

大學叢書

無機定性分析化學

Noyes and Swift 著
藍春池 余大猷 譯

商務印書館

大學叢書



無機定性分析化學

Noyes and Swift 著
藍春池 余大猷譯

商務印書館

無機定性分析化學內容提要

本書係根據斯威夫特(E. H. Swift)就已故諾耶斯(A. A. Noyes)所著「無機定性分析化學」(A Course of Instruction in the Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances) 1946 年的增訂第十版譯出。

全書分一、二兩編：第一編課程指導，包括實驗及實驗習題；第二編系統分析，包括陽離子成分及陰離子成分的各組分析。分析手續詳明嚴密，習題內容豐富精闢。主要的特色，是附註中對手續注意點和應用原理有詳盡說明，適於學習定性分析者多方面的參考。

本書不僅可供高等學校教學採用，亦可作為一般中等學校教學的參考書。

大學叢書

無機定性分析化學

藍春池 余大猷譯

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一號

中國圖書發行公司發行

商務印書館上海廠印刷

◆(58433)

1953年7月初版 版面字數308,000

印數1—5,000 定價¥20,000

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

前 言

這譯本的原文是 1946 年出版，由 Ernest H. Swift 就已故 Arthur A. Noyes 所著 *A Course of Instruction in the Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances* 的第九版重寫增訂成為第十版。Noyes 氏的定性分析自第一版問世以來，一直是這方面的重要著作，因為它對於依據化學平衡定律及有關原理應用於元素的偵查及手續操作的理由，能作嚴格而詳細的敘述，特別是手續的附註及實驗習題，精闢而周密，確是分析化學的一本主要參考書。近年來在化學分析方面，雖然已趨向於半微量定性分析，但所用基本原理和操作過程，還是大致和大量的相同，這本書並未因此而降低其價值；而且本版有些地方，已注意到半微量的分析法和採用離心機的分離了。本書的分析，從任何多量(500 毫克)成分中檢查任何少量(1 毫克)成分的存在，頗為可靠；又提供了定量的滴定，能用定性分析法約略估計某些元素的存在量，將定性貫徹到定量中去，更是切合現代的要求。書中證實試驗多有改進；對陰離子的分析法，增加不少材料，將全部改寫，使其適於系統分析；在每一手續之前，幾乎都先作扼要討論，讓讀者明瞭實驗內容。至於特殊方法的介紹，如溶解試樣建議用高氯酸，銀組分組試劑改用氯化銨，銅組及錫組的分開使用硫化鉀，又對偵查氧化性及還原性陰離子等，都有獨到之處！

關於學習本課程的方法，原著者提出：(1)在實驗前先研究每組系統分析簡表及每一手續的討論，以求了解實驗概要及所包括的主要化學反應，必要時可進行課堂討論，這時對詳細手續和附註，可不必十分

注意：(2)其次取一已知溶液按照第一編第一章實驗舉行分析，同時參考有關的附註；(3)然後進一步研究附註，並準備第一編第二章有關習題的解答；(4)最後依照第一編第一章實驗分析一個或數個未知溶液。

Noyes 氏第九版定性分析化學，原由我們翻譯，由商務印書館出版，根據第十版修訂的工作，在一年前就由我們和該館商洽進行，但新版內容變動大半，材料增加不少，實際上等於重譯，又因學校裏功課和學習較忙，不能從速譯出；其間復因“化學”雜誌陸續發表化學名詞草案，譯後又將一部分譯名改正一番，費去不少時間。原書中的錯誤亦發現多處，如有將所註手續第幾及附註第幾的數字弄錯等，都代予更正，又有些不應當用體積數字之處，也換算成重量數字；比較不易明瞭的計算，譯者則作簡單的譯註，希望讀者另外參考一些無機分析原理書籍，求得原理與實驗貫通，尤其在解答習題時更為需要。書中的編、章、節，是爲了內容分明起見，由譯者編定的。本書譯稿謄寫、校對和編索引，多承余虹鈺同志協助，在這裏附誌謝忱。我們學識淺薄，錯誤自所難免，深盼專家和讀者同志多多指教！

一九五二年夏 譯者於上海軍醫大學化學科

目 次

第一編	課程指導	1
第一章	實驗	1
第一節	一般指導	1
第二節	術語定義——本書所用物質質量及濃度的化學單位	4
第三節	陽離子成分的偵查(實驗 1—35)	8
第四節	非高熱煨製品中陰離子成分的偵查(實驗 36—52)	22
第五節	天然物及高熱煨製品中陰離子成分的偵查(實驗 53—54)	26
第六節	偵查陽離子成分溶液的製備(實驗 55)	26
第七節	未知物的完全分析	26
第二章	實驗習題	28
第一節	陽離子成分的偵查	28
第二節	非高熱煨製品中陰離子成分的偵查	47
第三節	天然物及高熱煨製品中陰離子成分的偵查	52
第四節	偵查陽離子成分溶液的製備及未知物的完全分析	53
第二編	系統分析	55
第一章	無機定性分析的一般討論	55
第二章	陽離子成分的分析	58
第一節	分析試樣溶液的製備(手續 1—6)	58
第二節	分組	89
第三節	鉍組的沈澱及分析(手續 11—14)	92
第四節	硫化氫組的沈澱,硫化氫組分開為銅組及錫組(手續 21—23)	109
第五節	銅組的分析(手續 31—37)	127
第六節	錫組的分析(手續 41—49)	142
第七節	磷酸鹽的偵查(手續 50)	157
第八節	硫化銨組的沈澱,鐵及錳的分開,鎳組及鋁組的分開(手續 51—57)	160
第九節	鎳組的分析(手續 61—67)	180

第十節 鋁組的分析(手續 71—75)	182
第十一節 碱土組的分析(手續 81—89)	200
第十二節 碱組的偵查及分析(手續 91—94)	212
第三章 陰離子成分的分析	217
第一節 一般討論	217
第二節 一般指導(手續 100)	218
第三節 分析溶液的製備(手續 101)	220
第四節 某幾組的初步試驗(手續 102—105)	225
第五節 分組	230
第六節 硫化物、氫化物及亞硫酸鹽的偵查(手續 111—114)	232
第七節 亞鐵氰化物及鐵氰化物的偵查(手續 121—122)	239
第八節 鹵素各成分的分析(手續 131—136)	243
第九節 含氧鹵素陰離子的偵查(手續 141—142)	250
第十節 碳酸鹽組的分析(手續 151—157)	254
第十一節 硫酸鹽及氟化物的偵查(手續 161—162)	259
第十二節 在碳酸鈉溶液中硝酸鹽、亞硝酸鹽、硼酸鹽及醋酸鹽的偵查(手續 171—174)	265
第十三節 經碳酸鈉處理後的殘渣分析(手續 181—183)	270
第十四節 原物質中碳酸鹽的偵查(手續 191)	274
附錄	276
I. 溶解度表	276
II. 克分子還原電位表	279
III. 酸類及鹼類的電離值表	281
IV. 絡離子離解常數表	282
V. 常見元素的原子量表	283
VI. 試劑製備表	284
VII. 試液製備表	289
VIII. 設備表	291
索引	293

系統分析簡表

I. 分析試樣初步試驗及處理,陽離子成分所用分析試樣溶液的製備	57
II. 陽離子成分的分組	88
III. 銀組的沈澱及分析	91
IV. 硫化氫組的沈澱,硫化氫組分開爲銅組及錫組	108
V. 銅組的分析	126
VI. 錫組的分析	141
VII. 硫化銨組的沈澱,鐵及錳的分開,鎳組及鋁組的分開	159
VIII. 鎳組的分析	179
IX. 鋁組的分析	191
X. 碱土組的分析	199
XI. 碱組的分析	211
XII. 某幾組陰離子成分的初步試驗	224
XIII. 陰離子成分的分組	229
XIV. 硫化物,氰化物及亞硫酸鹽的偵查	231
XV. 亞鐵氰化物及鐵氰化物的偵查	238
XVI. 鹵素各成分的分析	242
XVII. 磷酸鹽組的分析	253
XVIII. 在碳酸鈉溶液中硝酸鹽,亞硝酸鹽,硼酸鹽及醋酸鹽的偵查	264
XIX. 經碳酸鈉處理後的殘渣分析	269

附 表

I. 溶液的製備.....	70
II. 數種模範的電解質的活動性係數.....	98
III. 數種硫化物的溶度積.....	110
IV. 普通元素在各種硫化物分開中的作用.....	111
V. 銀組及硫化氫組元素在強碱溶液中的作用.....	118
VI. 硫化銨組及碱土組元素在各種氫氧根離子(及氫離子)濃 度溶液中的作用.....	161

無機定性分析化學

第一編 課程指導

第一章 實驗

第一節 一般指導

初步工作 照所發給的儀器單（如附錄中所寫出的）清檢櫥內儀器，看它是否和單上所寫的相符合，並簽名在單上。

製備需用儀器 洗瓶 如圖 1 製備一洗瓶，一般適合的容積為 1 升，這樣可免使用時經常加水。又準備數個容積較小的瓶，用來裝熱水或特殊溶液。裝熱溶液的瓶，頸部包有石棉層或軟木，或繞一層隔熱粗線也可。所用燒瓶必須是抗耐性玻璃，瓶塞和橡皮管（高級品質）應當沒有用過的。拿三角銼截下二段適當長度的玻管。（直徑 6 毫米一段用作嘴吹水，一段引水出外。）管的兩頭，都要燒成圓滑狀（叫做用火磨光）。當彎曲玻管時：放管在燈焰中，燈焰加有裝備，使焰成翼狀，旋轉加熱，等到熔化變軟，然後和緩變成一定形狀。引水出外一段的尖嘴製備法：在離一頭不遠處燒熔，再引長成毛細管，冷卻，在相當長度處截斷。這段的一頭，在穿過木塞後，變成如圖 1 式樣，它的末一頭幾乎接近瓶壁，便於引出瓶中僅存少量的水。兩管上部的彎曲度：管裝入塞內後，用口吹的一段的和水出口一段的管，應當同在一直線上。

已經高熱過的玻管完全冷卻後，用水潤濕塞上的孔，和緩用力將管穿過塞上的孔，爲了避免玻管破碎而刺傷手指，可取手巾摺疊後包住玻管，拉在接近塞處，然後旋轉插入。當可拉到管的下一頭露出部分時，立即拉住這部分向下拉出達到相當位置。

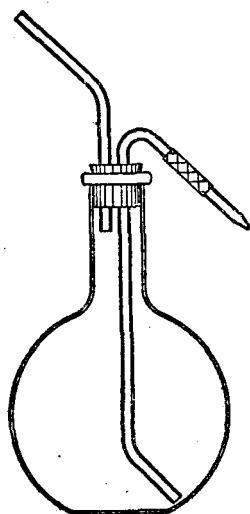


圖 1 洗瓶。

檢驗洗瓶，不讓它有漏氣處，尖嘴噴出的水，應當是一直而細並且是繼續不斷的水流。噴水不細，可放管在焰中燒軟後，將管嘴謹慎壓小。又爲了要求柔韌，出水管口可裝上一長 5—8 厘米的橡皮管。

攪棒 取一玻棒(直徑 3—4 毫米)，至少截下三支攪棒，它的長度由 10—25 厘米，棒的兩頭放在焰中燒成圓滑狀，否則將劃傷容器的內壁，以致沈澱結晶在縫隙裏而不易移去。棒的一頭有較寬的平頭，製備法是將這一頭燒熱，在一熱金屬板上壓成平頭，這種玻棒對於用溶劑溶解固體時，可用這一頭來壓散固體。另外製備一玻棒，把它的一頭 15—20 毫米長彎曲約成 40° ，彎曲的一頭也壓成平頭狀，這種玻棒適用於從濾紙上遷移沈澱到其他盛器中。如果棒頭上裝有 2—3 厘米長的純橡膠橡皮管而膠合其他一頭(叫做澱帚)，就便於取下器壁上的沈澱。

滴管 滴管很廣用於量取或加注少量容積的試劑，或用在以少量容積的水來洗淨沈澱。這管應當製備二支，它的製法：用內徑 6—8 毫米及長 10—15 厘米的玻管加熱。(長度必須如此，以免溶液吸入橡皮乳頭內。)一頭引長成毛細管，另一頭的開口處在加熱時用銼刀尖頭使它張開，這樣確實能夠套上橡皮乳頭。垂直拉起滴管，決定這管含有液體多少滴數是 1 毫升(最好約 30 滴)，在 1 毫升容積處，用銼刀做一記號。

用滴管時務須注意不使溶液和橡皮乳頭接觸。滴管使用後，取下橡皮乳頭，應當立刻先用自來水沖洗，再用蒸餾水洗乾淨。

學習指導 未作下列各實驗之先，研究有關手續前面的表格（或其他指定的參考材料）。如果在進實驗室前，全部了解實驗目的及慎重佈置工作，實驗工作進行必較快速而收效顯著。當作實驗時或完成後，要研究有關實驗手續後面的註：實驗做完後，研究有關實驗所包含的習題——“實驗習題”（本編第二章）。這些習題或是解答寫出，或是預備在教室中討論，由導師指定。

記錄冊指導 在科學工程界，一完全而正確的實驗工作記錄，確實是一基本重要的事。有關係的幾項簡明規定寫在下面：

（1）使用永久性裝訂記錄冊，所有有用的恰當數據、觀察及情況，立刻用墨水筆記錄。鉛筆寫的不能持久，可能被抹去或者改變，以致對確實的結果反而引起懷疑。不准使用零散紙張。又原來記錄比較爲了清楚而謄寫的有價值。

（2）記錄日期，明白註出。這點對於解釋後來效應或決定實驗結果，都是常常重要的，至於實驗工作，有引起專利事項的，日期這項更是確實重要。

（3）實驗記錄，要求詳細。首先顯著的寫明標題，其次敘述實驗目的。記錄不僅限於一切度量，而要對於全部實驗情況，像溫度等項，初時看來似乎無甚重要，但實在足以影響結果及結論。手續方法應當力求陳述明白，依靠這樣，任何其他有經驗的人，都可以按照實驗而得到相同的結果，或者立刻知道他所得的結果和原來的不同，它的原因在那裏？儀器圖解很有價值，並且節省地位。對於多量數據的記錄，可採取表格式將度量直接記入較易於了解而節省的地位，必須明白表出所有數據的涵義，決不可事後憑了記憶胡亂解釋。

(4) 記錄全部實驗,不可從記錄冊中撕下紙張。有缺點的實驗,應當指出它的原由和其錯處。——這種記錄,才能引起對記錄冊的信任。

(5) 完成一實驗後,立刻擇要記錄結果,並做出可能的結論。日後如事實上需要提出參考或解釋數據時,這工作能夠節省了許多時間。

定性分析實驗室工作的適宜記錄方式,是將記錄冊每頁上分成手續、觀察及結果三欄,結果一欄內並且包括所有重要反應式。記錄固然要求完全,但是簡明而扼要,才是符合清楚的目的。

普通操作的指導 進行定性分析各種操作的詳細指導,在各手續後面註內隨了它的需要而出現。學生普通在試驗時,開始是分析溶液,這類指導事項,多數寫在手續 11 的後面。爲了使各項指導易於參考起見,在索引中操作一項下面指明各操作所在頁數。這些指導事項,必須在進行操作之前全部了解。

手續數字的排定 系統分析中各手續,都標明數字,在使實驗指導及各參考資料更於簡明易查。但數字並不是連續不斷的,每一分析段落或每一組,它的手續數字的個位數都從 1 開始,例如陽離子分析溶液的製備,手續是由 1—6,銀組的分析,手續是由 11—14。這種排定法,對於各手續數字,易於聯系。(譯註:本版每一手續重複見到兩次,對於分析操作方法的手續第幾,本書印成粗體字;對於分析討論及說明的手續第幾,就不是印成粗體字,這樣比較醒目些。)

第二節 術語定義——本書所用物質質量及濃度的化學單位

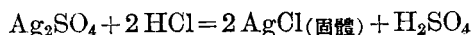
分子式量、克分子及當量 純化學物的重量用它的分子式表示,叫做分子式量,容易從分子式及各元素的原子量計算得到。分子式量與原子量及分子量相似,都是基本相對數值,取氧的原子量 16.0000 做標準。但是慣例用符號代表元素,用分子式代表化合物,它的絕對重量單

位爲克(或其他單位),它的數量等於原子量或分子式量。例如 Ag_2SO_4 分子式量爲 311.82, 由 $(2 \times 107.88) + 32.06 + (4 \times 16.00)$ 而得, 又 1 (克)分子式量即爲 311.82 克。

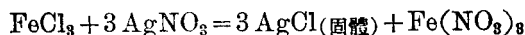
一純化學物的一克分子式量,指其化學式的克數,於是各類化學物(一物質包含每特種的各分子,或各類分子)的一克分子量,指其分子式的克數。這量常稱做 1 克分子,其分子式要看分子中所含各原子的性質及數目而決定。

化學式與分子式及分子式量與分子量是有區別的:因爲一純化學物常包括各類化學物,有氣體、液體、固體或溶解各狀態,這等形態有時含有二種以上各類化學物。例如水,氣態的分子爲 H_2O , 但在液態的分子式大部爲 H_4O_2 或更較複雜;又如硝酸,氣態的分子爲 HNO_3 , 但在水溶液中,其分子大部分離解爲 H^+ 與 NO_3^- 兩離子。氣態或揮發時不分解的純化學物,它的化學式常用其氣態時分子中所含原子成分表示,這等物質的分子式量也就是氣態時的分子量。

各物質互相反應的量稱做當量,採取一原子量或 1.0080 克的氫爲標準,任何其他物質一當量,是指這物質和含有氫多少分量的氫化物反應量。如果化合物中不含有氫,其當量就間接由這化合物和一含有氫多少分量的氫化物的反應量而決定。例如下面反應



Ag_2SO_4 一分子式量含二當量,因爲 1 Ag_2SO_4 和 2 HCl 作用成 AgCl , 所以 Ag_2SO_4 一當量爲 $\frac{1}{2} \times 311.82$ 或 155.91 克。又如下面反應

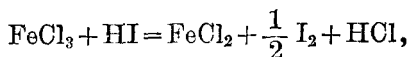


FeCl_3 一分子式量含三當量,因爲 1 FeCl_3 和 3 AgNO_3 作用,而

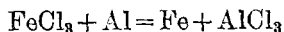
① 關於氫游子(hydronium ion)的討論,參看手續 3。

3AgNO_3 是和 3HCl 作用的。

物質有二類模範的反應，特別重要——複分解及氧化與還原。同一物質常有時為複分解反應，有時也為氧化與還原反應，對於複分解當量及氧化與還原當量，應該要有區別。在上面一反應和下面的比較，知道 FeCl_3 一複分解當量為其氧化與還原當量的三分之一，在下面一反應中



FeCl_3 的氧化與還原當量顯然為 1。又在



一反應中，1 分子式量的 FeCl_3 為 3 當量。由此可見一物質的當量不能單獨決定，須要看它的反應如何！

濃度單位 濃度可用多種不同單位表示，須要將慣例所用的說明，以免今後混淆。濃度通常分為兩種：(一) **體積濃度**，指每單位體積的溶劑或溶液中所含某物質的分量；(二) **質量或重量濃度**，是指每單位質量的溶劑或溶液中所含某物質的分量。在分析化學上偏重體積度量或體積濃度，它的單位是升^②。本書中體積濃度有克式量(formal)，符號為 F ；重量克分子(molal)，符號為 M ；或當量(normal)，符號為 N 等。

一克式量溶液，是指每升溶液中所含某化合物 1 克分子式量，僅對這物質整個存在的分量而言，並非指其存於溶液中某種特殊分子或離子。

① 上面方程式是依反應物的重量或計量關係(stoichiometric relation)寫成分子式樣。如追究其平衡反應效應原因，應當用離子方程式，這類方程式的寫法指導，參看實驗 8 的註。

② 升是米制中體積單位，指純水 1000g 在其最大密度的溫度(即 4°C)及一氣壓下所佔的體積。1 毫升(ml)並不全等於 1 立方厘米(cc)，後一種從長度而來，是每邊長都為 1 厘米的立方體，1 ml 等於 1.000027 cc。

一重量克分子溶液，是指每升溶液中①所含特殊分子或離子 1 克分(離)子量。例如每升溶液中含硫酸氫鈉(NaHSO_4) 12.006g (NaHSO_4 分子量等於 120.065)， NaHSO_4 為 0.1 克式量；依據近代學說，硫酸氫鈉完全電離為鈉 Na^+ 及酸式硫酸根(HSO_4^-)兩離子， $[\text{Na}^+]$ ②為 0.1 M，而 HSO_4^- 離子一部分電離為氫(H^+)及硫酸根(SO_4^{2-})兩離子，按照測定結果，溶液中 H^+ 及 SO_4^{2-} 為 0.034 M， HSO_4^- 為 0.066 M。

一當量溶液是指每升溶液中所含某化合物 1 克當量重量。上面已經說過，同一物質有幾種當量重量，要看它的反應如何，因此一當量溶液濃度，不能單獨決定，除非溶液中的反應明顯了解，很可能引起混亂，所以有反對採用這一單位的；但在化學物計量計算中，應用當量及當量溶液大為便利，本書全部系統手續中，試劑關於複分解反應的一律用當量濃度，如果可能發生混淆之處，就用克式量濃度。

重量克分子濃度對於討論到質量作用，如在質量作用公式解釋中，宜用來表示特殊化學物的離子或分子存於溶液中的濃度。

重量濃度用每 100g 溶液中所含溶質的克數或重量百分數表示。

所用試劑的濃度 後面各手續所用試劑的濃度，常特別標明。多數手續成功的重要條件，依靠適當調整各有關反應物的濃度，所用試劑的指定濃度，按照附錄的指導製用，下面是一般有用的規定：

酸類或鹼類的稀溶液指 6 當量濃度，濃溶液是常用未經沖淡的商品。

① 這裏應指出的，慣例多用體積克分子濃度 (molar) 一名詞，表示每升溶液中所含溶質的克分子數，及重量克分子濃度一名詞，表示每 1000 克溶液中所含溶質的克分子數，這樣，克式量及重量克分子濃度間不須要有區別；但用(體積)克分子濃度及重量克分子濃度表示體積及重量濃度，將和用當量濃度來表示體積濃度有所混亂，所以有更確定的用重量克式量(weight-formal)或重量當量(weight-normal)來表示重量濃度(不很用於分析上)。

② 括號用來表示括號內特殊化學物的克分子濃度。

鹽類溶液常指 1 當量溶液 (複分解當量); 有些手續也需供給較濃的試劑。

試液的製備是指定的陽離子或陰離子每毫升中含有 10 毫克的分量。

第三節 陽離子成分的偵查

實驗 1. 關於當量、濃度及溶解度效應的原理。

研究本章第二節及手續 11 討論。

(a) 製備 3 N NH_4Cl 溶液約 20 ml, 並在記錄冊中記載它怎樣製成?

用兩試管, 每管中恰量入 10 ml (手續 11 的註) Pb^{II} 試液 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], 用滴管加入 3 N NH_4Cl 溶液於第一管內, 每次滴下三滴, 直到搖動這混合物還有沈澱存留為止; 記載 NH_4Cl 所用的體積。依法也加 NH_4Cl 溶液於第二管內。從兩管所用 NH_4Cl 的平均體積, 約略計算當首先有永久性沈澱造成前, 這時溶液中鉛離子及氯離子的克分子濃度; 又計算氯化鉛 (假定所用鹽係完全電離) 的離子濃度乘積數值。求出這乘積和手續 11 討論中溶度積 (溶解度乘積) 數值的比。將 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 及 NH_4Cl 混合物靜置 3 分鐘, 觀察結果並解釋。每管中再多加 2 ml 3 N NH_4Cl , 再觀察結果並解釋。倒 10 ml 水於第一管, 而倒 10 ml 6 N HNO_3 於第二管; 間歇搖動兩管 2—3 分鐘, 再記錄並解釋結果。

用同等分量 NH_4NO_3 代替 HNO_3 而重做這試驗, 有怎樣結果?

(b) 用兩試管各加入 0.1 ml (3 滴) 銀試液, 2 ml 水及 0.1 ml 3 N NH_4Cl , 再加 4 ml 6 N HNO_3 於一管, 及 4 ml 6 N HCl 於另一管, 振動混合物, 觀察和記載結果並解釋。

① 陰向離子的氧化狀態用羅馬字標明 (參看附表 IV 註 1)。