

定性分析化学

編者例言

1. 分析化學，不僅在學術上工藝上占有重要地位，且爲一切實驗科學之門徑，故凡研究自然科學者或從事實業醫學者，皆應自學習分析化學始。環顧我國科學落後，而關於此類書籍，尤爲缺乏，茲特採用河村文一教授編著之定性分析化學等書爲藍本，編纂本書，以供我國大學及專門學校教本之用，並作實地分析技術者之參考。

2. 本書重視實際與理論之連絡，故各屬分析後附“總括與化學理論”一節，並在各分離表結末處，特加綱要之分離圖，藉令學者窺見分析化學之核心而得深刻認識，且能喚起實驗興味，不致陷於機械的操作。

3. 陽離子分析法，最近多以硫化鈉法，硫化銨法，硫代硫酸鹽法等替代傳統的硫化氫分析法，故於第二編中特採用 C. J. Brockmann 氏法，以示提倡。

4. 第三屬（硫化銨屬）分析別法，較歷來之方法簡便明確，將來爲一般所採用，不言可知，學者宜熟習之。

5. 本書各屬試驗，分預備，正式，特性等項，如能循序以進，由淺入深，則不但分析技術可臻熟練，且學理亦易融會貫通；而欲在短期間內學得分析技能者，則預備試驗亦可省略，直由正式試驗，特性試驗着手。

6. 若試料爲固體時,如能先行乾式試驗,或檢察其色澤結晶形等,則往往可於短時間內獲得良好成績,特於第六編中附述之。

7. 附錄第七章之陽離子反應表及第八章之陰離子反應表,爲分析全篇之提綱可作學者基本要覽。

8. 本書所用元素及化合物名稱悉遵教育部公布之化學命名原則,力求其一致。特於第六編第九章將重要分子式採取中英名稱對照之方式彙集成表,以便檢閱。

9. 本書爲便於指導者及實地分析技術者之參考,故關於分析化學上各種重要表格之搜羅務期詳備。

10. 編者學識淺陋書中誤謬之處,自知難免,讀者諒而教之,幸甚幸甚!

民國二十五年三月 孫錫洪 寫于東京

目次

緒論

1. 定性分析	1
2. 儀器	1
3. 器皿之清淨	2
4. 溶液之調製	2
5. 生澱	2
6. 濾過	5
7. 沈澱物洗滌上之注意事項	6
8. 酸性及鹼性試驗	8
9. 試藥	8
10. 實驗法規	8

第一編 陽離子(金屬根)

陽離子分屬概論	9
I. 普通元素之分屬	9
II. 稀有元素之分屬	11
III. 分屬練習(分屬表,分屬圖)	11
第一章 第一屬(氯化銨屬)	14
第一節 預備試驗	14

A.【分離】氯化物之生成及其溶解度(15) BiCl_3 , SbCl_3 之加水分解(15) Pb^{++} 之分離(16) Ag^+ 與 Hg_2^{++} 之分離(16)

B.【確認試驗】 Pb^{++} 之確認(16) Ag^+ 之確認(17) Hg_2^{++} 之確認(17)

第二節 正式試驗..... 18

已知試料之分析(18) 未知試料之分析(18) 分離檢出表——第一表(第一屬)(18) 分離檢出圖——第一圖(第一屬)(20)

第三節 第一屬之總括與化學理論..... 21

關於 HCl 之處理(21) 關於 Pb^{++} (21) 關於 Ag^+ (23) 關於 Hg_2^{++} (23) 電化列(24)

第二章 第二屬(硫化氫屬)..... 26

第一節 預備試驗..... 26

A.【分離】硫化氫之作用(27) 銅類與錫類之分離(27) Hg^{++} 之分離(28) Pb^{++} 之分離(28) Bi^{+++} 之分離(29) Cu^{++} 與 Cd^{++} 之分離(29)

B.【確認試驗】 Hg^{++} 之確認(30) Pb^{++} 之確認(30) Bi^{+++} 之確認(30) Cu^{++} 之確認(31) Cd^{++} 之確認(31)

第二節 正式試驗..... 31

已知試料之分析(31) 未知試料之分析(32)

第三節 預備試驗..... 32

A.【分離】硫化氫之作用(32) 多(黃色)硫化銻之作用(33) 硫代鉍鹽遇鹽酸之分解(33) As^{+++} , As^{++++} 之分離(34) Sn^{++++} 與 Sb^{+++} 之分離(34)

B.【確認試驗】 As^{+++} , As^{++++} 之確認(35) Sb^{+++} , Sb^{++++} 之確認(35) Sn^{++} , Sn^{++++} 之確認(36) Sb 與 As 之識別(36) Sn^{++} 與 Sn^{++++} 之識別(37)

第四節 正式試驗..... 37

已知試料之分析(37) 未知試料之分析(38) 分離檢出表——第二表 A (銅類)(38) 分離檢出表——第二表 B (錫類)(40) 分離檢出

圖——第二圖 A (銅類)(41) 分離檢出圖——第二圖 B (錫類)(42)	
第五節 第二屬之總括與化學理論.....	43
I.【銅類】 硫化物之生成與溶解積(43) 硫化物之生成與酸之溫度(45) 關於 H_2^{++} (46) 關於 P_2^{++} (46) 關於 Bi^{+++} (47) 關於 Cu^{++} (48) 關於 Cd^{++} (48) $S_2O_2N_2H_4$ 之生成(49) $On(ON)_4^=$ 與 $Od(ON)_4^=$ 之錯度(49)	
II.【錫類】 H_2S 對於 As^{+++} , As^{++++} 之作用(50) $(NH_4)_2S_x$ 之作用(51) 關於 As^{+++} , As^{++++} (52) 關於 Sb^{+++} , Sb^{++++} (53) 關於 Sn^{++} , Sn^{++++} (54) Sb 與 Sn 之另一分離法(55)	

第三章 第三屬(硫化鉍屬)..... 57

第一節 預備試驗..... 57

I.【障害物質】 磷酸離子不存在時之情形(58) 磷酸離子之影響(58) $PO_4^{=}$ 之除去(58) Ca 類之試驗(59) $PO_4^{=}$ 之試驗(59)

II.【鐵類與鋁類之分離】 NH_4OH 之作用(60) H_2S 之作用(61) 沈澱物之溶解(61) $NaOH$ 之作用(62) Na_2O_2 之作用(63)

A.【分離】 III. 鐵類—— Mn^{++} 之分離(63) Fe^{+++} 之分離(64) Co^{++} 與 Ni^{++} 之分離(64) IV. 鋁類—— Al^{+++} 之分離(65) Zn^{++} 與 Cr^{+++} 之分離(65)

B.【確認試驗】 Mn^{++} 之確認(65) Fe^{++} , Fe^{+++} 之確認(66) Co^{++} , Co^{+++} 之確認(66) Ni^{++} 之確認(67) Al^{+++} 之確認(67) Cr^{+++} , Cr^{+++} 之確認(67) 硫, 過氧化氫試驗(68) Zn^{++} 之確認(68)

第二節 正式試驗..... 68

已知試料之分析(68) 未知試料之分析(68) 分離檢出表——第三表 A (鐵類與鋁類之分離)(69) 分離檢出表——第三表 B (鐵類)(70) 分離檢出表——第三表 C (鋁類)(72) 分離檢出表——第三表 D ($PO_4^{=}$ 之除去)(76) 分離檢出圖——第三圖 A (鐵類與鋁類之分離)(73) 分離檢出圖——第三圖 B (鐵類)(74) 分離檢出圖——第三圖 C (鋁類)(75)

第三節 特殊試驗.....	76
Fe^{++} 與 Fe^{+++} 之識別(76) Cr^{+++} 與 Cr^{+++} 之識別(77)	
Mn^{++} 與 Mn^{+++} 之識別(77) Co^{++} 與 Co^{+++} 之識別(77)	
第四節 另一分離法.....	78
分離表——第三表 a (第三屬)(78) 分離圖——第三圖 a (第三屬)(79)	
第五節 第三屬之總括與化學理論.....	80
生澱與分屬(S0) PO_4^{3-} 之影響及其除去(S0) H_2S 之逐去與 NH_4OH 之存在(S1) NH_4OH 之過剩度(S2) NiS , CoS 之溶解(S3)	
兩性作用之利用(S3)	
I.【鐵類】關於 Mn^{++} (S3) 關於 Fe^{++} , Fe^{+++} (S5) 關於 Co^{++} , Co^{+++} (S6) 關於 Ni^{++} (S7) 關於 Zn^{++} (S8)	
II.【鋁類】關於 Al^{+++} (S9) 關於 Cr^{+++} , Cr^{+++} (90) 關於 Zn^{++} (92) 關於第三屬之另一分離法(93)	
第四章 第四屬(碳酸銨屬).....	95
第一節 預備試驗.....	95
A.【分離】碳酸鹽之生成及其溶解度(95) MgCO_3 之分離(96) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之作用(96) Ba^{++} 之分離(96) Sr^{++} 與 Ca^{++} 之分離(97)	
B.【確認試驗】 Ba^{++} 之確認(97) Sr^{++} 之確認(98) Ca^{++} 之確認(98) 鹼土類鹽之溶解度(98)	
第二節 正式試驗.....	98
已知試料之分析(99) 未知試料之分析(99) 分離檢出表——第四表(鹼土類)(99) 分離檢出圖——第四圖(鹼土類)(100)	
第三節 第四屬之總括與化學理論.....	101
關於 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 之處理(101) 關於 Ba^{++} (102) 關於 Sr^{++} (103) 關於 Ca^{++} (104)	
第五章 第五屬(可溶性屬).....	105

第一節 預備試驗.....	105
【分離及確認試驗】 Mg^{++} 之分離與確認(105) K^{+} 之分離與確 認(106) Na^{+} 之分離與確認(103) NH_4^{+} 之確認(107)	
第二節 正式試驗.....	107
未知試料之分析(107) 分離檢出表——第五表(第五屬)(108) 分 離檢出圖——第五圖(第五屬)(109)	
第三節 第五屬之總括與化學理論.....	110
NH_4^{+} 之逐去(110) 關於 Mg^{++} (111) 關於 K^{+} (112) 關於 Na^{+} (112) 關於 NH_4^{+} (113) 陽離子分屬法概觀表(114) 陽離子 分析法概觀圖(第六圖)(115) 陽離子分析一覽表(116)	

第二編 不使用硫化氫之陽離子分析法

第一章 分屬法.....	118
分屬概觀表.....	119
分屬概觀圖(第七圖).....	120
第二章 分離及檢出法.....	121
分離檢出圖——第七圖 A(硫酸屬).....	122
分離檢出圖——第七圖 B(氫氧化物屬, A 類).....	124
分離檢出圖——第七圖 C(氫氧化物屬, B 類).....	125
分離檢出圖——第七圖 D(兩性屬).....	127

第三編 陰離子(酸根)

陰離子分屬概論.....	129
第一章 第一屬(硫酸鹽屬).....	132
【預備試驗】 第一屬試驗概觀表.....	132
【特性試驗】 1. CO_3^{2-} 之試驗(133) 2. HCO_3^{-} 之試驗(133)	

3. SO_4^{2-} 之試驗(134) 4. CrO_4^{2-} 之試驗(134) 5. PO_4^{3-} 之試驗(135)
 6. F^- 之試驗(135) 7. SO_3^{2-} 之試驗(136) 8. BO_3^{3-} 之試驗(137)
 9. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之試驗(138) 10. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 之試驗(138) 11. SiO_3^{2-} 之試驗(138)
 12. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 之試驗(138)

第二章 第二屬(氯化物屬).....140

【預備試驗】 第二屬員試驗概觀表.....140

【特性試驗】 1. Cl^- 之試驗(140) 2. Br^- 之試驗(141) 3. I^- 之試驗(141)
 4. S^{2-} 之試驗(142) 5. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之試驗(143) 6. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 之試驗(143)
 7. SCN^- 之試驗(143) 8. ON^- 之試驗(144)

第三章 第三屬(硝酸鹽屬).....145

【預備試驗】 第三屬員試驗概觀表.....145

【特性試驗】 1. NO_3^- 之試驗(145) 2. NO_2^- 之試驗(146) 3. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 之試驗(147)
 4. ClO_3^- 之試驗(147) 5. MnO_4^- 之試驗(148)

第四章 陰離子之分離及檢出表.....149

分離表——第六表.....149

預備檢出表——第七表.....150

分離檢出表——第八表(第一屬).....151

分離檢出圖——第八圖(第一屬).....152

分離檢出表——第九表(第二屬).....153

分離檢出圖——第九圖 A(第二屬).....155

分離檢出圖——第九圖 B(第二屬).....156

陰離子分析上之注意.....157

第四編 系統分析

第一章 溶液之調製.....161

液體試料.....161

固體試料.....161

第二章 固體試料之預備試驗.....163

1. 氮之檢出.....163

2. 揮發酸之檢出.....163

3. 有機物之檢出.....163

4. 磷酸離子之檢出.....164

第三章 固體試料之溶解與分解.....165

A.【非金屬試料】 1. 含存有機物者(165) 2. 不存有機物者(165)

B.【金屬試料】.....167

C.【陰離子分析試料之調製】 1. 鹽(167) 2. 礦石(167)

第四章 陽離子分析總括.....168

1. 第一屬.....168

2. 第二屬.....168

3. 第三屬.....168

4. 第四屬.....169

5. 第五屬.....169

分屬概觀表.....170

第五章 陰離子分析總括.....171

互相障害.....171

由 CO_2 , H_2S 檢出 $\text{CO}_3^{=}$, $\text{S}^{=}$171

1. 第一屬.....172

2. 第二屬.....172

3. 第三屬.....172

第六章 陰離子分析概要 173

1. 氧化性陰離子之檢出.....	173
2. 還元性陰離子之檢出.....	173
3. 由混合物中檢出 SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^-	174
4. 由混合物中檢出 CNS^- , Cl^- , Br^- , I^- ,	174
5. 由混合物中檢出 NO_3^- , NO_2^-	175
6. BO_3^{3-} 之檢出.....	175
7. AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} 之檢出.....	176
8. CO_3^{2-} , S^{2-} 之檢出	176
陰離子分析概觀表.....	176

第五編 試藥及試液之調製

第一章 試藥之調製.....179

1. 酸及鹼之溶液.....	179
2. 鹽之溶液.....	180
3. 其他溶液.....	182
4. 固體試藥.....	183
5. 特殊試藥.....	184

第二章 試液之調製.....186

1. 陽離子試液.....	186
2. 陰離子試液.....	187

第六編 附錄

第一章 固體試料之乾式試驗.....189

1. 木炭上的吹管試驗.....	189
------------------	-----

II. 吹管試驗 A, B	190
III. 焰色試驗	192
IV. 溶球試驗	193
V. 玻璃封管試驗	194
VI. 焰之溫度及溫度之標準	195
第二章 結晶系	197
I. 等軸晶系	197
II. 正方晶系	197
III. 六方晶系	198
IV. 斜方晶系	198
V. 單斜晶系	199
VI. 三斜晶系	200
VII. 同形	200
檢鏡圖	201
固體試料色澤一覽表	205
第三章 元素之所在	207
普通元素之產出所在	207
週期律與各元素含有礦物表	211
第四章 溶解度	218
一般難溶性鹽之溶解積常數	218
金屬硫化物准可完全生成之最大酸度	222
第五章 氧化及還元機能	224
氧化性物質與其氧化機能	224
還元性物質與其還元機能	225
原子價表	226
電化列表	233

電離度表.....	238
氫離子濃度.....	235
pH 比例尺.....	236
液性之強弱.....	237
第六章 主要酸鹼液之比重濃度對照表	236
1. 甲醇(酒精).....	238
2. 鹽酸.....	239
3. 硝酸.....	240
4. 硫酸.....	242
5. 濃硫酸.....	244
6. 磷酸.....	244
7. 醋酸.....	245
8. 氨水.....	246
9. 氫氧化鈉.....	247
10. 氫氧化鉀.....	248
11. 濃酸及氫氧化鋁.....	249
12. 婆美換算比重表.....	250
第七章 陽離子反應表	252
第八章 陰離子反應表	263
第九章 重要分子式之中英名稱對照表	270
第十章 定性分析應備器物表	294

原子週期表.....	卷首
萬國原子量表.....	卷首
溶解度表.....	卷末

定性分析化學

緒 論

1. 定性分析 (Qualitative analysis)★

定性分析是件用化學理論而檢定一切物質成分性質之專門學科，先由陽離子 (Cation, positive ion 即金屬根 [Metal radical]) 分析着手，再作陰離子 (Anion, negative ion 即酸根 [Acid radical]) 分析，繼而學習系統的分析。

註 NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Ag_2CrO_4 等，其中能成陽離者係 Na^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} , Cu^{++} , Ag^+ ；成陰離子者係 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, CrO_4^{--} 。

2. 儀器 (Apparatus)

各種儀器 (圖 1)，各俱特效用度。通硫化氫氣體時宜用錐瓶 (Erlenmeyer flask)，急速蒸發宜用燒杯 (Beaker) 置於鐵絲網上加熱，如欲蒸發乾涸時，則用磁製蒸發皿為宜。普通定性分析上應備器物如第六編第八章列表所載。

3. 器皿之清淨

整淨器皿與徹底理解實驗方法，爲分析上求正確迅速之第一要件。故實驗所用一切器具應預爲清淨之。玻璃器皿可用 Clearing mixture (濃硫酸中混和重鉻酸鉀粉末) 將其全部潤溼，數分鐘後，用自來水沖洗，再以蒸餾水洗淨之。

4. 溶液之調製

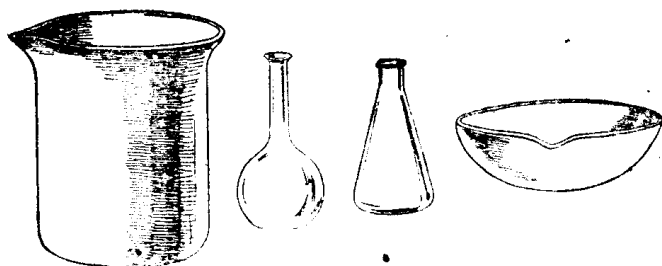
關於固體試料之溶解詳述於第四編內。所與試料溶液爲酸性(用石蕊紙試驗)時，以氨水中和之。次加鹽酸待石蕊試紙呈紅色爲止。此時若使用硝酸，則第二屬員分離之際，障礙硫化物的生澱；若使用硫酸，鉛及鉍成硫酸鹽而沈澱。然使用鹽酸，則僅第一屬員成爲氯化物而生澱。

鉍根，應取最初之試料少許檢出之。

5. 生澱 (Precipitation)

沈澱劑應充分添加至生澱完結爲度，故必須在其上層澄液或濾液中試加沈澱劑數滴，確定生澱是否完成。若加之過剩太甚，則不但溶液之容積過大，分析結果亦反有所誤。例如難溶性之 PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2 如遇 HCl 量過

圖 一 器 皿

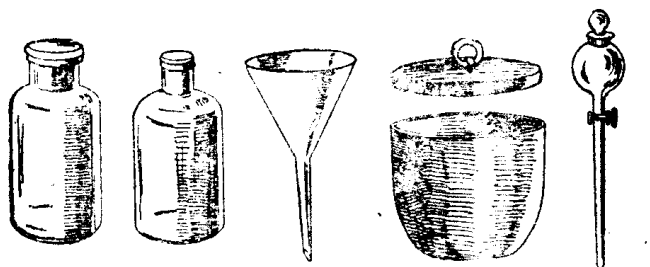


燒 杯

平底燒瓶

錐 瓶

蒸 發 皿



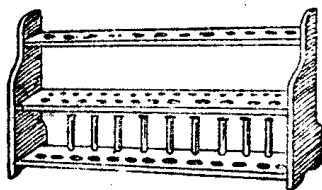
寬口瓶

細口瓶

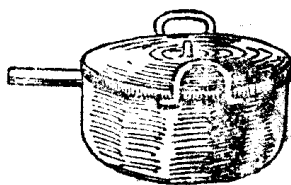
漏 斗

增 場

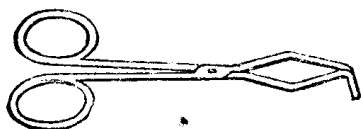
分液漏斗



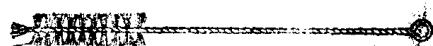
試 管 架



沸 瓶



坩埚鉗



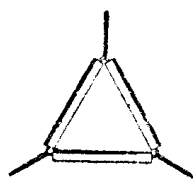
刷 子



煤氣燈



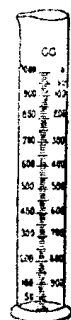
三腳架



泥三角



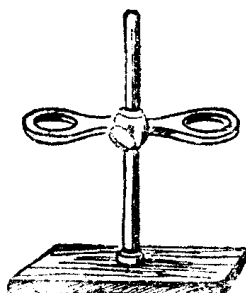
比重計



量筒



木塞榨壓鉢



漏斗架



杵 鑽