

半微定性分析

C. J. Engelder
H. Dunkelberger 著
W. J. Schiller
丁緒賢 譯

商務印書館發行

半微定性分析

C. J. Engelder
H. Dunkelberger 著
W. J. Schiller
丁緒賢 譯



2852463



商務印書館發行

中華民國三十六年三月初版
中華民國三十八年八月再版

◆(59237)

半微定性分析一冊

Semi-Micro Qualitative Analysis

基價拾捌元

印刷地點外另加運費

原 著 者

C. J. Engelder
H. Dunkelberger
W. J. Schiller

譯 述 者

丁 緒 賢

發 行 人

陳 懋 解
上海河南中路

印 刷 所

商務印書館

發 行 所

商務印書館

版 權 所 有
翻 印 必 究

譯 者 序

距今恰好十年的時候，即 1936，這本劃時代的作品，美國安哲德教授等三位合著之半微定性分析初次出版。在它一聲問世之頃，緒賢本人立刻訂購；書一到手，即照用其中所說的特別試劑和儀器將所有主要試法一一自加實驗，結果認為滿意。於是一方面介紹於國內化學界，（見二十六年化學通訊）。一方面實行採用為教科書，成績之優，曾經在中國化學會中報告過並在科學上發表過了。為便於參考起見，特將這篇原文刊於本書附錄之後，希閱者注意。

此書再版見於 1940，時緒賢正在國立廣西大學教授半微定性分析，亦採用此書，而訂購困難，遂令大小兒普生將它譯出，以便應用。時他正在中央研究院化學研究所中工作。惟不久他即到油料廠等處服務，日無暇晷。所以全書三分之一係由他譯的，其餘三分之二則由本人續譯完成。茲為保持工作詳情及實況起見，特用緒賢及普生合譯名義，此處可連帶聲明者，抗戰時間，本人還先後譯有（I）（點試法與精細分析用）試劑專書和（II）（金屬及某種酸根用）有機試劑二書，——前者中引用而附註的參考文獻約數百篇，後者中引用附註的竟有一千三百篇以上——均可供閱讀本書進而研究分析化學者之特別參考。

要知抗戰以來印刷困難，致令以上各種譯稿未克隨時公之同好，就正有道，實在是不無遺憾的事情。方今勝利降臨，復員伊始，承商務印書館盛意，將此半微定性分析譯稿首先付梓，不惟譯者父子之幸，在初學

此一學程者，無論其爲理、工、農、醫、或任何學院學生——亦均有不少之便利。所最馨香頂祝者，大家急起直追迎頭趕上，使半微分析以及微量分析從此風行遍於我國各大學；區區夙願，如是而已。

最後關於本書如有疑義或發現任何誤譯之處，尙祈海內同志，不吝指示，則尤幸矣！

中華民國三十五年五月 丁緒賢謹序於國立浙江大學

初 版 原 序

微量化學，在其幾個支部中，當過去數十年中間，曾有長足進步。特別的是關於定量的微量分析和化學的顯微檢查之方法和技術，尤其如此。在定性分析之範圍中，除顯微鏡的分離和鑑定之方法有大大改良外，曾經發展的有一種特別技術，即點滴反應方法，以尺度(Scale)而言是半微量的，在此種技術或方法中定性分析之操作是依小量尺度施行而不用顯微鏡的。此方法佔據一種地位介乎習慣的多量(Macro)技術和高度精細的微量方法之中間。

約在八年以前，著者等有鑒於定性分析中“點滴”技術(“drop” technique)為訓練起見之便利，已經起首研究這種方法：結果乃依所有多量計畫為根據展開一種有系統的計畫，並且此種方法已在1931年夏季學期中由小組學生試驗過。自此以後還有好幾班，大都第二年級學生，在冬季和夏季學期中，也藉這種新技術為媒介受過初學定性分析之訓練。高級學生和研究生在我們實驗室中也嘗為他們自己利用這些更迅速和更靈敏的方法。

著者等之目的乃應用微量分析之方法和技術於尋常(多量)計畫之定性分析，而宗旨(目標)有三：第一，在將操作限制於若干點滴或限制於至多不過一或二 ml.(即1或2 cc.)的溶液；第二，在展開一種微量計畫，而此微量計畫可以放在初學定性分析之學生的手中；和第三，在由於省去顯微鏡不用，可將微量技術帶到實驗室中大的班次，如大學第二

年級甚至第一年級學生之實際教育上和經濟上所能及之範圍以內。我們的注意點集中在用一般地不使超過一個 ml. 的溶液來執行分離，濾過洗滌和其他類似手續，並在用若干點滴來實施最後試法。本書所成立的程序和方法初學學生儘可利用而無須乎預先的特別訓練。

著者等堅信，在初學定性分析之課程中，基本的學理，各種反應和各種分離為較舊多量系統之特殊性者仍然不應拋棄。凡此種種，畢竟在分析化學中形成初學者的背景和基礎。因此，習慣的各種分離和各鑑定試法仍舊保持在任何可能處，而用各種更新的，更靈敏的反應補充之。本書所給各方法可以，倘使盼望如此的話，用尋常試劑來施行。不過操作的尺度須縮小罷了。本此目標，利用着刊物上的許多資料並適用着原來別人所詳言的技術，纔成功本書中所表獻的教程。此種教程之初步報告曾經發表過了。

本書材料之彈性會求其使此手冊可供專門分析家之需要，猶之供初學學生之需要一樣。本書內容如此排列它可很容易地適應於長期的或短期的教程。有訓練的分析家將在本書所述各新反應中找出比用較舊方法所能得到之許多較短的，更迅速的而且更精細的試法。

見於近來化學文獻中的大宗新材料，其比較重要的進步，本書均包括之。祇有我們曾經試過並且找出是成功的試法纔詳述之，其他試法則僅指出論及而已。所有參考，不但以化學摘要(Chemical Abstracts)表示，而且以原來論文表示，將使有志進而研究各問題之高級並更富興趣之學生可以找出方便的起點。

著者等曾因來自本國和外國之教員和其他人們的訊問和要求複寫

版的材料者不下數百起，得到大大的鼓勵。他們也欣賞他們的許多學生之興趣和合作，這些學生們曾經幫忙將各方法之詳細地方求出。許多實在助力和感召則得之於別人的出版物，特別的是得自那標準權威教科書即維也納之 Fritz Feigl 所著用痕點反應之助的定性分析。

第二版原序

本書之初版，它介紹半微量技術於數百學院實驗室中去，並且在定性分析中改革了實驗室訓練方法，至相當大的程度，使著者三人之希望和盼望得到滿足而有餘了。這種較新技術之立被接受和從多量基礎到半微量基礎之過渡使得這本開路先鋒教科書有修訂和增廣之需要。

在此修訂版中有比較重要更改，就中可以指出者略如下述。

關於理論部份，曾經從新排列並且增廣許多，有些更近代化概念也加以介紹。各組問題和課題曾插入於全書各部份，為溫習和課外研究之用，關於第 I 篇中之問題和課題，著者極力供給學生進度之餘可與理論相輔而行之每週功課所需者。

在此再版中列入一種新的有系統的負離子計畫，係以 Dobbins 和 Ljung 在 North Carolina 大學所發展的多量計畫為根據者。

許多初版中補充試法以及連帶參考曾被省去，因為經驗已經指示初學學生很少有時間可以利用來做這些附加反應。

在此修訂版中如有發現錯誤而提起注意者，著者等不勝感激。

注 意

原書在其第二篇(講正離子)中附註的參考文獻有 91 條,在第三篇(講負離子)中有 61 條。大概關於每一正離子或負離子之試法各有參考文獻一,二條至五,六條不等。茲爲排印上便利起見,將第二篇及第三篇中所有參考文獻分別地歸納於二表,附列於本書之後,叫作第二篇參考文獻表及第三篇參考文獻表。

將此二篇中所有參考文獻各編爲繼續號數,並將每一號數或每幾個號數列於圓括弧中,排在指定參考處之上角,而在指定參考處之文字下加一橫線表明之。

目 錄

譯者序

初版原序

第二版原序

第一篇 定性分析的理論基礎

	頁
引言：原子構造和原子價的性質	1
試劑	12
化學反應	21
溶液的本性	42
電解物	49
反應速率，質量作用和化學平衡定律	56
平衡律應用於電離現象：電離恆數或常數	64
平衡律應用於沉澱現象：溶度積原理	77
溶度積原理的應用	84
沉澱物的性質	93
平衡律應用於水化作用	101
兩性作用其他平衡關係	111
複離子和複化物	119
氧化和還原的電化學說	136

第二篇 正離子的反應

半微分析的儀器和技術	147
分析中正離子的分組	152
組 I. 鹽酸組: 銀、低汞、鉛	153
組 II. 硫化氫組: 高汞、鉛、鉍、銅、鎘和砷、銻、錫	164
組 III. 氫氧化銨和硫化銨組: 鐵、錳、鋁、鉻和鎳、鈷、鋅	191
組 IV. 碳酸銨組: 鋇、鋇、鈣	215
組 V. 可溶的正離子組: 鎂、銨、鉀、鈉	222

第三篇 負離子的反應

分析中負離子的分組	231
組 I. 硝酸鈣組	233
組 II. 硝酸鋇組	250
組 III. 硝酸鋅組	253
組 IV. 硝酸銀組	259
組 V. 可溶的負離子組	268

第四篇 系統的微量化分析

樣品的初步考查	277
系統的正離子分析	279
負離子分析程序	297

不溶的殘渣的分析	306
----------------	-----

附錄

(I) 向教員建議	309
(II) 儀器單	310
(III) 固體試劑	312
(IV) 液體試劑	313
(V) 正離子試液	318
(VI) 負離子試液	319
(VII) 強酸之密度	320
(VIII) 溶度表	另表
(IX) 半微定性分析的採用	321

第二篇參考文獻表

第三篇參考文獻表

索引

半微定性分析

第一篇 定性分析的理論基礎

引言

分析化學討論關於決定物質成分的方法和原理。定性分析告訴我們某一物質中含有什麼成分，定量分析測定每一成分之含量有若干。各種化學，物理的方法和儀器用來測定各成分，利用各成分的化學性，物理性的不同，來確證其存在和存在的數量。在基本的定性分析中，確證 (identification) 大多賴於各成分的化學性；所以一般的方法，就是先用適宜的化學反應把各成分一一分開，然後加適當試劑，以求得明顯的確證試驗。

初步的定性分析，差不多祇討論簡單無機化合物的混合物。其中包括的有機化合物，不過幾個有機酸的鹽而已。在這種混合物的定性分析中，金屬成分（正離子）的分離和確證用一部分分析樣品，而酸根（負離子）又得用另外一部分。因此不能知道什麼化合物存在於這樣品內。譬如有一個混合物含有 K_2SO_4 , $NaNO_3$ 和 $CuCl_2$ ，溶於水中，而加以分析，在正離子分析中可以查出鉀，鈉和銅，在負離子分析中，可以查出硫酸，硝酸和氯離子；但 KNO_3 , $NaCl$ 和 $CuSO_4$ 混合的分析結果與前者完全相同。

有些定性分析方法早已在化學史中產生。當較佳的分離法和較新較靈的試驗法產生後，這些老方法也不斷地在改進中。如以處理規模的大小或處理物質的多少而論，今日大概可以說是三種不同手術。第一是最老的手術，要用普通大小的燒杯，燒瓶，漏斗，試管等，所用的溶液也相當多，從幾個 ml. 到 100 ml. 以上。在另一極端上，就是那真正的微量手術，用很專門的、細巧的儀器；顯微鏡是一個重要的工具，試驗用的物質通常也不大於幾個 ml. 在這兩者之間，就是本書所講的特別處理手術；它的方法和儀器是從這兩種折衷而來的。在化學上講，它是一半大量，一半微量。

這種手術特點是：第一，溶液體積和物質的量有限，分組沉澱，分離，洗滌和類似的處理，通常限於 1 ml. 的溶液；第二，確證試驗又用幾滴試樣和試劑，這些溶液在點滴板，玻片或點滴反應紙上接觸；第三，普通「過濾」用離心機來實施。在這裏顯微鏡是不用的。

其實這三種手術並沒有清楚的劃分界線，而是互相有些重疊的。手術當然是由所處理物質數量而決定的；所須處理的數量又賴試樣的多少，試樣中每種成分的多少，溶液體積的大小來決定。所有的事完全看如何能得到靈敏準確的結果而定。「靈敏度 (sensitivity)」的意思是指能與試劑起反應的數量；如果離子數量指的是濃度，那就是某一定體積中的數量，那麼當一個淡溶液淡得不能再指示這試驗時，靈敏度的極限也就到了。如果論及一個試樣的絕對量，通常用重量表示，這反應的靈敏度可用所要檢驗的離子的重量來表示，微量化學的重量單位是 1 microgram($\mu\text{g.}$), 或 1 gamma(γ), 就是 0.001 mg. 或 0.000001 gram.

依據這個靈敏度的定義，確證的極限從 1 mg. 小到 0.1 μ g., 看所用手術而定。還有，一個試驗的靈敏度還得看這混合物中其他成分存在的多少，在這裏我們可用一個名詞「限度比例(limiting proportions)」

過去二十年中，定性分析的工作做了很多，目的在找出極靈敏的試劑和特效反應，以便在其他離子之存在中，可以試出某種離子。目下化學文獻中有很多這種研究的結果，尤其有貢獻的就是那權威的參考書，Fritz Feigl 的 *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, Feigl 有很好的討論，都是關於很多特效而極靈敏的點滴反應，對於系統分離卻少注意。

在本書裏面，在確證試驗前，先行分離，並且所謂特效試劑也用得不多。這種程序在事實上是很對的，在作者們的經驗中，很多特效試驗在無經驗的學生手中就變成不可靠了。進而言之，定性分析不是教了它的本身就算完事，而是一種教授化學事實和原理的工具。如果讓學生去做分離的工作，一定比讓他加一滴特效試劑而去看某種顏色或沉澱，更能達到這目的。

學習並嫻練這些分離和確證一種混合物中各成分所必需的程序和技能，當然是任何一種定性分析的第一種目的。但定性分析這一科更是最適合的地方，來教學溫習強調和應用所有化學的基本原理。這是現在越過越多被人承認的，此乃應當的事，因為我們一定要瞭解，欣賞和應用這些基本的學問，纔能在試驗工作上得到真正知識的進步。

學生常常去想到「理論」和「實用」相對的重要性。很不幸的，「理論」這名詞似乎常指不很確定的，也許不對的，至少不大準的，無顯然

用處的和不重要的事物：總之，是不善體貼之教員放在無抵抗的學生身上的不必要的重負。「實用」在另一方面，似乎指真正重要的事物，隱含金錢價值的事物直接可以應用於每天生活的事物。這種分別是太不合理了，如果要我們來解釋「理論」的廣義，我們可以說，它是一種推理，不但可將已做的試驗結果連繫，還可預測或計算未做試驗的結果，我們可以很確定地說沒有一樣東西比一個好理論更有用，而沒有一樣東西比沒有理論做指導的實際工作更無用。

定性分析所需的基礎包括以下各種知識：(1)物質構造，和由這種構造所發生的性質，(2)化學反應發生的方式和程度。下面幾節中將提到這兩個大題目的重要知識。

原子構造和原子價(或省作價)的性質

化學中最基本問題之一就是化學結合性質的決定。自從電子的性質應用於解釋化學現象後，我們知道電子在構成化學鍵(bond)——就是我們所說的原子價中的任務，用電子來解釋原子價，在它的簡單方面看，很容易懂，而且解釋許多化學事實都很成功，所以每種化學的課程都有介紹它的材料。所以下面幾節討論的東西已與學生相熟；這裏再重復一下，當作溫習，並且當作介紹些不很熟悉的東西之初步。

原子構造，——原子可以看做一個小型的太陽系。一個小而非常重的核相當於太陽，許多電子，叫行星式電子(planetary electrons)，在它周圍運動，好像行星一樣，每個電子荷負電 1.59×10^{-19} 庫侖(coulomb) 一個庫侖就是一安培(ampere) 流一秒鐘的電。電子電荷通常當作負電