

66768

基本館藏

高等學校教學用書

半微量定性分析

上 冊

B. H. 阿列克謝耶夫著



商 務 印 書 館

137085

中央人民政府高等教育部推薦

高等學校教材試用本

半微量定性分析

下 冊

B. H. AЛEКСЕЕВ 著

黃 偉 永 等 譯



商務印書館



8137 號註冊證

書號 59263 B

定價 ¥10,000

3424
5/7/10,2
T.K.2

66768

高等學校教學用書



半微量定性分析

上 册

B. H. 阿列克謝耶夫著
黃 仕 永 等 譯

(重 譯 本)

商 務 印 書 館

34915

137085

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

3424

5/7114.2

T2K20



半微量定性分析

下 册

B. H. 阿列克謝耶夫著
黃仕永等譯

商 務 印 書 館

本書係根據蘇聯國營化學出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的阿列克謝耶夫 (В. Н. Алексеев) 著“半微量定性分析教程”(Курс качественного химического полумикроанализа) 一九五〇年版本譯出, 根據一九五二年修訂版校補。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校非化學系用教學參考書。

本書初版是由黃仕永同志根據一九五〇年版本翻譯, 再版是由黃仕永、孫作爲、張惟寬、黃彭年、鄭用熙、鄭雲禾等同志根據一九五二年版本修訂。

半 微 量 定 性 分 析

上 冊

黃 仕 永 等 譯

★ 版 權 所 有 ★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 印 刷 廠 印 刷

上海天通菴路一九〇號

(13017·16)

1953年2月初版

開本 850×1168 1/32

1953年9月3版(重譯本)

印張 9 10/16

1956年5月6版

印數 38,501—43,500

1956年5月上海第1次印刷

定價(8) 1.10

本書係根據蘇聯國營化學出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的阿列克謝耶夫 (В. Н. Алексеев) 著“半微量定性分析教程”(Курс качественного химического полумикроанализа) 一九五〇年版本譯出，根據一九五二年修訂版校補。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校非化學系用教學參考書。

本書初版是由黃仕永同志根據一九五〇年版本翻譯，再版是由黃仕永、孫作爲、張惟寬、黃彭年、鄭用熙、鄭雪禾等同志根據一九五二年版本修訂。

半 微 量 定 性 分 析

下 冊

黃 仕 永 等 譯

★ 版權所有 ★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司 總經售

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

(59263 B)

1953年2月初版 1953年10月3版(重印)

印數 8,501—18,500 定價 ¥10,000

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

第一版序節錄

和經典的常量分析比較，半微量分析有許多顯著的優點，即：

1. 試劑消耗減至約二十分之一，因此縮減了實驗的費用，並且使應用稀有的和貴重的試劑有了可能。

2. 用小量物質工作，用離心沈降的方法代替過濾，應用一些更具特效性的反應等，這些都使分析進行迅速。

3. 硫化氫及其他有損健康的氣體和蒸氣，污化實驗室空氣的程度大為減少，不需要特殊的“硫化氫室”。

4. 實驗的工作比較不疲勞，使學生能更專心做實驗。由於試劑消耗量很小，所以能將全套試劑容納在尺寸不大的試劑架或實驗箱內，每兩位學生可分配一套。因此學生在進行分析時幾乎可以不必離開工作台。

5. 最後，從教學法的觀點看來，這一種情況也很重要，即學生使用半微量方法，在分析實驗室裏進行作業能夠養成準確和細心的習慣，因而對於以後的定量分析工作做了最好的準備。並且，在半微量方法中使用的較細緻的工作技術，對於學生也並非特別困難。

經驗證明，在任何情形用半微量方法分析比用常量方法分析，發生的誤差數量不會更多，有時反而更少。同時這些誤差都是具有着一般性質的，決不是由於工作技術上的困難。有時應用高度靈敏的反應可能會把試劑所含雜質中的一些離子“過度檢出”，這種情形決不能認為是誤差，但是教師必須考慮到這種情況。

除以上所列的優點以外，半微量分析也以系統分析步驟為基礎，系統步驟使定性分析成為切實訓練學生化學思考力的課程，因此，半微量

分析完全保留了經典的常量分析的教育價值。同時，由於在半微量分析中，學生進行各別反應用極少量物質，所以點滴反應和顯微結晶反應的應用是很適宜的，且較在常量分析情況下更符合方法的一般特性。因此在半微量分析中，所有經典的常量分析方法具有的在教育上的價值與充分有根據的利用反應和分析的新方法的廣闊的可能性是最好地配合着。

著者並不企圖包羅在現代定性分析中應用的全部反應。特別是有機試劑反應的過多使用，將會使這個課程變成了羅列方法，因而會大大減低了對於學生的教育效果。

除試管反應以外，書中也敘述了個別離子的一些點滴反應。但是由教育觀點上看來，著者認為講授定性分析的方法以系統分析步驟最為適宜，因此點滴反應總是不用來做離子的“分別”檢出，而是用來做分析步驟中的鑑定。

爲了使學生對顯微結晶分析有所認識，本書中介紹了某些離子的顯微結晶反應。著者認為，在課程中應用這種反應是必要的。

本課程的理論部分，例如原子構造學說和電離學說的基本原理等，著者認為在普通化學教程中講解已足夠多，故不再敘述。在敘述理論問題時，則盡可能接近於現代的科學知識的發展水平。

所有理論問題均與陽離子前四組的敘述相配合，分別敘述。

書中引用了一些數字例題來說明某些最重要的理論問題。

B. H. 阿列克謝耶夫

第二版序

在準備第二版時，著者盡量考慮了批評者的意見和他們對於書中理論部分和敘述部分加以增補的願望。

根據這一點，在理論部分中做了如下的增補：(甲)加入了考慮到離子的活度係數時，對於離解常數和溶度積常數的計算；(乙)除了以前敘述的方法以外，還研究了組成氧化還原反應的方程式的離子電子方法；(丙)在研究一些難溶化合物轉化成另外一些難溶化合物的問題時，利用了 H. A. 塔納拿葉夫的系列規則；(丁)講到了酸和鹼的質子學說的基本原理；(戊)研究了有關氧化還原反應的速度和這種反應過程的歷程；(己)增加了一些例題來說明理論問題；(庚)書中理論部分各章都添加了習題和練習。

在書中的敘述部分作了以下主要改變：(甲)在講述陰離子的一章中增補了陰離子 CNS^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 MnO_4^- 的反應；陰離子的分析步驟也敘述得比第一版詳細一些；(乙)在第 III 組的分析步驟中，除了第一版中已有的氫氧化銨法以外，還研究了應用過氧化氫的方法；(丙)敘述了除去磷酸根離子的所有重要方法；(丁)增補了某些陽離子和陰離子的一些反應，在分析步驟中有些地方作了一些修改；(戊)陽離子的分析分組以及陽離子各個組的分析性質，與各該元素在 Д. И. 門德雷耶夫的元素週期系中的位置聯繫研究。

上述增補中的許多部分對於非化學高等學校的學生不是必修的材料，這些材料都用小號字體印刷。

著者懇求讀者告知他們的願望和意見，爲了這本書的進一步改進，這是不可缺少的。

B. H. 阿列克謝耶夫

於莫斯科斯大林鋼鐵學院

上册目次

第一版序節錄

第二版序

第一章 緒論..... 1

- § 1. 分析化學的對象和方法..... 1
- § 2. 分析反應的進行方法..... 6
- § 3. 反應進行的條件 反應的靈敏性和特效性..... 10
- § 4. 分別分析和系統分析..... 13
- § 5. 定性分析中陽離子的分組 組試劑..... 15
- § 6. 分析化學發展簡史..... 21
- 習題和練習..... 25

第二章 半微量定性分析的儀器和技術..... 27

- § 7. 試劑架和器皿..... 27
- § 8. 半微量定性分析的最重要的操作技術..... 34
- § 9. 試劑..... 43
- § 10. 點滴反應..... 47
- § 11. 顯微結晶反應..... 49
- 習題和練習..... 53

第三章 陽離子第一組..... 54

- 理論問題..... 54
- § 12. 質量作用定律..... 54
- § 13. 離解度 強電解質和弱電解質..... 59
- § 14. 弱電解質的離解常數..... 63
- § 15. 離子平衡的移動 共同離子效應..... 69
- § 16. 溶液中強電解質的狀況..... 72
- § 17. 活度 活度係數..... 74
- 習題和練習..... 79

第 I 組陽離子的反應和分析步驟..... 80

- § 18. 第 I 組的一般特性..... 80
- § 19. 陽離子 K^+ 的反應..... 81
- § 20. 陽離子 Na^+ 的反應..... 87
- § 21. 陽離子 NH_4^+ 的反應..... 90
- § 22. 陽離子 Mg^{++} 的反應..... 93
- § 23. 第 I 組陽離子混合物的分析..... 97

第四章 陽離子第二組..... 105

- 理論問題..... 105

§ 24. 溶度積	105
§ 25. 共同離子對於溶解度的影響 鹽效應	112
§ 26. 沈澱的形成	116
§ 27. 分部沈澱	124
§ 28. 沈澱的溶解	126
§ 29. 難溶化合物的轉化	131
§ 30. 互換反應的方向	136
習題和練習	143
第 II 組陽離子的反應和分析步驟	145
§ 31. 第 II 組的一般特性	145
§ 32. 組試劑的作用	146
§ 33. 陽離子 Ba^{++} 的反應	147
§ 34. 陽離子 Sr^{++} 的反應	151
§ 35. 陽離子 Ca^{++} 的反應	152
§ 36. 第 II 組陽離子混合物的分析	154
第五章 陽離子第三組	161
理論問題	161
§ 37. 硫化物的沈澱	161
§ 38. 硫化物對於酸的作用	165
§ 39. 膠體溶液	170
§ 40. 水的離解	178
§ 41. 緩衝溶液	184
§ 42. 鹽的水解	188
§ 43. 兩性	202
§ 44. 複鹽和絡鹽	206
§ 45. 絡化合物的構造	209
§ 46. 絡化合物的穩定性	213
§ 47. 絡化合物對於分析的意義	217
§ 48. 氧化還原反應	224
習題和練習	234
第 III 組陽離子的反應和分析步驟	239
§ 49. 第 III 組的一般特性 第 III 組的分族	239
§ 50. 組試劑的作用	244
§ 51. 陽離子 Al^{+++} 的反應	247
§ 52. 鉻離子的反應	251
§ 53. 鐵陽離子的反應	257
§ 54. 陽離子 Mn^{++} 的反應	261
§ 55. 陽離子 Zn^{++} 的反應	267
§ 56. 陽離子 Co^{++} 的反應	273
§ 57. 陽離子 Ni^{++} 的反應	277
§ 58. 第 III 組陽離子混合物的分析	278

下 册 目 次

第六章 陽離子第四組	297
理論問題	297
§ 59. 氧化勢	297
§ 60. 氧化還原反應的方向	304
§ 61. 濃度和反應環境的影響	310
§ 62. 氧化還原過程的平衡和建立平衡的速度	314
習題和練習	319
第 IV 組陽離子的反應和分析步驟	321
§ 63. 第 IV 組的一般特性	321
§ 64. 組試劑的作用	322
§ 65. 陽離子 Ag^+ 的反應	328
§ 66. 陽離子 Pb^{++} 的反應	330
§ 67. 汞陽離子的反應	332
§ 68. 陽離子 Cu^{++} 的反應	335
§ 69. 陽離子 Cd^{++} 的反應	338
§ 70. 陽離子 Bi^{+++} 的反應	340
§ 71. 第 IV 組陽離子混合物的分析	343
第七章 陽離子第五組	355
§ 72. 第 V 組的一般特性 硫代酸鹽	355
§ 73. 組試劑的作用	359
§ 74. 砷離子的反應	365
§ 75. 銻離子的反應	370
§ 76. 錫離子的反應	373
§ 77. 第 V 組陽離子混合物的分析	377
第八章 鈦、鈮、鉬、鎢諸元素	387
§ 78. 一般特性	387
§ 79. Ti^{++++} 離子的反應	390
§ 80. VO_3^- 離子的反應	392
§ 81. MoO_4^{--} 離子的反應	393
§ 82. WO_4^{--} 離子的反應	395
§ 83. Ti^{++++} 、 VO_3^- 、 MoO_4^{--} 、 WO_4^{--} 離子混合物的分析	396
第九章 陰離子	401
§ 84. 陰離子的分組	401
陰離子第 I 組	402
§ 85. 硫酸根離子 SO_4^{--} 的反應	403
§ 86. 亞硫酸根離子 SO_3^{--} 的反應	403

§ 87. 硫代硫酸根離子 $S_2O_3^{--}$ 的反應	407
§ 88. 碳酸根離子 CO_3^{--} 的反應	408
§ 89. 磷酸根離子 PO_4^{--} 的反應	411
§ 90. 硼酸根離子 $B_4O_7^{--}$ 和 BO_2^- 的反應	414
§ 91. 氟離子 F^- 的反應	416
§ 92. 矽酸根離子 SiO_3^{--} 的反應	418
§ 93. 草酸根離子 $C_2O_4^{--}$ 的反應	419
陰離子第 II 組	422
§ 94. 氯離子 Cl^- 的反應	423
§ 95. 溴離子 Br^- 的反應	426
§ 96. 碘離子 I^- 的反應	428
§ 97. 硫離子 S^{--} 的反應	433
§ 98. 硫代氰酸根離子 CNS^- 的反應	436
§ 99. 亞鐵氰酸根離子 $[Fe(CN)_6]^{--}$ 的反應	439
§ 100. 鐵氰酸根離子 $[Fe(CN)_6]^{--}$ 的反應	441
§ 101. 第 II 組陰離子混合物的分析步驟	444
陰離子第 III 組	447
§ 102. 硝酸根離子 NO_3^- 的反應	447
§ 103. 亞硝酸根離子 NO_2^- 的反應	450
§ 104. 醋酸根離子 CH_3COO^- 的反應	453
§ 105. 高錳酸根離子 MnO_4^- 的反應	454
§ 106. 第 I、II 和 III 組陰離子混合物的分析	456
第十章 物質的一般分析步驟	463
§ 107. 初步觀察和分析物質的製備	463
§ 108. 陽離子的鑑定	465
§ 109. 磷酸根離子存在時陽離子的鑑定	472
§ 110. 陰離子的鑑定	477
§ 111. 金屬和金屬合金的分析	481
附 錄	489
I. 試劑	489
II. 酸、鹼、鹽在水溶液中的離解度	495
III. 弱電解質的離解常數	496
IV. 難溶物質在室溫下的溶解度和溶度積	497
V. 絡合物的不穩定常數	498
VI. 標準氧化勢	499
VII. 原子量	500
VIII. 試劑架的樣式和尺寸	501
人名對照表	502
索 引	504

第一章 緒論

§ 1. 分析化學的對象和方法

分析化學是研究分析個別物質及其混合物的化學組成的方法。研究時首先判斷物質的定性組成，亦即確認物質是由哪些元素或離子構成的，然後開始確定定量組成，亦即確認被鑑定各元素或離子在這種物質中的含量比率。

鑑定或檢出存在於試料組成中的各個元素或離子，就是定性分析的任務。

測定試料中各組成部分的含量是定量分析的任務。

從以上的敘述可知，定性分析應先於定量分析。甚至當已經明明知道某組成部分在試料中存在，在測定它的含量百分數時，也必須做定性分析。因為只有在了解了試料中還有哪些元素或離子存在以後，我們纔可能選擇對於這個組成部分的最為適當的定量方法。

分析化學，特別是定性分析，有巨大的科學和實際的意義，這是研究物質及其變化的最重要的方法之一。在鄰近化學的各科學領域中——礦物學、地質學、生理學、微生物學以及醫藥、農業及技術科學，——分析化學都起着重大的作用。

幾乎任何科學研究，只要涉及化學現象，研究家就不得不運用分析化學的方法。分析化學在實際應用上也是同樣重要。化學分析對於國

民經濟有巨大的意義；如果沒有化學分析，各重要工業部門生產中的化學檢查就不可能，土壤、肥料、農產品、有用礦物等的化學分析也不可能。

在學校教育中分析化學也極重要。正如在解答數學習題時可以對數學定理和法則得到最好的理解一樣，學生把在普通化學課程中學過的化學基本定律及學說，應用到分析化學實驗中時，可以得到特別明晰的理解。在這一點，定性分析特別有價值。此外，分析化學的工作能夠培養精密地進行科學實驗的技能，發展觀察能力等等。

定性分析的任務，亦即鑑定試料中所含的元素或離子這一任務，可以依靠不同的方法來求得解決，這些方法有：化學方法、物理方法和物理化學方法（對於定量分析也是一樣）。

在定性分析的化學方法中，待檢出元素或離子轉變為具有某些特殊性質的新化合物，根據這些性質確定這種化合物的生成。這時所發生的化學變化叫做分析反應，而產生反應的物質叫做試劑或試藥。

依照進行分析反應操作時各種物質用量的多寡，定性分析的方法可分為：常量、微量和半微量方法。

常量分析中研究較大量物質（0.5—1 克），或者當物質為溶液的情形，則為 20—30 毫升。其中的反應大多在試管中進行，因此這種分析方法有時稱為試管分析。

微量分析則通常試料用量減至約為常量的百分之一，例如僅用幾個毫克的固體，或僅用十分之幾毫升的溶液^①。其中常用高度靈敏的試劑，以便即使某些組成部分在試料中含量甚少，也能夠被鑑定。進行反應時，利用顯微結晶方法或點滴方法。

顯微結晶方法通常在載片上進行反應，在顯微鏡下觀察形成的結晶，由結晶的形狀判斷離子（元素）的存在。

①除微量分析外近來又有超微量分析發展，其中所處理物質的量少於 1 毫克。

點滴分析主要地是應用那些同時發生溶液變色或生成顯色沈澱的反應。最常用的是在小塊濾紙上依照一定順序滴加試液及試劑。反應的結果在紙上得到了顯色的斑點，由斑點的生成就可以判斷溶液中某離子的存在。此外，點滴反應也可在特製的帶凹槽的點滴板上，在錶玻璃上或在瓷坩堝內進行等等。

半微量分析則恰好在常量分析和微量分析之間。此法所用試料量約為常量分析用量的 $\frac{1}{20} - \frac{1}{25}$ ，相當於 50 毫克固體物質或 1 毫升溶液。

半微量分析基本上保持了常量分析的全部按順序區分以及檢出離子的工作系統，但是其中的一切操作都是運用特殊的方法和儀器處理小量的物質。

半微量分析比起常量分析有許多優點，如果適當地小心工作則也可以得到與常量分析同樣可靠的結果，因此使半微量分析得到了日益增大的應用。將半微量分析介紹到蘇聯定性分析教育實踐的功績，屬於以 И. И. 阿里馬林教授為首的莫斯科 M. B. 羅蒙諾索夫精細化學技術學院分析化學教研組的人員，他們首先在 1944 年採用半微量方法。

化學分析的方法，正如同一切實驗方法一樣，應用的範圍有一定的限制，在這個範圍以外就變成不適用。例如對於試料中極小量（“痕跡量”）的某種雜質作定性檢出或定量測定，化學分析的方法往往發現不夠靈敏。但是，隨着科學和技術的發展，鑑定和測定痕跡量的雜質的任務，具有越來越大的實際意義。從另外一方面來看，對於生產部門的工廠檢查，分析的進行是否迅速是非常重要的，因為假如分析結果得到太遲，以致對於在生產過程的進行中豫告廢品的目的無能為力，那麼對於工廠工作者說來，最精密的分析也將失去它的一切價值。對於這樣迅速進行分析的要求，化學分析的方法也不是永遠能夠滿足的。