

試驗金屬及酸根用

有機試劑

ORGANIC REAGENTS

For Metals and Certain Acid Radicals

原著者 霍卜金與威廉斯公司
譯者 丁 緒 賢

中國科學圖書儀器公司

印 行

目 次

初版原序	i
第四版原序	ii
譯序	iii
譯例	V

章	試 劑	爲何物用	頁
I	茜素紅 S Alizarin Red S	氟化物, 鋁, 銻, 銦	1
II	碘代丙炔六胺 Allyl Iodide Hexamine	錳	8
III	試鋁劑或簡稱鋁劑 Ammonium Aurine Tricarboxylate. 'Aluminon'	鋁	10
IV	銅鐵試劑或簡稱銅鐵劑 Ammonium Nitrosophenylhy- droxylamine. 'Cupferron'	鐵, 鈦, 銻和其他金 屬	14
V	二氨基聯苯 Benzidine	硫酸化物和鎢酸化 物	21
VI	α -安息香脞 試銅劑 α -Benzoin Oxime. 'Cupron'	鉍和銅	27
VII	克考西林 Cacotheline	錫	31
VIII	二羥代酒石酸 Dihydroxytartaric Acid	鈉	33
IX	二硫醇噻二唑 Dimercaptothiodiazole	錫	37
X	玫瑰紅試銀劑 p-Dimethylaminobenzalrhodanine	銀, 低銅和汞	39
XI	二乙醯二脞 Dimethyl Glyoxime	鎳, 鈮, 錫, 和鐵	44
XII	羧代雙苯胼 卽 二苯卡貝沙 Diphenylcarbazide	汞, 錳, 鉛, 鉻, 和鎳	53
XIII	二苯卡貝松 Diphenylcarbazone	汞	56

XIV	二苯硫卡貝松 Diphenylthiocarbazone	鉛和其他金屬	62
XV	$\alpha\alpha'$ 聯吡啶或 $\alpha\alpha'$ 二吡啶基 α, α' -Dipyridyl	低鐵和鉬	72
XVI	螢光色, 鈉鹽 Fluorescein, Sodium Salt	溴化物	77
XVII	甲醛肟 Formaldoxime	錳	80
XVIII	α -聯呋噻基二肟 α -Furil Dioxime	鎳	83
XIX	8-羥基(代)喹啉或 '氧化喹啉' 8-Hydroxyquinoline. 'Oxine'	鎂, 鋅, 鋁, 和其他 金屬	94
XX	高鐵試劑 7-Iodo-8-Hydroxyquinoline-5- sulphonic Acid. 'Ferron'	高鐵	113
XXI	9-甲-2:3:7-三羥-6-弗羅音 9-Methyl-2:3:7-Trihydroxy- 6-Fluorone	銻	115
XXII	β -萘喹啉或萘駢喹啉(更好) β -Naphthoquinoline	錳	117
XXIII	p-硝基苯-偶氮-甲苯二酚 p-Nitrobenzene-azo-orcinol	鉍	119
XXIV	試鎂劑 I p-Nitrobenzene-azo-resorcinol. 'Magneson I' 試鎂劑 II p-Nitrobenzene-azo-naphthol. 'Magneson II'	鎂	120
XXV	試錳劑 p-Nitrobenzenediazoaminoazo- benzene. 'Cadion'	錳, 鎂, 汞, 和鈉	123
XXVI	α -亞硝基- β -萘酚 α -Nitroso- β -Naphthol	鈷, 鐵, 和銅	125
XXVII	亞硝基-R-鹽 Nitroso-R-Salt	鈷和鐵	130
XXVIII	苯基(代)硫脲基乙酸 Phenylthiohydantoic Acid	鈷和銻	133
XXIX	苯基三甲銨碘化物 Phenyltrimethylammonium Iodide	錳	135
XXX	匹克洛尼酸 Picrolonic Acid	銅, 鉛, 鈣, 和鈦	137
XXXI	沒食子酚 Pyrogallol	銻, 鈉, 鈦, 銅, 鐵其他 各金屬和碘酸化物	141

XXXII	噻哪啶酸 Quinaldinic Acid	銅, 鋅, 錳, 和 鐵	145
XXXIII	對醌對二酚茜素 Quinalizarin	鐵, 鎂, 鋁, 和 磷酸 化物	149
XXXIV	二磺乙二醯胺 Rubeanic Acid (Dithio-Oxamide)	銅, 鈷, 和 鎳	155
XXXV	水楊醛肟 Salicylaldoxime	銅和鎳	157
XXXVI	2-氯-3-硝基甲苯-5-磺酸鈉 Sodium 2-Chloro-3-nitrotoluene- 5-sulphonate	鉀	161
XXXVII	二乙氨基二磺甲(或碳)酸鈉 Sodium Diethyldithiocarbamate	銅和鋅	164
XXXVIII	鞣酸 Tannic Acid	鈦, 鈷, 鉍, 鐵, 鎳, 和 其他金屬	169
XXXIX	硫醇醋酸 Thioglycollic Acid	鐵	175
XL	硫脲(硫尿素) Thiourea	錫, 鉛, 鉍, 鐵, 鈳	178
XLI	達旦黃 Titan Yellow	鎂	182
XLII	甲苯3:4-二磺酚或“二磺酚” Toluene-3:4-Dithiol. 'Dithiol'	錫	184
XLIII	醋酸鈉鹽鋅和醋酸鈉鹽鎳 Uranyl Zinc Acetate & Uranyl Nickel Acetate	鈉	187
XLIV	硝酸化物各試劑		197
	附錄 干涉表		201
	化學元素中英名稱符號對照表		202

初版原序

本書之編製乃適應我們的許多惠顧者之請求，他們想知道許多有機試劑之用法。此等有機試劑近年來在分析工作中已具有甚大重要性，但它們尙未能見於標準教科書中。

我們的目的在乎只講真正有用，而且比已有方法更加優勝之試劑，但須聲明或就所敘述各化合物之數目而論，或就任何特別化合物之資料而論，本書當然不能搜羅無遺。我們寧願選擇最重要的試劑，並詳述其最重要之應用。所有關於特別應用之資料，在可能得到的地方，可從我們極力使其詳盡之參考文獻中尋之。

在滿足我們自己對於要求將每一試劑採入以前，我們曾用該試劑實行種種分析，而且曾在實驗室中，將幾乎所有本書內容所包括者都校對過。在有些事件中，本書推薦之詳細手術與文獻中所講者不同，這些修改全為我們自己實際經驗之結果，在這種經驗中我們找出以前文獻中之技術不盡可靠或竟有錯誤。

倫敦霍卜金與威廉斯公司實驗室

第四版原序

在此專論之第四版中，除一般的修訂和增廣外，我們特別地第一次加入 α, α' -聯吡啶 (α, α' -dipyridyl)，氫化螢光紅 (fluorescein)， α -聯呋醯基二肼 (α -furyl dioxime)，9-甲-2:3:7-三氫氧-6-弗羅音 (9-methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone) 及 p-硝基苯-重氮-甲苯二酚 (p-nitrobenzene-azo-orcinol) 各試劑。另外之 α -dinitrodiphenylamine sulphoxide 及 sodium dihydroxytartrate osazone 兩試劑，似乎尚未博得充分興趣足使它們在本版中之加入為恰當。要知它們卻都能從本公司得到。

修訂各點已於 A. D. Mitchell 和 A. M. Ward 兩博士之弁言中得到註釋或說明，這是我們所深覺感荷的。

此序之主要目的乃首先對 Mitchell 和 Ward 兩博士表示謝意，以答謝他們對本書之興趣及寶貴之意見。他們兩位的作品刊物“定量分析之近代方法” (Modern Methods in Quantitative Analysis)，也是一個貴重的參考來源。我們也曾廣泛地採用 Schoellec 的鉬 (Ta) 及分析化學。

我的同事及合作者 R.J. Shennan 博士，R.A. Reed 先生和我自己也感謝我們以前的合作者 J.G. Jackson 和 A.J. Lindsey 兩位博士的工作。

W.C. Johnson (首席化學師)

倫敦霍卜金與威廉斯有限公司

譯 序

這本霍卜金與威廉斯公司之“有機試劑”一書，和英國藥材公司 (British Drug Houses) 之爲痕點試法和精細分析用的“試劑專書” (Book of Reagents for Spot Tests and Delicate Analysis, 簡稱試劑專書) 在化學分析中可算是無獨有偶，各成一特殊貢獻之作品。它們在編制體裁上極其相似，都是各以有機試劑爲順序，討論其偵察和測定某某離子金屬或酸根的方法和技術。它們都注意每一試劑之靈敏度，各離子之有無干涉，以及有干涉者如何使之不生效應等等，而內容之詳略不同，恰好可以互相補充，互相對證，所謂“相輔而行，殊途同歸”者是也。

我在繙譯這本“有機試劑”以前，先有三種感想：

I. 有機化學與無機化學對於化學分析有特別密切關係，而且這關係與日俱增。案“試劑專書”初版在1932年，其中所講的試劑不過三十餘種，至1936年第五版中已增爲七十七種；是前後四年中間之專題專論已經增加一倍。在“有機試劑”方面呢？其初版見於1933年，其中詳論的試劑僅十七種，參考的論文不過二百篇，至1943年第四版中，雖尙限於四十三種試劑，然所引的參考論文則竟包括一千三百篇以上。可見不到十年之間，有機試劑之專論數目約增加了三倍有半，而參考材料却增至十倍以上了。

II. 在歐美各國，不但各大學及各學術機關，即工商界也倚重化學研究，尤其是在分析方面。英國藥材公司和霍卜金威廉斯公司中各有許多化學家及其合作人員在特備之實驗室內整天實驗着去

研究許多化學上的問題，純粹的或應用的。惟其有充分良好的設備，有集團研究的人才，加上分工合作的組織和責任，纔有既大且速的成就和效率。上述二刊物各是許多化學家及其合作者之腦力和手力之結晶品，絕非一朝一夕之功，故其寶貴可知。

III. 化學分析在戰時和平時同樣重要。當 1943 年世界第二次大戰，英國正在危急緊張，紙屑萬分節約之時，然而霍卜金威廉斯公司竟不惜人力物力，使此增訂之有機試劑一書出第四版，足見靈敏而精細的化學分析，對於國家之嚴重需要性因戰爭而更加明顯。然則它在戰後和平時期豈不更加重要嗎？我們對於此等化學分析正應急起直追，期能迎頭趕上。

筆者既於一九三七年早將“試劑專書”譯出，前年暑假中適見英國大使館贈與浙大本校各書中，有此“有機試劑”一冊，閱之至覺可愛，亟欲普遍的介紹於國內化學同志，遂竭一月之力將其譯完。特別湊巧值得紀念者，即“試劑專書”之譯事適於七七事變前告竣，而此次“有機試劑”之工作，恰完成於抗戰結束之最後勝利聲中！惟此一口氣完成之譯稿難免錯誤之處，尚祈海內同道加以指正，則幸甚矣。

丁緒賢

序於國立浙江大學

一九四七年八月十一日

譯 例

1. 本書譯名概以下列各種參攷為根據：

- (1) 國立編譯館編：化學命名原則增訂本。正中書局出版。
- (2) 徐善祥鄭蘭華編：英漢化學新字典。中國科學圖書儀器公司出版。
- (3) 科學名詞審查委員會編印：理化名詞彙編（法英德日中對照）。中國科學圖書儀器公司出版。
- (4) 國立編譯館編訂：教育部公布之化學工程名詞。正中書局出版。
- (5) 其他可供化學名詞參攷各書籍，恕不備舉。

2. 本書中有機試劑如 Ammonium Aurine Tricarboxylate 雖依化學命名原則，儘可譯成中文名詞，但因其尋常名稱為 Aluminon，故為簡便起見，即譯作“試鋁劑”（或“鋁試劑”）或簡稱“鋁劑”即得。依同例我們有“試銅劑”，“試鎳劑”，“試鎂劑 I”和“試鎂劑 II”各別地為 Cupron, Cadion, Magneson I 和 Magneson II 之譯名。至於 Cupferron 則譯作“銅鐵試劑”或簡稱“銅鐵劑”，Ferron 則譯作“高鐵試劑”，尤覺適用。

3. 有些名詞，原有數種譯法者，本書則採用其較為簡單明瞭便於記憶者。例如 Chloramine 英漢化學新字典譯作克羅拉民，氯亞明，及密安寧三種。本書只採用氯亞明之一種。

4. 有些原來譯名只有局部可取，而不能全體愜意者，本書未便（一味）盲從，故只局部採用而稍加以修改。例如 Fluorescein 一名詞，有譯作螢光紅者，有譯作螢光黃者。但實際上其色特殊，略

似螢光之色，而非全紅或全黃。故本書概括地譯作螢光色。

5. 有些名詞，原來雖有譯名，而似嫌不甚簡便者，則除原來譯名外，附列本書創造新名。例如 Diphenyl carbazide，原譯羰代雙苯胼，但二苯卡貝沙之新名似頗簡便，姑並列之。

又本書中有少數名詞尚無譯名者，譯者只得審慎地創造新名，或譯音，或譯意，無論如何，總求合乎本人自訂地“簡便第一”之原則。例如 Diphenyl Carbazone 譯作二苯卡本松；Fluorone 譯作弗羅音；Picrolonic acid 譯作匹克洛尼酸；Titan yellow 譯作達旦黃，要知此種新名本書中至多不過十個，未知能免杜撰之譏否？

6. 有些化合物其中 O 原子被 S 原子取代者英文名詞往往用 Thio 字首表示之。而 Thio 字樣或譯作磺，或譯作“硫代”二字，或逕譯作一“硫”字。本書則概譯作磺，以便與 S 之其他衍生物譯作硫字者有區別。

7. 本書中所有溫度，原文多未附攝氏 (C) 或華氏 (F) 字樣。譯者於溫度若干後各加一“C”字，以表示其係用攝氏表計算者。例如溫度原文 78° ，譯作 78°C ，以免誤會。

8. 重量和容量，如 gram 和 liter，雖有時譯作克和升，但為簡便起見，milligram 則逕用 mg 代表之，milliliter 逕用 ml. 代表之。亦因其既已習以為常，似無另用譯名之必要也。

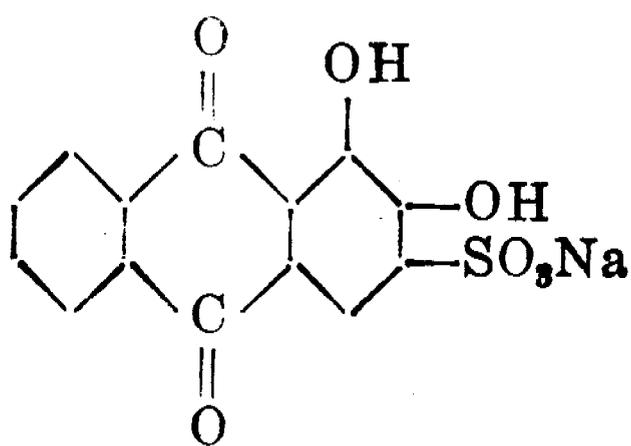
9. 西文人名逕用原文，以免捏造假冒，言人人殊之弊。

10. 本書引用之參攷文獻，共計 1300 篇以上之多。此種文獻均包括作者姓名，論文題目，刊物名稱，卷數，頁數，和年份，不便亦不必譯成中文。只得逕錄原文以便參考。閱者諒之。

章 I 茜素紅 S

Alizarin Red S

〔茜素磺酸鈉(Sodium Alizarin Sulphonate)〕



分子量：342

爲氟化物，鋁，銻(Zr)，和釷(Sc)用試劑

茜素紅 S 乃一種水溶黃色染料，與鋁鹽之鹼性溶液作用生粉紅色，用稀醋酸使成酸性時色亦不褪。此試劑係用濾過的 0.1 % 水溶液。

鋁之偵察：於微酸性試液加五滴試劑溶液，接着加略微過量之 5N 氨和更過量之 5N 醋酸。

在此等情形之下，1份鋁在 5,000,000 份溶液中能生出正結果，並且雖當至少 1000 倍的鎂，鈹，鉍(Tl)，銻，錒，鈣，鋅，鎳，鎳，汞，銀，錳，和鉛存在時，鋁仍可以偵察出來。

在鹼性溶液中用氰化鉀，相同過量之銅不干涉此法。

當砷，銻，和鉍存在時，此試法可於檸檬酸鈉存在中施行之，而無干涉。

錫，鈷，鐵，和鉻有干涉，應分離之。

鋁之測定：在被試之中性溶液 (5-20 m.) 用 1 ml. 5N 鹽酸使

成酸性，加 10 ml. 甘油，再加 5 ml. 試劑溶液，並加水稀釋至 40 ml. 當加入 2 ml. 5N 氨後，靜置五分鐘，用 5 ml. 5N 醋酸使成酸性，並與同時配成含 0.005–0.05 mg. 鋁之各標準相比較。如鋁之濃度太高，可將它準確地稀釋之，使降至標準範圍之內。

銻之偵察： 銻鹽與此試劑生紅色，用鹽酸使成酸性時也不褪。

加試劑溶液三滴於 50 ml. 之鹽酸溶液中，所生之任何紅色即表示有銻，可在二百五十萬分之一的濃度中察出。

當有至少一千倍之鋅，鋁，鎂，鎘，汞，鉛，銀(在硝酸中)，錫，鉍，鈣，鎳，錒，鐵，銅，砷，銻，鉍，鎳，和錳存在時，此試法有正結果。

鈷，氟化物，硫酸化物，磷酸化物，鎢酸化物，和鉬酸化物均有干涉作用。

氟化物之偵察和測定： 酸性 Zr 澱色質(lake)被氟化物和矽氟化物(silicofluorides)褪色之程度與氟之濃度成比例。當用作化合的(combined)氟之試法時，五百萬份之一濃度的溶液中即可查出。

為測定水的樣品中的氟化物之含量起見，先用 20 ml. 或更少之量稀釋至 20 ml. 做一約數滴定。以後再做更準確的比色測定。

滴定及比色所用之指示劑係將甲乙二溶液照容量三與二之比例混合並稀釋十倍所成。甲溶液：0.4% 硝酸銻水溶液。乙溶液：用 1 g. 茜素紅 S 與 100 ml. 乙醇搖動之，濾過，並用乙醇稀釋至 250 ml.

硝酸鈦(Th)之 M/200 溶液配法，係溶 2.4 g. 無水硝酸鈦於一呎水中，並在 N/50(0.84 g./呎) 氟化鈉上求其標準(Standardising on N/50 sodium fluoride)，所用手續與下述為測定所用者相同。

取 2 ml. 試液加 1.5 ml. 指示劑溶液，再加 25 ml. 中性甘油。如 Zr 澱色質之色仍不褪，則加 N/5 鹽酸使恰好褪掉，然後再用標準

N/50 硝酸鈦滴定之，直至顏色微微再現，其沉澱為氟化鈦。但此法滴定之終點並不精細，故僅可測定氟含量之約數。

為更準確之比色方法，則取原試液一部分稀釋之，必要時可使氟含量稀釋至二百萬份之一的濃度。同時配成自 0.2 至 1.2 ppm. (份每百萬) 之一組標準溶液。在標準液及試液(容量 50 ml.) 中各加 2 ml. 鹽酸(比重 1.18) 和 1 ml. 10% 亞硝酸鈉溶液(使游離氯去掉)，接着加 1.5 ml. 指示劑溶液。俟靜置十五分鐘後，氟含量可準確的測定到 0.2 ppm. (份每百萬)。

在商業樣品之分析中，氟常以氟矽酸(fluosilicic acid)在各種情況下被蒸餾，使蒸餾物成鹽基性，並蒸發至低容量。

Hoskins 和 Ferris⁽²⁴⁾認為 pH 在滴定以前極為重要，應以氯代醋酸(chloroacetic acid)緩衝劑保持之。

Armstrong⁽¹⁸⁾尤喜用此技術之改良法，在指示劑中用的沒有銻。

另一足堪注意之改良法乃 Ugniyachev 及 Bilenko⁽³⁵⁾用 2% 硝酸銻於零度時在強酸性液中滴定氟化物，而用茜素紅 S 的水溶液作指示劑。

鈦之偵察：此試劑與鈦鹽作用生紫色沉澱，不溶於 10% 醋酸，故可與其他稀土金屬分離。在此種情形下，鈦亦能生沉澱。

參 考 文 獻

1. F. W. ATACK. A new reagent for the detection and colorimetric estimation of aluminium. *J.S.C.I.*, 34, 936T (1915).
2. L. K. WOLFF, N. J. M. VORSTMANN and P. SCHOEMAKER. Bepaling van kleine hoeveelheden aluminium. *Chem. Weekblad*, 20, 193 (1923).
3. J. H. DE BOER. Een Kleurreactie op Zirkonium en op Fluoor. *Chem. Weekblad*, 21, 404 (1924).
4. J. H. DE BOER. Empfindliche Farbreaktionen auf Zirkonium, Hafnium, und Fluor mittels Oxyanthrachinonen. *Rec. trav. chim.*, 44, 1071 (1925).

5. J. H. DE BOER and J. BASART. Eine schnelle massanalytische Bestimmung des Fluors auch in Komplexen und unlöslichen Fluoriden. *Z. anorg. Chem.*, 152, 213 (1926).
6. F. PAVELKA. Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Fluoride. *Mikrochem.*, 6, 149 (1928).
7. J. H. YOE and W. L. HILL. An investigation of the reaction of sodium alizarin monosulfonate with aluminium under different experimental conditions with reference to its use in colorimetry. *J.A.C.S.*, 50, 748 (1928).
8. F. FEIGL. Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse III. *Mikrochem.*, 7, 10 (1929).
9. F. G. GERMUTH and C. MITCHELL. Detection and identification of specific cations with sodium-alizarin-sulfonate reagent. *Amer. J. Pharm.*, 101, 46 (1929).
10. E. EEGRIWE. Beiträge zum Nachweis von Aluminium mittels Farbstoffreagenzien. *Z. anal. Chem.*, 76, 438 (1929).
11. H. LEITMEIER and F. FEIGL. A test for fluorine in minerals and rocks. *Tsch. Min. Mitt.*, 40, 6 (1929). *C.A.*, 4479 (1930).
12. J. y R. CASARES. Método rápido para descubrir y determinar el fluor en las aguas minerales. *Anal. Fis. Quim.*, 28, 1159 (1930).
13. I. P. ALIMARIN. Über die qualitative Bestimmung geringer Mengen Fluor in Silicatmineralien und Gesteinen. *Z. anal. Chem.*, 81, 8 (1930).
14. T. L. YU. A new method for the separation of the aluminium-iron group. *Science (China)*, 14, 810 (1930). *C.A.*, 2962 (1930).
15. I. STONE. Detection of fluorides using the zirconium lake of alizarin. *J. Chem. Educ.*, 8, 347 (1931).
16. H. H. WILLARD and O. B. WINTER. Volumetric determination fluorine. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 5, 7 (1933).
17. T. G. THOMPSON and H. J. TAYLOR. Determination and occurrence of fluorides in sea water. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 5, 87 (1933).
18. W. D. ARMSTRONG. Modification of the Willard-Winter method for fluorine determination. *J.A.C.S.*, 55, 1741 (1933).
19. C. S. BORUFF and G. B. ABBOT. Determination of fluoride in Illinois waters. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 5, 236 (1933).
20. I. M. KORENMAN. Nachweis- und Bestimmung von Fluoriden. *Z. anorg. Chem.*, 216, 33 (1933).
21. M. E. ROBERTSON, R. H. MARRIOTT and F. E. HUMPHREYS. The use of sodium fluoride in salt for hide preservation. *J.S.C.I.*, 53, 83T (1934).
22. J. M. SANCHIS. Determination of fluorides in natural waters. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 6, 134 (1934).
23. H. V. SMITH. Determination of fluorine in drinking waters.

- Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 7, 23 (1935).
24. W. M. HOSKINS and C. A. FERRIS. A method of analysis for fluoride. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 6 (1936).
 25. S. E. HARRIS and W. G. CHRISTIANSEN. The determination of small quantities of fluorine in dicalcium phosphate. *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 25, 306 (1936).
 26. A. P. MUSSAKIN. Colorimetrische Bestimmungen von Aluminium mit Hilfe von Alizarin S. *Z. anal. Chem.*, 105, 331 (1936).
 27. O. B. WINTER. Report on plants. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 19, (1936).
 28. W. D. ARMSTRONG. Microdetermination of fluorine. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 384 (1936).
 29. H. C. LOCKWOOD. Fluorine in food products. *Analyst*, 62, 774 (1937).
 30. J. N. FRERS and H. LAUCKNER. Zur massanalytische Bestimmung des Fluors. *Z. anal. Chem.*, 110, 251 (1937).
 31. R. H. CARTER. Report on fluorine compounds. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 20, 394 (1937).
 32. G. A. MARKOVA. Volumetric determination of fluorine in minerals. *Zavod. Lab.*, 6, 807 (1937). *C.A.*, 79 (1938).
 33. G. BECK. Mikrochemische Reaktionen des Scandiums. *Mikrochim. Acta*, 2, 9 (1937).
 34. T. VON FELLENBURG. Die Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln. *Mitt. Lebensm. Hyg.*, 28, 150 (1937).
 35. N. Y. UGNYACHEV and E. A. BILENKO. Rapid determination of fluorine in apatites. *Ukrain. Khem. Zhur.*, 12, 34 (1937). *B.C.A.*, B, 1033 (1938).
 36. W. F. EBERZ, F. C. LAMB and C. E. LACHELLE. Determination of fluorine spray residue on tomatoes. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 259 (1938).
 37. D. DAHLE, R. U. BONNAR and H. J. WICHMANN. Titration of small quantities of fluorides with thorium nitrate. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 21, 459, 468 (1938).
 38. D. S. REYNOLDS and W. L. HILL. Determination of fluorine, with special reference to analysis of natural phosphates and phosphatic fertilisers. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 21 (1939).
 39. G. BECK. Zur Mikrochemie der seltenen Erden. *Mikrochem.*, 27, 47 (1930).
 40. F. J. MCCLURE. Microdetermination of fluorine by thorium nitrate titration. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 171 (1939).
 41. B. IKERT. Die Analyse von Fluoriden in wässriger Lösung. *Chem. Ztg.*, 63, 324 (1939).
 42. H. G. REMPEL. Determination of fluorine in wine. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 378 (1939).

43. M. M. RAINES and A. I. KRUPKIN. Electrophotometric determination of fluorine in aluminium salts. *Zavod. Lab.*, 8, 399 (1939). C.A., 1587 (1940).
44. R. BISANZ and E. KROUPA. Bestimmung von Fluor und Kieselsäure in den Gasteiner Thermen. *Chem. Ztg.*, 63, 689 (1939).
45. W. H. MACINTIRE and J. W. HAMMOND. Use of peroxides of calcium and magnesium in determination of fluorine content of soils, siliceous materials, and organics. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 22, 231 (1939).
46. A. O. GÜTTLER and L. ELLERBROOK. Toxicology of fluorides. *Amer. J. Med. Sci.*, 197, 625 (1939). C.A., 160 (1940).
47. B. IKERT. Die Fluorbestimmung in der Holzkonservierungstechnik. *Chem. Ztg.*, 63, 754 (1939).
48. R. L. FORD. Routine method for the estimation of fluorides in natural waters. *J. S. African Chem. Inst.*, 23, 47 (1940).
49. C. J. KOEHLER. Preliminary investigation of the determination of fluorine in lime. *Amer. Soc. Testing Materials, Symposium on Lime*, 83 (1940). C.A., 1587 (1940).
50. O. J. WALKER and G. R. FINLAY. The determination of small amounts of fluorine in water. *Canad. J. Res.*, 18B, 151 (1940).
51. P. K. VAN DER MERWE. The microdetermination of fluorine. *Ondersteport J. Vet. Sci. Animal Ind.*, 14, 359 (1940). C.A., 2240 (1941).
52. M. M. RAINES and S. V. KAZACHKOVA. Photocolorimetric determination of fluorine in air with zirconium-alizarin. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 13, 153 (1940). C.A., 7778 (1940).
53. E. E. DOHERTY and W. RETZSCH. An analytical method for determining fluorides in (tannery) soak waters. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.*, 35, 132 (1940). C.A., 2202 (1940).
54. M. D. CLAWSON, E. S. KHALIFAH and A. J. PERKS. Chronic endemic dental fluorosis (mottled enamel). *J. Amer. Dental Assoc.*, 27, 1569 (1940). C.A., 8035 (1940).
55. J. W. HAMMOND and W. H. MACINTIRE. Thorium nitrate titration of microquantities of fluorine in aqueous and alcoholic systems. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 23, 398 (1940).
56. C. G. DONOVAN. Report on fluorine compounds. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 23, 547 (1940).
57. E. J. LARGENT. Aliquant samples in the determination of fluorides in mixed foods. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 93 (1941).
58. J. F. McCLEDON and W. C. FOSTER. Determination of dietary fluorine. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 280 (1941).
59. P. A. CLIFFORD. Report on fluorine. Determination in foods. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 24, 350 (1941).

60. A. E. MIX. Determination of fluorine in water. *J. Assoc. Off. Chem.*, 24, 540 (1941).
61. W. L. LAMAR and C. G. SEEGMILLER. Determination of small quantities of fluoride in water. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 901 (1941).
62. W. E. CRUTCHFIELD. Magnesium acetate as an ashing agent in fluorine analysis. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 57 (1942).

章 II 碘代丙烯六胺

Allyl Iodide Hexamine



分子量: 308.2

爲鎘(Cd)所用試劑

此試劑乃六次甲基四胺(hexamethylene tetramine)和碘代丙烯(allyl iodide)二者之化合物。它是白色結晶體,無固定熔點,但在 158°C 時呈糊狀物(it sinters),而且在 170°C 左右時分解。此物質可溶於水及酒精,並且曾被用於鎘之偵察和測定。惟此物既不及 β -萘喹啉(β -naphthoquinoline)也不及苯基三甲銨碘化物(phenyl trimethylammonium iodide)靈敏,並且尙未能展成定量分析工作之用。所得結果往往較低,且不一致^(3,4,5)。

當此試劑之水溶液加於鎘鹽之中性溶液中,則生成一種白色結晶沉澱,此錯鹽(complex)的成份爲 $\text{CdI}_2\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_4\text{I})$,其中含有鎘 11.44%,可溶於各酸,各鹼,及鹼金屬之各鹽中。

鎘之偵察: 於中性試液中加入等容量之 5% 試劑水溶液,若有鎘存在,則生白色沉澱或渾濁,用此反應可偵察出一萬五千份之一的濃度的鎘。

金屬之與可溶碘化物能生沉澱者,如銅,鉛,銀,銻,汞,和鉍,對此反應均有干涉。

參 考 文 獻

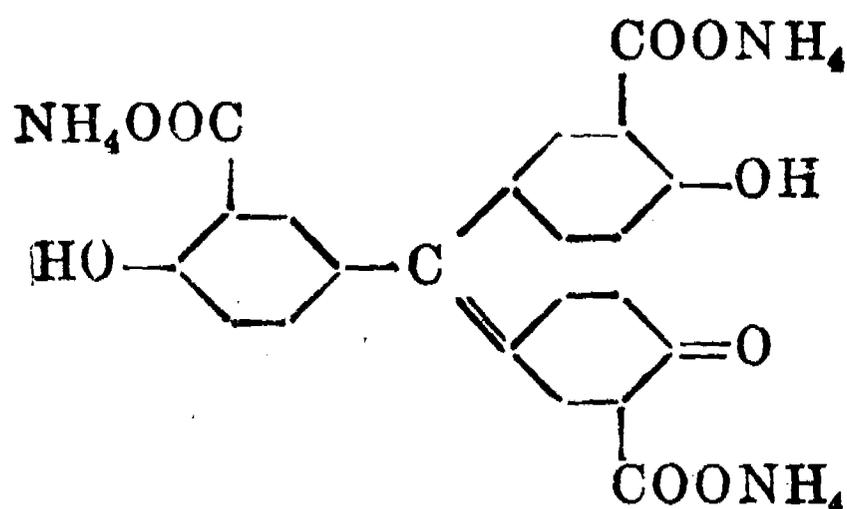
1. V. EVRARD. Note sur nouveau réactif et une nouvelle méthode

- de dosage du cadmium. *Ann. Chim. Analyt.*, 11, 322 (1920).
2. V. EVRARD. Determination of cadmium. *Natuurwetensch. Tijds.*, 11, 191 (1929).
 3. A. D. MITCHEL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932), p. 20.
 4. L. C. HURD and R. W. EVANS. Determination of cadmium, Evrard's method. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 5, 16 (1933).
 5. A. PASS and A. M. WARD. The determination of cadmium in the presence of zinc, in spelter and in zinc ores. *Analyst*, 58, 667 (1933).
 6. T. KIBA. The potentiometric titration of organic precipitates. V. Estimation of cadmium precipitated as allyl iodide hexamine and phenyltrimethylammonium iodide complexes. *J. Chem. Soc. Japan*, 59, 588 (1938). *C.A.*, 5726 (1938).

章 III 試鋁劑或鋁試劑(或簡稱鋁劑)

Ammonium Aurine Tricarboxylate

‘Aluminon’



分子量：473.4

爲鋁用試劑

本試劑乃一染料，能與數種金屬生成美麗顏色的澱色質(lakes)此物本身乃一微棕色紅粉，可自由地溶解於水。在適宜情形之下能與鋁作用而生明亮紅色之澱色質，故在少量鋁之偵察中，及其比色測計中頗爲有用。

鋁澱色質首先在醋酸化物緩衝劑混合物中生成，其次，用氨和碳酸銨使此溶液變成鹽基性。鉻在醋酸化物溶液中生成類似之澱色質，但在加入氨及碳酸銨之後即迅速分解。鐵之作用與鋁相似，故應先去掉。鈹(Be)亦能生出與鋁相似之澱色質。磷酸化物若存在稍多時能妨碍鋁澱色質之生成，此時加氨可使磷酸鋁沉澱。此沉澱中含磷酸化物之比例甚低，可再溶解于酸中，再照常法試之。在上述之情形中，矽酸化物，鉍，鉛，銻，和錫的鹽類，均生出白色沉澱。鈣和鋇如果存在，則於加入碳酸化物溶液時也生沉澱。鎘，

鋅,鈷和鎳均無干涉效應,但鈷鎳存在相當多時,則足使在氨性溶液中現出其特殊顏色。

鋁之偵察: 需要之溶液:

(甲) N/1 鹽酸

(乙) 25% w/v 醋酸銨溶液

(丙) 試鋁劑之 0.1% 水溶液

(丁) 碳酸銨 16 g.

氨 5N 20 ml.

水 80 ml.

試液中勿使含鐵,蒸發至約 5 ml.,調節至幾乎中性,再加 5 ml. N/1 鹽酸;或將加氨後所得之沉澱濾出,溶于 5 ml. N/1 鹽酸中。於是加 5 ml. 醋酸銨及 5 ml. 此試劑溶液,靜置五分鐘讓澱色質生成,若僅蹤迹之鋁存在則此溶液變紅色,若有大量存在則生紅色沉澱。加入 10 ml. 碳酸銨溶液能減少該色之深度,但一固定之紅色能保持鋁之數量降至 0.02 mg.

如果加入之碳酸銨之量較上述者稍少,則可得較高之靈敏度。由於此種調節使溶液最後之 pH 不超過 7.3, Winter 氏及其合作者⁽⁹⁾能估計至 0.005 mg. 之鋁。Roller⁽¹⁰⁾在 pH 6.3 時用醋酸銨和鹽酸二者緩衝,而此後不加氨或碳酸化物之溶液中得到澱色質,在此種氫離子濃度時,任何過剩之染料呈中性橘色。據云用此技術可得 0.0001 mg. 鋁之靈敏度,但當數量少於 0.0005 mg. 時則不能得到固定反應。鉻之干涉並未去掉,但此法之優點在於鈣不生沉澱。

關於碳酸銨之最後過剩之必要,文獻中頗多不相符合之處。某種金屬所生沉澱,據說只當加入碳酸化物時^(3,4)才可使其褪色。所以兩種互換方法都列舉如上,用者必須依其所有情況之指示,加以

選擇。

鋁之比色測定： 本章所述試劑曾經成功地應用於鋁在水中，食物中，及其他有機材料中之比色估計。用 Nessler 氏玻管及各標準鋁液，上述方法可用作約數比色之測定。澱色質之完全發生需要數分鐘之時間，在加入氮及碳酸化物之後即漸消退。因此，嚴格地求出情況之標準是很重要的。為工作準確起見，奉勸讀者採用參考文獻^(5,7,9,14,15)中所詳述的較為精細各方法之一。

參 考 文 獻

1. L. P. HAMMETT and C. T. SOTTERY. A new reagent for aluminium. *J.A.C.S.*, 47, 142 (1925).
2. G. E. P. LUNDELL and H. B. KNOWLES. Rapid detection of small amounts of aluminium in certain nonferrous materials. *Ind. Eng. Chem.*, 18, 60 (1926).
3. A. R. MIDDLETON. Reaction of 'aluminon' with hydroxides of beryllium, rare earths, zirconium and thorium. *J.A.C.S.*, 48, 2125 (1926).
4. R. B. COREY and H. W. ROGERS. The reaction of 'aluminon' with hydroxides of scandium, gallium, indium, thallium and germanium. *J.A.C.S.*, 49, 216 (1927).
5. J. H. YOE and W. L. HILL. An investigation of the reaction of aluminium with the ammonium salt of aurintricarboxylic acid under different experimental conditions, and its application to the colorimetric determination of aluminium in water. *J.A.C.S.*, 49, 2395 (1927).
6. V. C. MYERS, J. W. MULL and D. B. MORRISON. The estimation of aluminium in animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 78, 595 (1928).
7. J. H. YOE. *Photometric Chemical Analysis*. 1st Edn. (1928). Vol. 1. pp. 109 *et seq.*
8. W. E. THRUN. A study of the soluble lakes of aurintricarboxylic acid. *J. Phys. Chem.*, 33, 977 (1929).
9. O. B. WINTER, W. E. THRUN and O. D. BIRD. The determination of aluminium in plants. 1. A study of the use of aurintricarboxylic acid for the colorimetric determination of aluminium. *J.A.C.S.*, 51, 2721 (1929).
10. O. B. WINTER and O. D. BIRD. The determination of aluminium in plants. *J.A.C.S.*, 51, 2964 (1929).
11. W. E. THRUN. Use of protective colloids in colorimetric deter-

- mination of certain metals as lakes of dyes. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 2, 8 (1930).
12. J. H. YOE. Some observations on reactions between certain metallic ions and the ammonium salt of aurintricarboxylic acid. *J.A.C.S.*, 54, 1022 (1932).
 13. G. J. COX, E. W. SCHWARTZE, R. M. HANN and R. B. UNANGST. Occurrence and determination of aluminium in foods. *Ind. Eng. Chem.*, 24, 403 (1932).
 14. L. H. LAMPITT and N. D. SYLVESTER. The determination of small amounts of aluminium in foods. *Analyst*, 57, 418 (1932).
 15. P. S. ROLLER. Colorimetric determination of aluminium with aurintricarboxylic acid. *J.A.C.S.*, 55, 2437 (1933).
 16. V. M. PESCHKOVA. Use of 'aluminon' in determining small quantities of aluminium. *Trans. Inst. Pure Chem. Reag. U.S.S.R.*, No. 14, 42 (1935). *B.C.A.*, A1, 263 (1937).
 17. J. A. SCHERRER and W. D. MOGERMAN. Improved method for determination of aluminium in certain nonferrous materials by use of ammonium aurintricarboxylate. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 21, 105 (1938).
 18. E. TAYLOR-AUSTIN. The application of colorimetric methods to metallurgical analysis. *J.S.C.I.*, 60, 38T (1941).

章 IV 銅鐵試劑(或簡稱銅鐵劑)

Ammonium Nitrosophenylhydroxy amine

‘Cupferron’



分子量: 155.15

爲鐵, 鈦(Ti), 鋯(Zr)和其他金屬用試劑

本試劑乃一白色或淺黃色之晶體化合物, 易溶於水。此固體化合物因長期存儲而分解, 顏色有變深之傾向, 故常放些碳酸銨於儲瓶中, 蓋碳酸銨有使分解遲緩之效用。此物溶於水中常成微渾濁之溶液, 但濾過後即得完全適用之溶液。通常所用之 5% 水溶液, 經過時期後逐漸變暗, 但在數日之內儘可應用無碍。

用銨基之換置法, 此試劑(cupferron)與許多金屬生成不溶于水的化合物, 由是估計, 銅, 鐵, 鈦, 鋯, 鈮, 鈳, 錫, 鋁, 鉍, 汞, 和鎳(Ga)之方法遂爲之展開。

鐵, 銅, 鋅, 鈳, 鉭(Ta), 釩(V), 和錫之鹽類均可溶于醚內, 而鐵鹽尤其非常易溶, 由是可得一簡便方法使鐵迅速分離, 例如在用二苯磺卡貝松(diphenyl thiocarbazone 即所謂 dithizone)做鉛之測定時, 即可利用之。

用作銅之試劑時, 銅鐵劑(cupferron)並無特別利益, 因在銅沉澱時, 銀, 鉛, 汞, 錫, 鉍, 和鐵也能部份地或完全地沉澱下來。

銅鐵劑能使鐵, 鈦, 和鋯在強酸性溶液內沉澱, 而鋁, 鉻, 錳, 鎳, 鈳, 鋅, 鹼土金屬, 鎂, 和鹼金屬無一能生沉澱, 故可分離此二組金屬。鎳在稀硫酸溶液內也生沉澱, 故可與銦(In)分離。

因為利用此試劑在酸性溶液中之應用甚廣，故特將鐵、鈦、和銨之測定方法詳述如下，至於其他估計及分離方法，可參考原有文獻。

鐵之測定： 取含有約 0.1 g. 高鐵在 150–200 ml. 中的溶液，用鹽酸使成強酸性，當其冷時加入 5% 銅鐵劑溶液，直至多加時產生亞硝酸基苯基羥氨 (nitrosophenylhydroxylamine) 之白色沉澱，與鐵化合物之棕紅色有別。加入試劑時須緩緩沿玻杯邊緣流下，並且繼續劇烈攪拌，使沉澱儘可能地變成粒狀，雖然鐵化合物往往形成膏狀。加熱必須避免，蓋此試劑在熱的酸性溶液中分解頗快。

過濾切勿太遲，因為這些沉澱的金屬複鹽只安定于過剩試劑之存在中，並且過剩試劑在冷酸中亦能漸漸分解⁽⁷⁾。將沉澱濾出于無灰濾紙上，並用含有幾滴試劑之稀鹽酸，或硫酸，洗滌數次，再用 5N 氨溶液以除去過剩試劑使鐵化合物變為氫氧化高鐵。氫氧化高鐵可使最後之燒灼，減少麻煩，並使氫氧化高鐵被正燃燒的有機物還原之危險減少。沉澱與濾紙一齊燒灼，其次用微火將有機物完全破壞，然後強烈地燒灼。最後將鐵作三氧化二鐵稱之。

$$\text{三氧化二鐵的重量} \times 0.699 = \text{鐵的重量}$$

此法可使鐵與鉻，鉛，錳，鎳，鈷，鋅，鹼土金屬，鎂，鹼金屬相分離。當銅存在時，此法曾為前人所推荐。因為銅化合物可溶于氨，故在洗滌時可將其去掉。要知，有此試劑處理以前，最好先用通常方法將所有金屬能于酸性溶液中用硫化氫沉澱者去掉。

鈦之測定： 取約含 0.05 g. 四價鈦于 150–200 ml. 中的溶液使成強酸性後，將 5% 試劑溶液沿玻杯邊加入，同時攪拌。靜置數分鐘以便黃的鈦 - cupferron 化合物沉澱至底後，再用數滴試劑以試上面澄液，若現出白色沉澱即表示試劑之過剩。將沉澱濾過於無灰濾紙上，並用含有少許試劑之稀鹽酸洗滌之，於是將此沉澱微火燒灼，直至有機物質完全耗盡，然後強灼之，並作二氧化鈦稱之。

沉澱之重量 $\times 0.600 =$ 鈦之重量

此法可作使鈦從鋁, 鉻, 錳, 鎳, 鈷, 鋅, 鹼土金屬, 鎂和鹼金屬分離之用。鐵之去掉頗為簡便, 即用硫化氫使之還原, 並依 Thornton 法^(12,13) 用氨在酒石酸化物溶液中使之沉澱。

銻與鈦之估計方法相同。

參 考 文 獻

1. O. BAUDISCH. Quantitative Trennung mit 'Cupferron'. *Chem. Ztg.*, 33, 1298 (1909).
2. H. NISSESON. Anwendung des Kupferrons zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt. *Z. angew. Chem.*, 23, 969 (1910).
3. H. BILTZ and O. HODTKE. Über die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitroso-phenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse. *Z. anorg. Chem.*, 66, 426 (1910).
4. J. HANUS and A. SOUKUP. Über die Trennung von Cadmium und Zink mittels 'Cupferron'. *Z. anorg. Chem.*, 68, 52 (1910).
5. O. BAUDISCH and V. L. KING. Cupferron: Its uses in quantitative analysis. *Ind. Eng. Chem.*, 3, 629 (1911).
6. R. FRESENIUS. Über die Anwendung des Cupferrons in der quantitativen Analyse. *Z. anal. Chem.*, 50, 35, (1911).
7. H. WEBER. Quantitative Trennungen mit 'Cupferron'. *Z. anal. Chem.*, 50, 50 (1911).
8. O. BAUDISCH. Quantitative Trennung mit Cupferron. *Chem. Ztg.*, 35, 913 (1911).
9. K. SCHRODER. Über die Reindarstellung und analytische Kontrolle des Kaliumferrocyanids. *Z. anorg. Chem.*, 72, 89 (1911).
10. I. BELLUCCI and L. GRASSI. L'impiego del cupferron nell'analisi quantitativa. *Atti. R. Accad. Lincei*, 22, 30 (1913).
11. I. BELLUCCI and L. GRASSI. L'impiego del cupferron nella separazione de titanio dall'alluminio. *Gazz.*, 43, I., 570 (1913).
12. W. M. THORNTON. The use of the ammonium salt of nitroso-phenylhydroxylamine ('Cupferrin') in the quantitative separation of titanium from iron. *Am. J. Sci.*, 37, 173 (1914).
13. W. M. THORNTON. The separation of titanium and iron, aluminium, and phosphoric acid with the aid of the ammonium salt of nitrosophenylhydroxylamine ('Cupferron'). *Am. J. Sci.*, 37, 407 (1914).
14. W. M. THORNTON and E. M. HAYDEN. The separation of zircon-

- ium from iron and aluminium with the aid of the ammonium salt of nitrosophenylhydroxylamine ('Cupferron'). *Am. J. Sci.*, 38, 137 (1914).
15. V. G. RODEJA. Nueva reaccion del vanadio. *Anal. Fis. Quim.*, 12, 305 (1914).
 16. V. G. RODEJA. Separacion de vanadio y fosforo con cupferron. *Anal. Fis. Quim.*, 12, 379 (1914).
 17. F. FERRARI. Determinazione rapida del ferro in presenza di sostanze organiche. *Ann. Chim. Appl.*, 4, 341 (1915).
 18. O. BAUDISCH. Über den Einfluss von Kernsubstitution auf innere Komplexsalze bildende Gruppen. I Mitteilung: Über Nitroso-arylhydroxylamine. *Ber.*, 48, 172 (1916).
 19. W. A. TURNER. The determination of vanadium by cupferron. *Am. J. Sci.*, 41, 339 (1916).
 20. W. A. TURNER. The separation of vanadium from phosphoric and arsenic acids and from uranium. *Am. J. Sci.*, 42, 109 (1916).
 21. W. M. THORNTON. The separation of thorium from iron with the aid of the ammonium salt of nitrosophenylhydroxylamine ('Cupferron'). *Am. J. Sci.*, 42, 151 (1916).
 22. J. BROWN. The use of cupferron in: (I) the equantitative separation of zirconium, titanium, iron, manganeses and aluminium; (II) the analysis of zircon and baddeleyite. *J.A.C.S.*, 89, 2358 (1917).
 23. E. H. ARCHIBALD and R. V. FULTON. A study of the estimation of iron and the separation of manganese from iron by nitrosophenylhydroxylamine ammonium (cupferron). *Trans. Roy. Soc. Canada*, 13, 243 (1919).
 24. J. WADDELL. Rapid method for the estimation of titanium in titaniferous iron ores. *Analyst*, 44, 307 (1919).
 25. S. ROTHSCHILD. Über die Bestimmung von Feinzink und Zinkmetall. *Chem. Ztg.*, 43, 529 (1915).
 26. I. BELLUCCI and A. CHIUCINI. I sali complessi interni in analitica quantitativa. *Gazz.*, 49 II, 187 (1919).
 27. N. D. RIDSDALE. Phosphorus in haematite iron—its exact determination and commercial importance. *Chem. News*, 120, 219 (1920).
 28. A. KLING and A. LASSIEUR. Séparation de l'étain et de l'antimoine. Dosage de l'étain par le cupferron. *Compt. rend.*, 170, 1112 (1920).
 29. G. E. F. LUNDELL and H. B. KNOWLES. The determination of zirconium and titanium in zirconium ores. *J.A.C.S.*, 42, 1439 (1920).
 30. G. E. F. LUNDELL and H. B. KNOWLES. The use of cupferron in quantitative analysis. *J. Ind. Eng. Chem.*, 12, 344 (1920).
 31. G. E. F. LUNDELL and H. B. KNOWLES. The determination of

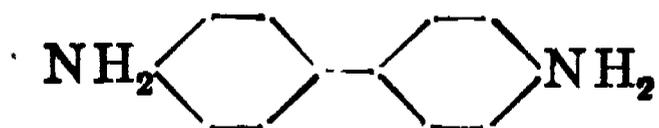
- zirconium in steel. *J. Ind. Eng. Chem.*, 12, 562 (1920).
32. A. ANGELETTI. L'uso del Cupferron nella separazione dello zirconio dall' uranio. *Gazz.*, 51, 285 (1921).
33. V. FROBOESE and K. FROBOESE. Die Bestimmung von Aluminium in Wolfram. *Z. anal. Chem.*, 61, 107 (1922).
34. J. A. HOLLADAY and T. R. CUNNINGHAM. Experiments relative to the determination of uranium by means of cupferron. *Trans. Amer. Elect. Soc.*, 43, 329 (1923).
35. N. H. FURMAN. The separation of tin from other metals. *Ind. Eng. Chem.*, 15, 1071 (1923).
36. H. PIED. Précipitation du tantale et du niobium par le cupferron et leur séparation d'avec le fer. *Compt. rend.*, 179, 897 (1924).
37. E. CATTELAIN. De l'utilisation de quelques complexes organométalliques on analyse gravimétrique. *J. Pharm. Chim.*, 2, 525 (1925).
38. A. PINKUS and F. MARTIN. Sur les solubilités des dérivés métalliques de la nitrosophenylhydroxylamine. *J. Chim. Phys.*, 24, 83 and 137 (1927).
39. A. PINKUS and E. BELCHE. Sur le dosage de l'aluminium par le cupferron. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 36, 227 (1927).
40. L. de BROUCKERE and E. BELCKE. Sur le dosage colorimétrique de l'aluminium par le procédé de F. Martin. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 36, 288 (1927).
41. A. ANGELETTI. Separazione dil titanio dall'uranio. *Ann. Chim. Appl.*, 17, 53 (1927).
42. A. PINKUS and J. CLAESSENS. Sur le dosage de l'étain par le cupferron. Séparation d'avec Sb, As, Pb, Zn. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 36, 413 (1927).
43. S. G. CLARKE. The separation of vanadium from tungsten. *Analyst*, 52, 466 (1927).
44. S. G. CLARKE. Further notes on the separation of vandium form tungsten. *Analyst*, 52, 527 (1927).
45. A. PINKUS and J. DERNIES. Sur le dosage et les séparations du bismuth à l'aide du cupferron. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 37, 278 (1928).
46. A. MARTINI. Ueber einige neuere innere Komplexe des metallischen Nitrosophenylhydroxylamins und ihre Anwendung bei der mikrochemischen Analyse. *Mikrochem.*, 6, 152 (1928).
47. A. MARTINI. Sobre unos nuevos complejos internos metalico-nitrosufenilhidroxilaminicos y su aplicacion al analisis microquimico. *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 16, 117 (1928).
48. M. GRABER. Cupferron—Notes on its use in quantitative analysis. *Ing. Chim.*, 16, 87 (1928) *C.A.*, 4405 (1928).
49. T. R. CUNNINGHAM and T. R. MCNEILL. Analysis of chrome ores. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1, 70 (1929).

50. P. AGOSTINI. Metodo rapido di ricerca degli elementi del II-IV gruppo mediante l'uso di alcuni reattivi organici. *Ann. Chim. Appl.*, 19, 164 (1929).
51. L. MOSER and A. BRUKL. Die quantitative Analyse des Galliums. *Monatsh.*, 51, 325 (1929).
52. A. BRUKL. Die quantitative Analyse des Galliums. III. *Monatsh.*, 52, 253 (1929).
53. A. PINKUS and M. KATZENSTEIN. Sur le dosage du mercure à l'aide du cupferron. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 39, 179 (1930).
54. N. J. MATWEJEW. Anwendung von Kupferron bei der Analyse von kupferhaltigen Pyriten. *Zwetynye Metally*, No. 1, 85 (1930). *C.Z.*, (i) 3813 (1930).
55. T. R. CUNNINGHAM. Determination of aluminium in ferrochromium and chromium metal. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 3, 103 (1931).
56. E. S. VON BERGKAMPF. Die Trennung von Eisen-Titan-Aluminium in Weinsäure-haltiger Lösung. *Z. anal. Chem.*, 83, 345 (1931).
57. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932).
58. N. J. MATWEJEW. Trennung von Eisen und Thorium. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 4, 275 (1931). *C.Z.* (i), 978 (1932).
59. E. S. VON BERGKAMPF. Kleiner Beitrag zum analytischen Verhalten des Galliums. *Z. anal. Chem.*, 90, 333 (1932).
60. N. I. SSURENKOW. Die Bestimmung von Eisen und Kupfer in Verchromungsbädern. *Zavod. Lab.*, 2, 17 (1933). *C.Z.*, (i), 2415 (1935).
61. T. R. CUNNINGHAM. Determination of titanium in plain-carbon, high chromium, and 18 chromium—8 nickel steels. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 5, 405 (1933).
62. W. R. BENNETT. The volumetric determination of uranium in highly ferriferous ores. *J.A.C.S.*, 56, 277 (1934).
63. A. TETTAMANZI. Spora la separazione del berillio dal ferro mediante il 'Cupferron'. *L'Ind. Chimica*, 9, 752 (1934). *B.C.A.*, A, 857 (1934).
64. P. MEUNIER. Nouvelle méthode de dosage de très petites quantités d'aluminium dans des milieux complexes. *Compt. rend.*, 199, 1250 (1934).
65. L. LEHRMAN, H. WEISBERG and E. A. KABAT. Organic reagents in qualitative analysis. II. The analysis of the common metals of the ammonium sulphide group. *J.A.C.S.*, 56, 1836 (1934).
66. F. C. MATHERS and C. E. PRICHARD. Separation of iron from indium with cupferron. *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 43, 125 (1934). *B.C.A.*, A, 319 (1935).
67. E. BENEDETTI. Ammonium salt of nitrosophenylhydroxylamine

- as a quantitative reagent. *Rev. fac. cienc. quim. La Plata*, 9, 59 (1935). *B.C.A.*, A, 720 (1935).
68. E. C. PIGOTT. Analysis of nickel-aluminium-iron alloys. *Ind. Chem.*, 11, 273 (1935).
69. J. A. SCHERRER. Determination of gallium in aluminium. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 15, 585 (1935).
70. R. GILCHRIST and E. WICHERS. Procedure for the separation of the six platinum metals from one another and for their gravimetric determination. *J.A.C.S.*, 57, 2565 (1935).
71. E. A. OSTROUMOV. Separation of bismuth from lead and copper. *Zavod. Lab.* 4, 1016 (1935). *C.A.*, 1684 (1936).
72. A. M. DYMOV and O. A. VALODINA. Determination of titanium in stainless steels. *Zavod. Lab.*, 5, 1047 (1936). *C.A.*, 971 (1937).
73. N. J. TSCHERWIAKOW and E. A. OSTROUMOW. Sur la séparation de petites quantités d'étain en présence de l'antimoine et de l'arsenic. *Ann. Chim. Analyt.*, 18, 201 (1936).
74. O. BAUDISCH. Über die Verwendung von Cupferron in der Spektral-analyse. *Arkiv. Kemi Min. Geol.*, 12, B, No. 8, 6 (1936). *B.C.A.*, A1, 48 (1937).
75. W. R. SCHOELLER. *The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium*. 1st Edn. (1937), p. 135.
76. M. VON MACK and F. HECHT. Mikrogravimetrische Trennung von Zinn und Antimon. *Mikrochim. Acta*, 2, 227 (1937).
77. T. R. CUNNINGHAM. Determination of columbium and tantalum in stainless steel. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 233 (1938).
78. R. PAULAIS. Microdosage colorimétrique du fer. Application à l'analyse des substances biologiques. *Compt. rend.*, 206, 783 (1938).
79. B. BAGSHAW. The use of the Lovibond tintometer in colorimetric analysis as applied to steel. *J.S.C.I.*, 57, 262 (1938).
80. D. N. FINKELSCHTEIN and L. P. ELENEVITSCH. Nephelometric and colorimetric determination of vanadium by means of cupferron. *Zavod. Lab.*, 7, 665 (1938). *B.C.A.*, A1, 24 (1939).
81. M.-L. PANOUSE-PIGEAUD and H. CHEFFTEL. Élimination du fer à l'aide de cupferron dans le dosage colorimétrique du plomb par la dithizone. *Ann. Falsif.*, 32, 296 (1939).
82. L. SILVERMAN. Routine colorimetric determination of titanium in chromium steels. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 791 (1942).

章 V 二氨基聯苯

Benzidine



分子量: 184.2

爲硫酸化物和鎢酸化物用試劑

二氨基聯苯爲純黃色之固體，熔點 128°C ，生成不溶的硫酸化物和鎢酸化物，故可用于此二離子估計。

硫酸化物之測定： 本試劑之試法係用 8 g. 二氨基聯苯氯化氫 (benzidine hydrochloride) 與一研的水混合搖盪，然後濾過而成。本試劑必須每週配製一次。

於微酸性試液中加本試劑溶液，直至沉澱看起來完全了，而且有稍微過剩二氨基聯苯存在于上澄液體中時爲止，其過剩程度爲每研至少含 1 g. 二氨基聯苯。爲沉澱用之最佳之 pH 爲 2.6-3.0。

數分鐘後，將全部置於冰水中歷一刻鐘至半句鐘。在多量測定 (macro-determination) 時將沉澱濾過，而在微量測定 (micro-determination) 時，則用離心機在每分鐘三千轉之速率歷五至三十分鐘使沉澱分離。於是用 80% 醇洗滌沉澱，然後可用下列諸法測定之。二氨基聯苯硫酸化物可于熱的懸濁液中用稀鹼滴定之，或用稀氯化鋇滴定之，而用 sodium rhodizonate 爲指示劑。

交換方法有：二氨基聯苯可用重氮化 (diazotisation) 手續，接着用酚或麝香草酚 (thymol) 在鹽基性溶液中行雙合作用 (coupling) 之手續。另一方法係用使成酸性的過氧化氫和氯化高鐵處理沉澱

所生之顏色可與各標準比較之。

最後，二氨基聯苯可用過錳酸化物滴定估計之。

至於在血，小便，血清及土壤中硫化物之測定，以前即有若干詳細方法。

錳酸化物之測定： 試劑之配法係在 1% 重量/容量鹽酸中配成 2% 之二氨基聯苯溶液。

中性錳酸化物溶液含有約 0.3 g. WO_3 於 200 ml. 者，用 1 ml. N/1 硫酸使成酸性，並且加熱。

于正沸溶液中加入 30 ml. 試劑，靜置以俟錳酸化物和硫酸化物之混合沉澱沈下後，在抽氣低壓下濾過。再用含有 3% 原試劑溶劑洗滌之後，乾燥沉澱並燒灼之成 WO_3 。

其他用途： 有些金屬在其最大原子價時，與特配之本試劑生成藍色，此處試劑係用 0.05% 溶液于 10% 醋酸中。

本試劑曾經照此辦法用于鉛，鈾 (Ce)，鉍 (Tl)，錳，鉻和金之偵察。錳也能於硝酸溶液中用本試劑估計之。

於鈷溶液中加二乙醯二脞 (diethylglyoxime)，接着再加二氨基聯苯或者二甲二氨基聯苯 (o-tolidine) 則生棕色⁽⁴⁶⁾。

參 考 文 獻

1. W. VAUBEL. Zur Gehaltsbestimmung von Benzidin und Tolidin. *Z. anal. Chem.*, 35, 163 (1896).
2. W. MULLER. Ueber eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure. *Ber.*, 35, 1587 (1902).
3. W. J. MULLER and K. DURKES. Ueber die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat. *Z. anal. Chem.*, 43, 477 (1903).
4. F. RASCHIG. Über eine neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen. *Z. angew. Chem.*, 16, 617, 818 (1903).
5. G. VON KNORRE. Zur Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidinchlorhydrat und über die Schwefelbestimmung in Pyriten. *Chem. Ind.*, 28, 2 (1905).

6. G. VON KNORRE. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wolfram. *Ber.*, 38, 783 (1905).
7. O. HUBER. Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung von Sulfaten mit Benzidinchlorhydrat neben Thiosulfaten, Sulphiten und Sulfiden. *Chem. Ztg.*, 29, 1227 (1905).
8. F. RASCHIG. Schwefelbestimmung im Pyrit. *Z. angew. Chem.*, 19, 331 (1906).
9. F. RASCHIG. Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwasser. *Z. angew. Chem.*, 19, 334 (1906).
10. J. BIEHRINGER and W. BORSUM. Über die schwefelsäuren Salze des o-Toildins und die Titrierung des schwefelsäuren Benzidins. *Chem. Ztg.*, 30, 721 (1906).
11. C. FRIEDHEIM and O. NYDEGGER. Über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Benzidin. *Z. angew. Chem.*, 20, 9 (1907).
12. G. VON KNORRE. Über die Schwefelsäurebestimmung nach dem Benzidinverfahren, insbesondere bei Anwesenheit von Chrom. *Z. anal. Chem.*, 49, 461 (1910).
13. A. GUTBIER. Fortschritte auf dem Gebiete der analytische Chemie der Metalloide im Jahre 1912. *Chem. Ztg.*, 37; 239 (1913).
14. R. GAUVIN and V. SKARZYNSKI. Dosage rapide du soufre sous ses différents états dans les liquides biologiques et en particulier, dans l'urine. *Bull. Soc. chim.*, 13, 1121 (1913).
15. O. ROSENHEIM and J. C. DRUMMOND. A volumetric method for the estimation of ethereal and inorganic sulphates in urine. *Biochem. J.*, 8, 143 (1914).
16. G. W. RAIZISS and H. DUBIN. A volumetric method for the estimation of total sulphur in urine. *J. Biol. Chem.*, 18, 297 (1914).
17. J. C. DRUMMOND. The volumetric estimation of total sulphur and sulphates in small quantities of urine. *Biochem. J.*, 9, 492 (1915).
18. A. W. CHRISTIE and J. C. MARTIN. The volumetric determination of sulfates in water extracts of soils. *Soil Sci.*, 4, 477 (1917).
19. P. L. HIBBARD. The volumetric determination of sulphates by oxidation of benzidine sulphate with KMnO_4 . *Soil Sci.* 8, 61 (1919).
20. F. FEIGL. Zum Nachweis von Cer. *Oster. Chem. Ztg.*, 22, 124 (1919).
21. F. FEIGL. Über die Verwendung von Diphenylderivaten zu qualitativen Reaktionen. *Chem. Ztg.*, 44, 689 (1920).
22. F. FEIGL and R. STERN. Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen in der qualitativen Analyse. *Z. anal. Chem.*, 60, 24 (1921).
23. C. H. FISKE. The determination of inorganic sulphate, total

- sulphate, and total sulphur in urine by the benzdine method. *J. Biol. Chem.*, 47, 59 (1921).
24. G. ZIMMERLUND and O. SVANBERG. A micro-method for the determination of sulfur using benzdine. *Svensk. Kem. Tids.*, 34, 139 (1922). *C.A.*, 703 (1923).
 25. H. L. WHITE. The excretion of sulfate, with a modified technic for the determination of inorganic sulfate in blood or plasma. *Amer. J. Physiol.*, 85, 537 (1923). *C.A.*, 3531 (1923).
 26. N. A. TANANAEFF. Qualitative Analyse der Elemente der I bis III Gruppe bei ihrer gemeinschaftlichen Gegenwart mit besonderer Berücksichtigung der Tüpfelanalyse. *Z. anorg. Chem.*, 140, 327 (1924).
 27. DR. VLASTIMIL and DR. MATULA. Quantitative Bestimmung des Sulfates bei Gegenwart von Blei. *Chem. Ztg.*, 50, 486 (1926).
 28. S. YOSHIMATSU. Colorimetric method for the determination of inorganic sulfates in urine, blood and milk. *Tôhoku J. Exp. Med.*, 7, 119 (1926). *C.A.*, 2515 (1926).
 29. V. G. KKLOPIN. A new qualitative reaction of iridium and the colorimetric determination of small amounts of iridium in platinum. *Ann. inst. platine*, No. 4, 324 (1926). *C.A.*, 3327 (1927).
 30. R. S. HUBBARD. A colorimetric method for the determination of sulphate in serum. *J. Biol. Chem.*, 74, V (1927).
 31. L. W. HAASE. Untersuchungen über die Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Hilfe von Benzidin. *Angew. Chem.*, 40, 595 (1927).
 32. J. YAMAZAKI. Colorimetric determination of sulphuric acid. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 3, 173 (1928).
 33. O. NYDEGGER. Schwefelsäure-Bestimmung mittels Benzidin. *Chem., Ztg.*, 52, 318 (1928).
 34. B. S. KAHN and S. L. LEIBOFF. Colorimetric determination of inorganic sulphate in small amounts of urine. *J. Biol. Chem.*, 80, 623 (1928).
 35. E. G. WAKEFIELD. The colorimetric determination of total and inorganic sulphates in blood serum, urine, and other body fluids. *J. Biol. Chem.*, 81, 713 (1929).
 36. M. DOMINIKIEWICZ. The benzdine reaction in the analysis of minerals. *Przemsyl Chem.*, 13, 233 (1929). *C.A.*, 4419 (1929).
 37. N. A. TANANAEFF and K. A. DOLGOW. Tröpfenmethode zum Nachweis von Gold, Palladium, Platin nebeneinander und bei Gegenwart anderer Elemente, die in der üblichen Systematik der qualitativen Analyse berücksichtigt werden. *C. Z.*, (i), 2130 (1930).

38. R. S. HUBBARD. The determinations of inorganic sulphate in serum. *J. Biol. Chem.*, 88, 663 (1930).
39. J. LUKAS and A. JILEK. The separation of tungsten from arsenic with benzidine hydrochloride. *Chem. Listy*, 24, 320 (1930). *C.A.*, 5666 (1930).
40. M. DOMINIKIEWICZ. Titrimetric determination of sulfates. *Przmysł Chem.*, 14, 241 (1930). *C.A.*, 5669 (1930).
41. M. CHATRON. Microdosage des sulfates. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 13, 300 (1931).
42. C. L. CFPE. Determination of inorganic sulphate in human blood-plasma by micro-titration. *Biochem. J.*, 25, 1183 (1931).
43. D. P. CUTHBERTSON and S. L. TOMPSETT. A preliminary note on the inorganic sulphate content of the blood with a method for its determination. *Biochem. J.*, 25, 1237 (1931).
44. M. L. CHEPELEVETZKII and S. I. POZDNYAKOVA. Rapid methods for the determination of sulfates in technical products and fertilizers. *J. Chem. Ind. (U.S.S.R.)*, 8, No. 13, 42 (1931). *C.A.*, 1542 (1932).
45. B. G. MOKEEV. Volumetric determination of tungsten. *Sci. Rept., State Univ. Kazan*, 90, 1022 (1930). *C.A.*, 5870 (1932).
46. A. CHIAROTTINO. Sopra una nuova reazione cromatica per il cobalto. *L'Ind. Chim.*, 8, 32 (1933).
47. A. LESURE and A. THOMAS. Dosage du soufre sanguin et du soufre urinaire. *J. Pharm. Chim.*, 17, 114 (1933).
48. E. LOBSTEIN and M. ANCEL. Dosage des sulfates dans les vins par la méthode benzidinique. *Ann. Chim. Analyt.*, 15, 389 (1933).
49. A. DEL CAMPO and F. SIERRA. Nueva acidimetria de ortowolf-ramatos con rojo de metilo. *Anal. Fis. Quim.*, 31, 356 (1933).
50. M. H. POWER, E. G. WAKEFIELD and R. D. PETERSON. The micro-determination of ethereal sulphate in blood serum. *J. Biol. Chem.*, 105, lxxvii (1934).
51. A. FRIEDRICÆ and E. BAUER. Über die quantitative Bestimmung von Gesamtschwefel und Neutralschwefel im Harn. *Z. physiol. Chem.*, 228, 61 (1934).
52. E. OLLGAARD. Eine mikrotitrimetrische Methode zur Bestimmung von sulfaten in Plasma. *Biochem. Z.*, 274, 181 (1934).
53. T. V. LETONOFF and J. G. REINHOLD. An improved colorimetric method for determining sulfate in serum and urine adaptable to the determination of sulfate clearance. *Am. J. Med. Sci.*, 188, 142 (1934). *C.A.*, 5489 (1934).
54. A. FRIEDRICH and F. MANDL. Vereinfachung der Massanalytischen Neutralschwefelbestimmung im Harn. *Z. physiol. Chem.*, 235, 174 (1935).
55. W. S. HOFFMAN and R. CARDON. The determination of inorganic

- sulphate in serum of normal persons. *J. Biol. Chem.*, 109, 717 (1935).
56. E. C. OWEN. The determination of sulphate. *Biochem. J.*, 30, 352 (1936).
57. T. V. LETONOFF and J. G. REINHOLD. A colorimetric method for the determination of inorganic sulphate in serum and urine. *J. Biol. Chem.*, 114, 147 (1936).
58. N. A. TANANAEV and A. N. ROMANIUK. Tüpfelmethode zum Nachweis von Osmium. *Z. anal. Chem.*, 108, 30 (1937).
59. A. W. MARSDEN and A. G. POLLARD. The benzidine method for the microdetermination of sulphate: Application to the determination of total sulphur in soil solutions, extracts, etc. *J.S.C.I.*, 56, 464T (1937).
60. T. P. LEXASCHOVA. Drop method for detection of chromium. *Zavod. Lab.*, 6, 369 (1937). *B.C.A.*, A1, 478 (1937).
61. N. C. DAS GUPTA. Estimation of total sulphate in blood serum. *Ind. J. Vet. Sci.*, 8, 119 (1938).
62. M. H. POWER and E. G. WAKEFIELD. A volumetric benzidine method for the determination of inorganic and ethereal sulphate in serum. *J. Biol. Chem.*, 123, 665 (1938).
63. E. HERZFELD. Über zwei neue spezifische Cerreaktionen. *Z. anal. Chem.* 115, 421 (1939).

章 VI α -安息香肟 試銅劑

α -Benzoin Oxime

‘Cupron’



分子量：227.25

爲鉬和銅用試劑

α -安息香肟乃白色結晶粉末，熔點 152°C ，難溶于水，但頗易溶于醇。安息香的肟能有兩種立體同素異性物，叫作 α 式者熔點 152°C ，叫作 β 式者熔點 99°C ⁽⁸⁾。僅 α 式者可用作試劑。于以下所述中那前置詞 α - 都省去，然必須記着所用安息香肟只 α - 式一種而已。應用時以 1% 溶于醇中即可。酮溶液因靜置之下能使分解，故不適于此試劑溶液⁽¹⁷⁾。

在鹽基性溶液中之用途： 當本試劑之醇溶液，加于銅鹽之氨液時即有綠色沉澱發生。此沉澱不溶于水，醇，稀氨，醋酸和酒石酸；可溶于稀礦酸，並可稍溶于濃氨。其成份相當於 $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})\text{Cu}$ 一式。當此反應在簡單氨的溶液中施行時，鎘和鋅不生沉澱，但鈷和鎳，則與 Feigl⁽¹⁾ 所說相反，能生沉澱，鈷生微棕色沉澱，而鎳生鈍黃色沉澱。要知，如果此反應在含有酒石酸化合物離子的氨性溶液中施行，銅仍定量的完全沉澱，而鈷和鎳却不生沉澱。在此等情形之下，鋁，鉛，和鐵也不生沉澱，故在氨性酒石酸化物溶液中，此試劑係專爲銅所用。

在酸性溶液中之用途⁽⁸⁾： 在礦酸溶液中，本試劑與鉬，鎢，鈮 (Pd)，六價鉻，五價釩 (V)，和鉭 (Ta) 各金屬均生沉澱。

鈎(niobium, Nb 卽 columbium, Cb)和矽(Si)有點妨碍,故在測定任何上述元素之前,應將此二者去掉。

下列各金屬不起沉澱:銀,鉛,汞,鉍,銅,鎘,砷,銻,錫,鈷,鐵,鈦,銻,三價鉻,四價釩,鈾,鈾,鎳,鈷,錳,鋅,硒(Se),碲(Te),銻(Re),鈺,(Ru) 銠(Rh),銱(Os)銱和鉑。

鉬之偵察: 取試液 20 ml. 加硫酸使成酸性,再加 1 ml. 試劑。如果鉬之濃度超過二十萬份之一,則立生白色渾濁或沉澱;如果鉬之濃度僅爲五十萬份之一,則渾濁須在一點鐘以後始能察出。

鉬之測定: 以下技術係由文獻⁽⁸⁾中摘錄而成者。溶液中六價鉬之濃度應爲 200 ml. 中不超過 0.15 g., 於是加入比重爲 1.84 的硫酸使成酸性。若有釩酸化物或鉻酸化物存在時則須加充份的和新配的亞硫酸溶液方能確實將其還原,然後將溶液煮沸。待溶液冷至 $5^{\circ}-10^{\circ}\text{C}$ 後,緩緩加入 10 ml. 安息香肱之 2% 醇溶液,同時攪拌,並且爲每 0.01 g. 鉬之存在再多加 5 ml.。繼續攪拌,加溴水直至溶液呈淡黃色,接着再加 5 ml. 試劑。在 $5^{\circ}-10^{\circ}\text{C}$ 時靜置此液十五分鐘,偶或攪拌數次,加入少許濾紙漿,然後濾過于組織緊密之紙上。用 200 ml. 新配的冷溶液洗滌該沉澱,此新配液每呎中含 25-50 ml. 該試劑(2% 溶液在醇中)和 10 ml. 硫酸(比重 1.84)。如曾用足量之試劑則在靜置時濾液內將析出針狀晶體。將洗滌過的沉澱移入鉑坩鍋中,於低火焰上炭化之,然後在約 500°C 時燒灼至恆重量。所得產物則爲三氧化鉬。

交換方法,可將三氧化鉬溶于氨或苛性鈉溶液中,然後用作爲鉬酸鉛⁽¹⁹⁾或用容量手續⁽¹⁰⁾估計之。

此法之試劑對鋼中鉬之估計特別合宜。鎢如存在,也將與鉬一同沉澱,故有各種手續可供分此二金屬之用^(8,16,18)。

參 考 文 獻

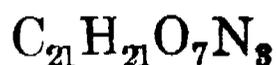
1. F. FEIGL. Über ein neues Spezialreagens und eine neue Bestimmungsmethode für Kupfer. *Ber.*, 56, [B], 2083 (1923).
2. R. STREBINGER. Das Cu-Benzoinoxim als Wagungsform in der quantitativen Mikroanalyse. *Mikrochem.*, 1, 72 (1923).
3. F. FEIGL. Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse. *Mikrochem.*, 1, 75 (1923).
4. E. AZZALIN. Sul metodo di Feigl per la determinazione del rame. *Ann. Chim. Appl.*, 15, 373 (1925).
5. W. GEILMANN and K. BRUNGEE. Applications of microscopic analysis to glass. *Glastechn. Ber.*, 7, 329 (1929). *J. Soc. Glass Tech.*, 14, Abs., 190 (1930).
6. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931), p. 149.
7. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932), p. 66.
8. H. B. KNOWLES. The use of α -benzoinoxime in the determination of molybdenum. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 9, 1 (1932).
9. H. A. KAR. Copper determination by alpha-benzoin oxime in copper-molybdenum alloy steels. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 7, 193 (1935).
10. F. HECHT and R. REISSNER. Zur Quantitativen Mikrobestimmung des Kupfers. *Mikrochem.*, 17, 127 (1935).
11. M. ISHIBASHI and H. FUNAHASKI. Analysis by means of organic reagents. VI. A new volumetric determination of copper by means of benzoinoxime. *J. Chem. Soc. Japan*, 56, 1231 (1935). *C.A.*, 30, 2517 (1936).
12. Z. GRUZEWSKA and G. ROUSSEL. Detection and determination of copper in organic material by benzoin oxime. *Compt. rend. soc. biol.*, 121, 289 (1930). *C.A.*, 30, 3744 (1936).
13. J. MIRONOFF. Sur le dosage oxydimétrique des oximes de nickel et de cuivre. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 45, 1 (1936).
14. E. TAYLOR-AUSTIN. The determination of molybdenum in cast iron. *Analyst*. 62, 107 (1937).
15. H. YOGODA and H. A. FALES. Studies on the analytical chemistry of tungsten and molybdenum. *J.A.C.S.*, 60, 640 (1938).
16. Z. GRUZEWSKA and G. ROUSSE. Determination of copper in tissues. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 20, 365 (1938). *B.C.A.*, A111, 546 (1938).
17. S. D. STEELE. Routine determination of molybdenum in some ferrous alloys. *Iron, Steel, Ind.*, 31, 267 (1938).
18. C. E. ARRINGTON and A. C. RICE. Volumetric determination of molybdenum. *U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 3441 (1939).

19. C. STERLING and W. P. SPUHR. Determination of molybdenum in cast iron and steel. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 33 (1940).
20. L. SILVERMAN. Rapid determination of copper by α -benzoin oxime in ferro-molybdenum, calcium molybdate, etc. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 343 (1940).
21. A. LANGER. Amperometric titration of copper with benzoin oxime. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 283 (1942).

章 VII 克考西林

Cacotheline

Nitrobruciquinone Hydrate



分子量：851

爲錫用試劑

本試劑乃黃色結晶物體，在 250°C 以下即變焦枯。與低錫在酸性溶液內作用，生成青紫色之還原化合物，與較低原子價的鈦，鈮，鈿，鉬，鎢，鈾，釷，和銻(Eu)亦生類似結果。但在本公司實驗室中做的原始工作，表示當鈦鹽若用羥氨先使褪色後，則與本試劑作用時即無顏色發生。

本試劑係用其飽和之水溶液，能保持安定至少兩星期。

錫之偵察： 取所用錫溶液(若有必要，先用鋅和鹽酸還原之)，其酸性應不亞于相當 1 N 鹽酸。用固體鹽酸羥氨(hydroxylamine hydrochloride)處理之(使鈦鹽退色)，並加數滴試劑溶液。

若錫之濃度超過一百萬份之一，則可生成青紫或粉紅顏色，在十五分鐘內不致消褪。用此方法，錫可於五千倍之多的銻，鉍，鋅，砷，鎂，鈣，鋇，鋇，鎘，鋁，或鹼金屬之存在中偵察出來。

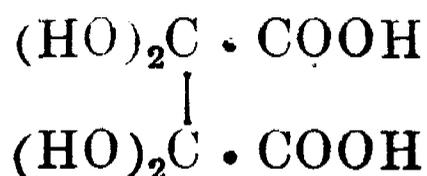
銅，鎳，鉻，鈷，和鐵皆發生顏色干涉。鉬酸化物和鈮酸化物亦皆生成本身之還原顏色，致使錫之反應無效。少量之銀鹽或汞鹽也皆有干涉。

參 考 文 獻

1. H. LEUCHS and F. LEUCHS. Über farbige isomere Säureverbindungen der base des Kakothelins. *Ber.*, 43, 1042 (1910).
2. H. LEUCHS, H. KAEHRN and F. OSTERBURG. Über die Unsetzungen des Kakothelins. *Ber.*, 55, 584 (1922).
3. H. LEUCHS and H. KAEHRN. Über die violette und die grüne Farbreaktion des Kakothelins. *Ber.*, 55, 724 (1922).
4. G. GUTZEIT. Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. I. De quelques réactions spécifiques et spéciales des cations et anions les plus usuels. *Helv. Chim. Acta*, 12, 714 (1929).
5. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931), p. 173.
6. T. GROSSET. Qualitative analysis of the arsenic and iron groups by specific reactions. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 53 B, 16 (1933). *B.C.A.*, A, 583 (1933).
7. I. L. NEWELL, J. B. FICKLEN and L. S. MAXFIELD. A critical study of cacotheline for the detection of tin. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 7, 26 (1935).
8. II. P. ALIMARIN and M. S. VEZHENKOVA. Detection of small amounts of tin in ores by means of cacotheline. *Zavod. Lab.*, 5, 152 (1936). *B.C.A.*, B, 449 (1937).
9. G. BECK. Der Nachweis von Indium mit Morin und von einigen Schwermetallen mit Kakothelin. *Mikrochim. Acta*, 2, 287 (1937).
10. G. BECK. Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden. *Mikrochim. Acta*, 3, 141 (1938).
11. L. ROSENTHALER. Zur analytische Verwendung des Kakothelins. *Mikrochim. Acta*, 3, 190 (1938).
12. E. V. KOPCHENOVA. Possible errors in determining cassiterite by reduction with a zinc plate. *Zolotaya Prom.*, 11, No. 6 30 (1939). *C.A.*, 960 (1940).

章 VIII 二羥代酒石酸

Dihydroxytartaric acid



分子量：182.1

爲鈉用試劑

此酸乃一白色結晶粉，熔點約 115°C 而有分解，頗易溶於水。有特殊之不安定性，此性與化合物之含有兩(OH)基連於同一碳原子者有關，無論在固體狀態時或在水溶液中皆易分解。

此酸之特點在乎其鈉鹽之溶度頗小。與各重金屬所成之鹽中有許多，但非全體，是不溶的⁽²⁾；因此，除鎂和鹼金屬外，所有一切金屬皆須預先除掉，方可應用此試劑。此酸之鹼金屬鹽的溶度如下表⁽²⁾：

鹼金屬鹽	在 0° 時溶於一千份水中之份數
銫 Cs	22.5
銣 Rb	6.5
銨 NH_4	2.8
鉀 K	2.7
鋰 Li	0.08
鈉 Na	0.04

本試劑曾被用爲鈉之偵察和測定，故本書將稍詳述之。要知，就普通而言，醋酸鈷鹽鋅或醋酸鈷鹽鎳當作此用途時更能滿意。

試法之普通情形：

1. 除鎂和鹼金屬外，一切金屬皆不應使之存在；

2. 要試溶液勿太稀薄，並應為中性；

3. 存在之酸根若是氯化物，硫酸化物，或硝酸化物則更佳。碳酸化物和氫氧化物必須中和之。磷酸化物及醋酸化物在定量測定中則生稍低結果。硼酸化物則為反常，蓋硼酸鈉並不產生其他鈉鹽所表現之特殊反應。

鈉之偵察： 所用試劑係其鉀鹽之溶液。取 1 g. 之二氫氧代酒石酸溶於 20 ml. 水中，加一滴酚酞溶液，置冰箱中冷卻之。用冰冷的 N/1 氫氧化鉀溶液漸漸加入，直至溶液現出微粉紅色為止，普通約需 13 ml.。粉紅色可因大氣中的二氧化碳作用而消褪，此種消褪無關重要。此溶液須保持於 5° – 10° C 間之溫度，且時間最好不超過幾小時。

將試液冷卻至 5° – 0° C，加入等容量之試劑，混合均勻，靜置於 10° – 5° C 下。如有白色晶體沉澱發生，在顯微鏡下檢查係鑽石形的小片者，即表示有鈉之存在。用玻棒磨擦管壁可促進沉澱之形成。如試液非常稀薄時，沉澱之生出或須數小時之久，然而，結晶現象一經開始之後，堆積增大發展甚快：故在懷疑之事件時，可下種子於溶液中。

下列數字固然有相當改變之可能，但儘可指示反應之敏靈度：

溶液之濃度 (鈉以氯化物存在)	介於混合與沉澱之初現中間 所需經過的時間
一份鈉在一千份中	一分鐘
一份鈉在二千份中	五分鐘
一份鈉在五千份中	二至三小時
一份鈉在一萬份中	四至六小時

鈉之測定： 鈉之定量測定用二氫氧代酒石酸者，曾經 Radjy 和 Wood⁽⁶⁾ 二氏仔細研究過，以下即從其報告⁽⁶⁾ 摘錄的。

試液中鈉之濃度應調整使每坩含 10–15 g. 鈉在其氯化物，硫酸

化物或硝酸化物之方式中,並且試劑中最好不含鉍鹽,而小量的鎂儘可存在無礙。

本試劑之配法係用 1 g. 二羧代酒石酸溶于 5 ml. 水中,加 35 ml. 冰冷的水和 5.5 ml. 1M 碳酸鉀溶液。將鈉溶液 5 ml. 盛於小玻杯中,加入試劑之全部,同時攪拌,溫度始終保持在 5°C。在此溫度下靜置此混合物約五小時,然後用抽氣低壓法,將沉澱濾過于直徑二公分的濾紙上,用 10 ml. 冰冷水洗滌之,於是將沉澱和濾紙一併放于使成酸性之過錳酸化物溶液中。此酸性溶液係一種混合物,含有 100 ml. N/10 過錳酸鉀, 100 ml. 5N 硫酸, 100 ml. 6.3N 磷酸,和 2 ml. 鈳接觸劑。此接觸劑必須恰在應用之前新配者,並且含有增加數滴稀硫酸,使成酸性之 0.05 % 偏性鈳酸鉍 (ammonium metavanadate) 水溶液。俟在室溫內靜置二十分鐘後,將此溶液熱至 50°C,最後用 N/10 草酸滴定其淨餘過剩之過錳酸化物。

$$1 \text{ ml. N/10 過錳酸鉀} = 0.000767 \text{ g. 鈉}$$

於如此求出的鈉之數量加上 0.0051 g. 鈉,以爲補充在那沉澱原液及洗滌水中二氫氧代酒石酸鈉之容量(每 100 ml. 於 5°C 時可溶 0.042 g.)。從上述文獻中所舉之結果而言,在最好情形之下可得約 $\pm 2\%$ 之準確度;但如不嚴格遵照規定情形,則可發生重大差誤。

在鉍鹽的存在中得較低結果,在鎂鹽的存在中得微高結果,而當二者同時存在時,結果低于正常。

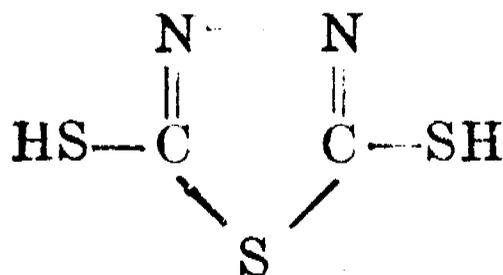
參 考 文 獻

1. H. J. H. FENTON. The properties and relationships of dihydroxytartaric acid. Part 1. *J.C.S.*, 73, 71 (1898).
2. ————Part 2. Salts of the acid. *J.C.S.*, 73, 472 (1898).

3. H. J. H. FENTON. The volumetric estimation of sodium. *J.C.S.*, 73, 167 (1898).
4. A. LACHMAN. Dihydroxytartaric acid. *J.A.C.S.*, 43, 2091 (1921).
5. A. P. OKATOV. The use of dihydroxytartaric acid for the detection and determination of sodium. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 60, 661 (1928). *B.C.A.*, A, 979 (1928).
6. A. H. K. RADJY and C. E. WOOD. A contribution to the study of oil-field water analysis. Part III. Estimation of sodium by dihydroxytartaric acid. *J. Inst. Petroleum Tech.*, 19, 845 (1933).

章 IX 二硫醇二噻唑

Dimercaptothiadiazole



分子量：150

為鉍用試劑

本試劑乃檸檬黃色粉，不溶于水，但溶于鹼質和醇中。其鹽基性溶液有些不安定，久置即有硫堆積析出，但此溶液過三個月以後仍可適用。

本試劑係用 1g. 黃粉溶于 35ml. N/10 氫氧化鉀中並濾過而成。此溶液與定性分析表組 I 和組 II 各金屬，在中性或微酸性溶液中作用，生成有色沉澱。

低汞	}	淺黃色
銀		
鉛	}	檸檬黃色
錫		
銻		
銅		黃棕色
高汞		黑色
鉍		磚紅色

有些其他金屬和酸根不在參考文獻之列者，在酸性溶液中也生沉澱。鉍和鉑分別生成血紅色和橘黃色沉澱，同時鉈(Tl)鹽和金鹽却生黃色沉澱。各種酸根，即錳酸化物，砷酸化物，亞砷酸化物，

錒酸化物, 亞錒酸化物, 鉬酸化物, 鉻酸化物, 和釩酸化物在酸性溶液中生成不溶的有色複鹽。

鉍之偵察^(1,2,3,5): 除鉍而外, 鉍乃唯一的能生成紅色不溶性金屬之複鹽, 因此有人主張在定性分析中, 將硫化物組之其他金屬分離之後, 本試劑可用作鉍之證實試法。在二萬五千份溶液中之一的低濃度時, 尚能發生紅色沉澱。

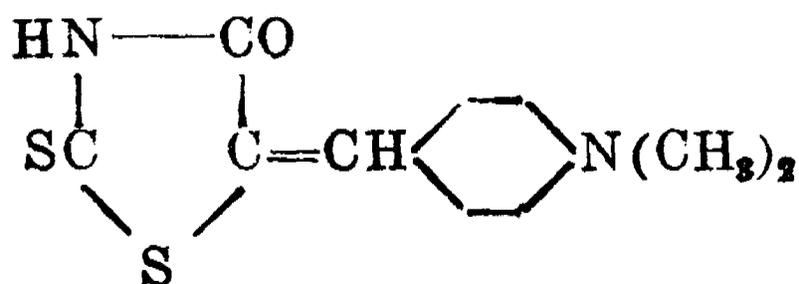
本試劑曾用以偵察汽油中之鉛, 據云在 4 ml. 樣品中可偵察出 0.02 mg. 鉛⁽⁷⁾。

參 考 文 獻

1. J. V. DUBSKY and A. OKÁČ. Qualitativer Nachweis des Wismuts mit Schwefelhaltigen organischen Reagenzien. *Z. anal. Chem.*, 96, 267 (1934).
2. J. V. DUBSKY and A. OKÁČ. A colour reaction for bismuth. *Chem. Obzor.*, 9, 3 (1934).
3. J. V. DUBSKY and A. OKÁČ. Note on the reaction of Bismuthiol. *Chem. Obzor.*, 9, 171 (1934).
4. J. GUPTA. A note on the use of dimercaptiothiobiazole as an analytical reagent. *J. Indian Chem. Soc.*, 11, 403 (1934).
5. J. V. DUBSKY and A. OKÁČ. Über die Wismut-characterisierenden atomgruppen. *Mikrochem.*, 17, 332 (1935).
6. P. RAY and J. GUPTA. Dimercaptiothiobiazole as an analytical reagent. *Indian Chem. Soc.*, 12, 308 (1935).
7. H. SIEBENECK. Der Nachweis von Blei aus Äthylblei und Beobachtungen über die Flüchtigkeit des Bleitetraäthyls. *Petroleum*, 34, No. 7, 4 (1938).

章 X 玫瑰紅試銀劑

p-Dimethylaminobenzalrhodanine



分子量：264

爲銀，低銅，和汞用試劑

本試劑是一種美麗紅色之結晶粉，無固定熔點，但加熱至二百度以上即漸漸分解。此物不溶于水，微溶于醇，而溶于酮中稍多。應用時用其 0.03% 之酮溶液，特別介紹爲銀之偵察，而在適合情形之下，可作爲銀之專用試劑。此試劑每次均應用於酸性溶液中，永遠不能用於鹽基性溶液中，蓋在鹽基性溶液中，該分子之 rhodanine 部份即起互變異性的 (tautomeric) 變化，致使該試劑能與幾乎所有的各重金屬皆起反應。

在酸性溶液中，下列金屬有正反應：銀，高汞，低汞，低銅，金，鉑和鈀。

銀之偵察： 取近乎中性之試液 20 ml.，加入 2 ml. N/1 硝酸，接着再加 0.5 ml. 本試劑之 0.03% 酮溶液。若有銀存在，則有微紅顏色發生。用此試法可偵察出五百萬份之一濃度的銀；而用氯離子作試劑時，在相同情形之下，只能偵出四十萬份之一的濃度。

在此等情形之下，所有以上列舉各金屬生成之顏色與銀所生成者甚爲類似。故當上列金屬之一個或多個存在時，要使此反應專

應試銀之用，可採取兩種修改辦法：

(甲) 鹽酸之加入——當高汞離子存在時必須用此法。

(乙) 氰化鉀之加入——當高銅，低鈀離子存在時，此法必不能用；當低汞離子存在時，亦不可用；但當高汞，金，鉑，或銅離子似有干涉時，必須用此方法。

茲將二法技術詳述于下：

(甲) 用鹽酸之法(即高汞離子存在時)——取 20 ml. 近乎中性之試液，加 2 ml. N/1 硝酸，接加 0.4 ml. 0.03% 固體試劑之酮溶液及 0.0 ml. N/10 鹽酸。這個酸量對於銀的濃度近乎此試法之靈敏限度時所現之顏色不生影響。但對於即使是大量的高汞離子所現之顏色亦能消褪。但如加入的鹽酸多於上述數量時，則銀所生之顏色亦能被退掉。尤有要者，即為鹽酸之加入必須在 rhodanine 試劑加入之後，不可在它以前，因為若先加酸，則由於銀之顏色便不能生出。

(乙) 用氰化鉀之法(即金，鉑，或鈀離子存在時)——取近乎中性之試液 20 ml.，加 0.5 ml. 10% 氰化鉀溶液，接加 0.5 ml. 0.03% 本試劑之酮溶液及 2 ml. N/1 硝酸，此處之硝酸必須緩緩加入。若有必要，酸可稍多加而不致有礙。但是，氰化物之數量却有重大關係：太少則不能壓制金所產生之色；太多則使銀的反應靈敏度大減。

銀之比色測定^(13,14)：曾經發表的有一種技術⁽¹³⁾，據云能減少被汞干涉之可能性。其法係用本試劑在戊醇中之溶液，加入乙醇和甘油使那紅色複鹽後來分散(disperse)以形成膠狀之懸濁液。將此懸濁液用比色法與各標準比較之。

銅之偵察^(4,5)：在中性溶液中，在用硝酸使成酸性的溶液中，在含有硝酸和鹽酸二者的溶液中(見上述之技術甲)，及在含有氰化鉀

和硝酸的溶液中(見上述之技術乙),低銅離子能生成顯明的青紫色沉澱或僅有顏色。其靈敏度可達三百萬份之一濃度的低銅,故對銀之偵察實有嚴重之干涉。因為在所有可能修改方法之中,低銅離子皆能發生顏色。為避免此項困難起見,應使試液成氧化狀況,蓋銅以高價存在時,於酸性溶液中不致干涉銀之試法。

在中性溶液中,高銅離子與試劑作用發生淡紅色;但在酸性溶液中,無論硝酸或鹽酸或二者並用,則無色。如果氰化物存在,則能使高銅變為低銅,由是產生低銅特有之青紫色沉澱。

汞之偵察⁽⁶⁾: 低汞離子與本試劑,在中溶液中,或在用硝酸使成酸性之溶液中,生成鮮麗紫色。當鹽酸存在時,氯化低汞自然沉澱;但若氰化物同時存在時,金屬汞將被析出。

高汞離子在中性溶液中或稀硝酸中,呈現微紅色;此色被鹽酸消褪(見上述技術甲),或於氰化物存在中消褪(見上述技術乙)。高汞各鹽所生顏色之深度依其離子化之程度而定。

高汞及低汞之靈敏度當強離子化時,據云約為二百萬份之一。

汞之比色測定⁽¹⁵⁾: 本試劑曾用於少量汞之定量測定,並曾應用於有機物中汞之測定。

點試法^(3,6,7,8,9,10,11): 以上列舉為各金屬之偵察用的情形均可輕而易舉地施之于點技術,或在陶片上或吸收紙上均可。

參 考 文 獻

1. R. ANDREASCH and A. ZIPSER. Über substituierte Rhodaninsäure und ihre Aldehydekondensationsprodukte. *Monatsh.*, 26, 1203 (1905).
2. F. FEIGL. Über silberspezifische Reagenzien und über einen neuen empfindlichen Nachweis von Silber. *Z. anal. Chem.*, 74, 380 (1928).
3. K. HELLER and P. KRUMHOLZ. Beiträge zur systematischen Tüpfelanalyse. *Mikrochem.*, 7 214 (1929).

4. O. FUNAKOSHI. A sensitive reaction of cuprous ion. *Mem. Coll. Sci. Kyoto*, 12, 155 (1929). *B.C.A.*, A, 901 (1929).
5. I. M. KOLTHOFF. Two delicate tests for the detection of copper and some remarks on the rhodanine test of Feigl for silver. *J.A.C.S.*, 52, 2222 (1930).
6. H. HOLZER. Über Tüpfelmethode zum Nachweis von Edelmetallen. *Mikrochem.*, 8, 271 (1930).
7. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 1st Edn. (1931), pp. 125, 132.
8. F. FEIGL, P. KRUMHOLZ and E. RAJMANN. Über der Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenerhodanin. *Mikrochem.*, 9, 165 (1931).
9. H. HOLZER. Zur Anwendung des *p*-Dimethylaminobenzylidenerhodanins in der Tüpfelanalyse. *Mikrochem.*, 10, 60 (1931).
10. F. FEIGL. Bemerkungen zur Abhandlung von Herrn H. Holzer. *Mikrochem.*, 10, 64 (1931).
11. G. ETTISCH and J. TAMCHYNA. Ein kapillarchemischer (Mikro-) Silbernachweis. *Mikrochem.*, 10, 92 (1931).
12. B.-K. MEREJKOVSKY. Méthod de microdosage colorimétrique de l'or. Application biologique aux études sur l'aurothérapie. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 15, 1336 (1933).
13. N. STRAFFORD. *The Detection and Determination of Small Amounts of Inorganic Substances by Colorimetric Methods*. Inst. of Chem. (1933), p. 19.
14. I. C. SCHOONOVER. A colorimetric method for the quantitative determination of small amounts of silver by the use of *p*-dimethylaminobenzalrhodanine. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 15, 377 (1935).
15. N. STRAFFORD and P. F. WYATT. A colorimetric method for the determination of minute amounts of mercury in organic matter. *Analyst*, 61, 528 (1936).

章 XI 二乙醯肟

Dimethyl Glyoxime

(Diacetyldioxime)



分子量: 116.1

爲鎳, 鈮, 鉍, 和鐵用試劑

本試劑乃一白色結晶粉, 熔於 235° – 237°C 而有分解, 可溶于醇而成澄清無色溶液。可用于鎳和鈮之偵察和重量的測定, 並可用于鉍之偵察。鎳鹽之酸性溶液含有本試劑者, 使變成微鹽基性時, 便有紅色結晶沉澱堆積出來。此紅色物之成份爲 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$ 。某些其他金屬與本試劑作用, 亦發生有色沉澱, 但鈷, 鋅, 和錳却不發生。由稀釋之礦物酸溶液中沉澱所得之鈮化合物爲黃色, 可作 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ 秤之, 或燒灼後作金屬鈮秤之。鉍鹽與本試劑在一氯化物及過剩氨中產生黃色沉澱。

鎳之偵察: 製備 1% 本試劑之醇溶液。將微酸性試液加熱至沸, 加入幾滴本試劑溶液, 並加入氨溶液直至此混合物呈鹽基性。將全部沸煮後冷卻之。如有鎳之存在, 則有紅色針狀物生成; 如鎳之數量甚小, 則紅針須至溶液冷卻後始可出現。此法可偵查出二百萬份之一的鎳。鈷對此反應, 非有大量過剩之鎳存在時, 則無干涉。

鎳可在鈷鹽中偵察出來, 其法係先加本試劑溶液於正沸溶液中, 然後再加醋酸鈉 (每 10 ml. 中含 1 g.), 將此混合物冷卻並濾過, 考察濾紙上有無紅色結晶沉澱。更靈敏的方法係溶該鹽 2g. 於 20 ml. 水中, 加 40 ml. 10% 氰化鉀, 10 ml. N/1 氫氧化鈉和 10 ml. (20

容量)過氧化氫。將此混合物在水浴中加熱十分鐘,然後加入 20 ml. 10% 氯化銨溶液,及 2 ml. 本試劑溶液,於是再在水浴上蒸發之。在蒸發期內,鎳複鹽之紅毛狀物即將析出;但若僅有痕跡鎳之存在,則在黃色結晶殘渣中將雜有粉紅色。

鎳之偵察用點滴反應⁽⁷⁰⁾: 放一滴試液於濾紙上,再以一滴 1% 本試劑之醇溶液和一滴稀氨輪流滴加其上。紅色或紅環即表示鎳之存在。另一方法即先將濾紙浸濕於本試劑溶液中,俟其乾燥後,再加試液於其上。此法能偵察出在三十萬份中的一份的鎳。

鉍之偵察⁽⁶⁴⁾: 用少許 1% 本試劑溶液處理含有鉍和一氯化物之酸性溶液,然後用氨使此混合液成強鹽基性。如有多量鉍之存在,則有強度的黃色沉澱;如僅有痕跡鉍之存在時,則僅有黃色發生。此法可偵察出五萬份水中之一份的鉍。如有酒石酸化物之過剩存在時,此反應即完全被阻制。故在加本試劑之前先加酒石酸化物,則鎳可以在鉍同時存在時偵察出來。砷,鐵,錫,鈷,錳和鎳並不阻礙鉍之偵察。

鎳之測定: (甲)重量測定法——取鎳之試液,每 200 ml. 不多溶 0.1 g. 的鎳之含量,使成微酸性,並煮沸之。加入過量之本試劑於液(每 0.1 g. 鎳需 0.4 g. 本試劑),然後加氨直至溶液成微鹽基性。靜置一小時,再濾過於秤好的 Gooch 坩堝中。用熱水洗滌後,將此沉澱于 115°C 乾燥之,時間約需四十五分鐘,然後秤之。

$$\text{沉澱重量} \times 0.2032 = \text{鎳之重量}$$

此法可應用於鎳在鈷,錳和鋅之存在中的測定,並且稍加修改後,可從鐵和鉻中將鎳分離⁽⁷⁾。鎳在鋼中之測定儘可執行而無須將鐵除去,只要有充分的酒石酸化物存在,以免鐵被氨所沉澱⁽⁷⁾。

(乙)容量測定法——將 nickel-glyoxime 複鹽洗滌至沒有二乙醯二肱後,使溶於約 12 N 硫酸中,並用水洗滌其濾過物。將濾液

和洗液蒸發，濃縮至 25 ml.，加入每呎含有 40 g. 硫酸高鐵之溶液 50 ml.，並繼續加熱五分鐘。將溶液冷卻，用含有 3 ml. 磷酸(1.7) 的 156 ml. 水沖淡之，再用過錳酸鉀滴定之。

$$1 \text{ ml. N/10 過錳酸鉀} = 0.0007335 \text{ g. 鎳}$$

此外另有一種滴定法⁽⁹⁴⁾，即係將鎳複鹽溶于礦物酸中，並用氙量(cyanometric)滴定法以測定溶液中之鎳。

(丙)比色測定法⁽⁶¹⁾——于鈷和銅之不存在時，用微微過剩的溴水處理其溶液。然後加氨將溴的顏色去掉，最後加數滴本試劑溶液。

此時即有紅色出現，但無鎳化合物之結晶析出，而紅色之強度即可在比色計中與標準鎳液之紅色相比而得。

鐵之偵察^(81,43)：本試劑曾被用作偵察低鐵之試劑；低鐵二乙醯二脲複鹽之氨性溶液表現一種強烈紅色。此法可能偵察出五千萬份之一份的低鐵溶液。欲知其詳，請參閱上列文獻。

鈀之偵察^(22,23,24,43,56,58,63,63,91,100,102,108,109)：鈀之試液，每 300 ml. 中含有 0.1 g. 或更少，先用 1-5 ml. 濃鹽酸或硫酸使成酸性，加入過多的本試劑之醇溶液(為每 0.1 g. 鈀需 0.4 g. 本試劑)。硝酸化物必不能讓其存在，否則將使少量鈀保持於溶液。靜置一小時，在溫暖處尤佳，然後濾過，並用蒸餾水洗滌之。此沉澱可于不超過 110° C 之溫度中乾燥至恆重量，尋常一小時即夠，最後作 $\text{PdC}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{C}^4$ 稱之。

$$\text{沉澱重量} \times 0.3167 = \text{鈀之重量}$$

另一方法則可將沉澱燒灼而後作為金屬鈀稱之。

各金屬中僅金與鉑二者能干涉此測定。故在用本試劑作鈀沉澱之前必須將金去掉。鉑常與鈀起共同沉澱(cc-precipitation)；故當鉑存在時，兩次沉澱是必要的，並且如果第一次沉澱係於冷時施

行,則可使沉澱中的鉑大為減少。

參 考 文 獻

1. L. H. TSCHUGAEFF. Komplex-Verbindungen der α -Dioxime. *Z. anorg. Chem.*, 46, 144 (1905).
2. L. H. TSCHUGAEFF. Über ein neues empfindliches Reagens auf Nickel. *Ber.*, 38, 2520 (1905).
3. L. TSCHUGAEFF. New reagent for nickel. *Analyst*, 30, 378 (1905).
4. H. W. ARMIT and A. HARDEN. The quantitative estimation of small quantities of nickel in organic matter. *Proc. Roy. Soc.*, 78 B, 420 (1906).
5. K. KRAUT. Über die Verbreitung des Nickels und Kobalts in der Natur. *Z. angew. Chem.*, 19, 1793 (1906).
6. O. BRUNCK. Eine neue Methode zur Bestimmung des Nickels. *Z. angew. Chem.*, 20, 834 (1907).
7. O. BRUNCK. Über die Anwendung des Dimethylglyoxime zur Bestimmung des Nickels und zur seiner Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe. *Z. angew. Chem.*, 20, 1844 (1907).
8. Z. TSCHUGAEFF. Sur une méthode sensible pour la recherche du nickel en présence du cobalt. *Compt. rend.*, 145, 679 (1907).
9. H. WEBER. Chemische Analyse anorganischer Körper. Neue Methoden zum Nachweis zur Bestimmung und Trennung des Nickels. *Z. anal. Chem.*, 47, 162 (1908).
10. O. BRUNCK. Die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl. *Stahl u. Eisen*, 28, 231 (1908).
11. H. WDOWISZEWSKII. Zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl und Chromnickelstahl mit Dimethylglyoxim. *Stahl u. Eisen*, 28, 960 (1908).
12. A. IWANICKI. Bestimmung des Nickels im Nickelstahl mittels Dimethylglyoxims. *Stahl u. Eisen*, 28, 1546 (1908).
13. W. T. van HETEREN and H. van der WAERDEN. Het onderzoek van muntnikkel. *Chem. Weekblad*, 6, 157 (1909).
14. P. BOGOLUBOW. Beitrag zur Nickelbestimmung mittels Dimethylglyoxim. *Stahl u. Eisen*, 28, 331 960 (1910).
15. A. BIANCHI and E. D. NOLA. Über den qualitativen Nachweis kleiner Nickelmengen. *C.Z.*, (ii), 913 (1910).
16. H. SCHILLING. Vorkommen von Nickel im Ferrovandin und seine Bestimmung in diesem. *Chem. Ztg.*, 35, 1190 (1911).
17. F. IBBATSON. Estimation of nickel in german silver. *Chem. News.*, 104, 224 (1911).
18. M. WUNDER and V. THURINGER. Trennung des Nickels und

- Palladiums durch Dimethylglyoxim. *C.Z.*, (ii), 550 (1912).
19. M. WUNDER and V. THURINGER. Séparation du nickel et du palladium par la diméthylglyoxime. *Ann. Chim. Analyt.*, 17, 201 (1912).
 20. M. WUNDER and V. THURINGER. Action de la diméthylglyoxime sur le platine. *Ann. Chim. Analyt.*, 17, 328 (1912).
 21. S. W. PARR and J. M. LINDGREN. Determination of nickel in alloys. *Trans. Amer. Brass Founder's Assoc.*, 5, 120 (1912). *C.A.*, 6, 1579 (1912).
 22. M. WUNDER and V. THURINGER. Eine neue Methode zur Bestimmung von Palladium, sowie zur Trennung desselben von Kupfer und Eisen. *Z. anal. Chem.*, 52, 101 (1913).
 23. M. WUNDER and V. THURINGER. Trennung des Palladiums von den Edelmetallen Gold, Platin, Rhodium, Iridium. Anwendbarkeit des Dimethylglyoxims. *Z. anal. Chem.*, 52, 660 (1913).
 24. M. WUNDER and V. THURINGER. Zur Analyse der Platinerze. *Z. anal. Chem.*, 52, 740 (1913).
 25. R. L. HALLETT. Determination of nickel and cobalt. *Eng. and Min. J.*, 95, 857 (1913).
 26. H. KONIG. Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl. *Chem. Ztg.*, 37, 1106 (1913).
 27. N. WELWART. Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl. *Chem. Ztg.*, 37, 1224 (1913).
 28. O. BAUER and E. DEISS. Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl. *Chem. Ztg.*, 37, 1374 (1913).
 29. R. H. KERR. Note on the detection of nickel in fats. *Ind. Eng. Chem.*, 6, 207 (1914).
 30. O. BRUNCK. Zur Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim. *Z. angew. Chem.*, 27, 315 (1914).
 31. L. TSCHUGAEFF and B. ORELKIN. Über eine empfindliche Eisenreaktion und über eine Methode zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. *Z. anorg. Chem.*, 80, 401 (1914).
 32. K. WAGENMANN. Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim. *Z. angew. Chem.*, 28, 590 (1915).
 33. A. GUTBIER and C. FELLNER. Über die Trennung von Palladium und Zinn mittels Dimethylglyoxims. *Z. anal. Chem.*, 54, 205 (1915).
 34. A. M. SMOOT. Determination of platinum, palladium and gold. *Eng. and Min. J.*, 99, 700 (1915).
 35. A. R. MIDDLETON and H. L. MILLER. Detection of nickel in cobalt salts. *J.A.C.S.*, 38, 1705 (1916).
 36. H. GROSSMANN and J. MANNHEIM. Die Trennung des Nickels und des Kupfers mit Hilfe von Dimethylglyoxim. *Z. angew. Chem.*, 30, (i), 159 (1917).

37. S. ROTHSCHILD. Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Zink und Eisen. *Chem. Ztg.*, 41, 29 (1917).
38. J. HOLLUTA. Über eine neue Methode zur massanalytischen Bestimmung des Nickels. *Monatsh.*, 40, 281 (1919).
39. P. NICOLARDOT and G. GOURMAN. Dosage du nickel dans les ferro-nickels et les aciers. *Bull. Soc. chim.*, 25, 338 (1919).
40. F. FEIGL. Ein indirekter Zinn-Nachweis. *Chem., Ztg.*, 43, 861 (1919).
41. S. A. BRADLEY and F. B. HOBART. A new method for the detection and estimation of cobalt. *J.A.C.S.*, 43, 482 (1921).
42. M. B. DANHEISER. Ein schneller Nachweis von Nickel in Stahl. *C.Z.*, 4, 1255 (1921).
43. P. M. KOENIG. La dimethylglyoxime, réactif de l'ion ferreux. *Chim. et Ind.*, 7, No. 1, 55 (1922).
44. C. W. DAVIS. Separation of palladium and platinum by means of dimethylglyoxime. *Bur. Mines Reports of Investigations*. No. 2351 (1922).
45. H. RUBRICUS. Nickelbestimmung in verschiedenen Stahlsorten. *Chem. Ztg.*, 46, 26 (1922).
46. O. HACHL. Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Nickel und Kobalt in Silicatgesteinen. *Chem. Ztg.*, 46, 385 (1922).
47. F. KIRSCHNER. Die Nickel-dimethylglyoxim Reaktion im Dunkelfeld. *Mikrochem.*, 1, 88 (1928).
48. F. FEIGL and H. RUBENSTEIN. Beiträge zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Kobalts mit Dimethylglyoxim. *Ann.*, 433, 183 (1923).
49. I. POLLAK. Microdetermination of nickel. *Mikrochem.*, 2, 17 (1924).
50. R. STREBINGER and J. POLLAK. Die mikroanalytische Bestimmung des Kupfers und Nickels nebeneinander. *Mikrochem.*, 2, 125 (1924).
51. F. FEIGL. Über Verbindungen des vierwertigen Nickels mit Dimethylglyoxim sowie über einen empfindlichen Nickel-Nachweis. *Ber.*, 57, 759 (1924).
52. M. L. BERTIAUX. Aluminium industriel. *Ann. Chim. Analyt., chim.*, 35, 64 (1924). *Chim. et Ind.*, 6, 4 (1924). *Bull. Soc. C* 11, 40 (1924).
53. L. A. CONGDON and C. H. BELGE. Critical studies on methods of analysis. I. Nickel. *Chem. News*, 128, 67 (1924).
54. T. G. WEELDENBURG. Het Bepalen van nikkell met dimethylglyoxim in ersten en legeringen. *Chem. Weekblad*, 21, 358 (1924).
55. J. G. WEELDENBURG. Die Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim neben Eisen und Kobalt. *Rev. Trav. Chim.*, 43,

- 465 (1924).
56. F. KRAUSS and H. DENEKE. Über die Trennung des Palladiums vom Platin. *Z. anal. Chem.*, 67, 86 (1925).
 57. H. FETTWEIS. Beitrag zur analytischen chemie wolframhaltiger Stähle. *Stahl u. Eisen*, 45, 1109 (1925).
 58. H. E. ZSCHIEGNER. A new method for the determination of palladium. *Ind. Eng. Chem.*, 17, 294 (1925).
 59. R. A. COOPER. Platinum and palladium dimethylglyoximes. *J. Chem. Met. Min. Soc. S. Africa*, 25, 296 (1925). *C.A.*, 20, 1042 (1926).
 60. S. C. OGBURN. A qualitative separation of the platinum metals. *J.A.C.S.*, 48, 2507 (1926).
 61. A. ROLLET. Sur un nouveau dosage colorimétrique du nickel. *Compt. rend.*, 183, 212 (1926).
 62. M. WAGENAAR. Über den Nachweis von Nickelspuren in gehärteten Fetten. *Pharm. Weekblad*, 63, 570 (1926).
 63. W. H. SWANGER. Analysis of dental gold alloys. *Scientific Papers Bur. Stands.*, No. 533 (1926).
 64. H. KUBINA and J. PLICHTA. Eine neue empfindliche Reaktion auf Wismut. *Z. anal. Chem.*, 72, 12 (1927).
 65. B. JONES. The determinations of small amounts of nickel in steel. *Analyst*, 54, 582 (1929).
 66. P. AGOSTINI. Metodo rapido di ricerca degli elementi del II^o-IV^o gruppo mediante l'uso di alcuni reattivi organici. *Ann. Chim. Appl.*, 19, 164 (1929).
 67. H. FRITZ. Studien über die Empfindlichkeit einiger charakteristischer chemischer Farbreaktionen mit Hilfe der Electro-Tüpfelmethode. *Z. anal. Chem.*, 78, 418 (1929).
 68. F. FEIGL. Beiträge zur Spurensuche. *Mikrochem., Emich Festschrift*, 125 (1930).
 69. F. FEIGL and H. J. KAPULITZAS. Über den Nachweis und die Bestimmung von Nickel neben viel Kobalt mit Dimethylglyoxim. *Z. anal. Chem.*, 82, 417 (1930).
 70. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931 p. 196).
 71. R. JIRKOVSKY. Detection of traces of nickel and cobalt in steel without destruction of sample. *Chem. Listy.*, 25, 254 (1931). *B.C.A.*, B, 762 (1931).
 72. F. EPHRAIM, Über den Nachweis sehr kleiner Vanadinmengen. *Helv. Chim. Acta*, 14, 1266 (1931).
 73. H. T. BUCHERER and F. W. MEIER. Über die Trennung von Nickel und Kobalt und ihre quantitative Bestimmung mittels der Filtrationmethode. *Z. anal. Chem.*, 89, 161 (1932).
 74. V. P. OCHOTIN and A. P. SYTSCHOFF. Eine colorimetrische Snellmethode zur Bestimmung von Nickel in Legierungen. *Z. anal. Chem.*, 90, 109 (1932).

75. P. NUKA. Zur Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims. *Z. anal. Chem.*, 91, 29 (1932).
76. T. NAGAI. Gravimetric determination of nickel at various pH values with dimethylglyoxime. *Compl. Abs. Jap. Chem. Lit.*, 6, 409 (1932). *B.C.A.*, A, 246 (1933).
77. I. STONE. Dimethylglyoxime as a test reagent for metals. *Chemist Analyst*, 21, No. 6, 8 (1932).
78. A. CHIAROTTINO. Sopra una nuova reazione cromatica per il cobalto. *L'Ind. Chimica*, 8, 32 (1933).
79. F. L. VODRE and M. GALLO. Metodo rapido per la separazione e determinazione quantitativa de rame dal nichel. *L'Ind. Chimica*, 8, 695 (1933).
80. T. B. SMITH. An improved qualitative separation of the iron group in the presence of phosphate. *J.C.S.*, 253 (1933).
81. H. HOLZER. Über die mikroanalytische Bestimmung des Palladiums mittels Dimethylglyoxims, Methylbenzoylglyoxims und Salicylaloxims. *Z. anal. Chem.*, 95, 392 (1933).
82. T. GROSSET. Qualitative analysis of the arsenic and iron groups by specific reactions. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, B, 53, 16 ((1933). *B.C.A.*, A, 583 (1933).
83. H. F. HARWOOD and L. S. THEOBALD. The determination of small quantities of nickel in rock analysis. *Analyst*, 58, 673 (1933).
84. S. ISHIMARU. New method for the indirect volumetric titration of nickel. *J. Chem. Soc. Japan*, 34, 367 (1933). *C.A.*, 27, 5025 (1933).
85. L. LEHRMAN, H. WEISBERG and E. A. KABAT. Organic reagents in qualitative analysis. II. The analysis of the common metals of the ammonium sulphide group. *J.A.C.S.*, 56, 1836 (1934).
86. B. TOUGARINOFF. Deux réactions de coloration du rhenium. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 43, 111 (1934).
87. J. RANEDO. Investigación y determinación cuali y cuantitativa del níquel por medio de la dimetilglioxima en presencia del cobre. *Anal. Fis. Quim.*, 32, 611 (1934).
88. R. GILCHRIST. Methods for the separation of platinum, palladium, rhodium, and iridium from one another and their gravimetric determination. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 12, 291 (1934).
89. M. B. TOUGARINOFF. Sur le titrage des oximes du nickel et du cuivre. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 54B, 314 (1934).
90. J. RANEDO. Una causa de error en la determinación del níquel en las grasas hidrogenadas. *Anal. Fis. Quim.*, 33, 813 (1935).
91. R. GILCHRIST and E. WICHERS. A procedure for the separation of the six platinum metals from one another and for their gravimetric determination. *J.A.C.S.*, 57, 2565 (1935).

92. E. N. DEUTSCHMAN. Détermination des petites quantités de nickel et de cobalt dans les mines de fer. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 8, 1086 (1935).
93. E. C. PIGOTT. Analysis of nickel-aluminium iron alloys. *Ind. Chem.*, 11, 273 (1935).
94. I. I. POMERANTZ. Determination of nickel by the combined Chugaev-Brunck and Moore methods. *Zavsd. Lab.*, 4, 966 (1935). *C.A.*, 30, 985 (1936).
95. M. ISHIBASHI and A. TETSUMOTO. Analysis by means of organic compounds. IV. Volumetric determination of nickel by means of dimethylglyoxime. V. Separation and determination of nickel and cobalt by means of dimethylglyoxime and sodium anthranilate. *J. Chem. Soc. Japan*, 56, pp. 1221, 1228 (1935). *C.A.*, 30, 2517 (1936).
96. F. FEIGL. Über der Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen. *Mikrochem.*, 20, 198 (1936).
97. I. M. KORENMAN. Über einige Mikroreaktionen. *Mikrochem.*, 21, 17 (1936).
98. G. CHARLOT. Dosage volumétrique du nickel en présence de cobalt. *Bull. Soc. Chim.*, 3, 324 (1936).
99. G. SPACU and C. CH. MACAROVICI. New colorimetric method for determining cobalt. *Bull. Soc. Stiintă Cluj.*, 8, 245 (1936). *C.A.*, 30, 1684 (1936).
100. F. E. BEAMISH and J. J. RUSSELL. The assay of the platinum metals. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 141 (1936).
101. K. KOMAREK. Application de la diméthylglyoxime comme indicateur en volumétrique. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 9, 247 (1937).
102. F. E. BEAMISH and M. SCOTT. Analysis of platinum metals—silver bead assay. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 460 (1937).
103. R. D. MIDSON. Assay of nickel in ores. *Chem. Eng. Min. Rev.*, 29, 196 (1937). *B.C.A.*, B, 66 (1938).
104. K. DIETRICH and K. SCHMITT. Die photometrische Schnellbestimmung von Kupfer und Nickel in Stählen. *Z. anal. Chem.*, 109, 25 (1937).
105. G. BALZ. Zur Bestimmung des Nickels in kobalt- und kupferhaltigen Stahl. *Z. anorg. Chem.*, 231, 15 (1937).
106. O. HACKL. The determination of very small amounts of nickel. *Verhandl. geol. Bundesanstalt*, 154 (1937). *C.A.*, 32, 2455 (1938).
107. J. T. MCHENRY. Determination of nickel. *Soc. Chem. Ind. Vict. Proc.*, 37, 1228 (19337). *C.A.*, 32, 2049 (1938).
108. S. O. THOMPSON, F. E. BEAMISH and M. SCOTT. Determination of gold and platinum and detection of platinum metals. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 420 (1937).

109. E. E. HALLS. Determination of palladium in palladium-silver alloys. *Ind. Chem.*, 13, 431 (1937).
110. E. KROUPA. Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran. *Mikrochim. Acta*, 3, 306 (1938).
111. A. M. MURRAY and S. E. Q. ASHLEY. Determination of manganese, nickel and phosphorus in iron and steel. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 1 (1938).
112. J. H. BOULARD. Conductometric titration of nickel. *J.S.C.I.*, 57, 323T (1938).
113. R. GILCHRIST. New procedure for the analysis of dental gold alloys. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 20, 745 (1938).
114. E. REICHEL and L. STUZIN. Quantitative Bestimmung kleiner Nickelmengen neben grossen Mengen von Eisen. Ein Beitrag zur quantitativen Spurenbestimmung. *Z. anal. Chem.*, 113, 389 (1938).
115. P. F. FEDOROV and S. M. JANOVSKI. Rapid colorimetric determination of nickel in slags. *Zavod. Lab.*, 7, 478 (1938). *B.C.A.*, B, 52 (1939).
116. E. B. SANDELL and R. W. PERLICK. Determination of nickel and cobalt in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 309 (1939).
117. H. R. BRADLEY. Determining nickel. *Eng. and Min. J.*, 140, 55 (1939).
118. I. M. KORENMAN and G. D. VORONOV. Rapid determination of nickel in steels and cast irons. *Zavod. Lab.*, 8, 664 (1939). *C.A.*, 34, 46 (1940).
119. V. M. PESHKOVA. Determination of small amounts of nickel. *Zavod. Lab.*, 8, 921 (1939). *C.A.*, 34, 1587 (1940).
120. G. CHARLOT. Les indicateurs d'oxydo-réduction en analyse qualitative. Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse. *Bull. Soc. Chim.*, 7, 144 (1940).
121. I. M. KOLTHOFF and A. LANGER. Amperometric titration. II. Titration of nickel with dimethylglyoxime using the dropping mercury electrode as indicator electrode. *J.A.C.S.*, 62, 211 (1940).
122. N. H. FURMAN and J. F. FLAGG. Studies of organic reagents and methods involving their use. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 738 (1940).
123. I. M. KORENMAN. Fractional microchemical reaction for palladium. *J. Appl. Chem. (US.S.R.)*, 13, 1523 (1940). *B,C,A.*, A1, 282 (1941).
124. T. H. WILLIAMS. Rapid detection of nickel in alloy steel. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 72 (1942).

章 XII 二苯卡貝沙或羰代雙苯肼

Diphenyl Carbazide



分子量：242.3

爲汞，鎘，鉛，鉻，和鎂用試劑

本試劑乃一白色結晶粉，露置空氣中慢慢變成粉紅色。在溶液中顏色改變更快。此物熔於 $167^{\circ}\text{--}169^{\circ}\text{C}$ 。

本試劑曾用於鎘，鉻（在鉻酸化物中），汞和鉬之偵察，有時並可用于比色估計。鈷，銅，鉛，鎳，和銀也與本試劑反應發生顏色，但其靈敏度不大；然而，除非用精密的戒備，這些金屬中每一種對於其他各種之偵察將有干涉。再者，有種暗示^(7,14,20,22)即用本試劑可作汞之偵察者，端賴此試劑因氧化作用而有二苯卡貝松(diphenylcarbazone)之生成，此氧化作用由於空氣或由於高原子價的離子和高鐵高銅等離子。二苯卡貝松對於汞之偵察比較二苯卡貝沙更爲適宜，故汞之偵察將於專講前者試劑一章中詳述之。

重要的方法是：(甲)鎘之偵察；(乙)鎂之偵察；(丙)汞之痕點反應(spot-reaction)偵察；(丁)在鉻酸化物中鉻之偵察；(戊)在鐵和鈦滴定中可用爲指示劑；(己)在硝酸高汞或硝酸銀溶液用于氯化物，碘化物，和氰化物之滴定中，二苯卡貝沙或二苯卡貝松均可用作指示劑。

(甲)鎘之偵察⁽¹⁴⁾：有兩種方法可用：(一)於試液中，如有必要，則加醋酸鈉以減少酸性，並加幾滴本試劑之飽和醇溶液。如有鎘之存在，則發生青紫色。如無干涉之金屬，此法可偵察出三萬七千

份之一的鎘。(二)將一濾紙預先浸濕於本試劑之醇溶液中再乾燥之,於是將中性的或微酸性的溶液點於紙上,再持於濃氨溶液上空。一種青紫而藍色點,周圍有微紅色,即表示鎘之存在。次避免銅之干涉,可將此法加以修改⁽¹⁴⁾。

(乙)鎂之偵察^(20,23,24): 鎂之化合物當用本試劑之鹽基性溶液處理時,則發生青紫紅色。此法曾用于鎂在礦物中之偵察。

(丙)汞之點反應偵察: 將濾紙先浸濕於新配的1%本試劑之醇溶液中,再以一滴中性試液滴於紙上,汞能生成一青紫或藍色點。如果是N/5硝酸,而且如果鉻酸化和鉬酸化並不存在時,則此色點即為汞之特殊反應。

(丁)鉻酸化物中鉻之偵察^(3,22,28,33,62): 在酸性溶液中鉻酸化物氧化本試劑生成一種堇紅色。本試劑之配製係將0.2 g.溶於10 ml.醋酸中並用水稀釋至100 ml.。用鹽酸或硫酸使鉻酸化物溶液變成酸性,再加以上所配之試劑,每10 ml.須加二滴至三滴試劑。若有鉻酸化物之存在,則在數分鐘後發生一種堇紅色。此反應比較以往熟悉的醚與過氧化物合用的方法,更為靈敏,並且可於鉛和硝酸化物存在中施行。因此在鐵組沉澱中可偵察出鉻痕跡,過剩之過氧化氫稍妨碍此反應。用此方法一份鉻能在五百萬份溶液中偵察出來。

Jones⁽²⁰⁾曾將此法推廣至用于小痕跡鉛之測定,其法係先用鉻酸鉛之沉澱,接着用存在的鉻酸化物之比色估計^(31,69,74)。

(戊)在鐵之重鉻酸化物滴定中,以二苯卡貝沙用作內指示劑之用途^(5,8,42,54): 將含有鹽酸之低鐵溶液沖淡至約500 ml.,加入30 ml.飽和的氯化高汞溶液,20 ml.硫酸化物混合物(註一),10 ml.鹽酸(1.16),和1 ml.指示劑溶液(註二)。如此所得溶液用N/10重鉻酸鉀滴定之,直至其初發生的紅色消退成清朗之綠色。最好須用少

許氯化高鐵溶液和上述各試劑做一空白滴定。

前人也有述及一種類似方法可估計鋼中之鈮⁽¹⁷⁾。

(己)在用硝酸高汞溶液於氯化物之滴定中，二苯卡貝沙或二苯卡貝松為指示劑之用途^(35,38,39,43,51)：用 N/10 硝酸高汞溶液（每毫升溶液中含 16.23 g. 固體鹽和 10 ml. 5N 硝酸）滴定中和氯化鈉溶液，用幾滴 2% 指示劑之醇溶液。待一種深青紫色出現，即係終點之表示。

此程序似依賴于酸度及其他情形甚多，所以至今尚不能推薦之用于未知成份的溶液。類似程序之為氯化物^(37,65)，碘化物^(43,55,75)，及溴化物^(54,76)者，也曾為前人所詳述。

參 考 文 獻

包括在二苯卡貝松試劑之一章之參考文獻中。

(註一) 200 g. 硫酸錳，250 g 硫酸(1.84)，和 170 g. 磷酸(1.75)，沖淡至二升。

(註二) 0.1 g. 二苯卡貝沙溶于 30 ml. 醋酸，並沖淡至 100 ml.

章 XIII 二苯卡貝松

Diphenylcarbazone



分子量：240.3

爲汞用試劑

本試劑乃一橘色結晶粉，溶于醇則成紅色溶液。無固定熔點，但約在 150°C 時即分解。其飽和之醇溶液乃爲偵察汞所用。

汞之偵察^(3,6,7,19,20,21,26,27,38,48,61)：用醋酸鈉使試劑液成中性或微鹽基性(最佳 pH 7-8)，尋常的 1 g. 即足爲每 10 ml. 溶液之用，並于每 10 ml. 中只須加一滴本試劑。若有汞之存在則有青紫色發生。用此反應，一份汞能于一千萬份水中偵察出來。

氯化物，溴化物，碘化物，及氰化物四種酸根，不應有大量存在，否則此反應之靈敏度必大爲損害。醋酸化物，硝酸化物，硫酸化物，草酸化物，和磷酸化物却無干涉。

鉛，銅，錫，鎘，鎳和鈷與本試劑均能生成深顏色，因此對小痕跡之汞之偵察均有很大的干涉。銀，銻，砷，鐵，鉻，鋁，錳和鋅如果少量存在，則干涉之程度亦微。而鈣，鋇，鋇，鉀和鈉皆無干涉。

于有機物質之存在中則須採用特別方法以爲汞之偵察。其物須先與鹽酸及氯酸鉀煮沸，使汞變爲氯化高汞，然後置鋅塊於其溶液中約二十四小時。於是用氯水處理鋅，所得液體始可用上法試之。

於硫化氫組各金屬之存在中，也有特別方法以爲汞之偵察⁽²⁵⁾。

汞之點反應偵察⁽²⁶⁾：取一濾紙曾先浸濕於本試劑溶液中者，將一滴中性試液滴此紙上。低汞和高汞離子均起反應而生成青紫色

點，但是據云二者中僅高汞化合物能溶于苯中。我們發現氯化高汞所生之點可溶，而硝酸高汞所生之點則不溶。此種技術必須進而詳細研究之。

用硝酸高汞溶液和二苯卡貝松為指示劑之為氯化物和氰化物之定量測量^(35,37,38,39,42,43,64,65)：見二苯卡貝沙章。

參 考 文 獻

1. P. CAZENEUVE. Sur la diphenylcarbazine comme reactif très sensible de quelques composés métalliques. *Compt. rend.*, 131, 346 (1900).
2. P. CAZENEUVE. Emploi de la diphenylcarbazine pour la recherche de l'acide chromique dans le coton teint au jaune de chrome. *Bull. Soc. Chim.*, 25, 761 (1901).
3. H. WEBER. Zum Nachweis des Kupfers, des Quecksilbers, des Eisenoxid und der Chromate. *Z. anal. Chem.*, 41, 568 (1920).
4. M. A. MOULIN. Dosage colorimétrique du chrome. *Bull. Soc. Chim.*, 31, 295 (1904).
5. L. BRANDT. Über die Anwendung von Diphenylcarbohydrazide als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode. *Z. anal. Chem.*, 45, 96 (1906).
6. P. MENIERE. Nouvelle méthode de dosage de la vapeur de mercure dans l'air. *Compt. rend.*, 146, 754 (1908).
7. E. BAMBERGER. Über Cazeneuves Diphenylcarbodiäzon und das Diphenylcarbazon. *Ber.*, 44, 3743 (1911).
8. O. L. BARNEY and S. R. WILSON. The application of diphenylcarbazine as an indicator in titration of iron with dichromate. *J.A.C.S.*, 35, 156 (1913).
9. P. N. VAN ECK. Een gevoelige reactie op chromaten. *Chem. Weekblad*, 12, 9 (1915).
10. W. BOTTLER. Bestimmung kleiner Mengen Quecksilbersalz in starker Verdünnung. *Z. Elektrochem.*, 22, 69 (1916).
11. F. FEIGL. Über die analytische Auswertung chemischer Reaktionen. *Chem. Ztg.*, 47, 322 and 325 (1922).
12. A. T. ETHERIDGE. The volumetric estimation of vanadium in steel. *Analyst*, 48, 588 (1923).
13. F. FEIGL. Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden. *Mikrochem.*, 1, 12 (1923).
14. F. FEIGL and F. NEUBER. Beiträge zum Nachweis der Elemente der H₂S Gruppe mit besondere Berücksichtigung der Tüpfelanalyse. *Z. anal. Chem.*, 62, 369 (1923).

15. F. FEIGL and A. F. LEDFRER. Über das Diphenylcarbazon und dessen Salze sowie über das vermeintliche Diphenylcarbodiazon. *Monatsh.*, 45, 63 (1924).
16. F. FEIGL. Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse. *Mikrochem.*, 2, 186 (1924).
17. I. M. KOLTHOFF. Het gebruik van diphenylcarbazine als kwalitatief reagens op metalen. *Chem. Weekblad*, 21, 20 (1924).
18. A. O. SNODDY. The detection and estimation of small amounts of chromium in fats. *J. Oil and Fat Ind.*, 2, 20 (1925). *C.A.*, 20, 118 (1926).
19. A. STOCK and E. ROHLAND. Kolorimetrische Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen. *Z. angew. Chem.*, 39, 791 (1926).
20. F. FEIGL. Über den Nachweis von Magnesium mit Diphenylcarbazon insbesondere in Gesteinsproben. *Z. anal. Chem.*, 72, 113 (1927).
21. A. STOCK and W. ZIMMERMANN. Zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. *Z. angew. Chem.*, 41, 546 (1928).
22. N. M. STOVER. Diphenylcarbazine as a test for chromium. *J.A.C.S.*, 50, 2363 (1928).
23. H. LEITMEYER and F. FEIGL. Detection of magnesium in mineral silicates. *Tsh. Min. Petr. Mitt.*, 29, 323 (1928). *B.C.A.*, A, 1108 (1928).
24. F. FEIGL. Notiz zum Nachweis von Magnesium in Gesteinen mittels der Diphenylcarbazonreaktion. *Z. anal. Chem.*, 74, 398 (1928).
25. K. H. SLOTTA and K. R. JACOBI. Herstellung organischer Reagenzien in analytischen Laboratorium. I. Diphenylcarbazine und Diphenylcarbazon. *Z. anal. Chem.*, 77, 344 (1929).
26. A. W. SCOTT. Adaptation of the diphenylcarbazine test for mercury to the scheme of qualitative analysis. *J.A.C.S.*, 51, 3351 (1929).
27. A. STOCK and W. ZIMMERMANN. Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. *Z. angew. Chem.*, 42, 282 and 429 (1929).
28. G. SENSI and R. TESTORI. Ricerca dell' alluminio, ferro, cromo, manganese, zinco, nickel e cobalto con reattivi organici. Applicazione nell' analisi qualitativa sistematica. *Ann. Chim. Appl.*, 19, 383 (1929).
29. B. JONES. The precipitation of small amounts of lead as chromate and their accurate colorimetric determination. *Analyst*, 55, 318 (1930).
30. F. FEIGL. Beiträge zur Spurensuche. *Mikrochem. Emich Festschrift*, 125 (1930).
31. E. W. KRANS and J. B. FICKLEN. Colorimetric detection and determination of small amounts of lead. *J. Ind. Hygiene*, 43,

- 140 (1931).
32. W. J. AGNEW. A new method for determining traces of chromium in steel. *Analyst*, 56, 24 (1931).
 33. H. LEITMEYER and F. FEIGL. Detection of chromium in minerals and rocks. *Tsh. Min. Petr. Mitt.*, 41, 95 (1931). *B.C.A.*, A, 455 (1931).
 34. V. MAJER. Über den störenden Einfluss von Chlor und Ammonsalzen bei der colorimetrischen Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Diphenylcarbazon. *Z. anal. Chem.*, 67, 332 (1932).
 35. J. V. DUBSKY and J. TRTILEK. Mikromassanalyse unter Benützung Diphenylcarbazon und von Diphenylcarbazon als Indikator (Mercurimetrie). *Mikrochem.*, 12, 315 (1932).
 36. F. CUCUEL. Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber. *Mikrochem.*, 13, 221 (1933).
 37. A. W. WELLINGS. Further examples of the use of adsorption indicators in volumetric analysis. *Analyst*, 58, 331 (1933).
 38. J. V. DUBSKY and J. TRTILEK. Verwendung der Mercurimetrie für die Silberbestimmung. *Z. anal. Chem.*, 93, 345 (1933).
 39. J. TRTILEK. La diphénylcarbazon comme indicateur mercurométrique. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 5, 302 (1933).
 40. T. GROSSET. Qualitative analysis of the arsenic and iron groups by specific reactions. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, B, 53, 16 (1933). *B.C.A.*, A, 583 (1933).
 41. P. F. THOMPSON and E. C. ALABASTER. An organic indicator for dichromate titrations. *J.S.C.I. Victoria*, 33, 810 (1933).
 42. J. V. DUBSKY and J. TRTILEK. Application of diphenylcarbazon and diphenylcarbazon to mercurimetric microtitration. *Chem. Listy.*, 27, 383 (1933). *B.C.A.*, A, 49 (1934).
 43. J. V. DUBSKY and J. TRTILEK. Mercurimetrische Jodbestimmung unter Benützung von Diphenylcarbazon als Indikator. *Mikrochem.*, 15, 95 (1934).
 44. G. SPACU and C. G. MACAROVICI. Eine neue massanalytische Methode zur indirekten Zinkbestimmung. *Bull. Soc. Stiinte Cluj.*, 8, 129 (1934). *C.Z.* (i), 1422 (1935).
 45. E. S. VASSERMAN and I. B. SUPRUNOVITSCH. Application of diphenylcarbazon to the determination of metals. *Ukrain Chem. J.*, 9, 330 (1934). *B.C.A.*, A, 950 (1935).
 46. Y. D. GOLDENBERG. Determination of chromates in the air. *Zavod. Lab.*, 3, 506 (1934). *C.A.*, 29, 1745 (1935).
 47. E. CHIRNOAGA. Neue Indikatoren für argentometrische Titrierungen. *Z. anal. Chem.*, 101, 31 (1935).
 48. L. N. LAPIN. Eine Wasserstoffsuperoxydreaktion mittel des diphenylcarbazon. *Z. anal. Chem.*, 102, 418 (1935).
 49. E. B. SANDELL. Determination of chromium, vanadium and molybdenum in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8,

- 336 (1936).
50. F. FEIGL. Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen. *Mikrochem.*, 20, 198 (1936).
 61. I. ROBERTS. Titration of chloride ion with mercuric nitrate solutions. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 365 (1936).
 52. G. SPACU and C. G. MACAROVICI. Über eine volumetrische Methods zur Bestimmung des Selenocyan. *Z. anal. Chem.*, 105, 408 (1936).
 53. H. E. CROSSLEY. Diphenylcarbazide. An internal indicator for use in the titration of iron with dichromate. *Analyst*, 61, 146 (1936).
 54. J. TRTILEK. Diphenylcarbazone as mercurimetric indicator for the determination of bromides. *Chem. Obzor.*, 12, 184 (1937).
 55. A. JILEK and G. KOUDELA. Contribution au dosage mercurimétrique des iodures en présence de diphenylcarbazide comme indicateur. *Coll. Czech. Comm.*, 9, 265 (1937).
 56. J. CHOLAK, D. M. HUBBARD, R. R. McNARY and R. V. STORY. Determination of lead in biological materials. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 488 (1937).
 57. J. TRTILEK. Verwendung der Mercurimetrie für die Thalliumbestimmung. *Z. anal. Chem.*, 111, 10 (1937).
 58. J. TRTILEK. Mercurimetrische Mikro-Bestimmung des Silbers. *Mikrochem.*, 23, 190 (1937).
 59. G. A. GORODETSKI and S. L. MAKHOVER. Dosage de petites quantités de composés de chrome dans l'air d'entreprises industrielles. *Guigiena Trouda*, 15, No. 1, 84 (1937). *Chim. et Ind.*, 38, 889 (1937).
 60. R. I. ALEXEEV. Determination of mercury in presence of other metals by means of diphenylcarbazone. *Zavod. Lab.*, 6, 955 (1937). *B.C.A.*, A, 213 (1938).
 61. L. A. MICHELETTI. Mikrochemical test for silver, mercuric, mercurous, thallium, lead and tungsten. *Rev. Fac. Cienc. Quim. La Plata*, 12, 97 (1937). *B.C.A.*, A1, 217 (1939).
 62. C. F. J. VAN DER WALT and A. J. VAN DER MERWE. Colorimetric determination of chromium in plant ash, soil, water and rocks. *Analyst*, 63, 809 (1938).
 63. J. A. LABAT. Toxicology and hygiene of chromium. *Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux*, 76, 191 (1938). *C.A.*, 33, 2069 (1939).
 64. J. TRTILEK. La diphenylcarbazone comme indicateur mercurimétrique dosage des bromures. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 10, 97 (1938).
 65. J. TRTILEK. La diphenylcarbazone comme indicateur mercurimétrique dosage des rhodanures et des cyanures. *Coll. Czech Chem. Comm.*, 10, 242 (1938).

66. B. BAGSHAWE. The use of the Lovibond Tintometer in colorimetric analysis as applied to steel. *J.S.C.I.*, 57, 260T (1938).
67. F. W. LAIRD and A. SMITH. Determination of mercury with *s*-diphenylcarbazine. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 576 (1938).
68. B. S. EVANS. A new colour reagent for lead and its use as an indicator in the titration of various cations and anions. *Analyst*, 64, 2 (1939).
69. G. P. ROWLAND. Photoelectric colorimetry. An optical study of permanganate ion and of the chromium-diphenylcarbazine system. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 442 (1939).
70. T. V. LETONOFF and J. G. REINHOLD. Colorimetric determination of lead chromate by diphenylcarbazine. Application of a new method to analysis of lead in blood tissues and excreta. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 280 (1940).
71. A. A. M. DAVIDSON and R. L. MITCHELL. The determination of cobalt and chromium in soils. *J.S.C.I.*, 59, 232T (1940).
72. R. RIPAN TILICI. Argentometrischen Titration des Cyan-Ions mit Diphenylcarbazon als Indikator. *Z. anal. Chem.*, 118, 306 (1940).
73. R. RIPAN-TILICI. Massanalytische Bestimmung des Nickel-Ions mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Farbstoffindikator. *Z. anal. Chem.*, 118, 308 (1940).
74. C. C. MILLER and A. J. LOWE. Qualitative semimicroanalysis with reference to Noyes and Bray's system. The gold group. *J.C.S.*, 1263 (1940).
75. T. V. LETONOFF. Colorimetric determination of lead by diphenylcarbazine. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 631 (1941).
76. H. R. MCCLEARY. Titration of bromide and iodide ions with mercuric nitrate solution using diphenyl carbazine indicator. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 31 (1942).

章 XIV 二苯磺卡貝松

Diphenylthiocarbazone

‘Dithizone’



分子量：256.3

爲鉛和其他金屬用試劑

本試劑乃一近乎黑色之粉末，不溶于水，但能溶于某些有機液體中而爲深綠色之溶液。四氯化碳溶液曾用作分析之用，但普通皆用其氯仿溶液，蓋求其更易溶解也。由於空氣之氧化作用，此等溶液頗不安定，但在四氯化碳溶液中，如以一層二氧化硫水溶液保護之，則可保存相當時間。

本試劑與鹽基性物質相化合。例如，若以在氯仿中溶液與稀氨水相混搖，則本試劑將被從有機液層中多少完全地提出，而在氨水層內生成黃色至深橘色溶液。但是，當含有 5% 氫氧化鈉之鎘鹽溶液，與本試劑之氯仿溶液相混搖時，則鎘進入有機液層，變爲 dithizonate⁽⁵⁸⁾。

本試劑與某些金屬作用，發生強烈的和特殊的各種顏色之化合物。這些化合物普通是溶於有機溶媒中比溶於水中者更多。因此金屬鹽之溶液與本試劑之氯仿，或四氯化碳溶液相混搖後，其特殊顏色則存於有機液層中。本試劑曾被如此應用于某些金屬之偵察，惟其主要用途乃爲鉛之提出和估計。爲鋅，汞，銅，銀，鈷，鎘，和鉍之提出和估計，也曾有多種方法展開，可從參考文獻中所引各篇之題目見之。

名貴金屬也有反應。

鉛之偵察： 鉛在鹼性溶液中予本試劑溶液一種磚紅顏色。當鉛之並不存在時，由于留於氯仿中有些本試劑之鉍鹽，也得一種頗為類似之顏色。氰化鉀之加入能使過剩試劑完全提入于水層中，並且同時與某些金屬生成複鹽，否則此等金屬將有干涉。

反應之靈敏度隨各種情形之改變而改變，不過在下列情形之下，則可偵察出二千萬份溶液中一份的鉛。

於 1 ml. 溶液中加 1 ml. 10% 氰化鉀溶液和幾滴氨。將此混合溶液在一試管中與 2 ml. 本試劑之氯仿溶液（每 100 ml. 中含 3-5 mg.）劇烈搖盪之。鎘生成一種橘色，但亦可能於相當過剩之鎘之存在中偵察出鉛。低錫必須氧化之使成高錫狀況。鉍生成一種顏色與鉛所生成者頗為類似。

必要時可以加入酒石酸鈉鉀以避免各氫氧化物或鹽基性鹽類之沉澱。酒石酸化物和其他各鹽之加入使過剩試劑傾向于留在氯仿中。此殘餘之色或綠或紅，或為二者之中間顏色，依水層之 pH 而定，此種 pH 在此等狀況中是被緩衝了。本試劑自己的顏色改變從綠至紅只在 pH 約為 11 時始可完全。顯而易見的可知在所有各情形之下，除最簡單者外，各種結果皆須謹慎解釋，並且，如有可能應與空白試驗比較之。

鉛之測定： 二苯磺卡貝松（即 Dithizone）之最重要之應用即在從其他金屬做鉛之定量分離時作為試劑。在適當情形之下，用本試劑之新配氯仿溶液可將鉛從其水溶液中提出。於是鉛之測定可用下列三法施行之：（一）用提出物之比色法；（二）用蒸發提出物所得之殘渣使濕氧化，然後作為硫化物之比色估計；（三）用氧化後殘渣之溶液，使鉛作為鉍酸化物而沉澱，然後將此鉍酸化物離子滴定之。下列方法則可適用於含有鐵和其他不相干涉的金屬之有機材

料中鉛之測定。

取相當數量的有機材料用硝酸和硫酸或用過氧化氫和硫酸氧化之，並將過剩之氧化劑蒸發之。用水沖淡殘渣，加入氰化鉀和檸檬酸，後者係保持鐵於溶液中之用，並用氨使成鹽基性。將此溶液用 10 ml. 0.1% 本試劑之氯仿溶液提取三次，每次提取物都用等量之水洗之。併合提取物，蒸發使乾燥，與少量硫酸加熱，並與少量過氧化氫 (30%) 蒸發，發煙數次，直至無色為止。於是將殘渣溶於水中，量出一相當部份移入 Nessler 玻器中，用 2 g. 醋酸銨，5 ml. 1N 氨溶液，1 ml. 10% 氰化鉀，和二滴 20% 硫酸鈉溶液處理之。將所生顏色，與從硝酸鉛之標準溶液用同樣方法所生各顏色比較之。適宜之標準鉛溶液的製備係將 1.6 g. 硝酸鉛溶於硝酸中，並用水沖淡至一卅。應用時將此溶液沖淡一百倍。在此沖淡後之溶液中 1 ml. = 0.01 mg. 鉛。

據說⁽⁸²⁾不適當的大量之鐵，在酸性溶液中可方便地用銅鐵劑 (cupferron) 使之去掉，其鐵的複鹽係用氯仿提取。於是將那水層與濃硫酸和硝酸蒸發至生白煙，以破壞過剩之銅鐵劑，並將在殘渣中的鉛用二苯磺卡貝松照尋常方法測定之。此法之利益，在乎氰化物以過剩數量存在時，高鐵可招致試劑之氧化。

其他金屬之測定： 銅之測定可用類似上述方法將其分離，接着將提取物用比色法測定之；或先破壞有機物，而後用二磺乙二酸銨 (rubeanic acid) 作比色定量分析。

Sylvester 和 Hughes⁽⁵¹⁾ 曾詳述鋅從鉛之分離。彼等將食物樣品之無機灰溶于 5 ml. 熱 5N 鹽酸中，並加 30 ml. 水和 10 ml. 5N 醋酸銨溶液。從這溶液 (pH 約 4.5) 用二苯磺卡貝松在氯仿中相搖盪，可將鋅去掉，鉛即剩於水層中。

另一分離方法如下： 將混和的鋅和鉛二種 dithizonates 之氣

仿層與 5% 硫氰酸鉀溶液相搖盪，則鋅可去掉，而所有之鉛則皆留於有機液層中。

在某些狀況中滴定手續是可能的。在此手續中，將盛於分析漏斗中之試液用本試劑之氯仿溶液滴定之，將較低層常常抽出，直至氯仿層中剩下綠色。照此方法，在鉛，鋅，鎘，砷，銻，鉍，銅，汞和金之存在中可以將銀測定⁽³⁴⁾。

據云⁽⁸⁴⁾從鉍和鉛之混合物中，如用二苯磺卡貝松之氯仿溶液，與那混合的硝酸化物之硝酸溶液(pH 約 2.0)相搖盪，則可將鉍去掉。我們經驗表示溶液之酸性必須略小始能鉍完全去掉。這個偵察曾經 Wichmann 證實⁽⁷⁹⁾，彼並將為某些金屬所用之提取 pH 列為下表：

金屬	為 100% 提取之 pH
鋅	6.5-10.0
錫(低)	3.5- 8.3
鉍	4.2- 8.7
鉛	8.7-10.9
鎘	12.2 以上
鉈	10.7 以上
銅	5.2 以上
銀	1.5 以上
汞	2.0 以上

根據 Fischer 和 Leopoldi⁽²⁶⁾ 二氏所言，在近乎中性溶液中含有磺硫酸鈉和氰化鉀者，二苯磺卡貝松是為鋅之專用試劑。

除鋅外，銅，汞，銀，鉍，和鎘可用 pH 4.5 的二苯磺卡貝松溶液使之去掉。從此提取物，鋅，鉍，和鎘可用稀鹽酸去掉(銀則以其不溶之氯化物去掉)。

含有 5% 氫氧化鈉與某數量之鉛鋅和鎘之提取溶液如與二苯磺卡貝松之氯仿溶液相搖盪，只可將鎘去掉，其他金屬則剩於水層中。

參考文獻

1. H. FISCHER. Die Metallverbindungen des Diphenylthiocarbazon und ihre Verwendbarkeit für die chemische Analyse. *Wiss. Veröff. Siemens-Kanz.*, 4, 158 (1925).
2. H. FISCHER. Neue empfindlicher Nachweis des Kobalts mittels Diphenylthiocarbazon. *Wiss. Veröff. Siemens-Kanz.*, 6, 147 (1928).
3. G. GUTZEIT. Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. I. De quelques réactions spécifiques et spéciales des cations et anions les plus usuels. *Helv. Chim. Acta*, 12, 714 (1929).
4. H. FISCHER. Über den Nachweis von Schwermetallen mit Hilfe von 'Dithizon' (Diphenylthiocarbazon). *Z. angew. Chem.*, 42, 1025 (1929).
5. H. FISCHER. Mikrochemischer Nachweis einiger Schwermetalle durch Tropfenreaktionen mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon). *Mikrochem.*, 8, 319 (1930).
6. H. FISCHER. Die Erfassungsgrenzen für den Nachweis einiger Schwermetalle durch Tropfenreaktion mit Dithizon. *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, 10, 99 (1931).
7. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931), pp. 129, 140, 157, 217.
8. N. L. ALLPORT and G. H. SKRIMSHIRE. New methods for determination of traces of lead and copper in presence of iron, with special reference to iron and ammonium citrate. *Quart. J. Pharm.*, 5, 461 (1932).
9. N. L. ALLPORT and G. H. SKRIMSHIRE. The determination of lead and copper in presence of iron with special reference to iron and ammonium citrate. *Pharm. J.*, 129, 248 (1932).
10. *British Pharmacopœia*. 1932. p. 555.
11. N. L. ALLPORT and G. H. SKRIMSHIRE. A new method for the determination of lead in organic material with special reference to dyestuffs. *Analyst*, 57, 440 (1932).
12. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Die quantitative mikrochemische Bestimmung von Schwermetallen mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon). I. Bestimmung des Bleis. II. Bestimmung des Kupfers. *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, 12, 44 and 52 (1933).
13. D. W. KENT-JONES and C. W. HERD. The determination of lead in acid calcium phosphate. *Analyst*, 58, 152 (1933).
14. H. WOLBLING and B. STEIGER. Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen. *Angew. Chem.*, 46, 279 (1933).
15. G. RIENACKER and W. SCHIFF. Über den Nachweis kleiner Zinkmengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 94, 409 (1933).

16. H. FISCHER. Dithizon als Hilfsmittel zum Nachweis von Schwermetallspuren. *Angew. Chem.*, 46, 442 (1933).
17. H. FISCHER. Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen. *Angew. Chem.*, 46, 517 (1933).
18. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Colorimetrische Bestimmung von Blei und Kupfer mit Dithizon. *Angew. Chem.*, 47, 90 (1934).
19. L. A. HADDOCK. The determination of bismuth in presence of other metals. *Analyst*, 59, 163 (1934).
20. H. J. WICHMANN, C. W. MURRAY, M. HARRIS, P. A. CLIFFORD, J. H. LOUGHFREY and F. A. VORHES. Determination of lead in foods. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 17, 117 (1934).
21. 'Analar' Standards for Laboratory Chemicals. 2nd Edn. (1937), p. 268.
22. *British Pharmaceutical Codex*. 1934. p. 1590.
23. H. FISCHER. Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse. *Angew. Chem.*, 47, 685 (1934).
24. G. ROCHE LYNCH, R. H. SLATER and T. G. OSLER. The determination of traces of lead in biological materials with special reference to bone. *Analyst*, 59, 787 (1934).
25. K. EBLE and H. PPEIFFER. Dithizone test for the detection of heated milk. *Z. Unters. Lebensm.*, 68, 307 (1934). *Analyst*, 59, 827 (1934).
26. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Nachweis kleiner Zinkmengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 97, 385 (1934).
27. E. KALLSTROM. Bestimmung von Kupfer in Spezialitäten von Cupirontypus. *Svensk. farm. Tidskr.*, 38, 185 (1934). *C.Z.* (ii), 1659 (1934).
28. E. S. WILKINS, C. E. WILLOUGHBY, E. O. KRAEMER and F. L. Smith. Determination of minute amounts of lead in biological materials. *Ind. Eng. Chem.*, (Anal.), 7, 33 (1935).
29. C. E. WILLOUGHBY, E. S. WILKINS and E. O. KRAEMER. Determination of lead. *Ind. Eng. Chem.* (Anal.), 7, 285 (1935).
30. H. J. WICHMANN and P. A. CLIFFORD. Determination of lead, particularly in canned foods. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 18, 315 (1935).
31. N. D. SYLVESTER and L. H. LAMPITT. The determination of copper in foods with special reference to milk. *Analyst*, 60, 376 (1935).
32. L. A. HADDOCK. The determination of traces of thallium in presence of other metals. *Analyst*, 60, 394 (1935).
33. W. WECKERT. Colorimetrische Zinkbestimmung mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 100, 385 (1935).
34. H. FISCHER, G. LEOPOLDI and H. VON USLAR. Quantitative Bestimmung kleiner Silbermengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 101, 1 (1935).
35. K. SEELKOPF and H. TAEGER. Quantitative Bestimmung kleiner

- Bleimengen. *Z. ges. exp. Med.*, 94, 539 (1934). *C.Z.*, (i), 757 (1935).
36. P. SCHMIDT, F. WEYRAUCH, A. NECKE and H. MULLER. Quantitative Bestimmung kleiner Bleimengen. *Z. ges. exp. Med.*, 94, 1 (1934). *C.Z.*, (i), 757 (1935).
37. S. L. TOMPSETT and A. B. ANDERSON. Lead content of human tissues and excreta. *Biochem. J.*, 29, 1857 (1935).
38. D. C. GARRATT. Extraction of lead by means of diphenylthiocarbazon. *Analyst*, 60, 87 (1935).
39. J. R. ROSS and C. C. LUCAS. New method for the determination of minute amounts of lead in urine. *J. Biol. Chem.*, 111, 285 (1935).
40. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 103, 241 (1935).
41. W. O. WINKLER. Determination of small quantities of mercury in leafy vegetables by means of diphenylthiocarbazon (dithizone). *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 18, 638 (1935).
42. J. KRAUS. Microdetermination of lead. *Z. ges. exp. Med.*, 95, 434 (1935). *C.A.*, 3936 (1935).
43. M. KASAHARA and T. KASAHARA. Direkter Bleinachweis mit Diphenylthiocarbazon. *Klin. Woch.*, 13, 1857 (1934). *C.Z.*, (i), 3320 (1935).
44. L. ELLIS. The extraction of lead by means of diphenylthiocarbazon. *Analyst*, 61, 178 (1936).
45. F. MORTON. The application of dithizone to the estimation of lead in urine. *Analyst*, 61, 465 (1936).
46. E. STOLZE. Über die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer vornehmlich in Pflanzen. *Bodenk. Pflanz.*, 1, 115 (1936).
47. W. E. WHITE. Dithizone as a reagent for dissolving and determining spray residue lead. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 231 (1936).
48. W. E. WHITE. Dithizone as an analytical reagent. *J. Chem. Educ.*, 13, 369 (1936).
49. G. C. HARROLD, S. F. MEEK and F. R. HOLDEN. A practical method for the rapid determination of lead when found in the atmosphere. *J. Ind. Hyg.*, 18, 724 (1936).
50. S. L. TOMPSETT. The determination of lead in potable waters. *Analyst*, 61, 591 (1936).
51. N. D. SYLVESTER and E. B. HUGHES. The determination of zinc in foods. *Analyst*, 61, 734 (1936).
52. P. A. CLIFFORD and H. J. WICHMANN. Dithizone method for determination of lead. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 19, 130 (1936).
53. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 107, 241

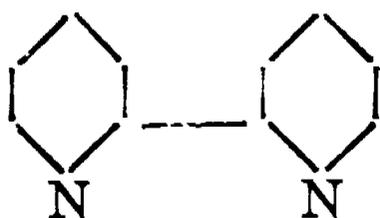
- (1936).
54. A. V. EVLANOVA. Colorimetric determination of lead in low concentrations by means of diphenylsulphocarbazone, according to Fischer, using coloured glass standards. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 9, 1690 (1936). *B.C.A.*, A1, 47 (1937).
 55. J. GANGL and E. LIEDL. Die Bestimmung kleiner Bleimengen in Milch. *Mikrochem., Molisch Fest.*, 147 (1936).
 56. H. FISCHER. Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. *Angew. Chem.*, 50, 919 (1937).
 57. H. KRAFT-STROM, K. WULFERT and O. SYDNES. Bleibestimmungen im Gesamtblut. *Biochem. Z.*, 290, 382 (1937).
 58. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Quantitative Bestimmung kleiner Mengen Cadmium mit Dithizon. *Mikrorhim. Acta*, 1, 30 (1937).
 59. P. L. HIBBARD. Dithizone method for measurement of small amounts of zinc. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 127 (1937).
 60. M. K. HORWITT and G. R. C*WGILL. Titrimetric methods for the quantitative determination of lead in biological materials. *J. Biol. Chem.*, 119, 553 (1937).
 61. E. B. SANDELL. Determination of copper, zinc and lead in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 464 (1937).
 62. J. CHOLAK, D. M. HUBBARD, R. R. MCNARY and R. V. STORY. Determination of lead in biological materials. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 488 (1937).
 63. D. M. HUBBARD. Determination of lead. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 493 (1937).
 64. H. A. LIEBHAFSKY and E. H. WINSLOW. Diphenylthiocarbazone (Dithizone) as an analytical reagent. *J.A.C.S.*, 59, 1966 (1937).
 65. K. HELLES, G. KUHLA and F. MACHEK. Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern. *Mikrochem.*, 23, 78 (1937).
 66. F. ROHNER. Dithizon als Hilfsmittel in der Emissionsspektralanalyse. *Helv. Chim. Acta*, 21, 23 (1938).
 67. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Reinheitsuntersuchungen mit dem Dithizon-Verfahren. Bestimmung von Verunreinigungen in Zink und Zinklegierungen. *Metall u. Erz*, 35, 86 (1938).
 68. H. MULLER. Neue Untersuchungen über die Mikro-Verfahren zur Bleibestimmung mittels Elektrolyse und Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 113, 161 (1938).
 69. H. GRUBITSCH and J. SINIGOJ. Über die Genauigkeit der Dithizonmischfarbentitration. *Z. anal. Chem.*, 114, 30 (1938).
 70. C. E. WILLOUGHBY and E. S. WILKINS. The lead content of human blood. *J. Biol. Chem.*, 424, 639 (1938).
 71. D. O. SHIELS. A rapid simple method for the determination of lead in small quantities of urine. *J. Ind. Hyg.*, 20, 581

- (1938).
72. S. MOSKOWITZ and W. J. BURKE. Method for the analysis of dust and fumes for lead and zinc. *J. Ind. Hyg.*, 20, 457 (1938).
 73. J. SCHWAIBOLD, B. BLEYER and G. NAGEL. Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei, und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. *Biochem., Z.*, 297, 324 (1938).
 74. J. F. REITH and C. P. VAN DIJK. De micro-Loodbepaling in urine. *Chem. Weekblad*, 35, 671 (1938).
 75. P. L. HIBBARD. Estimation of copper, zinc, and cobalt (with nickel) in soil extracts. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 615 (1938).
 76. K. ERHARDT. The detection of copper in the field of shooting, and its importance for the determination of the distance of the shot. *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.*, 30, 235 (1938). *C.A.*, 7255 (1939).
 77. R. I. ALEXEEV. Determination of mercury and silver in presence of other metals by means of diphenylthiocarbazone. *Zavod. Lab.*, 7, 415 (1938). *B.C.A.*, A1, 40 (1939).
 78. R. A. CAUGHEM, E. B. HOLLAND and W. S. RITCHIE. Report on zinc. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 21, 204 (1938).
 79. H. J. WICHMANN. Isolation and determination of traces of metals. The Dithizone system. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 66 (1939).
 80. J. F. REITH and C. P. VAN DIJK. De titratie von Bismuth mit Dithizon. *Chem. Weekblad*, 36, 343 (1939).
 81. J. F. REITH and C. P. VAN DIJK. Over de specifiteit van de Loodbepaling met Dithizon, in het bijzonder naast Thallium en Bismuth. *Chem. Weekblad*, 36, 341 (1939).
 82. M-L. PANOUSE-PIGEAUD and H. CHEFTEL. Élimination du fer à l'aide de cupferron dans le dosage colorimétrique du plomb par la dithizone. *Ann. Falsif.*, 32, 296 (1939).
 83. E. B. SANDELL and R. W. PERLICH. Determination of nickel and cobalt in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 309 (1939).
 84. D. M. HUBBARD. Determination of bismuth in biological material. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 343 (1939).
 85. E. B. SANDELL. Determination of cadmium in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 364 (1939).
 86. K. BAMBACH. Improved estimation of lead in faces. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 400 (1939).
 87. N. L. ALLPORT and C. D. B. MOON. The determination of traces of zinc in biological material and natural waters. *Analyst*, 64, 395 (1939).
 88. J. SCHWAIBOLD and A. LESMULLER. Die bestimmung kleiner

- Mengen Kupfer, Blei, und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. II. Die Veraschung. *Biochem. Z.*, 300, 331 (1939).
89. C. L. GUETTEL. A photometric study of the lead-dithizone system at 610 millimicrons. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 639 (1939).
 90. V. M. PRIKHNYA. Determination of lead in air by means of dithizone. *Zapod. Lab.*, 8 283 (1939). *C.A.*, 45 (1940).
 91. N. S. KUZYATINA. Colorimetric determination of mercury in air by means of dithizone. *Zavod. Lab.*, 8, 174 (1939).
 92. I. NUMATA and D. MATUKAWA. Colorimetric microdetermination of copper. *J. Biochem. Japan*, 30, 395 (1939). *C.A.*, 2283 (1940).
 93. R. SANCHEZ and M. RODRIGUEZ. Colorimetric determination of lead by diphenylthiocarbazone. *Anal. Quim. farm. (Chile)*, 8 (1939). *C.A.*, 3202 (1940).
 94. K. BAMBACH. Estimation of traces of lead and thallium in pharmaceutical chemicals. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 63 (1940).
 95. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Zur Bestimmung kleiner Bleimengen mit Dithizon. *Z. anal. Chem.*, 119, 161 (1940).
 96. A. G. ASSAF and W. C. COLLIBAUGH. Determination of copper in mineral oils. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 695 (1940).
 97. J. E. KENCH. The determination of minute amounts of lead in urine. *Biochem. J.*, 34 1245 (1940).
 98. K. N. BAGCHI, H. D. GANGULY and J. N. SIRDAR. Lead-content of human hair. *Ind. J. Med. Res.*, 27, 777 (1940). *Analyst*, 65, 471 (1940).
 99. H. COWLING and E. J. MILLER. Determination of small amounts of zinc in plant materials. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 145 (1941).
 100. F. L. KOZELKA and E. F. KLUCESKY. Determination of lead in biological material. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 492 (1941).
 101. L. T. FAIRHALL and R. G. KEENAN. Rapid determination of traces of lead in liquids. *J.A.C.S.*, 63, 3076 (1941).
 102. K. BAMBACH and R. E. BURKEY. Microdetermination of lead by dithizone, with an improved lead-bismuth separation. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 904 (1942).

章 XV $\alpha\alpha'$ -聯吡啶或 $\alpha\alpha'$ -二吡啶基

$\alpha\alpha'$ -Dipyridyl



分子量：156.2

爲低鐵和鉬用試劑

本試劑乃一白色結晶物質。熔於 $68^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$ ，可溶於稀酸中。加此試劑于低鐵溶液中則生紅色，但加於高鐵溶液，並無顏色發生。所以在高鐵濃度較大之時，低鐵仍可被偵察出來，並可依比色法測定之。此法曾經試用滿意，尤其是在生物方面的工作。據云顏色的深度與廣範圍的 pH 變化無關，而却遵守 Beer 氏定律。由此種種，據說⁽²⁵⁾本試劑勝過其他爲高鐵用之各試劑，因此如果將高鐵還原至低鐵狀況時，本試劑可以很有利地代替其他各試劑。

本試劑溶液之配備係將 1 g. $\alpha\alpha'$ -聯吡啶溶于 10 ml. N 鹽酸中，並用水稀釋至 100 ml.

低鐵之偵察： 於試液中加幾滴本試劑溶液，其 pH 保持於 3.5 和 8.5 之間。如有低鐵存在，立即生紅色，如只有少量存在，則生一種玫瑰粉紅色。於其他有色物質不存在中，0.1 γ 低鐵可在 1 ml 溶液中偵察出來。

低鐵和高鐵之偵察： 此處手續除須加還原劑外，與上述低鐵用者類似。用亞硫酸鈉處理鐵之酸性溶液，用醋酸銨緩衝之，並加幾滴試劑。磷酸化物，檸檬酸化物或草酸化物能使亞硫酸化物之還

原作用變慢，故此時應用對苯二酚 (quinol) 代替之⁽¹⁹⁾。無論如何，溶液必須酸性。其他還原劑如亞硫酸氫鈉，二氧化硫溶液，氯化低鈦對(位)羥苯基代甘氨酸 (p-hydroxyphenylglycine) 和羥氨均曾試用過，但並無任何特殊優點。

鐵之比色估計： 比色估計所用手續即為上述簡單方法之應用。所有一切情形，當然皆應使之標準化，並且應當加入過剩甚多之試劑，因為在過剩甚少時所生之顏色與過剩之數量稍有關係。為視覺之比較，可從鐵和本試劑之已知數量配成各標準液，其安定性據云至少三年⁽²⁾。為光量 (photometric) 測定所需之各標準情況曾為 Schulek 和 Floderer⁽³⁴⁾，Moss 和 Mellon⁽³⁰⁾，以及 Delory⁽³¹⁾，諸氏研究過。

干涉： 有些其他金屬與本試劑也能生成化合物，但多數係無色而充份可溶的，且只必需用充份的本試劑而已。其鋅化合物是稍溶的，銅化合物則為淡藍色，但 Schulek 和 Floderer⁽²⁴⁾曾在十倍數量之鋅，銅(加氰化鉀)鋁，錳，汞，高鐵(加磷酸)諸金屬中測定出低鐵。在測定總共鐵時，大量之銅可以方便地作為硫氰酸低銅而去掉。高鐵離子也可藉氟化物之加入而褪色。汞所生之白色沉澱可藉氯化鈉之加入而避免⁽³⁾。Moss 和 Mellon⁽³⁰⁾曾用多種不同金屬和各酸根作過許多實驗，並且定出光量 (photometric) 工作中可允許的最大數量。草酸化物確有最明顯之干涉效應，故必須去掉。

在低鐵之滴定中以本試劑作指示劑之用⁽⁹⁾： 於 50 ml. 含 0.1-10 mg. 低鐵和充份鹽酸足成 N/1 濃度之溶液中加入五滴試劑溶液。試劑溶液係將 0.25 g. $\alpha\alpha'$ -聯吡啶溶於 50 ml. 水，和 50 ml. 氨溶液(比重 0.880)中而配成。將此混合溶液用 0.01 N 硫酸高銻溶液滴定之，直至粉紅色消失為止。此終點非常明顯。

高鐵可以還原之而再同樣地滴定之。利用一種銀還原器⁽⁷⁾可使

鐵在鈳, 鉻和鈦之存在中亦能測定。

鉬之偵察⁽¹⁷⁾: 用一滴試液於白瓷器上用兩滴本試劑溶液(3%在醇中)和一滴氯化低錫溶液(10 g. 在 20 ml. 強鹽酸中, 處理之。鉬之存在, 依其數量之多寡, 發生一種紅堇色沈澱或呈紅堇顏色。此法可偵察出 0.4 γ 鉬在十萬份之一的濃度中。銻, 鈳, 砷, 或鈾不起反應。若有鎢存在, 則必須加入酒石酸以避免干涉。欲知其詳, 可參閱文獻。

當用二乙基氨基二磺甲酸鈉(sodium diethyldithiocarbamate)^(23,23)做銅之測定時, 為避免鐵之干涉起見則可用本試劑。並且在其他分析程序中⁽¹⁵⁾, 也可應用本試劑以免除鐵之干涉。

參 考 文 獻

1. F. BLAU. Über neue organische Metallverbindungen. *Monatsh.*, 19, 647 (1898).
2. R. HILL. A method for the estimation of iron in biological materials. *Proc. Roy. Soc.*, 107 B, 205 (1930).
3. F. FEIGL and H. HAMBURG. Beiträge zum Nachweis von Eisen. *Z. anal. Chem.*, 86, 7 (19)
4. F. FEIGL, P. KRUMHOLZ and H. HAMBURG. Über die colorimetrische Bestimmung von Eisen mit *aa'*-Dipyridyl. *Z. anal. Chem.*, 90, 199 (1932).
5. C. A. ELVEHJEM, E. B. HART and W. C. SHERMAN. The availability of iron from different sources for hemoglobin formation. *J. Biol. Chem.*, 103, 61 (1933).
6. H. MULLER. Die Verwendung von *aa'*-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferround Gesamteisen in natürlichen Wässern. *Mikrochem.*, 12, 307 (1933).
7. G. WALDEN, L. HAMMETT and S. EDMONDS. Phenanthroline-ferrous iron. A silver reductor. The direct determination of iron in presence of vanadium. *J.A.C.S.*, 56, 350 (1934).
8. K. SCHARRER. Die kolorimetrische Bestimmung des Eisens in Ernte-produkten mittels *aa'*-Dipyridyl. *Z. Pflanz. Düng.*, 33 A, 336 (1934).
9. C. J. VAN NIEUWENBURG and H. B. BLUMENDAL. Cerimetric titration of small amounts of iron by means of *aa'*-dipy-

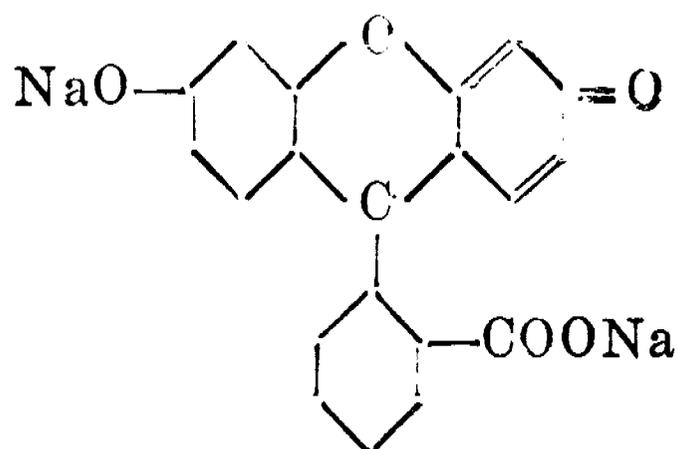
- ridyl as an indicator. *Mikrochem.*, 18, 39 (1935).
10. G. O. KOHLER, C. A. ELVEHJEM and E. B. HART. Modifications of the bipyridine method for available iron. *J. Biol. Chem.*, 113, 49 (1936).
 11. W. D. MCFARLANE. Determination of iron by titration and by *aa'*-bipyridine colorimetry. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 124 (1936).
 12. F. B. SHORLAND and E. M. WALL. A rapid method for the estimation of total iron in blood. *Biochem. J.*, 30, 1047 (1936).
 13. D. R. BORGAN and C. A. ELVEHJEM. Factors affecting the determination of inorganic iron in animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 119, 725 (1937).
 14. V. IGNATIEFF. Method for determining ferrous iron in soil solutions and a study of the effect of light on the reduction of iron by citrate and 2:2'-dipyridyl. *J.S.C.I.*, 56, 407T (1937).
 15. C. FERRARI. Applicazioni analitiche dell' *a-a'*-dipyridile. *Ann. Chim. Appl.*, 27, 479 (1937).
 16. W. R. CAMPBELL and J. A. DAUPHINEE. On the estimation of iron. *Canad. Chem. Met.*, 21, 376 (1937).
 17. A. S. KOMAROVSKI and N. S. POLUEKTOV. Colour reaction for molybdenum with 2:2'-dipyridyl. *Mikrochim. Acta*, 1, 264 (1937).
 18. A. THIEL and E. VAN HENGEL. Über die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens. *Ber.*, 70, 2491 (1937).
 19. A. THIEL, H. HEINRICH and E. VAN HENGEL. Weitere Erfahrungen mit der Absolutcolorimetrie des Eisens. *Ber.*, 71, 756 (1938).
 20. S. H. JACKSON. Determination of iron in biological material. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 302 (1938).
 21. P. P. GREY and I. M. STONE. Direct determination of iron in malt beverages. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 415 (1938).
 22. W. J. DYER and W. D. MCFARLANE. A study of the iron in a podsol by means of an improved dipyrindyl method. *Canal. J. Res.*, 16 B, 91 (1938).
 23. W. E. PARKER and F. P. GRIFFIN. Some observations on the determination of iron and copper in biological material by photoelectric colorimetry. *Canal. J. Res.*, 17 B, 66 (1939).
 24. E. SCHULEK and I. FLODERER. Colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure, bzw. von organischen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate. *Z. anal. Chem.*, 117, 176 (1939). *Ber. ungar. pharm. Ges.*, 16, 210 (1939).
 25. J. T. WOODS and M. G. MELLON. Thiocyanate method for iron.

- Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 551 (1941).
26. R. H. THORP. A method for the micro-estimation of iron in biological materials. *Biochem. J.*, 35, 672 (1941).
27. R. A. KOENIG and C. R. JOHNSON. Spectrophotometric determination of iron. *J. Biol. Chem.*, 143, 259 (1942).
28. L. L. GERBER, R. I. CLASSEN and C. S. BORUFF. Photometric determination of copper and iron in distilled liquors. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 364 (1942).
29. I. STONE. Determination of traces of copper in wort, beer and yeast. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 470 (1942).
30. M. L. MOSS and M. G. MELLON. Colorimetric determination of iron with 2,2'-bipyridyl and with 2,2',2''-terpyridyl. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 862 (1942).
31. G. E. DELORY. The preparation and analysis for iron of haemin and haemoglobin. *Analyst*, 68, 5 (1943).

章 XVI 螢光色, 鈉鹽

Fluorescein, Sodium Salt

(Soluble fluorescein, Uranine)



分子量: 398

為溴化物用試劑

螢光色(註)之二鈉鹽乃一種橘紅粉,可溶於水及醇中。其水溶液雖在極沖淡時仍表示強螢光性。螢光物與游離溴迅速反應生成伊紅或朝紅(eosin),此反應即為偵察和測定溴化物方法之基礎。

溴化物之偵察⁽¹³⁾: 須用之溶液有:

(甲) 螢光色溶液, 0.002% 在水中;

(乙) 氯亞明 T (Chloramine T) 溶液, 每呎含有約 15 g.;

(丙) 緩衝溶液, 其配法係將 163 g. 醋酸鈉結晶溶于一份水中, 並加 100 ml. N 醋酸。此溶液之 pH 應為 5.5-5.6。

(丁) 50 g. 氫氧化鈉和 5 g. 磺硫酸鈉在一呎中之溶液。

使試液成近乎中性, 並於 25 ml. 中加 0.2 ml. 螢光色溶液, 1 ml. 緩衝劑和 0.2 ml. 氯亞明 T。靜置二分鐘, 再加 0.2 ml. 鹽基性磺硫酸鈉溶液。一種紅色或粉紅色之出現, 即為溴化物存在之表示。作空白試驗以比較之, 則可能偵察出一份溴于一千萬份溶液中。

碘化物有干涉,但與亞硝酸鈉及少許稀酸共煮沸之,則可將其除去。能使氯亞明 T 還原之物質皆能干涉此試法。猶之能成有色離子之各金屬亦有干涉。

如試液有色,則可採用一種修改之技術⁽⁷⁾。于試液中加 5 ml. 過錳酸鉀之飽和溶液和 5 ml. 稀硫酸,並微微加熱。在試管口上空懸一片濾紙,該紙係預先浸濕于螢光色溶液中而後乾燥者。粉紅色痕之出現即表示溴化物之存在。此項手續不及上述者之靈敏,不過雖然如此,0.1 mg. 溴仍可迅速地偵出。

溴化物之測定⁽¹³⁾: 所有試液應當調整使含有 0.0025–0.05 mg. 溴施行上述第一手續,並將所得顏色,與各已知數量之溴化鉀之標準溶液相比較。

(註) fluorescein 有譯為螢光紅者,亦有譯作螢光黃者,但其色特殊,略似螢光之色,而非紅非黃,故本書概括地譯作螢光色。

參 考 文 獻

1. H. BAUBIGNY. Emploi de la fluorescéine pour la recherche de traces de brome dans un mélange salin. *Compt. rend.*, 125, 657 (1897).
2. D. GANASSINI. Beitrag zum Nachweis der Halogene, Chlor und Brom. *Boll. chim. farm.*, 43, 153 (1904). *C.Z.*, 1, 1172 (1904).
3. M. A. LABAT. Contribution à l'étude de la présence du brome dans les organes de l'homme. *Bull. Soc. Chim.*, 9, 393 (1911).
4. H. BAUBIGNY. La fluorescéine comme revelateur du brome. *Bull. Soc. chim.*, 11, 12 (1912).
5. L. BENOIST. Réactif et méthode de dosage de l'ozone. *Compt. rend.*, 168, 612 (1919).
6. J. PESET and J. AGUILAR. New reactions for the detection of hydrocyanic acid. *Arch. med. legal.* (Portuguese), 1, 18 (1922). *C.A.*, 3149 (1923).
7. R. LORENZ, E. GRAU and E. BERGHEIMER. Über eine empfindliche Bromprobe. *Z. anorg. Chem.*, 136, 90 (1924).
8. J. STAMM. La fluorescéine comme réactif de l'acide cyanhydri-

- que. *Pharmacia*, No. 1, 25 (1924). *J. pharm. Chim.*, **30**, 204 (1924).
9. N. A. ROOZENDAAL. Der Nachweis von Blausäure. *Pharm. Tijdschr. Nederl. Indie*, 4, 110 (1927). *C.Z.*, (ii), 143 (1927).
 10. H. BARNES. The detection of traces of soluble bromides. *J.S.C.I.*, 47, 11 T (1928).
 11. E. MURMANN. Ueber den Nachweis von Brom und Iodinen. *Oester. Chem. Ztg.*, 32, 36 (1929).
 12. A. V. PALINOVA. Detection of bromides by the drop method. *Ukraine Chem. J.*, 5, Sci. Pt. 231 (1930). *C.A.*, 2076 (1931).
 13. F. HAHN. Sur le dosage de traces de brome en présence d'un grand excès de chlore. *Compt. rend.*, 187, 245 (1933).
 14. F. L. HAHN. Die Bestimmung von kleinsten Mengen Bromid neben sehr grossen Chloridüberschüssen. *Mikrochem.*, 17, 222 (1935).
 15. H. J. LONG and H. M. TENNEY. Some tests for metal ions making use of organic dyes. *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, 28, No. 2, 123 (1935). *C.A.*, 3744 (1936).
 16. F. L. HAHN. Qualitative Reaktion auf Bromate. *Mikrochem.*, 20, 236 (1936).
 17. H. UCKO. Investigations into the presence and the role of bromine in the body. *Biochem. J.* 30, 992 (1936).
 18. H. M. TENNEY and H. J. LONG. Tests for metal ions making use of organic dyes. *J. Chem. Educ.*, 13, 82 (1936).
 19. P. J. HARDWICK. The micro-determination of bromine in cerebrospinal fluid. *Analyst*, 67, 223 (1942).

章 XVII 甲 醛 肟

Formaldoxime

$\text{H} \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$

分子量：45.0

爲錳用試劑

此化合物乃一沸點 85°C 之液體。以 5% 重量/容量 水溶液作爲試劑。

錳之偵察和測定： 于 50 ml. 試液中加三滴本試劑溶液，再加過剩量之 5N 氨或氫氧化鈉。如有錳一份或以上存于 25,000,000 份溶液之濃度中(試液中含有二千五百萬份一濃度以上的錳)；則(發生)一種紅棕色，可表示之。

由是在下列各物至少一千倍之存在中，錳仍可偵出——鉛，汞，銀，鉍，銅，鎳，砷，銻，錫，鋁，鋅，鎳，鋇，鈣，鎂，鉍，鉍，鎢酸化物，鉬酸化物，或釩酸化物。

銅與本試劑亦能生成一種顏色，但能被氰化物褪掉，而錳所生之顏色則不受影響。于鉍之存在中，溶液必須用碳酸銨使成鹽基性，同時，錫和釩酸化物兩物之大量過剩則必需用空白試驗。

錳之濃度如爲每百萬份之 0.2 至 5.0 者，直接比色估計是可能的而顏色與濃度成正比例。

大量之鐵，鉻，鉻酸化物，鎳和鈷發生顏色均能妨碍此試法。但 Waldbauer 和 Ward 二氏使錳和鈷以磷酸銨共同沉澱，濾過，再溶於 5N 鹽酸中，並再沉澱之。如此處理之後，則沉澱中鈷之含量不足以再妨碍直接比色測定。將此沉澱溶於 5N 鹽酸中並試之如

上。

但是由於高鐵之干涉者，用氫氧化鋅在水中之一種強懸濁液（加氨於硫酸鋅溶液中配成）使之沉澱則可很有效地去掉。將氫氧化高鐵濾過，加三滴試劑溶液，再加五滴 5N 氫氧化鈉於濾液中。如是則可將錳偵察出來，即使原來有一萬倍之多的鐵與之同時存在。

Sideris 氏用氰化物以減少鐵的顏色，同時 Wagenaar⁽⁹⁾ 氏使鐵以鹽基性醋酸化物去掉。

Sideris 氏在其後來的論文中，述及過剩磷酸化物干涉之去掉方法係用醋酸鉛液溶使生沉澱，嗣後用硫酸鈉溶液將過剩之鉛去掉。

此試劑首先被 Bach 氏在 1869 年用以偵察銅，也曾被 Deniges 氏用以偵察在過剩鈷中之錳。

參 考 文 獻

1. A. BACH, La formaldoxime, comme réactif pour déceler la présence de très petites quantités de cuivre. *Compt. rend.*, 128, 363 (1890).
2. K. A. HOFMANN and U. EHRHARDT. Komplex Metallsalze der Oxalsäure Derivate und des Triformoxims. *Ber.*, 46, 1457 (1913).
3. C. B8ENNER. Beiträg zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt. *Thèse. Zurich*, 1919.
4. G. DENIGES. La formaldoxime réactif très sensible des métaux du groupe fer et notamment du mangasêse. *Compt. rend.*, 194, 895 (1932).
5. E. KAHANE. La réaction colorée du manganêse avec la formaldoxime. *Ann. Chim. Analyt.*, 17, vi, 175 (1935).
6. C. P. SIDERIS. Colorimetric microdetermination of manganese. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 445 (1937).
7. V. M. PESCHKOVA and A. A. OVSIANNIKOVA. Colorimetric determination of manganese with formaldoxime. *Zavod. Lab.*, 6, 800 (1937). *B.C.A.*, A1, 213 (1938).
8. J. CRUELLAS and R. VALETTO. Estimation of manganese by means of formaldoxime. *Anales. soc. cient. Argentina*, 126, 89 (1938). *C.A.*, 2064 (1930).
9. G. H. WAGENAAR. Formaldoxime as a colour reagent for metals.

- Determination of manganese in water and iron. *Pharm. Weekblad*, 75, 641 (1938). *B.C.A.*, A1, 371 (1938).
10. C. P. SIDERIS. Improvement of formaldoxime colroimetric method for manganese. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 307 (1940).
11. L. WALDBAUER and N. M. WARD. Determination of cobalt and manganes by photometric methods. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 727 (1942).

章 XVIII α -聯麩醯基二肼

α -Furil Dioxime



分子量：220.2

爲鎳用試劑

由於本試劑對於鎳之靈敏度更大，故用作偵察這個金屬，比用二乙醯二肼(dimethyl glyoxime)更佳，特別是當鎳僅微量存在時。本試劑可偵察出一份鎳在六百萬份溶液中，而二乙醯二肼之靈敏度，則僅一份鎳在二百萬份溶液中而已。

本試劑只能微溶于水。故在分析中習用者乃其2%醇溶液。

鎳之偵察和測定：於鎳溶液中加氨使成微鹽基性，並加本試劑之2%醇試液至過剩。此時立即有紅色沉澱發生，惟當鎳之濃度近乎其靈敏度之限度(六百萬份之一)時，則僅可見粉紅顏色。

在定量工作中，沉澱手續係在熱溶液中行之，靜置約十五分鐘後，將沉澱濾過於一熔玻璃坩堝，坩堝孔度爲第三號者，然後用水洗滌之，並於120°-130° C中乾燥後稱之。本試劑之鎳複鹽含有11.81%鎳。本試劑在水中之溶解度比在醇中之溶解度要小得多，所以必須避免大量過剩，並且勿使溶液靜置至冷。

銀之存在並無干涉影響。設有銅或鋅存在，則必須加氯化銨。

高鐵，鋁，和三價鉻(高)鹽在含有檸檬酸化物或酒石酸化物不與本試劑起反應。利用此等化合物可使本試劑應用于在鋼中之鎳之測定。低鐵必須氧化之，因爲低鐵能產生一種很靈敏的反應，結果則係依其濃度不同而生出綠的顏色或紫色沉澱。

由於水化的二氧化錳沉澱之發生，錳能將此反應遮蔽。故當錳存在時，最好將此溶液用醋酸鈉緩衝之，加入本試劑，在其氧化物出現以前將其混合物用醋酸中和之。如是，本試劑可偵察出溶液一百萬份之一的鎳於一千倍的錳之存在中。

低鈷鹽與本試劑反應，生成棕色沉澱，但用過氧化氫在氯化銨中氧化之則可避免此干涉。以後試法係於微過剩氨中施行，由是可偵察出溶液一百萬份之一的鎳於一千倍的鈷之存在中。因為氧化後之鈷給予溶液以深色，所以如果鎳僅最小數量存在時，濾過手續是必要的。因為濾過後，將溶液映於白紙前方可看出一種紅色。

本試劑也曾應用於從銠(Rh)，鈷(Ru)，銱(Os)和銱(Ir)中分離鉑⁽²⁾。

參 考 文 獻

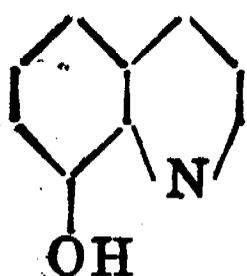
1. B. A. SOULE. Alpha-furildioxime as a reagent for the detection and determination of nickel. *J.A.C.S.*, 47, 981 (1925).
2. S. C. OGBURN. A qualitative separation of the platinum metals. *J.A.C.S.*, 48, 2507 (1926).
3. H. F. HARWOOD and L. S. THEOBALD. The determination of small quantities of nickel in rock analysis. *Analyst*, 58, 673 (1933).

章 XIX

8 羥基(代)喹啉,或“氧化喹啉”或簡稱羥喹啉

8-Hydroxyquinoline

‘Oxine’



分子量: 145.15

為鎂, 鋅, 鋁, 和其他金屬用試劑

本試劑乃一淺鈍黃色結晶物, 幾不溶于水, 但可溶于醇, 乙酮和各酸中, 熔點是 74° – 76° C。本試劑曾於醇溶液中並於稀醋酸中利用之。其醇溶液用於某些金屬, 尤其是鋁, 之測定頗不相宜, 蓋醇對於其金屬與羥喹啉二者之複鹽呈溶劑作用。

本試劑與許多金屬反應, 生成不溶的配位複鹽 (co-ordination complexes)。這些複鹽有一共同型式 $(C_9H_6ON)_2M$, 其中之 M 為二價金屬, 其特殊之處在於彼等之一定組成, 安定性, 結晶性, 及易於濾過性。

下表係根據 Kolthoff⁽⁸⁾ 所製, 表示在普通金屬之沈澱中本試劑之靈敏度。表中數字係每蚌中之金屬之毫克數。必要時得加入酒石酸鈉以使避免當溶液使成鹽基性時之沉澱生成。

金屬離子	在醋酸-醋酸化物中	在氨溶液中	在鹽基性溶液中 (氫氧化鈉)
銀	甚不靈敏	400	無反應
低汞	60	20	不用試劑即沉澱
高汞	不靈敏	200	無反應
銻	3	2	不靈敏
鉛	不靈敏	30	不靈敏
銅	1	1	2
鎘	10	2	3
鈷	1	20	20
鎳	1	10	20
鋁	3		
高鐵	0.5	10	
錳	5	1(氯化銨)	形成二氧化錳
鋅	1	5	7
鎂		1	5
鈣		10	

普通手續： 首先用試劑在適當情形之下使金屬沉澱。雖然有某數金屬都能用本試劑使成定量沉澱，但選擇適當情形時，可以得到許多方便的分離。關於 pH 對於各種沉澱之影響以前會有許多研究工作。

下表包括 Gotô^(9,13) 氏及 Fleck 和 Ward^(8,15) 二氏之實驗結果。所列數字乃其所求出的可使完全沉澱之 pH 限度。Gotô 氏正常所用的為偏於鹽基性之酒石酸化物。Fleck 和 Ward 二氏用的全是醋酸化物緩衝劑。

這些作者們報告過部份沉澱開始時與停止時之 pH 情形。雖然此種結果暗示可能的種種分離，有些也曾經實行，而我們所須注意者乃是在金屬乙之存在中，金屬甲與羥喹啉生沉澱時，金屬乙能在其沉澱或甚至部份沉澱之 pH 限度以外發生共同沉澱。例如 Moyer 和 Remington⁽¹⁶⁾ 發表過，從鎂將鋅分離時，必須使鋅在 pH 為 4.6-5.5 時沉澱。比 pH 5.5 更鹽基性時則有鎂之共同沉澱，雖然從

	Goto	Fleck 和 Ward	其 他
銅	2.7 以上	5.38-14.5	
鈳	2.7- 6.1		
高鐵	2.8-11.2		
鋁	3.3- 7.6	3.60- 7.33	
鈉	4.1- 8.8		
鉛	4.2- 9.8		
鈷	4.2-11.6	4.33-14.5	
鋅	4.4 以上	4.58-13.4	
鈦	4.4- 8.8		
鎳	4.6-10	4.33-14.5	
鈦	4.8- 8.6		
錳	4.8-10.5		
錳	5.4 以上	5.66-14.5	
錳	5.9-10		
鎂	8.2 以上		
鉛	8.4-12.3		9.3-9.4(162)
鈣	9.2 以上		
鎘		4.95- 5.65	3.3-3.5(189)

其鹽之純溶液中，鎂之沉澱在 pH 2.5 以下並不發生。

雖有這些困難，但由上表可明顯地看出某些金屬有例外的或限制的 pH 限度，故仍有從某些其他金屬分離之可能。事實上，也確有許多滿意的分離。其中有些分述於下列各該金屬之節目中。

利用酒石酸，丙二酸(malonic acid)或氰化鉀以保持干涉金屬於溶液中，於是可作其他分離。既將複鹽分離出來之後，則可利用下列各法以完成分析：

重量方法： (甲)將沉澱於適當溫度中乾燥之，並作為水化的或無水的複鹽秤之。

(乙)將沉澱燒灼之，並作為氧化物秤之。某些複鹽是可揮發的，故必須用一層無水草酸覆被其上，以避免燒灼時之損失。

(丙)將金屬複鹽用濕的氧化法處理之，以破壞有機物質，並將其

金屬用典型(classical)手續測定之。

容量方法： 用鹽酸溶解濾紙上的沉澱，再用溴酸鉀溴化物之標準溶液滴定之，此液能使本試劑定量地溴酸化而變成 5:7-二溴-8-羥喹啉(5:7-dibromo-8-hydroxyquinoline)。當要做許多次數測定時，此法更爲人所樂用，因其一則準確，二則敏捷。

比色方法： 用一標準數量之本試劑使金屬鎂沉澱後，其殘餘的羥喹啉在溶液中有一種顏色，依其顏色之深淺，即可用作測定鎂之約近(approximate)方法。

Testelbaum⁽³⁰⁾ 和 Yoshimatsu⁽¹²⁹⁾ 二氏用磷鉬酸和鎢酸鈉處理沉澱的複鹽，將所得之藍色與各標準比較之。進一步的比色法係將在重行溶解的沉澱中之本試劑與 diazotised sulphanilic acid 施行雙合作用，並將所形成的偶氮(azo)染料與標準相比較配對^(42, 63, 126, 211)。此外尚有一法，賴乎羥喹啉與高鐵化合而形成之綠藍色^(109, 147, 158, 159)。

鎂之測定： 取含有 0.02 g. 鎂於 50 ml. 中的溶液，加入足量之氯化銨或醋酸銨以便保持氫氧化鎂於溶液中，並加數 ml. 氨至過剩。用在 N/1 醋酸中之 2% 本試劑使鎂在溶液將沸時生沉澱。試劑之過剩可由加入後溶液之黃色表示。大量之過剩必須避免，蓋恐試劑本身亦將沉澱。鎂化合物以黃色結晶而析出，其成分爲 $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$ 。將溶液加熱至沸，並放置約十五分鐘，有時攪拌之。於是將沉澱由熱溶液濾過於一熔玻璃坩堝(孔度第三號)中，並用熱的氨水洗滌之。

此鎂複鹽，有如其他金屬之各複鹽，有黏附皿壁不爲液體所濕之傾向。此種傾向遂使將沉澱完全移於濾紙發生困難。爲減少此種傾向起見，加一痕迹的牛膽酸鈉(sodium taurocholate)則頗有效⁽³⁵⁾，並且在做重量測定時亦係有利。若用容量方法，則不必將沉澱

作定量地轉移,因可將其在同一器皿中重行溶解也。

重量方法: 將沉澱於 $100^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 時乾燥之,在此溫度時消失之二分子水,所餘的二水化物 (dihydrate) 之重量乘以 0.0698 便等於鎂之重量。另法係用 160°C 之乾燥溫度得無水複鹽,其重量乘以 0.0778, 便等於鎂之重量。

容量方法: 用約 5N 鹽酸溶解濾紙上的沉澱,並將濾紙用足量水洗滌之,以使全部濾液相當於 2N 鹽酸。於是加入少許 indigo-carmin 或甲紅 (methyl red) 溶液,並用 M/30 溴酸鉀溶液* 滴定之至現黃色。加入數克碘化鉀,並用 N/10 磺硫酸鈉溶液滴定所放出的碘,以澱粉溶液作為指示劑。

$$1 \text{ mg. M/30 溴酸鉀溶液} = 0.000608 \text{ g. 鎂}$$

[用溴酸化物溶液作一簡單直接滴定是不可能的,因其指示劑之終點不顯明。另法係用碘化鉀·澱粉紙為外指示劑,但回轉滴定 (back titration) 仍然必需。]

依照所得之恰恰情形,或於溴酸化物溶液之加入時,或於碘化鉀之加入時,固體物可從溶液中析出。只要在滴定終點時,那黃色液體是清朗的或含有不過少許黃色絲狀物,其結果不至於錯誤。但偶然地會發生一種暗色固體之微粒,此種微粒可使澱粉碘化物之顏色復現,致使終點不定而且不準確。這種困難可以避免,只要在工作時用複鹽之稀溶液而且勿用不適宜的過剩溴酸化物。另法係在加碘化鉀以前先加入 10~20 ml. 二硫化碳,於是也可避免暗色固體之發生⁽¹⁰⁾。

鎂從鈣之分離: 以上沉澱之方法可使鎂從鹼金屬和鹼土金屬分離,但於後者數量頗多之存在中,則須用以下稍加修改的手續使鎂沉澱兩次⁽¹¹⁴⁾。

*配法係將 559.7g. 溴酸鉀和 25g. 溴化鉀溶於水,並稀釋至一卮。

於含有鎂和鹼土金屬的溶液中，加入 5-10g. 醋酸銨和幾 ml. 氨溶液。將混合溶液加熱至沸，並用本試劑溶液將鎂沉澱之如上。於正沸溶液中再加氨直至溶液使酚酞紙成鹽基性。將沉澱立刻濾過，用氨性的 5% 醋酸銨洗滌之，再溶解於最少量之熱稀鹽酸中，並依同樣方法將此沉澱手續重做之。

用草酸化物使鈣沉澱，則可去掉鈣之干涉。於是用本試劑使鎂之沉澱手續和其容量測定儘可施行到底，而無須將草酸鈣去掉⁽¹²⁷⁾。此種技術可於十五倍數量之多的鈣之存在中將鎂測定之。使 100 ml. 溶液中含有約 1 g. 氯化銨及微過剩之氨。加熱至沸，並加足量之 4% 草酸銨溶液使鈣沉澱。將沉澱加熱約十五分鐘使成顆粒狀。於是使溶液冷至約 70° C，加入過剩之脛嗉啉溶液，接加 25 ml. 5N 氨。靜置十五分鐘，有時攪拌之，然後將混合的沉澱濾過，洗滌，並溶於鹽酸中，再照上所述施行滴定手續。

鎂從其他金屬之分離： 鎂之從氨性溶液沉澱只能使其從鹼金屬和鹼土金屬分離。Berg⁽¹¹⁴⁾聲明如果在 5 g. 酒石酸鈉和 10—20 ml. 2N 氫氧化鈉之存在中施行沉澱手續，則從銅，鎳和鋅外，從所有各金屬之干涉均能去掉。將脛嗉啉於冷時加入，並將溶液熱至 60° C 以使沉澱完全。我們已能在鋁之事件中證實此說，並且 Robertshaw⁽¹⁵⁰⁾注意到鋁合金中測定鎂之一種實用方法，其法係由含有酒石酸化物和氰化物之強鹽基性溶液中施行沉澱手續。我們發現當鎂之存在之比率稍高時，則有與鎂一併沉澱的傾向。利用鹼質之最大比率可減少此傾向，而且一個兩次沉澱無疑地將可應付此項困難。

使其他金屬預先沉澱往往是更成功或更方便的手續。例如，Fleck 和 Ward⁽⁸⁾在同樣溶液中用脛嗉啉做鎳和鎂二者之測定，不過將 pH 作適宜之調整，鋅和鎂可依同法應付之（又見 16），並且他

們指示同一原理可應用於從鎂中分離鋁或鈷或銅(又見 142)。又當鋁多鎂少之時,須使前者從微酸性化物溶液中首先沉澱,然後使後者從鹽基性溶液中沉澱⁽²³⁾。有一感覺興趣的方法為除去少量鐵之用者在乎用氯仿之處理,在此溶液中其鐵複鹽是可溶的⁽¹⁶⁷⁾

鋅之測定: 此溶液應於 50 ml. 中含有約 0.05 g. 鋅,並應為微酸性。加入 3—5 g. 醋酸鈉,微熱溶液至 60° — 70° C,並且加入 2% 羥喹啉溶液至過剩,照液體之黃色所表示。再微熱數分鐘後,過濾於孔度第三號之熔玻璃坩堝上,並以熱水洗滌其沉澱。

重量方法:將二水化物(dihydrate)沉澱於 160° C 乾燥至成無水形式含有 18.50% 鋅。

容量方法:依上述為鎂之容量測定所用手續。

• 1 ml. M/30 溴酸鉀溶液 = 0.001635 g. 鋅

鋅從其他各金屬之分離: 以上方法能將鋅從鹼土和鹼金屬分離。如將 pH 調整至 4.6—5.5,鎂將留在溶液中並可在濾液中沉澱並測定之^(8,16)。

鋅和鋁在同一溶液中也曾為人於調整 pH 之情形下測定過⁽⁸⁾。欲從鋁分離鋅,先使鋅從含有氫氧化鈉的酒石酸化物溶液中沉澱;鋁則可在濾液中用氨中和並使成微鹽基性以測定之。Cimerman 和 Wenger^(208,209,213) 曾詳述從許多其他金屬中分離鋅之各種情形。

鋁之測定: 將每 100 ml. 含有約 0.02 g. 鋁之微酸性溶液加熱至 60° — 70° C,並加入在 N/1 醋酸中的 2% 羥喹啉溶液至微過剩。於是再加入大量過剩的醋酸銨至超過中和其礦物酸所需之量。讓溶液冷卻,濾過於孔度第四號之熔玻璃坩堝,並將沉澱用水洗滌之,此水係用醋酸使成微酸性者。

重量方法:將沉澱於 100° C 乾燥之並作為 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ (5.87% 鋁) 秤之。

容量方法：將沉澱溶於等份之 5N 鹽酸和乙醇中（那化合物不易溶于酸之水溶液中），將此溶液用五倍其容量之水沖淡之，然後照鎂之測定手續滴定之。

1 ml. M/30 溴酸鉀溶液 = 0.0004495 g. 鋁

鋁從其他各金屬之分離：上述方法能從鎂，鹼土和鹼金屬中分離鋁。從鎂之分離有一換用方法在該金屬一章下述下。為鋁在鎂合金中之測定，Wood⁽⁷⁴⁾ 保存初步沉澱作為氫氧化物，同時 Stenger 等⁽⁷⁴⁾ 首先從大多數二價各金屬中分離鋁乃作安息酸鹽之沉澱法。許多注意力曾集中於鋁從鐵之分離。Berg⁽⁶⁸⁾ 於酒石酸或胡蘿蔔酸 (malonic acid) 之存在中用羥喹啉將鐵沉澱，據云此二酸皆能避免鋁之沉澱。然後用氨使此濾液成鹽基性後始可使鋁沉澱。其他工作者曾將鐵作為氧化物^(41,47,69) 而沉澱，或作為硫化物^(33,40,65) 而沉澱，或用電解法將鐵除去^(59,60)。

Heczko⁽⁴⁶⁾ 利用氰化物將鐵和其他各金屬變成各複鹽，並用硫化氫使起還原作用。其法曾為 Fainberg 和 Tal⁽⁶¹⁾ 並為 Pigott⁽⁷⁰⁾ 改良過，以適應於低鐵合金中鋁之測定，此等合金乃含有各種其他元素者。

8-羥喹啉之其他應用：以上為鎂，鋅和鋁所用方法代表分析之三部門，在此三部門中本試劑最有用處。在以下各節關於其他各金屬之測定者，我們可簡括地報告可資利用之材料。為這些金屬之大多數之用，我們本無須選擇羥喹啉，但是為此大多數金屬的沉澱所需各情形，對於上列三主要金屬在混合物中之測定有直接關係，而且對於許多繼續研究此多方面或善變性的試劑的工作者應當頗有興趣。本章普通手續節下 Gotô 等所定之 pH 值之表若與以上補充材料聯合起來也是頗富趣味。

錫：先加試劑，然後漸漸加氨，則錫從鹽酸溶液中沉澱為黃色之

$(C_9H_6ON)_3Sb$ 。當從酒石酸溶液中沉澱時，則得一黃色較淺之化合物 $(C_9H_7ON)_2 \cdot C_9H_6ON \cdot SbO$ 。有一重量方法曾經發表⁽⁷⁶⁾。

鉍： 從其他各金屬，特別是鋁，中可以很便利地分離出鉍，其法係用脛喹啉使鋁在酸性醋酸化物溶液中生沉澱。加氨於此濾液中，所得之沉澱含有些許脛喹啉，但其成分並非固定，並將其燒灼之成氧化鉍。

鉍： 作為 $C_9H_7ON \cdot HBiI_4$ 沉澱之原始方法⁽⁸⁶⁾ 曾被發現其結果常低⁽⁹²⁾。Berg 氏修改過的方法⁽⁸⁷⁾ 會更受歡迎，其法係從不含鹵化物之醋酸或氨性溶液中作為 $Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$ 而沉澱。將此複鹽於 $100^\circ C$ 乾燥之，並作為一水化物(monohydrate)秤之，或於 $140^\circ C$ 使之減水。容量手續也是可利用的⁽⁹²⁾。

鎘： 從微酸性或鹽基性溶液生出檸檬黃色沉澱 $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ ，據云此化合物於 $100^\circ C$ 時產生一較低水化合物(含一個半分子水)，或於 $120^\circ - 130^\circ C$ 產生無水化合物。但是根據 Mitchell 和 Ward⁽⁶⁾，此等乾燥後之化合物之成分都非一定，所以他們推荐容量手續。

鈣： Kolthoff⁽²⁾ 言在含有許多銨鹽之氨性溶液中，鈣可完全定量地沉澱。鎂不生沉澱，但若有鋇存在，則必需兩次沉澱。Berg⁽¹⁷⁾ 言任何稍大濃度之銨鹽對於鈣複鹽，皆有溶劑作用。

鉻： 在三價鉻鹽中鉻與脛喹啉作用在各種情形之下，產生綠黃色沉澱。從鹽基性溶液則得 $Cr(C_9H_6ON)_3$ 的複鹽。此沉澱反應並非定量的，並且不適於鉻之準確測定，因此欲用脛喹啉以做某些合金中鉻之測定必須採取特別步驟^(46,65)。鉻酸化物從醋酸溶液中生成沉澱。據云在熱溶液中有還原作用^(17,96)，但是從熱或冷溶液都得一種深褐棕色沉澱。這一事實却暗示着此解說至少是不完全的。

銻： 從中性或微酸性溶液中銻被沉澱。Berg⁽⁹⁸⁾ 予此淺棕色之

複鹽以公式 $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，並云於 130°C 乾燥時則無水形式。其他各作者不同意此說，有云乾燥時得 1.75 分子之水化物⁽⁹⁹⁾，有的則推荐容量方法^(6,9,100)。

銅： 銅生成黃色之 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ，並且當從鹽基性酒石酸化物沉澱時，即與高鐵，鉍，砷，銻和錫分離。此沉澱可以秤之，或將沉澱溶於稀酸中，加入碘化物，再用碘-碘化鉍滴定以測定銅。此種滴定有一優點，即為鋅在所有情形之下都與銅一併沉澱，却不影響銅之結果。

鎳： 於鎳之酸性溶液中，先加羥喹啉至微過剩，再加氨直至中性或微鹽基性，此時鎳即被沉澱。酒石酸化物可以存在。將此沉澱於 $110^\circ\text{—}150^\circ\text{C}$ 乾燥之，並作為 $\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 秤之，或用溴化物滴定。

錳： 由鉬酸鉍之酸性溶液中錳可作為 $(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_4 \cdot \text{H}_4[\text{Ge}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$ 而沉澱。將此沉澱乾燥後而秤之。

銦： 從酸性醋酸化物溶液中被沉澱。此沉澱可於 $110^\circ\text{—}120^\circ\text{C}$ 乾燥之，並作為 $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 秤之，或用溴酸化物滴定之。在更鹽基性情形下仍可發生沉澱，但沉澱內可含有三氫氧化銦。

高鐵： 在有點特殊的酸性情形之下，高鐵被羥喹啉沉澱，因此，本試劑曾被認為在含有鐵的各種分離中甚屬有用(例如 108,110)。其 $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 複鹽可於 120°C 乾燥而秤之，或與草酸燒灼之而作為氧化物燒灼之。如果加入磷酸以避免高鐵離子對於碘-碘化鉍滴定之干涉，則容量方法也可應用。Ferrey⁽¹¹¹⁾ 依照此法配製藥品乃能滿意地從錳中分離鐵。其複鹽係微綠而黑色，而在有機溶劑內所呈現之微藍綠色則為某種比色方法之基礎。

鉛： 在各種鹽基性情形之下(見普通手續節見下表)鉛被沉澱。此法可使沉澱為 $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 而作鉛之重量測定，不過此化合物

之溶解度足使此法不能準確。

錳： 從中性的氨性的或甚微酸性溶液中錳生成 $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。普通而言，一礦物酸溶液含有過剩試劑者，如加過剩的氨則生沉澱。此沉澱經氧化而變暗色，但若沉澱作用係於少許二氧化硫之存在中發生，則色之變暗可以避免。Berg⁽⁹⁸⁾發現欲得無水複鹽必須在 110°C 數小時之久，因此推荐與草酸燒灼至成四氧化三錳之法，或尋常之容量測定方法。但是相反地，Ferrey⁽¹¹¹⁾却言於 110°C 乾燥一小時於 100°C 乾燥一小時半後即得無水複鹽。

鉬： 在微酸情形之下，鉬以 $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 而沉澱，並且易於從那些具有沉澱之鹽基限度之金屬相分離⁽⁸⁾。Fleck 和 Ward 將其複鹽於 130°C 乾燥之後秤之，而且聲言此複鹽不能溶解為容量測定之用⁽⁸⁾，但 Balanescu⁽¹⁶¹⁾利用濃硫酸似乎可作容量測定。於上述各情形中⁽¹²⁾，磷酸化物不干涉鉬之測定，但在中等強度的酸中則有磷鉬酸鹽發生(見以下磷酸化物節)。

鎳： 於廣闊的 pH 範圍內被沉澱。此黃色複鹽最好用溴酸化物滴定法滴定之，因為乾燥後將產生成分不能一定的水化物^(6,8)。

鈷 Columbiun, 即 Niobium: Süe⁽¹⁶⁵⁾使此金屬從中性草酸化物溶液中生沉澱，在 115°C 乾燥後之複鹽之公式大約為 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5.5(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}) - 4\text{H}_2\text{O}$ ，並為實用起見，他給二個因子 0.2678 和 0.783，為 Nb_2O_5 和 $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ 二者各別之用。

磷酸化物： 用羥喹啉在鉬酸鉍和鹽酸中可使磷酸根沉澱以便測定。這些情形似乎頗有重要關係，並且據說矽石和砷有干涉⁽¹⁶⁸⁾。其磷鉬酸鹽中為每一原子磷含三分子的羥喹啉。容量方法^(166,169)和重量方法⁽¹⁶⁸⁾均曾設計用過。欲知於磷酸化物中各金屬之沉澱作用，可參閱⁽¹²⁾。

希罕土金屬： 據說用羥喹啉可使此等金屬皆生沉澱，並且有些

金屬之分離也曾做過^(172,173)。

矽石：用測定磷之類似方法也可測定矽石。其複鹽之式為 $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ ，可稱其重量，或用溴酸化物滴定法測定之。

銀：Tzinberg⁽¹⁴⁰⁾說，從氨性溶液中使銀定量地沉澱，但 Kolthoff⁽³⁾發現此反應並不靈敏。

鈷：從正沸酸性醋酸化物溶液中鈷可作 $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ 而沉澱。它可於空中乾燥之並稱之⁽¹⁸⁰⁾。

鈦：在微酸性的或氨性的酒石酸化物-醋酸化物高鈦溶液中，鈦可定量地生成橘黃色 $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。將此複鹽在 110°C 乾燥使成無水，或與草酸燒灼使成二氧化鈦，或溶於強鹽酸中而用溴酸化物滴定法測定之。

鎢：此金屬曾被用重量法作為 $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 測定過，並曾將此複鹽燒灼至成三氧化鎢而測定過。但 Flick⁽¹⁵⁾所定的 pH 範圍甚小(4.95—5.65)，而 Halberstad⁽¹⁸⁹⁾所定之範圍不同而且更小(3.3, 3.5)，所以欲得準確結果必須遵守很嚴格的情形才可。

鈾：從鈾醴(uranyl)鹽之中性或微酸性醋酸化物溶液中，鈾可被沉澱。將此複鹽於 110°C 乾燥後作為 $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ 稱之，或與草酸灰化之至成八氧化三鈾，或用尋常之容量手續測定之。

釩：從1%醋酸溶液中，釩可生一種暗色的釩酸化物沉澱，其分子式曾被定為 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ⁽¹⁹⁷⁾。此複鹽曾被如此稱之^(196,197)，並曾用容量法測定之⁽¹⁹⁷⁾，或燒灼至成五氧化二釩。從水的懸濁液中可將其用氯仿提出，此提出物之紅色即可作為偵察之靈敏方法⁽¹⁹⁷⁾。據說用戊醇提出法^(199,200)可作為更靈敏之試法以適用於比色估計。氯仿提出法也曾作為從六價鉻中使釩分離之用⁽¹⁹⁸⁾。

鉻：從含有過剩硝酸並用醋酸化物緩衝之溶液中，硝酸鉻生成

淺黃色沉澱。於 130°C 乾燥之後,此複鹽成分為 $\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$, 秤其重量,或燒灼至成二氧化鋯。也可應用容量手續。硫酸化物或氯化物之存在能使複鹽沉澱之成分無定⁽¹⁷⁾。

參 考 文 獻

普通 1~19

鋁 20~75

銻 76

鉍 77~85

錒 86~92

鐳 93~95

鈣 2, 3, 9, 17, 124

鉻 96~97

鈷 98~100

銅 101~103

鎳和鈷 104~106

鎳 107

鐵 108~111, 又見 9, 12, 16, 19, 58, 66, 73, 98

鉛 111~113

鎂 114~151 又見 3, 6, 8, 9, 12, 16, 19, 20, 21, 22, 25, 29, 31, 48, 53, 57, 66, 111.

鎂在血中 152~159, 又見 109, 143, 144.

錳 160

鉬 161~164, 又見 8, 12, 13.

鎳 6, 8, 9, 12, 98.

鈳 165

磷酸化物 166~169

希罕土金屬 170~173

矽石 174~177

銀 3, 140

鈷 178~181, 又見 9, 12, 172, 173

鈹 182~184, 又見 6, 9, 12, 58, 64

鎢 185~190, 又見 12, 15

鈾 191~193, 又見 9, 12, 15, 178, 179

釷 194~200, 又見 12, 13

鋅 201~213, 又見 3, 6, 8, 9, 12, 16, 19, 20, 21, 22, 30, 150.

鋇 214

General 普通

1. R. BERG. Über die komplexbildende Fähigkeit des *o*-Oxychinolins und ihre analytische Verwendung. *J. pr. Chem.*, 115, 178 (1927).
2. I. M. KOLTHOFF. Het aantoonen en bepalen van metalen met *o*-oxychinoline (oxin). *Chem. Weekblad*, 24, 606 (1927).
3. I. M. KOLTHOFF and N. H. FURMAN. *Volumetric Analysis* (1929). Vol. 2. pp. 479 *et seq.*
4. M. E. CATTELAIN. L'*o*-oxyquinoléine et son utilisation en analyse pour dosage de certains cations. *J. Pharm. Chim.*, 11, 484 (1930).
5. H. RITTER. Die neuzeitliche quantitative Glasanalyse. *Glas-
tech. Ber.*, 9, 665 (1932).
6. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932).
7. L. ROSENTHALER. Krystallfällungen mit alkalischer Oxychinolinlösung. *Mikrochem.*, 13, 318 (1933).
8. H. R. FLECK and A. M. WARD. The determination of metals by means of 8-hydroxyquinoline. Part I., The effect of pH on the precipitation of magnesium, zinc, cobalt, nickel, copper and molybdenum from acetate solutions. *Analyst*, 58, 388 (1933).
9. H. GOTO. Importance of hydrogen-ion concentration for the estimation and separation of metals by the oxine method. *J. Chem. Soc. Japan*, 54, 725 (1933). *Sci. Rep. Tôhoku*, 26, 391 (1937). (In English.)
10. H. R. FLECK, F. J. GREENANE and A. M. WARD. The volumetric determination of 8-hydroxyquinoline. *Analyst*, 59, 325 (1934).
11. J. A. ATANASIU and A. J. VELCULESCU. Die potentiometrische Bestimmung von *o*-Oxychinolin mittels Bromierung. *Z. anal. Chem.*, 97, 102 (1934).
12. S. ISHIMARU. Separation and determination of metal and phosphate ions in presence of one another. *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 732 (1934), and 56, 62, (1935). *Sci. Rep. Tôhoku*, 24, 481 and 493 (1935). (In English.)
13. H. GOTO. On the importance of hydrogen ion concentration for the estimation of molybdenum and vanadium by the oxine method and on the solubility of oxine in various solvents. *J. Chem. Soc. Japan*, 56, 314 (1935). *Sci. Rep. Tôhoku*, 26, 418 (1938). (In English.)
14. R. F. R. SYKES. The application of the reagent 8-hydroxyquino-

- line to the Berzelius method of alkali determination in soda-lime-silicate glass. *J. Soc. Glass Tech.*, 20, 345 (1936).
15. H. R. FLECK. The precipitation of metals by means of 8-hydroxyquinoline (oxine). Part II, The effect of pH on the precipitation of cadmium, tungsten, and uranium from acetate solutions. *Analyst*, 62, 378 (1937).
16. H. V. MOYER and W. J. REMINGTON. Coprecipitation and pH value in precipitations with 8-hydroxyquinoline. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 10, 212 (1938).
17. R. BERG. *Die analytische Verwendung von o-Oxyquinoline (Oxin) und seiner Derivate*. 2nd Edn. (1938).
18. J. MOLLAND. Über die Verwendbarkeit einiger Oxinderivate in der analytischen Chemie. *Tids. Kjemi*, 19, 119 (1939).
19. R. C. CHIRNSIDE, C. F. PRITCHARD and H. P. ROOKSBY. The determination of metals by means of 8-hydroxyquinoline. The examination of oxine precipitates, using X-ray diffraction methods. *Analyst*, 68, 399 (1941).

Aluminium 鋁

20. F. L. HAHN. Fortschritte in der analytischen Chemie der Leichtmetalle. *Chem. Zeit.*, 50, 754 (1926). *Z. angew. Chem.*, 39, 1198 (1926).
21. F. L. HAHN and K. VIEWEG. 8-Oxychinolin als analytisches Reagens. Bestimmung von Magnesium, Zink, Aluminium. Trennung des Aluminiums oder Zink von den Erdalkalien, Magnesium und Alkalien, des Magnesium von den Alkalien. *Z. anal. Chem.*, 71, 122 (1927).
22. F. L. HAHN and E. HARTLEB. Massanalytische Bestimmung von Magnesium, Zink, Aluminium, Kupfer. *Z. anal. Chem.*, 71, 225 (1927).
23. R. BERG. Bestimmung und Trennung des Aluminiums. *Z. anal. Chem.*, 71, 369 (1927).
24. J. ROBITSCHEK. Zur chemischen Analyse der Silikate. *Sprechsaal*, 61, 233 (1928).
25. J. ROBITSCHEK. The use of 8-hydroxyquinoline for the chemical analysis of silicates. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 11, 587 (1928).
26. G. E. F. LUNDEL and H. B. KNOWLES. Use of 8-hydroxyquinoline in separations of aluminium. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 3, 91 (1929).
27. K. B. LEHMANN. Kritisches und Experimentelles über die Aluminiumgeschirre vom Standpunkt der Hygiene. *Arch. für Hygiene und Bakt.*, 102, 349 (1929).
28. A. BENEDETTI-PICHLER. Beiträge zur Gewichtsanalyse mit der Mikrowaage von Kuhlmann. *Mikrochem., Pregl-Festschrift*, 6 (1929).
29. H. T. BUCHERER and F. W. MEIER. Untersuchung über die

- Anwendung der Filtrationsmethode in der Massanalyse, insbesondere bei der Analyse der Portlandzemente. *Z. anal. Chem.*, 82, 1 (1930).
30. M. TEITELBAUM. Beiträge zur colorimetrischen Mikrobestimmung. Bestimmung von Wismut, Aluminium, und Zink. *Z. anal. Chem.*, 82, 366 (1930).
 31. H. ECKSTEIN. Massanalytische Bestimmung von Magnesia und Tonerde in Mineralien und feuerfesten Steinen. *Chem. Ztg.*, 55, 227 (1931).
 32. K. B. LEHMANN. Aluminiumbestimmung und Aluminiumgehalt von Nahrungsmitteln. *Arch. für Hygiene und Bakt.*, 106, 309 (1931).
 33. E. S. VON BERGKAMPF. Die Trennung von Eisen-Titan-Aluminium in weinsäure-haltiger Lösung. *Z. anal. Chem.*, 83, 345 (1931).
 34. G. KRINKY. Die Aluminiumtitration nach der Oxychinolinazetatmethode bei der Silikatanalyse. *Sprechsaal*, 64, 556 (1931).
 35. C. G. POPE. A method for determining aluminium in certain aluminium protein compounds. *Biochem. J.*, 25, 1940 (1931).
 36. E. JUNG. Aluminium-Bestimmung durch 8-Oxychinolin unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Boden-analyse. *Z. Pflanz. Düng.*, 26, A, 1 (1932).
 37. G. BALANESCU and M. D. MOTZOC. Die Bestimmung der Aluminiums neben Phosphorsäure mit o-Oxychicolin. *Z. anal. Chem.*, 91, 188 (1932).
 38. L. HART. Aluminium in ash of plant materials, fruit juices, and similar products. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 15, 285 (1932).
 39. R. LANG and J. REIFER. Jodometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium nebeneinander. *Z. anal. Chem.*, 93, 161 (1933).
 40. J. HASLAM. The quantitative separation of aluminium from iron. *Analyst*, 58, 270 (1933).
 41. H. A. BRIGHT and R. M. FOWLER. Determination of aluminium in nitriding steels by the use of 8-hydroxyquinoline. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 10, 327 (1933).
 42. F. ALTEN, H. WEILAND and H. LOOFMANN. Colorimetrische Aluminium-bestimmung. *Angew. Chem.*, 46, 668 (1933).
 43. S. S. SHUKOVSKAJA and S. T. BALJUK. Rapid analysis of clays. *Zavod. Lab.*, 3, 485 (y934). *B.C.A.*, B, 834 (1934).
 44. F. KLASSE. Schnellbestimmung der Tonerde nach dem Oxychinolinverfahren. *Ber. deut. keram. Ges.*, 15, 560 (1934).
 45. S. S. SHUKOVSKAJA and M. I. VOLINETZ. Rapid determination of aluminium in clay. *Zavod. Lab.*, 3, 1616 (1934). *B.C.A.*, B, 1009 (1934).

46. T. HECZKO. Die Fällung des Aluminiums mit *o*-Oxychinolin bei Gegenwart von Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom und Molybdän. *Chem. Ztg.*, 58, 1032 (1934).
47. S. L. TZINBERG. Systematic analysis of aluminium oxide in steel. *Zavod. Lab.*, 3, 1129 (1934). *B.C.A.*, B, 410 (1935).
48. H. B. KNOWLES. Use of 8-hydroxyquinoline in determinations of aluminium, beryllium and magnesium. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 15, 87 (1935).
49. H. B. KNOWLES and J. C. REDMOND. The analysis of feldspar. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 18, (3), 106 (1935).
50. R. C. CHIRNSIDE. The analysis of some glasses for modern electric discharge lamps. *J. Soc. Glass. Tech.*, 19, 279 (1935).
51. S. S. ZHUKOVSKAYA and S. T. BALYUK. Determination of aluminium by titrating the excess of 8-hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 4, 397 (1935). *C.A.*, 29, 7855 (1935).
52. G. W. MONIER-WILLIAMS. *Aluminium in food* (Reports on Public Health and Medical Subjects. No. 78) (1935).
53. R. GADEAU. Le dosage du glucinium, de l'aluminium et du magnésium dans les métaux ferreux. *Rev. Mét.*, 32, 398 (1935).
54. L. STUCHERT and F. W. MEIER. Die Oxychinolat-Methode zur Bestimmung des Aluminiums, Eisens und Titans. *Sprechsaal*, 68, 527 (1935).
55. W. STEGER. Das Oxychinolinverfahren zur Schnellbestimmung von Tonerde. *Ber. deut. keram. Ges.*, 16, 624 (1935).
56. F. KLASSE. Schnellbestimmung der Tonerde nach den Oxychinolinverfahren. *Ber. deut. keram. Ges.*, 16, 628 (1935).
57. K. SCHOKLITSCH. Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. *Mikrochem.*, 20, 247 (1936).
58. A. M. ZAN'KO and G. A. BUTENKO. Separation of iron, titanium and aluminium from their mixtures by means of 8-hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 5, 415 (1936). *B.C.A.*, A1, 264 (1937).
59. Z. S. MUCHINA. Application of the mercury cathode and hydroxyquinoline to determination of aluminium in ferrous metals. *Zavod. Lab.*, 5, 715 (1936). *B.C.A.*, B, 563 (1937).
60. A. DIMOV and R. S. MOLTSCHANOVA. Determination of aluminium in steel... *Zavod. Lab.*, 5, 718 (1936). *B.C.A.*, B, 563 (1937).
61. S. J. FAINBERG and E. M. TAI. Determination of aluminium in presence of iron by means of hydroxyquinoline; application of the method to slags and ores. *Zavod. Lab.*, 5, 1307 (1936). *B.C.A.*, B, 797 (1937).
62. K. A. VASILIEV. Determination of aluminium in presence of fluorine compounds by means of hydroxyquinoline. *Zavod.*

- Lab.*, 6, 432 (1937). *B.C.A.*, A1, 532 (1937).
63. O. SCHAMS. Über die mikrokolorimetrische Bestimmung des Aluminiums in Pflanzenaschen. *Mikrochem.*, 25, 16 (1938).
64. P. URECH. Die direkte Bestimmung von Aluminium in Al-Erzen. *Z. anal. Chem.*, 111, 337 (1938).
65. E. TAYLOR-AUSTIN. The determination of aluminium in cast iron. *Analyst*, 63, 566 (1938).
66. H. HAVEZ. Étude critique du dosage du fer, de l'aluminium et du magnésium à l'aide de la 8-hydroxyquinoléine. *Ing. Chim.*, 23, 1 (1939).
67. H. M. HAENDLER and T. G. THOMPSON. The determination and occurrence of aluminium in sea water. *J. Marine Research*, 2, 12 (1939).
68. G. BALANESCU and M. D. MOTZOC. Die Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure. *Z. anal. Chem.*, 118, 18 (1939).
69. P. KLINGER. Die Bestimmung des Aluminiums im Stahl. *Eisenhüttenw.*, 13, 21 (1939).
70. E. C. PIGOTT. A new method for the determination of aluminium in ferrous alloys. *J.S.C.I.*, 58, 139 (1939).
71. E. W. KOENIG. Direct determination of alumina in certain silicates. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 532 (1939).
72. G. S. SMITH. Determination of aluminium by precipitation with 8-hydroxyquinoline from mineral acid solution; separation from large amounts of magnesium. *Analyst*, 64, 577 (1939).
73. L. KAMPF. Volumetric determination of iron and aluminium in cement with 8-hydroxyquinoline. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 72 (1941).
74. C. H. WOOD. The rapid determination of aluminium in magnesium alloys by means of 8-hydroxyquinoline (oxine). *J.S.C.I.*, 61, 29 (1942).
75. V. A. STENGER, W. R. KRAMER, and A. W. BESHGETOOR. Gravimetric determination of aluminium in magnesium alloys. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 797 (1942).
- See also 3, 6, 9, 12, 16, 19.

Antimony 銻

76. T. I. PIRTEA. Die gravimetrische Bestimmung des Antimons mittels o-Oxychinolins. *Z. anal. Chem.*, 118, 26 (1939).

Beryllium 鈹

- (Separation of other metals in determination of--)
77. I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL. A rapid method for separation of aluminium and beryllium. *J.A.C.S.*, 50, 1900 (1928).

78. M. NIESSNER. Über die Trennung des Berylliums von Aluminium, Eisen und Kupfer mit o-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 76, 135 (1929).
79. H. V. CHURCHILL, R. W. BRIDGES and M. F. LEE. Determination of beryllium in aluminium. *Ind. Eng. Chem., (Anal.)* 2, 404 (1930).
80. H. FISCHER and G. LEOPOLDI. Beiträge zur analytischen Chemie des Berylliums. *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, 10, [ii], 1 (1931).
81. F. G. HILLS. Analysis of beryllium minerals. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 4, 31 (1932).
82. L. FRESSENIUS and M. FROMMES. Zur Bestimmung des Berylliums. *Z. anal. Chem.*, 87, 273 (1932).
83. V. M. ZWEMGORODSKAJA and T. N. SMIRNOWA. Zur Trennung des Aluminiums und Eisens von Beryllium mit Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 97, 323 (1934).
84. L. F. KERLEY. Notes on the chemistry of beryllium with special reference to the analysis of beryl. *J. Proc. Austral. Chem. Inst.*, 4, 223 (1937).
85. R. GADEAU. La chimie analytique du glucinium. *Compt. rend., XVII Cong. Chim. Ind.*, 702 (1937).
See also 6, 48, 53.

Bismuth 铋

86. R. BERG and O. WURM. Über die Salze der Halogensäuren des Cadmiums und Wismuts mit organischen Basen und ihre analytische Verwendung. *Ber.*, 60, 1664 (1927).
87. R. BERG. Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Wismuts. *Z. anal. Chem.*, 72, 177 (1927).
88. R. SAZERAC and J. POUZERGUES. Dosage de petites quantités de bismuth par l'ortho-oxyquinoléine. *Compt. rend. Soc. Biol.*, 109, 370 (1932).
89. P. FARINI. Di alcuni metodi di determinazione quantitativa del bismuto. *Boll. Chim. farm.*, 73, 284 (1934).
90. I. M. KORENMAN. Über Reaktionen mit Kaliumjodid und Basen auf Blei-, Wismut-, Quecksilber-, Kupfer-, Cadmium- und Antimonsalze. *Z. anal. Chem.*, 99, 402 (1934).
91. F. HECHT and R. REISSNER. Über die Bestimmung des Wismuts mit 8-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 103, 261 (1935).
92. I. M. KOLTHOFF and F. S. GRIFFITH. The volumetric determination of bismuth as bismuth-hydrogen iodide-oxin. *Mikrochim. Acta*, 3, 46 (1938).
See also 3, 6, 9, 12, 30.

Cadmium 镉

93. R. BERG. Bestimmung und Trennung des Cadmiums (Trennung

- von Kupfer, Quecksilber und anderen Metallen). *Z. anal. Chem.*, 71, 321 (1927).
94. M. ISHIBASHI and H. KISHI. Separation and determination of copper and cadmium by salicylaldehyde and hydroxyquinoline. *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1065 (1934). *B.C.A.*, A, 720 (1935).
95. P. WENGER, C. CIMERMAN and M. WYSZEWIANSKA. Sur le microdosage du cadmium au moyen de l'o-Oxyquinoléine. *Mikrochem.*, 18, 182 (1935).
- See also 6, 9, 12, 15.

Calcium 鈣

See 2, 3, 9, 17, 124.

Chromium 鉻

96. O. HACKL. Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 109, 91 (1937).
97. E. TAULFR-AUSTIN. The chromium compound of 8-hydroxyquinoline. *Analyst*, 63, 710 (1938).

Cobalt 鈷

98. R. BERG. Bestimmung von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt. Trennung des Eisens von Aluminium, Mangan, und Erdalkalien. *Z. anal. Chem.*, 76, 191 (1929).
99. C. F. CUMBERS and J. B. M. COPPOCK. Dipotassium sodium cobaltinitrite and its application to the gravimetric determination of cobalt. *J.S.C.I.*, 56, 405T (1937).
100. S. L. TSINBERG. Determination of cobalt by means of 8-hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 6, 1009 (1937). *C.A.*, 32, 450 (1938).
- See also 6, 8, 9, 12.

Copper 銅

101. R. BERG. Bestimmung und Trennung des Kupfers. *Z. anal. Chem.*, 70, 341 (1927).
102. J. CALVET. Séparation et détermination du cuivre en présence de l'aluminium par la 8-hydroxyquinoléine. Application aux alliages d'aluminium. *Compt. rend.*, 195, 148 (1932).
103. A. S. KOMAROWSKY and N. S. POLUEKTOW. Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Kupfer. *Z. anal. Chem.*, 96, 23 (1934).
- See also 6, 8, 9, 12, 22.

Gallium and Indium 鎳和銦

104. W. GEILMANN and W. WRIGGE. Die Bestimmung des Indiums und Galliums mit 8-Oxychinolin. *Z. anorg. Chem.*, 209, 129 (1932).

105. N. S. POLUEKTOV. Zum Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen. *Mikrochem.*, 19, 248 (1936).
106. E. B. SANDELL. Detection of gallium by a fluorescence reaction with 8-hydroxyquinoline. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 844 (1941).

Germanium 锗

107. I. P. ALIMARIN and O. A. ALEXEEVA. Determination of germanium by means of 8-hydroxyquinoline. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 12, 1900 (1939). *B.C.A.*, A1, 270 (1940).

Iron 鐵

108. S. L. TZINBERG. Determination of titanium in stainless steels and zirconium in ferrozirconium with the aid of 8-hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 4, 735 (1935). *C.A.*, 30, 985 (1936).
109. J. LAVOLLAY. Micro et submicrodosage colorimétrique du fer. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 17, 432 (1935).
110. K. STRAUSS. The application of 8-hydroxyquinoline to the determination of iron in aluminium. *Aluminium Non Ferrous Rev.*, 2, 418 (1937).
111. G. J. W. FERREY. The determination of iron, manganese and magnesium in pharmaceutical preparations by means of 8-hydroxyquinoline. *Quart. J. Pharm.*, 15, 251 (1942).
- See also 9, 12, 16, 19, 58, 66, 73, 98.

Lead 鉛

112. V. MARSSON and L. W. HAASE. Über die Bestimmung des Bleis mit Hilfe von o-Oxychinolin. *Chem. Ztg.*, 52, 993 (1928).
113. V. HOVORKA. Sur le dosage du plomb au moyen d'ortho-oxyquinoléine. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 9, 191 (1937).
- See also 9.

Magnesium 鎂

114. R. BERG. Bestimmung und Trennung des Magnesiums. *Z. anal. Chem.*, 71, 23 (1927).
115. K. VON LUCK and H. J. MEYER. Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk und Magnesia Härte. *Z. angew. Chem.*, 41, 1281 (1928).
116. L. MOSER and K. SHUTT. Die Trennung des Lithiums von Kalium, Natrium und Magnesium. *Monatsh.*, 51, 23 (1929).
117. R. STREBINGER and W. REIF. Die Mikrobestimmung des Magnesiums mit o-Oxychinolin und seine Trennung vom Calcium. *Mikrochem., Pregl-Festschrift*, 319 (1929).
118. R. BERG. Beiträge zur Auswertung chemischer Reaktionen für mikroanalytische Zwecke. Magnesium-Bestimmung. *Mikro-*

- chem., Emich-Festschrift*, 18 (1930):
119. W. A. HOUGH and J. B. FICKLEN. The determination of magnesium with 8-hydroxyquinoline—gravimetrically, volumetrically and colorimetrically. *J.A.C.S.*, 52, 4752 (1930).
 120. J. C. REDMOND and H. A. BRIGHT. Determination of magnesium in portland cement and similar materials by the use of 8-hydroxyquinoline. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 6, 113 (1931).
 121. F. L. HAHN. Beiträge zur Methodik der Oxinatfällungen. 1. Magnesium-Fällung; Rest-Titration. *Z. anal. Chem.*, 86, 153 (1931).
 122. K. NEHRING. Über die Bestimmung des Magnesiums mittels o-Oxychinolin. *Z. Pflanz. Wüing.*, 21A, 300 (1931).
 123. H. FREDHOLM. Determination of magnesium by means of 8-hydroxyquinoline. *Svensk Kem. Tidskr.*, 44, 79 (1932). *B.C.A.*, A, 489 (1932).
 124. A. C. SHEAD and R. K. VALLA. Separation and determination of calcium and magnesium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 4, 246 (1932).
 125. N. V. KOMAR and R. E. KIRILLOVA. Volumetric determination of magnesium in salt lake saline, using 8-hydroxyquinoline. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 6, 358 (1933). *B,C,A.*, B, 747 (1933).
 126. F. ALTEN, H. WEILAND and B. KURMIES. Kolorimetrische Magnesiumbestimmung. *Angew. Chem.*, 46, 697 (1933).
 127. J. C. REDMOND. The precipitation and titration of magnesium oxyquinolate in the presence of calcium oxalate and its application in the analysis of portland cement and similar silicates. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 10, 823 (1933).
 128. M. G. GLOMAUD. Microdosage du magnésium par l'o-oxyquinoléine. *J. Pharm. Chim.*, 19, 14 (1934).
 129. S. YOSHIMATSU. Determination of magnesium in urine without preliminary removal of calcium. *Tôhoku J. Exp. Med.*, 22, 263 (1934). *B.C.A.*, A, 380 (1935).
 130. M. JAVILLIER and J. LAVOLLAY. Dosage du magnésium par la méthode à la 8-hydroxyquinoléine en chimie biologique et chimie agricole. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 16, 1531 (1934). *Ann. Falsif.*, 27, 326 (1934).
 131. H. J. HADSON and W. WIRJODIHARDJO. De bepaling van magnesium in zoutzure grondextracten volgens de oxin-method. *Chem. Weekblad*, 31, 662 (1935).
 132. G. CREUSS-CALLAGHAN. A method for the micro-determination of magnesium. *Biochem. J.*, 29, 1081 (1935).
 133. D. M. GREENBERG, A. ANDERSON and E. V. TUFTS. A note on a closed titration flask for use in the bromometric determination of magnesium with 8-hydroxyquinoline. *J. Biol. Chem.*, 111, 561 (1935).

134. M. V. GAPTSCHENKO and O. G. SCHEINTZIS. Microchemical detection of magnesium by means of 8-hydroxyquinoline. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 9, 541 (1936), B,C,A,, A, 812 (1936).
135. A. C. SHUMAN and N. E. BERRY. Determination of sulphate, calcium, and magnesium in salt samples of high purity. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 77 (1937).
136. L. D. RASKIN and I. F. DROZD. Volumetric determination of magnesium by the hydroxyquinoline-permanganate method. *Zavod. Lab.*, 5, 807 (1936). *B.C.A.*, A1, 327 (1937).
137. L. LEHRMAN, M. MANES and J. KRAMER. The analysis of the common metals of the alkaline earth group and magnesium using 8-hydroxyquinoline. *J.A.C.C.*, 59, 941 (1937).
138. S. J. FAINBERG and L. B. FLIGELMAN. Determination of magnesium in presence of zinc by means of hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 5, 942 (1936). *B.C.A.*, A1, 327 (1937).
139. M. HASEGAWA. Rapid micro-method for the determination of magnesium in human milk. *Tôhoku J. Exp. Med.*, 31, 422 (1937). *Analyst*, 62, 904 (1937).
140. S. L. TZINBERG. Determination of metals by the hydroxyquinoline method. *Zavod. Lab.*, 6, 499 (1937). *B.C.A.*, A1, 531 (1937).
141. S. L. TZINBERG. Determination of manganese and magnesium in the presence of each other by the 8-hydroxyquinoline method. *Zavod. Lab.*, 6, 1007 (1937). *B.C.A.*, A1, 213 (1938).
142. G. B. BROOK, G. H. STOTT and A. C. COATES. The determination of copper, antimony, magnesium and tin in special aluminium alloys. *Analyst*, 63, 110 (1938).
143. M. DELAVILLE and M. OLIVE. Microdosage du magnésium dans les solutions pures et dans le serum sanguin. *Ann. Chim. Analyt.*, 20, 286 (1938).
144. R. NORDBO. Determination of magnesium by the oxine (8-hydroxyquinoline) method in serum ultra-filtrate and milk centrifugate. *Skand. Arch. Physiol.*, 81, 258 (1939). *B.C.A.*, A111, 639 (1939).
145. J. P. NIELSEN. Determination of magnesium in biological materials. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 649 (1939).
146. A. J. METSON. The determination of replaceable magnesium in soils, using 8-hydroxyquinoline. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 22, B, 125 (1940).
147. C. P. SIDERIS. Colorimetric determination of magnesium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 232 (1940).
148. C. C. MILLER and I. C. MCLENNAN. 8-hydroxyquinoline as a reagent for the determination of magnesium, especially in carbonate and silicate rocks. *J.C.S.*, 656 (1940).

149. H. W. VAN DER MAREL. Gewichtsanalytische magnesium-mangan-anbepaling. *De Ingenieur in Ned.-Indis*, 8e, VII, 110 (1941).
150. A. ROBERTSHAW. Some practical applications of 8-hydroxyquinoline. *Analyst*, 67, 259 (1942).
151. L. GERBER, R. I. CLAASSEN and C. S. BORUFF. Estimation of magnesium with 8-hydroxyquinoline. Microtitration and photometric procedures. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 658 (1942).
- See also* 3, 6, 8, 9, 12, 16, 19, 20, 21, 22, 25, 29, 31, 48, 53, 57, 66, 111.

Magnesium in Blood 鎂在血中

152. S. YOSHIMATSU. A new rapid method for the determination of magnesium with one c.c. of blood without preliminary elimination of calcium. *Tôhokû J. Exp. Med.*, 14, 1 (1929).
153. F. EICHHOLTZ and R. BERG. Magnesiumbestimmung im Blute. *Biochem. Z.*, 225, 352 (1930).
154. C. BOMSKOV. Methodik zur jodometrischen, Mikromagnesiumbestimmung in organischen Flüssigkeiten. *Z. Physiol. Chem.*, 202, 32 (1932). *J. Biol. Chem.*, 99, 17 (1932).
155. D. M. GREENBERG and M. A. MACKEY. The determination of magnesium in blood with 8-hydroxyquinoline. *J. Biol. Chem.*, 96, 419 (1932). 99, 19 (1932).
156. L. VELLUZ. Technique de microdosage du magnésium dans le sérum sanguin. *Compt. rend. Soc. Biol.*, 115, 253 (1934). *J. Pharm. Chim.*, 19, 346 (1934).
157. M. ARNOUX. Méthode de dosage du magnésium en présence de fer par la méthode à l'oxyquinoléine. *Compt. rend. Soc. Biol.*, 116, 436 (1934).
158. W. S. HOFFMAN. A colorimetric method for the determination of serum magnesium based on the hydroxyquinoline precipitation. *J. Biol. Chem.*, 118, 37 (1937).
159. R. WOLFF. Nouvelle technique de microdosage du magnésium dans le sérum sanguin par colorimétrie photoélectrique. *Compt. rend. Soc. Biol.*, 127, 1445 (1938).
- See also* 109, 143, 144.

Manganese 錳

160. G. S. SMITH. The determination of manganese by 8-hydroxyquinoline in the presence of magnesium. *Analyst*, 64, 787 (1939).
- See also* 9, 12, 98, 111, 141, 149.

Molybdenum 鉬

161. G. BALANESCU. Une nouvelle méthode pour le dosage du moly-

bdène. *Ann. Chim. Analyt.*, 12, 259 (1930).

162. W. GEILMANN and F. WEIBKE. Eine einfache Trennung von Molybdän und Rhenium. *Z. anorg. Chem.*, 199, 347 (1931).
163. W. HARTMANN. Bestimmung von Molybdän mit o-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 83, 470 (1931).
164. Z. S. MUCHINA. 8-Hydroxyquinoline method of determining molybdenum in steels. *Zavod. Lab.*, 3, 1075 (1935). *B.C.A.*, B, 410 (1935).

See also 8, 12, 13.

Nickel 鎳

See 6, 8, 9, 12, 98.

Niobium 卽 Columbium 鈳

165. P. SUE. Dosage du niobium par l'ortho-oxyquinoléine. *Compt. rend.*, 196, 1022 (1933).

Phosphate 磷酸化物

166. R. BERG. Eine neue bromometrische Phosphorsäurebestimmung. *Z. angew. Chem.*, 41, 611 (1928).
167. H. T. BUCHERER and F. W. MEIER. Über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Filtrationsmethode. *Z. anal. Chem.*, 85, 331 (1931).
168. K. SCHARRER. Über die Bestimmung der Phosphorsäure mittels oxin. *Biochem. Z.*, 261, 444 (1933).
169. S. S. SHUKOVSKAJA and S. S. BERNSCHTEIN. Determination of phosphorus in cast iron and steel by means of 8-hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 3, 214 (1934). *B.C.A.*, B, 721 (1934).

Rare earth metals 希罕土金屬

170. T. I. PIRTEA. Die Lanthan-Bestimmung mit Hilfe von o-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 107, 191 (1936).
171. T. I. PIRTEA. Die quantitative Bestimmung des Cerium mit Ortho-oxychinolin. *Bul. Chim. Soc. Române*, 38, 83 (1938).
172. G. MANNELLI. Determination and possibility of fractionating the rare earths with 8-hydroxyquinoline. *Atti X Congr. Internaz. Chim.*, II, 718 (1938). *B.C.A.*, A1, 233 (1940).
173. R. BERG and E. BECKER. Cer-Bestimmung und Thorium-Cer-Trennung mit Hilfe von 8-Oxychinolin ('Oxin'). *Z. anal. Chem.*, 119, 1 (1940).

Silica 矽

174. M. I. VOLINETZ. Determination of silica by means of 8-hydroxyquinoline. *Ukrain Chem. J.*, 11, 18 (1936). *B.C.A.*, A, 812 (1936).

175. M. I. VOLINETZ. Volumetric determination of silica in dinas, quartzite, clays, and fireclays by means of hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 5, 162 (1936). *B.C.A.*, B, 440 (1937).
176. M. I. VOLINETZ and S. S. BERNSCHTEIN. Rapid determination of silica, by means of hydroxyquinoline, in quartzite, emery, or clay. *Zavod. Lab.*, 5, 1071 (1936). *B.C.A.*, A1, 198 (1937).
177. L. B. GINZBURG. Determination of silica by means of hydroxyquinoline in lead and copper smelting slags. *Zavod. Lab.*, 7, 1041 (1938). *B.C.A.*, B, 274 (1939).

Silver 銀

See 3, 140.

Thorium 鈾

178. F. HECHT and W. REICH-ROHRWIG. Über die Bestimmung von Uran und Thorium mittels 8-Oxychinolins. *Monatsh.*, 53-4, 596 (1929).
179. F. J. FRERE. Addition of 8-hydroxyquinoline by thorium and uranium 8-hydroxyquinolates. *J.A.C.S.*, 55, 4362 (1933).
180. F. HECHT and W. EHRMANN. Die quantitative Bestimmung des Thoriums mit 8-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 100, 98 (1935).
181. P. WENGER and R. DUCKERT. Réactifs des cations du thorium. *Helv. Chim. Acta*, 25, 1110 (1942).

See also 9, 12, 172, 173.

Titanium 鈦

182. R. BERG and M. TEITELBAUM. Bestimmung und Trennung des Titans mit Hilfe von o-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 81, 1 (1930).
183. J. AREND and H. SCHNELLENBACH. Bestimmung des Titans in legierten Stählen. *Arch. Eisenhüttenw.*, 4, 265 (1930).
184. H. WABNITZ. Trennung des Titans von Aluminium nach der Oxychinolin-acetat-Methode. *Sprechsaal*, 56, 594 (1932).

See also 6, 9, 12, 58, 64.

Tungsten 鎢

185. A. JILEK and A. RYSANEK. Estimation of tungsten by means of o-hydroxyquinoline in a complex oxalate medium. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 5, 136 (1933).
186. S. HALBERSTADT. Die Anwendung von 8-Oxychinolin zur quantitativen Bestimmung von Wolfram. *Z. anal. Chem.*, 92, 86 (1933).
187. E. OTERO and R. MONTEQUI. Contribución al estudio de la determinación del wolframio con oxiquinoleina. *Anal. Fis. Quim.*, 33, 132 (1935).

188. A. JILEK and A. RYSANEK. Sur la séparation du tungstène d'avec l'étain au moyen d'o-oxyquinoléine en milieu d'oxalate de sodium. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 8, 246 (1936).
189. S. HALBERSTADT. Les conditions exactes de la formation du composé entre l'acide tungstique et l'o-oxyquinoléine. *Compt. rend.*, 205, 987 (1937).
190. Z. S. MUCHINA. Hydroxyquinoline method of determination of tungsten (in steels). *Zavod. Lab.*, 7, 407 (1938). *B.C.A.*, B, 158 (1930).

See also 12, 15.

Uranium 鈾

191. F. HECHT and H. KRAFFT-EBING. Über einen neuen Weg zur gravimetrischen Trennung von vier- und sechswertigen Uran. *Z. anal. Chem.*, 106, 321 (1936).
192. E. KROUPA. Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran. *Mikrochim. Acta*, 3, 306 (1938).
193. E. KROUPA. Mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran. *Mikrochem.*, 27, 1 (1939).

See also 9, 12, 15, 178, 179.

Vanadium 鈮

194. A. JILEK and V. VICOUSKY. Use of hydroxyquinoline, strychnine, and brucine for the gravimetric determination of vanadium, and of quinoline for the separation of vanadium from chromium. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 4, 1 (1932).
195. A. JILEK and V. VICOVSKY. Application of 8-hydroxyquinoline, strychnine, brucine, and quinoline to the separation of vanadium from arsenic. *Chem. Listy.*, 26, 16 (1932). *B.C.A.*, A, 244 (1932).
196. S. L. TZINBERG. Determination of vanadium by means of 8-hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 1, 18 (1933). *B.C.A.*, A, 1193 (1934).
197. R. MONTEQUI and M. GALLEGRO. Combinaciones oxyquinolein-vanádicas. Sus aplicaciones analfticas. *Anal. Fis. Quim.*, 32, 134 (1934).
198. E. B. SANDELL. Determination of chromium, vanadium and molybdenum in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 336 (1936).
199. J. M. BACH. Identificaciôn de pequenas cantidades de vanadio. *Anal. Asoc. Quim. Argentina*, 28, 108 (1940).
200. J. M. BACH and R. A. TRELLES. Nuevo método de determinaciôn cuantitativa del vanadio en aguas. *Anal. Asoc. Quim. Argentina*, 28, 111 (1940).

See also 12, 13.

Zinc 鋅

201. R. BERG. Bestimmung und Trennung des Zinks. *Z. anal. Chem.*, 71, 171 (1927).
202. M. E. STAS. Bepaling van kleine hoeveelheden zinknaast loodzouten. *Pharm. Weekblad*, 68, 93 (1931).
203. W. R. WIGGINS and C. E. WOOD. Note on the determination of zinc in the presence of uranium. *J.S.C.I.*, 53, 254 T (1934).
204. S. L. TZINBERG. Rapid determination of copper in the presence of other metals. *Zavod. Lab.*, 4, 1161 (1935). *C.A.*, 30, 2519 (1936).
205. C. CIMERMAN, D. FRANK and P. WENGER. Microdosage du zinc au moyen de l'o-oxquinoléine. *Arch. Sci. phys. nat.*, 18 (Suppl.), 57 (1936). *Microchem.*, 24, 149 (1938).
206. L. D. RASKIN. Determination of zinc in coloured alloys by means of hydroxyquinoline. *Zavod. Lab.*, 5, 1129 (1936). *B.C.A.*, B, 353 (1937).
207. J. H. HAMENCE. A scheme for the separation and the determination of metallic impurities in foodstuffs. *Analyst*, 62, 18 (1937).
208. C. CIMERMAN and P. WENGER. Micro-séparations du zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine en milieu acétique. Micro-dosage volumétrique du zinc en milieu alcalin. *Arch. Sci. phys. nat.*, 19 (Suppl.), 98 (1937). *Microchem.*, 24, 153 (1938).
209. C. CIMERMAN and P. WENGER. Micro-séparations du zinc par l'o-oxyquinoléine. Zinc:—d'avec calcium, strontium, barium, aluminium, chrome et plomb. *Arch. Sci. phys. nat.*, 19 (Suppl.), 162 (1937). *Mikrochem.*, 24, 162 (1938).
210. ANON. Applications of organic reagents to metallurgical analysis. *Aluminium Non Ferrous Review*, 2, 195, 292 (1937).
211. L. E. KARLSON. Determination of small amounts of zinc. *Zavod. Lab.*, 6, 300 (1937). *B.C.A.*, A1, 476 (1937).
212. E. I. FOGELSON and Z. S. GOLOVLEVA. Determination of zinc in babbitt metals. *Zavod. Lab.*, 7, 857 (1938). *B.C.A.*, B, 159 (1939).
213. C. CIMERMAN and P. WENGER. Étude microanalytique du zinc au moyen de l'o-oxy-quinoléine IV. Micro-séparations. Zinc: d'avec Mn^{++} , Fe^{+++} , Bi^{+++} , Hg^{++} , As^{+++} , As^{++++} , Sb^{+++} , Sb^{++++} , *Mikrochem.*, 27, 76 (1939).
- See also 3, 6, 8, 9, 12, 16, 19, 20, 21, 22, 30, 150.

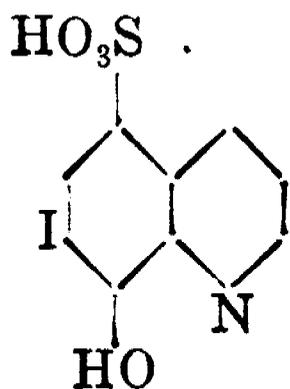
Zirconium 鋯

214. G. BALANESCU. Die quantitative Bestimmung von Zirkon mit o-Oxychinolin. *Z. anal. Chem.*, 101, 101 (1935).

章 XX 高鐵試劑 7-碘-8-羥基喹啉-5-磺酸

7-Iodo-8-Hydroxyquinoline-5-Sulphonic Acid

‘Ferron’



分子量：351.5

爲高鐵用試劑

本試劑乃棕色粉狀物，微溶於水成明亮黃色溶液。當此溶液加於高鐵溶液時則生一種綠色或微綠而藍的顏色，放置時並不消褪，因此可應用於高鐵之偵察或比色測定。低鐵與此試劑不起反應。

在本書前幾版中已知 8-羥基喹啉-5-磺酸自己能生類似顏色。嗣後此點曾報告於文獻⁽⁸⁾。

本試劑係以 0.2% 水溶液應用。使試液變成微酸性，於 50 ml. 中加 0.2 ml. 試劑。在五分鐘以內，顏色達到最深限度，於是可與含有已知數量高鐵之各標準液相比色。本試驗中之溶液酸度必須介於 pH 2—4；在此範圍之任何一邊時則靈敏度減少。在 pH 3 時之靈敏度爲五百萬分溶液之一分高鐵（相當於文獻中所報告的靈敏度之一半左右），而爲比色估計用的方便濃度約爲十萬分之一。

其他成無色離子之金屬不生干涉，多數成有色離子之金屬與此試劑也不起作用，不過它們的顏色能妨碍顏色配比之準確，而且有

時能減小此試劑對於高鐵之靈敏度。此酸(本試劑之高銅鹽)只微溶於水,並且如果高銅離子存在時又有被沉澱之傾向。在其他金屬存在時如欲用此試劑以做高鐵之比色估計,最好先考察一下本試劑與各純鹽之混合物的作用。

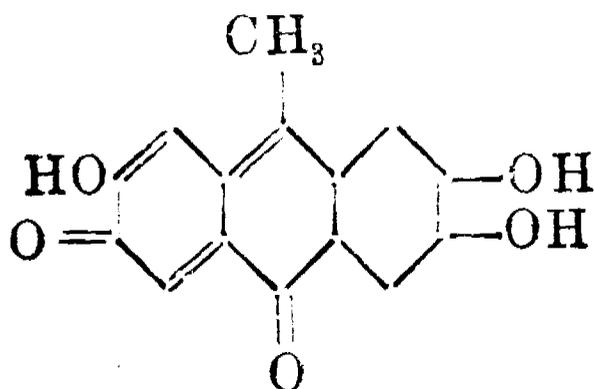
當氟化物存在時,其高鐵複鹽之綠色顯出微黃色彩,此種變化曾被用作氟之比色測定之基礎⁽⁷⁾。

參 考 文 獻

1. J. H. YOE. 7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron. *J.A.C.S.*, 54, 4139 (1932).
2. N. A. CLARK and D. H. SIELING. Determination of iron in humates. Use of iodo-8-hydroxyquinoline-sulfonic acid. *Ind. Eng. Chem., (Anal.)* 8, 256 (1936).
3. J. H. YOE and R. T. HALL. A study of 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of iron. *J.A.C.S.*, 59, 872 (1937).
4. H. W. SWANK and M. G. MELLON. Determination of iron with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. *Ind. Eng. Chem., (Anal.)* 9, 406 (1937).
5. Y. C. YIN. 7-Iodo-8-hydroxyquinoline as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron in biological products. *J. Chinese Chem. Soc.*, 5, 51 (1937).
6. A. THIEL and E. VAN HENGEL. Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie, XVI. Mitteil: Über die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisen. *Ber.*, 70, 2491 (1937).
7. J. J. FAHEY. Colorimetric determination of fluorine with ferron. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 362 (1939).
8. J. MOLLAND. Inner complex salts of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. *J.A.C.S.*, 62, 541 (1940).

章 XXI 9-甲-2:3:7-三羥-6-弗羅音

9-Methyl-2:3:7-Trihydroxy-6-Fluorone



分子量：258

爲銻用試劑

此弗羅音 (fluorone) 乃一種磚紅色粉末，不溶於水，但能溶於鹼液中成洋紅色溶液。此試劑微溶於醇而呈現黃綠色螢光。在分析中應用者乃 0.1% 本試劑之醇溶液，此醇中含有幾 ml. 濃硫酸。

銻之偵察：於含有酒石酸化物之微酸性銻溶液中加入五至十滴本試劑溶液，則依其中銻之濃度而發生紅色沉澱或僅顏色。此色與空白試驗所得之檸檬黃色迥然不同，此法可偵察溶液五百萬分之一分的銻。

在此等情形之下只有少數物質有干涉。低鈦，高銻，低錫，砷，鉍，鉬，低鉻和銻之各鹽生成類似顏色。如果反應係於 pH 4 中施行，錫，砷和鉍不生干涉。鈦和鉻不起反應，如果用過氧化氫將它們氧化爲高價的。銻化合物不生干涉，如果與草酸鈉微熱使還原成低銻狀態。能發生有色溶液之金屬當然妨礙銻之反應。

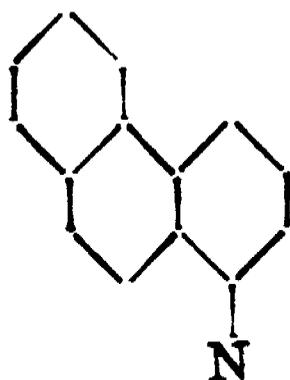
參 考 文 獻

1. R. DUCKERT. Recherches sur les réactifs organiques, susceptibles

- d'applications à l'analyse minérale. I. La 9-méthyl-2-3-7-trioxy-6-fluorone, réactif special des cations de l'antimoine. *Helv. Chim. Acta*, 20, 362 (1937).
2. P. WENGER, R. DUCKERT and C. P. BLANCPAIN. Recherches sur les réactifs organiques, susceptibles d'applications à l'analyse minérale. La méthyl-9-trihydroxy-2-3-7-fluorone-6, réactif spécifique des cations de l'antimoine. *Helv. Chim. Acta*, 20, 1427 (1937).
3. P. WENGER, R. DUCKERT and C. P. BLANCPAIN. La méthyl-9-trihydroxy-2-3-7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine. *Mikrochim. Acta*, 3, 13 (1938).

章 XXII β -萘喹啉或苯駢喹啉

β -Naphthoquinoline
(5:6-Benzquinoline)



分子量：179.2

爲鎘用試劑

本試劑乃一種黃色結晶粉，熔點 93°C ，可溶於各酸及各有機溶劑(醇，苯，乙酮，醚)。本試劑溶液之配法係將 5 g. 此鹽基(即本試劑)於 100 ml. N/1 硫酸中，沖淡至 200 ml.，如有必要則濾過之。當加此試劑於含鎘的溶液中時，則於可溶碘化物之存在中，發生一種黃色結晶沉澱，此複鹽之分子式爲 $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2\text{CdI}_4$ 。各金屬之能與可溶碘化物生沉澱者均有干涉(銅，鉛，銀，銻，汞和鉍)。高錳能使碘化物氧化成碘，但加入足量之亞硫酸則可避免之。

鎘之偵察： 將 5 ml. 10% 碘化鉀溶液加於 10 ml. 本試劑溶液中，再沖淡至 40 ml.。將微酸性試液與此碘化物混合物以等容量相混合，靜置數分鐘。一種黃色之渾濁或真珠光之出現即表示鎘之存在。但因該試劑混合物加於水中不久亦能出現一種真珠光，所以必須同時作一空自試驗。依此反應可使一分的鎘在五十萬分水中偵察出來。

鎘之測定： 此法之準確度依賴沉澱情形而不同⁽³⁾，且因爲其複鹽碘化物，當被氨分解時，形成那鹽基的黏着沉澱有閉塞碘化物之傾向，故苯基三甲銨碘化物 (Phenyltrimethylammonium iodide) (參考章 XXIX 試劑) 似乎是爲鎘用的更好的定量試劑。

於含有硫酸足成酸度 2 N 之鎘溶液中加入 5 g. 酒石酸鈉鉀，少許亞硫酸和約 15 ml. 10% 碘化鉀溶液。於此混合物中再加入本試劑溶液直至每 100 ml. 之總容量中過剩有 5-6 ml.。過一小時後將沉澱濾過於熔玻璃坩堝，並用一種溶液沉滌之，此溶液係含有 4 ml. 10% 碘化鉀，10 ml. 本試劑溶液和幾滴亞硫酸，而沖淡至 100 ml. 者。

於是用氨使此沉澱分解並將所得之碘化物照苯基三甲銨碘化物專門論著中所說方法處理之。

$$1 \text{ ml. M/40 碘酸鉀} = 0,001405 \text{ g. 鎘}$$

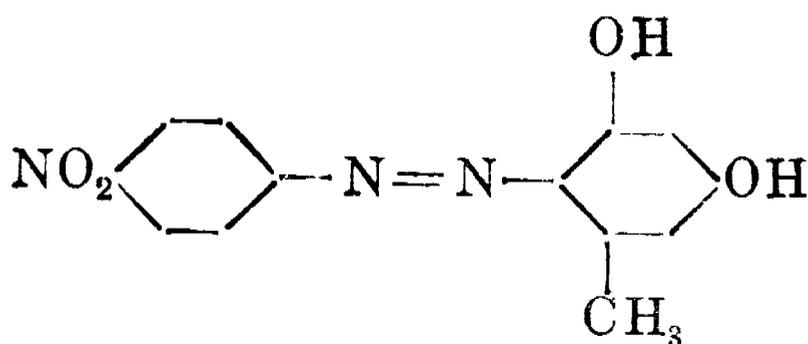
將此酸性溶液與鐵煮沸一小時則有干涉的金屬皆可去掉 候將過剩之鐵和沉澱的金屬濾去以後，則可照上述手續進行。

參 考 文 獻

1. R. BERG and O. WURM. Über die Salze der Halogensäuren des Cadmiums und Wismuts mit organischen Basen und ihre analytische Verwendung. *Ber.*, 60, 1664 (1927).
2. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 7th Edn. (1932), p. 50.
3. A. PASS and A. M. WARD. The determination of cadmium in the presence of zinc, in spelter and in zinc ores. *Analyst*, 58, 667 (1933).
4. F. HECHT and R. REISSNER. Über eine Bestimmung des Wismuts mit Naphthochinolin. *Z. anal. Chem.*, 103, 88 (1935).
5. E. B. SANDELL, D. M. WISHNICK and E. I. WISHNICK. Detection of zinc with β -naphthoquinoline and thiocyanate. *Mikrochim. Aca.* 3, 204 (1938).

章 XXIII p-硝基苯-偶氮-甲苯二酚

p-Nitrobenzene-Azo-Orcinol



分子量：273.1

爲鉍用試劑

本試劑乃一種橘色至紅色粉末，微溶於尋常有機溶劑中。在分析中所用者乃其乙酮中之飽和溶液(0.1%)。

鉍之偵察：於50 ml. 試液中加入五滴本試劑溶液和五滴5N 氫氧化鈉。正結果表現金的棕色，負結果則係純黃色。

用此手續可偵察一百萬分之一濃度的鉍。即用此手續做偵察所需濃度之限度係一分鉍在一百萬分溶液中。

用此技術可在至少一千倍其數量之鋇，鋇，鈣，砷，鉍，釩酸化物，鉬酸化物和鎢酸化物之存在中偵察出鉍。利用過量的氫氧化鈉則可將相似優勢之鋁或錫或鉛之干涉去掉。

於氰化鉀之存在中，則同樣過量之鋅，鎘，銀，汞，鎳或銅不致干涉。如果溶液是用檸檬酸鉀或酒石酸鈉鉀保持着，則在銻，鉍或錳之存在中，鉍仍有正結果。

鎂，鐵，鉻和鈷在同樣過剩中有干涉。

參 考 文 獻

- A. S. KOMAROWSKY and N. S. POLUEKTOFF. Über eine neue Tüpfelreaktion des Berylliums. *Mikrochem.* 14, 315 (1934).

章 XXIV 鎂試劑 I p-硝基萘-偶氮-苯二酚

p-Nitrobenzene-Azo-Resorcinol

‘Magneson I’

鎂試劑 II p-硝基苯-偶氮- α -萘酚

p-Nitrobenzene-Azo- α -Naphthol

‘Magneson II’

和其他各試劑為鎂用者

此處所說各試劑乃各染料，其第一種係於一九二六年提議作為鎂之試劑，嗣後第二種又被發見為同樣之用途，並有較高之靈敏度。因為能與鎂生成特別顏色的這一種反應似乎是一種染料的特性。例如此種染料中的 p-硝基苯胺 (p-nitraniline) 在重氮化後與酚類起雙合作用。此種化合物有些已在本實驗室中製過，並曾嚴格地考察過作為鎂之試劑。茲將這些化合物依其效率之大小順序表列如下，表中所舉顏色乃每百萬分溶液中鎂之濃度二十分所發生者：

與下列化合物起雙合作用	正結果	空 白	百萬分之二十分鎂的靈敏度
α -Naphthol, α -萘酚	明亮藍色	紫色	特優
Salicyl sulphonic acid, 水楊基磺酸	青紫色	水紅色	甚好
1-Naphthol-2-sulphonic acid, 1-萘酚-2-磺酸	明亮藍色	紅紫色	甚好
β -Naphthol, β -萘酚	藍色	水紅色	甚好
1,3-Xylen-4-ol, 1,3-二甲苯-4-酚	藍色	紅色	甚佳
Resorcinol, 苯二酚	藍色	紅青紫色	佳
Phloroglucinol, 間苯三酚	水紅色	黃色	佳
Vanillin, 香莢蘭素	青紫色	水紅色	佳
Phenol, 酚	紅紫色	橘色	佳
Orcinol, 對稱甲苯二酚	淺棕色	黃色	佳

鎂之偵察： 所有各試劑皆以其 0.1% 溶液於 1% 氫氧化鈉中者應用。

於微酸性試液中加入三滴試劑，接加過剩的 5N 氫氧化鈉。各試劑之靈敏度不同，由能偵察五百萬分溶液中之一分鎂(α -萘酚化合物)至偵察一百萬分中之一分(1:3-苯二酚化合物)者皆有。

金屬的干涉： 於一千倍數量的鈣，鋇，鋇，砷，銻(用檸檬酸鈉和空白試驗)，鉛，並在加入足量氰化物之後，銀，銅，鎳，汞和鋅之存在中，用 p-硝基苯偶氮- α -萘酚可偵察出一百萬分之二濃度的鎂。

大量過剩之鐵，鉻和鈷發生顏色，妨礙鎂之試法，同時鉍，錫，鋁，鈦，鎳和鉍有干涉。銨鹽損害各試劑之靈敏度，而且酒石酸化物阻止該反應，但檸檬酸化物或草酸化物則無礙。這個事實可能很容易地作為酒石酸化物之確證試法之基礎。

從上文所講金屬的干涉各點，則知普通最便利的手續，是將從第一組至包括鋅組在內之所有各金屬沉澱，將銨鹽揮發，然後應用鎂之試法於該殘渣。

參 考 文 獻

1. K. SUITZ and K. OKUMA. The detection of magnesium. *J.S.C.I. Japan*, 29, 132 (1926). *C.A.*, 20, 3000 (1926).
2. W. L. RUGH. A sensitive test for magnesium. *J.A.C.S.*, 51, 1456 (1920).
3. E. EEGRIWE. Beiträge zum Nachweis von Magnesium mittels Farbstoffreagenzien. *Z. anal. Chem.*, 76, 354 (1920).
4. I. M. KOLTHOFF. Some colour reactions for magnesium. *Mikrochem. Emich Festschrift*, 180 (1930).
5. E. W. ENGEL. The use of *o-p*-dihydroxyazo-*p*-nitrobenzene as a test for the magnesium ion. *J.A.C.S.*, 52, 1812 (1930).
6. I. STONE. Test papers for detecting magnesium. *Science*, 72, 322 (1930). *B.C.A.*, A, 56 (1931).
7. J. V. DUBSKY and A. OKAC. Detection of magnesium by means of dyes. *Chem. Listy.*, 24, 492 (1930). *B.C.A.*, A, 327 (1931).
8. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*.

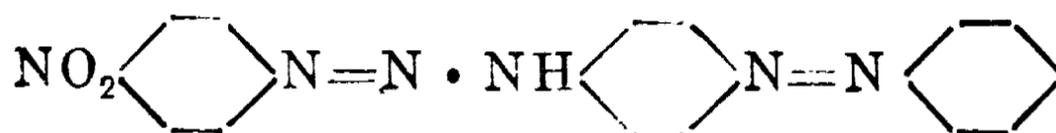
1st Edn. (1931).

9. L. NEWELL, N. R. PIKE and J. B. PICKLEN. Kritische Studien über organische Verbindungen als analytische Reagenzien. IV. Para-Nitrobenzolazo-Resorcin als Reagens für Magnesium. *Z. anorg. Chem.*, **225**, 281 (1935).
10. C. H. GREENE. A system for the qualitative analysis of the alkaline earth and alkali groups. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **8**, 346 (1936).
11. L. KULBERG. Adsorption of *p*-nitrobenzeneazo-*a*-naphthol on magnesium hydroxide. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **8**, 1132 (1938). *B.C.A.*, A11, 257 (1939).
12. I. P. MEHLIG and K. R. JOHNSON. Test for magnesium with *p*-nitrobenzeneazoresorcinol. The effect of diverse ions. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **12**, 30 (1940).

章 XXV 試鎳劑

p-Nitrobenzenediazoaminocazo-benzene

‘Cadion’



分子量：346

爲鎳，鎂，汞和鉍用試劑

本試劑簡名之爲試鎳劑，乃一種紅棕色粉，不溶於水或各酸，微溶於醇，而易溶於鹼的醇液中。此試劑與含有醇之鹽基性鎳溶液相作用則生水紅色，而鎂在同樣情形之下生出藍色。此試劑在酸性高汞溶液中之顏色，當加入過量鹼質時並不改變，仍保留其黃色。此黃色當加入氰化物時則變回到空白試驗之正常“紅紫”(mauve)色。

應用時係以 0.05% 本試劑溶於乙酮中。

鎳之偵察： 於中性或微酸性試液中加入四滴試劑溶液，接加過量的 1N 氫氧化鉀之醇液。溶液中含有少至一萬萬分之一濃度的鎳也呈正反應。

所生之水紅色當加入氰化物時則消褪。

金屬的干涉： 用上述手續，可偵察出鎳於一萬倍其數量之多的鉍，鉛，錫，砷，銻，鋁，鋅，鈣，鋇，銀，鉍或鹼金屬之存在中，不過在這些列舉的各金屬之幾種混合物中作一空白試驗是必要的。但鎂之干涉極甚，故應避免。

鎂之偵察： 於鎂之醋酸溶液中加入四滴試劑溶液，接加過量的

1N 氫氧化鉀。當無其他金屬存在時，於一百萬分之二分的濃度之溶液中生成藍色，而淡至五百萬分之一分的濃度之溶液中，則生成紅紫色。

金屬的干涉： 氰化物之加入可將鋅，鎘，汞，銅及少量鎳之干涉去掉。鉍，鉛，錫和多數深顏色的各離子干涉頗甚，故應分離之。

汞之偵察： 在相似的實驗情況之下，且於氰化物不存在時，二千萬分之一濃度的汞可於溶液中偵出。

金屬的干涉： 利用酒石酸鈉鉀則可於一萬倍之多的鎂或五千倍之多的鎘之存在中將汞偵出。錫在一切濃度時皆有干涉，故應將其去掉。其他各金屬則無顯著之干涉。

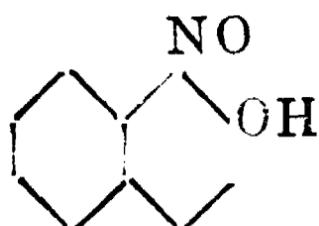
應用於鉍的證實試法： 如於 0.5% 以上的濃度的鉍溶液中加入四滴試劑溶液，接加過量之 1N 氫氧化鉀，則有天藍顏色出現於沉澱之上。如果鉍之濃度較小，則須用較強之氫氧化鉀始有藍色出現。

參 考 文 獻

- 1 F. P. DWYER. A preliminary note on some new sensitive reagents for the detection and estimation of magnesium. *J. Proc. Austral. Chem. Inst.*, 3, 184 (1936).
2. F. P. DWYER. A sensitive spot test for cadmium. *J. Proc. Austral. Chem. Inst.*, 4, 26 (1937).

章 XXVI α 亞硝基- β -萘酚

α -Nitroso- β -Naphthol



分子量：173.2

爲鈷，鐵和銅用試劑

本試劑乃一種棕色粉末，熔點爲 109°C ，不溶於水，但溶於醇，醋酸和苯。爲偵察各金屬所用者係其在 50% 醋酸中之飽和溶液。此溶液之最好配法係將 10 g. 此固體溶於 500 ml. 之沖淡過的醋酸中，同時加熱以助其溶解。當溶液冷卻時，濾過之使與過剩之試劑分開。

如加過量之本試劑於鈷，銅，鈮或高鐵各鹽之中性或微酸性溶液中時能使此等金屬完全沉澱。錫，銀，鉻，鈾及鈹也生沉澱，但非完全，而汞，鉛，鎘，砷，銻，鋁，鉍，錳，鎳，鈣，鎂和鹼金屬却留於溶液中。

用痕點反應之鈷之偵察^(8,17,18)：將中性或微酸性之試液滴於一濾紙上，繼將本試劑溶液(1 g. 試劑溶於 50 ml. 醋酸之曾經沖淡至 100 ml. 者)一滴落於試液痕點上，若痕點現出棕色即表示鈷之存在。此法能偵察出一百萬分之一的鈷。修改之各法則可用以偵察於鐵，銅和鈾存在中之鈷⁽¹⁸⁾。

鈷，鐵和銅之測定：利用尋常各組金屬反應，先使溶液中之金屬(用其氯化物更佳)與其他各金屬之能與本試劑生沉澱者分開。俟溶液中不含此等其他金屬時，然後沖淡之使在每 50 ml. 溶液中該

金屬之存在不超過 0.1 g.。用氨中和此溶液，然後用鹽酸使成微酸性。加熱至沸後，為每 0.1 g. 鈷(或另一金屬)加入 100 ml. 試劑溶液，並繼續攪拌加熱數分鐘。將熱溶液靜置二小時，然後將沉澱濾過，用水洗滌之，乾燥之，並燒灼之。

鈷之複鹽可依下列三種方法燒灼之：

- (甲) 在氫之氣流中， 作為鈷秤之。
- (乙) 在二氧化碳之氣流中， 作為氧化鈷秤之。
- (丙) 在空氣或氧之氣流中， 作為四氧化三鈷秤之。

而以丙法為最可推薦。

銅之複鹽在做開的坩堝中燒灼之，而作為氧化銅秤之；而鐵之複鹽，則同樣處理之而作為三氧化二鐵秤之。

各沉澱含有過量之本試劑，超過與該金屬化合所需之數量，因此其成分不能一定，而且秤之不能得準確的定量結果。據云從高鈷鹽和本試劑所成的複鹽却有一定成分^(14,31)。由於各複鹽之體積非常鉅大，故為每一測定要用多於 0.1 至 1.2 g. 之金屬是不相宜的。

鐵和鈷可以一同沉澱，燒灼並秤之，然後可將鐵於另一樣品中用氨使生沉澱以測定之。

參 考 文 獻

1. M. ILINSKY. Über die Nitrosonaphtole und einige Derivate derselben. *Ber.*, 17, 2592 (1884).
2. M. ILINSKY and G. VON KNORRE. Über eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Aluminium. *Z. anal. Chem.*, 25, 406 (1886). *Ber.*, 18, 2728 (1885). *Chem. Ztg.*, 9, 1814 (1885).
3. M. ILINSKY and G. VON KNORRE. Über eine neue Trennung von Nickel. *Z. anal. Chem.*, 24, 595 (1885). *Ber.*, 18, 699 (1885). *Chem. Ztg.*, 9, 677 (1885).
4. G. VON KNORRE. Über die Verwendbarkeit des Nitroso- β -naph-tols in der quantitativen Analyse. *Ber.*, 20, 283 (1887).
5. M. SCHLEIER. Zur Anwendung des Nitroso-naph-tols in der

- quantitativen Analyse. *Chem. Ztg.*, 16, 420 (1892).
6. G. VON KNORRE. Über die Verwendung von Nitroso- β -naphthol in der quantitative Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt. *Z. angew. Chem.*, 6, 264 (1893).
 7. M. ILINSKY. Zum Nachweis von Kobalt nach der Nitroso- β -naphthol-Methode. *Chem. Ztg.*, 19, 1421 (1895).
 8. R. BURGESS. Anwendung des Nitroso- β -naphthols in der anorganischen Analyse. *Z. angew. Chem.*, 9, 596 (1896).
 9. A. JOLLES. Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Eisen im Harne. *Z. anal. Chem.*, 36, 149 (1897).
 10. G. VON KNORRE. Über die Verwendung des Nitroso-naphthols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon. *Z. angew. Chem.*, 17, 641 and 676 (1904).
 11. R. L. HALLETT. Determination of nickel and cobalt. *Eng. and Min. J.*, 95, 857 (1913).
 12. M. WUNDER and B. THURINGER. Bestimmung des Palladiums mit α -Nitroso- β -naphthol und Trennung desselben von Kupfer und Eisen. *Z. anal. Chem.*, 52, 737 (1913).
 13. W. SCHMIDT. α -Nitroso- β -naphthol als Fällungsmittel von Palladium. *Z. anorg. Chem.*, 80, 335 (1913).
 14. F. W. ATACK. An improved method for the detection of cobalt by means of α -nitroso- β -naphthol. *J.S.C.I.*, 34, 641 (1915).
 15. E. G. JONES. A method for the colorimetric estimation of cobalt. *Analyst*, 43, 317 (1918).
 16. C. BRENNER. Beitrag zur Theorie der Farblacke. *Helv. Chim. Acta*, 3, 90 (1920).
 17. F. FEIGL and R. STERN. Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen in der qualitativen Analyse. *Z. anal. Chem.*, 60, 31 (1921).
 18. W. W. SCOTT. *Standard Methods of Chemical Analysis*. 3rd Edn. (1922), Vol. I, p. 169.
 19. A. EDER. Zur Bestimmung des Kobalts im Stahl. *Chem. Ztg.*, 46, 430 (1922).
 20. O. HACKL. Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Nickel und Kobalt in Silicatgesteinen. *Chem. Ztg.*, 46, 385 (1922).
 21. I. BELLUCCI and G. SAVOIA. Empfindlicher Nachweis vor Zirkon in Gegenwart von Titan. *Atti I. Congr. naz. Chim. pur appl.*, 483 (1923). *C.Z.* (i) 2531 (1924).
 22. L. BERTIAUX. Aluminium industriel. *Ann. Chim. Analyt.*, 6, 4 (1924). *Bull. Soc. Chim.*, 35, 64 (1924). *Chim. et Ind.*, 11, 40 (1924).
 23. F. STEIDLER. Ueber mikrochemische Reaktionen des Zirkoniums und einiger verwandter Elemente. *Mikrochem.*, 2, 131 (1924).
 24. W. SINGLETON. The detection and estimation of the platinum

- metals. *Ind. Chem.*, 3, 121 (1927).
25. J. E. CLENNEL. Determination of cobalt by the nitroso- β -naphthol method. *Min. Mag.*, 36, 270 (1927).
 26. J. PAPISH and L. C. HOAG. Quantitative separation of ferric iron from gallium by means of α -nitroso- β -naphthol. *J.A.C.S.*, 50, 2118 (1928).
 27. P. AGOSTINI. Metodo rapido di ricerca degli elementi del II^o-IV^o gruppo mediante l' uso di alcuni reattivi organici. *Ann. Chim. Appl.*, 19, 164 (1929).
 28. W. BOTTGER. Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen. *Mikrochem. Emich Festschrift*, 28 (1930).
 29. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931), p. 191.
 30. J. I. HOFFMAN. A method for the determination of cobalt in magnet and high speed tool steels. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 8, 659 (1932).
 31. C. MAYR and F. FEIGL. Bestimmung und Trennung des Kobalts als Kobaltnitrosonaphtholverbindung. *Z. anal. Chem.*, 90, 15 (1932).
 32. T. B. SMITH. An improved qualitative separation of the iron group in the presence of phosphate. *J.C.S.*, 253 (1933).
 33. BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Nickel anodes for electroplating. Determination of cobalt. *B.S.*, No. 558 (1934).
 34. L. LEHRMAN, H. WEISBERG and E. A. KABAT. Organic reagents in qualitative analysis. II. The analysis of the common metals of the ammonium sulphide group. *J.A.C.S.*, 56, 1836 (1934).
 35. E. N. DEUTSCHMAN. Détermination des petites quantités de nickel et de cobalt dans les mines de fer. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 8, 1096 (1935).
 36. A. CRAIG and L. CULDRÖFF. Modified method for the determination of cobalt in ores by the use of α -nitroso- β -naphthol. *Chemist Analyst*, 24, No. 4, 10 (1935).
 37. L. PHILIPPOT. Dosage du cobalt au moyen du nitroso- β -naphthol. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 44, 140 (1935).
 38. J. V. DUBSKY and A. LANGER. Organic reagents in analytical chemistry. *Chem. Obzor.*, 12, 8 (1937). *B.C.A.*, A1, 533 (1937).
 39. T. A. THOMSON. Coloroscopic investigations. *Mikrochem.*, 21, 209 (1937).
 40. F. M. SCHEMJAHKIN and A. N. BELOKON. Drop reactions of vanadates and molybdates with 1-nitroso- β -naphthol. *Compt. rend. Acad. Sci (U.S.S.R.)*, 18, 277 (1938). *B.C.A.*, A1, 327 (1938).
 41. F. HECHT and F. KORKISCH. Mikrogravimetrische Kobaltbestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol. *Mikrochim. Acta*, 3, 313

- (1938).
42. I. M. KOLTHOFF and A. LANGER. Amperometric titrations. V. Titration of cobalt with α -nitroso- β -naphthol. *J.A.C.S.*, **62**, 3172 (1940).
 43. K. TANI, H. HOSIMIVA and T. IKEDA. Importance of hydrogen ion concentration for the estimation of metals by the use of α -nitroso- β -naphthol for Co, Cu, Fe, V, Pd, U; molybdic acid for Ca; picrolonic acid for Ca, Pb, Th; and zinc uranyl acetate for Na. *J. Chem. Soc. Japan*, **61**, 269 (1940). *C.A.*, **34**, 4687 (1940).
 44. I. A. BLACK. Colorimetric determination of traces of cobalt in soil. *Soil Sci.*, **51**, 387 (1941).
 45. L. WALDBAUER and N. M. WARD. Determination of cobalt and manganese by photometric methods. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **14**, 727 (1943).

鐵之偵察和測定： 本試劑與低鐵鹽(利用脛氨各鹽易使高鐵之還原成功)溶液，緩衝之至 pH 8—10，則生一種強烈綠色，顏色深度與鐵含量成比例。雖然要得到所需要的鹽基度可用氫氧化銨，而所用之緩衝劑⁽¹⁵⁾乃醋酸鈉。

Sideris 所報告的靈敏度是五百萬分之一的鐵濃度。

其詳細手續如下：於 10 ml. 中性溶液中加入 1 ml. 硫酸脛氨溶液(10% 重量/容量於水中)，1 ml. 試劑溶液(0.5% 在 70 ml. 水及 30 ml. 乙酮之混物中)和 2 ml. 醋酸鈉溶液(54% 重量/容量於水中)。

沖淡至 15 ml.，靜置二十分鐘或更久，於是與同時製備的各標準相比色，或在光電比色計中讀出刻度而測定之。

鈷之測定： 因為最近發現鈷與“叢林地病”(“bush sickness”)以及牛羊等疾病有關，所以近年來有許多人，尤其是新西蘭的化學家，注意到植物中及土壤中少量鈷之測定。

許多方法曾經試過，並且與此等問題有關的化學，應參考原來文獻。

在有機物質被破壞之後要測定鈷之手續如下：

於 5 ml. 中性試液中加入 1 g. 醋酸鈉和 1 ml. 試劑溶液。微微煮沸二分鐘，慢慢加入 1 ml. 硝酸(比重 1.42)，並再煮沸一分鐘。用水沖淡至 10 ml.，必要時濾過之，再與同時製備的各標準相比色，或在 Lovibond 比色計中讀出記錄並用校正表以校對之。

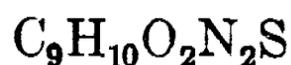
參 考 文 獻

1. H. S. VAN KLOOSTER. A new reagent for the detection of cobalt. *J.A.C.S.*, 43, 746 (1921).
2. F. J. STARE and C. A. ELVEHJEM. Cobalt in animal nutrition. *J. Biol. Chem.*, 99, 473 (1932).

3.). B. KIDSON, H. O. ASKDW and J. K. DIXON. Colorimetric determination of cobalt in soils and animal organs. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 18, 601 (1936).
4. J. W. H. LUGG and S. W. JOSLAND. Colorimetric determination of cobalt by nitroso-R-salt. *Austral. J. Exp. Biol.*, 14, 319 319 (1936). *B.C.A. A1*, 150 (1937).
5. C. P. SIDERIS. Colorimetric microdetermination of cobalt and potassium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 145 (1937).
6. K. J. MCNAUGHT. Cobalt content of Limonites used in the treatment of bush sickness. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 18, 655 (1937).
7. E. B. KIDSON. Cobalt status of New Zealand soils. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 18, 694 (1937).
8. K. J. MCNAUGHT. The determination of cobalt in animal tissues. *Analyst*, 64, 23 (1939).
9. B. AHMAD and E. V. MCCOLLUM. Cobalt content of some food materials from different parts of the United States. *Amer. J. Hyg., (A)*, 29, 25 (1939). *Analyst*, 64, 287 (1939).
10. A. M. M. DAVIDSON and R. L. MITCHELL. The determination of cobalt and chromium in soils. *J.S.C.I.*, 59, 232 T (1940).
11. N. D. SYLVESTER and L. H. LAMPITT. The determination of cobalt in foods. *J.S.C.I.*, 59, 57T (1940).
12. E. B. KIDSON and H. O. ASKEW. Critical examination of the nitroso-R-salt method for determination of cobalt in pastures. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 21, 178 (1940).
13. H. R. MARSTON and D. W. DDWEY. The estimation of cobalt in plant and animal tissues. *Austral. J. Exp. Biol.*, 18, 343 (1941). *C.A.*, 3557 (1941).
14. K. J. MCNAUGHT. The determination of cobalt in animal tissues: modification of the method. *Analyst*, 67, 97 (1942).
15. C. P. SIDERIS. Colorimetric microdetermination of iron. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 756 (1942).
16. C. P. SIDERIS. Adaptation of an indirect method for potassium to the photoelectric colorimeter. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 821 (1942).

章 XXVIII 苯基(代)磺脲基乙酸

Phenylthiohydantoic Acid



分子量：210.2

爲鈷和銻用試劑

本試劑乃一種白色結晶物，熔點約 157°C ，可溶於熱水及熱醇中。從一稀溶液含有檸檬酸並加氨使成鹽基性者，鈷被定量地沉澱而成葉狀之微紅棕色複鹽，易於用抽氣法濾過，燒灼之則變爲不純的四氧化三鈷。

此試劑可使鈷從鎳溶液中分出，但一部分的鎳總不免共同沉澱。

鈷之定量測定： 於含有不超過 25 mg. 鈷之 400 ml. 溶液中，加入 7 g. 檸檬酸，繼加足量之氨溶液使此液對酚酞具有鹽基性。

將溶有約 0.8 g. 試劑之 30 ml. 熱醇加入，同時攪拌，並將全部煮沸少頃。當沉澱完全時，上層澄液可仍係紅色，但此色於過濾時即貼附於沉澱表面上。

我們用以估計此沉澱的方法係將此沉澱與濃硫酸及過氧化氫加熱，作爲硫酸亞鈷 CoSO_4 稱之，此化合物中含 38.03% 之鈷。

如此應用本試劑可將鈷完全從錳分離，並依 Willard 和 Hall⁽²⁾ 之意見，也可與砷，鋅，鈦，鈾，釩，鎢，鉬，鋁，鉻，鈣及鎂於一次沉澱中完全分離。但是在我們的經驗中，與鋅之分離至少需要兩次沉澱。

銻之分離： Lassieur⁽³⁾ 用此試劑在醋酸溶液中將銻與砷分離，其複鹽在乾燥器中經乾燥之後含有 18.7% 銻。

其他金屬在醋酸溶液中生沉澱者有銅,鉛,汞,鎳及鉍。

參 考 文 獻

1. M. POZZI-ESCOT. Nouvelle réaction caractéristique du cobalt. *Ann. Chim. Analyt.*, 10, 147 (1905).
2. H. H. WILLARD and D. HALL. The separation of cobalt by means of phenyl thiohydantoic acid. *J.A.C.S.*, 44, 2219, 2226 and 2237 (1922).
3. A. LASSIEUR. Dosage de l'antimoine au moyen de l'acid phenylthiohydantoïque. *Compt. rend.*, 176, 1221 (1923).
4. V. COVELIER. Phenylthiohydantoic acid for determination and separation of cobalt. *Natuurwetensch. Tyds.*, 11, 131 (1929). *B.C.A.*, A, 1414 (1920).
5. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932) p. 61.

章 XXIX 苯基三甲銨碘化物

Phenyltrimethylammonium Iodide



分子量：263.1

爲鎘用試劑

本試劑乃一白色或淺黃色結晶化合物，可溶於水或醇中，也可溶於苯及氯仿中，惟溶度較小。它可用爲試鎘之靈敏劑，爲該用途所用者係 2.5% 水溶液。於碘化鉀之存在中，本試劑與鎘作用生成一種白色結晶沉澱。此沉澱之分子式爲 $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{CdI}_4$ ，爲針形結晶體。

鎘之偵察： 於 10 ml. 之中性或微酸性溶液中加入 5 ml. 10% 碘化鉀溶液及 5 ml. 本試劑溶液。當能與可溶碘化物生沉澱之金屬(銅，鉛，銀，銻，汞和鉍)不存在時，則白色結晶沉澱即表示有鎘。當只有痕迹之鎘存在時，欲使沉澱易於發生或必須接觸管壁。用此方法可在水中察出四萬分之一的鎘。在此實驗之各情況中，以下各離子不受本試劑之影響：低錫，低砷，高鉻，鋁，低鐵，低錳，鎳，鈷，鋅，鈣，鋇，鋇及鎂。高鐵能使碘化物氧化成碘，但加入足量之亞硫酸即可避免。

鎘之測定⁽¹⁾： 使溶液相當於 2N 硫酸，將該溶液與金屬鐵加熱至恰在沸點以下，於是將第二組中其他各金屬去掉。俟一小時後將金屬沉澱濾過於熔玻璃坩堝上，而於濾液及洗液中加入幾滴亞硫酸溶液，5 g. 酒石酸鈉鉀，3 g. 碘化鉀和 30 ml. 本試劑溶液。靜置六小時後，將鎘複鹽的結晶濾過於第四號的熔玻璃坩堝上，並用特配

溶液洗滌多次,每次用 5 ml.。此特配溶液含有 1 g. 碘化鉀和 1 g. 本試劑於 200 ml. 水中。將沉澱在熔坡坩堝中溶於約 20 ml. 8N 氨溶液中,並將其溶液抽出,接受於適當器皿中。將此濾液和各洗液移於燒瓶中,再用 M/40 碘酸鉀滴定之如下: 中和其氨性溶液,加入等容量之 2N 鹽酸,繼加 5 ml. 10% 氰化鉀,最後加澱粉溶液。於是將碘酸化物流入,直至其初生藍色變為青紫色,最後變為無色。

1 ml. M/40 碘酸鉀 = 0.001405 g. 鎘

於 1 g. 之多的鋅之存在中,高至 50 mg. 之鎘可用此法測定之。如果鉛,銅,錫,鉍,銻,和砷也存在時,則可利用上述之金屬鐵以除去之。

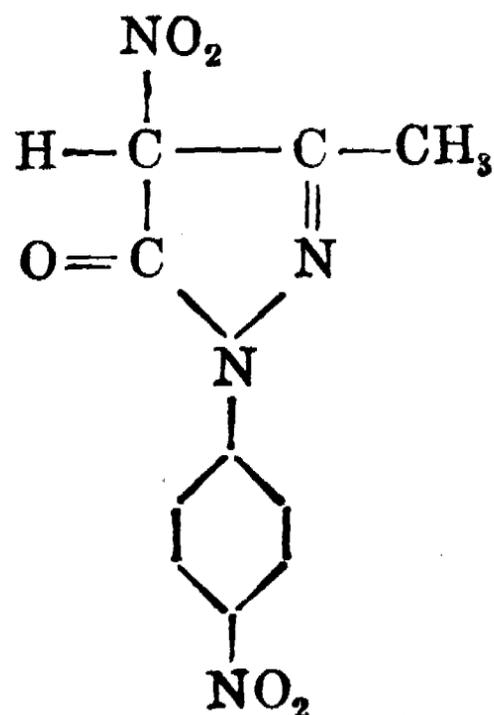
參 考 文 獻

1. A. PASS and A. M. WARD. The determination of cadmium in the presence of zinc, is spelter and in zinc ores. *Analyst*, 58, 667 (1933).
2. T. KIBA. The potentiometric titration of organic precipitates. V. Estimation of cadmium precipitated as allyl iodide hexamine and phenyltrimethylammonium iodide complexes. *J. Chem. Soc. Japan*, 59, 583 (1938). C.A., 5726 (1938).

章 XXX 匹克洛尼酸

Picrolonic Acid

(1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-pyrazolone-5)



分子量：264.2

爲銅,鉛,鈣和鈦用試劑

本試劑乃一種黃色結晶粉,熔於 125°C 而有分解。不溶於醇中及水中成一清朗黃色溶液,曾用以鑑定各有機鹽基,也曾用作偵察銅,鉛,鈣和鈦之試劑。與鈣作用所成之匹克洛尼酸化物(picrolonate)之成分爲 $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 如能仔細地乾燥後稱之,則可得與此分子式符合之結果。鈣組之其他金屬與本試劑作用生成比鈣鹽更可溶的結晶沉澱,但是據說鈣組元素之匹克洛尼酸化物很有沾染鈣沉澱之可能⁽⁸⁾。

匹克洛尼酸化鉛在中性溶液中定量地發生沉澱,其子式則爲 $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。

銅,鉛,鈣和鈦之偵察: 於 10 ml. 中性的試液中加入等容量之

本試劑溶液(每坩含 2.5 g.)。銅,鉛,鈣和鈦之每一金屬皆能發生黃色沉澱或渾濁。如果濃度稍低,鈣的和鉛的匹克洛尼酸化物不能立刻出現,而且如果濃度甚小,則溶液可保持清朗達數小時之久。攪拌可使沉澱加速。

此等反應之靈敏度大致如下:

鈣	一百萬分之一
鉛	五十萬分之一
鈦	五十萬分之一
銅	三十萬分之一

各有機鹽基之鑑定: 尋常方法係將其鹽基溶於醇中,並加入適量的本試劑之醇溶液。將沉澱的鹽濾出,並使重行結晶。各匹克洛尼酸化物乃可以結晶甚佳之物質,而且有固定的熔點。

一個有價值的方法可將苦味酸化物(picrate)變為匹克洛尼酸化物(picrolonate)者曾經發表⁽⁴⁾。

鈣之測定: (甲)測重法——所用溶液應對石蕊是中性,且應不含其他能與本試劑生成沉澱之金屬。鎂和鹼金屬可存在,其數量雖比鈣量十倍之多亦不致影響結果之準確。要生沉澱之鈣應當不超過 0.1 g., 而且為此量之鈣應用 2 g. 本試劑先溶於 750 ml. 熱水中,然後加入於鈣鹽之熱溶液中。

其沉澱最初是羊毛狀的,但嗣後變成結晶的。靜置數小時(過夜更佳),將沉澱濾過於已經秤好的第三號熔玻璃坩堝上,用少許水洗滌之,並使沉澱經過濾過唧筒(filter pump)上用抽氣法乾燥之至恆重量。其匹克洛尼酸可於兩小時內乾涸,而為工作準確起見,須將所抽空氣先經棉毛栓(Cotton wool plug)濾過之才好。

$$\text{沉澱之重量} \times 0.05642 = \text{鈣之重量}$$

用以上手續可使鈣與鎂相分離,只要鎂之濃度不超過鈣之十倍。

鎂則可於其濾液中估計之，其法即先加入頗多之醇，然後照普通辦法加磷酸鈉和氨。沉澱中含有少量之匹克洛尼酸化物，但於燒灼後即消失。此法可用以估計水之硬度⁽²⁾。

(乙)比色法——為測定鈣之一種敏捷比色法曾經發表過⁽⁵⁾。將匹克洛尼酸鈣之沉澱濾出，利用醚將黏附的液體洗去。然後將此鈣鹽溶於熱水中，並加 1 ml. 溴之飽和水溶液(為每 50 ml. 鈣鹽溶液用)。將此混合物加熱十分鐘，加入 10 ml. 醇，然後冷卻之。再加入 2 ml. 2N 氫氧化鈉，結果則得一種粉紅色溶液，將此粉紅色液在比色計中與各已知數量之匹克洛尼酸化物溶液相比較。

鉛之測定⁽⁶⁾：取含有 0.1 g. 鉛之溶液，應為中性的，並應不含痕跡以上的鹼金屬鹽或銨鹽。將每呎含有 2.5 g. 之本試劑溶劑在沸點時加入，且緩緩地加入，則發生易於濾過的結晶沉澱。所用試劑溶液之總量為 150 ml.。於冰中冷卻至約零度後，將沉澱濾於第三號之熔玻坩堝上，用少量冰冷水洗滌之，並於 130°—140° C 乾燥之。

$$\text{沉澱之重量} \times 0.2725 = \text{鉛之重量}$$

鈦之測定⁽¹⁰⁾：曾經有人說過用本試劑做鈦之定量估計方法。所用沉澱手續必須在正沸溶液中執行，但是即使如此，那匹克洛尼酸鈦乃一具有膠狀性的物質，而且難於濾過。此法與現有其他方法比較並無優點，而同時其用處更有限制。

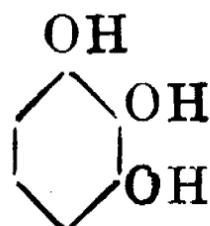
參 考 文 獻

1. J. KISSER. Über die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure zum mikro- und histochemischen Nachweis des Calciums. *Mikrochem.*, 1, 25 (1925).
2. R. DWORZAK and W. REICH-ROHRWIG. Die quantitative Bestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure. *Z. anal. Chem.*, 86, 98 (1931).
3. P. L. ROBINSON and W. E. SCOTT. Die Pikrolonate der Erdalkalimetalle. *Z. anal. Chem.*, 88, 417 (19:2).
4. L. KLEIN and J. F. WILKINSON. A new method of preparing a

- picrolonate from a picrate as a means of identification. *Analyst*, 57, 27 (1932).
5. F. ALTEN, H. WEILAND and E. KNIPPENBERG. Kolorimetrische Calciumbestimmung über das Pikrolonat. *Biochem. Z.*, 265, 85 (1923).
 6. F. HECHT, W. REICH-ROHRWIG and H. BRANTNER. Die quantitative Bestimmung des Bleis mit Pikrolonsäure. *Z. anal. Chem.*, 95, 152 (1933).
 7. Y. VOLMAR and M. LEBER. L'acide picrolonique, réactif des métaux alcalins. *J. Pharm. Chim.*, 17, 366 (1933).
 8. A. BOLLIGER. The volumetric microdetermination of calcium with methylene blue following its precipitation as calcium picrolonate. *Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, 13, 75 (1935). C.A. 7857 (1935). ..
 9. A. BOLLIGER. The volumetric microdetermination of magnesium with methylene blue following its precipitation as magnesium picrolonate. *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, 69, 68 (1935).
 10. F. HECHT and W. EHRMANN. Die quantitative Bestimmung des Thoriums mit Pikrolonsäure. *Z. anal. Chem.*, 100, 87 (1935).
 11. C. MAHR and A. OHLE. Die Bestimmung des Bleis in Gegenwart anderer Metalle. *Z. anorg. Chem.*, 234, 224 (1937).
 12. R. FISCHER. Über den Nachweis von Ammoniak, Calcium und Strontium mit organischen Nitroverbindungen. *Mikrochem.*, 27, 67 (1939).
 13. R. NORDBO. Bestimmung der Calciumionenkonzentration im Ultrafiltrat von biologischen Flüssigkeiten. *Biochem. Z.*, 301, 58 (1939).

章 XXXI 沒食子酚

Pyrogallol



分子量：126.1

爲銻, 鉍, 鈦, 銅, 鐵其他各金屬和碘酸化物用試劑

沒食子酚乃一白色結晶化合物, 熔點 133°C , 易溶於水及多數有機溶劑。

銻之偵察: 銻在稀酸溶液中生成不溶的沒食子酚化物 (pyrogallate), 可作爲銻之當選 (selective) 試法。此沉澱係結晶性, 且可作偵察銻之用, 其法係將酸性試劑滴於顯微鏡玻片上, 再緩緩加上本試劑之水溶液。銻化合物之特殊晶體可於顯微鏡上觀察之。

鉍之測定: 用稀硝酸使鉍溶液成爲酸性後, 煮沸之, 加入本試劑之水溶液至微過量 (爲每 0.1 g. 鉍約需 0.07 g. 試劑), 繼加氨溶液直至混合液 (200 ml.) 對石蕊成鹽基性。再加稀硝酸直至溶液對石蕊恰成酸性。讓其黃色粒狀沉澱沉下後, 然後濾過於秤好重量的 Gooch 坩堝中, 再用 1% 硝酸和水洗滌之。在 110°C 中乾燥二十分鐘, 然後將坩堝冷卻秤之, 此乾燥沉澱中含有 62.95% 鉍。

Feigl 和 Ordelt⁽⁷⁾ 用此法將鉍從鉛分離, 使鉛於濾液中以硫化物沉澱, 濾過並氧化之使成硫酸化物。

鉬之偵察與測定: 當加本試劑之水溶液於鉬酸化物之中性溶液中時, 則有櫻桃紅色發生。爲鉬之比色測定用, 將中性試液稀釋至

每 100 ml. 含 5—10 mg. 之濃度。

於 10 ml. 此溶液中加入 10 ml. 之 1% 本試劑在 2% 醋酸中的溶液，並加入 10 ml. N/5 醋酸鈉溶液。將所生顏色與用同樣方法配成的各標準比較之。

鐵之偵察⁽¹⁸⁾：所引文獻是說如於含有鐵酸鈉的溶液中加入一滴鹽酸，繼加一滴濃的本試劑水溶液，則有藍色發生，即使鐵之濃度小至每 ml. 僅含 0.01 mg.。

銦 (Rh) 和銱 (Ir) 不生干涉，但鈀 (Pd) 和鉑生成棕色，而金生紫色。

鈦之偵察：所用試劑是 2% 溶液在飽和的亞硫酸鈉水溶液中。加一滴此劑於試液中，若溶液中含鈦之濃度在一千萬分之一以上，則可由黃色或橘色發生。

鐵之偵察和測定：該試劑，依上述方法用之，與鐵溶液作用當中性時發生青紫色。此反應之靈敏度為五百萬分之一濃度的鐵。所生顏色與存在的鐵成比例，因此可將試液與新配的各標準相比較。

當使該溶液成微氨性時，藍色變為紅色。

銅之偵察：該試劑如依上法用之在中性溶液中則生紅色。其靈敏度可在溶液中偵察出一百萬分之一濃度的銅。

其他金屬之分離和測定：本試劑(以 5% 水溶液應用)可使鈷 (Cb) 和鉭 (Ta) 在約 N/1 鹽酸中與鋳及鈦相分離。

鈷與在鹽基性之亞硫酸鈉水溶液中之本試劑，相作用則發生黃色，但在酸性溶液中則否。鉭之情況却與鈷恰好相反。此等事實儘可利用作為鈷及鉭的比色測定之基礎。

本試劑能阻止三氫氧化鋁之沉澱而從鋁鹽析出相當數量之酸，如方程式 $Al^{+++} + C_6H_5(OH)_3 = 3H^+ + C_6H_5O_3Al$ 所示。

於加入 3% 試劑水溶液後，用電量 (electrometric) 滴定法滴定

所產生之游離酸，則可測定鋁。

碘酸化物之偵察：本試劑之酸性溶液與碘酸化物相作用發生紅色。根據 Gottlieb⁽²¹⁾所言，在下列諸酸根之存在時，仍可如此偵察碘酸化物——過氯酸化物，磺硫酸化物，溴酸化物，矽氟化物，過錳酸化物，或溴化物。

但是，碘化物和鉻酸化物則有干涉。

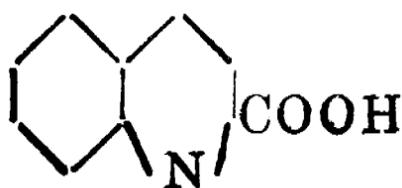
參 考 文 獻

1. M. ALIAMEY. Note sur un nouveau réactif des sels de cuivre. *Bull. Soc. chim.*, 47, 754 (1887).
2. J. MOIR. Some new methods of testing for molybdenum. *J. Chem. Met. Soc. S. Africa*, 16, 191 (1916).
3. H. I. COLE. The detection of gold by means of stannous chloride-pyrogallol viscose-silk fibers. *Phillipine J. Sci.*, 21, 361 (1922).
4. F. FEIGL. Nachweis von Antimon mit Pyrogallol. *Mikrochem.*, 1, (4 (1923).
5. F. FEIGL. Nachweis von Wismuth mit Pyrogallol. *Mikrochem.*, 2, 187 (1924).
6. F. FEIGL. Über ein neues Spezialreagens und eine neue Bestimmungsmethode für Antimon. *Z. anal. Chem.*, 64, 41 (1924).
7. F. FEIGL and H. ORDELT. Über die Verwendung von Pyrogallol zur gravimetrischen Bestimmung von Wismuth und zu seiner Trennung von Blei. *Z. anal. Chem.*, 65, 448 (1925).
8. R. STREBINGER and E. FLASCHNER. Die mikroanalytische Bestimmung des Wismuts. *Mikrochem.*, 5, 12 (1927).
9. P. AGOSTINI. Metodo rapido di ricerca degli elementi del II-IV gruppo mediante l'uso di alcuni reattivi organici. *Ann. Chim. Appl.*, 19, 164 (1929).
10. A. MARTINI. Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. *Mikrochem.*, 7, 231 (1929).
11. M. TEITELBAUM. Beiträge zur colorimetrischen Mikrobestimmung. Bestimmung von Wismut, Aluminium und Zink. *Z. anal. Chem.*, 82, 366 (1930).
12. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932), p. 45.
13. F. M. SHEMYAKIN. Über Farbenreaktionen der seltenen Erden mit Pyrogallol. *Z. anorg. Chem.*, 217, 272 (1934).
14. I. M. KOREMAN. Über einige Mikroreaktionen. *Mikrochem.*, 21,

- 17 (1936).
15. R. N. COSTEANU. Nachweis und Bestimmung von Gold mit Hilfe von mit reduzierenden Substanzen getränkten Filtrierpapier. *Z. anal. Chem.*, **104**, 351 (1936).
 16. E. A. OSTROUMOW. Zur Frage der Trennung des Wismuts von Blei und Kupfer. *Z. anal. Chem.*, **106**, 36 (1936).
 17. M. S. PLATONOV, N. F. KRIVOSHLIKOV and A. A. MARKAEV. Qualitative reactions for niobium and tantalum. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **6A**, 1815 (1936). *B.C.A.*, **A1**, 265 (1937).
 18. S. O. THOMPSON, F. E. BEAMISH and M. SCOTT. Determination of platinum and gold, and detection of platinum metals. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **9**, 420 (1937).
 19. N. F. KRIVOSHLIKOV and M. S. PLATONOV. Colorimetric determination of niobium and tantalum. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, **10**, 184 (1937). *B.C.A.*, **A**, 265 (1937).
 20. A. V. PAVLINOVA. Volumetric determination of aluminium by means of pyrogallol. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, **10**, 1718 (1937). *B.C.A.*, **A1**, 97 (1938).
 21. A. L. GOTTLIEB. Nouvelle réaction colorée pour l'ion de iodate. (French summary.) *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, **11 B**, 135 (1938).
 22. R. I. ALEKSEEV. Colorimetric determination of molybdenum using pyrogallol. *Zavod. Lab.*, **7**, 863 (1938). *B.C.A.*, **A1**, 100 (1939).
 23. I. P. ALIMARIN and B. I. FRID. Quantitative separation of niobium and tantalum from titanium and zirconium, with the aid of pyrogallol. *Zavod. Lab.*, **7**, 1109 (1938). *B.C.A.*, **A1**, 158 (1939).

章 XXXII 喹哪啶酸

Quinaldinic Acid



分子量：173.2

爲銅，鋅，鎳和鐵用試劑

本試劑乃一種微黃色結晶粉，熔點爲 155° — 157°C ，實際上不溶於冷水而溶於熱水中。易溶於氫氧化鈉和氨生成其鈉和銨之喹哪啶酸化物(quinaldinates)。

本試劑與汞，鉛，銀，鋅，鎳，鎳及鈷作用產生一定成分之各鹽，惟與鐵，鈾，鋁及鉻作用則產生鹽基性各鹽。其銅，鎳及鋅鹽可從稀醋酸溶液中定量地沉澱，在中性溶液中亦可。鈾生成一種不溶的黃色非結晶的沉澱，可溶於酸。高鐵鹽生成非結晶的黃色沉澱，可稍溶於礦物酸中；鉻及鋁之作用與此類似。低鐵作用與高鐵迥異，低鐵鹽生成暗紅羊毛狀沉澱而迅速地變爲青紫色。痕跡之低鐵與本試劑作用則生淡紅顏色；加入氰化鉀能使比色加強，此事實可用作鐵之比色估計之基礎。

銅之測定⁽¹⁾：試劑溶液之配法是取 5 g. 本試劑用氫氧化鈉中和之，並稀釋至 150 ml.。

將微過量的本試劑溶液，加於曾用醋酸使成酸性，並曾稀釋至約 150 ml. 之正沸銅溶液中，則有喹哪啶酸之綠色沉澱發生。將此沉澱濾過於第四號孔度坩堝上，用熱水洗滌之並於 125°C 乾燥至恆

重量。此沉澱之分子式爲 $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu \cdot H_2O$ ，並含有 14.96% 銅。採用此手續可使銅與鉛，磷酸化物，砷酸化物及砷分開。

鎘之測定⁽¹⁾： 鎘可從中性或微酸性溶液中使沉澱，最後用氨使該溶液成中性。使沉澱作用在熱溶液中發生，然後冷卻之，並經孔度第四號之熔玻璃坩堝濾過之。將沉澱用冷水洗滌，並於 $125^\circ C$ 乾燥之，所得鎘鹽之成分爲 $(C_{10}H_6NO_2)_2Cd$ ，含有 24.63% 鎘。

鋅之測定⁽¹⁾： 鋅可從稀醋酸溶液中生沉澱，並可依上述爲銅所用之類似方法測定之。鋅喹哪啶酸之分子式爲 $(C_{10}H_9NO_2)_2Zn \cdot H_2O$ ，相當於 15.29% 鋅。

如果嚴格地依據以下所說各情形⁽²⁾，則於錳，鎂，鋇，鋇，鋁，鐵，鋁，鉍及鈾之存在中，本試劑可以實際應用於鋅之估計。

將溶液與幾滴硝酸共煮沸所有低鐵皆氧化成高鐵狀況。冷卻溶液，加入 4—5 g. 酒石酸鈉鉀，繼加 4—5 g. 氯化銨。於是加入二滴 0.02% 甲紅及二滴 0.02% 四甲基藍，並將溶液用氨中和之。當 pH 從酸性變爲鹽基性時，此混合指示劑從青紫色變爲綠色。此混合指示劑之顏色改變比單用甲紅之顏色改變更爲尖銳。加入一滴過量的 2N 氨液，並將全部溶液沖淡至 150—160 ml.，並加熱至 $50^\circ C$ 。於是不斷地攪拌着，滴加喹哪啶酸鈉試劑至微過量，並讓沉澱沉下。溶液中必須不含過量之氨，這是有重要關係的，因爲喹哪啶酸可溶於氨性溶液中。將沉澱濾於熔玻璃坩堝中，用熱水洗滌之，並於 $125^\circ C$ 乾燥之。由於表面貼附四甲基藍之假說，此沉澱常帶有淡藍色彩，但這毫不影響此法之準確。

在低銅，高汞和銀離子之存在中，本試劑也可用作鋅之估計⁽¹²⁾。於已經沖淡至 200—300 ml. 之近乎中性溶液中，加入 8 g. 碘化鉀，5 ml. 稀醋酸，含有 6 g. 亞硫酸氫鈉之新配溶液，及含有 6 g. 硫脲之溶液。將此清朗溶液熱至恰沸，加入喹哪啶酸鈉，濾出鋅沉澱，

洗滌之並乾燥之如上所述。

鐵之比色測定⁽¹⁾： 爲鐵之比色所用各藥劑，加於試劑中之次序如下；1 ml. 5% 脛氨氯化氫溶液，1 ml. 喹哪啉酸鈉試劑，及 1 ml. 10% 氰化鉀溶液。當鐵存在時則有紅色發生，此反應之靈敏度是一千四百萬分之一濃度的鐵。

爲定量的估計，取已知容量的試液，並照前述之法將所發生之顏色與一標準鐵溶液所發生者相比較。久置則此顏色消失，特別是在高溫度時。所以各該溶液必須於室溫保持之。各金屬之能與本試劑生沉澱者皆可或多或少地干涉比色估計，而且就普通而言，皆能使此試劑之靈敏度減低。

參 考 文 獻

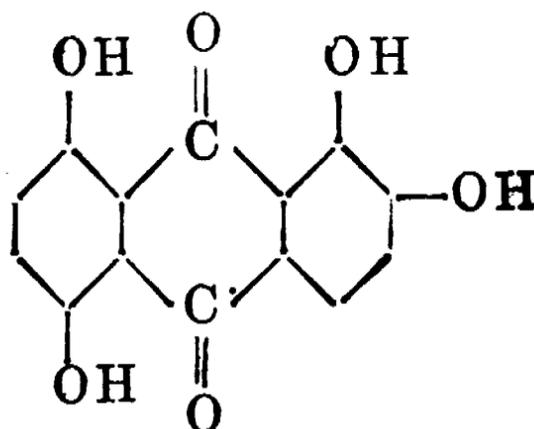
1. P. RAY and M. K. BOSE. Chinaldinsäure als analytisches Reagens. Bestimmung und Trennung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uran. Colorimetrische Bestimmung von Eisen. *Z. anal. Chem.*, 95, 400 (1933).
2. P. RAY and A. K. MAJUNDAR. Chinaldinsäure als analytische Reagens. II. Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Eisen, Aluminium, Uran, Beryllium und Titan. *Z. anal. Chem.*, 100, 324 (1935).
3. P. R. RAY and M. K. ROSE. Quinaldinic acid as a micro reagent. Estimation of zinc and its separation from manganese. *Mikrochem.*, 17, 11 (1935).
4. P. R. RAY and J. GUPTA. Quinaldinic acid as a micro reagent. II. Estimation of copper and its separation from cadmium, manganese, nickel, cobalt, etc. *Mikrochem.*, 17, 14 (1935).
5. P. RAY and M. K. BOSE. Quinaldinic acid as a micro reagent. III. Estimation of zinc in the presence of iron, aluminium, uranium, beryllium and titanium. *Mikrochem.*, 18, 89 (1935).
6. A. M. ZAN'KO and G. A. BUTENKO. Determination of copper in cast iron and steel by means of quinaldic acid. *Zavod. Lab.*, 6, 545 (1937). *B.C.A.*, B, 1212 (1937).
7. G. A. BUTENKO and B. A. VELLER. Determination of small amounts of iron by means of quinaldinic acid. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 10, 1662 (1937). *B.C.A.*, A1, 98 (1938).

8. A. M. ZAN'KO and G. A. BUTENKO. Determination of copper in cast iron and in steel by means of quinaldic acid. *Ber. Inst. physik. Chem. Acad. Wiss. Ukraine U.S.R.*, 9, 99 (1938). *C.A.*, 33, 687 (1940).
9. R. J. SHENNAN. Quinaldinic acid as a reagent for copper, zinc and cadmium. *Analyst*, 64, 14 (1939).
10. N. L. ALLPORT and C. D. B. MOON. The determination of traces of zinc in biological material and natural waters. *Analyst*, 64, 395 (1939).
11. A. K. MAJUMDAR. Quinaldinic acid as a reagent for the separation of copper and cadmium. *Analyst*, 64, 874 (1939).
12. P. RAY and N. K. DUTY. Chinaldinsäure als analytisches Reagens. III. Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber. *Z. anal. Chem.*, 115, 265 (1939).
13. P. R. RAY and T. C. SARKAR. Quinaldinic acid as a micro-reagent. IV. Estimation of zinc in the presence of copper, or of silver and mercury. *Mikrochem.*, 27, 64 (1939).
14. A. J. LINDSEY and R. J. SHENNAN. Quinaldinic acid as a reagent for the separation of copper and cadmium. *Analyst*, 65, 636 (1940).

章 XXXIII 對醌對二酚茜素

Quinalizarin

(1:2:5:8-Tetrahydroxyanthraquinone)



分子量：272.2

爲鈹，鎂，鋁及硼酸化物用試劑

本試劑乃一染料，溶於鹼質中則生成青紫色溶液，加酸則變黃色。將此試劑之鹽基性溶液，加於鈹鹽或鎂鹽之鹽基性溶液中則生藍色，此反應可用以偵察此二金屬之微量（二百萬分之一濃度的鈹或一百萬分之一濃度的鎂），反應係於氫氧化鈉之存在中執行。如用10% 乙二胺(ethylene diamine)之醇溶液以代替氫氧化鈉，則得更大之靈敏度⁽²²⁾。當需要在鎂之存在中偵察鈹時，先加氯化鈹於該溶液，後然用氨使成鹽基性。於是本試劑與鈹鎂二金屬作用皆發生一種顏色，但於加入洗水時鎂化合物及過剩之染料都分解，同時却留下鈹化合物。在此技術中，用氨則使上述之靈敏度之數字降低約至三分之一。

在充分濃度之氫氧化鈉存在時，鋁不生干涉；但若酒石酸化物也存在時，則生成一種青紫色而將發生干涉。惟如有酒石酸加入，則少量之鐵不致干涉。鉛，鋅，錫，及磷酸化物無干涉，而各溶液之含

有銅，鎳或鈷者可用氰化物使之退色。據云⁽¹⁶⁾銻，銻，鈦，以及希罕土質之某些其他金屬能夠生出與鉍相同之反應，且各有色化合物在溴中之安定性亦與鉍者相同。

在微酸性溶液中，鉛生成一種微紅青紫色，與此試劑單獨地或此試劑於鎂之存在中所生之黃色迥然不同。此反應可用作鉛之精細試法。

鉍之偵察： 用本試劑在 $N/4$ 氫氧化鈉液中之 0.05% 溶液。此溶液有點不安定，故應於臨用之當日新配之。將 10 ml. 試液與數滴試劑相混合，加入 5 ml. $N/1$ 氫氧化鈉溶液使成鹽基性，並將所得顏色與一空白相比較，此空白含有 10 ml. 水和相當數量之本試劑和氫氧化鈉。於鉍之濃度低至二百萬分之一時，此試法之結果比那空白顯然更藍。當鉛存在時，或者需要更大濃度之氫氧化鈉以保持氫氧化鉛於溶液中；在此種事件中，其空白必須含有相似之濃度之鹼質，蓋其顏色與此因子頗有關係。

於鎂之存在中鉍之偵察： 如試液酸性，則應先用氨中和之，然後於 10 ml. 中加入 1 g. 氯化銨，繼加 2 ml. $5N$ 氨液和數滴試劑。如有鉍及鎂存在則生青紫色。如果現在緩緩地加入 5 ml. 飽和溴水，同時震盪，則該溶液之青紫色立刻消褪，顏色之由於鎂及過量的本試劑者即被破壞。如果有鉍存在，則有藍色留下，但鉍化合物迅速地分離為藍色沉澱，剩下的液體則為無色。如讓此溶液靜置數小時，可於皿底將沉澱觀察得格外清楚，並且照此方法可於頗多的鎂之存在中偵察出六十五萬分之一濃度的鉍。

鉍之比色測定： Mitchell 和 Ward⁽¹²⁾ 曾詳述為鉍之約數估計之 Fischer 氏法。

鎂之偵察： 鎂之偵察手續與偵察鉍所用者相類似，其靈敏度為一百萬分之一分鎂。銨鹽對此靈敏度有不利影響，故應將其除去。

硼和鎂之偵察用點反應： Feigl⁽¹¹⁾曾述滴反應(drop-reaction)所用之技術。但是現在發現於鎂之存在中偵察鉍所用手續之結果是完全褪色，雖當有鉍存在時。更可滿意之方法則係依照上述技術之原則——取一滴溶液與一滴氯化銨(1:5)溶液和二滴在 N/4 氫氧化鈉中之 0.05% 本試劑溶液相混合。再加一兩滴五分之一飽和溴水則能破壞由於鎂過剩試劑之顏色。

於鎂之存在中鋁之偵察：將試液充分之本試劑溶液足以給予一定色彩者相混合，並用稀氫氧化鈉使成微鹽基性(青紫色)。於是將溶液煮沸，靜置數分鐘並冷却之。加入稀醋酸直至顏色改變為止。如此無鋁存在則得黃色。有鋁則生微紅青紫色。

為試管技術之用所推荐者⁽¹⁴⁾為本試劑之在吡啶之水溶液者，而為點技術之用者為在乙酮中溶液。但是我們發現在很稀的氫氧化鈉溶液中之一種溶液儘可很好地供給這兩種技術之用。

鋁之測定⁽⁴⁾：於 10 ml. 中性試液中加入 0.25—0.3 ml. 1.0% 本試劑溶液和 0.25—1.0 ml. pH 5.6 的緩衝溶液。微熱至 50°C. 並靜置三十分鐘。將所生顏色與同法新配之各標準比較之。為比色用的最好範圍是 0.02—0.5 mg. 鋁。

硼酸化物之偵察：如將疑為硼酸化物之一種物質溶於硫酸(九容量酸和一容量水)，並加入在同濃度硫酸中之本試劑溶液，則發生一種藍色為正結果。

與此種硫酸單獨能發生顏色之各物顯然地不應存在。

鎳酸及其鹽與本試劑在濃硫酸中作用也生藍色⁽¹⁷⁾。

硼酸化物之比色測定：所用之各標準溶液是：

甲。0.04% 硼酸之水溶液。

乙。0.01% 本試劑之硫酸(九容量酸和一容量水)溶液。

將 1 ml. 水的試液置於大玻管中，加 9 ml. 濃硫酸，混合冷却之。

如果所生顏色是純藍，則該 1 ml. 試液中含有 0.4 mg. 之硼酸酸化物。此時應將試液沖淡至當 1 ml. 被試時能得一種紅青紫或藍青紫顏色。將此顏色與同樣處理甲溶液所得各標準相比較。

如用軟木塞塞住管口而靜置過夜，各標準額色微有改變。

此法可以準確地估計溶液至少一百萬分之二濃度的硼酸。

鎂和鎳之偵察：為鎂⁽²⁵⁾和鎳⁽¹⁸⁾之偵察，詳見參考文獻中。

參 考 文 獻

1. F. L. HAHN, H. WOLF and G. JAGER. Ein hochempfindlichen Farbnachweis für Magnesium. *Ber.*, 57, 1394 (1924).
2. DR. SCHURMANN and DR. SCHOB. Bestimmung kleiner Mengen von Magnesium in Kupfer-Zink-Legierungen. *Chem. Ztg.*, 49, 625 (1925).
3. H. FISCHER. Ein neues Verfahren zur Erkennung und quantitativen Bestimmung kleinster Mengen Beryllium. *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, 5, 99 (1926).
4. I. M. KOLTHOFF. Een gevoelige reactie op Aluminium en de colorimetrische bepaling van dit Element. *Chem. Weekblad*, 24, 447 (1927).
5. F. L. HAHN and H. MEYER. Massanalytische Bestimmung von Phosphat und von Magnesium. *Ber.*, 60 (B), 975 (1927).
6. H. FISCHER. Der Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Beryllium mit Hilfe von Chinalizarin. *Z. anal. Chem.*, 73, 54 (1928).
7. I. M. KOLTHOFF. The detection of traces of beryllium and the colorimetric determination of this element. *J.A.C.S.*, 50, 393 (1928).
8. H. FISCHER. Beiträge zur analytischen chemie des Berylliums. *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, 8, 9 (1929).
9. F. FEIGL and P. KRUMHOLZ. Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse von Säuren. *Mikrochem., Pregl Festschrift*, 77, (1929).
10. F. L. HAHN. Detection and determination of minute amounts of magnesium. *Mikrochem., Pregl Festschrift*, 127 (1920).
11. F. FEIGL. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 1st Edn. (1931), pp. 224, 242.
12. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932), p. 39.
13. G. RIENACKER. Nachweis des Berylliums in Gesteinen. *Z. anal.*

- Chem.*, 88, 29 (1932).
14. F. L. HAHN. Mikroprobe auf Aluminium. *Mikrochem.*, 11, 33 (1932).
 15. *Beryllium. Its Production and Application.* (Zentralstelle für Wissenschaftlich-Technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns.) English trans. 1932.
 16. A. S. KOMAROWSKY and I. M. KORENMAN. Das Verhalten von einigen seltenen Erden zu Chinalizarin. *Z. anal. Chem.*, 94, 247 (1933).
 17. N. S. POLUEKTOV. Über einige Reaktionen, die für Germaniumsäure und Borsäure gemeinsam sind. *Mikrochem.*, 18, 48 (1935).
 18. A. S. KOMAROWSKY and N. S. POLUEKTOV. Der Nachweis kleiner Germaniummengen mit Hilfe einer Tüpfelreaktion. *Mikrochem.*, 16, 66 (1935).
 19. G. S. SMITH. The determination of small amounts of boron by means of quinalizarin. *Analyst*, 60, 735 (1935).
 20. K. SCHARRER and R. GOTTSCHALL. Zur Methodik der Bestimmung kleinster Mengen Borsäure. *Z. Pflanz. Düng.*, 39, 178 (1935).
 21. L. SZEBELLEDY and ST. TANAY. Beiträge zum Nachweis der Borsäure mit Alizarin. *Z. anal. Chem.*, 107, 26 (1936).
 22. J. V. DUBSKY and E. KRAMETZ. Mikronachweis von Beryllium mit Alkannin und Naphthazarin. *Mikrochem.*, 20, 57 (1936).
 23. J. DEWAR and P. A. GARDINER. The quantitative separation of aluminium and beryllium. *Analyst*, 61, 536 (1936).
 24. B. BRODA. Über die Verwendung von Farbstoffreagenzien zum mikrochemischer Nachweis von Magnesium in Gewebe und in pflanzlichen Zellinhalt. *Wiadom. farm.*, 63, 6 (1936). *C.Z.*, (i) 3374 (1936).
 25. H. H. WILLARD and H. C. FOGG. Separation of gallium and its colorimetric determination by means of quinalizarin. *J.A.C.S.*, 59, 40 (1937).
 26. W. R. SCHOELLER. *The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium.* 1st Edn. (1937), p. 141.
 27. H. A. KAR. Determination of boron in steel by special organic reagents. *Met. and Alloys*, 9, 175 (1938).
 28. H. A. LIEBHAFSKY and E. H. WINSLOW. The colorimetric determination of zirconium or hafnium. *J.A.C.S.*, 60, 1776 (1938).
 29. K. C. BERGER and E. TRUOG. Boron determination in soils and plants. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 540 (1939).
 30. P. W. MAUNSELL. The estimation of boron by means of quinalizarin. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 22B, 100 (1940).
 31. E. E. DE TURK and L. C. OLSEN. Determination of boron in some

- soils of Illinois and Georgia. *Soil Sci.*, 52, 351 (1941).
32. P. WENGER and R. DUCKERT. Réactifs des cations du gallium.
Helv. Chim. Acta, 25, 699 (1942).

章 XXXIV 二磺乙二醯胺

Rubeanic acid

(Dithio-Oxamide)



分子量：120.2

爲銅，鈷，和鎳用試劑

本試劑乃一紅色結晶化合物，在 200° C 左右分解，並無固定熔點。可溶於醇，在用於銅之偵察和比色測定時乃其醇中之飽和溶液，含有約 0.5% 本試劑。

銅之偵察： 於 10 ml. 中和過的溶液中加入 1 ml. 5N 醋酸及幾滴本試劑溶液。如有銅存在則發生綠黑色沉澱，或於稀溶液中發生深綠色。此法在溶液中可偵察出一百萬分之一濃度的銅。鎳及鈷也生沉澱，但若用醋酸鈉及酸調整試液之 pH 至約 3.5 時，則僅有銅沉澱。鎳化合物是紫色，而鈷化合物則係棕色。銀和低汞生黑色沉澱，但是高汞，鉛，鎘，高砷，低砷，低錫，鉍，鋁，低鉍，高鐵，高鉻，低鐵，鋅及低錳各離子皆無效應。

銅之偵察用點反應： 使一滴試液落於一小片濾紙上，並凌空着持此痕點於開口之氨瓶上。繼放一滴本試劑溶液於此痕點上。如有銅存在，則痕點現出暗而微綠色。此法可於溶液中偵察出二十萬分之一濃度的銅。

Feigl^(3,4)曾詳述此技術之精細。取含有鎳或鈷之銅溶液，先用醋酸使成酸性，然後滴一點於紙上，此紙係預先於試劑溶液中浸透者。在中央出現者乃銅之特殊痕點，而在各邊緣那裏酸度因擴散而減

少了,所出現的顏色乃由於各干涉金屬。此法曾被稱謂“毛細分離 (capillary separation)”。

銅之測定: 分析家儘可計劃一種比色以作銅之測定,但因各種不同事件需要種種特別戒慎,所以沒有普通方法可以簡略提出。下列各點需要注意。

各比較溶液之成分應與試液之成分幾乎相同,而且在每一事件中,其 pH 應當相同。

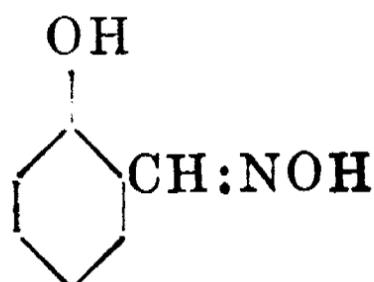
存在的銅之數量應當不大至足以發生沉澱。至於銅之濃度限度則視溶液之成分和 pH 而定。又見^(6,5)。

參 考 文 獻

1. P. RAY and R. M. RAY. Metal compounds of rubeanic acid. *Quart. J. Indian Chem. Soc.*, 3, 118 (1926). *C.Z.*, (i), 2158 (1926).
2. P. RAY. Mikrochemische Reaktionen von Kupfer, Nickel und Kobalt mit Rubeanwasserstoffsäure. *Z. anal. Chem.*, 79, 94 (1929).
3. F. FEIGL and H. J. KAPULITZAS. Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse. Über den Nachweis von Kupferspuren unter Zuhilfenahme kapillarer Trennung. *Mikrochem.*, 8, 239 (1930).
4. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931), p. 154.
5. N. L. ALLPORT and G. H. SKRIMSHIRE. New methods for the determination of lead and copper in the presence of iron, with special reference to iron and ammonium citrate. *Quart. J. Pharm.*, 5, 461 (1932).
6. N. L. ALLPORT and G. H. SKRIMSHIRE. The determination of lead and copper in presence of iron with special reference to iron and ammonium citrate. *Pharm. J.*, 129, 248 (1932).
7. H. WOLBLING and B. STEIGER. Über Rubeanwasserstoff als Mikroreagens auf die Elemente der Platin-Gruppe. *Mikrochem.*, 15, 295 (1934).
8. T. A. THOMSON. Coloroscopic investigations. *Mikrochem.*, 21, 209 (1937).
9. G. NILSSON. A characteristic reaction of dithio-oxamide with ferrous iron. *Analyst*, 64, 501 (1939).

章 XXXV 水楊醛肟

Salicylaldoxime



分子量：137.1

爲銅和鎳用試劑

本試劑乃一白色或微黃色之結晶粉，熔點 57°C ，頗溶於醇。本試劑溶液之配製是將 1 g. 固體溶於 5 ml. 醇中，並用水沖淡至 100 ml.。當加此試劑於銅鹽之微酸性溶液中時，則發生微灰色沉澱，或於極稀薄之溶液中發生乳光 (opalescence)。其複鹽之分子式爲 $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$ 。如有足量之醋酸存在，則銀，高汞，鎘，低砷，高鐵，鈷，鎳及鋅各離子對此反應不起干涉。在酸性溶液中發生沉澱之金屬僅有金，鐵，鈀及鈳⁽²⁴⁾。在鹼性溶液中，此試劑曾用作鋅^(20,25)，鈹⁽²⁶⁾，鉛⁽²⁷⁾，及鎳⁽⁹⁾之重量測定。

銅之偵察：將試液先中和之，然後用醋酸使成酸性。取此液若干，加入其容量二十分之一之試劑溶液。於銅之存在中，立即有沉澱或渾濁發生，但很少痕跡之乳光或需數分鐘始得生成。

當濃度爲二萬分之一時發生沉澱，而在二百萬分之一時可以察出乳光。

鎳之偵察⁽⁹⁾：將試液調整至 pH 7—8，加本試劑溶液。如有多量之鎳存在則生出綠色羊毛狀沉澱，而痕跡之鎳則生乳色。溶液中如含四百萬分之一之鎳可微微發生乳光。

銅之測定： 於含有不多於 0.1 g. 銅之溶液中，加氫氧化鈉溶液使成沉澱。用醋酸使此混合物變成酸性，繼於室溫時加入 50 ml. 本試劑溶液。攪拌溶液使沉澱凝結，然後濾過於預先秤好的孔度第四號之熔玻璃坩鍋中。用冷水洗滌直至洗液與氯化高鐵溶液不再發生微棕紫色為止，然後將坩鍋於 100° — 105° C 乾燥之至恆重量。

$$\text{沉澱之重量} \times 0.1894 = \text{銅之重量}$$

用容量手續亦可代替將沉澱乾燥至恆重量⁽¹⁸⁾，其法如下：將銅與本試劑之複鹽溶於硫酸中使本試劑起水化作用，並將所得之脛氨用容量法測定之。測定脛氨之法係加入過量之硫酸高鐵，並將所得之硫酸低鐵用標準過錳酸鉀滴定之。此法之詳情與鎳-二乙醯二脞 (Nickel-dimethylglyoxime) 之滴定完全相同。

$$1 \text{ ml. N/10 過錳酸鉀} = 0.001589 \text{ g. 銅.}$$

有一微量方法曾經發表過⁽⁴⁾，而且還有一法可於鐵之存在中做銅之測定⁽⁷⁾。

銅和鎳之分離和測定⁽⁹⁾： 取含有鎳和銅之試液先使成為酸性，其法係於每 100 ml. 溶液中加 1 g. 醋酸鈉及 10 ml. 冰醋酸，然後加入足量之本試劑溶液使二金屬皆生沉澱。讓銅化合物分離，並攪拌之使沉澱凝結後，將其濾過於秤好的第四號熔玻璃坩鍋上，並用冷水洗滌之。將此化合物於 100° C 乾燥後秤之。

$$\text{沉澱之重量} \times 0.1894 = \text{銅之重量}$$

於濾液和洗液中加氨液直至混合物之酸度為 pH 7-8。攪拌沉澱使其凝結，然後濾過，洗滌，並於 100° C 乾燥之，一如測銅之法。

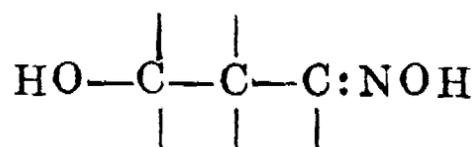
$$\text{沉澱之重量} \times 0.1774 = \text{鎳之重量.}$$

參 考 文 獻

1. F. EPHRAIM. Über ein neues Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kupfers. *Ber.*, 63, 1928

(1930).

2. F. EPHRAIM. Über die kupfer-spezifische Gruppe



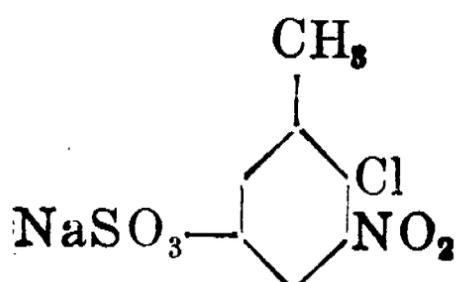
Ber., 64, 1210 (1931). See also *Ber.*, 64, 2819 (1931).

3. F. EPHRAIM. Zur Kenntnis des Kupfer-Reagenzes Salicylaldoxim. *Ber.*, 64, 1215 (1931).
4. W. REIF. Über die Mikrobestimmung des Kupfers mit Salizylaldoxim. *Mikrochem.*, 9, 424 (1931).
5. F. FEIGL. *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1st Edn. (1931), p. 372.
6. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932), p. 64.
7. W. REIF. Die Bestimmung des Kupfers neben Eisen mit Salicylaldoxim. *Z. anal. Chem.*, 88, 38 (1932).
8. S. ASTIN and H. L. RILEY. The determination of copper by the salicylaldoxime method. *J.C.S.*, 314 (1933).
9. H. L. RILEY. The separation and determination of copper and nickel by salicylaldoxime. *J.S.S.*, 895 (1933).
10. H. HOLZER. Über die mikroanalytische Bestimmung des Palladiums mittels Dimethylglyoxims, Methylbenzoylglyoxims and Salicylaldoxims. *Z. anal. Chem.*, 95, 392 (1933).
11. V. FROBOESE. Beiträge zur Wasserlöslichkeit des Kupfers in Hinblick auf die Verwendung dieses Metalls im Wasserleitungsbau. *Gas- u. Wasserfach*, 77, 225 (1934).
12. E. AZZARELLO and A. ACCARDO. Determinazione rapida del rame nei metalli bianchi per precipitazione diretta in presenza di stagno, antimonio, piombo, ecc. *Ann. Chim. Appl.*, 23, 483 (1933).
13. M. ISHIBASHI and H. KISHI. Analysis by means of organic compounds.
- I. Separation and determination of copper and cadmium by salicylaldoxime and electrolysis.
- II. Separation and determination of copper and cadmium by salicylaldoxime and 8-hydroxyquinoline.
- III. Separation and determination of copper and lead by salicylaldoxime. *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1060 (1934). *B.C.A.*, A, 720 (1935).
14. M. B. TOURARINOFF. Sur le titrage des oximes du nickel et du cuivre. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 54 B, 314 (1934).
15. M. ISHIBASHI and M. KISHI. Gravimetric determination of lead as lead salicylaldoxime and its solubility measurement by using thorium B as radioactive indicator. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10, 362 (1935). *B.C.A.*, A, 1338 (1935).
16. F. HECHT and R. REISSNER. Zur quantitativen Mikrobestimmung

- des Kupfers. *Mikrochem.*, 17, 127 (1935).
17. F. ALTEN, B. WANDROWSKY and E. KNIPPENBERG. Eine Nephelometrische Kupferbestimmung mit Salicylaldoxime in Bleifreie Substanzen. *Mikrochem.*, 20, 77 (1936).
 18. M. GAHIDE. Sur un dosage titrimétrique du palladium au moyen des oximes. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 45, 9 (1936).
 19. D. N. FINKELSCHTEIN. Micro-analysis of aërosols. II. Nephelometric determination of copper by means of salicylaldoxime. *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)*, 10, 213 (1937). *B.C.A.*, A1, 272 (1938).
 20. T. G. PEARSON. Zur Fällung des Zinks als Zink-Salicylaldoxim. *Z. anal. Chem.*, 112, 170 (1938).
 21. E. STENGEL. Die Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Salicylaldoxim. *Tech. Mitt. Krupp. Forsch. Ber.*, 2, 87 (1939).
 22. L. P. BIEFFELD and D. E. HOWE. Separation and determination of copper and nickel by salicylaldoxime. Effect of hydrogenion concentration. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 251 (1939).
 23. D. E. HOWE and M. G. MELLON. Colorimetric determination of iron with salicylaldoxime. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 448 (1940).
 24. T. F. FLAGG and N. H. FURMAN. Studies of organic reagents and methods involving their use. Qualitative reactions of salicylaldoxime and its 5-chloro, 3:5-dibromo, and 5-nitro-derivatives with inorganic ions. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 529 (1940).
 25. T. F. FLAGG and N. H. FURMAN. Studies of organic reagents and methods involving their use. Precipitation of bismuth, zinc and vanadium with salicylaldoxime. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 663 (1940).
 26. N. H. FURMAN and J. F. FLAGG. Studies of organic reagents and methods involving their use. Indirect volumetric determination of metals precipitated by organic reagents of the oxime type. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 738 (1940).
 27. W. B. LIGETT and L. P. BIEFFELD. Separation and determination of lead with salicylaldoxime. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 813 (1941).
 28. L. P. BIEFFELD. Separation of copper from cadmium with salicylaldoxime in qualitative analysis. *J. Chem. Educ.*, 18, 525 (1941).
 29. L. P. BIEFFELD and W. B. LIGETT. Separation of copper, lead and zinc with salicylaldoxime. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 359 (1942).

章 XXXVI 2-氯-3-硝基甲苯-5-磺酸鈉

Sodium 2-Chloro-3-Nitrotoluene-5-Sulphonate



分子量：273.6

為鉀用試劑

本試劑乃一種幾乎白色或微黃色結晶粉，頗可溶於水。它可用為鉀之方便試劑，特別是為鉀之定量估計。2-氯-3-硝基甲苯-5-磺酸之鹼(金屬)鹽之溶度以每 100 g. 水中之克數表示如下：

溫度	鉀鹽	鉍鹽	鈉鹽
0°	0.235	0.935	10.4
20°	0.405	1.77	15.05

至於該酸與其他各金屬之各鹽，其溶度尚無切實可用之數字；但是一種定性試法可述如下：

鉍鹽微溶於水，曾被推薦為微量化學試法⁽²⁾，但是銀，鉛，銅，鎘，鋁，鉻 低鐵，高鐵，鎳，鈷，錳，鋅，鈣及鋇迅速溶解，並且當本試劑溶液與這些金屬之中等濃度之各鹽相混合時，沉澱不會發生。但於它們的存在中，鉀之沉澱迅速發生，因此在各尋常金屬之存在中本試劑似乎可用以偵察並估計鉀，不過鉍和鉍之存在時却不可。

鉀之偵察：取 5 ml. 10% 本試劑水溶液加於 20 ml. 試液中。於鉀量頗多時可立即發生一種結晶沉澱；如近於溶度之限度時，最

好加入一小粒種子晶體。在此等情形下，其結果如下：

鉀之濃度	效應
一千分之一	立刻沉澱
二千分之一	十五分鐘時微沉澱
二千五百分之一	一小時的時候微有沉澱

所以此試法之靈敏度可作為二千五百分之一。

為便於比較起見，當照與上述試法類似之手續施行時，鉀的其他試法之靈敏度，可列舉如下：

過氯酸法(不用醇)	約五百分之一
高鉬亞硝酸鈉法	約五千分之一

在一百分之一濃度的鈉溶液中施行本試劑對鉀之試法，其靈敏度完全不變，此點，事實上已經證明。

鉀之測定： 關於其他金屬之限制，上文已經論及。銀必須不存在。而且，任何氨之存在，必須與氫氧化鈉煮沸，使之去掉。此測定可於強鹽基性，中性或淡礦物酸性溶液中執行；在濃礦物酸中鉀鹽是中等地可溶。

10 ml. 鉀溶液中可含有約 1.0—0.2 g. 鉀，本試劑則以 10% 水溶液應用。將此試劑溶液加於鉀鹽之冷溶液中直至有 50—100% 過量(在理論上，0.1 g. 鉀需要 7 ml. 本試劑溶液為完全沉澱之用)，然後將全部加熱至沸點。所緊要者乃鉀鹽之沉澱必須於沸點時完全溶解；若有必要，應蒸發溶液使水減少，或將水加入，以實現該情形。於是在低溫時靜置過夜(0°C 或以下；如保持在 15°—25°C 則結果稍低)，然後濾過於秤好重量的孔度第三號的熔玻璃坩堝上，再用鉀鹽之飽和水溶液將沉澱轉移於坩堝中並洗滌之。最後用幾 ml. 冷水沖洗沉澱，並於 120°C 乾燥之至恆重量。

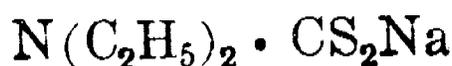
$$\text{沉澱之重量} \times 0.135 = \text{鉀之重量}$$

參 考 文 獻

1. H. DAVIES and W. DAVIES. Sodium 6-chloro-5-nitrotoluene-3-sulphonate—a new reagent for potassium. *J.C.S.*, 123, 2976 (1923).
2. L. R*:5&9ce(.58. Kleine mikrochemische Beiträge. *Mikrochem.*, 14, 368 (1934).
3. V. H. DERMER and O. C. DERMER. Organic precipitants for potassium. . I, 2-Chloro-3-nitrotoluene-5-sulfonic acid and related compounds. *J.A.C.S.*, 60, 1 (1938).

章 XXXVII 二乙氨基二磺甲(或碳)酸鈉

Sodium Diethyldithiocarbamate



分子量: 171

爲銅和鋅用試劑

本試劑乃一白色結晶化合物,能迅速溶解於水。分析所用溶液(0.1%於水中)發生緩緩分解作用,但在製備後數星期仍可應用無礙。

此物與某數金屬發生不溶化合物,但是對於銅之偵察和比色估計特別有用。在酸性,或氨性或中性溶液中,如有銅之存在,雖然數量甚微,則發生金黃棕色。氰化物阻止此試劑與銅之反應。

某些其他金屬如銀,鉛,汞,鎘,銻,錫,鋁及鋅(低砷離子只於酸性溶液中生反應)於低濃度時發生白色渾濁,同時下列各金屬能發生有色化合物——鉍,鐵,錳,鎳及鈷。鉻,除存在於很低濃度時,能發生微渾濁。

常遇之二金屬鐵及鋁可以很容易地去掉,前者與氨起沉澱而去掉;去後者之法可先加鐵鹽溶液然後用氨使在正沸溶液中起沉澱,則鉛即被氫氧化高鐵連帶沉下。在定量工作中,不好推薦與氨起沉澱作用之方法以分離鐵,因爲曾經證明氫氧化高鐵能帶下一部分之銅^{(5)*}。但利用檸檬酸之加入可以避免鐵與本試劑之反應,並且在下述之比色技術中亦即採用此原理。

* 一篇比較晚近的論文(11)證明如果有足量之銨鹽及氨存在,則可阻止表面附吸(adsorption)。

銅化合物在水中之溶解度很小,但是在某些有機溶劑中溶解之範圍較大,所以此等溶劑中之銅化合物完全可由水中提出。這樣提出法有三種利益。(第一)得到一種清朗有色之溶液,與用水的溶劑中所得的棕色渾濁大有區別。(第二)提出之結果使顏色變濃,並且使比色試劑之有用限度擴大。(第三)此法亦可將該銅化合物與所檢查的樣品中所遇到的各其他有色化合物相分離。三種有機液體曾被提議作此用途——戊醇,氯仿及四氯化碳。戊醇有其缺點,因它不能迅速地從水層分離;它是相當可溶於水,且形成上層,故其分離相當不便。四氯化碳幾乎不溶於水,它落於分析漏斗之底部並且容易使之分離。雖然四氯化碳溶解銅化合物不能完全及到氯仿之迅速,但在應用時普通認為是三者中最方便者。

銅之偵察: 取銅溶液必須不含各上述金屬之數量足以掩蔽反應者,使其成爲氨性,並加約其容量十分之一的本試劑在水中之0.1%溶液。此反應之靈敏度可在100 ml.水中偵察出0.001 mg.銅(一萬萬分之一)。

銅之比色測定: 將未知數量銅所生的顏色與已知數量銅之標準溶液每 ml.含有0.01 mg.銅(每坩含0.0393 g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)所生的顏色相比較。將此二溶液置於容量100 ml.的兩相似Nessler玻器中,使各成微氨性,繼加10 ml.試劑水溶液,並用水將各液均補足至100 ml.刻度。銅之數量超過0.1 mg.者所生顏色太深,不適於準確比較之用,此時應量出一部分用之。

假使欲將顏色提出,則用四氯化碳繼續多次,每次3-5 ml.,與溶液相搖動,直至不再有顏色提出爲止。再與各依同法配備之標準比較之。

當有鐵存在時,氧化之使成高鐵狀況。繼加2 g.檸檬酸,用氨使溶液之鹽基性大於pH 9,並照上述方法用四氯化碳提出之以作銅

之測定。

Gum tragacanth 之運用曾被推薦過⁽¹⁰⁾。此等膠質之保護作用可在水中避免有色銅化合物之沉澱，並且使分析者可用比色法處理若干數量之銅，否則須用提出法了。

微量鋅之估計：所用者乃 0.1% 本試劑之水溶液。加 5 ml. 此試劑於 50 ml. 不含銅的中性水溶液。將所生任何渾濁與曾在相同情況下處理之硫酸鋅標準比較之。

此試劑特別適用於鋅在水中之測定^(15,19,37)。

參 考 文 獻

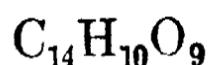
1. M. DELEPINE. Recherche du cuivre et du fer. *Bull. Soc. chim.*, 3, 652 (1908).
2. T. CALLAN and J. A. R. HENDERSON. A new reagent for the colorimetric determination of minute amounts of copper. *Analyst*, 54, 650 (1920).
3. F. GREDEL. The copper content of certain foods. *Pharm. Weekblad*, 67, 913 (1930). *B.C.A.*, B, 1089 (1930).
4. W. D. MCFARLANE. Application of the sodium diethyldithiocarbamate reaction to the micro-colorimetric determination of copper in organic substances. *Biochem. J.*, 26, 1022 (1932).
5. L. A. HADDOCK and N. EVERS. The determination of minute amounts of copper in the presence of iron and certain other metals. *Analyst*, 57, 495 (1932).
6. W. R. G. ATKINS. The copper content of sea-water. *J. Marine Biol. Assoc.*, 18, 193 (1932).
7. P. KASTON. The determination of copper in *ferrum reductum* and *pulveratum*. *Pharm. Weekblad*, 70, 914 (1933). *B.C.A.*, B, 891 (1933).
8. W. R. G. ATKINS. The rapid determination of the copper content of sea-water. *J. Marine Biol. Assoc.*, 19, 63 (1933).
9. R. W. THATCHER. Use of amyl alcohol in the sodium diethyldithiocarbamate method for estimation of copper. *J.A.C.S.*, 55, 4524 (1933).
10. H. W. MOSELEY, A. G. ROHWER and M. C. MOORE. Use of sodium diethyldithiocarbamate in the determination of minute amounts of copper. *Science*, 79, 507 (1934).
11. J. H. HAMENCE. The influence of salts on the adsorption of

- cupric ions by ferric hydroxide. *Trans. Faraday Soc.*, **30**, (1934).
12. L. W. CONN, A. H. JOHNSON, H. A. TREBLER and V. KARPENKO. Determination of minute amounts of copper in milk. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **7**, 15 (1935).
 13. A. W. GROVES. Determination of small amounts of copper in rocks. *Min. Mag.*, **24**, 35 (1935). *B.C.A.*, A, 597 (1935).
 14. N. D. SYLVESTER and L. H. LAMPITT. Determination of copper in foods with special reference to milk. *Analyst*, **60**, 377 (1935).
 15. W. R. G. ATKINS. Determination of zinc in water by means of sodium diethyldithiocarbamate. *Analyst*, **60**, 400 (1935).
 16. E. LAGET. Dosage colorimétrique des traces de cuivre par le diéthylthiocarbamate de rodium. *Ann. Chim. Analyst.*, **17**, 145 (1935).
 17. S. L. TOMPSETT and A. B. ANDERSON. Lead content of human tissues and excreta. *Biochem. J.*, **29**, 1857 (1935).
 18. E. LASAUSSE and L. FROCRAIN. Dosage colorimétrique du cuivre, par la méthode de M. Delépine dans les produits d'origine biologique. *J. Pharm. Chim.*, **23**, 77 (1936).
 19. W. R. G. ATKINS. Determination of zinc in sea water by means of sodium diethyldithiocarbamate. *J. Marine Biol. Assoc.*, **20**, 625 (1936).
 20. J. GRANT and F. A. MEGGY. Sodium diethyldithiocarbamate as a reagent for certain micro-crystal reactions. *Analyst*, **61**, 401 (1936).
 21. S. L. TOMPSETT. Determination of lead in potable waters. *Analyst*, **61**, 591 (1936).
 22. W. R. G. ATKINS. Sodium diethyldithiocarbamate for detecting the solubility corrosion of metals. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 431 (1937).
 23. T. P. HOAR. The colorimetric determination of copper with sodium diethyldithiocarbamate in the presence of moderate amounts of iron. *Analyst*, **62**, 657 (1937).
 24. E. H. BUNCE. *Analyst*, **62**, 664 (1937).
 25. E. J. COULSON. Determination of copper in foods. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **20**, 178 (1937).
 26. W. HILTNER. Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan in Geweben. *Z. anal. Chem.*, **110**, 241 (1937).
 27. T. P. HOAR. The rapid determination of copper in mild steel. *Analyst*, **62**, 788 (1937).
 28. T. COCKBURN and M. HERD. The proportion of copper present in tomato purée. *Analyst*, **63**, 482 (1938).
 29. C. E. SAGE and S. G. E. STEVENS. Copper in tomato products. *Analyst*, **63**, 719 (1938).
 30. C. D. STEUSSIJ. Über Kupferbestimmung in biologischem Mate-

- rial. *Biochem. Z.*, 296, 355 (1938).
31. F. NYDAHL. Die Bestimmung des Kupfers in Rauhfutter nach der Diäthylthiocarbamat-Methode. *Z. anal. Chem.*, 116, 315 (1939).
 32. G. VASTAGH. Kolorimetrische Bestimmung von kleiner Mengen Kupfer in Arzneipräparaten. *Pharm. Zentr.*, 80, 273 (1939).
 33. D. L. DRABKIN. Report on copper. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 22, 320 (1939).
 34. G. M. MOIR and E. D. ANDREWS. Determination of iron and copper in butter. *New Zealand J. Sci. Tech.*, 21, 249 (1940).
 35. W. J. SHANNON and D. T. ENGLIS. Copper in tomatoes. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 23, 678 (1940).
 36. G. HORNER. The copper content of tomato products. *J.S.C.I.*, 62T (1941). †
 37. M. L. RIEHL. Rapid determination of zinc in water supplies. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 53, 246 (1941). *B.C.A.*, B111, 136 (1941).

章 XXXVIII 鞣酸

Tannic Acid



分子量：322.1

爲 鈦；鈳，鉬，鐵，錳和其他金屬用試劑

本試劑溶液乃 10% 水溶液，應當是新配的。

鈦之偵察：用醋酸使約 15 ml. 試液成酸性，將此全部煮沸並加 1 ml. 本試劑溶液。如有鈦存在，則發生一種橘紅色，此色在某種金屬的結合中能吸附於沉澱上。此法易在水中察出一千萬分之一濃度的鈦。鈦可於一千倍其數量之鉍，鉍，錫，鈾，銻，鎂，鈣，鋁，鉀，鈉，鉍，鋅，鎳，鋁，鉍，鉛，汞，銀及砷之存在中偵察出來。鉬及鈳有干涉，鉬生紅色沉澱，鈳則生藍色沉澱。

鈳之偵察：本試劑與鈳酸化物之中性或醋酸溶液作用生成暗藍色沉澱，在小濃度中時則解散爲顏色。如此所得顏色可供偵察一千萬分之一濃度的鈳，並且鈳可於一千倍其數量之多的鉍，鉍，鉍，鋁，鈣，鎂，鋅，鎳，鋁，砷，銻，汞，錫，鉛，銀及鈾之存在中偵察出來。鉬和鈦有干涉，發生其各特殊顏色。

鉬之偵察：與中性鉬酸化物作用，本試劑生成紅色沉澱或顏色，可供鉬之偵察。此法可在溶液中偵察一千萬份之一濃度的鉬，並且可偵察鉬於一千倍之多的鉍，鉍，鈾，鎂，鈣，鋁，鉍，鋅，鎳，鋁，鉍（煮沸時）及砷之存在中。同樣過量之錫，銻，鉛，汞，銀，鐵，鈳及鈦有干涉。

鐵之偵察：鐵之中性溶液與本試劑作用生成藍色沉澱。它於

加入過量之氨時變為紅色。當沒有過量的重金屬存在時，此法可偵察溶液中一百萬分之二濃度的鐵，此濃度的鐵生成水紅顏色。

鈦之偵察： 用本試劑可使鈦在其醋酸化物溶液中生沉澱，但欲於燒灼後得到純二氧化鈦則須用二次沉澱才好。

將含有約 0.1 g. 鈦之中性溶液沖淡至 250 ml., 加入 10 g. 醋酸銨及 20 g. 硝酸銨，接加 25 ml. 冰醋酸。將溶液煮沸，並攪拌着加入 10 ml. 10% 本試劑溶液。煮沸十分鐘後將紅棕色沉澱用抽氣法之輕微吸力濾過之。濾過後，將濾紙和沉澱轉移於原來玻杯中並將那鈦複鹽與 20 ml. 5 N 硝酸加熱以溶解之，此熱硝酸能浸溶濾紙。現用氨使溶液對石蕊成中性，再依同樣手續以進行第二次沉澱作用。

將沉澱於乾燥箱中乾燥之，並與濾紙一併燒灼之使成二氧化鈦，其中含有 59.95% 鈦。

此法可使鈦定量地從鈾或鈹分離。

錳酸化物之偵察： 將含有些氯化鈉之錳酸化物溶液沖淡至 150 cml., 並調整其酸度至對酚鈦恰成中性。加入 0.5 g. 鞣質在 20 ml 水中之新配溶液，繼加稀鹽酸直至溶液對於石蕊成酸性。煮沸五分鐘，同時加入 5 ml. 5% 鹽酸弱金雞納鹼 (Cinchonine hydrochloride) 溶液，接着再煮沸五分鐘。俟靜置過夜後，將沉澱濾過，並用 5% 氯化鈦 (含有少許本試劑) 洗滌之。

使濾紙和沉澱乾燥並燒灼之使成三氧化錳。

弱金雞納鹼乃 Schoeller 和 Jahn 所用的收集劑，但 Moser 和 Blaustein 推薦安替比林 (Antipyrine) 以代替之。用此程序之兩次沉澱據說可將錳酸化物從鋁，鐵及鉻相分離。

鋇，錒及鈣之偵察： 於中性試液中加入等容量之 0.1% 本試劑水溶液，繼加少許 N/10 氫氧化鈉。如有一種藍色或綠色發生，即

表示鹼土金屬之存在。

此三金屬中每種濃度大於十萬分之溶液時各有正反應，少量之鋅或鎂不致干涉。

鈾之偵察⁽⁵³⁾：鈾與在 50% 甘油溶液中之本試劑相用則生一種青紫色。據說反應是鈾專有的，而且能察出八微克(8 γ)的鈾。

其他金屬的各種分離：利用在鞣質之礦物酸溶液可將鈷及鉍從鈦，鉛及釩相分離。

用安替比林為收集劑可將鈦在含有鐵，鋁，鉻，鎳，鈷，鋅，錳或磷酸化物之各溶液中生沉澱，雖然在濾液中此等離子之測定是困難的，因為安替比林不能用各溼法以破壞之⁽²⁷⁾。

在醋酸化物溶液中，鋁可從鉍分離^(10,30)，並且也可從鐵，鉻，鈷，釩，鈦及鉛游離出來⁽¹¹⁾，並且也可從錫⁽²¹⁾。但是鐵從鉍之分離曾被 Dixon 批評，因為鈾有干涉。在醋酸化物溶液中，鉍可從鋅，鎳，鈷，錳，鎘，鉍及鈷分離⁽²²⁾。此外尚有一法可在醋酸化物溶液中使銅沉澱用者曾經發表^(6,36)。

利用鞣質之酒石酸化物溶液可使鎢從鋁，鈦，鉍，鈷，鉛及鈷相分離⁽²⁸⁾，從鈾及釩相分離^(34,45)，和從鎳相分離⁽²²⁾。

在柳酸化物(Salicylate)溶液中，鈦從鈷及鉍之分離曾有人發表過^(16,31)，後二者可以微量偵出，略如鈦，鉍及釩在草酸化物溶液中。

在氨性酒石酸化物溶液中，錳⁽³⁸⁾，鉍⁽⁴²⁾和各希罕土質⁽⁴¹⁾的重量估計亦曾發表過。詳見下列文獻中。

鞣質之最重要用途之一在乎鈷和鉍之分離，這是 Schoeller 及其合作者經過多年之研究而完成的^(33,48)。

參 考 文 獻

1. H. ROSE. *Traité Complet de Chimie Analytique*. Vol. 1. 1859,

p. 351.

2. A. WAGNER. Ueber Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reaktionen auf Eisen und Kupfer. *Z. anal. Chem.*, 20, 349 (1881).
3. C. MATIGNON. Réactions colorées de l'acide vanadique et l'éthénol. *Compt. rend.*, 138, 82 (1904).
4. M.-E. POZZI-ESCOT. Réactions colorées de l'acide molybdique. *Compt. rend.*, 138, 200 (1904).
5. R. E. DIVINE. The use of tannic acid in determining alumina. *J.S.C.I.*, 24, 11 (1905).
6. D. B. DOTT. Note on the determination of tannin. *J.S.C.I.*, 34, 1124 (1915).
7. A. R. POWELL and W. R. SCHOELLER. A new method for the separation of tantalum from niobium: the detection and determination of tantalum in niobium compounds. *Analyst*, 50, 485 (1925).
8. W. R. SCHOELLER and C. JAHN. The precipitation of tungstic acid by tannin: the separation of tungsten from tantalum and niobium. *Analyst*, 52, 506 (1927).
9. W. R. SCHOELLER and E. C. DEERING. The separation of titanium from tantalum and niobium. *Analyst*, 52, 625 (1927).
10. L. MOSER and M. NIESSNER. Die quantitative Trennung des Berylliums vom Aluminium. *Monatsh.*, 48, 113 (1927).
11. L. MOSER and J. SINGER. Über drei neue gravimetrische Bestimmung des Berylliums und darauf beruhende Trennung. *Monatsh.*, 48, 673 (1927).
12. W. R. SCHOELLER and A. R. POWELL. The separation of silica from the earth acids: the precipitation of titanium by tannin. *Analyst*, 53, 258 (1928).
13. W. R. SCHOELLER and E. F. WATERHOUSE. A new method for the separation of zirconium and hafnium from tantalum and niobium. *Analyst*, 53, 515 (1928).
14. L. MOSER and A. BRUKL. Die quantitative Analyse des Galliums. I. *Monatsh.*, 50, 181 (1928).
15. L. MOSER and A. BRUKL. Die quantitative Analyse des Galliums. II. *Monatsh.*, 51, 325 (1928).
16. W. R. SCHOELLER and C. JAHN. A new method for the separation of small quantities of tantalum and niobium from titanium. *Analyst*, 54, 320 (1929).
17. W. R. SCHOELLER. A new method for the separation of tantalum and niobium from titanium and zirconium (Qualitative). *Analyst*, 54, 455 (1929).
18. W. R. SCHOELLER and H. W. WEBB. Observations on tartaric hydrolysis and the quantitative precipitation of the earth acids and certain other oxides from tartrate solution. *Analyst*, 54, 709 (1929).
19. P. N. DAS GUPTA. Use of phenolic acids in the detection, separa-

- tion and estimation of metals. Part II. Colorimetric detection and estimation of uranium. *J. Indian Chem. Soc.*, 6, 763 (1929).
20. L. MOSER and O. BRANDL. Die Überprüfung der Gewichtsanalyse des Vanadins und zwei neue Methoden zu seiner Bestimmung. *Monatsh.*, 51, 169 (1929).
 21. L. MOSER and F. LIST. Die Trennung des Berylliums von den Erdalkalimetallen, den Metallen der Schwefelammonium- und der Arsengruppe. *Monatsh.*, 51, 181 (1929).
 22. L. MOSER and A. BRUKL. Die quantitative Analyse des Galliums. *Monatsh.*, 51, 325 (1929).
 23. L. MOSER and W. REIF. Die Trennung des Thalliums von den drei- und vierwertigen Metallen. *Monatsh.*, 52, 343 (1929).
 24. L. MOSER and W. BLAUSTEIN. Die Fällung des Wolframs mit Tannin and Antipyrin, seine Trennung von den drei- und zweiwertigen Metallen, vom Zinn und von der Kieselsäure. *Monatsh.*, 52, 351 (1929).
 25. L. MOSER. Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse. *Monatsh.*, 53, 39 (1929).
 26. W. R. SCHOELLER and A. R. POWELL. A new method for the separation of titanium from zirconium and hafnium. *Analyst*, 55, 605 (1930).
 27. L. MOSER, K. NEUMAYER and K. WINTER. Neue Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen. *Monatsh.*, 55, 85 (1930).
 28. W. R. SCHOELLER. Laboratory notes on analytical technique. *Analyst*, 56, 304 (1931).
 29. *British Pharmacopœia*, 1932, p. 196.
 30. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Sdn. (1932).
 31. W. R. SCHOELLER and C. JAHN. A reliable method for the quantitative separation of titanium from tantalum and niobium. *Analyst*, 57, 72 (1932).
 32. W. R. SCHOELLER and A. R. POWELL. The quantitative separation of tantalum, niobium, titanium and zirconium, and a new analytical grouping. *Analyst*, 57, 550 (1932).
 33. W. R. SCHOELLER. An improved method for the separation of tantalum from niobium. *Analyst*, 57, 750 (1932).
 34. W. R. SCHOELLER and H. W. WEBB. The separation of uranium from tantalum, niobium and titanium. *Analyst*, 58, 143 (1933).
 35. W. R. SCHOELLER. Zum Nachweis kleiner Mengen von Tantal und Niob. *Z. anal. Chem.*, 96, 252 (1934).
 36. M. B. DARBINIAN and A. G. KANKANIAN. Quantitative Fällung des Kupfers mit Gallusgerbsäure. *Z. anal. Chem.*, 99, 29 (1934).

37. W. R. SCHOELLER and G. JAHN. The interference of tungsten in earth-acid determinations. *Analyst*, 59, 465 (1934).
38. W. R. SCHOELLER and H. W. WEBB. Observations on manganese, and the analysis of tantalite. *Analyst*, 59, 667 (1934).
39. G. AMMER and H. SCHMITZ. A color reaction for calcium, strontium and barium. *Wasser*, 8 (ii), 161 (1934). *C.A.*, 29, 4285 (1935).
40. L. ROSENTHALER. Kleiner mikrochemische Beiträge. *Mikrochem.*, 14, 363 (1934).
41. W. R. SCHOELLER and E. F. WATERHOUSE. The separation of the rare earths from the earth acids. *Analyst*, 60, 284 (1935).
42. W. R. SCHOELLER and H. W. WEBB. Observations on beryllium. *Analyst*, 61, 235 (1936).
43. C. AINSWORTH MITCHELL. A survey of the methods of analysing tannins. *Analyst*, 61, 295 (1936).
44. W. R. SCHOELLER and E. F. WATERHOUSE. The determination of tungsten in earth-acid minerals. *Analyst*, 61, 449 (1936).
45. W. R. SCHOELLER and H. W. WEBB. Observations on phosphorus, vanadium, and a tannin precipitation series. *Analyst*, 61, 585 (1936).
46. W. R. SCHOELLER. General summary and results. *Analyst*, 61, 806 (1936).
47. L. BLEYENHEUFT. Comparative study of different analytic methods of determining tantalum and columbium. *Ing. Chim.*, 20, 165 (1936). *C.A.*, 3817 (1937).
48. W. R. SCHOELLER. *The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium*. 1st Edn. (1937).
49. M. V. GAPCHENKO and O. G. SCHEINTZIS. Drop reaction for titanium. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 7, 1427 (1937). *B.C.A.*, A1, 46 (1938).
50. M. L. NICHOLS and J. M. SCHEMPF. Separation and determination of aluminium and beryllium using tannin. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 278 (1939).
51. D. A. LAMBIE. Studies in the analytical chemistry of tungsten. *Analyst*, 64, 481 (1939).
52. H. WIRTZ. Über die Trennung von Tantal und Niob. *Z. anal. Chem.*, 117, 6 (1939).
53. E. HERZFELD. Über zwei neue spezifische Cerreaktionen. *Z. anal. Chem.*, 115, 421 (1939).
54. E. C. PIGOTT. *The Chemical Analysis of Ferrous Alloys* (1942).

章 XXXIX 硫醇醋酸

Thioglycollic Acid

(Mercapto-acetic acid, Thiolacetic acid)



分子量：92.1

爲鐵用試劑

本試劑乃一無色液體，有強烈不快的特殊臭味，與水可自混合。於約溫度 105°C 和壓力 15 mm. 即沸騰，並被氧化劑變成二硫代雙酸(dithiodiglycollic acid), $\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 。

此化合物被用爲鐵在氨性溶液中的試劑，那時即有水紅顏色或微紅紫顏色發生，視存在之鐵量而定。在此等情形之下，以下各元素可有干涉。茲將所生顏色列舉如下：鈷，微棕黃色；鎳，微棕紅色；錳，綠色，消褪頗快；鈾，黃色。下列各金屬，即使存在數量頗多，對鐵之定性偵察不生干涉：銀，鉛，汞，銅，鎘，鋁，鉻，鋅，銻，鈾，鈣，鎂，鉀及鈉。

鐵之偵察^(1,2)：取 10 ml. 試液，應爲中性或微酸性者，並應不含氧化劑者，加入兩滴本試劑，繼加足量的氨使全部成明顯的鹽基性。氨之(實在)數量却完全不生關係。於鐵之存在中，立刻發生水紅顏色或微紅而紫顏色，視鐵之數量而定。此法之靈敏度在水中約爲五百萬分之一的濃度，與用硫氰酸化物試法之靈敏度相同。

上述顏色是頗安定的，但過些時間即行消失，由於大氣對於本試劑之氧化作用。加入更多之本試劑，則該顏色可以復原。強鹽基可以迅速地使該顏色褪除，而氨即使過量存在亦僅很少效應。鐵

之氧化狀況並無重要關係。

鐵之測定⁽²⁾： 將試液及本試劑所生之顏色，與含有已知數量鐵溶液及本試劑所生之顏色在比色計中對比之。方便的辦法是將各溶液中鐵之濃度調整至五十萬分之一。這表示鐵在溶液中的總量，若欲決定存在的高鐵及低鐵之比率，須用鹽酸和硫氰酸化物處理未知溶液之新取部分，與高鐵之各標準溶液依比色法相比較。如此則可決定高鐵之數量，而低鐵之數量亦可立即由其差數推知矣。

所可注意者，用本試劑為鐵之測定法，很可不受各普通離子之干涉⁽¹⁰⁾。即如氟化物，碘化物，硝酸化物，正磷酸化物，焦性磷酸化物，硫酸化物，氯酸化物，酒石酸化物，草酸化物，檸檬酸化物，醋酸化物，溴化物，硫氰酸化物，亞硫酸化物，氯化物及硼酸化物能以大量存在而不致使鐵之顏色有何改變。要知氰化物和亞硝酸化物對此試法有干涉，所以必須不使存在。有些金屬例如鎳，鈷，銅等均能干涉鐵之測定，而若用鹽基性溶液則得更大的錯誤，蓋鹽基性溶液能使許多金屬生沉澱而使顏色的比較發生困難⁽¹⁰⁾。

參 考 文 獻

1. R. ANDREASCH. Über eine der Thioglycolsäure eigenthümliche Eisen-reaction. *Ber.*, 12, 1390 (1879).
2. E. LYONS. Thioglycolic acid as a colour test for iron. *J.A.C.S.*, 49, 1916 (1927).
3. R. K. CANNON and G. M. RICHARDSON. The thiol-disulphide system. Complexes of thiol-acids with iron. *Biochem. J.*, 23, 1242 (1929).
4. R. F. HANZAL. Determination of iron in biological material. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 30, 846 (1939).
5. G. LEAVELL and N. R. ELLIS. Determination of iron (Adaptation of the mercaptoacetic method to milk and blood). *Ind. Eng. Chem, (Anal.)*, 6, 46 (1934).
6. S. L. TOMPSETT. Thioloacetic acid as a reagent for the determination of inorganic iron content of certain biological materials. *Biochem. J.*, 28, 1536 (1934).
7. B. R. BURMESTER. An investigation of a method for iron deter-

- mination in blood. *J. Biol. Chem.*, 105, 189 (1934).
8. B. HOLMBERG. Thioglykolsäure als Ligninreagens. Ligninuntersuchungen VIII. *Ing. Vet. Akad. Handl.*, Nr. 131, 81 pp. *C.Z.*, (i), 93 (1936).
 9. J. BJERRUM. Copper catalysis of the oxidation of thiol-acids as a basis for the microdetermination of copper. *J. Biol. Chem.*, 114, 357 (1936).
 10. H. W. SWANK and M. G. MELLON. The determination of iron with mercaptoacetic acid. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 30, 7 (1938).
 11. R. C. CHIRNSIDE. The colorimetric determination of small quantities of iron oxide in glass and glass-making sands. *J. Soc. Glass. Tech.*, 22, 41 (1938).
 12. J. V. DUBSKY and V. SINDELAR. Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure. *Mikrochim. Acta*, 3, 258 (1938).
 13. C. MAYER and A. GEBAUER. Über die Verwendung von Thioglykolsäure in der quantitativen Analyse. *Z. anal. Chem.*, 113, 189 (1938).
 14. R. C. CHIRNSIDE and C. F. PRITCHARD. The colorimetric determination of iron in glass using thioglycollic acid. *J. Soc. Glass. Tech.*, 23, 26 (1939).
 15. C. MAYR and A. GEBAUER. Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure. *Z. anal. Chem.*, 116, 225 (1939).

章 XXXX 磺脲(磺脲素)

Thiourea



分子量：76.2

爲鉍，鉛，鉈(Tl)，鐵(Os) 鈳(Ru) 用試劑

磺脲乃一白色結晶物，熔點 182°C ，頗可溶於水，其 10% 水溶液乃鉍之定性偵察所用。

鉍之偵察： 取試液(0.5—1 N 以硝酸論)若干，加入此容量十分之一的試劑溶液。在一百萬分之一濃度的鉍溶液中恰可看到一種黃色。

利用此法，可於一萬倍之多的鋅，錳或鎂，和五百倍之多的鉛，鈣，銀，銻，鎘，砷，鋁，低鐵和錫(在後者案件中用恰好足量之鹽酸以保持溶液)之存在中，將鉍很容易地偵察出來。

銀，汞及銻與本試劑則生沉澱，但是這些沉澱易溶於過量之試劑溶液中。利用大量試劑則干涉可以如此去掉，但銻之干涉却是例外，蓋銻與磺脲作用生成淡黃顏色。惟加入氟化物則可將此色之生成壓制甚多。

鉍之估計： 取 10 ml. 試液(0.8 N 就硝酸論)，加入 1 g. 磺脲，如有必要並濾過之。用磺脲在 0.8 N 硝酸中之飽和溶液洗滌濾紙，並用該溶液將合併濾液全部沖淡至 25 ml.，將所得黃色與以同法配備的各標準比較之。鉍之數量 0.05—1.0 mg. 乃比較所用之最好範圍。

鉛之定量分離： 用磺脲使含有硝酸化物的酸性鉛液飽和，則事

實上不溶的硝酸鉛磺脲 $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11 \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 生出沉澱。幾乎所有的其他金屬生成可溶的磺脲複鹽或可溶的硝酸化物而留於溶液中。

銀, 高汞, 銅, 鉍, 鎘, 砷, 銻, 錫, 鈷, 鎳, 低鐵, 錳, 鋁, 鉻, 鋅, 鉍, 錳, 鈣, 鎘, 鉍, 鈾或鈾不生干涉。

高鐵必須與硫酸脲相煮沸, 而鉻酸化物與醇煮沸, 使之還原。

鉍之反應與鉛略同。

分離之詳情如下:

用水稀釋硝酸試液直至成爲 1-2 N 就硝酸論。加入等容量之新配磺脲溶液(就硝酸論約 N/1, 並於 $25^\circ\text{--}30^\circ \text{C}$ 飽和之), 並將全部在冰水中冷至零度。

加入固體磺脲直至全部溶液爲之飽和(此時可見其中之磺脲結晶與鉛沉澱相混合)。於零度時靜置三十分鐘, 並濾過於熔玻坩鍋中。用冰冷的試劑溶液(如上所用)洗滌, 吸乾, 取出並將接受器收拾乾淨。

用熱水洗下沉澱, 並用冷水沖洗濾紙使之潔淨。加醋酸鉍於合併濾液, 並依尋常方法所用鉻酸化物或重鉻酸化物溶液使生沉澱。

將濾過的鉻酸鉛沉澱於 $550^\circ\text{--}600^\circ \text{C}$ 中烘至恆重量。

所應注意者, 當初加酸性試劑溶液時, 有些金屬, 例如銀和銅, 發生一種沉澱。但當再加入試劑溶液時, 此沉澱又復溶解。

鉍之定量分離: 據報告⁽²²⁾利用磺脲在淡的氯酸溶液中一價的或三價的鉍可從汞, 銀, 銅, 鎘, 鐵, 錳, 鎳, 鈷, 鉻, 鋁, 鋅, 鉍, 錳或鈣, 以一次沉澱作用分離之。

當鉛存在時須用二次沉澱, 並當鉛銀二者皆存在中, 硝酸化物必須與過氯酸蒸發以除去之。

沉澱手續係取含有 2% 過氯酸的試液若干, 用等容量之磺脲之

10%水溶液處理之。在流水中冷却三十分鐘後，濾出 $\text{TlClO}_4 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 沉澱，再用含有少許過氯酸的磺脲之5%水溶液洗滌之。

將此沉澱溶於氨中並再沉澱之為 TlClO_4 ，或另法係將此沉澱用過量溴處理，並用碘化物和磺硫酸化物以容量法測定之。

於鉛及銀不存在時，鉍可分離為 $\text{TlNO}_3 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ，所用方法與上述為鉛所用者略同。

其他各元素之測定：當鈎及鐵以氯化物存在時，與磺脲及鹽酸(比重 1.18)加熱少頃，則分別發生藍色及紅色。如於氯化低錫之存在中施行此等反應則尤佳⁽¹¹⁾。

用此反應 Gilchrist⁽⁸⁾ 得到鐵之靈敏度為五百萬分之一。

磺脲與 Reinecke 鹽之聯合使用曾被用，於鎘之定量沉澱及其從鋅分離⁽¹⁴⁾。

當磺脲之水溶液加於亞碲酸化物(tellurite)之中性溶液中時，便有一種白色沉澱沉下，此沉澱易溶於稀鹽酸中。當將此酸性溶液煮沸時則得一種黑色沉澱。此試法為亞碲酸化物之用可以使之很靈敏的。

在同樣情形之下，亞硒酸化物(selenites)發生鮮紅寶石色的膠狀沉澱，這也是一種很精細的試法。

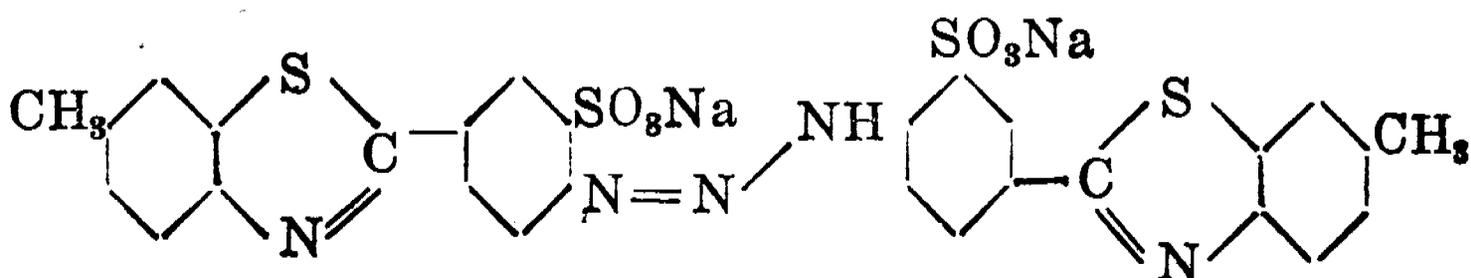
參 考 文 獻

1. K. A. HOFMANN and K. L. GONDER. Verbindungen von Wis-muthsalzen mit Thioharnstoff. *Ber.*, 37, 242 (1904).
2. L. TSCHUGAEFF. Une réaction nouvelle de l'osmium. *Compt. rend.*, 167, 235 (1918).
3. A. JILEK. The determination of bismuth by means of thiourea. *Chem. Listy.*, 14, 165 (1920). *C.A.*, 813 (1921).
4. L. WOHLER and L. METZ. Neue Reaktionen zum Nachweis von Ruthenium und Osmium. *Z. anorg. Chem.*, 138, 368 (1924).

5. W. SINGLETON. The detection and estimation of the platinum metals. *Ind. Chem.*, 3, 121 (1927).
6. P. FALCIOLA. Nuova ricerca del selenio: una reazione del telurio. *Ann. Chim. Appl.*, 17, 357, 359 (1927).
7. G. SENSI and S. SEGHEZZO. Nuovo metodo per la ricerca rapida dei metalli del II gruppo: arsenico, antimonio, stagno, mercurio, bismuto, piombo, rame e cadmio con reattivi organici. *Ann. Chim. Appl.*, 19, 392 (1929).
8. R. GILCHRIST. A method for the separation and gravimetric determination of osmium. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 6, 421 421 (1931).
9. C. MAHR. Colorimetrische Wismutbestimmung. *Z. anal. Chem.*, 94, 161 (1933).
10. C. MAHR. Colorimetrische Wismutbestimmung II. *Z. anal. Chem.*, 97, 96 (1934).
11. H. WOLBLING. Nachweis und Bestimmung kleiner Gehalte von Platinmetallen. *Ber.*, 67, 773 (1934).
12. J. V. DUBSKY, A. OKAC and B. OKAC. Zur Reaktion des Wismuts mit Thioharnstoff. *Z. anorg. Chem.*, 216, 386 (1934).
13. J. V. DUBSKY, A. OKAC and J. TRTILEK. Über die Wismutcharakterisierenden Atomgruppen. *Mikrochem.*, 17, 332 (1935).
14. C. MAHR and H. OHLE. Eine neue Cadmium-Bestimmung und Trennung des Cadmiums vom Zink. *Z. anal. Chem.*, 109, 1 (1937).
15. C. MAHR. Thioharnstoff in der analytische Chemie. *Angew. Chem.*, 50, 412 (1937).
16. C. MAHR and H. OHLE. Die Bestimmung des Bleis in Gegenwart anderer Metalle. *Z. anorg. Chem.*, 234, 224 (1937).
17. G. DENIGES. Detection of selenium. Application to natural waters. *Bull. soc. pharm. Bordeaux*, 75, 197 (1937). *C.A.*, 1604 (1908).
18. G. DENIGES. Thiourea reagent for the cadmium ion. *Bull. soc. pharm. Bordeaux*, 76, 13 (1938). *C.A.*, 4460 (1938).
19. S. L. TOMPSETT. The determination of bismuth in biological materials. *Analyst*, 63, 250 (1938).
20. C. MAHR. Eine selektiver mikrochemischer Cadmiumnachweis. *Mikrochim., Acta*, 3, 300 (1938).
21. C. MAHR. Ein neue mikrochemischer Bleinachweis. *Mikrochem.*, 26, 67 (1939).
22. C. MAHR and H. OHLE. Die Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle. *Z. anal. Chem.*, 115, 254 (1939).

章 XXXXI 達旦黃

Titan Yellow
(Clayton Yellow)



分子量：695

爲鎂用試劑

本試劑乃一橘紅色固體，可溶於水成黃色溶液。在鹽基性鎂溶液中生出一種紅色，可供偵察溶液中三百萬分一濃度的鎂。

鎂之偵察： 此試法在 Nessler 圓筒中執行頗爲便利，其實施係加三滴 0.1% 本試劑水溶液（中性的或微酸性的），繼加過量之 N/1 氫氧化鉀。

此試法可偵察鎂於一千倍之多的鋇，鋇及鈣中，並當氰化鉀存在時可偵察鎂於一千倍之多的鋅，汞，鎘，鉛，鉍及銅中。下列金屬以同樣過量時，則發生干涉：——錫，鋁，砷，鉍及錳。如鈷及鎳以過量存在，則將遇到不可避免的顏色干涉。

鎂之測定： 於鋇，鈣及及能有干涉的金屬之不存在中，可以估計鎂之含量，其法是將所得顏色與同樣所配的各標準比較，最好是於保護膠體 (protective colloid) 之存在中，鋇及鈣能加強此反應⁽¹⁶⁾。

參 考 文 獻

1. I. M. KOLTHOFF. Een nieuwe specifieke kleurreactie op magnesium en een eenvoudige colorimetrische methode ter be-

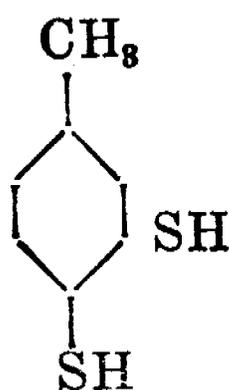
- paling van sporen magnesium. *Chem. Weekblad*, 24, 254 (1927).
2. H. EILERS. De toepassing der reactie op magnesium van Kolthoff in der plantenmicrochemie. *Chem. Weekblad*, 24, 448 (1927).
 3. I. M. KOLTHOFF. Eine neue spezifische Farbreaktion auf Magnesium und eine einfache kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Spuren dieses Elements. *Biochem. Z.*, 185, 344 (1927).
 4. H. D. BARNES. A note on two sensitive colour reactions for magnesium. *J. S. African Chem. Inst.*, 11, 67 (1928).
 5. E. EEGRIWE. Beiträge zum Nachweis von Magnesium mittels Farbstoffreagenzien. *Z. anal. Chem.*, 76, 354 (1929).
 6. I. M. KOLTHOFF. Some color reactions for magnesium. *Mikrochem. Emich Festschrift*, 180 (1930).
 7. J. BECKA. Über die praktische Anwendung der kolorimetrischen Magnesiumbestimmung in der Biochemie. *Biochem. Z.*, 233, 118 (1931).
 8. C. URBACH and R. BARIL. Stufenphotometrischer Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums mittels Titangelb nach Kolthoff. *Mikrochem.*, 14, 343 (1934).
 9. H. L. PIOTROWSKI. Microchemical test for magnesite. *Spraw. Tow. Nauk. Lwow.*, 14, 233 (1934). *B.C.A.*, A1, 535 (1938).
 10. 'Analar' Standards for Laboratory Chemicals. 2nd Edn. 1937, p. 61.
 11. B. BRODA. Über die Verwendung von Farbstoffreagenzien zum mikrochemischer Nachweis von Magnesium im Gewebe und im pflanzlichen Zellinhalt. *Wiadom. farm.*, 63, 6 and 15 (1936). *C.Z.*, (i) 3374 (1936).
 12. V. G. HAURY. Modification of the titan yellow method for the determination of small amounts of magnesium in biological fluids. *J. Lab. clin. Med.*, 23, 1079 (1938). *B.C.A.*, A111, 972 (1938).
 13. E. B. OTTO and C. E. OTTO. Titan yellow qualitative test for magnesium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 65 (1941).
 14. W. S. GILLAM. A photometric method for the determination of magnesium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 499 (1941).
 15. H. MULLER-NEUGLUCK. Rapid colorimetric determination of magnesium in boiler waters by means of titan yellow. *Glückauf*, 77, 34 (1941). *B.C.A.*, B1, 195 (1941).
 16. W. STROSS. Rapid photometric determination of magnesium in aluminium alloys. *Analyst*, 67, 317 (1942).
 17. E. E. LUDWIG and C. R. JOHNSON. Spectrophotometric determination of magnesium by titan yellow. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 14, 895 (1942).

章 XXXXII 甲苯-3:4-二磺酚

Toluene-3:4-Dithiol

“二磺酚” ‘Dithiol’

4-Methyl-1:2-dimercaptobenzene



分子量：156

爲錫用試劑

本試劑乃一白色結晶固體，熔於 31°C ，露置空氣中有化爲液體之傾向。鄰(位)二磺酚(Ortho-dithiols)與某些金屬生成不溶的硫醇鹽類(mercaptides)，而且這些硫醇鹽類大都是深顏色的。本試劑與銀，汞，鎘，砷，銻，及鉛所成的複鹽有各種不同的黃色；銅，鎳，鈷則生黑色沉澱，而錫及鉍各別生成洋紅沉澱及磚紅沉澱。鉍，鎢，銻(Re)及鈀(Pd)的複鹽，也曾經有人講過，前三者爲綠色。最後一種爲暗棕色。

本試劑溶液之配法係將 0.2 g. 本試劑溶於 100 ml. 1% 氫氧化鈉溶液中，並加約 0.3 g. 硫乙醇酸(thio-glycollic acid)。此地所用之硫乙醇酸並非必要，不過能使高錫之還原爲低錫得到便利。

錫之偵察⁽¹⁾： 此試法之最好辦法係取錫鹽之酸性溶液。含有多至 15% 鹽酸者，加入數滴試劑溶液，並微熱此混合物，此時即有紅

的顏色或沉澱出現。依此方法可在溶液中偵察一百萬分之一濃度的錫。除鉛外，與本試劑發生有色沉澱之各金屬均干涉此試法。亞硝酸化物必須不存在，蓋其能與硫乙醇酸生成紅色；磷酸化物能使靈敏度減少；硝酸在 1% 以下不起干涉，但繼續煮沸許久後能使錫複鹽分解。各有機酸不影響此試法，但有機物質之有膠體性能者，例如澱粉，干涉甚凶。

錫之比色測定⁽²⁾：爲錫之比色測定，於試液中加入 1 ml. 黏稠的石花菜 (agar-agar)，之膏狀物，2 ml. 本試劑溶液，及 1 ml. 濃鹽酸，將此混合物之容量補充至 10 ml. 並將此溶液浸於沸水中熱一分鐘。將所得顏色與各標準錫溶液所生之顏色相比較。該石花菜乃避免該沉澱凝結之用。

參 考 文 獻

1. R. E. D. CLARK. The detection and colorimetric determination of tin by means of substituted 1:2 dimercaptobenzenes. A specific reagent for tin. *Analyst*, 61, 242 (1936).
2. J. H. HAMENCE. A scheme for the separation and determination of metallic impurities in foodstuffs. *Analyst*, 62, 18 (1937).
3. R. E. D. CLARK. The colorimetric determination of tin by means of toluene-3:4-dithiol. *Analyst*, 62, 661 (1937).
4. C. C. MILLER and A. J. LOWE. Qualitative semimicro-analysis with reference to Noyes and Bray's system. The tantalum and the tungsten group. *J.C.S.*, 1258 (1940).
5. C. C. MILLER and A. J. LOWE. Qualitative semimicro-analysis with reference to Noyes and Bray's system. The gold group. *J.C.S.*; 1263 (1940).
6. J. H. HAMENCE. A new test for the determination of tungsten and molybdenum. *Analyst*, 65, 152 (1940).
7. R. DE GIACOMI. The determination of tin in foodstuffs by means of dithiol. *Analyst*, 65, 216 (1940).
8. C. C. MILLER. Qualitative semimicro-analysis with reference to Noyes and Bray's system. The copper and the tellurium group. *J.C.S.*, 786 (1941).
9. C. C. MILLER. Preliminary observations on the behaviour of rhenium and the complex thiocyanates of rhenium and

- molybdenum with toluene-3:4-dithiol. *J.C.S.*, 792 (1941).
10. I. STONE. Determination of traces of tin in malt beverages. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 13, 791 (1941).
11. N. H. LAW. An improved method for the quantitative determination of tin in foods. *Analyst*, 67, 283 (1942).

章 XXXXIII 醋酸鈾鹽鋅和醋酸鈾鹽鎳

Uranyl Zinc Acetate & Uranyl Nickel Acetate

爲鈉用試劑

醋酸鈾鹽溶液與鋅,鎂,鈷,鎳或錳之醋酸化物相混和之各混合物曾被用以偵察並測定鈉。關於該試劑溶液有許多推薦的方式並有許多技術,不過在此專論中,所講的只是鋅及鎳二種之雙醋酸化物。這二種試劑,依 Kolthoff^(1,2,4,7)和 Feldstein 及 Ward⁽⁵⁰⁾之各別指示所配,比曾經發表的其他各試劑更靈敏些。此處所說的其他各試劑中有的含醇,它似能於數日內使鈾溶液還原,而且據說它對於此法之專用性有影響⁽⁷⁴⁾。附錄之參考文獻講的有各雙醋酸化物及醋酸鈾鹽之應用於鈉之偵察。

當醋酸鈾鹽鋅溶液加於鈉鹽之中性溶液時,即有醋酸鈾鹽鈉鋅(Sodium zinc uranyl acetate) $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之黃色結晶沉澱發生。此三重(triple)醋酸化物可微溶於水,但不溶於該試劑,不溶於醇,也不溶於醚。醋酸鈾鹽鎳發生微黃而綠色之類似沉澱 $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

欲真能得到準確定量的結果,必須嚴格遵守下述各情形,

醋酸鈾鹽鋅溶液之配法: 下列二溶液用熱助以配成:

(甲) 醋酸鈾鹽	10 g.
醋酸(30%)	6 g.
加水至	65 g.
(乙) 醋酸鋅	30 g.
醋酸(30%)	3 g.
加水至	65 g.

當固體已經溶解後，將此二溶液混合，使冷至 $20^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$ ，並保持於此溫度數小時。於是將溶液中結晶析出的三重鹽濾過，而且此溶液可假定對於鈉在 20°C 時是飽和的，因為各該試劑尋常含有鈉足以生成三重醋酸化物之沉澱。

醋酸鈾鹽鎳溶液之配法： 下列溶液用熱的幫助配成之：

醋酸鈾鹽	14 g.
醋酸鎳	40 g.
醋酸(冰的)	12 ml.
加水至	200 ml.

讓溶液冷至 $20^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$ ，並保持於此溫度幾小時後濾過。結果所得之溶液可假定對於該鈉三重鹽是飽和的，其理由與上段鋅溶液之配法中所述者略同。

鈉之偵察： 取試液若干中和之，並於 20°C 時加入等量的試劑溶液。如果用的是鋅化合物，則堆積之黃色結晶沉澱表示鈉之存在。如果用鎳化合物，則堆積的晶體現明亮微黃而綠的顏色。在高度沖淡時，沉澱須至十五至二十分鐘後方才顯出，而且欲使沉澱作用開始或必須用玻棒試觸管壁。如此在溶液中可偵察出二千分之一鈉。

所曾特別引起注意者，乃正在試驗下之溶液中存在的水含量，可能足以沖淡試劑，並使之能將所生三重鹽之少量溶解⁽⁷⁷⁾。在另一方面，如果試液之容量很小，則試劑可使醋酸鈾鹽鈉沉澱以代替三重鹽之沉澱。

鎂，鈷及錳之醋酸鈾鹽也曾被用以偵察鈉，並且醋酸鈾鹽也曾用作為偵察鈉之微量試劑(見參考文獻)。

此法曾被應用於鉀，鎂，鋇及鈣之存在中，它們對於鈉之試法是無效應的。於鋇，鋰，鈷，鉍，磷酸化物及砷酸化物之存在中，可採用

一種修改技術以偵察鈉⁽⁷⁾。

鉀在高濃度中發生針狀晶體之沉澱，並很微地阻止那特殊八面體的鈉三重醋酸化物之生成。於是用顯微鏡考察由試劑及鉀鹽所生的沉澱可用以證明鈉在鉀中之存在。

鈉之測定：（甲）重量的一取 1.0 ml. 中性溶液，含少於 0.008 g. 鈉者，加入 10 ml. 試劑，並於 $20^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$ 將該混合物放置三十五至四十五分鐘，有時攪拌之。於是將晶體濾過於秤好的孔度第四號的熔玻坩堝上，並用每次 2 ml. 試劑繼續洗滌五次，然後用每次 2 ml. 醇（預先於 20° 用三重醋酸化物飽和之）洗滌五次，最後用醚洗滌。將沉澱於 40°C 乾燥十至十五分鐘，然後秤之。

沉澱之重量 $\times 0.01502 =$ 鈉之重量（用鎳化合物）。

沉澱之重量 $\times 0.01495 =$ 鈉之重量（用鋅化合物）。

鋇，鈣，鎂，鋅均無干涉，而且鉀若少於 0.05 g. 亦僅稍有效應。此法可以偵察鈉於鈷，鉍，鉀，鋰，硝酸化物或砷酸化物之存在中，只需要注意適當的戒備^(7,51)。

（乙）容量的——不用三重醋酸化物之重量方法，可用任何下列三法之一以滴定之：低鈾離子之還原和滴定；存在的鋅之滴定；及各種沉澱方法。過錳酸化物滴定法和計酸法尤可推薦。

（一）將三重鹽溶於 2% 硫酸中，並於含有汞合鋅的還原器中還原之。如此則使鈾鹽化合物還原為三價鈾和四價鈾離子的混合物。於是將還原後的溶液用空氣之速氣流攪拌約五分鐘，並將結果所得低鈾鹽之溶液用 N/10 過錳酸鉀溶液滴定之^(12,19,56)。

1 ml. N/10 過錳酸鉀 = 0.0003833 g. 鈉。

低鈾鹽之測定可加入過量之硫酸鈾溶液並用低鐵依計電位法滴定過剩的硫酸鈾⁽⁶⁸⁾。

另法係在磷酸中作重鉻酸鉀滴定，以二苯胺磺酸鋇 (barium di-

phenylamine sulfonate) 及氯化高鐵為指示劑⁽²²⁾。

欲使還原作用有效, 可用過量之氯化低鈦, 並且其過剩可用高鐵礬滴定之, 以硫氰酸化物為指示劑⁽¹⁰⁾。

(二) 一種計碘法曾經發表⁽²¹⁾, 係將沉澱溶於硫酸, 加入硫酸銨及碘化鉀, 同時加入過量之高鐵氰化鉀後, 用磺硫酸化物滴定之。

(三) 將沉澱用過量之氫氧化鈉煮沸, 並將其過量用標準酸於煮沸時滴定之, 以酚酞為指示劑⁽¹⁶⁾。

1 ml. N/10 氫氧化鈉 = 0.00023 g. 鈉。

鈦在三重醋酸化物中曾被用標準磷酸化物溶液滴定⁽¹⁸⁾。

(丙) 比色的——三重醋酸化物沉澱可被溶解, 其溶液顏色可於合宜的比色計中與純潔複鹽比較之。很小的數量可以更方便地加入氯化低鐵於鈦溶液中而比色^(8, 15, 17, 24, 76)。

參 考 文 獻

醋酸鈦鹽鋅	1-49	又見 97
醋酸鈦鹽鎳	50-51	又見 97
醋酸鈦鹽鎂	99	又見 40, 44, 46
醋酸鈦鹽鈷	99	又見 97
醋酸鈦鹽錳	100-102	又見 97
醋酸鈦鹽	103-106	

1. I. M. KOLTHOFF. A new qualitative test for sodium. *Pharm. Weekblad*, 50, 1251 (1923). *B.C.A.*, ii, 60 (1924).
2. I. M. KOLTHOFF. Ein spezifisches Reagens auf Natrium. *Z. anal. Chem.*, 70, 397 (1927).
3. H. K. BARRENSCHEEN and L. MESSINER. Eine kolorimetrische Mikrobestimmung des Natriums. *Biochem. Z.*, 189, 308 (1927).
4. H. H. BARRER and I. M. KOLTHOFF. A specific reagent for the rapid gravimetric determination of sodium. *J.A.C.S.*, 50, 1625 (1928).
5. I. M. KOLTHOFF. De toepassing van uranyl-zink-acetaat als reagens voor het aantoonen en de quantitative bepaling van natrium. *Chem. Weekblad*, 26, 294 (1929).
6. R. H. BRAY. Determination of replaceable sodium in alkaline

- and non-alkaline soils. *J. Amer. Soc. Agron.*, **20**, 1160 (1928).
7. H. H. BARBER and I. M. KOLTHOFF. Gravimetric determination of sodium by the uranyl zinc acetate method. II. Application in the presence of rubidium, caesium, potassium, lithium, phosphate or arsenate. *J.A.C.S.*, **51**, 3233 (1929).
 8. V. P. MALITZKY and V. A. TABAKAIEV. Über den mikrochemischen Nachweis von Natrium mittels Zinkuranylazetat. *Mikrochem.*, **7**, 334 (1920).
 9. R. WILLIAMS. Note on the determination of exchangeable sodium in soils. *J. Agric. Sci.*, **20**, 355 (1930).
 10. A. BLENKINSOP. A new volumetric method for the estimation of sodium. *J. Agric. Sci.*, **20**, 511 (1930).
 11. A. M. BUTLER and E. TUTHILL. An application of the uranyl zinc acetate method for determination of sodium in biological material. *J. Biol. Chem.*, **93**, 171 (1931).
 12. H. GALL and K. H. HEING. Eine oxydimetrische Bestimmung des Natriums. *Z. anorg. Chem.*, **202**, 154 (1931).
 13. R. MONTEQUI and R. DE SADABU. La investigación del sodio con el reactivo de Streng-Kolthoff. *Anal. Fis. Quim.*, **29**, 255 (1931).
 14. B. SJOLLEMA and J. W. DIENSKE. Determination of sodium in organic substances having a high potassium content. *Biochem. Z.*, **243**, 396 (1931).
 15. R. A. McCANCE and H. L. SHIPP. The colorimetric determination of sodium. *Biochem. J.*, **25**, 449 (1931).
 16. J. T. DOBBINS and R. M. BYRD. A volumetric method of determining sodium. *J.A.C.S.*, **53**, 3288 (1931).
 17. P. W. SALT. A new triple acetate method for sodium determinations in biological material. *J. Biol. Chem.*, **96**, 659 (1932).
 18. S. RUSZNYAK and E. HATZ. Eine neue volumetrische Bestimmung von kleinen Mengen Natrium. *Z. anal. Chem.*, **90**, 186 (1932).
 19. G. W. B. VAN DER LANGEN. Solubility of sodium zinc uranyl acetate in alcohol of different concentrations. *Analyst*, **57**, 376 (1932).
 20. R. W. BRIDGES and M. F. LEE. Determination of sodium in aluminium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **4**, 264 (1932).
 21. R. LANG and G. MUCK. Jodometrische Bestimmung des Natriums als Natriumzinkuranaylacetat. *Z. anal. Chem.*, **93**, 100 (1933).
 22. I. M. KOLTHOFF and J. J. LINGANE. The volumetric determination of uranium with potassium dichromate as reagent and the application of the method to the indirect titration of minute amounts of sodium. *J.A.C.S.*, **55**, 1871 (1933).

23. S. Z. MAKAROV and V. V. BUKINA. Determination of sodium by the uranyl method. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 3, 881 (1933). *B.C.A.*, A1, 501 (1934).
24. A. D. MARENZ and R. GERSCHMAN. Microdetermination of sodium in serum and plasma. *Compt. rend. Soc. Biol.*, 114, 1212 (1933). *B.C.A.*, A, 542 (1934).
25. W. E. WILKINS. A method for quick dry ashing of blood serum for the determination of sodium by the uranyl zinc acetate method. *J. Biol. Chem.*, 105, 177 (1934).
26. K. L. MALJAROV and T. JUDENITSCH. Colorimetric determination of small quantities of sodium. *Zavod. Lab.*, 3, 904 (1934). *B.C.A.*, A, 54 (1935).
27. W. R. WIGGINS and C. E. WOOD. A contribution to the study of oil-field water analysis. Part IV. Estimation of sodium by means of zinc uranyl acetate. *J. Inst. Petroleum Tech.*, 21, 105 (1935).
28. A. P. WEINBACH. A micromethod for the determination of sodium. *J. Biol. Chem.*, 110, 95 (1935).
29. G. CHEN. Microdetermination of sodium by the uranyl zinc acetate method and the titration of uranium with cadmium as the reductant. *J. Lab. clin. Med.*, 21, 1198 (1936). *C.A.*, 30, 8069 (1936).
30. E. G. BALL and J. F. SADUSK. A study of the estimation of sodium in blood serum. *J. Biol. Chem.*, 113, 661 (1936).
31. B. HOLMES and P. L. KIRK. Comments on the microvolumetric sodium method of Ball and Sadusk. *J. Biol. Chem.*, 116, 377 (1936).
32. C. SUMULEANU and M. BOTTEZATU. Le microdosage colorimétrique du sodium dans les eaux minérales. *Mikrochem.*, 21, 68 (1936).
33. H. V. CHURCHILL, R. W. BRIDGES and A. L. MILLER. Determination of sodium in high aluminous material. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 349 (1936).
34. C. C. MILLER and F. TRAVES. The determination of sodium and potassium in insoluble silicates. *J.C.S.*, 1390 (1936).
35. C. C. MILLER and F. TRAVES. A new method for the quantitative separation of lithium with reference to its determination in insoluble silicates. *J.C.S.*, 1395 (1936).
36. J. WILLE. Die Bestimmung des Natrons in Sauremilchkäsen und die Bestimmung der Alkalisierung von Milch, Dauermilch und Trockenmilch. *Milch Forsch.*, 18, 111 (1936).
37. O. R. OVERMAN and O. F. GARRETT. Determination of sodium. Removal of phosphorus before determining sodium by the uranyl zinc acetate method. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 9, 72 (1937).
38. E. STOLZE. Über die kolorimetrische Bestimmung des Natriums

- in Pflanzenaschen. *Bodenk. Pflanz.*, 8, 217 (1938).
39. R. LINDER and P. L. KIRK. Quantitative drop analysis. Determination of sodium. *Mikrochem.*, 23, 296 (1938).
 40. L. JENDRASSIK and M. HALASZ. Natriumbestimmung mit dem Pulfrich-Photometer. *Biochem. Z.*, 298, 74 (1938).
 41. W. S. HOFFMAN and B. OSGOOD. A photoelectric method for the microdetermination of sodium in serum and urine by the uranyl zinc acetate precipitation. *J. Biol. Chem.*, 124, 347 (1938).
 42. M. DREGUSS. Eine einfache titrimetrische und gravimetrische Methode zur Bestimmung von Natrium in biologischen Material. *Biochem. Z.*, 303, 69 (1939).
 43. E. C. NOYONS. Determination of sodium in serum. *Pharm. Weekblad*, 76, 307 (1938). *B.C.A.*, A111, 556 (1939).
 44. N. SCHOORL. Quantitatieve natriumbepaling. *Chem. Weekblad*, 36, 122 (1939).
 45. M. C. DARNELL and B. S. WALKER. Determination of sodium in biological fluids. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 242 (1940).
 46. B. T. MULWANI. Colorimetric microdetermination of sodium. *J. Univ. Bombay*, 6 [11], 128 (1940). *B.C.A.*, A1, 299 (1940).
 47. O. OPARINA. Gravimetric determination of sodium in natural waters with zinc uranyl acetate. *Hydrochem. Mat.*, 11, 96 (1939). *B.C.A.*, A1, 329 (1940).
 48. J. HASLAM and J. BEELEY. The determination of sodium and potassium in refractory materials with notes on the determination of sodium in various potassium salts. *Analyst*, 66, 185 (1941).
 49. K. KIMURA and K. KURODA. Determination of small quantities of sodium in aluminium metal. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Japan*, 20, 349 (1941). *B.C.A.*, B1, 159 (1942).
 50. P. FELDSTEIN and A. M. WARD. Nickel uranyl acetate as a qualitative reagent for sodium. *Analyst*, 56, 245 (1931).
 51. A. D. MITCHELL and A. M. WARD. *Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis*. 1st Edn. (1932), p. 130.
See also 97.
 52. A. BLANCHETIERE. Sur une méthode de dosage du sodium. *Bull. Soc. chim.* 33, 807 (1923).
 53. A. KLING and A. LASSIEUR. Dosage gravimétrique du sodium. *Chim. et Ind.*, 12, 1012 (1924).
 54. L. BARTHE and E. DIFILHO. Dosage du sodium; nombreuses applications. *Compt. rend.*, 182, 1470 (1926).
 55. E. CREPAZ. Su di un metodo di determinazione ponderale del sodio. *Ann. Chim. Appl.*, 16, 219 (1926).
 56. A. NAU. Volumetric determination of sodium. *Bull. Soc.*

- Pharm. Bordeaux*, 65, 67 (1927). *B.C.A.*, A, 385 (1928).
57. D. I. PERIETZEANA. Determination of sodium. *Bull. Soc. chim. România*, 9, 17 (1927). *B.C.A.*, A, 1046 (1927).
58. H. WELLAND. Determination of small quantities of sodium. *Mitt. Kali. Forsch. Anst.*, 21 (1927). *B.C.A.*, A, 385 (1928).
59. M. LAUDAT. Études des méthodes récentes de dosage du sodium et de leur application à la biologie. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 10, 757 (1928).
60. E. R. CALEY and C. W. FOULK. A gravimetric and colorimetric method for the direct determination of sodium. *J.A.C.S.*, 51, 1664 (1929).
61. E. R. CALEY. Determination of true sodium content of calcium carbonate for use in the Lawrence-Smith method for alkalis. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1, 191 (1929).
62. E. R. CALEY. The volumetric estimation of sodium. *J.A.C.S.*, 52, 1349 (1930).
63. E. R. CALEY and C. W. FOULK. The direct determination of sodium in natural and treated waters. *J. Amer. Waterworks Assoc.*, 22, 970 (1930).
64. E. R. CALEY and D. V. SICKMAN. The direct determination of sodium in the presence of aluminium and chromium. *J.A.C.S.*, 52, 4247 (1930).
65. E. KAHANE. Le dosage du sodium par la méthode à l'uranyle. *Bull. Soc. chim.*, 47, 382 (1930).
66. E. KAHANE. Technique de dosage du sodium. *J. Pharm. Chim.*, 11, 425 (1930).
67. E. R. CALEY. Errors involved in determination of minute amounts of sodium by the magnesium uranyl acetate method. *J.A.C.S.*, 54, 432 (1932).
68. N. H. FURMAN, E. R. CALEY and I. C. SCHOONOVER. The indirect volumetric determination of sodium based on the reduction and titration of the uranium in magnesium sodium uranyl acetate. *J.A.C.S.*, 54, 1344 (1932).
69. E. KAHANE and M. R. DUMONT. Dosage du sodium dans les substances biologiques. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 14, 1257 (1932).
70. C. S. PIPER. Determination of sodium in soils by precipitation as the triple acetate of sodium, magnesium and uranium. *J. Agric. Sci.*, 22, 676 (1932).
71. G. B. VAN KAMPEN and L. WESTENBERG. Natriumbepaling. *Chem. Weekblad*, 29, 385 (1932).
72. E. R. CALEY. The direct gravimetric determination of sodium in commercial aluminium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 4, 340 (1932).
73. J. BOUGAULT and E. CATTELAIN. Sur l'élimination de l'ion

- phosphorique à l'état de phosphate triplumbique dans le dosage du sodium par la méthode acéto-uranimagnésienne. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 14, 275 (1932).
74. E. KAHANE. Recherche du sodium sous forme d'acétate triple d'uranyles, de magnésium et de sodium. *Bull. Soc. chim.*, 53, 555 and 1312 (1933).
75. T. NODA. Direct determination of sodium in presence of large amounts of calcium, magnesium and ammonium. *J.S.C.I. Japan*, 36, 635B (1933). *B.C.A.*, A, 47 (1934).
76. F. ALTEN and H. WEILAND. Ein Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung des Natriums. *Z. Pflanz. Düng.*, 31, A 252 (1933).
77. F. ALTEN, H. WEILAND and E. HILLE. Die Natriumbestimmung als Tri-Uranyl-magnesium-Natriumazetat. *Z. Pflanz. Düng.*, 32, 129 (1933).
78. E. R. CALEY, C. T. BROWN and H. P. PRICE. Rapid centrifugal estimation of small amounts of sodium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 6, 202 (1934).
79. F. ALTEN and H. WEILAND. Die Natriumbestimmung in Kalisalzen und Rohrsalzen nach der Uranylacetatmethode. *Mitt. Kali. Forsch. Anst.*, 75, 11 (1933).
80. F. ALTEN and H. WEILAND. Determination of sodium in potassium salts by the uranylacetate method. *Mitt. Kaliforsch. G. m. b. H.*, 75, (1933). *B.C.A.*, B, 627 (1935).
81. A. RAUCH. Bestimmung geringer Alkalimengen in Magnesium. *Z. anal. Chem.*, 98, 385 (1934).
82. O. M. SMITH and H. BLAIR. Direct colorimetric determination of sodium. *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, 13, 33 (1934). *B.C.A.*, A, 185 (1935).
83. I. TORRES and A. RUIZ. Contribución al estudio de la valoración de la sodemia. *Anal. Fis. Quím.*, 32, 246 (1934).
84. S. RASZEJA. Sur le dosage microvolumétrique du sodium dans le sang. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 17, 817 (1935).
85. A. ELIAS. Determinación microquímica colorimétrica del sodio. *Anal. Asoc. Quím. Argentina*, 23, 1 (1935).
86. F. KOGLER. Die Bestimmung von Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat. *Angew. Chem.*, 48, 561 (1935).
87. M. ISHIBASHI and Y. HARADA. Electrolytic determination of uranium and its recovery from the filtrate of sodium magnesium uranyl acetate precipitation. *J. Chem. Soc. Japan*, 36, 1234 (1935). *B.C.A.*, A1, 634 (1937).
88. J. C. CANESSA. Gravimetric estimation of sodium. *Rev. facultad. cienc. quim. La Plata*, 10, 87 (1935). *C.A.*, 30, 7063 (1936).
89. J. DULAC and A. BOUAT. Volumetric determination of sodium. *Ann. école nat. agr. Montpellier*, 23, 191 (1935). *C.A.*, 30,

- 5144 (1936).
90. C. H. GREENE. Sensitiveness of magnesium uranyl acetate reagent to sodium and potassium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 8, 399 (1936).
 91. A. KRASSILCHIK. Sur l'emploi du réactif uranyl-magnésium hydroalcoolique. *Compt. rend.*, 203, 78 (1936).
 92. B. T. MULWANI and A. G. POLLARD. Determination of small amounts of sodium in soil solutions, extracts, etc. *J.S.C.I.*, 56, 128T (1937).
 93. C. S. PIPER. The determination of sodium and potassium. *J. Proc. Austral. Chem. Inst.*, 4, 18 (1937).
 94. H. GROTHE and W. SAVELSBERG. Über die analytische Bestimmung des Lithiums. *Z. anal. Chem.*, 110, 81 (1937).
 95. R. DWORZAK and A. FRIEDRICH-LIEBENBERG. Über die Summenbestimmung der Alkalien und die mikrogravimetrische Bestimmung des Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetate (mit einen Beitrag zur Mikroanalyse von Mineralwässern). *Mikrochim. Acta*, 1, 168 (1937).
 96. S. G. LIVERSEGE. The assay of calcium sodium lactate. *Quart. J. Pharm.*, 10, 364 (1937).
 97. E. R. CALEY and W. O. BAKER. Composition of lithium and potassium salts precipitated by uranyl acetate reagents for sodium. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 11, 604 (1939).
 98. E. C. ELLIOT. Determination of sodium in the presence of other metals. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 12, 416 (1940).
 99. E. R. CALEY. A new qualitative reagent for sodium. *J.A.C.S.*, 51, 1965 (1929).
 100. T. C. CHANG and C. L. TSENG. Manganese uranyl acetate as a reagent for the detection of sodium. *Sci. Quart. Nat. Univ. Peking*, 4, 185 (1934). *B.C.A.*, A, 501 (1934).
 101. W. C. WOELFEL. The colorimetric determination of sodium as uranyl manganese sodium acetate. *J. Biol. Chem.*, 125, 219 (1938).
 102. E. LEVA. A colorimetric micromethod for the determination of sodium with manganese uranyl acetate. *J. Biol. Chem.*, 132, 487 (1940).
 103. E. M. CHAMOT and H. A. BEDIANT. Uranyl acetate as a reagent in microscopic qualitative analysis *Mikrochem.*, 6, 13 (1928).
 104. A. MARTINI. Über den mikrochemischen Nachweis von Natrium mittels Uranylazetat. *Mikrochem.*, 9, 422 (1931).
 105. L. ROSENTHALER. Kleine mikrochemische Beiträge VIII. Zum Nachweis des Natriums mit Uranylazetat. *Mikrochem.*, 13, 83 (1933).
 106. L. ROSENTHALER. Zum Nachweis des Natriums mit Uranylazetat. Berichtigung. *Mikrochem.*, 14, 267 (1934).

章 XXXXIV 硝酸化物各試劑

Nitrate Reagents

許多酚可用作偵察硝酸化物或亞硝酸化物之試劑，因其有易於硝化(nitration)或亞硝化(nitrosation)之效能也。這些硝酸化物或亞硝酸化物當用氫氧化鈉使成鹽基性時即生強烈黃色，而且在少數事件中將所生顏色與各標準比較則可能估計硝酸化物或亞硝酸化物。具此性質之各酚曾經在此實驗室中研究過者，有：

(一) α -Naphthol- β -sulphonic acid, α -萘酚- β -磺酸

(二) Phloroglucinol, 間苯三酚

(三) Resorcinol, 苯二酚

(四) Salicylic acid, 水楊酸

(五) 1-3-Xylen-4-ol, 1,3-二甲苯-4-酚

(六) Salicylsulphonic acid, 水楊基磺酸

(七) Pyrogallol, 沒食子酚

(八) Phenoldisulphonic acid, 酚基二磺酸

其中以(二)(三)(及)五為最靈敏，同時(二)及(五)可用於硝酸化物之測定。

硝酸化物之偵察和測定： 如果用間苯三酚，則製備此試劑之飽和水溶液。於1 ml. 試液中加入五滴飽和的試劑溶液和1-5 ml 濃硫酸。靜置五分鐘，加入15 ml. 水及過量的5 N 氫氧化鈉。在Nessler 圓筒中將容量補充至50 ml.

如所生顏色是橘色，須將試液沖淡直至1 ml. 能生黃色為止，因為硝酸化物在濃度較高時所生之顏色不能嚴格地成比例。

1,3-二甲苯-4-酚係用其 1% 水溶液,此時所生成的硝酸化合物可以用蒸汽蒸溜之(有不變的二甲苯酚,xylenol)入於過量的氫氧化鈉中。因為這個性質,1,3-二甲苯-4-酚曾應用於土壤和植物中⁽³⁾和肉類產物中⁽⁵⁾硝酸化物之測定。為此估計,取 1 ml. 試液,加 4 ml. 水以沖淡之,加入 15 ml. 60% 容/容 硫酸,保持此混合物於 35°C,此時加入三滴試劑溶液,並將溶液保持於此溫度凡三十分鐘。於是加入 100 ml. 水,並蒸溜 50 ml. 入於含有 5 ml. 1% 氫氧化鈉水溶液之 Nessler 圓筒中。將所得黃色與完全相同情形下所配的各標準比較之。

Yoe⁽²⁾曾用沒食子酚於“環”試法以作硝酸化物之測定。取 10 ml. 試液加入五滴 2% 沒食子酚水溶液。插一滴管之尖於液體下由此導入 2 ml. 濃硫酸。加入少量氯化鈉,便有一黃紫色“環”出現於酸之表面。從所生顏色之強度,有經驗的工作者可猜測硝酸化物之濃度。製備含此數量之標準並與以上試驗比較之。

普通用酚基二磺酸(phenoldisulphonic acid)作為硝酸化物在水中之比色測定,而且為硝酸化物於亞硝酸化物之存在中所專用的。

參 考 文 獻

1. C. TOOMBS. Nitrous fumes in mine air. *J.S.C.I.*, 38, 267 (1919).
2. J. H. YOE. *Photometric Chemical Analysis*. Vol. 1 (Colorimetry). 1st Edn. 1928, p. 319.
3. J. BLOM and C. TRESCHOW. Determination of small quantities of nitrates in soils and plants. *Z. Pflanz. Düng.*, 13a, 159 (1929). *B.C.A.*, B, 370 (1929).
4. F. ALTEN and H. WEILAND. Vergleichende Untersuchungen über die kolorimetrischen Methoden der Nitrat-Bestimmung. *Z. Pflanz. Düng.*, 32A, 337 (1933).
5. W. C. McVEY. Improved method for the determination of nitrates in meats and meat products. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 18, 459 (1935).

6. E. REMY and H. ENZENAUER. Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure mittels Phenoldisulfonsäure. *Arch. Pharm.*, 274, 435 (1936).
7. G. V. L. N. MURTY and G. GOPALARAO. Kolorimetrische Bestimmung von Nitraten. *Z. anorg. Chem.*, 231, 298 (1937).
8. F. WERR. Eine Xylenolmethode zum qualitativen Nitratnachweis. *Z. anal. Chem.*, 109, 81 (1937).
9. E. M. ROLLER and N. MCKAIG. Phenol disulphonic method for determining nitrates. *Soil Sci.*, 47, 397 (1939).
10. T. C. HOPPE. Determination of nitrates in water by a modification of the phenol disulfonic acid method. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 33, 1589. (1941). *C.A.*, 7594 (1941).
11. G. V. L. N. MURTY. Determination of nitrate. *Proc. Indian Acad. Sci., A*, 14, 43 (1941). *B.C.A.*, A1, 26 (1942).

干涉表(Interference Table)

當試驗某一金屬之礦物鹽中的雜質時，該金屬之是否需要去掉，我們希望下列的干涉表對於分析者，可作為幾乎自己說明自己之指導。

表中“不”字表示該金屬不必去掉，“去”字表示需要去除。

編訂此表所根據的一切試法都是用一千倍過量之不起反應的金屬試過的。

所用試法本質上都是比色的，並且純粹屬於定性範圍。

註：——在有些方格之右上角之號數，其意義如下：

- (一) 於氰化鉀之存在中；
- (二) 於檸檬酸化鈉之存在中；
- (三) 同時應做空白試驗；
- (四) 應用試劑專論中所有的特別情形。

大學用書

試驗金屬及酸根用

有機試劑

ORGANIC REAGENTS

For Metals and Certain Acid Radicals

公歷一九四九年十月初版

版權所有 翻印必究

原著者 霍卜金與威廉斯公司

譯者 丁 緒 賢

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 537 號

分公司 中國科學圖書儀器公司
南京 廣州 北平 重慶 漢口