

137129



大學叢書

定性分析化學

上 冊

特勒威爾著

曾廣典 陳善晃重譯



商務印書館出版

25054



大學叢書

定性分析化學

下冊

特勒威爾著
會廣典 陳善晃重譯



商務印書館出版



書 號 8539.85

定價人民幣 55,000 元

大學叢書
定性分析化學

上 冊

特 勒 威 爾 著
曾廣典 陳善晃重譯

商務印書館出版

大學叢書

定性分析化學

下 冊

特勒威爾 著
曾廣典 陳善兄 重譯

商務印書館出版

(353985)

大
學
教
育

定性

化學(全二冊)

Qualitative

Chemistry

原著

P. Treadwell

英譯

E. Hall

重譯

陳善晃

出版

商務印書館

發行

商務印書館發行公司

發行

中華書局

印刷

商務印書館印刷廠

★ 版權所有 ★

1939年1月初版
1951年8月7版

定價人民幣55,000元

(滬)5301-7300

目次

光譜圖	卷首	萬國原子量表(1933)	卷末
-----------	----	--------------------	----

第一篇 普通原理

定性及定量分析	1	氧化作用與還原作用	37
濕法反應	1	電動序及還原電位	48
電離學說或離子化論	4	共同離子之效應	58
普通電解質之電離值	11	加水分解	61
離子之命名	12	兩性電解質	66
固體與液體間之平衡	13	酸類及鹽基類之檢試 指示	
化學平衡及質量作用定律	15	劑之理論	68
一種固體與二種液體間之平		膠態溶液	71
衡	19	酸類之蒸發	73
濃度改變對於電解質電離之		過濾及洗滌沉澱	75
效應	20	乾法反應	76
溶度積	23	金屬之分組	86
錯離子	33	實驗室試藥	90
離子之反應	36	反應靈敏度之測定	96

第二篇 金屬之反應(陽離子)

第五組 鹼金屬組		鈉	114
鉀	107	鉍	120

鎂.....	127	無磷酸鹽存在時第三組各金屬之分析.....	255
第五組各金屬之分析.....	132		
第四組 鹼土類金屬		第二組 硫化氫組金屬	
普通之特殊反應.....	137	汞.....	258
鈣.....	138	鉛.....	270
鋇.....	145	鉍.....	277
鋇.....	147	銅.....	282
第四組各金屬之分析.....	151	鎳.....	293
分光鏡分析.....	155	砷.....	296
第三組 硫化銨組金屬		銻.....	317
鋁.....	168	錫.....	327
鉻.....	176	金.....	343
鐵.....	189	鉑.....	348
鈾.....	204	金與鉑之析離.....	353
鈦.....	209	第二組各金屬之分析.....	354
鈺.....	216	第一組 鹽酸組金屬	
鎳.....	230	銀.....	364
鈷.....	238	汞(亞汞化合物).....	364
鋅.....	246	鉛.....	364
第三組金屬與鹼組金屬及鹼土組金屬之析離.....	251	第一組各金屬之分析.....	369

第三篇 酸組成或陰離子之反應

酸之分組.....	371	硫氰酸.....	414
第一組		有鹵素及氰化物存在時硫氰	
鹽酸.....	373	化物之檢試.....	417
遊離氯.....	380	有硫鹽化物存在時鹵素之檢	
次氯酸.....	382	試.....	417
氫溴酸.....	386	鉍氰酸.....	420
遊離溴.....	388	第二組	
氫碘酸.....	390	亞硝酸.....	421
遊離碘.....	394	硫化氫(氫硫酸).....	428
鹽酸, 氫溴酸及氫碘酸同時		硫.....	434
存在之檢試法.....	396	醋酸.....	435
有氰化物存在時鹵素之檢試.....	398	氰酸.....	438
氫氰酸.....	399	次磷酸.....	441
氰.....	405	氫氰酸.....	443
有機物中氮之檢試.....	405	第三組	
有鹵素酸, 亞鐵氰酸, 鐵氰酸		亞硫酸.....	444
及硫氰酸存在時氫氰酸之		碳酸.....	450
檢試.....	406	高碳酸.....	454
亞鐵氰酸.....	407	硼酸.....	455
鐵氰酸.....	411	過硼酸.....	459

草酸.....	460	有亞硝酸存在時硝酸之檢試.....	504
酒石酸.....	464	氯酸.....	506
檸檬酸.....	469	鹽酸, 硝酸, 氯酸(三者共存 之檢試.....	508
亞磷酸.....	472	過氯酸.....	510
偏磷酸或二縮原磷酸.....	475	高硫酸.....	512
焦磷酸或三縮二原磷酸.....	477	過硫酸(卡羅氏酸).....	514
碘酸.....	479		
第四組		第六組	
磷酸.....	482	硫酸.....	515
磷.....	489	氫氯酸.....	517
硫代硫酸.....	494	氫氯矽酸.....	522
有硫化氫存在時亞硫酸及硫 代硫酸之檢試.....	498	第七組	
第五組		矽酸及偏矽酸.....	524
硝酸.....	500	矽酸鹽之分類.....	525
		矽.....	531

第四篇 系統分析

物質為固體及非金屬.....	535	法.....	553
初步檢驗.....	535	金屬(陽離子)之檢驗.....	557
物質之溶解.....	542	酸組成(陰離子)之檢驗, 特 勒威爾法.....	562
溶解度表.....	543	酸組成(陰離子)之檢驗, 諾	
使不溶於酸之物質變成溶液			

斯法.....	566	物質爲一種液體.....	577
一種金屬或齊(合金).....	576		

第五篇 稀有金屬之反應

第五組		鈹, 鐳	615
鈹.....	581	鈾.....	616
鈷.....	583	鈾.....	616
鋰.....	585	鈾.....	619
鈉, 鋰, 鉀, 鈷及鈾之檢試	587	鎳.....	621
第四組		鈾.....	623
鐳.....	590	第二組	
第三組		鈾.....	630
鈹.....	591	鈾.....	633
鈾.....	594	鈾.....	636
鈾.....	598	鈾.....	640
鈾.....	604	鈾.....	642
鈾.....	605	鈾.....	646
鈾.....	607	鈾.....	649
鈾, 鈾, 鈾, 鈾, 鈾, 鈾, 鈾		鈾.....	652
.....	607—608	鈾.....	655
鈾.....	609	成酸組	
鈾.....	613	鈾.....	658

鉍.....	661	檢試金屬組成之方法大綱.....	669
鈳.....	661		

第六篇 課程教授法大綱

實驗室筆記簿.....	691	實驗室實驗.....	695
必需器具.....	694	課室工作.....	697
西文索引			725

定性分析化學

第一篇 普通原理

分析化學，包括一切用以測定化合物（或化合物之混合物）組成之手術，可別爲定性分析 (qualitative analysis)，及定量分析 (quantitative analysis)。

定性分析，論及測定物質組成性質之法；而定量分析，則論及物質組成比例之法。

欲求識別某一物質，常藉他種已知性質之物，使之變成有顯明性質之新化合物。此種變化，謂之化學反應 (chemical reactions)；而用以起化學反應之物，則謂之試藥 (reagents)。

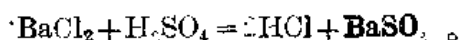
化學反應，可別爲溼法 (wet way) 及乾法 (dry way) 兩種。茲分別論之。

I 溼法反應

爲適合定性分析之目的，僅有吾人感官易覺之反應，方爲可用。如某種反應之發生，須 (a) 由於沈澱之生成；(b) 由於顏色之改變；(c) 由於氣體之放出而知之。換言之，即定性分析，多賴視覺，因所用反應，

類皆能見者也。臭覺，亦可為鑑識多數物質之助。如硫化氫、氰化氫、溴、二硫化碳，及多種其他物質之汽，皆具有特殊之氣味，嗅之易覺。然此種氣體，間有毒者，故嘗試其氣味時，最好用手在所試物上盪揚少許汽而聞之。如此，則汽達於鼻孔時，已為多量之空氣稀釋矣。味覺，有時亦用之。惟恐毒物危險，故用之者少。觸覺，亦有少許之助，如石墨之有特殊油滑感覺，古柯鹼 (alkaloid cocaine) 及其他類似物之麻醉舌部，或刺激眼瞼收縮等是。

當氯化鋇之水溶液與稀硫酸混合，則生白色晶形之硫酸鋇沈澱：



以任何可溶性鋇鹽溶液代替氯化鋇，或以任何可溶性硫酸鹽溶液代替硫酸，均可得化學成分相同之沈澱。

加少許硝酸銀於氯化鋇之水溶液中，可生白色厚結之氯化銀沈澱，暴露光中，其色變黯，



用鹽酸或任何其他氯化物代替氯化鋇，或用任何其他可溶性銀鹽代替硝酸銀，亦可得相同之氯化銀沈澱。

依此類推，一切酸類之水溶液，皆呈某種特性。如使藍石蕊變紅，碳酸鹽分解起泡，及金屬溶解等是。此種所謂酸性，乃由於酸中之氫所致，其作用與他種化合物中之氫大不相同也。

鹽基類，由於所含氫氧根(OH)之故，亦呈某種特殊反應，即鹽基之水溶液，可使紅石蕊變藍，及與酸中之氫化合成水是也。

故酸類、鹽基類及鹽類之水溶液所呈之特殊反應，由所溶物質之全

部所致者少，而由其組成所致者多。此點極為重要，因其可使吾人試驗溶液之組成，而與他種組成之存在，無甚關係也。如鎂之試驗，無論其為氯化物或為硝酸鹽，均可同法試之。又如氯之試驗，無論其存在鹽酸中或其他氯化物中，均可用同試藥試之。此種情形，殊足注意，因化合物之化學性質與其組成性質之總和，常不相同。例如：水為一種化合物，所呈之化學性質與氫或氧之性質不同。碘化鈉之性質與金屬鈉及遊離碘之性質，完全不同。氯酸鉀之性質與其所含鉀、氯、氧之性質，完全不同。然酸類、鹽基類及鹽類之水溶液，則確呈加合性質(additive properties)，即氯化鈉在溶液中所呈性質，為任何鈉鹽之鈉所呈性質，加上任何其他氯化物之氯所呈性質。由此，可假想一種酸之水溶液，最少必含有酸之氫，其情形與任何他酸之水溶液相同；而一種鹽基之水溶液，最少必含有鹽基之氫氧根，其情形與任何他鹽基之水溶液相同；而金屬及非金屬鹽類之水溶液，不論原有鹽之性質如何，其情形亦皆相同。意即酸、鹽基或鹽溶解於水，在某程度內，皆可分解為較小之單位。

酸類、鹽基類及鹽類之水溶液，不僅化學性質如此，即物理性質亦顯示其組成存在之情形，一若各自獨立反應者焉。如糖水之沸點，較純水為高，而冰點，則較純水為低；且知其沸點之增高及冰點之降低，皆與所溶物質之分子數成比例。此種定則，對有機物溶解於有機溶媒之溶液，確為如此，故可為測定分子量之用。然若用為測定酸、鹽基或鹽之分子量，則所得之數，常覺過小。換言之，即從酸類、鹽基類或鹽類之沸點或冰點研究，顯示酸、鹽基或鹽之原有分子，已有多少分解為較原有分子為小之單位矣。

最後，電之性質，亦可證明此觀點。蓋物質對電流作用不同，已為吾人所熟悉，即有能傳導電流者，有不能傳導電流者。金屬為良導體，而硫則為非導體。再者，導體又分為兩類。金屬屬於第一類，其導電時除該物變熱外，並無任何變化。而第二類導體，主要者為酸類、鹽基類及鹽類之水溶液。一方導電，同時即生化學變化，其分解所成之產物，可在各電極得之。

電離學說或離子化論

(Theory of electrolytic dissociation or ionization)

設將巖鹽或純水放入電池兩極間，則電流不通，以鉑絲置此電路中亦不發光，因固體巖鹽及純水，皆為非導體，即皆為非電解質也。然設將巖鹽溶於純水，然後再將溶液置於兩電極間，則鉑絲發光。此示鹽之溶液，為電之良導體，即為一電解質矣。由此，可證明溶解非導體巖鹽於非導體水中，前者已發生重大變化。對於一切酸類、鹽基類及鹽類，均得相同結果。在無水狀態，皆為非電解質，在水溶液中（註一），即為電解質。此現象用1887年亞倫尼亞斯（Arrhenius）（註二）之電離學說，易解釋之。根據此學說，則一切電解質，在水溶液中，均可局部分解為帶有電荷之原子，或原子團，謂之離子（ions）；而電離之程度，則依溶液之稀度而增加，達於極大稀度時，實際上可視為全部電離（註三）。無論何種稀度，其離子與未解離分子之間，均有一定之化學平衡狀態存在。

（註一）在熔融狀態時亦為電解質。

(註二) Z. Phys. Chem., 1, 631。

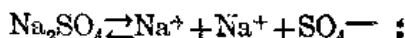
(註三)電離作用，因稀度而增加之普通定則，亦有例外。例如，氯化鈉在一升中含有 60 克之水溶液，則呈不完全電離，而其電離之程度，依溶液濃度增加者與依稀度增加者恰同。故氯化鈉之濃溶液與極稀者，同呈完全電離之狀態。參考 Noyes and MacInnes, J. Am. Chem. Soc., 42, 239 (1920); Latmer and Redbush, Ibid., 42, 1423 (1920)。

當非電解質巖鹽溶解於水中，其解離則依下反應式：

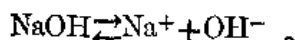


分解為帶陽電荷之鈉離子，及帶陰電荷之氯離子。

一切酸類、鹽基類及鹽類，幾似巖鹽。如硫酸鈉可依下列反應式解離為：



氫氧化鈉，則解離為：



由此電離學說觀之，則電解之現象，可簡單說明如下：設將電源兩極插入電解質中，則電極一端為帶陽電性之陽極(anode)，而他端則為帶陰電性之陰極(cathode)。陽電極排斥陽電離子(陽離子)，吸引陰電離子(陰離子)；後者與陽極接觸後，即失其陰電荷而變為中性析出(註一)。在陰極方面，則陽電離子(陽離子)向之放電，發生同樣情形。至於兩電極中和之電量，則由電源供給，故此進程可永續不斷。

在一價離子之一克原子量上之電荷為 96,500 庫倫(coulombs) (註二)；在二價離子之一克原子量上之電荷為此數之二倍；在三價離子上，則為此數之三倍。故在陰極沈積一克原子量之銀，經過溶液之電，需 96,500 庫倫；同時，在陽極方面，即有一當量之陰離子放電。一庫倫者，