

无机微量分析



R. 貝尔切 等著

科学出版社

无机微量分析

R. 貝尔切 等著

梁 树 权 譯

登 錄 號
14573

科 学 出 版 社

1960

R. Belcher and C. L. Wilson

INORGANIC MICROANALYSIS

Second edition

New York, London, 1957

內 容 簡 介

全书分为定性和定量两部分。书中除介绍微量分析仪器和微量分析技术外,在定性部分还着重介绍了阳离子的系统分析、不用硫化氢分离程序之阳离子系统分析、以及阴离子的检验等。在定量部分中对重量法、容量法和电沉积法均有详尽叙述。书末并附有定性及定量分析常用之试剂。本书可供高等学校化学、化工、农业化学、矿冶等系师生及分析化学工作者参考。

无 机 微 量 分 析

R. 貝尔切 等著

梁 樹 权 译

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京市书刊出版业营业许可出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经销

1960年7月第一版

1960年7月第一次印刷

(京)00001-14,000

书号: 220 字数: 127,309

开本: 850×1168 1/32

印张: 5

定价: 0.56元

譯者前言

从称样多寡看分析化学，其发展趋于称样愈来愈小。分析化学中，先有常量，二十世紀初期有微量，中叶出現超微量，目前趋势称样重量仍繼續減少。微量分析的优点有(1)經濟(节省药品、操作時間和工作面积等)，(2)减少危险和試驗室的烟雾，(3)工作人員借此能获得更加小心和耐心的訓練，(4)精确度至小和常量分析一样。更重要的是分析样品太少或含量太少时，势必非采用微量分析不可(如矿物晶体之各层成份，古代文物，痕量杂质等等)。在我国，有机微量分析已頗为普遍，但无机方面似亦不容忽視。这也是譯此书目的之一。

关于微量分析的书籍，在国外出版众多(參閱本书附录三)。作为初学用的簡明讀本，本书是值得介紹的。本书用稍多于三分之一的篇幅叙述微量定性分析。这部分选用普通和簡單的仪器，介紹硫化氢和非硫化氢系統分析，并且还包括希有元素在內。后两点尤为目前許多讀者急于知道的。在微量定量分析部分，本书詳細介紹重量法、容量法和电沉积法，包括所用器皿及操作技术。讀者如能将本书所列的實驗悉心作一遍，即能初步掌握微量化学分析。

本书另一特点为教学生自行制作一些微量用的器皿。这些技术对我国学生亦很有用，对物质条件較差的机构中的工作人員更有参考意义。

本书两位作者是英国当代知名的分析化学教授。每人均发表了不少論文，編著許多书。韦尔逊还主編 *Talanta* 杂志(专刊载化学分析的杂志)。自然本书亦表現他們的丰富知識和經驗。

层析分析、点滴分析和仪器分析未包括在本书之內。当然，我們也不能希望在这一本簡明的讀本中包罗万象。如果讀者愿

4573/65

获得这些方面知識，尽可閱讀有关的专著。

譯者恳切地希望本书讀者对譯本提出各种意見，并将意見寄
科学出版社轉。

梁 焜 叔

一九六〇年五月于北京

目 次

譯者前言	1
------	---

第一章 導言	1
--------	---

A. 定性分析

第二章 常用儀器	7
----------	---

第三章 操作技巧	19
----------	----

第四章 未知物之初步檢定	28
--------------	----

第五章 較常見陽離子之系統分析	31
-----------------	----

第六章 不用硫化氫之陽離子系統分析	47
-------------------	----

第七章 不用硫化氫并包括更多元素的系統分析	52
-----------------------	----

第八章 陽離子之檢驗	62
------------	----

B. 定量分析

第九章 天平及稱量	69
-----------	----

第十章 試驗室之常用器皿	81
--------------	----

第十一章 重量法用之器皿	87
--------------	----

第十二章 簡單之重量測定法	100
---------------	-----

第十三章 容量法用之器皿	111
--------------	-----

第十四章 簡單的容量測定法	124
---------------	-----

第十五章 電沉澱用的儀器	129
--------------	-----

第十六章 電沉澱分析法	134
-------------	-----

附 錄 一 定性分析用之試劑	139
----------------	-----

附 錄 二 定量分析用之試劑	144
----------------	-----

附 錄 三 文獻	146
----------	-----

索引	148
----	-----

第一章 导 言

象“微量”和“半微量”一类的名詞，用在无机分析中常常是不很严格的，尤其是在交界之处，几乎可以互換使用，为方便起见，或許有些任意，可按下表分类。

表 1

名 称	固体样品約略重量	液体样品約略体积
半微量：厘克	0.2—0.02 克	10—0.5 毫升
微 量：毫克	2—0.1 毫克	500—20 微升*
超微量：微克	10—0.1 微克	20—0.2 微升

表 1 所包括之范围极广，故所用之操作技巧彼此均有不同。在分类界限两旁的数量，可以划入上一类或下一类。有了这些边缘的例引起命名的混乱，尤其是在教授小規模的分析时常用的数量介乎厘克与毫克之間。

將毫克規模的技巧用于厘克規模大体正确。因为受过經典方法訓練的人再接受厘克規模的訓練比毫克法易于接受，所以現代的办法趋向于先学会厘克規模，再进一步將所学用于毫克法中的更小量样品。

微克法过于專門化，不便广泛使用，亦不拟包括在初級教程內。但仍应記取，許多厘克方法和毫克方法可以減少一千倍而仍能获得有用的結果。

經典分析方法系为研究約 1 克的样品，如系溶液，則最大体积为 200 毫升。这类方法使用常見的玻璃仪器——試管、烧杯、漏斗。如將这类方法用于較小量的样品，就发现操作的損失和外界

* 原文作立方毫米。按一厘米为十毫米，所以一立方厘米 (1 c.c.) 为一千立方毫米，故譯立方毫米为微升，与毫升单位統一——譯者注。

沾污的危險(現在已變成重要的因素),使得不能準確工作。因此,必須找出能減少或除去這些缺點的新技巧。

如欲舉例說明,可以常用操作之一,過濾為例。在常量規模將懸浮物傾入漏斗中之濾紙上。濾紙保留一些溶液,以至損失濾液,也損失一些沉淀,因不可能從濾紙上將沉淀全部移去。但與濾液及沉淀之量相比較,這些損失可說是少至可以不顧。惟將量減至二十分之一或一百分之一,則損失量占总量之百分比漸大,不久就達到該法不能使用之點,因此有必要引入完全新的原則。利用離心力分離便屬於此類。熟習常量分析的人在下文中會注意到類似應用新原則的例。

這類修改的方法在小規模試驗中廣泛採用,包括全部半微量和微量分析。

為定性分析,我們主張採用微量的規模,但其上限接近半微量的下限。雖然也可以採用比本書所用之數量更大的規模,但一般并不需要;此時已可認為是半微量。

熟習本法之後,就可以將使用的樣品量比本書所載減少很多;所以每熟習一種技巧之後,最好減少數量重作,以便獲得在微量範圍的下限操作的能力。

本書的定量部分屬於半微量範圍的下限。我們嘗試在缺乏必需的儀器下仍能進行小規模的測定。為定性分析極需要一台離心機,微定量極需要一台微量天平。只有在上述情形下,儀器確限制採用的方法。惟如用普通分析天平尽可能進行厘克法,如欲用該天平于毫克法的上限(雖然該限尚不分明)以內,則顯然是希望過高。

這類的考慮使得我們再次着重說明兩種規模所用的技巧基本上是一致,因此可以認為在一種規模內獲得的經驗和本領能直接應用於另一種規模。

小規模定性分析所用的大多數儀器(包括器皿)可用試驗室常備材料自行制作。事實上,這是訓練學生的很好辦法,只要有時間,應使學生至少作數種儀器,設計新儀器和技巧。

本书中有些分析步骤是学生设计的，无疑他们亦将会提出其他的改进或可选用的方法。一种方法或一件仪器最好的检验方法是该法或仪器能否达到使用的目的；如果能达到目的，就值得采用为分析工作者的工具。

我们应记取，小规模定性技术目前已建立稳固，以致本书所载的大多数仪器均可从仪器公司购到。

定量分析所用的大多数仪器亦可自制或购买。我们着重自制仪器的态度会使有些人认为趋于极端，并不是说每一工作者必须自制仪器。每一工作者应熟习如何制造这些仪器，以便在工作中如遇缺少所需的仪器时工作不致中断。

在定性分析中，常用的硫化氢分离法仍应认为微量分析中任何一种程序的基础，在常量规模的分析中已长期使用，但是在小规模上，一如在常量，此法有些缺点，因此我们努力寻找一可靠的代用程序。Mee* 所拟之程序似可采用为代用程序，经试验后知用于微量规模很有希望，继续使用后又作了若干可行或必要的修改。例如，在 Mee 之原程序中铅与钙不能在同一组中完全沉淀，在微量规模中此现象并不出现，因为大量丁醇的使用可保证完全沉淀，但操作不慎仍不能全部沉淀。因此，一如 Mee 之原程序，在嗣后各组中仍须考虑铅及钙之可能出现。

因为有一些以前认为是不常见或不重要的元素，现在却常遇到，因此在分析中考虑这些罕见元素存在会有用。所以在非硫化氢分离程序中添加这些元素。

如何排列各种操作的次序方为最好，并无一定的规则。

根据经验，本书所列的次序能获得良好结果。首先学简单的分离，俟熟习后，再介绍全部硫化氢程序。非硫化氢程序可以选用，此法可与通常分组方法相比拟。

多种元素的点滴试验方法业已完成，所以绝大多数的证实试验均可用极小滴的溶液，证实试验的另一类方法是在显微镜下观

* Mee: *A New Scheme of Elementary Qualitative Analysis* (Dent, 1942).

測晶形，本書選有“晶体試驗”的步驟，作為証實試驗的選用方法。為此目的，僅選用最簡單的設備。事實上，許多學生在生物課中已用過這類設備。

將這些試驗法列為選用的方法而不作為嗣後再學的另一種技巧，可以避免將點滴法和晶体試驗分開而成為不相關的方法。再則，學生可有機會考慮，為証實試驗，選用點滴法或晶体試驗，何者較好或二者相仿。如果願意，在作者之一的另一著作*中尚有更多的檢出法可供選擇。在早期引入晶体試驗的另一優點是使學生認識顯微鏡是一種工具，這工具雖非必需但是最好能具備。所有希望推廣微量化學檢驗用途的人應該會使用這一儀器。

如欲將金屬逐一分離，繼加以鑑定，則一俟學會微量技巧後，可將任何現存之常量方法改為微量方法，並無困難。本書認為逐一分離並非必要。我們覺得在干擾元素存在時檢出某一金屬，本身即具有教育意義。

陰離子之鑑定可留到最後，惟此重要而較難的部分不應忽略。在常量規模中，檢出陰離子較檢出陽離子為困難，在微量化學中亦然，如留心學會分析本書所選擇的陰離子，學生即可將其他陰離子的常量方法改為微量操作。

雖然在簡短的入門課程中只可能提及，但應記取，象本書所敘述的微量方法也容易用於半定量。即將所獲得沉淀之量與用標準溶液（已知濃度的溶液）所獲得之量相比較，便可得知未知物中某一成份的粗略含量。如學生欲多受訓練則可沿此方向多作試驗。

除稱量外，無機定量分析中最重要之操作為過濾及滴定。前者為重量法的基础，而後者則決定容量法能否成功。

凡熟習簡單型濾器的製備及使用的工作者即能用試驗室的物料進行微量重量法，而一般人有一種錯誤印象，認為只有用很多錢來裝備的專門試驗室才能作這項工作。另一必需品為天平，可用一較好的分析天平，能用擺動法稱至 ± 0.025 毫克的準確度。這

* Wilson: *An Introduction to Microchemical Methods*. (Methuen, 1938.)

一准确度足够为約 20 毫克重的样品之分析用，事实上，如能足够留心，为稍多于上述重量之半的样品亦合用。几乎所有常用的重量法均可在任何实验室中由任何工作者使用。

将容量法用于小規模可依下法之一：仍用常量仪器，但减少溶液的浓度，或减少样品重和仪器的尺寸而维持如常量时所用的溶液浓度。虽然第一法可广泛使用，并不需要特殊仪器，但受观察终点的准确度所限。如众所知，使用中等浓度的溶液观察终点的准确度最大。如溶液逐渐稀释，即使采用指示剂修正，最后也不能获得有用的结果。因此，一般宁愿采用第二法。该法需要制造和校正小移液管和滴定管。使用这些仪器（即使自造的）和习用浓度的溶液及指示剂能达到常量法所能获得的准确度。

稍加计算便知使用下述方法时的准确度能令人满意。天平准确度约为 ± 0.025 毫克，因此，如样品称重 12.5 毫克，即使发生最大误差，天平误差约为千分之二。如样品重 20 毫克，误差尚可减少。作为一般而不是铁定（死板）的规则，样品称重应为天平精确度的 400—1000 倍。

在重量法中，操作安排必须使由操作而来的物质损失减至很少或可忽视的程度。因此，除天平误差外，应无其他严重误差。

至于容量分析，首先考虑的是校准的准确度。本书采用汞以进行校准。因为 0.001 毫升汞重 13.6 毫克，所以即使读至 0.001 毫升的体积时，校准并不构成误差的来源。

滴定准确度与移液管和滴定管的放出体积 (delivery) 之再现性有关。在典型的十次亚铁-高铈 $[\text{Fe(II)}-\text{Ce(IV)}]$ 滴定中，用邻二氮菲作指示剂，移液管之校准体积为 0.702 毫升，滴定平均值为 0.593 毫升，单一滴定的平均差异为 ± 0.001 毫升，此误差（对滴定值 0.5 毫升）约为 $\pm 0.2\%$ ，此数值的数量级与重量法相同。

所有数据均系普通工作者所获得的，并非特别挑选而极精确的结果。因此，经练习后，再特别小心，尚可大为改善上述结果。再则计算是根据灵敏度颇低的天平，目前为半微量工作已有更灵敏的天平。因此如在仪器方面作了改善，则上述准确度可视为极

限, 极限之外可不必考虑。

本书的定量部分选材颇广, 故不希望每一工作者进行所有的试验, 而应作代表性的选择。学生应先认为这些试验是训练技巧, 其次是训练如何使常量方法适用于微量规模。应注意常量与微量方法之相似和差异之处以及应如何修改始适于微量。这样使学生知晓如何修改方法, 以便将来能解决自己的问题。

A. 定性分析

第二章 常用仪器

离心机——分离液体和固体虽有数种方法,但均不及离心机方便。手摇离心机(图1)适于作定性分析中所有的分离,但电动离心机(图2)更好。

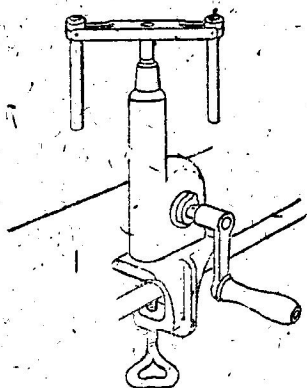


图 1



图 2

为安全计,电动离心机一般均附金属外壳。手摇离心机最好也有可移动的外壳。

为延长离心机的寿命,使用前应使两臂载重相等。如金属套管大于离心管甚多,有时在套管口放置一软木塞[有适宜直径的孔],再置离心管于软木塞内。惟离心机之效率依赖其有效半径,显然离心效率不及离心管放在靠近套管底部之效率为高。因此,

* 缺乏离心机时,其他过滤方法只能认为是代用。应尽力至少备一离心机,每六至八位学生共用一离心机可称理想。

应先放大小适合的玻璃离心管于金属套管中，再将小离心管放入大管内。离心后，取出大离心管，再用直钳取出小离心管。大小离心管底部均垫以橡皮垫，以防破裂。

离心管——离心管(图3)可从商店购得，或用软玻璃、更好是硬玻璃管(直径约5毫米)自制，即将玻璃管稍稍拉长，继封闭一端。应避免尖端过于尖锐，否则沉淀难以完全溶解，洗涤也困难。应准备各种容积的离心管，从0.5至2.5毫升。

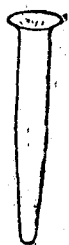


图 3

有时，特别是处理近于范围下限很小的量，可在粗的毛细管中进行以代替离心管，该毛细管一端稍细而封闭。在毛细管中的液体可借离心力移入另一尺寸相似的毛细管。将前者插入后者开口内，但不至坠入，经离心机转数次后，液体已入下管。如欲混和，可将开口处封闭，借离心力使溶液从一端移至另一端二、三次。如欲取出溶液操作一如用离心管。

硫化氢发生器——个人使用的一种便利发生器可依图4构成。用一长梗漏斗B，梗孔直径约五毫米，梗长约二十吋(约51厘米)下端插入一段短玻璃管C内，此玻璃管上部向上开展成一圆平面。此玻璃管适置于有支管的试管D(直径约1吋，即2.5毫米)之下部，置硫化铁于圆平面上，高度可达支管处，然后装好全套发生器。支管上之橡皮管E连一导出管，用螺旋夹夹紧。盐酸(1:2)由长梗漏斗上部加入，漏斗之上连接一盛氢氧化钠溶液的吸气管A，以防止过剩气体散入空气中，支管中盛玻璃棉以过滤硫化氢，或者，必要时在通入溶液前可经洗气瓶加以洗涤。

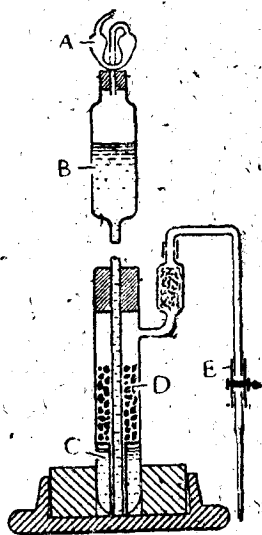


图 4

发生器可置于大小适宜的座中，此类座用处颇广，故稍加叙

述,座由一大軟木塞插入一大玻璃塞中(見圖 4)而構成,大軟木塞有一孔適能將試驗管D插入。當發生器置于此種座中(圖 5),不用支架已十分穩定。如加一塊圓形鉛片于座中,可增加座的重量,但并非必需。在定量分析中常用以支持過濾管及類似的用途。

發生器亦可採用玻璃磨口以代替橡皮塞,見圖 5。

硫化氫亦可易于用普通Kipp氣體發生器供給;如果有幾位工作者同時使用,可將數導管借橡皮管及螺旋夾連接于有支管的玻璃管上(圖 6),此法用于使液體與在壓力下的硫化氫接觸較用于將硫化氫氣泡通過各溶液更為有效(參閱第三章練習五)。

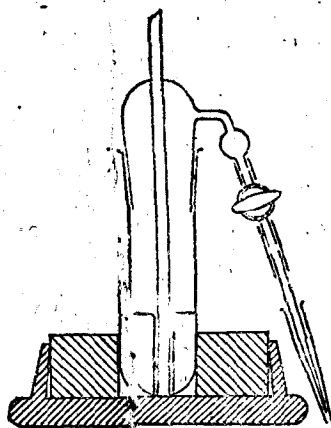


圖 5

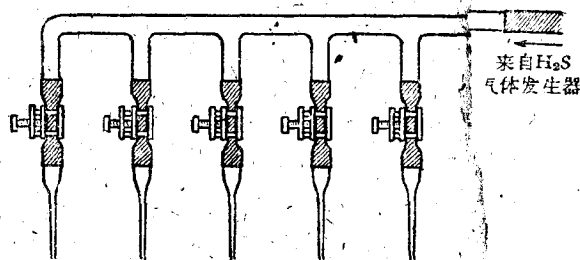


圖 6

加熱器——圖 7 的裝置可用于加熱離心管。該裝置可置于水浴上或一燒杯沸水之上,另一辦法是用圖 8 的金屬網架,可用于燒杯上。兩種裝置的缺點是繼續加熱時,水面因蒸發而下降,以致離心管懸于水面之上。圖 9 的裝置可解決此困難。將一大軟木塞依水平面橫切為二,成為較薄的軟木浮標。在浮標上鉆四個孔以便正好插入離心管,借管口處稍向外擴張而不致墜下。浮標上有金屬絲制的柄,用時將浮標置于燒杯中水面上即可。

用一銅、鋁或鋁銅合金 (duralumin)* 塊比水浴更好, 金屬塊可鑲于金屬架上, 塊之上部鉗數孔以便置离心管于其中 (圖 10)。金屬塊可用电或小煤氣灯加熱。圖 10 將本生灯座包括在該裝置之內。金屬塊中尚應有放置溫度計之孔。

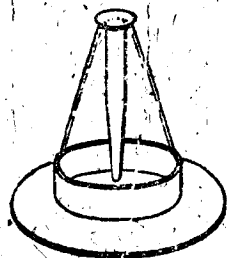


圖 7

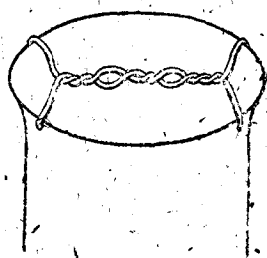


圖 8

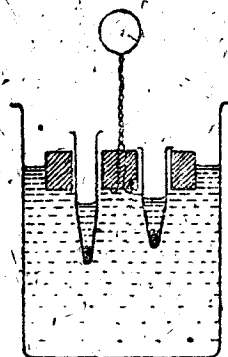


圖 9

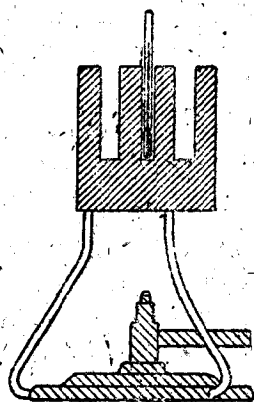


圖 10

如在离心管中蒸发, 須注意勿使过热, 否則液体将会溅出。蒸发液体时最好通空气流至液面之上。如用預热空气蒸发更快。可借电鼓风机或适当的水力鼓风机以获得空气流。

简单抽气亦能获得空气流。用一两孔塞塞住离心管, 一孔中

* duralumin (一名 Dural) 系鋁基合金, 含銅約 4%, 鎂和錳約千分之几和少量鉄、硅——譯者注。

有一段短玻璃管依普通办法連于水泵(抽气泵),另一孔中为一較长的毛細管。开水泵时,空气由毛細管吸入而拂过液体表面。此法优越之处在于需要最少的仪器。更简单的装置见图 11。

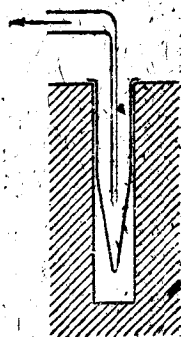


图 11

如用水力鼓风机,最好先使空气流过一含銻硅胶管(吸水后变色)或活性氧化铝管以干燥气流。

煤氣灯——普通本生灯用于加热金属块或各种浴,应附有易于調节火焰高度的螺旋。

微量灯亦有用(图 12)。由商店购得者一般有螺旋以控制气体流速,并可能附有可置換的出气管(jets)以便获得性質及高度不同的火焰。

仅将普通本生灯的上管(借螺絲口連于下座)取下可得简单的微量灯,此时利用灯座的精細气体出口。另一办法是将一段玻璃管加热后拉尖,再借橡皮管上的螺旋夹控制煤氣流量。如用玻璃活塞,则可免去螺旋夹,但应在玻璃活塞上熔鑲一“长臂”以便精密控制流量。此类火焰約高数毫米。經使用短时期后,气体出口处之鈉已蒸发尽,而主要余留二氧化硅,此时小火焰几为无色,出气管最好另行制作,并多准备数个,如果工作时出气管的尖破裂,換一出气管甚易,而不必另行拉制。

灯可安装于硬木塞座上,一如硫化氫发生器(9 頁)或用一大橡皮塞加以适当切削而安装灯于其上(图 13)。

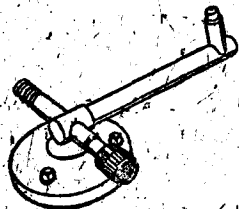


图 12

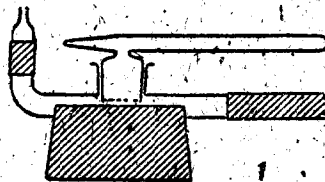


图 13

迁移及攪拌用玻璃棒——迁移固体用的玻璃棒是将玻璃一端拉細,并用小火焰燒尖端使成球形,大小如大头針的頂部(图 14)。使