

# 定性分析化學常識

劉遂生編

中華書局出版

# 定性分析化學常識

## 目 錄

頁 次

<b>第一章 緒論</b> .....	1
<b>第二章 金屬元素的分類及其反應</b> .....	4
<b>第一節 第一類各金屬的反應</b> .....	4
銀化合物的反應.....	4
亞汞化合物的反應.....	6
鉛化合物的反應.....	8
本類金屬分離法.....	9
<b>第二節 第二類第一族各金屬的反應</b> .....	10
銅化合物的反應.....	11
汞化合物的反應.....	12
鋁化合物的反應.....	14
鉛化合物的反應(氯前).....	15
鎘化合物的反應.....	15
本類第一族金屬分離法.....	16
<b>第三節 第二類第二族各金屬的反應</b> .....	18
砷化合物的反應.....	18
銻化合物的反應.....	20

---

亞錫化合物的反應.....	21
錫化合物的反應.....	22
本類第二族金屬分離法.....	24
<b>第四節 第三類第一族各金屬的反應.....</b>	<b>25</b>
亞鐵化合物的反應.....	25
鐵化合物的反應.....	27
鋁化合物的反應.....	28
鉻化合物的反應.....	29
本類第一族金屬分離法.....	30
<b>第五節 第三類第二族各金屬的反應.....</b>	<b>31</b>
錳化合物的反應.....	31
鋅化合物的反應.....	33
鎳化合物的反應.....	34
鈷化合物的反應.....	35
本類第二族金屬分離法.....	36
<b>第六節 第四類各金屬的反應.....</b>	<b>38</b>
鈣化合物的反應.....	38
鎶化合物的反應.....	39
銀化合物的反應.....	40
本類金屬分離法.....	41
<b>第七節 第五類各金屬的反應.....</b>	<b>42</b>
鉀化合物的反應.....	42

---

鈉化合物的反應	43
鎂化合物的反應	44
鋰化合物的反應	45
銨化合物的反應	45
本類金屬分離法	46
<b>第三章 非金屬元素和根的反應</b>	<b>48</b>
<b>第一節 無機酸及其鹽類的反應</b>	<b>48</b>
I. 氣氟酸及其鹽類的反應	48
II. 鹽酸及其鹽類的反應	48
III. 氯酸及其鹽類的反應	49
IV. 次氯酸及其鹽類的反應	50
V. 過氯酸及其鹽類的反應	51
VI. 氯溴酸及其鹽類的反應	51
VII. 溴酸及其鹽類的反應	52
VIII. 氯碘酸及其鹽類的反應	53
IX. 碘酸及其鹽類的反應	53
X. 氣氰酸及其鹽類的反應	54
XI. 硫氰酸及其鹽類的反應	55
XII. 氣亞鐵氰酸及其鹽類的反應	55
XIII. 氣鐵氰酸及其鹽類的反應	56
XIV. 氣硫酸及其鹽類的反應	57
XV. 硫酸及其鹽類的反應	58

---

XVI.	亞硫酸及其鹽類的反應	59
XVII.	硫代硫酸及其鹽類的反應	59
XVIII.	硝酸及其鹽類的反應	60
XIX.	亞硝酸及其鹽類的反應	61
XX.	碳酸及其鹽類的反應	62
XXI.	酸性碳酸鹽即重碳酸鹽的反應	62
XXII.	磷酸及其鹽類的反應	63
XXIII.	亞磷酸及其鹽類的反應	64
XXIV.	次磷酸及其鹽類的反應	64
XXV.	砷酸及其鹽類的反應	65
XXVI.	亞砷酸及其鹽類的反應	66
XXVII.	硼酸及其鹽類的反應	66
XXVIII.	矽酸及其鹽類的反應	67
XXIX.	錳酸及其鹽類的反應	67
XXX.	高錳酸及其鹽類的反應	68
XXXI.	鉻酸及其鹽類的反應	68
XXXII.	重鉻酸及其鹽類的反應	69
第二節 有機酸及其鹽類的反應		70
I.	醋酸及其鹽類的反應	70
II.	蟻酸及其鹽類的反應	70
III.	草酸及其鹽類的反應	71
IV.	酒石酸及其鹽類的反應	72

---

V.	檸檬酸及其鹽類的反應.....	72
VI.	水楊酸及其鹽類的反應.....	73
VII.	石炭酸及其鹽類的反應.....	74
VIII.	鞣酸卽單寧酸的反應.....	74
IX.	沒食子酸卽五倍子酸的反應.....	75
X.	焦性沒食子酸的反應.....	75
XI.	苦味酸的反應.....	76
<b>第四章 重要氣體的檢驗 .....</b>		<b>77</b>
<b>第一節 能燃燒的氣體.....</b>		<b>77</b>
<b>第二節 不能燃燒的氣體.....</b>		<b>77</b>
<b>附 錄 表一至表二四 .....</b>		<b>80</b>

# 定性分析化學常識

---

## 第一章 緒論

分析化學 (analytical chemistry), 係化學的一分支, 乃利用化學反應, 以檢驗物質中成分之科學。範圍廣博, 研究匪易; 茲所述者, 係常識性質, 提綱挈領, 作一簡要的敘述而已。

分析化學通常分爲兩部:

1. 定性分析(qualitative analysis);
2. 定量分析(quantitative analysis)。

定性分析, 係決定物質中所含的成分; 定量分析, 乃測定物質成分中之數量。

茲就定性分析, 加以研究。按此種分析, 通常分爲兩種:

1. 濕法分析;
2. 乾法分析。

濕法分析者, 係將欲檢之物質, 先製成溶液, 使與已知之試藥起作用, 視其發生何種化學反應; 乾法分析者, 係於高溫度中, 利用固體之熔融、揮發、氧化及還原等, 以檢別物質。

乾法分析, 操作雖簡, 但難獲正確的結果; 濕法分析, 為分析化學的主要方法。本書先就濕法分析, 加以說明, 再敘述乾法分

析，如是則相得益彰，易獲滿意的結果。

濕法分析，多利用溶液中離子（ion）之反應，故製備試藥，亟應研究。茲據日人水津嘉之一郎所著分析化學所載：“試藥之濃度，大約以每一立方厘米中，含有金屬離子一毫克為宜，如是即可以任意比量配合之。下表即依此算得”。

金屬	鹽類成分	製溶液一升時應取之克數
Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	1.6
Hg <sup>+</sup>	HgNO <sub>3</sub>	1.3
Hg <sup>++</sup>	HgCl <sub>2</sub>	1.4
Pb <sup>++</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.6
Cu <sup>++</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4.0
Cd <sup>++</sup>	3CdSO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.3
As <sup>+++</sup>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3
Sb <sup>+++</sup>	SbCl <sub>3</sub>	1.9
Fe <sup>++</sup>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5.0
Fe <sup>+++</sup>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.0
Al <sup>+++</sup>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	18.0
Cr <sup>+++</sup>	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	10.0
Mn <sup>++</sup>	MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	4.0
Zn <sup>++</sup>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4.4
Co <sup>++</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.0
Ni <sup>++</sup>	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.0

Ba <sup>++</sup>	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.8
Sn <sup>+++</sup>	$\text{SnCl}_4$	2.2
Sn <sup>++</sup>	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.9
Sr <sup>++</sup>	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	2.4
Ca <sup>++</sup>	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.5
K <sup>+</sup>	KCl	1.9
Na <sup>+</sup>	NaCl	2.6
Mg <sup>++</sup>	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	15.0

今設溶液中含某未知之物質，欲加分析，祇須檢驗溶液中含何種金屬離子與非金屬離子（即陽離子和陰離子，包括根在內）即得。例如檢得溶液中含鎂離子，又檢得含氯離子，因知溶液中含有氯化鎂。又如於溶液中檢得銀離子，又有硝酸根的存在，因知溶液中含有硝酸銀。學者細讀第二章及第三章，便知其詳。末章更列舉各種重要氣體的檢驗方法，簡單易試。

## 第二章 金屬元素的分類及其反應

普通化學上的元素分類方法，在分析化學上並不適用。分析化學上係依據各元素或原子團對於某種試藥所生反應而分為若干類。通常分法如下：

第一類 銀類：銀、亞汞、鉛。

第二類 銅砷類：銅、汞、鋁、鉛、鎘係屬第一族；砷、銻、錫、金、鉑係屬第二族。

第三類 鐵鋅類：鐵、鋁、鉻係屬第一族；錳、鋅、鎳、鈷係屬第二族。

第四類 鈣類：鈣、锶、鋇。

第五類 錄類：鉀、鈉、鋰、鎂、鋸。

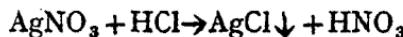
### 第一節 第一類各金屬的反應

本類鹽類溶液中加鹽酸或氯化物的溶液，則生氯化物之沈澱，不溶於水中。

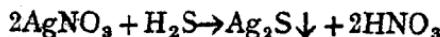
#### I. 銀化合物的濕法反應

用  $\text{AgNO}_3$  溶液

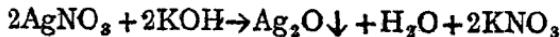
1. 鹽酸或可溶性的氯化物  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入鹽酸，則生乳白色氯化銀之沈澱，見光漸變灰紫色。不溶於稀酸中，但溶於氫氧化銨、氯化鉀及大蘇打（即硫代硫酸鈉）溶液中。溶於氫氧化銨後，再加硝酸，復得氯化銀之沈澱。



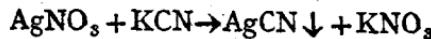
2. 硫化氫或硫化銨  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入硫化氫或硫化銨，則生黑色沈澱之硫化銀，不溶於稀酸及硫化銨中；惟溶於熱硝酸中。



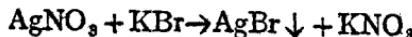
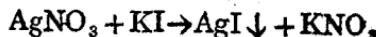
3. 氢氧化鉀  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入氢氧化鉀等，則生褐黑色之氧化銀。能溶於硝酸或氢氧化銨中。



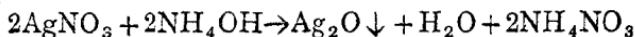
4. 氯化鉀  $\text{AgNO}_3$  溶液中滴加少量之氯化鉀液，則生白色沈澱之氯化銀。此沈澱溶於過量之氯化鉀中，而成銀氯化鉀之溶液。



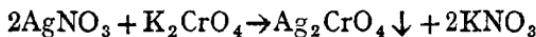
5. 碘化鉀與溴化鉀  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入碘化鉀，即得黃色之碘化銀沈澱；加入溴化鉀，即得淡黃色之溴化銀沈澱。前者稍溶於氢氧化銨中，而後者能溶。



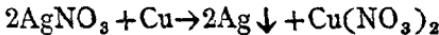
6. 氢氧化銨 中性  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入氢氧化銨，則生氧化銀沈澱，此沈澱能溶於過量之氢氧化銨中。如用酸性  $\text{AgNO}_3$  液，則不能獲得沈澱。



7. 鉻酸鉀  $\text{AgNO}_3$  溶液中加鉻酸鉀液，則生暗紅色之鉻酸銀沈澱。能溶於過量之氫氧化鋅及熱硝酸中，不溶於醋酸中。



8. 銅或鋅  $\text{AgNO}_3$  溶液中投入銅片，則銀可逐漸析出，附着於其表面。



## II. 銀化合物的乾法反應

取  $\text{AgNO}_3$  粒與碳酸鈉末，同置於木炭窩中，用吹管將還原焰(內焰)吹於其上，則生白色之銀粒。滴加鉻酸鉀液，則變為暗赤色。

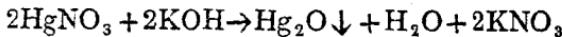
## III. 亞汞化合物的濕法反應

用  $\text{HgNO}_3$  溶液

1. 鹽酸或可溶性的氯化物  $\text{HgNO}_3$  溶液中加鹽酸，則生白色沈澱之氯化亞汞。不溶於稀冷之鹽酸或硝酸中；惟遇氫氧化鋅，則生灰黑色之沈澱。

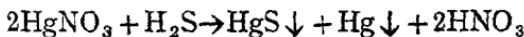


2. 氢氧化鉀  $\text{HgNO}_3$  溶液中加入氫氧化鉀，則生氧化亞汞之黑色沈澱。

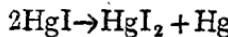
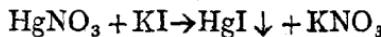


3. 氢氧化銻  $HgNO_3$  溶液中加氢氧化銻，則生灰黑色沈澱硝酸汞銻( $NH_2HgNO_3$ )，同時析出汞。

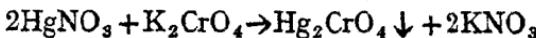
4. 硫化氫或硫化銻  $HgNO_3$  溶液中通入硫化氫，則生黑色沈澱之硫化汞與單體汞。硫化汞不溶於酸，但溶於王水中。



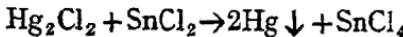
5. 碘化鉀  $HgNO_3$  溶液中加入碘化鉀液，則生黃綠色沈澱之碘化亞汞。見光則分解為赤色之碘化汞與黑色之汞。



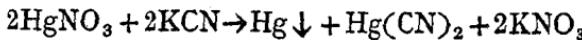
6. 鉻酸鉀  $HgNO_3$  溶液中加入鉻酸鉀液，則得橙色之鉻酸亞汞。



7. 氯化亞錫  $HgNO_3$  溶液中加入氯化亞錫液，則生白色氯化亞汞之沈澱。加過量試藥，稍加熱，則汞析出，變為灰色。



8. 氰化鉀  $HgNO_3$  溶液中加入氰化鉀液，則生灰黑色之汞沈澱。



9. 銅或鋅 投銅片於  $HgNO_3$  溶液中，表面上生灰白色之汞，摩擦後現銀白色。

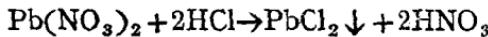
#### IV. 亞汞化合物的乾法反應

試管中盛  $HgNO_3$  少許，再加入碳酸鈉粉，加熱，則汞昇華，集於管端。

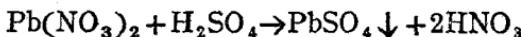
## V. 鉛化合物的濕法反應

用  $Pb(NO_3)_2$  溶液

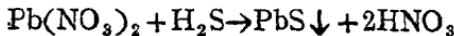
1. 鹽酸或可溶性的氯化物  $Pb(NO_3)_2$  溶液中滴加鹽酸，則生白色氯化鉛之沈澱。能溶於沸水中。



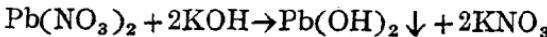
2. 硫酸  $Pb(NO_3)_2$  溶液中加硫酸或可溶性之硫酸鹽，則生硫酸鉛之白色沈澱。溶於氫氧化鉀及醋酸銨中。



3. 硫化氫  $Pb(NO_3)_2$  溶液中通入硫化氫，則生硫化鉛之黑色沈澱。不溶於稀酸中，但溶於沸騰之硝酸中。



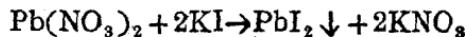
4. 氢氧化鉀  $Pb(NO_3)_2$  溶液中加入氫氧化鉀液，則生氫氧化鉛之白色沈澱。能溶於過量之試藥中。



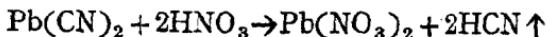
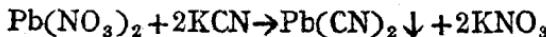
5. 氢氧化銨  $Pb(NO_3)_2$  溶液中滴加氫氧化銨，亦生氫氧化鉛沈澱，惟不溶於過量之試藥中。

6. 碘化鉀  $Pb(NO_3)_2$  溶液中加入碘化鉀液，則生黃色之碘化鉛沈澱。能溶於熱水及沸騰之硝酸中；設熱水溶液放

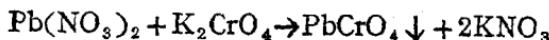
冷，則又析出金色片狀結晶之碘化鉛，甚為美麗。



7. 氰化鉛  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入氰化鉛液，即生白色沈澱之氰化鉛。不溶於過量之試藥中；但溶於稀硝酸中。



8. 鉻酸鉛  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入鉻酸鉛液，則生黃色之鉻酸鉛沈澱。不溶於醋酸；惟溶於氫氧化鈉及濃熱之硝酸中。



## VI. 鉛化合物的乾法反應

木炭窯中置  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  與碳酸鈉之混合物，用還原焰灼熱，則生展性之金屬鉛粒，同時木炭上附有黃色之氧化鉛。

## 本類金屬分離法

本類金屬的分離，係根據下列的原理：

1. 三金屬之氯化物具不溶性；
2. 氯化鉛易溶於熱水，氯化銀能溶於氫氧化銨中，而氯化亞汞僅變為灰黑色。

試管中盛  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{HgNO}_3$  與  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  之混合溶液，滴加鹽酸後，均生不溶性之氯化物，沈降管底。傾於漏斗紙中，濾取

沈澱物。用沸水洗滌，則氯化鉛溶解，濾取其液；其餘氯化物不能溶解，仍存於濾紙上，遂析成兩部：

- A. 濾液含氯化鉛；
- B. 沈澱物為氯化銀與氯化亞汞之混合物。

加鉻酸鉀液於濾液中，如生黃色沈澱之鉻酸鉛，便是含鉛之證。

沈澱物中加過量之氫氧化銨，則氯化銀溶解，可以濾過；氯化亞汞僅變為灰黑色，於是又分為兩部：

- A. 濾液中含銀之複鹽；
- B. 沈澱物中係亞汞之複鹽。

濾液中加硝酸中和，如再生氯化銀之白色沈澱，即係含銀之證。

沈澱物既變為灰黑色，當知含亞汞化合物。若再加濃硝酸，使其溶解，投入銅片，片上如現灰色沈澱，摩擦後呈銀白色，即是液中含汞之證。

參閱附錄表二，可格外明瞭。

## 第二節 第二類第一族各金屬的反應

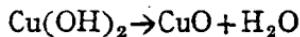
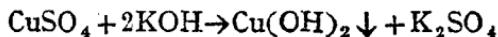
本類所有金屬之鹽類溶液，除鉛鹽之濃溶液能生成氯化物沈澱外，餘均不能用鹽酸或可溶性之氯化物，使生不溶性之氯化物沈澱，因與第一類金屬有異。又此金屬鹽類溶液中，雖含有稀鹽酸，通入硫化氫，亦能生成硫化物之沈澱。

本族所有硫化物之沈澱，不溶於黃色硫化銨及氫氧化鉀中，因之可與本類第二族各金屬區別。

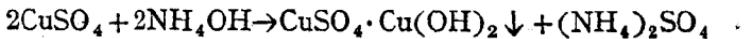
### I. 銅化合物的濕法反應

用  $\text{CuSO}_4$  溶液

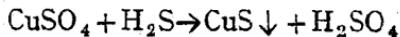
1. 氢氧化鉀  $\text{CuSO}_4$  溶液中，加入氫氧化鉀液，則生藍色之氫氧化銅沈澱。不溶於過量試藥中。加熱煮沸，則生成黑色之氧化銅（如  $\text{CuSO}_4$  多，則沸時生淡綠色之鹽基性硫酸銅沈澱）。



2. 氢氧化銨  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入氫氧化銨，則生成青綠色鹽基性鹽之沈澱。加入過量，沈澱溶解，呈蔚藍色之溶液。滴加酒精，能析出紫藍色晶體沈澱。



3. 硫化氫  $\text{CuSO}_4$  溶液中通入硫化氫，便生黑色之硫化銅沈澱。不溶於稀酸，但溶於沸硝酸及氰化鉀液中，又稍溶於氫氧化銨中。



4. 氰化鉀  $\text{CuSO}_4$  溶液中加氰化鉀液，則生黃色之氰化銅沈澱。性不安定，旋變為白色之氰化亞銅。能溶於過量之試藥中。

