

半微量定性分析

(修訂本)

葉治鑣著

中國科學圖書儀器公司
出版

半微量定性分析

(修訂本)

葉治鑄著

中國科學圖書儀器公司
出版

內容介紹

本書自經 1943 年初版以來，久為學術界所推重，歷年行銷甚廣，用作教本者尤多。茲經著者重行修訂，對於陰游子之分析系統作更深切之試驗與研究，因此將第四章中陰游子之分析程序大部改寫。

此書本以實驗為中心，隨實驗進度討論基本原理之較佳編制，仍未更動。

半微量定性分析(修訂本)

著者 葉 治 鎬

出版刷者 中國科學圖書儀器公司
上海延安中路 537 號 電話 6545

總經售 中 國 圖 書 發 行 公 司
版權所有 ★ 不可翻印

C. 6—0.10 25 閱 498 面 每千冊用紙 20.52 令

新定價 ¥ 33,800 1952 年 2 月初版 0001—3,000
1953 年 5 月 3 版 5001—7,000

序

余歷年來教授化學，輒覺定性分析實習，消費材料藥品，為量獨多。在科學猶當萌芽時期，百物尙未臻自給自足階段之我國，每年漏卮，當屬不少，心竊憂之。後聞 Feigl 在奧國創用有機試劑，作斑點反應試驗，以代替用之大量定性分析，成績斐然，不禁心嚮往焉。因於一九三五年開始搜集教材，採購藥品，準備一試。惟欲覓一書以作教本，在當時竟一無所得，蓋所有關於微量分析之著作，不但於分析原理，頗多略而不及，即檢驗方法，亦漫無系統，以之作日常檢驗規程則可，以之作實習教本，則均非所宜。因是躊躇未即改用新法者又數年。

及美國 Engelder 等所著之半微量定性分析一書出版，竊喜教本之已有，急不暇擇，即於 1939 年秋，在國立上海醫學院試用此法。所有儀器，均由余設計定製，所費不過千數百元。迨學期終了之後，估計材料藥品之消費，較歷年平均數值，約可節省二千元，學生損失賠償之減少亦相稱。至於時間之經濟，則更非舊法所可比擬。是以半微量定性分析方法，確有其優異之處，其值得吾人之介紹與提倡，自不待言。所惜者，Engelder 等所著之書，缺點甚多，雖不久即有修正版之發行，但仍瑕瑜互見，未可稱盡善盡美之作。故良好之教本，仍付闕如。

1940 年秋，國立上海醫學院借華東聯合大學實習室授課，余因我

友顧翼東君之介紹，得識葉君治鑑。葉君在東吳大學教授化學，垂十餘年，於分析化學，尤多心得。余與葉君之實習室適相對，朝夕過從，因得不時就教於葉君，益佩其造詣之深。遂促其自編一中文半微量定性分析教本，供我國各大學之用。葉君有感於需要之殷，即於授課之餘，欣然從事，歷時載餘，寒暑無間：當此書尚未完全脫稿之前，葉君曾出其練習分析部分，供余試用於同德醫學院，結果異常美滿。蓋葉君之著是書，於分析原理，則敘述務求正確；於有機試劑所起之複雜化學反應，則深感參考材料之尋求非易，特廣為搜集，詳為解釋；於驗證方法，則就其個人之經驗與心得，大都一種游子，選用二法，一取其靈敏可靠，一取其所用試劑之平凡易得，庶幾設備較簡之學校，亦有藥品可供應用，法至善也。余深信此書之問世，將於我國化學教學史上，開一新紀元。因於書成之日，略書數語，樂為之介紹與我國化學界同仁焉。

鄭蘭華

一九四二年五月

自序

定性分析之完善教本，在昔當推諾愛氏(A.A. Noyer)教授之名著。此書對於實驗程序釐訂系統，詳細嚴謹，有條不紊，而且註釋精湛，其習題尤饒有教育的價值，洵不愧為此部門中之一大權威著作。緬懷前賢，私衷嚮往。惜諾翁已與世長辭，自一九二二年九版以還，未能隨時代之演進，加以修訂，未免遺憾耳。

自奧國 Pregl 開微量分析(Micro Analysis)之先河，數十年來，應用顯微鏡分離及檢驗之方法，均有顯著之進步。嗣後 Feigl 經十七載之研究，又產生一種特別新穎之技術，曰點滴反應法(Spot Tests)。其法介於大量與微量之間，一切驗證，均以點滴之試料在磁板、玻片、或反應紙上施行之，但不藉顯微鏡之助，故可稱為半微量分析(Semi-Micro Analysis)。此法之優點：(1)極少量之試料，常法所不能分析者，往往仍得藉以達其目的，(2)試法靈敏，結果比較精確，(3)分離、洗滌、蒸發等手續簡易，時間經濟，工作效率增加，(4)藥品材料消耗，減至什一以下，(5)儀器設備簡單，一部分極易自製，學生損失賠償減少，(6)實驗室中絕無硫化氫毒氣瀰漫之患。且也藉小巧玲瓏之儀器，分析涓滴之溶液，此種精妙之技術訓練，最足使人養成整潔精細之習慣，其教學的效果，尤非大量方法所能企及。故半微量分析發展後，有功於專題研究與化學工業殊非淺鮮。Emich 教授昔嘗有言，“點滴試法為將來之定性分析”。時

代推移，斯言今已成爲事實矣。近年國人亦漸知重視，丁緒賢教授且爲文提倡，不遺餘力（科學，第廿五卷，第一、二期），余敢信不出數年，國內必將普遍採用也！

近數年來，關於半微量之著作，正如雨後春筍。惟雜誌中發表者，大都片段零星之方法。Feigl一書，博大精深，允稱偉構，惜乎整個分析系統，付之缺如，不合教本之用。Nieuwenberg之書，失之太簡。Engelder等三氏之傑作，自一九三六年初版後，風行一時，

此書引用點滴反應於傳統的分析系統而編爲教本，取材新穎，自屬特別可取之處。然而其缺點亦頗不少。雖不久即有修訂版問世，然綜觀全書，內容簡淺，尤以實驗程序，需要改革之處尚多。

作者在十餘年前，以 A. A. Noyes 為實驗教本時，即已試用 diphenylcarbazide、aluminon、p-nitrobenzene-azo-resorcinol 等有機試劑爲確證之助，且曾自行製備，對於其靈敏獲有深刻印象。嗣後寫“無機定性分析”一書，歷時數載，徒以干戈擾攘，未遑整理付梓。一九三八年秋，東吳大學遷滬復課，始改用半微量分析。當初雖用 Engelder等所著教本，但同時指定若干極佳之參考書（見本書第 67 頁）爲理論方面之補充材料。實驗方面則自編分析程序（以英文油印）。學生分析未知溶液之成積，均一一記錄。如其統計結果，發現程序中弱點，即反覆試驗，研究改善。如是者三載，凡試用六次。最後寫成中文，由國立上海醫學院化學系主任鄭蘭華教授油印二百份，分發東吳及同德兩校學生共計一百九十餘人作實驗教本，結果堪稱滿意。鄭君憲惠付梓，故編爲專書，以付剞劂。

定性分析學程之主要鵠的，在使學生對於基本原理有透切之研

究，且養成其運用實驗方法以解決問題之能力。本斯旨趣，此書編制以實驗工作為中心，與理論相輔而行。全書內容，計分(1)緒言，(2)實驗教程，(3)陽游子之分析，(4)陰游子之分析，及(5)系統分析五章。分析程序力求縝密可靠。每組分析，各列一表，使其分離步驟，一目了然；表後依次列舉各游子之驗證，並以字母與表中銜接，以求簡明；其次附以細註，不厭求詳。學者苟能嚴格遵照指示而行，勿掉以輕心，當不難獲致良好之結果也。每組實驗應作一研究問題觀，而以教室討論緊承其後。每組之末，列有若干習題，其中難易不一，且多涉及平衡常數之計算題，以便採用者得較廣之選擇範圍。著者深信，電解質溶液中種種平衡關係，惟有見諸實驗室真實問題之應用，加以教室中反覆討論，並藉定量的習題，以數字精密計算與實驗結果相印證，乃能使之深入學者腦海焉。

實驗教程一章，不僅對於實驗工作及研究方法，作簡括之指示，且將實驗技術擇要分條說明。微量技術，對於未來之科學家，日益重要，殆屬無疑。

陽游子之分析程序，略與傳統的大量系統相似，惟數處重要之分離步驟，已根據著者數年來之研究與經驗，加以改良。至若驗證方法之革新，指不勝屈，要皆屢經試用，而成效可觀者。曩昔最易失去之游子，如汞、鋸、砷、錫、鍺、鋅、鈷、鎂等，今用此法，錯失之機會絕鮮矣。

關於陰游子之分析，每苦無適當之系統。一九三八年春，作者避地鄂中，曾取 Dobbin & Ljung 二氏之綱領 (J. Chem. Edu. 12, 586, 1935)，加以修改擴充，釐訂一較為完善之系統。嗣後數度試用，迭經研究改進。一九四〇年 Engelder 等之書再版，亦已採用

此較佳之系統，不謀而合。系統分析一章，對於固體試料之分析方法，敍述綦詳。希望手此一編者，無論在學校、研究院、工廠、以及試驗機關，能利用此簡速靈敏之新方法，對於普通分析問題，應付裕如。吾人主張在系統分析時，先陰游子而後陽游子；且藉簡單之反證試法，推測某某陰游子是否有存在之可能，因而使分析工作化為簡易，甚或不待分析之勞，即可確定為何種酸根焉。

複雜之有機反應，在大學二年級未曾讀過有機化學之學生，不易索解，確亦事實。然此不足為病。須知吾人引用若干非常靈敏之有機試劑，旨在補助尋常相當靈敏之無機反應，以證實各個微量或近於微量之游子耳。即使不用有機試劑，祇須將試料增加，（例如練習分析時，陽游子之總量可由 5 毫克增至 10 毫克乃至 20 毫克），亦未嘗不可獲致滿意之結果。至於分析化學之重要原理，本書幾羅致無遺，惟在教者之善為誘導，讀者之細心體會耳。

吾國科學瞠乎人後，專科以上之教授，率採用西文課本，此實講求學術之一大障礙。蓋專賴外國文字為研究之工具，而其國之科學能發達普遍者，未之有也。半微量分析之完善教本，殊不多覩，國內出版者尤絕無僅有。故敢不揣謬陋，於授課餘閒，夙興夜寐，歷時載餘，編次成書。區區之意，冀於化學教育前途，有微末之貢獻耳。全稿雖一再修改，但恐謬謬之處，仍所難免，尚希海內學者賜予指正。

本書稿成，承吾師潘慎明教授及同事顧翼東教授分別讌校，裨益非淺。鄭蘭華教授於本書之付梓，贊助尤多。鍾淇英女士贍寫全稿。謹誌數語，以表謝忱。

葉治鑄

一九四二年七月

修 訂 版 序 言

自一九四三年此書出版以來，瞬已八載。歷經用作教本，頗覺程序中有若干亟須改進之處。然人事栗碌，每欲修訂，而因循未果。現在國內學校採用為課本者，日見增多，益感修訂工作，刻不容緩。

陽游子之分析系統，本較為嚴謹，故可能改進之處不多。僅於數處驗證方法之未盡妥善者，稍事修改，或逕行刪去，而代以較為靈敏可靠之試法，俾錯失之機會減少。

一九四八年夏，作者曾將陰游子分析系統，作如下之研究：(1)測定在實驗狀況下，加入某種分組試劑後，如欲察見沉澱，每種陰游子之最低濃度，每毫升須有若干毫克(mg. ml^{-1})。蓋由此可以窺知所選之分組試劑，是否能使該組陰游子之沉澱，實際臻於完全，俾與他組陰游子嚴密分離。(2)測定每一陰游子之各種檢驗方法之靈敏度而比較之，俾可採擇其較為靈敏可靠者。(3)根據上述試驗研究結果，將陰游子之分析系統，重行釐訂，以冀分析未知溶液時，雖有較多之他種陰游子存在，欲試出微量之任何一種陰游子，不感困難。

著者曾配合多種“未知溶液”，其所含陰游子之種類與多寡，各各不一，照上述修改後之程序，加以分析。結果證示：苟以含陰游子之總量約 20 毫克之溶液（或稱取固體試樣 40 毫克），加以分析，則任何陰游子，如其含量不遠較 0.2 毫克為小，通常可以試出。但亞

硫酸根及醋酸根爲例外；亞硫酸根之最低量爲 0.5 毫克，而醋酸根則須有 2 毫克以上。換言之，藉此半微量之陰游子系統，分析固體混合物時，任何一種陰游子，若其含量不遠較 0.5 % 為少，通常不難試出。

此修改後之陰游子程序曾經分發

讀定性分析之學生二百餘人，作爲實驗教材。茲於修訂本書之機會，將陰游子分析程序，重寫一遍。

此書編制，本以實驗爲中心，隨實驗之進度，討論其涉及之基本原理。作者深信，此爲合乎教學原理之較佳編制，故一仍其舊，不擬變更。

隨時代之演進，分析化學，雖不絕革新，然分析系統，以及驗證方法，恐永難達到理想的完善之境。此書改編既竟，仍有未盡愜意之處。尙望海內學者，不吝指教。

葉治鑄

一九五一年六月

目 錄

第一章 緒 言

定性分析 ······	1	靈敏度 ······	5
定性分析之方法 ······	2	基本原理 ······	7
半微量分析 ······	4		

第二章 實驗教程

實驗技術 ······	9	實驗報告 ······	30
預備工作 ······	26	研究方法 ······	30
實驗須知 ······	27	實驗進度表 ······	32

第三章 陽游子之分析

總論 ······	35	第二組(B)銅組陽游子之反應及檢驗法 ······	79
陽游子之分組 ······	37	汞 ······	79
第一組 鹽酸組		鉛 ······	81
分析法提要 ······	40	銻 ······	82
第一組陽游子之反應及檢驗法 ······	42	銅 ······	85
銀 ······	42	鋨 ······	91
亞汞 ······	47	第二組(B-C)硫化氫組之分析 ······	95
鉛 ······	54	第二組(B)銅組之分析 ······	99
第一組(A)鹽酸組之分析 ······	60	第二組(B)銅組分析之習題 ······	105
第一組分析涉及之原理 ······	65	第二組(C)錫組各游子之沉澱與分離 ······	110
第一組(A)分析之習題 ······	68	第二組(C)錫組游子之反應及檢驗法 ······	112
第二組 硫化氫組		砷 ······	112
分析法提要 ······	71		
第二組之沉澱與分離 ······	74		
第二組(B)銅組各游子之分離 ······	78		

銻	120	第三組(E)鋅組之分析	193
錫	124	第三組分析涉及之原理	198
第二組(C)錫組之分析	130	第三組(D-E)分析之習題	204
第二組分析涉及之原理	135	第四組 碳酸銨組	
第二組(C)錫組分析之習題	139	分析法提要	207
第三組 氨氧化銨與硫化銨組		第四組之沉澱與分離	208
分析法提要	144	第四組(F)鹼土金屬游子之反應及檢驗法	213
第三組(D-E)之沉澱與分離	146	鋇	219
第三組(D)鐵組游子之反應及檢驗法	150	鈸	220
鋁	150	鈣	221
鉻	155	第四組(F)碳酸銨組之分析	222
鐵與亞鐵	161	第四組分析涉及之原理	226
亞錳	165	第四組分析之習題	228
第三組(D-E)氨氧化銨與硫化銨組之分析	169	第五組 易溶陽游子組	
第三組(D)鐵組分析之習題	174	分析法提要	232
第三組(E)鋅組各游子之沉澱與分離	177	鎂	234
第三組(E)鋅組游子之反應及檢驗法	178	鉀	239
鎳	178	鈉	241
钴	182	銨	243
鋅	187	第五組(G)易溶陽游子組之分析	246
第四章 陰游子之分析			
總論	256	碳酸根	262
陰游子之分組	258	草酸根	261
第一組 硝酸鈣組		氟根	266
第一組之沉澱與分離	261	亞硫酸根	269
第一組陰游子之反應及檢驗法	262	亞砷酸根與砷酸根	272

目 錄

3

磷酸根	274	第四組 硝酸銀組	
硼酸根	276	硫代硫酸根	324
矽酸根	279	硫代氯酸根	326
酒石酸根	283	碘根	328
第一組(H)硝酸鈣組之分析 .	286	溴根	331
第一組陰游子分析之習題 . .	293	氯根	334
第二組 硝酸鋇組		第四組(K)硝酸銀組之分析 .	336
硫酸根	296	第四組陰游子分析之習題 . .	340
鉻酸根與重鉻酸根	298	複游子與涉及複游子之平衡 .	344
第二組(I)硝酸鋇組之分析 .	299	涉及複游子之習題	352
第二組陰游子分析之習題 . .	301	第五組 易溶陰游子組	
第三組 硝酸鋅組		氯酸根	355
第三組之沉澱	303	醋酸根	357
硫根	304	亞硝酸根	379
氟根	309	硝酸根	362
亞鐵氟根	313	第五組(L)易溶陰游子組之分	
鐵氟根	315	析	366
第三組(J)硝酸鋅組之分析 .	317	第五組陰游子分析之習題 . .	370
第三組陰游子分析之習題 . .	320	氧化還原理論	371
		氧化還原習題	386

第五章 系統分析

I 固體試料之系統分析 . . .	391	5. 礦石及煅製品中酸根之	
A. 試料之初步檢驗	391	分析	410
初步檢驗之習題	395	陰游子分析之習題	412
B. 陰游子之分析	396	C. 陽游子之分析	414
1. 陰游子試液之製備 . .	397	1. 陽游子分析溶液之製備	416
2. 陰游子之反證試驗 . .	400	2. 陽游子之系統分析 . .	419
3. 陰游子之系統分析 . .	406	陽游子分析之習題	427
4. 碳酸鈉處理後其渣滓中		D. 不溶性物質	429
陰游子之檢驗	408	II 合金之系統分析	43

半微量定性分析

分析程序 ······	437	敏捷微量分析法 ······	443
合金中磷、硫、矽之檢驗 法 ······	439	分析程序 ······	445
III 溶液之系統分析 ······	440	A. 水溶液組 ······	445
		B. 酸溶液組 ······	451

附 錄

1. 應用儀器表 ······	458	7. 離解常數 ······	476
2. 試劑之製備 ······	459	8. 標準氧化電位 ······	476
3. 練習試液之製備 ······	466	9. 溶度表 ······	478
4. 未知溶液之配給 ······	469	10. 對數表 ······	482
5. 游離常數 ······	470	11. 國際原子量表 ······	492
6. 溶度積常數 ······	473		

第一章

緒言

定性分析

分析化學所討論者，爲測求物質組成之方法。以性質言，可區別爲定性與定量二種。前者之目的，在求知一物質之含有何種成分，而後者則更進而精密鑑測每種成分之多寡。但欲精密測定一物質含有成分之多寡，必先求知其所含之成分爲何。故定性分析必先於定量分析。有時僅藉定性分析已足辨認試料之爲何物。例如分析一固體晶形物質，如測知有多量之 Na^+ 與 Cl^- 及微量之 Ca^{++} 與 Mg^{++} ，則所試者爲不純之食鹽無疑矣。分析一純物質時，觀察其若干體性及化學反應後，往往即可加以證實。然混合物之分析，每須先使其成分分離，然後可以驗證之。

在以前傳統的定性分析學程中，僅對於化學反應及分析“未知物”之方法，一再研習，循環不已。此誠可使學者嫰熟多數化學上之事實以及分析技術，但對於普通原理，殊未加以應有之注意。晚近教學之趨勢，暗示原理較事實與方法更爲重要，蓋普通原理不特爲分析化學之骨幹，且爲整個科學之基礎也。故在現代化之學程中，應以實驗室工作爲中心，再藉習題之應用，教室中討論，對於普通原理反覆研究，並擴大而發揮之，使成爲嫰熟而有用之工具。吾人雖謂定性分析一科，專爲闡明電解質溶液之基本原理及化學平

衡而設，亦未嘗不可。

定性分析之方法

在普通定性分析中，物質之辨認，大都賴其游子之反應。例如鑑定氯化鉀之固體，可將其溶解於水，取其溶液之一部，以稀硝酸酸化後，再加硝酸銀。白色凝乳狀沉澱不溶於稀硝酸者，示有 Cl^- 游子。另取其溶液之一部，加入 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑少許。黃色沉澱示有 K^+ 游子。然則此固體之爲氯化鉀，似已證實無疑矣。

分離(separation)。初學者往往以爲每種游子，有一直接試法“direct test”，加入某種特效試劑(specific reagent)，即可判別其是否存在。最近二十年來化學家確亦不絕努力，從事研究，以尋求極度靈敏之試劑及特效之反應，俾於任何他種游子存在時，可用以驗證某游子，而不受干礙。在此方面研究工作，最著者當推 Gutzeit, Tananaev, Denige's, Heller, Krumholz, Van Nieuwenberg, Feigl 諸氏，而尤以 Feigl 之貢獻爲最大。不幸迄至最近，真能適合此種條件之試劑，爲數尙屬寥寥。故一種反應，每感不足證示某一游子之存在，通常必須經數次反應之反覆驗證。例如遇硝酸銀能生白色沉澱，誠爲氯游子所具之化性。然生成白色沉澱，尚不足證實氯游子之是否存在，緣其他多種難溶之銀鹽亦有沉澱之可能也。反之，若溶液中有氨，則雖有氯游子，氯化銀或亦不能沉澱而出。以硝酸使溶液變成酸性，可使氨變爲銨游子，並阻止數種銀鹽(由弱酸所衍生者)之析出，而避免其妨礙。然仍有若干陰游子，如 CN^- 、 CNS^- 及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ，雖在稀硝酸溶液中亦能析出銀鹽之白色沉澱，而與氯游子混淆。因此，檢驗氯游子時，除非