

定性分析化學理論基礎

原著者 H. И. 布魯克

譯者 甘景鎬 蔣岱

上海中外書局出版

定性分析化學理論基礎

原著者 Н·И·布魯克
譯者 甘景鎬
蔣岱

上海中外書局出版

定性分析化學理論基礎

25開本 136千字 190用紙面 定價：¥ 11,600

原書名	КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ(第一篇)
原著者	Н.И.БЛОК
原出版者	ГОСХИМИЗДАТ
原出版版次	1952年版
譯者	甘景鎬 蔣 岱
出版者	中 外 書 局
發行	上海中山東一路18號
印刷者	周順記印刷廠
	上海惠民路318號
經售處	全國各地公私營書店

書號：0036 1954年3月初版(印數)0001—3000冊

序 言

分析化學中研究物質成份的測定方法，確定複雜物體的性質成份等是屬於定性分析範圍，而決定已知的成份各部份的數量關係則屬於定量分析範圍。

當研究未知物質的時候，定性分析經常是在定量分析之先。

有些物質定性分析的普通方法，在遠古時代早已適用了，從鍊金術時代以來就已經留傳了許多實驗。即是後來的定性分析一般也是由於經驗發展起來的，因此有些古代極寶貴的方法到現在還沒有理論的根據。

首先有系統地研究理論化學及實驗化學問題的是俄國科學家，即是蒙·夫·洛莫諾索夫，他於1748年在俄羅斯建立了第一個研究化學的實驗室。



蒙·夫·洛莫諾索夫
(1711—1765)

在蒙·夫·洛莫諾索夫的著作中，包含着許多關於化學分析原則及方法的材料，並敘述他本人所作出的化學試驗的種種方法，這是有關於食鹽分析，金屬分析，合金分析，以及其他等等。蒙·夫·洛莫諾索夫認為化學分析是研究物質成份最重要的方法。他曾經寫道：“總而言之，凡是能夠衡量以及分解的一切物質，都可以加以試驗。”他在

1763年所著的《冶金學或礦業重要基礎》書中寫出作為試驗(分析)所掘出的礦物,及各礦物質所用的儀器,並說明化學分析的方法。這些方法一直到現在還保持它們在分析化學中的價值:即如還原法,昇華法,沉澱法,傾泌法,灰皿法及其他等等方法。

至於礦物,金屬,礦質水及礦石的分析在化學工藝學,冶金學,礦物學及其他各書中可以見到的,都不過是附帶說明。關於化學分析的專門書籍,則在十八世紀末葉至十九世紀初葉才開始問世。在1795至1796年間夫·蒙·謝威爾金院士出版了《礦質水試驗法》一書,而在1801年間又出版了一巨冊關於《儀器的製造及金屬鑲和其他掘出礦物的化學試驗》的書。



夫·蒙·謝威爾金
(1765—1826)

與夫·蒙·謝威爾金同時的特·葉·洛維茲院士,曾經發現了過飽和及過冷卻的現象。特·葉·洛維茲在顯微結晶學方面的工作是衆所週知的。

在1862年公佈了喀贊大學(其前身是傑爾普大學)教授克·克·克拉烏斯所著的《化學分析試驗應用的反應順序表》,這些表內是說明元素的分析組,各組用的專門分析試驗藥劑,以及用硫化氫進行系統定性分析。克拉烏斯採用了碳酸銨,硫化氫及氨性硫化氫作為金屬各族的分析藥劑。克拉烏斯所引用的金屬分類法,與現代的陽離子分類法相符合。此外,在這些表內還引用了酸和鹽於分組時的分析方法。而對於應用乾性方法以及濕性方法作為未知物預備試驗的辦法,敘述得更見詳盡。

在分析化學史上也就是在化學科學史上俄國的化學家是佔着顯著的地位的。例如1871年聖彼得堡大學教授恩·阿·棉素特金所著的「分析化學」(定性分析及定量分析)是第一部分分析化學的理論基礎書籍。這本書重版了十六次,其中最後七版已經是絕版了。這本書整整在九十年中間已譯成了德文和英文,並且在德,英,美各國出版了許多版。



恩·阿·棉素特金
(1842—1907)

恩·阿·棉素特金并在其大約執教六十年當中作出了他個人的分析化學的教學方法;這種方法後來就廣泛地應用在他的書籍中。他首先是敘述理論的章節,內容也引用了在實驗化學分析時所用的主要方法。

在十九世紀中葉普通化學及物理化學所以能夠順利的發展,是由於德·依·孟捷列也夫發明了週期律,創立了電離理論,氧化還原電位學說以及最後全部關於溶液的學說,而使機械式的分析法變為在理論上根本可以全面研究物質的成份,而定性分析,即是分析化學科學上最主要和最有用的一部份。

現代理論化學在實驗分析化學裡佔有重要的地位,許多重要部份都需要理論的基礎。

現代溶液學說的意義,氫離子濃度的概念,以及其他等等,應用分析法來處理許多化學上的反應,同時研究出來關於建立反應的應具條件。

蘇聯化學家對於無機化合物離子與有機反應試劑間相互作用的規

律是很廣泛研究的。曾經擬出每個離子適用的最好專用的有機反應試劑。

化學分析的意義是很重大的，許多自然科學與分析化學均有密切的關係，因為只有知道物質的成份來觀察物質由於外界條件所起的變化，才可以判斷物質的本質及其成份，并可決定各種過程的定律。

分析檢查工藝原料的過程中，以及最後分析製成品，都是對於合理適用生產必需的條件。

現代研究物質成份的方法，是極其多種多樣的，這些方法都是基於全面研究元素的成份及其化合物。

現在分析化學法中佔重要地位的是物理分析方法，例如光譜分析法，螢光反應法，放射性分析法，磁性分析法，X 射綫分析法及其他等等。

化學分析法截至現在，還是佔着主要的地位，並且所得結果通常是比較正確的。

但是按照初步的化學分析法，並非經常可能作出關於物質的構造，及物質中含有某種化合物的結論。而物理分析法，與化學分析法兩相結合起來，是最有效用的方法。例如化學分析法與 X 射綫分析法結合起來，不但對於初步的物質成份的真象可以明瞭，而且對於物質所包含個別化合物的真象，也可能了解。

對於未知物的定性分析，是根據於多種多樣的反應來進行的。在這些反應之下，包含在所研究的物質成份中的元素，和元素如何組成了新的化合物。這些化合物是具有那些一定成份和特徵，例如結晶形，顏色，氣味及其他等等。

研究和觀察這些化合物的組成，可以判斷物質裡有那些成份的存在，即如從藍色四氨合銅絡離子組成關係產生作用所呈現的現象，就可以斷定在溶液中是含有銅離子。又如在酸作用之下分解出來的硫化氫

的臭味，就可斷定在溶液中有硫根離子存在。

用來發現被檢查物質某些成份以及用來分離這些物質的化學反應叫做分析反應，引起這些反應的化合物叫做反應試劑。

定性分析可以用乾性法和濕性法進行。

所謂乾性方法的定性分析，首先是用裝有少許試驗物的硬玻璃管或放在木炭裡加熱的一種研究物質的方法。在炭裡揮發昇華的成份（鋅、砒、汞及其他等等），或是，氧化物或金屬還原即可辨別物質各種的成份（已有明顯的實驗）。

用一些受試驗的物質和碳酸鈉放在玻璃中加熱使其熔化和對於某些含有特別會昇華的物質所用的方法，迄今還沒有失却意義。

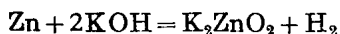
將一些受試物質與磷酸鈉熔融，或是用硼砂在白金絲環中熔融起來，也是具有研究的意義的。從此取得具有特別着色的現象，也可以判斷在未知物裡究竟含有那些元素。

由於幾種揮發成份中金屬會使酒精燈的無色火焰着色，是極其明顯的事實。

這些實驗方法無論在設備差的實驗室或是設備很好的實驗室裡，對於首先試驗成份尚未分明的物質時，都是極有價值的。最後研究物質成份的方法，可用濕性方法進行。這種方法是將含在物質中各成份用水來溶解。作為化學的分析所研究的物質可能是鹽、酸或鹼的水溶液；這種物質也可能變成固體或是氣體；有的可能在水中溶解，有的不能溶解。凡能溶解於水的物質，在進行分析前即已變為溶液；不能溶解於水的物質則可以先和酸、鹼或鹽類溶液作用，呈現可以溶解的現象（金屬，合金，自然鹽）。或則和碳酸鈉，硫酸氫鉀，硼砂，氫氧化鉀等物質，共熔分解成相當的物質（如不能溶解於鹽酸的氧化金屬，石英質等等）。

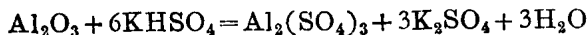
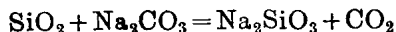
例如，分析含有銅、鐵、鎂、鋅和鋁合金時可將這種合金約 0.5 克

逐漸溶入氫氧化鉀中，使鋁及鋅變成鋁和鋅化合物形成的溶液。



所有未經溶解的銅、鐵、錳及鎂可用濾紙把它濾出後，用熱水在濾紙洗過，將它再放在燒杯內用加有幾滴硝酸的稀硫酸溶解。再將所得到的溶液加熱（以除去 HNO_3 ）直到現出白色的硫酸酸烟爲度。冷卻後用少量的冷蒸餾水沖淡，即可着手研究如何分離 Cu^{2+} ， Fe^{3+} ， Mn^{2+} 及 Mg^{2+} 等離子。再把含有鋁和鋅的鹼溶液，用酸使其逐漸中和，這樣即可再進行研究出 Al^{3+} 及 Zn^{2+} 的離子。

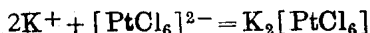
在酸中不能溶化的物質，如有些氧化物（ SiO_2 ， Al_2O_3 及其他等等）可以與無水的碳酸鈉或是硫酸氫鉀互相熔融起來，例如：



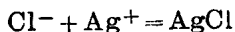
以後將所得到的熔融物溶成水溶液，就可以研究出含有 SiO_3^{2-} 和 Al^{3+} 的離子。

所以在分析鹽類溶液時所應用的分析反應，即是離子反應，並且由發現某種的離子，就可以證明所檢查的物質中是有有關元素存在。

例如在氯化鉀溶液中，由於氯鉑酸 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 的作用，可以使溶液中游離的鉀離子成爲難於溶解的氯鉑酸鉀的黃色結晶沉澱 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ：



用硝酸銀 AgNO_3 來游離在酸中不能溶解的、而在氫氧化鉍能溶解的氯化銀 AgCl 的白色凝結沉澱時，即可發現了 Cl^- 的離子：



分析反應試劑可以分爲分類用，選擇及專用等等。對於某一系列離子起同樣的作用的反應劑，是屬於分類用分析反應試劑；而選擇反應試劑是給有一定數目的離子起類似的反應作用的；至於專用反應試

劑是對於已經分離出來離子反應檢查之用。但它對離子反應範圍也很廣泛。在反應試劑中首先用能够分離大多數金屬鹽的硫化氫，在同 pH 值下呈現各樣各式色彩而難於溶解的硫化物沉澱。

如果要發現每種離子則採用分類反應法較為明確，因為這種反應法只有對於這一類離子才能適用，所以在進行混合物定性分析時，亦無任何困難之處。儘可以將幾種試驗用的試液加入對每種離子適用的反應試劑，再觀察它的正負作用結果。但是可惜截至現在，我們可能採用的分類反應試劑為數不多，這些反應試劑只能適用於和一定數量的一些離子作用。如是，要發見被檢查各個離子時，必用一種方法，先將受檢查的離子與產生相似反應的其他離子分離出來。

例如硫化氫可以使鮮黃色的硫化鎘 CdS 由鎘鹽的溶液裡沉澱出來，同樣會使銀鹽溶液分離出來黑色沉澱（按是硫化銀），這是很明顯的事實。

如要用硫化氫來檢查 Cd^{2+} 必需先從溶液裡除去 Ag^+ 離子。就是加適量的稀鹽酸於受試溶液裡使 Ag^+ 離子成為難於溶解的氯化銀 AgCl ，並將沉澱濾出。只有這樣做，才能用硫化氫來檢查 Cd^{2+} 離子。

要在複雜混合物裡檢查各種離子時可能遇到某些困難和例外。例如當磷酸鹽存在時 Fe^{3+} 和硫氰酸鉀的極靈敏反應就不可能。因為這種情形下已經是形成了整個穩定的 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 離子，在這樣弱的 Fe^{3+} 濃度下，已不能形成紅色的硫氰化鐵 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 。

在一般情況下，只有是把攪雜進去而且可以產生反應的其他離子除去，才能檢查某些離子的分離反應。

分離這些離子的方法有：

- (1) 使難於溶解的化合物沉澱。
- (2) 用電離方法分離金屬。
- (3) 生成絡合物。

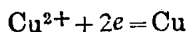
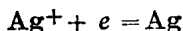
(4) 氧化還原方法。

(5) 用相當的有機溶劑取出某些化合物。

(6) 除去揮發物質。

用沉澱反應分出離子，一般可在酸類或是鹼類在溶劑中施行，例如 H_2S 和氯化銅與氯化錳的酸性溶液中作用時 Cu^{2+} 離子就變成 CuS 沉澱，而 Mn^{2+} 仍是留在溶液裡。

把電流通入某些受試溶液時，許多金屬—— Ag ， Cu ， Ni ， Co ， Zn ， Cd 等——都可以在鉑電極上成很牢固的沉澱。例如：



在若干情況下，使用汞電極的電解法也有很大價值。這種電解法是基於某些金屬如 Cr ， Fe ， Co ， Ni ， Cu ， Zn ， Ga ， Ge ， Mo ， Ag ， Cd ， In ， Sn ， Bi 等在使用汞電極時可以使它們從它們的鹽類溶液裡分離出來。同時其他金屬如 Be ， Mg ， Al ， Ti ， Zr ， V 和鹼金屬與鹼土金屬在電解時仍保留在溶液裡。

近來採用的“內電解”法也有價值，這是把兩個電極放入受試液內通電後在短時間內所表的電位差來進行檢定。例如用網狀鉑電極的陰極，和套在陰極中間的鋅陽極就可以在陰極方面析離較鋅更重的金屬（如銅、鋁、銻等）。這種因電解作用所產生的電位差，例如 Pb/Cu ， Pb/Bi ， Pb/Sb 等，可以適用於定性分析或是定量分析某些已經確定的物質。

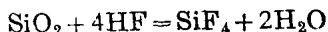
在分離反應的時候，有時必需組成某些絡合物。例如進行鹼土金屬沉澱反應時，爲了保持溶液裡的 Al^{3+} 離子，就必需加入檸檬酸或是水楊酸。這些酸和 Al^{3+} 離子結合起來成爲穩定的絡合物。又如要保持某溶液裡的 Fe^{3+} 離子，就可以利用 HF 的作用，使 Fe^{3+} 變成絡合的 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 等等。

在分離離子時，氧化物的還原反應也有很大的意義。例如分離銻和鈦的時候，就可以把 Na_2HPO_4 和 30% 的 H_2O_2 加入到受試溶液裡，銻就氧化成過碘酸 (Pertitanic acid) 而銻仍是成為難溶的磷酸鹽沉澱，這種磷酸鹽可以用過濾法分離出來。

分析離子也可以採用萃取法。很早我們就已經應用乙醚和鹽酸的混合物使氯化鐵和其他金屬氯化物分離。即是把受試鹽類的水溶液放入分液漏斗，並加入醚和鹽酸，經震盪後，混合物就分離起來，含有氯化鐵的醚在上面液層分離出來。

用四氯化碳 CCl_4 ，三氯甲烷 CHCl_3 等也能從水溶液萃出碘和溴。

要從非揮發的金屬氧化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$) 裡分離二氧化矽，就可以用移除揮發物質的辦法。例如把金屬氧化物的混合物移入鉑坩堝裡，加入氫氟酸和濃硫酸，加熱相當時間後，因反應形成的揮發性氟化矽 SiF_4 就全部分出：



在自然界裡存在的化合物，合金和工業產品裡含有的各組元素混合方式是多種多樣的，我們可以很便利的採用各種特別的系統分析方法。

我們可以按照所分析物質的分量，和所含有的成分，分別採用微量分析法、半微量分析法或常量分析法。

	常量分析法	半微量分析法	微量分析法
受試物的分量(毫克)	100—1000	10—100	1
可以測出元素的分量(毫克)	0.1	0.01	0.001
分析試液的容量(毫升)	10—200	1—10	0.1

這三種的分析法意義和內容彼此是極相似的，但是施行的技術和應用的儀器，就各不相同。

半微量分析法的優點是：反應所用的試劑為量很少，並且缺乏試劑時也易於補充，所以可選擇採用任何種類的試劑。但分析的手續(沉

澱,過濾,蒸發等等),由於沉澱物,溶液的分量極少,故費時較少,分析進行所費的時間也減少了。

微量分析法,又有特別的方式,研究的時候,必需利用極少量的物質。

本書主要內容是從現代物理化學基礎上來研究定性化學常量分析法。

如前所述,所製成的受試物質,可以由某種使它變成溶液,或是將該物質變成相當的鹽類溶液,很顯明地這種鹽類在水溶液裡又分解成陽離子和陰離子。這些陽離子和陰離子可以在定性檢查該物質時,用適當的反應發現出來。

內 容 大 要

本書供分析化學教師，實驗室，企業和科學研究機關的研究及工作人員使用，亦可供為高等學校化學學生有益的參考書。

本書理論部份，是研究按照電子層構造的意義，將陽離子分為各個分析組，並指出德·依·孟捷列也夫的元素週期系與離子分析分組間的關係。作者對於分析化學中離子電位的意義，並加以闡述。

譯 例

1. 本書根據蘇聯國立化學科技書籍出版社出版的恩·依·布魯克(Н. И. БЛОК) 著: 「化學定性分析」(КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ) (1952) 第一篇譯出。原書第二篇爲陽離子分析, 第三篇爲陰離子分析, 第四篇爲特殊分析法, 第五篇爲系統分析法。但第二篇以次國內目前已有類似的其他譯本, 而第一篇需要最爲迫切, 故決定先譯第一篇單獨出版, 並將書名改稱「定性分析化學理論基礎」,

2. 本書可供國內技術學校及專科以上學校定性分析學程暨一般分析工作者參考之用。

3. 原書未分章節, 我們爲便利讀者檢索起見, 把內容分爲十四章。

4. 譯文較原文曾作一些更動(例如絡合物命名法), 使內容能更符合我國實際需要。

5. 全書譯名均用中央人民政府政務院文化教育委員會學術名詞統一工作委員會公佈的化學物質命名原則, 和化學譯名草案爲標準; 個別譯名由譯者暫擬。

6. 限於我們繙譯的水平, 內容可能有許多錯誤, 請讀者隨時指正。

一九五三年八月識於福州大學

篇 前 話

約在六十年以前偉大的俄羅斯科學家德·依·孟捷列也夫所發明的週期律是一種主要的自然規律。這是按照自然科學及正確的科学發展的程序使我們更瞭解了有關物質性質週期性變化與其聯帶關係更多的現象和事實。

作者根據自己的研究，在本書內指出德·依·孟捷列也夫的週期律在分析化學的意義特別是指出離子分析分組和元素週期系的直接關係。

在本書理論部份，對於分析化學的一般問題與適用於化學分析的普通化學及物理化學的一些問題均加以研究并儘量舉出在研究工作上和實際作業上所必需的實例。

作者對於化學博士蒙·勒·策別列威次基於閱稿時的友誼批評極為感激。并對化學博士尤·阿·克列什闊和尤·尤·魯列寶貴的指示和意見亦深致謝忱。

作者對於斯·德·依洛瓦斯喀亞繪製表格和結晶體圖及茲·格·瓦西列瓦亞助教於準備化學製品時所給的幫助亦表謝意。

Н·И·布魯克

目 次

篇 前 話

序 言

第一章	德·依·孟捷列也夫週期律和離子分組	1
第二章	質量作用定律 化學平衡	24
第三章	電離學說	27
第四章	溶解度積	41
第五章	氫離子濃度	54
第六章	加水分解	64
第七章	緩衝劑(緩衝混合物)	87
第八章	定性反應	93
第九章	難溶電解質的沉澱與溶劑的反應	96
第十章	吸附 膠體	109
第十一章	沉澱作用的聯合反應(共同沉澱作用)	118
第十二章	氧化還原反應	123
第十三章	絡合物	142
第十四章	有機試劑	152

附 錄

I.	原子量表	161
II.	一些電解質的離解常數	162
III.	一些絡合物的不穩平衡常數	164