半微定性分析

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

商務印書館出版

半微定性分析

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

商務印書館出版

半微定性分析

Semi-Micro Qualitative Analysis

原著者 C. J. Engelde
H. Dunkelberger
W. J. Schiller

譯述者 丁緒賢

出版者 商務印書館
上海河南中路二一一號

發行者 中國圖書發行公司
三聯中華商務開明聯營聯合組織
北京琉璃廠四六十六號

行所 三聯書店 中華書局
商務印書館 開明書店
聯營書店 各地分店

印刷者 商務印書館印刷廠

◆(359237)

★版權所有★

1947年12月初版
1951年9月4版(修訂本)

定價人民幣30,000元

(滬)3501-5500

譯者序

此書譯本自 1947 年初版迄今已有四年了。在此期間，由於各校採用者甚多，尤其是在解放以後，故接連着曾有再版和第三版出現。可惜在過去都因倉卒付印及校對困難，各方面未克取得聯係，以致初版中許多誤排之處再版和三版中未及更正。這實在是一大憾事，應當首先向以前讀者鄭重表示歉意的。在此第四版中特將所有陸續發現的以前排印上錯誤之處一一加以更正。

按中央人民政府教育部頒布大專學校課程標準草案，化學定性分析爲農工理醫各院系必修課程之一，而其學時多寡大不相同。本書比較簡要，對於農工醫及理科中物理，生物，地質，等系似均適用，惟對於化學系學生，或未免有"毋乃太簡"之處。爲照顧化學系學生之需要起見，並使理論與實驗結合，特就譯者積年經驗，參照規定學時，另編"正離子各組備選分析法"一章，列爲第四版之附錄(IX)，以備應用，而將以前附錄(IX)原文完全删去，亦因自 1936 年譯者首先採用此書(原本)"且爲文提倡不遺餘力，"十餘年來國內各校之定性分析已多相繼採用"半微"方法了。

至於負離子分析法，因牽涉範圍甚廣，此次只能首先略作有重點地補充。計分三章：一. 氧化根或還原根的試法；二. 爲負離子用稀硫酸和濃硫酸試法。三. 負離子的各種分組法。其餘有須補充之處，擬將來"另起爐灶，"暫時只得存而不論，閱者諒之。

在另編"備選分析法"中每一離子之鑑定必列舉少則一二種多則三四種試法；而在其有三四種者有些前面註有"×"記號表示可以酌量省去之意。其所以多則三四種者，理由約有三項：第一，就一般而言，單靠一種試法，總不及多方面的證明爲可靠。第二，有些學校或廠所，在設備上或者不易得到某種試劑，尤其是某種有機試劑，於是不得不代以他種。第三，有些比較"敏而好學"的學生，實驗做的快些，志願多做幾個，豈不更好？所以有了稍多試法，一則可避免片面結果之差誤；二則備有變通選擇之餘地；三則對於業務前進的學生也可百尺竿頭更進一步。其所以又將有些試法作爲可以酌量省去者，乃因這些試法本來不待全做已可斷定某一離子之存在與否了。

且說定性分析一課程，無論其爲"半微量"或"通常量"，善於教學者，不但要能求出一未知物中含有某某成份或離子，並須訓練着能同時估計其近似數量，如"大量"，"中量"，"小量"或"痕迹量"。就半微量言，其標準另有規定，見附錄 (IX) 小註中。即使初學者不易辦到，然不得不以此爲訓練之目標，尤其是化學系學生。鑒於這種目標，所以在"備選分析法"中，凡遇一機液 (centrate, 即 centrifugate 之另一名詞) 或沈澱分作幾部份鑑定時，必在該機液或沈澱字樣後加一方括弧如 [ ]，並於括弧中註明取用幾分之幾，以便爲估計數量之地步。

又鑒於一般學生對於分析報告多不得法或知而不行，致使教學效果大減，甚覺可惜。特於此第四版中添"報告格式"樣張一項，舉例說明，作爲附錄 (XI). 此種簡單明瞭之報告格式，關係甚大，無論做已知物或未知物時均適用之，幸勿忽視。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

此外第四版比前此各版頗多改良者，如原附錄 (I) 爲"向教員建議"。但譯者認爲不甚適用，特另編"儀器藥品之設備"代之。原附錄 (II) 有每一學生(我們作爲每組學生)應用儀器一份之清單。此次雖仍其名爲"儀器單"，實則一方面表列原單，一方面對於每項提供意見以便參考，似乎也有相當用處。至於對數表，逆應數表，與各元素中英名稱，符號，原子序，及 1950 年原子量對照表，均爲前此譯本中所無，第四版中卻分別列入。這些地方，雖然是很小的枝節問題，但如此也可便利讀者不少。

此處應當提及者，浙大化學系在王季梁先生(璡)與王愛予先生(葆仁)相繼領導之下，無機定性分析自 1946 年起卽改用半微方法，結果頗稱圓滿。當時卽採用此書原本。而自此書譯本最初脫稿以迄此次編訂，常承系中同仁和教研小組如，嚴文興先生，王子培先生(承基)等予以不斷之鼓勵或提供寶貴之意見，深覺感荷莫名。在校對方面尤得力於張啓元先生；何增耀先生亦有所協助。統此誌謝。最後本書爲適應各方面之迫切需要，只因陋就簡似地仍以原作者三氏之本來面目與讀者相見，補充修改，容俟異日。尙希海內同志，多予聯係，是爲至幸。

一九五一年一月　丁緒賢謹序於杭州浙江大學。

目　　錄

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……1 6

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. 炭酸銨組:鋇、鍶、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)　儀器藥品之設備 ……309

(II)　儀器單 ……311

(III)　固體試劑 ……314

(IV)　液體試劑 ……315

(V)　正離子之試液 ……320

(VI)　負離子之試液 ……321

(VII)　強酸之密度 ……322

(VIII)　溶度表 ……另表

(IX)　正離子各組備選分析法(分析表) ……324

(X)　報告格式樣張 ……341

(XI)　負離子各組分析表 ……343

(XII)　負離子分析法 ……348

第一章　氧化根或還原根的試法 ……348

第二章　爲負離子用稀硫酸和濃硫酸試法 ……351

第三章　負離子的各種分組法 ……356

(XIII)　矽酸化物之特別分析 ……362

(XIV)　對數表；逆對數表 ……364

(XV)　各元素中英名稱，符號，原子序及1950年原子量對照表 368

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。其中所包括的有機化合物，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，今日大概可以說是有三種不同手術。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，就是那眞正的微量手術，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 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(1μg.)，或 1 gamma(1γ)，就是 0.001 mg. 或 0.000001 gram.

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

依據這個靈敏度的定義，確證的極限從 1 mg. 小到 0.1 μg.，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，因爲我們一定要瞭解，欣賞和應用這些基本的學問，纔能在試驗工作上得到眞正知識的進步。

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，似乎指眞正重要的事物，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

的單位;相當於電子電荷的正電就是正電的單位。差不多等於原子全體質量的原子核,帶着正電;行星式電子數就等於原子核上正電荷的單位數目。後者,我們應該還記得,就是原子序數(atomic number)——一個元素與其他元素不同的基本特點。

週期表、——將元素依原子序數之增加而排列,可發現其中相似性質的元素常依一定週期而出現。這種相似性可從我們所熟知的週期表(頁 6)看出。這種週期的排列與原子構造有密切關係——事實上,週期表可從原子構造推演出來。在下面的討論,我們假定學生們對於週期表已相當熟悉;否則可以把普通化學的教科書溫習一下。

因爲原子序數從 H=1 到 U=92,行星式電子數也是從 1 到 92。這些電子排成連續的組(有時叫軌道或圈),它們最大的電子數是2,8,18,32,等。可注意的這是 $2\times n^2$的幾何級數,$n=1,2,3\cdots\cdots$。這些組又由小組合成如下: 2, $2+6=8$, $2+6+10=18$, $2+6+10+14=32$,等。

從表的上面看起, H 有 1 個電子, He 有 2 個;所以 He 第一組的電子已到了它的最大數。繼續下去,Li 在第一組中有 2 個,在第二組中 1 個; Be 有 2 加 2 個;B, 2 加 3;如此增加上去,直到 Ne, 第二組達到它的電子最大數。從 Na 開始,電子開始填入第三組,而到了A時,這組也達到了 8 個電子。

我們可以這樣繼續下去,有時再加上些其他的情形,而由此衍生出每個元素的電子排列。這些有趣的排列法,可從週期表看出。其中數目字代表原子中每個電子層的電子數。例如 Fe 的 2−8−14−2 排列,就是說第一組有 2 個電子,二組有 8 個,三組 14 個,四組 2 個。爲了節省

表 I 元素週期表

組	I	II	III	IV	V	VI	VII	轉變元素 (transition elements)	VIII
示例公式	R_2O-RH	RO-RH_2	R_2O_3-RH_3	RO_2-RH_4	R_2O_5-RH_3	RO_3-H_2R	R_2O_7-HR		各情況
系 1	H 1.0081 1								He4.003 2
2	Li 6.940 2-1	Be 9.02 2-2	B 10.82 2-3	C 12.010 2-4	N 14.008 2-5	O 16.0000 2-6	F 19.00 2-7		Ne20.183 2-8
3	Na 22.997 2-8-1	Mg 24.32 2-8-2	Al 26.97 2-8-3	Si 28.06 2-8-4	P 30.98 2-8-5	S 32.06 2-8-6	Cl 35.457 2-8-7		A 39.944 2-8-8
4	K 39.096 2-8-8-1	Ca 40.08 2-8-8-2	Sc 45.10 2-8-9-2	Ti 47.90 2-8-10-2	V 50.95 2-8-11-2	Cr 52.01 2-8-13-1	Mn 54.93 2-8-13-2	Fe(55.84) Co(58.94) Ni(58.69) 2-8-14-2, 2-8-15-2, 2-8-16-2	
5	Cu 63.57 (3)-1	Zn 65.38 (3)-2	Ga 69.72 (3)-3	Ge 72.60 (3)-4	As 74.91 (3)-5	Se 78.96 (3)-6	Br 79.916 (3)-7		Kr 83.7 (3)-8
6	Rb 85.48 (3)-8-1	Sr 87.63 (3)-8-2	Y 88.92 (3)-9-2	Zr 91.22 (3)-10-2	Cb 92.91 (3)-12-1	Mo 95.95 (3)-13-1	原子序數43	Ru(101.7) Rh(102.91) Pd(106.7) (3)-15-1, (3)-16-1, (3)-18	
7	Ag 107.880 (3)-18-1	Cd 112.41 (3)-18-2	In 114.76 (3)-18-3	Sn 118.70 (3)-18-4	Sb 121.76 (3)-18-5	Te 127.61 (3)-18-6	I 126.92 (3)-18-7		Xe 131.3 (3)-18-8
8	Cs 132.91 (3)-18-8-1	Ba 137.36 (3)-18-8-2	La 138.92 (3)-18-9-2	Hf 178.6 (4)-10-2	Ta 180.88 (4)-11-2	W 183.92 (4)-12-2	Re 186.31 (4)-13-2	Os(190.2), Ir(193.1), Pt(195.23) (4)-15-1, (4)-16-1, (4)-18	
9	Au 197.2 (4)-18-1	Hg 200.61 (4)-18-2	Tl 204.39 (4)-18-3	Pb 207.21 (4)-18-4	Bi 209.00 (4)-18-5	原子序數84	原子序數85		Rn 222 (4)-18-8
10	原子序數87	Ra 226.05 (4)-18-8-2	原子序數89	Th 232.12 (4)-18-10-2	Pa 231 (4)-18-11-2	U 238.07 (4)-18-12-2			

符號後是 1939 的原子量；僅世界原子表中所包括者才包括在這表內。每個符號下是電子的排列（頁 5 末段）粗體印的元素都被包括在分析系統內。 *另外還有十四個稀土金屬，佔據此同一位置。

地位起見，若是最大數要三或三個以上的電子軌道來充滿它，我們就用括弧裏頭一個數字來代表這些已填滿的電子軌道，後面接着每個未填滿電子軌道上的電子數。例如 Ra,(4)－18－8－2 的意思就是說前四組已經填滿，第五，六，七組各別地含有 18,8,2 個電子。Ra 的完全排列式應是 2－8－18－32－18－8－2。

子細考察這張表，可以發現化學性相似的元素都有相似的電子構造。每個鹼金屬（Li, Na,K, Rb, Cs）的最外電子軌道上都有一個孤單的電子；同樣，每個鹼土金屬（Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra）有 2 個，每個鹵素(halogen)在最外圈上有 7 個電子。而且，可以注意的，表的上部的元素的電子數，恰等於所屬直行的數。除第 VIII 組之外，直行數就代表元素的原子價，所以原子最外圈的電子就叫原子價電子。（或省作價電子）。

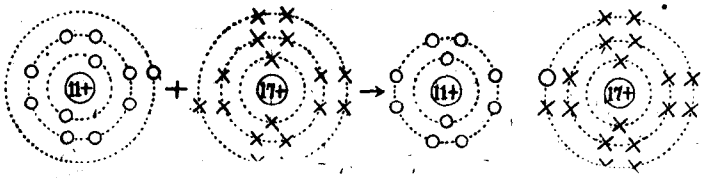
因爲具有同數價電子的原子在化學性上相似，所以顯然地，這些價電子能大部分決定元素的化學性。與價電子有關的 8 這個數字有非常重大的意義。除氦之外，每個惰氣的價圈(valence orbit)上都有 8 個電子；別的元素都沒有這種排列法。價圈上 8 個電子的存在使得原子穩定，化學性不活潑，不管這圈最大可能數是若干。氦的穩定組當然就是第一圈上的兩個電子。

價鍵（Valence Bond）的種類 一元素的原子如不含有像惰氣的穩定組合，就有一種趨向，企求這種排列法；它們的化學性大部取決於這種趨勢的強弱，和達到這種排列的方式，一個原子可由以下兩種方式取得穩定的價圈：

1 從其他一個或一個以上的原子奪取足夠的電子，以構成價圈上八的總數，或者把價圈上的電子完全送給其他原子。後者的原子又回到內在的較低的穩定的排列。

2 與另一個或幾個原子共有電子，每個共有電子都算在這兩個原子的價圈內。

如果依第1法成功了一個穩定的組合，電子的確是從一個原子搬到另一原子上去了。這個遷移使得那給出原子荷正電，而給那接受原子荷負電。下面 Na 原子與 Cl 原子產生鈉離子與氯離去的方程式就表示這一種的遷移：



Na 原子 (2,8,1 排列法) + Cl 原子 (2,8,7 排列法) ⟶ Na^+ (2,8) Cl^- (2,8,8)

這種表示法不要太推想得形式化了。在這裏我們用不同的符號，（圈和叉）來表示屬於鈉和氯的電子，並不是說這些電子的性質有什麼不同；目的祇是在看起來簡明一點罷了。還有電子的分佈情形也並不表示實際上電子在原子核周圍空間的分佈情形；這裏的圖畫不過表示連續的電子組和每個電子組中的電子數而已。

注意，鈉原子價圈上惟一的電子已遷到氯原子的價圈上，生成一個鈉離子和一個氯離子，每個離子的外圈上都有八個電子。一個 NaCl 晶體就是許多這種離子的組合，我們要強調地說，在這種化合物中，這種

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com