

科技用書

定性分析化學

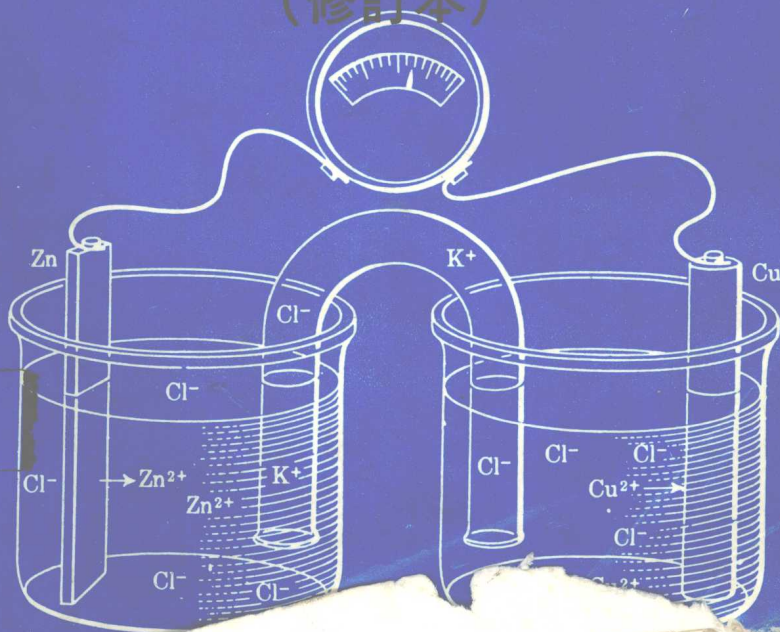
INTRODUCTION TO QUALITATIVE ANALYSIS

原著者：Durward C Layde

編譯者：Daryle H. Busch

編譯者：清·欽 合譯

(修訂本)



大專用書

定性分析化學

INTRODUCTION TO
QUALITATIVE ANALYSIS

原著者：Durward C. Layde
Daryle H. Busch

編譯者：清 欽 合 譯



大行出版社印行



中華民國六十 年 月 日初版
書 名：定 性 分 析 化 學
編 著 者：清 欽
發 行 人：裴 振 九
出 版 者：大 行 出 版 社

台南市民生路22巷2號
郵撥帳戶32936 電話20916

內政部核准登記內版台業字第1978號

持 價：新台幣 三十五元

出版編號：U0013004

同業友好·敬請愛護

一百五十五

獻給愛好的 同學們！並 願共勉之。

譯者謹誌

民國六十一年九月 日

於台南成功大學

1972

定性分析化學

目 錄

第一章 緒 論	1
第二章 命 名 法	4
2-1 二元化合物	4
2-2 含氧酸及其鹽類	8
2-3 混 鹽	10
2-4 通俗的名字	11
2-5 有疑問，則以化學式命名	12
第三章 溶液與平衡	14
3-1 定義的回顧	14
3-2 平衡常數	17
3-3 平衡常數的意義	21
3-4 均勻與不均系的平衡	23
第四章 酸鹼游離常數	28
4-1 溶液中的離子	28
4-2 酸與鹼	29
4-3 酸與鹼：路易士定義	31
4-4 弱酸的游離常數	32
4-5 共同離子效應	36
4-6 多質子弱酸的游離	37
4-7 弱碱的游離	39
4-8 游離常數的界限	39
第五章 溶解度積	44
5-1 飽和溶液與沉澱之平衡	44
5-2 溶解度積之計算	45

5-3	由溶解度積求溶解度	48
5-4	沉澱和溶解度積的原則	50
5-5	溶解度積原理的限制	52
第六章	水之酸性或鹼性作用	57
6-1	水反應在定性分析中所扮角色	57
6-2	水的離子積常數	58
6-3	指示劑	62
6-4	緩衝溶液	63
6-5	水 解	65
6-6	鹽基性陰離子鹽類	65
6-7	酸性陽離子鹽類	67
第七章	錯 離 子	74
7-1	配位化合物	74
7-2	錯離子中的吸引力	75
7-3	命名法	76
7-4	錯離子的構造	78
7-5	不穩定常數	80
7-6	特別重要的錯離子	83
第八章	氧化與還原	90
8-1	氧化還原反應	90
8-2	氧化——還元方程式平衡	92
8-3	氧化電位	95
第九章	金屬化合物	101
9-1	金屬元素的分類	101
9-2	主要金屬的鍵和其化合物	102
9-3	第一系列過渡元素的氧化數狀態和其所成化合物	105
9-4	鹽狀或結晶場化合物	108

9 - 5	在高氧化態的過渡元素化合物	123
9 - 6	低氧化狀態過渡元素化合物	129
第十章	實驗概論	136
10 - 1	實驗裝置	136
10 - 2	實驗技巧	140
10 - 3	在實驗室內應注意事項	144
10 - 4	記 錄	145
10 - 5	陽離子之分析	145
第十一章	分析第一屬的步驟	150
步驟 1 - 1	沉澱第 1 屬	150
步驟 1 - 2	鉛分離與確度	152
步驟 1 - 3	汞分離與檢驗	153
步驟 1 - 4	銀的確認	153
第十二章	第二屬陽離子定性分析程序	157
程序 2 - 1	第 2 屬之沉澱	157
程序 2 - 2	附屬 2 A 及附屬 2 B 之分離	162
程序 2 - 3	汞之分離	163
程序 2 - 4	鉛之分離與檢驗	164
程序 2 - 5	鉍之分離和檢驗	165
程序 2 - 6	銅之檢驗	166
程序 2 - 7	鎘之檢驗	167
程序 2 - 8	從 Sb_2S_3 和 SnS_2 中分離 HgS 和 As_2S_3	168
程序 2 - 9	汞	169
程序 2 - 10	砷的檢驗	170
程序 2 - 11	錫之檢驗	171
程序 2 - 12	銻之檢驗	172

第十三章 第三屬陽離子分析	180
程序 3 - 1 本屬的沉澱物	180
程序 3 - 2 由 3 B 附屬中分離出 3 A	184
程序 3 - 3 錳	186
程序 3 - 4 鐵的分離和確定	188
程序 3 - 5 鈷的測定	189
程序 3 - 6 鎳的測定	189
程序 3 - 7 分離及確定鋁	190
程序 3 - 8 鉻的分離或確定	192
程序 3 - 9 鋅的測定	193
第十四章 分析第四屬的步驟	201
步驟 4 - 1 沉澱第 4 屬	201
步驟 4 - 2 沉澱可能是黃色	203
步驟 4 - 3 錒的分離與確定	204
步驟 4 - 4 鈣的檢驗	205
第十五章 第五屬陽離子分析	210
程序 5 - 1 除去微量第四屬離子	210
程序 5 - 2 檢驗 Mg^{2+}	211
程序 5 - 3 鈉的判斷	212
程序 5 - 4 鉀的判斷	213
程序 5 - 5 銨離子的檢驗	214
第十六章 分析金屬或合金	217
步驟 M - 1 8 MHNO_3 溶液	217
步驟 M - 2 王水溶液	219
第十七章 分析陰離子	222
步驟 A - 1 陰離子屬試驗	223
步驟 A - 2 砷酸根, AsO_4^{3-} 和磷酸根, PO_4^{3-} 試驗	225

步驟 A - 3	硼酸根, BO_3^{3-} , BO_2^- 或 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的試驗	226
步驟 A - 4	CO_3^{2-} 試驗	228
步驟 A - 5	F^- 試驗	229
步驟 A - 6	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 試驗	229
步驟 A - 7	SO_3^{2-} 試驗	230
步驟 A - 8	CrO_4^{2-} 離子	230
步驟 A - 9	SO_4^{2-} 離子	231
步驟 A - 10	S^{2-} 試驗	231
步驟 A - 11	CNS^- 試驗	232
步驟 A - 12	I^- 試驗	233
步驟 A - 13	Br^- 試驗	233
步驟 A - 14	Cl^- 試驗	234
步驟 A - 15	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 試驗	235
步驟 A - 16	NO_2^- 離子的試驗	235
步驟 A - 17	NO_3^- 離子的試驗	236
第十八章	分析鹽類	239
步驟 S - 1	物理試驗	239
步驟 S - 2	試 樣	241
步驟 S - 3	初步試驗	241
步驟 S - 4	溶解度	241
步驟 S - 5	用 Na_2CO_3 分離陽離子和陰離子	242
步驟 S - 6	依步驟 1 - 1 到 5 - 5 分析陽離子	243
步驟 S - 7	做陰離子屬試驗, 步驟 A - 1	243
步驟 S - 8	停止考慮	243
附錄一	化學計量	246
I.1	有效數字	246
I.2	指 數	247

I.3	對 數	249
I.4	二次方程式之解	254
附錄二	實驗室裝置	256
II.1	儀 器	256
II.2	試 劑	257
II.3	試液配製	261
附錄三	各種常數表	263

第一章 緒 論

A Few Words of Introduction to the Student

定性分析可說是化學最老的一枝，是學習化學之基礎，它是用來研究試樣（sample）裏存在有什麼物質（substances），而定量分析是用來決定成分（component）的含量，早期的化學裏，定性分析佔有很重要的份量。曾經有一段時期，每一位渴熱成為化學家的人，當他熟識了許多元素（elements）後，總覺得至少應能再發現一種新元素。讀了這段過去的時期，我們了解每一位化學家，不論年齡、社會地位及化學技巧，爲了尋找出新元素，以使他的大名流傳萬世，於是終日埋首於實驗室中，不斷地分析許多奇形怪狀的岩石。因此，由於這些化學家的研究過程，而發明了許多技巧性的分析方法。1840年德人 Fresenius 研展出今日通用的基礎分析系統，本書是注重實際的一本有系統的定性分析書，化學家想知道未知物的組成，可藉光譜儀（Spectrograph），質譜儀（mass spectrometer）等儀器分析（instrumental analysis）去解決，若他由經驗中，認為可能有某種成分存在，則他可用一些特別的化學試驗，如取少量的某物質，置於平板上一點藉擴散而分離之，或利用色層分析（chromatography），來分析未知組成的溶液，使溶液流經管柱中的難溶而有吸附性的填充物，而被分離，或經濾紙（filter paper）而擴散。假如溶液的成份被以不同之速率吸着，就能以顏色生成劑（color-producing agent）染色分離成許多帶（bands）的各種不同成分，以利觀察。

目前系統定性分析主要被用來研究金屬化學和說明控制某些化學反應和過程的原理，特別是在溶液中的平衡反應（equilibrium reaction）的方法。

可能你會懷疑到底系統定性分析的確實意義是什麼。如果你僅從電影或電視上的化學家而知曉分析過程時，你可能會想像一位穿著潔白外套，帶點兇野眼光的化學家分析一種完全不知的物質，祇不過是將一小撮被試物放入試管(test tube)，再倒入一些暗色液體(可能是可口可樂) 然後拿到光線下藉著顯微鏡(microscope) 看它發出嘶嘶聲的情景而以一種堅定的語氣宣稱“分析 1 噸此種礦物含有 15 磅的鈾(uranium) ”或者“被害者在死前 1 時 18 分被以 37 克番木鱈鹼(strychnine) 的致命量毒害”而已。

實質上與前述大不相同，我們無法以小部份未知物中之一份來試驗錒(actinium)，另一份試驗鋁(aluminum)，亦即按元素字母的順序繼續試驗下去。稀少的試劑能不論其他雜質的存在而對一特別的物質給予試驗。因此須要使用能和某些離子起反應並形成一適當小羣(group) 的試劑，且所形成的小羣能從共同存在的物質中分離出。這小羣能再被精分成各別的離子，然後以一些特性反應(characteristic reaction) 或確定試驗(confirmatory test) 來證明每一離子的存在。大部份的確定試驗僅對非常純的物質有效。例如，以 Fe^{3+} 離子為例。由於原始物質中含有 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 離子兩者都會干擾 Fe^{3+} 離子試驗，故首先須將 Fe^{3+} 離子成一小羣分離，再分成單一之陽離子(cation)。如此它成為一較好試驗，非常靈敏，容易觀察且不被和 Fe^{3+} 離子共同存在的雜質影響。

定性分析大都是在溼方法(wet way) 下進行操作，亦即水是主溶劑(solvent)。為了分離出各別的離子，因而產生許多將離子移出溶液的方法，下列四種方法對此目的特別適合：

1. 沈澱(precipitation)。
2. 氧化還原反應(Oxidation-reduction reactions)。
3. 形成錯離子(Formation of complex ion)。
4. 形成共價(covalent)或微離子化(ionized)化合物。

四法之中沈澱法尤其重要，因為它是惟一能實際上完全分離作用。其餘在分離上之應用目的僅關係於使一些離子變成更容易或更難沈澱。在分離操做中，首先利用離心法（centrifuging）使沈澱更精密聚集在一起，然後慢慢倒出或以吸管（pipette）吸出上部之澄清液（the supernatant liquid），則不溶物將更易從溶液中移出。

此外尚有像沈澱作用將離子從溶液中分出而完成分離作用之技巧，但是在本課程中較少應用，其例如下：

5. 蒸餾（Distillation）。
6. 溶劑萃取（Solvent extraction）。
7. 離子交換（Ion exchange）。

在少數分離過程中，特別在分析陰離子時，可能會應用以上方法。

第二章 命名法

Nomenclature

無機化合物的命名法，是依所含的元素而命名，正如我們描寫城裏一所建築物的位置，是用街名及號碼來表示其地址。事實上，若化合物之組成不知，我們很難去命名此化合物，好比城市裏之某建築物，不知它的街名和號碼，將很難去找到此建築物。命名化合物的最初基本系統是由 Lavoisier 和他的同事所提倡，它和美國憲章起草時期同樣古老，正如憲章為人民所遵循的基本法典，且憲章需順應時代的潮流，而增加及修正許多規則，以解決原先憲章未預期到的問題。同樣，原先化合物命名的原則，是以法文寫的，需加以補修，以期能適用於英文或其他語言。最近幾年，一些原先的命名法則略有改變，以期簡化命名系統，除去模稜兩可的命名，以及使新發現的化合物能有可區別的命名。

2-1 二元化合物 (Binary compounds)

二元化合物聯綴二種元素之名以命名之，陰性之名居前，陽性之名居後，稱為某化某，英文名之字尾寫“-ide”；例如，

KCl 氯化鉀 (Potassium chloride)

CaO 氧化鈣 (Calcium oxide)

二元共價化合物命名法亦同，較陰電性的元素居前，較陽電性居後；例如，

HF 氟化氫 (hydrogen fluoride)

OF₂ 二氟化氧 (Oxygen fluoride)

Cl₂O 一氧化二氯 (Chlorine monoxide)

有時我們無法即時知道化合物中何者為陰電性較強之元素，即何者元素有較強的吸引電子之性質，而且化學家對陰電性強弱之次序，並不十分一致，因測陰電性之大小有各種不同的方法。有時，如三碘化氮 (nitrogen triiodide) 的例子，化學家習慣於將它如此命名之，雖然氮之陰電性較強。非金屬元素之陰電性增加的排列次序如下：B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, O, F, 此與週期表排列位置一致。然而；我們並不一定需拘限於陰電性的次序，此種化合物命名見多了，我們就會習慣於此種陰電性次序。

當二種元素以不同的比例結合成化合物時，有許多種方法來表示此化合物。目前最常用的命名法是依國際純理論與應用化學會，即 IUPAC，所制定的命名原則，在較陽電性元素後面附加括弧，括弧內寫羅馬數字以表示價數；例如，

FeCl_2	氯化亞鐵 (Iron(II) chloride)
Cu_2O	氧化亞銅 (Copper(I) oxide)
TiCl_3	三氯化鈦 (Titanium(III) chloride)

許多作者還是沿用老方法去區別二元化合物含有二種之化合價的結合，在陽電性元素英文名之字尾寫“-ous”，以表示較低價化合物，稱為某化亞某，字尾寫“-ic”，以表示較高價化合物，亦得稱為某化某，此種命名法在古老的化學文獻最常見，因此我們除知道目前通用的命名外，尚須認識此種舊式的命名；例如，

FeSO_4	硫酸亞鐵 (Ferrous sulfate 或 Iron(II) sulfate)
Ag_2O	過氧化銀 (Argentate oxide 或 Silver(II) oxide)
Fe_3O_4	四氧化三鐵 (Ferroso-ferric oxide 或 Iron (II, III) oxide)
CrBr_3	三溴化鉻 (Chromic bromide 或 Chromium(III) bromide)

注意某些元素很久以來字尾用拉丁名“-ous”和“-ic”來表示

，我們不希望學者喜用這種老式的術語，有些化學家將 FeCl_2 之命名寫成二氯化鐵 (iron(II) chloride)，但說成氯化亞鐵 (ferrous chloride)，因後者聽起來較悅耳，(或者可能我們習於稱呼 FeCl_2 為氯化亞鐵之故)。

若某元素有三種或三種以上之化合價時，我們只好用 IUPAC 的命名系統，較方便且容易命名。如 TiCl_4 稱為氯化鈦 (titanic chloride)， TiCl_3 稱為氯化亞鈦 (titanous chloride)，則我們如何稱呼 TiCl_2 ？但假如 TiCl_4 稱為四氯化鈦 (titanium(IV) chloride)， TiCl_3 稱為三氯化鈦 (titanium(III) chloride)，則 TiCl_2 可稱為二氯化鈦 (titanium(II) chloride)。

用羅馬數字以表示元素之氧化數的命名，有時無法容易區別一些化合物，所以最好於英文字首加希臘數名，來表示元素之原子數目，例如：

P_4S_8	三硫化四磷 (tetraphosphorus trisulfide)
P_4S_7	七硫化四磷 (tetraphosphorus heptasulfide)
Si_2Br_6	六溴化二矽 (Disilicon hexabromide)
NO_2	二氧化氮 (Nitrogen dioxide)
N_2O_4	四氧化二氮 (Dinitrogen tetraoxide)

英文名之字首通常不寫 “mono-”，來表示一個原子數，除非需要避免混淆，否則不必寫 “mono-”。

註：* 英文字首寫，mono-，di-，tri-，tetra-，penta，haxa-，hepta-，octa- 等希臘數字表示 1，2，3，4，5，6，7，8 之順序。

相關之拉丁數名為 uni-，bi-，ter-，quadri-，quinque-，sexi-，sept-，octa-，這些數名需與拉丁字用在一起，例如，價 (valence)，則一價為 “univalence”。

含氫之二元化合物，化合物含有氫與金屬（化合物含 H^- 離子）稱為氫化物（hydrides），一般化合物含氫與陰電性較強之元素，我們命名為某化氫（hydrogen ... -ide）或氫某酸（hydro ... -ic acid），例如 HBr 稱為溴化氫（hydrogen bromide）或氫溴酸（hydrobromic acid），而氫溴酸為 HBr 之水溶液（即 HBr 溶於離子溶劑所成的溶液）。氫與週期表中央的非金屬元素所成的化合物，時常用特別的名字來命名；例如

NaH	氫化鈉（Sodium hydride）
CaH_2	氫化鈣（Calcium hydride）
HI	碘化氫或氫碘酸（hydrogen iodide or hydroiodic acid）
H_2S	硫化氫或氫硫酸（hydrogen sulfide or hydrosulfuric acid）
B_2H_6	硼乙烷（Diborane）
CH_4	甲烷（methane）
SiH_4	矽甲烷（Silane）
Si_2H_6	矽乙烷（Disilane）
NH_3	氨（Ammonia）
N_2H_4	聯氨或肼（hydrazine）
PH_3	磷化氫（Phosphine）
AsH_3	砷化氫（Arsine）
SbH_3	銻化氫（Stibine）
BiH_3	鉍化氫（Bismuthine）
H_2O	水（Water）
H_2O_2	過氧化氫（hydrogen peroxide）