

中央人民政府高等教育部推薦

● 高等學校教材試用本

定性分析

第一冊

В. И. ПЕТРАШЕНЬ 著
哈爾濱工業大學化學教研室譯

商務印書館

、中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

定 性 分 析

第 一 冊

B. II. 別 特 拉 申 著
哈爾濱工業大學化學教研室譯

商 務 印 書 館

本書係根據蘇聯國營化學出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的別特拉申(В. И. Петрашень)著“定性分析”(Качественный химический анализ)1948年第六版譯出。原書經蘇聯高等教育部書定為高等學校化學系用教科書。

參加本書翻譯和校訂工作的為哈爾濱工業大學化學教研室員有為、利建強、陸建培、趙明瑜、蕭滌凡、常紹淑、周定、石桐、羅懿、商燮爾、余健、于元甫、盧國琦等同志。

定 性 分 析

第 一 冊

哈爾濱工業大學化學教研室譯

★ 版權所有 ★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司 總經售

商務印書館上海廠印刷

(58986A)

1953年8月初版 1954年1月再版

版面字數152,000 印數6,501—10,500

定價¥10,000

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

中央人民政府高等教育部推薦 高等學校教材試用本的說明

充分學習蘇聯的先進經驗，根據國家建設需要，設置專業，培養幹部，是全國高等學校院系調整後的一項重大工作。在我國高等學校裏，按照所設置的專業試用蘇聯教材，而不再使用以英美資產階級教育內容為基礎的教材，是進一步改革教學內容和提高教學質量的正確方向。

一九五二年九月二十四日人民日報社論已經指出：‘蘇聯各種專業的教學計劃和教材，基本上對我們是適用的。它是真正科學的和密切聯繫實際的。至於與中國實際結合的問題，則可在今後教學實踐中逐漸求得解決。’我們現在就是本着這種認識來組織人力，依照需要的緩急，有計劃地大量翻譯蘇聯高等學校的各科教材，並將繼續向全國推薦，作為現階段我國高等學校教材的試用本。

我們希望：使用這一試用本及今後由我們繼續推薦的每一種試用本的教師和同學們，特別是各有關教研組的同志們，在教學過程中，對譯本的內容和譯文廣泛地認真地提出修正意見，作為該書再版時的參考。我們並希望各有關教研組在此基礎上逐步加以改進，使能結合中國實際，最後能編出完全適合我國需要的新教材來。

中央人民政府高等教育部

第六版序

本書——“定性化學分析”——的第一版是在一九二二年出版的。

作為一種教本，本書在方法上與一系列其他同類書籍所不同的最主要的特點如下：

(1) 陽離子的敘述由學習時最易瞭解的、最簡單的 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 這一組開始，這種敘述法與某些其他教本（別特蓋爾，凱爾特曼，特萊德威爾-荷爾一九四六年版）敘述陽離子的方法是不一致的。

(2) 在每一陽離子分析組的範圍中，所敘述的材料（分析反應）的排列並不是根據個別陽離子，而是根據這些陽離子所形成的化合物；這就是說，在談到某一分析組陽離子的同時，也談到了它們的硫化物、磷酸鹽、碳酸鹽等。

(3) 陰離子是按組排列的，排列時照顧到最便於研究它們這一點；也就是說，儘可能地使具有相似反應的陰離子歸入一組，這些具有相似反應的陰離子共同存在於試液中時，常會使我們難於檢驗它們。為了使初學者對於所研究的陰離子在分析上的特點底相似性和不同性能夠獲得一個明確的概念，將這類陰離子放在一起研究是適當的。

(4) 在談到分析反應時，經常特別注意到它們的條件，而且，而總是作為邏輯的結論，是從我們所研究的、在反應中所得到的物質的性質與從理論的原則中推導出來的。

本書新版（第六版）與以前各版最主要的不同在於新版中理論部份增多了。在第五版中，理論性的引論僅共二十九頁，因此這對於在今日分析化學發展中，理論部份所具的意義，無論如何是不相稱的。在新版中，理論性的引論約佔一百五十頁左右，因此實際上這一部份是新寫的。

本書新版另一極重要的不同是在新版中電子圖式是作為用化學方程式反映全部氧化-還原反應的基礎；同時，分子方程式是作為一般離子方程式的特殊情形而推導出來的。在前幾版中，雖然也同樣引入了電子圖式與離子方程式，但是它們是與分子方程式各樹一幟，而且分子方程式是由氧圖式(кислородная схема)推導而得的。

在本書新版的第三部份(“陰離子”)中，補充了 BrO_3' 、 JO_3' 、 ClO' 、 CN' 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ 、 CNS' 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2'$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4''$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$ 這十種陰離子，它們在舊版中是沒有的。

在新版中用鹽類的國際命名法(сульфаты, карбонаты, сульфиды 等)來代替舊的命名法(сернокислые, углекислые, сернистые 等)。

總之，可以說：幾乎新版的每一頁與舊版比較都有某些改變或補充，因為這種情形太多了，所以在本序言中不可能一一指出。

本書中的插圖已經得到了改善。書後的附錄大為增加：有了各種供查考用的表，這些表在舊版中是沒有的；關於製備試劑方面的敘述也增加了。

為了不使本書篇幅過於增加，刪去了計算弱酸和弱鹼的 C_H 及 pH ，以及計算在同離子電解質存在時，弱酸與弱鹼的 C_H 與 pH 的例子，雖然我也認為，這種計算的例子，對於有關理論材料是重要的例證，能夠使學生們更好地瞭解與鞏固理論知識。

願意知道這方面計算的同志可以在我的另一部著作“容量分析”(國營化學出版社一九四六年)中找到它。

本書理論部份中“化學分析中的有機物質”這一章是我過去的學生 В. И. 庫茲涅佐夫應我的要求而寫成的，他在應用有機物質於化學分析方面進行了很多的工作，是這方面有成就的專家。十分感謝他的這一工作。

E. C. 普爾熱瓦爾斯基教授, B. B. 列別金斯基教授與 Д. И. 康潘斯基教授對本書的個別章節提了一系列寶貴的意見, 因而使本書得以改善, 謹對他們致以衷心的感謝。

高等教育部批准的高等學校化學各系教學大綱中所規定的材料, 在本書中都全部包括了。除此以外, 還有不少材料是用小號字和在小註中列入, 這些材料對於學生來說是超出教學大綱所規定的範圍之外。本書從各種雜誌上引證了不少的材料。因此, 雖然本書為高等學校化學各系學生而編寫的教科書, 可是對於研究生與初從事教學工作的教師也可作為參考書。

В. И. 別特拉申

第一冊目次

序言

第一部份 定性分析的理論基礎

引論	1
分析化學的對象	1
定性分析的方法	3
特性反應	3
反應條件	4
反應的結合	6
分離反應	7
靈敏反應	8
各種不同的分析法	10
溶液濃度的表示法	11
化學平衡	13
化學反應的速度	13
可逆反應與質量作用定律	14
電離學說	20
離子方程式	25
電離度	26
電離常數	28
溶液濃度對電解質離解的影響	31
電離常數及電離度的計算	32
與被研究的電解質共同存在於溶液中的其他電解質對前者離解的影響	34
離子反應的方向	35
分析化學中的氫離子和氫氧離子(本章的預備知識)	37
酸、碱及鹽	37
水的電離常數及離子積	41
氫離子及氫氧離子指數	43

計算酸和碱溶液中的 C_H 及 pH	45
弱酸或弱碱生成的鹽對於在酸溶液及碱溶液中的氫離子或氫氧離子濃度的影響	45
具有與溶液中的酸或碱共同離子的鹽對溶液中氫離子或氫氧離子濃度的影響	47
緩衝溶液	49
強酸對弱酸的離解或強碱對弱碱的離解的影響	53
沉澱及溶解	56
沉澱反應在分析化學中的意義	56
溶解過程與沉澱過程	56
共同沉澱	59
溶度積	61
從物質的溶解度計算溶度積常數	63
從溶度積常數之值計算物質的溶解度	64
沉澱的生成	65
沉澱的溶解	70
碱在酸中的溶解	72
某些碱在鉍鹽中的溶解	73
鹽在酸中的溶解	77
分級沉澱	78
分析化學中的硫化物	80
硫化物的沉澱	80
硫化物的溶解	83
分析化學中的氫離子和氫氧離子(續)	89
兩性電解質	89
兩性電解質在定性分析中的應用	93
鹽的水解	94
弱酸強碱所生鹽的水解	96
弱碱強酸所生鹽的水解	97
弱酸弱碱所生鹽的水解	99
強碱強酸所生鹽的水解	100
水解度	100
弱酸與強碱生成的鹽	101

弱碱與強酸生成的鹽	102
弱碱與弱酸生成的鹽	104
分析實驗中鹽的水解	106
物質的膠態	110
沉澱及洗滌沉澱時膠體溶液的形成	112
膠體性質對於分析的應用	113
絡合物	115
絡合物在分析中的應用	122
分析化學中的有機物質	127
產生顯色反應的有機試劑	129
有機沉澱劑	131
隱蔽的絡離子形成體	132
氧化-還原過程	133
氧化-還原反應方程式的構成	136
反應圖式的構成	136
離子方程式的構成	138
分子方程式的構成	140
最重要的氧化劑概述	141
鹵素	141
硝酸	142
單體金屬的溶解	144
硝酸對硫化物的作用	145
用硝酸氧化二價鐵	147
高錳酸鉀	148
重鉻酸鉀	150
氯酸鉀	151
二氧化鉛	152
過氧化氫	153
最重要的還原劑概述	156
單體金屬	156
以別的金屬把某些金屬從溶液中取代出來	156
陽離子原子價的降低	159

複雜陰離子的還原	159
亞硫酸	160
硫化氫	160
二價錫的化合物	162
碘化物	164
氧化-還原的電位	165
氧化劑及還原劑的濃度對於氧化-還原電位數值的影響	172
H^+ 離子濃度對於氧化-還原電位數值的影響	175

— • —

定性分析

第一部份 定性分析的理論基礎

引 論

分析化學的對象

分析化學是普通化學的一個分支，它研究各種化合物或其混合物組成的測定方法與步驟。

分析化學有兩個主要的部門：定性分析和定量分析。

定性分析的任務是測定物質的“性質”，亦即測定某種化合物或其混合物由何種組成部份所組成。定量分析的任務在於測定化合物或其混合物組成之間量的關係。

在分析化學發展的初期，爲了解決提出在它面前的問題，分析化學利用了在實際中所得來的方案與步驟，這種方案與步驟常常是沒有一點理論基礎的。在那一段時期中，分析化學與其說是一種科學，還不如說是一種技藝。隨着時間的推移，分析化學的理論基礎逐漸地豐富起來，根據這種理論基礎不僅能夠對已知的實際分析步驟加以科學的論據，並且還能夠研究出新的分析方法來。

作爲一門科學的分析化學的對象就是，進一步發展化學分析的理論基礎，和在此理論基礎上研究出新的、更快的、更準確的、更簡便的化學分析法。

在很古的時候，人類已經知道了個別的定位反應。舉例來說，在埃及的草紙書裏，就已記述了金製品、銀製品及其他製品的試驗。

定性分析的奠基者應該算是羅伯特·波義爾（1627—1691年），他將當時已知的定性反應作成系統，並發現了一系列新的檢驗例如氯、硫酸鹽、氨、酸和碱（藉指示劑的幫助）等物質的反應。他第一個在近代意義上運用了“化學分析”和“化學元素”諸術語。羅·波義爾認為，化學的使命在於測定物質的組成，也就是在於分析。

1748年俄國科學家 M. B. 羅蒙諾索夫（1711—1765年）第一個在量的研究的基礎上發現了物質不滅定律，在此定律發現之後，定量分析才成為可能。

安東·拉瓦西（1743—1794年）使天平成為日常的化學研究中常用的東西，在化學反應中進行了量的測定，這是由於他用這些方法奠定了定量分析開端的緣故。蓋——呂沙克（1788—1850年）第一個爲了定量測定的目的應用了滴定法，奠定了容量分析的開端，他用這方法十分精確地測得了銀與氯的當量。

貝齊里烏斯（1779—1818年）的工作大大促進了定量分析的發展。他將一生中的很大部分用於確定原子量的工作上，他十分精確地完成了這一任務。有五十種元素的原子量是由他測定的，爲此，他曾分析過二千多種不同的化合物。

在世界文獻中第一本詳盡的化學分析的實驗書是在1801年間世的，它是俄國學者 B. M. 謝維爾金（1765—1826年）編成的。這本書的名稱是“貴金屬成色檢驗技術（ $\text{Исследование благородных металлов}$ ）或化學試驗指導”。

H. A. 敏舒特金（1842—1907年）的教本“分析化學”在分析化學教學中是70年代的。他以所擬出的教授分析化學的科學方法作為這一教本的基礎，六十年來，就是利用這本書培養了一些化學家。這方法不僅在俄國，而且在國外也得到了推廣，這方法在國外分析化學教學的發展中起了巨大的影響。按照這本書方法上的性質來說，這本書是分析化學的經典教本。這本書的第一版於1871年出版。

分析化學理論基礎的發展是與物理化學的發展緊密地聯繫着的。威爾海爾姆·奧斯脫華特（1853—1932年）證實了物理化學（質量作用定律）在理解分析反應上的意義。

分析化學具有巨大的實際意義。

首先，應該指出分析化學在化學本身發展中的作用。舉例來說，元素原子量的測定、化學當量的測定、各種化合物化學式的確立等均為與此有關的例子。

在其他自然科學，例如礦物學（礦物組成的測定）、地質學（岩石組成的測定）的發展中，分析化學的作用也是很重要的。

在今天，化學分析是化學分析檢查的基礎，沒有了這種檢查，也就不可能有任何一種近代化學生產（原料分析、在不同處理過程中製成品的分析、爲了利用生成的廢品而對它的分析）。

在其他部門中，例如在藥物分析、在司法檢驗的分析、在農業分析、在冶金分析等中，分析化學也具有巨大的實用價值。

定性分析總是在定量分析以前，在實際工作中是這樣，在學習分析化學時也是這樣。

定性分析的方法

特性反應

爲了鑑別不同的物質，爲了測定（或者如同人們所說，爲了“偵查”）這些物質的組成部份，定性分析的結論主要是建立在所測物質的化學性質的基礎上。

從分析化學的觀點來看，物質最重要的化學性質表現在它能與某一類物質起作用，而與其他物質不能起作用。

因此，爲了鑑別未知物，人們用某些被稱爲試劑的已知的物質與未知物質起作用，然後看此時是否發生了化學反應。

爲了定性分析的目的，祇有應用那些能引起根據某種外表特徵而容易覺察出的反應的試劑才爲合適，例如，根據沉澱的生成和溶解、氣體的放出、有氣味的物質的生成、溶液顏色的改變等等。

在試驗物質時，能夠引起上述容易覺察的現象的試劑稱爲特性試劑，在這種情形下所進行的反應稱爲特性反應。試以下述反應爲例。

7 如在某一兩價汞鹽（例如 HgCl_2 ）的溶液中，用少量碘化鉀（KJ）

溶液^①使起作用，則生成兩價汞的碘化物(HgJ_2)的鮮紅色沉澱。如繼續加入碘化鉀溶液，沉澱復溶解而成無色溶液。就由於 KJ 作用而生成鮮紅色沉澱，以及與過量 KJ 存在時沉澱復行溶解的情形來看，我們可以肯定地得到在分析物中有兩價汞存在的結論；因此 KJ 對兩價汞來說是特性試劑，而 HgJ_2 的生成及其在過量 KJ 中溶解的反應即為檢驗兩價汞的特性反應。

2. 如以硫氰化鉀 (KCNS) 作用於任一三價鐵鹽 (例如 FeCl_3)，則溶液變為血紅色。由於 KCNS 而顯出血紅色的現象，通常可以使我們肯定地得到在分析液中有三價鐵存在的結論；因此 KCNS 對三價鐵是特性試劑，而上述反應即為檢驗三價鐵的特性反應。

3. 如以任一種酸 (例如 HCl) 作用於任一碳酸鹽 (例如 Na_2CO_3)，則溶液發噝噝聲放出無色無臭的氣泡 (CO_2)。由此氣體之放出，可以作出在未知物中有碳酸鹽存在的結論；因此，酸對於碳酸鹽的作用是檢驗碳酸鹽的特性反應。

但是未知物的檢驗 (特別當這些物質互相混和在一起時) 在實際上遠不像上述各例那樣簡單。

反應條件

首先必須注意：每一化學反應祇在一定條件下才能進行，如在與進行此一反應的條件不符的情況下，則反應或根本不能進行，或向其它方向 (常常向不是我們所希望的方向) 進行。此種完成某種反應所必需的條件最常見的為：介質的一定的反應 (酸性、鹼性或中性反應)，參與反應物質的濃度、溫度、能促進或妨礙此反應的物質是否存在。

① 在以後為了簡便起見，“溶液”二字常略去，上述句子變為這樣的形式：“如在某一兩價汞鹽中，用少量碘化鉀使起作用……”。

這些條件是由參與反應的物質以及反應後所應產生的物質的性質而來的。現舉例說明之。

定性分析通常是從學習檢驗鉀鹽中的鉀所應用的反應開始。此種反應之一爲酒石酸 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 對試液的作用。

如加酒石酸溶液於鉀鹽溶液中，則得白色結晶狀的酒石酸氫鉀 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的沉澱。由此種沉澱的生成得出在試液中有鉀存在的結論。對定性分析來說，此沉澱更重要的性質是：在冷水中它的溶解度相當大，在熱水中更大；在無機酸與無機碱中也能溶解。爲了使反應按照我們所希望的方向，即生成沉澱的方向進行，爲了在我們利用此反應時能正確無誤地判斷鉀的存在與否，維持由酒石酸氫鉀的此種性質所決定的條件是必要的，這些條件是：（1）沉澱 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 在冷水中已能大量溶解，因此爲了完成反應，必須要使試液爲濃溶液；（2）沉澱 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 在熱水中的溶解度較冷水中更大，因此爲了完成反應，必須要使試液爲冷溶液；（3）沉澱 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 能溶於無機酸和無機碱中，因此爲了完成反應，必須要使試液爲中性溶液。

如果不維持上述條件（即如所測溶液爲稀而熱的溶液，或爲含有游離的無機酸或無機碱的溶液）時，縱然在試液中有鉀存在，無論加多少量的試劑，顯然，沉澱 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 也不會生成；由此分析者將會作出鉀不存在的錯誤結論來。

每一在定性分析中所應用的反應的研究，必須從此反應的結果所應生成的物質的性質的研究開始。在生成物質性質的基礎上，應該確定爲了使所作反應向我們所需要的方向進行而必須保持的種種條件。

當得到了在正確的反應過程中能指出所求元素的存在沉澱以後，分析者總必須再斷定所生成的沉澱的確是有所求元素存在時所應當生成的化合物（如在試物中可能存在數種組成部份時，則此點特別重

要)。爲此目的，就用驗證反應，此反應也是建築在所生成沉澱的性質的基礎之上。舉例來說，爲了證實由酒石酸的作用所生成的沉澱是真正的 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ，可以利用前述 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 能在熱水、在無機酸和鹼中溶解的性質。經常注意沉澱的外形，如顏色、構造、結晶形狀也是很重要的。

反應的結合

如果在試液中，可設想有數種物質存在時，則其中一些物質常常可以妨礙另一些物質的檢驗。舉例說，如果在試液中，除了鉀鹽以外，也可能存在銨鹽，那末就不能用酒石酸直接檢驗鉀了，因爲在銨存在時，也會生成酒石酸銨 $(\text{NH}_4)\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的沉澱，此種沉澱無論就外表或就化學性質來說，都與 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的沉澱十分相似。

爲了在類似情形中，使檢驗全部共同存在的物質成爲可能，必須研究一系列的反應，對其中每一物質說來這些反應是特性反應，互相比較所有這些反應，並挑選出這樣的反應，藉此反應之助，或者能在其餘物質存在時偵查每一個被檢驗的物質，或者（如果上法不可能時）能事先清除對其他物質檢驗有妨礙的物質。

如果回過來看一下剛才的例子，並且研究一系列鉀與銨的特性反應，而且將它們互相比較的話，那末就可以看出，可用來檢驗鉀的一切試劑對銨也發生同樣的反應。因此，銨總要妨礙鉀的檢驗，在銨存在時檢驗鉀就不可能。但爲了要檢驗銨，卻可以找到這樣的反應，鉀的存在並不妨礙此反應的實現。此反應即爲生成氨的反應：如於加熱時用鹼（ KOH ， NaOH ）作用於任何銨的化合物，則從溶液中逸出氣態氨，它很容易被鑑別，舉例來說，由於它特殊的嗅味，我們即可覺察到。氨的形成指出了在分析物中有銨存在。因此，鉀並不妨礙銨的檢驗，銨在鉀存