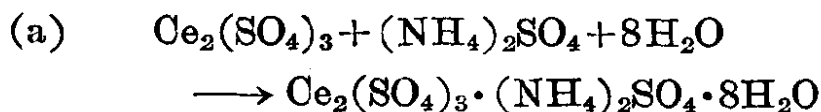
铈盐溶液遇硫化铵后, 即有氢氧化铈沉淀形成, 同时有硫化氢释出。



[67] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

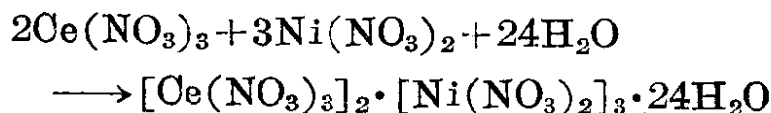
当硫酸铈与硫酸铵的稀溶液混合后, 在常温下予以自动蒸发, 则立即有中等大小的无色而有光泽的八水合硫酸铈铵结晶形成,

后者的形状呈扁平。在 100°C 时, 此生成物将失去六分子水, 其余的水分子则在 150°C 时消失。



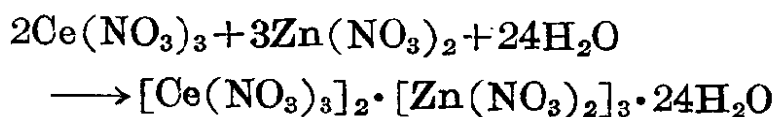
【68】 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

将浓而热的硝酸铈溶液与硝酸镍混和后放冷, 即生成大而完整的翠绿色稳定性结晶。



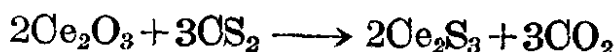
【69】 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

当硝酸铈与硝酸锌溶液混和并蒸发后, 形成大的无色结晶。



【70】 CS_2

当三氧化二铈与二硫化碳气流共加热时, 即有三硫化二铈的红色稳定的粉末形成。



【71】 NH_3

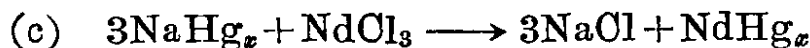
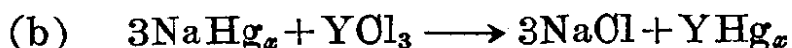
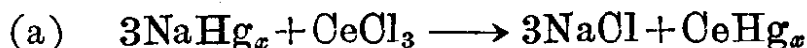
氨气通至 80°C 的无水三氯化铈上, 即发生下列反应,



【72】 NaHg

钠汞齐与三氯化铈在乙醇溶液中反应, 根据反应式(a), 形成

稀土汞齐。钇及铈的氯化物亦有同样的反应。

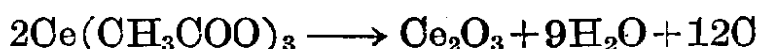


【73】 加热

(1) 在空气中将金属铈炽热, 即形成二氧化铈。



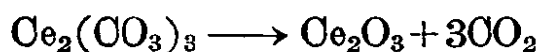
(2) 当乙酸铈在隔绝空气下加热时, 即生成白色的三氧化二铈。



(3) 所有硫酸铈的水合物在 400°C 以上加热时, 均会失去它们所含的结晶水。



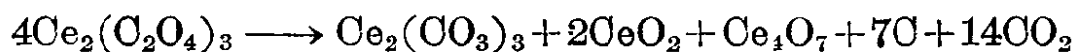
(4) 碳酸铈在氢气氛中加热, 即可防止二氧化铈的形成, 而完全生成三氧化二铈。



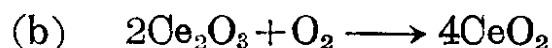
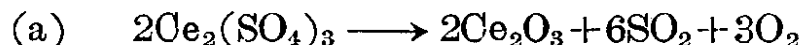
(5) 草酸铈在氢气流中加热时, 即有蓝灰色粉末三氧化二铈析出。



(6) 草酸铈在氢或氮的气氛中分解时, 即形成碳酸铈和淡蓝黑色铈的氧化物与碳的混合物。



(7) 无水硫酸铈加热后即分解, 生成二氧化铈。



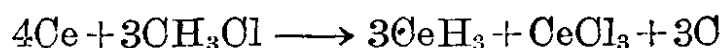
(8) 草酸铈加热后即分解为三氧化二铈、一氧化碳和二氧化碳。



【74】 CH_3Cl

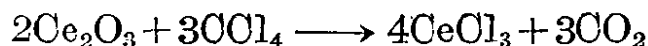
金属铈和一氯甲烷于 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 反应, 生成三氯化铈、三氢

化铈和碳。



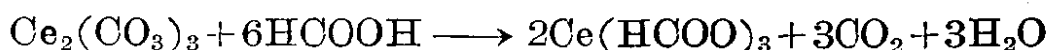
【75】 CCl_4

三氧化二铈在四氯化碳中加热时,即有三氯化铈生成。



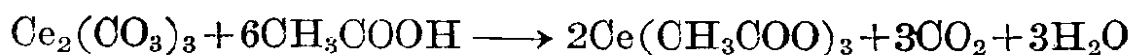
【76】 HCOOH

甲酸与碳酸铈作用后,即有下列反应生成。



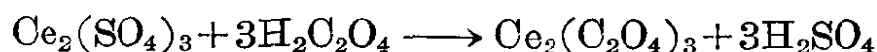
【77】 CH_3COOH

碳酸铈溶解于冰乙酸,即有下列之反应产物生成。



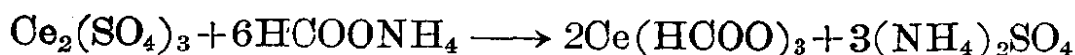
【78】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

硫酸铈溶液经草酸处理后,即有草酸铈生成。



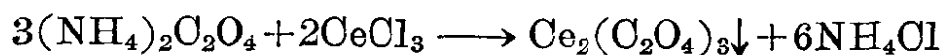
【79】 HCOONH_4

硫酸铈和甲酸铵溶液混和后,若不加热,即刻并无沉淀产生,但几分钟后即形成极小簇状白色细小针形沉淀;混合溶液若被加热,则立即出现甲酸铈沉淀。

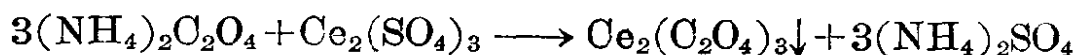


【80】 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 草酸铵与三氯化铈的溶液混和后,即形成草酸铈(沉淀)和氯化铵。

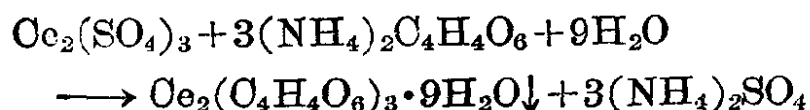


(2) 将草酸铵溶液加至硫酸铈溶液中,即有草酸铈沉淀形成。



【81】 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

当硫酸铈与酒石酸铵溶液混合后,即有白色无定形九水合酒石酸铈粉末沉出,后者不溶于过量的硫酸铈溶液,但易溶于酸、碱及碱金属酒石酸盐溶液中。

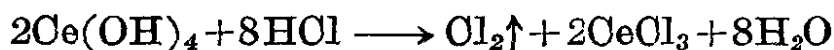


高铈化合物的反应

通常在做实验时，一般都用硫酸高铈铵 $[(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 或 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液或硫酸高铈 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ 的稀硫酸溶液。

【1】 氨或氢氧化钠溶液

氨或氢氧化钠溶液与高铈盐作用时，生成黄色氢氧化高铈 $[\text{Ce}(\text{OH})_4]$ 沉淀。沉淀溶解于硝酸，并呈红色溶液；倘沉淀与盐酸共加温时，则有氯释出，并有三氯化铈形成。



【2】 草酸或草酸铵溶液

草酸或草酸铵溶液与高铈盐作用时，即有还原反应发生（还原为三价铈状态）；当加温时，则反应更迅速，最后则有白色草酸铈沉淀形成。

【3】 硫酸钾的饱和溶液

硫酸钾的饱和溶液与高铈盐作用时，无沉淀发生（与铈盐有区别）。

【4】 还原剂

还原剂如硫化氢、二氧化硫、过氧化氢和氢碘酸与高铈盐作用时，高铈盐即被转变为铈盐。

【5】 硫代硫酸钠溶液

硫代硫酸钠溶液与高铈盐作用时，由于还原反应的缘故，溶液原来的黄色即消失，且有硫沉淀析出。

【6】 氟化铵溶液

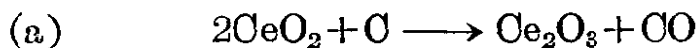
氟化铵溶液与高铈盐作用时，溶液原来的黄色即消失，但无沉淀形成。

【7】 碘酸钾溶液

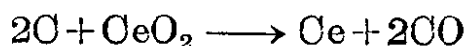
在浓硝酸溶液中, 碘酸钾溶液与高铈盐作用时, 即有白色碘酸高铈 $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_4]$ 沉淀形成(与铈有区别; 但钍和铈有相似的反应发生)。

【8】 C

(1) 二氧化铈与碳作用时, 通过下列三个步骤而被还原。

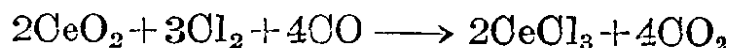


(2) 将二氧化铈与碳共置于 600 安, 120 伏的电加热炉内反应, 即有纯净的铈生成。



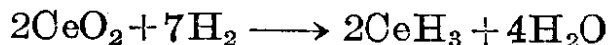
【9】 $\text{Cl}_2 + \text{CO}$

当氯和一氧化碳的混合物通过二氧化铈时(在碳舟皿中强热), 即有三氯化铈形成。



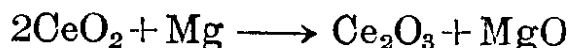
【10】 H_2

二氧化铈在氢气流中加热后, 即生成三氢化铈。



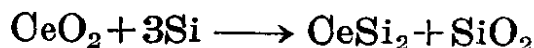
【11】 Mg

当二氧化铈和镁一起加热时, 即有三氧化二铈生成。



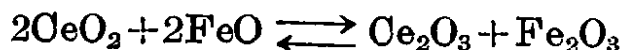
【12】 Si

二氧化铈与硅共加热后, 即生成二氧化硅和二硅化铈。



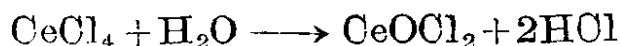
【13】 FeO

玻璃往往因亚铁离子的氧化而脱色(在铈的参加下)。

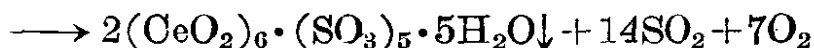
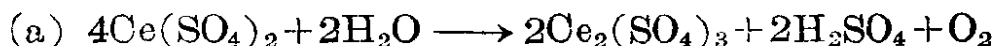


【14】 H_2O

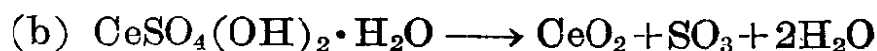
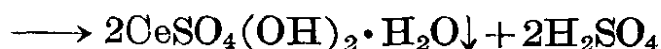
(1) 当电解熔化的四氯化铈时, 水即进入熔体而使部分水解, 结果有无定形黑棕色二氯化氧铈形成。



(2) 当硫酸高铈与极大量的水处理后,即完全变为硫酸铈。当与较少量的水(但用量不一)处理后,则有几种碱式硫酸高铈形成。

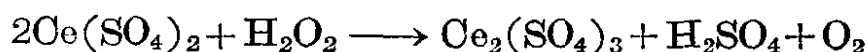


(3) 当硫酸高铈溶液在 25°C 放置几日后,则有碱式高铈盐形成,后者倘予强烈灼烧,则有二氧化铈形成。



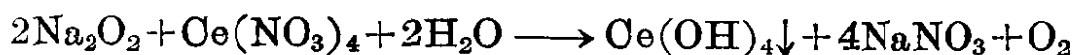
【15】 H_2O_2

硫酸高铈与过氧化氢作用时,即有下列反应生成。



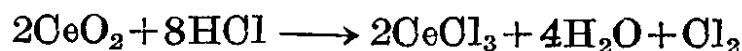
【16】 Na_2O_2

高铈盐溶液遇钠、钙或钡的过氧化物,即有氢氧化高铈形成。



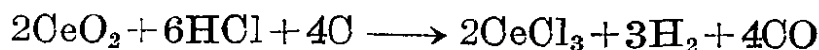
【17】 HCl

二氧化铈溶解于盐酸而形成三氯化铈,并有氯气放出。



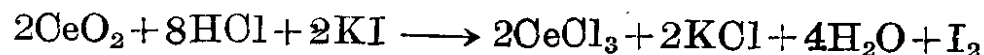
【18】 $\text{HCl} + \text{C}$

在碳存在的情况下,将干燥的氯化氢气体通至白热的二氧化铈上,即有近乎白色的结晶物(三氯化铈)形成。



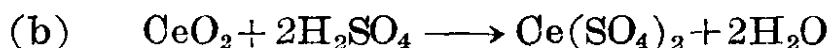
【19】 $\text{HCl} + \text{KI}$

二氧化铈或其他铈化合物,可以应用下列的方法而定量地测定。通常将二氧化铈与碘化钾溶液(用盐酸酸化者)作用,即有碘释出,碘的量可以定量测得,因而二氧化铈或其他铈化合物的含量亦可间接推算而得。



[20] HCl, H₂SO₄

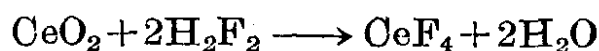
二氧化铈与盐酸加热后, 即有四氯化铈形成。制造硫酸高铈, 通常亦以类似的方法进行(应用硫酸和二氧化铈)。

**[21] HF + Cd(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Zn(OH)₂**

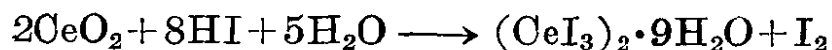
将新鲜制得的氢氧化高铈溶解于氢氟酸中, 并加至溶解于过量氢氟酸的氢氧化镉溶液中, 混和后, 即形成氟化高铈镉的复盐(伴有七分子水)沉淀物, 该盐在水中即分解。钴、镍、锌的氢氧化物亦有相似的反应发生。

**[22] H₂F₂**

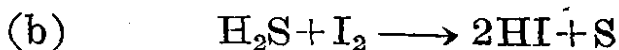
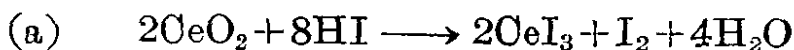
二氧化铈可被氟化氢定量地转化为四氟化铈。

**[23] HI**

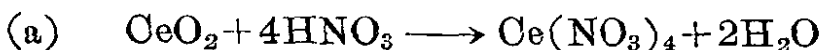
当二氧化铈在水中与碘化氢作用时, 不断通入硫化氢, 然后将所得的溶液蒸发, 即有下列反应产生。

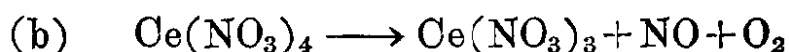
**[24] HI + H₂S**

当二氧化铈用氢碘酸处理时, 在此处二氧化铈应予过量, 同时必须继续通入硫化氢, 借以与被游离的碘作用。溶液在硫酸上蒸发, 结果有无色潮解性的九水合三碘化铈结晶形成。

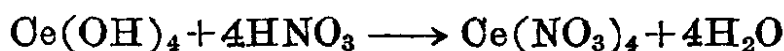
**[25] HNO₃**

(1) 二氧化铈溶解于硝酸后, 即有硝酸高铈形成。



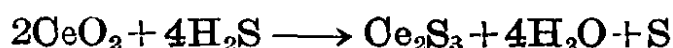


(2) 氢氧化高铈溶解于硝酸后, 将其溶液蒸发, 即有淡黄红色、蜂蜜样潮解性团块生成, 这可能是硝酸高铈。它不能被结晶析出, 而甚易形成双硝酸盐。它有形成若干不定组成的碱式硝酸盐之趋势。



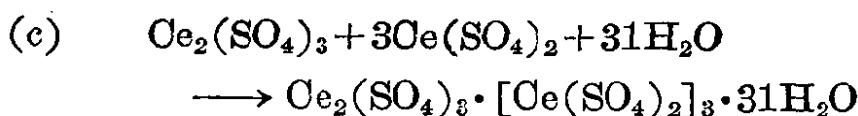
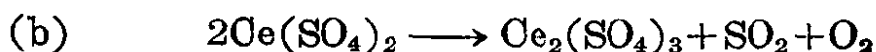
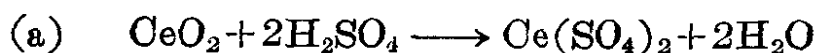
[26] H_2S

二氧化铈在硫化氢气流中剧烈加热时, 即有三硫化二铈生成。

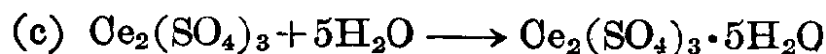
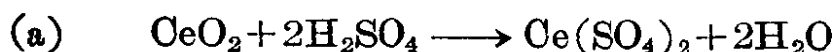


[27] H_2SO_4

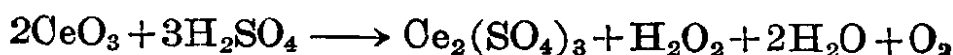
(1) 二氧化铈与过量的硫酸作用后, 在游离酸的存在下, 任其结晶, 即有小形正六边形橙红色晶柱(硫酸铈-高铈)形成, 后者伴有 31 分子水。



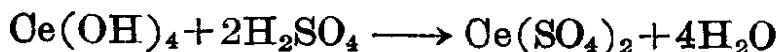
(2) 当二氧化铈与热浓硫酸作用后, 即生成淡红黄色溶液, 后者经蒸发后, 即伴有金黄色的美丽星形透明结晶(或许是硫酸高铈)形成。再谨慎地加热, 则生成硫酸铈。



(3) 三氧化铈遇硫酸, 即被分解。

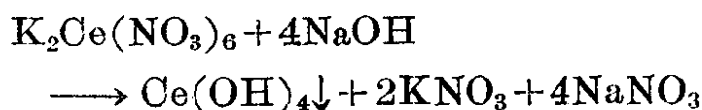


(4) 氢氧化高铈与稀硫酸作用后, 则有硫酸高铈形成。



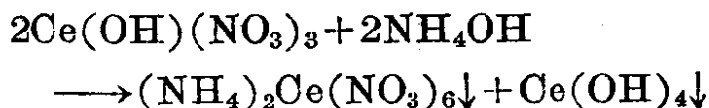
[28] NaOH

将过量的氢氧化钠加入硝酸高铈钾中, 待反应完全后, 即有下列反应产物生成。

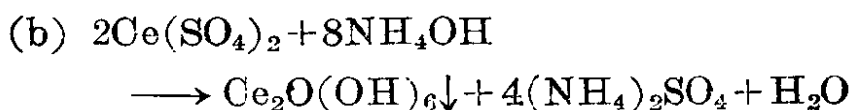
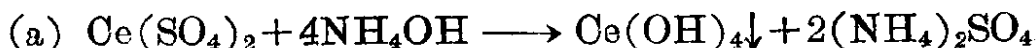


[29] NH_4OH

(1) 碱式硝酸高铈溶液与氢氧化铵作用时, 即有红色硝酸高铈铵结晶形成。

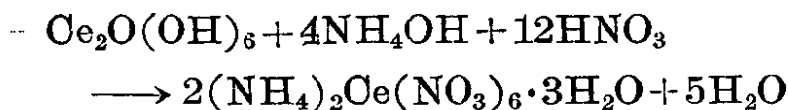


(2) 氢氧化铵与硫酸高铈溶液作用后, 即发生沉淀。



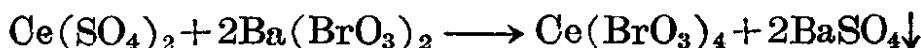
[30] $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$

当六羟氧化高铈与小量的氢氧化铵和硝酸作用时, 即有下列之反应产物生成。



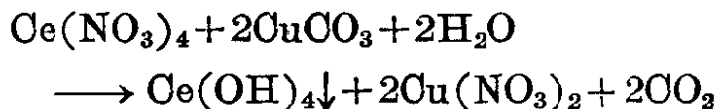
[31] $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$

当硫酸高铈溶液与溴酸钡作用时, 即有溴酸高铈结晶形成。



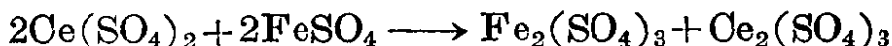
[32] CuCO_3

当铜、锰、铅或锌的碳酸盐与高铈盐溶液作用时, 即有氢氧化高铈沉淀形成。



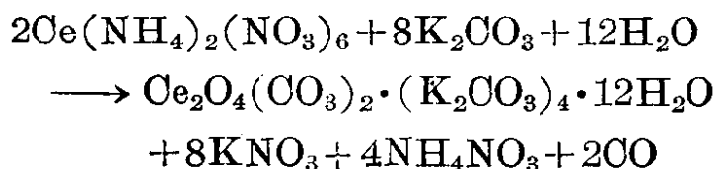
[33] FeSO_4

硫酸高铈溶液能氧化硫酸亚铁, 生成硫酸铈和硫酸铁。



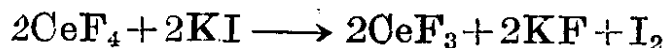
[34] K_2CO_3

当含有硝酸高铈铵和碳酸钾的溶液用二氧化碳饱和 (在 60°C 时) 后, 予以冷却至 5°C , 则有下列反应生成。



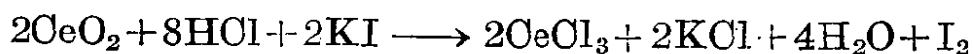
【35】 KI

当四氟化铈与碘化钾反应后,即形成三氟化铈。



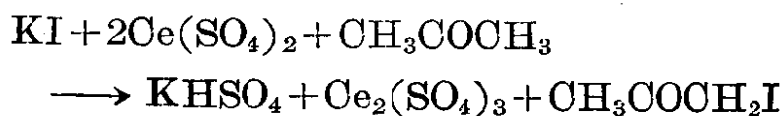
【36】 KI + HCl

二氧化铈或其他铈化合物的定量测定,均可根据它们在盐酸酸化的碘化钾溶液中反应后释放出的碘来完成。



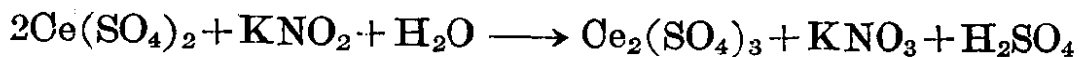
【37】 KI + CH₃COCH₃

在丙酮和硫酸的参加下,碘化物可以应用硫酸高铈定量地滴定至可见的终点(应用试亚铁灵为指示剂)。



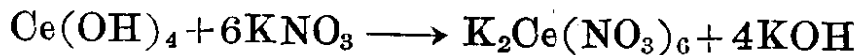
【38】 KNO₂

硫酸高铈与亚硝酸钾作用时,将有下列反应发生。亚硝酸亦可依据这个反应而测定之。



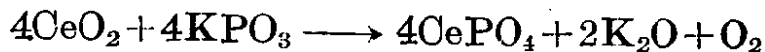
【39】 KNO₃

当以一定比例数量的氢氧化高铈和硝酸钾在溶液中作用时,即有下列反应生成。



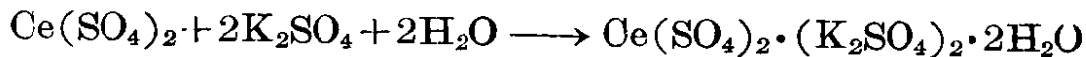
【40】 KPO₃

二氧化铈与偏磷酸钾熔融时,即有下列反应发生。



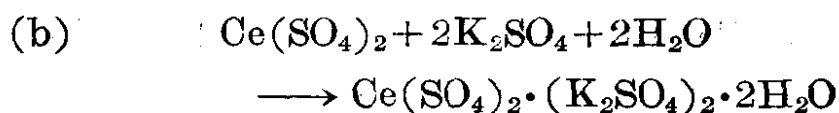
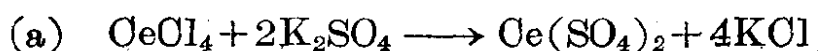
【41】 K₂SO₄

硫酸高铈的硫酸溶液与硫酸钾作用后,即有下列反应产物生成。

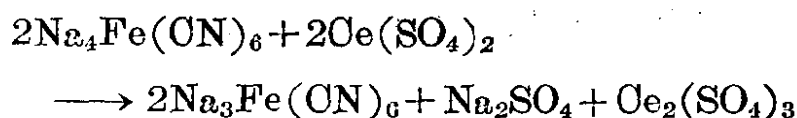


【42】 $K_2SO_4 + H_2O$

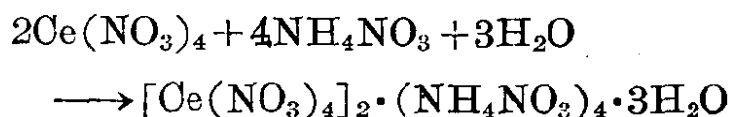
四氯化铈亦可与硫酸钾反应,形成硫酸高铈和硫酸钾的复盐。

**【43】 $Na_4Fe(CN)_6$**

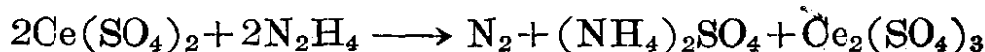
高铈盐可定量地氧化亚铁氰化物为铁氰化物,其反应如下:

**【44】 NH_4NO_3**

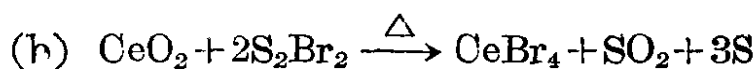
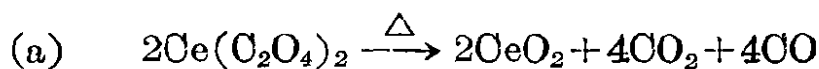
当硝酸高铈和硝酸铵按等量混合后,将其溶液在氯化钙和生石灰上蒸发,则有下列之反应产物生成。

**【45】 N_2H_4**

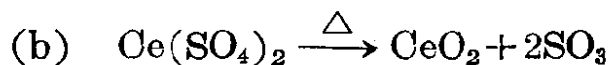
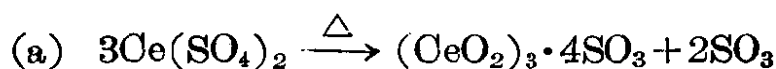
肼可被硫酸高铈氧化为氮和硫酸铵,其反应如下:

**【46】 S_2Br_2**

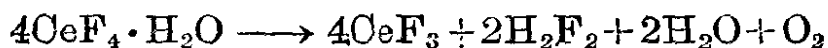
草酸高铈加热后生成二氧化铈,该氧化物与一溴化硫于600°C加热后,又形成白色吸湿性的四溴化铈。

**【47】 加热**

(1) 硫酸高铈在195°C分解时形成碱式硫酸盐和三氧化硫,若加热至暗红炽热时,则生成物为二氧化铈。



(2) 四氯化铈的水合物加热至红色,即分解并发生下列反应。



【48】 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

在热溶液中,草酸钠与硫酸高铈作用后,即有硫酸铈生成。



锂 Li

锂系一银白色金属。它为目前已知的最轻金属(在 0°C 时密度 0.534 克/厘米³),能浮在石油上。其熔点为 180.54°C 。它在空气中即行氧化,与水作用,即形成氢氧化锂,并有氢释出,但其反应不及水与钠、钾作用时来得剧烈。锂能溶解于酸而形成盐。

锂的盐类或可认为由氧化锂(Li_2O)衍生而得。若干锂盐如氯化锂(LiCl)和氯酸锂(LiClO_3),均很容易潮解。

氢氧化锂(LiOH)的溶解度在 10°C 时为 113 克/升,碳酸锂(Li_2CO_3)的溶解度在 13°C 时为 13.1 克/升,磷酸锂(Li_3PO_4)的溶解度在 25°C 时为 0.3 克/升,氟化锂(LiF)的溶解度在 18°C 时为 2.7 克/升。所有这些锂化合物的溶解度均较相应的钠盐和钾盐为低,因此根据这一点,即可认为锂与碱土金属十分相似。

锂的化合价为一。

锂化合物的反应

通常在做实验时,一般都应用碳酸锂(Li_2CO_3)溶解于微量盐酸(2摩/升)的溶液进行试验。

【1】 磷酸钠溶液

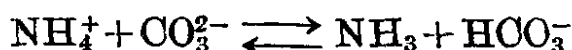
在中性溶液中,磷酸钠溶液与锂盐作用时,即有部分磷酸锂(Li_3PO_4)沉淀析出;这种沉淀往往很易从沸腾的稀溶液中获得。如果有氢氧化钠存在,则上述的沉淀几乎达到完全。沉淀在氯化铵溶液中的溶解度较水为大(与镁有区别)。



磷酸锂沉淀如与氢氧化钡共煮沸时, 则沉淀将进入溶液而生成氢氧化锂(与镁有区别)。

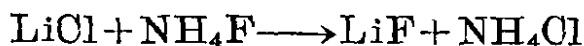
【2】 碳酸钠(或铵)溶液

倘有氨溶液参加时, 碳酸钠(或铵)溶液与锂盐浓溶液作用, 即有白色碳酸锂 (Li_2CO_3) 沉淀形成。倘有高浓度的氯化铵存在, 则无沉淀发生, 因为此时碳酸根离子的浓度被减低至不超过 Li_2CO_3 的溶度积。



【3】 氟化铵溶液

在氨性溶液中, 氟化铵溶液与锂盐作用时, 徐徐形成白色胶状氟化锂(LiF)沉淀(与钾和钠有区别)。

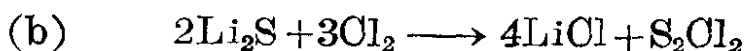
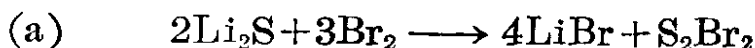


【4】 酒石酸、亚硝高钴酸钠或氯铂酸溶液

酒石酸、亚硝高钴酸钠或氯铂酸溶液与锂盐作用时, 无沉淀发生(与钾有区别)。如与非常浓的锂盐溶液(几乎达到饱和)作用, 则将有亚硝高钴酸锂沉淀形成, 因此用亚硝高钴酸钠试验 K^+ 离子时, 锂的干扰作用则可不考虑。

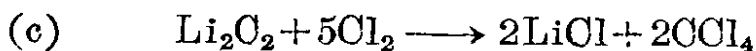
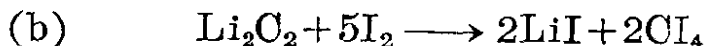
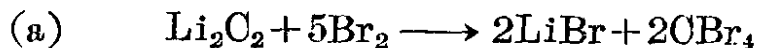
【5】 Br_2

硫化锂在常温下与溴反应, 即有溴化锂生成, 氯亦有同样反应发生。



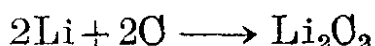
【6】 Br_2 、 I_2 、 Cl_2 、 F_2

碳化锂在溴蒸气中小心加热燃烧后, 即形成溴化锂和四溴化碳。碘蒸气亦有同样反应, 而氯和氟在冷的条件下即能反应。



【7】 C

(1) 当金属锂与碳共加热后, 即有碳化锂生成。

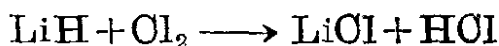


(2) 硫化锂在电炉中与碳反应, 即形成碳化锂。

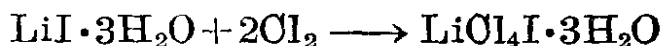


[8] Cl₂

(1) 当氢化锂在氯气流中加热至暗红炽热后, 再予燃烧, 即有氯化锂和氯化氢生成。

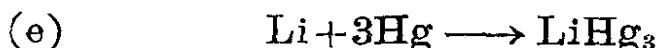
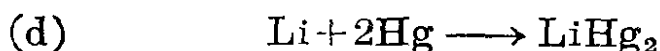
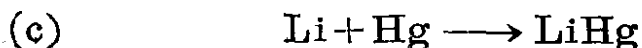
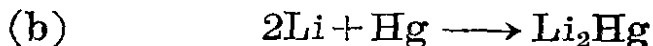
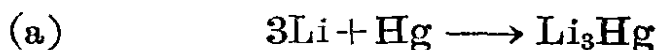


(2) 当三水合碘化锂与氯气反应后, 即有三水合四氯碘化锂形成。



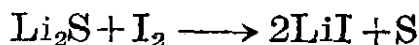
[9] Hg

将干燥的锂急速加至置有若干量汞的铁容器中, 关闭容器并予加热, 经冷却后, 再加入需要量汞, 从凝固点曲线上表明: 有五种化合物存在, 其中除汞化锂 (LiHg) 为立方体形结晶外, 其它均为针状结晶物。



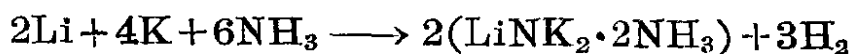
[10] I₂

当硫化锂与碘在 200°C 以上反应后, 即形成碘化锂。



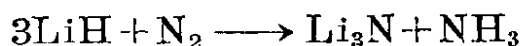
[11] K + NH₃

在少量铂黑存在下, 锂与钾和液氨反应后, 即有下列反应产物生成。



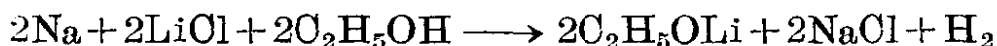
[12] N₂

当氢化锂于氮气流中加热后, 即有氮化锂和氨生成。



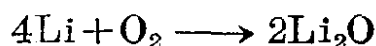
[13] Na + C₂H₅OH

将钠加至无水氯化锂(溶解于无水的乙醇中)中, 除去生成的氯化钠沉淀后, 则在溶液中将有乙醇锂生成。

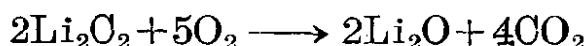


[14] O₂

(1) 当锂在氧气中燃烧时, 即生成氧化锂, 同时伴有痕量的二氧化锂。



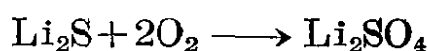
(2) 碳化锂在氧气或硫蒸气或硒蒸气下燃烧至低于暗红色后, 即有下列反应发生。



(3) 在干燥的纯氧中, 加热无水碘化锂时, 即有碘释出, 同时有碘酸锂和氧化锂形成。

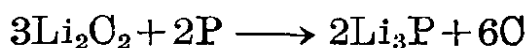


(4) 当硫化锂与氧气在 300°C 反应后, 即形成硫酸锂。



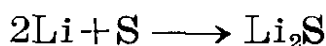
[15] P

碳化锂在磷蒸气中燃烧至赤热后, 即有磷化锂生成。

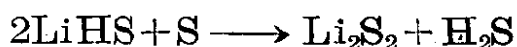


[16] S

(1) 当硫蒸气作用于加热的锂后, 即有淡黄色无定形粉末硫化锂生成。



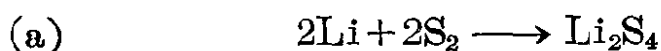
(2) 将氢硫化锂的乙醇溶液与过量的硫混合后, 在干燥的氢气流中煮沸回流 1 小时, 溶液经浓缩、冷却和干燥后, 即有黄绿色粉末二硫化(二)锂生成。



[17] S + NH₃

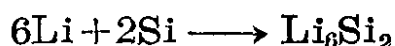
当锂或钠或钾的液氨溶液与硫在 -33°C 下反应, 即有相应的

四硫化物形成。



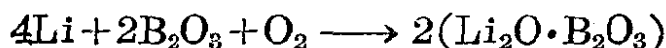
【18】 Si

当锂与硅的混合物共加热后，即有少量蓝色光辉晶体硅化锂生成。



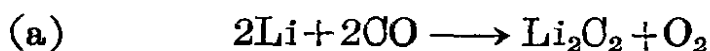
【19】 B₂O₃

分散于无水乙醇中的金属锂粉与硼酸的乙醇溶液反应后，即有硼酸锂形成。



【20】 CO

当金属锂与一氧化碳或二氧化碳的气流作用后，即有碳化锂形成。



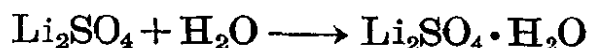
【21】 CO₂

将二氧化碳的气流迅速通入碳酸锂的水混悬溶液，即有碳酸氢锂形成。

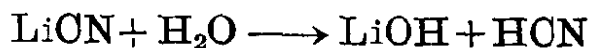


【22】 H₂O

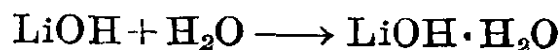
(1) 将硫酸锂的水溶液浓缩时，即有一水合硫酸锂的单斜结晶形成。



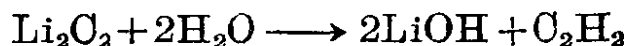
(2) 空气中的水汽可水解氰化锂，而生成氢氧化锂和氢氰酸。



(3) 当温热的氢氧化锂水溶液被冷却时，或当其冷溶液在没二氧化碳的空气中予以蒸发时，即有一水合氢氧化锂形成。



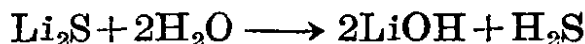
(4) 当碳化锂与水作用时, 将有乙炔形成。



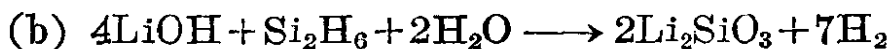
(5) 当氧化锂溶解于水后, 即有氢氧化锂形成。



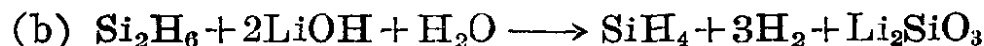
(6) 水蒸汽与硫化锂作用时, 予以微热, 则有大量的硫化氢放出。



(7) 硅化锂与水作用时, 即有硅酸锂形成。

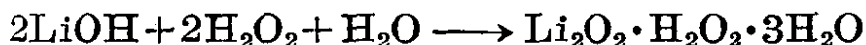


(8) 硅化锂遇水即被剧烈地侵蚀, 结果生成自动易燃的氢化硅和氢氧化锂的混合物。



[23] H_2O_2

当过氧化氢和乙醇加至氢氧化锂溶液中, 即有硬而无色的结晶沉出。



[24] SO_2

当氢化锂与二氧化硫微微加温后, 即有连二亚硫酸锂和氢气生成。

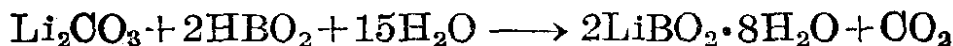


[25] HBO_2

(1) 当偏硼酸与过饱和的氢氧化锂溶液作用时, 即有偏硼酸锂的六角形片状物形成。

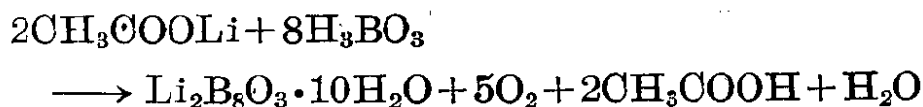


(2) 将碳酸锂与偏硼酸共熔融后, 再溶解于硼酸溶液中, 结果有偏硼酸锂形成。

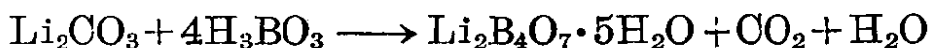


[26] H_3BO_3

(1) 乙酸锂与硼酸共同煮沸,直至所有的乙酸被驱出为止。将溶液在硫酸上蒸发,即有结晶性的硼酸盐沉出。

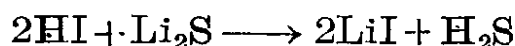
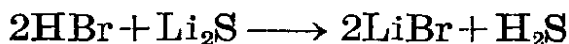


(2) 将等量的硼酸和碳酸锂共同煮沸,直至二氧化碳不再放出为止。如用乙醇处理之,则有颗粒状的沉淀形成。



【27】 HBr、HI

当干燥的氢溴酸与微热的硫化锂反应后,即有硫化氢释出,同时有溴化锂形成。氢碘酸亦有同样反应发生。



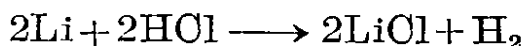
【28】 H₂CO₃

将碳酸锂溶解于水,然后与碳酸作用,并使 CO₂ 饱和该溶液,这样有碳酸氢锂形成。

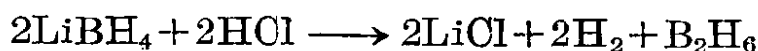


【29】 HCl

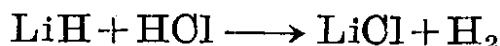
(1) 当锂溶解于盐酸中,即有强烈的气体放出。



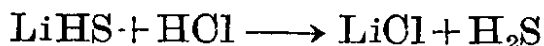
(2) 硼氢化锂在低温(在 -80°C)时遇氯化氢,即迅速发生作用而生成氢、氯化锂及乙硼烷。



(3) 红热的氢化锂与氯化氢作用后,即有氯化锂和氢形成。



(4) 氢硫化锂溶液与盐酸作用后,即有硫化氢放出。

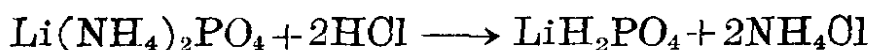


(5) 2LiHS·C₂H₅OH 能迅速溶解于稀盐酸中,同时有剧烈的硫化氢放出。

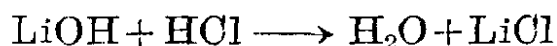


(6) 当磷酸二铵锂用盐酸(0.2 摩/升)滴定时,即有磷酸二氢

锂形成。



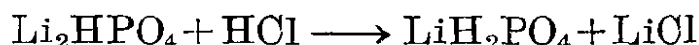
(7) 氢氧化锂与氯化氢作用后, 即有氯化锂和水形成。



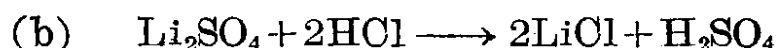
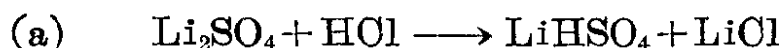
(8) 氯化氢气体通过红热的氟化锂, 即有氯化锂和氢氟酸形成。



(9) 应用盐酸(0.2 摩/升)滴定磷酸氢二锂时, 即有磷酸二氢锂形成。



(10) 硫酸锂与盐酸作用后, 即有酸性硫酸锂和氯化锂形成, 假定有过量的盐酸存在, 则将有氯化锂和硫酸形成。

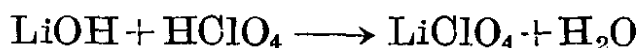


(11) 应用盐酸(0.2 摩/升)滴定磷酸锂时, 即有磷酸二氢锂形成。

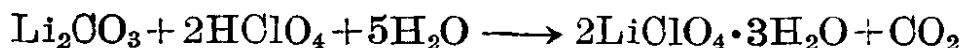


【30】 HClO₄

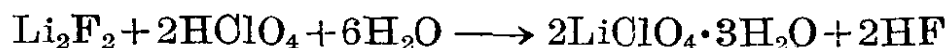
(1) 当过量的氢氧化锂加至高氯酸中, 即有高氯酸锂形成。



(2) 将碳酸锂溶解于高氯酸中, 即有高氯酸锂析出(或呈短柱体或呈细针体)。

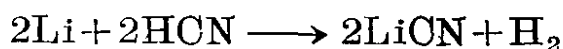


(3) 氟化锂与高氯酸作用后, 即有三水合高氯酸锂形成。

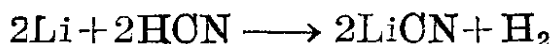


【31】 HCN

(1) 将无水氰化氢通过金属锂后, 即有氰化锂形成。



(2) 氢氰酸的乙醚或苯溶液与金属锂作用时, 即有油状块物(氰化锂)形成。

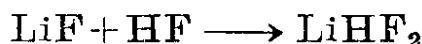


(3) 将氢氰酸加至氢氧化锂中,并混悬于无水乙醚中,放置于冷处,同时加以剧烈振摇。最后将所生成的氰化锂糊状物于真空中(在硫酸上)干燥。



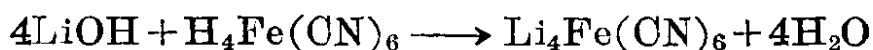
【32】 HF

当氟化锂溶解于液态氟化氢后,两者相互作用,即有下列反应发生。

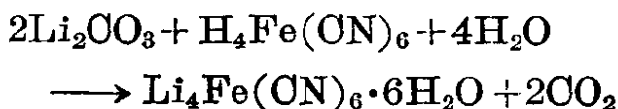


【33】 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

(1) 氰亚铁酸的浓溶液与氢氧化锂作用后,即有氰亚铁酸锂形成。

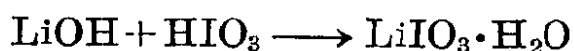


(2) 氰亚铁酸的浓溶液与固体碳酸锂作用时,即有亮黄色氰亚铁酸锂结晶形成。

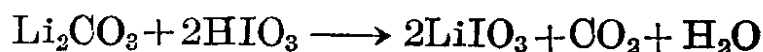


【34】 HIO_3

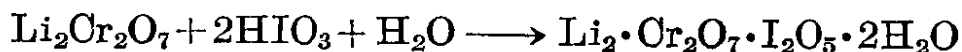
(1) 当氢氧化锂用碘酸中和时,即有针状碘酸锂结晶形成。



(2) 碳酸锂与碘酸作用时,即有碘酸盐形成。

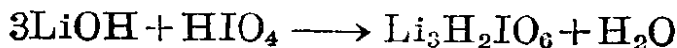


(3) 将1摩重铬酸锂和2摩碘酸的溶液与微过量的铬酸浓缩时,生成下列反应产物。

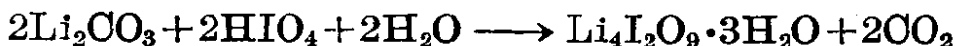


【35】 HIO_4

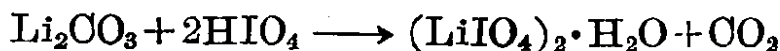
(1) 将高碘酸溶液(1摩/升)徐徐加至含有2摩氢氧化锂的溶液中,待首先沉出的沉淀又复溶解,然后再在水浴上予以加热,则有微小的结晶体仲高碘酸二氢三锂析出。



(2) 当碳酸锂溶液被高碘酸中和后(近乎中和), 在温热处予以蒸发, 则有结晶性物质生成。

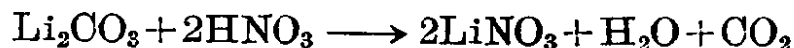


(3) 将碳酸锂溶解于高碘酸后, 在干燥器中予以蒸发, 即有高碘酸锂形成。

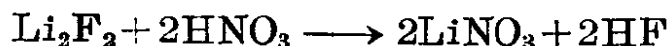


【36】 HNO₃

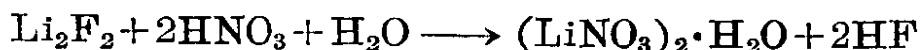
(1) 碳酸锂遇硝酸即被分解, 而有硝酸锂形成。



(2) 氟化锂与硝酸作用后, 在 61°C 以上使之结晶, 则有无水硝酸锂形成。



(3) 氟化锂与硝酸作用后, 在 29.6°C 以下使之结晶, 则有一水合硝酸锂形成。



(4) 当硝酸滴入钼酸锂溶液中, 即有下列反应产物生成。

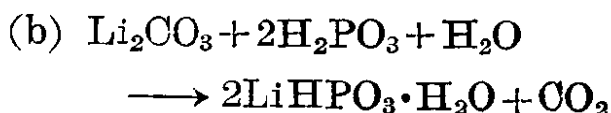
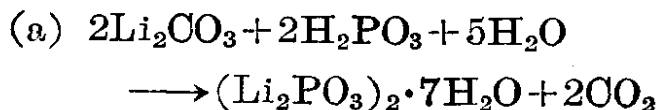


(5) 浓硝酸与硫化锂作用时, 即有二氧化氮气体和硫生成。



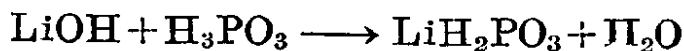
【37】 H₂PO₃

当碳酸锂加至过量的连二磷酸中, 则有连二磷酸锂形成。从母液中可以获得连二磷酸氢锂的潮解性结晶。

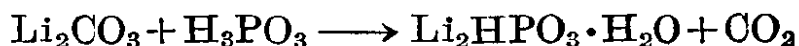


【38】 H₃PO₃

(1) 将氢氧化锂溶液用亚磷酸溶液饱和至甲基橙变色时为止, 即有甚易溶解的亚磷酸二氢锂糖浆状溶液生成。

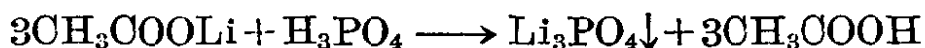


(2) 将 1 摩碳酸锂加至 1 摩亚磷酸中, 在水浴上加热, 即有亚磷酸氢二锂形成。

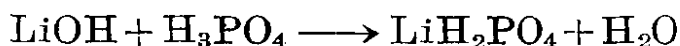


【39】 H_3PO_4

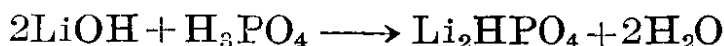
(1) 磷酸溶液加至乙酸锂溶液中, 即有磷酸锂沉淀生成。



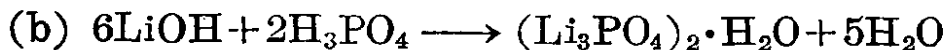
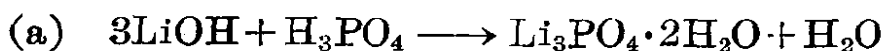
(2) 氢氧化锂溶液用磷酸中和时, 即有磷酸二氢锂形成。倘有足够过量的磷酸存在时, 则该化合物即行结晶。



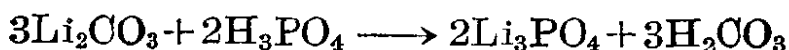
(3) 氢氧化锂的浓溶液和磷酸作用时, 即有磷酸氢二锂形成(在溶液中)。



(4) 将磷酸溶液用过量的氢氧化锂溶液处理后, 即有微晶形的稍溶性的磷酸锂沉淀形成。当在 16°C 左右干燥时, 则为二水合物。倘在 60°C 左右干燥时, 则为半水合物。

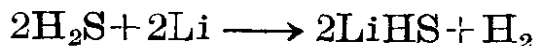


(5) 当磷酸溶液加至碳酸锂溶液中时, 则有磷酸锂生成。

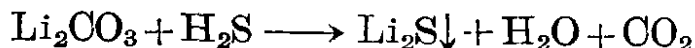


【40】 H_2S

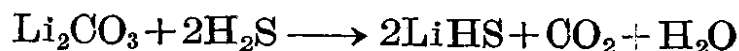
(1) 将干燥的硫化氢通入乙醚中, 并在乙醚之表面上浮放着金属锂, 结果在烧杯底中可以收集到氢硫化锂。



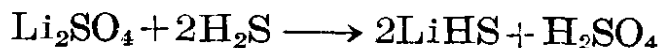
(2) 碳酸锂的水溶液(1%)与硫化氢相互作用, 约经 30 小时后, 反应才可完全, 并有下列之反应产物生成。



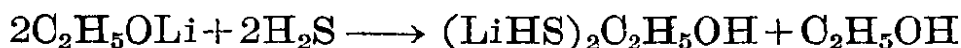
(3) 当硫化氢作用于红热的碳酸锂后, 即有氢硫化锂形成。



(4) 当硫化氢作用于红热的硫酸锂后, 即有氢硫化锂形成。

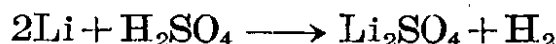


(5) 当硫化氢通入乙醇锂的乙醇溶液后, 再将溶液浓缩, 即有白色结晶沉出。

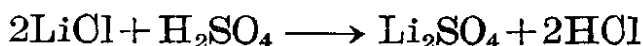


【41】 H_2SO_4

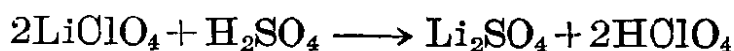
(1) 金属锂与稀硫酸可发生剧烈的作用, 并有硫酸锂形成。



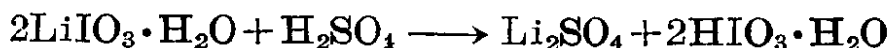
(2) 氯化锂与硫酸共蒸发时, 即转变为硫酸锂。



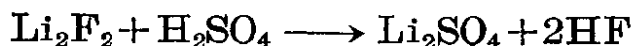
(3) 浓硫酸加至高氯酸锂后, 将其溶液蒸发, 则有硫酸锂形成。



(4) 稀硫酸能分解碘酸锂结晶, 结果在溶液中将有水合碘酸结晶及硫酸锂形成。



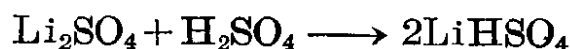
(5) 硫酸与氟化锂在稍高的温度下作用时, 即有硫酸锂和氢氟酸形成。



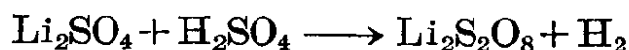
(6) 稀硫酸能迅速地侵蚀硫化锂, 并有硫化氢放出。



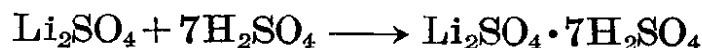
(7) 硫酸锂(在硫酸中)溶液当予蒸发时, 即有酸式硫酸锂结晶形成。



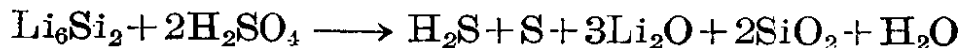
(8) 在 -20°C 时电解硫酸锂(在硫酸中)溶液, 将有过二硫酸锂形成。



(9) 硫酸锂-硫酸的贮备混合液, 将有下列反应产物生成。

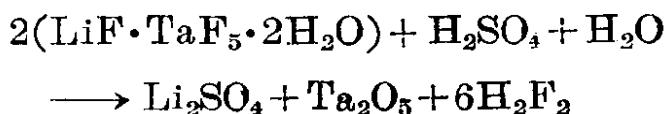


(10) 当硅化锂滴至浓硫酸中时, 将使酸还原为硫和硫化氢。



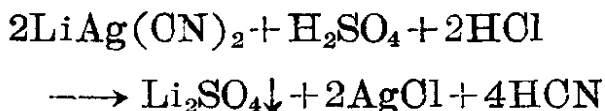
(11) 当氟化锂钽与浓硫酸反应后, 即有五氧化二钽、硫酸锂

和氟化氢生成。



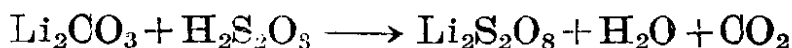
[42] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

氰银酸锂与浓硫酸及小量盐酸共蒸发时，即分解为硫酸锂和氯化银。



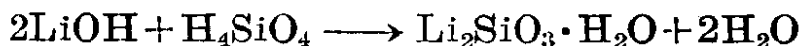
[43] $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

碳酸锂加至过二硫酸溶液中后，过滤，在真空中蒸发，即有粉红色结晶过二硫酸锂形成。



[44] H_4SiO_4

将干燥的原硅酸溶解于二倍理论量的氢氧化锂中，然后在 80°C 加热一个短时期，则有硅酸锂形成。

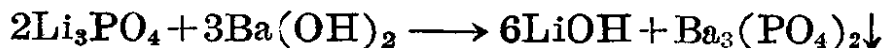


[45] $\text{Ba}(\text{OH})_2$

(1) 硫酸锂与氢氧化钡溶液作用时，即有下列反应生成。

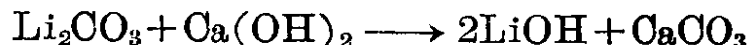


(2) 氢氧化钡与磷酸锂溶液作用时，即有磷酸钡沉淀生成，而锂则仍留在溶液中。



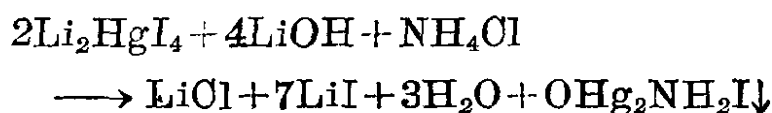
[46] $\text{Ca}(\text{OH})_2$

将碳酸锂用氢氧化钙碱化时，即有氢氧化锂形成；由于碳酸锂溶解度低，故生成物产量亦很低。



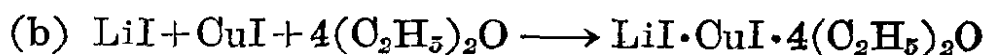
[47] $\text{LiOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

碘化汞锂与氢氧化锂和氯化铵作用时，即有碘化氨基氧汞生成，后者经长期放置后，将有沉淀生成。



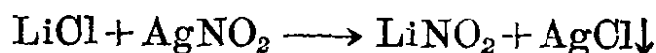
【48】 AgI、CuI、(C₂H₅)₂O

将碘化锂与碘化银加至置有干乙醚的封闭管内，经快速反应后，即有复盐形成(a)。碘化亚铜亦有同样反应发生(b)。



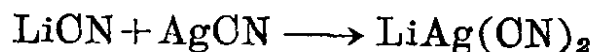
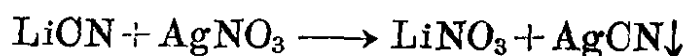
【49】 AgNO₂

亚硝酸银与氯化锂作用时，即有亚硝酸锂形成。由于亚硝酸银很难溶解，故反应时间较长。钡、锶和钙的氯化物亦有相似的反应发生，但其所生成的盐则难于分离。



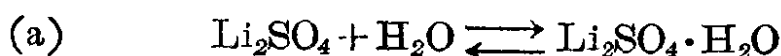
【50】 AgNO₃

将硝酸银溶液加至氰化锂溶液后，氰化银首先沉出，但又复溶解为氰银酸锂。



【51】 Al₂(SO₄)₃

在 Li₂SO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O 系统中，于 0°C 和 50°C 间，没有稳定的铝盐存在，但在这个温度间，只有一水合物和十八水合物为唯一的稳定固体物。



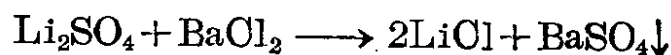
【52】 Ba(BrO₃)₂

硫酸锂溶液与溴酸钡溶液共混合后，即有溴酸锂形成。



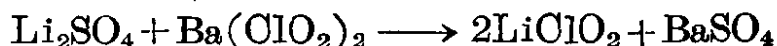
【53】 BaCl₂

硫酸锂用氯化钡处理时，即有氯化锂生成。



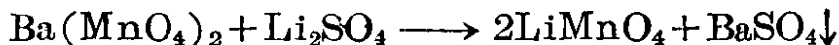
【54】 Ba(ClO₂)₂

硫酸锂的饱和溶液和亚氯酸钡的饱和溶液共混合后, 在真空中予以蒸发(在氢氧化钾上蒸发), 即有潮解性亚氯酸锂结晶形成。



【55】 Ba(MnO₄)₂

硫酸锂与高锰酸钡作用时, 即有高锰酸锂形成。



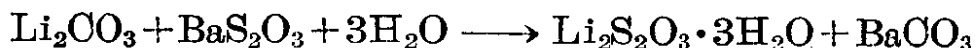
【56】 Ba(NO₂)₂

硫酸锂和亚硝酸钡溶液在等比例混合及加热后, 过滤除去硫酸钡, 其滤液蒸发后用无水乙醇抽取, 再予蒸发, 即有白色小晶体(亚硝酸锂)形成。



【57】 BaS₂O₃

碳酸锂与硫代硫酸钡在水浴上加热, 并予搅拌达一日时, 即有复分解反应生成。如果经久放置, 则这种油状粘性液体即行结晶。



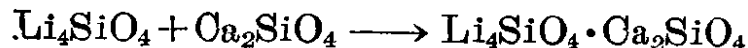
【58】 CaCl₂

将细微的粉状氯化锂与氯化钙混合后, 一同加热(约 170°C 左右), 即有复盐形成。



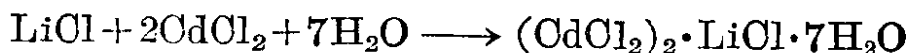
【59】 Ca₂SiO₄

原硅酸锂和原硅酸钙作用时, 即有双原硅酸盐形成, 它在 932°C 下甚稳定。



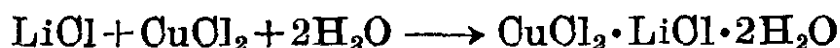
【60】 CdCl₂

当等量的氯化锂和氯化镉的溶液予以浓缩时, 则有丝状白色针形物生成。



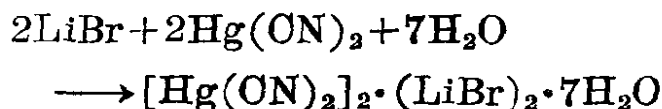
【61】 CuCl₂

将中等浓度的氯化锂和氯化铜溶液混合后, 在室温中任其结晶, 则有暗红色结晶物生成。



【62】 $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$

将少量溴化锂加至 80°C 的氰化汞饱和溶液中，经混和冷却后，即有复盐结晶沉出。

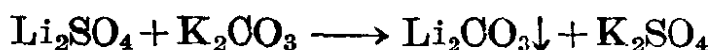


【63】 K_2CO_3

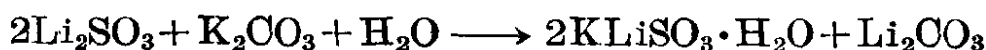
(1) 当锂和钾的碳酸盐共混合而加热至 515°C 时，即有碳酸钾锂形成。



(2) 将硫酸锂溶液加至碳酸钾溶液后，即予煮沸，则有不溶解的碳酸锂析出。



(3) 亚硫酸锂的酸性溶液遇计算量的碳酸钾，即行分解。将此溶液蒸发至浓厚的糖浆状，然后放置于冰冻混合物中，结果生成有光泽的亚硫酸锂钾结晶。



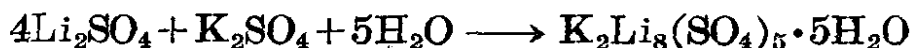
【64】 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

碳酸锂水溶液与重铬酸钾在真空中共蒸发后，即有下列产物生成。

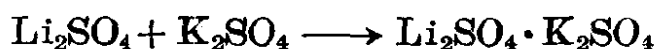


【65】 K_2SO_4

(1) 硫酸锂溶液与硫酸钾溶液作用时，即有小的单斜方形结晶形成。



(2) 硫酸锂和硫酸钾在水溶液中，当其等温线在 20°C 、 60°C 及 98°C 时，即有复盐形成。



【66】 LiCl

当含有 (10~15)% 氯化锂的溴化锂混合液经电解后，即有金

属锂生成。



【67】 $2(\text{Na}_2\text{PO}_3)$ 即 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$

当氯化锂溶液与连二磷酸钠溶液混合时, 则有结晶性连二磷酸锂沉淀形成。此沉淀能在乙酸溶液中结晶出来。



【68】 Na_2HPO_4

(1) 磷酸氢二钠能沉淀锂盐, 倘加入碱, 将使沉淀完全。



(2) 当硝酸锂溶液与磷酸氢二钠蒸发至干燥时, 即有磷酸锂沉淀形成。

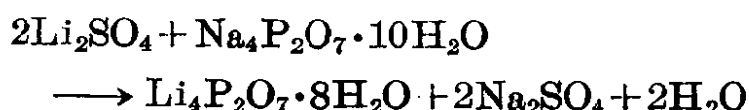


【69】 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

(1) 将氯化锂和焦磷酸钠的溶液消化, 则有锂盐(焦磷酸锂的二水合物)形成。



(2) 硫酸锂与焦磷酸钠作用时, 二者即进行复分解而形成焦磷酸锂。



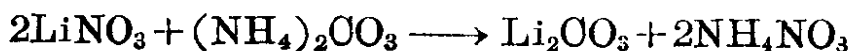
【70】 Na_2SO_4

在硫酸锂-硫酸钠-水的系统中, 当其等温线在 28°C 时, 即有复盐生成。



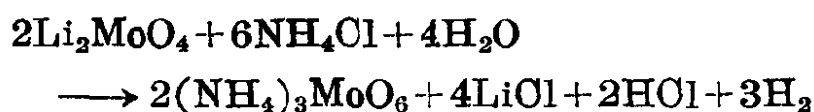
【71】 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

当硝酸锂溶液倒至热而浓的碳酸铵溶液后, 即有粗糙的结晶性碳酸锂形成。硫酸锂亦有相似之反应发生。

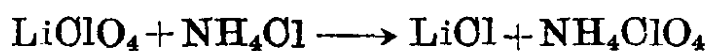


【72】 NH_4Cl

(1) 钼酸锂和氯化铵的溶液混合后,即有不含锂的钼(IX)酸铵形成。



(2) 高氯酸锂和氯化铵的溶液混合后,即有氯化锂溶液形成。

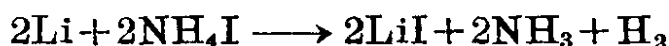


(3) 磷酸锂与氯化铵溶液作用时,即有氨放出。



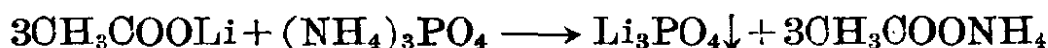
[73] NH_4I

碘化铵的浓氨溶液与金属锂反应后,即生成碘化锂、氨和氢气。



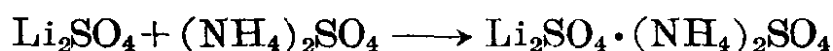
74] $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3$

当乙酸锂溶液用磷酸铵及氨处理后,即有磷酸锂沉淀生成。



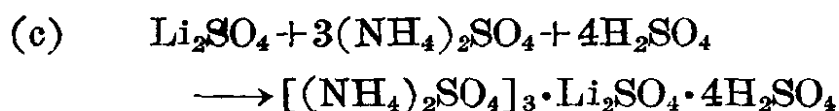
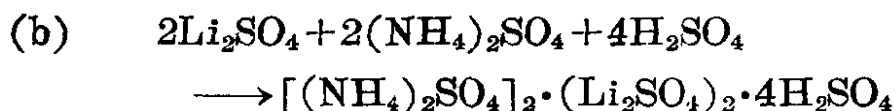
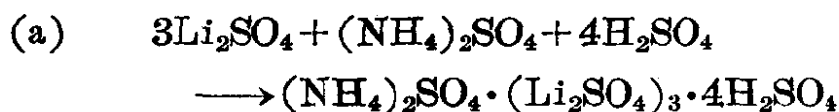
[75] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

在硫酸锂-硫酸铵系统中,当等温线在 20°C 、 57°C 及 97°C 时,即有复盐形成。



[76] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

在硫酸锂-硫酸铵-硫酸-水的组份系统中常形成下列化合物:



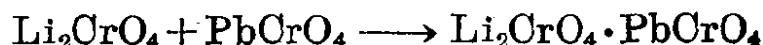
[77] PbCl_2

氯化铅与氯化锂溶液反应后,即有复盐形成。

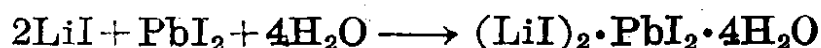


【78】 PbCrO₄

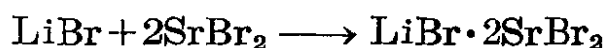
高浓度的铬酸锂溶液与新鲜沉淀的铬酸铅在封闭试管中于 140°C 作用时,即有下列产物生成。

**【79】 PbI₂**

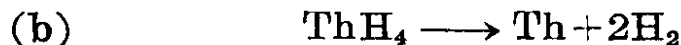
将碘化铅加入沸腾的碘化锂溶液中,直至完全溶解,经蒸发后,即生成黄色结晶水合碘化锂铅复盐。

**【80】 SrBr₂**

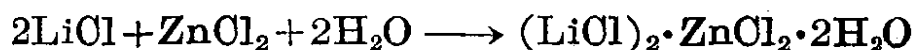
当溴化锂作用于溴化锶时,即有复盐形成。

**【81】 ThCl₄**

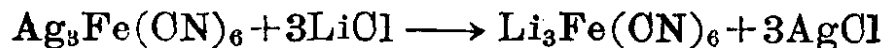
氢化锂在氢气流下与氯化钍作用后,即有氯化锂和氢化钍生成。但后者在真空下 400°C 加热时,即发生分解反应。

**【82】 ZnCl₂**

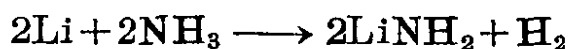
由 1 摩氯化锌和 2 摩氯化锂所组成的溶液,经反应后,将有潮解性扁平柱体形成。

**【83】 Ag₃Fe(CN)₆**

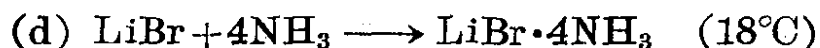
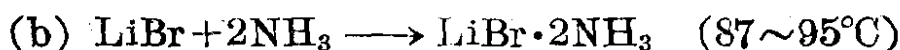
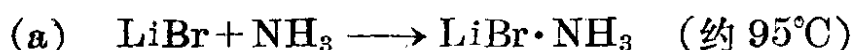
氯化锂与计算量的氰铁酸银共振摇后,将其溶液在水浴上浓缩,结果有橙色结晶性氰铁酸锂的粉末形成。

**【84】 NH₃**

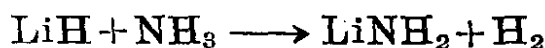
(1) 锂与液氨在催化剂铁丝的存在下反应后,即有氨基(化)锂生成。



(2) 当干燥的溴化锂与氨气结合后,即形成易潮解的固体氨合物。

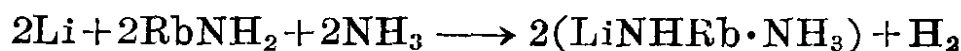


(3) 当氢化锂与氨加热至 $440 \sim 460^\circ\text{C}$ 时, 其反应产物为氨基(化)锂和氢气。



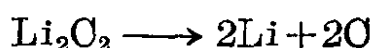
【85】 RbNH_2

在铂黑的存在下, 锂和过量氨基(化)铷的溶液与氨反应时, 即有下列结晶物形成。



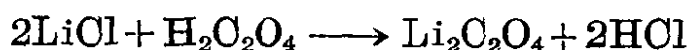
【86】 加热

当碳化锂充分加热(过热)后, 即分解为石墨和锂。

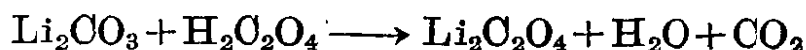


【87】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 氯化锂与草酸作用时, 即有草酸锂形成。



(2) 当碳酸锂溶解于草酸溶液中制成饱和溶液后, 予以冷却, 即有结晶性草酸锂形成。

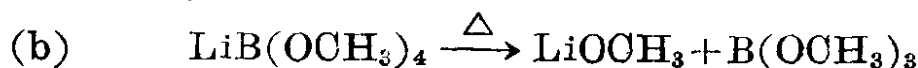
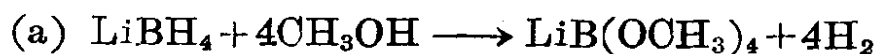


(3) 草酸锂与草酸混合后, 即有草酸氢锂形成。



【88】 CH_3OH

当甲醇与四氢化硼锂(可由乙基锂和乙硼烷制得)反应后, 即生成四甲氧基硼锂(和氢气)(a), 后者受热后, 即分解为甲氧基锂(甲醇锂)和三甲氧基硼(b)。



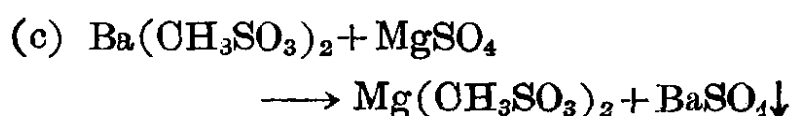
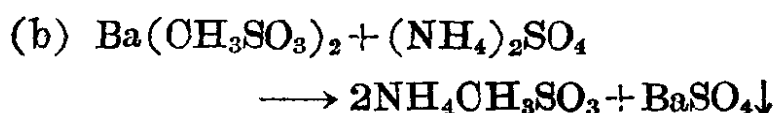
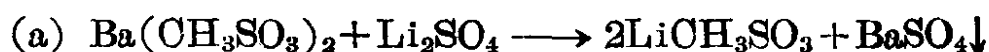
【89】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

氢氧化锂、水及酚在 25°C 时混合后, 即有固体物形成。



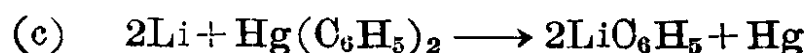
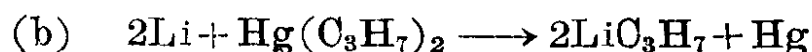
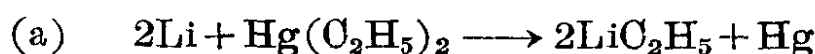
[90] Ba(CH₃SO₃)₂

甲磺酸钡溶液经硫酸锂水溶液处理后, 随予过滤、浓缩, 直至结晶, 即有甲磺酸锂(伴有 1 分子水)形成。硫酸铵或硫酸镁亦能发生同样反应, 但生成的结晶中分别伴有 1 分子水或 10 分子水。



[91] Hg(C₂H₅)₂, Hg(C₃H₇)₂, Hg(C₆H₅)₂

金属锂与二乙(基)汞的苯溶液作用(在氮气流中保持 65°C)后, 即有乙基锂生成。二丙(基)汞和二苯(基)汞亦能发生同样反应。



钪 Sc

钪在自然界中分布不普遍, 且很少能得到纯净状态。游离状态的钪具有高熔点(1539°C), 密度 2.992 克/厘米³。在常温下或加热时都能与水作用, 易溶于稀酸。

钪的氧化物及氢氧化物只呈碱性, 但它的盐类则几乎不能水解。钪的氯化物为白色结晶, 它们均易溶于水, 能在空气中渐解。

钪有特殊的线状光谱, 这种特殊线状光谱是用来精确鉴别它的重要根据。

钪的化合价为三。

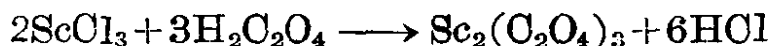
钪化合物的反应

【1】 硫化氢

在酸性溶液中, 硫化氢与钪化合物并不发生作用。

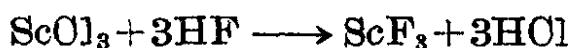
【2】 草酸

草酸与钪化合物作用时, 有草酸钪沉淀形成, 沉淀溶解于草酸铵中。草酸钪为稀土金属的草酸盐中最易溶解者。



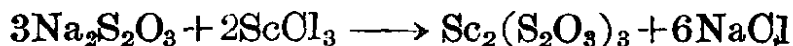
【3】 氢氟酸

氢氟酸与钪化合物作用时, 即有氟化钪沉淀形成, 沉淀不溶解于稀盐酸, 而溶解于过量之碱金属的氟化物中。



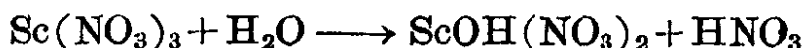
【4】 硫代硫酸钠

硫代硫酸钠与氯化钪溶液作用时, 即有沉淀生成。此沉淀可能是硫代硫酸钪。



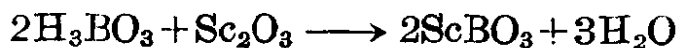
【5】 H_2O

硝酸钪在 100°C 真空情况下加热 16 小时, 即水解而形成碱式硝酸盐。



【6】 H_3BO_3

氧化钪当与过量的硼酸共熔化时, 即有硼酸钪形成。



【7】 HBr

氢氧化钪溶解于氢溴酸后, 即有六水合溴化钪形成。



【8】 HCl

盐酸溶解氧化钪后, 即生成氯化钪; 但蒸发后, 则得到六水合物。

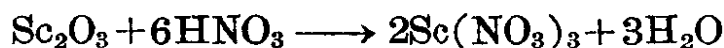


[9] HNO_3

(1) 氢氧化钪溶解于硝酸后, 即有四水合硝酸钪形成。

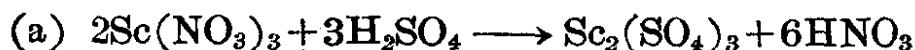


(2) 硝酸较难溶解氧化钪, 但溶解后即有扁平的潮解性角柱形硝酸钪形成。

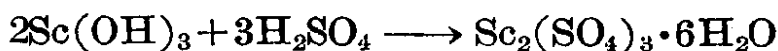


[10] H_2SO_4

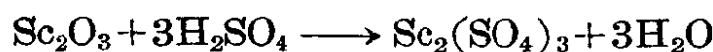
(1) 硝酸钪用硫酸处理后, 在水浴上蒸发, 即有小而薄的透明四边形角柱硫酸钪(可能是六水合物)形成。



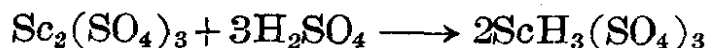
(2) 氢氧化钪溶解于硫酸后, 即有六水合硫酸钪形成。



(3) 浓硫酸溶解氧化钪后, 即有白色块状硫酸钪形成。



(4) 硫酸钪溶解于硫酸后, 即有白色结晶硫酸三氢钪形成。



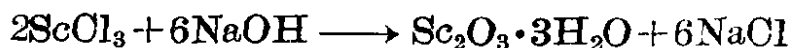
[11] H_2SeO_4

当硒酸溶解氢氧化钪后, 即形成八水合硒酸钪。

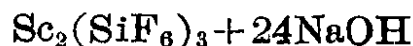


[12] NaOH

(1) 在 25°C 或 100°C 时, 将碱加至钪盐溶液中, 则有白色沉淀(一水合氧化钪)生成。



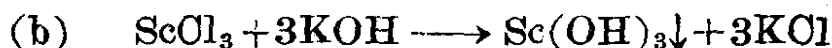
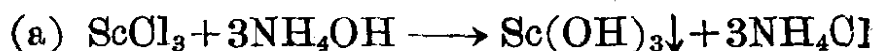
(2) 氟硅酸钪可被氢氧化钠分解, 但只能导致平衡状态。



[13] NH_4OH

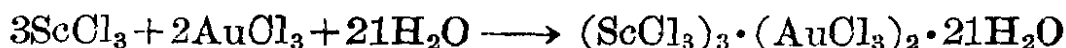
在钪盐溶液中, 加入氢氧化铵或氢氧化钾后, 则有白色大形半

透明块状物——氢氧化钪形成,其形状与氢氧化铝相似。



[14] $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

氯化金和氯化钪的水溶液混合后,在真空干燥器中蒸发,即有下列反应产物形成。



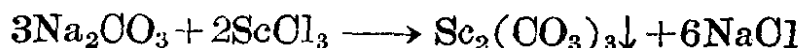
[15] K_2SO_4

当硫酸钪和硫酸钾的溶液按一定的摩尔比作用时,即徐徐有复盐 $\text{ScK}_3(\text{SO}_4)_3$ 形成。

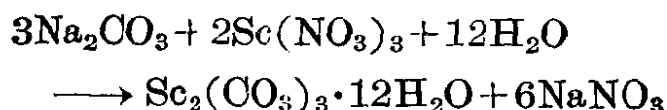


[16] Na_2CO_3

(1) 碳酸钠与氯化钪溶液作用时,即有白色碳酸钪沉淀形成,后者溶解于过量的碳酸钠溶液中。

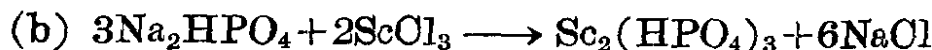


(2) 碳酸钠与硝酸钪溶液作用时,即有下列产物生成。



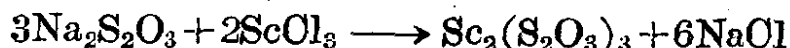
[17] Na_2HPO_4

氯化钪溶液和磷酸氢二钠作用后,即有胶状沉淀形成,这种沉淀物可能是磷酸钪或磷酸氢二钪。



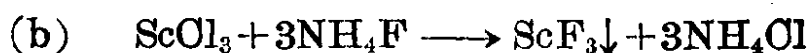
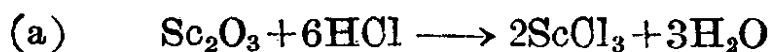
[18] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

将硫代硫酸钠加至氯化钪溶液中后,即生成沉淀,可能是硫代硫酸钪。



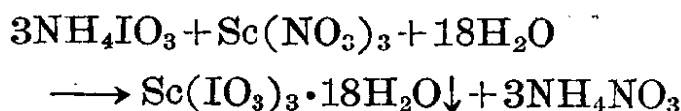
[19] NH_4F

当氧化钪溶解于盐酸后生成的溶液,以氢氧化铵中和之,然后在不断搅拌下徐徐加入热的氟化铵溶液,结果有氟化钪形成。



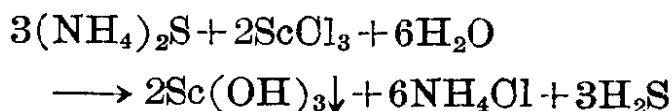
[20] NH_4IO_3

当碘酸铵和硝酸铈的水溶液混合后，即有十八水合碘酸铈沉淀形成。



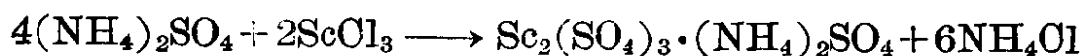
[21] $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

在氯化铈溶液中，加入硫化铵后，即有白色大形氢氧化铈形成。



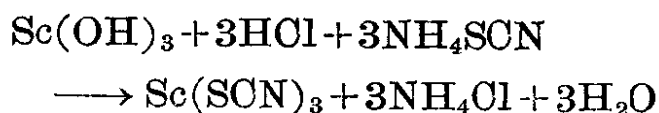
[22] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

氯化铈加至过量的硫酸铵溶液中，然后予以蒸发，则有白色微有结晶的粉末形成，这种生成物系无水硫酸铈和硫酸铵的复盐。



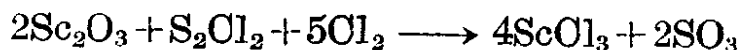
[23] NH_4SCN

在氢氧化铈的盐酸溶液中，加入硫氰酸铵后，即有硫氰酸铈形成，后者能溶解于乙醚。



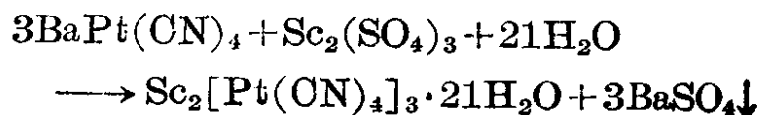
[24] S_2Cl_2 、 Cl_2

一氯化硫和氯的混合物与加热的氧化铈作用后，即有无水氯化铈形成。



[25] $\text{BaPt}(\text{CN})_4$

氰亚铂酸钡与硫酸铈的水溶液作用后，即生成二十一水合氰亚铂酸铈和硫酸钡。



【26】 加热

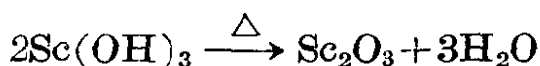
(1) 硫酸铈在加热时, 即被分解而生成氧化铈, 同时有含有硫的气体放出。



(2) 草酸铈在灼烧时, 即有氧化铈形成。



(3) 氢氧化铈可被热分解而生成氧化铈。



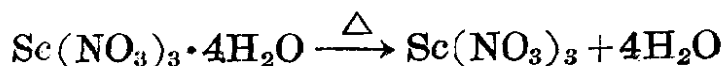
(4) 硝酸铈在加热时, 即分解而生成氧化铈, 其性状与氧化镁相似。



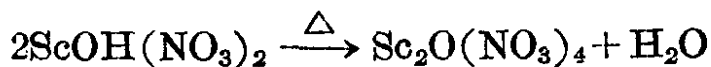
(5) 当结晶的氯化铈被加热时, 则有盐酸放出, 而留下者为碱式氯化铈。



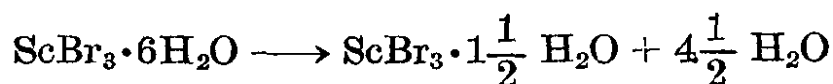
(6) 四水合硝酸铈在水浴上加热时, 即有无水盐形成。



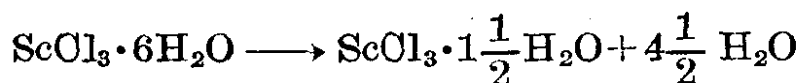
(7) 当碱式硝酸铈放置在高温炉中加热 12 小时后, 即失去水分。



(8) 六水合溴化铈在 120°C 加热, 即失去其中四分之三的水。

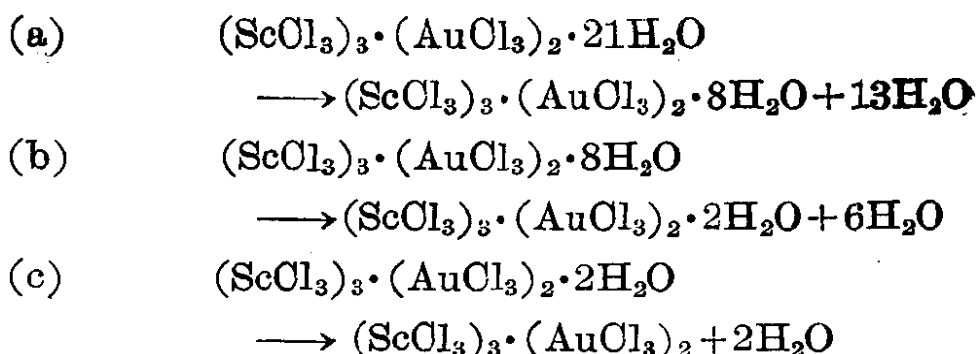


(9) 当六水合氯化铈在 100°C 加热 6 小时后, 即失去四分之三的水。

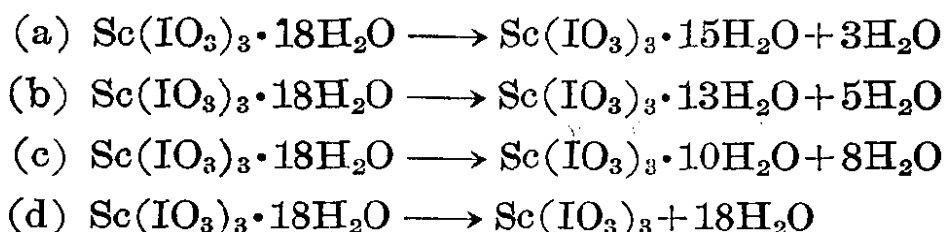


(10) 二十一水合氯化金-氯化铈经脱水后有如下变化: (a) 在干燥器中脱水形成八水合物; (b) 再在 100°C 加热 6 天形成二水

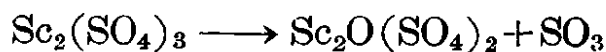
合物; (c) 继续于 100°C 加热更长时间形成无水盐。



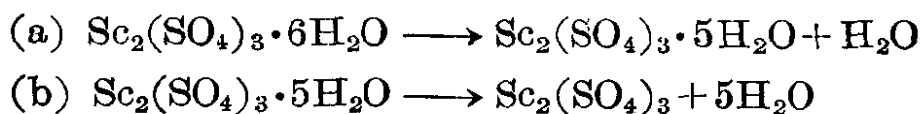
(11) 十八水合碘酸铈在不同条件下脱水, 可得到不同水合物: 在干燥器中脱水形成十五水合物(a); 在真空干燥器中脱水形成十三水合物(b); 在 100°C 加热后, 形成十水合物(c); 在 250°C 加热后, 即形成无水碘酸铈(d)。



(12) 当硫酸铈加热至暗红色时, 即有三氧化硫释出, 同时生成碱式盐。



(13) 水合硫酸铈在空气中被风化成五水合物(a), 后者在 250°C 加热, 即形成无水盐(b)。



(14) 八水合硒酸铈在 100°C 加热 16 小时后, 即形成二水合物。



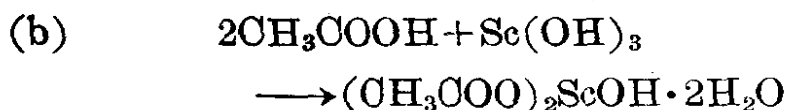
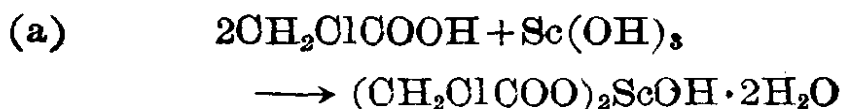
【27】 CCl_4

当四氯化碳与氧化铈在 750~808°C 作用时, 即有无水氯化铈形成。



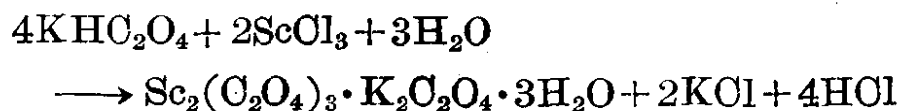
【28】 CH_2ClCOOH 、 CH_3COOH

氢氧化铪与一氯乙酸(或乙酸)作用后,即有碱式盐形成。



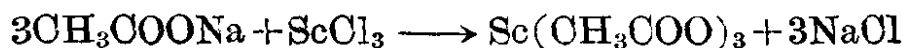
[29] KHC_2O_4

草酸氢钾与氯化铪溶液反应,生成白色结晶沉淀三水合草酸铪钾。



[30] CH_3COONa

乙酸钠加至沸腾的氯化铪稀溶液中,然后予以蒸发,结果有乙酸铪的结晶形成。



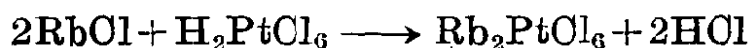
铷 Rb

铷的化学性质与铯和钾相似,密度1.532克/厘米³,熔点为38.89°C。它极易与氧化合,甚至在空气中就自燃起来。它具有放射性。铷的主要化合价为一,在与氧化合时形成过氧化物 Rb_2O_2 ,而不是简单的氧化物 Rb_2O 。

铷化合物的反应

[1] 氯铂酸

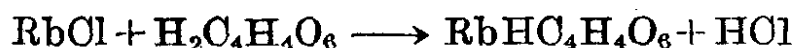
氯铂酸与铷化合物作用时,即有黄色结晶性沉淀生成,这种沉淀的溶解度较相应的钾盐为小,但较氯铂酸铯为大。



[2] 酒石酸

在很浓的溶液中,酒石酸与铷化合物作用时,即有酒石酸氢铷

沉淀析出。



酒石酸氢铯甚易溶解,但酒石酸氢钾则溶解度较小(这种溶解度是与相应的铷盐比较而言)。

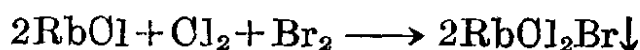
【3】 Br₂

当溴和氯化铷溶液反应时,即形成二溴一氯化铷。



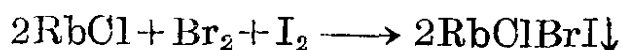
【4】 Br₂、Cl₂

当溴和氯与氯化铷溶液作用后,即有一溴二氯化铷的黄色结晶形成。

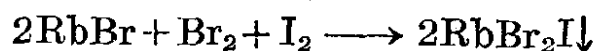


【5】 Br₂、I₂

(1) 当溴和碘溶解于氯化铷溶液中后,即有下列反应产物(结晶)形成。

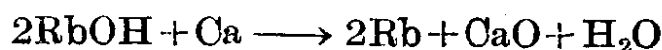


(2) 将溴和碘溶解于溴化铷的饱和溶液中后,即有下列结晶形成。



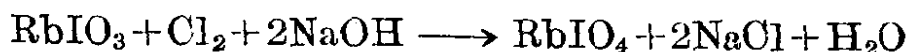
【6】 Ca

氢氧化铷与金属钙通过剧烈还原反应后,即有金属铷生成。

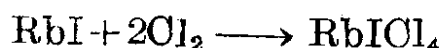


【7】 Cl₂

(1) 将氯通入热的碘酸铷的强碱性溶液中,即生成高碘酸铷。

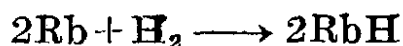


(2) 当固态的碘化铷与氯气流接触时,即化合成四氯碘化铷。



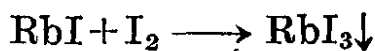
【8】 H₂

在含有铷的卸料管中,通入压力为几百帕的氢后,予以加热(该管由 2500 伏,7.5 千伏安的变压器提供必需的热量),即形成氢化铷。



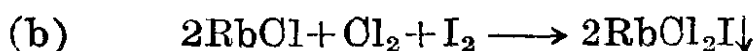
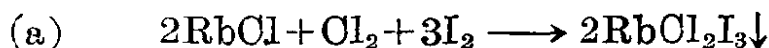
【9】 I₂

当碘化铷溶液与碘共加热时,即有三碘化铷的结晶形成。



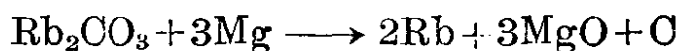
【10】 I₂、Cl₂

氯化铷溶液与氯和碘作用后,即有橙黄色沉淀形成。



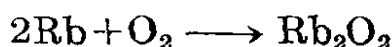
【11】 Mg

碳酸铷可被镁还原,并发生猛烈的爆炸,而生成的金属铷则被完全气化。

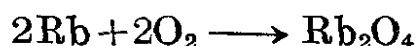


【12】 O₂

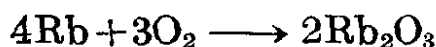
(1) 将置于铝皿上的铷加热至 600°C,同时与氧接触,然后放冷,即形成过氧化铷。



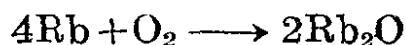
(2) 铷与氧共加热至 600~650°C,形成褐色液体,放冷后转变为黄色,即四氧化二铷。



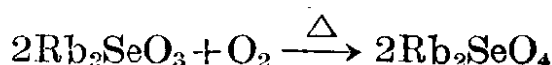
(3) 铷与过量的氧加热至 600°C,形成亮黄色的物质,若继续加热,即转化为黑色的三氧化二铷。



(4) 铷在有限供氧的管中加热至 160~180°C,即形成氧化铷。



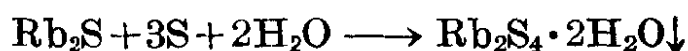
(5) 亚硒酸铷在 400°C 时可转化为硒酸盐。



【13】 S

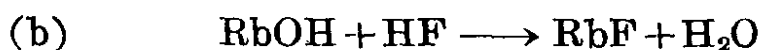
将细微的硫混悬于硫化铷溶液 (0.5 摩/升) 中,在氢气流下徐

徐加热至沸,然后予以蒸发,则有四硫化铷的黄色结晶形成。



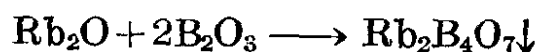
【14】 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{HF}$

氧化银与碘化铷溶液作用后,予以蒸发,即得氢氧化铷,该残余物再用氢氟酸处理,最后获得长形透明片氟化铷。



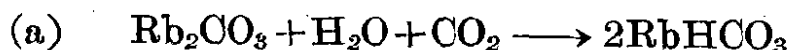
【15】 B_2O_3

氧化铷的乙醇溶液与硼酐的乙酸溶液作用后,即有硼酸铷形成。



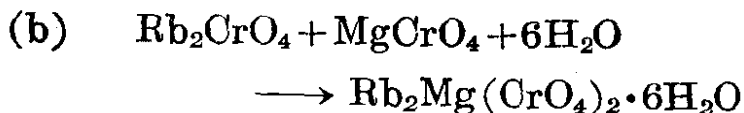
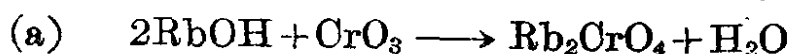
【16】 $\text{CO}_2, \text{MgCO}_3$

将 23 克碳酸铷溶解于 50 毫升水中,并以二氧化碳饱和之。另以碳酸镁的水糊浆在不断搅动下加入上述溶液,并在水浴上(60°C)加热 10 分钟。溶液经过滤后,任其结晶,则伴有 4 分子水的碳酸氢铷镁的结晶形成。



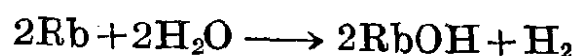
【17】 $\text{CrO}_3, \text{MgCrO}_4$

当氢氧化铷与铬酐混合后,即有铬酸铷形成。将铬酸镁加至铬酸铷中,然后于干燥器中徐徐蒸发,则有铬酸镁铷沉淀形成。



【18】 H_2O

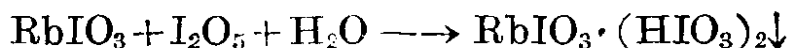
与钾相似,铷与水作用时,发生剧烈的反应,其放出的氢足以点火燃烧。



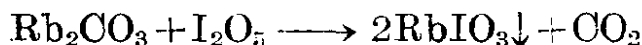
【19】 I_2O_5

(1) 当碘酸铷的溶液在浓缩时,加入五氧化二碘,则有下列反

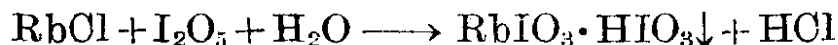
应产物生成。



(2) 当碳酸铷溶液与五氧化二碘作用时, 即有碘酸铷形成。

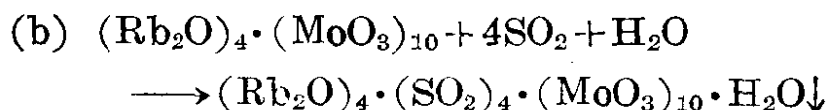
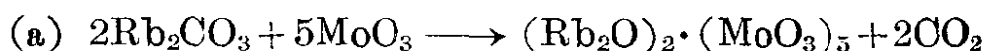


(3) 氯化铷溶液与五氧化二碘作用时, 即有无色结晶形成。



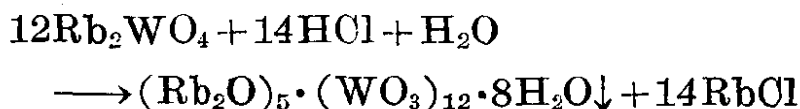
[20] MoO_3 , SO_2

碳酸铷溶液与三氧化钼加热后, 在室温下以二氧化硫饱和之, 则有白色结晶形成。



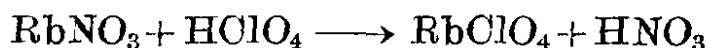
[21] HCl

当钨酸铷溶液加热至沸点时, 即加入盐酸, 使达中和点为止。冷却后, 则有斜方形八水合结晶形成。



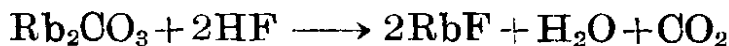
[22] HClO_4

当硝酸铷与过量的高氯酸蒸发时, 即有高氯酸铷结晶形成。



[23] HF

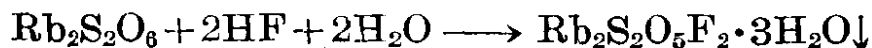
(1) 当碳酸铷与过量的氢氟酸作用时, 即有氟化铷形成。



(2) 当硫酸铷溶解于 40% 氢氟酸溶液后, 即有水合二氟氢焦硫酸三铷的结晶形成。

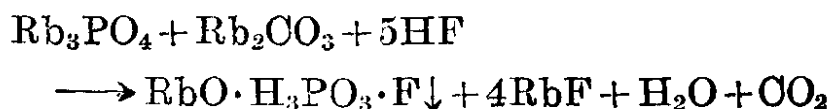


(3) 当连二硫酸铷在 40% 氢氟酸中的热的饱和溶液被冷却时, 即有二氟代连二硫酸铷的结晶形成。



[24] $\text{HF} + \text{Rb}_2\text{CO}_3$

将含有碳酸铷的磷酸铷溶液蒸发至干后, 溶解于 40% 氢氟酸溶液中, 则有氟磷酸铷的结晶形成。



【25】 HN_3

当氢氧化铷被叠氮酸中和后, 即有叠氮化铷形成。



【26】 HNO_3

当硝酸(密度 1.5 克/厘米³)用硝酸铷饱和后, 即在冰冻的混合物中冷却, 则有下列反应产物生成。

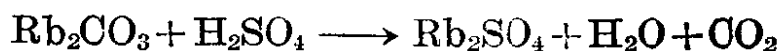


【27】 H_2SO_4

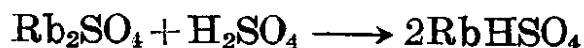
(1) 当氟化铷与硫酸共蒸发时, 即有硫酸铷生成。



(2) 将硫酸加至碳酸铷中予以重结晶时, 则有纯硫酸铷形成。

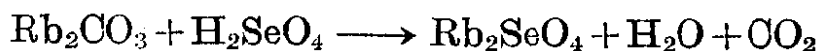


(3) 将硫酸加至硫酸铷的水溶液中, 并使溶液蒸发, 即有硫酸氢铷形成。



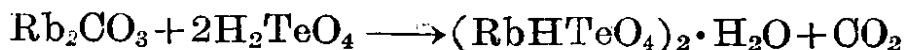
【28】 H_2SeO_4

碳酸铷溶解于硒酸后, 即有硒酸铷形成; 当溶液煮沸时, 则二氧化碳逸出而被除去。



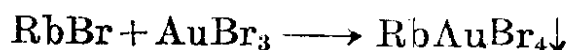
【29】 H_2TeO_4

当碳酸铷溶液与碲酸共混合时, 则有下列反应产物形成。



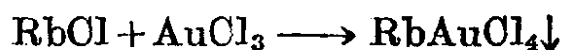
【30】 AuBr_2

溴化铷溶液与溴化金溶液反应, 即生成一种黑色沉淀物溴金酸铷。



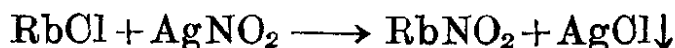
[31] AuCl₃

氯化铷溶液与氯化金溶液作用后,生成黄色沉淀。



[32] AgNO₂

氯化铷与亚硝酸银作用后,即有亚硝酸铷形成。



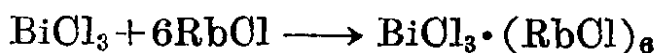
[33] Ba(NO₂)₂

硫酸铷和亚硝酸钡作用时,即有亚硝酸铷形成。



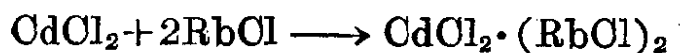
[34] BiCl₃

当氯化铋和氯化铷在浓盐酸中的混合溶液予以蒸发后,则有氯化铷铋的结晶形成。



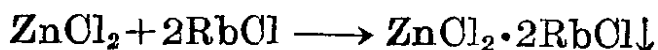
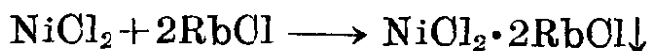
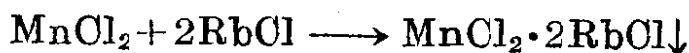
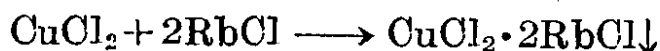
[35] CdCl₂

当氯化镉和氯化铷在浓盐酸中的混和溶液蒸发时,最后形成氯化镉铷的结晶。



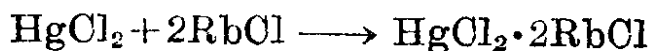
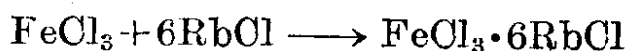
[36] CuCl₂、MnCl₂、NiCl₂、ZnCl₂

当氯化铜的浓盐酸溶液加至氯化铷的浓盐酸溶液中时,即有红色沉淀生成,二氯化锰、氯化镍、氯化锌亦有相似之反应生成。



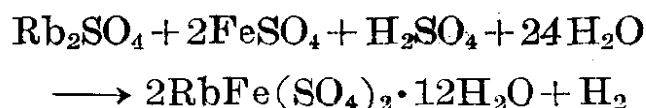
[37] FeCl₃、HgCl₂

当氯化铁和氯化铷的浓盐酸溶液混合而蒸发时,即有下列结晶物形成。氯化汞亦有相似的反应生成。



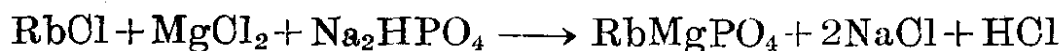
[38] FeSO₄

当铷和亚铁的硫酸盐溶液用硫酸强酸化后,再在铂电极间电解,即有铁铷矾形成。



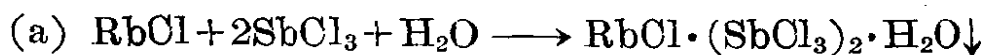
【39】 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{MgCl}_2$

将 10 克氯化镁溶解于 30 毫升水中,并加至 10 克氯化铷和 30 克磷酸氢二钠的 50 毫升水溶液,结果有磷酸镁铷(含有六分子水)的结晶粉沉淀出来。



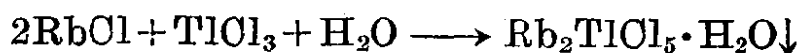
【40】 SbCl_3

氯化铷溶液与三氯化锑溶液作用时,将根据所用三氯化锑和氯化铷的量的多少而有不同的沉淀形成。

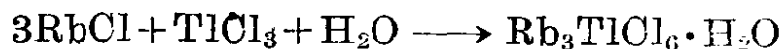


【41】 TlCl_3

(1) 以 1.25~18 克氯化铷加至 30 克氯化铊的浓溶液中,即有白色沉淀形成。

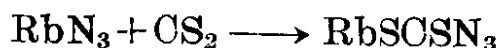


(2) 当 1.5~25 克氯化铊加至 40 克氯化铷的溶液中,则有白色沉淀形成。



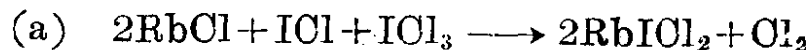
【42】 CS_2

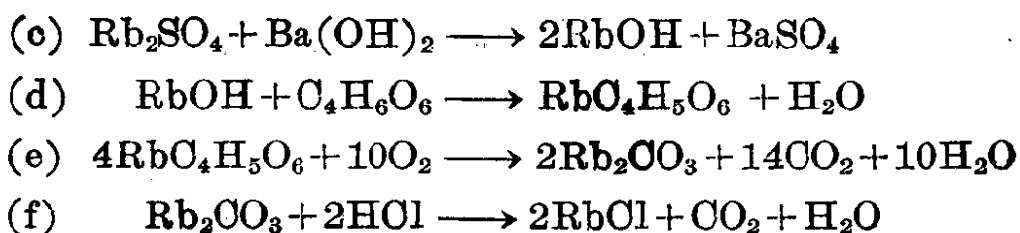
当叠氮化铷与二硫化碳作用后,即有下列反应产物生成。



【43】 ICl, ICl_3

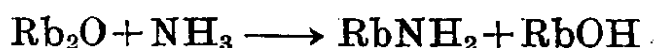
铷盐经下列一系列处理并予分步结晶后,则将从痕量的其他碱金属中游离出来。



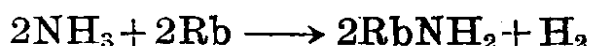


【44】 NH_3

(1) 氧化铷与液氨作用时,即有下列反应产物生成。

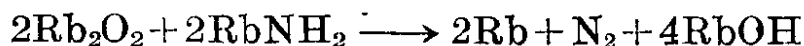


(2) 当铷的小丸暴露于纯氨气中,即有氨基(化)铷形成。



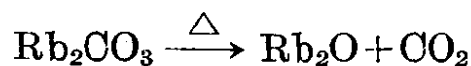
【45】 RbNH_2

过氧化铷与氨基(化)铷共加热时,生成铷、氮和氢氧化铷。

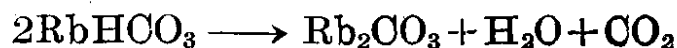


【46】 加热

(1) 当碳酸铷加热至 740°C ,即分解为氧化铷和二氧化碳。



(2) 当加热至 160°C 时,碳酸氢铷即被分解为(正)碳酸盐、水和二氧化碳。



铯 Cs

铯的化学性质与钾和铷极为相似。密度 1.8785 克/厘米³,熔点 28.4°C ,能在空气中自燃。它的特点是具有光电效应。铯的主要化合价为一。与氧化合时生成过氧化物 Cs_2O_2 ,但不易得到正氧化物 Cs_2O 。

铯化合物的反应

【1】 氯铂酸

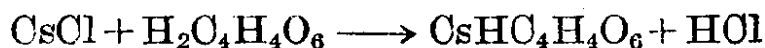
氯铂酸与铯化合物作用时,即有黄色结晶性氯铂酸铯沉淀形

成, 此沉淀在水中的溶解度较相应的钾盐为小。



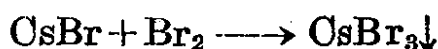
【2】 酒石酸

酒石酸遇铯化合物, 即有酒石酸氢铯沉淀形成。

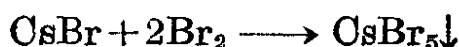


【3】 Br_2

(1) 当溴溶解于溴化铯溶液后, 即有三溴化铯形成。



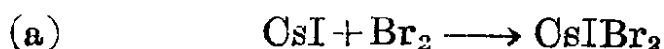
(2) 当溴化铯的浓溶液与溴作用时, 即有红色五溴化铯形成。



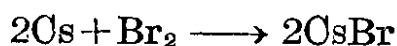
(3) 当溴溶解于氯化铯的水溶液中后, 即有下列反应产物形成。



(4) 干燥的碘化铯粉末与溴接触后, 即化合成二溴碘化铯(a); 后者(固体)当加热时, 则有溴化碘释出(b)。

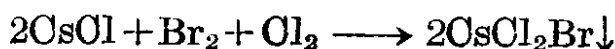


(5) 铯可与溴结合成溴化铯。



【4】 $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2$

当溴和氯溶解于氯化铯的水溶液时, 即有一溴二氯化铯形成。

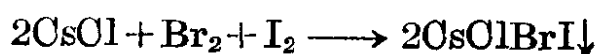


【5】 $\text{Br}_2 + \text{I}_2$

(1) 当溴和碘溶解于溴化铯的水溶液时, 即有红色一碘二溴化铯的结晶形成。



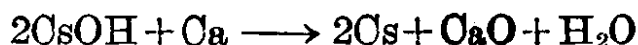
(2) 当溴和碘溶解于氯化铯的水溶液时, 即有黄色结晶形成。



【6】 Ca

氢氧化铯和金属钙作用时, 有强烈的还原反应发生, 结果有金

属铯形成。



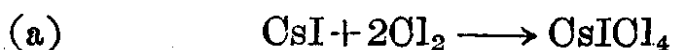
[7] Ca + 加热

氯化铯与钙经加热反应后, 铯即可蒸馏释出。

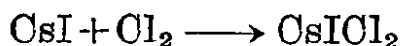


[8] Cl₂

(1) 在浓的碘化铯溶液中通入过量的氯, 然后将溶液放在置有五氧化二磷的干燥器上蒸发, 即得四氯一碘化铯, 该加成物遇热即分解。

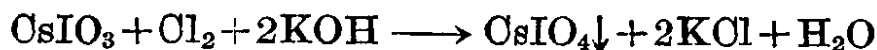


(2) 将碘的一个相对原子质量加入碘化铯的水溶液(1:10)中, 然后再用氯饱和之(接近其沸点温度), 结果有下列反应形成。



[9] Cl₂ + KOH

将氯通入热的碘酸铯的强碱溶液后, 碘酸铯即氧化为高碘酸铯, 这是一种正交晶系片状结晶物。反应产物中还含有若干碘酸盐。



[10] H₂

(1) 干燥的氢气与置于管中的金属铯于 300°C 反应时(管的一端应保持较低的温度), 即有氢化铯生成。

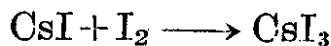


(2) 黑暗色的氧化铯在室温下可被氢还原为金属铯。



[11] I₂

(1) 将理论量的碘溶解于碘化铯的饱和乙醇溶液中, 即生成三碘化铯。



(2) 在碘化铯-碘-水的系统中,有二个稳定的多碘化物固体,即三碘化铯和四碘化铯。



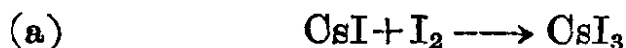
(3) 当碘溶解在溴化铯的水和乙醇混合溶液中,即有红褐色的二碘溴化铯结晶生成。



(4) 当三碘化铯的温热溶液和碘反应时,即有五碘化铯生成。

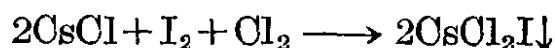


(5) 在研究碘化铯-碘-甲苯和碘化铯-碘-苯的体系中,当温度在 6°C 和 25°C 时,则显示前者有两个二元化合物,后者有一个加成三元化合物。

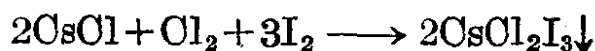


【12】 $\text{I}_2 + \text{Cl}_2$

(1) 当碘和氯与氯化铯的水溶液作用时,即有黄色一碘二氯化铯结晶形成。

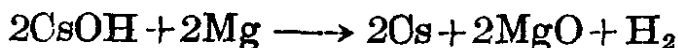


(2) 当氯化铯溶解于盐酸和水的混合液后,再与碘和氯作用,即有黄色结晶形成。



【13】 Mg

将氢氧化铯和粉末状镁共置于管中,并加热至红色褪掉,即有金属铯生成。



【14】 $\text{Mg} + \text{H}_2$

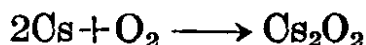
碳酸铯与镁反应后即生成铯,新鲜制得的金属铯再与氢于 $580 \sim 620^\circ\text{C}$ 反应,则有氢化铯生成。



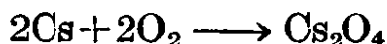


[15] O₂

(1) 铯与过量的氧一起加热时,即形成二氧化二铯。



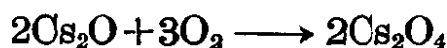
(2) 充分干燥的氧与铯不论在常温还是加热时的反应均较剧烈,都可形成四氧化二铯。



(3) 氨基(化)铯遇氧后,很快分解为氢氧化铯、亚硝酸铯和氨。



(4) 当氧化铯和干燥氧的混和物加热至约 170°C,即有四氧化二铯生成。



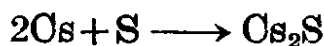
[16] P

在真空中,铯与磷作用时,即生成下列之反应。

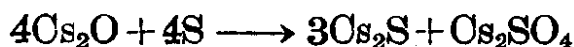


[17] S

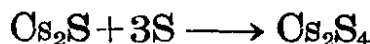
(1) 将硫蒸气通入加热(200~300°C)的铯后,即生成硫化铯。



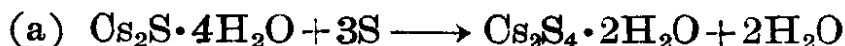
(2) 氧化铯和硫一起加热至氧化铯的熔点,即有硫化铯和硫酸铯形成。



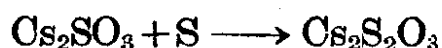
(3) 将极细的硫混悬于硫化铯溶液中,并在氢气氛中梯度加热至沸点,然后再予蒸发,即得淡红黄色的三棱形结晶。



(4) 当计算量的硫加至硫化铯溶液中,其反应式如下示:

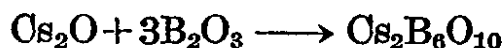


(5) 取相等重量的亚硫酸铯与升华硫置于二倍于它们量的水中煮沸,然后将该溶液放在浓硫酸上蒸发至结晶,生成硫代硫酸铯。



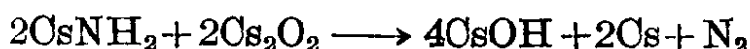
【18】 B_2O_3

氧化铯(溶于乙醇)和硼酐的乙醇溶液经反应并蒸发后, 即有白色硼酸铯结晶生成。



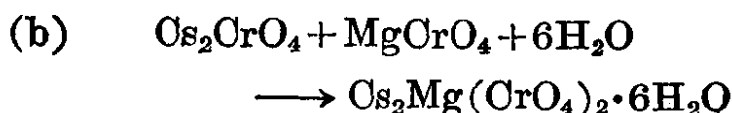
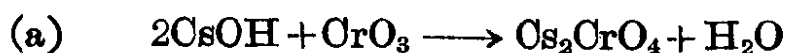
【19】 Cs_2O_2

当氨基(化)铯和二氧化二铯共加热时, 将有爆炸发生, 并有氢氧化铯和氮生成。



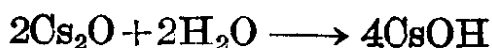
【20】 $\text{CrO}_3 + \text{MgCrO}_4$

氢氧化铯和铬酸混合后, 即有铬酸铯形成(a)。铬酸铯和铬酸镁的混合溶液经缓缓蒸发后, 即有铬酸铯镁结晶形成。

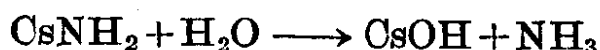


【21】 H_2O

(1) 氧化铯与水剧烈作用后, 即形成氢氧化铯。



(2) 氨基(化)铯和水剧烈反应后, 生成氢氧化铯和氨。



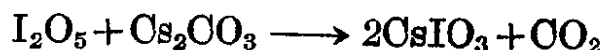
【22】 H_2O_2

在低温下当碳酸铯与 30% 过氧化氢处理后, 即有下列反应产物生成。

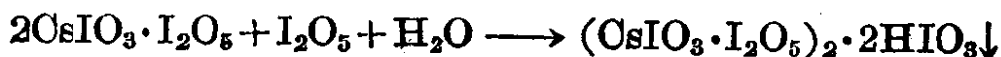


【23】 I_2O_5

(1) 将五氧化二碘加至碳酸铯溶液中, 即生成碘酸铯。

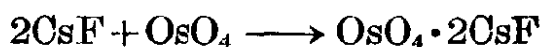


(2) 当碘酸铯-五氧化二碘与五氧化二碘的沸溶液反应时, 即有无定形沉淀形成。

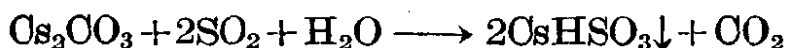


[24] OsO₄

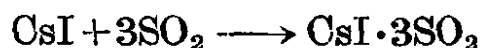
将氟化铯溶液浇在四氧化锇固体上,即形成淡黄色针形结晶,该结晶物是不活泼的,在 41°C 熔化。

**[25] SO₂**

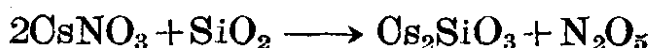
(1) 当碳酸铯的乙醇(99%)沸溶液被二氧化硫饱和后,即有下列反应生成。



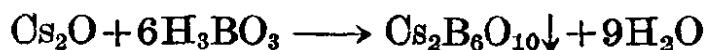
(2) 在 18~20°C 时将干燥的二氧化硫通至碘化铯上,即有结晶物生成。

**[26] SiO₂**

当硝酸铯和二氧化硅的混合物加热时,即有下列反应产物生成。

**[27] H₃BO₃**

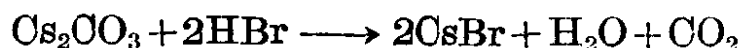
氧化铯的无水乙醇溶液与过量的硼酸醇溶液作用后,将溶液蒸发,即有下列反应生成。

**[28] H₃BO₃ + H₂O₂**

当氢氧化铯的热溶液用硼酸处理后,冷却,加入过量的过氧化氢,并放置一夜,然后加入大量的 96% 乙醇,其反应如下。

**[29] HBr**

碳酸铯溶解于氢溴酸后,将其溶液蒸发,且令其熔化的盐任意结晶,结果有羽毛状无水溴化铯形成。

**[30] HBrO₃**

当氢氧化铯溶液与溴酸处理后予以蒸发,即有溴酸铯结晶形成。



[31] HCN

当氢氧化铯溶解于微量的水后，再用约二十倍量的乙醇和氢氰酸处理，即得下列之反应。



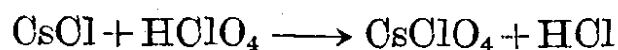
[32] H₂CO₃

碳酸铯溶液在二氧化碳气流下进行蒸发，即得下列之反应产物。

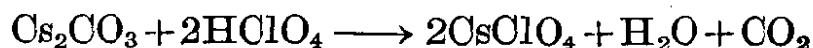


[33] HClO₄

(1) 当氯化铯与过量的高氯酸共蒸发时，即有高氯酸铯结晶析出。

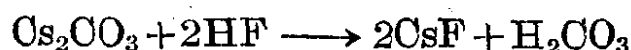


(2) 碳酸铯与高氯酸作用后，即有高氯酸铯的柱状物形成。

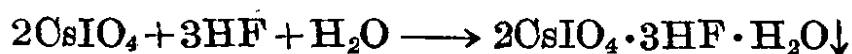


[34] HF

(1) 当碳酸铯溶解于氢氟酸后，将溶液浓缩，即有氟化铯形成。



(2) 当高碘酸铯溶解于 60% 氢氟酸的热溶液，经放冷后即有棱形结晶形成。



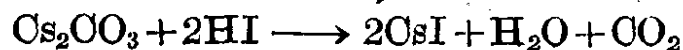
[35] HF + SnCl₄

当碳酸铯加至氯化锡的水溶液后，再加 40% 氢氟酸，即有下列反应产生。



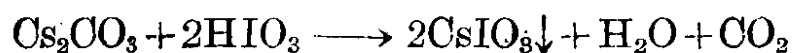
[36] HI

碳酸铯溶解于氢碘酸后，则溶液将有碘化铯的结晶形成。



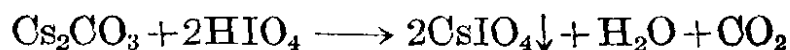
[37] HIO₃

当过量的碳酸铯与碘酸作用时, 即有碘酸铯的立方体形成。



[38] HIO_4

(1) 当过量的碳酸铯溶解于高碘酸后, 即有高碘酸铯形成。

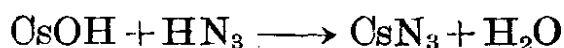


(2) 当碘酸铯溶解于稀的高碘酸溶液后, 予以自然蒸发, 即有酸式高碘酸碘酸铯形成。



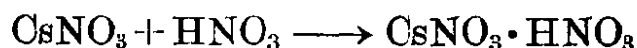
[39] HN_3

当氢氧化铯被叠氮酸中和时, 即形成叠氮化铯。



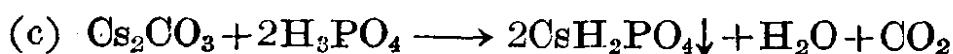
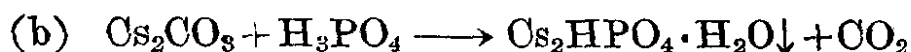
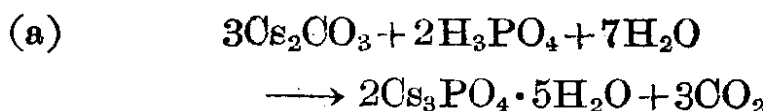
[40] HNO_3

当硝酸 (密度 1.42 克/厘米³) 在徐徐加热的情况下被硝酸铯饱和时, 即有下列反应形成。



[41] H_3PO_4

当以计算量的碳酸铯和磷酸溶液共混合后, 再在浓硫酸上蒸发, 即得下列反应。



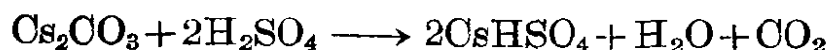
[42] H_2S

当氢氧化铯用硫化氢处理后, 再用乙醇处理, 即有沉淀形成。

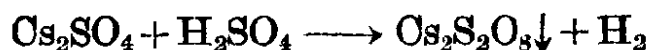


[43] H_2SO_4

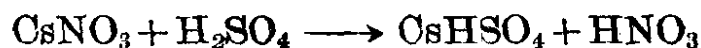
(1) 当碳酸铯与过量的硫酸加热至近乎炽热时, 即有下列反应产物生成。



(2) 硫酸铯的冷水溶液和硫酸在电解时, 即得下列之生成物。

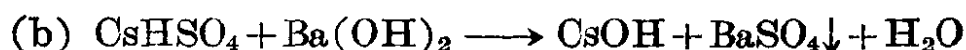


(3) 将硫酸加至硝酸铯的水溶液中, 混和后溶液再予蒸发, 即得硫酸氢铯。



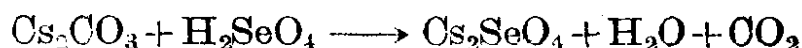
【44】 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2$

当氯化铯与过量的硫酸作用后, 即有硫酸氢铯形成; 后者与氢氧化钡的饱和溶液处理后, 即有氢氧化铯形成。



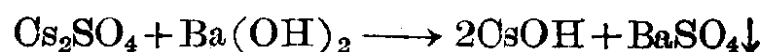
【45】 H_2SeO_4

碳酸铯溶液与硒酸反应后, 即在水气氛中蒸发, 生成硒酸铯。



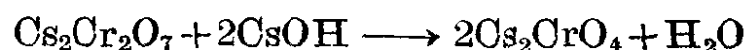
【46】 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

硫酸铯的溶液用氢氧化钡处理后, 将溶液过滤、浓缩, 即得下列之反应产物。



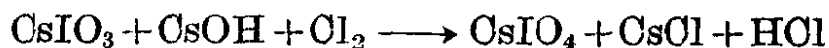
【47】 CsOH

重铬酸铯与氢氧化铯处理后, 即有铬酸铯生成。



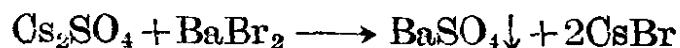
【48】 $\text{CsOH} + \text{Cl}_2$

在过量的氢氧化铯存在下, 碘酸铯的热溶液可被氯氧化为高碘酸铯和氯化铯等。



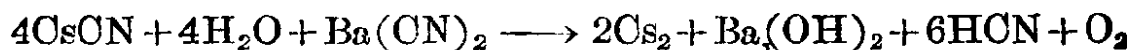
【49】 BaBr_2

硫酸铯溶液与溴化钡作用后, 即有下列反应产物生成。



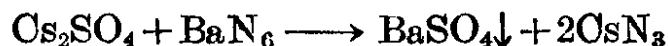
【50】 $\text{Ba}(\text{CN})_2$

四份氰化铯和一份氰化钡在陶土池中进行电解时, 即有下列反应发生。



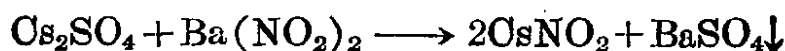
[51] BaN₆

硫酸铯与叠氮化钡反应,生成硫酸钡沉淀和叠氮化铯。



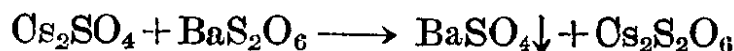
[52] Ba(NO₂)₂

硫酸铯与亚硝酸钡作用后,即有亚硝酸铯形成。



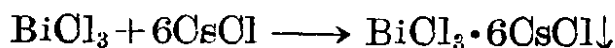
[53] BaS₂O₆

硫酸铯溶液与连二硫酸钡溶液在 60°C 下混合后,过滤,并在真空中蒸发,即有下列反应生成。



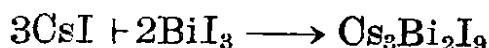
[54] BiCl₃

三氯化铋与氯化铯的盐酸溶液经混和后,即有白色沉淀析出。



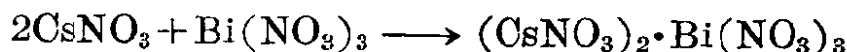
[55] BiI₃

当碘化铯与三碘化铋相互反应后,即有碘化铯铋形成。



[56] Bi(NO₃)₃

将硝酸铋和硝酸铯的溶液共蒸发时,即有无色柱体结晶形成。



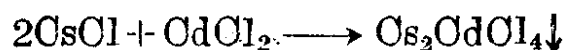
[57] CdBr₂

当溴化铯溶液和溴化镉溶液反应时,可得到各种组份的溴化镉铯,这些盐经重结晶后,通常形成 1:1 的溴化镉铯。



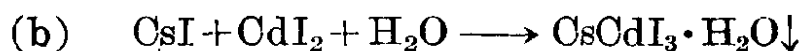
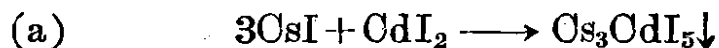
[58] CdCl₂

氯化铯的浓溶液与氯化镉溶液作用时,即有 2:1 Cs-Cd 的氯化物沉淀形成。



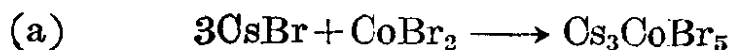
【59】 CdI_2

碘化铯的稀溶液与碘化镉溶液反应后,生成各种碘化镉铯。



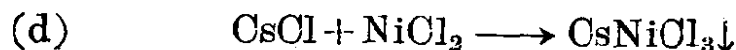
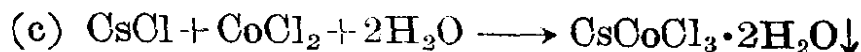
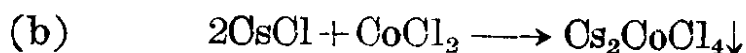
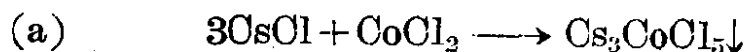
【60】 CoBr_2 、 NiBr_2

溴化铯和溴化钴的溶液反应后,生成各种溴化铯-溴化钴的绿色结晶物。当与溴化镍作用时,亦有类似的反应产物生成,不过是黄色结晶。



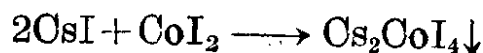
【61】 CoCl_2 、 NiCl_2

氯化铯溶液与氯化钴溶液反应,生成各种氯化铯-氯化钴的蓝色结晶。氯化镍亦可发生相同形式的反应,并生成黄色结晶。



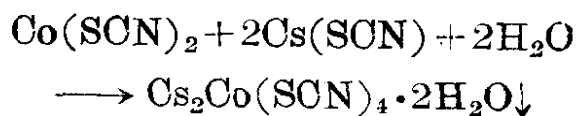
【62】 CoI_2

碘化铯和碘化钴的溶液反应后,将生成下列绿色结晶物。



【63】 $\text{Co}(\text{SCN})_2$

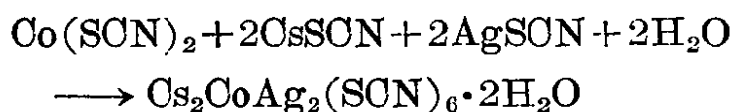
当硫氰酸铯与硫氰酸钴以 1:2 比例溶解于水中,经混和并蒸发后,即形成蓝色易溶的结晶,该结晶物加热至 100°C 以上,即变为绿色。



【64】 $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{AgSCN}$

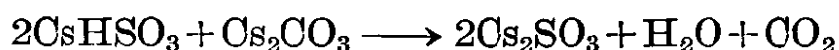
当硫氰酸钴的浓溶液与铯盐的浓溶液混合后,再用硫氰酸银

饱和之，即有嫩桃红色薄而细长的板状三聚盐形成，该盐在低于100°C 时，即失水而变为暗黑绿色。



【65】 Cs_2CO_3

当煮沸的碳酸铯的乙醇(99%)溶液和等量的亚硫酸氢铯反应，即生成亚硫酸铯。



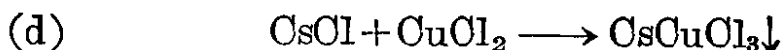
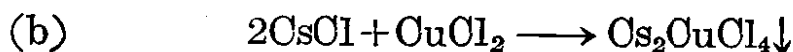
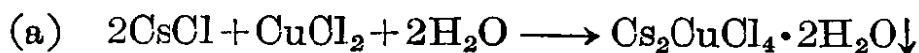
【66】 CuBr_2

溴化铯溶液与溴化铜溶液作用时，即根据溴化铜的用量多少，而有不同的化合物生成。



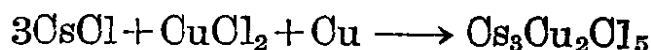
【67】 CuCl_2

氯化铯溶液与氯化铜溶液作用后，则根据氯化铜的用量不同而有不同之生成物形成。



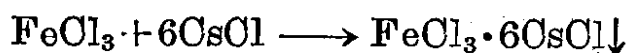
【68】 $\text{CuCl}_2 + \text{Cu}$

氯化铯溶液与氯化铜溶液及金属铜一起加热，在盐酸参加下，即形成下列无色结晶物。



【69】 FeCl_3

当氯化铁溶液(在浓盐酸中)和氯化铯溶液(在浓盐酸中)混合后，即有橙红色结晶形成。



【70】 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

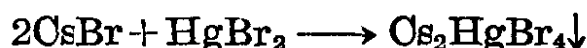
当硝酸铯和硝酸铁作用时，即有黄色引湿性的盐(在33~36°C

时熔融)形成。



【71】 HgBr₂

当含有大于理论量溴化汞的溴化铯热溶液被冷却后, 即有白色沉淀形成。

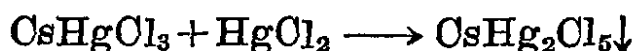


【72】 HgCl₂

(1) 当含有小量氯化汞的氯化铯溶液被冷却时, 即有无色结晶形成。



(2) 当 CsHgCl_3 和氯化汞溶解于热水后, 将其溶液冷却, 则有无色结晶形成。

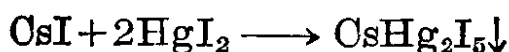


【73】 HgI₂

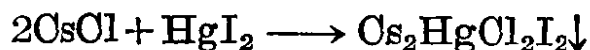
(1) 当溴化铯与碘化汞作用时, 即有各种组成的黄色结晶形成。



(2) 当热的碘化铯之醇溶液用碘化汞饱和后, 予以放冷, 即有黄色结晶形成。

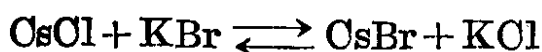


(3) 非常浓的氯化铯溶液, 在过量时与碘化汞溶液反应, 即生成白色沉淀。



【74】 KBr

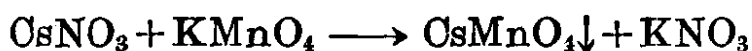
当氯化铯和溴化钾的等摩尔比混合物在 477°C 加热 3 日时, 则有下列之平衡反应形成。



【75】 KMnO₄

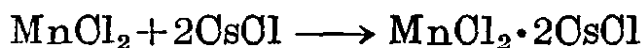
在 60°C 时, 将硝酸铯加至高锰酸钾饱和溶液后, 即有高锰酸

铯形成。



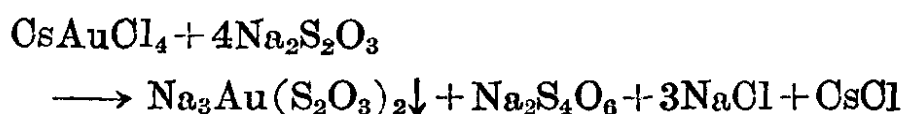
[76] MnCl_2

当二氯化锰的浓盐酸溶液与氯化铯的浓盐酸溶液混合后, 即有淡粉红色氯化铯锰的沉淀析出。



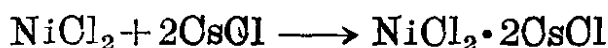
[77] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

当热的硫代硫酸钠溶液与氯金酸铯溶液混合后, 再加入乙醇, 即有硫代硫酸亚金钠沉淀形成。



[78] NiCl_2

氯化镍的浓盐酸溶液与氯化铯的浓盐酸溶液作用时, 即有黄色氯化镍铯沉淀形成。



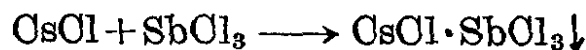
[79] RuCl_3NO

当氯化铯与亚硝基三氯化钌的非常浓的溶液混合时, 即有细的淡紫色粉末亚硝基氯化钌铯的沉淀析出。



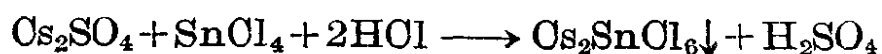
[80] SbCl_3

当三氯化锑加入氯化铯的浓盐酸溶液中后, 即有一个不溶解的复盐沉淀形成。其他碱金属和铵离子均不干扰这个反应。在本反应中, 氯化铯溶液必须是相当浓的溶液。



[81] $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$

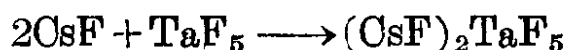
当热的硫酸铯溶液用氯化锡的强盐酸溶液处理后, 即有下列反应生成。



[82] TaF_5

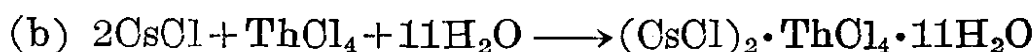
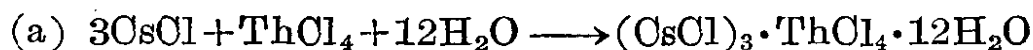
当过量的氟化铯溶液与五氟化钽反应后, 即生成铯和钽的氟

化物复盐,后者用稀的氢氟酸进行重结晶。



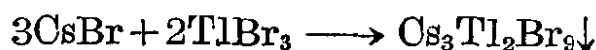
【83】 ThCl_4

当氯化铯和四氯化钍按不同比例混合时(在水溶液中),即有二种新的盐类形成。



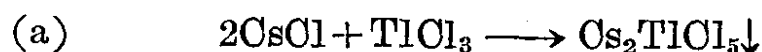
【84】 TlBr_3

将1~15克三溴化铊加至50克溴化铯的溶液中,即生成黄色结晶。



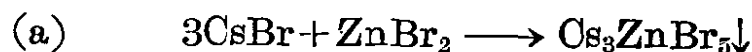
【85】 TlCl_3

将5~8克三氯化铊加至100克氯化铯的浓(或稀)溶液中,均可生成白色沉淀。



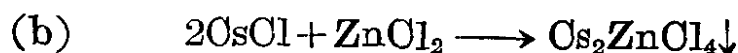
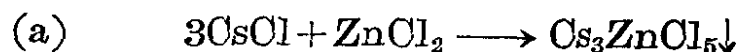
【86】 ZnBr_2

溴化铯溶液与溴化锌溶液反应时,将根据溴化锌的用量不同而有下列各化合物形成。



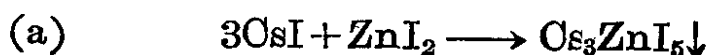
【87】 ZnCl_2

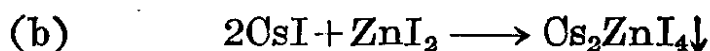
氯化铯溶液与氯化锌溶液作用时,根据氯化锌的量不同,因而有下列不同组成之化合物形成。



【88】 ZnI_2

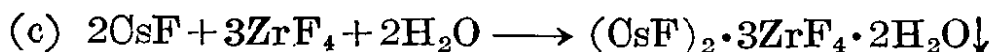
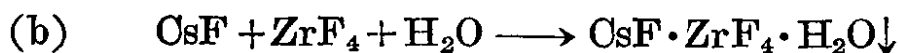
碘化铯溶液与碘化锌溶液反应时,常视碘化锌的用量多少而生成各种不同的化合物。





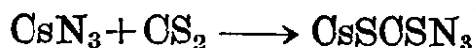
[89] ZrF₄

当氟化铯溶液与氟化锆溶液反应后,即生成无色结晶性复盐。



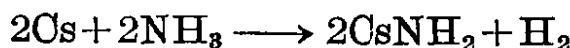
[90] CS₂

当二硫化碳与叠氮化铯反应,即形成叠氮(基)二硫代碳酸铯。

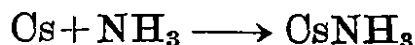


[91] NH₃

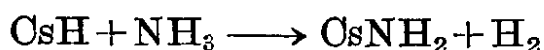
(1) 铯和氨在管中加热至 120°C 时即形成氨基(化)铯和氢,黄色的氨基(化)铯和空气接触后即被分解。如果干燥的氨气通至 120°C 熔融的金属铯上,亦产生氨基(化)铯和氢。



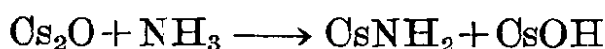
(2) 将铯置于 U 形管中,并通入氨气,然后慢慢加热至红色褪去,即有下列反应产物(氨合铯)生成。



(3) 氢化铯和氨反应,生成氨基(化)铯和氢。

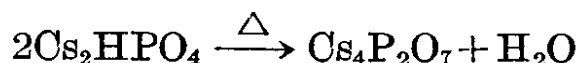


(4) 氧化铯和液氨在试管中反应,即形成氨基(化)铯和氢氧化铯。

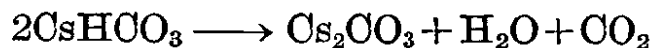


[92] 加热

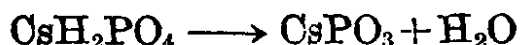
(1) 磷酸氢二铯在灼烧时,即有下列产物焦磷酸铯生成。



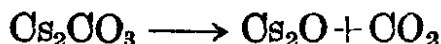
(2) 碳酸氢铯加热至 160°C 时,即分解为碳酸铯、水和二氧化碳。



(3) 磷酸二氢铯经熔融后,即有偏磷酸铯生成。



(4) 碳酸铯加热至 600°C , 开始分解成氧化铯和二氧化碳, 在 1000°C 时反应完全。



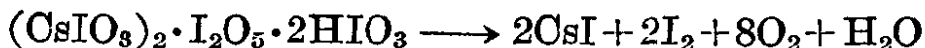
(5) 将碘化汞铯溶解于热水中, 然后把溶液冷却, 即形成黄色结晶。



(6) 氟氢化铯加热至暗红色(在氟化铵的存在下), 即有氟化氢释出。



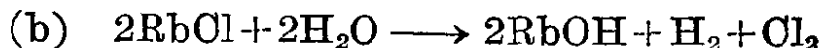
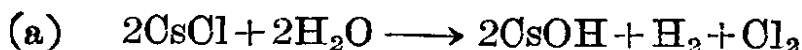
(7) 当碘酸铯-五氧化二碘-碘酸加热时, 即有碘化铯形成。



[93] ϵ 、 H_2O

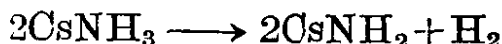
在实验室应用振动汞阴极的电解池, 可以由氯化铯溶液制取高纯度的氢氧化铯。

应用同样的方法, 可由氯化铷制取氢氧化铷。



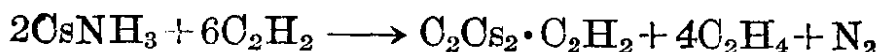
[94] 分解

一氨(合)铯可慢慢分解为氨基(化)铯和氢。



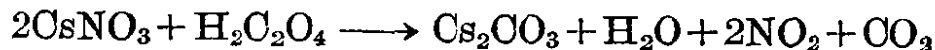
[95] C_2H_2

将乙炔以鼓泡形式通入一氨(合)铯的液氨蓝色溶液, 直至蓝色褪掉为止, 即有下列反应产物生成。



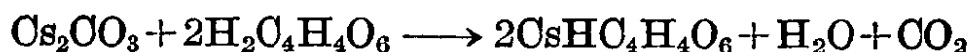
[96] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

将含有二份硝酸铯和一份草酸的溶液蒸发至干, 其残渣移至铂坩埚中煅烧, 结果有如下反应产物生成。



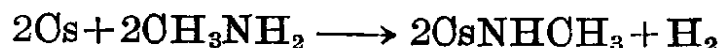
[97] $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

碳酸铯与酒石酸溶液经混合而予蒸发后,即有如下之反应。



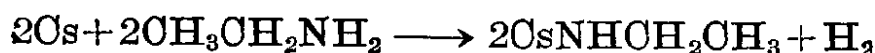
[98] CH_3NH_2

甲胺于 60°C 通至铯上,即生成氢和甲氨基铯。甲氨基铯是不稳定的,遇空气即分解。



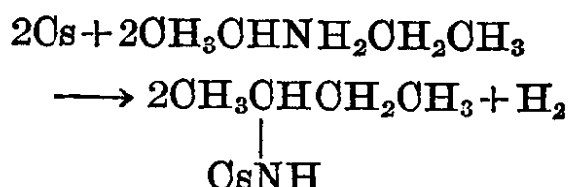
[99] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

在室温下铯和乙胺反应后,生成乙氨基铯和氢。



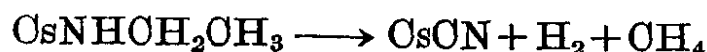
[100] $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$

将铯置于含有异丁胺的管子中,即徐徐反应而形成异丁氨基铯,并有氢释出。

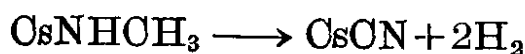


[101] 加热

(1) 乙氨基铯在油浴上慢慢加热,即分解形成氰化铯、甲烷和氢。



(2) 将甲氨基铯置于玻管底部,管口封闭,并在油浴上加热至 120°C ,其分解产物为氰化铯和氢。



镧 La

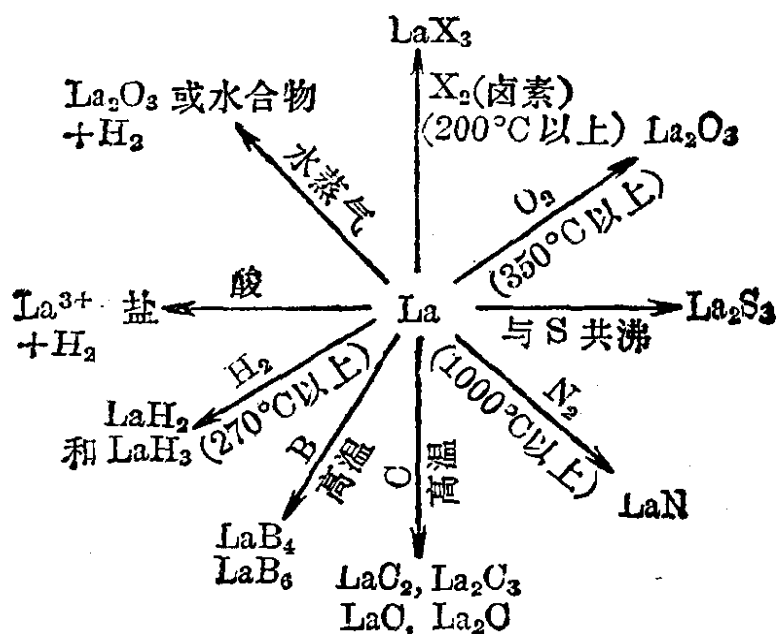
镧属于钪副族,密度 6.1453 克/厘米^3 ,熔点 921°C ,游离状态的镧是具有高熔点的金属。在常温下或加热时都能与水作用,而且易溶于稀酸。它能与氢作用而生成氢化物 LaH_3 。镧的重要天然矿为磷铈镧矿(亦名独居石)。

镧的氧化物及氢氧化物只呈碱性,其盐类则几乎不进行水解。

镧有特殊的线状光谱，这种特殊线状光谱是用来精确鉴别它的重要根据。

镧的化合价为三

镧系元素(铈、钇)的主要化学反应提要：



镧化合物的反应

【1】 氢氧化铵或硫化铵

氢氧化铵或硫化铵与镧化合物作用时，即有白色碱式盐沉淀形成。

【2】 氢氟酸

氢氟酸与镧化合物作用时，生成白色的水合氟化镧 ($\text{LaF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 沉淀，后者不溶于稀无机酸。

【3】 固体碘

固体碘与氢氧化镧作用时，即有蓝色化合物生成。这种颜色与碘淀粉反应所形成的颜色相似。根据这个特殊反应即可将镧与其他所有的稀土元素区别开来。

【4】 Al

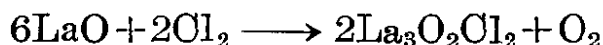
将5克纯镧加入已加热至熔点的10克铝中，继续升温至混合

物呈熔融清晰,任其冷却,即形成白色四铝化镧结晶。

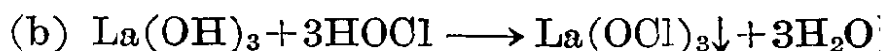


【5】 Cl_2

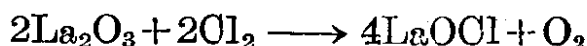
(1) 一氧化镧与氯气经小心加热后,即形成二氯二氧化三镧。



(2) 先将氧化镧悬浮于水中,然后通入氯气,直至过量后,即有白色粉末次氯酸镧沉出。

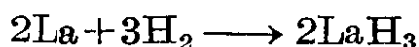


(3) 当氯气通至加热的氧化镧后,即有白色粉状物氯氧化镧生成。



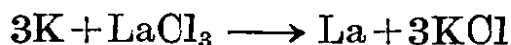
【6】 H_2

将氢气通入已加热至 240°C 的细粉状镧后,即发出亮橙色的光,同时有三氢化镧生成。



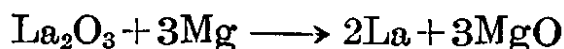
【7】 K

金属钾能将无水氯化镧还原为灰色的金属粉末镧。



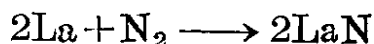
【8】 Mg

当氧化镧与镁在氢气流中加热反应后,即有镧和氧化镁生成。



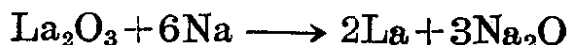
【9】 N_2

当氮气通入加热至 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 的镧后,即有黑色氮化镧生成。



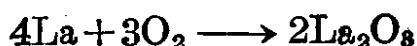
【10】 Na

应用碱金属(首选钠)还原氧化镧,可以制备金属镧。



【11】 O_2

镧在空气中燃烧,即生成氧化镧。



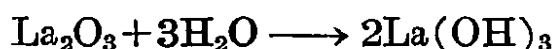
【12】 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当二氧化碳通入氢氧化镧的混悬水溶液中时,则有水合碳酸镧生成。

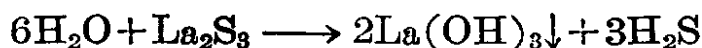


【13】 H_2O

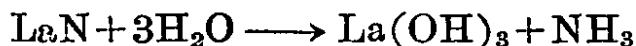
(1) 将氧化镧在温水中消化时(其情况与氧化钙相似),即有氢氧化镧生成。



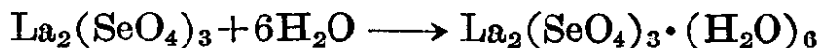
(2) 在冷时,水能分解硫化镧而形成氢氧化镧和硫化氢。



(3) 当氮化镧与水作用后,即有氢氧化镧和氨生成。

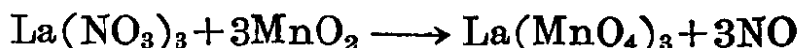


(4) 将硒酸镧溶液蒸发后,即形成六水合硒酸镧的细针状(呈星群状)结晶。



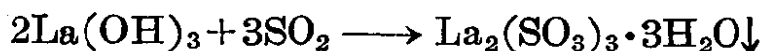
【14】 MnO_2

将1摩二氧化锰和4摩硝酸镧(或按此比例)混合后加热1.5小时,用热水洗涤,滤液经浓缩后,即有高锰酸镧生成。



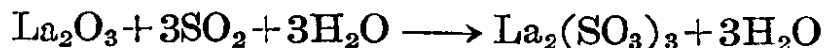
【15】 SO_2

当二氧化硫通入氢氧化镧的水混悬液中时,即有针状亚硫酸镧形成。



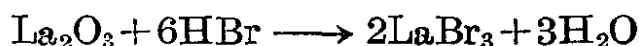
【16】 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当二氧化硫通入氧化镧的水混悬液后,即有白色粒状亚硫酸镧形成。



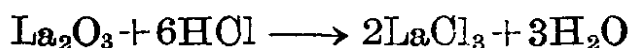
【17】 HBr

当氧化镧溶解于氢溴酸后,将其浓溶液在减压下蒸发,则有无色的溴化镧结晶(含有七分子水)形成。

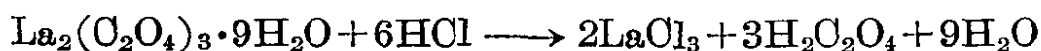


【18】 HCl

(1) 氧化镧溶解于浓盐酸时,即有氯化镧生成。

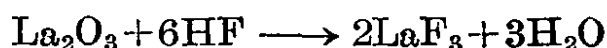


(2) 草酸镧经灼烧而变为氧化镧后,再将其溶解于重蒸馏而无砷的盐酸中,则有氯化镧生成。后者可应用重结晶法小心制取之。

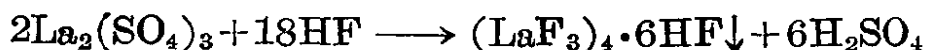


【19】 HF

(1) 氧化镧遇氢氟酸,可定量地被转变为氟化镧。



(2) 当硫酸镧溶液经氢氟酸处理后,即有复盐沉淀形成。

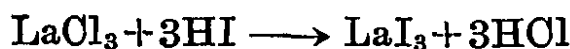


(3) 当氢氟酸与乙酸镧反应后,即形成蓬松的胶状氟化镧沉淀,它常含有少量的结晶水。



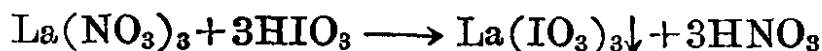
【20】 HI

当无水氯化镧在它的熔点温度之下与干燥碘化氢加热时,即有碘化镧形成。



【21】 HIO₃

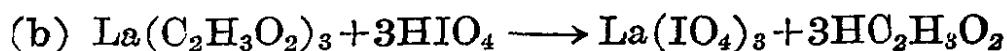
当碘酸加至硝酸镧溶液中,即有白色粉末状碘酸镧沉淀(可能带有若干结晶水)形成。



【22】 HIO₄

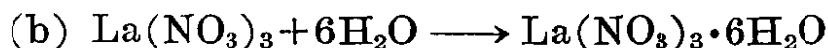
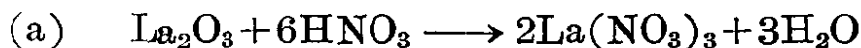
当过量的高碘酸加至乙酸镧溶液中,即有高碘酸镧沉淀析出(呈不定形结晶的小型聚集体)。





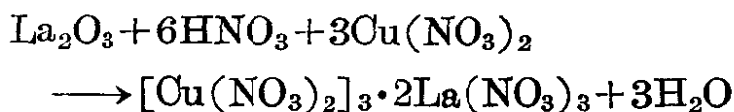
[23] HNO_3

氧化镧溶解于硝酸后,即有大的无色扁平结晶(硝酸镧)形成,后者往往视大气的情况或稳定或潮解。它们都含有六分子水。



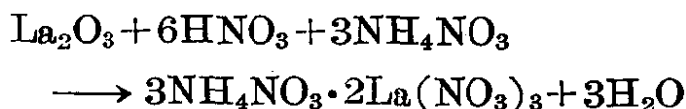
[24] $\text{HNO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

在铈族中的稀土元素与硝酸铜作用时,可得复硝酸盐,但不能有效地从其他元素中分离出任何一种元素。



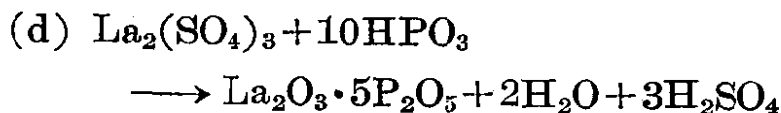
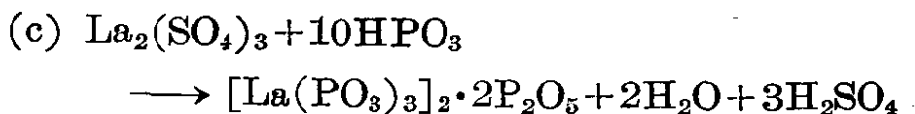
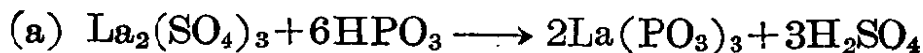
[25] $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

以硝酸铵复盐的形式,能最有效地使镧和铈从铈中分离出来。



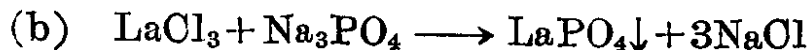
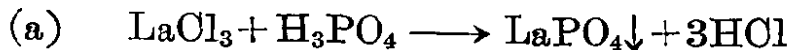
[26] HPO_3

硫酸镧甚易溶解于偏磷酸中,如将此所得之清净溶液加热至硫酸烟雾完全驱走为止,则有两种含五氧化二磷的偏磷酸镧(为无色无水的结晶片)形成。



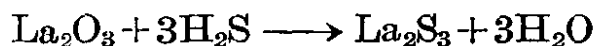
[27] H_3PO_4

当磷酸和磷酸钠溶液加至镧盐溶液中,即有白色细粒状的磷酸镧粉末形成,这种粉末即使经数周后并不沉下,且亦不能过滤。

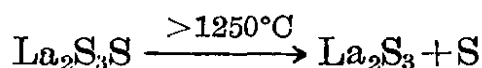
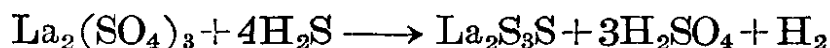


【28】 H_2S

(1) 氧化镧在试管中加热时, 通入硫化氢和二氧化碳的气流, 则有棕色硫化镧生成。



(2) 硫酸镧在硫化氢气流下加热时, 将有镧的硫化物生成。后者在 1250°C 以上(在真空中), 将有硫损失。

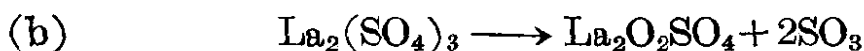
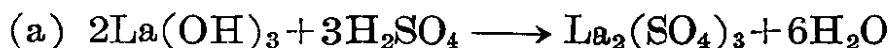


【29】 H_2SO_4

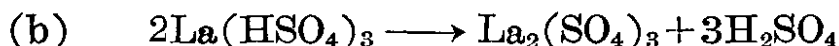
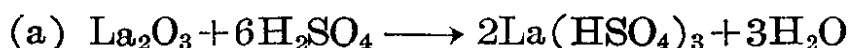
(1) 镧和镨钕混合物 (Didymium) 的硝酸盐经不充足量的硫酸处理后, 硫酸即与镧化合。放置数日, 将其蒸干并予轻度煅烧, 则硝酸盐即分解而为氧化物, 但硫酸镧则并不影响。



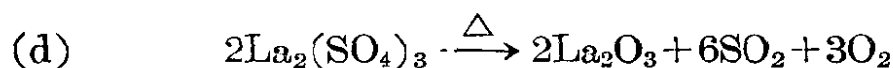
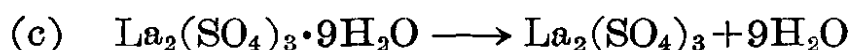
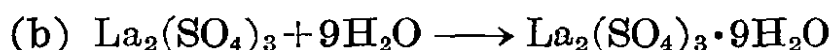
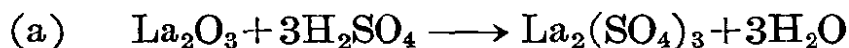
(2) 将氢氧化镧溶解于稀硫酸后, 即有硫酸镧形成。硫酸镧倘被加热时, 即转变为碱式硫酸盐。



(3) 氧化镧可迅速溶解于硫酸, 倘应用过量的硫酸, 则有酸式硫酸盐形成。后者当加热时, 即分解为正硫酸盐。



(4) 氧化镧溶解于硫酸后, 即有针状样六角柱体(伴有小量六角锥体)的水合硫酸镧形成。将上述的晶体徐徐加热, 则有无水盐形成; 倘予剧烈加热, 则有镧的氧化物生成。



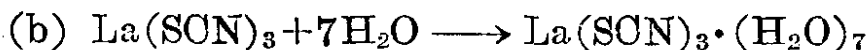
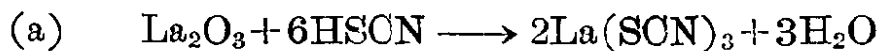
(5) 硫酸镧溶解于热的浓硫酸后, 予以冷却, 即有针状的硫酸

氢镧形成。过剩的硫酸则可在真空中加热至 130°C 除去。



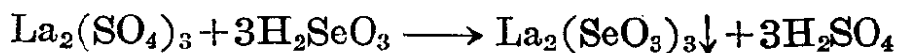
[30] HSCN

当无水氧化镧溶解于硫氰酸后, 即生成无色易吸湿的七水合硫氰酸镧的针状结晶。



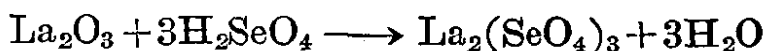
[31] H₂SeO₃

将硫酸镧的浓溶液与亚硒酸溶液混合后, 再加入乙醇, 直至溶液中生成亚硒酸镧沉淀为止。



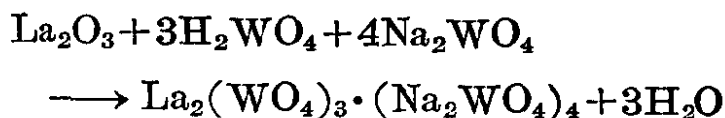
[32] H₂SeO₄

将氧化镧溶解于硒酸中, 并于水浴上浓缩, 经冷却后, 即有硒酸镧(伴有 12 分子水)晶体形成。



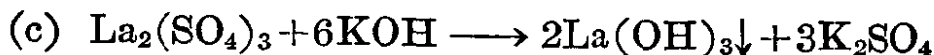
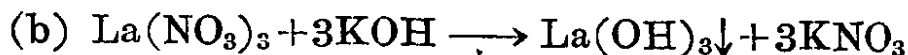
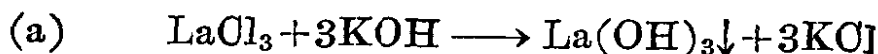
[33] H₂WO₄ + Na₂WO₄

当氧化镧、钨酸和钨酸钠的混合物共熔化后, 即形成八面体复盐钨酸钠镧的晶体, 其镧与钠的组成比为 1:4。

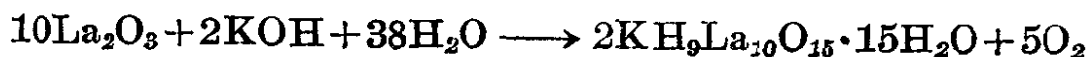


[34] KOH

(1) 氢氧化钾与镧盐溶液作用时, 即有白色氢氧化镧沉淀生成, 此沉淀不溶解于过量的碱溶液。

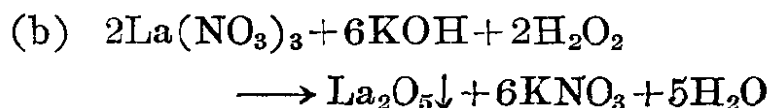
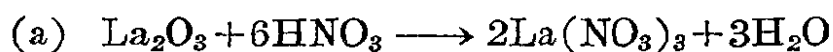


(2) 当氧化镧与氢氧化钾在水浴上消化 30 小时, 即有下列产物(白色)生成。

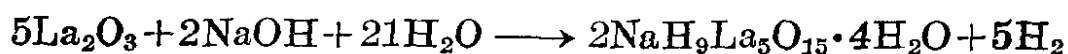


[35] KOH + H₂O₂

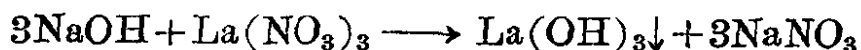
在硝酸中的氧化镧溶液与氢氧化钾和过氧化氢作用时, 即有五氧化二镧粉末生成。

**[36] NaOH**

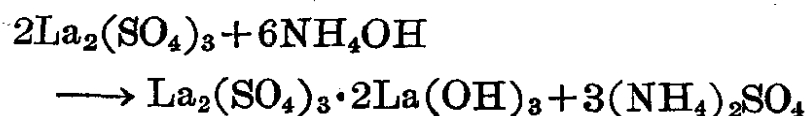
(1) 当氧化镧与氢氧化钠在水浴上消化 30 小时, 即有下列产物(白色)生成。



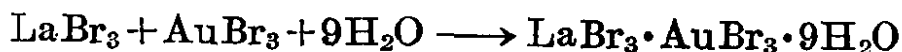
(2) 氢氧化钠与镧盐溶液作用时, 即有氢氧化镧沉淀生成。

**[37] NH₄OH**

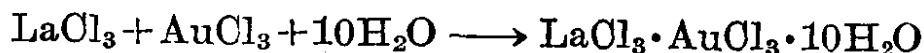
氢氧化铵与硫酸镧溶液作用时, 则有白色凝胶性碱式硫酸镧沉淀形成。

**[38] AuBr₃**

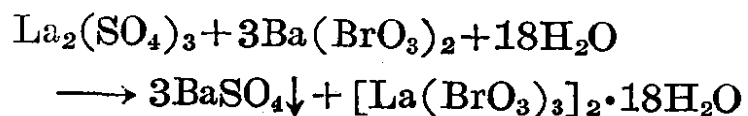
当溴化金和溴化镧的混合液经蒸发后, 即生成深棕色九水合溴金酸镧的棱形片状物。

**[39] AuCl₃**

当氯化金和氯化镧的混合液经蒸发后, 即形成橙色十水合氯金酸镧的棱形片状物, 它在潮湿的空气中易潮解。

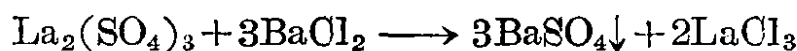
**[40] Ba(BrO₃)₂**

当硫酸镧溶液与溴酸钡溶液作用时, 即有溴酸镧结晶和硫酸钡沉淀形成。



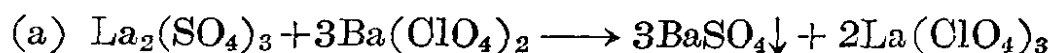
[41] BaCl₂

氯化钡溶液与硫酸镧溶液作用时, 即有硫酸钡沉淀生成, 而氯化镧则留在溶液中。



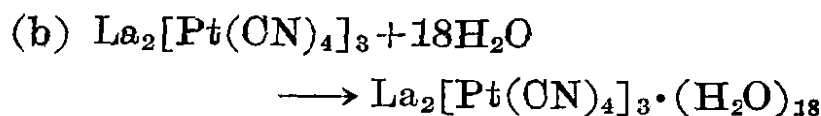
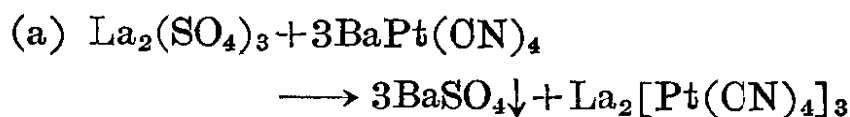
[42] Ba(ClO₄)₂

当硫酸镧溶液和高氯酸钡混合后, 将其所生成的硫酸钡沉淀滤去, 并使溶液在减压下蒸发, 则有无色高度潮解性针状结晶(九水合高氯酸镧)形成。



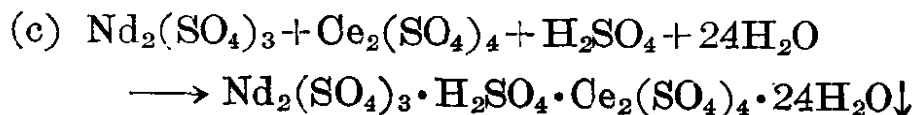
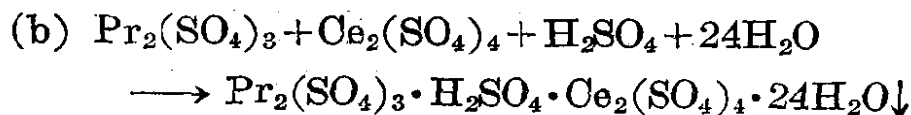
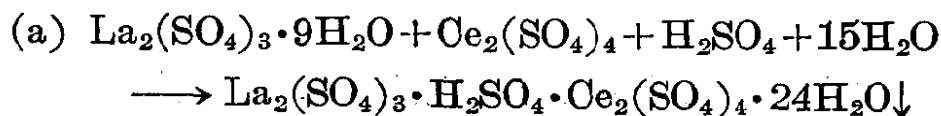
[43] BaPt(CN)₄

将硫酸镧溶液和氰亚铂酸钡溶液混合, 滤去生成的硫酸钡沉淀。滤液中即有亮黄色的水合氰亚铂酸镧的棱柱体形成, 后者具有绿色荧光。



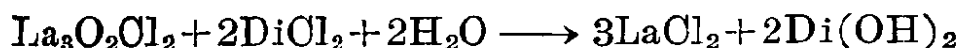
[44] Ce₂(SO₄)₃、Pr₂(SO₄)₃、Nd₂(SO₄)₃ + H₂SO₄

当硫酸和过量的硫酸铈溶液加至硫酸镧溶液后, 即有黄色硫酸镧铈(含硫酸)的结晶形成。硫酸镨和硫酸钕亦可发生同样反应。



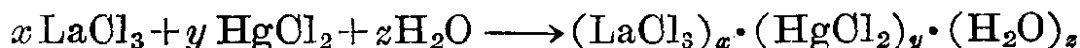
[45] DiCl₂

二氯二氧化三镧与水共煮沸时, 前者并不分解, 如有氯化铈存在时, 即发生反应, 生成二氯化镧和氢氧化铈。



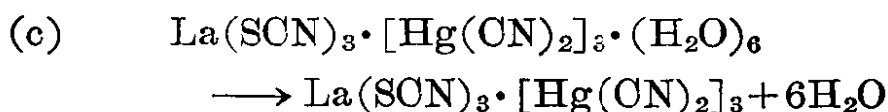
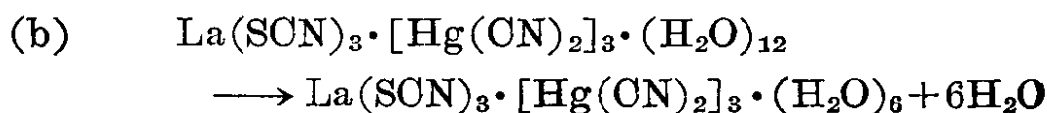
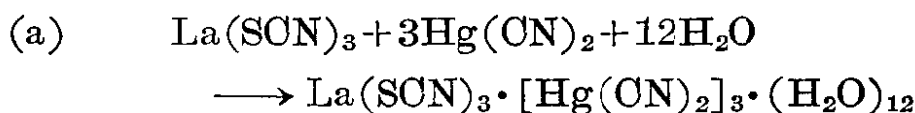
【46】 HgCl_2

当含有氯化镧和氯化汞的浆状溶液相互作用后, 即形成无色水合氯化镧汞的稳定结晶物, 其组成并不确定, 一般为 1:5:10 ($x:y:z$)。



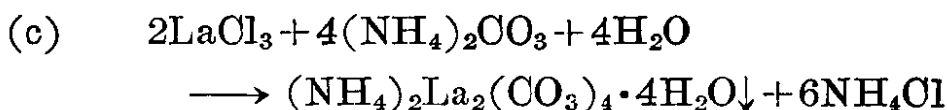
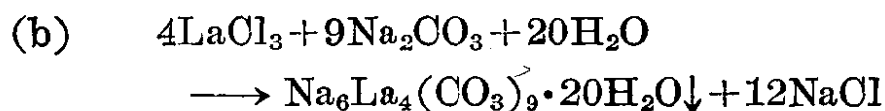
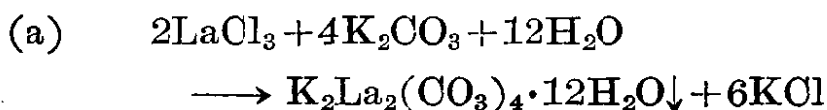
【47】 $\text{Hg}(\text{CN})_2$

将氰化汞和硫氰酸镧的混合溶液放置后, 即形成十二水合硫氰酸镧-氰化汞复合物 (a), 当它置于浓硫酸上, 即失去 6 分子水 (b), 如再加热至 110°C , 则又失去剩下的 6 分子水 (c)。



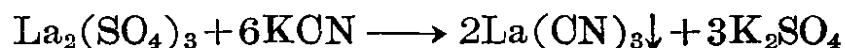
【48】 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

将极浓的氯化镧溶液逐滴加至 50% 碳酸钾溶液中, 即有碳酸镧钾结晶生成。碳酸钠、碳酸铵亦有相同形式之反应。



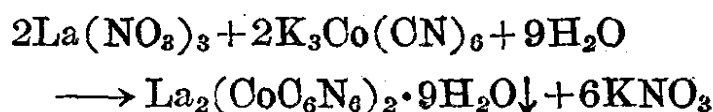
【49】 KCN

氰化钾加至硫酸镧水溶液中, 即有凝胶性沉淀形成。后者经过滤干燥后, 则得氰化镧。



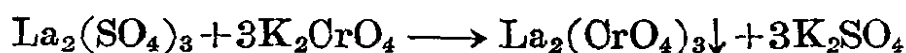
【50】 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

当氰高钴酸钾和硝酸镧沸溶液共混合时, 即有氰高钴酸镧沉淀形成。

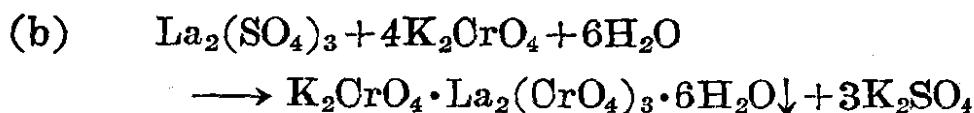
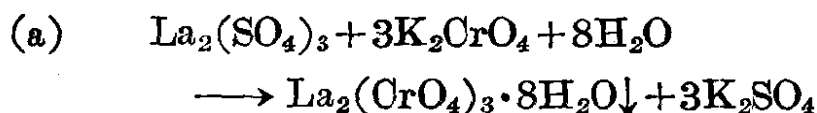


【51】 K_2CrO_4

(1) 将铬酸钾的水溶液加至硫酸镧中, 直到有沉淀形成时为止, 此沉淀即为铬酸镧。

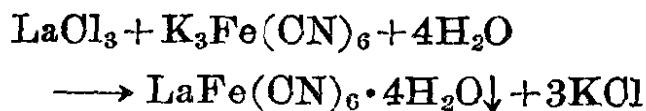


(2) 将铬酸钾加至硫酸镧水溶液中, 即有沉淀(铬酸镧)生成, 同时亦有复盐铬酸钾镧生成。



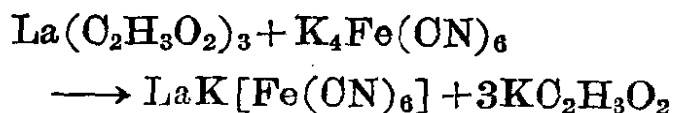
【52】 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

氯化镧的浓溶液与铁氰化钾的浓溶液作用时, 即有铁氰化镧(铁氰酸镧)沉淀形成。



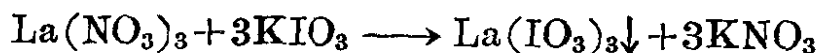
【53】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

过量的亚铁氰化钾与乙酸镧溶液作用时, 即有淡黄白色粗大结晶性亚铁氰化钾镧沉淀生成。



【54】 KIO_3

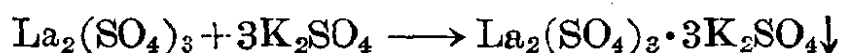
当硝酸镧溶液和碘酸钾溶液逐滴加至大容积蒸馏水中, 并经常予以搅拌 3 或 4 日, 则将有碘酸镧沉淀生成。



【55】 K_2SO_4

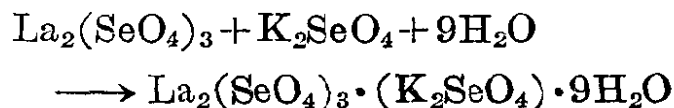
当以微过量的硫酸镧溶液加至硫酸钾溶液后, 任其冷却, 则有

镧和钾的硫酸复盐形成(粗的白色结晶粉末)。



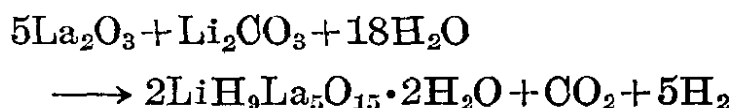
【56】 K_2SeO_4

将硒酸镧溶液和硒酸钾溶液混合并蒸发后, 即有较大结晶的水合硒酸镧钾复盐形成。



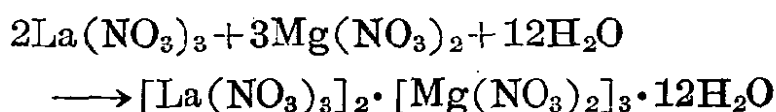
【57】 Li_2CO_3

当氧化镧与碳酸锂在白金坩埚中共熔融 5 小时, 即有水合聚偏镧酸一锂形成。



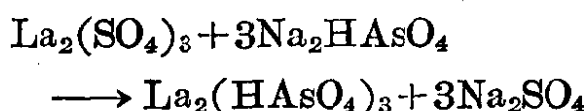
【58】 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

将硝酸镁和硝酸镧的混合液经蒸发后, 即形成光泽美丽的水合硝酸镧镁复盐, 它是一种易潮解的菱形结晶。



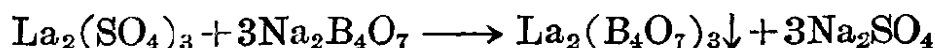
【59】 Na_2HAsO_4

将砷酸氢二钠加至硫酸镧溶液, 经放置后, 即有砷酸氢镧沉淀形成。



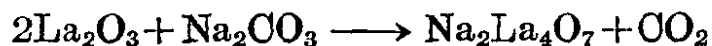
【60】 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

四硼酸钠水溶液加至硫酸镧中, 即有沉淀生成, 过滤, 沉淀予以干燥, 即得四硼酸镧。



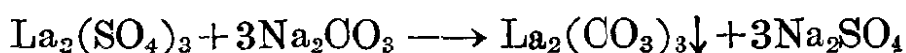
【61】 Na_2CO_3

(1) 氧化镧与碳酸钠在鼓风灯上共熔融 3 小时, 则有四镧酸二钠生成。



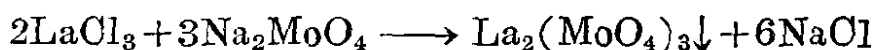
(2) 中性硫酸镧溶液与碳酸钠作用时, 即有透明的碳酸镧沉

淀生成,后者当干燥时,可能变为水合物。



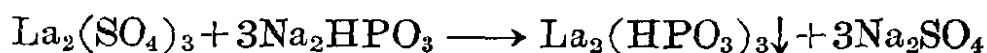
[62] Na_2MoO_4

当氯化镧溶液与钼酸钠溶液共混合时,即有钼酸镧沉淀形成。



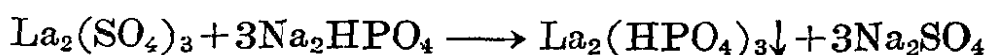
[63] Na_2HPO_3

亚磷酸氢二钠加至硫酸镧水溶液中,直至沉淀形成时为止,则有亚磷酸氢镧(沉淀)生成。



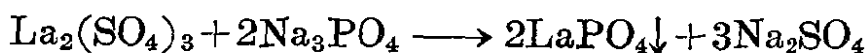
[64] Na_2HPO_4

将磷酸氢二钠水溶液加至硫酸镧中,直至有沉淀形成时为止,即有磷酸氢镧沉淀生成。



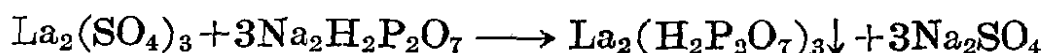
[65] Na_3PO_4

硫酸镧的水溶液用磷酸三钠水溶液处理,直至沉淀完全时为止,则有磷酸镧沉淀生成。



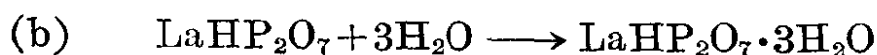
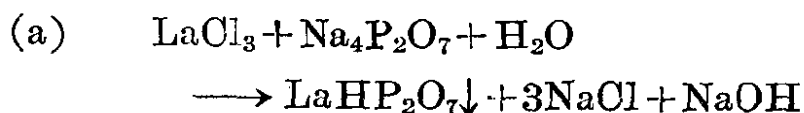
[66] $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

将焦磷酸二氢钠加至硫酸镧溶液中,经放置后,即有焦磷酸二氢镧沉淀形成。

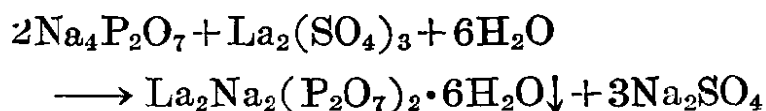


[67] $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

(1) 当氯化镧与焦磷酸钠溶液混合时,即有焦磷酸氢镧沉淀生成。这种沉淀当在搅拌溶液时即溶解,但经数日后,乃结晶为小而圆的白色球体结晶(三水合盐)。

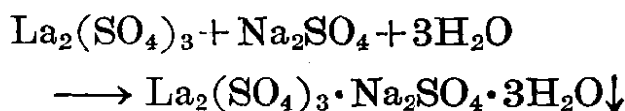


(2) 当极过量的焦磷酸钠加至硫酸镧溶液中后,放置12小时,则原来的沉淀变为小的针状结晶(六水合焦磷酸钠镧)。



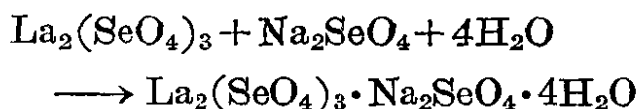
【68】 Na_2SO_4

将硫酸镧和硫酸钠的溶液混合后，即有白色非晶形粉末的水合复盐(镧和钠的硫酸盐)形成。



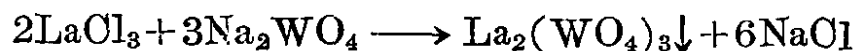
【69】 Na_2SeO_4

当硒酸镧溶液与硒酸钠溶液混合并自然蒸发后，即有白色结晶四水合硒酸镧钠复盐形成。

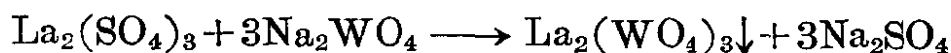


【70】 Na_2WO_4

(1) 当钨酸钠和氯化镧的溶液共混合时，即有钨酸镧沉淀形成。

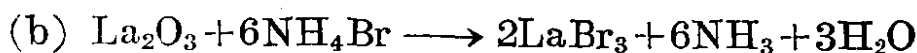
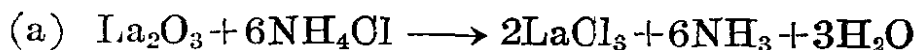


(2) 当硫酸镧水溶液加至钨酸钠水溶液后，即有凝胶性钨酸镧沉淀形成；后者在水浴上加热干燥，则有无定形固体形成。



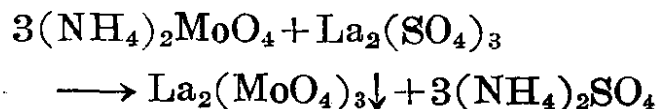
【71】 NH_4Cl 、 NH_4Br

当氯化铵和氧化镧在乳钵中共研合时，如果有若干反应发生，则可显著地嗅到氨臭；倘温度升至 190°C 左右，则反应非常缓慢，但超过 190°C 时，则反应剧烈进行。氧化镧与溴化铵在 300°C 时，亦有相似之反应。



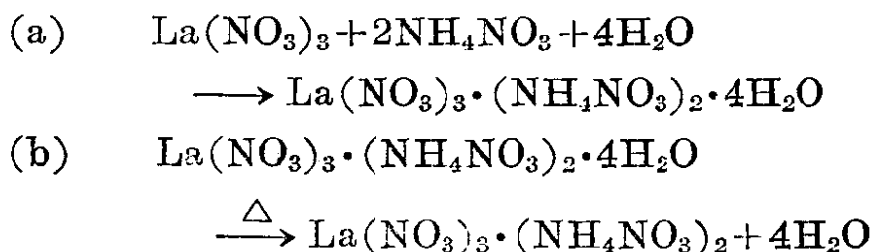
【72】 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

当钼酸铵溶液加至硫酸镧溶液后，即有钼酸镧沉淀形成。

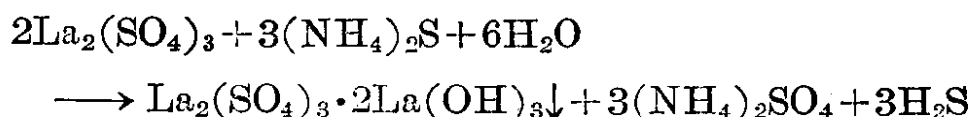


[73] NH_4NO_3

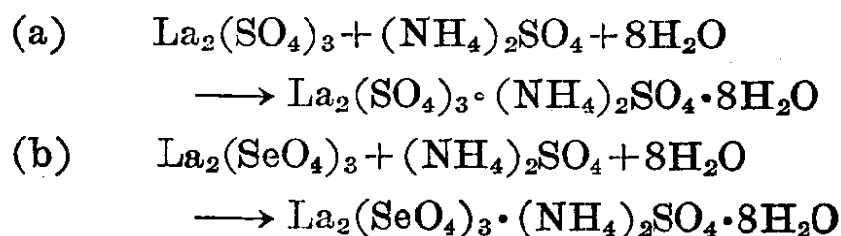
硝酸镧和硝酸铵的溶液共混合蒸发后, 即有大的无色结晶水合复盐硝酸镧和硝酸铵形成, 后者在 100°C 加热时则其所含的水均将消失。

**[74] $(\text{NH}_4)_2\text{S}$**

硫化铵与硫酸镧溶液作用时, 即有白色凝胶状(可能是碱式硫酸镧)沉淀形成。

**[75] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

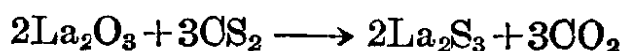
硫酸镧和硫酸铵的溶液混合后, 予以自动蒸发, 则有无色条纹状扁平柱体(水合硫酸镧及硫酸铵的复盐)形成(a)。硒酸镧亦有相同之反应(b)。

**[76] PtCl_4**

当氯化镧和氯化铂的混合溶液经蒸发后, 即形成橙色的十三水合氯化镧铂的大块方形片状物。

**[77] CS_2**

当氧化镧在二硫化碳蒸气中熔化时, 即有黄色团块物(硫化镧)形成。

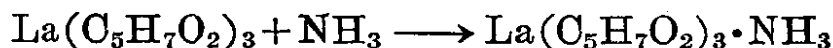


[78] NH₃

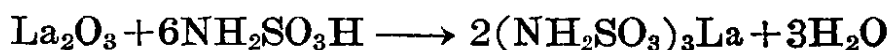
(1) 当干燥的氨气通入二苯甲酰甲基镧的无水乙醇的冷溶液中,即有下列淡黄色针状物形成。



(2) 将3克乙酰丙酮镧溶解于20毫升无水乙醇中,并以干燥的氨气通至该冷溶液后,即形成白色针状物。

**[79] NH₂SO₃H**

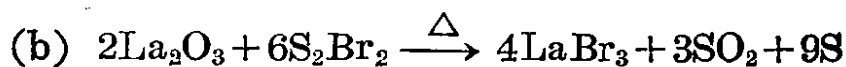
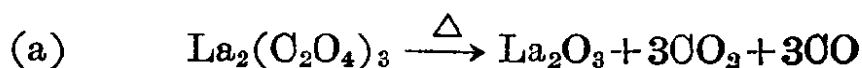
将氨基磺酸加至过量的氧化镧中,先用蒸气吹气半小时,然后在蒸气浴上加热1小时,过滤。滤液在蒸气浴上浓缩至小体积,用无水乙醇振摇脱水(必要时可反复多次)后,即得到氨基磺酸镧粉状物。

**[80] SOCl₂**

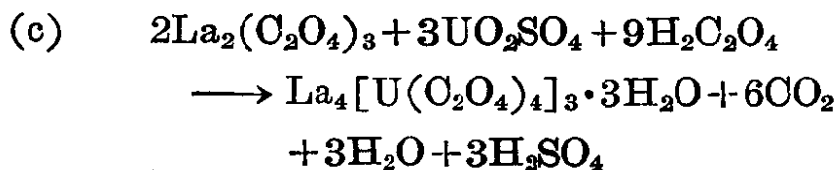
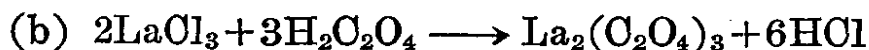
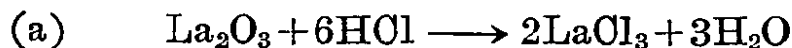
当氧化镧与亚硫酸(二)氯作用时,即有氯化镧形成。

**[81] S₂Br₂**

当氧化镧(由加热草酸镧制得)与一溴化硫于600°C加热后,即形成一种易吸湿的白色物质溴化镧。

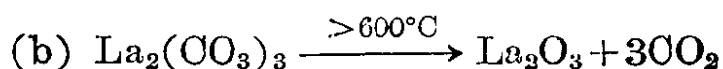
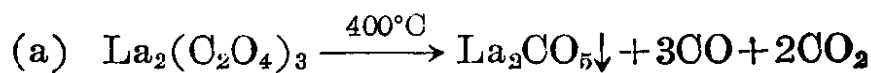
**[82] UO₂SO₄ + H₂C₂O₄**

将氧化镧溶解于盐酸后的稀溶液与硫酸双氧铀和草酸反应后,再光照十天,即有绿色草酸铀镧结晶生成。

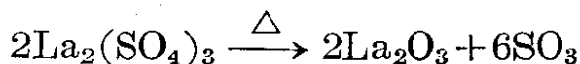


【83】 加热

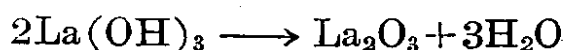
(1) 当草酸镧在 400°C 加热时, 即有过氧碳酸镧形成。倘在 600°C 以上加热时, 则生成氧化镧。



(2) 当硫酸镧迅速加热至红热, 则有氧化镧生成。



(3) 当氢氧化镧置于电炉中, 在 800°C 下灼烧后, 即有氧化镧生成。



(4) 当硝酸镧置于电炉中, 在 800°C 灼烧至恒重后, 即有氧化镧生成。

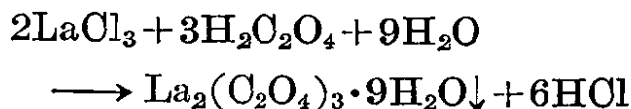


(5) 当碳酸镧经加热分解后, 即有白色粉状物氧化镧生成, 同时释出二氧化碳。

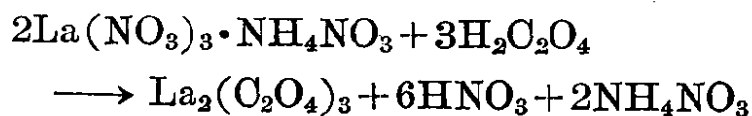


【84】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 草酸与氯化镧溶液作用时, 即有水合草酸镧的白色结晶粉末形成。假定其他镧盐溶液和可溶性的草酸盐作用时, 亦有相同的化合物形成。沉淀不溶于过量的草酸及草酸铵中。这是与锆和铈盐不同。



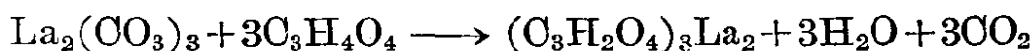
(2) 当硝酸镧铵的极稀硫酸溶液与草酸作用后, 即有草酸镧沉淀析出。



【85】 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$

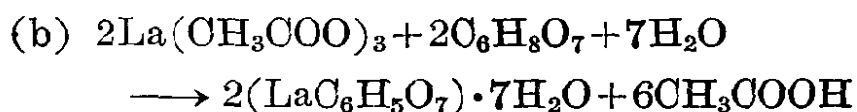
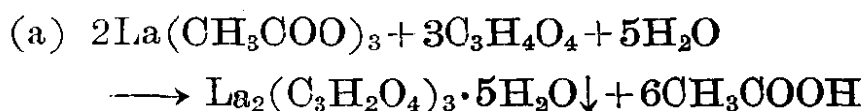
将 4.1 克碳酸镧多次少量加至 3 克丙二酸中, 溶液经过滤后,

加热煮沸 30 分钟, 即形成含有 5 个分子水的难溶性丙二酸镧结晶。



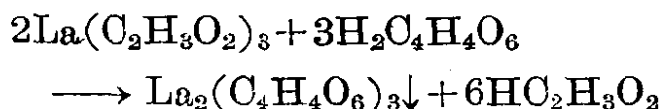
[86] $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

当乙酸镧溶液与丙二酸反应后, 即形成丙二酸镧的细微结晶, 柠檬酸亦有相同反应发生。



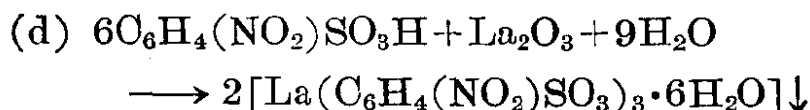
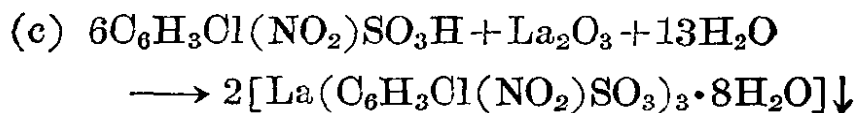
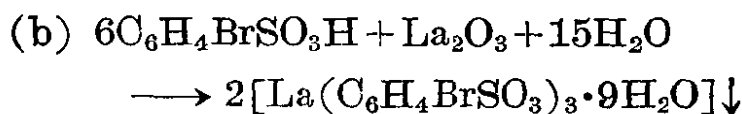
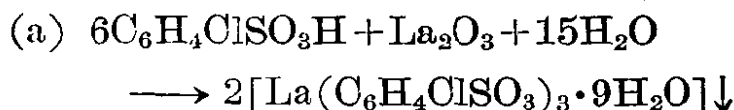
[87] $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

酒石酸溶液加至乙酸镧溶液中, 即有白色的酒石酸镧沉淀生成, 后者当放置后, 将变为微小的三水合酒石酸盐结晶。



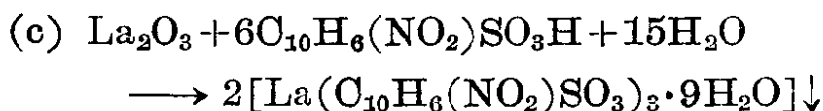
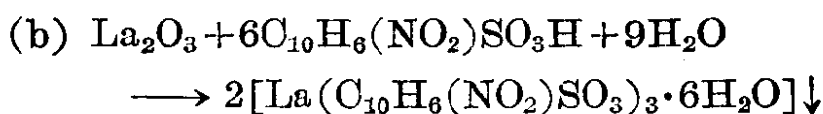
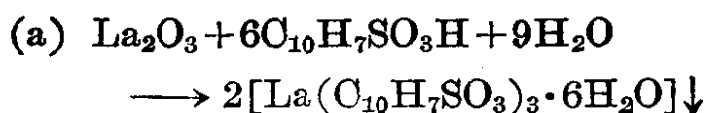
[88] $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 等

当氧化镧溶解于间氯苯磺酸后, 即有针状结晶析出。间溴苯磺酸、间氯邻硝基苯磺酸和间硝基苯磺酸亦可发生同样反应。



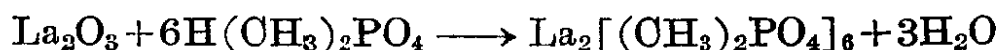
[89] $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{H}$ 等

当氧化镧溶解于 α -萘磺酸后, 即有针状结晶析出(a)。5-硝基萘磺酸-[1] 和 6-硝基萘磺酸-[1] 亦可发生同样反应。其反应式分别为(b)和(c)。



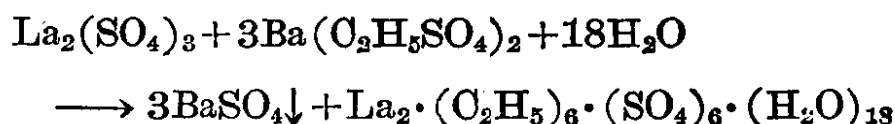
[90] $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$

当氧化镧溶解于稀的二甲基磷酸后,即生成二甲基磷酸镧。



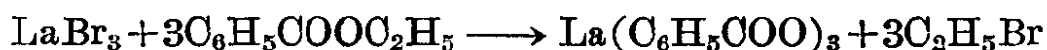
[91] $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2$

将硫酸镧溶液和乙基硫酸钡溶液混合,滤去生成的硫酸钡沉淀,滤液中即有乙基硫酸镧形成,它是一种棱柱形的束状物质。



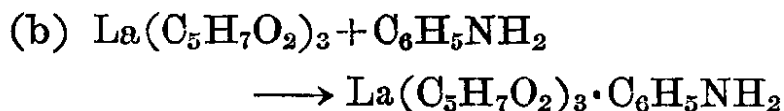
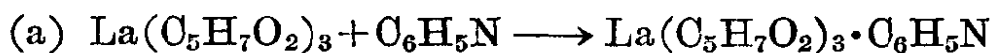
[92] $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$

无水溴化镧与苯甲酸乙酯共加热至 154°C 后,即有苯甲酸镧和溴乙烷形成。



[93] $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

将 3 克乙酰丙酮镧溶解于 12 毫升热的吡啶溶液中,并通过一热水漏斗过滤,滤液小心冷却后,即有白色针状物形成。苯胺亦有同样反应发生。



钇 Y

钇属于钪副族,它的分布情况及化学、物理性质与钪相似。钇

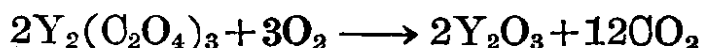
的密度为 4.34 克/厘米³, 熔点为 $(1495 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。

钇的化合价为三。

钇化合物的反应

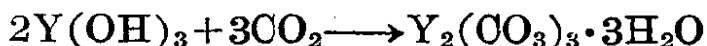
【1】 O_2

当草酸钇在空气参加下加热时, 即有非常细的白色氧化钇的粉末形成, 如再进一步予以加热, 则呈淡黄白色颗粒。



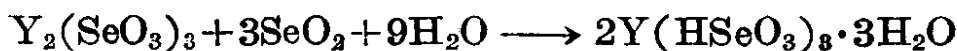
【2】 CO_2

氢氧化钇甚易从空气中吸收二氧化碳, 并形成碳酸钇。



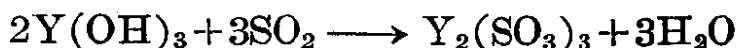
【3】 $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当亚硒酸钇与二氧化硒在 60°C 的水中消化(蒸煮)时, 即形成显微晶状的三水合亚硒酸氢钇。



【4】 SO_2

当二氧化硫通入混悬有氢氧化钇的水中时, 氢氧化钇即行溶解。加入乙醇时, 将有大形的沉淀形成(在显微镜下观察时, 为细微的白色亚硫酸钇的针状物)。



【5】 HBr

熔融过的氧化钇易溶于氢溴酸, 当溶液在硫酸上浓缩时, 即有长而无色的潮解性的溴化钇针状物(含有九分子水的水合物)形成。

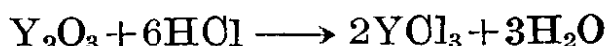


【6】 HCl

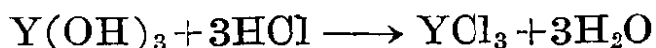
(1) 草酸钇溶解于盐酸后, 即有氯化钇和草酸形成。硫酸亦有相似的反应。



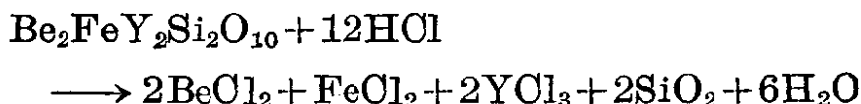
(2) 氧化钇甚易溶解于盐酸(即使该氧化物已被熔融过者), 形成氯化钇。



(3) 氢氧化钇易溶于盐酸, 并形成氯化钇。

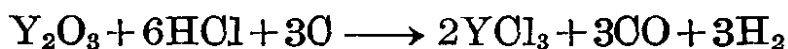


(4) 从硅铍钇矿提取稀土元素时, 用盐酸、硝酸、硫酸以及王水均有相同的效率(90%)。



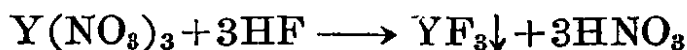
[7] HCl + C

当干燥的氯化氢气体通至加热至白热的氧化钇上(在木炭同时存在的情况下), 即伴有丝光状的雪白结晶氯化钇形成。

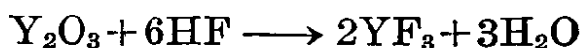


[8] HF

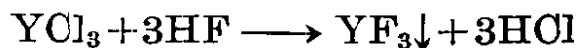
(1) 过量的氢氟酸加至硝酸钇溶液中, 即有胶状并呈半透明的氟化钇沉淀形成, 后者在水浴上加热时, 即转变为重的白色无定形粉末。



(2) 氧化钇当与氟化氢在红热状态下加热时, 即转变为氟化钇。

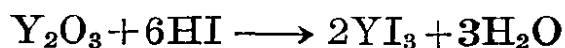


(3) 氢氟酸与钇化合物作用时, 即有氟化钇沉淀生成, 此沉淀不溶于过量的氢氟酸中。



[9] HI

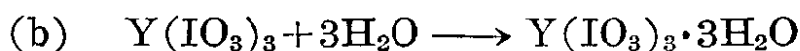
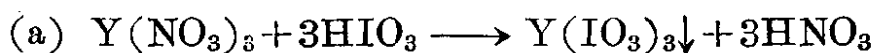
氧化钇溶解于浓的氢碘酸, 溶液迅速变为棕色, 如在水浴上蒸发, 即有长而容易潮解的针状物形成。



[10] HIO₃

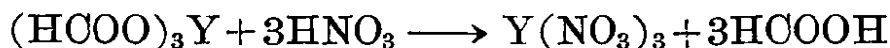
当过量的碘酸加至温热的硝酸钇的稀溶液中, 生成体积大的

雪白色碘酸钇沉淀(a)。它的外观在开始时很象氯化银,但在水中放置时,即转变为重而细的颗粒。这个盐是含有三分子水的水合物(b)。

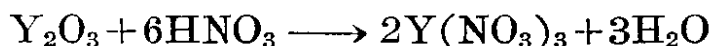


[11] HNO₃

(1) 甲酸钇溶解于硝酸,形成硝酸钇和甲酸。铒、铥、镱和铕等亦有相同的反应。



(2) 钇属(钇、铒、铥、铽、铕、镱)的金属氧化物溶解于硝酸,形成相应的硝酸盐。

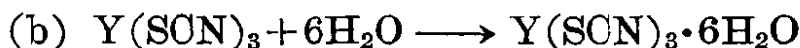


(3) 氢氧化钇易溶于硝酸,形成硝酸钇。



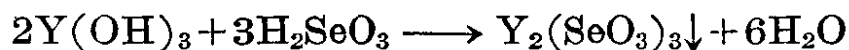
[12] HSCN

熔化的氧化钇溶解于硫氰酸中(a)。其溶液如在水浴上蒸发,并在硫酸上干燥,则有长而无色的六水合硫氰酸钇的结晶形成(b)。



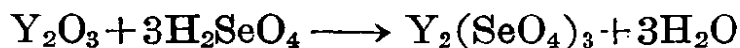
[13] H₂SeO₃

新鲜沉淀的氢氧化钇易溶解于亚硒酸,但立即由溶液中完全地分离出重而白色的亚硒酸钇结晶粉末(在显微镜下呈平坦的无色棱晶)。



[14] H₂SeO₄

(1) 将熔化的氧化钇溶解于硒酸中,当溶液高度浓缩时,即生成大的无色平坦的硒酸钇结晶(六边形)。



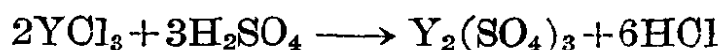
(2) 氢氧化钇溶解于硒酸并形成硒酸钇(a)。当浓溶液在低

温下蒸发后，即得大而无色的八水合结晶性盐(b)，但在常温下，则有大而无色的六边形的九水合的片状盐形成(c)。

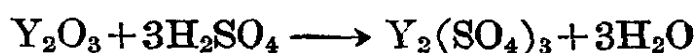


[15] H_2SO_4

(1) 钇的任何化合物当与硫酸加热时，即有无水硫酸钇形成。在这里以氯化钇为例。



(2) 氧化钇(包括已熔融过的)易溶于硫酸，形成硫酸钇。



(3) 氢氧化钇易溶于硫酸，并形成硫酸钇。

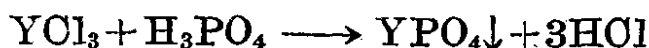


(4) 硫酸钇溶解于浓而热的硫酸中，冷却后，即有硫酸氢钇的针状物形成。过量的硫酸可在真空情况下加热至 $130^\circ C$ 除去之。

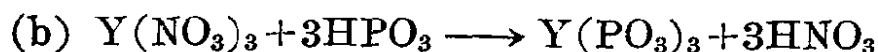


[16] H_3PO_4

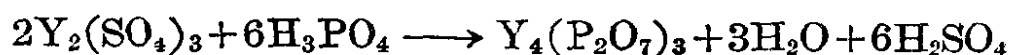
(1) 磷酸能沉淀任何溶解的稀土元素的盐为磷酸盐，同时亦生成相应的酸。今以氯化钇为例。



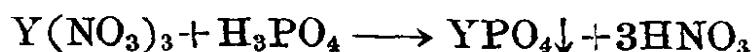
(2) 当硝酸钇和磷酸共加热至微红热，并将其生成物与水处理，则有重的白色偏磷酸钇结晶粉形成。



(3) 在高温下长期加热硫酸钇和磷酸的混合物，生成白色无水焦磷酸钇的粉末(含有细微的六角形结晶片)。



(4) 当硝酸钇溶液与磷酸反应时，立即生成一种白色无定形沉淀，如放置在温暖处，即转化为白色结晶粉末磷酸钇。

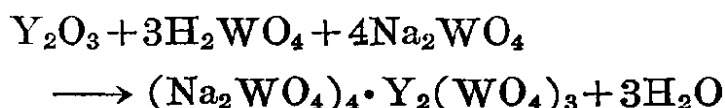


【17】 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

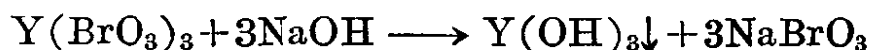
将新鲜制成的氢氧化钇溶解于焦磷酸,数日后,即由液体中析出小而硬的白色焦磷酸钇的圆形结晶。

**【18】 $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$**

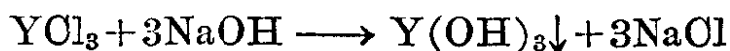
氧化钇、钨酸和钨酸钠共熔融时,生成 4:1 的钠和钇的钨酸盐的复盐结晶。

**【19】 NaOH**

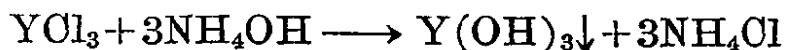
(1) 当溴酸钇与过量的氢氧化钠溶液煮沸时,即转变为氢氧化钇。



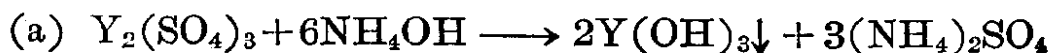
(2) 当氢氧化钠加至氯化钇溶液后,即有白色胶凝性氢氧化钇沉淀形成。在这里,硝酸钇、硫酸钇亦可用以代替氯化钇,且氢氧化钾亦可代替氢氧化钠,但倘以氢氧化铵代替氢氧化钠时,则可能含有碱式盐的氢氧化物沉淀。

**【20】 NH_4OH**

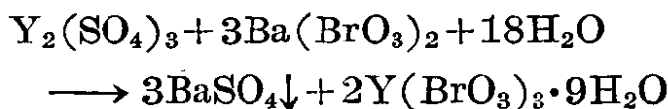
(1) 当氢氧化铵加至任何可溶性的钇化合物溶液中,即有氢氧化钇的沉淀形成。在这里,以氯化钇为例,生成氢氧化钇和相应之铵盐。



(2) 当氢氧化铵加至硫酸钇溶液中,生成氢氧化钇沉淀,并留有硫酸铵(a)。当氢氧化钇被灼烧时,则形成氧化钇。

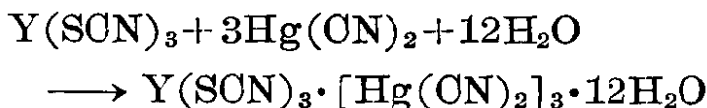
**【21】 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$**

当硫酸钇和溴酸钡的溶液相互作用时,即有溴酸钇的结晶形成。



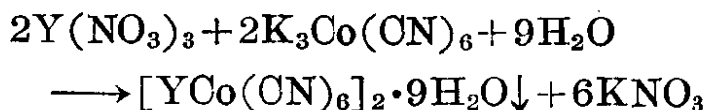
【22】 $\text{Hg}(\text{CN})_2$

当硫氰酸钇和氰化汞的溶液混合后, 予以蒸发, 即生成无光的六边形片状结晶——水合的硫氰酸钇和氰化汞的复盐。



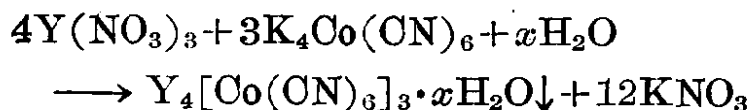
【23】 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

当硝酸钇和氰高钴酸钾的沸溶液混和时, 即有氰高钴酸钇形成。



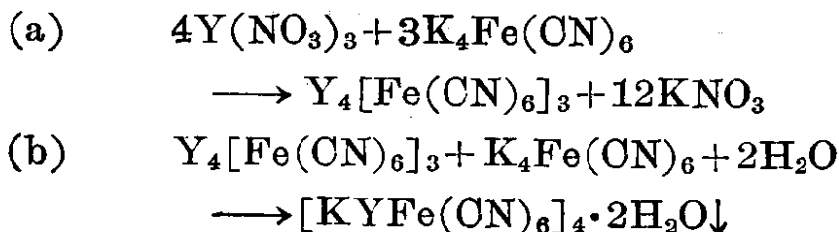
【24】 $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$

当氰钴酸钾和硝酸钇的溶液混和时, 并无沉淀形成, 但加入乙醇后, 则立即有白色无定形水合氰钴酸钇的沉淀形成。



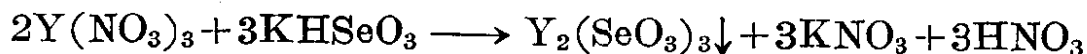
【25】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

当硝酸钇加至过量的亚铁氰化钾作用时, 立即有水合的钾和钇的亚铁氰化物的复盐(白色细微的颗粒沉淀)形成。



【26】 KHSeO_3

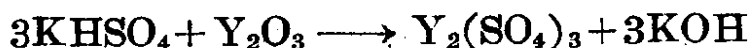
当硝酸钇和亚硒酸氢钾的溶液混合时, 即有重而白色的亚硒酸钇的结晶粉末沉淀形成。在显微镜下该结晶呈无色平坦的棱晶。



【27】 KHSO_4

钇化合物一般可与硫酸氢钾熔融而形成硫酸钇。氧化钇即是

其中的一例。



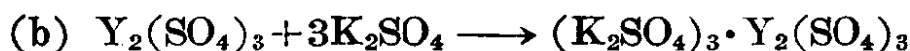
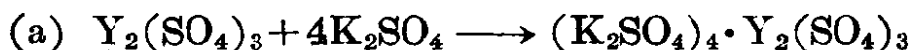
[28] K_2SeO_4

当硒酸钇和硒酸钾的混合液在自动蒸发后, 即有紧密地集成簇状的针形结晶(水合钇和钾的硒酸盐的复盐)形成。



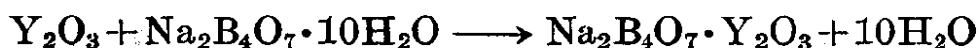
[29] K_2SO_4

当以相当量的无水硫酸钇和硫酸钾的溶液混合后, 任其蒸发, 则有钾和钇的复硫酸盐(4:1)自动析出(a)。其母液, 当加热时, 则有3:1的复硫酸盐白色结晶性针状物形成(b)。



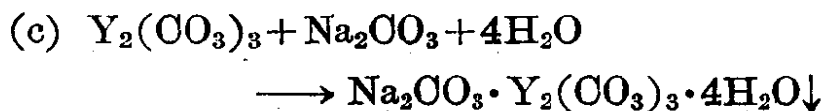
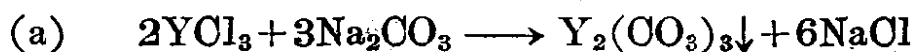
[30] $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

当氧化钇与硼砂在瓷坩埚中共熔融数日后, 再用水浸取, 则留有小形辉耀的结晶(在显微镜下观察时, 呈短的透明棱晶并含有硼砂)。

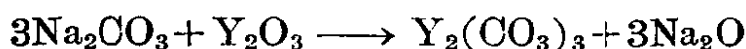


[31] Na_2CO_3

(1) 当过量的碳酸钠加至氯化钇溶液中后, 即有白色大形沉淀形成, 后者在温热的地方放置时, 徐徐变为小而丝光样结晶。这个产物是水合的钠和钇的碳酸盐的复盐。



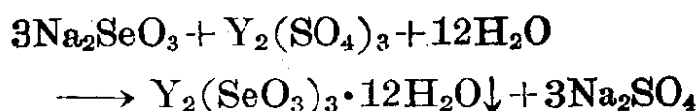
(2) 钇化合物一般可与碳酸钠熔融, 并生成碳酸钇。今以氧化钇为例。



[32] Na_2SeO_3

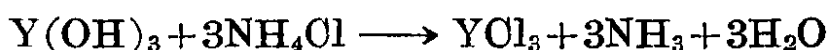
过量的亚硒酸钠与硫酸钇溶液作用时, 即有十二水合亚硒酸

钇的重而白色细微的粉末沉淀析出。

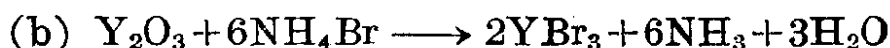
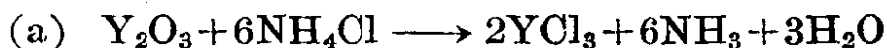


【33】 NH_4Cl 、 NH_4Br

(1) 当氢氧化钇在氯化铵水溶液中煮沸时, 则氢氧化物即进入溶液, 并有氨释出。倘在硝酸铵或硫酸铵溶液中亦有相似的反应发生。

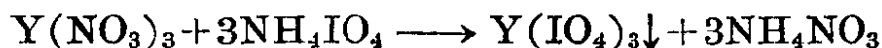


(2) 氯化铵与氧化钇在 190°C 以上作用时, 发生剧烈的反应(a)。氧化钇与溴化铵在 300°C 作用时, 亦有相似的反应发生(b)。



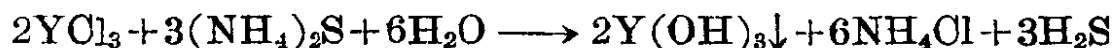
【34】 NH_4IO_4

硝酸钇与高碘酸铵作用时, 即有高碘酸钇沉淀形成。

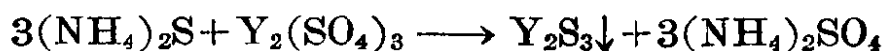


【35】 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

(1) 硫化铵与钇盐(如氯化钇、硝酸钇或硫酸钇)溶液作用后, 即有氢氧化钇沉淀形成, 并有硫化氢释出。

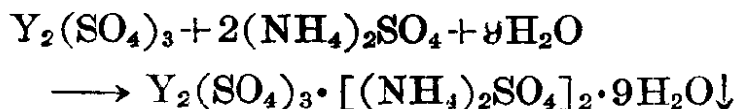


(2) 在硫酸钇溶液中, 与过量的氨和硫化铵作用后, 即有硫化钇沉淀形成, 同时还生成硫酸铵。



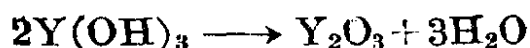
【36】 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

当等量的无水硫酸钇和硫酸铵在水中溶解后, 于常温下蒸发, 即有九水合钇和铵的硫酸复盐(小板状结晶物)析出。

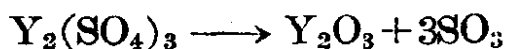


【37】 加热

(1) 当氢氧化钇加热至红热时, 即生成小的淡黄白色颗粒——氧化钇。



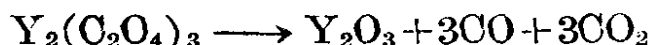
(2) 当硫酸钇加热时,即形成氧化钇和三氧化硫。



(3) 当六水合氯化钇在无水氯化氢气体中加热至 105°C 时,即失去 5 分子水,成为一水化合物;如果继续在 155°C 加热,则可失去最后的 1 分子水而形成无水氯化钇。

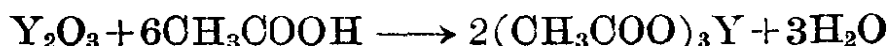


(4) 草酸钇灼热后,即形成氧化钇、一氧化碳和二氧化碳。



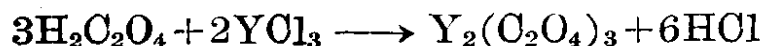
[38] CH_3COOH

氧化钇(甚至是熔融态)可溶解于乙酸中,形成乙酸钇。

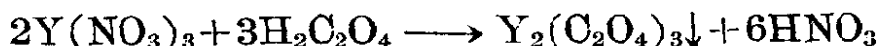


[39] $H_2C_2O_4$

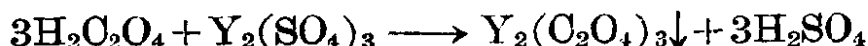
(1) 将草酸加至钇的氯化物(或硝酸盐、硫酸盐)溶液中,即生成一种白色结晶沉淀物草酸钇,它可能是水合盐。



② 草酸能分级沉淀钇族元素:铽、铒、铥、镱和钇。首先是铒、铥和镱沉淀,其次是铽,最后是钇。今以钇的反应代表如下。

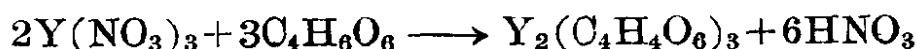


③ 当草酸加至钇的硫酸盐(或硝酸盐、氯化物)溶液,即有白色结晶性草酸钇(或可能是水合的盐类)沉淀形成。

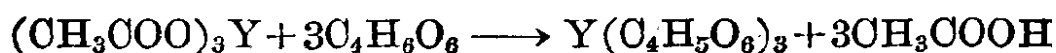


[40] $C_4H_6O_6$

(1) 酒石酸可以从任何一种可溶性的钇盐溶液中,沉淀出酒石酸钇;硝酸钇就是其中的一例。

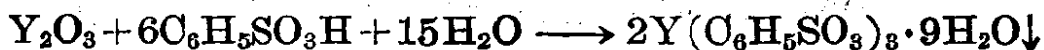


(2) 将酒石酸加至乙酸钇溶液中,即形成一种白色难溶于水的结晶物酒石酸氢钇;后者很可能被水解。



[41] $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

氧化钇溶解于苯磺酸中,即形成很薄的苯磺酸钇结晶。



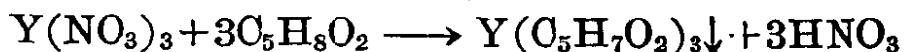
[42] $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

氧化钇溶解于甲磺酸后,再将溶液蒸发,即有甲磺酸钇生成。



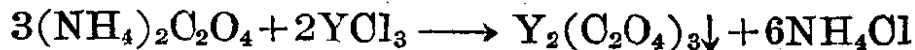
[43] $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

当硝酸钇加至浓的 2, 4-戊二酮弱氨溶液中时,即生成无色针状结晶物 2, 4-戊二酮的钇盐。



[44] $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 将氯化钇和草酸铵的溶液混合后,即有草酸钇沉淀形成,同时还有氯化铵生成。



(2) 草酸铵能从钇族的硝酸盐溶液中沉淀为草酸盐。今以钇为例,将其反应式列述如下,但铈、钽、铽、铪及镱(可能还有其他元素)亦有相同的反应。



钌 Ru

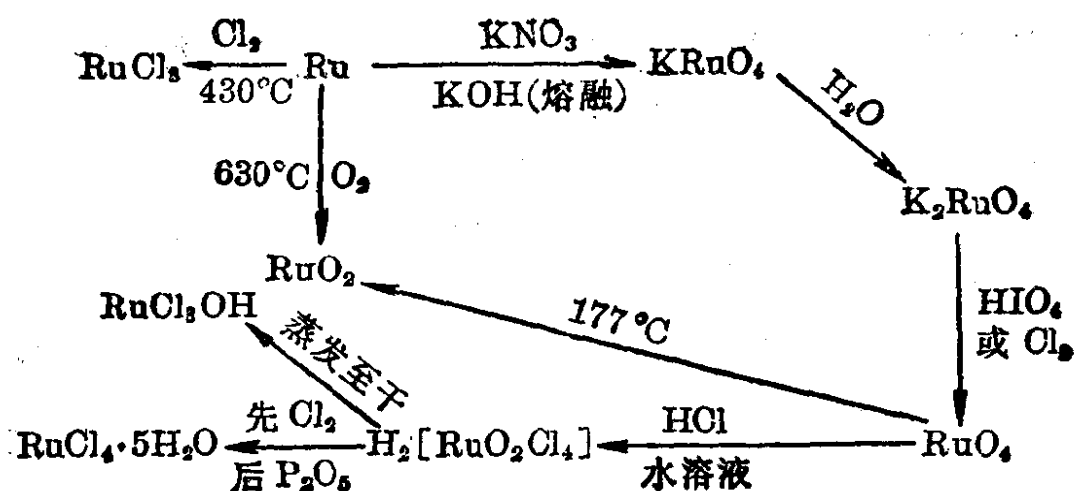
钌系银白色无柔性的铂族中最稀有的金属元素,为一种硬脆的金属。其密度为 12.30 克/厘米³,熔点为 2310°C。

钌的化合价为三、四、六及八。

钌几乎不溶于酸,即使是王水。钌和氯酸钾或氢氧化钾或硝酸钾共熔化时即被氧化为钌酸钾(K_2RuO_4)。

钌的最重要氧化物为具有挥发性的四氧化钌(RuO_4)。

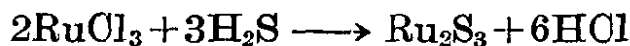
钌的主要化学反应提要:



钌化合物的反应

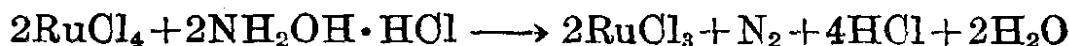
【1】 硫化氢

钌化合物与硫化氢作用若干时间后，即生成棕色三硫化二钌沉淀。硫化铵亦有相同形式之反应发生。



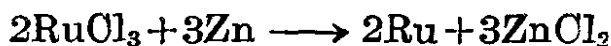
【2】 盐酸羟胺

盐酸羟胺能还原四氯化钌为三氯化钌。



【3】 锌

锌能还原三氯化钌为金属钌(黑色)。

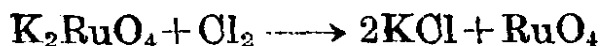


【4】 硫氰酸钾

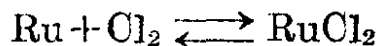
硫氰酸钾遇钌的化合物生成红色反应，但溶液加热时即变为紫色。

【5】 Cl_2

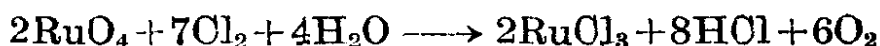
(1) 将钌酸钾的冷溶液用氯饱和后，并予蒸馏之，则有四氧化钌形成。后者系金黄色、闪耀的斜方形挥发性结晶(沸点 100°C)，并具有特殊的臭味。该气体有毒的。



(2) 金属钌在瓷舟皿中于柔和的纯而干燥的氯气流(混和小量一氧化碳)下加热之, 则有二氯化钌形成。



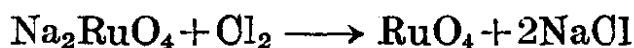
(3) 当四氧化钌溶解于氯水后, 即有三氯化钌形成。



(4) 当氯与钌接触后共同加热至 450°C 时, 即形成三氯化钌。

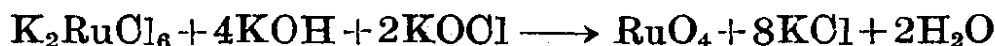


(5) 当氯通入钌酸钠溶液并加热至近沸, 四氧化钌即被蒸出(收集在冷阱内)。



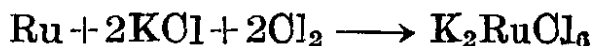
[6] Cl_2 、 KOH

当氯钌(IV)酸钾溶液与氢氧化钾和氯处理后, 再予蒸馏, 则有四氧化钌形成。



[7] Cl_2 + KCl

当金属钌与氯化钾的紧密混合物在氯气流下加热时, 则有氯钌(IV)酸钾形成。



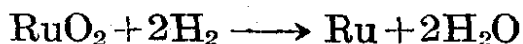
[8] F_2

氟与钌在 300°C 反应时即形成五氟化钌。

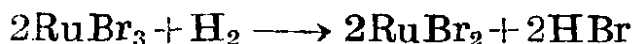


[9] H_2

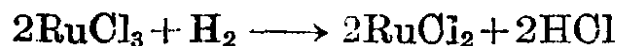
(1) 二氧化钌在加热时, 可被氢还原为金属钌。



(2) 三溴化钌的无水乙醇溶液被氢化的铂黑还原后, 即形成蓝紫色的溶液。

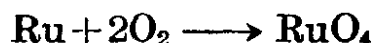


(3) 0.5 克三氯化钌经 100 毫升无水乙醇和 0.1 克氢化的铂黑处理后, 即有蓝色溶液形成。



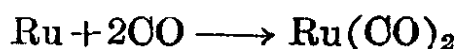
【10】 O_2

钌在 70°C 与氧的气流作用后, 即有四氧化钌形成。



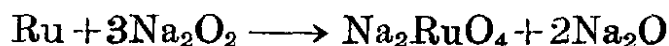
【11】 CO

钌与一氧化碳在压力为 25331.25 千帕下, 于 250°C 加热 50 小时后, 即形成二羰基钌。



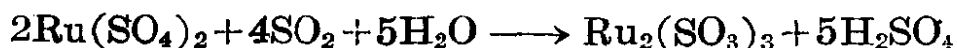
【12】 Na_2O_2

钌与过氧化钠徐徐熔融时, 则有钌酸钠生成。



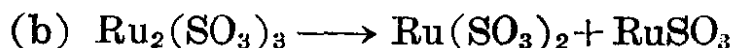
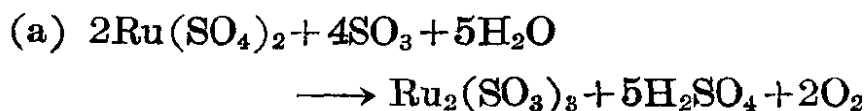
【13】 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

将硫酸钌(IV)与二氧化硫和水在压力 26664.4 帕下, 加热至 80°C , 即有下列反应发生。



【14】 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

硫酸钌(IV)在普通情况下, 可被三氧化硫和水分解而生成复反应。



【15】 HBr

(1) 将氢溴酸中的四氧化钌溶液于水浴上蒸发后, 即有三溴化钌形成。

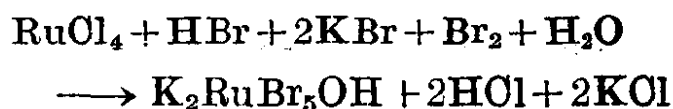


(2) 当氢溴酸与四氧化钌作用时, 即有溴钌(III)酸形成。



【16】 $\text{HBr} + \text{KBr}$

当四氯化钌与溴和氢溴酸消化后, 将溶液与溴化钾溶液共蒸发之, 则有下列反应产物生成。

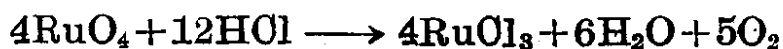


[17] HCl

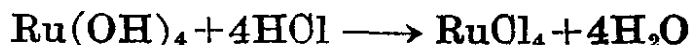
(1) 在溶液中研究钌的化合价时, 如果将溶液加热, 则在盐酸中八价的钌将迅速还原至四价钌, 但其下一步还原至三价钌的反应, 则是缓慢的。



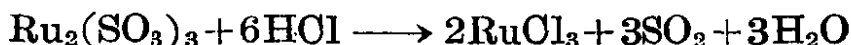
(2) 四氧化钌的水溶液用盐酸处理后, 其生成物为三氯化钌和游离氧。



(3) 当四氢氧化钌溶液在刚好低于其沸点的温度下与浓盐酸加热 5 分钟后, 即有四氯化钌溶液形成。

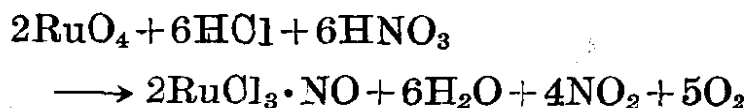


(4) 亚硫酸钌(III)与浓盐酸煮沸时, 即被分解。



[18] HCl + HNO₃

当四氧化钌与王水煮沸数日后(在烧瓶中进行, 同时烧瓶上接有回流冷凝器者), 即完全转变为亚硝基-三氯化钌。



[19] HNO₃

当钌酸钾与浓硝酸加热时, 则有四氧化钌蒸馏出来。



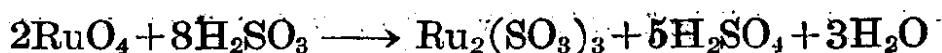
[20] H₂S

将氯钌(IV)酸钾与硫化氢的混合物放冷至 0°C, 则有三硫化钌、硫、氯化钾、盐酸和氢形成。



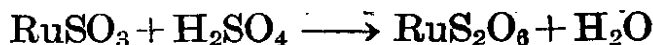
[21] H₂SO₃

四氧化钌可定量地被吸收在二氧化硫的饱和(在盐酸中)溶液中。



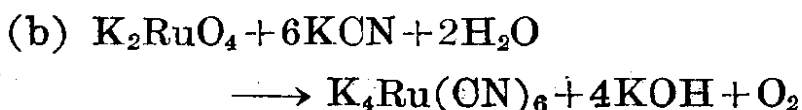
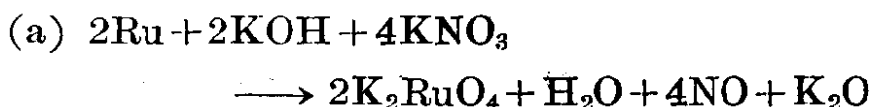
【22】 H_2SO_4

亚硫酸亚钌在 0°C 与硫酸作用时，即有连二硫酸亚钌生成。



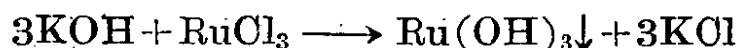
【23】 $\text{KOH} + \text{KNO}_3, \text{KCN}$

当钌和氢氧化钾、硝酸钾的熔化物与氰化钾溶液煮沸时，即有氰钌(II)酸钾形成。



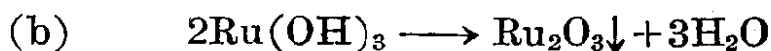
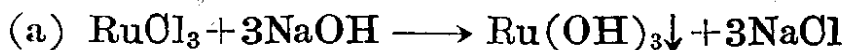
【24】 $\text{KOH}(\text{NaOH})$

在三氯化钌溶液中加入钾或钠的氢氧化物后，即有黑色三氢氧化钌沉淀形成，后者溶解于酸类但不溶于碱类。



【25】 NaOH

三氯化钌溶液和极稀的氢氧化钠溶液反应后，即生成三氢氧化钌沉淀，该沉淀进一步灼烧，则形成黑色三氧化二钌的残余物。



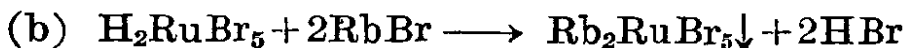
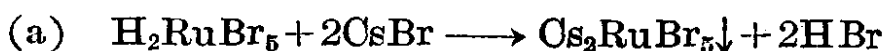
【26】 $\text{NaOH} + \text{NaOCl}$

在热的碱性次氯酸盐溶液中，钌盐即被分解而形成挥发性四氧化钌。



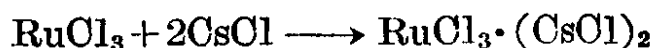
【27】 $\text{CsBr}(\text{RbBr})$

当过量的溴化铯加至溴钌(III)酸中，则有溴钌(III)酸铯形成。溴化铷亦有相似的反应发生。



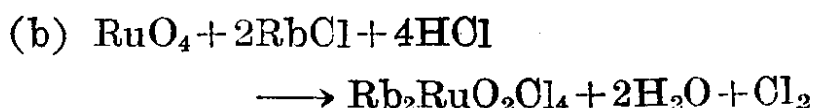
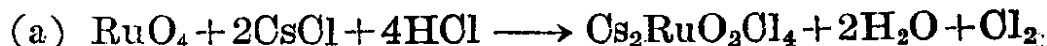
【28】 CsCl

三氯化钌的盐酸浓溶液与氯化铯的浓溶液作用时, 即有下列反应产物形成。



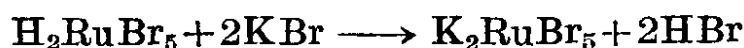
【29】 CsCl + HCl (RbCl + HCl)

当四氧化钌被水覆盖后, 加入氯化铯(铷)的浓溶液, 然后将整个溶液用盐酸酸化之, 则有下列反应产物生成。

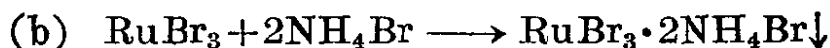


【30】 KBr

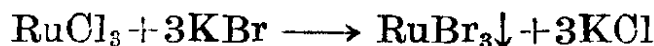
(1) 当碱金属的溴化物加至溴钌(III)酸时, 即有相应的溴钌(III)酸盐形成。



(2) 三溴化钌的浓溶液与溴化钾的浓溶液作用时, 即有棕色复盐结晶形成。溴化铵、溴化铷和溴化铯与三溴化钌亦有类似反应生成。

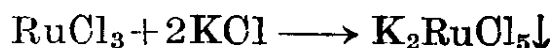


(3) 将三氯化钌和溴化钾的溶液蒸发时, 即有黑色三溴化钌形成。

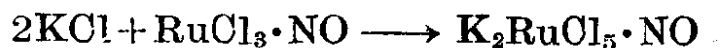


【31】 KCl

(1) 当小量氯化钾加至三氯化钌的强酸溶液中时, 即有氯钌(III)酸钾形成。

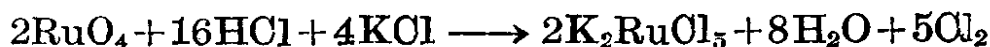


(2) 当氯化钾与亚硝基-三氯化钌的极浓溶液作用时, 即有下列反应生成。

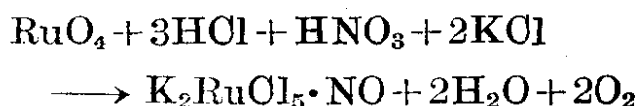


【32】 KCl + HCl

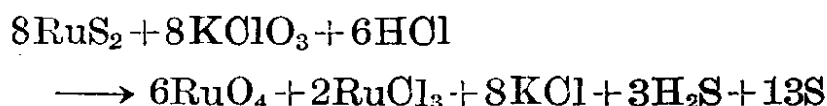
当四氧化钌溶解于盐酸后, 将其所得的溶液再用氯化钾处理, 则有下列反应产物生成。

**【33】 KCl + HNO₃ + HCl**

当四氧化钌溶解于王水后, 再加入氯化钾, 则有下列反应产物生成。

**【34】 KClO₃ + HCl**

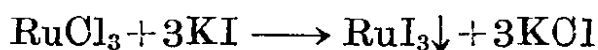
二硫化钌被氯酸钾和盐酸氧化后, 即有四氧化钌和三氯化钌形成。

**【35】 KCN**

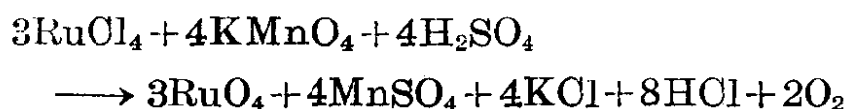
当三氯化钌与氰化钾共熔化时, 即有下列反应产物生成。

**【36】 KI**

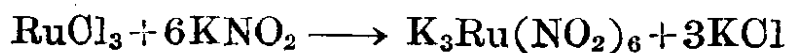
当三氯化钌溶液与碘化钾溶液煮沸时, 即有三碘化钌的黑色沉淀形成。

**【37】 KMnO₄ + H₂SO₄**

当四氯化钌的盐酸溶液与硫酸共蒸发至发生白烟后, 再与高锰酸钾蒸馏, 则有四氧化钌形成。

**【38】 KNO₂**

亚硝酸钾与三氯化钌溶液作用时, 由于形成可溶性的络盐而使溶液呈橙黄色。

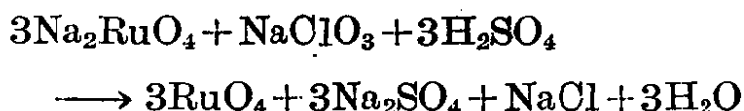


[39] $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$

金属钌(呈细微状)与硝酸钾和苛性钾的混合物共熔化时, 即有钌酸钾形成。

**[40] $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$**

当钌酸钠的酸性溶液经氯酸钠或溴酸钠处理而加热后, 即有四氧化钌(系挥发性)被蒸馏出来。

**[41] NaHCO_3**

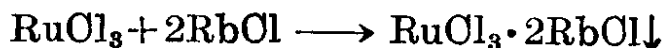
(1) 当碳酸氢钠加至三氯化钌的沸溶液中时, 后者即水解, 并形成三氢氧化钌(在 $\text{pH}=6$ 时沉淀甚完全)。



(2) 在没有亚硝基氯化物或胺的四氯化钌沸溶液中, 加入 10% 碳酸氢钠溶液, 直至溴甲酚红紫指示剂表明 $\text{pH}=6$ 时为止, 钌即被定量地成为四氢氧化钌沉淀出来。

**[42] RbCl**

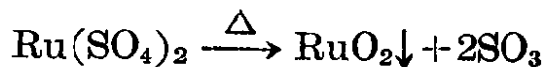
三氯化钌的盐酸浓溶液与氯化铷的浓溶液反应后, 生成黑色结晶的复盐。

**[43] 加热**

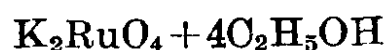
(1) 二羰基钌在封闭管内于 400°C 加热数小时, 即分解成为钌和一氧化碳。



(2) 当(二)硫酸钌加热时, 即有蓝色二氧化钌形成。

**[44] $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$**

钌酸钾可被乙醇还原, 并有四氢氧化钌形成。

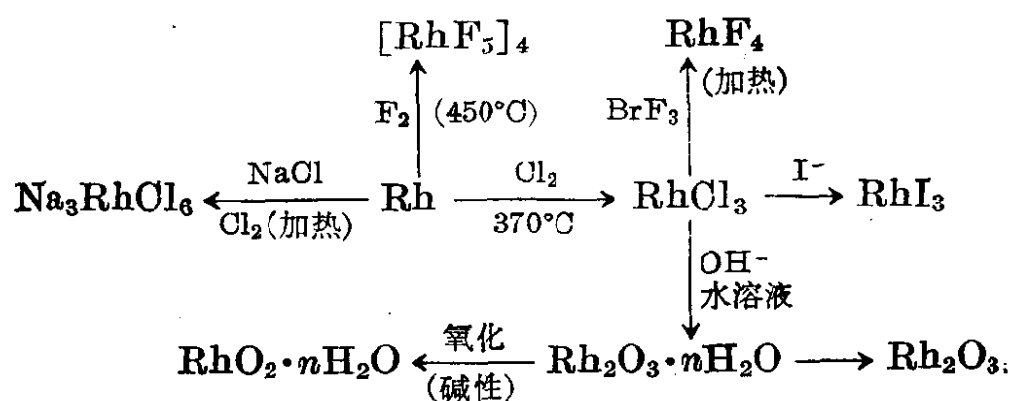


铑 Rh

在自然界中,铑和其他铂族金属一样,呈游离状态存在。颜色与铝很相似,密度 12.4 克/厘米³,熔点 1966°C。细微的金属铑易溶于王水或沸浓硫酸。

铑的化合价为二、三、四。已知有三种氧化物: RhO 、 Rh_2O_3 、 RhO_2 , 这些均是碱性氧化物。

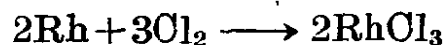
铑的主要化学反应提要:



铑化合物的反应

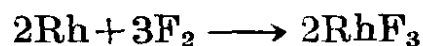
[1] Cl_2

铑与氯在 250°C 反应,即生成三氯化铑。



[2] F_2

当氟与铑在 500~600°C 反应时,即形成三氟化铑,同时伴有若干四氟及五氟化铑。



【3】 H_2

测定铑时，通常将水合二氧化铑在空气中灼烧至无水二氧化物后，再与氢加热而还原之，即可。



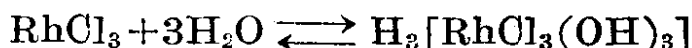
【4】 O_2

将铑置于空气或氧气中加热至约 600°C 时，即在其表面有氧化物(Rh_2O_3)形成。



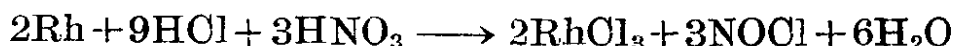
【5】 H_2O

铑离子在水溶液中可形成阳极水系-络合物。



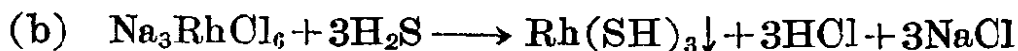
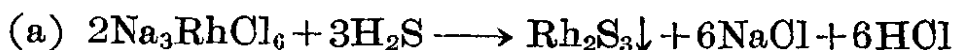
【6】 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

铂和铑的合金可溶于王水，生成三氯化铑。

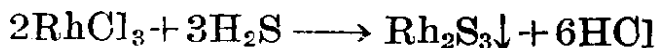


【7】 H_2S

(1) 硫化氢与氯铑酸钠溶液作用时，在冷的情况下，极慢地有黑色沉淀三硫化二铑或三(氢硫)化铑形成；但在加热时，则沉淀迅速形成。所生成的沉淀不溶解于硫化铵中。

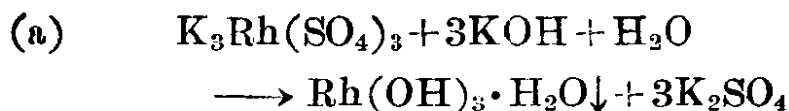


(2) 三氯化铑的稀盐酸溶液在徐徐煮沸时遇硫化氢后，则铑可定量地沉淀出来，但硫酸铑的硫酸溶液在同样的情况下，铑并不完全沉淀析出。

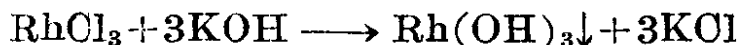


【8】 KOH

(1) 在氢氧化钾溶液中加入硫酸铑(III)钾后，则立即有黄色水合三氢氧化铑沉淀生成，此沉淀溶解于过量的氢氧化钾溶液中，但当溶液煮沸时，则又有淡棕黑色三氢氧化铑沉淀析出。

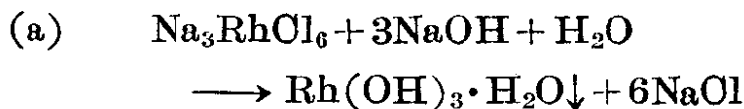


(2) 当氢氧化钾加至三氯化铑溶液中时, 在开始时无沉淀发生, 但加入少量的乙醇后, 则有淡棕黑色三氢氧化铑沉淀形成。



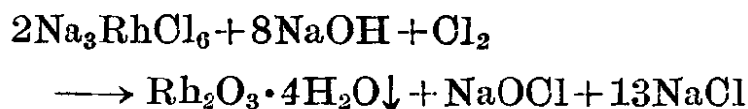
[9] NaOH

当氢氧化钠加至氯铑酸钠溶液中时, 则在开始时无沉淀发生, 但放置若干时间后, 则有黄色水合三氢氧化铑沉淀形成; 后者溶解于过量碱中, 但当溶液煮沸时, 则又有淡棕黑色 $Rh(OH)_3$ 沉淀析出。



[10] NaOH + Cl₂

当氯通至热的氯铑酸钠的碱性溶液时, 则有水合三氧化二铑沉淀生成。



[11] NH₄OH

在氯铑酸钠的浓溶液中加入氢氧化铵后, 放置若干时间, 则有黄色五氨合三氯化铑沉淀形成, 此沉淀不溶于盐酸。



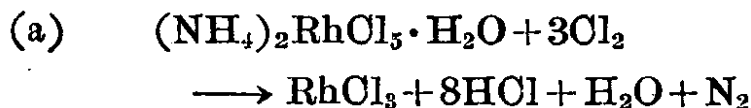
[12] KCN

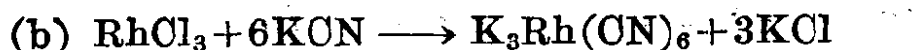
氰化钾与五氨合三氯化铑作用时, 生成氰铑酸钾。



[13] KCN + Cl₂

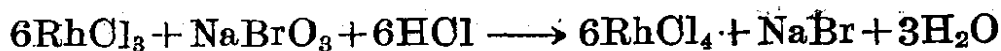
当氯铑酸铵和氯及氰化钾作用时, 即有氰铑酸钾形成。





【14】 NaBrO_3

将溴酸钠加入三氯化铑的盐酸沸溶液中, 则铑被氧化为四价。



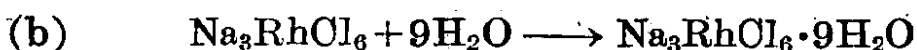
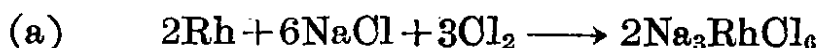
【15】 NaCl

铑和铂的氯化物与氯化钠作用时, 即有复盐形成; 但氯铂酸钠溶解于乙醇, 而氯铑酸钠不溶于乙醇, 故二者可以设法分开。



【16】 $\text{NaCl} + \text{Cl}_2$

当细微的金属铑与二倍量的干燥氯化钠紧密混和后, 在潮湿的氯气流下灼烧时, 即有氯铑酸钠形成, 后者溶解于 45 份水中, 并形成黑红色三斜晶棱柱体而析出。



【17】 NaHCO_3

(1) 当三价铑的溶液用碳酸氢钠中和后, 则有黄色水合三价铑的氧化物形成, 后者经洗涤后, 有呈胶态之趋向。

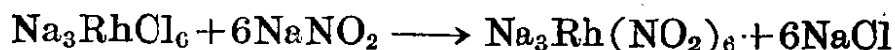


(2) 当碳酸氢钠加至四氯化铑或其他四价铑盐的沸溶液中, 直至达 pH 值为 6, 则有粗糙而容易过滤的橄榄绿色水合二氧化铑沉淀生成。溴酸钠常用以防止四价铑被还原成三价铑。



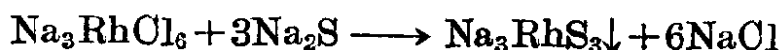
【18】 NaNO_2

当亚硝酸钠加至氯铑酸钠的温热溶液中时, 则有下列反应产物生成。



【19】 Na_2S

将过量的碱金属一硫化物加至氯铑酸钠溶液中时, 则有硫铑酸钠(Na_3RhS_3)沉淀形成。



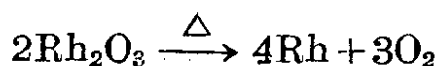
[20] TiCl_2

二价钛的硫酸盐或氯化物溶液可还原三价铈盐为金属铈。



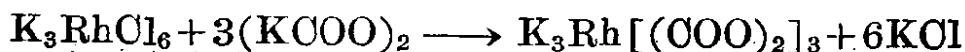
【21】 加热

三氧化二铈加热至 1100°C 以上时，即分解而有元素铈形成。



【22】 $(\text{KCOO})_2$

草酸钾与氯铈酸钾的中性溶液作用后,生成草酸铈钾(外消旋的)。



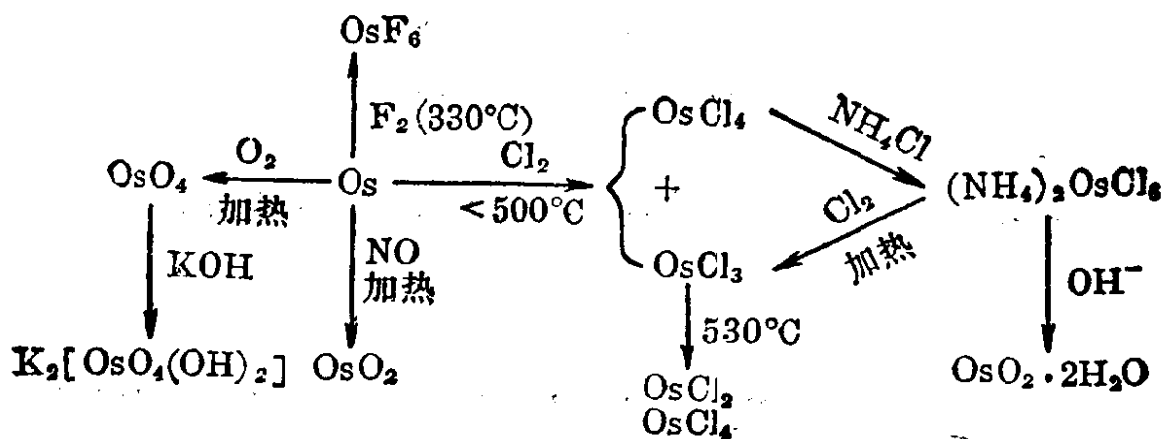
俄 Os

除钌外，铑亦是一形成挥发性氧化物的铂族金属。它的外表象锌。密度 22.48 克/厘米³，熔点 3045°C。

铁不溶于酸。倘将铁予以磨细，则能溶解于发烟硝酸中而形成四氧化铁。这种氧化物是挥发性浅黄色的晶体，在分析上是一种重要的氧化物。

铁的化合价为二、三、四、六、八。

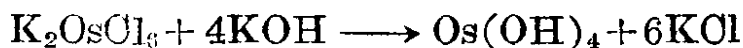
铁的主要化学反应提要:



钨化合物的反应

【1】 氢氧化钾或氢氧化铵

氢氧化钾或氢氧化铵与氯钨酸钾作用时，即有红棕色氢氧化钨沉淀形成。



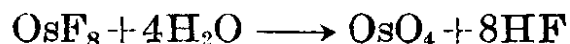
【2】 还原剂

在盐酸溶液中，钨盐遇还原剂如乙醇后，即有黑蓝色发生，这是由于形成二氯化钨之故。



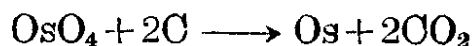
【3】 水

八氟化钨具有显明的氧化性能。与水作用逐渐分解为四氧化钨及氟化氢。



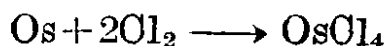
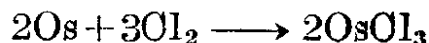
【4】 C

四氧化钨当加热至红热时，可被木炭还原为纯钨。亦或有三氧化二钨形成。



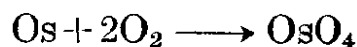
【5】 Cl_2

当钨在氯气流下加热时，则其生成物常随反应之温度和冷却的速度而定。如果冷却快，则有三氯化钨形成；如徐徐冷却，则有四氯化钨形成。



【6】 O_2

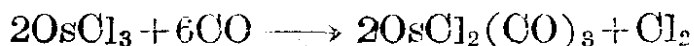
钨在氧气流下加热至 70°C 时，则有四氧化钨形成。



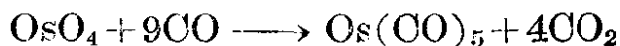
【7】 CO

(1) 当一氧化碳通至三氯化钨(在 270°C 时)时，即有白色粉

末三羰基二氯化锇形成。

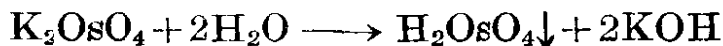


(2) 当一氧化碳的压力超过 5066.25 千帕时, 温度在 150~200°C 时, 则四氧化锇与一氧化碳作用后, 即有五羰基锇形成。



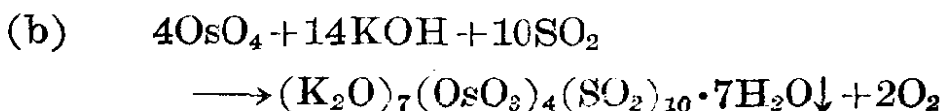
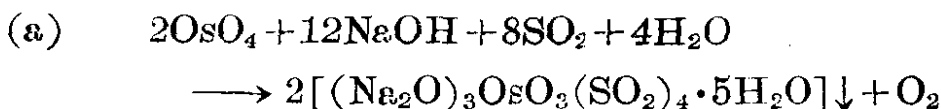
[8] H_2O

锇酸钾与水作用时, 即有黑色锇酸形成。



[9] $\text{SO}_2 + \text{NaOH}(\text{KOH})$

将 10 克四氧化锇溶解于 200 毫升 20% 氢氧化钠溶液中, 然后通入二氧化硫, 当反应变为中性时, 则有棕色亚硫酸锇钠的针状物形成。与氢氧化钾亦有相同形式的反应。

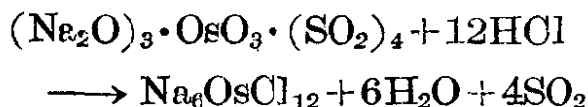


[10] HCl

(1) 在室温时, 四氧化锇可被盐酸还原为二氯化锇。

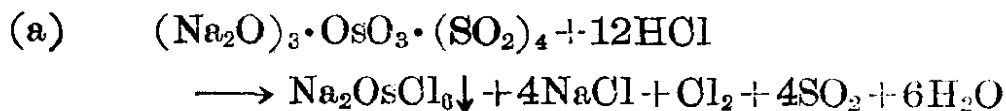


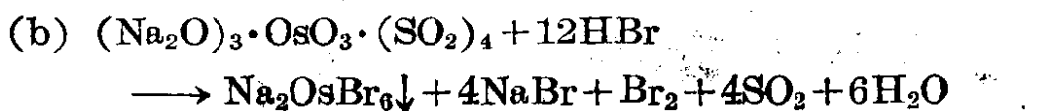
(2) 将氯化氢气体通入干燥的亚硫酸锇钠, 即有黑色氯锇酸钠形成。反应时, 短时间的加热是必要的。



[11] HCl , HBr

亚硫酸锇钠与浓盐酸(密度为 1.19 克/厘米³)加热后, 即有二氧化硫释出和氯化钠沉淀出来。再将溶液蒸发至干, 并用无水乙醇萃取, 其所得的红色醇溶液予以真空蒸馏, 沉淀物即为氯锇酸钠。氢溴酸亦有相同形式的反应。





[12] HCl + KCl

当四氧化锇的盐酸溶液重复地与氯化钾的饱和溶液蒸发时, 即有氯锇酸钾形成。



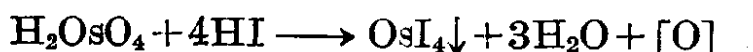
[13] HCl + NaOH

当四氧化锇经氢氧化钠(在乙醇参加下)处理后, 其所生成的锇酸钠与过量的浓盐酸加热至沸点时, 则有氯锇酸钠形成。



[14] HI

(1) 当锇酸与浓碘化氢加热 48 小时后, 即有黑色四碘化锇形成。

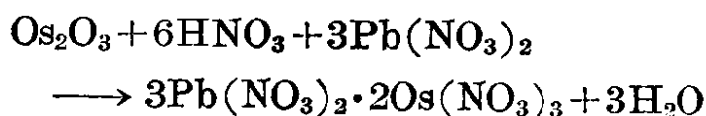


(2) 当四氧化锇加至氢碘酸(系由磷酸或盐酸作用于碘化钾而成)中时, 即有绿色产生。



[15] HNO₃ + Pb(NO₃)₂

在硝酸的参加下, 应用硝酸铅对锇的浓缩提供了一个有效的方法, 其反应见下列方程式。

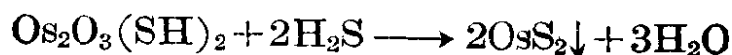


[16] H₂S

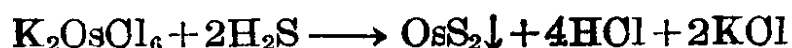
(1) 干燥的锇酸与干燥的硫化氢作用时, 即有棕色水合硫氧化锇 $[(OsSO)_2 \cdot H_2O]$ 形成。



(2) 当水合硫氧化锇 $[Os_2O_3(SH)_2]$ 与干燥的硫化氢气流加热时, 即有剧烈之反应发生, 结果有二硫化锇生成。



(3) 在氯铼酸钾溶液中通入硫化氢后, 即有淡棕黑色二硫化铼沉淀形成。

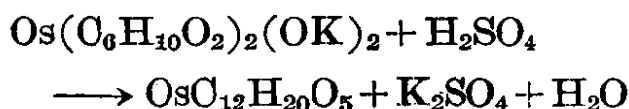


【17】 H_2SO_4

(1) 将铼酸二甘醇二钾悬浮于溴乙烷中, 再加稀硫酸, 同时予以摇动。溴乙烷层经分离后, 用硫酸钠干燥之, 然后予以蒸发至干。剩余物用汽油结晶, 结果得到棕色针状结晶二甘醇铼酸酯。

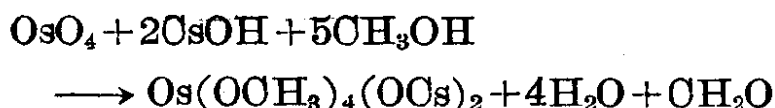


(2) 将铼酸二(反式-环己二醇[1,2])二钾悬浮于二氯甲烷(或溴乙烷)中, 加入稀硫酸并予以摇动。迅速分离生成的紫色二氯甲烷层, 并用硫酸钠干燥, 过滤, 滤液于水浴上蒸发至干。剩余物用汽油结晶之, 即得紫色棱柱体二(反式-环己二醇-[1, 2])铼酸酯。



【18】 $\text{CsOH} + \text{CH}_3\text{OH}$

将 250 毫克四氧化铼溶解于 5 毫升甲醇中, 然后加入 5 毫升氢氧化铯的甲醇溶液 (2 摩/升)。在上层清液下将有棕色沉淀形成。将沉淀滤出, 并用 100 毫升无水乙醚洗涤。四天后, 棕色无定形沉淀变为棱柱体。这个化合物即四甲基铼酸二铯。



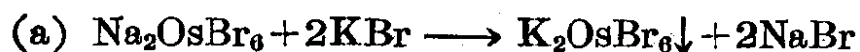
【19】 KOH

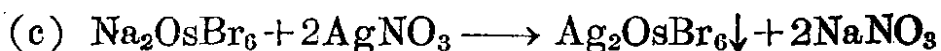
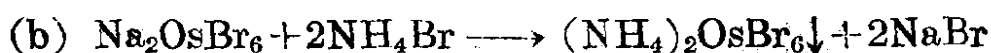
当蒸馏过的四氧化铼的氢氧化钾溶液用乙醇处理后, 其所得的结晶再把它溶解在水中, 然后用盐酸稍稍酸化之, 则有铼酸钾形成。



【20】 $\text{KBr}, \text{NH}_4\text{Br}, \text{AgNO}_3$

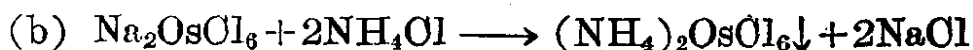
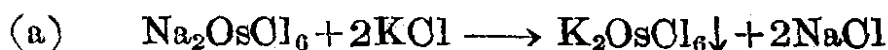
当溴铼酸钠的溶液与溴化钾溶液作用时, 即有溴铼酸钾生成。溴化铵、硝酸银亦有相同形式之反应发生。





[21] KCl , NH_4Cl

氯钨酸钠的溶液与氯化钾溶液作用时,生成氯钨酸钾。氯化铵亦有相同形式之反应发生。



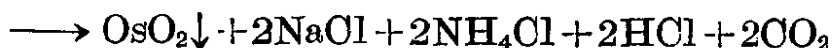
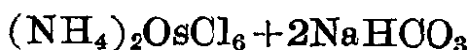
[22] KI

在微酸性溶液中,四氧化钨与碘化钾作用后,即有碘析出。



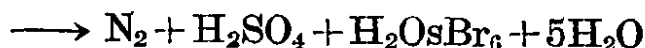
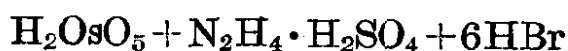
[23] NaHCO_3

将 10% 碳酸氢钠溶液徐徐加至氯钨酸铵沸溶液中,当其溶液的 pH 值达 1.5~4.0 时,则立即定量地有二氧化钨沉淀析出。



[24] $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$

在氢溴酸 (2 摩/升) 中,硫酸肼和八价钨于 50~60°C 作用时,即有气泡发生,同时,溶液常随酸的浓度而产生颜色变化。当酸度低于 1 摩/升时,则有不同强度的琥珀色或黑色沉淀形成,而酸度大于 1 摩/升时,则它的颜色将由淡黄色变至深红色。



[25] C_5H_8

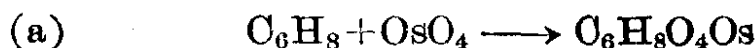
400 毫克四氧化钨溶解于 16 毫升环己烷中,并加入 120 毫克环戊烯,混和后,放置数小时,即有环戊二醇钨酸酯沉淀生成。它是淡黄褐色结晶,生成物的得率为 97%。



[26] $\text{C}_6\text{H}_8 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

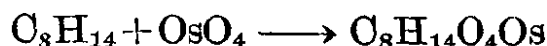
将 1 毫升 δ -1,3-环己二烯溶解于 10 毫升无水乙醚中,并加至含有 1.27 克四氧化钨和 1 毫升吡啶的 50 毫升无水乙醚中,混合

后,立即形成亮褐色沉淀,溶液放置 30 分钟后进行过滤,滤液几乎无色且没有游离的锇存在。二个反应式如下所示 (a)(b), (a) 式中反应产物为 δ -3-环己烯二醇-[1,2]锇酸酯(δ -3-cyclohexenediol-[1, 2] osmate)。



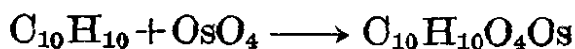
[27] C_8H_{14}

取 254 毫克四氧化锇溶解于 5 毫升环己烷中,加入 110 毫克 1, 2-二甲基环己烯,混合后,放置 48 小时,即有黑褐色针状结晶 1, 2-二甲基环己二醇锇酸酯析出。其得率为 85%。



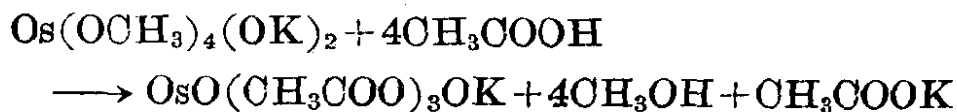
[28] $C_{10}H_{10}$

取 0.635 克四氧化锇溶解于 20 毫升环己烷中,再加入 0.325 克 δ -1, 2-二氢萘。溶液经混合并放置 48 小时后,即有灰褐色结晶二氢萘二酚-[1, 2]锇酸酯析出。其得率为 92%。

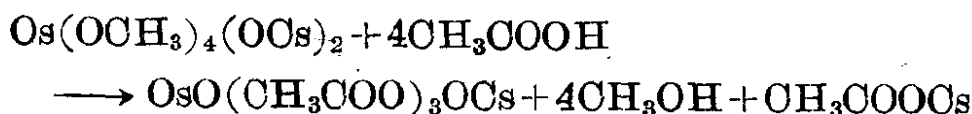


[29] CH_3COOH

(1) 取 300 毫克四甲基锇酸二钾加至 5 毫升冰乙酸中,并加温(避免沸腾)至所有固体物完全溶解,结果溶液变为淡的矢车菊蓝色。经放置过夜后,即有钴蓝色三乙酰锇酸一钾析出。后者可用 2 摩乙酸结晶之,约得 270 毫克。

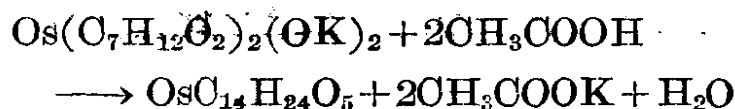


(2) 取 1 克四甲基锇酸二铯小量分次地加至热的乙酸中,将其生成的深蓝色溶液加至 500 毫升无水乙醚。二日后,滗去乙醚,其留存的浅蓝色结晶用乙酸和乙醚洗涤,最后在流通的空气中干燥,结果生成 600 毫克三乙酰锇酸一铯。



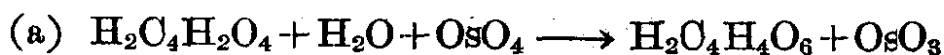
(3) 将锇酸二(反式-环庚二醇-[1, 2])二钾溶解于甲醇,加

入乙酸。然后用甲醇处理使之结晶,即得褐紫色针状结晶二(反式-环庚二醇-[1, 2])铱酸酯。



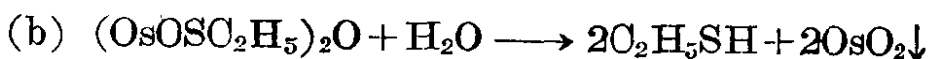
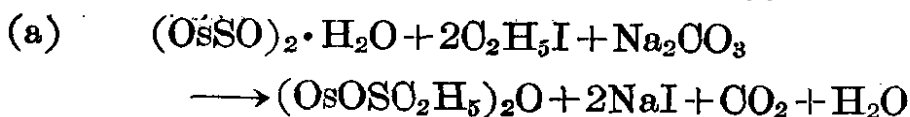
[30] $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ 、 KClO_3

马来酸可被氯酸钾和四氧化铱氧化为内消旋酒石酸,而富马酸则被氧化为外消旋酒石酸。



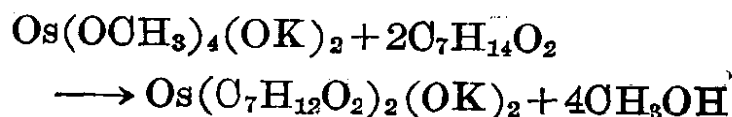
[31] $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 Na_2CO_3

硫氧化铱与碘乙烷和碳酸钠作用后,生成二氧化铱。



[32] $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$

将四甲基铱酸二钾溶解于甲醇,加入反式-环庚二醇-[1, 2],接着,再加甲醇性氢氧化钾,即有肉色针状结晶铱酸二(反式-环庚二醇-[1, 2])二钾形成。



[33] $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ + $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

取 254 毫克四氧化铱,980 毫克异亚丙基丙酮(mesityl oxide)和 312 毫克 α, α -联吡啶溶解于 5 毫升乙醚后,即有异亚丙基丙酮二醇铱酸酯和 α, α -联吡啶的复合物形成。其得率为 94%。



铱 Ir

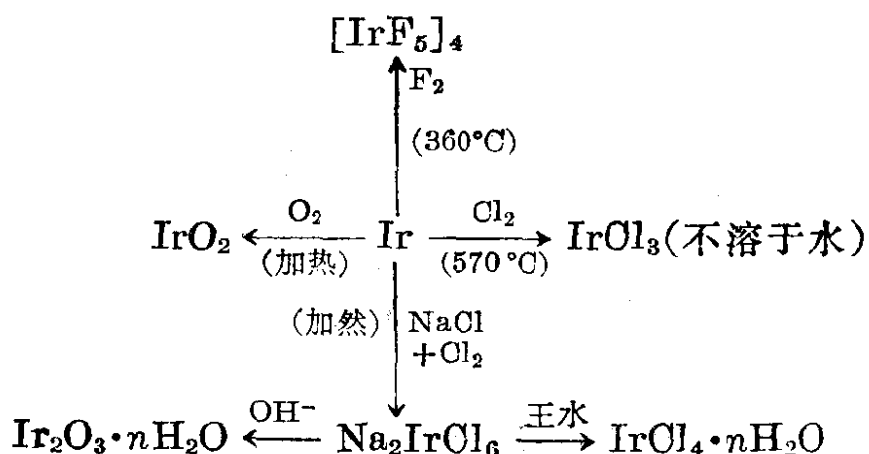
铱系淡灰色金属。它与铂不同之处,在于它有很高的熔点,以

及在化学作用方面有较大的稳定性；密度 22.421 克/厘米³，熔点 2410°C，硬度较铂高。

铱不溶于酸类，但其细微的铱则能溶解于王水中。

铱的化合价为二、三、四和六，但二价和六价的极少见。

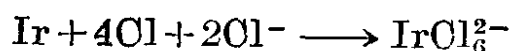
铱的主要化学反应提要：



铱化合物的反应

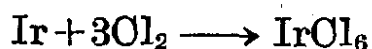
【1】 Cl

由金属铱转变为可溶性的氯化物的反应，或可以下列单纯的反应式表示。

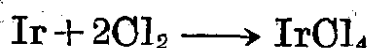


【2】 Cl₂

(1) 在 360~400°C 时，将氯通过铱金属上，则有六氯化铱形成。后者系淡绿黄色固体，熔点约为 30°C。



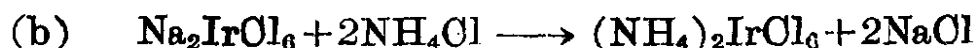
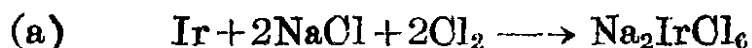
(2) 在低红热状态下，将氯通至混合有氯化钠或氯化钾的铱金属上，则有四氯化铱形成。



【3】 Cl₂ + NaCl

将氯化钠和铱黑置于燃烧管中加热，同时通入氯气(a)，然后将上述的生成物溶解，用氯化铵和氯处理后，即有氯高铱酸铵形

成(b)。



[4] Zn

在四氯化铱的酸性溶液中加入锌后, 即有铱沉淀出来(这个反应可以利用它来把铱从铂分离开来)(a)。沉淀用王水处理后, 其残渣即转变为氯高铱酸钾(b)。



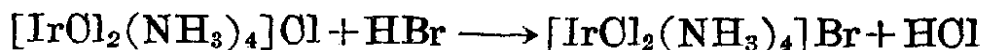
[5] H₂O

当 M_3IrCl_6 形式的钾和铵盐溶解于水后, 将其溶液蒸发, 即有下列混合物生成。



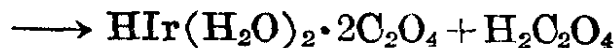
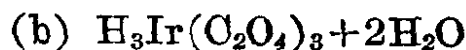
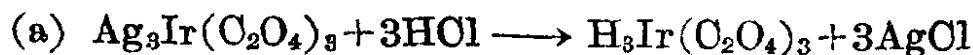
[6] HBr

当热的一氯化二氯四氨合铱水溶液经浓氢溴酸处理后, 即有黄色胶块沉淀生成, 后者可在含有氢溴酸的热水中形成一溴化二氯四氨合铱的黄色结晶。



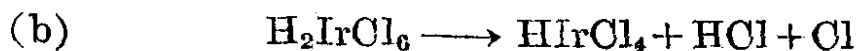
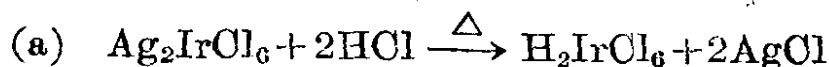
[7] HCl

当草酸铱银用盐酸处理后, 即有游离酸形成。后者可借逆变反应而变成 $\text{HIr}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4$ 。



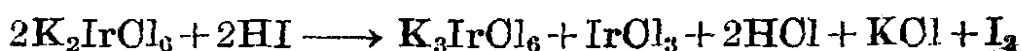
[8] HCl + 热

当氯高铱酸银用盐酸处理时, 即有游离酸形成, 如预先加热, 则有氯偏铱酸生成。



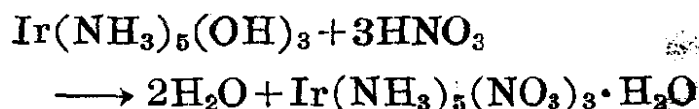
[9] HI

当氯高铱酸盐氧化氢碘酸时,即有碘释出,并有氯铱酸盐生成。



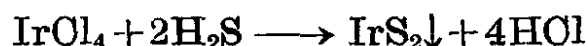
[10] HNO₃

三氢氧化五氨合铱经硝酸处理后,即生成水合三硝酸五氨合铱的斜方晶体。

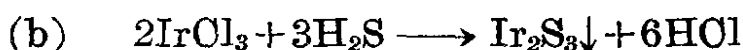
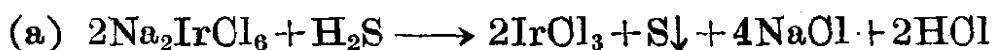


[11] H₂S

(1) 在含有 20% (v/v) 浓盐酸溶液中,四氯化铱与硫化氢作用后,即有二硫化铱棕色沉淀生成。为了使沉淀完全,一般常需用硫化氢处理达 2~3 小时之久,同时溶液的温度必须保持于刚巧在其沸点之下,而且硫化氢通入的速度亦应相当迅速。所得沉淀溶解于硫化铵中。

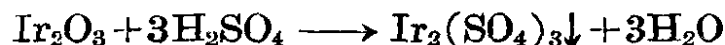


(2) 当硫化氢通至氯高铱酸钠溶液中时,首先是溶液的颜色消退,然后有三硫化二铱沉淀生成;后者能迅速溶解于多硫化铱中。

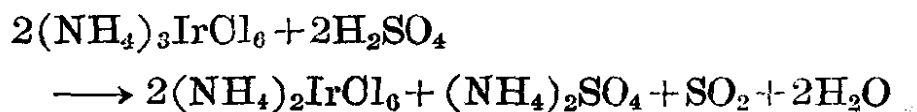


[12] H₂SO₄

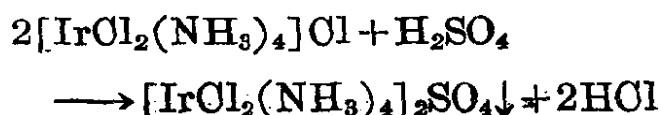
(1) 当三氧化二铱溶解于稀硫酸后,将其溶液在真空中任其结晶,则有硫酸铱形成。



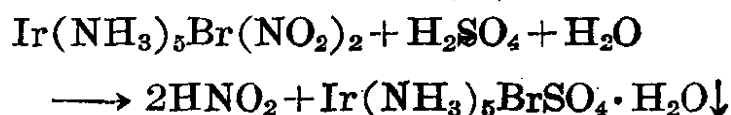
(2) 在 100°C 时,硫酸与氯铱酸铵的浓溶液作用时,即有下列反应生成。



(3) 当热的一氯化二氯四氨合铱水溶液经浓硫酸处理后,直至基本上无盐酸放出为止,冷却,即有硫酸二氯四氨合铱沉出。

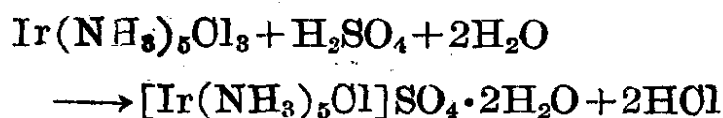


(4) 当二亚硝酸一溴五氨合铱与硫酸作用时, 俟其生成亚硝酸后, 再加入乙醇, 即有黄色片状结晶硫酸一溴五氨合铱从水中沉出。



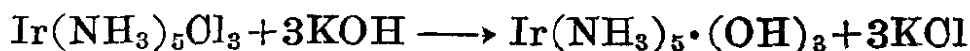
[13] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

三氯化五氨合铱经硫酸处理后, 加入乙醇, 即有沉淀析出。沉淀物在水中进行重结晶。则得二水合硫酸一氯五氨合铱的黄色棱形结晶。



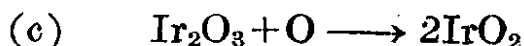
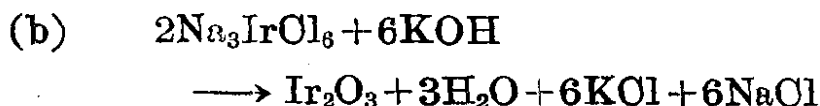
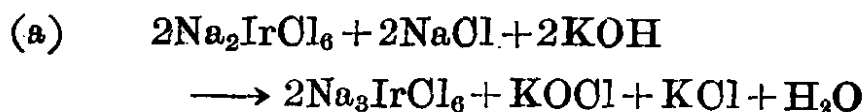
[14] KOH

将三氯化五氨合铱溶液与氢氧化钾溶液共煮沸, 即有三羟基五氨合铱生成。



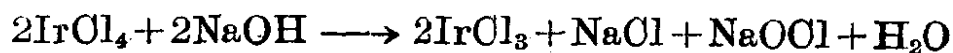
[15] $\text{KOH} + \text{O}$

当氧通至氯高铱酸钠的浓热溶液(先用氢氧化钾溶液调节至呈碱性)中, 即有二氧化铱形成。



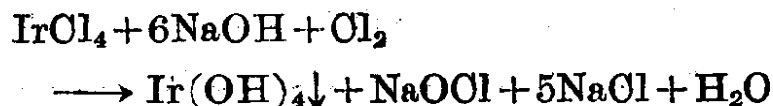
[16] NaOH

当氢氧化钠加至四氯化铱或氯高铱酸钠的溶液中后, 溶液即由黑红色变至绿色。倘加热时则又变至天青蓝色。

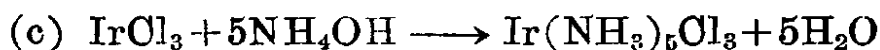
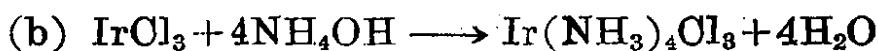
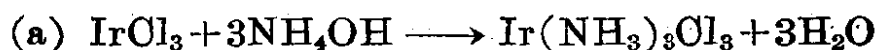


[17] NaOH + Cl₂

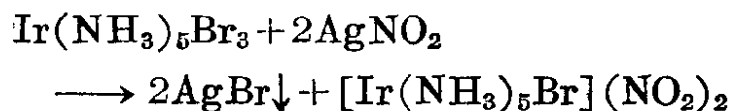
当氯通至热的四氯化铱碱性溶液中时，即有四氢氧化铱沉淀形成。

**[18] NH₄OH**

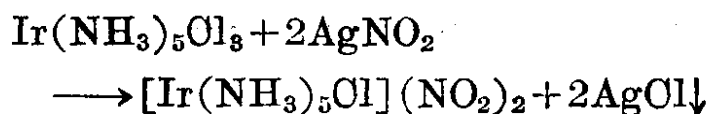
当三氯化铱用沸的氢氧化铵浓溶液处理时，则至少有下列三种氨性化合物形成。

**[19] AgNO₂**

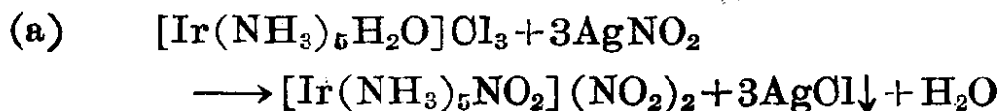
(1) 将三溴化五氨合铱与亚硝酸银溶液混合后，滤去溴化银沉淀，则在母液中生成亮黄色无水二亚硝酸一溴五氨合铱的棱形结晶。

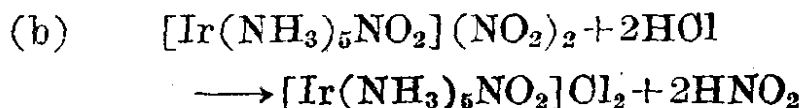


(2) 将三氯化五氨合铱溶液与亚硝酸银溶液混和，滤去氯化银沉淀，即可从母液中得到无水二亚硝酸一氯五氨合铱的亮黄色棱形物。

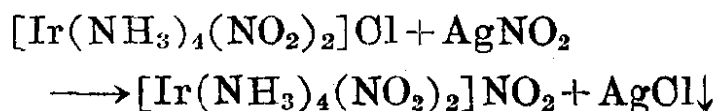


(3) 将1克三氯化一水五氨合铱溶解于水中，加入过量亚硝酸银，在搅拌下于水浴上加热，直至不再有氯化银沉淀生成为止，过滤，滤液于水浴上蒸干，残渣加热2小时，即有二亚硝酸一硝基五氨合铱形成。如将后者溶解于热水后，加稀盐酸，再在水浴上加热至不复有氧化氮放出，过滤，在滤液中加入浓盐酸后，即有二氯化一硝基五氨合铱的无色结晶沉出。



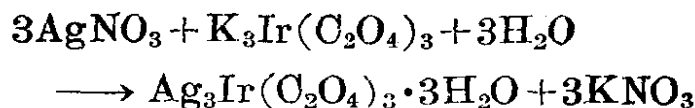


(4) 将 2 克一氯化二硝基四氨合铱与 0.8 克亚硝酸银溶解于水中, 并在水浴上蒸发, 直至不再有氯化银沉淀产生为止。滤去沉淀后的母液经冷却后, 即生成亚硝酸二硝基四氨合铱的无色晶体。



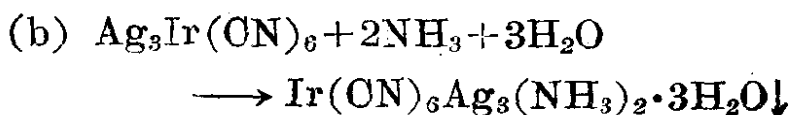
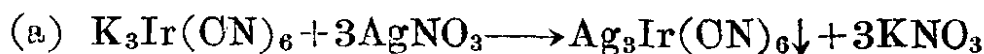
[20] AgNO_3

当硝酸银与草酸铱钾作用时, 即有草酸铱银形成(呈丝状黄色针体), 在 $145\sim 150^\circ\text{C}$ 可发生爆炸。



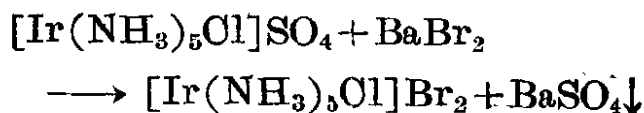
[21] $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$

当氰铱酸钾溶液与硝酸银溶液反应后, 即生成氰铱酸银白色沉淀。将沉淀溶解于氨, 则得到白色晶体。



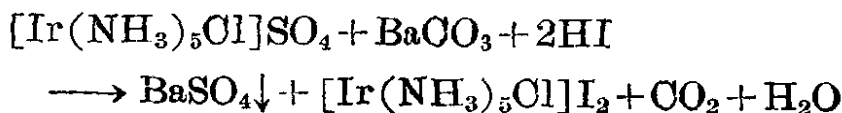
[22] BaBr_2

将硫酸一氯五氨合铱溶液与溴化钡溶液混和, 滤去硫酸钡沉淀, 即可从母液中得到无水二溴化一氯五氨合铱的亮黄色斜方形晶体。



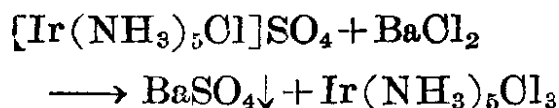
[23] $\text{BaCO}_3 + \text{HI}$

将硫酸一氯五氨合铱溶液与碳酸钡溶液和氢碘酸溶液混合, 滤去硫酸钡沉淀, 即可从母液中得到无水二碘化一氯五氨合铱的黄棕色斜方形晶体。



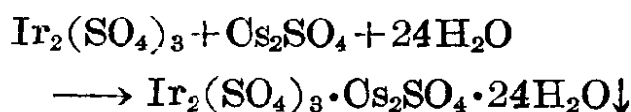
[24] BaCl₂

将硫酸一氯五氨合铱溶液与氯化钡溶液混和，滤去硫酸钡沉淀，即可从母液中得到无水三氯化五氨合铱的亮黄色八面体结晶。



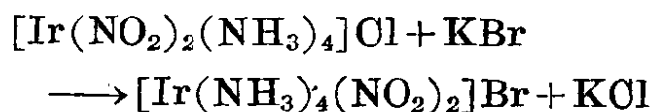
[25] Cs₂SO₄ 等

当硫酸铯溶液加至硫酸铱溶液后，再经浓缩和冷却，即有铱-铯矾形成。应用硫酸铷、硫酸钾、硫酸铵和硫酸亚铈亦可发生相似反应。



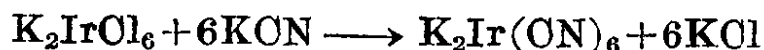
[26] KBr

当热的一氯化二硝基四氨合铱溶液经过量的溴化钾处理后，即生成一溴化二硝基四氨合铱。后者可在含有溴化钾或氢溴酸的水中形成无色结晶。



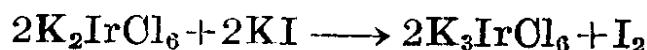
[27] KCN

当氰化钾作用于氯高铱酸钾溶液中，即有氰高铱酸钾形成。

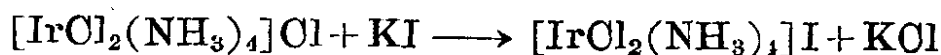


[28] KI

(1) 当氯高铱酸盐氧化碘化钾时，即有碘释出，同时有氯铱酸钾形成。

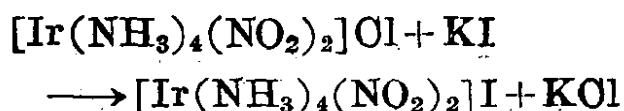


(2) 当一氯化二氯四氨合铱的热水溶液经固体碘化钾处理后，即生成难溶的一碘化二氯四氨合铱，后者在含有碘化钾的水中可结晶出来。

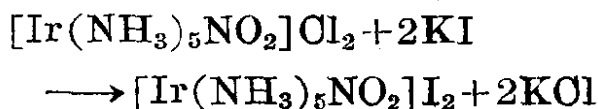


(3) 当一氯化二硝基四氨合铱的热水溶液经过量的碘化钾处理后，冷却，即出现沉淀。后者可在含有少量碘化钾的水中形成一

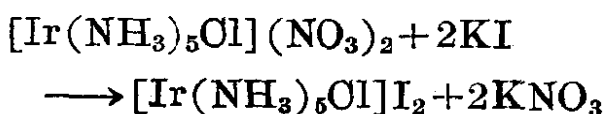
碘化二硝基四氨合铱的针状结晶



(4) 二氯化一硝基五氨合铱的热水溶液经碘化钾溶液处理后,即在热水中形成二碘化一硝基五氨合铱的黄棕色结晶。

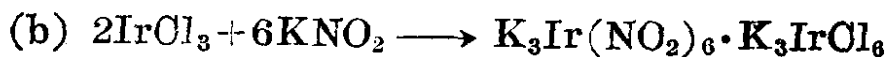
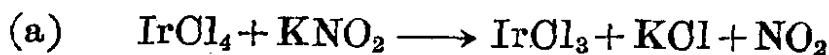


(5) 当二硝酸一氯五氨合铱和碘化钾溶液混和后,立即有黄白色粉状结晶二碘化一氯五氨合铱形成。

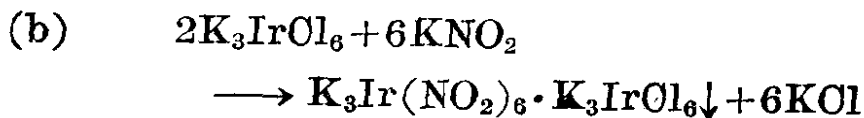


【29】 KNO_2

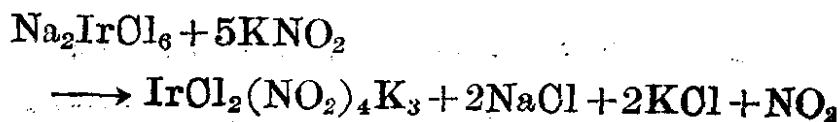
(1) 假定四氯化铱溶液与亚硝酸钾加热时,则有橄榄绿色发生。如果溶液与过量的亚硝酸钾煮沸若干时间,则将变为黄色,且有一部分铱呈淡黄白色的粉末沉积出来,后者难溶于冷的氯化氢或热水中。



(2) 当 K 或 NH_4 的氯高铱酸盐溶液(在热水中)与亚硝酸钾作用后,即有橄榄绿色三价铱盐的溶液形成。如果溶液与过量的 KNO_2 煮沸若干时间,则将变为黄色,最后有白色沉淀。

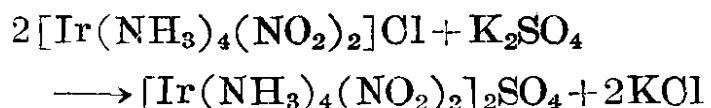


(3) 将 1 份氯高铱酸钠溶液与 2~3 份亚硝酸钾溶液作用时,即有沉淀析出;将沉淀溶解于加有等容积亚硝酸的亚硝酸钾溶液而任其结晶,并用水连续 5~6 次使其重复结晶,则有亮黄色纯结晶物形成。

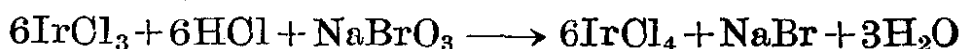


[30] K₂SO₄

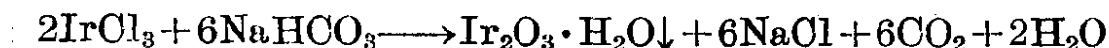
一氯化二硝基四氨合铱的热水溶液经硫酸钾处理后, 再加适量硫酸使溶液呈微酸性, 结果有硫酸二硝基四氨合铱的白色针状结晶形成。

**[31] NaBrO₃**

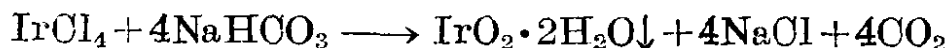
当将溴酸钠加至热的三价铱离子溶液中时, 则铱被氧化为四价形式。

**[32] NaHCO₃**

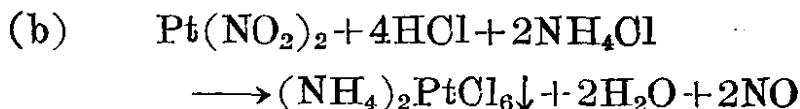
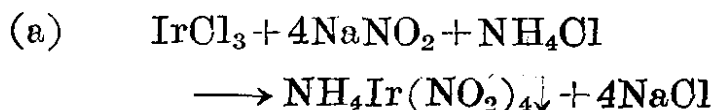
(1) 当三价铱离子溶液与碳酸氢钠处理时, 即有凝絮状胶态沉淀形成。



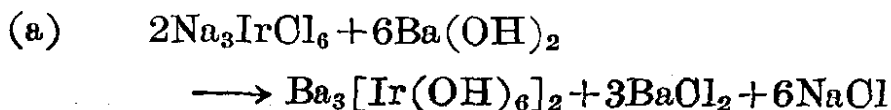
(2) 当碳酸氢钠加至四价铱离子的沸溶液中时, 即有深绿色水合氧化物(成颗粒状)形成而沉淀出来。这个反应在 pH 值为 4~6 时, 则非常完全。

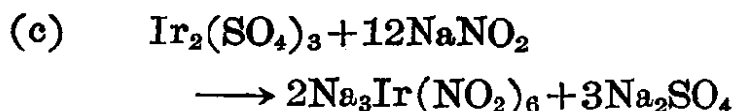
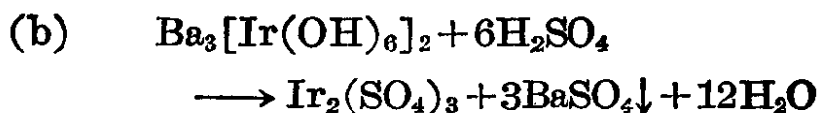
**[33] NaNO₂ + NH₄Cl**

铱可利用亚硝酸钠和氯化铵溶液, 形成亚硝酸铱铵沉淀, 而由铂中分离出来(a)。母液如与盐酸加热时, 则铂即沉淀出来(b)。

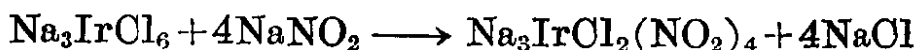
**[34] NaNO₂**

(1) 由氯铱酸盐和亚硝酸钠的溶液制取亚硝酸铱酸钠时, 将按下列三步进行。



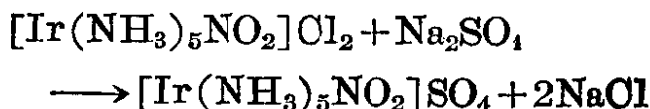


(2) 1 摩氯铱酸钠与 4 摩亚硝酸钠加热时, 即有下列反应产物生成。



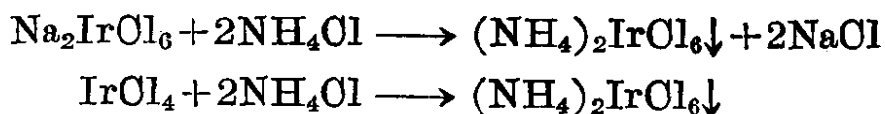
[35] Na_2SO_4

二氯化一硝基五氨合铱的浓热水溶液经硫酸钠处理后, 冷却, 即有硫酸一硝基五氨合铱的白色针状结晶形成。



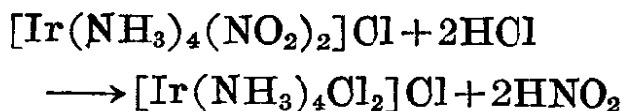
[36] NH_4Cl

氯化铵与氯高铱酸钠或四氯化铱作用时, 即有黑红色氯高铱酸铵沉淀生成, 后者不溶于氯化铵的饱和溶液中。



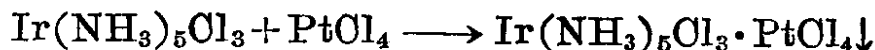
[37] $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$

将 1 克一氯化二硝基四氨合铱与 1 克氯化铵混和后, 加入 15 毫升浓盐酸, 置于封闭管中在 140°C 加热 9.5 小时, 过滤, 滤液浓缩至小体积, 并在含有盐酸的微酸性热水中进行处理, 即生成一氯化二氯四氨合铱的黄色结晶。



[38] PtCl_4

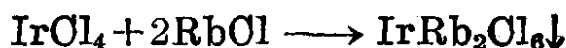
当三氯化五氨合铱溶液与四氯化铂溶液混和, 即有棕黄色小矩形粉状物沉淀生成。



[39] RbCl

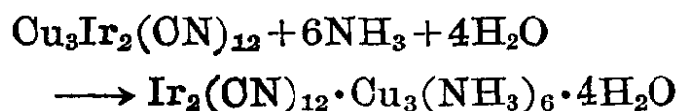
当四氯化铱溶液与过量的氯化铷溶液混合, 即有深红色沉淀

生成。



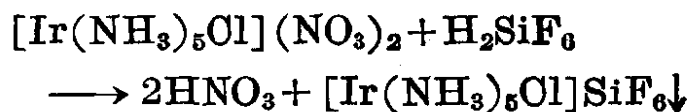
【40】 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

当氨溶液加至氰铱酸铜中, 即有蓝色结晶沉出。



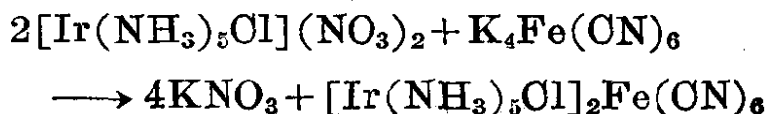
【41】 H_2SiF_6

当二硝酸一氯五氨合铱与氟硅酸溶液混和后, 立即有白色鳞片状沉淀氟硅酸一氯五氨合铱生成。



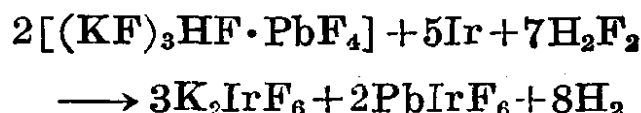
【42】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

当二硝酸一氯五氨合铱与亚铁氰化钾溶液混合后, 即慢慢地生成亮黄色的氰亚铁酸二(一氯五氨合铱)的羽毛状结晶。



【43】 $(\text{KF})_3\text{HF} \cdot \text{PbF}_4$

当粉状的铱与含有四氟化铅的复盐(在 H_2F_2 的存在下)共加热后, 即有氟高铱酸钾和氟高铱酸铅的混合物形成。

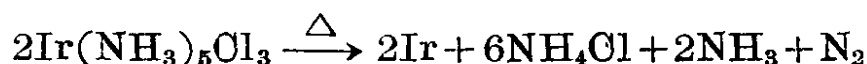


【44】 加热

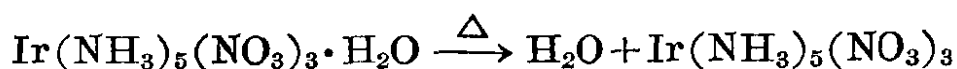
(1) 由三氧化二铱的热力学离解作用之温度-压力曲线分析表明: 它的反应过程按下述所示, 分二步进行。



(2) 当加热三氯化五氨合铱, 即有铱、氯化铵和氨等生成。

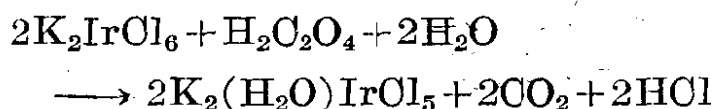


(3) 当加热水合三硝酸五氨合铱, 即形成三硝酸五氨合铱。



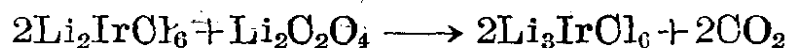
【45】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

当氯高铱酸钾与草酸作用后, 将其蒸发至干燥, 并将所形成的 HCl 驱走, 最后有氯铱酸一水合钾结晶形成。



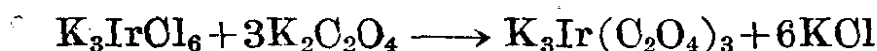
【46】 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$

当氯高铱酸锂与草酸锂共热, 即有大的黑色菱形潮解性结晶形成。



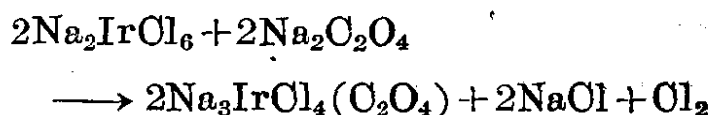
【47】 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

当氯铱酸钾经草酸钾的中性溶液处理后, 即有下列反应产物生成。



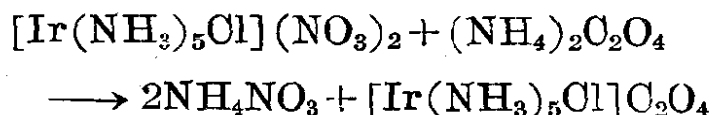
【48】 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

当氯高铱酸钠与草酸钠作用时, 即有下列反应产物生成。



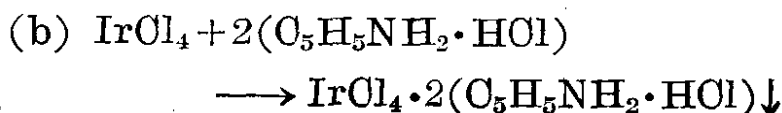
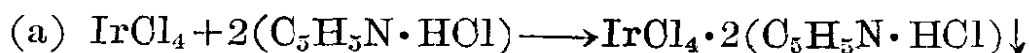
【49】 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

当二硝酸一氯五氨合铱溶液与草酸铵溶液反应, 即生成无水草酸一氯五氨合铱的白色针状结晶。



【50】 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

四氯化铱溶液与盐酸吡啶反应, 即有黑色针状物沉出。与盐酸苯胺亦有同样反应发生。



铟 In

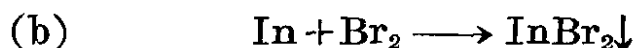
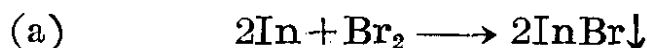
铟系银白色有闪光的金属,有延性和展性,比铅软。在高温燃烧时发生鲜紫色的火焰。常混于闪锌矿中。铟能溶解于酸。密度 7.30 克/厘米³; 熔点 156.61°C。

铟的化合价为一、二、三。(三价化合物在溶液中很稳定)

铟化合物的反应

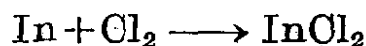
【1】 Br₂

当溴通入加热的铟,即形成铟的溴化物,短时接触形成红色的一溴化铟(a);而长时接触则形成深黄色的二溴化铟(b)。

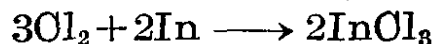


【2】 Cl₂

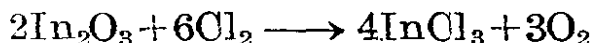
(1) 当铟与蔗糖碳混合后在氯气流中加热时,即有二氯化铟形成。



(2) 当以干燥二氧化碳稀释过的干燥氯气流通至 99.98% 纯度的金属铟上(在加热至刚巧低于铟的熔点时进行),则有无水三氯化铟形成。

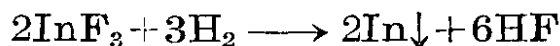


(3) 当氯气流通入加热之铟的氧化物上时,即有三氯化铟形成,后者是十分潮湿的。



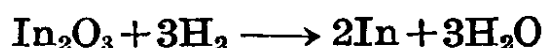
【3】 H₂

(1) 将三氯化铟在氢气流下徐徐加热时,则有铟形成。

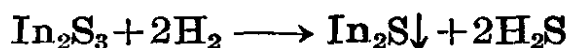


(2) 当干燥的三氧化二铟在瓷坩埚中与氢作用时,即被还原

而有铟生成。

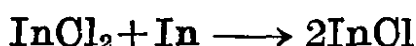


(3) 当三硫化二铟在氢气流下加热时, 则有黑色一硫化二铟形成。



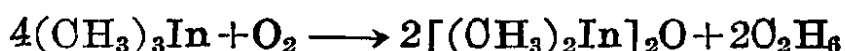
【4】 In

当二氯化铟和金属铟的混合物共加热后, 即有一氯化铟生成。

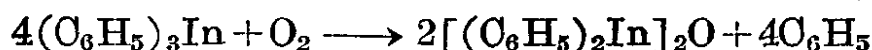


【5】 O₂

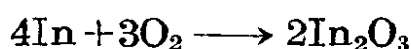
(1) 三甲基铟在低温时, 即发生氧化作用, 其反应如下:



(2) 当三苯铟的苯溶液在迅速搅动情况下, 连续 48 小时通入氧气后, 即有下列反应产物生成。

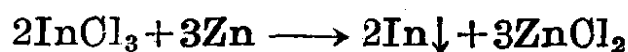


(3) 铟于空气中可被缓慢地氧化成三氧化二铟。



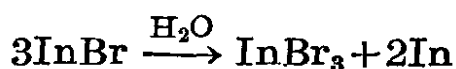
【6】 Zn

金属锌与铟盐溶液作用时, 则有白色带光泽的薄片沉出。

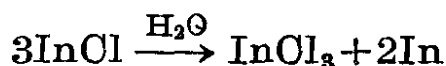


【7】 H₂O

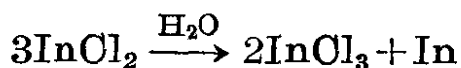
(1) 热水能分解一溴化铟为三溴化铟和铟。



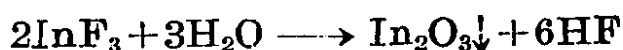
(2) 在水的存在下, 一氯化铟即分解而生成三氯化铟和金属铟。



(3) 在水的存在下, 二氯化铟即分解而生成三氯化铟和金属铟。



(4) 将三氯化铟溶液煮沸时, 即有三氧化二铟形成。



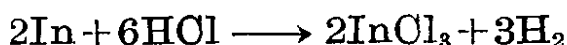
【8】 MgO + H₂O

X 衍射分析研究表明：氧化镁加至铟盐溶液中，即有氢氧化铟沉淀生成。

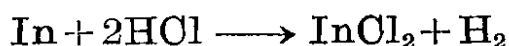


【9】 HCl

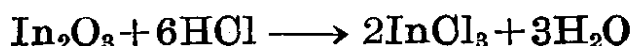
(1) 盐酸作用于铟时，即有三氯化铟形成。



(2) 当干燥的氯化氢在没有空气和水份的情况下，通至热的铟上时，即有二氯化铟形成。

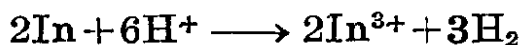


(3) 灼烧过的三氧化二铟可徐徐溶解于冷的酸，但能迅速溶解于热的稀酸。



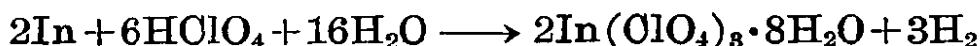
【10】 HCl、H₂SO₄

金属铟溶解于稀盐酸或硫酸时，即有氢放出，同时有三价铟离子形成。



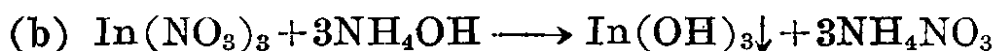
【11】 HClO₄

当金属铟溶解于稀高氯酸中时，即有高氯酸铟的小结晶析出。



【12】 HNO₃ + NH₄OH + H₂SO₄

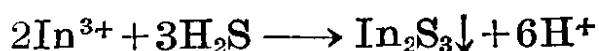
当铟溶解于硝酸后所生成的产物用氢氧化铵处理后，则有沉淀析出，后者加入硫酸后，即有硫酸铟形成。



【13】 H₂S

(1) 在乙酸性或中性溶液中，硫化氢可使三氯化铟成为黄色三硫化二铟沉淀，后者当有无机酸存在时，则不能产生，除非溶液

经过稀释后才有此反应发生。

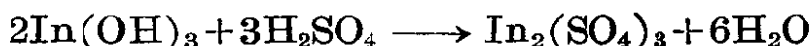


(2) 当硫化氢通至硫酸铟的稀溶液或它的弱酸(如乙酸)溶液时, 即有黄色三硫化二铟沉淀形成。

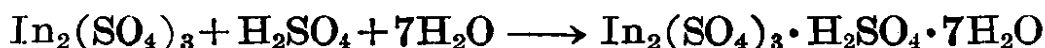


【14】 H_2SO_4

(1) 当微过量的硫酸加至氢氧化铟的混悬液中时, 即有硫酸铟溶液形成。

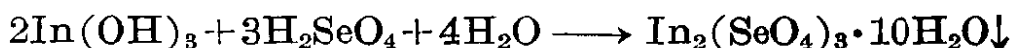


(2) 当过量的硫酸加至硫酸铟溶液中时, 即有结晶性物质生成。



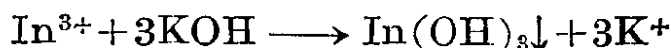
【15】 H_2SeO_4

当氢氧化铟溶解于硒酸后, 即有硒酸铟形成。

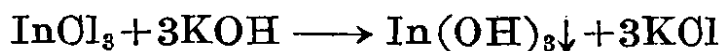


【16】 KOH

(1) 当铟盐与氢氧化钾或氢氧化铵的溶液作用时, 即有氢氧化铟沉淀形成。倘有酒石酸存在时, 将防止沉淀的发生。

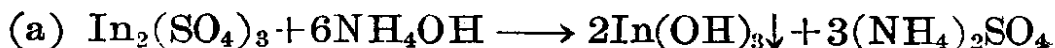


(2) 在没有酒石酸的情况下, 碱金属氢氧化物与三氯化铟作用时, 即有白色凝胶状氢氧化铟沉出, 其外表与氢氧化铝相似。



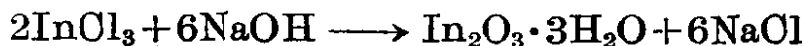
【17】 NH_4OH

硫酸铟溶液与氢氧化铵作用时, 即有氢氧化铟沉淀生成, 此沉淀经灼烧后即变为三氧化二铟。

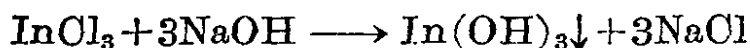


【18】 NaOH

(1) 氢氧化钠与三氯化铟作用时, 即有下列产物生成。

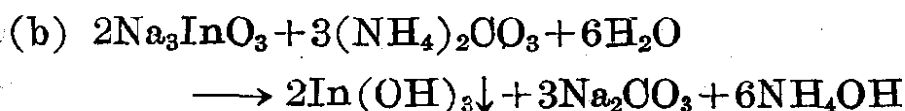


(2) 过量的氢氧化钠加入三氯化铟溶液中后, 即有氢氧化铟沉淀出。



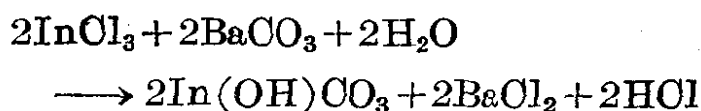
[19] $\text{NaOH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

当氢氧化铟溶解于过量的氢氧化钠(或钾)溶液中, 经放置后, 溶液即变浑浊, 倘与碳酸铵煮沸时, 则将有沉淀析出。



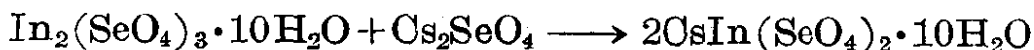
[20] BaCO_3

碳酸钡可使三氯化铟溶液沉淀为碱式碳酸铟(即使在冷的时候)。



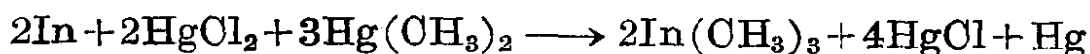
[21] Cs_2SeO_4

将硒酸铟与硒酸铯溶液混合后予以结晶, 即有无色漂亮的硒酸铯铟结晶形成。



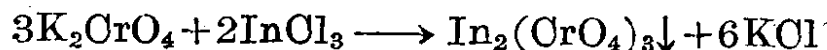
[22] $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

当氯化汞和二甲汞与铟于 100°C 加热 8 天, 即有三甲基铟生成。



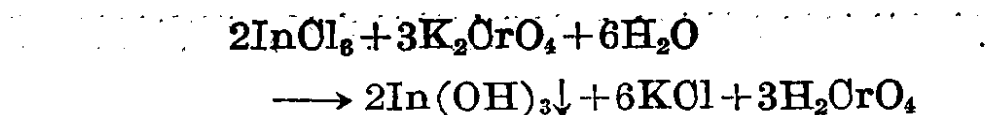
[23] K_2CrO_4

铬酸钾与铟盐作用时, 即有黄色沉淀形成, 但与重铬酸钾作用时, 则无此反应。



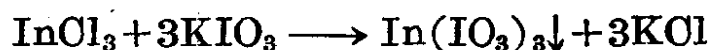
[24] $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

氢氧化铟的 X 射线谱是与以铬酸钾加至三氯化铟溶液后的生成物非常一致的。因此, “铬酸铟”实际上是氢氧化铟吸附有少量的铬酸盐。



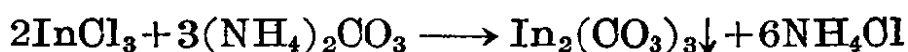
[25] KIO₃

当三氯化铟和碘酸钾各以相当量的溶液混合时，即有碘酸铟沉淀析出。



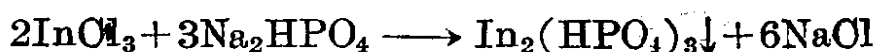
[26] (NH₄)₂CO₃

碱金属碳酸盐加至铟盐溶液中时，即有碳酸铟沉淀生成。沉淀溶解于冷而过量的碳酸铵溶液中，但在煮沸时则又复沉淀。



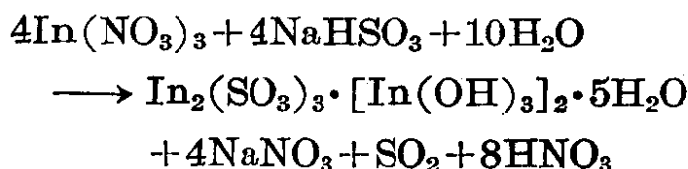
[27] Na₂HPO₄

铟盐与磷酸氢二钠溶液作用时，即有白色沉淀生成。



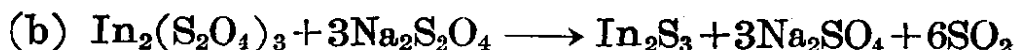
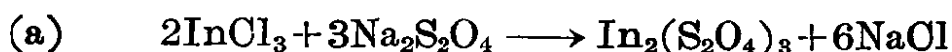
[28] NaHSO₃

当近乎中性的铟盐溶液与过量的亚硫酸氢钠共煮沸时，即有不溶性的碱式亚硫酸盐形成。



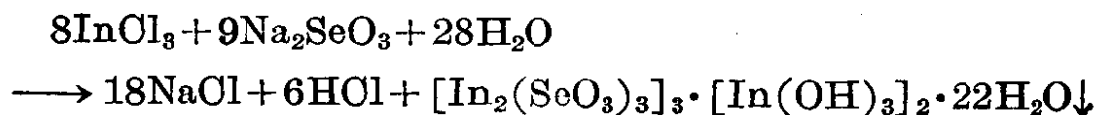
[29] Na₂S₂O₄

铟盐的中性溶液在冷时，并不能被连二亚硫酸钠所沉淀，但在煮沸时，则有硫化铟的不完全沉淀发生。这可能由于连二亚硫酸铟分解之故。如果将铟盐的溶液酸化后，再与连二亚硫酸钠作用，则无沉淀发生。



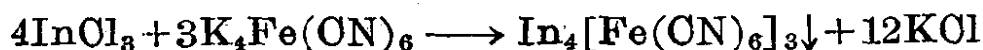
[30] Na₂SeO₃

亚硒酸钠与三氯化铟溶液作用时，生成下列之反应产物。

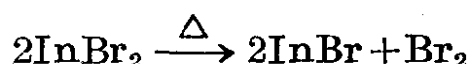


【31】 $K_4Fe(CN)_6$

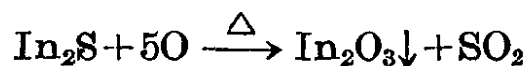
铟盐与亚铁氰化钾作用时, 即有白色沉淀形成, 但与铁氰化钾则无反应发生。

**【32】 加热**

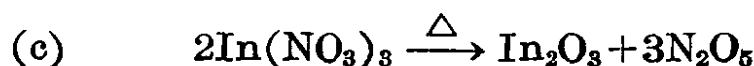
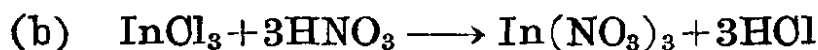
(1) 当二溴化铟经 $1330^\circ C$ 加热后, 可有 65% 的量分解成一溴化铟和溴。



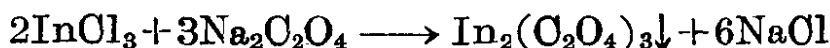
(2) 一硫化二铟在空气中加热时, 则有三氧化二铟形成。

**【33】 加热 + HNO_3**

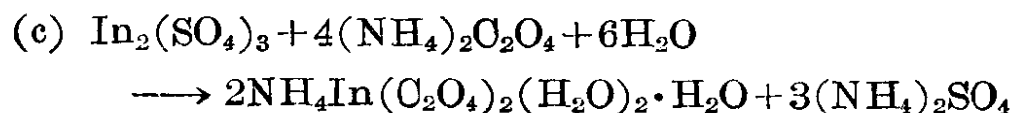
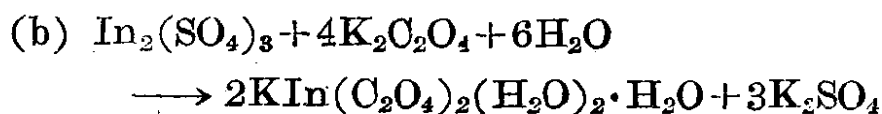
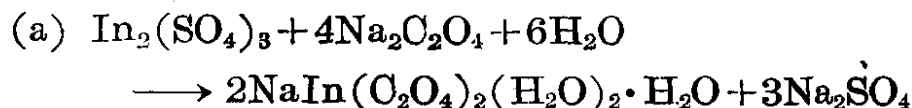
将高氯酸铟加热后的分解产物转入硝酸中, 即形成硝酸铟, 再将其蒸发并予以灼烧, 则得到三氧化二铟。

**【34】 $Na_2C_2O_4$**

草酸钠与铟盐溶液作用时, 即有白色结晶性草酸铟沉淀析出。

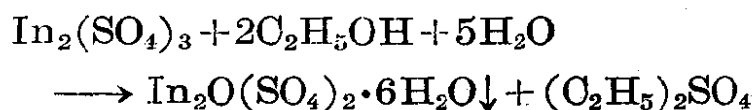
**【35】 $Na_2C_2O_4$ 、 $K_2C_2O_4$ 、 $(NH_4)_2C_2O_4$**

硫酸铟溶液与草酸钠溶液作用时, 即有八面体结晶形成。与草酸钾、草酸铵亦有相似之反应。



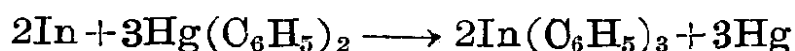
[36] C_2H_5OH

当乙醇加至硫酸铟溶液中时, 即有碱式硫酸铟形成。



[37] $Hg(C_6H_5)_2$

在干燥的纯氮中, 二苯汞与小块的铟于 $138^\circ C$ 加热至少 48 小时后, 即有三苯(基)铟生成。



锗 Ge

锗为稀有的元素之一。它是银白色的脆金属, 密度 5.35 克/厘米³, 在 $937.4^\circ C$ 时熔化, 在空气中不被氧化, 也不能分解水。盐酸和稀硫酸不与它作用, 但硝酸能把它氧化成二氧化锗。

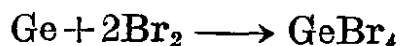
锗的化合价为二、四。二价及四价锗的氧化物和氢氧化物具有两性化合物的性质。它的卤素衍生物正如非金属的卤素衍生物一样, 能完全被水分解。其硫化物易溶于碱金属氢氧化物溶液。

锗与氢形成气态化合物(GeH_4), 加热时易分解。此外, 还有其他锗的氢化物, 但它们均不稳定。

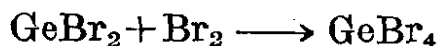
锗化合物的反应

[1] Br_2

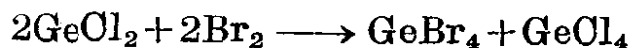
(1) 当粉末状的锗与溴在 $220^\circ C$ 作用时, 即有四溴化锗形成。



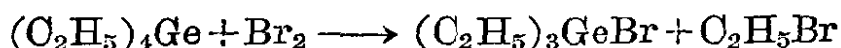
(2) 二溴化锗与溴作用时, 生成四溴化锗。



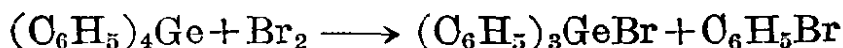
(3) 当二氯化锗与溴作用时, 则有含四溴化锗和四氯化锗的无色液体形成。



(4) 当四乙基锗的溴乙烷溶液与溴在 40°C 下反应后, 即有溴化三乙基锗形成。



(5) 四苯基锗的四氯化碳溶液与溴混合后, 煮沸数小时, 即有溴化三苯基锗生成。



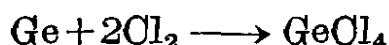
[2] C

二氧化锗与碳在熔化的氯化钠中反应后, 前者即被还原为锗, 得率可达90%。

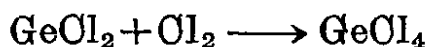


[3] Cl₂

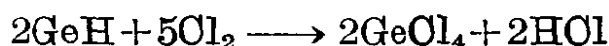
(1) 在 80~180°C 时, 锗与氯(在氮的气流下)作用时, 即有四氯化锗形成。



(2) 二氯化锗与氯作用时, 迅速生成纯粹的四氯化锗。



(3) 干燥的氯气与一氢化锗作用时, 即有四氯化锗形成。与溴和碘的蒸气, 亦有相似之作用。

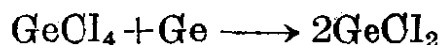


(4) 四氮化三锗与氯气在 600~700°C 作用时, 其反应速度甚快。

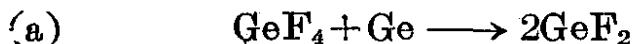


[4] Ge

(1) 四氯化锗蒸气在高温下通至金属锗, 即有二氯化锗生成。



(2) 将四氟化锗通至加热(350°C)的结晶锗中, 即有二氟化锗生成(a)。当温度高于 350°C 时, 则二氟化锗又分解为四氟化锗(b)。

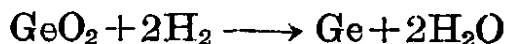


【5】 H_2

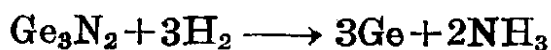
(1) 当锗与纯粹的氢气流在 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 作用时, 即有四氢化锗形成。



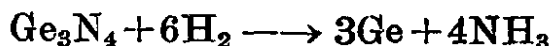
(2) 二氧化锗在 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 下加热时, 可被氢气还原, 即生成锗。



(3) 当氢气通入加热至 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 的二氮化三锗时, 即有金属锗被还原出来。



(4) 当四氮化三锗在氢气流中加热至 700°C 时, 即发生快速反应。其生成物是金属锗和氨。



【6】 $\text{H}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$

用氢气将二硫化锗还原成一硫化锗的最佳温度是 480°C 。

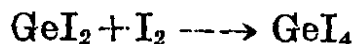


【7】 I_2

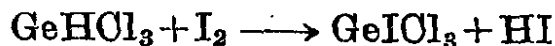
(1) 锗与碘蒸气 (在 $250\sim 360^\circ\text{C}$ 时) 在二氧化碳气流下作用时, 即有下列反应产物生成。



(2) 二碘化锗与碘作用时, 即有四碘化锗形成。

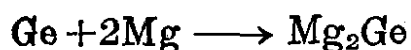


(3) 三氯甲锗烷与碘作用时, 即有下列反应产物生成。

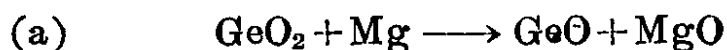


【8】 Mg

(1) 粉状锗与镁 (或过量的镁屑) 混合后, 在氢气流中加热 (或氢气流中于 800°C 加热 15 分钟), 即有微红色的锗化镁生成。

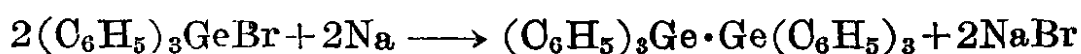


(2) 小心加热二氧化锗和镁, 即有锗被还原出来。



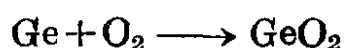
【9】 Na

加热溶解于干燥二甲苯中的溴化三苯基锗与过量的金属钠反应, 即生成双三苯基锗。



【10】 O₂

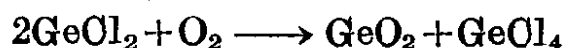
(1) 在空气中加热粉状锗, 即发出辉光并生成白色的二氧化锗, 后者微溶于水, 呈酸性, 再将其蒸发后, 则有少量菱形结晶二氧化锗生成。



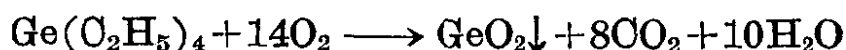
(2) 金属锗在纯氧中于 730°C 加热, 即有二氧化锗生成。



(3) 二氯化锗与干燥的氧气缓慢作用 15 分钟后, 即生成二氧化锗和一种挥发性白色物质四氯化锗。



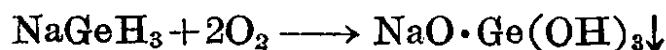
(4) 在空气中燃烧四乙基锗, 即有二氧化锗沉淀产生。



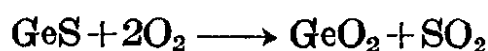
(5) 在 0°C 以上, 三氯甲锗烷可被干燥的氧气分解, 主反应产物是二氯化锗和四氯化锗。



(6) 当氧气通至三氢化锗钠的液氨溶液中, 即有白色固体沉淀生成。

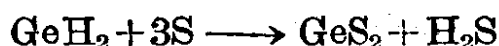


(7) 一硫化锗在空气中加热至亮红色, 即发生下列反应。



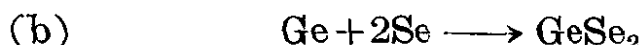
【11】 S

当二氢化锗通至强热或点燃的硫, 即有二硫化锗生成。



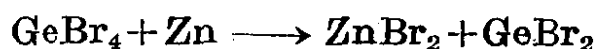
【12】 Se

以化学量比的锗粉和硒粉置于充满二氧化碳的封闭管中，将其加热至 500°C ，即有比其他方法制取者更纯的硒化锗和二硒化锗生成。



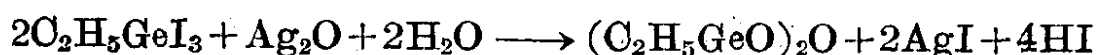
【13】 Zn

四溴化锗与新鲜制取的锌作用时，即有下列反应产物生成。



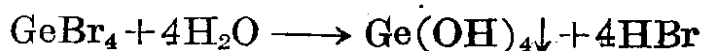
【14】 Ag_2O

当加热的三碘化乙基锗水溶液与新鲜制取的氧化银反应后，即形成氧化(双)乙基氧化锗。

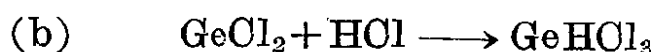


【15】 H_2O

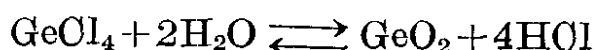
(1) 四溴化锗在水解时，即生成氢氧化锗。



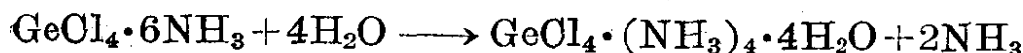
(2) 当潮湿的氧被通至二氯化锗上时，即有剧烈的反应发生，其所释出的氯化氢与未曾变化的二氯化锗作用时，即有三氯甲锗烷形成。



(3) 四氯化锗在水或水蒸汽的存在下水解时，即有二氧化锗形成。



(4) 当六氨合四氯化锗与水作用时，生成下列之反应。



(5) 将四氟化锗的蒸气导至水中后，即有氟锗酸形成。

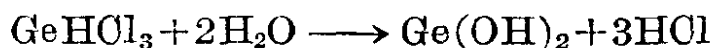


(6) 三氯甲锗烷可迅速被水水解，结果有水合一氧化锗和盐

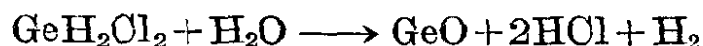
酸生成。



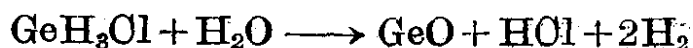
(7) 在没有氧的水中, 三氯甲锗烷迅速水解为橙色不溶解的氢氧化亚锗。在小量的水中, 则有组成不详的白色固体形成。



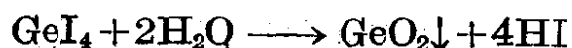
(8) 二氯甲锗烷(GeH_2Cl_2) (系在催化剂存在下, 由盐酸作用于四氢化锗而得) 与氢氧化钠溶液作用时, 即有一氧化锗和氢形成。其反应如下(副反应亦有发生):



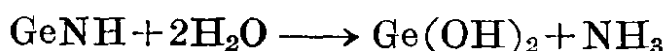
(9) 一氯甲锗烷(GeH_3Cl) (系在催化剂存在下, 由盐酸作用于四氢化锗而得) 与氢氧化钠溶液作用时, 即有一氧化锗和氢形成。其反应如下(副反应亦有发生):



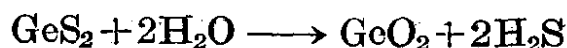
(10) 四碘化锗与水作用后, 其反应如下:



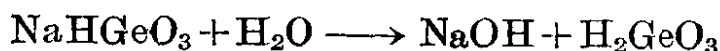
(11) 亚氨基(化)锗可被水分解, 其反应如下:



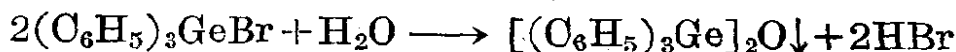
(12) 二硫化锗可水解变为二氧化锗。如将水蒸气流注入二硫化锗的水混悬液中, 则可加速其反应。



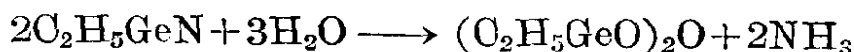
(13) 锗酸氢钠可水解为氢氧化钠和锗酸。



(14) 溴化三苯基锗与水可发生下列反应。

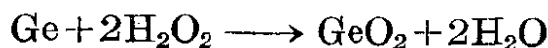


(15) 氮化乙基锗经水解后, 即形成氧化(双)乙基氧化锗和氨。



【16】 H_2O_2

(1) 在 100°C 时, 细微粉末状的锗甚易溶解于 3% 过氧化氢溶液中。

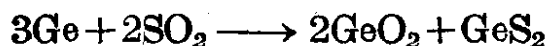


(2) 二硫化锗的氨性溶液可被过氧化氢氧化。



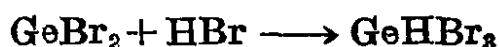
[17] SO_2

锗在二氧化硫的气流下加热至 350°C 时, 有下列反应产物生成。



[18] HBr

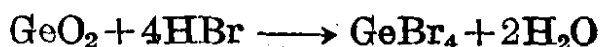
(1) 当溴化氢气体与二溴化锗反应, 即生成三溴甲锗烷(溴锗仿)。



(2) 在溴化铝的催化下, 四氢化锗与溴化氢作用, 即有一溴甲锗烷和二溴甲锗烷生成。

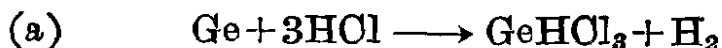


(3) 当悬浮于 48% 氢溴酸溶液中的二氧化锗经加热至略低于氢溴酸的沸点时, 再通入溴化氢后, 即有四溴化锗生成。



[19] HCl

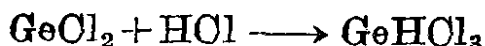
(1) 锗与盐酸作用时, 生成下列之反应。



(2) 当氯化氢通至热的锗上时, 即有三氯甲锗烷和四氯化锗形成。



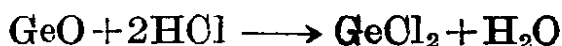
(3) 当氯化氢通至二氯化锗上时(在 $30\sim 50^\circ\text{C}$), 即有三氯甲锗烷迅速形成。



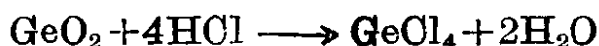
(4) 当四氢化锗与氯化氢在催化剂参加下作用时, 即有一氯甲锗烷和二氯甲锗烷生成。



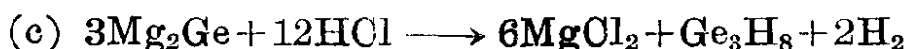
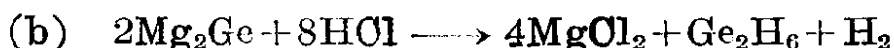
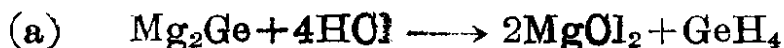
(5) 一氧化锗溶解于盐酸后, 即有下列反应产物生成。



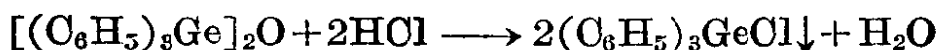
(6) 当二氧化锗用盐酸处理后, 即有四氯化锗形成。



(7) 锗化二镁用盐酸处理时(在低温下进行), 即有下列反应发生。

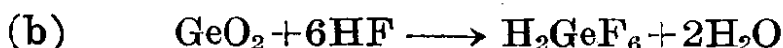


(8) 溶解于干燥石油醚中的氧化(双)三苯基锗, 再经氯化氢处理, 即有氯化三苯基锗沉淀生成。



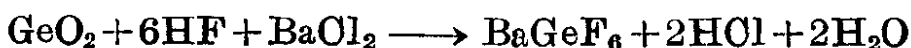
[20] HF

二氧化锗溶解于 20% 氢氟酸中时, 即有氟锗酸生成。



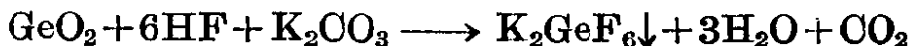
[21] HF + BaCl₂

二氧化锗溶解于氢氟酸后, 再用氯化钡处理, 则有下列反应产物生成。



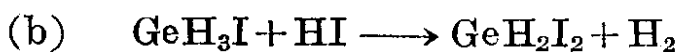
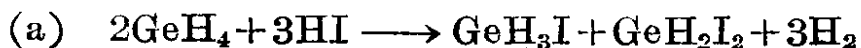
[22] HF + K₂CO₃

当二氧化锗溶解于纯氢氟酸后, 将其所生成的热溶液用稍大于计算量的碳酸钾处理时, 则有氟锗酸钾沉淀生成。

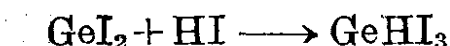


[23] HI

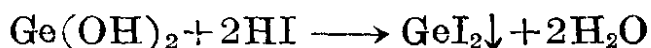
(1) 当碘化氢在催化剂参加下与四氢化锗作用时, 其最后的产物为二碘化锗。



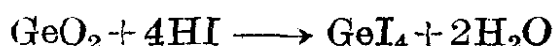
(2) 碘化氢与二碘化锗作用时, 则有三碘甲锗烷形成。



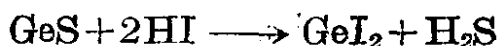
(3) 氢氧化亚锗与碘化氢在 40°C 以下作用时, 即有下列反应产物生成。



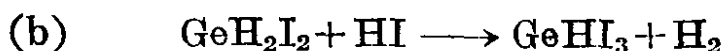
(4) 当二氧化锗与氢碘酸在 160°C 作用时, 则有红色结晶四碘化锗形成。



(5) 当浓的氢碘酸作用于二硫化锗时, 即有二碘化锗生成。

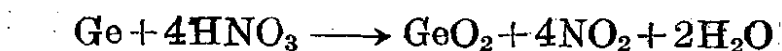


(6) 当等体积的一碘甲锗烷和碘化氢气体混合后, 通入置有溴化铝的球管容器中, 先生成二碘甲锗烷(a)和三碘甲锗烷(b), 但他们与碘化氢反应的最终产物是二碘化锗(c)。



[24] HNO_3

(1) 锗可被硝酸氧化为二氧化锗。

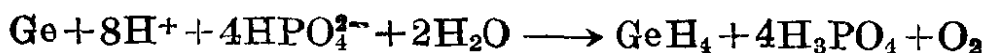


(2) 二硫化锗用硝酸处理后, 即有下列产物生成。



[25] H_3PO_4

当 50% 磷酸溶液以锗为阴极进行电解时, 则有四氢化锗形成。

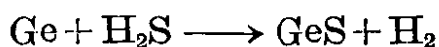


[26] H_2S

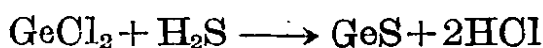
(1) 在硫化氢的离解温度 $400 \sim 440^\circ\text{C}$ 时, 锗与硫结合为一硫化锗。



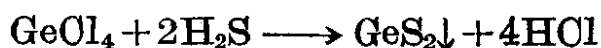
(2) 在硫化氢的参加下, 锗加热至 350°C 时, 即有下列反应生成。



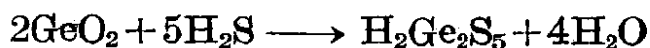
(3) 在室温情况下, 硫化氢与二氯化锗作用时, 生成一硫化锗和氯化氢。



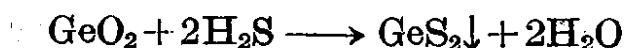
(4) 四氯化锗溶液与硫化氢作用时, 即有二硫化锗沉淀形成。



(5) 当水合二氧化锗被混悬于无水乙醇后, 再用硫化氢处理, 则有硫代锗酸形成。

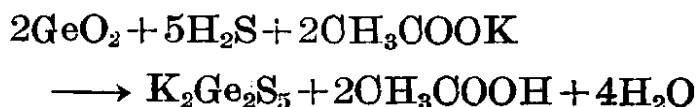


(6) 二氧化锗(在硫酸中)与硫化氢作用时, 即有二硫化锗形成。



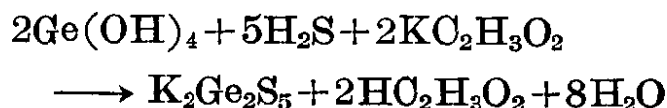
【27】 $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{COOK}$

当硫化氢加至二氧化锗(混悬于冰乙酸和乙酸钾溶液中)溶液时, 即有硫代锗酸钾的无色粘性溶液生成。



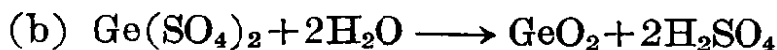
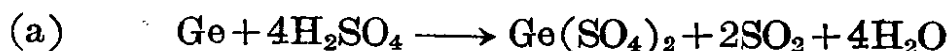
【28】 $\text{H}_2\text{S} + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

在乙酸盐缓冲介质中, 氢氧化锗用硫化氢或硫化钾处理时, 将定量地转变为硫代锗酸钾。



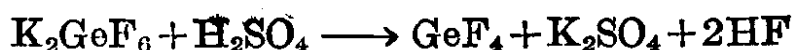
【29】 H_2SO_4

(1) 硫酸作用于锗时, 即有二氧化硫和水及硫酸锗生成。硫酸锗可被水分解为白色二氧化锗和硫酸。



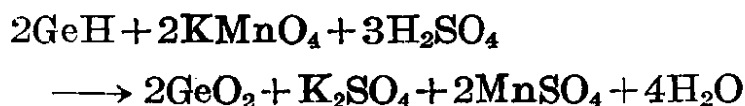
(2) 氟锗酸钾和硫酸的混合物共加热至过量的硫酸被除去时

为止,则有下列反应发生。



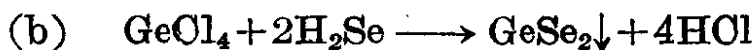
【30】 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$

一氢化锗可定量地被高锰酸钾(用硫酸酸化)氧化。



【31】 H_2Se

(1) 二氧化锗溶解于盐酸(6摩/升)后,再与硒化氢作用,即有桔黄色的二硒化锗沉淀形成。

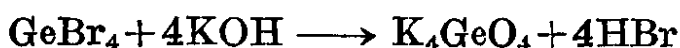


(2) 溶解于盐酸(6摩/升)中的二氧化锗先被次磷酸[浓度为(70~75)%]还原,其多余的酸可用氢氧化铵中和,继而在二氧化碳气流下与硒化氢反应,即有棕色固体一硒化锗沉出。

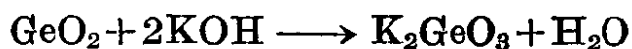


【32】 KOH

(1) 四溴化锗可被氢氧化钾水溶液转变为原锗酸钾。



(2) 二氧化锗与氢氧化钾溶液作用时,即有锗酸钾形成。

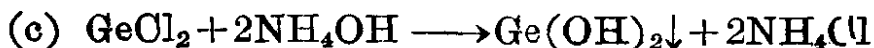
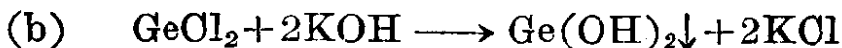
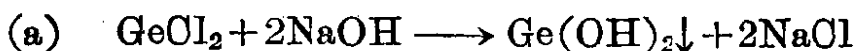


【33】 NaOH

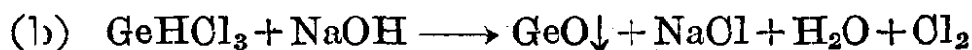
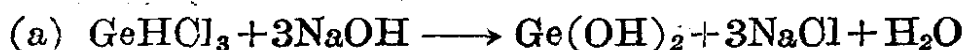
(1) 四溴化锗与氢氧化钠定量地作用时,则有下列反应生成。



(2) 当二氯化锗用氢氧化钠处理时,即有黄色至淡棕黄色粉末氢氧化亚锗沉出。与氢氧化钾和氢氧化铵亦发生相似之反应。



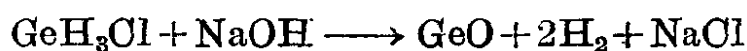
(3) 三氯甲锗烷在溶液中用氢氧化钠处理后, 即有下列反应产物生成。



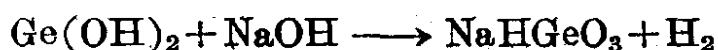
(4) 当二氯甲锗烷用氢氧化钠处理时, 即有下列反应生成。



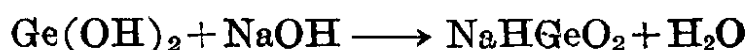
(5) 当一氯甲锗烷与氢氧化钠作用时, 即有一氧化锗形成。



(6) 氢氧化亚锗与氢氧化钠作用时, 即有下列反应产物(锗酸氢钠)生成。

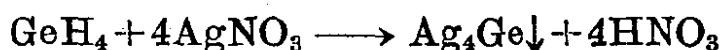


(7) 氢氧化亚锗溶解于过量的氢氧化钠溶液中时, 即有下列反应产物(亚锗酸氢钠)生成。

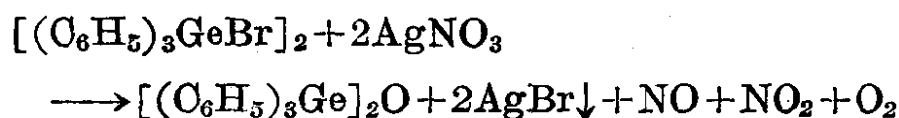


[34] AgNO₃

(1) 当四氢化锗通至硝酸银溶液时, 即有下列反应物生成。

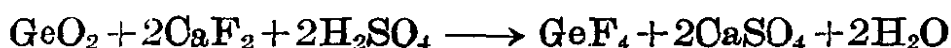


(2) 溴化三苯基锗的乙醇溶液与硝酸银反应, 即生成溴化银沉淀。



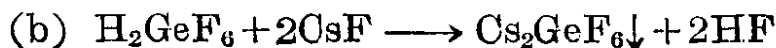
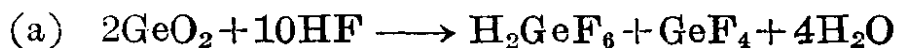
[35] CaF₂

二氧化锗在硫酸存在下与氟化钙加热反应, 即生成四氟化锗。



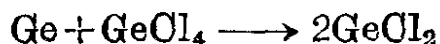
[36] CsF

由二氧化锗和氢氟酸反应后生成的氟锗酸再与氟化铯反应, 即有氟锗酸铯形成。

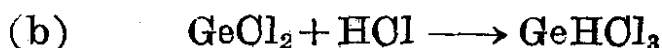


【37】 GeCl_4

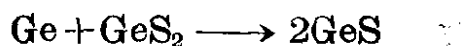
金属锗经粉碎和熔化,除去痕量的氧化锗后,与四氯化锗在真空 221°C 下反应,即生成白色的二氯化锗。

**【38】 $\text{GeCl}_4 + \text{HCl}$**

将四氯化锗蒸气通至加热的锗,先生成二氯化锗,后者与氯化氢进一步反应,即形成三氯甲锗烷。

**【39】 GeS_2**

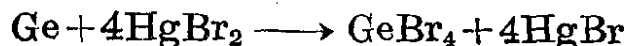
锗和二硫化锗的混合物,在二氧化碳气流下共加热后,即有一硫化锗形成。

**【40】 HgBr_2**

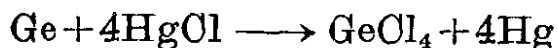
(1) 当粉末状的锗与溴化汞加热时,则有四溴化锗形成。



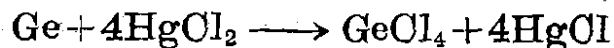
(2) 锗与溴化汞的混合物共加热时,即有下列反应产物生成。

**【41】 HgCl**

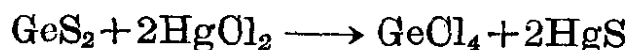
锗与氯化亚汞在氮气流下共加热时,即有下列反应产物形成。

**【42】 HgCl_2**

(1) 锗与氯化汞的混合物共加热时,即有下列反应产物生成。



(2) 小心加热二硫化锗和氯化汞的混合物,即有四氯化锗生成。

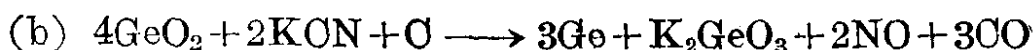
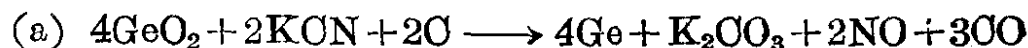
**【43】 $\text{KCl} + \text{HF}$**

将氯化钾的浓溶液加至氧化锗的氢氟酸溶液中,即有氟锗酸钾生成。



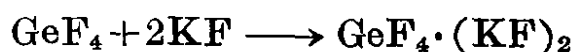
【44】 KCN + C

将二氧化锗、木炭和过量的氰化钾混合后,加热至 1000°C ,即有下列反应发生。

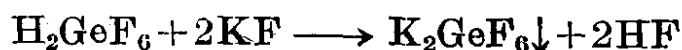


【45】 KF

(1) 氟化钾与四氟化锗反应,即生成六方形晶体氟化钾锗复盐。

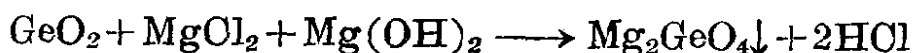


(2) 当氟锗酸的酸溶液与氟化钾反应后,即生成氟锗酸钾沉淀。



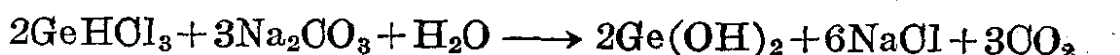
【46】 MgCl₂ + Mg(OH)₂

溶解于微氨性溶液中的二氧化锗与含有氯化镁的氢氧化镁混合物作用后,即有(原)锗酸镁沉出。



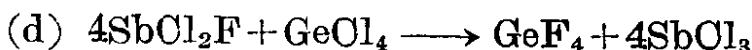
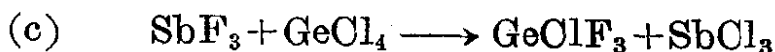
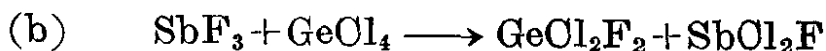
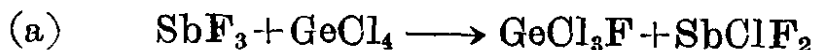
【47】 Na₂CO₃

三氯甲锗烷可被碳酸钠溶液分解,生成氢氧化亚锗、氯化钠和二氧化碳。



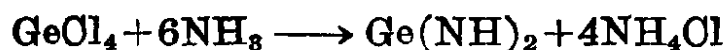
【48】 SbF₃、SbCl₅

在五氯化锑参加下,四氯化锗被三氟化锑氟化后,即有下列各种产物生成。

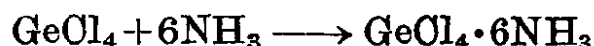


【49】 NH₃

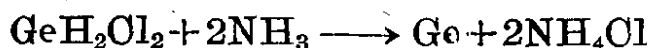
(1) 四氯化锗在液氨中可完全氨化为二亚氨基(化)锗。



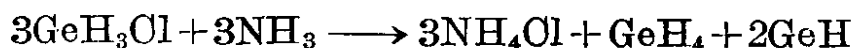
(2) 液体四氯化锗与氨作用后,生成下列之反应产物。



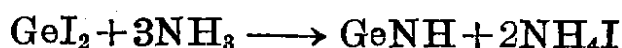
(3) 在 $-78 \sim -27^\circ\text{C}$ 时,液氨与二氯甲锗烷迅速发生作用,生成氯化铵和金属锗。



(4) 在 $-78 \sim -50^\circ\text{C}$ 时,一氯甲锗烷与过量的液氨作用达 2 小时后,即有下列反应产物形成。



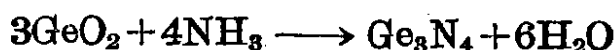
(5) 二碘化锗(系由硫化亚锗与浓的碘化氢溶液作用时制成)与氨气在 -33.5°C (在氮气氛下进行)作用时,即有亚氨基(化)锗形成。



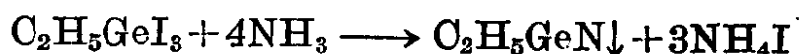
(6) 当四碘化锗与液氨作用时,即有下列反应产物生成。



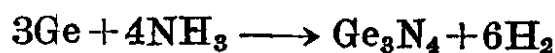
(7) 氨与二氧化锗作用时,当温度在 700°C 时,其反应仍是徐徐进行,但在 750°C 时,则反应非常迅速。当锗被还原至金属状态后,即与过量的氨作用生成四氮化三锗。



(8) 当液氨与三碘化乙基锗反应后,即有不溶性沉淀物氮化乙基锗形成。

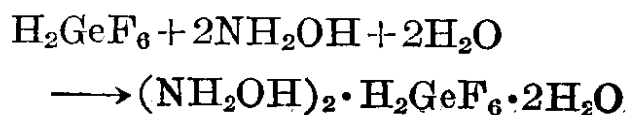


(9) 粉状锗与氨气在 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 反应后,即形成四氮化三锗。



[50] NH_2OH

当氟锗酸的冷溶液与羟胺或盐酸羟胺作用,即有下列反应发生。

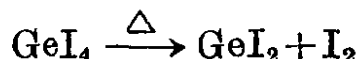


【51】 加热

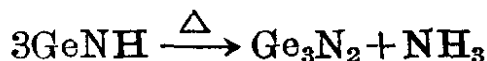
(1) 将二碘化锗加热至 $240\sim 265^{\circ}\text{C}$ 时, 即有锗和四碘化锗生成; 二溴化锗加热分解后, 亦有相似反应发生。



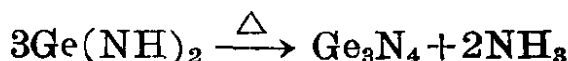
(2) 四碘化锗加热至 440°C , 即有二碘化锗和碘生成。



(3) 当亚氨基(化)锗 (GeNH) 在电炉中于 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 加热数小时后, 即分解为二氮化三锗和氨。



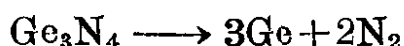
(4) 二亚氨基(化)锗经加热分解, 即生成四氮化三锗和氨。



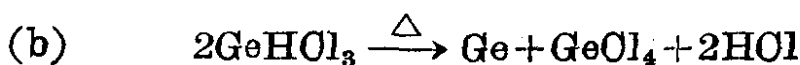
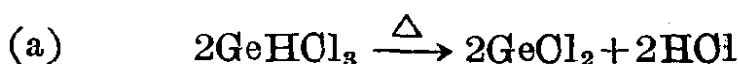
(5) 二氮化三锗经 850°C 加热, 即分解为锗和氮气。



(6) 高温 ($>900^{\circ}\text{C}$) 下 加热四氮化三锗, 即有氮气释出, 同时留下金属锗。

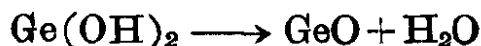


(7) 当三氯甲锗烷在 $140\sim 175^{\circ}\text{C}$ 加热时, 即发生分解反应。



【52】 分解、(HI)

(1) 氢氧化亚锗经分解后, 即生成一氧化锗。

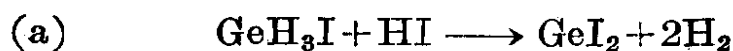


(2) 一氯甲锗烷在室温下可缓慢分解, 生成四氢化锗、氯化氢和锗



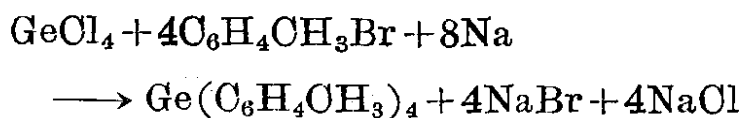
(3) 由一碘甲锗烷与碘化氢作用, 先生成二碘化锗(a), 后者

进一步反应,即形成四碘化锗(b)。



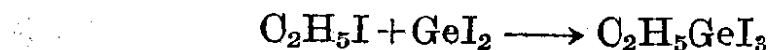
【53】 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Br} + \text{Na}$

在钠的存在下,四氯化锗与对溴甲苯反应,即有四甲基苯基锗生成。



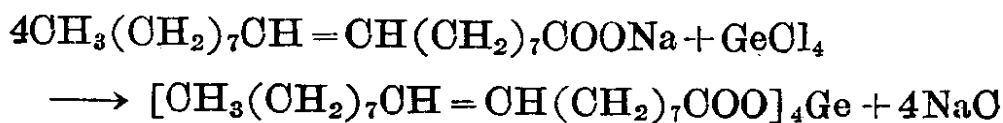
【54】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

当二碘化锗在没有空气情况下与过量的碘乙烷加热至 110°C 时,即有三碘化乙基锗生成。



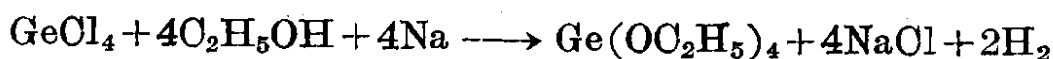
【55】 $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ (油酸钠)

当锗盐与脂肪酸盐于 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 下反应,即可制得锗肥皂。下列方程式表示油酸钠与四氯化锗的反应。



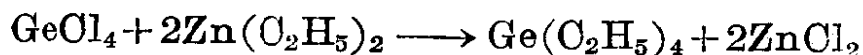
【56】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$

四氯化锗在钠存在下经乙醇处理,即有四乙氧基锗生成。



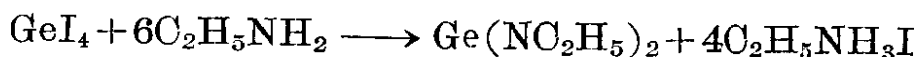
【57】 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

当四氯化锗与二乙基锌混合后,即有无色液体四乙基锗形成。



【58】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

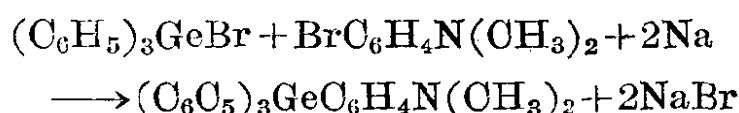
当四碘化锗与乙胺的四氯化碳溶液作用,即有二乙氨基锗生成。



【59】 $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{Na}$

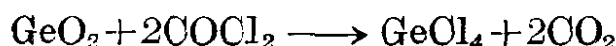
将1摩溴化三苯基锗和2摩对溴-N, N 二甲基苯胺置于二甲

苯中,并在过量的钠存在下进行回流,即有下列反应发生。



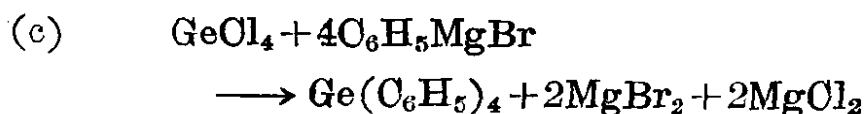
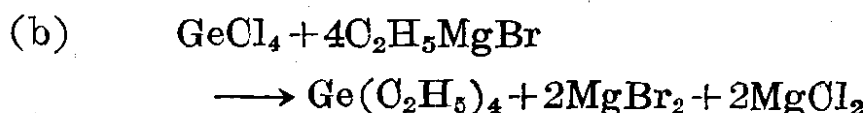
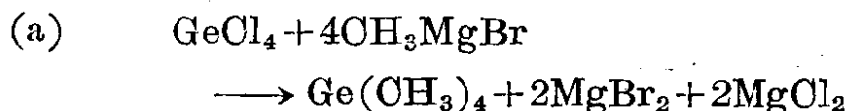
【60】 COCl_2

当二氧化锗加热至暗红热时,即通入光气气流,则将有下列反应产物生成。



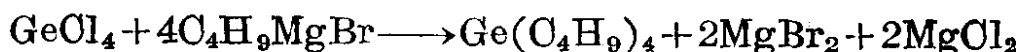
【61】 CH_3MgBr 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$

四氯化锗与溴化甲基镁反应后,即有四甲基锗生成(a)。溴化乙基镁或溴化苯基镁亦有类似反应发生(b)(c)。



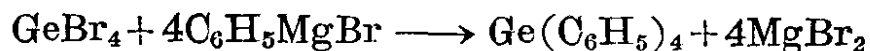
【62】 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$

四氯化锗与大量过量的溴化正丁基镁反应,即有四丁基锗生成。



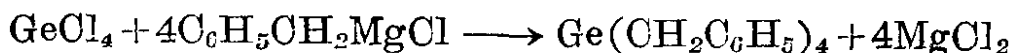
【63】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$

四溴化锗与过量的溴化苯基镁作用,即发生下列反应。



【64】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$

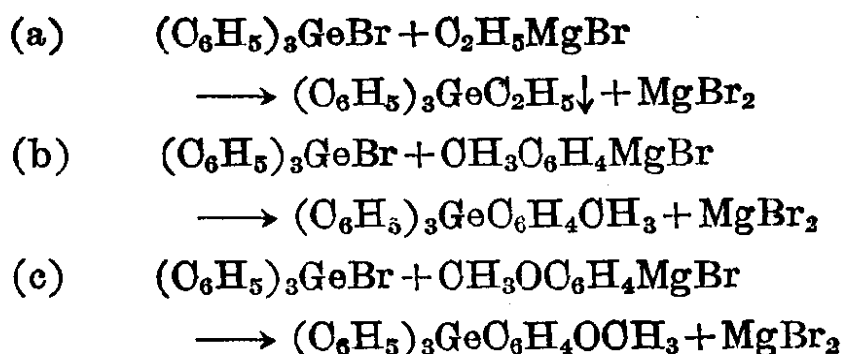
在苄基氯存在下,四氯化锗与氯化苄基镁混溶于干燥的二甲苯中,即有下列反应发生。



【65】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$

溴化三苯基锗与溴化乙基镁反应,即有三苯基乙基锗沉淀形成(a);溴化对甲苯基镁或溴化甲氧苯基镁亦可发生相似反应(b)

(c)。



铒 Er

铒是稀土元素之一。在自然界中与其他稀土元素常相伴而生，主要存在于岩石圈的最上部；密度 9.01 克/厘米³，熔点 1529°C。

铒的化学性质同其他稀土元素一样，是非常活泼的。在空气中迅速变暗，表面上生成一层氧化物薄膜。它和热水作用很剧烈，放出氢气，但与冷水作用，则十分缓慢。

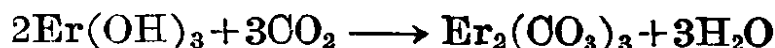
铒(包括其他稀土元素)易溶于酸；具有相当强的还原力；亦很易和许多非金属化合，形成氧化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐等。

铒的化合价主要是三。

铒离子的反应

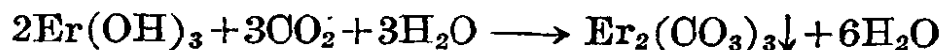
[1] CO₂

氢氧化铒易吸收空气中的二氧化碳而生成碳酸铒。



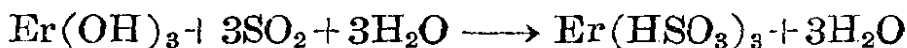
[2] CO₂、H₂O

将二氧化碳通至悬浮有氢氧化铒的水中，并每隔 24 小时重复若干次，则最后有玫瑰红色碳酸铒形成。



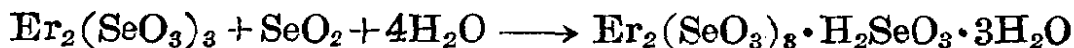
【3】 SO_2 、 H_2O

当以二氧化硫通至悬浮有氢氧化铒的水中时，氢氧化铒即行溶解。如以乙醇加入该溶液后，即有水合块物，可能是酸式盐沉淀出来。如加热时，则有深红色细长的针状物形成。



【4】 SeO_2 、 H_2O

当亚硒酸铒与二氧化硒在水中于 60°C 煮解时，即有不溶解的微晶形粉末 (1:1:3 水合亚硒酸氢铒) 形成。



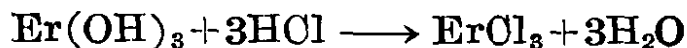
【5】 HBr

当氧化铒溶解于浓的氢溴酸中后，将溶液先在蒸汽浴上蒸发，继在碳酸钾和硫酸上蒸发，则有淡玫瑰红、潮解性的棱形针状物 (九水合溴化铒) 生成。

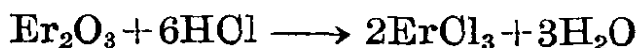


【6】 HCl

(1) 氢氧化铒甚易溶解于盐酸而形成氯化铒。

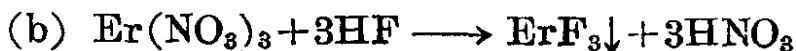


(2) 氧化铒易溶于盐酸而形成氯化铒。



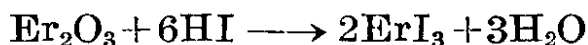
【7】 HF

当过量的氢氟酸加至氯化铒或硝酸铒的溶液中时，如果在稀溶液中进行，则将产生乳状胶凝沉淀，在浓溶液中，则有若干半透明的紫石英色沉淀 (氟化铒) 形成。



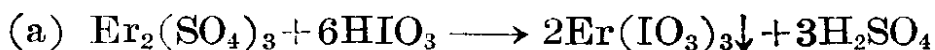
【8】 HI

当氧化铒溶解于过量的浓氢碘酸中后，将其在水浴上蒸发，则有不稳定的碘化铒结晶块物形成。



【9】 HIO_3

当过量的温热而稀的碘酸溶液加至温热的硫酸铒稀溶液后,即产生重而近乎白色的碘酸铒沉淀(含有三分子水)。该沉淀近乎不溶于水。



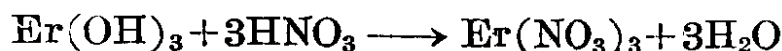
【10】 HIO_4

当高碘酸加至冷而稀的微酸性硝酸铒溶液中,俟其开始形成的沉淀又复溶解为止。这种溶液一旦放置后,即析出高碘酸铒的结晶。

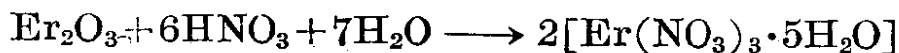


【11】 HNO_3

(1) 氢氧化铒易溶于硝酸而形成硝酸铒。

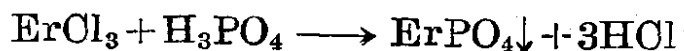


(2) 氧化铒溶解于硝酸后,予以蒸发,则生成美丽的红色硝酸铒结晶,可能是五水合硝酸铒。



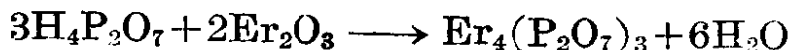
【12】 H_3PO_4

近乎中性的氯化铒和磷酸混合后,即有沉淀形成,致使整个液体固体化。如将上述生成物长期加热,则有美丽的玫瑰红色非晶形磷酸铒的块状物形成。



【13】 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

将氧化铒溶解于焦磷酸中,24小时后,即有焦磷酸铒的极小的棱形结晶由溶液中析出。

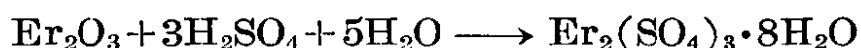


【14】 H_2SO_4

(1) 氢氧化铒易溶于硫酸而生成硫酸铒。

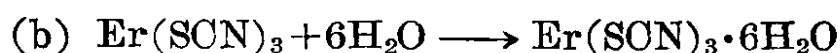
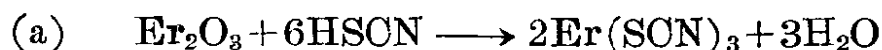


(2) 氧化铒溶解于硫酸后, 予以蒸发, 则生成美丽的玫瑰红色八水合硫酸铒结晶。



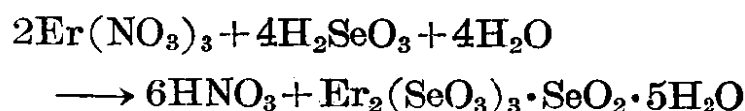
【15】 HSCN

将氧化铒溶解于硫氰酸后的溶液, 移置水浴上蒸发, 即有六水合硫氰酸铒的四面棱柱体形成。



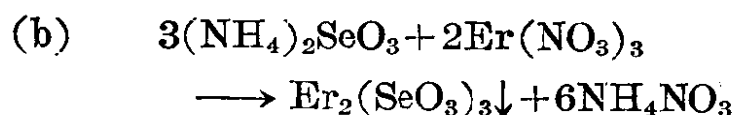
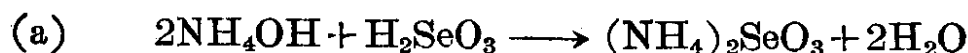
【16】 H₂SeO₃

当硝酸铒溶液与过量的亚硒酸盐溶液混合后, 再加入乙醇, 则有玫瑰红色针状结晶(五水合酸性亚硒酸铒)析出。



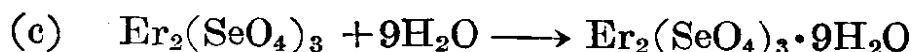
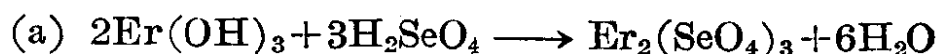
【17】 H₂SeO₃、NH₄OH

当少量稀的硝酸铒溶液与过量的亚硒酸溶液(事前已用氢氧化铵使之近乎呈中性者)处理后, 则立即有无定形沉淀形成, 可能是亚硒酸铒。



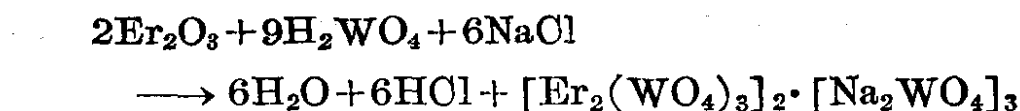
【18】 H₂SeO₄

氢氧化铒溶解于硒酸后, 即有硒酸铒形成。在 70~80°C 蒸发时, 则有玫瑰红色八水合盐的片状物形成, 但在常温下, 则形成九水合盐的结晶。



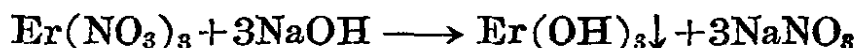
【19】 H₂WO₄、NaCl

当氧化铒、钨酸和氯化钠共熔融时, 即有玫瑰红色铒和钠的复钨酸盐(2:3)的八面体结晶形成。



[20] NaOH

当氢氧化钠溶液加至硝酸铒溶液中后, 即有胶凝样、松散的氢氧化铒沉淀(伴有淡紫石英红色)形成。



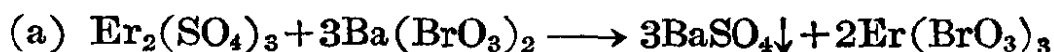
[21] AuCl₃

氯化铒和氯化金作用时, 生成大型橙黄色平片状结晶(水合氯化铒金)。



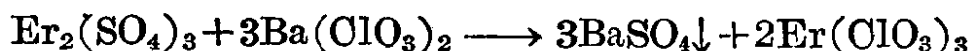
[22] Ba(BrO₃)₂

相当量的硫酸铒和溴酸钡的溶液作用后, 即有硫酸钡沉淀析出, 将滤液先在水浴上蒸发, 继在硫酸上蒸发, 结果有九水合溴酸铒的棱柱体形成。



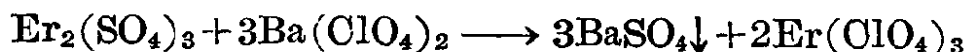
[23] Ba(ClO₃)₂

将相当量的氯酸钡和硫酸铒的溶液混合后, 即有硫酸钡沉淀形成。滤液在减压下予以蒸发, 则有潮解性氯酸铒结晶形成。



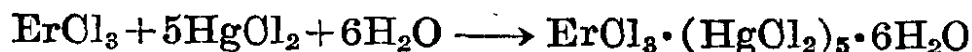
[24] Ba(ClO₄)₂

将相当量的硫酸铒和高氯酸钡的溶液混合后, 即有硫酸钡沉淀形成。滤液在水浴上蒸发后, 结果有透明的玻璃样高氯酸铒结晶形成。



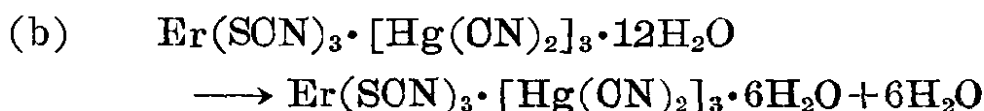
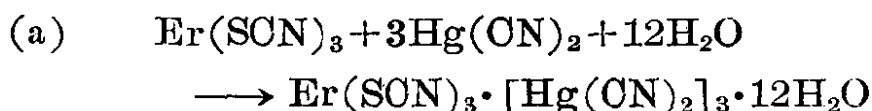
[25] HgCl₂

将氯化铒和氯化汞的浓溶液混合后, 即有小的玫瑰红色潮解性结晶(水合氯化铒汞)形成。



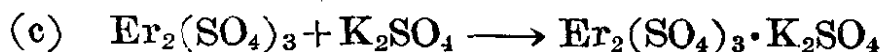
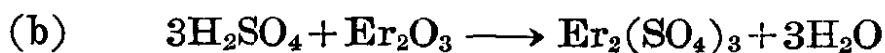
[26] Hg(CN)₂

当硫氰酸铒和氰化汞的溶液混合后予以蒸发, 即有硫氰酸铒-氰化汞的淡玫瑰红色棱柱形水合复盐形成。如将该水合物放在硫酸上蒸发时, 即失去六个分子水, 其余的水分子则在 130°C 消失。



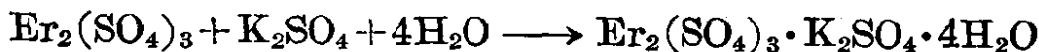
[27] KHSO_4

熔融的硫酸氢钾能溶解氧化铒(即使氧化铒被灼烧至近乎不溶解于酸者), 生成铒和钾的复硫酸盐。



[28] K_2SO_4

(1) 当硫酸铒和硫酸钾的溶液经混合后于硫酸上蒸发时, 即有玫瑰红色四水合硫酸铒钾的结晶物形成。

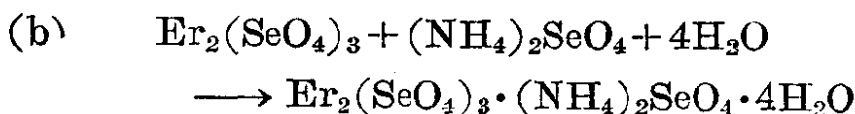
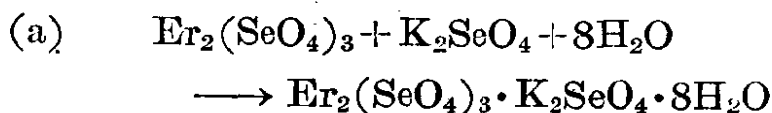


(2) 相当量的硫酸铒与硫酸钾的溶液混合后, 在细心加热下放置若干日, 则有铒和钾的复硫酸盐形成。



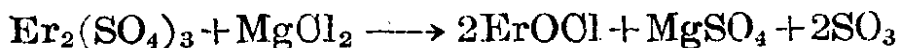
[29] K_2SeO_4

当硒酸铒和硒酸钾的浓溶液混合后予以蒸发, 即有玫瑰红色铒和钾的水合硒酸复盐结晶形成。硒酸铵亦有相似的反应发生。



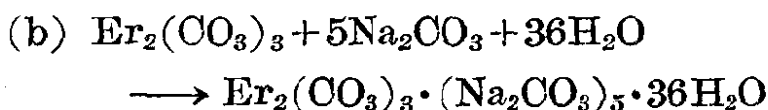
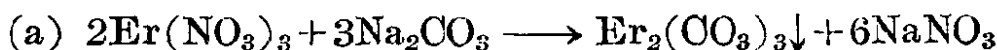
[30] MgCl_2

当硫酸铒与无水氯化镁熔融时, 即有氯化铒形成。



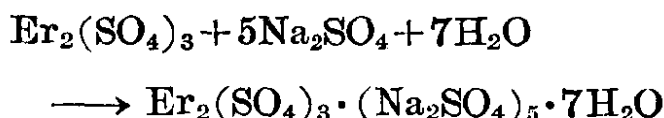
【31】 Na_2CO_3

过量的碳酸钠与硝酸铒溶液作用后, 即有絮凝状沉淀形成, 这个沉淀能徐徐溶解, 如予蒸发, 则有大的玫瑰红色铒和钠的水合碳酸复盐结晶产生。



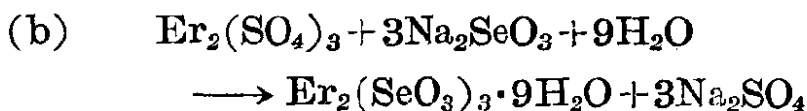
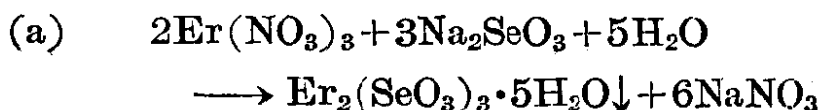
【32】 Na_2SO_4

当硫酸铒和硫酸钠的溶液混合后, 予以自动蒸发时, 即有玫瑰红色铒和钠的水合硫酸复盐的结晶物形成。



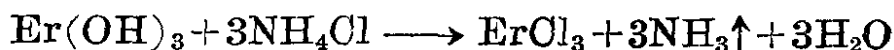
【33】 Na_2SeO_3

过量的亚硒酸钠与硝酸铒溶液作用时, 即有重而白的细微的五水合亚硒酸铒块状物形成。硫酸铒亦有相似的反应生成。



【34】 NH_4Cl

(1) 当氢氧化铒在氯化铵溶液中煮沸时, 即徐徐溶解, 并有氯化铒形成, 且有氨释出。

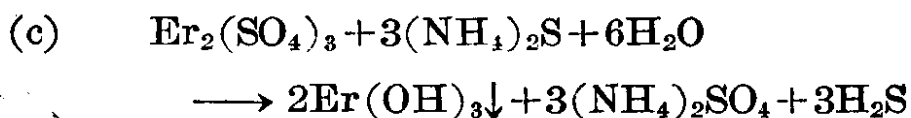
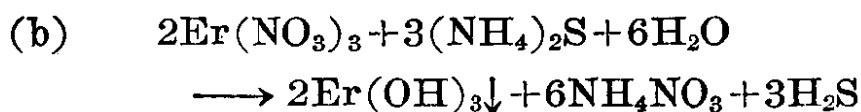
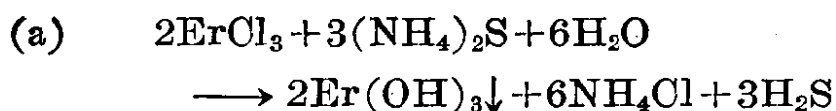


(2) 当氧化铒在氯化铵溶液中煮沸时, 即徐徐溶解而有氨放出。



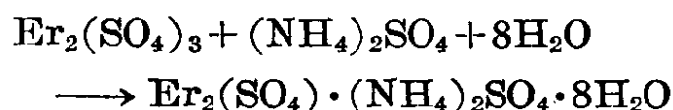
【35】 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

硫化铵与铒盐作用后, 即生成氢氧化铒, 并有硫化氢释出。



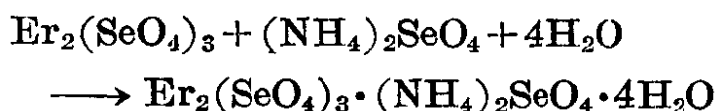
【36】 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

当硫酸铒和硫酸铵的浓溶液混合后，即有小的铒和铵的水合硫酸复盐的棱形结晶形成。



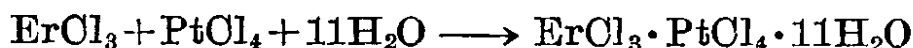
【37】 $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$

当硒酸铵与硒酸铒混合后，即有针状结晶铵和铒的水合硒酸复盐形成。



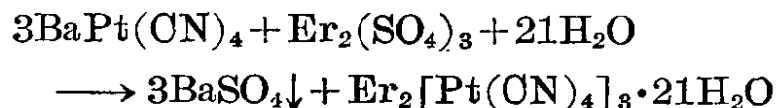
【38】 PtCl_4

将氯化铒和氯化铂的浓溶液混合后，经浓硫酸干燥，即形成桔红色、易潮解的片状物——水合氯化铂和氯化铒的复盐。



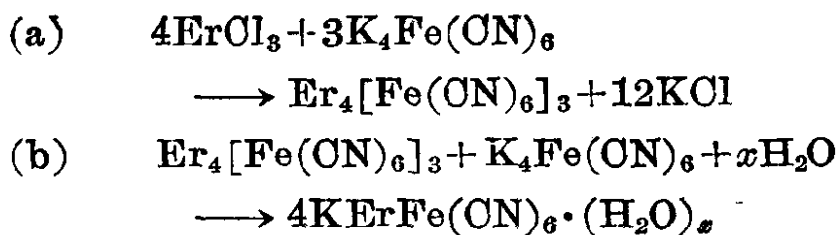
【39】 $\text{BaPt}(\text{CN})_4$

当硫酸铒溶液与氰亚铂酸钡溶液混合后，即有硫酸钡沉淀生成。而其玫瑰红色的溶液部分，则形成水合氰亚铂酸铒的暗红色结晶，该物质的表面具有反射光线的特性；即有些表面能反射出蓝紫色，而另一些表面却能反射出绿色。



【40】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

当浓的中性氯化铒溶液加至大量过量的亚铁氰化钾溶液中，则立即有无定形铒和钾的亚铁氰化物的水合复盐沉淀形成。

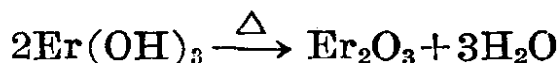


【41】 加热

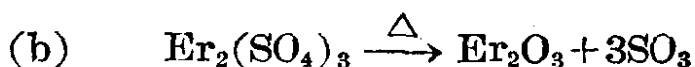
(1) 硝酸铒加热后, 即被分解为玫瑰红色无定形氧化铒。



(2) 当氢氧化铒加热至白热时, 即有淡灰红色或玫瑰红色氧化铒形成。



(3) 硫酸铒在 630°C 开始分解, 在 1055°C 则完全分解而转变为氧化铒。



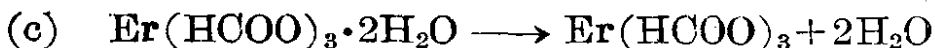
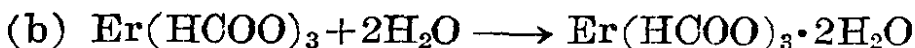
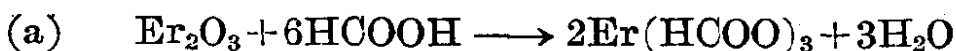
【42】 加热(H_2O)

当加热水合氯化铒后, 先失去结晶水, 再分解成氧化铒和氯化氢。



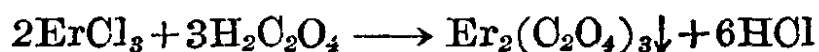
【43】 HCOOH

当氧化铒溶解于甲酸后, 即形成玫瑰红色二水合甲酸铒的晶状结晶。当生成物在 100°C 加热时, 即失去其结晶水。

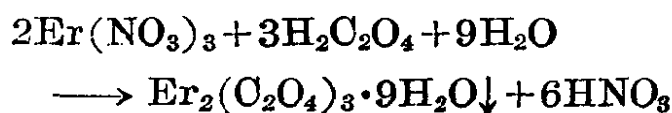


【44】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 当草酸加至氯化铒的温热稀溶液中, 即有淡玫瑰红色结晶草酸铒(或水合盐)沉淀出来。

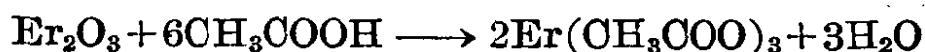


(2) 当草酸溶液加入温热的强酸性硝酸铒溶液后, 即有玫瑰红色九水合草酸铒结晶粉末沉淀形成。当沉淀冷却后即变为结晶体。



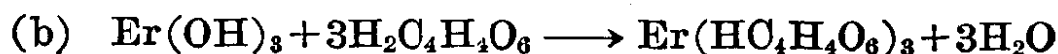
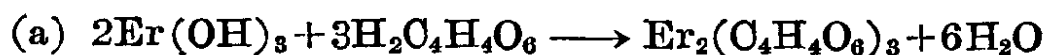
【45】 CH_3COOH

当细微粉末状的氧化铒溶解于乙酸后, 即有乙酸铒形成。



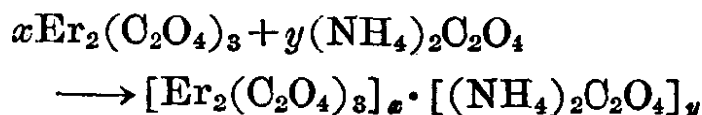
【46】 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

氢氧化铒易溶于酒石酸中, 生成酒石酸铒或酒石酸氢铒。



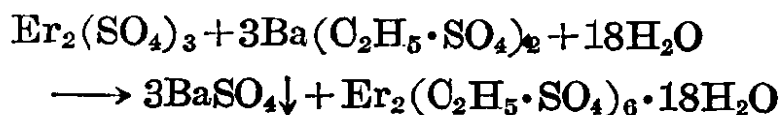
【47】 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

草酸铒可溶解于草酸铵的沸溶液中, 并形成铒和铵的草酸复盐。



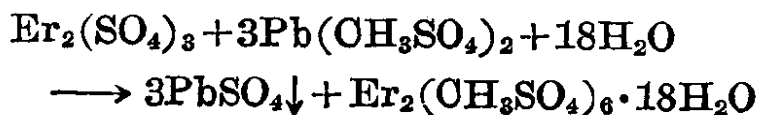
【48】 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2$

硫酸铒溶液和乙基硫酸钡溶液混合后, 将其生成的硫酸钡予以过滤除去, 滤液即有美丽而相当大的玫瑰红色水合乙基硫酸铒结晶形成。



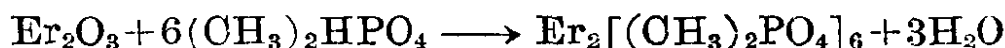
【49】 $\text{Pb}(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_4)_2$

硫酸铒溶液与甲基硫酸铅溶液混合后, 将其生成的硫酸铅沉淀予以滤去, 滤液即有长而红的、脆而易潮解的水合甲基硫酸铒的针状物形成。



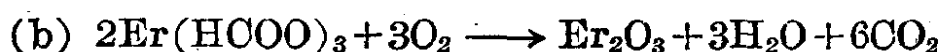
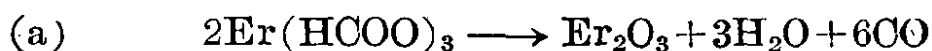
【50】 $(\text{CH}_3)_2\text{HPO}_4$

当氧化铒溶解于二甲基(代)磷酸中, 即形成苍白色针状物二甲基磷酸铒。



【51】 加热

当甲酸铒加至红热, 即有氧化铒形成。



钆 Gd

钆是稀土元素之一。它的性质与铒相似。密度 7.9 克/厘米³; 熔点 1313°C。

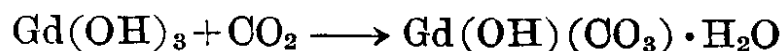
钆不溶于水, 溶解于酸。它的盐类为无色, 氧化物为白色。

钆的化合价主要为三。

钆离子的反应

【1】 CO_2

当二氧化碳通入混悬有氢氧化钆的热水中, 结果有细微的水合碱式碳酸钆之针状物形成。



【2】 HBr

当氧化钆溶解于氢溴酸中后, 即放在硫酸上蒸发, 结果有小的六水合溴化钆正交(晶)的平片体形成。



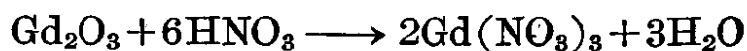
【3】 HCl

氧化钆易溶于盐酸而生成六水合氯化钆的四方、角锥体。通常在中性溶液中生成大的结晶, 而在酸性溶液中生成小的结晶。



[4] HNO_3

(1) 当氧化钆溶解于硝酸 (3 摩/升) 中后, 并以煮沸除去过量的酸, 则有硝酸钆形成。

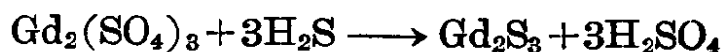


(2) 氧化钆甚易溶解于硝酸。当溶液呈中性时, 则生成大型结晶水合硝酸钆; 反之, 在酸性溶液中, 将生成五水合硝酸钆的棱柱体。



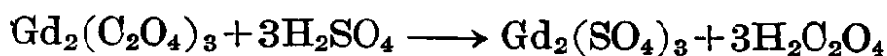
[5] H_2S

无水硫酸钆在硫化氢气流下加热至暗红炽热时, 即有硫化钆形成。

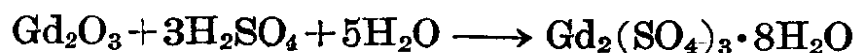


[6] H_2SO_4

(1) 草酸钆与浓硫酸作用后, 即转变为硫酸钆。

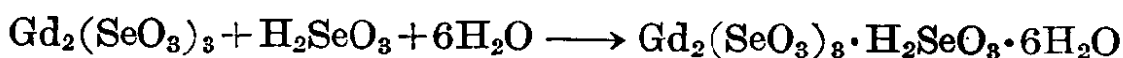


(2) 氧化钆易溶于硫酸而生成八水合硫酸钆的闪光结晶。



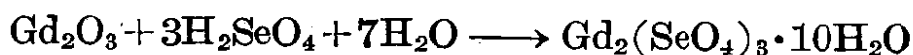
[7] H_2SeO_3

亚硒酸钆溶液与亚硒酸溶液混合后, 即生成六水合亚硒酸氢钆的细微针状物。



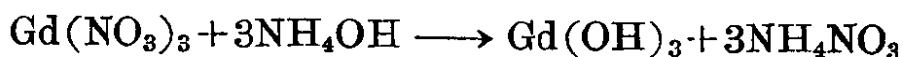
[8] H_2SeO_4

当氧化钆溶解于硒酸后, 将其放在硫酸上蒸发, 则有大的洁净的十水合硒酸钆的棱柱体形成。



[9] NH_4OH

在 70°C 时, 将氨的稀溶液加至硝酸钆的溶液中, 即有氢氧化钆沉淀形成。

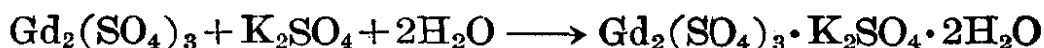


[10] AuCl₃

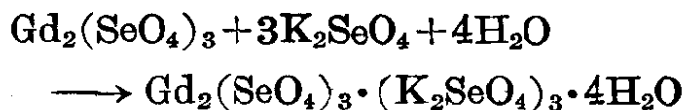
当氯化钆和氯化金的溶液作用后, 将其溶液蒸发, 则有黄色十水合氯化钆金结晶形成。

**[11] K₂SO₄**

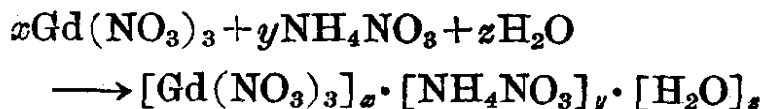
硫酸钆与过量的硫酸钾溶液作用后, 将其溶液于水浴上蒸发之, 结果有钆和钾的二水合硫酸复盐的小的结晶形成。

**[12] K₂SeO₄**

将硒酸钆和硒酸钾的溶液混合后, 予以蒸发, 即有四水合硒酸钆钾的细微结晶形成。

**[13] NH₄NO₃**

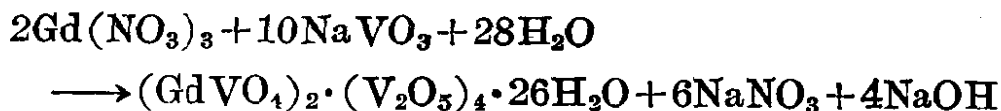
将硝酸钆和硝酸铵的溶液混合后, 即有非常潮解的水合硝酸钆铵的长形棱柱体形成。

**[14] Na₂SO₄**

当硫酸钆和硫酸钠的溶液混合后, 即有硫酸钆钠形成。

**[15] NaVO₃**

当硝酸钆和偏钒酸钠的溶液混合后, 即有钒酸钆-钒酸酐的水合物形成。

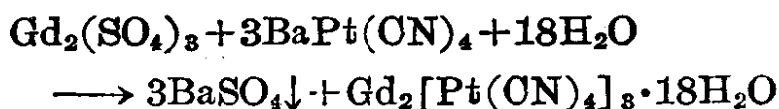
**[16] PtCl₄**

当氯化钆与过量的四氯化铂溶液混合后, 予以蒸发, 即有相当稳定的黄色针状结晶(十水合钆和铂的复氯化物)形成。

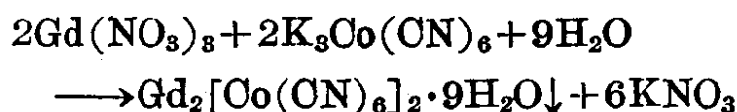


【17】 BaPt(CN)₄

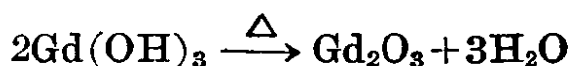
硫酸钆与氰亚铂酸钡的溶液混合后, 即有绿色金属光泽的亮红色结晶(水合氰亚铂酸钆)形成。

**【18】 K₃Co(CN)₆**

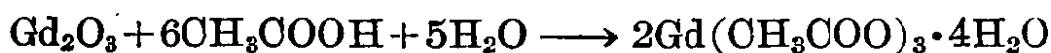
当硝酸钆与氰高钴酸钾的热溶液混合后, 即有氰高钴酸钆沉淀形成。

**【19】 加热**

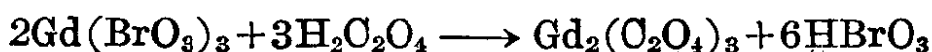
氢氧化钆加热时, 则有白色氧化钆的粉末形成。

**【20】 CH₃COOH**

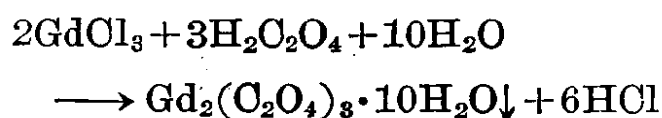
氧化钆溶解于乙酸后, 即有小的洁净的四水合乙酸钆结晶形成。

**【21】 H₂C₂O₄**

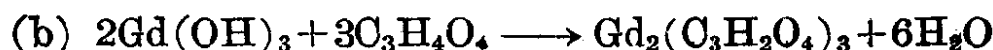
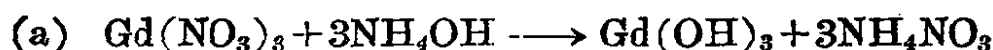
(1) 溴酸钆遇草酸, 即转变为草酸钆。



(2) 草酸溶液与钆盐溶液作用时, 即有十水合草酸钆结晶性沉淀形成。

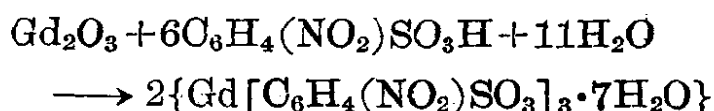
**【22】 C₃H₄O₄**

将 2.5 克硝酸钆溶解于水后, 再加入氢氧化铵, 即有氢氧化钆形成。当溶液冷却后, 加入稍多于计算量的丙二酸, 经放置一个短时间后, 将溶液加热至沸, 结果形成丙二酸钆(伴有 8 分子水)的结晶。



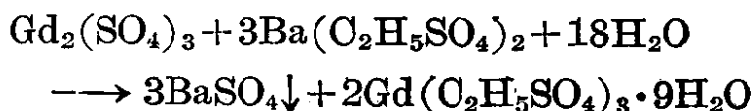
【23】 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{H}$

氧化钆溶解于间硝基苯磺酸后，即有间硝基苯磺酸钆的大型结晶形成。



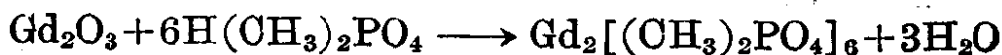
【24】 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2$

当硫酸钆和乙基硫酸钡的溶液混合后，将生成的硫酸钡沉淀滤去，滤液即生成洁净而稳定的九水合乙基硫酸钆结晶。



【25】 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$

当氧化钆溶解于酸式磷酸二甲酯后，即有二甲基磷酸钆形成。



铕 Eu

铕为一稀土元素，熔点 826°C 。它的性质与铈相似。

铕能燃烧成氧化物；与水作用放出氢气。

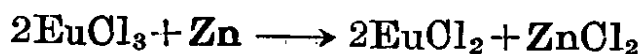
铕的二价盐为无色，三价盐为红色。氧化物近乎白色。

铕的化合价主要有二，三。

铕离子的反应

【1】 Zn

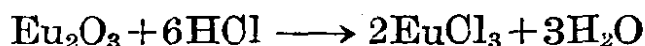
在琼斯还原管中，三价铕(如三氯化铕)可被还原为二价铕。



【2】 HCl

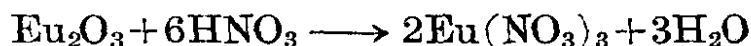
将氧化铕置于石英制的烧瓶内，以重蒸馏的盐酸和导电水溶

解之。然后以净化的氮和氯化氢的混合物导入上述反应器中，反应的温度保持在 95°C 。结果有结晶性盐形成。



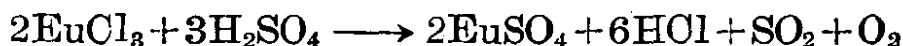
【3】 HNO_3

从钇族混合物中，对铈、铽和钆进行提浓时，应用硝酸(盐)是一个快速的方法。

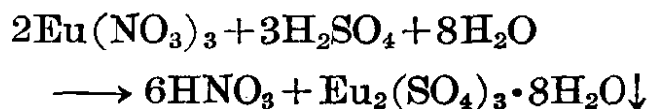


【4】 H_2SO_4

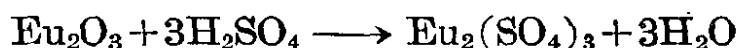
(1) 在硫酸的参加下，三氯化铈经电解还原后，即有硫酸亚铈形成。



(2) 硝酸铈的溶液与微过量的纯硫酸处理后，再加大量的 95° 乙醇，结果将被完全转变为八水合硫酸铈，并呈银白色细微结晶性针状物沉淀出来。当加热至 300°C 时，即变为无水物。

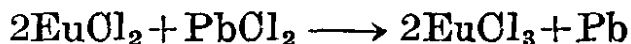


(3) 当氧化铈溶解于稀硫酸后，再在蒸气浴上蒸发至干，结果有硫酸铈形成。



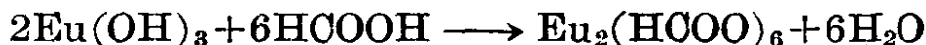
【5】 PbCl_2

二氯化铈在盐酸溶液中与氯化铅作用时，即有黑色胶状的铅悬浮体形成。



【6】 HCOOH

氢氧化铈溶解于稀甲酸中，即有甲酸铈形成。



镝 Dy

镝是一种稀土元素，为有光泽的软金属，有展延性。密度 8.55

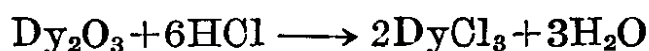
克/厘米³；熔点 1412°C。它的化学性质与铈相似。

镱的化合价主要为三。

镱离子的反应

【1】 HCl

(1) 当氧化镱与盐酸作用后，即有氯化镱形成。

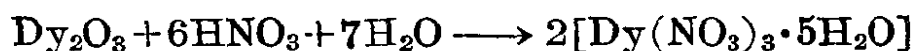


(2) 氧化镱溶解于盐酸后，将其适当地浓缩至 100 份溶液中含有 40~45 份的无水盐，并再与 1¹/₂ 倍的盐酸（以体积表示）处理，然后放在硫酸干燥器中，结果有六水合氯化镱形成。



【2】 HNO₃

当氧化镱与计算量的硝酸作用后，再加入 1/8 体积的水，即有五水合硝酸镱形成。



【3】 加热

当草酸镱在马弗炉内 800°C 灼烧数小时后，再在 900°C 灼烧，结果有氧化镱形成。



镓 Ga

镓在自然界中分布很广，但数量极微。镓是锌、铁、铬等矿的一个共生的组份，其含量都不超过 0.01%。在生铁和金属铝中，镓是其很普通的杂质，为炼铝工业的副产品。密度 5.904 克/厘米³，熔点 29.78°C，沸点 2403°C。

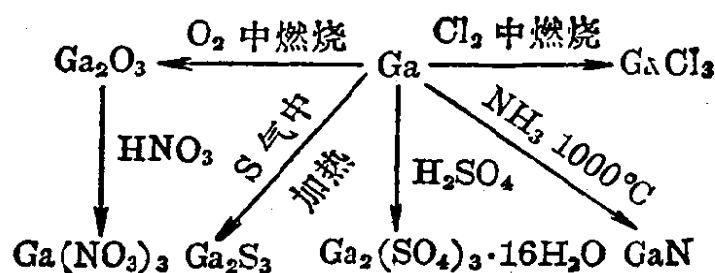
镓是软而有延展性的金属，有白色光泽。由于其稳定固体的复杂结构，它的纯液体有显著的过冷现象，即放在冰浴内可几天不结晶凝固。和水一样，镓在凝固时体积膨胀。在常温时，在空气中

很稳定;在赤热时,表面即为空气所氧化。虽在低温,镓与氯和溴仍有强烈的作用,加热时始能与碘化合。在潮湿的空气中,镓便失去光泽而不安定,特别是液态镓更是如此。

镓不能与氢生成氢化物,不能分解水。镓较难溶于硝酸,但易溶于其他无机酸中,例如盐酸、硫酸和王水。同样,镓亦能溶解于碱和氨的水溶液中。

镓的化合价为一、二、三。

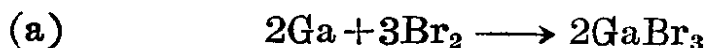
镓的主要化学反应提要:



镓离子的反应

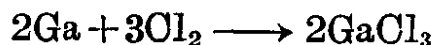
[1] Br_2 、 I_2

在空气隔绝下,镓可直接与溴或碘反应,生成三溴化镓或三碘化镓。



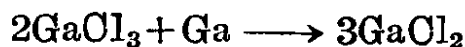
[2] Cl_2

以氮气稀释的氯与热的镓作用,即生成三氯化镓。粗制品可于氮气流中蒸馏除去过量的氯,并在减压下升华而进一步纯化。



[3] Ga

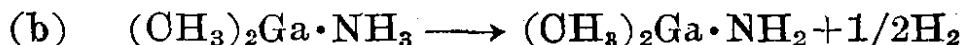
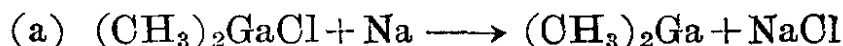
三氯化镓与金属镓反应,即形成二氯化镓。



[4] Na

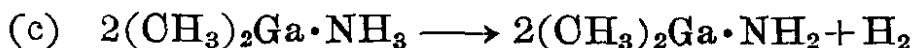
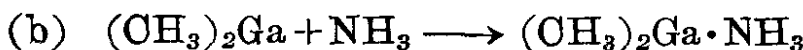
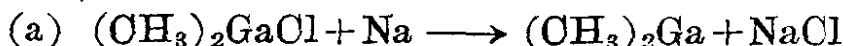
当氯化二甲基镓与适量的钠(在液氨中)作用后,即有二甲基

镓形成(a)。当游离的二甲基镓与一或更多的氨分子结合后,将其溶剂氨蒸发掉,其留下的固体再加温至室温时,即行分解(b)。

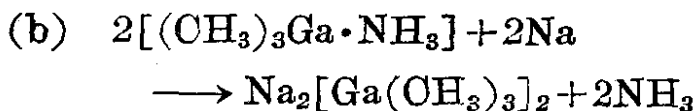
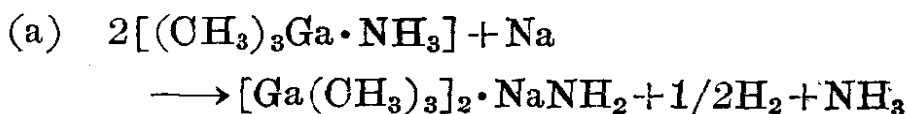


[5] Na, NH_3

(1) 当氯化二甲基镓与钠的液氨溶液处理后即被还原。其生成的二甲基镓与一或更多的氨分子结合后,再予加热,则氨合物即分解,并有氢放出。

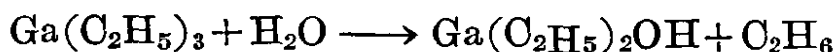


(2) 当三甲基镓与金属钠(在液氨中)处理后,则一个钠原子被转变为氨基(化)钠,同时有氢放出,而氨基(化)钠即与二分子三甲基镓形成一个配位化合物(a)。倘再加更多的钠,则将还原三甲基镓为负的二甲基镓离子(b)。

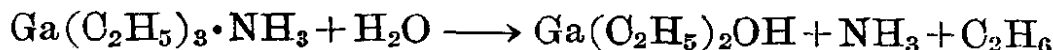


[6] H_2O

(1) 三乙基镓与冷水水解后,即产生乙烷和氢氧化二乙基镓。

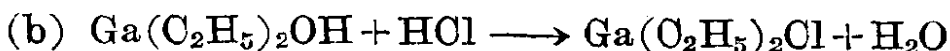
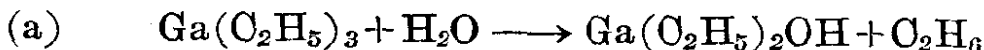


(2) 氨合三乙基镓(由三乙基镓和氨反应而得)可被水分解而释出氨和乙烷,同时有氢氧化二乙基镓生成。



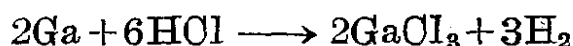
[7] $\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$

当三乙基镓在室温下与水作用后,将有乙烷放出。如果将盐酸加入上述之生成物中,则有氯化二乙基镓形成。

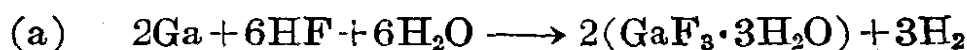


[8] HCl

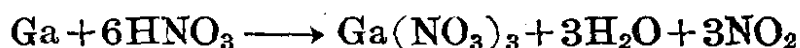
镓溶解于盐酸中,生成三氯化镓和氢。

**[9] HF**

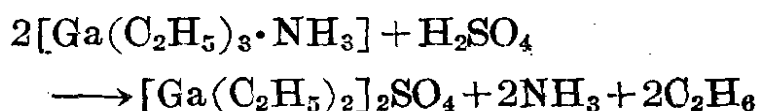
当金属镓及其氧化物与过量的 50% 氢氟酸作用后,即予蒸发,结果有三水合三氟化镓形成。

**[10] HNO₃**

金属镓可被冷硝酸变为钝态,但加热后即溶解。

**[11] H₂SO₄**

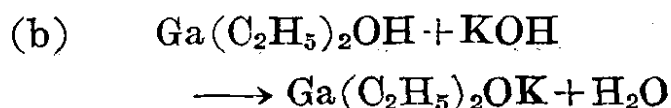
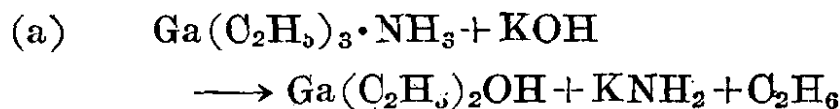
当氨合三乙基镓与硫酸处理后,即有硫酸二乙基镓形成。

**[12] H₂SeO₄**

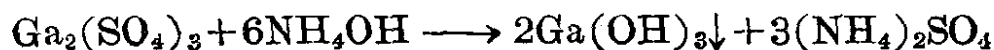
当氢氧化镓与适量的硒酸(不足以溶解氢氧化镓者)处理后,并予煮解若干小时,即有硒酸镓沉淀形成。

**[13] KOH**

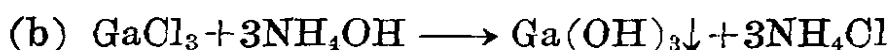
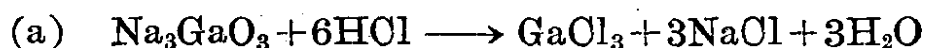
当氨合三乙基镓与氢氧化钾处理及加热后,即有氢氧化二乙基镓的钾盐形成。

**[14] NH₄OH**

(1) 镓盐与氨水作用时,即有氢氧化镓沉淀生成。如有铝同时存在,则亦有氢氧化铝沉淀形成。

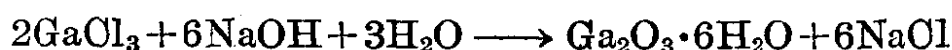


(2) 镓酸钠用稀盐酸处理后呈中性时, 随即加入微过量的氢氧化铵, 结果有氢氧化镓沉淀析出。

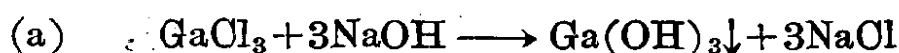


【15】 NaOH

(1) 三氯化镓溶液与氢氧化钠作用后, 即有水合三氧化二镓沉淀形成。



(2) 三氯化镓溶解于过量的氢氧化钠后, 即形成镓酸钠。



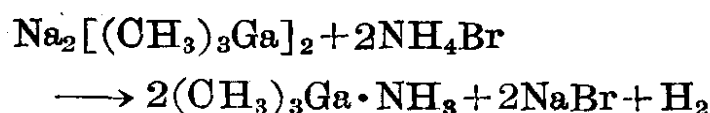
【16】 Cs_2SeO_4

当硒酸镓溶液与硒酸铯作用时, 即形成硒酸镓铯, 在室温下亦有少量游离硒酸释出。



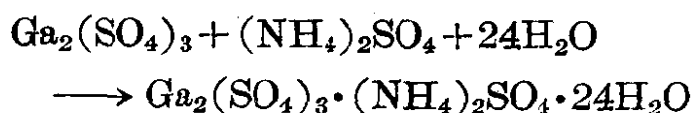
【17】 NH_4Br

当溴化铵加至含有三甲基镓和金属钠的液氨中, 即生成氨合三甲基镓、溴化钠, 并有氢气释出。



【18】 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

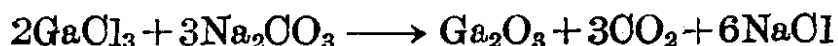
当硫酸镓和硫酸铵的溶液相互作用后, 即有硫酸镓铵的复盐形成。



【19】 Na_2CO_3

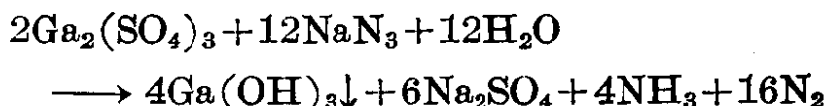
当热而浓的碳酸钠溶液加至稀的三氯化镓溶液中, 然后将此混合物保持于沸腾状态, 而使三氧化二镓完全沉淀出来。生成的胶凝状沉淀可用热水洗涤以除去氯离子。为了获得 α 氧化镓, 则这种胶凝状沉淀必须在马弗炉中保持 425°C (加热); 否则, 保持在

600°C(加热), 则将获得 β 氧化镓。



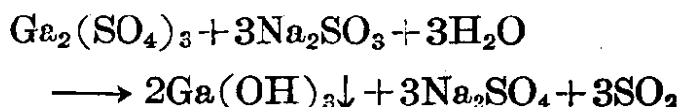
【20】 NaN_3

当固体叠氮化钠加至硫酸镓的微酸性溶液中, 并予以强烈沸腾, 即有氢氧化镓沉淀生成。



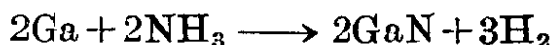
【21】 Na_2SO_3

将微酸性硫酸镓溶液与固体亚硫酸钠的混合物煮沸时, 即有氢氧化镓沉淀形成。

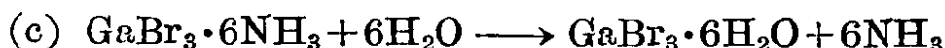


【22】 NH_3

(1) 金属镓在 900~1000°C 与氨气作用时, 则有氮化镓和氢形成。



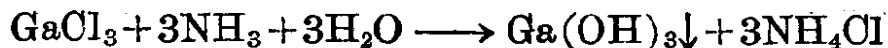
(2) 当三溴化镓或三碘化镓在 -35.5°C 与液氨作用时, 即有氨合物形成, 后者在室温无水情况下甚稳定。



(3) 三乙基镓与氨共放置在球管中, 然后把它浸在冰浴内, 结果二者反应后, 即有氨合三乙基镓形成。

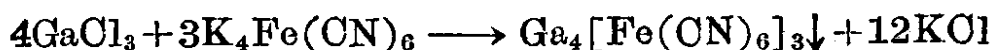


(4) 当三氯化镓溶液用水稀释后, 再加入微过量的氨, 则有氢氧化镓沉淀形成。

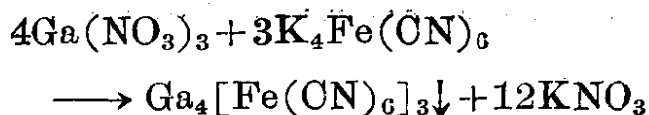


【23】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

(1) 在铁氰化物的参加下, 当三氯化镓以亚铁氰化钾进行电势滴定时, 即有氰亚铁酸镓沉淀形成。

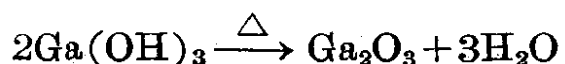


(2) 当亚铁氰化钾加至镓盐溶液中,并用盐酸微予酸化,然后将此混合物在 70°C 作用 30 分钟,结果有氰亚铁酸镓沉淀形成。

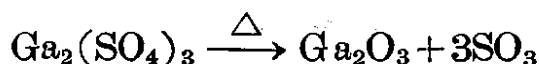


【24】 加热

(1) 氢氧化镓经灼烧后,即生成三氧化二镓。

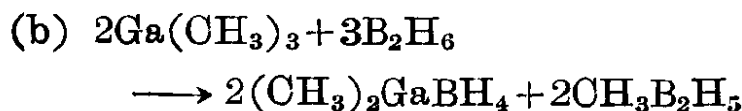


(2) 硫酸镓经热分解反应后,即有三氧化二镓生成。



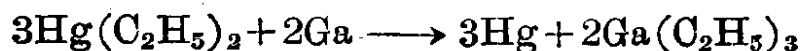
【25】 B_2H_6

三甲基镓与过量的乙硼烷在室温下反应 3 小时,即有金属镓沉出(a);如在 -45°C 时反应,则有二甲基氢硼化镓生成(b)。



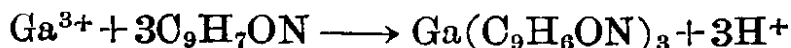
【26】 $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

当二乙基汞与镓之混合物在 165°C 加热时(在氮气流中),即有金属汞形成。

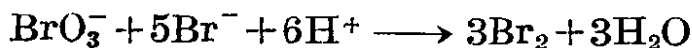


【27】 $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$

镓在定量分析时,可用 8-羟基喹啉方法进行之。先按下列反应:



接着将生成的 8-羟基喹啉镓予以溴化,然后以碘量法测定过量的溴。



铪 Hf

铪没有独立的矿物，它常与锆共生。铪的化学性质与锆极为相似。铪的密度为 13.31 克/厘米³，熔点为 $(2227 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ 。

铪在常温时置于空气中后，即在其表面上生成一层氧化膜，能防止它继续氧化。当在氧气中高温加热时，铪便燃烧而形成二氧化铪(HfO_2)。

铪在常温下对水和空气都稳定，很难与酸、碱作用；但易溶解于王水和氢氟酸。在高温下易与卤素、氧、硫甚至与氮和碳等化合。

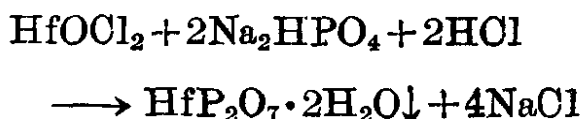
铪具有很好的抗蚀性。

铪的化合价为二、三、四。

铪离子的反应

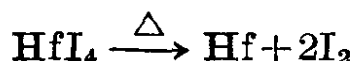
【1】 Na_2HPO_4 、 HCl

当二氯化铪的盐酸溶液和磷酸氢二钠作用时，即有焦磷酸铪沉淀析出。



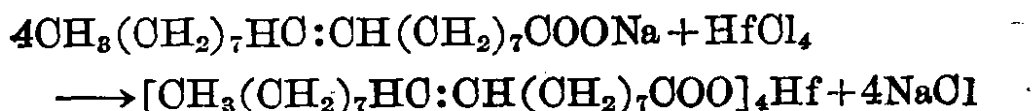
【2】 加热

将四碘化铪放在派热克斯(Pyrex)球管中，于 600°C 加热之（在球管中置有钨丝），此时管内由于钨丝的关系，温度可达 2000°C ，因而四碘化铪即离解，并有金属铪沉积。



【3】 油酸钠

铪盐与脂肪酸的盐作用时，即形成铪皂。最适宜的反应温度是 $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。今以油酸盐为例，其反应如下。



铌 Nb

铌在自然界中,总是与钽共生的。主要的矿物是共生的铌铁矿和钽铁矿 $\text{Fe}[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2$, 常存在于伟晶花岗岩中。

铌是硬金属,密度 8.57 克/厘米³, 熔点 $(2468 \pm 10)^\circ\text{C}$; 化学稳定性很强,不但与空气和水不发生作用,且能抵抗除氢氟酸以外的一切无机酸(包括王水)。浓硫酸在 150°C 时可与铌作用。铌易溶于硝酸和氢氟酸的混合液中。与稀的强碱溶液不起作用,但遇热而浓的强碱液即被侵蚀。一般言之,它的耐腐蚀性较钽稍差些。

在室温下,氟能和铌化合,但与氯则在 200°C 时才发生作用。在红热时,铌即被空气氧化成五氧化物。

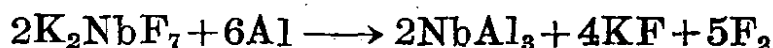
在铌的氧化物中,主要是五氧化二铌 (Nb_2O_5), 它是白色粉末,熔点 1460°C , 不溶于水,它具有两性性质,但酸性占优势。其他铌的氧化物有 NbO 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 等。

铌的化合价为二、三、四、五。

铌离子的反应

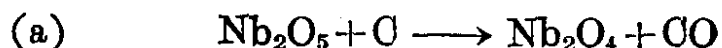
[1] Al

在石墨坩埚中,七氟铌酸钾可被铝还原,生成三铝化铌(以残留物形式留在坩埚中),后者与盐酸处理时,则残余铝将被分散掉。



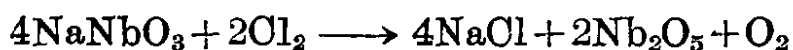
[2] C

五氧化二铌与碳于 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 共加热后,即发生下列的还原反应,反应分二步完成。

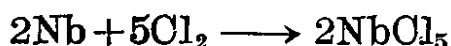


【3】 Cl_2

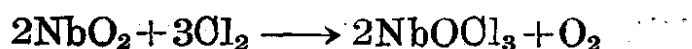
(1) 在 700°C 时, 铌酸钠与氯作用时(在石英管中), 即有氯化钠和五氧化二铌生成。



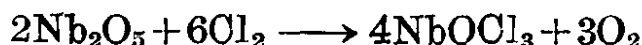
(2) 粉状铌与干燥的氯在 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 反应时, 生成五氯化铌。



(3) 二氧化铌与氯在石英管中于 $340\sim 350^\circ\text{C}$ 反应时, 即有三氯化铌形成(在管的冷却部分)。

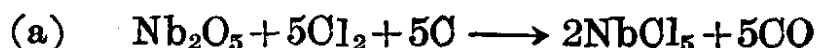


(4) 五氧化二铌与氯在石英管中于 400°C 反应后, 生成三氯化铌(在管的冷却部分)。倘在 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 反应时, 则反应速度加快。



【4】 $\text{Cl}_2 + \text{C}$

五氧化二铌与木炭混和后, 在石英管中与氯于 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 反应时, 则有五氯化铌和三氯化铌形成。



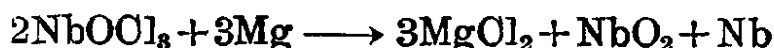
【5】 H_2

五氧化二铌在 506.6 千帕和 2500°C 下可被氢气还原成金属铌。



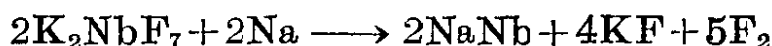
【6】 Mg

当三氯化铌的蒸气通至纯粹的镁丝上(在玻璃管中), 则有氯化镁和二氧化铌形成。



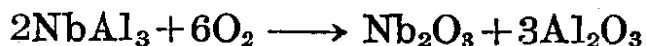
【7】 Na

在铁的坩埚中, 七氟铌酸钾可被钠还原; 同时有铌化钠生成(呈黑色粉末状)。

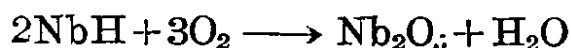


【8】 O₂

(1) 三铝化铌在焙烧下与氧气发生反应, 但氧化反应相当不完全。

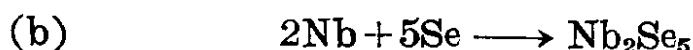


(2) 当氢化铌与空气接触加热后, 即很快变成五氧化二铌。



【9】 S、Se

上面覆盖氯化钾的铌与硫(在坩埚内)共加热后, 立即发生强烈的放热反应, 进而整块物质发出辉光, 形成硫化物(a), 硒亦可发生相似反应(b)。

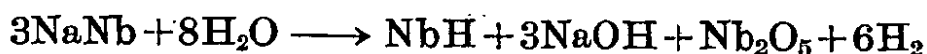


【10】 H₂O

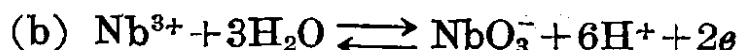
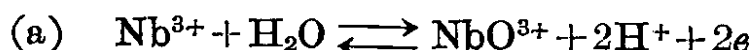
(1) 当四氧化二铌与水作用时, 即有热量放出。



(2) 铌化钠可被水分解而放出氢气, 同时形成氢化铌, 后者常伴有若干铌的氧化物。

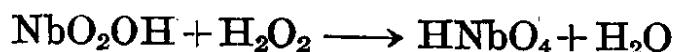


(3) 铌的电势在酸性溶液中可被测量。它的电势测量反应如下:

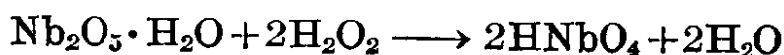


【11】 H₂O₂

(1) 将氢氧化双氧铌与 30% 过氧化氢加热时, 即有高铌酸形成。



(2) 将水合五氧化二铌与过氧化氢溶液加热时, 即有黄色高铌酸溶液形成。

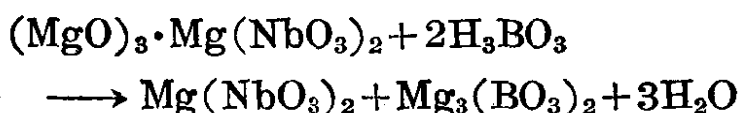


(3) 当五氟一氧铌酸钾与过氧化氢作用时, 即有下列结晶形成。



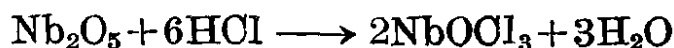
【12】 H_3BO_3

当沉淀的铌酸镁与硼酸共熔融后, 再用水提取, 则有小而短的棱形结晶形成, 可能是铌酸镁。应用相似的方法, 亦可得到相应的 Ca、Zn、Cu、Cd、Co、Y、Mn、Th 和 Zr 的盐。

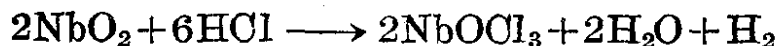


【13】 HCl

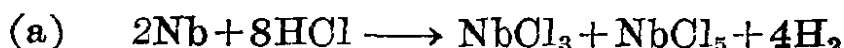
(1) 五氧化二铌与木炭混和后, 在石英管中与氯化氢气体于 400°C 徐徐作用, $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 则迅速发生反应。



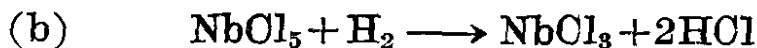
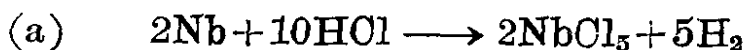
(2) 二氧化铌在石英管中与氯化氢在 300°C 作用时(在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 反应迅速), 即有三氯化铌沉积在管的冷却部分, 其反应如下。



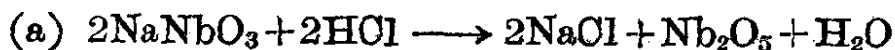
(3) 铌和五氧化二铌的混合物, 在 350°C 与氯化氢气体作用时, 生成各种产物: 三氯化铌、五氯化铌和三氯化铌。这些产物可在管的冷却部分收集之。

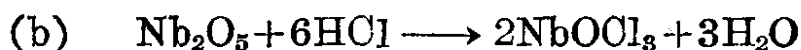


(4) 铌的粉末与干燥的氯化氢气体在石英管中于 350°C 反应时, 生成三氯化铌和五氯化铌(均冷凝在管的冷却部分)。



(5) 铌酸钠与氯化氢气体在 300°C 作用时, 即有氯化钠和五氧化二铌形成。当温度较高时(600°C), 则氯化氢与五氧化二铌将有若干反应发生, 并形成三氯化铌。



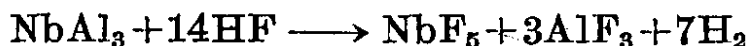


(6) 三铝化铌与浓盐酸长期煮沸后, 即被溶解。

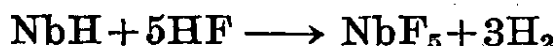


【14】 HF

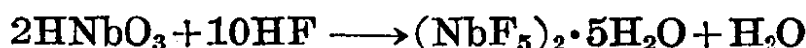
(1) 三铝化铌可被氢氟酸侵蚀, 发生下列的反应。



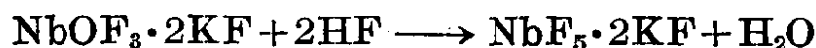
(2) 氢化铌可被氢氟酸侵蚀而溶解。



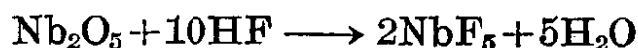
(3) 铌酸溶解于氢氟酸后, 予以浓缩、冷却, 则有五氟化铌结晶形成。



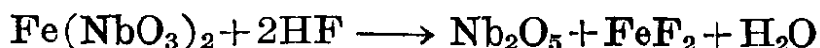
(4) 当三氟氧化铌-(二)氟化钾溶解于浓的氢氟酸后, 将其溶液冷却, 则有复盐的结晶析出。



(5) 五氧化二铌在低于红热的温度下与氟化氢作用后, 即完全变为氟化物。



(6) 粉末状的铌铁矿当与氟化氢气体作用后, 即将完全分解而发生如下的反应。



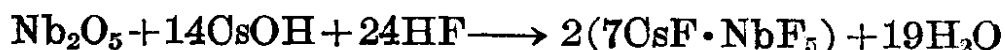
【15】 H₂SO₄

当稀硫酸加至高铌酸钾中, 并将其清浄的黄色溶液蒸发至干, 即有黄色无定形粉末状的游离高铌酸形成。



【16】 CsOH + HF

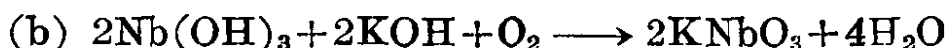
当氢氧化铯的氢氟酸溶液与五氧化二铌的氢氟酸溶液混合后, 即有铯和铌的复氟化物形成。



【17】 KOH

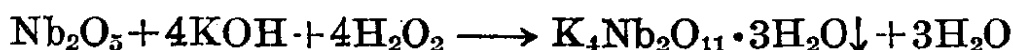
当五氧化二铌(或铌的水合氧化物)与氢氧化钾共熔化时, 将

有铌酸钾形成。



【18】 $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

将五氧化二铌与氢氧化钾共熔化, 然后溶解于极少量的水, 再加入过氧化氢和乙醇, 则有白色高铌酸钾沉淀形成。

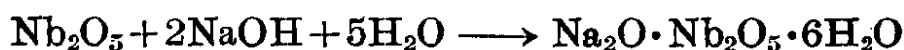


【19】 NaOH

(1) 当氢氧化双氧铌与氢氧化钠共熔化时, 则有铌酸钠形成。

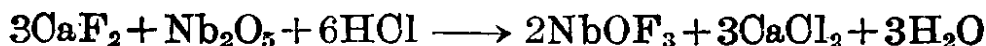


(2) 当五氧化二铌与氢氧化钠在银坩埚中共熔化时, 即有铌酸钠形成。



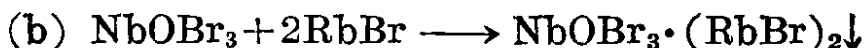
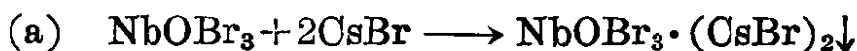
【20】 CaF_2

氟化钙和铌酸在氯化氢气流下加热至淡红色, 即有三氟氧化铌生成。



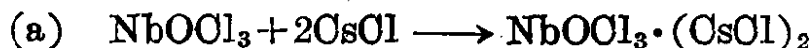
【21】 CsBr 、 RbBr

向三溴氧化铌的热溶液, 加入溴化铯的热溶液, 冷却后, 则有砖红色八面体结晶形成。溴化铷在这里亦有相同形式的反应发生。



【22】 CsCl 、 RbCl

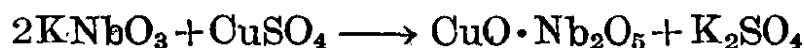
当三氯化铌溶液被盐酸强烈地酸化后, 再加入氯化铯的浓溶液, 则有八面体结晶形成。与氯化铷亦有相同形式的反应发生。



【23】 CuSO_4

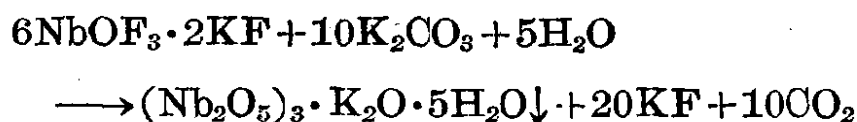
铌酸钾溶液与硫酸铜溶液作用后, 即有沉淀形成。这个沉淀

与硼酸熔融时,则生成黑色结晶。

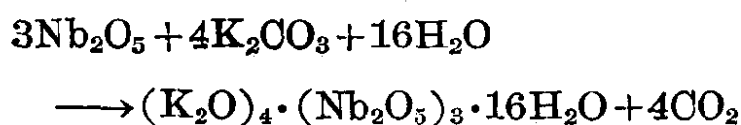


[24] K_2CO_3

(1) 三氟氧化铌-(二) 氟化钾的复盐溶液与二倍其重量的碳酸钾加热时,即有下列沉淀形成。

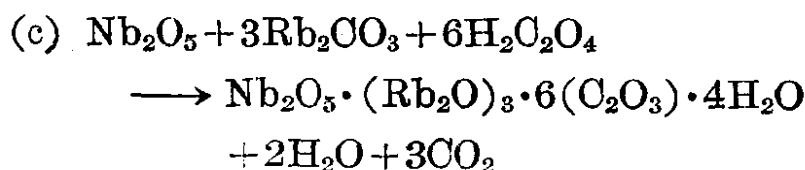
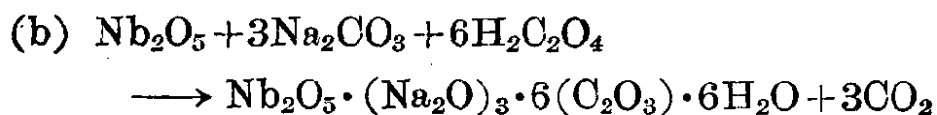
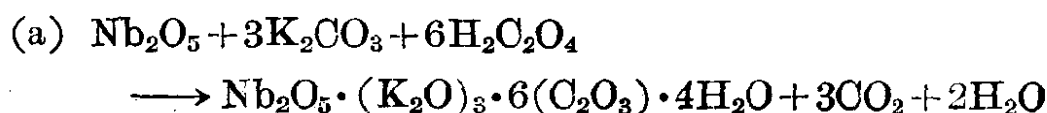


(2) 将五氧化二铌与碳酸钾共熔化后,任其在水溶液中结晶,则有铌酸钾形成。



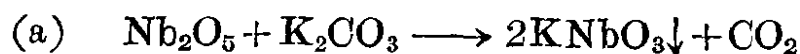
[25] $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

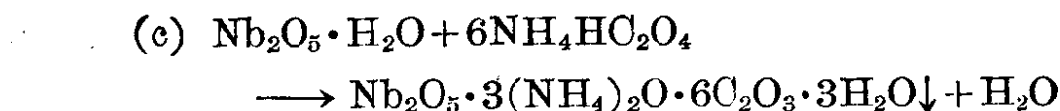
10 克五氧化二铌与 15 克碳酸钾共熔化后,再溶解于水,然后加入 28 克草酸的溶液。将上述溶液蒸发至约 200 毫升左右,冷却,则有草酸铌钾的结晶形成。与碳酸钠和碳酸铷作用,亦有相同形式的反应发生。



[26] $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$

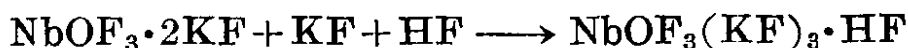
五氧化二铌和碳酸钾混合共熔化后,先形成铌酸钾。后者可被盐酸分解,其分解产物再与草酸氢铵溶液反应,即有复合物草酸铌铵晶体生成。





【27】 KF、HF

(1) 当三氟氧化铌-(二)氟化钾的溶液与氢氟酸(在过量的氟化钾参加下)作用后,予以浓缩、冷却,则有下列结晶形成。



(2) 当五氧化二铌与氢氟酸和氟化钾作用后,即有五氟一氧铌酸钾形成。



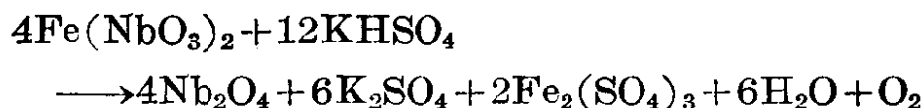
【28】 KF

将铌酸溶解于氢氟酸并加小量氟化钾,然后将其溶液浓缩,移走第一次得到的结晶。将母液再行浓缩、冷却,再移走第二次得到的结晶。其反应生成物如下。



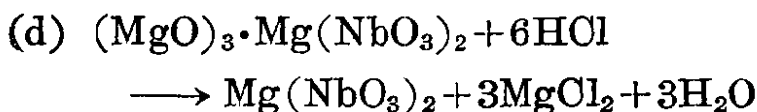
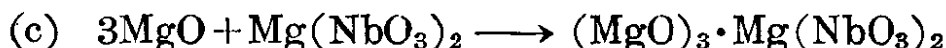
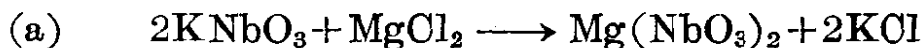
【29】 KHSO₄

当铌酸亚铁(呈细微的粉末状)与至少九倍其重量的硫酸氢钾共熔融 5 小时后,即变为四氧化二铌。



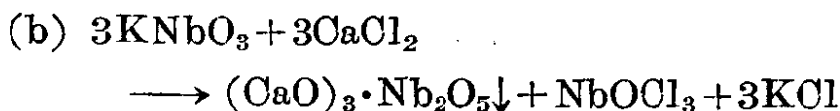
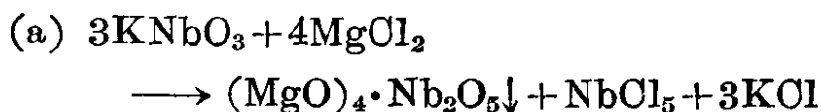
【30】 MgCl₂

(1) 将铌酸钾和氯化镁的溶液混合,其生成之沉淀与无水氯化镁熔融,然后用水提取,并继与盐酸处理、蒸发,结果有小的片状和长的棱柱体(碱式铌酸镁或正铌酸镁)形成。



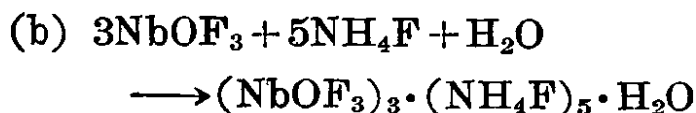
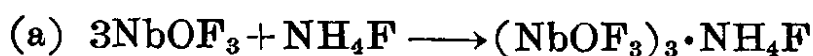
(2) 当氯化镁溶液加入铌酸钾溶液后,将有沉淀形成,后者倘

与氯化镁熔融,则有白色沉淀形成。与氯化钙作用时,亦有相同形式的反应生成。

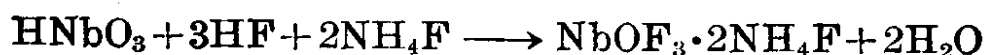


[31] NH_4F

(1) 当含有三氟氧化铌的溶液与氟化铵处理后,予以蒸发,则有混合的结晶性盐类形成。

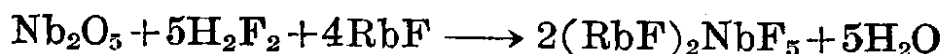


(2) 铌酸溶液(在氟化氢中)与氟化铵处理后,予以浓缩、冷却,即有复盐的结晶形成。



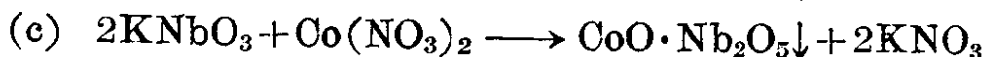
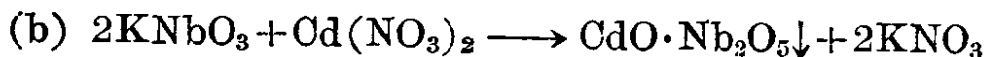
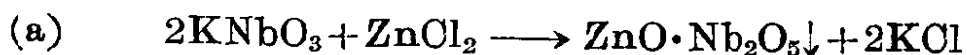
[32] RbF

当计算量的氟化铷加至溶解有五氧化二铌的氢氟酸中,即有氟化铌和氟化铷的复盐形成。



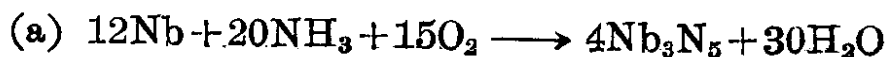
[33] ZnCl_2

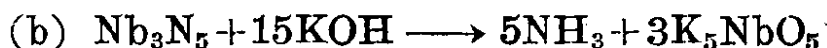
将铌酸钾溶液和氯化锌溶液作用后生成之沉淀,与硼酸共熔融,即有棕色铌酸锌结晶产生。与硝酸镉、硝酸钴作用时,亦有相同形式的反应发生。



[34] $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

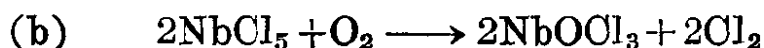
置于氨气和空气中的金属铌,经加热后,即形成氮化物(a),后者与碱或水接触时,即很快分解(b)。





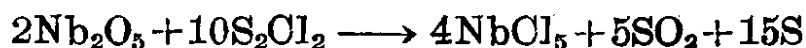
【35】 PCl_5

将五氧化二铌与五氯化磷装在封闭管中, 于 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 加热 7 小时, 然后打开管子, 让空气自由进入, 再予加热, 则将有三氯氧化铌形成。



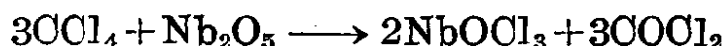
【36】 S_2Cl_2

当五氧化二铌在一氯化硫的蒸气中进行灼烧, 然后将其生成之产物在氯的气流中予以蒸馏, 则有五氯化铌形成。



【37】 CCl_4

(1) 当四氯化碳的蒸气通至五氧化二铌 (在玻璃试管内于氯的气流中加热者) 时, 即有三氯氧化铌形成。

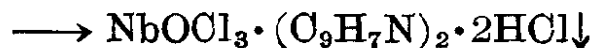
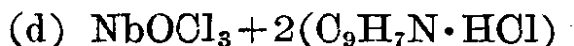
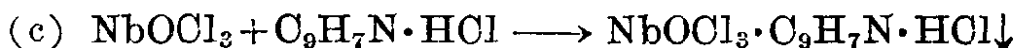
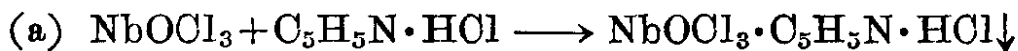


(2) 当四氯化碳的蒸气通至低于红热时的五氧化二铌时, 即有五氯化铌形成。



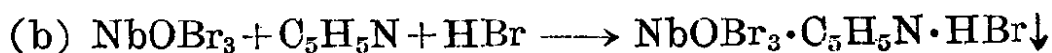
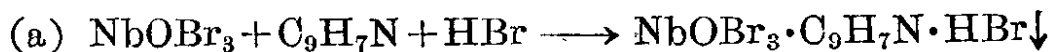
【38】 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$

将温热的盐酸吡啶溶液加至沸腾的三氯氧化铌溶液中, 经冷却后, 即形成无色针状物(a); 如在醇溶液中反应, 则亦可生成相似的物质(b)。若用盐酸喹啉的浓盐酸溶液, 亦可有类似反应发生, 见(c)(d)。



[39] $C_9H_7N + HBr$ 、 $C_5H_5N + HBr$

10 毫升三溴氧化铌溶液与 10 毫升 82% 溴化氢溶液混合加热一个短时间, 再加入 6 毫升溶解有 0.12 克喹啉的 25% 溴化氢热溶液, 经冷却后, 即形成桔红色三棱形物 (a)。吡啶亦可发生类似反应 (b)。



钽 Ta

钽系银白色金属, 密度 16.6 克/厘米³, 熔点 2996°C, 沸点约 (5425±100)°C。钽在自然界中总是和铌共生的。主要的矿物是共生的铌铁矿和钽铁矿 $Fe[(Nb, Ta)O_3]_2$ 。

钽和铌的外形很象铂, 是高熔点金属。它们都是硬金属, 同时具有塑性。钽有很好的展延性能, 并且可以冷加工。

钽的化学稳定性很强, 它不但和空气及水无作用, 且能抵抗除氢氟酸以外的一切无机酸(包括王水)。但是, 浓硫酸在 150°C 时能与钽作用。钽亦易溶解于硝酸和氢氟酸的混合酸中。与稀的强碱液不起作用, 但热的浓强碱液则对钽有侵蚀作用。

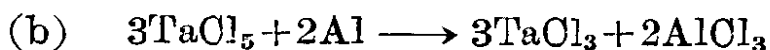
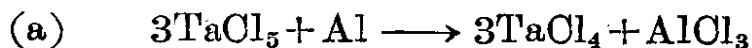
钽生成两种氧化物: Ta_2O_4 和 Ta_2O_5 , 后者是酸酐。

钽的主要化合价为五。

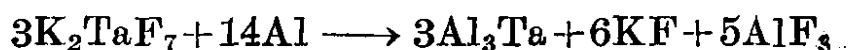
钽离子的反应

[1] Al

(1) 当五氯化钽与铝在封闭管中于压力 399.97~533.29 帕下, 在 250°C 加热时, 即有四氯化钽形成。在 350~400°C 时, 即有三氯化钽生成。

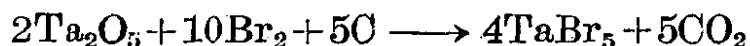


(2) 氟钽酸钾可被铝还原为钽化三铝。



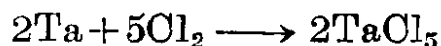
[2] C + Br₂

当五氧化二钽与等重量的蔗糖碳混合后, 加热至红热, 与此同时, 通入伴有溴的二氧化碳气流, 结果有五溴化钽形成。



[3] Cl₂

当金属钽置于小舟中, 放在管形炉内于氯气流下在 280°C 加热之, 最后在 300~350°C 继续加热反应。生成的五氯化钽收集于冷凝器中, 并在氯气流下于 240~250°C 重蒸馏之。



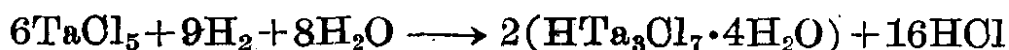
[4] Cl₂ + S₂Cl₂

当五氧化二钽在氯和一氯化硫蒸气的气流下灼烧时, 即有五氯化钽形成。



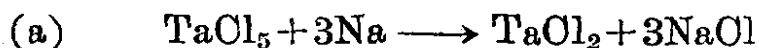
[5] H₂

当五氯化钽溶液被氢(得自盐酸加锌或铅)还原后, 将其生成的溶液浓缩, 则有绿黑色结晶形成。



[6] Na

当五氯化钽和钠汞齐反应时, 将其混合物加热至红色, 这时可形成二氯化钽; 二氯化钽如再用盐酸处理, 并经过滤, 滤液在真空容器中浓缩后, 即有绿色粉末结晶二水合二氯化钽生成。



[7] O₂

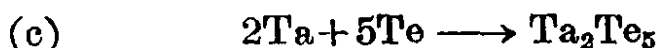
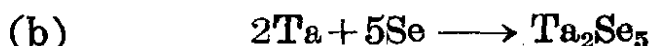
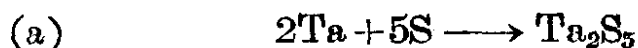
钽被加热至 300°C 以上时, 即被氧氧化为五氧化二钽。



[8] S(Se, Te)

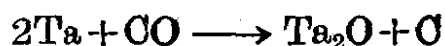
当钽和硫在没有空气下共加热时, 则二者即行结合。硒和碲亦

有相同的反应。



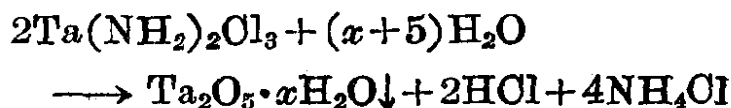
【9】 CO

在 1270°C, 钽 (呈许多小的金属条) 在一氧化碳的平衡气压 (13.33 帕) 下反应时, 可被氧化为一氧化二钽。



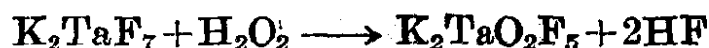
【10】 H₂O

当三氯化二氨基钽与水剧烈作用后, 释出氯化氢, 并形成水合五氧化二钽形成。



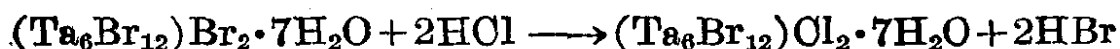
【11】 H₂O₂

将氟钽酸钾溶解于热而稀的氢氟酸水溶液中, 然后加等容量的 3% 过氧化氢, 结果有五氟二氧钽酸(二)钾形成。



【12】 HCl

(1) 当七水合二溴化(十二溴化六钽)溶解于浓盐酸中, 则有下列反应产物形成。

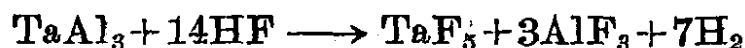


(2) 当二氢氧化(十二溴化六钽)溶解于盐酸后, 即有下列反应产物生成。

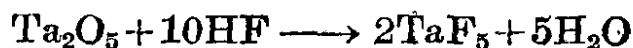


【13】 HF

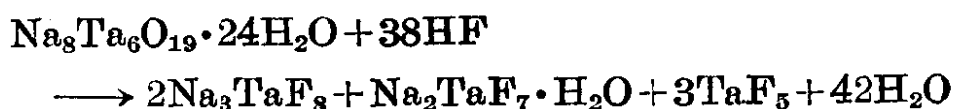
(1) 三铝化钽易溶于氢氟酸, 生成五氟化钽。



(2) 在微红热的条件下, 五氧化二钽与氟化氢作用时, 即被完全转变为五氟化钽。

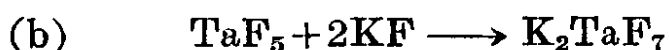


(3) 当六钽酸八钠溶解于氢氟酸后, 将其溶液浓缩, 即有二个复盐形成。



[14] HF、KF

五氧化二钽与氢氟酸和氟化钾作用后, 即转变为氟钽酸钾。



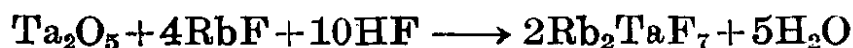
[15] HF + KOH

当钽酸溶解于氢氟酸后, 再与氢氧化钾作用, 则有氟钽酸钾沉淀形成。五氧化二钽亦有相似的反应。



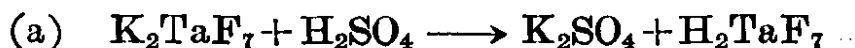
[16] HF + RbF

当以微过量的氟化铷加至已溶解于氢氟酸的五氧化二钽中, 则有氟钽酸铷形成。



[17] H₂SO₄

当氟钽酸钾与硫酸处理后, 即将其生成物水解, 结果有纯的五氧化二钽形成。



[18] KOH

当五氧化二钽与 2 至 3 倍其量的氢氧化钾熔融后, 即溶解于水, 浓缩并冷却之, 结果有(六)钽酸(八)钾的结晶形成。氢氧化钠亦有相似的反应发生。



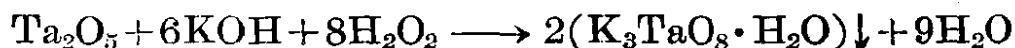
[19] KOH + H₂O₂

(1) 在氢氧化钾溶解于 3% 过氧化氢的溶液中, 加入五氢氧

化钽, 在冷处放置若干小时后, 则有过氧钽酸钾形成。



(2) 当五氧化二钽与氢氧化钾共熔融后, 溶解于非常少的水中, 然后用过氧化氢和乙醇处理, 则有正交晶形成。



[20] NaOH

(1) 当二溴化(十二溴化六钽)与氢氧化钠溶液作用时, 结果有下列产物形成。

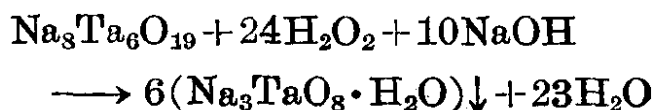


(2) 当(八)氟钽酸(三)钠被氢氧化钠滴定时, 结果有五氢氧化钽形成。



[21] NaOH + H₂O₂

当(六)钽酸(八)钠溶解于过氧化氢后, 再与氢氧化钠和乙醇处理之, 则有无定形粉末形成, 其反应式如下。



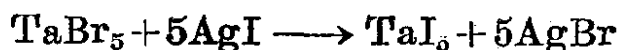
[22] AlCl₃

五氧化二钽与三氯化铝作用后, 即有五氯化钽形成。



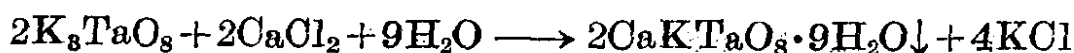
[23] AgI

当五溴化钽在蒸馏时通过充满有粒状干燥的碘化银(含有碘酸银)柱后(在二氧化碳气流下进行), 即有五碘化钽形成。



[24] CaCl₂

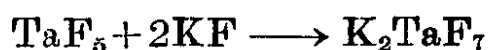
当过氧钽酸钾(K₃TaO₈)的溶液与氯化钙溶液作用时, 即有正交晶结晶形成。



[25] KF

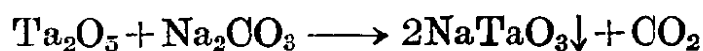
当五氟化钽和氟化钾一起在氢氟酸的稀水溶液中作用时, 即

有氟钽酸钾形成。



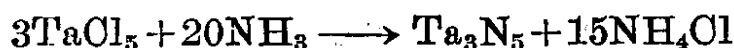
[26] Na_2CO_3

当五氧化二钽与过量的碳酸钠熔融, 然后将过量的碳酸钠用水洗去, 结果有不溶于水的钽酸钠形成。

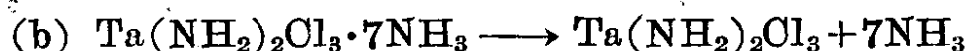
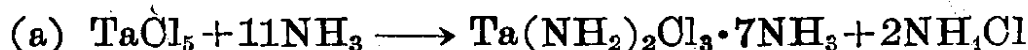


[27] NH_3

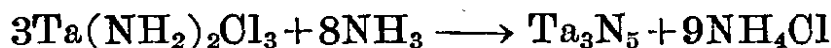
(1) 五氯化钽与干燥的氨作用时, 形成五氮化三钽。



(2) 当液氨被冷凝在五氯化钽上, 然后将此混合物徐徐加热至沸腾, 则有苍绿黄色溶液形成(a)。如将上述的生成物在真空中加热至 170°C , 则有 7 分子氨从原生成物中释出。



(3) 当三氯化二氨基钽在 750°C 连续于氨气流中加热 6 天后, 则氯化铵的升华作用即行停止, 结果有红色(伴有若红紫斑)非挥发性产物形成。

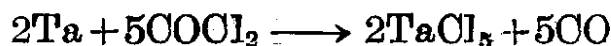


(4) 当三氯化二氨基钽在干燥的氨气流下加热至 1180°C 时, 则有一氮化钽形成。



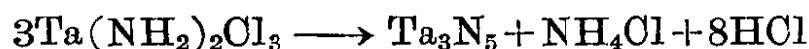
[28] COCl_2

钽与光气作用时, 生成五氯化钽。

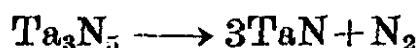


[29] 加热

(1) 当三氯化二氨基钽在真空中加热时, 其主要反应是形成五氮化三钽。

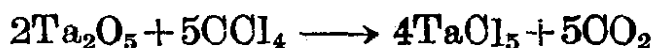


(2) 当五氮化三钽在干燥的氨气流下加热至白热时, 氮即被释出, 而留下黑色无定形物质。



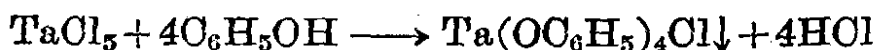
[30] CCl_4

当四氯化碳的蒸气通入加热至低于红热的五氧化二钽上时, 则有五氯化钽形成。



[31] $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

五氯化钽加至苯酚的二硫化碳溶液中, 并在水浴上进行短时间加热, 则二硫化碳被蒸去, 最后形成黄色粉末结晶。



钕 Nd

钕系镧系元素, 为一种稀土元素。熔点 1024°C , 沸点 3027°C 。

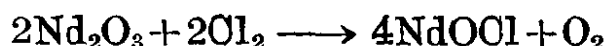
钕存在于独居石中。有顺磁性。露置于空气中易氧化。与水、和酸作用放出氢气。应贮存于盛有煤油的密闭容器中。

钕的化合价为三。

钕离子的反应

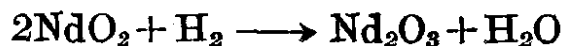
[1] Cl_2

当氯气通至热的三氧化二钕上, 即有氯化钕形成。



[2] H_2

(1) 二氧化钕易被氢还原为三氧化二钕和水。

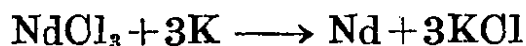


(2) 当氢气流通入加热至 220°C 的钕粒后, 即有靛蓝色颗粒氢化钕生成。



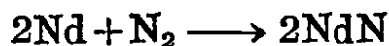
[3] K

当无水氯化钕被钾还原后, 即有灰色粉末状金属钕生成, 后者能分解水。



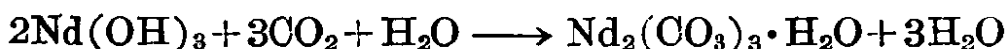
【4】 N_2

当纯氮通入置于瓷管内被加热至 900°C 的钕后，即有黑色氮化钕生成。它在潮湿的空气中易分解。



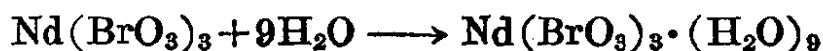
【5】 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当氢氧化钕悬浮于水后，再通入二氧化碳，则有一水合碳酸钕的淡紫色结晶粉形成，后者在 110°C 时将失去其水合物中的水，但在硫酸上加热至 100°C 时，则并无这种情况发生。

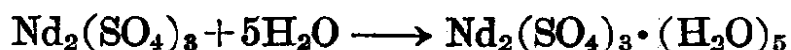


【6】 H_2O

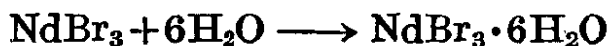
(1) 当溴酸钕溶液蒸发后，即有红色六方形的九水合溴酸钕棱晶形成。



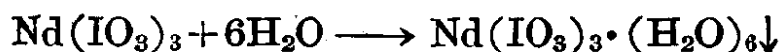
(2) 硫酸钕溶液在高温下蒸发时，即有红色五水合硫酸钕的针状物形成，后者在放冷时，则有六水合或八水合的硫酸钕形成。



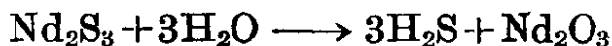
(3) 溴化钕在水溶液中形成六水合溴化钕结晶物。



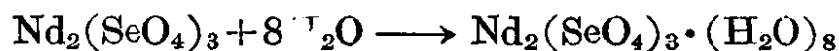
(4) 碘酸钕遇水即形成六水合碘酸钕而从水溶液中沉出，它是亮紫色的无定形粉末。



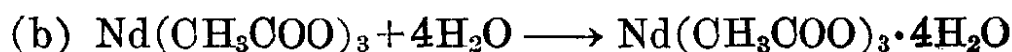
(5) 当水加至三硫化二钕后，即释出硫化氢，同时生成三氧化二钕。



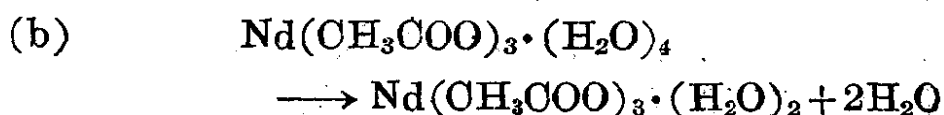
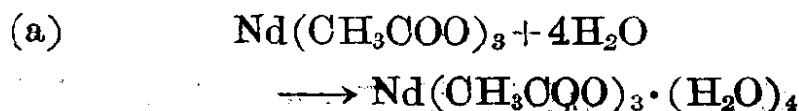
(6) 当硒酸钕溶液在 60°C 加热蒸发后，即生成大型结晶八水合硒酸钕。



(7) 当乙酸钕水溶液在水浴上蒸发后，即有针状一水合乙酸钕和大的片状物四水合乙酸钕结晶形成(a)(b)。

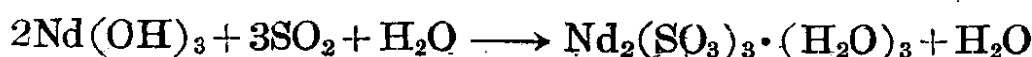


(8) 当乙酸铈的溶液经蒸发后, 即有红色四水合大型片状结晶生成。后者被风化或加热至 100°C , 失去二分子结晶水, 则形成二水合乙酸铈结晶。



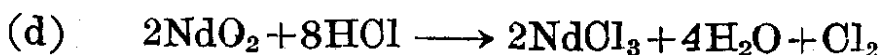
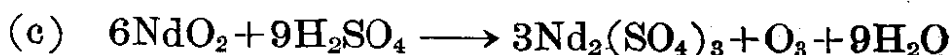
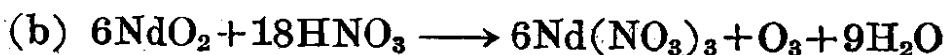
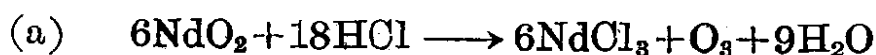
【7】 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

将氢氧化铈悬浮于水中并通入二氧化硫, 于是液体变成紫色, 经加热后, 即有类似白色的三水合亚硫酸铈粉状结晶沉出, 结晶物质干燥时应于减压下在硫酸上进行。

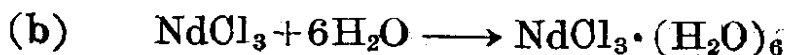
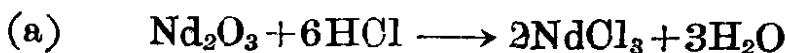


【8】 HCl

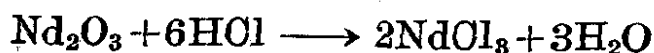
(1) 二氧化铈溶解于盐酸溶液后, 则有臭氧释出, 并有氯化铈和水形成。硝酸和硫酸亦有相似的反应发生。如与氯化氢反应, 则有氯释出, 并有氯化铈和水形成。



(2) 三氧化二铈易溶于盐酸。将其浓溶液放在硫酸上蒸发, 则有大而黑红色(伴有若干潮解性)的结晶(六水合氯化铈)形成。

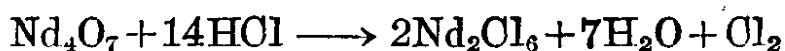


(3) 三氧化二铈(在试管中)加热至红时, 通入无水氯化氢, 结果生成氯化铈和水。



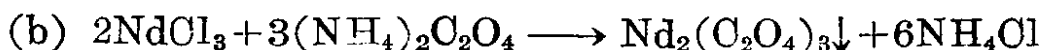
(4) 当过氧化铈溶解于盐酸后, 再把它蒸发至干, 结果有氯化

钕形成。



[9] HCl、(NH₄)₂C₂O₄

将由三氧化二钕溶解于盐酸后新制成的氯化钕中性溶液，与草酸铵作用时，即有草酸钕沉淀析出。



[10] HCl、NH₄OH

当硝酸钕先与氨水作用后，即有氢氧化钕沉淀形成，后者再与浓盐酸处理，结果形成氯化钕。



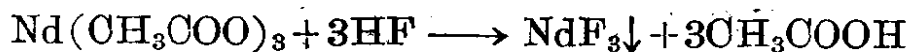
[11] HCl + (NH₄)₂C₂O₄

将三氧化二钕溶解于盐酸中，即生成氯化钕的中性溶液，后者与草酸铵反应，则有草酸钕沉出。



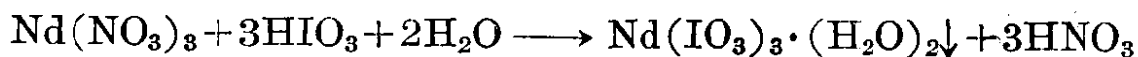
[12] HF

氢氟酸与乙酸钕溶液作用后，即有胶凝状氟化钕(可能是水合物)形成，后者在干燥时，则变为淡红色半透明块状物。



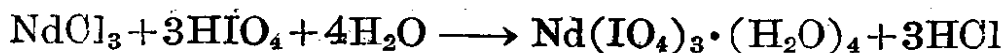
[13] HIO₃

当钕盐和碘酸的溶液混合后，则有无定形几乎白色的沉淀形成。

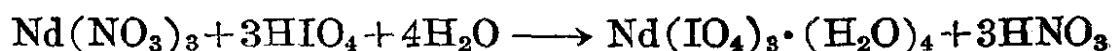


[14] HIO₄

(1) 钕盐和高碘酸的溶液作用后，即有高碘酸钕沉淀形成，后者初呈无定形胶凝块状物，继而立即变为闪光的棱晶体。

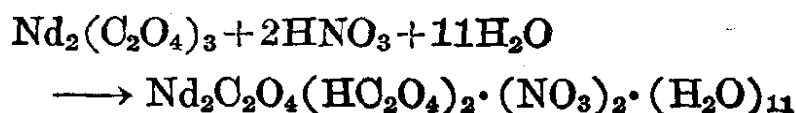


(2) 硝酸钕和高碘酸的溶液混合后,加入小量的氨,则有絮凝状沉淀形成,后者徐徐变为浅紫色结晶(稳定的四水合高碘酸钕)。

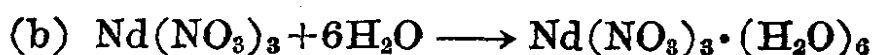
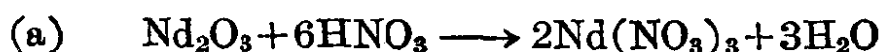


[15] HNO_3

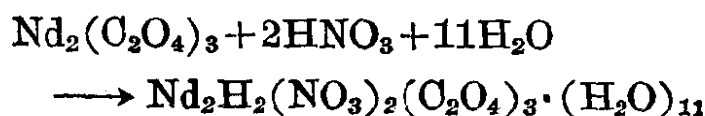
(1) 草酸钕的硝酸溶液,于草酸钾上徐徐蒸发(在常温状态下),则有美丽的不稳定的红色结晶(长约2~3厘米)水合硝酸-草酸钕形成。



(2) 三氧化二钕易溶于硝酸形成糖浆状溶液,然后放在硫酸上蒸发,结果生成六水合硝酸钕的黑红紫色棱晶物。

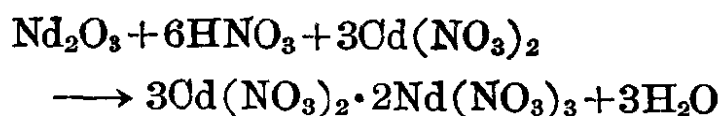


(3) 在氢氧化钾存在下,草酸钕于硝酸中消化后,即形成具有金属光泽的大形透明结晶十一水合复盐,其钕、氢、硝酸和草酸根的组成比为2:2:2:3。



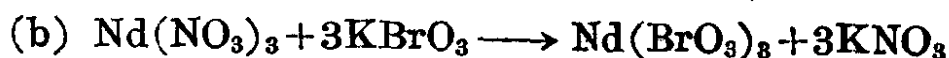
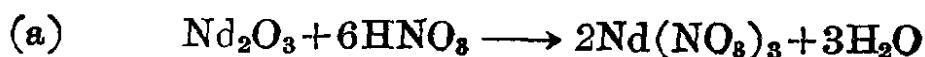
[16] $\text{HNO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

铈族的稀土元素如三氧化二钕与硝酸及硝酸镉(或铅)作用时,生成硝酸钕镉(或铅)的复盐。



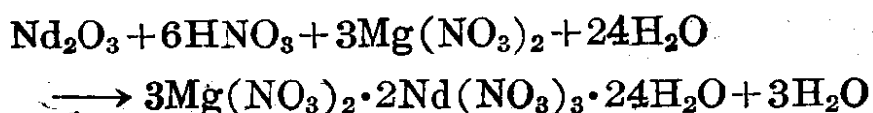
[17] $\text{HNO}_3 + \text{KBrO}_3$

钕和钐或铕能很易从钷族混合物中呈溴酸盐而分离出来,其反应如下。



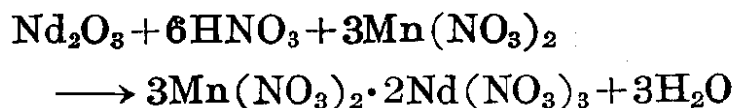
[18] $\text{HNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

铈族元素可同镁形成硝酸盐的复盐,其反应如下。



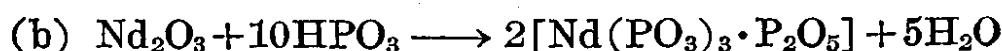
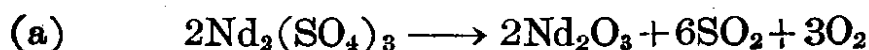
【19】 $\text{HNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

通常从钆和镨中分离出铈时，一般利用与锰形成硝酸复盐达到最后提纯，其反应如下。



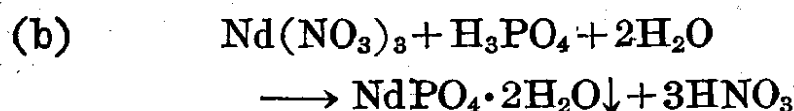
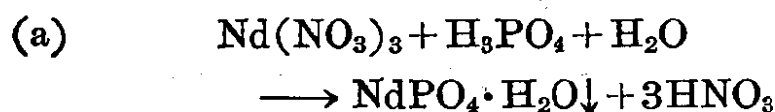
【20】 HPO_3

将无水硫酸铈加至熔化的偏磷酸中，并加热至红，冷却后，则有紫色细微的平片状结晶(无水偏磷酸铈-磷酸酐)形成。



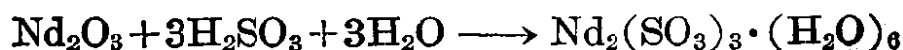
【21】 H_3PO_4

当磷酸溶液与浓的硝酸铈溶液作用时，即有一或二水合磷酸铈沉淀析出。



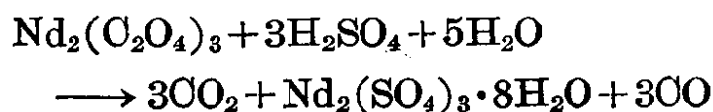
【22】 H_2SO_3

当三氧化二铈溶解于亚硫酸中，并在水浴上蒸发后，即有六水合亚硫酸铈的无定形粉末生成。



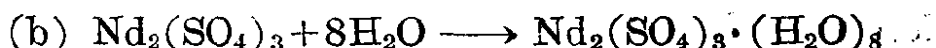
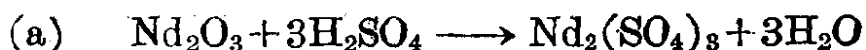
【23】 H_2SO_4

(1) 将粗制商品草酸铈与硫酸作用并结晶若干次后，则有硫酸铈形成。



(2) 三氧化二铈易溶于硫酸，结果形成亮红色硫酸铈。如将这个硫酸铈的水溶液蒸发时，则根据反应的条件，可有5、6、8或9

分子水的水合物形成。

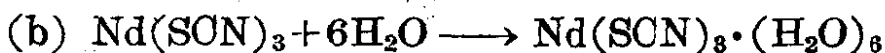
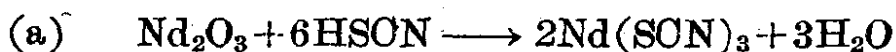


(3) 硫酸钕溶解于热的浓硫酸中, 冷却后, 则有硫酸氢钕结晶形成。过量的硫酸可在真空中加热至 130°C 除去之。



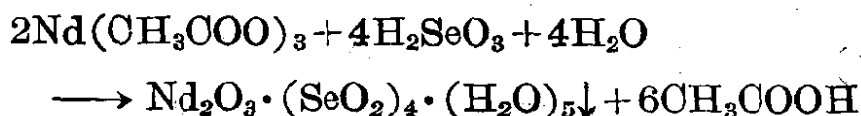
【24】 HSCN

当三氧化二钕溶解于硫氰酸后, 即在硫酸上于减压情况下蒸发, 即有六水合硫氰酸钕的潮解性针状结晶析出。

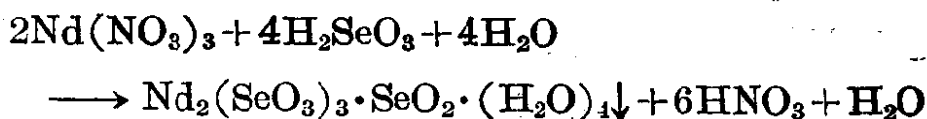


【25】 H_2SeO_3

(1) 亚硒酸加至乙酸钕溶液中后, 即有五水合碱式亚硒酸钕的淡紫色结晶析出。

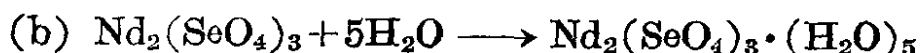
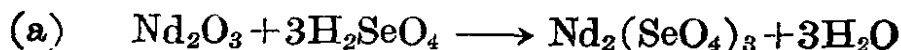


(2) 当亚硒酸溶液加至硝酸钕的溶液中时, 并无沉淀形成, 倘加入乙醇后, 则有淡紫色粉末(含有细微的结晶)析出。这是伴有若干亚硒酸酐的四水合亚硒酸钕。



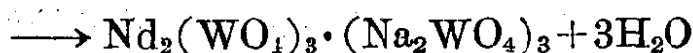
【26】 H_2SeO_4

将三氧化二钕溶解于硒酸中, 然后在水浴上予以蒸发, 则有美丽的红色针状结晶(五水合硒酸钕)形成。



【27】 $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$

三氧化二钕、钨酸和钨酸钠共熔融后, 则有红紫色棱锥形的1:3 钨酸钕和钨酸钠的复盐生成。



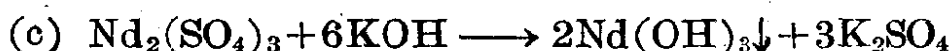
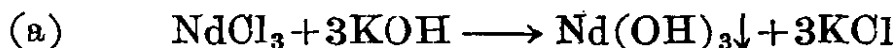
[28] $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{NaCl}$

三氧化二钕、钨酸和氯化钠共熔融后, 则有红紫色八面体结晶复盐钨酸钕和钨酸钠(1:1)形成。



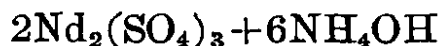
[29] KOH

氢氧化钾溶液与氯化钕溶液(或硝酸钕、硫酸钕溶液)作用后, 则有红色氢氧化钕沉淀析出。氢氧化钠和氢氧化铵亦有相似的反应。

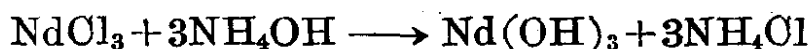


[30] NH_4OH

(1) 硫酸钕溶液与氢氧化铵作用后, 即有碱式硫酸钕沉淀析出。

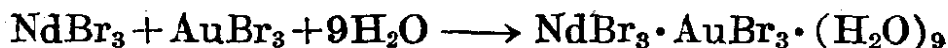


(2) 当氯化钕和氢氧化铵溶液反应后, 即有纯的氢氧化钕生成。



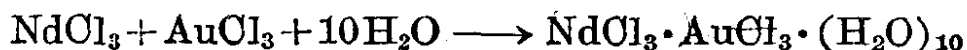
[31] AuBr_3

当溴化钕溶液与溴化金溶液混合后, 在硫酸上蒸发, 则有九(或十)水合溴化钕金复盐形成, 它是一种棕黑色的大结晶体。



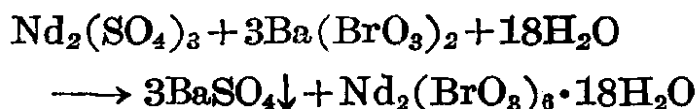
[32] AuCl_3

当氯化金和氯化钕的溶液共混合后, 即生成黄色平片状结晶水合复盐氯化钕-氯化金(含有十分子结晶水)。

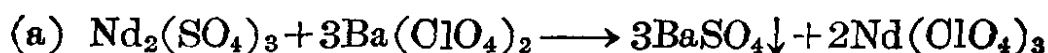


[33] Ba(BrO₃)₂

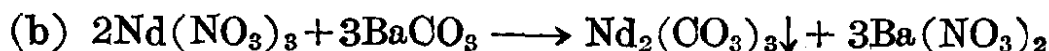
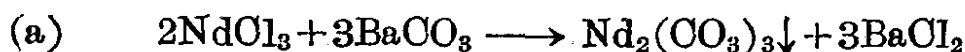
当硫酸钕溶液与溴酸钡溶液作用时, 即有溴酸钕结晶形成。

**[34] Ba(ClO₄)₂**

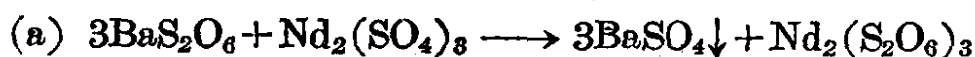
硫酸钕和高氯酸钡的溶液混合后, 将其硫酸钡沉淀滤去, 滤液在减压下蒸发, 则有九水合高氯酸钕的红色潮解性结晶形成。

**[35] BaCO₃**

当碳酸钡与钕盐溶液 (即使是冷溶液) 相互作用后, 前者即能将后者完全转化为碳酸钕沉淀。

**[36] BaS₂O₆**

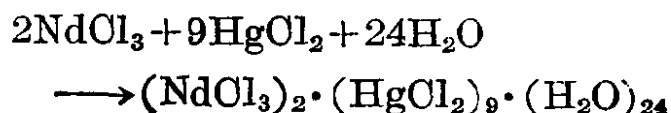
将硫酸钕和连二硫酸钡的溶液混合, 滤去硫酸钡沉淀, 滤液任其自然蒸发后, 即有玫瑰红色二十四水合连二硫酸钕的六方形大片状结晶形成。

**[37] Cs₂SO₄**

当硫酸钕和硫酸铯的混合溶液在真空中蒸发后, 即形成美丽的三水合硫酸钕铯结晶。

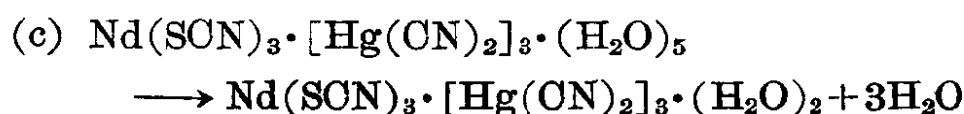
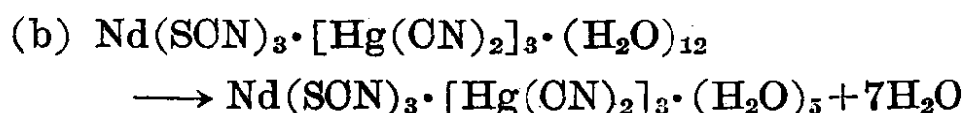
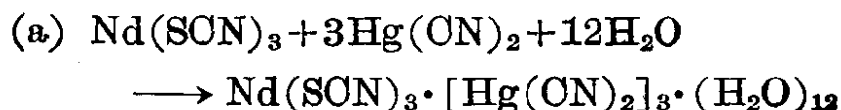
**[38] HgCl₂**

当氯化钕和氯化汞的溶液共混合后, 即在硫酸上蒸发, 结果有红色立方形潮解性结晶水合复盐氯化钕-氯化汞 (含有 24 分子结合水) 形成。

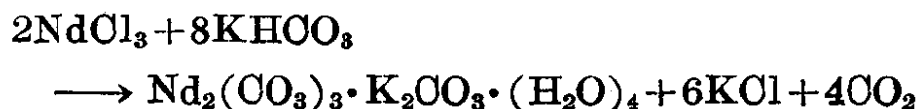


[39] Hg(CN)₂

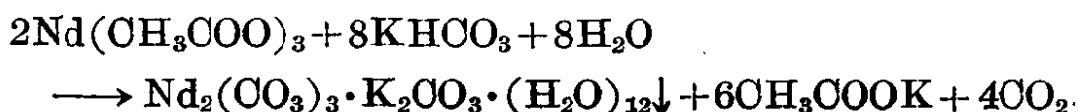
将硫氰酸钕和氰化汞的溶液混合后,放冷,则有淡红色闪光的针状结晶(十二水合复盐硫氰酸钕-氰化汞)形成。该水合物如在硫酸上蒸发时,将失去七分子水,而在100°C上则又多失去三分子水。

**[40] KHCO₃**

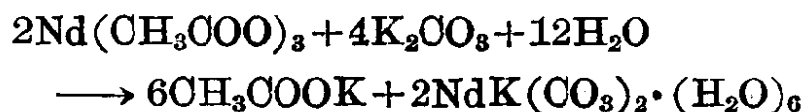
(1) 当沸腾的碳酸氢钾溶液加至钕盐溶液中后,先形成容积大的无定形沉淀,后者如长时间放置于液体中,即变为细针状束的结晶,若将沉淀干燥,则形成具有金属光泽的淡紫色四水合碳酸钾钕复盐。



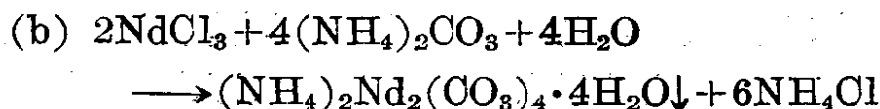
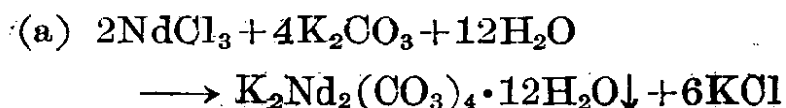
(2) 碳酸氢钾与乙酸钕溶液作用时,即有胶凝性粉末沉淀出来,沉淀经放置后,变为漂亮的淡紫色针状物1:1:12的水合碳酸钾钕。

**[41] K₂CO₃**

(1) 当乙酸钕和碳酸钾的溶液混合后,则有闪光的扁平的针状或鳞状体(钕和钾的六水合碳酸复盐)形成。

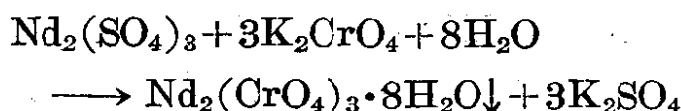


(2) 将氯化钕的浓溶液加至50%碳酸钾溶液中,则有碳酸钕钾的结晶沉淀形成。碳酸铵亦有相同形式的反应。



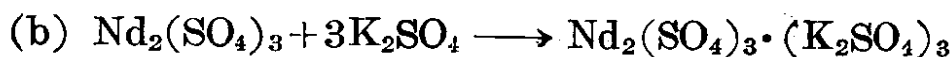
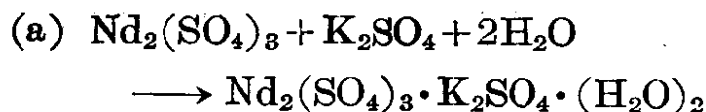
【42】 K_2CrO_4

将铬酸钾加至硫酸钕的水溶液中后, 即有铬酸钕沉淀形成, 也可能有碱式铬酸钕形成。

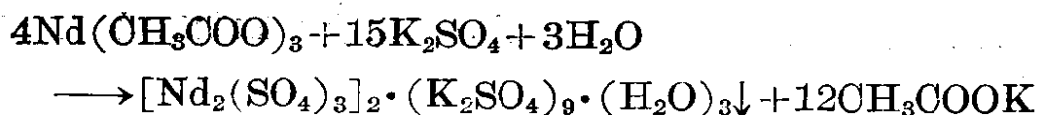


【43】 K_2SO_4

(1) 硫酸钕和硫酸钾的溶液混合后予以蒸发时, 则有二水合的钕和钾的硫酸复盐形成。如果以等量的硫酸钕和硫酸钾的冷溶液混合后, 则可得到红色的结晶粉末(无水复硫酸盐)。硫酸钠亦有相似的反应。

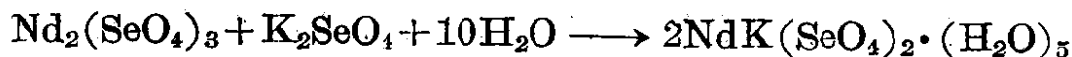


(2) 当过量的硫酸钾溶液加至冷的乙酸钕溶液后, 即有红色细微结晶形成, 它的组成比为 2:9:3 的水合硫酸钕钾。

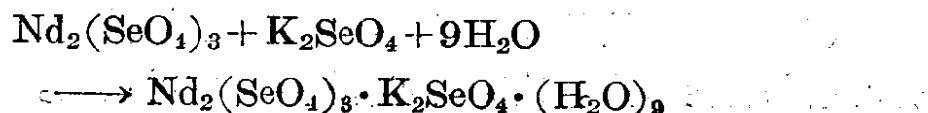


【44】 K_2SeO_4

(1) 当硒酸钕和硒酸钾的溶液混合后, 在 17°C 蒸发之, 则有五水合硒酸钕钾的大形棱晶体形成。硒酸钕亦有相似的反应。

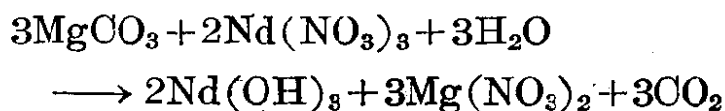


(2) 当硒酸钕和硒酸钾的溶液混合并蒸发后, 则有小形红色稳定的结晶(九水合钕和钾的硒酸复盐)形成。有时这种盐为 1:1:10。硒酸钠也有相似的反应。

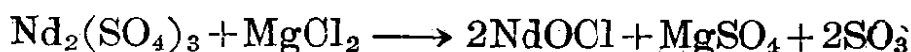


【45】 MgCO_3

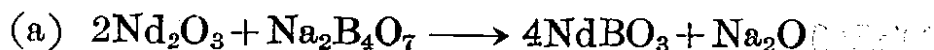
微过量的氧化镁或碳酸镁或氧化银或碳酸银与钕盐溶液加热至 60°C 时, 则有氢氧化钕沉淀析出。

**【46】 MgCl_2**

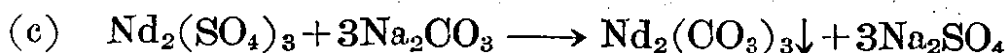
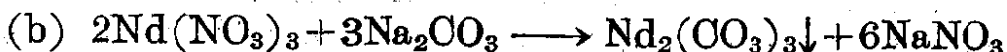
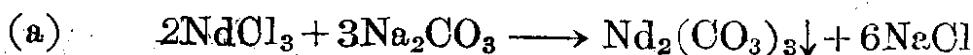
当硫酸钕与无水氯化镁熔融后, 即有氯氧化钕形成。

**【47】 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$**

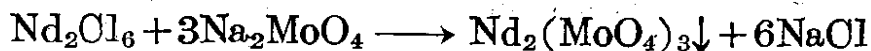
当三氧化二钕与四硼酸钠熔融时, 生成淡紫色结晶粉——无水硼酸钕(并有氧化钠形成, 后者溶解于稀盐酸)。

**【48】 Na_2CO_3**

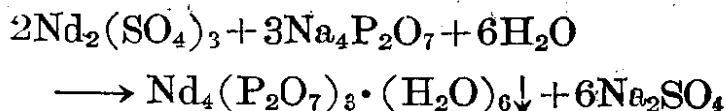
在氯化钕(或硝酸钕, 或硫酸钕)溶液中, 碳酸钠(或碳酸钾)与之作用后, 即有碳酸钕沉淀形成。

**【49】 Na_2MoO_4**

当氯化钕和钼酸钠的溶液混合后, 则有钼酸钕沉淀生成。

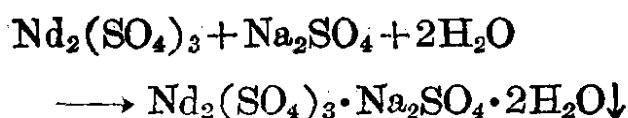
**【50】 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$**

当焦磷酸钠溶液与过量的硫酸钕溶液混合后, 则有淡红色非晶形六水合焦磷酸钕析出。

**【51】 Na_2SO_4**

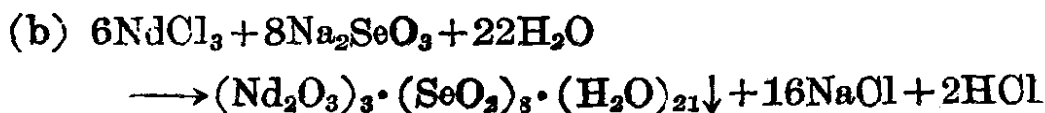
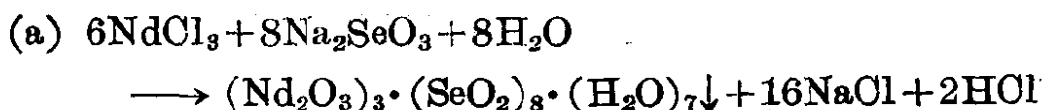
当硫酸钕和硫酸钠的溶液混合后, 即形成二水合硫酸钠钕复盐沉淀, 它是一种亮紫色的无定形粉末, 且在硫酸钠溶液中几乎不

溶解。



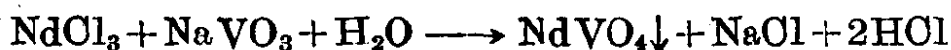
【52】 Na_2SeO_3

当亚硒酸钠溶液加至钕盐溶液中后,生成的不是亚硒酸盐,而是碱式亚硒酸钕,后者经干燥后,则有伴有7分子水或21分子水的水合物形成。



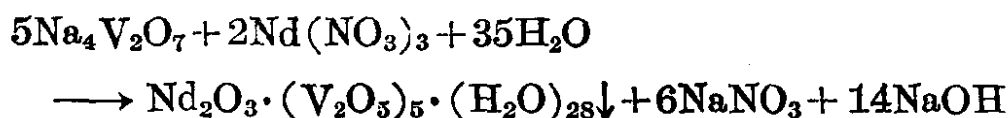
【53】 NaVO_3

当钕盐溶液与偏钒酸钠溶液混合后,即有无水钒酸钕的无定形粉末形成。



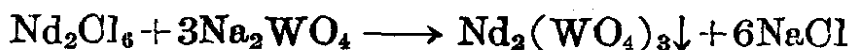
【54】 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$

当硝酸钕和焦钒酸钠的溶液共混合后,则立即有暗黄色无定形沉淀形成,但后者又很快地变为闪光的橙红色水合偏钒酸钕-钒酸酐结晶。



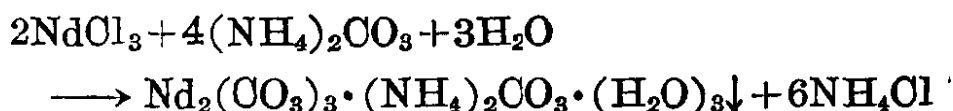
【55】 Na_2WO_4

当氯化钕溶液与钨酸钠溶液作用后,即有淡玫瑰色钨酸钕沉淀形成。



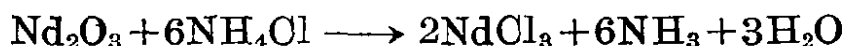
【56】 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

当过量的碳酸铵溶液与钕盐溶液作用后,即生成容积大的絮状沉淀,经放置后,变成重的无一定形状的结晶粉状物三水合碳酸钕复盐。



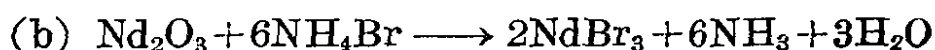
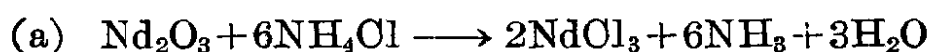
[57] NH_4Cl

将三氧化二钕置于氯化铵溶液中煮沸后, 即有氯化钕生成, 同时有氨释出。



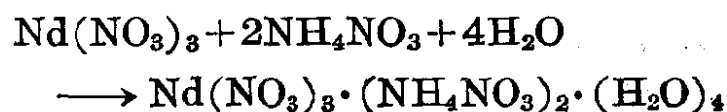
[58] NH_4Cl 、 NH_4Br

氯化铵与三氧化二钕在 190°C 以上作用时, 即发生剧烈的反应。三氧化二钕与溴化铵在 300°C 时亦有相似的反应发生。



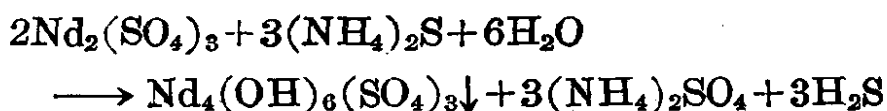
[59] NH_4NO_3

当硝酸钕和硝酸铵的溶液共混合并蒸发后, 则有玫瑰红色结晶四水合复盐硝酸钕-硝酸铵形成。



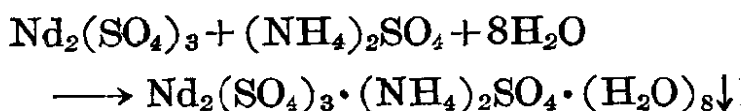
[60] $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

硫酸钕溶液与硫化铵作用后, 即有碱式硫酸钕沉淀形成。



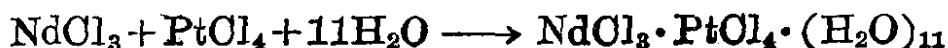
[61] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

当硫酸钕和硫酸铵的二种浓溶液混合后, 即形成八水合钕和铵的硫酸盐粗大结晶粉末; 但使用稀溶液混合时, 则形成组成相同而易溶于水的红色细小结晶。



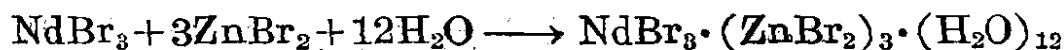
[62] PtCl_4

将氯化钕和氯化铂的浓溶液混合后, 置于硫酸上蒸发, 即有桔红色棱柱体十一水合氯化铂钕复盐形成。

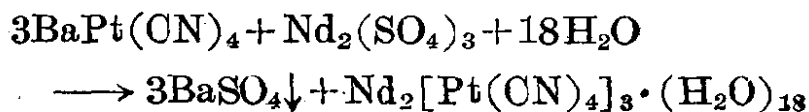


【63】 ZnBr_2

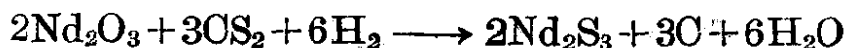
将溴化钕和溴化锌的溶液共混合,并在硫酸上蒸发后,即有紫色非常潮解的1:3:12水合复盐溴化钕-溴化锌形成。

**【64】 $\text{BaPt}(\text{CN})_4$**

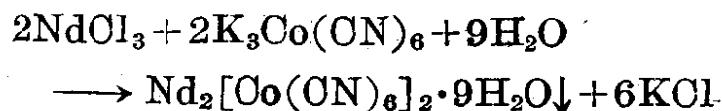
将硫酸钕和氰亚铂酸钡的溶液混合,滤去硫酸钡沉淀,滤液蒸发后,即留下能反射蓝光的深黄色水合氰亚铂酸钕的大型结晶,它在干燥空气中经风化后,先变为红色,后变为黄色。

**【65】 CS_2**

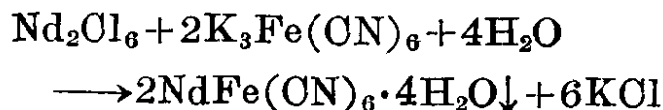
当三氧化二钕在二硫化碳蒸气(混合有氢)流下,加热至红热时,则有淡棕灰色三硫化二钕的块状物形成,后者经受潮气时,将有硫化氢释出。

**【66】 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$**

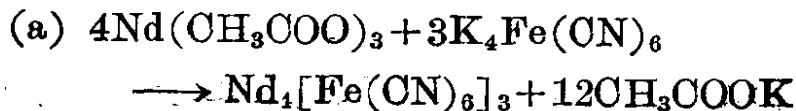
当过量的氯化钕的沸溶液加至氰高钴酸钾中,即甚易有氰高钴酸钕的沉淀析出。

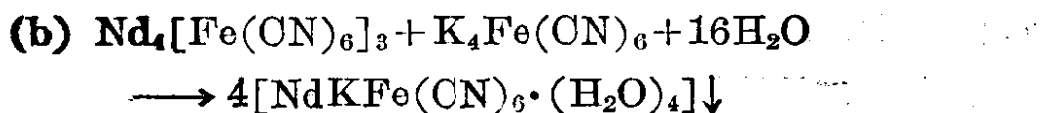
**【67】 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$**

当氯化钕的浓溶液和铁氰化钾的浓溶液共混合后,即有氰铁酸钕的结晶性沉淀形成。

**【68】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$**

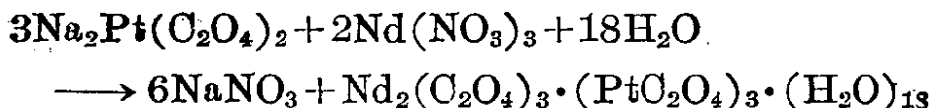
当过量的亚铁氰化钾溶液加至乙酸钕溶液中后,即有白色细微的颗粒(水合复盐氰亚铁酸钕钾)形成。





【69】 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

当草酸亚铂钠和硝酸钕的溶液相互作用时,生成淡红黄色1:3:18的水合草酸钕亚铂的棱晶体。

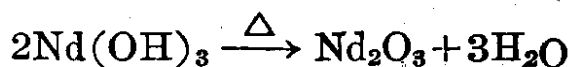


【70】 加热

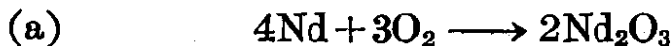
(1) 当硝酸钕加热至高温时,即有淡蓝色的三氧化二钕粉末形成(如果反应是在氢气流下反应,则无较高的氧化物形成)。



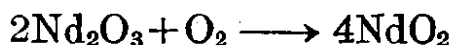
(2) 当氢氧化钕加热至白热时,则有硬的紧密的暗紫色三氧化二钕形成(如果反应是在氢气流下反应,则无较高的氧化物形成)。



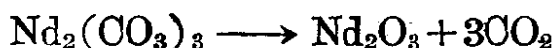
(3) 当钕在空气中燃烧时,即有三氧化二钕和氮化钕形成。



(4) 当三氧化二钕在空气中加热后,即形成深棕色的钕的更高价氧化物(可能是二氧化钕)。本反应的三氧化二钕亦可用硝酸钕或草酸钕替代。



(5) 将碳酸钕加热至高温后,即有亮蓝色的三氧化二钕细粉生成。若反应在氢气流中进行,则可防止较高氧化物的形成。

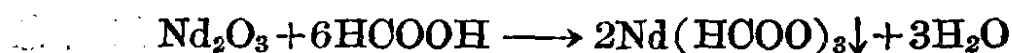


(6) 将结晶的钕和钕的氯化物复盐(在覆盖的器皿中)加热后,即有红色的无水氯化钕块状结晶形成,它在空气中易于潮解。

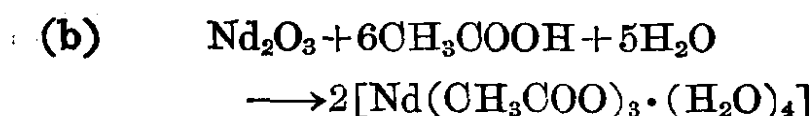
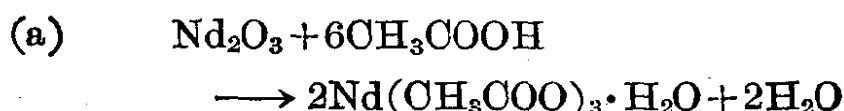


[71] HCOOH

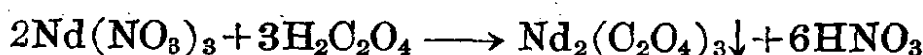
三氧化二钕溶解于甲酸, 结果生成红色针状结晶粉(无水甲酸钕), 几乎不溶于水。

**[72] HC₂H₃O₂**

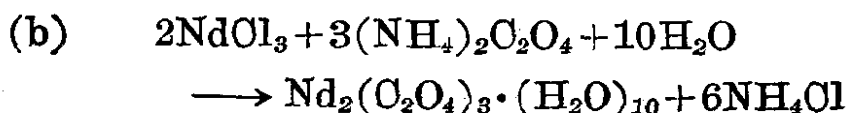
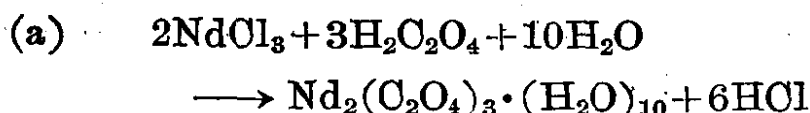
三氧化二钕溶解于乙酸后, 生成红色乙酸钕的针状物, 有时为一水合物, 有时为四水合物。

**[73] H₂C₂O₄**

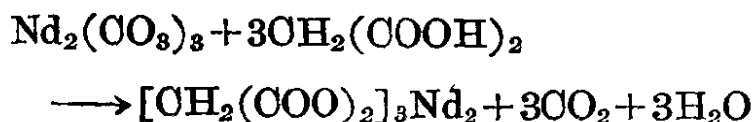
(1) 硝酸钕的稀溶液与草酸作用后, 即有草酸钕沉淀形成。



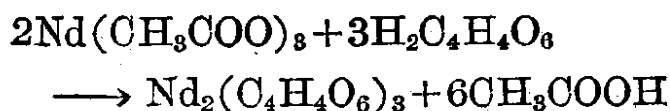
(2) 当草酸(或任何可溶性草酸盐)与钕盐溶液作用后, 生成无定形沉淀, 后者迅速变为红色结晶粉(十水合草酸钕)。

**[74] CH₂(COOH)₂**

将 8.2 克新鲜制取的碳酸钕悬浮于水中, 并加入含有 6 克丙二酸的 200 毫升水溶液, 过滤, 滤液煮沸 30 分钟后, 即伴有五分子水的丙二酸钕形成。

**[75] H₂C₄H₄O₆**

当酒石酸溶液与乙酸钕溶液作用后, 即形成小形圆粒状酒石酸钕的淡红色沉淀。



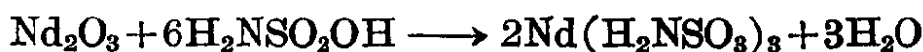
[76] $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$

当甲基磺酸经三氧化二钕饱和后,即有水合甲基磺酸钕生成。



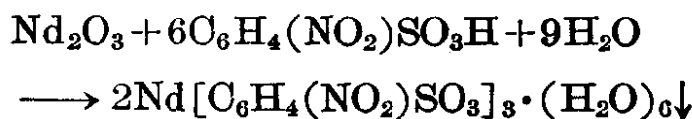
[77] $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$

将氨基磺酸加至过量的三氧化二钕中,通入水蒸气 0.5 小时,继而在蒸气浴上加热 1 小时,过滤,滤液在蒸气浴上浓缩至小体积,再用无水乙醇(必要时反复多次)振摇脱水后,即形成氨基磺酸钕粉末。



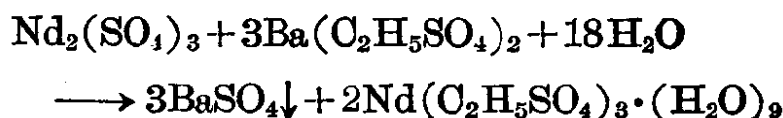
[78] $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{H}$

当三氧化二钕溶解于间硝基苯磺酸后,即有间硝基苯磺酸钕结晶从溶液中析出。



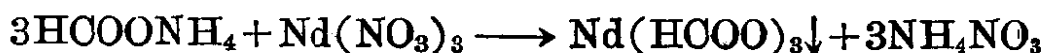
[79] $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2$

将硫酸钕和乙基硫酸钡的混合溶液过滤,除去硫酸钡沉淀后,滤液中即有非常美丽的亮红色九水合乙基硫酸钕的较大结晶生成。



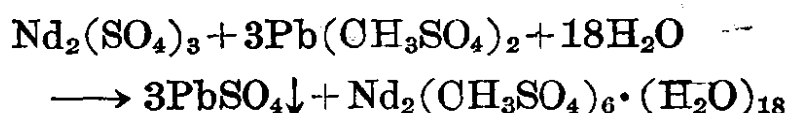
[80] HCOONH_4

当甲酸铵与钕盐于溶液中相互作用后,即形成红色甲酸钕的细针状结晶粉末。



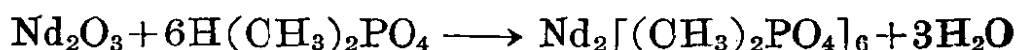
[81] $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$

当硫酸钕和甲基硫酸铅溶液混合时,滤去硫酸铅沉淀后,在滤液中即有强红色的水合硫酸钕的脆性针状物形成。



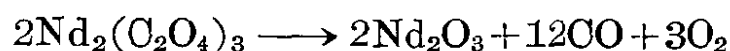
【82】 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$

当三氧化二钕溶解于稀的二甲基(代)磷酸后, 则有暗淡紫色六方形结晶二甲基磷酸钕形成。



【83】 加热

(1) 当草酸钕灼烧后, 即有三氧化二钕、一氧化碳和氧气生成。



(2) 当草酸钕加热后, 即有亮蓝色细粉三氧化二钕形成。若反应在氢气流下进行, 则能防止钕的较高价氧化物形成。



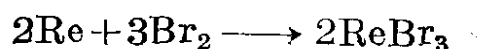
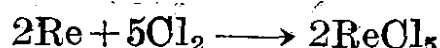
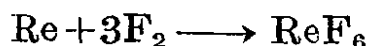
铼 Re

铼系银白色金属或灰至黑色粉末。分布于辉钼矿中, 亦与稀土矿、铌钽矿以及辉铜矿共生。密度 20.53 克/厘米³, 熔点为 3180°C, 沸点为 5627°C。纯铼相当软, 有延性。

铼的化学活性取决于聚集状态, 粉末状的铼比较活泼。在空气或氧气中加热至 350°C, 即与氧直接化合生成 Re_2O_7 。铼能溶于硝酸, 形成高铼酸:



但不溶于盐酸或氢氟酸中。铼能与氟、氯和溴(碘除外)作用, 其反应的剧烈程度和达到的氧化程度依次降低:

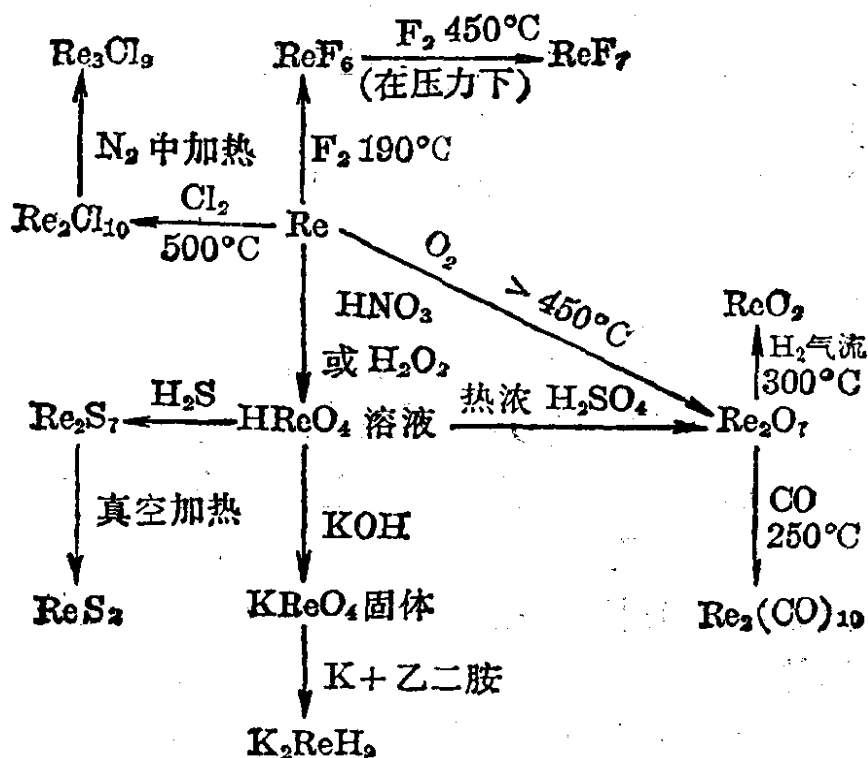


在高温下, 铼与硫的蒸气化合而形成硫化铼 ReS_2 。它不与氢和氮作用。

铼可以形成一系列的氧化物： Re_2O_3 、 ReO_2 、 ReO_3 和 Re_2O_7 ；后三种氧化物可以形成相应的含氧酸，即分别为亚铼酸(H_2ReO_3)、铼酸(H_2ReO_4)和高铼酸(HReO_4)。

铼的化合价为三、四、六、七。

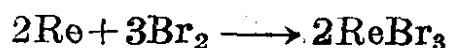
铼的主要化学反应提要：



铼离子的反应

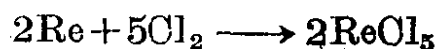
【1】 Br_2

当溴与铼作用时，生成三溴化铼。与氟或氯相比较，这个反应较为温和。



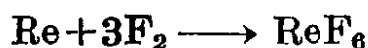
【2】 Cl_2

当铼与氯气作用后被氯化时，即有五氯化铼形成。



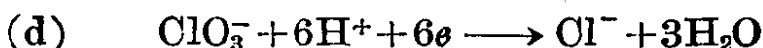
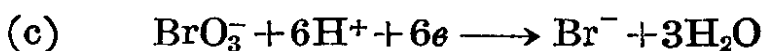
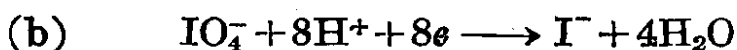
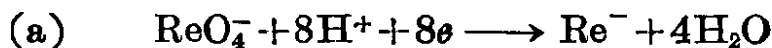
【3】 F_2

氟与铼迅速地反应为六氟化铼。



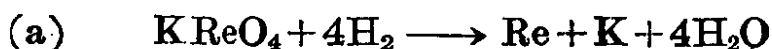
【4】 H^+

铼与卤素在其较低和较高的化合价的情况相似。例如，将高铼酸钾(在稀硫酸中)的冷而稀的溶液，导入琼斯反应管中，则有如反应(a)发生。反应(b)、(c)和(d)为类似卤素反应的例证。

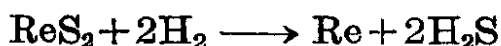


【5】 H_2

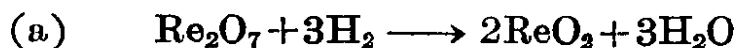
(1) 高铼酸钾可被氢还原至灰黑色粉状铼。



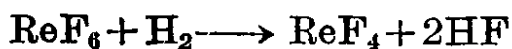
(2) 二硫化铼可被氢还原至灰黑色金属铼。



(3) 氢在 300°C 时可使七氧化二铼还原至二氧化铼，在 800°C 还原至金属铼。



(4) 六氟化铼可被氢还原为四氟化铼。这个反应是在 200°C 下进行的。

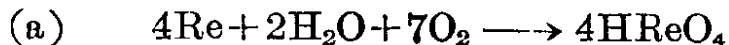


(5) 当高铼酸钾在氢气流下加热时，可分解为氧化钾、二氧化铼和铼。

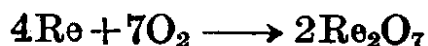


【6】 O_2

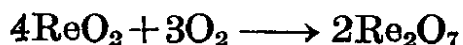
(1) 当应用电极淀积法测定铼化合物中的铼含量时，则其淀积的铼被氧化为高铼酸(a)，然后用标准碱溶液滴定之(b)。



(2) 当金属铼在与氧的接触下加热至 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 时, 即被氧化; 并升华为黄色针状结晶七氧化二铼。

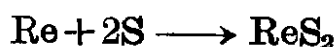


(3) 当二氧化铼在氧气流下加热至 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 时, 则被氧化为黄色针状结晶七氧化二铼。



[7] S

(1) 当铼和硫的混合物加热至约 1000°C 时, 则有蓝灰色微晶片二硫化铼形成。

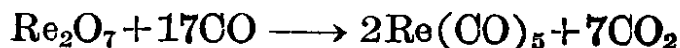


(2) 当硫蒸气在升高的温度下与细微的铼粉作用时, 则有铼的硫化物形成。



[8] CO

在压力 20265 千帕和温度 250°C 时, 七氧化二铼与一氧化碳作用后, 即形成五羰基铼。

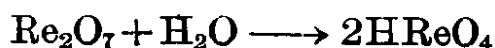


[9] H₂O

(1) 金属铼与不含有氧的氟, 在 125°C 可化合形成具有挥发性的黄色固体六氟化铼, 后者与水作用生成高铼酸。



(2) 七氧化二铼甚易溶解于水, 结果生成高铼酸。



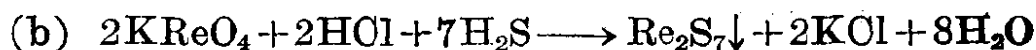
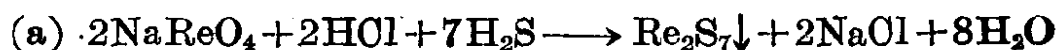
[10] H₂S

当硫化氢与高铼酸或高铼酸盐的酸性溶液作用时, 即有铼的硫化物形成。已知有两种铼的硫化物(ReS_2 和 Re_2S_7)。



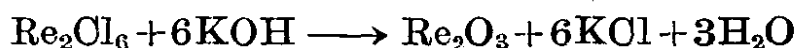
【11】 $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$

当硫化氢通入高铼酸钠(或钾)溶液中(已加有浓盐酸者), 则将有黑色七硫化二铼沉淀形成。



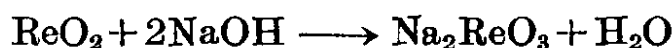
【12】 KOH

当六氯化二铼加至氢氧化钾溶液时, 即水解而形成黑色的三氧化二铼($\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)。



【13】 NaOH

(1) 二氧化铼在隔绝空气的情况下, 与氢氧化钠共熔融后, 可得到亚铼酸钠。



(2) 二氧化铼、高铼酸钠与氢氧化钠在 700°C 下长时间加热时, 生成土黄色焦铼酸钠。

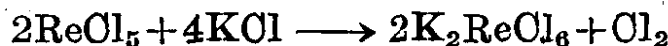


(3) 当高铼酸被氢氧化钠(或氢氧化钾)中和时, 即有高铼酸钠(或高铼酸钾)形成。



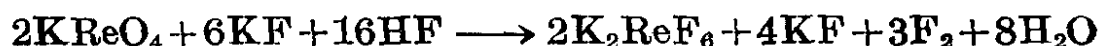
【14】 KCl

将五氯化铼和适量的氯化钾加热, 则有氯亚铼酸钾形成。



【15】 $\text{KF} + \text{HF}$

当高铼酸钾与氢氟酸和氟化钾作用后, 即有绿色晶体氟亚铼酸钾析出。



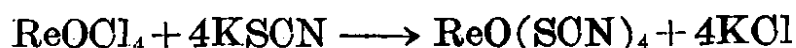
【16】 $\text{KI} + \text{HCl}$

高铼酸钾与盐酸和碘化钾作用后, 可生成氯亚铼酸钾。



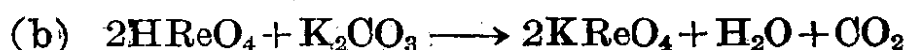
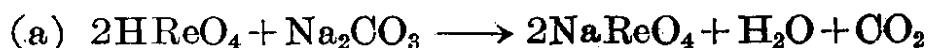
【17】 KSCN

四氯化铼与硫氰酸钾作用时, 形成硫氰酸氧铼。



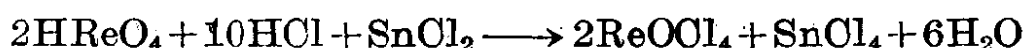
【18】 Na_2CO_3

当高铼酸与碳酸钠(或钾)作用时, 则有白色高铼酸钠(或钾)形成。



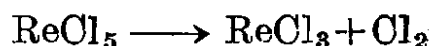
【19】 $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$

高铼酸可被氯化亚锡(在盐酸溶液中)还原, 生成四氯化铼。

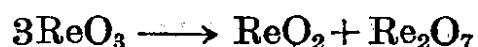


【20】 加热

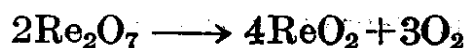
(1) 当五氯化铼加热时, 即分解而形成三氯化铼和氯。



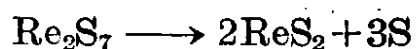
(2) 三氧化铼在加热时, 生成下列的反应产物。



(3) 当七氧化二铼加热至高温时, 即分解为氧和铼的较低的氧化物, 可能是二氧化铼。



(4) 七硫化二铼在真空中加热时, 即分解为更稳定的二硫化铼和游离硫。



铼 Tc

铼系一种人工的放射性元素。铼有 12 种不同质量数的同位数, 其中寿命最长的是铼 99, 为 β -放射体, 半衰期为 2.12×10^5 年, 可在原子反应堆中制得。化学性质与铼和锰相似。熔点 2200°C 。

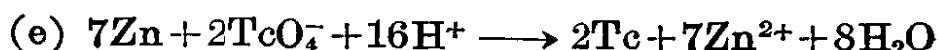
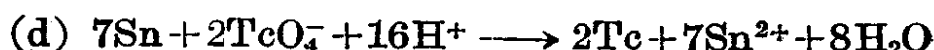
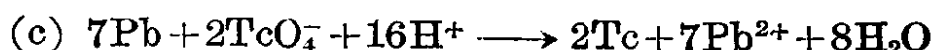
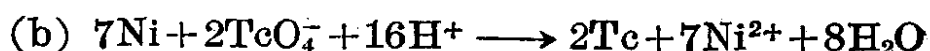
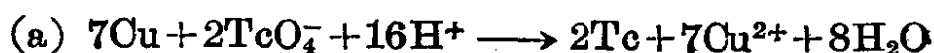
铼和铼一样, 七价状态最稳定。七氧化二铼 Tc_2O_7 呈黄色, 可

将锝于氧中灼热而得。七硫化二锝 (Tc_2S_7) 呈黑色, 溶解度极小, 可由稀酸溶液中将七价锝用硫化氢沉淀下来。高锝酸 (HTcO_4) 系暗红色晶体, 其水溶液常视其浓度的不同而呈黄或粉红色。

锝离子的反应

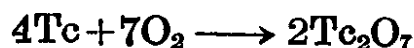
【1】 $\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{Ni}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Zn})$

金属铜在酸性溶液中可还原锝(VII)酸根阴离子为金属锝。镍、铅、锡、锌亦有相似的作用。



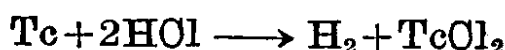
【2】 O_2

金属锝在氧气流下加热时, 即被氧化为挥发性七氧化二锝。

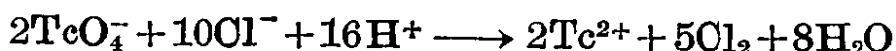


【3】 HCl

(1) 金属锝与盐酸作用后, 形成二氯化锝和氢。



(2) 浓盐酸能还原锝(VII)酸根阴离子为锝(II)阳离子。

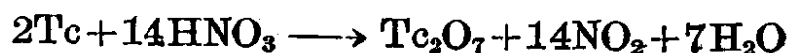


【4】 HNO_3

(1) 金属锝溶解于王水并与过量的硝酸煮沸, 则有高锝酸形成。

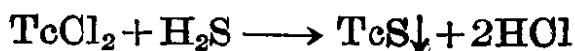


(2) 金属锝溶解于王水后, 在水蒸气浴上蒸发至干, 则有七氧化二锝形成。



【5】 H_2S

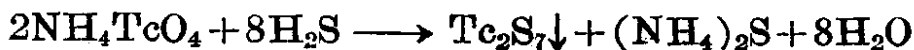
(1) 当二氯化锝的溶液与硫化氢作用后, 即有硫化锝 (II) 形成。



(2) 当高锝酸的溶液被硫化氢饱和时 [在稀的盐酸 (1~4 摩/升) 中], 即有锝 (VII) 的硫化物沉淀形成。在浓的盐酸 (10 摩/升) 中锝并不被沉淀出来。

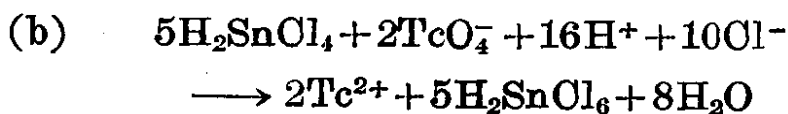
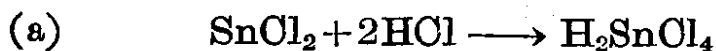


(3) 高锝酸铵与硫化氢的氨性溶液处理后, 即有黑色硫化锝 (VII) 沉淀形成。



【6】 $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$

20% 氯化亚锡的盐酸 (1:1 盐酸) 溶液能还原锝 (VII) 酸根阴离子为锝 (II) 阳离子。



【7】 NH_3

(1) 氧化锝 (VII) 能溶解于浓的氨水溶液中, 结果有高锝酸铵形成。

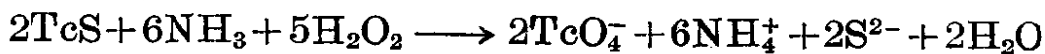


(2) 硫化锝 (VII) 易溶解于冷的氨水中, 结果有粉红色溶液形成。

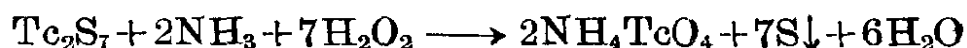


【8】 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

(1) 当硫化锝 (II) 溶解于过氧化氢和氨水, 结果有 TcO_4^- 形成。

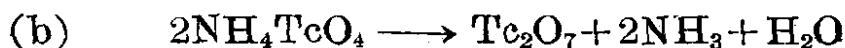


(2) 硫化锝 (VII) 溶解于冷的含有过氧化氢的氨水中, 冷却后, 即有高锝酸铵形成。



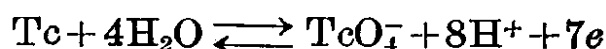
【9】 加热

当高锝酸被蒸发时,或与浓硫酸共蒸馏时,即被分解为七氧化二锝。高锝酸铵亦有相似的反应发生。

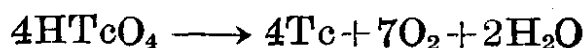


【10】 e

(1) 含有 TcO_4^- 阴离子的溶液在电解时可把金属锝沉积出来。关于这个简单的电极反应的氧化电势是 -0.41 伏。



(2) 当高锝酸溶液在电解时,即有金属锝沉积出来。



镨 Pr

镨为一稀土元素,浅黄色金属。熔点 935°C 。

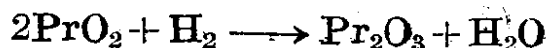
镨溶于酸。与水作用放出氢气。暴露于潮湿空气中,容易氧化,表面生成一层氧化物,应贮存于盛有煤油的密闭容器中。用于制造特种合金和特种玻璃等。主要存在于独居石中。

镨的化合价为三。

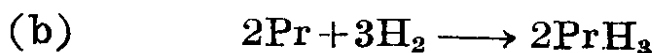
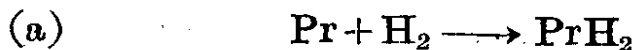
镨离子的反应

【1】 H_2

(1) 二氧化镨可被氢还原而生成三氧化二镨。

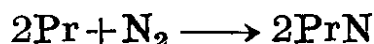


(2) 镨在氢气流下加热时,即有绿色氢化镨的粒子形成。在这里有二种氢化物, PrH_2 和 PrH_3 形成。



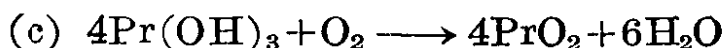
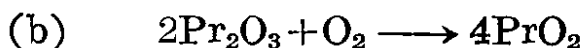
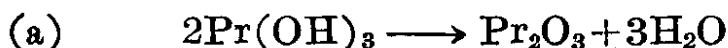
【2】 N_2

镨在瓷管中加热至 900°C 并通入纯氮, 即生成黑色易碎的氮化镨, 该反应的时间要比氮与铈及镧的反应为长。

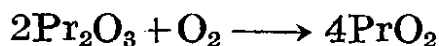


【3】 O_2

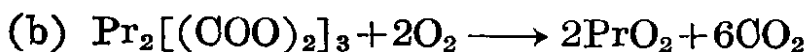
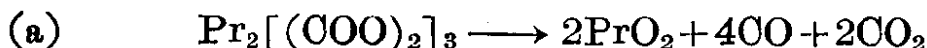
(1) 当氢氧化镨在空气中加热至辉光, 则有二氧化镨形成。



(2) 三氧化二镨在空气中谨慎地加热时, 则将转变为二氧化镨。

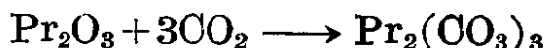


(3) 当草酸镨在空气或氧气中加热时, 即发生分解, 并有闪光的黑色二氧化镨形成。



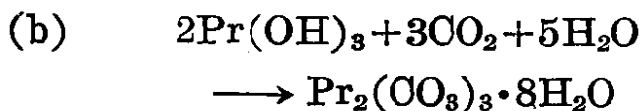
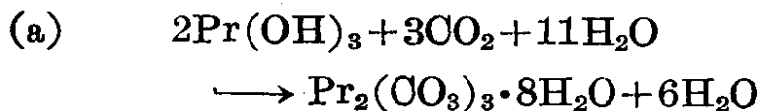
【4】 CO_2

三氧化二镨甚易与空气中的二氧化碳作用, 生成碳酸镨。



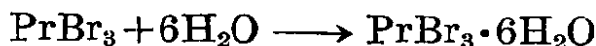
【5】 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当二氧化碳通入混悬有氢氧化镨的水中时, 即有八水合碳酸镨沉淀形成。



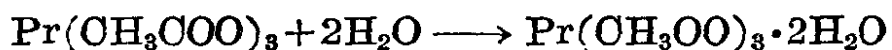
【6】 H_2O

(1) 溴化镨在水化时, 能与六分子水作用, 生成绿色结晶粉。

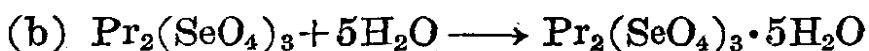
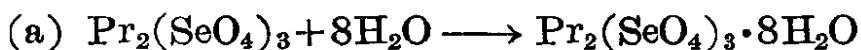


(2) 当乙酸镨的溶液在室温蒸发时, 即有二水合乙酸镨的细

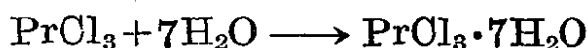
微针状结晶形成。



(3) 硒酸镨在水化反应时,能与八分子水作用成为结晶,后者较难溶于水。在水浴上蒸发时,即形成五水合盐(棱柱体)。



(4) 氯化镨与七分子水形成大型易潮解的水合绿色结晶,该结晶物在硫酸干燥器中是稳定的。



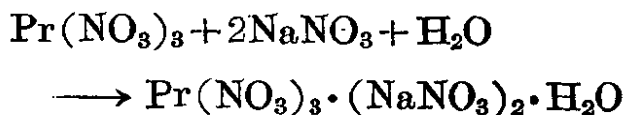
[7] $\text{H}_2\text{O} + \text{AuCl}_3$

当氯化镨和氯化金的溶液共混合而放置后,即有黄色潮解性十水合复盐结晶(镨和金的氯化物)形成。



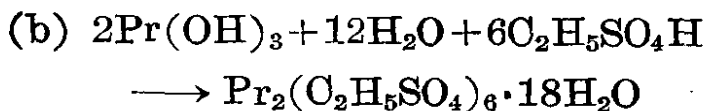
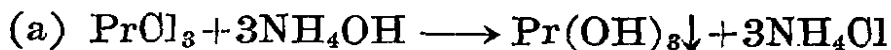
[8] $\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$

硝酸镨和硝酸钠的溶液共混合后放置时,即有小的潮解性针状一水合复盐结晶(镨和钠的硝酸盐)形成。



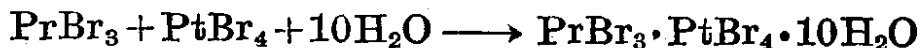
[9] $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$

将氨加至氯化镨溶液中,即有氢氧化镨形成。当氢氧化镨与酸式硫酸乙酯作用后,生成乙基硫酸镨。钹、钐和铈亦有相似的化合物形成。



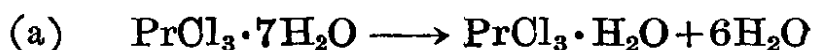
[10] $\text{H}_2\text{O} + \text{PtBr}_4$

当溴化镨与溴化铂的溶液相互混合并放置后,即有黑红色潮解性十水合复盐结晶(镨和铂的溴化物)形成。

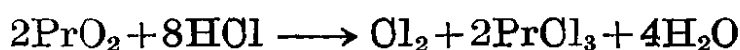


[11] HCl

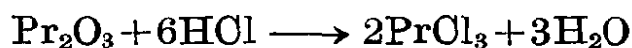
(1) 在无水氯化氢气流下, 将七水合氯化镨加热至 108°C , 则失去六分子水而形成一水合物(a)。在 180°C 持久加热时, 则失去最后一分子水而形成无水氯化镨(b)。



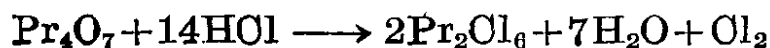
(2) 当二氧化镨与盐酸作用时, 即有氯放出, 并有氯化镨形成。



(3) 当三氧化二镨在试管中加热至红热时, 即通入无水氯化氢气体, 结果形成氯化镨和水。

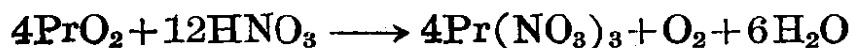


(4) 当七氧化四镨溶解于盐酸后, 即予蒸发至干, 则有氯化镨形成。



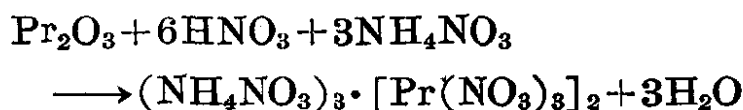
[12] HNO₃

当二氧化镨与硝酸作用后, 即有氧放出。



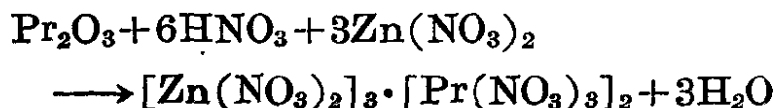
[13] HNO₃ + NH₄NO₃

应用硝酸和硝酸铵可以将镨制成硝酸镨铵的复盐, 并可借分馏而由镧和铈中分离出来。



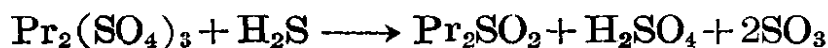
[14] HNO₃ + Zn(NO₃)₂

铈属的稀土元素, 与镁、钴或锌的硝酸盐溶液(在硝酸参加下)作用后, 即有硝酸盐的复盐结晶形成。



[15] H₂S

当硫酸镨在硫化氢气流下加热时, 即有二氧硫化二镨形成。

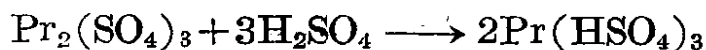


【16】 H_2SO_4

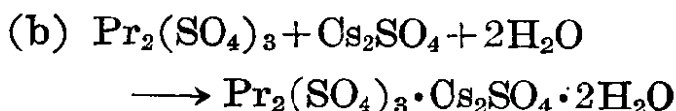
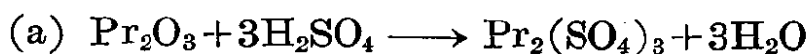
(1) 当二氧化镨与硫酸作用后, 即有氧放出。



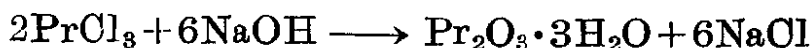
(2) 硫酸镨能溶解于浓硫酸, 冷却后, 即有硫酸氢镨形成。过量的硫酸可在真空中加热至 130°C 除去之。

**【17】 H_2SO_4 、 Cs_2SO_4**

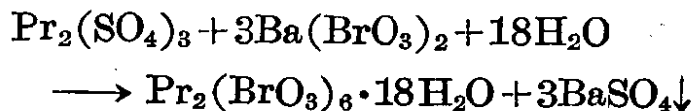
将三氧化二镨与硫酸作用后生成的硫酸镨溶液, 加至硫酸铯溶液(0.5 摩/升)中, 然后在真空中任其蒸发, 结果有复盐形成。

**【18】 NaOH**

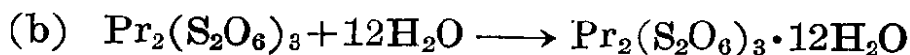
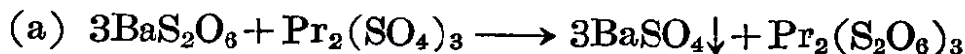
当氯化镨与氢氧化钠的溶液作用后, 即有下列反应产物形成。

**【19】 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$**

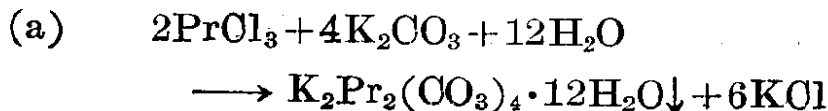
当硫酸镨与溴酸钡的溶液相互作用后, 生成溴酸镨结晶。

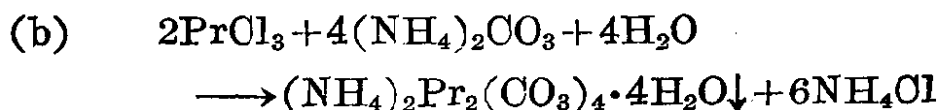
**【20】 BaS_2O_6**

当硫酸镨和连二硫酸钡的溶液混合后, 将其生成的硫酸钡沉淀滤去, 而滤液任其蒸发, 则有十二水合连二硫酸镨的大形结晶(在空气中极易潮解)形成。

**【21】 K_2CO_3**

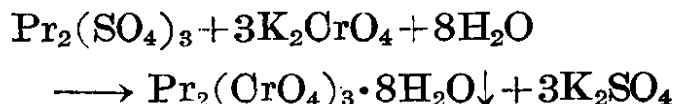
将氯化镨的浓溶液加至 50% 碳酸钾溶液中, 即有碳酸镨钾的针状结晶形成。与碳酸铵作用时, 亦有相同形式反应发生。





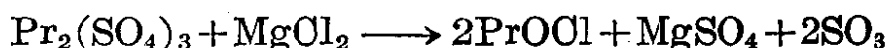
[22] K_2CrO_4

将铬酸钾加至硫酸镨的水溶液后, 即有铬酸镨沉淀形成。



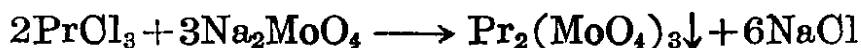
[23] MgCl_2

当硫酸镨与无水氯化镁熔融时, 即有氯化镨形成。



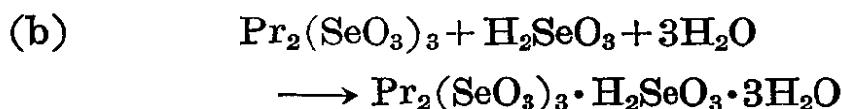
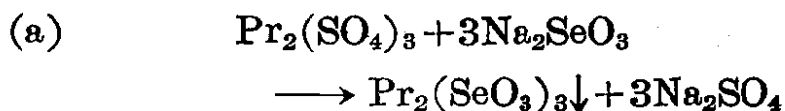
[24] Na_2MoO_4

当氯化镨和钼酸钠的溶液混合后, 即有钼酸镨沉淀形成。



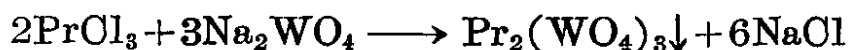
[25] Na_2SeO_3 、 H_2SeO_3

当硫酸镨和亚硒酸钠的溶液共混合后, 即有亚硒酸镨的无定形沉淀形成。如将生成的沉淀溶解于亚硒酸后, 再让其溶液蒸发, 结果有三水合亚硒酸镨形成。



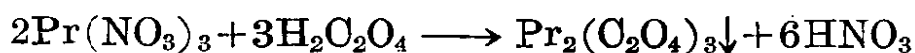
[26] Na_2WO_4

当氯化镨溶液与钨酸钠溶液作用后, 生成淡绿黄色钨酸镨的沉淀。

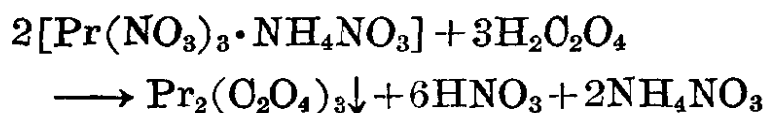


[27] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 当硝酸镨与草酸的溶液作用后, 即有草酸镨沉淀形成。

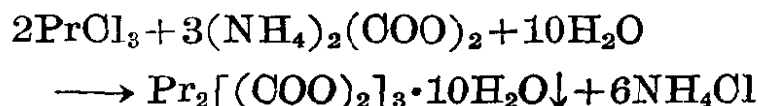


(2) 当硝酸铵镨与草酸在溶液中作用后, 即有草酸镨沉淀析出。



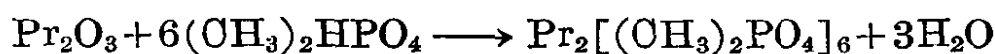
【28】 $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$

氯化镨与草酸铵反应后，形成伴有十分子水的草酸镨结晶。



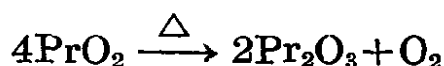
【29】 $(\text{CH}_3)_2\text{HPO}_4$

当三氧化二镨溶解于酸式磷酸二甲酯后，即有绿色六方形结晶二甲基磷酸镨形成。

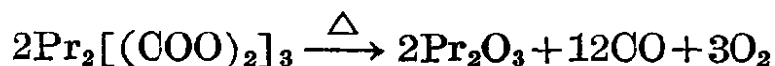


【30】 加热

(1) 二氧化镨经剧烈加热后，即分解形成三氧化二镨和氧。三氧化二镨是黄绿色的化合物。



(2) 草酸镨加热至暗红色时，即转化为三氧化二镨。



钐 Sm

钐系镧系元素，是一种稀土元素。浅灰色金属，熔点 1072°C ，沸点约 1900°C 。

钐能燃烧成氧化物，氧化物几乎为白色。

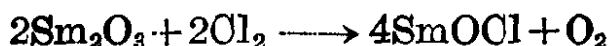
钐的盐类中二价盐为橙黄色，三价盐为淡黄色。

钐的化合价为二和三。

钐离子的反应

【1】 Cl_2

当氯气通至热的三氧化二钐上，即有粉状氯氧化钐形成。



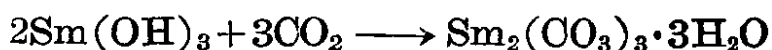
【2】 H_2

在干燥的氢气流中加热三氯化钐时,除生成氯化氢外,还有三氯化钐。



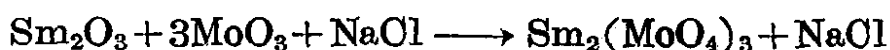
【3】 CO_2

二氧化碳能使氢氧化钐的水混悬液生成淡黄白色三水合碳酸钐粉末结晶。



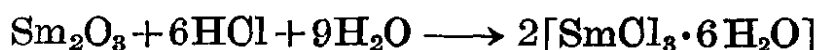
【4】 MoO_3

当三氧化二钐和三氧化钼在大量过量的氯化钠参加下共熔融后,即有无水钼酸钐的小形钻石样棱晶形成。

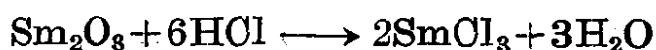


【5】 HCl

(1) 三氧化二钐易溶于盐酸,溶液在硫酸上蒸发时,即有黄色潮解性六方形的片状物(三氯化钐的六水合物)形成。

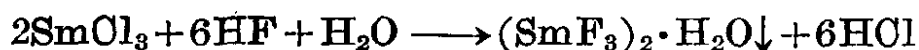


(2) 三氧化二钐在管中加热至红,同时通入无水氯化氢,结果有三氯化钐和水形成。



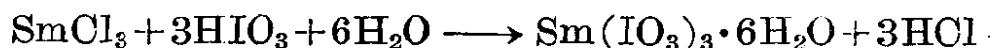
【6】 HF

氢氟酸与钐盐作用后,生成半水合三氟化钐的白色粉末。



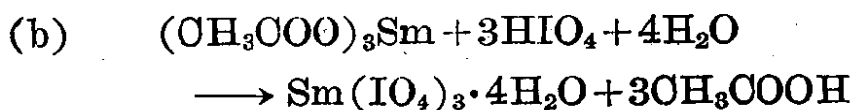
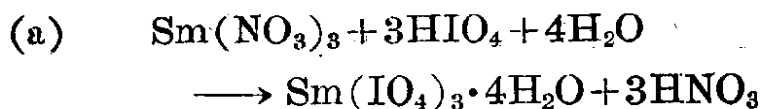
【7】 HIO_3

钐盐的溶液与碘酸作用后,生成白色无定形六水合碘酸钐的粉末。



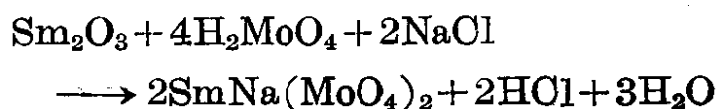
【8】 HIO_4

高碘酸能从硝酸钐(或乙酸钐)的溶液中沉淀出四水合高碘酸钐。开始形成无定形粉末,后即迅速变为小的三棱形针状物。



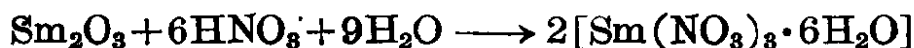
[9] H_2MoO_4

当三氧化二钐与钼酸在大量过量的氯化钠参加下,共熔融后,即有无水钼酸钠钐的暗红紫色、细似头发样棱晶形成。



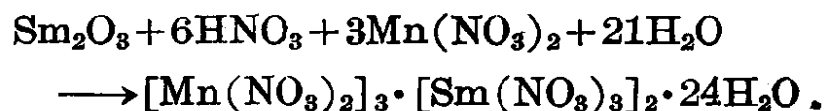
[10] HNO_3

三氧化二钐易溶于硝酸,当该溶液在硫酸上蒸发时,则有灰黄色棱柱体(六水合硝酸钐)形成。



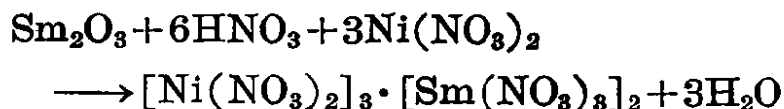
[11] $\text{HNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

三氧化二钐与硝酸和硝酸锰作用后,生成硝酸钐锰的复盐,这个方法乃有效地从钐中分离出钐来。



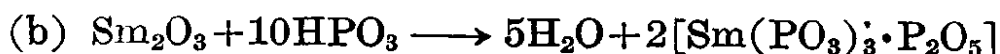
[12] $\text{HNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

利用铈族元素与镍的硝酸复盐,可以作为初步分离钐的一个有效的办法。



[13] HPO_3

当无水硫酸钐和偏磷酸共熔融时,即有无水偏磷酸钐-磷酸酐的闪光结晶粉形成。



[14] $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

氢氧化钐溶解于焦磷酸后,立即有七水合焦磷酸氢钐的结晶

小束沉积出来。

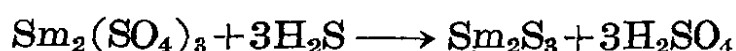


【15】 H_2S

(1) 无水三氯化钐在硫化氢气流下加热时, 即有棕色三硫化二钐和氯化氢形成。

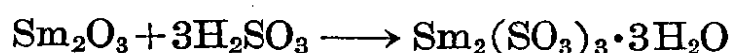


(2) 干燥的硫酸钐在瓷坩埚中于硫化氢气流下加热时, 即有三硫化二钐形成。



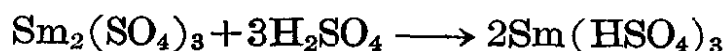
【16】 H_2SO_3

三氧化二钐与亚硫酸共加热时, 即有三水合亚硫酸钐的白色无定形粉末形成。



【17】 H_2SO_4

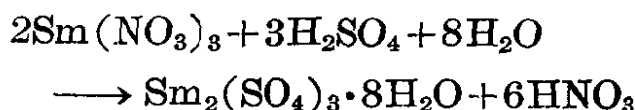
(1) 硫酸钐可溶解于热的浓硫酸中, 冷却后, 即有针状硫酸氢钐形成。过量的硫酸在真空中加热至 130°C 时, 可被除去。



(2) 三氧化二钐易溶于硫酸, 而形成闪光的黄玉样的黄色结晶(八水合硫酸钐)形成。

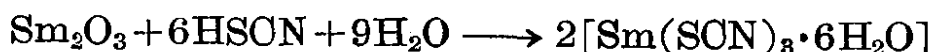


(3) 硝酸钐和硫酸在水浴上蒸发时, 即有八水合硫酸钐结晶形成。



【18】 HSCN

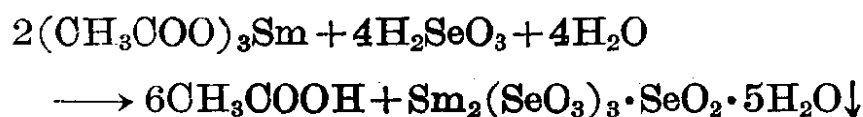
三氧化二钐溶解于硫氰酸后, 即在硫酸上蒸发, 有六水合硫氰酸钐的黄色非常潮解的细长结晶形成。



【19】 H_2SeO_3

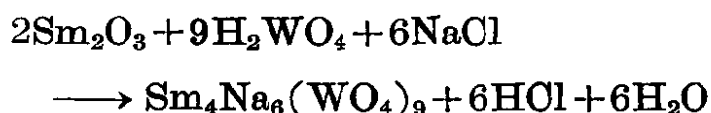
当亚硒酸加至乙酸钐溶液中, 结果有五水合的亚硒酸钐亚硒

酐的沉淀形成(开始时呈大形的粉状, 后即迅速变为细微的针状物)。



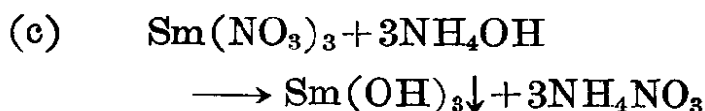
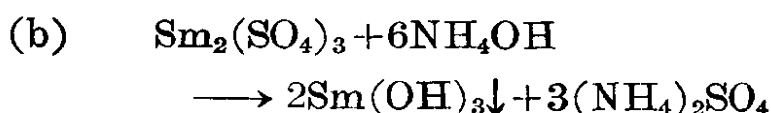
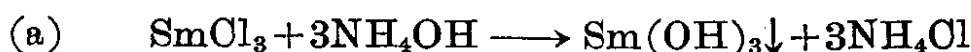
[20] H_2WO_4

当三氧化三钐和钨酸在氯化钠的参加下共加热时, 即有无水钨酸钠钐的棕色细微结晶形成。



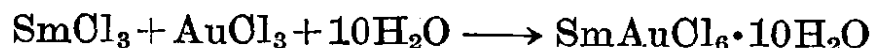
[21] NH_4OH

将氢氧化铵加至钐盐溶液中, 即有胶凝的淡黄白色氢氧化钐沉淀形成。



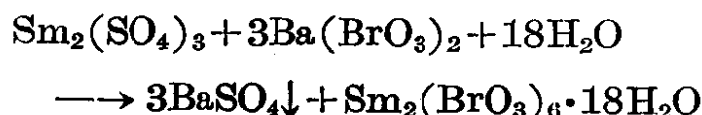
[22] AuCl_3

当氯化金和三氯化钐的溶液混合并蒸发后, 即有潮解性正交晶的片状物(十水合氯金酸钐)形成。



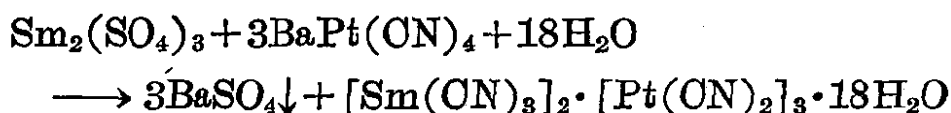
[23] $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$

当硫酸钐与溴酸钡的溶液作用时, 即有溴酸钐结晶形成。



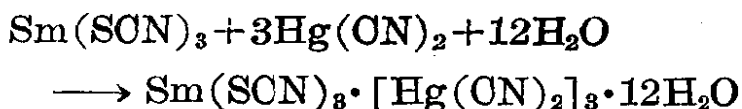
[24] $\text{BaPt}(\text{CN})_4$

当硫酸钐和氰亚铂酸钡的溶液共混合后, 将其生成的硫酸钡过滤除去, 则滤液生成伴有天蓝色表面的柠檬黄色的棱晶(水合氰亚铂酸钐)。



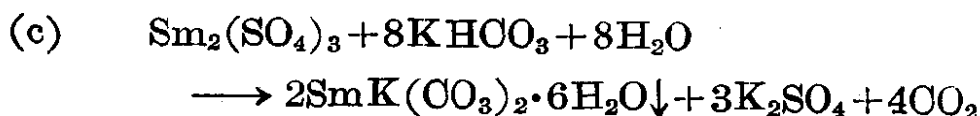
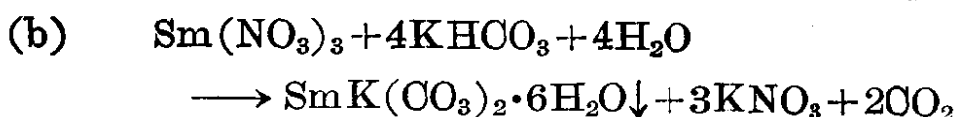
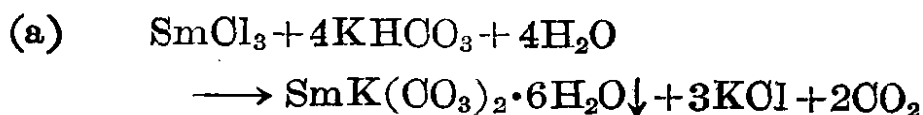
【25】 Hg(CN)₂

硫氰酸钐和氰化汞的溶液混合后予以蒸发，即有十二水合的复盐(硫氰酸钐-氰化汞)的针状结晶形成。



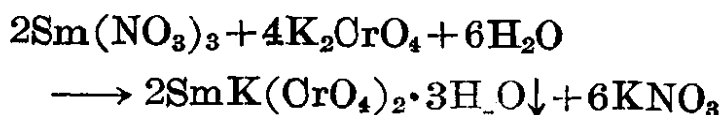
【26】 KHCO₃

以过量的碳酸氢钾加至钐盐溶液中，则有水合碳酸钾钐沉淀形成。这个沉淀系无定形粉末，后者将迅速变为闪光的鳞状体。



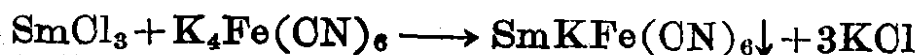
【27】 K₂CrO₄

硝酸钐和铬酸钾的溶液作用后，即有三水合铬酸钾钐的黄色结晶粉末析出。



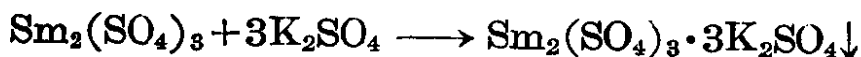
【28】 K₄Fe(CN)₆

钐盐和亚铁氰化钾溶液共作用时，即有无定形污黄色亚铁氰化钾钐(可能是水合的)形成。



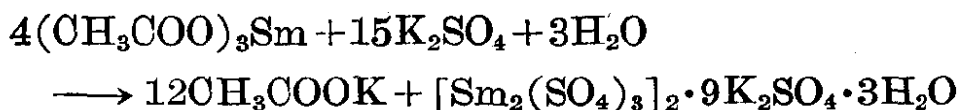
【29】 K₂SO₄

(1) 硫酸钾和硫酸钐的溶液混合后，即有不溶性的复盐沉淀析出。这是一个典型反应；铈和镧亦有相同的反应发生。



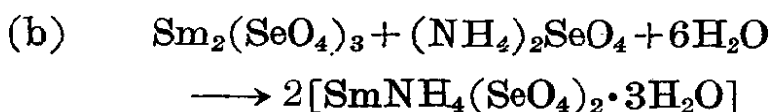
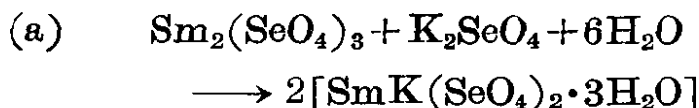
(2) 过量的硫酸钾与乙酸钐溶液作用后，即有白色粉状复盐

(钐和钾的硫酸盐)形成。



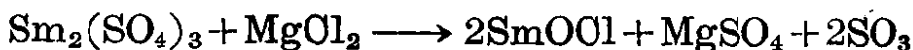
[30] K_2SeO_4

硒酸钾和硒酸钐的溶液,经混合并予蒸发后,即有三水合硒酸钾钐形成。硒酸铵亦有相似的作用。



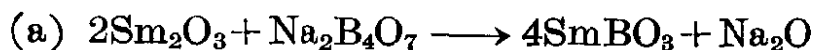
[31] MgCl_2

当硫酸钐与无水氯化镁熔融时,即有氯氧化钐形成。



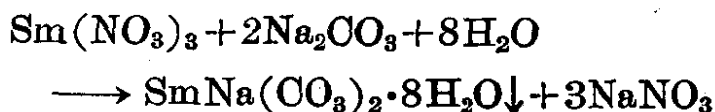
[32] $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

当三氧化二钐与四硼酸钠熔融时生成的氧化钠,用稀盐酸溶解后,则有无水硼酸钐的闪光六方形结晶鳞状体形成。



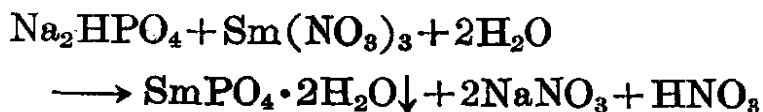
[33] Na_2CO_3

以大量过量的碳酸钠溶液与硝酸钐溶液作用时,即有淡黄白色八水合碳酸钠钐的粉末结晶形成。



[34] Na_2HPO_4

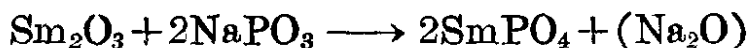
硝酸钐和磷酸氢二钠的溶液共混合后,即有二水合磷酸钐白色无定形粉形成。



[35] NaPO_3

三氧化二钐溶解于熔融的偏磷酸钠中,生成美丽的无水磷酸

钐结晶。

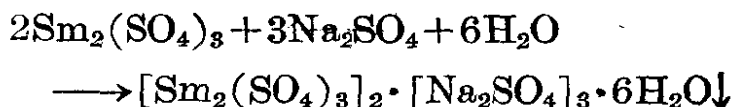


[36] Na_2SO_4

(1) 当硫酸钐和硫酸钠的溶液混合后, 即予蒸发, 则有不规则的结晶二水合硫酸钠钐形成。

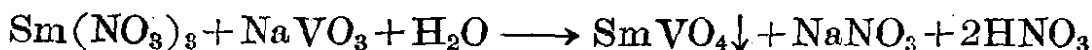


(2) 当硫酸钠和硫酸钐的饱和溶液混合并放置后, 即有硫酸钠钐沉淀析出。



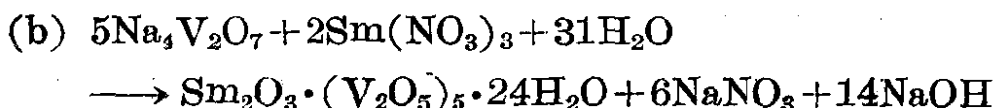
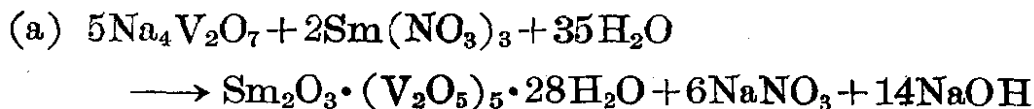
[37] NaVO_3

当硝酸钐与偏钒酸钠的溶液混合后, 即有淡黄白色无定形粉末无水钒酸钐沉淀形成。



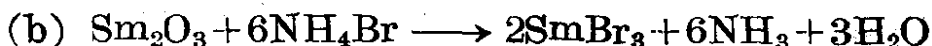
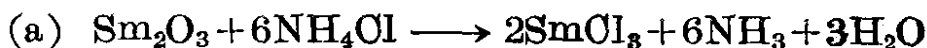
[38] $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$

硝酸钐和焦钒酸钠的溶液共混合并经蒸发后, 则分别有红色的 1:5:28 和黄色的 1:5:24 组成的结晶形成, 其反应如下。



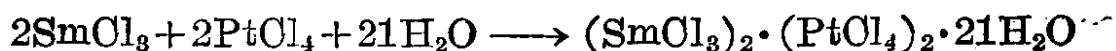
[39] NH_4Cl , NH_4Br

氯化铵和三氧化二钐在 190°C 以上反应(剧烈)时, 即有三氯化钐形成。溴化铵与三氧化二钐在 300°C 时, 亦有相似的反应发生。



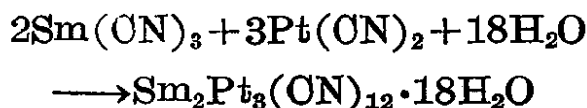
[40] PtCl_4

当三氯化钐和氯化铂的溶液混合并蒸发后, 即有潮解性橙色棱柱体水合复盐(钐和铂的氯化物)形成。



【41】 $\text{Pt}(\text{CN})_2$

三氯化钐和氰化亚铂的混合溶液经蒸发后, 即生成水合氰化钐亚铂复盐。



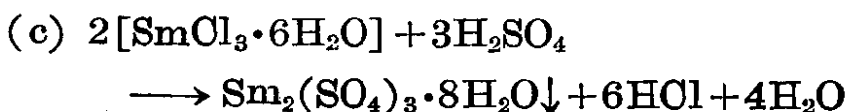
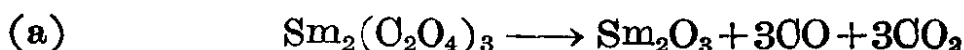
【42】 SOCl_2

当三氧化二钐与亚硫酰(二)氯反应时, 即有三氯化钐形成。



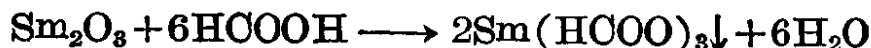
【43】 Δ 、 HCl 、 H_2SO_4

当草酸钐在灼烧时, 即转变为三氧化二钐, 后者与盐酸作用时, 结果生成六水合三氯化钐。当六水合三氯化钐溶解于乙醇后, 再与硫酸处理, 则有硫酸钐形成。



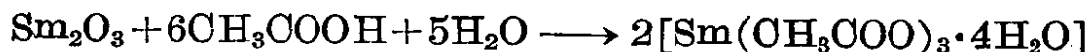
【44】 HCOOH

当沸腾的稀甲酸用三氧化二钐饱和, 即有大量白色粉末结晶物无水甲酸钐生成。



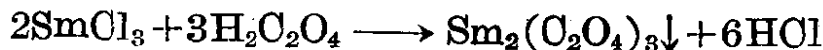
【45】 CH_3COOH

当三氧化二钐溶解于热的稀乙酸溶液中, 在常温下任其蒸发, 即有短的四棱柱形物四水合乙酸钐生成



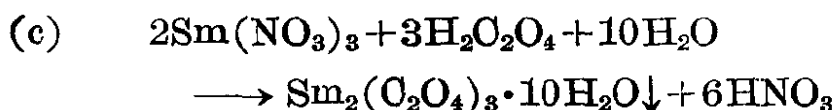
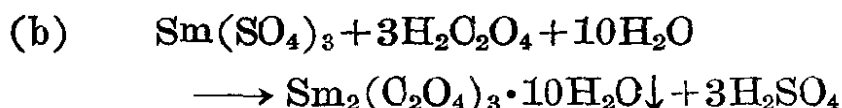
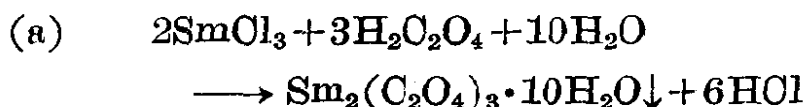
【46】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 三氯化钐溶液与草酸作用后, 即有草酸钐沉淀析出。这是一种典型反应; 铈和镧亦有相同形式的反应。



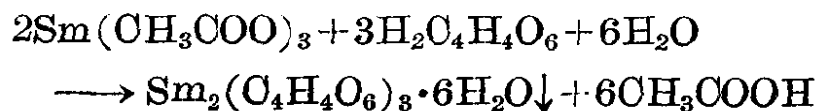
(2) 当草酸和钐盐的温热浓溶液作用后, 即有十水合草酸钐

沉淀形成。这种沉淀呈白色絮凝状粉末,开始时变为亮黄色坚韧的块物,随后变为白色硬块物。



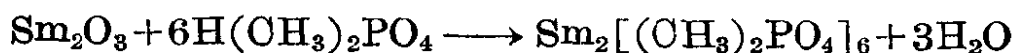
【47】 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

乙酸钐溶液与酒石酸作用时,即生成大量的六水合酒石酸钐白色沉淀。



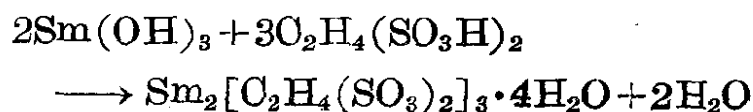
【48】 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$

当三氧化二钐溶解于二甲基磷酸中,即有乳白色六方形片状结晶二甲基磷酸钐生成。



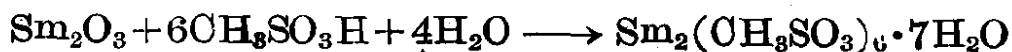
【49】 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$

当乙基二磺酸用氢氧化钐饱和后,即形成乙基二磺酸钐的黄色透明结晶。



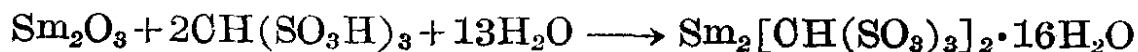
【50】 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

将三氧化二钐加入甲磺酸中,并加热至近沸,即有甲磺酸钐生成。



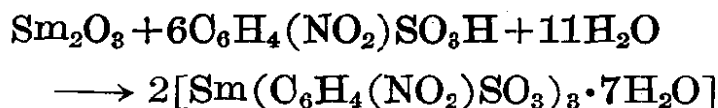
【51】 $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$

当三氧化二钐的弱酸溶液在甲三磺酸中蒸发,即有甲三磺酸钐分离出来。

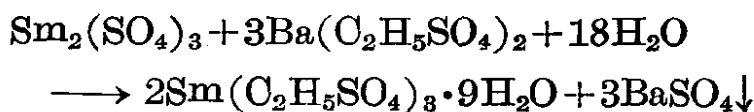


[52] $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{H}$

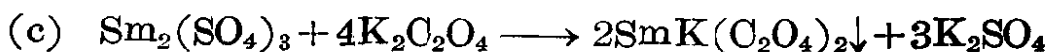
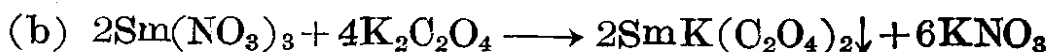
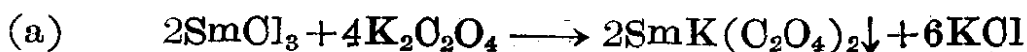
当三氧化二钐溶解于间硝基苯磺酸中，即生成大量的间硝基苯磺酸钐结晶。

**[53] $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2$**

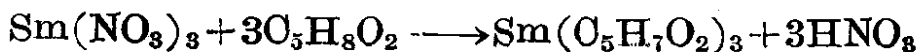
当硫酸钐溶液与乙基硫酸钡溶液混合后，滤去多余的硫酸钡，滤液在硫酸上脱水，即有大量淡黄色结晶物九水合乙基硫酸钐生成。

**[54] $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$**

当钐盐和草酸钾的溶液作用时，即有白色无定形草酸钾钐沉淀形成，可能是水合物。

**[55] $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$**

当 3.5 克硝酸钐的水溶液 (20 毫升) 与经过氨处理的 4.5 克新鲜蒸馏的乙酰丙酮弱碱 (含氨) 溶液反应时，即从该溶液中析出乙酰丙酮钐结晶，后者经浓硫酸干燥，所得物质的熔点为 146.7°C 。

**铽 Tb**

铽是属于镧系元素，为一种稀土元素，熔点 1360°C 。少量存在于磷铈钍砂和硅铍钇矿中。溶解于酸。

铽在高温下易被空气腐蚀，但在室温下腐蚀较慢。

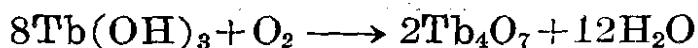
铽的盐类为无色，氧化物为白色。用作磷光体活化剂。

铽的化合价为三。

铽离子的反应

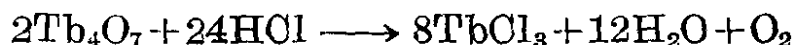
【1】 O_2

当氢氧化铽在马弗炉中煅烧时, 即有七氧化四铽形成。



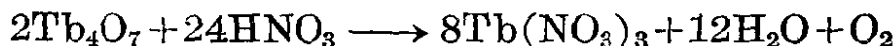
【2】 HCl

当七氧化四铽溶解于盐酸后, 即有氯化铽形成。



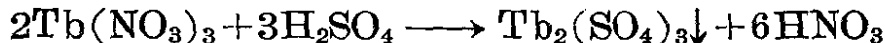
【3】 HNO_3

当七氧化四铽溶解于硝酸后, 则有硝酸铽生成。

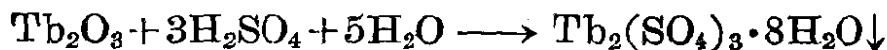


【4】 H_2SO_4

(1) 将乙醇和硫酸加至含有可溶性铽盐(如硝酸铽)的溶液中, 即有硫酸铽沉淀形成。

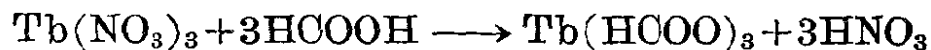


(2) 当含有三氧化二铽和硫酸的水溶液与乙醇处理后, 即有八水合硫酸铽结晶粉(呈云母状薄片)形成。



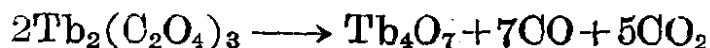
【5】 $HCOOH$

甲酸与硝酸铽溶液作用后, 即有甲酸铽沉淀形成, 同时还有硝酸生成。



【6】 加热

草酸铽在马弗炉中煅烧时, 将有七氧化四铽形成。



铥 Tm

铥为镧系元素, 是一种稀土元素。熔点 $1545^{\circ}C$

铥与水缓缓起作用;溶于酸。

铥的二价盐为砖红色;三价盐为绿色。氧化物为淡绿色。

铥的化合价为二和三。

铥离子的反应

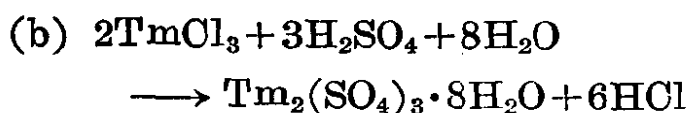
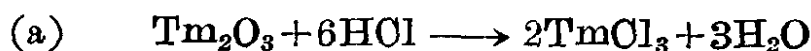
【1】 HCl

当三氧化二铥溶解于浓盐酸后,即有氯化铥形成。



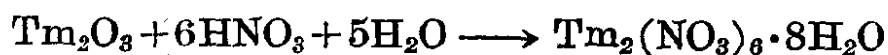
【2】 HCl、H₂SO₄

当三氧化二铥溶解于微过量的盐酸后,再与过量的硫酸处理,然后倒入 95% 乙醇中,结果有硫酸铥形成。



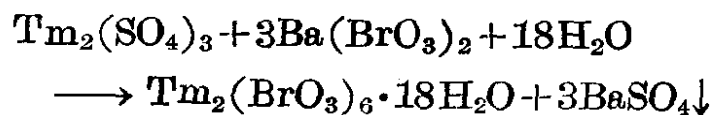
【3】 HNO₃

当三氧化二铥溶解于硝酸后,将其溶液蒸发,结果有硝酸铥形成。



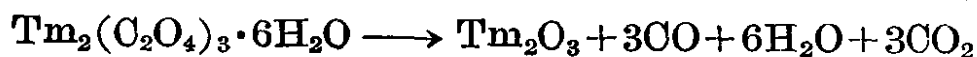
【4】 Ba(BrO₃)₂

当溴酸钡用水覆盖后,与硫酸铥在水浴上加热之,则有溴酸铥形成。



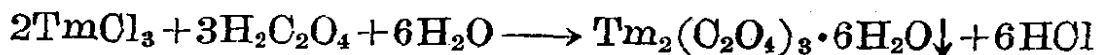
【5】 加热

当草酸铥加热时,即有稠密的白色粉末三氧化二铥形成。



【6】 H₂C₂O₄

当氯化铥的微酸性溶液与草酸处理后,即有草酸铥沉淀析出。



镱 Yb

镱为镧系元素,是一种稀土元素。有金属光泽。熔点 824°C 。

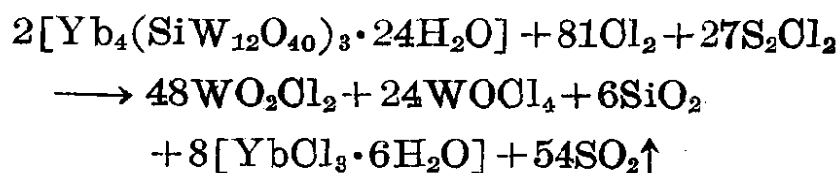
镱能与水缓缓起作用。溶于稀酸和液氨。易氧化。在空气中可被缓慢地腐蚀。它的二价盐为绿色,三价盐为无色。氧化物为白色。

镱的化合价为二和三。

镱离子的反应

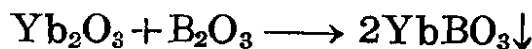
【1】 $\text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$

当氯和一氯化硫通入硅钨酸镱上时, 即有二氯二氧化钨和四氯化钨形成, 而它们因有挥发性, 将与二氧化硅和可溶性的氯化镱分离开来。



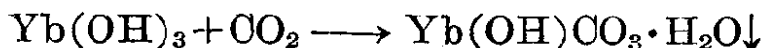
【2】 B_2O_3

三氧化二镱与过量的三氧化二硼共熔融数小时后, 将过量未作用的三氧化二硼溶解于稀盐酸中, 即有硼酸镱的结晶形成。

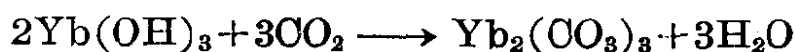


【3】 CO_2

(1) 当二氧化碳气流连续通入氢氧化镱的混悬液中达 24 小时, 即有碱式碳酸镱沉淀形成。



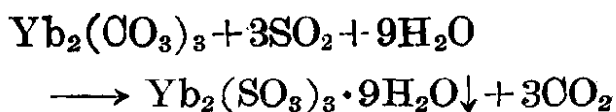
(2) 当氢氧化镱吸收空气中的二氧化碳后, 即有碳酸镱形成。



【4】 SO_2

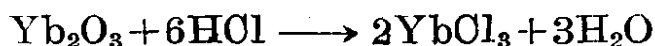
当二氧化硫通入碳酸镱的水混悬液中后, 即有白色沉淀亚硫

酸铽形成。



【5】 HCl

三氧化二铽易溶于沸的盐酸中, 结果有氯化铽形成。



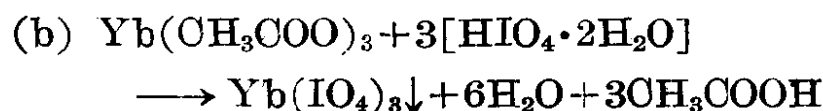
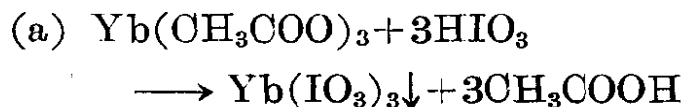
【6】 HCl、HNO₃、H₂SO₄

氢氧化铽易溶于盐酸、硫酸和硝酸, 形成相应的盐。



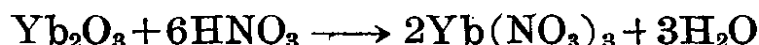
【7】 HIO₃(HIO₄·2H₂O)

当乙酸铽与碘酸溶液作用时, 即有白色粉末碘酸铽形成。高碘酸亦有相似的反应发生。



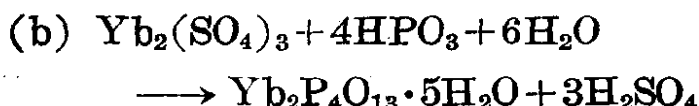
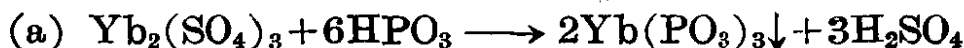
【8】 HNO₃

二氧化二铽易溶于沸硝酸, 形成大的透明棱晶体硝酸铽。



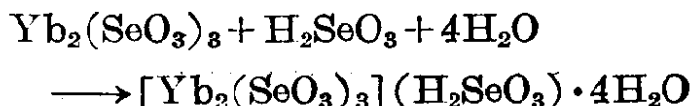
【9】 HPO₃

硫酸铽溶解于熔融的偏磷酸中, 但有小部分保留不溶解而呈偏磷酸铽(a)。当将溶液蒸发时, 即有磷酸铽形成(b)。



【10】 H₂SeO₃

将亚硒酸铽与过量的亚硒酸溶液作用后, 再把溶液蒸发, 则有四水合亚硒酸氢铽的白色棱晶物形成。



【11】 $\text{H}_2\text{SO}_4(\cdot\epsilon)$

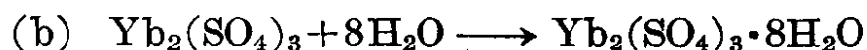
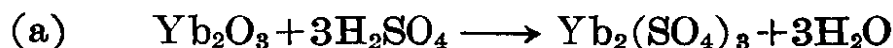
(1) 当氯化镱在硫酸的参加下进行电解还原时, 则有硫酸亚镱形成。



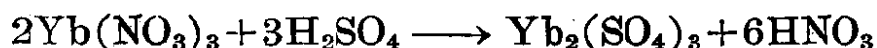
(2) 硫酸亚镱在硫酸根离子的参加下, 能于酸性溶液中借电解还原而沉淀析出。当电流被切断时, 则沉淀徐徐溶解而释放出氢。



(3) 三氧化二镱易溶于沸硫酸, 生成闪光的稳定的八水合硫酸镱棱晶体。

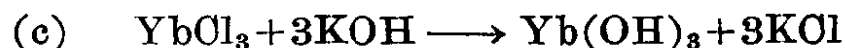
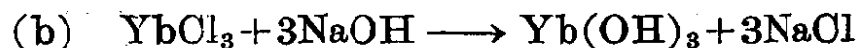


(4) 当硝酸镱和浓硫酸的混合物共加热之, 则有无水硫酸镱形成。



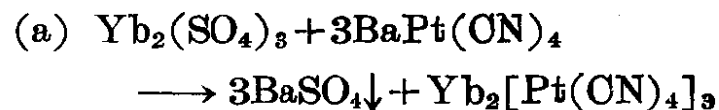
【12】 NH_4OH 、 KOH 、 NaOH

氢氧化铵与镱盐溶液作用时, 即有胶凝的透明氢氧化镱形成。钠和钾的氢氧化物亦有相似的反应。



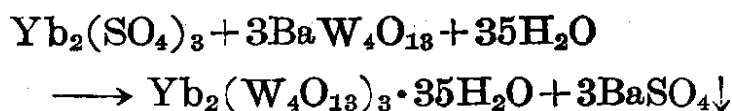
【13】 $\text{BaPt}(\text{CN})_4$

硫酸镱溶液与氰亚铂酸钡溶液作用时, 即有反应(a)发生。将上述反应生成的硫酸钡滤去, 滤液予以蒸发, 即有氰亚铂酸镱的红色结晶形成(b)。

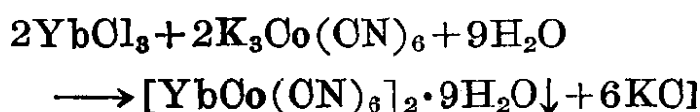


[14] BaW₄O₁₃

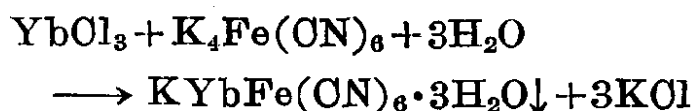
硫酸镱的浓溶液与偏钨酸钡的浓溶液作用后，即有硫酸钡生成。将过滤后的溶液予以浓缩，得到钨酸镱的棱形结晶。

**[15] K₃Co(CN)₆**

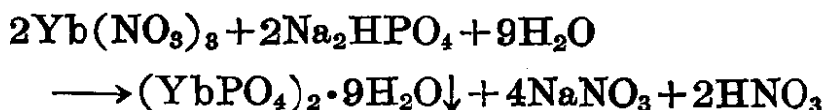
当氯化镱和氰高钴酸钾的沸溶液共混合后，即有氰高钴酸镱沉淀形成。

**[16] K₄Fe(CN)₆**

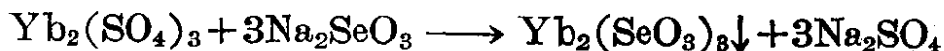
当氯化镱溶液与亚铁氰化钾溶液作用后，生成白色亚铁氰化镱钾(氰亚铁酸镱钾)沉淀。

**[17] Na₂HPO₄**

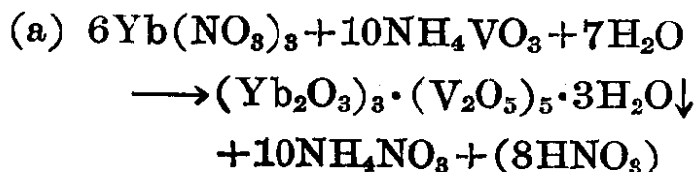
硝酸镱溶液与磷酸氢二钠溶液作用时，生成透明冻胶样稠度的磷酸镱形成。

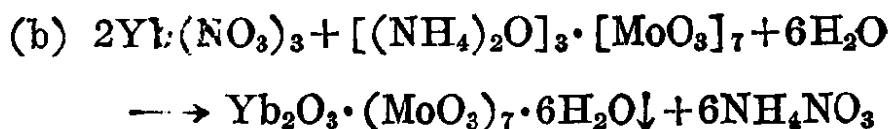
**[18] Na₂SeO₃**

过量的亚硒酸钠溶液与硫酸镱溶液作用后，即有无定形亚硒酸镱沉淀形成。

**[19] NH₄VO₃, [(NH₄)₂O]₃·(MoO₃)₇**

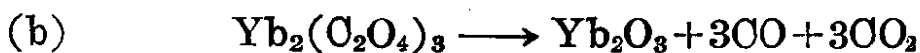
当硝酸镱的溶液与偏钒酸铵溶液作用时，即有黄色沉淀形成(a)。钼酸铵的溶液亦有相同形式的反应形成。



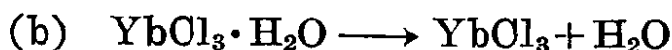
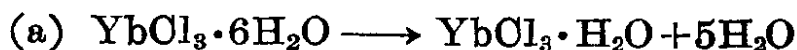


【20】 加热

(1) 当水合草酸铽加热时, 则有白色粉末三氧化二铽形成。



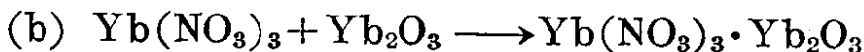
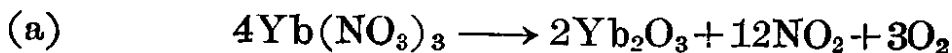
(2) 当六水合氯化铽在无水氯化氢气流下加热至 105°C 时, 即失去五分子水而形成一水合物(a)。如在 170°C 持久加热, 则将失去其最后一分子水而生成无水氯化铽(b)。



(3) 当铽和铈的硝酸盐谨慎地加热时, 则铽将与铈分离开来。硝酸铽首先被分解。

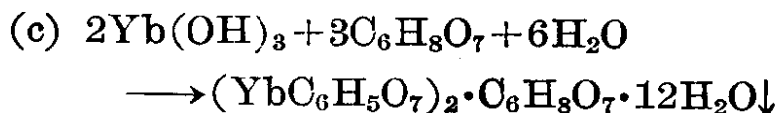
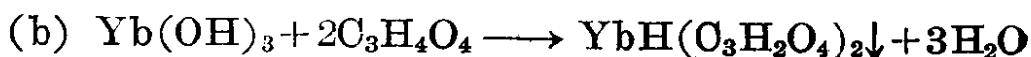
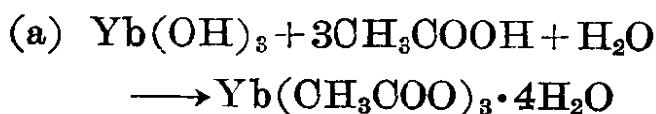


(4) 当硝酸铽加热时, 即有碱式硝酸铽形成。



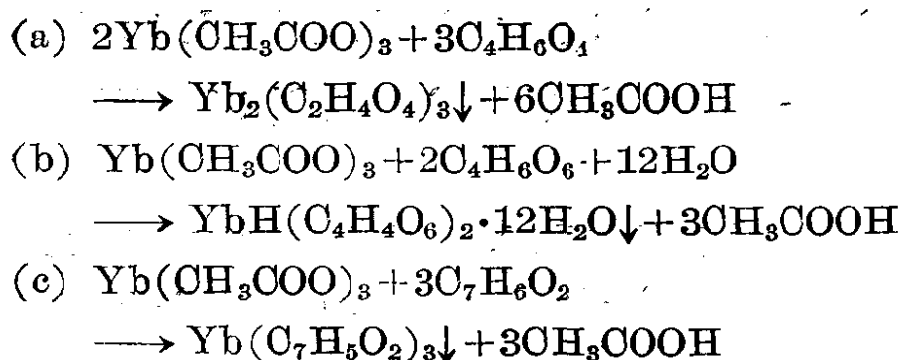
【21】 CH_3COOH 、 $C_3H_4O_4$ 、 $C_6H_8O_7$

氢氧化铽和冰乙酸反应, 生成乙酸铽。当与丙二酸及柠檬酸反应亦生成相应的酸式盐, 这些盐均为小的针型结晶物。



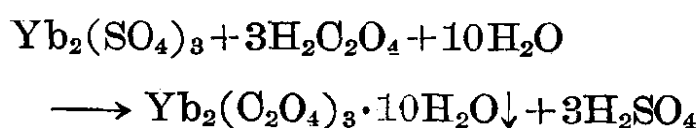
【22】 $C_4H_6O_4$ 、 $C_4H_6O_6$ 、 $C_7H_8O_2$

乙酸铽和丁二酸(即琥珀酸)溶液共同煮沸后, 即生成丁二酸铽沉淀(a); 若和酒石酸反应, 则生成酒石酸氢铽(b); 它与苯甲酸(即安息香酸)反应后的生成物为苯甲酸铽(c)。



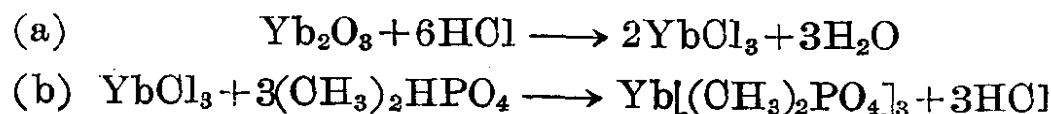
【23】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

硫酸镱的温热溶液与草酸作用时，即有十水合草酸镱的白色针状结晶形成。



【24】 $(\text{CH}_3)_2\text{HPO}_4, \text{HCl}$

当三氧化二镱溶解于微过量的盐酸中后，再与酸式磷酸二甲酯作用，结果有二甲基磷酸镱形成。



镭 Ra

金属镭呈银白光泽，熔点约 770°C ， $^{226}_{88}\text{Ra}$ 为 α 放射体，半衰期 1622 年。镭及其化合物由于放射性的缘故，发生淡蓝色的荧光。

镭在周期表中处于钡的下面，因此是一个活泼的金属，也就是最活泼的碱土金属。在空气中能和氮及氧化合。

镭能剧烈分解水，释出氢，生成氢氧化镭 $\text{Ra}(\text{OH})_2$ 溶液。镭的射线还引起化学作用，将水分解。

新制备的镭盐是无色的（除非阴离子部分有色）。长久放置，由于衰变产物的积累而变为灰棕色。

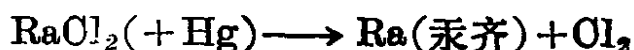
挥发性的镭盐在火焰中产生深红色。它的电弧光谱有特征的 482.6 和 468.2 纳米光谱线，可作为检定之用。但镭的检定，常利

用它的放射性。镭蜕变为氡,由氡的半衰期可以确定镭的存在,由氡的放射性可以确定镭的含量。

镭离子的反应

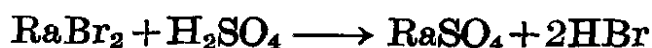
【1】 Hg

当氯化镭水溶液在电解(以汞为阴极)时,镭沉积于汞阴极上,蒸馏去汞,可得金属镭。



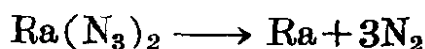
【2】 H₂SO₄

当溴化镭与硫酸共蒸发至干,即有纯的硫酸镭形成。



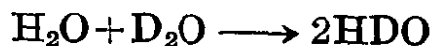
【3】 加热

当叠氮化镭于180~250°C在真空中加热数小时后,即呈金属镜的镭形成。



氘 D

氘亦称重氢,是氢的重同位素。与氢相似,氘与氧的化合物是重水(D₂O)。通常重水占普通水重量的0.02%,但是,H₂O和D₂O之间呈下列的平衡:



重水能和化合物中—OH或—NH基的H立刻发生交换。反之,与—OH基中的H,一般不发生交换。

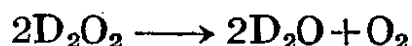
重水可与空气中的水蒸气(潮气)发生交换,实际上是重水蒸发,水蒸气凝聚。当重水暴露于潮湿空气时,它的浓度会逐渐下降。

氢的重同位素除稳定的D外,还有质量数等于3的放射性同位素,叫做氚(T),系β放射体。

氘 的 反 应

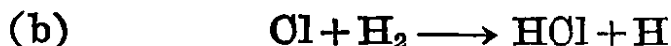
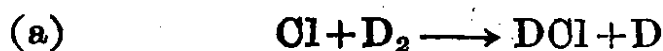
【1】 Au

过氧化氘与金属金接触后, 其所发生的催化分解反应远较过氧化氢为慢。



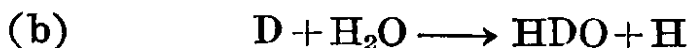
【2】 Cl₂、光

氘和氯的光学反应(a), 在常温下进行, 常较氢(b)的相互反应为慢。



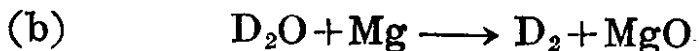
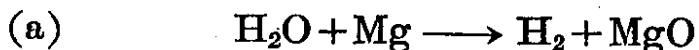
【3】 H

氢原子和重水的交换反应的活化能(a)是与氘原子和水(b)的反应相同。



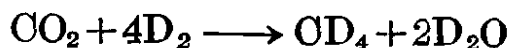
【4】 Mg

在研究重水所形成的热时, 其所有的方法是与水(a)相似, 即将重水与金属作用, 结果形成金属的氧化物和氘(b)。



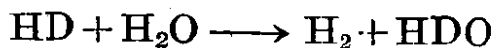
【5】 CO₂

当氘气与二氧化碳在载体上的镍催化剂参加下, 于 350°C 作用时, 即有四氘甲烷形成。

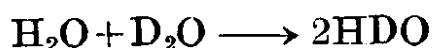


【6】 H₂O

(1) 氘气和水的交换反应如下式。

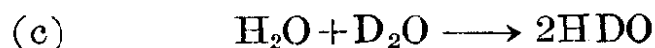
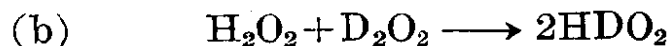


(2) 水和重水间的反应, 曾被研究过, 其反应如下。



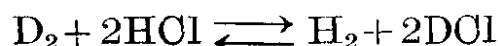
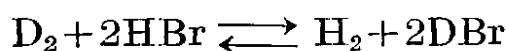
【7】 H_2O_2

当重水与过氧化氢作用时,即迅速发生下列的交换反应。



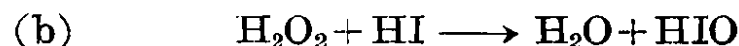
【8】 HBr 、 HCl

氘和溴(氯)化氢作用时,形成含有溴(氯)化氘的平衡混合物。仲氢和溴(氯)化氢则产生另一个平衡混合物。



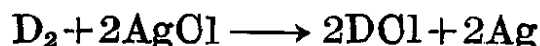
【9】 HI

过氧化氘和碘化氢的反应速度是 0.60 倍于过氧化氢和碘化氢的相似反应。



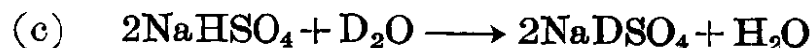
【10】 AgCl

当氘通至氯化银(在 700°C 时)上,即有氯化氘形成。



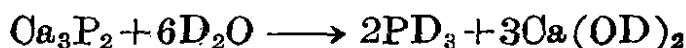
【11】 KHF_2 、 KH_2PO_4 、 NaHSO_4 、 SrCl_2

当氟氢化钾、磷酸二氢钾、硫酸氢钠在重水中进行重复再结晶时,即有相应的含氘化合物形成。二氯化锶则直接与重水结合,形成六重水合二氯化锶。



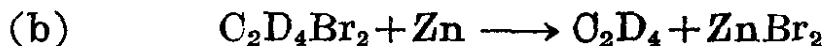
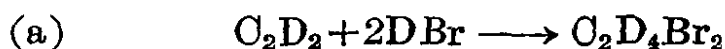
【12】 Ca_3P_2

当氧化氘与二磷化三钙共蒸馏时,即有磷化(三)氘形成。微量的氧化氘和二磷化四氘(P_2D_4)均可借分馏而除去。



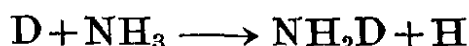
【13】 DBr

氘乙炔与溴化氘作用后,继续与锌反应,即得氘乙烯

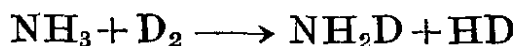


【14】 NH_3

(1) 当氘原子与氨的交换反应发生时,常伴有活化能 46.06 焦。

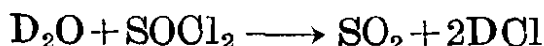


(2) 在常温下,当有铁催化剂参加时,氘和氨中的氢交换反应如下。



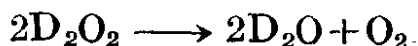
【15】 SOCl_2

氧化氘与亚硫酰(二)氯作用时,生成二氧化硫和氯化氘。



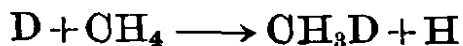
【16】 分解

碱性过氧化氘(在玻璃表面上)的分解是一级反应。这个反应的速率较过氧化氢要慢得多。



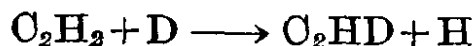
【17】 CH_4

氘原子与甲烷在 500°C 左右作用时,即发生下列反应。



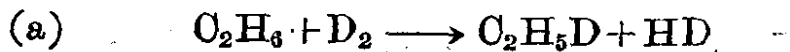
【18】 C_2H_2

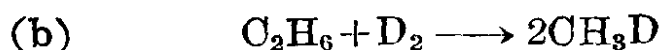
氘原子与乙炔作用时,系通过形成一个似 $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}$ 的分子而发生交换反应。这种活化能常少于 20.39 焦。



【19】 C_2H_6

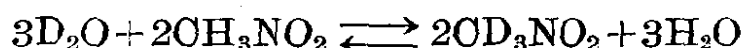
乙烷和氘进行反应时,在 90°C 和 140°C 间有反应(a)发生,在 200°C 时有反应(b)形成。





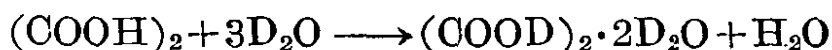
【20】 CH_3NO_2

当近乎等重量的氧化氘与硝基甲烷进行交换反应时，则有硝基氘甲烷形成。



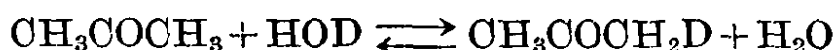
【21】 $(COOH)_2$

在真空中，无水草酸与氧化氘蒸发后，即有二重水合草酸氘形成（它的熔点为 $95.5 \sim 97.5^\circ C$ ，其相应的含氢化合物的熔点为 $99.8 \sim 100.7^\circ C$ ）。



【22】 CH_3COCH_3

重水与丙酮间的交换反应之平衡常数约为 2，亦即氘优先地进入丙酮中。



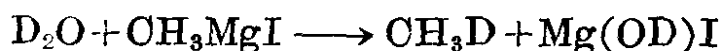
【23】 C_6H_5COCl

当苯酰氯在升高的温度下与氧化氘作用时，将有氯化氘形成。



【24】 CH_3MgI

当氧化氘的二噁烷 (Dioxane) 溶液加至碘化甲基镁中，即生成一氘甲烷。



钬 Ho

钬为镧系元素，是一种稀土元素。密度为 8.79 克/厘米^3 ，熔点 $1474^\circ C$ ，沸点 $2695^\circ C$ 。钬有金属光泽。与水能缓慢作用，溶解于稀酸。盐类是黄色。

钬的氧化物 Ho_2O_3 为淡绿色，溶解于无机酸生成三价离子的

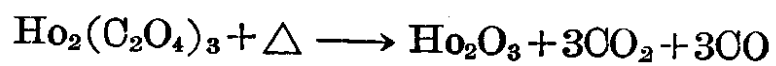
黄色盐。

钛的化合价主要是三价。

钛离子的反应

【1】 加热

草酸钛经加热后,即有一氧化碳和二氧化碳释出,并留下三氧化二钛。



【2】 其他

参考:钪、镱、铪、铪、铪、铪的反应。

第二章

阴离 子

第 一 节

在本节中的阴离子, 它们的钙盐均不溶于水。

属于本节中的阴离子有:

碳酸根离子 CO_3^{2-}

碳酸氢根离子 HCO_3^-

(附 碳、一氧化碳、二氧化碳和脲等的反应)

草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

酒石酸根离子 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

氟离子 F^-

亚硫酸根离子 SO_3^{2-}

(附 焦亚硫酸和磺酸根离子的反应)

亚砷酸根离子 AsO_3^{3-}

(附 偏亚砷酸根离子 AsO_2^-)

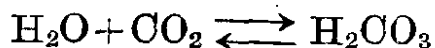
砷酸根离子 AsO_4^{3-}

磷酸根离子 PO_4^{3-}

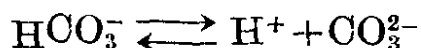
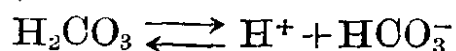
(附 磷离子及其相关化合物的反应)

碳酸根离子 CO_3^{2-}

碳酸是由二氧化碳溶于水生成的, 溶液呈弱酸性反应; 它只能存在于稀溶液中, 且为非常不稳定的化合物, 甚易重新分解为水和二氧化碳:

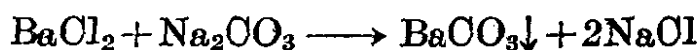
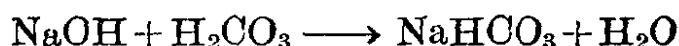


碳酸是一种弱酸, 在溶液中的离解为:

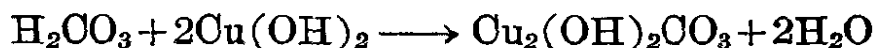


碳酸能生成两种盐类: 即正盐和酸式盐。在大多数情况下, 碳

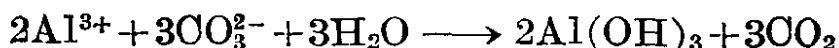
酸作用于碱,或以可溶性碳酸盐和其他酸的盐起置换反应,都可以制得碳酸盐。



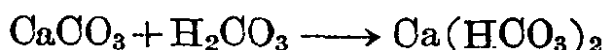
碳酸与弱碱作用后,多数仅能生成碱式盐类。



碳酸盐存在自然界中很多,如碳酸钙和碳酸镁等。在中性碳酸盐中只有碱金属的碳酸盐溶解于水,其余则不溶解。除钾、钠、铵等阳离子外,其余的阳离子遇 CO_3^{2-} 离子后将沉淀为正盐或碱式盐,有些离子如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 则生成氢氧化物。



许多碳酸盐特别是碱土金属的碳酸盐,溶解于过量的碳酸后,形成重碳酸盐(酸式碳酸盐)。

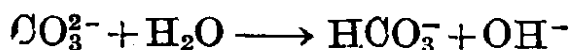


重碳酸盐的溶液很不稳定,倘予煮沸或在空气中放置过久,则将分解而放出二氧化碳,并生成正盐而又重新沉淀。例如:



酸式碳酸盐中除碱金属的酸式碳酸盐溶解于水外,碱土金属和少数其他金属的酸式碳酸盐亦溶解于水。

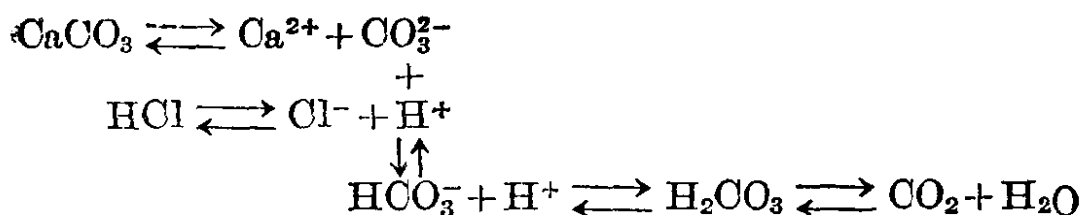
由于碳酸盐是由强碱和弱酸作用所形成,故其水溶液具有碱性反应。



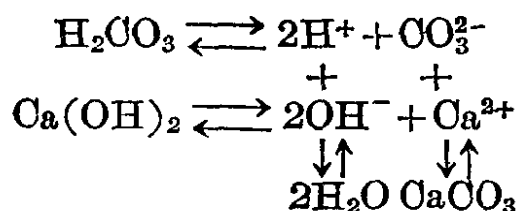
碳酸根离子的反应

【1】 稀无机酸

稀无机酸能分解所有的碳酸盐,并且放出二氧化碳气泡,其反应如下:



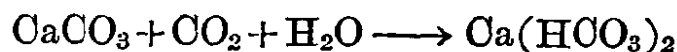
当这个放出的二氧化碳与氢氧化钙接触后, 则上述的一系列的反应即行逆向, 因为氢氧化钙中的 OH^- 离子将 H^+ 离子移走, 结果在溶液中有足量的碳酸根离子, 以致超出了碳酸钙的“溶度积”, 于是有沉淀发生。



这个反应并不是碳酸根的特殊反应, 因为亚硫酸根亦能产生相似的沉淀(注)。假定在酸中加入氯酸钾后, 则这个反应将为碳酸根的特殊反应。当有 H^+ 离子存在时, 氯酸根离子即变成氧化剂, 并能使所有其他能产生气体性产物的各种离子, 都氧化为非挥发性产物。在这种情况下, 由溶液中所放出的气体看来, 实系碳酸根离子的阳性表示。

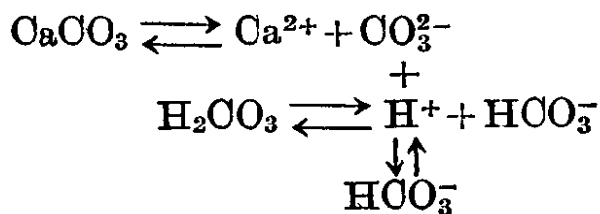
注 酸与亚硫酸盐或硫代硫酸盐作用时放出 SO_2 , 被 Ca(OH)_2 吸收后, 可能生成白色 CaSO_3 的沉淀, 故 SO_3^{2-} 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子的存在妨碍 CO_3^{2-} 的鉴定。为此在加入酸之前, 必须在溶液中加入氯酸钾(或 H_2O_2 溶液、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等均可), 使 SO_3^{2-} 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子氧化为 SO_4^{2-} 离子。

在此处应该注意, 过量的二氧化碳可能使初出现的 CaCO_3 (或 BaCO_3) 的浑浊逐渐消失, 因为这时生成了可溶性的酸式盐:

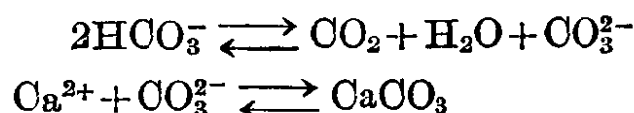


【2】 钙盐

可溶性钙盐遇冷的可溶性碳酸盐的浓溶液, 生成白色碳酸钙沉淀。这个胶性沉淀在放置时, 即徐徐结晶, 并形成团块, 如予加热, 则将迅速形成。新鲜形成的沉淀甚易溶解于所有强酸, 甚至乙酸和碳酸。其与碳酸的反应如下:

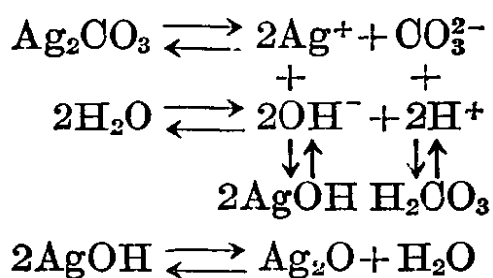


在加热时, 碳酸被分解并有二氧化碳放出, 这样使第一个反应逆向进行, 碳酸钙重新沉淀。

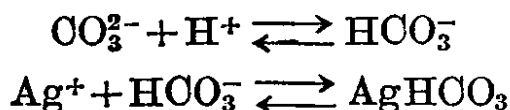


【3】 硝酸银

硝酸银加至可溶性的碳酸盐溶液中, 即生成白色碳酸银沉淀, 当这个沉淀用水煮沸, 即变为棕色。这是由于因水解而生成的氧化银之故。



如果在已中和的碳酸盐溶液中加入硝酸银, 则将生成少量的碳酸氢银白色沉淀; 但当加进几滴氢氧化铵时, 则沉淀增多。必须注意, 中和碳酸盐的碱性溶液要在冷的情况下进行; 在中和时应避免加入过量的酸。否则, 可能使本试验完全不生成沉淀。



碳酸银和碳酸氢银均易溶解于酸(盐酸除外)及氢氧化铵。

【4】 氯化钡

氯化钡与可溶性碳酸盐生成白色碳酸钡沉淀, 在冷时溶液放置后, 沉淀即徐徐形成, 但在加温时则反应更快, 结果变为结晶和稠块。

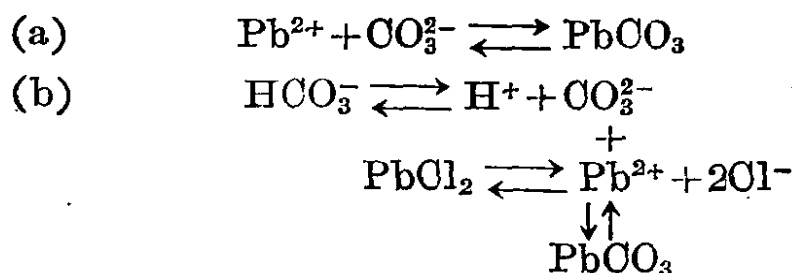


碳酸钡溶解于酸(硫酸除外)并放出二氧化碳。

这个反应如果在已中和的碳酸盐溶液中进行, 则并无沉淀生成; 但当加入不含有碳酸铵的氢氧化铵时, 则有白色碳酸钡沉淀形成。

【5】 氯化铅

氯化铅加至碱金属的碳酸盐或重碳酸盐的水溶液中, 即生成凝乳状白色碳酸铅沉淀。



游离的碳酸将妨碍反应的进行; 碳酸铅溶解于乙酸。

【6】 碳酸钠-酚酞

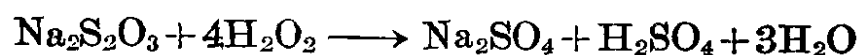
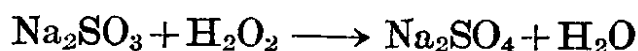
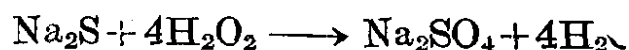
这个反应是根据这样一个事实建立的, 即酚酞遇可溶性的碳酸盐变为粉红色, 而遇可溶性的重碳酸盐则变为无色。故当碳酸盐被稀酸作用而释出的二氧化碳, 如与被碳酸钠溶液染为粉红色的酚酞溶液接触, 则可借颜色的消褪而证明之。其反应发生如下:



碳酸钠溶液的浓度在实验情况下, 必须达到不因空气中的二氧化碳而褪色为止。

硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、氰化物、氰酸盐、氟化物、亚硝酸盐和乙酸盐将干扰这个反应。

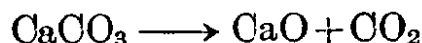
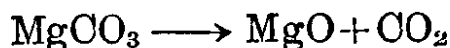
含硫化合物的阴离子可以定量地用过氧化氢氧化为硫酸盐, 而后再进行试验。



氰化物可以用氯化汞的饱和溶液和硫酸等变为微离解的氰化汞。亚硝酸盐可以加盐酸苯胺而除去之。

【7】 灼烧

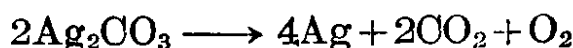
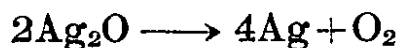
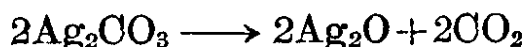
碱金属的碳酸盐在灼烧时,一般只在很高的温度下才被分解;大多数其他的碳酸盐则显著地较易分解为金属的氧化物和二氧化碳。



碱金属的酸式碳酸盐在加热时变为碳酸盐



贵金属的碳酸盐分解为单体金属、二氧化碳和氧:



【8】 玫红酸(Rosolic acid) $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$

玫红酸的醇溶液(0.2%)与氢氧化钡溶液作用后,即呈红色,但遇游离碳酸,即褪色。

碳酸氢根离子(重碳酸根离子) HCO_3^-

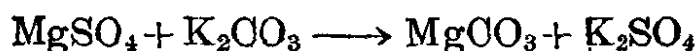
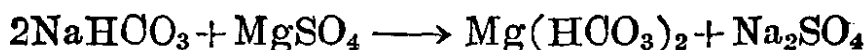
碱金属的重碳酸盐以及其他大部分重碳酸盐均溶解于水。碱金属的重碳酸盐在加热时变为碳酸盐。



碳酸氢根离子的反应

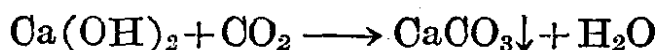
【1】 MgSO_4

在重碳酸盐(如碳酸氢钠)的冷溶液中,加入硫酸镁溶液后,则在冷时,无沉淀发生,因为重碳酸镁 $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ 能溶解于水。倘将溶液煮沸,则有碳酸镁 (MgCO_3) 白色沉淀形成,同时或带有若干碱式碳酸盐。碳酸盐溶液与硫酸镁溶液在冷时相互作用时,即有白色碳酸镁沉淀生成。



【2】 煮沸

将重碳酸盐溶液煮沸, 即有二氧化碳放出, 后者或可应用石灰水来进行检验。



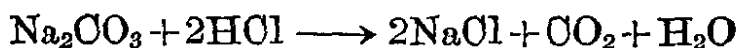
【3】 HgCl_2

将氯化汞溶液加至重碳酸盐溶液中, 无沉淀发生。但碳酸盐在冷时遇氯化汞溶液, 则有淡红棕色的碱式碳酸盐($\text{Hg}_4\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$)沉淀形成。



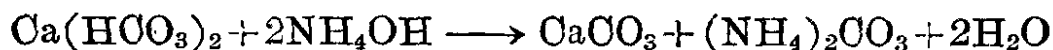
【4】 加热

将若干固体重碳酸钠放在干燥的试管中加热, 则有二氧化碳放出。其残渣当与稀无机酸作用时, 则亦有二氧化碳放出。



【5】 氨溶液

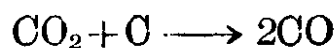
在碳酸盐的存在下, 检验重碳酸根时, 一般常将重碳酸钙 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ 溶解于水, 并依靠它与氨溶液的作用而转变为碳酸钙(CaCO_3)的原理来进行的。通常先加过量氯化钙溶液于样品溶液中, 使碳酸盐沉淀, 过滤, 然后将清净的滤液用氨溶液处理。如果有重碳酸盐存在, 则将有白色沉淀或雾状物形成。



附 碳、一氧化碳、二氧化碳和脲等的反应

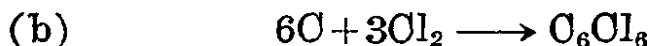
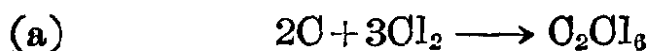
【1】 C

在 1000°C 高温下, 二氧化碳可被热的碳还原为一氧化碳。

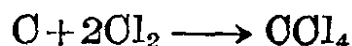


【2】 Cl_2

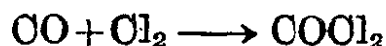
(1) 当碳在氯气中燃烧时,即形成六氯(代)苯和六氯乙烷。



(2) 氯通至含碳的红色辉光的管中,即产生四氯化碳。

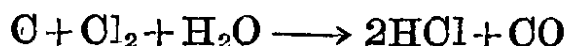


(3) 一氧化碳与氯在日光照射下进行反应,即生成光气。



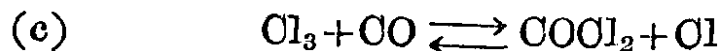
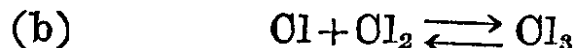
【3】 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当水蒸气和氯的混合物通入加热至暗红的活性炭上,即产生下列反应。



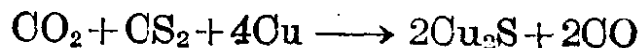
【4】 $\text{Cl}_2 + \text{光}$

在光合光气时,是通过形成 Cl_3 分子后完成的。



【5】 $\text{Cu} + \text{CS}_2$

二氧化碳和二硫化碳蒸气通至热的铜上,即生成硫化亚铜和一氧化碳。



【6】 Fe

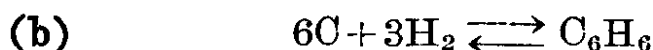
碳和铁在温度 700°C , 压力 (0.05×133.322) 帕下,可直接结合,反应如下。



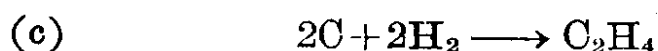
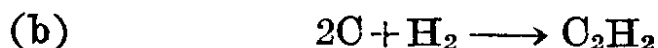
【7】 H_2

(1) 随着压力的升高,碳和氢于 900°C 时,可反应生成乙炔和苯,但若温度降低,则反应又逆向进行。

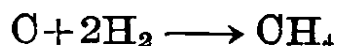




(2) 当温度始终保持在 1100℃ 以上时, 纯碳可直接和纯氢结合而形成甲烷。若温度升至 1500℃ 以上, 则甲烷的生成量将随温度升高而增加。倘温度升至 1850℃ 以上, 则乙炔和乙烯亦随之形成。



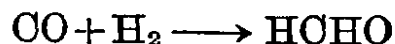
(3) 当氢气流通至加热(约 1200℃)的碳上, 则氢和 1% 甲烷组成的混合物即达平衡状态, 且无其它碳氢化合物生成。



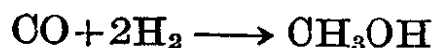
(4) 一氧化碳和氢以 3:5 的比例在 275~280℃ 加热反应(以镍-氧化铝为催化剂), 其反应生成物为混合气体, 在这个混合物中, 二氧化碳的含量为甲烷的一半。



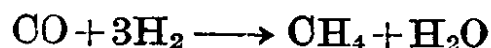
(5) 一氧化碳和氢在紫外光作用下即生成甲醛。



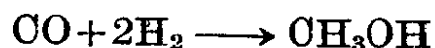
(6) 当一氧化碳和氢在高温高压下通至催化剂上, 即形成甲醇。



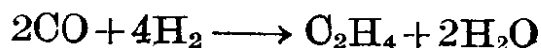
(7) 一氧化碳和氢在催化剂(氢氧化铵和硝酸镍的混合物)的参加下, 于 290~310℃ 反应时, 即有甲烷生成。



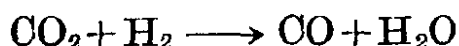
(8) 一氧化碳和氢在温度 300~600℃, 压力(150×101.325)~(200×101.325)千帕下进行反应, 同时以金属盐(如铬酸盐、锰酸盐等)作催化剂, 其反应生成物为甲醇。



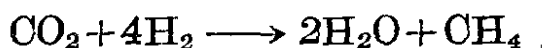
(9) 一氧化碳和氢在催化剂(以硝酸镍和氯铂酸铵浸渍的焦炭)参加下, 于 100℃ 反应时, 即有乙烯生成。



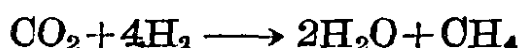
(10) 在暗红炽热时, 二氧化碳即可被氢气还原为一氧化碳。



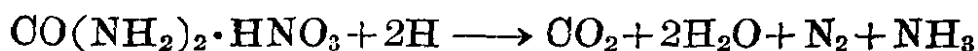
(11) 氢和二氧化碳的混合气, 在镍的存在下被加热至 350°C 以上时, 即生成甲烷。



(12) 二氧化碳和氢的混合气首先在 200°C 时通过铜的催化, 然后在 190°C 通过镍的催化, 亦能产生甲烷。



(13) 当硝酸脲被锌和盐酸还原后, 即有氮、氨、二氧化碳和水形成。



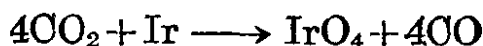
【8】 $\text{H}_2 + \text{N}_2$

当氢和氮通入加热至 3500°C 的碳上, 即有 35% 氰化氢生成。



【9】 Ir

在高温下, 二氧化碳可使铱氧化为四氧化铱。

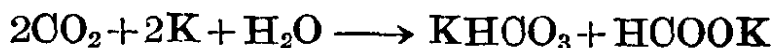


【10】 K

(1) 钾和碳在电炉中加热后, 它的反应生成物为碳化钾。

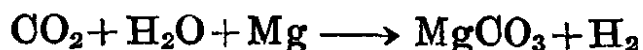


(2) 钾暴露在温热而潮湿的二氧化碳气氛后, 即生成碳酸氢钾和甲酸钾。



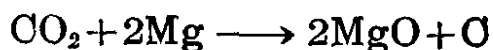
【11】 $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$

镁溶解于碳酸后, 即生成碳酸镁, 并有氢释出。



【12】 $\text{Mg} + \text{加热}$

二氧化碳被镁还原后, 生成氧化镁和碳。

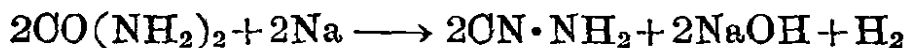


【13】 Na

(1) 光气与钠在温热时反应, 即转化为氯化钠和一氧化碳。

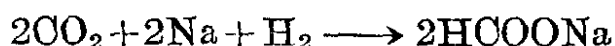


(2) 脲与金属钠加热后, 即脱氢而形成氨基氰。



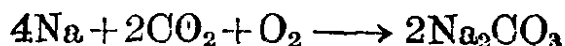
【14】 Na + H₂

二氧化碳与钠和氢反应后, 即生成甲酸钠。



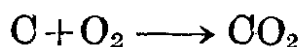
【15】 Na + O₂

当二氧化碳与空气通入置有钠的试管中, 并予微热, 即生成碳酸钠。

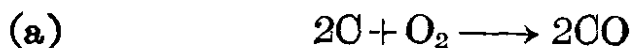


【16】 O₂

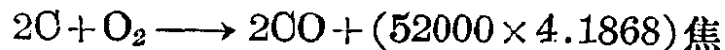
(1) 当碳和氧在 600°C 反应时, 即生成二氧化碳, 但温度为 900°C 时, 则其反应趋势将呈逆向进行。



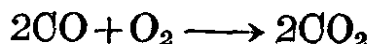
(2) 碳可吸收空气中的氧, 在低温加热时, 将有一氧化碳和二氧化碳同时形成。



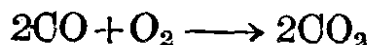
(3) 由碳和氧的化学反应产生的热量, 可用于电子发射的研究。



(4) 干燥的一氧化碳在温度 -10°C 时, 如以二氧化锰和氧化亚铜为催化剂, 即能百分之百地被氧化为二氧化碳。

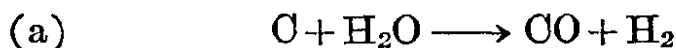


(5) 在 20~26°C 时, 当一氧化碳和空气的混合物通至湿润的磷时, 即会不完全地转化为二氧化碳。



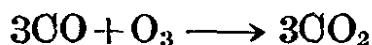
【17】 O₂ + H₂O

在碳氢化合物的热分解反应中, 碳在高温时可被氧或水蒸气氧化成一氧化碳。



【18】 O₃

一氧化碳在光的照射下, 若遇臭氧, 则将生成二氧化碳。



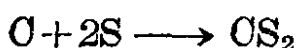
【19】 Rn

一氧化碳如与氡混和后, 将会导致其自身的分解。

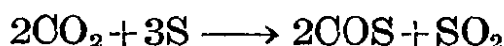


【20】 S

(1) 在高温下, 碳和硫可直接化合成二硫化碳。

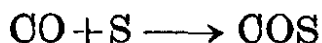


(2) 二氧化碳通入沸腾的硫中, 即生成二氧化硫和硫化羰。



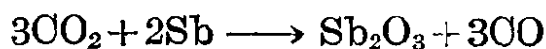
【21】 S + 加热

一氧化碳和硫蒸气通过灼热的试管, 即可形成硫化羰。



【22】 Sb

金属锑在二氧化碳气氛中加热至 1100°C, 即生成三氧化二锑和一氧化碳。



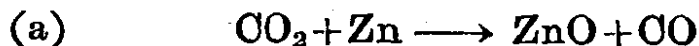
【23】 Si

硅和碳在真空条件下, 于 1250~1300°C 反应时, 可直接结合为碳化硅。若温度高于 1400°C, 则反应即加速。



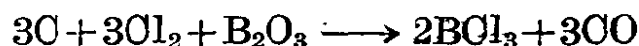
【24】 Zn + C

熔融的锌、铁或碳在二氧化碳气氛中, 即可生成一氧化碳。

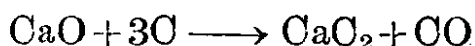


【25】 $B_2O_3 + Cl_2$

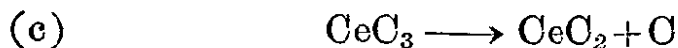
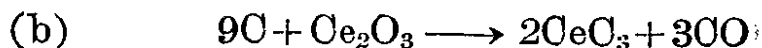
当干燥氯气通至碳和三氧化二硼的强热混合物中时,即有三氯化硼生成。

**【26】 CaO**

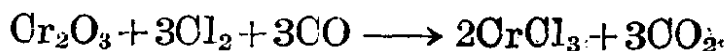
当石灰和碳(糖的碳)的混合物在碳坩埚中加热(70伏, 350安)时,即有碳化钙生成。

**【27】 CeO_2**

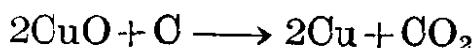
碳可还原二氧化铈,其反应如下:

**【28】 $Cr_2O_3 + Cl_2$**

氯和一氧化碳的混合物通入加热至暗红色无晶形三氧化二铬上,即形成三氯化铬。

**【29】 CuO**

一氧化铜和活性碳(极细的粉末状碳)的混合物加热至高温时,即可制得二氧化碳。

**【30】 CO_2**

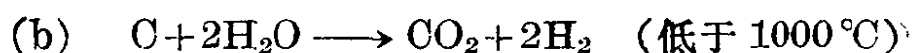
二氧化碳和热的碳反应时,即被还原为一氧化碳。

**【31】 $CO_2 + H_2$**

一氧化碳,氢,二氧化碳和水在高温下混合后即形成甲醛。

**【32】 H_2O**

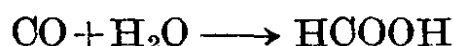
(1) 碳和水蒸气可在高温下反应,分别生成一氧化碳和二氧化碳。



(2) 一氧化碳和水共加热时,即形成二氧化碳和氢。



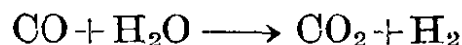
(3) 一氧化碳和水可结合成甲酸。



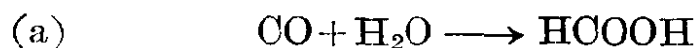
(4) 一氧化碳和水在镍催化剂参加下,于 200~400°C 反应时,即生成甲烷。



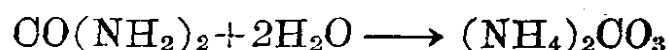
(5) 一氧化碳和水在适当的催化剂参加下,于 400~600°C 反应时,即有二氧化碳和氢形成。



(6) 一氧化碳和水在 202650 千帕下反应(以 0.4 摩/升硫酸为催化剂),结果形成甲酸。



(7) 尿中的脲可经煮沸而转化为碳酸铵。



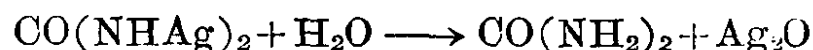
(8) 在常温常压下,二氧化碳与水反应,仅有一小部分化合为碳酸,但温度升高,生成的碳酸亦随之增加。



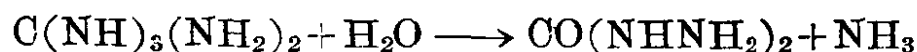
(9) 水与二氧化碳之间的反应,如下列方程式所示。



(10) 当银脲与水煮沸时,它是不稳定的,即水解为脲和氧化银。



(11) 二亚氨基胍在水的碱性溶液中,即分解为卡巴肼和氨。



[33] I_2O_5

一氧化碳在 100°C 时可被五氧化二碘完全氧化,并有二氧化

碳和碘形成。



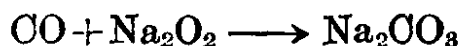
[34] MgO

碳和氧化镁在高温(1700°C 以上)下反应,即形成镁和一氧化碳。

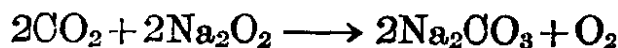


[35] Na₂O₂

(1) 一氧化碳和过氧化钠反应,即生成碳酸钠。

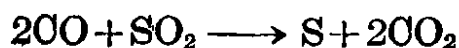


(2) 二氧化碳通至过氧化钠上,即有碳酸钠形成。



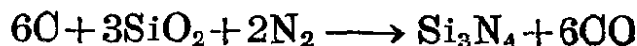
[36] SO₂

当一氧化碳与二氧化硫混和后,通过赤热的试管,即有以下反应发生。



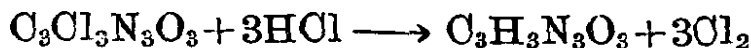
[37] SiO₂ + N₂

碳和二氧化硅的混合物在氮气流中于1400~1500°C加热时,即生成四氮化三硅和一氧化碳。



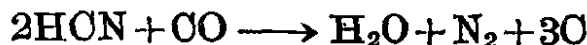
[38] HCl

当三氯氰尿酸与盐酸处理后,即有氰尿酸和氯形成。



[39] HCN

在高温下,氢氰酸和一氧化碳反应后,即有下列反应产物生成。



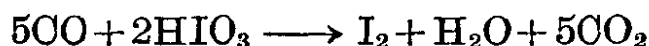
[40] H₂CrO₄

在冷的条件下,铬酸与碳反应时,有少量草酸形成。



[41] HIO₃

一氧化碳和碘酸在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 反应时, 即有下列反应产物生成。



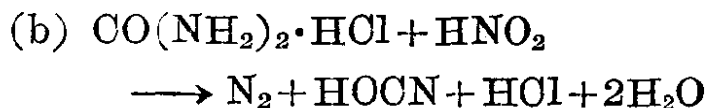
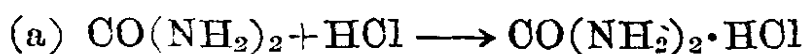
[42] HNO_2

当亚硝酸与脲反应时, 即有氮释出。



[43] $\text{HNO}_2 + \text{HCl}$

纯粹的亚硝酸一般不能和脲反应, 但如有强酸(如盐酸或硫酸)存在时, 反应即能迅速进行。



[44] HNO_3

碳在稀硝酸中加热后, 其最终生成物为氢氰酸。



[45] HNO_3

(1) 脲与浓硝酸处理时, 即分解而徐徐释出一氧化二氮和二氧化碳。其中, 脲中一半的氮变为一氧化二氮, 另一半则转变为硝酸铵。

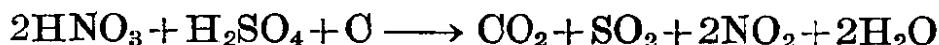


(2) 脲可被硝酸(各种温度和浓度)分解。其分解反应有二种情况: (a) 形成硝酸铵和氰酸, (b) 形成硝酸铵和二氧化碳。当有硝酸铵、硝酸钾和氯化铵存在时(浓度为 $1/2$ 摩/升), 即可促进其分解。



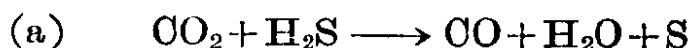
[46] $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

将碳加入由 4 份硫酸和 1 份硝酸组成的混和液后, 碳即被氧化, 并形成二氧化碳, 二氧化硫, 二氧化氮和水。



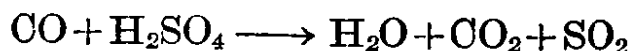
【47】 H_2S + 加热

当二氧化碳和硫化氢的混合物, 通过一红热管时, 即发生下列反应:

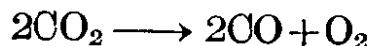


【48】 H_2SO_4

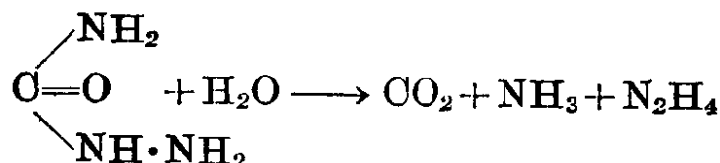
(1) 一氧化碳在 200°C 时, 可使硫酸还原为二氧化硫。



(2) 二氧化碳经硫酸干燥后, 即分解为一氧化碳和氧。如经紫外线照射, 亦发生同样的反应。



(3) 氨基脲与稀硫酸煮沸时, 即有下列反应发生。



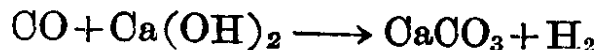
【49】 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

氢氧化钙与二氧化碳反应, 即生成碳酸钙和水。



【50】 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 加热

一氧化碳和氢氧化钙在 500°C 反应时, 生成碳酸钙和氢。

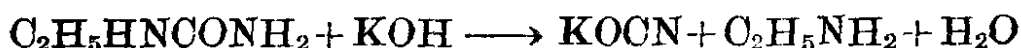


【51】 KOH

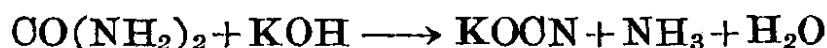
(1) 一氧化碳和氢氧化钾反应, 可生成碳酸钾(a), 亦可能形成甲酸钾(b)。



(2) 乙脲可被氢氧化钾分解, 形成乙胺和氰酸钾。



(3) 当脲与理论量的氢氧化钾和约 20 克无水乙醇在水浴上加热 12 小时, 即转变为氰酸钾。

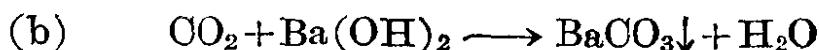


(4) 将二氧化碳通入氢氧化钾中, 即生成碳酸氢钾或碳酸钾。



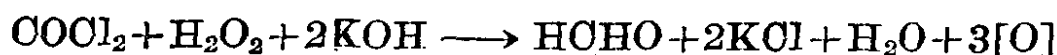
【52】 $\text{KOH} + \text{Ba}(\text{OH})_2$

二氧化碳被氢氧化钾或氢氧化钡吸收后, 即生成碳酸盐。



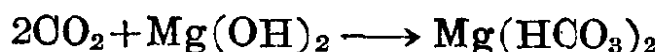
【53】 $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

光气与过氧化氢在碱溶液中反应, 生成甲醛。



【54】 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

二氧化碳通至氢氧化镁的混悬水溶液中, 即有碳酸氢镁形成。



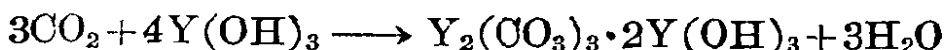
【55】 NaOH

一氧化碳气体在 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 时可被碱石灰吸收, 生成甲酸钠, 湿度能加快反应的进行。



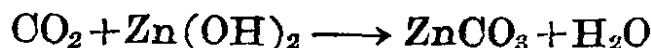
【56】 $\text{Y}(\text{OH})_3$

氢氧化钇的溶液与二氧化碳共同加热时, 即形成下列复盐。



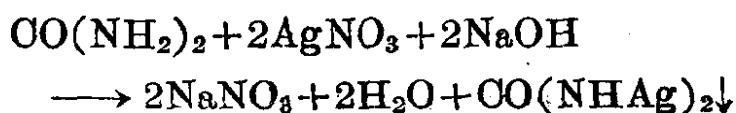
【57】 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

二氧化碳通入氢氧化锌的溶液中, 即生成碳酸锌和水。



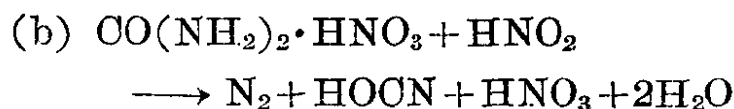
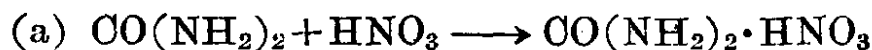
【58】 $\text{AgNO}_3 + \text{NaOH}$

当氢氧化钠加至脲(2 份)和硝酸银(5 份)的溶液中, 即有淡黄色银脲的沉淀形成。



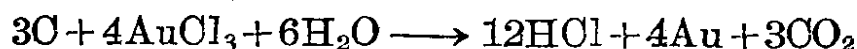
【59】 $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$

在硝酸银和硝酸的存在下, 脲经亚硝酸处理时, 即有氰酸银沉淀析出。



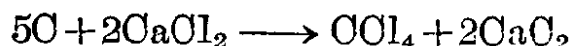
【60】 $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$

碳可还原氯化金(在溶液中)为金属金。



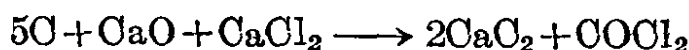
【61】 CaCl_2

碳和氯化钙在电炉中加热时, 即有四氯化碳和碳化钙生成。



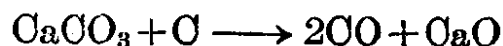
【62】 $\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$

碳、氯化钙和氧化钙的混合物在电炉中加热时, 即有碳化钙和碳酰氯形成。



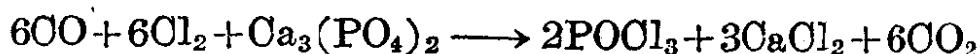
【63】 CaCO_3

碳酸钙和碳的混合物经受高温时, 即生成一氧化碳和氧化钙。



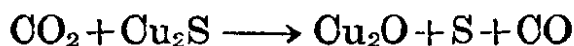
【64】 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Cl}_2$

一氧化碳和氯在催化剂碳的参加下, 与磷酸钙反应, 生成三氯化磷。



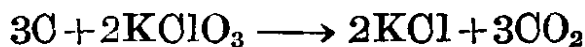
【65】 Cu_2S

硫化亚铜在二氧化碳气氛中加热时, 即生成氧化亚铜, 一氧化碳和硫。



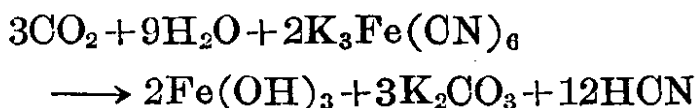
【66】 KClO_3

硝酸和氯酸钾的混合物可将碳氧化为二氧化碳。



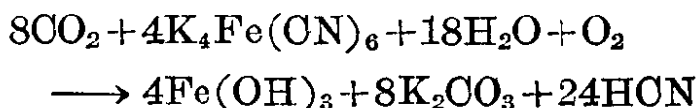
【67】 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

铁氰化钾溶液用二氧化碳饱和后,即生成氢氧化铁,碳酸钾和氰化氢。



【68】 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

亚铁氰化钾溶液用二氧化碳饱和后,亦可生成氢氧化铁,碳酸钾和氰化氢。



【69】 KHS

二氧化碳通至氢硫化钾的乙醇溶液中,即生成碳酸氢钾,硫化氢和乙基碳酸钾。



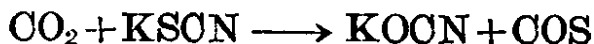
【70】 KHSO_4

碳溶解在熔化的硫酸氢钾中(或与熔化的硫酸氢钾反应),生成硫酸钾、水、二氧化碳和二氧化硫。



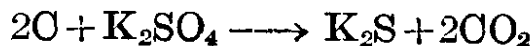
【71】 KSCN

当二氧化碳通至加热的硫氰酸钾时,即有以下反应发生。



【72】 K_2SO_4

碳可使硫酸钾还原,生成硫化钾和二氧化碳。



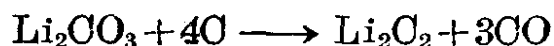
【73】 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$

当碳还原红热的硫酸钾镁时,即形成硫酸钾和氧化镁。



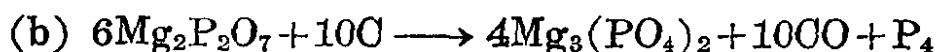
[74] Li_2CO_3

碳酸锂和碳在电炉中加热后,可生成碳化锂。



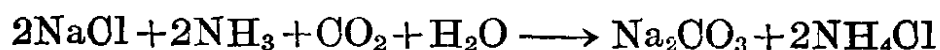
[75] $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

等重的焦磷酸镁与碳混和后,于 1000°C 加热 1 小时,即有 2.5% 的磷挥发出来,若于 1100°C 加热 1 小时,则有 32% 的磷挥发出来。



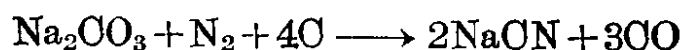
[76] $\text{NaCl} + \text{NH}_3$

二氧化碳与氨混和后,通入氯化钠溶液,即生成碳酸钠和氯化铵。



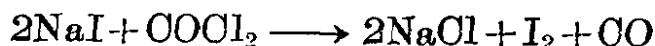
[77] $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{N}_2$

碳酸钠和碳、氮在极细的铁粉存在下共加热时,生成氰化钠和一氧化碳。



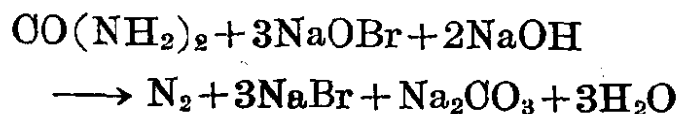
[78] NaI

在定量测定光气时,可将光气通入 2% 碘化钠-丙酮溶液中,然后用标准硫代硫酸钠溶液滴定其释放出的碘。



[79] NaOBr

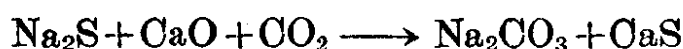
碱性次溴酸钠可分解脲而形成氮、碳酸钠、溴化钠和水。这是测定尿中脲的一个定量方法。



[80] $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaO}$

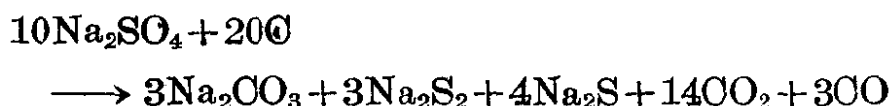
当硫化钠和氧化钙的混和物与过量的二氧化碳经受高温反应

时,即生成碳酸钠和硫化钙。

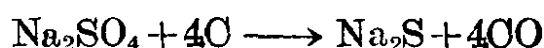


【81】 Na_2SO_4

(1) 硫酸钠可被碳还原,其反应生成物如下:

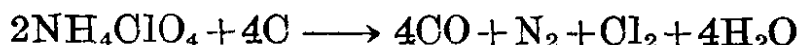


(2) 游离碳和硫酸钠在高温下反应后,可使硫酸钠转化为硫化钠。



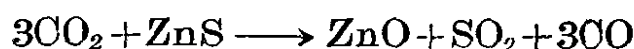
【82】 NH_4ClO_4

在 0°C 时,高氯酸铵和碳反应后,生成一氧化碳、氮、氯和水。

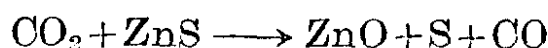


【83】 ZnS

(1) 硫化锌在二氧化碳气氛中加热至 1000°C ,即生成氧化锌、二氧化硫和一氧化碳。



(2) 硫化锌在二氧化碳气氛中加热后,生成氧化锌、硫和一氧化碳。



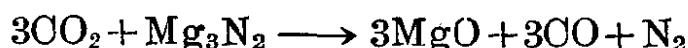
【84】 CaH_2

二氧化碳与氢化钙反应,即生成氧化钙,甲烷和碳。



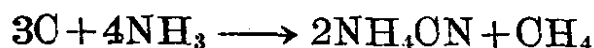
【85】 Mg_3N_2

二氧化碳与二氮化三镁共同在 1250°C 加热 2 小时,即有氧化镁、一氧化碳和氮生成。



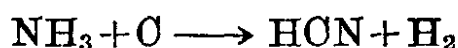
【86】 NH_3

(1) 当氨通至灼热的碳上,即形成氰化铵和甲烷。

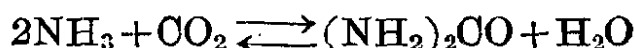


(2) 在焦炉的温度($800\sim 1200^\circ\text{C}$)下,氨和焦炭反应,生成氰

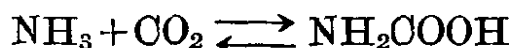
化氢和氢。



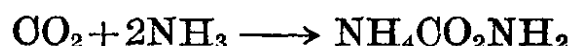
(3) 应用二氧化碳和氨可以合成脲。当温度为 153°C , 反应时间为 2 小时, 则它们可有 (35~37)% 转化为脲。



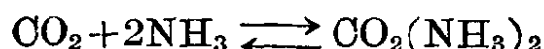
(4) 当二氧化碳以吹泡方法通入浓的氨溶液时, 立即有下列反应发生。



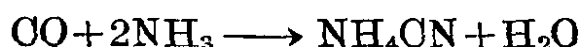
(5) 在充分干燥的情况下, 氨气和二氧化碳间的反应将为之受阻, 但当气体被液化时, 反应则立即进行。



(6) 二氧化碳与氨在高压下反应时, 即有加成化合物形成, 该化合物只有在液相中才稳定。



(7) 一氧化碳和氨反应, 生成氰化铵和水。



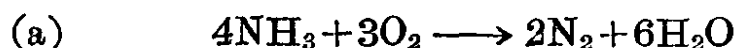
[87] $\text{NH}_3 + \text{CaSO}_4$

硫酸钙与二氧化碳和水及氨的混和物共同反应时, 即形成硫酸铵和碳酸钙。



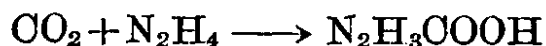
[88] $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

当热湿空气和氨水的混合物通至灼热(白热)的活性碳上, 即有下列反应产物生成。



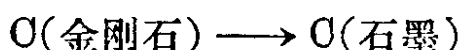
[89] N_2H_4

二氧化碳以吹泡方式通入肼的浓溶液中, 即生成肼羧酸。

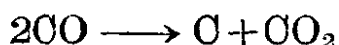


[90] 加热

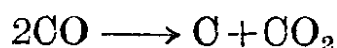
(1) 金刚石在 1400°C 加热 10 分钟, 即形成石墨。



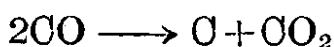
(2) 在 169°C 时, 一氧化碳将被不完全地分解为碳和二氧化碳。



(3) 当一氧化碳加热至 300°C 时, 以氧化铁为催化剂, 即有高度活性的碳形成。



(4) 一氧化碳在鲜明的赤热(温度)下即会分解。



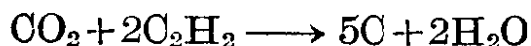
【91】 α 射线

当一氧化碳经 α 射线照射后, 即有棕色三氧化二碳形成。后者对水是不活泼的, 此外, 还有碳被沉积出来。

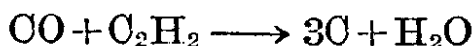


【92】 C_2H_2

(1) 二氧化碳和乙炔的混合气体经加热后, 即有下列反应发生。

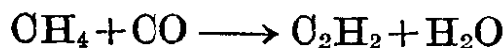


(2) 当一氧化碳和乙炔在管中加热时, 即有碳和水蒸气形成。



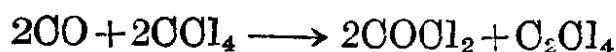
【93】 CH_4 + 加热

当一氧化碳和甲烷的混合物通入加热的管中, 即形成乙炔和水。



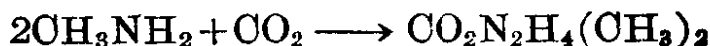
【94】 CCl_4 + 加热

一氧化碳和四氯化碳的混合物在 350~400°C 通至浮石上, 即有下列反应产物(碳酰氯和四氯代乙烯)生成。



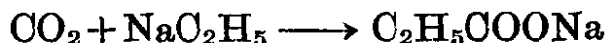
【95】 CH_3NH_2

气态甲氨和二氧化碳化合后, 即生成固体氨基甲酸二甲基铵。



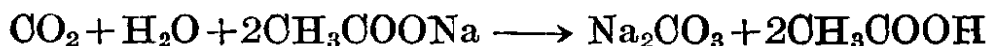
【96】 NaC_2H_5

二氧化碳与乙基钠反应后,即转化为丙酸钠。



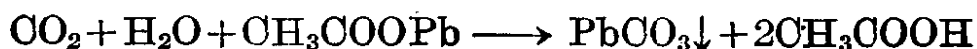
【97】 CH_3COONa

二氧化碳与饱和的乙酸钠水溶液反应,即生成碳酸钠和乙酸。



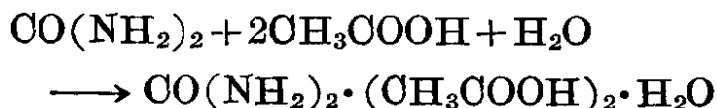
【98】 CH_3COOPb

二氧化碳通入乙酸铅溶液后,即生成碳酸铅和乙酸。



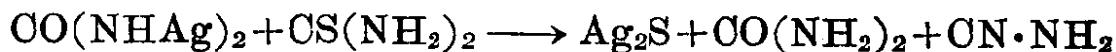
【99】 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

当脲与冰乙酸混合后,即有一水合乙酸·脲形成。



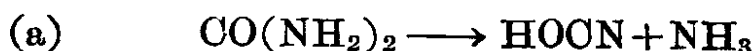
【100】 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

硫脲与银脲反应时,即形成硫化银、脲和氨基氰。



【101】 尿素酶

当脲的水溶液与大豆尿素酶处理后,即有氰酸、二氧化碳和氨形成。



【102】 加热

四硝基甲烷在加热时,即分解并伴有猛烈的爆炸,同时释放出热量(375.137 焦/摩)。

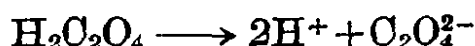


草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

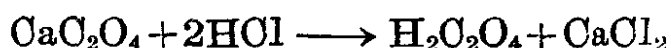
草酸系含有二分子结晶水的固体($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶解于水。

当加热至 110°C 即失去结晶水而变为无水草酸。

草酸是二元酸, 在水中显著离解成离子, 为中等强度的酸。

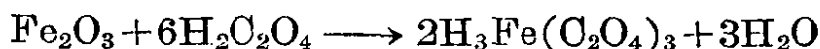


草酸盐有中性或酸式草酸盐(如草酸钾 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、草酸氢钾 KHC_2O_4)。大多不溶于水(碱金属和镁、亚铁的草酸盐例外), 但都溶于稀的无机酸中。



某些草酸盐(Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+})与过量的草酸生成可溶性的络合物, 如 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 及 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ 等, 这是它的特性。

衣服上的墨水迹和铁锈常可用草酸溶液除去。

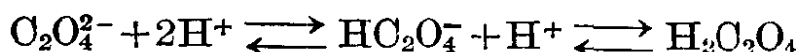


草酸亦为磷酸铁的良好溶剂。

草酸根离子的反应

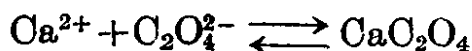
【1】 稀无机酸

稀无机酸如盐酸或硫酸, 当被加至可溶性草酸盐溶液中, 并无可见的反应发生。这种情况可解释为, 草酸是非挥发性且溶解于水。

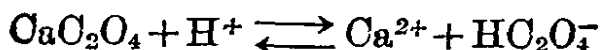


【2】 钙盐

钙盐加至可溶性草酸盐溶液中, 生成白色草酸钙结晶沉淀。



这个沉淀不溶解于乙酸, 仅微溶于草酸, 但易溶于稀盐酸和稀硝酸中。

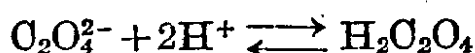


草酸钙是最不溶解的草酸盐。

【3】 浓硫酸

浓硫酸与草酸盐溶液作用时, 可有下列两种情况。首先是形

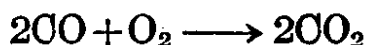
成草酸:



然后当溶液蒸发至干时,则硫酸乃作用为脱水剂而使草酸分解:

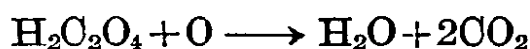


在这些气体中,二氧化碳可用通常的方法来鉴别。一氧化碳则可用燃烧来鉴别,这种气体在燃烧时系生成蓝色火焰。

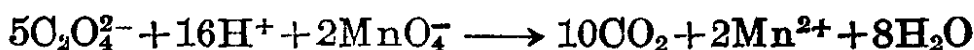


【4】 强氧化剂

在强氧化剂的影响下,草酸被氧化而生成 CO_2 。



例如,高锰酸钾溶液当用硫酸酸化,并予加热后,则可被草酸根离子还原,即草酸根被氧化为二氧化碳,而高锰酸根离子被褪色。



即:

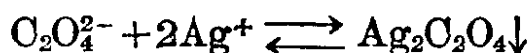


二氧化锰与草酸或草酸盐混合后,加水并加几滴浓硫酸,则草酸根即被分解而有大量的二氧化碳放出。

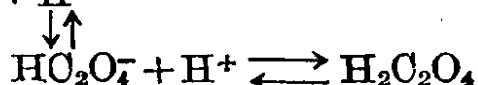
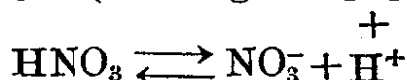
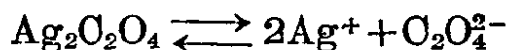


【5】 硝酸银

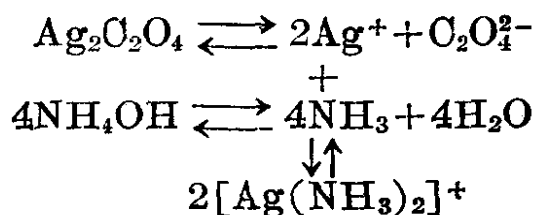
当硝酸银加至可溶性的草酸盐溶液中,即生成白色凝乳状草酸银沉淀。



这个沉淀极微溶于水,易溶于稀硝酸及氢氧化铵。在高浓度草酸盐溶液中,即使使用硝酸进行酸化,仍或有草酸银沉出。草酸银溶解于硝酸,这是由于 H^+ 离子抑制草酸的电离所致。



草酸银溶解于氢氧化铵而形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络离子。



【6】 铅盐

铅盐与可溶性草酸盐生成白色草酸铅沉淀。



此沉淀溶解于硝酸。

【7】 氯化钡

氯化钡与可溶性草酸盐生成白色草酸钡沉淀。沉淀溶解于无机酸及乙酸。



【8】 硫酸锰或氯化锰

硫酸锰或氯化锰与可溶性草酸盐生成近乎白色草酸锰结晶沉淀。

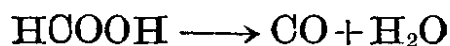


【9】 间苯二酚

当间苯二酚(溶解于 100 倍重量的浓硫酸溶液)与小量的固体草酸盐或草酸接触后,即有深蓝色出现。这个反应在常温时需要几秒钟到 2 分钟才开始呈现。为了促使反应迅速,可在水浴上徐徐加热而促进之。所用试剂必须绝对不含硝酸盐,因为硝酸根离子亦有相同的结果发生。

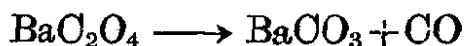
【10】 灼烧

草酸及其各种盐类在灼烧时均被分解。草酸首先分解为甲酸和二氧化碳,而甲酸又分解为一氧化碳和水。



碱金属和碱土金属的草酸盐,主要分解为碳酸盐、一氧化碳和小量的碳。

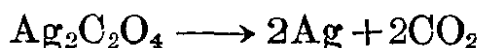




凡金属的碳酸盐,甚易分解为稳定的氧化物者,则这种金属的草酸盐在灼烧时,即被分解为二氧化碳、一氧化碳和氧化物,如镁和锌的草酸盐。

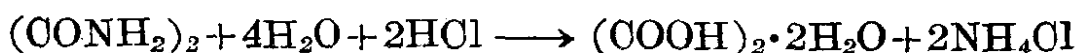


贵金属的草酸盐在灼烧时,生成金属和 CO_2 。



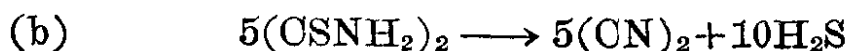
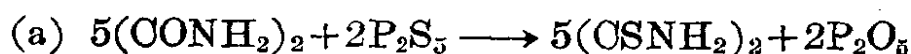
【11】 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

草酰胺与浓盐酸加热 1 分钟后,再加水,即有纯草酸形成。



【12】 P_2S_5

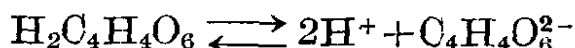
草酰胺与五硫化二磷徐徐加热后,即有氰和硫化氢的混合物形成。



酒石酸根离子 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

酒石酸系白色结晶(不含结晶水)物质,溶于水和醇,但几乎不溶于醚。

酒石酸系二元酸,在水溶液中显著地离解成离子,为一中等强度的酸。



酒石酸盐有正盐和酸式盐二种:例如 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 。

钾和铵的酸式酒石酸盐难溶于水;钠的酸式酒石酸盐则易溶于水。碱金属的酒石酸正盐均易溶于水。其他金属的酒石酸盐均难溶于水,但能溶解于碱金属的酒石酸正盐溶液中而形成络盐,后者常隐蔽其所含金属之特殊反应。

商业上最重要的盐类有酒石酸钠钾($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸锑钾($[\text{K}(\text{SbO}) \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$)、酒石酸氢钾($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)。

酒石酸根离子的反应

【1】 稀无机酸

稀无机酸加至酒石酸盐溶液中没有可见之反应发生:



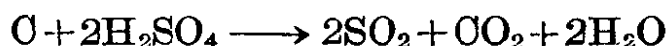
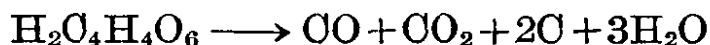
在这种情况下, 酒石酸是稳定而可溶于水。

【2】 浓硫酸

浓硫酸与酒石酸盐共热时, 后者即被分解。



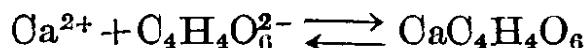
这个溶液由于酒石酸脱水并有碳析出之故, 致变为墨水样的黑色。此外并有二氧化碳、一氧化碳及二氧化硫的混合物逸出。



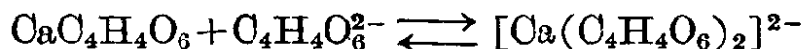
这个溶液的变黑现象是酒石酸盐的特性, 由此它可与草酸盐区别开来。

【3】 钙盐

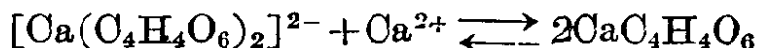
钙盐加至浓的酒石酸盐溶液中, 即生成白色无定形沉淀, 此沉淀立即变为结晶。



这个沉淀溶于过量的酒石酸根离子, 形成络离子。



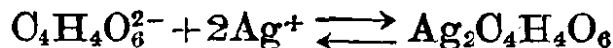
但当有过量的钙离子被加入时, 则沉淀复又形成。



此沉淀甚易溶解于稀无机酸, 但微溶于乙酸。

【4】 硝酸银

当硝酸银被加至酒石酸盐溶液中时, 即生成白色凝乳状沉淀。

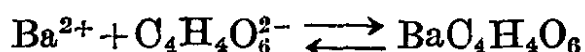


此沉淀易溶于稀硝酸、稀氨溶液及过量的酒石酸盐溶液中。氨

性酒石酸银在加热时,即被分解,并在试管壁上有金属银沉积成为光亮的银镜,或在溶液中生成淡灰黑色无定形金属银沉淀。

【5】 氯化钡

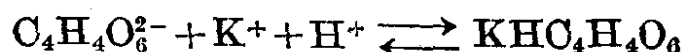
过量的氯化钡在中性的酒石酸盐溶液中,生成无定形的酒石酸钡沉淀(渐变为结晶形)。



此沉淀溶于无机酸和乙酸以及过量的酒石酸盐溶液中。如有铵盐存在,将减缓沉淀的形成。

【6】 钾盐

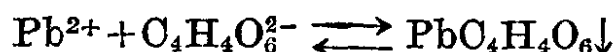
钾盐(氯化钾或乙酸钾)在碱金属的酒石酸盐之中性溶液中,并无沉淀发生;但其溶液经用乙酸酸化后,则在剧烈振摇下,有酒石酸氢钾的结晶性沉淀生成。



关于这方面的性质,可参看本书钾离子的反应中的有关部分。此沉淀难溶于水和乙酸,但易溶于无机酸及氢氧化钠、碳酸钠中。

【7】 乙酸铅

乙酸铅在中性的酒石酸溶液中,生成白色絮凝状酒石酸铅沉淀。



此沉淀易溶于硝酸及氨水中。

【8】 间苯二酚

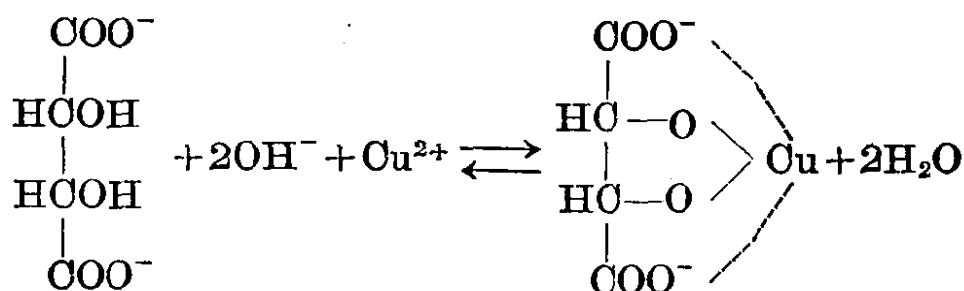
间苯二酚(溶于浓硫酸者)加至固体的酒石酸盐或酒石酸中,并徐徐加热至三氧化硫烟出来时为止,即有酒红色或血红色呈现。这个试液必须完全没有硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐及其他氧化剂的存在。至于这个颜色的形成,是由于间苯二酚 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$ 与由硫酸和酒石酸作用后生成的乙醇醛 $(\text{CH}_2\text{OHCHO})$ 的缩合物所致,其缩合物的分子式为 $\text{CH}_2\text{OHCH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$ 。柠檬酸不干扰这个反应。

【9】 高锰酸钾

高锰酸钾的酸性溶液遇酒石酸盐即被褪色，而酒石酸盐则被氧化。反应在冷时进行较慢，加热时则快。乙酸无此反应（即不能使高锰酸钾的酸性溶液褪色）。

【10】 金属离子

多数金属离子，特别是铁、铬、锰、钴、镍、铜、铈等在碱性溶液中能与酒石酸根结合成络离子。



在多量的酒石酸根存在时，上述各金属离子变为稳定的络离子后，单纯的金属离子的浓度大为降低。因此在酒石酸盐的存在下，加入氢氧化铵或硫化铵时， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等氢氧化合物沉淀均难产生，而对于 MnS 沉淀的形成，亦将有影响。

一般言之，凡有机化合物含有羧基（ $-\text{COOH}$ ）的羧酸及含有羟基（ $-\text{OH}$ ）的醇酸（以及它们的盐），如草酸、酒石酸、柠檬酸等在碱性溶液中，均能与上述的金属离子形成络离子，因而阻碍了它的氢氧化合物的沉淀。

【11】 加热

酒石酸加热至 135°C 时即熔化，倘加热更高时，则酒石酸和其盐类即行分解，同时发生碳化，并具有焦糖臭的气体，这是与草酸和乙酸不同之处。

酒石酸钠和酒石酸钾灼烧后的残余物含有碳酸钠和碳酸钾，故当与酸作用时即放出二氧化碳，同时发出滋滋声。

Ag 、 Pb 、 Fe 、 Ni 、 Co 等的酒石酸盐经灼烧后，生成碳和金属氧化物，而金属氧化物则被碳还原成单体金属。

碱土金属（ Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）的酒石酸盐，在灼烧时首先生成碳及碳酸盐，但再继续灼烧，则这些碳酸盐被变为氧化物。

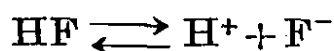
酒石酸铵经灼烧后的残渣仅含有碳,后者遇酸并无气泡发生。

【12】 碳酸钠

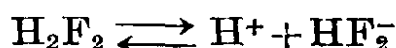
不溶性的酒石酸盐与碳酸钠溶液一起煮沸时,酒石酸根离子即转入溶液。

氟离子 F^-

氟化氢的水溶液叫做氢氟酸,系无色液体,在 19.4°C 沸腾,它的蒸气有刺激臭,极毒。它在氢卤酸中是中等强度的酸。在稀溶液中,氢氟酸微离解成离子:

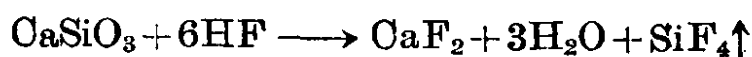
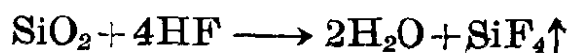


在较浓的溶液中,氢氟酸发生聚合作用而生成 H_2F_2 分子,它离解为:



氟化氢气体很易聚合,形成 $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$... 等链形聚分子。在液态时,聚合度更为增加。

氢氟酸的特点是它能溶解二氧化硅和硅酸盐,而生成气态的四氟化硅。



氢氟酸既不能进行氧化反应,也不能进行还原反应。

金属氟化物常形成各种酸式盐,如 KHF_2 , KH_2F_3 (即 $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$)。 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 及碱金属的氟化物均溶于水; Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 及碱土金属的氟化物则难溶于水。

碱金属的氟化物的水溶液具有强碱性反应。

氟离子的反应

【1】 稀硫酸和稀盐酸

稀硫酸和稀盐酸在氟化物溶液中并无反应发生。

【2】 浓硫酸

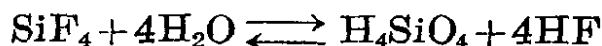
浓硫酸加至固体的氟化钠或氟化钙中, 并将溶液加热, 则有氟化氢气体发生。



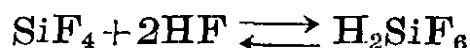
这个反应如果在试管或其他玻璃仪器中进行, 则氢氟酸将浸蚀玻璃而有挥发性四氟化硅形成。



当气体四氟化硅与水接触时, 则立即分解并转为不溶解的原硅酸和氢氟酸。



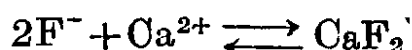
如同时有若干四氟化硅与氢氟酸作用, 则生成氟硅酸。



这些反应通常可以用来检验氟离子。

【3】 钙盐

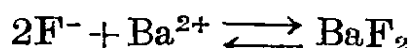
钙盐(氯化钙)在氟化物溶液中生成难过滤的胶性氟化钙沉淀。



这个沉淀不溶解于乙酸, 极微溶于盐酸和硝酸。反应最好在碳酸钙参加下进行, 因反应生成的氟化钙与碳酸钙形成坚实的混合物而易于过滤。如将此混合物煅烧, 再用乙酸处理, 则形成不溶性的氟化钙与可溶性的乙酸钙甚易滤出分开。

【4】 钡盐

钡盐在氟化物溶液中生成白色氟化钡沉淀, 后者与氟化钙有相同的性质。



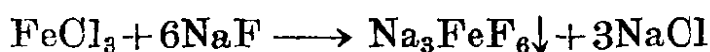
此沉淀溶于无机酸及大量的铵盐中, 但难溶于乙酸中。

【5】 硝酸银

硝酸银与氟离子并不生成沉淀, 因氟化银溶于水。

【6】 氯化铁

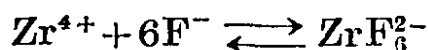
氯化铁溶液与氟化物的浓溶液作用后，生成白色结晶性络盐氟铁酸钠。



此沉淀难溶于水。这个沉淀不能呈现铁离子之反应(例如与硫氰酸铵作用)，但溶液酸化后则不然。

【7】 二氯化锆

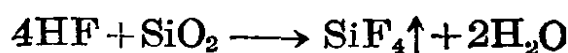
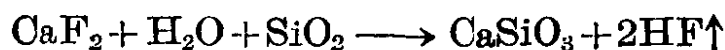
二氯化锆(Zirconium oxychloride)与茜素磺酸钠(Sodium alizarin sulfonate)溶液作用时形成淡红紫色溶液，后者与氟化物的溶液相遇后即变为无色的溶液。这个褪色的原因是由于锆离子和茜素所形成的络合物，被 F^- 分解而生成更稳定的六氟化锆络离子(它是无色的)的缘故。



磷酸盐、草酸盐能妨碍这种反应。

【8】 灼烧

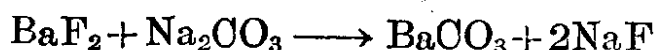
大多数氟化物在灼热时并不变化，当与二氧化硅在潮湿的空气中加热时，则它们或多或少地被分解。



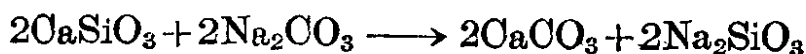
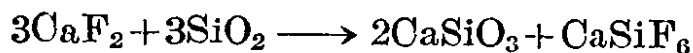
酸性氟化物在灼热时即有氢氟酸放出，故在灼烧时倘应用玻璃管，则玻璃管将被腐蚀。

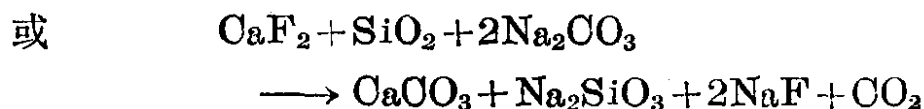
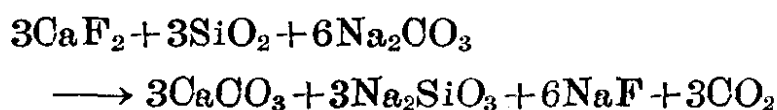
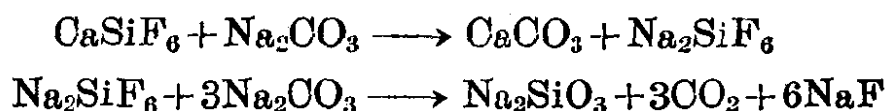
【9】 碳酸钠

不溶的氟化物除氟化钙外，如与碳酸钠浓溶液共煮沸，或与碳酸钾钠共熔时，则 F^- 离子由不溶化合物转为可溶化合物。



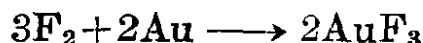
氟化钙甚至在与碳酸钾钠共熔时，亦难产生氟，且一部分氟化钙总是不被分解；为此有人建议将它在有硅酸存在时，与碳酸钠共熔，而使氟离子由氟化钙转入溶液中；这时氟化钙就完全分解。





[10] Au

金与氟作用,即形成三氟化金。



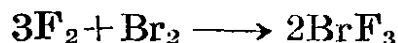
[11] B

硼与氟作用,即形成三氟化硼。



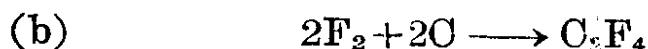
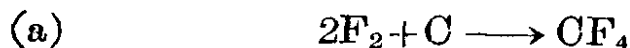
[12] Br₂

当氟通入溴后,即形成三氟化溴。



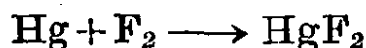
[13] C

当气体氟与细碳粉于室温下反应时,即形成四氟甲烷和四氟乙烯的混合物。



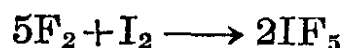
[14] Hg

当氟通入汞中而起泡时,氟即被汞吸收,形成氟化汞,



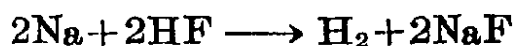
[15] I₂

当氟通入碘后,即形成五氟化碘。



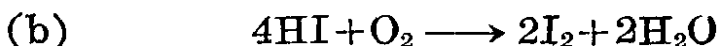
[16] Na

金属钠与氢氟酸作用后,生成氢和氟化钠。金属钾亦有相似的反应。



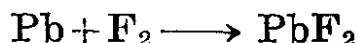
【17】 O₂、CaI₂

氢氟酸能分解碘化钙, 结果有氟化钙和氢碘酸形成, 后者当暴露于空气中即被氧化为碘。钡、钠和钾的碘化物亦有相似的反应。



【18】 Pb

当氟通入铅屑后, 即被铅吸收, 形成氟化铅。



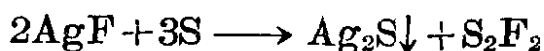
【19】 Pt

当氟和铂反应后, 即形成二氟化铂。



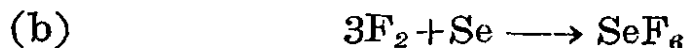
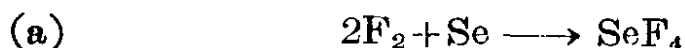
【20】 S

当氟化银与硫的混合物在试管中于真空下加热时, 即有无色一氟化硫的气体形成。



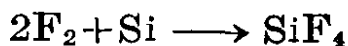
【21】 Se

在室温下, 硒和氟可部分发生下列反应。



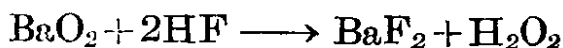
【22】 Si

氟和硅结合后, 即形成四氟化硅。



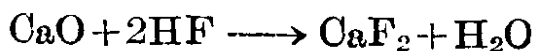
【23】 BaO₂

过氧化钡溶解于氢氟酸后, 即有氟化钡和过氧化氢形成。



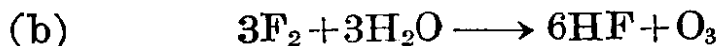
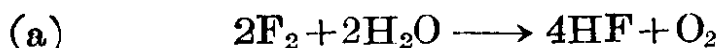
【24】 CaO

氧化钙可被氢氟酸中和, 结果有氟化钙和水形成。

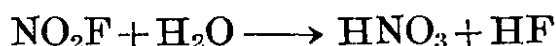


【25】 H₂O

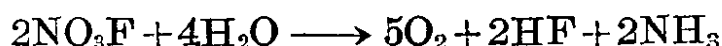
(1) 在常温下, 氟能很快将水分解, 形成氟化氢、氧及臭氧。



(2) 当一氟二氧化氮加入水中时, 即形成硝酸和氢氟酸。

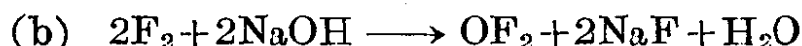


(3) 当一氟三氧化氮与水反应, 即有氧气产生。



【26】 H_2O 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $Ca(OH)_2$

当氟与冷水或冷的氢氧化钠或氢氧化钾或氢氧化钙固体反应后, 即形成二氟化氧。



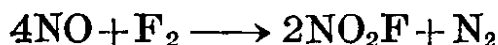
【27】 Hg_2O 、 HgO

氧化亚汞和氧化汞溶解于氢氟酸后, 即有氟化亚汞和氟化汞形成。



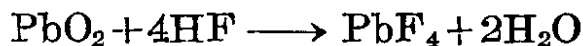
【28】 NO

将一氧化氮和过量的氟置于瓷质试管中, 经混合后, 冷却至 $-80^\circ C$, 即有一氟二氧化氮和氮气生成。



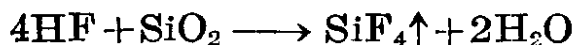
【29】 PbO_2

二氧化铅溶解于氢氟酸后, 结果形成四氟化铅和水。



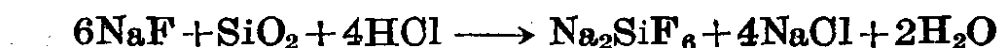
【30】 SiO_2

当氢氟酸作用于二氧化硅时, 即有四氟化硅形成。



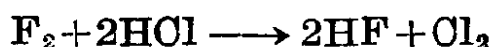
【31】 $SiO_2 + HCl$

当二氧化硅与可溶性的氟化物和酸在水溶液中作用时, 即直接被转变为氟硅酸盐。



【32】 HCl

氟可分解氯化氢,生成氟化氢和氯气。



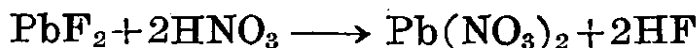
【33】 HNO₂

氢氟酸苯胺与亚硝酸反应,先生成重氮化合物,再经加热,即形成氟苯,这是将氟引入苯环上的一个好方法。

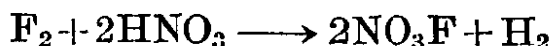


【34】 HNO₃

(1) 当氟化铅与硝酸加热时,生成硝酸铅和氢氟酸。

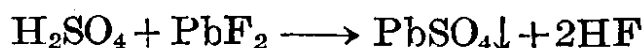


(2) 当氟和适量的稀硝酸作用时,即形成一氟三氧化氮,后者系属爆炸性气体。



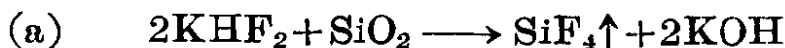
【35】 H₂SO₄

在氢氟酸中的氟化铅杂质可用硫酸沉淀除去,即使其生成硫酸铅(沉淀)和氢氟酸。



【36】 H₂SO₄、SiO₂

当氟氢化钾在硫酸参加下与二氧化硅作用时,生成四氟化硅和硫酸钾。



【37】 Al(OH)₃

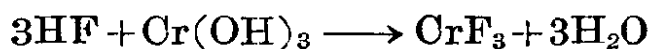
当铝盐的溶液被中和至酚酞呈终点时,即有氢氧化铝生成,后者与氟化钾作用时,即释出三分子氢氧化钾(每一分子铝生成三分子氢氧化钾)。上述反应当有酒石酸钠钾存在时,即立刻发生。





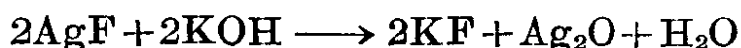
[38] Cr(OH)₃

氢氟酸与氢氧化铬彼此中和时, 即有氟化铬和水形成。

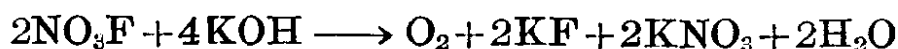


[39] KOH

(1) 红热的氟化银被氢氧化钾分解后, 即生成氟化钾、氧化银和水。

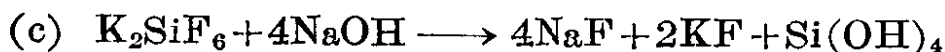
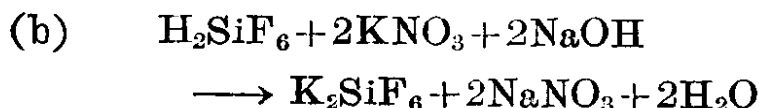


(2) 当氟与稀释适当的硝酸反应时, 即生成一氟三氧化氮, 后者再与氢氧化钾溶液作用, 则有下列反应发生。

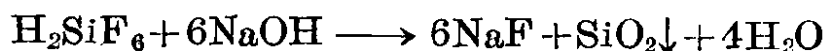


[40] NaOH

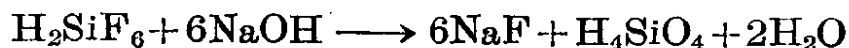
(1) 当测定氢氟酸和氟硅酸的混合物时, 通常先加硝酸钾, 然后用氢氧化钠滴定(在冰冷时进行, 用酚酞为指示剂), 将滴定后的溶液加热约至 80°C 左右, 再用氢氧化钠滴定至粉红色终点。其反应如下:



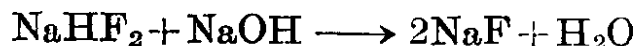
(2) 当氟硅酸在中和时, 其反应进行如下:



(3) 氢氧化钠能定量地使氟硅酸转变为氟化钠。



(4) 氟氢化钠被氢氧化钠中和时, 即发生下列反应。



[41] AlCl₃ + HCl

当氟化钾的中性溶液加至含有氯化铝和盐酸的水溶液中时, 氯化铝即被分解为两个稳定的化合物, 它们对酚酞呈中性反应。

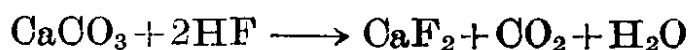


【42】 CaBr_2

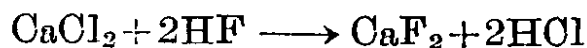
溴化钙可被氢氟酸分解，形成氟化钙和氢溴酸。溴化钡和溴化钾亦有相似的反应发生。

**【43】 CaCO_3**

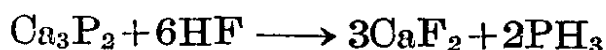
所有碳酸盐与氢氟酸作用后，形成相应的氟化物和二氧化碳。今将碳酸钙的例子，列式如下。

**【44】 CaCl_2**

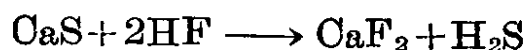
氯化钙可被氢氟酸分解，生成氟化钙和盐酸。钡、锂、钠、钾和铍的氯化物亦有相似的反应。

**【45】 Ca_3P_2**

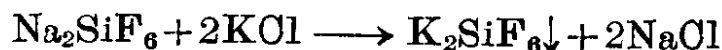
磷化钙与氢氟酸作用时，形成氟化钙和磷化氢。

**【46】 CaS**

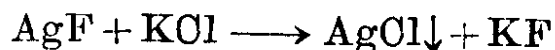
氢氟酸能分解硫化钙，结果有氟化钙和硫化氢形成。钡、钠和钾的硫化物亦有相似的反应。

**【47】 KCl**

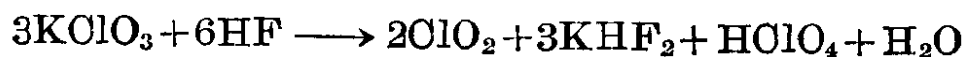
(1) 氟硅酸钠可被氯化钾的水溶液转变为不太溶解的氟硅酸钾。



(2) 氯化钾溶液与氟化银作用时，即有氯化银沉淀析出，而氟化钾则留在溶液中。

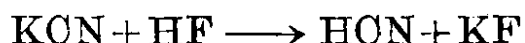
**【48】 KClO_3**

氯酸钾与氢氟酸作用后，生成二氧化氯、氟氢化钾和高氯酸。氯酸钠亦有相似的反应。

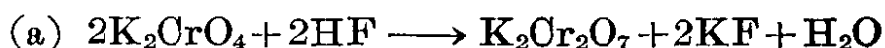


[49] KCN

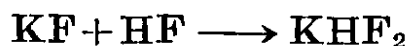
氢氟酸与氰化钾作用时,生成氢氰酸和氟化钾。

**[50] K_2CrO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**

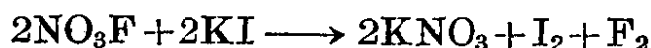
当铬酸钾或重铬酸钾与氢氟酸作用时,生成三氧化铬和氟化钾。钠和铵的铬酸盐或重铬酸盐亦有相同的反应发生。

**[51] KF**

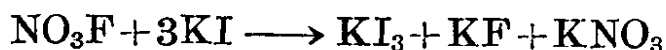
以等量的氟化钾和氟化氢作用时,即有酸式盐(氟氢化钾)形成。

**[52] KI**

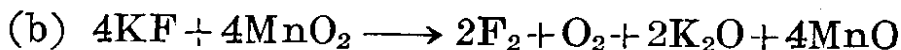
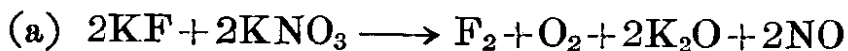
(1) 当一氟三氧化氮与碘化钾反应,即有碘释出。



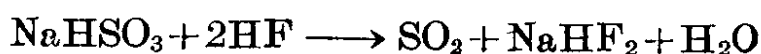
(2) 当氟与稀释适当的硝酸反应时,即生成一氟三氧化氮气体,后者再与碘化钾作用,则有下列反应发生。

**[53] KNO_3 、 MnO_2**

当按重量计的1份氟化钾和5份硝酸钾或2份二氧化锰加热时,即有氧和氟释出。这个反应必须在白金曲颈甌中进行。所生成的氧可将其通过加热的氧化钡而除去之。

**[54] NaHSO_3**

当氢氟酸与亚硫酸氢钠作用时,即有二氧化硫和氟氢化钠形成。

**[55] $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$**

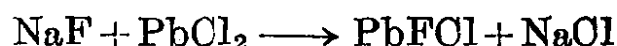
将含有40份氟化钙、80份硫酸钠的混合物放在坩埚中,与过

量的碳熔融后,用冷水提取之,则液体中含有硫化钠和氟化钠,其残渣为硫化钙。



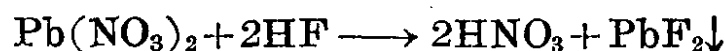
【56】 PbCl_2

在测定氟时,常应用下列的反应进行。



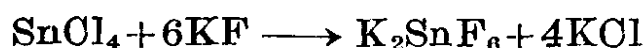
【57】 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

硝酸铅与氢氟酸作用时,即有氟化铅沉淀析出,而留下硝酸;铈和钡的硝酸盐亦有相同的作用。



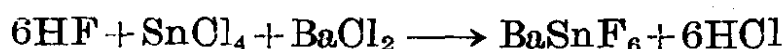
【58】 SnCl_4

氟化钾的水溶液与四氯化锡混合后,即有氟锡酸钾形成。



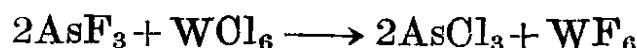
【59】 $\text{SnCl}_4 + \text{BaCl}_2$

将四氯化锡和氯化钡加至氢氟酸中,即有氟锡酸钡形成。



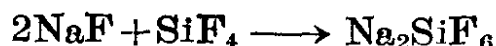
【60】 WCl_6

当三氟化砷与六氯化钨反应后,即形成三氯化砷和六氟化钨。



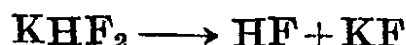
【61】 SiF_4

在测定氟的一个方法中,是利用硫酸和硅来分解许多氟化物,而氟则呈四氟化硅释出,并吸着于氟化钠上而成氟硅酸钠。

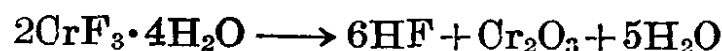


【62】 加热

(1) 当氟氢化钾加热时,即有氢氟酸和氟化钾形成。



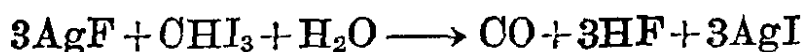
(2) 四水合氟化铬加热时,即有氢氟酸、氧化铬和水形成。



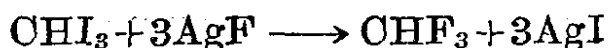
【63】 CHI_3

(1) 氟化银在微温热的水中与碘仿反应,即有碘化银、氟化氢

和一氧化碳生成

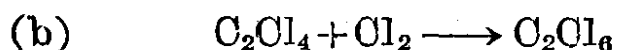
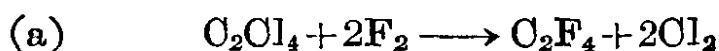


(2) 碘仿与氟化银反应, 即生成碘化银和氟仿气体。



【64】 C_2Cl_4

在室温下, 氟与四氯乙烯可发生如下反应。



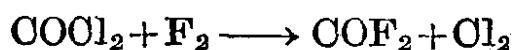
【65】 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

当丙酮和氟蒸气混合时, 即自燃, 如果丙酮过量, 则将发生爆炸。



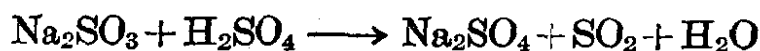
【66】 COCl_2

在 200°C 下, 气态光气中的氯原子能被氟取代, 即形成氟光气和氯气。



亚硫酸根离子 SO_3^{2-}

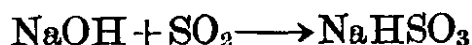
亚硫酸是很不稳定的化合物。它只能在水溶液中存在。无论用什么方法把它从水中离析出来或应用任何其他方法获得纯亚硫酸的过程中, 它常立即分解为亚硫酸酐和水。例如浓硫酸作用于亚硫酸钠时, 不是生成亚硫酸而是放出亚硫酸酐。



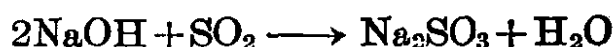
亚硫酸是中等程度离解成离子的二元酸, 在水溶液中存在着下列的平衡:



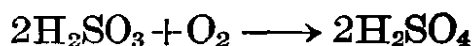
亚硫酸是二元酸, 故生成两种盐类, 即中性盐和酸式盐。如果以二氧化硫通入任何碱液(如苛性钠)中, 直至饱和, 即得酸式盐。



如碱为过量时, 则得正盐。



亚硫酸或亚硫酸盐在空气中甚易氧化为硫酸或硫酸盐。

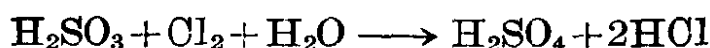


亚硫酸盐受热分解, 生成硫化物和硫酸盐(自相氧化还原反应)。

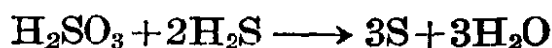


碱金属和铵的亚硫酸盐溶解于水; 其他亚硫酸盐多不溶于水, 但溶于酸(例如盐酸)。碱金属的亚硫酸氢盐均溶于水; 碱土金属的亚硫酸氢盐通常只能在溶液中存在。

亚硫酸是一个很好的还原剂, 例如, 游离卤素即被它还原成氢卤酸。



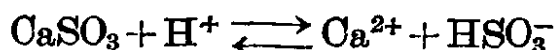
但有时亚硫酸可以用作氧化剂, 例如, 它与强还原剂(如硫化氢)作用时, 即属如此。



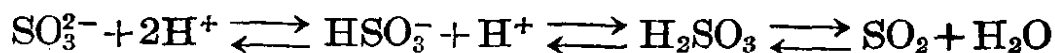
亚硫酸根离子的反应

【1】 稀盐酸或稀硫酸

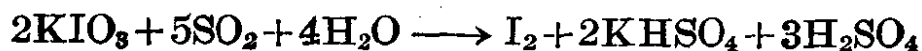
稀盐酸或稀硫酸都能分解亚硫酸盐并有二氧化硫放出。



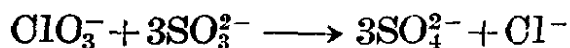
如果溶液太稀, 则应加热, 这是为了使二氧化硫的溶解度减低而便于放出。这个气体一般凭其臭味而甚易辨认。



因稀硫酸无臭, 故在本反应中, 它常较盐酸更为满意。其放出的气体如用碘酸钾溶液和淀粉溶液润湿的滤纸试验之, 则呈蓝色反应。

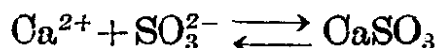


假定有小量的氯酸钾先被加至酸中,然后再加亚硫酸盐,则无气体放出,这是因为氯酸根离子将亚硫酸根离子氧化成为硫酸根离子之故。



【2】 钙盐

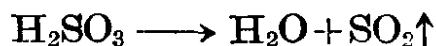
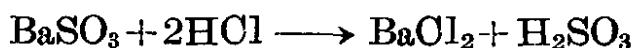
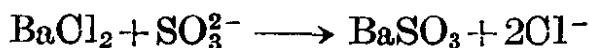
钙盐加至亚硫酸盐溶液中,生成白色结晶性沉淀。



亚硫酸钙易溶于稀酸(包括乙酸在内),但也甚易被氧化,即使是空气中的氧亦能氧化它,通常氧化的结果生成硫酸盐。

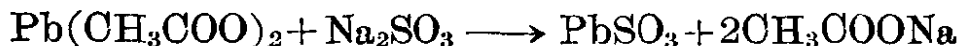
【3】 氯化钡

氯化钡与 SO_3^{2-} 离子生成白色亚硫酸钡沉淀,后者溶解于酸而放出二氧化硫。

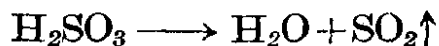
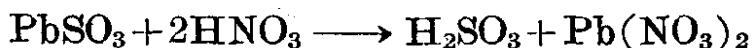


【4】 乙酸铅

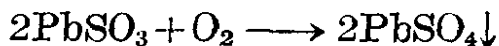
乙酸铅与亚硫酸盐生成白色亚硫酸铅沉淀。



此沉淀溶解于冷的稀硝酸中。

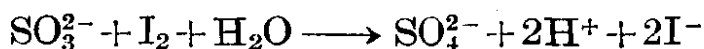


上述反应在进行时,如果将溶液煮沸,则有硫酸铅被沉淀出来。



【5】 碘

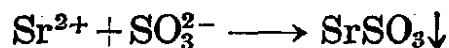
亚硫酸溶液和亚硫酸盐溶液均甚易被碘氧化。其亚硫酸根中的硫失去二个电子,而碘分子则得到二个电子(结果溶液脱色)。



溴和氯亦有相似的作用。

【6】 铋盐

锶盐与亚硫酸盐溶液生成白色亚硫酸锶沉淀。



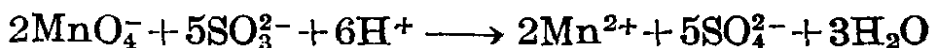
这个反应与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子不同。

【7】 高锰酸钾

高锰酸钾的酸化溶液可以被亚硫酸盐漂白。其亚硫酸盐则根据温度和浓度的情况不同,而被氧化成为硫酸盐或连二硫酸盐。

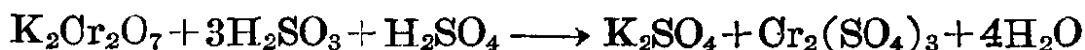


当氢离子浓度高时,并有过量的试剂存在下,亚硫酸根则被完全氧化成硫酸盐:



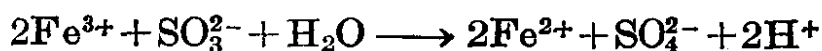
【8】 重铬酸钾

重铬酸钾的酸化溶液遇亚硫酸或亚硫酸盐后,生成绿色铬盐溶液。



【9】 氯化铁

氯化铁在加热时可将亚硫酸氧化为硫酸,而铁本身由三价还原成二价。

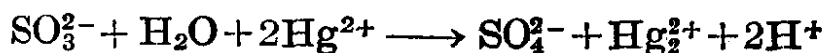


倘上述的反应进行完全(即三价铁完全变成二价铁),则虽加硫氰酸钾亦不发生血红色反应。

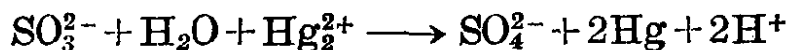
其他还原剂如 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 Sn^{2+} 等存在时,亦能使铁还原为二价。

【10】 氯化汞

如将亚硫酸溶液或酸化的亚硫酸盐溶液加至氯化汞的热溶液中,则亚硫酸根立刻被氧化成为硫酸根,而氯化汞本身则被还原成氯化亚汞或金属汞(常根据亚硫酸盐和氯化汞参加量的多少而定)。

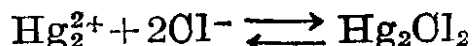


在此处氯化汞过量



在此处亚硫酸盐过量

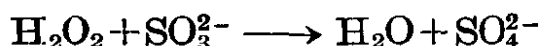
亚汞离子与氯离子作用,形成很美丽的结晶性氯化亚汞。



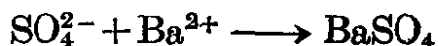
这个方法对于亚硫酸根离子的试验是很灵敏的。

【11】 过氧化氢

过氧化氢甚易氧化亚硫酸盐为硫酸盐。



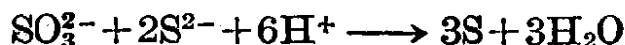
如果将氯化钡加至溶液中(被试验的溶液中),先沉淀溶液中可能存在的小量硫酸盐,然后将此沉淀除去,再加入过氧化氢,则生成另一部分沉淀。



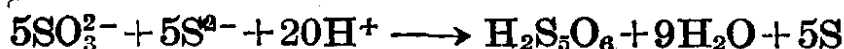
这是鉴定亚硫酸盐最优良的方法。

【12】 硫化氢

亚硫酸根离子除具有还原性外,亦有氧化的性质。当亚硫酸或酸化的亚硫酸盐溶液用硫化氢处理时,则有硫的沉淀形成,这种硫较沉淀硫的颜色来得深黄。其主要反应:

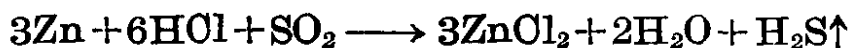
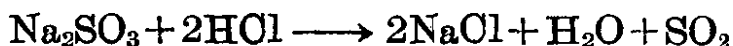


但在同时亦有若干连五硫酸形成。



【13】 单体金属

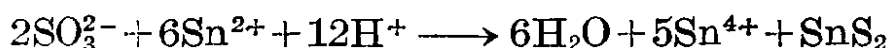
单体金属如铁、铝、镁和锌在稀盐酸溶液中能还原亚硫酸或亚硫酸盐,而生成硫化氢(在反应进行时可加热)。硫化氢可由其臭味、润湿的乙酸铅或铅酸钠试纸的变黑来辨识。



【14】 二氯化锡

二氯化锡在酸性溶液中加热时,可使亚硫酸根还原,并生成硫

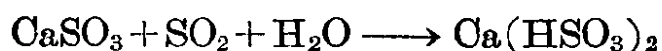
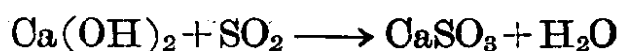
化氢; 后者同时作用于锡离子而得到黄色的二硫化锡沉淀。



有硫代硫酸盐存在时, 亦可生成二硫化锡的黄色沉淀; 有硫化物存在时, 则生成褐色的一硫化锡沉淀。

【15】 氢氧化钙

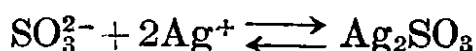
固体的亚硫酸盐用稀盐酸处理后, 即有二氧化硫放出, 如后者通入石灰水中, 则生成白色亚硫酸钙沉淀。沉淀溶解于持久通入二氧化硫的溶液中, 这是由于形成可溶性的亚硫酸氢钙之故。



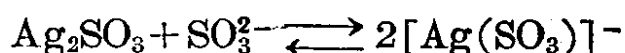
碳酸盐亦能产生浑浊状态, 故当试验碳酸盐时, 应先将 SO_2 除去。其法是在溶液酸化前加重铬酸钾溶液处理之, 这样重铬酸钾即氧化并破坏二氧化硫, 但不作用于二氧化碳。

【16】 硝酸银

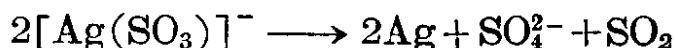
硝酸银在亚硫酸盐溶液中生成白色结晶性沉淀。



亚硫酸银溶解于过量的可溶性亚硫酸盐而形成络离子。



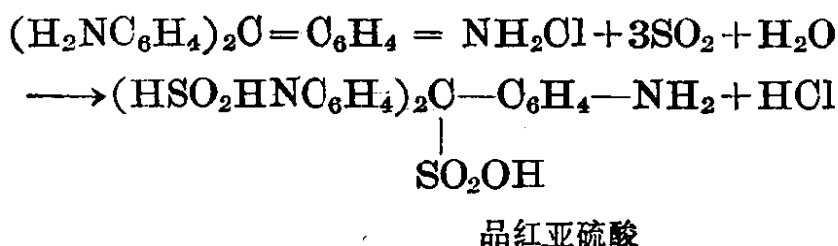
当溶液被煮沸时, 则络离子被分解而银则沉淀为金属银。



亚硫酸银亦溶解于氨溶液和稀硝酸中。

【17】 有机染料

亚硫酸盐能使几种有机染料溶液褪色, 例如品红或孔雀绿, 故可用以鉴定 SO_3^{2-} 离子。



反应必须在中性溶液中进行, 如为酸性溶液, 则事先须用碳酸氢钠中和, 而碱性溶液则须加一滴酚酞, 并通入二氧化碳至溶液由红变为无色时为止, 然后再加试剂试验。S²⁻ 离子也能使上述的染料褪色, 故妨碍本反应。

【18】 亚硝基铁氰化钠

亚硝基铁氰化钠 $[\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 可使中性的亚硫酸盐溶液呈现玫瑰红色, 加入过量的硫酸锌溶液则颜色变深; 如再加少许亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 则生成红色沉淀。这个反应的过程尚不清楚。

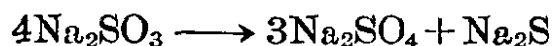
酸能使红色消失, 故酸性溶液必须予以中和。

S₂O₃²⁻ 离子不呈此反应。

S²⁻ 离子与亚硝基铁氰化钠生成紫色, 因而妨碍 SO₃²⁻ 离子的鉴定。

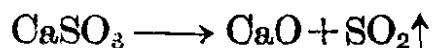
【19】 加热

碱金属的亚硫酸盐, 在空气隔绝下加热, 则变为硫酸盐和硫化物。

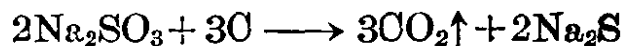


碱金属的亚硫酸盐在封闭的玻璃试管中进行加热时, 即发生上述的反应, 但并无升华硫生成(与硫代硫酸盐不同), 假定这个融化物在放冷后用盐酸处理, 则有硫化氢自由地释放出来。

其他的亚硫酸盐在空气隔绝下加热, 则变为二氧化硫、金属氧化物和金属。

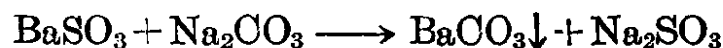


假定亚硫酸盐与碳酸钠在炭上共热, 则有硫化钠生成。如果将融化物放在光亮的银币上并用水使之潮湿, 则银即变黑, 这是由于形成黑色的硫化银所致, 这个反应称为希泊反应(Hepar Reaction)。



这个希泊反应可同所有硫的化合物反应，因此它只单纯地表示出硫的存在。在上述反应中所需的氧是由空气中获得的。

不溶解的亚硫酸盐，如与碳酸钠溶液共煮沸，即生成下列反应（较不溶性硫酸盐的反应容易进行）：

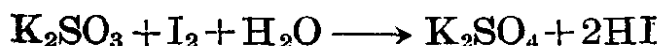


此时，亚硫酸盐的阳离子已成碳酸盐而仍保留于沉淀，而 SO_3^{2-} 离子已转入溶液。

如果同时有不溶的硫代硫酸盐存在，则在与碳酸钠溶液煮沸时， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子亦转入溶液而不能被分开。

[20] I_2

碘能氧化亚硫酸钾水溶液，结果有硫酸钾形成。



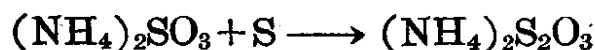
[21] $\text{I}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

卡尔·费歇尔试剂的甲醇溶液与亚硫酸钠反应后，即形成碘化钠和甲基硫酸。



[22] S

亚硫酸铵与硫反应后，即生成硫代硫酸铵。



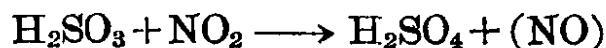
[23] Zn

锌与亚硫酸作用后，溶液即呈黄色，这是由于形成连二亚硫酸之故。



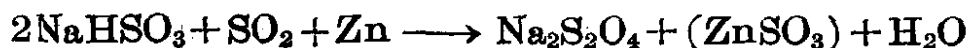
[24] NO_2

亚硫酸被二氧化氮氧化后，即释放出一氧化氮，并生成硫酸。



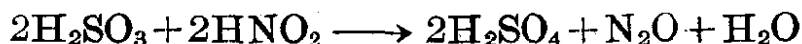
[25] $\text{SO}_2 + \text{Zn}$

将 SO_2 于低温下通至含有锌屑的 50% 亚硫酸氢钠溶液中，即有连二亚硫酸钠溶液（浓度为 50 克/升）形成。

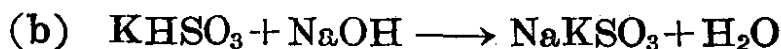


[26] HNO₂

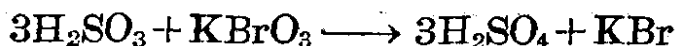
在弱酸性或水溶液中,亚硫酸与亚硝酸之间的反应是完全的,也是不可逆的,生成物是硫酸和一氧化二氮。

**[27] KOH、NaOH**

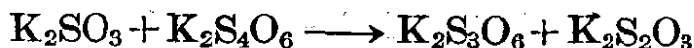
亚硫酸氢钠(或亚硫酸氢钾)均能与氢氧化钾(或氢氧化钠)反应,生成亚硫酸钾钠。

**[28] KBrO₃**

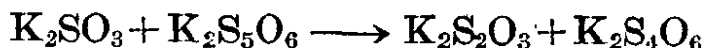
在中等浓度的酸溶液中,亚硫酸可被标准溴酸钾溶液定量地氧化为硫酸,反应式如下所示。

**[29] K₂S₄O₆**

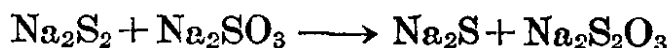
亚硫酸钾在水溶液中可使连四硫酸盐还原为连三硫酸盐和硫代硫酸盐。

**[30] K₂S₅O₆**

亚硫酸钾与连五硫酸盐在水溶液中反应,即形成硫代硫酸盐和连四硫酸盐。

**[31] Na₂S₂**

亚硫酸钠与二硫化(二)钠在水溶液中于接近沸腾温度时,即发生迅速反应,并生成硫化钠和硫代硫酸钠。氯化铵的存在将会加速反应的进行。

**[32] NH₃ + Zn**

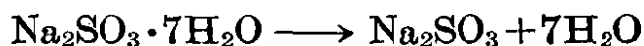
亚硫酸氢铵溶液经过量的氨饱和后,再加入锌粉,即形成次硫酸铵的白色结晶。





【33】 加热

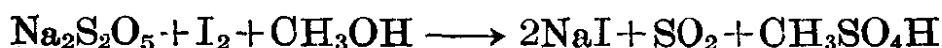
七水合亚硫酸钠在 22°C 时, 即转化为无水盐。



附 焦亚硫酸及磺酸根离子的反应

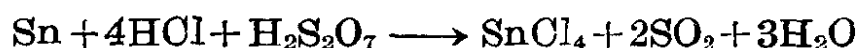
【1】 $\text{I}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

焦亚硫酸钠与费歇尔试剂的甲醇溶液反应后, 即形成碘化钠、二氧化硫和甲基硫酸。



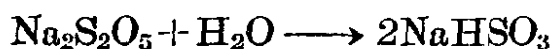
【2】 $\text{Sn} + \text{HCl}$

焦硫酸与锡及盐酸反应后, 即形成四氯化锡、二氧化硫和水。

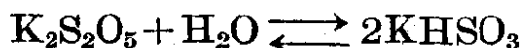


【3】 H_2O

(1) 焦亚硫酸钠在水溶液中即被水解成亚硫酸氢钠。



(2) 焦亚硫酸盐可水解为亚硫酸氢盐。

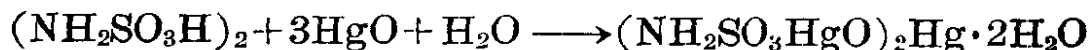


(3) 氨基磺酸的水溶液能徐徐水解为硫酸氢铵。



【4】 HgO

氨基磺酸与氧化汞共研磨并予润湿后, 它们即徐徐相互作用, 形成氨基磺酸氧汞。该反应一般需要 2 或 3 天才能完成。



【5】 NO

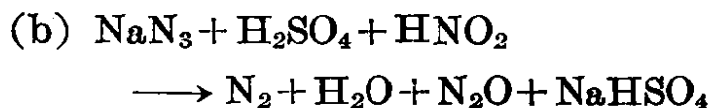
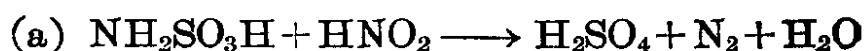
焦硫酸与一氧化氮反应时, 形成亚硝基硫酸和亚硝基磺酸。



【6】 HNO_2

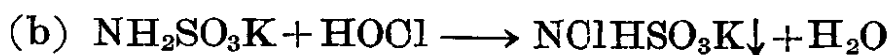
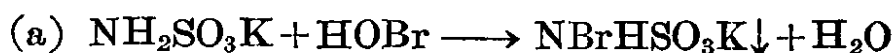
在测定溶解氧和生物化学氧时, 对于破坏亚硝酸盐类的有效

力来说, 氨基磺酸在理论上只有迭氮化钠的三分之二(按重量计算)。它们的反应式如下所示。



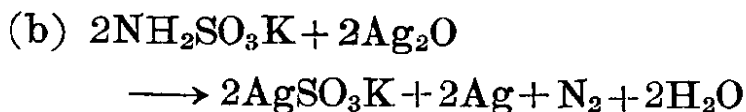
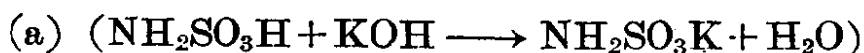
[7] HOBr、HOCl

将次溴酸溶液加至氨基磺酸钾的水溶液中, 然后于高真空蒸发。残渣溶解于水, 加乙醇后, 即有一溴(代)氨基磺酸钾的结晶析出(a)。次氯酸亦有相似的反应(b)。



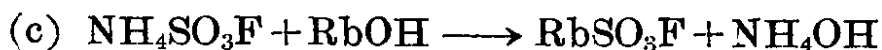
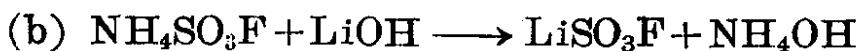
[8] KOH + Ag₂O

在碱的存在下, 氨基磺酸能使氧化银还原为游离银。



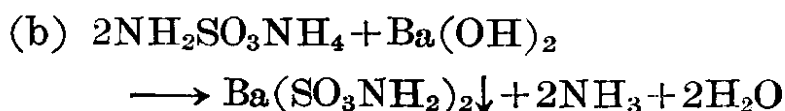
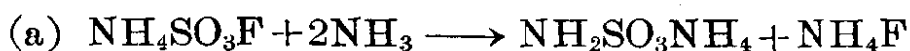
[9] KOH、LiOH、RbOH

取氟磺酸铵加至由 15 克氢氧化钾溶解于 25 毫升水的溶液中, 振摇 1 小时, 即可生成 15 克氟磺酸钾。氢氧化铷和氢氧化锂亦有相同的反应。



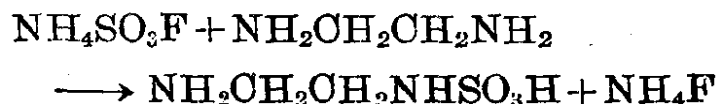
[10] NH₃ + Ba(OH)₂

取 5 克氟磺酸铵与 25 毫升 25% 氨溶液共置于封闭管中, 在 100°C 加热 3 小时; 然后加入 24 克氢氧化钡, 并将溶液蒸发至干。残渣经水溶解后, 再予蒸发, 即有氨基磺酸钡形成。



【11】 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

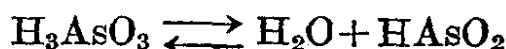
取 6 克氟磺酸铵与 40 毫升 50% 乙二胺的水溶液，在水浴上加热数小时后，加入 30 克氢氧化钡，用以沉淀反应生成的硫酸和氢氟酸。溶液经真空蒸发后所得的残渣，加水溶解后，再予蒸发，即有氨乙基氨基磺酸的结晶形成。



亚砷酸根离子 AsO_3^{3-}

(附 偏亚砷酸根离子 AsO_2^-)

亚砷酸并不能游离存在。通常呈弱酸性反应的 As_2O_3 水溶液含有亚砷酸，在这里亚砷酸以(正)亚砷酸和偏亚砷酸互相平衡的形态存在。



在这溶液中，(正)亚砷酸有较高的浓度，故常以 AsO_3^{3-} 离子表示该溶液的特征。亚砷酸是很微离解成离子的弱酸。

亚砷酸盐甚稳定。碱金属的亚砷酸盐，按其组成相当于偏亚砷酸，故对于它们的溶液将以 AsO_2^- 离子为特征。亚砷酸银 (Ag_3AsO_3) 是(正)亚砷酸的衍生物。

碱金属的亚砷酸盐溶解于水(水溶液因水解而呈碱性反应)，其余都不溶于水，但所有一切亚砷酸盐则均溶解于酸。

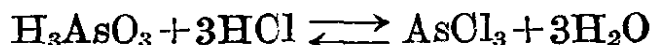
亚砷酸及其盐类都是强还原剂。

亚砷酸根离子的反应

【1】 盐酸

在可溶性的亚砷酸盐溶液中加入盐酸的稀溶液后，并无显著的反应发生。但事实上这个反应是在不断地进行着，而且有游离

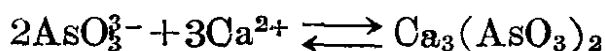
的亚砷酸形成。假定盐酸溶液的浓度增加,则盐酸与亚砷酸之间将有下列反应发生。



如果盐酸的浓度愈浓,则反应将向右进行,直至最后的亚砷酸几乎被完全转变至三氯化砷时为止。因为 AsCl_3 系挥发性物质,故在浓盐酸溶液中不得予以煮沸。

【2】 钙盐

在可溶性的亚砷酸盐溶液中加入钙盐后,即有白色凝胶状沉淀生成。



此沉淀甚易溶解于无机酸和乙酸中。

【3】 氯化钡

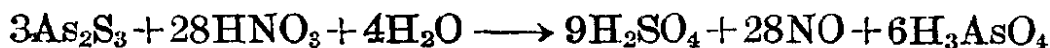
氯化钡在中性的亚砷酸盐溶液中并无沉淀发生;加入氢氧化铵后,即有偏亚砷酸钡 $[\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2]$ 白色沉淀析出。当氯化钡作用于没有中和的碱金属亚砷酸盐溶液,或当氢氧化钡水溶液作用于中性亚砷酸盐溶液时,亦可得到这种沉淀。此沉淀易溶于无机酸及乙酸。

【4】 硫化氢

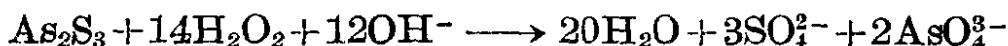
在亚砷酸盐的酸性溶液中通入硫化氢后,即有鲜明的黄色三硫化二砷沉淀生成。该沉淀往往于硫化氢通入溶液时,立刻发生。



三硫化二砷溶解于稀硝酸中。



三硫化二砷亦溶于氨性过氧化氢溶液中,并有砷酸根离子形成。

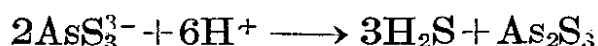


As_2S_3 可认为硫代亚砷酸(H_3AsS_3)的酸酐,它溶解于碱类、氢氧化铵、碳酸盐及碱金属硫化物中。

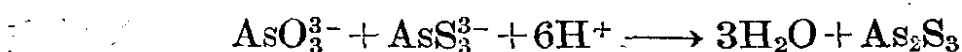




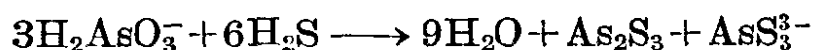
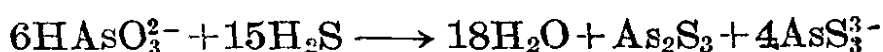
硫代亚砷酸盐一旦被酸化后,即有下列反应发生:



当硫代亚砷酸盐和亚砷酸盐共与酸处理后即生成 As_2S_3 。



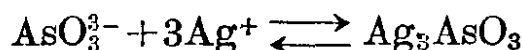
根据形成硫代亚砷酸盐的性质,乃说明硫化氢在(正)亚砷酸盐溶液中无沉淀发生,但在含有一价或二价金属的亚砷酸盐溶液中,则有部分 As_2S_3 沉淀生成。



因此为了将砷完全沉淀为三硫化二砷,则通常在溶液中必须含有足够的游离酸,以防止形成可溶性的硫代亚砷酸盐。

【5】 硝酸银

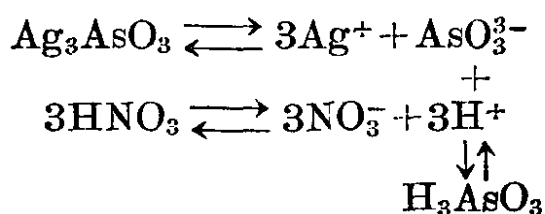
在亚砷酸盐的中性溶液中加入硝酸银后,即有少量黄色(正)亚砷酸银沉淀生成(沉淀颜色与 AsO_4^{3-} 不同;与 PO_4^{3-} 相似)。



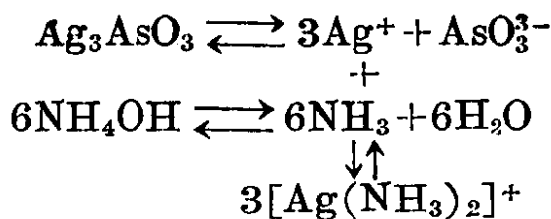
在沉淀时,倘加入少量氢氧化铵或氢氧化钠,则沉淀将会增加。倘加入过量的氢氧化钠,则有褐色氧化银生成。



(正)亚砷酸银甚易溶解于硝酸中,并有游离的不电离的亚砷酸形成。



(正)亚砷酸银亦能溶解于过量的氢氧化铵中,并有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络离子形成,故在沉淀时不宜多加。



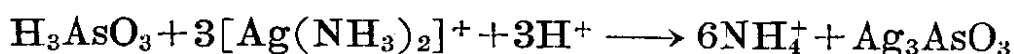
当硝酸银作用于没有中和的碱金属亚砷酸盐溶液时(溶液因水解而呈碱性反应),则可得到大量的亚砷酸银沉淀。

通常加热亚砷酸银的氨性溶液时，即有金属银析出(此与 AsO_4^{3-} 不同)。

在含有一价或二价金属的亚砷酸盐水溶液中加入硝酸银后，则生成的沉淀并不完全。



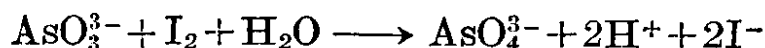
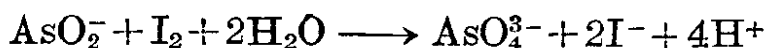
如果要使沉淀完全，则应将氨水逐滴加至硝酸银溶液中，直至首先形成的氧化银沉淀又复溶解时为止；此时溶液已含有 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子而代替单纯的 Ag^+ 离子。然后将此试剂加至亚砷酸溶液中（已用硝酸酸化为弱酸性）即可。



在这里硝酸是必须的, 否则溶液将变为氨性, 而使部分亚砷酸银溶解。

【6】 卤素

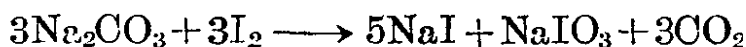
卤素(碘,特别是溴或氯)在中性溶液中遇亚砷酸盐溶液后,前者即变为卤离子,后者被氧化为砷酸盐,且溶液即褪色(此与 AsO_4^{3-} 和 PO_4^{3-} 离子的反应不同)。



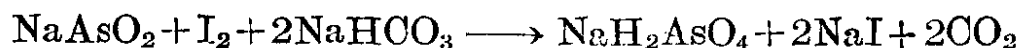
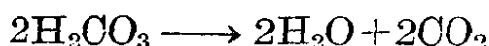
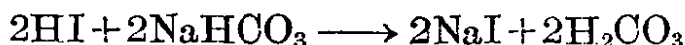
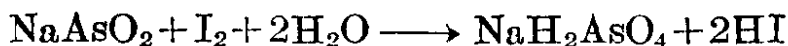
当溶液中有其他还原剂存在时,则亦能使碘褪色。

从上述的离子方程式中可以看出，当反应进行时即有游离的 H^+ 离子生成，使溶液呈酸性，但在酸性溶液中，反应将向逆方向进行（砷酸盐氧化碘离子而析出游离碘）。因此为了反应向右进行，必须将 H^+ 离子除去。为了达到这个目的，常应用适当的碱来除去 H^+ 离子，在这里就千万不能应用氢氧化钠或碳酸钠来中和溶

液,因为这些化合物本身就能使碘褪色,而把它转变成为 IO_3^- 离子。

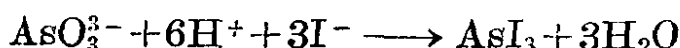


为了这个原因,我们常采用碳酸氢钠,因为它本身并不使碘褪色。



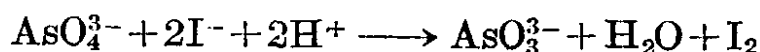
【7】 碘化钾

在热的酸性亚砷酸盐溶液中加入碘化钾后,即有红色三碘化砷形成。



在浓溶液中可以得到红色沉淀。

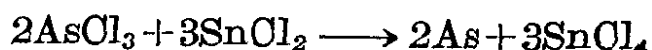
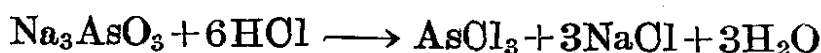
通常在定量分析时,砷酸盐的酸性溶液用中等过量的碘化钾处理后,即还原为亚砷酸盐。



并且将有红色碘析出,如果予以煮沸,则当溶液浓缩时,将有三碘化砷的颜色发生。事实上很难把碘完全去掉,而且也不可能将最后微量的碘蒸发掉,而不损失若干三碘化砷。

【8】 氯化亚锡

以几滴亚砷酸盐溶液加至 2 毫升浓盐酸中,然后再加 1/2 毫升氯化亚锡(在盐酸中)的饱和溶液,于是溶液由于金属砷沉积而变为棕色以至黑色。这个反应在加热时进行得很迅速,但在稀水溶液中则不发生反应。在浓盐酸中,无论如何,所有的砷均以三氯化砷的形态呈现,且可被氯化亚锡还原,但亚砷酸则不然。

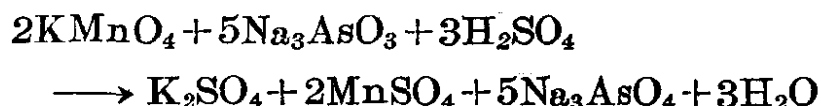


【9】 镁和铵离子的混合物

亚砷酸盐溶液倘被氢氧化铵碱化后，则遇镁和铵离子的混合物并无沉淀发生。由此可以区别砷酸盐与亚砷酸盐。

【10】 高锰酸钾

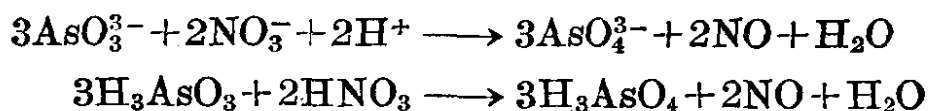
高锰酸钾在酸性溶液中易将亚砷酸盐氧化为砷酸盐（同时溶液褪色）。碘化钾、碘酸钾、四氧化钨的稀溶液对本反应有催化作用。



为了使反应正常地进行，必须有大量的酸存在，否则当酸不足时，将有二氧化锰的褐色沉淀析出。

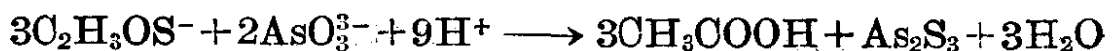
【11】 浓硝酸

浓硝酸在加热时，易将亚砷酸及亚砷酸盐转变为砷酸及砷酸盐。



【12】 硫代乙酸铵

硫代乙酸铵加至热的酸性亚砷酸盐溶液中，则砷被完全沉淀为三硫化二砷。



【13】 硫代硫酸钠

硫代硫酸钠在酸性亚砷酸盐溶液中，可将砷完全沉淀。



【14】 硫酸铜

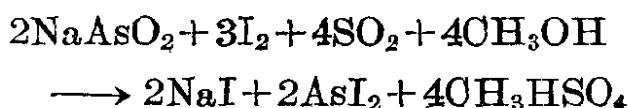
硫酸铜在亚砷酸水溶液中不能沉淀砷；加少量碱金属氢氧化物后（使溶液呈中性），即形成淡黄绿色亚砷酸铜沉淀，其组成很复杂，如 CuHAsO_3 和 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。沉淀溶解于酸，亦溶解于氨溶液而形成蓝色溶液。沉淀亦溶解于苛性碱溶液中，且当煮沸时，即有红色氧化亚铜沉出。这个试验可以从五价砷化物中区别亚砷化物，是一个灵敏的试验。有许多有机还原剂在相似的情况下亦可能生成氧化亚铜沉淀。

【15】 碳酸钠

亚砷酸盐与碳酸钠和木炭灼烧时,即有大蒜样臭气放出(有毒,宜小心)。所有的砷化物都有这个反应。

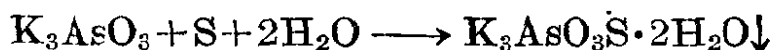
【16】 I_2 、 SO_2 、 CH_3OH

当偏亚砷酸钠与卡尔-费歇尔试剂的甲醇溶液作用后,形成碘化钠、二碘化砷和酸式硫酸甲酯。



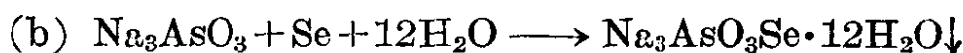
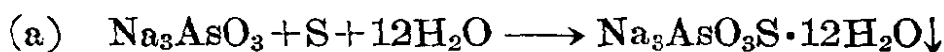
【17】 S

将亚砷酸钾溶液与硫加热,即生成白色晶体。



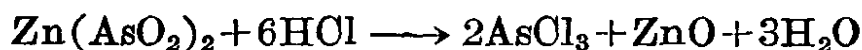
【18】 S、Se

亚砷酸钠与硫的水溶液经加热后,即生成十二水合一硫代砷酸钠的白色结晶(a)。与硒亦有同样反应发生(b)。



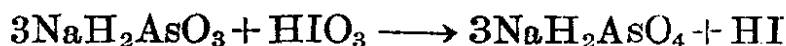
【19】 HCl

以等量的氢溴酸和盐酸的混合液加至粉末状的偏亚砷酸锌中,并予蒸发至干,则砷呈挥发性的三氯化砷而逸出。如有任何五价的砷存在时,均可借溴化氢还原成三价砷。



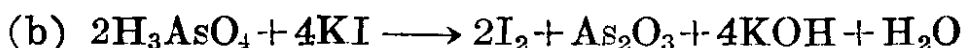
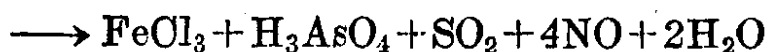
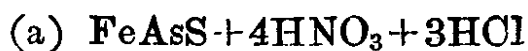
【20】 HIO_3

当以碘量法定量测定亚砷酸盐的砷时,常以碘酸(由五氧化二碘溶解于水制得)将砷氧化至砷酸盐。



【21】 HNO_3 、 HCl 、 KI

在测定砷黄铁矿中的砷时,先把它溶解于硝酸和盐酸的混合酸中,然后加入酒石酸和磷酸氢铵钠,最后,以氧化镁混合剂和过量的氨,将砷和磷沉淀出来。沉淀重新溶解于1:1的酸,随后加入碘化钾,其释出的游离碘,可用硫代硫酸钠溶液滴定之。



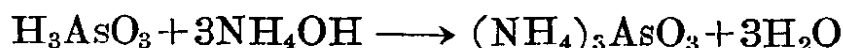
【22】 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

亚砷酸与新鲜沉淀的氢氧化铁作用时, 即有沉淀形成。



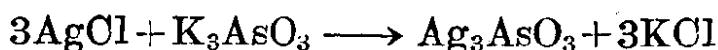
【23】 NH_4OH

亚砷酸与浓的氢氧化铵溶液作用时, 即生成亚砷酸铵。



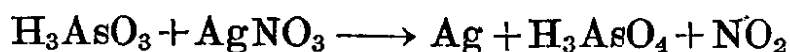
【24】 AgCl

氯化银虽然不溶于氢氧化钾, 但倘有若干亚砷酸钾加入时, 则将迅速溶解。

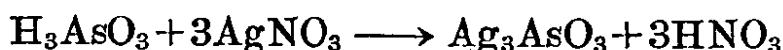


【25】 AgNO_3

(1) 硝酸银的氨性溶液, 遇亚砷酸即被还原为金属银。



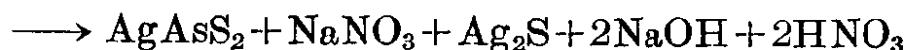
(2) 过量的亚砷酸与银盐作用时, 即有黄色亚砷酸银沉淀形成。



(3) 当硝酸银加至过量的亚砷酸钾溶液时, 亦有黄色亚砷酸银沉淀形成。

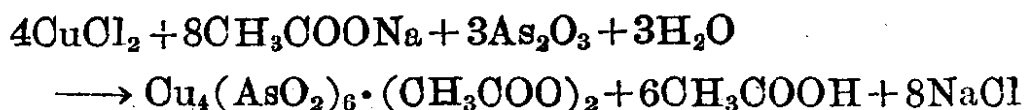


(4) 硫代亚砷酸钠溶液与硝酸银作用时即生成淡黄棕色偏硫代亚砷酸银沉淀。



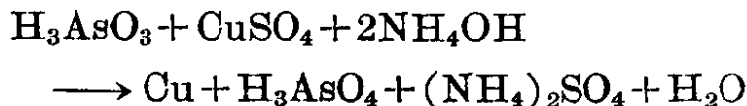
【26】 CuCl_2

当氯化铜、乙酸钠和亚砷酸的混合液蒸发时, 即按下列的反应而生成巴黎绿。



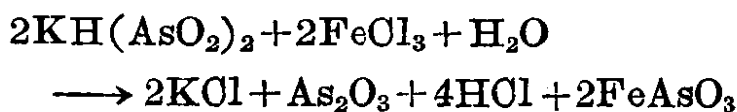
【27】 CuSO_4

硫酸铜溶液在氨水存在下,可被亚砷酸还原成铜。

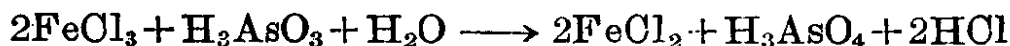


【28】 FeCl_3

(1) 氯化铁溶液与偏亚砷酸氢钾作用时, 即有黄色亚砷酸铁沉淀析出。

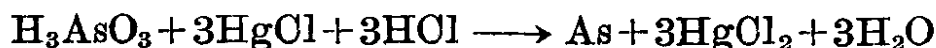


(2) 亚砷酸与铁盐作用时, 由于前者受到后者氧化的动力和平衡作用, 结果乃被氧化为砷酸。



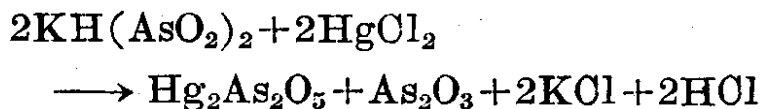
【29】 HgCl

亚砷酸溶液与溶解有氯化亚汞的浓盐酸溶液(30% 或较高些)作用时, 即有砷沉出。假定盐酸的浓度低于20% 时, 则无沉淀发生。



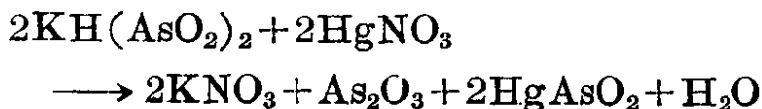
【30】 HgCl_2

氯化汞的稀溶液与偏亚砷酸氢钾作用时, 即有淡黄白色焦亚砷酸汞形成。



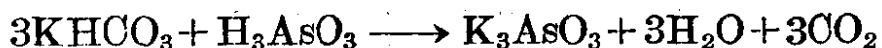
【31】 HgNO_3

当硝酸亚汞溶液滴加至偏亚砷酸氢钾的溶液中时, 即有淡黄色偏亚砷酸亚汞的沉淀形成。



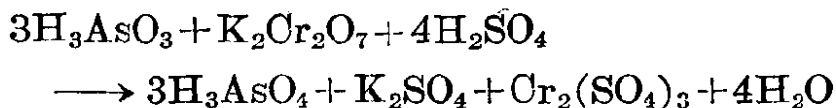
【32】 KHCO_3

碳酸氢钾与亚砷酸反应,即生成亚砷酸钾、水和二氧化碳。



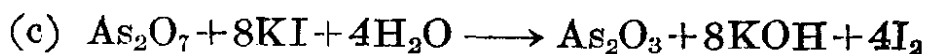
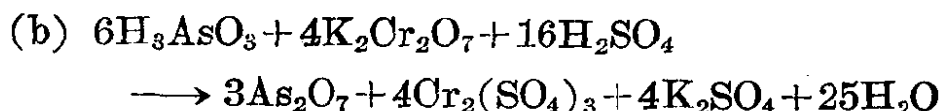
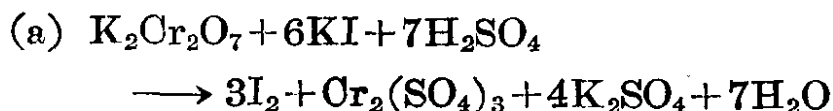
[33] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

重铬酸钾与亚砷酸在酸性溶液中作用时,将生成下列反应。其反应的速率是与二者反应物的浓度成正比。



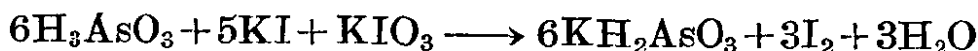
[34] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KI

在碘化钾和重铬酸钾的酸性溶液中,加入亚砷酸后,将促使反应加速,并有碘由溶液中释出(a),同时有过氧化砷形成(b),后者遇碘化钾即被还原(c)。



[35] $\text{KI} + \text{KIO}_3$

亚砷酸与碘化钾和碘酸钾的混合物作用时,即形成亚砷酸二氢钾。



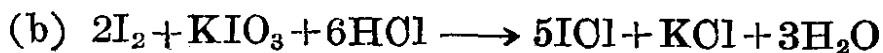
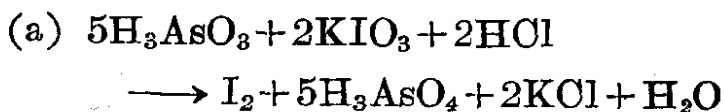
[36] KOI

亚砷酸与次碘酸钾作用时,即被氧化为砷酸并有碘化钾生成。



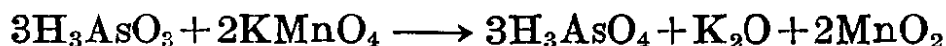
[37] KIO_3 、 HCl

在盐酸(0.10~2.0 摩/升)中,亚砷酸可被碘酸盐氧化,而碘酸盐即还原为碘(a)。如再加碘酸盐,则将碘氧化成为一氯化碘(b)。



【38】 KMnO₄

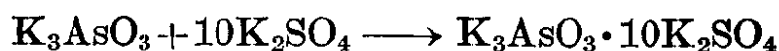
(1) 高锰酸钾溶液加至亚砷酸中后, 亚砷酸即被转变为砷酸。



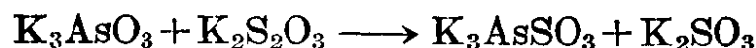
(2) 亚砷酸或亚砷酸盐在酸性或碱性溶液中, 可用高锰酸钾滴定, 即形成砷酸(或砷酸盐)。

**【39】 K₂SO₄**

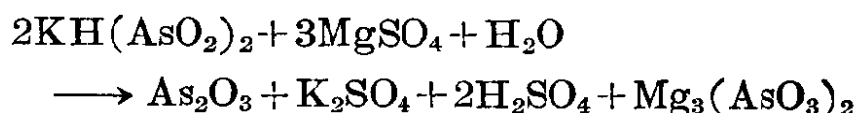
当亚砷酸钾和硫酸钾的溶液共蒸发时, 即有发光的六角形结晶析出。

**【40】 K₂S₂O₃**

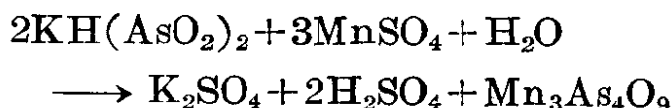
当亚砷酸钾的浓溶液与硫代硫酸钾的浓溶液作用时, 即有结晶形成。

**【41】 MgSO₄**

当将浓的硫酸镁溶液滴加至偏亚砷酸氢钾溶液时, 即有亚砷酸镁形成。

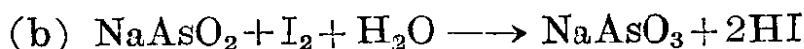
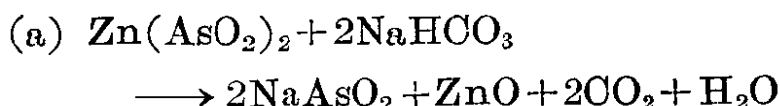
**【42】 MnSO₄**

当硫酸锰的稀溶液与偏亚砷酸氢钾作用时, 生成雪白色凝乳状(四)亚砷酸锰沉淀。

**【43】 NaHCO₃**

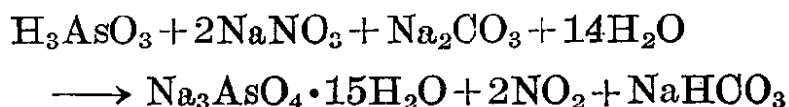
当在偏亚砷酸锌中测定三价砷时, 通常先将试样溶解于乙酸(必要时可予加热), 加草酸, 过滤。滤液加硫酸和碘化钾并予煮沸。倘有过量的碘存在, 则应用硫代硫酸钠溶液除去。加过量的碳酸氢钠后, 即用标准碘溶液滴定, 以测定三价砷。

锑存在时,亦可应用这个方法测定。



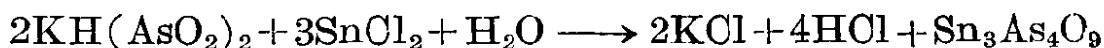
[44] $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

当含有 200 份的硝酸钠和 160 份的亚砷酸的混合物在坩埚中加热至红热后,再用碳酸钠处理使呈碱性,并予蒸发,即有开花状水合砷酸钠结晶形成。



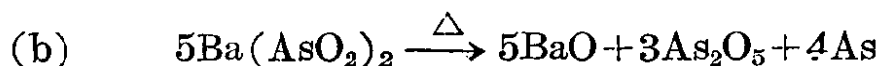
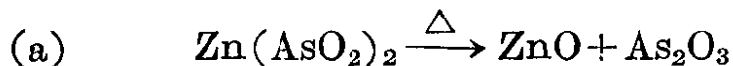
[45] SnCl_2

氯化亚锡溶液与偏亚砷酸氢钾作用时,生成白色凝乳状(四)亚砷酸锡沉淀。



[46] 加热

当金属的偏亚砷酸盐在惰性气体中加热时,即可能发生热解作用,且砷同时被氧化、还原为各种价态。



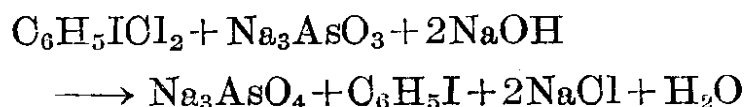
[47] CHI_3

碘仿与亚砷酸钠和氢氧化钠溶液反应,形成二碘甲烷和砷酸钠。



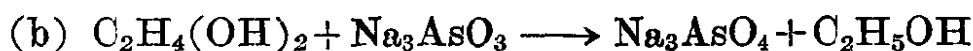
[48] $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$

二氯碘苯与亚砷酸钠和氢氧化钠溶液反应后,即生成砷酸钠、碘苯、氯化钠和水。



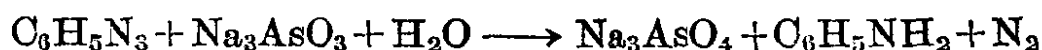
[49] $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$

在氢氧化钠存在下，硝酸乙酯与亚砷酸钠反应，即生成砷酸钠，其中乙二醇是中间产物。



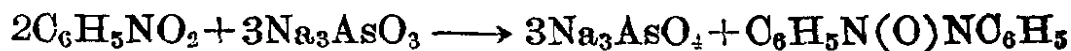
【50】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$

当叠氮(基)苯与亚砷酸钠溶液反应后，即生成砷酸钠和苯胺，并释出氮气。



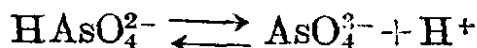
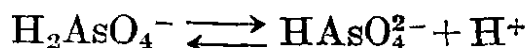
【51】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

当硝基苯与亚砷酸钠反应后，即生成砷酸钠和氧化偶氮苯。



砷酸根离子 AsO_4^{3-}

砷酸(H_3AsO_4)是无色半透明结晶体。易溶于水，稍溶于乙醇。通常砷酸是三元酸，在水溶液中按下列步骤离解。



第一个 H^+ 离子最易放出， H_2AsO_4^- 离子再继续离解，则较为困难。由于砷酸是三元酸，故其盐类有：

砷酸盐 Na_3AsO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 等

砷酸氢盐 Na_2HAsO_4 、 CaHAsO_4 等

砷酸二氢盐 NaH_2AsO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ 等

砷酸盐中只有碱金属的砷酸盐能溶解于水；其余不溶于水，但它们都能溶解于无机酸。

砷酸的酸强度与磷酸相似，但远强于亚砷酸。这一情况表现了适合于所有元素的共同规律：即元素的化合价升高时，其氢氧化物的性质亦随之改变，即酸性增强而碱性减弱。

砷酸根离子的反应

【1】 稀无机酸

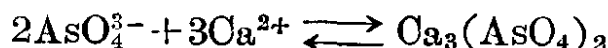
在可溶性的砷酸盐溶液中,加入稀无机酸后,并无可见的反应发生。



上述反应中所形成的砷酸甚易溶解于水,且在蒸汽中并不挥发。

【2】 钙盐

在中性或微碱性的可溶性砷酸盐溶液中,加入钙盐后即有白色沉淀生成。

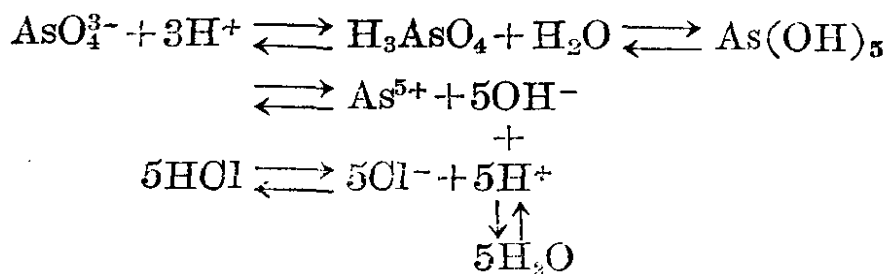


此沉淀易溶于无机酸及乙酸中。

【3】 硫化氢

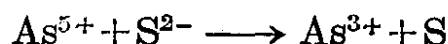
在含有氢离子(0.3 摩/升)的砷酸盐溶液中通入硫化氢后,几秒钟之后,即有淡黄色三硫化二砷沉淀形成。倘在冷溶液中含有高浓度的盐酸,则砷被沉淀为五硫化化合物。如果硫化氢被通入含有高浓度盐酸的热溶液中,则有三硫化二砷和五硫化二砷的混合物形成。在区别砷酸盐和亚砷酸盐时,一般是根据沉淀发生所需的时间长短而决定的。通常亚砷酸盐的沉淀产生极快。

盐酸在砷酸盐和亚砷酸盐的沉淀过程中所发生的作用乃是非常有趣。砷酸系一中等强酸,故有电离的倾向(大部分电离),但实际上并无 As^{5+} 离子生成。只有在高浓度的氢离子存在时,砷酸能呈现其两性性质,结果至少有最小量浓度的 As^{5+} 离子可以在溶液中找到:

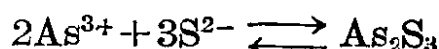


于是: $2\text{As}^{5+} + 5\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_5$

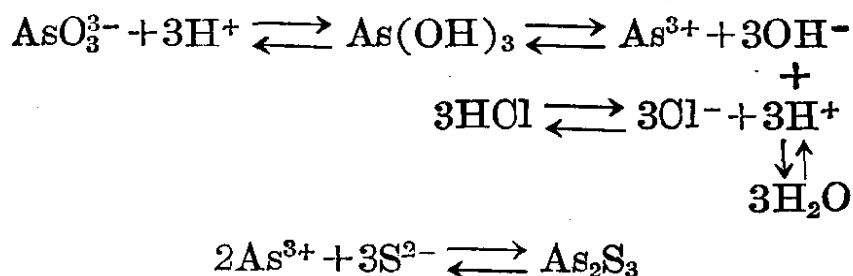
上述反应表示高浓度的氢离子能增加 As^{5+} 离子的浓度。当 As^{5+} 离子与 S^{2-} 离子结合时, 则这种 As^{5+} 离子的浓度即很足以超出五硫化二砷溶度积的常数, 以致有沉淀生成。而且, 高浓度的氢离子可以防止胶态五硫化二砷的形成。在热的高度酸性溶液中, S^{2-} 离子能还原砷酸根离子。假定上述一系列的反应已经发生, 于是 As^{5+} 乃氧化 S^{2-} 离子:



因此亚砷离子乃被沉淀为 As_2S_3 。



由于亚砷酸的酸度远较砷酸为弱, 故亚砷酸能迅速地与硫化氢发生作用。假定所有元素都是两性, 则可以认为某一化合物的酸性性质减低时, 则其碱性性质必然增加。所以在这里需要较小的氢离子浓度, 借以产生足够的 As^{3+} 离子, 而超过三硫化二砷的溶度积(与砷酸比较)。这个反应将在充分向右的情况下, 才达到平衡。



五硫化二砷较三硫化二砷更不易溶解, 在这里以氢离子的作用来推论似更合乎逻辑。五硫化二砷比较不易溶解, 通常仅需要较小浓度的 As^{5+} 离子即可产生沉淀。虽然如此, 但在产生这种较低浓度 As^{5+} 离子所需要的氢离子浓度, 仍然较产生较高浓度 As^{3+} 离子(生成三硫化二砷沉淀时)所需的氢离子浓度为高。

五硫化二砷不溶于浓盐酸中, 但易溶于碱、氢氧化铵、铵和碱金属的碳酸盐及硫化物中。它溶解于碱或碳酸盐时, 常形成全砷砷酸盐及一硫代砷酸盐:

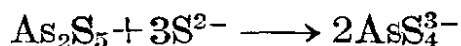




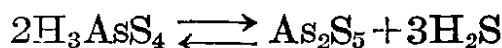
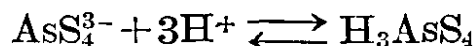
倘五硫化二砷溶解于大量过量的氢氧化物中，则有形成全硫砷酸盐和砷酸盐混合物的倾向。



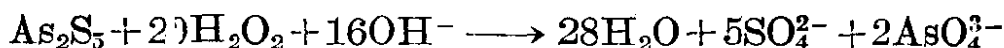
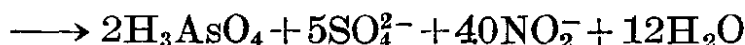
五硫化二砷亦溶解于碱金属的硫化物中而形成全硫砷酸盐。



当这些溶液被酸化时，则 As_2S_5 又重新沉出：

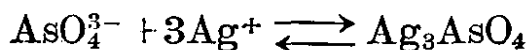


五硫化二砷甚易溶解于浓硝酸、王水、高氯酸、氯酸钾和盐酸的混合物或氨性过氧化氢中。



【4】 硝酸银

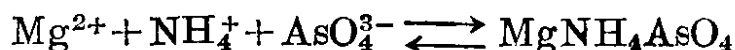
砷酸盐的中性溶液，遇硝酸银即生成黑褐棕色的砷酸银沉淀（与亚砷酸和磷酸盐不同，后二者生成黄色沉淀）：



此沉淀易溶于酸和氢氧化铵中。

【5】 镁盐

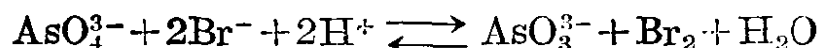
在砷酸盐溶液中如果用氢氧化铵碱化后，则与镁盐可生成白色高度结晶性砷酸镁铵沉淀。



此沉淀不溶解于氢氧化铵，但易溶于酸（甚至是乙酸）。它是明显溶解于水且同时又被水解：

【8】 溴化钾

在砷酸盐溶液中(含有 8 或 10 容积的浓盐酸)加入溴化钾后,则砷酸根即被还原,而溴即游离出来。



上述反应(包括反应[7])说明溶液中的氢离子浓度能影响一个离子的氧化力。当没有 H^+ 离子存在时,则产生可逆反应,即游离的碘或溴将亚砷酸盐氧化为砷酸盐,这时碘或溴被还原为 I^- 离子或 Br^- 离子。

在酸性溶液中,其他氧化剂如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 NO_2^- 及 ClO_3^- 等亦能将碘或溴化物析出游离碘或溴,但 NO_2^- 或 Fe^{3+} 在酸性溶液中只能氧化碘离子,而不氧化 Cl^- 及 Br^- 离子。

【9】 亚硫酸

亚硫酸(在酸性溶液中,则用亚硫酸盐)遇砷酸盐时,前者被氧化为硫酸,后者被还原为亚砷酸盐。

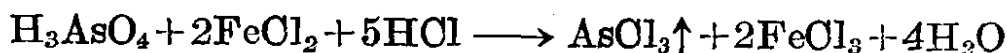


【10】 硫代乙酸铵和硫代硫酸钠

硫代乙酸铵和硫代硫酸钠与砷酸盐作用时,亦能如与亚砷酸盐发生相同的沉淀(As_2S_3)。

【11】 浓盐酸和氯化亚铁

浓盐酸和氯化亚铁可使砷酸生成挥发性的三氯化砷。



其他任何可溶性的亚铁盐或其他还原剂如氯化亚铜、碘化钾、溴化钾,甚至硫化氢均可应用。经过这样处理后,则在氯化氢气流下所有的砷均被蒸馏而挥发逸去。

【12】 硫酸铜

硫酸铜与砷酸溶液并不生成沉淀,除非有小量的碱金属氢氧化物加入,则有浅蓝绿色砷酸铜形成,后者在加入更多的碱后(但并不溶解),则变为美丽的鲜蓝色。

【13】 灼烧

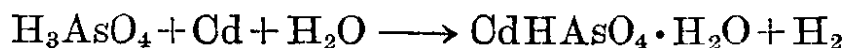
砷酸盐在没有还原物存在下灼烧时,它的变化情况与磷酸盐

的灼烧完全相似。

砷酸盐与碳酸钠在木炭上灼烧，将放出类似大蒜的特殊臭气（小心，有毒）。所有砷的化合物都可产生这个反应。

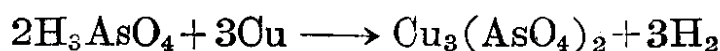
【14】 Cd

当金属镉溶解于 200°C 的砷酸中，再经水处理，即形成砷酸氢镉。



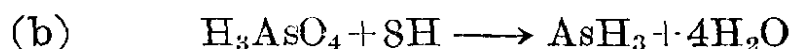
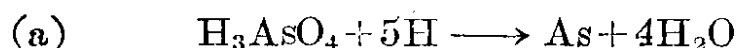
【15】 Cu

当砷酸与铜在 180°C 反应，即有暗红、蓝橄榄色的三斜针状物砷酸铜生成。



【16】 H

活性的氢与某些金属接触时，可还原砷酸为元素砷。倘有锌铜偶存在时，则有砷化氢形成。

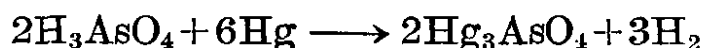


【17】 Hg

(1) 当汞与干燥的砷酸共加热后，即形成黄色焦砷酸汞。

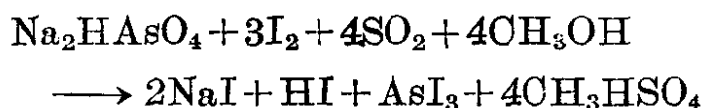


(2) 当汞溶解于 230°C 的砷酸后，即形成砷酸亚汞。



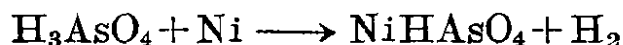
【18】 I₂、SO₂、CH₃OH

卡尔-费歇尔试剂的甲醇溶液与砷酸盐作用后，即有下列反应发生。



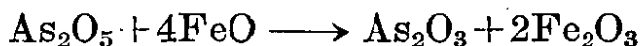
【19】 Ni

当砷酸溶液与镍在 160°C 反应后，即形成亮绿色斜交晶体砷酸氢镍。



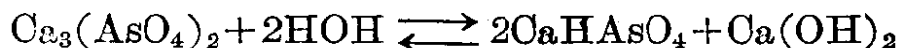
【20】 FeO

由于砷的氧化作用,可使含有亚铁的铁玻璃褪色。

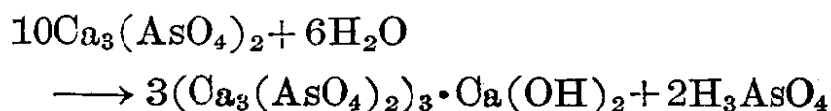


【21】 H₂O

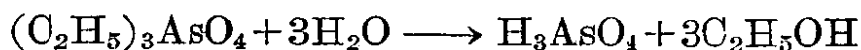
(1) 砷酸钙水解时,即形成氢氧化钙和砷酸氢钙。



(2) 砷酸钙水解时,亦可能生成碱式砷酸钙。

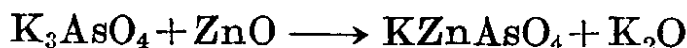
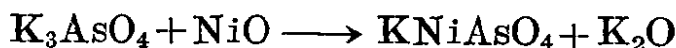
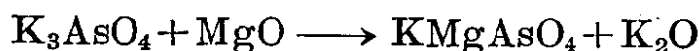
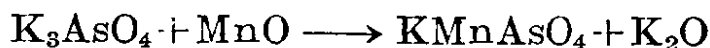


(3) 将砷酸三乙酯水解后,即生成砷酸和乙醇。



【22】 MnO、MgO、NiO、ZnO

当一氧化锰与砷酸钾作用时,即有砷酸钾锰形成。其他如氧化镁、氧化镍、氧化锌亦有相似的反应。

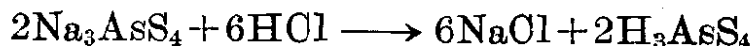


【23】 HCl

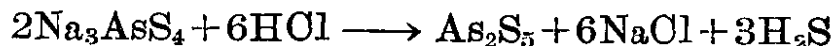
(1) 一硫代砷酸钠与稀盐酸作用时,即生成灰黄色五硫化二砷沉淀。



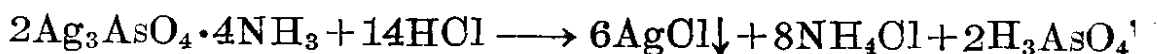
(2) 盐酸能分解全硫砷酸钠而形成全硫砷酸。



(3) 稀盐酸分解全硫砷酸钠时,即得到五硫化二砷。



(4) 盐酸与四氨合砷酸银反应后,即生成氯化银和砷酸。



【24】 HCl + NaI

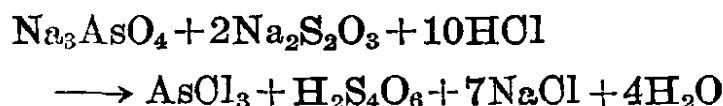
倘以盐酸溶液加至砷酸盐和碘化物的混合物中,即生成三氯

化砷和碘。



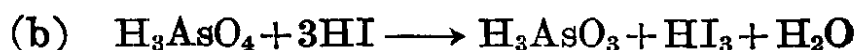
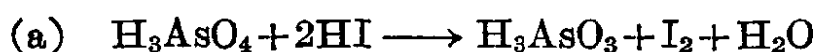
【25】 $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

盐酸溶液加至砷酸盐和硫代硫酸盐的混合液中，即有三氯化砷和连四硫酸形成。



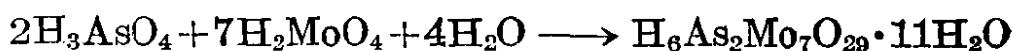
【26】 HI

砷酸与氢碘酸的反应可按下列任何一种形式进行。



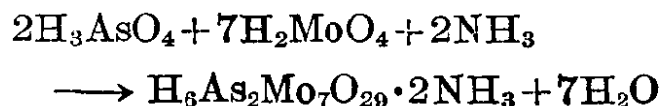
【27】 H_2MoO_4

当钼酸和砷酸在一起浓缩时，即有络合的砷钼酸形成。



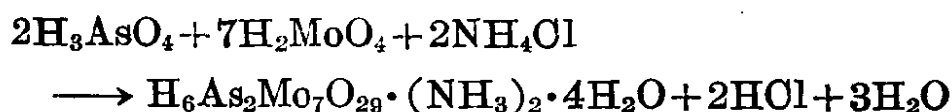
【28】 $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{NH}_3$

当液氨加至钼酸和砷酸的沸溶液中，即有络盐形成。



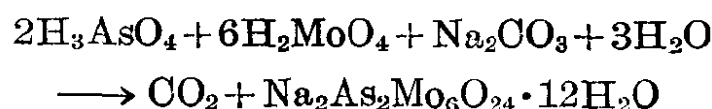
【29】 $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$

当钼酸和砷酸在铵盐的存在下，加热煮沸一个长时间，即有少量结晶状沉淀形成。



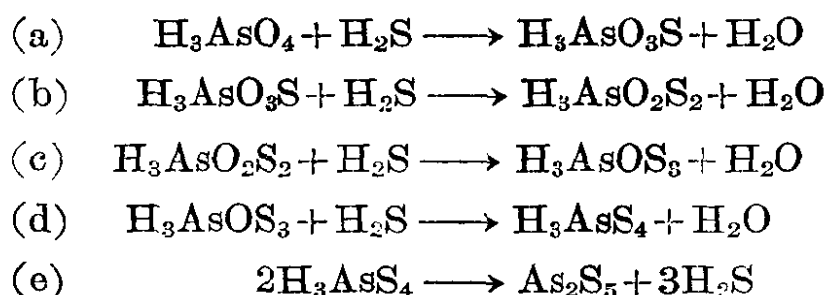
【30】 $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

当碳酸钠与钼酸和砷酸按下列反应式所示的比例进行煮沸后，即形成砷钼酸钠，溶液在几星期内任其自然挥发，则可得极细的针状结晶。

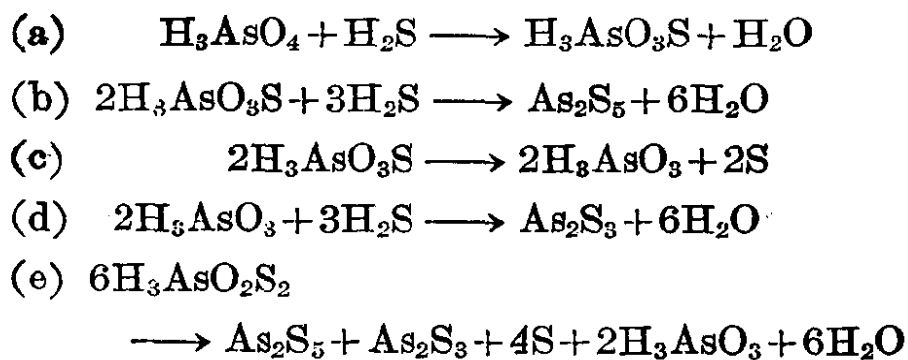


【31】 H_2S

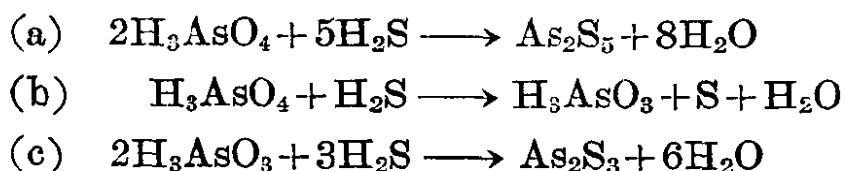
(1) 当迅速流动的硫化氢气流通入砷酸溶液中, 即有五硫化二砷形成。气体通常是用过量的。



(2) 当硫化氢徐徐通入砷酸溶液中, 则有五硫化二砷、三硫化二砷、硫及亚砷酸生成。所用的气体不宜过量。

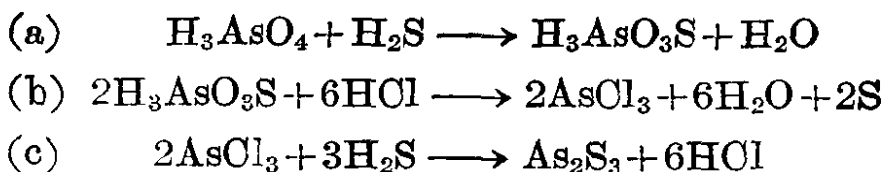


(3) 快速流动的硫化氢与砷酸相互作用时, 即有五硫化二砷(a)缓慢地形成, 倘若溶液中含有游离盐酸时, 则其生成的反应变为完全。如果硫化氢导入得太慢, 则有二个副反应(b)和(c)发生。



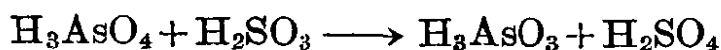
[32] $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$

砷酸与硫化氢(在盐酸溶液)作用时, 生成三硫化二砷。



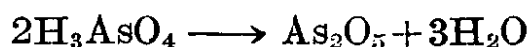
[33] H_2SO_3

砷酸在氢溴酸参加下, 可迅速而完全地被亚硫酸所还原。

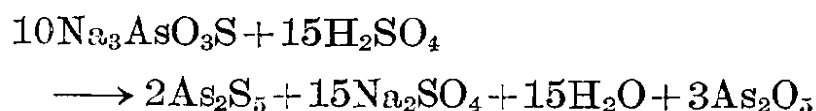


[34] H_2SO_4

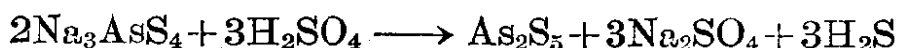
(1) 砷酸与硫酸蒸发至发烟时, 砷酸即失水而变为五氧化二砷。



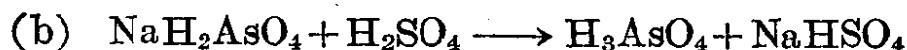
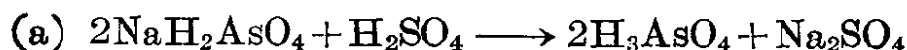
(2) 一硫代砷酸钠与稀硫酸作用时, 即形成灰黄色五硫化二砷沉淀。



(3) 全硫砷酸钾与硫酸作用时, 即放出硫化氢并析出五硫化二砷。



(4) 砷酸二氢钠与硫酸反应时, 即形成砷酸。



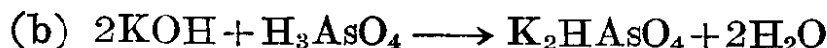
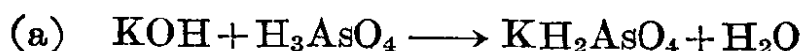
[35] $\text{Ca}(\text{OH})_2$

砷酸与消石灰的浆相互作用时, 即生成砷酸钙。

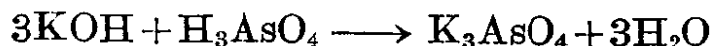


[36] KOH

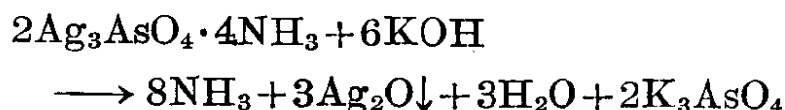
(1) 当砷酸用氢氧化钾滴定时, 即有水和砷酸二氢钾或砷酸氢二钾形成(用甲橙或酚酞检验即可确定)。



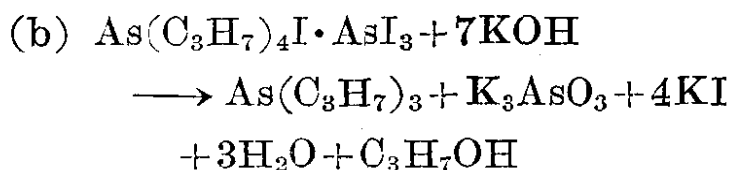
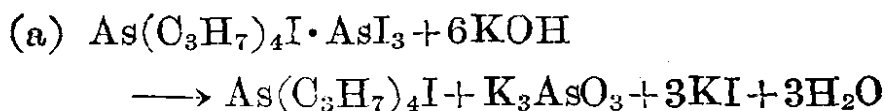
(2) 过量的氢氧化钾加至砷酸溶液中, 即有砷酸三钾形成。



(4) 当四氨合砷酸银与氢氧化钾共加热时, 即释放出氨, 并有氧化银沉淀生成。

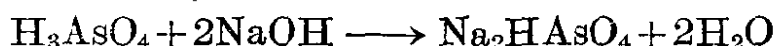


(5) 将碘化四丙胂与三碘化砷组成的复合物置于冷的氢氧化钾溶液中, 即形成碘化四丙胂和亚砷酸钾(a), 但复合物置于热的氢氧化钾溶液中, 则形成三丙胂(b)。



【37】 NaOH

(1) 小量的砷酸(少于0.07克砷酸或三氧化二砷)可被标准氢氧化钠溶液定量地中和。

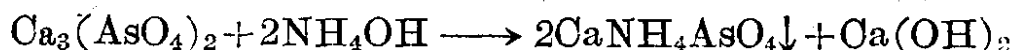


(2) 全硫砷酸钠溶液与足量的氢氧化钠加热时,即生成二硫代砷酸钠。



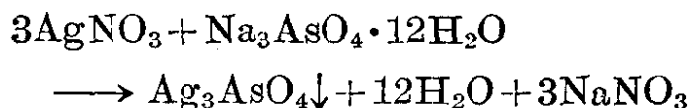
【38】 NH₄OH

砷酸钙溶液与氢氧化铵作用时,即有砷酸钙铵沉淀生成。

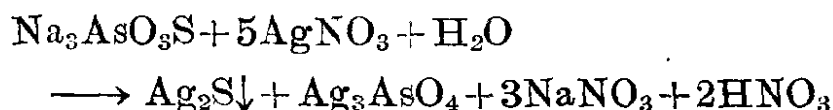


【39】 AgNO₃

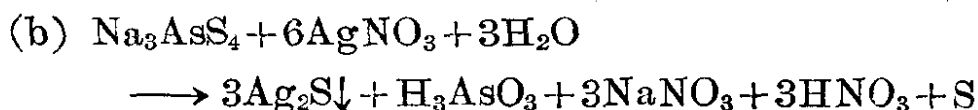
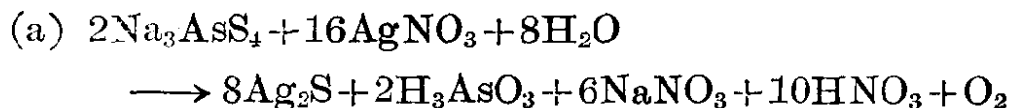
(1) 硝酸银加至水合砷酸钠溶液中,即有砷酸银沉淀形成。



(2) 一硫代砷酸钠与过量的硝酸银作用时,即有黑色硫化银沉淀和红棕色砷酸银形成。

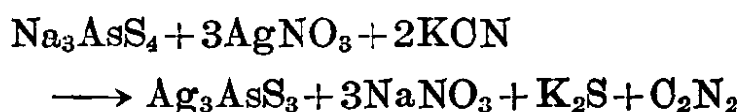


(3) 全硫砷酸钠的中性或氨性溶液与硝酸银作用时,即生成硫化银和亚砷酸。



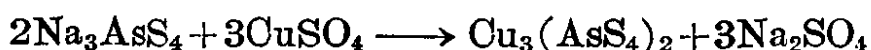
【40】 AgNO₃ + KCN

全硫砷酸钠溶液在氰化钾存在下遇硝酸银，即有全硫亚砷酸银的红色结晶形成。

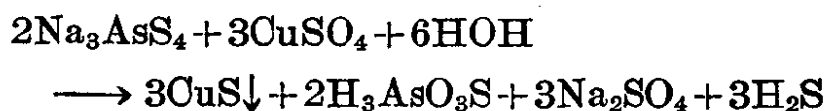


【41】 CuSO_4

(1) 全硫砷酸钠溶液与硫酸铜溶液作用，即形成全硫砷酸铜的淡红棕色沉淀。

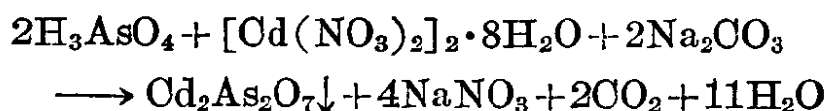


(2) 当过量的硫酸铜与全硫砷酸钠溶液共煮沸时，即生成硫化铜的黑色沉淀。



【42】 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

将含有砷酸(22.5克)、硝酸镉(48.9克)和碳酸钠(9.1克)的300毫升水溶液，在装有混和器的自动压热锅中，于180°C加热后，即形成焦砷酸镉结晶。

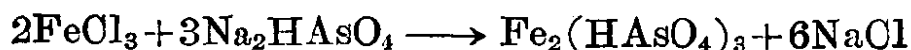


【43】 FeCl_3

(1) 氯化铁与砷酸钾在硫氰酸钾的参加下，即相互作用而形成砷酸铁。

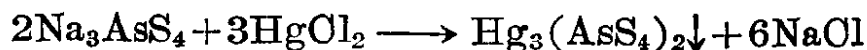


(2) 氯化铁溶液与砷酸氢二钠作用时，即有胶性砷酸氢铁沉淀形成(在硫氰酸钾参加下)。

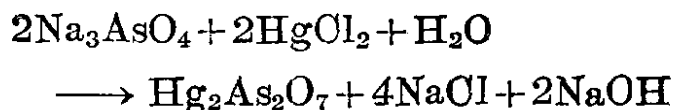


【44】 HgCl_2

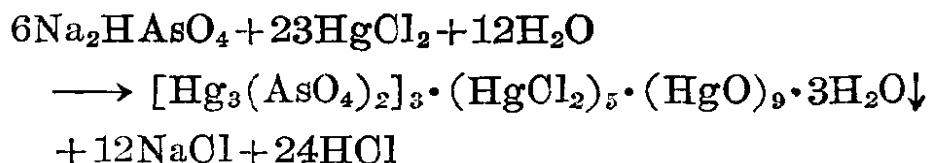
(1) 全硫砷酸钠溶液与含有0.5摩氯化汞的溶液作用时，即有橙黄色全硫砷酸汞沉淀形成。



(2) 砷酸钠与氯化汞作用时，生成焦砷酸汞。

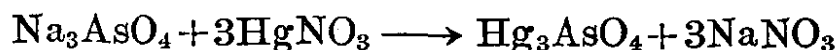


(3) 氯化汞溶液与过量的砷酸氢二钠作用时, 即有沉淀生成。

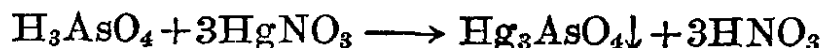


【45】 HgNO_3

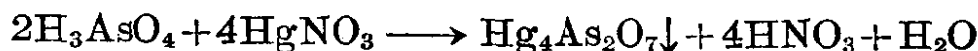
(1) 硝酸亚汞与过量的砷酸钠作用, 即有砷酸亚汞呈橙色沉淀而析出。



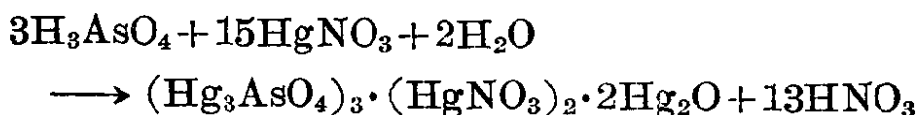
(2) 当硝酸亚汞滴加至砷酸溶液中, 即形成砷酸亚汞。



(3) 当砷酸溶液与硝酸亚汞作用后, 先变成白色, 然后再变成紫红色的焦砷酸亚汞沉淀。

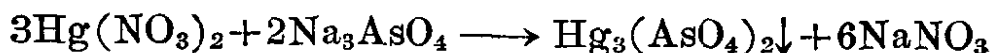


(4) 当过量的硝酸亚汞加至砷酸溶液中, 即形成复盐。

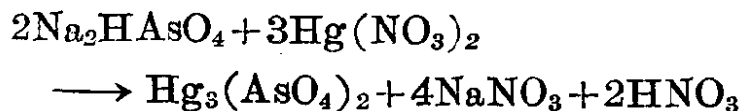


【46】 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

(1) 过量的砷酸钠加至硝酸汞溶液中, 即生成砷酸汞而呈淡黄白色沉淀析出。



(2) 硝酸汞与砷酸氢二钠作用时, 即形成砷酸汞。

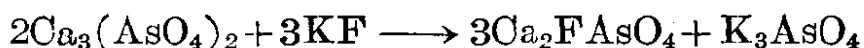


(3) 当过量的硝酸汞滴加至砷酸溶液中, 即形成砷酸汞。



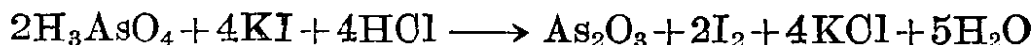
【47】 KF

当 1 份砷酸钙与 3 份氟化钾和大量的氯化钾在铂坩埚中混和加热, 即形成氟化砷酸钙。



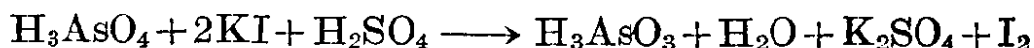
【48】 KI + HCl

砷酸与碘化钾在盐酸的参加下,生成下列反应。



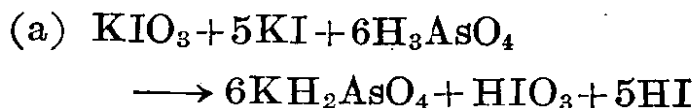
【49】 KI + H₂SO₄

砷酸在硫酸的参加下,可被碘化钾还原。



【50】 KIO₃ + KI

当碘酸钾和碘化钾的混合物与砷酸作用时,则首先生成碘酸和氢碘酸,然后它们彼此作用而释出游离碘。



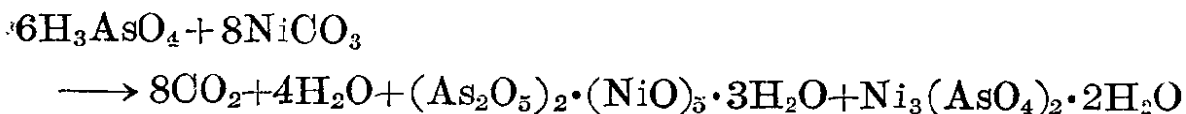
【51】 MgCl₂、MnCl₂

砷酸铵与过量的氯化镁共熔融后,即生成氯砷酸镁。二氯化锰亦有相似的反应发生。



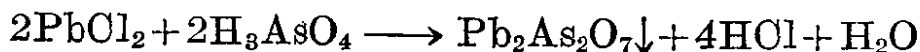
【52】 NiCO₃

当砷酸溶液与碳酸镍在 235°C 反应,即形成草黄色针状物和苹果绿色六方形叶状物。



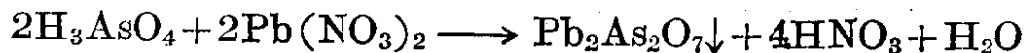
【53】 PbCl₂

当砷酸与氯化铅反应后,即形成焦砷酸铅沉淀。



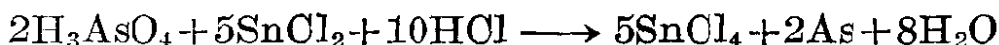
【54】 Pb(NO₃)₂

当硝酸铅与砷酸在水溶液中反应后,即有焦砷酸铅沉淀形成。



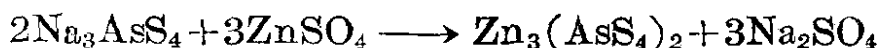
【55】 SnCl₂

砷酸在盐酸溶液中用高价汞为催化剂时，则可被氯化亚锡还原为棕色的砷。当催化剂的浓度在 10^{-5} 摩时，即可促进其反应。

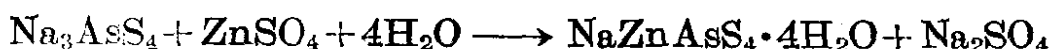


【56】 ZnSO_4

(1) 冷的全硫砷酸钠溶液与硫酸锌混合时，即有容积大的淡黄色全硫砷酸锌沉淀形成。

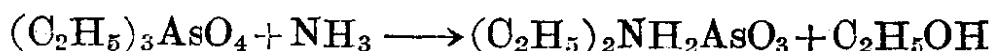


(2) 稀的硫酸锌溶液加至全硫砷酸钠的浓溶液中，即有黄色结晶性全硫砷酸锌钠沉淀形成。



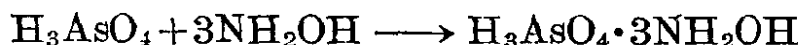
【57】 NH_3

经干燥的氨与砷酸三乙酯反应，即形成二乙基氨基亚砷酸盐和乙醇。



【58】 NH_2OH

当砷酸溶液与碳酸钠处理后，再加羟胺使之恰呈碱性，则有羽状样结晶形成。

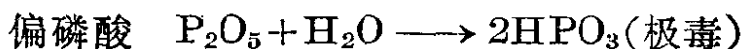


磷酸根离子 PO_4^{3-}

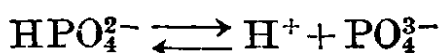
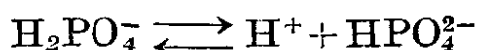
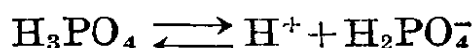
磷酸是无色透明结晶，在 42°C 时熔化，极易溶解于水。磷酸无毒。固体的磷酸加热至 215°C ，则每两个磷酸分子放出一分子水，而得到能溶于水的玻璃状体的四元焦磷酸。



磷酸在制造时，由于磷酐(P_2O_5)随温度的不同，可以与不同数量的水相化合，因此得到三种磷酸：



磷酸系中等强度的酸,它是三元酸,在离解时是按下列步骤逐渐离解的。



第一个氢离子最易放出, H_2PO_4^- 继续离解的程度较弱, 而 HPO_4^{2-} 的离解则更微弱。

因为磷酸是三元酸,故它有三种形式的盐生成:

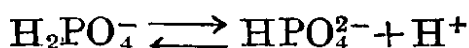
磷酸盐 M_3PO_4 (例如 Na_3PO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等)

磷酸一氢盐 M_2HPO_4 (例如 Na_2HPO_4 、 CaHPO_4 等)

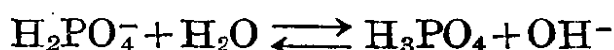
磷酸二氢盐 MH_2PO_4 (例如 NaH_2PO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等)

各种磷酸盐中能溶解于水的只有碱金属(锂除外)和铵的盐类,以及碱土金属的磷酸二氢盐。其余的盐类均不溶于水,但溶于无机酸,有许多盐也溶于乙酸。磷酸铁和磷酸铝则不溶于乙酸。磷酸铋则难溶于稀硝酸(0.5摩/升)。

通常磷酸二氢盐溶液呈弱酸性反应,当磷酸二氢盐溶解于水时,所生成的 H_2PO_4^- 离子即部分地继续离解:

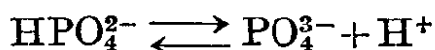


而一部分与水作用:

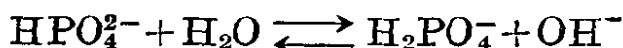


但磷酸毕竟是一个相当强的酸,故后一反应强烈地向左移动,亦即生成的氢离子比氢氧离子多,致溶液呈酸性反应。

相反地,可溶性的磷酸一氢盐(Na_2HPO_4)溶液则呈弱碱性反应,这是因为 HPO_4^{2-} 离子很少离解:

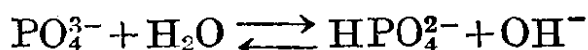


而大部分都是与水按下列方程式互相作用:



由此而生成一些过量的氢氧离子。

磷酸盐具有强碱性反应,因为其 PO_4^{3-} 离子显然仅能与水作用:



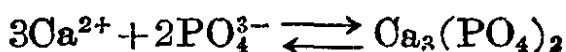
磷酸根离子的反应

【1】 无机酸

稀无机酸或浓无机酸当被加至磷酸盐溶液时，无可见的变化发生。

【2】 钙盐

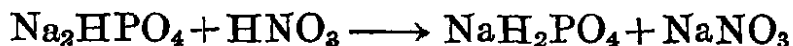
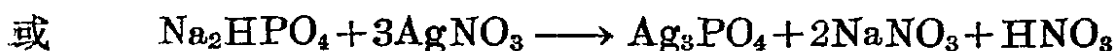
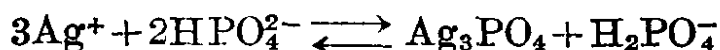
钙盐在中性或微碱性的磷酸盐溶液中生成白色胶性沉淀。



这个沉淀易溶于稀无机酸或乙酸中。

【3】 银盐

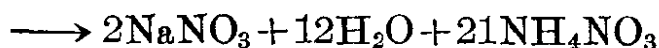
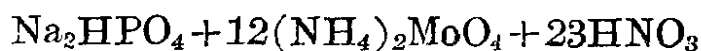
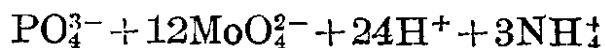
银盐在中性磷酸盐溶液中生成黄色磷酸银沉淀(与偏磷酸盐和焦磷酸盐不同)。



这个化合物易溶于硝酸、氢氧化铵和乙酸中。

【4】 钼酸铵

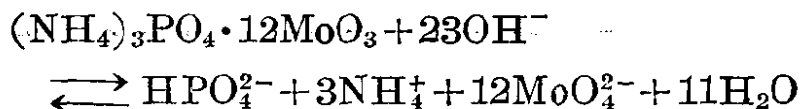
过量的钼酸铵加至磷酸盐的硝酸溶液中，在冷时徐徐生成淡黄色高度结晶性的磷钼酸铵沉淀(倘加热不超过 40°C，则反应加速进行)。



在上述反应中，倘有相当高浓度的 NH_4^+ 离子存在，则将减低沉淀的溶解度，而增加反应的灵敏性(同离子效应)。

这个反应完全与砷酸根离子 AsO_4^{3-} 相应的反应相似，而其唯一的不同点，即本反应较易发生。

磷钼酸铵能溶解于过量的碱金属磷酸盐溶液，生成含钼较少的化合物，故为了防止该化合物的形成，常加入很过量的钼酸铵。磷钼酸铵亦易溶于氨溶液和苛性碱液中：



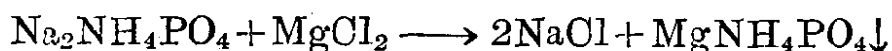
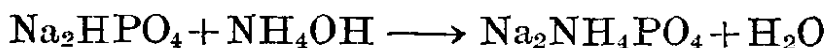
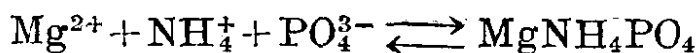
上述试验反应，如有大量盐酸存在时，则将有干扰，故必须在试验前先用过量的浓硝酸共同蒸发后把它除去。

还原剂如硫化物、亚硫酸盐、亚铁氰化物和酒石酸盐等，均严重地干扰上述试验的进行，故在本试验进行前，亦须把它们破坏掉。

磷钼酸根遇氯化亚锡即被还原，生成蓝色低价钼的氧化物。

【5】 镁盐混合剂

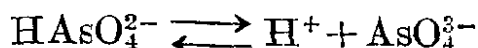
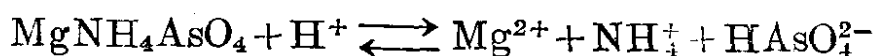
镁盐混合剂(溶液中含有氯化镁、氯化铵和少量的氨)加至磷酸盐溶液中，即生成白色结晶性磷酸镁铵沉淀。



这个沉淀不溶于氢氧化铵，但易溶解于稀酸或乙酸中。

将上述磷酸盐的反应与相应的砷酸盐的反应进行比较时，磷酸盐和砷酸盐有极大的相似之处，这种相似是可以预料到的，因为磷和砷在周期表中是在同一族中。

假定以磷酸镁铵溶解于盐酸中，然后通入硫化氢，则溶液并无反应发生。但砷酸镁铵在同样的情况下，则有黄色五硫化二砷沉淀形成。



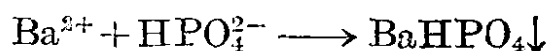
此外,亦可用含有几滴稀乙酸的硝酸银溶液,处理生成之沉淀(洗涤过的),则磷酸盐呈黄色磷酸银(Ag_3PO_4),而砷酸盐则呈淡棕红色砷酸银(Ag_3AsO_4),彼此甚易鉴别。

【6】 碘化钾

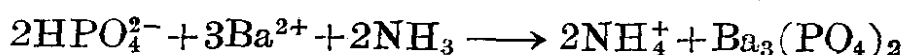
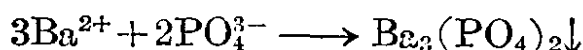
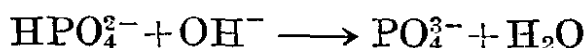
碘化钾加入酸化的磷酸盐溶液中,并不还原磷酸盐而析出碘。在相同的情况下砷酸根离子仍氧化碘离子。

【7】 氯化钡

氯化钡与 Na_2HPO_4 在中性溶液中,生成白色磷酸氢钡沉淀。



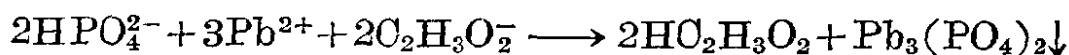
如果在碱或氢氧化铵的存在下进行反应,则 HPO_4^{2-} 离子转变为 PO_4^{3-} 离子,结果有溶解度较小的磷酸钡沉淀形成。



上述二种沉淀均溶解于无机酸(硫酸除外)及乙酸中。

【8】 乙酸铅

乙酸铅与 HPO_4^{2-} 离子生成白色磷酸铅沉淀。



此沉淀近乎不溶于乙酸。

【9】 锌

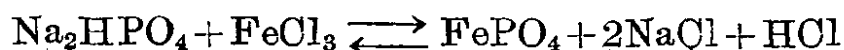
锌在酸性溶液中并不还原磷酸,此与亚磷酸和次磷酸不同。

【10】 硫化氢

硫化氢与 PO_4^{3-} 离子不生成任何沉淀,此与 AsO_4^{3-} 离子和 AsO_3^{3-} 离子不同。

【11】 氯化铁

氯化铁溶液与磷酸盐溶液生成淡黄白色磷酸铁沉淀。



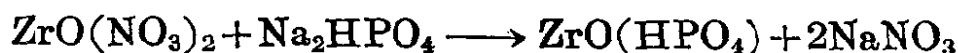
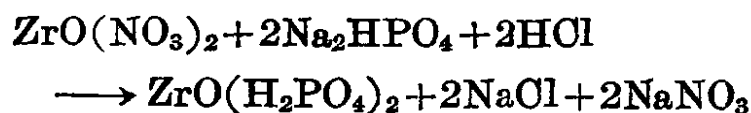
此沉淀溶解于稀无机酸,但不溶于稀乙酸。

在本反应中由于有游离的无机酸生成,故沉淀不可能达到完全。由于无机酸的完全离解,则其所生的氢离子可用弱酸盐如乙

酸铵或乙酸钠把它除去，因它们只能产生微弱离解的乙酸，故沉淀几乎趋向完全。倘有过量的乙酸钠(或钾)存在，则更可减少乙酸的离解(同离子效应)。根据这个方法在定性分析中沉淀如第三节中铁、铝、铬等金属离子时，可以将干扰的磷酸盐除去。

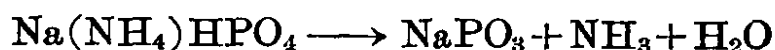
【12】 硝酸氧锆(Zirconyl nitrate)

硝酸氧锆加至含有盐酸(浓度不超出1摩/升)的磷酸盐溶液中，即有白色胶性磷酸二氢氧锆 $[\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 或磷酸氢氧锆 $[\text{ZrO}(\text{HPO}_4)]$ 沉淀生成。



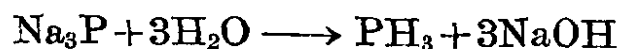
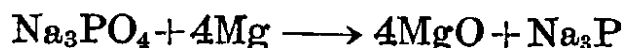
【13】 硝酸钴

当磷酸盐在木炭上加热后用几滴硝酸钴溶液润湿，即有磷酸钴钠蓝色块状物形成，后者不能与铝化物所生成的块状物相混淆。



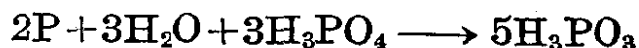
【14】 镁

当稳定的磷酸盐与镁粉加热时，前者即被还原为磷化物。磷化物具有特殊臭气，如与水作用，则可迅速得到易燃的磷化氢。



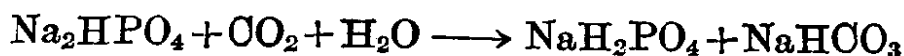
【15】 P

磷酸溶液在室温时加入磷后，即被迅速还原为亚磷酸。

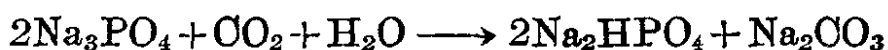


【16】 CO_2

(1) 二氧化碳可使磷酸氢二钠转变为磷酸二氢钠。

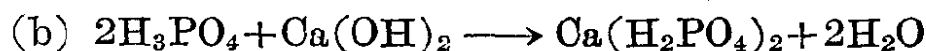
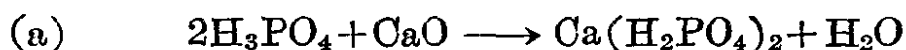


(2) 将二氧化碳通入磷酸钠溶液中，即有磷酸氢二钠和一定量的碳酸钠形成。

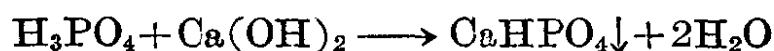


【17】 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(1) 磷酸与氧化钙或氢氧化钙作用时，可依照下列的方程式进行反应。

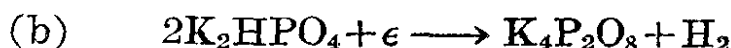


(2) 当磷酸与熟石灰作用后，将得到近乎化学纯的磷酸氢钙。



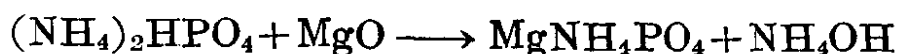
【18】 H_2O_2

多数碱金属和碱土金属的磷酸氢盐(锂、铵、钙、锶和钡的一代盐和磷酸(三)钾等除外)与过氧化氢作用后，在低的阳极电流密度下，于 0°C 时，将生成含有过氧化氢的固定化合物(结晶)。磷酸(三)钾能分解过氧化氢。



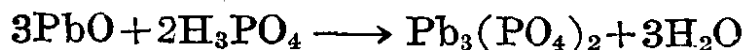
【19】 MgO

当磷酸氢二铵与氧化镁在冷的情况下作用时，即有磷酸铵镁形成。



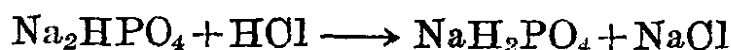
【20】 PbO

磷酸溶液可按下列方式进行定量分析，即称取已知量的磷酸溶液加至置有纯氧化铅的铂坩埚中，然后予以蒸发除去水分。

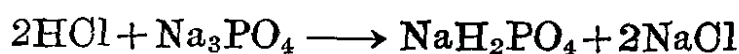


【21】 HCl

(1) 磷酸氢二钠遇盐酸即被转变为磷酸二氢钠。



(2) 磷酸钠与盐酸作用后，即转化为磷酸二氢钠。



【22】 HClO_4

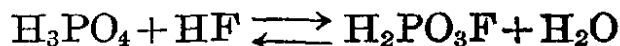
当磷酸与过量的高氯酸混合后，将混合液冷却，即有白色结晶

物形成。



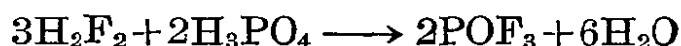
【23】 HF

磷酸与氢氟酸作用后，即根据下列的可逆反应而有氟(基)磷酸形成。



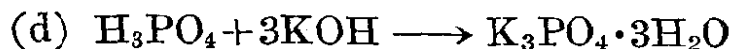
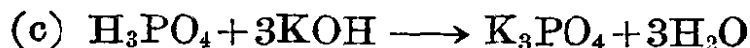
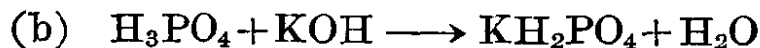
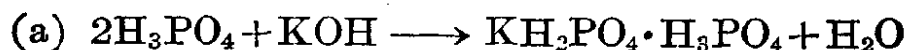
【24】 H_2F_2

磷酸与氢氟酸反应，形成三氟氧化磷。



【25】 KOH 、 H_2O

从三元系的物相定律研究中指出， $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 在 25°C 时，如溶液中含有钾和磷酸，则有下列稳定的固相形成。

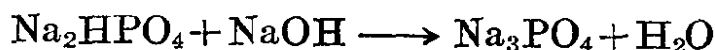


【26】 NaOH

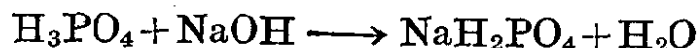
(1) 当以氢氧化钠溶液滴定磷酸至 pH 值为 4.4 时，即有磷酸二氢钠形成(a)；倘再加氢氧化钠而使溶液的 pH 值达 8.8 时，则有磷酸氢二钠形成(b)。



(2) 当磷酸氢二钠与几毫升的氢氧化钠溶液共加热时，即有深红色的磷酸钠及水形成。

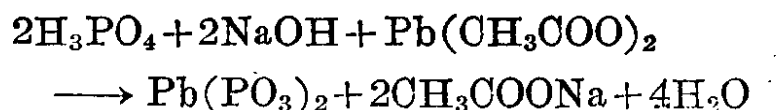


(3) 磷酸与少量氢氧化钠处理后，即生成磷酸二氢钠。



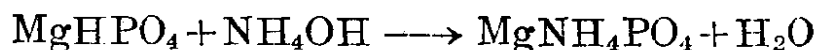
【27】 $\text{NaOH} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

乙酸铅溶液与冰的磷酸溶液作用后，再用氢氧化钠予以准确中和，即有偏磷酸铅形成。



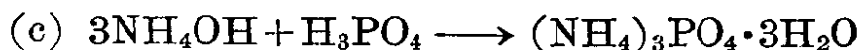
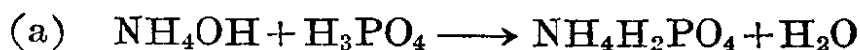
【28】 NH_4OH

氢氧化铵与磷酸氢镁反应,生成磷酸铵镁。



【29】 NH_4OH 、 H_2O

从三元系的研究指出,当溶液含有磷酸和氢氧化铵时(在 25°C 时),有下列稳定的固相形成。



【30】 AgNO_3

以硝酸银加至磷酸氢二钠的溶液中,则有下列的反应生成。



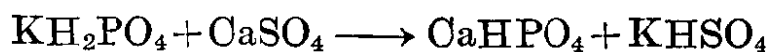
【31】 CaCl_2

在正常的情况下,磷酸氢二钠与氯化钙作用时,即有磷酸一氢四钙 $[\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3]$ 沉淀及磷酸二氢钠和氯化钠生成。



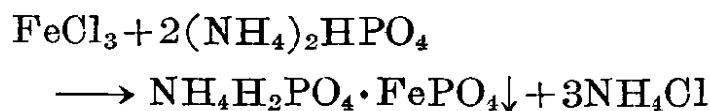
【32】 CaSO_4

在制造面包时,面粉中的磷酸二氢钾与硫酸钙在适当情况下,将进行下列的反应。



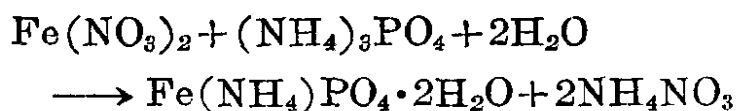
【33】 FeCl_3

当热的磷酸氢二铵溶液加至氯化铁的酸性溶液中,即有白色粉末状沉淀形成。



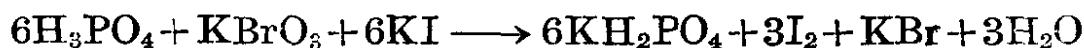
【34】 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$

在室温时,过量的磷酸铵与硝酸亚铁作用后,经 2 或 3 小时,即有结晶性复盐沉淀形成。



【35】 KBrO₃、KI

当磷酸与溴酸钾和碘化钾作用后, 即有磷酸二氢钾形成。



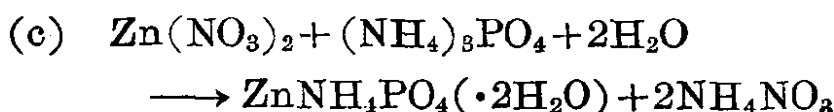
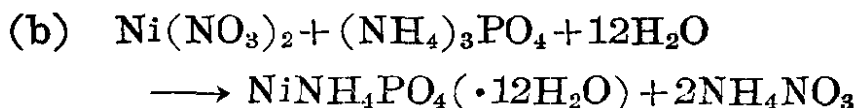
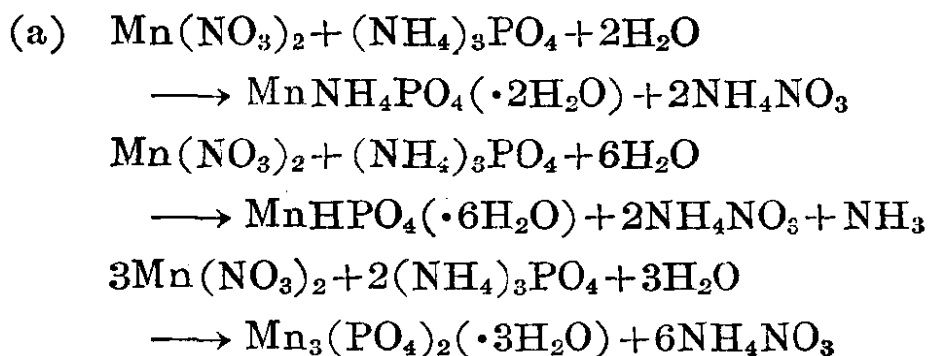
【36】 MgCO₃

当磷酸氢二铵在冷的情况下, 与碳酸镁作用时, 即有磷酸铵镁形成。



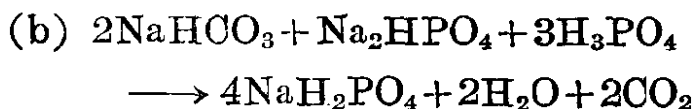
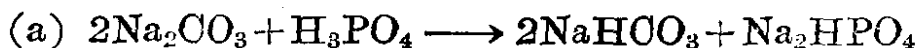
【37】 Mn(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂

在室温时, 过量的磷酸铵与锰盐作用后, 放置 2 或 3 小时后, 即有结晶性复盐形成。当锰盐过量时, 则在室温时可得磷酸氢锰, 在 100°C 时可得磷酸锰。镍、锌的盐类有类似的反应。



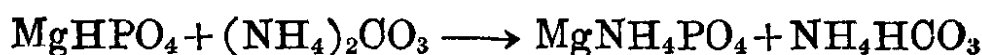
【38】 Na₂CO₃

当磷酸用碳酸钠溶液滴定时, 即有磷酸二氢钠形成。



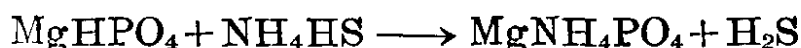
【39】 (NH₄)₂CO₃

碳酸铵与磷酸氢镁在冷的情况下反应, 即形成磷酸铵镁。



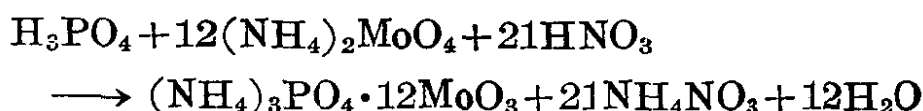
【40】 NH_4HS

氢硫化铵与磷酸氢镁作用时, 即有磷酸铵镁形成。



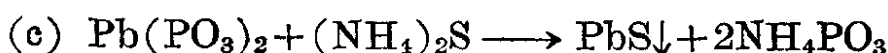
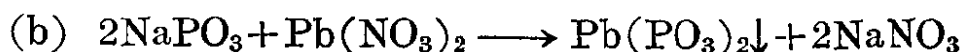
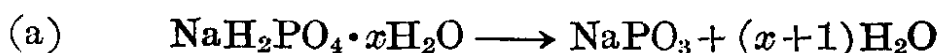
【41】 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

在测定铁中的含磷量时, 可通过中间体(正)磷酸的形成进行。取 1 克金属加 50 毫升新鲜制备的反应试剂[每 1 升中含有 50 克钼酸铵晶体, 50 毫升浓的氢氧化铵及 500 毫升硝酸(密度为 1.20 克/厘米³)], 再加 5 克硝酸铵, 首先在 65~70°C 沉淀, 然后又将其溶解在等量的氢氧化铵中, 并再予酸化。俟沉淀形成后, 加 15 毫升反应试剂, 并于 40°C 加热 2 小时, 最后用纯水洗涤沉淀。



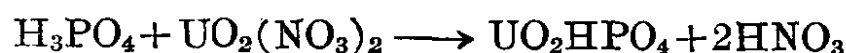
【42】 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

当硝酸铅溶液加至冷的磷酸二氢钠溶液中时, 即有偏磷酸铅沉淀形成, 后者经硫化铵溶液处理后, 将其生成的硫化铅过滤除去, 再向溶液中加入乙醇, 即有偏磷酸铵沉淀析出。



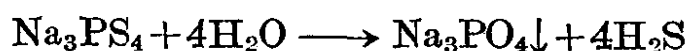
【43】 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

当测定有机化合物(如三甲基磷)中的磷含量时, 常将该物与碳酸钠和氧化镁共燃烧之, 然后把生成物溶解于稀乙酸中, 最后, 溶液中的磷可用硝酸双氧铀(40 克/升)溶液滴定之(以亚铁氰化钾为指示剂)。



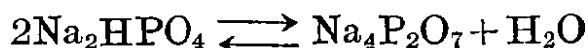
【44】 加热

(1) (四)硫代磷酸钠与水加热后, 即有硫化氢形成。

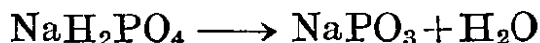


(2) 焦磷酸钠-蒸气反应在 131°C 曾被研究过, 一般认为较下

列反应更为复杂:



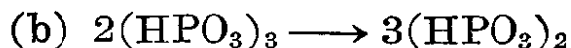
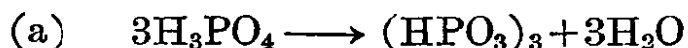
(3) 当磷酸二氢钠在开口容器中, 于 $290\sim 300^\circ\text{C}$ 加热数日, 将有偏磷酸钠形成。



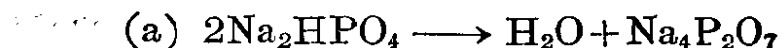
(4) 当磷酸二氢钠(或钾)在 190°C 加热时, 即有焦磷酸二氢二钠形成。



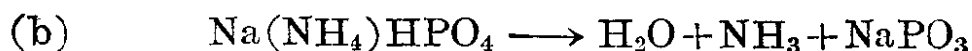
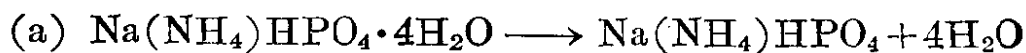
(5) 当冰磷酸的棒状物加热至红色(约一个短时间), 则有透明固体(溶解于水)偏磷酸的三聚物形成。如加热达 24 小时, 则透明固体将为二聚物, 且几乎不溶于水。



(6) 当磷酸盐在煅烧时, 三代盐不分解; 二代盐转变为焦磷酸盐; 一代盐转变为偏磷酸盐。例如:



(7) 当四水合磷酸氢钠铵在煅烧时, 即被分解而生成偏磷酸钠。



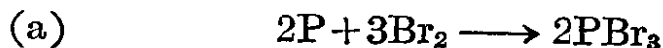
(8) 磷酸二氢钾加热后, 即形成焦磷酸二氢二钾。



附 磷离子及其相关化合物的反应

【1】 Br_2

(1) 红磷与溴反应后, 即有三溴化磷形成, 后者再与水反应, 结果有亚磷酸和氢溴酸形成。

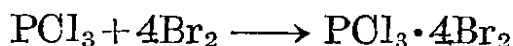




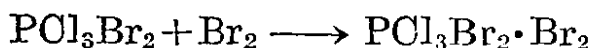
(2) 将溴与三氯化磷封在玻璃管中, 在冷的情况下保持数日, 即徐徐反应而生成二溴三氯化磷。



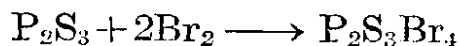
(3) 当 4 摩溴加至 1 摩三氯化磷中, 即有热放出, 同时有非常不稳定的八溴三氯化磷形成。



(4) 当溴与二溴三氯化磷作用时, 即有加成产物形成。

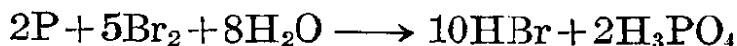


(5) 三硫化二磷与溴作用时, 即有四溴三硫化二磷形成。



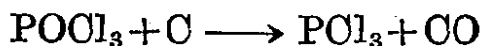
【2】 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当溴滴至覆盖有水的红磷层上时, 即有氢溴酸有规则地释放出来。



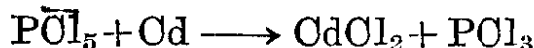
【3】 C

当蒸馏出的三氯化磷通过赤热的木炭后, 即转化为三氯化磷。



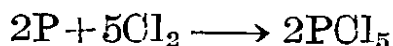
【4】 Cd

镉与五氯化磷共加热时, 仅有轻微的反应发生。在反应过程中, 由于五氯化磷的单独挥发, 故生成物的产量很低。

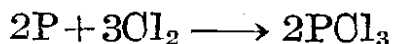


【5】 Cl_2

(1) 白磷与液氯可发生爆炸性的反应, 其生成的化合物不溶于液氯。

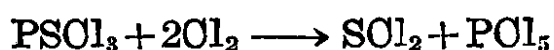


(2) 当黄磷与干燥的氯气直接反应时, 即有三氯化磷形成。

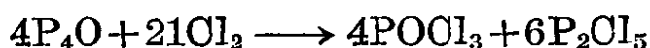


(3) 氯能分解三氯化磷, 其分解产物为二氯化硫和五氯化

磷。



(4) 干燥的氯气与低氧化磷作用后，形成三氯化磷和五氯化二磷。



【6】 Fe

过量的五氯化磷与铁反应时，即有下列反应产物形成。



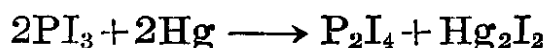
【7】 H₂

将干燥氢与五氯化磷蒸气混合后，通入加热至暗红色的玻管时，即形成红磷、三氯化磷和磷化氢。

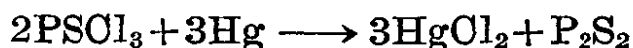


【8】 Hg

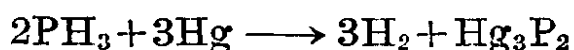
(1) 三碘化磷与汞共振摇时，即有四碘化二磷形成。



(2) 沸腾的汞与三氯硫化磷作用时，即有氯化汞和二硫化二磷生成。

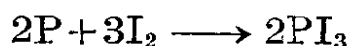


(3) 磷化氢与汞蒸气作用时，即有磷化汞形成。

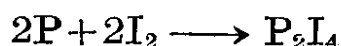


【9】 I₂

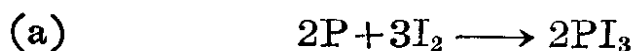
(1) 当 3 摩碘加至 1 摩白磷的二硫化碳溶液中，即有三碘化磷形成。

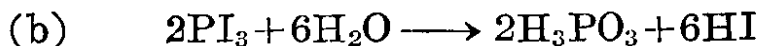


(2) 当 2 摩碘徐徐加至 1 摩白磷的二硫化碳溶液中，即有二碘化磷形成。

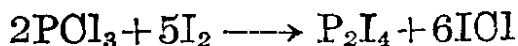


(3) 将 2 份碘溶解于氢碘酸(密度 1.7 克/厘米³)的溶液，并滴加至红磷上，即有气态碘化氢形成。

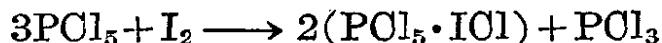




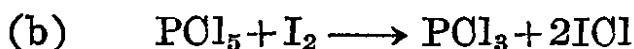
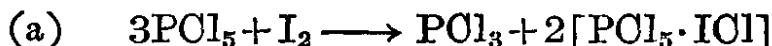
(4) 当碘在冰乙酸中与三氯化磷作用时, 即有二碘化磷形成。



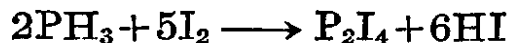
(5) 当五氯化磷与碘共加热时, 部分生成物即被升华。它呈黄橙色针状结晶, 是一个五氯化磷和氯化碘的复盐。



(6) 碘与五氯化磷作用后, 即有五氯化磷和氯化碘的复盐形成。当碘过量时, 则有氯化碘和三氯化磷形成。



(7) 当碘与液体磷化氢作用时, 即有二碘化磷形成。

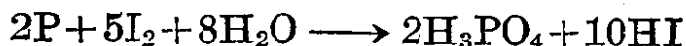


【10】 $I_2 + H_2O$

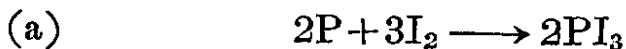
(1) 在冷却情况下, 将碘加至磷的二硫化碳溶液中, 然后把溶剂蒸馏去掉, 接着加水及通入二氧化碳气流, 即有碘化磷形成。这个方法有人推荐为大量制取碘化磷。



(2) 磷和碘在水的参加下作用时, 即有磷酸和氢碘酸形成。

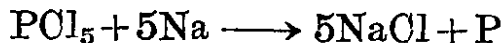


(3) 在制取氢碘酸时, 常将红磷与碘作用, 生成三碘化磷, 然后再与水反应, 结果有氢碘酸和亚磷酸形成。



【11】 Na

(1) 熔化了了的钠与五氯化磷可发生剧烈的反应(后者被完全还原)。如果钠为过量, 则有磷化钠形成。

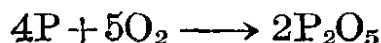


(2) 三氯硫化磷与钠在高温情况下反应后, 即有氯化钠、硫化钠和磷化钠形成。

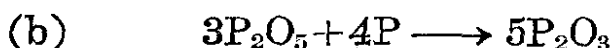
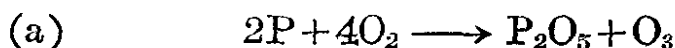


【12】 O₂

(1) 当磷灼烧时, 即有五氧化二磷形成。这个反应, 有时用以除去密闭容器中存在的空气。



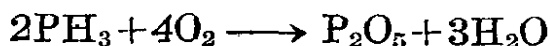
(2) 当磷在空气中燃烧时, 即有臭氧和五氧化二磷形成。如果生成的五氧化二磷仍与过量的磷保持接触, 则有若干三氧化二磷生成。



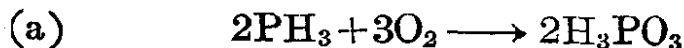
(3) 当纯而干燥的氧与五氯化磷的蒸气一起通过一个加热至暗红炽热的玻璃管时, 则有三氯化磷、磷(酸)酐和氯形成。同时在这个反应中有磷光发射出来。



(4) 当磷化氢燃烧完全时, 即有五氧化二磷和水形成。

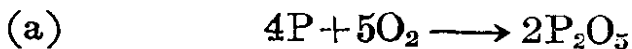


(5) 当不纯的磷化氢在空气中自动燃烧时, 即生成亚磷酸或偏亚磷酸。



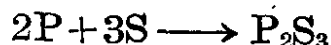
【13】 O₂、CO₂

当磷在空气或二氧化碳中燃烧时, 即有五氧化二磷形成。

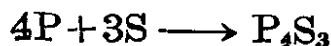


【14】 S

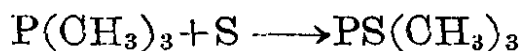
(1) 当磷与硫直接化合时, 即生成三硫化二磷。



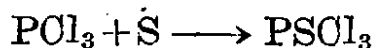
(2) 33.8 克红磷和 26.2 克硫混和后, 在二氧化碳气流下熔融, 然后在同一容器中蒸馏之。结果在接受器中可得到三硫化四磷的结晶。



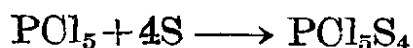
(3) 当硫与三甲基磷作用后,生成三甲基硫磷。



(4) 三氯化磷与硫在封闭管中于 130°C 加热数小时, 结果有三氯硫化磷形成。

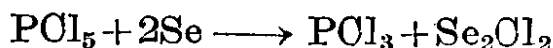


(5) 四份硫和一份五氯化磷混合后加热之, 将其生成的黄色液体进行蒸馏。馏出物通过 125°C 与 150°C 的管子后, 即有结晶沉积出来。



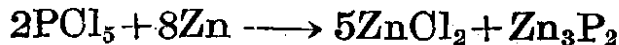
[15] Se

硒与五氯化磷作用, 即生成三氯化磷及一氯化硒。



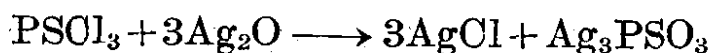
[16] Zn

当五氯化磷的蒸气直接作用于已加热至暗红热的粒状锌上, 即有磷化锌形成。



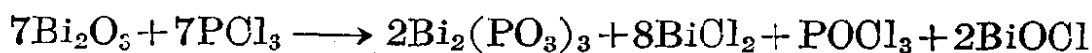
[17] Ag₂O

氧化银当与三氯硫化磷共加温时, 即有氯化银形成。



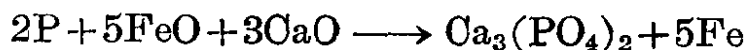
[18] Bi₂O₃

三氯化磷与三氧化二铋共加热后, 即有亚磷酸铋、二氯化铋、氯化铋和三氯化磷形成。



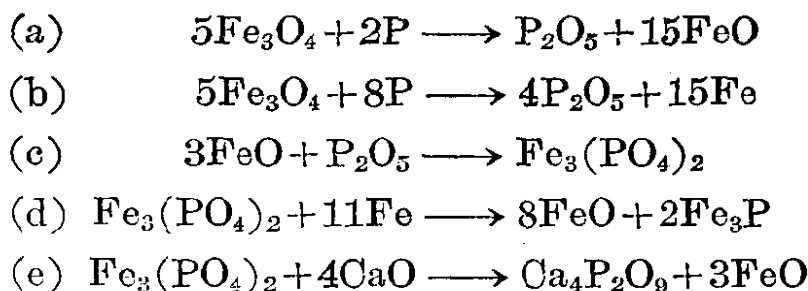
[19] FeO + CaO

氧化亚铁和氧化钙与磷作用时, 即有磷酸钙和金属铁形成。



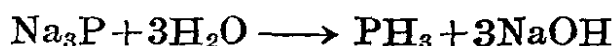
[20] Fe₃O₄

在钢的酸作业中, 磷最后反应形成磷化三铁(Fe_3P), 后者在金属熔融时仍被保留下来。在碱作业中, 即有稳定的化合物形成, 后者以炉渣的形式被除去。

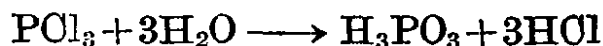


[21] H_2O

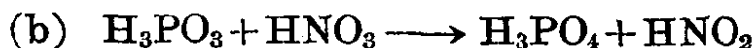
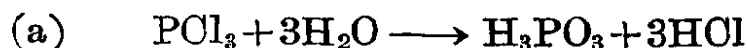
(1) 当磷化钠与水处理时, 即有自动可燃(由于杂质存在的关系)的磷化氢释出。



(2) 三氯化磷与水作用时, 即有亚磷酸和盐酸形成。



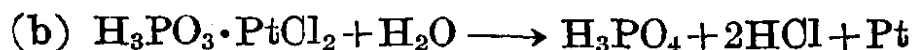
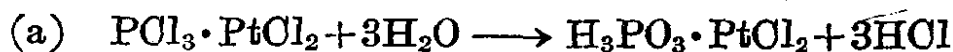
(3) 将三氯化磷保持在温度低的情况下徐徐水解, 生成亚磷酸, 然后用稀硝酸氧化之(稀硝酸加入时宜微过量), 最后将溶液煮沸, 以除去硝酸, 则可得到纯的磷酸。



(4) 水能水解二溴三氯化磷为三氯氧化磷、三溴氧化磷、盐酸和氢溴酸。



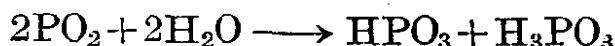
(5) 冷水与三氯化磷和氯化亚铂的加成产物作用时, 即有羟基衍生物形成。该化合物可被沸水分解为磷酸、盐酸和铂。



(6) 当硫氰酸氧化磷与冷水混合后, 即有硫氰酸和磷酸形成。



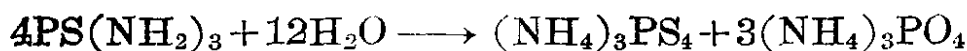
(7) 将二氧化磷溶解于水后, 即有偏磷酸和亚磷酸形成。



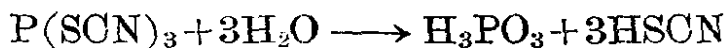
(8) 三氯硫化磷徐徐被水分解, 结果有磷酸、氯化氢和硫化氢形成。



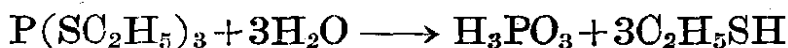
(9) 三氨基硫化磷极易被水(在水中它是不溶解的)分解,特别在加热时,结果有(四)硫代磷酸形成,但随后又立即消失。



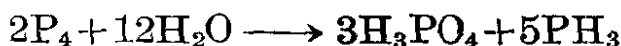
(10) 硫氰酸磷可被水水解为亚磷酸和硫氰酸。



(11) 水能徐徐分解三乙基硫代亚磷酸为亚磷酸和乙硫醇。



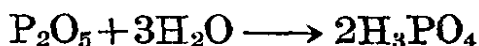
(12) 水蒸气和磷在高压下彼此迅速发生反应,其反应如下。



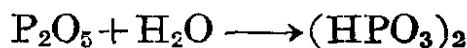
(13) 水能分解磷酸的酸性氯化物(反应相当剧烈),结果生成磷酸和盐酸。



(14) 当干燥的五氧化二磷吸收空气中潮气后,即生成磷酸。



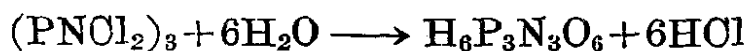
(15) 当五氧化二磷与潮湿的空气处理后,即有偏磷酸形成,在蒸气状态下,它的分子式为 $(\text{HPO}_3)_2$ 。



(16) 五氧化二磷与不同量的水作用时,存在着下列的平衡反应。



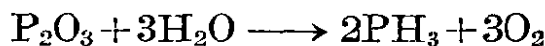
(17) 当水与二氯氮化磷的乙醚溶液共振摇后,即有下列反应产物形成。



(18) 当氢氧化四磷可被稀碱液分解而形成磷化氢、氢、磷酸盐和次磷酸盐。

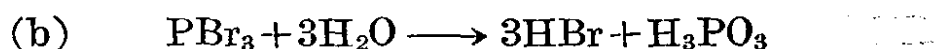


(19) 水蒸气与细微的三氧化二磷作用时,即有磷化氢形成。



(20) 当水与三碘化磷混合时,即有氢碘酸形成;同时亦有亚

磷酸生成。三溴化磷亦有相同形式的反应。



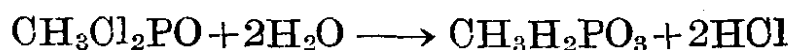
(21) (四) 硫代磷酸铵溶液不能用加热或在真空中使其浓缩, 因它将转化为偏磷酸。



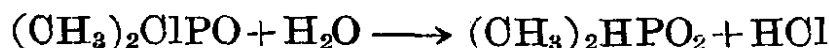
(22) 磷化铝甚易吸收湿气, 并即水解, 反应式如下所示。



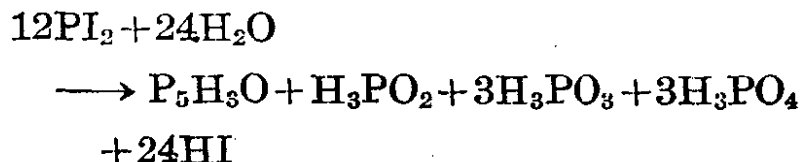
(23) 水与甲基磷酰二氯反应时, 伴有剧烈的爆炸, 并生成甲基磷酸和氯化氢。



(24) 水与二甲次磷酰氯反应, 即形成二甲次磷酸和氯化氢。



(25) 二碘化磷与极少量的水反应, 即形成磷酸、次磷酸、亚磷酸、碘化氢及由磷、氧、氢组成的化合物($\text{P}_5\text{H}_3\text{O}$)。

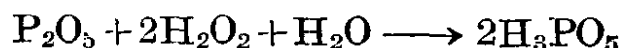


(26) 三磷酸与水反应, 即形成焦磷酸。



【22】 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$

在低温下, 将过氧化氢(在水中)的乙腈溶液加至五氧化二磷的乙腈溶液中, 即有过氧(一)磷酸形成。



【23】 HgO

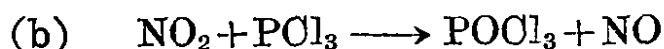
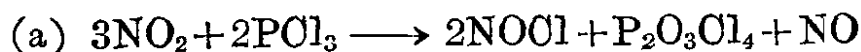
三氯硫化磷与黄色氧化汞在室温时(红色氧化汞必须加温)即发生剧烈的反应, 结果有氯化汞和一硫代磷酸亚汞形成。



【24】 NO_2

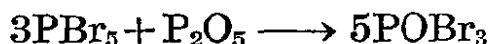
二氧化氮遇冷至 -5°C 的三氯化磷, 可发生剧烈反应, 反应式

如下所示。

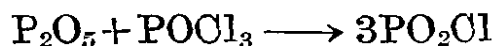


【25】 P_2O_5

(1) 当五溴化磷与五氧化二磷共加热时, 即有三溴氧化磷形成。

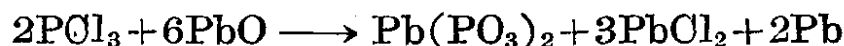


(2) 当相当量的三氯化磷和五氧化二磷在封闭管中共同加热至 200°C 达 36 小时后, 则有下列产物形成。



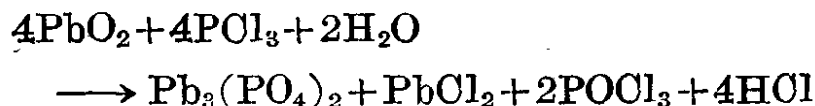
【26】 PbO

一氧化铅与三氯化磷在开口容器中加热后, 即有下列反应产物形成。



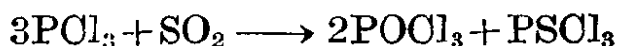
【27】 PbO_2

三氯化磷与二氧化铅共加热时, 即生成磷酸铅、氯化铅和三氯化磷。

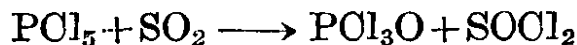


【28】 SO_2

(1) 二氧化硫和三氯化磷共同通过一个红热管子时, 即有下列反应产物形成。

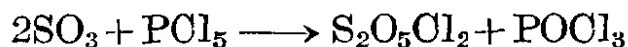


(2) 五氯化磷与二氧化硫作用时, 即有下列反应产物形成。

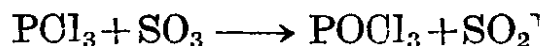


【29】 SO_3

(1) 五氯化磷与三氧化硫作用后, 即有下列反应产物形成。



(2) 三氯化磷与三氧化硫发生剧烈的反应, 结果生成三氯化磷和二氧化硫。



【30】 Sb_2O_5

将三氯化磷与五氧化二锑共加热时, 即有三氯化锑和五氧化二磷形成。

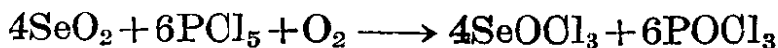


【31】 SeO_2

(1) 三氯化磷与二氧化硒作用后, 即形成三氯氧化磷和硒。

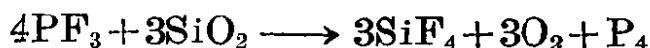


(2) 二氧化硒与五氯化磷反应, 生成三氯氧化硒和三氯氧化磷。



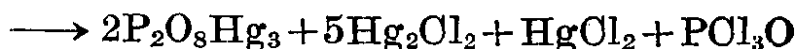
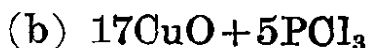
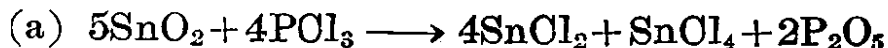
【32】 SiO_2

在 500°C 时, 三氯化磷与二氧化硅作用时, 即有磷沉积出来。



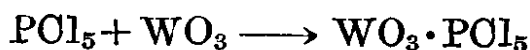
【33】 SnO_2 、 CuO 、 HgO

三氯化磷与二氧化锡或与氧化铜、氧化汞在封闭管内加热至 160°C 反应时, 分别按(a)(b)(c)所示进行。

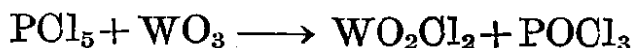


【34】 WO_3

(1) 当三氧化钨与五氯化磷共加热后, 即有三氧化钨-五氯化磷的复合物形成。

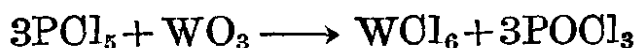


(2) 当三氧化钨与五氯化磷加热后, 再将其生成的三氯氧化磷蒸馏除去, 则留有淡红棕色液体(氯氧化钨)。



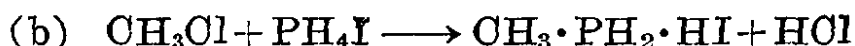
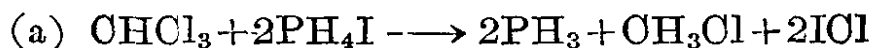
(3) 将三份五氯化磷和一份三氧化钨在封闭管中加热至

170°C, 结果有六氯化钨和三氯氧化磷形成。



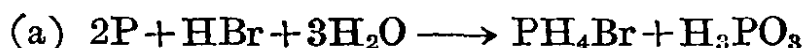
[35] ZnO 、 CHCl_3

当氯仿、氧化锌和碘化磷在封闭管中共加热时, 即有碘化甲基磷形成。碘化磷首先将氯仿还原为氯代甲烷。



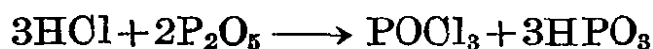
[36] HBr

潮湿的溴化氢与红磷作用时, 即有溴化磷形成。这个化合物在有较多的水参加下即被水解而有磷化氢生成。

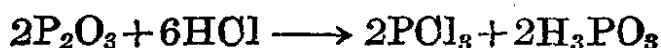


[37] HCl

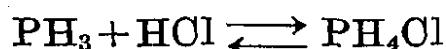
(1) 当五氧化二磷与干燥的氯化氢作用时, 即有三氯氧化磷和偏磷酸形成。



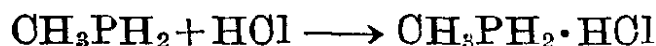
(2) 盐酸与三氧化二磷甚易发生反应, 结果有三氯化磷和亚磷酸形成。



(3) 在高的压力下, 磷化氢与氯化氢作用时, 可有加成化合物形成。在气相时, 该化合物即行离解。

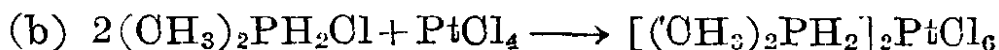
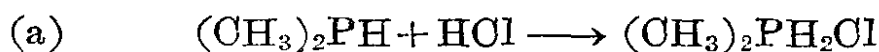


(4) 氯化氢气体与甲磷化合后, 即形成氯化甲基磷(或甲磷的盐酸盐)。



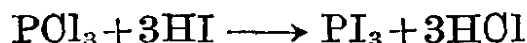
[38] HCl + PtCl_4

盐酸吸收了二甲磷后, 再加入氯化铂, 即形成复盐。

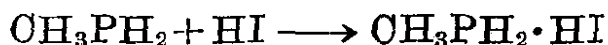


[39] HI

(1) 干燥的氢碘酸单独与三氯化磷(或溶解于四氯化碳)作用时,即有三碘化磷形成。



(2) 甲磷与浓氢碘酸反应,形成结晶状的碘化甲基磷。



[40] HNO_3

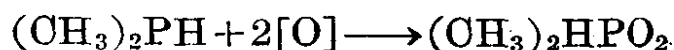
(1) 当纯黄磷与其 16 倍重量的纯硝酸(密度 1.20 克/厘米³)共加热时,即有纯磷酸形成。



(2) 在冷时,浓硝酸与三氯硫化磷作用时,即有磷酸、盐酸和硫酸形成。

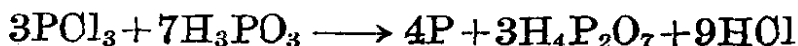


(3) 发烟硝酸可使二甲磷强烈氧化为二甲次磷酸。

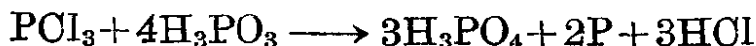


[41] H_3PO_3

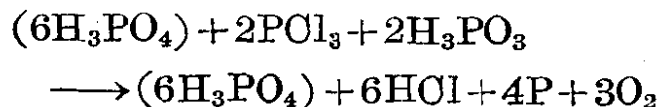
(1) 三氯化磷与亚磷酸作用后,生成磷、焦磷酸和盐酸。



(2) 当亚磷酸与过量的三氯化磷共蒸馏后,其未反应的三氯化磷可在二氧化碳气流下把它驱走,结果得到磷酸。

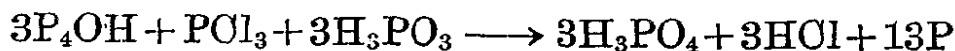


(3) 三氯化磷与亚磷酸和磷酸作用后,即有磷酸、盐酸和磷形成。



[42] $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{P}_4\text{OH}$

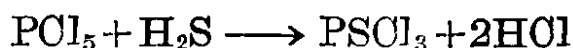
当三氯化磷与氢氧化四磷和亚磷酸共加热至 80°C,即有磷酸、盐酸和磷形成。



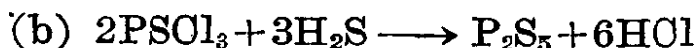
[43] H_2S

(1) 当五氯化磷与液态硫化氢作用时(在任何温度下),即有

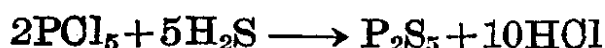
三氯化磷形成。



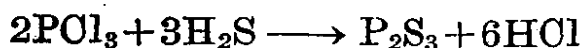
(2) 五氯化磷与硫化氢作用时, 首先形成三氯化磷, 在较高的温度下作用时, 则有五硫化二磷形成。



(3) 在暗红炽热下, 五氯化磷可被硫化氢转变为五硫化二磷。

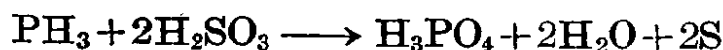


(4) 当三氯化磷和液态硫化氢在室温时混合后, 立即形成三硫化二磷。

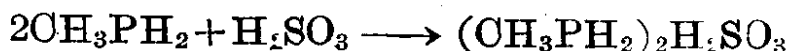


【44】 H_2SO_3

(1) 磷化氢与亚硫酸作用后, 生成磷酸、水和硫。

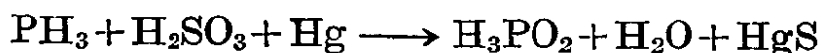


(2) 甲磷与气态亚硫酸化合后, 形成一种白色非结晶的固体。



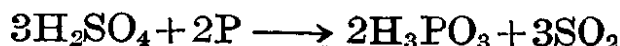
【45】 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Hg}$

磷化氢与亚硫酸和汞作用后, 即有次磷酸、水和硫化汞形成。



【46】 H_2SO_4

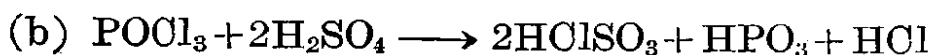
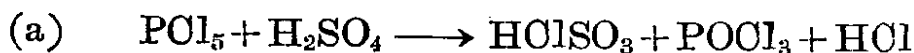
(1) 将硫酸与游离磷作用时, 即有二氧化硫生成, 同时还有亚磷酸形成。



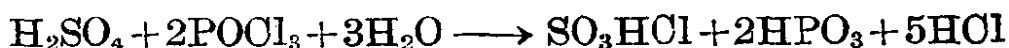
(2) 在正常情况下, 三氯化磷与硫酸作用时, 生成氯磺酸、五氧化二磷、二氧化硫和盐酸。



(3) 五氯化磷与硫酸共蒸馏时, 即有氯磺酸、盐酸和偏磷酸形成。



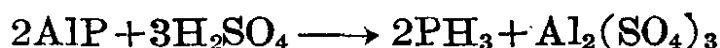
(4) 三氯化磷与硫酸作用时, 即有偏磷酸、盐酸和氯磺酸形成。



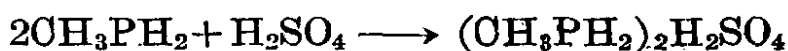
(5) 沸硫酸能溶解氢化三磷, 结果生成硫和三硫化二磷。



(6) 将硫酸加至磷化铝(由磷蒸气通至铝上, 并共灼烧之, 即得磷化铝)中, 即释放出磷化氢。

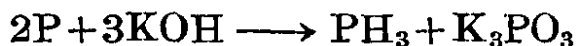


(7) 浓硫酸吸收了甲磷后, 即形成甲磷的硫酸盐。若后者加入水, 则甲磷又重新释出。

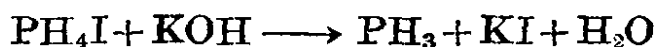


[47] KOH

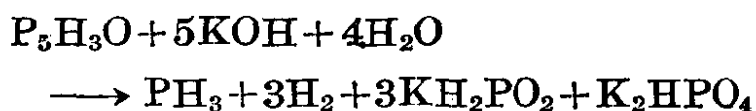
(1) 当磷与氢氧化钾作用时, 即可得纯的磷化氢。



(2) 碘化磷与氢氧化钾作用时, 即有纯的磷化氢形成。



(3) 稀的氢氧化钾可使 $\text{P}_5\text{H}_3\text{O}$ 化合物水解为磷化氢、氢、次磷酸二氢钾和磷酸氢二钾。

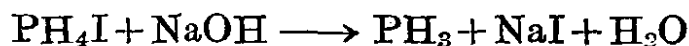


[48] NaOH

(1) 在标准状况下, 氢氧化钠与三氯化磷在 5 分钟内完全作用为磷酸氢二钠、氯化钠和水。

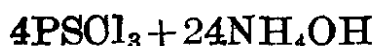


(2) 碘化磷与氢氧化钠水溶液作用后, 即有磷化氢释出。



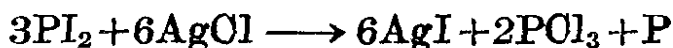
[49] NH₄OH

当三氯化磷以小量地加至过量的氢氧化铵中, 在温度升高下, 即有活泼的反应发生。结果有不稳定的(四)硫代磷酸铵形成, 此外, 还有氯化铵和磷酸铵生成。



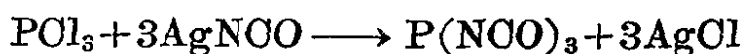
【50】 AgCl

二碘化磷与氯化银在冷的情况下作用时, 即有碘化银、三氯化磷和磷形成。



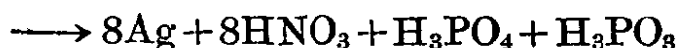
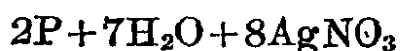
【51】 AgNCO

三氯化磷与异氰酸银在温热的苯中作用时, 即有下列反应产物形成。



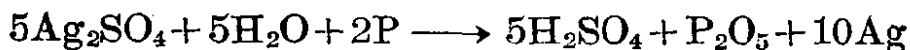
【52】 AgNO₃

将棒状磷放在硝酸银溶液中, 即有金属沉积出来, 而溶液中则有磷酸、亚磷酸和硝酸形成。



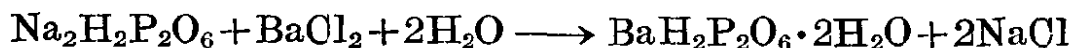
【53】 Ag₂SO₄ + H₂O

硫酸银与纯磷作用时, 即有游离银、五氧化二磷和硫酸形成。



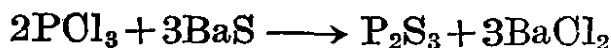
【54】 BaCl₂

取 16 克连二磷酸二氢二钠溶解于 1000 毫升水中, 加入 6 毫升浓盐酸, 再加入氯化钡溶液(12克氯化钡溶解于 120 毫升水), 然后将溶液混和, 放置 1~2 天, 即有连二磷酸二氢钡结晶析出。



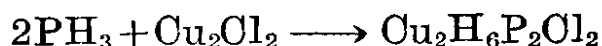
【55】 BaS

在红热时, 三氯化磷易与金属的硫化物作用, 如与钡和钙的硫化物作用时, 立即有三硫化二磷和相应的金属氯化物形成。



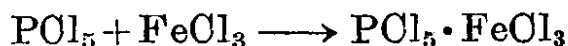
【56】 Cu₂Cl₂

当磷化氢通入氯化亚铜的冷溶液中, 即形成长的无色针形结晶物二氯化二铜(代)双磷。



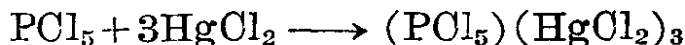
【57】 FeCl₃

五氯化磷与氯化铁直接结合为氯化铁-五氯化磷。

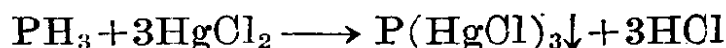


【58】 HgCl₂

(1) 五氯化磷与氯化汞化合时,即有下列化合物形成。

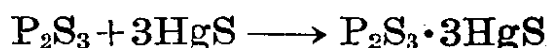


(2) 磷化氢与氯化汞溶液作用,即有黄至橙色沉淀形成。

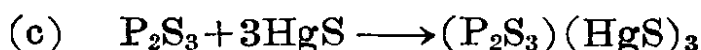
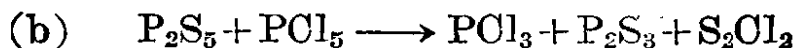
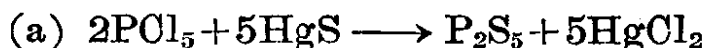


【59】 HgS

(1) 三硫化二磷可直接与硫化汞化合,结果有下列化合物形成。

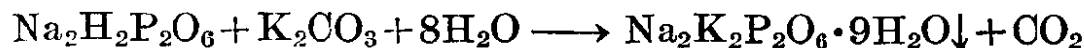


(2) 五氯化磷与锑、锡、汞等的硫化物作用时,将如三氯化磷那样生成相同的硫磷化物,因为五硫化二磷可被过量的五氯化磷所分解。



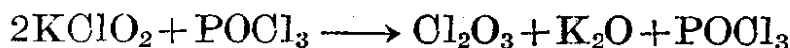
【60】 K₂CO₃

当连二磷酸二氢二钠溶液与碳酸钾溶液反应时,即形成无色结晶连二磷酸二钾二钠。



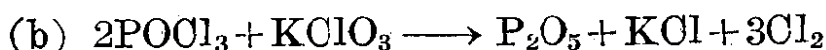
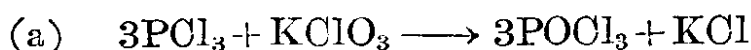
【61】 KClO₂

当很冷的三氯化磷慢慢滴入冷的亚氯酸钾时,即释放出一种绿黄色气体,它不是氯而是三氧化二氯。



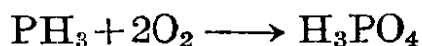
【62】 KClO₃

当三氯化磷和氯酸钾共加热至 108°C 时,其结果可由下列反应式表示之。

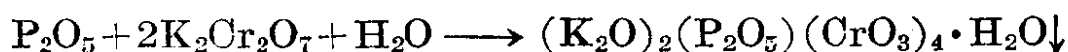


[63] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(1) 在稀硫酸溶液中, 磷化氢可被重铬酸钾溶液 (1/60 摩/升) 氧化, 生成磷酸。



(2) 五氧化二磷与重铬酸钾溶液作用时, 即有红色结晶形成。



[64] KI

当三氯化磷与碘化钾作用后, 即有三碘化磷形成, 后者可用二硫化碳结晶之。



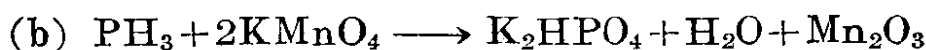
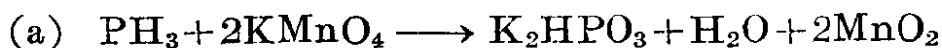
[65] KIO_3

不论是白磷还是红磷都能与碘酸钾 (有几滴水存在) 发生剧烈反应, 结果有碘释出。

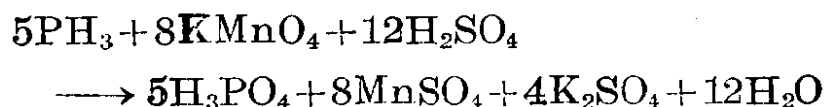


[66] KMnO_4

(1) 在低温下, 高锰酸钾的水溶液能吸收磷化氢, 其反应如下:



(2) 磷化氢如被吸收在曾用 96% 硫酸酸化的高锰酸钾溶液 (0.1 摩/升) 中, 则将有下列反应发生。



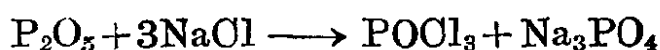
(3) 三氯硫化磷能立刻使浓的高锰酸钾溶液褪色, 同时有二氧化锰沉淀析出。在溶液中则含有一硫代磷酸钾和氯化钾形成。



[67] NaCl

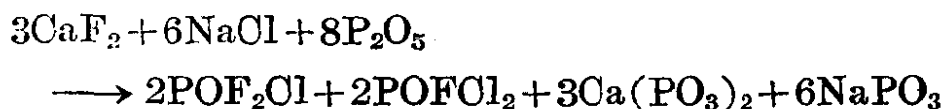
五氧化二磷与氯化钠的混合物加热至约 500°C 时, 将有三氯

氧化磷形成。



【68】 $\text{NaCl} + \text{CaF}_2$

当氯化钙和氯化钠的混合物与五氧化二磷共加热至 350°C 或更高些, 即有一氯二氟氧化磷和二氯一氟氧化磷的混合物形成。



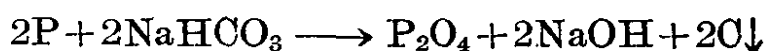
【69】 Na_2CO_3

氢氧化四磷与碳酸钠的反应根据下式进行。



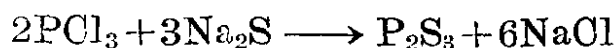
【70】 NaHCO_3

将纯磷与无水碳酸氢钠共加热时, 即可得到纯碳。

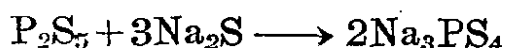


【71】 Na_2S

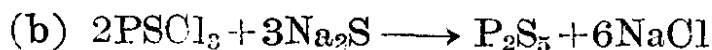
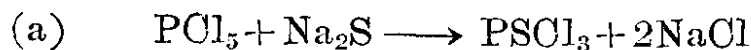
(1) 三氯化磷可被碱金属硫化物转变为三硫化二磷(后者可借蒸馏而分离开来), 并有氯化钠形成。



(2) 80 克五硫化二磷和 800 克硫化钠迅速予以混合, 然后在瓷皿中加热, 接着用 800 毫升水稀释, 冷却, 即有(四)硫代磷酸三钠的结晶形成。

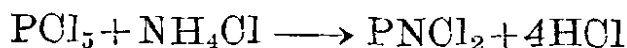


(3) 五氯化磷与金属硫化物作用时, 首先形成三氯硫化磷; 过量的金属硫化物将分解三氯硫化磷, 并有五硫化二磷形成。



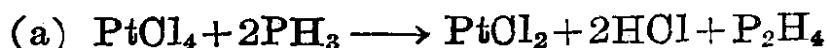
【72】 NH_4Cl

当五氯化磷与氯化铵的混合物, 加热 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 时, 即有二氯氮化磷形成。



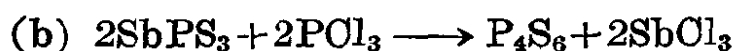
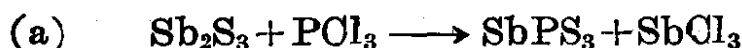
【73】 PtCl_4

氯化铂与过量的磷化氢气体反应, 即生成一种沉淀(PtP_2H_2), 反应式如下所示。

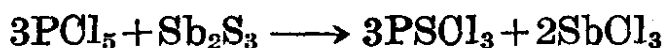


【74】 Sb_2S_3

(1) 在红热时, 三氯化磷与锑、铅和汞的硫化物作用时生成三氯化锑(铅、汞); 后者倘有过量的三氯化磷存在时, 即分解为三氯化二磷和氯化锑(铅、汞)。

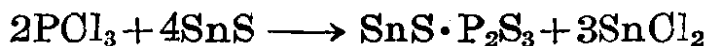


(2) 当五氯化磷与粉状三硫化二锑作用时, 即容易地得到三氯硫化磷。



【75】 SnS

锡、锑、汞的硫化物与三氯化磷作用时, 只要没有过量的三氯化磷存在, 即有三硫化二磷—硫化锡(锑、汞)形成。



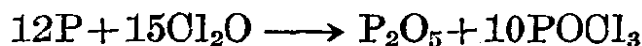
【76】 TiCl_4

当四氯化钛和三氯化磷的溶液混合后, 即有小型结晶(熔点 85.5°C)形成。这个结晶如与氨作用时, 将有亚磷酸氢二铵形成。



【77】 Cl_2O

磷与一氧化二氯可发生剧烈的反应, 结果形成五氧化二磷和三氯化磷。



【78】 H_2S_3

当磷与三硫化二氢溶液反应时, 即形成二硫化磷, 并有硫化氢释出。



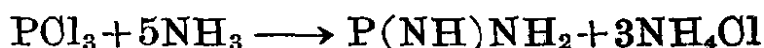
[79] ICl_3

三氯化磷可直接与三氯化碘结合, 即形成氯化碘-五氯化磷 ($\text{PCl}_5 \cdot \text{ICl}$)。

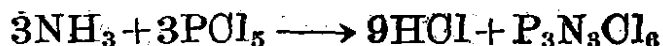


[80] NH_3

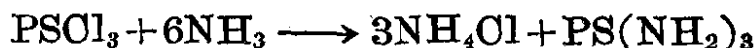
(1) 当三氯化磷与液氨在 -78°C 作用时, 即有 $\text{P}(\text{NH})\text{NH}_2$ 形成。



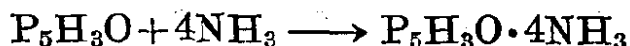
(2) 当五氯化磷与氨作用时, 即有六氯三氮化三磷形成。



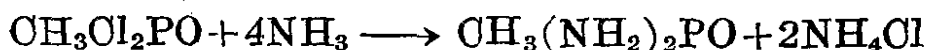
(3) 当 1 摩三氯硫化磷吸收 6 摩干燥氨后, 即有热放出。在反应结束时, 常需将容器微微加热, 促使最后痕量的液体进入反应。反应的产物为淡黄色无定形固体三氨基硫化磷。



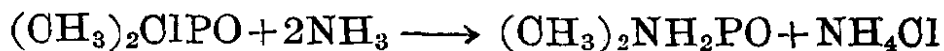
(4) 氨与 $\text{P}_5\text{H}_3\text{O}$ 反应, 生成下列加成产物。



(5) 氨与甲基磷酰二氯反应, 即形成甲基磷酰二胺和氯化铵。



(6) 氨与二甲基次磷酰氯反应, 即形成二甲基次磷酰胺和氯化铵。



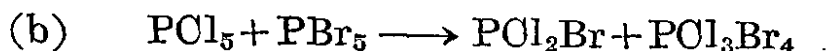
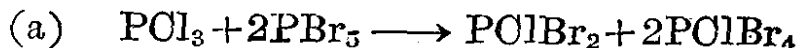
[81] $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

水和氨作用于三氯氧化磷, 即生成三氨基焦磷酸。

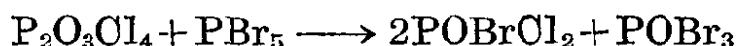


[82] PBr_5

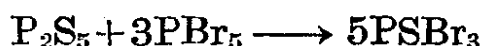
(1) 在各种情况下, 当三氯化磷与三溴化磷或五溴化磷作用后, 即有磷的溴氯化物和多溴氯化物形成。



(2) 当五溴化磷与四氯三氧化二磷作用时, 即有下列反应产物形成。

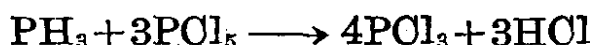


(3) 五溴化磷与五硫化二磷作用后, 生成三溴硫化磷。



【83】 PCl_5

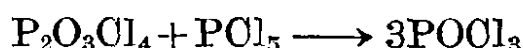
(1) 磷化氢与五氯化磷作用后, 形成三氯化磷和氯化氢。



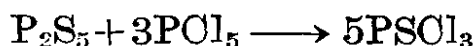
(2) 当碘化磷与五氯化磷共置于封闭管中加热后, 即反应生成三碘化磷、三氯化磷、氯化氢和磷。



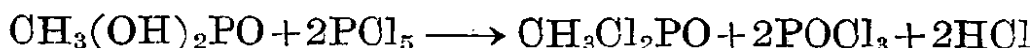
(3) 五氯化磷与四氯三氧化二磷作用后, 即有三氯氧化磷形成。



(4) 当五氯化磷与五硫化二磷在封闭管中加热至 150°C 达数分钟后, 即有三氯硫化磷形成。

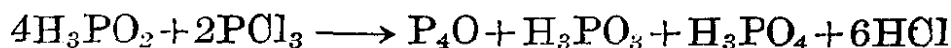


(5) 当2摩五氯化磷加至冷的 1 摩甲基膦酸中, 即发生剧烈的反应, 并生成 1 摩甲基膦酰二氯、2 摩三氯氧化磷和 2 摩氯化氢。



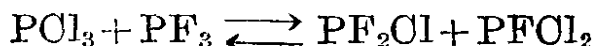
【84】 PCl_3

将小量三氯化磷加至浓的次磷酸水溶液中, 待反应完成后, 即放在冰水中冷却, 然后将溶液注入大体积的冰水中, 滤出残渣, 并用冷水和乙醇洗涤, 随后干燥, 该沉淀物即为一氧化四磷。



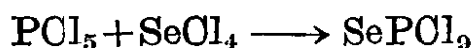
【85】 PF_3

三氯化磷与三氟化磷在 350°C 和 400°C 间反应时, 发生下列反应。



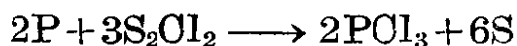
【86】 SeCl_4

五氯化磷与四氯化硒直接化合后,即形成九氯硒化磷。

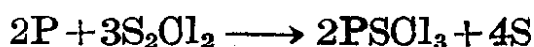


【87】 S_2Cl_2

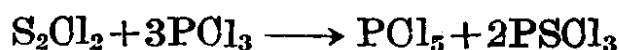
(1) 在冷时白磷溶解于一氯化硫后,即有三氯化磷形成。加热将引起磷的燃烧。红磷亦与一氯化硫反应。



(2) 当磷以小片状加至一氯化硫(恰好加热至沸点温度)中后,即含有三氯硫化磷的黄色液体形成。纯粹的化合物可于 125°C 蒸馏而得。



(3) 一氯化硫和三氯化磷在封闭管中于 160°C 反应时,即有下列化合物形成。



【88】 SOCl_2

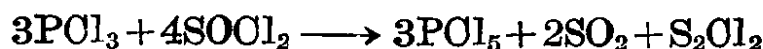
(1) 当过量的亚硫酸(二)氯与红磷或黄磷在 125°C 于封闭管中反应时,即有三氯化磷、二氧化硫和一氯化硫形成。



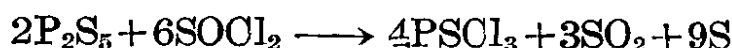
(2) 当三氯化磷与亚硫酸(二)氯共加热时,即有五氯化磷、三氯氧化磷和三氯硫化磷形成。



(3) 三氯化磷可被过量的亚硫酸(二)氯氧化为五氯化磷。



(4) 当五硫化二磷在低于 150°C 与亚硫酸(二)氯反应后,即有三氯硫化磷形成。



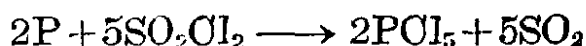
【89】 SO_2Cl_2

(1) 磺酰氯在正常温度下与非常干燥的红磷作用后,生成三氯化磷。

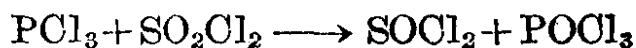


(2) 过量的磺酰氯在 180°C 与红磷于封闭管中作用时,即有

五氯化磷形成。

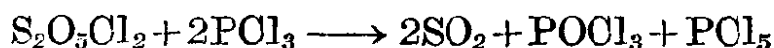


(3) 三氯化磷与磺酰氯作用后, 生成亚硫酸(二)氯和三氯化磷。



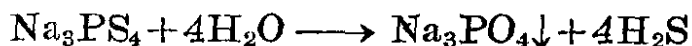
[90] $S_2O_5Cl_2$

三氯化磷与二氯五氧化二硫于冷时反应后, 即有三氯化磷、五氯化磷和二氧化硫形成。

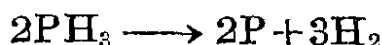


[91] 加热

(1) (四)硫代磷酸钠与水共加热后, 即形成磷酸钠和硫化氢。



(2) 当磷化氢被加热至 $440^\circ C$ 时, 即分解为元素磷和氢。



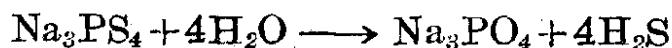
(3) 当磷酸二氢钾受热分解后, 即生成焦磷酸二氢二钾。



(4) 当一氧化四磷在惰性气氛中加热时, 即分解为磷和五氧化二磷。



(5) (四)硫代磷酸钠与水一起加热后, 即生成磷酸钠和硫化氢。

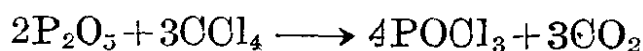


[92] CCl_4

(1) 五氧化二磷与四氯化碳作用时, 即有光气、二氧化碳和三氯化磷形成。



(2) 五氧化二磷与过量 (2~3 摩) 四氯化碳加热至 $200^\circ C$ 达 48 小时后, 即有三氯化磷和二氧化碳形成。



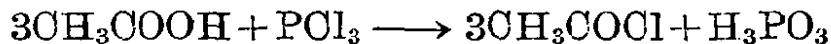
[93] $HCOOH$

三氯化磷与甲酸反应, 生成亚磷酸、一氧化碳和氯化氢。

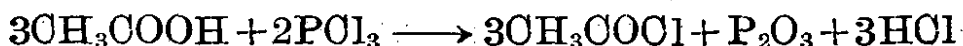


[94] CH₃COOH

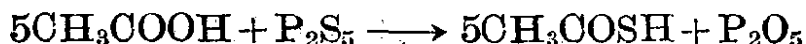
(1) 三氯化磷与乙酸作用时, 即有乙酰氯和亚磷酸形成。



(2) 三氯化磷与乙酸反应时, 即有乙酰氯形成, 同时还有三氧化二磷和氯化氢。

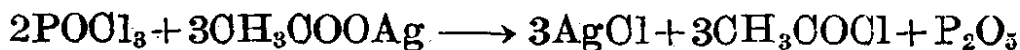


(3) 当五硫化二磷与乙酸作用后, 即有硫代乙酸形成。



[95] CH₃COOAg

当干燥的乙酸银加至三氯化磷中, 即有氯化银、乙酰氯和五氧化二磷形成。



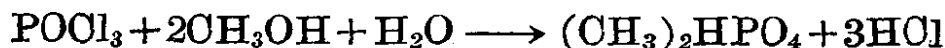
[96] CH₃COOK

当乙酸钾与三氯化磷作用时, 即有乙(酸)酐形成。

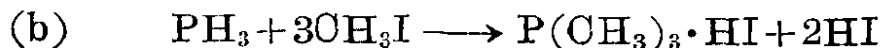
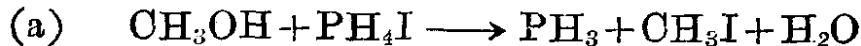


[97] CH₃OH

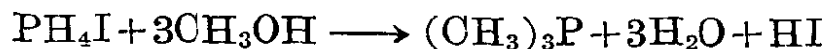
(1) 当甲醇徐徐滴至三氯化磷上后, 即有二甲基(代)磷酸形成。



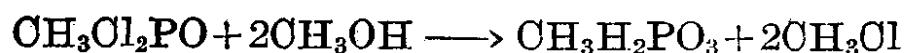
(2) 当 3 摩甲醇与 1 摩碘化磷在封闭管中于 160~180°C 加热 8 小时, 结果有碘化三甲基磷和碘化四甲基磷形成。



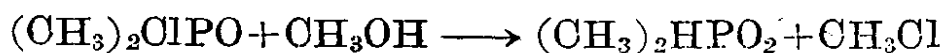
(3) 当碘化磷与甲醇在封闭管中于 160~180°C 加热 6~8 小时, 即有三甲基磷形成。



(4) 甲醇与甲基磷酰二氯反应后, 即生成甲基膦酸和一氯甲烷。

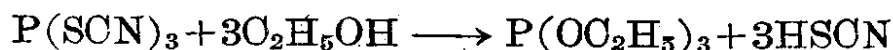


(5) 甲醇与二甲基次膦酰氯反应, 即生成二甲基次膦酸和一氯甲烷。

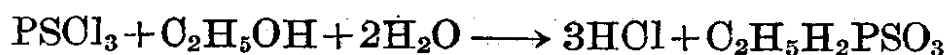


[98] C₂H₅OH

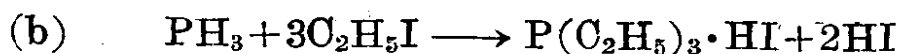
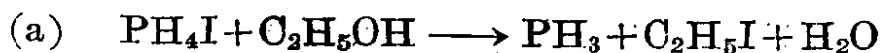
(1) 当乙醇和硫氰酸磷作用后, 生成硫氰酸和三乙醇膦。



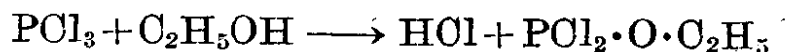
(2) 95% 乙醇与三氯化磷作用时, 即有下列反应产物形成。



(3) 当碘化磷与无水乙醇在封闭管中于 180°C 加热 8 小时, 即有三乙膦和碘化四乙基磷形成。



(4) 三氯化磷与乙醇(以摩尔比)作用时, 即有下列反应产物形成。

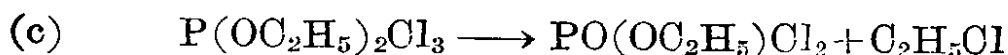
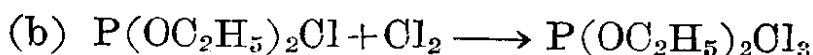
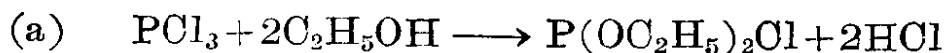


(5) 相当量的三氯化磷与乙醇作用后, 即有下列反应产物形成。



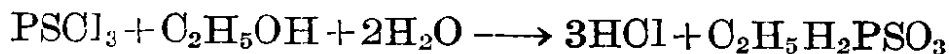
[99] C₂H₅OH + Cl₂

将氯通入三氯化磷和乙醇的混合溶液中, 即形成乙氧基膦酰二氯和氯乙烷。



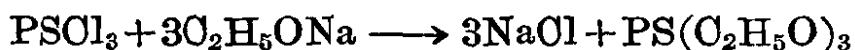
[100] C₂H₅OH + H₂O

95% 乙醇与三氯化磷反应后, 即形成一硫代磷酸一乙酯。



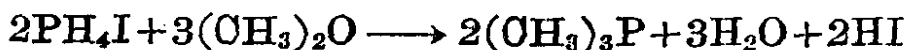
[101] C₂H₅ONa

乙醇钠与三氯硫化磷反应时，即形成三乙氧基硫化磷和氯化钠。



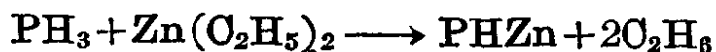
【102】 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$

当碘化磷与二甲醚在封闭管中于 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 加热 $1\sim 2$ 小时，即有三甲基磷形成。

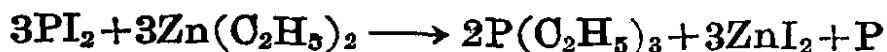


【103】 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

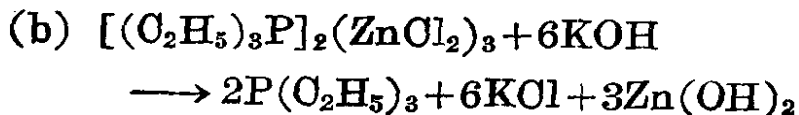
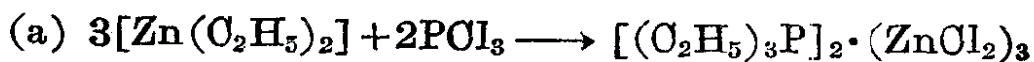
(1) 当磷化氢导至二乙锌的无水乙醚溶液中，并在 -4°C 以下冷却之，则有亚磷(基)锌形成。



(2) 当二乙锌与二碘化磷作用时，即有三乙磷形成。



(3) 三氯化磷与二乙锌作用时，即有三乙磷-氯化锌形成，后者与碱加热时，将有三乙磷生成。



第 二 节

在本节中的阴离子，它们的钙盐均溶解于水，但它们的钡盐则不溶于水。

属于本节中的阴离子有：

硫酸根离子 SO_4^{2-}

铬酸根离子 CrO_4^{2-} (附重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

硫酸根离子 SO_4^{2-}

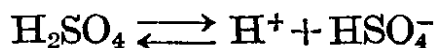
纯硫酸是无色油状液体，在 10.5°C 转变成固态结晶物质。无水硫酸(亦即所谓一水化物 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)受热时放出 SO_3 ，但加热无水硫酸一直至其浓度为 98.3% H_2SO_4 ，同时在 338°C 沸腾，且其组成不再改变时， SO_3 才停止放出。市售的硫酸一般含 H_2SO_4 96.5%，密度 1.84 克/厘米³。

硫酸可以溶解相当大量的硫酐(SO_3)。这类溶液称为发烟硫酸。从这类溶液中可以析出硫酸和硫酐的固态化合物，称为焦硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$)。

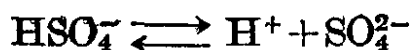
当硫酸溶解于水时，由于形成各种水化物而放出大量的热。这些水化物在低温时，可从溶液中呈固态析出。

硫酸具有强烈吸收水蒸汽的能力，故常用来作为干燥剂。许多有机物质尤其是属于碳水化物的有机物质(纤维、糖等)一旦与浓硫酸接触时，因受硫酸的这种吸水力关系而发生碳化作用。

硫酸在水溶液中能显著地离解成离子，并在浓溶液中按下式分解：



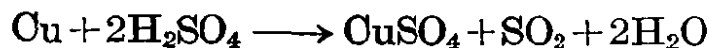
当溶液稀释时，离解继续进行。



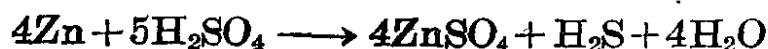
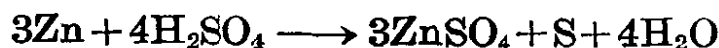
硫酸是强酸,其强度仅次于HCl、HBr、HI等氢卤酸和硝酸。

硫酸是一种相当强的氧化剂,但稀硫酸和浓硫酸对金属作用有十分显著的不同。稀硫酸作用于金属时,氧化剂是氢离子,但这种离子只能氧化在取代次序位于氢前面的金属,例如镁、铝、锌、铁等;对于氢后面的金属,如铜、汞、银则不起作用。浓硫酸在加热时,几乎能氧化一切金属,但此时氢并不放出,因为氧化的发生是借助于未离解的硫酸分子。

随着金属活性的不同,硫酸分子可以被还原成二氧化硫、硫化氢或游离硫。在一般情况下,硫酸常被还原成二氧化硫,例如:



在第二种情况下,由于锌的活性关系,同时还再继续进行下列的反应。



硫酸是一种二元酸,故其盐类有正盐(如 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 等)及酸式盐(如 NaHSO_4 、 KHSO_4)两种。

钡、锶、铅的硫酸盐均不溶于水(三者之中以锶盐稍为溶解些)。钙和高价汞的硫酸盐微溶于水,其余大多数金属的硫酸盐均溶于水。若干碱式硫酸盐如汞、铋、铬等均不溶于水,但能溶于稀盐酸或稀硝酸。

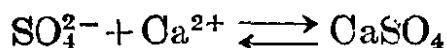
硫酸根离子的反应

【1】 稀无机酸

稀无机酸在硫酸盐溶液中无可见的反应发生,

【2】 钙盐

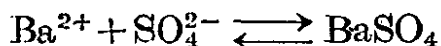
钙盐与硫酸盐的稀溶液并不产生沉淀;假定这个溶液是浓溶液(很浓),则将有白色粉状结晶性沉淀形成,但反应速度极慢。



这个沉淀仅微溶于稀酸而不溶于乙酸。

【3】 钡盐

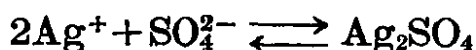
钡盐与硫酸盐溶液生成白色细微的结晶性硫酸钡沉淀。



此沉淀不溶于稀酸(稀硝酸和热稀盐酸)和氢氧化铵,但溶解于沸浓盐酸中,这是硫酸盐最可靠的试验。这个试验通常将氯化钡加至已被稀盐酸酸化后的硫酸盐溶液中进行。碳酸盐、亚硫酸盐和磷酸盐在这些情形下均不沉淀。浓盐酸或浓硝酸不可应用,因为可能形成氯化钡和硝酸钡沉淀,但当用水稀释时,即溶解。

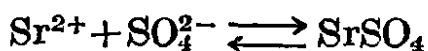
【4】 硝酸银

硝酸银与稀硫酸盐溶液并不生成沉淀,但与浓硫酸盐溶液则生成硫酸银的沉淀。



【5】 锶盐

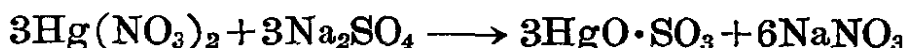
锶盐(Sr^{2+} 离子)与硫酸盐生成白色硫酸锶沉淀。



此沉淀不溶于酸。

【6】 硝酸汞

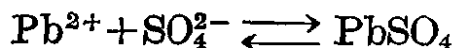
硝酸汞溶液与硫酸盐生成黄色碱式硫酸汞沉淀。



本试验是灵敏的试验,硫酸钡和硫酸铅亦有反应发生。

【7】 铅盐

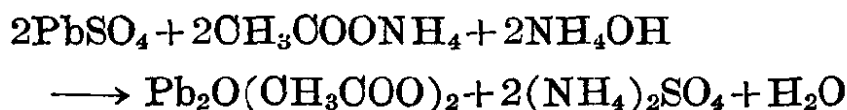
乙酸铅溶液与硫酸作用,生成硫酸铅沉淀。



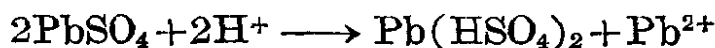
加热时沉淀可溶解于苛性碱,生成铅酸盐。



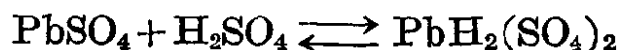
硫酸铅亦溶解于乙酸铵和酒石酸铵的氨性溶液中,生成碱式盐,其组成为 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH}_3\text{COO})_2$ 及 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NH}_4)_2$ 。



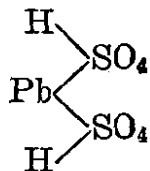
硫酸铅亦能溶解于热的稀盐酸或稀硝酸中, 形成酸式硫酸铅 $[\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2]$ 。当盐酸溶液冷却时, 则有氯化铅 (PbCl_2) 呈针状结晶析出。



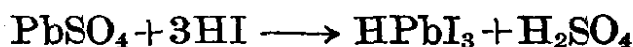
硫酸铅亦能溶解于浓硫酸中, 并生成酸式硫酸铅; 溶液用水稀释时, 硫酸铅沉淀又重新析出:



注 $\text{PbH}_2(\text{SO}_4)_2$ 可以想象为 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 其结构如下:

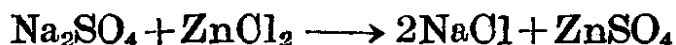


硫酸铅能溶解于冷而浓的氢碘酸(由于有络合物的形成)中, 其结果将因铅浓度的多少而使溶液由淡黄至黑金黄色的变化。



【8】 氯化锌

氯化锌 (ZnCl_2) 与硫酸盐并不发生沉淀, 因所生成的硫酸锌溶解于水。

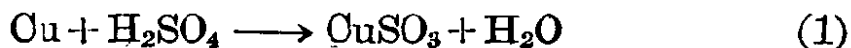
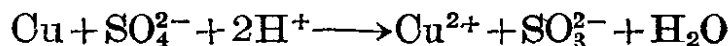


【9】 铜、硫化氢

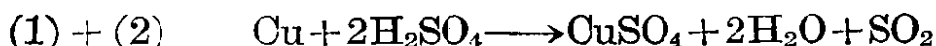
硫酸能被金属铜、硫化氢、溴化氢、碘化氢、有机化合物等还原为亚硫酸, 这是因为 SO_4^{2-} 离子本身含有带正电荷的六价硫离子, 当它还原为 SO_3^{2-} 时, 获得二个电子而变成带正电荷的四价离子。



由于硫的正电荷减少, 则与它结合的氧的负离子数亦减少。因为氧的负离子不能单独游离存在, 故反应必须在有游离的 H^+ 离子存在时进行(即在酸性溶液中), 这些氢离子与氧离子生成水。

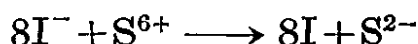


过量的硫酸可立刻与亚硫酸铜进行反应。

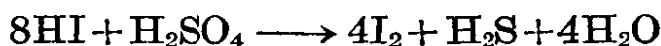


【10】 锌、铁、碘化氢

硫酸能被金属锌或金属铁、碘化氢及其他物质还原而生成硫化氢, 在这里, SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} 时, 它获得 8 个电子。



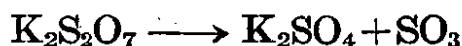
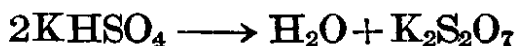
这个还原反应亦应在酸性溶液中进行, 其理与上述者相同。



在此处应当特别指出, 硫酸与碘化氢, 因所用的量不同, 故结果亦有不同。通常过量的浓硫酸和比较少量的碘化氢作用时, 硫酸还原为亚硫酸; 当碘化氢过量时, 则生成硫化氢。

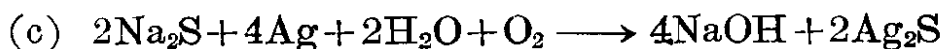
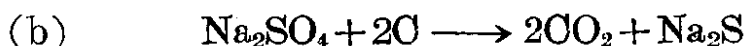
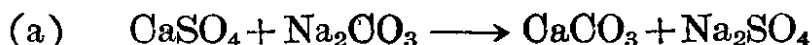
【11】 煅烧

碱金属的中性硫酸盐很难熔化, 且并不分解, 但碱金属的酸式硫酸盐在煅烧时, 则甚易放出水 and 三氧化硫。



碱土金属和铅的硫酸盐, 通常在灼烧下并不分解; 其余的硫酸盐则或多或少被分解。

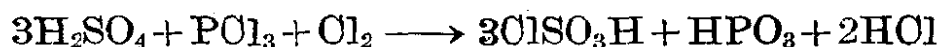
所有硫酸盐当与碳酸钠和木炭共煅烧时, 均被还原为硫化钠; 如果将其产物放在光亮而潮湿的银币上, 则有黑色硫化银斑点形成。



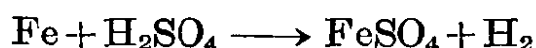
这个反应叫做 Hepar 反应, 通常所有含硫化合物都能发生这个反应。

【12】 $\text{Cl}_2 + \text{PCl}_3$

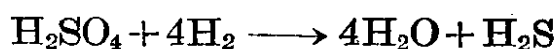
将三氯化磷慢慢滴至硫酸中,并快速通入氯气流,即形成氯磺酸、偏磷酸和盐酸。

**【13】 Fe**

稀硫酸与铁在正常条件下反应,即形成硫酸亚铁和氢。

**【14】 H_2**

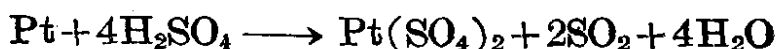
硫酸与氢作用后,即被还原为硫化氢。

**【15】 Hg**

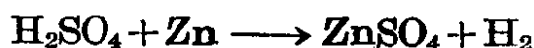
硫酸在高真空中与汞作用,即有二氧化硫形成。

**【16】 Pt**

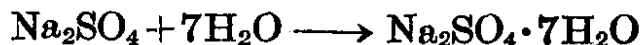
热的浓硫酸与铂绵反应后,即形成硫酸铂、水和二氧化硫。

**【17】 Zn**

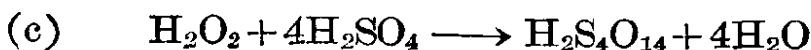
锌与稀硫酸处理后,可得到比较纯净的氢。

**【18】 $\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$**

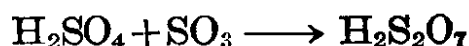
硫酸钠的过饱和溶液与温热的乙醇处理后,即形成七水合硫酸钠结晶。

**【19】 H_2O_2**

过氧化氢与不同量的硫酸反应,可生成一系列不同类型的过(二)硫酸。

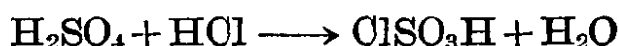
**【20】 SO_3**

1 摩三氧化硫与 1 摩硫酸化合, 生成焦硫酸。三氧化硫宜微过量, 则有助于反应的进行。



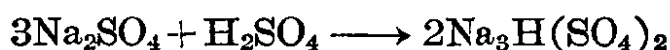
[21] HCl

无水硫酸先用氯化氢饱和, 然后加入五氧化二磷, 并在氯化氢气流中蒸馏, 即生成氯磺酸。



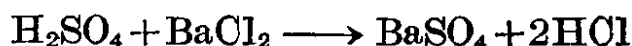
[22] $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

干燥的硫酸钠与硫酸的醇溶液反应, 即形成一个中间体酸式硫酸盐。



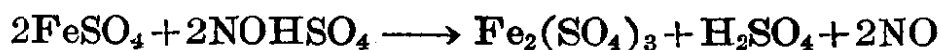
[23] BaCl_2

硫酸可用氯化钡按重量分析法进行标定。



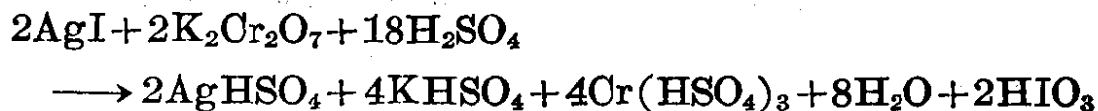
[24] FeSO_4

亚硝基硫酸与硫酸亚铁共加热时, 即生成一氧化氮、硫酸铁和硫酸。



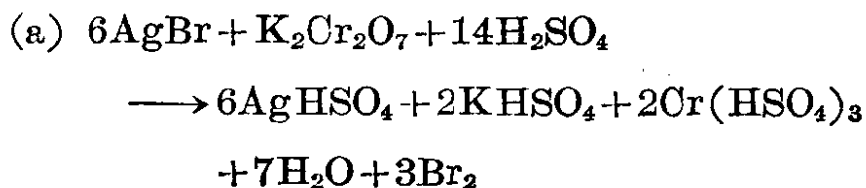
[25] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AgI}$

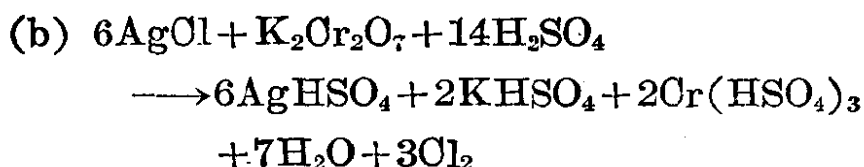
碘化银与重铬酸钾和浓硫酸反应后, 生成碘酸和硫酸氢盐。



[26] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AgBr}(\text{AgCl})$

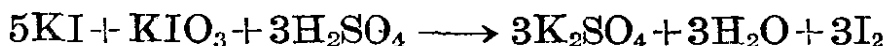
溴化银与重铬酸钾和浓硫酸共处理后, 即生成硫酸氢盐和溴(a), 若将溴化银改为氯化银, 则反应如(b)。





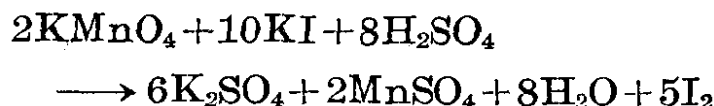
【27】 KI + KIO₃

应用下列反应即可十分准确地测出小量的游离硫酸。反应释出的碘,可用硫代硫酸钠溶液滴定,然后直接计算出硫酸的量。



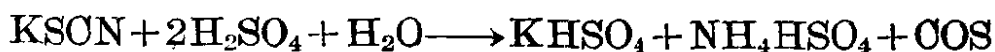
【28】 KMnO₄ + KI

从下列反应中释出的碘,可校核硫代硫酸钠溶液的浓度,这里所用的试剂应是仔细标定的高锰酸钾溶液。



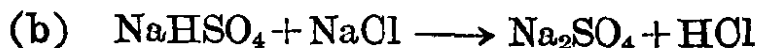
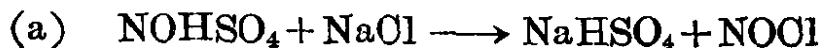
【29】 KSCN + H₂O

硫氰酸钾与稀硫酸作用后,即生成硫酸氢钾、硫酸氢铵和硫化羰。



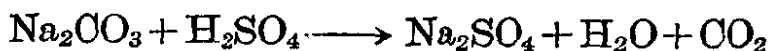
【30】 NaCl

亚硝基硫酸与氯化钠在85°C蒸馏时,即生成亚硝酰氯(a),若将温度升高,则反应产物为氯化氢(b)。



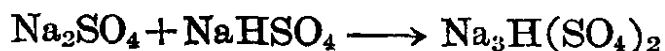
【31】 Na₂CO₃

碳酸钠溶液经硫酸中和后,即生成纯的硫酸钠。



【32】 NaHSO₄

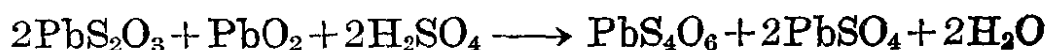
干燥的硫酸钠与干燥的硫酸氢钠共加热后,即结合成中间体酸式硫酸盐。



【33】 PbS₂O₃ + PbO₂

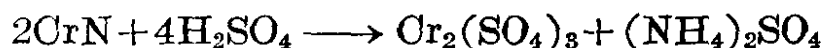
在硫代硫酸铅与二氧化铅的混悬水溶液中,逐渐加入硫酸,即

有连四硫酸铅生成。



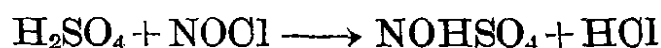
【34】 CrN

氮化铬与硫酸反应后,生成硫酸铬和硫酸铵。



【35】 NOCl

在浓硫酸中,导入亚硝酰氯(由加热王水后生成的)后,即形成亚硝基硫酸的结晶物。



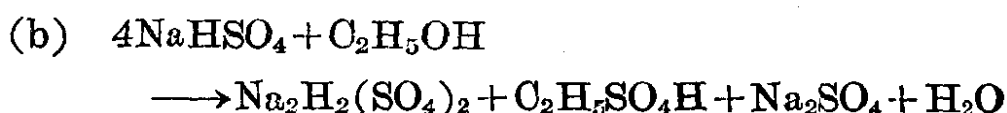
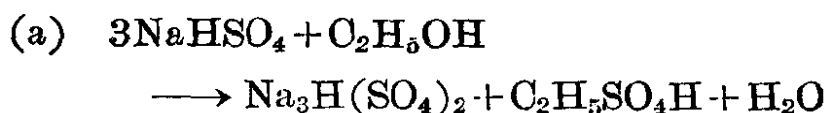
【36】 PCl₅

当硫酸与五氯化磷一起处理时,可先将五氯化磷由分液漏斗滴加至酸中,并同时通入干燥的氯气流,这样即生成氯磺酸和偏磷酸。



【37】 C₂H₅OH(H₂SO₄)

干燥的硫酸氢钠与硫酸的乙醇溶液反应,即生成二种中间体的酸式硫酸盐。



【38】 HCOONa

酸式盐与甲酸钠共蒸馏后,即生成(97~98)%甲酸,无副反应发生。



铬酸根离子 CrO_4^{2-}

(附 重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

铬酸(H_2CrO_4)和重铬酸($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)都不能呈游离状态存在,

但有重铬酸的水溶液。这种溶液是以铬酐 CrO_3 溶解于水而制得；铬酐是红色结晶物质。

铬酸盐是黄色的 (CrO_4^{2-} 离子的颜色)，大部分不溶于水，但几乎都溶于无机酸。

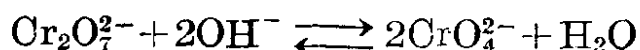
重铬酸盐是橙红色的 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的颜色)，大部分亦不溶于水，但亦几乎都溶于无机酸。

碱金属、镁、铋、钙的铬酸盐和重铬酸盐都能溶于水。

在铬酸盐或重铬酸盐中，铬的原子价均为 6。在铬酸盐溶液中，如增加其酸度，即变为重铬酸盐。



这个溶液经碱化后，则重铬酸根离子又变为铬酸根离子。

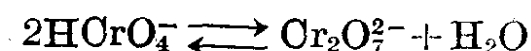
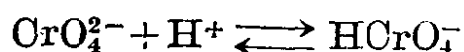


上述的反应可由溶液的颜色转变而得到证明。

铬酸、重铬酸根离子的反应

【1】 稀的非还原酸

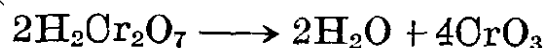
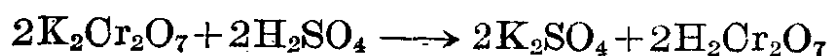
稀的非还原酸与铬酸盐溶液相遇时，常发生颜色变化，即由黄色变至橙红色。

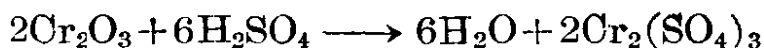


稀的非还原酸对重铬酸盐并无显著的变化。

【2】 浓硫酸

浓硫酸与重铬酸盐相遇时，有铬酐的红色针状结晶析出；在某些情况之下，将生成黄色铬硫酸 (H_2CrSO_7 即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CrO}_3$)。加热时，铬酐分解而放出氧气；此时因有硫酸铬生成，致溶液的颜色由橙红而变为绿色。





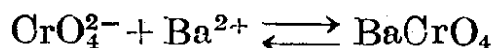
【3】 碱

碱与重铬酸盐作用时,后者即被转变为铬酸盐,而溶液由橙红色变为黄色。

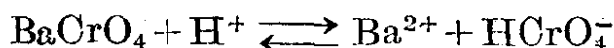


【4】 钡盐

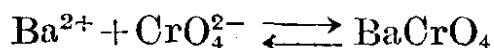
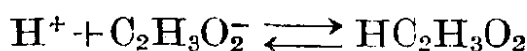
钡盐在铬酸盐的中性或氨性溶液中,生成黄色细微的铬酸钡结晶沉淀。



此沉淀溶解于稀无机酸,但不溶于乙酸。



铬酸钡在酸性溶液中常因乙酸钠的加入而被沉淀析出,这是由于乙酸根离子降低了溶液中的 H^+ 离子浓度所致。

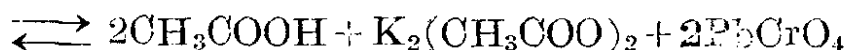
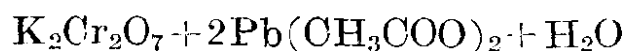
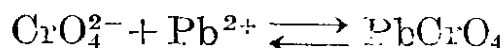


【5】 铅盐

铅盐与铬酸盐或重铬酸盐溶液生成黄色铬酸铅沉淀。在此处重铬酸盐所产生的铬酸铅沉淀,是由于重铬酸根离子的水解所致:



于是铅离子与铬酸根离子作用:

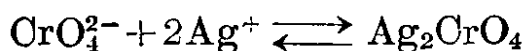


此沉淀溶解于无机酸和氢氧化钾,但不溶于乙酸。

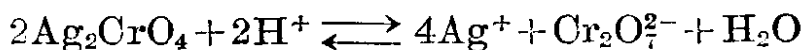
铅盐如用硝酸铅而不用乙酸铅,则 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子只有在乙酸钠溶液存在时才能完全沉淀,否则生成的沉淀即溶解于反应时所形成的酸中。

【6】 硝酸银

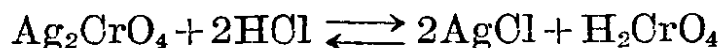
硝酸银与中性的铬酸盐溶液生成淡棕红色铬酸银沉淀。



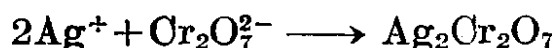
此沉淀溶解于氢氧化铵(形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络离子); 它不溶于乙酸, 但溶解于硝酸。



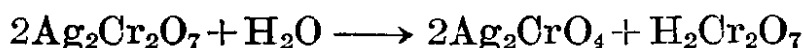
此沉淀遇盐酸乃变为不溶解的氯化银和铬酸。



如果以硝酸银加至中等浓度的重铬酸钾溶液中, 则有淡红棕色重铬酸银沉淀形成。



这个沉淀如与水共煮沸, 则变为溶解度较小的铬酸银。



倘有乙酸钠存在, 则这个反应可在冷时进行。

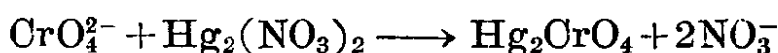
重铬酸银溶于硝酸和氢氧化铵中, 而不溶于乙酸中。

【7】 二苯卡巴肼

二苯卡巴肼(Diphenyl carbazide)加至已经用硫酸酸化的铬酸盐溶液中, 即有淡红紫色溶液形成。这种溶液如把它放在试管中加以振摇, 则在溶液表面上部的试管壁形成一层淡蓝色的薄膜。

【8】 硝酸亚汞

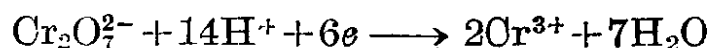
硝酸亚汞与铬酸盐在冷时生成棕色无定形的铬酸亚汞沉淀。



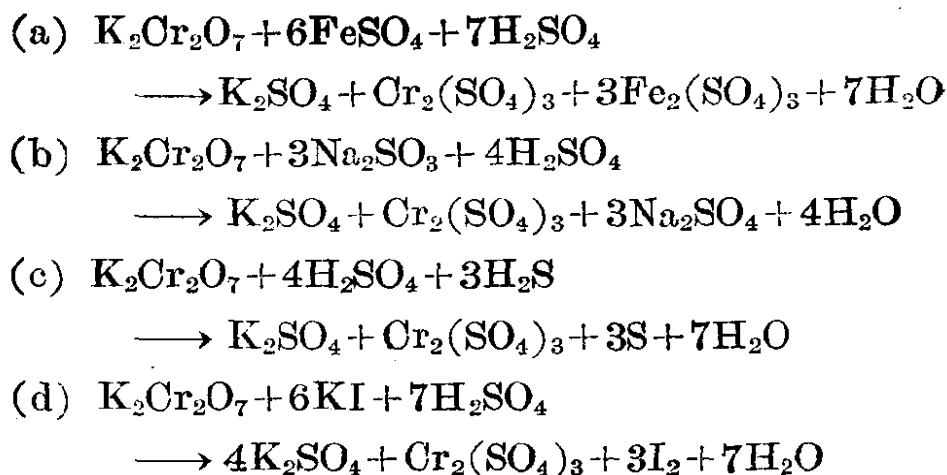
当沉淀予以煮沸时, 则变为火红色结晶。

【9】 还原反应

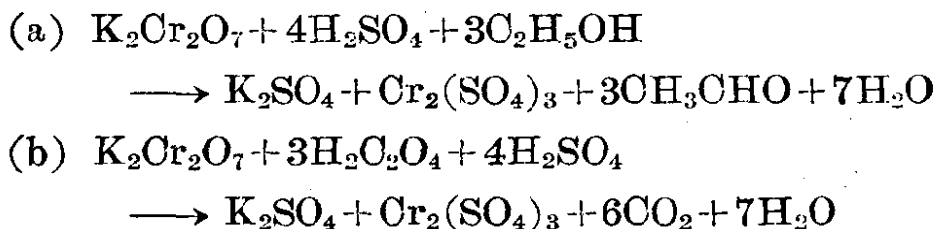
重铬酸盐和铬酸盐在酸性溶液中呈强烈的氧化剂。它们在能被氧化的物质的影响下容易被还原, 溶液由橙红色变为绿色。



(1) 二价铁盐、亚硫酸盐、硫化物及碘化物等在酸性溶液中甚至在室温下, 甚易被重铬酸盐及铬酸盐氧化为相应的三价铁盐、硫酸盐、游离硫及游离碘。



(2) 其他物质在室温时难被铬酸盐及重铬酸盐氧化, 但当加热时则易被氧化; 某些有机物即属于这一类, 如乙醇被氧化为乙醛; 草酸被氧化为碳酸。



(3) 某些物质如浓盐酸只有在加热时可被重铬酸盐或铬酸盐氧化。



【10】 过氧化氢

在过氧化氢的影响下, 铬酸变为蓝色高铬酸。这个反应只能与游离的重铬酸溶液作用才发生, 而不与重铬酸盐的溶液发生; 故检验铬酸盐或重铬酸盐时, 必须在酸性(最好稀硫酸)中进行。

高铬酸的分子组成不一, 有 H_3CrO_8 、 $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$ 、 H_3CrO_7 等。

(1) 如果一个冷的铬酸盐的碱性溶液与中性过氧化氢作用, 则溶液变红⁶, 这是由于形成碱金属的高铬酸(H_3CrO_8)盐所致。



上述溶液的红色逐渐消失, 并放出氧, 因此又恢复铬酸根的颜色。



(2) 如果冷的重铬酸盐的中性溶液与过氧化氢作用时, 则溶

液变为紫色,这是由于形成高铬酸(H_3CrO_7)的钾盐所致。

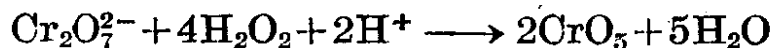


在这种情况下,其紫色亦逐渐消失并放出氧,结果重新生成重铬酸盐。



由上述二个反应中所生成的红色或紫色溶液,如与醚共振摇,则后者仍为无色。

(3) 如果重铬酸盐的酸性冷溶液与过氧化氢作用后,则溶液变为深蓝色,这是由于形成五氧化铬之故。



蓝色溶液很不稳定,甚易分解而放出氧,同时形成铬盐的绿色溶液。

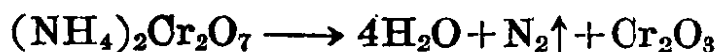
这个蓝色化合物可溶于戊醇、乙酸戊酯及乙醚,故能应用这些溶剂把它由水溶液中抽提出来,形成比较稳定的络合物。五氧化铬在 0°C 下较室温时为稳定。

【11】 灼热

(1) 铬酸盐在灼热后,即分解为三氧化二铬。例如,铬酸铵在灼热时即变为三氧化二铬、氨、氮及水。



(2) 重铬酸铵在灼热时,只放出氮。



(3) 铬酸亚汞在灼热时,只分解为三氧化二铬、汞蒸气和氧:



(4) 碱金属的重铬酸盐在灼热时,即变为铬酸盐、三氧化二铬和氧。

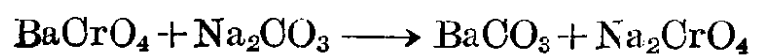


(5) 铬酐加热至 250°C 时,即分解为三氧化二铬和氧。



【12】 碳酸钠

不溶性的铬酸盐及重铬酸盐与碳酸钠的浓溶液共煮沸时，铬酸的阴离子转入溶液；当溶液中和后，则铬酸的阴离子即可以用沉淀反应检出。



第 三 节

在本节中的阴离子，它们的钙和钡盐均溶解于中性和碱性溶液，但它们的镉盐则不溶于这些溶液中。

属于本节中的阴离子有：

硼酸根离子 BO_3^{3-}

(附 四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)

硫离子 S^{2-}

氰亚铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

氰铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

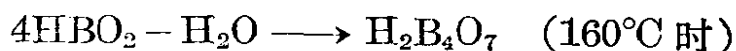
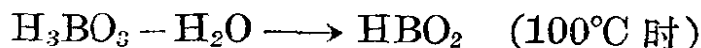
硼酸根离子 BO_3^{3-}

(附 四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)

硼酸(H_3BO_3)是白色结晶状固体，在冷水中溶解度很小，但易溶于热水中；水溶液呈弱酸性反应(仅极微地离解为离子)。硼酸溶液在煮沸时，有一部分硼酸和水蒸汽同时挥发出去。

硼酸在加热时，因失去一分子水而先成为偏硼酸(HBO_2)，然后成为四硼酸($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)，最后成为硼酐(B_2O_3)。如果将它们再溶解于水，则可再成为硼酸。

(正)硼酸盐除硼酸镁 $[\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2]$ 外几乎都不存在；通常硼酸盐的组成是偏硼酸(HBO_2)或四硼酸($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)的盐，后两种酸是由硼酸加热时失去水份而生成。



碱金属的硼酸盐溶解于水，其中最重要者为四硼酸钠(硼砂) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

硼酸盐是很弱的酸的盐，故可溶性的硼酸盐在水溶液中发生水解。



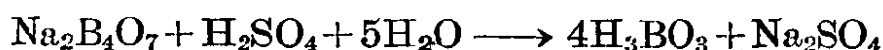
随着溶液的被稀释，(b)式的反应将显著增强，此时溶液含有易离解的氢氧化钠和几乎不离解的硼酸，以致呈强碱性反应。

硼酸及其盐类既不被氧化亦不受还原。不溶于水的硼酸盐可溶解于酸。

硼酸根离子的反应

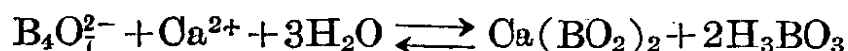
【1】 无机酸

无机酸的稀溶液与硼酸盐溶液产生不可见的反应，浓酸与硼酸盐作用则可能生成游离的硼酸沉淀。



【2】 钙、钡和铅

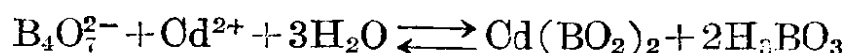
钙、钡和铅的盐类与硼酸盐的稀溶液并无沉淀生成，但在浓溶液中，则生成偏硼酸盐沉淀。



在硼酸盐的中性溶液中亦无沉淀发生，但加入氢氧化铵时亦有同样的沉淀生成。沉淀溶解于过量的试剂和铵盐溶液及稀的无机酸和乙酸中。

【3】 镉盐

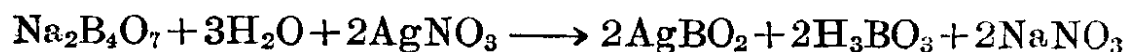
镉盐与硼酸盐溶液生成白色胶性偏硼酸镉沉淀。

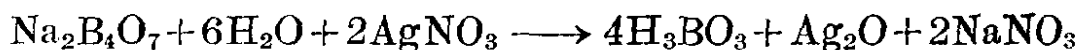
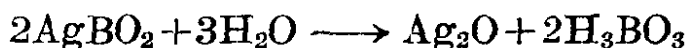


这个沉淀的溶解度较相应的钙和钡的硼酸盐为小。

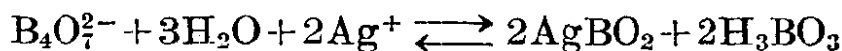
【4】 硝酸银

硝酸银与硼酸盐的稀溶液生成棕色氧化银沉淀。

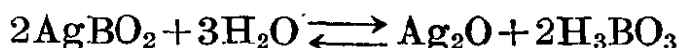




假定硼酸盐溶液是冷而浓的, 则与硝酸银作用, 即生成白色偏硼酸银沉淀。



偏硼酸银加热时则甚易水解。



偏硼酸银易溶于硝酸、乙酸和氢氧化铵中。

【5】 姜黄试纸

假定以一片姜黄试纸用硼酸溶液或酸化的硼酸盐溶液润湿, 并用水汀干燥, 则变为粉红或淡红棕色。若这试纸用氢氧化钠或氢氧化钾润湿, 则其颜色变为淡绿黑色。

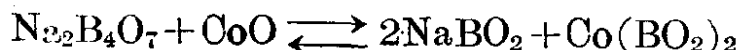
氧化剂如铬酸盐、硝酸盐、氯酸盐等, 将妨碍这个试验, 因为它们对姜黄有漂白作用。

【6】 胭脂红-硫酸 (Carmine-sulfuric acid)

当胭脂红-硫酸约在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 时与无水游离硼酸接触, 则溶液的胭脂红色乃变为淡蓝紫色。这个反应亦可用硼酸盐溶液进行试验, 通常将 2~3 滴的硼酸盐溶液和 1 滴浓硫酸共置于勺皿中, 将溶液蒸发至干燥, 放冷至可用手触时, 加 1 滴胭脂红-硫酸溶液, 则在数秒钟内, 溶液的颜色即变至淡蓝紫色。

【7】 金属的氧化物

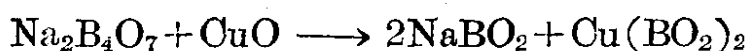
水合硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 加热时, 即失去结晶水而形成玻璃状透明无色的无水硼砂的珠状物。如果以金属的氧化物或其他化合物与无水硼砂加热时, 亦有反应发生, 并有二种金属的偏硼酸盐形成。例如与氧化钴作用, 其反应如下:



某些偏硼酸盐具有特殊的颜色, 这种颜色可作鉴别试验, 上述反应中得到的蓝色偏硼酸钴是钴的非常好的试验。

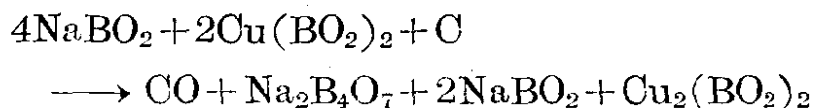
又如无水硼砂与氧化铜共加热时, 即生成蓝色玻璃 (偏硼

酸铜):

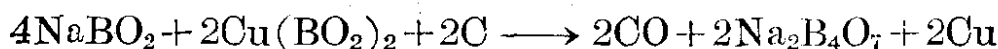


如果将上述的反应产物在还原火焰(如与碳)上加热, 则有下列两种情况遇到:

(1) 有色的铜盐被还原为无色的亚铜盐。



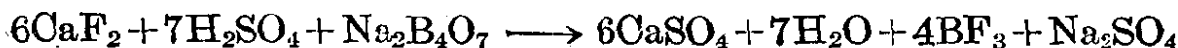
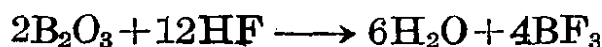
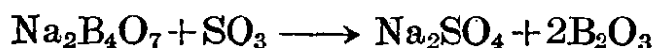
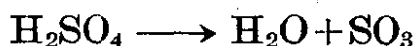
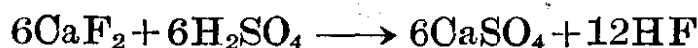
(2) 铜盐被还原成金属铜, 故其玻璃颜色即变为淡红棕色而不透明。



【8】 火焰反应

可挥发的硼化合物使火焰呈现绿色, 但是硼酸盐并不挥发, 故作火焰试验时, 必须依照下列方法操作。

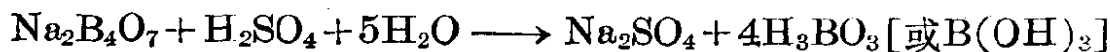
(1) 在表面皿上将 5~6 滴硼砂溶液蒸发至干(注)。冷却后用玻璃铲将干燥固体从表面皿上刮下, 与氯化钙小心混合, 用 2~3 滴浓硫酸润湿, 此时, 成为相当容易挥发的硼化合物(BF_3)。如用玻璃棒蘸少量混合物至火焰附近(不与火焰接触), 则不久火焰的边缘有绿色火焰发生。



注 因为游离硼酸可与水蒸汽一起挥发, 故不可蒸发硼酸盐的酸性溶液, 如果是酸性溶液, 必须预先加氢氧化钠使成碱性。

(2) 在坩埚中蒸发 4~5 滴硼砂溶液, 冷却后在干燥的残渣上加 3~4 滴浓硫酸和 5~6 滴乙醇(或甲醇), 点火, 此时燃烧的乙醇的火焰边缘呈现绿色。

反应的过程可用下列方程式表示之:

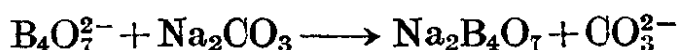




生成的硼酸乙酯 $[\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 是极易挥发的硼化合物, 故使火焰呈特殊的绿色。

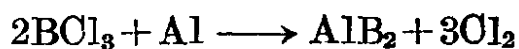
【9】 碳酸钠

不溶解的硼酸盐与碳酸钠浓溶液共煮沸, 则硼酸盐的阳离子仍留于沉淀内, 而硼酸根离子则进入溶液。



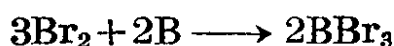
【10】 Al

当三氯化硼通至熔化的铝上, 即形成硼化铝。



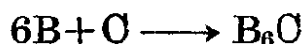
【11】 Br₂

溴与硼反应后, 形成三溴化硼。



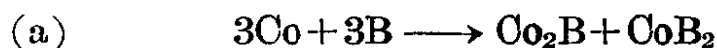
【12】 C

无定形硼与碳混和后, 共加热至近 3000°C (不论是电弧的直接加热还是电弧的辐射加热方式), 即生成一碳化六硼。



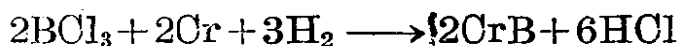
【13】 Co + Ni

当钴、镍与硼的混合物, 于氢气流中, 在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 下加热时, 即有钴和镍的二种硼化物形成。



【14】 Cr + H₂

当三氯化硼在氢气流中与细粉状铬反应后, 即有硼化铬形成。



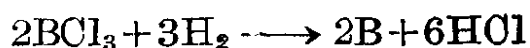
【15】 Fe

将硼与铁的混合物置于电炉或煤气炉上加热, 即有铁的硼化物生成。



【16】 H₂

三氯化硼在放电影响下,即被氢气还原成硼。



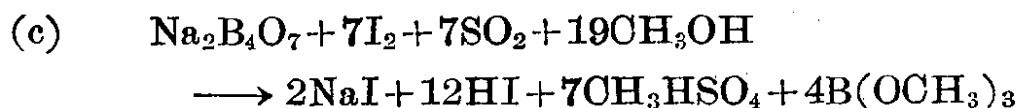
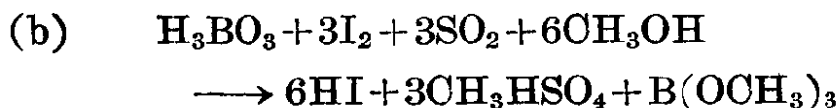
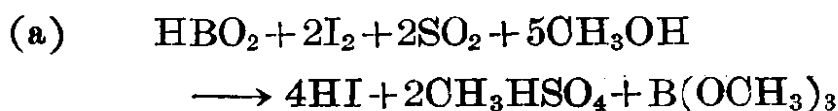
【17】 I_2

四硼酸钾溶液能吸收碘,其反应如下:



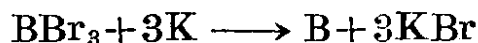
【18】 $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

费歇尔试剂的甲醇溶液与偏硼酸混和后,即形成甲醇硼(a),若前者与硼酸或四硼酸钠作用,亦能有类似反应发生,形成甲醇硼(b)(c)。

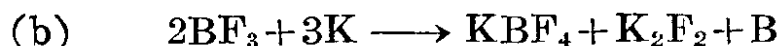


【19】 K

(1) 三溴化硼遇金属钾即被还原成硼。

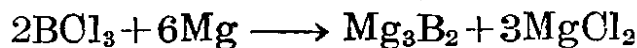


(2) 当三氟化硼通过加热的金属钾表面后,即发生如下反应。

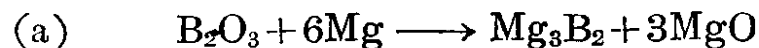


【20】 Mg

(1) 三氯化硼可被镁还原成硼化镁。

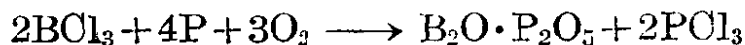


(2) 三氧化二硼可被镁还原,发生如下反应。



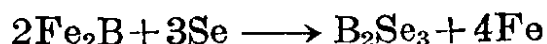
【21】 $\text{P} + \text{O}_2$

三氯化硼在少量氧气存在下,通过红磷后,即发生下列反应。

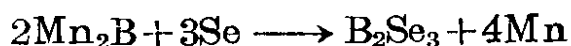


【22】 Se

(1) 硼化铁与硒加热后即被还原。

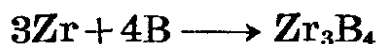


(2) 硼化锰与硒加热后, 即被还原。



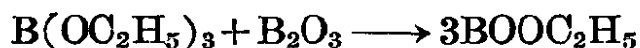
【23】 Zr

锆和硼的混合物在 65 伏和 200 安的电流下加热后, 即生成硼化锆。同样方法可得到铬、钨、钼的硼化物 CrB 、 WB_2 和 Mo_3B_4 。



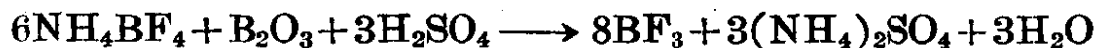
【24】 B_2O_3

当三乙氧基硼与三氧化二硼共加热后, 即有偏硼酸一乙酯生成。



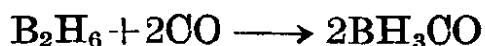
【25】 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

当氟硼酸铵与微过量的三氧化二硼在浓硫酸中处理时, 即形成三氟化硼。



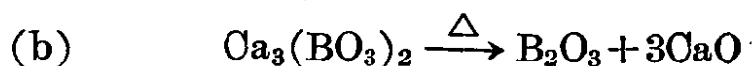
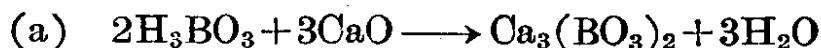
【26】 CO

一氧化碳与乙硼烷在封闭器中于 90°C 加热 15 分钟, 即生成一碳合甲硼烷。



【27】 CaO

当硼酸溶液与石灰共蒸发至干燥后, 再予灼烧, 则有下列反应生成。



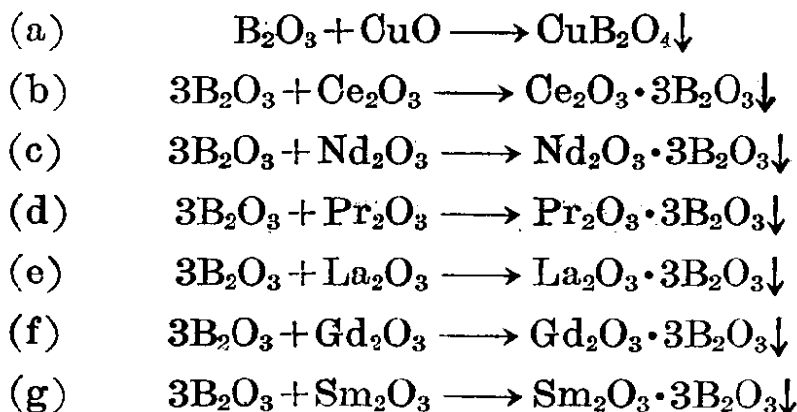
【28】 Cr_2O_3

当硼与三氧化二铬置于电炉上加热反应时, 后者被前者还原成二种硼化物。



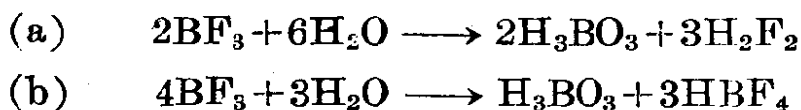
[29] CuO

当三氧化二硼和氧化铜(10 比 1)共熔时,即有二层液体形成,冷却后,下层是偏硼酸铜结晶。如以氧化铈、氧化钕、氧化镨、氧化铈、氧化钐、氧化钕代替氧化铜,亦可发生相似反应。

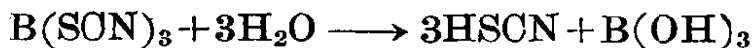


[30] H₂O

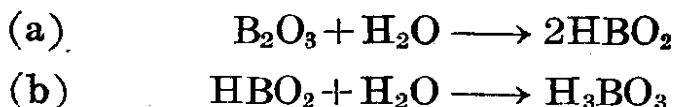
(1) 三氟化硼进入水中后,即有如下反应发生。



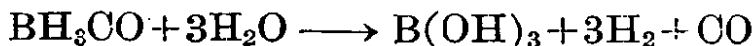
(2) 硫氰酸硼遇到湿气后,立即发生水解反应。



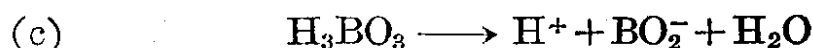
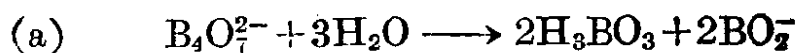
(3) 三氧化二硼的水解反应可分二步进行,首先形成偏硼酸(a),然后缓慢地生成(正)硼酸(b),后者于 100°C 又会失水,而转化为偏硼酸。



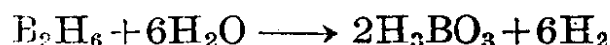
(4) 一碳合甲硼烷与过量的水在 100°C 加热 3 小时,即完全水解为氢氧化硼和氢及一氧化碳。



(5) 四硼酸根离子在水中的离解反应已被确认,如反应式(a)所示。现有若干证明,在浓溶液中有四硼酸形成,由赖曼光谱的数据提示,聚硼酸的形可能少于 0.5%。反应式(a)~(c)表明了它们的实际反应过程。

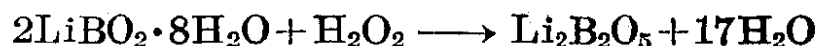


(6) 氢化硼(乙硼烷)与水可发生激烈反应, 生成硼酸并放出氢气。



【31】 H_2O_2

偏硼酸锂溶液经过量的过氧化氢在 $0^\circ C$ 处理后, 加入无水乙醇, 并将其溶液在 $40^\circ C$ 真空蒸发, 结果有白色无定形过硼酸锂的粉末形成。



【32】 MnO_2

当硼与二氧化锰置于电炉上加热反应, 后者被还原成二种锰的硼化物。



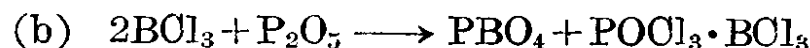
【33】 Na_2O_2

硼酸与过氧化钠作用时, 即有下列反应产物形成。



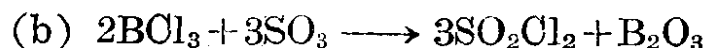
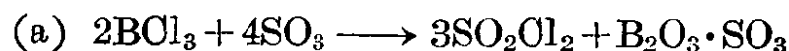
【34】 P_2O_5

三氯化硼与五氧化二磷于 $200^\circ C$ 加热 2~3 天, 即有两种复盐形成(a), 倘若该反应置于封闭管中加热, 则按(b)式进行。



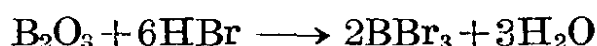
【35】 SO_2

三氯化硼与三氧化硫作用后, 即有磺酰氯和三氧化二硼-三氧化硫形成(a), 倘若将混和物置于封闭管中加热至 $150^\circ C$, 即有三氧化二硼等形成(b)。



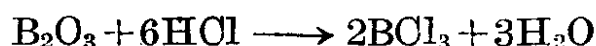
【36】 HBr

将三氧化二硼溶解于无水乙醇后,通入干燥的溴化氢,结果有三溴化硼形成。

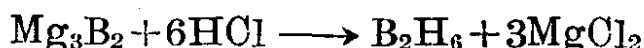


[37] HCl

(1) 将三氧化二硼溶解于无水乙醇后,通入干燥的氯化氢,结果有三氯化硼形成,后者仍保留在乙醇中。



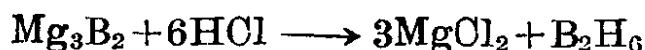
(2) 硼化镁遇盐酸即被分解。



(3) 四硼酸钠(硼砂)遇盐酸即分解为硼酸和氯化钠。

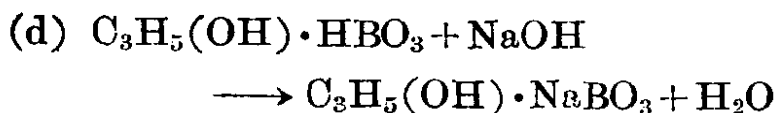
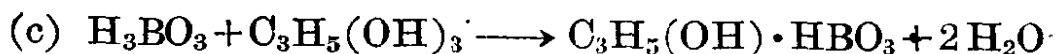


(4) 将盐酸(或硝酸)与硼化镁反应时,即生成易燃的乙硼烷气体



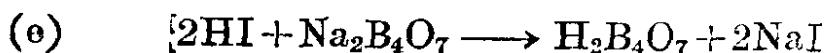
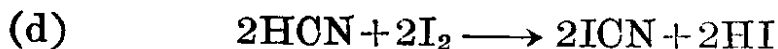
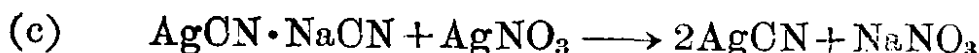
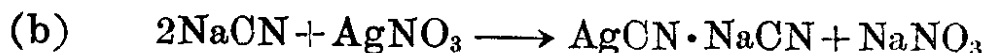
[38] HCl、NaOH

当应用硼砂标定酸和碱时,则酸可以用硼砂溶液直接滴定(用酚酞为指示剂),碱则必须应用加有甘油的硼砂溶液滴定之。



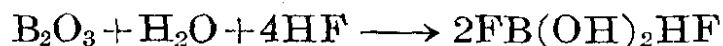
[39] HCN + AgNO₃

测定氢氰酸时,通常以3% 硼砂溶液处理稀氢氰酸溶液后,再用硝酸银或碘滴定,直至有不变的云雾色或黄色呈现时为止。

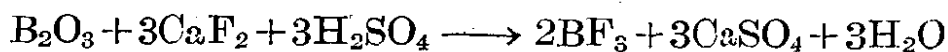


[40] HF

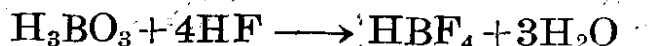
(1) 将液态氟化氢倒入 1 升容量的铜制烧杯中, 然后在冰浴中冷却。待至氟化氢冷至近乎达冰浴的温度后, 加入三氧化二硼, 即有二羟基(代)氟硼酸形成。



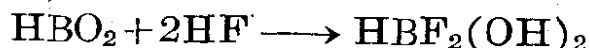
(2) 将熔化成粉末状的三氧化二硼溶解于 100% 硫酸中, 然后加入氯化钙, 结果生成三氟化硼。三氧化硫和氟化氢可应用于干燥的冰醇凝汽瓣除去之。三氟化硼在液态空气的温度情况下即行液化, 故可部分蒸馏而获得。



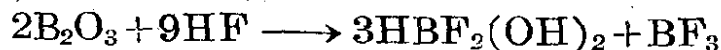
(3) 将硼酸加至浓的氢氟酸溶液(48%)中, 即有氟硼酸形成。



(4) 无水氟化氢加至偏硼酸中, 即生成二羟基(代)氟硼酸。



(5) 三氧化二硼能迅速吸收无水氟化氢, 并形成二羟基(代)氟硼酸, 且可从其生成物中蒸馏出来。



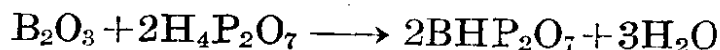
[41] HF + NH₄OH

当硼酸溶解于微过量的氢氟酸溶液中, 并用氢氧化铵中和时, 即得氟硼酸铵。



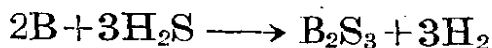
[42] H₄P₂O₇

三氧化二硼在 250°C 与焦磷酸共熔融时, 即有下列反应产物形成。



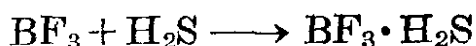
[43] H₂S

(1) 在等体积的氢气与硫化氢的混合气流下, 将硼加热至 1500°C, 即有三硫化二硼生成。



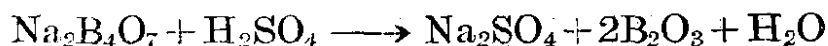
(2) 在 -99°C 时, 三氟化硼与硫化氢反应后, 生成的化合物

为三氟化硼-硫化氢。

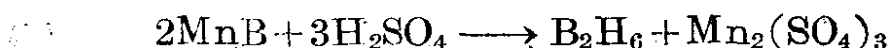


[44] H_2SO_4

(1) 当硼砂用硫酸溶液滴定时(用石蕊为指示剂), 即有硫酸钠和三氧化二硼生成。



(2) 硼化锰与稀硫酸作用, 即发生下列反应。



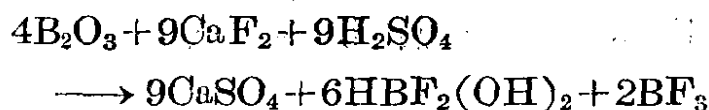
[45] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$

当热的浓硫酸与氟硼酸钾和三氧化二硼的混合物作用时, 即有三氟化硼形成。

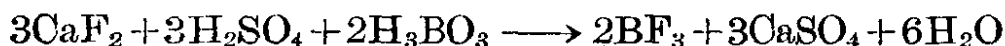


[46] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$

(1) 氟化钙与三氧化二硼和硫酸共蒸馏时, 即有三氟化硼和恒沸点的二羟基(代)氟硼酸的液体形成。

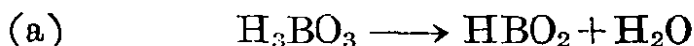


(2) 硼酸与硫酸和氟化钙处理后, 即生成三氟化硼、硫酸钙和水。



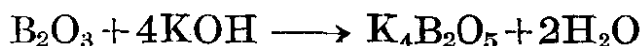
[47] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$

当硼酸与发烟硫酸共加热时, 即有下列反应产物生成。



[48] KOH

(1) 三氧化二硼与氢氧化钾共熔融, 即有下列反应产物形成。



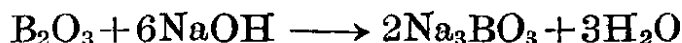
(2) 氢化硼(乙硼烷)与氢氧化钾可在室温下反应, 即有氢气释出。



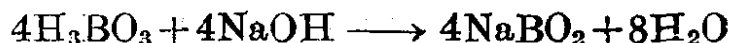


【49】 NaOH

(1) 三氧化二硼与氢氧化钠共熔融后, 即有下列反应产物形成。



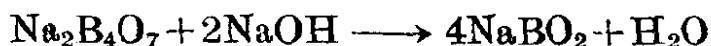
(2) 硼酸溶液与氢氧化钠反应后, 即形成偏硼酸钠。



(3) 当三氧化二硼与氢氧化钠溶液反应时, 即生成偏硼酸钠。



(4) 四硼酸钠与氢氧化钠的溶液, 在甘油存在下反应后, 可形成偏硼酸钠。

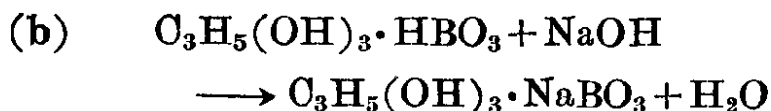
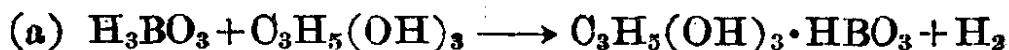


(5) 磷酸硼与氢氧化钠熔融后, 即有如下反应产物生成。



【50】 NaOH、C₃H₅(OH)₃

将甘油加至硼酸中, 然后滴入氢氧化钠, 则有硼酸甘油钠形成。



【51】 NaOH + H₂O₂

(1) 硼酸和氢氧化钠的混合物遇过氧化氢, 即转变为过硼酸钠和水。

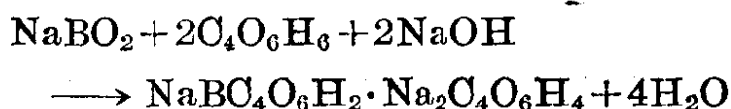


(2) 含有等量氢氧化钠的饱和硼砂溶液, 与双倍量的过氧化氢作用时, 将有过硼酸钠生成。



【52】 NaOH + C₄O₆H₆

当应用氢氧化钠(或铵)电势滴定偏硼酸钠和酒石酸的溶液时, 则在溶液中将有络盐形成。



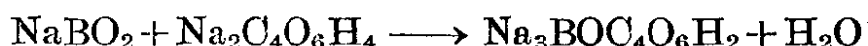
[53] $\text{NaOH} + \text{NaC}_4\text{O}_6\text{H}_5$

酒石酸氢钠和偏硼酸钠作用时,将有络盐形成。



[54] $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$

当应用氢氧化钠电势滴定偏硼酸钠和酒石酸钠的溶液时,则有大量的络盐形成。



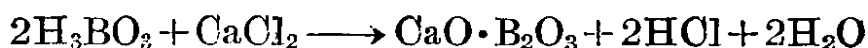
[55] AlBr_3 、 AlCl_3

三氟化硼与三溴化铝反应后,即形成三溴化硼(a),三氯化铝亦有相似的反应(b)。



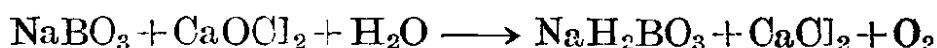
[56] CaCl_2

当硼酸与氯化钙共熔化时(在氯化钠和氯化钾的参加下),即有下列反应产物生成。



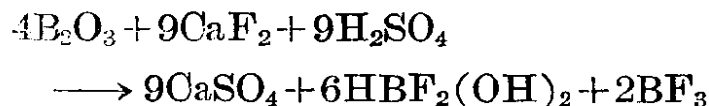
[57] CaOCl_2

当漂白粉的饱和溶液加至过硼酸钠中,即有氧放出。



[58] $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

氟化钙、硫酸与三氧化二硼反应后,生成三氟化硼和二羟基(代)氟硼酸,后者是具有固定沸点的液体,可通过蒸馏把它蒸出。



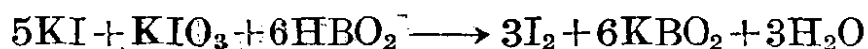
[59] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

将硼酸(2摩/升)与硝酸铜(1摩/升)的混合溶液蒸发至干,再在铂坩埚中加热至低于900°C,即得蓝色的偏硼酸亚铜结晶。

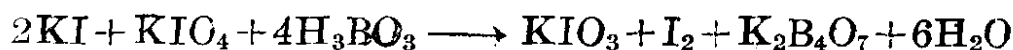


[60] KI + KIO₃

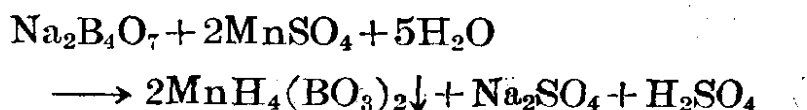
偏硼酸、碘酸钾和碘化钾在己六醇参加下作用时, 即有相当于原有硼量的碘析出。

**[61] KI + KIO₄**

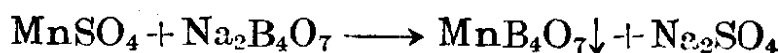
硼酸、高碘酸钾和碘化钾作用时, 生成碘酸钾、碘、水和四硼酸钾。

**[62] MnSO₄**

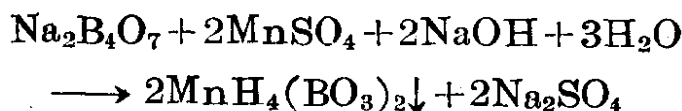
(1) 硼砂溶液与硫酸锰溶液在 22°C 作用时, 即有下列反应生成。



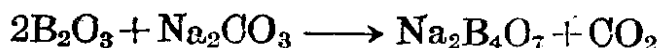
(2) 当硫酸锰溶液含有硼砂时, 常有沉淀形成。

**[63] MnSO₄ + NaOH**

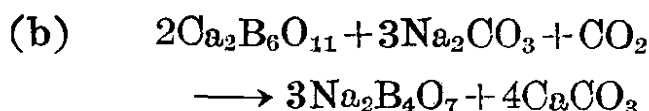
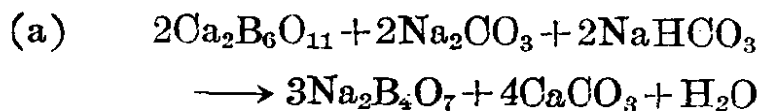
硼砂、硫酸锰及氢氧化钠的溶液在 15°C 时, 将有下列之反应产物生成。

**[64] Na₂CO₃**

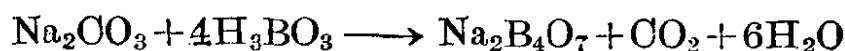
(1) 三氧化二硼与碳酸钠加热时, 即有下列反应发生。



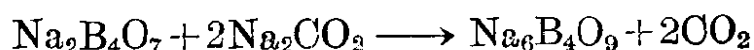
(2) Ca₂B₆O₁₁ 和 Na₂CO₃ 等通过下列反应, 即有硼砂生成。



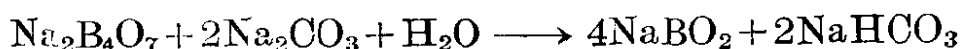
(3) 将硼酸与过量的碳酸钠加热后, 即有下列反应产物生成。



(4) 硼砂与碳酸钠共熔化时,即有下列反应生成。

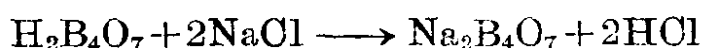


(5) 硼砂与碳酸钠作用时,即有偏硼酸钠形成。

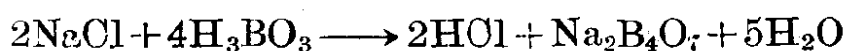


【65】 NaCl

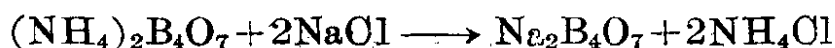
(1) 在普通情况下,四硼酸与氯化钠作用时,生成四硼酸钠和盐酸。



(2) 硼酸与氯化钠共加热时,结果生成盐酸、四硼酸钠和水。

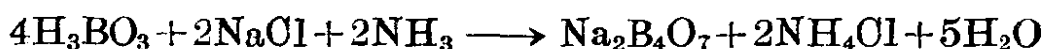


(3) 四硼酸铵与氯化钠溶液作用时,生成下列的反应。



【66】 $\text{NaCl} + \text{NH}_3$

含有硼酸和氯化钠的溶液与氨作用时,即有下列反应产物生成。



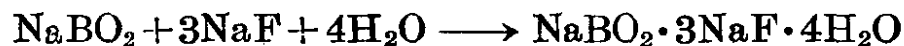
【67】 NaHF_2

硼酸溶液与氟氢化钠作用后,其反应如下:



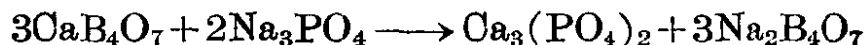
【68】 NaF

1 摩偏硼酸钠和 3 摩氟化钠溶解于水后,徐徐浓缩,则有结晶性复盐形成。



【69】 Na_3PO_4

四硼酸钙与磷酸钠共熔化时,即有下列反应产物生成。

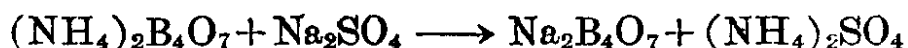


【70】 Na_2SO_4

(1) 硼酸与硫酸钠加热时,即有四硼酸钠、硫酸及水形成。

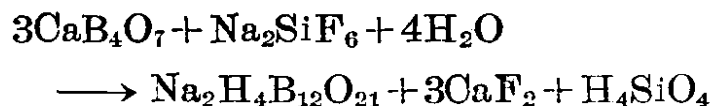


(2) 四硼酸铵与硫酸钠作用时,即有下列反应产物生成。



[71] Na_2SiF_6

四硼酸钙与氟硅酸钠及水作用时,即有下列反应生成。



[72] NH_4Cl

当硼砂与氯化铵共煮沸时,即有氨放出。



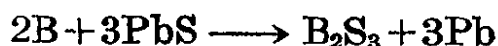
[73] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

在室温时,硼砂溶液与硫酸铵作用时,即有下列反应产物生成。



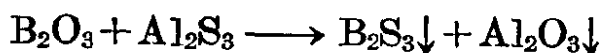
[74] PbS

硼与硫化铅共熔后,即有下列反应产物生成。



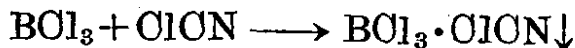
[75] Al_2S_3

三氧化二硼和三硫化二铝在氮气流中于 1200°C 加热,即生成三硫化二硼的针形物。



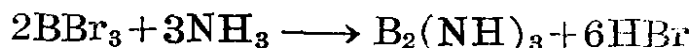
[76] ClCN

三氯化硼吸收了氯化氰气体后,即形成白色结晶沉淀,经化学分析表明其相应的分子式为三氯化硼-氯化氰($\text{BCl}_3 \cdot \text{ClCN}$)。

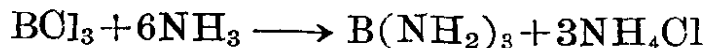


[77] NH_3

(1) 当三溴化硼与氨在较低的温度下反应,即有三亚氨基(化)二硼形成。

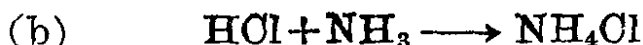


(2) 三氯化硼与液氨反应后,即形成三氨基(化)硼。

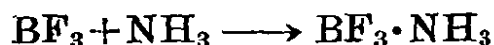


(3) 三氯化硼与氨于 600°C 加热后,即形成一氮化硼和氯

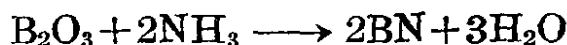
化铵。



(4) 三氯化硼通入干燥的液氨中, 即有一氨合三氯化硼生成。



(5) 三氧化二硼在氨气流中加热后, 即生成一氮化硼。

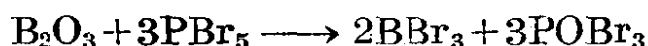


(6) 三硫化二硼与液氨反应, 生成三亚氨基(化)二硼。



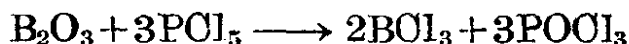
【78】 PBr_5

将三氧化二硼和五溴化磷置于封闭管中, 加热至 140°C , 即有三溴化硼生成。



【79】 PCl_5

将三氧化二硼和五氯化磷置于封闭管中, 加热至 140°C , 即有三氯化硼生成。



【80】 POCl_3

(1) 当三氯化硼气流通入三氯氧化磷的溶液中时, 立即有复盐结晶沉出。

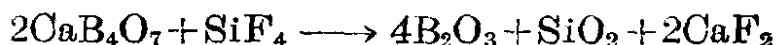


(2) 当三氧化二硼和三氯氧化磷置于封闭管中, 于 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 下加热 $8 \sim 10$ 小时, 先生成五氧化二磷和三氯化硼, 再继续反应生成二种复合物。



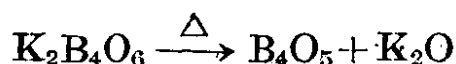
【81】 SiF_4

四硼酸钙可被四氟化硅分解。

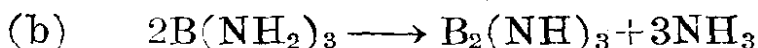
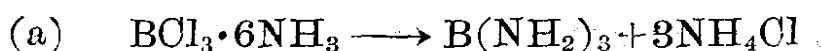


【82】 加热

(1) 四硼酸钾加热后, 即形成五氧化四硼。

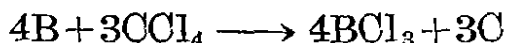


(2) 六氨合三氯化硼经加热后,即发生下列反应。



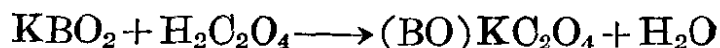
【83】 CCl_4

硼与四氯化碳于 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 下反应,即形成三氯化硼和碳。



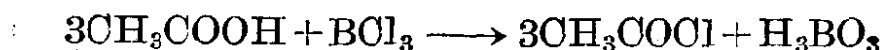
【84】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

以摩尔比的偏硼酸钾和草酸在其中等浓度的水溶液中共同煮沸 15 或 20 分钟,结果有草酸钾氧硼和水形成。



【85】 CH_3COOH

当三氯化硼与乙酸反应后,即有乙酰氯形成。



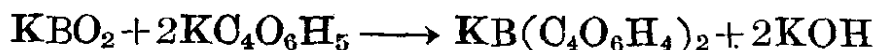
【86】 $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$

当偏硼酸和酒石酸的溶液作用时,即有下列反应产物生成。



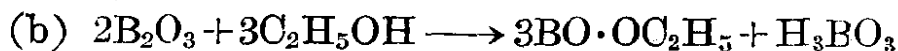
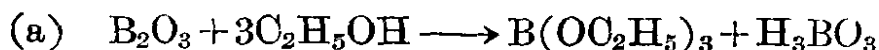
【87】 $\text{KC}_4\text{O}_6\text{H}_5$

偏硼酸钾和酒石酸氢钾在溶液中作用时,即有络盐析出。

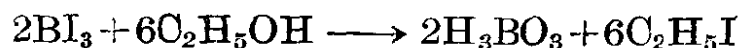


【88】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(1) 将三氧化二硼和过量的乙醇于封闭管中加热至 120°C ,即有硼酸三乙酯和硼酸生成。前者经分馏可从过量的乙醇中分离出来。在反应时,如果三氧化二硼是过量,则将形成偏硼酸一乙酯和硼酸三乙酯的混合物。

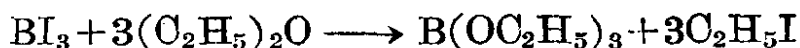


(2) 三碘化硼与无水乙醇反应后,即有硼酸生成。



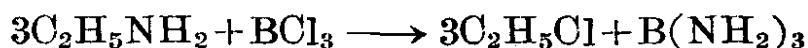
【89】 $(C_2H_5)_2O$

三碘化硼与乙醚反应后,即有三乙氧基硼形成。



【90】 $C_2H_5NH_2$

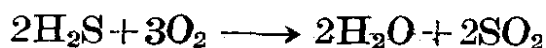
当三氯化硼与乙胺反应时,即有氯乙烷生成



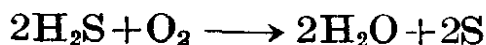
硫离子 S^{2-}

硫化氢(H_2S)是无色气体,带有腐败鸡蛋的特殊臭味。它比空气稍重,在 $-60.7^\circ C$ 时液化, $-85.6^\circ C$ 时凝固。有毒。

硫化氢在空气中燃烧呈淡蓝色火焰,生成二氧化硫和水:



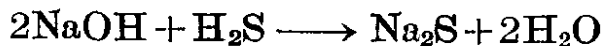
硫化氢稍溶于水,它的水溶液常称为“硫化氢水”(或氢硫酸),在空气中特别在光线下放置时,因受空气中氧的氧化而析出硫,故溶液变为混浊。



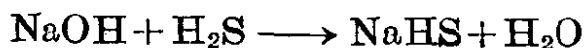
氢硫酸是弱酸之一,它仅有少许离解为离子:



氢硫酸因系二元酸,故其盐类亦有正盐和酸式盐两种,例如,将硫化氢通入氢氧化钠溶液中,即生成氢硫酸的可溶性钠盐。



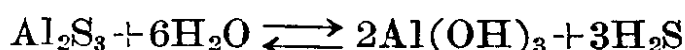
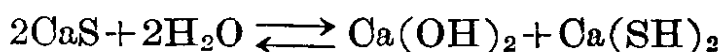
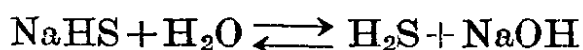
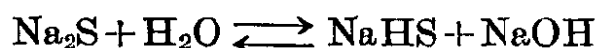
当过量的硫化氢通入氢氧化钠溶液达饱和时,即生成酸式盐——氢硫化钠。



氢硫酸的盐称为硫化物。

碱金属的酸式盐、正盐或多硫化物均溶解于水,它们的水溶液因水解而呈碱性反应。其他金属的正硫化物均不溶于水;碱土金属的硫化物难溶于水,但与水接触后徐徐变为可溶性的氢硫化物。

铝、铬和镁的硫化物能被水完全水解，故在制造时只能应用干法。铁、锰、锌和碱金属的硫化物均能被稀盐酸分解而放出硫化氢；铅、镉、镍、钴、铈和锡的硫化物，则需要浓盐酸才能分解；其他如硫化汞不溶于浓盐酸，但能溶解于王水并析出硫。

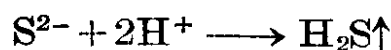


由于 S/S^{2-} 电对的氧化势值极小 ($E_0 = -0.51$ 伏)，故 S^{2-} 离子是极强的还原剂，它的氧化物为游离硫、二氧化硫，或甚至氧化成硫酸。

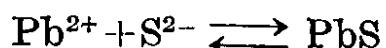
硫离子的反应

【1】 稀盐酸和稀硫酸

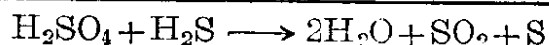
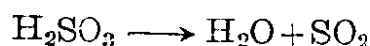
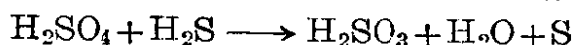
稀盐酸和稀硫酸可分解所有可溶性和几种不溶性的硫化物，并释出硫化氢。



这个气体甚易从它的臭味进行识别，它能使润湿的乙酸铅试纸变为黑色。



注 浓酸则作用更强；当用足够浓的硝酸（大于 5%）、硫酸（大于 63%）和王水分解硫化物时，则所生成的硫化氢被氧化而析出游离硫。



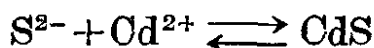
注 硫化氢系无色气体，虽极稀薄时仍有似腐臭蛋的臭味，极毒。吸入少量后，可引起头痛晕眩等症状；吸入大量后，可致猝死，宜注意之！

【2】 钙盐、钡盐和锶盐

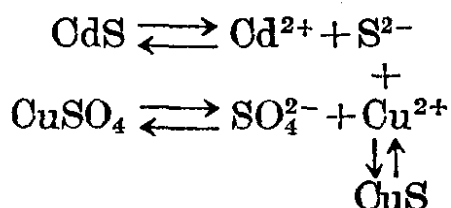
钙盐、钡盐和镉盐当被加至硫化物溶液中,并不生成任何可见的反应。

【3】 镉盐

镉盐被加至可溶性硫化物溶液中,生成黄色絮凝状的硫化镉沉淀。

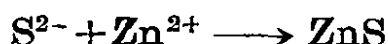


因为硫化铜的溶度积值小于硫化镉的溶度积值,因此当有硫酸铜加入时,则黄色硫化镉即变为黑色硫化铜。

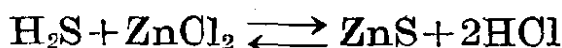


【4】 锌盐

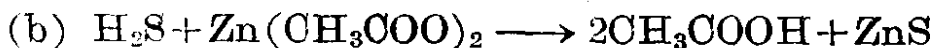
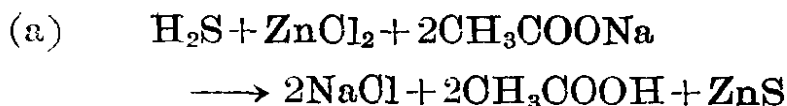
锌盐遇硫化氢于水溶液中,即生成白色硫化锌沉淀。



此沉淀不溶于氢氧化铵、碱和乙酸中;但溶于无机酸。因此如果利用锌盐来将 S^{2-} 离子分离,只能在中性或碱性、氨性溶液中进行,而不可在酸性溶液中进行,例如氯化锌作用于硫化氢水溶液(具有弱酸性反应)时,即得到盐酸,后者将硫化锌溶解,致反应逆向。



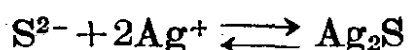
因此在酸性溶液中分离 S^{2-} ,首先将溶液中和,或在大量的乙酸钠存在下用氯化锌来进行沉淀,或直接用乙酸锌进行。



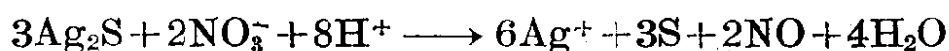
通常锌盐除能与 S^{2-} 离子生成白色沉淀外,亦与其他阴离子如 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等生成白色沉淀。

【5】 硝酸银

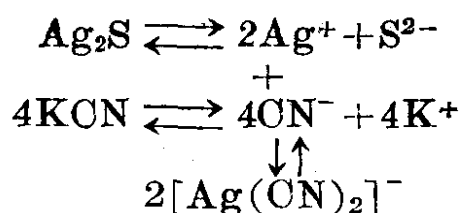
硝酸银与可溶性硫化物生成黑色硫化银沉淀。



硫化银不溶于稀的冷硝酸、氢氧化铵及稀的氰化钾溶液中,但溶解于热的稀硝酸溶液中。它和热的稀硝酸的反应为:

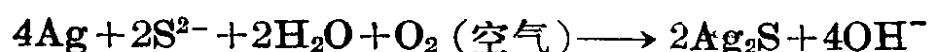


硫化银也能溶解于很浓的氰化钾溶液中,而形成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 离子。



【6】 金属银

金属银可被可溶性的硫化物变黑。



在这个反应中氧是需要的,因硫化物并不能单独与金属银发生作用。这是一个极灵敏的 S^{2-} 离子的试验。金属银亦可被游离的硫化氢变黑。

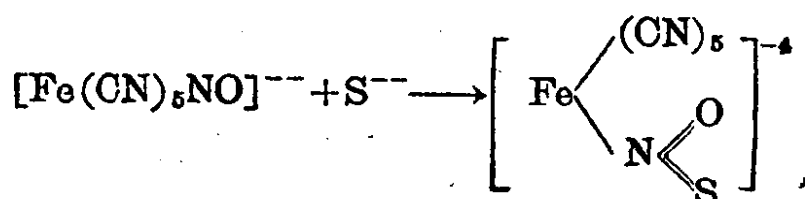


【7】 亚硝基铁氰化钠(Sodium nitroprusside)

亚硝基铁氰化钠 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 可被 S^{2-} 离子染色为淡红紫色,但与 HS^- 离子并无颜色反应。硫化氢本身不发生这个反应,但溶液呈碱性时,才有颜色出现。



在这个反应中所形成的化合物的组成为 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}$,关于它的结构式,则迄今尚未确定,但有可能是形成一个络离子。



【8】 铅酸钠

铅酸钠与可溶性硫化物作用时,常根据硫离子量存在的多

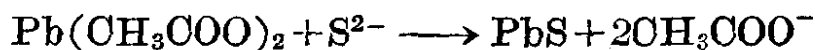
少而生成黑色或棕色化合物。



这是一个很灵敏的硫化物试验。

【9】 乙酸铅

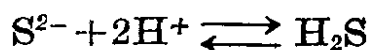
乙酸铅与可溶性的硫化物作用时,生成黑色硫化铅沉淀。



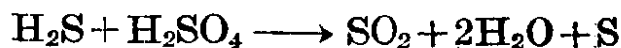
此沉淀溶解于硝酸。

【10】 浓硫酸

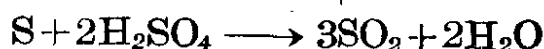
浓硫酸在加热时能分解所有硫化物,这个分解作用依据下列两个反应发生。



然后硫化氢被更多的硫酸氧化成硫。

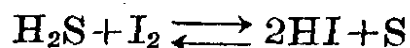
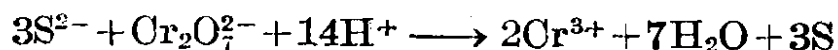
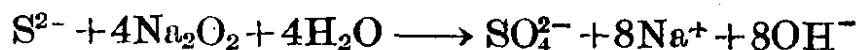
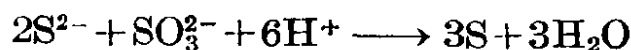
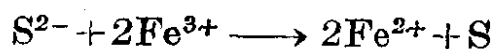
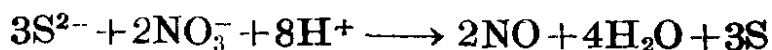
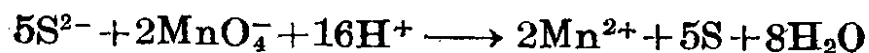


如果继续加热,则硫被氧化为二氧化硫。



【11】 氧化剂

氧化剂如高锰酸钾、过氧化钠及铁盐等常氧化硫化氢为游离硫或有时氧化为硫酸盐。



【12】 加热

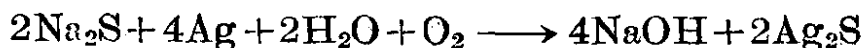
大多数硫化物在空气的隔绝下加热仍保持不变;砷和汞的硫化物则将升华。

多硫化物加热时(无空气存在下加热)即失去硫,后者乃升华。金和铂的硫化物在同样情况下加热,亦失去硫,而留存金属。

所有硫化物在空气存在下加热,则有二氧化硫放出,后者可借其臭气鉴别之。

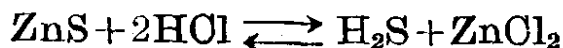
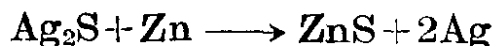
【13】 碳酸钠及木炭

固体硫化物与碳酸钠和木炭的混合物共灼烧时,则所有的硫化物都生成硫化钠。如果将生成的产物放在光亮而潮湿的银币上,则有黑色硫化银斑点形成。



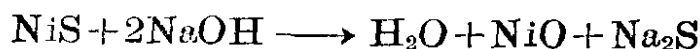
【14】 锌粉

把很难被酸分解的固体硫化物与锌粉混合,并用稀盐酸淋浇,则有硫化氢放出,且此时硫化物的分解,常较仅与酸单独(只有浓酸而没有锌)作用时来得容易。这是因为锌是较低的氧化电位的金属,它从硫化物中取代出具有较高氧化电位的单体金属。因此能使硫化物的分解比较容易一些。



【15】 氢氧化钠

不溶性的硫化物与固体氢氧化钠熔融,即生成硫化钠;后者遇酸即放出硫化氢。

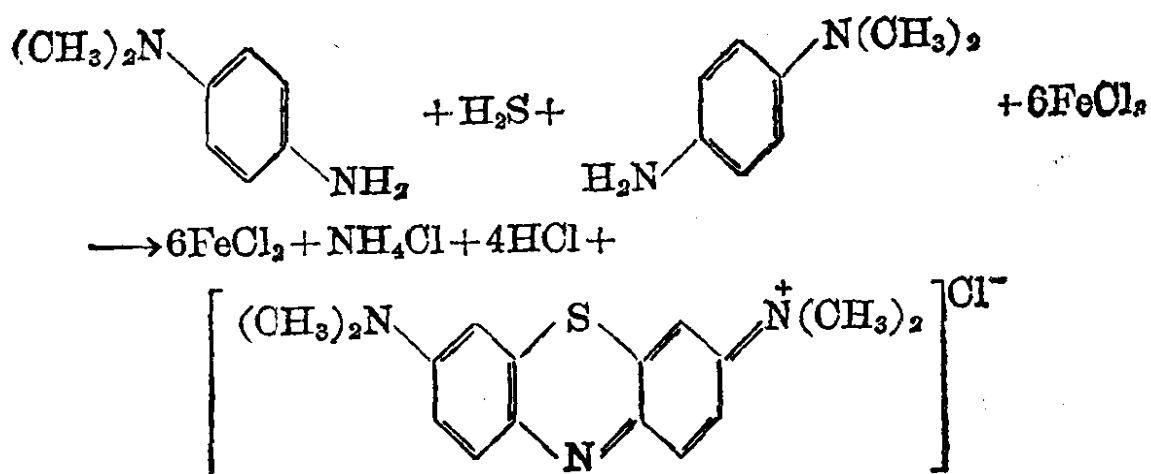


【16】 碳酸钠

不溶性的硫化物与碳酸钠溶液(即使是浓的)共煮沸时,则 S^{2-} 离子转变为溶液是相当困难的,有时甚至完全不能。此点与 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子不同。

【17】 亚甲蓝(Methylene blue)试验

对氨基二甲代苯胺(*p*-Aminodimethylaniline)和氯化铁及硫化氢在强酸性溶液中作用时,即生成可溶性的染料——亚甲蓝。



这个反应是可溶性的硫化物和硫化氢的灵敏试验之一。

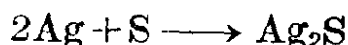
注 取一滴试液置于滴试板上,加一滴浓盐酸,混和,然后将少许对氨基二甲代苯胺溶解于上述混合物中(或可加一滴1%的对氨基二甲代苯胺的硫酸盐或氯化物溶液),再加一滴氯化铁溶液(1/10 摩/升)。约2~3分钟后即有蓝色出现。

灵敏度: 1 微克 H_2S

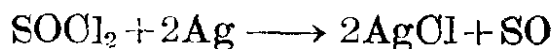
极限浓度: 1:50000

【18】 Ag

(1) 在常温下银和硫的反应缓慢,但硫蒸气和银的反应则相当快,其反应产物为黑色硫化银。

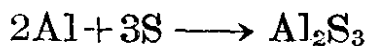


(2) 亚硫酸(二)氯与银在 180°C 以上反应时,形成一氧化硫,反应温度在 350°C 时,得率最高。



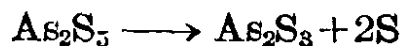
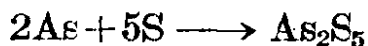
【19】 Al

铝与硫在高温熔融态反应时,形成三硫化二铝。



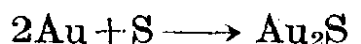
【20】 As

过量的硫和砷共熔融时,即形成五硫化二砷;若进一步加热,则五硫化二砷又分解为三硫化二砷和硫。



【21】 Au

当金和硫一起加热,则形成硫化亚金。



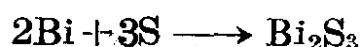
【22】 Be

当铍和硫放在封闭管中加热至 1300°C 时,形成硫化铍。



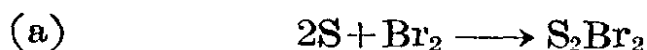
【23】 Bi

铋和硫的混合物在封闭管中加热至约 270°C 时,即形成三硫化二铋。

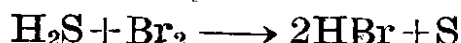


【24】 Br₂

(1) 硫直接和溴化合,可形成一溴化硫(a)。硫和过量的溴虽可形成二溴化硫(b),但这种结合显然是十分微弱的。

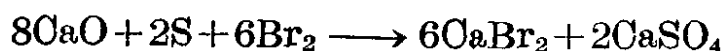


(2) 不论是液态还是气态,甚至是在比较干燥的条件下,硫化氢均能与溴反应。



【25】 Br₂ + CaO

将溴和升华硫的混合物加至氧化钙的混悬水溶液中,即形成溴化钙。



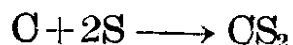
【26】 Br₂ + H₂O

溴与亚硫酸反应后,生成溴化氢;若溴和水在大大过量时,则可使反应更完全。

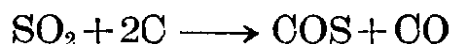


【27】 C

(1) 在碳电极的电炉中,碳和元素硫可直接结合成二硫化碳,这就是二硫化碳的工业制法。



(2) 当二氧化硫通入红热的活性炭上, 即可形成硫化羰和一氧化碳。



【28】 Ca

当钙和硫的混合物在火上灼烧时, 即发生爆炸反应。钙在硫蒸气中燃烧生成硫化钙。



【29】 Ce

铈与硫蒸气反应后, 形成三硫化二铈, 其它稀土金属亦有类似反应。



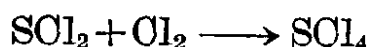
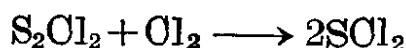
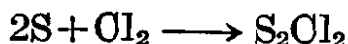
【30】 Cd

当硫和镉二个元素共熔时, 即产生缓慢的反应, 生成物为硫化镉。

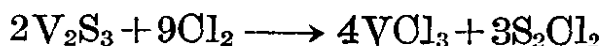


【31】 Cl₂

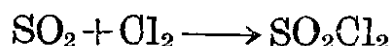
(1) 硫和氯气可直接反应生成一氯化硫; 在室温时, 若进一步加入氯气, 则可生成二氯化硫; 在 -20°C 左右时, 将氯继续通入二氯化硫, 可形成四氯化硫, 但该化合物只能在低温中稳定。



(2) 三硫化二钒在氯的存在下加热时, 即形成三氯化钒。



(3) 当液氯与含有可溶性樟脑的液态二氧化硫反应时, 即形成磺酰氯。乙酸、甲酸和乙(酸)酐可代替樟脑作催化剂。



【32】 Cl₂ + K₂SO₃

当硫和氯的混和物与亚硫酸钾反应时, 即形成硫酸钾。



【33】 Cs

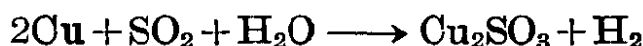
当硫蒸气通至 200~300°C 的铯上时,即形成硫化铯。

**【34】 Cu**

当铜与蒸气态硫或溶解硫接触时,不论是加热还是冷却均可反应,形成黑色的硫化铜(a),在强氨性溶液中,则可能生成红色的硫化亚铜(b)。

**【35】 Cu + H₂O**

在正常条件下,二氧化硫气体与铜和水反应时,生成亚硫酸亚铜和氢。

**【36】 F₂**

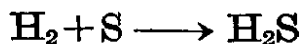
硫在氟气氛中灼烧,形成一种气态产品六氟化硫,它是具有很高的介电强度及稳定的相对不活泼气体。

**【37】 Fe**

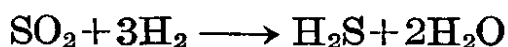
肥皂或脂肪油中的硫可用下列方法测定:将干肥皂和铁粉一起加热至红色,放冷并用盐酸处理,若有硫化氢释出,则表明有硫存在,

**【38】 H₂**

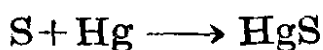
(1) 当干燥氢以气泡方式通入沸硫中时,即形成硫化氢。



(2) 二氧化硫与氢作用后形成硫化氢和水。

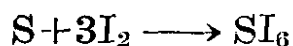
**【39】 Hg**

汞蒸气和硫反应即形成硫化汞。

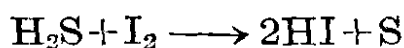


【40】 I₂

(1) 硫和碘的二硫化碳溶液经混合并蒸发后, 形成六碘化硫结晶。

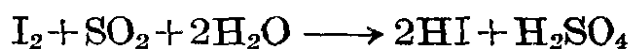


(2) 当硫化氢与碘反应时, 形成氢碘酸和硫。



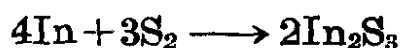
【41】 I₂ + H₂O

二氧化硫可与碘和水在常温常压下反应, 生成氢碘酸和硫酸。



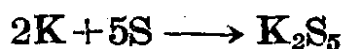
【42】 In

铟和硫在封闭管中共加热至 500°C, 生成三硫化二铟。

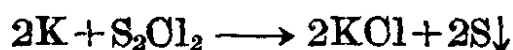


【43】 K

(1) 硫在液氨中与钾作用, 即可形成无水五硫化二钾。



(2) 当一氯化硫与金属(钾)作用时, 形成金属(钾)的氯化物和硫的沉淀。

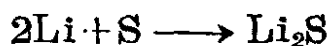


(3) 当五硫化二钾的乙醇溶液与金属钾处理时, 五硫化二钾即被还原为三硫化二钾。



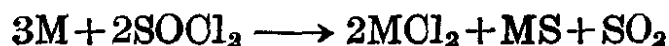
【44】 Li

硫蒸气和热的锂反应后, 即生成硫化锂。



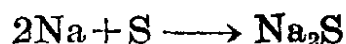
【45】 金属(M)

当亚硫酸(二)氯与过量的二价金属(M)在封闭管内于 100~250°C 加热时, 即形成二价金属的氯化物和硫化物。

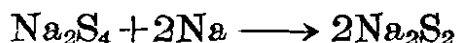


【46】 Na

(1) 硫可和温热的钠或其他碱金属反应。当硫和钠共研磨时,则反应是十分剧烈的。

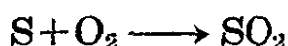


(2) 当四硫化二钠的乙醇溶液与金属钠处理时,四硫化二钠即被还原为二硫化二钠。

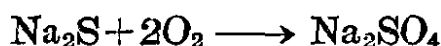


【47】 O_2

(1) 当氧和硫均为气态时,两者可直接化合成二氧化硫。但若硫是固态或熔融态,则应多相催化。



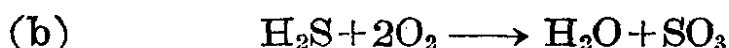
(2) 硫化钠被氧氧化时生成硫酸钠,但如有紫外光照射将会延缓反应的进行。



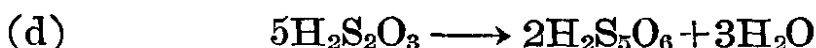
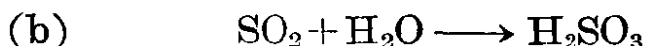
(3) 硫化钙可被空气氧化为硫酸钙。



(4) 硫化氢在氧中发生爆炸,并有两种反应:(a)形成水和二氧化硫,(b)形成水和三氧化硫。



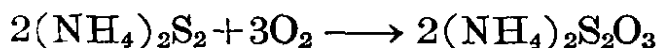
(5) 当 $\text{pH} 7 \sim 7.5$ 时,硫可被氧化并形成连五硫酸,反应过程由下列反应式表示。



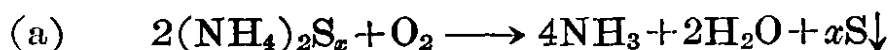
(6) 当温度为 $450 \sim 650^\circ\text{C}$, 并有合适的催化剂存在时,硫化铵蒸气可定量地氧化为亚硫酸铵和硫酸铵的混和物。



(7) 二硫化(二)铵暴露于空气中,即有硫代硫酸铵形成。



(8) 多硫化铵与氧反应后, 生成氨、水及游离硫; 这些产物又互相作用形成亚硫酸铵和氢硫化铵。



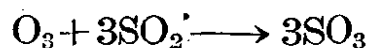
[48] O₂ + I₂

应用燃烧法测定硫, 是根据下列反应进行的:



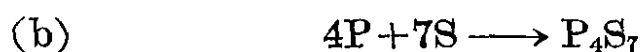
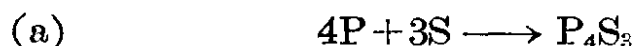
[49] O₃

臭氧与二氧化硫反应, 即形成三氧化硫。

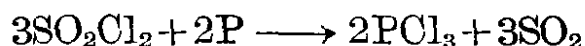


[50] P

(1) 当硫和磷一起在 160°C 左右加热时, 它们之间的反应即根据两个元素的比率不同而生成不同的化合物。



(2) 在常温下, 磺酰氯与黄磷的反应十分缓慢, 但与非常干燥的红磷反应后, 即形成三氯化磷和二氧化硫。

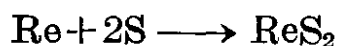


(3) 红磷和黄磷均能与过量的亚硫酸(二)氯反应, 二者于 125°C 加热 2 小时, 即形成三氯化磷, 二氧化硫和一氯化硫。



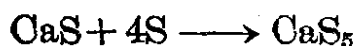
[51] Re

铼与硫的混和物共加热至 1000°C 左右, 即形成二硫化铼的淡蓝灰色细晶片。

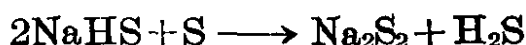


[52] S

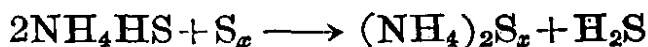
(1) 硫化钙与过量的硫在水中共沸, 即形成五硫化钙。



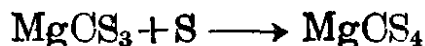
(2) 硫与氢硫化钠反应后即形成硫化氢和多硫化钠。



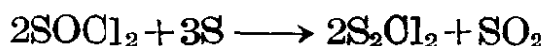
(3) 氢硫化铵与游离硫反应, 形成多硫化铵和硫化氢。



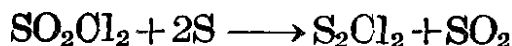
(4) 当硫溶解于全硫碳酸镁溶液后, 即有过硫碳酸镁形成。



(5) 亚硫酰(二)氯与硫在封闭管内于 180°C 加热反应后, 形成一氯化硫和二氧化硫。



(6) 当磺酰氯与硫置于试管中加热至 125°C 或更高, 即形成一氯化硫和二氧化硫。



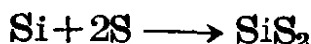
[53] Sb

当锑和硫以准确的比例混合后, 置于封闭管内加热至 450°C , 即形成三硫化二锑。



[54] Si

当无定形硅和硫共加热至 150°C 时, 即形成二硫化硅。



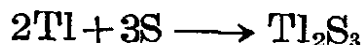
[55] Sr

锶在硫蒸气中燃烧时, 即形成硫化锶。该二元素若以固态相互混合后一起加热, 亦能发生同样的反应。



[56] Tl

当铊和硫共熔时, 则形成三硫化二铊。



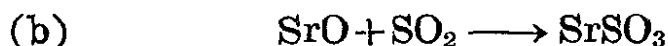
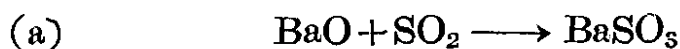
[57] Zn

将没有氧的二氧化硫气体通入含有粉末锌的混悬水溶液中, 温度保持在 30°C 以下, 即形成连二亚硫酸锌。



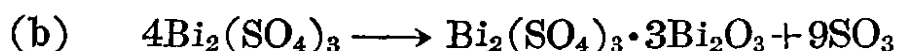
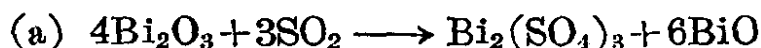
[58] BaO, SrO

氧化钡和氧化锶均能在二氧化硫气流中, 于 230°C 加热后, 生成相应的亚硫酸盐。



[59] Bi₂O₃

热的三氧化二铋可被二氧化硫的气流还原为一氧化铋, 若高温加热继续延长, 则有碱式硫酸铋形成, 并释出三氧化硫。

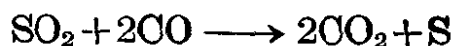


[60] CO

(1) 一氧化碳和硫加热至 250~300°C 时, 生成物常有硫化羰、二氧化碳、二硫化碳和一硫化碳。

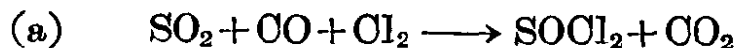


(2) 二氧化硫在红热温度时可慢慢地被一氧化碳还原为游离硫, 同时亦可能形成一些硫化羰, 但若温度高至白热时, 则还原反应可更完全。



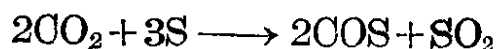
[61] CO + Cl₂, COCl₂

一氧化碳、氯和二氧化硫的混和物或光气和二氧化硫的混和物, 于 200°C 时通至活性炭上, 即生成亚硫酸(二)氯和二氧化碳。

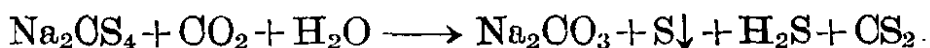


[62] CO₂

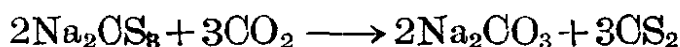
(1) 二氧化碳和硫在微红热时, 可直接化合为硫化羰。



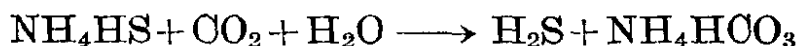
(2) 二氧化碳能使过硫碳酸钠很快地分解, 形成碳酸盐和硫, 并释放出二硫化碳和硫化氢。



(3) 二氧化碳可使全硫碳酸钠分解, 形成碳酸钠和二硫化碳。

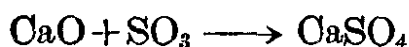


(4) 氢硫化铵在水溶液中与二氧化碳反应, 形成硫化氢和碳酸氢铵。



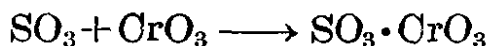
【63】 CaO

三氧化硫与氧化钙能十分紧密地结合为硫酸钙。



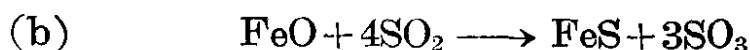
【64】 CrO₃

纯净的三氧化铬与三氧化硫共置于封闭管中, 并在 75°C 加热 6 小时, 管子放冷后予以打开, 即生成一种黄色多孔物质。



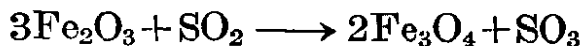
【65】 FeO

当二氧化硫通至热的氧化亚铁上, 即形成氧化铁、硫化亚铁和硫, 并释放出三氧化硫。



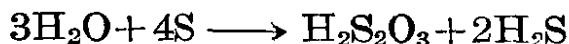
【66】 Fe₂O₃

在 500~800°C 之间, 二氧化硫与氧化铁缓慢反应, 生成四氧化三铁, 并释出三氧化硫。

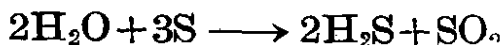


【67】 H₂O

(1) 硫和水蒸气的反应式如下:

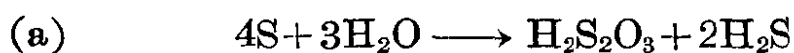


(2) 硫和水或水蒸气在 100°C 左右反应时, 生成硫化氢和二硫化硫。

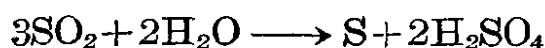


(3) 硫和水在 100°C 反应, 可形成硫代硫酸和硫化氢, 若同时

还有氧存在,则可生成硫酸和硫化氢。



(4) 二氧化硫甚易经受氧化。在高浓度、高温和高压下均有助于反应的进行。且反应又可受硫的自动催化氧化。



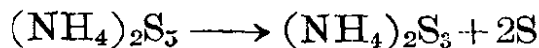
(5) 如果全硫碳酸钠的无空气水溶液,在封闭管内于 100°C 加热后,则有若干碳酸钠生成。



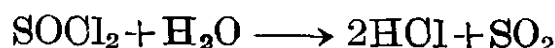
(6) 三氯硫化磷遇水即分解为磷酸、盐酸,并释放出硫化氢。



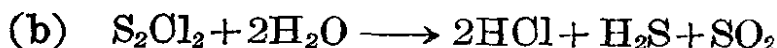
(7) 当纯净的五硫化二铵结晶溶解于大大过量的水中,即成为三硫化二铵溶液。



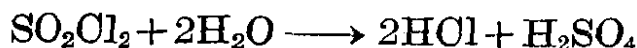
(8) 将亚硫酰(二)氯通入水中,即分解为盐酸和二氧化硫。



(9) 根据较早的文献记载,一氯化硫与水的反应式为:

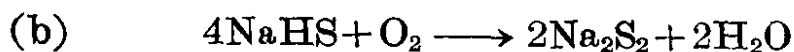
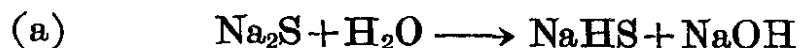


(10) 磺酰氯与水反应,生成盐酸和硫酸。



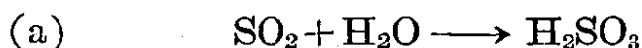
【68】 $H_2O + O_2$

可溶性的金属硫化物在水中可进行广泛性的水解,当有氧存在时,即生成多硫化物和硫代硫酸盐。



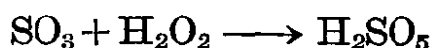
【69】 $H_2O + NaOH$

在二氧化硫溶液中加入一定量的碱,即形成酸式盐。



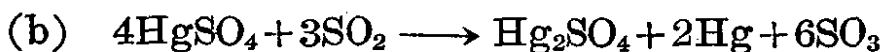
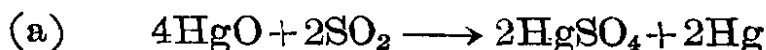
【70】 H_2O_2

三氧化硫与过氧化氢混和后,即生成过一硫酸(H_2SO_5)、

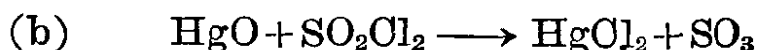
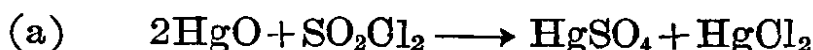


【71】 HgO

(1) 氧化汞与二氧化硫在加热反应时,即生成硫酸汞、硫酸亚汞、游离汞和三氧化硫。

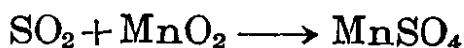


(2) 磺酰氯与氧化汞置于具塞管中加热至 150°C ,即生成硫酸汞和氯化汞,若磺酰氯是过量的,则形成氯化汞和三氧化硫。



【72】 MnO_2

二氧化硫与二氧化锰反应,形成硫酸锰。



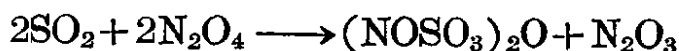
【73】 NO_2

当硫蒸气与二氧化氮在感应圈引发的火花下反应时,即形成二氧化硫和亚硝基硫酸。



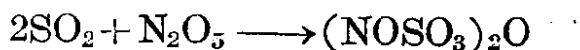
【74】 N_2O_4

四氧化二氮与二氧化硫反应,即得到亚硝基硫酸酐和副产物三氧化二氮。



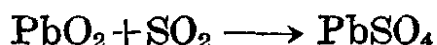
【75】 N_2O_5

五氧化二氮与二氧化硫反应,生成亚硝基硫酸酐。

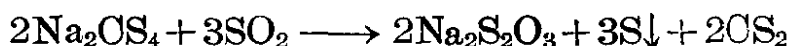


【76】 PbO₂

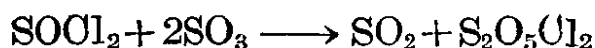
二氧化铅与二氧化硫反应, 形成硫酸铅。

**【77】 SO₂**

二氧化硫与过硫碳酸钠反应时, 后者即失去二硫化碳, 并完全转化为硫代硫酸钠和硫。

**【78】 SO₂**

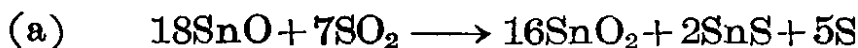
(1) 当亚硫酰(二)氯与三氧化硫共蒸馏时, 即生成二氧化硫和焦硫酰氯。



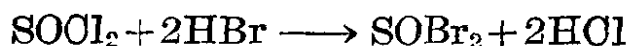
(2) 四氯化硫和三氧化硫反应后, 生成亚硫酰(二)氯。

**【79】 SnO**

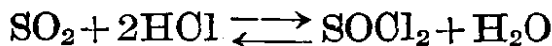
当二氧化硫通至加热的一氧化锡上, 即生成一硫化锡、二氧化锡和硫。若进一步加热, 则仅仅生成二氧化锡和硫。

**【80】 HBr**

将溴化氢通入亚硫酰(二)氯中, 即生成亚硫酰(二)溴。

**【81】 HCl**

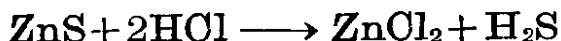
(1) 过量的二氧化硫与浓盐酸反应, 形成亚硫酰(二)氯。



(2) 当五硫化二钾溶液注入盐酸时, 即形成五硫化二氢。三硫化二钾亦有相似的反应。

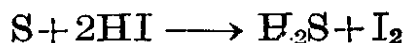


(3) 闪锌矿(混合有石灰石)在室温时不被 1:9 的盐酸分解, 但能与沸腾的盐酸快速反应。

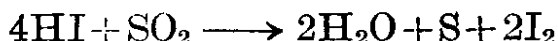


【82】 HI

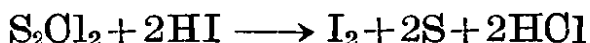
(1) 在室温下, 硫可作为氧化剂与碘化氢作用, 即生成硫化氢和碘。



(2) 二氧化硫可被氢碘酸还原为硫和碘。

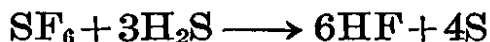


(3) 氢碘酸与一氯化硫水溶液反应后, 生成如下各化合物。

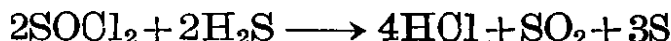


【83】 H₂S

(1) 硫化氢与六氟化硫共加热时, 即生成硫和氢氟酸。

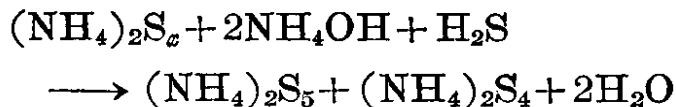


(2) 亚硫酸(二)氯与硫化氢在封闭管内于 150~180°C 反应后, 即形成硫、二氧化硫和氯化氢。



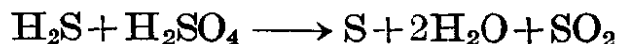
【84】 H₂S + NH₄OH

多硫化铵经氢氧化铵及硫化氢交替处理后, 得到黄色半固体的结晶。除去母液, 将结晶溶解于小量温水中(40~50°C), 放冷后, 析出黄色针状结晶。所有黄色结晶物的母液经冷却剂冷却后, 即生成五硫化铵及四硫化铵的黄色结晶块。



【85】 H₂SO₄

(1) 当硫酸加至硫化氢的石脑油溶液时, 即有二氧化硫释出, 并形成硫和水。



(2) 浓硫酸与硫化氢反应后, 浓硫酸即被分解。



【86】 Ba(OH)₂

在缺乏空气的情况下, 用硫化氢饱和氢氧化钡溶液时, 即有氢

硫化钡形成。



【87】 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

硫在氢氧化钙中煮沸后,即形成五硫化钙和硫代硫酸钙。



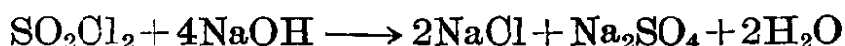
【88】 KOH 、 NaOH

不论是亚硫酸氢钠与氢氧化钾反应或亚硫酸氢钾与氢氧化钠反应,都可生成亚硫酸钾钠。

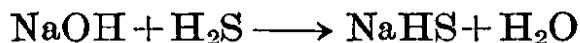


【89】 NaOH

(1) 磺酰氯与氢氧化钠在 5 分钟内即反应完全,生成氯化钠、硫酸钠和水。



(2) 氢氧化钠与硫化氢反应,生成水和氢硫化钠。

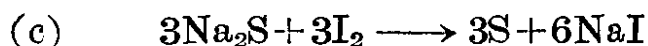
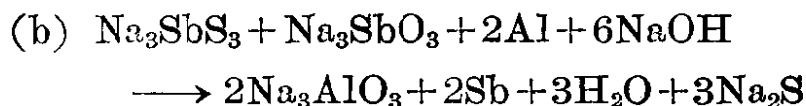


(3) 当硫溶解在氢氧化钠溶液中后,即形成硫代硫酸钠和硫化钠。



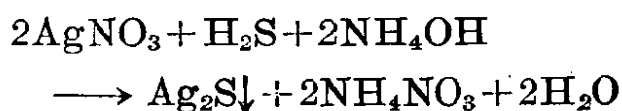
【90】 $\text{NaOH} + \text{Al} + \text{I}_2$

矿石或无机物中三硫化二锑的测定,即基于下式所示之反应。



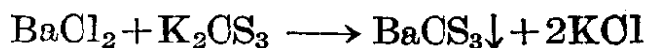
【91】 $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$

硫化氢与硝酸银的氢氧化铵溶液作用后,即有硫化银沉淀形成。



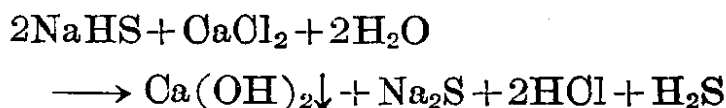
【92】 BaCl_2

在甲醛存在下,氯化钡与新鲜制得的全硫碳酸钾反应,即形成全硫碳酸钡,这是一种黄色无定形物质。

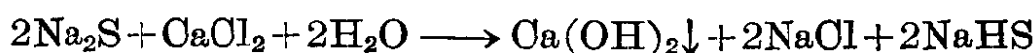


【93】 CaCl_2

(1) 煮沸的氢硫化钠溶液可使钙盐分解,并形成氢氧化钙沉淀。

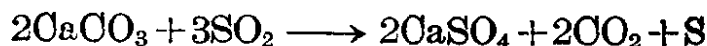


(2) 当纯净的硫化钠加至氯化钙溶液(1份氯化钙溶解于600份水)或乙酸钙溶液中,即形成氢氧化钙和氢硫化钠。



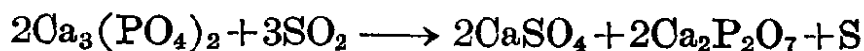
【94】 CaCO_3

二氧化硫与碳酸钙在高温($350\sim 450^\circ\text{C}$)下反应,即形成硫酸钙、硫和二氧化碳。



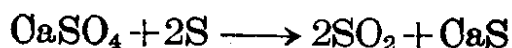
【95】 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

在 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 时,二氧化硫与磷酸钙反应,生成硫酸钙、焦磷酸钙和硫。



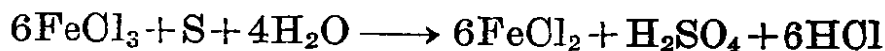
【96】 CaSO_4

硫和硫酸钙在 144°C 加热,生成二氧化硫和硫化钙。

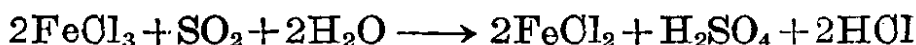


【97】 FeCl_3

(1) 氯化铁与碎细的硫在浓盐酸存在下煮沸时,即有部分被还原为氯化亚铁。

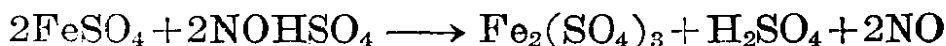


(2) 在稀溶液中,二氧化硫可使氯化铁还原为氯化亚铁。



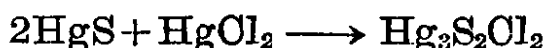
【98】 FeSO₄

当亚硝基硫酸与硫酸亚铁共加热时,即有一氧化氮形成。



【99】 HgCl₂

硫化汞溶解在大大过量的饱和氯化汞溶液中,即形成二氯二硫化三汞。



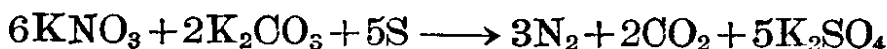
【100】 KIO₃

碘酸钾与二氧化硫反应时,若生成的硫酸被中和(例如用碳酸钙),则碘即被沉出,利用这一反应可测定二氧化硫。



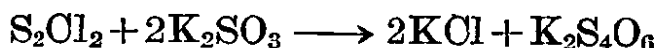
【101】 KNO₃ + K₂CO₃

硝酸钾与碳酸钾和硫混合后,稍经加热,即有爆炸发生,并生成氮、二氧化碳和硫酸钾。

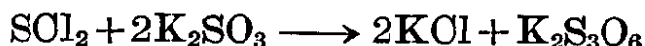


【102】 K₂SO₃

(1) 一氯化硫与亚硫酸钾反应,即生成连四硫酸钾。



(2) 二氯化硫与亚硫酸钾反应,形成连三硫酸钾。



【103】 MgCl₂

在氯化镁水溶液(1:6000)中,加入硫化钠,即生成氢氧化镁,并使水溶液变为浑浊。



【104】 NaCl

(1) 三氧化硫与氯化钠在 279~350°C 之间反应,形成二氧化硫、焦硫酸钠和氯。



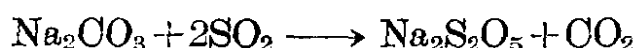
(2) 干燥的亚硝基硫酸与氯化钠在 85°C 蒸馏,即可制得亚硝

酰氯(a), 若温度升高, 则发生反应(b), 并有氯化氢形成。

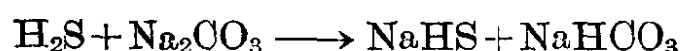


[105] Na_2CO_3

(1) 碳酸钠溶液在低温下用二氧化硫饱和, 即生成焦亚硫酸钠。

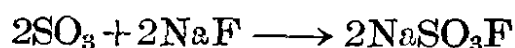


(2) 由煤气或水煤气中分出的硫化氢与碳酸钠作用后, 即形成碳酸氢钠和氢硫化钠。



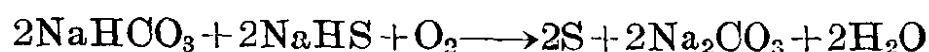
[106] NaF

氟化钠吸收了三氧化硫后, 即形成氟磺酸钠。



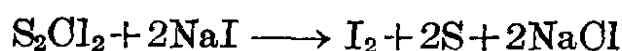
[107] NaHCO_3

氢硫化钠与碳酸氢钠溶液和空气密切接触时, 即有如下反应发生。



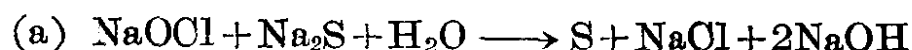
[108] NaI

一氯化硫通入碘化钠溶液中后, 即有碘生成。



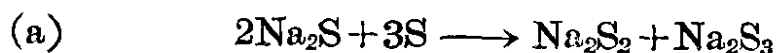
[109] NaOCl

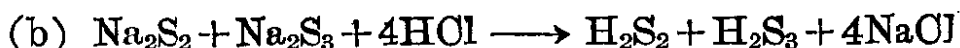
硫化物溶液与过量的次氯酸盐反应, 即形成硫(a)和硫酸盐(b)。



[110] $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl}$

在氢气流的不断通入下, 将硫溶解于硫化钠溶液, 即有含有二种不同氢硫化物的黄色油状液形成。该液经冷却后, 再注入盐酸和冰的混和物, 即被冰和盐所围绕。





【111】 $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

当过量的硫与硫化钠溶液煮沸时, 首先形成钠的多硫化物, 该化合物分解后, 即释出硫化氢, 同时溶液变为无色, 并有硫代硫酸钠形成。



【112】 $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{O}_2$

当氧存在时, 多硫化钠与全硫碳酸钠的水溶液反应后, 即生成过硫碳酸钠, 后者在氧化时又失去二硫化碳而转化为硫代硫酸盐, 溶液的颜色开始时是红色, 以后转变为黄色, 最后是颜色消失。



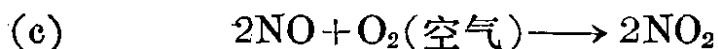
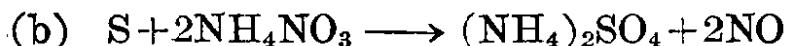
【113】 NH_4ClO_4

通常, 高氯酸铵和硫反应后的生成物为氮、氯、水和三氧化硫。



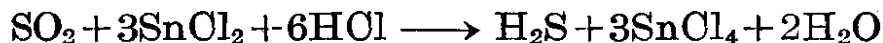
【114】 NH_4NO_3

游离硫可和硝酸铵反应, 在蒸发过程中常伴有火发生。



【115】 $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$

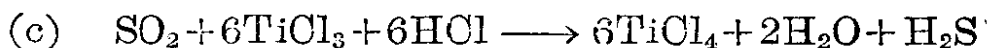
当二氧化硫与氯化亚锡在盐酸溶液中加热时, 即生成硫化氢、氯化锡和水。



【116】 $\text{TiCl}_3 + \text{HCl}$

二氧化硫在浓盐酸中可被三氯化钛还原, 首先生成次硫酸, 然后生成硫, 最终则生成硫化氢。





【117】 $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$

二硫化碳与干燥的氢硫化钠乙醇溶液反应，即形成全硫碳酸钠，若加入乙醚，则生成淡粉黄色的一水合物沉淀。



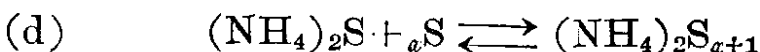
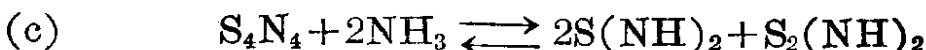
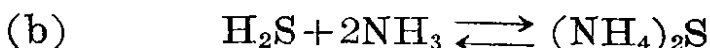
【118】 H_2S_3

一氯化硫与三硫化二氢在常温下混合后，即形成氯化氢和硫。

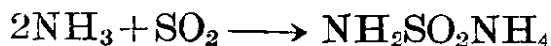


【119】 NH_3

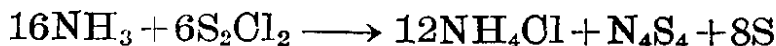
(1) 当硫溶解于液氨时，即有以下几个反应和平衡发生。



(2) 干燥的氨与干燥的二氧化硫反应(以冰浴控制温度)，即生成氨基亚磺酸铵。



(3) 干燥的氨气流通入一氯化硫的醚溶液后，即形成硫化氮。



(4) 亚硫酰(二)氯与液氨作用，生成亚氨基二亚磺酸的三铵盐 $[\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_4)_2]$ 。



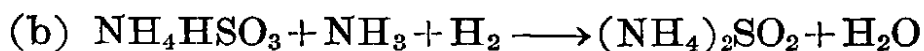
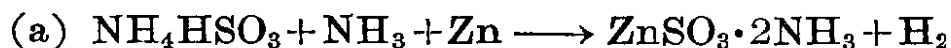
【120】 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

将氨和二氧化硫通入水中，即生成亚硫酸氢铵。



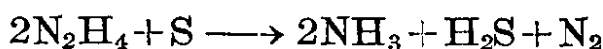
【121】 $\text{NH}_3 + \text{Zn}$

亚硫酸氢铵溶液经过量的氨饱和后,再加入锌粉,即形成白色结晶次硫酸铵。



【122】 N_2H_4

粉末状硫与肼在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 于水溶液中剧烈反应时,形成氨、硫化氢和氮。

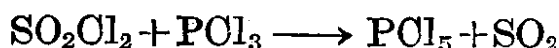


【123】 PCl_3

(1) 当三氯化磷与亚硫酸(二)氯以 3:1 的比例混和后加热时,即形成五氯化磷、三氯氧化磷和三氯硫化磷。但反应时间即使长达 10 小时之久,反应仍未完成。



(2) 在 180°C 时,三氯化磷可被磺酰氯氧化为五氯化磷。



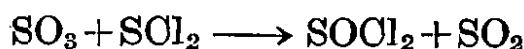
【124】 PCl_5

磺酰氯与五氯化磷反应后,生成亚硫酸(二)氯、三氯氧化磷和氯。



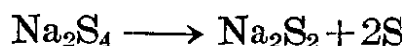
【125】 SOCl_2

二氯化硫与三氧化硫反应,生成亚硫酸(二)氯和二氧化硫。



【126】 加热

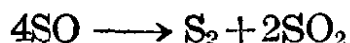
(1) 四硫化二钠在氢气氛中加热后,即还原为二硫化(二)钠。



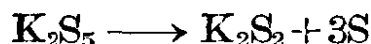
(2) 亚硫酸(二)氯受热后,即分解为二氯化硫、二氧化硫和氯。



(3) 当温度为 100°C 或压力超过 6666.1 帕,则一氧化硫即根据以下反应式迅速分解。

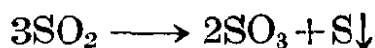


(4) 五硫化二钾在氢气氛中加热时, 即被还原为二硫化物。



【127】 光照

当液态二氧化硫不完全脱水时, 可经光照催化而发生下列反应。



【128】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

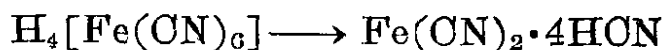
氢硫化钠与过量的乙醇钠反应后, 即转化为硫化钠。



氰亚铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

氰亚铁酸 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是白色结晶物质, 易溶于水和醇; 其溶液呈强酸性, 暴露于空气中即变为蓝色。

氰亚铁酸系含有二价铁的络合物:



在空气中它逐渐被分解, 且 Fe^{2+} 离子氧化为 Fe^{3+} 离子, 后者与 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 产生蓝色反应。

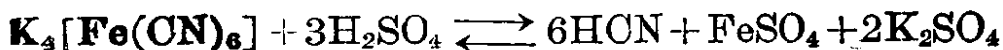
$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为四元酸, 在水溶液中易离解为 H^+ 离子和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 络离子。

氰亚铁酸的盐称为亚铁氰化物或氰亚铁酸盐。碱金属或碱土金属的亚铁氰化物均溶于水; 其余的盐类则难溶于水及冷稀酸, 但为碱类分解。

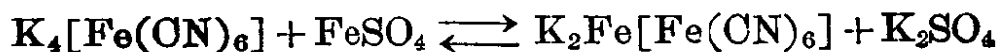
氰亚铁酸根离子的反应

【1】 稀酸

冷的稀酸(盐酸或硫酸)并不分解亚铁氰化物; 沸的稀酸则有部分分解反应发生, 生成游离的氢氰酸和若干硫酸亚铁。

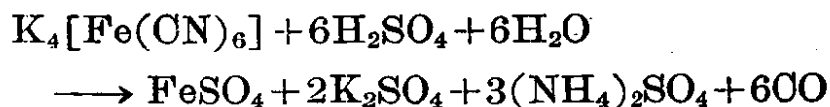


上述反应生成的硫酸亚铁即与未分解的亚铁氰化物作用，形成白色沉淀氰亚铁酸亚铁钾 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，后者将徐徐氧化为普鲁士蓝。



【2】 浓硫酸

浓硫酸在加热时能分解所有亚铁氰化物，并放出一氧化碳。后者燃烧时呈蓝色火焰。

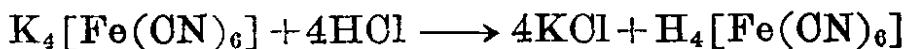


在这个反应中亦有二氧化硫放出，这是由于部分硫酸亚铁被硫酸氧化为硫酸铁所致：



【3】 盐酸

盐酸与浓的亚铁氰化钾溶液作用时，生成氰亚铁酸 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，后者可用醚把它抽取而分离出来，得到一种白色固体。

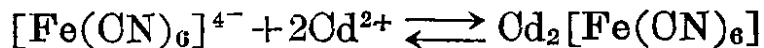


【4】 钙盐和钡盐

钙盐和钡盐在稀的亚铁氰化物溶液中，并无沉淀生成。

【5】 镉盐

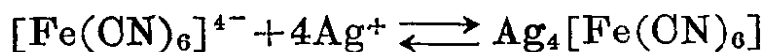
镉盐与亚铁氰化物溶液作用时，生成状如乳酪白色胶性氰亚铁酸镉沉淀。



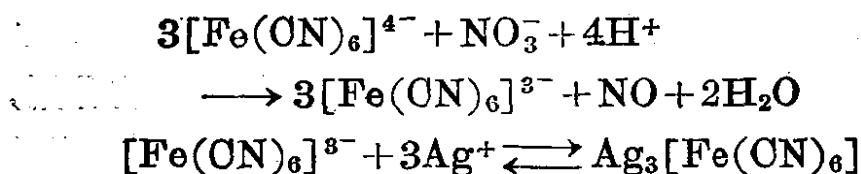
此沉淀不溶于稀盐酸。

【6】 硝酸银

硝酸银与亚铁氰化物作用时，生成白色胶性氰亚铁酸银沉淀。

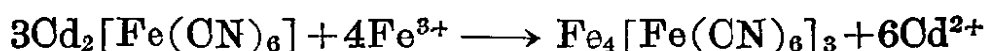


此沉淀不溶于稀硝酸和氢氧化铵中。浓硝酸能氧化它为橙色氰铁酸银 $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ：

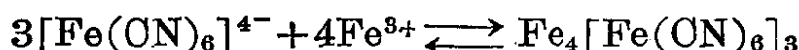


【7】 铁盐

氯化铁与新鲜沉淀的氰亚铁酸镉作用时,生成普鲁士蓝。



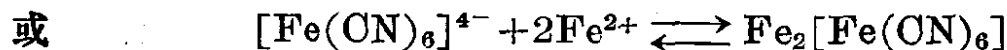
当 Fe^{3+} 离子与可溶性亚铁氰化物作用时,亦发生同样的反应。



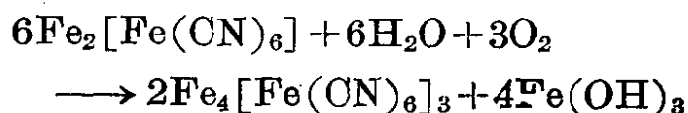
此沉淀不溶于水和稀酸,但能被氢氧化钠分解。

【8】 亚铁盐

亚铁盐在没有空气存在的情况下与可溶性亚铁氰化物作用时,生成白色氰亚铁酸亚铁钾 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{ON})_6]$ 或氰亚铁酸亚铁 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{ON})_6]$ 沉淀(系根据所加试剂的量多少而决定)。

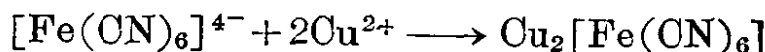


这些沉淀常受空气中的氧氧化而形成普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{ON})_6]_3$, 结果变为蓝色。



【9】 硫酸铜

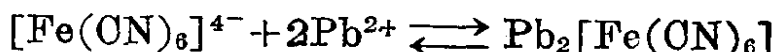
硫酸铜与亚铁氰化物生成红褐色氰亚铁酸铜沉淀。



此沉淀不溶于稀乙酸,但可被苛性碱溶液所分解。

【10】 铅盐

铅盐与亚铁氰化物生成白色氰亚铁酸铅沉淀。

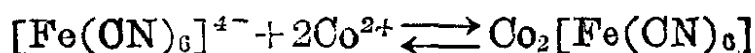


此沉淀不溶解于稀硝酸。

【11】 钴盐

过量的钴盐与亚铁氰化物溶液生成淡灰绿色氰亚铁酸钴

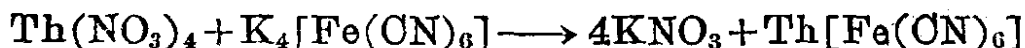
Co₂[Fe(ON)₆] 沉淀。



此沉淀不溶于稀盐酸和稀乙酸。

【12】 硝酸钍

硝酸钍与亚铁氰化物生成白色氰亚铁酸钍沉淀，后者很难过滤，据此，可与铁氰化物和硫氰酸盐区别，并能分离开来。



【13】 钼酸铵的稀盐酸溶液

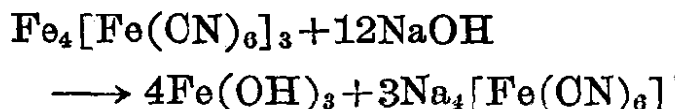
钼酸铵的稀盐酸溶液与亚铁氰化物生成棕色氰亚铁酸氧钼 (molybdenyl ferrocyanide) 沉淀。此沉淀不溶于稀酸，但溶于碱金属氢氧化物的溶液中。

【14】 四氯化钛

亚铁氰化物与灰黄色四氯化钛的稀盐酸溶液作用时，生成淡红棕色絮凝状氰亚铁酸钛 $\text{Ti}[\text{Fe}(\text{ON})_6]$ 沉淀，后者不溶于盐酸 (6 摩/升)。铁氰化物与本试剂无沉淀发生。阴离子如铬酸根、砷酸根和亚硝酸根能氧化亚铁氰化物，故有干扰作用。

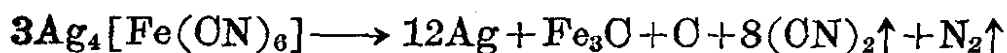
【15】 NaOH 或 Na₂CO₃

不溶性的亚铁氰化物与氢氧化钠或饱和的碳酸钠溶液一起煮沸，则 $[\text{Fe}(\text{ON})_6]^{4-}$ 离子将转入溶液。

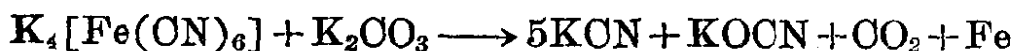


【16】 灼热

亚铁氰化物在灼热时生成碳化铁、氰化物、氰及氮。



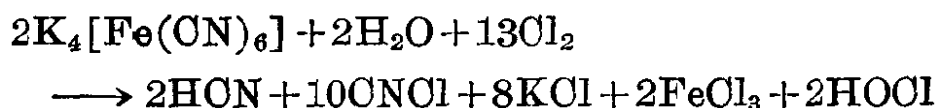
当亚铁氰化物与碳酸钾或碳酸钠钾熔化时，则与上述发生的反应略有不同。



【17】 Cl₂

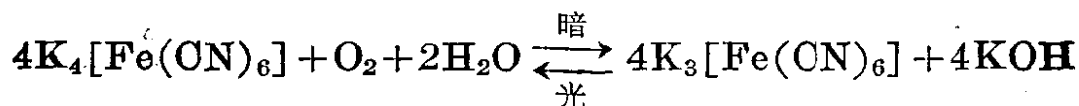
假定有过量的氯导入亚铁氰化钾溶液中，即有氰化氢及氯化

氰形成。



【18】 O₂

亚铁氰化钾的分解可用下列可逆反应式表示之：



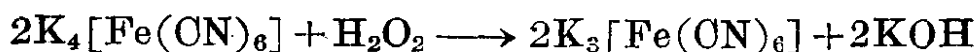
【19】 H₂O

光对亚铁氰化钾溶液作用时，即有若干氰化物释出，这可由拉曼(Raman)光谱中显示出来。



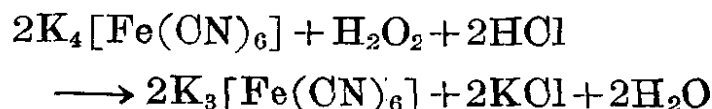
【20】 H₂O₂

亚铁氰化钾可被过氧化氢氧化为铁氰化钾，并有氢氧化钾形成。



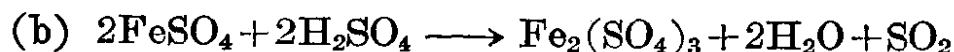
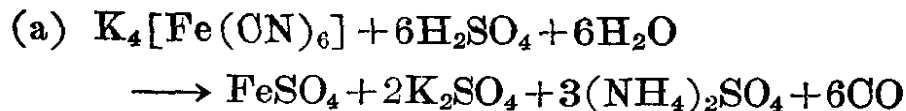
【21】 H₂O₂ + HCl

在盐酸存在下，过氧化氢可以氧化亚铁氰化钾为铁氰化钾，同时还有氯化钾及水形成。

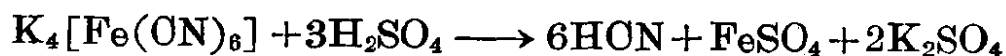


【22】 H₂SO₄

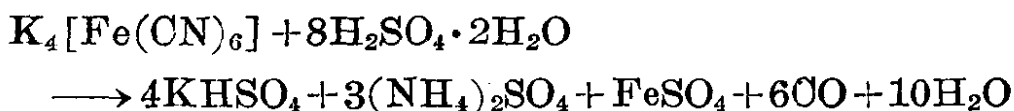
(1) 当亚铁氰化钾与浓硫酸共蒸发时，即有无水硫酸铁形成。



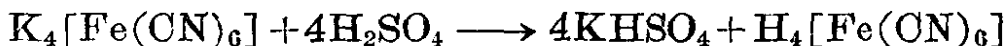
(2) 硫酸(稀释至 3:1)与亚铁氰化钾溶液煮沸时，后者即被转变为氰化氢。



(3) 当亚铁氰化钾溶解于含有相当水的硫酸中时，则有一氧化碳放出，同时还有其他产物生成。

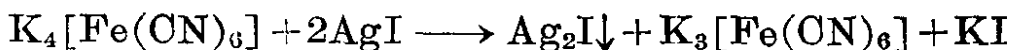


(4) 当浓硫酸徐徐与亚铁氰化钾作用时, 即生成硫酸氢钾和氰亚铁酸。



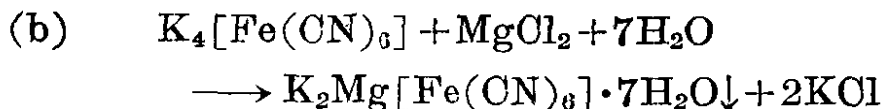
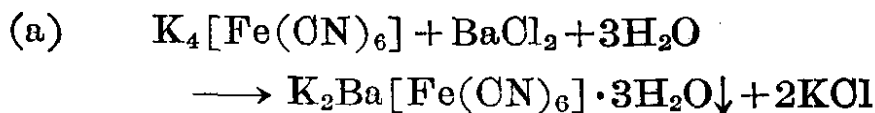
[23] AgI

亚铁氰化钾与碘化银作用时, 即生成一碘化二银、铁氰化钾及碘化钾。



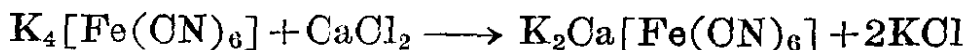
[24] BaCl₂、MgCl₂

亚铁氰化钾和氯化钡的溶液共混合煮沸时, 即有氰亚铁酸钡钾形成。氰亚铁酸镁钾亦可用同样的方法制取。



[25] CaCl₂

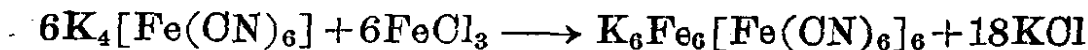
倘以冷而浓的亚铁氰化钾和氯化钙的溶液混合时(以摩尔比混合), 即有氰亚铁酸钙钾形成。



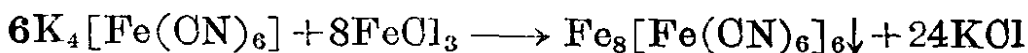
[26] FeCl₃

黄色亚铁氰化钾与氯化铁在冷时或在加温时作用, 即有两种结果发生:

(1) 在冷时, 有可溶性盐生成。

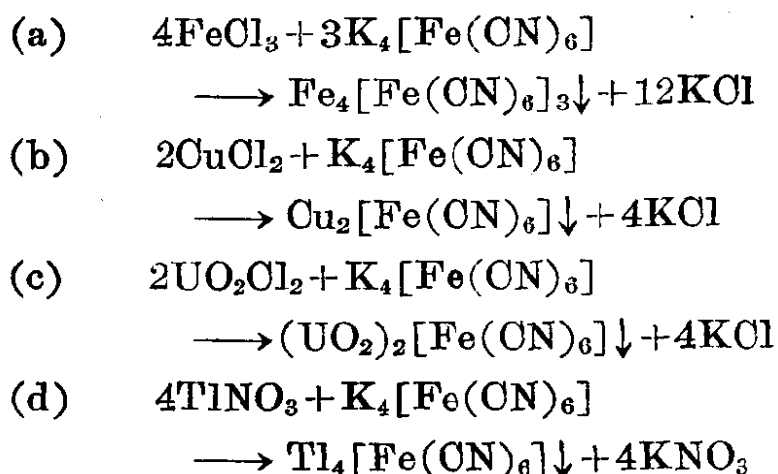


(2) 当加热时, 则有不溶性盐生成。



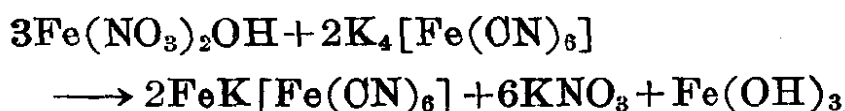
[27] FeCl₃、CuCl₂、UO₂Cl₂、TiNO₃

将亚铁氰化钾加至铁、铜、铀酰、亚铈等盐类溶液中, 即有高度颜色的沉淀形成(分别为黑蓝色、黑棕色、黑棕色及亮黄色)。



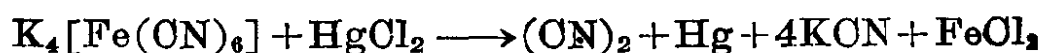
[28] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$

黄色亚铁氰化钾在通常情况下与碱式硝酸铁作用时，即有下列反应发生。

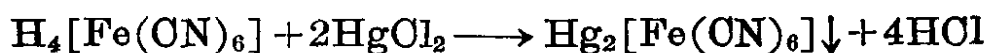


[29] HgCl_2

(1) 将 6 份完全干燥的亚铁氰化钾与 9 份氯化汞混合加热 (在曲颈甑中)，则有氰形成。

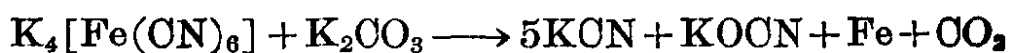


(2) 氯化汞与氰亚铁酸作用时，即有氰亚铁酸汞沉淀形成。



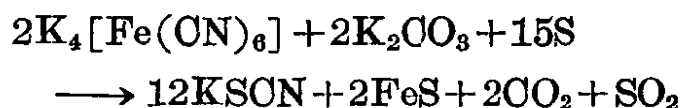
[30] K_2CO_3

将 8 份亚铁氰化钾和 3 份碳酸钾混合加热至红热，则有下列的反应发生。



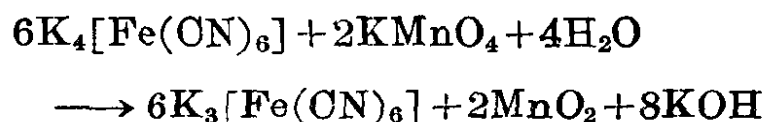
[31] $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{S}$

当亚铁氰化钾、碳酸钾及硫共同加热时，则有下列反应发生。



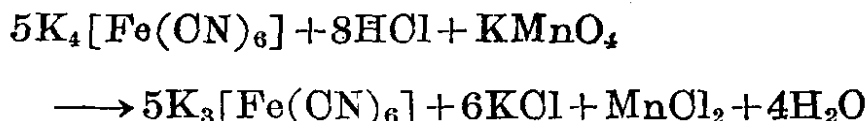
[32] KMnO_4

亚铁氰化钾在溶液中与高锰酸钾作用时，即有铁氰化钾形成。这个反应通常在蒸汽浴上加热 1 小时后，即可发生。



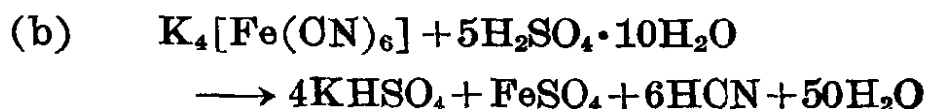
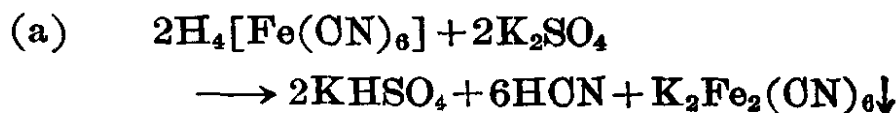
【33】 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$

高锰酸钾加至亚铁氰化钾溶液和盐酸中, 即有铁氰化钾形成。



【34】 K_2SO_4

当中等浓度的硫酸和硫酸钾溶液与氰亚铁酸作用时, 后者即分解而形成埃弗立特(Everitts)盐(a); 同时亚铁氰化钾分解而形成硫酸亚铁和氢氰酸(b)。



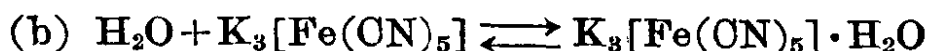
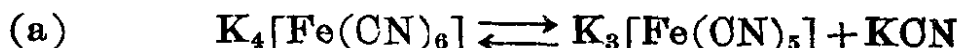
【35】 加热

在密闭器中加热亚铁氰化钾后, 即有氰化钾、碳化铁及氮生成。



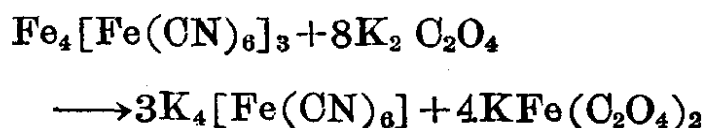
【36】 分解

亚铁氰化钾在分解时, 可用下列的可逆反应表示之。



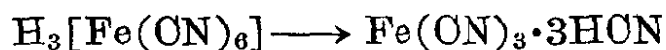
【37】 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

普鲁士蓝与草酸钾作用时, 即形成亚铁氰化钾和草酸铁钾。



氰铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

氰铁酸 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是褐绿色的固体物质, 溶解于水。它是含有三价铁的络合物。



$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是三元酸, 在水溶液中易离解为 H^+ 离子及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 络离子。

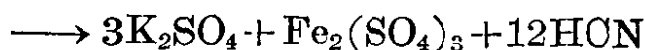
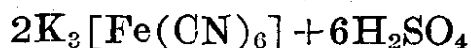
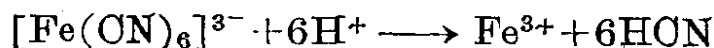
氰铁酸的盐称为铁氰化物或氰铁酸盐。铁氰化物均甚稳定, 常由相应的亚铁氰化物氧化而得。

碱金属和碱土金属的铁氰化物以及氰铁酸的铁盐均溶于水, 但其余的铁氰化物则不溶解于水(甚至在稀酸中)。

氰铁酸根离子的反应

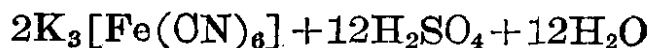
【1】 稀酸

稀盐酸或稀硫酸在冷溶液中并不分解铁氰化物, 但在热溶液中则能分解, 并有氢氰酸放出。



【2】 浓硫酸

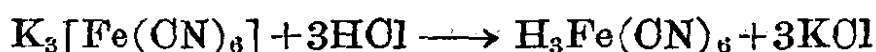
当溶液加热时, 浓硫酸能分解铁氰化物。



因此, 在含有亚铁氰化物和铁氰化物的溶液中检验硼酸盐时, 则利用本反应, 仍可应用胭脂红硫酸试剂而检验之。

【3】 浓盐酸

浓盐酸与冷的铁氰化钾的饱和溶液作用时, 有棕色氰铁酸形成。

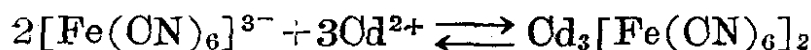


【4】 钡盐和钙盐

钡盐和钙盐在稀的铁氰化物溶液中,并不产生沉淀。

【5】 镉盐

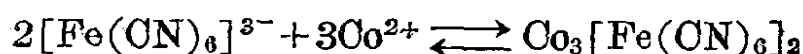
镉盐在铁氰化物溶液中,将生成橙色氰铁酸镉沉淀。



此沉淀不溶于稀酸,但溶于浓硝酸。

【6】 钴盐

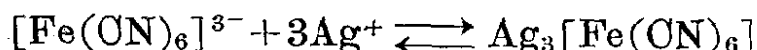
钴盐在铁氰化物溶液中,生成红色氰铁酸钴沉淀。



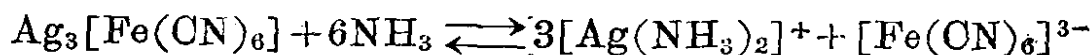
此沉淀不溶于盐酸,但溶于氨水。

【7】 硝酸银

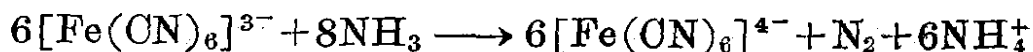
硝酸银在铁氰化物溶液中,生成橙色氰铁酸银沉淀。



此沉淀不溶于硝酸,但溶于稀氨溶液(与氰亚铁酸根离子不同)。

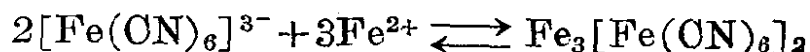


这个氰铁酸根能被氨还原而破坏:

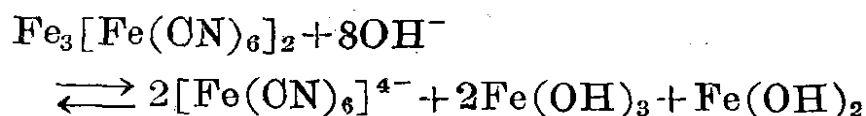


【8】 亚铁盐

亚铁盐在铁氰化物溶液中生成深蓝色的邓布尔蓝。

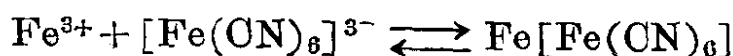


此沉淀不溶于酸,但可被碱所分解。



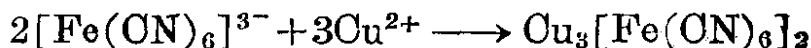
【9】 铁盐

铁盐与铁氰化物作用时,并无沉淀发生,但由于形成氰铁酸铁 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 而呈棕色反应。



【10】 铜盐

铜盐与铁氰化物溶液生成绿色氰铁酸铜沉淀。



此沉淀不溶于盐酸。

【11】 联苯胺

联苯胺的乙酸溶液加至铁氰化物溶液中，或新鲜沉淀的固体如氰铁酸钴中，即被氧化至蓝色醌式(meriquinoid)化合物。其他氧化剂，例如铬酸盐和钼酸盐，则不应同时存在，以免妨碍反应；但当有亚铁氰化物存在时，则并不影响反应，而且仍显特殊性。

【12】 硫化物

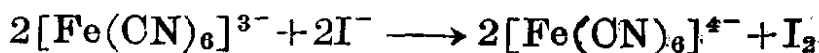
硫化物在酸性、中性或碱性溶液中，可将铁氰化物还原至亚铁氰化物。



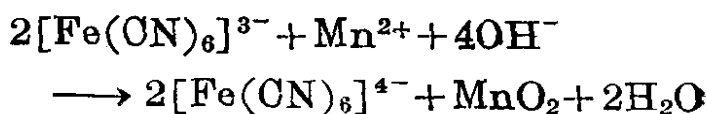
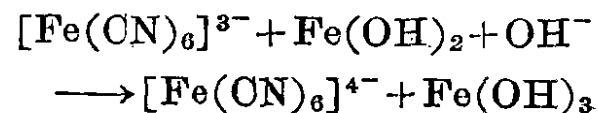
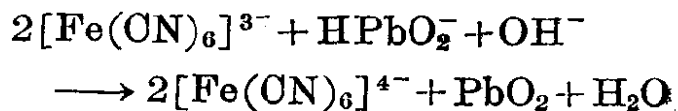
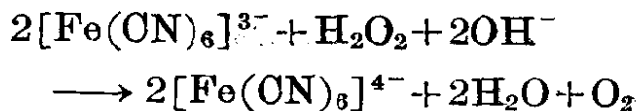
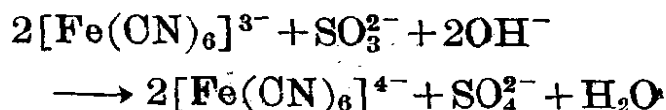
这个反应说明在同一溶液中，不可能同时有硫化物和铁氰化物存在的原因。

【13】 碘化物

碘化物亦有硫化物相似的作用。在各种情况下，都能还原铁氰化物。

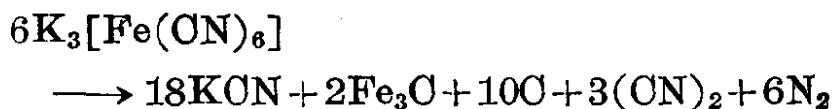


许多其他化合物，例如亚硫酸盐、过氧化氢、氢氧化铅、氢氧化亚铁和二价锰盐，在碱性溶液中，都能还原铁氰化物为亚铁氰化物。



【14】 灼热

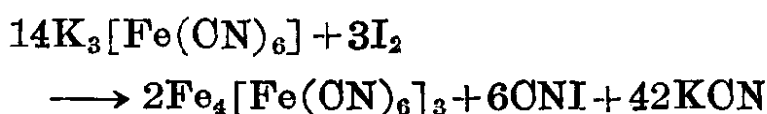
铁氰化物在灼热时分解为碳化铁、氰化物、氰和氮。



上述反应如果在封闭的试管中进行, 则有氰放出, 后者在燃烧时, 呈红色火焰。

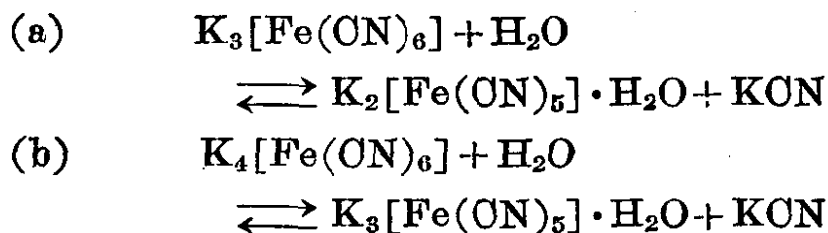
【15】 I_2

倘以碘加至热的 5% 铁氰化钾水溶液中, 则有氰亚铁酸铁、碘化氰及氰化钾形成。



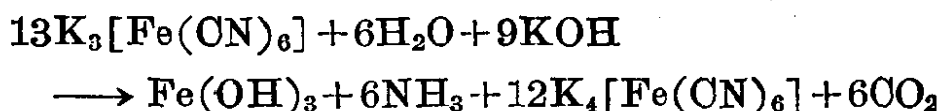
【16】 H_2O

亚铁氰化钾和铁氰化钾在水解时发生下列的反应。



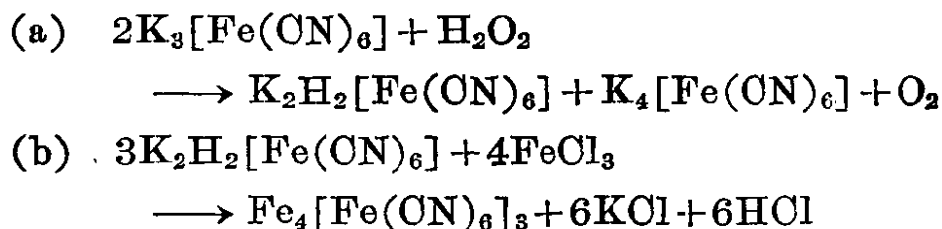
【17】 $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$

碱性铁氰化钾可被水分解。



【18】 H_2O_2

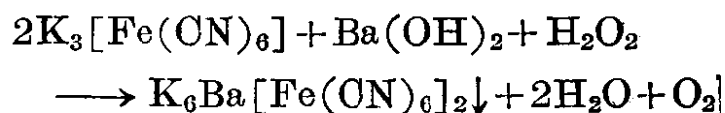
铁氰化钾可被过氧化氢还原, 故当有铁盐存在时, 即有邓布尔蓝形成。



【19】 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$

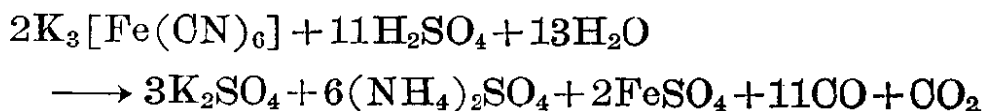
铁氰化钾与氢氧化钡和过氧化氢作用时, 即有黄色氰亚铁酸

钡钾的结晶形成。

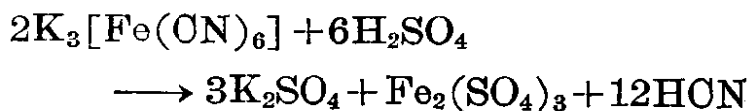


【20】 H_2SO_4

(1) 铁氰化钾与浓硫酸作用而水解时，即生成硫酸亚铁和二氧化碳。

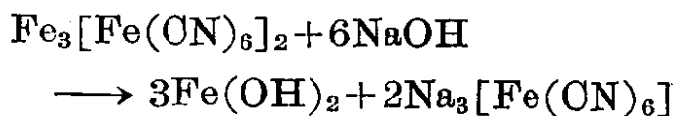


(2) 倘与更多的酸作用时，则反应如下：



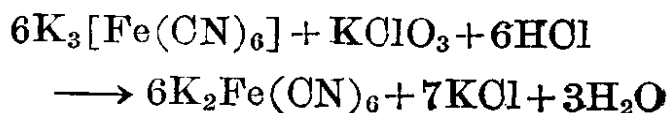
【21】 NaOH 、 Na_2CO_3

不溶性铁氰化物与氢氧化钠或浓的碳酸钠溶液一起煮沸后， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子则转入溶液。



【22】 $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$

当铁氰化钾溶液与氯酸钾和盐酸共加热一个短时间，即有 β -铁氰化钾形成。



第 四 节

在本节中所述的阴离子的钙、钡及镉盐,均溶解于水,但它们的银盐均不溶于水及稀硝酸。

属于本节中的阴离子有:

硫代硫酸根离子 $S_2O_3^{2-}$

氯离子 Cl^-

硫氰酸根离子 SCN^-

氰离子 CN^-

(一、附 氰 $(CN)_2$ 的有关反应)

(二、附 卤化氰 (CNX) 、氨基氰 $(CN \cdot NH_2)$ 的有关反应)

溴离子 Br^-

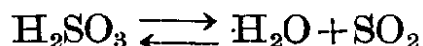
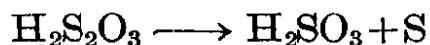
(附 溴 (Br_2) 和溴化物的反应)

碘离子 I^-

(附 碘 (I_2) 和负一价碘的化合物反应)

硫代硫酸根离子 $S_2O_3^{2-}$

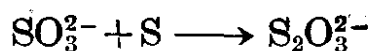
硫代硫酸是很不稳定的化合物(其中一个硫离子是 +6 价,而另一个硫离子为 -2 价),故不能呈游离状态存在;当它生成时,即被分解为硫和亚硫酸,后者又分解为水和二氧化硫。



碱金属和铯、钙、镁、锌、镉的硫代硫酸盐能溶于水;其余硫代硫酸盐难溶于水,但其中有很多能溶于碱金属的硫代硫酸盐溶液而生成络合物。例如: $Ag(S_2O_3)^-$ 、 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 和 $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ 等。

当银和铜族的金属硫代硫酸盐与沸水接触时，即分解为不溶性的硫化物，因此硫代硫酸钠在许多情况下可代替硫化氢作为沉淀剂。其主要的制法如下：

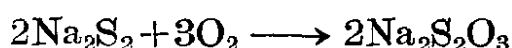
(1) 亚硫酸盐与硫共同煮沸：



(2) 硫与碱金属或碱土金属的氢氧化物共煮沸：



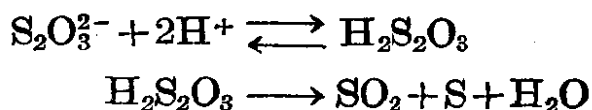
(3) 多硫化物的氧化：



硫代硫酸根离子的反应

【1】 盐酸、硫酸

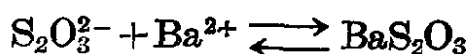
稀和浓的盐酸和硫酸能分解硫代硫酸盐，并有元素硫的沉淀和二氧化硫放出。



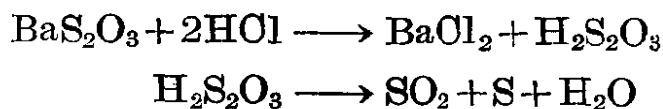
浓酸能促使反应激烈进行。

【2】 钙和钡盐

钙和钡盐在稀的硫代硫酸盐溶液中并不发生沉淀，但在浓溶液中，钡盐或能生成硫代硫酸钡沉淀。



此沉淀可溶于沸水、稀盐酸及稀硝酸中；它在酸中溶解后，有硫析出。



【3】 氯化锶

氯化锶与硫代硫酸盐溶液作用，并不生成沉淀，因硫代硫酸锶易溶于水（在 18°C 时，1 份硫代硫酸锶溶解于 3.7 份水中，而在 18°C 时，1 份硫代硫酸钡溶于 480 份水中。这与 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离

子不同)。

【4】 乙酸铅

乙酸铅与硫代硫酸盐溶液生成白色硫代硫酸铅沉淀。



此沉淀可溶于硝酸及硫代硫酸钠中，且亦溶于过量的沉淀剂中。将沉淀的混悬溶液煮沸后，即有硫化铅黑色沉淀生成(与 SO_3^{2-} 不同)，其反应如下：



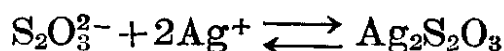
硫代硫酸铅沉淀在酸中溶解后，即有硫析出。

【5】 氯化锌

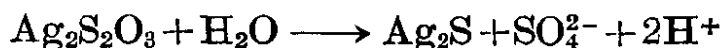
氯化锌与硫代硫酸盐溶液并不生成沉淀，它与 S^{2-} 离子不同。

【6】 硝酸银

过量的硝酸银与硫代硫酸盐溶液生成硫代硫酸银白色沉淀。

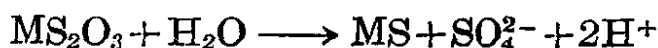


此沉淀在水中是不稳定的，且立刻水解，这种水解常伴有很快的颜色变化——由白、黄、棕，最后至黑色。黑色物质即为硫化银。



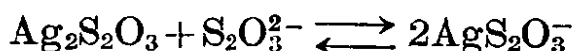
这种颜色的变化既快而显著，故硝酸银对于硫代硫酸根离子来说，是一个很灵敏的试验。

几种重金属的硫代硫酸盐，特别在阳离子第二节中的金属，亦有这种相同的性质。这种金属首先形成不溶解的硫代硫酸盐，但当煮沸短时后，则被分解成硫化物。

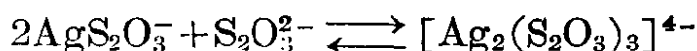


硫代硫酸银溶解于过量的硫代硫酸钠，这是由于形成络离子之故，至于络离子的组成，当视硫代硫酸钠所加量的多少而定。

如加入稍为过量，则将形成微溶的 AgS_2O_3^- 离子。



较多的硫代硫酸钠被加入时，则这个微溶性的离子与较多的硫代硫酸钠作用，形成一个甚易溶解的硫代硫酸银 $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ 离子。

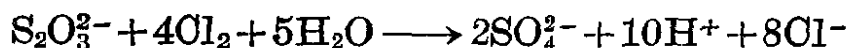


通常在照相术中,其未变化的卤化银被硫代硫酸钠溶解后,在溶液中所形成者,可能大部分就是这种离子。

硫代硫酸根离子是一个很好的还原剂,在下列反应中即可知道。在这些反应中,硫代硫酸盐根据氧化剂的强度而被氧化为硫酸盐或连四硫酸盐(Tetrathionate)。

【7】 卤素

卤素氧化硫代硫酸根离子非常迅速,氯和溴能完全氧化它为硫酸根。



这个反应说明在最早的防毒面具中,应用硫代硫酸钠作为解氯剂的原理。

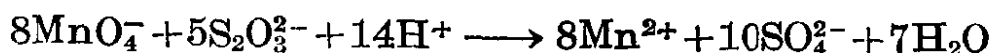
碘与氯、溴比较时,乃为微弱的氧化剂,它只能氧化硫代硫酸根为连四硫酸根离子。



连四硫酸盐与硫酸盐不同:(1)前者的钡盐能溶解于水;(2)连四硫酸盐能被单体金属(Zn、Al、Fe、Mg等)还原,并生成硫化氢(与亚硫酸盐及硫代硫酸盐相似)。

【8】 高锰酸钾

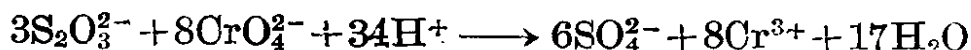
高锰酸钾与硫代硫酸根离子于酸性溶液中作用时,即立刻褪色。



当溶液中,如有其他还原剂如 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 和有机物存在时,亦可使高锰酸钾溶液褪色。

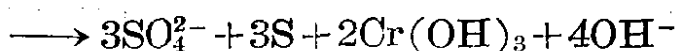
【9】 铬酸钾

铬酸钾在酸性溶液中,能氧化硫代硫酸根离子为硫酸根离子。



在中性溶液中,这种氧化作用并不完全氧化至硫酸根状态,而有部分元素硫被沉淀。

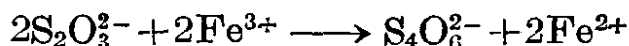




这个反应进行很慢, 如果将溶液变成碱性, 则反应或将为之受阻。

【10】 氯化铁

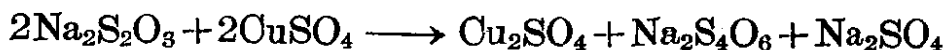
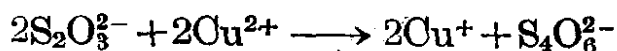
氯化铁溶液与硫代硫酸根离子, 在反应开始时, 可能由于硫代硫酸铁钠 $[\text{NaFe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 的关系呈黑紫色, 但经短时间之后溶液即脱色, 而硫代硫酸根离子则被氧化为连四硫酸根离子。



三价铁遇其他还原剂(SO_3^{2-} 、 S^{2-} 等)亦能变为二价铁, 但如果发生暗紫色, 则为硫代硫酸盐的特征。此处应注意 Fe^{3+} 离子遇有乙酸盐存在时, 即呈褐红色, 而有硫氰化合物存在时, 则呈血红色。

【11】 铜盐

铜盐可被硫代硫酸钠还原为无色的亚铜化合物, 并形成连四硫酸钠。



硫酸亚铜很不稳定, 它可立刻再与硫代硫酸盐作用而形成硫代硫酸亚铜络阴离子。



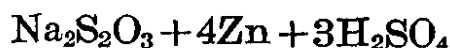
注 假使无色亚铜盐溶液用苛性碱溶液处理时, 在某些情况下可立刻发生黄色氢氧化亚铜, 但在其他情况, 则经放置或加温后, 才有同样的化合物形成。这个沉淀加热煮沸时即变为黑色。

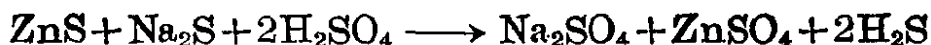
假定溶液被酸化并予煮沸, 则有黑色硫化亚铜沉淀形成。

亚铜盐的无色溶液与亚铁氰化钾亦生成白色(常为淡粉红色)氰亚铁酸亚铜沉淀。

【12】 金属

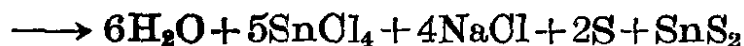
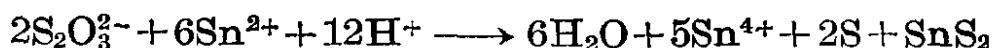
与亚硫酸盐相似, 金属 Zn 、 Fe 、 Al 、 Mg 等在酸性溶液中, 可使硫代硫酸盐还原为硫化氢。





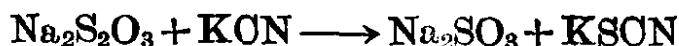
【13】 二氯化锡

二氯化锡在酸性溶液中与硫代硫酸盐加热时，硫代硫酸盐即被 Sn^{2+} 离子还原为硫化氢，而 Sn^{2+} 本身则氧化为 Sn^{4+} ，随后硫化氢和 Sn^{4+} 作用，生成黄色二硫化锡沉淀。



【14】 氰化钾

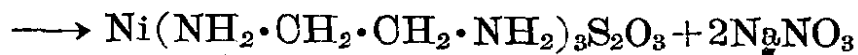
氰化钾与硫代硫酸盐溶液在氢氧化钠的存在下共煮沸，则变为硫氰酸钾。



此时，若加稀盐酸使溶液呈酸性反应，然后再加氯化铁溶液，结果生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ 络离子，产生特殊的血红色反应，此即证明在上述情况下有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子存在。而亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 则不产生这个反应。

【15】 硝酸镍乙二胺试剂(Nickel ethylenediamine nitrate reagent) $\text{Ni}(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_3(\text{NO}_3)_2$

当中性或微碱性硫代硫酸盐用本试剂处理时，即有络合硫代硫酸盐的结晶性紫色沉淀生成。



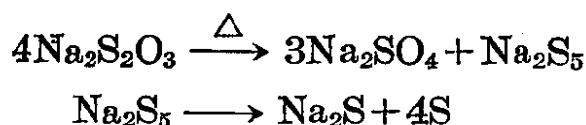
亚硫酸盐、硫酸盐、连四硫酸盐和硫氰酸盐均不妨碍这个反应，但硫化氢和硫化铵则能分解试剂而沉淀出硫化镍来。

试剂的配制：以少量的硝酸镍溶液与乙二胺处理后，待至紫色（由于形成镍乙二胺 $[\text{Ni en}_3]^{3+}$ 络离子之故）呈现时为止。

注 $\text{Ni}(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_3(\text{NO}_3)_2$ 可缩写为 $(\text{Ni en}_3)(\text{NO}_3)_2$ 。

【16】 加热

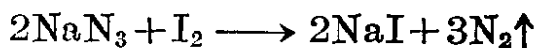
碱金属的硫代硫酸盐在空气隔绝的情况下加热，即变为硫酸盐和多硫化物，后者乃变为硫化物和硫。



假定反应在封闭的玻璃试管中进行，则可得到升华硫(与亚硫酸盐不同)；而其残渣如用酸处理时，则生成硫化氢。

【17】 碘-叠氮化物的催化反应

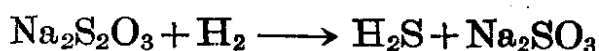
叠氮化钠溶液与碘(KI_3)溶液并不发生反应，但加入少量硫代硫酸盐(作为催化剂)后，则溶液立即有氮放出。



硫化物及硫氰酸盐亦有相似的催化作用。

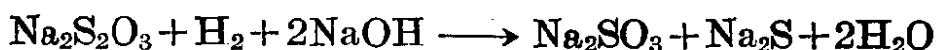
【18】 H_2

硫代硫酸盐的发酵分解如下式所示。



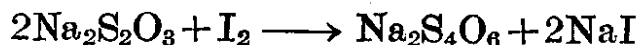
【19】 $\text{H}_2 + \text{NaOH}$

硫代硫酸钠与氢在碱性溶液中反应，可生成亚硫酸钠和硫化钠。

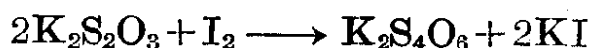


【20】 I_2

(1) 硫代硫酸钠与卡尔·费歇尔试剂中的碘反应，即形成连四硫酸钠和碘化钠。

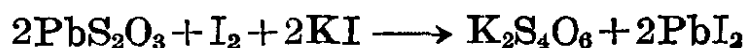


(2) 碘与硫代硫酸钾的水溶液反应，可氧化生成连四硫酸钾。



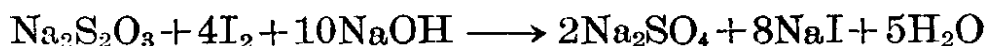
【21】 $\text{I}_2 + \text{KI}$

取硫代硫酸铅先与水混和成糊浆状，再用水稀释成混悬液，然后加入稀的碘-碘化钾溶液，每加一小部分均予不断振摇。当硫代硫酸盐全部被分解后，将溶液过滤，并用硫化氢除去溶液中剩余的铅。最后从滤液中回收连四硫酸钾。



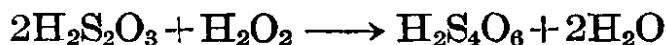
【22】 I₂ + NaOH

在碱性溶液中, 硫代硫酸钠可被碘氧化为硫酸钠。



【23】 H₂O₂

(1) 过氧化氢在酸溶液中, 可被硫代硫酸还原。

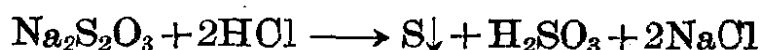


(2) 在通常条件下, 硫代硫酸钠与过氧化氢反应, 即形成连三硫酸钠、氢氧化钠和水。



【24】 HCl

盐酸与硫代硫酸钠反应时, 特别是在升高的温度下, 硫代硫酸盐不能完全还原为游离硫。



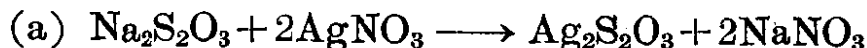
【25】 H₂CrO₄

硫代硫酸与铬酸反应时稍予加热, 即有连四硫酸和氢氧化铬形成。



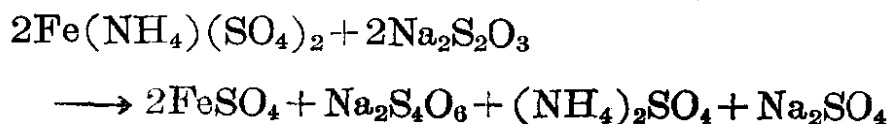
【26】 AgNO₃

硫代硫酸钠与硝酸银在水中反应时, 生成硫化银。



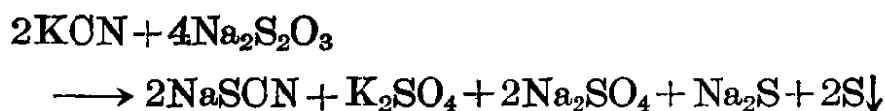
【27】 FeNH₄(SO₄)₂

硫酸铁铵在常温下即可被硫代硫酸钠缓慢还原, 其反应如下。



【28】 KCN

氰化钾与硫代硫酸钠反应后, 即生成硫氰酸钠、硫酸钠、硫酸钾、硫化钠和游离硫。



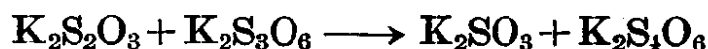
[29] $\text{K}_2\text{S} + \text{SO}_2$

将硫代硫酸钾溶液快速倒入硫化钾中,并不断摇动溶液,这时液体开始发热,并有连三硫酸钾形成,但无硫沉积。整个反应过程只有当通入的二氧化硫不再有被保留时,反应才算完成。



[30] $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$

当硫代硫酸钾和连三硫酸盐的混和液经二氧化碳饱和后,再连续不断通入二氧化碳,则约有3%的硫代硫酸盐转化为亚硫酸盐。



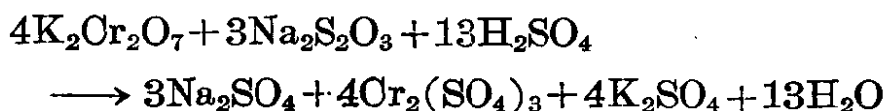
[31] $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$

硫代硫酸钾与连四硫酸钾在水溶液中反应,即形成连五硫酸盐和亚硫酸盐,后者若立即与过量的连四硫酸盐反应,则又有新生的硫代硫酸盐生成。



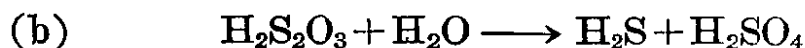
[32] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4$

硫代硫酸钠与重铬酸钾的溶液和硫酸混合后共煮沸,即有硫酸钠、硫酸铬和硫酸钾及水形成。



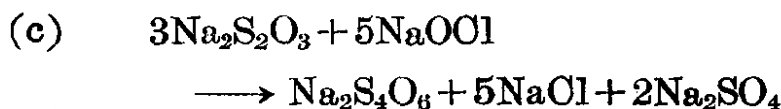
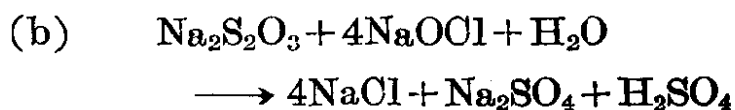
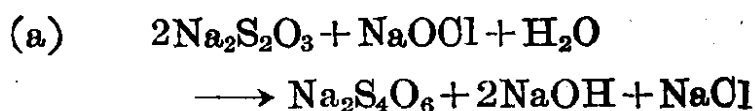
[33] NaH_2PO_4

硫代硫酸钠与磷酸二氢钠反应,即生成硫化氢。



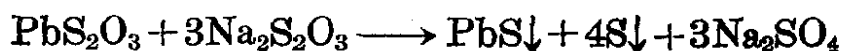
[34] NaOCl

硫代硫酸钠与次氯酸钠溶液进行反应时,常根据次氯酸盐的用量而定。



【35】 PbS_2O_3

硫代硫酸铅与硫代硫酸钠共加热时,即生成硫化铅和硫。



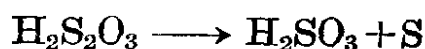
【36】 CS_2

硫代硫酸铵与二硫化碳在 130°C 于加压下反应,即形成硫氰酸铵、硫和二氧化硫。



【37】 加热

硫代硫酸受热后可分解为亚硫酸和硫。

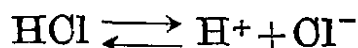


氯离子 Cl^-

氯化氢的水溶液称为盐酸,盐酸是最强酸之一,因此盐酸与强碱生成的氯化物溶液,例如 NaCl 、 CaCl_2 等,呈中性反应,而盐酸与弱碱所生成的盐的溶液则呈酸性反应。

纯粹的盐酸是无色液体,密度随其所含 HCl 的量而改变,通常浓盐酸约含 37% HCl ,密度 1.18 克/厘米³;工业用盐酸由于含杂质(主要为 FeCl_3),因而带黄色,约含 27.5% HCl ;合成盐酸含 31% HCl 。氯化氢的饱和水溶液在空气中发烟,故亦称发烟盐酸。

盐酸用水充分稀释时,即离解成离子。



浓盐酸在加热时,即挥发出含有少量水份的氯化氢,这种挥发

一直进行至溶液中的 HCl 达 20.2% 时为止；后者在 110°C 的恒温下蒸馏，成份不再发生变化。相反地，若将稀盐酸加热，则水首先被蒸馏出来；当剩余酸的浓度达到 20.2% 时，如前所述，液体将开始进行成份不变的蒸馏。

盐酸的盐类，统称为氯化物。大多数氯化物溶于水，在最常见的氯化物中， PbCl_2 难溶于冷水而易溶于沸水；其他 AgCl 、 Hg_2Cl_2 、 CuCl 、 BiOCl 、 SbOCl 、 Hg_2OCl_2 等都不溶于水。

由于 $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ 电对的标准氧化势值颇大 (+1.36 伏)，故游离 Cl_2 是强氧化剂，而 Cl^- 离子是弱还原剂，但与氧化势更大的氧化剂作用时， Cl^- 离子即被氧化为 Cl_2 。属于这种氧化剂者为酸性的 KMnO_4 、 PbO_2 和 KClO_3 。

氯离子的反应

【1】 稀硫酸

稀硫酸在氯化物溶液中并不发生反应(甚至加热)。

【2】 浓硫酸

浓硫酸能分解所有固体的氯化物(银和汞的氯化物例外)，并放出氯化氢。



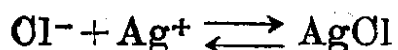
氯化氢气体可以凭它窒息性臭味而认辨之，或凭它吸收大气中的水分子而形成盐酸雾滴的特征而辨别之。当氯化氢与氨接触时，亦能形成氯化铵的烟雾。虽然浓硫酸是相当强的氧化剂，但它不能氧化盐酸为氯。

【3】 钡、钙和镉盐

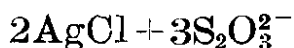
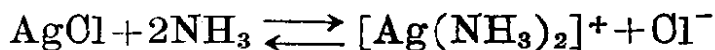
钡、钙和镉盐与氯化物接触时，并无反应生成。

【4】 硝酸银

硝酸银在中性或酸性的氯化物溶液中，生成白色凝乳状的氯化银沉淀。

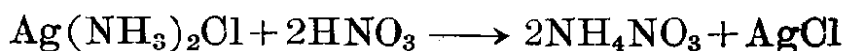


此沉淀遇直射日光将迅速变为蓝色, 倘遇漫射日光, 则反应缓慢。氯化银沉淀甚易溶于稀氢氧化铵、硫代硫酸钠及氰化钾而形成络离子。

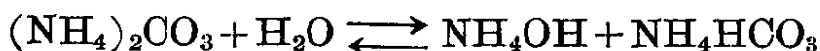


氯化银不溶于硝酸; 但极易溶解于氢氧化铵中, 即使在含有少量 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子(系将硝酸银加至氢氧化铵中形成)的缓冲稀氨溶液中, 亦能溶解。这个反应可用来从第四节中的其他银盐中分离氯化银。

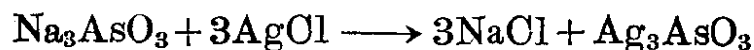
在氯化银氨性溶液中加入硝酸至呈酸性时, 则又析出氯化银沉淀。



氯化银亦稍溶于碳酸铵的溶液中(与 AgBr 和 AgI 不同)。这是由于碳酸铵溶液因水解而含有少量游离的氢氧化铵(氯化银易溶于其中)之故。

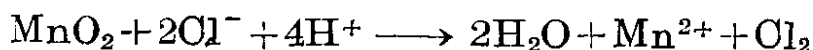


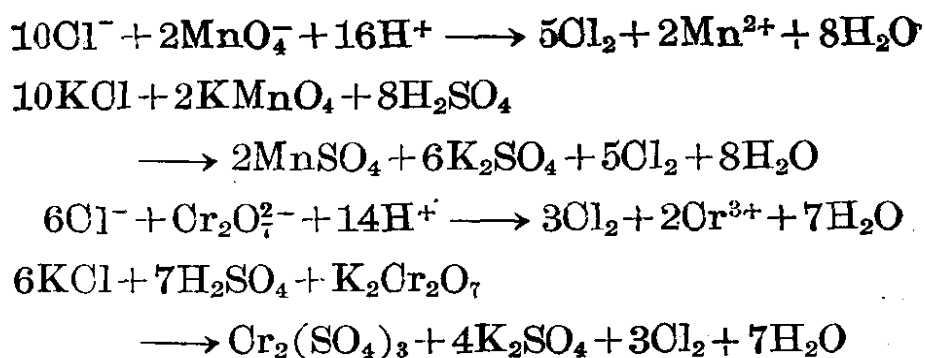
如果将氯化银沉淀过滤后, 用蒸馏水洗净, 然后再与亚砷酸钠溶液共振摇, 则被转变为黄色亚砷酸银和氯化钠(这里和 AgBr 、 AgI 不同, 因它们不发生上述反应)。故本试验常用以测定氯化物。



【5】 二氧化锰、高锰酸钾或重铬酸钾

二氧化锰、高锰酸钾或重铬酸钾在酸性溶液中, 能氧化氯离子为游离氯。



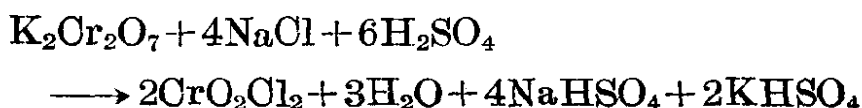


【6】 重铬酸钾和浓硫酸

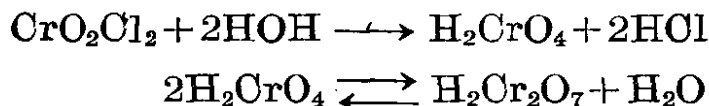
重铬酸钾和浓硫酸与无水固体氯化物加热作用时，则有棕色气体(凝结为棕色液体)铬酰氯(Chromyl chloride, CrO_2Cl_2)

放出。这并不是一个氧化还原反应，而是铬酸 $\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ 的二个羟基

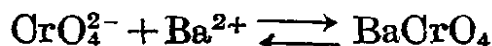
基被氯原子所置换而得到铬酰氯(CrO_2Cl_2)的反应。



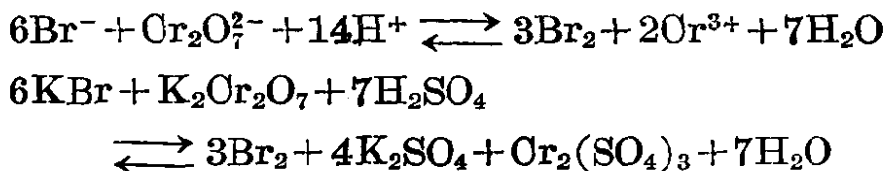
铬酰氯非常容易被水分解而形成铬酸。



当溶液被中和时，则由于形成铬酸根离子而变为黄色。当溶液先用乙酸酸化，然后再加钡或铅盐，则这个铬酸根离子与钡离子化合成铬酸钡而沉淀。

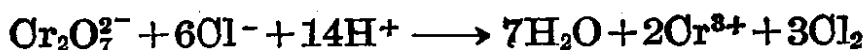


溴化物和碘化物则与氯化物不同，它们在这些情况下并不形成相应的铬酰溴化物或碘化物，而却生成游离元素。



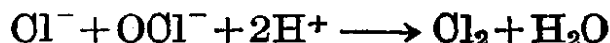
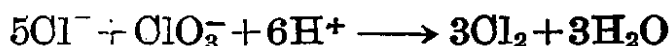
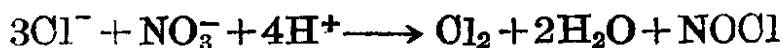
【7】 固体重铬酸钾与浓盐酸

固体重铬酸钾与浓盐酸(无浓硫酸参加)加热时，后者被氧化而放出游离氯。



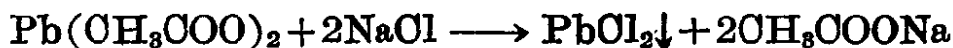
【8】 氧化

氯化物在酸性溶液中，亦能被几种其他化合物如硝酸、亚硝酸、氯酸和次氯酸所氧化：



【9】 乙酸铅

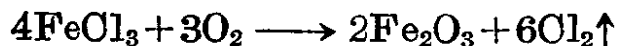
乙酸铅溶液遇氯化物的浓溶液即有白色氯化铅沉淀。



氯化铅略溶于冷水，较易溶于沸水。当冷却其热溶液时，氯化铅呈灿烂的针状结晶析出。

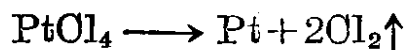
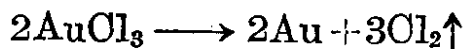
【10】 加热

碱金属和碱土金属的氯化物在空气中加热，即被熔化（无感觉到的分解反应发生）。三氧二某化合物（Sesquioxides）的氯化物在空气中灼热时，则或多或少地被分解。例如氯化铁几乎定量地分解为氧化铁，并失去氯。

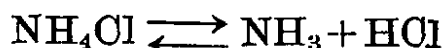


（倘有盐酸或氯化铵存在，则氯化铁或被完全挥发而没有任何分解）。

金和铂等金属的氯化物均能迅速分解为氯和金属。



其他氯化物均大部分挥发，并无可见的分解（氯化铵例外）反应发生。



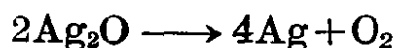
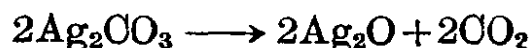
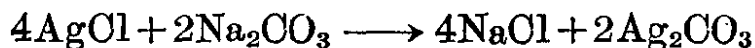
【11】 碳酸钠溶液

不溶于水的氯化物（氯化银除外）与碳酸钠的浓溶液共同煮沸时，氯化物即分解，同时氯离子转入溶液。



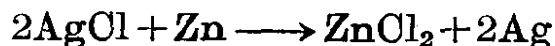
【12】 固体碳酸钠

氯化银和固体碳酸钠共熔(或与等量的碳酸钠和碳酸钾的混合物共熔则更好),则氯化银分解,同时氯离子转入溶液。



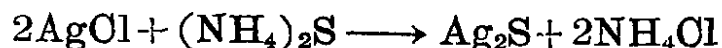
【13】 锌

氯化银和锌直接接触后再加稀硫酸,则氯化银即被分解。



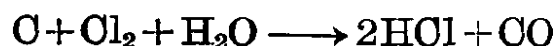
【14】 硫化铵

氯化银遇硫化铵即被分解。



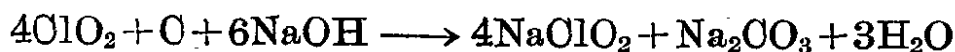
【15】 C+H₂O

当氯和水蒸气通至 400~850°C 加热的碳上,即形成盐酸和一氧化碳。



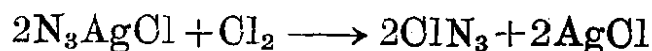
【16】 C+NaOH

碳素材料(如碳)和碱的混和水溶液,可使二氧化氯还原为碱金属的亚氯酸盐。在 20~50°C 反应时可得到高产率。

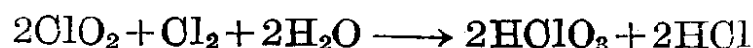


【17】 Cl₂

(1) 在 -78°C 时,将氯以吹泡方式导入氯化叠氮银的醚混悬液中,结果后者即被分解。



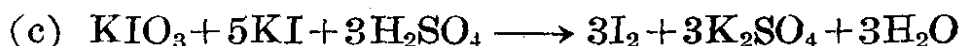
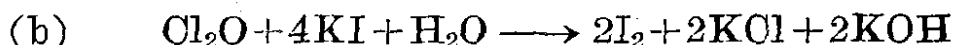
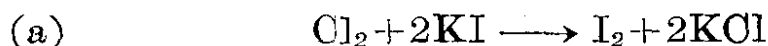
(2) 二氧化氯与氯在暗处反应,生成氯酸和盐酸。



【18】 Cl₂+KI

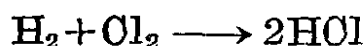
将一氧化二氯与氯的混合物通入碘化钾的中性溶液中,经酸

化后用硫代硫酸钠溶液滴定，这样即可分析一氧化二氯和氯(a, b), 然后再加入过量的碘酸钾，其释放出的碘又可被滴定(c)。



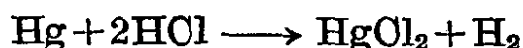
[19] H₂

在研究氯的相对分子质量时，发现氯化氢是由氢和氯反应而得的。



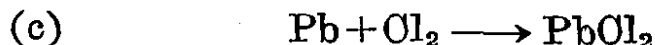
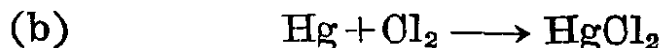
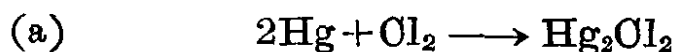
[20] Hg

盐酸与金属汞作用时，生成氯化汞并放出氢。锌、锡、铜和铁亦有相似的反应。



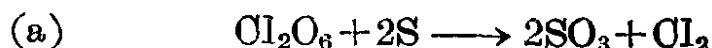
[21] Hg, Pb

氯与金属汞或金属铅反应，均能形成相应的氯化物。



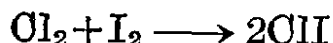
[22] Hg, S

六氧化二氯在四氯化碳溶液中可氧化硫和汞。

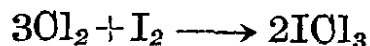


[23] I₂

(1) 将氯气导入碘上，直至碘液化，即形成一氯化碘，它可用蒸馏法纯化，其沸点为 100.5~101.5°C，熔点为 24.7°C。

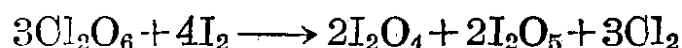


(2) 将氯气导入碘上，直至形成红黄色固体，它就是三氯化碘，可用蒸馏法进行纯化。它比一氯化碘更易挥发。

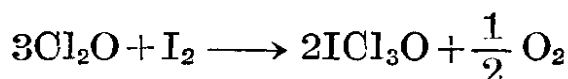


(3) 碘能使六氧化二氯的四氯化碳溶液很快地褪色，生成四

氧和五氧化二碘。

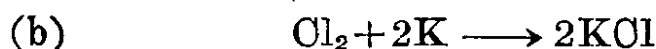
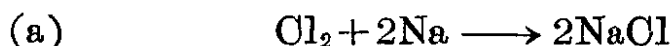


(4) 碘与一氧化二氯反应, 可生成一种不稳定的桔红色氧氯化物(三氯氧化碘)。



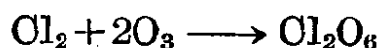
[24] K、Na

氯能与固体钾、钠结合成氯化物。

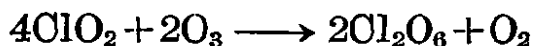


[25] O₃

(1) 将臭氧通至 15°C 的干燥氯气中, 即有六氧化二氯形成。

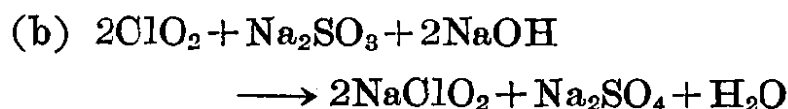
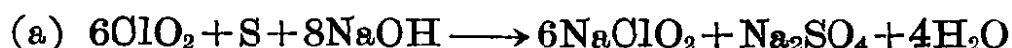


(2) 将干燥的二氧化氯与臭氧化的氧混和于合适的容器内, 同时温度控制在 15°C 左右, 这时有三氧化氯附在容器壁上, 并形成六氧化二氯而移至容器底部, 后者可用冰的冷阱收集之。



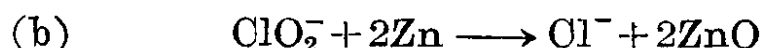
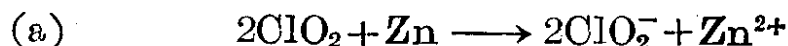
[26] S + NaOH

碱和硫(或和无机亚硫酸盐)的混合水溶液与二氧化氯反应, 即形成碱金属的亚氯酸盐, 反应的得率在室温时即很高。



[27] Zn

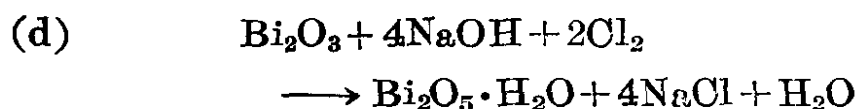
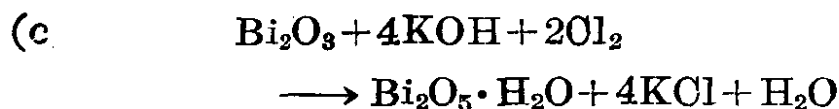
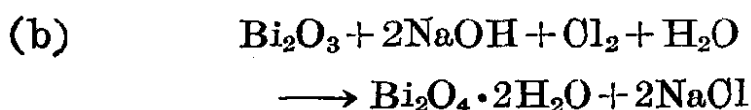
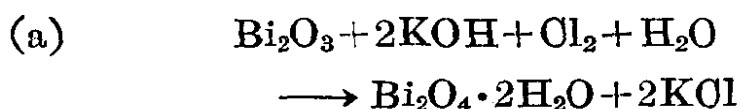
在中性溶液中, 锌可使二氧化氯还原为氯化物。



[28] Bi₂O₃ + NaOH (KOH)

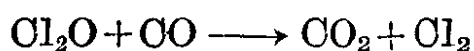
混悬在氢氧化钠(或氢氧化钾)沸稀溶液中的三氧化二铋, 可被氯氧化, 并形成黄色二水合四氧化二铋。在更浓的溶液中反应,

则有较高级的氧化物形成,如红色一水合五氧化二铋。

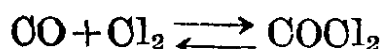


【29】 CO

(1) 一氧化二氯与一氧化碳在暗处 0°C 反应时,即形成二氧化碳和氯。

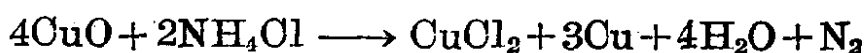


(2) 在光照下,氯与一氧化碳共加热至 170°C ,即有可逆反应发生,反应生成物为碳酰氯。



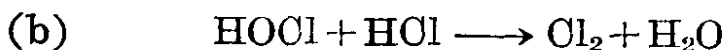
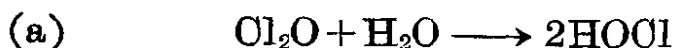
【30】 CuO

氧化铜与氯化铵作用后,即有下列反应发生。

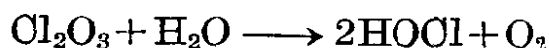


【31】 H₂O

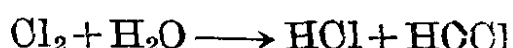
(1) 在一氧化二氯与水的反应(a)中形成的次氯酸量,可由反应(b)来估算。



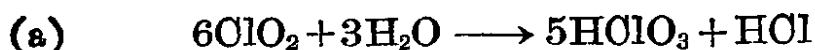
(2) 当三氧化二氯通入水中,即形成次氯酸。



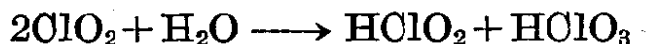
(3) 氯在水溶液中被水解,即生成盐酸和次氯酸。



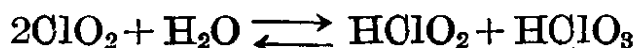
(4) 在暗处常温下,二氧化氯与水的反应是缓慢地进行的(a), 0°C 时反应停止, 100°C 时即有氧释出(b)。



(5) 在碳酸钙存在下, 二氧化氯的水溶液即分解为亚氯酸和氯酸。

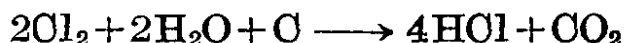


(6) 在没有碱的存在下, 二氧化氯的水解是缓慢的。



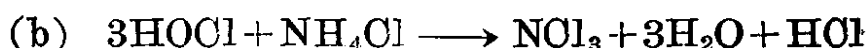
【32】 $\text{H}_2\text{O} + \text{C}$

氯与水在碳的存在下, 于 $0 \sim 130^\circ\text{C}$ 之间反应, 即生成盐酸和二氧化碳。



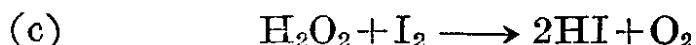
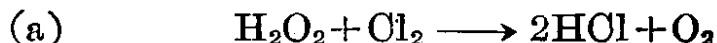
【33】 $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$

由漂白粉制备三氯化氮气体, 反应可分二步进行。



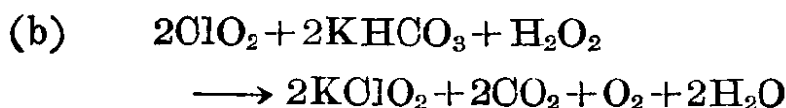
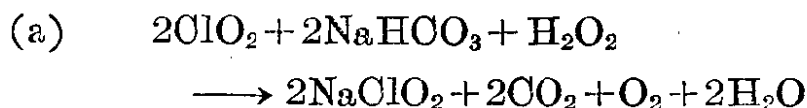
【34】 H_2O_2

过氧化氢很容易与氯反应而被分解。溴和碘与过氧化氢亦有相同的反应。



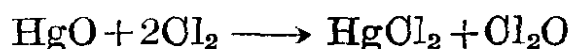
【35】 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaHCO}_3$

在室温下, 当二氧化氯被吸收在过氧化氢和碳酸氢钠的溶液中后, 即有高产率的亚氯酸钠形成。反应时亦有采用碳酸氢钾代替碳酸氢钠的, 这时即形成亚氯酸钾。在上述反应中, 过氧化氢和碳酸氢盐的摩尔比为 1:2。



[36] HgO

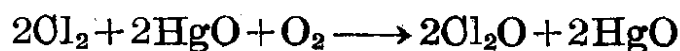
将已于 250~300°C 加热 4 小时的黄色氧化汞与浮石混和后, 加至水冷却的试管内, 并再通入氯气, 即有一氧化二氯形成。

**[37] HgO + H₂O**

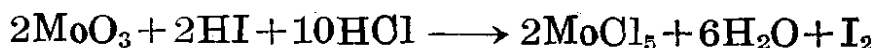
氧化汞与氯在水中反应, 即生成二氯氧化汞。

**[38] HgO + O₂**

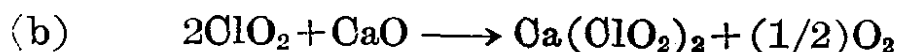
干燥的氯气与空气的混合物通过黄色氧化汞填充柱, 即有一氧化二氯形成。

**[39] MoO₃, HI**

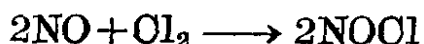
三氧化钼在盐酸的参加下, 可被氢碘酸还原。

**[40] Na₂O₂**

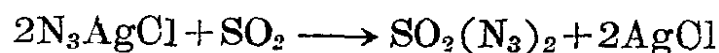
过氧化物的溶液可作为一种还原剂, 能使二氧化氯转化为相应金属的亚氯酸盐。从形成亚氯酸盐的效率看来, 过氧化钙的作用较过氧化钠更高。该反应可在室温下进行。

**[41] NO**

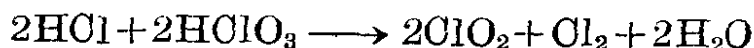
氯与一氧化氮在室温下即能缓慢反应, 生成亚硝酰氯。

**[42] SO₂**

在 -78°C 时, 将二氧化硫以吹泡方式导入氯化叠氮银的醚混悬液中, 结果后者即被分解。

**[43] HClO₃**

盐酸与氯酸加热时, 即进行分解, 形成二氧化氯和氯。

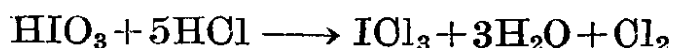


[44] HClO_4 (或 HNO_3)

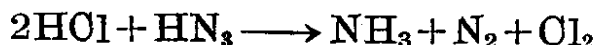
当盐酸与高氯酸混合时(a)或与硝酸(b)混合时, 均可产生氯。

**[45] HIO_3**

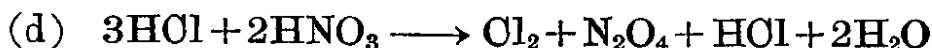
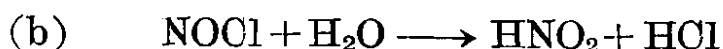
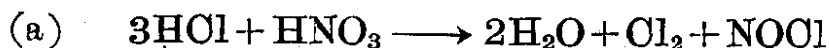
碘酸与浓盐酸作用时, 发生下列的反应。

**[46] HN_3**

当浓盐酸与1%叠氮酸处理后, 再加热至沸, 并在此温度维持1分钟, 结果有氮、氨和氯形成。

**[47] HNO_3**

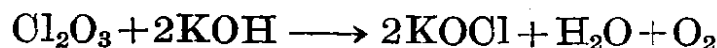
当盐酸与硝酸相互作用后, 即有下列反应发生。

**[48] $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

当氢氧化钙与氯反应时, 即转化为次氯酸钙。

**[49] KOH**

将三氧化二氯通入氢氧化钾溶液中, 即生成次氯酸钾。

**[50] NaOH**

(1) 氢氧化钠在水溶液中与氯反应, 即生成氯化钠, 次氯酸钠和水。



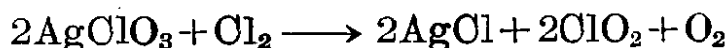
(2) 当二氧化氯与任何一种普通碱性水溶液(如氢氧化钠或氢氧化钙)一起反应, 即生成等摩的碱金属之亚氯酸盐和氯酸盐。

二氧化氯则一半是氧化,一半被还原。



[51] AgClO_3

在 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 时将纯净的干燥氯通入干燥的氯酸银后,即有二氧化氯生成。



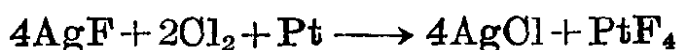
[52] $\text{AgF} + \text{H}_2\text{O}$

氟化银的水溶液与氯一起搅动,即有热量放出,同时又有氧释出。



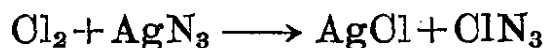
[53] $\text{AgF} + \text{Pt}$

当氟化银与氯和红热的铂反应时,即有氯化银形成。

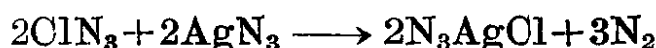


[54] AgN_3

(1) 在常温下,将氯气通至叠氮化银的稀混悬液中,即有叠氮化氯形成。

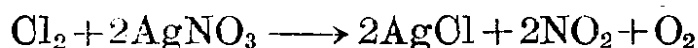


(2) 当叠氮化氯的戊烷、(二)乙醚、氯仿、丁烷、丙酮或二硫化碳溶液于 -78°C 与叠氮化银接触后,即形成深蓝色的氯化叠氮银。



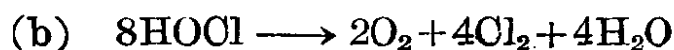
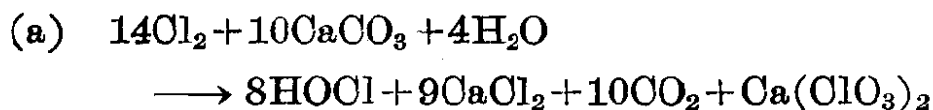
[55] AgNO_3

纯净的硝酸银在光照下与氯反应,即生成氯化银、二氧化氮和氧。

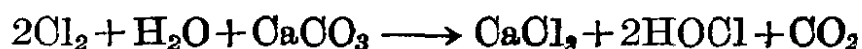


[56] CaCO_3

(1) 当氯通入热的氯化钙溶液(混悬有碳酸钙),即形成氧、次氯酸和氯酸钙。次氯酸分解后又再生出氯。

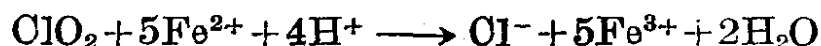


(2) 当冷的氯水与碳酸钙混合搅动后, 则所有的氯全部反应, 形成氯化钙、次氯酸及二氧化碳。如果原溶液中已含有氯化钙的量超过 25% 时, 则反应将不会发生。



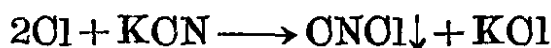
[57] FeSO₄

二氧化氯与硫酸亚铁在水溶液中的反应是十分快速的。二氧化氯可定量地还原为氯化物。



[58] KCN

将氯气通至由 1 份氰化钾和 2 份水组成的冰冷的溶液中, 同时将其释出的气体导入 U 形管或球状烧瓶中, 并用冰和盐使其冷却, 则在管或烧瓶内即形成氯化氰的针形结晶。

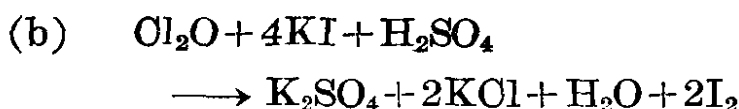
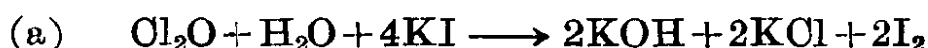


[59] KI

(1) 当氯与碘化物溶液反应时, 即可释放出与氯等量的碘, 其释放出的碘可用标准硫代硫酸钠溶液滴定, 便可推算氯的含量。

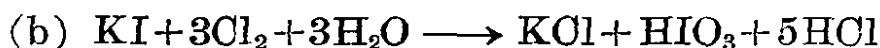
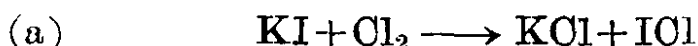


(2) 一氧化二氯的测定可根据其与碘化钾溶液反应后生成的碘(a), 应用标准硫代硫酸钠溶液滴定。在滴定前, 溶液必须进行酸化(b)。



[60] KI + H₂O

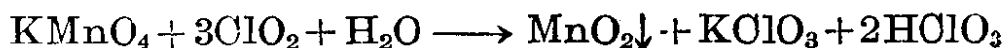
在大大过量的盐酸存在下, 当氯水加至碘化钾溶液中, 即有下列反应发生。



[61] KMnO₄

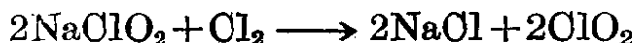
将二氧化氯的水溶液慢慢地与高锰酸钾水溶液处理, 直至淡

粉红色不褪为止, 然后该溶液过滤, 残渣经干燥后, 即为二氧化锰; 在滤液中则含有氯酸钾和氯酸。



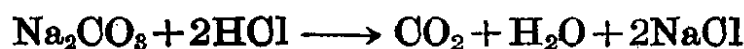
【62】 NaClO_2

当氯通入亚氯酸钠的浓溶液中时, 即形成二氧化氯。



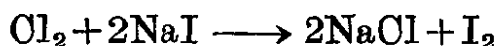
【63】 Na_2CO_3

将碳酸钠和盐酸在高温加热时, 即生成二氧化碳、水及氯化钠。



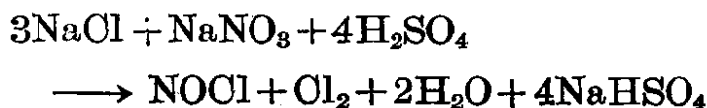
【64】 NaI

如果将氯溶解于水, 并用碘化钠重复处理, 即生成氯化钠和碘。



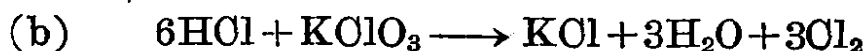
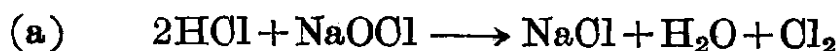
【65】 $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

将氯化钠、硝酸钠和硫酸加热至 300°C , 则有气体放出。



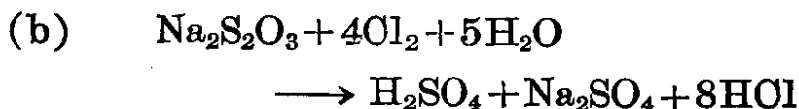
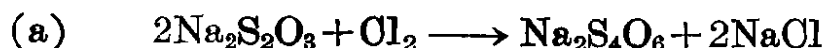
【66】 NaOCl 、 KClO_3

将盐酸加至次氯酸钠或氯酸钾溶液中时, 即有氯放出。



【67】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

在次氯酸盐溶液中有效氯的直接容量法测定中, 可以用硫代硫酸钠溶液滴定。以前对该反应的解释比较混乱, 现在可能有下列二种反应式:



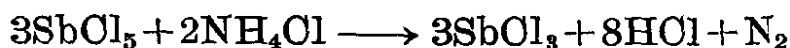
【68】 NH_4Cl

将氯通入浓的氯化铵水溶液中, 反应后即形成三氯化氮。



[69] SbCl_5

在加热时, 氯化铵可还原五氯化锑, 结果有三氯化锑形成。



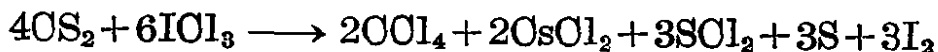
[70] $\text{TiCl}_3, \text{H}_2\text{O}_2$

三氯化钛与过氧化氢的盐酸溶液作用后, 即有四氯化钛形成。



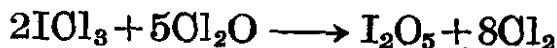
[71] CS_2

二硫化碳与三氯化碘反应后, 生成硫光气和碘及四氯化碳等。



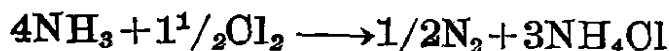
[72] ICl_3

一氧化二氯与三氯化碘反应, 生成五氧化二碘和氯。

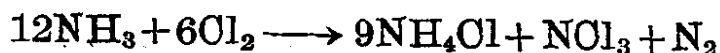


[73] NH_3

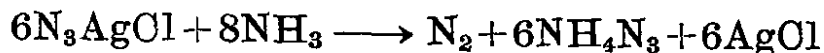
(1) 如果氨和氯以 4:3 的摩尔比进行反应时, 即形成氯化铵和氮。



(2) 氨与氯反应, 生成氯化铵、三氯化氮和氮。



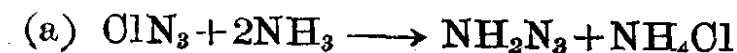
(3) 在 -78°C 时, 将氨以吹泡形式导入氯化叠氮银的醚混悬液中, 结果后者即被分解。

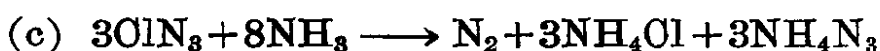
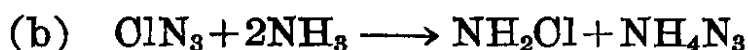


(4) 氨和盐酸作用时, 即生成氯化铵。



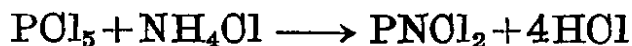
(5) 当叠氮化氯经氮稀释后之气流, 在常压下导入液氨中; 则在试剂的接触面有黄色液体形成(a), 同时有溶解于液氨的白色固体生成(b)。如叠氮化氯经相当大的稀释后, 再与大大过量的氨反应, 则有氮释出(c)。





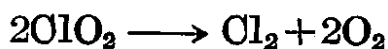
【74】 PCl_5

五氯化磷与氯化铵在 $145 \sim 160^\circ\text{C}$ 间反应时,即有下列反应发生。

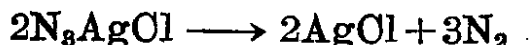


【75】 加热

(1) 二氧化氯在暗处于 100°C 加热时,即迅速分解成氯和氧。

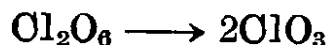


(2) 当由叠氮化氯与叠氮化银反应后生成的蓝色非水混悬物(氯化叠氮银)的温度,由 -78°C 予以徐徐升高,则在 -25°C 时,其颜色完全改变,并留有白色氯化银的混悬物。



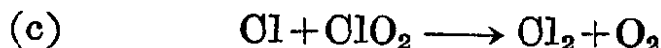
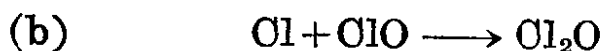
【76】 加热 + 光照

六氧化二氯在四氯化碳溶液中遇热(2°C)即迅速分解,绿光能加速反应的进行。

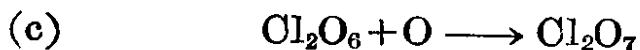
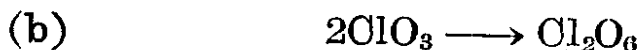


【77】 光照

(1) 在一氧化氯的光分解中,它的链可被下列反应而打断。

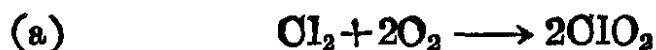


(2) 二氧化氯在四氯化碳中经光分解后,即形成三氧化氯(a),后者又可聚合(b),并与氧反应,生成七氧化二氯(c)。



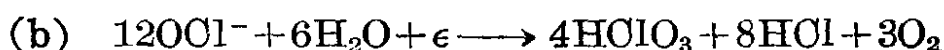
【78】 光 + O_2

二氧化氯的光合成过程可有以下几个反应:



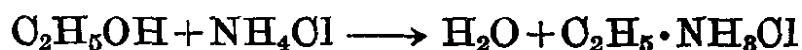
【79】 ϵ

在电解盐溶液时所形成之氯酸盐和高氯酸盐，或可由下列可能之反应解释之。



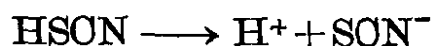
【80】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

氯化铵与乙醇作用后，将有水和氯化乙基铵形成。



硫氰酸根离子 SCN^-

硫氰酸(HSN)是带有辛辣气味的无色液体，很不稳定。在 5°C 结冰， 85°C 沸腾，溶于水和醇。在水溶液中，硫氰酸易离解为离子，故为强酸(相当于盐酸的强度)。



硫氰酸在保存时，其水溶液的稳定性一般较其无水物大，但其盐类则较其酸本身要稳定得多。

硫氰酸的盐统称为硫氰酸盐(或硫氰化物)，大多数硫氰化物溶解于水；银、铜、汞及金的硫氰化物则不溶于水。

硫氰酸铅难溶于水，与水煮沸即分解。

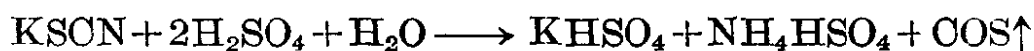
硫氰酸根离子的反应

【1】 稀无机酸

稀无机酸在硫氰酸盐溶液中并无反应发生。

【2】 浓硫酸(7摩/升)

浓硫酸与硫氰酸盐作用时,在冷时则有黄色反应发生,但在加热时,则反应剧烈,并放出硫化羰(燃烧时呈蓝色火焰)。



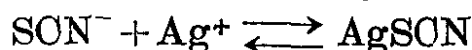
注 如果硫酸的浓度更高,则将有 COS、HCOOH、CO₂、SO₂ 等气体发生,同时有硫沉积出来。

【3】 钙、钡、镉的盐类

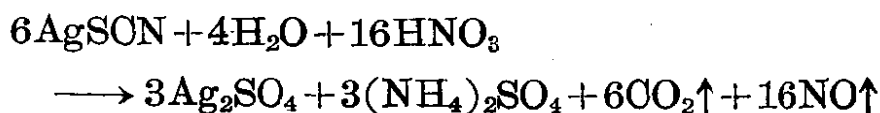
钙、钡、镉的盐类在硫氰酸盐溶液中并无反应发生。

【4】 硝酸银

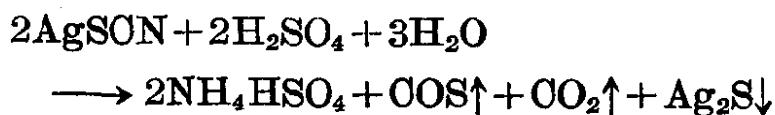
硝酸银在硫氰酸盐溶液中,生成白色凝乳状硫氰酸银沉淀。



此沉淀不溶解于稀硝酸,难溶于氢氧化铵,这种溶解是由于形成小量的 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子所致。它与浓硝酸在水浴上加热时,则所有硫氰酸银完全分解(卤化银无此作用)。

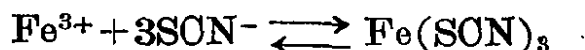


此沉淀与浓硫酸煮沸,则有黑色硫化银沉淀生成。



【5】 铁盐

铁盐加至硫氰酸盐溶液中,生成血红色化合物,即硫氰酸铁。

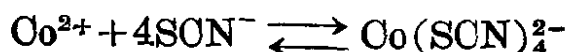


这个化合物的染色力相当大,故为铁离子或硫氰酸根离子极灵敏的试验。这个试验往往因其他能还原铁离子,或有与铁离子形成络离子的各种离子的存在,而受到影响(见铁离子的反应)。

此沉淀溶于醚及醇。

【6】 钴盐

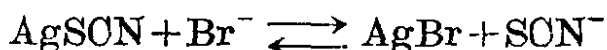
钴盐与浓的硫氰酸盐溶液(在这个浓溶液中加入其原体积约一半的醇)生成深蓝色 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 离子,但无沉淀形成(此与氰化物、亚铁氰化物及铁氰化物不同)。



这个络离子的稳定度并不太大，通常在这里需要高浓度的试剂来促使反应向右，以便保证使其形成有色络离子。醇在这里是用以增加络离子的稳定度，亦即增强溶液的颜色。

【7】 溴化钾

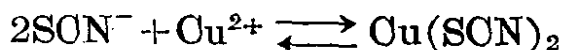
当溴化钾加至新鲜沉淀的硫氰酸银中时，结果后者被分解而使硫氰酸根离子走向溶液，这是因为溴化银的溶度积值小于硫氰酸银的溶度积值之故。



假使这个溶液用稀盐酸微微酸化，并加入氯化铁，则立刻有血红色的硫氰酸铁呈现。

【8】 铜盐

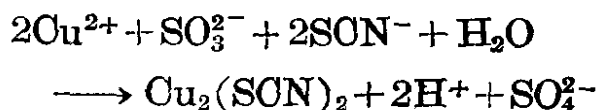
铜盐加至硫氰酸盐溶液中，生成黑色硫氰酸铜沉淀。



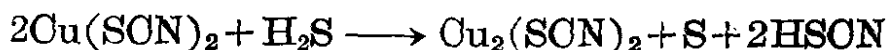
这个化合物在普通情况下并不稳定，而有如氰化铜和碘化铜的分解反应发生。



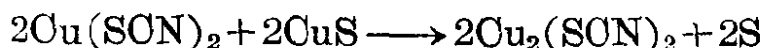
当铜盐加入时，如果有亚硫酸或其他还原剂存在于溶液中时，则立即有白色硫氰酸亚铜生成（不溶于稀盐酸和稀硫酸）。



在上述黑色硫氰酸铜沉淀的溶液中，通入硫化氢至有近似白色沉淀发生：

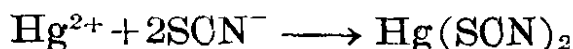


当浮在上面的蓝色铜盐溶液，由于形成硫化铜而致溶液变为棕色时，则停止通入硫化氢，然后将溶液静置数小时。此时在上述反应中生成的硫氰酸，将受到硫化铜存在的影响，而发生如下反应：



【9】 硝酸汞

硝酸汞遇硫氰酸盐，生成白色硫氰酸汞沉淀。



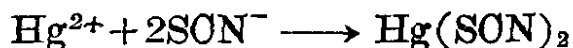
此沉淀极难溶于水,但易溶于过量的硫氰酸钾溶液。



干燥的 $\text{KHg}(\text{SCN})_3$ 被加热时,则将徐徐膨胀。

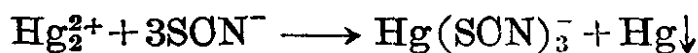
【10】 氯化汞

氯化汞遇硫氰酸盐,须经长久放置,才有沉淀形成。

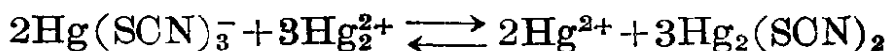


【11】 硝酸亚汞

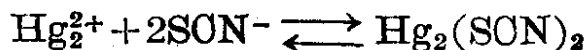
硝酸亚汞遇硫氰酸钾生成灰色至黑色沉淀。当硝酸亚汞溶液逐滴加入尚浓的硫氰酸钾溶液中,则有灰色金属汞的沉淀首先呈现,而溶液则含有硫氰酸汞钾。



如果硝酸亚汞继续加至不再有汞被沉淀时,即将溶液过滤,滤液则含有硫氰酸汞钾;倘再加更多的硝酸亚汞,则有纯粹的白色硫氰酸亚汞沉淀形成。

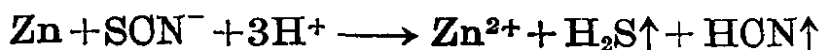


但假定以极稀的硫氰酸钾溶液加至极稀的硝酸亚汞溶液中,则可直接得到白色硫氰酸亚汞的沉淀。



【12】 锌

在硫氰酸盐的酸性溶液中,锌能把它还原至氰化氢和硫化氢:

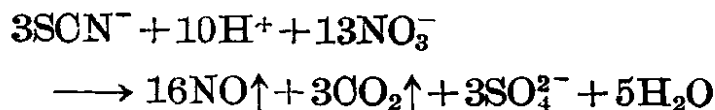


【13】 硝酸

稀硝酸与硫氰酸盐在加热时发生分解作用,并有红色反应生成,同时有一氧化氮、氰化氢放出。



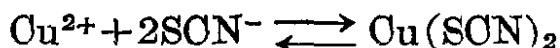
浓硝酸能分解硫氰酸盐而形成氧化氮、二氧化碳及硫酸。



其他高锰酸钾、溴及过氧化氢等氧化剂亦能分解硫氰酸盐,结果有 SO_4^{2-} 离子生成。

【14】 联苯胺和铜离子

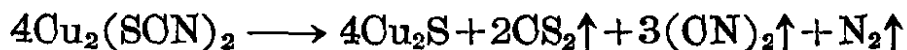
联苯胺和铜离子加至硫氰酸盐溶液中,由于联苯胺的氧化,即生成深蓝色醌式化合物(Meriquinoid compound)。这个反应的过程可从氰化物的相似反应推论之。



这个新生氧于是氧化联苯胺至醌式化合物。

【15】 灼烧

碱金属的硫氰酸盐在灼烧时即迅速熔化,且均有不断的颜色反应发生,如黄色、棕色、绿色,最后为蓝色;在放冷时则又变为白色。重金属的硫氰酸盐熔化时,均分解为硫化物,放出二硫化碳、双氰及氮。例如硫氰酸亚铜依照下列的方程式而分解。



硫氰酸汞在加热时,发生极大的膨胀。

【16】 碳酸钠

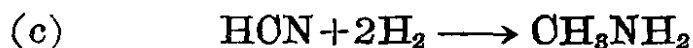
固体硫氰酸盐与碳酸钠及木炭共灼烧时生成熔体,后者用水润湿后放在银片上,即有硫化银黑斑生成。

【17】 硫酸铜-吡啶(Pyridine)

当硫氰酸盐的中性溶液加至含有几滴吡啶溶液的铜盐稀溶液中,即有 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$ 组成的淡黄绿色沉淀形成;后者溶解于氯仿,并有翠绿色的颜色发生。氰化物能干扰这个反应,且过量的吡啶必须予以避免。

【18】 H_2

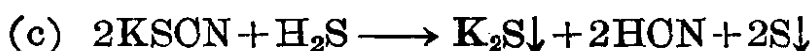
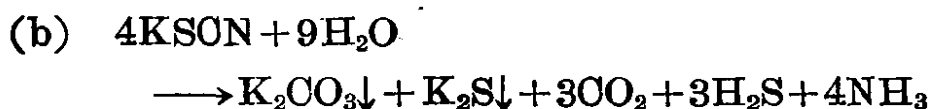
当硫氰酸被氢还原时,即有氨和硫代甲醛及甲胺形成。



【19】 H_2 、 H_2O 、 H_2S

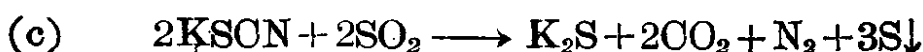
干燥的氢气在升高的温度下连续通至硫氰酸钾上,通气时间为3小时,即生成硫化钾。水蒸气和硫化氢气体也有类似的反应

发生。



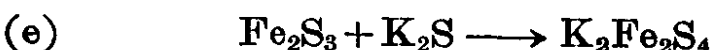
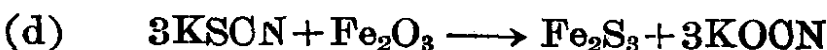
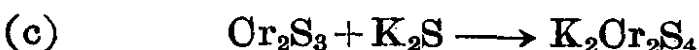
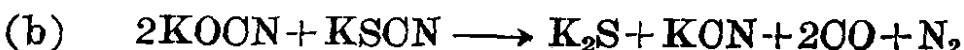
【20】 CO_2 、 SO_2

硫氰酸钾在二氧化碳气流中于升高的温度下加热 30 分钟,即形成氰酸钾和硫。硫氰酸钾与二氧化硫亦有类似反应发生。



【21】 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3

在加热至熔点的 10 克硫氰酸钾中加入 1 克氧化铬,然后剧烈加热 1 小时,即得淡灰绿色的结晶。硫氰酸钾与氧化铁亦有同样的反应发生。



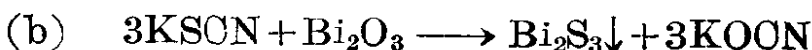
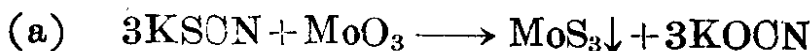
【22】 H_2O_2

硫氰酸可被过氧化氢氧化为氢氰酸及硫酸。



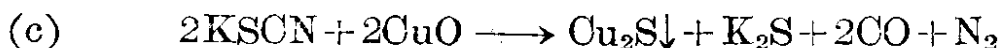
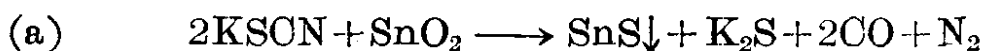
【23】 MoO_3 、 Bi_2O_3

10 克硫氰酸钾置于瓷坩埚中,加入 2 克三氧化钼,即生成三硫化钼。硫氰酸钾与三氧化二铋亦有同样反应发生。



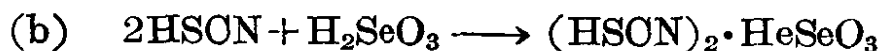
【24】 SnO_2 、 CuO

硫氰酸钾置于瓷坩埚中加热,加入小量二氧化锡,反应后的产物是硫化亚锡,除此之外,还有小量水溶性的硫代锡酸钾。一氧化铜与硫氰酸钾亦有类似反应发生。



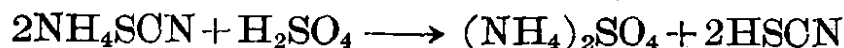
【25】 $HCl + H_2SeO_3$

硫氰酸盐和亚硒酸(在盐酸参加下)作用时,即有硫氰酸-亚硒酸形成。



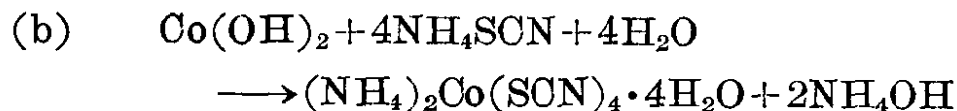
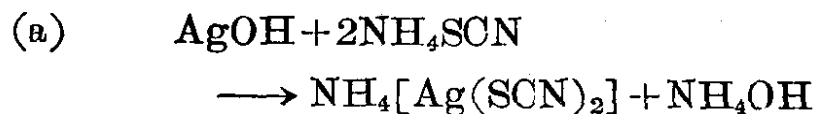
【26】 H_2SO_4

当 100 份(重量)硫氰酸铵的粗粉溶解于 65 份(重量)浓硫酸和 100 份(重量)水的混合液中(置于有塞的量筒内),则将有硫氰酸生成。



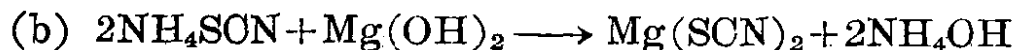
【27】 $AgOH, Co(OH)_2$

当氢氧化银或氢氧化钴与 10% 硫氰酸铵溶液煮沸时,即有下列反应产物生成。



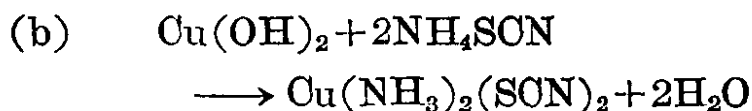
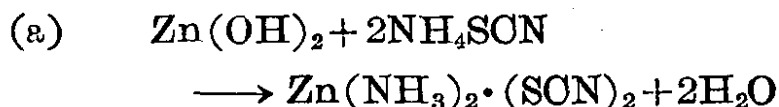
【28】 $LiOH, Mg(OH)_2$

当碱金属和碱土金属的氢氧化物与 10% 硫氰酸铵溶液煮沸后,均能将硫氰酸铵完全转变为相应的硫氰酸盐。



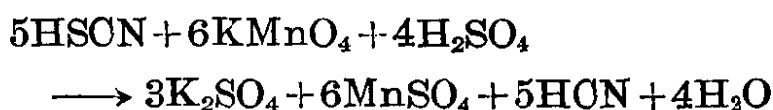
【29】 $Zn(OH)_2, Cu(OH)_2$

当氢氧化锌或氢氧化铜与 10% 硫氰酸铵溶液煮沸时, 硫氰酸铵即部分地被水解并形成伴有络阳离子的盐。



【30】 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

在酸性溶液中倘以硫氰酸滴定高锰酸钾时, 则有下列反应发生。



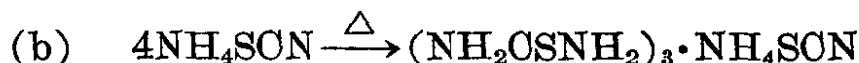
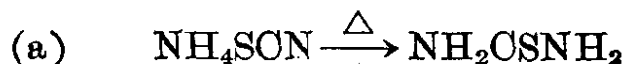
【31】 MgCO_3

将碳酸镁溶解于硫氰酸溶液中, 即有硫氰酸镁形成。

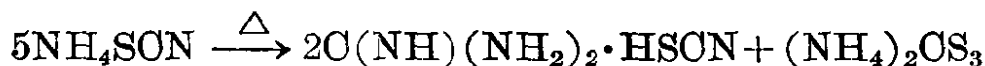


【32】 加热

(1) 当硫氰酸铵在 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 加热时, 即转变为硫脲。在 $130 \sim 145^\circ\text{C}$ 时, 即有加成化合物形成。



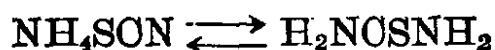
(2) 当硫氰酸铵在 170°C 加热一个长时间 (100~120 小时), 即有全硫碳酸铵和硫氰酸胍形成。



(3) 当硫氰酸铵在 $190 \sim 200^\circ\text{C}$ 加热时, 即转变为硫氰酸胍, 并有硫化氢释出, 且亦有若干二碳化碳形成。

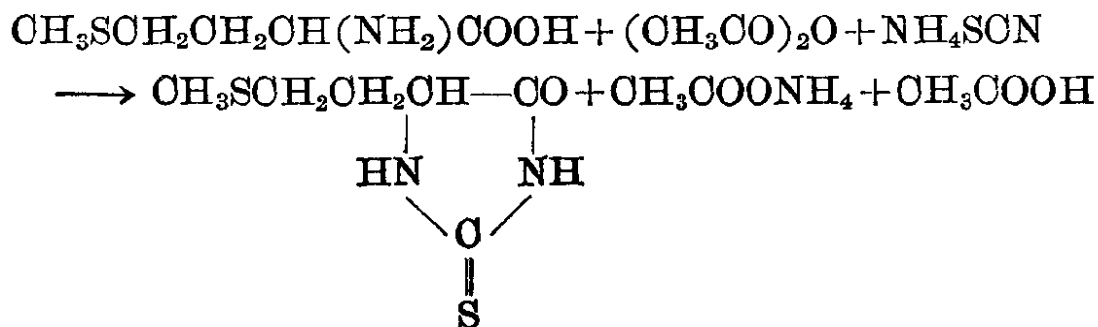


(4) 当硫氰酸铵在含水的硫酸溶液中加热至 110°C , 或单独在 150°C 以上加热时, 将自动且又可逆性地转变至硫脲。



【33】 蛋氨酸、 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

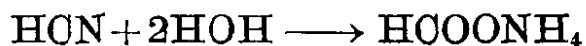
蛋氨酸(methionine)与硫氰酸铵和乙(酸)酐一起放在水浴上加热;当加入水时,即有红色油状物蛋氨酸乙内酰硫脲(methionine thiohydantoin)形成。



氰离子 CN^-

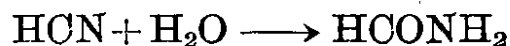
氢氰酸是无色液体,具有苦杏仁的气味,剧毒,在 26.5°C 时沸腾。液态 HCN 及其蒸气在空气中燃烧呈紫色火焰。 HCN 易溶于水、醇及醚。

氢氰酸为极弱的酸。它离解为离子较碳酸还差,其水溶液不能保持永久,很快地有棕色沉积出现,并有甲酸铵形成。



倘有小量的无机酸加入其水溶液中,则可以保持较久,但即使如此,在相当时间之后仍有氨和甲酸形成。

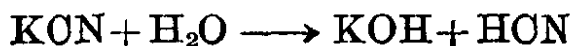
冷浓盐酸可使氢氰酸转变为甲酰胺(Formamide):



但当加热时,则该化合物即分解为一氧化碳和氨。

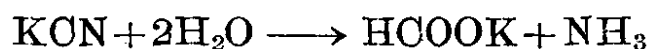
氰化物(即氢氰酸的盐)中,碱金属和碱土金属的氰化物以及氰化汞均溶于水;其余的氰化物则不溶。不溶于水的氰化物易溶于氰化钾的溶液中,生成氰络合物。

氰化物[氰化汞例外]的水溶液,由于水解而呈碱性反应。



氰化汞不是电解质,故不能呈现氰化物的离子反应。

氰化物的水溶液放置时逐渐分解,生成甲酸盐及氨。

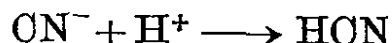


氰化物遇酸即被分解,即使是弱酸(碳酸),亦可分解。

氰离子的反应

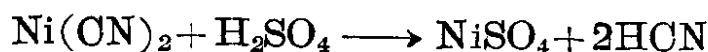
【1】 稀盐酸、稀硫酸、乙酸和碳酸

稀盐酸、稀硫酸、乙酸和碳酸在冷时能分解所有可溶性氰化物(氰化汞例外),并有氢氰酸游离出来(但盐酸可将氰化汞分解而放出 HCN)。

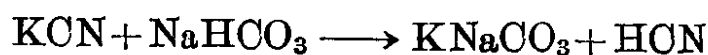


氢氰酸的沸点较室温稍高,故在常温时,即有若干被挥发。因为它是极毒的毒物,故在进行试验时,当严格注意安全,且一般应采用小量。

不溶性的氰化物只有在加热时才能用稀酸将它分解。

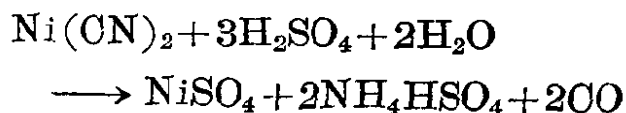


碳酸氢钠溶液所产生的 H^+ 离子浓度亦足以分解氰化物,故氰化物与碳酸氢钠一起煮沸时, CN^- 离子即呈挥发性形态逸出。



【2】 浓硫酸

浓硫酸在加热时可分解所有氰化物(包括络合物和简单物),其反应结果,金属成为硫酸盐或酸式硫酸盐,氮成为酸式硫酸铵,而碳则成为一氧化碳。

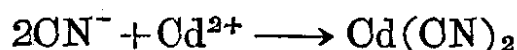


【3】 钙和钡盐

钙和钡盐与氰化物溶液作用时,并无反应发生。

【4】 镉盐

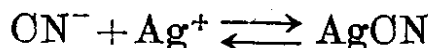
镉盐与浓的氰化物溶液生成白色氰化镉沉淀。



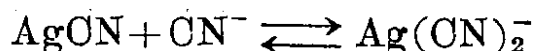
这个化合物的溶解度相当大，故假定在第三节中因镉离子而形成沉淀时，则它将仍有足量的浓度被保留在溶液中，因此它在第四节中被鉴定时，并无任何困难发生。

【5】 硝酸银

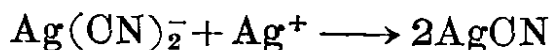
硝酸银和氰化物溶液生成白色凝乳状氰化银沉淀。



此沉淀溶解于过量的 CN^- 离子溶液中。

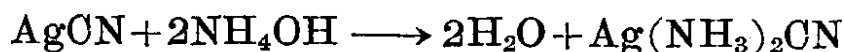
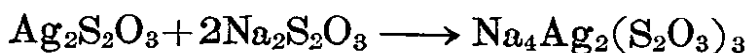
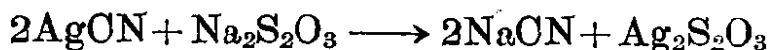


如果有较多的 Ag^+ 离子加入，则将分解 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 络离子，而所有 CN^- 则被沉淀为氰化银。

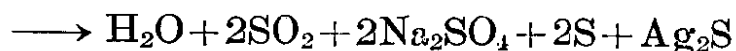
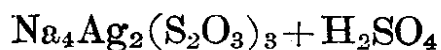
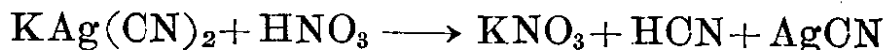


由此可见，一定要用过量的硝酸银才能完全沉淀氰化物。

氰化银不溶于稀硝酸，但加热时溶于浓硝酸（与 Cl^- 离子不同），易溶于氢氧化铵、硫代硫酸钠及碱金属氰化物（在上面已有叙述）。这种溶解是由于形成络离子之故，这种情况较为常见。

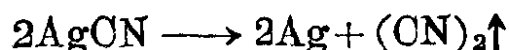


在络合物溶液中，倘加酸至呈酸性反应时，络合物即分解，且从氨络合物和氰络合物中重新析出氰化银；而 $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ 分解时，则生成硫化银。



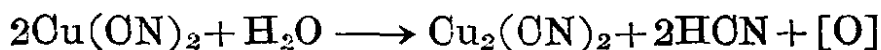
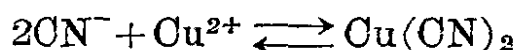
氰化银和浓盐酸在加温时即分解为氯化银，并放出氢化氰（与氯化银、溴化银、碘化银不同）。

将氰化银灼烧，则有氰气、金属银及棕色难挥发的仲氰生成，后者倘再予加热则完全挥发掉，而到最后只有纯粹的银被留下。



【6】 乙酸联苯胺和铜盐

乙酸联苯胺和铜盐的混合液与氰化物相遇后, 由于联苯胺的氧化而形成蓝色醌式化合物(Meriquinoid compound)。



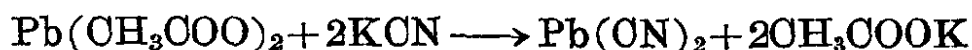
新生氧即将联苯胺氧化至蓝色醌式化合物(见本书铅离子项下所述)。

这个反应与硫氰酸盐相同, 但即使有硫氰酸盐存在, 氰化物仍可依靠这个反应而鉴别之:

将含有氰化物和硫氰酸盐的溶液用乙酸酸化, 于是氢氰酸(系一弱酸)即被游离出来。较强的硫氰酸则并不形成至任何程度。它亦甚易溶于水。加若干碳酸氢钠至溶液中, 结果有二氧化碳放出, 同时将容易挥发的氢氰酸带出溶液。取纸一片用硫酸铜和联苯胺的溶液润湿后, 放在逸出的气体处, 则将因氢氰酸的作用而变为蓝色。这个纸片必须放置在高出液面相当距离处, 这样使含有硫氰酸盐的溶液, 在气体喷出时, 可不致直接接触到纸片。

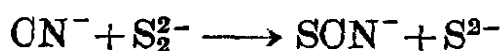
【7】 乙酸铅

乙酸铅溶液遇氰化物即生成白色氰化铅沉淀。

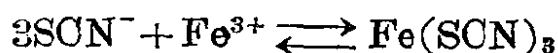


【8】 多硫化铵

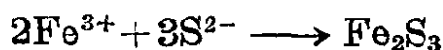
氰化物溶液用过量的多硫化铵处理后, 蒸发至干, 则将转变为硫氰酸盐。



假使其残渣用盐酸酸化而使硫化物破坏, 并另加氯化铁, 则有血红色硫氰酸铁生成。

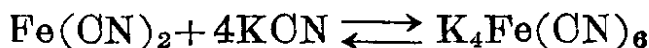
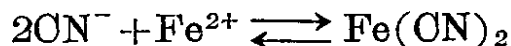


如果在加入氯化铁之前, 不先加盐酸破坏硫化铵, 则铁离子将与硫化铵产生黑色硫化铁沉淀。

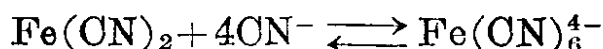
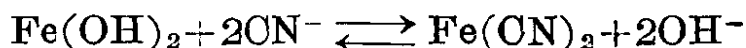
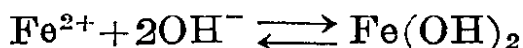


【9】 普鲁士蓝的形成

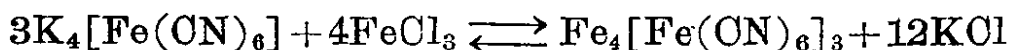
假定有若干亚铁盐加至氰化物溶液中, 即有氰化亚铁的沉淀形成, 后者倘被允许溶解于过量的附加的氰化钾中, 结果即形成亚铁氰化钾。



这个反应在碱性溶液中较易进行。

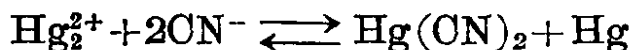


当这个溶液用盐酸微微酸化, 并加氯化铁, 则有普鲁士蓝的蓝色沉淀形成。

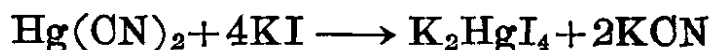


【10】 硝酸亚汞

硝酸亚汞与碱金属的氰化合物生成灰色金属汞沉淀(这个反应与碱金属的氯化物、溴化物或碘化物不同)。



氰化汞和过量的碘化钾溶液作用时, 则生成下列的反应。

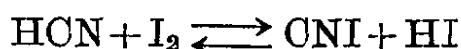
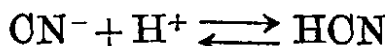


在氰化汞的溶液中倘被通入硫化氢, 则有硫化汞沉淀, 并有氢氰酸形成。



【11】 蓝色碘化淀粉溶液

蓝色碘化淀粉溶液遇微量的碱金属氰化物和小量的硫酸即行褪色, 碘与氢氰酸(碱金属氰化物遇硫酸即生成氢氰酸)联接, 形成碘化氰和氢碘酸。



这个反应很灵敏, 但许多其他物质亦能使蓝色碘化淀粉溶液褪色。

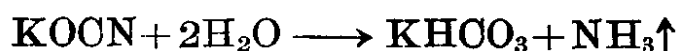
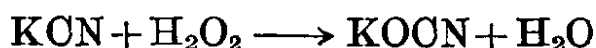
【12】 硫化铜试验

氰化物的溶液能迅速溶解硫化铜而形成无色的氰亚铜酸钾。



【13】 过氧化氢

过氧化氢(30%)与固体氰化物作用时,后者被氧化为氰酸盐(OCN^- 离子)。这个反应,一般在反应物加热起泡时进行,此时有氨放出。

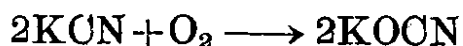


【14】 高锰酸钾

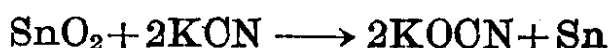
高锰酸钾不能氧化氰化物的溶液,故氰化物的溶液不能使高锰酸钾溶液褪色。

【15】 加热

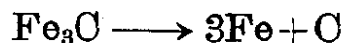
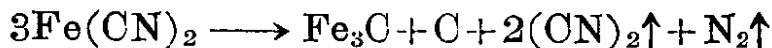
碱金属和碱土金属的氰化物,在不与空气接触下加热熔化时并不分解;但在空气中加热,则它们依靠亲和力而吸收氧,因而形成氰酸盐。



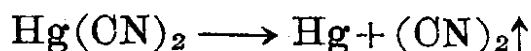
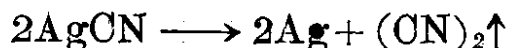
通常碱金属氰化物是强还原剂,例如氰化钾与氧化锡熔化时,锡即被还原析出。



二价重金属的氰化物在无空气的情况下灼热时,均被分解为氮及金属的碳化物,后者往往再继续分解为金属和碳。



三价金属的氰化物在游离状态者很少见到。贵金属的氰化物在灼热时,均被分解为金属和氰。

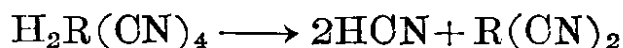
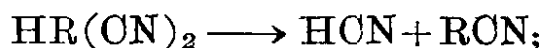


重金属的氰化物的特殊性质,是都能迅速溶解于碱金属的氰化物溶液中,形成非常稳定的络合物,这种络合物可认为是下列酸

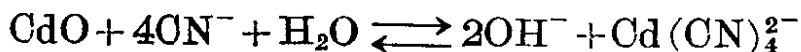
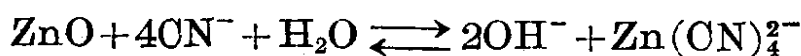
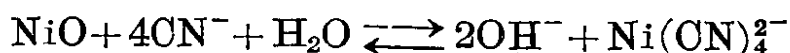
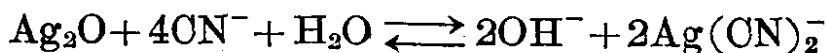
的盐类:



上式中的 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 等分别表示一价、二价及三价金属。其中前二种均不太稳定, 它们都被分解为氢氰酸和氰化物(一旦它们呈游离状态时, 立即分解)。



通常由这些酸得到的氰化物, 当与稀盐酸或稀硫酸在冷时处理, 即有氢氰酸放出。这些化合物有: $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 、 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ 等。这些盐类通常认为是络合物, 因为它们的水溶液几乎不含有重金属离子; 它们不能被苛性碱、碱金属碳酸盐或氨所沉淀。基于这个事实, 则这些金属的氧化物均溶解于碱金属的氰化物, 而形成下列络盐。

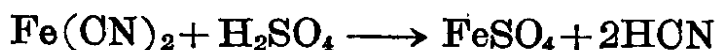
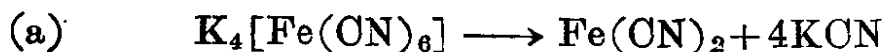


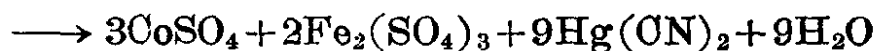
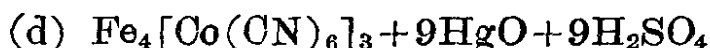
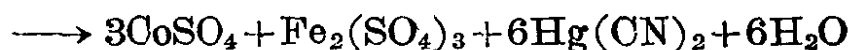
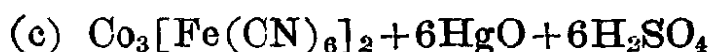
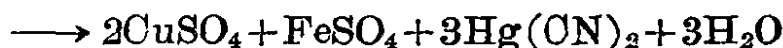
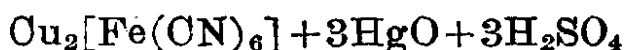
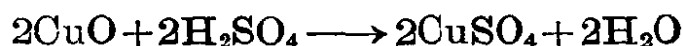
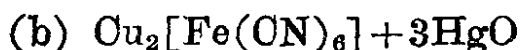
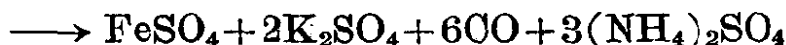
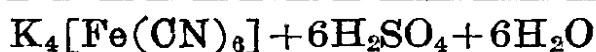
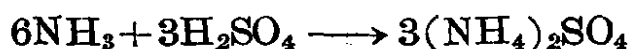
硫化氢分解这种银和镉盐并不困难, 对锌盐则微能分解, 对镍盐则完全不能分解。

至于这种形式 $\text{H}_3\text{R}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 和 $\text{H}_4\text{R}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ 的酸与上述的酸相反, 在游离状态下十分稳定, 通常可由它们的盐类用冷的稀无机酸酸化后获得, 且反应时并不损失氢氰酸; 但当酸溶液加热时, 则氢氰酸即被放出。

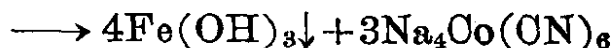
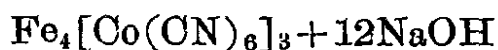
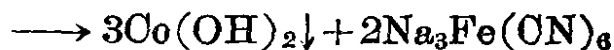
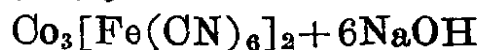
【16】 浓硫酸或氧化汞

重金属氰化物易溶于过量的氰化钾, 生成氰络合物而具有复杂的阴离子, 例如 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{CN})_8^{6-}$ 等, 它们不为硫化氢、氢氧化钠、碳酸钠等作用而分解, 但可用浓硫酸或氧化汞分解。



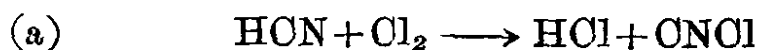


在上述的反应式中可以见到,复杂的氰化物已被完全分解,但对于已被分解的金属离子,却不知道究竟那一种金属包含在络合物中。为了解决这个问题,可将复杂的氰化物在分解其络离子之前,先用氢氧化钠或碳酸钠处理,这时阳离子的金属呈沉淀析出,而复杂的阴离子则转入溶液中。然后再分解络离子,以确定那一种金属包含在其中。



[17] Cl_2

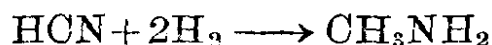
当氯通入由氰化氢饱和的乙醇溶液后,即形成氯化氰(a),若在水溶液中,则氯化氰分解为氯化铵和二氧化碳(b)。





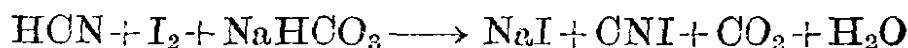
[18] H₂

当氰化氢与氢作用时,可能生成下列产物。



[19] I₂ + NaHCO₃

氢氰酸和碘在碳酸氢钠溶液中作用时,即生成碘化氰。



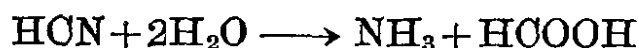
[20] K + C₂H₅OH

氰化氢气体通入钾的乙醇溶液后,即生成氰化钾。

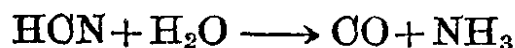


[21] H₂O

(1) 氢氰酸与水作用时,即转变为氨和甲酸。

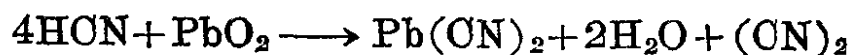


(2) 氢氰酸和硫酸在加热时,可吸收1摩水,并形成一氧化碳和氨。



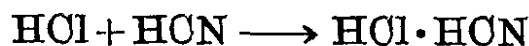
[22] PbO₂

氢氰酸能还原二氧化铅,并有氰化铅形成。



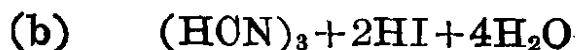
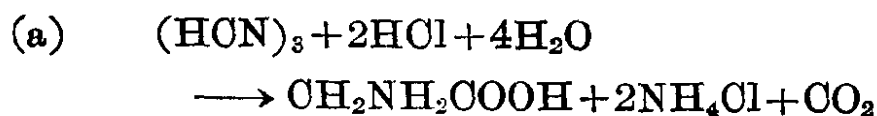
[23] HCl

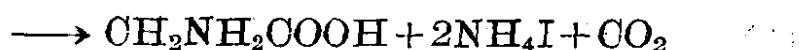
氯化氢和氰化氢即使在低温时,亦能发生反应而生成白色固态物。



[24] HI

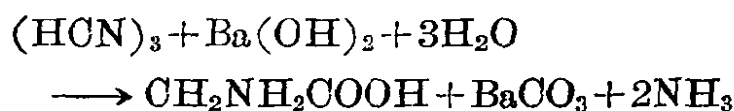
氢碘酸(或氢氯酸)能分解三聚氢氰酸为氨基乙酸、碘化铵(或氯化铵)及二氧化碳。





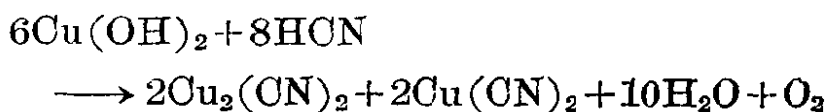
[25] Ba(OH)₂

氢氧化钡的水溶液能分解三聚氢氰酸为氨基乙酸、氨和碳酸钡。



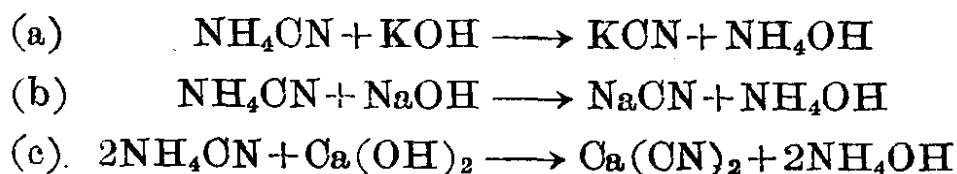
[26] Cu(OH)₂

氢氰酸与氢氧化铜作用时,即生成氰化亚铜、氰化铜、水和氧。



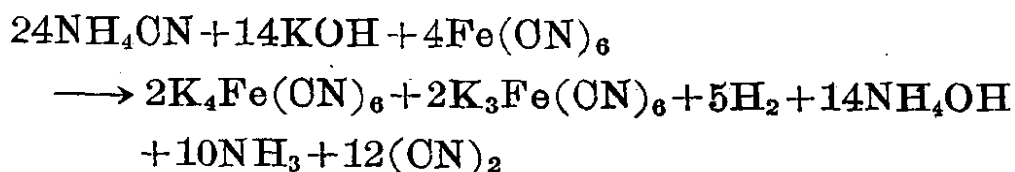
[27] KOH

当氰化铵(系由煤气和氨的混合物燃烧而得)分别与氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钙的溶液作用时,即有氰化钾、氰化钠或氰化钙形成。



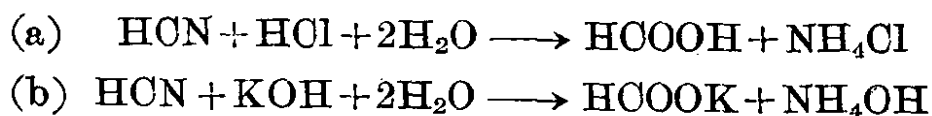
[28] KOH + Fe

当氰化铵的气流直接通入氢氧化钾溶液(溶液中混悬有铁粉,应振摇以混悬之),则有亚铁或铁氰化钾形成。



[29] KOH、HCl

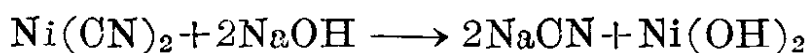
在测定小量的氢氰酸(定量测定)时,常以下列的反应式为基础。



[30] NaOH 或 Na₂CO₃

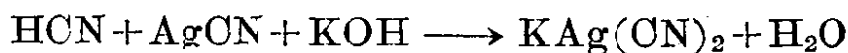
不溶性的氰化物与氢氧化钠或饱和的碳酸钠溶液煮沸时,

CN⁻ 离子即转入溶液。



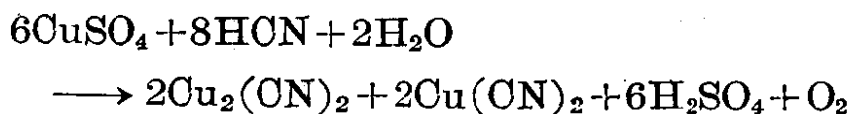
【31】 AgCN + KOH

氰化氢在水溶液中与氰化银及氢氧化钾反应，生成氰化银钾。



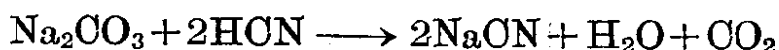
【32】 CuSO₄

当硫酸铜与氢氰酸的水溶液作用时，硫酸根并不变化。



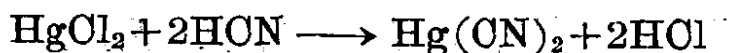
【33】 Na₂CO₃

碳酸钠在 450°C 与氢氰酸作用时，即生成氰化钠、水和二氧化碳。



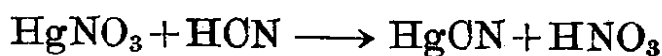
【34】 HgCl₂

氢氰酸的水溶液和氯化汞的水溶液作用时，即生成氰化汞和盐酸。



【35】 HgNO₃

稀的氢氰酸溶液加至硝酸亚汞溶液中，即有氰化亚汞沉淀形成。



一、附 氰 (CN)₂ 的有关反应

【1】 H + e

氰与氢在无色放电的感应下，即化合成氢氰酸。



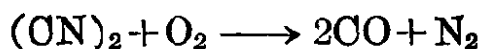
【2】 Hg + e

在汞的存在下，电热的丝可分解氰，结果有氰化汞形成。

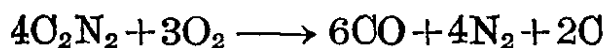


[3] O_2

(1) 氰燃烧时即形成一氧化碳和氮。

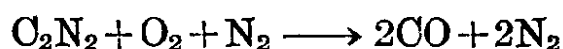


(2) 当氰与氧的混合物在室温和常压下, 如遇电火花或爆炸剂, 将会发生爆炸。



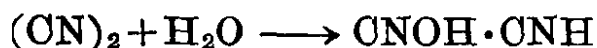
[4] $\text{O}_2 + \text{N}_2$

当氰与氧和氮的混合物在室温和常压下, 将会发生爆炸。

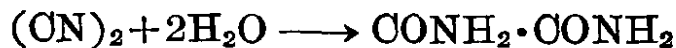


[5] H_2O

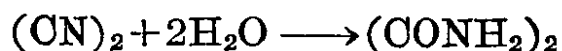
(1) 当氰被导至含有 0.5% 水的乙酸中后, 即有下列反应产物生成。



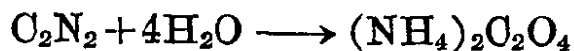
(2) 当氰被导至浓的氢碘酸溶液中, 碘首先被释出, 并有草酰胺形成。



(3) 吸收在盐酸(44%)中的氰与水反应后, 即形成草酰胺, 盐酸在这里作为催化剂。草酰胺实际上不溶于水, 如果当盐酸的浓度予以轻微稀释(14%)时, 则反应即停止。

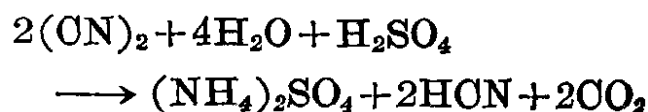


(4) 当氰通过水后, 即有草酸铵生成。



[6] $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

当小量氰在稀硫酸溶液中进行蒸馏时, 即水解而形成硫酸铵和氰化氢。



[7] NO

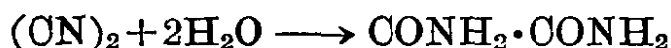
当氰气和一氧化氮的混合物在汞灯照射下, 一氧化氮即自动

氧化为二氧化氮,同时,氰气在第二步反应中即被徐徐除去。在反应过程中,如果完全没有氧的话,则上述两个反应都不能进行。

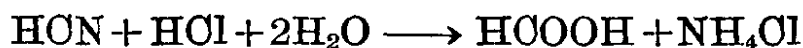


[8] HCl

(1) 当浓的盐酸溶液被氰饱和后放置 12 小时,即有草酰胺析出。

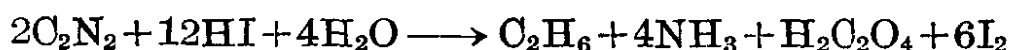


(2) 氰化氢溶液和氯化氢共加温后,即形成氯化铵和甲酸。



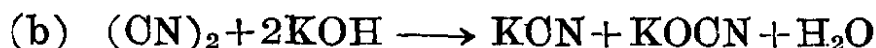
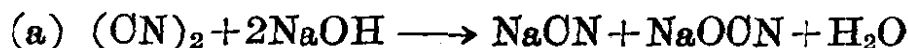
[9] HI

当氢碘酸的水溶液与氰反应后,即有乙烷、氨、草酸和碘形成。



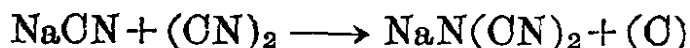
[10] NaOH、KOH

氰与氢氧化钠溶液反应后,生成氰化钠和氰酸钠。氢氧化钾亦有相同的反应。



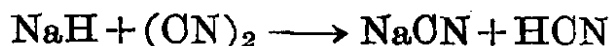
[11] NaCN

当氰化钠在加热时与氰接触后,前者变为二氰氨基钠,同时,氰被还原为碳。



[12] NaH

氰与碱金属的氢化物反应后,即形成碱金属的氰化物和氰化氢。



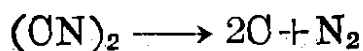
[13] $(NH_4)_2S_2$

当氰被吸收在多硫化铵溶液后,即有硫氰酸铵形成。



【14】 ε

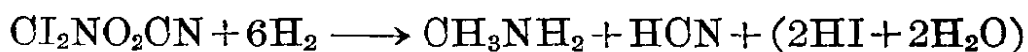
氰遇电火花时即被分解，并有无定形的碳(伴有痕量石墨)形成。



二、附 卤化氰(CNX)、氨基氰($\text{CN}\cdot\text{NH}_2$)的有关反应

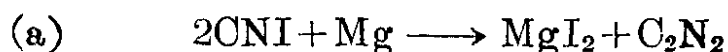
【1】 H_2

锡和盐酸能还原硝基二碘甲基氰为甲胺和氢氰酸。



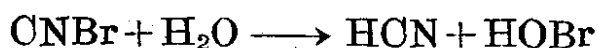
【2】 Mg 、 Na

将碘化氰溶解于烯丙基芥子油中，然后与镁作用，则有气体(氰)释出。金属钠亦有相同的反应发生。

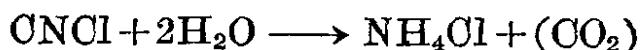


【3】 H_2O

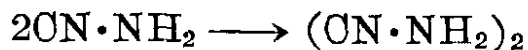
(1) 溴化氰水解后，形成次溴酸和氢氰酸。



(2) 氯化氰可被水分解而形成氯化铵。

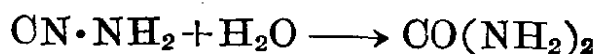


(3) 氨基氰与水经长时间放置(几个月)后，即转变为双氨基氰。



【4】 H_2O (H_2SO_4)

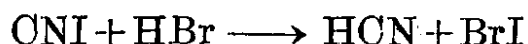
稀的硫酸(5~52%)与氨基氰反应后，形成脲。这个反应是剧烈的，而且有大量的热释放出来。



【5】 HBr

碘化氰溶解于过量的强氢溴酸中，二者经加热反应后，即形成

氢氰酸和碘化溴。

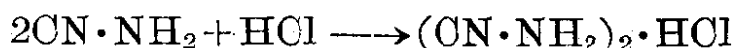


【6】 HCl

(1) 碘化氰溶解于过量的盐酸中, 经加热反应后, 即形成氢氰酸和氯化碘(橙色化合物)。

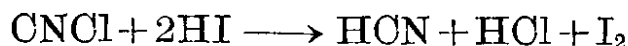


(2) 浓的盐酸与氨基氰反应后, 即形成双氨基氰的盐酸盐。

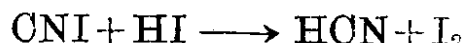


【7】 HI

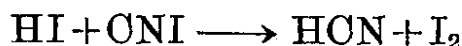
(1) 氯化氰的水溶液与氢碘酸加热至接近 100°C , 即有氢氰酸、盐酸和碘形成。



(2) 碘化氰与氢碘酸的混合物在酸性溶液中反应后, 即形成氢氰酸和碘。

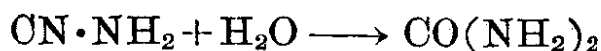


(3) 碘化氰与氢碘酸反应后, 即形成氢氰酸和碘。



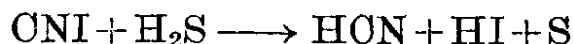
【8】 $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})$

中等强度的磷酸可水解氨基氰为脲。这个反应是剧烈的。

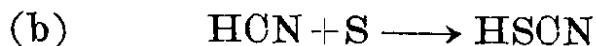
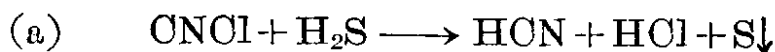


【9】 H_2S

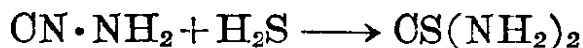
(1) 碘化氰加至过量的硫化氢溶液中, 即有氢氰酸、氢碘酸和硫形成。



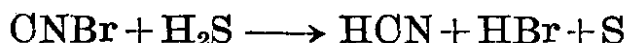
(2) 当氯化氰和硫化氢的水溶液, 共加热至 100°C , 即有相当量的硫游离析出。在反应过程中形成的氢氰酸主要是进行水解, 但有小量则与释出的硫反应, 形成硫氰酸。



(3) 硫化氢与氨基氰反应, 形成硫脲。

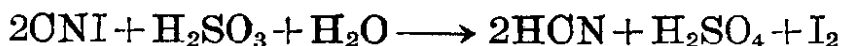


(4) 溴化氰与硫化氢反应后,生成氰化氢、氢溴酸和硫。



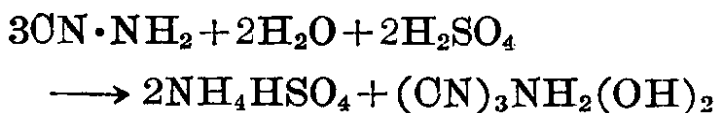
【10】 H_2SO_3

当碘化氰加至亚硫酸中后,即有氢氰酸、硫酸和碘形成。



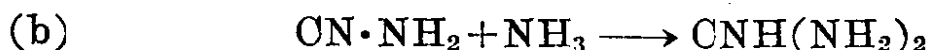
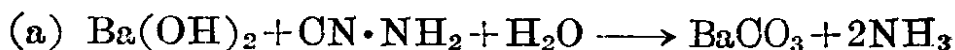
【11】 H_2SO_4

将过量的氨基氰加至硫酸中,即有三聚氰酸一酰胺和硫酸氢铵形成。



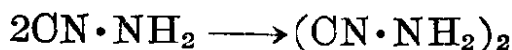
【12】 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

氢氧化钡与氨基氰反应后,即有胍形成。

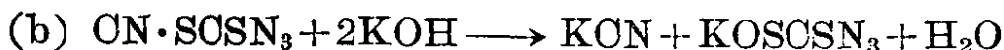
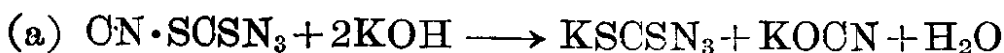


【13】 KOH

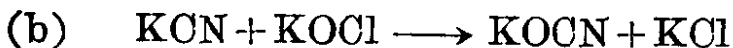
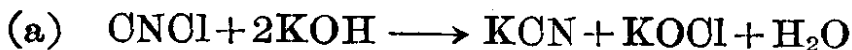
(1) 碱类可使氨基氰转变为双氨基氰。



(2) 叠氮(基)二硫代碳酸氰与氢氧化钾反应,生成各种产物。



(3) 当氯化氰与氢氧化钾反应后,即有氰酸钾、氯化钾和水形成。



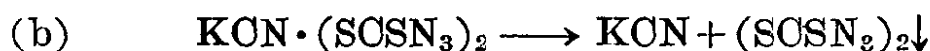
【14】 CsI

当碘化铯和碘化氰溶解于温水后,放冷,即有肉桂色斜方形片状物碘氰化铯形成。



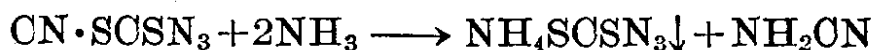
【15】 KSCSN_3

当叠氮(基)二硫代碳酸氰溶解于叠氮(基)二硫代碳酸钾溶液中, 即有氰化钾和叠氮(基)二硫化碳的沉淀形成。



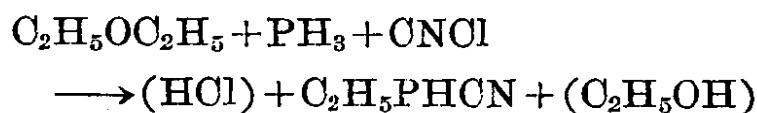
【16】 NH_3

当氨以吹泡方式导至叠氮(基)二硫代碳酸氰的醚溶液中, 即有叠氮(基)二硫代碳酸铵形成。



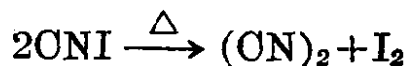
【17】 $\text{PH}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

当氯化氰与磷化氢的乙醚溶液在封闭管中于 100°C 共加热反应时, 即有乙磷基氰形成。



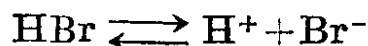
【18】 加热

碘化氰(或氰化碘)系白色物质, 在中等温度加热时, 即迅速分解为碘和氰。



溴离子 Br^-

溴化氢的水溶液称为氢溴酸。氢溴酸是无色液体, 其化学性质与盐酸很相近, 亦是最强的酸, 所不同者, 即稳定性较小, 但较氢碘酸为稳定。氢溴酸甚易离解成离子。



由于 $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ 电对的标准氧化势 ($E_0 = +1.07$ 伏) 较 $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ 电对的标准氧化势 ($E_0 = +1.36$ 伏) 为小, 故 Br^- 离子是更强的还原剂, 亦即较 Cl^- 离子容易氧化, 因此, 所有能将 Cl^- 离子氧化(在酸性溶液中)为 Cl_2 的氧化剂, 如 KMnO_4 、 KClO_3 、 PbO_2 、 MnO_2 等亦能将 Br^- 离子氧化为 Br_2 。但除此以外, 还有一些不能将 Cl^- 离子氧化的氧化剂, 也能够将 Br^- 离子氧化, 浓硫酸即是

这种氧化剂之一。

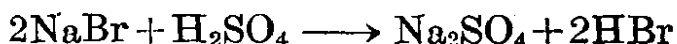
氢溴酸的盐称为溴化物。溴化物在水溶液中的溶解度与氯化物的溶解度相似。

溴离子的反应

(附 溴(Br_2)和溴化物的反应)

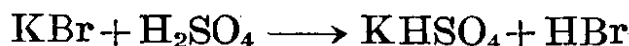
【1】 稀酸

稀盐酸和稀硫酸在冷的情况下,对溴化物并不发生反应。在加温时,则碱金属的溴化物即被稀酸分解而生成溴化氢。

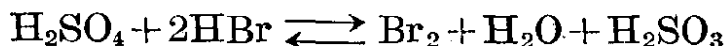


【2】 浓硫酸

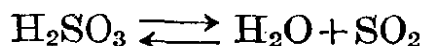
浓硫酸与固体溴化物可发生反应而生成溴化氢,后者有部分挥发(加热时,反应加速进行)。



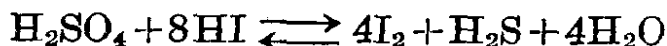
再者,硫酸亦可作用为氧化剂,故有若干溴化氢被氧化:



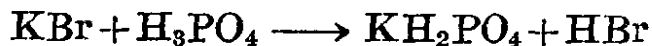
亚硫酸即分解,而放出二氧化硫。



在此处所述的几点性质与氯和碘(离子)的性质稍有不同。硫酸在这种情况下不能氧化盐酸,虽然它能完全氧化氢碘酸为碘,但它本身则被还原为硫化氢。



倘以浓磷酸代替硫酸,并将混合物加热,则只有溴化氢放出(后者的性质与氯化氢相似)。



【3】 硝酸

热而相当浓的硝酸能氧化溴化物为溴。



【4】 钙、钡和镉盐

【5】 硝酸银

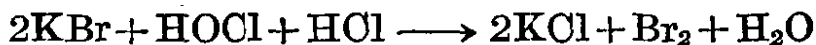
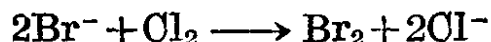
$$\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgBr}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{AgBr} & \rightleftharpoons & \text{AgBr} & \rightleftharpoons & \text{Ag}^+ + \text{Br}^- & & \\ \text{固体} & & \text{溶解} & & + & & \\ & & 2\text{NH}_4\text{OH} & \rightleftharpoons & 2\text{NH}_3^+ + 2\text{H}_2\text{O} & & \\ & & & & \updownarrow & & \\ & & & & \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ & & \end{array}$$
$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgBr}$$

【6】 二氧化锰和浓硫酸

$$\text{MnO}_2 + 2\text{Br}^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2$$

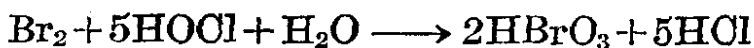
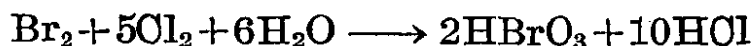
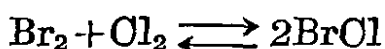

【7】 氯水

氯水与溴化物在不加热的情况下,亦可发生反应:



溴可以用四氯化碳、苯从其溶液中提取,结果有机溶剂受溴的影响而变为棕色。还原剂如 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等因能将游离溴变为 Br^- 离子,故妨碍这个反应。游离溴不能被氯氧化为溴酸盐(与碘不同)。

过量的氯水能使棕色溴转化为黄色氯化溴或无色次溴酸或溴酸,结果溶液呈淡黄色或无色。

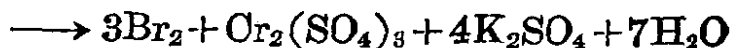


【8】 亚硝酸钾

亚硝酸钾在酸性溶液中并不氧化溴化物为游离溴(与碘化物不同)。

【9】 重铬酸钾

重铬酸钾和浓硫酸加至固体溴化物或溴化物的溶液中,则能将溴化物氧化为溴。当溶液加热时,溴即呈棕色蒸气逸出,后者或可凝结为液体溴。



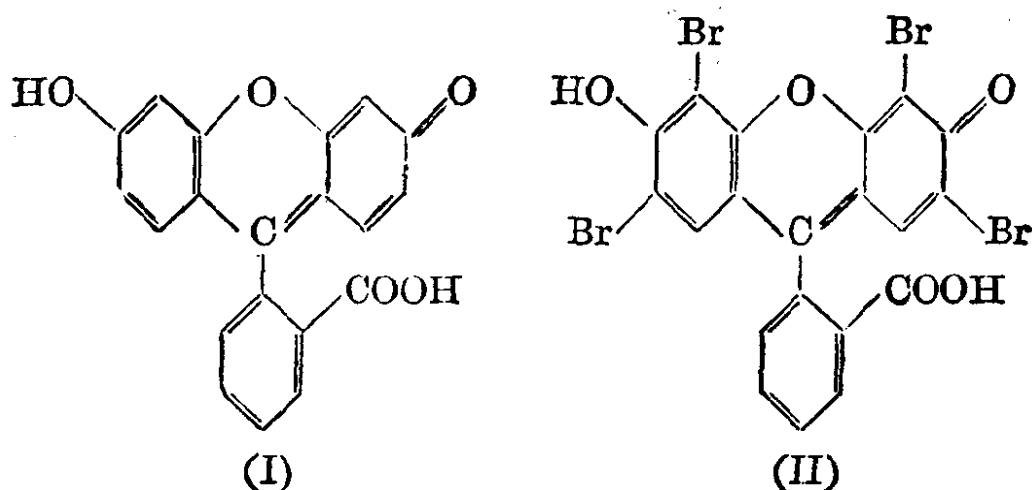
【10】 品红(Fuchsin)

品红溶液与亚硫酸氢钠生成无色加成物(参考本章第一节亚硫酸根离子与有机染料反应)。

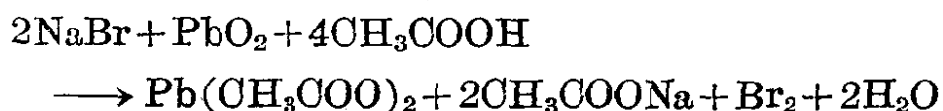
这个无色溶液如与游离溴处理后,则将有取代产物生成,且溶液变为淡红紫色。氯或碘均不能发生上述的反应;故这个试验乃为溴化物的特殊反应。溴化物常先用铬酸氧化,然后加热使溴挥发。

【11】 荧光素(荧光黄)(Fluorescein)试验

游离溴可使黄色荧光素(Fluorescein)(I)变为红色四溴荧光素(Tetrabromo-fluorescein)或曙红(Eosin)(II)。



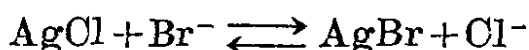
氯可使本试剂漂白。碘则可形成红紫色碘曙红(Iodo-eosin), 故在做本试验时, 碘应予除去之。溴化物与二氧化铅和乙酸加热时, 即被氧化而有游离溴逸出, 但氯化物在此时, 并无氯被放出, 故这个反应可以用来当有氯化物存在时测定溴。



试剂: 系荧光素的乙醇(50%)饱和溶液。

【12】 氯化银

氯能氧化溴化物而令溴游离。另一方面, 如果氯化银用可溶性的溴化物处理, 则氯离子乃被溴离子所置换; 这时溶液即由白色变为乳酪色。



这是由于溴化银的溶度积常数小于氯化银的溶度积常数。

【13】 灼烧

碱金属的溴化物在灼烧时并不分解。一般言之, 灼烧对溴化物的影响与对氯化物的影响相同。

【14】 Ag

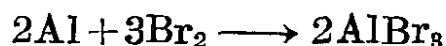
当溴乙酸与银粉置于封闭管中, 加热至 130°C 时, 即有部分琥

珀酸(丁二酸)生成。其他副产物中除溴外还伴有恶臭物。



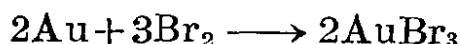
[15] Al

将溴缓慢地加至过量的铝后, 即有溴化铝生成。



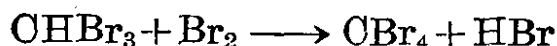
[16] Au

干燥的溴与金, 在直接搅拌下或加热时反应, 均可形成溴化金。



[17] Br₂ + 光

在日光下, 溴与溴仿反应时, 即有四溴甲烷形成。当有稀的碱参加时, 则可加速反应的进行。反应的速度, 一般与光的强度成比例。

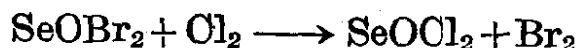


[18] Cl₂

(1) 当过量的氯与溴代三氯甲烷作用时, 即有四氯化碳形成。



(2) 氯能从二溴氧化硒中置换出溴来, 结果有游离溴释出。

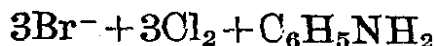


(3) 当三溴氟化硅与氯以 4:3 的比例混合后, 徐徐加热 2 小时使反应完全。在冷却的情况下加入汞, 结果有游离的溴被定量地释放出来。



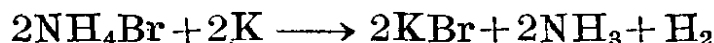
[19] Cl₂ + C₆H₅NH₂

海水中的溴以溴离子形式存在, 处理海水时, 可选用氯和苯胺, 氯先将溴离子变成溴, 再与苯胺反应, 形成三溴苯胺。

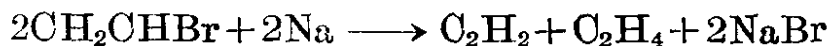


[20] K

金属钾还原溴化铵后,即生成溴化钾。

**[21] Na**

溴乙烯与钠置于封闭管中,于110°C加热48小时后,即形成乙炔、乙烯和溴化钠。

**[22] O₂**

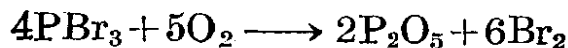
(1) 在氧的参加下,溴化物在溶液中可被日光所分解。



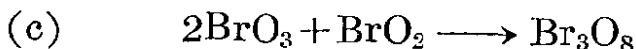
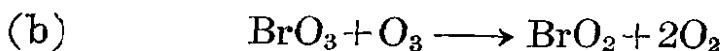
(2) 溴化氢与氧在500°C以上温度作用时,将发生完全的反应。在较低温度下且有水分存在时,则反应变慢。



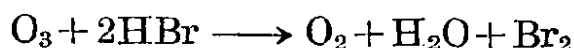
(3) 当氧的气流与热的三溴化磷作用时,即有溴和五氧化二磷形成。

**[23] O₃**

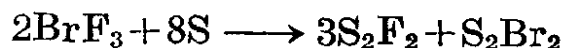
(1) 溴对臭氧的感光分解作用可作为一个敏化剂,在某些情况下,所得溴的氧化物(c)可被离析出来。



(2) 当臭氧作用于氢溴酸后,即有溴和氧形成。

**[24] S**

(1) 将三氟化溴加至熔化的硫中,即生成一氟化硫和一溴化硫。



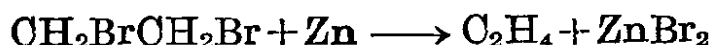
(2) 取32份硫溶解于80份溴,然后将该溶液分馏,则在190

~200°C 之间即可蒸出一溴化硫。



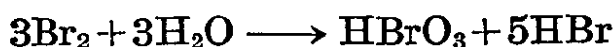
【25】 Zn

二溴乙烷在少量水存在下与锌-铜偶加热反应后, 即有乙烯和溴化锌生成。等体积的二溴乙烷和乙醇的混合物与锌作用后, 亦有相同的反应产物生成。

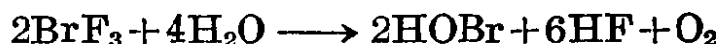


【26】 H₂O

(1) 在特别稀的溶液中, 游离溴乃水解形成溴酸和氢溴酸。



(2) 三氟化溴经水分解后, 即形成氢氟酸、次溴酸和氧气。



(3) 溴的水解可以二种方式进行。在酸性溶液中, 水解十分微弱。

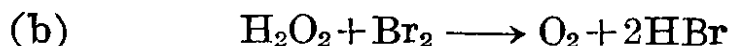


(4) 溴的水溶液在日光下, 并升高温度, 即有氧释出(a), 这也可能是次溴酸分解的结果(b)。温度在 60°C 以上时, 则形成溴酸(c)。

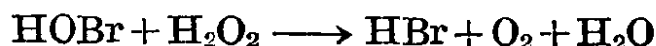


【27】 H₂O₂

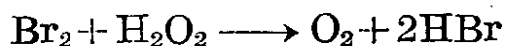
(1) 当酸和可溶性的溴化物与过氧化氢溶液混合时, 即发生下列的反应。



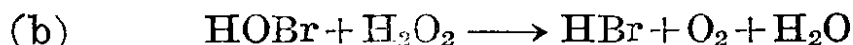
(2) 通常在测定次溴酸根离子的数量时, 一般先加过氧化氢, 然后再滴定其所释出的溴化氢即得。



(3) 在 0°C 时, 过氧化氢在水溶液中, 可使溴还原为溴化氢。

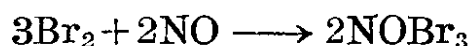


(4) 在氢溴酸溶液中, 加入过氧化氢后, 过氧化氢即被同时存在的氧化还原反应所分解。



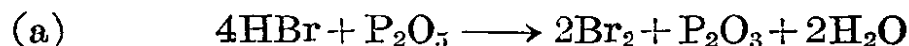
【28】 NO

一氧化氮与溴在常温下反应后, 即有三溴氧化氮(NOBr_3)生成。

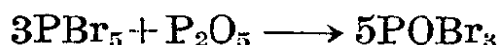


【29】 P_2O_5

(1) 五氧化二磷与溴化氢作用时, 将有下列反应发生, 因此, 五氧化二磷不能用来干燥溴化氢气体。

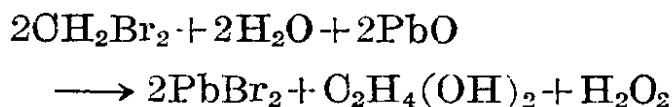


(2) 当五溴化磷在烧杯中与稍过量的五氧化二磷加热 4~5 小时, 然后再将这粗产品进行蒸馏和精馏, 结果可得 85% 的三溴氧化磷。



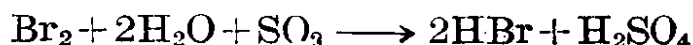
【30】 PbO

将二溴甲烷与 20 倍量水和过量的氧化铅(或碳酸铅)置于封闭管中, 加热至 140~150°C, 即有溴化铅、乙二醇和微量的环氧乙烷生成。



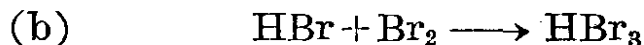
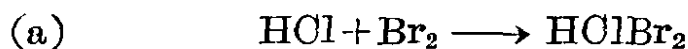
【31】 SO_2

当溴、二氧化硫和水反应后之产物予以蒸馏时, 即可得到纯的氢溴酸。

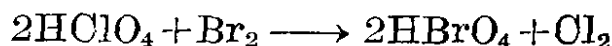


【32】 HCl

当溴溶解于盐酸后即生成 HClBr_2 。与氢溴酸亦有相似的反应发生。

**【33】 HClO_4**

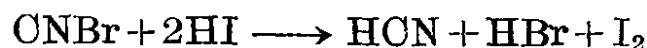
当溴与稀的高氯酸反应时, 即有高溴酸和氯形成。

**【34】 HCN 、 HSCN**

当氢氰酸与溴反应时, 即有溴化氰形成。溴与硫氰酸亦有相同形式的反应发生。

**【35】 HI**

(1) 在常温下, 溴化氰与氢碘酸作用时, 即有氢氰酸、氢溴酸和碘形成。



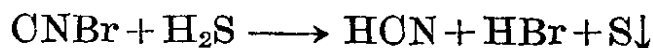
(2) 将溴乙烯和干燥碘化氢的混和物于加压下, 在室温放置一周, 即有碘溴乙烷生成, 该化合物的沸点为 $142 \sim 143^\circ\text{C}$ 。

**【36】 HNO_3**

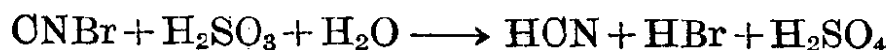
发烟硝酸能迅速地将三溴乙醛氧化为三溴乙酸。

**【37】 H_2S**

当溴化氰与硫化氢处理后, 即有氢氰酸、溴化氢和硫形成。

**【38】 H_2SO_3**

当溴化氰与亚硫酸和水处理后, 即有氢氰酸、氢溴酸和硫酸形成。



[39] H₂SO₄

当浓硫酸与四溴化碳作用时, 即有碳酰溴形成。

**[40] KOH**

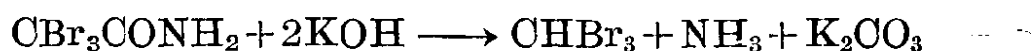
(1) 将溴加至热的氢氧化钾溶液中, 即生成溴化钾、溴酸钾和水。



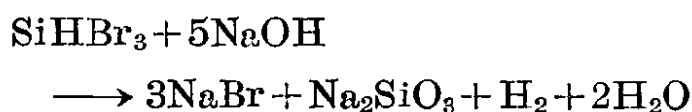
(2) 当溴化氰与氢氧化钾溶液共煮沸时, 前者即分解, 并生成溴化钾。氯化氰亦能发生类似的反应。



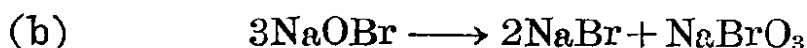
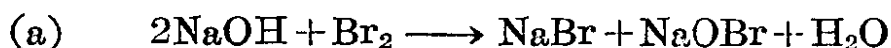
(3) 三溴乙酰胺与氢氧化钾反应后, 即有溴仿、氨和碳酸钾形成。

**[41] NaOH**

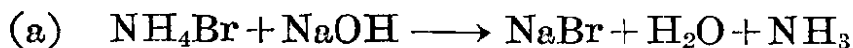
(1) 当硅溴仿与氢氧化钠溶液处理时, 即有氢释出。



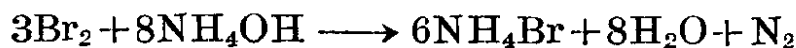
(2) 溴和氢氧化钠反应时, 可形成三种不同的化合物。

**[42] NaOH + H₂SO₄**

溴化铵在分析时, 常先溶解于水, 并与过量的氢氧化钠共蒸馏, 其馏出物导入硫酸(0.25 摩/升)中。然后将过量的酸用标准氢氧化钠溶液滴定, 并以甲基红为指示剂。其反应如下:

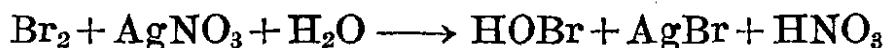
**[43] NH₄OH**

溴与氢氧化铵反应时, 即有氮释出。

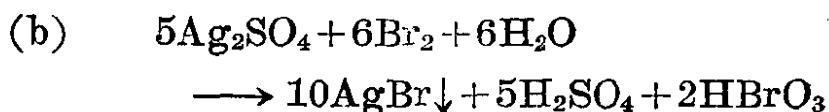
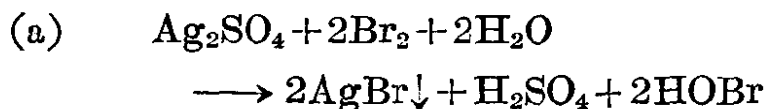


[44] AgNO₃

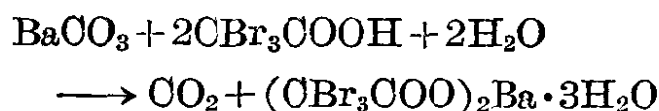
当硝酸银和水在纯溴或溴水溶液中作用时,即生成次溴酸。

**[45] Ag₂SO₄**

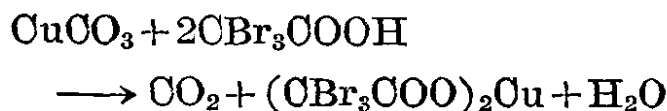
当水加至硫酸银中后,再以溴通入该混合物中,即有溴化银沉淀析出。在 0°C 时则有次溴酸形成。当加热时,则有溴酸形成。

**[46] BaCO₃**

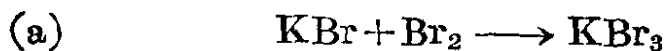
当碳酸钡与三溴乙酸溶液反应后,即生成三水合三溴乙酸钡和二氧化碳。

**[47] CuCO₃**

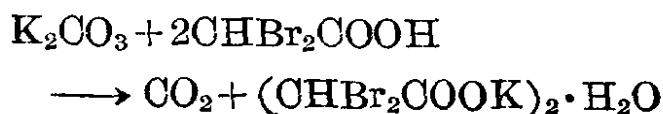
当碳酸铜与三溴乙酸溶液反应后,即生成三溴乙酸铜和二氧化碳。

**[48] KBr, HBr**

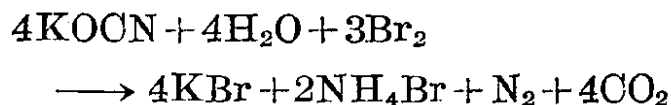
以可溶性溴化物加至溴溶液中,则溶液的颜色即行消失,并有三溴化钾形成。氢溴酸亦有相似的反应发生。

**[49] K₂CO₃**

碳酸钾经二溴乙酸中和后,即生成二溴乙酸钾和二氧化碳。

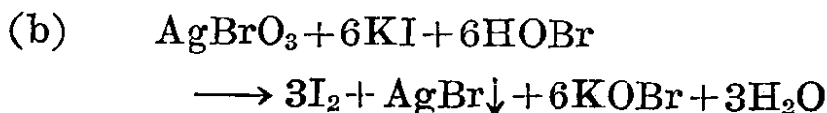
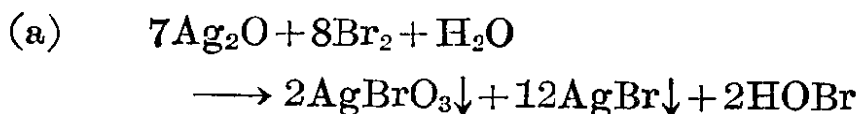
**[50] KOCN**

当过量的溴加至氰酸钾溶液中，即定量地按下列反应式进行反应。



【51】 KI、Ag₂O

将氧化银加至水中，再以溴通入该混合物中，即有溴酸银和溴化物形成。将这个混合物加至碘化钾溶液(未酸化者)中，结果有溴化银和碘及次溴酸钾形成。



【52】 Na₂CO₃

不溶性的溴化物(溴化银除外)与碳酸钠的浓溶液共煮沸时，溴离子即引入溶液。

溴化银与固体碳酸钠(或碳酸钠和碳酸钾的等量混合物)共熔融后，熔体即溶于水，致 Br⁻ 离子被引至溶液中。

溴化银和锌直接接触后，再用稀硫酸处理，于是溴化银被分解，溴离子被引入溶液。

溴化银亦可用硫化铵处理而将溴离子引入溶液。

关于这类的反应式可参考本章氯离子一节所述。

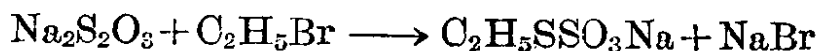
【53】 NaHSO₃

三溴乙醛与亚硫酸氢钠的浓溶液经混合而振摇后，即生成它们的加成物，后者可用水重结晶而纯化。



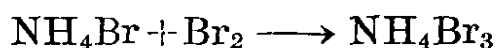
【54】 Na₂S₂O₃

当硫代硫酸钠与溴乙烷一起回流数小时后，即有乙基硫代硫酸钠和溴化钠生成。



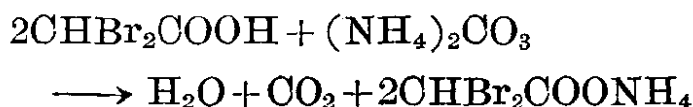
【55】 NH₄Br

当溴化铵溶解于溴水时,即有三溴化铵形成。



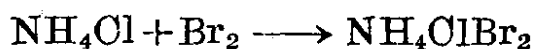
【56】 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

碳酸铵经二溴乙酸中和后,即生成二溴乙酸铵、二氧化碳和水。



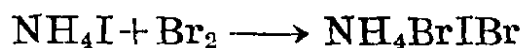
【57】 NH_4Cl

当以氯化铵加至溴水时,即有二溴氯化铵形成。



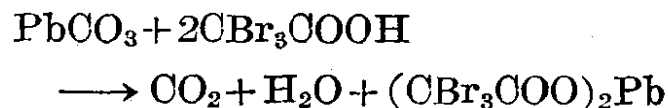
【58】 NH_4I

当碘化铵与溴气作用时,即生成 NH_4BrIBr 。



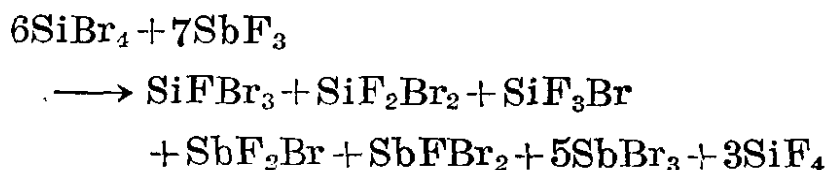
【59】 PbCO_3

当碳酸铅与三溴乙酸反应后,即生成三溴乙酸铅和二氧化碳。



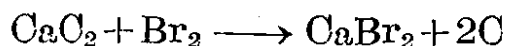
【60】 SbF_3

在没有催化剂的参加下,四溴化硅与三氟化锑作用后,结果有三个混合卤化物形成。



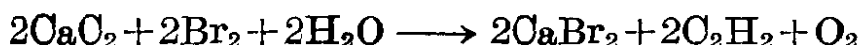
【61】 CaC_2

溴和空气的混合物通至加热的碳化钙上,即形成溴化钙。



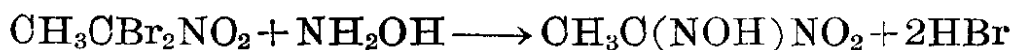
【62】 $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O}$

将碳化钙碎片加至新鲜制得的溴水中,即有非常剧烈的气体释出。



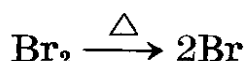
[63] NH_2OH

将二溴硝基乙烷加至过量的羟胺溶液中后，再放置 12 小时，即有乙硝肟酸生成。本法的得率为 32%。



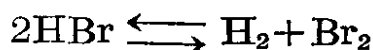
[64] 加热

在 950°C 以上，溴蒸气即被分解为单原子溴。



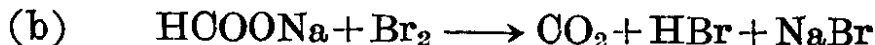
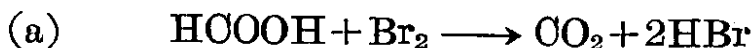
[65] 光

溴化氢不能被可见光所分解，但却能被紫外光所分解。



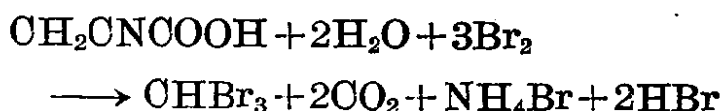
[66] HCOOH

甲酸不能被碘氧化，但却能被溴氧化。此外，甲酸盐亦能被溴氧化。其氧化产物中均有二氧化碳和氢溴酸生成。



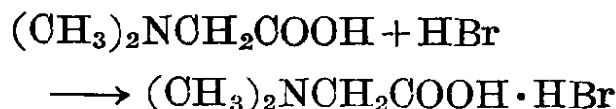
[67] $\text{CH}_2\text{CNCOOH} + \text{H}_2\text{O}$

氰基乙酸与溴和水作用后，即有溴仿、二氧化碳、溴化铵和氢溴酸生成。



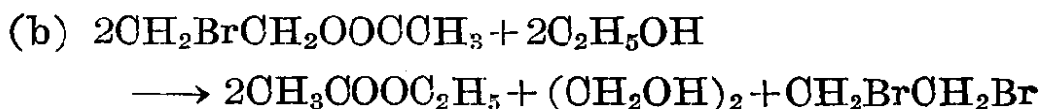
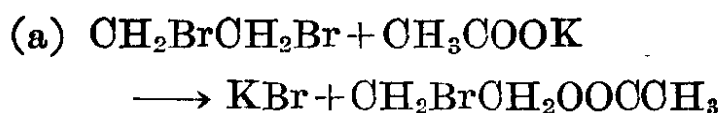
[68] $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

将二甲氨基乙酸和过量的氢溴酸水溶液混合并浓缩后，即有二甲氨基乙酸-溴化氢复合物形成。



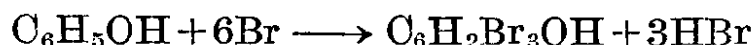
[69] $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

混和 1 摩二溴乙烷、1 摩无水乙酸钾和 4 摩 80% 乙醇，并回流 16~18 小时后，即有乙二醇生成。本法的得率为 10%。



【70】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

苯酚经溴处理后,即生成氢溴酸和 2, 4, 6-三溴苯酚。



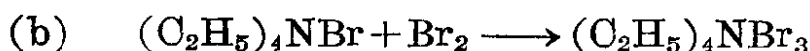
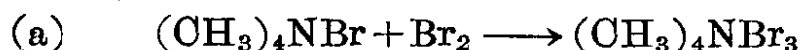
【71】 N_2H_4

溴化氰与联氨的水溶液作用后,即有下列反应产物生成。



【72】 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$

当溴化四甲铵溶解于溴水中后,即形成相应的三溴化物。溴化四乙铵亦能发生相似的反应。



【73】 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$

当氯化四甲铵加至溴水中后,即形成二溴一氯化四甲铵。氯化四乙铵亦能发生相似的反应。



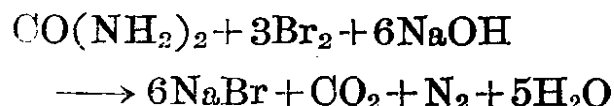
【74】 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

二甲硫(甲硫醚)与溴乙酸结合后,即形成下列加成物。

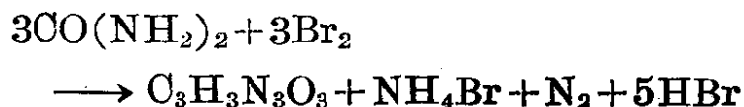


【75】 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(1) 在碱性溶液中,溴可被脲还原至溴化物。

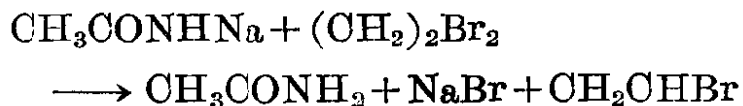


(2) 溴与脲反应时,很易形成三聚氰酸(氰尿酸)。



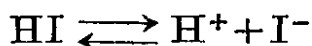
[76] CH_3CONHNa

当乙酰胺钠与二溴乙烷混合于乙醇介质中反应时, 即有乙酰胺、溴化钠和溴乙烯形成。

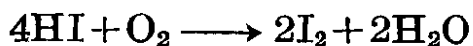


碘离子 I^-

碘化氢的水溶液称为氢碘酸, 系无色液体, 其化学性质与盐酸和氢溴酸相似, 但稳定性较小。氢碘酸亦是强酸, 易离解成离子。



游离的 HI 及碘化物较 HBr 及溴化物更易氧化, 因 $\text{I}_2/2\text{I}^-$ 电对的标准氧化势(+0.54 伏) 较 $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ 电对的标准氧化势(+1.07 伏) 更小, 因此碘离子甚易失去电子。空气中的氧即使能使碘离子氧化, 故碘化氢溶液在空气中放置后, 由于析出游离碘而迅速变为褐色。光亦能加速这一反应。



氢碘酸的盐叫碘化物, 碘化物中银、亚汞、汞、铅、亚铜、铋等碘化物均难溶于水。其他碘化物的溶解度与氯化物及溴化物相似。

碘离子的反应

(附 碘(I_2)和负一价碘的化合物反应)

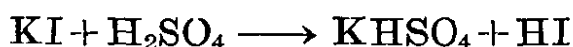
[1] 稀盐酸和稀硫酸

稀盐酸和稀硫酸在常温时并不分解碘化物溶液, 且亦不与碘化物溶液起反应。

[2] 浓硫酸

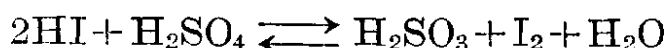
浓硫酸在常温时能分解固体碘化物。这个反应与浓硫酸同固体氯化物所发生的作用有很大的不同, 因后者仅有氯化氢形成; 而浓硫酸与溴化物作用时, 则有溴化氢和溴的混合物形成。在这里,

事实上硫酸的氧化作用并不放出碘化氢。假定在此处首先有碘化氢形成:

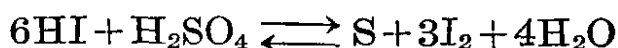


则碘化氢继续被硫酸氧化为游离碘和水, 此时硫酸则视反应物的浓度如何而被还原至不同的阶段:

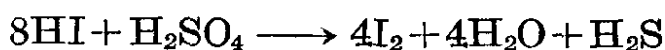
当酸用得过量时, 则硫酸被还原至亚硫酸。



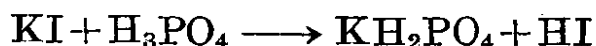
如果酸的浓度较低, 则还原反应将相应地更向前推进:



若有过量的碘化物, 则硫酸被还原至硫化氢:



倘以磷酸代替硫酸而共热之, 则得纯粹的碘化氢。

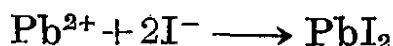


【3】 钙、钡和镉盐

钙、钡和镉盐在碘化物溶液中并不发生反应。

【4】 铅盐

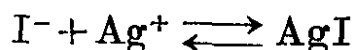
铅盐与碘化物作用生成黄色或金色碘化铅沉淀。



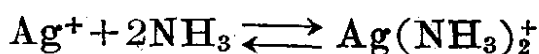
此沉淀显著地溶解于热水中而呈无色溶液, 但冷却后再度沉淀而呈金黄色结晶状态。

【5】 硝酸银

硝酸银与碘化物溶液生成黄色凝乳状碘化银沉淀。



此沉淀不溶解于稀酸和氢氧化铵中。关于氯化银在 NH_4OH 中的溶解度, 曾解释为由于其形成很稳定的 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子之故。假定这是真的, 那么为什么碘化物不溶解呢? 氯化银所以溶解于氢氧化铵者, 因为当平衡反应:



被建立时, 其银离子的浓度低于氯化银饱和溶液中的银离子浓度。反之, 碘化银的溶度积远小于氯化银, 即在碘化银饱和溶液中的银

离子浓度小于络离子反应中的平衡值,故不溶于氢氧化铵中。

碘化银能溶解于氰化钾和硫代硫酸钠溶液(与氯化银的情况完全相同)。关于这种性质,或可解释为这些络离子如 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 及 $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ 等较 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 离子稳定得多,即其银离子的平衡浓度小于碘化银饱和溶液中银离子的浓度;结果,固体碘化银即继续进行溶解而使溶液达到饱和。

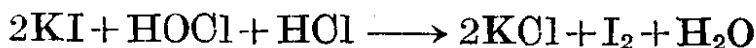
【6】 氧化

碘化物亦较溴化物易于氧化,它们的水溶液在光线下甚至能被空气中的氧所氧化,此时有游离碘析出,故溶液呈褐色。没有光线时,空气中的氧不作用于碘化物的溶液,故它的溶液必须藏于暗色瓶中。

许多氧化剂只有在加热时才作用于溴化物,但在冷的情况下即能氧化碘化物。

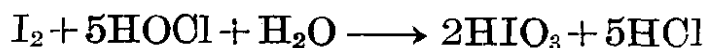
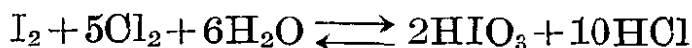
【7】 氯或溴

当氯水或溴水徐徐加至碘化物溶液时,则因有游离碘析出,而使溶液变为棕色。



游离的碘可以把它溶解在有机溶剂中(如苯或四氯化碳)而鉴定之。这个有机溶剂将被游离碘染色为淡红紫色。游离碘亦可与淀粉形成蓝色化合物。

过量的氯依靠其氧化作用,将游离碘破坏而氧化为碘酸,结果溶液变为无色。

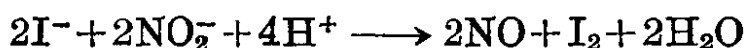


这个反应表明不能应用这个方法来鉴定微量的碘化物。因为即使在加氯水时是非常小心,但亦很可能加至过量而足以使碘氧化为碘酸盐;这样,有机溶剂仍将保持为无色或不能与淀粉变为蓝色。

【8】 亚硝酸钾

亚硝酸钾在酸性溶液中可氧化碘化物为游离碘和水(与溴化

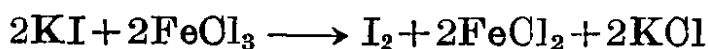
物和氯化物不同)。



游离碘用有机溶剂或用淀粉(如前述者)来鉴定之。这个鉴定的方法较应用氯水或溴水更为满意, 因为亚硝酸根离子在酸性溶液中不能氧化碘成碘酸。使用此法, 就没有由于加入过量的试剂而引起错误的弊病。

【9】 铁盐

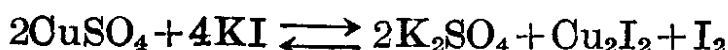
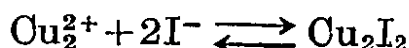
铁盐能使碘化物溶液中释出游离碘。



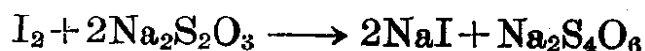
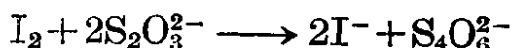
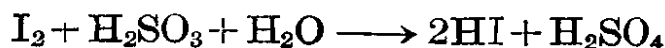
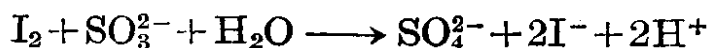
而溴化物则不能被铁离子氧化。

【10】 铜盐

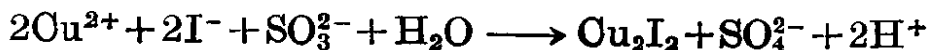
铜盐能氧化碘化物而释出游离碘并形成碘化亚铜, 结果呈褐色沉淀。这个反应方向, 似与 $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E_0 = +0.54$ 伏) 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2^{2+}$ 电对 ($E_0 = +0.17$ 伏) 的氧化势不符合。这是由于 Cu_2I_2 的溶解度很小(溶度积 $= 10^{-12}$), 大大降低了亚铜离子在溶液中的浓度, 因而增大了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2^{2+}$ 电对的氧化势, 以致比 $\text{I}_2/2\text{I}^-$ 电对的电势更大, 故反应趋向于 I^- 离子被 Cu^{2+} 离子氧化的方向。

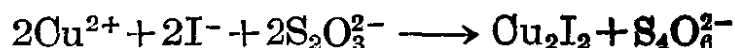


倘有还原剂如亚硫酸或硫代硫酸盐存在时, 则不会有游离碘形成。碘乃被亚硫酸根还原为 I^- 离子, 因而沉淀碘化亚铜(Cu_2I_2) 变成白色。



其完全的离子反应为:





【11】 重铬酸钾

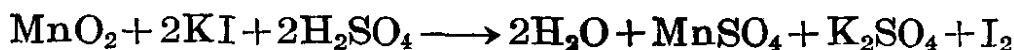
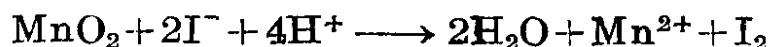
重铬酸钾在稀硫酸中，在冷的情况下，能氧化碘化物而析出游离碘。



假定干燥的铬酸盐和碘化物的混合物与浓硫酸共热时，碘即游离且被蒸发为紫色蒸气。这个反应与氯化物在同样的情形下所发生的反应有所不同，在这里没有铬酰碘形成（在氯化物方面乃形成铬酰氯 CrO_2Cl_2 ）。这个反应与亚硝酸钾、铁盐、铜盐等在水溶液中所发生的反应相同。

【12】 二氧化锰

二氧化锰在浓硫酸的存在下加热时，才能氧化碘化物而释出紫色蒸气的游离碘。



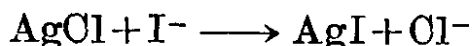
【13】 置换反应

从上所述可知，游离氯能置换碘化物中的碘，这是因为在电动势系中，氯在碘之上，或者说，氯有较高的氧化势；从另一方面说，也是因为氯的原子核对于电子的引力较碘的原子核对于电子的引力为大。这种情况可以下式表示之：



氯从碘离子上取得一个电子。

另一方面，假定碘化物与氯化物接触，则碘化物中的碘将置换氯化物中的氯。



这个反应好象与上述反应相抵触，但它在实际上并不如此。在此处起决定作用的是溶度积，而不是氧化势。碘化银的溶度积较氯化银的溶度积小到一百万倍，故氯化银能非常迅速转变为很不溶

解的碘化银,因而氯离子被释出。

【14】 灼烧

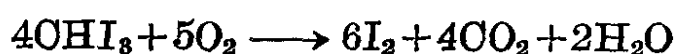
碘化物在灼烧时,其发生的情况与溴化物相同。

【15】 将不溶解的碘化物转化至溶液中

不溶解的碘化物及碘化银等与固体碳酸钠(或与碳酸钠和碳酸钾的混合物)共熔融后,熔体即可溶解于水。

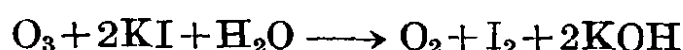
【16】 O_2

碘仿与氧气的氧化反应,在日光的作用下,反应为之加速,结果有如下反应产物生成。



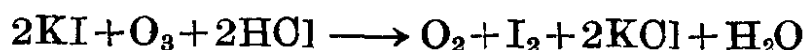
【17】 O_3

臭氧与碘化钾溶液作用时,即发生下列反应。



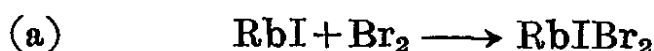
【18】 $O_3 + HCl$

当定量地测定小量臭氧时,可将臭氧吸收于酸化的碘化钾溶液中。



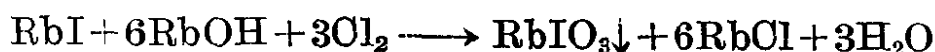
【19】 Br_2

当碘化铷干粉与溴接触反应后,即形成二溴碘化铷固体(a),后者经加热,则有一溴化碘释出(b)。



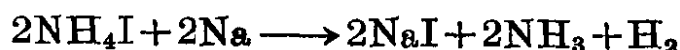
【20】 $Cl_2 + RbOH$

当氯气通入热的碘化铷和氢氧化铷的浓溶液中后,即有微溶的碘酸铷沉淀出来。



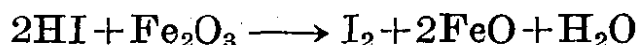
【21】 Na

当液氨中混有碘化铵时,可应用钠与碘化铵反应后放出的氢气而方便地予以检定。

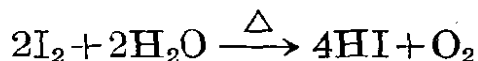


【22】 Fe_2O_3

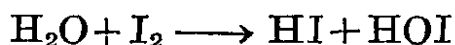
当氢碘酸与氧化铁作用时, 碘即被释出。

**【23】 H_2O**

(1) 当碘和水在日光下加热时, 则发生下列反应。



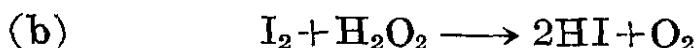
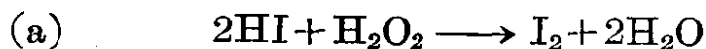
(2) 当碘溶解于醇而与水作用时, 即形成氢碘酸和次碘酸, 特别在不饱和的有机化合物存在时, 反应更迅速。

**【24】 $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$**

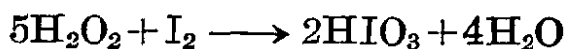
碘可被硝酸氧化为高碘酸。

**【25】 H_2O_2**

(1) 当过氧化氢加至酸性碘化物的溶液中时, 即有反应(a)发生。相反, 当过氧化氢加至碘的水溶液中时, 则有反应(b)发生。



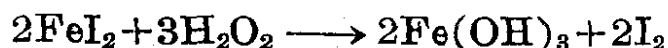
(2) 过氧化氢可氧化碘为碘酸。



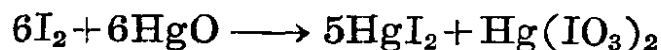
(3) 碘化钾和过氧化氢作用时, 即有过氧化钾和氢碘酸形成, 但最后有碘释出。



(4) 当过氧化氢作用于碘化亚铁后, 即生成氢氧化铁和游离的碘。

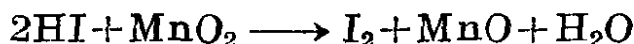
**【26】 HgO**

当碘与氧化汞作用时, 碘即进行自动氧化。

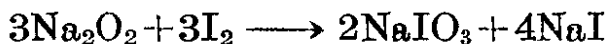


[27] MnO_2

当氢碘酸与二氧化锰作用时, 即有碘释出。

**[28] Na_2O_2**

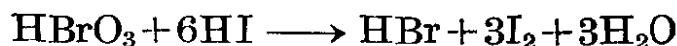
过氧化钠与碘混合后, 即予冷却, 致有碘酸钠和碘化钠生成。

**[29] $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$**

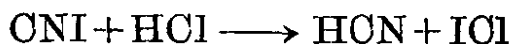
当卡尔·费歇尔试剂的甲醇溶液与水作用时, 即生成氢碘酸和甲基(代)硫酸。

**[30] HBrO_3**

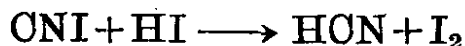
在正常的情况下, 氢碘酸将还原溴酸而生成溴化氢、碘及水。

**[31] HCl**

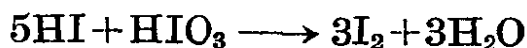
当浓盐酸与碘化氰在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 下反应时, 即有氢氰酸和一氯化碘生成。

**[32] HI**

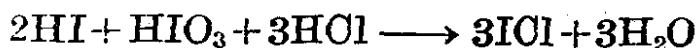
当碘化氰溶液与碘化氢反应后, 即有氢氰酸和碘形成。

**[33] HIO_3**

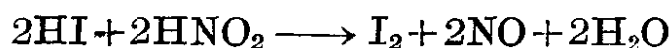
当氢碘酸和碘酸溶液在混合时, 彼此将徐徐发生作用而释出碘。

**[34] $\text{HIO}_3 + \text{HCl}$**

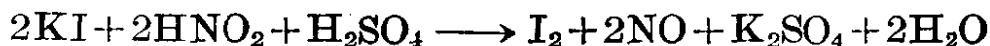
当以容量法测定钒时, 通常一般都加入过量的标准碘化物溶液, 借以在盐酸(6 摩/升)中还原钒, 而碘化物则在被碘酸盐滴定时, 转变为一氯化碘。

**[35] HNO_2**

(1) 碘化物与亚硝酸盐在酸性介质中作用时, 即有碘释出。



(2) 当碘化物在溶液中遇亚硝酸, 即被氧化为游离碘(在无机酸存在下)。



【36】 HNO_3

(1) 硝酸可氧化碘为二氧化碘。



(2) 发烟硝酸与碘作用时, 可有碘酸形成, 但它的得率是很不满意的。



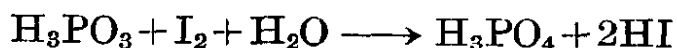
【37】 H_3PO_2

当碘和次磷酸在无机酸溶液中相互作用时, 即有反应(a)生成。如在碳酸钠溶液中进行反应时, 则有反应(b)生成。



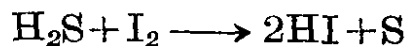
【38】 $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{NaHCO}_3$

当亚磷酸在碳酸氢钠存在下与碘作用时, 即生成磷酸和氢碘酸。



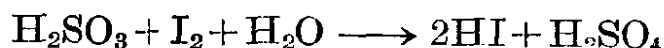
【39】 H_2S

当硫化氢通至碘溶液中时, 即有碘化氢和硫形成。



【40】 H_2SO_3

碘可氧化亚硫酸溶液, 其反应如下:

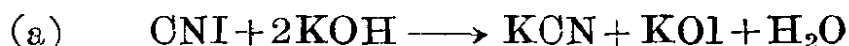


【41】 KOH

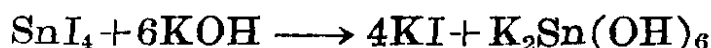
(1) 碘与氢氧化钾在标准情况下作用时, 即有碘酸钾生成。



(2) 当碘化氰溶液经氢氧化钾处理后, 即有氰化钾、次碘酸钾和水形成(a), 继而次碘酸钾再与氰化钾反应, 则生成氰酸钾与碘化钾(b)。



(3) 碘化锡与氢氧化钾溶液反应后, 即生成六氢氧化锡二钾。



[42] NaOH

(1) 碘与碱作用时, 即有次碘酸和碘化物形成。当有过量的碱存在时, 则有次碘酸盐生成。



(2) 碘和碱在溶液中相互作用时, 即形成碘酸盐和碘化物。



(3) 含有游离碘的固体肥皂, 在水溶液中由于因水解作用而析出苛性苏打, 结果游离碘为之消失, 以致这种含碘的肥皂溶液对淀粉试剂不发生蓝色反应。



[43] NaOH + Cl₂

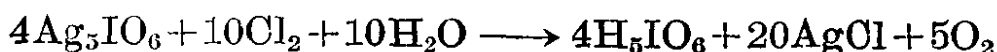
在过量的氢氧化钠参加下, 以氯气通入煮沸的碘溶液中, 即有白色仲高碘酸三氢二钠沉淀(悬浮液)形成。



以硝酸银处理上述悬浮液, 得黑色仲高碘酸银沉淀。



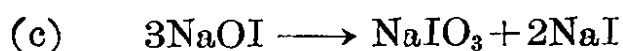
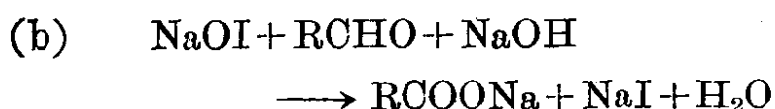
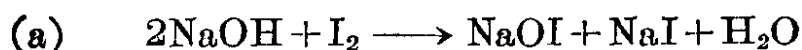
以氯气通入(氯气不要过量)上述沉淀, 然后过滤, 即有白色仲高碘酸(H_5IO_6)生成。



仲高碘酸是一个强氧化剂。

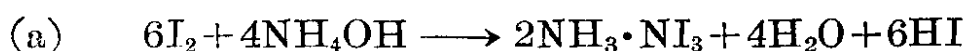
[44] NaOH + RCHO

在碘和醛糖的混合物中加入碱后, 即有下列的反应生成。



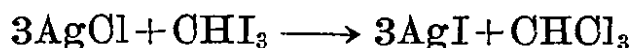
【45】 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$

当碘与氢氧化铵作用后生成的氨合三碘化氮与浓盐酸再作用时,即有一氯化碘形成。



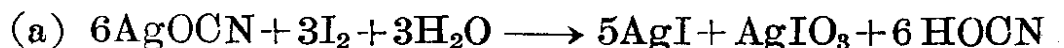
【46】 AgCl

当氯化银与碘仿在小心加热和充分搅拌下反应(以保证反应物间良好的接触),即有碘化银和氯仿生成,后者可溶于少量的乙醇中。



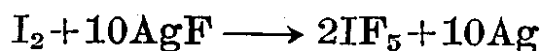
【47】 AgOCN

氰酸银与碘在冷水中发生缓慢的反应,加热时则反应迅速,其结果放出二氧化碳,并有氰酸形成,后者又徐徐分解为脲。



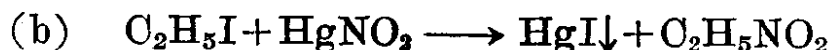
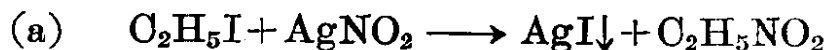
【48】 AgF

碘与氟化银作用时,即有五氟化碘形成。



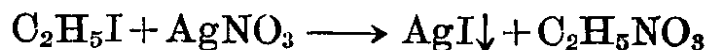
【49】 AgNO_2 、 HgNO_2

乙基碘与亚硝酸银进行复分解反应后,即生成碘化银和亚硝酸乙酯(a),亚硝酸亚汞亦有类似反应(b)。



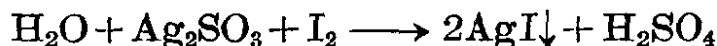
【50】 AgNO_3

乙基碘与硝酸银在 0°C 下反应后,即形成碘化银和硝酸乙酯。

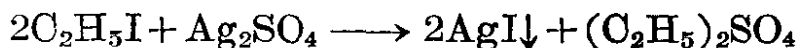


【51】 Ag_2SO_3

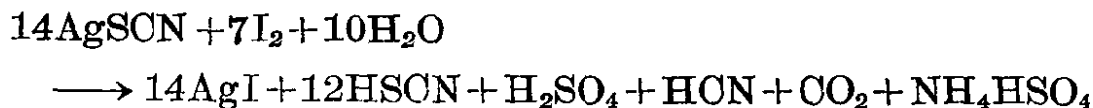
亚硫酸银和碘在水中反应时,形成碘化银和硫酸。

**【52】 Ag_2SO_4**

乙基碘与硫酸银在一般条件下发生复分解反应后,即有碘化银和硫酸二乙酯生成。

**【53】 AgSCN**

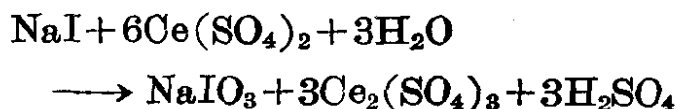
当硫氰酸银与碘在水中共振摇时(在热或冷的情况下),即有下列反应发生。

**【54】 CaSO_4**

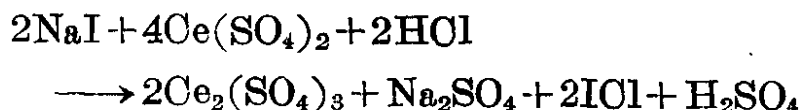
碱土金属的硫酸盐虽然不被冷的浓氢碘酸所分解,但在较高的温度下则将发生作用。通常当温度刚低于氢碘酸的恒沸点时,一般可获最好的结果。

**【55】 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$**

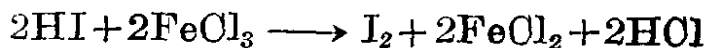
(1) 硫酸高铈在盐酸存在下,能定量地氧化碘化钠,其反应产物为碘酸钠和硫酸铈等。



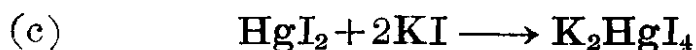
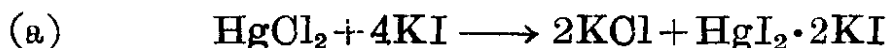
(2) 硫酸高铈在盐酸存在下,可将碘化物氧化为一氯化碘,反应式如下所示。

**【56】 FeCl_3**

当氢碘酸与氯化铁发生作用时,即有碘释出。

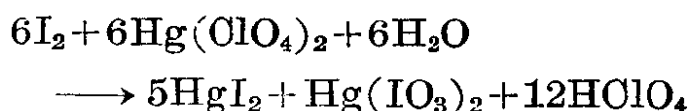
**【57】 HgCl_2**

当碘化钾与过量的氯化汞作用时,即首先形成复盐,后者即分解而有红色碘化汞沉淀形成。此沉淀溶解于过量的碘化钾中。



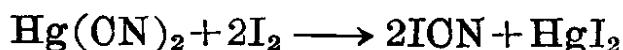
【58】 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$

当高氯酸汞加至碘溶液中时,碘即发生自动氧化作用。



【59】 $\text{Hg}(\text{CN})_2$

当将升华碘溶解于醚后,与过量的氰化汞作用,经剧烈振摇后,则有碘化氰生成。

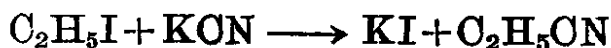


【60】 KCN

(1) 当碘加至中等浓度的氰化钾溶液中后,再用醚提取上述的反应混合物,则碘的颜色即因之而消失。

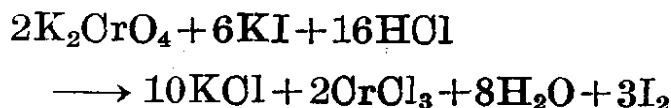


(2) 乙基碘与氰化钾在常温下发生复分解反应后,即有碘化钾和乙基氰生成。



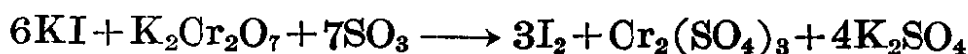
【61】 $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HCl}$

在低温情况下,铬酸钾与碘化钾和盐酸作用时,即有氯化钾和氯化铬、水及碘形成。



【62】 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3$

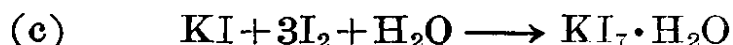
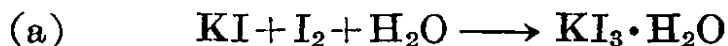
当碘化钾与重铬酸钾和三氧化硫作用时,即有纯碘析出。



【63】 KI

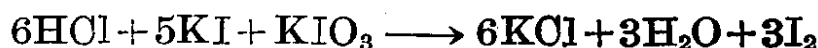
在 I_2 - KI - H_2O 体系的温度组成表中,可以见到 $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{KI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二个多晶型变体) 及 $\text{KI}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为稳定的固体 (除原成份外)。在 25°C 时 $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KI}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 仍甚稳定。



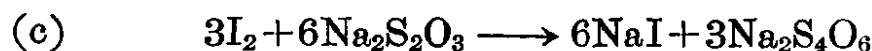
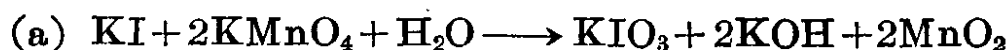
【64】 $\text{KIO}_3 + \text{HCl}$

当盐酸与碘化钾和碘酸钾的混合物作用时, 即有游离碘析出。



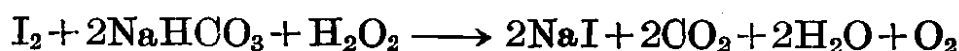
【65】 KMnO_4

在氯和溴的存在下测定碘时, 即根据下列反应式进行。



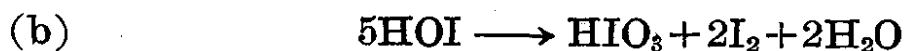
【66】 $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

碘、过氧化氢及碳酸氢钠相互作用时, 即有碘化钠、二氧化碳、水及氧生成。



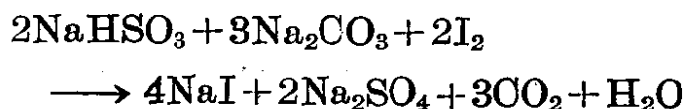
【67】 Na_2HPO_4

碘溶解于磷酸氢二钠溶液时, 即有磷酸二氢钠、碘化钠和次碘酸形成(a), 而次碘酸更分解为碘酸、碘和水(b)。



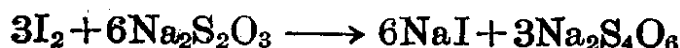
【68】 $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

碘与亚硫酸氢钠和碳酸钠溶液相互作用时, 碘即转变为碘化钠, 其他产物有硫酸钠、二氧化碳及水。



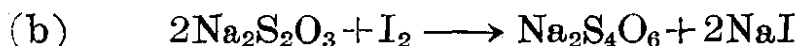
【69】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

游离碘 (在溶液中) 可用硫代硫酸钠溶液滴定, 其反应如下:

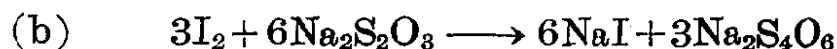
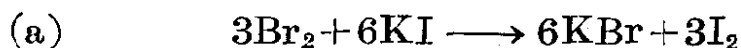


【70】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2S

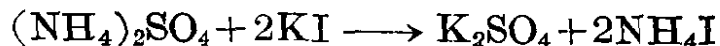
当碘和硫代硫酸钠及硫化钠作用时,即有不同的反应生成。

**【71】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2$**

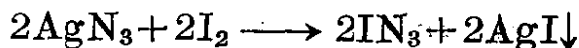
加过量的碘化钾溶液于游离溴中,即有游离碘析出,后者可用硫代硫酸钠溶液滴定至淀粉达终点为止。

**【72】 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

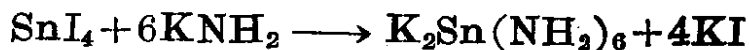
在硫酸铵中加入碘化钾后,即有碘化铵形成。

**【73】 AgN_3**

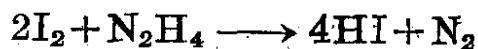
当碘的苯或醚溶液与叠氮化银作用时,即有叠氮化碘形成。

**【74】 KNH_2**

碘化锡的液氨溶液与氨基(化)钾反应,即生成六氨基(化)锡二钾。

**【75】 N_2H_4**

肼能使碘转变为氢碘酸,并有氮释出。

**【76】 NH_2OH**

(1) 在中性溶液中当有磷酸氢二钠存在时,碘可以氧化羟胺。

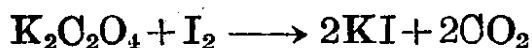


(2) 在对氨基苯磺酸的存在下,碘和羟胺的反应是定量的,因二者作用后生成的亚硝酸即被对氨基苯磺酸俘获。

**【77】 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$**

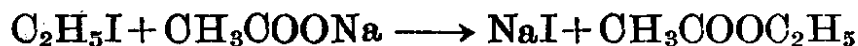
草酸盐遇碘即被氧化。其反应的速度将因日光的作用而大大

增加。



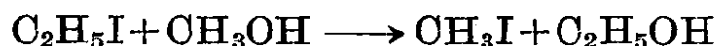
【78】 CH_3COONa

乙基碘与乙酸钠发生复分解反应后, 即生成碘化钠和乙酸乙酯。



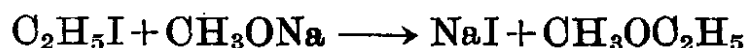
【79】 CH_3OH

乙基碘与甲醇在一般条件下反应后, 即有甲基碘和乙醇生成。



【80】 CH_3ONa

乙基碘与甲醇钠能迅速发生复分解反应, 生成物为碘化钠和甲基乙基醚。



【81】 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

将无水碘化钠先溶于小心加热的丙酮中, 然后冷至室温或 -8°C (用冰盐浴), 即形成结晶物碘化钠合丙酮 $[\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ 而沉出(a), 沉淀物经过滤、洗涤和加热后, 则丙酮又被复原(b), 用此法可制得纯度高的丙酮。



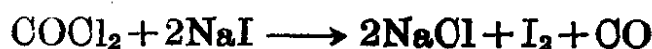
【82】 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

乙基碘的苕醇溶液与三乙胺发生剧烈反应后, 即生成碘化四乙铵。



【83】 COCl_2

光气能被饱和的碘化钠丙酮溶液(1.9%)吸收, 其反应方程式如下所示。



第 五 节

在本节中的阴离子, 它们的金属盐(一切的金
属盐)均溶解于水, 因此它们不能由溶液中沉
淀出来。

属于本节中的阴离子有:

亚硝酸根离子 NO_2^-

硝酸根离子 NO_3^-

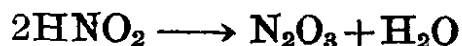
(附 氮、一氧化氮和二氧化氮的反应)

氯酸根离子 ClO_3^-

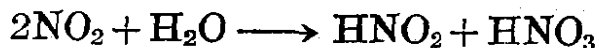
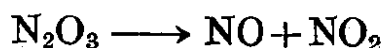
乙酸根离子 CH_3COO^-

亚硝酸根离子 NO_2^-

亚硝酸是弱酸, 溶液为无色, 极易分解为酐和水, 故游离的亚
硝酸一般是不存在的。



亚硝酸酐亦不稳定, 仅在低温下存在, 通常在室温下立即分解
而生成一氧化氮和二氧化氮。



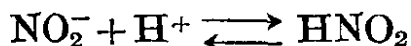
亚硝酸为强氧化剂, 但当与其他较强的氧化剂作用时, 则它本
身又能被氧化为硝酸。

亚硝酸盐较亚硝酸稳定得多。均易溶解于水中。亚硝酸银的
溶解度最小, 但在加热时亦易溶解。一些含 NO_2^- 离子的络盐如
 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 等, 均难溶于水。

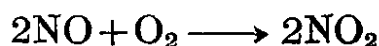
亚硝酸根离子的反应

【1】 稀酸

稀盐酸和稀硫酸能分解亚硝酸盐而形成一氧化氮。



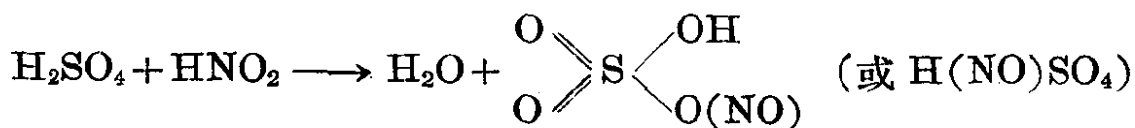
这个反应表示当亚硝酸盐被酸化后即行分解，且常有若干硝酸形成。一氧化氮与空气中的氧作用后，即形成棕色二氧化氮。



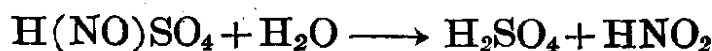
【2】 浓硫酸

浓硫酸亦能分解所有亚硝酸盐，其发生的反应与稀硫酸的作用相同，但反应比较剧烈。

浓硫酸能和亚硝酸化合，生成亚硝基硫酸。

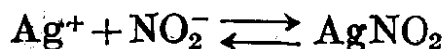


亚硝基硫酸在过量的浓硫酸中所形成的溶液称为“硝硫酸”，硝硫酸在用水稀释时重新得到硫酸和亚硝酸，后者且又进一步分解。



【3】 钙、钡、镉及银盐

钙、钡、镉及银盐在稀亚硝酸盐溶液中，并不产生沉淀。但硝酸银在非常浓的亚硝酸盐溶液中则有沉淀形成。

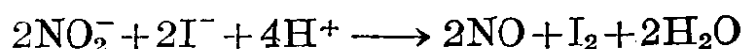


亚硝酸根离子在酸性溶液中是一有力的氧化剂，关于这方面的反应可以从下述有关各项中见到。

【4】 碘化钾

碘化钾加至亚硝酸盐的酸化溶液(用乙酸或稀硫酸酸化)

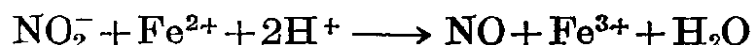
中后,亚硝酸根离子即被还原,并有游离碘析出。



析出的碘或可把它溶解于有机溶剂如四氯化碳、二硫化碳及氯仿而鉴定之;或以少量的淀粉加入上述的溶液而鉴定之。

【5】 亚铁盐

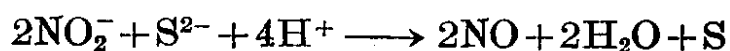
亚铁盐在酸性溶液中可被亚硝酸根离子氧化。这种氧化作用即使在乙酸溶液中亦能发生。



在这个反应中,当硫酸亚铁的用量超过还原亚硝酸根离子所需的量时,则其多余的部分与一氧化氮作用,生成棕色亚硝基-硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$)。硝酸根离子在氢离子浓度低的情况下,并不氧化硫酸亚铁,因此在乙酸的低氢离子浓度下,不会有棕色络合物形成。上述的反应当有碘化物、溴化物、有色离子及能与亚铁盐形成颜色化合物的无色阴离子存在时,反应的灵敏度将被降低。

【6】 硫化氢

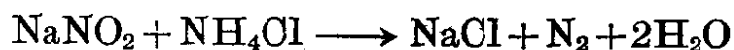
硫化氢通至亚硝酸盐的酸性溶液中,即有白色很细的硫沉淀形成。



当硫化氢通入亚硝酸盐的中性溶液中,亦能徐徐发生相同的反应。在这种情况下,其氢离子浓度是非常低的。

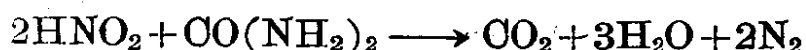
【7】 氯化铵

过量的氯化铵(固体)与亚硝酸盐溶液煮沸时有氮放出,而亚硝酸盐则完全被破坏。



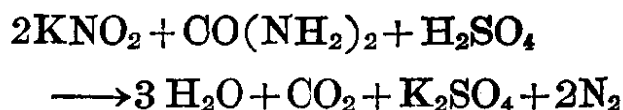
【8】 尿素(脲)

亚硝酸能氧化尿素为气体的氮和二氧化碳。



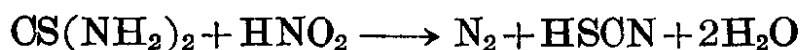
在这个反应中,亚硝酸根中的氮是氧化 NH_2 原子团中的氮,结果二者都成气体氮消失。

在酸性溶液中,尿素亦能分解亚硝酸盐。



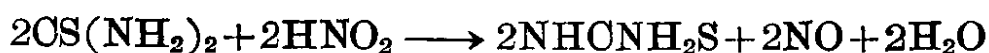
【9】 硫脲

(1) 亚硝酸盐的稀乙酸溶液用少量的硫脲处理时,有氮放出,同时并有硫氰酸形成。后者可与稀盐酸和氯化铁溶液生成红色反应。



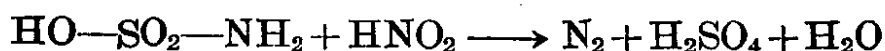
硫氰酸盐和碘化物能干扰这个反应,它们如有存在,则可用过量的固体硫酸银或稀硝酸银溶液,在加入乙酸和硫脲前,先行处理除去之。

(2) 亚硝酸盐的强酸(盐酸)溶液与硫脲作用时,即生成下列的反应产物。



【10】 氨基磺酸(Sulphamic acid)

当亚硝酸盐溶液用氨基磺酸处理时,即被完全分解。



在这个反应中无硝酸盐生成,故本试验为完全除去亚硝酸盐的最好方法。在亚硝酸盐与氯化铵、尿素、硫脲作用时,则有微量的硝酸盐形成。

【11】 金属

金属如铝、锌等,在氢氧化钠溶液中,能还原亚硝酸盐为氨,后者即从溶液中逸出。



硝酸根离子在相同的情况下亦被还原。

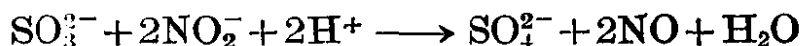


亚硝酸根离子当与强氧化剂接触时,则它亦作用为还原剂。通常一个元素可能存在着至少有三个氧化阶段。在许多化合物中,当某元素的化合价显示中间状态时,则它可氧化为较高化合价的化合物,或还原为较低化合价的化合物,这种情况当根据它们氧化力的大小而转移(这种氧化力的大小是和同它们作用时化合物的

氧化力相比较得出)。

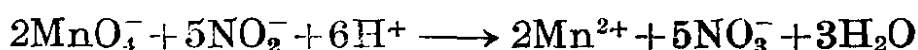
【12】 亚硫酸

亚硫酸甚易还原亚硝酸盐为一氧化氮，而同时亚硫酸根离子则被氧化为硫酸根离子。



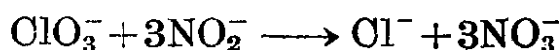
【13】 高锰酸钾

高锰酸钾在酸性溶液中能氧化亚硝酸盐为硝酸盐，而高锰酸根离子则同时被还原为锰离子。



【14】 氯酸钾

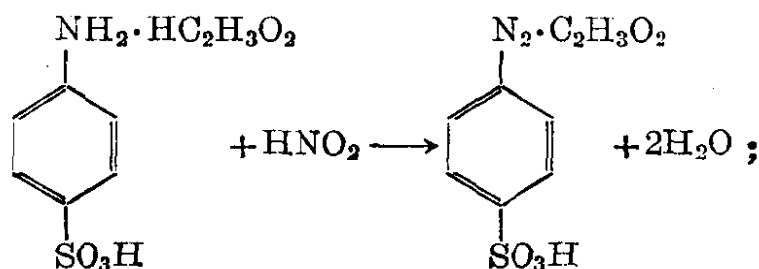
氯酸钾加至亚硝酸盐的酸性溶液中，则亚硝酸盐被氧化为硝酸盐，而同时氯酸盐则被还原为氯化物。

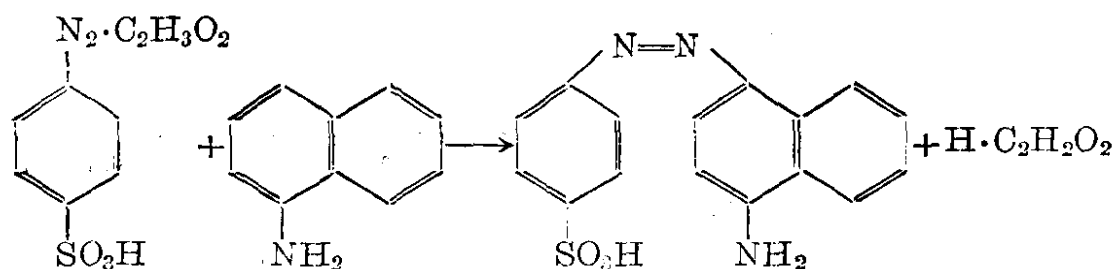


在这个反应中并无 H^+ 离子参加。但无论如何，倘无 H^+ 离子存在，反应是不能进行的。这是氧化剂的两性电离作用的一个实例。从这个反应中亦可看出，这二个离子在酸性溶液中彼此不能相互接触。当进行沉淀第四节阴离子时，溶液是必须经过酸化，于是它们彼此互相破坏。由于这个缘故，这二种酸不大可能存在于同一溶液中。

【15】 对氨基苯磺酸- α -萘胺(Sulphanilic acid- α -naphthyl-amine)

这个试验是应用亚硝酸将对氨基苯磺酸重氮化，然后与 α -萘胺偶合而形成红色偶氮染料。





如有铁盐存在,则必须用酒石酸加以掩蔽。

在试验时, 首先将试液(中性或乙酸化)与对氨基苯磺酸试剂(1克溶于100毫升热的30%乙酸中)混合, 然后加 α -萘胺试剂(取0.3克溶于70毫升水中, 煮沸, 过滤, 滤液与30毫升冰乙酸混合即得)即有红色形成。

灵敏度, 0.01 微克 HNO_2 。

【16】 番木鳖碱(Brucine) $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

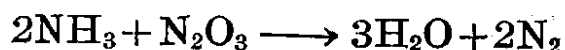
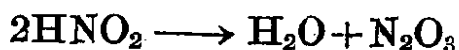
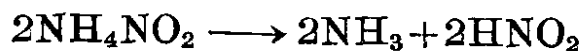
当有大量的浓硫酸(较试液的容积约多3~4倍)存在时, 番木鳖碱与亚硝酸不产生颜色反应。在这种情况下, 亚硝酸是以亚硝基硫酸 $[\text{H}(\text{NO})\text{SO}_4]$ 的形式存在(这是 NO_3^- 与 NO_2^- 不同之处)。

【17】 加热

固体亚硝酸盐加热至高温时, 即分解而同时放出氧。

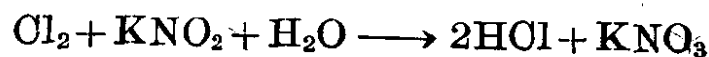


亚硝酸铵的水溶液在加热时, 亦分解而生成游离氮。在这种情况下并不见有氧放出, 这是因为亚硝酸铵发生了自动氧化之故。



【18】 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

亚硝酸钾在日光和小量的硝酸存在下与氯和水作用时, 即生成盐酸和硝酸钾。



【19】 H^+

亚硝酸在较强的酸存在下,即自动分解。



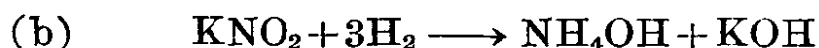
【20】 Hg + H₂SO₄

亚硝酸与汞及硫酸作用时,生成下列反应。所谓裴氏(Baroburet)气体分析法即以这个反应的原理为基础。



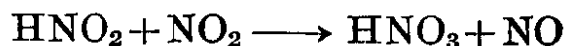
【21】 Zn + KOH

锌和氢氧化钾再与亚硝酸钾作用时,即有氨生成(由于亚硝酸钾被前二者所生成的氢还原所致),同时有锌酸钾和氢氧化钾生成。



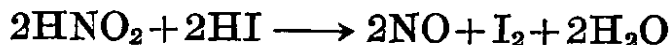
【22】 NO₂

亚硝酸遇二氧化氮,即被氧化为硝酸。



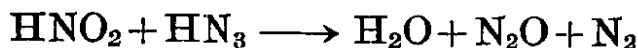
【23】 HI

碘化氢遇亚硝酸(及亚硝酸盐)即被氧化为碘。



【24】 HN₃

亚硝酸与叠氮酸反应,形成氮和一氧化二氮。



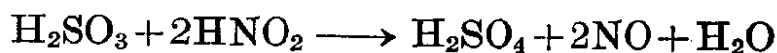
【25】 HNO₃

亚硝酸与硝酸作用后,即生成二氧化氮和水。



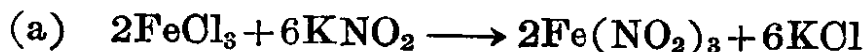
【26】 H₂SO₃

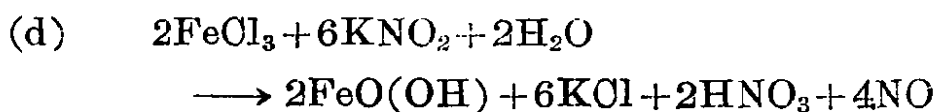
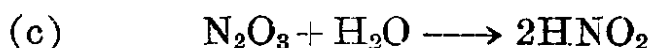
亚硝酸可使亚硫酸氧化为硫酸,同时生成氧化氮和水,若将空气和水蒸气通入溶液,则可能除去氧化氮



【27】 FeCl₃

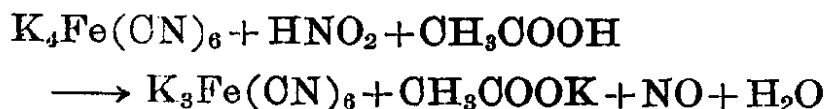
亚硝酸钾与氯化铁作用时,即根据下列反应式进行:





[28] $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

亚硝酸在乙酸的存在下,能氧化亚铁氰化钾为铁氰化钾,同时有一氧化氮放出。这个反应在水溶液中冷时很易产生。本反应常被称为萧氏(Schäffer)反应。



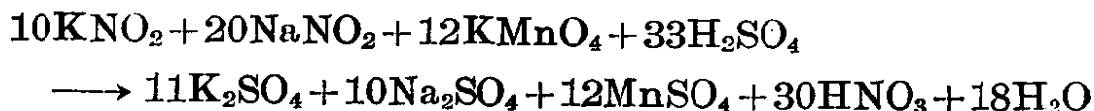
[29] K_2SO_3

亚硝酸与亚硫酸钾作用时,即生成水、亚硝酸钾和亚氨(基)焦硫酸钾。



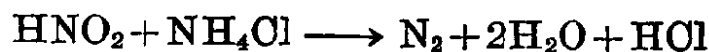
[30] $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

亚硝酸钠和亚硝酸钾与高锰酸钾作用时(在酸性溶液中),即可用下列反应式表示之。



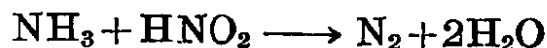
[31] NH_4Cl

亚硝酸与氯化铵反应后,生成氮、水和氯化氢。



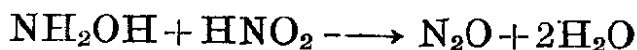
[32] NH_3

亚硝酸与氨作用,即生成氮和水。



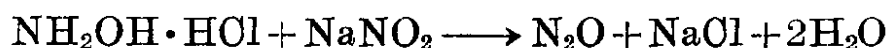
[33] NH_2OH

羟胺与亚硝酸作用时,即生成一氧化二氮和水。



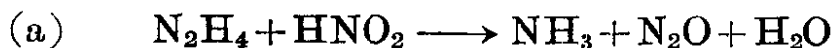
[34] $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$

盐酸羟胺与亚硝酸钠作用时,生成一氧化二氮、氯化钠和水。

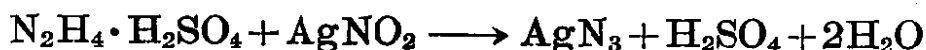


【35】 H_2NNH_2

(1) 肼(以酸式硫酸盐的形式)与亚硝酸(由亚硝酸钠制得)作用后,即生成氮、一氧化二氮及水。

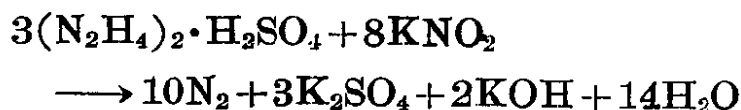


(2) 硫酸肼溶液加至冷的亚硝酸银的饱和溶液中,即有叠氮化银形成。



【36】 $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

硫酸肼在碱性溶液中无空气存在下,可还原亚硝酸盐为游离氮。



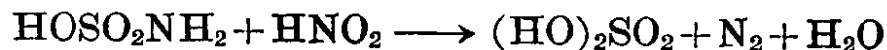
【37】 加热

亚硝酸加热,即分解为一氧化氮、水和硝酸。



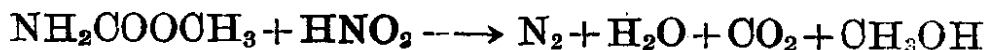
【38】 HOSO_2NH_2

亚硝酸能很快地被氨基磺酸分解,形成氮。



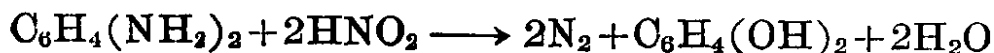
【39】 $\text{NH}_2\text{COOCH}_3$

氨基甲酸甲酯可被亚硝酸(亚硝酸钠或硫酸)定量分解为氮、水、二氧化碳和甲醇。



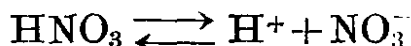
【40】 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$

将间苯二胺加至亚硝酸中,即形成间苯二酚。



硝酸根离子 NO_3^-

纯硝酸是无色液体，密度 1.54 克/厘米^3 ，系最强的无机酸之一。在水溶液中能很好地离解成离子。



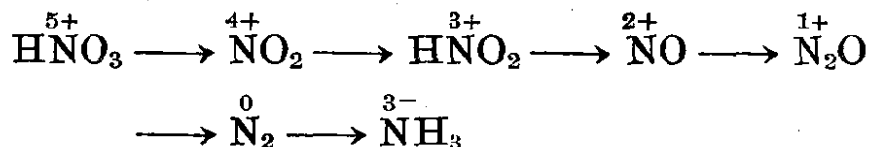
硝酸可以与水任意混合，其中含 HNO_3 68% 的溶液，可在 120.5°C 沸腾；倘予蒸馏，其组成并不改变。通常市售的硝酸就是这种成份，其密度为 1.4 克/厘米^3 。浓硝酸含 HNO_3 (96~98) %，因溶有二氧化氮，故呈红褐色，即所谓发烟硝酸。

硝酸的化学稳定性并不很强，只要受到光线的影响，就逐渐分解为水、氧和二氧化氮。



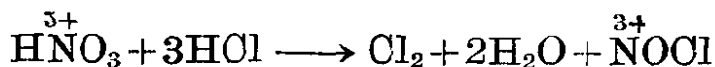
通常温度愈高，酸的浓度愈大，但愈易于分解。

硝酸是很强的氧化剂，能氧化许多还原剂。在氧化进行时，硝酸依次被还原为下列的化合物。

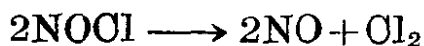


硝酸被还原的程度，一方面取决于本身的浓度，另一方面要看还原剂的强度如何。酸愈稀，则被还原程度愈大。浓硝酸总是被还原为 NO_2 。稀硝酸常被还原为 NO ；当与较活泼的金属如锌、铁、镁等作用时，则被还原为 N_2O 。要是酸很稀，则主要的还原生成物为 NH_3 ，后者与过量的酸生成铵盐 NH_4NO_3 。

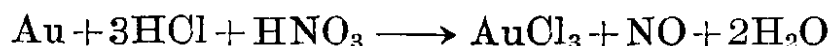
一体积硝酸与三体积盐酸所组成的混合物称为王水。王水能溶解某些不溶于硝酸的金属，其中包括黄金。王水的作用是由于硝酸将盐酸氧化而放出游离氯，并生成亚硝酰氯(NOCl)。



亚硝酰氯是反应的中间产物，它能分解为氧化氮和氯。



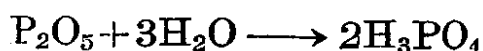
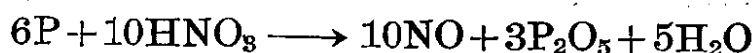
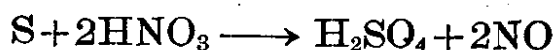
所放出的氯与金属化合,生成氯化物,因此金属在王水中溶解时,得到的不是硝酸盐,而是氯化物。



硝酸对于除金、铂及一些稀有金属外的所有金属,都能发生作用,而将它们转变为硝酸盐。由于硝酸盐能溶于水,故硝酸在实用上经常用来溶解金属,特别是用来溶解与其他酸不起作用或作用极慢的那些金属,如铜、银、铅等(包括金属合金),此外亦可用以溶解许多硫化物。

硝酸与那些能置换氢元素的金属作用时,不能使氢成为游离状态而逸出;这是因为游离出来的氢被硝酸氧化为水的缘故。

许多非金属元素都易被硝酸氧化而变为相应的酸,而硝酸本身常被还原为一氧化氮。例如硫与硝酸共沸时,则硫渐被氧化为硫酸。磷与硝酸共沸时,则被氧化为磷酸等。



有一些易溶于稀硝酸的金属如铁、铝等,却不溶于冷的浓硝酸。这可能是由于在金属表面生成一层薄而紧密的氧化物,使金属不致被酸继续作用。这类金属经浓硝酸处理后变成“钝态”,于是它在稀硝酸中溶解的能力亦因之而消失。

硝酸盐的中性盐均溶解于水;只有某些碱式盐不溶解,如 BiONO_3 或 $(\text{BiO})_2\text{OHNO}_3$ 。

硝酸根离子的反应

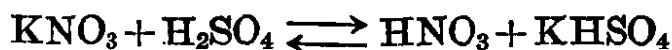
【1】 稀硫酸

稀硫酸加至硝酸盐溶液中,并无反应发生。此与亚硝酸盐不同。

【2】 浓硫酸

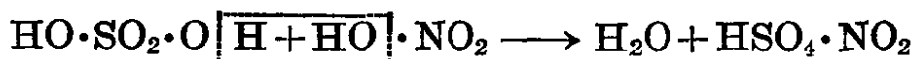
将浓硫酸加至固体硝酸盐上,并将二者混合加热,即有红色二

氧化氮的烟发生。

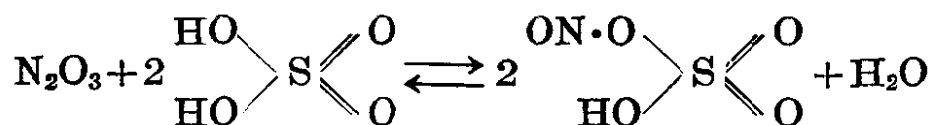


有若干硝酸在蒸馏时并不分解,而凝结为黄色液体。

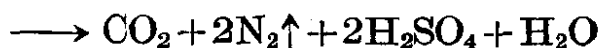
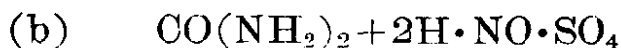
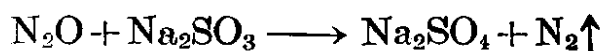
通常在有机物破坏时,一般常用硝酸和硫酸,但从实验中表明,在有机物破坏完毕时,往往不能完全去除在浓硫酸中的硝酸,马尔科夫尼科夫(В. В. Марковников)(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32)认为硫酸和硝酸可以形成化合物(混合为不完全的酸酐)。

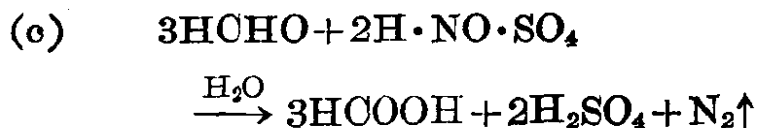


现在已经证明,在有机物破坏过程中由硝酸中取得的亚硝酐,当与浓硫酸接触时(浓度超过 57.5%),即能与之形成所谓亚硝基硫酸,此酸对热不受影响而很稳定。



在水的影响下,亚硝基硫酸分解很慢,并从液体中以氧化氮形态析出。在法医化学检验时,除去氧化氮的操作需要 9~17 小时的工作时间,这对检体中的汞因挥发而损失有关。查依科夫斯基(Ф. В. Зайковский)(莫斯科药学院)在法医化学检验中研究了在破坏有机物后的液体去氮方法。他建议在被破坏后的检体(液体)中加入亚硫酸钠、脲或福马林(甲醛液)作为去氮剂(在去氮剂加入后宜再热约 5 分钟左右),这样将使分析的时间大大缩减,并使法医化学检验汞时,亦不致损失大量的汞。关于应用去氮剂时的反应如下:





【3】 钙、钡、镉、银等盐

钙、钡、镉、银等盐类在硝酸盐溶液中,并无任何反应发生。所有这些金属的硝酸盐均溶解于水。

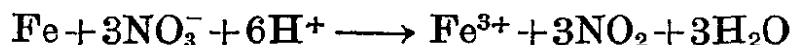
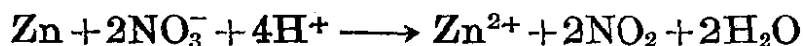
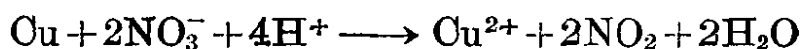
硝酸盐在酸性溶液中,是中等的强氧化剂,但在中性或碱性溶液中,则停止发生其氧化力(但也有例外)。

【4】 碘离子

碘离子在一个酸化的硝酸盐溶液中所发生的作用,可以用来比较硝酸根离子和亚硝酸根离子的氧化力大小的具体例子。碘离子即使在中等氢离子浓度的硝酸盐溶液中,一般也并无反应发生。在乙酸溶液中,亚硝酸根离子能氧化碘离子而析出游离碘,但无论如何,浓硝酸是能氧化碘化物的。

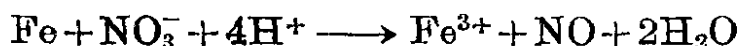
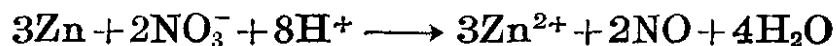
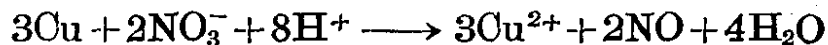
【5】 氧化作用

硝酸根离子在不同浓度时,有不同的氧化势或氧化力。这可以从它的稀或浓的酸度对几种金属所发生的作用中,得到证明:

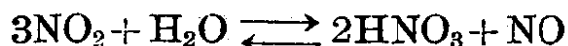


在这里可以见到,由浓硝酸氧化所得的结果是形成二氧化氮。

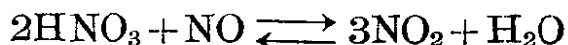
假定同样的元素用稀硝酸氧化时,则发生下列之反应。



在此处硝酸根离子被还原至一氧化氮。其原因可从上述二个系统性的反应中得到解释,它们只代表反应的总结果,而并没有表明它关于反应进行至最后阶段的过程。假定在第二类例子中亦象第一类例子中有相同的过程,则亦有二氧化氮形成,但在溶液中,由于下列的关系,二氧化氮最后仍由溶液中演变为一氧化氮。

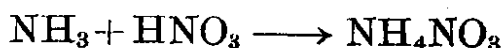
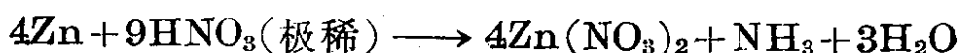
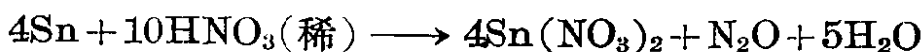


相反地，假定第一类例子中的反应亦仿造第二类例子的反应进行时，则有一氧化氮形成，但后者将立刻被硝酸氧化。



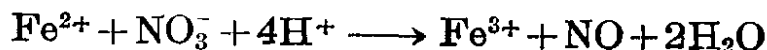
因此可不必考虑这种实际氧化反应发生的过程如何，而是根据其反应产物(如一氧化氮和二氧化氮)的性质，来确定反应的最后结果。

又如：

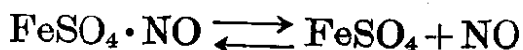


【6】 亚铁盐

亚铁盐在高的氢离子浓度(如在硫酸中)存在下，可被硝酸根离子氧化。



一氧化氮与过量的硫酸亚铁作用，生成很不稳定的棕色亚硝基-硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$)，后者只要稍稍增加其温度，即很易离解为硫酸亚铁和一氧化氮。

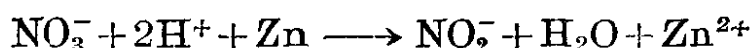


这是硝酸根离子最普通的鉴定试验；这个反应可根据下列的步骤进行；取一或二滴硝酸盐溶液溶解于1毫升浓硫酸中(在小的试管中进行)；将试管作 45° 的倾斜，然后以等容积的冷饱和硫酸亚铁溶液谨慎地倒入试管(顺其管壁倒下)。后者的溶液任其在硫酸层上流动，约数秒钟后，在二层液体的连接处，即有棕色环状呈现。

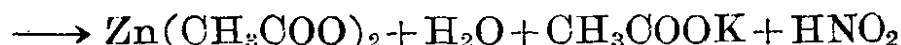
铬酸盐、碘化物、溴化物、亚铁氰化物和铁氰化物均能妨碍本反应，因它们可生成有色的溶液或沉淀，而使棕色环难于鉴定。亚硝酸根离子在乙酸溶液中，亦能发生相同的反应。

【7】 金属锌和镁

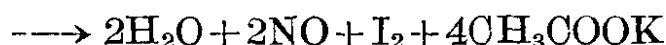
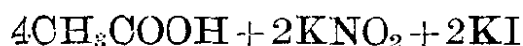
金属锌和镁在酸性(最好是乙酸)溶液中，能还原硝酸盐为亚硝酸。



或 $\text{KNO}_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Zn}$



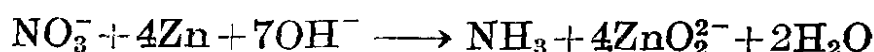
这个反应可根据亚硝酸与碘化物作用而析出游离碘证明之，因为无论硝酸盐或甚至不含有氧化氮的游离硝酸均不产生此反应。



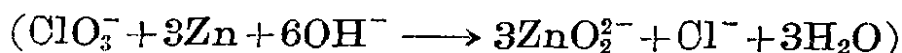
在这个试验中，原溶液中必须没有 NO_2^- 离子和其他能使碘化钾中析出碘的氧化剂存在时才可进行。此外还原剂亦能妨碍反应，因为它们能将游离碘转变为 I^- 离子，以致由碘生成的颜色即被消失。

【8】 金属锌和铝

金属锌和铝在碱性溶液中，能将硝酸盐还原为氨。



这个反应实际上可适用于在氯酸盐的存在下测定硝酸盐，虽然亚硝酸盐亦有相似的反应。

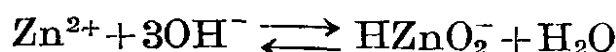


从碱性溶液中所放出的氨可用石蕊试纸测定。

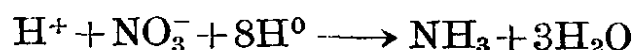
这个反应或可认为是金属与水或与水中氢离子的作用：



在水溶液中，这个反应立刻停止，因为金属的表面被不溶解的氢氧化锌包住。如果有氢氧化钠存在，则氢氧化锌将被氢氧化钠溶解，在这种情况下，金属表面则不受氢氧化锌包住，故反应可继续进行：



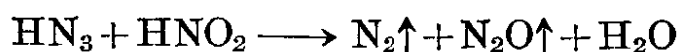
于是原子氢还原硝酸根离子为氨：



从另一方面来看这个反应。锌在酸性溶液中仅将硝酸根还原为一氧化氮。这里，在很小的氢离子浓度中，还原作用可以进行至最后一步。在碱性溶液中其较大的还原作用是与锌的超电压对氢

离子的作用有密切关系。通常氢离子由锌表面释放出前, 锌是需要超过其理论电势——即需要超电压。也就是, 溶液的氢离子浓度愈小, 则超电压必须愈大。通常需要过量的能量, 才使释放出的氢离子再现为化学能。由于能量的增加, 还原作用的力量才得随之增大。所以在很稀的氢离子溶液中, 它的电势足使硝酸根完全还原至氨。从所有这些观察中, 可以得到一个结论, 即锌原子(不是氢原子)是一个还原剂。至于这种还原作用的强弱, 一般是随金属锌所放出氢的多少而有不同。但这里应该指出, 氢原子是具有一个恒定的还原力量。

亚硝酸盐一旦存在时, 亦可用叠氮化物使之分解而除去。



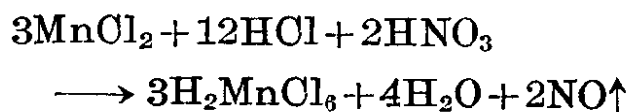
通常在待试的酸性溶液中, 加入叠氮化钠, 放置短时间后煮沸, 借以使反应完全, 并使过量的叠氮酸(HN_3)挥发而逸去。

[9] α -萘胺(α -Naphthalamine)

α -萘胺和浓硫酸加至硝酸盐溶液中, 生成淡红紫色。这是一个很灵敏的硝酸盐鉴别反应。在本节中所列述的其他离子如同时存在时, 本反应对硝酸盐来讲, 仍为特殊的反应。

[10] 氯化锰

氯化锰的浓盐酸饱和溶液与硝酸盐溶液(前者的用量为后者的二倍)在加热时, 生成 MnCl_6^{2-} 络离子而变为暗棕色。



其他一些氧化剂, 如 CrO_4^{2-} 离子亦能生成同样的反应。在亚硝酸盐存在的情况下, 则由于二氧化氮气体溶解在液体中而呈黄色反应。

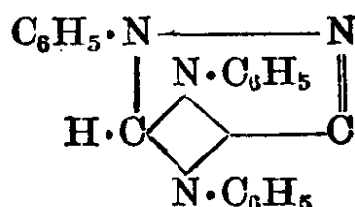
[11] 番木鳖碱

番木鳖碱在纯浓硫酸中的溶液(0.4克番木鳖碱溶于100毫升纯浓硫酸中), 当遇有硝酸盐存在时, 则显红色反应, 后者即迅速变为橙色, 最后变为黄色。如果反应在有极过量的浓硫酸(容积较分析液约多3~4倍)存在时进行, 则亚硝酸盐并不产生这个反应。

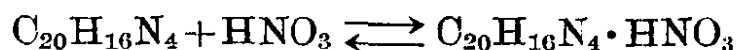
如果遵守这个条件而与番木鳖碱反应时,即有可能在 NO_2^- 存在下检验 NO_3^- 离子(此为 NO_2^- 与 NO_3^- 的不同点)。

氯酸盐在这种情况下产生黄色反应。

[12] 硝酸灵(Nitron)



硝酸灵(溶解于5% 乙酸中)在硝酸盐溶液中生成白色沉淀。



这个反应对硝酸盐而言并不是特殊的反应,因为溴化物、碘化物、铬酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、硫氰酸盐、草酸盐、苦味酸盐、亚硝酸盐、亚铁氰化物、铁氰化物等与硝酸灵作用时,亦形成不溶解的化合物。但硝酸灵与硝酸根离子生成的细长针束状结晶,在显微镜下极易与亚硝酸根离子生成之棒状结晶区别。

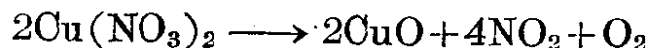
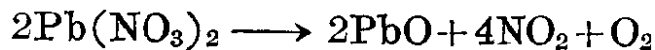
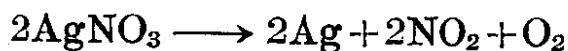
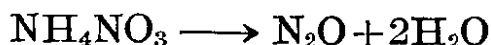
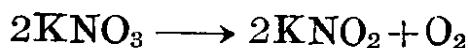
硝酸灵的乙酸溶液(1克溶于10毫升的5% 乙酸液中)很不稳定,每隔三日须重新制备,若以甲酸为溶剂(代替乙酸),则其溶液较为持久。

上面已经谈到,硝酸盐的多数反应对亚硝酸盐亦有相同的反应。目前没有绝对可靠的方法在亚硝酸盐存在下来检定硝酸盐。这两个离子对于同一试剂具有相应的一致性,故不能区分两者之间到底是那一个离子在起反应。再者,在试验硝酸盐之前,亦不能将亚硝酸盐作有利的破坏,因为所有的破坏方法亦能破坏硝酸盐,或将若干亚硝酸盐转变为硝酸盐。因此虽有试验硝酸盐的良好方法(这个方法不论亚硝酸盐存在与否均可适用),但两者之间亦只有极小的区别。因为亚硝酸盐很易被空气氧化为硝酸盐,这样,或可确切地认为,至少在所有亚硝酸盐中将有微量的硝酸盐存在。在亚硝酸盐中如有极小量硝酸盐存在的征象时,则可认为它来自这种氧化作用,但如果有相当量的硝酸盐存在,则或许是原来存在

者。

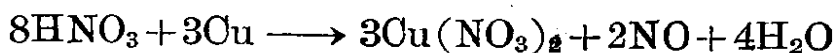
【13】 灼烧

固体硝酸盐灼烧时，钠和钾的硝酸盐释放出氧而留下固体亚硝酸盐；硝酸铵则生成一氧化二氮和水汽；贵金属硝酸盐则留下金属残渣和放出二氧化氮及氧，其他金属的硝酸盐如铅和铜则放出氧及二氧化氮，并留下其氧化物。



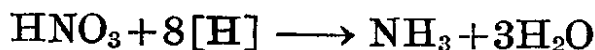
【14】 Cu

稀硝酸可被铜还原，生成硝酸铜、一氧化氮和水。



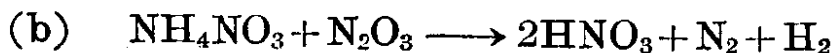
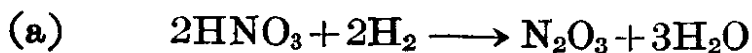
【15】 [H]

硝酸遇活性氢即生成氨和水。



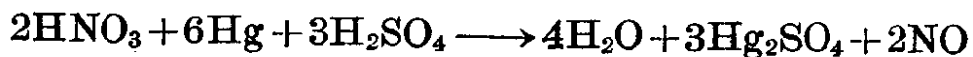
【16】 H₂

在没有蒸气的新蓄电池组中，硝酸和氢在硝酸铵的浓溶液中，即生成下列反应。



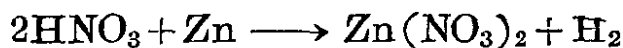
【17】 Hg + H₂SO₄

硝酸与汞及硫酸作用时，生成下列反应。所谓气体分析的Baro-buret法即根据这个反应原理。

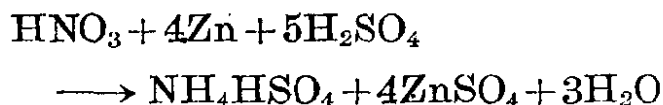


【18】 Zn

(1) 硝酸可被锌还原而生成硝酸锌和氢(仅为一个可能之主要反应)。

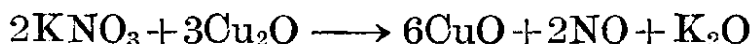


(2) 当硝酸或硝酸盐与硫酸及锌作用时,即有一个铵盐形成。



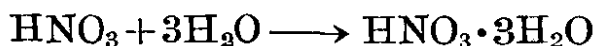
[19] Cu₂O

当氧化亚铜与硝酸钾混合而共灼烧时,即有一氧化氮生成。



[20] H₂O

(1) 硝酸与水形成四种水合物,即与 3、2、1 及 1¹/₂ 的水分子相结合。



(2) 在水溶液中,硝酸即转变为“原硝酸”。



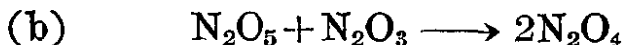
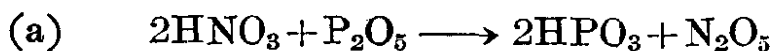
[21] NO

气态一氧化氮与硝酸水溶液反应时即形成亚硝酸。



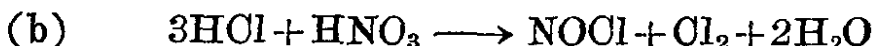
[22] P₂O₅

硝酸与五氧化二磷反应,生成偏磷酸和五氧化二氮;当有三氧化二氮存在时,反应又进一步进行,生成四氧化二氮。这二步反应就是纯化四氧化二氮的好方法。



[23] HCl

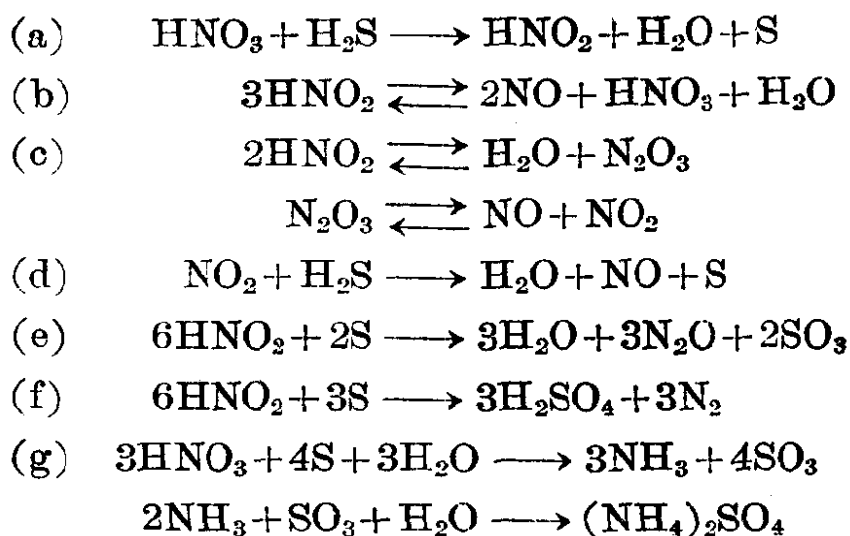
王水的形成及盐酸与硝酸的反应,见下式:



[24] H₂S

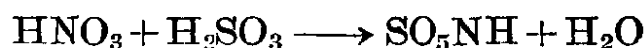
浓度大于 5% 的硝酸溶液,与硫化氢作用时,常发生复杂的反应。其诱导期可被亚硝烟破坏,但可借硫酸的作用而延长。反应

产物有硫酸、亚硝酸、氨、硫、一氧化氮与氮。



[25] H_2SO_3

在应用铅室法制造硫酸时，硝酸可被亚硫酸徐徐还原。



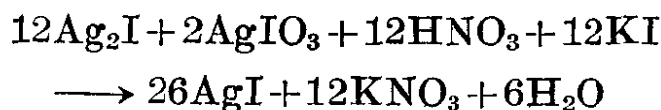
[26] H_2SO_4

在铅室法制造硫酸时，硝酸本身并不起反应(作为一个催化剂)。但无论如何，在硫酸存在下，一氧化氮仍可能还原硝酸。



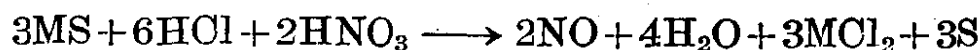
[27] $\text{Ag}_2\text{I} + \text{AgIO}_3 + \text{KI}$

硝酸与一碘化二银、碘酸银和碘化钾反应后，生成下列反应产物。



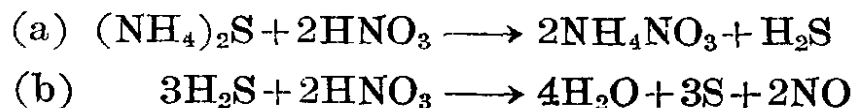
[28] $\text{MS} + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3$

当金属硫化物与王水共加热时，即生成氯化物及游离硫。



[29] $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

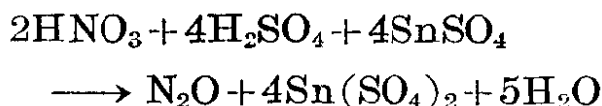
将硝酸直接中和炼焦炉中的氨时，则硫化铵或被参加反应，其反应如下：





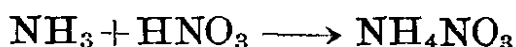
【30】 $\text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

硝酸与硫酸亚锡于酸性溶液中作用时,即生成一氧化二氮。



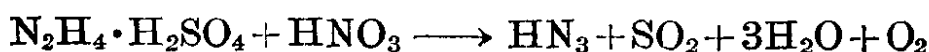
【31】 NH_3

氨气和硝酸在水的参加下,将根据下列方程式进行反应。



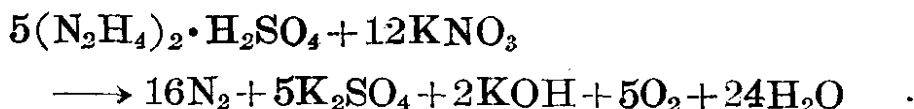
【32】 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

当以硝酸(密度 1.3 克/厘米³)徐徐与硫酸肼共加热,即有叠氮酸形成。



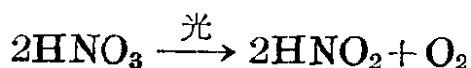
【33】 $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

硫酸肼在碱性溶液中于无空气情况下,可还原硝酸盐为游离氮。



【34】 光

光对硝酸的分解作用与其在加热时所发生的情况相同,结果其分解产物为 HNO_2 。

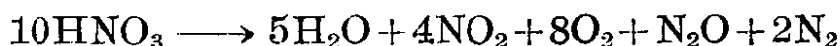


【35】 加热

(1) 在 256°C 时,浓硝酸即完全分解。

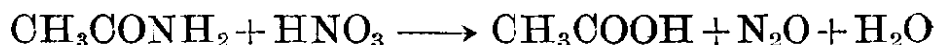


(2) 在热的作用下,硝酸可裂化为二氧化氮、一氧化二氮、氮和氧。当温度为 232°C 时,有 2.5% 裂化,327°C 时,有 (20~30)% 裂化。在暗红热时,有 54% 裂化。



【36】 CH_3CONH_2

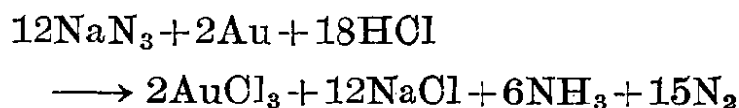
硝酸与乙酰胺反应,生成乙酸、一氧化二氮和水。



附 氮、一氧化氮和二氧化氮等的反应

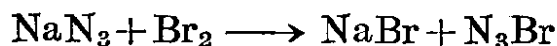
【1】 $\text{Au} + \text{HCl}$

将金溶解于含有叠氮化钠和盐酸的溶液中,然后移置 100°C 水浴中加热,即形成三氯化金。



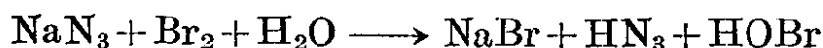
【2】 Br_2

在无水的条件下,溴与叠氮化钠反应后,生成极不稳定的叠氮化溴(N_3Br),该化合物遇水即分解。



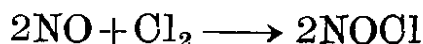
【3】 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$

溴水与叠氮化钠反应,生成叠氮酸和次溴酸的混合物,两者又可相互反应而生成氮。

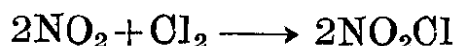


【4】 Cl_2

(1) 氯与一氧化氮可直接结合,但反应时必须以活性炭作催化剂。

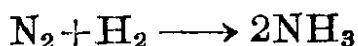


(2) 二氧化氮与过量的氯混和后通入一加热管中,即形成硝酰氯。

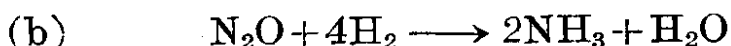
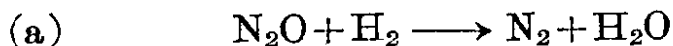


【5】 H_2

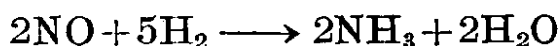
(1) 当温度为 $500\sim 600^\circ\text{C}$, 压力为 20265 千帕时,氮和氢反应,即形成氨。通常细碎的钨或碳化钨可作为催化剂。



(2) 一氧化二氮与氢的还原反应(有镍存在时)分为二步进行, 当 90% 氢和 10% 一氧化二氮的混和物以 10 升/时的流速通入热至 280°C 的镍上, 则全部一氧化二氮均被还原。



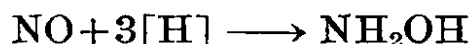
(3) 在 300°C 时, 以硫化钼作催化剂, 则一氧化氮可被氢还原为氨。



(4) 在铂存在时, 一氧化氮与过量的氢反应, 即形成羟胺、氨和水。

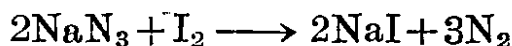


(5) 锌与盐酸作用后生成的 [H] 可将一氧化氮还原为羟胺。

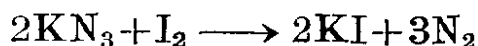


【6】 I₂

(1) 碘与叠氮化钠在溶液中以硫代硫酸钠为催化剂, 则由于碘的氧化作用而使叠氮化钠释放出氮来。

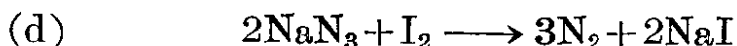
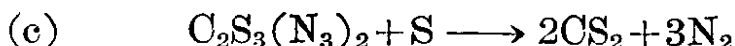
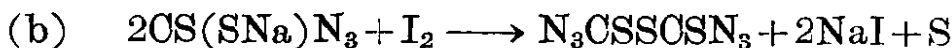
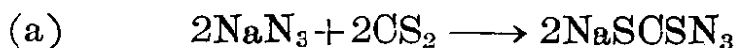


(2) 当叠氮化钾在极小量二硫化碳参加下与碘作用时, 生成碘化钾和氮。



【7】 I₂ + CS₂

当叠氮化钠与碘在二硫化碳存在下反应时, 即有氮生成。



【8】 Mg

镁在氮气中燃烧即形成二氮化三镁, 该化合物如再与氯化铵一起加热, 则有氨生成。



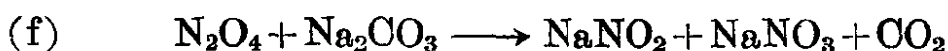
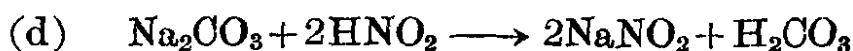
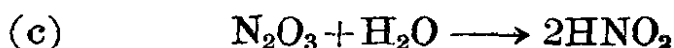
【9】 Na + C

钠和碳在氮气氛中加热,并以铁作催化剂,即形成氰化钠。本反应实际上是瞬时的,且是高度放热的,得率约为 94%。

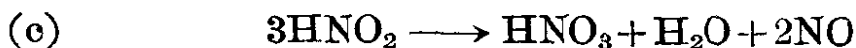


【10】 O₂

(1) 硝酸钠的制备可用电弧法按下述反应式进行之。



(2) 温度低于 200°C 时,一氧化氮与氧反应形成二氧化氮。二氧化氮再与水反应,生成硝酸和亚硝酸,但亚硝酸又自行生成硝酸和一氧化氮。

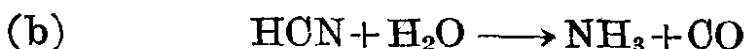
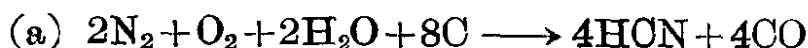


(3) 一氧化氮与氧的反应,可能有以下方式:



【11】 O₂ + H₂O + C

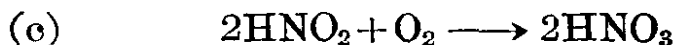
当热的湿空气通入炽热的活性碳时,其逸出的气体中即含有氨和氰化氢。



【12】 O₂ + H₂O

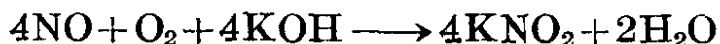
一氧化氮与氧在常温常压下反应,形成二氧化氮,继再与水反

应,则形成亚硝酸和硝酸。亚硝酸又可进一步氧化为硝酸。



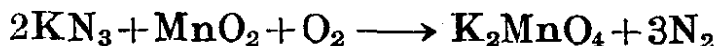
【13】 $\text{O}_2 + \text{KOH}$

一氧化氮与氧和氢氧化钾反应时,氢氧化钾必须是足够干燥,同时先把它与一氧化氮接触,然后再加入氧气,即有下列反应生成物形成。



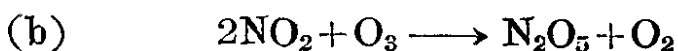
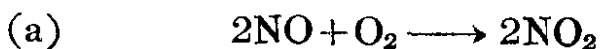
【14】 $\text{O}_2 + \text{MnO}_2$

将叠氮化钾与二氧化锰的混合物,在空气中于本生灯焰上加热,叠氮化钾即分解,并有锰酸钾形成。



【15】 O_2, O_3

一氧化氮与氧或臭氧反应后,生成如下式所示的反应产物。



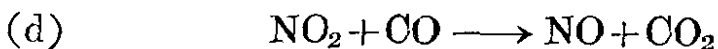
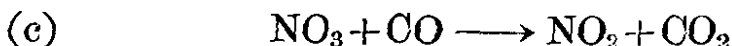
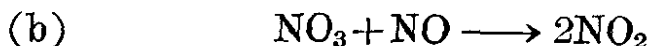
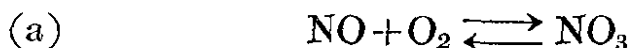
【16】 O_3

四氧化二氮可被臭氧转化为五氧化二氮,但氧不能单独使它转化。该反应是不可逆的。



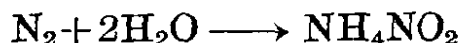
【17】 $\text{CO} + \text{NO}_2$

在一氧化氮的氧化反应中,关于一氧化碳和二氧化氮之间的反应,包括下列几步:

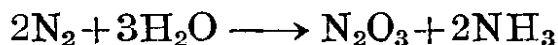


【18】 H_2O

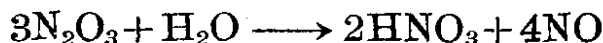
(1) 在常温高压下, 氮可发生水解作用, 生成亚硝酸铵。



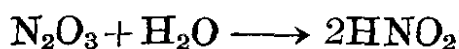
(2) 氮和水在高温下可直接化合而生成氨。



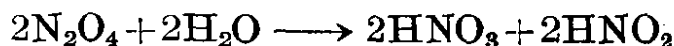
(3) 三氧化二氮与水反应, 即生成硝酸和一氧化氮。



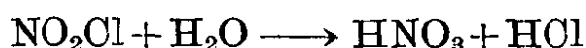
(4) 当冰水吸收了三氧化二氮后, 即有纯净的亚硝酸生成, 但反应容器中必须将氧排除掉。



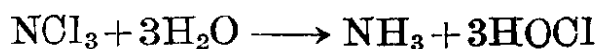
(5) 四氧化二氮和水反应, 即形成硝酸和亚硝酸。



(6) 硝酰氯一旦与水接触, 即分解为硝酸和盐酸。

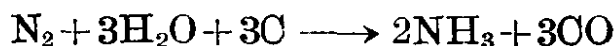


(7) 三氯化氮水解为下列化合物。



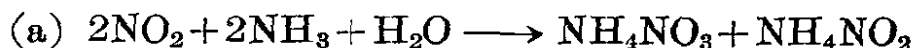
【19】 $\text{H}_2\text{O} + \text{C}$

将氮和过热的水蒸气导至热的碳上, 即形成氨。



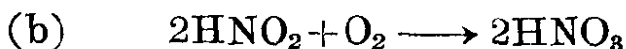
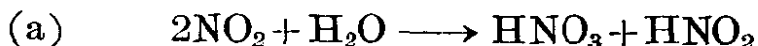
【20】 $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$

二氧化氮与氨和水反应后, 有一半是以游离氮的形式释放出来。



【21】 $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

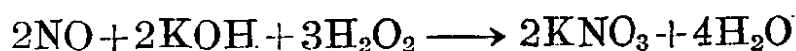
二氧化氮与水和氧在正常条件下反应, 即形成硝酸。



【22】 H_2O_2

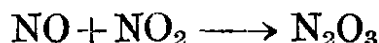
一氧化氮与过氧化氢的碱溶液(每1升溶液含5克过氧化氢)

反应后,生成硝酸钾和水。



[23] NO

(1) 将过量的一氧化氮通入混合有五氧化二磷的液态二氧化氮中,即可制得三氧化二氮。



(2) 当三氯化氮与一氧化氮于氯仿-四氯化碳溶液中,在 -80°C 反应时,即有一氧化二氮、亚硝酰氯和氯形成(a, b);在 -20°C 反应时,则其生成的亚硝酰氯与三氯化氮的反应速度,较其在更低的温度时为快(c)。如果三氯化氮与一氧化氮在石油醚中于 $-130 \sim -140^\circ\text{C}$ 反应时,则有一氧化二氮和氯形成(d)。



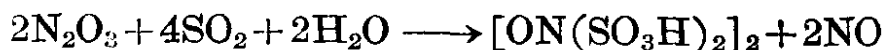
[24] PbO₂

将二氧化氮通入加热至 185°C 的置有二氧化铅之已称重的微量吸收管中,从下列反应可知,由于生成了硝酸铅和氧化铅而使管的重量增加。



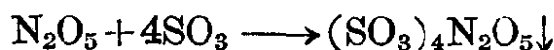
[25] SO₂

当三氧化二氮与二氧化硫和水反应时,即形成(双)过氧亚氨基二磺酸和一氧化氮。



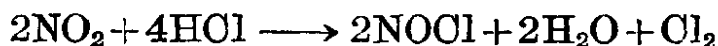
[26] SO₃

硝酸酐与硫酸酐的四氯化碳溶液混和后,即生成一种坚硬的白色结晶物质 $(\text{SO}_3)_4\text{N}_2\text{O}_5$ 。



[27] HCl

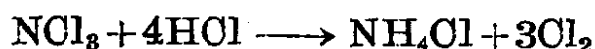
(1) 将氯化氢气体通入冷至 -10°C 的液态二氧化氮中, 即形成亚硝酰氯。



(2) 四氧化二氮与盐酸反应后, 即生成硝酰氯、亚硝酰氯和水。

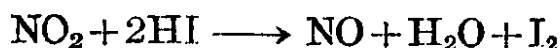


(3) 在测定三氯化氮时, 将三氯化氮溶解于氯仿与四氯化碳的混合溶液中, 再加入浓盐酸并混和之。其释出的氯即导入碘化钾的水溶液中, 此时析出的碘可用硫代硫酸钠溶液滴定之。



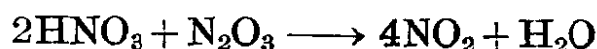
[28] HI

二氧化氮在接触空气后, 即可使氢碘酸分解。



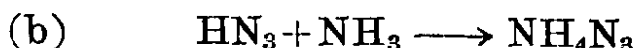
[29] HNO₃

三氧化二氮在硝酸的存在下进行蒸馏时, 则由于硝酸的氧化作用, 即形成二氧化氮和水。

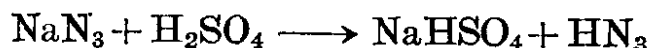


[30] H₂SO₄

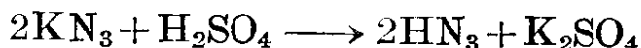
(1) 叠氮化钠与浓硫酸在乙醚的存在下进行反应后, 即生成叠氮酸, 后者又与干燥的氨气反应, 形成叠氮化铵。



(2) 叠氮化钠与浓硫酸混和后即形成叠氮化氢。

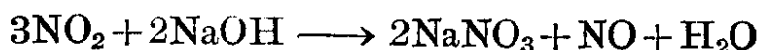


(3) 当硫酸(2:1)徐徐滴入叠氮化钾时, 即有叠氮酸形成(本法系由 Dennis 和 Isham 设计提出)。

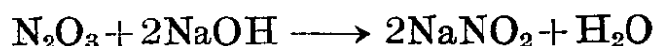


[31] NaOH

(1) 二氧化氮经稀的氢氧化钠溶液吸收后, 即生成硝酸钠和一氧化氮。



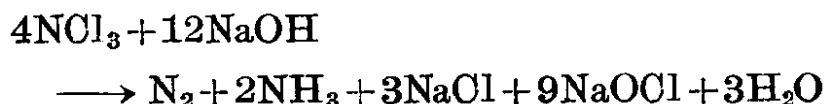
(2) 三氧化二氮(或一氧化氮和二氧化氮的混和物)与氢氧化钠反应后,生成物仅仅是亚硝酸盐。



(3) 四氧化二氮与强碱作用,即形成亚硝酸盐和硝酸盐。



(4) 当三氯化氮的四氯化碳溶液与过量的氢氧化钠溶液反应后,即有氮和若干氨形成。



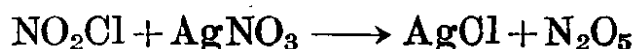
[32] KOH

二氧化氮与氢氧化钾反应后,生成硝酸钾、亚硝酸钾和水。



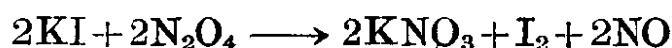
[33] AgNO₃

当硝酰氯通至于 60~70°C 加温的硝酸银结晶上时,即有无色五氧化二氮的结晶形成。



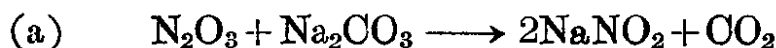
[34] KI

在高温下,四氧化二氮能使碘化钾定量地释放出碘。



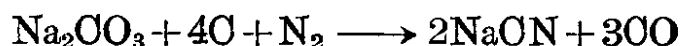
[35] Na₂CO₃(NaOH)

加热至 300°C 的三氧化二氮气体与碳酸钠或氢氧化钠反应后,生成纯净的亚硝酸钠。



[36] Na₂CO₃ + C

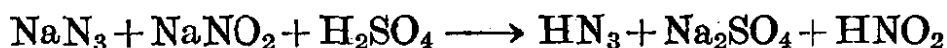
当纯氮通入碳酸钠和焦炭的混合物中(以铁作催化剂),并加热至 1000°C,即有氰化钠生成。



[37] NaNO₂ + H₂SO₄

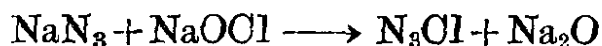
当叠氮化钠与亚硝酸钠和硫酸共加热至几乎沸腾时,即形成

叠氮酸。



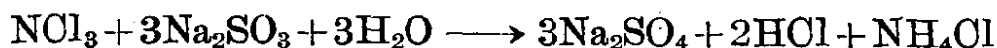
[38] NaOCl

当叠氮化钠与次氯酸钠在少量硼酸的存在下反应时，即生成一种无色气体叠氮化氯。



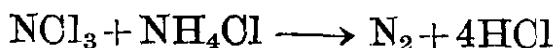
[39] Na₂SO₃

在测定溶液中 NCl_3 的含量时，可加入过量的亚硫酸钠溶液（含有四氯化碳者）。待反应分层后，取出水溶液层，按克耶达（Kjeldahl）测氮法测定它的 NH_3 含量，并由此计算 NCl_3 的浓度。



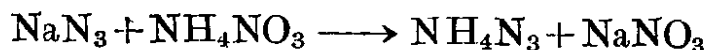
[40] NH₄Cl

三氯化氮的水溶液与氯化铵的稀溶液（2%）反应时，其反应速度相当缓慢；如与浓的氯化铵溶液（6%，13%）反应时，则反应迅速进行，结果有氮和盐酸形成。



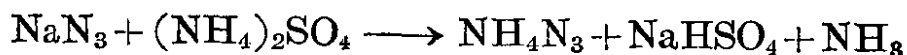
[41] NH₄NO₃

等摩的叠氮化钠与硝酸铵的干燥混和物，在 190°C 真空容器中加热 5 小时，即有叠氮化铵生成。



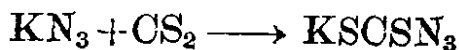
[42] (NH₄)₂SO₄

将干燥的叠氮化钠与硫酸铵在 300°C 加热 45 分钟，同时不断地通入干燥空气，结果亦有叠氮化铵生成。



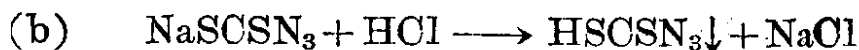
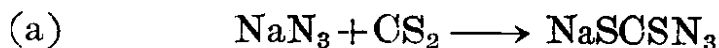
[43] CS₂

在常温下，叠氮化钾与二硫化碳反应时，生成叠氮（基）二硫代碳酸钾。



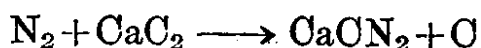
[44] CS₂ + HCl

将叠氮化钠溶解于极少量的水，并与二硫化碳于 40°C 反应，反应后的溶液经过滤、冷却后，再用盐酸处理，即生成叠氮(基)二硫代碳酸。



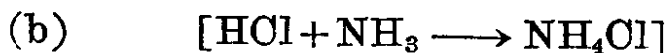
【45】 CaC_2

空气中的氮和碳化钙在高温时反应，即形成氰氨基(化)钙。



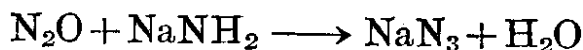
【46】 NH_3

当由氨与氯反应生成三氯化氮时，则可能有相当量的三氯化氮因与氨反应而被分解。



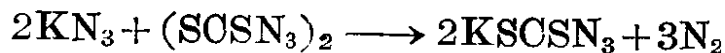
【47】 NaNH_2

干燥的一氧化二氮通入加热至 150~250°C 的氨基(化)钠中，即有叠氮化钠生成。



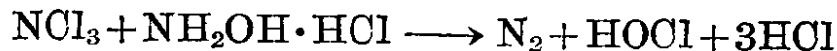
【48】 $(\text{SCSN}_3)_2$

当叠氮化钾与叠氮(基)二硫化碳反应时，即有氮释出。



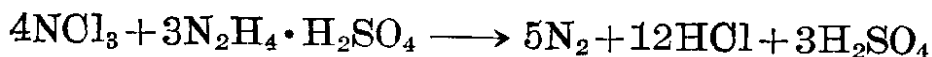
【49】 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$

当三氯化氮的四氯化碳溶液与盐酸羟胺反应后，即有氮释出。



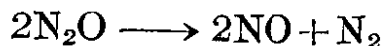
【50】 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

当三氯化氮的四氯化碳溶液与硫酸肼溶液反应时，则有氮迅速地释放出来。



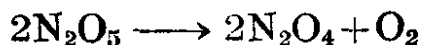
【51】 光

一氧化二氮吸收了波长小于 235 纳米的光后，即发生分解。

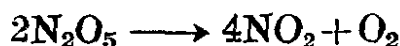


【52】 分解

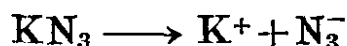
(1) 五氧化二氮在常温下即能自发地, 不可逆地分解为四氧化二氮和氧。



(2) 当温度加至 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 时, 五氧化二氮即分解为二氧化氮和氧。

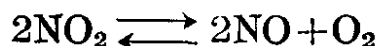


(3) 叠氮化钾在溶液中即电离为钾离子和叠氮酸根离子。



【53】 加热

(1) 二氧化氮的离解作用是可逆的, 反应自 180°C 开始, 及至 600°C 才完全。在液相中, 反应是被忽略的。



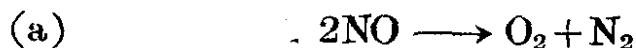
(2) 在压力为 50.65 兆帕下, 当一氧化氮加热时即分解为一氧化二氮、氮及三氧化二氮。



(3) 在常压下, 根据温度和催化剂的作用, 一氧化氮受热分解为一氧化二氮和二氧化氮。



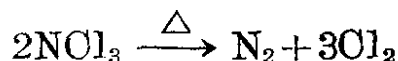
(4) 在压力为 101.325 千帕下, 一氧化氮(置于专用容器内)于 520°C 加热 8 小时后, 即分解为氮和氧, 后者又作用于未分解的一氧化氮而形成二氧化氮。若在 575°C 加热 39 小时, 则可完全分解; 当反应在 575°C 加热 12 小时, 并辅以铂催化, 亦可得到它完全分解的同样产物。在整个加热反应中, 未检出一氧化二氮存在。



(5) 一氧化二氮经加热($700\sim 1350^\circ\text{C}$)分解后, 生成如下所示的反应产物。

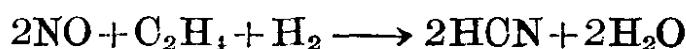


(6) 三氯化氮的爆炸分解温度是 90°C , 它的分解产物为氮和氯。



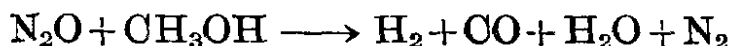
[54] $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

一氧化氮与乙烯和氢在 900°C 反应, 即形成氰化氢。该反应包括二步: 第一步是生成一氧化碳和氮, 然后再转化成氰化氢, 反应时以二氧化硅和三氧化二铝作催化剂。



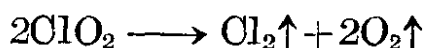
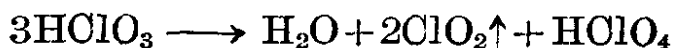
[55] CH_3OH

一氧化二氮与甲醇蒸气在玻璃容器中于 $500 \sim 570^\circ\text{C}$ 反应时, 可生成许多产物, 但基本上是氢、水、氮和一氧化碳。



氯酸根离子 ClO_3^-

游离氯酸很不稳定, 在 40°C 以上时, 或将其浓缩至 40% 以上时即分解为高氯酸, 并失去氯和氧。



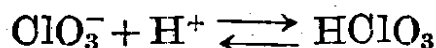
因此氯酸只能存在于水溶液中。氯酸的水溶液常作用为一强酸; 它在 0.5 摩/升时即有 88% 离解。

氯酸的盐称为氯酸盐, 所有的氯酸盐均很稳定, 且都溶解于水, 故不能利用沉淀反应来鉴定 ClO_3^- 离子。氯酸钾的溶解度较小(66 克/升, 在 18°C), 氯酸锂则最易溶解(315 克/升, 在 18°C)。

氯酸根离子的反应

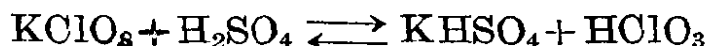
[1] 稀硫酸

稀硫酸能分解氯酸盐并形成氯酸，后者徐徐分解而形成高氯酸，并由溶液中失去氧和氯。

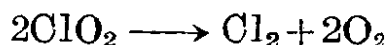


【2】 浓硫酸

浓硫酸能分解固体氯酸盐而释出氯酸。通常在溶液中氯酸的浓度大于 40% 时，一般并不稳定，且当溶液中有浓硫酸存在时，则氯酸将加速分解。



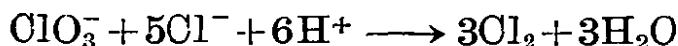
二氧化氯溶解于硫酸并染为淡绿黄色。倘反应在高温中进行，或将二氧化氯（在硫酸中）的溶液加热时，则二氧化氯即发生剧烈的爆炸，并分解为氯和氧。



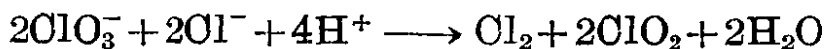
在进行这个实验时，必须应用极小的固体氯酸盐。

【3】 浓盐酸

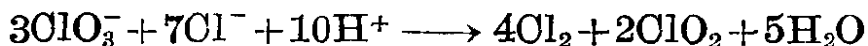
浓盐酸分解氯酸盐的情况与硫酸的作用相同。在过量的盐酸中，氯离子被氯酸根离子氧化为氯。



如应用较低浓度的盐酸，则有若干不同的反应发生，即有二氧化氯和氯生成。



在某一中间范围的酸浓度中，显然上述二个反应均有发生。这可以将上述二个反应式相加而代表之。



显然这些溶液是一个很好的氧化剂。

【4】 钙、钡、镉和银盐

钙、钡、镉和银盐遇氯酸盐溶液并不产生沉淀。

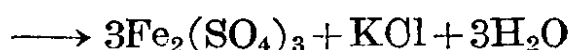
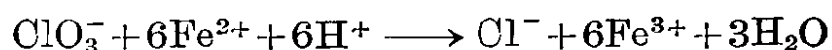
【5】 盐酸苯胺

盐酸苯胺加至氯酸盐溶液中后，有很美丽的深蓝色生成。这

个反应中倘有第五节所列的其他离子存在时，仍对氯酸盐有特殊反应，故这个反应非常灵敏。至于其蓝色化合物的组成，则尚不清楚。

【6】 亚铁盐

亚铁盐与氯酸盐的酸性溶液共热时，将使氯酸盐还原为氯化物（与高氯酸盐不同）。



【7】 亚硫酸

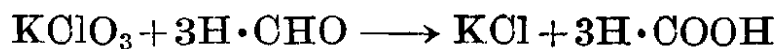
亚硫酸或亚硫酸盐的酸性溶液能还原氯酸盐为氯化物。



这个反应很有趣，虽然在这反应中并没有应用 H^+ 离子，但事实上溶液必须为酸性时，反应才能发生。这个反应可用以鉴定氯酸根离子。通常在作这个反应前，先用硝酸银沉淀检液中可能存在的氯化物（即氯离子），然后加亚硫酸盐并酸化该溶液。此时溶液中倘有任何氯酸盐存在，将被还原至氯化物（或氯离子），且都沉淀为氯化银。在这里，溶液必须应用硝酸使呈显著的酸性，借以防止硫酸银的沉淀。

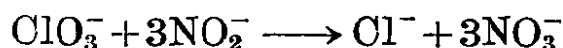
【8】 甲醛

甲醛亦能还原氯酸盐为氯化物。



【9】 亚硝酸钠

氯酸盐在中性溶液或有稀硝酸存在时，与硝酸银并无沉淀发生。如果以小量纯粹的亚硝酸钠（无氯离子）加入稀硝酸溶液时，则有白色氯化银沉淀生成（此因氯酸盐还原为氯化物所致）。



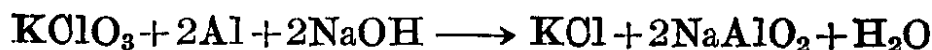
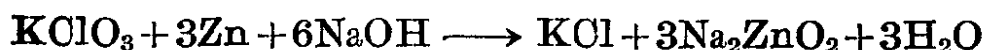
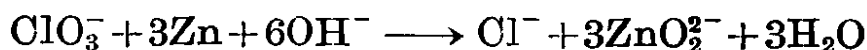
为了使反应发生，溶液必须予以酸性，虽然在这反应中并未见到氢离子。

这个反应或可用以鉴定氯酸盐。当检液中倘有氯离子存在，

则先用硝酸银除去之, 随将氯酸根离子还原至氯离子, 后者遇硝酸银即被沉淀。在这个还原反应中所形成的硝酸根离子, 并不干扰氯化银的沉淀。至于这个鉴别方法的最大困难, 即亚硝酸钠或亚硝酸钾常有被氯化物沾污的可能。

【10】 单体金属锌和铝

与硝酸根相似, 氯酸根可被单体金属锌和铝在碱性溶液中还原。

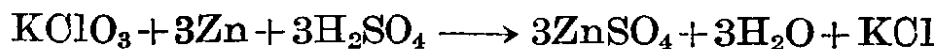
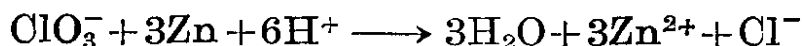


这个反应与在硝酸根离子中所述者相同。普通的还原剂在中性或碱性溶液中, 均不能还原氯酸根, 但这些金属则能还原它。在这样低的氢离子浓度中要使锌表面释放出氢离子是有一定的困难, 但可利用超电压而克服。至于这种超电压的大小, 一般要求锌的电势能够充分还原氯酸根离子就可以了。

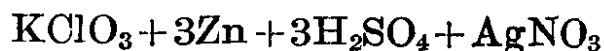
在试验前, 应先将检液用硝酸银处理, 而使 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子除去。如果是这样, 则过量的硝酸银在加入碱后, 即有暗黑色的氧化银沉淀形成, 后者不妨碍反应的进行。

【11】 金属锌

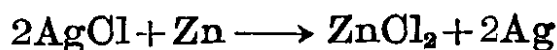
金属锌在酸性溶液中亦能还原氯酸盐为氯化物。



通常这个反应常用锌在稀硫酸溶液中进行。首先在试液中加入少许稀硫酸和过量的硝酸银溶液; 如有沉淀生成, 则将其滤去; 然后在溶液中投入若干小块的锌, 如有氯酸盐存在, 则在锌附近的溶液中, 由于生成白色氯化银沉淀而变为浑浊。

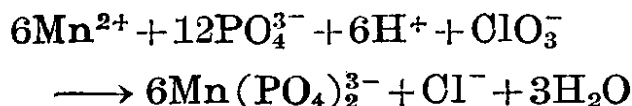


上述的反应倘时间过久, 则氯化银将重新消失, 因为氯化银在酸性溶液中与锌接触后, 即渐渐分解而析出金属银。

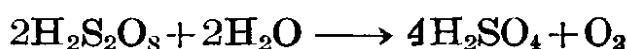


【12】 硫酸锰和磷酸

在糖浆状的磷酸溶液中, 硫酸锰与氯酸盐溶液作用时, 即生成紫色磷酸锰离子。

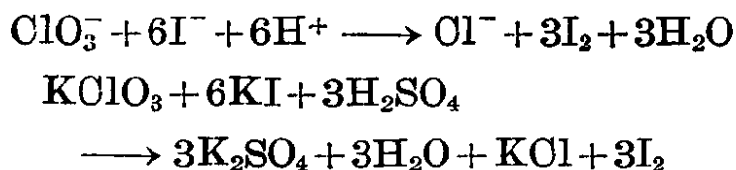


过二硫酸盐、亚硝酸盐、溴酸盐、碘酸盐及高碘酸盐亦有相似的反应。过二硫酸盐的硫酸溶液与小量硝酸银(催化剂)蒸发后即分解。



【13】 碘化物

碘化物在酸性溶液中能还原氯酸盐, 同时碘化物本身被氧化成游离碘。



析出的碘可根据四氯化碳或苯显淡紫红色, 或根据淀粉显蓝色而检定。

在上述反应中, 即使有无机酸存在(亦即当 H^+ 离子浓度高时), 氯酸盐析出碘的速度亦较亚硝酸盐析出碘要慢得多。当有乙酸存在时, 反应会更慢(与碘酸盐不同)。

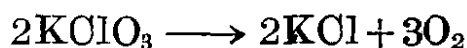
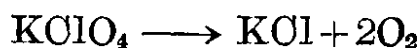
【14】 靛蓝

将靛蓝(在浓硫酸中)的稀溶液加至氯酸盐溶液中, 至溶液呈灰蓝色为止。然后以稀亚硫酸或亚硫酸钠溶液逐滴加入, 则灰蓝色即行消失。这是因为氯酸盐被亚硫酸还原至氯或次氯酸盐之故, 而后两者均可将靛蓝氧化。这个反应很灵敏。

【15】 灼烧

所有氯酸盐在灼烧时, 均分解而放出氧。氧的存在可用普通方法检定。

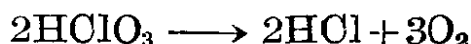




如果将氯酸盐在木炭上灼烧，则由于碳迅速地氧化成二氧化碳而发生火花。通常在木炭上灼烧其他含氧多的物质如高锰酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐等时，亦发生同样的火花。

【16】 $\text{Al}(\text{H}_2\text{SO}_4)$

在硫酸存在下，极细的铝粒可将氯酸完全还原为盐酸，但对高氯酸却没有还原作用。



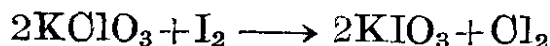
【17】 Cu

金属铜与氯酸于常温下反应时，即形成氯酸铜和氯化铜（并有少量氢释出）。金属镉和铁亦有相同的反应。

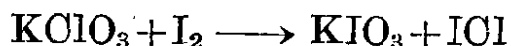


【18】 I_2

(1) 当氯酸钾溶液与碘以2:1之比例作用时，即发生下列反应。

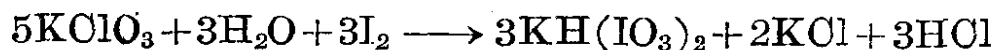


(2) 当氯酸钾溶液与碘以1:1之比例作用时，即有下列反应发生。



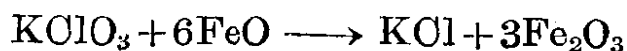
【19】 $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

碘与氯酸钾的水溶液加热作用时，即生成下列反应。



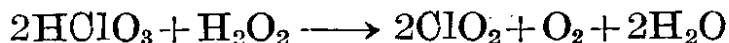
【20】 FeO

当氯酸钾在溶液中与氧化亚铁共加热时，结果有氧化铁和氯化钾形成。



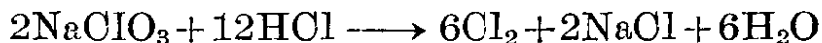
【21】 H_2O_2

将含有等量的氯酸盐和过氧化氢溶液,加至强无机酸中(20~60°C),即有二氧化氯生成。其产量和效率均很高。



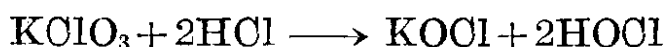
【22】 HBr

当以小量的氢溴酸或盐酸加至氯酸钠溶液中,将分解氯酸根离子,并放出大容积的氯。



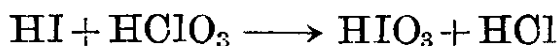
【23】 HCl

氯酸盐与氯离子作用形成次氯酸盐,反应常用铂为催化剂。



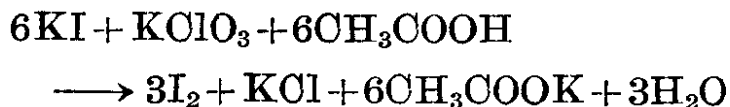
【24】 HI

碘化氢可被氯酸所氧化。



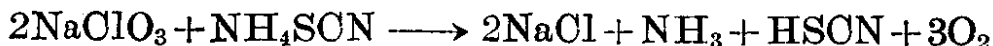
【25】 KI + HC₂H₃O₂

当碘化钾溶液加至碘酸盐和氯酸盐(在乙酸溶液中)的混合物中,则只因氯酸盐的作用而有碘析出。



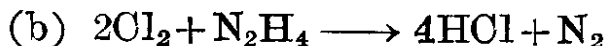
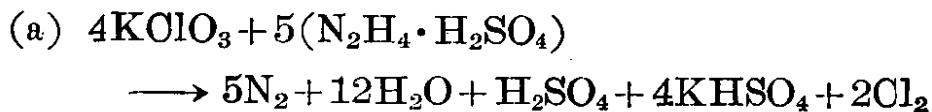
【26】 NH₄SCN

硫氰酸铵能迅速被氧化或还原,而氯酸钠特别在酸性溶液中,为一活泼的氧化剂。其两者所发生的反应,视温度、介质的 pH 值和光的情况,而有不同的步骤和不同的速度。



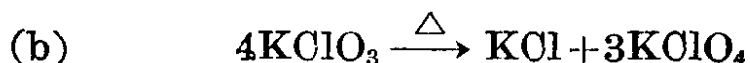
【27】 N₂H₄·H₂SO₄

当氯酸钾溶液与硫酸肼溶液共煮沸数小时,结果有盐酸和氮形成。



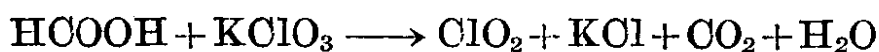
【28】 加热

当氯酸钾在空气中加热至熔点以上时，即有(a)和(b)两个反应单独而同时发生。反应式(a)常因二氧化锰的加入而反应完全，但反应(b)尚难找到催化剂，以促使反应加速进行。



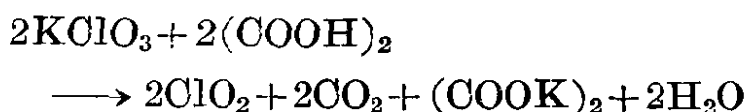
[29] HCOOH

在常温时甲酸溶液加至固体氯酸钾上，结果有二氧化氯释出。

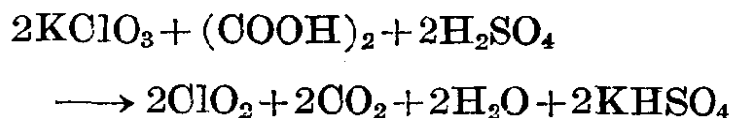


[30] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 氯酸钾与草酸溶液作用，即生成二氧化氯，但为了获得良好的产量，有时须用大于理论量的酸。如予加热，则反应速率加快。在这里亦有二氧化碳形成，它可将二氧化氯稀释至爆炸范围之下。这个反应可以利用为实验室制造二氧化氯。

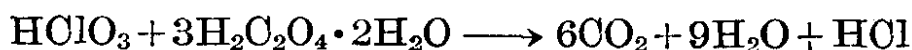


(2) 草酸和硫酸的混合物与氯酸盐作用时，结果有二氧化氯和二氧化碳形成。这个方法较单独应用草酸由氯酸盐中制造二氧化氯，来得更有效而经济，因为在这里制取相同产量的二氧化氯，其所需的草酸，只要一半已经足够。

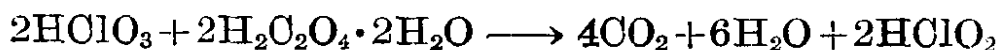


[31] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(1) 草酸溶液(系在12%硫酸和5%硫酸锰中)与氯酸作用时，即生成二氧化碳和盐酸。

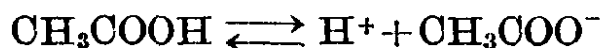


(2) 氯酸与草酸作用时，即生成二氧化碳、水和亚氯酸。



乙酸根离子 CH_3COO^-

纯乙酸(无水)为具有刺激气味的液体; 在 16.6°C 时即凝固, 故又名冰乙酸; 它可以与水任意等分混合。在水溶液中乙酸微离解成离子状态, 故为一种弱的一元酸。



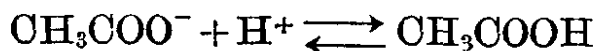
乙酸盐几乎全部溶解于水, 只有乙酸银溶解度较小, 而一些碱式盐如 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ 则难溶于水。

乙酸盐在水溶液中亦显著地离解成离子。

乙酸根离子的反应

【1】 稀酸

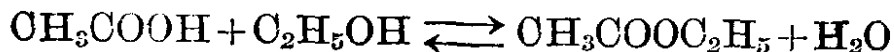
稀盐酸和稀硫酸加至乙酸盐溶液中, 即生成游离的乙酸。



当这个酸性溶液加温时, 乙酸即被挥发, 并可由其醋臭识辨之。若干离子如硝酸根、亚硝酸根、氰及硫离子, 均将妨碍这个试验, 因它们亦产生挥发性有臭产物。

【2】 浓硫酸

浓硫酸在乙酸盐溶液中亦有上述相同的作用。如果以浓硫酸加至干燥的固体乙酸盐上, 则有游离的无水乙酸形成, 后者有十分辛辣、浸透的臭, 但不像它在含有若干水蒸汽时所发生的臭容易辨别。倘有若干乙醇加至乙酸溶液并予加热, 则有乙酸乙酯形成。



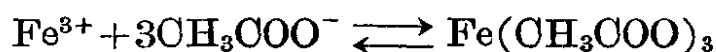
当溶液加温时, 乙酸乙酯即行挥发, 但很易从它的芳香水果味而辨认, 这个方法常用以鉴定乙酸根。

【3】 钙、钡、镉和银盐

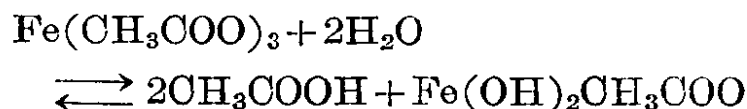
钙、钡、镉及银盐在稀乙酸盐溶液中并不产生反应。银盐在中等浓度的乙酸盐溶液中作用时, 将有白色结晶性乙酸银沉淀形成。

【4】 氯化铁

氯化铁在乙酸盐溶液中生成淡红棕色反应，这种颜色反应主要是由于形成乙酸铁之故。



当溶液被大大稀释而加热时，则乙酸铁即被水解。



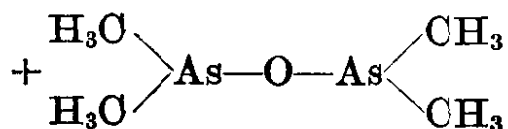
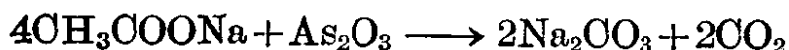
当溶液放冷时，则有相当量的沉淀溶解。

【5】 硝酸镧

将硝酸镧加至由等量乙酸盐溶液和碘溶液 (0.01 摩/升) 组成的温热混合液中，然后再加一滴稀氨溶液，则溶液即呈蓝色或淡棕紫色沉淀 (在氨液的四周发生)。在加入氢氧化铵后，溶液不可予以搅动或扰乱。虽然这个沉淀的组成还未详细了解，但可以假定为碱式乙酸镧和碘的吸附络合物。在这个反应中，凡与氢氧化铵形成不溶解的氢氧化化合物的重金属均不得存在；此外亦不能有磷酸盐和硫酸盐存在，因为它们都能同镧形成不溶解的化合物。至于磷酸盐和硫酸盐的干扰，可借加入硝酸钡或氯化钡而予以除去。过量的碘离子具有使沉淀呈棕色的倾向。

【6】 三氧化二砷

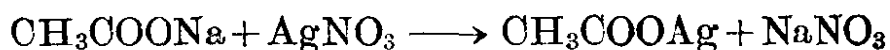
当干的乙酸盐 (最好是碱金属乙酸盐) 与三氧化二砷的固体混合加热时，则有非常恶臭而有毒的气体——卡可基氧 (Cacodyl oxide) 发生。



其他某些有机酸 (丁酸和戊酸) 亦能产生相似之反应。

【7】 硝酸银

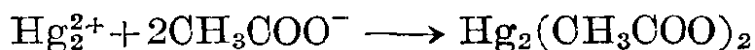
硝酸银遇乙酸盐 (冷时) 于浓溶液中，生成白色结晶性乙酸银沉淀。



此沉淀较易溶于沸水, 亦易溶于稀氨水。

【8】 硝酸亚汞

硝酸亚汞与乙酸盐作用时, 即有白色乙酸亚汞沉淀形成。

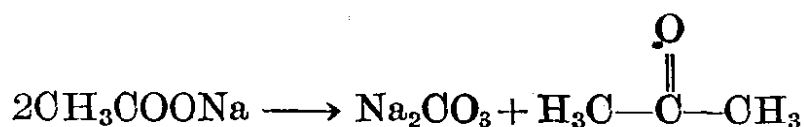


此沉淀甚易溶解于热水, 但冷却后, 则又重新结晶而析出, 且其外表由于在中性溶液中受到轻微之还原作用关系, 而变为灰色。乙酸亚汞亦溶解于过量的硝酸亚汞溶液中。

【9】 灼烧

各种乙酸盐在灼烧时即分解, 并生成易燃的气态物质, 而在残渣中, 则留下碳酸盐或金属氧化物或单体金属。

碱金属的乙酸盐在灼烧时, 即分解为碱金属的碳酸盐和丙酮。



碱土金属和重金属的乙酸盐在灼烧后, 常留下其金属的氧化物, 而银和贵金属的乙酸盐在灼烧后则留下其单体金属。

第 六 节

在本节中所述的阴离子均系普通常见者，但彼此没有一定的共同性质，兹为便于实际应用起见，特分别在本节内予以介绍。

属于本节中的阴离子有：

亚磷酸根离子 HPO_3^{2-}

次磷酸根离子 H_2PO_2^-

偏磷酸根离子 PO_3^-

焦磷酸根离子 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

高锰酸根离子 MnO_4^-

溴酸根离子 BrO_3^-

碘酸根离子 IO_3^-

(附 正三价以上的碘的化合物反应)

次碘酸根离子 (OI^-)

次氯酸根离子 OCl^-

硅酸根离子 SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{4-}

氟硅酸根离子 $[\text{SiF}_6]^{2-}$

高氯酸根离子 ClO_4^-

氰酸根离子 OCN^-

过(二)硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

连二亚硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

(附 连二硫酸、连三硫酸、连四硫酸及连五硫酸离子的反应)

柠檬酸根离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$

水杨酸根离子 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$

苯甲酸根离子 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$

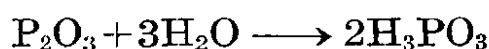
甲酸根离子 HCO_2^-

丁二酸根离子 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$

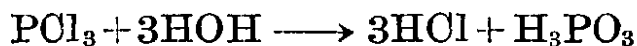
过氧化氢 H_2O_2

亚磷酸根离子 HPO_3^{2-}

亚磷酸是由亚磷酐(P_2O_3)与冷水作用而成(P_2O_3 系将磷在空气中徐徐燃烧而得)。



此外亦可用磷的三卤化物与水作用而成。



反应生成的盐酸可蒸发除去，其最后未结合的少量水份可在 180°C 加热除去，于是生成物经冷却后，即固化为结晶性、引湿性的物质(在 70°C 熔化)。

亚磷酸盐一般是将亚磷酸溶液与碱中和即得。在此处不可能用金属来置换其两个以上的氢原子，故亚磷酸乃认为是二元酸。若干已知有机化合物系由三元亚磷酸(H_3PO_3)衍生而得。

只有碱金属的亚磷酸盐溶解于水，其他金属的亚磷酸盐均难溶于水。

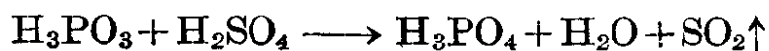
亚磷酸根离子的反应

【1】 稀硫酸

稀硫酸与亚磷酸盐无反应发生。

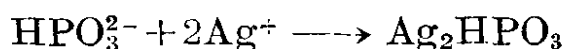
【2】 浓硫酸

浓硫酸与亚磷酸盐在冷时，无反应发生；但在加热时，亚磷酸可使硫酸还原至亚硫酸，这种情况很易根据其所放出的二氧化硫气味来识别。



【3】 硝酸银

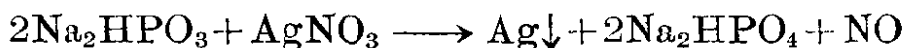
硝酸银与亚磷酸盐作用时,首先生成白色亚磷酸银沉淀。



此沉淀在冷的浓溶液中,则将变成金属银;若在稀溶液中,则这种还原反应仅在加温时发生。

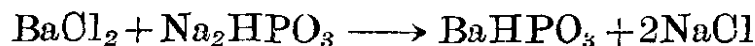


当硝酸银溶液加至亚磷酸盐的热溶液时,则立即有黑色金属银沉淀。



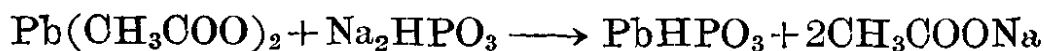
【4】 钡盐

钡盐与亚磷酸盐的溶液作用时,生成白色亚磷酸钡沉淀,后者溶解于所有的酸中。



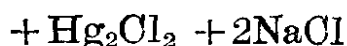
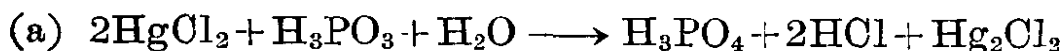
【5】 乙酸铅

乙酸铅与亚磷酸盐的溶液作用时,生成白色亚磷酸铅沉淀,后者不溶于乙酸。

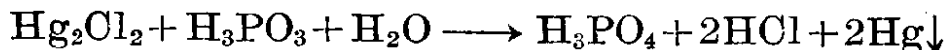


【6】 氯化汞

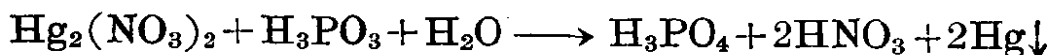
氯化汞在冷的情况下,可徐徐被亚磷酸或亚磷酸盐还原为氯化亚汞,若加热则反应更快。



假定亚磷酸过量时,则在热溶液中(不在冷水中)其还原作用将继续进行,致有灰色金属汞沉积出来。



硝酸亚汞在同样的情况下亦被还原成汞:



【7】 高锰酸钾

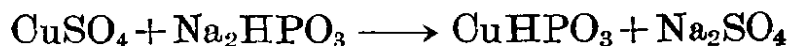
高锰酸钾溶液与亚磷酸盐的酸性溶液(加乙酸)在冷时不发生

作用,但在加热时溶液即褪色。

【8】 硫酸铜

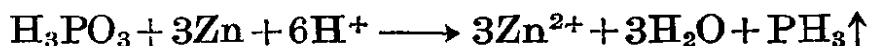
硫酸铜溶液与亚磷酸盐生成淡蓝色亚磷酸铜沉淀。

此沉淀与乙酸共煮沸时,则稍溶解。



【9】 锌

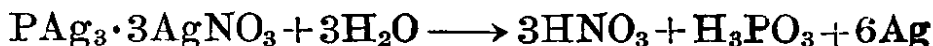
锌在硫酸溶液中可还原亚磷酸为磷化氢。



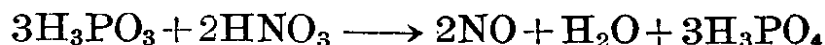
若磷化氢与硝酸银的浓溶液(1:1)作用,或最好与固体硝酸银蒸馏,则后者即变为黄色。



在这个黄色化合物中加水后,即分解而释出淡灰白色的银。



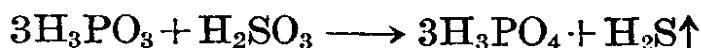
亚磷酸可被硝酸立刻氧化为磷酸。



磷化氢与氢混合燃烧时放出翡翠绿火焰。

【10】 亚硫酸

亚硫酸可被亚磷酸还原至硫化氢。



二氧化硫与含有亚磷酸盐的沸溶液作用时,即有硫和磷酸盐生成。



【11】 氢氧化钾浓溶液

浓的氢氧化钾溶液能使亚磷酸盐变为磷酸盐,同时并有氢放出。



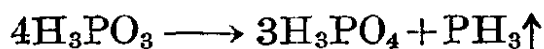
但与稀的苛性钾溶液作用时,则只有微量的氢放出。

【12】 钼酸铵

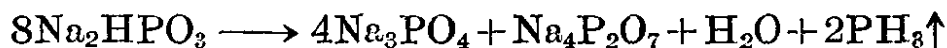
钼酸铵和亚磷酸盐在热溶液中作用时,生成黄色结晶性 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

【13】 灼烧

亚磷酸在灼烧时,即变为较高价的化合物(消耗自身的氧),并有磷的氢化合物产生。

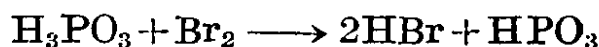


亚磷酸盐亦有相似的性质。

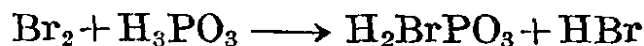


【14】 Br_2

(1) 当以摩尔量的溴和亚磷酸在封闭管中于 100°C 或稍低的温度下作用时,即有偏磷酸形成。



(2) 2 摩溴与 1 摩亚磷酸置封闭管中,并于水浴上加热,每 15 分钟打开一次管口,以减轻其压力;反应结果形成溴化氢和一溴亚磷酸。

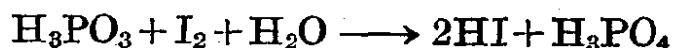


【15】 I_2

(1) 碘对亚磷酸氢二钠的氧化速率是与碘的浓度成正比。



(2) 在溶液中,亚磷酸与碘的氧化反应不受光感影响,反应生成物为氢碘酸和磷酸。

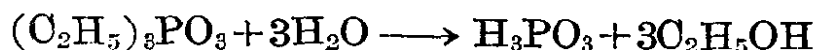


(3) 碘与亚磷酸的化合,一般不太容易,只有当亚磷酸和碘的摩尔比为 8:3,并在封闭管内于 100°C (或稍低)时,反应才能进行。



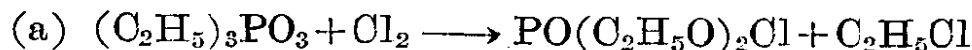
【16】 H_2O

亚磷酸三乙酯甚易水解为亚磷酸和乙醇。



【17】 H_2O 、 Cl_2

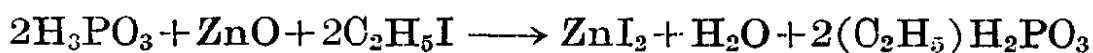
当亚磷酸三乙酯与氯和水处理后,即有二乙氧基磷酸形成。





[18] ZnO、C₂H₅I

氧化锌和碘乙烷与亚磷酸作用后，即有碘化锌和乙基亚磷酸形成。



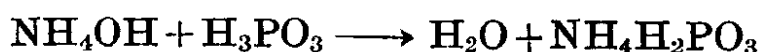
[19] NaOH

纯粹的亚磷酸与大量过量的氢氧化钠作用后，将其过量的氢氧化钠用无水乙醇提取，结果有非结晶性亚磷酸三钠形成。



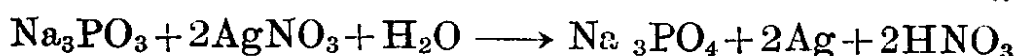
[20] NH₄OH

浓的氢氧化铵与最高级的结晶性亚磷酸作用时，即有亚磷酸二氢铵形成。



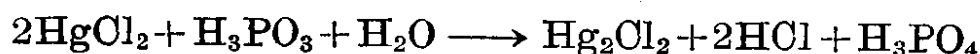
[21] AgNO₃

亚磷酸钠是一个强还原剂，能迅速还原银盐溶液为金属银。



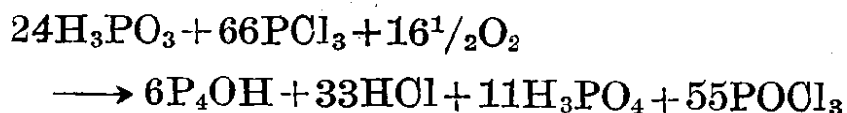
[22] HgCl₂、H₂O

将亚磷酸、氯化汞和水加热至 60°C 后，即有氯化亚汞、盐酸和磷酸形成。



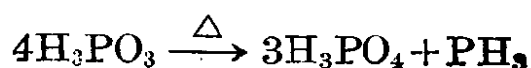
[23] PCl₃

当亚磷酸与三氯化磷加热至 70°C 时，即含有氧和氢的黄红色磷化合物形成。



[24] 加热

(1) 当亚磷酸加热时，即发生分解反应，结果有磷酸和磷化氢形成。



(2) 为了由亚磷酸二氢铵制备焦亚磷酸二氢二铵, 可将该亚磷酸盐保持在 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 加热去水后即得。



【25】 CH_3COCl

当结晶亚磷酸与乙酰氯在 50°C 于回流冷凝器中反应后, 将有氯化氢释出。

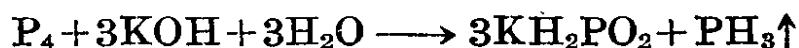


次磷酸根离子 H_2PO_2^-

自由状态的次磷酸是无色晶体。浓的次磷酸溶液呈糖浆状, 当在空气隔绝下加热, 则变为磷酸和能自动燃烧的磷化氢气体。

次磷酸的分子虽含有三个氢原子, 但只有一个氢原子可被金属置换, 因此它是一元酸, 且为中等强度的酸。

次磷酸的盐通常是由磷和碱液煮沸而获得, 此时则有磷化氢放出。



由此而得的磷化氢, 由于有小量液体磷化氢 (P_2H_4) 的存在, 因而自动燃烧; 此外, 常混合有相当量的氢, 因为碱与碱金属的次磷酸盐作用时, 即有氢放出。

所有次磷酸盐均溶解于水。

次磷酸根离子的反应

【1】 稀硫酸

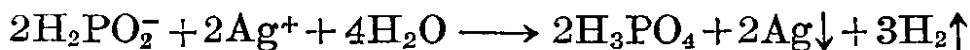
稀硫酸与次磷酸盐无反应。

【2】 浓硫酸

浓硫酸与次磷酸盐仅在加温时发生反应, 且被还原为二氧化硫, 后者可由其臭味识别之。

【3】 硝酸银

硝酸银与次磷酸盐生成白色亚磷酸银,后者即使在室温时,常被还原为金属银,且往往视作用物的量的多少,而是否有氢气放出。

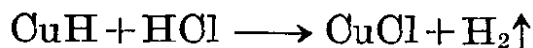
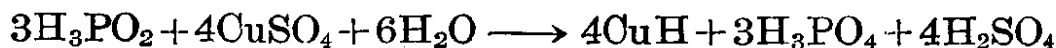


【4】 氯化钡、氯化钙及乙酸铅

氯化钡、氯化钙及乙酸铅与次磷酸盐无沉淀发生。

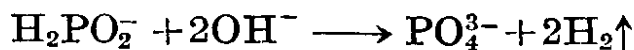
【5】 铜盐

铜盐在冷时与次磷酸盐无沉淀发生,但加热时,则有红色氢化亚铜沉出,后者与浓盐酸作用,即有氢放出。



【6】 苛性碱

浓苛性碱与次磷酸盐共沸时,后者即被氧化为磷酸盐,并有氢气放出。

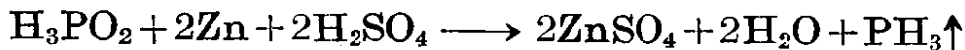


【7】 高锰酸钾

冷的高锰酸钾溶液能立刻被次磷酸盐还原。

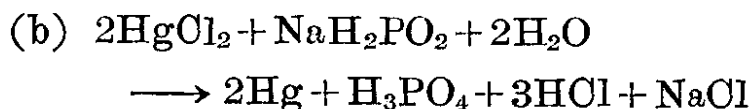
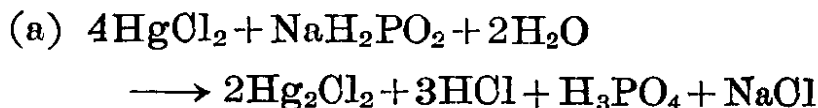
【8】 锌

锌在稀硫酸溶液中能还原次磷酸为磷化氢。



【9】 氯化汞

氯化汞与次磷酸盐溶液在冷时作用,则生成氯化亚汞白色沉淀;加热时则变为灰色的金属汞。

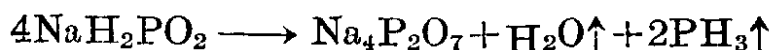


【10】 钼酸铵

在硫酸酸化的溶液中,钼酸铵与次磷酸盐作用时,生成黑蓝色沉淀或蓝色沉淀(与亚磷酸盐不同)。这是一个很灵敏的反应,但有硫化氢、硫代硫酸盐、氯酸盐和氯化亚锡存在时,将妨碍这个反应。

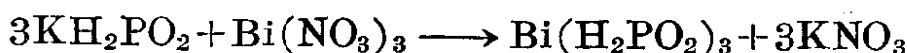
【11】 灼烧

将次磷酸盐灼烧时,即有磷化氢获得。



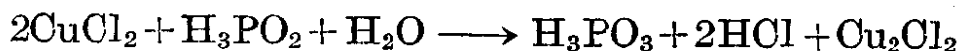
【12】 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

当硝酸铋溶液加至次磷酸二氢钾溶液后,即有次磷酸二氢铋形成。



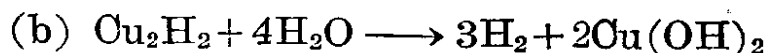
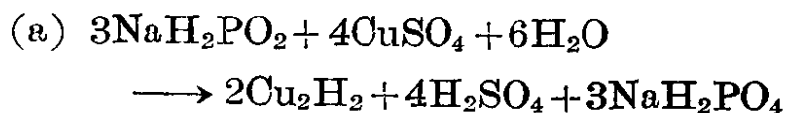
【13】 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

当有水存在时,次磷酸可使氯化铜还原,生成亚磷酸、盐酸和氯化亚铜。



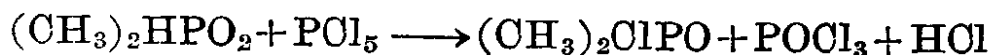
【14】 $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

次磷酸二氢钠溶液与硫酸铜的酸化溶液在 70°C 混和后,即可制得氢化亚铜。反应过程中,有氢释出。氢化亚铜是暗红色的,并能转变为褐色,它是不稳定的,在潮湿空气中即会分解。



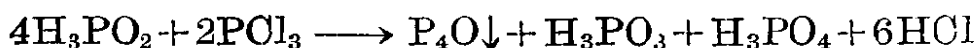
【15】 PCl_5

当五氯化磷与二甲基次磷酸(酸式次磷酸二甲酯)相遇后,即发生剧烈的反应,结果有下列反应产物形成。



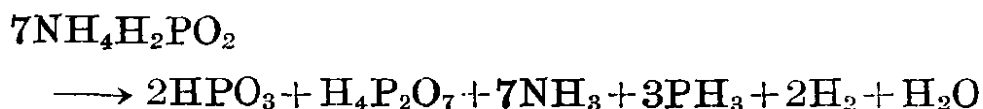
【16】 PCl_3

当三氯化磷以小量地加至次磷酸的浓(水)溶液中,俟反应完全后,将溶液放在冰水中冷却,随后把它加至大容积的冰水中。生成的沉淀经过滤后,再用冷的水和乙醇洗涤,最后在真空器中五氧化二磷上干燥,即得一氧化四磷沉淀。



【17】 加热

次磷酸盐是强有力的还原剂。它们被加热后,即被分解,并放出氢和磷化氢。今以次磷酸二氢铵的分解反应举例如下:



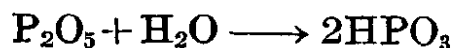
【18】 CH_3COCl

将浓的次磷酸放在一个烧瓶中,然后从滴液漏斗中加入乙酰氯。待反应完全后,将烧瓶移至冰水中冷却,随即把溶液加至冰水中。反应生成的沉淀用冷的水和乙醇洗涤,然后溶解于乙醇,并用盐酸酸化。结果有一氧化四磷沉淀析出。

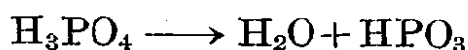


偏磷酸根离子 PO_3^-

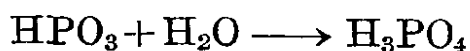
偏磷酸是以五氧化二磷与水作用后即得。



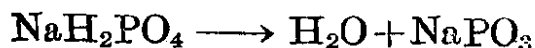
亦可由磷酸强灼烧而得。



偏磷酸是无色玻璃状吸湿性块状物,当其水溶液煮沸时,水即加入其分子中而变为磷酸(在冷水中作用缓慢)。



偏磷酸盐可由磷酸的金属盐加热而得:



或灼烧磷酸氢铵钠而获得。



偏磷酸盐的水溶液在无机酸的存在下,如予煮沸,则将变为磷酸盐。

偏磷酸最简单的分子式为 HPO_3 , 而它的实际分子组成可写成 $(\text{HPO}_3)_x$, 此处 $x=3, 4, 5, 6$ 等。偏磷酸本身极毒, 当注意之。

碱金属和镁的偏磷酸盐均溶解于水; 其余的盐类则难溶于水或不溶于水, 易溶于硝酸、过量的偏磷酸及过量的碱金属偏磷酸盐溶液中。

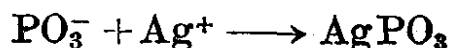
偏磷酸根离子的反应

【1】 硫酸

硫酸与偏磷酸盐作用时, 并无可见的反应发生。

【2】 硝酸银

硝酸银与偏磷酸盐作用时, 徐徐生成偏磷酸银沉淀。



此沉淀溶解于氨水、稀硝酸和稀乙酸。

【3】 氯化钡

氯化钡与偏磷酸盐作用时, 生成体积膨大的偏磷酸钡沉淀; 后者溶解于过量的偏磷酸钠中, 在此时的溶液中, 氨并不能使之发生沉淀。反应生成物可能是二偏磷酸钡钠, 或是一种类似多偏磷酸盐。

【4】 镁盐

镁盐在偏磷酸盐的中等稀溶液中无沉淀发生, 甚至在煮沸时也不发生沉淀(与磷酸不同)。

【5】 钼酸铵

钼酸铵在偏磷酸盐的冷溶液中并无沉淀形成, 但如将其酸性溶液煮沸, 则偏磷酸被转变为磷酸, 同时形成特殊的磷钼酸铵沉

淀。

【6】 蛋白溶液

蛋白溶液能被游离偏磷酸的水溶液所凝结(与磷酸和焦磷酸不同),但不能被碱金属的偏磷酸盐溶液所凝结,除非加入乙酸。

【7】 铜盐

铜盐与偏磷酸盐无沉淀生成。

【8】 锌、锌盐

锌在酸性溶液中不能还原偏磷酸(与亚磷酸不同)。偏磷酸盐在硫酸锌溶液中加热作用时,生成白色沉淀。此沉淀溶解于稀乙酸中。

【9】 氯化镉

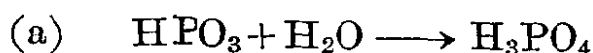
氯化镉与偏磷酸盐于乙酸溶液中无沉淀发生。

【10】 熔化

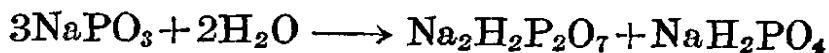
碱金属的偏磷酸盐在熔化时,形成玻璃状块物,后者能溶解许多金属氧化物而形成伴有特殊颜色的磷酸盐。如与碳酸钠熔化,则偏磷酸盐均变成为磷酸盐。

【11】 H_2O

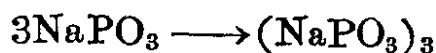
(1) 偏磷酸和焦磷酸在常温下与水作用数日后,均转变为磷酸;如予煮沸,则反应加速。盐酸或硫酸可促进反应的进行。



(2) 在银质烧瓶中,偏磷酸钠于碱性溶液中(在 75°C)即水解为焦磷酸二氢二钠和磷酸二氢钠。

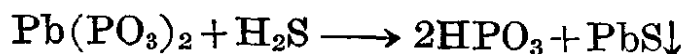


(3) 当偏磷酸钠溶解于水后,即有三聚物形成。



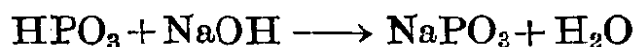
【12】 H_2S

当偏磷酸铅被硫化氢分解时,即形成偏磷酸。



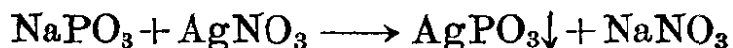
【13】 NaOH

当偏磷酸谨慎地用冰水稀释以防止水合作用后,即以标准氢氧化钠溶液滴定至 pH 4.4,结果有下列反应发生。



【14】 AgNO₃

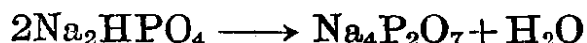
将硝酸银加至偏磷酸钠溶液中,即生成偏磷酸银。



焦磷酸根离子 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

焦磷酸是由磷酸加热至 213°C 制得,它是一种软性玻璃状块物,易溶于水;在水溶液中,水能徐徐加至其分子中而变为磷酸,如将溶液煮沸,则这种变化将加速进行。

焦磷酸盐是将金属的磷酸一氢盐灼烧而得。



碱金属的焦磷酸盐均溶于水;其余焦磷酸盐均难溶或不溶于水,但均溶于酸,且某些盐溶于过量的焦磷酸钠中。

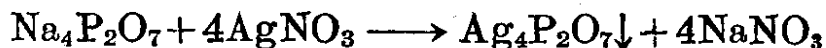
焦磷酸根离子的反应

【1】 硫酸

硫酸与焦磷酸盐无反应发生。

【2】 硝酸银

硝酸银与焦磷酸盐溶液作用,生成白色凝乳状沉淀,此沉淀溶解于稀氨水和稀硝酸中,难溶于稀乙酸。



【3】 镁盐

镁盐(硝酸镁和氯化镁)与焦磷酸盐生成白色沉淀。此沉淀溶解于过量的镁盐和过量的焦磷酸钠中;如将这种溶液煮沸,则又发生沉淀,后者在冷却时并不消失。

【4】 氯化钡

氯化钡与焦磷酸盐生成白色无定形沉淀,后者溶解于酸。

【5】 钼酸铵

在冷时钼酸铵与焦磷酸盐溶液无沉淀发生;但在加热时,则有黄色磷钼酸铵沉淀生成。

【6】 蛋白

蛋白并不被游离焦磷酸所凝结(与偏磷酸不同)。

【7】 硫酸铜

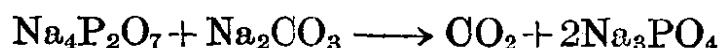
硫酸铜与焦磷酸盐生成灰蓝色沉淀。

【8】 氯化镉

氯化镉与焦磷酸盐于稀乙酸溶液中作用时,生成白色沉淀。但与磷酸盐或偏磷酸盐作用时并无沉淀发生。

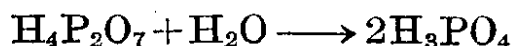
【9】 碳酸钠

焦磷酸盐与碳酸钠熔化时,均变成磷酸盐。

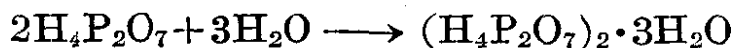


【10】 H_2O

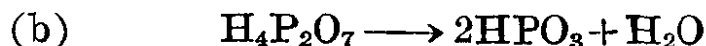
(1) 焦磷酸在水参加下,即徐徐变为磷酸。



(2) 从焦磷酸-水混合物的冰点曲线中看出,该酸只形成一个水合物,即伴有 $1\frac{1}{2}$ 分子的水。



(3) 当焦磷酸的糖浆状溶液经放置若干时间,将徐徐转变为偏磷酸和磷酸。



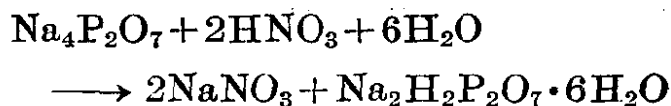
【11】 HF

当细微的焦磷酸钠在常温下与氟化氢作用后,结果有磷酸形成。



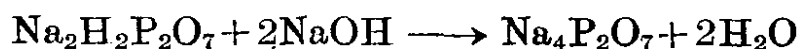
【12】 HNO_3

将焦磷酸钠溶解于热水中,加甲基橙指示剂,然后滴加硝酸,及至溶液恰呈肉色,结果徐徐有焦磷酸二氢钠结晶形成。

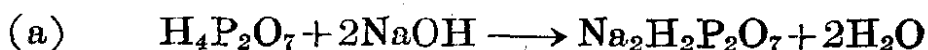


【13】 NaOH

(1) 以氢氧化钠溶液滴定焦磷酸二氢二钠至 pH 8.8(在加有适量的硝酸钠的情况下——借以减少其水解)时,将按下列反应式进行。

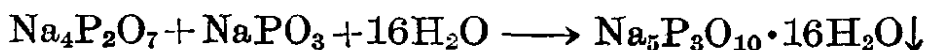


(2) 当焦磷酸被氢氧化钠滴定至 pH 4.4 时,则有 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 形成(a),过量的氢氧化钠滴定至 pH 8.8 时,结果有焦磷酸钠形成(b)。



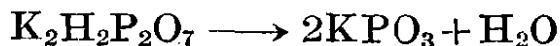
【14】 NaPO_3

将 100 克焦磷酸钠与 50~55 克偏磷酸钠混合在一起,于铂坩埚中熔融 30 分钟,结果有三磷酸钠结晶形成。



【15】 加热

当焦磷酸二钠在 $290 \sim 300^\circ\text{C}$ 加热数日后,即有偏磷酸钾形成。



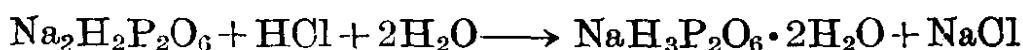
附 连二磷酸根离子的反应

【1】 HCl

(1) 连二磷酸二氢二钾的水溶液与盐酸处理后,将反应后的溶液置于砂浴上进行浓缩,直至开始产生结晶,然后慢慢冷却并静置过夜,该结晶物即为连二磷酸三氢钾。

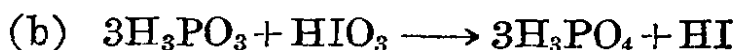
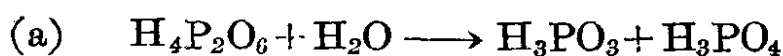


(2) 连二磷酸二氢二钠水溶液与盐酸处理后, 移置砂浴上浓缩至有结晶出现, 然后将其静置过夜, 即分离出二水合连二磷酸三氢钠的结晶。



【2】 HIO₃

连二磷酸与碘酸在水溶液中处理后, 即产生下列反应: (a) 水解, (b) 形成的亚磷酸可被碘酸氧化为磷酸, (c) 其形成的氢碘酸亦可被碘酸氧化为碘。



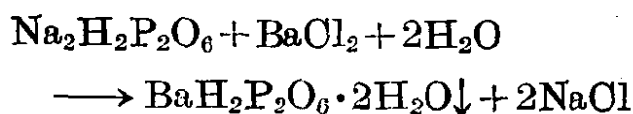
【3】 KOH

将相当量的氢氧化钾加至连二磷酸二氢二钾溶液中, 即有连二磷酸四钾溶液形成。



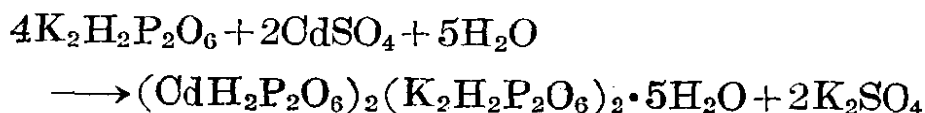
【4】 BaCl₂

将 16 克连二磷酸二氢二钠溶解于 1000 毫升水中, 加入 6 毫升浓盐酸, 再加 120 毫升 0.1 克/毫升的氯化钡水溶液, 混和后放置 1~2 天, 即有二水合连二磷酸二氢钡的结晶形成。



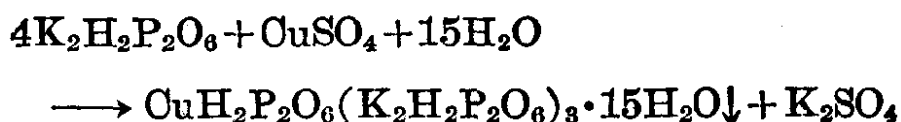
【5】 CdSO₄

连二磷酸二氢二钾溶液与硫酸镉溶液反应, 生成白色的连二磷酸二氢镉钾。硫酸锌和硫酸锰亦有类似反应发生。



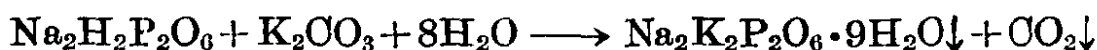
【6】 CuSO₄

连二磷酸二氢二钾溶液与硫酸铜溶液反应, 形成蓝色的连二磷酸二氢铜钾沉淀。



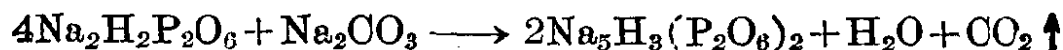
【7】 K_2CO_3

连二磷酸二氢二钠溶液与碳酸钾溶液反应后，即有无色结晶九水合连二磷酸二钾二钠形成。



【8】 Na_2CO_3

1 摩碳酸钠与 4 摩连二磷酸二氢二钠共溶解于 80 毫升水中，加热至无二氧化碳释出为止；然后将溶液浓缩并冷却，即有结晶物连二磷酸三氢五钠（伴有 $20\text{H}_2\text{O}$ ）析出。



高锰酸根离子 MnO_4^-

高锰酸与铬酸相似，不能呈游离状态存在，而只能存在于水溶液中。

所有高锰酸盐均溶解于水，故在分析鉴定时，不能用沉淀反应来检验 MnO_4^- 离子。氧化反应也同样不能应用，因为高锰酸是高价锰（ Mn^{7+} ）的衍生物，高价锰不能再继续氧化。

高锰酸钾的氧化性质，决定于氧化作用在何种溶液中进行，如在酸性溶液中，则七价锰还原为二价锰；在中性溶液或碱性溶液中，则还原为四价。

所有高锰酸盐的溶液均呈紫色，这种颜色是 MnO_4^- 离子最重要的分析特征。

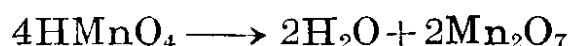
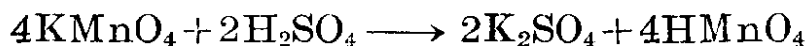
高锰酸根离子的反应

【1】 稀酸

稀酸对高锰酸盐并不引起显著之变化。

【2】 浓硫酸

浓硫酸作用于固体高锰酸盐时，即析出淡绿褐色油状的挥发性液体——高锰酸酐(Mn_2O_7)。稍予加热， Mn_2O_7 甚易分解（伴随着爆炸）为二氧化锰和氧。在与硫酸作用时放出的热，往往足以引起这种分解。



此处放出的氧可说明有高锰酸盐存在，但其他的氧化物如过氧化物、铬酸盐、硝酸盐等，亦可因硫酸的作用而放出氧来。

【3】 浓盐酸

浓盐酸与所有高锰酸盐煮沸时，均有氯放出：



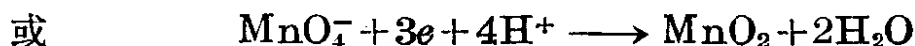
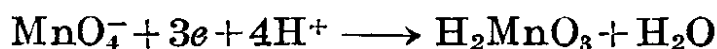
【4】 还原反应

（一）在酸性溶液中

在强酸溶液中，高锰酸盐遇各种还原物质，即按下列离子方程式进行。



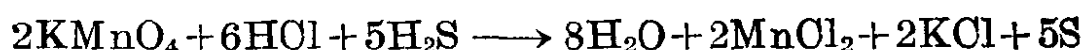
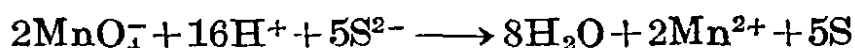
如果溶液中 H^+ 离子浓度小于按上式进行时反应所需的 H^+ 离子浓度，则反应将按下式进行，在这种情况下生成偏亚锰酸 (H_2MnO_3) 沉淀，或生成二氧化锰。



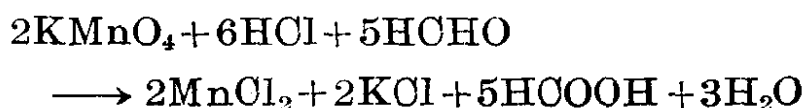
兹分别举例如下：

（1） H_2S

硫化氢通入高锰酸盐的酸性溶液后，其紫色溶液即行褪色并析出硫（一部分硫在这种情况下可以氧化为硫酸）。反应应在冷的情况下进行。

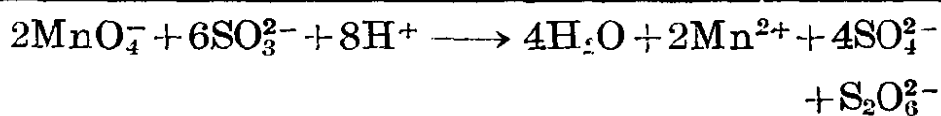
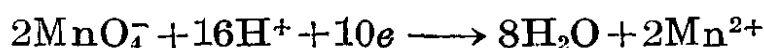
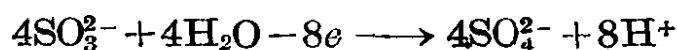


在本反应中如果避免生成硫,则将溶液应用甲醛溶液还原,或将固体物质与浓盐酸共煮沸。



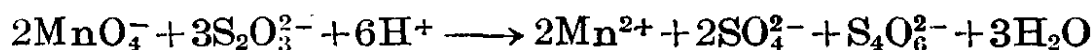
(2) 亚硫酸盐

亚硫酸盐在高锰酸盐的酸性溶液中于冷的情况下作用时,溶液即行褪色;同时因反应的各种条件不同,其氧化的产物除硫酸盐外,将有或多或少的连二硫酸盐生成。



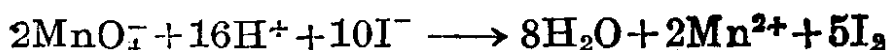
(3) 硫代硫酸盐

硫代硫酸盐在高锰酸盐的酸性溶液中所发生的反应,与上述的反应相似;硫代硫酸盐在这种情况下,也不仅氧化成硫酸盐,而常或多或少地氧化成连四硫酸:



(4) 卤化物

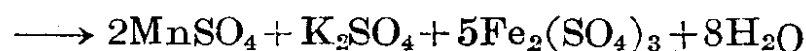
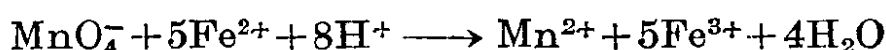
高锰酸盐在碘化物的酸性溶液中甚易还原,即使在冷的情况下。溴化物在冷的情况下进行还原较为困难,但在加热时就比较容易。氯化物在冷的情况下完全不能还原高锰酸盐;在无机酸存在时加热,还原反应亦颇感困难,而在弱酸存在时(如乙酸),还原反应则很微弱。在以氢卤酸还原高锰酸盐时,常发生氢卤酸盐的氧化,并析出游离卤素。今以碘化物还原高锰酸盐为例:



用溴化物或氯化物作用时,其反应与碘化物的反应完全相似。

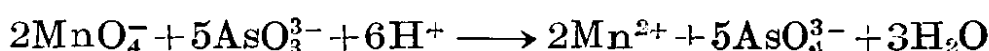
(5) 亚铁盐

亚铁盐(包括趋向于氧化的阳离子如 Sn^{2+} 等)遇高锰酸盐于酸性溶液中,亦可令高锰酸盐还原而使溶液褪色。



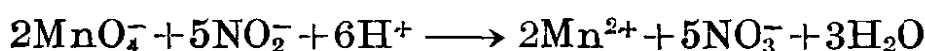
(6) 亚砷酸和亚砷酸盐

亚砷酸和亚砷酸盐遇高锰酸盐于酸性溶液中,高锰酸盐即被还原,而同时亚砷酸(或亚砷酸盐)本身则相应地氧化成砷酸(或砷酸盐)。



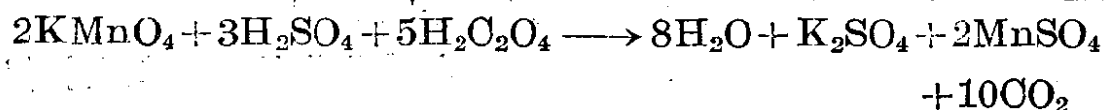
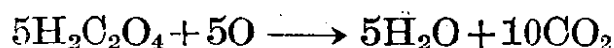
(7) 亚硝酸盐

亚硝酸盐遇高锰酸盐的酸性溶液,前者被氧化为硝酸盐,后者被还原为二价锰盐。

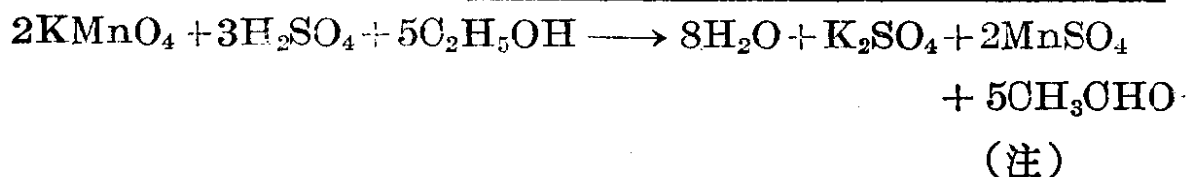
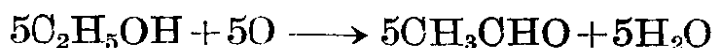


(8) 有机物质

有机物质在酸性溶液中甚易还原高锰酸盐,同时它本身氧化而变成各种不同的物质,例如乙醇氧化为乙醛,草酸变为碳酸。纤维素在碱性溶液中氧化成草酸,而在酸性溶液中氧化又进一步变成碳酸等(故高锰酸盐的溶液不能通过滤纸来过滤),加热将有助于上述反应的进行,例如:



又如:

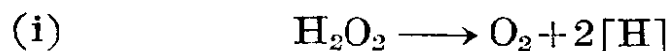


注 乙醛继续氧化,则生成乙酸 (CH_3COOH)。

(9) 过氧化氢

过氧化氢遇高锰酸盐的酸性溶液,高锰酸盐即被还原。

首先,过氧化氢能分解成为气态的分子氧和原子态氢。



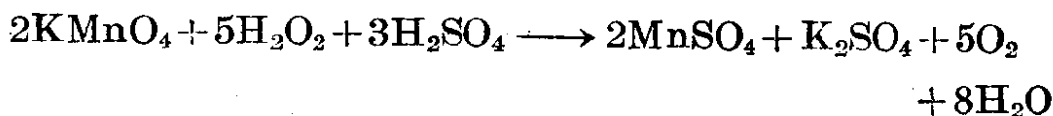
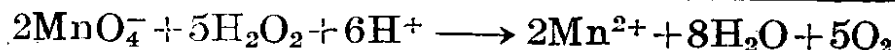
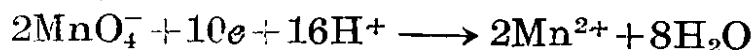
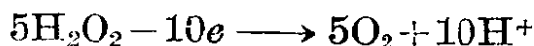
原子态氢也是还原剂,它失去电子并变成 H^+ 离子。



(i)(ii)二式相加,则得到表示过氧化氢作为还原剂时的反应总方程式。



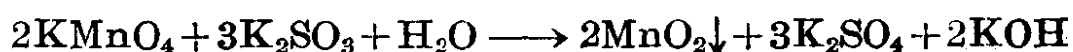
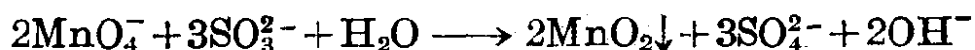
因此,过氧化氢还原高锰酸盐,可用离子方程式表示如下:



(二)在中性溶液中

当亚硫酸盐作用于高锰酸钾的中性溶液时,亦可使溶液褪色,

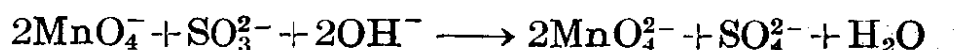
但此外还析出褐色的二氧化锰沉淀, 且液体变为碱性



(三) 在碱性溶液中

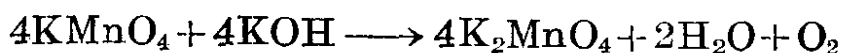
(1) 亚硫酸盐

亚硫酸盐作用于高锰酸钾的碱性溶液时, 其反应的进行与普通在中性溶液中一样, 只有在特殊的情况下, 即碱的浓度极大而还原剂的量很少时, 才不生成二氧化锰而生成锰酸根的离子, 反应按下列方程式进行:



(2) 氢氧化钾

高锰酸钾的浓溶液与氢氧化钾的浓溶液共同煮沸, 即形成锰酸钾并放出氧, 而溶液的颜色变绿。如将此溶液倒入大量的水中, 或用稀硫酸酸化, 则又有紫色的高锰酸钾出现。



【5】 灼烧

固体高锰酸盐在灼烧时分解而放出氧, 氧可以从阴燃的木条炽燃起来检验之。

固体高锰酸盐当加热至 240°C , 按下列反应式分解:



溴酸根离子 BrO_3^-

通常溴酸(HBrO_3)与氯酸相似, 只能存在于水溶液中; 溴酸在水溶液中易离解成离子, 故属于强酸(与氯酸相似)。

银、钡和铅的溴酸盐均微溶于水, 溴酸亚汞亦难溶于水, 其他金属的溴酸盐大多易溶于水。

溴酸根离子的反应

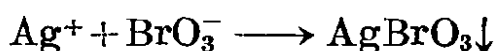
【1】 浓硫酸

浓硫酸作用于固体溴酸盐时(在冷时), 由于释出的溴酸因分解而有溴和氧放出。



【2】 硝酸银

硝酸银与浓的溴酸盐溶液生成浅黄色溴酸银沉淀。



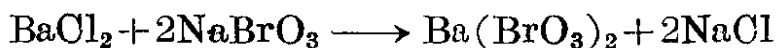
此沉淀可溶于热水或大量的冷水(在 20°C 时 1 份溴酸银溶于 170 份水中), 且易溶于稀氨溶液而形成络盐, 难溶于稀硝酸, 但易溶于硝酸。



在溴酸银的稀氨溶液中与几滴亚硫酸溶液作用后, 则有溴化银析出, 后者溶于浓氨溶液(与碘酸盐不同)。

【3】 氯化钡

氯化钡与浓的溴酸盐溶液生成白色溴酸钡沉淀。

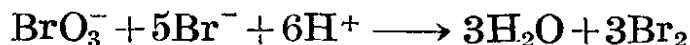
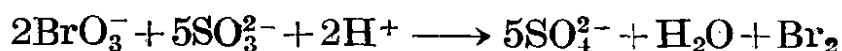


此沉淀可溶于大量的水(在 20°C 时 1 份溴酸钡溶于 200 份水中), 且可溶于稀酸(HCl 、 HNO_3)。

乙酸铅或硝酸亚汞与浓的溴酸盐溶液作用, 亦有相应的溴酸盐沉淀生成。

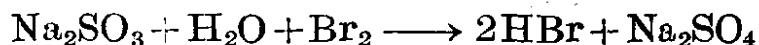
【4】 亚硫酸盐、硫化物、溴化物等还原剂

还原剂(如亚硫酸盐、硫化物、溴化物等)在酸性溶液中遇溴酸盐时, 则 BrO_3^- 阴离子中带正电荷的五价溴离子从还原剂中取得 5 个电子而转变成电中性的溴原子。



上述反应中析出的游离溴可借四氯化碳、苯及其他有机溶剂

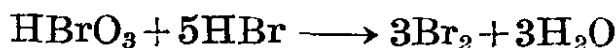
被染成棕色来鉴别。在此处应当注意,过量的还原剂(S^{2-} 、 SO_3^{2-} ,但不是 Br^-)能将游离溴进一步还原为 Br^- 离子,所以由游离溴所引起的颜色即消失。



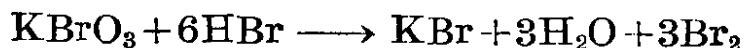
因此,当应用还原剂使其析出游离溴来检定溴酸盐时,只能加入很少量的还原剂(S^{2-} 、 SO_3^{2-})。如果应用溴化物作还原剂,则当然不必这样,因为 Br^- 离子对于游离溴来说,并不是一个还原剂。

【5】 氢溴酸

(1) 将溴酸钾和溴化钾的溶液混合在一起,然后用稀硫酸酸化,则由于释出的溴酸和氢溴酸相互作用,结果有溴放出,后者可用小量的氯仿或四氯化碳把它萃取出来。



(2) 在 $0^\circ C$ 时,溴酸钾溶液(0.02摩/升)与相当量的氢溴酸作用时,即有游离溴释出。

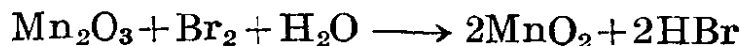
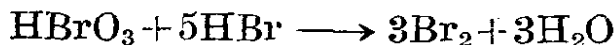
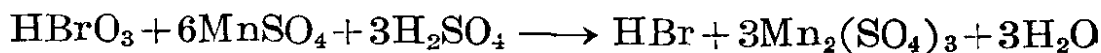


【6】 加热

溴酸钾加热,即放出氧,而溴化物仍保持下来,并无高溴酸盐形成。溴酸钠和溴酸钙亦有相似的作用,但钴、锌及其他相似的金属溴酸盐,则放出氧和溴,而留下氧化物。

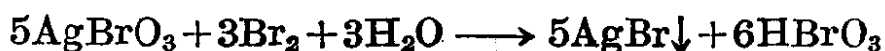
【7】 硫酸锰

当以溴酸盐溶液用小量的饱和硫酸锰溶液和硫酸(1摩/升)的混合液(1:1)处理时,则有红色反应发生(系三价锰的关系)。倘将溶液迅速加热,则有棕色水合二氧化锰析出。后者不溶于稀硫酸,但溶于稀的硫酸和草酸的混合液(与氯酸盐和碘酸盐不同,因为它们既无颜色反应,又不产生棕色沉淀)。

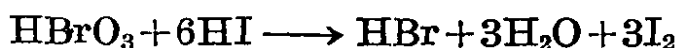


【8】 Br₂

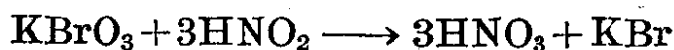
溴酸银在大量水中与液溴处理至颜色消失, 即有溴酸形成。反应的混合物一般需要连续搅拌二天或较长时间, 并不时补充加入溴, 这样生成物才得以完全。

**【9】 HI**

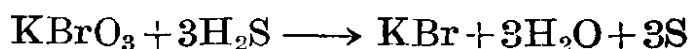
溴酸与氢碘酸在水溶液中互相作用时, 生成氢溴酸、水和碘。

**【10】 HNO₂**

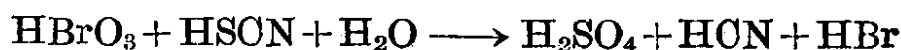
在酸性溶液中, 溴酸钾与亚硝酸作用时, 在足量的汞盐参加下(使生成不离解的溴化汞), 反应的生成物乃是溴化钾而不是游离溴。

**【11】 H₂S**

将硫化氢导入溴酸钾溶液中, 即有溴化钾和硫析出。

**【12】 HSCN**

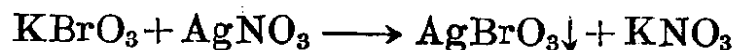
硫氰酸可被溴酸氧化为硫酸和氰化氢。

**【13】 KOH**

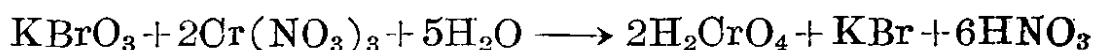
当含有不稳定的高溴酸水溶液与氢氧化钾作用时, 即有高溴酸钾形成。

**【14】 AgNO₃**

当硝酸银溶液加至温热的饱和溴酸钾水溶液中时, 即形成很细的白色粉末状溴酸银沉淀。

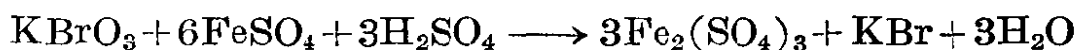
**【15】 Cr(NO₃)₃**

溴酸钾与硝酸铬在酸性溶液中, 于足量的汞盐参加下(使生成不离解的溴化汞), 其反应的生成物乃是溴化钾而不是游离溴。



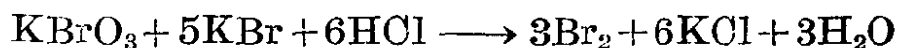
[16] $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

在酸性溶液中, 在汞离子的参加下, 硫酸亚铁与溴酸钾作用时, 即有溴化钾(不是游离溴)形成。



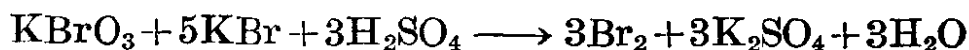
[17] $\text{KBr} + \text{HCl}$

当溴酸钾与溴化钾的盐酸溶液作用时, 即有游离溴释出。



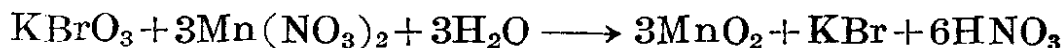
[18] $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$

在溴化钾的硫酸溶液中, 如果加入过量的溴酸钾, 则两者反应后将有游离溴释出。在多数氧化反应中, 如果溴酸钾不用过量, 则有溴化物形成。



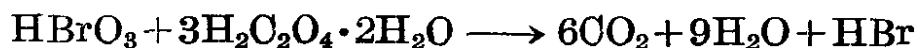
[19] $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

溴酸钾与硝酸锰在酸性溶液中, 于足量的汞盐参加下(使生成不离解的溴化汞), 反应的生成物乃是溴化钾而不是游离溴。



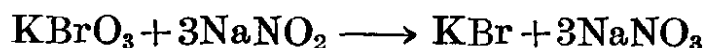
[20] $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

当草酸在 12% 硫酸和 5% 硫酸锰溶液中与溴酸作用时, 有二氧化碳和氢溴酸形成。



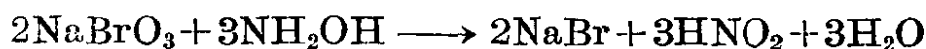
[21] NaNO_2

当亚硝酸钠溶液与溴酸钾溶液作用时, 即有溴化钾和硝酸钠形成。



[22] NH_2OH

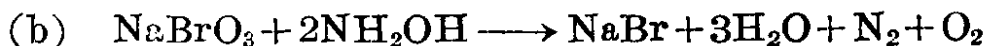
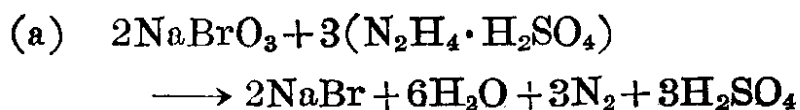
当溴酸钠被羟胺溶液还原后, 将有小量的亚硝酸形成。



[23] $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NH}_2\text{OH}$

溴酸钠溶液与硫酸肼溶液或羟胺的反应是定量的, 其反应结

果如下。



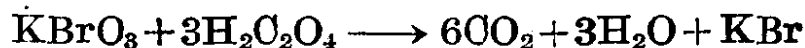
【24】 HCOOH

溴酸遇甲酸即被还原为溴。



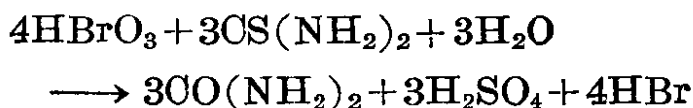
【25】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

溴酸钾与草酸在酸性溶液中, 于足量的汞盐参加下(使生成不离解的溴化汞), 反应的生成物乃是溴化钾而不是溴。



【26】 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

硫脲可被溴酸氧化为脲和硫酸。



碘酸根离子 IO_3^-

碘酸(HIO_3)是白色结晶物质, 易溶于水。碘酸在室温时很稳定, 但加热至 200°C 时, 即分解而生成碘酐(I_2O_5)。碘酸亦是强酸, 但在水溶液中, 碘酸则比氯酸和溴酸少离解成离子。

碘酸盐除中性碘酸盐外, 还有酸式碘酸盐, 如 $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 。

碱金属的碘酸盐均溶解于水, 但其余的碘酸盐均难溶或不溶于水。

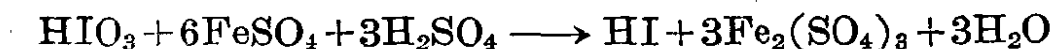
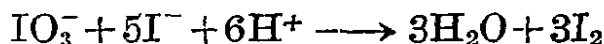
碘酸根离子的反应

(附 正三价以上的碘的化合物反应)

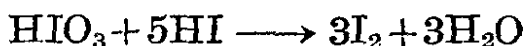
【1】 酸

没有还原性的酸对碘酸盐不起作用, 其中硫酸(不仅是稀的,

就是浓的亦是如此)即不分解碘酸盐。但如果同时有还原物(如氢碘酸、硫化氢、亚铁盐等)存在,则碘酸即被还原并释出碘。

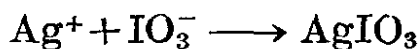


在后一个反应中,由于碘酸和氢碘酸发生作用,故最后还是放出碘。

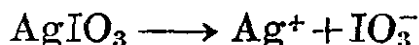


【2】 硝酸银

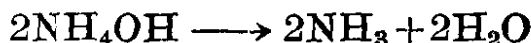
硝酸银在碘酸盐溶液中生成白色凝乳状的碘酸银沉淀。



此沉淀难溶于稀硝酸,易溶于氢氧化铵。



+



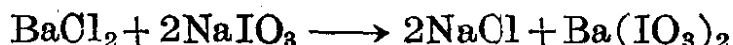
↓↑



如果在碘酸银沉淀的氨性溶液中滴入几滴亚硫酸溶液,则有碘化银沉出,后者不溶于浓氨溶液(与溴酸盐不同)。

【3】 氯化钡

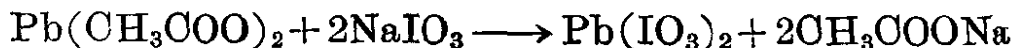
氯化钡在碘酸盐溶液中生成白色碘酸钡沉淀(与氯酸盐不同)。



此沉淀可溶于硝酸,难溶于热水和稀硝酸,但不溶于醇(与碘化物不同)。如果碘酸钡沉淀先予以很好地洗涤,然后用小量的亚硫酸溶液和1~2毫升四氯化碳处理,则在四氯化碳层中将被析出的游离碘染成紫色。

【4】 乙酸铅

乙酸铅遇碘酸盐溶液生成白色碘酸铅沉淀。

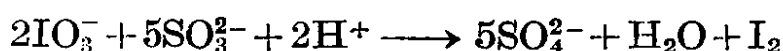


此沉淀可溶于硝酸。

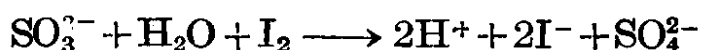
【5】 亚硫酸盐、硫化物、碘化物等还原剂

还原剂如亚硫酸盐、硫化物、碘化物等在酸性溶液中遇碘酸盐，其发生的反应完全与溴酸盐的还原反应相似，反应时析出的碘，可根据四氯化碳或苯显淡紫红色或根据淀粉显蓝色来检验游离碘。过量的还原剂(但不是碘离子)在这种情况下会妨碍碘酸盐的检验，因为它使游离碘进一步被还原成 I^- 离子，这样，由碘所引起的颜色即消失。

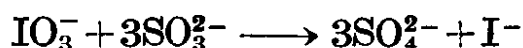
(1) 碘酸盐溶液经稀盐酸酸化后，与亚硫酸作用时，即有游离碘析出。



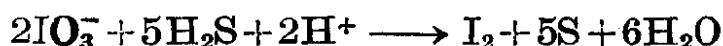
在此处如果 SO_3^{2-} 离子加入过量，则没有游离碘析出。



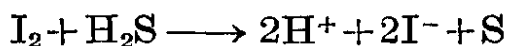
在反应时如果以一分子碘酸与三分子亚硫酸作用时，则其还原反应将根据下列反应式进行：



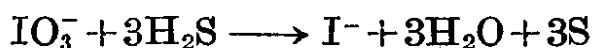
(2) 硫化氢与碘酸作用时，有游离碘和硫析出。



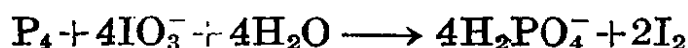
在上述反应中，如果再继续通入硫化氢，则游离碘消失。



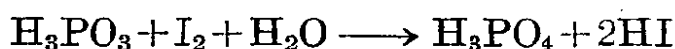
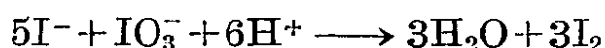
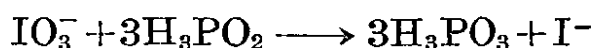
因此在加入过量的硫化氢后，其所发生的完全反应如下：



(3) 磷(黄磷或红磷)甚至在稀溶液中亦与碘酸发生强烈的反应。



(4) 次磷酸能还原碘酸，结果生成碘化物(即使在冷时)。这个反应分三个步骤进行：



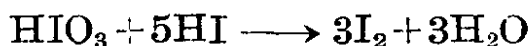
第一、二两步反应甚速，第三步则进行很慢，析出的碘可借淀

粉液反应证明。氯酸盐和溴酸盐在这种情况下并不发生反应。

(5) 锌屑(或用 Devarda's 合金, 即铜:铝:锌=50:45:5)能还原中性碘酸盐溶液为碘化物。

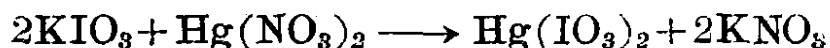
【6】 碘化钾

碘化钾溶液与碘酸钾溶液混合在一起, 并用乙酸或酒石酸溶液酸化, 则立刻有碘析出(可用氯仿或四氯化碳试验之)。



【7】 硝酸汞

硝酸汞溶液遇碘酸盐生成白色碘酸汞 $[\text{Hg}(\text{IO}_3)_2]$ 沉淀(与氯酸盐和溴酸盐不同)。



氯化汞溶液实际上不电离(因氯化汞是共价结合), 故与碘酸盐无沉淀发生。

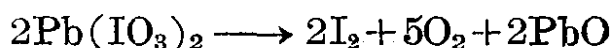
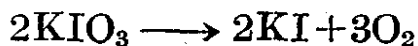
【8】 硫氰酸钾

硫氰酸钾与碘酸盐的酸性溶液作用时, 有碘析出。



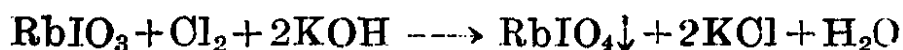
【9】 加热

碘酸盐在木炭上加热则发生爆燃作用, 但不像氯酸盐的那样剧烈; 它们在加热时即被分解, 某些有碘析出, 某些则没有碘析出。所有碱金属的中性碘酸盐甚易分解为碘化物和氧, 而二价金属的碘酸盐则有氧和游离碘析出, 且留下氧化物。碘酸钡则例外, 有仲高碘酸盐生成。酸式碘酸盐除有氧和碘释出外, 尚留有碘化物。



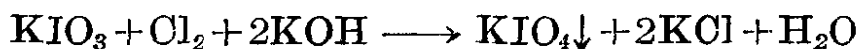
【10】 Cl_2

当氯气通入碘酸铷的强碱(氢氧化钾)溶液中后, 则碘酸铷即被氧化为高碘酸铷而沉出。



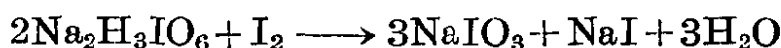
【11】 $\text{Cl}_2 + \text{KOH}$

当氯通入碘酸钾的强碱性热溶液中时,即有下列反应生成。



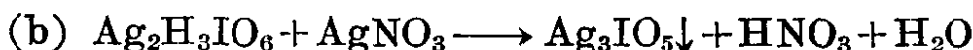
【12】 I_2

仲高碘酸三氢二钠和碘反应后,即有碘酸钠、碘化钠和水生成。



【13】 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{HNO}_3$

当仲高碘酸三氢二银的热稀溶液经氧化银的稀硝酸溶液处理后,溶液再经过滤和冷却,即有黑色粉状沉淀仲高碘酸银形成。



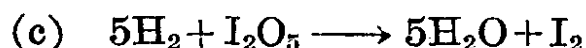
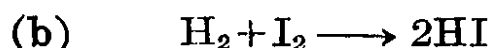
【14】 CO

当一氧化碳通过 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 加热的五氧化二碘后,则一氧化碳即转化成二氧化碳,并同时有碘析出。



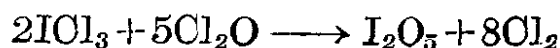
【15】 $\text{CO} + \text{H}_2$

一氧化碳通过 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 下加热的五氧化二碘后,即发生定量的氧化还原反应。因此,本反应可用于一氧化碳的定量分析(a),当反应混合物中含有氢时,则反应生成的碘又和氢反应而形成碘化氢(b),若在高温时,氢还能被五氧化二碘氧化,则反应产物中将有碘析出(c)。



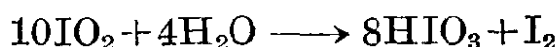
【16】 Cl_2O

三氯化碘与一氧化二氯反应后,即有五氧化二碘和氯气生成。



【17】 H_2O

(1) 二氧化碘与冷水可发生缓慢反应、生成碘酸和碘。若改用热水则可加快反应。

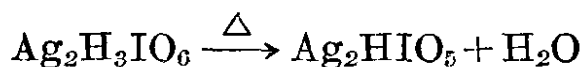


(2) 将三氯化碘加至水中, 即有碘酸、盐酸和一氯化碘生成。



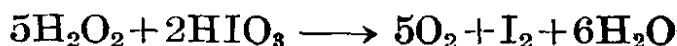
【18】 H_2O + 加热

当仲高碘酸三氢二银的水溶液经加热分解后, 即形成仲高碘酸一氢二银和水。



【19】 H_2O_2

(1) 过氧化氢可还原碘酸为游离碘。

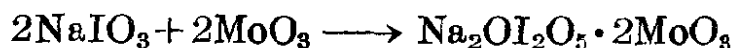


(2) 仲高碘酸三氢二钠与过氧化氢反应后, 除生成碘酸钠、氢氧化钠和水外, 还伴有氧气放出。



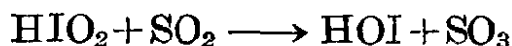
【20】 MoO_3

将 1 份三氧化钼和 1 份碘酸钠的溶液混和后, 予以长时间煮沸, 过滤沸腾的溶液, 则滤液中即有无色结晶 $\text{Na}_2\text{OI}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3$ 沉出。



【21】 SO_2

当亚碘酸被二氧化硫还原成次碘酸的同时, 常伴有三氧化硫生成。

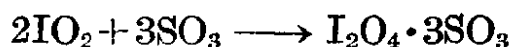


【22】 SO_3

(1) 取 5 克五氧化二碘和 20 克三氧化硫置于封闭管中, 混合后加热 24 小时, 再将生成物在二氧化碳气流中, 于 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 加热至干燥, 即有浅黄色固体形成。

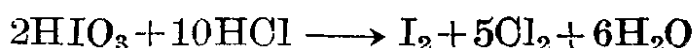


(2) 当三氧化硫加入置有二氧化碘的试管中后, 再将试管封闭并于 80°C 加热 8 小时, 即有淡黄色的固体加成物形成。

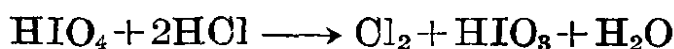


【23】 HCl

(1) 当含有盐酸和碘酸的溶液在蒸发时, 碘酸即被还原, 致有游离碘生成。

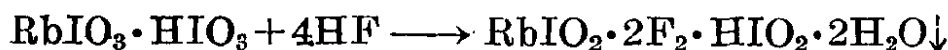


(2) 高碘酸可将盐酸氧化为氯。



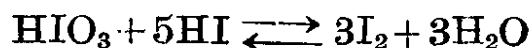
【24】 HF

当酸式碘酸铷的氢氟酸(40%)热溶液一旦冷却后, 即有四氟二碘酸铷结晶沉出。



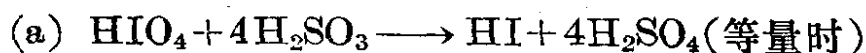
【25】 HI

当碘酸和氢碘酸作用时, 其下列的平衡反应可用电动势法测定。



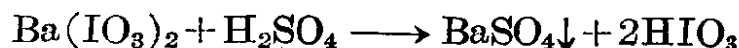
【26】 H₂SO₃

不同比例的高碘酸与亚硫酸发生氧化还原反应时, 可按下述相应的反应式进行。



【27】 H₂SO₄

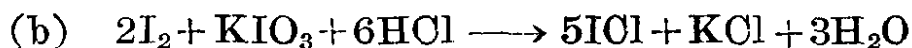
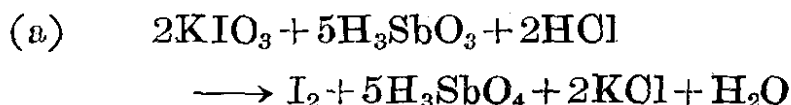
当碘酸钡与硫酸反应后, 即有碘酸生成, 尽管反应过程中往往有各种杂质产生, 但可将生成的碘酸于硝酸中结晶而纯化之。



【28】 H₃SbO₃ + HCl

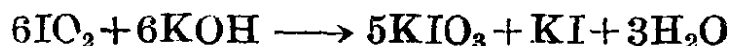
当用亚锑酸盐还原碘酸盐至碘时, 通常在低浓度酸(2.4~3.5摩/升)范围内是有一定的终点。在酒石酸盐存在下, 其酸浓度

或可低至1摩/升(a)。当酸浓度在4~6摩/升时,则在(a)中释出的碘,将被氧化至一氯化碘(b)。



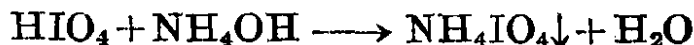
【29】 KOH

当二氧化碘与氢氧化钾的水溶液反应后,即生成碘酸钾、碘化钾和水。



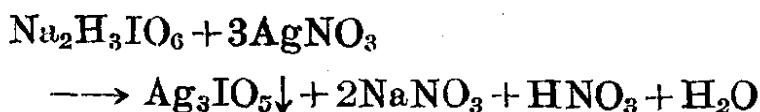
【30】 NH₄OH

当高碘酸被氨水中和后,即有高碘酸铵沉出。



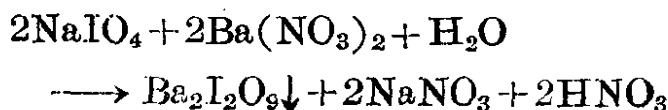
【31】 AgNO₃

仲高碘酸三氢二钠的悬浮水溶液与中性硝酸银水溶液混合,经长时间振摇后,即有仲高碘酸银沉淀形成。



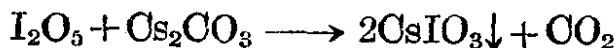
【32】 Ba(NO₃)₂ + H₂O

高碘酸钠经硝酸钡溶液处理后,即有二仲高碘酸钡(Ba₂I₂O₉)沉淀形成。

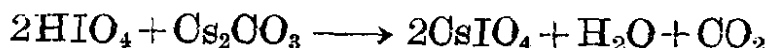


【33】 Cs₂CO₃

(1) 当五氧化二碘加至碳酸铯溶液中后,即有碘酸铯沉出。

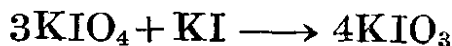


(2) 高碘酸经碳酸铯中和后,即有高碘酸铯形成。



【34】 KI

碘化钾与过量高碘酸钾反应后,即生成碘酸钾。

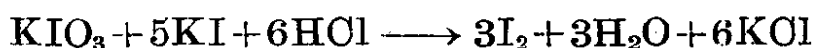


【35】 KI + H₃BO₃

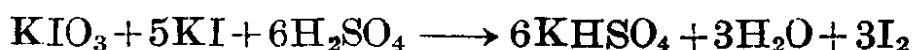
鉴于高碘酸盐与碘化物反应后,形成碘酸盐及游离碘的原理,即可在中性溶液中,应用标准亚砷酸盐溶液滴定由碘化物中释出的碘,从而为高碘酸盐进行间接定量。

**【36】 KI + HCl**

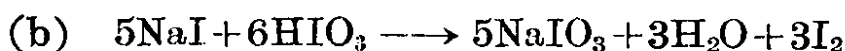
下列的反应现已成为放射性碘的来源之一,这种碘常被导入胰岛素等制成示踪化合物而应用于医疗上。

**【37】 KI + H₂SO₄**

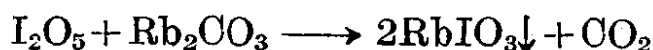
在正常的温度下,碘酸钾和碘化钾与稀硫酸作用时,则碘可由碘酸盐和碘化物中抽取。

**【38】 Na₂S₂O₃**

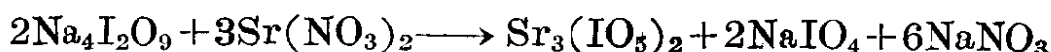
当硫代硫酸钠与过量的碘酸作用时,即有碘析出。

**【39】 Rb₂CO₃**

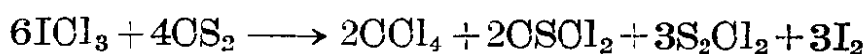
当五氧化二碘加至碳酸铷的溶液中后,即有碘酸铷沉出。

**【40】 Sr(NO₃)₂**

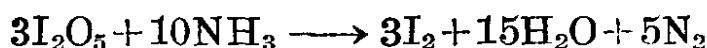
二仲高碘酸(四)钠在稀氨溶液中与硝酸锶反应后,即有仲高碘酸锶、高碘酸钠和硝酸钠生成。

**【41】 CS₂**

当三氯化碘与二硫化碳反应后,即有下列物质生成。

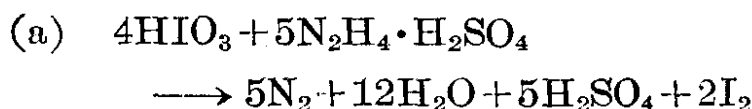
**【42】 NH₃**

当五氧化二碘与氨水一起加热后,即有碘、水和氮气生成。



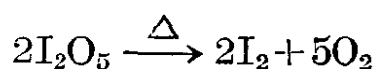
【43】 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

当碘酸溶液逐滴加至硫酸肼溶液中, 立即有氢碘酸形成。



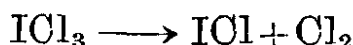
【44】 加热

当五氧化二碘在真空或干燥空气环境下加热至 300°C 以上, 则部分分解为碘和氧气。



【45】 分解

(1) 当三氯化碘发生分解反应后, 即生成一氯化碘和氯气。

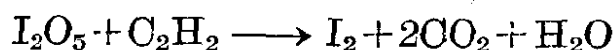


(2) 三氢氧化碘自行分解时, 按下列反应方程式进行。



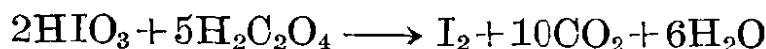
【46】 C_2H_2

五氧化二碘与乙炔反应后, 即生成二氧化碳、碘和水。

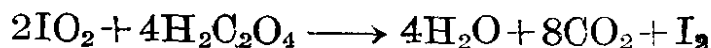


【47】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(1) 当草酸与碘酸作用时, 即有碘析出。

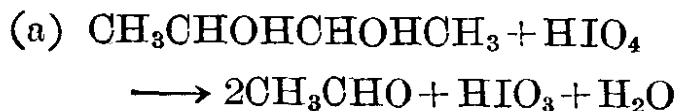


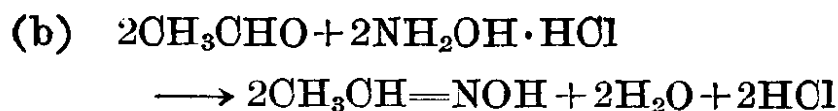
(2) 草酸水溶液与二氧化碘混和后, 即发生氧化还原反应; 当有硫酸存在并加热时, 则可加快反应速度。



【48】 $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$

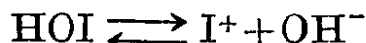
2, 3-丁二醇可用高碘酸按如下反应而估量之。



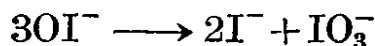


次碘酸根离子 OI^-

次碘酸是一种强的氧化剂, 具有酸碱两性, 并且碱式电离的倾向要大于酸式:



次碘酸根离子溶液的稳定性欠佳, 甚至较次溴酸根离子还低, 它可歧化为碘离子和碘酸根离子。

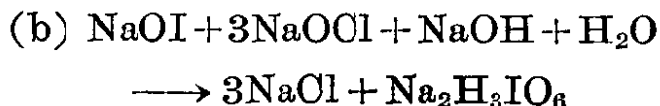
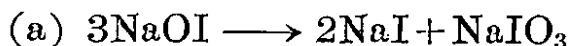


次碘酸根离子的反应

(附 一氯化碘(IOCl)和正一价碘的化合物反应)

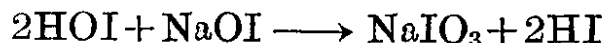
【1】 $\text{NaOCl} + \text{NaOH}$

次碘酸钠溶液在次氯酸钠和氢氧化钠溶液存在下, 即快速分解为碘酸钠(a)和仲高碘酸三氢二钠(b)。



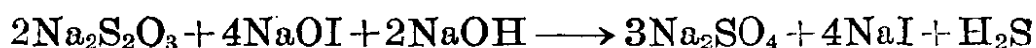
【2】 NaOI

次碘酸盐(例如钠盐)在有次碘酸存在下, 即可转化为碘酸盐(钠)和氢碘酸。倘欲加速反应速度, 可通过增加温度和反应物浓度来达到。



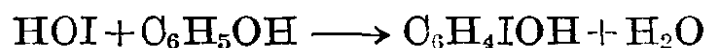
【3】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

次碘酸钠(由碘和氢氧化钠溶液反应制得)在碱性溶液(如氢氧化钠)存在下与硫代硫酸钠反应后, 即生成碘化钠、硫酸钠和硫化氢。



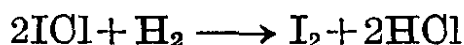
[4] C₆H₅OH

当次碘酸与酚(例如苯酚)反应后,即生成相应的碘酚(如碘苯酚)和水。



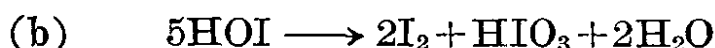
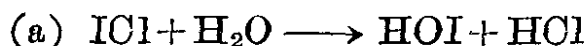
[5] H₂

当一氯化碘气体和氢气反应后,即形成气态碘和氯化氢气体。

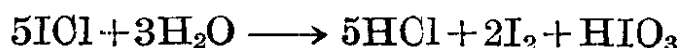


[6] H₂O

(1) 当一氯化碘水溶液部分水解后,先形成次碘酸和盐酸(a),继而次碘酸分解为碘、碘酸和水(b);此外,一氯化碘还可分解为三氯化碘和氯化氢——一氯化碘加成产物。

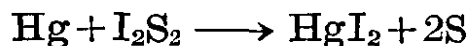


(2) 一氯化碘或一溴化碘或二者混合在一起,经水解后,均产生化学稳定性差的次碘酸,后者再经氧化还原反应,则有碘酸和游离碘生成。



[7] Hg

为了捕集汞蒸气,可应用二硫化二碘(I₂S₂)与汞反应,结果生成碘化汞和硫。



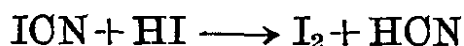
[8] HCl

由卤化氢与氰化碘的反应结果表明:碘在氰化碘中显示正一价。



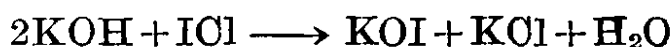
[9] HI

氰化碘在过量的氢碘酸存在下反应后,即生成碘和氰化氢。



【10】 KOH

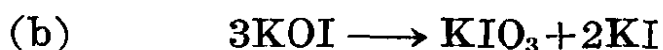
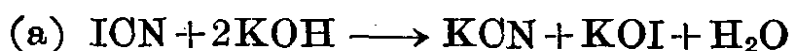
(1) 一氯化碘经碱溶液(如氢氧化钾)处理后, 即生成次碘酸钾、氯化钾和水。



(2) 一氯化碘与氢氧化钾反应后, 亦可生成碘酸钾、氯化钾、水和游离碘。

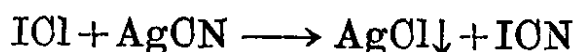


(3) 在碱性条件下, 将马铃薯(土豆)加热煮沸, 其中的氰化碘将转变为碘酸钾。



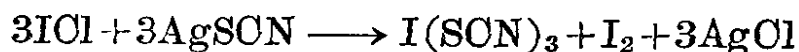
【11】 AgCN

当一氯化碘与氰化银剧烈反应后, 即生成氯化银沉淀和氰化碘。



【12】 AgSCN

当一氯化碘与硫氰酸银相互作用后, 即生成三硫氰酸碘。



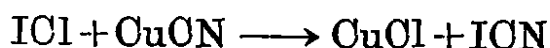
【13】 Cd(CN)₂

当一氯化碘与氰化镉剧烈反应后, 即有氯化镉和氰化碘生成。



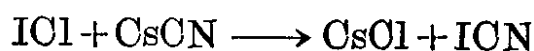
【14】 CuCN

当一氯化碘与氰化亚铜剧烈反应后, 即有氯化亚铜和氰化碘生成。



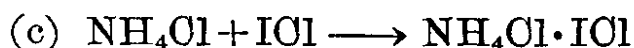
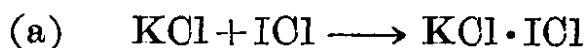
【15】 CsCN

当一氯化碘与氰化铯剧烈反应后, 即有氯化铯和氰化碘生成。



【16】 KCl、RbCl、NH₄Cl、CsCl

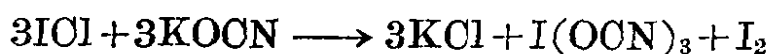
将过量的氯化钾加至 50°C 的一氯化碘中，充分混和后，于 40°C 下保温 2 小时以上，再予过滤，即分离出不溶性物质(a)，至于多余的一氯化碘则借蒸发而除去。氯化铷、氯化铵和氯化铯亦有类似反应发生(b)(c)(d)。

**【17】 KCN**

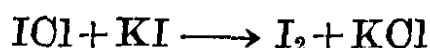
当一氯化碘与氰化钾剧烈反应后，即有氯化钾和氰化碘生成。

**【18】 KOCN**

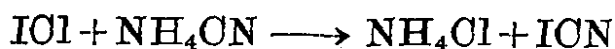
当一氯化碘与氰酸钾剧烈反应后，即有氯化钾、三氰酸碘和游离碘生成。

**【19】 KI**

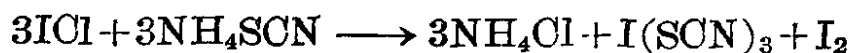
当碘化钾分解一氯化碘后，即有氯化钾和游离碘生成。

**【20】 NH₄CN**

当一氯化碘与氰化铵剧烈反应后，即有氯化铵和氰化碘生成。

**【21】 NH₄SCN**

当一氯化碘与硫氰酸铵反应后，即生成三硫氰酸碘等产物。

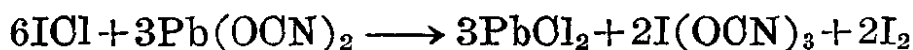
**【22】 Pb(CN)₂**

当一氯化碘与氰化铅剧烈反应后，即有氯化铅和氰化碘生成。

**【23】 Pb(OCN)₂**

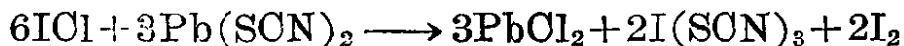
当一氯化碘和氰酸铅反应后，即有氯化铅、三氰酸碘和游离碘

生成。



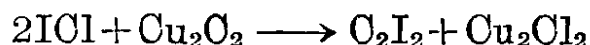
【24】 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$

当一氯化碘与硫氰酸铅反应后,即有三硫氰酸碘生成。



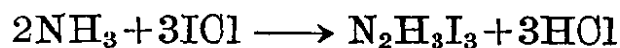
【25】 Cu_2C_2

当一氯化碘和乙炔化亚铜反应后,即有氯化亚铜和二碘乙炔生成。



【26】 NH_3

当浓氨水加至一氯化碘溶液和碎冰组成的混合物中,即有氨合三碘化氮($\text{N}_2\text{H}_3\text{I}_3$)和盐酸形成。



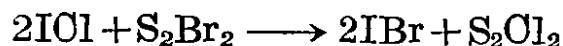
【27】 $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$

当一氯化碘与氨和氢氧化钠反应后,生成的主要产物是三碘化氮、氯化钠和水。



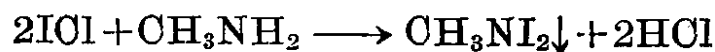
【28】 S_2Br_2

当一氯化碘与一溴化硫反应后,即生成一氯化硫和一溴化碘。



【29】 CH_3NH_2

当很大量的一氯化碘加至甲胺中后,即有黄色沉淀二碘甲胺生成。

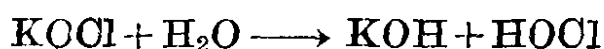


次氯酸根离子 OCl^-

次氯酸(HOCl)很不稳定,故游离状态是不存在的,它只能存在于溶液中。次氯酸是非常弱的酸,它离解成离子时,约较碳酸弱到10倍(次氯酸的离解常数 $K = 7 \times 10^{-8}$)。它是氯的含氧酸中最

弱的酸,但却是氯的含氧酸中最强的氧化剂。

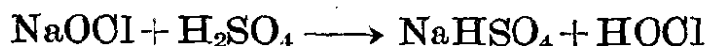
所有的次氯酸盐均溶解于水,它的水溶液由于水解而呈碱性反应,且煮沸时即分解。



次氯酸根离子的反应

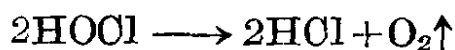
【1】 酸类

酸类(指所有的酸类,甚至包括碳酸)均能分解次氯酸盐而生成次氯酸。



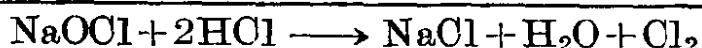
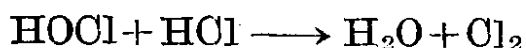
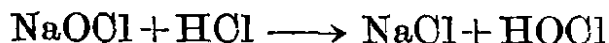
【2】 浓硫酸

浓硫酸对固体次氯酸盐作用时,发生剧烈的反应,致使次氯酸分解而放出氧。



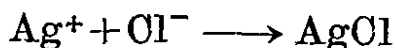
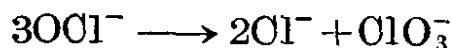
【3】 盐酸

盐酸遇次氯酸盐,则由于氯化氢被次氯酸所氧化而放出氯。



【4】 硝酸银

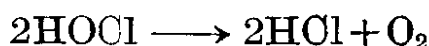
硝酸银在次氯酸溶液中可能生成白色氯化银沉淀。虽然前面曾经说过所有次氯酸盐均可溶解于水,不应该有沉淀形成,但在这里,次氯酸盐按下列方程式逐渐分解。



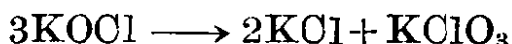
当溶液加热时,上述分解反应进行较为强烈。

【5】 加热分解

次氯酸因是不稳定的化合物,故能分解而放出氧。热和光均能促进这个反应。



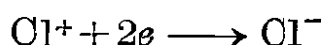
所有次氯酸盐在加温时均迅速变为氯酸盐和氯化物。



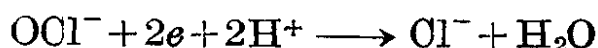
【6】 还原剂

次氯酸是强氧化剂(不但在酸性溶液中如此,即在弱碱性溶液中亦然),故遇还原剂存在时,即被还原成氯化物。

事实上次氯酸被还原的实质为 OCl^- 离子含有一个带正电荷的一价 Cl^+ 离子,故当 Cl^+ 离子得到二个电子,即转为带负电荷的一价 Cl^- 离子。

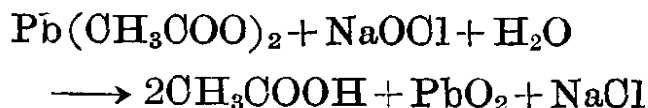


因此,不同的还原剂与次氯酸盐反应时,一般可按下列的离子方程式表示之。

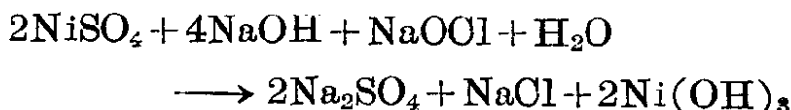
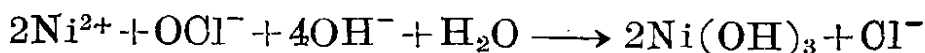
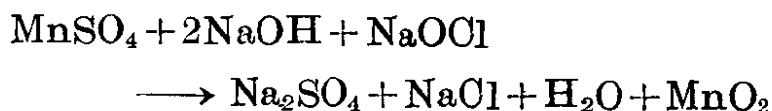
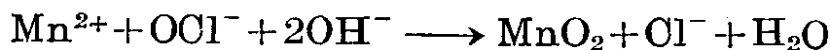


兹举例如下:

(1) 乙酸铅或硝酸铅溶液与次氯酸盐在煮沸时,即生成棕色二氧化铅。



(2) 二价阳离子(Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+})的盐能在碱性溶液中不必加热即可将次氯酸盐还原,同时它本身则分别被氧化为 Mn^{4+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} ,结果生成有色的沉淀(锰、镍和钴的沉淀为褐黑色,铁的沉淀为红褐色)。



需要附带说明一下, NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 等氧化剂在碱溶液中,不能氧化上述的二价阳离子,故与次氯酸盐显然不同,当特别

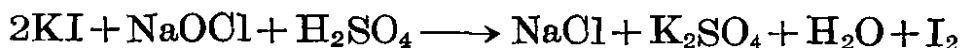
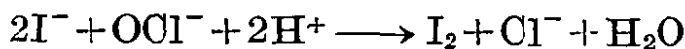
注意。

(3) 许多金属的氢氧化合物在常温下, 可被次氯酸盐氧化为高价金属的氢氧化物, 例如, 氢氧化亚铁甚易被氧化至淡红棕色氢氧化铁。



同样, 氢氧化铅、氢氧化锰、氢氧化镍及氢氧化钴等均可被次氯酸盐氧化为淡棕黑色氢氧化合物。

(4) 碘化物在酸性溶液中能将次氯酸盐还原, 同时本身被氧化成游离碘。



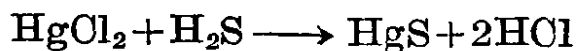
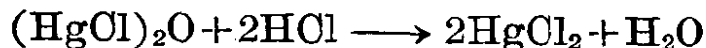
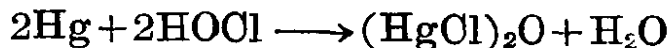
上述的反应不仅在酸性溶液中进行, 即在碱性溶液中亦能进行, 这是次氯酸盐与其他氧化剂不同之处。不过游离碘与碱作用后, 溶液即褪色。



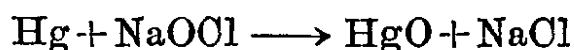
因此, 如果在区别 OCl^- 与其他氧化剂时, 则反应只能在很弱的碱性溶液中进行。

【7】 金属汞

汞与经过硫酸微酸化的次氯酸盐溶液共振摇后, 即有棕色碱式氯化汞 $[(\text{HgCl})_2\text{O}]$ 沉淀形成, 它不溶于水, 但溶于稀盐酸。经过滤后, 将沉淀溶解于稀盐酸, 然后通入硫化氢, 则得到黑色硫化汞沉淀。氯水在相似的情况下与金属汞共振摇后, 可生成白色氯化亚汞沉淀, 但不溶于盐酸。

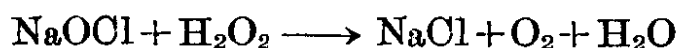


次氯酸盐与金属汞作用时, 即形成不溶性的氧化汞和可溶性的氯化物。

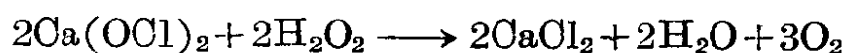


[8] H_2O_2

(1) 次氯酸盐遇过氧化氢即释出相等于 OCl^- 含量的氧。本反应所释出氧的容积是可以测量的, 因而可作为分析次氯酸盐之用。

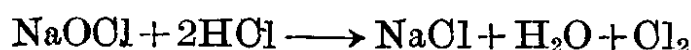


(2) 漂白粉中的有效氯测定, 可利用它与过氧化氢反应时, 其释放出的氧是与氯相当的, 因而通过氧的测定即可知道有效氯的量。

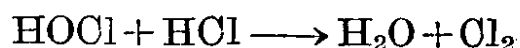


[9] HCl

(1) 钠或钾的次氯酸盐加至盐酸水溶液中, 即有氯生成。



(2) 次氯酸与盐酸反应, 可形成氯和水。



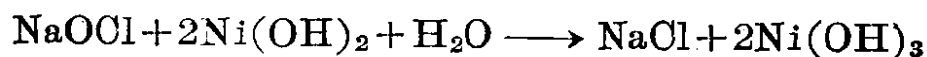
[10] HN_3

等摩的叠氮酸与次氯酸(由乙酸加至叠氮化钠和次氯酸钠的水溶液中制得)反应后, 即形成叠氮化氯。



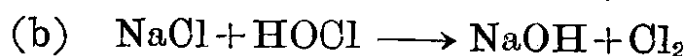
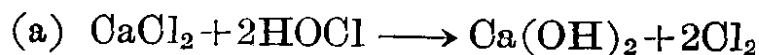
[11] $\text{Ni}(\text{OH})_2$

在碱性次氯酸盐溶液中, 在没有铵盐参加下, 次氯酸盐可被氢氧化镍除去, 同时溶液的颜色由淡绿色变为黑色。过量的碱可用酸滴定。



[12] CaCl_2 、 NaCl

当次氯酸的溶液加至氯化钙或氯化钠中, 即有氯放出。



[13] KI

次氯酸与碘化钾相互作用后, 即有次碘酸形成。

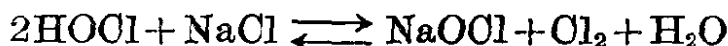


【14】 NaCl

(1) 次氯酸与碱金属的氯化物作用时,即生成氯。



(2) 当次氯酸的盐溶液被充气时,即有游离氯形成。

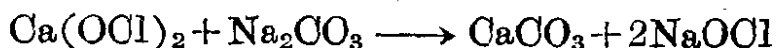


(3) 次氯酸与碱金属的氯化物反应后,即有氯释出。



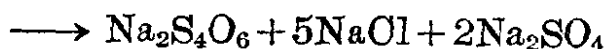
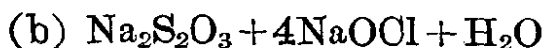
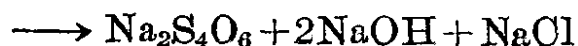
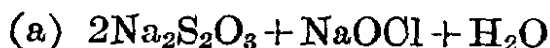
【15】 Na_2CO_3

漂白粉末可被碳酸钠分解为碳酸钙和次氯酸钠。



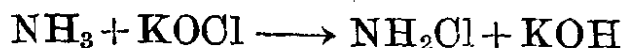
【16】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

次氯酸钠与硫代硫酸钠溶液作用时,常根据二者的摩尔比,而有下列三者之一的反应发生。



【17】 NH_3

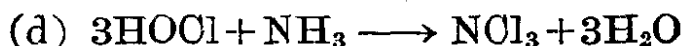
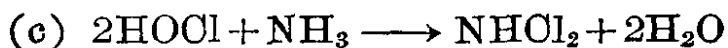
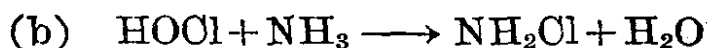
当氨与金属的次氯酸盐如次氯酸钾作用时,则生成金属的氢氧化物和氯胺。



【18】 NH_3, Cl_2

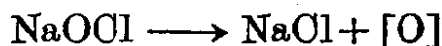
次氯酸与氨作用后,在 pH 为 8.5~9.0 时,形成一氯胺;在 pH 7.0 时,形成等比例的一氯胺和二氯胺;在 pH 4.5 时形成二氯胺;在 pH 4.4 或较小时,则有三氯化氮形成。在形成氯胺时,其氨与氯之比(重量)约为 4:1。



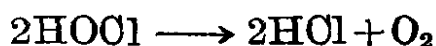


【19】 光

(1) 次氯酸钠暴露于光后, 将发生分解反应。



(2) 在光线下, 次氯酸即分解为盐酸和氧。



硅酸根离子 SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{4-}

通常在自然界存在的天然矿物中, 大多数是各种不同的硅酸的盐, 这些硅酸叫做聚硅酸。

硅酸包括硅酸(H_2SiO_3)、原硅酸(H_4SiO_4)以及其他许多更复杂的聚硅酸; 例如 $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_{12}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 等。在理论上所有的聚硅酸可能由原硅酸衍生出来, 即由若干个原硅酸分子中夺去若干分子的水, 因此, 这些聚硅酸的组成, 可以用下列通式来表示:

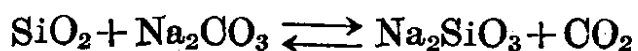
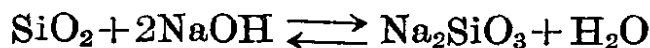


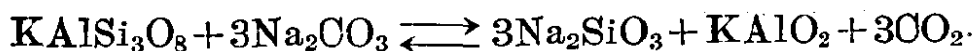
硅酸仅在相当小的程度上显示酸的特性; 其酸性表现在它能溶于碱而生成盐。

硅酸盐中只有碱金属的硅酸盐溶解于水, 其产物常称为水玻璃, 其溶液因水解而呈强碱性反应。

除碱金属以外的硅酸盐, 一般不溶于水, 通常这些硅酸盐可被无机酸分解而生成游离的硅酸; 另一些硅酸盐则仍不分解。

凡不溶于水和不被酸分解的硅酸盐, 可与碳酸钠和碳酸钾的混合物共同熔化, 因而得到可溶性碱金属的硅酸盐。





(长石)

硅酸盐的溶液系无色液体。

硅酸根离子的反应

(附 硅及其化合物的反应)

【1】 酸

酸能分解可溶性的硅酸盐, 结果生成游离的原硅酸。

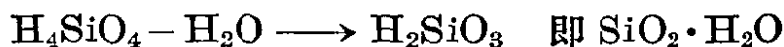


不溶性的硅酸盐中只有一部分能被酸分解, 酸对大多数天然硅酸盐不起作用。

在上述反应中, 所生成的原硅酸将由溶液中呈白色凝胶状沉淀(有时呈絮状)析出, 同时沉淀并不完全, 这是因为这样所得的硅酸能显著溶解于水和酸中而生成胶体溶液; 这种硅酸易溶于碱(氢氧化钠、氢氧化钾)和碳酸盐中(碳酸钠、碳酸钾)。上述反应特别是在稀溶液中, 沉淀完全不能生成。

【2】 烘干

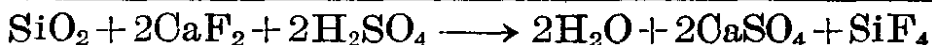
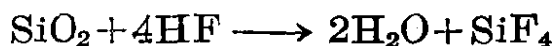
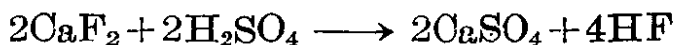
原硅酸在烘干时, 常析出水分而变为硅酸(H_2SiO_3), 以及其他含水较少的水合物, 最后变为酐(SiO_2):



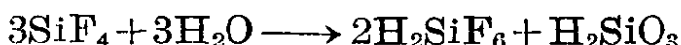
通常某一水合物的生成是与其进行烘干时的温度有关。随着失去的水分逐渐增多, 因此硅酸在碱中的溶解度减小, 在酸中的溶解度则减小尤甚。

【3】 氟化物、浓硫酸

在氟化物存在下,以浓硫酸作用于硅酸盐(包括可溶性及不溶性的硅酸盐,甚至不被酸分解的硅酸盐),生成气态的四氟化硅。



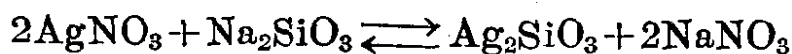
所释出的四氟化硅遇纯水如呈浑浊状态,即证明有硅酸存在。



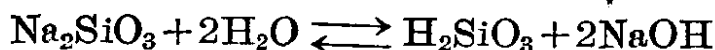
在进行试验时,试验物必须干燥,否则生成的四氟化硅在其生成之一刹那,即会与水反应,致无气体(SiF_4)放出。同样必须应用浓硫酸,因为不但为了生成 HF,而且亦是為了用以吸收反应时生成的水分。

【4】 硝酸银

硝酸银在未中和的可溶性硅酸盐溶液中,能生成溶于硝酸的黄色硅酸银沉淀。



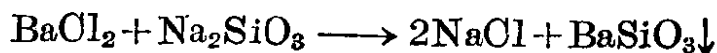
但由于因水解而呈碱性反应之硅酸盐溶液被中和时,即有硅酸析出,因此,所得到的酸性溶液即迅速成为浑浊状。



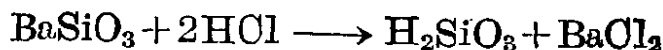
硅酸银沉淀溶解于稀酸和稀氨液中。

【5】 氯化钡

氯化钡与硅酸盐作用时,生成白色硅酸钡沉淀。氯化钙亦有相似的反应生成。

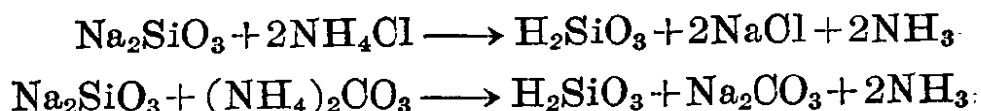


酸可将硅酸钡沉淀分解而生成胶状的硅酸。

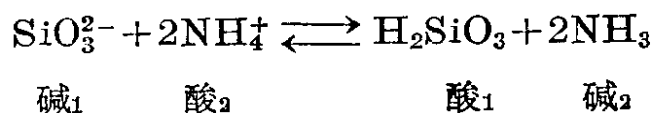


【6】 铵盐

铵盐(氯化铵、碳酸铵等)遇可溶性硅酸盐溶液,即有胶状硅酸析出(较用酸沉淀来得完全)。



注 上列反应的本质是



这里的 NH_4^+ 离子是作用为一个酸。

【7】 氢氧化镉

过量的氢氧化镉(新鲜制备的),在加热时,可使硅酸从可溶性硅酸盐溶液中完全沉淀出来(F^- 离子不妨碍这个反应)。



【8】 磷酸盐

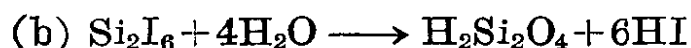
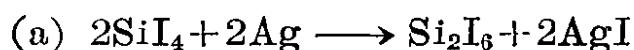
硅酸盐与磷酸盐珠灼烧,只有硅酸盐的主要部分溶解于珠中,硅酸则仍残留为不溶物,并生成脊柱状的不规则形态,故这一反应称为“硅酸骨架”的生成反应;但硅酸有时显著溶解于磷酸盐珠中,此时则无骨架形成;同时某些金属的氧化物(SnO_2)不溶于磷酸盐,故无硅酸时亦能生成“骨架”,因此这个反应不能用以肯定证明硅酸的存在与否。

【9】 亚甲蓝

取试液一滴放在玻片上,加浓盐酸蒸发干涸,将玻片浸在水中以溶去残渣中可溶解的盐,取出,再放在亚甲蓝溶液中 15 分钟,然后用水冲洗。如有 SiO_3^{2-} 离子存在时,则在显微镜下可看出胶状硅酸沉淀的边缘呈现蓝色。

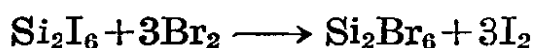
【10】 Ag

四碘化硅和银共加热至 300°C ,即有六碘乙硅烷生成,将后者在冰水中水解,则形成硅草酸。

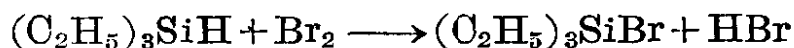


【11】 Br_2

(1) 六碘乙硅烷与溴反应,即生成六溴乙硅烷和碘。

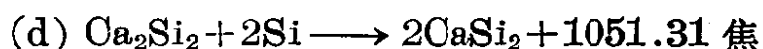
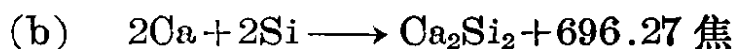
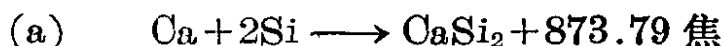


(2) 溴和三乙基甲硅烷可发生非常激烈的反应, 形成氢溴酸和溴化三乙基硅。在反应过程中, 必须注意徐徐加溴, 同时反应混和物应有良好的冷却。



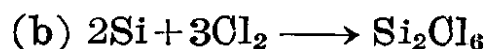
【12】 Ca

当钙和硅作用时, 有各种硅化钙形成, 同时放出不同的热量。



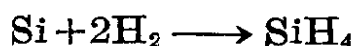
【13】 Cl₂

当氯通入已加热至 300~310°C 的纯硅上, 即生成由 80% 四氯化硅和约 20% 六氯化二硅(六氯乙硅烷)组成的混和物, 并约有 1% 的八氯化三硅(八氯丙硅烷)。

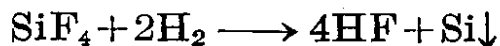


【14】 H₂

(1) 当硅放在坚硬的试管中, 并加热至其熔点时, 即以氢气通入该试管中, 结果有甲硅烷形成。



(2) 四氟化硅可被氢分解而形成氟化氢和硅。

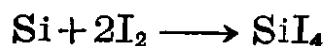


(3) 二氧化硅遇氢即部分地还原, 反应的开始温度常在 1350~1400°C 之间。



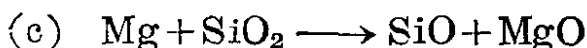
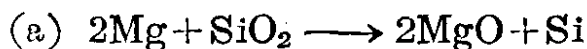
【15】 I₂

在二氧化碳气流下, 将碘蒸气通入加热至红热的硅上, 则在其所用的试管之冷处, 可收集到白色四碘化硅结晶。



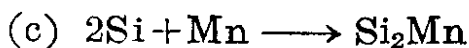
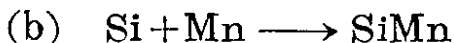
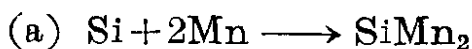
【16】 Mg

镁的粉末在空气参加的情况下甚易还原二氧化硅(无需在反应时加热)。反应结果,可得硅化镁和一氧化硅等副产品。



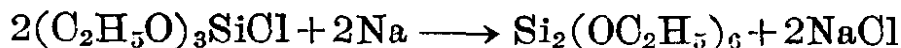
【17】 Mn

当硅与锰在 Moissan 电炉中作用时,即有下列硅化物形成。



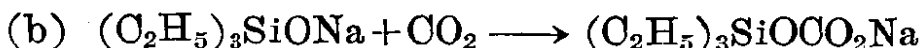
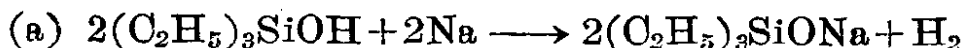
【18】 Na

氯化三乙氧基硅和金属钠置于封闭管中,共加热至 260°C,可发生孚兹(Wartzt)反应,形成六乙氧基乙硅烷。



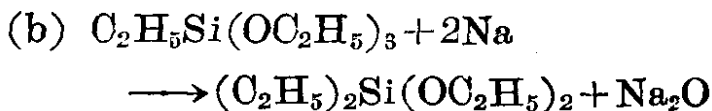
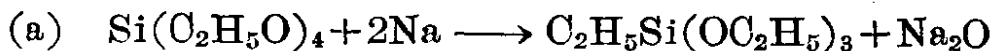
【19】 Na + CO₂

当钠与三乙基甲硅醇反应,先生成氢气和含钠化合物(a),后者再与二氧化碳作用,即发生下述(b)反应。



【20】 Na + Zn(C₂H₅)₂

钠和二乙基锌可还原四乙氧基硅,先生成乙基三乙氧基硅,并进一步形成二乙基二乙氧基硅。

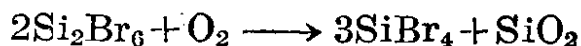


【21】 O₂

(1) 当硅与氧作用而形成一氧化硅时,即有热量放出,且后者已被测得。

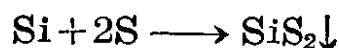


(2) 当氧气在 250°C 以上的温度下通过六溴乙硅烷 (系以氧和溴的混合物与硅化钙在 180~200°C 作用而得) 时, 则有下列反应产物形成。



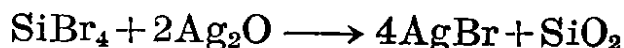
【22】 S

当无定形硅与硫加热至 150°C 时, 即有二硫化硅形成。



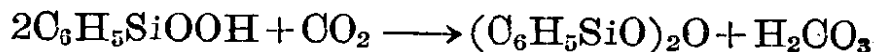
【23】 Ag₂O

当氧化银和四溴化硅共回流 30 小时后, 即有溴化银和二氧化硅形成。



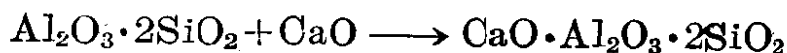
【24】 CO₂

二氧化碳与无水乙醇中的干燥苯基甲硅酸作用, 即有下列反应发生, 生成物为苯基甲硅酸酐。



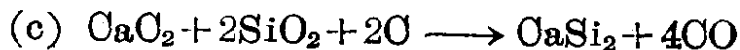
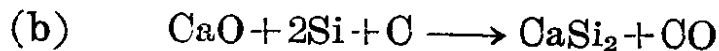
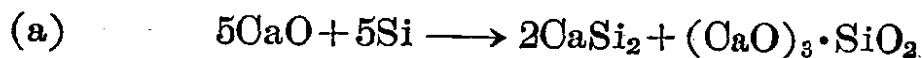
【25】 CaO

高岭土与氧化钙经媒介失水后, 即有下列反应产物形成。



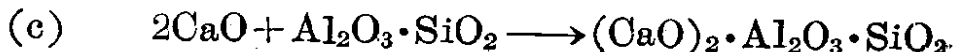
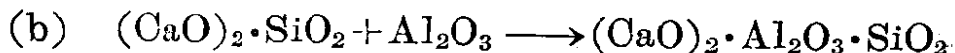
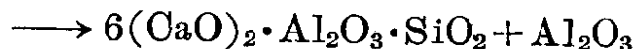
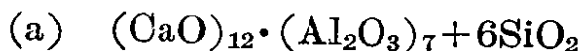
【26】 CaO、CaC₂、SiO₂、C

下列反应都可以制成硅化钙。



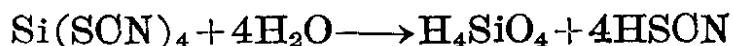
【27】 CaO·Al₂O₃

矿物 (CaO)₂·Al₂O₃·SiO₂ 可以在固体状态中合成。

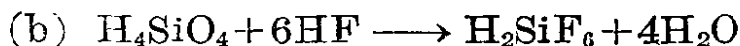
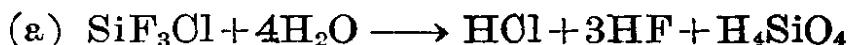


【28】 H₂O

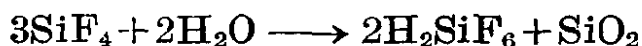
(1) 硫氰酸硅可被潮湿的空气分解, 而生成硫氰酸和原硅酸。



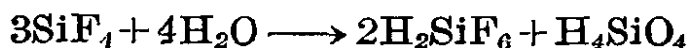
(2) 当一氯三氟化硅(系加热六氟化二硅和氯而得)在常温时被过量的水水解后, 即有下列反应发生。



(3) 当水与四氟化硅气雾作用时, 即有下列产物形成。



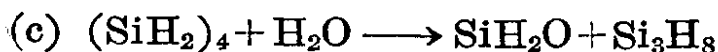
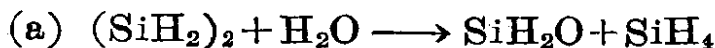
(4) 当四氟化硅水解后所形成的硅酸胶, 经过滤并在空气中干燥数星期后, 结果呈极柔软而又膨胀的状态, 同时密度变为 1.018 克/厘米³。



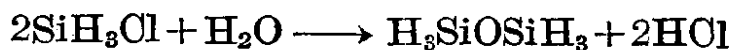
(5) 固溶体硅氟仿可被水分解。



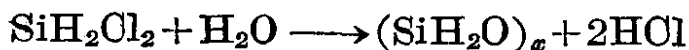
(6) (SiH₂)_n 能迅速地水解而形成下列产物。



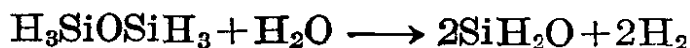
(7) 当一氯甲硅烷用水处理后, 即有挥发性的二甲硅醚形成, 后者的沸点为 -15.2°C。



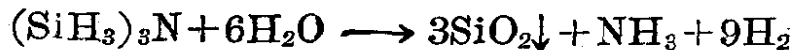
(8) 二氯甲硅烷水解后即形成 (SiH₂O)_x, 假定反应在苯中进行, 则式中的 x 值约为 6。



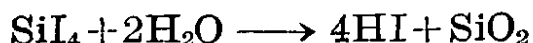
(9) 二甲硅醚可被水分解。



(10) 三甲硅胺在水中起剧烈的分解。



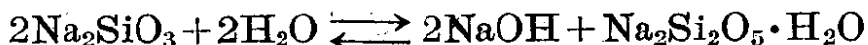
(11) 四碘化硅可被水分解, 并有二氧化硅和氢碘酸形成。



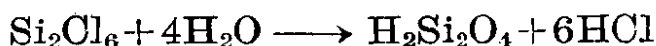
(12) 当无水焦硅酸钾($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)与水在 400°C 加热时, 即有下列反应产物生成。



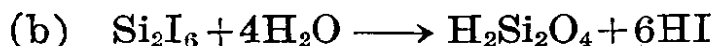
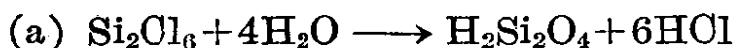
(13) 当硅酸盐水解后, 即有下列产物生成。



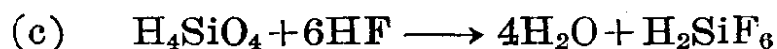
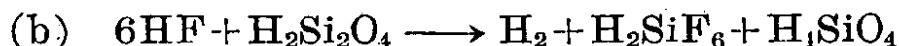
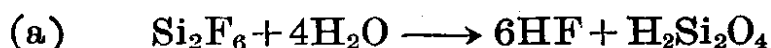
(14) 当六氯乙硅烷与水作用时, 即有硅代草酸形成。



(15) 当六氯乙硅烷或六碘乙硅烷水解时, 即有下列产物形成。



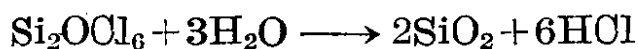
(16) 当六氟乙硅烷在水中水解时, 即有下列反应产物形成。



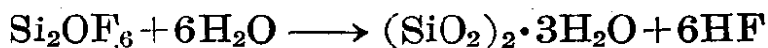
(17) 当三氟三氯二甲硅醚(系 Si_2Cl_6 经 Swarts 反应氟化制得)水解后, 即有下列反应产物形成。



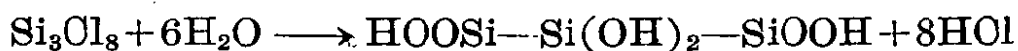
(18) 六氯二甲硅醚可被水剧烈地分解, 结果有二氧化硅沉出, 同时有氯化氢放出。



(19) 当六氟二甲硅醚(系 Si_2Cl_6 经 Swarts 反应氟化制得)暴露于潮湿的空气中, 即行水解为下列产物。

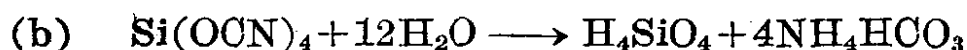


(20) 八氯丙硅烷与大气中的水分作用后, 即水解为下列产物。



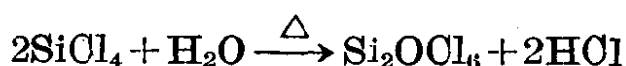
(21) 四氯化硅与异氰酸银在苯中作用时, 即生成二种氰酸硅, 一为低沸点液体; 一为高沸点液体。在水解时, 低沸点液体则发生

剧烈的反应,同时生成的二氧化硅,由于它在酸性溶液中的关系,致大部分被凝结(a);高沸点液体的水解反应比较缓慢,且所得到的二氧化硅呈溶胶状(b)。



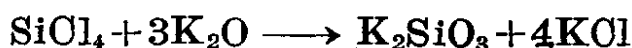
【29】 $\text{H}_2\text{O} + \text{热}$

当四氯化硅通过热的瓷管时,即有下列产物生成。



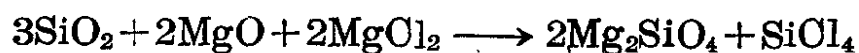
【30】 K_2O

四氯化硅与熔化的氧化钾作用后,生成下列的反应产物。



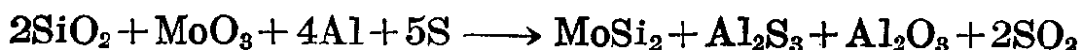
【31】 $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$

当二氧化硅、氧化镁和氯化镁的混合物加热数小时后,即有原硅酸镁形成。



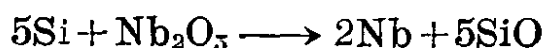
【32】 $\text{MoO}_3 + \text{Al} + \text{S}$

将三氧化钼、铝、硫与二氧化硅混和后,经电炉(或铝热法)加热后,可制得二硅化钼。



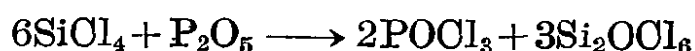
【33】 Nb_2O_5

当以化学计量的硅粉与五氧化二铌在真空中加热至 $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ 时,即有一氧化硅形成。

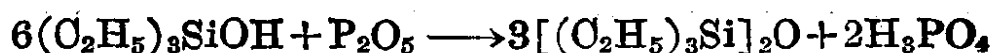


【34】 P_2O_5

(1) 当四氯化硅通至高热的五氧化二磷上,即有三氯氧化磷和六氯二甲硅醚形成,但二者很难分离。

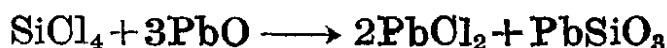


(2) 当五氧化二磷与三乙基甲硅醇强烈反应时,后者即失水而形成氧化(双)三乙基硅。



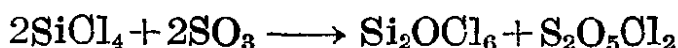
[35] PbO

当四氯化硅通至徐徐加热的一氧化铅上,再经灼烧时,即有氯化铅和硅酸铅形成。



[36] SO₃

(1) 三氧化硫与四氯化硅作用时,即有下列反应生成。

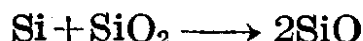


(2) 当加热三乙基甲硅醇与发烟硫酸反应时,即形成乙基甲硅酸、乙烯、氢气和二氧化硫。

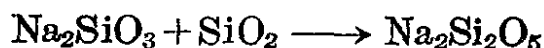


[37] SiO₂

(1) 当硅和二氧化硅在 1000°C 以上作用时,即有挥发性一氧化硅形成。

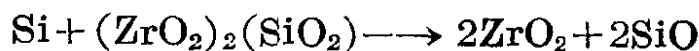


(2) 在 Na_2SiO_3 - SiO_2 系统中,只有伴有一个化合物的单纯形式焦硅酸钠($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$),而没有固溶体。



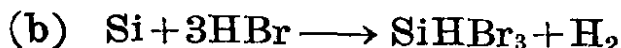
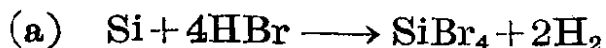
[38] (ZrO₂)₂·(SiO₂)

以化学量的硅粉与粘土、矿渣和耐火材料混合,并将其在真空中加热至 1250~1450°C,则它们中的二氧化硅即转化成一氧化硅气体。



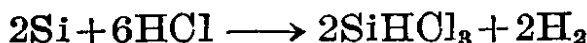
[39] HBr

溴化氢气体与粉末化的硅结晶在 360°C 时,二者将发生迅速的反应。当温度上升时,则所生成的四溴化硅比例增加(a);同时,硅溴仿(SiHBr_3)减少(b)。



[40] HCl

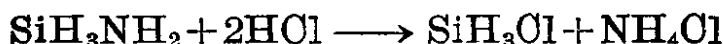
(1) 结晶性硅在干燥的氯化氢气流中加热时, 即形成硅氯仿(SiHCl_3)。



(2) 干燥的氯化氢作用于无定形硅时, 即有下列反应物形成。



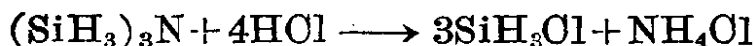
(3) 在室温时, 甲硅胺与氯化氢作用, 即有如下反应形成。



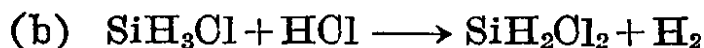
(4) 在室温时, 二甲硅胺与氯化氢作用时, 即有下列产物形成。



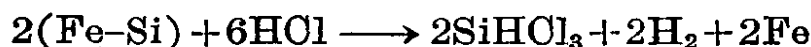
(5) 在室温时, 三甲硅胺与氯化氢作用时, 即有下列反应产物形成。



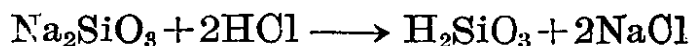
(6) 在室温情况下, 氯化氢与甲硅烷作用时, 或假定有氯化铝作为催化剂而共缓和加热时, 则有下列反应产物生成。



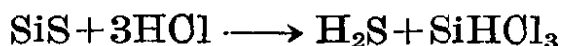
(7) 在 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ 时, 将干燥的氯化氢通至 Fe-Si 上时, 即有硅氯仿形成。



(8) 当任何硅酸盐加上盐酸后, 即有硅酸和氯化钠形成。

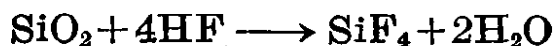


(9) 当干燥的氯化氢与黄色 SiS 作用时, 即有硅氯仿形成。



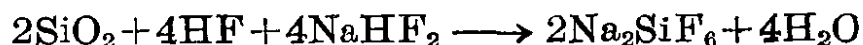
[41] HF

当细微的石英在不加热情况下与氟化氢作用时, 即有四氟化硅形成。



[42] HF + NaHF₂

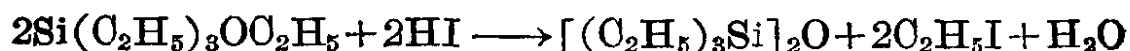
二氧化硅遇氢氟酸和氟氢化钠后, 即有氟硅酸钠生成。

**[43] HI**

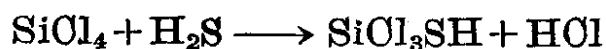
(1) 当碘化氢和氢气通入管中置有加热的硅后, 则在管的冷的部位即有四碘化硅晶体析出, 另有一些液体可移出, 经蒸馏后, 即得三碘甲硅烷。它是无色、具有折射性的重质液体, 沸点 220°C。



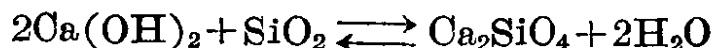
(2) 三乙基乙氧基硅可被浓的氢碘酸还原成氧化(双)三乙基硅和碘乙烷。

**[44] H₂S**

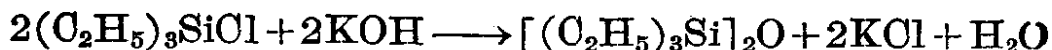
当硫化氢和四氯化硅通至红热的 U 形瓷管中达数日后, 则在冷管中有小量的三氯甲硅硫醇形成。

**[45] Ca(OH)₂**

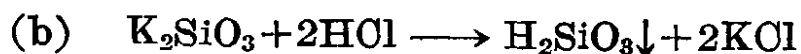
硅胶在 30°C 时徐徐溶解于稀的氢氧化钙溶液中, 其溶解度和溶解的速度与温度成比例。反应结果生成硅酸盐。

**[46] KOH**

氢氧化钾与氯化三乙基硅反应, 生成氧化(双)三乙基硅。

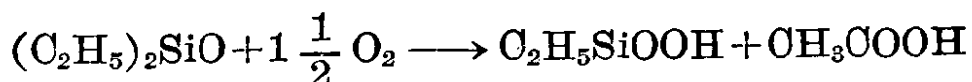
**[47] KOH + HCl**

将纯粹的二氧化硅溶解于氢氧化钾中, 然后再加入过量的盐酸, 并用渗透法将氯化物由液体中完全除去, 则得硅酸。

**[48] KOH + O₂**

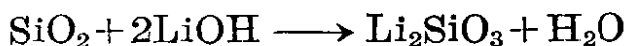
当煮沸的氧化二乙基硅与浓的氢氧化钾溶液反应后, 即形成

乙基甲硅酸和乙酸。



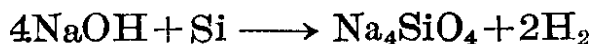
[49] LiOH

当新鲜沉淀的二氧化硅在常温下与氢氧化锂消化时, 则有硅酸锂溶液生成。

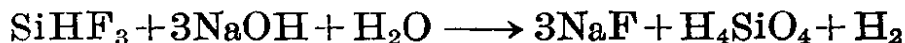


[50] NaOH

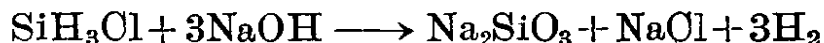
(1) 苛性钠与硅作用时, 即有氢和原硅酸钠形成。



(2) 当硅氟仿溶解于氢氧化钠溶液时, 即有氢放出。



(3) 当一氯甲硅烷与氢氧化钠处理时, 则氢将定量地放出。



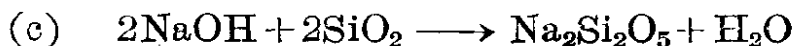
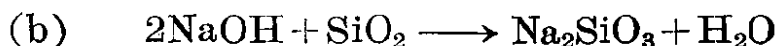
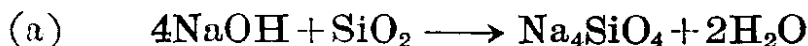
(4) 金属的氟硅酸盐在热的碱溶液中作用时, 即有金属氟化物、碱金属氟化物和二氧化硅形成。



(5) 氟硅酸钠溶液被氢氧化钠中和时, 即有下列反应产物生成。



(6) 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 体系中, 常有三种化合物形成, 一为原硅酸盐 (Na_4SiO_4), 具有不一致的熔点 (1120 ± 5) $^\circ\text{C}$; 二为硅酸盐 (Na_2SiO_3), 熔点为 (1089 ± 0.5) $^\circ\text{C}$; 三为焦硅酸盐 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), 熔点为 (874 ± 1) $^\circ\text{C}$ 。



(7) 当六氯乙硅烷与氢氧化钠溶液共振摇时, 即有氯化钠和硅酸钠形成。

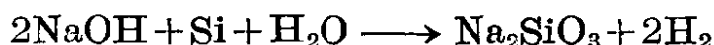


(8) 当乙硅烷气体与氢氧化钠水溶液作用时, 即有氢气和硅酸钠形成。



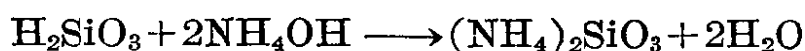
[51] $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$

当硅和水加入至氢氧化钠溶液中时, 即有氢气放出, 其主要的反应如下:

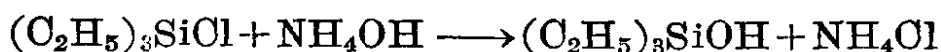


[52] NH_4OH

(1) 硅酸与氢氧化铵作用时, 即有下列反应产物形成。

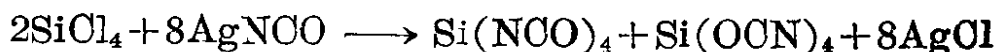


(2) 当氯化三乙基硅慢慢地滴加至氢氧化铵中, 即生成三乙基甲硅醇和氯化铵, 并有热量放出。



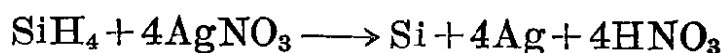
[53] AgNCO

四氯化硅加至纯苯中(混悬有细微粉末状的异氰酸银), 并予以剧烈振摇达 15 分钟, 然后将此放在蒸汽浴上加热半小时, 并经过滤后, 再用苯洗涤数次, 最后有粗糙之硅的氰酸盐形成。



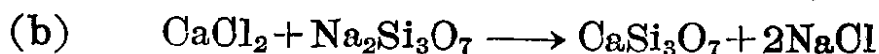
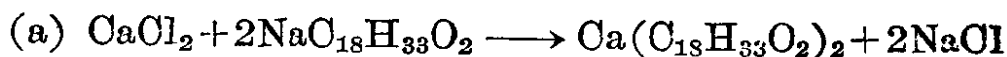
[54] AgNO_3

甲硅烷能立即还原硝酸银溶液。



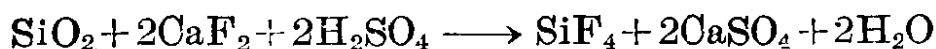
[55] CaCl_2

当硅酸皂加至硬水中时, 则硅酸钠和油酸钠即与钙离子发生作用, 二者当加入过量时, 则硬水将消耗其二者之一(或二者都消耗)而变软。

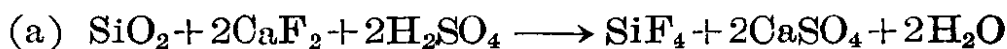


[56] $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

(1) 将硫酸滴至砂和氟化钙的粉末混合物中, 即有四氟化硅形成。

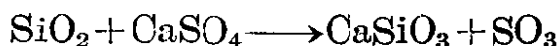


(2) 当二氧化硅、氟化钙和硫酸的混合物共加热时, 即有四氟化硅形成(a)。当加至红热时, 四氟化硅即转变为三氟化硅(b)。



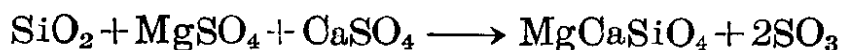
【57】 CaSO₄

二氧化硅与硫酸钙作用时, 即生成下列的反应产物。



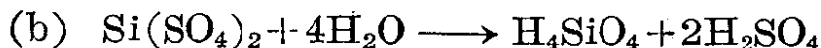
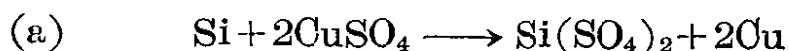
【58】 CaSO₄ + MgSO₄

二氧化硅与硫酸镁和硫酸钙作用时, 即有下列反应产物生成。

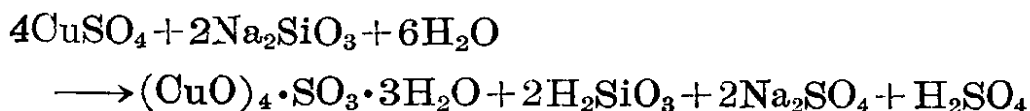


【59】 CuSO₄

(1) 根据电势序, 金属硅能迅速地从锡、铅、铜、银和汞等盐类中置换出其相应的金属来。但与硫酸铜作用时, 则由于进一步发生反应而形成不溶解的胶状硅酸。

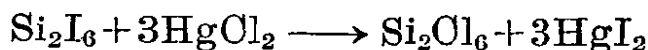


(2) 硫酸铜溶液(0.1 摩/升) 和硅酸钠溶液在沸点温度混合时, 即有淡至黑蓝色碱式硫酸盐沉淀形成, 后者吸着二氧化硅。



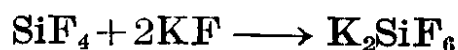
【60】 HgCl₂

六碘乙硅烷与氯化汞作用时, 即有相当量的热放出, 同时有六氯乙硅烷和碘化汞形成。



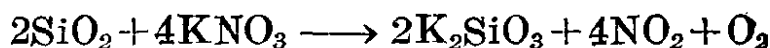
【61】 KF

当四氟化硅与氟化钾作用时, 即有如下反应产物生成。



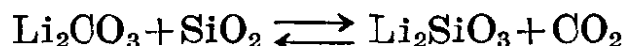
【62】 KNO₃

硝酸钾与石英在高温情况下作用时, 即有硅酸钾形成。



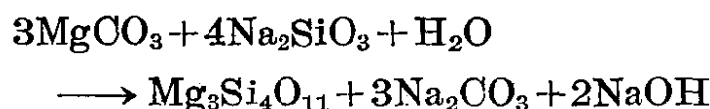
【63】 Li_2CO_3

碳酸锂与二氧化硅作用时, 形成不稳定的平衡混合物。



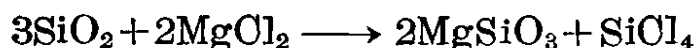
【64】 $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

硅酸钠的稀溶液与碳酸镁在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 加热时, 即有下列反应产物生成。



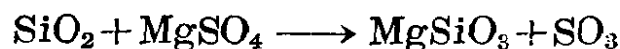
【65】 MgCl_2

将二氧化硅、氯化镁和氯化铵的混合物加热后, 即有硅酸镁形成。氯化铵在这里是作为一个稀释剂。



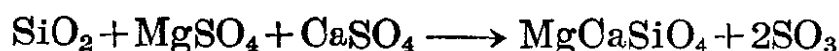
【66】 MgSO_4

二氧化硅与硫酸镁作用时, 即有下列反应产物形成。



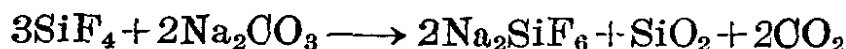
【67】 $\text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4$

二氧化硅与硫酸镁和硫酸钙作用时, 即有下列反应产物形成。

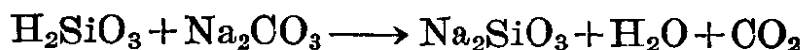


【68】 Na_2CO_3

(1) 当碳酸钠与四氟化硅作用时, 即有下列反应产物生成。

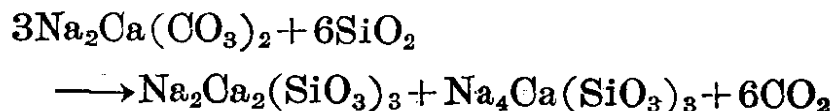


(2) 不溶解的硅酸残渣与纯碳酸钠煮沸时, 即有可溶性的硅酸钠形成。



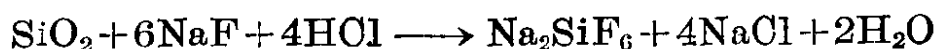
【69】 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

当碳酸钙钠与二氧化硅作用时, 即发生下列的反应。



[70] NaF + HCl

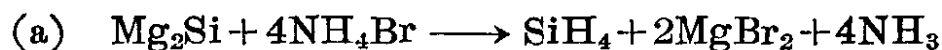
通常在测定水玻璃中的二氧化硅时所用 Siegel 法的改良法, 是根据下列反应进行的:

**[71] Na₂S**

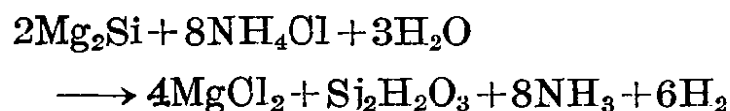
将二硫化硅与硫化钠共熔化时, 即有下列产物形成。

**[72] NH₄Br**

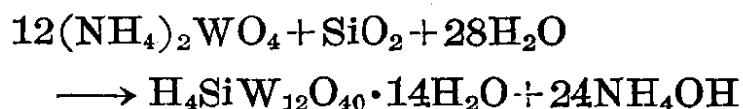
当硅化镁在低温时投入溴化铵(在液氨中)溶液中后, 则可得甲硅烷和乙硅烷[产量可达(70~80)%]。

**[73] NH₄Cl + H₂O**

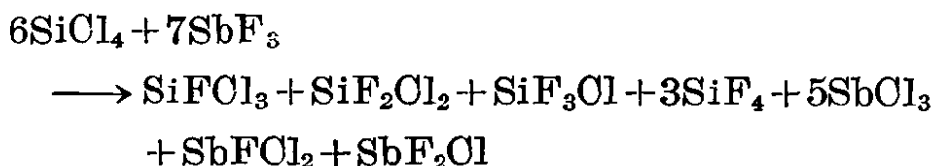
硅化镁与氯化铵溶液作用后, 即有下列反应产物生成。

**[74] (NH₄)₂WO₄**

当胶凝硅石与钨酸铵共煮沸时, 即有含 14 分子水的硅钨酸结晶生成。

**[75] SbF₃**

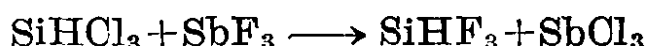
(1) 四氯化硅经升华的三氟化锑氟化(以五氯化锑为催化剂)后, 即有下列反应产物形成。



(2) 当硅氯仿在封闭的器皿中与三氟化锑微温时, 即有四氟化硅形成。

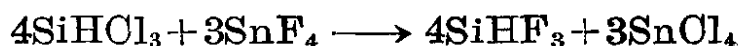


(3) 当硅氯仿在五氯化锑(作为催化剂)参加下, 徐徐与三氟化锑加温时, 则有下列反应产物生成。



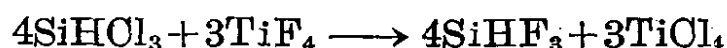
[76] SnF_4

当硅氯仿与氟化锡作用时, 即有硅氟仿形成。



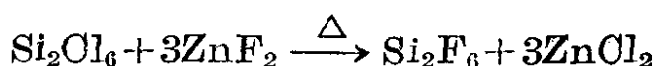
[77] TiF_4

当硅氯仿与四氟化钛作用时, 即有下列反应产物生成。



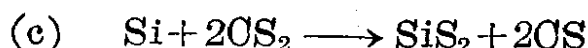
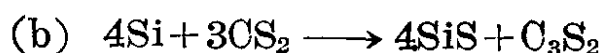
[78] ZnF_2 + 热

当无水氟化锌加至新鲜蒸馏的六氯乙硅烷中后, 并予以徐徐加热, 则有六氟乙硅烷形成。



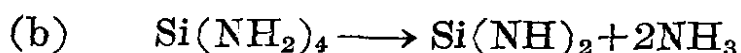
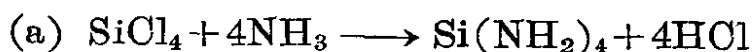
[79] CS_2

当二硫化碳与已加热(在电炉上)至约 1000°C 的过量硅作用时, 则在其所用器皿的底部形成黄色粉状一硫化硅的沉淀, 同时又生成二硫化硅、一硫化碳[(a)~(c)]。此外, 还可能有二硫化三碳(b)。纯化的一硫化硅可在 1000°C 真空下经升华制得。

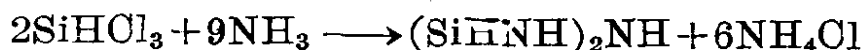


[80] NH_3

(1) 当氨的苯溶液与四氯化硅放在一起时, 即有四氨基硅形成, 后者常徐徐分解为二亚氨基硅。

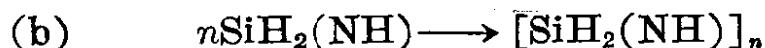
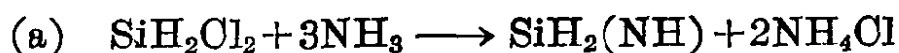


(2) 硅氯仿与过量的氨作用时, 即有下列反应产物形成。

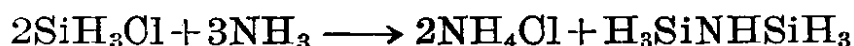


(3) 在室温时, 二氯甲硅烷与氨作用时, 即有 $\text{SiH}_2(\text{NH})$ 形

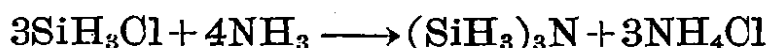
成, 后者乃立即聚合起来。



(4) 当一氯甲硅烷与过量的氨作用时, 即有下列反应产物形成。



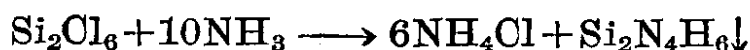
(5) 当一氯甲硅烷与氨作用时, 即形成三甲硅胺, 后者系挥发物, 倘暴露于空气中即燃烧。



(6) 当硫化硅与液氨作用时, 即有二亚氨基硅形成。

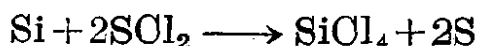


(7) 在低温时, 六氯乙硅烷与液氨作用, 即有白色物二(亚氨基氨基)乙硅烷形成, 后者对氧和水蒸汽极为敏感。



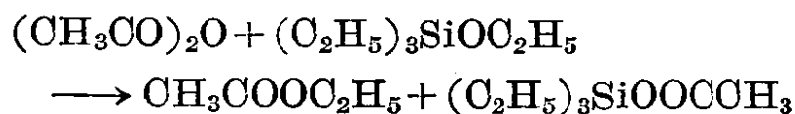
【81】 SiCl_2

当二氯化硫通入微热的硅上时, 即产生白热光并有四氯化硅和硫生成



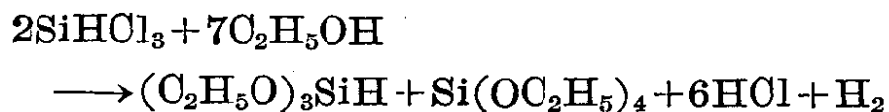
【82】 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

当乙(酸)酐和三乙基乙氧基硅置于封闭管中加热至 280°C , 即有下列反应发生。

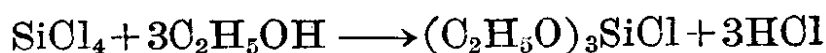


【83】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(1) 将无水乙醇加入三氯甲硅烷中, 氯化氢随即释放出来。将剩留的反应产物再经分馏, 即得三乙氧基甲硅烷和四乙氧基硅。

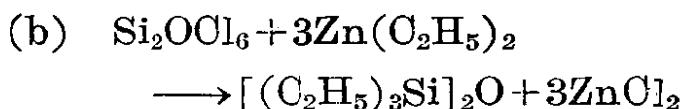
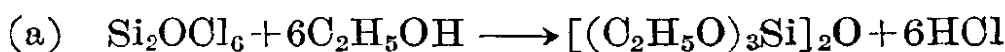


(2) 当 3 摩无水乙醇滴加至 1 摩四氯化硅中时, 反应甚易发生。反应产物可在 156°C 分馏, 即得氯化三乙氧基硅。



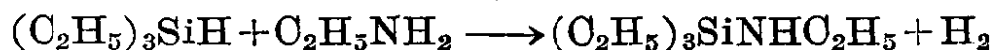
[84] $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

六氯二甲硅醚与乙醇或二乙基锌在 180°C 共加热后, 即形成氧化(双)三乙氧基硅, 或氧化(双)三乙基硅。



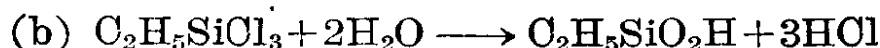
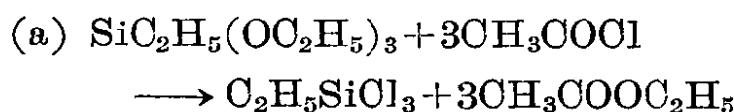
[85] $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

三乙基甲硅烷在锂的催化下与乙胺溶液反应, 生成三乙基乙氨基硅, 同时有氢气放出。

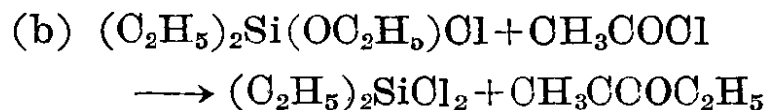
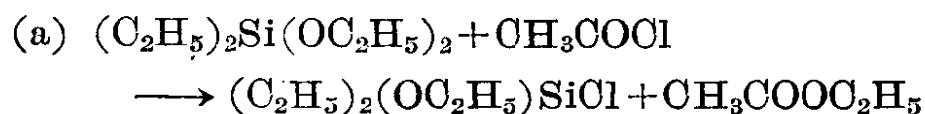


[86] CH_3COCl

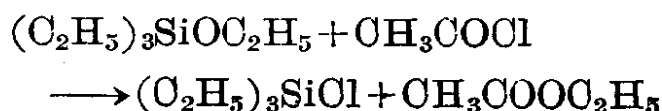
(1) 在封闭管中, 三乙氧基乙基硅与乙酰氯反应, 其生成物三氯化乙基硅可被水解成乙基甲硅酸。



(2) 二乙基二乙氧基硅和乙酰氯置于封闭管中加热至 200°C 时, 其中有一个或二个乙氧基可被氯取代而成为氯化二乙基一乙氧基硅和二氯化二乙基硅。



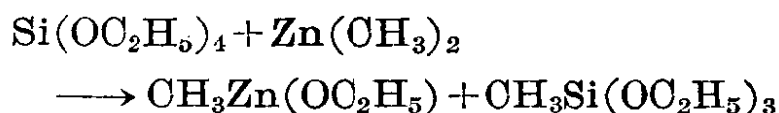
(3) 当乙酰氯和三乙基一氧基硅置于封闭管中加热至 100°C 时, 即形成氯化三乙基硅和乙酸乙酯。



[87] $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$

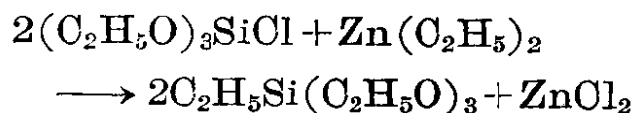
将四乙氧基硅和二甲基锌置于封闭管(必须不断振摇)中, 于

300°C 加热, 即有一甲基三乙氧基硅和甲基乙氧基锌生成。

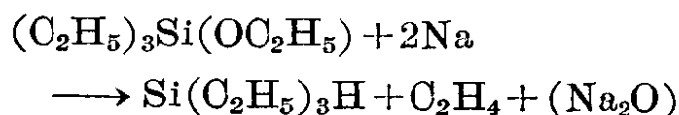


【88】 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

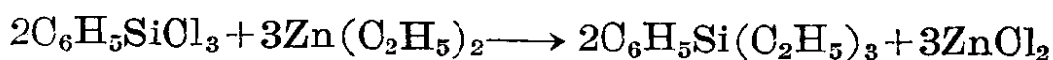
(1) 在钠的存在下, 氯化三乙氧基硅和二乙基锌经小心加热后, 其反应过程中可有氯乙烷和烃类释出, 经几次分馏后, 取沸程为 159~162°C 范围的馏份, 其中绝大部分是三乙氧基一乙基硅。



(2) 三乙基一乙氧基硅能被二乙基锌和钠部分还原为三乙基甲硅烷和乙烯。

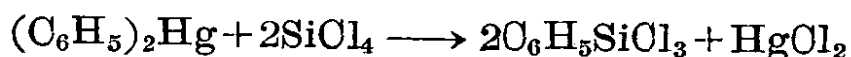


(3) 三氯化苯基硅与二乙基锌于 175°C 长时间加热后, 即生成三乙基一苯基硅和氯化锌。



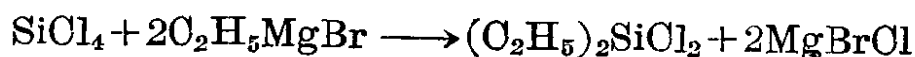
【89】 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$

当二苯汞和四氯化硅置于封闭管中 300°C 加热, 即形成三氯化苯基硅和氯化汞。



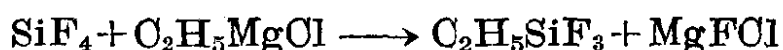
【90】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$

四氯化硅与溴化乙基镁作用后, 即形成二氯化二乙基硅。通常在制取该化学物时, 必须将其从反应后的混合产物中, 在尽可能低的温度下分离出来。因为, 由于镁盐的存在, 往往在常压蒸馏时可使二氯化二乙基硅分解, 所以在蒸馏前必须除去固体的一氯一溴化镁。



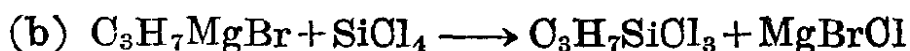
【91】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$

四氯化硅与乙醚溶液中的氯化乙基镁作用时, 可发生强烈的反应, 其生成的产物有三氯化乙基硅。该反应在 1 小时内即完成。



[92] $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Mg}$

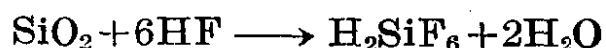
将溴丙烷和镁作用后, 制得的格氏试剂 (Grignard reagent) 加至冷的四氯化硅乙醚溶液中, 并于水浴上加热, 即有三氯化正丙基硅生成。



氟硅酸根离子 $[\text{SiF}_6]^{2-}$

大多数金属的氟硅酸盐均溶解于水, 但钡和钾的氟硅酸盐则难溶于水。

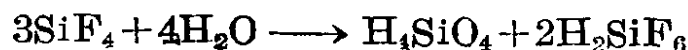
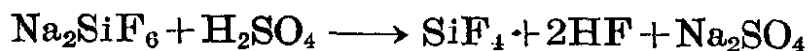
氟硅酸(H_2SiF_6)的溶液通常以四氯化硅作用于水而得, 亦可将二氧化硅溶解于氢氟酸而得。



氟硅酸根离子的反应

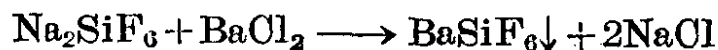
[1] 浓硫酸

将浓硫酸与固体氟硅酸盐共加热时, 即有四氯化硅和氟化氢放出。倘反应在白金或铅制的坩埚中进行, 则其所放出的气体将腐蚀玻璃, 且可使水变为浑浊(由于形成硅酸之故)。



[2] 氯化钡溶液

氯化钡溶液与氟硅酸盐作用后, 即有白色氟硅酸钡(BaSiF_6)结晶性沉淀形成。此沉淀难溶于水(25°C 时 0.25 克/升), 不溶于稀盐酸。氟硅酸钡与硫酸钡有显著的区别, 因前者可根据与浓硫酸在铅制坩埚中共加热时, 放出的氟化氢和四氯化硅而证明。

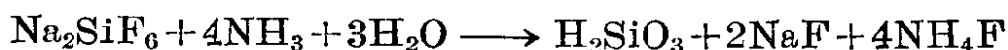


【3】 氯化钾溶液

在浓溶液中,氯化钾与氟硅酸盐作用时,即有白色凝胶状氟硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀形成。此沉淀微溶于水(25°C 时 1.77 克/升),较小溶于 50% 乙醇中。

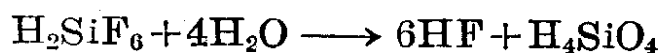
【4】 氨溶液

氨溶液与氟硅酸钠作用时,即有分解反应发生,并有凝胶状硅酸析出。



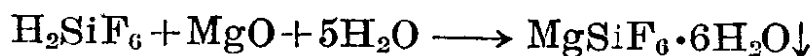
【5】 H_2O

氟硅酸可被水水解。



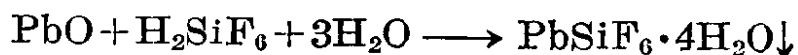
【6】 MgO

氧化镁溶解于(10~20)% 氟硅酸(常应用 10% 的过量)中,将所得的溶液予以浓缩,然后用乙醇沉淀,则有六水合物形成。



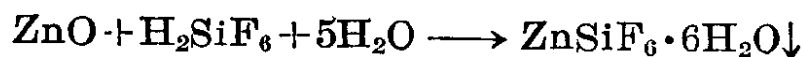
【7】 PbO

将一氧化铅溶解于(10~20)% 氟硅酸(常应用 10% 的过量)中,然后冷却其过饱和溶液,即有结晶析出。



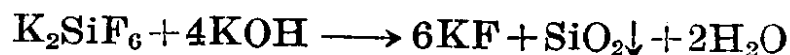
【8】 ZnO

将氧化锌溶解于(10~20)% 氟硅酸(常应用 10% 的过量)中,然后加乙醇使之结晶,则有下列反应产物形成。



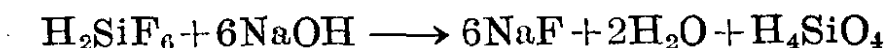
【9】 KOH

当氟硅酸钾定量地与氢氧化钾水溶液作用时,可用下列方程式表示之。



【10】 NaOH

(1) 在普通情况下,氟硅酸与氢氧化钠作用时,即有氟化钠、水和原硅酸形成。



(2) 金属的氟硅酸盐在热的碱性溶液中即行分解, 并生成金属氟化物、碱金属氟化物和二氧化硅。

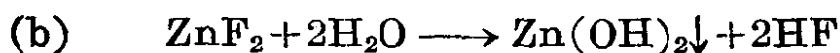
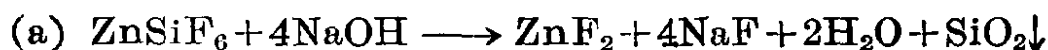


(3) 氢氧化钠稀溶液能溶解氟硅酸钡, 并发生如下反应。



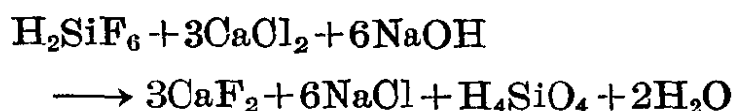
【11】 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$

当氟硅酸盐的两性物质与碱性溶液作用时, 结果发生下列的反应。



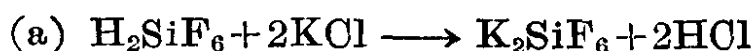
【12】 $\text{NaOH} + \text{CaCl}_2$

当氟硅酸在过量的氯化钙中性溶液存在下, 用氢氧化钠滴定时, 即有原硅酸形成。



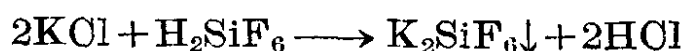
【13】 $\text{NaOH} + \text{KCl}$

氟硅酸经加入冰和过量的氯化钾后, 再用氢氧化钠滴定, 即可定量测定。



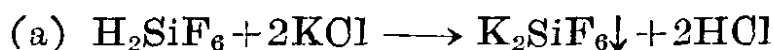
【14】 KCl

中性盐与氟硅酸能迅速而定量地发生作用, 结果有不溶性之氟硅酸盐形成。



【15】 $\text{KCl} + \text{NaOH}$

在过量的氯化钾存在下, 氟硅酸可以用氢氧化钠定量地滴定。溶液必须用冰冷却。



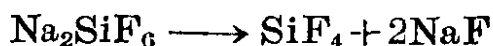
【16】 Na_2CO_3

当应用商业上的氟硅酸钠作为杀虫剂时，则往往产生不同的效果，这是由于它含有不同量的氟化钠或碳酸钠之故（后者亦能产生氟化钠），以致损害柔弱的簇叶。



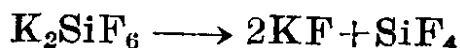
【17】 加热

氟硅酸盐加热时，即分解为四氟化硅和金属氟化物，前者可使水滴变浑，后者则具有一般的氟化物反应。



【18】 分解

在氢氟酸参加下，氟硅酸钠或氟硅酸钾即被分解，结果有氟化钾和四氟化硅形成。



高氯酸根离子 ClO_4^-

高氯酸(HClO_4)是氯的含氧酸中最稳定者，同时它是所有已知酸中最强的酸。在高氯酸(0.5摩/升)中它的表观离解度为88%，亦即在相同的条件下，较盐酸的表观离解度要高。高氯酸所呈现的氧化性能较氯酸、次氯酸为弱。

浓的高氯酸是很危险的，它与木炭片、木片、纸片或灰尘接触时常发生爆炸。高氯酸的水溶液可以保存而无危险性。

高氯酸盐是非常稳定的；它们含有的氯是带有7个正电荷，且与高锰酸盐是同晶型的。它的钾盐是由氯酸钾获得，当后者在熔化时，首先有强烈的氧气流放出来，但随后立刻减少。熔化物迅速变为粘稠，且含有氯化钾和高氯酸钾。



然后利用重结晶法将高氯酸钾由很容易溶解的氯化钾中分离

出来。此外,用电解法氧化氯酸盐,亦可制得高氯酸盐。

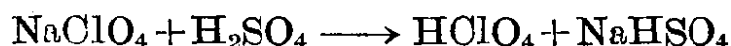
所有的高氯酸盐均溶解于水。

高氯酸根离子的反应

【1】 浓硫酸

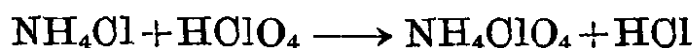
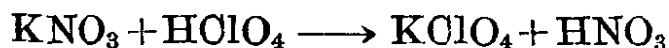
高氯酸与浓硫酸不发生作用,亦不能被锌屑、德瓦达(Devarda)合金(铜:铝:锌=50:45:5)、亚硫酸或亚铁盐的酸性溶液还原为氯化物。

浓硫酸与固体高氯酸盐相遇时,虽然有游离高氯酸释出,但无可见的反应发生;在加热时,有水合高氯酸($\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的烟放出。



【2】 钾盐

钾盐遇高氯酸生成相对不溶解的白色高氯酸钾结晶,后者亦不溶于醇。铵盐亦有相似的沉淀发生。



【3】 硝酸银及氯化钡

硝酸银和氯化钡与高氯酸无沉淀发生。

【4】 TiCl_3 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

三氯化钛、连二亚硫酸以及钒、钼和钨的较低级氧化产物能还原高氯酸盐为氯化物。

【5】 靛蓝(Indigo)

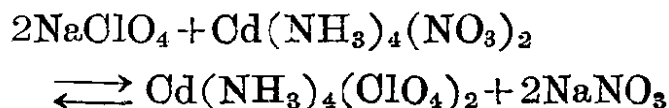
靛蓝与高氯酸盐作用时,即使有酸存在,亦无褪色反应发生(与次氯酸盐和氯酸盐不同)。

【6】 SO_2 、 H_2S 、亚铁盐

二氧化硫、硫化氢、亚铁盐与高氯酸盐均无反应发生(与氯酸盐不同)。

【7】 硝酸镉

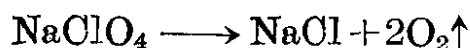
当高氯酸盐溶液遇硝酸镉饱和的溶液(在浓氨溶液中), 即生成白色结晶性高氯酸四氨合镉沉淀。



硫化物会干扰这个反应, 故宜事前除去。

【8】 加热、熔化

高氯酸盐在加热时, 有氯放出和氯化物生成。



假定高氯酸盐与氯化物如氯化锌共熔时, 则有氯放出。如果将放出的氯偕同二氧化碳气流通至碘化钾溶液中, 则碘被析出。

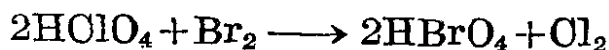
如果检品有硝酸盐存在, 则首先用浓盐酸共同蒸发至干而使硝酸盐分解, 待确无微量的硝酸盐存在时为止。关于这方面的操作, 曾有人推荐先用二氯化锰和浓盐酸共蒸发, 然后再与盐酸蒸发。最后用碳酸钠沉淀锰, 过滤, 并将滤液蒸干, 然后将其残渣与氯化锌熔化, 再来检定高氯酸盐的存在与否。

有时为了从一溶液中分析碱金属, 常需要将高氯酸除去。在这种情况下, 最好将溶液蒸发至干, 然后再与铵盐灼烧。



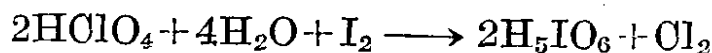
【9】 Br_2

当高氯酸水溶液与气体溴作用时, 即有不稳定的高溴酸和气态氯形成。



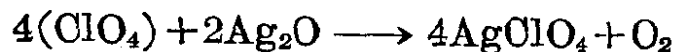
【10】 $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

高氯酸水溶液与碘加热时, 即发生下列的反应而生成仲高碘酸。



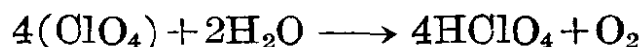
【11】 Ag_2O

四氧化氯的醚溶液与氧化银反应, 即形成高氯酸银。



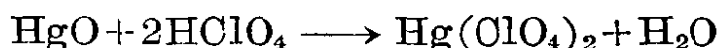
【12】 H₂O

当四氧化氯的醚溶液与水一起振摇时，在水层里即有四氧化氯的水解产物——高氯酸生成。



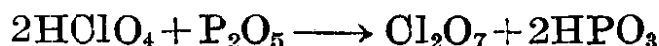
【13】 HgO

当氧化汞和含水高氯酸的混合物共研磨至微有混浊出现，过滤，加几滴高氯酸，然后徐徐加热浓缩，有高氯酸汞形成。



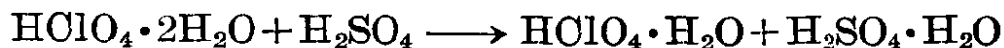
【14】 P₂O₅

高氯酸(吸附在硅藻土上)与五氧化二磷在冷的情况下混合反应时，即生成七氧化二氯。当浓度为 70% 高氯酸水溶液加至五氧化二磷的四氯化碳混悬液中，亦能发生同样的反应。

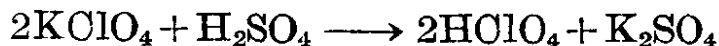


【15】 H₂SO₄

(1) 当二水合高氯酸与浓硫酸或发烟硫酸加热时，则生成一水合高氯酸。

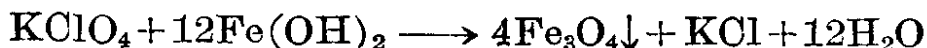


(2) 取 50 克高氯酸钾粉末放入真空蒸馏烧瓶中(安置在油浴上)，然后加入 150~175 克(96~97.5)% 硫酸。将烧瓶与接收器相接，后者被安置于冰与盐的混合物中。反应的温度在 135~145°C 间，压力降至 6666.1~9332.54 帕。当油浴的温度升至 190°C 时，则有高氯酸被馏出，且在接收器中呈液体状态。



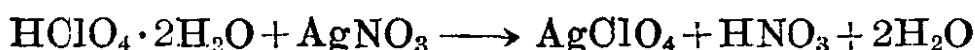
【16】 Fe(OH)₂

当高氯酸钾溶液与氢氧化亚铁共煮沸时，即有下列反应发生。



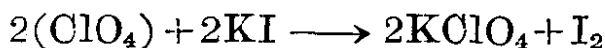
【17】 AgNO₃

当硝酸银与大过量的 72% 高氯酸在热板上加热，直至硝酸被驱走并有高氯酸烟放出时，然后将反应物在 0°C 冷却，离心，并在 150°C 真空中干燥，以除去粘附性的高氯酸，得到无水高氯酸银。



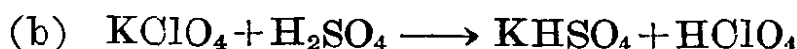
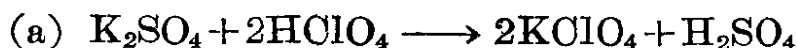
【18】 KI

将四氧化氯的醚溶液加至碘化钾水溶液中, 即有碘释出, 并有高氯酸钾形成。



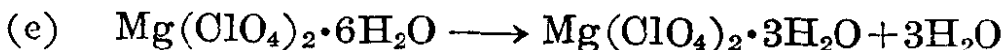
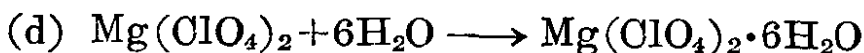
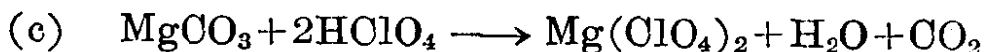
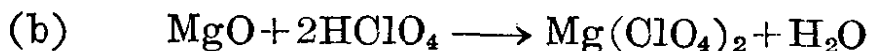
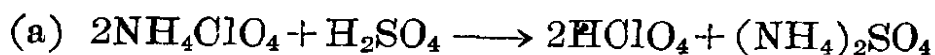
【19】 K_2SO_4

当硫酸钾溶液与过量的高氯酸共蒸发, 即定量地发生复分解作用。如长期蒸发而将高氯酸除去, 则有部分可逆反应发生。



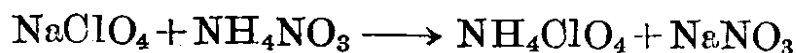
【20】 NH_4ClO_4 、 MgCO_3

高氯酸铵与酸作用后, 即形成高氯酸, 后者加至碳酸镁或氧化镁中即生成高氯酸镁。高氯酸镁则常与水作用成为六水合高氯酸镁。后者倘在 $138 \sim 140^\circ\text{C}$ 的真空中加热 $15 \sim 20$ 小时, 即脱水至三水合高氯酸镁。



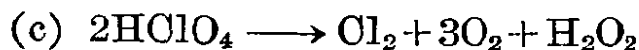
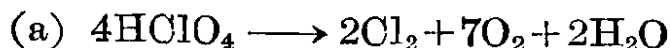
【21】 NH_4NO_3

溶解高氯酸钠(213 份)于小量的水(水尽可能少), 并加入浓硝酸铵溶液(75~77 份), 即有高氯酸铵沉淀形成, 后者经过滤后, 再在热水中进行重结晶。



【22】 加热

(1) 加热浓高氯酸[(70~85)%], 即发生分解, 其主要反应为(a)。第二反应(b)亦可能稍稍发生。

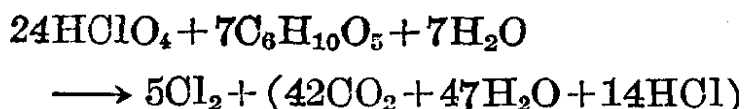


(2) 高氯酸在煮沸时, 即失水, 直至浓度达到 (70~72)% 为止。该浓度的酸再于 203°C 左右蒸馏时, 则还伴有某些分解组份。



【23】 淀粉

高氯酸或高氯酸盐与淀粉和硫酸共加热时, 即有氯释出。这是高氯酸(或高氯酸盐)被还原之故。



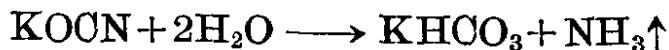
氰酸根离子 OCN^-

氰酸很不稳定, 一般是加热它的聚合体三聚氰酸(HOON)₃而得。它是无色液体, 带有刺激性很强的臭味, 它在水溶液中立刻分解而形成碳酸氢铵。



氰酸盐较氰酸要稳定得多, 它们可以由氰化物氧化而获得。如果单纯将氰化钾在空气中熔化, 则有氰酸钾形成。如果以氰化钾与氧化物或那些能迅速被还原的物质加热时, 则氰化物很易完全变为氰酸盐。

碱金属的氰酸盐在干燥状态下是稳定的, 但能吸收空气中的水分而徐徐变为碱金属的重碳酸盐和氨。



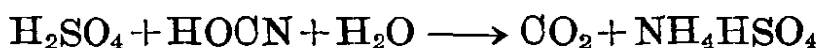
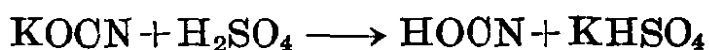
碱金属和碱土金属的氰酸盐均溶解于水; 银、亚汞、铅和铜的氰酸盐均不溶于水; 所有氰酸盐均溶于硝酸。

氰酸根离子的反应

【1】 稀硫酸

稀硫酸可立刻使氰酸盐析出游离的氰酸, 后者分解为氨和二

氧化碳;而氨与硫酸作用,生成硫酸铵。



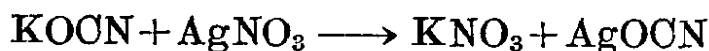
因此在加入硫酸时,即有很多二氧化碳放出,在这种二氧化碳里常含有小量未分解的氰酸,后者可根据其刺激性很强的臭味来识别。在这个溶液中因含有硫酸铵,故与苛性钠加热即有氨放出。

【2】 浓硫酸

浓硫酸与氰酸盐亦有上述相似的反应,唯较为剧烈。

【3】 硝酸银

硝酸银与氰酸盐生成白色凝乳状氰酸银沉淀。



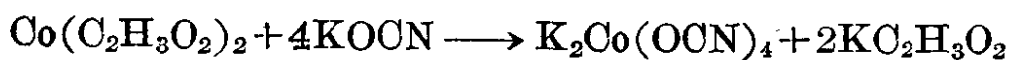
此沉淀溶解于氨水和稀硝酸中(与氰化银不同)。

【4】 氯化钡

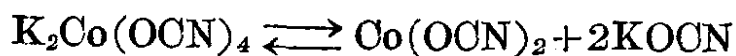
氯化钡与氰酸盐无沉淀发生。

【5】 乙酸钴

乙酸钴遇浓的氰酸钾溶液,即被染成天青蓝色的氰酸钴钾 $[\text{K}_2\text{Co}(\text{OCN})_4]$ 。乙醇可使生成的颜色固定而且加深。



这个化合物溶解于水而使溶液呈蓝色,如果受到大量的水作用时,则颜色消失,同时被离解为原有的组分。

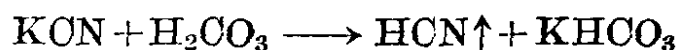


如果有较多的氰酸钾加入其溶液中(此时溶液为无色),则蓝色又复出现。加乙醇亦可达到同样效果。

几乎所有的商品氰化钾都含有若干氰酸盐。

通常在测定商品的氰化物中是否有氰酸盐时,首先应将氰化物驱走。否则不能做上述的钴试验。

除去氰化物的方法,一般是在有氰化物的溶液中通入二氧化碳(在含有10%氰化物的溶液中,约通 $1\sim 1\frac{1}{2}$ 小时),此时氢氰酸被驱走,并有重碳酸钾形成,而氰酸钾并不受到显著的影响。



取上述处理过的溶液 1 毫升, 加无水乙醇 25 毫升(使碳酸氢钾沉出), 过滤。滤液加几滴乙酸, 再加几滴乙酸钴的乙醇溶液, 如果在原有的氰化物中含有 0.5% 氰酸钾, 则蓝色反应非常显著, 但碱金属的硫氰酸盐亦有相同的反应。

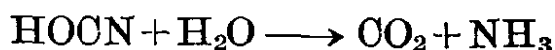
【6】 硫酸铜-吡啶

中性氰酸盐加至事先加有几滴吡啶的铜盐溶液后 (1% 硫酸铜溶液), 即有紫蓝色 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OCN})_2$ 沉淀形成, 后者溶解于氯仿, 生成翠蓝色溶液。硫氰酸盐干扰这个反应; 过量的铜溶液亦宜避免。

在上述的蓝色络合物中, 倘有中等过量的乙酸存在, 则很稳定, 因此这个反应可以用来在碱性溶液中测定氰酸盐。通常将检品的溶液先加至铜-吡啶-氯仿混合液中, 然后徐徐加入乙酸, 每加一滴予以剧烈振摇。当溶液中和后, 氯仿即呈蓝色。

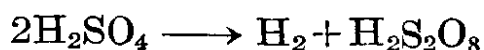
【7】 水

氰酸吸收水生成二氧化碳和氨。



过(二)硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

纯粹的过(二)硫酸并不存在, 但可由电解 50% 硫酸而得。在电解时, 氢离子在阴极失去电荷, 而自己结合成为氢分子, 同时 HSO_4^- 阴离子在阳极失去电荷后, 亦成对地结合成过(二)硫酸。



最常见的过(二)硫酸盐有钠、钾、铵、钡, 均溶解于水, 其中以钾盐稍不易溶解 (0°C 时 17.7 克/升)。过(二)硫酸盐均系强氧化剂, 其中钾盐和铵盐在化学分析上应用很广。在适当情况下它们能氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ; Cr^{3+} 为 Cr^{7+} ; Ti^{3+} 为 Ti^{4+} ; Co^{2+} 为 Co^{3+} , Ni^{2+} 为 Ni^{3+} ; Mn^{2+} 为 Mn^{4+} 或 Mn^{7+} (有银存在者); Ce^{3+} 为 Ce^{4+} 等。卤化物可被过(二)硫酸盐氧化为游离卤素, 或被氧化为卤氧

酸盐(当有银存在时)。碱金属的过(二)硫酸盐溶液被煮沸时,即有 O_2 放出,并有正盐生成。

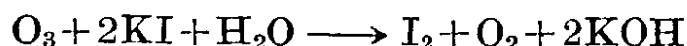
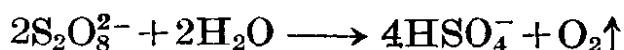


当过(二)硫酸钾溶解于浓硫酸时,则有 H_2SO_5 形成。

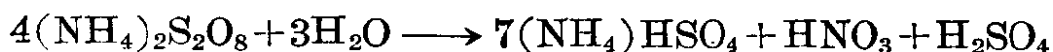
过(二)硫酸根离子的反应

【1】 水

所有过(二)硫酸盐在水中煮沸时,均分解为硫酸盐、游离硫酸和 O_2 。其中 O_2 含有相当量的臭氧,后者可利用其臭味或根据淀粉碘试纸变为蓝色而鉴定。



过(二)硫酸铵的稀溶液,在 20°C 时即徐徐分解,但不放出 O_2 ,而其释出之部分氮则被氧化为硝酸。

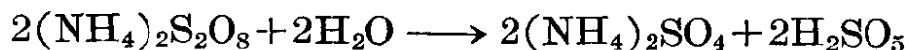


【2】 稀酸

过(二)硫酸盐与稀硫酸、稀硝酸作用时,其所发生之结果,与水相似。与稀盐酸作用,则放出 Cl_2 (参见反应[6])。

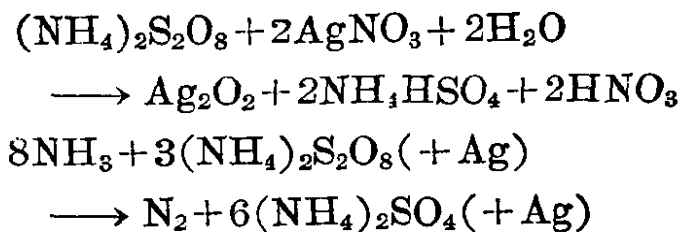
【3】 浓酸

以固体过(二)硫酸盐溶解于浓硫酸(0°C),则在溶液中生成过一硫酸(Caro's acid H_2SO_5);后者为一强氧化剂。



【4】 硝酸银

硝酸银与过(二)硫酸盐在浓溶液中,生成黑色过氧化银(Ag_2O_2)沉淀。倘只有小量的硝酸银溶液加入,然后再加稀氨溶液,则过氧化银或银离子,将作为催化剂而导致放出氮和大量的热。

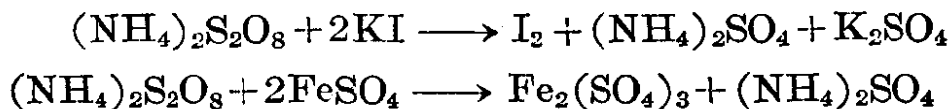


【5】 氯化钡

冷的氯化钡溶液与纯粹的过(二)硫酸盐溶液作用时,并不立刻发生沉淀。如放置若干时间或将溶液煮沸,则有硫酸钡沉淀生成,这是由于过(二)硫酸盐分解之故。

【6】 碘化钾

冷的碘化钾溶液遇过(二)硫酸盐溶液,即有碘被徐徐释出,加热时,则碘迅速被放出(可用淀粉溶液试验)(此点与过硼酸盐和过碳酸盐不同,后二者将立刻能释放出碘)。硫酸亚铁溶液遇过(二)硫酸盐即被氧化至硫酸铁。



【7】 高锰酸钾

高锰酸钾溶液遇过(二)硫酸盐不发生作用(与过氧化氢不同)。

【8】 乙酸联苯胺试验

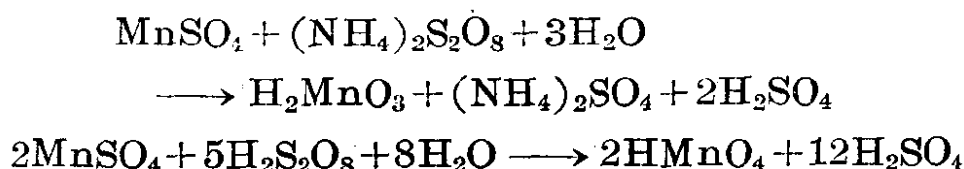
中性或稀乙酸性过(二)硫酸盐溶液可使联苯胺转变为蓝色氧化产物。碱金属的过硼酸盐、过碳酸盐、过氧化氢,并不能生成上述的反应。铬酸盐、铁氰化物、高锰酸盐及次卤酸盐与过(二)硫酸盐有相似的反应。

灵敏度: 1 微克 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。极限浓度: 1:100,000。

试剂: 2% 联苯胺(在稀乙酸中)溶液。

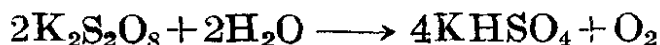
【9】 硫酸锰

在中性或碱性(氢氧化钠)溶液中,硫酸锰与过(二)硫酸盐生成棕色亚锰酸($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 H_2MnO_3)沉淀。在硝酸溶液中,以及有小量的硝酸银(用作催化剂)存在时,倘予加热,则有高锰酸形成。

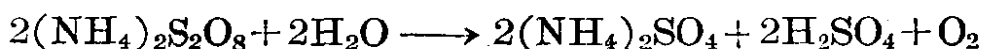


【10】 H_2O

(1) 过(二)硫酸钾的水溶液加热时,即发生水解,形成硫酸氢钾和氧。

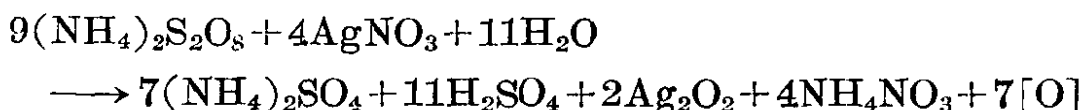


(2) 过(二)硫酸铵与水在 35°C 以上加热,即生成硫酸铵、硫酸和氧。



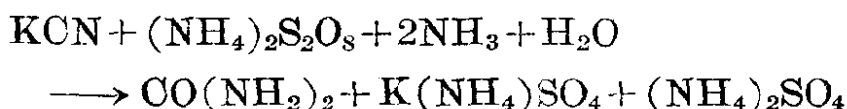
【11】 H_2O 、 AgNO_3

当过(二)硫酸铵与银盐在溶液中反应时,可有若干铵的残留物被氧化为硝酸,并有 Ag_2O_2 形成,有关反应如下式所示。



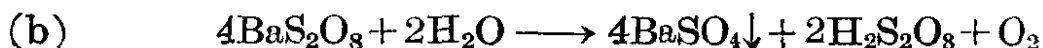
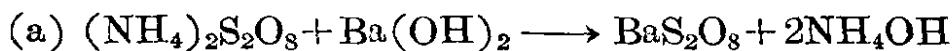
【12】 H_2O 、 KCN 、 NH_3

在正常情况下,过(二)硫酸铵与氰化钾、氨和水反应后,即有脲、硫酸铵、硫酸铵钾形成。



【13】 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

在过(二)硫酸铵溶液中加入氢氧化钡,即生成过(二)硫酸钡,后者于 80°C 分解。



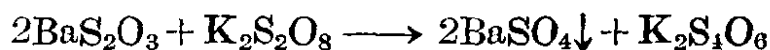
【14】 CsOH

将过(二)硫酸铵溶液慢慢加至氢氧化铯溶液中,即有过(二)硫酸铯分离析出。

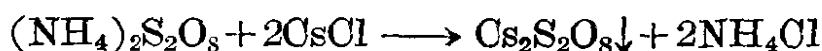


【15】 BaS₂O₃

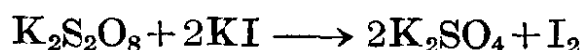
过(二)硫酸钾与硫代硫酸钡在水溶液中反应,即生成连四硫酸钾,这是制备连四硫酸钾的一个好方法(因为硫酸钡的溶解度极小)。

**【16】 CsCl**

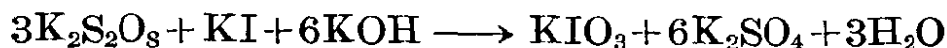
冷的饱和过(二)硫酸铵溶液与冷的氯化铯饱和溶液混和后,即有过(二)硫酸铯分离析出。

**【17】 KI**

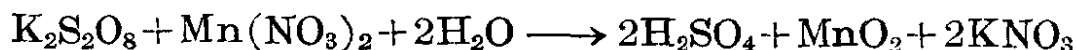
过(二)硫酸钾和碘化钾在水溶液中反应,可生成碘和硫酸钾。明胶及酸能加速反应的进行。

**【18】 KI + KOH**

当过(二)硫酸钾与碘化钾在氢氧化钾存在的情况下反应时,即生成碘酸钾、硫酸钾和水。

**【19】 Mn(NO₃)₂**

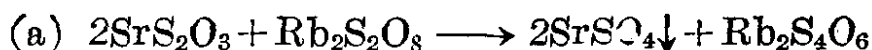
以银离子作催化剂,二价锰离子可还原过(二)硫酸盐。

**【20】 RbCl**

冷的过(二)硫酸铵饱和溶液与冷的氯化铷饱和溶液混和后,即有过(二)硫酸铷分离析出。

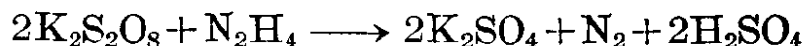
**【21】 SrS₂O₃**

将硫代硫酸锶与过量的过(二)硫酸铷溶解于水(水量以恰好足以使硫代硫酸盐溶解为宜),然后置于狭颈瓶中并在冷水槽内振摇数小时,生成的硫酸锶沉降后即予滤去。溶液经蒸发后即得到连四硫酸铷(a);在上述反应中,若硫代硫酸锶是过量的,则其反应生成物将为连三硫酸铷和硫(b)。



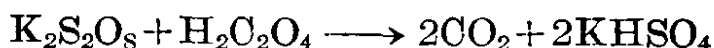
【22】 N_2H_4

以银离子作催化剂,肼可还原过(二)硫酸盐。



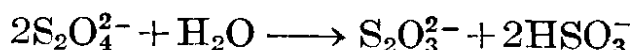
【23】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

草酸能被过(二)硫酸钾缓慢地氧化,生成二氧化碳和硫酸氢钾。



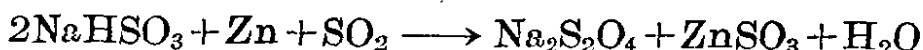
连二亚硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

连二亚硫酸的溶液极不稳定,极易分解为亚硫酸和硫代硫酸根离子。

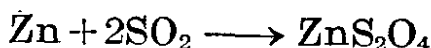


固体连二亚硫酸盐尚稳定,溶于水后虽较游离酸为稳定,但仍逐渐分解为亚硫酸盐和硫代硫酸盐。

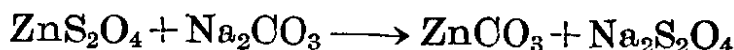
连二亚硫酸盐是用还原剂如锌作用于酸式亚硫酸盐而得。



此外,亦可以二氧化硫通入冷的锌屑水混悬液中制得。



其钠盐则可用碳酸钠借复分解而获得。



连二亚硫酸钠是有力而重要的还原剂,其溶液当含有过量的氢氧化钠者,常在气体分析时用作氧的吸收剂。

连二亚硫酸根离子的反应

【1】 稀硫酸

稀硫酸与连二亚硫酸盐作用时有橙色反应,后者立即消失,并

有二氧化硫放出和硫析出。

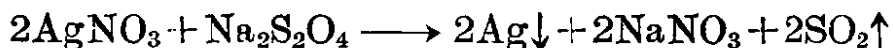


【2】 浓硫酸

浓硫酸与冷的连二亚硫酸盐作用时,立即放出 SO_2 , 同时沉出灰黄色的硫。

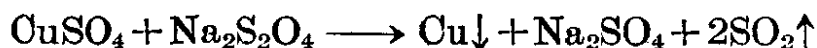
【3】 硝酸银

硝酸银溶液与连二亚硫酸盐作用时,生成黑色金属银沉淀。



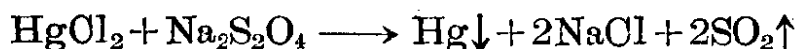
【4】 硫酸铜

硫酸铜溶液与连二亚硫酸盐作用时,生成红色金属铜沉淀。



【5】 氯化汞

氯化汞溶液与连二亚硫酸盐作用时,生成灰色金属汞沉淀。



【6】 亚甲蓝

亚甲蓝溶液与连二亚硫酸溶液在冷时作用立即褪色, 其原因是亚甲蓝被还原为无色化合物之故。

【7】 靛蓝

靛蓝溶液被连二亚硫酸盐还原为无色隐色化合物, 即靛蓝白。



靛蓝

靛蓝白

试剂的配制: 2 克靛蓝和 10 克发烟硫酸经消化后, 徐徐倒入 4% 硫酸中, 使成 1000 毫升。

【8】 亚铁氰化亚铁钾试验

亚铁氰化钾溶液加至亚铁盐溶液(含有小量的连二亚硫酸钠)中, 即有白色亚铁氰化亚铁钾 $[\text{K}_2\text{FeFe}(\text{ON})_6]$ 沉淀生成。

【9】 加热

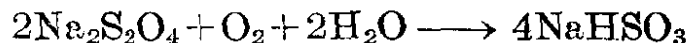
连二亚硫酸钠加热时, 立即放出二氧化硫(在 190°C 时), 其残渣(对靛蓝和亚甲蓝溶液失去还原力)则为亚硫酸钠和硫代硫酸钠

的混合物。



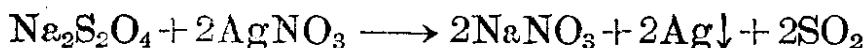
[10] O₂

连二亚硫酸钠溶液接触空气后,即转化为亚硫酸氢钠,并有热放出。



[11] AgNO₃

连二亚硫酸钠溶液与硝酸银溶液处理后,即有银的沉淀析出。



[12] KIO₃ + KI

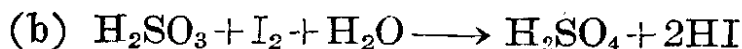
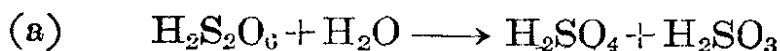
将连二亚硫酸钠加至碘酸钾和碘化钾的水溶液中,即有游离碘释出,该反应是定量测定连二亚硫酸钠的方法基础。



附 连二硫酸、连三硫酸、连四硫酸及连五硫酸根离子的反应

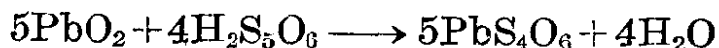
[1] I₂

碘首先使连二硫酸分解为硫酸和亚硫酸,然后又与生成的亚硫酸反应,结果有硫酸形成。



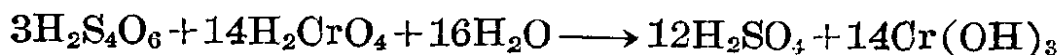
[2] PbO₂

在温热时,二氧化铅与连五硫酸反应,即生成连四硫酸铅。



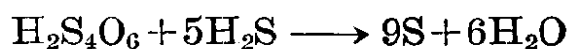
[3] H₂CrO₄ + H₂O

将过量的铬酸水溶液加至连四硫酸中,即生成硫酸和氢氧化铬。

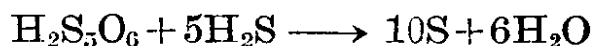


[4] H₂S

(1) 当硫化氢通至连四硫酸水溶液中时, 后者即分解为硫和水。



(2) 在硫化氢存在下, 连五硫酸是不稳定的。

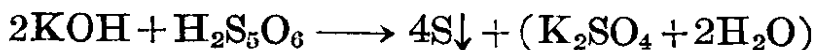


(3) 当硫化氢通至连三硫酸钾水溶液中时, 即发生分解反应, 生成硫酸钾、硫代硫酸钾、硫和水。



[5] KOH

将氢氧化钾加至连五硫酸中, 几乎是立即有硫的沉淀形成。

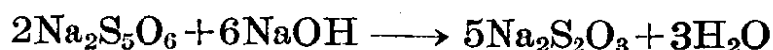


[6] NaOH

(1) 连四硫酸钠与氢氧化钠在碱性溶液中反应, 其反应式如下所示。

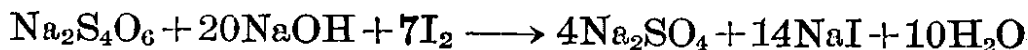


(2) 在一般情况下, 连五硫酸盐能被浓的氢氧化钠溶液还原, 如下式所示。



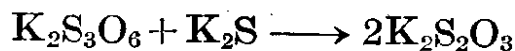
[7] NaOH + I₂

连四硫酸钠与氢氧化钠和碘反应, 生成硫酸钠、碘化钠和水。

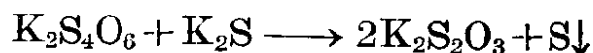


[8] K₂S

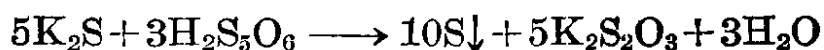
(1) 硫化钾与连三硫酸钾溶液反应时, 即形成硫代硫酸钾。



(2) 硫化钾与连四硫酸盐溶液反应后, 即生成硫代硫酸钾和硫的沉淀。

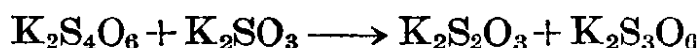


(3) 硫化钾与连五硫酸反应后, 即生成硫(沉淀)和硫代硫酸钾。



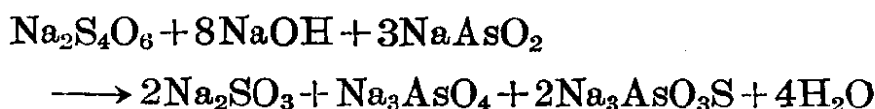
[9] K_2SO_3

在亚硫酸盐存在下, 可使连四硫酸盐溶液快速分解为硫代硫酸盐和连三硫酸盐。



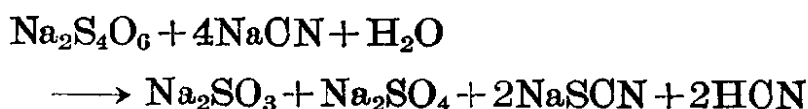
[10] $\text{NaAsO}_2 + \text{NaOH}$

连四硫酸钠在偏亚砷酸盐的碱溶液中, 即被还原为亚硫酸盐, 同时生成一硫代砷酸盐。



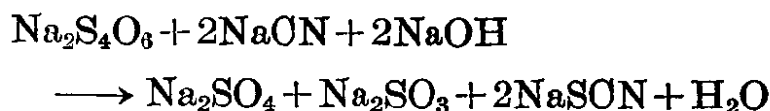
[11] NaCN

连四硫酸钠遇氰化钠溶液即被还原, 生成亚硫酸钠、硫酸钠、硫氰酸钠和氰化氢。



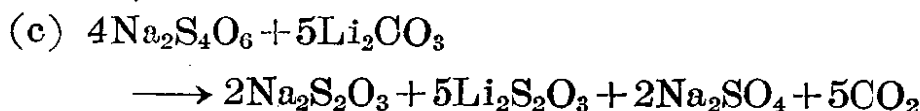
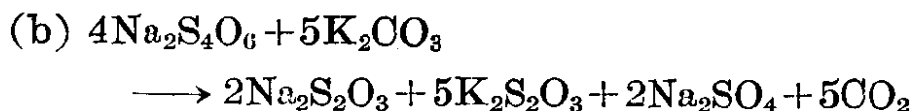
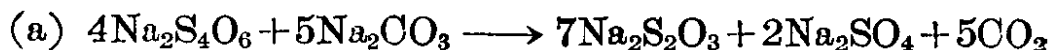
[12] $\text{NaCN} + \text{NaOH}$

氰化钠的碱性溶液可使连四硫酸钠还原, 生成下列各化合物。



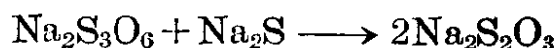
[13] Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3

当碳酸钠与连四硫酸钠的混和溶液共煮沸时, 连四硫酸盐即转化为硫代硫酸盐和硫酸盐。碳酸钾和碳酸锂亦有类似反应。



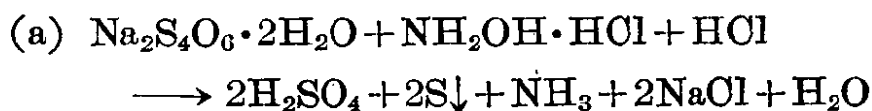
[14] Na_2S

连三硫酸钠与硫化钠在水溶液中反应后, 即生成硫代硫酸钠。



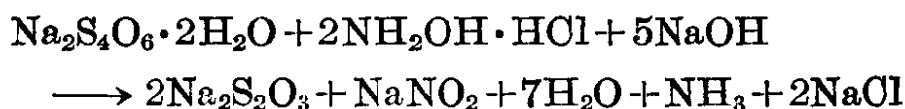
【15】 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + \text{HCl}$

在 10 毫升 0.28 克/毫升的盐酸羟胺溶液中加入 5 克盐酸, 然后再加入 30 毫升 0.204 克/毫升之连四硫酸钠溶液, 该混和溶液在水浴上加热 45 分钟, 即有硫形成。



【16】 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + \text{NaOH}$

在 30 毫升(0.204 克/毫升)连四硫酸钠溶液和 10 毫升(0.28 克/毫升)盐酸羟胺溶液的混和溶液中, 逐滴加入 30% 氢氧化钠溶液, 这时可观察到有气体猛烈的释放出来。



【17】 加热

连四硫酸钠的水溶液煮沸时, 即形成硫酸钠、二氧化硫和硫。

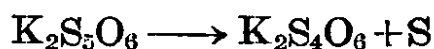


【18】 分解

(1) 连三硫酸钾于 18°C 放置数天后, 即分解为连五硫酸钾、硫酸钾和二氧化硫。



(2) 连五硫酸钾的水溶液能缓慢分解为硫和连四硫酸钾。



柠檬酸根离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$

柠檬酸存在于许多水果的果汁中, 系结晶性固体, 常含有一分子水, 极易溶解于水、醇和醚; 在 55°C 时变为无水物, 160°C 时即熔化。其清净透明的结晶如在流通的空气中放置, 则由于失去结晶水而变为不透明的粉末状态。柠檬酸是一羟三元酸, 水溶液为不旋光性, 且呈相当强的酸性性质。

碱金属的柠檬酸盐易溶于水，其他金属的柠檬酸盐则难溶于水。酸性柠檬酸盐的溶解度较酸性酒石酸盐易于溶解。

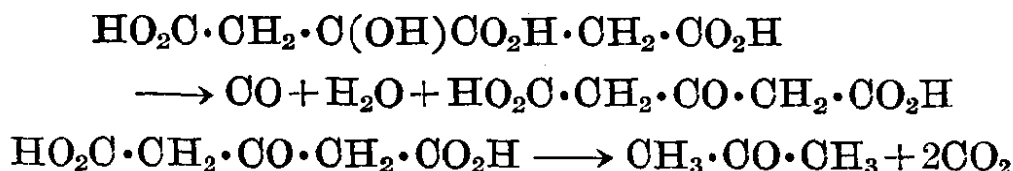
柠檬酸根离子的反应

【1】 稀硫酸

稀硫酸与柠檬酸盐无反应发生。

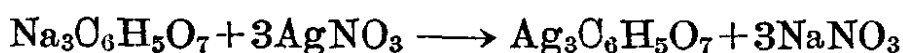
【2】 浓硫酸

固体柠檬酸盐与浓硫酸加热时，即有一氧化碳和二氧化碳放出，而溶液则徐徐变黑（由于析出碳之故）并有二氧化硫放出（由于碳还原硫酸所致）。反应的第一步产物为一氧化碳和丙酮二羧酸；后者再部分分解为丙酮和二氧化碳。



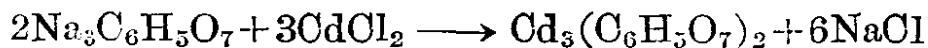
【3】 硝酸银

硝酸银与柠檬酸盐在中性溶液中作用时，形成凝乳状柠檬酸银($\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)白色沉淀。此沉淀溶解于稀氨溶液；如将这个溶液煮沸，则仅有极微量的银被还原析出（与酒石酸盐不同）。



【4】 氯化镉

氯化镉与柠檬酸盐作用时，即生成白色胶性柠檬酸镉 $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 沉淀，后者实际上不溶于沸水，但易溶于温热的乙酸中。（酒石酸盐在相同的情况下无沉淀生成）。



【5】 Deniges 试验

将 0.5 毫升酸性硫酸汞溶液加至 3 毫升柠檬酸盐溶液中，加热至沸腾，并另加几滴 2% 高锰酸钾溶液，则高锰酸钾溶液迅即褪色，且几乎立刻有重的白色沉淀形成。沉淀含有伴有丙酮二羧酸

汞的碱式硫酸汞复盐 ($\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO} \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Hg}$)。卤酸类的盐将干扰这个反应,故在进行试验前必先予以除去。

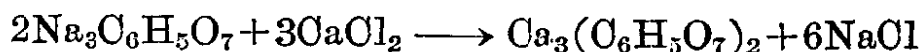
试剂(硫酸汞的酸性溶液)的配制:取 10 毫升浓硫酸徐徐加至 50 毫升水中,再以 2.5 克氧化汞溶解在这个热溶液中即得。

【6】 石灰水

过量的石灰水在冷的柠檬酸盐中性溶液中并无沉淀生成;煮沸时,则有絮凝状柠檬酸钙沉淀形成,后者在冷却时,则几乎完全重新溶解。

【7】 氯化钙

在冷的柠檬酸盐中性溶液中,氯化钙并不与之发生沉淀(与酒石酸盐不同),但煮沸数分钟,即有柠檬酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 结晶沉淀形成。如果以氢氧化钠溶液加至含有过量氯化钙的冷溶液中,则立即产生无定形柠檬酸钙沉淀,后者不溶于苛性碱,但溶于氯化铵溶液;在煮沸氯化铵溶液时,即有柠檬酸钙结晶沉出,后者在此时不溶于氯化铵溶液。



【8】 乙酸铅

乙酸铅溶液遇游离的柠檬酸即有沉淀生成,这个沉淀为中性无定形的柠檬酸铅 $[\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。

【9】 加热

柠檬酸和柠檬酸盐在加热时即焦化,同时有一氧化碳、二氧化碳及辛辣臭的气体放出。

水杨酸根离子 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$

水杨酸系无色针状物,在 155°C 时熔化,难溶于冷水,但易溶于热水,且由此它可重结晶,亦易溶于醇和醚。

水杨酸盐除了铅、汞、银和钡的水杨酸盐以外,它的一元酸盐 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOM}$ (为最普通的盐)均易溶于冷水。

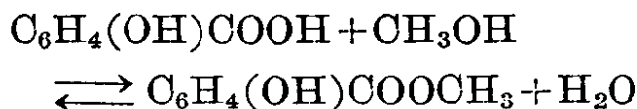
水杨酸根离子的反应

【1】 浓硫酸

浓硫酸在加热时能溶解水杨酸盐,并徐徐碳化,同时有 CO 和 SO₂ 放出。

【2】 浓硫酸和甲醇

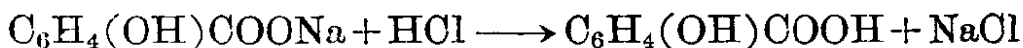
将 0.5 克水杨酸盐(或水杨酸)与 1.5 毫升浓硫酸和 3 毫升甲醇的混合液共混合后,徐徐加温,则得到特殊芳香性的水杨酸甲酯(冬青油)。这种混合液如将其倒至盛有稀碳酸钠溶液的瓷匙中,则其臭味很易感觉。



在此处硫酸作用为脱水剂。

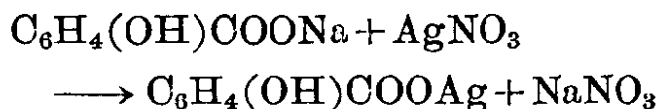
【3】 稀无机酸

稀无机酸与水杨酸盐作用时,溶液中将有结晶性水杨酸沉淀析出。这种沉淀溶解于热水,但冷时则又结晶。



【4】 硝酸银

硝酸银溶液与水杨酸盐在中性溶液中作用时,生成结晶性水杨酸银 [C₆H₄(OH)COOAg] 沉淀;此沉淀溶解于沸水,但在冷时则结晶又析出。



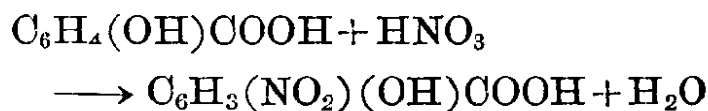
【5】 氯化铁

水杨酸系邻羟基苯甲酸,具有酚和酸的性质。当氯化铁溶液与中性水杨酸盐或与游离水杨酸相遇时,即有深紫红色反应发生(这是由于酚的关系);这种颜色常因溶液加稀无机酸而消失,但少量的乙酸则不能使之褪色。当有大量过量的许多有机酸(乙酸、酒石酸和柠檬酸)存在时,则可妨碍这种颜色反应,但加几滴稀氨溶

液时, 则颜色又复呈现。

【6】 稀硝酸

当水杨酸盐或游离水杨酸与稀硝酸(1:5)共煮沸后, 倒至四倍其容量的冷水中, 则得到 5-硝基水杨酸结晶性沉淀。将沉淀滤出并放在沸水中重结晶, 经干燥后它的熔点为 226°C 。



通常硝酸的浓度如超过 2~3 摩/升, 则与水杨酸作用时, 即可得到多硝基水杨酸。此处应特别指出, 硝基水杨酸在强热时会发生爆炸, 当格外注意。

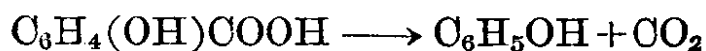
【7】 碱石灰

当水杨酸或某种水杨酸盐与过量的碱石灰在灼烧管中加热时, 则有酚放出, 后者可由其具有特殊的臭味而辨别。



【8】 加热

水杨酸倘被徐徐加热至其熔点以上时, 即被升华。如果予以迅速加热, 则将分解为二氧化碳和酚。水杨酸盐在加热时发生碳化并有酚放出。



苯甲酸是白色的结晶固体, 其熔点为 121°C , 在稍高的温度下即升华。苯甲酸难溶于冷水, 易溶于热水, 但在冷时则又结晶; 它甚易溶于醇和醚。

苯甲酸盐除银和碱式铁盐外余均易溶于冷水。

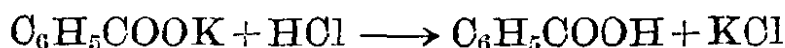
苯甲酸根离子的反应

【1】 浓硫酸

浓硫酸与苯甲酸盐在加热时不发生碳化, 而苯甲酸则在试管壁形成升华物, 并有刺激性烟放出。

【2】 稀无机酸

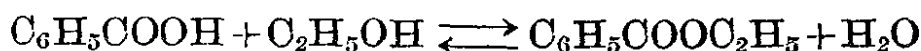
稀无机酸与冷的苯甲酸盐溶液形成白色结晶性苯甲酸沉淀。苯甲酸可以滤出, 并在滤纸上或在素烧瓷板上干燥, 再测定它的熔点(121°C)。如果熔点稍低, 则可于热水中再结晶而测定。



【3】 浓硫酸和乙醇

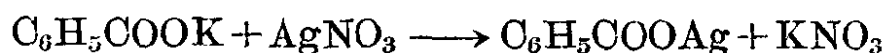
取 0.5 克苯甲酸盐或苯甲酸与 1.5 毫升浓硫酸和 3 毫升乙醇的混合液加热数分钟, 俟冷却后, 则有苯甲酸乙酯的愉快而特别的芳香味产生。

如果将此混合物倒入稀碳酸钠溶液中(放在蒸发皿中), 则香味更加显著; 同时苯甲酸乙酯的油滴将分离出来。



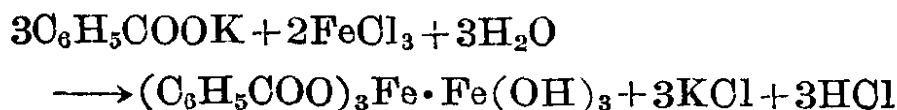
【4】 硝酸银

硝酸银溶液与苯甲酸盐在中性溶液中作用时, 形成白色苯甲酸银($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$)沉淀。此沉淀溶解于热水, 但冷却后又结晶; 此沉淀亦溶解于稀氨溶液中。



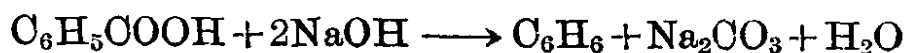
【5】 氯化铁

氯化铁溶液与苯甲酸盐在中性溶液中作用时, 形成淡黄色碱式苯甲酸铁沉淀。此沉淀溶解于盐酸, 同时析出苯甲酸。



【6】 碱石灰

苯甲酸(或苯甲酸盐)与过量的碱石灰在灼烧管中加热时, 分解为苯(C_6H_6)(在燃烧时发生烟状火焰)和二氧化碳, 而二氧化碳可被存在的碱石灰所吸收。



【7】 加热

当苯甲酸于灼烧管中加热时,即熔化而升华,并在玻管壁的冷却部分凝结,同时有刺激性蒸气放出,但无碳化发生。如果以小量的苯甲酸或其某种盐类在白金薄片上或破的瓷皿上加热,则有蓝色的烟状火焰呈现。

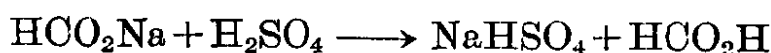
甲酸根离子 HCO_2^-

除铅、银和亚汞的甲酸盐均难溶于水外,其他多数甲酸盐均溶解于水。游离的甲酸为一具有刺激性臭味的液体,沸点为 100.5°C , 熔点为 8°C , 可与任何比例的水混合,但当与皮肤直接接触时,将产生水泡,应当注意。

甲酸根离子的反应

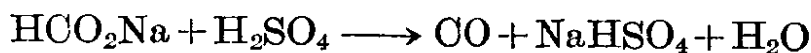
【1】 稀硫酸

甲酸盐与稀硫酸作用后,即有甲酸释出。如果将上述的混合物予以加温,则将有刺激性的臭气发生。

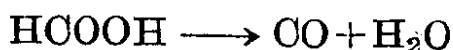


【2】 浓硫酸

(1) 浓硫酸与甲酸盐共加温时,则有一氧化碳(具有高度的毒性)发生;其所发生的气体予以灼烧时,即可得到特殊的蓝色火焰。

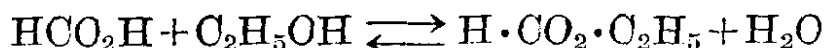


(2) 浓硫酸与甲酸于 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 共加热后,即分解为一氧化碳和水。



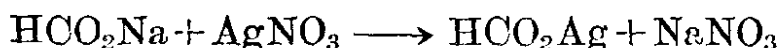
【3】 乙醇和浓硫酸

当甲酸盐与乙醇和浓硫酸共加热时,则由于形成甲酸乙酯($\text{H}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$),致有愉快的香味发生。



【4】 硝酸银溶液

甲酸盐与硝酸银在中性溶液作用时,有白色甲酸银(HCO_2Ag)的沉淀生成,后者在普通温度状态下徐徐发生还原反应,加温时,则还原反应加速,结果有黑色金属银形成(与乙酸盐有区别)。如果应用极稀的溶液,则银将在试管壁上沉积成银镜。

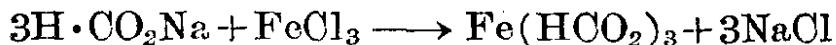


【5】 氯化钡(或钙)溶液

氯化钡(或钙)溶液与甲酸盐作用时,并无沉淀生成。

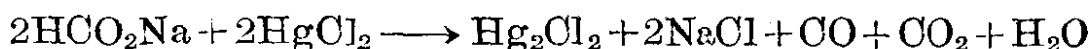
【6】 氯化铁溶液

氯化铁与甲酸盐作用时(中性),由于形成甲酸铁 $[\text{Fe}(\text{H} \cdot \text{CO}_2)_3]$ 之故,致有红色反应发生;这种颜色遇盐酸而消失。假定将红色溶液稀释而煮沸,则有棕色碱式甲酸铁 $[(\text{H} \cdot \text{CO}_2)\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 沉淀形成。



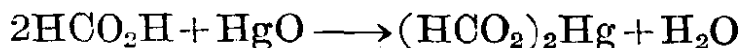
【7】 氯化汞溶液

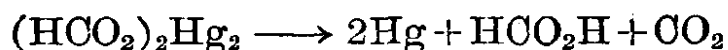
当氯化汞溶液与甲酸盐共加温时,则有白色氯化亚汞(Hg_2Cl_2)沉淀形成;如果有过量的甲酸盐溶液存在时,则沉淀将变为灰色金属汞(与乙酸盐有区别)。



【8】 甲酸汞试验

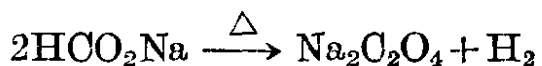
在此处必须应用游离甲酸。将甲酸盐溶液先用稀硫酸酸化,并用小量的氧化汞予以剧烈振摇;然后将不溶解的氧化汞滤去。滤液则含有甲酸汞 $[(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{Hg}]$,如予煮沸,则先有白色甲酸亚汞 $[(\text{HCO}_2)_2\text{Hg}_2]$ 沉淀形成,然后又迅速变为灰色金属汞沉淀。



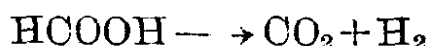


【9】 加热

(1) 小心灼烧碱金属的甲酸盐, 则有相应的草酸盐和氢形成。

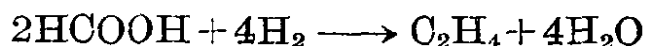


(2) 将甲酸加热至 160°C 以上, 即分解为氢和二氧化碳。当有催化剂(铑、铱、钌)存在时, 本反应可在常温下进行。



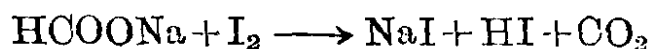
【10】 H_2

当甲酸与氢混合后, 于 135°C 通至镍催化剂上, 即有链烯形成。



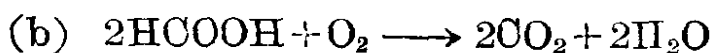
【11】 I_2

在酒石酸氢钾的存在下, 甲酸钠与碘反应, 可作为甲酸的氧化还原滴定法。



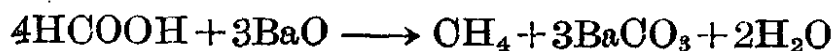
【12】 O_2

氧与甲酸在 $340 \sim 470^\circ\text{C}$ 作用时, 其反应速度远较与甲烷、甲醇或甲醛的反应速度为慢。反应后的产物为氢、一氧化碳、二氧化碳和水。



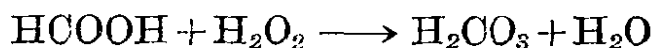
【13】 BaO

甲酸与氧化钡共加热后, 即有甲烷形成, 此外, 还有碳酸钡生成。

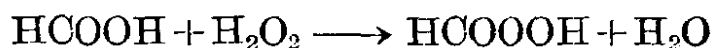


【14】 H_2O_2

(1) 甲酸与过氧化氢在酸性溶液中于 100°C 反应 5 小时后, 即被氧化为碳酸。



(2) 将 0.032 摩甲酸和 0.032 摩过氧化氢溶解于水, 并在 0.5°C 保持 30 小时后, 反应即达到平衡, 并有 3.78% 过甲酸形成。



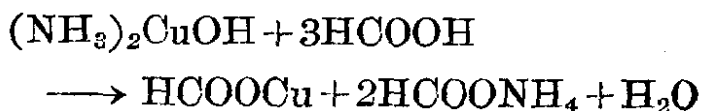
【15】 H_3PO_4

甲酸与浓磷酸于 120°C 共加热时, 即分解为一氧化碳和水。



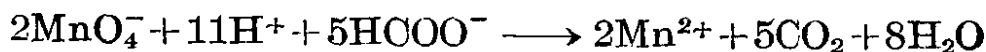
【16】 $(\text{NH}_3)_2\text{CuOH}$

当甲酸与甲酸铵和二氨合氢氧化亚铜的溶液反应时, 即有甲酸亚铜形成。溶液如加入乙醇后, 将有无色结晶形成。



【17】 KMnO_4

甲酸在弱酸溶液中能还原高锰酸盐为锰盐, 并生成二氧化碳和水。反应式如下所示。



【18】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

将硫酸和乙醇加至甲酸中, 即有甲酸乙酯形成。



丁二酸根离子 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$

丁二酸($\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$)(是一个二元酸)系白色结晶状固体, 熔点 182°C ; 在 235°C 沸腾, 且因失去一分子水而形成丁二酸酐($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$)。

丁二酸尚溶解于水(在 20°C 时 68.4 克/升), 但易溶于热水; 它能中度溶解于醇及丙酮, 微溶于乙醚而难溶于氯仿。

大多数丁二酸盐均溶解于冷水; 但银、钙、钡及碱式铁盐(丁二酸的盐)均难溶于水。

丁二酸根离子的反应

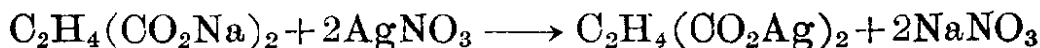
【1】 浓硫酸

丁二酸或其盐类溶解于温热而浓的硫酸中并不发焦；倘将其溶液予以强热，则微微发焦，并有二氧化硫形成。

稀硫酸并无显著的反应发生。

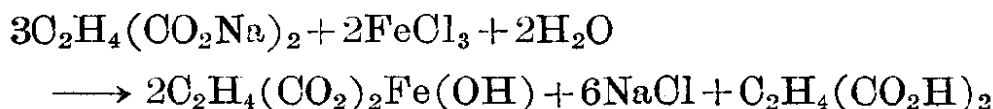
【2】 硝酸银溶液

丁二酸盐与硝酸银在中性溶液中作用时，即有白色丁二酸银 $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Ag})_2]$ 沉淀形成，此沉淀易溶于稀氨液。



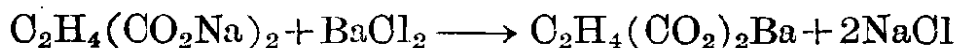
【3】 氯化铁溶液

氯化铁溶液与丁二酸盐在中性溶液中作用时，即有碱式丁二酸铁的淡棕色沉淀形成；同时有若干游离的丁二酸生成，致溶液呈酸性反应。



【4】 氯化钡溶液

在中性或微氨性溶液中，氯化钡溶液与丁二酸盐作用时，则有白色丁二酸钡 $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\text{Ba}]$ 沉淀形成（与苯甲酸盐不同）。在稀溶液中沉淀进行缓慢，但可借剧烈振摇或用玻棒摩擦其试管内壁，而促进之。



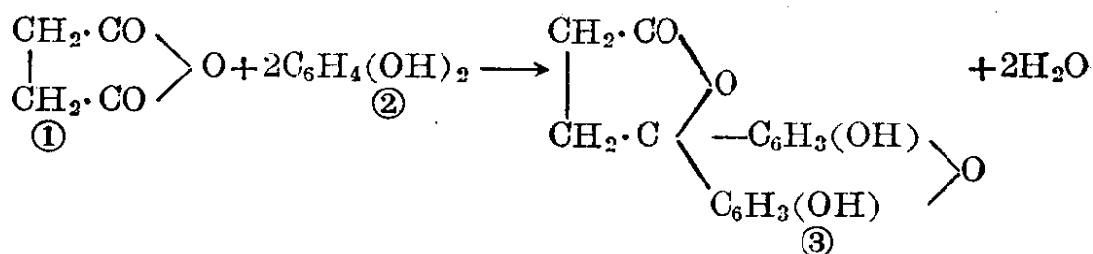
【5】 氯化钙溶液

在浓的中性溶液中，氯化钙溶液与丁二酸盐作用时，即有丁二酸钙沉淀形成，但反应速度极慢。

【6】 荧光试验

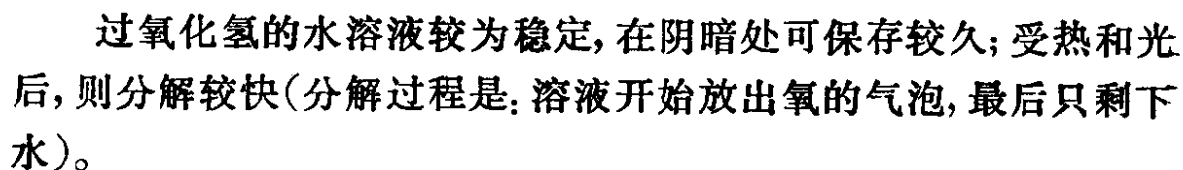
取 0.5 克丁二酸或某种丁二酸盐与 1 克间苯二酚混合，加入几滴浓硫酸，然后将此混合物徐徐加热，则有深红色溶液形成。将后者倒至大容积的水中，则得橙黄色溶液而显示深绿色荧光。如

注 在浓硫酸的影响下, 首先有丁二酸酐①形成, 后者与间苯二酚②缩合而生成丁二酰荧光素③。



丁二酸或其盐类在灼烧管中予以强热，则有白色升华物丁二酸酐($C_4H_4O_3$)形成，同时有刺激性的蒸气释出。假定灼烧在白金箔上或在破碎的瓷片上进行，则其蒸气因燃烧而发生蓝色火焰，同时留下碳的残渣(与苯甲酸盐有区别)。

过氧化氢(在纯粹时)是近乎无色的粘稠液体, 密度 1.46 克/厘米³, 在 -1.7°C 时凝结成针状结晶。它是很不稳定的物质, 分解时可发生爆炸并生成水和氧, 同时放出大量的热。


$$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$$
$$\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$$

• 1737 •

过氧化氢的反应

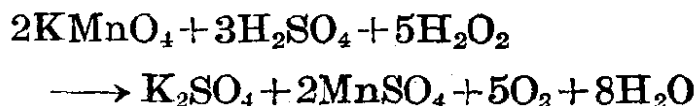
【1】 碘化钾-淀粉

当过氧化氢加至含有碘化钾和淀粉的溶液中,经酸化后,则有蓝色反应物“碘化淀粉”形成。



【2】 高锰酸钾

过氧化氢可使高锰酸钾溶液(在酸性情况下)褪色,并有氧放出。

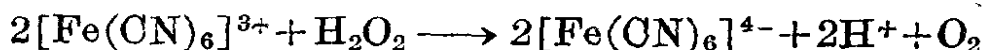


【3】 硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$

过氧化氢与硫酸钛的微酸性溶液作用后,发生橙红色反应。在极稀的溶液中,其颜色呈黄色(详见钛离子的反应[4])。

【4】 铁氰化钾-氯化铁

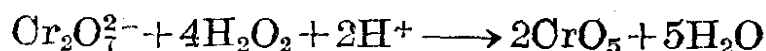
将近乎中性的纯氯化铁溶液与小量的纯铁氰化钾作用后,生成黄色溶液,然后再与近乎中性的过氧化氢溶液混和,初呈绿色,稍置,则有普鲁士蓝形成。



注 其他物质如二氯化锡、亚硫酸钠及硫代硫酸钠等还原性物质,可使铁氰化钾还原为亚铁氰化钾,故有干扰作用。

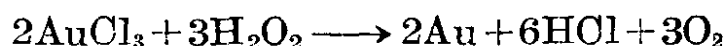
【5】 重铬酸钾

在酸化的过氧化氢溶液中加入少量戊醇或乙酸戊酯,混和后,再加几滴重铬酸钾溶液,然后予以徐徐振摇,则在有机溶剂中出现美丽的蓝色。



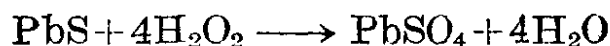
【6】 氯化金

氯化金溶液遇过氧化氢即被还原为细微的金属金,后者在透射光下呈淡绿蓝色,在反射光下呈棕色。



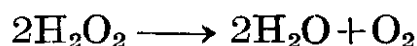
【7】 硫化铅

过氧化氢可使黑色硫化铅(在中性或微酸性溶液中)转变为白色硫酸铅。



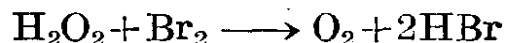
【8】 Au

过氧化氢与金的表面接触时,其发生的分解现象是一种零级反应。



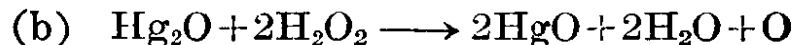
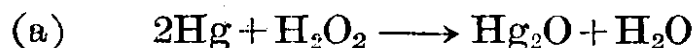
【9】 Br₂

在酸性溶液中于室温状态下,过氧化氢可还原溴为溴化物。



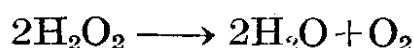
【10】 Hg

当过氧化氢与汞接触时,即有下列反应发生。



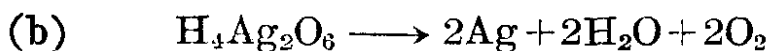
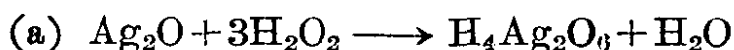
【11】 Pt

铂黑易分解过氧化氢,生成氧和水。



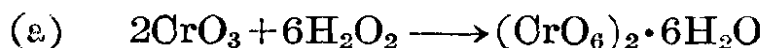
【12】 Ag₂O

过氧化氢与氧化银作用时,即有金属银、氧和水形成。



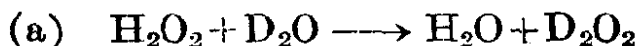
【13】 CrO₃, Mn₂O₇

三氧化铬可被过氧化氢氧化为六氧化铬,七氧化二锰则被氧化为六氧化锰。

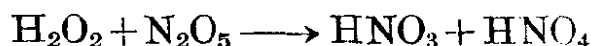


【14】 D₂O

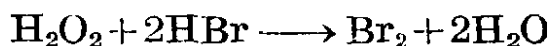
当重水加至过氧化氢中时,即有下列反应发生。

**【15】 N₂O₅**

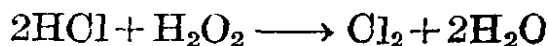
在低温时,纯过氧化氢和五氧化二氮作用后,即有下列反应产物形成。

**【16】 HBr**

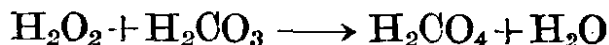
在酸性溶液中于室温状态下,过氧化氢可氧化溴化物为元素溴。

**【17】 HCl**

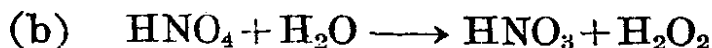
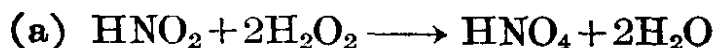
当干燥的氯化氢通入无水过氧化氢中,即使在低温下,将有氯释出。

**【18】 H₂CO₃**

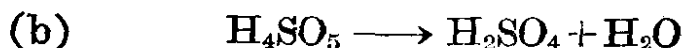
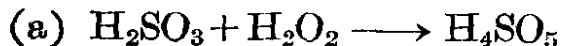
过氧化氢能氧化碳酸为高碳酸

**【19】 HNO₂**

当亚硝酸与3%过氧化氢作用后,则有高硝酸形成(a),但后者常徐徐进行分解(b)。

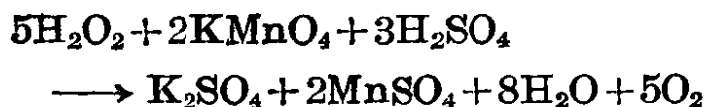
**【20】 H₂SO₃**

当高浓度过氧化氢以适当的比例加入亚硫酸中后,即有H₄SO₅形成,后者随即分解为硫酸,其反应如下:

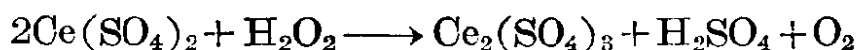


[21] H_2SO_4 、 KMnO_4

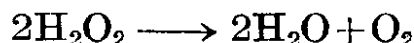
过氧化氢与高锰酸钾(在硫酸参加下)作用时,即有硫酸钾、硫酸锰、水和氧形成。

**[22] $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$**

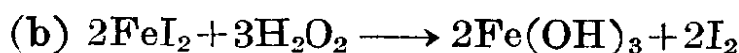
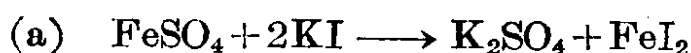
当有有机物存在下测定过氧化氢时,一般是用硫酸高铈溶液滴定之。

**[23] $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeCl}_3$**

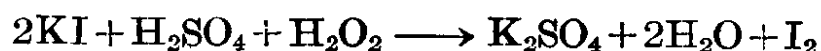
过氧化氢可被氯化氧化铁引起催化的分解反应。

**[24] FeSO_4 、 KI**

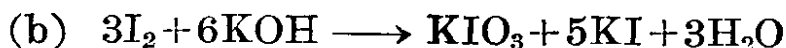
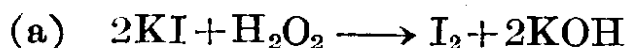
硫酸亚铁的氧化,可以下列二个步骤进行:(a)硫酸亚铁与碘化钾作用,生成碘化亚铁;(b)碘化亚铁与过氧化氢反应,即生成氢氧化铁。

**[25] KI**

(1) 当过氧化氢(在酸性溶液中)加至碘化物中,碘即被定量地释出。



(2) 少量过氧化氢的定量测定方法是基于下列反应式,释放出的碘可用硫代硫酸钠滴定。

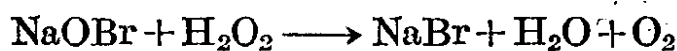
**[26] $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$**

过氧化氢在普通情况下,徐徐与过二硫酸钾作用后,即有下列反应生成。



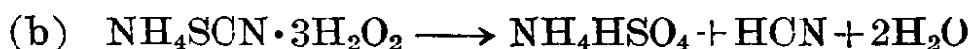
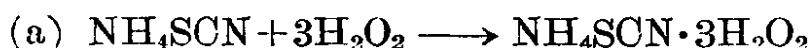
【27】 NaOBr

过氧化氢能分解次溴酸钠,并放出氧,且有溴化钠形成。



【28】 NH₄SCN

在氧化硫氰酸铵时,如果将过氧化氢以其最高的易变态的比例加至硫氰酸盐后,即有不稳定的化合物形成,后者又分解成为它的最高级的氧化产物。



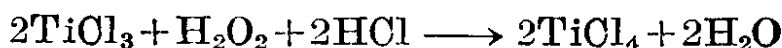
【29】 SnCl₂、HCl

氯化亚锡能定量地与过氧化氢作用(在盐酸参加下),即有四氯化锡形成。



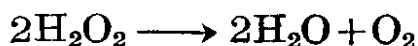
【30】 TiCl₃、HCl

过去,在有机物存在下测定过氧化氢的最老方法之一,就是利用三氯化钛溶液被过氧化氢氧化之原理。



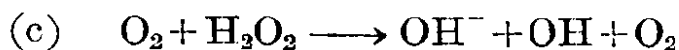
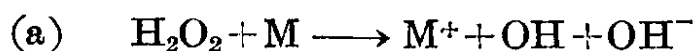
【31】 光

过氧化氢的光化分解,可借硫酸、氯化钠、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钡、磷酸、乙酸、苯甲酸、酒石酸以及乙酰替苯胺的稀溶液所抑制。



【32】 金属

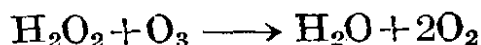
过氧化氢能被金属(M)所分解,其反应式如下:



附 臭氧的反应

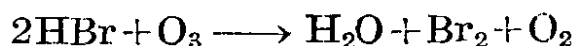
【1】 H_2O_2

臭氧与过氧化氢反应后,即生成水和氧。



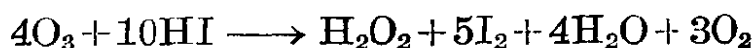
【2】 HBr

溴化氢在 -104°C 可被臭氧氧化为溴。

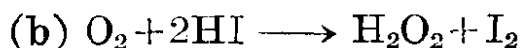
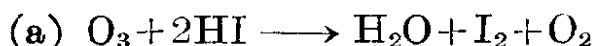


【3】 HI

(1) 臭氧与氢碘酸或含有碘离子的酸性溶液反应后,生成过氧化氢和碘及氧等。

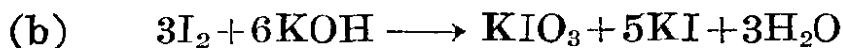
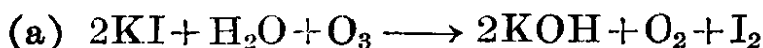


(2) 臭氧与氢碘酸反应后,生成过氧化氢。



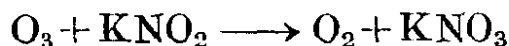
【4】 $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$

当含有臭氧的气体混合物通至碘化钾溶液中,即有碘释出。释出的碘又缓慢地和反应生成的氢氧化钾反应,生成碘酸钾和碘化钾。



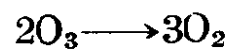
【5】 KNO_2

在碱性溶液中,臭氧可将亚硝酸根离子氧化为硝酸根离子。



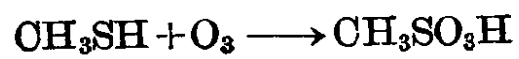
【6】 加热

通常 2 摩臭氧分解为 3 摩氧的过程中,将有 288889.2 焦的热量放出。



【7】 CH_3SH

甲硫醇与臭氧反应后,即氧化为甲磺酸。



第 三 章

主要常见试剂

在这里主要是介绍几种常见试剂: 羟胺(肟)、肼(联氨)、甲醇、乙醇、氯仿、四氯化碳和二硫化碳的若干反应。鉴于它们经常出现在有关化学反应中, 且扮演着相当重要的角色, 因此, 特别另立一章, 专门予以讨论, 以供读者参考。

第一节 肼(联氨) (H_2NNH_2)

第二节 羟胺(肟) (NH_2OH)

第三节 甲醇 (CH_3OH)

第四节 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

第五节 氯仿 (CHCl_3)

(附 碘仿 CHI_3)

第六节 四氯化碳 (CCl_4)

第七节 二硫化碳 (CS_2)

第一节

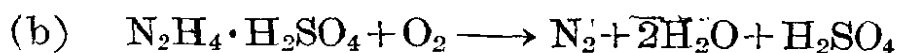
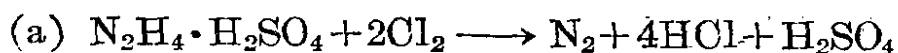
肼(联氨) H_2NNH_2

肼是无色油状液体, 有氨的气味, 剧毒。熔点 1.4°C ; 沸点 113.5°C 。可燃烧, 任意与水、乙醇混溶, 不易溶于有机溶剂。呈碱性, 可与无机酸作用生成盐, 有强的腐蚀性, 具有强还原力, 在化学反应中, 常用作还原剂。

肼的化学反应

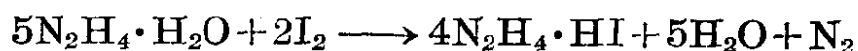
【1】 Cl_2 、 O_2

硫酸肼常用以测定许多氧化性物质, 如漂白粉或重铬酸盐。



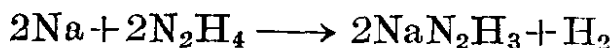
【2】 I_2

在正常情况下, 水合肼与碘反应, 生成肼的氢碘化物、水和氮。水合肼的醇溶液与碘的醇溶液反应时, 亦有相同的反应, 但反应是定量的。



【3】 Na

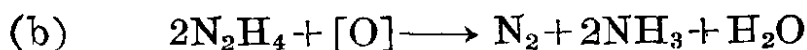
当肼与金属钠反应时, 可能形成酰肼钠(即肼基钠)。



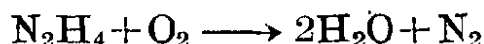
【4】 O_2

(1) 在盐酸溶液中, 高锰酸盐氧化肼的反应, 常包括二个同时发生的反应: (a) 肼被高锰酸根离子完全氧化, (b) 肼受到三价锰离子(由高锰酸根离子与二价锰离子相互作用形成的)的不完全氧化反应。

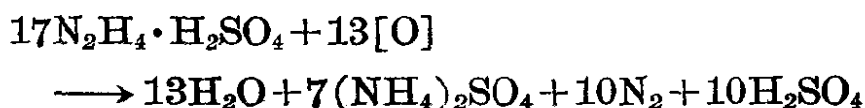




(2) 在正常情况下,肼甚易被氧(气)氧化为水和氮。

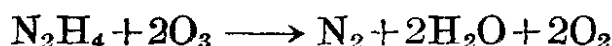


(3) 硫酸肼在酸性溶液中可被高锰酸钾氧化,其反应式如下:



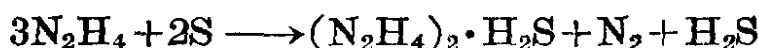
【5】 O_3

肼可被臭氧氧化为氮和水。



【6】 S

将硫溶解于无水肼中,直至有深红黄色产生,结果生成硫化肼。



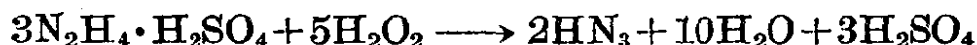
【7】 H_2O

当含肼量介于(28~56 摩)% 的水溶液,经充分冷却后,即有固体水合肼形成。熔点为 $-51.7^\circ C$ 。

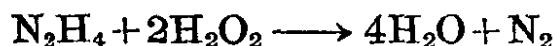


【8】 H_2O_2

(1) 将硫酸肼溶解于水,再以过氧化氢处理并予蒸馏,即有叠氮酸形成。

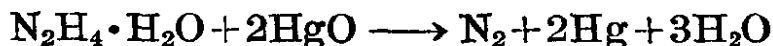


(2) 应用硫酸铁,硫酸铜或它们的混合物作为催化剂时,肼可被过氧化氢氧化,结果有氮形成。



【9】 HgO

黄色氧化汞与水合肼在稀的醇溶液中反应时,即有氮形成。



【10】 $MnO_2 + H_2O$

在正常情况下,硫酸肼与二氧化锰在水溶液中反应时,即有硫酸锰、水、氮和水合肼生成。





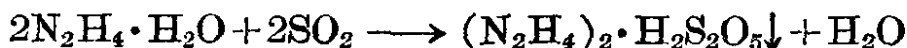
【11】 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

在正常情况下,硫酸肼与二氧化锰在硫酸的存在下反应时,即有硫酸锰、水和氮形成。



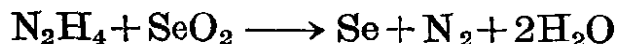
【12】 SO_2

将二氧化硫通入水合肼溶液中,然后再加入乙醇,即有焦亚硫酸二肼的结晶形成。



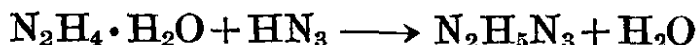
【13】 SeO_2

肼与二氧化硒在标准状态下反应时,即有硒、水和氮生成。



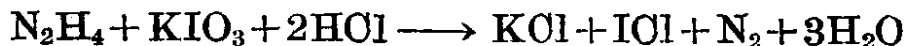
【14】 HN_3

当水合肼与叠氮酸的浓(水)溶液作用时,即有叠氮酸肼形成。



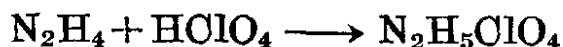
【15】 $\text{HCl} + \text{KIO}_3$

在浓盐酸的存在下,肼与碘酸钾反应后,即有氮释出。



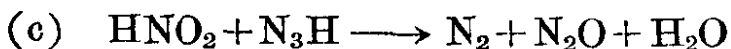
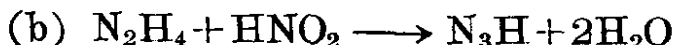
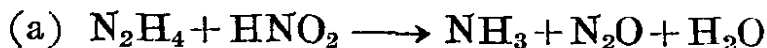
【16】 HClO_4

当肼与高氯酸反应后的生成物,经乙醇再结晶后,即得高氯酸肼结晶。

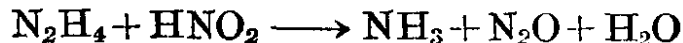


【17】 HNO_2

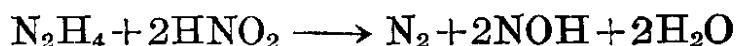
(1) 肼(呈硫酸氢盐形式)与亚硝酸(由亚硝酸钠制得)反应后,生成氮、一氧化二氮和水。



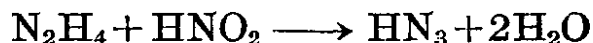
(2) 当肼被亚硝酸氧化后,即有氮和一氧化二氮及水形成。



(3) 当肼与亚硝酸反应时,即生成氮和亚硝酸氢。

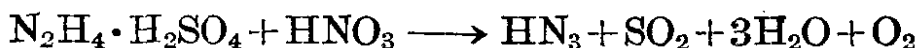


(4) 肼与亚硝酸反应时,即有叠氮酸形成。

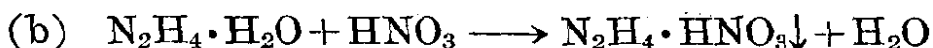


【18】 HNO_3

(1) 当硝酸(密度1.3克/厘米³)与硫酸肼徐徐加热后,即有叠氮酸形成。



(2) 当以硝酸中和水合肼溶液时(用间苯二酚蓝为指示剂),即有二硝酸肼和一硝酸肼形成。

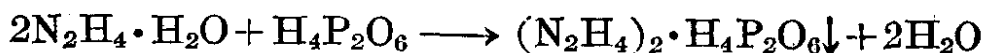


(3) 将硝酸与三氧化二砷的混合物所生成的红色气体通入水合肼的稀的冰冷溶液中,即有叠氮酸的稀水溶液形成。



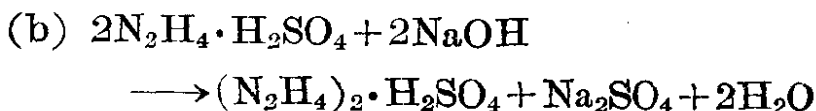
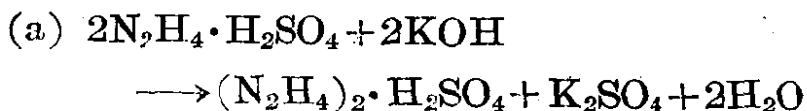
【19】 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$

当以连二磷酸中和水合肼时(甲基橙可作为指示剂),即有连二磷酸二肼的棱柱形结晶形成。



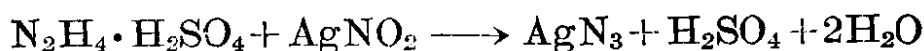
【20】 KOH 、 NaOH

当硫酸肼被氢氧化钾溶液滴定时,即转化为硫酸二肼。氢氧化钠亦有相似的反应。



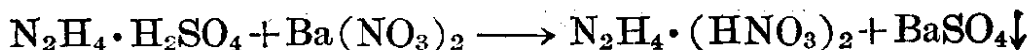
【21】 AgNO_2

将硫酸肼溶液加至亚硝酸银的冷的饱和溶液中,即有叠氮化银形成。



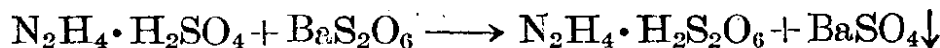
【22】 Ba(NO₃)₂

硫酸肼溶液与硝酸钡反应时,生成二硝酸肼。



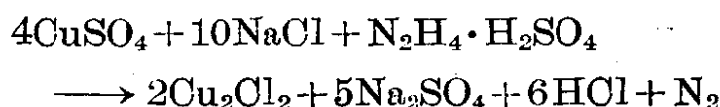
【23】 BaS₂O₆

硫酸肼溶液与连二硫酸钡反应时,即生成连二硫酸肼。



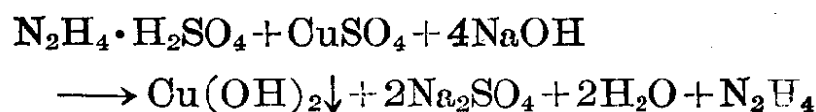
【24】 CuSO₄ + NaCl

当铜盐溶液与硫酸肼和氯化钠共煮沸后,即可对铜进行测定。



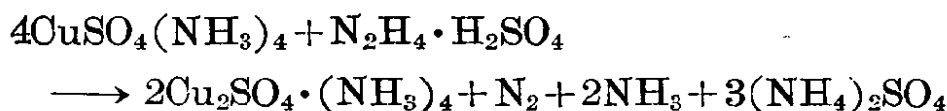
【25】 CuSO₄ + NaOH

当铜盐溶液在氢氧化钠存在下与硫酸肼反应时,即有氢氧化铜的沉淀形成。



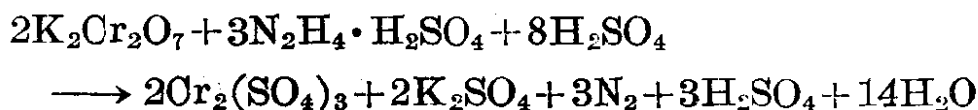
【26】 CuSO₄ · (NH₃)₄

当氨性硫酸铜溶液经硫酸肼处理后,即有氮定量地释出。



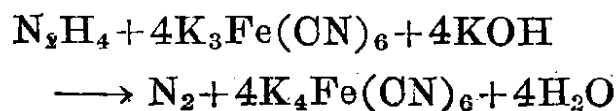
【27】 K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄

在标准状态下,硫酸肼可被重铬酸钾和硫酸氧化为硫酸铬、硫酸钾、氮、硫酸和水。



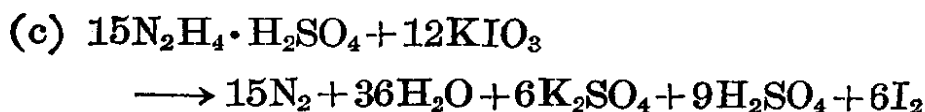
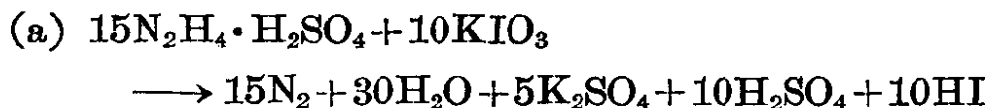
【28】 K₃Fe(CN)₆ + KOH

在氢氧化钾的存在下,肼与铁氰化钾溶液发生定量的反应,其反应式如下:

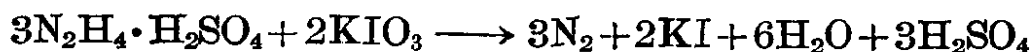


[29] KIO_3

(1) 当硫酸胍与过量的碘酸钾在稀硫酸中反应时, 胍即被定量地氧化。反应过程中释出的碘可借溶液的煮沸而驱走, 于是过量的碘酸钾即可测定。反应(a)和(b)是同时发生的, 可用(c)表示它的总反应。

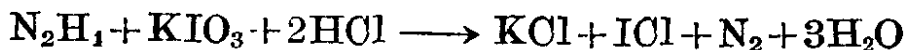


(2) 当碘酸钾与过量的胍(在酸性溶液中)作用时, 即被还原为碘化钾, 同时有氮生成。

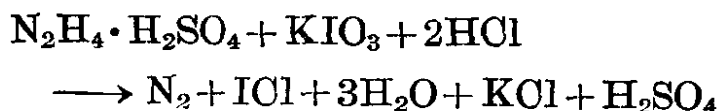


[30] $\text{KIO}_3 + \text{HCl}$

(1) 在浓盐酸的存在下, 胍与碘酸盐反应时, 将有下列生成物形成。

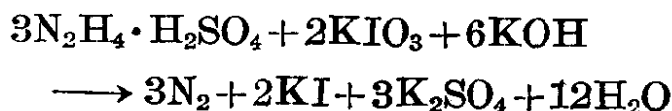


(2) 在浓盐酸存在下, 以氯仿为指示剂的碘酸盐滴定法, 可应用于胍的测定。



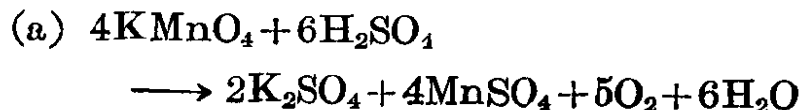
[31] $\text{KIO}_3 + \text{KOH}$

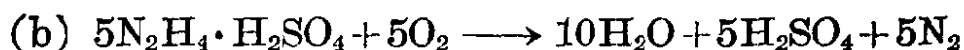
在碱性溶液中, 胍可用碘酸钾处理而予以测定。



[32] $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

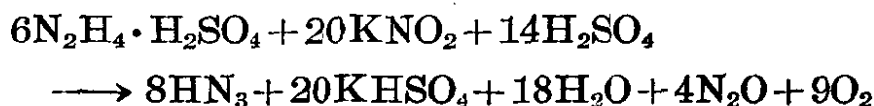
当高锰酸钾与硫酸胍共徐徐加热时(在适量硫酸存在下), 即根据下列反应式发生反应。





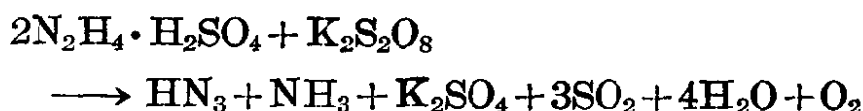
【33】 $KNO_3 + H_2SO_4$

当硫酸肼与亚硝酸钾在硫酸溶液中反应时, 即有叠氮酸形成。



【34】 $K_2S_2O_8$

硫酸肼与过(二)硫酸钾的水溶液, 在游离硫酸的存在下共加热时, 即有相当量的叠氮酸和氮形成。



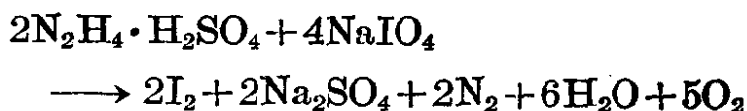
【35】 $K_2S_2O_8 + KOH$

当过(二)硫酸钾的中性溶液与硫酸肼处理后, 再加入过量的碱, 即有氮形成。



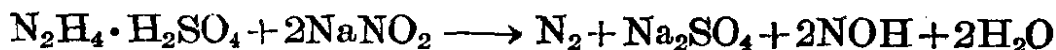
【36】 $NaIO_4$

当以 1% 硫酸肼溶液逐滴加至过量的高碘酸钠溶液(溶解于水和浓硫酸中)时, 即有碘析出。



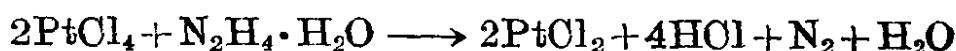
【37】 $NaNO_2$

亚硝酸钠可应用硫酸肼测定之, 其反应如下, 生成物有氮和亚硝酸氢等。



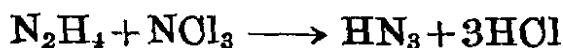
【38】 $PtCl_4$

当水合肼与四氯化铂在酸性溶液中反应时, 即有二氯化铂和氮形成。



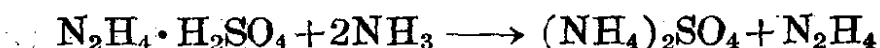
【39】 NCl_3

肼与三氯化氮反应后, 即有叠氮酸生成。



[40] NH_3

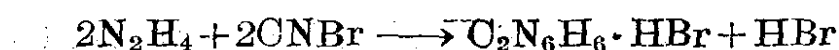
在 -33°C , 硫酸肼可被液氨分解, 其反应如下。

**[41] SOCl_2**

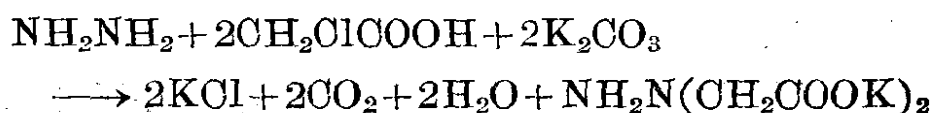
当肼与亚硫酰(二)氯反应时, 即生成二亚磺酸肼。

**[42] CNBr**

在正常情况下, 溴化氰与肼反应, 生成胍吡嗪 (guanazine) 的氢溴化物和溴化氢。

**[43] $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$**

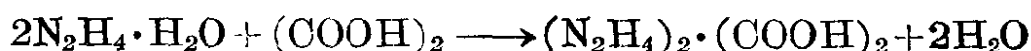
当氯乙酸与碳酸钾和肼作用后, 即有胼基二乙酸的钾盐形成。

**[44] CH_3CHO**

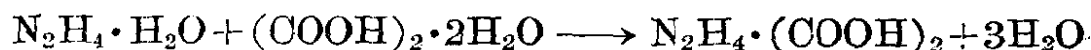
水合肼与乙醛能发生剧烈的反应, 生成(二)亚乙基连氮 (Ethyldiene azine)。

**[45] $(\text{COOH})_2$**

当水合肼与草酸及小量水处理后, 并予蒸发, 即有草酸二胼的结晶形成。

**[46] $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

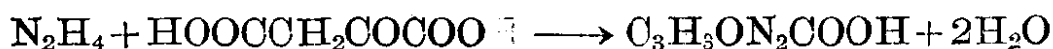
将水合肼的溶液逐滴加至热而浓的草酸溶液中, 即有草酸肼形成。

**[47] $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$**

当肼经乙酰氨基汞处理后, 即有乙酰胺、氮和游离汞生成。

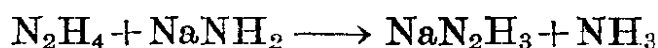
**[48] $\text{HOOCCH}_2\text{COCOOH}$**

胼能定量地与草乙酸反应,生成吡唑啉酮-3-羧酸 (pyrazolone-3-carboxylic acid)。

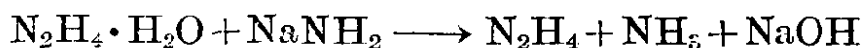


【49】 NaNH_2

(1) 当胼与过量的氨基(化)钠反应时,即有酰胼钠形成。

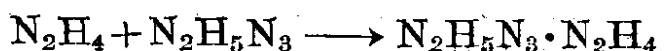


(2) 当氨基(化)钠与过量的水合胼反应时,即有近乎无水的胼形成。



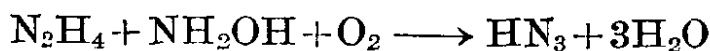
【50】 $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$

将叠氮酸胼在无水胼中的近乎饱和溶液与等体积的无水乙醇处理后,即生成胼合叠氮酸胼。



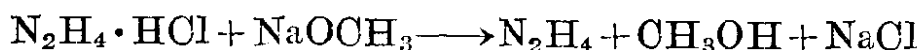
【51】 $\text{NH}_2\text{OH} + \text{O}_2$

当胼和羟氨的摩尔量混合物,在酸性溶液中与溴水、高锰酸、二氧化铅、铅丹、过氧化氢或铬酸反应时,即被氧化而形成叠氮酸。



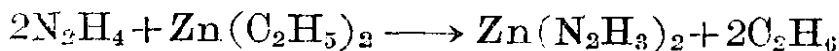
【52】 NaOCH_3

盐酸胼与甲醇钠在甲醇溶液中反应后,即有胼释出。



【53】 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

二乙锌与胼的无水乙醚悬浮液反应时,即生成二胼基锌。



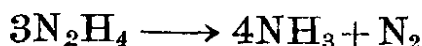
【54】 $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$

二氨基(化)锌与胼的无水乙醚悬浮液反应时,生成二胼基锌。



【55】 加热

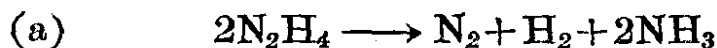
(1) 将胼置于石英球中,在 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 加热时,即发生热分解反应,其反应式如下。



(2) 肼在铂丝或钨丝供给的热源下, 于 200°C 以上加热时, 即发生热分解反应, 并有氢释出。



(3) 肼在汞(或硫)的沸点温度时, 即发生分解, 首先形成氮、氢和氨。但反应常伴随着肼与氢的反应, 因而导致最后的反应生成氮和氨。



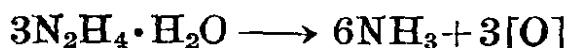
【56】 光

在 253.7 纳米的光照下, 肼将发生光化分解, 其反应如下。

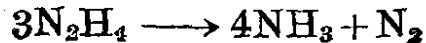


【57】 分解(Pt)

(1) 水合肼可被铂(作为催化剂)分解为氨和活性氧。



(2) 在铂和盐酸的存在下, 肼即分解为氨和氮。



第 二 节

羟胺(胙) NH_2OH

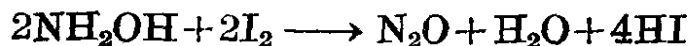
羟胺系无色针状结晶。熔点 $33\sim 34^\circ\text{C}$ ；沸点 $56\sim 57^\circ\text{C}$ (在压力 2933.084 帕时)。水溶液呈碱性反应，能与酸直接化合而形成盐类。

羟胺是强烈的还原剂，但在酸性溶液中也可能具有氧化力，例如，在浓盐酸中能将碘化氢氧化为碘。

羟胺的化学反应

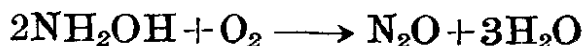
[1] I_2

在氧化镁或磷酸钠的存在下，羟胺可用碘溶液滴定，从而得以定量地判断它的含量。



[2] O_2

当斐令氏(Fehling's)溶液或氧与羟胺反应时，即发生氧化反应，并有一氧化二氮形成。



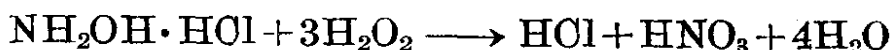
[3] O_3

羟胺与臭氧发生强烈反应后，生成硝酸羟胺和氧及水。反应时常用水冷却之。

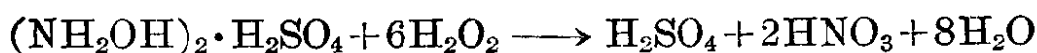


[4] H_2O_2

(1) 在 40°C 时，盐酸羟胺可被过氧化氢氧化为盐酸和硝酸。

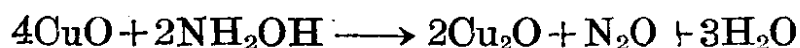


(2) 在 40°C 时，硫酸羟胺可被过氧化氢定量地氧化为硫酸和硝酸。



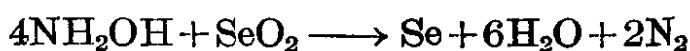
【5】 CuO

将盐酸羟胺溶液徐徐加入不断搅拌的沸腾的斐令氏溶液(含有CuO)中,溶液在加入过程中仍须保持沸腾,结果有氧化亚铜、一氧化二氮和水形成。其生成的氧化亚铜可用以精确地定量羟胺的量。



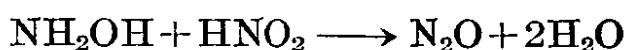
【6】 SeO₂

羟胺与二氧化硒共加热时,即有硒、氮和水形成。



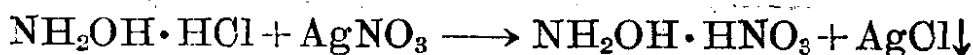
【7】 HNO₂

羟胺与亚硝酸反应后,生成一氧化二氮和水。



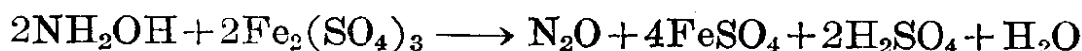
【8】 AgNO₃

将盐酸羟胺溶液与硝酸银处理后,过滤,滤液虽经蒸发至糖浆状,但仍很难得到结晶态的硝酸羟胺。



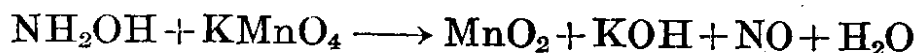
【9】 Fe₂(SO₄)₃

羟胺的容量法测定,是将羟胺经过量的铁盐氧化后,再煮沸溶液,并用高锰酸钾溶液滴定其生成的亚铁盐即可。



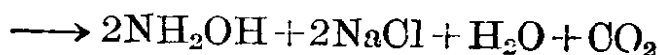
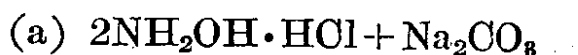
【10】 KMnO₄

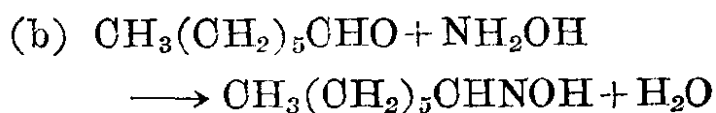
在过量碱的存在下,羟胺溶液仍能使高锰酸钾褪色。



【11】 Na₂CO₃ + CH₃(CH₂)₅CHO

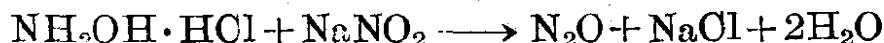
在强力搅拌下,将盐酸羟胺与庚醛混合后,再加入碳酸钠,放置过夜,即有定量的庚醛肟形成。





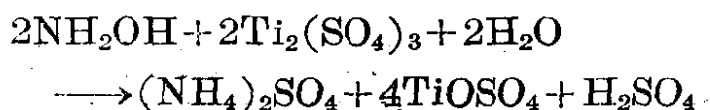
[12] NaNO_2

盐酸羟胺与亚硝酸钠反应后,生成一氧化二氮、氯化钠和水。



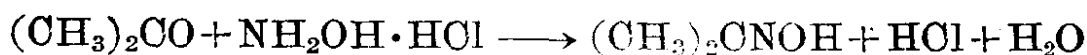
[13] $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$

羟胺的容量测定法,也可在空气隔绝下,将羟胺经过量的亚钛盐于酸性溶液中还原后,即用高锰酸钾溶液滴定其过量的亚钛盐。



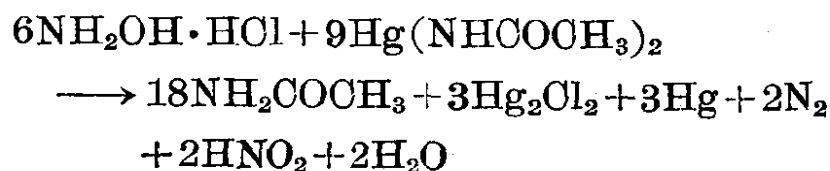
[14] $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

在测定丙酮的含量时,可将丙酮的稀溶液与盐酸羟胺溶液混合后,放置 15 分钟,其释出的盐酸即可用氢氧化钠溶液(1 摩/升)滴定,这样可以推算出丙酮的含量。



[15] $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$

将羟胺经乙酰氨基汞处理后,即有乙酰胺、游离汞、氯化亚汞、氮、亚硝酸和水形成。



[16] 加热

(1) 羟胺经加热后,即分解为氨、氮和水。



(2) 当羟胺与过量的碱加热时,即分解而释出氨和一氧化二氮。



第 三 节

甲 醇 CH_3OH

甲醇是无色透明液体,有酒精气味。沸点 64.96°C 。

甲醇能与水和大多数的有机溶剂混溶。它是重要的溶剂和化工原料。

甲醇有强烈的毒性,使用不当容易引起中毒,可以导致眼睛失明,甚至致人于死命。因此,在使用时要特别注意安全,千万不能随意用它代作乙醇使用,以免发生事故。

甲醇的化学反应

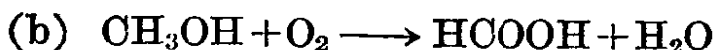
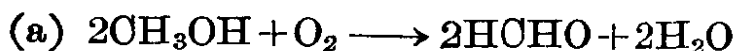
【1】 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

潮湿的氯与甲醇反应后,可能有碳酸形成。

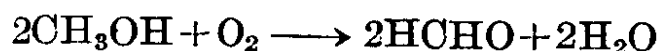


【2】 O_2

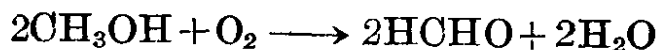
(1) 在 390°C 时,甲醇的缓慢氧化反应,远较甲烷为快,且无感知的诱导期。这个反应如加入甲醛或三氧化(一)氮后,则(反应)速度将为之加速。在氧化反应开始时,即有甲醛和甲酸形成。



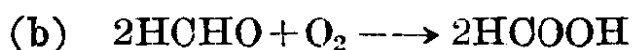
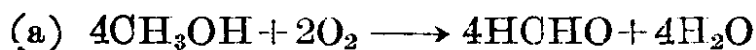
(2) 在催化剂的存在下,甲醇可被氧化为甲醛。



(3) 当甲醇和空气通入炽热的螺旋形铂上,即有甲醛和水形成。



(4) 在铂黑的存在下,甲醇可氧化为甲酸。它的反应中间产物是甲醛。



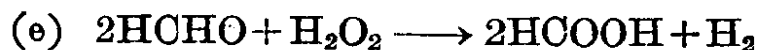
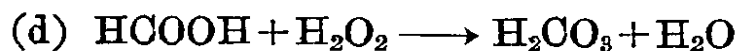
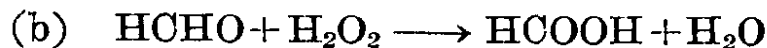
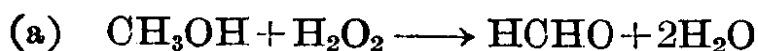
[3] H_2O

当水蒸气和甲醇蒸气的混合物通入细碎的还原铜(由硫酸铜的热溶液与氢氧化钠反应后生成的氧化铜沉淀制取的), 结果有氢和二氧化碳生成。



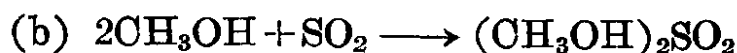
[4] H_2O_2

当甲醇与过氧化氢反应后, 即有各种氧化产物形成。



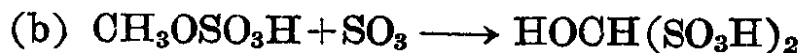
[5] SO_2

在甲醇和二氧化硫的混合物的冰点曲线上, 显示出有两种不同的加成化合物形成。

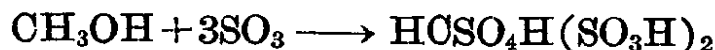


[6] SO_3

(1) 甲醇与足量的三氧化硫反应后, 形成强烈发烟的液体, 后者与水稀释并煮沸后, 即形成羟(次)甲基二磺酸。

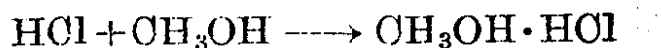


(2) 甲醇经三氧化硫饱和后, 加水稀释, 其过量的硫酸用碳酸铅中和, 结果形成(次)甲基硫酸二磺酸。



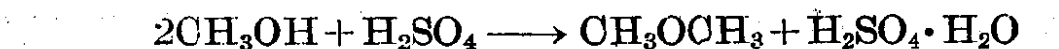
[7] HCl

甲醇与氯化氢反应, 形成一个 1:1 的气态化合物。在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 反应时, 有 38518.56 焦的热能形成。



[8] H₂SO₄

(1) 甲醇被浓硫酸脱水后, 即有纯甲醚形成。



(2) 当 1.3 份甲醇与 2 份硫酸在回流冷凝器中加热, 直至液体温度达到 140°C 时, 将其形成的甲醚蒸馏出来。通常 600 体积的甲醚能溶解于 1 体积的硫酸中。

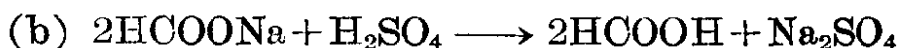


(3) 硫酸能裂解甲醇为甲醚和水。

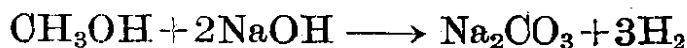


[9] NaOH

(1) 甲醇与氢氧化钠加热后, 即有甲酸钠形成。后者经酸化后即形成甲酸。

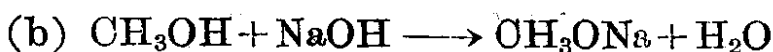
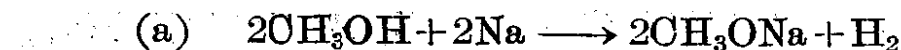


(2) 当甲醇蒸气通入熔融的等摩的无水氢氧化钠和氢氧化钾的混合物时, 即有氢释出。



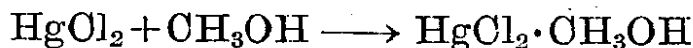
[10] NaOH + Na

将钠或氢氧化钠溶解于甲醇中, 即有甲醇钠形成。



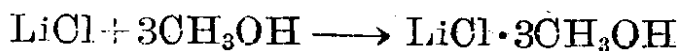
[11] HgCl₂

氯化汞的甲醇溶液在低于 35°C 蒸发时, 即有下列复合物形成。



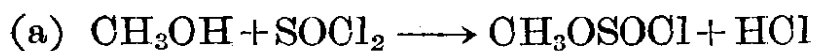
[12] LiCl

将氯化锂溶解于甲醇中, 并冷却至 -30°C, 即有一个加成化合物形成。溴化锂、碘化锂和碘化钠亦有相似的反应发生。

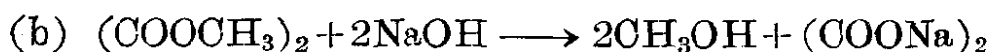


【13】 SOCl_2

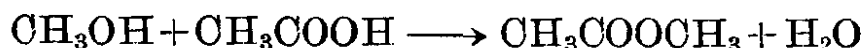
亚硫酸(二)氯与醇类反应后,即形成得率较好的烷基氯。以甲醇为例,反应如下。

**【14】 $(\text{COOH})_2 + \text{NaOH}$**

当纯化甲醇时,将甲醇与无水草酸反应后形成的草酸甲酯,再经氢氧化钠水解,结果又得到甲醇。

**【15】 CH_3COOH**

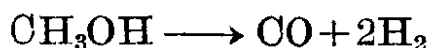
存在于木材中的甲醇,于合宜的比例下与乙酸反应后,即有乙酸甲酯形成。

**【16】 ϵ**

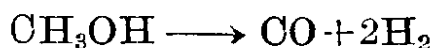
在高频率的电荷下,甲醇蒸气即被分解为一氧化碳和氢(约94%)。小量的甲烷、乙烯和乙炔(总共约4%)亦有形成。

**【17】 加热**

(1) 当甲醇蒸气通入 $880 \sim 900^\circ\text{C}$ 的燃烧管中,即分解为一氧化碳和氢。此外,亦有小量[(2~5)%]甲烷形成,但它的形成是无法解释的。

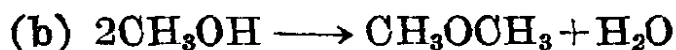


(2) 当甲醇通入加热至 185°C 的镍催化剂上,即有一氧化碳、氢和汽油形成。

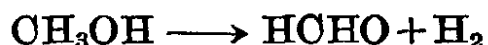


(3) 甲醇的热分解反应(用液体和固体锌作为催化剂),主要是脱氢(a),部分是脱水(b)。



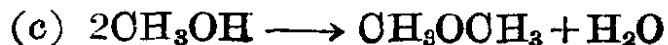
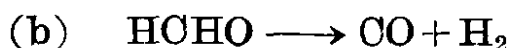
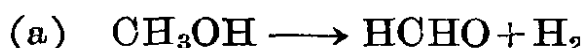


(4) 当甲醇与木炭(含有 2% 灰; 事先已加热至赤热)共加热至 440°C, 即有甲醛形成, 同时还有若干甲烷。



【18】 加热+催化剂

甲醇的催化还原反应常因条件而异。在 200°C 以上, 细碎的铜可以促进甲醇形成甲醛(a), 但在 280°C 时, 甲醛开始分解为一氧化碳和氢(b)。在 300°C 以上时, 氧化铝可催化甲醇形成甲醚(c), 钽和钛的氧化物亦有相同的作用。铬和钨的氧化物在 300°C 以上时都能引起上述三种反应。在第一种反应中, 最重要的是应用其他多数难还原的氧化物, 但铍、镓、锌或铀(黑)的氧化物则不可用。反应(a)应用钼(蓝)或钒(黑)的氧化物是十分重要的, 在 350°C 时, 将释出相当量的甲醛气, 同时伴有它的分解产物。



第 四 节

乙醇 C_2H_5OH

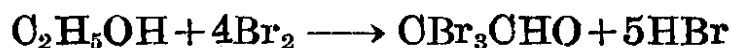
乙醇俗称酒精。它是无色透明而有特殊香味的液体,比水轻, $20^{\circ}C$ 时的密度为 0.7893 克/厘米³, 沸点 $78.5^{\circ}C$, 易挥发, 能与水以任意比例混溶。乙醇与水能形成一种恒沸混合物, 沸点 $78.15^{\circ}C$, 其中含乙醇 95.6% , 故用蒸馏法不能将乙醇中的水完全除去。市售的工业乙醇和化学纯乙醇即是这种含乙醇 95.6% 的恒沸物。

乙醇具有相当广泛的用途, 除用作燃料, 制造饮料和香精外, 也是一种重要的有机化工原料和溶剂。

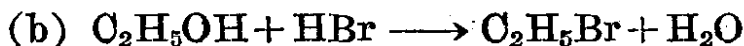
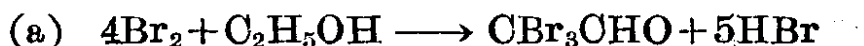
乙醇的化学反应

【1】 Br_2

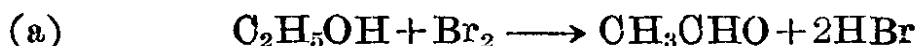
(1) 当干燥的二氧化碳气流经溴饱和后, 通至无水乙醇中, 即有三溴乙醛形成。



(2) 溴气与无水乙醇反应后, 即形成三溴乙醛、溴乙烷和氢溴酸。

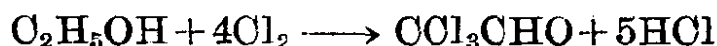


(3) 溴对乙醇的氧化反应可分二步进行, 其反应的速度是与溴和醇的浓度成比例。

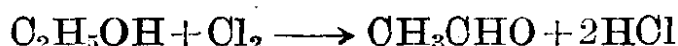


【2】 Cl_2

(1) 当干燥的氯通至无水乙醇中, 即有三氯乙醛形成。

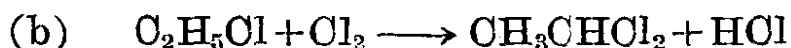
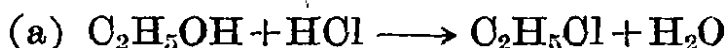


(2) 用作防腐剂的乙醇放在氯仿中后, 由于氯仿分解后释出的氯与乙醇反应, 即生成乙醛和盐酸。



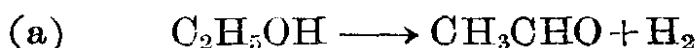
【3】 $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$

将乙醇经氯处理后, 例如在制造三氯乙醛时, 即有若干二氯乙烷形成。



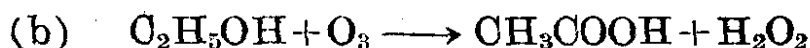
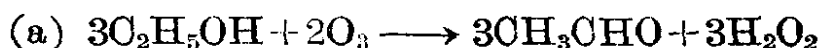
【4】 Ni-Cr

乙醇在水中或溶液中, 可被镍和铬的混合催化剂分解, 并按下列二个简单反应(a, b)进行。此外, 还有更复杂的反应, 导致形成碳和高级液态烃。



【5】 O_3

臭氧能迅速地氧化乙醇为乙醛和乙酸, 同时, 有过氧化氢形成。



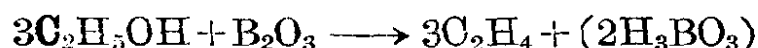
【6】 P

在 215°C 时, 磷与乙醇反应, 生成磷化氢和乙烯; 在 $230 \sim 240^\circ\text{C}$ 时, 反应加速进行。



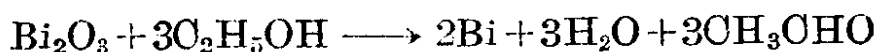
【7】 B_2O_3

乙醇在 300°C 可被三氧化二硼脱水而生成乙烯。



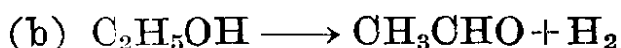
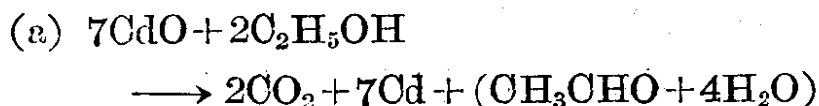
【8】 Bi_2O_3

在 360°C 时, 三氧化二铋可被乙醇蒸气徐徐还原为金属铋并生成水和乙醛。在反应中所形成的半金属粉, 对该温度下的反应并无可感知的催化作用。



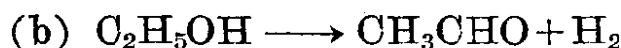
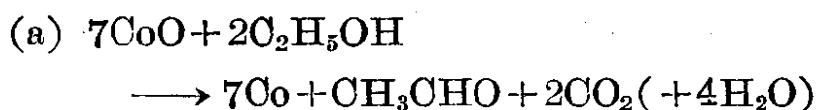
【9】 CdO

在 340°C 时, 一氧化镉可被乙醇蒸气还原为金属镉, 并徐徐释出二氧化碳(a)。这个氧化物是一个相当有力的脱氢催化剂, 能使乙醇形成乙醛(b)。



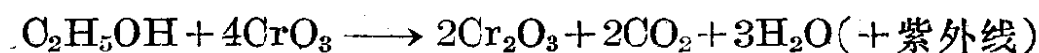
【10】 CoO

当一氧化钴与乙醇在 350°C 反应时, 即被还原为细碎的金属(钴), 并形成乙醛和二氧化碳(a)。这个金属在醇分解为乙醛和氢时, 是作为一种催化剂(b)。



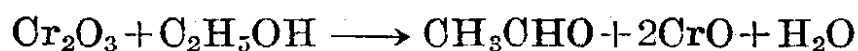
【11】 CrO₃

当乙醇经铬酸氧化后, 产生紫外线辐射, 并有下列反应产物生成。



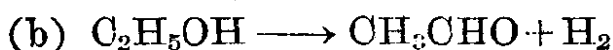
【12】 Cr₂O₃

在三氧化二铬氧化乙醇的反应中, 第一步总是生成乙醛。



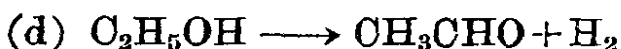
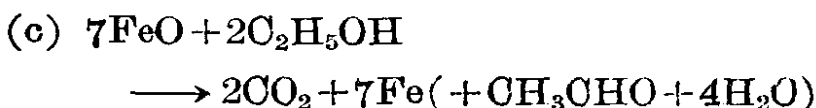
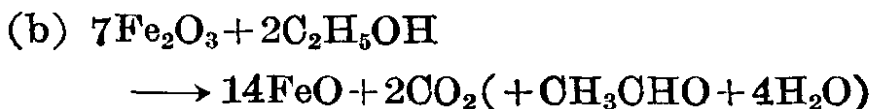
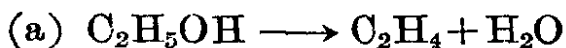
【13】 CuO (Cu₂O)

在 350°C 时, 一氧化铜与乙醇反应后, 很快地被还原为细碎的金属铜, 同时生成乙醛和二氧化碳(a)。这个金属在乙醇分解为乙醛和氢时, 是作为一种催化剂(b)。一氧化二铜亦有相同的反应发生。



【14】 Fe_2O_3

以三氧化二铁为脱水催化剂, 在 340°C 时, 乙醇蒸气即生成乙烯(a)。同时, 它又立即还原为一氧化铁(b)和金属铁(c)。后者又立刻催化乙醇的脱氢。



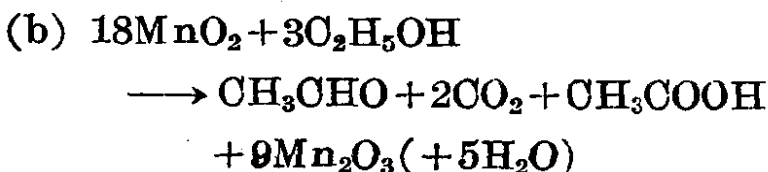
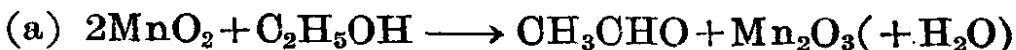
【15】 HgO

在 150°C 时, 氧化汞可被乙醇还原为金属汞, 并有乙醛以及特别是二氧化碳的形成。在反应生成物中, 未检测到乙酸(即使反应在 250°C 时)。



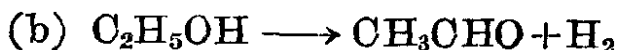
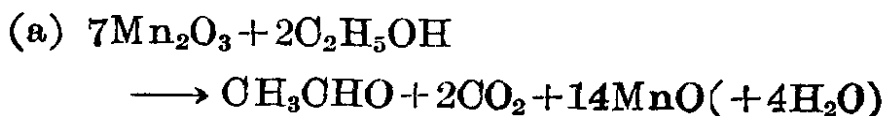
【16】 MnO_2

当乙醇蒸气通至 200°C 的二氧化锰上, 即有乙醛形成, 同时二氧化锰被还原为三氧化二锰(a)。当反应温度升高至 250°C 时, 仍有三氧化二锰形成, 且除乙醛外, 还有二氧化碳和乙酸生成(b)。



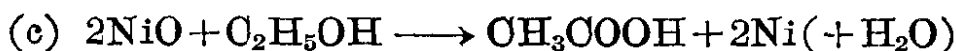
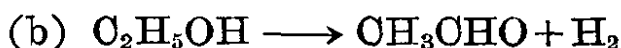
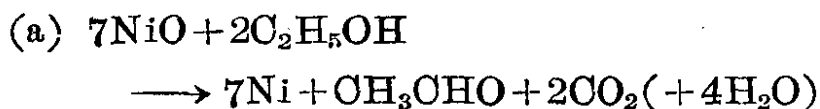
【17】 Mn_2O_3

在 350°C 时, 三氧化二锰可被乙醇蒸气还原, 并形成乙醛和二氧化碳(a), 其反应生成的浅绿色一氧化锰, 在该温度下, 能催化分解乙醇为乙醛和氢(b)。



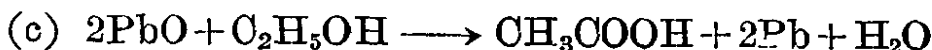
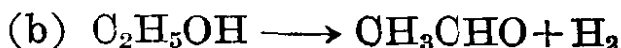
[18] NiO

在 350°C 时, 一氧化镍很快地被乙醇还原为细碎的金属镍, 并生成乙醛和二氧化碳(a)。这个金属即作为催化剂, 可使乙醇分解为乙醛和氢(b)。在整个反应中, 亦有若干乙酸形成(c)。



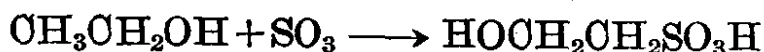
[19] PbO(PbO₂, Pb₃O₄)

一氧化铅在 350°C 时, 能迅速地被乙醇还原为细碎的金属, 并形成乙醛和二氧化碳(a), 该金属可作为催化剂而使乙醇分解为乙醛和氢(b)。在整个反应过程中, 亦有若干乙酸形成(c)。二氧化铅和四氧化三铅在相同条件下, 亦有相似的反应。



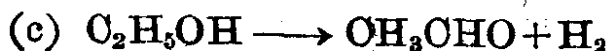
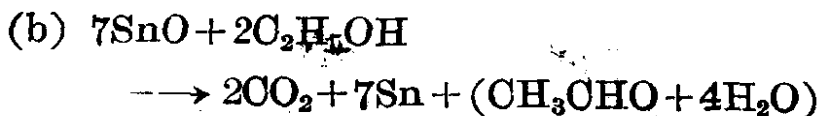
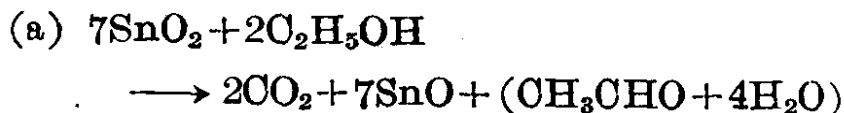
[20] SO₃

当乙醇与过量的三氧化硫饱和后, 再用水稀释并煮沸一个长时间, 即有羟乙基磺酸形成。



[21] SnO₂

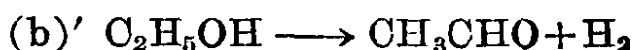
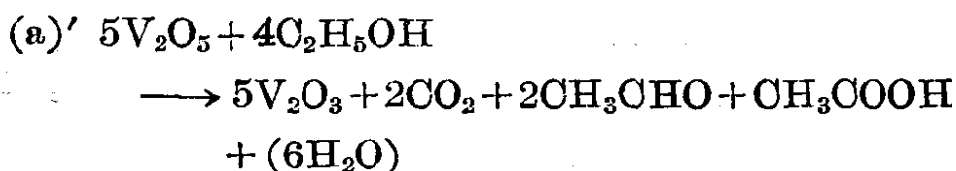
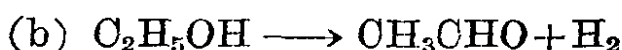
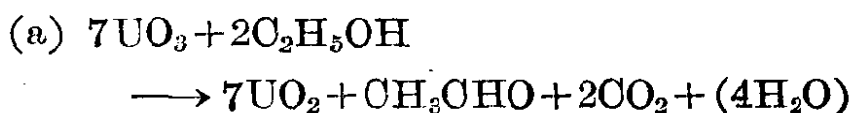
乙醇蒸气在 340°C 时, 相当迅速地还原二氧化锡为一氧化锡(a), 后者又徐徐还原为锡, 并释出二氧化碳(b), 同时, 它作为脱氢催化剂而分解乙醇(c)。



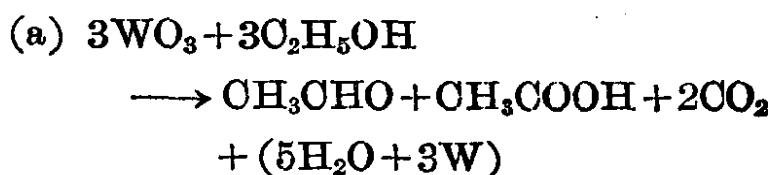
【22】 $\text{UO}_3(\text{V}_2\text{O}_5)$

橙黄色的三氧化铀在乙醇蒸气中加热至 340°C , 即有乙醛、二氧化碳和黑色二氧化铀形成(a), 二氧化铀是一种混合催化剂, 它能使乙醇既脱氢(b)又脱水(c)。

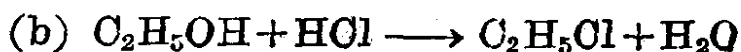
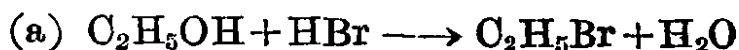
五氧化二钒在相同条件下, 亦有相似的反应发生 ((a)'(b)'(c)')。

**【23】 WO_3**

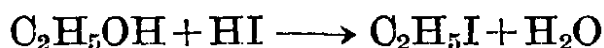
黄色三氧化钨在 350°C 时能迅速地被乙醇蒸气还原, 并形成二氧化碳、乙醛和乙酸(a), 其还原产物是 WO_2 和 WO_3 之间的中间体组份——蓝色氧化物, 它在醇类的脱水方面是一个有力的催化剂, 在本例中, 即有乙烯形成。

**【24】 $\text{HBr}(\text{HCl})$**

乙醇与氢溴酸反应时, 即转变为溴乙烷。盐酸亦有相同的反应发生。

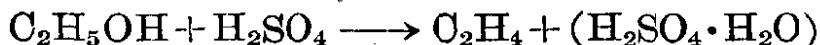
**【25】 HI**

液体氢碘酸与无水乙醇反应后,生成碘乙烷。

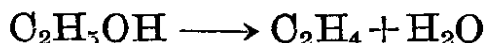


[26] H_2SO_4

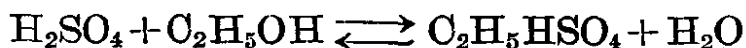
(1) 在 $140\sim 150^\circ\text{C}$ 时,乙醇与浓硫酸反应后,即脱水而形成乙烯。



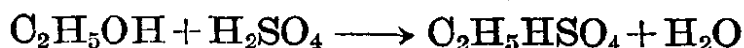
(2) 硫酸能裂解乙醇为乙烯和水。



(3) 当并不含有大量水的乙醇与浓硫酸处理时,即有乙基硫酸形成。这个反应当用水回流时即逆向。

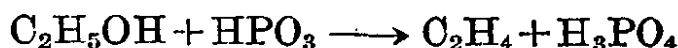


(4) 在 20°C 时,当等摩的乙醇与硫酸反应后,在 $2\sim 3$ 小时内即可达到平衡,并有乙基硫酸形成。在 70°C 以上时,反应将于 10 分钟内达到平衡。



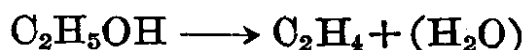
[27] HPO_3

乙醇与偏磷酸反应脱水后,即生成很纯的乙烯气。

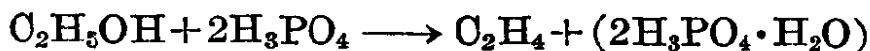


[28] H_3PO_4

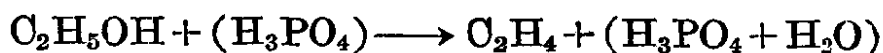
(1) 乙醇被冰磷酸脱水后,即生成乙烯。



(2) 乙醇与磷酸(密度 1.75 克/厘米³) 在 $200\sim 220^\circ\text{C}$ 反应时,即有纯的乙烯形成,这个乙烯可经液化和分馏而纯化之。

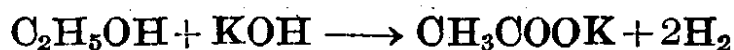


(3) 乙醇与糖浆状磷酸在 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 反应脱水后,即有乙烯形成。



[29] $\text{KOH}(\text{Rh})$

在细碎的铑存在下,乙醇在氢氧化钾溶液中,即被氧化为乙酸钾和氢。



【30】 NaOH

乙醇蒸气与碱石灰之间的反应,一般是在 250°C 左右开始,其第一步反应(a),近乎是定量的。至于第二步反应(b)亦在相同的温度下开始,但在 450°C 时则占优势。



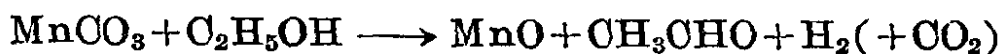
【31】 LiCl

当氯化锂溶解于乙醇后,放冷,即有加成化合物形成。溴化锂和碘化锂亦有相似的反应发生。



【32】 MnCO_3

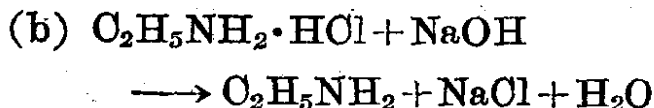
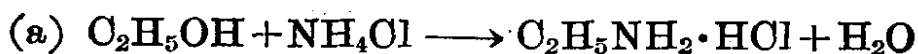
当碳酸锰在乙醇蒸气流的持续作用下(反应温度约 450°C 左右),即分解为一氧化锰,它是乙醇蒸气的脱氢催化剂,结果有乙醛形成。



【33】 NH_4Cl

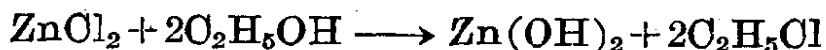
在制造烷基胺过程中,一般是应用低级链烷醇与卤化铵,在水和以原子序(数)介于 24 与 29 之间的金属卤化物作为催化剂的参加下进行反应的。

今以乙醇与氯化铵为例,作为这种形式的反应实例。



【34】 ZnCl_2

乙醇与氯化锌共回流时,形成氯乙烷和氢氧化锌。



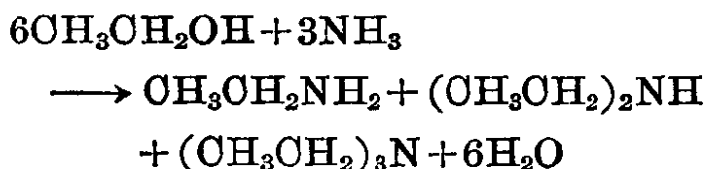
【35】 $\text{CS}_2 + \text{KOH}$

当乙醇与二硫化碳混合振摇后,再用氢氧化钾处理,即有乙基黄原酸钾形成。



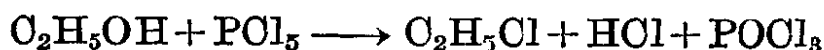
【36】 NH_3

将氨气和乙醇蒸气通入加热至 $350 \sim 370^\circ\text{C}$ 的置有金属氧化物催化剂(如钽或钨的氧化物)的管中, 结果有乙胺、二乙胺和少量三乙胺的混合物形成。



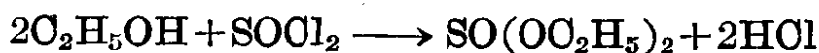
【37】 PCl_5

在利用醇类与五氯化磷制造烷基氯化物时, 如以氯化锌作为催化剂, 则可以获得较高的得率。



【38】 SOCl_2

亚硫酰(二)氯与乙醇反应后, 生成亚硫酸二乙酯。

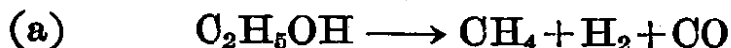


【39】 催化剂

(1) 将乙醇通至 350°C 的 Ni 、 Cu 、 Cr 催化剂上, 即有 1.1% 二氧化碳, 56.8% 乙烯和 42.1% 氢形成。



(2) 将乙醇和水通至 340°C 的三氧化二铬上, 即有 5.5% 二氧化碳, 54.4% 氢, 18% 乙烯, 20.7% 甲烷和 1.4% 一氧化碳形成。

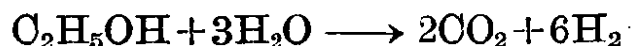


(3) 将乙醇蒸气通至 350°C 的 80% 三氧化二镍上, 即有 22% 二氧化碳, 31.8% 氢, 40.9% 甲烷和 4.7% 一氧化碳形成。在反应过程中, 水蒸气亦应存在。



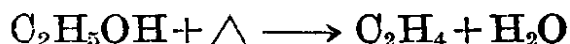
(4) 乙醇与水在 450°C 时, 通至适宜的催化剂上, 即有二氧化

碳和氢形成。

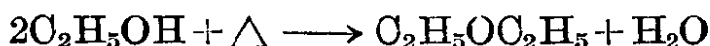


【40】 分解

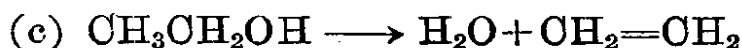
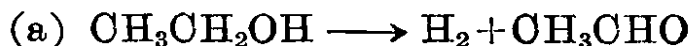
(1) 在 160°C 左右, 乙醇在硫酸的存在下, 即有乙烯形成。



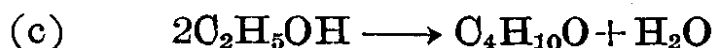
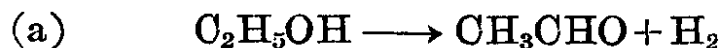
(2) 当乙醇在硫酸的存在下, 于温度为 70°C 以上时(最适宜者约在 140°C 左右), 即转变为乙醚。



(3) 当乙醇与木炭(含有 2% 灰分, 事前已加热至赤热)共加热至 375°C , 即有乙醛(a), 甲烷(b)和少量乙烯(c)形成。在 385°C 时, 则将几乎全部形成乙烯。



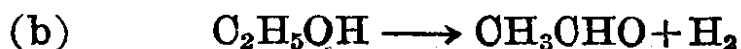
(4) 氧化铝对乙醇的催化分解反应, 一般有下列三个反应。对催化剂的活度来说, 是需要适宜的水分。



(5) 醇类在还原铜的催化影响下(a), 或木炭于事前已煅烧至赤热时(b), 则均有脱氢反应。例如, 乙醇即脱氢而形成乙醛和氢。



(6) 在 $260 \sim 350^\circ\text{C}$ 时, 许多金属氧化物具有使乙醇蒸气既脱水(a)又脱氢(b)的催化作用。下列的催化剂是根据其脱水活度的降低和脱氢活度的增加为序: Cr_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , UO_2 , Mo_2O_5 , V_2O_5 , ZnO 。



【41】 CH_3COOH

将相当量的无水乙醇与纯乙酸混合后，滴至派热克斯牌玻璃管中，后者用硅胶填充好，然后加热至 150°C，结果有 83% 乙酸乙酯生成，反应式如下所示。



第 五 节

氯 仿 CHCl_3

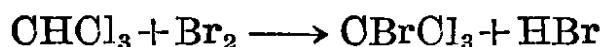
氯仿亦称三氯甲烷,系无色、透明、易挥发的液体,稍有甜味。沸点 61.7°C , 不易燃烧,难溶解于水,溶解于乙醇、乙醚等有机溶剂。它具有麻醉作用,过去在医药上曾用作麻醉剂。

氯仿是重要的有机溶剂之一,它能溶解树脂、橡胶等。

氯仿的化学反应

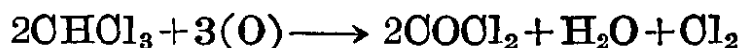
【1】 Br_2

当溴与氯仿在封闭管中加热至 200°C 时,即有三氯溴甲烷形成。



【2】 (O)

(1) 当 40 份浓硫酸与 5 份铬酸钾, 2 份氯仿共加热至 100°C 时,即有光气和氯形成。

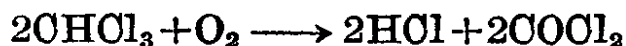


(2) 当氯仿与重铬酸钾和硫酸的混合物反应后,即被氧化为光气、水和氯。



【3】 O_2

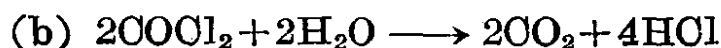
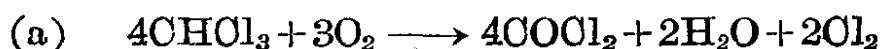
(1) 当氯仿在小量氧的存在下,如遇日光即被分解为盐酸和光气。



(2) 当氯仿在过量氧的存在下,如遇日光即被分解为二氧化碳、水和氯。



(3) 氯仿在氧的存在下,即分解生成光气、氯和水。光气与水反应后,即生成二氧化碳和盐酸。



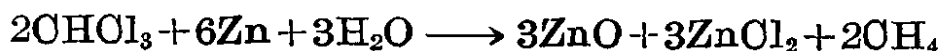
【4】 O_3

在普通实验条件下,氯仿可被臭氧氧化为光气,其反应如下式。



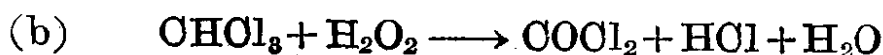
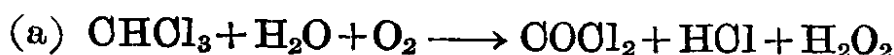
【5】 Zn

当溶解于乙醇的氯仿经加入锌粉后,即有甲烷生成。



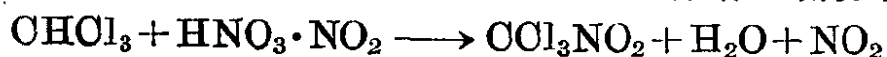
【6】 $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

当含有药典允许量的水和醇的氯仿,在 20°C 直接暴露于日光下后,则氯仿将有下列氧化反应发生。



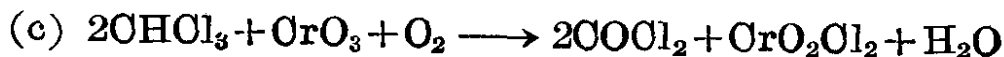
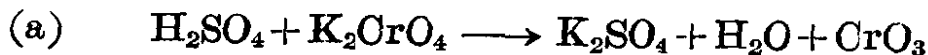
【7】 $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$

将氯仿与发烟硝酸置于封闭管中,于 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 12 小时。反应时必须将试管作 30° 的倾斜。结果有硝基氯仿形成。



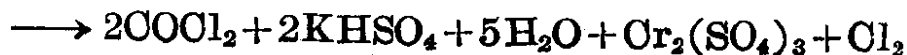
【8】 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$

氯仿被硫酸和铬酸钾氧化后,将有下列反应发生。



【9】 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

当氯仿与硫酸和重铬酸钾的混合物在水浴上加热后,即有下列反应产物生成。

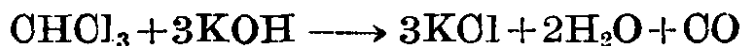


[10] KOH

(1) 氯仿与氢氧化钾反应后,即形成甲酸钾和氯化钾。

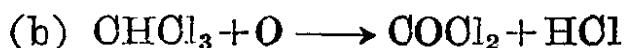
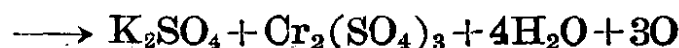
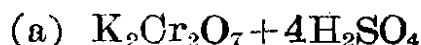


(2) 氯仿经氢氧化钾处理后,即有下列反应产物形成。



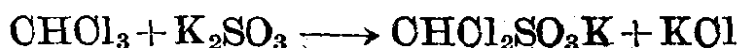
[11] K₂Cr₂O₇

当制取光气时,可在硫酸的存在下,将氯仿用重铬酸钾氧化后即得,其同时生成的盐酸则可用水除去。



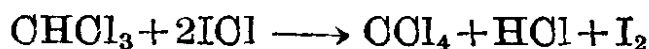
[12] K₂SO₃

当氯仿与亚硫酸钾混合加温后,即有二氯甲基磺酸钾形成。



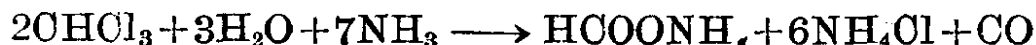
[13] ICl

氯仿与氯化碘反应后,即有四氯化碳、盐酸和碘形成。



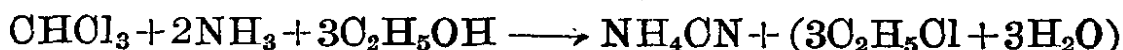
[14] NH₃

氯仿与氨水于 220~225°C 共加热 6 小时后,即有下列化合物形成。



[15] NH₃ + C₂H₅OH

当氯仿与氨和无水乙醇反应后,其主要产物是氰化铵。



[16] (CH₃)₂CO

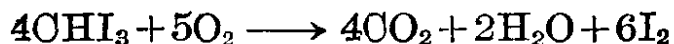
在固体或醇性的氢氧化钠或氢氧化钾存在下,氯仿与丙酮即行化合。为了得到较好的产量,氯仿与丙酮的用量为 1:5(摩),且其所用的碱的量为各液体总重量的 5%。



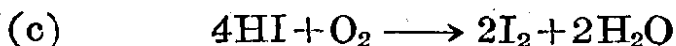
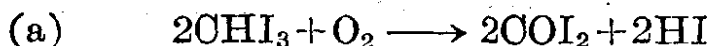
附 碘仿(CHI_3)的反应

【1】 O_2

(1) 碘仿在空气中暴露后,即有下列反应发生。



(2) 碘仿可被氧氧化。在光的照射下,则反应的速度有较大的增快。



【2】 S

当硫与碘仿以化学计算的比例量于二硫化碳中混合后,即有加成化合物形成。



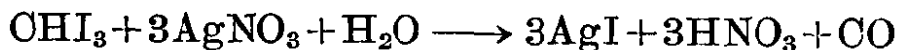
【3】 HI

碘仿与氢碘酸反应后,即形成二碘甲烷。



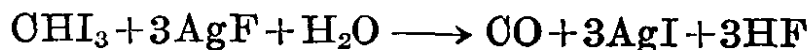
【4】 AgNO_3

碘仿遇硝酸银溶液即被分解而有碘化银形成。



【5】 $\text{AgF} + \text{H}_2\text{O}$

将氟化银和碘仿与砂及水混合后,水即溶解氟化银,而后与碘仿作用,发生下列反应。反应混合物应保持在 40°C 左右。



第 六 节

四氯化碳 CCl_4

四氯化碳亦称四氯甲烷,是无色液体。密度 1.595 克/厘米^3 , 沸点 76.8°C , 具有一种使人愉快的气味,但有毒性。

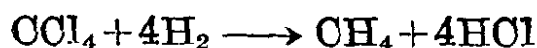
四氯化碳微溶于水,能以任何比例同乙醇、乙醚相混合,不能燃烧。

四氯化碳可作溶剂、有机物的氯化剂、纤维的脱脂剂、灭火剂和分析试剂等之用。

四氯化碳的化学反应

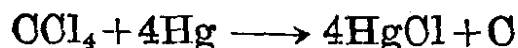
【1】 H_2

四氯化碳与氢反应后,即有甲烷形成。



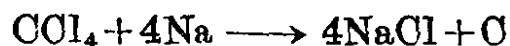
【2】 Hg

四氯化碳蒸气与汞蒸气在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 反应时,即有氯化亚汞形成。



【3】 Na

(1) 四氯化碳与1% 钠汞齐在微微加热下反应后,即有氯化钠和碳形成。

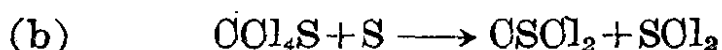
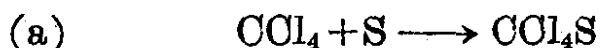


(2) 当钠与四氯化碳作用后,即有高度活性的碳形成。

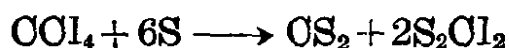


【4】 S

(1) 当等摩的硫与四氯化碳于封闭管中在 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 反应时,即有硫光气和二氯化硫形成。

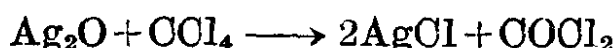


(2) 当四氯化碳与硫共加热时, 即有二硫化碳和一氯化硫形成。



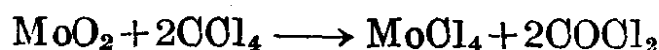
【5】 Ag_2O

四氯化碳与氧化银于 250°C 加热反应时, 即有光气和氯化银形成。



【6】 MoO_2

二氧化钼与四氯化碳在 250°C 反应时, 生成相应的氯化物 $(\text{MoCl}_4) \cdot \text{MoO}_3$ 。在 200°C 时, 则二者反应后, 生成淡黄绿色氯氧化物。在 240°C 时, 则氯的置换即达到完全。



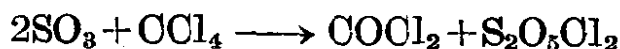
【7】 P_2O_5

五氧化二磷与四氯化碳在 $200 \sim 210^\circ\text{C}$ 反应后, 即有三氯氧化磷、光气和二氧化碳形成。

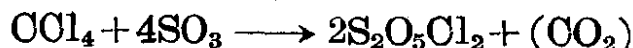


【8】 SO_3

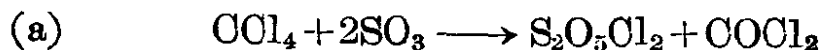
(1) 三氧化硫与四氯化碳反应时, 二者即立刻组合, 且平稳地释出光气。其残留物为焦硫酸氯和三氧化硫。



(2) 三氧化硫与四氯化碳反应后, 即有焦硫酸氯形成。

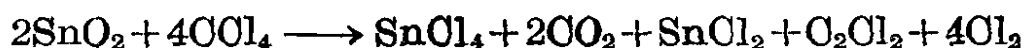


(3) 四氯化碳与发烟硫酸反应时, 即有下列化合物形成。



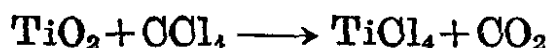
【9】 SnO_2

将四氯化碳的蒸气通入已加热至嫩红色的二氧化锡上, 即有四氯化锡、二氯化锡、氯、二氧化碳和二氯乙炔形成。



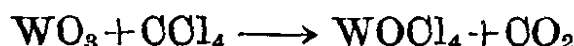
【10】 TiO_2

将四氯化碳蒸气通入已加热至红的二氧化钛上，即有四氯化钛形成。



【11】 WO_3

(1) 三氧化钨与四氯化碳在 560°C 反应时，即有四氯一氧化钨形成。

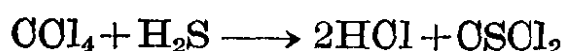


(2) 将四氯化碳蒸气通入已加热至红的三氧化钨上，即有二氯二氧化钨、四氯一氧化钨的混合物形成，其主要反应如下式所示。



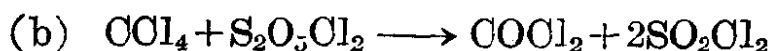
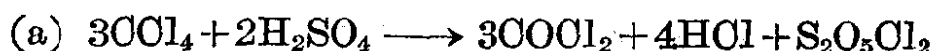
【12】 H_2S

当四氯化碳蒸气与硫化氢的混合物通入红热的管中，即有下列反应发生。



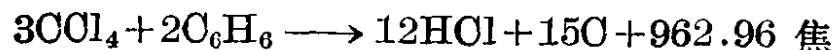
【13】 H_2SO_4

四氯化碳与硫酸在硅藻土作为催化剂的情况下反应时，即有下列化合物形成。



【14】 C_6H_6

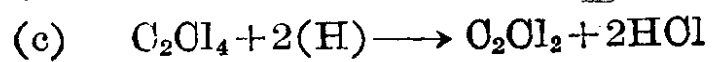
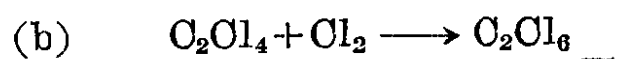
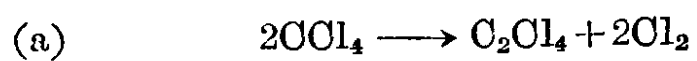
当四氯化碳与苯的蒸气在温度超过它们的临界温度，压力大于 30397.5 千帕时，二者反应后即有碳沉积出来，同时有若干氯化氢形成。



【15】 加热

将四氯化碳置于石英管中，加热至 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 时，即分解为四氯乙烯(这是比较好的办法，虽然它亦可在 600°C 进行分解)。

生成的四氯乙烯必须迅速予以冷凝，以防止它进一步化合为六氯乙烯。



第七节

二硫化碳 CS₂

二硫化碳的纯品为无色易燃液体；工业品因含有杂质，呈黄色，有恶臭，有毒。密度 1.26 克/厘米³，熔点 -108.6°C，沸点 46.3°C。可以任何比例同无水的乙醇、醚、苯、氯仿、四氯化碳、脂油等相混合；能使碘、蜡、树脂、樟脑溶解。几乎不溶于水，能溶于苛性碱和硫化碱。

二硫化碳可用作羊毛的去脂剂，农业的杀虫剂，衣服的去渍剂，以及用于制造粘胶纤维、四氯化碳，亦可用作油脂、蜡、树脂、橡胶、硫等的溶剂。

二硫化碳的化学反应

[1] Br₂(I₂)

当二硫化碳与溴共加热至 180°C，并无反应发生；但如有少量碘存在时，共置于封闭管中在 150°C 加热 48 小时，则有四溴化碳形成。

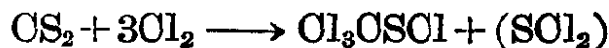


[2] Cl₂

(1) 当干燥的氯通至含有少量碘的二硫化碳中，即生成全氯甲硫醇和含有碳、氯和硫的更复杂的化合物，后者在蒸馏时，又崩裂为二氯化硫和硫光气。

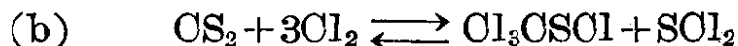
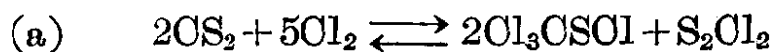


(2) 当二硫化碳与盐酸和二氧化锰的混合物共接触并放置一周后，即有全氯甲硫醇和其它产物形成。

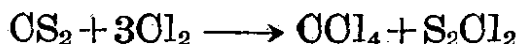


(3) 含有 0.2% 碘的二硫化碳经氯化后，即形成全氯甲硫醇

和一氯化硫(a)(Rathke)。如在冷时,应用足量的氯来氯化二硫化碳,则有二氯化硫生成(b)(Klson)。

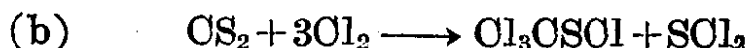
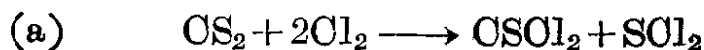


(4) 将氯气导至二硫化碳中, 再将该混合气通入置有瓷片的灼热管中, 结果有四氯化碳形成。



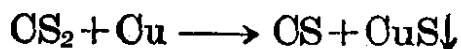
【3】 $\text{Cl}_2(\text{I}_2)$

将氯导入碘的二硫化碳溶液中, 即有硫光气和全氯甲硫醇形成。



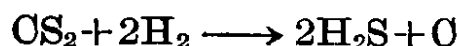
【4】 Cu

当饱和着二硫化碳蒸气的氮, 通过灼热的铜时, 即有一硫化碳蒸气形成。



【5】 H_2

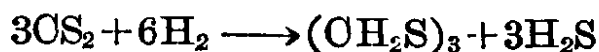
(1) 当可燃性气体中的硫化物加热至 517.79 K, 并把它通过金属镍(作为催化剂)后, 它们即被还原。



(2) 当二硫化碳被氢(由酸与金属作用而得)还原后, 即有硫甲醛形成。



(3) 在温度 194~305°C, 压力 16617.3 千帕下, 二硫化碳与氢反应后, 即有三聚甲硫醛和其他硫化物形成。硫化钼作为催化剂。



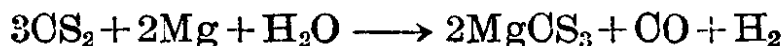
【6】 Hg

当二硫化碳与汞在蒸气相反应时, 有可能生成金刚石。



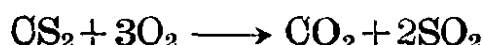
【7】 Mg

将镁条与铂(作为催化剂)接触后, 浸在二硫化碳和水的混合物中, 即有下列反应产物生成。



【8】 O₂

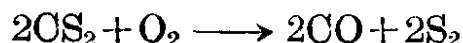
(1) 二硫化碳蒸气与氧的混合物在室温和常压下, 发生爆炸反应, 生成下列产物。



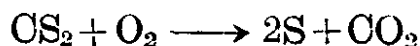
(2) 当二硫化碳与干燥氧反应时, 即发生爆炸, 并生成二氧化碳、二氧化硫、一氧化碳和硫化羰。



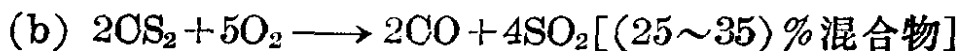
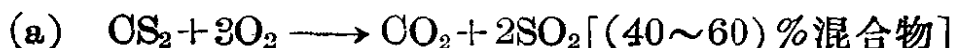
(3) 当二硫化碳与氧爆炸反应时, 即有游离硫和一氧化碳形成。



(4) 二硫化碳在空气的存在下加热时, 即有游离硫和二氧化碳形成。

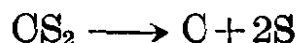


(5) 二硫化碳蒸气和空气的混合物被燃烧时, 即有下列反应产物生成。



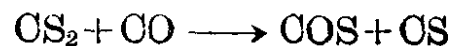
【9】 Ra

在镭的辐射作用下, 二硫化碳将被轻微地分解为元素。



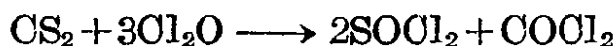
【10】 CO

在一氧化碳存在下, 二硫化碳被电分解后, 生成硫化羰和一硫化碳。



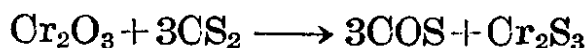
【11】 Cl₂O

一氧化二氯与二硫化碳的四氯化碳溶液反应时, 生成光气和二氯化硫。



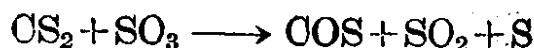
【12】 Cr_2O_3

当二硫化碳与三氧化二铬于封闭管中共加热至 180°C , 即有小量硫化碳形成。



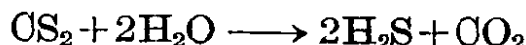
【13】 SO_3

当二硫化碳与三氧化硫的混合物在水浴上共加温时, 即有硫化碳、二氧化硫和硫形成。

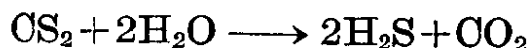


【14】 H_2O

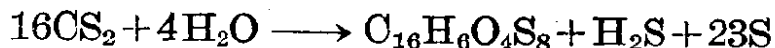
(1) 二硫化碳与痕量的水(存在于反应所用的催化剂氧化铝中)反应时, 即有硫化氢和二氧化碳生成。



(2) 当潮湿的空气与二硫化碳蒸气的混合物发生爆炸时, 即有下列反应产物形成。



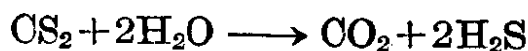
(3) 当二硫化碳与水蒸气共加热至 $175\sim 180^\circ\text{C}$ 后, 其反应生成物经碳酸钠溶液处理再沉淀时, 结果有一个组成恒定的酸形成。



(4) 二硫化碳与水作用时, 有下列二种反应发生, (a) 形成二氧化碳和硫化氢, (b) 形成硫化碳和硫化氢。



(5) 二硫化碳和水通过加热的氧化铝上, 即有二氧化碳和硫化氢形成。



【15】 HIO_3

(1) 二硫化碳与碘酸反应后, 即有硫和碘生成。

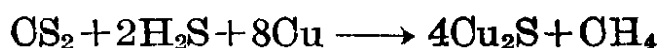


(2) 在水的存在下, 二硫化碳与碘酸反应后, 即有下列化合物生成。



[16] $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}$

将二硫化碳蒸气和硫化氢的混合物通至赤热的金属铜上, 即有甲烷形成。



[17] $\text{Ca}(\text{OH})_2$

当石灰乳与二硫化碳很好地混合后, 放置 24 小时, 即有橙色结晶性复盐全硫碳酸钙-氢氧化钙形成。



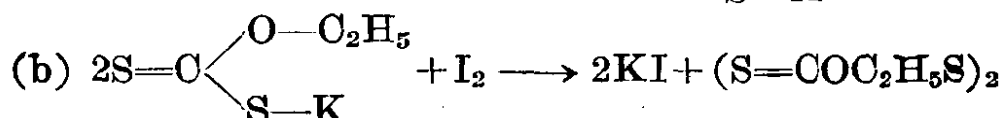
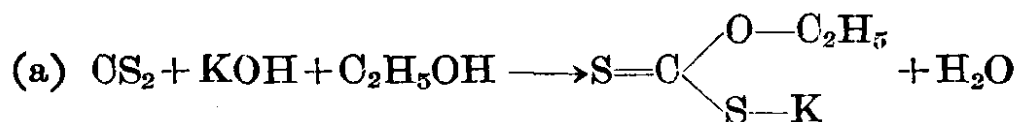
[18] KOH

在痕量的湿气存在下, 二硫化碳与氢氧化钾反应时, 即有全硫碳酸钾形成。二硫化碳溶解于氢氧化钾的水溶液中, 亦有相同的反应。



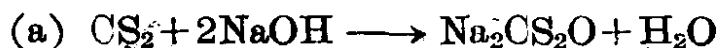
[19] $\text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

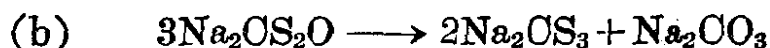
应用碘量滴定法测定存在于四氯化碳中的小量二硫化碳, 是根据其形成的黄原酸钾, 而后再直接以碘溶液(0.002 摩/升)滴定之。



[20] NaOH

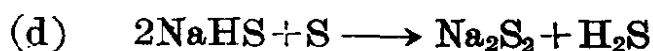
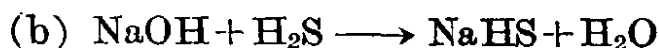
当二硫化碳溶解于氢氧化钠溶液后, 即有下列反应(a)形成。但上述(a)形成的生成物将按下列反应(b)分解。





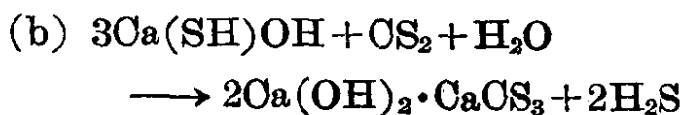
[21] $NaOH + H_2O$

当二硫化碳被硅胶吸收后,可有黄色出现。这是由于它与硅胶中存在的痕量氢氧化钠和湿气反应后,生成的硫化钠和多硫化钠所致。



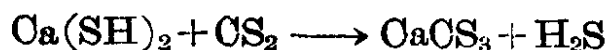
[22] CaS

当导电氢经二硫化碳蒸气饱和后,通至硫化钙和小量水的混合物中,即有淡黄红色碱式全硫碳酸钙形成。



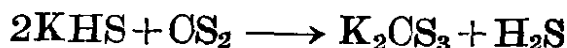
[23] $Ca(SH)_2$

当二硫化碳与氢硫化钙的混合液经蒸馏后,它的生成物是全硫碳酸钙和硫化氢。



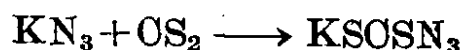
[24] KHS

当二硫化碳与氢硫化钾的水溶液反应后,即有全硫碳酸钾和硫化氢形成。



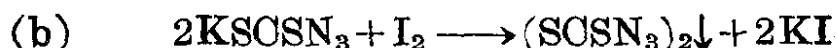
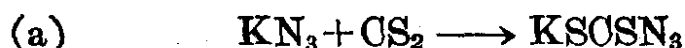
[25] KN_3

在常温时,当二硫化碳与叠氮化钾溶液接触后,即有叠氮(基)二硫代碳酸钾形成。



[26] $KN_3 + I_2$

在二硫化碳存在下,碘与叠氮化钾水溶液作用后,即有碘化钾和叠氮(基)二硫化碳的沉淀形成。



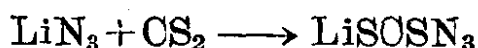
[27] KOCl + KOH

在氢氧化钾存在下,次氯酸钾与二硫化碳反应时,生成下列化合物。



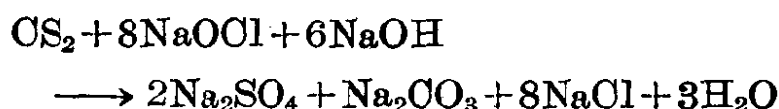
[28] LiN₃

当二硫化碳与叠氮化锂溶液反应后,即有叠氮(基)二硫代碳酸锂形成。其他碱金属的叠氮化物亦有相同的反应发生。



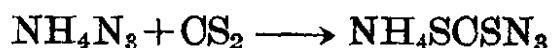
[29] NaOCl

次氯酸钠能氧化二硫化碳的石脑油溶液,生成碳酸钠和硫酸钠。



[30] NH₄N₃

当叠氮化铵的水溶液与二硫化碳反应后,即有叠氮(基)二硫代碳酸铵形成。



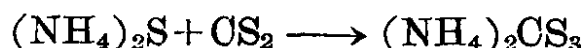
[31] (NH₄)₂CO₃

碳酸铵与二硫化碳共加热后,即有二硫代氨基甲酸铵、二氧化碳和水形成。

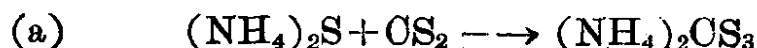


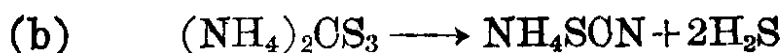
[32] (NH₄)₂S

(1) 当过量的二硫化碳与硫化铵反应时,即有全硫碳酸铵形成。



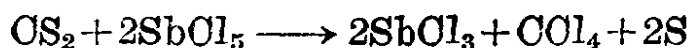
(2) 当二硫化碳经硫化铵溶液吸收后,即有全硫碳酸铵形成。后者与水煮沸后又生成硫氰酸铵和硫化氢。





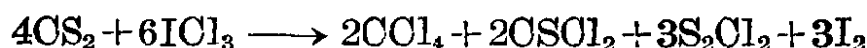
【33】 SbCl₅

二硫化碳与五氯化锑反应后,生成四氯化碳、三氯化锑和硫。

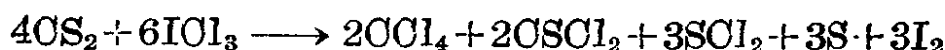


【34】 ICl₃

(1) 三氯化碘与二硫化碳反应后,生成四氯化碳、硫光气、一氯化硫和碘。



(2) 三氯化碘与二硫化碳反应后,生成四氯化碳、硫光气、二氯化硫、硫和碘。

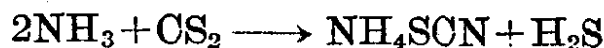


【35】 NH₃

(1) 二硫化碳与氨水处理后,生成氢硫化铵和硫氰酸铵。

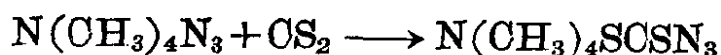


(2) 当二硫化碳与氨反应后,生成硫氰酸铵和硫化氢。

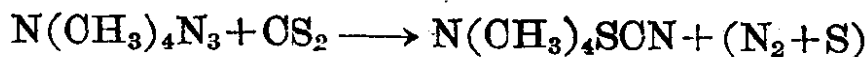


【36】 N(CH₃)₄N₃

(1) 当叠氮化四甲(基)铵的水溶液与微过量的二硫化碳消化后,即有叠氮(基)二硫代碳酸四甲(基)铵形成。

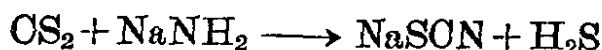


(2) 当叠氮化四甲(基)铵与二硫化碳共置于乙醇溶液,并在回流冷凝器中煮沸,即有硫氰酸四甲(基)铵形成。



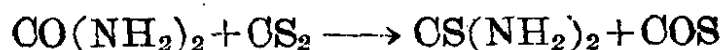
【37】 NaNH₂

干燥二硫化碳与氨基(化)钠反应后,即生成硫氰酸钠和硫化氢。



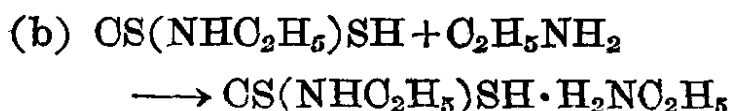
【38】 CO(NH₂)₂

当脲与二硫化碳在封闭管中于 110°C 加热时,即有硫脲和硫化羰形成。



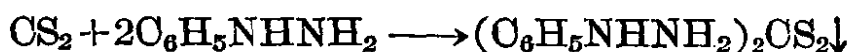
[39] $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

当二硫化碳加至乙胺的醇溶液中, 先形成乙氨基二硫代甲酸, 然后再与乙胺反应, 即生成该酸的盐。



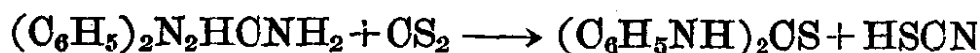
[40] $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$

二硫化碳与苯肼反应后, 生成白色结晶性沉淀(苯肼基二硫代甲酸苯肼)。



[41] $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{HCNH}_2$

亚氮型的二苯胍与二硫化碳反应后, 生成硫氰酸和对称二苯基硫脲。



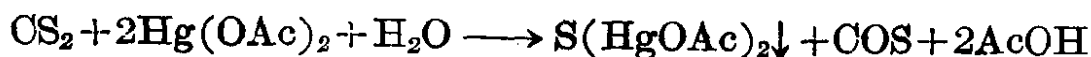
[42] CH_3CONH_2

当二硫化碳与乙酰胺共加热至 120°C (在封闭管中反应), 即有硫化氢、硫氰酸和二乙酰胺形成。



[43] $\text{Hg}(\text{OAc})_2$

当乙酸汞的冷的饱和溶液与等体积的二硫化碳混合后, 放置在封闭的烧瓶中, 经相当时间后, 将有结晶物形成, 它的熔点为 215°C 。此外, 还有硫化汞和乙酸形成。反应如下式所示。



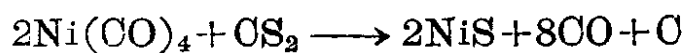
[44] $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

甘氨酸乙酯与二硫化碳定量地在醚溶液中反应后, 生成相应的二硫代氨基甲酸酯(dithiocarbamic acid salt)。



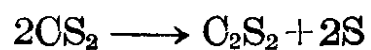
【45】 Ni(CO)₄

在常温下,二硫化碳与羰基镍的蒸气相互迅速地反应,生成一氧化碳和青铜色的含有镍、硫、碳的沉淀。当它们的体积发生变化时,即有如下的代表反应。



【46】 日光

日光能将二硫化碳断裂为硫和一硫化碳。



附 录

各种常用试剂的配制

浓 酸 类

名 称	密度(克/厘米 ³)	含量(%m/m)	摩/升(近似)
冰乙酸(CH ₃ COOH)	1.05	99.5	17
氢溴酸(HBr)	1.49	48	9
盐酸(HCl)	1.19	38	12
氢氟酸(HF)		48	27
氢碘酸(HI)	1.70	57	7
硝酸(HNO ₃)	1.42	70	16
高氯酸(HClO ₄)	1.54	60	9
磷酸(H ₂ PO ₄)	1.69	85	15
硫酸(H ₂ SO ₄)	1.84	96	18

稀 酸 类

		摩/升(近似)
乙 酸	将 285 毫升浓酸用水稀释至 1 升。	5
盐 酸	将 430 毫升浓酸用水稀释至 1 升。	5
硝 酸	将 310 毫升浓酸用水稀释至 1 升。	5
硫 酸	将 140 毫升浓酸徐徐倒至 500 毫升水中, 并随加搅动,冷却,再用水稀释至 1 升。	2.5
亚 硫 酸	将 SO ₂ 配制成饱和水溶液(6~7% <i>m/m</i>)。	0.15

碱 类

氨 水 (浓)	密度 0.88 克/厘米 ³ , 含量约 28% NH ₃ 。	15
---------	---	----

氨 水 (稀)	将 335 毫升浓氨水用水稀释至 1 升。	5
氢氧化钡溶液	将 70 克结晶 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 1 升水振摇溶解; 溶液过滤或虹吸(饱和溶液), 避与空气中之 CO_2 接触。	0.2
氢氧化钙溶液	将 2~3 克氢氧化钙与 1 升水振摇溶解; 溶液过滤或虹吸(饱和溶液), 避与空气之 CO_2 接触。	0.02
氢氧化钾溶液	溶解 125 克普通纯氢氧化钾棒(约含 90% KOH) 于水中, 然后用水稀释至 1 升。	2
氢氧化钠溶液	溶解 220 克普通纯氢氧化钠棒(约含 90% NaOH) 于水中, 然后用水稀释至 1 升。	5

盐 类 溶 液

乙 酸 铵	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (相对分子质量 77)。溶解 231 克乙酸铵于 1 升水中。	3
碳 酸 铵	(商品是 NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 之混合物) 溶解 160 克碳酸铵于 140 毫升浓氨水和 860 毫升水之混合液中。	2
氯 化 铵	NH_4Cl (相对分子质量 53.5)。溶解 270 克氯化铵于 1 升水中。	5
硝 酸 铵	NH_4NO_3 (相对分子质量 80)。溶解 80 克硝酸铵于 1 升水中。	1
草 酸 铵	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (相对分子质量 142)。溶解 35 克结晶草酸铵于 1 升水中。	0.25
硫 酸 铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (相对分子质量 132)。溶解 132 克硫酸铵于 1 升水中。	1
硫 氰 酸 铵	NH_4SCN (相对分子质量 76)。溶解 38 克硫氰酸铵于 1 升水中。	0.5
黄色硫化铵溶液	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 。将 H_2S 通至 150 毫升浓氨水中使达饱和(将溶液保存于冷处); 加 10 克硫黄粉和 250 毫升浓氨水, 振摇至硫黄溶解为止, 然后用水稀释至 1 升。	3
无色硫化铵溶液	$(\text{NH}_4\text{HS})_x$ 。将 H_2S 通至 200 毫升浓氨水(冷却于冰水中)使达饱和, 加等容量浓氨水, 然后用水	

			稀释至 1 升(溶液宜临用时配制)。	3
氯	化	钡	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 244)。溶解 61 克氯化钡于 1 升水中。	0.25
溴		水	Br_2 (相对分子质量 160)。取 35 克或 11 毫升液溴制成饱和水溶液。必要时,应加较多量之溴,使保证微过量。	
氯	化	钙	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 219)。溶解 55 克氯化钙于 1 升水中。	0.25
硫	酸	钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 172)。取 3 克硫酸钙用 1 升水振摇之;数小时后将此饱和溶液过滤或虹吸。	0.015
氯		水	Cl_2 (相对分子质量 71)。将氯通至 250 毫升水中使达饱和(氯可用浓盐酸滴至 KMnO_4 上而发生之)。溶液保存于黑色瓶中。本溶液约含 6.5 克 Cl_2 /升。	
硝	酸	钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 291)。溶解 44 克硝酸钴于 1 升水中。	0.15
硫	酸	铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 249.5)。溶解 125 克硫酸铜于 1 升水中(含有 3 毫升浓硫酸)。	0.5
氯	化	铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 270)。溶解 135 克氯化铁于 1 升水中(含有 20 毫升浓 HCl)。	0.5
硫	酸	亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 277)。溶解 140 克硫酸亚铁于 1 升水中(含有 7 毫升浓 H_2SO_4)。	0.5
硫	化	氢溶液	H_2S (相对分子质量 34)。将 H_2S 导至 250 毫升水中使达饱和。该溶液约含近乎 4.2 克 H_2S /升。	0.124
碘		溶液	I_2 (相对分子质量 254)。溶解 12.7 克碘于 30 毫升的碘化钾溶液(系溶解有 20 克纯 KI 者),然后用水稀释至 1 升。	0.05
乙	酸	铅	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 379)。溶解 95 克乙酸铅于 1 升水中。	0.25
硫	酸	镁	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量 246)。溶解 62 克硫酸镁于 1 升水中。	0.25
氯	化	汞	HgCl_2 (相对分子质量 272)。溶解 27 克氯化汞于 1 升水中。	0.1
铬	酸	钾	K_2CrO_4 (相对分子质量 194)。溶解 49 克铬酸钾	

	于1升水中。	0.25
氰化钾	KCN(相对分子质量 65)。溶解 32.5 克氰化钾于 1 升水中(剧毒)。	0.5
铁氰化钾	$K_3[Fe(CN)_6]$ (相对分子质量 329)。溶解 55 克铁氰化钾于 1 升水中。	0.167
亚铁氰化钾	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (相对分子质量 422)。溶解 53 克亚铁氰化钾于 1 升水中。	0.126
碘化钾	KI(相对分子质量 166)。溶解 83 克碘化钾于 1 升水中。	0.5
高锰酸钾	$KMnO_4$ (相对分子质量 158)。溶解 3.2 克高锰酸钾于 1 升水中,用玻璃棉过滤。	0.02
硫氰酸钾	KSCN(相对分子质量 97)。溶解 49 克硫氰酸钾于 1 升水中。	0.5
硝酸银	$AgNO_3$ (相对分子质量 170)。溶解 17 克硝酸银于 1 升水中。	0.1
硫酸银	Ag_2SO_4 (相对分子质量 312)。溶解 8 克硫酸银于 1 升水中(近乎饱和)。	0.025
乙酸钠	$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ (相对分子质量 136)。溶解 408 克结晶乙酸钠于 1 升水中。	3
碳酸钠	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (相对分子质量 286)。溶解 430 克结晶碳酸钠于 1 升水中。	1.5
磷酸氢二钠	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (相对分子质量 358)。溶解 120 克磷酸氢二钠于 1 升水中。	0.34
二氯化锡	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (相对分子质量 226)。溶解 56 克二氯化锡于 100 毫升浓盐酸,然后用水稀释至 1 升。用少量锡片保存于瓶中,以防氧化。	0.25
硝酸锌	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (相对分子质量 297)。溶解 150 克硝酸锌于 1 升水中。	0.5

特殊试剂

钼酸铵试剂 溶解 45 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 24H_2O$ 或 40 克纯 MoO_3 于 70 毫升浓氨水和 140 毫升水的混合液中; 当其溶解完全后, 再徐徐加至 250 毫升浓硝酸和 500 毫升水的混合液中, 随

	加随拌,最后用水稀释至1升。放置1~2日,倾取上层清液即可备用。
丁二酮肟试剂	溶解1克丁二酮肟于100毫升95%乙醇中。
斐令(或费林)氏 (Fehling's)溶液	溶液A(蓝): 溶解34.6克纯硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于水中,最后稀释至500毫升。 溶液B(无色): 溶解173克酒石酸钠钾和50克纯氢氧化钠于水中,用水稀释至500毫升。或,溶解121克纯氢氧化钠和93.1克纯酒石酸于水中,并用水稀释500毫升。 在临用前,将溶液A和溶液B等量混合之。
甲 醛	取1份40%甲醛溶液与7份水混合即得。
品 红 溶 液	溶解0.15克品红于100毫升水中。
过 氧 化 氢	3% H_2O_2 (即所谓“10-容积”——“10-Volume”)。
靛 蓝 溶 液	将1克靛蓝与12毫升浓硫酸共徐徐加热,放置48小时,然后倒至240毫升水中。必要时予以过滤。
镁 混 合 剂	溶解100克氯化镁 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和100克氯化铵于水中,加50毫升浓氨水,混和后用水稀释至1升。
硝 酸 镁 溶 液	溶解130克硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和240克硝酸铵 (NH_4NO_3) 于水中,加15~20毫升浓氨水,最后用水稀释至1升。
氯 化 锰 溶 液	将粉状氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 加至浓盐酸中,随加随摇,直加至不再溶解为止,即配制成饱和溶液。
亚硝高钴酸钠溶液	溶解17克纯亚硝高钴酸钠 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 于250毫升水中。 或,溶解7.5克硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于30毫升水中;溶解60克亚硝酸钠于30毫升水中;将上述二溶液混合,并予振摇,加15毫升冰乙酸,搅动,用水稀释至250毫升,放置、过滤。溶液不太稳定,不宜保存过久(3~4星期)。
次氯酸钠溶液	系含(10~14)% (m/V)有效氯的水溶液。应用时常与等量的水混合而稀释之。
淀 粉 溶 液	取0.5克可溶性淀粉与少量冷水于乳钵中研磨,加25毫升沸水。煮沸,待溶液呈清净时停止煮沸。溶液宜临用时新鲜配制。为使溶液持久保存起见,可加0.5克碘化钾及2~3滴氯仿。
硝酸氧锆溶液	溶解0.1克硝酸氧锆 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 于20毫升浓盐酸中,用水稀释至100毫升(试验氟用)。

奈 氏 试 剂 取 17 克氯化汞溶解于 300 毫升水中;另以 35 克碘化钾溶解在 100 毫升水中。将氯化汞溶液倒入碘化钾溶液中至生成红色不溶的沉淀为止;然后加入 600 毫升 20% 氢氧化钠溶液及其余的氯化汞溶液。将上述溶液静置一昼夜。然后小心地将上清液(几乎无色或微黄色)移至暗色瓶中,并用橡皮塞塞好。

(Nessler's reagent)