

科學圖書大庫

半微量定性分析導論

譯者 朱文聰

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

半微量定性分析導論

譯者 朱文聰

徐氏基金會出版

譯 序

一、本書就 Sorum & Lagowski: Introduction to Semimicro Qualitative Analysis 逐譯而成。

二、本書分上下兩篇，計十四章，可供大專定性分析課程講授及實驗，或一般參考用。

三、本書上篇闡釋定性分析化學原理，取材新穎。下篇詳述實驗手續及說明，內容詳實。

四、原作力求直截強調上下兩篇的關連性，俾理論得以闡發實驗，實驗得以印證理論，是本書之特色。

五、文中所用的名詞術語以部定化學命名原則，化學名詞，化學工程名詞等為準，並附註原詞以資參證。

六、本書謬誤之處，敬希先進者不吝指正。

朱文聰 謹識

中華民國六十八年三月

第五版序

本版保留了第四版已確定極有用的結構，把定性分析的理論和實驗分成兩篇。上篇“定性分析理論”已重新組織並全部重寫。力求直截強調上篇中闡發的理論（例如結構，錯化合物，溶液現象）跟下篇實驗的關連性。雖然為明瞭起見，下篇試驗良好的方法有小部分的更改，但是大抵維持原狀。可是，仍然納入一種用二苯基硫卡腓（diphenylthiocarbazone; dithizone paper）鑑定鋅的新法。

我們在此謹向前版的讀者，同事，以及學生們，因所提供有助本版修訂建議與批評表達由衷的感激。並向 Prentice-Hall 公司編輯部為本版排印的種種協助致謝。

CHS

JJL

給導師的話

各章末後的問題可指定為課外作業或當口頭複習的依據。下篇中各章末的許多問題極妙用來說明上篇中所闡發的原理。如欲涉覽較多的問題，可參考 Sorum 及 Boikess 所著的 *How to Solve General Chemistry Problems* 或相關的書籍。

附錄二列入一個必需儀器裝備表。我們發覺，當學生照本書分析計畫第一次使用新裝備時，如果介紹每件裝備及特殊技巧，對於多數學生來說，是很有用的。裝備是標準半微量型的，多數儀器行有得賣。只有幾件必須自行製備，但是這些可由學生來做。如用 H_2S 氣體作沉澱劑，學生就須用 6 mm 玻璃管照圖 9-2 所示及正文所述來製備幾支硫化氫泡管。如每位學生以加熱硫，石蠟及石綿合劑自製 H_2S ，就得裝置如圖 9-2 所示的簡單型發生器。攪拌棒用 3 mm 玻璃棒切割，火琢做成。

所用的試劑及溶液配製說明表列於附錄二中。

實驗手續及特效試驗都經過了好多次的核對，如細心遵循，定可獲得良好的結果。如手續中尚有錯誤，矛盾，語意不明之處，希望隨時指正。

大體上，用淨方程式描述溶液中發生的反應，以符合方程式應表示系中佔優勢品種的原則。不力圖用較複雜的反應來表示詳細的機構。

目 錄

上篇 定性分析理論

第一章 定性分析的計畫	1
第二章 化學反應的性質	8
第三章 化合物的性質	23
第四章 溶液的現象	47
第五章 錯化合物	68
第六章 氧化還原反應	90
第七章 定性分析實驗面面觀	107

下篇 實驗室實習

第八章 銀族	124
第九章 銅—砷族	140
第十章 鋁—鎳族	176
第十一章 銀—鎂族	204
第十二章 合金的分析	217
第十三章 鹽及鹽混合物的分析	225
第十四章 分析的記錄及報告	275

附錄一

二次方程式之解	282
---------	-----

附錄二

使用的試劑	284
中英對照	292

上篇 定性分析理論

第一章 定性分析的計畫

化學師，在工作中，常被請求來試驗一種物質或鑑定一物質為純粹狀態或混合物。一般言，如對構成混合物物質的性質不加限制，要想鑑定混合物中的單純物質是非常困難的。幸好天然區分物質為碳的化合物（有機物）及他種元素的化合物兩類型，提供定性分析便利的依據。碳以外元素的化合物本質上是金屬的化合物，即無機化合物。一般說來，無機化合物的化學是離子的化學：金屬形成陽離子，非金屬形成陰離子，我們這裏的研究係決定何種的陽離子及陰離子存在於物質及物質混合物之中，集中於無機定性分析。

一個完全無機定性分析系統應包括所有元素的陽離子和陰離子的檢定。這種手續應包括諸如鋅、銅、錫等普通金屬的陽離子，也應包括如鉑、金、銻（rhenium）、鈮（niobium）及鐳（einsteinium）等較不普通金屬的陽離子在內，相應地，諸如釩酸（vanadate），碲酸（tellurate），鉬酸（molybdate）等較不普通的陰離子也應包括在較普通的氯、硫酸、硝酸陰離子內。於是，由限制我們的定性分析研究於無機化合物，我們減少了問題的範圍，但是仍然很複雜。既然我們主要興趣在於申述和了解定性分析方法（methods）及作為這些方法根據的原理（principles），所以我們將只專心致意於幾個普通而且具有代表性的陽離子及陰離子。表 1-1 中列出我們將考究的離子。這

表 1-1 定性分析所用的普通離子

陽離子	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$
陰離子	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (醋酸), $\text{S}^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{BO}_3^{3-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$

些，除了有類似鹼金屬陽離子性質的銨離子 (NH_4^+) 以外，是由普通金屬所形成的離子。我們將限制注意力的陰極子大抵是和普通的酸及／或單純的含氧陰離子 (oxy anions) 有關連者。

鑑定物質的根據在於物質的化學及物理性質。用作鑑定最簡單的性質是那些可以由實驗者直接觀察者。於是物質的顏色及和各種試劑作用的結果通常用作鑑定之用。如果我們限制於產生可見效應的試劑，那麼我們必須形成有色物質 (溶液或沉澱)，形成視覺可見離開溶液或產生特殊味道的氣體，或使事先不溶的物質溶解。

一個普通的例子將足以說明這些要點。溶液可用 AgNO_3 溶液處理產生氯化銀 (AgCl) 白色沉澱來鑑定含有 Cl^- 離子。在這情形懷疑含有 Cl^- 離子的樣品和試劑作用產生可見的效應 (白色沉澱)。只有 AgCl 別無其他未知不溶物的形成可由考究 AgCl 的化學來證明；這物質不溶於 HNO_3 。於是，假如我們離析這白色的固體，再用 HNO_3 水溶液處理而它不能溶解，那我們就可以斷定原來的溶液含有 Cl^- 。實驗已經證明了沒有兩樣品種—— Cl 和某別的——二者會和 AgNO_3 產生不溶於 HNO_3 的白色不溶產物。事實上有其他和 AgNO_3 產生白色沉澱的離子，但是沉澱溶解於 HNO_3 。

從所討論的例子可發現定性分析只是一種觀察和匹配性質的方法。然而，這例子並不代表平常一定要牽涉數物質的混合物的實際情形 (不是只有一種純粹的物質)。在這種情形之下，用以鑑定物質的試劑，按照理想地，須具有和混合物中各成分的特效反應。只憑粗略的化學知識便可發現一種辨別，比方說，四種物質混合物中各成分的試劑存在似是

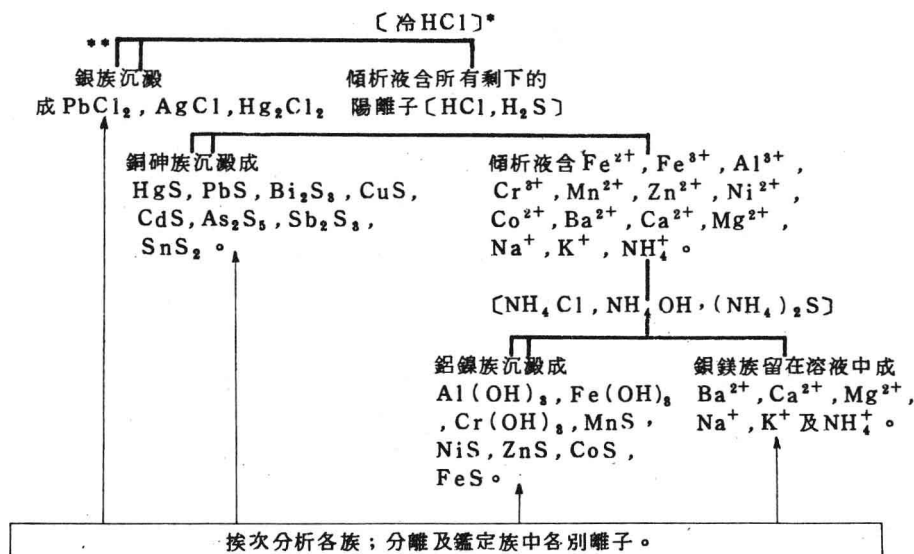
極不可能的。這試劑可能和其中之一作用產生可資辨別的產物，但不知其餘三者作用。我們將如何確定其餘三者（記住，已混合了過量未反應的試劑）任何一種的存在呢？換言之，我們現在有一種可能含有四種物質的新混合物：三種原來的物質和這已知的試劑。除非做了別的，我們會繼續不斷加入其他物質（作為可能的鑑定試劑）以致形成增加複雜性的混合物。解決這種左右為難的最有效方法就是安排化學，使原來未知溶液分成幾個部分，各含一種或多種未知的物質，然後進行各分離部分的分析。在一般情形，定性分析係一連串的分離和鑑定。

為了說明定性分析的邏輯和方法，咱們來考慮一種含有一部分前面表列的陽離子及陰離子的溶液作例子。假如我們不知道有多少種陽離子及陰離子存在（是常有的情形），唯一安全可採的立場就是假定溶液中含有這些離子全部。有這假定的限制將有助於我們決定各離子的存在與否。初步探究方法可能是找出一種能知未知溶液各離子產生特性反應的試劑。記住，我們能鑑定一種離子是因為它能形成一種和別種離子區別的產物，此區別常指顏色的不同。最樂觀的學生也不敢希望能找出一種和 26 種陽離子及 / 或 13 種陰離子形成不同顏色的產物。試想假如真有這種試劑將如何：假如未知溶液只含一種陽離子，這種試劑將很有用；假如是陽離子的混合物則將發生有色混亂的混合產物。

第二種可能的辦法將是把混合物溶解於水中，找出只和一個陽離子或陰離子作用的特效試劑。如這種試劑存在，且反應得到一個沉澱，我們就可過濾反應混合物，然後用另外的試劑試驗濾液。於是從一連串的沉澱和分離我們就能得到必需的資料來決定各離子是否存在。不巧，這一套用以收集我們已選擇用作研究標本離子的試劑不存在。除了只有幾個例外，和一種離子產生特性反應的試劑也和族中其他離子產生特性反應，就是說一種離子的特性反應被其他離子所干擾。換言之，一定離子鑑定之前通常必須無其他（干擾）離子的存在。

此刻應當明白混合物中離子的鑑定須作分離（separation）。發展一種可藉以一次分離並鑑定一個離子的系統是可能的。一切定性分析系統所採用最實際的方法係把陽離子分離成較小的族，然後再分離成再小再小的族，直到只有一種離子留在溶液中為止。分離了的離子然後很

溶液含 Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , H_2AsO_3^- , AsO_4^{3-} ,
 Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ,
 Co^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , 及 NH_4^+ 。



*附方括號的式〔冷 HCl〕意味這物質（在此情形是 HCl）作試劑加入。

** 記號  意味用離心及傾析分離。左邊雙垂直線指沉澱，右邊單垂直線指傾析液。

圖 1-1 族分離計畫

容易地利用它們的特性化學反應來鑑定。

假如我們只限定表 1-1 中所列的陽離子，分離方法就很容易敘述。加特效的族試劑 (group reagent) 把陽離子分成四族 (group) 。未知樣品溶於水中所以我們是正在分析一個水溶液。因族試劑的加入使該族的陽離子沉澱，剩下的離子留在溶液中。換言之，一次的分離發生了。族沉澱計畫 (scheme) 大綱以流程的形式表示於圖 1-1 中。因為這流程圖代表整個陽離子族分離計畫的精髓，必須仔細研習。

銀族 (The Silver Group) 。稀鹽酸是分離第一族的族試劑 (沉澱劑) 。這族稱為銀族。銀族陽離子自所有其他的陽離子分離，端賴着銀 (AgCl) ，鉛 (PbCl_2) ，及汞 (I) (Hg_2Cl_2) 的氯化物不能溶解於稀 HCl ，而所有其他金屬的氯化物可溶解的事實。

銅砷族 (The Copper-Arsenic Group) 。第二族的族試劑是 H_2S 。銅-砷族陽離子的分離端賴它們的硫化物不溶於稀 HCl ，而剩下的硫化物可溶的事實。

鋁-鎳族 (The Aluminum-Nickel Group) 。第三族的族試劑是 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的混合物，沉澱出不溶於鹼溶液的氫氧化物及硫化物的混合物。

鋇-鎂族 (The Barium-Magnesium Group) 。第四族的離子形成可溶的氯化物，硫化物，及氫氧化物，在所有前三族離子沉澱了以後留在溶液。此族無族試劑。

存在在各族中的離子的鑑定牽涉到該族離子詳細化學的考慮。這些詳情在 8 至 14 章中適當部分敘述，並以流程圖形式摘要於圖 8-1 (銀族) ， 9-1 (銅-砷族) ， 10-1 (鋁-鎳族) ，及 11-1 (鋇-鎂族) 中。

循一個有秩序如圖 8-1 ， 9-1 ， 10-1 ，和 11-1 中的流程圖所說明的計畫作陽離子的分離及鑑定將需要仔細和範圍廣大的實驗工作是不言而喻的。計畫詳情的瞭解將需要有許多原理及事實的知識。不求死記整個計畫，因提出下面的實驗工作計畫。這計畫將保證你重覆應用這些事實和原理，並因此成為你思考方式的第二天性。應當先分析一個含有特定的族，所有陽離子的實習溶液 (“ 已知 ” 溶液) 。然後再用分析已

知溶液相同的步驟分析該族的未知溶液（或固體）。這四族的已知及未知連串的分析作完後，接着可分析含有所有四族陽離子分併，成陽離子混合溶液或須溶解合金的形式，的未知溶液（a general unknown，一般溶液）。

因為我們定性分析的研究係分離離子成具有共通性質的族及鑑定族內的離子，一切過程都發生在水溶液中，所以最好能略述這方面可能有用的原理及觀念。以下數章均嘗試循此方針討論。

參考讀物

關於定性分析理論及實驗的詳細討論，學生可參考下列書籍。

- BARD, ALLEN J., Chemical Equilibrium, Harper & Row, New York, 1966.
- CURTMAN, L. J., Introduction to Semimicro Qualitative Chemical Analysis, Macmillan, New York, 1954.
- FREISER, H., AND FERNANDO, Q., Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, Wiley New York, 1963.
- HOGNESS, T. R., JOHNSON, W. C., AND ARMS-TRONG, A. R., Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium, Holt, Rinehart & Winston, New York, 1966.
- KING, E. J., Qualitative Analysis and Electrolytic Solutions, Harcourt, Brace, New York, 1959.
- LATMER, W. H., Oxidation Potentials, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.; 1952.
- LEWIS, J., AND WILKINS, P. G., Modern Coordination Chemistry. Interscience, New York, 1960.
- McALPINE, P. K., AND SOULE, B. A., Fundamentals of Qualitative Chemical Analysis, Van Nos-

trand, New York, 1956.

WELCHER, F. J., AND HAHN, R. B. *Seminicro Qualitative Analysis*, Van Nostrand, New York, 1955.

WEST, P. W., AND VICK, M. M., *Qualitative Analysis*, Macmillan, New York, 1959.

第二章 化學反應的性質

關於定性分析的學生爲了提供他據以鑑定未知品種 (species) 而面臨安排該品種出現化學的基本問題。當你循下篇中所提出的分析步驟時，所遭遇到的化學反應不外下列三類。

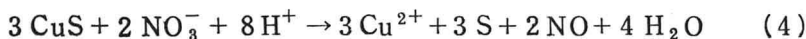
1. 如方程 1 及 2 所示的例證，直接由陰離子和陽離子化合：



2. 錯離子的形成 (例如，方程 3)：



3. 氧化還原過程 (方程 4)：



這些反應分類在後章中有詳細的討論。在這兒我們關心支配所有各類反應完整的原理。爲達到定性分析應用的目的，我們要能操縱有興趣品種的化學環境以產生可預期已知型態的反應。

因此，我們在基本上關心能讓我們分離品種及 / 或鑑定它們的反應。因爲我們希望控制這些反應，所以追究這些闡明反應爲何發生的問題是合理的。我們希望知道反應如何發生，關於反應物的濃度它們將發生到何種程度，又反應程度如何能受壓力，溫度及其他我們控制因素的影響。預言這些問題答案的基礎最好從化學平衡理論觀點瞭解，而研究化學平衡理論可自能 (thermodynamics 熱力學) 或反應發生速率 (kinetics 動力學) 的考究入手。我們先討論動力學以期明瞭化學平衡理論。

¹ 所有離子品種在水溶液中溶劑化。有些情形水合數相當穩定；然而，論至此點大抵少有定量資料。爲方便計我們寫離子品種無任何水合定性或定量表示。

動力學

反應速率 此刻思考反應速率或速度的意義或許很重要。速率 (rate) 及速度 (velocity) 有涉及通常時間計量過程的內涵，如汽車行駛的速率。譬如，一部汽車以 30 哩 / 小時一定速率行駛，則一小時後我們預期它將離開計時開始的地點 30 哩。茲得到化學反應速率類似的觀念。例如，咱們思考如方程 5 所示二物質 A 及 B 生成產物 C 的反應。



我們可以想像在零時 (反應開始的時間) 只有分子 A 及 B 存在於系中，當時間經過，A 及 B 分子消失，而 C 分子出現。於是，假如我們能夠分析零時以後任何時間的反應混合物，我們將預期發現 A 及 B 的數量 (或濃度) 小於最初的數量，而 C 的數量 (或濃度) 將較大。這樣的實驗結果最好用圖 2-1 的圖解表示；圖上只畫 A 及 C 的數量。

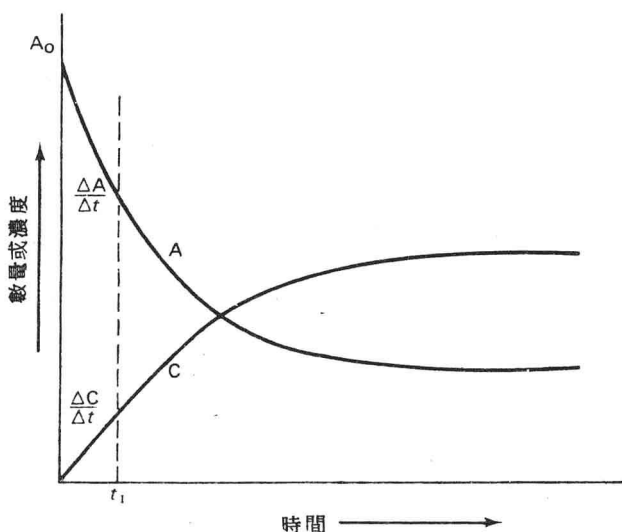


圖 2-1 在不同時間間段一反應中之一物質的濃度 (或數量) 圖。該反應如方程 5 所示，標記 A 的曲線代表方程 5 中品種 A 的濃度。標記 C 者代表此過程 C 的濃度。

正如預期，化學反應速率可定量地表示。例如，在時間 t_1 我們也許發現方程 5 的反應混合物中 A 的濃度為 A_1 ，在過後時間 t_2 A 的濃度為 A_2 。則歷時間間段 $t_2 - t_1$ A 的濃度的變化是 $A_2 - A_1$ ，反應速率 r 可表示如

$$r = \frac{A_2 - A_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (6)$$

符號 Δ （大寫希臘字母）是表示符號後所指定數量之增量的標準方法。因為 A 的濃度歷時間間段 Δt ，變化了增量 ΔA ，所以符號 $\Delta A / \Delta t$ 意味在時間間段 Δt 內 A 的濃度所發生的變化，即反應速率。在比較上 $\Delta A / \Delta t$ 的比率愈大，速率愈大，在物質上這意味着反應進行越快。方程 (5) 速率可由測量 A 或 B 消失多快或 C 獲得多快實驗來決定應甚明顯。因此，實驗上 A (B) 的減少速率和 C 的增加速率數值上必須相同 (方程 7)。

$$- \frac{\Delta A}{\Delta t} = - \frac{\Delta B}{\Delta t} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (7)$$

方程 7 中的負號表示 A 及 B 的濃度減少。

在圖解上，如用 $-\Delta A / \Delta t$ 或 $\Delta C / \Delta t$ 表示在定時間的反應速率相當於圖 2-1 所示曲線的斜度 (slope)；斜度是在所論時間曲線的正切 (tangent)。因此，如果我們在反應開始以後能在各時間作分析，我們就能由量度該高實驗曲線的斜度找出任何時間的反應速率。這就是化學反應速率如何隨着種種因素變化的實際觀測，可供我們洞察詳細的化學反應過程——或機構 (mechanisms)。

反應初速率 (The Initial Rate of Reaction)。視察圖 2-1 顯示，表示反應物數量 (或產物) 是時間的函數的曲線斜度經常隨時間變化；例如 $\Delta C / \Delta t$ 值是最初開始是一個大值，時間在大數值時接近於零 (水平斜度)。這提醒我們反應速率可能與反應物的濃度有關，因為它們的濃度也隨時間減少。

一個有用反應速率的量係在反應最初開始時當一個極小部分的反應物消耗時經歷極短時間中反應物 (或產物) 濃度的變化。

初速率我們用符號 r_0 表示，依前面的討論是濃度對時間曲線 (圖

2-1) 在零時的斜度。

影響化學反應速率的實驗因素 由種種化學反應多次實驗的結果，得到簡潔扼要的單純作用模式。

反應物濃度 (Concentration of Reactants)。比較實驗決定的各種成分混合物的反應初速率顯示，速率一般和各反應物的濃度有關。於是說到方程 5，實驗證明

$$r_0 \propto [A]^a [B]^b \quad (8)$$

或
$$r_0 = \kappa [A]^a [B]^b \quad (9)$$

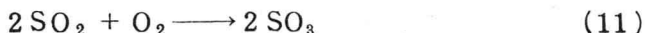
方程 9 叫做方程 5 所示反應的速率定律 (rate law)。反應物濃度的冪 (如方程 8 及 9 中的 $[A]$ 的 a ， $[B]$ 的 b) 叫做對於該反應物反應的級 (order of the reaction)；反應的級數值可為零，整數或分數。例如，方程 5 的速率定律可能由實驗得到為

$$r = \kappa [A][B]^0 \quad (10)$$

我們可說反應對 B 是零級，對 A 是一級。方程 9 的比例常數 κ 叫做反應的速率常數是一個反應發生相對速度的量； κ 高值意味很快的反應，小值表示比較慢的反應。

溫度 (Temperature)。如在不同的溫度下研究反應，將發現反應速率一定隨溫度的增加而增加。一個溫度對反應作用概略的經驗法則出現了；就是，在 25°C 左右，溫度每升高 10°C 反應速率將加倍。此觀測反映於化學者加熱反應混合物使反應加速的天然本能。思考任何的反應 (如方程 9) 顯示速率隨溫度變化必須起源於速率常數的變化，究竟，品種的濃度——方程 9 中唯有的其他因素——不隨溫度變化。

催化劑及抑制劑 (Catalysts and Inhibitors)。反應速率在某些情形可受某些顯然不參與過程物質存在的影響。例如： SO_2 及 O_2 反應產生 SO_3 (方程 11) 因 NO 存在顯著地增加。



在 NO_2 存在下反應完成，這物質仍然存在於反應混合物中，顯然不變。這物質叫催化劑 (catalysts)。抑制劑 (Inhibitors) 是減少反應速率的物質。