

定性分析化學

葛 德 孟 著

范 敬 平 譯
趙 廷 炳

中國科學圖書儀器公司發行

定性分析化學

葛德孟(J. L. Curtman)著

范敬平 趙廷炳譯

中國科學圖書儀器公司發行

定性分析化學

中華民國三十五年五月再版

中華民國三十五年六月三版

中華民國三十六年四月四版

著 作 人 J. tman

翻 譯 者 趙廷炳 范敬平

發 行 人 楊 孝 述

發 行 所 中國科學圖書儀器公司
印 刷 所 上海中正中路六四九號

分 公 司 中國科學圖書儀器公司
廣州 南京 重慶 北平 漢口

原 序

此書包括理論與實驗教材，供給定性分析之一學期課程。理論與實驗相輔而行，使學生學得化學基礎，供化學，醫學，衛生學，農學及工程學。

理論一章，講述雖簡，但對於化學平衡之定律，尤其對於電離現象，溶解積，復離子之組成，及氧化還原作用等等，解釋甚為詳盡。此種原理，復屢次應用於反應之研究及分析步驟中。

著者之意見，覺得方程式與計算，頗為重要。講演及復習時，教以此種問題，雖有不少之幫助；但教科書中，凡遇便利於學生之際，隨時注意及此，則效力最大。因此理由，在第一第二兩組金屬離子之反應中，凡其方程式之較難寫出者，均加以詳細說明。書寫方程式之原理，經重複應用之後，則其他各組中所遇反應之方程式，亦將不求幫助，易於寫出。在計算章內，並提出一種簡章方法，分析中之各問題，得有迅捷之解答。書中所舉各例子，或可免除學生對於此種重要問題之困難與誤解，是尤為著者所希望焉。

分析計劃為著者數年來研究與經驗之結晶。此種步驟，另有單印本，在大學各班上屢次試用，而得有良好結果。每種元素在確證其存在之前，必先使成一種特殊化合物，以與其他元素分離；如是則檢出每一種元素時，即可約略估計其存在之量。有數種特殊之步驟，加在此分析計劃之中，足使分析更加準確，並容易進行。其較著者，如利用氫氧化鉀以分離第二組之兩分組；五價砷之特別檢查及其完全除去法，有多量之

鈣存在時，少量鋇之檢驗法，以及鈉之檢查與估計等。

著者主張的由學生自行配製試藥之方法，講述甚詳。

著此書時，著者曾參考許多分析化學及理論化學之標準書籍，尤以 Stieglitz, Treadwell-Hall, 及 Latimer 與 Hildebrand 各氏之著作幫助不少，殊為感謝。

著者並感謝 D. Hart 博士，因其貢獻有價值之建議與製備圖表。對於同學 S. Edmonds 博士，亦表謝忱，因其試驗許多金屬分析之步驟及貢獻製備筆記時有幫助之建議，並校閱及備編附錄章。

一九三五年十二月，葛德孟(L. J. Curtman)序於紐約大學。

譯 序

今之研究定性分析者，莫不知有諾愛氏(A. A. Noyes)一書，爲最完善之標準教本。但該書雖佳，徒以十餘年來，未曾修改，新近發明之各種分析方法，付之闕如，未免一大缺點。近年出版之定性分析，以李氏(Reedy)，麥沙爾氏(Mc Alpine and Soule)，牛氏(Nienwenberg)，及葛氏(Curtman)四書爲較優。顧李氏一書(1932年版)，優點雖多，而全無理論，失之太簡；麥沙爾氏之書(1933年版)，內容豐富，爲極佳之參考書，而不合教本之用；牛氏之書(1933年荷蘭出版)，雖應用近世點滴反應，方法極新，但亦太略，不能用作教本；欲其繁簡適宜，當以葛氏之書爲最善。

葛氏所著定性分析，計有兩種；今所譯者，爲其最新出版之一種(1936年版)，不啻爲前一種(1931年版)之改訂版。其對於陽離子之分析方法，殊多改良之點；如利用氫氧化鉀以分離第二組之兩分組，五價砷之特殊檢查及其完全除去法，有多量鈣存在時，少量鋁之檢驗法，及鈉之檢查及估計，特其最著者耳。他若討論系統分析時，主張先陰離子而後陽離子，亦有獨到之處。此外理論方面，尤多新穎之見解，迥非一般普通教本所可同日而語。范君敬平有見及此，遂將該書譯成初稿，復經廷炳詳加潤飾，以成是書。以之供各大學初步定性分析之用，不可謂非優良之教本也。

雖然，本書亦有美中不足之點，卽其對於陰離子之分析，未免太簡。所幸廷炳近年研究陰離子之系統分析，已得有良好結果；現撰成『陰離

子分析法』一書，將與本書同時出版，亦由科學圖書公司發行，故採用本書爲教本時，倘與『陰離子分析法』一書並用，則相得益彰，可無缺憾矣，

本書悉依原書逐句逐譯，故譯句雖不文，或無失真之憾。惟本書匆促譯出，錯誤之處，在所難免；所望海內專家，賜予指正，實深感幸。

民國二十六年五月， 趙廷炳丹若識於中央大學化學系。

譯 例

(一)本書內所有化學名詞，悉依據民國二十一年十一月教育部公布之「化學命名原則」，及民國二十六年一月教育部召集之化學名詞審查委員會所議決修改之名詞。

(二)化學術語及器械名稱，未經教育部釐訂公布；譯者所擬譯名，或有未當之處，容俟將來修改。

(三)關於度量衡名稱，因 gram 簡寫為 g., milligram 簡寫為 mg., Cubic-centimeter 簡寫為 c.c. 等，習用已久，彷彿與數目字之直書 1, 2, 3, 等相似；無再譯成中文之必要；故本書每遇度量衡名稱，不用中文譯名，概以西文簡字代之。惟 gram mole 譯「克分子」milliequivalent 譯「毫當量」乃其例外也。

(四) Milli-liter 與 Cubic-Centimeter 二者之涵義，雖不盡同而相差無幾，本書概用 c.c. 代替 ml, 取其較為通俗耳。

(五)本書中論及溫度時，均指百度表而言。

(六)原書內有數處附註，僅述原著者之研究論文，曾在某雜誌發表而不及其他；因此種參攷文獻，殊覺掛一漏萬，故特刪之。

性 分 析

緒 論

定性分析

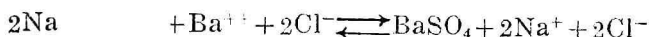
學乃測定物質混合物，或溶液中所含成份之方法。有鑑別離子之存在與否，此種方法，謂之定性分析。若再進一步精密測定所含成份之多寡，則謂之定量分析。當完全分析一種未知物時，定性分析須在定量以前執行。有時僅僅定性分析，已經足夠證實某物質中所含成份。例如一未知物質，若分析結果，僅含有 Na^+ 與 Cl^- ，則此物質定係 NaCl 無疑。故分析簡單的物質時，祇要測定其數種物理的與化學的性質，即可證實。但分析一種混合物時，則須先設法將其所含成份分離後，再行檢定之。

從前定性分析常用憑經驗的種種方法。後來因化學之進展，證知此種方法，都係根據於科學原理。故近代之定性分析不僅講求各種實驗之方法，併且講求解釋此種方法之定律及理論等。

定性分析中所常用之術語 若於 Na_2SO_4 水溶液內，加入 BaCl_2 溶液，即有一種白色粉狀固體析出；此固體係 BaSO_4 ，稱為沉澱。此種化學作用，如新物質 BaSO_4 生成時，稱為反應，或 SO_4^{2-} 離子之試驗。 BaCl_2 溶液，用以發生此種反應者，稱為試藥。沉澱在溶液中，沉下後，將其上層之清液，細心傾出，此種手續，稱為傾注法。但欲求完全之分離，此法殊不澈底。若將沉澱與溶液傾入於緊貼在漏斗之濾紙上，則紙之細孔較沉澱更細，能使液體滲過，而沉澱留住。此種方法，在定性分析中，常常用以分離液體與沉澱，稱為過濾。留在濾紙上之沉澱，稱為殘渣，而滲

過之液體稱爲

上述反應，可表示如下：



由此可以 O_4 沉澱與含有 Na^+ , Cl^- 與 Ba^{++} 之溶液相接觸。

所加入之過量試藥。過濾後之沉澱，並不純淨，尚含有上述各離子之溶液。欲除去此種雜質，可以水洗滌之。洗滌可使附着在沉澱之溶液，更加稀淡。如此繼續進行洗滌，附留在沉澱上之上述各離子，可以減至極少量。此種除去沉澱上附着雜質之手續，稱爲洗滌。

欲證實沉澱之是否洗淨，應於洗滌三四次後，試驗其洗液中，是否仍含有某一種離子。如上述之例子內，宜試驗洗液內有無 Cl^- 離子。可用 2c.c. 之洗液，加入 AgNO_3 少量，如無 AgCl 沉澱，則洗滌業已完全；如有 AgCl 沉澱發生，則須繼續洗滌，至不復生 AgCl 沉澱爲止。

定性分析之方法 欲證實一物質如 KCl ，並不須要分出鉀與氯氣，因用此法，雖甚準確而常有困難發生。故更簡便而又可靠之方法，祇要使該物質做成一種溶液分爲幾部份，以適宜的試藥，試驗其所含之離子。例如氯化鉀溶液，可加稀的 HNO_3 與 AgNO_3 以試驗之，如發生白色沉澱，則指示 Cl^- 之存在。原溶液之另一部份加入少量之 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NO}_2)_6$ 試藥，如發生黃色沉澱，即證明 K^+ 之存在。

上述試驗須無其他離子之存在，否則或將發生同樣結果。如 Cl^- 之試驗，須無 CN^- , CNS^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 等離子。 K^+ 之試驗，須無 NH_4^+ 。若有此種干涉的離子存在時，須將其預先除去之。

欲證明一種物質，常選用目所易察或具有臭味之反應。故常用之反應，大概有狀態之變化者：如在一溶液內加入試藥，得到一種不溶解

物或氣體。例如欲試驗 NaCl 中之 Cl^- ，只須加 AgNO_3 ，使成不溶解之 AgCl 。欲試驗 Na_2CO_3 中之 CO_3^{2-} ，只須加稀 HCl ，使發生 CO_2 。欲試驗 FeS 中之 S^{2-} ，可加稀 HCl 。如處理不溶解物，可設法使其溶解；例如加 NH_3 以證實 AgCl 。若能發生有色物質者，宜利用此種反應；例如試驗 Cd^{++} 時，使成黃色之 CdS ；試驗 Sb^{+++} 時，使成紅色之 Sb_2S_3 。

試驗之限制 每種離子之數量，在溶液中可以檢出者，均有一定之限制。例如試驗鐵，若用不同分量在試管中，加稍過量之氫液，使其總體積為 5c.c.，有 2.5mg 之 Fe^{+++} 時，得紅棕色沉澱；有 0.5—0.25 mg 之 Fe^{+++} 時，得極淡紅色沉澱；若 Fe^{+++} 之量再減少至 0.125 mg 時，則更淡；至僅含有 0.062mg 之 Fe^{+++} 時，則不能驗出。故鐵試驗之範圍為 0.062mg 之 Fe^{+++} ，此代表 80,000 份中之一之濃度。

檢查不出，並不能斷定此種離子之一定沒有。僅可說在此範圍之內，證明其不存在。沉澱之靈敏度，不獨賴於沉澱之溶解度，尤賴於能使沉澱看見之各因子，如形狀，密度，顏色等。

欲使 Cl^- 由 AgNO_3 試驗，應加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

• 加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

• 加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

• 加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

• 加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

• 加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

• 加 HNO_3 以除 CO_3^{2-} 及 S^{2-} 等。

目 錄

	頁數
原序.....	I
譯序.....	III
譯例.....	V

緒 論

1. 定性分析.....	1
2. 定性分析中所常用之術語.....	1
3. 定性分析之方法.....	2
4. 試驗之限制.....	3

第一章 理 論

1. 化學方程式.....	1
2. 平衡方程式.....	2
3. 電解物之溶液.....	7
4. 電離學說.....	9
5. 電離學說之變例.....	17
6. 化學平衡.....	19
7. 質量作用定律與電離之應用.....	22
8. 溶解積.....	30
9. 複離子.....	45

10. 分佈定律	48
11. 氧化與還原之理論	50
12. 水之離子乘積	59
14. 酸鹼不變之溶液	63
14. 鹽類之水解	64

第二章 金屬離子及陰離子

1. 金屬離子之反應	71
2. 酸或陰離子之反應	126

第三章 實驗工作

1. 準備工作	141
1. 預備試驗. 金屬離子	143
2. 金屬離子之分析計劃	159
4. 預備試驗. 酸	204
6. 簡單物質之系統分析	215

第四章 計算

1. 表示溶液濃度之方式	227
2. 不含氧化還原反應之計算	240
30 關於氧化還原反應之計算	247

1. 器械	251
2. 試藥	252
4. 試液，已知液及未知液之配製	256
4. 白氏 H_2S 發生器	259
5. 記錄本	260
6. 各自配備之試藥	261
7. 溶解度及溶解積表	273
8. 對數表	275
索引	279

第一章

理 論

化學方程式

元素,根,離子之原子價* 欲寫出一化學方程式,須先知參與反應及反應所生的物質之程式。由此可以寫出不完全之方程式,繼再設法平衡,使方程式兩端所有各原子之種類及數目,完全相同。用原子價變化之方法以平衡方程式時,須知道各種原素或根之原子價。原子價可依下列各點,甚易由程式中求得:

o(1)遊離元素之原子價爲零;

o(2)除少數例外,氫之原子價爲+1;

o(3)除少數例外,氧之原子價爲-2;

o(4)一化合物中所含各元素的正負原子價之代數和,恆等於零。

例如氨之程式爲 NH_3 。因 H_3 代表原子價 +3, N 之原子價必爲-3,始可使此化合物中正負原子價之代數和,等於零。在 NH_4Cl 中, $\text{H}_4 = +4$, $\text{Cl} = -1$, 故 N 之原子價必爲-3。反之,在 HNO_3 中,因 $\text{O}_3 = -6$, $\text{H} = +1$, 故 $\text{N} = +5$ 。又 KMnO_4 中, Mn 之原子價究爲幾何? 因 $\text{O}_4 = -8$, $\text{K} = +1$, 故 $\text{Mn} = +7$ 。同樣求 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中 Cr 之原子價如下: 因 $\text{K}_2 = +2$, $\text{O}_7 = -14$, 故 $\text{Cr}_2 = +12$, $\text{Cr} = +6$,

* 原子價 係表示原子或根之化合能力。此數並非根據原子構造論而測定的。由原子構造之觀點而詳究原子價之理論,因出於定性分析範圍之外,茲不贅述。讀者如對此有興趣,可參考下書: Lewis, G. N., Valence and the Structure of Atoms and Molecules.

根之原子價，亦可由多種化合物中，依同樣方法求得之。例如 NO_3 之原子價，在 HNO_3 或 KNO_3 中，因 H 與 K 均為 +1，故 NO_3 之原子價為 -1。同樣， SO_4 根之原子價為 -2， PO_4 為 -3。然則， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 根之原子價，究為幾何？因 $\text{K}_4 = +4$ ，故 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 根之原子價必為 -4。依同理， KCNS 中之 CNS 根，其原子價必為 -1。

? 離子之原子價，由其所帶電荷之數而知之；如 Cl^- ， NO_3^- ， CNS^- ， MnO_4^- 等之原子價，均為 -1； SO_4^{2-} 之原子價為 -2， PO_4^{3-} 為 -3。

欲求複離子中某元素之原子價，只消記得複離子中各原素的原子價之代數和，即等於此離子所帶之電荷數。例如求 Mn 在 MnO_4^- 中之原子價其法如下：

$$\text{Mn} + \text{O}_4 = -1$$

$$\text{或 } \text{Mn} - 8 = -1$$

$$\text{Mn} = +7$$

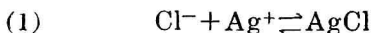
同樣，求 S 在 SO_4^{2-} 中之原子價：

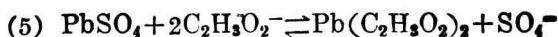
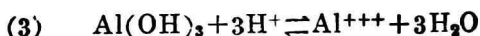
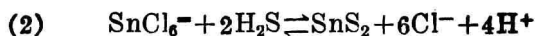
$$\text{S} - 8 = -2 \quad \therefore \text{S} = +6$$

平衡方程式 化學反應有兩種：(1) 不含有原子價之變化，(2) 原子價發生變化。

1. 原子價不生變化之方程式 下列數則，為此類方程式之範例：

(1) 加稀淡 HCl 於 AgNO_3 溶液，發生 AgCl 沉澱。(2) 在含有鹽酸之 SnCl_4 液中，使 SnS_2 沉澱。(3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱溶解於稀 HCl 。(4) NaOH 與 HCl 中和。(5) PbSO_4 溶解於醋酸銨液。上述五種，均為離子反應；今以離子式寫明如下：





由上述五例，可以得到寫離子方程式之數條規則：

(1) 因強電解物係完全電離，僅參與反應或反應所生之離子（陽離子或陰離子），表示於方程式中。例如方程式(1)不必寫出氯化鈉中之 Na^+ ，或硝酸銀中之 NO_3^- ，因此兩者未曾參與反應；並在方程兩端可以消去。又如方程式(2)寫出 SnCl_6^- 以代替 SnCl_4 或 Sn^{++++} ，因 SnCl_4 在鹽酸液中，大部份變為 SnCl_6^- 而存在。依同樣理由 H_2S 對於 SbCl_5 在鹽酸中之作用，銻應寫為 SbCl_6^- ，而不寫 SbCl_5 或 Sb^{+++} 。

(2) 電離極微之物質，如 H_2O ， H_2S ， $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 或極難溶解之化合物如 AgCl ， SnS_2 ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， PbSO_4 等，均寫為不離解式，或分子式。

(3) 方程式之平衡不僅方程式兩端，原子之數目及種類須相等，且其所帶電荷之代數和，亦必相等。如在方程式(1)與(4)，兩端所有電荷之和各為 0；在(2)與(5)，各為 -2；在(3)，各為 +3。

在計算時，須要分子式；此極易由離子式推算而得。如在方程式(1)，僅須添加 Na^+ 與 NO_3^- ，即可得相當之分子。在方程式(2)， SnCl_6^- 為 2HCl 與 SnCl_4 化合而成的 H_2SnCl_6 之陰離子。若用 H_2SnCl_6 或 $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl}$ 以代替 SnCl_6^- ，即可得到分子方程式。在方程式(3)， 3H^+ 相當於 3HCl ，由此在右端發生 AlCl_3 。在方程式(4)祇須加入 Na^+ 與 Cl^- ，即得 NaOH 與 HCl ，而發生 H_2O 與 NaCl 。如欲將離子方程式(5)，變為分子方程式，只須記得 $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 係由 $2\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 變成，而