

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

B. H. AЛЕКСЕЕВ 著

黃仕永譯



商務印書館

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

B. H. 阿列克謝耶夫著
黃仕永譯

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。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校非化學採用教科書。

半 微 量 定 性 分 析

黃 仕 永 譯

★ 版權所有 ★

商 務 印 書 館 出 版
上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司發行

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷
(59263)

1953年2月初版 印數1—5,000

定價¥21,000



中央人民政府高等教育部推薦 高等學校教材試用本的說明

充分學習蘇聯的先進經驗，根據國家建設需要，設置專業，培養幹部，是全國高等學校院系調整後的一項重大工作。在我國高等學校裏，按照所設置的專業試用蘇聯教材，而不再使用以英美資產階級教育內容為基礎的教材，是進一步改革教學內容和提高教學質量的正確方向。

一九五二年九月二十四日人民日報社論已經指出：‘蘇聯各種專業的教學計劃和教材，基本上對我們是適用的。它是真正科學的和密切聯繫實際的。至於與中國實際結合的問題，則可在今後教學實踐中逐漸求得解決。’我們現在就是本着這種認識來組織人力，依照需要的緩急，有計劃地大量翻譯蘇聯高等學校的各科教材，並將陸續向全國推薦，作為現階段我國高等學校教材的試用本。

我們希望：使用這一試用本及今後由我們繼續推薦的每一種試用本的教師和同學們，特別是各有關教研組的同志們，在教學過程中，對譯本的內容和譯文廣泛地認真地提出修正意見，作為該書再版時的參考。我們並希望各有關教研組在此基礎上逐步加以改進，使能結合中國實際，最後能編出完全適合我國需要的新教材來。

中央人民政府高等教育部

序

在莫斯科斯大林鋼鐵學院講授半微量定性分析的四年經驗，使作者深信用這種方法代替一般使用的“經典的”常量分析是合理的。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，用離心沉降的方法代替濾過，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藥架內，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，絕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，學生進行反應僅用極少量物質，所以極適於應用點滴反應和顯微結晶反應，常量分析則沒有這樣方便。因此在半微量分析中，可以將經典的常量分析的教育價值和化學分析上的新創造作最恰當的結合。

本書是作為高等學校非化學專業學生的參考書而寫成的。因此著者沒有把在現代定性分析中應用的全部反應包羅在內。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反應。

為了使學生對顯微結晶分析有初步的認識，本書中介紹了一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。

為了適應高等冶金技術學校教學大綱的要求，書中較詳細地討論了金屬及合金的定性分析步驟，並且將鈦、鈮、鉬、鎢的反應另列一章。

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。例如，講到了強電解質的基本理論，較嚴密地證明了溶度積規則等。由於應用有機試劑，本書中對於絡化合物及絡化合物對分析的重要，特別是內絡鹽的重要，不得不作較詳細的研究。在講到氧化還原反應的方向的問題時，著者盡可能把氧化勢的觀念敘述得簡單，主要的注意力不是放在問題的物理化學方面，而是放在分析例題，來說明氧化勢在分析化學上的應用。

著者認為敘述酸和鹼的現代學說是不可能的，因為在普通化學教程中沒有研究這個學說。兩性現象仍舊按照經典學說的觀點敘述，但同時也簡單地介紹了這個現象的現代學說。

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一部分重要理論問題，但數量不多。因為在非化學系高等學校和高等技術學校的條件下，在這方面不可能分配更多的時間。

著者衷心感謝化學博士 А. М. ДЫМОВ 教授及工作同志：С. А. Гусинская Л. М. Орлова 兩位副教授和 Р. С. Молчанова 助教，感謝他們在本書的寫作中對著者的幫助。

阿列克謝夫

於莫斯科斯大林鋼鐵學院

目次

序

第一章 緒論	1
§1. 分析化學的對象	1
§2. 常量、微量和半微量分析	2
§3. 乾法反應和濕法反應	3
§4. 反應進行的條件。反應的靈敏性	6
§5. 反應的特效性。分別分析和系統分析	8
§6. 定性分析中離子分組的原理。組試劑	11
§7. 分析化學發展簡史	12
第二章 半微量定性分析的儀器和技術	18
§8. 試劑和器皿	18
§9. 半微量定性分析的最重要的操作技術	24
§10. 點滴反應	33
§11. 顯微結晶反應	36
第三章 陽離子第一組	41
理論問題	41
§12. 質量作用定律	41
§13. 離解度。強電解質和弱電解質	46
§14. 弱電解質的離解常數	51
§15. 離子平衡的移動。共同離子效應	56
§16. 溶液中強電解質的狀況	59
§17. 活度。活度係數	62
第 I 組陽離子的反應和分析步驟	65
§18. 陽離子的分組。第 I 組的一般特性	65
§19. 陽離子 K^+ 的反應	67
§20. 陽離子 Na^+ 的反應	72
§21. 陽離子 NH_4^+ 的反應	74
§22. 陽離子 Mg^{++} 的反應	78
§23. 第 I 組陽離子混合物的分析	81
第四章 陽離子第二組	90
理論問題	90
§24. 溶度積	90
§25. 共同離子對於溶解度的影響。鹽效應	95
§26. 沈澱的形成	97

§ 27. 分別沈澱.....	101
§ 28. 沈澱的溶解.....	103
§ 29. 難溶化合物的轉化.....	107
§ 30. 雙分解反應的方向.....	110
第 II 組陽離子的反應和分析步驟.....	112
§ 31. 第 II 組的一般特性.....	112
§ 32. 組試劑的作用.....	113
§ 33. 陽離子 Ba^{++} 的反應.....	115
§ 34. 陽離子 Sr^{++} 的反應.....	117
§ 35. 陽離子 Ca^{++} 的反應.....	118
§ 36. 第 II 組陽離子混合物的分析.....	120
第五章 陽離子第三組.....	128
理論問題.....	128
§ 37. 硫化物的沈澱.....	128
§ 38. 硫化物對於酸的作用.....	131
§ 39. 膠體溶液.....	135
§ 40. 水的離解.....	143
§ 41. 緩衝溶液.....	146
§ 42. 鹽的水解.....	149
§ 43. 兩性.....	158
§ 44. 複鹽和絡鹽.....	161
§ 45. 絡化合物的構造.....	163
§ 46. 絡化合物的穩定性.....	168
§ 47. 絡化合物對於分析的意義.....	172
§ 48. 氧化還原反應.....	177
第 III 組陽離子的反應和分析步驟.....	184
§ 49. 第 III 組的一般特性。第 III 組的分族.....	184
§ 50. 組試劑的作用.....	186
§ 51. 陽離子 Al^{+++} 的反應.....	188
§ 52. 鉻離子的反應.....	192
§ 53. 鐵離子的反應.....	196
§ 54. 陽離子 Mn^{++} 的反應.....	200
§ 55. 陽離子 Zn^{++} 的反應.....	205
§ 56. 陽離子 Co^{++} 的反應.....	209
§ 57. 陽離子 Ni^{++} 的反應.....	212
§ 58. 第 III 組陽離子混合物的分析.....	213
第六章 陽離子第四組.....	231
理論問題.....	231
§ 59. 氧化勢.....	231
§ 60. 氧化還原反應的方向.....	237

§ 61. 濃度和反應環境的影響.....	242
§ 62. 氧化還原反應的平衡常數.....	244
第 IV 組陽離子的反應和分析步驟.....	246
§ 63. 第 IV 組的一般特性.....	246
§ 64. 組試劑的作用.....	247
§ 65. 陽離子 Ag^+ 的反應.....	252
§ 66. 陽離子 Pb^{++} 的反應.....	254
§ 67. 汞離子的反應.....	256
§ 68. 陽離子 Cu^{++} 的反應.....	259
§ 69. 陽離子 Cd^{++} 的反應.....	262
§ 70. 陽離子 Bi^{+++} 的反應.....	263
§ 71. 第 IV 組陽離子混合物的分析.....	266
第七章 陽離子第五組.....	277
§ 72. 第 V 組的一般特性。硫酸鹽.....	277
§ 73. 組試劑的作用.....	281
§ 74. 砷離子的反應.....	286
§ 75. 銻離子的反應.....	291
§ 76. 錫離子的反應.....	294
§ 77. 第 V 組陽離子混合物的分析.....	298
第八章 特殊元素——Ti、V、Mo、W.....	309
§ 78. 一般特性.....	309
§ 79. Ti^{++++} 離子的反應.....	311
§ 80. VO_3^- 離子的反應.....	313
§ 81. MoO_4^{--} 離子的反應.....	314
§ 82. WO_4^{--} 離子的反應.....	316
§ 83. 特殊元素離子混合物的分析.....	317
第九章 陰離子.....	323
§ 84. 陰離子的分組.....	323
陰離子第 I 組.....	324
§ 85. 硫酸離子 SO_4^{--} 的反應.....	324
§ 86. 亞硫酸離子 SO_3^{--} 的反應.....	325
§ 87. 硫代硫酸離子 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 的反應.....	328
§ 88. 碳酸離子 CO_3^{--} 的反應.....	329
§ 89. 磷酸離子 PO_4^{--} 的反應.....	330
§ 90. 硼酸離子 $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$ 和 BO_2^- 的反應.....	334
§ 91. 氟離子 F^- 的反應.....	335
§ 92. 矽酸離子 SiO_3^{--} 的反應.....	337
陰離子第 II 組.....	338
§ 93. 氯離子 Cl^- 的反應.....	338
§ 94. 溴離子 Br^- 的反應.....	341

§ 95. 碘離子 I^- 的反應	343
§ 96. 硫離子 S^{2-} 的反應	346
陰離子第 III 組	350
§ 97. 硝酸離子 NO_3^- 的反應	350
§ 98. 亞硝酸離子 NO_2^- 的反應	353
§ 99. 醋酸離子 CH_3COO^- 的反應	355
§ 100. 第 I、II 和 III 組陰離子混合物的分析	356
第十章 物質中陽離子與陰離子的一般分析步驟	363
§ 101. 初步觀察和分析物質的製備	363
§ 102. 陽離子的鑑定	365
§ 103. 磷酸離子存在時陽離子的鑑定	370
§ 104. 陰離子的鑑定	373
§ 105. 金屬和金屬合金的分析	377
附 錄	386
I. 試劑	386
II. 酸、鹼、鹽的水溶液在 $18^\circ C$ 時的離解度	392
III. 弱電解質的離解常數	393
IV. 難溶物質的溶解度與溶度積	394
V. 絡合物的不穩定常數	395
VI. 鹼和鹽在水和酸中的溶解度	396
VII. 標準氧化勢	398
VIII. 原子量	399
IX. 試劑架的樣式與尺寸	400

半微量定性分析

第一章 緒論

§1. 分析化學的對象

分析化學是研究對於物質及其混合物的組成進行化學研究的方法。研究時首先必須確定物質的定性組成，亦即確定物質含有哪些元素或離子。

定性分析的任務是鑑定或檢出存在於試料組成中的各個元素或離子。

試料中各組成部分的含量的測定也同樣重要，這是分析化學的另一部分，定量分析的任務。

顯然，在確定某組成部分的含量以前，必須知道該組成部分是否在試料中存在。因此定性分析應先於定量分析。甚至當已經知道這個組成部分在試料中存在時也需要做定性分析。因為只有在了解了試料中有哪些元素或離子存在以後，我們纔可能選擇這個組成部分的最適當的定量方法。

分析化學，特別是定性分析，有巨大的科學及實用的意義。化學分析是在化學上用來研究物質及其變化的最重要的方法之一。在隣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，——化學分析都起着重大的作用。

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，可以得到特殊明晰的理解。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。

定性分析不但應用於無機物質，對於有機物質亦是同樣有用。但對於後者的探討要求學生對於有機化學有深刻的理解，所以本書中不予敘述。

§ 2. 常量、微量和半微量分析

定性分析中檢出元素或離子時，通常將它轉變為具有某些特殊性質的化合物。此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。

依照進行分析反應操作時各種物質用量的多寡可分為：常量、微量和半微量定性分析。

常量分析中試料用量較大，通常為 1 克（金屬及合金用 0.5 克）；物質溶解後溶液體積調至 20—30 毫升。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（註 1）。其中常用高度靈敏的試劑，以便即使某些組成部分在試科中含量甚少，也能夠被鑑定。

微量分析中最常應用顯微結晶方法或點滴方法。

顯微結晶分析在載片上進行反應，由所得結晶的形狀判斷元素(離子)的存在。在顯微鏡下觀察結晶。

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，在鍍玻璃上或在磁坩堝內進行。

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。

由於半微量分析具有上述的優點，因此在蘇聯和其他國家都得到了迅速增大的應用。將半微量分析介紹到蘇聯定性分析教育的功績，屬於以 И. П. Алимарин 教授為首的莫斯科精細化學技術學院分析化學教研組，他們首先在 1944 年採用半微量方法。

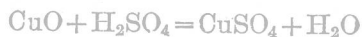
§ 3. 乾法反應和濕法反應

分析化學反應的做法可分為“乾”法和“濕”法兩種。前者是取固體試料與適當的固體試劑熱至高溫度以產生反應。例如，普通化學中講過的一些金屬鹽的焰色反應，就是乾法反應。例如，將鈉鹽蘸在白金絲上，放入煤氣燈的無色火焰中，則火焰顯黃色，鉀鹽則顯紫色，銨鹽則顯洋紅色，銨鹽則顯綠色等。在適宜的條件下由這些顏色我們可鑑定試

料中某些元素的存在。

在乾法反應中還有用硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或者用磷酸氫鉍鈉 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 做金屬鹽的熔珠試驗，或將固體試料與一定的“熔劑”（例如固體 Na_2CO_3 與 K_2CO_3 的混合物， Na_2CO_3 與 KNO_3 的混合物等）熔化。像這樣檢出元素的高溫化學方法，其中最重要的，我們在以後將作詳盡的討論。

上述方法在檢察礦物時廣泛使用（註2），但在定性分析中這方法只有次要的意義。定性分析中最常用的是“濕法”反應，在溶液中使物質彼此進行作用。爲了使用這種反應，試料必須豫先溶成溶液。通常藉水的作用來溶解，如果物質不溶於水，則藉酸的作用。後者的情形是藉化學作用使物質轉變爲易溶於水的鹽，例如



因此在分析無機物時，我們不得不經常與鹽類的水溶液發生關係。

定性分析中使用能產生外部效果，亦即產生容易辨識的變化的反應，藉此我們可以判斷這反應確實發生。這樣的變化通常是：

- (1) 溶液顏色的改變，
- (2) 沈澱的生成（或溶解），
- (3) 氣體的排出。

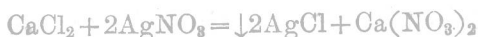
最常應用的是生成沈澱和溶液顏色改變的反應。

在無機物質的分析中，大多數的情形我們和鹽、酸、鹼的水溶液發生關係。如所周知，這些物質是電解質，根據阿累尼烏斯（註3a）的電離學說，這些物質在水溶液中離解爲離子。因此濕法反應通常在遊離離子間發生，並且在使用濕法反應時，我們直接檢出的不是元素，卻是它們

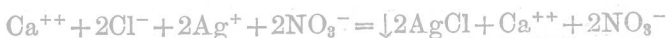
所生成的離子(註4)。

這事實可由下面所舉的例說明：

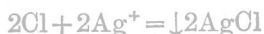
我們用 AgNO_3 溶液來檢出 HCl 或氯化物的溶液中所含的氯。這時析出特殊的白色凝乳狀 AgCl 沈澱，由此就可判斷氯的存在：



這些方程式中除 AgCl 成沈澱析出以外，其他各鹽均存在於溶液中，因此它們並非存在為分子狀態，而成對應的離子狀態。所以例如最後面的一個反應可以這樣寫：



但是 Ca^{++} 和 NO_3^- 離子並不參與變化，所以它們的存在與反應無關；因此可以把它們自方程式中略去。於是得



或(略去公倍數 2)



這方程式叫做反應的離子方程式。由其他氯化物溶液與 AgNO_3 之間的反應，也得到同樣的離子方程式。

上面的離子方程式說明，只要有上述的反應存在，就可確定溶液中有能生成 AgCl 沈澱的遊離 Ag^+ 、 Cl^- 離子互相反應。如果氯不成 Cl^- 離子的狀態存在，而為某些其他的離子或不離解的分子，例如氯酸離子 ClO_3^- 或三氯甲烷 CHCl_3 ，則這反應就不可能實現。事實上，雖然 KClO_3 或 CHCl_3 等物質中含有氯元素，但加入硝酸銀並不生成沈澱。由此我們知道，應用這個反應我們檢出的不是氯元素，卻是 Cl^- 離子。同樣，作用於 Cl^- 離子的試劑實際並非 AgNO_3 ，而是存在於 AgNO_3

溶液中的遊離的 Ag^+ 離子。反應中的 AgNO_3 也可以用 Ag_2SO_4 、 CH_3COOAg 等的溶液來代替：



在濕法反應中檢出的不是元素卻是這些元素形成的各種離子，這一事實，使我們在分析各個物質時，由定性試驗就可確定這物質的化學式。例如，使用適當的反應在試料中檢出了 Na^+ 和 SO_4^{--} ，但是沒有找到旁的離子，顯然我們就可以斷定這物質是 Na_2SO_4 。同樣，物質中僅含 Na^+ 和 SO_3^{--} 時，我們就可以確定這物質是 Na_2SO_3 等。定性分析也可以確定存在於溶液中的離子的價數，因為由同一元素生成的不同價數的離子，反應完全不同。例如， Fe^{+++} 離子與碱（亦即 OH^- 離子）作用生成紅棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈澱，而 Fe^{++} 離子與碱作用則生成淡綠色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈澱等。

由此可知，我們所分析的化合物能夠電離，反而大大便利了分析。事實上便利的程度還遠超過以上所述。最重要的陽離子並不多，約有 25 種；最重要的陰離子數也與此相近。但由二者生成的（正）鹽數目則約有 600。

前面講過分析化學的反應，是離子反應，因此，爲了分析所有這些鹽（每種鹽在溶液中都離解爲離子），必須知道的只不過 50 種離子的反應。反之，如果不離解，則這些鹽由於分子組成的不同而反應也不相同，分析也就極其困難。

§ 4. 反應進行的條件。反應的靈敏性

在進行分析反應時，我們必須創造從屬於所生成化合物的性質的固定條件，否則反應的結果就會不可靠。