

文章编号:1672-4291(2009)02-0064-04

# 平野一贯《定性分析》无机物 分析体系构架之研究

陈镜文<sup>1,2</sup>, 姚远<sup>1,2</sup>, 曲安京<sup>1</sup>

(1 西北大学 数学与科学史研究中心;

2 西北大学 学报编辑部, 陕西西安 710069)

**摘要:**采用文本分析的方法,研究了平野一贯《定性分析》一书对日本近代分析化学的影响,对《定性化学》的考质分试法和考质相生法相关内容进行了详细解析。《定性化学》提出化学反应速率理论、沉淀理论、金属活泼性理论等重要化学原理;对无机化合物的本质、配质进行独特的系统分类;化学反应原理涉及棕环反应、歧化反应、复分解反应等。其对日本定性化学的发展具有重要的意义。

**关键词:**《定性分析》; 平野一贯; 本质; 配质

**中图分类号:** O6-09; O654 **文献标识码:** A

## Study of the textbook of Qualitative Analysis edited by Hirano Ikkan

CHEN Yi-wen<sup>1,2</sup>, YAO Yuan<sup>1,2</sup>, QU An-jiang<sup>1</sup>

(1 Center for History of Mathematics and Science, Northwest University;

2 Editorial Department of Journal, Northwest University, Xi an 710069, Shaanxi, China)

**Abstract:** A detailed study on *Qualitative Analysis* written by Hirano Ikkan was reported. Important chemical principles such as chemical reaction rate, deposition, chemical activity of metals were pointed in this textbook. Negative ions and positive ions of inorganic compound also have been sorted. The chemical reaction principles such as brown ring test, double decomposition reaction and disproportionation reaction were appeared in the *Qualitative Analysis*. This textbook written by Hirano Ikkan had a great contribution to the development of Japan qualitative chemistry.

**Key words:** *Qualitative Analysis*; Hirano Ikkan; alkali; acid

日本近代化学是化学史的重要部分,一直受到人们的重视。日本近代化学著作不多,仅有 1869 年小幡笃次郎的《博物新编补遗》,而定性化学著作则少之又少<sup>[1-3]</sup>。《定性分析》一书由日本药化学家、医科大学教授下山顺一郎博士校阅,平野一贯、河村汪编纂,是 19 世纪末日本重要的化学教材,下山顺一郎本人是日本将中国传统本草学与近代生物科学结合形成日本生药学的权威,对当时的定性化学具有较大的影响。《定性分析》由杜亚泉翻译,连载于 1900 年《亚泉杂志》第 4—10 期,共 2 万 4 千余字,其知识构架比较独特。由于《亚泉杂志》在中国内地

藏本极少,仅北京大学图书馆和中国科学院图书馆各收藏一套,浙江图书馆藏有 3—5、7、9 共 5 期,见者不多,尚未见有文献对其内容进行系统研究<sup>[4]</sup>。本文针对《定性化学》中考质分试法和考质相生法相关内容进行比较分析,以期对其知识体系的构架进行准确的定位。

## 1 《定性分析》内容

《定性分析》译者及编者杜亚泉于光绪二十六年(1900 年)十一月十一日为该书专门写了前言,在前言中对定性分析做了清晰的解释,“定性分析云者,

收稿日期:2008-10-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10771169);陕西省教育厅科研基金资助项目(07J K423)

作者简介:陈镜文,女,编辑,博士研究生,主要从事科学技术史方面的研究。

盖亦考质之意也。<sup>[5]</sup>由杜亚泉写的前言可知,《定性分析》以“俄国某府大学教授排依鲁氏所著之作 *Anleitung Zur Quantitativen Analyse* 为标准”,参考众家之长而成<sup>[6]</sup>。该书分为两章,第一章为考质分试法,选盐类中常用 38 种分别进行试验,“以示各本质配质相感之性”。第二章为考质相生法,即鉴定各本质、配质,分为大略试法、考本质法、考配质法。其目录如下所示。

(1) 第一章 考质分试法中化合物有:食盐( $\text{NaCl}$ )、苏特( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、元明粉( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、咸礞沙( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )、咸硝( $\text{KNO}_3$ )、智利硝( $\text{NaNO}_3$ )、磷盐( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )、硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、外国元明粉( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、白石粉( $\text{CaCO}_3$ )、钡绿二( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、鎋绿二( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、銍矾( $\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )、钾二鎋二养七( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、铁( $\text{Fe}$ )、碣石( $\text{MnO}_2$ )、锌( $\text{Zn}$ )、镍硫养四( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、钴(淡养三)二( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、铅( $\text{Pb}$ )、铋( $\text{Bi}$ )、铜( $\text{Cu}$ )、镉( $\text{Gr}$ )、水银( $\text{Hg}$ )、银( $\text{Ag}$ )、锡( $\text{Sn}$ )、锑( $\text{Sb}$ )、砒及砒霜( $\text{As}, \text{As}_2\text{O}_3$ )、钾绿养三( $\text{KClO}_3$ )、钠二矽养三( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )、钾炭二轻养四( $\text{KC}_2\text{HO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、钠二硫二养三( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、钾碘( $\text{KI}$ )、鎋硫养四( $\text{SrSO}_4$ )、钡硫养四( $\text{BaSO}_4$ )、钾衰( $\text{KCN}$ )、醋铅( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )。

## (2) 第二章 考质相生法

- |                       |        |                  |
|-----------------------|--------|------------------|
| 考<br>质<br>相<br>生<br>法 | 甲 大略试法 | 一 试筒中加热之感应       |
|                       |        | 二 木炭上吹火灼热之感应     |
|                       |        | 三 以苏特拌和灼热之感应     |
|                       |        | 四 磷盐珠之色          |
|                       |        | 五 火焰之色           |
|                       |        | 六 溶化之法           |
|                       | 乙 考本质法 | 一 本质分类法          |
|                       |        | 二 分第一类法          |
|                       |        | 三 分第二类法          |
|                       |        | 四 分第三及第四类法       |
|                       |        | 五 分第五及第六类法       |
|                       |        | 六 分第五类法          |
|                       |        | 七 分第六类法          |
|                       |        | 八 考水及酸类不能溶化之物质   |
|                       | 丙 考配质法 | 一 查配质之法          |
|                       |        | 二 考盐酸硝酸硫酸磷酸诸配质之法 |
|                       |        | 三 考其余诸配质之法       |
|                       |        | 四 考有机配质之法        |
| 五 考鈔养二盐类              |        |                  |
| 六 考含衰之杂质              |        |                  |

由此可以看出,该书多选择常用盐类考察其化

学性质,对盐类的名称多采用俗语。

## 2 考质分试法

在这一章中,主要是对常用的盐类的化学性质进行说明,编者在正文旁加注了许多化学试验方法,使得读者能深入地对文中的化学知识用实验验证,并提醒读者在试验中的注意事项。现选取其中第五节  $\text{KNO}_3$  为代表进行分析,以厘清作者当时对化合物化学性质的认识程度,其化学原理用化学方程式解释。

一 试筒中加热能溶,若更加高度之热,能放养气,其所余为钾淡养三。

二 以吹管于木炭上加热,剥剥发声,所余之质,含钾炭养三。

三 其火焰有茄花色,隔蓝玻片视之,现深红色。

四 溶于水至饱足(凡溶于水愈浓则其相感愈速愈灵,寻常消化物质须将物质溶于沸水至有余,俟其冷而过淋提其不溶化及结成者方可),加钠轻炭四轻四养六,结成白色之质沈下,若其水淡,则结成稍缓,以玻条在试筒内边摩擦之,则速能结成。五 钾淡养三水加铂绿四,结成黄色之重质沈下,即铂绿四二钾绿,其式为

三铂绿四加四钾淡养三——二(铂绿四二钾绿加铂(淡养三)四)。

若溶化之钾淡养三甚淡,则结成甚缓,须多加酒精则较速。六 将钾淡养三水加等分之浓硫酸,待冷,缓缓加入铁硫养四水,令浮于该水之上,则二水相接之界,成一红黑色之轮层,此轮层即二(铁硫养四淡养),其变化之式为

六铁硫养四加二轻淡养三加三轻二硫养四——二淡养加三铁二(硫养四)三加四轻二养。

七 以蓝靛即炭八轻五淡养化水一二滴,加入钾淡养三,更加盐酸煮沸,其蓝色消灭,变为红黄色之质,系炭八轻五淡养二,名曰衣柴亲,其式为

三炭八轻五淡养加二轻淡养三——三炭八轻五淡养二加轻二养。

八 以钾淡养三与铜屑混合,加浓硫酸热之,发红雾,即淡养三。九 以钾淡养三加钠轻养及铅屑或锌屑铁屑而热之,即发銍莫尼亚,其式为

钾淡养三加八轻——淡轻三加钾轻养加二轻二养<sup>[6]</sup>。

$\text{KNO}_3$  是无色透明斜方或菱形晶体或白色粉末,易溶于水,能溶于液氨和甘油,不溶于无水乙醇与乙醚中,为强氧化剂,与还原剂碳、硫及钛等金属

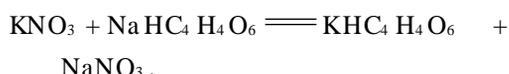
粉末接触能引起燃烧或爆炸. 这里主要阐述了  $\text{KNO}_3$  的不稳定性、生成有机酸盐沉淀等性质.

$\text{KNO}_3$  是活泼金属的硝酸盐, 受热放出  $\text{O}_2$ , 并生成亚硝酸盐. 文中第一点就是解释  $\text{KNO}_3$  该性质, 其化学反应如下:

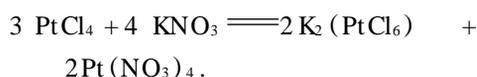


文中第三点说明的是  $\text{KNO}_3$  的焰色反应, 现在常用其这一性质制造烟火.

第四点所涉及的化学原理如下:

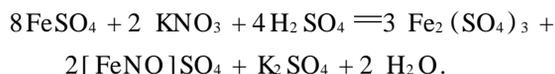


第五点是方程式  $\text{KNO}_3$  与  $\text{PtCl}_4$  是反应生成黄色物质, 其不溶于水, 原方程式中为产物为  $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ , 笔者认为这不符合化学分子式的书写, 应为  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$  晶体, 故化学方程式为



这里要说明的是  $\text{PtCl}_4$  遇水会发生强烈水解, 但其水解产物却未能查出.

第六点是鉴定  $\text{NO}_3^-$  的反应, 称为棕环反应. 其原理是利用  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  氧化还原反应产物  $\text{NO}$  与  $\text{FeSO}_4$  生成不稳定的深棕色亚硝基化合物. 其化学反应式为



文中化学方程式中未出现  $[\text{FeNO}] \text{SO}_4$ , 是因为这种亚硝基化合物不稳定, 加热时,  $\text{NO}$  即从溶液内完全逸出.

第七点中的蓝靛是一种染色剂, 其分子式为

表 1 《定性分析》中本质的分类\*

Tab. 1 Positive ions of class of chemical reaction classified in Qualitative Analysis

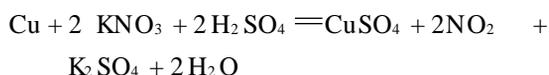
试剂	$\text{H}_2\text{S}$ (酸性)		$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (内含 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	无沉淀
	生成沉淀溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	生成沉淀不溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	生成硫化物沉淀	生成氢氧化物沉淀		
金属类别	第 6 类 (As、Sb、Sn)	第 5 类 (Ag、Hg、Bi、Cu、Gd)	第 4 类 (Fe、Co、Ni、Zn、Mn)	第 3 类 (Al、Cr)	第 2 类 (Ba、Sr、Ca、Mg)	第 1 类 (K、Na、 $\text{NH}_4^+$ 、Li)

\* 碱土金属的磷酸盐、草酸盐及铀可用划分在第 3、4 类金属中进行鉴定.

由表 1 可见, 作者设计一套完整的分析方法, 将阳离子(主要是金属类)分为 6 种, 其方法是将需要鉴定的物质先后分别加入酸性的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 利用得到沉淀反应方法将其分开. 其后再针对第一类至第六类金属进行分析, 其分析方法有焰色反应、沉淀反应、生成不同气体

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , 系统命名为 2-(1,3-二氢-3-氧代-2H-吡啶-2-亚基)-1,2-二氢-3H-吡啶-3-酮, 而文中分子式为  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}$ , 这是间氰基苯甲醛, 并非蓝靛. 蓝靛在酸性情况下遇氧化剂生成靛红 ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ ), 即文中的“衣柴亲”.

第八点化学反应方程式如下:



这一节中还详细地介绍了饱和溶液的制备, “溶化于水至饱和” 寻常消化物质须将物质溶化于沸水至有余, 俟其冷而过淋提其不溶化及结成者方可”, 并说出了反应物浓度于反应速率之间的关系, “凡溶化于水愈浓则其相感愈速愈灵”, 即浓度越高, 反应速率越大.

### 3 考质相生法

这一章中作者主要对无机物先进行大致分类, 然后分别对阳离子、阴离子鉴别. 本质分类法就是对不同阳离子先划分, 其具体分类如下.

一先将溶化于水之质, 加轻绿使成酸性, 更以水冲淡之(此时或结成或不结成无关系), 通轻-硫, 有结成者含有第五类及第六类之金属, 滤出, 其滤出水, 加铍轻养至饱足, 再加铍-硫, 有结成者含有第三类及第四类金属.

二由铍-硫结成之质, 滤出之后, 取其滤溶一分, 加铍轻养及钠-轻磷养<sup>四</sup>, 检第二类硷土金属之存否, 而后再检第一类硷属金.

对于金属, 文中按照所选试剂进行分类, 如表 1 所示.

等. 而对于阴离子, 即配质的初步分类鉴定则是通过以下 3 点进行的.

第一轻淡养<sup>三</sup>与绿养<sup>三</sup>与轻淡养<sup>二</sup>与轻-硫养<sup>四</sup>等之盐类, 除钡硫养<sup>四</sup>与鎋硫养<sup>四</sup>与钙硫养<sup>四</sup>与铅硫养<sup>四</sup>, 又轻绿之盐类, 除银碘与铅碘<sup>二</sup>与铍-碘, 又炭轻-养<sup>二</sup>即蚁酸及轻炭<sup>二</sup>养<sup>二</sup>之诸盐类.

第二炭养<sub>二</sub>与铬养<sub>三</sub>与砷<sub>二</sub>养<sub>三</sub>与磷<sub>二</sub>养<sub>五</sub>与硫养<sub>二</sub>与矽养<sub>二</sub>与石布<sub>二</sub>养<sub>三</sub>与轻<sub>二</sub>炭<sub>二</sub>养<sub>四</sub>之砷属金盐类,此外含上列诸配质之盐类,除矽养<sub>二</sub>外者,仅能溶化于酸内。

第三砷属金之与硫化合质。

炭养<sub>二</sub>与轻<sub>二</sub>硫与硫养<sub>二</sub>与砷<sub>二</sub>养<sub>三</sub>与砷<sub>二</sub>养<sub>五</sub>与铬养<sub>三</sub>等,已将其本质检出后,则炭养<sub>二</sub>与轻<sub>二</sub>硫与硫养<sub>二</sub>等,加轻绿,必有气质飞散,炭养<sub>二</sub>遇石灰水变浊,轻<sub>二</sub>硫遇润湿铅霜水之纸条,呈黑色,硫养<sub>二</sub>遇润湿银淡养<sub>三</sub>之纸条,亦呈黑色。

这三点是利用阴离子形成沉淀达到分离目的,重要的是作者给出了其中规律,即氯盐、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐的不溶性盐分别是 AgI、PbI<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>等,甚至还包括有机酸乙酸等;碳酸盐、铬酸盐、砷酸盐、磷酸盐、硅酸盐等除硅酸盐外只能溶于酸。此外,作者还详细地说明沉淀反应后,溶液若含有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,加入 HCl 可以产生气体,根据气体不同的性质可以分别鉴定之。无机盐通过这样的初步分离,又将阴离子分为 6 大类:盐酸硝酸硫酸磷酸系统;其余阴离子,包括碘化氢及溴化氢系统、绿及溴及碘系统,溴化银及碘化银及绿化银系统、氟化氢系统、硅氟酸系统、二氧化硫及硫代硫酸系统、高氯酸系统、次氯酸系统、硝酸系统、三氧化二硼系统;有机配质系统;硅酸盐系统;含 CN<sup>-</sup>系统分

别进行鉴定。

## 4 结论

《定性分析》是一部关于近代分析化学的重要书籍,不同于德国富里西尼乌斯的《定性分析化学导论》。它将 38 种常见而重要的盐化学性质进行详细的阐述,并在此过程中提出化学反应速率理论、沉淀理论、金属活泼性理论等重要化学原理,以及饱和溶液的制备、重结晶的方法;对无机化合物的本质、配质进行独特系统分类。其化学反应原理涉及棕环反应、置换反应、复分解反应、沉淀反应、焰色反应、歧化反应、氧化还原反应等。其涵盖了定性分析的全部核心内容,对日本定性化学的发展具有重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 《化学发展简史》编写组. 化学发展简史[M]. 北京:科学出版社,1980.
- [2] 本田一二. 美日科技报道史话[M]. 刘明华,译. 北京:新华出版社,2004.
- [3] 汤浅光朝. 科学文化史年表[M]. 北京:科学普及出版社,1984.
- [4] 张子高,杨根. 介绍有关中国近代化学史的一项参考资料——《亚泉杂志》[M]//杨根. 徐寿与中国近代化学. 北京:科学技术文献出版社,1986.
- [5] 杜亚泉. 定性分析[J]. 亚泉杂志,1900(4):3-11

〔责任编辑 王 勇〕

(上接第 63 页)

### 参考文献:

- [1] Okumura M, Rehfuss B D, Dinelli B M, et al. Difference frequency laser spectroscopy of the <sub>3</sub> fundamental band of NH<sub>2</sub><sup>+</sup> [J]. Journal of Chemical Physics, 1989, 90(11): 5 918-5 923.
- [2] Smith D, Spanel P. Ions in the terrestrial atmosphere and in interstellar clouds [J]. Mass Spectrometry Reviews, 1995, 14(4/5): 255-278.
- [3] Wright T G, Miller T A. Calculation of the ionization energies of the amidogen and methyl-substituted amidogen radicals: NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH, and CH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub> [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(11): 4 408-4 412.
- [4] Gibson S T, Greene J P, Radecki B D. Photoionization of the amidogen radical [J]. Journal of Chemical

Physics, 1985, 83(9): 4 319-4 328.

- [5] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A, et al. Gaussian 03 [CP]. Pittsburgh P A: Gaussian Incorporation, 2003.
- [6] Dunlavey S J, Dyke J M, Jonathan N, et al. Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species [J]. Molecular Physics, 1980, 39:1 121.
- [7] Ramsey D A, Dressler K. The electronic absorption spectra of NH<sub>2</sub> and ND<sub>2</sub> [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1959, 251(1002): 553-602.
- [8] Barclay V J, Hamiltona I P, Jensenb P. Vibrational levels for the lowest-lying triplet and singlet states of CH<sub>2</sub> and MH<sub>2</sub><sup>+</sup> [J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 99(12): 9 709-9 719.

〔责任编辑 王 勇〕