

卓 滴 試 驗

第 一 卷

[巴西]F·費格爾 著

地 質 出 版 社

点 滴 试 验

第 一 卷

无 机 点 滴 分 析

〔巴西〕F·费格尔 著

区祖鑑 张万煜 肖建元合译

王 夔 校

地 质 出 版 社

1960·北 京

SPOT TESTS

by

FRITZ FEIGL, Eng., D. Sc.

Translated by

RALPH E. OESPER, Ph.D.

VOLUME 1

INORGANIC APPLICATIONS

Fourth, completely revised English Edition

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM HOUSTON LONDON NEW YORK

1954

点 滴 试 验 第一卷

著 者 F. 费 格 尔

译 者 区祖铨 张万煜 肖建元

出版者 地 质 出 版 社

北京西四单市大街地质部内

北京市书刊出版业营业登记证出字第050号

发 行 者 新 华 书 店 科 技 发 行 所

经 售 者 各 地 新 华 书 店

印 刷 者 地 质 出 版 社 印 刷 厂

北京安定门外大街40号

印数(京)1—4700册

1960年2月北京第1版

开本850×1196¹/₃₂

1960年2月第1次印刷

字数443,000

印张16⁹/₁₆ 插页

定价(10) 2.50 元

原 序

作者在他的“点滴試驗”第一版(1931)中整理了他在无机定性分析中使用点滴反应的經驗；在理論部分中沒有討論到各試法的物理化学基础。但对配位化合物的类型、反应的掩蔽、溶度的性状和法則以及吸附和毛細管效应、有机試剂中的基团作用(Group action)等都各辟专章論述。理由是考虑这些領域在分析上的意义已成了作者在研究点滴反应时可靠的指南。这种对分析化学基本原理加以考虑的方法是当时的一种新的途径，并且在第二版中仍保留下来。在第二版中包含了用以鑑定及檢定有机化合物的点滴反应。很快便已明显，这种途径所引导的观测研究远远超出于发展点滴分析的有限目的。这种結果是很可以理解的，因为点滴分析不仅是进行半微量和微量分析的一种特殊方法，同时还是应用高灵敏度且明晰的反应的一个領域，从而也就牵涉到化学分析的其他方面。因此有充分的根据証明专出一本名为“特效和特殊反应”的書(1946)来研究点滴分析的理論方面是恰当的。在其后的“特效性、选择性及灵敏反应的化学”(Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions)一書(1949)中，已將該書的各章加以扩充，增訂入若干新章节，并且強調了点滴分析与其它專門領域之間的关系。在这一新近出版的書中，試圖把直接或間接与分析操作法的特效性、选择性及灵敏度有关的資料汇总并加以严密的整理。这書所采取的观点，已經在以发现有机定性分析用的点滴反应为目的的研究工作中証明了它的价值。結果，这一迄今仍頗被忽略的应用点滴反应的領域，从那时起就已增长到这样的規模，以致关于这一領域的專門論文現在已成為本書的第二卷。

第一卷从事研討无机点滴分析。在这卷中，对于資料的編排

和各試法的描述仍保留着前已試用認為很好的方式。虽然为了节省篇幅作了一些排印上的改变，而且对于曾是以前各版中的一个重要特色的关于点滴試驗在工业分析上应用的研究論文書目，現在也已刪去，但是在本書中增加了約有 100 頁左右关于新的試法或迄今未曾引用过的試法，作者期望增加的这一些，一定会受到欢迎。凡經作者充分試驗过的試法，都已詳細叙述。选择的准則不仅根据实用价值，并且还适当考虑到改良的可能性以及考虑到該特定試法在化学原理上的有趣且重要的細節。在某些地方（特別是有色沉淀色質的反应和某些显色反应），曾按照特效性、选择性及灵敏反应的化学所規定的严密观点，对有关化学反应机制 (Chemism) 的描述作了修正。

关于初步試驗以及那些論述把点滴反应应用于材料檢驗的各章都已相当地扩大。所有的描述都保持有伸縮的余地，可以很容易把各試法改成常量尺度的形式，并且也可以把它們应用于无机色层分离法中。不曾打算把关于在色层分析中的应用的专述写进来，因为現在有很多这方面的优良書刊可資利用。正如在前一版中一样，作者着重于在可能的地方充分提供引証关于研究各种試法的原始文章的旁注。

本書包含有大量由作者及其同事最近发现的，以及不會在任何地方发表过的試法。在操作法中也作了許多細小的改进。“无机点滴分析的发展、现状和远景”一章引言已完全重写，并強調了許多从点滴分析而来的对于发展現代无机定性分析的促进因素。这一章是与菲利浦·威斯特 (Philip W. West) (路易西安納州大学) 合作撰写而成。威斯特以他自己的研究和教学大力地在美国推广了点滴分析的应用。作者对于他在引言上的这一帮忙和撰写第二章“点滴試驗技术”，表示衷心的感謝。

本書是为所有对半微量及微量无机定性分析感兴趣的人而写的，并且預定要使它改成为合于常量尺度的形式，除了要有必需的操作技巧之外，还必须对点滴試法有所了解和兴趣，因为这些点滴試法虽然进行便捷，但有时也包含着頗为复杂的化学原

理，或是以这些原理为基础。因此，本書不是为了初学化学者看的；大量的資料徒然会使初学者承受不了。不过，在另一方面，高等学生将能从这里找到許多实验化学上重要且有意义的事实，从而使他們可以看清楚分析上的問題和化学的其他領域之間的关系。如前一样，作者清楚地留意着这些教学上的最有价值的教育特色。

自从作者在筹备“点滴試驗”第二版当中作出如下結論，已整整有20年，这結論是：点滴分析所促起的关于研究工作的从事、传布和扩大，必会引导向三个方面；現在这三方面已在从事研討无机点滴分析的、有机点滴分析的和特效性选择性及灵敏反应的化学的書中实现。关于这一成果，許多热心的同行都曾有所貢獻，而且在这三方面中有些帮助甚至是从与分析化学頗为疏远的領域中来的。但尤其重要的是，作者得有好的机遇，在1941年受巴西政府邀請在里約热內卢繼續进行他在奥地利所开始的研究。作者在矿物产品實驗室中不受教学及例行职务妨碍，得以集中精力于实验研究和著述。从1949年开始Conselho Nacional de Pesquisas已为著者配备了一些助手并装置了他的實驗室，因而促进了作者在关于特效性选择性及灵敏反应的化学方面的研究。这也就有力地推进了点滴分析。因此作者当在这里志謝，尤其感謝国立研究院院长莫塔·厄·錫尔瓦 (Admiral Alvaro Alberto da Motta e Silva) 和矿物产品實驗室主任阿布罗 (Alvaro Paine da Abreu) 博士。

辛辛那提大学的奥斯培 (Ralph E. Osper) 博士不仅以他对德文原稿的精良的翻譯，并且以他在評閱及引申本文时調协和默契的帮助对于这一新版作了卓著的貢獻。为了这一合作，他已受到作者的衷心的感謝。

弗里茨·費格爾

1953年11月于里約热內卢

譯 序

点滴分析是在二十世紀二十年代才成為一門科學的。它的開拓者 Н. А. 塔納那耶夫 (Тананаев) 及 Feigl 等在建立点滴分析方法及實際應用中曾做了不少貢獻。最初点滴分析還只是應用在無機分析中，現在已經推廣到有機分析中了。最初点滴分析只用於定性分析，現在已經可以用做定量分析了。最初点滴分析只能用以分析純粹物質，現在可以用以分析工業、農業產品及礦產品了。点滴分析的特點是簡便和節省藥品，因此，它的應用日益廣泛。

大約二十年前丁緒賢先生把這個操作方法介紹到中國來，其後在某些學校的分析化學教學中採用了它。但是在舊中國，工業不能發展，限制了這個分析方法的應用，因而在解放前並沒有人專門來研究它。解放後，隨着工農業生產的快速發展，做為一個又快又好又省的分析方法，点滴分析已經在許多部門中起了很大的作用。顯然，在今後還會有更廣闊的前途。但是，關於這方面的中文著作還比較少。校者曾在 1957 年寫了一本“点滴分析”

(科學出版社出版，1957)，這本書只討論理論及点滴分析的方法和應用的原則，沒有詳細地說明實際應用的操作方法。在這方面費格爾的經典著作“点滴試驗”是最好的文獻了。這次區祖鑑、肖建元及張萬煜同志合譯了這本書的第一卷(無機化合物分析)將會對學習和利用点滴分析的同志有很大幫助。原書分兩卷，最近第二卷已經獨立成為以“有機点滴分析”為名的專著了，因此這個第一卷的中文本也就可以先獨立出版了。

費格爾這本書中還是有些缺點的，例如他沒有注意到蘇聯、中國和捷克斯洛伐克等國家的工作，他在某些問題的解釋和討論上也有些錯誤和不全面的地方，還有些操作方法並不很好等等。

尽管这些缺点很小，不足影响本書的价值，可是在出版中譯本时，还是應該把这些地方指出来。为了不改变原書的形式，这些說明以譯注的形式列在書后。

應該感謝捷克斯洛伐克馬沙魯克夫大学阿·奥克琪教授，他寄来的文献使校者在譯注編写工作中得到了丰富的材料。

讀者在使用本書时，如果發現錯誤請告訴我們，校者以及三位譯者都殷切地期待着同志們的指正。

王 夔 一九五八年三月

目 录

原序.....	3
譯序.....	7
第一章 无机点滴分析的发展、现状和远景.....	15
参考文献	39
第二章 点滴試驗技术 (Ph. W. West)	41
1. 导論	41
2. 实验室和设备要求	42
3. 工作方法	45
4. 特殊技术	66
参考文献	71
第三章 金屬的檢驗法 阳离子及金屬酸的阴离子	72
A. 硫化氢組	73
A1. 碱性硫化物組	73
1. 銀	73
2. 汞	80
3. 鉛	87
4. 鉍	91
5. 銅	96
6. 錳	111
A2. 酸性硫化物組	116
7. 砷	116
8. 銻	121
9. 錫	126
10. 锃	130
11. 鉬	133
12. 鎢	138
13. 钒	141
14. 金	147
15-17. 鉑类金屬	151
15. 鉑	154
16. 鉭	155

17. 銻和釷	161
B. 硫化銻組	163
18. 鈷	163
19. 鎳	168
20. 鈮	173
21. 鐵	181
22. 鉻	188
23. 錳	195
24. 鋅	200
25. 鋁	205
26. 鉍	213
27. 鈦	217
28. 鈾	221
29. 鈾	227
30. 鈾	230
31. 鈾和鈾	233
C. 碳酸銻組	236
32. 鋇	236
33. 鋇	240
34. 鈣	240
D. 碱金屬, 氨和氨的衍生物	242
35. 鎂	242
36. 鈉	248
37. 鉀	249
38. 鋰	252
39. 鉍	253
40. 氨 (銻鹽)	254
41. 胍	258
42. 羥胺	262
参考文献	267
第四章 酸根的檢驗 阴离子	276
1. 氢氟酸 (盐酸)	277
2. 氢溴酸	280
3. 氢碘酸	283
4. 氢氟酸	287

5. 氢氰酸.....	294
6. 氰化汞.....	299
7. 硫氰酸.....	301
8. 氢叠氮酸.....	304
9. 亚铁氰酸 (氢亚铁氰酸)	305
10. 铁氰酸 (氢铁氰酸)	307
11. 氟酸.....	311
12. 溴酸.....	312
13. 碘酸.....	313
14. 过碘酸.....	314
15. 硫化氢.....	316
16. 亚硫酸.....	321
17. 硫酸.....	327
18. 硫代硫酸.....	332
19. 过硫酸.....	334
20. 硝酸.....	338
21. 亚硝酸.....	342
22. 磷酸.....	344
23. 硅酸.....	347
24. 碳酸.....	348
25. 硼酸.....	350
26. 高锰酸.....	355
27. 铬酸.....	357
28. 亚硒酸和硒酸.....	357
29. 亚碲酸和碲酸.....	362
30. 过氧化氢.....	366
参考文献.....	369
第五章 单体元素的 检验	373
A. 单体金属与合金	373
1. 概 论.....	373
2. 汞 (汞蒸汽)	376
B. 单体的非金属	377
3. 单体卤素.....	377
4. 单体硫.....	378
5. 单体硒.....	381

6. 单体碳.....	384
-------------	-----

参考文献.....	387
-----------	-----

第六章 以点滴反应进行混合物的系统分析..... 388

1. Gutzeit 分析方案.....	389
----------------------	-----

2. 按照 Heller 及 Krumholz 所拟定的分析方案.....	394
---------------------------------------	-----

3. 按照 Krumholz 所拟定的分析方案.....	397
------------------------------	-----

4. 按照 Heller 所拟定的合金的点滴分析.....	399
-------------------------------	-----

5. 点滴试验在初步检验上的应用.....	400
-----------------------	-----

6. 混合物中阴离子的分析方案.....	410
----------------------	-----

7. 不溶或微溶于酸的物质——不溶残渣的	
----------------------	--

鉴定试验.....	412
-----------	-----

参考文献.....	425
-----------	-----

第七章 点滴反应在纯度检定、工艺材料检验和

矿物研究上的应用.....	426
---------------	-----

1. 合金及电镀品中银的检定.....	427
---------------------	-----

2. 合金中铜的检定.....	427
-----------------	-----

3. 药品或食品中少量铜的检定.....	428
----------------------	-----

4. 水中痕量铜的检定.....	429
------------------	-----

5. 金属镍或镍盐中痕量铜的检定.....	430
-----------------------	-----

6. 镀锌品及珐琅中铅的检定.....	430
---------------------	-----

7. 合金及粗制金属中铅的检定.....	430
----------------------	-----

8. 矿石、矿物及颜料中铅的检定.....	431
-----------------------	-----

9. 水样、碱金属盐类及硫酸中痕量铅的检定.....	432
----------------------------	-----

10. 铋化合物中铅的检定.....	434
--------------------	-----

11. 犯罪学检查中痕量金属铅的检定.....	434
-------------------------	-----

12. 在矿物、合金、水等物中铈的检定.....	435
--------------------------	-----

13. 合金中铈的检定.....	435
------------------	-----

14. 矿物、金属物体中锡的检定.....	436
-----------------------	-----

15. 金属锡和合金中锡的检定.....	439
----------------------	-----

16. 合金中锡和铋的同时检验.....	440
----------------------	-----

17. 合金及矿产中铋的检定.....	440
---------------------	-----

18. 锡矿及工艺材料中铋的检定.....	442
-----------------------	-----

19. 铋箔和铅箔的辨别.....	442
-------------------	-----

20. 合金及电镀品等物中金的检定.....	443
------------------------	-----

21. 鍍電鍍品及合金中鎳的檢定	443
22. 鈷鹽中痕量鎳的檢定	444
23. 鈷電鍍品及合金中鈷的檢定	446
24. 電鍍金屬中鋅的檢定	446
25. 氰化物中痕量鐵的檢定	447
26. 汞鹽中少量鐵的檢定	448
27. 氧化鋁、軟錳礦、二氧化鈦及無色的灼燒殘渣 中痕量鐵的檢定	448
28. 岩石及鋼中鉻的檢定	449
29. 礦物中鈾的檢定	450
30. 礦物、礦石及合金中鉍的檢定	451
31. 礦物中鈦的檢定	452
32. 硅酸岩中鎂的檢定	453
33. 硅酸岩中鉀的檢定	453
34. 礦物中可還原的金屬的檢定	454
35. 硅酸岩中鹼金屬的檢定	455
36. 菱錳礦與白云石或 Bräunerite 的辨別	455
37. 菱錳礦中石灰的檢定	457
38. 方解石與文石的辨別	458
39. 硫酸鈣(石膏及硬石膏)的鑑定	459
40. 石膏與硬石膏的辨別	460
41. 玻璃的鑑別試驗	461
42. 氧化物、紙上印刷跡等物中單體金屬的檢定	462
43. 鹽溶液浸過木材的檢驗法	463
44. 檢驗皮革(礦物鞣法製成的皮革)以查出所用的鞣革方法	464
45. 墨水字跡的化學鑑定及其書寫年代的確定	465
46. 鹼金屬氰化物中固定鹼和氮的檢定	468
47. 紙和煤灰中鹼土金屬和鹼的檢定	468
48. 化學藥品中鉍鹽的檢定	470
49. 對金屬製品及礦物等物中的不均勻性進行化學鑑定所用的 拓印及顯色操作法	470
(1) 硫分凝物的鑑定	472
(2) 磷分凝物的鑑定	473
(3) 銅的鑑定	474
50. 電圖分析法 (Electrographic methods)	475

51. 岩石和矿水中氟的检定	476
52. 矿物、无机混合物及多硫化物中单体（非结合的）	
硫的检定	477
53. 岩石中硫化物硫的检定	478
54. 矿物、硫和碲中硒的检定	478
55. 氢氟酸及氟化物中硫酸盐的检定	479
56. 精细的无机化学药品中硫酸盐的检定	480
57. 有铬酸盐存在下重铬酸盐的检定	481
58. 有碱金属重铬酸盐存在下碱金属铬酸盐的检定	482
59. 碱金属氰化物、亚硫酸盐及硫化物中碳酸盐的检定	483
60. 苛性碱及碱性溶液中二氧化硅的检定。试验玻璃和硅质产 品对碱类侵蚀的易损性	483
61. 矿物中硅酸的检定	484
62. 岩石及珉瑯中硼的检定	485
63. 矿物及岩石中磷酸盐的检定	485
64. 铝盐溶液中游离酸和硷性化合物的检定以及铜盐和钴盐 溶液中游离酸的检定	487
65. 水中痕量硫化氢的检定	488
66. 水溶液的氢离子浓度	488
67. 酞定水样的鉴别反应	491
68. 水的硬度测定；蒸馏水与自来水的辨别	493
69. 能与矿酸起反应的无机或有机（硷性）物质的检定	494
70. 化学结合的水或吸附结合的水的检定	495
参考文献	497
第八章 点滴反应的鉴定限度总表	500
译注	519

第一章 无机点滴分析的 发展、现状和远景⁽¹⁾

分析化学家久已采用各种以一滴溶液在滤纸或不渗表面上来进行的单独化学试法。一个熟知的实例，就是在一滴溶液中使用指示剂试纸来迅速检出过量的氢离子或氢氧离子。同样，对容量分析中所采用的某些反应的终点，或对电解淀积的是否完全，也可以借取出一滴试液放在滤纸上、表玻璃上或磁板上使与适当的试剂相接触以确定之。还没有明确地证实是谁最先把点滴反应用在分析上。大概最早发表的实例是Schiff所提出的⁽²⁾。他用浸过碳酸银的滤纸检出尿中的尿酸。一滴样品会产生出单体银的一个棕色斑点。看来这就是最早的关于点滴试验的精确叙述，因为为了测定这反应的高灵敏度，那时就已经用与现时相同的办法，即以一系列的稀尿酸溶液进行试验的办法进行测定。在点滴分析中以滤纸作为反应介质的这一部分的基本工作乃是Schoenbein⁽³⁾所做的一个研究。他指出，当水溶液沿着滤纸条而上升时，水走在溶解物质的前头，并且各溶质上升的相对高度会相差得很大，足以有可能在分开的区域中检出各种共溶质 (Cosolute)。这些观测的结果促进了Fr. Goppelsroeder的经典的研究工作(1861—1907)；这些研究成果已编入他于1910年在德累斯頓(Dresden)所出版的“毛细分析法”(Kapillaranalyse)一书中。他对于溶液的毛细管上升现象和一滴溶液在滤纸上的毛细扩展现象，都作了最广泛的研究，并且探讨了这些效应在分析上，尤其是在对有机液体、溶解的化合物及染料的检验上的用途。他发表的许多著作中也包含有关于无机盐类的毛细扩展现象的参考文献。这些效应，后来又曾由其他化学家，特别是Skraup及其同事⁽⁴⁾以及Krulla⁽⁵⁾研究过。这些发现使人联想到一个问题，就是要探明

是否可能实现一种无机毛细分析法，这方法的主要目的，是要能在紙的各不同区域中以点滴試驗的方式进行显色反应，来检出已由毛细现象分离开的物質。Feigl 及 Stern⁽⁶⁾ 曾沿着这个方向以硫化氢組金屬的盐类溶液进行了观测研究（1917—21），这种观测研究，首先需要能对在紙上以点滴反应检出的少量物質进行测定。这些研究以及續后对硫化氢組金屬的检定所作的研究⁽⁷⁾，得出了能为进一步研究点滴反应立定方針的各种見識經驗。有許多因适用于无机定性分析經典操作法而为大家所熟悉的在試管中进行的試法，当把它們作为点滴反应而在滤紙上試驗时，显示了意想不到地高的灵敏度，因为在后者的情况下，反应的情景会与在試管中所見到的迥然不同。斑点的形状往往随着各反应物的浓度、紙的質地以及其它的实验条件等而有很大的差别。已經发现，不仅各种灵敏的个别試法能用作点滴反应；如果适当地选择試剂，还可以在单独一滴溶液中将几种物質檢驗出来。但是，最重要的发现，乃在于能够在紙上借点滴反应检出如此微小的量而达到了微量分析的目的。

为了进一步扩大初步綜合研究点滴反应所积累的見識經驗，以期能利用点滴試法至少把大多数（如果不能全部的話）的阴阳离子检定出来，并尽可能地避免一般的分离操作；有两点是很要紧的：（a）扩展并改进对液滴进行操作的技术；（b）采用熟悉的和新的灵敏检定反应。不仅作者和他的学派而且其后还有其他人（特别是塔納那也夫）^(譯注1) 对点滴反应所給予的注意，使得在这段時間內在这个方向上都有这样的进展并且蒐集了如此众多的資料，以致有充足的根据来把化学分析的这一新的部分定名为点滴分析（Spot test analysis）。

在以湿法进行的化学檢驗中，当至少有一种反应物——通常是待检出或待鑑定物質——是以一滴溶液的形式而被使用时，現在都已慣称之为点滴反应，或更确切地說，就是点滴試驗。最普通的一种点滴試驗包括如下的手續：把試液（样品）和試剂溶液的液滴放落在一块多孔基質（如滤紙）、不渗透介質（如点滴