

高等学校教学用书

点滴分析法

И. А. 塔納那也夫著

高等教育出版社

高等学校教学用书



点 滴 分 析 法

H. A. 塔納那也夫著
鍾家棟 吳柳凡 趙夢瑞等譯

高等教育出版社



本書系根据苏联化学出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的塔納那也夫 (Н. А. Тананаев) 著“点滴分析法”(Капельный метод) 1954 年第六版譯出的。原書經苏联高等教育部批准为化学工業高等学校教学参考書。

在本書內闡述了無機物質的点滴分析法并敘述了在点滴分析中所用的裝置, 器皿和操作方法。

在本書內有專章講述点滴比色法。

参加本書翻譯校閱工作的为东北农学院化学教研組鍾家棟、吳柳凡、趙夢瑞、劉吉相、李柏、陸曼姝、張素琴、李超同、郭維嶽、蒲潔、汪一桐、包學耕、沃文杰、蔣光正、王瑩泉、高宏瑾等同志, 并由趙夢瑞同志总校閱。

点 滴 分 析 法

H. A. 塔納那也夫著

鍾家棟 吳柳凡 趙夢瑞等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四號)

京華印書局印刷 新华書店总經售

書号 13010·209 開本 850×1168¹/₃₂ 印張 8¹²/₁₆ 插頁 2 字數 205,000

一九五六年十二月北京第一版

一九五六年十二月北京第一次印刷

印數 00001—10,000 定價(8) 1.10

第六版序

点滴化学分析法的一些最重要的优点,即完成反应可以迅速,用最小量的試料和試剂进行工作,設備簡單等,使該法在定性分析教学實驗室中应用起来非常方便。

根据長期实践工作的結果,使我們肯定了用点滴法的定性分析来做教学实验作業是合理的、可能的。

点滴法以分部反应为基础,用此法来进行物質的定性分析时,可以少費時間(和用硫化氫的分析法相比)并少用試料和試剂。采用点滴法沒有必要在實驗室中設備專門的“硫化氫”室和許多通風櫥,也大大减少了玻璃的和磁的器皿的需要。

不只是在教学實驗室中可以成功地采用点滴分析。它特別适用于生产檢驗、野外实验場所等的快速定性分析。在許多研究中不允許样品的变質,在这样情况下,最适于用点滴法进行分析。

在本書中闡明了無机化合物的点滴分析法,詳盡地叙述了完成点滴反应的方法,操作技术,所用的器皿和試剂。

本書的第六版是供化学工業高等学校作为教学参考書之用的。在本版中有了很多补充和修訂。其中最主要的是新加入了“离子的系統檢定”,“固态物質的分析”等章和“有色合金的分析”,“不取鉋屑的点滴分析”,“pH 的測定”及“緩冲溶液”等节。

此外,在本書中还加入了很多校訂及校閱中的修正。

在書中仅介紹了那些經過实际实验之后,証明是很有趣而且实施起来方便的反应。

为了避免扩大書的篇幅,著者認為,每一化学反应的詳盡理論根据照例是不必引証出来的。

尼·阿·塔納那也夫

高等学校教学用书



点 滴 分 析 法

H. A. 塔納那也夫著
鍾家棟 吳柳凡 趙夢瑞等譯

高等教育出版社



本書系根据苏联化学出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的塔納那也夫 (Н. А. Тананаев) 著“点滴分析法”(Капельный метод) 1954 年第六版譯出的。原書經苏联高等教育部批准为化学工業高等学校教学参考書。

在本書內闡述了無機物質的点滴分析法并敘述了在点滴分析中所用的裝置, 器皿和操作方法。

在本書內有專章講述点滴比色法。

參加本書翻譯校閱工作的为东北农学院化学教研組鍾家棟、吳柳凡、趙夢瑞、劉吉相、李柏、陸曼姝、張素琴、李超同、郭維嶽、蒲潔、汪一桐、包學耕、沃文杰、蔣光正、王瑩泉、高宏盛等同志, 并由趙夢瑞同志总校閱。

点 滴 分 析 法

H. A. 塔納那也夫著

鍾家棟 吳柳凡 趙夢瑞等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四號)

京華印書局印刷 新华書店总經售

書号 13010·209 開本 850×1168¹/₃₂ 印張 8¹²/₁₆ 插頁 2 字數 205,000

一九五六年十二月北京第一版

一九五六年十二月北京第一次印刷

印數 00001—10,000 定價(8) 1.10

目 录

第六版序

緒論

第一篇 仪器、材料、操作技术

器皿与材料	14
沉淀、过滤及沉淀的洗涤	22
滤纸上的操作	22
表玻璃上的操作	25
用挥发性物质的蒸气处理	28
在水浴上的蒸发和干燥	29
点滴分析的方法論	29
分部分析过程与系統分析过程	29
pH 的測定	30
缓冲溶液	33
各指示剂在一定 pH 值时的顏色	34
依照一定順序的 pH 測定过程	36

第二篇 离子反应

陽离子的点滴反应	41
铵离子(NH_4^+)的反应与檢定	42
钾离子(K^+)的反应与檢定	44
鈉离子(Na^+)的反应与檢定	45
在所有其余陽离子存在时鹼金屬离子的檢定	46
鉍离子、铷离子和铯离子(Cs^+ 、 Rb^+ 和 Tl^+) 的反应与檢定	50
鋇离子(Ba^{++})的反应与檢定	56
锶离子(Sr^{++})的反应与檢定	61
鈣离子(Ca^{++})的反应与檢定	62
鎂离子(Mg^{++})的反应与檢定	64
鋁离子(Al^{+++})的反应与檢定	69
鋅离子(Zn^{++})的反应与檢定	71

鎘离子(Cd^{++})的反应与檢定	73
鋅离子和鎘离子共同存在时并在其他陽离子存在时的檢定	74
錳离子(Mn^{++})的反应与檢定	77
三价鉻离子(Cr^{+++})的反应与檢定	81
鎳离子(Ni^{++})的反应与檢定	84
鈷离子(Co^{++})的反应与檢定	86
亞鉄离子和鉄离子(Fe^{++} 及 Fe^{+++})的反应与檢定	89
汞离子(Hg^{++})的反应与檢定	93
亞汞离子(Hg_2^{++})的反应与檢定	98
銀离子(Ag^{+})的反应与檢定	101
鉛离子(Pb^{++})的反应与檢定	104
铋离子(Bi^{+++})的反应与檢定	107
銅离子(Cu^{++})的反应与檢定	110
銻离子(Sb^{+++})的反应与檢定	115
五价銻离子(Sb^{++++})的反应与檢定	118
亞錫离子(Sn^{++})的反应与檢定	119
錫离子(Sn^{++++})的反应与檢定	121
錫离子和銻离子共同存在时的檢定	122
錯离子(Zr^{++++})的檢定	123
鈦离子(Ti^{++++})的反应与檢定	124
鈾酰离子(UO_2^{++})的反应与檢定	126
鈦及鈾酰离子共同存在时的檢定	128
貴金屬离子的反应和它們共同存在时的檢定	129
用点滴法檢定陽离子的綜合系統表解	150
 陰离子的点滴反应	159
氯离子(Cl^{-})的檢定	159
溴离子(Br^{-})的檢定	164
碘离子(I^{-})的檢定	165
硫离子(S^{--})的檢定	166
亞硫酸根离子(SO_3^{--})的檢定	166
硫代硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_3^{--}$)的檢定	168
硫酸根离子(SO_4^{--})的檢定	169
硫离子、亞硫酸根离子、硫代硫酸根离子和硫酸根离子(S^{--} 、 SO_3^{--} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 和 SO_4^{--})共同存在时的檢定	169
氰离子(CN^{-})的檢定	171
硫氰根离子(SCN^{-})的檢定	171
亞鉄氰根离子($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$)的檢定	174

鉄氰根离子($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)的檢定	174
硫氰根离子、亞鉄氰根离子和鉄氰根离子(SCN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)共同存在时的檢定	175
亞硝酸根离子(NO_2^-)的檢定	175
硝酸根离子(NO_3^-)的檢定	176
亞砷酸根离子(AsO_3^{3-})的檢定	177
砷酸根离子(AsO_4^{3-})的檢定	178
砷酸根离子和亞砷酸根离子(AsO_4^{3-} 和 AsO_3^{3-})的一般反应	178
砷酸根离子和鉄氰根离子(AsO_4^{3-} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)共同存在时的檢定	181
碘酸根离子(IO_3^-)的檢定	181
鉻酸根离子(CrO_4^{2-})的檢定	182
鉻酸根离子、碘酸根离子、砷酸根离子和鉄氰根离子(CrO_4^{2-} 、 IO_3^- 、 AsO_4^{3-} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)共同存在时的檢定	182
次氯酸根离子(ClO^-)的檢定	183
硼酸根离子(BO_3^{3-} 和 BO_2^-)的檢定	183
氟离子(F^-)的檢定	184
硅酸根离子(SiO_3^{2-})的檢定	185
氟硅酸根离子(SiF_6^{2-})的檢定	186
高錳酸根离子(MnO_4^-)的檢定	187
高錳酸根离子、鉻酸根离子、鉄氰根离子、碘酸根离子和砷酸根离子(MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 IO_3^- 和 AsO_4^{3-})共同存在时的檢定	188
碳酸根离子(CO_3^{2-})的檢定	189
磷酸根离子(PO_4^{3-})的檢定	191
磷酸根离子、砷酸根离子、硅酸根离子、鉻酸根离子、鉄氰根离子和碘酸根离子 (PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 IO_3^-)共同存在时的 檢定	192
溴酸根离子(BrO_3^-)的檢定	193
鉬酸根离子、錳酸根离子和鉍酸根离子(MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 和 VO_3^-)的檢定	194
鉬酸根离子、錳酸根离子和鉍酸根离子共同存在时的檢定	199
亞硒酸根和亞碲酸根离子(SeO_3^{2-} 和 TeO_3^{2-})的檢定	200
陰离子分部分析过程的綜合公式	203
有能使分析过程复杂化的陰离子存在时的陽离子分析	212

离子的系統檢定	217
---------	-----

固体物質的分析	222
---------	-----

有色合金的分析	227
不取過层的点滴分析(無過层点滴法)	229
無過层法分析的实例	234

薄膜分析	240
第三篇 点滴比色法	
一般特点	244
点滴比色法的仪器、方法和技术	245
点滴比色法实例	248
事前注意	248
铂的测定	249
金的测定	251
铝的测定	253
铁的测定	256
铅的测定	256
硫离子的测定	257
锰的测定	258
铜的测定	259
文献	261
附录:	
I. 点滴法反应的灵敏度	264
II. 试剂	265
III. 色澤表	271
索引	275

第六版序

点滴化学分析法的一些最重要的优点,即完成反应可以迅速,用最小量的試料和試剂进行工作,設備簡單等,使該法在定性分析教学實驗室中应用起来非常方便。

根据長期实践工作的結果,使我們肯定了用点滴法的定性分析来做教学实验作業是合理的、可能的。

点滴法以分部反应为基础,用此法来进行物質的定性分析时,可以少費時間(和用硫化氢的分析法相比)并少用試料和試剂。采用点滴法沒有必要在實驗室中設備專門的“硫化氢”室和許多通風櫥,也大大減少了玻璃的和磁的器皿的需要。

不只是在教学實驗室中可以成功地采用点滴分析。它特別适用于生产檢驗、野外实验場所等的快速定性分析。在許多研究中不允許样品的变質,在这样情况下,最适于用点滴法进行分析。

在本書中闡明了無机化合物的点滴分析法,詳盡地叙述了完成点滴反应的方法,操作技术,所用的器皿和試剂。

本書的第六版是供化学工業高等学校作为教学参考書之用的。在本版中有了很多补充和修訂。其中最主要的是新加入了“离子的系統檢定”,“固态物質的分析”等章和“有色合金的分析”,“不取鉋屑的点滴分析”,“pH 的測定”及“緩冲溶液”等节。

此外,在本書中还加入了很多校訂及校閱中的修正。

在書中仅介紹了那些經過实际实验之后,証明是有效而且实施起来方便的反应。

为了避免扩大書的篇幅,著者認為,每一化学反应的詳盡理論根据照例是不必引証出来的。

尼·阿·塔納那也夫

緒 論

化学分析在工業中的基本任务是生产檢驗。

只有在分析中应用了足够快而精确的方法时，生产过程的化学檢驗才完全符合工業的需要。

完成化学分析的速度應該比工艺过程的速度大得多。

工業分析的精确度由标准和技术规范所規定，在这些标准和规范中，指出了平行进行的各測定的差数值，以及測定值与規定的試料組成百分含量的容許誤差值。所謂定性分析的准确度，就是要相当清晰地显示出質的特征，使得至少能近似地从量的方面、通过目測来估計質的特性。

在許多情況下，只有当进行分析并不需要复杂的仪器和稀有的試剂时，此分析方法才是可用的。常常还有这种可能，即不仅在固定的實驗室中应用分析方法，也直接在生产的各个現場、在倉庫、在野外条件下等等进行分析。廉价的仪器和試剂也起着相当重大的作用。

有可能使用小量物質操作的分析方法，对所有上面列举的各种要求是完全符合的。但并非任一种可以用小量物質进行操作的分析方法都可以在生产的条件下广泛使用。例如，当用显微結晶法操作时需要使用显微鏡，需要小心地制备試液、純化試剂及其他类似的操作，这些总是会費时甚久。

多年的試驗証明，著者于 1920 年在本書中介紹的点滴分析法对生产檢驗完全适合。

这一方法用几滴試液操作就能够确定所分析物質的定性組成。

使用点滴法工作时，滴的大小不能小于肉眼可見的程度。試驗証明，用肉眼可清楚看到的体积为 0.001 毫升的液滴；这一数值是比較有把握地去进行种种分析操作的液滴的最小界限。

在實踐中只有当分析者仅掌握極少量的可供分析的物質时，才采用如此小的体积。用体积 0.002 毫升的液滴更便于工作（特别是在近似定量的測定中）。实际上，在用点滴法操作时，体积为 0.005 毫升的液滴是最方便的。

这样体积的液滴不能在硬而光滑的表面上（玻璃的，磁的）得到。粗糙的濾紙面，当以裝有溶液的毛細管尖端与其接触时，在毛細管力的影响下可吸入 0.001—0.01 毫升的溶液。

被紙所吸入的溶液之体积，可由有刻度的毛細管中液面的下降来决定。

但在这样小量的溶液內进行的反应，其效应只有当反应結果在濾紙的底面析出了足够强烈的有色化合物时，才可能被观察到。在这样情况下，生成或不生成沉淀的反应是否进行了，从紙面观察色斑即可知道。

如果用盛有某种溶液的毛細管接触濾紙面，則溶液迅速地由中心均匀地向各方浸潤，形成斑点。如果以盛有另一种溶液的毛細管接触湿斑的中心，而这溶液中的离子又与前一溶液中的离子發生反应而形成难溶的沉淀，則沉淀滯留于濾紙的毛細管孔道中^①，而濾液則向湿斑外圍滲出。在濾紙上將沉淀与溶液分离的快而方便的办法就是根据这一現象；分析者無須采用任何补充方法便可进行過濾。与此不同的是，在表玻璃与磁板的表面上或在試管中进行沉淀时，需要特別的過濾方法去分离沉淀。

① 濾紙孔徑 1—3 毫微米。沉淀粒子的大小超过濾紙孔徑，因此沉淀滯留于生成它的毛細孔道內。

因此在点滴法中如想要获得有色沉淀时;或者,获得了無色沉淀,竭力設法使之轉变为有色沉淀时,力求在濾紙上进行沉淀。

上述的沉淀及過濾的方法大大地減輕了一个極困难的分析任务,即在所有別种离子存在时檢定任一离子,这时不必用沉淀、過濾和洗滌沉淀物的方法就能把这些离子自溶液中分离出来。能解决这样的任务的分析方法称为分部分析法,而用来完成分部分析的各个反应称为分部反应。

如二物質的溶液在紙上作用的結果未得到沉淀而得到可溶物質,則設法选择这样的反应,其結果應該生成具有特殊顏色的化合物。

因此,点滴法構成了化学分析的特別学派,它根据在紙上生成色斑的方法的分部反应,去完成定性和近似的定量分析。

試驗証明,离子在紙上的吸附性,即它們由湿斑中央移去的速度,系决定于溶液的定性組成和濃度。

但紙对在不同濃度时的各个离子的吸附能力的差別表現極微,并且沒有离子間的化学作用时,無論如何不能把这种差別本身作为离子在分析上的特征的基础^①。因此,用点滴法来完成的化学反应,与紙的吸附性的依賴关系之任何理論根据是沒有必要的。用点滴法来完成的反应服从于为分析化学理論所闡述的一般規律性。

在点滴法中力求应用在紙上能生成特有色斑的反应。但是有許多离子不能生成有色的化合物。例如鹼金屬和鹼土金屬的离子就屬於这一类。檢出这些离子也是用沉淀、過濾和洗滌的方法,如

① 但紙对于有机物的吸附能力表现出这样高的程度,以致可以把混合物(如染料)分离为其組成部分。

在色層吸附分析中吸附現象对于混合物的分析鑒別得到最充分的利用,色層吸附分析是在1903年由俄国学者茨維特首先推荐的。

同普通的試管分析中所用的一樣。實際上，鑒於被分析物質的量很小，相應的操作技術也改變了，其結果每一過濾和洗滌約費 8 至

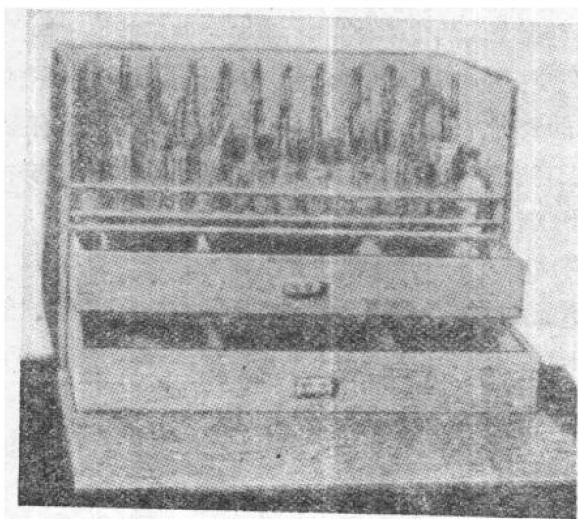
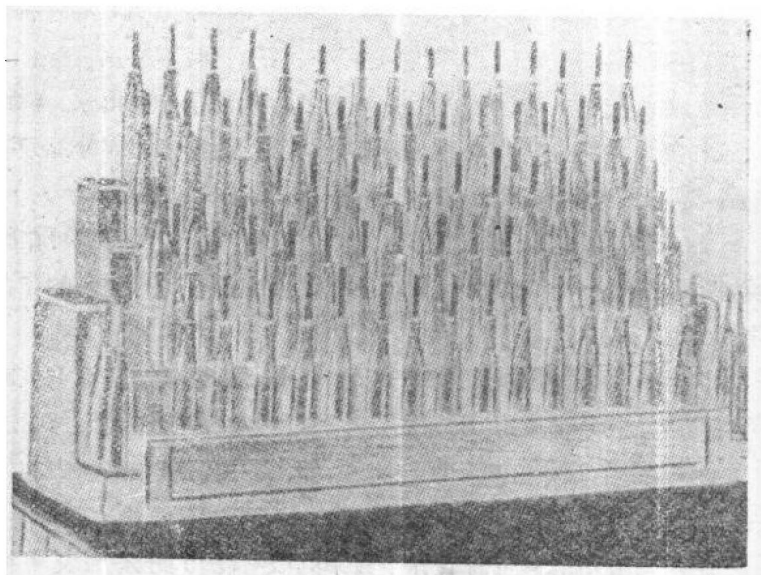


圖 1 攜帶式化驗箱。

10 分鐘。

为了增高物質的濃度往往需要蒸發(有时要蒸干)溶液, 这一手續約費 3 至 5 分鐘。

在試管分析中過濾和洗滌較在点滴分析中費時間得多。

总而言之, 点滴法的特点可以簡述如下:

1. 反应是特效的、明显的也是灵敏的。
2. 点滴法分析所需的时间为試管法分析的三分之一至十分之一。每一分部反应需时在 1—2 分鐘之間。
3. 点滴法的仪器極簡單: 毛細玻管(毛細管); 一端拉細了的玻棒点滴試管; 表玻璃; 磁片; 濾紙条。
4. 物質消耗非常少。在点滴法中試剂耗費只有試管分析的几十分之一。这种情况使得可以应用貴重的(因而平常不大用的)品質高的試剂。
5. 在点滴法中的各式仪器总体積甚小, 故可以利用于携帶式化驗箱(圖 1)中。
6. 进行点滴法分析不用硫化氫。