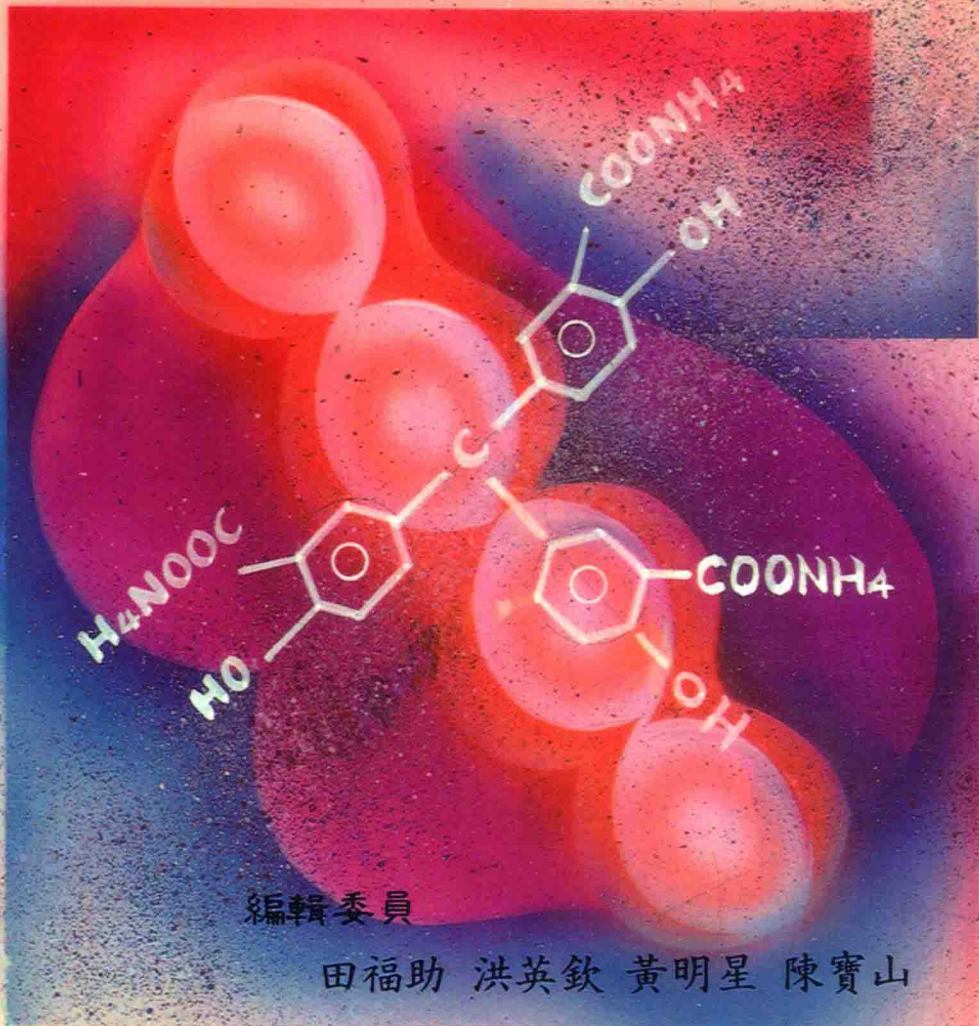


最新課程標準

分析化學實驗

楊寶旺 戴火木 徐惠麗 主編



編輯委員

田福助 洪英欽 黃明星 陳寶山

全威圖書有限公司

$AgCN + H \rightleftharpoons Ag^+ + HCN$

最新課程標準

分析化學實驗

楊寶旺 戴火木 徐惠麗 主編

編輯委員

田福助 洪英欽 黃明星 陳寶山

全威圖書有限公司

分析化學實驗 (書號：00082)

中華民國 93 年 9 月 15 日二版十一刷

主編者：楊寶旺 戴火木 徐惠麗
翻譯委員：田福助 洪英欽 黃明星
陳寶山

發行人：楊 明 德
出版者：全威圖書有限公司
電話：(02)22900319 郵撥：16750860
住址：台北縣五股工業區五工三路116巷3號
登記證：行政院新聞局局版臺業字第5361號
總經銷：新 科 技 書 局
登記證：行政院新聞局局版臺業字第6039號
電話：(02)22900653 郵撥：05327682

有著作權·翻印必究

基本定價：肆元玖角整

ISBN：957-584-164-6

編輯大意

分析化學實驗主要目標在培養學生對實驗數據的準確度及精確度有良好的判斷力，並訓練學生熟悉分析化學實驗的操作技術及培養分析的技能。當然，現代化的分析工作，經常應用到精密儀器，但儀器分析的基礎則全靠分析化學實驗的修習。

有關分析化學理論之中文書籍為數不少。一般而言，都附有實驗部分，但對於實驗步驟的敘述過於簡略，而數據結果的處理則幾乎沒有。筆者擔任這一課程，常感學生無法徹底瞭解。因此乃將數年的實驗資料加以整理，詳述實驗步驟，並於每項實驗附上數據記錄結果整理，期使學者能一目瞭然；而問題與討論乃希望學者參閱相關書籍，讓學者更能瞭解每項實驗的操作原理及其應用，舉一反三，達到學習目的，是為筆者編寫本實驗手冊的最大心願。

為配合教育部公布大專院校專業基礎必修科目，本書分為二篇，第一篇定性分析實驗，討論陽離子系統化學分析和陰離子系統化學分析。第二篇為定量分析實驗，內容包括定量分析基本操作技巧，容量分析法——酸鹼滴定、氧化還原滴定、沉澱滴定及錯合滴定和重量分析法。

本書係編者將多年的教材整理，並參考國內外多種最新出版書籍整理而成。或有疏漏欠妥之處，尚祈學者先進惠予指正，俾能改進更正為感。

編者 謹識

第一篇 定性分析

分析化學主要分爲定性分析 (Qualitative Analysis) 及定量分析 (Quantitative Analysis)。定性分析則是測定未知樣品中所含之成份，從方法上而言，除傳統的化學方法外，尚有利用一些光學、電學、及其他特異方法（如層析法、放射性法），來從事未知樣品的定性及定量測定的儀器分析 (Instrumental Analysis)。本書主要討論無機物質的傳統定性分析法。

定性分析爲學習鑑定物質的方法，爲利於操作，將物質分成兩個系統：陽離子系統分析法及陰離子系統分析法。應用這些分析法，我們就可分離及鑑定一般常用的無機藥品，合金及鹽類混合物。故本課程的目的是使學生深入瞭解物質的組成、性質及其變化，並有系統的瞭解定性分析的方法與原理，使能建立對物質之組成的分析能力及信心，而能培養學生對物質作定性分析的操作技巧及判斷能力。

目 錄

第一篇 定性分析	1
第一章 陽離子分析概論	3
實驗一 第一屬陽離子的定性分析	7
實驗二、三 第二屬陽離子的定性分析	17
實驗四 第三屬陽離子的定性分析	37
實驗五 第四屬陽離子的定性分析	53
實驗六 第五屬陽離子的定性分析	65
第二章 陰離子分析概論	73
實驗七 第一屬陰離子的定性分析	75
實驗八 第二屬陰離子的定性分析	89
實驗九 第三屬陰離子的定性分析	97
實驗十 第四屬陰離子的定性分析	105
實驗十一 第五屬陰離子的定性分析	115
第二篇 定量分析	123
第三章 基本操作概論	125
實驗十二 天平之操作	127
實驗十三 分析器皿容積的校正	131
第四章 容量分析法概論	139
實驗十四 食醋中醋酸的測定	141
實驗十五 鹼灰中總鹼度的測定	147

2 目 錄

實驗十六 雙重指示劑滴定法	151
第五章 氧化還原滴定法	157
實驗十七 過錳酸鉀滴定法	159
實驗十八 利用碘定量法測定銅礦中銅的含量	165
實驗十九 用重鉻酸鉀滴定鐵礦中鐵的含量	173
第六章 沉澱滴定法	177
實驗二十 以莫厄法 (Mohr method) 測定氯含量	179
實驗二十一 以菲傑恩 (Fajan) 法測定氯含量	183
第七章 錯合滴定法	187
實驗二十二 李比希滴定法	189
實驗二十三 EDTA 的錯合 滴定分析法	193
第八章 重量分析法概論	199
實驗二十四 重量分析—可溶性硫酸鹽的定量分析	201
實驗二十五 重量分析—測可溶性氯含量	205
附錄一 定性分析實驗之離子液及試劑的配製	221
附錄二 弱鹼的解離常數	219
附錄三 弱酸的解離常數	219
附錄四 錯離子解離常數	220
附錄五 室溫下之溶解度積	221

第一篇 定性分析

分析化學主要分為定性分析 (Qualitative Analysis) 及定量分析 (Quantitative Analysis)。定性分析則是測定未知樣品中所含之成份，從方法上而言，除傳統的化學方法外，尚有利用一些光學、電學、及其他特異方法（如層析法、放射性法），來從事未知樣品的定性及定量測定的儀器分析 (Instrumental Analysis)。本書主要討論無機物質的傳統定性分析法。

定性分析為學習鑑定物質的方法，為利於操作，將物質分成兩個系統：陽離子系統分析法及陰離子系統分析法。應用這些分析法，我們就可分離及鑑定一般常用的無機藥品，合金及鹽類混合物。故本課程的目的是使學生深入瞭解物質的組成、性質及其變化，並有系統的瞭解定性分析的方法與原理，使能建立對物質之組成的分析能力及信心，而能培養學生對物質作定性分析的操作技巧及判斷能力。

2 分析化學實驗

第一章

陽離子分析概論

一、相關知識

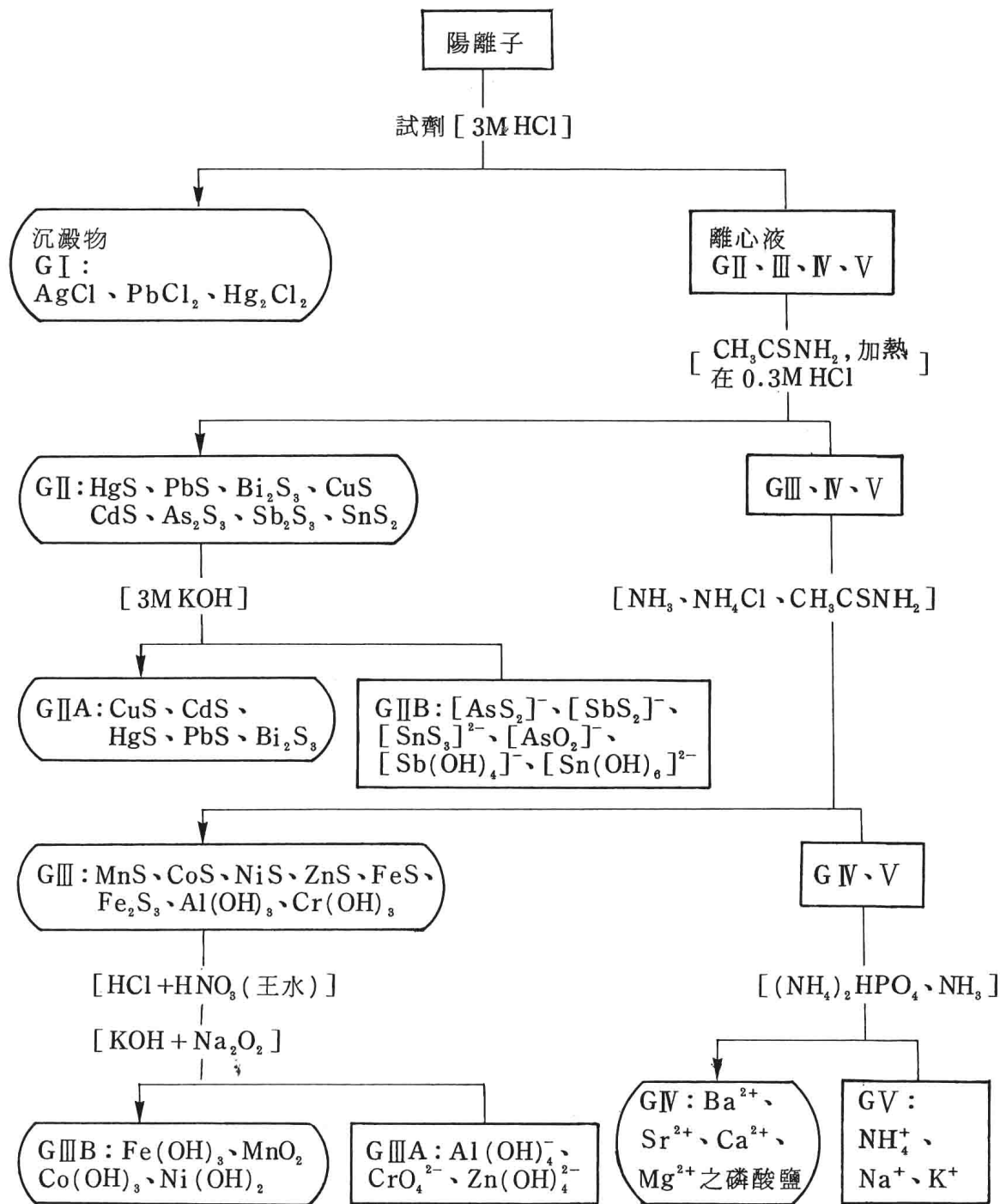
爲了方便分析陽離子，依其鹽類溶解度近似關係分成五屬。同屬離子可藉加入一試劑使其產生沉澱，而其他離子不產生沉澱，使其可與其他離子分開。此種試劑稱爲屬試劑 (Group reagent)。例如加入稀鹽酸 (3M HCl) 可使 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Pb^{2+} 產生氯化物沉澱 AgCl 、 Hg_2Cl_2 、 PbCl_2 ，而其他離子不產生沉澱，則可利用過濾法或離心法使第一屬陽離子與其他離子分開，故稀鹽酸稱爲第一屬的屬試劑。各屬的屬試劑列於下表中。

屬	屬中各離子	屬試劑	屬沉澱
I	Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+}	稀鹽酸 (3M HCl)	AgCl 、 PbCl_2 、 Hg_2Cl_2
IIA	Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+}	H_2S 在 0.3 M HCl 中	HgS 、 PbS 、 CuS 、 CdS 、 Bi_2S_3
IIB	As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+}		As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 SnS_2
IIIA	Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+}	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ + CH_3CSNH_2 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 ZnS
IIIB	Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} Co^{2+} 、 Ni^{2+}		MnS 、 FeS 、 Fe_2S_3 、 CoS 、 NiS
IV	Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MgNH_4PO_4
V	Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+	無	可溶屬

二、陽離子分屬步驟如下

陽離子待試溶液中，取部分作 NH_4^+ 之確證，其餘加入 3M HCl，離心之並分離。			
<p>沉澱物：為第一屬陽離子的氯化物，AgCl、PbCl_2、Hg_2Cl_2。</p>		<p>離心液：含第二至第五屬陽離子，加入 HNO_3 氧化 Sn^{2+} 成 Sn^{4+}，調整酸度，加入 CH_3CSNH_2，離心之並分離。</p>	
<p>沉澱物：為第二屬陽離子硫化物。以 3M KOH 處理，離心之並分離。沉澱物為 II A 副屬含 PbS、HgS、Bi_2S_3、CuS、CdS；離心液為 II B 副屬，含 $[\text{AsO}_2]^-$、$[\text{AsS}_2]^-$、$[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$、$[\text{SbS}_2]^-$、$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$、$[\text{SnS}_3]^{2-}$。</p>		<p>離心液：含第三至第五屬陽離子，加入 NH_4Cl 飽和著 3M NH_3 及 CH_3CSNH_2，離心之並分離。</p>	
		<p>沉澱物：為第三屬陽離子硫化物。溶於王水，以 Na_2O_2 及 KOH 處理，離心之並分離。沉澱物為 III B 副屬，含 MnO_2、$\text{Fe}(\text{OH})_3$、$\text{Co}(\text{OH})_3$、$\text{Ni}(\text{OH})_2$。離心液為 III A 副屬，含 CrO_4^{2-}、$\text{Al}(\text{OH})_4^-$、$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$。</p>	<p>離心液：含第四及第五屬陽離子。加入 0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及濃 NH_3，離心之並分離。</p>
		<p>沉澱物：為第四屬磷酸鹽含 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$、$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$、$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$、$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$。</p>	<p>離心液：為第五屬陽離子，含 Na^+、K^+ 及 NH_4^+。</p>

三、陽離子分屬流程圖



(註) : () 表示沉澱物 ; [] 表示離心液 ; [] 表示所添加的試劑 ; ○ 表示結果。

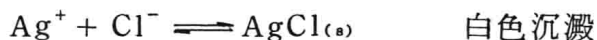
6 分析化學實驗

實驗一

第一屬陽離子的定性分析

一、相關知識

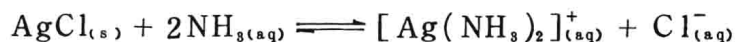
1. 本屬離子包括有 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 三種，在酸性溶液中，與氯離子 (Cl^-)，形成不溶性氯化物沉澱：



2. 此三種氯化物沉澱，由於彼此之間 K_{sp} (溶解度積) 及溶解度大小之不同，我們可藉此原理予分離之：

化合物	K_{sp}	溶解度 (g/L)	M (mol/L)
PbCl_2	1.6×10^{-5}	4.9	1.6×10^{-2}
AgCl	2.8×10^{-10}	1.9×10^{-3}	1.7×10^{-5}
Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}	1.5×10^{-4}	6.5×10^{-7}

3. 由上表可知， AgCl 、 Hg_2Cl_2 沉澱較完全，而 PbCl_2 則較難，尤其當濃度甚小時，鉛 (lead) 常不易沉澱出來，而被留至第二屬中。
4. 鉛 (lead) 之氯化物 (PbCl_2) 沉澱，在水溶液中，其溶解度隨溫度之上升而增大，而 AgCl 與 Hg_2Cl_2 則影響甚微，因此，可利用熱水將 PbCl_2 自沉澱物中溶解，使與 AgCl 及 Hg_2Cl_2 分離之。
5. 氯化銀 (AgCl) 沉澱可與氨水作用生成銀氨錯離子，而溶解：



8 分析化學實驗

而 Hg_2Cl_2 則被氨水自氧化還原 (auto redox) 成白色之氯化胺汞 (HgNH_2Cl) 及黑色之 Hg , 均不溶於水 , 混合物呈灰色 , 故可與 AgCl 分離。

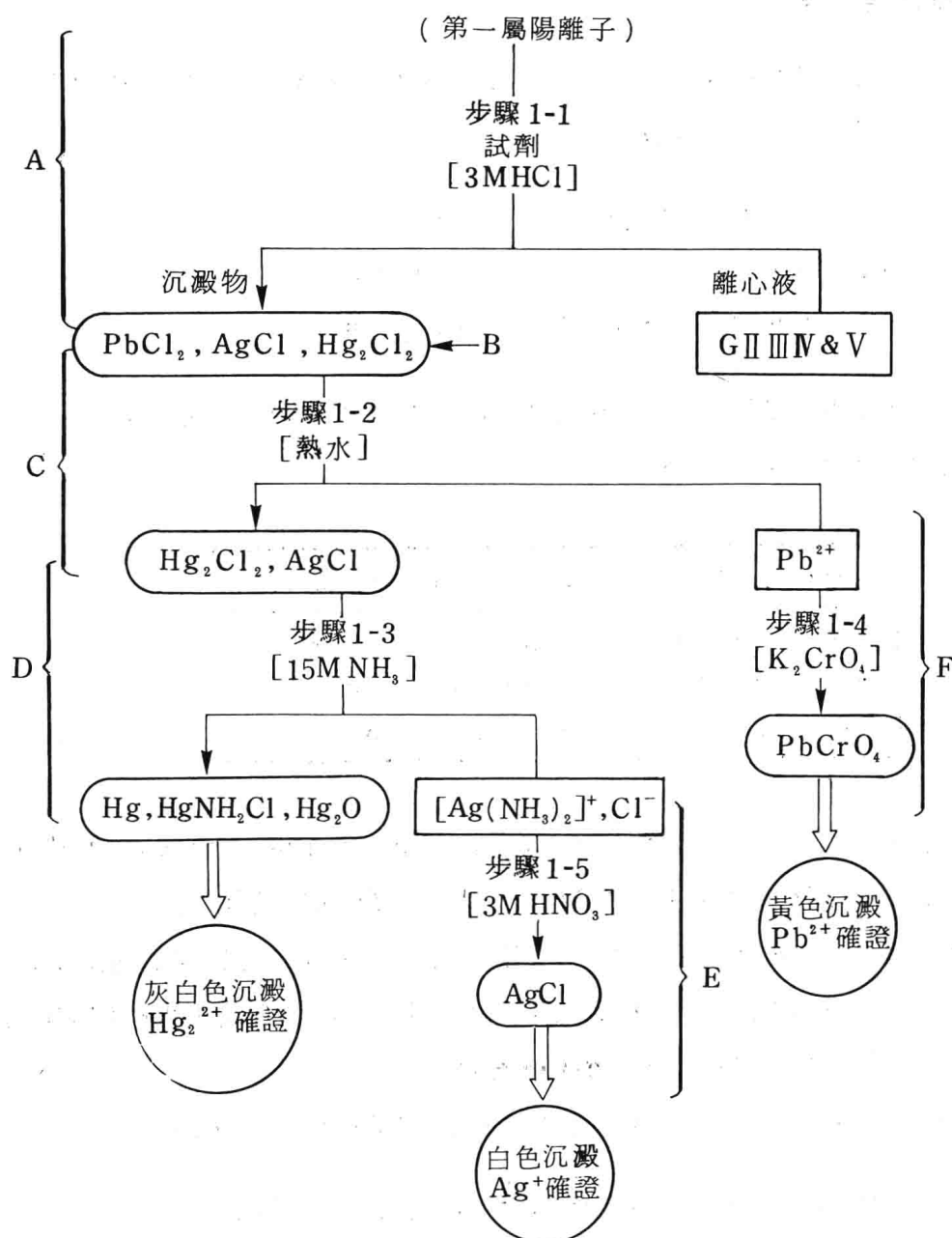


白 黑



黑

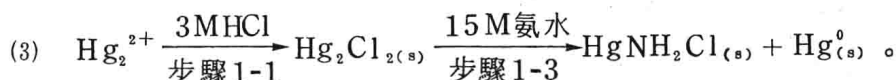
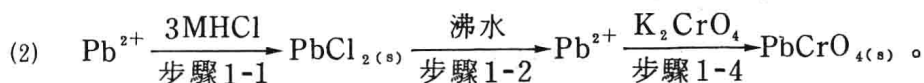
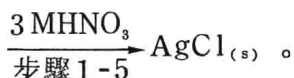
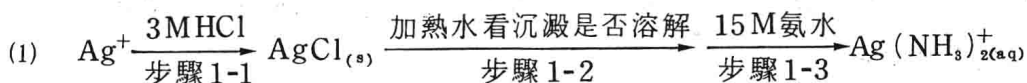
二、第一屬陽離子分析流程圖



註：○ 表示沉澱物；□ 表示離心液；[] 表示所添加的試劑；○ 表示結果。

三、實驗步驟

I. 將各陽離子的標準溶液，分別依以下過程，取 3 ~ 5 滴，先行觀察其現象，便於混合後之鑑定工作。（請參照各相關步驟）



II. 取製備之已知溶液或助教給予之未知溶液，依順序做以下之實驗：

步驟 1-1 沉澱第一屬陽離子

被分析的試液中，可能包括 G I，II，III，IV 及 V 屬所有陽離子。取 10 滴試液放入 10 mL 試管中，然後加 4 滴 3M HCl 充分混合後，離心。欲測知試液是否沉澱完全，可在離心液上層，多滴加一滴 3M HCl，若有混濁狀呈現，即表示尚未沉澱完全，再離心之，並用滴管將離心液取出，放入另一乾淨試管中，留做第 G II ~ V 屬陽離子分析（註：只做 G I 屬陽離子已知分析液，則離心液可丟棄之，但未知液分析時應保留）。留在試管內的沉澱物，用 10 滴冷水加一滴 3M HCl 的混合液充分洗滌。離心，並丟棄洗液。

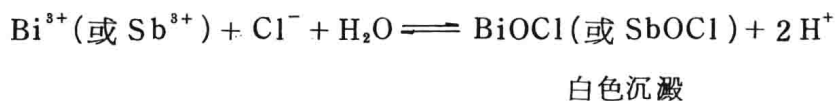
步驟 1-2 分析第一屬陽離子

由步驟 1-1 保留之白色沉澱物可能是 PbCl_2 ， AgCl 及 Hg_2Cl_2 。先加 6 ~ 7 滴的水，然後放在水浴中加熱 3 分鐘，並時加攪拌，趁熱離心之。離心後，立即移出離心液至另一試管。將沉澱及離心液同時保留。再如前述，將沉澱物洗滌一次。並將前後處理後之洗液混合在一起，留用。

<p>步驟 1-3</p> <p>沉澱物：</p> <p>沉澱中可能包括 AgCl 及 Hg_2Cl_2，同上法用熱水將沉澱洗滌二次，以除去剩餘之 Pb^{2+}。然後加 5 滴 15 M 之氨水至沉澱物中，混合後離心之。</p>	<p>步驟 1-4</p> <p>離心液：</p> <p>步驟 1-2 之離心液加 2 ~ 4 滴 1 M K_2CrO_4，如有黃色 PbCrO_4 沉澱，即表示有鉛離子存在。</p>
<p>沉澱物：</p> <p>若含有 Hg 及 HgNH_2Cl 以及部分 Hg_2O 的灰白色沉澱物，此乃表示有 Hg_2^{2+} 離子的存在。</p>	<p>步驟 1-5</p> <p>離心液：</p> <p>將步驟 1-3 之離心液逐滴加入 3 M HNO_3，並時加攪拌，直至酸化為止。而此時若有白色沉澱，即證明有 Ag^+。</p>

四、注意事項

- (A) 1. 未知液分析時，加 3 M HCl 後，白色沉澱並非一定是第一屬 (GI) 氯化物，因他屬如 Sb^{3+} ， Bi^{3+} 之水解物亦為白色沉澱：



2. 取離心後之沉澱物少許，加一滴濃 HCl ，加熱，可溶者非 GI



不溶者為 GI。

3. 振盪時，第一屬晶粒大，立即會產生白色沉澱，而 BiOCl 及 SbOCl 呈乳白色，晶粒小，反應較慢。