

简明分析化学

序 言

中華人民共和國的科學是新從帝國主義者的魔掌下解放出來的，用祖國自己的語言文字編寫的科學書籍還是很少，特別是廣大人民從文化上翻了身以後，迫切需要科學知識，今後的大學與技術學校將大量吸收青年，大量培植人材以應建國之需要。教育上的經院主義與偏重高深理論的作風將暫時收藏起來，代以教授完全切合實用，能於最短期間內發揮最大效能的實際教材。今後教師的任務在於把功課安排得既精又簡，完全能配合五十學時與四十五學時制度，使學生有充分的時間來展開思想教育與文娛體育活動。

新寫的分析化學課本尚不多，能配合上述需要的更是少見，我們的學識與經驗都很有限，僅僅根據解放後二年來的分析化學教育工作，體驗到一些時代對這門功課的需要情況，編成這樣一本教科書。當然，無論在內容上及形式上都可能有不少缺點，希望大家能提出指正，以作改進的依據。

本書可供大學醫學院，農學院，醫科技術學校，藥科技術學校及農科技術學校教學之用。全書共分十九章，其中定性分析十二章，定量分析七章，可供每週三至四小時一學期教學之用。其中第十二章及第十九章可由教師按實際需要酌量刪除之。

本書所用的化學名詞全部依據中央人民政府文教委員會擬訂之「化學名詞草案」。

編 者 一九五二年六月於浙江醫學院

分析化學教學大綱及進度表

進度	教 學 內 容	學 時 分 配 數			
		上課	實驗	自修	合計
I 定性分析					
第 1 週	緒 論 點發儀器及試劑	2	2	2	6
第 2 週	第一組 陽離子	1	3	2	6
第3—4週	第二組 陽離子	2	6	4	12
第5—6週	第三組 陽離子	2	6	4	12
第 7 週	第四五週 陽離子	1	3	2	6
第 8 週	第一組 陰離子	1	3	2	6
第 9 週	第二三組 陰離子	1	3	2	6
第 10 週	第四五組 陰離子	1	3	2	6
第 11 週	筆試，未知試樣之分析	1	3	2	6
II 定量分析					
第 12 週	緒 論 分析天秤之使用法	2	2	2	6
第 13 週	定酸量法與定鹼量法，粗鹼之分析	1	3	2	6
第 14 週	高錳酸鉀法，雙氧水之分析	1	3	2	6
第 15 週	定碘量法，漂白粉之分析	1	3	2	6
第 16 週	沉澱法，可溶性氯化物之分析	1	3	2	6
第 17 週	比色分析法 氨態氮之分析	1	3	2	6
第 18 週	複習，筆試	2		4	6
總	計	21	49	38	108

農學院或農科技術學校可加入「食物及飼料之一般分析法」一章教材，將其餘部份壓縮或酌量刪除。

簡明分析化學

目次

第一篇 定性分析

第一章 緒論

- | | |
|---------------------|--------------------------------|
| 一、定性分析之意義及範圍..... 1 | 三、半微量定性分析之用具
(實驗一)..... 3,7 |
| 二、半微量定性分析之技術..... 3 | 四、離子在定性分析中之分類..... 4 |

第二章 第一組陽離子之反應與分析

- | | |
|------------|---------------------------------|
| 一、銀..... 7 | 四、第一組陽離子分析、
(實驗二)..... 10,11 |
| 二、汞..... 8 | |
| 三、鉍..... 9 | |

第三章 第二組陽離子之反應與分析

- | | |
|---------------|-------------------------------|
| 一、汞..... 12 | 驗三)..... 14,16 |
| 二、鉍..... 12 | 七、錫..... 18 |
| 三、釵..... 12 | 八、銻..... 18 |
| 四、銅..... 13 | 九、砷..... 19 |
| 五、鎳..... 13 | 十、第二組陽離子之分析下
(實驗四)..... 20 |
| 六、第二組陽離子分析上(實 | |

第四章 第三組陽離子之反應與分析

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 一、鐵..... 21 | 六、鎳..... 26 |
| 二、錳..... 22 | 七、鎘..... 27 |
| 三、鉛..... 23 | 八、銻..... 27 |
| 四、鉻..... 24 | 九、第三組陽離子分析下
(實驗六)..... 28,29 |
| 五、第三組陽離子分析上
(實驗五)..... 24,25 | |

第五章 第四組陽離子之反應與分析

一、鋇.....30	四、第四組陽離子分析(實
二、銀.....30	驗七)..... 31,35
三、鈣.....30	

第六章 第五組陽離子之反應與分析

一、鈉.....32	四、鎂.....34
二、鉀.....33	五、第五組陽離子分析(實
三、銨.....33	驗七)..... 34,35

第七章 第一組陰離子之反應與分析

一、碳酸根離子.....36	七、亞砷酸根離子.....38
二、草酸根離子.....37	砷酸根離子.....39
三、氟離子.....37	八、磷酸根離子.....39
四、酒石酸根離子.....37	九、第一組陰離子分析(實
五、硼酸根離子.....38	驗八)..... 39,40
六、亞硫酸根離子.....38	

第八章 第二組陰離子之反應與分析

一、硫酸根離子.....41	三、第二組陰離子分析(實
二、鉻酸根離子.....42	驗九)..... 42,45

第九章 第三組陰離子之反應與分析

一、硫離子.....43	四、高鐵氰離子.....44
二、氰離子.....43	五、第三組陰離子分析(實
三、亞鐵氰離子.....44	驗九)..... 44,45

第十章 第四組陰離子反應與分析

一、硫代硫酸根離子.....46	五、氯離子.....47
二、硫氰酸根離子.....46	六、第四組陰離子分析(實
三、碘離子.....47	驗十)..... 48,50
四、溴離子.....47	

第十一章 第五組陰離子之反應與分析

一、氯酸根離子.....49	四、硝酸根離子.....50
二、醋酸根離子.....49	五、第五組陰離子分析(實驗十).....50
三、亞硝酸根離子.....49	

第十二章 系統分析

一、試樣之製備.....52	四、陽離子試液之配製.....54
二、陰離子試液之配製.....53	五、不溶性殘渣中之陽離子分析.....56
三、不溶性殘渣中之陰離子分析.....53	

第二篇 定量分析

第十三章 緒論

一、定量分析之意義及範圍.....57	三、分析天平.....59
二、實驗之一般注意事項	

第十四章 酸鹼滴定法

一、一般理論.....62	三、分析(實驗十二).....66
二、標準液之製備及校準(實驗十一).....64	四、計算.....66

第十五章 氧化還原滴定法上

一、高錳酸鉀法.....67	三、分析(實驗十四).....69
二、標準液之製備及校準(實驗十三).....68	四、計算.....69

第十六章 氧化還原滴定法下

一、定碘量法.....70	三、分析(實驗十六).....73
二、標準液之製備與校準(實驗十五).....71	四、計算.....73

第十七章 沈澱滴定法

- | | |
|---------------|---------------|
| 一、一般理論.....74 | 三、分析 |
| 二、標準液之製備 | (實驗十八).....76 |
| (實驗十七).....75 | 四、計算.....76 |

第十八章 比色分析法

- | | |
|----------------|----------------|
| 一、一般理論.....77 | (1) 氨態氮比色定量法—— |
| 二、光電比色計.....80 | Duboscq 比色計測定法 |
| 三、分析 (實驗十 | (2) 蔬菜中維生素丙之比色 |
| 九).....80 | 定量法—光電比色計測定法 |

第十九章 食物及飼料之一般分析法

- | | |
|------------------|----------------|
| 一、樣品之採取.....84 | 七、還原糖定量法：葡萄糖 |
| 二、風乾樣品之調製.....84 | 、果糖、麥芽糖、乳糖 |
| 三、水分定量法.....84 | 轉化糖。.....87 |
| 四、礦物質(灰分)定量法 | 八、蔗糖定量法.....89 |
|85 | 九、澱粉定量法.....89 |
| 五、蛋白質定量法.....86 | 十、纖維定量法.....89 |
| 六、脂肪定量法.....86 | |

附 錄

- | | |
|------------------|-----------------|
| 一、定性分析用試劑之排列 |92 |
|89 | 六、陽離子試液.....95 |
| 二、硫化氫之供給.....91 | 七、陰離子試液.....96 |
| 三、定性分析用儀器.....91 | 八、溶度積常數.....98 |
| 四、定性分析用固體試劑及 | 九、定量分析用一般液體試 |
| 試紙.....91 | 劑.....99 |
| 五、定性分析用液體試劑 | 十、原子量表..... 101 |

簡明分析化學

第一篇 定性分析

第一章 緒論

一、定性分析之意義及範圍：——分析化學為研究決定物質成分之技術與理論之科學。分為定性分析與定量分析二部份，在分析一未知物質之初，常須先進行定性，以便知道其中含有那些元素，然後再進行定量，以便確知這些元素的百分比。

基本的分析化學，所涉及的物質都是較單純的無機物質，無機混合物，與極少數的有機物質。

定性分析的對象既是無機化合物，無機化合物都是離子組成的，故定性分析的對象也是離子。定性分析只能決定該物質中包含那些離子，例如 NaCl , KNO_3 , CuSO_4 三種鹽類的混合物，經定性分析的結果可以知道其中有 K^+ , Na^+ , Cu^{2+} 三種陽離子，及 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 三種陰離子，但不能知道那一個陰離子與那一個陽離子配合成爲那一種鹽類。

離子種類很多，基本的定性分析只涉及下列離子：

甲 陽離子： Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ 。

乙 陰離子： $\text{CO}_3 = \text{C}_2\text{O}_4 = \text{F}^- \text{BO}_2^- \text{SO}_3 = \text{AsO}_2^- \text{AsO}_4 \equiv$
 $\text{PO}_4 \equiv \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{SiO}_3 = \text{SO}_4 = \text{CrO}_4 = \text{S} = \text{CN}^- \text{Fe}(\text{CN})_6 = = \text{Fe}$
 $(\text{CN})_6 \equiv \text{S}_2\text{O}_3 = \text{SCN}^- \text{I}^- \text{Br}^- \text{Cl}^- \text{ClO}_3^- \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \text{NO}_2^-$
 NO_3^- 。

定性分析的方法可分為二部份即分離(Separation)與偵查(Detection) 分離與偵查同樣重要，許多混合的離子倘不能一一完全分離，偵查成爲不可能，例如用 AgNO_3 來偵查 Cl^- 離子，必先將 Br^- ，或 I^- 完全分離後始爲可靠。又如當 NH_3 ，或 CN^- 存在之時， Cl^- 根本偵查不出。故定性分析的實驗是否能做得好，基本上要分離工作做得可靠。

分離與偵查的工作都是根據各種化學反應，故研究定性分析一定要學習各種離子的重要反應。

離子反應往往都是可逆反應，其進行徹底到如何程度需要通過平衡的原理來理解，故研究定性分析又要學習化學平衡，及有關之計算。在這本精簡的課本中，不能多討論化學平衡的問題，我們是假定在普通化學中已經學過了化學平衡的各種原理，在此我們僅指出學生應該溫習的項目，這些項目如下：

甲、平衡之一般原理，影響平衡之因子，Le Chatelier 氏原理。

乙、溶解物質與沉澱間之平衡，溶度積常數原理。

丙、絡離子生成反應之平衡。

丁、弱電解質游離之平衡。

戊、水解作用之平衡。

己、兩性作用之平衡。

庚、氧化還原反應之平衡。

二、半微量定性分析之技術——定性分析之技術，普通分為常量分析，微量分析及半微量分析三種，常量分析用燒杯，漏斗，試管來操作，所涉及之體積為數毫升，至 100 毫升以上，費時間費藥品，已成為過去的方法，現在不大用了。微量分析為另一極端，用極精細之器具及顯微鏡來操作，需要特別之設備與技術訓練。半微量分析適在其中，一方面仍用常量分析的系統，另一方面在分組沉澱時只用 1—2 毫升在離心管中之行，而偵查時只用 1—2 滴在磁板、玻片，或紙上行之，時間與藥品都經濟，手續又簡單，不需要特別設備與訓練，現在已經成為普遍應用的分析技術。

三、半微量分析之操作及用具——分析用具每組一份，見附表，其中一部份由自己製備見實驗一。茲將各種實驗操作及有關用具介紹於下：

甲、沉澱 (Precipitation)

1. 在離心管中為之，可便於觀察及分離。
2. 在白磁板上為之，可便於觀察顯色沉澱反應，白色沉澱可在藍色鈷玻片上行之。
3. 有時可在小玻片之邊緣分別放試劑及試液各一滴，用白金絲混合之，觀察接觸處之沉澱，並可在小火焰上微熱。
4. 通硫化氫之沉澱反應在離心管中以毛細管通入硫化氫，可免去室中有硫化氫臭氣。

乙、過濾 (Filtration) 及分離 (Separation)。

1. 在離心管中以離心機搖之則沉澱與清液完全分開。
2. 用自製之毛細管，先按實橡皮頭，插入溶液內，至沉澱之

近旁，慢慢放開橡皮頭，則可完全吸出清液。

3. 洗滌沉澱時可加水數滴，以白金絲或細玻璃棒攪拌之，再以離心機分離吸去上清液如上。

4. 移取沉澱可用白金絲，細玻璃棒，但亦可加水數滴搖動後以毛細管吸取之。

丙、顯色反應 (Color Reaction)

1. 在白磁板上行之，必要時行對照試驗。

2. 在反應紙上行之，往往更靈敏，因水分子在紙上之擴散比溶質為速，可使溶質濃聚於中間一帶。

丁、加熱 (Heating) 與蒸發 (Evaporation)

1. 100°C 以下之加熱可將離心管插入一杯熱水中，以銅絲架支持之。

2. 100°C 以上之加熱可在小火邊緣直接熱之，不斷搖動，倘液體較多可用坩堝在石棉板上熱之。

3. 蒸發可用小錶面皿放在泥三角上在石棉板上行之，在未乾燥時即需除去火焰待其自乾。

4. 熔化 (Fusion)——乃用白金絲圈取粉末在火上直接燒成清激之熔珠為止。

四、離子在定性分析中之分類——定性分析中將試樣之一半分析陽離子，另一半分析陰離子，陽離子及陰離子均各根據所成化合物之溶解度分為若干組，於分組沉澱以後，再利用不同之反應分離之。茲將分組之情形列表於下：

陽離子分組表解

$Ag^+ Hg_2^{++} Pb^{++} Hg^{++} Bi^{+++} Cu^{++} Cd^{++} As^{+++} As^{+++} Sb^{+++} Sb^{+++} Sn^{+++} Sn^{+++}$
 $Fe^{++} Mn^{++} Al^{+++} Cr^{+++} Ni^{++} Co^{++} Zn^{++} Ba^{++} Sr^{++} Ga^{++} Mg^{++} K^+ Na^+ NH_4^+$
 (加HCl)

溶液：第二三四五組陽離子..... (0.3M酸性溶液中通 H_2S)

沉 澱： $AgCl$ 白
 $PbCl_2$ 白
 Hg_2Cl_2 白

沉 澱： HgS 黑
 PbS 黑
 Bi_2S_3 黑
 CuS 黑
 CdS 黃
 As_2S_3 黃
 As_2S_5 黃
 Sb_2S_5 橙
 Sb_2S_3 橙
 SnS 棕
 SnS_2 黃

沉 澱： $Fe(OH)_3$ 棕
 $MnO(OH)_2$ 棕
 $Al(OH)_3$ 白
 $Cr(OH)_3$ 綠

沉 澱： NiS 黑
 CoS 黑
 ZnS 白

沉 澱： $BaCO_3$ 白
 $SrCO_3$ 白
 $CaCO_3$ 白

沉 澱： $Mg^{++} K^+ Na^+ NH_4^+$

第一組 銀

第二組 銅 錫

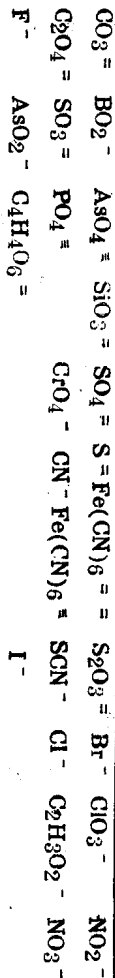
第三組 A 鋁

第三組 B 鉍

第四組

第五組

陰離子分組表解



..... (加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

沉 澱： 溶液：第二三四五組陰離子..... (加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

CaCO_3 白 沉 澱： BaSO_4 白 溶液：第三四五組陰離子..... (加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)

CaC_2O_4 白 沉 澱： BaCrCl 黃 ZnS 白 溶液：第四五組陰離子..... (加 AgNO_3)

CaF_2 白 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 白 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 白 沉 澱： 液： 液： 液：
 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 白 $\text{Zn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 黃硫

CaSO_3 白 $\text{Zn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 黃硫 沉 澱： 液： 液： 液：
 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 白 Ag_2S 黑 ClO_3^- 無色
 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 白 AgSCN 白 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 無色
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 白 AgI 黃 NO_2^- 無色
 $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 白 AgBr 淡黃 NO_3^- 無色
 CaSiO_3 白 AgCl 白

第一組 第二組 第三組 第四組 第五組

實 驗 一

甲、發給用品及試劑 照清單點收。

乙、自行製備下列用具。

1. 洗瓶——用 250 毫升燒瓶，橡皮塞，玻璃管自行製備。
2. 滴管四支——取十六厘米長之玻管，在中間以噴燈加熱，不斷轉動至軟後移離燈火，拉成毛細管，以銼刀切斷使成長約 11 厘米之滴管，兩端用火燒平，使 20 滴成 1 毫升，在一毫升處用銼刀作成一標記。
3. 毛細滴管四支——取十六厘米長之玻管，在中間加熱後緩緩拉成內徑 1 毫米之毛細管，切成長 13 厘米長之毛細滴管，並使 50 滴成 1 毫升。
4. 毛細吸管四支——取 20 厘米玻管在中間以同法拉成內徑 1.5 毫米之毛細管切成長 16 厘米。
5. 細玻璃棒二支——取 16 厘米玻璃棒在中間燒熱拉成粗 2 毫米後切成長 10—12 厘米。
6. 玻璃棒二支——與 5 相同，頭上使之稍灣。
7. 銅絲架一只——插入沉澱管擱在熱水燒杯上加熱用。

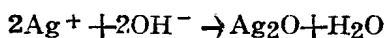
第二章 第一組陽離子之反應與分析

一、銀 (Silver)

銀為貴重金屬之一，在錢幣及裝飾品上用途很廣，其化合物在照相及藥物上頗有用途，銀在反應上均成一價陽離子，其鹽類大多

不溶於水，只有硝酸銀，亞硝酸銀，醋酸銀較易溶解，銀離子在分析上之重要反應如下：

1. 遇氫氧化物成氧化物之沉澱。



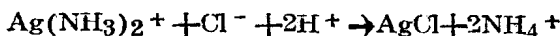
倘所用為 NH_4OH ，稍一過量即成銀氨絡離子而溶解。



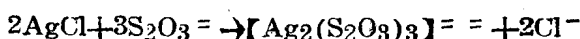
2. 遇氯離子成白色雲霧狀 AgCl 沉澱，不溶於稀鹽酸，但可溶於氨水，生成絡離子。



但於加酸時又生成沉澱。



3. AgCl 與 CN^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 均生成安定之絡離子而溶解。



4. 與 Br^- 生成 AgBr 沉澱，不甚溶於氨水，與 I^- 生成 AgI 沉澱完全不溶於氨水。

5. Ag_2S 為黑色之沉澱，不溶於 HCl ，可溶於熱 HNO_3 中。

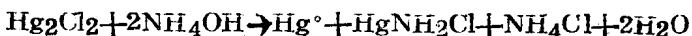
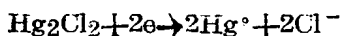
6. Ag_2CrO_4 為紅色之沉澱。

二、汞 (Mercury)。

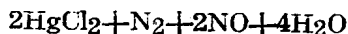
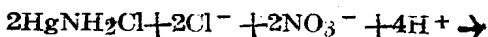
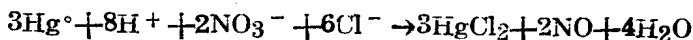
汞在自然界之產出以硫化物為最多，汞為唯一常溫為液體之金屬元素，其化合物中汞成為二種不同之離子，即亞汞 (Mercurous) Hg_2^{2+} 與高汞 (Mercuric) Hg^{2+} 。氯化亞汞 Hg_2Cl_2 或稱甘汞，(Calomel) 不溶於水，故亞汞屬於第一組，氯化高汞 HgCl_2 或稱昇汞 (Corrosive Sublimate) 可溶於水，高汞屬於第二組。

甲、亞汞離子之反應

1. 與氯離子生成氯化亞汞之白色沉澱，此氯化亞汞能與氨水作用生成氨基氯化汞 AgNH_2Cl 之白色沉澱及一部份黑色之元素汞，此為一內部的氧化還原反應。

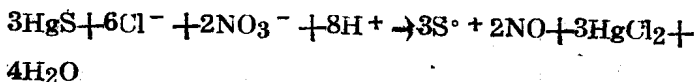


2. 此混合沉澱僅可溶於強氧化溶劑如王水或氯酸鉀與濃鹽酸之混合物中，因氧化成高汞狀態。

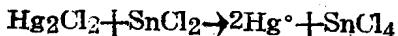
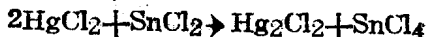


乙、高汞離子之反應

1. 與硫離子生成硫化高汞之黑色沉澱，此沉澱亦僅溶於王水或氯酸鉀鹽酸溶劑中。



2. 氯化高汞可被氯化亞錫還原生成氯化亞汞之白色沉澱，又漸漸生成一部份元素汞之黑色沉澱，此即為偵查汞之反應。



三、鉛 (Lead)

鉛在自然界之產出亦以硫化物為最多，主要用途為製造合金，鉛雖有四價狀態者，但不重要，普通均為二價離子，其反應如下：

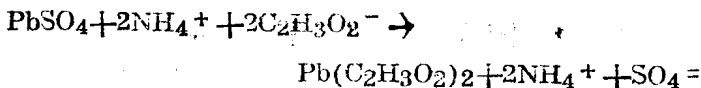
1. 與氯離子生成白色氯化鉛沉澱，但氯化鉛之溶度遠大於氯化銀及氯化亞汞，且氯化鉛可溶於熱水，因此可與銀及亞汞分離。

2. 硫化鉛為黑色沉澱，甚不易溶解，故鉛量很少時第一組中可能偵查不到，但在第二組中一定找到，硫化鉛可溶於熱硝酸，亦為氧化還原反應。



3. 鉻酸鉛為黃色沉澱，為偵查鉛之良好反應。

4. 硫酸鉛為白色沉澱，此為第二組分析中將鉛與與鉍、銅、鎘分離之辦法，硫酸鉛可溶於醋酸鉍，因其生成難游離而可溶之醋酸鉛。



四、第一組陽離子之分析

根據上述的反應，可知分析第一組陽離子的原理與步驟。如下：

1. 分組沉澱——在陽離子的混合液中加入稀鹽酸，即可將第一組陽離子作為氯化物而沉澱，其他離子一概不沉澱，但其中之鉛要有每毫升一毫克的濃度，始有沉澱，倘小於此濃度則鉛便到第二組去。

2. 鉛之分離與偵查——倘將混合沉澱加水共熱，則氯化鉛溶於熱水，可以分出，在分出的溶液中加入 K_2CrO_4 ，則可得 PbCrO_4 之黃色沉澱，此表示鉛之存在。

3. 銀之分離與偵查——於鉛分離洗淨後之沉澱中加入 NH_4OH 則銀成為銀氨絡離子而溶解，與汞分離，在分出之液體中加入