

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 第一冊

第二編 理論化學 第一冊

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

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，每因尋釋文字之意義，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，數種難用，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赜，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剌伯數字也。

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,為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,洗滌如前,如是者至少三次以上,有時最後一次,宜用蒸餾水漱之,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,為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精化物,宜先以氫氟化鈉或銻促其分解,以水洗滌後,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，或使管中之物潑潑而出。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. 砒化鉀為致命之劇毒，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。凡能發生砒化氫之反應，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. 固體氧化劑如硝酸鹽，氯酸鹽，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，砒化物，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, 試驗溶液之配製, 定性分析應用之 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，尤爲重要。良以各種化學方法，不論其爲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，分爲二部。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爲根據。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，必爲五官所能感覺，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，則不難斷言其爲硫磺。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爲根據。惟一物之性質，奚止一種，似不能以數種性質相同，而遽斷定其爲何物。然事實上若必欲證明兩物之性格完全相符，而後斷定其爲同一物體，則特不勝其繁，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，後者之性質至為繁隨。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為限。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。例如澱粉漿為碘質之特別試藥，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，而能藉以為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, $C_4H_4O_6(OH)(OK)$ 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,若以鉍化合物,如硝酸鉍者,加入含有硫酸之液,則生白色之硫酸鉍沉澱,為水與稀酸 Dilute Acids 所不能溶解,是鉍化合物可以為硫

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。當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