

北京大學叢書之九

# 定性分析

陳世璋著

北京大學叢書之九

# 定性分析

陳世璋著

# 化學集

第二編 無機化學 一冊 二角半

第一編 理論化學 一冊 八角

孔慶萊譯鄭貞文校訂  
化學集成係日本理學  
士水津氏所著。分理論  
無機有機分析製造五  
編。第一編羅列理論化  
學之主要事項。第二編  
專述無機部分之原質  
及化合物。書經鄭君貞  
文校訂。一切名詞。均改  
用有系統之學名。其有  
新發明之事理及新改  
定之常數。亦均增補釐  
正。末附中英文索引。尤  
便檢查。

商務印書館發行

元(1539)

## Qualitative Chemistry Analysis

The Commercial Press, Limited

All rights reserved

中華民國十三年七月初版

（北京大學叢書之九）  
□（定性分析一冊）

（每冊定價大洋貳元）  
（外埠酌加運費匯費）

著者 陳世璋

發行者 商務印書館

印刷所 上海北河南路北首寶山路  
商務印書館

總發行所 上海棋盤街中市  
商務印書館

分售處 商務印書館分館  
北京天津保定奉天吉林龍江  
濟南太原開封鄭州西安南京  
杭州蘭谿安慶蕪湖南昌漢口

長沙常德衡州成都重慶瀘縣  
福州廣州潮州香港梧州雲南  
貴陽張家口新嘉坡

★此書有著作權翻印必究★

# 定性分析

## 序 言

自有歐戰而化學之效用，乃益昭著，企業者於是漸知注目於斯道。顧化學之所創造，莫不種因於平昔之研究。歐美工業界所受化學之賜，何一非從辛苦研究中得來。今不致力於化學事業之基礎，而徒事效顰，是舍本而求末也，焉能有濟。科學教育各國之所重視，回首我國，適得其反。以言書籍，舍初淺教本外，盡是取諸歐美；以言儀器，無不仰給於國外。處此境地，猶不知奮發，更何能望工業之發達，國家之富強哉。近年以來，歐美書籍與儀器靡不增價至數倍之巨，是亦我國科學教育前途之一障礙也。不佞從事教育，數年於茲，常以爲各種基礎科學，應有國語教本而後科學知識可期普及。就個人之經驗言，尤覺尋常化學實驗，採用西文教本，未盡妥善。蓋西文程度稍淺者，往往以不明詞句之構造，對於文義，常多誤會。實驗之際，每因尋繹文字之意義，耗費時光，而擾亂思緒。實驗之外，又加添文字之研究。顧此失彼，勢所不免。且西文書中之科學名詞，有系統的，有通俗的，數種雜用，甚至一物數名，頗不一致。初學者對之，難免有混淆莫辨之憾。然則此書之作，或可稍助化學實驗之進步乎。

化學中之理論與實驗，二者不可須臾離。從事分析之學者，必先了然於所用方法之原理，而後可有得心應手之效。若僅隨書所指，按圖索驥而不假思索，即能一日看遍長安花，其所得亦

僅皮相之經驗耳。我嘗見有能熟習一切分析技術者，及叩以理論，則茫然不知所對矣。或遇有特殊現象，爲向所未經歷者，便莫知所措矣。蓋理論與實驗既未融會貫通，自不免有刻舟求劍之弊，而乏隨機應變之能。我生有涯，而智無涯；宇宙間之底蘊，豈能窮究。我人亦惟憑藉已往之經驗，理論之基礎，以爲研究與解決一切問題之助耳。

定性分析所當研究之事物，範圍至廣，舉凡一切有機與無機物質之鑑定皆屬之。此書宗旨在灌輸定性分析之基礎知識，而不在於廣博。故所論列，以無機物爲限，僅將有機物定性研究之初步，及數種常見之有機酸，舉其概要以資參考而已。有機物體乃化學中之至蹟，非區區教本之篇幅所可盡其秘奧也。

此書編輯時材料之搜集，印稿之校勘，北大講師呂君冕南曾分任其勞，特誌於此，以表謝悃。

海內化學家對於此書，如荷賜教，無任欣幸。

民國十一年九月九日

陳世璋聘丞

## 編 輯 大 意

一. 書中之化學名詞,多數依據科學名詞審查會之所決定,惟間有少數名詞,由著者臨時酌定以應需要,凡一種名詞初見之處,皆附英文名稱,或化學公式以免誤會,所有化學反應之方程式,一律採用歐文,取其醒目也,且化學原子之符號既為世界科學家所共認而採用,當然為從事化學者所應認識,猶習數學者無不識阿刺伯數字也.

二. 度量衡之名稱,譯名頗不一致,例如 gram. 有譯[克]者,有譯[瓦]者,有譯[格蘭姆]者,極形混亂,鄙意以為採用譯名對於不知萬國權度制者,實無裨益,反不如引用西文簡字較為確切. 況日後科學昌明,世界各國必然一律採用 Metric system 為科學上共同之標準,則此種簡字亦學者所當知也,是以書中之度量衡名稱,概用西文簡字. mm. = millimeter, cm = centimeter, c.c. = cubic centimeter, gm. = gram, mgm. = milligram. 凡指示溫度之處,皆以百度表 Centigrade 為準.

三. 此書所選錄之化學反應,及分析方法,或為特殊試驗,或為靈驗反應,或以其有比較的價值,注意在乎切於實用,而不在廣博,凡手續過繁,不便在普通實驗室中執行者,概付闕如,稀罕原質,罕見之酸基,以及反應之需用稀罕藥品者,可視學校之設備狀況,酌量執行之.

四. 是書之作,專備大學與專門學校化學分析教本之用.

關於分析化學之理論,原屬教室中之講演材料,範圍頗廣,以限於篇幅不克列入,當於異日另編專書論述之。

五. 此書編著時,曾取材於下列諸書,合將書名附錄於此,以便有志深造者之參考:—

Treadwell, F.—Analytical Chemistry, Vol. I.

Fresenius, R.—Qualitative Analysis (1921).

Stieglitz, J.—Elements of Qualitative Analysis, 2 vols.

Noyes, A.—Qualitative Analysis. (8th Edition).

Perkin, F.—Qualitative Chemical Analysis.

Menschutkin, N.—Analytical Chemistry.

Böttger, W.—Qualitative Analyse.

Wallach, O.—Tabellen zur Chemischen Analyse.

Robertson,—Qualitative Analysis in Theory and Practice.

## 實 驗 須 知

**器皿之潔淨** 1. 執行一切化學實驗時,潔淨二字應時時在意,偶有疏忽,即引起誤謬之結果,故所用器皿務必潔淨。所謂潔淨者,非僅表面上之光潔,乃指去除一切異質,爲目所不能察而依然附著於器皿之表面者也。

2. 洗滌目所能察之垢並不甚難,毛刷非有必要時不宜常用,因其不潔也。洗滌試管時,先將管中物傾出,加淨水於內,至半滿地位;執手掌中,以拇指掩蓋管口,而用力搖盪之。將水傾去,復加淨水,洗漱如前。如是者至少三次以上。有時最後一次,宜用蒸溜水漱之。其他杯瓶等之洗濯大致亦如此。

3. 物質之粘附於器皿表面上,爲毛刷與搖盪之力所不能去者,不得不用化學方法去除之。此種方法,視物質之性質如何而後定。尋常所遇見之事實,不外下列之數種。

金屬質或金屬之硫化物,可與硝酸少許加熱以去除之。用硝酸後,仍宜以淨水洗濯之。

過氟化物可以熱鹽酸去除之。含酸的氟化低錫溶液亦能見效,去淨之後,再以水洗之。

普魯士藍或其他不能溶之低鐵腈化物,宜先以氫氟化鈉或銻促其分解,以水洗漱後,再以鹽酸去除殘留之物,並以水洗淨之。

4. 需用乾燥試管或玻璃杯瓶時,不宜用布或紙擦乾,因

易引進異質也。正當辦法，應將玻璃器洗淨後，倒置（口向下）於潔淨之處，待其自然瀝乾。急於使用時，可置乾燥箱 Drying oven 中烤乾之。

5. 洗瓶 Wash bottle 乃洗濯沉澱之用，應貯蒸溜水，並宜保持其潔淨。試驗用各項器具之安置宜整齊有序。試驗桌上亦當清潔，不宜有杯盤狼藉之形態。

**試藥之用法** 1. 凡非特別聲明須用固體物之處外，書中所指皆為某種物之溶液。惟硫化氫則須用氣體。書中所謂強酸，或僅言酸而不特別注明者，指鹽酸硝酸硫酸三種。凡非特別說明濃酸之處，尋常試驗中所用者，皆為稀酸。

2. 取試藥時，應以左手之拇指與食指中指執住試管，無須太緊，勢宜微斜，以管口向右手之藥瓶。試藥瓶之塞子，應以小指與手掌夾持之，而以其他手指執試藥瓶。瓶塞子以不置放於桌面上為妥。防其沾有塵垢也。果不得已而為之，亦宜將瓶塞倒置，即以插入瓶中之部分向上，不宜橫臥。試藥用畢後，隨即將塞子蓋上，瓶則安放架上原處，不宜散置桌面上。如能謹守秩序，其實並不費時，亦不費事，而需用時可以一索即得，無臨時搜索不得或誤取之弊。瓶塞更不宜與他瓶之塞更換。如墜落地上，則須洗淨之。

3. 試藥宜逐滴加入，使之沿管邊下流，并察視其所生之變化。加入後宜微微搖盪以混和之。若起首即以多量加入，則往往有變化而不及覺察。例如沉澱之易溶於過量之試藥者是也。

如見有變化,則繼續加入試藥,俟反應完畢而止,以常例論加入之量,常多於發生某種反應之所需,但不宜任意多加,致使溶液中增添許多不相干之異質,或且引起後來手續上之糾葛。

**試驗之執行** 1. 凡非別特說明要加熱之處,所有反應皆於尋常溫度之下執行,已經加熱之溶液,對於其他之試驗,仍宜先使冷卻而後進行。

2. 試驗之物不宜多取,溶液以5或6 c.c. 為度,固體則1 gm. 左右足矣,一僅為執行一種之反應起見,則所取之量更可減少,有時若一滴之微足供所求,試驗品取用過多,則沉澱之洗濯或溶解更行費時。

3. 加入試藥或溶媒時,皆宜搖盪以混和之,有時試管中之液體過多,不便震盪,則可以洗淨之拇指掩蓋管口而後震盪,惟事後勿忘拇指之洗濯,沸熱之液或曾加入濃硫酸者,不宜如此處理。

4. 反應所生之沉澱(除特別註明者外),濾過後均應以水洗濯數次,惟第一次洗濯之水,濾過後應與濾過之原液混合,並保留以備其他原質之考查。

5. 試驗沉澱物之能否溶解於某種試藥時,應先取出沉澱少許試探之,此法所得結果,較為明顯,若不溶解,即無加入此項試藥之必要,既可省一手續,又可免却麻煩。

6. 溶液因執行各種反應而體積擴大,即宜置磁皿中蒸發以減少之,蒸發時溫度不必甚高,以防溶液飛濺之損失。

7. 如欲將試管中之溶液煮熱,則試管中液體不宜過於試管的容量之半.沉澱與溶液同存在時,尤不可過多.試管中之物體多寡適中,則加熱時便於搖盪,使溶液流動而易於受熱.沉澱物亦因而不能積聚管底,使此處受熱過甚,而試管破裂,或使管中之物潑渤而出.此種意外,有時不免.故加熱時須留神,毋使熱液飛濺而傷及傍人.試管加熱時無論如何,不可置火燄中而毫不動搖,亦不可使火燄灼燒及於溶液水平線之上.

應 謹 慎 之 處. —1. 靖化鉀為致命之劇毒,使用時須十分小心.如手指或皮膚被其沾污,宜即洗之,如盛貯此藥之玻璃器,偶或打碎或割破肌膚,尤形危險.因恐其吸收入血份也.凡能發生靖化氫之反應,皆當於烟櫥 Fume chamber 中執行之,以免呼吸此毒氣.

2. 濃硫酸與濃硝酸均有強烈之腐蝕性.使用時宜謹慎.濃硫酸加入水溶液或酒精溶液時,須極徐緩,並宜將玻璃器浸冷水中,以消散所生之熱.

3. 固體氟化劑如硝酸鹽,氫酸鹽,過錳酸鹽,重鉻酸鹽等,使用時不可多取,且不宜與極易還原之化合物,如有機物,靖化物,硫化物等混和而灼熱,或置研鉢中研磨.因其可以生炸爆之危險也.

實 驗 筆 記. —研究各種反應時,觀察所得,皆應摘要記錄,文字宜簡括而確切.試驗未知物時,尤當按步進行,將各試驗,觀察,與論斷隨時逐一筆記,以備前後相考證.萬不可信任記憶力而忽畧此手續.溶液之留待後來考驗者,或擱置過夜者,諸如此類,皆應粘貼簽條註明內容或來歷,以防錯誤.

# 定性分析

## 目 錄

|     |                                                    |           |
|-----|----------------------------------------------------|-----------|
|     | 實驗須知                                               | vii — x   |
| 第一章 | 緒論 .....                                           | 1 — 6     |
| 第二章 | 定性分析中之手術 .....                                     | 7 — 15    |
| 第三章 | 金屬原質(陽游子)之分組 .....                                 | 16 — 18   |
| 第四章 | 陽游子之反應, (附分析表) .....                               | 19 — 111  |
| 第五章 | 非金屬原質與陰游子 .....                                    | 112 — 184 |
| 第六章 | 陰游子之研究方法大綱 .....                                   | 185 — 199 |
| 第七章 | 定性分析之順序 .....                                      | 200 — 242 |
| 第八章 | 稀罕原質之反應 .....                                      | 243 — 256 |
| 附 錄 | 溶解度概論, 溶度表, 試藥之配製,<br>試驗溶液之配製, 定性分析應用之<br>器皿 ..... | 257 — 271 |

# 定性分析

## 第一章

### 緒論

近世化學之進步，端賴論理與實驗相輔而行。其間分析化學之關係，尤為重要。良以各種化學方法，不論其為學理的或工業的作用，其所發生之問題，咸須取決於分析也。

化學分析範圍既廣，不得不依其性質與作用上之不同，分為二部。定性分析，專注意於物中諸質之鑑別。定量分析，則注意於物之成分，而鑑定其數量。化學分析所取之方法，皆以各原質與其化合物之性質，以及其對於他種化合物之反應為根據。故與理論化學關係密切，學者不可不注意也。

定性分析之第一步，應先明晰各原質，與其化合物之性質。此類性質，必為五官所能感覺，器械所可量度者乃可。設有物焉，色黃，而比重頗低，燒之則生藍色火燄，且發出如二氯化硫之異臭，不留灰燼者，則不難斷言其為硫磺。蓋非硫磺不能有此性質也。此類論斷，常以各種不言而喻的經驗定律為根據。惟一物之性質，奚止一種，似不能以數種性質相同，而遽斷定其為何物。然事實上若必欲證明兩物之性格完全相符，而後斷定其為同一物體，匪特不勝其繁，抑亦無此詳盡之必要。因兩物之間，苟有數

種性質完全相同，其質必同。世上事物，雖芸芸然，若不可勝數，其實不同之物，非無限量。此乃依據事實之論。蓋物之類別，皆因其性質上彼此不同而發生。惟物之性質及其價格，顯然不能為無限度的配合。否則地面上物之種類，尚可勝數耶。但分析化學中所指之物性，皆為確切不移而可以數量表示者，非泛論可比。譬如硝酸鉀與硫酸鎂，果不同之物也，然皆為無色斜方形之晶體，其比重均大於水，俱能溶於水。泛言之，幾可視為同一物體。若細察之，將其晶體之角度，溶度，與比重以及屈折光線之性等，一一以數目表示之，則無一相同矣。

因有上述之理由，分析化學能有相當之自由，以選取數種性格，藉助鑑別庶物之用。雖理想上任何物性，皆可為辨別之助，而實際上必取彼易於行使，而確切可以審察量度者為宜。僅恃一種性質之審定，而斷定其為何物，雖有時可以如此簡捷，而試驗之差誤，不可不防。若數種性質同時審定後，再加判斷，則比較上自屬真確可靠。大凡各種不相連屬之試驗做得愈多，則試驗差誤之機會，當然愈少也。

物性之可引以為分析化學之助者有二：即狀態 Properties of Condition 與反應 Properties of Reaction 是也。前者乃物質固有不變之附屬性，可供我人直接審察而量度者，如粒狀，（凝聚狀態），顏色，比重等等。後者所指，乃物質處於特別境遇而後發生之變化，或為形態之變更，或為性質之轉移。各視物質之異同而別，後者之性質至為繁賾。故分析化學中，反應之性質尤形重要。

物質或化合物彼此遇合而生變化,即所謂化學反應也。物質間之反應,或在溶液(水或他溶媒)中發生,或在高溫度烱化狀況時發生,前者謂之溶液試驗 Analysis in the wet way,後者謂之乾法試驗 Analysis in the dry way。分析時二者並用,互相證明。惟定性分析所用之反應,以能發生顯著之效果者爲限。譬如由溶解物而生沉澱,或由沉澱物而復溶解,或生有色有臭之氣體,或生顏色之變換等等。凡化學藥品之能使上述各現象發生者,謂之試藥 Reagent。試藥之能生特殊變化者,謂之特別試藥 Characteristic Reagent。其所發生之反應,即謂之特殊反應 Characteristic Reaction。例如澱粉漿爲碘質之特別試藥,遇碘則生深藍色或沉澱,此即碘之特殊反應。若以微量之物質即能顯出此特殊反應者,謂之靈敏試藥 Delicate Reagent。澱粉即碘之靈敏試藥也。惟特別試藥未必定是靈敏。靈敏試驗之反應,亦未必盡特殊。也是以分析化學中所求之試藥與反應,必於此二者之中居其一。所以化合物種類雖多,而能藉以爲鑑定物質之用者殊有限也。

各種化合物間之反應,視其境遇若何而生不同之效果。設若在甲種溫度之下,發生某種反應,在乙種溫度之下,則此反應之趨向,便可迥異。如有第三種物質介乎其間,亦足以阻止反應,或改變反應之趨勢。是以每種反應,各須在一定之境遇而後發生。學者須了然於此,求得此適當之境遇,乃可使此反應在常例之下,循一定之方向前進,而發現所期望之效果。每種反應之境

遇如何,視乎化學反應中各化合物之性質而定,所以研究一種反應,對於發生反應之化合物,及反應中所發生之化合物,其性質若何,均當細加審察,欲求達到一種反應所必須有之境遇,使之趨於正軌,不可不於此注意,若遇一種試驗應生某種效果,而竟不能得,則對於反應中各物質之性格,容或有未加注意處,或者反應之境遇,未盡適合也,實驗時之境遇,往往複雜不一,學者必須能隨機應變以求達於適宜之境遇,而後可收試驗之成效。茲舉一例以證反應 Reaction 與境遇 Condition 之關係,鉀(K)之特殊反應,是酸性酒石酸鉀,  $C_4H_4O_4(OH)(OK)$  不易溶於水,但此化合物僅能在中性溶液中沉澱,如所試驗之液中,含有微量之強酸,此沉澱即不發生,故欲得此沉澱,必先求得此中性境界,此即隨反應所生化合物之性質而發生之境遇問題也,分析化學中諸反應,皆應如是研究。

我人對於一種物質,既得適當之反應後,有時仍須另求別種試驗,以考證所已得之結果,所謂證明試驗 Confirmatory Test 是也,此種試驗,關係甚重,設若分析之物,為我人所不知者,則執行各種試驗之境遇,是否適宜,無法保證,所以不得不用證明試驗,審察所得之化合物,是否含有何種物理學的或化學的特性(結晶形及對於他物之反應等),至於使用證明試驗之方法,殊無定準,未可一概論也,姑舉一例以示此種方法之原則,若以鋇化合物,如硝酸鋇者,加入含有硫酸之液,則生白色之硫酸鋇沉澱,為水與稀酸 Dilute Acids 所不能溶解,是鋇化合物可以為硫

酸之試藥,設有一酸性溶液,一經硝酸鉍加入,即生白色沉澱。此沉澱物,是否為硫酸鉍,是一疑問。因酸性溶液中,即無硫酸,有時亦能與硝酸鉍生沉澱。例如濃硝酸與硝酸鉍所生之白色沉澱,即硝酸鉍也。故僅就白色沉澱一點,不足以證硫酸之有無。必另以試驗考證之。硝酸鉍能溶於水者也。故宜加以水,察其溶否。如依然不溶,則溶液中有硫酸,已有兩種試驗證明矣。

上所論述,關於物質之各個反應 Individual Reactions, 及研究方法,僅能行使於孑然獨立之物質。雖分析化學中之問題,不僅限於一種物質之各個反應。常數種原質或化合物混合一處,則各種之反應,彼此可以發生影響。甲或為乙所掩蓋,乙或為丙所阻遏,於是不生效果,或生而不顯。蓋在此境遇之下,各個反應所需適宜之境遇,幾不能完全達到矣。所以數種原質混合一處,則分析之術亦須隨之而變。

分析化學所最注重者,為溶液之反應。但某種物質液溶之性質,全恃乎其所生游子 Ions 之性質,並非某種物質本體之性質。因此分析化學對付各化合物溶液之方法,較為簡便。設若一溶液中共有陽游子 Cation 陰游子 Anion 各十種,則二者配合可得一百種不同之化合物。若每一種化合物,各有其特別反應,則我人必須逐一研究此一百種物性而後可。既知物質在溶液中之性質,即是其游子之性質,所以祇須研究  $10+10=20$  二十種不同之游子,即可以鑑別此一百種之化合物矣。因此而分析化學中之問題,稍形簡便。我人僅須將各游子之各種反應細加考