

3

75 2914

377)

377)

37  
A.A. NOYES  
無機定性分析  
化學精解

陳玉嘉 演譯

北平  
中原書店發行

44  
615-128  
澳

國立北京大學工學院圖書館  
登記號 05944 生

文 NOYES

# 無機定性分析化學精解

演譯者 陳玉嘉

北 平

中原書店發行

1935

42

# 序 論

## 漢譯無機定性分析化學精解

原 著 者 A. A. NOYES.

A. A. Noyes 氏本十數年實驗室之經驗，成此定性分析一書，該書風行歐美各國，即國內各大學亦無不用此為課本。Patterson 氏在其所著之 Literature of Chemistry 書中，評列此書為定性分析中最優良之課本。

該書優點大率有二。

- (一) 分析程序清楚，註解詳細。
- (二) 問題極有價值。

該書問題頗多，每題皆有其獨立特殊之價值，不但對於定性分析之了解有絕對關係，即在研讀無機化學方面，亦有無上之幫助。該問題之價值雖高，惟極難，非初學者所能勝任，若一就商於教授，又為時間所不許，初學者于此每有徘徊歧路之苦，爰不揣鄙陋而作斯解，學者與原書互相映對，則定性分析之困難，可迎刃而解矣。

斯解之成，頗得力于下列諸書，學者參閱之可也：

### 主 要 參 考 書 目

- Treadwell: Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie  
Qualitative Analyse.
- Scott: Standard Method of Chemical Analysis.
- Margosches: Die Chemische Analyse.
- Fresenius: Qualitative Chemische Analyse.
- Stieglitz: Elements of Qualitative Chemical Analysis Vol. I
- Noyes: Chemical Principles.
- Eucken: Lehrbuch der Chemischen Physik.

陳玉嘉一九三五·五·序于北平

# 目 錄

問題	頁數
實驗一	
I.....	1
II.....	2
III.....	2
IV.....	2
V.....	2
VI.....	3
VII.....	3
VIII.....	3
實驗二	
I.....	5
II.....	5
III.....	5
IV.....	6
V.....	6
VI.....	7
VII.....	8
VIII.....	8
IX.....	9
X.....	10
實驗三	
I.....	11
II.....	11
III.....	12
IV.....	12
V.....	13
VI.....	13
VII.....	14
VIII.....	15
實驗四—五	
I.....	16
II.....	16

問題	頁數
III.....	17
IV.....	17
V.....	17
VI.....	18
VII.....	18
VIII.....	19
IX.....	20
實驗六	
I.....	22
II.....	22
III.....	22
IV.....	23
實驗七	
I.....	24
II.....	24
III.....	25
實驗八	
I.....	26
II.....	27
III.....	28
IV.....	29
V.....	29
VI.....	29
VII.....	29
VIII.....	30
IX.....	30
X.....	31
XI.....	31
XII.....	32
XIII.....	32
XIV.....	33
XV.....	33

問題	頁數
XVI.....	34
XVII .....	34
XVIII.....	34
XIX.....	35
XX.....	35

#### 實驗十——十一

I.....	37
II.....	38
III.....	38
IV.....	39
V.....	39
VI.....	39
VII.....	40
VIII.....	40
IX.....	41

#### 實驗十二

I.....	42
II.....	42
III.....	43
IV.....	43
V.....	43
VI.....	43
VII.....	44
VIII.....	45
IX.....	46
X.....	46
XI.....	46
XII.....	47
XIII.....	47
XIV.....	47
XV.....	48
XVI.....	48
XVII .....	48
XVIII.....	48
XIX.....	49

#### 實驗十四

問題	頁數
I.....	50
II.....	50
III.....	50

#### 實驗十五

I.....	51
II.....	51
III.....	52
IV.....	52
V.....	52

#### 實驗十六——十七

I.....	53
II.....	53
III.....	54
IV.....	55
V.....	55
VI.....	56
VII.....	56
VIII.....	56
IX.....	57
X.....	57

#### 實驗十八

I.....	58
II.....	58
III.....	59
IV.....	59
V.....	60
VI.....	60

#### 實驗十九——二十

I.....	63
II.....	63
III.....	65
IV.....	65
V.....	65
VI.....	65
VII.....	66

問題	頁數
VIII.....	66
IX.....	66
X.....	67
XI.....	67
XII.....	68
XIII.....	68
實驗二十二——二十三	
I.....	70
II.....	70
III.....	70
IV.....	71
V.....	71
VI.....	72
VII.....	72
VIII.....	73
實驗二十五	
I.....	74
II.....	74
III.....	75
IV.....	75
V.....	75
實驗二十六	
I.....	77
II.....	77
III.....	78
IV.....	78
V.....	79
VI.....	79
VII.....	80
VIII.....	80
IX.....	80
X.....	81
XI.....	82
XII.....	82
XIII.....	82

問題	頁數
實驗二十七——二十八	
I.....	84
II.....	84
III.....	85
IV.....	85
V.....	85
實驗三十一	
I.....	86
II.....	86
III.....	87
實驗三十三	
I.....	89
II.....	90
III.....	90
IV.....	91
V.....	92
VI.....	93
實驗三十四——三十五	
I.....	95
II.....	95
III.....	96
IV.....	96
V.....	97
VI.....	97
實驗三十六	
I.....	98
II.....	98
III.....	99
實驗三十七	
I.....	100
II.....	100
III.....	100

問題	頁數
IV.....	101
實驗三十八	
I.....	102
II.....	104
III.....	104
IV.....	104
V.....	104
實驗三十九	
I.....	106
II.....	106
III.....	107
IV.....	107
V.....	107
實驗四十一	
I.....	109
II.....	109
III.....	111
IV.....	111
V.....	112
VI.....	113
VII.....	113
VIII.....	114
IX.....	114
實驗四十四	
I.....	115
II.....	115
III.....	115
IV.....	116
V.....	117
VI.....	117
VII.....	118
實驗四十五	
I.....	119

問題	頁數
II.....	119
實驗五十	
I.....	120
II.....	120
III.....	121
實驗五十一	
I.....	122
II.....	122
實驗五十二	
I.....	123
II.....	123
III.....	124
IV.....	124
V.....	124
實驗五十三	
I.....	125
II.....	128
實驗五十四	
I.....	129
II.....	129
III.....	132
實驗五十五	
I.....	134
II.....	134
實驗五十六	
I.....	136
II.....	137
III.....	137
IV.....	139

342  
605  
(377) / 2

# 鹽基性元素之試驗

## 實驗一

### 鹽基性元素分離成族

1. [問] 作實際分析時，若欲沉澱銀族 *silver-group* 諸元素，問能以  $NaCl$  代替  $NH_4Cl$  否？能以  $HCl$  代替  $NH_4Cl$  否？試述其能與不能之理由。



$NH_4Cl$  決不能以  $NaCl$  代替之，蓋  $NaCl$  中含有鈉元素，斯後分析第五族時，不能確定其中原來含有鈉元素與否，有之固能分析而出；即原來不含此元素，今因  $NaCl$  之加入，而供給多量之鈉，亦可分析而出。定性分析有二要件：所用之一切試藥 *Reagent*，決不能含有以後須加分析之元素，同時加熱蒸發即行化作氣體跑出，分析鹽基性元素最通常之試藥，如  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $H_2S$ ,  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  等，皆具有此等要件者也。

$NH_4Cl$  能以  $HCl$  代之，實際上確有若干分析系統用  $HCl$  以沉澱銀族元素者，惟必須注意者，即  $HCl$  加入後將其沉澱濾出，其濾液加水沖淡至 100 cc 時， $H^+$  離子之濃度必在 0.3 *N*. 左右，蓋濃度不及此值，第三族中之錒在  $H_2S$



3 0694 7534 5

通入後即成  $ZnS$ ，與第二族中元素之硫化物同時沈澱而出，但若  $H^+$  離子濃度超過此值時，在通入  $H_2S$  後，第二族中之錳，不能沈澱而出，因  $CdS$  溶于較濃之酸中也。

2. [問] 若事前未加  $NH_4Cl$ ，則此實驗繼續作下去後，問對於  $Ag$  將有何變化？

[答] 通入  $H_2S$  後， $Ag_2S$  立即沈澱而出，蓋其溶度極低也， $Ag_2S$  其色黑，又以其溶度極低，即極少量之  $Ag$ ，亦可偵察而出。

3. [問] 此分析之混合物內，含有五種鹽基性元素，問何以只銀元素一種能被  $NH_4Cl$  沈澱而出？

[答]  $AgCl$  之溶解度極低，故立即沈澱而出，其他四種元素之氯化物， $CuCl_2$ ， $ZnCl_2$ ， $CaCl_2$ ， $KCl$  等，溶度甚大，不能沈澱而出，故仍留溶液中。

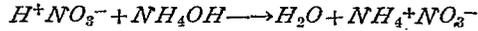
4. [問] 若未用充量之  $H_2S$ ，銅元素未曾完全沈澱而出，問在加入  $NH_4OH$  及  $(NH_4)_2S$  後，存在于溶液中之銅有何變化？

[答]  $NH_4OH$  加入後，所有之銅與氨 (Ammonia) 生成錯根陽離子 *Complex Cation*，其公式為  $Cu(NH_3)_4^{++}$ ，加入  $(NH_4)_2S$  後，銅與  $S^{=}$  化合成  $CuS$  沈澱。

5. [問]  $H_2S$  所生之沈澱濾去後，其濾液加以  $NH_4OH$ ，問最先所發生之化學反應為何？

[答] 分析第二族時， $H^+$  離子之濃度規定在  $0.3n$  左右，今  $H_2S$  沈澱濾去後，濾液中  $H^+$  離子之濃度仍在  $0.3n$  左右， $NH_4OH$

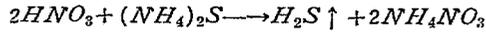
加入後，最先之反應，即  $H^+$  離子與  $NH_4OH$  相中和



不將酸中和，則  $(NH_4)_2S$  加入後所生之硫化物，不能沈澱而出，因第三族中諸元素之硫化物，皆能溶解于酸溶液也。

6. [問]  $H_2S$  所生之沈澱濾出後，其濾液並未先加以  $NH_4OH$  即直接以  $(NH_4)_2S$  加入之，問  $(NH_4)_2S$  將有何變化發？

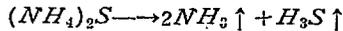
[答] 未先加以  $NH_4OH$ ，則此濾液仍為酸性， $(NH_4)_2S$  加入後，將有以下化變發生：



$H_2S$  即變成氣體跑出，故若所用之  $(NH_4)_2S$  為量不多，即存在于此溶液中有大量之第三族元素時，亦不能有些微沈澱。

7. [問]  $(NH_4)_2S$  所生之沈澱濾去後，其濾液蒸發之，問存在于此濾液中之  $(NH_4)_2S$  將有變化？

[答]  $(NH_4)_2S$  加熱即行分解為氨氣及硫化氫，其化學方程式如下：



8. [問] 若所有一切鹽基性元素皆存在於原來分析之混合物內，問

(a)  $NH_4Cl$  將沈澱何種元素？

(b)  $H_2S$  將沈澱何種元素？

(c)  $NH_4OH$  與  $(NH_4)_2S$  將沈澱何種元素？

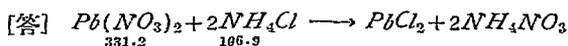
- (d)  $(NH_4)_2CO_3$  將沈澱何種元素?  
 (e)  $(NH_4)_2CO_3$  所生之沈澱濾去後, 其濾液內除鉀元素外, 尚有何種元素?

- [答] (a)  $NH_4Cl$  所沈澱之元素為: 銀, 鉛, 亞銻 (即一價銻  $Hg^+$ ),  
 (b)  $H_2S$  所沈澱之元素為: 銅, 銻, 鉛, 銻 (二價銻,  $Hg^{++}$ ), 銻, 砷, 鎘, 錫.  
 (c)  $NH_4OH$  與  $(NH_4)_2S$  所沈澱者為: 鉻, 鋁, 銻, 鐵, 鎳, 鈷, 錳.  
 (d)  $(NH_4)_2CO_3$  所沈澱者為: 鈣, 鎂, 鋇, 銻, 釷.  
 (e) 除鉀元素外尚有鈉元素.

## 第二實驗

銀族元素之沈澱 關於當量,濃度,及溶度乘積之原理

1. [問] 一定量之硝酸鉛當量 *equivalent* 于另外一定量之氯化銻問此語係何意?



若一定量之硝酸鉛當量于一定量之氯化銻, 則此二量之比必等于  $\frac{331.2}{106.9}$ , 其意即二者相作用時, 無一物有些微多餘, 亦無一物有些微不足.

2. [問] 若欲製成一卅之  $3n$ .  $NH_4Cl$  溶液, 問需用若干克之  $NH_4Cl$  及若干 *cc.* 之水?

[答] 一克當量之  $NH_4Cl$  爲  $14 + 4 + 35.46 = 53.46$  克, 故必須用  $3 \times 53.46 = 160.38$  克之  $NH_4Cl$  及  $1000$  *cc.* 之水

3. [問] 若欲製成一卅之  $6n$ .  $H_2SO_4$  溶液, 問需用若干 *cc.* 之 95% 硫酸(比重, 1.84)及需加若干 *cc.* 之水?

[答] 一克當量之  $H_2SO_4$  爲  $\frac{98}{2} = 49$  克

設  $y =$  所用 95% 硫酸之容積(以 *cc.* 計)

$x =$  所加水之容積(以 *cc.* 計)

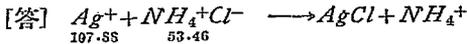
故  $x + y = 1000$

$$1.84y \times 0.95 = 6 \times 49$$

6 銀族元素沈澱 關於當量, 濃度, 及溶度乘積之原理

解此二方程式,  $y=168.2cc$ .  $x=831.8cc$

4. [問] 若欲沈澱 500 mg. 之銀, 問需若干 cc. 之 3*n*.  $NH_4Cl$  溶液?  
(先計算相當于 500 mg. 之銀之當量數) (因分析鹽基性元素所取之未知物質 *unknown substance* 為一克, 則存在于此未知物質內之元素, 500 mg. 為量已甚大.)



$107.88 : 53.46 = 0.5 : NH_4Cl$  之重量(以克計)

$$NH_4Cl \text{ 之重量} = \frac{53.46 \times 0.5}{107.88} \text{ 克}$$

設所用之  $NH_4Cl$  溶液之容積為  $y$  cc.

則 所用  $NH_4Cl$  之重量 =  $\frac{y}{1000} \times 3 \times 53.46$

$$\therefore \frac{53.46 \times 0.5}{107.88} = \frac{y}{1000} \times 3 \times 53.46$$

$$y = 1.54 \text{ cc.}$$

- 5 [問] 一試藥其濃度為 1*n*, 與 500 mg. 之元素相作用, 若此元素之當量為 100.g. 時, 此試藥須用若干 cc? 若其當量為 50 g. 時, 須用若干 cc? 若其當量為 20 g. 時, 須用若干 cc? (在全部本分析系統中, 時常應用此原理. 元素之最大總量存在于溶液中者, 若欲沈澱之, 則理論上所需要之任何試藥之體積, 可籍此原理迅速計算之).

[答] 若當量為 100 g. 時, 則此元素之當量數為  $\frac{0.5}{100} = 0.005$  此

試藥之濃度為 1*n*. 其意即一千 *cc*. 中含有一當量之試藥按二物質相作用其當量數必相等之定律則

$$\frac{\text{試藥所需要之體積}}{1000} \times 1 = 0.005$$

∴ 試藥所需要之體積 = 5 *cc*.

若當量為 50 *g*. 時則此元素之當量數為  $\frac{0.5}{50} = 0.01$

$$\text{故 } \frac{\text{試藥所需要之體積}}{1000} \times 1 = 0.01$$

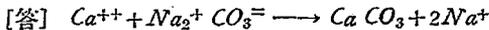
∴ 試藥所需要之體積 = 10 *cc*.

若當量為 20 *g*. 時則此元素之當量數為  $\frac{0.5}{20} = 0.025$

$$\text{故 } \frac{\text{試藥所需要之體積}}{1000} \times 1 = 0.025$$

∴ 試藥所需要之體積 = 25 *cc*.

6. [問] 若欲沈澱 500 *mg*. 之鈣, 試計算所需要之 3*n*.  $Na_2CO_3$  溶液之體積.  $Fe(NO_3)_3$  溶液中, 含鉄 500 *mg*., 若欲使此 500 *mg*. 之鉄沈澱, 則所需要之 6*n*.  $NH_4OH$  溶液之體積為若干? 試計算之.



$$0.5 \text{ 克之鈣相當于 } \frac{0.5}{20.04} \text{ 當量, 故 } \frac{0.5}{20.04} = \frac{Na_2CO_3\text{-之體積}}{1000} \times 3$$

∴  $Na_2CO_3$  溶液之體積 = 8.32 *cc*.



$$0.5 \text{ 克之三價鉄相當于 } \frac{0.5}{18.61} \text{ 當量, 故 } \frac{0.5}{18.61}$$

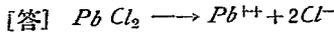
$$= \frac{N1 + 4OH\text{-之體積}}{1000} \times 6$$

$\therefore NH_4OH$  溶液之體積 = 4.48 cc.

7. [問]  $PbCl_2$  在含有  $NH_4Cl$  之溶液中, 其溶解度小于在純粹水中, 試以溶度乘積 *solubility product* 原理解釋之 (*P. 11* 第六注解中所述之完全解釋, 如下簡略之, 即成爲此題之答案).

[答] 在任何以  $PbCl_2$  飽和之稀淡溶液內,  $(Pb^{++}) \times (Cl^-)^2 =$  飽和值 *saturation value*.  $NH_4Cl$  加入此溶液後, 因其電離成  $NH_4^+$  離子及  $Cl^-$  離子, 使  $(Cl^-)$  之值升高, 故將  $(Pb^{++}) \times (Cl^-)^2$  之值增大, 而超過其飽和值, 故  $PbCl_2$  沈澱而出. (關於一物質對於其他一物質之溶解度所施之影響之一切問題, 應照上列定格回答之. 一鹽質 *Salt* 之飽和溶液, 其每一離子之濃度, 在加入一新物質後, 所受之效果, 須恆慮及之, 並敘述此效果之原因)

8. [問] 在  $20^\circ$  時,  $PbCl_2$  在水中之溶度爲 0.070 規定 *Normal*. 一溶液中含有 0.40 規定之  $Cl^-$  離子, (0.63 規定之  $NH_4Cl$  溶液, 約含有 0.40 規定之  $Cl^-$  離子). 問  $PbCl_2$  在此溶液中, 其濃度爲何? 試以溶度乘積原理推算之, 假定  $PbCl_2$  完全電離爲  $Pb^{++}$  及  $Cl^-$ .



在水中其溶度為 0.070 規定, 今此化合物為二價, 故老以摩爾 *Molal* 表示之, 其溶度為 0.035 摩爾, 故其溶度乘積為:

$$(Pb^{++}) \times (Cl^-)^2 = (0.035) \times (2 \times 0.035)^2 \\ = 0.0001716$$

今設在含有 0.40 規定之  $Cl^-$  離子溶液中,  $PbCl_2$  之溶度為  $y$  規定,

$$\text{故 } (Pb) \times (Cl^-)^2 = \left(\frac{y}{2}\right) \times (2 \times \frac{y}{2} + 0.40)^2 = 0.0001716$$

簡潔此方程式, 則變為

$$y^3 + 0.8y^2 + 0.16y - 0.0003432 = 0 \\ y = 0.0021 n.$$

9. [問] 從第八題所得之結果, 求在  $20^\circ$  時必須有若干 *mg.* 之鉛存在於 15 *cc.* 之水中, 庶几在加入 4 *cc.* 之 3 *n.*  $NH_4Cl$  溶液後, 可致成  $PbCl_2$  之沈澱, (因有生成過度飽和 *Supersaturated* 溶液之趨勢, 故實際上有多量之鉛存在, 而沈澱尙可不發生者).

[答] 從上題結果吾人知 1000 *cc.* 之 0.63 *n.*  $NH_4Cl$  溶液中能溶解  $\frac{0.0021}{2} = 0.00105$  摩爾之  $PbCl_2$ , 今 4 *cc.* 之 3 *n.*  $NH_4Cl$

10 銀族元素之沈澱 關於當量,濃度及溶度,乘來積之原理

加入此 15 cc 之水溶液後,  $NH_4Cl$  之濃度變為  $\frac{4}{15+4} \times 3$   
 $= 0.63 n$ .

$\therefore 1000 : 0.00105 = 19 : \text{二液混合後 } PbCl_2 \text{ 之摩爾數}$

$\therefore PbCl_2 \text{ 之摩爾數} = 0.00001995$

0.00001995 摩爾之  $PbCl_2$  含有 0.00001995 摩爾之  $Pb$

$\therefore \text{鉛之重量} = 0.00001995 \times 207.2 \times 1000 = 4.134 mg.$

10. [問] 計算須有若干  $mg.$  之亞錄 *Mercurous Mercury* 存在于 15 cc. 之水中, 庶凡在加入 4 cc. 之 3 n.  $NH_4Cl$  溶液後, 可致成亞錄之沈澱,  $Hg_2Cl_2$  之溶度為 0.000002 規定, 其分子解離為一  $Hg_2^{++}$  離子及二  $Cl^-$  離子.

[答]  $Hg_2Cl_2$  之溶度為 0.000001 摩爾

故  $(Hg_2) \times (Cl^-)^2 = (10^{-6}) \times (2 \times 10^{-6})^2 = 4 \times 10^{-18} Cl^-$

離子之濃度在此 19 cc. 中已知為 0.40 摩爾,

設存在于 19 cc. 之水中之亞錄, 其重量為  $x mg.$ , 則其摩爾濃度為

$$\frac{x}{1000 \times 401.2} \times \frac{1000}{19} \text{ 摩爾.}$$

$$\therefore (Hg_2^{++}) \times (Cl^-)^2 = \left( \frac{x}{1000 \times 401.2} \times \frac{1000}{19} \right) \times (0.40)^2 = 4 \times 10^{-18}$$

從此方程式, 吾人得

$$x = 1.905 \times 10^{-13} mg.$$

## 實驗三

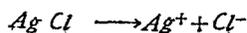
### 銀族元素之分析

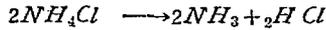
1. [問] 沈澱銀族元素時，何以須加入過量 *Excess* 之  $NH_4Cl$ ，（“過量”一語，係指所加之量，超過理論上所需之當量以發生化學變者。）

[答] 因共同離子效應 *Common-Ion Effect* 關係，加入過量之  $NH_4Cl$  後，則溶于水中未沈澱之銀族元素可減至極少，蓋銀族元素與  $Cl^-$  離子之溶度乘積為一定值，加入過量之  $NH_4Cl$  供給大量之  $Cl^-$  離子，故在水中之銀族元素必須減少也。

2. [問] 巨大過量之  $NH_4Cl$ ，反增加銀族元素氯化物之溶解度，此種事實在表面上似若與溶度乘積原理相違背，試述其故：（一試藥，巨大過量與少許過量，對於溶解度之效應上差異甚大，此種現象在分析化學上常經歷之，其原因普通皆與此相同）。

[答] 若加入巨大過量之  $NH_4Cl$  時，其中之氨 *Ammonia* 與銀族元素生成錯根陽離子 *Complex Cation*，此等錯根陽離子解離度極小，故銀族元素之氯化物，反可溶解也，今以下列釋之。





$Ag$  與氨生成  $Ag(NH_3)_2$  後，幾乎全不解離 *Dissociate*，故按上式， $AgCl$  必須繼續溶解，方可使  $(Ag^+) \times (Cl^-)$  達飽和值。故此種現象，實際上絕對與溶度乘積原理一致，絲毫未嘗違背。

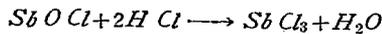
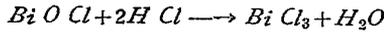
3. [問] 若硝酸鹽之溶液，其容積遠超過 15 cc.，則  $NH_4Cl$  溶液加入後，何種現象有發生的可能？

[答] 若原來溶液中鉛之量不多，則所生成之  $PbCl_2$  可不沈澱而出，蓋  $PbCl_2$  之溶解度相當的大故也。至于亞錫與銀之氯化物，則普通無甚關係，因二者之溶解度極低。

4. [問] 銀族元素氯化物之沈澱，寧以稀淡鹽酸洗條之，而不用純水，試述其故。以稀淡  $NH_4Cl$  溶液洗滌之，能得同樣滿意之結果否？

[答] 以淡鹽酸洗滌此沈澱，有二種功用：(一)因共同離子效應之關係，因被洗滌所損失之氯化物，為量減至極少。若以純水洗滌之，則氯化銀與氯化亞錫所損失之量尚微，可以不計，溶度遠大于此二者之氯化鉛，則損失不貲矣，(二)原來溶

液中之鉍與銻，若因酸量不足，變成  $BiOCl$ ,  $SbOCl$  等鉍基鹽與銻基沈澱而出時，則以  $HCl$  洗之，可以將其溶解，



若用  $NH_4Cl$  洗滌之，在共同離子效應上與  $HCl$  所施之功用同，惟在第二項方面，則不能溶解鉍基鹽與銻基鹽，故用之以洗滌其功用不及稀鹽酸多矣。惟若知鉍與銻不存在時， $NH_4Cl$  亦可用，其功用與  $HCl$  無絲毫差別。

5. [問] 在  $100^\circ$  時， $AgCl$  之溶解度，為每 100 克，若以 100 cc. 之沸水抽取氯化物沈澱中之鉛，問若干 mg. 之銀將被其溶解而走？

[答] 100 cc. 之沸水所溶解之  $AgCl$  其重量為：

$$\frac{100}{1000} \times 0.022 = 0.0022 \text{ g.}$$

故所損失之銀其重量為。

$$0.0022 \times \frac{107.88}{107.88 + 35.46} = 0.001657 \text{ g.}$$

若以 mg. 計之，則損失之銀為 1.657 mg.

6. [問] 用熱水抽取所得之溶物，其中之鉛，除以  $K_2CrO_4$  試之外，尚有其他試藥可用否？（參閱原書附錄所載之溶度表）以試驗之靈敏及特質而論， $K_2CrO_4$  勝過于其他每一試藥之優點何在？

[答] 從原書附錄所載之溶度表，吾人得知下列五種物質皆可用：

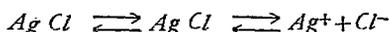
1. 硫化物
2. 碳酸鹽
3. 草酸鹽
4. 氫氧化物
5. 硫酸鹽

此五種物質中，最後三種與鉛所生之沈澱，其溶解度皆大于  $PbCrO_4$ ，故不若用  $K_2CrO_4$  中之靈敏， $PbCO_3$  之溶度與  $PbCrO_4$  之溶度相差殊微， $PbS$  之溶度且小于  $PbCrO_4$  之溶度多多。惟若用硫化物與碳酸鹽以沈澱鉛，則因恐  $NH_4Cl$  所生之沈澱，洗滌未為完善，第二三四等族中諸元素少量與鉛同時被熱水溶走，今若加以硫化物或碳酸鹽，則此等少量之元素與鉛同時沈澱，故在特質方面之優點，硫化物與碳酸鹽皆不若  $K_2CrO_4$ 。

7. [問]  $Ag(NH_3)_2^+ Cl^-$  錯鹽 *Complex Salt* 之生成，使  $AgCl$  于  $NH_4OH$  溶液中，其溶度遠大于在純水中，試以溶度乘積原理解釋之。（依實驗二第七問題中註解答之）

[答] 在任何以  $AgCl$  飽和之稀淡溶液內， $(Ag^+) \times (Cl^-) =$  飽和值， $NH_4OH$  溶液與之相接觸後，其中之游離氨氣與  $Ag^+$  化合成錯根陽離子， $Ag(NH_3)_2^+$  之解離度小極，故所有之  $Ag^+$  離子几全變成  $Ag(NH_3)_2^+$ ，故  $(Ag^+)$  之值降低而

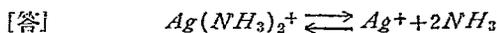
$(Ag^+) \times (Cl^-)$  不能達到其飽和值，故  $AgCl$  繼續溶解電離成  $Ag^+$  離子與  $Cl^-$  離子，



未溶之固體      已溶解

固體未溶之  $AgCl$ ，一經溶解電離成  $Ag^+$  離子時， $Ag^+$  離子立即與氨化合成  $Ag(NH_3)_2^+$ ，故此種變化順序而下，迄固體  $AgCl$  完全溶解為止。

8. [問] 銻根陽離子  $Ag(NH_3)_2^+$ ，與其所含之成分或平衡狀態，試以質量作用 *Mass-Action* 之公式表述之，試以此公式及溶度乘積原理說明何以  $HNO_3$  加入  $NH_4OH$  中，使  $AgCl$  從溶液中沈澱而出。



$$\frac{(Ag^+) \times (NH_3)^2}{(Ag(NH_3)_2^+)} = \text{常數值}$$

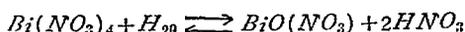
$HNO_3$  加入後， $NH_3$  與  $HNO_3$  化合成  $NH_4NO_3$ ，故上式之值不及常數值，故若欲此式之值仍等于此常數值時，則  $(Ag^+)$  必增加而  $(Ag(NH_3)_2^+)$  必減少，斯即  $Ag(NH_3)_2^+$  必須繼續解離成  $Ag^+$  及氨，氨一經解離而出，即被  $HNO_3$  帶走，故此解離作用繼續下去，以迄完全變成  $Ag^+$ ，當此解離期間，所成之  $Ag^+$  立即與  $Cl^-$  化合成  $AgCl$  沈澱。

## 實驗四 實驗五

### 硫化氫致成之沈澱

1. [問] 溶液以水沖淡之，鉍即沈澱而出，何種離子濃度乘積應慮及之？此乘積之值須若何，鉍方能沈澱而出？減低  $HNO_3$  濃度，存于溶液中之鉍，其量亦行減少，試解釋之。

[答]  $Bi(NO_3)_3$  遇水，即行水解成  $BiO(NO_3)$  及  $HNO_3$ ，其變化如下：



$BiO(NO_3)$  不溶于水而溶於有相當濃度之酸中

此間之離子濃度乘積為  $(BiO^+) \times (NO_3^-)$ 。  $BiO^+$  名鉍基 *Bismuthyl Radical*。

$(BiO^+) \times (NO_3^-)$  之值甚小故  $BiO(NO_3)$  能沈澱而出。

按照上列化方程式， $HNO_3$  濃度降低，含于溶液內之  $Bi(NO_3)_3$  繼續水解，成不溶解之  $BiO(NO_3)$ ，故在溶液中鉍量減低也。

2. [問] 在以  $H_2S$  沈澱前，加入 5 cc. 之  $HNO_3$ ，及沖淡此溶液到 100 cc.，試述其故，若用較少量之酸，則銅族與錫族元素不能沈澱之一切危險皆可避免，問何以不用較少量之酸？

[答] 在通入  $H_2S$  前，溶液中  $H^+$  離子濃度必須在 0.3  $n$  左右，若不及此濃度，銅族與錫族元素不能沈澱之一切危險，固可

避免，惟  $H^+$  離子濃度較低時，第三族中之銻，將成  $ZnS$  沈澱而出，但在  $0.3n$  濃度時，銻則仍留于溶液中。

加入  $5cc$  之  $HNO_3$  又沖淡至  $100cc$  者，蓋所以使  $H^+$  離子濃度為  $0.3n$ ，也，

$$\frac{5}{100} \times 6 = 0.3n,$$

3. [問]  $H_2S$  通入至  $Cu(NO_3)_2$  溶液，此種步驟須至若何階段，則此溶液搖動後，方可嗅得  $H_2S$  之氣味？

[答] 第一步須  $Cu$  完全被  $H_2S$  所沈澱。

第二步須  $H_2S$  已將此溶液飽和。

至第二步時，此溶液搖動後，方能嗅得之氣味。

4. [問] 銅離子被溶解之  $H_2S$  所沈澱，試將其化學方程式寫出。未沈澱之銅離子濃度，與  $H^+$  離子濃度及  $H_2S$  濃度之關係，試以質量作用公式表明之。（任何二價金屬離子皆然）

[答]  $Cu^{++} + H_2S \longrightarrow CuS + 2H^+$

$$\frac{(H^+)^2}{(Cu^{++}) \times (H_2S)} = \text{一常值}$$

5. [問]  $H_2S$  之濃度，即每一單位容積之水所溶解之  $H_2S$  之量，因其部分壓力 *Partial Pressure* 而變，問係為何種原理所究定？一容積之  $H_2S$  與四容積之空氣混合之，此混合物之壓力，為一大氣壓力，問在此混合氣體中， $H_2S$  之部分壓力為几許？

[答]  $H_2S$  之濃度，因其部分壓力而變，此現象蓋由漢奈氏定律 *Henry's law* 所究定。

按漢奈氏定律

$$\frac{\text{被溶解氣體之濃度}}{\text{溶液上面所受之該氣體之部分壓力}} = \text{一常值}$$

空氣與  $H_2S$  混合氣體中， $H_2S$  之部分壓力為

$$1 \times \frac{1}{4+1} = 0.2 \text{ 大氣壓力}$$

6. [問] 溶液放入于一無遮攔之燒杯中通，以  $H_2S$ ，較之放入于一密閉之瓶中通以  $H_2S$ ，則若欲同樣發生沈澱，則該被沈澱之元素，其量必須較大，試言其故。

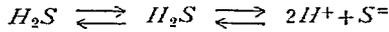
[答] 無遮攔之燒杯中， $H_2S$  之部分壓力必較小於密閉之瓶中，按漢奈氏定律，則在燒杯中之溶液內，被溶解之  $H_2S$  之濃度必較小



則  $HS^-$  離子之濃度亦必較小，故欲同樣發生沈澱，被沈澱之元素，其量必較大也，蓋該元素與  $HS^-$  離子之溶度乘積為一定值。

7. [問] 一溶液在  $80^\circ$  時，以  $H_2S$  飽和之，較之在  $20^\circ$  時以  $H_2S$  飽和之，則欲同樣發生沈澱，該被沈澱之元素，其量必須較大，試以二種理由解釋之。

[答] 第一種理由



自由氣體      溶解氣體

在溫度較高時,  $H_2S$  之溶度降低, 故此平衡向左變遷, 故  $S^{=}$  離子濃度減低,  $H_2S$  之溶度降低, 按漢奈氏定律, 其部分壓力亦行降低,

第二種理由

$(H^+)^2 \times (S^{=})$  之值, 在某一定溫度, 為一常值, 惟此值係因溫度而變, 溫度升高時, 該溶度乘積之值即行降低, 故  $S^{=}$  離子濃度降低,

按上二理由,  $S^{=}$  離子濃度降低, 故該被沈澱元素其量必須較大, 方能發生沈澱, 蓋該被沈澱元素與  $S^{=}$  離子之溶度乘積為一定值故也。

8. [問] 初被沈澱出來之  $ZnS$ , 其在水中之溶解度 (以每呷之若干當量計) 大于  $CdS$  之溶解度 1000 倍. 鎳與鋅之濃度各為一定值 (例如, 每呷 0.0001 當量), 二者正初被沈澱而出時, 求其在二溶液中  $H^+$  離子濃度之比例, 試以  $P_{21}$  註解中所討論之原理推算之.

[答] 設  $CdS$  之溶度為每一呷  $a$  當量.

則  $ZnS$  之溶度為每一呷 1000  $a$  當量.

存在于一溶液中  $Cd^{++}$  之濃度為每一呷  $b$  當量.

存在于他一溶液中  $Zn^{++}$  之濃度為每一呷  $c$  當量.

$$(S^{=}) \times (H^+)^2 = d \quad d \text{ 係一常值.}$$

$$\therefore (Cd^{++}) \times (S^{=}) = a^2, \quad (S^{=}) = \frac{a^2}{b}$$

$$(Zn^{++}) \times (S^{=}) = (1000a)^2 = 10^6 a^2, \quad (S^{=}) = \frac{10^6 a^2}{c}$$

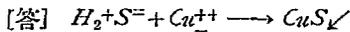
$$Cd^{++} \text{ 溶液中 } H^+ \text{ 之濃度} = \frac{\sqrt[3]{d}}{\sqrt{(S^{=})}} = \frac{\sqrt[3]{a} \sqrt[3]{b}}{a}$$

$$Zn^{++} \text{ 溶液中 } H^+ \text{ 之濃度} = \frac{\sqrt[3]{d}}{\sqrt{(S^{=})}} = \frac{\sqrt[3]{a} \sqrt[3]{b}}{1000a}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{Cd^{++} \text{ 溶液中 } H^+ \text{ 之濃度}}{Zn^{++} \text{ 溶液中 } H^+ \text{ 之濃度}} &= \frac{\sqrt[3]{a} \sqrt[3]{b}}{a} \div \frac{\sqrt[3]{a} \sqrt[3]{b}}{1000a} \\ &= \frac{\sqrt[3]{b}}{\sqrt[3]{c}} \times 1000. \end{aligned}$$

9. [問] 完全氣體 *Perfect Gas* 之壓力容積關係，以方程式  $pv/T = 82 N$  表之，此方程式中， $p$  以大氣壓力計算， $v$  以 *cc.* 計， $T$  以攝氏之絕對溫度計， $N$  為氣體之量，以克分子量 *Gram-Molecular Weight* 計，

在 25° 時，若欲沈澱 500 *mg.* 之銅，試推算需若干 *cc.* 之  $H_2S$ 。



$$34.06 \quad 63.57$$

$$34.06 : 63.57 = H_2S \text{ 之重量} : 0.5 \text{ 克}$$

$$\therefore \text{沈澱 } 0.5 \text{ 克銅之 } H_2S \text{ 之重量} = 0.2678 \text{ 克}$$

$$\frac{pv}{T} = 82N$$

$$\frac{pv}{T} = 28 \frac{W}{M} \quad W = \text{氣體之重量}, M \text{ 爲其分子量}$$

$$V = \frac{82 WT}{Mp} = \frac{82 \times 0.2678 \times (273.1 + 25)}{34.06 \times 1}$$
$$= 192.2 \text{ cc.}$$

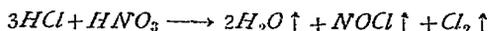
此題大氣壓力假定爲一氣壓。

## 試 驗 六

## 硫化氫致成砷之沈澱

1. [問]  $HCl$  加入砷溶液後，蒸發之至完全乾燥， $HNO_3$  即被毀滅，問此係由于何種化學反應？氯化物之溶液，加入  $HNO_3$  後，亦蒸發之，問所成之  $HCl$ ，能同樣被毀滅否？

[答] 鹽酸加入砷溶液後，蒸發之，鹽酸即與  $HNO_3$  相作用，而將後者毀滅。

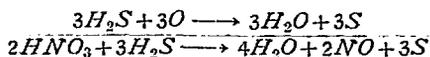
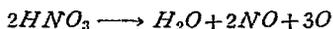


故  $HNO_3$  之毀滅，由于與  $HCl$  相作用，而作用後其生成物又皆為氣體。

$HNO_3$  加入氯化物溶液後，蒸發之，所生成之  $HCl$  即被毀滅，其作用一如上列方程式所示。

2. [問] 若硝酸不將其毀滅，則當  $H_2S$  通入于此具強列酸性之熱溶液時，將有何現象發生？

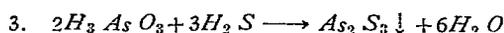
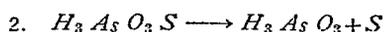
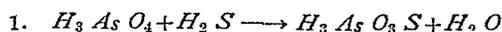
[答] 當硝酸濃度有相當大，同時其溶液甚熱，則其氧化作用甚烈，將  $H_2S$  氧化成  $S$



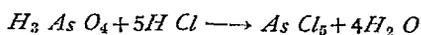
3. [問] 在  $H_3AsO_4$  中之砷，與別種元素不同，在冷的弱酸性溶液

中，僅慢慢沈澱而出，同時鹽酸濃度之增加，可大大的促進砷之沈澱，此二種事實，當依何種在電離關係方面之差別說明之？

[答] 砷離子  $As^{++++}$  之存于溶液中者其濃度極低，故在冷的弱酸性溶液通以  $H_2S$ ，僅慢慢沈澱而出，在該情形下，砷之沈澱須經過三種步驟。

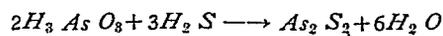
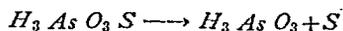
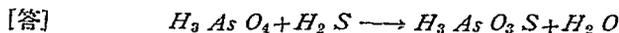


若鹽酸濃度大一部分之  $H_3AsO_4$  與  $HCl$  相作用度變成  $AsCl_5$ ，



$AsCl_5$  電離成  $As^{++++}$  及  $Cl^-$  二種離子，通以  $H_2S$ ，砷即變成  $As_2S_5$  沈澱而出。

4. [問]  $H_3AsO_4$  之稀淡  $HCl$  溶液中，當  $H_2S$  通入時，連串之化學反應發生，試將所有一切之反應寫出之。



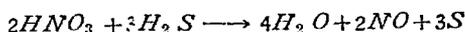
## 實 驗 七

## 氧化物質對於硫化氫之影響

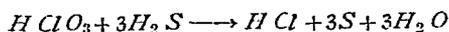
1. [問] 除鉄鹽外, 尙有何其他物質可以存在于溶液中, 將  $H_2S$  分解而成  $S$ ?

[答]

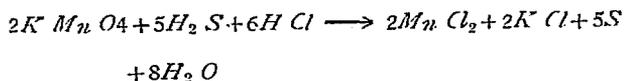
a.  $HNO_3$



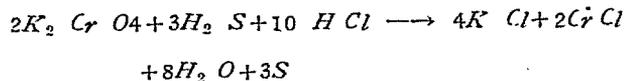
b. 氯酸鹽



c. 過錳酸鹽



d. 鉻酸鹽

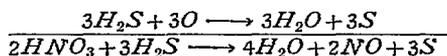
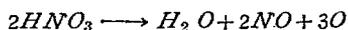


2. [問] 上述之每一物質, 與  $H_2S$  之反應, 試以方程式表出之, 按照  $P_{21}$  第十註解中之方法, 均衡 *balance* 此等方程式.

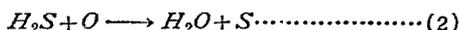
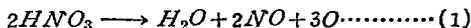
[答] 本題所需之諸方程式, 已已于第一題答案中寫出, 並以按照第十註解中之方法均衡之矣.

3. [問] 濃度尙大之熱  $HNO_3$ , 在一情形中, 氧化  $H_2S$  成  $S$ , 在另外一情形中, 氧化  $H_2S$  成  $H_2SO_4$ , 試以同樣方法, 將其方程式寫出.

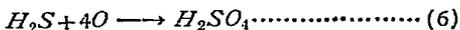
a.  $H_2S$  氧化成  $S$



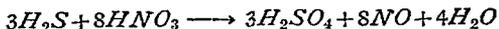
b.  $H_2S$  氧化成  $H_2SO_4$



合併 (2), (3), (4), (5) 吾人得



(6) 乘以 3, (1) 乘以 4 然後將此二式加之吾人得,



## 實 驗 八

## 銅族元素之分析

1. [問] 試作一表，表中第一行為分析鉛與鉍之手續 *Operation*，第二行為鉛之行爲 *Behaviour*，第三行為鉍之行爲，‘行爲’二字所含之意又有二，一爲所觀察而得之效應，二爲所生成之化合物（見原書 *P. 21* 與 *P. 31-35*）。

手 續	鉛 之 行 爲	鉍 之 行 爲
1. 以水沖淡至 100 cc.	無	$BiO(NO_3)$ 白色沈澱
2. 以 $H_2S$ 飽和之	$PbS$ 之黑色沈澱	黑色沈澱 $Bi_2S_3$
3. 與 3 <i>m.</i> $HNO_3$ 一同沸之	黑色沈澱溶解，成無色之 $Pb(NO_3^-)_2$ 液溶	黑色沈澱溶解成無色之 $Bi^{+++}(NO_3^-)_3$ 溶液
4. 以濃硫酸處置之，傾入于冷水中。	$PbSO_4$ 之白色沈澱	無
5. $NH_4AC$ 溶液重覆倒于此白色沈澱上。	白色沈澱溶解成無色溶液	無

6. 加入 $K_2CrO_4$ 溶液	黃色沈澱 $PbCrO_4$	無
7. $H_2SO_4$ 溶液以 $NH_4OH$ 加入使成鹼性	無	白色沈澱 $Bi(OH)_3$
8. 以 $Na_2SnO_2$ 溶液加之	無	黑色渣滓 $Bi$

2. [問] 試作一與上相似之表, 表中第一行為分析銅與鎘之手續, 第二行為銅之行爲, 第三行鎘之行爲.

[答]

手 續	銅 之 行 爲	鎘 之 行 爲
1. 沖淡至 100 cc.	無	無
2. 以 $H_2S$ 飽和之	黑色沈澱 $CuS$	黃色沈澱 $CdS$
3. 與 3n. $HNO_3$ 一同沸之	黑色沈澱溶解, 成藍色溶液,	黃色沈澱溶解, 成無色溶液.
4. 濃硫酸處置之, 傾入冷水中.	無	無
5. $H_2SO_4$ 溶液以 $NH_4OH$ 加入使成鹼性	深藍溶液, 由于 $Cu(NH_3)_4^{++}$ 之生成.	生成 $Cd(NH_3)_4^{++}$

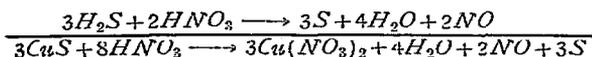
6. 加入 $HAC$ 使成 澱性	深藍色溶液，變成 淺藍色，因 $Cu$ $(NH_3)_4^{++}$ 復又全 變成 $Cu^{++}$	$Cd(NH_3)_4^{++}$ 復又 全變成 $Cd^{++}$
7. 加入 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液	紅色沈澱 $Cu_2Fe$ $(CN)_6$	白色沈澱 $Cd_2Fe$ $(CN)_6$
8. 加入 $H_2SO_4$ 使 成酸性	深藍色變成淺藍色 因 $Cu(NH_3)_4^{++}$ 全 變成 $Cu^{++}$	$Cd(NH_3)_4^{++}$ 全變 成 $Cd^{++}$
9. 加入鐵粉	棕色沈澱 $Cu$	無
10. 濾液以 $H_2S$ 飽 和之	無	黃色沈澱 $CdS$

3. [問]  $CuS$  在熱的稀  $HCl$  中，溶度微小，但在同樣濃度之熱的稀  $HNO_3$  中，則甚易溶解，試以溶度乘積原理解釋之。

[答]  $CuS$  在溶液中溶度極小， $S^{=}$  離子濃度故亦極小若用  $HCl$ ，則  $S^{=}$  離子之毀滅，僅籍賴  $H_2S$  之生成，若用  $HNO_3$ ，則  $S^{=}$  離子與所生成之  $H_2S$ ，立即氧化成硫，按溶度乘積原理，在任何以  $CuS$  飽和之稀淡溶液內  $(Cu^{++}) \times (S^{=}) =$  飽和值，今因  $S^{=}$  被毀滅故，現在  $(S^{=})$  之值降低極大，而將  $(Cu^{++}) \times (S^{=})$  之值降低，不及其飽和值，故  $CuS$  須繼續溶解。

4. [問]  $CuS$  溶于  $3n. HNO_3$  中，將其方程式寫出。

[答]  $3CuS + 6HNO_3 \longrightarrow 3H_2S + 3Cu(NO_3)_2$

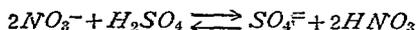


5. [問] 黑色渣滓不能被  $HNO_3$  溶解，試述其故。

[答] 黑色渣滓係  $HgS$ ，若原來  $H_2S$  沈澱中，銅或錳之量甚大，而銻之量極微，則以  $Na_2S$  試藥處置之， $HgS$  不能溶于  $Na_2S$  中，滷後與銅族元素之沈澱在一起，今以熱的濃度尚大之  $HNO_3$  處置之，銅族元素之硫化物皆溶解，惟黑色  $HgS$  不溶。

6. [問] 與  $H_2SO_4$  一同蒸發之，則所存在之鹽質，全變為硫酸鹽，試述其故。以巨大過量之  $HNO_3$  一同蒸發之，能將硫酸鹽變成硝酸鹽否？

[答] 與  $H_2SO_4$  一同蒸發之，則有以下反應發生



$HNO_3$  之沸點低於  $H_2SO_4$  之沸點多多，故蒸發時， $HNO_3$  則變作氣體跑走，故所有之硝酸鹽全變成硫酸鹽。一按上式，則知用過量之  $HNO_3$  蒸發之，不能將硫酸鹽變作硝酸鹽，蓋  $H_2SO_4$  之沸點高，加熱蒸發，先化氣而出者，乃  $HNO_3$  而非  $H_2SO_4$ 。

7. [問]  $PbSO_4$  在稀硝酸中，其溶度遠大於在純水中，試以溶度乘積原理解釋之，(在稀溶液中， $H_2SO_4$  几完全解離成  $H^+$  及

$SO_4^-$ ; 但  $HSO_4^-$  僅有一部分解離成  $H^+$  及  $SO_4^{2-}$ 。

[答] 在任何稀淡的  $PbSO_4$  飽和溶液中,  $(Pb^{++}) \times (SO_4^{2-}) =$  一飽和值, 在酸溶液中,  $SO_4^{2-}$  與  $H^+$  化合成  $HSO_4^-$  離子, 該離子之解離度低小, 故  $(SO_4^{2-})$  之值降低, 而使  $(Pb^{++}) \times (SO_4^{2-})$  低于其飽和值, 故  $PbSO_4$  須繼續溶解少許。

8. [問]  $HCl$  對於  $PbSO_4$  之溶解度有何影響 (與  $HNO_3$  所施之影響比較觀之)?  $HNO_3$  對之有何影響? 試述其理由 ( $K_2SO_4$  在稀溶液中, 與其他 *ambivalent* 鹽質相同, 凡完全解離成單純離子  $K^+$  及  $SO_4^{2-}$ , 中間離子 *Intermediate ion* 之生成, 僅佔一極小部分, 此點與  $H_2SO_4$  不同, 須注意之。)

[答] 因  $H^+$  與  $SO_4^{2-}$  化合成解離度低小之  $HSO_4^-$ , 而將  $(SO_4^{2-})$  之值降低, 使  $(Pb^{++}) \times (SO_4^{2-})$  低于其飽和值, 故  $PbSO_4$  須繼續溶解一部分,

$HNO_3$  對於  $PbSO_4$  之溶度無甚影響, 蓋所生成之  $HSO_4^-$  離子, 僅佔極小部分也

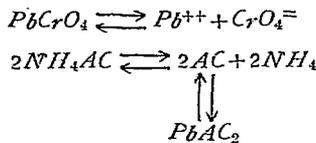
9. [問]  $PbAC_2$  之電離度殊微小,  $PbSO_4$  溶于  $NH_4AC$  溶液中, 遠易于溶于水, 試以溶度乘積原理解釋之。

[答]  $PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + SO_4^{2-}$   
 $2NH_4AC \rightleftharpoons 2AC^- + 2NH_4^+$   
 $\quad \quad \quad \updownarrow$   
 $\quad \quad \quad PbAC_2$

在任何稀淡  $PbSO_4$  飽和溶液中  $(Pb^{++}) \times (SO_4^{=}) =$  一常  
 值以  $NH_4AC$  處置之,  $Pb^{++}$  離子與  $AC^-$  離子化合成電離  
 度微小之  $PbAC_2$ , 故  $(Pb^{++})$  之值降低,  $(Pb^{++}) \times (SO_4^{=})$   
 不及其飽和值, 故  $PbSO_4$  須繼續溶解。

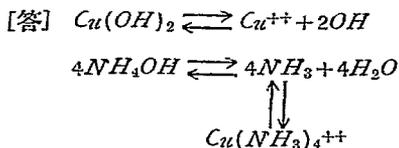
10. [問] 吾人能希冀  $PbCrO_4$  在  $NH_4AC$  溶液中, 其溶液度大  
 在水中否? 就述其能與不能之理由, 若確在  $NH_4AC$  溶  
 液中溶度較大, 則何以  $PbCrO_4$  從此同一溶解  $PbSO_4$  之  
 $NH_4AC$  溶液中沈澱而出, 試述其故。

[答]  $PbCrO_4$  之溶液甚低, 故  $K_2CrO_4$  一經加入後即沈澱而出,  
 惟因其在  $NH_4AC$  溶液中,  $AC^-$  離子濃度大按下列電離  
 平衡,



故至少有一甚小部分之  $Pb^{++}$  離子變成  $PbAC_2$  故  $(Pb^{++})$   
 $\times (CrO_4^{=})$  之值降低而  $PbCrO_4$  須些微再溶解少許, 故  
 $PbCrO_4$  在  $NH_4AC$  溶液中, 溶度較大, 不過所大甚有限耳  
 因所大甚有限, 故仍沈澱而出。

11. [問]  $Cu(OH)_2$  在水中之溶度極低, 然  $NH_4OH$  不能將其沈澱  
 試依質量作用 *Mass Action* 原理解釋之,  $(NH_4)_2SO_4$  在  
 溶液中, 亦必減少其沈澱之趨勢, 試說明之。



$NH_4OH$  供給氨與  $Cu^{++}$  化合成幾全不解離之錯根陽離子  $Cu(NH_3)_4$ ,  $(Cu^{++}) \times (OH^-)^2$  爲一飽和值, 今  $(Cu^{++})$  之值降低, 故  $(Cu^{++}) \times (OH^-)^2$  不及其飽和值, 故  $Cu(OH)_2$  須完全溶解也.

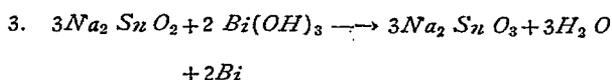
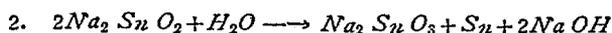
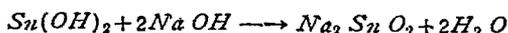
$(NH_4)_2SO_4$  減少  $Cu(OH)_2$  沈澱之趨勢因其亦供給氨氣使成錯根陽離子  $Cu(NH_3)_4^{++}$  蓋  $NH_4^+$  與  $OH^-$  聯合成  $NH_4OH$ ,  $NH_4OH$  供給氨氣.

12. [問] 若以前未加入  $H_2SO_4$  以除去鉛, 則在加入過量之  $NH_4OH$  後, 鉛亦變成  $Pb(OH)_2$  沈澱而出否?

籍何種關於鉛之化合物之知識, 能預知此沈澱發生與否?

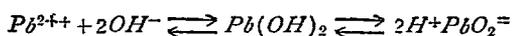
[答] 按  $Pb$  確爲兩性體物質,  $Pb(OH)_2$  能溶于  $NaOH$  中變成  $Na_2PbO_2$ , 惟在  $NH_4OH$  中, 則不能溶解, 因  $NH_4OH$  爲弱鹼也, 故加入過量之  $NH_4OH$  後, 鉛即變成  $Pb(OH)_2$  沈澱而出矣.

13. [問]  $SnCl_2$  與  $NaOH$  相作用生成  $Na_2SnO_2$ , 試以方程式表明之;  $Na_2SnO_2$  自己分解成  $Sn$  及  $Na_2SnO_3$  試以方程式表明之;  $Na_2SnO_2$  對於  $Bi(OH)_3$  之作用試以方程式表明之.



14. [問] 氫氧化鉛與  $Sn(OH)_2$  同，為一兩性體物質，此意為何？作何種實驗可決定此語之真偽？

[答] 氫氧化鉛在溶液中，既電離成  $OH^-$  離子，同時又電離成  $H^+$  離子。



氫氧化鉛沈澱分作二份，一份以  $NaOH$  溶液處置之，結果溶解；一份以  $HCl$  溶液處置之，亦行溶解；前者得  $Na_2^+ PbO_2^-$ ，後者得  $Pb^{++}Cl_2^-$ 。

15. [問]  $NH_4OH$  沈澱中之鉍，將其溶解，再將其變成  $BiOCl$  沈澱而出，則鉍之存在可藉此法證明之，試籌畫一實驗方法，使此證明試驗非常靈敏， $BiOCl$  雖在水中溶度極低，然溶液中酸之濃度增加，則  $BiOCl$  之溶解度增加甚快。

[答] 停于濾紙上之沈澱，以  $HCl$  溶液重覆倒于其上，若有  $Bi$  存在，則  $Bi(OH)_3$  溶解變成  $BiCl_3$ ，此溶液以水沖淡之，有白色沈澱發生，斯即證明鉍之存在矣，此白色沈澱為  $BiOCl$ 。

16. [問] 若  $(NH_4)_2S$  加入  $NH_4OH$  溶液,  $CuS$  與  $CdS$  二者皆沈澱而出, 此事對於  $Cu(NH_3)_4^{++}$  與  $Cd(NH_3)_4$  二錯根陽離子之解離度有何指示?

[答]  $Cu(NH_3)_4^{++}$  與  $Cd(NH_3)_4^{++}$  二者之解離度雖小, 然比之  $CuS$  與  $CdS$  二者之解離度則大得多, 不然,  $CuS$  與  $CdS$  二者不能即沈澱而出也。

17. [問]  $NH_4OH$  溶液若不先以  $HAC$  中和之, 則  $K_4Fe(CN)_6$  加入後, 若非留于溶液中之銅其量尚大, 則不能發生沈澱試解釋之。

[答] 若不以  $HAC$  中和之, 則不能得自由之  $Cu^{++}$  離子, 銅仍存在于錯根陽離子  $Cu(NH_3)_4^{++}$  中, 該錯根陽離子解離度甚小, 故若非存在之銅其量甚大外,  $(Cu^{++})^2 \times (Fe(CN)_6)$  不能達其飽和值, 故不能沈澱。

18. [問] 銅在溶液中之濃度小至  $0.0001$  Formal (1 Formal = 1 Molar) 時, 能被  $Pb$  金屬所沈澱否? 試籍附錄內所載之摩爾還原電位 *Molar Reduction Potential* 表之助計算二者之真正還原電位, 以決定此沈澱能發生與否, 假定  $Pb^{++}$  離子濃度為  $0.1$  Formal.

[答]

$0.0001$  Formal 之銅, 其還原電位為  $-0.34 + 0.03 \times 4 = -0.22$

$0.1$  Formal 之鉛, 其還原電位為  $0.12 + 0.03 = 0.15$

故鉛之還原電位大于銅之還原電位多多，故銅能被鉛所沈澱。

19. [問] 試用相似之計算方法，證明鉛與錒二者（若二者以前不被  $H_2SO_4$  及  $NH_4OH$  除去）是否與銅一樣，幾完全被金屬鐵沈澱而出。

[答] 假定鐵之濃度為 1 *Formal*，鉛之濃度為 0.0001 *Formal*，錒之濃度為 0.0001 *Formal*。

0.0001 *Formal* 之鉛，其還原電位為  $0.12 + 0.03 \times 4 = 0.24$

0.0001 *Formal* 之錒，其還原電位為  $-0.30 + 0.02 \times 4 = -0.22$

1 *Formal* 之鐵，其還原電位為 0.44

0.0001 *Formal* 之銅，其還原電位為  $-0.34 + 0.03 \times 4 = -0.22$

觀上所列之各金屬之真正還原電位，知錒與銅一樣，完全被鐵沈澱而出。鉛則不然，因其還原電位與鐵之還原電位相差不大，故不能完全沈澱出來。

20. [問]  $CdS$  雖極不溶于水，然其在水中之低微溶度，仍遠大于  $CuS$  之溶度（如實驗五所倒證）。1 *mg.* 之錳與 500 *mg.* 之銅混合在一起，試作一組實驗，以決定是否能根據此種溶度之不同，而作一詳細手續，將此 1 *mg.* 之錳分析出來。

[答] 20 *cc.* 之溶液，含有 1 *mg.* 之錳，加入少許之  $HCl$  沖淡至 30 *cc.* 通以  $H_2S$ ，錳即沈澱而出，另外 20 *cc.* 之溶液，加入比較多量之  $HCl$ ，另外 20 *cc.* 溶液，沖淡至 30 *cc.* 通

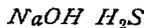
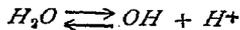
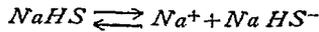
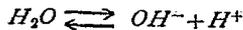
以  $H_2S$ , 錳仍沈澱而出, 再加入比較更多量之  $HCl$ , 沖淡至 30 cc. 再通以  $H_2S$ , …………… 以是按連下去, 待無沈澱時為止, 計算液中  $H^+$  之溶度.

今有一溶液 20 cc., 中含有 1 mg. 之錳及 500 mg. 之銅, 從上所得結果, 計算須加入若干  $HCl$ , 方能在沖淡至 30 cc. 時, 得到上列實驗所得  $H^+$  之濃度,  $HCl$  加入後沖淡至 30 cc. 通以  $H_2S$ , 銅則全沈澱出, 錳仍留溶液中, 以鹼中和之, 通以  $H_2S$ , 錳則全沈澱出來.

## 實驗十一

### 錫族元素與銅族元素之分離

1. [問]  $Na_2S$  水解之二種步驟試以方程式表出之，試以電離學說及質量作用定律，解釋此水解發生之原因，水電離成  $H^+$  及  $OH^-$  之程度極小。



$Na_2S$  溶于水， $Na^+$  及  $S^{=}$  二種離子以生成， $S^{=}$  離子與  $H^+$  離子化合成  $HS^-$ ， $HS^-$  離子之解離度甚小，而  $Na^+$  與  $OH^-$  所化合之  $NaOH$ ，幾完全解離故溶液呈鹼性，因此溶液中  $OH^-$  離子濃度較大，故  $H^+$  濃度極小，故  $HS^-$  與  $H^+$  化合成  $H_2S$  之機會亦少，原來  $Na_2S$  溶液中  $(Na^+)^2 \times (S^{=})$

=一飽和值，今  $(S^=)$  之值降低， $(Na^+)^2 \times (S^=)$  不及其飽和值，故  $Na_2S$  須繼續溶解與水解也。

總之， $Na_2S$  能發生水解，係因  $HS^-$  或  $H_2S$  為弱酸。

2. [問]  $Na_2S \cdot 9H_2O$  之結晶體，溶于水中，其溶液對於石蕊試紙呈強烈鹼性，觸摸之有顯然的滑膩之感覺，嗅之無甚氣味，從此三種事實所昭示，關於其每一步水解之程度，吾人能下何結論？

[答] 其水解之二種步驟，已於上題答案上詳論之，從本題事實所昭示，則知第一步驟水解程度大，第二步驟水解程度小，蓋第一步驟之水解發生後， $OH^-$  離子濃度較大， $H^+$  離子濃度小，不足與  $HS^-$  化合成  $H_2S$  也。

3. [問]  $NaOH$  存在于  $Na_2S$  試藥中，則減少其水解程度，試以質量作用定律解釋之。

[答]  $Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHS$

按質量作用定律  $\frac{(NaOH) \times (NaHS)}{(Na_2S)} = \text{一常值}$

今另外有  $NaOH$  存在，故  $(NaOH)$  之值升高，故欲保持此常值于不變，則  $(NaHS)$  之值必減少，而  $(Na_2S)$  之值必升高，升高  $(Na_2S)$  之值，其意即減少其水解也。



按質量作用定律  $\frac{(NaOH) \times (H_2S)}{(NaHS)} = \text{一常值}$

今因  $(NaOH)$  之值提高，故  $(NaHS)$  必亦提高，後者之值提高，按第一步驟之質量作用公式， $(Na_2S)$  之值必升高。

4. [問] 試以方程式表明下列諸作用：

a.  $HCl$  對於  $Na_2S$  之作用。

b.  $HCl$  對於存在于此試藥內之  $Na_2S_2$  之作用。

[答] a.  $2HCl + Na_2S \longrightarrow H_2S \uparrow + 2NaCl$

b.  $2HCl + Na_2S_2 \longrightarrow S + H_2S + 2NaCl$

5. [問] 在  $Na_2S$  試藥內，須有一定比例之  $Na_2S_2$  存在，問其主要目的為何？

[答]  $Na_2S_2$  中過剩之  $S$ ，用以氧化低級硫化物， $As_2S_3$ ， $Sb_2S_3$ ，及  $SnS$  三種，使之變成高級硫化物  $As_2S_5$ ， $Sb_2S_5$  及  $SnS_2$ 。此三種高級硫化物然後再與  $Na_2S$  作用，變成  $Na_3AsS_4$ ， $Na_3SbS_4$  及  $Na_2SnS_3$ ，溶解于此試藥內。

6. [問]  $SnCl_2$  及  $H_2SnCl_6$  接連的用以下化學用品處置之，試用方程式表示其化學行為。

1.  $H_2S$  (P. 21)

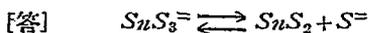
2.  $Na_2S$  試藥 (P. 22)

3.  $HCl$  (P. 23)

[答]

化學用品	$SnCl_2$ 之化學行爲	$H_2SnCl_6$ 之化學行爲
1. $H_2S$	$SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS + 2HCl$	無作用
2. $Na_2S$ 試藥	$SnS + S \rightarrow SnS_2$ ( $Na_2S_2$ ) $SnS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3$ $SnS_3$	$H_2SnCl_6 + 2NaOH \rightarrow SnCl_4 + 2NaCl + 2H_2O$ $SnCl_4 + 2Na_2S \rightarrow SnS_2 + 4NaCl$ $SnS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3$
3. $HCl$	$Na_2SnS_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S + SnS_2$	$Na_2SnS_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S + SnS_2$

[問]  $HCl$  加入  $Na_2SnS_3$  溶液後,  $SnS_2$  即沈澱而出, 試以質量作用定律解釋之.



此錯根陰離子在溶液中按上式解離, 故  $S^{2-}$  濃度愈大,  $SnS_2$  愈小而  $SnS_3^{2-}$  濃度愈大, 今  $HCl$  加入後, 所有之  $S^{2-}$  完全變為  $H_2S$  跑走, 故  $SnS_3^{2-}$  繼續解離, 而  $S^{2-}$  繼續跑走, 以迄  $SnS_2$  完全沈澱爲此.

8. [問] 用  $Na_2S$  試藥, 以分離銅族元素與錫族元素, 問其缺點何在?

[答] 用  $Na_2S$  試藥有兩種缺點：(一) 少量之銀被溶解 (10 cc 中 1 mg.)。 (二) 少量之銻 (最多 2 mg.) 與大量之銅或鎳混合在一起時，不能將此銻分開。

9. [問] 若  $(NH_4)_2S$  用以分離此二族元素，則  $HgS$  不能溶解，而幾完全與銅族元素在一起，此種行為上之差異，試解釋之， $Na_2S$  溶液與  $(NH_4)_2S$  溶液二者之唯一的差別，在  $NH_4OH$  為一弱鹽基，而  $NaOH$  為一強鹽基。

[答]  $HgS + S^{2-} \longrightarrow HgS_2^{2-}$

$HgS$  能溶解之經過 *mechanism*，乃因  $HgS$  與  $S^{2-}$  化合成  $HgS_2^{2-}$  之錯根陰離子。

$Na_2S$  因  $NaOH$  為強鹼，故水解程度不大， $S^{2-}$  之濃度大，足可與  $HgS$  化合，但用  $(NH_4)_2S$  則不然， $NH_4OH$  為弱鹼，故  $(NH_4)_2S$  水解程度大， $S$  變成  $HS^-$  及  $H_2S$ ， $S^{2-}$  之濃度極小，不足將  $HgS$  變成  $HgS_2^{2-}$ 。

## 實驗十二

### 錫族元素之分析

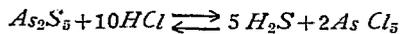
1. [問] 銻, 砷, 銻, 錫等四元素之分離, 乃係根據此四元素硫化物溶度上之差異, 試敘述之.

[答] 以 12 *n.* *HCl* 與此四種元素之硫化物一同熱之, 銻與錫之硫化物溶解, 生成  $SbCl_3$  與  $H_2SnCl_6$ , 銻與砷之硫化物不能溶解.

此不能溶解之銻與砷之硫化物, 與  $NH_4OH$  一同溫之使煖, 砷之硫化物溶解, 而銻之硫化物始終不溶,  $SbCl_3$  與  $H_2SnCl_6$  之溶液, 加水沖淡至適度, 以  $H_2S$  飽和之, 銻即沈澱而出,  $H_2SnCl_6$  則不受其影響.

2. [問] 以 12*n.* *HCl* 處置此等硫化物時, 若溶液讓其沸騰, 則被溶解之  $As_2S_5$  較之溶液只讓其溫煖者, 則為量遠多, 試述其故. 溫度在  $50-60^\circ$  時, 此溶液即行沸騰, 試述其故.

[答]  $As_2S_5$  以 *HCl* 處置之, 有極少之量被溶解,



今若讓其沸騰, 則此處所生成之  $H_2S$ , 與其他硫化物溶解時所生成之  $H_2S$ , 通被排出溶液外, 按質量作用定律,  $As_2S_5$  須繼續溶解.

在  $50-60^\circ$  時溶液中有沸騰現象, 此現象並非由于水蒸發

而成氣，乃係由于  $H_2S$  之沸湧而出。

3. [問] 試以 P. 21 第十註解中所述之方法，將下列諸作用之化學方程式寫出：

1.  $HCl$  與  $KClO_3$  相作用而生  $Cl_2$ .

2.  $HCl$  與  $KClO_3$  相作用而生  $ClO_2$ .

[答] 1.  $HCl + KClO_3 \longrightarrow KCl + HClO_3$



2.  $HCl + KClO_3 \longrightarrow KCl + HClO_3$



4. [問] 在錄之證明試驗 *Confirmatory test* 中， $HCl$  有阻止  $Hg_2Cl_2$  立即還原為  $Hg$  之傾向，試舉一理由以解釋之。

[答]  $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{++} + 2Cl^-$

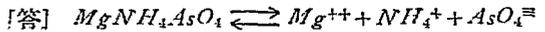
$Hg_2Cl_2$  之被還原也，其經過 *mechanism* 為  $Hg_2^{++}$  離子先被還原成  $Hg$ ，今因  $HCl$  供給多量之  $Cl^-$  離子，按溶度乘積原理， $Hg_2Cl_2$  之量必增多，而  $Hg^+$  之量必行減少，故  $Cl_2$  之還原為  $Hg$ ，必稍受少許阻礙也。

5. [問]  $KClO_3$  加入後，所放出之  $Cl_2$ ，使  $HgS$  在稀  $HCl$  中亦行溶解，試解釋之。

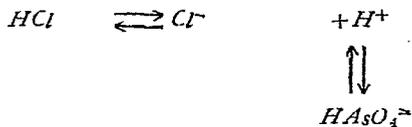
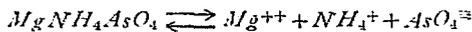
[答]  $Cl_2$  之氧化能力異常猛烈，故雖  $HgS$  所供給之  $S^{=}$  離子其濃度極小，亦能將其氧化成  $S$ ，故  $HgS$  能被  $Cl_2$  迅速溶解也。

6. [問]  $MgNH_4AsO_4$  之溶度乘積之公式為何？此物在  $HCl$  中甚

易濃解，試述其故。(見附錄內所載之電離值表)

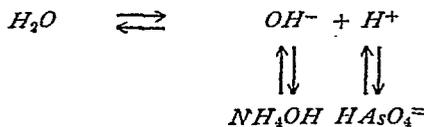
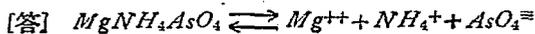


其溶度乘積為  $(\text{Mg}^{++}) \times (\text{NH}_4^+) \times (\text{AsO}_4^{\equiv})$



按溶度乘積原理  $(\text{Mg}^{++}) \times (\text{NH}_4^+) \times (\text{AsO}_4^{\equiv}) = \text{一飽和值}$ ，今  $\text{HCl}$ ，供給多量之  $\text{H}^+$  離子與  $\text{AsO}_4^{\equiv}$  生成解離度極小之  $\text{HAsO}_4^{\equiv}$ ，故  $(\text{AsO}_4^{\equiv})$  之值降低，而  $(\text{Mg}^{++}) \times (\text{NH}_4^+) \times (\text{AsO}_4^{\equiv})$  不及其飽和值，故  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  須繼續溶解。

7. [問] 此鹽質藉其水解而增加其溶度，何故？過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  加入後，減少其水解之程度，何故？ $\text{NH}_4\text{Cl}$  對於其水解有如何之影響？ $\text{NH}_4\text{Cl}$  在其他方面將影響其溶度否？



此鹽質水解生成解離度甚小之  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $\text{HAsO}_4^{\equiv}$ ，故  $(\text{NH}_4^+)$  及  $(\text{AsO}_4^{\equiv})$  二者之值降低，而使  $(\text{Mg}^{++}) \times (\text{NH}_4^+)$

$\times (AsO_4^{3-})$  不及其飽和值，故此鹽質須繼續溶解，

過量之  $NH_4OH$  加入後， $NH_4^+$  離子濃度增加，故  $(NH_4^+)$  之值升高， $(Mg^{++}) \times (NH_4^+) \times (AsO_4^{3-})$  超過其飽和值，故須沈澱而出，水解程度予以減少。

$NH_4Cl$  與  $NH_4OH$  同供給大量之  $NH_4^+$  離子，使此鹽質之水解程度減低。

$NH_4Cl$  在水溶液中呈酸性，因其水解生成之  $HCl$  為強酸而  $NH_4OH$  為弱鹼也。因其呈酸性，故  $H^+$  與  $AsO_4^{3-}$  生成  $HAsO_4^-$  之機會更多，故  $(AsO_4^{3-})$  之值降低，故在此點而論，又促成  $MgNH_4AsO_4$  之水解。

故  $NH_4Cl$  對於此鹽質之水解，有正反兩方面之影響，一方促成其水解，而他一方則減少其水解。

8. [問] 何謂飽和溶液？何謂過飽和溶液？用何種方法能使一沈澱從過飽和溶液中分離而出？

[答] 一未溶解之固體或液體，與其在溶液中已經溶解者成平衡狀態，則此溶液名飽和溶液，若無固體在側，則此溶液之濃度可超過其飽和值，或不及其飽和值。若超過其飽和值時，則此溶液名過飽和溶液。

使沈澱從過飽和溶液中分離而出，有四種不同方法：

1. 加入被溶解固體之一粒子於此溶液中，所謂“接芽”法 *inoculation* 者是。

2. 溶液猛烈攪動之。
  3. 裝此溶液之器具，其內部刮挖之。
  4. 加入少許與溶質具同樣結晶狀態之物質。
9. [問] 除錫外，向有何其他金屬能將銻從含有  $1n$ . 濃度之  $HCl$ . 溶液中沈澱而出？試籍附錄內所載摩爾還原電位表之助回答之。若用一還原力較強之金屬以代替錫，則有何妨礙？
- [答] 鉀，鈉，鋅，鐵，鎘，鋁皆可將銻從溶液中沈澱而出。若用鉀，鈉，鋅，鐵，鎘等還原力較強之金屬以代替錫，則因此等金屬在  $HCl$  中溶解甚快，不能將銻完全沈澱而出。
10. [問] 一溶液含有  $0.1n$ . 濃度之  $SnCl_2$  及  $1n$ . 濃度之  $HCl$ . 則以金屬鋁加入後，吾人可希冀有若河變化發生？
- [答] 假定鋁之濃度為一摩爾 *molar*.
- $0.1n$  濃度之  $SnCl_2$  等于  $0.05$  摩爾濃度之  $SnCl_2$
- $1$  摩爾濃度之鋁，其還原電位為  $0.12$  弗打。
- $0.05$  摩爾濃度之錫， $Sn^{++}$ ，其還原電位為  $0.14 + 0.03 + 0.015 = 0.185$  弗打。
- 按上所列各值，鋁之真實還原電位低于  $Sn^{++}$ ，故不能將後者沈澱而出。
11. [問] 除此外，尚有無其他金屬能將四價錫在氯化物溶液中還原至二價錫而不將錫還原至金屬錫沈澱而出？
- [答] 鉛有此能力，與  $Sb$  相似，因其之還原電位介乎  $Sn$ ,  $Sn^{++}$

及  $Su^{++}$ ,  $Su^{++++}$  二值之間也。

12. [問] 錫之比還原電位 *specific reduction potential* 爲正，而銻之比還原電位爲負。此語爲何意？若此二金屬沈澱在一起，則如何利有此種事實能設法將其分離？

[答] 共意即每一克之錫，其還原電位爲正，而每一克之銻，其還原電位爲負。

此沈澱之二金屬，以酸處置之錫即溶解而銻不能，因錫能代替酸中之氫以成鹽質，銻則不能，因銻之還原電位低于氫也。

13. [問] 試用方程式表明下列諸作用：

1.  $Br_2$  與  $NaOH$  相作用生成  $NaOBr$ 。
2.  $NaOBr$  之自行分解爲  $NaBr$  及  $NaBrO_3$ 。
3.  $NaOBr$  對於金屬砷之作用。

[答] 1.  $Br_2 + 2NaOH \longrightarrow NaBr + NaOBr + H_2O$

2.  $3NaOBr \longrightarrow 2NaBr + NaBrO_3$

3. 砷在金屬狀態時其分子式爲  $As_4$

$10NaOBr \longrightarrow 10NaBr + 10O$

$As_4 + 10O \longrightarrow 2As_2O_5$

$2As_2O_5 + 12NaOH \longrightarrow 4Na_3AsO_4 + 6H_2O$

$As_4 + 10NaOBr + 12NaOH \longrightarrow 10NaBr + 4Na_3AsO_4 + 6H_2O$

14. [問] 用  $HgCl_2$  作錫之證明試驗，問與通常試驗一元素之方法，其在形式上不同之點何在？

- [答] 其與通常試驗一元素不同者，即被試驗之元素氧化，仍留于溶液中，而用以作試藥之溶液，反被還原為金屬，沈澱而出。
15. [問] 在1 *n.*  $HCl$  溶液中，少量之  $SnCl_2$  將  $HgCl_2$ ，還原成  $Hg_2Cl_2$ ，而過量之  $SnCl_2$  將  $HgCl_2$  還原成  $Hg$ ，試用還原電位原理解釋之。
- [答] 少量之  $SnCl_2$  將  $HgCl_2$  還原至  $Hg_2Cl_2$ ，若用過量之  $SnCl_2$ ，則其作未變之  $SnCl_2$ ，其  $Sn^{++}$  之還原電位大於  $Hg_2^{++}$  之還原電位多多，一覽附錄內摩爾還原電位表即可知之，故  $SnCl_2$  將  $Hg_2Cl_2$  還原至  $Hg$ 。
16. [問] 若用作試藥之錫中含有鐵，則溶液中  $FeCl_2$  能否將  $HgCl_2$  還原至  $Hg_2Cl_2$ 。試以還原電位原理預言之。
- [答]  $FeCl_2$  不能將  $HgCl_2$  還原至  $Hg_2Cl_2$ ，蓋一按還原電位表， $Fe^{++}$  與  $Hg^{++}$  二者之還原電位甚為鄰近也。
17. [問] 在 P. 41 中，沈澱以 12 *n.*  $HCl$  處置之，若  $Sb_2S_5$  未為所溶則在以後分析手續內，錫將有何變化？（回答此類問題時需要應用之知識，可作簡單試管試驗得之）。
- [答]  $Sb_2S_5$  加以  $NH_4OH$ ，不溶，濾出之，以  $HCl$  及  $HNO_3$  處置之，得  $SbCl_3$  溶液，加入  $SnCl_2$ ，無變化。
18. [問] 在 P. 41 中，被 12*n.*  $HCl$  所溶解之銻與砷，在以後分析手續內將有何變化（P. 45—47）？
- [答] 溶液中通以  $H_2S$ ，則  $HgS$ ， $As_2S_3$  二者與  $Sb_2S_3$  同時沈澱

而出，濾之出，再以  $HCl$  溶解之，加入金屬錫至此溶液中，金屬銻與金屬砷與銻一同沈澱而出，然後再以初配好之  $NaOBr$  倒其上， $Sb$  與  $Hg$  皆不受影響砷則氧化成  $Na_3AsO_4$ 。

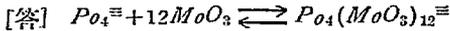
19. [問] 在  $P. 45$  中，未曾被  $H_2S$  所沈澱之銻，在  $P. 47$  中，將有何變化？

[答] 加入  $4 cc.$  之  $15 n.$   $NH_4OH$  溶液，再以  $H_2S$  飽和之，橙色之沈澱即為  $Sb_2S_3$ 。將此沈澱與溶液之混合物一同蒸發之，一部水份蒸發走，液中  $HCl$  濃度復行增大， $Sb_2S_3$  溶解而成  $SbCl_3$  溶液，此溶液以金屬銻一同沸騰之， $SbCl_3$  無變化，此溶液中再加以  $HgCl_2$  試藥， $SbCl_3$  亦無變化。

## 實驗十四

## 磷酸鹽之試驗

1. [問] 氫離子濃度大，促進錯根陰離子  $PO_4(MoO_3)_{12}^{\equiv}$  之生成，試用質量作用定律說明之。注意： $MoO_3$  為  $H_2MoO_4$  之無水物，當平衡狀態達到時，後者之濃度決定前者之濃度。



氫離子濃度大，故  $H_2MoO_4$  之濃度亦大， $MoO_3$  之濃度亦因之而大，按質量作用定律

$$\frac{(PO_4^{\equiv}) \times (MoO_3)^{12}}{(PO_4(MoO_3)_{12}^{\equiv})} = \text{一常數值}$$

今因  $MoO_3$  之濃度增大，故欲保持此常數值于不變， $(PO_4^{\equiv})$  之值必減少。而  $(PO_4(MoO_3)_{12}^{\equiv})$  之值必同時升高，故氫離子濃度大，可促進該錯根陰離子之生成也。

2. [問]  $NH_4OH$  對於  $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12}$  之黃色沈澱，吾人能希冀有何影響可以發生？

[答]  $NH_4OH$  加入後，可促成該沈澱之溶解，蓋因將其氫離子中和也。

$NH_4OH$  加入後，該沈澱即漸漸分解為  $(NH_4)_2MoO_4$ 。

3. [問]  $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12}$  在熱溶液中溶度較大，然加熱則反促成該物之沈澱。試舉一有價值之理由以說明之。

[答] 加熱則可增加該錯根陰離子生成之速度，故間接即促成該物之沈澱，雖在熱溶液中溶度較大，然不能阻止此物之沈澱。

## 實 驗 十 五

### 鋁族元素與鐵族元素之沈澱

1. [問] 在以  $H_2S$  沈澱第二族元素前，吾人加入 5cc. 之  $HNO_3$ ，今作實際分析時，欲將此硝酸中和，問必若干 cc. 之  $NH_4OH$ ？

[答]  $NH_4OH$  與  $HNO_3$ ，其濃度皆為 6N，故所需要之  $NH_4OH$  亦為 5cc.

2. [問] 在未以  $H_2S$  沈澱前，此溶液含有  $Cu(NO_3)_2$ ，其中之  $Cu$  為 500 mg.，今欲將此溶液中和，問另外須用若干 cc. 之  $NH_4OH$ （關於所需試藥容積之計算，須先將被分析之成分從克化或當量）？

[答]  $Cu(NO_3)_2 + H_2S \longrightarrow CuS + 2HNO_3$

銅 0.5 克相當于  $\frac{0.5}{31.785} = 0.01573$  當量

0.01573 當量之銅相當于 0.01573 當量之  $HNO_3$ 。

0.01573 當量之  $HNO_3$  需要 0.01573 當量之  $NH_4OH$ 。

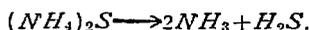
今用 6N. 之  $NH_4OH$  溶液，該溶液 1000 cc. 中含有 6 當量之  $NH_4OH$ 。

故另外所需  $NH_4OH$  溶液之容積為

$$1000 \times \frac{0.01573}{6} = 2.62 \text{ cc.}$$

3. [問]  $(NH_4)_2S$  爲一不揮發之鹽質，但溶液上面之蒸氣以  $PbAc_2$  紙試之，則可知曾否加入過量之  $(NH_4)_2S$ 。試述其故。

[答] 在加入  $(NH_4)_2S$  前，混合物會熱之使沸， $(NH_4)_2S$  雖在平常狀態下爲一不揮發之物質，然在甚熱之溶液內，即按下式分解爲  $NH_3$  及  $H_2S$ ：



4. [問] 若在做實際分析時， $NH_4OH$  及  $(NH_4)_2S$  之混合物在過濾前，讓其吸收空中之  $CO_2$ ，問將發生何種不同之點？

[答] 一部分之  $NH_4OH$  被  $CO_2$  中和成  $(NH_4)_2CO_3$ ，若後者之濃度有相當大時，第四族中之元素可沈澱而出，一小部分之  $Al(OH)_3$  及  $Cr(OH)_3$  亦可被  $CO_2$  所溶解，成  $Al_2(CO_3)_3$  及  $Cr_2(CO_3)_3$ 。

5. [問]  $(NH_4)_2S$  沈澱爲何最初以冷  $HCl$  處置之？

以後爲何加入  $KClO_3$ ？

[答] 除  $NiS$  及  $CoS$  外，其他沈澱皆溶于冷  $HCl$  中，其所以先加冷  $HCl$ ，而不與  $KClO_3$  一同加入者，有二原因：(一) 鎳或鈷之存在可以先知之 (二) 若與  $KClO_3$  一同加入，則因氧化之關係，所生成之硫磺及硫酸鹽，則爲量遠大。其所以終究加入  $KClO_3$  者，因鎳或鈷已知其存在，故加入  $KClO_3$  以氧化  $NiS$  或  $CoS$ ，使之變成  $CoCl_2$  或  $NiCl_2$ ，二者皆溶于水中。

## 實驗十六與十七

## 對於氫氧化銨及氫氧化鈉之行爲

1. [問] (a) 何種元素能溶于過量之  $NH_4OH$  (含有  $NH_4Cl$ ), 而不能溶于過量之氫氧化鈉?
- (b) 何種元素能溶于過量之  $NaOH$ , 而不能溶于過量之  $NH_4OH$  (含有  $NH_4Cl$ )?
- (c) 何種元素既能溶于過量之  $NH_4OH$ , 又能溶于過量之  $NaOH$ ?
- (d) 何種元素既不能溶于過量之  $NaOH$ , 又不能溶于過量之  $NH_4OH$  (含有  $NH_4Cl$ )?

- [答] a.  $Ni, Co, Mn$ , 二價鐵,  
b.  $Al, Cr$ ,  
c.  $Zn$ ,  
d. 三價鐵.

2. [問] 上題 (a), (b), (c), (d), 四種情形之解釋爲何?

[答] (a) 含有  $NH_4Cl$  之  $NH_4OH$  溶液, 因  $NH_4Cl$  供給大量之  $NH_4^+$  離子,  $OH^-$  之濃度小,  $Ni, Co, Mn$ , 二價鐵不能沈澱而出, 過量之氫氧化鈉, 其  $OH^-$  濃度甚高, 故此四種金屬變成氫氧化物沈澱而出.

- (b) 鋁及鉻在過量之氫氧化鈉溶液中, 先變成  $Al(OH)_3$  及

$Cr(OH)_3$  二種沈澱，惟有過量之氫氧化鈉存在時，又行溶解，爲  $NaAlO_2$  及  $NaCrO_2$ 。

鋁與鉻若在過量之氫氧化銨中，則變成  $Al(OH)_3$  及  $Cr(OH)_3$  二種沈澱，後二者不能再被過量氫氧化銨溶解。

(c)  $Zn$  在過量之氫氧化鈣中，變成錯根陽離子  $Zn$

$(NH_3)_4^{++}$ ，不能變成  $Zn(OH)_2$  沈澱出來，若在過量之氫氧化鈉溶液時，又先變成  $Zn(OH)_2$  沈澱，既又溶解成爲  $Na_2ZnO_2$ 。

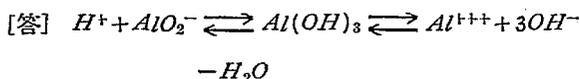
(d) 三價鐵在過量氫氧化鈉中，因變作  $Fe(OH)_3$  沈澱而出。即在過量  $NH_4OH$  中(含有  $NH_4Cl$ )，亦變作  $Fe(OH)_3$  沈澱而出，因該沈澱之溶度極小也。

3. [問] 一不能與氨生成錯根陽離子之元素，其氫氧化物能否溶于  $NH_4OH$  而不溶于  $NaOH$ ？一氫氧化物甚易溶于  $NaOH$  中，其在  $NH_4OH$  中之溶度能否不大于其在水中之溶度？

[答] 不能，蓋除  $Zn$  及  $Ni$  能與氨生成錯根陽離子之二元素外，其他元素之氫氧化物，一概不能溶于  $NH_4OH$  而不溶于  $NaOH$ 。

氫氧化物甚易溶于  $NaOH$  中者爲  $Al(OH)_3$ ， $Cr(OH)_3$ ，及  $Zn(OH)_2$ 。 $Zn(OH)_2$  在  $NH_4OH$  中之溶度大于在水中者多多，因有  $Zn(NH_3)_4^{++}$  之錯根陽離子之生成故也。

4. [問]  $Al(OH)_3$  解離為  $Al^{+++}$  離子及  $OH^-$  離子，試將其溶度乘積之質量作用方程式確述之，又從  $Al^{+++}$  及  $OH^-$  生成  $AlC_2^-$ ，亦以溶度乘積之質量作用方程式確述之，試合併此二種方程式，證明此被溶解之鋁（為  $AlO_2^-$ ），其量與含有鹽基之溶液中  $OH^-$  之濃度成正比。



$$\frac{(Al^{+++}) \times (OH^-)^3}{Al(OH)_3} = \text{一常數值}$$

$$\frac{(H^+) \times (AlO_2^-)^2}{Al(OH)_3} = \text{一常數值}$$

$$\text{二者相除得} \quad \frac{(Al^{+++}) \times (OH^-)^3}{(H^+) \times (AlO_2^-)} = \text{一常數值}$$

分子分母各乘以  $(OH^-)$ ，得

$$\frac{(Al^{+++}) \times (OH^-)^3 \times (OH^-)}{(H^+) \times (OH^-) \times (AlO_2^-)} = \text{一常數值}$$

因  $(H^+) \times (OH^-)$  為一常數， $(Al^{+++}) \times (OH^-)^3$  亦為一常數，

$$\text{故} \quad \frac{(OH^-)}{(AlO_2^-)} = \text{一常數值}$$

斯意即  $(AlO_2^-)$  與  $(OH^-)$  成正比也。

5. [問] 以前所討論之各族元素，有能與氮生成錯根化合物者，試列舉其名。

[答]  $Ag$  ——  $Ag(NH_3)_2^+$

$Cu$  ——  $Cu(NH_3)_4^{++}$

$Cd$  ——  $Cd(NH_3)_4^{++}$

$Zn$  ——  $Zn(NH_3)_4^{++}$

$Ni$  ——  $Ni(NH_3)_4^{++}$

6. [問] 作實際分析時， $NH_4OH$  加入後，無沈澱發生，吾人能下何結論？

[答] 鉛，鉻，三價鐵及三價錳皆不存在，若加入多時後仍無沈澱則證明二價鐵及二價錳亦不存在。

7. [問] 何種被  $NH_4OH$  所沈澱之氫氧化物，在加入  $(NH_4)_2S$  後無變化發生？

[答]  $Al(OH)_3$  及  $Cr(OH)_3$ 。

8. [問] 上題兩個三價元素之氫氧化物，不能變作硫化物，而本族中二價元素則能變成硫化物沈澱，而不能變作氫氧化物沈澱，試解釋之。

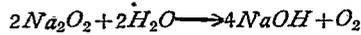
[答] 雖即有一小部之  $Al(OH)_3$  與  $Cr(OH)_3$  變成鋁與鉻之硫化物，然後者立即復又水解而成  $Al(OH)_3$  及  $Cr(OH)_3$ ，

因  $NH_4OH$  爲弱鹼，同時又以液中含有  $NH_4Cl$ ，故因共同離子效應，關係  $OH^-$  離子之濃度低，不足使本族中二價元素變作氫氧化物沈澱而出，此等二價元素之硫化物，在鹼溶液中不能溶解，故沈澱而出。

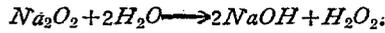
9. [問] 何種被  $NaOH$  所沈澱之氫氧化物在加入  $Na_2O_2$  後發生變化？在發生變化後，此等氫氧化物變成為何種化合物？

[答]  $Mn(OH)_2$  與  $Co(OH)_2$  發生變化，變為  $MnO_2 \cdot H_2O$  及  $Co(OH)_3$ 。

10. [問]  $Na_2O_2$  作用于水，生成何種物質？



若用溫度甚低之水，可得  $H_2O_2$ 。



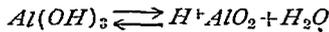
## 實驗十八

## 鋁族元素之分析

1. [問] 在 P.53 中, 用  $NH_4OH$  將鋁從鉻鋅二元素分離, 若所之加  $NH_4OH$ , 其過量之程度太小, 則有何害處? 若過量之程度太大, 則有何害處?

[答] 若過量之程度太小, 鋅不能完全變成  $Zn(NH_3)_4^{++}$  錯根陽離子, 故有一部分之鋅變成  $Zn(OH)_2$  與  $Al(OH)_3$  同時沈澱而出。

若過量之程度太大, 則有少許  $Al(OH)_3$  被溶解, 生成  $NH_4AlO_2$ .



2. [問]  $H_2SiO_3$  在稀酸溶液中有少許溶解, 而在電離程度甚大之鹽基溶液中則易于溶解, 但在  $H^+$  離子或  $OH^-$  離子濃度甚小之溶液中 ( $NH_4OH$  溶液含有  $NH_4Cl$ , 即屬此類情形), 則行沈澱而出. 問若原來溶液中含有  $H_2SiO_3$ , 則在 P.51, 52, 53, 與 54 中其變化若何?

[答] 溶液中加入  $NH_4OH$  使變成鹼性後,  $H_2SiO_3$  即與鋁, 鉻, 鐵等同時沈澱而出, 因此溶液中含有  $NH_4Cl$ , 以共同離子效應關係,  $OH^-$  之濃度甚小故也. 加入  $(NH_4)_2S$  試藥後,

$H_2SiO_3$  無變化。鋁族元素與鐵族元素之沈澱與  $H_2SiO_3$  同時濾出，先以  $HCl$  處置之，再以  $NaOH$  加入使成鹼性， $H_2SiO_3$  即行完全溶解，變成  $Na_2SiO_3$ ，加入  $Na_2O_2$  對於  $Na_2SiO_3$  無影響。將鐵屬元素之沈澱濾出，此時濾液中只含有鋁族元素及  $Na_2SiO_3$ 。此濾液再加入  $HCl$  使成酸性， $Na_2SiO_3$  今則變成  $H_2SiO_3$ ，大部  $H_2SiO_3$  沈澱出來，小部則被  $HCl$  溶解。加入  $NH_4Cl$  及  $NH_4OH$ ，使此溶液成鹼性。 $H_2SiO_3$  則完全沈澱出來，而與  $Al(OH)_3$  沈澱混合在一起。

以  $HNO_3$  液解此等沈澱，少量之  $H_2SiO_3$  被溶解，此被溶解之  $H_2SiO_3$ ，與  $Co(NO_3)_2$  溶液在一起蒸發燒灼，不發生變化。

3. [問] 何謂吸着作用？鋁之證明試驗如何例證此作用？

物質被一固體所吸而集中于此固體之表面，此種作用名吸着作用。

鈷雖溶于氨溶液中，然有一部份之鈷沈澱于  $Al(OH)_3$  顆粒之表面上，而被後者帶下，此種現象，即吸着作用也。

4. [問] 何謂鹽基性鹽質 *basic salt*？ $Na_2CO_3$  與鋅鹽所生成之沈澱名鹽基性碳酸鋅，試述其故？ $BiOCl$  與鹽基性氯化錒有何關係？

[答] 一鹽質含有一個或數個  $OH$  根者，名鹽基性鹽質。此所生

之沈澱  $Zn_{x+1}(OH)_{2x}CO_3$ ，每一分子含有  $2x$  個之  $OH^-$  根，故名為鹽基性碳酸鋅。

鹽基性氯化鋇，其分子式為  $Bi(OH)_2Cl$ ，故此物失去一分子之水即成為  $BiOCl$  矣。

5. [問] 在 *P.52* 中用  $HCl$  及  $HNO_3$  溶解硫化物時，通常皆有少許  $H_2SO_4$  生成。在 *P.57* 中以  $PbAc_2$  試驗鉻酸鹽時，有無影響？

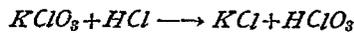
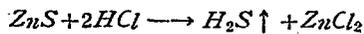
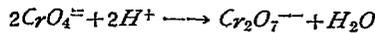
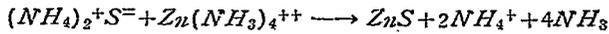
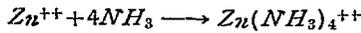
[答] 無甚影響，因  $PbSO_4$  為白色沈澱， $PbCrO_4$  為黃色沈澱，此其一， $PbSO_4$  之溶解度遠大於  $PbCrO_4$  之溶解度，此其二，生成之  $H_2SO_4$  其量甚小，此其三。

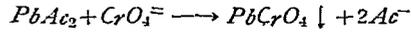
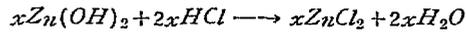
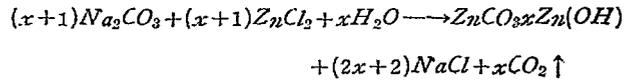
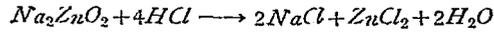
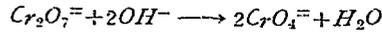
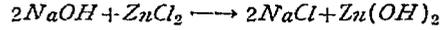
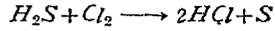
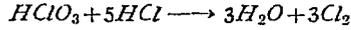
6. [問] 分析一  $ZnCrO_4$  之稀淡  $HNO_3$  溶液，其分析步驟為先以  $H_2S$  通入，若是接續而下，以至鋁族元素之分析。（*P.51-57*）試作一表（如實驗八第一問題中所敘述者），第一行為分析手續，第二行為鉻之行爲，第三行為鋅之行爲，在此表下面，試將所含有之一切化學方程式寫出。

[答]

化析手續	鉻之行爲	鋅之行爲
以 $H_2S$ 飽和此溶液	無變化	無變化
加入過量之 $NH_4OH$	無變化	生成 $Zn(NH_3)_4^{++}$ 錯根陽離子
加入 $(NH_4)_2S$	無變化	白色 $ZnS$ 沈澱。

加入 $HCl$ 及 $KClO_3$	黃色溶液變成橙紅色 溶液因 $CrO_4^{2-}$ 變成 $Cr_2O_7^{2-}$	$ZnS$ 沈澱溶解變成 $ZnCl_2$
加入 $NaOH$	橙紅溶液復又變成黃 色溶液因 $Cr_2O_7^{2-}$ 復又 變成 $CrO_4^{2-}$	先有白色沈澱 $Zn$ $(OH)_2$ , 既又溶解成 $Na_2ZnO_2$
加入 $Na_2O_2$	無變化	無變化
加入 $HCl$ , 使溶液呈 酸性.	無變化	$Na_2ZnO_2$ 變成 $ZnCl_2$ 仍溶于水
加入 $NH_4OH$	無變化	$Zn(NH_3)_4^{++}Cl_2^-$ 錯 鹽生成
加入 $Na_2CO_3$ , 將氨氣 排走	無變化	白色沈澱 $ZnCO_3 \cdot xZn$ $(OH)_2$
溶于 $HCl$ , 加入 $NH_4$ $OH$ 及 $(NH_4)_2S$		
加入 $Hsc$ 及 $PbAc_2$	黃色沈澱 $PbCrO_4$	白色沈澱 $ZnS$





## 實驗十九與二十

### 鐵族元素之分析

1. [問] 在 *P.* 61 及 *P.* 62 中, 錳有三種氧化程度, 問何種錳之氧化物相當于此三種氧化程度? 在每一氧化物中錳之原子價為何? 此數種錳之氧化物與酸及鹽基化合生成鹽質, 問其差別如何?

[答]  $MnO_2$ ,  $MnO$ , 及  $Mn_2O_7$  三種錳之氧化物, 相當于此三種氧化程度.

$MnO_2$ .....錳為四價

$MnO$ .....錳為二價

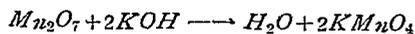
$Mn_2O_7$ .....錳為七價

此三種錳之氧化物中,  $MnO$  之鹽基性强, 故能與酸起作用, 而不能與鹽基起作用.



$MnO_2$  帶有弱酸性.

$Mn_2O_7$  具強烈酸性, 與鹼用而成過錳酸鹽.



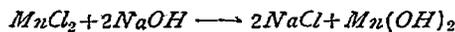
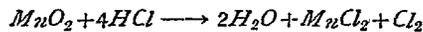
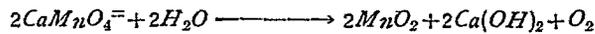
2. [問] 分析一  $CaMnO_4$  之稀淡  $HNO_3$  溶液, 其分析步驟為先以  $H_2S$  通入, 若是接續而下, 以至錳之試驗. (*P.* 21, 51, 52, 61, 62). 試作一表 (如實驗八第一問題中所敘述者), 第一

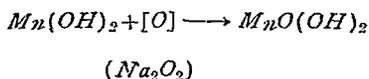
行爲分析手續，第二行爲錳之行爲，並試將所包含之一切化學方程式寫出。

[答]

分 析 手 續	錳 之 行 爲
以 $H_2S$ 飽和此溶液	無作用
加入過量之 $NH_4OH$	溶液之綠色消滅黑色沈澱 $MnO_2$
加入 $(NH_4)_2S$	無作用
加入 $HCl$	黑色沈澱溶解， $MnCl_2$ 之無
加入 $KClO_3$	色溶液
加入 $NaOH$	無作澱
加入 $Na_2O_2$	白色沈澱 $Mn(OH)_2$
以 $HNO_3$ 及 $KClO_3$ 與此沈	褐色沈澱 $MnO(OH)_2$
澱一同熱之	黑色沈澱 $Mn(NO_3)_2$
加入 $HNO_2$ 及 $H_2O_2$	淡粉紅色溶液 $Mn(NO_3)_2$
加入 $BiO$	紫色溶液 $HMnO_4$

鹼溶液中





3. [問] 在 P.63 中, 加入巨大過量之  $NH_4OH$  以沈澱鐵, 試述其故.

[答] 加入巨大過量之  $NH_4OH$ , 則  $Fe(OH)_3$  沈澱甚快, 可不致將多量之鎳及鈷一同帶下, 不然, 若有少量之鎳及鈷存在, 則幾全被  $Fe(OH)_3$  帶下矣.

4. [問] 分析鈹族元素時, 何以須同時試驗鋅, 試述其故.

[答] 若鈹族元素其量甚多時, 則鈹族元素之沈澱可將所有之鋅帶下, 故分析鈹族元素時, 不能不分析鋅.

5. [問] 在 P.52 中, 第一次以試藥處置鋅時, 鋅可被  $NaOH$  及  $Na_2O_2$  所沈澱, 而在 P.66 第二次以試藥處置鋅時, 鋅可不致沈澱, 試述其故.

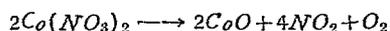
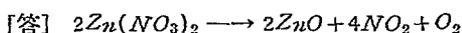
[答] 在第一次以試藥處置鋅時, 若鋅與鉻同時存在于溶液中, 鋅變作  $Zn(CrO_2)_2$  沈澱而出.

在第二次以試藥處置鋅時, 若原來鈹族元素為量甚少, 所帶下之鋅其量極微, 故可不致沈澱.

6. [問] 若原來  $Na_2O_2$  沈澱為量甚小, 分析鈹族元素時可不必分析鋅, 問如何可將 P.66 使之就簡?

[答] 加入  $HCl$ , 熱之將至沸點, 以粉狀  $KClO_3$  洒之,  $Ni$  與  $Co$  則全變成  $CoCl_2$  與  $NiCl_2$  而溶解矣, 以後即可直接應用 P.68 以分析之.

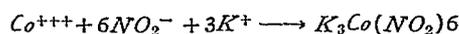
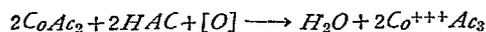
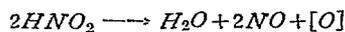
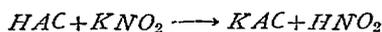
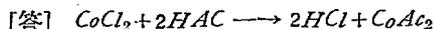
7. [問] 當  $Zn(NO_3)_2$  與  $Co(NO_3)_2$  二者分別而燒灼之，問二者各有何變化？若如在鋅之證明試驗中，將此二者之混合物燒灼，則有何變化？



若二者之混合物燒之，則於以下變化：



8. [問]  $CoCl_2$  變成  $K_3Co(NO_2)_6$  之各種步驟，試以化學方程式表出之。



9. [問] 即用比較強烈之氧化劑如  $Na_2O_2$  及  $HNO_2$ ，若欲能將鈷氧化成  $Co^{+++}$  狀態，則必須其所生成之鈷化合物其溶度為極小，(如  $Co(OH)_2$  在含有  $NaOH$  之液中) 或此鈷之化合物為錯鹽 (如  $Co(NO_2)_6^-$ )，問此種情形如何影響溶液中  $Co^{+++}$  離子之濃度？如何影響  $Co^{++}$   $Co^{+++}$  之還原電位？如何影響  $Co^{++}$  變成  $Co^{+++}$  之趨勢？

[答] 故  $Co^{+++}$  離子在溶液中，其濃度甚小，因  $Co(NO_2)_6^{--}$  錯根陰離子，其解離為  $Co^{+++}$  離子之程度極小。溶度甚小之鉻化合物， $Co^{+++}$  之濃度亦必甚小，此理甚明。

$Co^{++}$ ， $Co^{+++}$  之還原電位，其值必低，因  $Co^{++}$  不易變成  $Co^{+++}$  也。

$Co^{++}$  變成  $Co^{+++}$  之趨勢甚小，因  $Co^{+++}$  之值在任何情形中皆甚低也。

10. [問] 在同一狀態下，鎳不被氧化，試用兩種理由說明之。

[答] 1. 鎳之飽和原子價為二，故鎳不能再被氧化而使其原子價超過二。

2. 鎳無與  $NO_2^-$  生成錯鹽之性質。

11. [問] 以前所討論之一切原質，其在任何氧化狀態中而能生成在溶液中有顏色之化合物者，試列舉其名，關於其在週期表中之位置，吾人能說什麼？

[答] 鉻及錳在任何氧化狀態，皆能生成能溶于水之有色化合物。

$Cr^{+++}$ .....	綠	如 $CrCl_3$
$CrO_4^{--}$ .....	黃	如 $K_2CrO_4$
$Cr_2O_7^{--}$ .....	橙紅	如 $K_2Cr_2O_7$
$Mn^{++}$ .....	淡粉紅	如 $MnCl_2$
$MnO_4^{--}$ .....	綠	如 $K_2MnO_4$
$MnO_4^-$ .....	紫	如 $KMnO_4$

鉻錳二元素在週期表中緊相鄰接，故元素之能生成有色化合物之性質，非為週期性質 *periodic property*。

12. [問] 在 P.21 中， $H_2S$  所生成之沈澱含有鐵，鋁錳三元素，問當此沈澱按照銅錫二族元素之分析手續分析時，則其變化若何？

[答]

分析手續	鐵之行爲	鋁之行爲	錳之行爲
以 $Na_2S$ 試藥加入	暗紅色沈澱 $Fe(OH)_3$	$NaAlO_2$ 溶液	$Na_2ZnO_2$ 溶液
以 $HNO_3$ 沸之	$Fe(NO_3)_3$ 溶解		
加 $H_2SO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$ 溶解		
加 $NH_4OH$	暗紅色沈澱 $Fe(OH)_3$		
加 $Na_2SnO_2$	無作用		
加 $HCl$ 使呈酸性		$AlCl_3$ 溶解	$ZnCl_2$ 溶解

13. [問]  $H_2S$  所生之沈澱濾出後，若其濾液內仍含有銅，鉛及砷三元素，當比濾液按照鋁鐵二族元素分析手續分析時，問此三元素之變化若何？( $Cu(OH)_2$  不溶于過量之  $NaOH$  內， $Pb(OH)_2$  溶于過量之  $NaOH$ ，惟被  $Na_2O_2$  變作不溶解之  $PbO_2$ ， $HClO_3$  在  $HNO_3$  溶液中不能將鉛變作  $PbO_2$  沈澱而出)。

[答]

分析手續	銅之行爲	鉛之行爲	砷之行爲
加入 $NH_4OH$	$Cu(OH)_2$ 沈澱	$Pb(OH)_2$ 沈澱	砷溶解
加入 $(NH_4)_2S$	黑色沈澱 $CuS$	黑色沈澱 $PbS$	黃色沈澱 $As_2S_5$
加入 $HCl$ 及 $KClO_3$	$CuS$ 溶解成 $CuCl_2$ 之綠色溶液	$PbS$ 溶解成 $PbCl_2$	$As_2S_5$ 溶解成 $AsCl_5$
加入 $NaOH$	$Cu(OH)_2$ 沈澱	先生成 $Pb(OH)_2$ 沈澱然後又溶解爲 $Na_2PbO_2$ 生成不溶解之 $PbO_2$	$AsCl_5$ 變成 $Na_3AsO_4$
加入 $Na_2O_2$	無變化		無變化
加入 $HCl$			無變化
加入 $NH_4OH$			變成 $(NH_4)_3AsO_4$
加入 $Na_2CO_3$			$O_4$ 溶液
加入 $HAc$ 及 $PbAc_2$			$Pb_3(AsO_4)_2$ 沈澱
加入 $HNO_3$	$Cu(OH)_2$ 溶解成 $Cu(NO_3)_2$ 溶液	$PbO_2$ 溶解, 成 $Pb(NO_3)_2$ 溶液	
加入 $KClO_3$	無變化	$PbCl_2$ 沈澱	
加入 $HNO_3$ , 及 $H_2O_2$		無變化	

## 驗 驗 二 十 二 及 二 十 三

### 含有磷酸鹽之鋁族與鐵族元素之分析

1. [問] 原來被分析之物質溶于水，呈中性或鹼性，問若磷酸鹽存在時，此種性質對於鹼土金屬之被  $NH_4OH$  所沈澱之可能性有何關係？

[答] 今已知此分析物質中含有磷酸鹽，若有鹼土金屬存在時，則在中和性溶液或呈鹼性質溶液中，必生成不能溶解之鹼土金屬之磷酸鹽沈澱而出，今無沈澱發生，乃知此原來物質中不含有鹼土金屬，故加入  $NH_4OH$  後，不能致成沈澱。

2. [問] 若原來被分析物質溶于水呈酸性，則所下之結論與上題有何差異？含有鹼土金屬磷化物之混合物或固體物質能溶于水者，試舉一例。

[答] 若已知有磷酸鹽存在，而此物質之水溶液呈酸性，則鹼土金屬原質之存在與否不能確定，蓋若不含有鹼土原質，固無沈澱，即含有鹼土原質，以其磷酸鹽雖不溶于水或呈鹼性之溶液中，然能溶于酸溶液，故亦無沈澱發生。

今若有草酸與  $Ca(PO_4)_2$  之混合物，放入水中即能溶解， $Ca_3(PO_4)_2$  雖不溶于純水中，然在酸溶液中，固易溶解也。

3. [問] 在第五十分析手續中，磷酸鹽確存在于溶液中，在第五十一分析手續中， $NH_4OH$  加入後，即發生沈澱，問  $(NH_4)_2S$

沈澱濾去後，是否需要試驗在濾液中之鹼土金屬原質。

[答] 若原來分析物質中含有鹼土金屬原質， $NH_4OH$  加入後，只一部分之鹼土原質生成不能溶解之磷酸鹽，今確知  $NH_4OH$  加入發生沈澱，則此沈澱為鋁鉻鐵等之不能溶解之氫氧化物，抑為鹼土原質之磷酸鹽，抑係二者兼有之，不能確定。故在濾液中，仍須試驗鹼土原質。

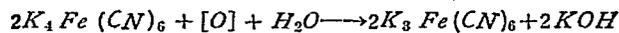
4. [問] 若在第五十分析手續中，已確知含有磷酸鹽，在第五十一分析手續中，加入  $NH_4OH$  無沈澱發生，加入  $(NH_4)_2S$  後，方有沈澱發生。在分析鐵族元素時，是否仍須設法偵察有無鹼土金屬原質，試解釋之。一物質或一混合物具此等條件者，試舉其名。

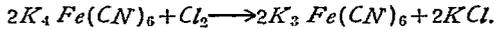
[答] 加入  $NH_4OH$  無沈澱，乃表示無鋁，鉻，鐵及鹼土原質之磷酸鹽存在，故分析鐵族元素時，無須再偵察有無鹼土原素存在，蓋已知無此等元素存在矣，若有必與磷酸鹽生成不溶解之化物沈澱而出。

$Zn_3(PO_4)_2$  合于此等條件。

5. [問] 在以  $K_4Fe(CN)_6$  試驗鐵之前必先蒸發將  $Cl_2$  及  $HNO_3$  排走，試述其故。

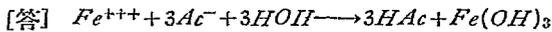
[答] 若  $HNO_3$  及  $Cl_2$  不先排走，則氧化  $K_4Fe^{++}(CN)_6$  成  $K_3Fe^{+++}(CN)_6$ 。





所生成之  $K_3Fe(CN)_6$  與鐵(三價)毫無作用, 故  $Cl_2, HNO_3$  等氧化物質必先排走。

6. [問] 試用  $FeAc_3$  水解之質量作價公式, 說明  $Fe(OH)_3$  之濃度對於  $Fe^{+++}$  濃度之比例對於溶液中之  $HAc$  及  $Ac^-$  之濃度有何關係, 此關係對於鐵之完全沈澱之最良條件有何說明? 此等條件之實現, 有相當之困難, 試述其阻礙何在?



$$\frac{(Fe(OH)_3) \times (HAc)^3}{(Fe^{+++}) \times (Ac^-)^3} = \text{—常數值}$$

故  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $HAc$ ,  $Ac^-$  四者之關係以上式表明之。

鐵完全沈澱之最良條件凡二:

1. 多量供給  $Ac^-$  離子, 如加入大量之  $NH_4Ac$  是。
2. 使  $H^+$  之濃度儘量減小, 最好使此溶液成鹼性。

然此二項條件皆有困難, 若加入之  $NH_4Ac$ , 其過量程度太大, 則鐵族中之二價原質如鋅, 鎳, 鈷等, 恐與鐵一同沈澱而出。

使此溶液成鹼性, 則鋅, 鎳, 鈷等變成  $Zn(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$  與  $Fe(OH)_3$  一同沈澱出來。

7. [問] 當二價原素與三價鐵同時存在時, 磷酸鹽與三價鐵化合而不與二價原素化合, 試述其故。

[答]  $FePO_4$  之溶度遠低于諸二價原質磷化物之溶度，二價原質磷化物之離子濃度乘積，在距其飽和值尙甚遠時， $FePO_4$  之離子濃度乘積已達飽和值，而將  $PO_4^{3-}$  離子從溶液中除去之矣。

8. [問] 一  $Ca_3(PO_4)_2$  之  $HNO_3$  溶液，按照鋁族與鐵族之沈澱及分離之一切手續分析之，(分析手續：51—57, 61—68) 用實驗八第一問題中所述之方法，將其行為敘述之。

[答]

分析手續	$Ca_3(PO_4)_2$ 之行為
加入 $NH_4OH$	$Ca_3(PO_4)_2$ 沈澱
加入 $(NH_4)_2S$	無變化
加入 $HCl$	$Ca_3(PO_4)_2$ 溶解變成 $Ca^{++}Cl_2$ 及 $H_3PO_4$
加入 $KClO_3$	無變化
加入 $NaOH$	$Ca_3(PO_4)_2$ 沈澱
加入 $Na_2O_2$	無變化
與 $HNO_3$ 熱之	$Ca_3(PO_4)_2$ 溶解，變成 $Ca(NO_3)_2$ 及 $H_3PO_4$
加入 $KClO_3$	無變化
加入 $NH_4OH$ 差近中和之	少許 $Ca_3(PO_4)_2$ 沈澱
加入 $NH_4Ac$ 及 $Fe(NO_3)_3$	$FePO_4$ 沈澱

## 實 驗 二 十 五

### 鹼土族元素之沈澱

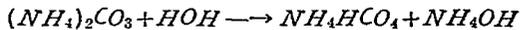
1. [問] 此實驗對於鎂之被  $(NH_4)_2CO_3$  所沈澱有何表示？對於其他鹼土原質（其行為一如鈣）之被  $(NH_4)_2CO_3$  所沈澱有何表示？

[答] 鎂不易被  $(NH_4)_2CO_3$  沈澱，因  $MgCO_3$  之溶度尚大，其他鹼土原質易被  $(NH_4)_2CO_3$  沈澱，因此等鹼土原質之碳酸鹽其溶度甚小也。一覽附錄內所載之溶度表，則知碳酸鎂之溶度大於碳酸鈣，碳酸鎂，碳酸鎳等之溶度凡一百倍。

2. [問] 一試藥，其成分為  $NH_4HCO_3$ ，用之分離鹼土元素，殊不適宜，試述其故， $(NH_4)_2CO_3$  中含有多量  $NH_3$ ，試述其優點何在。

[答]  $NH_4HCO_3$  在溶液中，解離為  $NH_4^+$  及  $HCO_3^-$ ， $HCO_3^-$  解離為  $H^+$  及  $CO_3^{2-}$  之程度極小，鹼土金屬之  $HCO_3^-$  皆溶於水，不能沈澱而分開。

$(NH_4)_2CO_3$  按下式水解：



此水解生成  $NH_4HCO_3$ ，非吾人所願，于實驗之靈敏準確有損，故按質量作用定律，加入  $NH_4OH$ ，則使  $(NH_4)_2CO_3$  之水解程度減小。

3. [問] 若欲將鎂完全沈澱，必須搖動此混合物，及讓其靜置相當時候，試述其故，若是處置之，對於此沈澱之溶度能有改變否？

[答] 結晶體之物質，沈澱甚難，因其狀態極為微細也，同時此等物質最易生成過飽和溶液，搖動之所以使不生過飽和溶液，靜置相當時候，能使完全沈澱，蓋一則因其沈澱慢需時多，二則因為消化 *digesting* 作用之關係。

搖動及靜置除尚有其他作用有利于沈澱外，將沈澱之溶度減低當亦係最重要之因素。

4. [問] 酒精減少溶度之作用，係由于電離之改變乎？抑由于溶劑之改變乎？

[答] 酒精之誘電常數 *dielectric constant* 遠低于水，故物質在酒精中，其電離程度遠低于在純水中。

一物質之溶度因溶劑之不同而異其值，鹼土族元素之沈澱，在酒精中之溶度遠小于在水中。

故酒精減少溶度之作用，此二種因子皆佔重要位置。

5. [問] 若干分析系統中，在其他情形下， $(NH_4)_2CO_3$ 用以將鎂，鎳，鈣三元素從鎂分離而出，吾人能作何實驗以發展此分析手續及試驗其效力？

[答]  $(NH_4)_2CO_3$  加入後，蒸發其一部水分，因  $MgCO_3$  溶度大，故仍留于溶液中，鎂鎳鈣等碳酸鹽因溶度甚小，故皆沈澱而

---

出。惟須蒸去若干水分，方能使  $Mg$  留于溶液中而鎳錳鈣沈澱而出，不得不每蒸去一小部水分，即試之。一原理須時時思及之者，即此四元素中，鎂之氫氧化物其溶度遠小于其他三種元素之氫氧化物。

## 實驗二十六

### 鹼土族元素之分析

1. [問] 若欲將 1 mg. 之鎂與 500 mg. 之鎇分離, 則  $CrO_4^{=}$  之濃度爲何?  $BaCrO_4$  及  $SrCrO_4$  二者之離子濃度乘積之飽和值須關涉之.

[答] 1 mg. 之鎂相當于  $1/137.37$  millimol

500 mg. 之鎇相當于  $500/87.63$  millimol

$BaCrO_4$  及  $SrCrO_4$  二者之離子濃度乘積之飽和值各爲:

$$(Ba^{++}) \times (CrO_4^{=}) = (0.03/2)^2 = 0.000225$$

$$(Sr^{++}) \times (CrO_4^{=}) = (12/2)^2 = 36$$

設  $y =$  溶度乘積達飽和值時  $(CrO_4^{=})$  之濃度 (以 millimol 計)

$$\frac{1}{137.37} \times (y) = 0.000225$$

$$y = 0.03091 \text{ millimols.}$$

$(CrO_4^{=})$  爲 0.03091 millimols 時,  $BaCrO_4$  已開始沈澱在

此值時  $SrCrO_4$  離子濃度乘積僅爲  $(Sr^{++}) \times (CrO_4^{=})$

$$= \left( \frac{500}{87.63} \right) \times (0.03091) = 0.1764. \text{ 故 } SrCrO_4 \text{ 離子濃度}$$

乘積距其飽和值 36 尚遠, 故不能沈澱.

2. [問] 若此二元素之分離爲可能, 則此二飽和值之比例必將如何? 此二飽和值之真實比例爲何? (見附錄內溶度表)

[答] 若分離為面能, 則此比例:

$$\frac{(Sr^{++}) \times (CrO_4^{--})}{(Ba^{++}) \times (CrO_4^{--})}$$

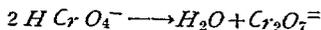
之值, 必須甚大.

此二飽和值之真實比例為:

$$\frac{(Sr^{++}) \times (CrO_4^{--})}{(Ba^{++}) \times (CrO_4^{--})} = \frac{36}{0.000225} = 160000$$

3. [問]  $CrO_4^{--}$  離子之變為  $HCrO_4^-$  離子,  $HCrO_4^-$  離子之變為  $Cr_2O_7^{--}$  離子, 此二化學反應平衡, 試以質量作用公式將其寫出. 試以此等公式說明何者決定在任何溶液中  $CrO_4^{--}$  離子與  $HCrO_4^-$  離子之比例, 及說明何者決定在任何溶液中  $Cr_2O_7^{--}$  離子之濃度.

[答]  $CrO_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$



$$\frac{(HCrO_4^-)}{(CrO_4^{--}) \times (H^+)} = \text{一常數值}$$

$$\frac{(Cr_2O_7^{--})}{(HCrO_4^-)^2} = \text{一常數值}$$

觀上二公式, 則可知  $(H^+)$  決定  $CrO_4^{--}$  離子與  $HCrO_4^-$  離

子之比例.  $(H^+)$  若大, 則  $\frac{(CrO_4^{--})}{(HCrO_4^-)}$  小

$(H^+)$  同時亦決定  $Cr_2O_7^{--}$  離子之濃度, 蓋  $(H^+)$  愈大,  $(HCrO_4^-)$  亦愈大, 故  $Cr_2O_7^{--}$  亦愈大.

4. [問] 實際上若欲在溶液中得到適當  $CrO_4^{--}$  離子之濃度, 吾人必

須加入那三種成適當比例之物質？

[答]  $HAc$ ,  $NH_4Ac$ , 及  $K_2CrO_4$

5. [問] 在鉍之證明試驗中所得之第二次  $K_2CrO_4$  沈澱，其對於鉍之存在之證明較之第一次所得之  $K_2CrO_4$  沈澱，更為強有力，試述其故。

[答] 若有大量之鉍存在時，則第一次  $K_2CrO_4$  沈澱含有  $SrCrO_4$ ，若關於試藥所用之量未能嚴格遵守分析手續中所述，則  $SrCrO_4$  存于  $K_2CrO_4$  沈澱中者，其量愈多，第二次  $K_2CrO_4$  沈澱，則不再含有  $SrCrO_4$ ，因在溶液中之  $Sr$ ，其量遠少于前也。

6. [問] 在第七十四分析手續中，加入  $NH_4OH$  後，何種化學變化發生使橙色溶液變成黃色？在質量作用之立場上，試說明  $NH_4OH$  加入何以有顏色之變化發生。此種顏色之變化，致成鉍之沈澱，試說明之。

[答]  $Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O$

$Cr_2O_7^{2-}$  離子其色橙， $CrO_4^{2-}$  離子其色黃，從  $Cr_2O_7^{2-}$  變成  $CrO_4^{2-}$ ，故伴有顏色之變化。

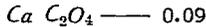
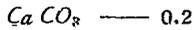
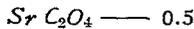
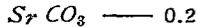
按質量作用定律， $(OH^-)$  愈大，則  $(Cr_2O_7^{2-})$  愈小，而  $(CrO_4^{2-})$  亦愈大，因

$$\frac{(CrO_4^{2-})^2}{(Cr_2O_7^{2-}) \times (OH^-)^2} = \text{一常數值}$$

$SrCrO_4$  之溶解度甚小，故即沈澱。在加入  $NH_4OH$  前，溶液中含有  $Cr_2O_7^{2-}$ ，但  $SrCr_2O_7$  之溶解為較大，故不沈澱。

7. [問] 在第七十五分析手續中，所用之碳酸鹽與草酸鹽之混合物，將  $SrCrO_4$  變成  $SrCO_3$ ，而不變成  $SrC_2O_4$ ，將  $CaCrO_4$  變成  $CaC_2O_4$ ，而不變成  $CaCO_3$ ，試參考此等離子乘積之飽和值解釋之。

[答] 一覽附錄內所載之溶度表，此四種物質之溶度為：



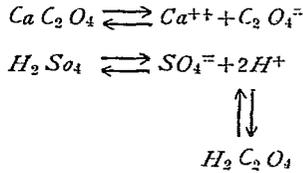
$SrCO_3$  之溶度小於  $SrC_2O_4$ ， $CaC_2O_4$  之溶度小於  $CaCO_3$ ，故  $SrCO_3$  及  $CaC_2O_4$  二者沈澱。

8. [問] 因  $MgC_2O_4$  為一電離程度甚小之鹽質，故鎂之存在將草酸鹽試驗鈣之靈敏程度減少，試述其故。

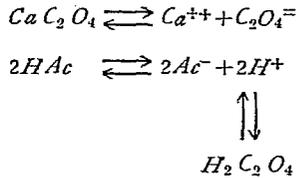
[答]  $MgC_2O_4$  之電離程度甚小，故其溶解度小，易于與  $CaC_2O_4$  一同沈澱，而將試驗鈣之靈敏程度減低。

9. [問]  $CaC_2O_4$  與稀  $H_2SO_4$  相作用，而不與  $HAc$  作用，試述其故。

[答]  $H_2SO_4$  之強度大於  $H_2C_2O_4$ ，而  $H_2C_2O_4$  之強度又大於  $HAc$ ，故  $H_2SO_4$  能將  $CaC_2O_4$  溶解，而  $HAc$  則不能，此種事實可以電離平衡說明之。



按此平衡， $H_2 SO_4$  之電離程度大于  $H_2 C_2 O_4$ ，故能將  $Ca C_2 O_4$  溶解。



$H_2 C_2 O_4$  之電離程度大于  $HAc$ ，故按上式， $Ca C_2 O_4$  又能溶解。

10. [問] 錳與鎳之硫酸鹽，其溶度遠小于鈣之硫酸鹽，然鈣之證明試驗能將鈣與錳鎳二原質相區別，試述其故。此證明試驗如何區別鈣與鎂？

[答]  $Ba SO_4$ ， $Sr SO_4$  之溶度雖遠小于  $Ca SO_4$ ，然在酒精溶液中，則前二者之溶度則遠大于後者，故  $Ca SO_4$  在酒精溶液中沈澱，而  $Ba SO_4$  與  $Sr SO_4$  則否。（即有亦只溶液略現混濁而已。）

$Mg SO_4$  完全溶于酒精溶液中，同時  $Ca SO_4$  則沈澱而出。

11. [問] 鎂能被其他試藥所作用，而生成與  $MgNH_4PO_4$  極相似之沈澱否？

[答] 能。加入  $(NH_4)_3AsO_4$  溶液後， $MgNH_4AsO_4$  為白色結晶體，沈澱而出。 $Mg^{++} + NH_4^+ + AsO_4^{3-} \rightarrow MgNH_4AsO_4$

12. [問] 在鎂之證明試驗 (P.79) 中，用  $Na_2HPO_4$  所得之沈澱，其對於鎂之存在之證明，較之第一次用  $Na_2HPO_4$  所生成之沈澱 (P.78) 更為強有力，試述其故。

[答] 若在第一或第七十六分析手續中，少量之鎂或鈣未被沈澱，則在第一次加入  $Na_2HPO_4$  後， $Sr_3(PO_4)_2$  或  $Ca(PO_4)_2$  則成塊狀沈澱。在作證明試驗時，先加入  $H_2SO_4$  及  $C_2H_5OH$  將鎂及鈣完全沈澱，此沈澱濾出後，若鎂確實存在時，濾液中只含有鎂一種元素，故再加入  $Na_2HPO_4$  後所生之沈澱，可以絕對担保為鎂之沈澱。

13. [問] 若鹼土原質在其固定位置內未能完全沈澱，則在此族元素之分析手續後部為時，此每一鹼土原質將有何變化？

[答] 若在第一或七十二分析手續內， $K_2CrO_4$  未能將鎂完全沈澱，則在第七十四分析手續中，加入  $NH_4OH$  與  $C_2H_5OH$  後， $BaCrO_4$  與  $SrCrO_4$  同時沈澱，此混合沈澱以 10 CC 之沸水倒于其上。 $SrCrO_4$  與  $BaCrO_4$  即溶解，其溶液與  $(NH_4)_2CO_3$  及  $K_2C_2O_4$  一同沸之， $BaCO_3$  與  $SrCO_3$  一同沈澱，此沈澱以  $HAc$  處置之，得  $BaAc_2$  及  $SrAc_2$  加溶液，入  $Na_2SO_4$ ， $Ba$

$SO_4$  與  $SrSO_4$  同時沈澱二者皆為白色。

若在第七十四分析手續內，未能將鎳完全沈澱，則濾液中除含有鈣與鎂外，尚含有鎳，加入  $K_2C_2O_4$  後， $SrC_2O_4$  與  $CaC_2O_4$  一同沈澱，此沈澱以硫酸處置之，得  $CaSO_4$  及  $SrSO_4$  之溶液，此溶液中加入酒精後， $CaSO_4$  沈澱而出， $SrSO_4$  則溶解于酒精溶液中。

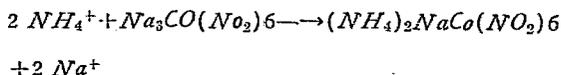
若在第七十六分析手續內，未能將鈣完全沈澱，則其濾液中除含有鎂外，尚含有鈣，加入  $NH_4OH$  及  $Na_2HPO_4$  後，塊狀之  $(Ca_3PO_4)_2$  與極細微之結晶體狀之  $MgNH_4PO_4$  同時沈澱而出。

## 實驗二十七與二十八

### 鹼族元素之分析

1. [問] 若事前不先用燒杓方法，將鉍鹽完全除去，則在以後試驗鉀時，銣鹽將有何變化？

[答] 若不將銣鹽完全除去，則水溶液中加入  $Na_3CO(NO_2)_6$  後， $(NH_4)_2NaCO(NO_2)_6$  與  $K_2NaCo(NO_2)_6$  同時沈澱而出。



2. [問] 當鉀與鈉為氯化物或硝酸鹽時，用  $HClO_4$  法將此二元素分開，結果殊為圓滿，但若此二元素為硫酸鹽時，則用  $HClO$  將此二元素分離之方法殊不圓滿，試述其故，但若此二元素為磷酸鹽時，用此法分開，則甚圓滿，試述其故。

[答]  $H_2SO_4$  之揮發度較之  $HClO_4$  為小，故蒸發時，不能將其排走， $Na_2SO_4$  不溶于酒精中，故與  $KClO_4$  一同沈澱，此若此二元素為氯化物或硝酸鹽時，在蒸發時，變為或  $HCl$  或  $HNO_3$  逃走，因此二酸易于揮發也。

若此二元素為磷酸鹽時，加入  $HClO_4$  後，此二元素即變成過氧酸鹽，因  $HClO_4$  之強度大于  $H_3PO_4$  多多也，故磷酸鹽之存在無甚關係。

3. [問]  $Na_3Co(NO_2)_6$  在溶液中爲一錯鹽 *Complex Salt*, 此語係何意?

[答] 錯鹽者, 錯酸 *Complex acid* 之鹽質也, 其意即錯鹽在溶液中解離爲陽離子, 及錯根陰離子。

4. [問] 試據試驗站時所得之經驗, 籌畫一製造  $Na_3Co(NO_2)_6$  溶液之方法。

[答] 溶解 230 克之  $NaNO_2$  于 500 cc. 之水中, 加入 165 cc. 之  $6n \cdot HAc$  及 30 克之  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . 此混合物讓其靜置過夜, 濾之, 其濾液用水沖淡至 1000 cc, 此溶液中  $Na_3Co(NO_2)_6$  之濃度約爲 0.3*n*.

5. [問] 試述銻酸及其在理論上可能之三種銻酸鹽之公式。

即有過量之  $KOH$  或  $NaOH$  存在時, 銻酸中只有一氫原子能被鉀或鈉所代替, 試解釋之。

[答]            銻酸            —  $H_3SbO_4$   
                   銻酸鹽(鉀) —  $KH_2SbO_4$   
                   銻酸鹽(鉀) —  $K_2HSbO_4$   
                   銻酸鹽(鉀) —  $K_3SbO_4$

銻酸在溶液中, 解離爲  $H^+$  及  $H_2SbO_4^-$ . 故有過量之  $KOH$  存在時, 可得  $K^+H_2SbO_4^-$ . 惟  $H_2SbO_4^-$  之解離爲  $H^+$  及  $HSbO_4^{2-}$  或  $SbO_4^{3-}$  之程度極小, 實際上等子不解離, 故不能得有自由之  $HSbO_4^{2-}$  及  $SbO_4^{3-}$  離子, 故最後二種鹽質不能得到。

## 實驗三十一

## 鹽基性元素氧化之決定

1. [問] 試列一表將下列三事表出：

1. 有二種或多種氧化狀態之原質.
2. 每一狀態之原子價.
3. 在溶液中, 相當于此數種原質之氧化狀態之離子.

[答]

原質	原子價(皆為正)	離子
銻	1, 2,	$Hg_2^{++}, Hg^{++}$
鐵	2, 3,	$Fe^{+2}, Fe^{+3}$
錫	2, 4,	$Sn^{+2}, Sn^{+4}$
砷	3, 5,	$AsO_3^{--}, AsO_4^{--}$
鉻	2, 3, 6,	$Cr^{+2}, Cr^{+3}, CrO_4^{=}, Cr_2O_7^{=}$
錳	2, 3, 4, 6, 7,	$Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4},$ $MnO_4^{--}, MnO_4^{-}$

2. [問] 用 P. 21 第十注解中第二節所敘述之方法, 說明在上表中離子項下之各種陰離子, 其中原質之原子價, 即為上表中第二項下之原子價. 說明在  $CrO_4^{=}$  及  $Cr_2O_7^{=}$  內, 鉻是否在同一氧化狀態.

[答]  $AsO_3^{---}$  ——  $As$  之正原子價 + 2 × 3 負原子價 = 3 負原子價,

∴  $As$  之正原子價為 3

$AsO_4^{---}$  ——  $As$  之正原子價 + 2 × 4 負原子價 = 3 負原子價,

∴  $As$  之正原子價為 5

$CrO_4^{=}$  ——  $Cr$  之正原子價 + 2 × 4 負原子價 = 2 負原子價,

∴  $Cr$  之正原子價為 6

$Cr_2O_7^{=}$  —— 2 ×  $Cr$  之正原子價 + 2 × 7 負原子價 = 2 負原子價,

∴  $Cr$  之正原子價為 6

$MnO_4^{=}$  ——  $Mn$  之正原子價 + 2 × 4 負原子價 = 2 負原子價,

∴  $Mn$  之正原子價為 6

$MnO_4^{-}$  ——  $Mn$  之正原子價 + 2 × 4 負原子價 = 1 負原子價,

∴  $Mn$  之正原子價為 7

在  $CrO_4^{=}$  及  $Cr_2O_7^{=}$  內,  $Cr$  之原子價各皆為 6, 故在此二離子內, 鉻在同一氧化狀態.

3. [問] 在分析鹽基性元素之過程中, 關於每一原質之氧化狀態, 吾

人能得若何消息？此所論原質，皆係能有二種或二種以上之氧化狀態者。

[答] 若原來被分析之溶液無色，而鐵族元素之分析又確示溶液中含有鐵，此鐵在溶液中，其原子價為三。因二價鐵離子其色綠，三價鐵離子無色。

若原來溶液呈粉紅色，分析鐵族元素時，又確之有錳之存在，故知此溶液中含有二價之錳離子。

若原來溶液呈紫色，同時又確知有錳之存在，乃知此溶液含有  $MnO_4^-$ 。此離子中之錳，其原子價為七。

若原來溶液呈橙紅色，同時又知其中含有鉻，乃知此溶液含有  $Cr_2O_7^{2-}$ ，此離子中之鉻，其原子價為六。

若原來溶液呈黃色，同時又確知有鉻之存在，乃知此溶液含有  $CrO_4^{2-}$ ，此離子中之鉻，其原子價為六。

若原來溶液呈綠色，在分析鉛鐵族時，若鐵，鉻，錳皆知確存在于溶液中，則不能辨別此綠色溶液由于何種原質，蓋  $Fe^{2+}$ ， $Cr^{3+}$ ， $MnO_4^-$  皆係綠色也。惟若只知此三種原質中只有一種知其確實存在，則此種原質之氧化狀態，即立即可知矣。

分析銀族元素時，知有銻之存在，則原來溶液中必含有一價銻，分析錫族元素時，知有銻之存在，乃知原來溶液中含有二價銻。

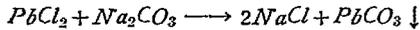
## 酸性成分之試驗

### 實驗三十三

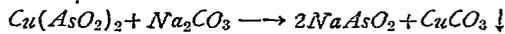
#### 碳酸鈉溶液之預備

1. [問]  $Na_2CO_3$  溶液沸之, 問對下列每一物質有何作用? 試敘述之,  
 $PbCl_2$ ,  $Cu(AsO_2)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CaCrO_4$ , 及  $CuS$ ,  
 並試將其所包含之化學方程式寫出.

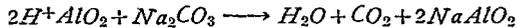
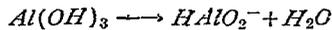
[答]  $PbCl_2$  與  $Na_2CO_3$  相作用而生  $PbCO_3$  之沈澱



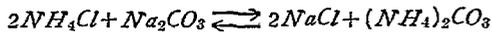
$Cu(AsO_2)_2$  與  $Na_2CO_3$  相作用而生  $CuCO_3$  之沈澱



$Al(OH)_3$  溶于  $Na_2CO_3$  中無沈澱發生



$NH_4Cl$  與  $Na_2CO_3$  無作用, 蓋  $NH_4CO_3$  仍溶于水也



$CaCrO_4$  與  $Na_2CO_3$  相作用而生  $CaCO_3$  之沈澱



$CuS$  與  $Na_2CO_3$  無作用

2. [問] 沸騰之  $Na_2CO_3$  溶液，對於數種物質仍無甚作用發生，試將此數種重要物質舉其名。

- [答] 1. 多數硫化物  
2. 磷酸鹽  
3.  $BaSO_4$   
4.  $AgCl, AgBr, AgI$

3. [問] 25 cc. 之 3 n.  $Na_2CO_3$  溶液，在  $20^\circ$  時，實際上能將若干 mg. 之  $BaSO_4$  變成  $BaCO_3$ ? (假定  $Na_2CO_3$  與  $Na_2SO_4$  在溶液中其百分電離度相同)。試籍 P. 101 注解七中所述之公式及解釋之幫助推算之，若用 1 n. 之  $Na_2CO_3$  溶液，則有若干 mg. 之  $BaSO_4$  變成  $BaCO_3$ ，試計算之。

[答]  $(Ba^{++}) \times (SO_4^{--}) = 0.01^2$

$$(Ba^{++}) \times (CO_3^{--}) = 0.1^2$$

$$\therefore \frac{(SO_4^{--})}{(CO_3^{--})} = 0.01$$

假設  $Na_2CO_3$  與  $Na_2SO_4$  之百分電離度為  $a$ ，變成  $BaCO_3$  之  $BaSO_4$  之重量為  $y$  mg. (用 3 n. 之  $Na_2CO_3$  溶液)  $Na_2CO_3$  溶液之濃度為 3 n.，亦即  $\frac{3}{2} \times 1000 = 1500$  millimols.

$\therefore (CO_3^{--})$  之濃度為  $1500 a$

$BaSO_4$  之重量為  $y$  mg.，則若以 millimol 計算，則為  $\frac{y}{234.4}$

millimols. 故生成之  $Na_2SO_4$  亦為  $\frac{y}{233.4}$  millimols.，故其

在 25 cc. 中之濃度爲  $\frac{y}{233.4} \times \frac{1000}{25} = \frac{40y}{233.4}$  millimol

$\therefore (SO_4^{2-})$  之濃度爲  $\frac{40ya}{233.4}$

$\therefore \frac{(SO_4^{2-})}{(CO_3^{2-})} = \frac{40ya | 233.4}{1500a} = 0.01, y = \frac{0.01 \times 233.4 \times 1500}{40}$

$\therefore p = 87.53$  mg. (用 3 n. 之  $Na_2CO_3$  溶液)

若用 1 n. 之  $Na_2CO_3$  溶液, 則  $BaSO_4$  之重量爲  $\frac{87.53}{3} =$

29.18 mg.

4. [問] 在  $20^\circ$  時,  $PbSO_4$  與  $PbCrO_4$  二者各以  $Na_2CO_3$  溶液處置之, 試藉上題解釋及附錄內溶度表二者之幫助, 推算其平衡狀態. 此二鹽質各重 2.5 克, 各以 25 cc. 之 3n.  $Na_2CO_3$  溶液處置之, 是否完全分解, 抑係部分分解, 試預測之.

[答]  $(Pb^{++}) \times (SO_4^{2-}) = 0.14^2$

$(Pb^{++}) \times (CO_3^{2-}) = 0.0002^2$

$\frac{(SO_4^{2-})}{(CO_3^{2-})} = \frac{0.14^2}{0.0002^2} = 490000$

$PbSO_4$  與  $Na_2CO_3$  溶液處置, 在平衡狀態時,  $(SO_4^{2-})$  對於  $(CO_3^{2-})$  之比例爲 490000.

$(Pb^{++}) \times (CrO_4^{2-}) = 0.00015^2$

$(Pb^{++}) \times (CO_3^{2-}) = 0.0002^2$

$\frac{(CrO_4^{2-})}{(CO_3^{2-})} = 0.5625$

$PbCrO_4$  以  $Na_2CO_3$  溶液處置之，在平衡狀態時， $(CrO_4^{2-})$  對於  $(CO_3^{2-})$  之比例為 0.5625

按第三題所得之公式，化合物之被 25 cc 之 3*n*.  $Na_2CO_3$  所溶解之重量為 *y* mg，則

$$y = \frac{1500a \times \text{此化合物之分子量} \times \frac{\text{(此化合物之陰根)}}{(CO_3^{2-})}}{40}$$

*a* 為  $Na_2CO_3$  之電離度，1500 *a* 約為 1000

故  $PbSO_4$  以  $Na_2CO_3$  處置之，能被後者所溶解之  $PbSO_4$

其最大量等於  $\frac{1000}{40} \times 303.2 \times 490000 = 3.714 \times 10^9$  mg

或  $3.714 \times 10^6$  g.

故按此計算， $5.571 \times 10^6$  g 之  $PbSO_4$  能被  $Na_2CO_3$  所溶解，

故區區 25 g. 之  $PbSO_4$ ，當係絕對不成問題者也。

$PbCrO_4$  以  $Na_2CO_3$  處置之，能被後者所溶解之  $PbCrO_4$  其最大量為：

$$\begin{aligned} \frac{1500}{40} \times 323.2 \times 0.5625 &= 6817 \text{ mg} \\ &= 6.817 \text{ g.} \end{aligned}$$

故 2.5 g. 之  $PbSO_4$ ，在 25 cc 之 3*n*.  $Na_2CO_3$  溶液中完全分解。

5. [問] 一鹽質具有一價陰離子 (如  $AgCl$ )，其溶液極低，以  $Na_2CO_3$  溶液處置之。在平衡狀態達到時，求其質量作用之公式。(所用之方法與 P.101 第七注解中所用)。

$$(Ag^+) \times (Cl^-) = 0.005^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$(Ag^+)^2 \times (CO_3^{2-}) = 0.2 \times 0.1 \dots\dots\dots (2)$$

平方 (1) 吾人得

$$(Ag^+)^2 (Cl^-)^2 = 0.005^4 \dots\dots\dots (3)$$

(3) 除于 (2), 吾人得

$$\frac{(Cl^-)^2}{(CO_3^{2-})} = \frac{0.005^4}{0.02} = 3.126 \times 10^{-8}$$

6. [問] 過量之  $AgCl$ , 以  $3n. Na_2CO_3$  溶液處置之, 在達到平衡狀態時, 求  $Cl^-$  離子之溶度, 試籍上題答案及所含溶解值之幫助推算之. 此處  $Na_2CO_3$  與中  $CO_3^{2-}$  之濃度為  $2 normal$ , (或  $2000 millinormal$ ). 在  $20^\circ$  時,  $2.5 y.$  之  $AgCl$  以  $25 cc.$  之  $3 n. Na_2CO_3$  處置之, 其將完全分解乎? 抑大部分解乎? 抑几完不分解乎? 試推測之.

[答]  $\frac{(Cl^-)^2}{(CO_3^{2-})} = 3.126 \times 10^{-8}$

$$\therefore (Cl^-)^2 = 1000 \times 3.129 \times 10^{-8}$$

$$\therefore (Cl^-) = 0.005591 \text{ millimolal.}$$

設被分解之  $AgCl$ , 其量為  $y my.$  則此被分解之  $AgCl$  為  $y \text{ 1143.4 millimol}$ , 其在溶液中之濃度為  $\frac{143.4}{40 y}$

$millimolal.$  故  $(Cl^-)$  之濃度亦為  $\frac{40 y}{143.4} \text{ millimolal.}$

( $CO_3^{=}$ ) 之濃度已知為 1000 *millimolal*.

按上題所得之結果

$$\frac{\left(\frac{40y}{143.4}\right)^2}{1000} = 3.126 \times 10^{-8}$$

$$z = 0.02 \text{ } my$$

故只有 0.02 *mg.* 之 *AgCl* 被分解. 原來 2.5 *g.* 之 *AgCl* 可謂全不被  $Na_2CO_3$  所作用矣.

## 實驗三十四與三十五

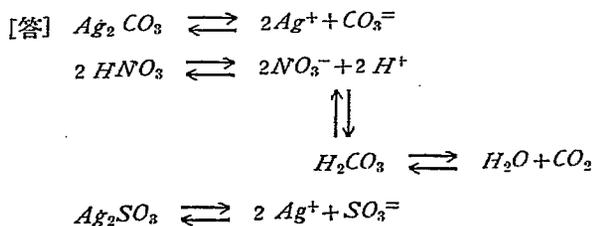
### 氯化物族之試驗

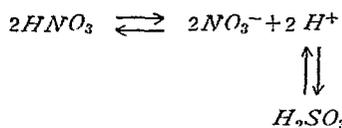
1. [問] 本分析系統內所包含之一切酸性成分，將其銀鹽分為以下三類：

- (1) 甚溶于水者
- (2) 雖不溶于水，然溶于稀  $HNO_3$  者
- (3) 不溶于稀  $HNO_3$  者

[答] (1)  $AgNO_3, AgClO_3, AgF, Ag_2SO_4$   
 (2)  $Ag_2CO_3, Ag_2SO_3, AgNO_2, AgBO_2, Ag_2CrO_4,$   
 $Ag_2C_2O_4, Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4, Ag_3ArO_3$   
 (3)  $Ag_2S, Ag_2(CN)_2, Ag_4Fe(CN)_6, Ag_3Fe(CN)_6,$   
 $AgSCN, AgCl, AgBr, AgI,$

2. [問] 上題第二類中之每一銀鹽皆能溶于稀  $HNO_3$  中，試籍此等銀鹽之溶度及其相當之酸之電離度。二者之幫助解釋之。





本類中其他銀鹽與  $HNO_3$  所起之電離平衡，皆與上相似，此等銀鹽之溶度小，而其相當之酸則電離度小於  $HNO_3$ ，今  $HNO_3$  供給大量之  $H^+$  離子，與溶液中酸根（銀鹽解離而成）化合而生成電離度較小之酸，於是將酸根舉  $Ag_2SO_3$  為例——之濃度減低，而使  $(Ag^+)_2$  間  $(SO_3^-)$  不及其飽和值，故固體  $Ag_2SO_3$  須繼續溶解以至於盡。

本類中其他銀鹽之酸，皆較弱於  $HNO_3$ ，故被後者所溶解，其解釋一如上所述。

3. [問]  $AgCl$ ,  $AgBr$  及  $AgI$  皆不溶于稀硝酸中，試解釋之。

[答] 因  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  之電離度皆甚大，與  $HNO_3$  之強度不相上下，故  $AgCl$ ,  $AgBr$ , 及  $AgI$  三者不能于稀硝酸中溶解。

4. [問] 雖  $HS^-$  之電離極小，然  $Ag_2S$  在稀硝酸中，其溶度甚小，試解釋之。

[答] 在水中，其溶度極小，所生之  $S^{=}$  離子濃度亦極小，故  $HS^-$  及  $H_2S$  之濃度比較亦甚小，極小濃度之  $S^{=}$  離子不能除去， $(Ag^+)^2 \times (S^{=})$  之離子乘積恆達其飽和值，故  $Ag_2S$  不能繼續溶解也。

5. [問] 雖  $H\dot{C}N$  之電離極小, 然  $Ag_2(CN)_2$  甚難溶于稀硝酸中, 試解釋之.

[答]  $Ag_2(CN)_2$  在溶液中解離為  $Ag^+$  及  $Ag(CN)_2^-$ , 故  $H\dot{C}N$  電離雖小, 然與  $Ag(CN)_2^-$  根無關也.

6. [問] 若  $NaNO_2$  試藥內含有氯化物, 則用何簡單方法可將此氯化物去掉, 而同時不影響此試藥之用途.

[答]  $NaNO_2$  試藥內, 先以少許之  $AgNO_3$  溶液加入, 將沈澱濾出, 其濾液直接作試驗用, 此濾液內含有  $AgNO_3$ , 然無關係, 因試驗氯化物族時,  $NaNO_2$  及  $AgNO_3$  二試藥皆須加入也.

## 實驗三十六

### 硫酸鹽族之試驗

1. [問] 本分析系統中所包含之一切酸性成分，將其鉍鹽分為以下四類：

1. 甚溶于水者。
2. 不溶于水，而甚溶于  $HAc$  者。
3. 不溶于  $HAc$ ，而甚溶于稀  $HCl$  者。
4. 不溶于稀  $HCl$  者。

[答] 1.  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Ba(ClO_3)_2$ ,  $Ba(NO_2)_2$ ,  $BaCl_2$ ,  
 $BaBr_2$ ,  $BaI_2$ ,  $BaS$ ,  $Ba(SCN)_2$ ,  $Ba(ClO)_2$   
 $Ba(CN)_2$ ,  $Ba_2Fe(CN)_6$ ,  $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$ ,  $BaF_2$ ,  $BaC_2O_4$

2.  $Ba_3(PO_4)_2$ ,  $Ba_3(AsO_4)_2$ ,  $Ba_3(AsO_3)_2$ ,  $Ba(BG_2)_2$ ,  
 $BaCO_3$ .

3.  $BaSO_3$ ,  $BaCrO_4$ ,

4.  $BaSO_4$

2. [問]  $CaCl_2$  溶液及  $BaCl_2$  溶液，二者皆行加入，其目的為何？  
 何種關於溶度之事實，使此二者之加入為必須？

[答] 此族中凡五酸根， $BaSO_4$ ,  $BaCrO_4$ ,  $BaSO_3$  皆係不溶解于  $HAc$  溶液中，而  $CaSO_4$ ,  $CaCrO_4$ ,  $CaSO_3$  三鹽質溶度遠大于鉍鹽，故  $BaCl_2$  之加入為必須也，反之， $BaF_2$  與  $BaC_2O_4$

溶于水，而  $CaF_2$  與  $CaC_2O_4$  則不溶，故  $CaCl_2$  之加入又為必須。

故二者皆行加入者，為使此五酸根皆可沈澱而出也。

3. [問] 若  $CaCl_2$  試藥內含有硫酸鹽，問用何簡單方法可將此硫酸鹽去掉，而同時不影響此試藥之用途。

[答]  $CaCl_2$  試藥內先以少許之  $BaCl_2$  溶液加入， $CaSO_4$  雖溶于水， $BaSO_4$  則不溶，乃沈澱出，將此沈澱濾走，其濾液即可直接作試藥用；此濾液內含有  $BaCl_2$ ，然無關係，因試驗硫酸鹽族時， $CaCl_2$  及  $BaCl_2$  二試藥皆須加入也。

## 實 驗 三 十 七

## 氧化成分與還原成分之試驗

1. [問] 與  $MnCl_2$  試藥相作用而生成黑色溶液之一切氧化酸，試將其化學式寫出，每一氧化酸被  $MnCl_2$  試藥還原後，所生成之物質，亦將其化學式寫出。

[答] 氧化酸： $H_3Fe(CN)_6$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $HNO_3$ ,  
 $HNO_2$ ,

生成物： $H_4Fe(CN)_6$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O$ ,  $CrCl_3$ ,  $NO$ ,  
 $NO$ .

2. [問] 每一氧化酸對於  $MnCl_2$  之作用，試用 P.21 第十註解中所用之方法，將其化學方程式寫出。

[答]  $H_3Fe(CN)_6 + HCl + MnCl_2 \longrightarrow H_4Fe(CN)_6 + MnCl_3$

$HClO_3 + 5HCl + 6MnCl_2 \longrightarrow 6MnCl_3 + 3H_2O$

$HClO + HCl + 2MnCl_2 \longrightarrow 2MnCl_3 + H_2O$

$H_2CrO_4 + 6HCl + 3MnCl_2 \longrightarrow 3MnCl_3 + 4H_2O + CrCl_3$

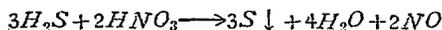
$HNO_3 + 3HCl + 3MnCl_2 \longrightarrow 3MnCl_3 + 2H_2O + NO$ ,

$HNO_2 + HCl + MnCl_2 \longrightarrow MnCl_3 + H_2O + NO$

3. [問] 硫化物(或其他還原成分)之存在，使同時存在之硝酸鹽原或其他氧化成分)不能被  $MnCl_2$  試驗法試驗出來，試解釋其因。若  $MnCl_2$  試驗法能產生正結果，則硫化物與硝酸鹽之

相互分子量爲何？若此法產生負結果，則硫化物與硝酸鹽之相互分子量爲何？

[答] 因硝酸被  $H_2S$  所還原也，(因係在酸溶液內，故硫化物變成  $H_2S$ ，而硝酸鹽變成  $HNO_3$ )

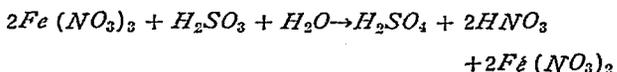
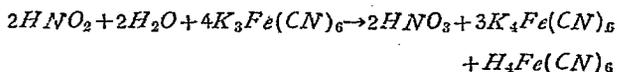
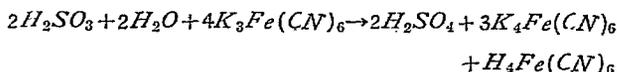
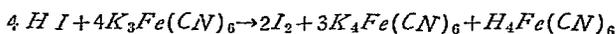
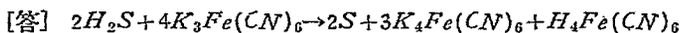


硝酸被  $H_2S$  還原，失去其氧化力，故不能被  $MnCl_2$  試驗法試驗出來。

按上方程式，則知若  $H_2S$  與  $HNO_3$  之分子量之比不及 3:2 時，則所存在之  $HNO_3$  未全被還原，尚有一部分未受變化，因  $H_2S$  之量不足將全部  $HNO_3$  還原也，此時用  $MnCl_2$  試驗法，則可得正結果。

若  $H_2S$  與  $HNO_3$  之分子量之比等于或超過 3:2 時，則因  $HNO_3$  全部已經還原，用  $MnCl_2$  試驗法，則得負結果。

4. [問] 每一還原酸對於  $K_3Fe(CN)_6$  之作用，及  $H_2SO_3$  對於  $Fe(NO_3)_3$  之作用，試各以化學方程式表出之。



## 實 驗 三 十 八

## 用分族試藥酸性成分之試驗

1. [問] 試列一表, 表出一切酸性成分之名稱, 在每一名稱之對面為每一酸性成分對於每一分族試藥 (分族試藥凡四之行爲。

[答]

名 稱	對於 $AgNO_3$ , $NaNO_2$ 及 $HNO_3$ 之行爲	對於 $HACBa$ $Cl_2$ 及 $CaCl_2$ 之行爲	對於 $MnCl_2$ 及 $HCl$ 之行爲	對於 $HCl$ , $FeCl_3$ 及 $K_3$ $Fe(CN)_6$ 之行爲
硫化物	黑色沈澱 $Ag_2S$	$H_2S \uparrow$	$H_2S \uparrow$	藍色沈澱
生青化物	白色沈澱 $Ag_2$ $(CN)_2$	無變化	無變化	無變化
亞鐵腈化物	白色沈澱 $Ag_4$ $Fe(CN)_6$	無變化	無變化	藍色沈澱
鐵腈化物	橙色沈澱 $Ag_3$ $Fe(CN)_6$	無變化	黑色溶液 $Mn$ $Cl_3$	無變化
一硫青酸鹽	白色沈澱 $Ag$ $SCN$	無變化	無變化	無變化
氯化物	白色沈澱 $AgCl$	無變化	無變化	無變化
溴化物	黃色沈澱 $AgBr$	無變化	無變化	無變化
碘化物	黃色沈澱 $AgI$	無變化	無變化	藍色沈澱

氯酸鹽	白色沈澱 $AgCl$	無變化	黑色溶液 $MnCl_3$	無變化
次氯酸鹽	白色沈澱 $AgCl$	無變化	黑色溶液 $MnCl_3$	無變化
硫酸鹽	無變化	白色沈澱 $BaSO_4$	無變化	無變化
亞硫酸鹽	$Ag_2SO_3$ 沈澱 繼又溶 $HNO_3$	白色沈澱 $BaSO_3$	無變化	藍色沈澱
鉻酸鹽	$Ag_2CrO_4$ 沈澱 繼又溶于 $HNO_3$	黃色沈澱 $BaCrO_4$	黑色溶液 $MnCl_3$	無變化
氟化物	無變化	白色沈澱 $CaF_2$	無變化	無變化
草酸鹽	$Ag_2C_2O_4$ 沈澱 繼又溶于 $HNO_3$	白色沈澱 $CaC_2O_4$	無變化	無變化
硝酸鹽	無變化	無變化	黑色溶液 $MnCl_3$	無變化
亞硝酸鹽	$AgNO_2$ 沈澱 繼又溶于 $HNO_3$	無變化	黑色溶液 $MnCl_3$	藍色沈澱

中

2. [問] 一切酸性成分，在以下每一情形中能存在者，試舉其名：

- (a) 四種分族試藥無一有正結果者。
- (b) 氯化物族試藥產生一沈澱，硫酸鹽族試藥不產生沈澱  
一切氧化及還原成分已知其不存在。
- (c) 氯化物族試藥不產生沈澱，硫酸鹽族試藥產生一沈澱  
氧化分不存在，還原成分存在。

[答] (a) 碳酸鹽，硼酸鹽，砷酸鹽，亞砷酸鹽。  
 (b) 碲化物，一硫碲酸鹽，氯化物，溴化物。  
 (c) 硫酸鹽，亞硫酸鹽，氟化物，草酸鹽。

3. [問] 一溶液，已知其只含有一單獨成分，氯化物族試藥產生一黃色沈澱，鐵碲化物試藥產生一藍色沈澱，其他二種試藥產生負結果。問此存在之成分為何？

[答] 碘化物  $I^-$

碘化物與  $AgNO_3$  相作用生  $AgI$  黃色沈澱，碘化物與鐵碲化物試藥產生  $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$  之藍色沈澱，而碘化物對於其他二種試藥，又必產生負結果，故知此成分必係碘化物。

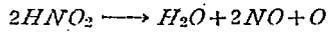
4. [問] 一溶液，已知其只含有一單獨成分， $MnCl_2$  試藥產生一櫻色溶液，其他三種試藥則產生負結果，問此存在之成分為何？

[答] 硝酸鹽  $NO_3^-$

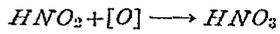
蓋能合以上條件者，僅硝酸鹽一成分。

5. [問] 亞硝酸鹽既能為氧化成分，又能為還原成分，試解釋其原因。

[答] 氧化作用



還原作用



## 實驗三十九

### 氯化物族之分析

1. [問]  $Na_2CO_3$  溶液中加入  $Pb(NO_3)_2$ , 除硫化物外, 尚有何其他成分. 全部或部分沈澱? 試籍附錄內溶度表之幫助預測之. 沈澱發生與否, 是否由  $PbCO_3$  及其他在水中之鉛鹽之相對溶度所決定, 試解釋之.

[答] 若溶液中不含有硫化物, 則碳酸鹽及鉻酸鹽可部分的變成  $PbCO_3$  及  $PbCrO_4$  沈澱而出, 惟若有硫化物存在, 別一切酸性成分 (除硫化物外) 不能沈澱, 因  $PbS$  之溶度遠小於其他之一切鉛鹽也, 按 P. 101 第七註解中所述之原理, 則此固毫無疑義者也.

沈澱之發生與否, 確由水中之數種鉛鹽之相對溶度所決定, 此解釋之詳細情形, 見于 P. 101 第七註解中. 溶度最低之物質必先行沈澱而出.

2. [問]  $Pb(NO_3)_2$  能以  $AgNO_3$  代之否? 試解釋之.

[答]  $Pb(NO_3)_2$  不能以  $AgNO_3$  代之, 蓋若用  $AgNO_3$ , 則被其沈澱者有  $Cl, Br, I, SCN, SO_3, NO_2, S, \dots$  十餘種成分, 其他在溶液內之成分僅為  $NO_3^-, ClO_3^-, F^-, SO_4^{2-}$  數種, 此十餘種銀鹽沈澱之混合物從而分析之, 其為繁雜, 可以想見,

故用  $AgNO_3$  以代  $Pb(NO_3)_2$ ，則不但全部分析系統擾亂，須另籌其他分析系統，即其所用他法之繁難困苦之程度，亦足以知  $AgNO_3$  之不能用也。

3. [問]  $Na_3Fe(ON)6$  及  $Na_4Fe(CN)6$  之溶液，使之呈酸性， $H^+$   $CN^-$  未被提出，試解釋之。

[答]  $Na_3Fe(CN)6$  及  $Na_4Fe(CN)6$  在溶液內，其陰離子各為  $Fe(CN)6^{3-}$  及  $Fe(CN)6^{4-}$ ，而無自由之  $CN^-$  離子，故溶液酸化後，只能得  $H_3Fe(CN)6$  及  $H_4Fe(CN)6$  二種酸，而不能得  $HCN$ 。

4. [問]  $Ni^{2+}(CN)_2$  僅少許溶于  $HAC$  中，試述其可能之解釋。

[答]  $HAC$  之強度遠大于  $HCN$ 。故按電離平衡原理而言， $Ni(CN)_2$  應全部溶解，變成  $NiAC_2$  及  $HCN$ 。今則僅少許溶解，其可能之解釋為： $Ni(CN)_2$  與溶液中 2  $CN^-$  離子相化合而成  $Ni(CN)_4^{2-}$  之錯根陰離子，溶液中自由之  $CN^-$  離子甚少，故按電離平衡原理， $Ni(CN)_2$  應僅少許溶于  $HAC$  中也。

5. [問] 在  $P. 101$  中所試驗出之還原成分，在強烈酸溶液中，皆能將  $HClO_3$  還原。此等還原成分中，誰能代替  $HNO_2$  以試驗  $P. 108$  中之氯酸鹽？

[答]  $S^{2-}$  不能代替  $HNO_2$ ，因  $H_2S$  被  $HClO_3$  氧化而成白色沈澱，與  $AgCl$  白色沈澱相混淆。

$I^-$  亦不能代替  $HNO_2$ , 因  $HI$  被  $HClO_3$  氧化而生成  $I_2$  之棕色沈澱, 使  $AgCl$  之白色沈澱不易看出.

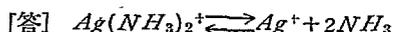
$SO_3^{2-}$  能用以代替  $HNO_2$ , 因  $H_2SO_3$  被  $HClO_3$  氧化而成  $H_2SO_4$  溶液,  $H_2SO_4$  溶于水, 同時又對於  $AgCl$  無作用發生, 故絕無關係.

$Fe(CN)_6^{4-}$  能用以代替  $HNO_2$ , 因  $H_2Fe(CN)_6$  被  $HClO_3$  氧化, 而成  $H_3Fe(CN)_6$ , 此生成之酸, 溶于水, 又對於  $AgCl$  無作用.

## 實驗四十一

## 一 硫脲酸鹽及各種氮族化物之試驗

1. [問] 溶度甚低之銀鹽，其在水中之溶度與在稀  $NH_4OH$  中之溶度二者之關係，試按照 P.110 第三註解中所敘述之方法推求之。



$$(Ag^+) \times (\text{酸根}) = (\text{此銀鹽之水中之溶解度})^2$$

$$\therefore \frac{(Ag^+) \times (NH_4OH)^2}{(Ag(NH_3)_2^+)} = \text{一常數值}$$

$$\therefore \frac{(\text{此銀鹽之水中之溶解度})^2 \times (NH_4OH)^2}{(\text{酸根}) \times (Ag(NH_3)_2^+)} = \text{一常數值}$$

(酸根)之值恆與  $(Ag(NH_3)_2^+)$  等，故上式之平方根可以下式表之：

$$\therefore \frac{(\text{此銀鹽之水中之溶解度}) \times (NH_4OH)}{(Ag(NH_3)_2^+)} = \text{一常數值}$$

因一常數值之平方根仍為常數值，故得上式。

上式中  $Ag(NH_3)_2^+$  即為銀鹽在  $NH_4OH$  中之溶度，

故從上式可知銀鹽在  $NH_4OH$  中之溶度，與其在水中之溶度，及  $NH_4OH$  之濃度成正比。

2. [問] 在  $25^\circ$  時， $AgCl$  在  $2n$ .  $NH_4OH$  中成飽和溶液， $AgCl$  之溶度為  $0.15n$ . 一定量之  $2n$ .  $NH_4OH$  溶液，需用以溶解

210 mg. 之氯，此氯係在  $AgCl$  中者。而問此一定量之  $2n$ .  $NH_4OH$ ，能溶解若干 mg. 之碘此碘係在  $AgI$  中者？能溶解若干 mg. 之溴而此溴係在  $AgBr$  中者？試籍上題所討論之原理之幫助推算之。根據此等銀鹽在  $NH_4OH$  中溶度之差別，能否籌畫一法將此三酸性成分中任何兩種滿意的分開，試敘述之。

[答]

$$\text{常數值} = \frac{(\text{銀鹽之水中之溶解度}) \times (NH_4OH)}{(Ag(NH_3)_2^+)}$$

$$= \frac{0.01 \times 2000}{150} = \frac{2}{15}$$

$$1000:150 = NH_4OH \text{ 之 } cc. \frac{210}{35.46}$$

$$NH_4OH \text{ 之 } cc. = 39.49 \text{ cc.}$$

設  $y = AgI$  中之  $I$  之 mg. 則碘在 39.49 cc. 中，其濃度為

$$\frac{y}{126.9} \times \frac{1000}{39.49}, \text{ 此濃度亦即 } Ag(NH_3)_2^+ \text{ 之濃度.}$$

故 (按  $AgI$  在水中之溶濃為 0.00002)

$$\frac{0.00002 \times 2000}{\frac{y}{126.6} \times \frac{1000}{39.49}} = \frac{2}{15}$$

$$\therefore y = 1.5 \text{ mg.}$$

設  $Z = AgBr$  中之  $Br$  之 mg. 則  $Br$  在 39.49 cc. 中，其濃

$$\text{度為 } \frac{z}{79.92} \times \frac{1000}{39.59}, \text{ 此濃度亦即 } Ag(NH_3)_2^+ \text{ 之濃度,}$$

$AgBr$ . 在水中之溶解度為 0.0005

$$\frac{0.0005 \times 2000}{79.92} \times \frac{2}{39.49} = \frac{z}{15}$$

$$z = 23.68 \text{ mg.}$$

$AgCl$  在  $NH_4OH$  中, 其溶度遠大於  $AgBr$  及  $AgI$ , 故用  $NH_4OH$  可將  $AgCl$  從  $AgBr$  或  $AgI$  分開, 而不能將  $AgBr$  從  $AgI$  分開, 因  $AgBr$  與  $AgI$  之溶度, 相差並不甚大也。

3. [問]  $Fe(NO_3)_3$  從碘化物內, 幾完全將  $I_2$  提出, 但從溴化物內所提出之  $Br_2$  則極少, 試籍附錄內所載摩爾還原電位表之幫助, 解釋其原因。

[答] 按此表,  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  之還原電位小於  $I^-$ ,  $\frac{1}{2}I_2$ , 而大於  $Br^-$ ,  $\frac{1}{2}Br_2$ , 故不能從溴化物內提出  $Br_2$  也。

4. [問] 混合下列諸物質, (造鹽族元素之過量程度不甚大) 是否有化學反應發生? 所發生之反應, 是否實際上完全, 試推測之。

- (a)  $Br_2$  及  $KCl$
- (b)  $Br_2$  及  $KI$
- (c)  $Cl_2$  及  $KBr$
- (d)  $Cl_2$  及  $FeCl_2$
- (e)  $I_2$  及  $FeI_2$

[答] (a) 無反應發生

- (b) 反應實際上完全  
 (c) 有反應發生，惟實際上不完全  
 (d) 有反應發生，實際上完全  
 (e) 無反應發生

5. [問] 100 mg. 之  $I_2$  存在于 10 cc. 之水溶液中，此溶液與 1 cc. 之  $CCl_4$  一同搖動之，搖動後其水層內之  $I_2$  其量為何？此水層分開後，再與 1 cc. 之  $CCl_4$  一同搖之，其水層內之  $I_2$ ，其量為何？水層分開後，第三次再與 1 cc. 之  $CCl_4$  一同搖之，其水層內之  $I_2$ ，其量為何？若此原來之溶液逕與 3 cc. 之  $CCl_4$  一同搖之，其水層內之  $I_2$ ，其量為何？

[答] 第一次以  $CCl_4$  搖動後，其水層內之  $I_2$  為  $X$  mg.,

$$\frac{\frac{100-x}{1}}{\frac{x}{10}} = 85$$

$$x = 10.53$$

第二次以  $CCl_4$  搖動後，其水層內之  $I_2$  為  $y$  mg.,

$$\frac{\frac{10.53-y}{1}}{\frac{y}{10}} = 85$$

$$y = 1.11 \text{ mg.}$$

第三次以  $CCl_4$  搖動後，其水層內之  $I_2$  為  $y$  mg.,

$$\frac{\frac{1.11-g}{1}}{\frac{y}{10}} = 85$$

$$z = 0.12 \text{ cc.}$$

若原來 10 cc. 溶液，逕以 3 cc. 之  $CCl_2$  搖之，其水層內之  $I_2$  為  $x \text{ mg.}$ ,

$$\frac{\frac{100-x}{3}}{\frac{x}{10}} = 85$$

$$x = 3.77 \text{ cc}$$

6. [問] 10 cc. 之溶液中，含有 10 mg. 之  $Br_2$ ，此溶液與 1 cc. 之  $CCl_4$  一同搖動之，問搖動後，水層內之  $Br_2$ ，其量為何？

[答] 設以 1 cc. 之  $CCl_4$  搖動後，水層內之  $Br_2$  之量為  $x \text{ mg}$

$$\frac{\frac{100-x}{1}}{\frac{x}{10}} = 23$$

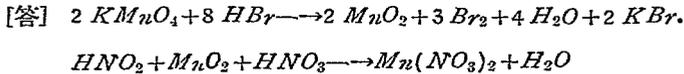
$$x = 30.3 \text{ mg.}$$

7. [問] 從一溴化物中， $KMnO_4$  將溴提出，若將  $HNO_3$  之濃度倍之，較之將  $KMnO_4$  之濃度倍之，則前者所需之時間，遠短于後者，試解釋其原因。

[答]  $2 KMnO_4 + 10 HBr + 6 HNO_2 \longrightarrow 5 Br_2 + 2 KNO_3 + 2 Mn(NO_3)_2 + 8 H_2O$

化學反應之速度，與參加化學反應之物質之濃度成正比，故此反應之速度  $\propto (KMnO_4)^2 \times (HBr)^{10} \times (HNO_3)^6$  按此式， $KMnO_4$  之濃度增加為至二倍，反應之速度增加至四倍，但若  $HNO_3$  之濃度增加至二倍，則反應之速度增加至  $2^6 = 64$  倍，速度增加至若干程度，其意即時間減少至若干程度。

8. [問]  $KMnO_4$  與  $HBr$  起作用而生成  $MnO_2$ ，試以方程式表之，在  $HNO_3$  中， $HNO_2$  與  $MnO_2$  起作用，試亦以方程式表之。



9. [問] 在加  $NaNO_2$  及  $AgNO_3$  以前，此混合物沸之，但時間不甚久，問可將有何錯誤發生？在加此等試藥前，吾人可作何試驗以防備此錯誤之發生？

[答] 若沸之時間不久，溴化物未完全分解，溴未完全排走，則以後加  $AgNO_3$  後， $AgBr$  將與  $AgCl$  一同沈澱。

在加試驗前，先取少許之溶液加入  $AgNO_3$ ，察其有無沈澱發生，若無，即可直接加  $NaNO_2$  及  $AgNO_3$ ，若有沈澱發生，則此溶液仍須繼續沸之，一直等溴盡行排走為止。

## 實 驗 四 十 四

### 硫 酸 鹽 族 之 分 析

1. [問]  $Na_2CO_3$  溶液中，加以  $Pb(NO_3)_2$ ，在酸化前，將此混合物過濾，此中之硫化物是否與  $P.106$  相似，可將其除去，試籍所含諸鹽質溶度之幫助解釋之。

[答] 此題之答案與實驗三十九第一題之答案完全相同，可參閱之。

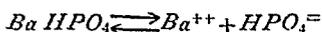
2. [問] 在試驗亞硫酸鹽前，何以硫化物及一硫磺酸鹽須全行除去？試解釋之。

[答] 若此二酸根不先除去，則在加入  $Br_2$  後，不特亞硫酸鹽氧化變成  $BaSO_4$  之白色沈澱而出，硫化物同時氧化變成白色硫磺粉末沈澱而出，一硫磺酸鹽同時氧化變成  $BaSO_4$  之白色沈澱。故後二者之沈澱，將與亞硫酸鹽氧化後之沈澱相混淆。

3. [問] 溶液中含有  $HCl$ ， $BaSO_3$  及  $BaCrO_4$  不沈澱而出，但溶液中若只含有  $HAC$ ，則此二者即行沈澱。試以所含諸物之電離值及溶度值解釋之。溶液中含有  $HAC$ ， $BaHPO_4$  亦不沈澱而出，試解釋之。

[答]  $HCl$  之強度大於  $H_2SO_3$  及  $H_2Cr_2O_7$ ，故  $BaSO_3$  及  $BaCr_2O_7$  不沈澱而出（按  $CrO_4^{2-}$  在酸溶液中，變成  $Cr_2O_7^{2-}$ ，

故  $BaCrO_4$  在酸溶中為  $BaCr_2O_7$



$H_2PO_4^{-}$  之電離度低於  $HAC$ , 故  $H^{+}$  與  $HPO_4^{=}$  化合生成  $H_2PO_4^{-}$ , 而將  $(HPO_4^{=})$  之值減低,  $(Ba^{++}) \times (HPO_4^{=})$  不及其他和值, 故  $BaHPO_4$  須繼續溶解, 至全溶盡為止。

4. [問] 在第 111 分析手續中, 每一步驟中氟化物之行爲若何? 試參考有關之溶度值及電離值敘述之, 並解釋其原因。

[答]

分析手續	氟化物之行爲及解釋
加入 $HCl$	變成 $HF$ 溶于水中
加入 $BaCl_2$	無變化, 因 $BaF_2$ 溶度尙大也, 故不致沈澱
加入 $NaAC$	變成 $NaF$ , 溶于水中, 因 $HF$ 強于 $HAC$ , 故生成 $NaF$ .
加入 $CaCl_2$	變成 $CaF_2$ 之沈澱, 因 $CaF_2$ 之溶度小.
加入 $H_2SO_4$ 及 $SiO_2$	$H_2SO_4$ 先與 $CaF_2$ 相作用生成 $H_2F_2$ , $H_2F_2$ 再與 $SiO_2$ 作用生成 $SiF_4$ 之氣體
以水試之	水變爲混濁, 因白色沈澱 $H_2SiO_3$ 之生成.

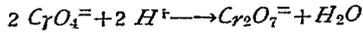
5. [問] 在第 111 分析手續中, 草酸鹽之行爲若何? 試敘述之, 並解釋其原因. (與上題相似).

[答]

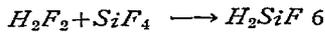
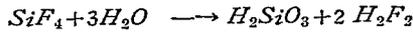
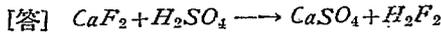
分析手續	草酸鹽之行爲及其解釋
加入 $HCl$	$H_2C_2O_4$ 生成, 因 $HCl$ 較強于該酸, $H_2C_2O_4$ 溶于水.
加入 $BaCl_2$	無變化, 因 $BaC_2O_4$ 溶度尙不甚小, 不致沈澱.
加入 $NaAc$	生成 $Na_2C_2O_4$ 溶液, 因 $H_2C_2O_4$ 較強于 $HAc$ , 故得 $HAc$ 及 $Na_2C_2O_4$
加入 $CaCl_2$	白色沈澱 $CaC_2O_4$ , 因該物不溶于水
加入 $HNO_3$	$CaC_2O_4$ 溶解, 生成 $H_2C_2O_4$ , 因 $HNO_3$ 較強于 $H_2C_2O_4$ , 故作用後生成 $Ca(NO_3)_2$ 及 $H_2C_2O_4$ .
加入 $KMnO_4$ 蒸溜之	紫色漸漸消滅, $CO_2$ 跑出
通逃去氣體于 $Ba(OH)$ 中	白色沈澱 $BaCO_3$ , $Ba(OH)_2$ 與 $CO_2$ 作用生成該沈澱

6. [問] 鉻酸鹽雖爲硫酸鹽族中酸根之一, 然用以說明硫酸鹽族分析方法之混合物內 ( $Na_2S$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $NaF$ ) 不含有之, 試述其故.

[答] 鉻酸鹽在酸性溶液中，變成重鉻酸鹽  $Cr_2O_7^{2-}$ ，故此混合物內含有  $Na_2Cr_2O_7$ ，而無  $Na_2CrO_4$ ，即此理也。



7. [問] 氟化物之證明試驗中，處置  $CaF_2$  所包含之一切接連而下之化學反應，試以方程式表之。



## 實驗四十五

### 硝酸鹽及亞硝酸鹽之試驗

1. [問] 以下諸反應，試以方程式表示之。

(a) *Al* 與 *NaOH* 溶液相作用。

(b) 所產生之氫氣與 *NaNO<sub>2</sub>* 之作用。

(c) 所產生之氫氣與 *NaNO<sub>3</sub>* 之作用。

[答] (a)  $2 Al + 6 NaOH \longrightarrow 3 H_2 \uparrow + 2 Al(ONa)_3$

(b)  $NaNO_2 + 6 [H] \longrightarrow NH_3 \downarrow + H_2O + NaOH$

(c)  $NaNO_3 + 8 [H] \longrightarrow NH_3 \downarrow + 2 H_2O + NaOH$

2. [問] 在作此分析手續前，碲化物及一硫碲酸鹽必先除去，試述其故。*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* 溶液中，加入 *Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*，碲化物及一硫碲酸鹽即被除去，試參考有關深之銀鹽之溶解度，解釋其原因。

[答] 若不除去此二物，則在 *Al* 及 *NaOH* 與溶液一同沸之時，氮即行跑出，故與硝酸鹽及亞硝酸之試驗相混淆。蓋碲化物與一硫碲酸鹽，亦與放出之氫化合成氮也，*Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* 溶度雖小，然較之 *Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>* 及 *AgSCN* 則大得多。故按 P.101 第七註解中之方法，則碲化物與一硫碲酸鹽必被 *Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* 沈澱。

## 實 驗 五 十

### 硫酸鹽, 碳酸鹽, 硫化物及碲化物之試驗

1. [問] 在 *P.117* 中, 亞硫酸鹽之存在, 如何混淆碳酸鹽之試驗, 試述之. 試述如何可以區別  $BaSO_3$  沈澱及  $BaCO_3$  沈澱. 接 *P.117* 註解二所指導之方法, 加入  $H_2O_2$ , 則可將亞硫酸鹽存在時, 試驗碳酸鹽之困難除去, 試解釋其原因.

[答] 若有亞硫酸鹽存在, 則加入  $HCl$  後, 生成  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_3$  不安定, 立即分解為  $SO_2$ ,  $SO_2$  被  $Ba(OH)_2$  吸收後,  $BaSO_3$  之白色沈澱, 與試驗碳酸鹽之  $BaCO_3$  白色沈澱相混淆.

$BaSO_3$  沈澱, 加以  $HAC$ , 不溶解, 因  $HAC$  較  $H_2SO_3$  為弱也,  $BaCO_3$  沈澱, 加以  $HAC$ , 則被溶解, 因  $HAC$  較  $H_2CO_3$  為強.

加入  $H_2O_2$  後, 將亞硫酸液氧化成硫酸鹽, 無故  $SO_2$  之生成, 不能與碳酸鹽之試驗相混淆矣.

2. [問]  $Zn$  與  $HCl$  對於下列諸物之作用, 試以方程式表出之.
- (a)  $CuS$
  - (b)  $As_2S_3$
  - (c)  $FeS_2$
  - (d)  $PbSO_4$

- [答] (a)  $CuS + 2HCl \longrightarrow CuCl_2 + H_2S$   
 (b)  $As_2S_3$  與  $HCl$  無甚作用  
 (c)  $FeS_2 + 2HCl + 2[H] \longrightarrow FeCl_2 + 2H_2S$   
 (d)  $2PbSO_4 + 2HCl \longrightarrow Pb(HSO_4)_2 + PbCl_2$

3. [問] 在 P.121 中 硝化物之試驗內一切接連的反應, 試以方程式表示之.

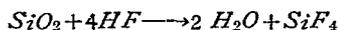
- [答]  $(CN)^- + HCl \longrightarrow HCN + Cl^-$   
 $2HCN + Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(CN)_2 + 2H_2O$   
 $Ba(CN)_2 + Fe(OH)_2 \longrightarrow Ba(OH)_2 + Fe(CN)_2$   
 $2Ba(CN)_2 + Fe(CN)_2 \longrightarrow Ba_2Fe(CN)_6$   
 $2FeCl_2 + 2HCl + (O) \longrightarrow H_2O + 2FeCl_3$   
 $4FeCl_3 + {}^3Ba_2Fe(CN)_6 \longrightarrow 6BaCl_2 + Fe_3[Fe(CN)_6]_3.$

## 實 驗 五 十 一

### 氟化物, 氯化物, 及硼酸鹽之試驗

1. [問] 分析物質中, 若含有大量之二氧化硅, 則對於在 *P. 122* 中氟化物之分析有何影響? 試敘述之。

[答] 若有大量之二氧化硅存在則對於氟化物之分析, 有大影響, 因  $H_2SO_4$  加入後, 將  $HF$  提出,  $HF$  與  $SiO_2$  相作用而生  $SiF_4$  之氣體;



$SiF_4$  跑至蒸溜物中, 與水作用, 生成  $H_2SiO_3$  沈澱, 故與  $CaF_2$  之沈澱相混淆。

2. [問] 從硼酸鹽中,  $HBO_2$  被  $H_2SO_4$  所代替, 試考慮所關涉之電離值, 敘述此代替至何程度, 在加入  $CH_3OH$  前,  $HBO_2$  並未跑至蒸溜物中, 試解釋其原因。

[答]  $HBO_2$  完全被  $H_2SO_4$  所代替, 因  $H_2SO_4$  之強度遠大于  $HBO_2$ 。

$HBO_2$  爲一不揮發之酸, 在平常狀態時, 爲固體, 故非若  $HF$  及  $HCl$  之蒸之溜而出也。加入  $CH_3OH$ ,  $HBO_2$  變成  $(CH_3)_3BO_3$ , 液體此物之揮發性甚大, 故蒸溜而出。

## 鹽基性元素之試驗及未知物質之 完全分析前溶液之預備

### 試驗五十二

鑿閉試管之試驗所示暗得某幾種元素之存在

1. [問] 有機物質(含碳之化合物) 普通爲那種原質所組成? 有機物質熱之則變黑, 誰使之者?

[答] 組成有機物之原質, 最普通者爲下列諸原質:

1. 碳
2. 氧
3. 氫
4. 氮
5. 硫

有機物之變黑者, 碳使之也。

2. [問] 一物質中, 有大量之糖存在, 是否阻礙銅族及錫族之沈澱? 是否阻礙鉛族及鐵族之沈澱? 是否阻礙鎘土族之沈澱? 是否阻礙鋁族及鐵族之沈澱? 是否阻礙鹼性元素之試驗? 試解釋之。

[答] 大量之糖存在, 與銅族及錫族之沈澱無關, 與鎘土族之沈澱

亦無關，與鹼性元素之試驗亦無關，但有大量糖存在，鋁族及鉄族之沈澱，則大受阻礙，加入  $NH_4OH$  後， $Cr(OH)_3$  及  $Al(OH)_3$  混懸于溶液中，而不能沈澱出來。

3. [問] 一物質含水，水在此物質中能有幾種狀態？試敘述之。

[答] 構造水  
結晶水  
內含水  
附着于表面之濕氣

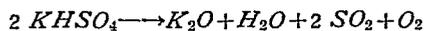
4. [問] 在分析前，一物質燒灼之至紅熱，(例如用此毀滅有機物者) 何種鹽基元素可因此而致損失？

[答] 鉍，銻，鉍。

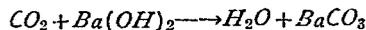
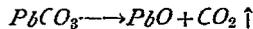
5. [問] 每一下列物質，在緊閉試管試驗中，共變化若何？所發生之反應，試以化學方程式表示之：



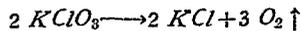
[答]  $2 MgNH_4PO_4 \longrightarrow 2 NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7$



$PbCO_3$  燒灼後， $CO_2$  放出，通入至  $Ba(OH)_2$ ，致成後者之渾濁。



$KClO_3$  燒灼後， $O_2$  放出



$Ar_2O_3$  易于揮發，故燒灼後，即變為白色昇華物。

### 實驗五十三

#### 被水或稀酸所溶解之非金屬物質之分析

1. [問] 每一下列物質，以水處置之，以石蕊試紙試之，以冷的 2 *n.*  $HNO_3$  處置之，以熱的 2 *n.*  $HNO_3$  處置之，一如 P. 2 所述，試將其各種手續之行爲，列爲一表： $Bi(NO_3)_3$ ,  $FeCO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $KI$ ,  $CdS$ ,  $KCN$ ,  $KAg(CN)_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $BaSO_3$ ,  $SnCl_2$

[答]  $Bi(NO_3)_3$

手 續	行 爲
以水處置之	溶解惟有白色沈澱 $Bi(NO_3)_3$
以試紙試之	呈酸性
以冷 $HNO_3$ 處置之	白色沈澱溶解變成 $Bi(NO_3)_3$ 溶液
以熱 $HNO_3$ 處置之	同上
$FeCO_3$	
手 續	行 爲
以水處置之	不溶解
以試紙試之	無變化
以冷 $HNO_3$ 處置之	溶解, $CO_2 \uparrow$ 跑出, 成 $Fe(NO_3)_2$ 之綠溶液
以熱 $HNO_3$ 處置之	同上

$Na_2SiO_3$	
手 續	行 爲
以水處置之	溶解
以試紙試之	呈鹼性
以冷 $HNO_3$ 處置之	$H_2SiO_3$ 沈澱, $NaNO_3$ 溶液
以熱 $HNO_3$ 處置之	同上
$KI$	
手 續	行 爲
以水處置之	溶解
以試紙試之	呈中性
以冷 $HNO_3$ 處置之	無變化
以熱 $HNO_3$ 處置之	黑色沈澱 $I_2$ ,
$CdS$	
手 續	行 爲
以水處置之	不溶
以試紙試之	無變化
以冷 $HNO_3$ 處置之	無變化
以熱 $HNO_3$ 處置之	溶解, 白色沈澱 $S$ ,

<i>KCN</i>	
手 續	行 爲
以水處置之	溶解
以試紙試之	呈鹼性
以冷 $HNO_3$ 處置之	$HCN \uparrow$ 跑出 $KNO_3$ 溶液
以熱 $HNO_3$ 處置之	同上
<i>KAg(CN)_2</i>	
手 續	行 爲
以水處置之	溶解
以試紙試之	呈鹼性
以冷 $HNO_3$ 處置之	無顯著變化
以熱 $HNO_3$ 處置之	$HCN$ 氣體跑出, $KNO_3$ 及 $AgNO_3$ 溶液
<i>Ca_3(PO_4)_2</i>	
手 續	行 爲
以水處置之	不溶解
以試紙試之	無變化
以冷 $HNO_3$ 處置之	溶解, 生成 $H_3PO_4$ 及 $Ca(NO_3)_2$
以熱 $HNO_3$ 處置之	溶解, 生成 $H_3PO_4$ 及 $Ca(NO_3)_2$

$BaSO_3$	
手 續	行 爲
以水處置之	不溶解
以試紙試之	無變化
以冷 $HNO_3$ 處置之	$SO_2$ 氣體跑出, $Ba(NO_3)_2$ 溶液
以熱 $HNO_3$ 處置之	$SO_2$ 氣體跑出, $Ba(NO_3)_2$ 溶液
$SnCl_2$	
手 續	行 爲
以水處置之	溶解 $Sn(OH)_2$ 沈澱
以試紙試之	酸性
以冷 $HNO_3$ 處置之	$Sn(OH)_2$ 沈澱溶解
以熱 $HNO_3$ 處置之	白色沈澱 $H_2SnO_3$

2. [問] 一鈉鹽, 水解後對於石蕊試紙呈鹼性反應與否, 係被何者所決定? 一硝酸鹽, 水解後對於石蕊試紙呈酸性與否, 係被何者所決定?

[答] 若鈉鹽之酸根為弱酸, 則對於試紙呈鹼性反應.

若硝酸鹽之金屬根只能生成弱鹼, 則此硝酸鹽對於試紙呈酸性反應.

## 實驗五十四

### 僅能被農酸所溶解之非金屬物質之分析

1. [問] 若干鹽根生成之鹽質，有甚多不被冷而稀之  $HNO_3$  所溶解，而被具有強烈氧化作用之熱而濃之  $HNO_3$  所分解者，試述此等酸根之名。

[答] 硫化物，碘化物，溴化物，一硫磺酸鹽。

2. [問] 下列每一物質，在 P. 3 中以各種手續處置之，試述每手續所發生之變化（即所發生之化學變化及觀察所得之現象，為何：

$CuSiO_3$  (硅酸鹽被酸所分解),  $Sb_2S_3$ ,  $MnO_2$ ,

$PbCrO_3$ ,  $PbSO_4$ ,  $Ag_3PO_4$ ,  $HgS$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $Ee_3O_4$ .

[答]  $CuSiO_2$

手 續	變 化
加濃 $HNO_3$	$H_2SiO_3$ 沈澱 $CuSiO_3 + 2HNO_3$ $\longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SiO_3$
加入 $HCl$ 使成之水	無變化
加入 $HCl$ 毀 $HNO_3$ , 只餘 $HCl$	無變化
熱而濃 $HCl$	無變化

$Sb_2S_3$

手續	變化
加濃 $HNO_3$	$Sb(NO_3)_3$ 溶液, $S$ 沈澱, $Sb_2S_3$ $+ 8HNO_3 \rightarrow 4H_2O + 3S + 2Sb$ $(NO_3)_3 + 2NO$
加入 $HCl$ 使成王水	無變化
加入 $HCl$ 毀 $HNO_3$ , 只餘 $HCl$	無變化
熱而濃 $HCl$	無變化
$MnO_2$	
手續	變化
加濃 $HNO_3$	無變化
加入 $HCl$ 使成王水	無變化
加入 $HCl$ 毀 $HNO_3$ , 只餘	溶解, 有氯氣味 $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2$ $+ Cl_2 + 2H_2O$
熱而濃 $HCl$	無變化
$PbCrO_4$	
手續	變化
加濃 $HNO_3$	無變化
加入 $HCl$ 使成王水	無變化
加入 $HCl$ 毀 $HNO_3$ , 只於 $HCl$	溶解, $2PbCrO_4 + 16HCl \rightarrow 2PbCl_2$ $+ 8H_2O + 3Cl_2 + 2CrCl_3$
熱而濃 $HCl$	無變化

<i>Pb SO<sub>4</sub></i>	
手續	變化
加濃 <i>HNO<sub>3</sub></i>	無變化
加入 <i>HCl</i> 使成王水	無變化
加入 <i>HCl</i> 毀 <i>HNO<sub>3</sub></i> , 只餘 <i>HCl</i>	少許溶解
熱而濃 <i>HCl</i>	無變化
<i>Ag<sub>3</sub> PO<sub>4</sub></i>	
手續	變化
加濃 <i>HNO<sub>3</sub></i>	無變化
加入 <i>HCl</i> 使成王水	<i>Ag Cl</i> 沈澱, <i>H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub></i> 溶解 $Ag_3PO_4 + 3HCl \rightarrow 3Ag Cl + H_3PO_4$
加入 <i>HCl</i> 毀 <i>HNO<sub>3</sub></i> , 只餘 <i>HCl</i>	無變化
熱而濃 <i>HCl</i>	無變化
<i>Hg S</i>	
手續	變化
加濃 <i>HNO<sub>3</sub></i>	無變化
加入 <i>HCl</i> 使成王水	溶解 <i>S</i> 沈澱, <i>Hg Cl<sub>2</sub></i> 溶液 $HgS + 2Cl \rightarrow Hg Cl_2 + S$

加入 $HCl$ 毀 $HNO_3$ , 只 餘 $HCl$	無變化
熱而濃 $HCl$ $Hg_2 Cl_2$	無變化
手續	變化
加濃 $HNO_3$	無變化
加入 $HCl$ 使成王水	溶解, $HgCl_2$ 溶液, $Hg_2 Cl_2 + 2Cl \rightarrow 2HgCl_2$
加入 $HCl$ , 毀 $HNO_3$ , 只 餘 $HCl$	無變化
熱而濃 $HCl$ $Fe_3 O_4$	無變化
手續	變化
加濃 $HNO_3$	無變化
加入 $HCl$ , 使成王水	無變化
加入 $HCl$ , 毀 $HNO_3$ , 只 餘 $HCl$	無變化
熱而濃 $HCl$	溶解, $FeCl_3$ 溶液, $Fe_2 O_3 \cdot FeO + 8HCl$ $\rightarrow 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$ $2FeCl_2 + 2HCl + [O] \rightarrow H_2O + 2FeCl_3$ 大氣中之氧

3. [問] 在 P.3 中, 酸類憑藉下列作用, 將物質溶解, 試將此等被溶

解物質舉例。

- (a) 酸之作用
- (b) 氧化作用
- (c) 還原作用

[答] (a)  $Sb_2O_5$ ,  $H_2SnO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaF_2$ .

(b) S, 硫化物.

(c)  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $BaClO_4$ ,  $PbClO_4$ ,

## 實 驗 五 十 五

## 合 金 之 分 析

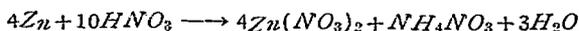
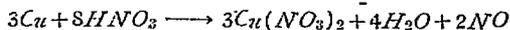
1. [問] 何種原質在合金內很少見? 因此之故, 如何可將合金之分析方法縮短?

[答] 鉀, 鈉, 鋇, 鈣, 鎂, 鋁等六原質, 甚少見于合金中, 因此等原質甚易氧化, 同時甚易被水所作用而生氫氧化物及氫氣, 故因此論土族及鹼族諸元素, 可以不加分析, 同時磷酸鹽之存在否無關, 故不必從事第三族分析前, 試驗磷酸鹽。

2. [問] 下列每一合金, 以 (a) 6 *n.*  $HNO_3$  處置之, (b) 再以 6 *n.*  $HCl$  處置之, (在加入  $HCl$  將此混合蒸發後), 一如 P. 4 所述, 試敘述其結果:

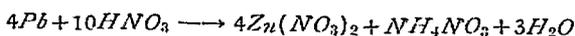
黃銅 ( $Cu, Zn$ ), 白鐵 ( $Pb, Sn$ ), 鐵硅齊 ( $Fe, Si, C$ ),  
銀幣 ( $Ag, Cu$ )

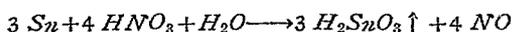
[答] 黃銅 ( $Cu, Zn$ ) 在 6 *n.*  $HNO_3$  完全溶解



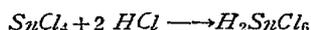
$HCl$  對於  $Cu(NO_3)_2$  及  $Zn(NO_3)_2$  無作用

白鐵 ( $Pb, Sn$ ) 在 6 *n.*  $HNO_3$  中,  $Pb$  完全溶解,  $Sn$  則變成  $nH_2SnO_3$ , 沈澱而出。

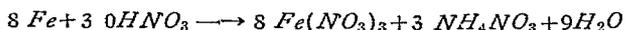




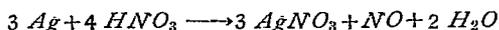
*HCl* 加入後，若原來合金中鉛之量甚大，則可使 *PbCl*<sub>2</sub> 沈澱，*H*<sub>2</sub>*SnO*<sub>3</sub> 沈澱溶于 *HCl* 中，變成 *H*<sub>2</sub>*SnCl*<sub>6</sub> 溶液。



鐵銻齊 (*Fe*, *Si*, *C*) 以 6 *n.* *HNO*<sub>3</sub> 處置之，*Fe* 完全溶解 *Si* 變成 *H*<sub>2</sub>*SiO*<sub>3</sub> 沈澱，*C* 不受 *HNO*<sub>3</sub> 之作用，加入 *HCl* 對於 *Fe(NO*<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 無變化，*H*<sub>2</sub>*SiO*<sub>3</sub> 及 *C* 亦不受影響



銀幣 (*Ag*, *Cu*) 在 6 *n.* *HNO*<sub>3</sub> 中完全溶解，溶液綠色因液中含有 *Cu*<sup>++</sup> 離子也。



## 實驗五十六

### 被硝酸及鹽酸處置後，尙未完全溶解之天然物或火成物之分析

1. [問] 表一中 (b) 項所列之每一物質，被下列試藥所處置後，試述其變化：(a) 以濃  $H_2SO_4$  處置之，(b) 以  $HF$  處置之 (c) (在蒸發後) 以稀  $H_2SO_4$  處置之  
稀  $H_2SO_4$  所不能溶解之殘渣，在 P. 6 中以  $Na_2CO_3$  溶液處置之，試述其變化。

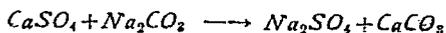
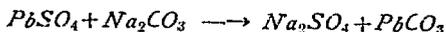
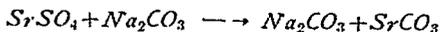
[答] (a) 只  $SnS_2$  被濃  $H_2SO_4$  作用，生成  $Sn(SO_4)_2$ ，硅酸鹽變成硅酸。

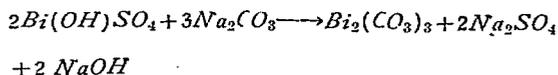
(b) 只  $SiO_2$  及硅酸與  $HF$  作用，生成  $SiF_4$  氣體跑出。

(c) 只  $CaF_2$  與稀硫酸作用，生成  $CaSO_4$  及  $HF$ 。

其他在 (b) 項中所列各物，皆不受此三種試劑之作用。

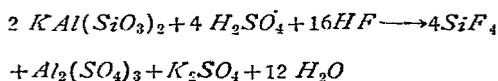
稀  $H_2SO_4$  所不能溶解之殘渣內，只  $BaSO_4$   $SrSO_4$ ， $PbSO_4$   $CaSO_4$ ， $Bi(OH)SO_4$  數種能被  $Na_2CO_3$  所作用，而變成碳酸鹽。





2. [問] 長石 ( $KAl(SiO_3)_2$ , 除  $HF$  外, 用其他酸類不甚分解之硅酸鹽, 此其一例.) 被  $P. 5$  所處置後, 試述其變化.

[答] 長石被  $HF$  所作用, 生成  $SiF_4$ . 其化學方程式如下:



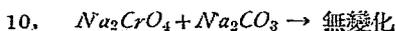
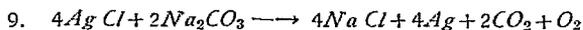
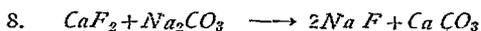
3. [問] 第一表中 (b) 項 (包含表石以爲硅酸鹽之一例) 所列之每一物質, 經過以下手續時, 所發生之變化爲何? 以下手續, 蓋一如  $P. 7$  所述者.

- (a) 與  $Na_2CO_3$  及  $NaNO_3$  一同鎔化之.  
 (b) 溶化之物處置之.  
 (c) 殘餘以稀  $HNO_3$  處置之.

- [答] (a) 1.  $SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$   
 2.  $SnO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SnO_3 + CO_2$   
 3.  $SrSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + SrCO_3$   
 4.  $BaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + BaCO_3$   
 5.  $PbSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + PbCO_3$   
 6.  $CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3$   
 7.  $Sr(SO_4)_2 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2SO_4 + Sr(CO_3)_2$

138 被硝酸及鹽酸處置後尙未完全溶解之天然物或火成物之分析

---



(b) 1. 溶解

2. 溶解

3.  $Na_2SO_4$  溶解,  $SrCO_3$  不溶

4.  $Na_2SO_4$  溶解,  $BaCO_3$  不溶

5.  $Na_2SO_4$  溶解,  $PbCO_3$  不溶

6.  $Na_2SO_4$  溶解,  $CaCO_3$  不溶

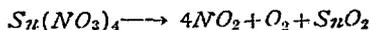
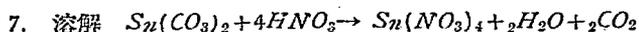
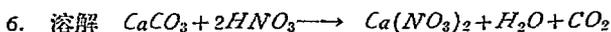
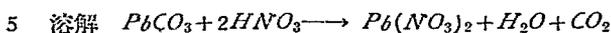
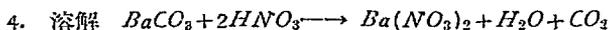
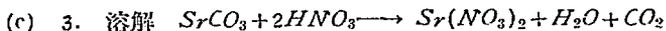
7.  $Na_2SO_4$  溶解,  $Sn(CO_3)_2$  不溶

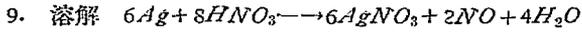
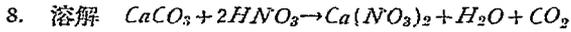
8.  $NaF$  溶解,  $CaCO_3$  不溶

9.  $NaCl$  溶解,

10.  $Na_2CrO_4$  溶解

11.  $NaAlO_2$  溶解





4. [問]  $NaNO_2$  在鎢化時，對於何種物質有作用？此作用為何？試並述之。

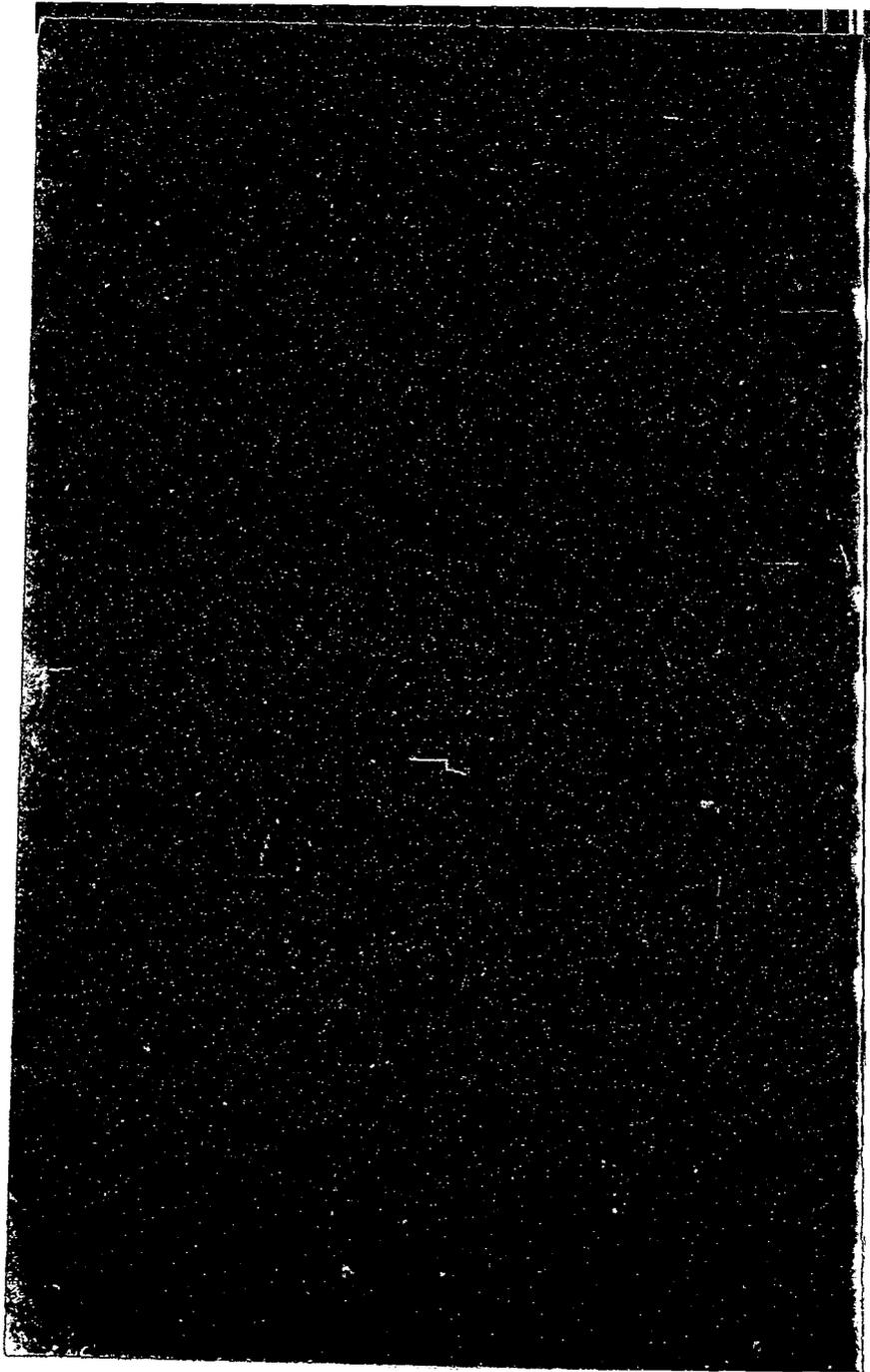
[答] 硫化物 —— 氧化後成硫酸鹽

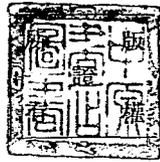
鎢之化合物如  $Cr_2(SO_4)_3$  或礦物亞鎢酸鹽 —— 氧化成鎢酸

鹽錳之化合物 —— 氧化後成錳酸鹽

## 北平中華書店出版新書

- (1) 漢譯范氏大代數學習題詳解 吳秉之編演  
定價一元六角
- (2) 英文三角法題解 吳秉之編演  
定價一元二角
- (3) 漢譯溫氏高中三角法題解 吳秉之譯  
定價 精裝宣紙一元八角  
平裝報紙一元二角
- (4) 漢譯葛氏平面三角法題解 吳秉之演譯  
定價一元五角
- (5) 英文達夫物理學習題解答 南青學會編演  
定價洋壹元
- (6) 漢譯溫氏平面幾何學題解 吳秉之譯 定價洋八角
- (7) 漢譯溫氏立體幾何學題解 吳秉之譯 定價洋八角
- (8) 漢譯勃康二氏實用化學學習題精解 陳玉嘉演譯  
定價一元四角
- (9) 英對漢照短篇英文論說 張則之譯 定價一元二角
- (10) 英對漢照中國名人小說 張則之譯 平裝宣紙定價一元八角  
精裝報紙定價一元六角
- (11) 漢譯新中國 張則之譯 定價 宣紙一元六角  
報紙二元二角
- (12) 漢譯范氏大代數學 吳秉之譯 印刷中





無機定性分析化學精解

全一冊定價一元二角

演譯者 陳玉嘉

出版者 中原書店

北平東安市場電話東局一三六一

中華民國二十四年五月初版

3

752914

