

高等学校教学用书

微量定性化学分析

К. Л. 馬里雅洛夫 著

高等教育出版社

高等学校教学用书



微量定性化学分析

К. Л. 馬里雅洛夫 著
南开大学分析化学教研組譯

高等教育出版社

本書是根据苏联莫斯科大学出版社(Издательство Московского университета)在1951年出版的馬里雅洛夫(К. Л. Маляров)教授著微量定性化学分析(Качественный микрохимический анализ)一書譯出的。原書經苏联高等教育部審定为大学化学系教学参考書。

参加本書翻譯工作的为南开大学化学系分析化学教研組陈天池、申泮文、李謙初、戴樹桂、史慧明、刘友玖、汪小蘭、沈含熙、潘靜芬、葉率官等同志。

微量定性化学分析

К. Л. 馬里雅洛夫著

南开大学分析化学教研組譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四号)

京華印書局印刷 新華書店总經售

書号13010·8 開本850×1168¹/₃₂ 印張8 字數187,000

一九五六年八月北京第一版

一九五六年八月北京第一次印刷

印數00001—12,000 定價(8) 0.90

目 錄

原序.....	5
一般部分	7
專門部分、溶液中陽離子和陰離子的研究	63
陽離子的微量化學反應	63
總論.....	63
氯化物組.....	63
酸性硫化物組.....	79
碱性硫化物組.....	91
硫化銨組.....	115
碱土元素.....	154
碱金屬元素.....	173
陰離子的反應.....	191
揮發性酸.....	194
酸類,其銀鹽不溶于硝酸者	204
在酸性介質中能沉淀為銀鹽的一些酸.....	217
酸類,其銀鹽和銀鹽不溶于中性溶液而溶于硝酸溶液者	221
不能被銀離子與銀離子所沉淀的酸.....	230
對於一般分析程序的補充	235
反應表.....	237
碱金屬元素的常見的鹽類	244
鹽類的溶解度.....	249
痕跡量的檢定.....	251
關於微量化學分析的技術和理論的俄文參考書目	253

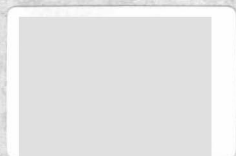
高等学校教学用书



微量定性化学分析

K. J. 馬里雅洛夫著

南开大学分析化学教研组译



高等教育出版社



本書是根据苏联莫斯科大学出版社(Издательство Московского университета)在1951年出版的馬里雅洛夫(К. Л. Малиров)教授著微量定性化学分析(Качественный микрохимический анализ)一書譯出的。原書經苏联高等教育部審定为大学化学系教学参考書。

参加本書翻譯工作的为南开大学化学系分析化学教研組 陈天池、申泮文、李謙初、戴樹桂、史慧明、刘友玖、汪小蘭、沈含熙、潘靜芬、葉率官等同志。

微量定性化学分析

К. Л. 馬里雅洛夫著

南开大学分析化学教研組譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四号)

京華印書局印刷 新華書店总經售

書号13010·8 開本850×1168 1/32 印張8 字數187,000

一九五六年八月北京第一版

一九五六年八月北京第一次印刷

印數00001—12,000 定價(8) 0.90

目 錄

原序.....	5
一般部分	7
專門部分、溶液中陽離子和陰離子的研究	63
陽離子的微量化学反应	63
总論.....	63
氯化物組.....	63
酸性硫化物組.....	79
碱性硫化物組.....	91
硫化銨組.....	115
碱土元素.....	154
碱金屬元素.....	173
陰離子的反应.....	191
揮發性酸.....	194
酸类,其銀鹽不溶于硝酸者	204
在酸性介質中能沉淀为銀鹽的一些酸.....	217
酸类,其銀鹽和鉍鹽不溶于中性溶液而溶于硝酸溶液者	221
不能被鉍离子与銀离子所沉淀的酸.....	230
对于一般分析程序的补充	235
反应表.....	237
碱金屬元素的常見的鹽类	244
鹽类的溶解度.....	249
痕迹量的檢定.....	251
关于微量化学分析的技術和理論的俄文参考書目	253

目 录

一、前言 1

二、主要参考文献 2

三、

四、

五、

六、

七、

八、

九、

十、

十一、

十二、

十三、

十四、

十五、

十六、

十七、

十八、

十九、

二十、

二十一、

二十二、

二十三、

二十四、

二十五、

二十六、

二十七、

原 序

作为化学分析法的微量化学分析在很短的时期中就獲得了完全的公認。一个分析實驗室，若不以顯微鏡和載片作为日常使用的器械，則很难認為是合乎近代科学水平的。

微量化学分析乃是那些能够处理小量物質的分析法之一。在这方面具有同样任务与目标的还有点滴分析和一些其他方法，例如濁度法和光譜法等等。

微量化学分析法在根本上有別于一切其他分析法，一方面在于所根据的反应，另一方面也在于進行分析时的技術操作。

微量定性化学分析是以顯微結晶学作基礎的。其內容主要是利用能產生微小晶狀沉淀的反应。分析的結果是在放大的情況下借观察沉淀的結晶性質和結晶光学性質來确定的。在这方面微量分析和其他方法，其中也包括点滴分析，有着本質上的区别。

点滴分析是以比色法為基礎的。它是以不同的反应和不同的技術为根据的。点滴反应主要是用复雜的有机化合物來和离子進行顏色反应，而微量分析只在很少的情況下才用到有机試剂，因为有机試剂在大多数情況下只能生成可溶化合物或無定形的沉淀。

实际上，这两种方法的目的是是一致的，但是它們从一开始就是以不同的方向來达成这种目的。点滴分析主要發展在金屬及合金的研究中，而微量分析則發展在岩石和礦物的研究中。它們不僅在方法上和技術上彼此有区别，而且在反应特征上也是彼此不同的。因此很难同意把这两种分析法列在一个共同的名称之下。这样对两种方法都是不利的，因为这样就掩盖了它們在方法上和技術上程序的本質。不應該忽視的是这两种方法都还很不够成熟，

每个方法在它自己的方向中都还应该加以發展和改進。

在本書中僅僅陈述了以顯微結晶学为基础的分析法，即微量化学分析法。

为了使得微量定性分析的这些方法及其优点能被充分地运用，需要对此方法的技术加以系統的考查、研究和利用。

这本“微量定性分析”就是以这样的目的而寫成的。

这本书是为适用于審訂的大学微量化学分析教学大綱而編寫的，并且是著者在莫斯科大学長时期講授微量分析的成績。

К. Л. 馬里雅洛夫教授

一 般 部 分

总 論

1. 在微量定性化学分析中需要的基本器械是顯微鏡和載片。使用顯微鏡可以确定微細沉淀的形狀、它們的結晶性能、它們的光学特性以及一切其他用來正确鑒定化合物的特征。

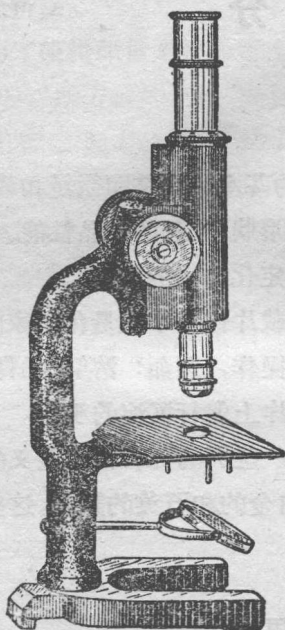
在微量化学分析的实际操作中，載片代替了微量化学家的試管。在載片上可以進行大多数的定性操作，例如：溶解、稀釋、濃縮、蒸發、沉淀、烘燒等等；也可以在載片上進行沉淀的觀察。

此外，微量定性化学分析也需用一些別的有着輔助意义的仪器。其中包括离心机和許多玻璃的、白金的和石英的設備，这些將在本書的各有关章節中提及。

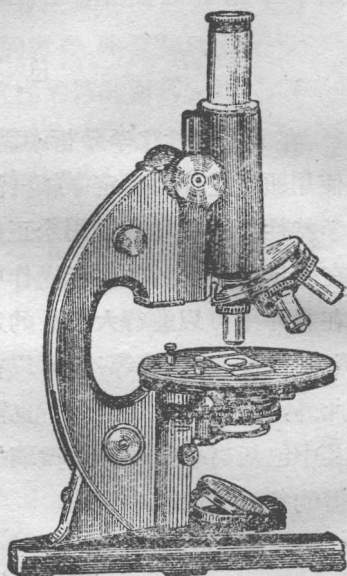
顯微鏡的选用

2. 在日常的分析工作中有一架不太复雜的与能放大自 100 至 200 倍的顯微鏡就够了。价格較貴的与構造复雜的顯微鏡应僅使用在特殊的目的上，因为实验室空气和特别是所观察反应的酸或碱蒸气，不僅能够影响及顯微鏡的金屬零件，并且也会損及物鏡。在大多数实验的情况中使用第 1 圖中所示的顯微鏡就够了。它具有两个目鏡，一个物鏡和一个能够伸縮的鏡筒，能够变动放大倍数至 180 倍。顯微鏡的鏡筒借着鏡架而能够移动，它是由两个筒管組成的：下管是物鏡筒，上管是目鏡筒。目鏡筒可以自由的插入于物鏡筒中。更換目鏡并移入或移出目鏡筒，就能增大或减小放大倍数。用顯微鏡台下面的簡單反光鏡來照明顯微对象。

在应用上及各种用途上最適用的一种顯微鏡有如第 2 圖所示的構造，它具有一圓形的可旋轉的鏡台，台下有特殊的照明設備，



第 1 圖



第 2 圖

具有帶着几个物鏡的物鏡旋轉器，以及为細致地确立清晰視野所需用的粗动器和微动器的承架。

適用于微量化学的顯微鏡必須能滿足下面兩個要求。第一：至少在低倍放大和中倍放大时，物鏡須与顯微对象有着尽可能大的距离，使能避免未加盖玻璃的液滴的蒸气对物鏡的損害作用。第二：物鏡应能供給較大的視野，并且同时应有足够的强度，以使在視野中能够觀察到一个液滴的尽可能的大部分。

当低倍放大和中倍放大时，觀察常在液滴不加盖玻璃的情況下進行。在高倍放大时要避免使用盖玻璃是不可能的。

微量化学的对象常在反射鏡中反射來的透射光之下進行觀察。在白天，顯微鏡應擺在窗子附近，反射鏡向着天空或白云，但不得直对陽光。在夜晚可用台灯作为光源。为了稍微减弱光照度和使光綫照射得較均匀，在光源和顯微鏡的反射鏡之間可以放一只裝滿了水的 2 升圓底燒瓶。

在鏡台底下有一光闌，最好是彩虹器，是非常好的，但不是必需的，这样能够改变顯微对象的照明条件。

用低倍和中倍放大时，給顯微对象調節明晰的視野可以自上而下地進行，即在觀察的同时將鏡筒向着觀察物放低。在高倍放大时則相反地進行：先在旁边看着，將物鏡放低，但勿使它和液滴或盖玻璃相接触，然后，一面从目鏡中觀察，同时漸漸提高鏡筒。

要測量和研究晶体的光学性質时，除了上述的簡單顯微鏡之外，还需要有構造較复雜的顯微鏡。

在各种类型的顯微鏡中，对微量化学最適用的是所謂礦物顯微鏡或小型礦物顯微鏡。

这种顯微鏡能够放大 75 倍至 500 倍，應該具有物鏡旋轉器或其他种更換物鏡的設備，應該具有可轉动的鏡台和活动光闌、照明設備和測量角度的裝置。在反射鏡和鏡台之間有一个起偏振鏡并在一只目鏡中有一个檢偏振器，或者最便利的是有一个能伸入鏡筒中的檢偏振器。此外，在一只目鏡中应备有測微刻度尺。如果这一刻度并未由厂家标明对每一物鏡系的微米值，就另外需要一个物鏡測微計，由實驗者自己來校正目鏡測微計。

在目鏡之中一个应帶有兩根划就的交叉綫。此外，在顯微鏡中应有一石膏晶体薄片和能轉动此薄晶片的設備。

可以指出“Прорпес”工厂(列寧格勒)的“МИН-1”型顯微鏡是一种能滿足上述要求的顯微鏡，它具有一套 Гюгенс No. 5、8、10 及 15 目鏡和一套消色差的物鏡(干式的) No. 7、8、40 和 60。这一

套設備可以供給如下的放大倍数：

物 鏡	目 鏡			
	5	8	10	15
3.7	18.5	29.6	37	55.5
8	40	64	80	120
40	200	320	400	600
60	300	480	600	900

No. 8 目鏡具有划就的交叉綫，No. 5 目鏡則具有測微計，其刻度值表示如下：

物 鏡	刻度, μ
3.7	45
8	21
40	4.2
60	2.8

这类顯微鏡具备所有如前述的各种附件。

这些附件的使用法將在本書的各有關章節中叙述。

对于顯微鏡及其使用的更詳細的了解可以参考 Л. Г. 季托夫的“顯微鏡，它的附件及使用法，Л. 1934”一書。

可以介紹下列書籍作为顯微学方面的参考書：

1. Л. С. 別良金：結晶光学，苏联國立地質書籍出版社，1949。
2. Л. Г. 季托夫：顯微鏡，它的附件及使用法，Л. 1934。
3. В. Н. 罗多契尼科夫：結晶光学基礎，苏联國立地質書籍出版社，1947。

顯微放大

3. 迅速和有效地進行微量分析的条件之一，乃在于能够在低倍放大的情況下獲得辨認所有沉淀的習慣。低倍放大有着如下的优点：а) 能够迅速的調節，б) 能够立即觀察到液滴全部或至少液滴的極大部分，в) 能够处理較大的液滴，г) 能够在反应進行

的时候观察液滴内液流和晶体的运动, д) 减少目力的疲劳, е) 由于物鏡距液滴較远而减少了物鏡遭受損害的作用。

在任何情况下必須遵守以下規則, 特别是在學習的开始階段, 起始要用低倍放大來观察反应, 只有在后来發現有任何不清楚或怀疑的情况下, 才能換用高倍放大。

为了避免在顯微鏡中观察时目力的疲劳, 特别是在高倍放大时, 應該或者是用兩眼交替着观察——先用一只眼, 然后用另外一只眼——或者总是用一只眼工作, 但在观察的同时不要把另一只眼閉起來。

基本度量衡

4. 微量化学家在操作中所采用的基本度量衡是微米、微克和立方毫米。

晶体的大小常常是用微米或微米的分数來度量的。一微米等于 0.001 毫米, 常用希臘字母 μ 來代表。

在重量的測量中, 微量化学家所最常处理的量約近于微克。微克是用希臘字母 γ 來表示的, 它等于 0.001 毫克, 或即等于 0.000001 克。

微量化学操作中的体積大小常在 1 立方毫米至几立方毫米范围之內。

晶体的大小的測量

5. 在微量分析操作中很少遇到要准确測量晶体的大小。不过为了工作中的更高准确性和可靠性, 总是應該对实际工作中所遇到的大多数晶形的近似大小, 有一个清楚的概念。

測量晶体大小时使用的簡單設備叫做物鏡測微計和目鏡測微計。

物鏡測微計是一片載片，在它的当中有着准确的刻度——一般是1毫米，細分为100份，即此刻度的每一度等于10微米。这个刻度就做为标准，借它來訂正目鏡測微計。

目鏡測微計是在顯微鏡的普通目鏡中的刻度，它常是任意划分的刻度。目鏡測微計是由觀察者利用物鏡測微計來訂正的。为此目的，把物鏡測微計放在顯微鏡的鏡台上，对着物鏡。当然，根据所用的物鏡之不同，目鏡測微計的訂正也將取得不同的值。因此，目鏡測微計應該以所用一切物鏡——加以訂正。訂正的結果是用物鏡測微計和目鏡測微計的刻度比例來表示的。这一数乘以10就求得相对于所取用的物鏡在目鏡測微計中每个刻度所相当的微米数。利用这样目鏡測微計的訂正刻度，就能够以不同的物鏡系，或即以不同的放大倍数，对晶体進行測量。

進行訂正时可以用下列公式：

$A_p = \frac{10 \cdot m}{n}$ ，在此式中， A_p 是使用 P 号物鏡时目鏡測微計中一度所相当的微米数。

n 是目鏡測微計中的度数。

m 是与 n 相当的物鏡測微計中的度数。

为了測量晶体的大小，只要求出晶体的各个面、棱边和总長度在目鏡測微計中的度数就够了。

偏振設備

6. 在微量分析中为了利用晶体的某些光学特性、它們对偏振光的作用，顯微鏡上應該具备偏振的設備。在顯微鏡的鏡台下面，直接在光闌孔的底下，放有一个尼科尔棱晶——起偏振鏡，它可以随时从此裝置上拿开。

另外还有一个尼科尔棱晶——檢偏振器，它或者是放在一只目鏡里，或者是放在顯微鏡筒中。在前一情形中，尼科尔要和目鏡

一道拿开,在后一情形中,尼科尔是靠了特殊装置从鏡筒中移出。这两种装置各有其优点:前一情形中,在观察时可以转动,后一情形是在观察的同时可以移进移出。能向外移动的檢偏振器是比较好的一种,因为在大多数情况下,檢偏振器的转动可用鏡台的转动来代替。

当在偏振光中进行实验观察时,永远要用平行的光束,因此,当移去聚光器时,用平的反射鏡,并且用大的光阑孔。在大多数情况下用高倍放大或中倍放大。上述規則的例外情况将分別地提及。

用浸入法測定折光指数

7. 虽然微量化学家在很少的情况下才会遇到要測定折光指数,不过了解測定方法备而不用总是好的,因为在分析某些天然鹽类和礦物时有可能用到它。

微細晶体的折光指数是根据下述現象,把晶体浸到一滴适当选择的液体中,在顯微鏡下進行測定的。

如果在一种無色或帶色的液体中放入一塊無色或帶有相同顏色的固体,这两种介質的折射率相差愈大,則該固体的形狀在液体中將更能被清楚地看見。此固体物質若浸在折光指数相同的液体中,則在此液体中它將难于被看見。在微量分析实际操作中常常会遇到一些甚至是很大很好的晶体(往往是立方晶系的),但它們在水溶液中难于被看見。因此,为了測定此固体的折光指数,就要找出一种已知折光指数的液体,如果此液体和該固体的折光指数相同时,在此液体中所試固体的棱边就变为看不清楚了。

为了測定折光指数,需要有一組具有不同折光指数但彼此能互相混溶的液体,將它們以不同的比例互相混合就可制得一种具有任何折光指数的液体,其折光指数即在相混合的两种液体的折