

136359

鐵
機
定
性
分
析

3421
4334

mark
Böck

中華民國廿六年六月一日補裝

3207

版 權 所 有
不 准 翻 印

(500)

：無機定性分析：

編著者 裘 奎

出版者 盛 際 唐

發行者 中外圖書公司

經售處 學生書店

開明書店

生活書店

書局

靜安寺路七四九號
電話三〇七二四

3421:10
4334:40
2:10
2:40

1:10
1:15
2:45

3421
4323
13635
13.2

序

普通化學之材料衆多而授課時間短促，故關於無機化學性質，無從細究，而化學上基本原理，亦缺乏練習。定性無機分析緊隨其後，對於無機化合物作分析之研究，予學生以認識化合物性質及應用基本原理之機會，可彌補普通化學之缺憾。但若不重思考，依樣葫蘆，學生亦可變為機械，故編製課本，允宜審慎。要知科學教育之價值，在使學生有用實驗方法解決問題之能力，不在於直接致用。例如定性分析雖以原理，方法與技術，但不得稱謂直接有用之實用，如普雅之鎢與鈦，其分析方法，以耗時太長，即不習分析化學者，在需要時，固可參攷專籍，而得其分析方法也。

無機定性分析，關於實驗方面，中文課本雖有數種，而合理論與實驗於一書者則尚未觀，是省之編，承此乏焉。

此書共分理論與實驗二編。英文課本，間有敘述一編，插於二者之中，或夾雜於實驗一編中，專述各游子之性質，其試驗之方法，與反應之方程式。竊以為試驗方法，已詳實驗一編，其他性質可參攷關於無機化學之書籍，毋庸另編敘述，以致疊牀架屋，徒增篇幅。且習定性分析，如作一小研究然，用化學知

識，施實驗方法以解決問題。若重煩學生以不相連屬，不甚切當之零碎試驗，不徒費其有限之時光，分其專一之心思，且與定性分析之精神不相侔矣。至於反應方程式，此時學生亟應練習其平衡之法，若抄寫現成，則勢必終身不知，故更應芟除。

理論一編，關於電解質性質之解釋，取新說，棄舊論。說法力求淺顯，更多舉例以明之。易致誤解之處，特別指出。又學生每視計算為畏途，此書逢計算之處，輒列舉例題，逐層詳解。每章之末附有習題，以資練習。講演實驗可助闡明深奧之理論，本書選其易作並曾經施之教室者，載入附錄，教員可依校中設備情形，斟酌採用。

實驗一編，分實驗教程與分析系統二部。實驗教程又分實驗一覽與關於實驗之問題二部。教員可由實驗一覽選擇實驗，在學期開始，張貼實驗室中，指明何者為必須修習，何者可隨意修習。最佳辦法，教員豫定時日，以每月終為一期，限期完畢一定實驗。如是慢者知所警惕，而快者可利用餘暇作隨意實驗。關於實驗之問題，可待試完一組後，指定時日，在課室內討論，如是學生先有豫備，可免臨時惶急，不知所答。

分析系統一部，陽游子之分析係參酌諾伊斯(Noyes)與恩該得(Engelder)二書而編成。陰游子之分析則採取陶雲二氏之法。步驟條下，專述手術。其下有附註，述採取某手術之理

由，以及特別應戒備與有困難之處，各游子之化性與其存在時之徵象，與基本原理之應用。學生在實驗之先，宜閱分析之表與步驟一過，分析時，閱步驟下之附註，預備解答關於實驗之問題時，再細讀步驟與附註，是後再分析一未知溶液。如是手、腦並用，其得良果，可操左券。

本分析所用名詞大都依照國立編譯館最近審定者。單位亦然。又爲書寫便利起見，本書採用%表百分數，°表百分度。M表克分子濃度，N表當量濃度。

編著本書時，曾取材於下列各書，今將書名附錄於此以便有志深造者之參攷：—

Engelder, Elementary Qualitative Analysis, John

Wiley. 2nd. ed., 1933.

Hammett, Solutions of Electrolytes. McGraw-Hill. 1929.

Noyes, Qualitative Chemical Analysis. Macmillan. 9th. ed., 1922.

Smith-Kendall, Inorganic Chemistry. Century. 1926.

Stieglitz, Elements of Qualitative Analysis, Vol. I. Century. 1921.

Treadwell-Hall, Analytical Chemistry, Vol. I.

John Wiley. 1932.

本書之稿得戴安邦潘澄侯二教授讀過一遍，蒙其批判匡正，特此誌謝。上編經郭公佑先生細讀一過，並為改正字句，胡守智先生為摹繪書內附圖，并此誌謝。編者於編著此書之際，更承許兆服女士時加獎勵，促成其事，且為謄寫全稿，一併書此銘感。

金陵大學，

裘家奎

民國廿五年八月。

目 錄

3291

序

上編 原理

第一章 引言	1
第二章 溶液	8
第三章 平衡	28
第四章 電解質	48
第五章 游離平衡之應用(一)	88
1. 游離常數	
2. 公有游離效應	
3. 溶度積常數	
4. 分沉澱	
第六章 游離平衡之應用(二)	109
5. 水	
6. 中和	
7. 水解作用	
8. 兩性氫氧化物	
第七章 游離平衡之應用(三)	134

9. 錯鹽

第八章 游子平衡之應用(四)	151
----------------	-----

10. 氧化還原反應

第九章 膠態	184
--------	-----

下編 實驗

第一章 實驗教程	193
----------	-----

1. 實驗

2. 習題

第二章 陽游子之分析	222
------------	-----

1. 總論

2. 陽游子之分組

3. 第一組——氯化銨組

4. 第二組——硫化氫組

5. 第三組——硫化銨組

6. 第四組——碳酸銨組

7. 第五組——易溶陽游子組

第三章 陰游子之分析	264
------------	-----

1. 總論

2. 陰游子之分組

3. 第一組——硝酸鈣組

4. 第二組——硝酸鋇組
5. 第三組——硝酸鋅組
6. 第四組——硝酸銀組
7. 第五組——易溶陽游子組
8. 第六組——硝酸組

第四章 系統分析 284

1. 鹽類混合物之系統分析

- a. 試樣之初步檢驗
- b. 試樣之溶解
- c. 溶度表之應用
- d. 陽游子之系統分析
- e. 陰游子之系統分析
- f. 不溶渣滓之系統分析

2. 合金之系統分析

3. 礦石, 礦物與工業品之系統分析

4. 矽酸鹽之特殊分析

5. 溶液之系統分析

附錄 315

1. 講演實驗
2. 試劑之配製

無機定性分析

第一章

引言

分析化學 分析化學以性質言，可別之爲定性定量二種。前者之目的，在求知一物內之含有何種成分。後者則更進一步，求出每種成分之多寡。譬如食鹽，若已知其含鈉與氯，則定性分析之目的已達。而定量分析則更進而求出鈉，爲39.4%，氯爲60.6%。然欲求一成分之多寡，必先知此成分之爲何，故定性分析必先於定量分析。但僅知一物爲何種成分所構成，而不知各種成分之多寡，所知仍不完全，故作定性分析之後，必繼之以定量分析，而後分析之目的始達到也。

定性分析以目的之不同，可分爲接近分析（proximate analysis）極限分析（ultimate analysis）二類。前者測定一物爲何種化合物——無論其爲混合物，~~或~~單純化合物——所構成；例如牛乳之分析，其目的僅求知其中水分，脂肪，糖，灰分等之百分數而止。後者則測定一物內所含之元素。而不問其如何化合，例如上舉食鹽之分析是也。

無機定性分析之目的 無機定性分析之目的，爲測定一物內所含之游子。其方法之基本假定，爲一游子不因他種游子之存在而稍更變其性質。

然此種分析，不能謂爲極限分析，因其對於一元素如氮者，竟無一普通試驗之法。第其與接近分析，則頗相似，因其能試驗各種含氮之物，如銨根，氰根，亞硝酸根，硝酸根等是也。又此種分析，對於一混合物之混合成分，亦不能加以區別，例如含有鉀，鈉，氯及硝酸各游子之溶液，吾人固不能斷定其必爲氯化鉀及硝酸鈉之混合物，抑係由硝酸鉀及氯化鈉二者混合而成，因二者所成之溶液。完全相同故也。

夫無機定性分析之目的，其爲測定一物之游子成分，既如上述，然所分析者，未必盡爲溶液。即固體亦未嘗不可一例視之，蓋吾人今日所知，游子之存在，含溶液外，晶體中亦有同樣之荷電原子與原子團也。

分離 (Separation) 定性分析之方法，簡言之，不外分離與試驗兩種而已。初學者常以爲每種游子，有一直接試驗之法，加入某種試劑，引起反應，可從而斷定其存在與否。其實，通常每有一反應不足，必須經數反應之反覆證驗，而後始可確定一游子之存在。例如氯化物均能與硝酸銀成白色沉澱，但此不足以證氯游子之有無，因由硝酸銀可得多種難溶之銀鹽也。

反之，若溶液內有氨，則雖有氯游子亦不能與硝酸銀化合成氯化銀沉澱而出。唯若變溶液為酸性，則有數種銀鹽不能沉澱而出，氨則變為銨游子，亦不復阻止氯化銀之沉澱，如是氯游子之存在或可顯出。故預備硝酸銀試驗之溶液，加酸為必不可少之手續。但在酸中不能溶化之銀鹽仍多。自沉澱或為氰化物，或為硫代氰酸鹽而非氯化物，而溶液中若含硫游子，則黑硫化銀尤能掩蔽氯化銀之白色而至被人忽略，故鑑定氯游子除須在酸性溶液中為之以外，其溶液且必先加處理，使確知溶液中含氯游子外，無有其他足與硝酸銀發生反應之游子之存在。換言之，氯游子必須與其他足以妨礙之游子相分離，而後分析之目的始達，是則分離為無機定性分析中最要步驟之一，可無疑矣。

普通元素 由上所述，可知所欲試驗之游子愈多，則分析之方法亦愈繁冗，此不特需要新試驗，即作試驗預備之分離，亦將愈形複雜。故定性分析，勢必限於少數之游子。於是有數元素之化合物不包括在內，蓋因其希貴之故，即數種比較普通元素之游子亦因此或因其不甚穩固而見擯。然舍此外，所謂『普通』游子之數目仍多，果欲盡行研究之，則將為時間所不許。故必從普通游子中，擇其尤者而研究之。第其選擇之標準固非專為普通而定，因『普通』一詞，無論如何界說，其含意每

易變化，並且變化極速。例如工業上昔以爲罕有者，今則爲常見之元素，而昔以爲普通者，今已少見之矣。

定性分析一科果專爲數電解質溶液之性質而設，則選擇標準當以分離游子時，是否能闡明普通原理爲斷。例如布雷（Bray）所尋出之鎂、鋇與鈣之分離，爲重要之普通原理應用於分析化學之最佳例子，故鎂游子必須保留於欲試驗諸游子之中。

舉所有游子而盡加以分析既爲事實所不能，故定性分析唯一可能之教學目的，爲熟諳關於各種重要分離之原理與獲得技術之練習。此固止限於數種游子，然且將其範圍擴大，亦僅爲已知手續之增多，而非有新異方法之加入，故普通元素之分析與完全分析之差別，實僅在於後者須多作數次同樣之手續已耳。

試驗（Test） 分析先須分離，既如上述，而第二步卽爲試驗，是則當視各種游子而定。其法甚多，然大別之可分以下數類：

1. 使與試劑反應而生沉澱，由沉澱之形狀與顏色而加以鑑定者；
2. 使與試劑反應而成氣體，由氣體之氣味，顏色或再與其他試劑反應而加以鑑定者；

3. 使與試劑反應而成有色化合物，或改變試紙之顏色因而鑑定者；與

4. 使與試劑反應而在游離狀態中鑑定之者。

分離之後，試驗其是否為所疑之游子，謂之鑑定(identification)，或謂之檢出(detection)。既鑑定或檢出矣，有時二種游子對於一試劑有同樣之反應，欲決所鑑定或檢出之游子之非誤，則必須另作一試驗以定之，是謂之證實 (confirmation)。證實試驗必擇其二種游子有不同之反應者。

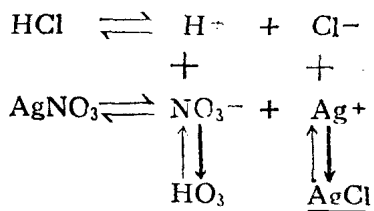
定量討論 每一試驗所能檢出者，自有其最少之限量，過少則不能檢出；定性分析之方法，止測定一成分之量較此量為大為小耳，故若不知一試驗之靈敏度，結果殊無意義之可言。此定性中含有定量之意義也。

夫定量之討論，既在所不免，何如更進一步，從顏色之深淺，或沉澱之多少以測定其量之多寡？是雖稍覺費力，然分析結果之價值每因之而大增，至此種訓練為將來定量分析甚佳之預備，則猶其餘事耳。

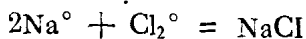
化學方程式之書寫與平衡 在開始研究分析化學之前，對於方程式之書寫與平衡宜先熟練，然其尤應預知者，即為反應物與產生物之為何。至反應如何，則須以實驗尋求之，而方程式之所表示，必須為實際之情形。

若已知反應中之化合物或游子之公式，平衡其係數，殊為易事。如反應中曾生沉澱，或不易游離之酸與鹼，氣體，錯游子與兩性游子之方程式，不難平衡，大都一望即能寫下其正確係數。而作用複雜者，如能按步書其反應，消去連續方程式中之相同分子，亦可得一平衡方程式。唯氧化-還原之反應則較難平衡，因其作用尤為複雜也。故於氧化-還原反應一章詳述之。

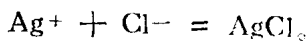
吾人所遇之作用既符為游子間之反應，則表示此種反應之方程式，皆可用游子方程式。例如鹽酸與硝酸銀反應，變成硝酸與氯化銀，前三者皆易溶於水，游離為游子，而氯化銀則為沉澱。故此反應之方程式可書之如下：



至如鈉燃燒於氯而成食鹽則可以下式表之：



本書中常僅將與反應直接有關之游子與產物寫出，餘均略去，藉清眉目而省篇幅。故如上例之鹽酸硝酸銀反應，以其重要部分既係氯化銀沉澱之形成，其反應乃可略書如下：



唯間欲使所表之化學變化與其中之關係易於明瞭，亦常有用分子方程式以表出者，但其反應仍爲游子間之事，是則應加注意者耳。

第 二 章

溶 液

溶液之種類 置糖一方或食鹽一撮於水中，頃刻消失不見，成一均勻混合物，謂之溶液。舉凡固體，皆有如是之傾向，唯在一定體積液體中，溶解之多寡，則各不同。至於液體可溶於固體或其他液體中，而氣體亦可溶於液體或固體之內，他如固體溶於固體之溶液，亦非罕觀。故溶液之種類，舍常見之固體，液體或氣體溶於液體外，亦可有固體，液體或氣體溶於固體之溶液。

溶液之種類

溶 質	溶 劑	例
固 體	液 體	食鹽溶於水
液 體	液 體	酒精溶於水
氣 體	液 體	氧氣溶於水
固 體	固 體	金 溶 於 鉛
液 體	固 體	汞 溶 於 鈉
氣 體	固 體	氫 溶 於 鈳

溶他物者謂之溶劑 (solvent) , 溶於他物者謂之溶質