

# 定 性 分 析 化 學

Arthur A. Noyes 著

藍 春 池 譯  
余 大 猷

商 務 印 書 館 發 行

# 定 性 分 析 化 學

Arthur A. Noyes 著

藍 春 池 譯  
余 大 猷

商 務 印 書 館 發 行

## 顧 序

概觀今日立國之要素，恆視其國家資源豐富與否，及如何利用開發之資源，以供工業原料，而製造成品，充裕民生；凡此種種，均有賴於化學分析方法。定性分析化學，為振興工業之基礎，如探採蘊藏，檢定品質，以及改良製造方法，使成品日臻完美，皆可由定性分析手續之準確而遂其目的，其重要性固如是也！

諾耶斯氏 (Noyes) 定性分析化學一書，為中外各大學及專科學校通用之標準教本，其原版為美國紐約麥美倫公司 (The Macmillan Company) 於 1897 年出版，1930 年時已出九版，風行之盛，至今弗替。

藍春池教授在大夏大學及國立稅務專門學校等校執教，採用此書為教本凡十有餘年，本其經驗所得，深覺斯本取材簡要，理論方面闡發詳明，乃於近二年長貴州省立科學館公餘之暇，與余大猷先生共遂譯是書，以應國內各大學及專科學校之用，加惠士林，當非淺鮮！茲當譯本問世之時，略誌數語，以為之序。

三十年七月 顧毓琇

## 譯 序

定性分析化學一學程，爲理、工、農、醫等學院及一般實用專科學校學生所必修，惟目下定性分析之中文課本，尙未多觀，各學校教授此一學程者，仍多採用原版西書，每因文字隔閡，諸感不便！諾耶斯氏（Noyes）之定性分析化學一書（A Course of Instruction of the Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances），爲一有系統之無機物定性分析教程，分析方法內容，系統分明，手續完備，所列分析表格，簡括扼要，爲多數日用手冊中所轉載，尤以各手續後之附註，對分析進行時應注意之點及與各手續有關之原理，俱闡述周詳，輔助教學良多。又實驗問題一章，對全書分析理論與涉及之化學計算問題，亦收集廣備，足以啓發學者之思索，使對整個分析融會貫通。總之，經此書有系統之訓練再深切而研究之，全部之定性分析，瞭如指掌矣！

不佞教授本學程歷有年數，覺斯書之完善，時思將其譯成中文，每以人事粟六，未償素願。前年間就管理中英庚款董事會、中華教育文化基金董事會及貴州省政府合辦之貴州省立科學館職務，較適寫作環境，於館務之暇，毅然與余大猷先生進行遂譯此書，其間以兼理公務，或緩或譯，直至本年夏始蒞其事，茲不憚謬陋，付梓問世，列爲貴州省立科學館叢書第一種，非敢冀有所貢獻也，聊以副國人提倡多譯科學原著之旨云爾！本書初譯，錯誤在所不免，幸祈海內專家多所指正，則幸甚焉！

三十年七月 藍春池於貴州省立科學館

## 例 言

- 一、本書所有理化名詞，均遵照教育部公布之化學命名原則及物理學名詞而定；但極普通之名詞，如醋酸、草酸等，仍依慣用譯名；初見之譯名，則附註原文，以待將來改正。書末之索引譯文，可供全部參考。
- 二、本書度量衡，爲萬國權度通制。gram 譯爲克，miligram 譯爲毫克，centimeter 譯爲厘米，liter 譯爲升，cubic centimeter 應譯爲立方公分，但爲簡便起見，概仍如原書所載簡寫作 cc.。
- 三、本書溫度係指攝氏溫度。
- 四、書內多數分子式，一仍如原書僅書分子式，不譯出。
- 五、原書未分章節，譯者酌於目次及書內分別加標章節，以資醒目。
- 六、原書附註內涉及計算處，酌加譯者註，俾易於閱讀。
- 七、原書實驗之手續標有星號者，時間不足分配時，可略去之。
- 八、書中及索引中所註參考之頁數，改爲參考某實驗，某手續或某附錄。

## 原 序

本書主旨：在實驗方面，乃訓練學習定性分析化學學生之慎重操作及普通運用於定性分析中之精確方法；在理論方面，欲使學生明瞭每種所運用手續及所得結果之理由，而慣於應用化學平衡(chemical equilibrium)定律，尤其對於下列有關之原理：溶解(solubility)；游離(ionization)，錯鹽之形成，(complex-formation) 及物質在溶液中之氧化與還原。吾人相信能注意於上列兩方面，對於本科教學價值，良非淺鮮！

全書共分兩大主要部分：“指導程序”(The Course of Instruction) 與“系統分析”(The System of Analysis)。“系統分析”中將手續之敘述與討論解釋，二者明顯分開。手續(Procedure)力求簡要以一短節包括之；其後之附註，說明手續之運用理由，並在特別情形下，指出遇到困難時所必須注意之預防法，各種成分(Constituent)之化學作用及其存在，與夫反應內所包含理論原理之應用，皆提及之。

此“系統分析”為數年來研究之結果，本書各版均努力向完善目的逐漸改進。最後目的雖未完全達到，但業已研究得到簡要之方法，則能從任何大量(500 毫克)成分中檢出任何少量(1 毫克)成分之存在，此點殊為可貴。此種努力可以避免使用超度靈敏度反應(oversensitive color reaction)，焰色(flame coloration) 反應及熔珠(bead)試驗；此等方法俱不能估計出各種存在成分分量之近似值，而圓滿定性分析之程序，由慎重之操作，則能供給此種重要事實，並常可省去不必要而繁瑣之定量分析手續也。

作者在研究“系統分析”中，所以能有現在結果者，乃因與在 Massachusetts Institute of Technology 及 California Institute of Technology 諸同仁通力合作之功也。關於鋁組及鐵組之分析，其成效多採用 W. C. Bray 教授及 E. B. Spear 教授之有效分析法，至 W. C. Bray 教授之鹼土組分析法，以及 Graham Edgar 教授非火成物(non-igneous product) 中酸性成分(acidic constituent) 之檢驗法，與分析銅錫二組各元素所採用之多種改良分析手續，諸教授之功亦不淺。又蒙 Ernest H. Swift 先生協助與

指教，並作最後校訂整個分析系統，增加價值甚多。作者又承 Henry Fay, W. F. Hall, A. A. Blanchard, Edward Mueller, L. F. Hamilton, H. J. Lucase 諸教授及 Roger Williams 先生貢獻許多重要意見，其獲益亦復不尠！

“指導程序”分兩部分——一部分名爲“實驗”(Laboratory Experiment)，指示實驗室中之工作；另一部分名爲“實驗問題”(Questions on the Experiment) 包含各組問題以與教室中之練習相連繫。

“實驗”部分敘述實驗室之工作，始終與系統分析大綱維持一密切聯繫，據作者之經驗，深知許多教科書中體材之佈置，欲使學生於操作系統分析之前，分別明瞭各元素反應之特性，殆爲極不可能之事。其附加之各種化學反應知識，縱有其莫大價值，然欲由此大多數獨立而相連之試驗事實，使學生略增加少許印象則可，其對於本學科興趣之提起，殊覺爲難也。定性分析復可給予教授一部分無機化學時一有效之參考，主要者乃將無機化學中多種單獨事實連合成一整個者，並使學生瞭解其所經歷之若干知識，具有實際之用途也。惟此等有益之應用，僅指與分析方法直接有關方面而言。

“實驗問題”一般的並非完全與手續中之附註提示直接有關。其要旨乃幫助講師訓練學生對於普通原理進一步之了解，又可使其由一問題以推演其他問題亦得適當之解答，惟學生須縝密玩味手續中之附註及獨自運用深思方可。問題與手續之附註，學生殆已於無機化學書內習知之，如對於質量作用定律(mass-action law)及化學游離說(ionic theory)等是也。至於各問題之演習，講師應顧及時間及學生程度兩方情形而酌量利用之。

從教育觀點而言，欲使學習本課程效率甚高，必須引導學生在實驗室中作避免實驗草率及通常發生而不適宜之手續等趨勢。實驗工作完畢，必須多增教室之聚會，集 15—25 學生爲一小組；於進行每兩次實驗室工作之前，必舉行此項聚會一次，或在本學程初期時，每一次實驗室工作之前，舉行聚會一次。如時間許可，聚會時間可延長至三小時之久。實驗室與教室之練習，應有密切聯繫，以引導學生逐漸瞭解每組分析之詳盡計劃，包括下列四項步驟：(1) 每組分析實驗室工作開始前，學生須明瞭該組分析方法概要與其有關之主要化學反應，此可由研究該組分析總表而得，此表於教室中亦宜討論而背誦之。但不宜使學生於實驗前默背其詳細手續及其附註之內容。(2) 其次學生用已知液(known solution) (如“實驗”中所敘述者) 進行該組

全部實驗手續時，應參考其附註，尤須注意其與實驗有關者。(3)然後再極精細的研究其附註及其有關之原理，並書出其與實驗相關各問題之解答，或預備於教室中解答之(簡短課程則不能如是)，上述研討，於教室聚會時用筆試或口試問答行之，並由講師充分解釋及討論助成之。(4)充分討論之後，學生在實驗室中再復習分析一個或多個之未知液(unknown solution)如“實驗”中所指示者，——希望此種計劃之實現，須保持學生在實驗室中各人工作幾全一致，實驗工作進行較速者，使其於每組中多作未知液之分析，較慢者允許其略去不甚重要之試驗，或使其在規定時間以外另加工作。實驗室中之工作貴乎精細，能如是則可於未知液中估計各種成分之存在比例，且可檢出其少量之成分。至有效之詳細操作教導方法，尤其當班次較大時，講師應使學生在實驗室中稍有經驗之後，將分析銅組之全部分分析方法，在課堂上詳為闡述之。

作者之意，如學生無充分時間作全書中所有之試驗，則甯可選擇一部分精確分析方法之試驗，精細而透澈分析之，其訓練之所得，實較疏忽作整個分析為多也。“實驗”部分中凡實驗之前標有星號(\*)者，在簡短課程中均可省略之。



## 第九版原序

本版與以前各版主要不同之點，在於此版中有一廣備之索引，對所有之手續與附註，俱可依此得一精細之查考。根據用此書更進一步之經驗，本版中數處稍有更動。各種錯誤之處亦曾加以修改。

1936年1月序於 Pasadena, California.

# 目 次

第一編 緒論——指導程序 .....	1
第一章 實驗 .....	1
第一節 一般指導 .....	1
第二節 鹼性成分之檢查 .....	2
第三節 非火成物中酸性成分之檢查 .....	8
第四節 天然物與火成物中酸性成分之檢查 .....	10
第五節 檢查鹼性成分溶液之配製與未知物之完全分析法 (complete analysis) .....	11
第二章 實驗問題 .....	18
第一節 鹼性成分之檢查 .....	13
第二節 酸性成分之檢驗 .....	26
第三節 檢查鹼性成分與未知物之完全分析法溶液之配製 .....	31
第二編 系統分析 .....	33
第一章 檢查鹼性成分溶液之配製 .....	33
第一節 一般指導 .....	33
第二節 溶液之配製 .....	34
第二章 鹼性成分之檢查 .....	44
第一節 一般討論 .....	44
第二節 分組 .....	44
第三節 銀組之沉澱與分析 .....	45
第四節 銅組及錫組之沉澱與分開 .....	48
第五節 銅組之分析 .....	54
第六節 錫組之分析 .....	58
第七節 磷酸鹽之檢查 .....	62

第八節	鋁組及鐵組之沉澱與分開	62
第九節	鋁組之分析	67
第十節	鐵組之分析	69
第十一節	鹼土組之沉澱與分析	76
第十二節	鹼組之分析:(一般討論,簡略方法)	81
第十三節	鹼組之分析:(精確方法)	83
第十四節	鹼性成分之增補分析手續	86
第三章	酸性成分之檢查	90
第一節	一般討論	90
第二節	一般指導	91
第四章	非火成物之分析	92
第一節	溶液之配製與其處理之方法	92
第二節	酸性成分對於分組試劑之性狀	94
第三節	氟化物組之分析	96
第四節	硫酸鹽組之分析	103
第五節	碳酸鈉溶液中其他成分之檢查	105
第六節	原物質中碳酸鹽及硫化物之檢查	108
第五章	天然物及火成物之分析	110
第一節	硫酸鹽碳酸鹽硫化物及氟化物之檢查	110
第二節	氟化物氫化物及硼酸鹽之檢查	111
附錄		115
I	試劑配製表	115
II	試液配製表	118
III	必需之儀器表	121
IV	溶解度表	121
V	游離值表	123
VI	克分子還原電位表	124
VII	普通元素之原子量表	124
索引		125

## 系統分析簡表

I	檢查鹼性成分之溶液配製表.....	34
II	鹼性成分分組表.....	45
III	銀組分析表.....	45
IV	銅組及錫組之沉澱與分開表.....	48
V	銅組分析表.....	54
VI	錫組分析表.....	58
VII	鋁組及鐵組之沉澱與分開表.....	62
VIII	鋁組分析表.....	67
IX	鐵組分析表.....	69
X	鋅鈷及鎳分開表.....	73
XI	鹼土組分析表.....	76
XII	鹼組分析表:(簡略方法).....	81
XIII	鹼組分析表:(精確方法).....	84
XIV	鹼性成分增補分析手續表.....	87
XV	酸性成分組檢查表.....	94
XVI	氯化物組分族表.....	96
XVII	各種氯化物檢查表.....	99
XVIII	硫代氰酸鹽、碘化物、溴化物及氯化物檢查表.....	100
XIX	硫酸鹽、亞硫酸鹽、鉻酸鹽、鉍化物及草酸鹽檢查表.....	103
XX	硝酸鹽、亞硝酸鹽、硼酸鹽、砷酸鹽及亞砷酸鹽檢查表.....	105
XXI	天然物與火成物中之硫酸鹽、砷酸鹽、硫化物及鉍化物檢查表.....	110
XXII	天然物與火成物中之氯化物、鉍化物及硼酸鹽檢查表.....	111

# 定性分析化學

## 第一編 緒論——指導程序

### 第一章 實驗

#### 第一節 一般指導

初步工作——照所發給之儀器表（如附錄中所載者）以清檢櫃內之儀器，視其是否與表上所載者相符，並簽名於表上。

製一 750 cc. (毫升) 之洗瓶，將玻管慎重彎曲並截斷之，使其式適如實驗室中所陳列之模式。又同樣製一 250 cc. 之洗瓶（盛熱水及特別溶液沖洗之用）。

製一長約 10 厘米（4 吋）之滴管，引長玻管之一端使成相當大之一毛細管（capillary），他端則在火焰中用銼刀使其口稍為張開，套一橡皮乳頭（nipple）於張開之一端。決定該滴管 1 cc. 需要液體有若干滴數？將滴管之口擴大或縮小，使滴出之數恰為 33 或 34 滴，並在 1 cc. 體積處用銼刀銼一圓圈。

將一玻棒切成數段，以製成三根長約 15 厘米之攪拌棒，且在火焰中燒圓其兩端。

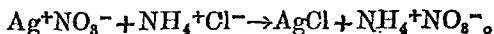
學習指導——未作下列各實驗前，研究與實驗有關及在每實驗前之表（或其他所示之參考材料）。當作實驗時或完成後，則研究實驗後面之註（note），實驗作完後，研究本章所包含之問題，此問題稱為“實驗問題”（Question on the Experiment）（本編第二章）。將此問題解答書寫或預備

在教室中研討，悉聽講師之指導。

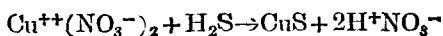
記錄冊 (Note-book) 指導——將各實驗之操作摘要記錄。惟所有發生之事實，須有簡括完善之記錄。寫出其方程式，以表示所有發生之化學變化，方程式中分子式下劃一線者，表示固體物質，其上標有「+」及「-」記號者，表示甚易游離 (ionization) 之溶解物質所成之游子 (ion)，至於不易游離之溶解物質，其分子式則無須此項記號。實驗 1 之記錄如下式：

實驗 1. 加  $\text{HNO}_3$ : 無變化發生。

加  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 白色凝乳狀沉澱。



通  $\text{H}_2\text{S}$ : 大量黑色叢毛狀沉澱。



.....

關於物質之溶解度 (solubility) 與游離度，參閱附錄中之表。

## 第二節 鹼性成分之檢查

實驗 1. 鹼性成分之分組 —— 研讀手續 11 前論列之一般討論及審閱該手續前之表 II. 用 10 cc. 量筒量  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{KNO}_3$  之試液 (test-solution) 各 5 cc. (參閱註 1.) 混合之而裝入一圓錐瓶中，加入 6 n. 之  $\text{HNO}_3$  (規定溶液, normal) 5 cc. 與 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 4 cc. 搖動該混合液一、二分鐘後過濾之。以蒸餾水 (參閱註 2.) 稀釋該濾液至 100 cc. 之容積，傾入一 200 cc. 之圓錐瓶內；塞以兩孔之橡皮塞，有一玻璃管經橡皮塞之一孔中通至於瓶底；經由洗氣瓶 (gas-wash-bottle) 通入適度之  $\text{H}_2\text{S}$  氣體，直至用手指或用一段玻璃棒封閉橡皮塞之開孔而氣體經過洗瓶不復有氣泡發生時為止。繼將混合液過濾之。加 10 cc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  與 3 cc. 6 n. 之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液於濾液中。搖動混合液再過濾之。蒸發濾液至 10 cc. 之容積又濾之。於冷溶液中加入 5cc.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑及 5 cc. 乙醇。

註：1. 供試驗用而含有各成分之溶液，此處稱為試液，其配備為每 cc. 中含此成分 10 毫克。(milligram) 故本實驗中之混合液，含有鹼性成分銀、銅、鋅鈣及鉀各 50 毫克。學生應養成一習慣，即試驗時使用一定量之成分並注意所得沉澱之多少。一完備之定性分析，不僅表明各成分之存在與否，且須估出其存在部分之各數量比例。

試液不可用代試劑，反之亦然。以兩者之濃度，在一般情形下，相差頗巨，且除非有特殊之規定，所有之鹽類試劑均用 1 規定溶液或飽溶液皆為 6 規定溶液。規定溶液之定義另於手續

11 註 4 中解釋之。

2. 蒸餾水在定性分析中時常應用，凡言水者，皆指蒸餾水而言。

實驗 2. 銀組之沉澱。關於當量 (equivalent)，濃度 (concentration) 及溶解度效應 (solubility-effect) 之原理。——研讀手續 11 (系統分析手續 11) 及其註。

配製約 20 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，並將配製情形記於記錄冊上。

恰傾入 10 cc.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  試液於試管中，用滴管加入 3 n.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  液液，每次加三滴，直到雖搖動溶液沉澱亦不溶解爲止。恰當持久性之沉澱首先形成之前，計算溶液中鉛及氯化物規定濃度之近似值，與相當之氯化鉛游子濃度乘積 (ion-concentration product) 之值 (假定其鹽類完全游離)，參閱手續 11 之註 6. 求此濃度乘積與其達到飽和值 (saturation-value) 時之乘積比率。使  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之混合物靜置三分鐘，注意其結果，並解釋之。再多加 2 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，又注意并解釋其結果。

盛 12 cc. 水於試管中，加入一滴  $\text{AgNO}_3$  試液及 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，在此兩溶液混合瞬息間 (沉澱分出之前)，計算銀游子之規定濃度，與溶液中氯化物游子之規定濃度，但假定此時各鹽類完全游離；並求出相當之氯化銀游子濃度乘積之值。又從附錄中溶解度表內氯化銀之溶解度，求此乘積之飽和值；並決定試驗銀之靈敏度極限，從而計算銀之最小毫克數。如銀存於溶液中，必能造成沉澱。

實驗 3. 銀組之分析 —— 研讀表 III. (手續 11 之前) 混合 20 cc.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  試液及  $\text{AgNO}_3$  與  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  二試液各 5 cc. 按照手續 11—13 以處理該混合液，參閱手續 12—13 之註。

\* 由  $\text{NH}_4\text{OH}$  所得之黑色殘渣，依據手續 14 處理之，參閱手續 14 之註。

\* 註：實驗或實驗之一部分前原有星號 (\*) 者，在簡短課程中由講師指示省略之。

實驗 4. 硫化氫之沉澱 —— 加 5 cc.  $\text{HNO}_3$ ，4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液及 80 cc. 水於 10 cc.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  試液中；按照手續 21 中第二與第三句之敘述以處理該混合液，參閱手續 21 之註 3—5。

註：加入  $\text{HNO}_3$  與  $\text{NH}_4\text{Cl}$  並稀釋該混合液至 100 cc.，此情形在實際分析時常爲使用。

實驗 5. 酸型硫化氫沉澱之效應 —— 用滴管分注三滴  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  之試液於三個試管中，加 1 cc.  $\text{HCl}$  於第一管中，第二管則加 3 cc.  $\text{HCl}$ ，第三管

中則加 9 cc. HCl, 然後於每種溶液中加入充分之水, 使成 20 cc., 和緩通入硫化氫約一分鐘, 以  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  代替  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  重複最後一試驗 (用 9 cc. HCl 者)。計算每試管中 HCl 之規定濃度, 紀錄並解釋其結果, 研讀手續 21 之註 6。

\*實驗 6. 以硫化氫使砷沉澱——於 10 cc.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  試液中加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$ , 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液及 80 cc. 水按照手續 11 整個之方法以處理該混合液, 惟最後之過濾可略去。參閱手續 21 之註 7 與 8。

實驗 7. 氧化物對硫化氫之效應——加 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 5 cc.  $\text{HNO}_3$  及 70 cc. 水於 20 cc.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  試液中, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  直到溶液飽和為止。以 20 cc.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  試液 (並非  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  試劑) 代替  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 重複此試驗。研讀手續 21 之註 9 與 10。

實驗 8. 銅組之分析——參閱表 V (手續 31 之前), 混合  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  試液各 10 cc. 加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$ , 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液及 50 cc. 水, 以手續 21 第一段處理此混合液, 用手續 31—37 處理所得之沉澱, 參閱手續 31—37 之註。

實驗 9. 銅組未知液之分析——向講師領得一包含銅組元素之未知液 (未知液 A), 分析此未知液 10 cc. 而求其所含之各元素, 先加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$  及 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 用手續 21 第一段處理此混合液。所得之沉澱則按照手續 31—37 處理之。估計所得之分量, 紀錄並報告其結果, 其式照下述之指導。

分析未知液之指導——由確定試驗 (Confirmatory test) 或由其前之手續中所得之沉澱, 試依沉澱之多少, 估計某一成分之毫克數。為估計比較精確計, 除非沉澱顯然甚多外, 須以已知分量之試液作同樣之最後手續, 以資比較。如沉澱頗少時, 用 0.5 cc. 之試液 (用滴管量之)。如沉澱相當多時, 則可用 5 cc. (用 10 cc. 量筒量之)。如沉澱分量為中等數量時, 則用 0.5 cc. 及 5 cc. 分別試驗之。(注意: 15 滴中等大小之水滴合 0.5 cc. 試驗之試液 0.5 cc. 包含 5 毫克之成分)。分析未知液, 須在記錄冊上劃分三欄, 每欄之上分別標名為操作 (Operation) 觀察 (Observation) 及結論 (Conclusion)。於操作及觀察二欄中, 作未知液分析時及作已知液試驗時均須摘要填寫。於結論欄中填入每次觀察之結果, 註明未知液可能存在的各成分之存在與否; 並估計 10 cc. 溶液中存在之毫克數。所包含之化學方程式, 則不須寫出。



完全紀錄於記錄冊後，照下列附註所示之樣式，臚正其分析之結果二份交與講師，報告時不僅說明成分之性狀，且須書明於 10 cc. 溶液中所存在分量之近似值，若其量少於 5 毫克時，則書一「少」字；如有 5 至 50 毫克時，則書一「中」字，若多於 50 毫克時，則書一「多」字（注意：分析非金屬固體時，常取 1 克之分量，則 5 毫克之分量等於該成分 0.5% 之存在。50 毫克等於 5% 之存在）。講師將報告之一份退還時，須在其上指出未知液中各種成分實際上所包含之分量。

分析未知液所得結果正確與否，乃判斷學生成績等級之重要因子。如未知液中包含二、三毫克少量成分時，必須依照手續之所示，小心操作及運用機敏，方可得到良好結果。

註：下列所示之卡片僅適用以作分析未知液時之報告，期以後分析未知固體物質時，亦可應用；下列每半個卡片之橫行地位可寫八個至十個成分之報告。

姓名..... 日期.....  
未知液號數..... 等級.....

成 分	求得分量	存在分量	成 分	求得分量	存在分量

實驗 10. 錫組元素對於硫化氫及硫化鈉之性狀 —— 研讀表 IV (手續 21 之前)。於四試管中各盛以 5 cc. 之水，由滴管分別加入 6 滴  $\text{HgCl}_2$ ， $\text{AsCl}_3$ ， $\text{SbCl}_3$ ，及  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  之試液，各通入  $\text{H}_2\text{S}$  半分鐘，然後用量筒加入 2 cc.  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑，最後於每試管中和緩加入 3 cc.  $\text{HCl}$ ，搖動其混合液，所得之沉澱，與用 5 cc. 水，2 cc.  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑及 3 cc.  $\text{HCl}$  混合搖動所得之沉澱比較之，參閱手續 22 之註 2 與 3 及手續 23 之註 3—5。

註：學者在一實際分析中，則可由  $\text{HCl}$  沉澱之呈現，以判斷錫組是否有相當分量之存在。

注意：在此實驗中用 6 滴之試液適相當於 2 毫克之成分。

實驗 11. 由銅組中分出錫組 —— 參閱表 IV. 混合  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{HgCl}_2$ ， $\text{AsCl}_3$ ， $\text{SbCl}_3$  及  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  之試液各 5 cc. 加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$ ，4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液及充分之水使成爲 100 cc. 之體積。按照手續 21 第一段處該理

混合液，並用吸引瓶(suction)助其過濾(參閱手續 23 之註 2)。依手續 22，用 10 cc.  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑以處理其沉澱。棄去  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  之殘渣，硫化物溶液則用手續 23 處理之。立刻處理手續 23 中(如實驗 12 中所敘述者)所得之  $\text{HCl}$  沉澱。參閱手續 22 之註 4—6 及手續 23 之註 6—7。

**實驗 12. 錫組之分析**——研讀表 VI (手續 41 之前) 由實驗 11 所得錫組硫化物之  $\text{HCl}$  沉澱，按照手續 41—47 處理之，並參閱其手續之註。

**實驗 13. 銅與錫組未知液之分析**——取得一含錫組元素之未知液(未知液 B)及另一含銅及錫組元素之未知液(未知液 C)。用各該未知液 10 cc. 以作分析。爲使  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱保持有一定酸性濃度，首先一滴滴加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  恰以中和此溶液，直至不變藍色試紙成紅色爲止，然後加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$  及充分之水使其體積成爲 100 cc. 按照手續 21—23 處理該混合液，如分析未知液 B，再用手續 41—47 處理之。如爲未知液 C，則再用手續 31—37 與 41—47 處理之。

**實驗 14. 磷酸鹽之檢查**——以存於  $\text{HNO}_3$  中之  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  試液 1 cc. 傾入於 2 cc.  $\text{HNO}_3$  及 2 cc.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  試劑之混合液內，熱該混合液至  $60-70^\circ(\text{C. 攝氏})$ ，參閱手續 50 及其註。

**實驗 15. 鋁組與鐵組之沉澱及組沉澱之溶液**——按照手續 51 及 52 之第一段，惟省去該段末後之過濾與蒸發手續，以處理  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  試液各 10 cc. 之混合液。參閱表 VII (手續 51 之前) 並參閱手續 51 註 1 及手續 52 註 1—2。

**實驗 16. 鋁組與鐵組元素對於氫氧化鉍及硫化鉍之性狀**——分裝  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  之試液各 5 cc. 於試管中，各加 1 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液及 8—10 滴  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，而注意其結果。再加 2—3 cc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。最後加 1—2 cc. 6 n. 之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液於各管中。濾去  $\text{NiS}$  沉澱，並煮沸濾液二、三分鐘。將所有試驗之結果記錄於一表上，以表所觀察之效果及每元素當加入每種試劑時則成爲何種化合物。研究其結果，參閱表 VII 及參閱手續 51 之註 2—5 及 8—10。

**實驗 17. 鋁組與鐵組元素對於氫氧化鈉及過氧化鈉之性狀**——分裝實驗 16 中之試液各 5 cc. 於試管中，各加入 8—10 滴 6 n. 之  $\text{NaOH}$  溶液，注意其結果。再多加入 2—3 cc. 之  $\text{NaOH}$ ，復注意其結果。最後用乾量筒

(不可用紙)量取  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (過氧化鈉) 之粉末 0.2—0.3 cc. 加入於每個混合液中。熱之使沸,仿實驗 16 之方法,記錄所有之結果於一表上。研究其結果,參閱表 VII 及參閱手續 52 之註 3—7。

實驗 18. 鋁組之分析——研讀表 VIII (手續 53 之前)。按照手續 52 之第二段及手續 53—57 處理  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  之試液各 10 cc. 之混合液。參閱手續 53—57 之註。

實驗 19. 鐵組之分析——銻與鐵之分開——研讀表 IX (手續 61 之前)。此時祇以無磷酸鹽之存在為限。以手續 52 之第二段處理  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 及  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  之試液各 10 cc. 與 2 cc.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  之混合液;其所得之沉澱,用手續 61, 62 及 63 處理之。處理包含銻、鈷及鎳之濾液,則照實驗 20 中所述者。參閱手續 61, 62 及 63 之各註。

\*實驗 20. 鐵組之分析:銻、鈷及鎳之分開——研讀表 X (手續 66 之前)。由實驗 19 中所得之濾液,用手續 65—68 處理之。參閱手續 65—68 之註。

註:簡短課程中,此實驗可略去,因從此分析線(非銻)之未知液時,可以包括之,此可通入  $\text{H}_2\text{S}$  於  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱(手續 63)之濾液中以檢查之,其檢查之法,如手續 65 首一句所敘述者;又銻僅於分析鋁組時檢驗之可也。

實驗 21. 鋁組與鐵組元素未知液之分析——向講師取得供此實驗之未知液(未知液 D),用手續 51—57, 61—63 及 65—68 處理該未知液 10 cc. 首先須以 90 cc. 水稀釋之。

\*實驗 22. 有磷酸鹽存在時以氫氧化鈹沉下鹼土組之元素——以水 10 cc. 與 0.2 cc.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  粉末共熱之。加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$ , 該混合液煮沸一分鐘。於溶液中加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  搖動之,直至能嗅到氨氣時為止,濾之,加 1 cc.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑於濾液中,重複此實驗,用 0.2 cc.  $\text{CaCO}_3$  粉末以代替  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。在記錄冊上試解釋鈣在某種情形下可被  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉下,而在他種情形則不然!參閱手續 51 之註 6—7 及手續 52 之註 8。

\*實驗 23. 有磷酸鹽存在時之鐵組改正(modification)分析法用以檢驗鹼土元素——混合試液  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  及存於  $\text{HNO}_3$  內之  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  各 10 cc. 按照手續 64 之最後一段與手續 65 處理此混合液,由手續 65 所得之濾液加入 2—3 cc.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑。參閱手續 64 之註。

\*實驗 24. 有磷酸鹽存在時鋁組與鐵組元素未知液之分析——向講師

取得供此實驗之未知液(未知液 E)，用手續 51—57 及手續 61—68 處理該未知液 10 cc.。

實驗 25. 鹼土組之沉澱——於 2 cc.  $Mg(NO_3)_2$  試液中，加入 8 cc. 水及 2 cc.  $(NH_4)_2CO_3$  試劑，搖動該混合液約一分鐘；然後加入 5 cc.  $(NH_4)_2CO_3$  試劑及 5 cc. 95% 之乙醇，再搖動一分鐘。重復此實驗，用  $(CaNO_3)_2$  試液以代替  $Mg(NO_3)_2$ ，在加入第二部分  $(NH_4)_2CO_3$  試劑前，濾去任何沉澱。參閱手續 71 及其註。

實驗 26. 鹼土組之分析——研讀表 XI (手續 71 之前) 混合  $BaCl_2$ ， $Sr(NO_3)_2$ ， $Ca(NO_3)_2$  及  $Mg(NO_3)_2$  試液各 3 cc. 於 100 cc. 之燒瓶中，先用手續 71 之第二段處理該溶液，繼用手續 72—79。參閱手續 72—79 之註。

實驗 27. 鹼組簡略分析法(shorter less exact method)——參閱一般討論及研讀表 XII (手續 81 之前)。取  $KNO_3$  及  $NaNO_3$  之試液各 10 cc. 與 4 cc. 3 n. 之  $NH_4Cl$  溶液及 5 cc.  $(NH_4)_2CO_3$  試劑相混合，用手續 81—83 處理此混合液，參閱手續 81—83 之註。

\*實驗 28. 鹼組之精確分析法(exact method)——研讀表 XIII (手續 85 之前)。照實驗 27 配製一同樣混合液，加入 1 cc.  $Na_2SO_4$  試液，用手續 85—89 處理之。參閱手續 85—89 之註。

實驗 29. 鹼土組與鹼組元素未知液之分析——向講師取得供此實驗之未知液(未知液 F)，用手續 71—79 及 81—83，\* 或用手續 71—79 及手續 85—89 分析該未知液 10 cc.。

\*實驗 30. 鉍之檢查——以手續 91 處理 0.2 克  $NH_4Cl$ 。參閱手續 91 之註。

\*實驗 31. 決定兩種價數之元素之氧化狀態——參閱一般討論及表 XIV (手續 91 之前)。如手續 92 首兩段之所述，處理 0.2 克  $Fe_3O_4$  (四氧化三鐵，Fer-ro-ferric oxide)之細末。參閱手續 92 之註。

實驗 32. 所有鹼性成分未知液之分析——向講師取得供此實驗之二未知液(未知液 G 與 H)各用 10 cc.，依手續 11—92 分析之。在未用  $H_2S$  沉澱之前，以  $NH_4OH$  恰中和此溶液，然後加入 5 cc.  $HCl$ 。

### 第三節 非火成物中酸性成分之檢查

實驗 33. 檢查酸性成分溶液之配製——參閱檢驗酸性成分之一般討

論(手續 100)之前。取 1 克包含 30%  $\text{BiOCl}$ , 30%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 30%  $\text{NaNO}_3$  及 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  之固體混合試物, 按照手續 101 之第一段處理之, 但僅用 10 cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液並稀釋濾液僅至 12 cc., 保留濾液於實驗 34, 36 及 37 中用之。參閱手續 101 之註。

實驗 34. 氯化物組之檢查——研讀表 XV (手續 102 之前) 之第一欄, 取由實驗 33 所配製之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液一部份, 用手續 102 處理之。參閱手續 102 之註 1。

實驗 35. 酸性成分對於硝酸銀之性狀——取  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  及  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  之試液各 2 cc. 分別加入幾滴  $\text{AgNO}_3$  溶液, 再加入 1 cc.  $\text{HNO}_3$ 。參閱手續 102 之註 2—4。

實驗 36. 硫酸鹽組之檢查——研讀表 XV 之第二欄, 用手續 103 處理實驗 33 中所配製之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液一部份。參閱手續 103 之註。

實驗 37. 氧化與還原成分之檢查——研讀表 XV 之最後兩欄, 用手續 104 及 105 處理由實驗 33 所配製之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 參閱在各該手續中之註。

實驗 38. 以分組試劑證驗所含成分——向講師取得兩種未知液 (未知液 I 及 J), 每未知液中均僅含一種酸性成分, 取此溶液各 5 cc. 加入 5 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 用手續 102—105 處理此混合液一部份, 由其試驗之結果並考察沉澱之顏色, 則可依據其單獨成分存於各種溶液中之性質, 而推斷其存在之可能性。

實驗 39. 氯化物組之分析——研讀表 XVI (手續 106 之前) 混合  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KSCN}$  及  $\text{NaClO}_3$  之試液各 2 cc., 加入 5 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  液溶, 用手續 106, 107 及手續 108 之第一段以處理該混合液; 保留  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{AgNO}_3$  之沉澱以供實驗 40 及 41 之用。參閱手續 106 及 107 之註與手續 108 之註 1—2。

\*實驗 40. 各種氯化物之檢查——研讀表 XVII (手續 109 之前) 用手續 109 之首三段處理, 由實驗 39 中所得之  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  沉澱。參閱手續 109 之註。

實驗 41. 硫代鉍酸鹽與各種鹵化物之檢查——研究表 XVIII (手續 110 之前) 以手續 110 處理由實驗 39 所得之  $\text{AgNO}_3$  沉澱。參閱手續 110 之註。

\*實驗 42. 次氯酸鹽與氯酸鹽之檢查——用手續 108 之第二段處理 0.5 克漂白粉。參閱手續 108 之註 3 及 4。

實驗 43. 氫化物組成成分未知液之分析——向講師取得供此實驗之未知液(未知液 K)取此液 5 cc. 加入 1 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 用手續 106, 107 及手續 108 之第一段處理該混合液,  $\text{AgNO}_3$  之沉澱則用手續 110 處理之。\*  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  之沉澱則用手續 109 處理之。

實驗 44. 硫酸組之分析——研讀表 XIX (手續 111 之前) 混合  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  及  $\text{NaF}$  之試液各 2 cc. 加入 5 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 用手續 111—112 處理該混合液。參閱手續 111—112 之註。

實驗 45. 硝酸鹽或亞硝酸鹽之檢查——研讀表 XX (手續 113 之前) 之首二欄。加 1 cc.  $\text{NaNO}_2$  之試液於 2 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 用手續 113 處理該混合液。參閱手續 113 之註。

實驗 46. 亞硝酸鹽之檢查——加 3 滴  $\text{NaNO}_2$  之試液於 1 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 用手續 114 處理此混合液。參閱手續 114 之註。

實驗 47. 硼酸鹽之檢查——參考表 XX 之第三欄。各分別蒸乾 5 滴及 2 cc.  $\text{NaBO}_2$  之試液於有柄蒸發皿 (casserole) 中, 於每殘渣中加入 3 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。用手續 115 處理該混合液及 3 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  而未加有  $\text{NaBO}_2$  之溶液。參閱手續 115 之註。

\*實驗 48. 砷酸鹽與亞砷酸鹽之檢查——研讀表 XX 之最後一欄, 用手續 116 處理 2 cc.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  試液, 2 cc.  $\text{NaAsO}_2$  試液及 4 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之混合液。參閱手續 116 之註。

實驗 49. 碳酸鈉溶液中酸性成分未知液之分析——向講師取得供此實驗之未知液(未知液 L)取此液 10 cc. 加入 20 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 用手續 102—116 處理該混合液之一部分。

#### 第四節 天然物與火成物中酸性成分之檢查

實驗 50. 硫酸鹽, 碳酸鹽, 硫化物及氰化物之檢查——研讀表 XXI (手續 121 之前)。用手續 121 中第一、第二及第四段之指導以處理 0.5 克包含 60% 石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 20% 大理石 ( $\text{CaCO}_3$ ), 10% 黃鐵礦 (pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) 及 10% KCN 之混合物, 參閱手續 117 及 121 之註。

實驗 51. 氫化物, 氟化物及硼酸鹽之檢查——研讀表 XXII (手續

122 之前)。用手續 122 以處理 1 克包含 5% 食鹽( $\text{NaCl}$ )，5% 螢石(fluorite) ( $\text{CaF}_2$ )，5% 硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )及 85% 細砂之混合物，惟省去氟化物之確定試驗與硼酸鹽之標準顏色之比較。參閱手續 122 之註。

### 第五節 檢查鹼性成分溶液之配製與未知物之完全分析法(Complete analysis)

實驗 52. 由閉管試驗法 (closed-tube test) 指示某種成分之存在——用手續 1 第一段分別處理下列各物質： $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$  及  $\text{FeS}_2$ 。參閱手續 1 之註，並書出其化學方程式( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  除外)以表示各有關之反應。

完全分析法之一般指導——記錄所得之結果於記錄冊上，並按照“分析未知液之指導”(實驗 10 之前)之方式而作報告。若分析固體物質時，不僅報告其所得之成分及估計 1 克物質中所包含之分量，並須說明其物質之主要組成約為何種化合物，抑或為何數種化合物所組合，寫報告二份於卡片上，交與講師，其式如未知液分析之指導中所述者。

分析固體物質時，其量必須在不甚精確之天平上稱之(在 0.1 克之內)，不可猜度或憑其體積之大小估計之。

作分析時，如遇連續所得各之沉澱及濾液，縱屬暫時放置一旁，亦應分別予以標明，以免錯亂。標記最適宜之方法，乃在標籤上簡寫其次步須待試驗之手續號數；如  $\text{H}_2\text{S}$  之沉澱則標明手續 22，其所得之濾液則標明手續 51。任何元素之最後試驗亦須標明之，如 Pb 之試驗，Al 之試驗等是也。

實驗 53. 分析能溶於水或稀酸中之非金屬物質——向講師取得如此類之兩種非火成物質(未知物 1 與 2)，各依手續 1 處理之。參閱手續 2 之註；並研讀附錄中所載關於溶度之一般說明。

實驗 54. 分析能溶於濃酸中之非金屬物質——研讀表 I (手續 2 之前)之上部，向講師取得兩種非火成物與兩種天然物，或僅能溶於濃酸中之火成物(未知物 3, 4, 5 及 6)，各依手續 1 處理之。設至手續 3 之末段尚有不溶之任何殘渣，在此實際分析時可放棄之。參閱手續 3 之註。

實驗 55. 合金之分析——向講師取得兩種合金(未知物 7 與 8)。各依手續 4 處理每種試樣。次用手續 21—78 處理之，參閱手續 4 之註。

\*實驗 56. 分析不能完全溶於硝酸及鹽酸中之天然物或火成物——研

讀表 I (手續 2 之前) 之後部。向講師取得如此類之兩種物質 (未知物 9 與 10)。用手續 2, 3, 5 與 6 處理各該物質 1 克, 次用手續 11—89 處理之。用手續 121 至 122 處理每種新鮮試樣。參閱手續 5 及 6 之註。

向講師領得另一如此類之物質 (未知物 11), 取 1 克用手續 2 及 3 處理之。由手續 3 所得之溶液則用手續 21—89 處理之。其不溶於手續 3 中之殘渣則如手續 7 所指示之法處理之。新鮮之試樣則用手續 121 及 122 處理之。參閱手續 7 及 123 之註。

\*實驗 57. 分析包含有機物之非火成物 —— 向講師取得如此類之未知物 (未知物 12) 依手續 1 處理此試樣之一。另一則依手續 8 所指示處理之。其三則用手續 10) 所示之法處理之。參閱手續 8 之註。

\*實驗 58. 溶液之分析 —— 向講師取得一商製品 (trade preparation) 之水溶液 (未知物 13), 如手續 9 所示處理之。參閱手續 9 之註。



## 第二章 實驗問題

## 第一節 鹼性成分之檢查

實驗 1. 鹼性成分之分組

(1) 在實際分析, 當沉澱銀組時, 能否以  $\text{NaCl}$  及  $\text{HCl}$  代替  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? 因何可能? 因何不可能?

(2) 設若不加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 在以後各實驗中銀將發生何種現象?

(3) 五種鹼性成分混合液中, 為何銀係惟一成分為  $\text{NH}_4\text{Cl}$  所沉澱者?

(4) 設若未用充分之  $\text{H}_2\text{S}$  氣將所有之銅沉澱時, 隨後加入之  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  對銅將有何種作用?

(5) 當  $\text{NH}_4\text{OH}$  加入於由  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱所得之濾液中, 其第一反應為何?

(6) 設若  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  直接加入由  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱所得之濾液中, 而不先加  $\text{NH}_4\text{OH}$  之溶液, 對於  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  將發生如何現象?

(7) 當蒸發由  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉澱所得之濾液時,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  發生若何變化?

(8) 設若所有之鹼性成分均存於用作實驗之原來混合液中, 何種將為 (a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (b)  $\text{H}_2\text{S}$ , (c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , (d)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  所沉澱? (e) 又何種將與鉀同時遺留於  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  沉澱之濾液中?

實驗 2. 銀組之沉澱 關於當量濃度及溶解度效應之原理

(1) 如云某一定量之硝酸鉛與其他一定量氯化鉍相等, 其意義為何?

(2) 若欲製備一公升 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 需要若干克之  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? 並應加入若干 cc. 之水? (解答此項問題及其他類似問題所需之原子量值, 可閱附錄中之表。)

(3) 若欲製備一公升 6 n. 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  需用若干 cc. 95% 之硫酸(比重 1.84) 及應加入若干 cc. 之水?

(4) 如欲沉澱 500 毫克之銀, 約需要若干 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液? (首先計算適當於 500 毫克之  $\text{Ag}$  之當量數) (因分析鹼性成分之物質, 通常所取未知物質之分量為一克, 若有 500 毫克之元素在任何未知物質中, 其存在之量已為甚大。)

(5) 在普通情況之下，以 1 n. 之試劑與 500 毫克之元素相作用；如此種元素為 100, 50, 20 之當量時，各需用此試劑若干 cc.？(此原理在本分析系統中應時常應用，先計算在理論上所需要若干體積之任何試劑，始可將存在於溶液中元素之最大分量沉下，利用此原理，即可迅速計算之。)

(6) 試估計應需要若干體積 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，方足以沉澱 500 毫克之鈣。又在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中，如含有 500 毫克之鐵，試計算需用若干體積 6 n. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$  液以沉澱之。

(7) 試以可溶性乘積 (Solubility product) 之原理，解釋為何  $\text{PbCl}_2$  在含  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之溶液比在純水中溶解為少？(解答此問題，可參閱手續 11 註中之詳盡解釋，其概略如下：“在任何以  $\text{PbCl}_2$  飽和之稀溶液中， $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2 =$  飽和值 (Saturation value)， $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入此溶液中，因其游離為  $\text{NH}_4^+$  游離及  $\text{Cl}^-$  游離，故  $\text{Cl}^-$  游離之值增加，則  $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2$  之飽和值亦增大，則  $\text{PbCl}_2$  不得不沉澱而出。”)(所有其他類似之問題，如一物質對於其他另一物質之溶解度發生影響時，可依上列之方法解答之，惟必須考慮加入之物質對於使此溶液飽和之鹽質各游離所受之影響，並敘述其受影響之理由。)

(8) 依據可溶性乘積之原理， $\text{PbCl}_2$  在  $20^\circ$  水中之溶解度為 0.070 n.，氯化物游離在 0.40 n. 溶液中，其溶解度當為何？假設  $\text{PbCl}_2$  係完全游離為  $\text{Pb}^{++}$  及  $2\text{Cl}^-$ 。(其值與 0.63 n.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中氯化物游離濃度相近似。)

(9) 從問題 8 所得之結果，試計算應有若干毫克之鉛在  $20^\circ$  之 15 cc. 水中，庶幾加入 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液可使  $\text{PbCl}_2$  全行沉澱。(因有生成過飽和溶液之趨向，在沉澱發生之前實際上已有大量之鉛出現。)

(10) 試計算於 15 cc. 水中應需要若干毫克之亞汞 (Mercurous Mercury)，則當加入 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液而產生沉澱。惟注意  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  之溶解度為 0.000002 n.，而其分子游離為一  $\text{Hg}^{++}$  游離及二  $\text{Cl}^-$  游離。

### 實驗 3. 銀組之分析

(1) 為何在沉澱銀組元素時，須加入相當過量之  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ？(所謂加入過量之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，其過量之界說即在理論上超過所需當量以發生反應者。)

(2) 為何因過量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之存在，將增加銀組氯化物之溶解度，此種事實顯係違反可溶性乘積之原理，試解釋之。(凡試劑大量過量與少許過量，其

影響溶解度甚大，此種現象常在分析化學過程中遇到，其原因普通皆如此處所述，由同樣之影響所發生。）

(3) 設若硝酸鹽溶液之體積超過 15 cc. 時，將  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液加入後；試問有何種現象發生之可能？

(4) 為何銀組元素氯化物之沉澱，用稀酸沖洗比用水沖洗為佳？又用稀  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液沖洗之，能得同樣滿意之結果否？

(5) 在  $100^\circ$  時  $\text{AgCl}$  之溶解度為每公升 0.022 克，如用 100 cc. 之沸水從氯化物之沉澱中抽取鉛，問有若干毫克之銀消失？

(6) 用熱水抽取所得濾液中之溶解物，除用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  以試鉛外，尚有其他之試劑可應用否？(參閱附錄中所載之溶解度表) 用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  以試驗鉛，就其靈敏度及其特性言之，能勝過其他每一試劑之優點何在？

(7) 試用可溶性乘積原理，以解釋為何錯鹽(Complex Salt)如  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{Cl}^-$  之形成，而使  $\text{AgCl}$  溶解於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中比其溶於水中較為多量？(解答此問題可參考實驗 2 問題 7 中之註。)

(8)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  錯陰向游子與其所含成分間之平衡狀態，試用質量作用公式闡述之。又以此公式所表示及可溶性乘積之原理，而說明為何  $\text{HNO}_3$  之加入於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中反使  $\text{AgCl}$  沉下？

#### 實驗 4 及 5. 硫化氫之沉澱

(1) 在沉澱鉍時將溶液用水沖淡之而鉍分出，何種游子濃度乘積，應注意及之？此濃度乘積之值，應具若何真確性，鉍始能沉澱而出？試解釋為何硝酸之濃度減低時，存留於溶液中鉍之分量亦減少？

(2) 當用  $\text{H}_2\text{S}$  致成沉澱時，為何先加入 5 cc. 之  $\text{HNO}_3$ ，然後將溶液之體積稀釋至 100 cc.？試說明其理由。如用較少量之酸則可避免銅組及錫組各元素不致沉澱之危險，為何不少用之？

(3) 將  $\text{H}_2\text{S}$  氣體通入  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  之溶液中，此種手續須至若何階段，則當震搖此溶液後，立可嗅得  $\text{H}_2\text{S}$  之氣味？

(4) 試書出化學方程式，以表示當  $\text{H}_2\text{S}$  氣溶解於溶液中，則銅游子沈澱而出。<sup>6)</sup> 又用質量作用公式，表明未沉澱之銅游子濃度與  $\text{H}_2\text{S}$  濃度及  $\text{H}^+$  游子之濃度之關係。(注意：任何二價金屬游子皆然。)

(5)  $\text{H}_2\text{S}$  之濃度，即每單位容積水中所能溶解  $\text{H}_2\text{S}$  之分量，隨分壓力 (partial pressure) 而變更，試問由何種原理決定之？在一夫氣壓之下，一容

積之  $H_2S$  與四容積之空氣所成之混合物，試問其分壓力如何？

(6) 通  $H_2S$  入於開蓋之燒杯中，及通入於緊閉之瓶中以得沉澱，前一溶液中所含元素之量必須較多，試言其故？

(7) 試舉兩種理由，說明用  $H_2S$  氣通入溶液內使之飽和而得沉澱，為何元素存於溶液中在  $80^\circ$  時比在  $20^\circ$  時應為多？

(8) 新被沉澱之  $ZnS$ ，在水中之溶解度（以每公升若干當量計）比之  $CdS$  約大一千倍，試依據手續 21 註 6 所討論之原理，以計算鎘與鋅二溶液中  $H^+$  游子濃度之比例；當此二溶液中各元素有一定數量時（例如每公升中有 0.0001 當量之值），使該二元素均適被沉澱而出。

(9) 理想氣體 (perfect gas) 之壓力與容積之關係可用  $pV/T = 82N$  之方程式表之，壓力  $P$  為大氣壓力，體積  $V$  為 cc.，溫度  $T$  為攝氏之絕對溫度，又氣體之量  $N$  為克分子量 (Gram Molecular Weight)，試計算在  $25^\circ$  時若欲沉澱 500 毫克之銅應需要若干 cc.  $H_2S$ ？

#### 實驗 6. 以硫化氫使砷沉澱

(1) 當鹽酸加入含砷之溶液內又蒸發之使乾， $HNO_3$  即被消滅，試問由何種化學反應而來？又當  $HNO_3$  加入氯化物內，能否用同樣方法由蒸發而消滅  $HCl$ ？

(2) 設若  $HNO_3$  非如上列方法消滅之，當  $H_2S$  氣通入強烈酸性熱溶液中，將有何現象發生？

(3) 砷在  $H_3AsO_4$  中，僅極緩由冷弱酸溶液中沉澱而出，若將  $HCl$  之濃度增高可促進其沉澱，此種情形顯與其他元素不同；試依游離關係方面之差別而說明此種事實。

(4) 當  $H_2S$  通入  $H_3AsO_4$  之稀  $HCl$  溶液中，試書出所發生之有系統反應方程式。

#### 實驗 7. 氧化物對硫化氫之效應

(1) 除高價鐵鹽類外，尚有其他物質可以在溶液中將  $H_2S$  內之硫分解而出否？

(2) 試將上述之每一物質與  $H_2S$  之反應用方程式表出之，照手續 21 註 10 所述之方法，而平衡此項方程式。

(3) 用濃度頗大及熱之  $HNO_3$  將  $H_2S$  在一種情況下氧化為硫，又另一情況下氧化為硫酸，而  $HNO_3$  本身則還原為  $NO$ 。試書方程式以表之。

## 實驗 8. 銅組之分析

(1) 試作一表，在表中第一行中簡示分析含鉛與鉍之溶液各化學手續 (Operation) (見手續 21 與手續 31—35)。第二行列鉛之性狀 (Behavior)。第三行列鉍之性狀。此處及此後各問題中所謂“性狀”一詞，有兩種意義，即觀察所得之效應 (effect) 與所產生之化合物。今就鉛由第一、二兩手續及其所得之結果舉例如下：

手 續	鉛 之 性 狀
用 $H_2S$ 氣飽和之。	黑色之沉澱，即 $PbS$ 。
與 3 n. 之 $HNO_3$ 煮沸之。	沉澱溶解，形成無色之 $Pb^{++}(NO_3^-)_2$ 溶液。

(2) 試作一類似之表以表示分析銅與鎘之溶液各化學手續 (見手續 21, 31, 32, 34, 36 及 37)，並指出各該元素之性狀。

(3)  $CuS$  僅能微量溶解於熱之稀  $HCl$  中，惟在同樣濃度之熱稀硝酸中，則溶解極易，試以可溶性乘積之原理解釋之。

(4) 試書出方程式，以表示  $CuS$  在 3 n. 之  $HNO_3$  中被溶解。

(5) 為何黑色殘渣不能為硝酸所溶解？試言其故。

(6) 為何鹽類加硫酸蒸發之，可變為硫酸鹽？若硫酸鹽亦加多量  $HNO_3$  蒸發之，可否亦能變為硝酸鹽？

(7) 試以可溶性乘積原理解釋因何  $PbSO_4$  溶解於稀  $HNO_3$  中，比溶解於水中之量為多？( $H_2SO_4$  在稀溶液中幾可完全離解為  $H^+$  與  $HSO_4^-$ ，但  $HSO_4^-$  游子僅有一部分游離為  $H^+$  及  $SO_4^{=}$ 。)

(8) 鹽酸對於  $PbSO_4$  溶解度之效應與硝酸比較之如何？又  $KNO_3$  之效應如何？試述其理由。(在稀溶液中之  $K_2SO_4$  與其他二價之鹽類相似，幾可完全離解為  $K^+$  及  $SO_4^{=}$  之單純游子，但不似  $H_2SO_4$ ，故僅有小部分成形成中間游子 (intermediate ion)，如  $KSO_4^-$  是也。)

(9)  $PbAc_2$  係一游離微小之物質，為何能將  $PbSO_4$  溶解於  $NH_4Ac$  溶液中比在水中為快，試以可溶性乘積之原理解釋之。

(10) 吾人可希望  $PbCrO_4$  溶解於  $NH_4Ac$  溶液中，亦比在水中為快否？試述可能與不可能之理由。設若為可能，為何  $PbCrO_4$  由此同一溶解  $PbSO_4$  之  $NH_4Ac$  溶液中沉澱而出？試言其故。

(11)  $Cu(OH)_2$  為一溶解於水中極微之物質，為何不為  $NH_4OH$  所沉澱？試以質量作用原理解釋之。並說明在溶液中若有  $(NH_4)_2SO_4$  之存在，必

減少其成沉澱之趨向。

(12) 設若鉛不為加入之  $H_2SO_4$  所移去，則當加入過量之  $NH_4OH$  時，能否成為  $Pb(OH)_2$  之沉澱？將藉何種關於鉛化合物之智識，以預知此種沉澱能產生與否？

(13) 試書出方程式，以表示  $Na_2SnO_2$  係由  $SnCl_2$  及  $NaOH$  所成形；同時並表示  $Na_2SnO_2$  自身分解為  $Sn$  及  $Na_2SnO_3$ ；及表示其對於  $BiO_3H_3$  之作用。

(14) 氫氧化鉛與  $Sn(OH)_2$  相似。同為一種兩性體物質 (amphoteric substance)，其意義為何？從何種試驗，方可決定此語之真確與否？

(15)  $NH_4OH$  溶液中有鉍之存在，可將其溶解，並再將其沉澱為  $BiOCl$  以證實之。試敘述一試驗方法，藉以證明鉍之存在，且實驗方法亦須非常靈敏。惟應注意之點，即  $BiOCl$  在水中之溶解雖極微，但溶液中酸性之濃度增加，其溶解度亦隨之增加。

(16) 設若  $(NH_4)_2S$  加入於  $NH_4OH$  之溶液中，則  $CuS$  與  $CdS$  均沉澱而出，此層對於此二元素所成之錯氨游子離解為簡單游子時之程度有何指示？

(17) 如將  $K_4Fe(CN)_6$  加於  $NH_4OH$  溶液中（不先用  $HAc$  中和之），除非有相當大量之銅存在於溶液中，並無沉澱沉下，試解釋其原因。

(18) 如鉛游子濃度達到 0.1 分子式量 (formal)，則當銅之濃度變小至 0.0001 分子式量時，問銅能否被金屬性鉛（金屬性之鐵亦如之）所沉澱？試利用附錄中所載克分子還原電位表 (molal reduction potential) 計算出實際還原電位，以闡述之。

(19) 試用同樣之計算方法，以斷鉛與鉍（假定二者在以前未被  $H_2SO_4$  及  $NH_4OH$  所移去）可否亦能如銅盡量為金屬鐵所沉澱。

(20)  $CdS$  在水中溶解度雖極微，然較之硫化銅在水中之溶解度為大（如實驗 5 所述），能否根據此種事實，列數種有系統之實驗以得一手續，使在 500 毫克銅溶液內，能將 1 毫克之錳檢驗而出。

#### 實驗 10. 及實驗 11. 錫組與銅組之分開

(1)  $Na_2S$  水解作用之變化有兩個階段試書方程式表示之。並用游離學說，質量作用定律以解釋為何該鹽有此水解作用之產生，但須注意水離解為  $H^+$  與  $OH^-$  二游子之限度極低。

(2) 將結晶之  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶於水中，其製成之溶液，對於試紙有甚強鹼性反應，且有一種滑性頗強之感覺，但無若何氣味，由上列各種事實，試作一結論以述該水解作用產生時，究屬於何一階段？

(3) 為何如  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑中有  $\text{NaOH}$  之存在，必減低該鹽類之水解作用，試用質量作用定律以解釋之。

(4) 試書方程式以表示  $\text{HCl}$  對於存在於試劑中之  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $\text{Na}_2\text{S}_2$  之作用。

(5) 在試劑( $\text{Na}_2\text{S}$ )中須保留有一定比例  $\text{Na}_2\text{S}_2$  之存在，其主要目的何在？

(6) 在手續 21 中用  $\text{H}_2\text{S}$ ，手續 22 中用  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑，及在手續 23 中用  $\text{HCl}$ ，將上列各藥品對  $\text{SnCl}_2$  及  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  連續作用之性狀，以化學方程式表出之。

(7) 試用質量作用定律以解釋為何加入  $\text{HCl}$  於  $\text{Na}_2\text{SnS}_2$  之溶液中，使有  $\text{SnS}_2$  沉澱之產生？

(8) 用  $\text{Na}_2\text{S}$  為試劑將銅組各元素與錫組各元素分開，從何方面可知其缺點之所在？

(9) 若  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  用作分開二組元素之試劑時，汞則幾完全滯留為  $\text{HgS}$  與銅組各元素均不入於硫化物之溶液中。試解釋此種行為之特殊差別，惟須注意此兩溶液所不同之點， $\text{NH}_4\text{OH}$  係一不易游離之鹼；而  $\text{NaOH}$  則為易於游離之強鹼。

### 實驗 12. 錫組之分析

(1) 試述汞砷銻及錫各硫化物溶解度之差別作為此四元素互相分開之依據。

(2) 用 12 n. 之  $\text{HCl}$  以處理硫化物時，為何如溶液沸騰，則  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶解量較多，又為何該溶液須在  $50-60^\circ$  低溫下沸騰？

(3) 試照手續 21 註 10 所述之方法，書出方程式，以表示  $\text{HCl}$  對  $\text{KClO}_3$  之作用，可產生  $\text{Cl}_2$ ；又可產生  $\text{ClO}_2$ 。

(4) 試提出一理由，為何在作汞之確定試驗時， $\text{HCl}$  之存在有阻止  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  即刻還原為  $\text{Hg}$  之趨向？

(5) 試解釋為何  $\text{KClO}_3$  加入後，所放出之  $\text{Cl}_2$ ，可使  $\text{HgS}$  溶解於稀  $\text{HCl}$  中？

(6)  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  可溶性乘積如何表示? 又  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  爲何極易溶解於  $\text{HCl}$  中?(參閱附錄中之游離值表)

(7) 此鹽爲何因水解作用而增加其溶解度? 爲何因過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  而減低其水解作用? 當  $\text{NH}_4\text{Cl}$  存在時對於水解之影響如何? 又  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在其他方面能影響其溶解度否?

(8) 何謂飽和溶液及過飽和溶液? 應用何方法處理之可從過飽和溶液中將沉澱分出?

(9) 試藉附錄所載克分子還原電位表而說明除  $\text{Sn}$  外, 尙有其他金屬在含有  $\text{HCl}$  之 1 n. 溶液中可用以沉澱銻。又如用較強之還原金屬以代替錫, 問有何妨礙?

(10) 試述如將金屬鉛放置於 0.1 n. 之  $\text{SnCl}_2$  溶液中, 及 1 n.  $\text{HCl}$  溶液中, 吾人將希冀有何變化發生?

(11) 除銻外試舉尙有其他金屬在氯化物溶液中可用以還原四價之錫爲二價之錫, 而不至將錫變全變爲金屬錫之沉澱。

(12) 錫之還原比電位 (Specific reduction potential) 爲正, 而銻之還原比電位爲負, 此語有何特殊意義? 設若此兩金屬同時沉澱時, 如何利用此種事實將該二元素設法分開之?

(13) 試書方程式以表示: 由  $\text{Br}_2$  及  $\text{NaOH}$  之作用而變成爲  $\text{NaOBr}$ ;  $\text{NaOBr}$  自行分解爲  $\text{NaBr}$  及  $\text{NaBrO}_3$ ; 又  $\text{NaOBr}$  對於金屬砷之作用。

(14) 用  $\text{HgCl}_2$  作錫之確定試驗, 與普通試驗一元素所用之方法, 在形式上不同之點何在?

(15) 試依據還原電位原理, 以解釋爲何在 1 n.  $\text{HCl}$  溶液中如係少量之  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  將還原爲  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , 若爲多量之  $\text{SnCl}_2$ , 則將  $\text{HgCl}_2$  還原爲  $\text{Hg}$ ?

(16) 試依還原電位以預測: 如用銻爲試劑時, 有鐵之存在, 則溶液中之  $\text{FeCl}_2$  能否使  $\text{HgCl}_2$  還原爲  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ?

(17) 在手續 41 用 12 n.  $\text{HCl}$  以處理  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  時, 但若有殘渣而不爲鹽酸所溶解者, 在以後分析諸手續(手續 42 與 44)中銻, 將有何變化?(解答此類問題需要應用之智識可由簡單之試管試驗得之)。

(18) 試述在手續 41 中如有任何汞及砷爲 12 n.  $\text{HCl}$  所溶解而入於溶液內, 則在以後分析諸手續中(手續 45—47)將有何變化?



(19) 試述如錳在手續 45 中不被沉澱為  $Sb_2S_3$ ，則在手續 47 中將發生如何變化？

#### 實驗 14. 磷酸鹽之檢查

(1) 試用質量作用定律以表示為何氫游子之濃度頗大時，反促成磷鉬酸錯陽向游子  $(PO_4MoO_3)_{12}^{=}$  之形成。注意： $MoO_3$  係  $H_2MoO_4$  之無水化合物，當其達到平衡狀態時，後者之濃度可決定前者之濃度。

(2)  $NH_4OH$  對於黃色磷鉬酸氨  $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_3$  之沉澱將希冀有何影響發生？

(3) 試舉一似可取之理由，雖磷鉬酸氨在熱溶液中之溶解度亦頗大，為何加熱反可促成磷鉬酸氨沉澱之形成。

#### 實驗 15. 鋁組與鐵組之沉澱

(1) 作實際分析時應需要若干 cc. 之  $NH_4OH$  與 5 cc. 之  $HNO_3$  中和？該  $HNO_3$  係在通入  $H_2S$  以成沉澱之前而加入者。

(2) 在通入  $H_2S$  於溶液中以成沉澱，如溶液中含有 500 毫克之  $Cu$  存於  $Cu(NO_3)_2$  式中，試問需多加若干 cc. 之  $NH_4OH$  以中和此溶液？(關於所需試劑之容積計算，須先將成分由克化為當量。)

(3) 用  $PbAc_2$  浸濕之紙在溶液上以試驗蒸氣，如何可知不易揮發之  $(NH_4)_2S$  鹽業加過量。

(4) 若在作實際分析時，其混合液內含有  $NH_4OH$  及  $(NH_4)_2S$ ，在未過濾之前，如使其從空氣中吸收  $CO_2$ ，問將發生如何之差別？

(5) 試問  $(NH_4)_2S$  之沉澱，為何先用冷  $HCl$  處理之；又為何隨後又須加入  $KClO_3$ ？

#### 實驗 16. 與 17. 鋁組及鐵組對於氫氧化鉍及氫氧化鈉之性狀

(1) (a) 何種元素能溶于過量之  $NH_4OH$  ( $NH_4Cl$  亦存在時) 而不溶于過量之  $NaOH$  中；(b) 何種元素能溶于過量之  $NaOH$  而不溶于過量之  $NH_4OH$  中 ( $NH_4Cl$  亦存在)；(c) 何種元素既能溶于過量之  $NH_4OH$  又能溶於過量之  $NaOH$  中；(d) 何種元素既不能溶於過量之  $NaOH$  又不能溶于過量之  $NH_4OH$  中 ( $NH_4Cl$  亦存在)？

(2) 上題 (a) (b) (c) (d) 四種範式 (typical case) 將如何解釋之？

(3) 如不能與氨成錯陰向游子之元素，其氫氧化物能否溶解於  $NH_4OH$  而不溶於  $NaOH$  中；有否一氫氧化物易溶於  $NaOH$  中，但其在  $NH_4OH$

中之溶解度並不比在水中為大？

(4)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  為一鹼性之物質，可離解為  $\text{Al}^{+++}$  及  $\text{OH}^-$  二游子； $\text{Al}^{+++}$  及  $\text{OH}^-$  二游子又可合成為  $\text{AlO}_2^-$ ；試將上述二反應之溶解度乘積之質量作用方程式合併，列式以說明在鹼中被溶解之鋁（為  $\text{AlO}_2^-$ ）之量與在溶液中  $\text{OH}^-$  之濃度成正比。

(5) 試列舉前此各組中能與鋁形成錯根之各元素，關於此等元素在週期系統中之位置有何可注意之點？（參考無機化學）

(6) 在實際作分析實驗時，如將  $\text{NH}_4\text{OH}$  加入而不發生沉澱，將作何結論？

(7) 為  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱之氫氧化物中，當加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  時何者不受其影響？

(8) 上列含三價元素之氫氧化物不能改變為硫化物，而上列各組中之兩價元素可變成硫化物之沉澱，但不變為氫氧化物之沉澱，此種事實將如何解釋之？

(9) 為  $\text{NaOH}$  所沉澱之氫氧化物，當加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$  時，何者受其影響而發生變化，且此種受變化之氫氧化物將改變為何種化合物？

(10)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  對水作用時，有何物質產生？

### 實驗 18. 鋁組之分析

(1) 在手續 53 中，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  將鋁由鉻與鋅分開，須加過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，若稍過量與甚大過量，均有若何害處？

(2)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ （係含水物）略溶於稀酸溶液中，在游離甚大之鹼性溶液中，則溶解甚易，但在  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  游子濃度甚小之溶液中，則沉澱而出。（此種情形，在  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中含有氫鹽時頗為常見。）若  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  存在於溶液中，試說明在手續 51, 52, 53 及 54 中之變化如何？

(3) 何謂吸附作用 (adsorption)？試就鋁之確定試驗中解說之。

(4) 何謂鹼性鹽 (basic salt)？為何  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與鋅鹽所生成之沈澱稱為鹼性碳酸鋅，試述其故。又  $\text{BiOCl}$  與鹼性氯化鉍有若何關係？

(5) 在手續 52 中用  $\text{HCl}$  及  $\text{HNO}_3$  以溶解硫化物，通常有少量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  生成，此對於手續 57 中用  $\text{PbAc}_2$  試驗鉻酸鹽時將有何影響？

(6) 試作一表（如實驗 8 問題 1 中所敘述者）以表示在分析含稀  $\text{HNO}_3$  之  $\text{ZnCrO}_4$  溶液中鉻與鋅之性狀，分析時首先通入  $\text{H}_2\text{S}$  而得之沉澱

(手續 21), 再繼續以至於鉛組各元素之分析(手續 51—57)。並在本表之下書出有關之各化學變化方程式。

### 實驗 19. 與 20. 鐵組之分析

(1) 在手續 61 及 62 中, 鈷有三種氧化階段, 問何種鈷之氧化物正與此三種氧化階段適合? 其中每一氧化物鈷之原子價為何? 此種鈷之氧化物與酸及鹼形成鹽類時, 其差異之點如何?

(2) 試製一表(如實驗 8 問題 1 中所敘述者), 以表示在分析含稀  $\text{HNO}_3$  之  $\text{CaMnO}_4$  溶液中鈷之性狀, 分析時先以  $\text{H}_2\text{S}$  通入而得沉澱, 再繼續以至於單之最後試驗(手續 21, 51, 52, 61 及 62 中), 最後書出有關之各化學變化之方程式。

(3) 為何在手續 63 沉澱鐵時, 需要加入過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 試言其故?

(4) 分析鐵組元素時, 為何需要試驗鋅元素?

(5) 為何鋅在第一次用  $\text{NaOH}$  及  $\text{Na}_2\text{O}_2$  處理時而被沉澱(手續 52), 然在第二次(手續 66)用同一試劑處理時, 則不被沉澱, 其理由安在?

(6) 如原來  $\text{Na}_2\text{O}_2$  沉澱之量微小時, 在鐵組中之鋅則不需要試驗, 問如何能將手續 66 之方法簡單化?

(7) 當  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  分開燒灼時, 問二者將發生如何變化? 如將二者密切混合在作鋅之確定試驗時而燒灼之, 則又將作何變化?

(8) 試書化學方程式以表示  $\text{CoCl}_2$  成形  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  之各步驟。

(9) 可引為注意者, 即用頗強之氧化劑, 如  $\text{Na}_2\text{O}_2$  或  $\text{HNO}_3$ , 能將鈷氧化成  $\text{Co}^{+++}$  狀態, 但其所生成鈷之化合物, 為不易溶解之  $\text{Co}^{+++}$  化合物(如  $\text{Co}(\text{OH})_3$  在含有  $\text{NaOH}$  之液中), 或此鈷之化合物為錯鹽類(如  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ ), 問此種情形對溶液內  $\text{Co}^{+++}$  之單獨游子之濃度有何影響? 且有何影響  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Co}^{+++}$  之還原電位, 及如何影響  $\text{Co}^{++}$  變成  $\text{Co}^{+++}$  之趨勢?

(10) 在同一狀態之下, 有何兩種情形使銀不被氧化, 試說明之。

(11) 試舉前此所討論之各元素, 其在任何氧化狀態之下, 於溶液中可成有顏色之化合物, 此種元素在週期表中之位置如何? 亦一並說明之。

(12) 試說明:(a) 鐵、(b) 鉛、(c) 鋅三元素, 如其存留於手續 21 為  $\text{H}_2\text{S}$  所沉下之沉澱中, 再經分析銅及錫組各手續而分析之, 則此三元素將各發生如何變化?

(13) 試說明：(a) 銅、(b) 鋁、(c) 砷三元素，如其存留於  $H_2S$  沉澱之濾液中，而用分析鋁及鐵組沉澱各手續而分析之，則此三元素將各發生如何變化？( $Cu(OH)_2$  不溶解於過量之  $NaOH$  中； $Pb(OH)_2$  溶於過量之  $NaOH$  中，但被  $Na_2O_2$  變為不溶解之  $PbO_2$ ；又鋁在  $HNO_3$  之溶液中不能被  $HClO_3$  所沉澱成爲  $PbO_2$ 。)

#### 實驗 22. 與 23. 有磷酸鹽存在時鋁組及鐵組之分析

(1) 原來被分析溶解於水中之物質，對於石蕊呈鹼性或中和之反應，問若有磷酸鹽存在時，此種性質對於鹼土金屬爲  $NH_4OH$  所沉澱之可能性有何關係？

(2) 若原來被分析之物質，溶解於水中，呈酸性反應，則與上面所下之結論將有何差別？試例舉一固體物質或一含鹼土金屬磷酸鹽之混合物而能如是溶解者。

(3) 若在手續 50 中發現有磷酸鹽之存在，而於手續 51 中加入  $NH_4OH$  時則得沉澱，試解釋從  $(NH_4)_2S$  沉澱之濾液中是否需要鹼土金屬元素存在之檢驗？

(4) 設若在手續 50 中發現有磷酸鹽之存在，在手續 51 中加入  $NH_4OH$  液不產生沉澱，惟加入  $(NH_4)_2S$  則產生沉澱，試解釋於分析鐵組時仍需作鹼土組元素存在之檢驗否？試舉一適合於此種情形之物質或一混合物。

(5) 用  $K_4Fe(CN)_6$  試驗鐵時，為何須將  $HNO_3$  與  $Cl_2$  首先蒸發之使去？

(6) 試用質量作用公式，以說明當  $FeAc_3$  水解時， $Fe(OH)_3$  之濃度對於  $Fe^{+++}$  濃度之比例在溶液中與  $HAc$  及  $Ac^-$  之濃度有何關係？又說明此種情形爲將鐵使之完全沉下之最好條件，但此種條件之實現，有相當困難，試述其限制之所在。

(7) 當三價鐵與二價元素同時存在時，磷酸鹽爲何寧與三價鐵而不與二價元素化合？試解釋此事實之原因。

(8) 試如實驗 8 問題 1 所敘述者，將一含  $HNO_3$  之  $Ca_3(PO_4)_2$  溶液按照鋁與鐵組沉澱及分離各手續而分析之(手續 51—57, 61—68)，並表示該物質所經歷之性狀。

#### 實驗 25. 鹼土組之沉澱

(1) 此實驗對於 (a) 鎂、(b) 其他鹼土元素爲  $(NH_4)_2CO_3$  所沉澱有何

指示?(各元素之性狀均與  $\text{Ca}$  相似)

(2) 如一試劑含  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  之成分, 不適宜於鹼元素之分離, 試言其故? 又有多量  $\text{NH}_3$  存在時, 較於用中性鹽類  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  為佳, 其優點何在?

(3) 若欲將鎂使之完全沉澱, 為何需要搖動此混合液並靜置相當時間, 試言其故? 此種處置對於沉澱之溶解度有改變否?

(4) 酒精對於減低溶解度之作用, 係由於游離之改變, 抑由於溶劑媒介之改變?

(5) 在若干其他分析方法計劃之下, 有用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  將鎂鋇鎂及鈣互相分開, 吾人應作何實驗, 俾分析手續對於試驗為有效?

#### 實驗 26. 鹼土組之分析

(1) 若欲由 500 毫克之鋇中將 1 毫克之鎂分出, 問  $\text{CrO}_4^{=}$  之濃度應到如何程度? 試以  $\text{BaCrO}_4$  及  $\text{SrCrO}_4$  游子濃度乘積之飽和值而說明之。

(2) 若此二元素之分離為可能, 則此二飽和值之比例當如何? 又此兩種飽和值之實際比例為何? (參閱附錄內溶解度表)

(3) 試以質量作用公式以示下列化學反應平衡: 將  $\text{CrO}_4^{=}$  游子改變為  $\text{HCrO}_4^-$  游子, 又將  $\text{HCrO}_4^-$  游子改變為  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  游子, 試由此種公式而說明在任何溶液中, 何者能決定  $\text{CrO}_4^{=}$  游子與  $\text{HCrO}_4^-$  游子之比例, 又在任何溶液中, 何者能決定  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  游子之濃度。

(4) 在實際方面有何三種物質須以適當之比例加入, 庶幾在溶液中能得到適當之  $\text{CrO}_4^{=}$  游子之濃度?

(5) 作鎂之確定試驗時, 在第二次所得  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  之沉澱比其在第一次所得  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  沉澱對於鎂存在之證實, 較為強有力, 試言其故。

(6) 在手續 74 中, 加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  時由於何種化學反應使其顏色由橙黃色變為黃色? 試從質量作用觀點上說明為何加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  使此種顏色變化發生? 而此種顏色變化何以使鋇沉下?

(7) 試參考游子濃度乘積之飽和值, 而解釋在手續 75 中所用之草酸鹽與碳酸鹽之混合物, 何以將  $\text{SrCrO}_4$  變為  $\text{SrCO}_3$  不變為  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ?  $\text{CaCrO}_4$  變為  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  而不變為  $\text{CaCO}_3$ ?

(8)  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  係一游離極微之鹽類, 而其溶解度亦小, 為何鎂之存在足以減低用草酸試驗鈣之靈敏度, 試言其故?

(9) 爲何  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  與稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  起作用而不與  $\text{HAc}$  作用，試言其故？

(10) 鉦與鋇之硫酸鹽溶解度，遠小於鈣之硫酸鹽，然鈣之確定試驗能與鉦及鋇二元素相區別，試言其故？又此確定試驗如何區別鈣與鎂？

(11) 鎂是否能爲其他試劑所沉澱而形成類似  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  之化合物？

(12) 作鎂之確定試驗時(在手續 79 中)，由  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  所產生之沉澱，其對於鎂存在之證明較於第一次由  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  所得之沉澱(在手續 78 中)尤爲強有力，試言其故？

(13) 若鹼土組各元素不在其適當之情形下完全沉澱時，則此組各元素在隨後各分析手續中將有何變化？

#### 實驗 27. 與 28. 鹼組之分析

(1) 若氫鹽不完全爲燒灼方法所移去，則隨後試驗鉀時該鹽將有何變化？

(2) 當鉀與鈉爲氯化物或硝酸鹽時，用  $\text{HClO}_4$  方法以分開該二元素，其結果殊爲圓滿，但鉀與鈉爲硫酸鹽時，其結果則不然，試言其故？又該二元素爲磷酸鹽時，用此法試驗之結果亦屬圓滿，其故何在？

(3)  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  在溶液中係一錯鹽，此語含意如何？

(4) 試依據從前試驗鉍時所得之經驗，如何籌劃一製備  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  溶液之方法？

(5) 試舉出銻酸及其三種鹽類在理論上可能成立之分子式，又縱有過量之  $\text{KOH}$  或  $\text{NaOH}$  存在銻酸中，銻酸分子內亦祇有一氫爲鉀或鈉所代替，試解釋此種事實。

#### 實驗 31. 數種能造成鹼性成分元素之氧化情形之決定

(1) 試製一表，列舉凡具有兩種或兩種以上氧化狀態之元素，及其在各氧化狀態時之原子價，與其主要存於溶液中之相當游子。

(2) 依據手續 21 註 10 中第二段所敘述之方法，說明在上題表中各元素在其陰向游子中之原子價，卽爲此表中各元素之原子價，又說明在  $\text{CrO}_4^{2-}$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  內銻是否在同一氧化狀態。

(3) 試述在分析鹼性元素過程中，關於每一元素能具兩種或兩種以上之氧化狀態者，此項元素有無可供指示之點？

## 第二節 酸性成分之檢驗

實驗 33. 碳酸鈉溶液之配製

(1) 試述煮沸之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液對於下列各物質有何作用： $\text{PbCl}_2$ ， $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{CaCrO}_4$  及  $\text{CuS}$  並將各化學方程式書出。

(2) 試舉幾種重要之物質，其與煮沸之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液無甚作用者。

(3) 試由手續 101 註 7 之數據及解釋之輔助，以計算在  $20^\circ$  時如用 25 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液實際上有若干毫克之  $\text{BaSO}_4$  可改變為  $\text{BaCO}_3$  (假定在溶液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  游離度之百分比相同)。又計算如用一當量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，有若干毫克  $\text{BaSO}_4$  變成  $\text{BaCO}_3$ ?

(4) 試用上述之解釋及附錄中溶解度表之輔助，以計算在  $20^\circ$  時， $\text{PbSO}_4$  及  $\text{PbCrO}_4$  用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液以處理之平衡狀態。如用  $\text{PbSO}_4$  及  $\text{PbCrO}_4$  各 2.5 克以 25 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液處理之，試在實際上預測該二種鹽類僅一部分或完全為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  液所分解。

(5) 如以一種不易溶解之鹽類，與具有一價陽向游子 (如  $\text{AgCl}$ ) 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液處理之，在平衡達到時，試以質量作用式表之。(所用之方法如手續 101 註 7 所引用者。)

(6) 試依解答上題所得結果及溶解值之輔助，以計算如用 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液處理過量之  $\text{AgCl}$ ，在達到平衡狀態時求  $\text{Cl}^-$  游子之濃度，使其後所得之碳酸游子濃度為 2 n. (或 2000 millinormal)；並預測 2.5 克之  $\text{AgCl}$  在  $20^\circ$  時為 25 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解所作用，問能否完全被分解，抑大部分被分解，或幾全不分解?

實驗 34. 與 35. 氯化物組之檢查

(1) 在本分析系統中所有一切酸性成分將其銀鹽分為下列三類：(a) 甚易溶於水者；(b) 僅稍溶於水而甚易溶於稀硝酸中者；(c) 僅稍溶於稀硝酸中者。

(2) 上題第二類中之每一銀鹽皆溶於稀  $\text{HNO}_3$  中，試依此種鹽類之溶解度及該鹽類相當酸之游離度二者而解釋之。

(3) 試解釋為何銀之鹵化物均不能溶於稀硝酸中。

(4) 試解釋  $\text{HS}^-$  之游離度縱極小，為何  $\text{Ag}_2\text{S}$  溶於稀硝酸中之量亦頗少?

(5) 試解釋  $\text{HCN}$  游離度雖極小，為何  $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$  僅能少量溶於稀硝酸中?

(6)若  $\text{NaNO}_2$  試劑中,含有氯化物之雜質,將用何種簡單之方法使氯化物除去,同時仍不妨礙此試劑之功用?

#### 實驗 36. 硫酸鹽組之檢查

(1)在本分析系統中所有一切酸性成分將其銀鹽總括為下列四種:(a)甚易溶於水者;(b)僅稍溶於水,但甚易溶於  $\text{HAc}$  中者;(c)僅微溶於  $\text{HAc}$ ,而甚易溶於稀  $\text{HCl}$  者;(d)僅微溶於  $\text{HCl}$  中者。

(2)在加入  $\text{CaCl}_2$  溶液時,同時亦加入  $\text{BaCl}_2$  溶液,其目的何在?何種關於溶解度之事實可說明二者一同加入之必要?

(3)設若  $\text{CaCl}_2$  試劑內含有硫酸鹽之雜質,將用何種簡單之方法使硫酸鹽除去,同時仍不妨礙此試劑之功用?

#### 實驗 37. 氧化與還原成分之檢查

(1)試將與  $\text{MnCl}_2$  試劑起作用而產生黑色溶液之一切氧化酸之化學式書出。又此每一種酸被試劑還原時,所希冀得到之生成物,亦將其化學式書出。

(2)依手續 21 註 10 所敘述方法之輔助,書出化學方程式,以表示每種酸類對於  $\text{MnCl}_2$  之作用。

(3)在物質中如有硫化物(或其他還原成分)之存在,使同時存在之硝酸鹽(或其他氧化成分)不能被  $\text{MnCl}_2$  試驗法所檢出,試解釋其故。又說明硫化物與硝酸鹽之分子量,應有若何之相互關係,方能使  $\text{MnCl}_2$  之試驗法得到正結果(positive result)。又若欲得負結果(negative result),二者相互之分子量關係又當為何?

(4)試書出化學方程式以表示每種還原酸對於  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  之作用,及  $\text{H}_2\text{SO}_3$  對於  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  之作用。

#### 實驗 38. 以分組試劑證驗酸性成分

(1)試列表舉出一切酸性成分之名稱,並在每一名稱之相對處書出各該酸性成分對於四種分組試劑每一種之作用。

(2)試列舉能於下列各種情形下存在之一切酸性成分:(a)對四種分組試劑均無正結果者;(b)對氯化物組試劑產生一沉澱,對硫酸鹽組試劑則不產生沉澱,且氧化與還原二成分同時皆不存在;(c)對氯化物組試劑不產生沉澱對硫酸鹽組試劑則產生沉澱,且氧化成分不存在而還原成分則存在。

(3)某一溶液已知僅含有一單獨之成分,對氯化物組試劑產生一黃色



沉澱，對鐵氰化物試劑得一藍色沉澱，與其他兩種試劑則產生負結果，問所存在之成分為何？

(4) 某一溶液已知僅含有一單獨之成分，對  $\text{MnCl}_2$  試劑產生一棕色沉澱，但與其他三種試劑則得負結果，問所存在之成分為何？

(5) 試解釋亞硝酸鹽為何能作氧化成分又能作還原成分？

#### 實驗 39. 氰化物組之分析

(1) 試藉附錄中溶解度表之輔助，而預測除硫化物外，尚另有何種成分當  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  加入於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中時可產生一部分之沉澱或全部沉下？又解釋此種沉澱發生與否，是否完全由  $\text{PbCO}_3$  與其他在水中鉛鹽之相對溶度所決定。

(2) 試解釋  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  可否能為  $\text{AgNO}_3$  所替代？

(3) 將  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  及  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  之溶液酸化，並無  $\text{HCN}$  氣體之發生，試解釋此種事實。

(4)  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  僅微量溶於  $\text{HAc}$  中，試提出一可能之解釋。

(5) 在手續 105 中所檢出之還原成分在強烈酸溶液中皆能將  $\text{HClO}_2$  還原。此種還原成分中何者可用以代替  $\text{HNO}_2$ ，以試驗手續 108 中之氯酸鹽？

#### 實驗 41. 硫代銅酸鹽及各種鹵化物之檢查

(1) 試依據手續 110 註 3 所敘述之方法，而推求溶度甚低之銀鹽在水中之溶解度與其在稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  中之溶解度兩者間之關係。

(2) 溫度  $25^\circ$  下，一  $\text{AgCl}$  之飽和溶液在 2 n. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$  中之濃度為 0.15 n.。依上題引用之原理，試計算用 2 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  之溶液能溶解若干毫克之碘 ( $\text{AgI}$ )，及若干毫克之溴 ( $\text{AgBr}$ )，所用  $\text{NH}_4\text{OH}$  之分量乃需用以溶解 210 毫克之氯 ( $\text{AgCl}$ ) 者。並依據此等銀鹽在  $\text{NH}_4\text{OH}$  中不同之溶解度，能否籌劃一分析方法將此三酸性成分中將任何兩種滿意分開。

(3) 試藉附錄中所載克分子還原電位表之輔助，以解釋為何  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  從碘化物中幾完全將  $\text{I}_2$  抽提而出，但從溴化物中所提出之  $\text{Br}_2$  則極少，其原因何在？

(4) 將下列各物質混合時，試預測（鹵素有適當之過量），有何化學反應發生，所發生反應實際上是否完全，(a)  $\text{Br}_2$  及  $\text{KCl}$ ；(b)  $\text{Br}_2$  及  $\text{KI}$ ；(c)  $\text{Cl}_2$  及  $\text{KBr}$ ；(d)  $\text{Cl}_2$  及  $\text{FeCl}_2$ ；(e)  $\text{I}_2$  及  $\text{FeI}_2$ 。

(5) 若 100 毫克之  $\text{I}_2$  存在於 10 cc. 之溶液中，當此溶液與 1 cc. 之

$\text{CCl}_4$  振搖後，將有若干分量之碘留存於水層內？又與 1 cc. 之  $\text{CCl}_4$  經第二次及第三次振搖後，每次各有若干分量之碘仍留存於水層內？若在第一次即用 3 cc. 之  $\text{CCl}_4$  搖動之，問有若干分量之碘留存於水層內？

(6) 若 100 毫克之  $\text{Br}_2$  存在於 10 cc. 之溶液中，當此溶液與 1 cc. 之  $\text{CCl}_4$  振搖後，問將有若干分量之  $\text{Br}_2$  存留於水層中？

(7) 用  $\text{KMnO}_4$  從溴化物中將溴提出，如欲將需要之時間縮短，加倍  $\text{HNO}_3$  之濃度較之加倍  $\text{KMnO}_4$  之濃度為有效，試解釋其原因。

(8) 試以方程式表示  $\text{KMnO}_4$  與  $\text{HBr}$  起作用而形成  $\text{MnO}_2$  又在  $\text{HNO}_3$  溶液中， $\text{HNO}_2$  對  $\text{MnO}_2$  之作用，亦用方程式表之。

(9) 在加入  $\text{NaNO}_2$  及  $\text{AgNO}_3$  之前，設混合物未經長時間之煮沸，其結果將有若何錯誤發生。在加入此等試劑之前，應作何種試驗，藉以避免此種錯誤之發生？

#### 實驗 44. 硫酸鹽組之分析

(1) 如手續 106 中所述，將  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  加入於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中，並在酸化之前，將混合物過濾，此時硫化物能否除去，試藉諸鹽類溶解度之輔助以解釋之。

(2) 為何在試驗亞硫酸鹽之前，須將硫化物及硫代氰酸鹽先行除去？

(3) 試依據物質之游離值及溶解度值，以解釋：為何  $\text{BaSO}_3$  及  $\text{BaCrO}_4$  當  $\text{HCl}$  存在時不能成沉澱，惟於  $\text{HAc}$  存在時則成沉澱？又為何  $\text{BaHPO}_4$  雖有  $\text{HAc}$  之存在亦不能成沉澱？

(4) 試參考有關之溶解度值與游離值，以說明氟化物在手續 111 中每一步驟中之作用，並解釋其原因。

(5) 試依上述以解釋草酸鹽，在手續 111 中之作用如何？

(6) 鉻酸鹽雖為硫酸鹽組酸性成分之一，然用以說明硫酸鹽組分析方法之混合物中 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  及  $\text{NaF}$ ) 鉻酸鹽並不在其內，試舉理由解釋之。

(7) 作氟化物 (手續 112) 之確定試驗時，由處理  $\text{CaF}_2$  所含一切連續而下之化學反應，試以方程式表之。

#### 實驗 45. 硝酸鹽或亞硝酸鹽之檢查

(1) 書出化學方程式以表示  $\text{Al}$  對  $\text{NaOH}$  溶液之作用，又由此所產生之氫氣與  $\text{NaNO}_2$  及  $\text{NaNO}_3$  作用如何？

(2) 在作此手續之前，氰化物及硫代氰酸鹽必須移去，試說明其理由。又參考銀鹽之溶解度，而解釋為何氰化物及硫代氰酸鹽因加  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中而被除去。

#### 實驗 50. 硫酸鹽碳酸鹽，硫化物及氰化物之檢查

(1) 試述在手續 117 中，因亞酸鹽之存在，如何混淆碳酸鹽之試驗？並說明  $\text{BaSO}_3$  之沉澱與  $\text{BaCO}_3$  之沉澱如何區別。又如手續 117 註 2 所述，因  $\text{H}_2\text{O}_2$  之加入，為何縱有亞硫酸鹽之存在，檢驗碳酸鹽之困難亦可免除。試解釋其原因。

(2) 試將鋅與  $\text{HCl}$  對於下列諸物質之作用以方程式表出之：(a)  $\text{CuS}$ ，(b)  $\text{As}_2\text{S}_3$ ，(c)  $\text{FeS}_2$  及 (d)  $\text{PbSO}_4$ 。

(3) 在手續 121 中，將試驗氰化物所有之連續反應，以方程式表之。

#### 實驗 51. 氯化物 氟化物及硼酸鹽之檢查

(1) 試說明分析物質中如有多量之矽石 (silica) 存在，對於手續 I22 中氟化物之檢驗有何影響？

(2) 試由有關之游離值，以說明硼酸鹽中之  $\text{HBO}_2$  為  $\text{H}_2\text{SO}_4$  所替代可至若何程度。並解釋為何直至  $\text{CH}_3\text{OH}$  加入之前， $\text{HBO}_2$  並未入於蒸餾液中。

### 第三節 檢查鹼性成分與未知物之完全分析法溶液之配製

#### 實驗 52. 由閉管試驗法指示某種成分之存在

(1) 有機物質 (含碳之化合物)，通常係何幾種元素所組成？又有有機物加熱時因何變黑？

(2) 一物質中如有大量之糖存在，是否影響銅組及錫組之沉澱？是否影響鉛組鐵組及釷土組之沉澱？又其存在是否阻礙鉍組元素之檢驗。試各解釋之。

(3) 試列舉水存於物質中之各種狀態。

(4) 若一物質在未分析之前，而在紅熱溫度下燒灼之 (例如破壞有機物體時)，將有何種鹼性成分因以消失。

(5) 試說明下列各物質在閉管中試驗時，其反應如何？各以化學方程式表之： $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ， $\text{KHSO}_4$ ， $\text{PbCO}_3$ ， $\text{KClO}_3$ ， $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

#### 實驗 53. 分析能溶於水或稀酸中之非金屬物質

(1) 試列一表以示下列各物質依手續 2 處理時之各項作用：用水處置，以石蕊試紙試驗，及用 2 n. 冷與熱  $\text{HNO}_3$  處理之， $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{FeCO}_3$ ， $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ， $\text{KI}$ ， $\text{CdS}$ ， $\text{KCN}$ ， $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ， $\text{BaSO}_3$ ， $\text{SnCl}_2$ 。

(2) 鈉鹽水解後以石蕊試紙試之，呈鹼性反應與否爲何所決定？又一硝酸鹽水解後以石蕊試紙試之呈酸性反應與否，爲何所決定？

#### 實驗 54. 分析僅溶於濃酸中之非金屬物質

(1) 何種酸性成分組成鹽類時，其所成鹽類多不溶於冷稀  $\text{HNO}_3$  中，但爲熱濃  $\text{HNO}_3$  之氧化作用而分解，試列舉之。

(2) 下列各物質經手續 3 中之各種手續處理時，試述在每手續中有何變化發生？(即所發生之化學變化及所觀察之現象)： $\text{CuSiO}_3$  (一矽酸鹽爲酸所分解)， $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ， $\text{MnO}_2$ ， $\text{PbCrO}_4$ ， $\text{PbSO}_4$ ， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ， $\text{HgS}$ ， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

(3) 在手續 3 中試列舉彼所用之酸所溶解物質之名：(a) 因所用之酸之作用，(b) 氧化作用，(c) 還原作用。

#### 實驗 55. 合金之分析

(1) 在合金內何種元素常甚少見，因是能將分析合金之方法簡單化，其方法如何？

(2) 下列各合金如依手續 4 之方法處理之，試述所得各種結果。(a) 用 6 n.  $\text{HNO}_3$  處理之，(b) 再用 6 n.  $\text{HCl}$  處理之(加  $\text{HCl}$  之後將此混合物蒸發之)：黃銅 ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ )；錫用合金 ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ )；鐵矽合金 ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{C}$ )；銀幣 ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ )。

#### 實驗 56. 分析不能完全溶於硝酸及鹽酸中之天然物或火成物

(1) 第一表中(b)項所列之物質，如用手續 5 中之方法，被下列各試劑作用試述其變化：(a) 以濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理之，(b) 然後用  $\text{HF}$  處理之，(c) 然後(蒸發之後)再用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理之。又說明在手續 6 中任何不能被稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解之殘渣，若以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液處理之，將有何變化發生？

(2) 長石 [ $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$ ，除  $\text{HF}$  外，此爲不易爲其他酸類分解之矽酸鹽之一] 如用手續 5 方法處置之，試述其變化。

(3) 第一表中(b)項(亦包含長石在內爲矽酸鹽之一例)所列各物質，如經過手續 7 所述之各手續處置之，試述其變化。(a) 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\text{NaNO}_3$  一同熔化之，(b) 溶解之物質用水處理之，(c) 所得之殘渣以稀  $\text{HNO}_3$  處置之。

(4) 加入  $\text{NaNO}_3$  於熔化物中，對何數種物質有效應？其效應如何？

## 第二編 系統分析

### 第一章 檢查鹼性成分溶液之配製

#### 第一節 一般指導

手續 1. 初步檢視與一般指導——試驗之物質如係非金屬固體，宜注意其色，嗅及其組織；用透鏡(lens)檢視其是否非均勻(heterogenous)物質，如係非均勻體，則觀察其組成之狀態，檢查有否有機物或水分存在，並得其他檢驗之暗示：於一端封閉之硬玻璃管中(直徑約 10 毫米，長約 100 毫米)，置入約 0.1cc. 之試物細粉，初微熱，繼熾熱之。察其變黑否？或有否黑油狀，水液狀，抑有其他附着物存於管之冷卻部分？並察其有無何種氣味發出？

若證明無有機物之存在，則取樣品少許，依手續 2—3 與手續 5—6 (或 7) 製成試液。如證明有機物之存在，則用手續 8，分別依各手續處理如是製備之試液或諸試液，以檢驗其鹼性成分。

取新鮮樣品依手續 91 以檢驗鉍，必要時更依手續 92 檢定此鹼性成分之氧化情形。

取新鮮樣品依手續 100 以檢驗酸性成分。

若試物係一合金，則依手續 4 製成試液，並依手續 21—79 分析之。若有殘渣，則依手續 5 繼以手續 11—68 處理之。

若試物係溶液，依手續 9 處理之。

註：1. 全部分析手續，如係用濕法(wet way)，則更進一步之初步乾法(dry way)檢視，通常無多大價值。然閉管試驗(closed-tube test)在檢定有否有機物之存在，依然需要，因若干種有機物，尤以糖類與氫氧酸類(hydroxy-acid)，如酒石酸(tartaric acid)，檸檬酸(citric acid)，與乳酸(lactic acid)等，均足使大部分元素與鹼作用成氫氧化物之沉澱。此等有機物必需檢驗並除去之，使不致影響鉍及錳與錳氧化物所成之沉澱；且任何種有機物多量之存在，均足以影響分析之成效，如溶液之操作，過濾與蒸發等是。若係合金不含有機物或水分，故不需作閉管試驗。

2. 物質變黑且有焦味或有黑油狀附着物，示有機物存在之象徵，但僅顯黑色，不足以示有

機物之存在，因鉍、鈷與錳等鹽類經燒後亦能變為黑色之氧化物也。草酸鹽類為黑色，其經燒灼後所發生之氣味較其他有機物為弱，可不用閉管試驗之。

3. 通常檢驗物質，必知水是否為其成分之一。有之更欲測定其佔有分量之多少，可用閉管試法而得其相當準確程度。惟當管初熱時，上端須小心保持使冷。水分存於  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  中者，稱為成分水(water of constituent)；存於  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  中者，稱為結晶水(water of crystallization)；數種含水矽酸鹽如泡沸石(zeolite)等中之水分，或在結晶體中之母液(mother-liquor)，稱為包含水(inclosed-water)；又所含之水分，亦有為存於物體表面上之濕氣。成分水可被相當高熱度逐出。其他各種水分，當熱至  $200^\circ$  以上時，亦難保留。

4. 閉管試驗，亦能應用於檢驗含相當多之某種酸性或鹼性成分之存在。如所有鹽類及汞化物遠未達赤熱時，即行氧化。如鉍鹽及汞之氯化物即成白色昇華物，其他大部汞化物則成灰色昇華物，並有汞小珠出現，此可用透鏡或用一金屬絲接觸試驗之。金屬砷，氧化亞砷( $\text{As}_2\text{O}_3$ )，與硫化亞砷( $\text{As}_2\text{S}_3$ )亦易於氧化，各成黑、白及黃色昇華物。至於構成酸類之元素或諸元素，單純硫，或過硫化物(persulfide)，則成棕紅色點滴狀之昇華物，冷卻後即成黃色固體，且有二氧化硫氣味發生。如係潮濕之硫化物，則放出硫化氫氣味。硝酸鹽或亞硝酸鹽，則放出二氧化氮之棕色蒸汽；單純硫或能分解之碘化物，則成黑色昇華碘及有紫色碘蒸汽，亞硫酸鹽，則有二氧化硫氣味。過氧化物(peroxide)，氯酸鹽，或硝酸鹽，則放出氧，可用灼紅小木片置試物之管中，視其能否復燃而知之，碳酸鹽及草酸鹽，則放出二氧化碳，可用一滴氫氧化鈉液滴入，視其能變為混濁與否而定之。

## 第二節 溶液之配製

表 I 不含有機物之非金屬固體溶液之配製

加水與稀 $\text{HNO}_3$ ，熱之(手續 2)。						
A. 全部溶解者。 接手續 11. 處理之。	B. 不能全溶者。 殘渣： <sup>*</sup> (a) $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{PbO}_2$ , S, 若干硫化物, $\text{BiCrO}_4$ , $\text{PbCrO}_4$ 。 (b) C, $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{AgCl}$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{SnS}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ 及若干矽酸鹽。 溶液：大部物質均成硝酸鹽類。 不需過濾，蒸發此混合物至 2cc., 加 HCl, 全部蒸乾，加稀 HCl, 熱之，過濾此熱混合物(手續 3)。					
	<table border="1"> <tr> <td rowspan="2">溶液：接手續 21. 處理之。</td> <td>殘渣：(b)項之物質。 加 <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 及 HF, 加熱，蒸發之，加稀 <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, 煮沸之(手續 5)。</td> </tr> <tr> <td> <table border="1"> <tr> <td>氣體： <math>\text{SiF}_4</math></td> <td>殘渣：Pb, Ba, Sr, Ca, Cr 之硫酸鹽類。接手續 6 處理之。</td> <td>溶液：其他元素成硫酸鹽類。 接手續 11 處理之。</td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	溶液：接手續 21. 處理之。	殘渣：(b)項之物質。 加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及 HF, 加熱，蒸發之，加稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 煮沸之(手續 5)。	<table border="1"> <tr> <td>氣體： <math>\text{SiF}_4</math></td> <td>殘渣：Pb, Ba, Sr, Ca, Cr 之硫酸鹽類。接手續 6 處理之。</td> <td>溶液：其他元素成硫酸鹽類。 接手續 11 處理之。</td> </tr> </table>	氣體： $\text{SiF}_4$	殘渣：Pb, Ba, Sr, Ca, Cr 之硫酸鹽類。接手續 6 處理之。
溶液：接手續 21. 處理之。	殘渣：(b)項之物質。 加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及 HF, 加熱，蒸發之，加稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 煮沸之(手續 5)。					
	<table border="1"> <tr> <td>氣體： <math>\text{SiF}_4</math></td> <td>殘渣：Pb, Ba, Sr, Ca, Cr 之硫酸鹽類。接手續 6 處理之。</td> <td>溶液：其他元素成硫酸鹽類。 接手續 11 處理之。</td> </tr> </table>	氣體： $\text{SiF}_4$	殘渣：Pb, Ba, Sr, Ca, Cr 之硫酸鹽類。接手續 6 處理之。	溶液：其他元素成硫酸鹽類。 接手續 11 處理之。		
氣體： $\text{SiF}_4$	殘渣：Pb, Ba, Sr, Ca, Cr 之硫酸鹽類。接手續 6 處理之。	溶液：其他元素成硫酸鹽類。 接手續 11 處理之。				

\* 此處所提及存留於殘渣內之物質，僅係較普通者其一部分或全部分能參入溶液中。

手續 2. 不含有機物之非金屬物質之處理——在簡便天平上稱 1 克細粉狀物質(參閱註 1), 加入 10 cc. 水, 混和於一圓椎燒瓶中, 若有殘渣, 須煮沸之, 用試紙試驗之, 若尚非酸性, 每次數滴徐徐加入 6 n. 之  $\text{HNO}_3$ , 搖動之, 使顯著成酸性而後已, 注意有無氣味或泡沫。冷卻此混合液, 但無需過濾殘渣。恰加入 5 cc. 6 n. 之  $\text{HNO}_3$ 。若有殘渣(否則不然), 熱之二、三分鐘, 使之近沸, 以表面玻璃覆蓋, 勿令其真達沸點, 次冷卻之。

如所得結果係一清淨溶液, 則依手續 11 處理之。

若所得物質在熱酸中, 可全溶解, 但冷卻時即成沉澱者, 則須濾去之, 取濾液依手續 11 處理之。保留此沉澱(勿洗滌), 最後加入溶液中, 依手續 21 處理之。

若所得物質縱在熱酸中亦不全溶者, 則勿過濾, 依手續 3 處理之。

註: 1. 在用溶劑處理試物以前 應每次取其少量置於磁鉢(porcelain mortar)或瑪瑙乳鉢(agate mortar)中研為細粉, 俾難溶解之物質易於溶解。對硬性物質及一般礦物, 則宜用瑪瑙乳鉢用錘碎後, 再行研磨, 但不可重擊之。

2. 分析時所取之物質, 須大概知其分量; 因完善之定性分析, 不僅在檢定各種元素之存在與否, 且須估計其相互間之分量。任何元素之存在, 幾僅一、二毫克, 可由此分析系統檢定之。如一元素之存在量為 0.1—0.2%, 取一克試物亦已足得一相當之準確度。若取量過多, 反多耗時間於洗滌及過濾大量之沉澱; 且任何一種成分, 超過 500 毫克分量之存在, 則多數分開之方法(separation), 將不能滿意應用。

3. 試物僅能加入 10cc. 之水, 使次加入之  $\text{HNO}_3$ , 保留相當濃度, 以免鉍、錫、錳等鹽類起水解作用(hydrolysis), 而保護其溶液。當加入主要分量之  $\text{HNO}_3$  時, 混合物須先冷卻, 以免亞汞、亞砷及亞鐵等鹽類起不必要之氧化。但如有殘渣, 則須加熱, 主要者以利用熱酸液之氧化作用而溶解若干物質, 尤以硫化物為然。

4. 物質在水中及稀  $\text{HNO}_3$  中之溶解程度, 須注意之, 因其對某種成分之存在性質上, 極有關係。化學藥品於水中及稀酸中之溶解度之一般途徑, 可參閱附錄中之溶解度表。若被分析之物質, 僅一部能溶於水或稀  $\text{HNO}_3$  中, 通常不宜過濾, 並將沉澱與溶液分別分析之; 但欲知各成分屬於水溶性及酸溶性, 則須為之。

5. 不溶於  $\text{HNO}_3$  之殘渣, 其化學式均為表 I 中(a)項或(b)項所示之一種或數種物質。其中如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等, 本屬可溶於酸, 惟其天然物(native)或火成物(ignited product), 則頗難溶解, 以其速度甚慢也。若干較不普通之物質, 如無水絡鹽類, 磷酸錫, 及鐵與其他數種元素之亞鐵氰化物等, 亦常存於殘渣中。

6. 試驗時恰加入 6n. 之  $\text{HNO}_3$  5cc., 乃使酸濃度恰適合於以後之  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱。因此, 當溶液呈鹼性或有足以中和酸類之物質(如不溶性氫化物或炭酸鹽)存在時, 則須先充分使成酸性, 然後再加入 5cc.  $\text{HNO}_3$ 。同時更須注意蒸發時勿令酸量損失。

7. 若溶液呈鹼性反應, 則酸之加入可使任何物質在溶液中較鹼性溶劑作用, 以成沉澱; 如在錳組, 硫或硫化物能從鹼性硫化物溶液中沉澱而出; 氯化鉍或氰化鉍從氰化鉍溶液中沉澱而

出；矽酸從矽酸鈉溶液中沉澱而出；或氫氧化銨類從銨溶液沉澱而出。此等沉澱當加入過量之  $\text{HNO}_3$  時，仍可溶解。

8. 溶液對試紙之酸性反應，全係乎氫游子之作用，氫游子能從單純酸中放出，或從強酸鹽類，或從一種強酸與弱鹼所生成之中性鹽類(水解作用)而得。至於對試紙之鹼性反應，則基乎氫氧游子作用，氫氧游子能從可溶性之氫氧化物中發出，或(水解作用)從碳酸鹽，硫化物，磷酸鹽，硼酸鹽，氰化物，及其他弱酸等所生成之鹽類而得。

9. 當酸被加入水溶液中，所發生氣體之氣味，應加注意，因可指示酸性性質成分之存在也。如碳酸鹽能逸出  $\text{CO}_2$ ；硫化物能發生  $\text{H}_2\text{S}$ ，亞硫酸鹽或硫代硫酸鹽能發生  $\text{SO}_2$ ；及氰化物能生  $\text{HCN}$ 。

10. 硝酸溶液加熱，硫可析出如海棉狀或糊狀物者，知即指示有硫化物之存在；碘能從碘化物中放出，成黑色沉澱，褐色溶液，或紫色蒸汽；溴能從溴化物中放出，呈紅色溶液； $\text{HNO}_3$  與硫化物，亞硫酸鹽，碘化物，亞汞化物，亞錫化物，或亞鐵化物作用，產生過氧化氮 (nitrogen peroxide)；如有膠質沉澱之矽酸分出，則證明有可分解之矽酸鹽存在；又此溶液加熱亦可析出白色無定形(amorphous)沉澱之氧化錒  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  或偏錒錒酸 (metastannic acid  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ )。

手續 3. 不溶於稀硝酸之非金屬進一步之處理——如發現有不溶於稀硝酸之混合物(手續 2)，可勿過濾，即移入於有柄蒸發皿 (casserole) 中，蒸發至約 2 cc.，加 5 cc. 12 n. 之  $\text{HCl}$ ，徐徐恰蒸至乾。

於  $100-120^\circ$  溫度下，持有柄蒸發皿在小火上往來移動慎重熱此殘渣，直至乾燥，移入瓷皿中，用杵磨成粉末，恰加入 5 cc. 6 n. 之  $\text{HCl}$ ，蓋之，加熱，注意勿使酸蒸發而出。加入 10 cc. 水，適熱至沸。(如殘渣似在逐漸溶解，則加 2 cc. 12 n. 之  $\text{HCl}$ ，徐蒸之近乾，再加入 5 cc. 6 n. 之  $\text{HCl}$  及 10 cc. 水，熱之如前。)過濾此沸熱溶液。依手續 21 處理濾液。先用 5-10 cc. 2 n. 之  $\text{HCl}$  洗滌此殘渣後，再用熱水充分洗滌之。(傾棄所有洗液)，依手續 5 處理之。(如用鉗坩堝，或與氫氟酸不起作用之器具為不可能，則用手續 7 處理之。)

註：1. 濃  $\text{HNO}_3$  溶液以及其後加入之  $\text{HCl}$ ，合成一強烈之氧化溶劑，能溶解各種硫化物( $\text{S}$ ,  $\text{S}_2$  之火成物除外)。硝酸與鹽酸之混合液，稱曰王水(aqua regia)，因二種酸類之互相作用，故生強烈之氧化作用；當加熱或增高其濃度，則有  $\text{Cl}_2$  及  $\text{NOCl}$  (亞硝酸氯，nitrosyl chloride) 放出。

2. 充分  $\text{HCl}$  之加入，結果抵消所有  $\text{HNO}_3$  之作用。於是多餘之濃  $\text{HCl}$ ，具還原作用，若干物質如  $\text{MnO}_2$ ， $\text{PbO}_2$ ， $\text{PbCrO}_4$ ，與  $\text{BaCrO}_4$  等均由是變為可溶性化合物。

3. 熱濃  $\text{HCl}$  之作用，且如其他強烈之酸類溶劑，能徐徐溶解氧化物，如  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ， $\text{SnO}_2$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。此項作用較之  $\text{HNO}_3$  尤為迅速有效，惟須徐徐蒸發，俾有充分時間以起作用。

4. 綜上三註所述，可知此二種酸類溶劑用於本手續中，可得三種格式溶劑之作用：表 I (b) 項下所舉各公式，為其主要物質，足以抵抗此項作用，此等物質中如  $\text{CaSO}_4$ ，及  $\text{CaF}_2$ ，能



相當多量溶於稀 HCl 中， $\text{SiSO}_4$  與  $\text{PbSO}_4$  亦能溶少量於其中。略能溶解之硫酸鹽類，如非貯存於原試物中者，則遇有相當鹼性元素存在時，亦可由氯化作用從其硫化物而得。

5. 物質經本手續處理後，原來存在之全部銀元素或具其他狀態之銀，均成爲  $\text{AgCl}$  而存於殘渣中。他如汞、砷、錫、鎘等存於溶液中均成爲高氯化狀態 (higher state of oxidation)，鎘成爲氯化鎘，銻則成爲氯化亞銻。

6. 當矽酸鹽被酸分解時，矽酸析出成爲膠質沉澱，經一部分常存於溶液中，然主要者連成復一膠體 (colloid)。在  $100^\circ$ — $180^\circ$  全部乾燥之，一部去水 (dehydrated) 成爲全不溶於酸之物質。故此時可將此 HCl 溶液蒸發至乾，其殘渣熱至  $100^\circ$ — $180^\circ$ ，而除去其矽石 (矽土 silica,  $\text{SiO}_2$ )；若不除去，則在後部諸分析中將起膠狀沉澱，因其未經早爲分開，在鉛鐵組中與鉛被  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉下而誤認爲  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。須謹慎不能加熱過度，因此能使其他物質在稀酸中甚緩被溶解，且能使錫及汞氯化，物質如不含矽石，則可不必然之。

7. 由以上所述，若無不溶於稀 HCl 之殘渣，即可斷定無銀、矽石及矽酸鹽之存在，但別種成分，則頗難斷定。

8. 濃 HCl 可全由蒸發之使去，乾燥殘渣恰加入 5cc. 6n. 之 HCl 處理之，勿令酸液蒸發，且其醇洗液不可混入濾液中，俾酸濃度適合於以後此之  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱。

9. 僅加入 10cc. 水於 HCl 溶液中，以使酸濃度足能保持 500 毫克之錫存於溶液中，及合錫之最高量 (約 60 毫克)。在沸熱時過濾，使鉛滲入濾液內 (不超過 200 毫克)。洗滌殘渣時，先用 2n. 之 HCl 以除去錫及錫之鹽類。繼用熱水以移去其他可溶性物質， $\text{PbCl}_2$  存在時亦然。

10. 欲免估計錫之存在量太低，宜以 HCl 洗液加入十倍體積之水內，如錫量超過 60 毫克， $\text{SbOCl}$  即沉澱而出。

手續 4. 合金之處理——試物如係合金，則展大其面積，(參閱註 1)，取 0.5 克放於有柄蒸發皿內加 5 cc. 6 n. 之  $\text{HNO}_3$  處理之，覆以表面玻璃，熱之近沸，如有作用，繼續熱之，如尚有一部分合金不爲酸所侵蝕，加 1 cc. 1 6n. 之  $\text{HNO}_3$ ，蒸發至約 2 cc. 加 5 cc. 12 n. 之 HCl 徐徐蒸發至恰乾。依手續 3 之最後一段處理此殘渣，如爲鐵類合金，應熱至  $100^\circ$ — $130^\circ$ ，則可略去。

註：1. 不能用磁針及瑪瑙乳鉢磨成粉末之合金，可置鋼針中錘擊之，又可以小鋼錘錘之，用刀刮之，或用一車床 (lathe) 旋削之，使延展其面積。分析時只取 0.5 克者，因如無鹼性成分之存在，在少量物質中亦含有同量鹼性元素故也。

2. 大多數合金均能與濃  $\text{HNO}_3$  起作用，合金中所發現之各元素，除銻、錫、碲、矽等外，均能溶於  $\text{HNO}_3$  中。錫被氧化成氧化錫 ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )，錫成偏錫酸 (metastannic acid  $\text{NH}_2\text{SnO}_3$ )，而矽則全部或一部成矽酸 ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ )；此等物質若有相當大量存在，即成白色之非結晶體沉澱而析出，數種硝酸鹽尤其鉛鹽，當酸濃度增高時，能成結晶分出。

3. HCl 之加入：一方面可製成王水 (aqua regia)，一方面因其自身之特殊作用，使某種合金尤其含錫、鉛等合金，溶爲溶液，以此等合金對  $\text{HNO}_3$  僅起和緩之作用。同時 HCl 尚能溶解錫、錫與  $\text{HNO}_3$  作用所成之氯化物，且能使鉛與錫成氯化物而沉澱。

4. 熱乾殘渣至  $100^{\circ}$ — $130^{\circ}$  者，乃使矽酸去水成爲不溶於酸之物質。但除非鐵之合金，通常均可不必熱之，以鐵爲唯一含砂之合金也。

5. 不溶於稀 HCl 之殘渣，常含有砂、矽、磷、氯化錳或某種合金，如鐵結、與鐵砂等。此等殘渣僅與  $\text{HNO}_3$  及 HCl 起和緩作用，依手續 5 用 HF 及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理殘渣，並移去砂，使其他物質亦成爲溶液。

6. 手續 3 註 5—9 之陳述，亦適用於合金。

手續 5. 用氟硼酸處理殘渣——傾不溶於酸(手續 3 或 4)之殘渣於鉑或鈹金坩鍋內(參閱註 1—2) 加入恰 3 cc. 18 n. 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，遊動而熱於火焰上，直至發生濃厚白煙，然後完全冷卻之。

試驗矽酸鹽類時，小心用鉛管或硬橡皮管，其管口裝有橡皮乳頭(rubber nipple)，點滴加入 48% 純 HF，加入 5—6 滴後，在蒸汽鍋 (steam-bath) 上熱之。(有氣泡發生，示有矽石或矽酸鹽之存在。)

再多加 2—5 cc. 純 48% HF，蓋上坩鍋，融化(digest)此混合物於蒸汽鍋上約一刻鐘，除非殘渣溶解較速，揭去鍋蓋，在通風櫥中蒸發至白色之硫酸煙霧放出，注意勿令其濺潑(參閱註 3)；再將坩鍋冷卻之。若有殘渣或沉澱發生，則依下節處理此混合物。若無殘渣或沉澱，則在通風櫥內蒸發之，使至恰乾，注意勿令濺潑或過度熱之(參閱註 3)。此時若無殘渣(或僅有若干無關者)，不須再行其他手續。若有相當多之殘渣，則冷卻坩鍋，恰加入 3cc. 18 n. 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，徐熱之使至發煙(勿令蒸發過多)，冷卻坩鍋，照下節處理此混合物。

傾坩鍋中之容物於 15 cc. 之水內，用此液洗滌該坩鍋，煮沸達四、五分鐘或較長之時間，務使殘渣溶解，過濾之，用 1 n. 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗滌沉澱，棄去此洗液。如斷知鉛、鋇及錳不致存在時，則依手續 11—89 處理此溶液。由非金屬物質所得之殘渣，依手續 6 處理之。若由合金而來者，則用手續 7 (參閱註 10)處理之。

註：1. 學生初次學習此手續時，須有教師直接監督，應特別留意：勿吸過 HF，或沾染於手上！因 HF 係一種極猛烈之刺激劑，且能引起危險之燒傷。

2. 當一種殘渣或沉澱由濾紙上移入坩鍋內燒灼或消化時，最好將一部附有少量殘渣之濾紙，以一鉛絲捲成螺旋狀。在小火焰上烘乾，繼在烈焰上燒焦，盡去其碳質，燒灼時，當置坩鍋於火焰之旁，以盛廢焦之殘渣，該坩鍋則係放置於表面玻璃上。

3. 當一種液體須在坩鍋中蒸發時，最好外套以一較大鐵坩鍋，若空氣蒸鍋 (air-bath) 然。較小坩鍋置於鎳鉻合金 (nichrome) 之三角架上，該架放置時，插入於鐵鍋上之孔中；或放於圓形中有圓孔及邊緣有狹孔之石棉盤上而蒸發之。

4. 試驗矽石或矽酸鹽，係乎  $\text{SiF}_4$  氣體之發生，此氣不溶於強  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，但能溶於含有 HF

之水中，成矽砂酸 ( $H_2SiF_6$ )。以單純矽石試驗時，冷時即有氣體放出，但以遲緩分解之矽砂鹽類如長石 (feldspar) 等，則須在熱時方見結果。亦有少數矽砂鹽類不與 HF 及  $H_2SO_4$  作用，在此處不顯矽石試驗之結果。此試驗，即令僅含 1 毫克之矽石，無論其為單純狀態，抑或為矽砂鹽，均能被檢出。且此等物質依手續 3 或 4 用酸處理及加  $H_2SO_4$  蒸後，除矽化物能與 HF 產生氣體外，別無其他元素之化合物，而生同樣反應。應予記者：通常之濾器 (未用 HF 洗滌過者) 或因被質侵蝕，或被毀者，均有少量之矽石發現；又一種強鹼溶液在玻璃器中煮沸時亦然。

5. 用玻璃或磁器，因包含矽砂鹽類，易與 HF 起作用。故勿宜使其接近 HF。貯藏冷 HF 液，常用賽璐珞 (celluloid) 所製之漏斗及容器，磁器或塗鹽之磁器均可；但熱液則須以銅或鉍合金所製器皿貯之，又銅或鉍合金所製器皿內勿貯入含氯或溴之溶液，或含硝酸鹽與氯化物之任何混合酸液以其能放出氯氣也。鉍與熱濃  $H_2SO_4$  作用，雖甚慢，但有 2—3cc. 之液在坩鍋中迅速蒸發之，有 0.5 毫克以下之鉍被溶解於溶液中。

6. 用 HF 溶解，能分解多數矽砂鹽類及溶解矽石。此等再與  $H_2SO_4$  共同蒸發，能逐出過量之 HF，並分解所成之氯化物以及  $HNO_3$  與 HCl 所不能溶解之其他若干物質。

7. 當蒸去 HF 及冷卻  $H_2SO_4$  餘液後，無殘渣或沉澱發生，則不溶於稀 HCl 中之殘渣 (手續 3 或 4) 僅含矽石，硫或磷在此種情況時，可不必再分析此硫酸溶液。若欲檢驗此點，必先蒸去全部  $H_2SO_4$ ；如仍無固體殘渣發生，即證明無鹼性成分之存在。

8. 適加入 18n. 之硫酸 3cc.，且於最後加熱時，不可使酸液蒸發，乃在保持其濃度恰適於後比  $H_2S$  之沉澱。 $H_2SO_4$  之分量 (54 毫克當量，milliequivalent) 較手續 2, 3 或 4 中所用  $HNO_3$  或 HCl 之分量 (30 毫克當量) 略多，以備蒸發時之消耗，及因一小部分成為  $HSO_4^-$  游子。水僅須加入 15cc. 以免鉍、鎢等成含氧鹽類沉澱，並使鉛、銀、錫之硫酸鹽得以完全沉下，煮沸溶液，為欲使無水硫酸鹽類，特別是鐵鉍之硫酸鹽之溶解，用 1n. 之  $H_2SO_4$  洗滌殘渣，在使  $PbSO_4$  與  $SiSO_4$  不致溶解。

9. 不溶於稀  $H_2SO_4$  之殘渣，含全部鉍、錫或鉛等之硫酸鹽或幾含全部之鈣或鎂，此等物質留於殘渣中者由於用  $HNO_3$  及 HCl 處理之而得。錳之存在，乃因其徐徐溶解硫酸鹽變為無水化合物。殘渣且能含若干鹼性硫酸鹽及若干錳或高價錳之氯化物；又能含不分解物，特別如氯化銀；剛玉 (corundum) ( $Al_2O_3$ )；鉻鐵鹽 (chromite) ( $FeCr_2O_4$ )；錫石 (cassiterite) ( $SnO_2$ ) 等；及若干無水矽砂鹽類，如藍晶石 (cyanite) 或紅柱石 (andalusite) ( $Al_2SiO_5$ ) 及電氣石 (tourmalin)；石墨與人造金剛石 (carborundum) ( $SiC$ ) 等。

10. 在分析合金時，任何不溶於稀  $H_2SO_4$  之殘渣，殆僅為石墨，或若干氯化銀，硫酸鎂，或原來未經分解之合金；若其色黑，可乾燥之，並用手指或在紙上摩擦之，以試其是否係石墨？除非認為其全部均係石墨，則須依手續 7 處理之。其所得之溶液，僅試其是否有銀與鉍。

11. 如無法應用鉍或鉍合金坩鍋或氫氣酸，則將不溶於 HCl 之殘渣放在銀坩鍋內與  $Na_2CO_3$  共同熔化之，如手續 7 所述，以代手續 5—6 之處理。此乃一種較不滿意之分析方法，其理由如下：鹼類元素化合物用作熔劑 (flux) 與坩鍋上之銀作用，且氯化物亦行氯化；故此等元素不能在後比分析中，再被檢驗，且用 HF 與  $H_2SO_4$  處理，殆常為一種簡捷之手續，如殘渣僅含矽石 (在礦物中常如此)，自無再處理之必要，如屬其他情形，則用  $Na_2CO_3$  溶液煮沸之，常無殘渣。手續 6。

手續 6. 由氯化物處理而得殘渣之處理法——移不溶於稀  $H_2SO_4$  (手續 5) 之殘渣於一有柄蒸發皿內約加 25 cc. 3n. 之  $Na_2CO_3$  溶液，加蓋，徐

沸 10 分鐘。過濾及充分洗滌其殘渣(棄去濾液)。適加入 5 cc. HCl 及 10 cc. 水而熱之。若仍有殘渣,可過濾此沸熱溶液。依手續 21—22, 31—35, 51—57 及 71—77 處理其溶液,以檢驗鉛、鉍、鉻、鎂、鋇及鈣。

若在 HCl 中有殘渣,可另取 1 克新鮮之試樣,依手續 2 與 3 試之,所得之殘渣用手續 7 處理之。

註: 1. 與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  共煮沸,在使鉛、鈣、鉍、鉻等硫酸鹽全變為碳酸鹽。硫酸鎂即使大量存在,至少亦能使其 80% 成為碳酸鹽。第二步對於殘渣之處理,應用於已知有銀存在時,使  $\text{BaSO}_4$  全部分解。碳酸鹽在熱 HCl 中溶解甚速。無水硫酸鉻,不被稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  所溶(手續 5),成為粉紅色或灰色細粉末,始與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  共煮沸,則漸變為青藍色之氫氧化物,此可溶於 HCl,所餘者仍為不分解之硫酸鹽。高價鉍之氧化物僅略溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液(2—4 毫克),但頗能溶於稀 HCl。氫化鉍與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作用甚微。

2. 任何不溶於 HCl 之殘渣殆僅含硫酸鉍,高價鉻之硫酸鹽或氯化鉍,或若干原來未分解之物質,此殆含有如手續 5 註 9 中所述之天然氧化物或矽酸鹽之一種。若得如此殘渣通常如手續 7 中所述用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\text{NaNO}_3$  熔化之,使之易於溶解之,最好另取此項新鮮試樣用  $\text{HNO}_3$  及 HCl 處理之(依照手續 2 及 3),以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\text{NaNO}_3$  熔化其殘渣;如此方能由熔化物中用液體抽取法(extract)以檢定該熔化物中之數種酸性成分,如氟化物,硼酸鹽及硫酸鹽等,否則常不易被檢出。

手續 7. 用碳酸鈉熔化殘渣——如用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  共熔以代替用 HF 之處理時(手續 5),將不溶於  $\text{HNO}_3$  與 HCl 之殘渣(手續 3 或 4)依下節所述處理之。或在手續 6 中,已用 HF,並由 HCl 而得之殘渣;及由新鮮試樣依照手續 2 及 3 處理(如手續 6 所述)而得之殘渣,亦均依下節所述處理之。

移殘渣(參閱手續 5 註 2)於一 30 cc. 之銀坩鍋內與 10—20 cc. 無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  均勻混合之,加蓋,用強焰熱之,最好火焰用石棉紙圍成圓柱形,俾易完全熔化,並繼續熱 10—20 分鐘。若仍有黑色未分解之小粒可見,徐徐再加入小部分 0.1—0.3 cc. 固體  $\text{Na}_2\text{NO}_3$ , 並強熱之數分鐘。冷卻坩鍋,移入有柄蒸發皿中,加 40—60 cc. 水,煮沸之,使熔化物崩解。過濾,充分洗滌其殘渣。

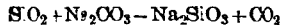
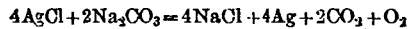
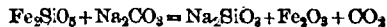
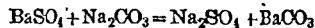
依手續 123 處理此液體抽取物之半,以檢驗其酸性成分;其餘一半依下節方法處理之。

用 15 cc. 2 n. 之  $\text{HNO}_3$  輕濯此不溶於水之殘渣,徐徐煮沸,此混合物直至殘渣似被溶解為止,過濾,傾去任何未分解物。以此由  $\text{HNO}_3$  而來之溶液十分之一與液體抽取物一半之五分之一相混合,加入  $\text{HNO}_3$  使成酸性。若無沉澱發生,則將其餘部分之  $\text{HNO}_3$  溶液與所餘液體抽取物,一半之五

分之四相混合，使此混合液成酸性，依下節處理之。若  $\text{HNO}_3$  溶液與液體抽取物相混合時發生沉澱則傾棄之。其所餘之二種溶液，分別依下節所述方法處理之。在後此分析中由同組試劑 (group-reagent) 所生成之沉澱相應一併聯合之。

加 5 cc. 12 n. 之  $\text{HCl}$ ，過濾之，其沉澱依手續 12—13 以檢驗鉛及銀。將濾液蒸乾，旋轉有柄蒸發皿於小火焰之上，使殘渣烘至全乾。適加入 5 cc. 6 n. 之  $\text{HCl}$  及 10 cc. 水，熱此混合液至沸，過濾之。洗滌殘渣，依手續 5 之前二節所述以檢定矽石之存在。依手續 21—79 處理濾液，以檢驗鹼性成分。

註：1. 用碳酸鈉熔化時，大部化合物起複分解作用 (metathesis)。化合物內之酸性成分與鈉化合物鹼性成分則與碳酸鈉化合。所成之碳酸鹽則有時因熱而分解成氧化物或原物中之金屬。碳酸類之氧化物如  $\text{SiO}_2$ ， $\text{As}_2\text{O}_5$ ，及作用稍慢之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，從碳酸鹽中放出  $\text{CO}_2$  而成鈉鹽，此等反應由下列方程式表示之：



2.  $\text{NaNO}_3$  係用於氧化數種單獨不大為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作用之物質。如硫化物被轉化為硫酸鹽，鉻化合物如  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$  (亞鉻酸鹽) 被轉化為鉻酸鹽，錳化合物則被轉化為錳酸鹽。

3. 在用水處理後，物質內之全部鹼性成分均在液體抽取物中成為鉍鹽，故此一部分抽取物可供作檢驗此等成分之用。數種鹼性成分，如鉍，錳，鉛，鉻及錳，能一部或全部溶入液體抽取物中；故一部分溶液可用作分析鹼性成分。大部分鹼性成分，無論如何乃存留於液體抽取物之殘渣內，可被  $\text{HNO}_3$  溶解。

4. 為節省時間計，硝酸溶液及一部用作檢驗鹼性成分之液體抽取物，若相混不致起沉澱，則可混合之。此可先以少量溶液作初步試驗，即能決定其生沉澱否。註一之第一第三方程式係混合後發生沉澱結果之例。

5.  $\text{HCl}$  係在蒸發之前加入，使銀及鉛或沉澱。相當分量之加入用以破壞硝酸鹽，從此蒸發而得之殘渣，在氯化物狀態時較易於溶解。

6. 蒸發至乾並繼續加熱至  $100^\circ$ — $130^\circ$ ，在使矽酸不致溶解(見手續 3 註 6)。

7. 少數物質如天然物或鋁、鉛之火成氧化物 (ignited oxide)，雖與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\text{NaNO}_3$  長時間一同熔化，亦只一部起作用。數種矽酸鹽亦不能全被分解，尤以物質非極細之粉末為然；但各種物質有足量溶於溶液中已足供檢驗之用。由  $\text{HNO}_3$  處理而得之殘渣，通常可傾棄之。

8. 數毫克之錳能從坩鍋中被溶劑 (flux) 帶下，故此元素與鹼類元素一樣，不能在以後分析中隱斷存在。惟坩鍋被溶劑之侵蝕甚微，不妨重複應用。

9. 如能用鉍坩鍋則在其中作溶化作用，較為適宜，因無外來物質為其引過；但銀、錳、錳鉍之化合物與鹼溶劑共熱時，不應在鉍容器內燒灼之，以免此等化合物被還原為金屬。同時硫及

硫化物與有機磷鹽類存在時亦然；因此等元素均與鉛甚易構成可溶化之合金而損壞坩鍋。又鹼類氫氧化物及強氧化劑（如過氧化物及硝酸鹽類）亦不可在鉛坩鍋內溶化，因此等物質亦頗易侵蝕坩鍋。故若在鉛坩鍋內作溶化作用， $\text{NaNO}_3$  之加入，不可較需要量為多！

**手續 8. 含有機物物質之處理**——若在閉管試驗中（手續 1）已顯示有機物之存在，則將此物質研磨為粉末或切成小片，取 1—5 克（按照有機物之存在量而定），放入有柄蒸發皿中，加約 10 cc. 18 n. 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，徐熱之至物質全部碳化為止；冷卻；在一通風櫥內徐加入 16 n. 之  $\text{HNO}_3$ ，且常搖動之，直至猛烈之作用停止；徐熱數分鐘，將蒸發皿搖動強熱之，至物質全部碳化為止。冷卻；復如前加入 16 n. 之  $\text{HNO}_3$ ，熱至濃厚之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  煙逸出。反覆此手續直至混合液變成淡色，且當強熱後亦無變更。

若物質完全溶解，在通風櫥內小心將溶液恰蒸發至乾，冷卻蒸發皿；適加入 8 cc. 6 n. 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 10 cc. 水。如有殘渣，煮沸之至幾溶解，濾出一切不溶之殘渣，洗滌之，依手續 6 處理。溶液則依手續 11 處理之。

若物質不能全溶，則移此混合液於鉛坩鍋或鉍合金坩鍋，使之冷卻。依手續 5 最後三節用 HF 處理之（倘無鉛坩鍋或 HF，則依前節處理此混合液，除非殘渣不溶於稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，均依手續 7 處理之，以代手續 6）。

註：1. 此種破壞有機物之法係極通用者，即對穩定化合物如石鹽、纖維素等之存在亦為有效。有機物亦能用燒灼法破壞之，唯其缺點即有若干元素尤以汞及砷易於揮發，且能使數種物質成極難溶解之物，若有機物係油類如油漆之類，宜以醚(ether)抽取之，較為便利。

2. 若物質全溶於濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，則示無矽石或矽酸鹽之存在；因矽酸從任何矽酸鹽中分出時，均失去水，與濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  共熱，則成不溶解物。如係此種情形可免去用 HF 之處理；溶液即較蒸發以移去大量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使不影響  $\text{H}_2\text{S}$  之沉澱，殘渣則用適量稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理之。少量鉛、銀、錫、鈣之硫酸鹽殘渣，或氯化錫仍得存留；任何此類殘渣依手續 6 處理之，使此等元素溶入溶液中，若無殘渣，則示無鉛、銀、錫存於此物質中。

3. 若物質不全溶於濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合液用 HF 處理之以檢定及移去矽石。唯仍有不溶於稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之殘渣，此示含有未與  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 HF 作用之原來存在之物質；及各種狀態之鉛、錫與銀，因此等各元素之硫酸鹽極難溶於稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中；鈣、鎂、錒與鋇等有相當大量存在時亦然，因此等元素之硫酸鹽（或氧化物）不能迅被稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  所溶；又大體上如合全部之錫亦然，以其硫酸鹽與強  $\text{H}_2\text{SO}_4$  共熱，即被轉變為無水不溶物。

**手續 9. 溶液之處理**——若被試物質係溶於水及其他揮發溶劑中，先用試紙試其效應；然後蒸發其溶液 10 cc.，（如使試紙變紅，則加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  使其鹼化後再行蒸發。）於一已稱得重量之小蒸發皿中，置於蒸汽鍋 (steam bath) 上熱之使乾，殘渣不可熱之過甚；復稱此小皿。將此殘渣或用其一部份依手續 1 第一節所述處理之（在一閉管內熱之），以檢驗有機物質。

若證明無有機物存在，用  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{OH}$  準確中和此含有 1 克之固體物質之溶液，蒸發或稀釋之使溶液成 10 cc. 加入 5 cc. 6 n. 之  $\text{HNO}_3$ 。如無沉澱析出，依手續 11—89 處理之。若有沉澱，則用手續 3 (必要時用手續 5—6 或 7)，繼用手續 21—89 以檢定鹼性成分。

若有機物確屬存在，蒸發此含 1 克固體物質之溶液，依手續 8 處理其殘渣以檢查鹼性成分。

無論上述任何一種情形，在含 2.5 克固體物質之此溶液中加入 25 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。蒸發此混合液適至 30 cc.，過濾，用此濾液一部分依手續 102—116 以檢查酸性成分。

以溶液之另一部分，檢驗碳酸鹽及鉍如下述之方法：置 5—30 cc. 溶液於一蒸餾器內；如手續 117 之裝置從安全管中注入 5 cc.  $\text{HCl}$  蒸餾出液體 2—3 cc.，依手續 117 檢驗此蒸餾液有無碳酸鹽？在燒瓶中加入  $\text{NaOH}$  使此混合液成鹼性，蒸餾出液體 5 cc. 入於 5 cc. 水內，如手續 91 第二節所述。試驗其有鉍否？

註：1. 用一份 10cc. 之溶液蒸發之使乾，稱其殘渣重量，以決定有若干分量可溶性物質之存在，因而求出此物質通常分析時所應取之分量。當溶液呈酸性，可加入  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，以避過揮發性酸類之損失。

2. 試驗碳酸鹽及鉍時，吾人寧取其溶液而不取其殘渣，因蒸發時，此等成分可揮發逸出也。

## 第二章 鹼性成分之檢查

### 第一節 一般討論

定性分析化學一科，係決定各元素及化合物在任何一種物質內之性狀的處理方法。單純決定各元素之存在與否，其手續曰成分分析 (ultimate analysis)，檢驗組成物質內之化合物，曰實用分析 (proximate analysis)。本書無機物分析之目標乃介乎此二者之間，主要者乃檢驗物質中之鹼性及酸性成分組成 (basic-forming and acidic-forming constituent) (本書簡稱為鹼性及酸性成分 (basic and acidic constituent))，故如分析一含硫酸鈣、鉻酸鋅及氧化鐵之物質，不僅須求鈣、硫、鋅、鉻及鐵等元素之存在，且須表出硫為硫酸鹽狀態 (非硫化物或亞硫酸鹽)，鉻為鉻酸鹽狀態 (非僅為一鉻鹽) 及鐵為高價鐵狀態 (非亞鐵)。因此，物質須先溶於水 (必要時須用酸) 而後分析之，於是連續用各種不同之化學藥品以處理此溶液。物質在溶液中所起之化學反應，全由其所產生之游子之性質而決定，因此等游子相當於鹼性及酸性成分，則此等成分之有無藉以證實。

檢驗鹼性成分，應用一種系統分析。此法即連續以氯化銨、硫化銨、氫氧化銨及硫化銨，碳酸銨加入此物質之酸溶液中。因施用每種試劑各能將某一組鹼性成分沉澱。如氯化銨能沉下某成分其氯化物乃僅略溶於水者；硫化銨能沉下某成分其硫化物乃僅略溶於稀酸者；氫氧化銨及氫氧化硫能沉下某成分其硫化物或氫氧化物乃僅略溶於銨溶液者；又碳酸銨能沉下某成分其碳酸鹽乃僅略溶於含碳酸銨之水中者。因此鹼性成分可被分為數組，詳見下表 II。

### 第二節 分組



表 II 鹼性成分之分組

稀硝酸溶液，含全部普通鹼性成分。加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (手續 11)。

沉澱:	濾液: 飽和以 $\text{H}_2\text{S}$ (手續 21)。			
銀組: (Pb, Ag, Hg) 氯化物。 <sup>*</sup>	沉澱: 銅組及錳組硫化物。 用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$ 溶液處理。		濾液: 加 $\text{NH}_4\text{OH}$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (手續 51)。	
	參閱表 IV。		沉澱: 銅組及錳組氫氧化物與硫化物。溶於酸。加 $\text{NaOH}$ 及 $\text{Na}_2\text{O}_2$ (手續 52)。 參閱表 VII。	濾液: 加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (手續 71)。
參閱表 III。	殘渣: 銅組 (Pb, Bi, Cu, Cd) 硫化物。 參閱表 V。	溶液: 鋁組 (Hg, As, Sb, Sn) 錳之硫化物。 參閱表 VI。		
			濾液: 銅組 (Al, Zn, Cr) 鎳鹽。 參閱表 VIII。	沉澱: 錳組 (Mn, Fe, Co, Ni) 氫氧化物。 參閱表 IX 及 X。

\* 鉛僅能在多量存在時與銀組共同沉下，故此係部分的沉澱；未沉下者僅係亞汞狀態。

第三節 銀組之沉澱與分析

表 III 銀組之分析

沉澱: $\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 用熱水處理 (手續 12)。		
溶液: $\text{PbCl}_2$ 。加 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ (手續 12)。	殘渣: $\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ，經濾紙傾注 $\text{NH}_4\text{OH}$ (手續 13)。	
沉澱: $\text{PbCrO}_4$ 。	黑色殘渣: Hg 及 $\text{HgO} \cdot \text{NH}_2$ 。	溶液: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 。加 $\text{HNO}_3$ (手續 13)。
		沉澱: $\text{AgCl}$ 。

手續 11. 銀組之沉澱——傾此物質之冷溶液 (手續 2 或手續 5—9 所製備，在約 15 cc. 溶液中約含 30 毫克當量之  $\text{HNO}_3$  或 50 毫克當量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。於一圓底燒瓶中 (參閱註 1)，加入 4 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (參閱註 2 及 3) (白色沉澱即示銀組之存在)。靜置此混合液 3, 4 分鐘，過濾，

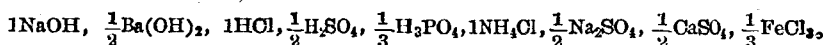
用 5-10 cc. 2n. 之冷 HCl 洗滌沉澱，傾去洗液（沉澱依手續 12；濾液依手續 21 處理之）。

註：1. 所用之燒瓶，通常係硬玻璃所製之圓底形者（稱硬玻璃三角燒瓶，Erlenmeyer flask）較之燒杯或試管為佳，用作存貯溶液使起沉澱及加熱之用。

2. 如加入之試劑，雖無體積限定，但分析者，實際上仍須注意其加入之分量，不可由試劑瓶內無限制之加入。故應常備一 10cc. 之量筒以資使用。若加入量少於 2cc. 者，則應用滴管 (dropper)。此係取一短玻璃管製成：其一端引成一寬口網管狀，其另一端套以橡皮乳頭 (nipple)。又傾入量筒或別種器皿內之試劑，如超過需要之分量，決不能仍倒還入試劑瓶內，以免染污試劑。

3. 除非有特別規定，否則所用試劑濃度通常類別為 1 規定溶液 (1n.)，即一升溶液內含一當量之鹽類；酸及鹼性溶液則為 0 規定溶液 (0n.)。

4. 凡物質之一當量，即此物質與任何含氫化合物中之一氫原子量 (1.008 克) 作用之重量；或與其他相當於一氫原子量之物質化合之重量。故下列各分子式之克重量相當於一當量：



物質之當量，顯然並非即等於其分子量 (molecular weight)，分子量通常係由分子式代表之克重量，如一當量  $\text{H}_2\text{SO}_4$  係 49.04 克，但一分子量則係 98.08 克。當物質一部分能起複分解 (metathesis)，或起氧化或還原作用者，則其複分解當量，有異於氧化當量。如硝酸複分解當量係  $1\text{HNO}_3$ ；但其氧化當量則為  $\frac{1}{3}\text{HNO}_3$  (當其還原為 NO 時)。本書之當量常指複分解當量。

應注意者，當量係指某物質之一定量；但規定溶液及克分子 (molal) 係指濃度而言，濃度表物質每單位體積內所含之分量，規定溶液則表每升所含當量數，克分子表每升內所含分子量數。

5. 如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  未引出沉澱，即無銀及亞汞之存在，但鉛不在此例，因  $\text{PbCl}_2$  易溶於水，即使有氯化物存在時亦然，在此手續之情形下，鉛存留於溶液中不致超過 50 毫克。

6.  $\text{PbCl}_2$  之溶解度，在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液或其他氯化物中，較較在水中為小，原因係由於共通游子之效應 (common-ion effect)，詳釋於下：依質量作用定律 (mass-action law)，在已知溫度下各種含  $\text{PbCl}_2$  之稀溶液，其游子濃度乘積 (product of ion-concentration)  $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2$  與未游離  $\text{PbCl}_2$  鹽之濃度之比率，必須同一數值；即  $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2 + (\text{PbCl}_2) = \text{一定值}$ 。在各種含飽和氯化鉛之溶液內，由於與固體物質充分接觸之結果，於是存在之氯化鉛濃度與未游離之  $\text{PbCl}_2$ ，明顯的必具有同一數值，故在此等各種飽和溶液中，游子濃度乘積  $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2$  亦必具有同一數值；即在已知溫度下，含  $\text{PbCl}_2$  之飽和溶液， $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2 = \text{一定值}$ 。此飽和溶液游子濃度乘積之特殊數值，通常名曰“溶解度乘積” (solubility-product)。如名之曰：“游子濃度乘積之飽和值” (saturation-value of ion concentration product)，則更不致被誤解。此飽和值固可隨鹽類之性質而變，亦隨溫度之不同而變。如  $\text{PbCl}_2$  在  $20^\circ$  時於水中之溶解度，參閱附錄溶解度表，係每升 70 毫克當量，游子濃度乘積之飽和值每升含毫克分子 (millimole) 數，顯係  $(35) \times (70)^2 = 171,500$ ，若假定完全游離，則定性分析中對一切中性鹽類幾均如是。凡含鉛游子及氯化物游子之溶液，如游子濃度乘積較飽和值為大，必為過飽和 (supersaturation) 且有固體物質沉下之傾向，又各溶液中如游子濃度乘積較飽和值為小，必未飽和且有再溶解若干固體物質之傾向。當  $\text{NH}_4\text{Cl}$  或  $\text{HCl}$  加入  $\text{PbCl}_2$  之飽和溶液時，即能立時影響  $(\text{Cl}^-)$  值之增加，故  $(\text{Pb}^{++}) \times (\text{Cl}^-)^2$  乘積亦隨之增大；而溶液於是成爲過飽和，

PbCl<sub>2</sub> 將沉澱而出，至  $(Pb^{++}) \times (Cl^-)^2$  乘積之值恢復為止。

\* 此類質量作用之表示其在括弧內之化學式係指各物質之濃度，即每一升溶液內所含之分量。

7. 若不依手續以製備原物質之溶液，則鉛及錫可被 NH<sub>4</sub>Cl 沉澱成爲氧氯化物 (oxychloride) (BiOCl 及 SbOCl)。如依規定手續，則得濃度相當大之混合液，而此等元素可存留於溶液中，因其氧氯化物，雖僅極少量溶於水中，但易溶於相當濃之酸中。

8. 沉澱用 2n. 之 HCl 洗滌，較用水爲佳，第一，使鉛及錫不致成氧氯化物沉澱於濾紙上；第二，可減少 PbCl<sub>2</sub> 被溶解之量愈低愈佳。僅用少許 (5—10cc.) 之稀酸，在不使多量之 PbCl<sub>2</sub> 被溶解。不宜用濃 HCl，因其能溶解多量之 PbCl<sub>2</sub>、AgCl 及 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，蓋由於與酸作用而成錯陽向游子 (complex anion)，如  $H_2^+PbCl_4^-$ 、 $H_2^+AgCl_4^-$  及  $H_2^+HgCl_4^-$  等。酸洗液勿加入濾液中，使酸濃度方能適於以後 H<sub>2</sub>S 之沉澱。

手續 12. 鉛之抽取及檢驗 —— 反覆傾 10 cc. 沸水 (參閱註 1) 於含 NH<sub>4</sub>Cl 沉澱之濾紙上 (手續 11)。充分用熱水洗滌殘渣，依手續 13 處理之。冷卻此 10 cc. 水溶液，加入 2 cc. HNO<sub>3</sub> 及 2 cc. 3 n. 之 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液 (參閱手續 11 中之註 2 及 3) (黃色沉澱示有鉛之存在)。

註：1. 當反覆傾溶劑於濾紙以溶解沉澱時，最好由一試管內先傾一部分之試劑經過濾紙入於另一試管中，再由此試管復入於先一試管中，如是反覆至三、四次，若溶劑所用係熱者 (如本手續)，則在每次傾入前溶液均須先煮沸之。

2. 如 NH<sub>4</sub>Cl 沉澱洗滌未淨，則此抽取液中除鉛外將含有少量別種元素。銀如存在，將在中性溶液中與 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 發生沉澱；可加入 2cc. HNO<sub>3</sub> 以防止之。若用甚多之 HNO<sub>3</sub> 或甚少之 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液，必致增加 PbCrO<sub>4</sub> 之溶解度而大減檢驗鉛之靈敏度。

手續 13. 銀及汞之檢驗 —— 反覆傾 5—10 cc. NH<sub>4</sub>OH (參閱註 1) 於含有不溶於熱水之殘渣濾紙上 (濾紙上之黑色殘渣示亞汞之存在)。用 HNO<sub>3</sub> 酸化濾液 (白色沉澱示銀之存在)。如有多量黑色殘渣，少量或竟無白色沉澱，則依手續 14 處理此殘渣。

註：1. 加入試劑之分量，如指定其介於兩極限頗大之間者 (例如本手續中之 5—10cc.)，則加入量應視沉澱多少而定，其前一限係乃用於 500 毫克元素之存在。

2. 黑色殘渣係由 NH<sub>4</sub>OH 作用於 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 而得，爲一種粉狀漿及白色氯化物 HgClNH<sub>2</sub> 之混合物。其反應如下式：



此 HgClNH<sub>2</sub> 化合物可視爲 HgCl<sub>2</sub> 之誘導體 (derivative)，HgCl<sub>2</sub> 中之一氯原子爲一價 NH<sub>2</sub> 根所代替。

3. NH<sub>4</sub>OH 溶液含相當比例之 NH<sub>3</sub> (不含水者)；AgCl 甚易溶於其中者，因成一可溶性錯鹽 Ag(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl，在溶液中大部游離成 Ag(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 及 Cl<sup>-</sup> 游子。此錯陽向游子僅有分數成 Ag<sup>+</sup> 及 NH<sub>3</sub> 之傾向，在一規定 NH<sub>4</sub>OH 溶液中，此錯游子濃度與 Ag 游子濃度之比約爲 10<sup>7</sup>。

4. 若由  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉澱中之  $\text{PbCl}_2$  未完全為沸水所抽取而出時(手續 12), 則將按  $\text{NH}_4\text{OH}$  轉變成鹼性鹽  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ , 能經過濾紙, 產生一渾濁濾液。當加入  $\text{HNO}_3$ , 此鹼性鹽則能溶解。

手續 14. 大量汞存在時銀之檢驗——洗滌不溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  之黑色殘渣(手續 13), 反覆以含 3 cc.  $\text{HCl}$  及 10 cc. 飽和  $\text{Br}_2$  之混合液經濾紙傾洗之, 同時用玻棒攪動殘渣。洗滌濾紙, 反覆用 10 cc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 經濾紙傾洗之, 用  $\text{HNO}_3$  使此溶液成酸性(黃白色沉澱示銀之存在)。

註: 1. 大量汞存在時 相當量之銀(5 毫克, 或較多)能全存留於黑色殘渣中, 此殘渣係得自手續 13 而未作任何項銀之檢驗者。其成因殆由  $\text{AgCl}$  被金屬汞還原成爲金屬銀而得。故大量汞存在時須如本手續所敘以檢驗殘渣中之銀。

2.  $\text{Br}_2$  轉變殘渣中之汞爲可溶性之  $\text{HgBr}_2$  及銀爲不溶性之  $\text{AgBr}$ 。  $\text{HCl}$  溶解存於沉澱中之  $\text{HgClNH}_2$  成爲  $\text{HgCl}_2$ 。

#### 第四節 銅組及錫組之沉澱與分開

表 IV 銅組及錫組之沉澱與分開

硫化氫沉澱: $\text{PbS}$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{CuS}$ , $\text{CdS}$ , $\text{HgS}$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{S}_5$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , $\text{SnS}$ , $\text{SnS}_2$ , 用 $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2$ 溶液處理之(手續 22)。	
殘渣: $\text{PbS}$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{CuS}$ , $\text{CdS}$ , 參閱表 V。	溶液: $\text{Na}_2\text{HgS}_2$ , $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ , $\text{Na}_3\text{S}_2\text{S}_5$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{S}_7$ , 用 $\text{HCl}$ 使成酸性(手續 23)。
	沉澱: $\text{HgS}$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{SnS}_2$ , 參閱表 VI。
	濾液: $\text{NaCl}$ 傾棄之。

手續 21. 銅組及錫組之沉澱——稀釋由  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉澱(手續 11) 得來之濾液至 100 cc. 或用在  $\text{HCl}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中(手續 3-9) 物質之溶液, 此含約 30 毫克當量之  $\text{HNO}_3$  或  $\text{HCl}$ , 或 50 毫克當量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 不必過濾任何沉澱, 傾此溶液入於一圓底燒瓶中, 此瓶具有一二孔之橡皮塞, 及有一長玻璃管經塞直達於瓶底。通入曾用洗氣瓶(gas wash-bottle) 洗過之  $\text{H}_2\text{S}$  於此冷溶液, 直至閉塞瓶塞之孔, 搖動燒瓶, 氣體經過洗氣瓶通入溶液內不再發泡爲止。過濾, 用熱水洗滌沉澱(參閱註 1) 與本手續末節所得之任何  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱加在一起, 依手續 22 處理此沉澱。熱濾液近沸( $70-90^\circ$ ), 在此溫度通入  $\text{H}_2\text{S}$  約 5-10 分鐘之久。

若另無沉澱，取此溶液 5 cc. 依手續 50 處理之。其餘溶液依手續 51 處理之。

若再有沉澱發生，加 5 cc. 12 n. 之 HCl，蒸發此混合液恰乾（參閱註 2），再加 10 cc. 6 n. 之 HCl，通入  $H_2S$  使此冷溶液至飽和為度。熱至  $70-90^\circ$ ，再通入  $H_2S$  5—10 分鐘之久。冷卻，稀釋至 100 cc.，再飽和  $H_2S$ ，濾出沉澱，洗滌之，與第一次  $H_2S$  所得之沉澱相混合，依手續 50 處理此濾液 5 cc.，其餘濾液則依手續 51 處理之。

註：1. 沉澱之洗滌，普通須洗至洗液不再含濾液中已知其存在之物質為止（例如在本手續中酸之存在與否用藍色試紙試驗，氯化物之存在與否，用  $AgNO_3$  試之）。沉澱確似不溶於水者（如在本組所遇之各種硫化物及氟氧化物），最好用變沸之熱水洗滌，因其透過濾紙較速，且易於抽取可溶性物質。為稍溶性之沉澱，應用冷水洗之，其量亦不宜多。洗滌沉澱之適宜方法，係自洗瓶中噴出射狀之水，由濾紙之上邊注入（多量之水應注於三層過濾紙之上）。洗液通常不合其主入濾液中，以免不必要之稀釋。過濾紙上及沉澱中含有相當分數之滲液，故第一次洗液仍宜加入濾液中。

2. 當蒸發滲液使之幾乾或恰乾時，其前後部分之蒸發，須在一小火焰上來回移動燒灼，以免殘渣過分被熱及因而起過熱“過乾”（almost to dryness）之意義，指蒸發已不繼續，而殘渣中依舊保留濕度。溶液有 0.5—1 cc.，“恰乾”（just to dryness）之意義，指蒸發猶繼續，直至殘渣變乾（任何一情況加熱均不得約過  $125^\circ$ ）。

3. 使  $H^+$  游子濃度成 0.3 n.（稀釋 5 cc. 6 n.  $HNO_3$  或 HCl 至 100 cc. 而得），並以  $H_2S$  飽和此溶液，因於此情況下，雖祇 1 毫克之錳，鉛或錫（銅組及錳組元素最慢沉下）存在亦能起沉澱，又縱有 500 毫克之鋅亦能存留於溶液中（銅組及錳組元素亦慢沉下）。（此層對鋅確然，惟僅當溶液含相當分數氯化物游子如在手續 11 中所加入者，而又不將此液靜置之）。甚或當一少量之任何銅組及錳組元素與多量之錳組元素同時存在時前二組元素不致為  $H_2O$  所沉澱，在此等條件下，可見其在濾液中被檢出，惟此時其分量至多祇有一毫克，其合成之化合物多至 2 毫克。

4. 稀釋溶液至 100 cc.，產生白色沉澱，表示有相當分量錳或錫之存在，此沉澱係為  $BiOCl$  或  $SbOCl$ ，不需濾去，通  $H_2S$  可使其變成硫化物。如通入  $H_2S$ ，產生白色或黃色沉澱，因多通入  $H_2S$ ，沉澱突變黑，示有汞之存在（白色化合物係  $HgCl_2 \cdot 2HgS$ ，加過量  $H_2S$  變為黑色之  $HgS$ ）；橙黃色沉澱，示錫之存在；黃色沉澱示錫、砷或高價錫之存在其他硫化物係黑色或棕黑色。

5. 稀釋錳組濾液所得錳及錫之沉澱，其原因係為該元素之正鹽類（normal salt）（ $BiCl_3$ ， $Bi(NO_3)_3$ ， $SbCl_3$  等），雖甚易容於頗濃之酸中，但能水解（加水）成僅能略溶於水之氧鹽（oxysalt）（ $BiOCl$ ， $BiONO_3$ ， $SbOCl$  等），照質量作用定律，沉澱及滲液間達一定之平衡，在此情況之下，錳或錫之濃度隨酸濃度迅速增加。在本手續中，錳多於 50 毫克及錫多於 15 毫克，均可沉下。

6. 酸對純化合物沉澱之效應，照質量作用定律及游子學說解釋如下：一水或酸之稀溶液在一定溫度，及大氣壓力下（或任何一定氣壓）用  $H_2S$  飽和之，其  $H_2S$  之存在於溶液中常具有一定

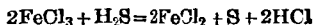
濃度。然此時電離游離成  $H^+$  及  $HS^-$ ，其成爲  $2H^+$  及  $S^{2-}$  則更微。僅後者之游離，此處應論及之：在  $H_2S$  及游離間必須依  $(H^+) \times (S^{2-}) = \text{常數} \times (H_2S)$  而保持平衡；或因  $(H_2S) = \text{常數}$ ，如適所述者，則  $(H^+)^2 \times (S^{2-})$  亦 = 常數。若加入酸於溶液，於是增加  $(H^+)$ ，則  $(S^{2-})$  隨  $H^+$  平方之增加比例而減少；故當  $(H^+)$  加二倍時  $(S^{2-})$  將減少四分之一。如次硫化物沉下——分子式爲  $M^{++}S^{2-}$ ——則其濃度乘積  $(M^{++}) \times (S^{2-})$  必達其飽和值，此飽和值依硫化物之性質及作用時溫度而異。故酸濃度變可容許有沉澱時  $M^{++}$  必有一固定值(例如 1 毫克在 100cc. 溶液中)，又酸之濃度隨不同硫化物而異，如係同一硫化物則隨溫度不同而異。冷  $HCl$  能沉澱之元素，隨酸濃度遞減而沉下。其沉下之次序概列如下：砷、汞及銅、錫、鉍及高價錫、錳、鉛及低價錫、鋅、鈷、鎳、鐵、錳。使起沉澱之酸濃度亦隨酸之游離度而異；例如鉍從相當濃之醋酸中沉下，因醋酸游離度甚弱，其  $H^+$  濃度小於甚稀之  $HCl$ 。三種酸如  $HCl$ ， $HNO_3$  及  $H_2SO_4$ ，游離時各具不同之效應，亦是一例。游離值可參閱附錄表，前二種酸在適中濃度時見全行游離；而  $H_2SO_4$  中其第一個氫從全部分離而出，其第二個氫(在  $HSO_4^-$  游離中)僅有一部分離(約 25%)，故欲產生一 0.3n. 之氫游離濃度，須約 50 毫克當量  $H_2SO_4$  存留於 100cc. 溶液中 ( $HCl$  或  $HNO_3$  有 30 毫克當量，可)。

7. 過濃溶液，熱之近沸，再以  $H_2S$  飽和之，藉以確定砷之檢驗；因此元素，在高氧化狀態下(如砷酸)，如係冷溶液僅甚微爲  $H_2S$  所沉澱，在  $70^\circ-20^\circ$  時，沉澱較爲迅速，尤以在冷溶液時已爲  $H_2S$  所飽和者爲然。此種情況之下，甚至一毫克之砷不需 5 分鐘亦能發生明晰之沉澱，如溫度爲  $70^\circ-90^\circ$ ，在一開口之容器中，繼續用  $H_2S$  處理，在此弱酸溶液內，攪發一小時時間亦不能完全沉下大量之砷。因此，當熱溶液中發生相當沉澱時，宜直接蒸發其濃液，加  $HCl$  以破壞  $HNO_3$  (此酸在濃液時能分解  $H_2S$ )，使殘液溶於  $HCl$  中，再通  $H_2S$  入熱溶液內，從此濃酸溶液中，砷可在 5—10 分鐘內全部沉澱。對於砷在高氧化狀態時之特殊性質，其理由敘述如下注。此溶液最後稀釋之並以  $H_2S$  飽和其冷溶液，非至砷被移去後，其他元素不致完全沉下。

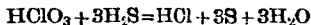
8.  $H_3AsO_4$  溶液在稀  $HCl$  中，用  $H_2S$  處理，即生可溶性砷代砷酸 (sulfarsenic acid) ( $H_3AsO_3S$ )，此可說明何以在沉澱發生前溶液能吸取頗多之氣體。此化合物在冷卻時分解較慢，加熱則殊速，而成爲砷之硫化物沉澱。(無過量之  $H_2S$ ，沉澱爲  $As_2S_3$  及  $S_8$ ；如溶液爲此氣體所飽和，則爲  $As_2S_5$ )。若酸之濃度愈大，此種分解愈速。在相當之濃  $HCl$  溶液中， $H_3AsO_4$  亦按過量之  $H_2S$  直接轉變成  $As_2S_3$ 。當砷沉澱爲  $H_3AsO_4$  (或  $H_3AsO_3S$ ) 狀態時，由於砷之游離 ( $AS^{++}$ ) 濃度存於溶液中極小，此種成沉澱事實異乎他種元素者，由於高濃度之  $HCl$  能使沉澱大增，此乃因一部分之  $H_3AsO_4$  轉變成  $AsCl_6$ ，後者更游離而生砷游離。

9. 若溶液含有能氧化  $H_2S$  之物質，則生成白色細點之單純硫。此種最重要之氧化物而可能存在者係鐵鹽、錳鹽、高錳酸鹽及鉻酸鹽。在稀溶液中，鐵鹽被  $H_2S$  還原成亞鐵鹽，可由黃色變爲無色而知之；錳鹽變爲錳鹽，則由橙黃色變爲青色；高錳酸鹽變爲亞錳鹽，則由紫色變爲無色，硝酸如在適當濃度下，亦能毀滅  $H_2S$ ；但在本題所提之濃度 (0.3n.) 即在沸熱亦幾無任何氧化作用。

10. 平衡方程式以表示氧化及還原反應，如前註所示，主要者係決定互相作用之氧化劑與還原劑之分子數，作此項決定最簡便之方法可由此等物質內原子價之變化解釋之。例如以  $H_2S$  還原一鐵鹽至亞鐵鹽、鐵原子價從 +3 變至 +2，硫原子價由 -2 (在  $H_2S$ ) 至零(普通)，因原子價數之增減總變化在兩種物質中必相等，故明顯的須鐵鹽二分子與  $H_2S$  一分子相作用，其方程式：



在  $\text{H}_2\text{S}$  將  $\text{HClO}_3$  還原至  $\text{HCl}$  之作用中，氯原子價從 +5 減至 -1 (差六正價)；故在還原劑中，必減少六負價，因是需要三  $\text{H}_2\text{S}$  之分子其方程式：



若物質中一原子之原子價有疑問時，則可依化合物中正原子價之和等於負原子價之和之原理，可立從其他原子之原子價以推出之。例如在氯酸 ( $\text{HClO}_3$ ) 中，因三個氧原子有六負價及氫原子有一正價，故欲使化合物中和，氯原子必為 5 正價。

又例：高錳酸鉀 ( $\text{KMnO}_4$ ) 被  $\text{H}_2\text{S}$  在  $\text{HCl}$  內還原成氯化亞錳之作用中，錳原子之原子價在此  $\text{KMnO}_4$  內係 +7 (因四個氧原子係 -8，鉀原子係 +1)，在  $\text{MnCl}_2$  中係 +2，故其比例為  $2\text{KMnO}_4 : 5\text{H}_2\text{S}$ ，反應當為： $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 6\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + \underline{5\text{S}} + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

在此情形下酸之需要量可察知之，——迅速之法可檢視還原時需要若干之  $\text{H}$  原子以與氧原子化合，此處乃需要 16 個氫原子，其中 10 個能由  $\text{H}_2\text{S}$  供給，其餘 6 個則必須由 6 分子之  $\text{HCl}$  得之(或相當量之他種酸)。

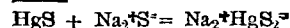
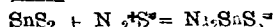
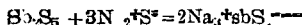
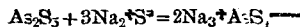
手續 22. 用硫化鈉從錫組中分出銅組——移  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱(手續 21) 於一有柄蒸發皿中(參閱註 1)，加入 3—10 cc. (見手續 11 註 2 及手續 13 註 1)  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑，加蓋，在  $50^\circ$ — $70^\circ$  溫度下熱之 3—5 分鐘，但須時攪動之。加 5—10 cc. 之水，過濾(殘渣示銅組之存在)，用熱水充分洗滌殘渣(參閱手續 21 註 1)(殘渣用手續 31，溶液用手續 23 處理之)。

註：1. 當沉澱移入有柄蒸發皿時，將濾紙張開，其上無沉澱粘者可撕去，其餘部分使貼置於皿邊，以溶液往復傾澆於其上，同時用玻璃棒移動沉澱，使離開濾紙，然後將濾紙由溶液內提出，用玻璃棒取出所含之液體，並棄去濾紙；或破毀此濾紙，於過濾時與殘渣一同過濾。

2.  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑係含 3n.  $\text{Na}_2\text{S}$ ，1n.  $\text{Na}_2\text{S}_2$  及 1n.  $\text{NaOH}$  之溶液，製備時將硫於  $\text{Na}_2\text{S}$  及  $\text{NaOH}$  之溶液中  $\text{NaOH}$  之作用在減少硫化物之水解。

3. 硫化鈉能溶解錫組之硫化物而轉變其為可溶性硫代酸鹽(Salt of sulfo-acid)之錯陽向游子(complex anion)。

高價硫化物，其反應如下：



在試劑中有過量之硫存在為  $\text{Na}_2\text{S}_2$  狀態者，以其能氧化低硫化物 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ， $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ， $\text{SnS}$ ) 成相同之硫代酸鹽，如  $\text{Na}_2\text{S}$  作用於高硫化物中所引出者然。此等硫代酸鹽與熟知之此等原素氧酸鹽相似，其異點乃氧為硫所置換；而彼等之如此命名，蓋亦顯示此關係也。以上四分子式之硫代酸鹽，故名曰硫代砷酸鈉(Sulfarsenate)，硫代錫酸鈉(sulfantimonate)，硫代錫酸鈉(sulfostannate)及硫代汞酸鈉(sulfomercurate)。

4. 當錫之存在爲高氧化狀態時，則欲從錫組中分離銅組，須用一不含  $\text{Na}_2\text{S}_2$  之硫化物試劑，前此因用濃  $\text{HNO}_3$  (手續 3 或 4) 製備此原物質溶液之結果，錫之存在必爲高氧化狀態矣。惟此並非盡善，且有一缺點，即從大量銅或錫中分出少量之汞，難期完全分開也！如錫之存在爲低氧化狀態時，則必用含  $\text{Na}_2\text{S}$  之試劑，因一硫化鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 不能溶解  $\text{SnS}$  之故。

5. 各硫化物與 10cc.  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑共熱，其性狀如下：銅組之硫化物僅少量之錳及銅（每種約 1 毫克）溶解。錳和之硫化物，所列任何一種能溶解 500 毫克以上溜於溶液中。縱任何一大量 (500 毫克) 鹼性成分之存在，此分開之法亦足使每一少量 (1—2 毫克) 之其他鹼性成分，在以後分析中被檢定；惟少量之汞 (約 2 毫克) 在大量 (500 毫克) 銅或錫存在時，幾全留於銅組殘液中。

6. 一硫及二硫化銨在定性分析程序中，常被用作分開  $\text{H}_2\text{S}$  所沉下之硫化物爲兩組；但硫化鈉試劑於此有以下數優點：被  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑所溶解之銅 (在 10cc. 中含 1 毫克)，其分量遠少於 5—10 毫克被二硫化銨試劑所溶解者。 $\text{Na}_2\text{S}$  試劑可溶解汞，致從銅組中分離而出；而硫化銨試劑則不能使其溶解而存於銅組殘液中，且其缺點則於硫化汞沉澱中含有相當之銅 (約 5 毫克)，使其檢驗之靈敏度減低。再者，在硫化鈉分離法中，錫之存在可不起混雜狀態，但在硫化銨法中，若少量 (2—15 毫克) 錳與任何大量 (100—500 毫克) 銅組元素同時存在時，全部錳殘存留於未溶之殘液中，使其在兩處分析後序內均可檢出，最後，硫化鈉試劑製備較易且較爲標準化。他一方面， $\text{Na}_2\text{S}$  試劑亦有缺點，即其能溶解少許銻 (1 毫克在 10cc. 中)，但在硫化銨試劑中，則全不溶，且用前一試劑從大量銅或錫中分出少量之汞 (約 2 毫克)，亦不可能。

手續 23. 錫組之沉澱——於盛有  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液 (手續 22) 之小燒瓶中，徐徐加入  $\text{HCl}$  使溶液呈酸性 (參閱註 1)，再多加 1 cc.，搖動此混合物一、二分鐘。

若沉澱近乎白色 (參閱註 5) (示無錫組之存在)，傾棄此混合物。

若沉澱黑色、黃色、或橙黃色 (示錫組之存在)，過濾藉吸引瓶 (suction) 之助 (參閱註 2) 洗滌之，再盡量吸乾，傾去濾液，立依手續 41 處理此沉澱。

若沉澱既非近乎白色，又非顯著之黑色、黃色或橙黃色 (錫組之存否殆成疑問)。移入一有柄蒸發皿中，與 8 cc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  共熱 2—3 分鐘，時攪動之，過濾此殘渣，如係暗黑色 (示汞有存在之可能)，依手續 42—43 處理之。於濾液中加 5 滴  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑，熱至沸，濾去任何沉澱。加入 10 cc. 水於溶液，用  $\text{HCl}$  酸化之 (參閱註 1)，搖動一、二分鐘，若沉澱呈黃色或橙黃色 (示砷、銻或錫之存在)，濾出沉澱，洗滌之，依手續 41—47 處理之 (手續 42 汞之分出可省去)。若沉澱呈白色 (示無砷、銻及錫)，棄去之。

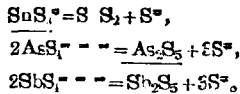
註 1. 凡遇有須將溶液使其呈酸性或鹼性時，應遵照下法行之：用帶筒量酸或鹼加入，但其量較中和存於此溶液中之鹼或酸所需要之量爲少。再從滴管中加入較多之量，每次加入 10—15 滴，直至以玻璃棒蘸此溶液與放置於表面玻璃上之試紙接觸，使其呈一明顯之紅色或藍色



爲度(非介於兩者間之紫色)。故用 10cc. 5n. 之  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑, 且在手續操作中, 並無損失, 則需用 8.3cc. 6n. 之  $\text{HCl}$  中和之, 6—7cc.  $\text{HCl}$  可一次迅速加入, 其餘則須用滴管徐徐滴入, 直至一滴混合液對試紙即能呈鮮紅色爲度。

2. 若遇沉澱甚多, 且必須用極少許之水洗滌, 或(如在化情形)在可能範圍內必須避免用水, 皆應用吸引瓶以助過濾, 此種方法可用一小片硬濾紙於漏斗中之普通濾紙之下, 以增加濾紙之強度, 將漏斗插入濾瓶瓶口橡皮塞中, 用一帶有銀夾之橡皮管, 將濾瓶側管出口處與吸引瓶相連。吸引時應極徐緩, 以免損壞濾紙。於洗滌沉澱之前, 須先將濾液自濾瓶中傾出。

3. 當  $\text{HCl}$  加入硫化物溶液中其產生之相當硫化物類立被分解成  $\text{H}_2\text{S}$  及固體硫化物。上項硫化物均在高氧化狀態, 因原來存在之低硫化物, 亦已積存於  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑中之  $\text{N}_2\text{S}_2$  所氧化矣。此種由硫化物溶液中酸化以成硫化物沉澱之現象, 係質量作用定律之結果, 其錯陽游子(Complex anion)之分解如下式:



由質量作用定律, 顯知在任何爲固體硫化物所飽和之溶液, 其錯陽游子之濃度, 如溶液中之錫、砷或銻等, 均隨  $\text{S}^{2-}$  游子濃度之增加而增加, 在此大量游離  $\text{Na}_2\text{S}$  之溶液中具有大量濃度之  $\text{S}^{2-}$  游子; 但當溶液加  $\text{HCl}$  成酸性後,  $\text{S}^{2-}$  游子幾全被相當大量之  $\text{H}^+$  游子轉化爲弱游離之  $\text{HS}^-$  及  $\text{H}_2\text{S}$ 。

4. 硫化物溶液必須使成顯著酸性, 藉以保證硫化物之分解, 但不可用甚過量之酸液, 以免並將  $\text{SnS}_2$  溶解也。

5. 當  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑本身變成酸性時, 則其中之  $\text{Na}_2\text{S}_2$  將分解而產生相當量之淡黃色或灰白色之硫沉澱, 此對少量錫組元素之存在不免混淆。處此可疑狀態下, 分析者宜取等量純  $\text{Na}_2\text{S}$  試劑, 變爲酸性, 察驗其所得沉澱, 與上述比較之, 如結果仍有疑惑, 則以  $\text{HCl}$  沉澱照本手續末節處理之。

6. 若硫化物溶液含有少許銅或銻, 結果將使少量錫組之存在更成疑問, 因銅銻之硫化物僅略溶於試劑(如手續 23 註 5 所述); 而使沉澱呈暗橙黃色或暗黃色。故宜用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理此  $\text{HCl}$  沉澱, 從硫中分出砷、銻及錫, 無論何時, 此等元素少量之存在(1—2 毫克)不能使沉澱呈顯著之黃色或橙黃色, 又當汞亦無大量存在時, 沉澱不致有清晰之黑色。且  $\text{SnS}_2$  及  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  等之混合物, 亦常不能呈現一介於分離之硫化物之黃色或橙黃色之中間顏色, 但能顯棕色或暗灰色。

7. 用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理  $\text{HCl}$  沉澱, 過量之硫及任何  $\text{HgS}$ ,  $\text{CuS}$  或  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  多存留而不溶解(或因  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之加入溶液重行沉下), 故第二次  $\text{HCl}$  沉澱僅含砷、銻及錫之硫化物及極少量之硫。  $\text{As}_2\text{S}_5$  大量溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$  尙具相當量溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 構成部分的硫化物鹽類之混合物, 如  $\text{H}_3\text{AsO}_4\text{S}$  及  $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S}_2$ 。加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液及加熱, 在使此等部分的硫化物鹽類變成完全之硫化物鹽類, 如  $\text{H}_3\text{AsS}_4$ ; 由此則  $\text{HCl}$  能將此單純硫化物完全沉下。

## 第五節 銅組之分析

表V 銅組之分析

經硫化銨處理所得之殘渣: $PbS$ , $Bi_2S_3$ , $CuS$ , $CdS$ .			
加 $HNO_3$ 煮沸(手續 31)之。			
溶液: 爲 $Pb$ , $Bi$ , $Cu$ , $Cd$ 之硝酸鹽。			
加 $H_2SO_4$ 蒸發, 加水(手續 32)。			
沉澱: $PbSO_4$ , 溶於 $NH_4Ac$ , 加 $\frac{1}{2}K_2CrO_4$ (手續 33)。	濾液: 加 $NH_4OH$ (手續 34)。 沉澱: $Bi(OH)_3$ , 加 $Na_2SnO_2$ (手續 35)。	濾液: $Cu(NH_3)_4SO_4$ , $Cd(NH_3)_4SO_4$ 。 於一小部分中加入 $HAc$ 及 $K_4Fe(CN)_6$ (手續 35)。	其餘部分加入 $H_2SO_4$ 及 $Fe$ (手續 37)。
黃色沉澱: $PbCrO_4$	黑色殘渣: $Bi$ 。	紅色沉澱: $Cu_2Fe(CN)_6$ 。 白色沉澱: $Cd_2Fe(CN)_6$ 。	沉澱: $Cu$ 。 溶液: $CdSO_4$ , 加 $H_2S$ 。 黃色沉澱: $CdS$ 。

手續 31. 硝酸中之硫化物溶液——移經  $Na_2S$  處理所得之殘渣(手續 22)於一有柄蒸發皿中, 加 5—15 cc. 3 n. 之  $HNO_3$ , 攪和之, 煮沸 2—3 分鐘, 過濾之(殘渣參閱註 3; 溶液以手續 32 處理之)。

註: 1. 煮沸 3n. 之  $HNO_3$ , 溶解硫化物較同濃度之  $HCl$  或  $H_2SO_4$  爲尤速; 後二酸對硫化物游子從溶液中移去, 僅因氫游子與之化合而成  $H_2S$  而揮發, 如爲  $HNO_3$ , 則硫化物游子與  $H_2S$  成平衡, 能被  $HNO_3$  氧化作用破壞或普通硫。除非  $HNO_3$  溶液溫熱及其濃度達 2n. 以上, 否則其氧化作用殊慢, 硫亦常被煮沸之  $HNO_3$  氧化成  $H_2SO_4$ ; 但  $PbSO_4$  不致沉下, 雖有大量之鉛存在亦然, 因其能溶於  $HNO_3$  也。

2. 當大量鉛、銅或錫之存在, 硫之生成可充分包容不溶性之硫化物而呈黑色, 但當殘渣熱至變成淡色後可不需繼續加熱。

3. 大量銅或錫存在時, 欲檢驗少至 2 毫克之量, 則不溶於  $HNO_3$  之殘渣, 應依手續 43 處理之。

手續 32. 鉛之沉澱——加 3 cc. 18 n. 之  $H_2SO_4$  於  $HNO_3$  溶液中(手續 31)。在一有柄蒸發皿中蒸發至濃厚之  $H_2SO_4$  白煙開始逸出為度。蒸發時,若有大量殘渣析出,可再多加 2 cc. 18 n. 之  $H_2SO_4$ 。冷卻此混合物,每次傾少量於含有 10 cc. 冷水之試管中,每次加入後,須冷其試管。最後以此溶液淋滌此蒸發皿,冷此混合液,靜置 5 分鐘,但不可久置。(精細之白色沉澱,示鉛之存在。)過濾之,先用 2 n.  $H_2SO_4$ , 洗滌此沉澱,繼用水約 5 cc. 洗滌之。(沉澱用手續 33; 濾液用手續 34 處理之。)

註: 1. 溶液與  $H_2SO_4$  共同蒸發,係欲排去  $HNO_3$ , 以免若干  $PbSO_4$  特被其溶解,致減低檢驗鉛之靈敏度。 $HNO_3$  之存在能增加  $PbSO_4$  在水中之溶解度,此乃由於複分解,而成  $HSO_4^-$  之中間游子(intermediate ion),其游離趨向較  $HNO_3$  或  $H_2SO_4$  為小,查附錄中游離值表則可知之。

2. 相當多量之  $H_2SO_4$  加入,在減少  $PbSO_4$  之溶解度,因其共通游子(common-ion)效應之故,能使大量之鉛,亦能留於溶液中。

3. 混合液靜置數分鐘,使鉛得完全沉澱,因精品物質之溶液,如  $PbSO_4$ , 有保持過飽和之趨向,但不能靜置過久,否則當大量鉛存在時,  $(BiO)_2SO_4$  能成粗大之沉澱,使鉛存留於溶液中者,不超過 50 毫克。

4. 欲使在過飽和情況下,保留大量鉛於溶液中,尤須注意當  $H_2SO_4$  稀釋時,保持混合液之冷度;因溫熱足以破壞飽和狀態也。

5. 為預防此粗大精品沉澱分出起見,在鉛之確定試驗(confirmatory test)以前,宜使其溶於 5—10 cc.  $HCl$  中,依手續 32 再度理此溶液。少量之鉛存於溶液內,如用水稀釋  $H_2SO_4$  之溶液,不易發生沉澱,任何  $PbSO_4$  之存在,可被  $HCl$  所溶解;此等酸液必須全被蒸發,而使鉛得完全重行沉下。

手續 33. 鉛之確定試驗——徐徐反覆以 5—15 cc. 3 n. 之  $NH_4Ac$  (醋酸銨)溶液傾洗含  $H_2SO_4$  沉澱之濾紙(手續 32)(參閱手續 12 註 1)於濾液中,加入 2—5 滴 3 n. 之  $K_2CrO_4$  溶液及 2—5 cc. 之  $HAc$  (醋酸)(黃色沉澱,示鉛之存在)。

註: 1. 此種鉛之確定試驗不能省去;因  $H_2SO_4$  沉澱非僅含  $PbSO_4$ , 且可含  $(BiO)_2SO_4$  或  $BaSO_4$ , 後者外觀殊似  $PbSO_4$ ,  $(BiO)_2SO_4$  溶於  $NH_4Ac$  溶液,加入  $K_2CrO_4$  成黃色沉澱,但此沉澱與  $PbCrO_4$  不同,易溶於  $HAc$ , 而  $BaSO_4$  則不溶於  $NH_4Ac$  溶液。

2.  $PbSO_4$  在  $NH_4Ac$  溶液中之溶解度依複分解時不游離物  $PbAc_2$  之生成而定。此鹽較大部分其他同原子價鹽類之游離度特小(見附錄游離值表),加入  $K_2CrO_4$  於此溶液,其能溶解之  $PbCrO_4$ , 即沉澱而出。

手續 34. 鉍之沉澱——用  $NH_4OH$  使  $H_2SO_4$  溶液(手續 32)成鹼性(參閱註 1)。(白色沉澱,示鉍之存在;藍色溶液,示銅之存在)。過濾,充分洗滌沉澱(參閱手續 21 註 1)。(沉澱用手續 35; 濾液用手續 36 及 37 處理

之。)

註：1. 無論何時，溶液用  $\text{NH}_4\text{OH}$  使成鹼性時，試劑之加入，最初加入之量，約等於已知存於溶液中之酸量，再每次加入 10—15 滴，直至當場所混合液一種酸（試劑沾染於燒瓶邊緣），有顯著之  $\text{NH}_4\text{OH}$  可嗅得爲度。

2. 如錳組之  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱未經充分洗滌以移去，則由  $\text{NH}_4\text{OH}$  所產生之沉澱可包含  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或錳組之其他氫氧化物，少量沉澱之發生，不能充分證明錳之存在；必須作手續 35 之確定試驗。

3.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  或  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，雖僅少量溶於水中，惟能溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，由於  $\text{Cd}^{++}$  或  $\text{Cu}^{++}$  游子與  $\text{NH}_3$  之結合，而成錯游子  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$  或  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 。此等錯游子，具極小游離傾向；在一規定溶液  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，錳錯游子與單純錳游子之比率約爲 10<sup>1</sup>。

手續 35. 錳之確定試驗——以新製備冷卻之  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  溶液（亞錫酸鈉）傾於包含已經充分洗滌之  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱（手續 34）之濾紙上（參閱註 1）。（立時使殘渣變黑色，示錳之存在。）

註：1. 製備需用之亞錫酸鈉溶液  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  時，以  $\text{NaOH}$  溶液，每次數滴加入於 8—10 滴  $\text{SnCl}_2$  試劑而用 3cc. 水稀釋之溶液內（每次加入時，必須用水沖冷之），直至最初生成大量  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  沉澱再被溶解而得一清晰或略渾濁之液體。製備時溶液必須保持冷卻，且必須新鮮製備者，乃因亞錫酸鹽能自動分解成錳酸鹽（ $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ）及金屬  $\text{Sn}$ ，且因其與空氣接觸，能氧化成錳酸鈉。 $\text{Sn}(\text{OH})_2$  被認爲一種兩性物質（amphoteric substance）（兩性物質既有鹼或酸之作用由其能溶於鹼類與酸類之溶液而知）。

2. 用  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  之最後試驗，由於  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  之還原作用而成黑色之金屬錳，此試驗爲一極靈敏者，其他物質，如  $\text{HSbO}_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ， $\text{Pb}(\text{OH})_2$  或  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  等能存於  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱中，亦可被還原，但與  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  冷溶液短時間接觸，則不致還原。汞若存在，亦成黑色；惟在銨鹽存在時不能爲  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱。

手續 36. 銅之確定試驗——用  $\text{HAc}$  使四分之一之  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液成酸性（手續 34）。從滴管加入一滴  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液靜置二、三分鐘，再多加 3 cc.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液。（紅色沉澱，示銅之存在。）

註：1. 銅之確定試驗，較與  $\text{NH}_4\text{OH}$  生藍色者（手續 34）更爲靈敏，故即當  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液無色時，亦宜試驗之，錳亦能被  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  所沉澱，但其沉澱係白色，如僅以少量之  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  加入，且靜置混合液，並不影響紫色之錳化合物之檢驗，至於銅量，因其溶度較小，可立時沉下，或由  $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  之沉澱引起複分解而成。

手續 37. 鎳之檢驗——於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液之其餘部分（手續 34），每次加入 1 cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，直至溶液能使藍試紙變紅，再多加 5 cc. 熱至 50—60°，加入約 1 cc. 之鐵粉（參閱註 1），徐徐搖動此混合物約二分鐘，（如有大量之銅存在，加  $\frac{1}{2}$  cc. 鐵粉及 2 cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，多搖動約一分鐘），過濾；加入 20 cc.

水於濾液(若起渾濁,加入數滴  $H_2SO_4$ ),立時以  $H_2S$  飽和之。(黃色沉澱,示有錳之存在。)

註: 1. 若全無銅存在(如手續 36 所示),鐵粉不需加入,  $NH_4OH$  溶液可加  $H_2SO_4$  略使之成酸性,並直接以  $H_2S$  飽和之。

2. 銅被鐵所沉澱之速率,與一般固體物質及溶液間之反應相似,其速率隨溫度及固體物質表面與溶液間之接觸而增加,若加 1cc. 細鐵粉,且常攪動此熱溶液,則在二分鐘內全部銅均被沉下。

3. 經  $Fe$  處理所得之濾液,應立以  $H_2S$  飽和之,否則所存在之  $FeSO_4$  將被空氣氧化成高價鐵鹽,且與  $H_2S$  產生純硫之沉澱而下沉。

4. 若  $H_2S$  引出黑色沉澱,乃由於  $Fe$  粉移去銅之作用不完全或有聚之存在(如未加  $Fe$  粉時),注入 5—10cc. 3n. 之  $HNO_3$  共熱之,再加 2Cc. 18n. 之  $H_2SO_4$ , 蒸發此溶液直至白濃煙發生,用 15cc. 水稀釋此溶液,依手續 37 用鐵粉處理之,過濾,濾液以  $H_2S$  飽和之,如是所有銅或聚均被移去;又如剩存在時,則  $H_2S$  能引出一黃色之沉澱。

5. 若  $H_2S$  引出黃色沉澱,以及物質中包含多量之砷、銻或錫(如手續 44—47 所示),此足以證明  $H_2S$  所引出之沉澱非僅為上列諸元素之一種所產生,此時宜以水充分洗滌其沉澱,並以 10cc. 之熱  $NH_4OH$  反覆傾澆此沉澱之濾紙,此即將  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_5$  及  $SnS_2$  溶解而餘下  $CdS$  黃色殘渣於濾紙上。

6. 決定一種金屬能使他一金屬從其鹽類溶液中沉下之原則如下:兩種已知元素中,其一元素能使他一元素“還原電位”(reduction-potential)較大者沉下。一元素還原電位值視其金屬之常數特性及其在溶液中之游子濃度而決定。大部分重要元素之常數特性(以“伏特”(Volt)表示之,取氫氣對氫游子之值為零作標準)。可參閱本書附錄表,此等常數特性稱之曰元素之克分子還原電位(molal reduction-potential),在游子濃度係 1 克分子時,乃代表有關金屬之實際還原電位。如  $Pb^{++}$  游子在溶液中有 1 克分子濃度,則鉛之還原電位係 0.12 伏特。金屬元素之實際還原電位,隨其游子濃度每減十倍而增大一固定值:例如一價之游子增加 0.03 伏特,二價者則增加 0.03 伏特,三價者則增加 0.02 伏特。故鉛之還原電位當  $Pb^{++}$  游子濃度為 0.01 克分子時,當係 0.18 伏特。(譯者註:  $Pb^{++}$  1 克分子濃度之還原電位查附錄表 VI 為 0.12 伏特,因其係二價,故濃度每減十倍,還原電位則增加 0.03 伏特;濃度 0.1 克分子其還原電位為 0.12+0.03 伏特;現濃度 0.01 克分子,其還原電位當為 0.12+0.03+0.03=0.18 伏特)。

7. 依據上述原理可應用於以鐵分離銅及錳,申述如下:依附表所示  $Fe$  及  $Cu$  之克分子還原電位各為 +0.44 及 -0.34 伏特,由於鐵之能迅速溶於  $H_2SO_4$  溶液中,吾人可近似估計亞鐵之游子濃度為 1 克分子,於是  $Fe$  之實際還原電位,則等於其克分子還原電位 +0.44 伏特。銅之還原電位,當其游子濃度每減少十倍,其電位值則於克分子之值 -0.34 伏特內,每次加入 0.03;如銅游子為 0.1 克分子濃度,其值係 0.31, 0.01 克分子濃度,則係 -0.23, 0.001 克分子濃度,則為 -0.25;舉此,除非銅游子直降至極低,濃度為  $10^{-23}$  克分子時,其值俱較鐵之值(+0.44)為小;(譯者註:  $0.03 \times 26 - 0.34 = 0.44$ )。因是,全部之銅均將被鐵所沉澱。又錳之克分子還原電位係 +0.40, 其濃度為 0.1 克分子時,則其實際還原電位已近乎鐵。(譯者註:錳  $0.40 + 0.03 = 0.43$ , 鐵 0.44。)縱使 500 毫克之錳存在於 4 cc. 體積中,其游子濃度亦小於 0.1 克分子,故在實際情形下鐵難使錳沉澱也。

## 第六節 錫組之分析

表 VI 錫組之分析

由硫化鉍溶液所得之沉澱： $S, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, S, S_2$ ，與 12n. 之  $HCl$  共熱(手續 41) 之。

殘渣： $S, HgS, As_2S_3$ 。 加 $NH_4OH$ (手續 42)。		溶液： $SbCl_3, H_2SnCl_6$ 。 稀釋，加熱，通入 $H_2S$ (手續 45)。	
殘渣： $S, HgS$ 。 加 $HCl$ 及 $KClO_3$ (手續 43)。	溶液：蒸發，加 $HNO_3$ ， 再加 $NH_4OH$ (手續 44)。	橙黃色沉澱： $Sb_2S_3$ ， 溶於 $HCl$ 加 $S_1$ (手續 43)。	溶液： $H_2SnCl_6$ ，一舉 分中和之，通入 $H_2S$ (手續 47)。
溶液： $HgCl_2$ 加 $SnCl_2$	溶液： $(NH_4)_3AsO_4$ ，加 $Mg(NO_3)_2$ 。	黑色沉澱物 $Sb_2O_3$ 加 $NaOH_2$ 。	沉澱： $SnCl_2$ ，不需過濾 蒸發之(手續 47)。
沉澱： $Hg_2Cl_2$ 或 $Hg_2$ 。	沉澱： $MgNH_4AsO_4$ ， 加 $A_2NO_3$ 。	黑色附着物 $Sb_2O_3$ 。	溶液： $H_2SnCl_6$ ，與 $Sb$ 共煮沸之。
	紅色殘渣： $Ag_3AsO_4$ 。		溶液： $SnCl_2$ ，加 $HgCl_2$ 。
			沉澱： $Hg_2Cl_2$ 。

手續 41. 從錫與錫中分出砷及汞——移已為吸引瓶吸乾之硫化物沉澱(手續 23) 於一試管內用一小量適加入 10 cc. 12 n. 之  $HCl$ ，置試管於有水之燒杯中，熱其水至管內開始發泡，在使試管中容物略起泡之溫度下，保持十分鐘，時時攪動之，然後徐徐通入  $H_2S$  達一分鐘(仍置於熱水鍋(water-bath)中)，和緩加入 3 cc. 水，并攪動之，用吸引瓶及乾燥濾紙或為 6 n. 之  $HCl$  所潤濕之濾紙過濾此熱溶液，移去濾液，洗滌殘渣，先用 6 n. 之  $HCl$ ，再用熱水。(殘渣用手續 42；溶液用手續 45 處理之。)

註：1. 若所用  $HCl$  之濃度遠小於 12n. 或被沉澱中不需要之水分所稀釋，則大部  $Sb_2S_3$  將不能被溶解。甚至用強酸，亦有若干  $Sb_2S_3$  難被溶解，尤以大量存在時為然，若殘渣係少量存在，將呈橙黃色，此少量之  $Sb_2S_3$ ，再用  $HCl$  處理移去之亦殊慢；如不移去，以後砷之試驗，易生混淆。惟僅一少量之  $Sb_2S_3$  存於原物中可提出其一大部分，故檢驗時，當不致有遺漏， $Sb_2S_3$  溶後成  $SbCl_3$ ，高價之錫被  $H_2S$  所還原並放出硫； $SnS_2$  溶後成  $SnCl_4$ ，與過量之  $HCl$  連合得  $SnCl_6$ 。

2. 溶液用  $HCl$  處理及熱至僅略起泡， $As_2S_3$  在十分鐘內之溶解量並不大，但當溶液迅速煮沸時，則不然，因煮沸可從溶液中其他硫化物或稍分解之  $As_2S_3$  而放出  $H_2S$ ，且使

$As_2S_3$  可繼續分解。應注意者，即最後宜用  $H_2S$  以飽和此混合溶液而將溶於溶液中一切之砷或錫並行沉下，若不移去之，嗣後將與錫（手續 45）共同沉澱而致混淆結果。

3. 約 3cc. 之水徐徐加入  $HCl$  溶液中，使過濾便利，如多加，則可使  $Sb_2S_3$  沉澱，但此遺過發生於過濾之後，並無影響。

4. 宜注意  $HCl$  之用量及避免過濾時溶液之損失，因後比錫及錫之分開（在手續 45）須依酸之適當濃度而定。

5. 大部  $CuS$  及  $Bi_2S_3$  之存在，可被  $HCl$  所溶。以後銅將與錫共同沉澱（手續 45）。又鉍將與錫共同沉澱（手續 47），少量銅與  $As_2S_3$  同存於溶液中惟無礙於砷之試驗。

手續 42. 從汞中分出砷——移不溶於  $HCl$  之殘渣（手續 41）於一有柄蒸發皿中（參閱手續 22 註 1），與 5—15 cc.  $NH_4OH$  共熱二、三分鐘，常攪動之，過濾此混合液（深暗色殘渣，示汞之存在），洗滌殘渣（殘渣用手續 43，溶液用手續 44 處理之）。

註：1. 本手續用  $NH_4OH$  處理，可從 500 毫克汞之殘渣中抽出一毫克之砷。惟當殘渣僅含硫及 1—3 毫克之砷，則大量之砷將與硫共同留下，因自然的而存留於其中。然無論如何，砷之抽出量足供手續 44 中之檢驗，只須注意在手續中用最少量之試劑耳！

2.  $NH_4OH$  對  $As_2S_3$  中之化學作用，參閱手續 23 註 7。

手續 43. 汞之檢驗——移不溶於  $NH_4OH$  之殘渣（手續 42）於一有柄蒸發皿中，加 3—8 cc.  $HCl$ ，熱之近沸，加入  $KClO_3$  粉末，每次加入少許，直至黑色殘渣消滅，煮沸溶液至無氯氣嗅得為度，並補充被蒸去之酸。加入 5—10 cc. 水，濾出殘渣。從滴管中滴入 1—2 滴之  $SnCl_2$  溶液於濾液中，再多加入 2—5 cc.（白色沉澱變為灰色，或成灰色沉澱，示汞之存在）。

註：1.  $HgS$  係單獨被  $HCl$  或  $HNO_3$  侵蝕甚慢之少數硫化物之一，故須用  $HCl$  及  $KClO_3$  之混合物溶解之，因  $HCl$  及  $HNO_3$  混合液之互相作用，能產生游離之  $Cl_2$  而使  $HgS$  易成溶液。但用  $KClO_3$  有一優點，即易避免過量之加入，又任何游離  $Cl_2$  能由煮沸溶液，而迅速排出之。 $KClO_3$  及  $HCl$  反應中主要產物為  $Cl_2$ ，但亦生成若干  $ClO_2$ ，而使溶液呈黃色。

2.  $HgS$  與其他多數硫化物不同，不易溶於相當濃之  $HCl$  或  $HNO_3$  中，此實由於其游子濃度在飽和溶液中太小，且因此稀濃度之硫化物游子（或為與此稀濃度相當而平衡之  $H_2S$ ）即使被  $HNO_3$  所氧化亦殊緩慢。 $H_2S$  確甚易為  $Cl_2$  所溶，因  $Cl_2$  係極強之氧化劑與濃度極低之硫化物游子（或  $H_2S$ ）亦甚易起作用。

3. 最初僅加入一、二滴  $SnCl_2$  溶液，使生白色之  $Hg_2Cl_2$  沉澱，過量  $SnCl_2$  之加入，則轉變白色沉澱成灰色金屬  $Hg$  之初沉澱，此種變深暗色，係汞之特性，但如溶液中之  $Cl_2$  未被全部排出，則能將最初加入一、二滴之  $SnCl_2$  溶液氧化。

4. 汞量約 2—3 毫克與大量（200—500 毫克）之銅或錫共同存在時，則汞難被驗出，而存留於銅錫殘渣中（如手續 22 註 5 所述）。在此情形下，手續 31 中不為  $HNO_3$  所溶之殘渣，應依本手續作汞之檢驗。

手續 44. 砷之檢驗——蒸發  $NH_4OH$  溶液（手續 42）幾至乾燥（參閱

手續 21 註 2), 加 2—5 cc.  $\text{HNO}_3$ , 熱至近沸, 至殘渣溶化或僅有硫餘下。蒸發至近乾, 加 1—3 cc. 水及 1—3 cc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 濾出任何殘渣, 將溶液置試管中加入 3—10 cc.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  試劑, 搖動此混合液, 放置 10—15 分鐘並時震動之(白色結晶沉澱示砷之存在)。

過濾用 2—3 cc. 水洗滌沉澱, 以 1 cc.  $\text{AgNO}_3$  溶液內含有 6—8 滴  $\text{HAc}$  之混合液傾於濾紙上(深紅色殘渣示砷之存在)。

註: 1.  $\text{NH}_4\text{OH}$  被蒸發排去後,  $\text{As}_2\text{S}_5$  ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$  共同存在亦然)。即成黃色或橙黃色沉澱, 除非銻存於不溶於  $\text{HCl}$  之殘渣中亦呈橙黃色外, 此反應可示砷之存在檢驗頗為明顯。此沉澱, 不需過濾, 能再用  $\text{HNO}_3$  溶解之, 因  $\text{HNO}_3$  之氧化作用頗強, 足以轉變  $\text{As}_2\text{S}_5$  成  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 。

2.  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$  沉澱, 因有水解成爲  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{HAsO}_4^-$  之趨向, 故在水中較在  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中易於溶解, 其溶度亦因共通游子之效應, 隨  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  試劑之加入而遞減。此種沉澱亦如別種結晶物質, 可構成一過飽和溶液, 故混合液放置時應常振動之。

3. 用以沉澱之試劑, 係 1n.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 3n.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  及 0.2n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  之溶液。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  用以減低氫氧游子之濃度, 以阻  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  爲  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱。 $\text{NH}_4\text{OH}$  加少量於試劑, 以移去任何鐵、鋁或其他存於錳鹽或鉍鹽中之不純物質, 用硝酸鹽較用氯化物爲佳, 在確定試驗中遇  $\text{AgNO}_2$  不致生  $\text{AgCl}$  之沉澱。

4. 在確定試驗中加入  $\text{AgNO}_3$ , 以轉變  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$  成暗紅色之  $\text{As}_2\text{AsO}_4$ , 後一化合物具甚小之溶解度乘積也。 $\text{HAc}$  之加入, 在中和  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 不然, 後者將阻止  $\text{As}_2\text{AsO}_4$  之下沉而構成錯銀氫游子, 此試驗用作  $(\text{MgNH}_4)\text{AsO}_4$  與  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  或任何能爲  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱之其他氫氧化物之區別。

手續 45. 銻與錫之分開——用水稀釋曾以  $\text{HCl}$  處理硫化物所得之溶液(手續 41), 適達 55 cc. 移入一燒瓶內, 該瓶放於一容有 400 cc. 沸水之燒杯中, 俟溶液變熱後, 徐徐通入  $\text{H}_2\text{S}$  8—10 分鐘, 但勿過久, 此時仍須保持燒杯中之水和緩沸騰(橙紅色沉澱, 示銻之存在)。在熱時即行過濾, 若沉澱多, 可用吸引瓶, 以熱水洗滌沉澱(沉澱用手續 46; 濾液用手續 47 處理之)。

註: 1. 細心依手續 41 及本手續之指示, 可將銻及錫妥爲分離, 如是僅一毫克銻之存在, 亦能沉澱, 但錫量(高價錫)除非有 400—500 毫克之存在, 不致生沉澱。如  $\text{HCl}$  溶液較濃, 少量之銻難檢出, 反之又若  $\text{HCl}$  甚稀或非熱液, 大量錫存在時, 大部之  $\text{SnS}_2$  能沉下。如  $\text{SnS}_2$  與少量  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  混和時, 則發生棕色沉澱。

2. 若銅存於物質中, 此時少量之  $\text{CuS}$  能成黑色沉澱析出。

3. 因銻以外之其他物質, 在本手續中有被  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱之可能, 必須用手續 46 之確定試驗, 以檢定所得之任何沉澱, 存在之銻量, 通常以  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱之多少估計之, 較在確定試驗中由所得黑色附着物之估計爲準確。

手續 46. 銻之確定試驗——移  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱(手續 45) 於一有柄小蒸發皿中, 與 2—5 cc. 12 n. 之  $\text{HCl}$  共熱, 加 2—5 cc. 水過濾, 蒸發溶液至約



爲 2 cc. 冷卻之，加入一光亮之平錫片，過 5—10 分鐘後傾去液體，小心徐徐傾水以洗滌殘渣，注入 2 cc. 新鮮之 NaOBr (次溴酸鈉) 試劑 (參閱註 3)。有黑色不溶殘渣，示銻之存在。

註：1. 錫用以沉澱銻較用其他更易還原之金屬，如鉍爲佳，因後者亦能將溶液中之錫沉下。小量之錫如存在，亦能爲錫所沉澱。惟銻係煤黑色(雖 0.1—0.2 毫克亦然)，甚易與紅色或棕黑色之銅沉澱分辨而出。砷若存在，亦能被沉澱於錫上或在溶液中，但亦易與銻區別，因銻對 NaOBr 溶液 有特有之性狀。金屬沉澱之事實，由其克分子還原電位值解釋之 (參閱附錄表)，彼等與錫之數值相差甚遠，如以游離度解釋之，則對銻及砷之情形，頗爲複雜，且屬次要者。

2. 用 NaOBr 溶液在證明黑色沉澱非砷，因此元素可被該試劑迅速轉變爲砷鹽，但銻(及銅)不與之起作用。

3. 因次氯酸鹽溶液頗迅速分解爲氯酸鹽及氯化物，故此需要試劑之製備法，及將 NaOH 溶液一滴滴加入於 2cc. 飽和溴溶液內，直至溶液變爲無色或黃色後，再加數滴 NaOH 溶液。

手續 47. 錫之檢驗——適加 4 cc. 15 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  於由  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱所得之濾液中 (手續 45)，冷卻此混合液，以  $\text{H}_2\text{S}$  繼續飽和之，用軟木塞緊塞燒瓶口，放置 10 分鐘(黃色渾濁或黃色絨毛狀沉澱示錫之存在)。

若  $\text{H}_2\text{S}$  已引出一沉澱，在一有柄蒸發皿內蒸發此混合液(無需過濾)，至 15—20 cc.，若沉澱尚未溶解可多蒸發之。加  $\frac{1}{2}$  cc. 銻粉，徐沸溶液 2—3 分鐘，過濾，於濾液中立加入 2—3 cc.  $\text{HCl}$  及 10 cc. 0.2 n.  $\text{HgCl}_2$  溶液(白色或灰色沉澱，示錫之存在)。

註：1. 酸之存在，一部份被  $\text{NH}_4\text{OH}$  所中和，再冷卻此溶液，以減少  $\text{SnS}_2$  之溶度，因高價錫與  $\text{H}_2\text{S}$  之作用較多數其他元素爲慢，故成沉澱，需時較久。此時錫存於  $\text{HCl}$  溶液中，無疑的，係爲  $\text{H}_2\text{SnCl}_6^-$  而非  $\text{Sn}^{++++}$  游離狀態，如僅少量之錫存在 (0.5—2.0 毫克)， $\text{SnS}_2$  沉澱在溶液成黃色半透明渾濁狀，此甚易與分出之微量粉末狀之硫分別而出。

2. 因  $\text{SnS}_2$  沉澱能黏着於濾紙且有穿過濾紙之趨向，故在確定試驗中其沉澱無需過濾，但由蒸發濃縮酸液時即爲酸所溶解， $\text{HgCl}_2$  試劑立時加入於濾出銻後之溶液內，因  $\text{SnCl}_2$  在空氣中極易氧化也。 $\text{HCl}$  加入在於避免  $\text{SbOCl}$  沉澱之發生。

3. 用金屬銻較鉍或鐵爲佳，以能還原高價錫至低價，而銻則不能將錫還原至金屬性，且稍緩溶於沸  $\text{HCl}$  中。

4. 能游離之金屬，適可以其還原能力而依序排列之，並予以一定數值，克分子還原電位 (molar reduction potential)，即係分量的表示此種能力，故還原物質在溶液中，如亞錫鹽或亞鐵鹽，能轉變之成高價氧化物，而成高價錫鹽或鐵鹽，均可包括於同一類而爲所預定之相當之還原電位數值，如是則當兩種游離子濃度相等時(如  $\text{Sn}^{++++}$  及  $\text{Sn}^{++}$ ，或  $\text{Fe}^{+++}$  及  $\text{Fe}^{++}$ )，克分子還原電位乃代表實際之還原電位，如二價游離子數間之差爲 1 (如  $\text{Fe}^{++}$  及  $\text{Fe}^{+++}$ ) 則高價游離子濃度與低價游離子濃度之比率每減十倍，實際之還原電位增加 0.06 伏特；如價數差 2 (如  $\text{Sn}^{++}$  及  $\text{Sn}^{++++}$ )，則增加 0.03 伏特。

## 第七節 磷酸鹽之檢查

手續 50. 磷酸鹽之檢驗——從  $H_2S$  沉澱所得之濾液(手續 21), 煮沸其 5 cc. 直至  $H_2S$  被排出爲止, 傾入 5 cc.  $HNO_3$  與 5 cc.  $(NH_4)_2MoO_4$  試劑, 熱此混合液至  $60-70^\circ$ , 放置 5—10 分鐘 (細黃色沉澱, 示磷酸鹽之存在), 棄去此混合物。

註: 1. 此處檢驗磷酸鹽乃因其存在, 足以使鹼土元素 (磷酸鹽類) 與鉛組及鐵組成沉澱 (見手續 51 註 c), 而使鐵組之分析方法必需稍加更改, 此試驗行之於  $H_2S$  沉澱以後, 因亦能產生類似之沉澱也。此試驗偶然的可在酸成分試驗手續中, 不需再作磷酸鹽之檢驗。

2. 所成之沉澱係一錯磷酸  $(H_3^+PO_4(MoO_3)_{12}^{12-})$  之三鹼鹽。多量  $(NH_4)_2MoO_4$  及  $HNO_3$  之加入以轉  $PO_4^{3-}$  游子儘量成錯陽向游子。多量之  $NH_4NO_3$  亦須加入, 因其通游子之效應, 可減少錯磷酸鈹之溶解度。加入之  $NH_4NO_3$  試劑乃 1n.  $(NH_4)_2MoO_4$  及 3n.  $NH_4NO_3$  之混合液, 熱此混合液以增加其成錯陽向游子之速度, 但不可煮沸, 因溫度過高能從酸性試劑中發生白色  $MoO_3$  沉澱。

3. 在此情形下  $\frac{1}{40}$  毫克之磷酸鹽能在 5cc. 溶液中被檢出, 等於在全溶液中之  $\frac{1}{2}$  毫克。

## 第八節 鉛組及鐵組之沉澱與分開

表 VII 鉛組及鐵組之沉澱與分開

硫化氫沉澱過濾後之濾液。 加過量之 $NH_4OH$ (手續 51)。	
沉澱: * $Al(OH)_3$ , $Cr(OH)_3$ , $Fe(OH)_{2-3}$ ; $Mn(OH)_2$ 置空氣後而得。 溶液: $Zn(NH_3)_4$ , $Ni(NH_3)_4$ , $Co$ , $Mn$ , $Ba$ , $Sr$ , $Ca$ , $Mg$ , $K$ , 及 $Na$ 之鹽類。 加 $(NH_4)_2S$ , 過濾(手續 51)之。	
沉澱: * $Al(OH)_3$ , $Cr(OH)_3$ , $FeS$ , $ZnS$ , $MnS$ , $CoS$ , $NiS$ 。 溶於 $HCl$ 及 $KClO_3$ 中, 加 $NaOH$ (手續 52)。	濾液: 鹼土組及 鈷組。
沉澱: * $Fe(OH)_3$ , $Mn(OH)_2$ , $Co(OH)_2$ , $Ni(OH)_2$ 。 溶液: $NaAlO_2$ , $NaCrO_2$ , $N_2ZnO_2$ 。 加 $Na_2O_2$ , 過濾(手續 52)之。	
濾液: 鉛組。 $NaAlO_2$ , $Na_2ZnO_2$ , $Na_2CrO_4$ , 參閱表 VIII。	沉澱: *鐵組。 $MnO(OH)_2$ , $Fe(OH)_3$ , $Co(OH)_3$ , $Ni(OH)_2$ , 參閱表 IX。

\* 當磷酸鹽存於溶液中, 諸種沉澱殆含此等元素之磷酸鹽, 否則爲氫氧化物, 或爲錳, 鈷及鐵之磷酸鹽。

手續 51. 鋁組及鐵組之沉澱——煮沸由  $H_2S$  沉澱過濾後所餘一部分之濾液(手續 21), 直至  $H_2S$  被驅出, 加入  $NH_4OH$  使成鹼性液(見手續 34 註 1), 再煮沸此混合液。(如無沉澱、鋁、鉻鐵及鹼土磷酸鹽則不存在。) 每次加入 1 cc. 6 n. 之  $(NH_4)_2S$  溶液, (設溶液中似含有鎳質, 則每次須通入  $H_2S$  一分鐘,) 直至搖動燒瓶, 其放出之蒸汽, 可使被  $PbAc_2$  溶液潤濕之紙微變黑色為止。熱此混合物近於沸點, 搖動之, 靜置二、三分鐘, (沉澱, 示有鋁組、鐵組或鹼土組磷酸鹽之存在)。若沉澱過多, 過濾時宜用吸引瓶, 先以含有約 1%  $(NH_4)_2S$  之水溶液洗滌沉澱, 再以少量純水洗之。如過濾手續遲緩, 須用一表面玻璃蓋於漏斗之上。濾液中再加入數滴  $(NH_4)_2S$  溶液, 煮沸此混合液數秒鐘, (若溶液帶黑色, 則須俟其變成無色或淡黃色); 濾出任何沉澱物, 並將其與前次所得之沉澱合併。(沉澱用手續 52, 濾液用手續 71 處理之。)

註: 1. 各種手續之目的如下: 煮沸驅出  $H_2S$ , 使加入  $NH_4OH$  之效應能單獨顯出; 因某種元素之存在與否,  $NH_4OH$  常能給予有效之指示也。僅用稍過量之  $(NH_4)_2S$ , 在防止  $NiS$  之可溶性, 如將  $H_2S$  通入鹼液內以代替使用  $(NH_4)_2S$ , 幾全可防止  $NiS$  之溶解, 故煮沸時稍久, 然當似有鎳存在時, 用  $H_2S$  實為宜也。搖動混合液, 促成沉澱凝結, 而便於過濾, 加熱亦可以增加沉澱之凝結於濾液中加入數滴  $(NH_4)_2S$ , 在保持過量  $(NH_4)_2S$  之存在。將濾液煮沸片刻, 乃保證  $Cr(OH)_3$  可完全沉澱而出。煮沸時間稍久, 更保證  $NiS$  亦可完全沉下, 後者之存在, 由濾液變成棕色或幾變黑色可以知之。最後以含有少量  $(NH_4)_2S$  之水洗滌沉澱, 且將濾器蓋好, 使常有稍過量之  $(NH_4)_2S$  存在, 如附於沉澱上之  $(NH_4)_2S$  被氧化或揮發而成為  $H_2S$  及  $NH_3$  時, 則硫化物必被空氣所氧化而成為可溶性之硫酸鹽。同理, 故如用吸引瓶過濾, 亦須注意防止吸收空氣通過沉澱中。

2. 有鉍存在時, 用適度過量之  $NH_4OH$ , 則三價元素如鉛、鉻及三價鐵游子皆可完全沉澱, 而二價元素如鋅、錳、鎳、鈷、亞鐵及鹼土組元素等仍留於溶液中。(除非有大量之鉍存在, 則一部分鉛可生成鹼性鹽之沉澱。) 無論如何, 亞鐵鹽及亞錳鹽能於鹼性溶液中迅速為空氣中之氧所氧化; 又高價鉍氧化物亦隨之成沉澱。亞鉍鹽存於鹼溶液中亦可被空氣氧化, 但高價鉍則成鉍氧化鉍, 仍在留於溶液中, 鉍存在時, 鋅及鎳可全被沉澱與其化合物成亞鉍酸鹽 ( $ZnCrO_2$  及  $MgCrO_2$ )。設用甚過量之  $NH_4OH$ , 數毫克之鉛及鉻可被溶解, 若不將混合物煮沸, 則鉻被溶解之分量更多。

3. 根據諸事實之推斷, 可得一結論: 即加  $NH_4OH$  不能產生沉澱, 則示無鋁、鉻及鐵等元素之存在。雖混合物被煮沸, 搖動靜置之而顯有沉澱亦然。依此種操作, 確可保證鉻成沉澱, 又至少能保證一部分之鐵及其沉澱被氧化成高價狀態。加熱與搖動, 且可使沉澱物膠結聚集成為一小而易見之沉澱, 否則由於該沉澱鹽之透明, 致不能被檢出。

4. 鉛之氫氧化物係白色; 鉻之氫氧化物為灰青色; 氫氧化鐵沉澱之顏色隨鉻之氫化情形

而異：純粹之亞鐵鹽產生白色沉澱（如無銨鹽存在而與  $\text{NH}_4\text{OH}$  起作用）。至純粹之鐵鹽則產生深紅色之沉澱，如為亞鐵鹽及鐵鹽之混合物則產生綠色或黑色沉澱。在鹼性混合物中，由亞鐵鹽所生成之沉澱，因逐漸氧化結果之不同，其顏色亦隨之而異。沉澱含有  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  及  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  時，則當錳受氧化作用，其色為深棕色。用過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，使錳呈藍色溶液，鉛呈紫紅色溶液，銻（溶解時）呈粉紅色溶液。由於氧化作用，銻溶液變成深棕色，又如如有大量之銻，則產生藍色沉澱，因氧化作用變為彩色鮮明之綠色。

5. 因過量  $\text{NH}_4\text{OH}$  及銨鹽之存在，其對各種氫氧化物溶解度之影響，可由質量作用定律與游子學說。說明之如下：設有任何氫氧化物，例如其式為  $\text{M}(\text{OH})_2$  者，則溶液中  $\text{M}^{++}$  及  $\text{OH}^-$  = 游子濃度之乘積  $(\text{M}^{++}) \times (\text{OH}^-)^2$  必須注意達到飽和值後，方可產生沉澱。此飽和值因隨氫氧化物之性質而異；但鋁組、鐵組各元素及錳之飽和值均甚小，在 100cc. 溶液中，僅含上項各元素一、二毫克，故只須稍過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  存在，則  $(\text{M}^{++}) \times (\text{OH}^-)^2$  之乘積即可超過飽和值，因而產生沉澱。假使同時又有多量之銨鹽存在，則由於共通游子之效應， $\text{NH}_4\text{OH}$  之游離必為大減，而溶液內  $\text{OH}^-$  之濃度亦必減小。致使溶液中含有某種元素，雖然  $\text{M}^{++}$  之濃度相當大（假定 100cc. 中含有 500 毫克），而  $(\text{M}^{++}) \times (\text{OH}^-)^2$  之乘積，仍不能達到飽和值，此種情形，對於亞鐵及錳、鉛、鎂等元素關係如此；但三價元素，如鉛、鉍及高價鐵等，其氫氧化物在水中之溶解極小，即使在銨鹽溶液中，其溶解度亦不顯著。

若此為唯一有關應加以考慮之處，則所加之  $\text{NH}_4\text{OH}$  愈多，必愈減少任何氫氧化物之濃度；但對某數種元素又有下列其他二點影響發生：

第一種影響由於銨與銨二元素所表現。此二元素適與鋁組所表現者相同，過量之銨，可與單獨之  $\text{M}^{++}$  陰向游子成為  $\text{M}(\text{NH}_2)_4^{++}$  形式之銻陰向游子，因此溶液中單獨之陰向游子  $\text{M}^{++}$  乃被除去，故必須溶解較多量之氫氧化物，俾  $(\text{M}^{++}) \times (\text{OH}^-)^2$  之值達到飽和值。在此情形下，銨鹽之存在，更使溶解度增大，因其由於共通游子對  $\text{NH}_4\text{OH}$  游離之影響，可使  $(\text{OH}^-)$  之最大為減少。銻亦能造成類似銨之銻游子，惟其量甚微耳。

第二種影響為  $\text{AlO}_2\text{H}_2$  所顯示。此種氫氧化物如  $\text{SiO}_2\text{H}_2$  然，乃一兩性物質，其性狀如鹼亦如酸，因游離時可成為相當量  $\text{OH}^-$  及  $\text{Al}^{+++}$  或  $\text{H}^+$  及  $\text{AlO}_2\text{H}_2^-$ （或  $\text{H}^+$ ， $\text{AlO}_2^-$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ），由後一種游離之結果，使  $\text{H}^+$  之濃度升高，與從過量  $\text{NH}_4\text{OH}$  而來之  $\text{OH}^-$  化合成水，於是為適合於水之游離質量作用定律， $(\text{H}^+) \times (\text{OH}^-)$  應 = 常數（在  $25^\circ$  時，其值極小，為  $10^{-14}$ ），因之使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶解較多，直至  $(\text{AlO}_2^-)$  及  $(\text{H}^+)$  之乘積再達到飽和值為止。此乃表明鋁之溶解量隨溶液中  $\text{OH}^-$  之濃度增加而增加，故鋁之溶解量在極易游離之  $\text{NaOH}$  鹼液中，較之不大易游離之  $\text{NH}_4\text{OH}$  鹼液為多。同時又可表明銨鹽之存在有中和過量  $\text{NH}_4\text{OH}$  之溶解作用，以其能減少液中之  $\text{OH}^-$  之濃度故也。

6. 當磷酸鹽存在時，鎂、鈣、鉍、銀及錳可以一部或全部被  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱，其理由如下：各元素之正磷酸鹽或含一氫之磷酸鹽，僅稍溶解於水，但易溶於酸中，蓋加入之酸內之  $\text{H}^+$  離子，可使  $\text{PO}_4^{3-}$  與  $\text{HPO}_4^{2-}$  離子變成  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  及  $\text{H}_3\text{PO}_4$ （非游離者）。當加入過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  於此一溶液中，則酸性化合物，變為正磷酸而重行沉澱。故於分析  $\text{NH}_4\text{OH}$  之沉澱以檢定鹼土組元素之際，當磷酸存在時，此種手續，視為必需。若其他元素如鐵、鉍等亦存在時，此等元素可與磷酸鹽游子成甚不易溶解之磷酸鹽，則鹼土組元素被遺留於溶液中，不需由沉澱中檢出之。

7. 另有一種無機酸根成分如氟化物，此成分類似磷酸鹽亦可使鹼土組元素通入  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱中；因未將  $\text{HF}$  驅出時（除非蒸發此溶液）似、錳及鎂之氟化物，頗能溶解於稀  $\text{HNO}_3$  中，而氟化鈣亦微能溶解，且後等均極不易溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中。在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之沉澱中，有氟化

物存在時，鹼土組元素之特殊準備檢驗，並非必要，由常用之手續，即足以檢定遺留於溶液中多量之銀、鎳及錳；又物質中含有不易溶解之  $\text{CaF}_2$ ，於製備之溶液（手續 3 或 5）內宜與濃酸蒸發之，以驅除氟化物。鹼土組元素之鹽類亦能生成碳酸鹽，但此鹽類須與酸方成溶液，又此鹽類甚能溶解，當手續 51 中加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  後，此等鹽類在大容量而含鉍鹽之熱溶液中，並無沉澱發生。多種有機酸成分可使鹼土組元素沉澱；此等成分在手續 1 中已用閉管試驗法檢定之，而當手續 8 製備溶液時曾以  $\text{HNO}_3$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理之，已使之毀壞。草酸鹽乃為一種常見之有機物，其鹽類加熱亦不能全成炭狀，當其存在時，由加  $\text{NH}_4\text{OH}$  於酸性溶液中，能使鈣完全沉澱，銀與鎳起一部分之沉澱；當該物質有如此之特徵，則必含有草酸鹽，故應作鹼土組元素檢驗（手續 65）之準備也。

8.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  可沉下  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$  及  $\text{FeS}$ , 並使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  變成  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ 。鋁及銻之氫氧化物不為  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  所作用。

9. 鐵、鎳與錳之硫化物為黑色； $\text{ZnS}$  為白色； $\text{MnS}$  為肉色，置於空氣中受氧化轉變為棕色之  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  及  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。

10. 當有錳單獨存在或成爲大部  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之沉澱時，常有數毫克之錳移入濾液中，使濾液成爲棕色或黑色；且有少許之  $\text{NiS}$  亦能與洗滌之水於過濾時同時溜過，遇此情形，不能用再過濾法以除去  $\text{NiS}$ ，但  $\text{NiS}$  被煮沸數分鐘則行凝結。此種棕色之溶液，僅當有二硫化錳， $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  存在時而成；其生成，已如上述可以避免之，即將  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{NH}_4\text{OH}$  液中，以代替  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑之加入，因  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  暴露於空氣中，常含有相當量之二硫化物，至棕色溶液之本質，則不得而知也。

手續 52. 從鐵組中分出鋁組——移  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之沉澱（手續 51）於一有柄蒸發皿中（參閱手續 22 註 1），加入 5—15 cc.  $\text{HCl}$  於冷卻時攪動溶液一、二分鐘，再煮沸一、二分鐘。若有黑色殘渣，瀉入 0.1—0.3 cc.  $\text{KClO}_3$  之粉末於熱溶液中，但不宜煮沸，每次加入後須煮至近沸，待殘渣成淡色，加入 5—10 cc. 水，瀉去硫之殘渣，蒸發濾液幾至乾。

稀釋此溶液至 10—20 cc. 加入  $\text{NaOH}$  溶液（參閱手續 23 註 1），使成鹼性。如混合液呈沉澱物變成濃厚時，再加入 10—20 cc. 之水，置有柄蒸發皿於盛有冷水之器皿中，由一 10 cc. 乾量筒內和緩瀉入 1—3 cc.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之粉末，並不斷攪動之。（如有磷酸鹽存在時（手續 50），並加入 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 5 cc.）。煮沸混合液二、三分鐘，冷卻，並稀釋至約 60 cc.（有沉澱，示有鐵組之存在）。用硬濾紙在吸引瓶過濾；用熱水充分洗滌沉澱，儘量吸乾，（沉澱用手續 61；濾液用手續 53 處理之）。

註：1. 一切新鮮沉澱之氫氧化物與硫化物，除  $\text{NiS}$  與  $\text{CoS}$  外，多易溶於冷  $\text{HCl}$  中。如加  $\text{HCl}$  後，有相當分量之黑色殘渣，示有錳與鐵之存在。如爲少量之黑色殘渣，殆爲含於硫中之  $\text{FeS}$ 。但如無如是之暗色殘渣，不可斷定錳與鐵全不存在，因彼等可有相當量（至 5 毫克）與

其他元素，特別是鐵，同時存在，可完全溶解於 HCl 中。

2.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之沉澱先用 HCl 處理之目的，一部分之理由如適所述，在指示鎘或鉛之存在，又於開始時，以  $\text{KClO}_3$  (或  $\text{HNO}_3$ ) 與 HCl 同時使用，因由氧化之作用，有多量之自由硫與硫酸鹽可以生成。(因有磷酸鹽之存在如銀已被  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱，則硫酸鹽之形成，必使此元素沉下。)如殘渣中有 NiS 或 CoS 之存在， $\text{KClO}_3$  必須繼續加入，以證驗此等硫化物存於溶液中。

3. 鐵、錳、鋁與鉻能被 NaOH 完全沉澱，且於中等過量之 NaOH 溶液中亦不被溶解；但鉛、錳與鋅能存留於溶液中或當頗過量之 NaOH 加入時則行溶解；此後三元素之溶解度，由於其氫氧化物乃兩性化合物，次第與 NaOH 生成可溶性之亞鉻酸鹽 ( $\text{NaAlO}_2$ )，亞鉻酸鹽 ( $\text{NaCrO}_2$ ) 及鋅酸鹽 ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ) 等。如鋅與鉻同時存在，則成亞鉻酸鋅 [ $\text{Zn}(\text{CrO}_2)_2$ ] 之沉澱。如在加  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之前將 NaOH 溶液煮沸，因亞鉻酸鹽起水解而成較難於溶解之固體氫氧化物，故鉻亦必被完全沉澱。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  係白色，因被氧化成  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ，立即變成棕色； $\text{Ni}(\text{OH})_2$  為淡綠色； $\text{Co}(\text{OH})_2$  為粉紅色，但從冷亞鉻酸鹽溶液中，則首先成一藍色之鹼性沉澱；若加入過量之 NaOH，有少量之  $\text{Co}(\text{OH})_2$  溶解變成藍色溶液，此必為一種鹽，如  $\text{Na}_2\text{CoO}_2$  之類是也。但此可以防止之，因其後加入之  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，不致使鉻完全氧化及成沉澱。

4. 因加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2$  變成暗紅色之  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Mn}(\text{OH})_2$  成棕色  $\text{MnO}_2$  之水化物，及  $\text{Co}(\text{OH})_2$  成爲黑色之  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ，此皆不容解於過量之 NaOH 中。於加入冷 NaOH 後，存在之可溶性亞鉻酸鈉 ( $\text{NaCrO}_2$ )，被  $\text{Na}_2\text{O}_2$  氧化成鉻酸鹽 ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )，且與鋅同時留於溶液中，仍爲一鉻酸鹽。

5.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  縱在冷溶液中，亦能徐徐分解而放出氧，當爲熱溶液時，立即分解起猛烈爆炸，故過氧化物須以少量加入於冷溶液中，最好以其少量之商品由原盛之罐內直接移入(不可用紙)於乾燥之 10cc. 量筒內，然後時常攪動而散置至溶液中，混合液經攪動後；而不斷的有氣體放出，則示已有足量之過氧化物加入矣。若有多量之鉻存在，須加至綠色沉澱消失，且待液體成爲暗黃色爲止。在過濾前，將溶液稀釋，以防止濾紙破裂，濾紙須用硬質，因其不易爲強鹼溶液所侵蝕，又因在手續 61 中，用 16n.  $\text{HNO}_3$  處理時，通常濾紙亦易破裂，且因其還原作用可阻止鉻之沉澱，故依據後者之理由，在任何情形之下，不能使用普通濾紙。

6. 除鋅外，以 NaOH,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作分離試驗，其結果甚爲美滿。當大量之鐵、鋁或鉻存在，5 毫克之鋅將完全於沉澱中被帶沉下；又有大量之錳存在時，20 毫克之鋅亦可完全沉澱，故於沉澱中須作鋅之檢驗(手續 65—36)。

7. 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在保證鐵、鈣、錳及鉍之完全沉澱，其氫氧化物，尤其爲鉍，雖有 NaOH 存在，亦少能溶解。 $\text{ZnCO}_3$  雖不溶於單獨之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  稀溶液中，但多量之 NaOH 存在時，則能溶解，因此時銻游子幾可全部變成鉻酸游子 ( $\text{ZnO}_2^{2-}$ ) 也。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  亦可使鉍及錳之鉻酸鹽起複分解作用，否則鉻將被帶下入於沉澱中，並妨礙其檢驗(在手續 57 中)。加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液，乃僅於手續 50 中已檢出有磷酸鹽存在時爲然，因鎂土組元素不能存於 NaOH 溶液中，此液之加入，實爲多餘之舉。

8. 若磷酸鹽存在，在此手續中其分布於沉澱與溶液間成一比例，該比例依所存在之鹼性元素之性質與分量而定(參閱手續 51 註 6)。磷酸鹽之存在，如無其他原因，不致使任何元素沉澱，不論鉛及鋅之磷酸鹽之溶解度極微，亦不能沉澱。此因事實上此種元素之陰向游子 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) 存在於 NaOH 溶液中，僅在極小之濃度下，被  $\text{OH}^-$  轉變成陽向游子 ( $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}^{2-}$ )。

## 第九節 鋁組之分析

表 VIII 鋁組之分析

由鹽氧化鈉與過氧化鈉處理之濾液：

$\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 。用  $\text{HCl}$  使成酸性，加  $\text{NaOH}$  (手續 53)。

沉澱： $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。溶於 $\text{HNO}_3$ ， 加 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，蒸發燒灼之 (手續 54)。	濾液： $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ ， $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 。 加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 煮沸，以排除 $\text{NH}_3$ (手續 55)。	
藍色殘渣： $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ 。	沉澱： $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。溶 於 $\text{HCl}$ ，加 $\text{NH}_4\text{OH}$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (手續 53)。	濾液： $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 。加 $\text{HAc}$ 及 $\text{PbAc}_2$ (手續 57)。
	白色沉澱： $\text{ZnS}$ 。	黃色沉澱： $\text{PbCrO}_4$ 。

手續 53. 從鉻及鋅中分出鋁——加入  $\text{HCl}$  使鹼性溶液成酸性 (手續 52)，先加入 5 cc. 然後每次加 2 cc.，並於每次加入之後使冷卻之。加入 3n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 5 cc.；並加  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，直待混合液搖動後有氨之氣味發生，再多加入 5 cc.；熱至近沸 (白色叢毛狀沉澱，示有鋁之存在)。過濾，洗滌此沉澱。(沉澱用手續 54；濾液用手續 55 處理之。)

註：1. 用  $\text{HCl}$  使溶液成酸性，必須小心保持溶液使冷，並防止加量過多；否則鉻可從鉻酸鹽之狀態還原成鉻鹽。不可用  $\text{HNO}_3$  使成酸性，因其中通常含有  $\text{HNO}_2$ ，可使鉻酸鹽立刻還原。

2. 若鉻酸鹽被  $\text{HCl}$  所還原或鉻鹽用  $\text{Na}_2\text{O}_2$  處理時 (在手續 52 中)，不完全氧化為鉻酸鹽，則綠色之  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  將與  $\text{Al}(\text{OH})_3$  被  $\text{NH}_4\text{OH}$  同時沉澱。

3.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  及中等過量  $\text{NH}_4\text{OH}$  之加入，在使鋅保留於溶液中，依照手續 51 註 5 原理之敘述，由於鋅成爲錯游子，如  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 。但大量  $\text{NH}_4\text{OH}$  之使用必須避免，因其能溶解少許之  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，生成  $\text{NH}_4\text{AlO}_2$  也。

4. 一定過量之  $\text{HCl}$  (不准超過 2cc.) 係用以中和鹼性濾液，並加入已量得分量之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，因如是則可用適量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液於手續 55 中而使鋅成沉澱。

5. 如用  $\text{NaOH}$  及  $\text{Na}_2\text{O}_2$  爲試劑，鋁與砂石頗有存在之可能，則無論何時新試劑第一次使用時，對此種不純物應作一對照試驗 (blank test)；此法乃用 10cc. 之  $\text{NaOH}$  或 2 克之  $\text{Na}_2\text{O}_2$  加入於 20cc. 之水中，以手續 53 處理之，並將  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱與實際分析時所得者相比較。同時亦須通  $\text{H}_2\text{S}$  於鹼溶液中，以試驗鋅。若  $\text{NaOH}$  中發現含有鉛及砂石，則於手續 52 中須另加入若干  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (0.5cc.) 以替代  $\text{NaOH}$ 。

手續 54. 鋁之確定試驗——將  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱 (手續 53)，溶於 5 cc.

2 n. 之  $\text{HNO}_3$  中，若沉澱過多，取其小部分溶之。加入 5—10 cc. 之水，2—15 滴 0.3n. 之  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液及 3 cc. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ；熱此混合液近沸，過濾之，以吸引瓶幫助過濾，用水洗滌沉澱後，儘量吸乾。繼將濾紙張開，撕去其無沉澱附着之部分，將所餘部分捲成一小捲，以白金絲環繞之，成爲螺旋形，置火焰上燒之，待碳素燒盡，再於紅熱下燒灼一、二分鐘。（藍色殘渣，示有鋁之存在。）

註：1. 鋁之確定試驗，當  $\text{NH}_4\text{OH}$  所得沉澱甚少時，應試驗之；因一元素被  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉下而其氫氧化物溶於  $\text{NaOH}$  中，不可目爲特性（鉛、錫、錫及砂均有此相似性狀）。更須特別注意  $\text{SiO}_2\text{H}_2$  與  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ；相混淆，因前者若於製備溶液時不能完全除去，則可在此時出現也。

2. 用  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  以作確定試驗，乃靛藍色物質之生成，其分子式尚未確知，但無疑的係由  $\text{CoO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  二種氧化物所合成，或係次鋁酸鈷  $[\text{Co}(\text{AlO}_2)_2]$ 。此法能檢出 0.5 毫克之  $\text{Al}$ ，稍加練習後甚至 0.2 毫克之鋁亦能被檢出。因無其他元素可使灰色變成藍色。最重要者，應有過量之鋁之存在，否則其藍色必被黑色氧化鉛所遮蔽。且鉛鹽存在時，如與灰分共熔，則此試驗不能美滿，是之故， $\text{NH}_4\text{OH}$  之首次沉澱（手續 53），不僅須行洗滌，且須將其溶解，使鉛重行沉澱，再洗滌新沉澱以保證鉛鹽確已完全移去。第二次沉澱，雖留有較鹽於其內並無妨害，蓋沉澱燒灼時此物質可以揮發而去。

3. 鈷鹽類能溶於鹼溶液中，而其中一部分之鈷可被  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之沉澱帶下，附於其質點表面上——此現象即所謂吸附作用（adsorption）。吸附作用對於膠質沉澱與鹼性液體接觸尤爲顯著。在此情形，可由沉澱分量之多少約可測定鋁上所附鈷之分量。並須注意用  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液之滴數與用作試驗沉澱之多少成一大概之比例。——含有 1—5 毫克之鋁則僅用二滴之  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，若含 50—100 毫克之鋁，則用 15 滴之  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，此爲用量之極限也。

手續 55. 鋅之檢驗——於  $\text{NH}_4\text{OH}$  之溶液中（手續 53）加入 15 cc. 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，在有柄蒸發皿中蒸發之，直至無氨味爲止（白色沉澱，示有鋅之存在）。洗滌沉澱。（沉澱用手續 56；濾液用手續 57 處理之。）

註：1. 由  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  生成之沉澱，爲一種鹼性碳酸鋅， $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{XZn}(\text{OH})_2$ ，其所含碳酸根及氫氧根之比例，隨沉澱時之狀況而異。當煮沸時此物變爲稠密狀，凝滯極少量之沉澱亦不可忽視之。又常有少量砂石之白色沉澱，由試劑中或鹼液對於器皿之作用而來，故遇有任何沉澱分出，須依手續 56 之敘述，而作確定試驗。

2. 因欲使較鹽分解及完全驅出  $\text{NH}_3$ ，故須將此溶液蒸至小量。雖甚難溶之鹼性  $\text{ZnCO}_3$ ，亦能被  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶解，因  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$  錯游子難於離解也。

3. 充分之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  必須加入，使與所有存在之較鹽作用，並另加 5cc. 俾銻沉下。如於手續 53 中多用 2cc. 之  $\text{HCl}$  以中和此鹼液，又如所指定曾加入 5cc. 3n. 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，此時祇須用 9cc. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以破壞較鹽，而總數 15cc. 即已足矣。

手續 56. 鋅之確定試驗——經過含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉澱（手續 55）之濾紙，



傾注 10 cc. 3 n. 之 HCl。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  於此溶液中，直至嗅有氣味為止，再多加 3 cc.；熱此混合液近沸。濾去任何沉澱，再加 0.5—2 cc. 6 n. 之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液於濾液中。(白色沉澱，示有銻之存在。)若所得結果有疑惑時，將沉澱用手續 67 處理之，如沉澱甚多則取其一部分試之，傾棄濾液。

註：1. 過量  $\text{NH}_4\text{OH}$  之加入，在使  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  復行溶解，因當大量之銻存在時，此氫氧化物可再分出。除非溶液完全澄清，否則須再過濾，以除去或仍可存在之任何  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 。

2.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之加入，如有絨毛狀之白色沉澱，或有半透明狀混濁物之生成(因少量之銻存在)，則足以證明銻之存在。若產生之沉澱為黑色，則須用手續 67 以作銻之確定試驗。

手續 57. 銻之檢驗——將從  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉澱而來之濾液(手續 55)用 HAc 使成酸性，加入 20 cc. 之水，熱此混合液近沸，再加 3—15 cc. 之  $\text{PbAc}_2$  溶液(黃色沉澱，示有銻之存在。)

註：此液稀釋後且熱之近沸，其目的在阻止  $\text{PbCl}_2$  之沉下。

## 第十節 鐵組之分析

表 IX 鐵組之分析

用氫氧化鈉與過氧化鈉所生成之沉澱：			
A. 無磷酸鹽存在： $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,* $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , $\text{Co}(\text{OH})_3$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。			
B. 有磷酸鹽存在：尚有 $\text{FePO}_4$ 鹼土組磷酸鹽與碳酸鹽。與 $\text{HNO}_3$ 及 $\text{KClO}_3$ 共熱(手續 61)。			
沉澱： $\text{MnO}_2$ 。加 $\text{HNO}_3$ 與 $\text{H}_2\text{O}_2$ (手續 62)。	溶液：		
	A. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。加 $\text{NH}_4\text{OH}$ (手續 61)。		
	B. 尚有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等與 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。加 $\text{NH}_4\text{OH}$ 使近於中和，再加 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 與 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，稀釋並煮沸之(手續 64)。*		
溶液： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 。加 $\text{BiO}_2$ 。	沉澱：	濾液：加 $\text{NH}_4\text{OH}$ ，通入 $\text{H}_2\text{S}$ (手續 65)。	
	A. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。	沉澱： $\text{ZnS}$ , $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ 。	濾液：
	B. 尚有 $\text{FePO}_4$ 。	參閱表 X。	A. $\text{NH}_4$ 鹽棄去之。
紫色： $\text{HMnO}_4$ 。			B. Ba, Ca, Sr, Mg 與 $\text{NH}_4$ 鹽。用手續 71 處理之。

\* 當有大量之銻存在時，則銻可為鐵組元素帶入此沉澱中。

\* 先可取少量之溶液加入  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，以試是否有鐵元素存在。

手續 61. 銻之沉澱——移  $\text{Na}_2\text{O}_2$  沉澱(手續 52)入於一 50 cc. 廣口瓶形瓶中。加 16 n. 之  $\text{HNO}_3$  5—10 cc.。用玻棒移出濾紙,但不可濾出任何不溶解之殘渣。置瓶於盛有沸水之燒杯中;漸漸加入 0.5 cc. 之粉狀  $\text{KClO}_3$ , 且繼續熱此混合物一、二分鐘。(黑色沉澱,示有銻之存在。)

如無沉澱,而在手續 50 已知無磷酸鹽存在時,依手續 63 處理此溶液,苟已知有磷酸鹽存在,則用手續 64 處理之。

如有沉澱,則每次漸漸加入 0.5 cc. 之  $\text{KClO}_3$  粉末,每當加入後,須加熱(在水鍋上)一、二分鐘,直至再無沉澱發生為止,但在任何情形之下,加入之量不宜超過 3 cc.。使混合物經過石棉濾器,並用吸引瓶以助過濾,此濾器之製成,乃以 2 厘米有孔之板置於過濾漏斗中,(或用足量之玻璃碟以手指輕輕壓下,使成 1 厘米高之填充物,)再將懸置於水中之石棉纖維傾於其上,同時並用吸引瓶吸引之,便成爲 3 毫米厚之一層。用一試管置於濾瓶中,以收集濾液。用少量之水洗滌沉澱,依手續 62 處理之。如在手續 50 已知無磷酸鹽存在時,其濾液用手續 63 處理之,若已知有磷酸鹽存在,則用手續 64 處理之。

註: 1. 用 16n.  $\text{HNO}_3$  之處理,使存於  $\text{Na}_2\text{O}_2$  沉澱中之一切物質溶解,祇  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  爲例外,但此物質可全部或一部分溶解含於  $\text{HNO}_3$  中之亞硝酸,或被溶解於  $\text{HNO}_3$  與濾紙作用而成之亞硝酸中。任何  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  之殘渣不可濾去或滲入溶液中,因如是則銻即成爲  $\text{MnO}_2$  而沉澱也。

2. 在熱  $\text{HNO}_3$  中之  $\text{HClO}_2$  (但非由單獨之  $\text{HNO}_3$ ) 可使銻迅速氧化成  $\text{MnO}_2$  並產生  $\text{ClO}_2$  二氧化氯,而後者成一種黃色之氣體而逸出。

3.  $\text{KClO}_3$  之徐徐加入者,因如有多量之銻存在時,可防止過於劇烈之作用,如祇有少量銻之存在,則無須用過量之  $\text{KClO}_3$ 。使此混合物在水鍋上加熱以替代直接熱於火焰上,乃欲防止由衝擊作用使酸類溢出瓶外,及消除爆炸之危險,因如有多量之  $\text{ClO}_2$  之蒸氣突然產生及熱至  $100^\circ$  以上之溫度,實有上述之危險發生也。 $\text{ClO}_2$  雖爲高度爆炸劑,因其分解成元素之傾向甚大,惟在此手續中(混合物在水鍋上加熱),若大量之  $\text{KClO}_3$  非一次加入,則可免此危險。

4. 以本方法使銻與本組之其他金屬分離,除少量之鐵(約 1 毫克),可完全被大量之銻(500 毫克)帶下外,餘皆美滿無瑕。

手續 62. 銻之確定試驗——用已加有 10 滴 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液之  $\text{HNO}_3$  5cc., 傾經含有  $\text{HClO}_2$  沉澱(手續 61)之濾紙。集濾液於一試管中,冷卻;每次加入 0.1 cc. 固體之二氧化錳,直至有紫色呈現,或有一部分棕色固體保留不溶;且容其沉下。(紫色溶液,示有銻之存在。)

註: 1. 銻之確定試驗,並非重要,因銻被  $\text{HClO}_2$  所沉澱,其特性至爲可靠。

2. 過量之二氧化錳必須加入，否則錳僅被氧化而成  $MnO_2$ 。

3. 商品之氧化錳，亦常稱為錳酸鈣，為一種錳化合物之混合物，其氧化力量殆因有二氧化鈣， $BiO_2$ ，之存在而來當  $BiO_2$  不易得到時，可用  $PbO_2$  代替之，但在此情形之下，須將此混合物煮沸二、三分鐘。

手續 63. 無磷酸鹽存在時鐵之沉澱——在無磷酸鹽存在時，將  $HNO_3$  溶液(手續 61)全部一次傾入 6 n. 之  $NH_4OH$  中， $NH_4OH$  之量四倍於手續 61 中所用 16 n.  $HNO_3$  之體積。(暗紅色之沉澱，示有鐵之存在。)過濾並洗滌此沉澱，濾液依手續 65 處理之。以已加有 10 滴  $HAc$  之  $K_4Fe(CN)_6$  溶液 2 cc. 加於含有沉澱之濾紙上。(暗藍色或綠色之殘渣，示有鐵之存在。)

註：1. 將  $HNO_3$  溶液全部一次傾入其過量之  $NH_4OH$  中，因除非鐵甚迅速自含有多量之鐵鹽或鈹溶液 ( $NH_3$ ) 中沉澱而出，則鐵甚微量之鈷與鎳，幾可完全被鐵附帶沉下。若依照通常之方法，每次加入少許之  $NH_4OH$  於稀釋之  $HNO_3$  溶液中，以得沉澱，則 10 毫克或較多之鈷與 2—3 毫克之鎳，將全被 500 毫克之鐵帶下，且使此二元素在以後手續中難被檢出。又依本手續之敘述方法，當微量之鈷及鎳與 250—500 毫克之鐵同時存在，則 10—20% 之鈷及約 50% 之鎳 移入於濾液中。

2. 用  $K_4Fe(CN)_6$  處理之，則  $Fe(OH)_3$ ，即變為亞鐵氰化鐵 (普魯士藍)，假定有少許  $HAc$  存在，則比氫氧化物可微溶解。

手續 64. 磷酸鹽存在時，鐵與磷酸鹽之沉澱——蒸發十分之一之  $HNO_3$  溶液(手續 61)幾近乾，加入 3 cc. 之  $HCl$  與此殘渣共熱之，直至無氣之氣味發生為止，然後加 20 cc. 水及 3—30 滴之  $K_4Fe(CN)_6$  溶液。(暗藍色沉澱，示有鐵之存在。)

用  $NH_4OH$  中和剩餘之硝酸溶液後，每次加入 15 滴，待已成之沉澱經振動 10—15 分鐘後不能重行溶解為止，(或直至其變成鹼性而不生沉澱，在此情形下，可直接用手續 65 處理之。)再加入 50 cc. 水與 3 n. 之  $NH_4Ac$  溶液 15 cc.，除非此混合物已呈鮮明之紅色，則應每次加入 1 cc.  $Fe(NO_3)_3$  之溶液，直至變成紅色為止。和緩煮沸此混合物二、三分鐘，若有大量沉澱析出，再多加入 30—50 cc. 之水。(若鐵不沉下，而仍為膠體狀態，再多加入 10—30 滴之  $NH_4OH$ ；復煮沸之。)乘此液尚熱時，用吸引瓶以助過濾，棄去沉澱，用  $NH_4OH$  使濾渣成鹼性，濾去任何沉澱，並用手續 65 處理之。

註：1. 從二價元素中分出三價之鐵，係由於煮沸含有多量醋酸鹽之醋酸溶液，則鐵完全成為  $Fe(OH)_3$  與  $Fe(OH)_2Ac$  (鹼性醋酸鐵) 兩沉澱；又當鐵過量存在時，則與全部存在之磷酸鹽化合，完全帶入沉澱中，惟二價元素仍遺留於溶液內。

2. 鐵之沉澱由於醋酸鐵起水解作用，成爲  $\text{HAc}$ ，與  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Ac}$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之生成，可用下列之方程式表明之：



依照質量作用定律， $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之濃度漸變爲較大（由是確證其沉澱更爲完全）。則  $\text{HAc}$ （未游離）之濃度漸變小， $\text{Ac}^-$  之游離濃度亦漸變大，職是之故， $\text{HNO}_3$  在溶液中須注意使其幾完全中和，並加入大量之  $\text{NH}_4\text{Ac}$ 。無論如何，少量游離之  $\text{HAc}$  必存於溶液中，而不需要過量之  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ，應不容其存在，否則鐵組中二價元素之氫氧化物將與鐵同時沉澱。由水解作用生成之  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，有成爲膠體狀態，存留於溶液中之趨向，溶液煮沸之，大可增進其凝結作用。

3. 磷酸鹽與鐵化合而成沉澱，較與鹼土組元素化合而成沉澱爲易，其原因乃基於  $\text{FePO}_4$  在水中之溶解度（在  $\text{HAc}$  中亦然）遠小於二價元素之磷酸鹽，故  $\text{FePO}_4$  之游離濃度乘積，遠在二價元素之游離濃度乘積達到飽和值之前，因其先達到飽和值，故從溶液中移去  $\text{PO}_4$ 。

4. 無論如何，爲使鹼土組之磷酸鹽不從弱  $\text{HAc}$  溶液中沉澱而出，必須有極充分之鐵存在，與溶液中所有之磷酸鹽化合。若已有如此充分之鐵量存在，則混合物加入  $\text{NH}_4\text{Ac}$  後，當有鮮紅之顏色呈現。因  $\text{FeAc}_3$  在冷溶液中時爲深紅色也。若無如此充分之鐵量存在，則混合物將爲無色或淡黃色之溶液（除非有鉍及錒之存在），因縱有少量之鐵存於溶液中，亦可變成黃白色之  $\text{FePO}_4$  沉澱也。在此情形下須加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  待混合物變爲鮮紅色後爲止。

手續 65. 鉍鉍與錒之沉澱——徐徐通  $\text{H}_2\text{S}$  之氣流入於鉍溶液中（手續 63 或 64），每次通入約一分鐘，直至振動此混合物，其表面之蒸氣可使  $\text{PbAc}_2$  紙變黑爲止。（白色沉澱，示有鉍之存在；黑色或有色之沉澱，示有鉍或錒之存在；混合物不變暗色，示無錒及鉍之存在。）過濾後，用含有 1% 6n.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之水溶液洗滌沉澱。（如濾液爲暗色，煮沸之，俟其暗色消盡爲止，過濾，並洗滌任何沉澱，若爲暗色則加於以前所得到之沉澱中。）沉澱若爲白色，用手續 67 處理之，若爲暗色，則用手續 66 處理之。如在手續 50 中已知有磷酸鹽之存在或原物質中含有草酸鹽（參閱註 4），則用手續 71—79 處理此濾液；如在手續 57 中已知有鉍之存在，則用手續 78—79 處理之；否則棄去此濾液。

註：1. 在沉下此沉澱作用中，須用  $\text{H}_2\text{S}$  以代替  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，因用後者作試劑，多量之鉍仍存留不能沉澱，而產生一棕色之溶液。設用  $\text{H}_2\text{S}$  亦有少許之錒仍留於濾液中，尤以未能避免通入過量之  $\text{H}_2\text{S}$  時爲最，過量  $\text{H}_2\text{S}$  之通入，可將混合物搖動，間續以  $\text{PbAc}_2$  紙試驗混合物上之蒸氣即可知之。

2. 鉍存於鉍溶液中，不能多於 20 毫克（參閱手續 52 註 6），且 1 毫克之錒或鉍，能使如此少量之  $\text{ZnS}$  呈顯著之暗色，故無暗色發生，則可保證無錒與鉍之存在，而此後關於試驗此二元素之手續（手續 66 與 68）即可省略。

3. 如已知有磷酸鹽之存在（在手續 50 中），或原物質中含有草酸鹽，則在濾液中必須作鹼土組元素之檢驗（手續 71—79）；因如手續 51 註 6 與 7 及手續 64 註中之闡釋，此等元素

可全部或大部分發見於濾液中。如濾液中含有鈉鹽，則此濾液必不可與由原  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉澱（在手續 51 得之）而得之濾液相合併，須以手續 71—79 分別處理之。

4. 草酸鹽一如其他有機酸成分，決不能存於礦物或合金中，亦不能存於已受高溫之工業產品中，然可存於其他之工業產品中；故當原物質具有一種特性及其來源有草酸鹽存在之可能時，在本手續所得之濾液內必須作鹼土組元素之檢驗。於手續 63 或 64 中，此等元素不能以  $\text{NH}_4\text{OH}$  重行沉澱，但可移入於鉍之濾液中，因於手續 61 中使用  $\text{HClO}_3$ ，可使草酸氧化成爲  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  也。

5. 如在手續 57 中已知有鉻存在，此濾液須作鉻之檢驗，因如手續 51 註 2 之敘述，任何鉻素之存在，已完全與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉澱中之鉻同時帶下矣。

表 X 鉍、鈷及鎳之分開

硫化鉍沉澱： $\text{ZnS}$ , $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ 。		
用 1n. 之 $\text{HCl}$ 處理之（手續 66）。		
溶液： $\text{ZnCl}_2$ , $\text{CoCl}_2$ , * $\text{NiCl}_2$ 。		殘渣： $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ 。
加 $\text{NaOH}$ 及 $\text{Na}_2\text{O}_2$ （手續 65）。		
濾液： $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ 。	沉澱： $\text{Co}(\text{OH})_3$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。	
加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。	加 $\text{HCl}$ 及 $\text{KClO}_3$ （手續 68）。	
白色沉澱： $\text{ZnS}$ 。	溶液： $\text{CoCl}_2$ , $\text{NiCl}_2$ 。	
溶解於 $\text{HNO}_3$ 中。加 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。	蒸發，加 $\text{HAc}$ 與 $\text{KNO}_2$ （手續 63）。	
燒灼之（手續 67）。	黃色沉澱： $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 。	濾液： $\text{NiCl}_2$ 。
綠色殘渣： $\text{CoZnO}_2$ 。		加 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ 。
		紅色沉澱： $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2\text{Ni}$ 。

\* 有少量之鈷與鎳存在時，常溶於稀  $\text{HCl}$  中。

手續 66. 從鈷與鎳中分開鉍——如  $\text{H}_2\text{S}$  之沉澱（手續 65）全係暗色，將其移入於一有柄蒸發皿中，加入 1n. 之  $\text{HCl}$  10—30 cc.，時攪動此冷混合物約五分鐘，過濾之，（黑色殘渣，示有鈷或鎳之存在。）洗滌殘渣，用手續 68 處理之（與由濾液中所得  $\text{Na}_2\text{O}_2$  沉澱合併後）。煮沸濾液，直待  $\text{H}_2\text{S}$  完全排除，用  $\text{NaOH}$  溶液使混合物成鹼性，冷卻後，徐徐加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之粉末 0.5

—1.0 毫克。緩沸混合物二、三分鐘，冷卻，過濾之。(黑色沉澱，示有鈷之存在；綠色沉澱，示有鎳之存在。)洗滌此沉澱，與不溶於稀鹽酸之殘渣合併，用手續 68 處理此混合物。加 3—10 滴 6 n. 之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液於濾液中。(白色沉澱，示有鋅之存在。)過濾，洗滌沉澱，並用手續 67 處理之。

註：1. 本處理方法用 1n. 之 HCl，在使鈷與鎳硫化物中之鋅將其殘全部抽出，因如手續 52 註 G 之敘述，鋅被  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之沉澱帶下，而可存於此沉澱中。少量之鈷與鎳 (5—2%) 存在時，常溶解於 1n. 之 HCl 中，後用  $\text{Na}_2\text{O}_2$  處理之，使此等元素與鋅分開。如當少量之鈷與鎳存於 HCl 溶液中。用此  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之分開，視為美滿，因只有極少量之鋅被鈷與鎳同時帶下。

2. 除非在手續 56 中已得一美滿之檢驗，或除非  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之沉澱 (手續 52) 頗少，此手續常須舉行，以決定此物質中是否有鋅之存在。在此二種情形任何之一之下，其手續可以省略， $\text{H}_2\text{S}$  之沉澱 (手續 65) 可直接用手續 68 處理之。

3.  $\text{CoS}$  與  $\text{NiS}$  不能迅速溶解於 1n. HCl 中之事實，似與僅在 0.3n. 之酸溶液中，鈷及鎳與鉍及錫鉍同在時，通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，不發生沉澱之事實不符合。此種性狀或由於下列事實而發生。即其存在之硫化物，至少可有二種不同溶解度之同素體 (allotropic form)；當硫游子與鎳游子或鈷游子初行集合時，則生成第一種同素體，此種能溶解於稀酸中；但靜置或加熱後，即可變成第二種不易溶解之同素體，此一種不能直接產生，除非各游子之成分在相當高濃度下相混合時始可產生。此事實亦可由下列解釋之：被  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉下之  $\text{CoS}$  及  $\text{NiS}$ ，可被稀 HCl 溶解其一部分並非其全部；因沉澱中必有此二種易溶及較難溶之同素體同時存在——沉澱加熱之時間愈長或放置之時間愈久，則後一同素體之量愈多。

4.  $\text{NaOH}$  使鈷沉澱成爲藍色之  $\text{CoCl}(\text{OH})$ ，既而又變成粉紅色之  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，又使鎳成爲淡綠色之  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，鈷被氧化而成黑色之  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ，且使其沉澱作用成爲完全。

5. 因鈷與鎳被稀 HCl 溶解之量，不致超過 100 毫克，故僅須加入少量 (0.5—1.0cc.) 之  $\text{Na}_2\text{O}_2$  粉末。其次須煮沸溶液使過量之  $\text{Na}_2\text{O}_2$  分解，否則沉澱鋅時所加入之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  必被破壞。

手續 67. 鋅之確定試驗——傾 5—10 cc. 之  $\text{HNO}_3$  使重複經過濾紙，以溶解由  $\text{H}_2\text{S}$  所得之白色之沉澱 (手續 65) 或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之沉澱 (手續 67)。以滴管加 1—3 滴 0.3 n. 之  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  於溶液中。蒸發此混合液恰使乾，加入 3 n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 1—3 cc.，再蒸發至乾。置盛殘渣之有柄蒸發皿在低火焰上前後左右移動燒灼之，直至鈷之紫色不見爲止；冷卻蒸發皿，以水潤濕殘渣。(綠色殘渣，示有鋅之存在。)(若被燒灼之物質，因加強熱度而變黑色，可加入幾滴  $\text{HNO}_3$ ，蒸發至恰乾，加入如前量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，並如前蒸發及燒灼之。)

註：1. 若在實驗結果中，僅有少量而不膠結之沉澱，此或爲硫或因微量其他元素之存在，其沉澱係爲暗色，則此確定試驗實爲有效。

2. 此試驗須避免使用過量之  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 否則黑色之  $\text{CoO}$  將遮蔽綠色之銻酸  $\text{Ni}(\text{CoZnO}_2)$ ; 因是之故, 其加入  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  應適在一定極限內, 與被檢物之沉澱之量相合。此試驗如處理得當, 足以檢出 0.5 毫克或更較少量之銻。

手續 68. 銻與鎳之檢驗——於有柄蒸發皿中, 加入 5—15 cc.  $\text{HCl}$  以溶解經  $\text{HCl}$  處理之殘渣與  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之沉澱(手續 66)。熱此混合物幾近沸, 並澆入 0.1—0.3 cc. 之  $\text{KClO}_3$  粉末。濾去任何硫之殘渣, 蒸發溶液至恰乾。溶解殘渣於 5 cc. 之  $\text{HAc}$  中。傾溶液於試管中, 加入 6 n. 之  $\text{KNO}_2$  溶液 3 cc., 放置混合物至少 15 分鐘, 並隨時搖動之。(黃色沉澱, 示有銻之存在。) 若有相當分量之沉澱形成, 則多加入 10 cc. 6 n. 之  $\text{KNO}_2$  溶液與 4 cc.  $\text{KCl}$  之粉末於混合物中, 至少放置 15 分鐘, 並常搖動之。過濾, 棄去沉澱, 加 10 cc. 之水及 4 cc. 溶於乙醇中之 0.1 n. 二甲甘脲(dimethylglyoxime) 溶液入於四分之一此濾液中。將此混合物熱至近沸, 放置 5—10 分鐘。(紅色沉澱, 示有鎳之存在。) 棄去剩餘濾液。

註: 1. 初僅僅加入少量 (3cc.) 之  $\text{KNO}_2$  溶液; 蓋在小容量之溶液中, 此液與 1 毫克以下之銻作用於 15 分鐘內, 足以得一顯著之沉澱, 且因其如此少量, 與鎳決無產生沉澱之危險。如生成相當分量之沉澱, 較多量之  $\text{KNO}_2$  溶液, 須行加入, 且須加入足量之  $\text{KCl}$  固體, 使溶液近於飽和, 俾全部之銻將完全沉澱, 因如有大量之銻存在時, 可妨礙後此鎳之試驗。雖在此情形下, 少許之銻仍可被沉澱, 尤以其量甚多, 與大量之銻共同存在時爲甚, 僅少量之銻存在時亦常被帶下。

2. 從鎳中將銻分出, 其有關之原理概述如下: 一小部分存在之銻被  $\text{HNO}_2$  氧化成亞銻化物成爲銻化物之狀態 (從  $\text{Co}^{++}$  游子變成  $\text{Co}^{+++}$ )。據  $\text{Co}^{++}$  及  $\text{Co}^{+++}$  之還原電位值, 除非  $\text{Co}^{+++}$  之游子, 由溶液中移去, 其氧化作用必迅速停止。此作用乃由於  $\text{KNO}_2$  使  $\text{Co}^{+++}$  游子變爲  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$  錯陽游子, 並使後者沉澱成爲略可溶解之  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  (亞硝酸銻銻)。由此敘述, 依據質量作用定律, 顯知高濃度之  $\text{HNO}_2$  可加速亞銻化物之氧化作用, 又一高濃度之  $\text{NO}_2^-$  游子, 將使銻游子被完全變成亞硝酸銻游子, 且一高濃度之  $\text{K}^+$  游子, 可減低亞硝酸銻銻之溶解度; 準此, 本手續中諸規定之用意可知矣。鎳不其易被  $\text{KNO}_2$  氧化成高價鎳之狀態, 當被  $\text{KNO}_2$  沉澱時, 係成爲亞硝酸亞鎳鉀 [ $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_2)_6$ ] (頗能溶解)。

3. 僅取濾液四分之一而用二甲甘脲以檢驗鎳, 因此頗足以得一滿意之結果, 又由此可使鎳存在之量能得一較準確之估計, 且用少量之溶液更可使銻存於試液中之量得以減少所願望者, 倘無大量之銻存在, 則可省用較少量(頗爲貴重)之試劑, 因使微量之銻產生沉澱之前, 所加入二甲甘脲之量, 必相當於銻之存在量, 此試劑之用於銻, 殆因二者相化合成爲一能溶解之錯鹽。

4. 二甲甘脲乃含一單弱鹼基(monobasic)之有機酸, 其組成爲  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ , 鮮明之紅色物, 即其鎳鹽, 此物乃由二甲甘脲二分子中之每一分子內之一氮原子, 均被一鎳原子所代替而成, 其沉澱頗難溶解, 容量頗大, 且顏色甚顯著, 故在溶液中鎳存在之量, 雖少於 0.1 毫克, 亦能被檢出。

## 第十一節 鹼土組之沉澱與分析

表 XI 鹼土組之分析

碳酸鈣沉澱: $\text{BaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{MgCO}_3$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。			
溶解於 $\text{HAc}$ , 加 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 及 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ (手續 72)。			
沉澱: $\text{BaCrO}_4$ 。	濾液: 加 $\text{NH}_4\text{OH}$ 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (手續 74)。		
溶解於 $\text{HCl}$ , 蒸發, 加 $\text{HAc}$ , $\text{NH}_4\text{Ac}$ 及 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ (手續 73)。	沉澱: $\text{SrCrO}_4$ , $(\text{CaCrO}_4)$ * 與 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 共沸(手續 75)。		濾液: $\text{Ca}$ 及 $\text{Mg}$ 鹽。 加 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (手續 76)。
	殘渣: $\text{SrCO}_3$ , $(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ ; 用 $\text{HAc}$ 處理之。		沉澱: $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , $(\text{MgC}_2\text{O}_4)$ 用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 處理之。
沉澱: $\text{BaCrO}_4$ 。	溶液: $\text{SrAc}_2$ 。	殘渣: $(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ 。	溶液: $\text{CaSO}_4$ , $(\text{MgSO}_4)$ 。 加 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (手續 77)。
	加 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。		沉澱: $\text{CaSO}_4$ 。
	沉澱: $\text{SrSO}_4$ 。	濾液: 沉澱: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 。	

\* 凡物質之分子在括弧內者, 通常並非指明一定發現於此處, 但其存在(因手續上之缺點, 或因此元素有過量之比例存於物質中而來)。應應作確定試驗。

手續 71. 鹼土組之沉澱——將由  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉澱(手續 51) 之濾液蒸發至鹽結晶現出為止, 稀釋至 10 cc., 冷卻, 濾去所析出之任何硫黃或結晶鹽。

於濾液中加入 15 cc. 6 n. 之  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液及 15 cc. 95% 之  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (乙醇); 若有大量沉澱發生時, 將上列液體各再加入 15 cc.。連續搖動此混合物十分鐘; 最好任其放置至少半小時, 且常搖動之。(沉澱, 示有鹼土元素之存在。)過濾之, 以少量之  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  試劑洗滌其沉澱, 若沉澱之量頗多, 則用吸引瓶過濾。沉澱用手續 72, 濾液以手續 81 或 85 處理之(參閱手續 81 前鹼土組之一般討論。)

註: 1. 蒸發由  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  沉澱所得之濾液, 在使鹼土組中各元素沉澱更為完全及更為迅速。蒸發且可破壞  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  及使結任何析出之硫。加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑時之溶液分量, 必須為 10cc.。



2. 若加入碳酸鈣溶液僅稍為過量，則  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  及  $\text{BaCO}_3$  不能完全沉澱，必於濾液中再檢驗有無少量此等元素之存在，若用含有  $\text{NH}_4\text{OH}$ （有此可減少碳酸鹽起水解作用成爲  $(\text{NH}_4)^+\text{HCO}_3^-$  及  $\text{NH}_4\text{OH}$ ）之大量濃碳酸鈣溶液，則沉澱鈣可使其達到完全，此乃由於有大量之濃碳酸鹽游離子（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）存在之故。

3. 在本手續中，若使碳酸鈣之濃度成爲極大時，則鈣於冷溶液中亦能完全沉澱，此時之沉澱爲一重(double)碳酸鹽  $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，仍易溶於冷水而甚易溶於熱水中。

4. 在冷液中，此類元素沉澱甚慢，尤以鎂及鈣爲最；但若加入酒精並搖動後，則可使其沉澱大爲加快。在本手續所敘述情形之下，四元素中任何一元素，其量少至 0.5 毫克，亦可成沉澱。

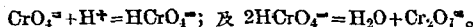
手續 72. 鉍之沉澱——以 5—15 cc. 之熱 HAc，反復傾經含有  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  沉澱(手續 71)之濾紙，將溶液恰蒸至乾，應注意不可燒灼其殘渣。

加 2 cc. 之 HAc，10 cc. 3 n. 之  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液及 10 cc. 之水於殘渣內，使混合液在燒瓶中熱至近沸。恰加入 3 cc. 3 n. 之  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ，每次加入 5 滴，加入後並各振搖之，再熱此混合液幾近沸歷 5 分鐘，且常行搖動。（黃色沉澱，示有鉍之存在。）若有相當分量之沉澱發生，多加入 2 cc. 溶液， $\text{K}_2\text{CrO}_4$  加熱並搖動之。溶液雖似澄清，亦須過濾。（沉澱用手續 73；濾液用手續 74 處理之。）

註：1. 此組中首三元素之分開，乃根據其絡酸鹽不同之溶解度，其溶解度由附錄表中觀之，係按 Ba, Sr, Ca 之秩序而迅速增加。 $\text{BaCrO}_4$  及  $\text{SrCrO}_4$  之溶解度竟相差如是之大，在本手續情形之下，加入 5cc. 之  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  500 毫克之鉍，可無沉澱發生。而 0.5 毫克之鉍卻能被檢出。

2. 如有大量之鉍存在，則須加入第二部分  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  試劑，因第一次加入 3cc. 之  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ，其量雖約相當於 600 毫克之鉍，而當大量鉍存在時，或仍有遺留於溶液中者，故有微量不致完全沉澱，除非因有多量鉍存在時之特殊需要，於開始時不宜加入大量之  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ，甚至始終不大量加入，因恐增加鉍（在手續 74 中之鈣亦然）成沉澱之趨勢。

3. 醋酸之加入，係增加  $\text{SrCrO}_4$  之溶解度，由此作用可減低鉍酸游離子之濃度，因其一部分轉變爲酸性鉍酸游離子而另一部分則成重鉍酸游離子，反應式如下：



由此立知  $\text{CrO}_4^{2-}$  與  $\text{HCrO}_4^-$  之濃度比值因  $\text{H}^+$  濃度之增加必致減少。顯是之故，易於游離酸之存在（如 HCl 或  $\text{HNO}_3$ ）必將阻止  $\text{BaCrO}_4$  之完全沉澱；但 HAc 爲最游離之酸，且因有大量醋酸鹽之存在，故加入頗大量之 HAc，僅稍影響其溶解度。

4. 徐徐加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  於熱溶液中，並搖動之，且於過濾之前將混合物加熱至  $100^\circ$  左右，而防沉澱有透過濾紙之可能。

5. 徐徐加入此試劑，於  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  達到過量之前，所有之鉍，即幾已完全沉澱。最重要者，如  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  試劑，迅速加入，則當多量之鉍存在時，雖 3 毫克之鉍，亦可完全檢帶下。

6. 當鉍之存在量如少於 1 毫克時，則在有色溶液中，難辨出其輕淡渾濁物。故溶液雖甚似澄清亦必須過濾混合液，蓋於洗去  $K_2CrO_4$  溶液後，在濾紙上即可見有少量之黃色沉澱存在。

**手續 73. 鉍之確定試驗**——在手續 74 中，若發現有多量之鉍存在時，傾 5—10 cc. 之熱 HCl 重複經過含有  $K_2CrO_4$  沉澱之濾紙。蒸發其溶液稍至乾，再依手續 72 之第二節之敘述處理其殘渣，然各試劑之容量，祇用其中規定者之半數。(黃色沉澱，示有鉍之存在。)

註：由手續 74 中大量沉澱生成之指示，即知有多量之鉍存在，在手續 72 中，其一部分已為  $K_2CrO_4$  所沉下，尤以試劑之分量未依照所規定者而應用為然。鉍必不能於第二次處理中再生沉澱，因此時存在溶液中之量已較前為少。故現所得之黃色沉澱，顯然證實鉍之存在。

**手續 74. 鉍之沉澱**——由  $K_2CrO_4$  沉澱(手續 72) 所得之濾液，徐徐加入  $NH_4OH$ ，直至其顏色由橙色變成黃色，再多加 5 cc.。熱此溶液達 60—70°，加入 15 cc. 95% 之  $C_2H_5OH$ ，每次加入 5 cc.，於每次加入後，如有沉澱發生，則搖動 10—15 秒鐘。將此溶液量於流動水下冷卻，並繼續搖動之，放置此混合液至少歷 5 分鐘。(淡黃色沉澱，示有鉍之存在。)若有相當分量之沉澱生成，加入 5 cc. 3 n. 之  $K_2CrO_4$  溶液及 15 cc. 95% 之  $C_2H_5OH$ ，搖動並靜置此混合液至少歷 5 分鐘。用吸引瓶幫助過濾(參閱註 4)儘量吸乾沉澱，但不可洗滌。(沉澱用手續 75；濾液用手續 76 處理之。)

註：1. 若不加入多於 3cc. 之  $K_2CrO_4$  及多於 15cc. 之  $C_2H_5OH$ ，在此情形下，1 毫克之鉍可產生沉澱，而 500 毫克之鈣或鎂又不發生沉澱。如有大量之鈣存在，則當加入第二部分之試劑後，即分出  $CaCrO_4$  之沉澱；此對鉍之檢驗，並無妨礙其用意，僅當少量試劑之加入，鉍已產生相當分量之沉澱時，再加入足量之試劑，則使大量之鉍皆完全沉下。

2. 所用之試劑濃度若與所規定者過於懸殊，則在最初時鈣亦可沉澱；故對於鉍之確定試驗常須進行之。

3. 以小量之酒精加入熱溶液中，並強烈搖動，可使所有之  $SrCrO_4$  不致驟然沉澱，此沉澱或可分成極細之狀態，而通過濾紙孔。

4. 若濾液雖經第二次之過濾，仍渾濁不清，則須加入少許紙漿，強烈搖動一、二分鐘，再用吸引瓶幫助過濾。此紙漿之製備，可用濾紙撕成小片，投於內盛有 10cc. 水之有塞試管中，猛力搖動，再以手指壓去其水分。

5. 此沉澱不必洗滌，因  $SrCrO_4$  頗能溶解於水中也。

**手續 75. 鉍之確定試驗**——傾 10cc. 之沸水，使重複經過含有  $K_2CrO_4$  沉澱(手續 74) 之濾紙，於此溶液中適加入 1 cc. 3 n. 之  $Na_2CO_3$  溶液及 12 cc. 3 n. 之  $K_2C_2O_4$  溶液，此液放在有蓋之有柄蒸發皿中，徐徐煮沸 5 分鐘。過濾此沸騰混合物。棄去濾液，以水充分洗滌此沉澱，再重複傾 5 cc. 1 n

之冷 HAc 經過濾紙。於溶液中加入 2 cc. 之  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液，熱此混合液至沸，並放置 10 分鐘。(白色沉澱，示有鋇之存在。)

註：1. 在沸騰之溶液中，草酸鹽及碳酸鹽依照本手續內所述之比例，少量之鋇與鈣於數分鐘內幾可分別全變為  $\text{SrCO}_3$  及  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉澱。此種性狀乃由於在熱混合物中， $\text{SrCO}_3$  較  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  難於溶解，而  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  則較  $\text{CaCO}_3$  難於溶解。

2. 須將此混合物在近於沸點溫度下過濾，蓋在冷卻時，以溶解度之關係，則不能得到  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  而得到  $\text{SrCO}_3$ 。

3.  $\text{SrCO}_3$  可迅速溶於 1n. 之 HAc 中，但  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  僅微溶於此酸中。任何少量之鈣移入於溶液中，不致與  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  發生沉澱，因  $\text{C}_2\text{SO}_4$  為一種中等可溶性之鹽。

4. 任何之銀苟含於  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  沉澱中，僅有適當之量溶解於沸水 ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  及留於濾紙上之  $\text{NH}_4\text{OH}$  亦存在)。與  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液作用生成一不易覺察之渾濁物。

手續 76. 鈣之沉澱——由  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  沉澱而得之鉍濾液 (手續 74) 以 50 cc. 水稀釋之，恰加入 3 cc. 3 n. 之  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，除非已有沉澱，須將原混合物放置至少歷 15 分鐘 (細白色沉澱，示有鈣之存在)。

若無沉澱生成，則用手續 78 處理此溶液。

若有沉澱生成，熱此混合液近沸，徐徐再加入 3—10 cc. 3 n. 之  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，其加入分量之調節視手續 71 中所生成  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  沉澱之多寡而定，繼續熱此混合液 5 分鐘，立即過濾，並洗滌沉澱。(沉澱用手續 77；濾液用手續 78 處理之。)

註：1. 首先僅加入 3cc. 之  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，在儘量防止  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  沉澱之生成。所加入試劑之容量不致使鎂沉澱；除非其存在量甚大 (較 300 毫克為多者) 則不然，但如以一克之物質供分析之用時，此種情形甚少發現 (因此元素之當量很小)。又如用大量容積之試劑，則沉澱中可附帶有少量之鎂。

2. 鎂之存量不多時，縱用如此少量之試劑，雖 0.5 毫克之鈣亦能立成沉澱，但有大量之鎂存在時，其試驗之靈敏度則大減。故如欲於 300 毫克鎂中檢驗 1 毫克鈣之存量，此混合液須放置十五分鐘。

3. 欲保證鈣之完全沉澱，其次須加入大量容積 (3—10cc.) 之  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  試劑；大量之試劑或可使一部分之鎂成沉澱，但此並無關係，因鈣之存在與否，業已決定矣。

4. 所加入  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，最後之容積必須調節，但非由試劑所生沉澱之多寡而定，須視鈣與鎂似可存在之總量而定，又因此分析達至此階段時，試劑所用分量之多少，其惟一之指示，祇由原來  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  沉澱量而定之 (已檢出銀與鋇之存在量須一併顧及)。故所加入試劑之容積 (在 3—10cc. 極限以內)，必視沉澱量之多寡而調節之。

5. 鎂有特殊影響於阻止  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉澱者，因  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  遠較其他同原子價式之各種鹽難於游離，而且因此試劑中之  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  游子，與在溶液中大量  $\text{Mg}^{++}$  游子化合，且直至  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  之加入量須多於鎂存在當量時為止。

6. 混合液須煮沸及徐徐加入  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，乃欲使  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  之沉澱成為較粗大之質點，

以便過濾時較為迅速。混合物之熱度須保持 5 分鐘，以保證鈣之完全沉澱。

7. 混合物加熱時間不可超過 5 分鐘，且須立刻過濾者，在儘量防止  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  之沉澱。此物質雖微溶於水，但有一種可能存於過飽和溶液中最大之趨勢，尤以不將溶液搖動時為甚。

8. 第一次加入  $K_2C_2O_4$  後，因其生成沉澱，有含草酸鎂及草酸鈣之可能，故對於手續 77 中鈣之確定試驗必不能省略。

**手續 77. 鈣之確定試驗**——以加有 20 滴  $C_2H_5OH$  之  $H_2SO_4$  5 cc. 處理  $K_2C_2O_4$  之沉澱(手續 76)，如其量過多則取其一部分於溶液中再加 10 cc. 之  $C_2H_5OH$ ；放置混合液數分鐘。(白色沉澱，示有鈣之存在。)

註：1.  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  甚微溶於水，但可與大量游離之稀酸溶液作用，由於複分解而生成不游離之  $HC_2O_4^-$ 。因其溶解度小，僅微量之  $CaSO_4$  溶於稀硫酸中，惟以二倍容積之  $C_2H_5OH$  加入溶液中，則可完全成設毛狀沉澱而出。1 毫克之鈣立可產生混濁液，0.5 毫克，須 1—3 分鐘，而 0.2 毫克則須在 10 分鐘內。除非鈣之存在量極少，此試驗殊不足以表出任何鈣之存在量；但鈣在 5cc.  $H_2SO_4$  及 20 滴  $C_2H_5OH$  之混合液中，之溶解量約不致超過 1 毫克。

2. 鎂與鉍存於  $K_2C_2O_4$  沉澱中，與此試驗並無影響，因縱有中等分量之鎂移入  $H_2SO_4$  溶液中，加入  $C_2H_5OH$  亦必不致成沉澱，當二容積之  $C_2H_5OH$  加入時，容於  $H_2SO_4$  混合物中之鎂量，可產一顯著之渾濁物。如溶於  $H_2SO_4$  之鎂量，未與與之混合之 20 滴  $C_2H_5OH$  所減少時，則可得相當分量之混濁物。

**手續 78. 鎂之檢驗**——由於  $K_2C_2O_4$  沉澱而得之濾液中，加入 5 cc. 15 n. 之  $NH_4OH$  及 25 cc. 之  $Na_2HPO_4$  溶液；冷卻後，並搖動之，若無沉澱生成，放置至少半小時，且常搖動。(白色沉澱，示有鎂之存在。)過濾此沉澱，立以  $C_2H_5OH$  洗滌，用手續 79 處理之。

註：1.  $Mg(NH_4)PO_4$  雖在冷水中亦頗能溶解，其主要乃由水解作用成爲  $NH_4OH$  及  $Mg^{++}HPO_4^-$ 。如欲阻止此水解作用，必使此溶液成強鹽液。

2. 在水溶液中，此物質表示有成過飽和溶液之最大趨勢，故通常作此試驗，須在可能小量之容積中。有  $C_2H_5OH$  存在，則可使沉澱迅速產生，在本手續狀況下，縱雖 0.5 毫克之鎂於半小時內，亦能產生一顯著之渾濁物。經靜置後，少量之沉澱可以析出，再迴轉此溶液，使沉澱結集於中心，因而可檢出之。

**手續 79. 鎂之確定試驗**——以 2 n. 之  $H_2SO_4$  5 cc. 處理  $Na_2HPO_4$  沉澱(手續 78)，如沉澱量過多，則取用一部分，於溶液中加入 10 cc. 之  $C_2H_5OH$ ，連續搖動經二、三分鐘。若有沉澱，濾去之，加入 10 cc. 之水 20 cc. 之  $NH_4OH$  及 5 cc. 之  $Na_2HPO_4$  溶液於濾液中；然後放置最少半小時(白色結晶沉澱，示有鎂之存在)。

註：1. 由  $Na_2HPO_4$  產生之少量沉澱，雖非顯著之結晶物，此種確定試驗仍必施行。縱微

量之錳或鈣不於手續 74 或 78 中沉下，當  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  加入後，亦可得一糞毛狀之  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  或  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  之沉澱。

2. 加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，使錳及鈣沉下，至爲完全，以及  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  加入於  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中，任何沉澱(略較甚微渾濁物爲多)之產成，均可斷定非由此二種元素而來。

## 第十二節 鹼組之分析

### 一般討論

鹼組分析之方法，此處所陳述者有二：其一、較欠正確稱爲“簡略方法”(shorter less exact method)，鉀與鈉二元素未經分開，但對該二元素在溶液各部分中均試驗之。其二、稱爲“精確方法”(exact method)，此二元素藉普通定量分析常使用之過氯酸法以分開之。按分析方法命名之意義，即知第一法較簡單而手續迅速；惟在準確度上，分量上均稍差，且鈉之檢驗可靠性亦不如第二法。從教授法觀點言之，在一較短課程中尚可採取前法，因其簡便故也。如爲一較詳盡之課程，則採用後法。由實用分析(practical analysis)觀點言之，亦以使用前法爲有利，因檢驗少量之鈉並不重要。作完全分析(complete analysis)時，如須得鈉之完善檢驗且須估計其分量近似值，自必採用後法。

### 簡略方法

表 XII 鹼組之分析

由碳酸銨沉澱而得之濾液： $\text{NH}_4$ ，K，Na 鹽。

蒸發，燒灼，加  $\text{HCl}$ ，再燒灼之(手續 81)。

蒸氣： $\text{NH}_4$ 鹽。	殘渣： $\text{KCl}$ ， $\text{NaCl}$ 。
	加 3cc. 之水，其一部分溶液如下處理之。
	加 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (手續 82)。
黃色沉澱： $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 。	加 $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ 。(手續 83)。
作焰色試驗。	結晶狀沉澱： $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ 。
紫色： $\text{K}$ 。	

手續 81. 銹鹽之除去——將由  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  沉澱(手續 71) 而來之濾液, 置於有柄小蒸發皿中蒸乾燒灼殘渣, 開始用緩和之溫度, 次用比赤熱較低之溫度, 直至無白煙發出為止, 將皿在火焰上移動, 注意使皿之邊緣與底部均需受熱。冷卻皿後, 注入 2—5 cc. 之 12 n. 之  $\text{HCl}$ 。(如有相當分量之殘渣, 熱此混合物至  $70^\circ$ — $80^\circ$ , 用玻璃棒攪散殘渣; 然後完全冷卻混合物, 將任何結晶狀殘渣內之溶液, 傾瀉於另一有柄蒸發皿中; 最多加 12 n. 之  $\text{HCl}$  2 cc. 若有足量殘渣能保留多量之溶液, 其餘再傾瀉(decantation) 入於同一蒸發皿內。) 如前將溶液蒸乾, 並燒灼殘渣。(白色沉澱, 示有鉀或鈉之存在。) 皿冷卻後, 加入 3 cc. 之水傾溶液經過甚小之濾紙。溶液以手續 82 處理其三分之一, 餘者用手續 83 處理之。

註: 1. 須十分小心使銹鹽完全揮發, 否則縱存有 1 毫克之銹, 在其後鉀之試驗中, 亦能生沉澱。將殘渣燒灼二次, 藉以保證其被除去。燒灼時蒸發皿不可燒至近於赤熱, 因在此溫度下,  $\text{KCl}$  及  $\text{NaCl}$  均略能氧化。

2. 乾涸之殘渣雖其量似甚微, 但實等於相當之鉀或鈉之分量, 故有任何殘渣被未一次燒灼後, 其後鉀與鈉之檢驗, 必須施行。

3. 棕色或黑色有機物之殘渣, 來自本分析中所加入銹鹽中之雜質及來自酒精與濾紙中, 用水處理燒灼殘渣時仍可顯示之。又砂石之白色殘渣亦有現出可能, 此則由於在全部分析過程中, 玻璃及瓷器與試劑之作用而來。

4. 加入 5cc. 12n. 之  $\text{HCl}$ , 使大量存在之鉀遺留一部分而不溶解, 成爲  $\text{KCl}$ , 此約爲 50 毫克之鉀, 此點頗爲重要, 因可使後此鈉之試驗更較精確。如有多量之鈉存在時, 其一部分亦被遺留而不溶解。燒灼後之殘渣用  $\text{HCl}$  同熱之, 在使其一部分溶解, 因用冷酸之處理不能從其他大量殘渣中提取少量任何鹼組之元素。

5. 於二次燒灼後僅加 3cc. 之水於殘渣中, 使容積成爲够小, 以備後此能直接檢驗鉀素而不需蒸發其溶液。

手續 82. 鉀之檢驗——稀釋三分之一之溶液(手續 81) 成爲 5 cc., 並加入等體積之  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  試劑。若無沉澱立即產生, 使混合物放置至少 10 分鐘。過濾, 用充分水洗滌此沉澱。(黃色沉澱, 示有鉀之存在。)

用 5 cc. 之熱  $\text{HCl}$  處理此沉澱, 蒸發溶液至成爲 1—2 滴, 以清潔鉑金絲(鉑絲先在焰中燒之, 直至無顏色呈現。). 浸於其內, 再將絲置入無色氣焰內, 經過相當厚度之藍鈷玻璃, 使遮斷鈉光, 以察看其火焰。(呈紫色焰, 示有

鉀之存在。)

註：1.  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  (亞硝酸鉻鎘) 試劑為 0.1 分子式量(formal)之  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , 8n. 之  $\text{NiNO}_2$  及 1n. HAc 所成之溶液。

2. 0.3 毫克之鉀存於 5cc. 之溶液中, 在 5 或 10 分鐘內, 即可檢出, 其量若較小則須久置之。將  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  完全沖洗後, 黃色之沉澱在濾紙上極易察見。

3. 雖 0.5—1.0 毫克鉍所生之沉澱, 與鉀所呈現者外觀相似, 中等分量之鹼土元素並不影響此試驗。

4. 鈉所呈之焰色比較鉀所呈者尤為靈敏, 如有微量之鈉存在, 則可完全遮蓋中等分量之鉀所呈之焰色, 故須用相當厚度之藍色鉻玻璃, 以吸收所有黃色光線, 而使由鉀所發之紫色光線得以察見, 通常竟用二、三片之藍色玻璃, 以達此目的, 除非分析者對於焰色之現象頗為熟悉。否則常用已知溶液, 作比較實驗。

5. 確定焰色試驗不可省略(除非有大量之黃色沉澱), 因於手續 81 中之燒灼, 若鉍蓋移去不完全, 則有發生錯誤之危險。

手續 83. 鈉之檢驗——於所餘三分之二之溶液中(手續 81)加入 2 cc.  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  之試劑; 傾此混合物於一試管中, 至少放置半小時, 或最好停過一夜。如有叢毛狀沉澱, 搖動混合液數秒鐘, 傾去清液及懸置之沉澱(白色結晶沉澱, 示有鈉之存在)。

註：1.  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  (錫酸二鉀) 試劑, 乃 0.1 克分子之此種鹽與 0.1 規定溶液之 KOH。鹼必須存在, 因此錫酸鹽在酸溶液中; 分解甚速, 惟在中性溶液中則較慢, 而成為  $\text{H}_2\text{SbO}_4$  (錫酸) 之沉澱。此試劑須隨時以含有 1 或 2 毫克之鈉溶液試驗之, 以保證其適合於用。

2.  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  之沉澱為一重結晶體, 常有一部分黏着於玻璃上, 如將試管傾斜或倒出液體, 即可易於察出。如有叢毛狀沉澱發生, 不足證實鈉之存在。

3. 當溶液不含其他鹼性成分, 1 毫克之鈉易於檢出, 如有多量鉀存在, 此試驗之靈敏度則較遜。若 2cc. 溶液中含 100 毫克以上之鉀, 必須有 3—10 毫克之鈉存在, 方可產生沉澱。在手續 81 用 HCl 之處理, 可以減少存在之鉀量, 因而使 2 或 3 毫克之鈉得以檢出。

4. 用  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  試驗時, 其他元素之存在量雖甚少, 亦可產生沉澱。故縱使祇有 0.1—0.2 毫克之鹼土元素之存在, 生成之渾濁物亦頗為顯著, 其量乃在手續 71 未為  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  所移去者。觀察此等元素所產生輕浮之叢毛狀沉澱, 與由鈉所得之重濁之結晶沉澱迥然有別, 尤以將混合物放置幾小時後為甚。生成叢毛狀沉澱雖屬常有之情形, 而結晶狀沉澱之存在, 能常由本手續之指示, 將液體傾瀉, 以檢驗之。

### 第十三節 鹼組之分析

#### 精確方法

表 XIII 鹼組之分析

從碳酸銨沉澱而得之濾液： $\text{NH}_4$ , K, Na 鹽。

蒸發，並燒灼殘渣，溶解於水中，加入  $\text{BaCl}_2$ （以除去硫酸鹽），然後加  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ （以除去鉍），再行蒸發及燒灼之（手續 85）。

試氣： $\text{NH}_4$ 鹽。	殘渣： $\text{KCl}$ , $\text{NaCl}$ 。 加 $\text{HClO}_4$ ，蒸發，加酒精（手續 86）。		
	殘渣： $\text{KClO}_4$ 。 溶解於熱水中，加 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ （手續 87）。	溶液： $\text{NaClO}_4$ 。用 $\text{HCl}$ 氣體飽和之（手續 88）。	
	黃色沉澱： $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 。	沉澱： $\text{NaCl}$ ，溶解於水， 加 $\text{K H}_2\text{SbO}_4$ （手續 89）。	濾液：棄去。
		結晶形沉澱： $\text{NaHS}_2\text{O}_4$ 。	

手續 85. 硫酸鹽及銨鹽之除去——移由碳酸銨沉澱（手續 71）而得之濾液於一有柄小蒸發皿中，蒸發至乾，並燒灼殘渣，初在溫和溫度之下，次在低於赤熱之溫度灼之，直至無白煙發出為止，將皿在火焰上轉動，注意使皿之邊緣與底部均需受熱，冷卻後，加 5 cc. 之水，將溶液移入一燒瓶中，並加 2—10 cc.  $\text{BaCl}_2$  溶液。（如手續 5 或 8 中配製溶液時，用有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  則多加足量之  $\text{BaCl}_2$  溶液，使硫酸鹽完全沉澱。）熱混合物近沸，經二、三分鐘，濾出沉澱。加 5—15 cc.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑入於濾液中，放置混合物 5 分鐘，熱之近沸，濾出沉澱。將濾液放在一有柄小蒸發皿內蒸乾，並燒灼殘渣如前。將皿冷卻後，加水 5 cc.，用 5 厘米之濾紙過濾此混合物，濾液置於一有柄小蒸發皿內蒸乾，並如前燒灼殘渣。（白色殘渣，示有鉀或鈉之存在。）依手續 86 處理此殘渣。

註：1. 擬用  $\text{HClO}_4$  將鉀及鎂分開以前，必先須除去硫酸鹽。所用除去硫酸鹽之法，乃加入  $\text{BaCl}_2$  使成  $\text{BaSO}_4$  沉澱，後此加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  以除去過量之鉍，至於銨鹽則最後燒灼之使其揮發以去。若有磷酸鹽存在，加  $\text{BaCl}_2$  於中性溶液中，亦可使之除去，但其除去，於  $\text{HClO}_4$  之分開並非重要。

2. 硫酸鹽於  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  之濾液中，可含有相當分量，此乃由硫酸鹽（或硫化物）為分析物質中所含之成分之一，抑或於手續 5 或 8 中配製溶液時用有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之故。此項成分縱不由上述二原因而來，但分析過程到此處時常有少量之存在，蓋當  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  濾液蒸乾及燒灼殘渣時，由  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  分解所得含硫之化合物與存在之硝酸鹽作用，即可產生硫酸鹽。故硫酸鹽之除去係正常手續之一。

3. 關於燒灼殘渣及對殘渣應注意之點，參閱手續 81 註 1—3。



手續 86. 鉀與鈉之分開——於燒灼後之殘渣(手續 85)中,加入 2—5cc. 6n. 之  $\text{HClO}_4$ ; 蒸發之,使皿在小火焰上移動,直至有多量濃厚  $\text{HClO}_4$  之白煙發生。完全冷卻後,加入 95% 之  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  10—20 cc., 如殘渣甚多,攪拌混合物 2—5 分鐘。(白色殘渣,示有鉀之存在。)經一乾燥紙過濾之,並以少許 95% 之  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  洗滌殘渣。(沉澱用手續 87, 濾液用手續 88 處理之。)

註: 1. 足量之  $\text{HClO}_4$  必須加入, 使氯化鉀及氯化鈉完全變為過氯酸鹽, 且須連續蒸發, 直至  $\text{HCl}$  完全除去, 否則,  $\text{NaCl}$  不溶於酒精中, 而可與  $\text{KClO}_4$  同遺留於殘渣中。然不需要之過量  $\text{HClO}_4$  必須避免, 因其可減少後此試驗鈉之精確度。故加入之量(由 2—5cc.), 須視手續 85 燒灼所得之殘渣多少而調節之。

2. 繼續蒸發直至  $\text{HClO}_4$  有強烈之煙霧之另一理由, 在移去大部分之水, 因此處對鉀之試驗及後此鈉之試驗, 其存在之水分愈少, 則靈敏度愈高。由本手續之指示, 可使 1—1.5 毫克之鉀發生一明顯之沉澱。

3. 若有硫酸鹽存在, 於手續 85 中加入  $\text{BaCl}_2$  而未被除去, 則鉀與鈉之分開必不圓滿, 因  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  必存留於殘渣中不為酒精所溶解。此乃因  $\text{H}_2\text{SO}_4$  較  $\text{HClO}_4$  不易揮發, 故蒸發時不被除去, 且縱有  $\text{HClO}_4$  之存在, 而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  亦僅微溶於酒精中。

4. 磷酸鹽或矽酸鹽之存在, 並不妨礙上項元素之分開; 雖磷酸及矽酸與  $\text{HClO}_4$  共同蒸發時不易揮發, 但因  $\text{HClO}_4$  之游離度遠較磷酸及矽酸為大, 故後二者可由其氣態中被過量之  $\text{HClO}_4$  所換置, 於是鈉被溶解仍留於酒精溶液中。

手續 87. 鉀之確定試驗——反複傾注 5—10 cc. 之沸水經過含  $\text{HClO}_4$  沉澱(手續 86)之濾紙, 冷卻此混合物, 加入 5 cc. 之  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  試劑, 放置 10 分鐘(有黃色沉澱, 示有鉀之存在)。

註: 1. 此確定試驗必不可省略, 因在手續 86 中不為酒精所溶之遺留殘渣, 有  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  存在之可能。 $\text{NaClO}_4$  可來自其不完全溶於  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中之溶液;  $\text{NaCl}$  來自富氯化物與  $\text{HClO}_4$  共同蒸發時, 氯化物未能完全變成氯酸鹽; 至  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  則來自未為  $\text{BaCl}_2$  所除去之硫酸鹽。

2. 關於鉀之試驗參閱手續 82 註 1—3。

手續 88. 鈉之檢驗——注酒精之濾液(手續 86)於一乾燥之圓錐瓶內, 該瓶放置於盛有冷水之器內, 然後通入發生頗迅速而乾燥之  $\text{HCl}$  氣流(參閱註 2)於濾液中, 直至氣體不能被吸收為止。(白色沉澱, 示有鈉之存在。)用一小濾紙過濾, 以小量 99% 之酒精洗滌其沉澱, 用手續 89 處理之。棄去濾液; 在任何情形下, 不可加熱或蒸發。

註: 1. 用此法試驗鈉, 極為靈敏, 當酒精以  $\text{HCl}$  氣體完全飽和後, 只有 1 毫克之鈉即可檢出。

2. 乾燥  $\text{HCl}$  氣體之製造, 係由分液漏斗(separating funnel)滴入 95% 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於含有固體  $\text{NaCl}$  之燒瓶中, 瓶中之  $\text{NaCl}$  以 12n.  $\text{HCl}$  浸蓋之, 並使  $\text{HCl}$  氣體通過盛有 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之氣體洗滌瓶。此項氣體發生器, 為供便利使用, 將其置於實驗室之通風櫥內, 當無

$\text{H}_2\text{SO}_4$  加入時，氣體之發生立即停止。

3. 包含過量  $\text{HClO}_4$  之酒精濾液，必不可加熱或蒸發，因或有爆炸危險之結果。

手續 89. 鈉之確定試驗 —— 以 10 cc. 之水反覆經過含有  $\text{HCl}$  沉澱 (手續 88) 之濾紙，將溶液蒸發至恰乾，加入 1 cc. 之水，然後一滴滴加入  $\text{KOH}$  溶液，直至混合液將石蕊試紙變為藍色，最後加入 2 cc.  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  試劑，注混合物入於一試管中，且至少任其放置半小時，最好放置一晚。如有叢毛狀之沉澱，搖動此混合物，幾秒鐘後，傾出液體及懸置沉澱。(白色結晶沉澱，示有鈉之存在。)

註：1. 關於本手續鈉之試驗，參閱手續 83 之附註。

2. 因無鉀存在，此法對於鈉之試驗，較之同一般粗分析簡略方法尤為靈敏。

#### 第十四節 鹼性成分之增補分析手續

##### 一般討論

在前此鹼性成分之分析系統中，其手續必需有所增補，以備作鉍之檢驗及決定某種元素之氧化狀態。

鉍之檢驗法，在手續 91 中已有之。因鉍不致存於天然產物或經高溫法製成之工業產品中，故對分析此等物質之手續可以省去。

通常發現二種或二種以上氧化狀態鹼性成分之元素，為汞、鐵、錫、砷、銻及銻。在手續 92 中所舉之方法，乃決定諸元素中前三種元素之氧化狀態，此等元素可成爲陰向游子  $\text{Hg}_2^{++}$  及  $\text{Hg}^{++}$ ， $\text{Fe}^{++}$  及  $\text{Fe}^{+++}$ ，與  $\text{Sn}^{++}$  及  $\text{Sn}^{+++}$  (錫亦可成爲  $\text{SnO}_2^=$  及  $\text{SnO}_3^=$  之陽向游子)。砷普通成酸性成分，如亞砷酸鹽及砷酸鹽，爲陽向游子  $\text{AsO}_2^-$  及  $\text{AsO}_3^=$  (其中砷之原子價爲 3 及 5)；此等 (手續 116 中) 在系統中，均備用之檢查酸性成分。銻通常發現者，或如鹼性成分而存於銻化物中，成陰向游子  $\text{Cr}^{+++}$ ，抑或係酸成分而存於銻酸鹽中，成陽向游子  $\text{CrO}_4^=$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  (其中銻之原子價爲 6)，銻之存在是否爲銻酸鹽，由手續 111 中可決定之。銻之存在常爲鹼性成分，存於亞錳化合物中，成陰向游子  $\text{Mn}^{++}$ ，或爲  $\text{MnO}_2$  氧化物 (其中錳之原子價爲 4)，抑或爲酸性成分，存於錳酸鹽及高錳酸鹽中，成陽向游子  $\text{MnO}_4^=$  及  $\text{MnO}_4^-$  (其中錳之原子價爲 6 及 7)，最後兩種成分爲綠色與紫色極爲明顯，以酸處理之，變化殊爲顯著 (手續 3)，至用  $\text{H}_2\text{S}$  (手續 21) 處理之，其特殊之檢驗法並未及之。

表 XIV 驗性成分之增補分析手續

以 NaOH 溶液與此物質共沸 (手續 91)	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 處理此物質：處理一部之溶液如下(手續 92)。				
之。	加 K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 。	加 KSCN。	加 HgCl <sub>2</sub> 。	加 HCl。	
蒸氣：NH <sub>3</sub> 。	藍色沉澱： Fe <sub>3</sub> (Fe(ON) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 。	紅色： Fe(SCN) <sub>3</sub> 。	沉澱： Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 。	沉澱： Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 或 AgCl。	濾液： HgCl <sub>2</sub> 。
以水取試之。	(示有亞鐵之存在)。	(示有鐵之存在)。	(示有亞錫之存在)。	加 NH <sub>4</sub> OH。	加 SnCl <sub>2</sub> 。
加 K <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub> 。				黑色殘渣： Hg 及 HgCINH <sub>2</sub> 。	沉澱： Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 或 Hg。
橙黃色沉澱： HgO·HgINH <sub>2</sub> 。				(示有亞汞之存在)。	(示有高價汞之存在)。
(示有鐵之存在)。					

手續 91. 鉍之檢驗——置 0.2 克細粉狀之物質及 2 cc. 之 NaOH 溶液於圓底燒瓶中。插入連有玻棒之瓶塞，棒之末端繞以一片潮濕之紅色石蕊試紙，熱此混合物近沸。(有氨味及紅色石蕊試紙變藍，示有鉍之存在。)

鉍之確定試驗——若石蕊試紙變藍或蒸氣有氨味，注 10 cc. 之水入燒瓶中，蓋以瓶塞，塞上插以一長導管，將管引至放在冷水器中之試管之底，和緩蒸餾至約一半之水已被蒸出。於蒸餾液中一滴滴加入  $K_2HgI_4$  試劑，直待無沉澱增加為止。(橙黃色沉澱，示有鉍之存在。)

註：1. 依本手續第一節中之指導，用石蕊試紙與聞氣味，少於 0.2 毫克之鉍，均可檢出。如本手續後一節所敘述之試驗，對於甚微量之鉍之確定，頗為有用，若有大量之存在，其比例亦可由此法而得最好之估計。

2.  $K_2HgI_4$  試劑係 0.5n.  $K_2HgI_4$  與 3n. NaOH 之溶液所配成，通常稱為 Nessler 氏試劑。

3.  $NH_3$  作用於鹼性  $K_2HgI_4$  所生橙黃色之沉澱，為一種錯化合物 (complex compound)，其組成為  $HgO \cdot Hg(NH_2)_2$ 。此試驗極為靈敏，雖 5cc. 溶液中存有 0.2 毫克之鉍，其結果亦得顯著之沉澱，若量較少則呈一顯弱之黃色。此事實可利用以估計鉍之存在量。

手續 92. 鐵錫及汞等元素氧化狀態之決定——如已知有鐵錫及汞之存在，取 20 cc. 之  $H_2SO_4$  置於小燒瓶中，煮沸之；加入此種細粉狀物質 0.2 克(若不能立成溶液，以表面玻璃蓋蓋於燒瓶上，強烈煮沸此混合物 2—3 分鐘)，塞此燒瓶，冷卻混合物，每次立取 5 cc. 依下處理之，若此物不完全溶解，先在濾紙上過濾之。

如已知有鐵存在，則用其一部分加入於 3 cc. 之  $K_3Fe(CN)_6$  溶液中，(藍色沉澱，示有亞鐵之存在。)其另一部則加入於 3 cc. 之 KSCN 溶液中。(呈現紅色，示有鐵之存在。)

如已知有錫存在，則用其一部分加入於 5 cc. 0.2 n. 之  $HgCl_2$  溶液中。(白色沉澱，示有亞錫之存在。)

如已知有汞存在，則用其一部分加入於 2 cc. 之 HCl 中(白色沉澱，示有亞汞或銀之存在。)過濾此混合物，在濾紙上之沉澱，以  $NH_4OH$  處理之。(黑色殘渣，示有亞汞之存在。)於濾液中加入  $SnCl_2$  溶液，初加一滴，次再加數滴，最後加 1—2cc.。(白色沉澱，如用過量之試劑，即變為灰色，示有汞之存在。)

註：1. 在此物質加入之前，須將  $H_2SO_4$  煮沸以驅除其空氣，因空氣可氧化亞錫及亞鐵之鹽，後此混合物之煮沸，為使溶解物質和緩分解，並驅除  $H_2S$  (由硫化物之存在而產生)，因其必與  $SnCl_2$  及  $HgCl_2$  發生沉澱。

2. 如製備溶液以供鹼性成分分析之用，其物質可溶於水或冷稀  $\text{HNO}_3$  中者，有無氯化狀態之存在與否，可由在  $\text{HCl}$  及  $\text{H}_2\text{S}$  中沉澱決定之。但此物若用熱或濃  $\text{HNO}_3$  處理之，任何亞汞化合物之存在，將有一部分或完全氧化而成汞之狀態。

### 第三章 酸性成分之檢查

#### 第一節 一般討論

預擬檢查之酸性成分如下：

砷酸鹽	鉻酸鹽	硝酸鹽
亞砷酸鹽	氰化物	亞硝酸鹽
硼酸鹽	亞鐵氰化物	草酸鹽
溴化物	鐵氰化物	硫酸鹽
碳酸鹽	氟化物	硫化物
氯酸鹽	次氯酸鹽	亞硫酸鹽
氯化物	碘化物	硫代氰酸鹽

在分析鹼性成分時，吾人曾作磷酸鹽及矽酸鹽之檢驗。

檢驗酸性成分之各種方法，本書依物質之不同而異其方法。其一、被分析之物質係由高溫製成之工業產品或取之於自然界者；另一、係由溶液中分出或用低溫製成之工業產品，前者稱曰天然物 (natural substance) 及火成物 (igneous product)；後者稱曰非火成物 (non-igneous product)。第一類包括一切礦物 (mineral)，礦石 (ore)，及岩石 (水溶性鹽類積存物除外)；熔渣 (slag)、礦鉞 (matte) 及其他冶金產品 (metallurgical product) 與玻璃瓷器，及其他耐火物 (refractories)、磨料 (abrasive) 及陶瓷器 (ceramic product)。第二類包括一切其他工業產物，如化學品、顏料、肥料及製造商品等。

此分類主要之原因，第一、因不溶於水之礦物及高溫產物中所含酸性成分，比較少數，如碳酸鹽、硫化物、硫酸鹽、氰化物、氟化物、硼酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽及少數氯化物等；故所用分析手續或任何其他含酸性成分者為簡。第二、因天然物及火成物似常較多數之工業產品難於分解，故須用強酸以代替碳酸鈉之處理，而碳酸鈉則宜與較為活潑物質中之酸性成分共製成一試液，以供檢驗。

下文先述及火成物之系統分析，因一切酸性成分 (參閱表 XV—XX) 之檢驗法均依據之。用以檢查天然物及火成物內所含酸性成分，較為少數時祇

需簡捷方法(參閱表 XXI 及 XXII),次論及之。

試驗酸性成分時有數種,因其與存在之鹼性成分所成化合物溶度之關係,可被分出,故其檢驗手續常可變動簡略,如一中性可溶於水之物質中含有鋇及銀,則一切能與鋇及銀化合成不溶性化合物之酸性成分檢驗,可以省略。物質在水或稀酸中之溶度一般敘述,可參閱附錄所載。

金屬及合金,未必含通常各種之酸性成分,但碳、磷與矽等亦可含有相當分量。此等分析法常列於鹼性成分分析中。

## 第二節 一般指導

手續 100. 一般指導——擬分析之物質,如係非火成物,其分析方法如下:

依手續 101 將物質樣品製成溶液,以供檢驗多數之酸性成分之用(手續 102—116)。

用手續 117 處理樣品,使與稀鹽酸及鋅共熱之。用蒸餾液以檢驗其有無碳酸鹽及硫化物之存在。

如物質係天然物或火成物其分析方法如下:

依手續 121 處理樣品,以稀鹽酸及鋅共同蒸餾之,於燒瓶內存留之混合物中,檢驗硫酸鹽,而於蒸餾液中,檢驗碳酸鹽、硫化物及氰化物。

依手續 122 處理樣品,先單用硫酸,次加甲醇(methyl alcohol)蒸餾之,以檢驗氯化物、氟化物及硼酸鹽存在與否。

如於手續 2 及 3 中物質經  $\text{HNO}_3$  及  $\text{HCl}$  處理後餘有殘渣,加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  共熔之(手續 7),依手續 123 由此溶解物之水抽取液內檢驗硫酸鹽、氟化物、硼酸鹽及矽酸鹽。

如物質為一溶液,依手續 9 最後二節之方法處理之。

註: 1. 將手續分清為“非火成物”及“天然物與火成物”二系統,理由及其名詞之意義已在前面一般討論中說明之。

2. 較少數成分之檢驗列為第二類物質中,其種數有七,檢驗方法屬本手版之第二段。又矽酸鹽、磷酸鹽及砷酸鹽常於檢驗鹼性成分分析中,一同檢驗之。

## 第四章 非火成物之分析

### 第一節 溶液之配製與其處理之方法

手續 101. 將物質與碳酸鈉溶液共沸以製備試液——以物質之粉末 2.5 克及 25 cc. 3 n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液，共置於一有柄蒸發皿中；加蓋，甚緩煮沸此混合物 5—10 分鐘，若溶液蒸發過多，可酌加水補充之（參閱附註 3 及 4）過濾；洗滌殘渣，必要時留用續手 117 處理之。稀釋溶液恰至 30 cc.，取其一部作下列之試驗：

取試液各 1 cc. 用手續 102, 104 及 105 與試液各 2 cc. 用手續 103 以檢查各組之酸性成分。

如在手續 102 中，知有氯化物組之存在，用試液 6 cc.，依手續 106—110 以檢查氯化物組中各酸性成分。

如在手續 103 中，知有硫酸鹽組之存在，用試液 6 cc.，依手續 111—112 以檢查硫酸鹽組中各酸性成分。

如在手續 104 中，知有氧化成分之存在，用試液 2 cc.，依手續 113 以檢查硝酸鹽或亞硝酸鹽，若果有此成分，再用試液 1 cc.，依手續 114 以檢查亞硝酸鹽。

在各種情形下，均用試液 3 cc. 以檢查砷酸鹽及亞砷酸鹽。

如在手續 44 中，知有砷之存在，用試液 3 cc. 依手續 116 以檢查砷酸鹽及亞砷酸鹽。

註：1. 利用碳酸鹽之處理，有二種目的：其一、如為水溶性鹽類，能成沉澱並從溶液中移去一切鹼性成分惟鉀、鈉及數種兩性 (amphoteric) 元素除外，其二、如幾非水溶性化合物，則起複分解，使酸性成分與鹼化合通入溶液中，而鹼性成分與碳酸鹽化合得沉澱， $\text{PbSO}_4$  之複分解成可溶性之  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及固體之  $\text{PbCO}_3$ 。

2. 鹼性成分之除去實為必要，因其對於試劑加入溶液時可與之成沉澱而妨礙酸性成分之試驗，或能使溶液顯色，例如直接試驗一種水溶液或硝酸溶液之物質，當任何氯化物加入時，銀與亞汞即生沉澱；如加  $\text{NaAc}$  於硝酸溶液中，錫、鋁、鎘及鎘可被分出；又銅、鐵、鈷、鎳及鉻之本身各色，有礙於碳酸鹽之液色檢驗。

3. 如物質僅含鹼性成分鉀、鈉及銨，其水溶液即可用以檢驗酸性成分，以替代與碳酸鈉共



沸所製之溶液。

4. 物質如已爲水溶液，於含 2.5 克固體之鹽中(見手續 9)加入 25cc. 3n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，蒸發此混合物使恰成 30cc.，過濾，依手續 102—116 分若干部分而處理其濾液。

5. 多種硫化物不爲  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液所分解，即鐵組元素之硫化物亦極難起作用，故須用 HCl 及銻處理原物質或不溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之殘渣，以檢驗此種硫化物。

6. 其他不爲  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作用之物質略述如次：多種磷酸鹽略爲  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作用；故磷酸鹽最宜以其酸性溶液於分析鹼性成分時即檢驗之。 $\text{BaSO}_4$  亦祇一部分分解；但被作用後硫酸鹽之試驗尚能得一好結果。最後銀之鹵化物亦不易爲  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作用。

7. 關於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液複分解作用之原理如下：稍溶性之鹽類(如  $\text{PbSO}_4$ )複分解作用之程度，視此鹽類及其相當之碳酸鹽(如爲  $\text{PbSO}_4$  即  $\text{PbCO}_3$ )之游子濃度乘積之飽和值而定；如手續 11，註 G 所解釋者，任何飽和溶液對其物質之關係均可由質量作用說明之。茲以  $\text{SPbSO}_4$  及  $\text{SPbCO}_3$  各代表  $\text{PbSO}_4$  及  $\text{PbCO}_3$  於已知溫度下在清水中之溶解度，則二者均得完滿解決：



以第二式除第一式，則得：

$$(\text{SO}_4^{--}) / (\text{CO}_3^{--}) = (\text{SPbSO}_4)^2 / (\text{SPbCO}_3)^2$$

上式乃表明  $\text{PbSO}_4$  與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液起複分解作用，直至硫酸鹽游子之濃度及溶液中碳酸鹽游子之濃度之比例與  $\text{PbSO}_4$  溶解度之平方對在清水中  $\text{PbCO}_3$  溶解度之平方比例相等。參閱附錄溶解度表， $\text{PbSO}_4$  及  $\text{PbCO}_3$  在 20° 時具極大比例值 490,000，因知  $\text{SO}_4^{--}$  與  $\text{CO}_3^{--}$  於溶液中在保持平衡比例之前，於溫度 20° 時雖有略過量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在， $\text{PbSO}_4$  則將完全變爲  $\text{PbCO}_3$ 。如爲  $\text{BaSO}_4$  鹽由表中得知其溶解度之平方比例，其值甚小，0.01，此乃表示當硫酸鹽游子濃度爲碳酸鹽游子濃度之 1% 時，由  $\text{BaSO}_4$  變爲  $\text{BaCO}_3$  之反應即停止，如加入，過量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，使碳酸鹽游子濃度增高，則在平衡狀態之前，即  $\text{BaSO}_4$  亦有相當分量起複分解作用，——應注意者，則質量作用之表示，須依據鹽類中二游子之原子價，對  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之作用。故其表示隨各鹽類而不同，例如  $\text{PbSO}_4$ ， $\text{PbI}_2$ ， $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  及  $\text{AgI}$  爲四種原子價。其類似表示法由上例  $\text{PbSO}_4$  可易推出。又應注意者，鹼性碳酸鹽亦常能產生，故在實際上，鉛鹽與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作用可生成  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{XPb}(\text{OH})_2$ ，此對上述複分解理論並無多大修改。

8. 除僅能生成酸性成分之元素外，數種元素在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中，能成酸性與鹼性成分。如錫銻”砷，可成銻之錫酸鹽、錫酸鹽、砷酸鹽及亞砷酸鹽。又某幾種元素能成兩性之氫氧化物，如鋁、鉍、錫及銅等是。此項兩性氫氧化物，亦少量溶入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中。

9. 某種酸性成分與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液共沸時，能變成他種成分。次氯酸鹽單獨存在時，變爲氯化物“氯酸鹽，如有還原性之酸性成分(如硫化物、亞硫酸鹽或砷酸鹽)。或與還原性之鹼性成分(如鉛、錫、低價錫、低價鐵、錳、鉛、鎳”銻)同存在，則轉變爲氯化物。鐵氧化物大約均能被此類還原性物質變爲亞鐵氧化物。過錳酸鹽變爲  $\text{MnO}_2$ 。錳酸鹽能被硫化物與 砷酸鹽及低價鉛與低價鐵所還原。氯酸鹽、硝酸鹽及亞硝酸鹽，在鹼性溶液中，則不爲其他酸性成分所還原。硫化物及亞硫酸鹽雖在煮沸之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液不互起作用；但使成酸性時，彼此尚能立起起作用也。

10. 任何上列所舉還原物質之一存在時，如能與次氯酸鹽、亞鐵氧化物、高錳酸鹽或錳酸鹽起作用於煮沸之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中，則此等物質之檢驗不需要；因彼等之不相合，故其化合物在工業產品中不致遇到，鐵氧化物及錳酸鹽在實際情況下，可於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中發見之，如氣

化物及氯酸鹽同時如其存在，且無與次氯酸鹽不相合之還原物質之存在，則次氯酸鹽必須檢驗之。(手續 108, 另取物質一新鮮試樣。)

11. 硫化物、亞硫酸鹽、亞硝酸鹽及碘化物等成分在 HCl 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，均為強還原劑，在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 沸溶液內，僅為極強氧化劑，如次氯酸鹽、鐵氧化物及過鉻酸鹽所摧毀（如為亞硫酸鹽可用鉻酸鹽），惟亞硫酸鹽為空氣中之氧常能將一小部分變為硫酸鹽。

## 第二節 酸性成分對於分組試劑之性狀

表 XV 酸性成分組之檢查

製備含有一切酸性成分之碳酸鈉溶液(手續 101), 分取數部分溶液處理之如下:

加 AgNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> , 及 HNO <sub>3</sub> (手續 102)。	加 HAc, BaCl <sub>2</sub> , 及 CaCl <sub>2</sub> (手續 103)。	加 MnCl <sub>2</sub> , 及 HCl (手續 104)。	加 HCl, FeCl <sub>3</sub> 及 K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> (手續 105)。
沉澱: 氯化物組, (S, CN, Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>IV</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>III</sup> , SCN, Cl, Br, I, ClO <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> -之 銀鹽。	沉澱: 硫酸鹽組。 (SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub> , CrO <sub>4</sub> , F, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )之銀鹽及鈣鹽。	陰暗色: MnCl <sub>2</sub> , 示氯化物成分之存在: Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>III</sup> , ClO <sub>2</sub> , ClO, CrO <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> 。	藍色沉澱: Fe <sub>4</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> 。 示還原性成分之存在: S, Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>IV</sup> , I, SO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> 。

手續 102. 氯化物組之檢驗——在 1 cc. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中 (手續 101) 加入 5 cc. 水, 3 滴 3 n. NaNO<sub>2</sub> 溶液(無氯化物存在) 1 cc. AgNO<sub>3</sub> 溶液及 2 cc. HNO<sub>3</sub>。(沉澱, 示氯化物組之存在。)

註: 1. 如無沉澱發現, 即示無氯化物組成分之存在; 因所有本組之銀鹽(氯酸鹽及次氯酸鹽除外, 當成酸性後加入 NaNO<sub>2</sub> 可被還原成氯化物), 縱在稀 HNO<sub>3</sub> 中僅略能溶解。似此情形, 故以後諸手續中(手續 106—110), 本組各成分之檢查可以省略。

2. 依沉澱物之顏色可指示某種成分之存在; 如 Ag<sub>2</sub>S 為黑色; AgI 黃色; AgBr 淡黃色; Ag<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 橙黃色; AgCl, Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, AgSCN 及 Ag<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 白色。

3. 由附錄游離值表上可知一切氯化物組所成之酸, 除 H<sub>2</sub>S, HCN 及 HClO 外, 均甚易游離, 因此其銀鹽, 在稀 HNO<sub>3</sub> 中之溶解度比在於水中略易於溶解; Ag<sub>2</sub>S 及 Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> 為難游離酸所成之鹽, 惟其中之 S<sup>2-</sup> 及 CN<sup>-</sup> 游子能與 H<sup>+</sup> 游子成不游離之 H<sub>2</sub>S 或 HCN 之傾向, 因是可望其易溶於稀 HNO<sub>3</sub> 中, 但亦有例外情形發生, 不能如所希望者溶解耳! Ag<sub>2</sub>S 不甚溶解於稀 HNO<sub>3</sub> 中, 以 Ag<sub>2</sub>S 在清水中之溶解度極小, 因之飽和溶液中 S<sup>2-</sup> 游子之濃度亦甚小, 依照質量作用定律, 僅能與 HNO<sub>3</sub> 中之 H<sup>+</sup> 游子產生相當小濃度之 HS<sup>-</sup> 及少量不游離之 H<sub>2</sub>S。氯化銀在其飽和溶液中僅有極小之陽向游子產生, 因其大部分生成 Ag<sup>+</sup> 及 Ag(CN)<sub>2</sub>, 而成為 Ag<sup>+</sup> 及 CN<sup>-</sup> 之游子, 幾為不可能。

4. 其他銀鹽抑甚易溶解或頗能溶解於水中(如硝酸鹽、氯鹽、氟化物及硫酸鹽),或在中性溶液中成沉澱,復因其能被難游離之酸所取代,而迅速溶解於稀  $\text{HNO}_3$  中(如碳酸鹽、亞硫酸鹽、亞硝酸鹽、硼酸鹽、鉍酸鹽、草酸鹽、磷酸鹽、砷酸鹽及亞砷酸鹽)。

手續 103. 硫酸鹽組之檢驗——用水 2 cc. 稀釋  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 2 cc. (手續 101), 加入  $\text{HAc}$  每次加入 5 滴, 直至此混合液能將試紙變成紅色, 然後再加入如已加之量。濾去任何沉澱, 加入 1 cc.  $\text{BaCl}_2$  溶液及 2 cc.  $\text{CaCl}_2$  溶液(須不含硫酸鹽); 熱此混合液幾近沸點, 約放置 10 分鐘。(沉澱, 示硫酸鹽組之存在。)

註: 1. 若無沉澱發現, 則示無硫酸鹽組之存在; 故後此之檢查及分離各手續(手續 111—112)可以省略。但為證實此論斷而省略手續慎重計, 應注意所用之方法, 例如加  $\text{HAc}$  只恰使溶液中和, 再多加如所規定過量之分量;  $\text{CaCl}_2$  溶液宜多加入並靜置該混合液, 否則氣狀氟化物, 草酸鹽及鉍酸鹽之存在, 將不起沉澱。再者, 溶液之稍呈混濁或成乳光色時切不可疏忽。

2. 本試驗乃依據下述溶解度之事實:  $\text{BaSO}_4$  甚難溶於水及游離甚大之稀酸溶液中。 $\text{BaSO}_3$  及  $\text{BaCrO}_4$  亦甚難溶於水, 但因  $\text{HSO}_3^-$  及  $\text{HCrO}_4^-$  之游子稍能游離, 故其鹽類頗能溶於游離甚大之酸溶液中, 如  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$ , 惟不能多溶於稍游離之酸溶液中, 如  $\text{HAc}$  與其一中性鹽類, 如  $\text{NaAc}$  存在是也。 $\text{BaF}_2$  及  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  能溶於水, 但  $\text{CaF}_2$  及  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  則溶解極微, 此二種鈣鹽之溶解度雖隨  $\text{H}^+$  游子之存在而增加, 但在含有微量  $\text{NaAc}$  之  $\text{HAc}$  溶液中, 因  $\text{H}^+$  不多, 溶解度亦不能大增。

3. 在中性溶液中,  $\text{BaCl}_2$  亦能與磷酸鹽、砷酸鹽、亞砷酸鹽、硼酸鹽及鉍酸鹽成沉澱, 但溶液中含有適量之  $\text{HAc}$  及  $\text{NaAc}$  時則不然。惟成此種沉澱之可能性有一固定限度, 過此限度則呈游子之濃度不被減少, 而致沉澱。

手續 104. 氧化酸性成分之檢驗——徐加 4 cc. 在 12 n.  $\text{HCl}$  中之  $\text{MnCl}_2$  飽和溶液入於 1 cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液內(手續 101), 熱此混合液幾至沸騰。(深褐色或黑色, 示有硝酸鹽、亞硝酸鹽、氯酸鹽、次氯酸鹽、鉍酸鹽、高錳酸鹽及鐵氧化物之存在; 無褐色或黑色, 示無此等成分, 如在手續 105 有還原成分存在時, 則不然。)

註: 1. 本簡單試驗乃依據一切氧化酸性成分均可改變  $\text{MnCl}_2$  成暗色之  $\text{MnCl}_3$  之事實。

2. 本試驗可立刻決定一切有氧化作用成分之不存在, 或有一種或多種之存在, 如其不存在, 一切檢查此等成分之各手續可省略之, 除非在 105 手續中有還原成分之存在, 在此種不存在之結果不能決定時, 而後此之手續必不可省略; 因還原成分對於  $\text{MnCl}_2$  之效應上與氧化成分相反故也。若有硝酸鹽或氯酸鹽與過量之硫化物, 或硫酸鹽物共存於鹼性溶液中, 則硫化物或硫酸鹽在成酸性時將還原硝酸鹽或氯酸鹽, 而防止其氧化  $\text{MnCl}_2$ 。

手續 105. 還原酸性成分之檢驗——在 3 cc. 水, 1 cc.  $\text{HCl}$ , 2 滴  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液及 2 滴  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液之混合液中, 加入 1 cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶

液(手續 101), 放置二、三分鐘。(藍色沉澱或呈現綠色, 示硫化物、亞鐵氰化物、碘化物、亞硫酸鹽或亞硝酸鹽之存在; 如無藍色沉澱, 或綠色, 則以上之一切成分, 均不存在。)

註: 1. 本試驗依據下列之事實: (1) 鐵氰化物與高價鐵鹽不能發生沉澱; (2) 鐵氰化物雖與相當強度之還原物質(具相當小之還原電位)作用, 亦能被還原成亞鐵氰化物; (3) 高價鐵鹽與可溶性之亞鐵氰化物作用成亞鐵氰化鐵之時藍色沉澱, 於是鐵氰化物被還原之傾向將增加(其還原電位被銳減)。因有高價鐵鹽之存在, 且亞鐵氰化鐵之溶解度甚小, 故亞鐵氰化物保持極小之濃度, 如為亞硫酸鹽, 則鐵鹽被還原較鐵氰化物為快。但其結果亦生一藍色沉澱; 主要者為鐵氰化亞鐵。

2. 在本手續情況下, 於 1cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中已足檢出物質內 0.1 毫克任何一還原成分, 或約 0.1% 之成分。故本試驗無結果, 可假定所有此等成分為不存在, 並等之更驗以後之手續。縱在手續 104 中有氧化成分發現存在, 所得反結果仍為確定, 因此等氧化劑如高錳酸鹽、鉻酸鹽及次氯酸均為甚強, 與還原成分在固體物內, 亦難共存, 以其能迅將還原成分, 破壞足以防止其與  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  起作用。

3. 如效應甚微, 對於綠色有所懷疑, 則可與依本手續用水及本手續所列各試劑加入 1cc. 3n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  液中配成一溶液, 以資比較。若呈紅色(因硫代氰酸鹽之存在), 則藍色沉澱之有無可於過濾後檢視之。

4.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  試劑, 須常用其結晶體新鮮製成之溶液, 因其見光能漸還原成  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; 如有此物質存在, 雖一小分量亦足以減少試驗之靈敏度。

### 第三節 氯化物組之分析

表 XVI 氯化物組之分族

合於碳酸鈉溶液中之一切酸性成分。

加  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  於一部分之溶液中(手續 108)。

黑色沉澱:  $\text{PbS}$ 。 濾液: 加  $\text{HAc}$  及  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (手續 105)。

(示有硫化物)。	沉澱: $\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ,	濾液: $\text{NaSCN}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NaBr}$ , $\text{NaCl}$ , $\text{NaClO}_3$ 。
	$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_2$ ,	加 $\text{AgNO}_3$ 及 $\text{HNO}_3$ (手續 107)。
$\text{Ni}(\text{CN})_2$ ,	沉澱: $\text{Ag}_3\text{SCN}$ , $\text{AgI}$ ,	濾液: $\text{AgClO}_3$ 。
(示有簡單或鐵鹽化	$\text{Ag}_3\text{Br}$ , $\text{AgCl}$ 。	加 $\text{NaNO}_2$ (手續 108)。
物)。	(示有鹵化物或硫代	沉澱: $\text{AgCl}$ 。
參閱表 X VII。	氰酸鹽)。	(示有氯酸鹽或次氯酸
	參閱表 XVIII)。	鹽)。

手續 106. 硫化物和氰化物之沉澱——如在手續 102 中加  $\text{AgNO}_3$  產生沉澱，則取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液(手續 101) 6 cc. 處置之如下：

加水 5 cc. 及  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液 1 滴，振蕩此混合物。(白色沉澱示無硫化物；灰色或黑色沉澱，示有硫化物之存在。) 如有灰色或黑色之沉澱，每次加入 1 cc. 之溶液振蕩之。直至顏色略變淡為止，加入  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  之總量不能超過 12 cc. 濾去沉澱。

於濾液中每次加入  $\text{HAc}$  10 滴，至混合液能使試紙變紅為止，再加入以上所用  $\text{HAc}$  分量之三分之一；濾去任何分出之沉澱。在濾液中加入  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液 3—10 cc. 放置之至少 10 分鐘常振蕩之。(沉澱示氰化物，或亞鐵或鐵之氰化物之存在。) 濾此混合物，若沉澱頗多，宜和緩用吸引瓶過濾之(參閱附註 6)，充分洗滌沉澱。(濾液，用手續 107；沉澱，用手續 109 處理之)。

註：1.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  之加入，不僅藉以檢查硫化物，並且可除去硫化物，以免在後之手續中因  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{AgNO}_3$  而成沉澱，又須在溶液未成酸性以前加入，否則當  $\text{CO}_2$  氣泡放出時將耗費多量之硫化氫；如有亞硫酸鹽或亞硝酸鹽存在，亦立刻改變由硫化物而析出硫素。

2.  $\text{PbS}$  從  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中沉澱而出，乃因  $\text{PbCO}_3$  雖為一甚難溶解之鹽，而  $\text{PbS}$  更較為難溶(參閱附錄溶解度表)，故由前者可轉變為後者，依照手續 101 註 7 之原理，須待  $\text{S}^{2-}/(\text{CO}_3^{2-})$  之濃度比例至一定值時為止，此時其積甚小。一微量之硫化物仍可留於溶液中；當有  $\text{AgCN}$  加入以沉澱氰化物時，此硫化物常成一小暗色沉澱。

3. 因普通之硫化物多不與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液起作用，故無沉澱發生，並不能認為物質中無硫化物之存在。原物質，或不溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之殘渣，必須依手續 100 所述以手續 117 檢驗之。

4. 多數種物質可溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中，而不能溶於  $\text{HAc}$  溶液中，可在以  $\text{HAc}$  中和鹼性溶液時成爲沉澱；例如，銻或鉍氯化錫；從過硫化物或硫代硫酸鹽而得之硫；從二氧化矽或矽酸鹽而得  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ；預從  $\text{KCN}$  或  $\text{NaCN}$  所保存於其溶液中而得  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ， $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$ ，或其他氰化物。

5. 因  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  微溶於  $\text{HAc}$  溶液，且有成膠液之趨勢，故至少應加入 3 cc.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  以減少其溶解度。縱首次加入該液而不生沉澱，須將混合液至少靜置十分鐘，時間愈久愈佳。

6. 氰化物、亞鐵及鐵之氰化物與  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液所成之沉澱有黏性，有時甚難過濾。有此情形，則必加鈣鹽於濾液，如手續 74 註 4 所述，激烈振蕩此混合物，再行過濾。

手續 107. 鹵化物之沉澱——由  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  沉澱所得之濾液(手續 106)，加入 5 cc.  $\text{HNO}_3$  及 1—8 cc.  $\text{AgNO}_3$  溶液。(若有黑色沉澱，再加 3 cc.  $\text{HNO}_3$  和緩煮沸此混合液一、二分鐘。)(白色沉澱，示氯化物或硫代氰酸鹽之存在；黃色沉澱，示溴化物或碘化物之存在。) 過濾，並洗滌沉澱。(濾液，用

手續 108；沉澱，用手續 110 處理之。)

註：1. 由銀鹽之溶解度，可將鹵化物及硫代氰酸鹽與其他成分分離，參閱手續 102 之註。

2. 因鹵化物通常為不純物，故分析鹵化物組所用之試劑，應力求其不含有鹵化物。如  $\text{AgNO}_3$  產生少量之沉澱時，須用  $\text{AgNO}_3$  2cc.，繼加入  $\text{HNO}_3$  8n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液， $\text{HAc}$  及  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液各 5cc.，以作對照試驗 (blank test)。

3. 因在手續 103 中物質內之硫化物未能完全為  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  所沉下，故與  $\text{AgNO}_3$  作用可產生黑色沉澱。惟當多加入  $\text{HNO}_3$  並熱此混合物，此沉澱即行溶解。

手續 108. 氯酸鹽及次氯酸鹽之檢驗——在手續 104 中如發現有氧化酸性成分之存在，則在所得之濾液中，再多加入幾滴  $\text{AgNO}_3$  溶液及 5—20 滴 3n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液(不含有鹵化物)。(白色沉澱，示氯酸鹽或次氯酸鹽之存在。)

如於加  $\text{NaNO}_2$  溶液之前後，對  $\text{AgNO}_3$  均有沉澱產生，取此原有粉末物質 0.5 克，加冷水 10 cc.，過濾此混合物，處理濾液如下：取濾液之一半，每次加入  $\text{HAc}$  數滴，直至溶液轉成酸性，再加入  $\text{PbAc}_2$  溶液 3 cc.，煮沸此混合物，放置 5 分鐘。(褐色沉澱，示次氯酸鹽之存在。)如次氯酸鹽亦發現存在，於其餘之一半濾液中，加入 20 cc. 水，5 cc.  $\text{HNO}_3$ ，5 cc.  $\text{NaAsO}_2$  及 5 cc.  $\text{AgNO}_3$  之溶液，過濾，棄去沉澱物，在濾液中再加入幾滴  $\text{AgNO}_3$  之溶液，1 cc. 3n.  $\text{NaNO}_2$  溶液(不含有鹵化物)。(白色沉澱，示氯酸鹽之存在。)

註：1. 氯酸鹽被  $\text{HNO}_2$  還原成鹵化物極為迅速，即冷溶液中 0.5 毫克之  $\text{ClO}_3$  亦能在幾秒鐘內還原成鹵化物， $\text{NaNO}_2$  能成  $\text{AgNO}_3$  之沉澱，但振盪此混合液可復溶解。在加  $\text{NaNO}_2$  之前，加入幾滴  $\text{AgNO}_3$ ，乃試鹵化物是否完全沉下。

2. 加入  $\text{NaNO}_2$  能成沉澱，乃因物質中有氯酸鹽或次氯酸鹽之存在，當次氯酸鹽與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液共沸時，即變為鹵化物及氯酸鹽，故在加  $\text{NaNO}_2$  之前後，如  $\text{AgNO}_3$  能產生沉澱時，應用一新鮮樣品以檢驗次氯酸鹽及氯酸鹽，縱使與次氯酸鹽不相合之還原成分不存在，如手續 101 註 9—11 中所陳述者，上述工作，亦屬需要。

3. 此種檢驗次氯酸鹽法，由於鉛鹽被不游離之  $\text{HClO}$  所氧化而成  $\text{PbO}_2$ ，而  $\text{HClO}$  多易為游離  $\text{HAc}$  所析出。用  $\text{HAc}$  使溶液成酸性，該用  $\text{HNO}_3$  為優，因過多  $\text{H}^+$  之存在則不能起氧化作用。此試驗不能在非中和之溶液中進行，因其較靈敏，但如有氫氣游子存在，過氧化化物及鐵氧化物亦能氧化鉛鹽成為  $\text{PbO}_2$ 。

4. 試驗氯酸鹽時，加入  $\text{Na}_2\text{AsO}_2$  立使次氯酸鹽還原成鹵化物，但不影響氯酸鹽。用  $\text{AgNO}_3$  移去產生之鹵化物後，氯酸鹽即被  $\text{NaN}_3$  還原成鹵化物。

表 XVII 各種氰化物之檢查

鐵沉澱:  $Ni_2Fe(CN)_6$ ,  $Ni_3Fe(CN)_6$ ,  $Ni(CN)_2$ 。

加  $NH_4OH$  (手續 109)。

溶液:  $(NH_4)_2Ni(OH)_2$ ,  $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ ,  $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ ,  $NH_4CN$ 。

加  $AgNO_3$  及  $Na_2SO_3$ 。

沉澱: $Ag_4Fe(CN)_6$ 。	濾液: $NH_4Ag(CN)_2$ , $Ni(NO_3)_2$ , $AgNO_3$ 及 $NH_4NO_3$ 。	
加 $HCl$ 及 $Fe(NO_3)_3$ 。	加 $HNO_3$ 。	
藍色殘渣: $Fe_4Fe(CN)_6$ 及 $AgCl$ 。 (示有氰化亞鐵或氰化鐵)。	沉澱: $Ag_2(CN)_2$ 。	濾液: $Ni, Ag$ 及 $NH_4$ 之硝酸鹽。 棄去。
	加 $(NH_4)_2S$ 。	
	殘渣: $Ag_2S$ 。	溶液: $NH_4CNS$ 。
	棄去。	加 $Fe(NO_3)_3$ 。
		紅色: $Fe(CNS)_2$ 。 (示有氰化物)。

手續 109. 檢查各種氰化物——在一有柄蒸發皿中傾 10 cc. 3 n.  $NH_4OH$  溶液於  $Ni(NO_3)_2$  沉澱(手續 106)以上, 攪拌此混合物, 必要時過濾之。加入  $AgNO_3$  溶液 2-5 cc., 再每次加入  $Na_2SO_3$  溶液數滴, 並振蕩之, 直至任何褐色不見為止。(白色沉澱, 示氰化亞鐵或氰化鐵之存在。)過濾此混合物。

以 1 cc.  $HCl$  及 1 cc.  $Fe(NO_3)_3$  溶液之混合液處理濾紙上之沉澱。(藍色沉澱, 示氰化亞鐵或氰化鐵之存在。)

在  $AgNO_3$  沉澱之濾液中, 慢慢加入  $HNO_3$ , 直至無氮氣味, 然後再多加 5 cc. (白色沉澱, 示氰化物之存在。)過濾, 傾棄濾液。反覆傾  $(NH_4)_2S$  試劑, 每次 5 cc. 經過濾物, 蒸發溶液, 恰至乾, 加 2 cc.  $HCl$  及 2 cc.  $Fe(NO_3)_3$  溶液於殘渣 紅色示氰化物之存在。

如知有氰化亞鐵, 或氰化鐵之存在, 則在 1 cc.  $Na_2CO_3$  溶液中(手續 101)加入 5 cc. 水, 1 cc.  $HNO_3$  及 1 cc.  $Fe(NO_3)_3$  溶液。(深藍色沉澱, 示氰化亞鐵之存在。)如為必要重複過濾此混合物; 在濾液中加入 1 cc.  $FeCl_2$  溶液。(深藍色沉澱, 示氰化鐵之存在。)

註：1. 從氰化物中分出氰化亞鐵及氰化鐵，乃依據銀之氰化物能溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，而氰化亞鐵則僅能溶解。鐵氰化銀亦頗能溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，但可被加入之  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  還原成亞鐵氰化物。

2. 在未加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  之前，濾出亞鐵氰化銀，再加此試劑於濾液中，使氰化亞鐵及氰化鐵分別似不實用，因氰化鐵至少有一部份被銀之銹溶液所還原。故應用  $\text{F}:(\text{NO}_3)_3$  處理  $\text{AgNO}_3$  之沉澱，以確定有氰化鐵與氰化亞鐵之存在，因此沉澱可含有  $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$ ，頗能溶於稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  中。

3. 因  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  之沉澱未能完全洗清氰化物或稍染污，故有氮基氰化物存在之可能，須用確定試驗以檢驗由  $\text{HNO}_3$  中所產生之任何沉澱中之氰化物。此確定試驗在於  $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$  與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  起複分解作用，生成  $\text{Ag}_2\text{S}$  殘渣，而  $\text{NH}_4\text{CN}$  存於溶液中，當蒸發時析出硫素，成爲  $\text{NH}_4\text{ONS}$ ，再與鐵鹽作用顯出紅色。

4. 本手續末一節區別氰化亞鐵與氰化鐵之方法，依據下列事實：鐵鹽與亞鐵氰化物可成爲一深藍色亞鐵氰化鐵之沉澱（普魯士藍），而鐵鹽與氰化物則不生沉澱。又亞鐵鹽與亞鐵氰化物亦可成一沉澱（亞鐵氰化亞鐵），如無鐵鹽存在則爲白色，但因微弱氧化作用，常成淡藍色。亞鐵鹽與亞鐵氰化物，可成深藍色之沉澱，以含鐵氰化亞鐵爲主。

表 XVIII 硫代氰酸鹽、碘化物、溴化物及氯化物之檢查

銀沉澱： $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ 。

用  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  處理之（手續 110）。

殘渣 $\text{Ag}_2\text{S}$ 。	溶液： $\text{NH}_4\text{SCN}$ , $\text{NH}_4\text{I}$ , $\text{NH}_4\text{Br}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。		
	加 $\text{HNO}_3$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{CCl}_4$ 。		
$\text{CCl}_4$ 層： $\text{I}_2$ 。 （紫色示有碘化物）。	水層： $\text{I}_2$ , $\text{HBr}$ , $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ 。 （紅色示有硫代氰酸鹽）。 煮沸，待冷卻，加入 $\text{KMnO}_4$ 及 $\text{CCl}_4$ 。		
	蒸汽： $\text{I}_2$ 。	$\text{CCl}_4$ 層： $\text{Br}_2$ 。 （橙黃色示有溴化物）。	水層： $\text{Br}_2$ , $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。 煮沸，然後加入 $\text{AgNO}_3$ 。 蒸汽： $\text{Br}_2$ 。 沉澱： $\text{AgCl}$ 。 （示有氯化物）。

手續 110. 硫代氰酸鹽之檢驗及各鹵化物之分開——將  $\text{AgNO}_3$  沉澱（手續 107）傾入一有柄小蒸發皿中（參閱手續 22 註 1）；用 5 cc. 15 n. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理之。每次加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑 10 滴，直至煮混合液幾沸及沉澱沉淀後，再加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  而無沉澱發生爲止。棄去此沉澱。

蒸發濾液至無氨氣味發生，加 5 cc. 水濾去任何沉澱。傾此溶液於分液



漏斗(separating funnel)中,加 1 cc. 濃  $\text{HNO}_3$ , 3—8 cc.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液及 1 cc.  $\text{CCl}_4$ , 振蕩此混合物一、二分鐘。(四氯化碳層之紫色,示有碘化物;水溶液層之紅色,示有硫代氰酸鹽或多量碘化物之存在。)

如無碘化物存在,依本手續未之第二節所述操作之。

如發現碘化物存在,吸出  $\text{CCl}_4$  加入 3 cc. 新鮮之  $\text{CCl}_4$  振蕩此混合物,重複此操作,直至  $\text{CCl}_4$  層不現深藍色。(含水溶液層之紅色,示硫代氰酸鹽之存在。)傾水溶液層於一有柄蒸發皿中,煮沸一分鐘,冷却混合物,再注入於分液漏斗,加 1 cc.  $\text{CCl}_4$  振蕩之,依下列手續處理之。

加 2 cc.  $\text{HNO}_3$  於存於分液漏斗之混合物中,再加入 0.2 n.  $\text{KMnO}_4$  溶液,每次加兩滴,直待水溶液層變成紫色。(  $\text{CCl}_4$  層呈黃色或橙黃色,示溴化物之存在。)

移水溶液層入燒瓶中用水稀釋至 40 cc., 如溴化物或硫代氰酸鹽存在時,煮沸此混合物 5 分鐘,再多加入 0.2 n.  $\text{KMnO}_4$ , 如混合液失去其紫色時,(雖然棕色沉澱已分出,此紫色亦當顯然可見。)加入不含氯 3 n. 之  $\text{NaNO}_2$  溶液,每次加入 2—3 滴,直至不顯紫色,且任何沉澱均行溶解,再加入 1—5 cc.  $\text{AgNO}_3$  溶液。(白色沉澱,示氯化物之存在。)

註: 1. 第一步先用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理  $\text{AgNO}_3$  之沉澱,而不直接用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑,乃因  $\text{NH}_4\text{OH}$  能溶解全部或部分之銀沉澱,可使  $\text{Ag}_2\text{S}$  附於質點(particle)上之程度減少,而促進  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  複分解作用之加快。又用  $\text{NH}_4\text{OH}$  亦使操作便利,使輕易與混合物分離。

2. 用 5cc. 15n. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液,以溶解所存在  $\text{AgCl}$  最大之分量,但對  $\text{AgSCN}$  或  $\text{AgBr}$  只可溶解一小部分,而  $\text{AgI}$  則幾難使其溶解,故由於對  $\text{NH}_4\text{OH}$  之性狀,吾人即可推知有某種鹵化物之存在。

3. 此等銀鹽之溶解度在  $\text{NH}_4\text{OH}$  中之微烈增加,乃因成銀離向錯游子之故,  $\text{NH}_4\text{OH}$  為中等濃度,其主要之錯游子為  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , 在此情形下將此錯游子分離之質量作用,與此銀鹽之可溶性乘積二種解式合併,則立可知銀鹽在  $\text{NH}_4\text{OH}$  中之溶解度與銀鹽在水中(假設此溶解度頗小)之溶解度及  $\text{NH}_4\text{OH}$  之濃度成正比例。

4.  $\text{AgI}$  雖僅微溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  中,但亦幾全與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  起複分解作用,因  $\text{Ag}_2\text{S}$  乃一種溶解度特小之物也。

5. 使用幾全無色之標度濃度之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑一點,頗為重要,否則因蒸發作用,多量之硫必致分出,且將有不揮發之硫質殘存在,其還原作用有礙於鹵化物之檢查。

6. 三種鹵化物之中,惟碘方能使三價之鐵還原(析出鹵素),因三種鹵化物游子及亞鐵游子之克分子還原電位之值之關係,參閱符錄表,則可知  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  之還原電位值小於  $\text{I}_2$ , 但與  $\text{Br}_2$ , 或  $\text{Cl}_2$  相比則較大。

7. 加  $\text{CCl}_4$  於混合物內有二目的: 其一、使碘化物之檢驗更為靈敏而顯出特性, 其二、從水液體中盡量除去單純之碘,使硫代氰酸鹽與鐵鹽作用,呈出紅色而檢定之。

8. 經過水層而至  $\text{CCl}_4$  層之  $\text{I}_2$  或  $\text{Br}_2$  之分量，由分配定律 (distribution law) 決定之。依照此定律，一物質在任何已知溫度下達到平衡後，其分配於二種不混合之溶劑中，不論此二種溶劑所取相互間之分量及此物質原存於每一溶劑中之分量各有多少，此物質在此二溶劑中之濃度必具一定比例值，是曰分配比 (distribution ratio)。此比值隨物質本身及溶劑之性質與溫度之不同而異， $25^\circ$  時  $\text{I}_2$  在  $\text{CCl}_4$  與水二者間之值為 85， $\text{Br}_2$  則為 23。此乃表示  $\text{I}_2$  必由水層通入  $\text{CCl}_4$  層，直至  $\text{I}_2$  (即其在單位體積內之分量) 在  $\text{CCl}_4$  層中之濃度為在水層中者之 85 倍， $\text{Br}_2$  亦由水層入於  $\text{CCl}_4$  層，直至  $\text{Br}_2$  在  $\text{CCl}_4$  層中之濃度為在水層中者之 23 倍。

9. 鐵鹽與硫代氰酸鹽所產生之紅色，乃由形成  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  而來， $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  較同樣原子價式之大多數鹽類難於游離。經過有 0.1—0.2 毫克之  $\text{SCN}$  存在其顏色亦頗顯著；此色與由游離鐵素所產生之淺色不致相混。如能將鐵素從水液中全行除去，且在  $\text{CCl}_4$  層中振盪時為淡紅色而非深紫色。

10. 決定有無硫代氰酸鹽存在後，所餘之鐵素可由煮沸逐出比鐵在  $\text{CCl}_4$  層中吸提而出為迅速。在未決定硫代氰酸鹽存在之前，不可煮沸，因  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  與鐵共熱， $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  則被分解。鐵素必須完全除去，縱有微量之  $\text{I}_2$  存在，試驗後者時將不能顯出。在  $\text{Br}_2$  被  $\text{KMnO}_4$  析出之前，溶液宜用新製之  $\text{CCl}_4$  層中振盪，以保證溶液中絕無鐵素存在。

11. 在中等濃度之冷酸溶液中， $\text{Br}_2$  (非  $\text{Cl}_2$ ) 能從相當鹵化物中，被  $\text{KMnO}_4$  所析出。此種差別，係碘化物及溴化物對於鐵鹽作用之性狀有異，並非由於鐵化物介於該鹵化物間之還原電位值而來；此電位值雖未深知，但在酸液中實較  $\text{Cl}^-$ ， $\text{Cl}_2$  尤小。此差別非由於平衡情形之不同，乃由於在同溫度及反應物在同一濃度下， $\text{KMnO}_4$  與溴化物間之反應速率較  $\text{KMnO}_4$  與碘化物間之反應為大之故。當在一般情形及常溫下，第一次加入  $\text{KMnO}_4$  時 1n.—15n. 之  $\text{HNO}_3$  溶液中之溴化物之反應速率甚大，使大部之溴發立即析出，而碘化物之反應速率則甚小。

12. 此二反應之速率隨增加溫度及增加氫游子濃度而大增。於沸點溫度下，氯化物 1n.—15n. 在硝酸溶液中反應必頗大。故在溶液煮沸以逐出游離溴以前，應用水稀釋之，約至 40cc. 以減少氫游子之濃度而補償高溫之效應。在此手續中  $\text{HNO}_3$  之濃度，如此配備適宜，雖一微量之碘化物於低溫度時亦能迅速分解，僅有少量之氯化物存在，得於煮沸溶液時發生作用。

13. 以上之事實說明三種普通關於化學反應速率之原理：其一、在已知溫度及濃度之下，速率在極大可能範圍內，隨化學物之性質而變。其二、同一化學物在已知濃度下，如昇高溫度其速率亦劇增，溫度由  $20^\circ$  變至  $100^\circ$ ，速率常增其原值一千倍。其三、同一化學物在已知溫度下則速率隨任何一種反應物之增大而增高，如反應中任何一反應物含有相當多數分子時，其速率尤高。在稀鹽化物，高錳酸鹽與任何酸間之游子反應方程式時，知有  $8\text{H}^+$  與  $1\text{MnO}_4^-$  相作用，此即解釋氫游子之濃度在反應速率中有極大之效應。

14. 雖僅有 0.33 毫克之溴化物，亦足夠產生  $\text{Br}_2$ ，使在 1cc. 之  $\text{CCl}_4$  中顯示一明晰之黃色。溶劑僅用少量，俾可增加  $\text{Br}_2$  在其中之濃度。

15. 煮沸含有  $\text{KMnO}_4$  之混合物中，如有多量之溴化物存在，結果有棕色之含水  $\text{MnO}_2$  沉下；在此情形下，若溶液中僅含有中等濃度之氫游子， $\text{HMnO}_4$  不致完全被還原成亞錳酸鹽，但有一部分可被還原成中間物，即棕色沉澱是也。故後加  $\text{HNO}_3$  於  $\text{HMnO}_2$  中，此與加任何過量之  $\text{KMnO}_4$  相似，可立漸還原為一種無色之混合物。

16. 硫代氰酸鹽之存在，對於氯化物之試驗毫無影響；因加  $\text{AgNO}_3$  以前，硫代氰酸鹽立被  $\text{KMnO}_4$  破壞成爲硫酸鹽。

17. 在手續之末段得有少量  $\text{AgCl}$  之沉澱，除非試劑中確能證明不含有氯化物，物質中有氯化物之存在，殆不能證實，故有此疑問時，宜用試劑以作對照試驗 (blank test)，將其潔淨物與由 0.5 毫克氯化物所產生之沉澱相比較，決定果否有此物之存在？

#### 第四節 硫酸鹽組之分析

表 XIX 硫酸鹽、亞硫酸鹽、鉻酸鹽、氟化物及草酸鹽之檢查

合有一切酸性成分之碳酸鈉溶液。			
加鹽酸使成酸性，再加入 $\text{BaCl}_2$ (手續 111)。			
沉澱: $\text{BaSO}_4$ 。 (示有硫酸鹽)。	濾液: $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{NaF}$ , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{BaCl}_2$ 。		
	加 $\text{Br}_2$ 。		
	沉澱: $\text{BaSO}_4$ 。 (示有亞硫酸鹽)。	濾液: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{NaF}$ , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{BaCl}_2$ 。 加 $\text{NaAc}$ 及 $\text{CaCl}_2$ 。	
		黃色沉澱: $\text{BaCrO}_4$ 。 白色沉澱: $\text{CaF}_2$ , $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 。 取一部分如下試驗之:	
		與 $\text{SiO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 共蒸 之(手續 112)。	溶解於 $\text{HNO}_3$ 。 加 $\text{KMnO}_4$ , 蒸餾。
	氣體: $\text{SiF}_4$ 。 用水試驗之。	蒸汽: $\text{CO}_2$ 。 用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 收集之。	
	混濁物: $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 。 (示有氟化物)。	沉澱: $\text{BaCO}_3$ 。 (示有草酸鹽)。	

手續 111. 硫酸鹽、亞硫酸鹽、鉻酸鹽、氟化物及草酸鹽之檢驗——如  
在手續 103 中  $\text{BaCl}_2$  及  $\text{CaCl}_2$  產生一種沉澱，則取 6 cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液  
(手續 101) 如下試驗之。

如在手續 106 中知有硫化物存在，或在手續 110 中知有硫代氰酸鹽存  
在則須首先加入  $\text{AgNO}_3$  溶液 2—10 cc., 振蕩此混合物，濾出沉澱。

繼加  $\text{HCl}$  使成酸性溶液，每次加入十滴，直至溶液能使石蕊試紙變紅

色爲止。過濾之，棄去任何沉澱。在濾液中加入 HCl 1 cc. 及 BaCl<sub>2</sub> 溶液 5 cc.，靜置此混合物液冷卻之二、三分鐘。（白色沉澱，示有硫酸鹽之存在。）過濾之，傾棄沉澱物。

立以飽和之 Br<sub>2</sub> 溶液加入濾液中，每次加入 1 cc.，直待溶液振蕩之可嗅得溴味。熱此混合物近沸。（白色沉澱，示有亞硫酸鹽之存在。）過濾之，傾棄沉澱物。

濾液中加入 3 n. 之 NaAc 溶液 10 cc. 及 CaCl<sub>2</sub> 溶液 10 cc.，靜置混合液至少十五分鐘。（黃色沉澱，示有鉻酸鹽；白色沉澱，示有氟化物或草酸鹽之存在。）激烈振蕩此混合物，以懸浮沉澱，傾二分之一之溶液各經過一濾紙。傾棄濾液，充分洗滌此沉澱。

一部分之沉澱用手續 112 處理之，以檢定氟化物存在。

取所餘一部分之沉澱，照下列手續以檢定草酸鹽。反覆以 5 cc. 熱 HNO<sub>3</sub> 傾於含有沉澱之濾紙上，如手續 117 第一節之敘述，裝置一蒸餾儀器，由安全管中注入含 HNO<sub>3</sub> 溶液於蒸餾瓶中，同時並加入已預先被 HNO<sub>3</sub> 使成酸性及熱沸之 0.2 n. KMnO<sub>4</sub> 溶液 5 cc.，煮沸瓶中所盛物二、三分鐘。〔在 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液中有白色沉澱，示有草酸鹽之存在。〕

註：1. 此分析方法端賴銀鹽及鈣鹽之溶解度，可參閱手續 103 之註。

2. 如有砷化物或碲代鉍酸鹽之存在，加 AgNO<sub>3</sub> 在使此等成分之移去，否則將被 Br<sub>2</sub> 所氧化而成沉澱，硫化物則成硫沉澱，碲代鉍酸鹽則成 BaSO<sub>4</sub> 沉澱。

3. HAc 及 NaAc 之分量，依手續中所規定者存在時，則有 10 毫克以上之 F，BaCl<sub>2</sub> 必能單獨與氟化物產生沉澱；與草酸鹽成沉澱，則僅須有 5 毫克以上之 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>；但 CaCl<sub>2</sub> 與上列二成分只各須 0.5 毫克於十五分鐘內可以發生一渾濁沉澱。

4. NaAc 及 CaCl<sub>2</sub> 用作試劑，絕不能含有硫酸鹽類，否則在氟化物草酸鹽之試驗中，將產生 BaSO<sub>4</sub> 沉澱。上述試劑須於用前以 BaCl<sub>2</sub> 試驗其雜質，如有雜質存在，須加少量之 BaCl<sub>2</sub> 於試劑，加熱至沸而濾去之。

5. 碲代硫酸鹽 (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 在工業出產品中不多見，如按此手續處理時，必與亞硫酸鹽相似，當加溴溶液後則主 BaSO<sub>4</sub> 沉澱。如含有相當分量，則當加 HCl 使 N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液成酸性時，其自身由產生一沉澱而顯出，因相量濃度氫游子接觸之影響，能迅速分解成硫及亞硫酸鹽故也。

手續 112. 氟化物之確定試驗 —— 以鉛絲將含有 CaCl<sub>2</sub> 沉澱（手續 111）之濾紙纏繞成捲，熱之至完全焚化，使灰燼墮於表面玻璃上。將灰燼與二、三倍體積之石英細粉末（不可用人造砂石）調勻混合；如灰甚多，則取其一部份，藉光滑紙之助，使此混合物移入於一長約 100 毫米管口 12 毫米

之乾燥試管中。從滴管中加入足量 95% 之硫酸，使成稀薄之漿糊狀，惟不可使管壁受濕！用口徑較狹之玻璃管插入試管內，將管內潤濕，但須使管外乾燥。用橡皮帶或橡皮塞支持玻管使其離試管之底約高 3 厘米。謹慎在小火焰上熱此混合物（勿過熱使  $H_2SO_4$  氣化）一、二分鐘。（玻管潮濕部分之白色沉澱，示有氟化物之存在。）

註：1. 此確定試驗乃因  $CaF_2$  與  $H_2SO_4$  作用放出 HF，此再與  $SiO_2$  作用成氣態之  $SiF_4$ ，再因此氣體與接觸之水作用，造成  $H_2SiO_3$  沉澱，而留  $H_2S.F_6$ （氟硫酸 於溶液內）。

2. 最宜注意者，乃所用之試管及物質必十分乾燥，並須用 95% 之濃硫酸，否則  $SiF_4$  未與玻管之潤濕部分接觸之前即行分解。

3.  $SiO_2$  須用細粉狀之石英，不可用砂酸之沉澱物及燒灼物；因用後二物質將使靈敏度大為減低，以其保留有多量氟質，此顯然為  $SiOF_2$  狀。

### 第五節 碳酸鈉溶液中其他成分之檢查

表 XX 碳酸鹽、亞硝酸鹽、硼酸鹽、砷酸鹽及亞砷酸鹽之檢查

碳酸鹽溶液中含一切酸性成分。

處理一部分溶液如下：

與 NaOH 及 Al 共沸之(手續 113)。	加 HAc 及 $CSN_2H_4$ (手續 114)。		加 HCl, $C_2H_5OH$ 及薑黃(turmeric) (手續 115)。		加 HCl, $NH_4OH$ 及 $Mg(NO_3)_2$ (手續 116)。	
	氣體:	溶液:	橘色:(示有硼酸鹽)。		沉澱:	溶液:
蒸汽: $NH_3$ 。	$N_2$ 。	$NH_4SCN$ 。				
用 $K_2HgI_4$ 試之。		加 $FeCl_3$ 。	紅色殘渣:			
紅色沉澱:		紅色:			(示有亞硝酸鹽)。	
$HgO \cdot HgNH_2I$ 。		$Fe(SO_4)_3$ 。	(示有砷酸鹽)。			
(示有硝酸鹽或亞硝酸鹽)。						

手續 113. 硝酸鹽或亞硝酸鹽之檢查——如在手續 104 中已知含有氧化之酸性成分，則在一 50 cc. 之圓底燒瓶中，注入 2 cc.  $Na_2CO_3$  溶液 (手續 101) 10 cc. 水及 3 cc. NaOH 溶液 (參閱註 4)。(如在手續 91 中已知含有鐵，則蒸沸此混合液直至已蒸去三分之一之體積，冷卻。)加入 1 cc. 鋁

旋削屑 (aluminium turnings) 於混合溶液內。以醮有  $K_2HgI_4$  試劑之玻璃棒置於放出之蒸汽中，緩熱此混合物，使氫氣源源放出。（玻璃上呈橘色或紅色，示有硝酸鹽或亞硝酸鹽之存在。）如為鮮紅色沉澱產生，則可用下法以估計硝酸鹽或亞硝酸鹽之存在量：立在燒瓶之頸部裝插帶有導管 (delivery tube) 之橡皮塞，將管引入於盛有 5 cc. 水試管之底部。此試管復浸於一盛有冷水之燒杯中，於是徐徐蒸餾，直至約三分之一體積之液體蒸餾而過。在蒸餾液中加入  $K_2HgI_4$  試劑，每次加入幾滴，如沉澱逐漸增加，則繼續加入。（橘色或紅色沉澱，示有硝酸鹽或亞硝酸鹽之存在。）

註：1. 在鹼性溶液中，硝酸鹽及亞硝酸鹽均可被能放出氫氣之金屬所還原而成  $NH_3$ 。將溶液煮沸，則產生之  $NH_3$  可從溶液中放出而依手續 91 檢出之。如欲將硝酸鹽、亞硝酸鹽同時檢出，可用試驗鈹之方法。

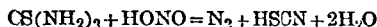
2.  $K_2HgI_4$  試劑之成分及與  $NH_3$  所產生之沉澱，可參閱手續 91 註 2 及 3。

3. 欲估計硝酸鹽或亞硝酸鹽所存在量，可以由  $K_2HgI_4$  試劑所產生之沉澱，與由此試劑直接加入已知分量之  $NH_4Cl$  溶液內所產生之沉澱相比較，計算時假定 1 毫克之  $NH_4$  相當於 8 毫克之  $NO_2$  或  $NO_3$ 。

4. 氯化物、氯化亞鐵、氯化鎂及硫代氰酸鹽被本手續處理時，亦能生成  $NH_3$ ，故在手續 105—110 中，如已知有上述任何一種成分之存在，則被稀釋  $Na_2CO_3$  之溶液必與 0.5cc. 固體之  $Ag_2CO_3$  共同振蕩，且在加入  $NaOH$  之前，須濾出沉澱。

手續 114. 亞硝酸鹽之檢查——如手續 113 中知有硝酸鹽或亞硝酸鹽之存在，則取 1 cc. 之  $Na_2CO_3$  溶液 (手續 101) 傾入試管中，徐徐加入 1cc.  $HAc$  (參閱註 2)，然後加入 1 cc. 10% 之硫脲 (thiourea,  $CSN_2H_4$ )，將此混合液靜置五分鐘。（發生氣泡，示有亞硝酸鹽之存在）加  $HCl$  及  $Fe(NO_3)_3$  溶液各 1 cc.。（紅色呈現，示有亞硝酸鹽之存在；無紅色，示有硝酸鹽之存在。）

註：1. 亞硝酸鹽之試驗，乃基於下列反應，此反應在稀氮游子濃度中發生：



2. 無其他成分能造成  $HSCN$ ；如有硫代氰酸鹽或碘化物存於物質中，如見於手續 110 中，則與  $Fe(NO_3)_3$  作用能發生紅色。在此情形下，在加  $HAc$  及硫脲之前，須用 0.5cc. 之固體  $Ag_2CO_3$  與  $Na_2CO_3$  溶液共同振蕩，然後濾去殘渣。

3. 核驗硝酸鹽時，如其中含有亞硝酸鹽，並無一定之準則，因在定性方法中，尚無適當之方法也。

手續 115. 硼酸鹽之檢查——適加入 8 cc. 12 n. 之  $HCl$  於恰 3 cc.  $Na_2CO_3$  溶液中 (手續 101)，初時應徐徐加入；次加入乙醇 8 cc.，待鹽類下沉後，傾注其澄清液於一試管內 (參閱註 3)。由滴管中恰滴入溶於乙醇中之

變黃液兩滴，將混合液靜置十分鐘，(橘色或紅色，示有硼酸鹽之存在。)與標準液之色比較之(參閱註 2)。

註：1. 硼酸與薑黃所成之紅色殆全依 HCl，酒精及薑黃濃度而定；欲求試驗及結果準確，須在各種不同情形下比較，且必切實依照所指示者試之。如是，溶液中雖竟含有 0.5 毫克之  $\text{BO}_2$  亦能檢出。

2. 當顏色頗淡時，而欲證驗硼酸之存在，及在其他情形下欲估計硼酸鹽之存在量，其色可以與標準液比較。標準液之製法如下：取乙醇 8cc. 12n. 之 HCl 3cc. 及在 3cc. 水中含薑黃溶液二滴相混合(將此三者混合作為對照液)，或用此混合液各 3cc. 而含已知量之硼酸鹽而比較之(例如 1 毫克及 10 毫克之  $\text{BO}_2$  作為標準液)。

3. 氯酸鹽、亞硝酸鹽及鉍酸鹽因其具有強力之氧化作用，因對於薑黃之顏色有影響。碘化物亦能被空氣中之氧所分解，其析出碘素之色，使硼酸鹽之試驗不分明。故此等成分中之任何一種已知其存在時，將 3cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液蒸發至乾，徐徐加入 2cc. 12n. 之 HCl，再蒸發至乾，在殘渣中加入 1cc. 3n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及 2cc. 水；煮沸之，如有殘渣宜濾去之，然後依照手續內所列試劑處理此溶液。用 HCl 蒸發，在還原氧化物質並排除 HI，又  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之加入，使所有存在之鉍素成沉澱，如無有碘之物質存在，通常不需用 HCl 蒸發，因在蒸發液時，常有相當之硼酸因而損失。

手續 116. 硼酸鹽與亞硼酸鹽之檢查——如在手續 44 中已知有砷素存在，則用水 10 cc. 稀釋 5 cc. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，每次加入  $\text{HNO}_3$  1 cc.，直至此混合液能使石蕊試紙變紅，然後再每次加入幾滴  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液，不可過量。直待混合液使石蕊試紙變藍，如有沉澱，則過濾之。加 10 cc.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  試劑，使混合液放置 10 分鐘，常振蕩之。(白色沉澱，示有硼酸鹽或磷酸鹽之存在。)過濾，用 1n. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗滌沉澱。

加 HCl 於濾液中每次加入 1cc.，直至可使石蕊試紙變紅，在冷溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  約一分鐘。(立刻發生黃色沉澱，示有亞硝酸鹽之存在。)(參閱註 3)。

傾注預加有數滴 HAc 之  $\text{AgNO}_3$  溶液 1cc. 於含有  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  沉澱之濾紙上。(暗紅色殘渣，示有砷酸鹽之存在。)如殘渣為黃色，反復以 5 cc. HCl 傾注經濾紙，於溶液中加入 1 cc. KI 溶液及 1 cc.  $\text{CCl}_4$ ，振搖此混合物。(四氯化碳層中現紫色，示有砷酸鹽之存在。)

註：1. 由此方法用以區別砷酸鹽與亞砷酸鹽，乃係因砷酸鹽能被  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  試劑所沉澱，但亞砷酸鉍則不然(參閱手續 44 註 2 及 3)。欲阻止亞砷酸鹽， $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$  之沉澱， $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液之濃度，其量應如手續中所規定之小，但此適足將砷酸鹽得完全沉澱。惟在手續 44 中，此種預防並不需要，因其時所有砷素皆成爲砷酸鹽之狀態，加入大量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  正足以使沉澱迅速沉下。

2. 當磷酸鹽不存在時用  $\text{AgNO}_3$  溶液處理  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  (參閱手續 44 註 4), 而產生  $\text{Ag}_2\text{AsO}_4$  暗紅色之特質, 足以確定磷酸鹽之存在。磷酸鹽當然亦能被  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  試劑所沉澱, 因被  $\text{AgNO}_3$  作用而變成光亮之黃色  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; 又如大量亞磷酸鹽存在時, 磷酸鹽有一部亦可被  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  試劑所沉澱, 且將被  $\text{AgNO}_3$  轉變為黃色之  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , 惟此黃色沉澱可與相當少量由磷酸鹽而得之顏色相混淆; 故在此種情形下, 用  $\text{HCl}$  及  $\text{KI}$  更進一步之確定檢驗實為必要。此試驗中所產生之紫色, 乃表示有磷酸鹽之存在, 因磷不致由磷酸鹽或亞磷酸鹽中放出也。

3. 在  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  沉澱之濾液中立刻產生黃色沉澱, 除非有鎳存在於物質中, 實係亞磷酸鹽之確鑿試驗。鎳素或可滲入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 當通入  $\text{H}_2\text{S}$  時則產生一沉澱, 或誤認為  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 且亞磷酸鹽又有時與其他元素相混淆, 尤其是銅, 此等元素或可滲入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  則產生暗色之沉澱。故若有鎳存在, 或遇  $\text{H}_2\text{S}$  無特殊之黃色沉澱, 則必須用手續 44 以決定究否有砷素之存在。

4. 擬在手續中現有微量之磷酸鹽滲入於  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  沉澱之溶液中, 在冷弱酸性溶液中 (參閱手續 21 註 21), 通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 亦不能立刻產生沉澱, 故不致得有亞磷酸鹽存在之錯謬結論。

## 第六節 原物質中碳酸鹽及硫化物之檢查

手續 117. 用蒸餾法檢查碳酸鹽及硫化物——依圖 (譯者注: 原書圖一幅, 以戰時製版困難, 姑略去, 惟文中對儀器之裝置敘述尚詳, 略去無妨也!) 所示, 裝置應用之儀器如下: 取 50 cc. 之圓底硬玻璃燒瓶一個, 瓶口裝一兩孔橡皮塞, 用一導管 (delivery-tube) 及一安全管 (safety-tube) 分別插入於塞中, 後一管長約 20—30 厘米, 其末端直通至瓶底, 以一鐵圈或鐵夾支持該瓶成傾斜位置。引前項導管之末端至另一 50 cc. 之燒瓶內, 此管經過該瓶上之二孔橡皮塞中之一孔。燒瓶中含有 25 cc. 近乎飽和之  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液, 並浸入於貯有冷水之燒杯中。

將試驗之物質研成極細粉末, 約取 0.5 克, 及細粒狀之鋅約 0.2 cc. (參閱註 2)。放入蒸餾瓶中, 另於一小燒杯中將水及  $\text{HCl}$  各 5 cc. 之混合液, 煮沸約一分鐘, 用一小漏斗用一橡皮管, 暫連接於安全管上, 將此液傾入於蒸餾瓶中。初將混合物微熱, 然後煮沸之, 直待有 2—3 cc. 之液體蒸餾而過。

在蒸餾液中加入  $\text{HAc}$ , 每次 1 cc. 直至藍石蕊試紙可變紅色。(加入酸後, 白色沉澱一部或全部能溶解於加入之酸性液中, 示有碳酸鹽之存在。) 加入  $\text{PbAc}_2$  溶液 5 cc. 於混合液中。(黑色沉澱, 示有硫化物之存在。)

如在手續 104, 110 或 111 中, 已知有氧化成分, 硫代氫酸鹽, 或硫化



物之存在，將不溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之殘渣，必要時且須連同濾紙放入於一 50 cc. 之圓底燒瓶中，然後依照本手續中之第一、二兩節以檢驗硫化物。

註：1. 與鹽酸共熱之，一切碳酸鹽即分解放出  $\text{CO}_2$ 。如欲使此碳酸鹽試驗可靠，須先將酸液煮沸，以謹防空氣中二氧化碳之滲入，其法將此混合物陸續加熱，使空氣無由從安全管中吸入，並在可能範圍內，使  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液越離開空氣越佳。較妥如此防範，亦不足阻止有過量二氧化碳之吸收，而產生微濁液。同時須注意不容任何蒸餾瓶中之液由器械作用而沖入接受瓶中，因有多種不揮發之成分，如硫酸鹽及磷酸鹽，均能與  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  產生沉澱也。

2. 如在手續 111 中，已知有亞硫酸鹽之存在，鉍素不可加入。傾入燒瓶之溶液須含有 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 5cc. 及鹽酸 5cc.，在其蒸餾液中檢驗硫化物之手續，可以省略。因若有亞硫酸鹽之存在，則硫化物之試驗為不可靠（參閱註 5），又碳酸鹽之試驗，亦由  $\text{SO}_2$  之放出而致混淆，此氣體與  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  作用亦成不溶解於  $\text{HAc}$  之白色沉澱。後者之困難，可由加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  而消除之，因  $\text{H}_2\text{O}_2$  能氧化亞硫酸鹽成為硫酸鹽並可阻止任何  $\text{SO}_2$  之通過。

3. 多數硫化物可被  $\text{HCl}$  分解而放出  $\text{H}_2\text{S}$ ；但銅及錫組之硫化物，及某種過硫化物，如硫鐵礦  $\text{FeS}_2$ ，則不甚易與此單獨之酸起作用。惟當  $\text{Zn}$  同時存在時，因其還原作用，上述各硫化物無論如何必全被分解，或大部分被分解。砷之硫化物僅略能與  $\text{HCl}$  及  $\text{Zn}$  起作用；但因其溶解於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液中，故如有此項硫化物之存在，於手續 108 中可檢出之。為需要補充在手續 106 中硫化物之檢驗，可用原物質或用不溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中之殘渣以試驗之。參閱手續 101 註 5。

4. 如物質中有砷或銻之存在，用鉍及鹽酸共熱之，則放出砷化氫 ( $\text{AsH}_3$ ) 或銻化氫 ( $\text{SbH}_3$ ) 因此等氣體極毒且不被  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液所吸收，故如有砷及銻存在時，須在通風櫥內蒸餾之。

5. 若有氯酸鹽、鉻酸鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽或亞硫酸鹽與硫化物共同存在時，則硫化物之試驗將見失效，因  $\text{H}_2\text{S}$  將被上列諸物質所破壞。由此更引得一結論，是硫化物之存在，可因物質中如含有亞硫酸鹽或硫代氯酸鹽，而使硫化物不克檢出。因此等成分亦能與  $\text{Zn}$  及  $\text{HCl}$  產生  $\text{H}_2\text{S}$ ，故如知有任何一種抵禦之物質存在，硫化物之檢驗須用不溶於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之殘渣，依本手續最後一節之敘述，更進一步試驗之。此殘渣中不致含有抵禦之成分，彼等均可完全移於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溶液中。

## 第五章 天然物及火成物之分析

## 第一節 硫酸鹽、碳酸鹽、硫化物及氰化物之檢查

表 XXI 硫酸鹽、碳酸鹽、硫化物及氰化物之檢查

取 0.5 克物質與鹽酸及鋅共沸之，收集其蒸餾液於  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液中；過濾留存於蒸餾瓶中之混合物(手續 121)。

由蒸餾瓶中混合物所得之濾液。	蒸餾液。	
加入 $\text{BaCl}_2$ 。	沉澱： $\text{BaCO}_3$ (示有碳酸鹽)。	
	溶液： $\text{BaS}$ , $\text{Ba}(\text{CN})_2$ 。	
沉澱： $\text{BaSO}_4$ 。 (示有硫酸鹽)。	加 $\text{HAc}$ 及 $\text{PbAc}_2$ 入於一部分之混合物中。	加 $\text{FeCl}_2$ 入於所餘之混合物中，煮沸，加 $\text{HCl}$ 。
	黑色沉澱： $\text{PbS}$ 。 (示有硫化物)。	藍色沉澱： $\text{Fe}_4(\text{FeCN}_6)_3$ 。 (示有氰化物)。

手續 121. 硫酸鹽、碳酸鹽、硫化物及氰化物之檢查——依手續 117 第一、二節之敘述，取細粉狀之物質 0.5 克處理之。

將蒸餾瓶中所含物傾於濾紙上，棄去殘渣(參閱註 1)，在濾液中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液 5 cc.。(白色沉澱，示有硫酸鹽之存在。)

如物質係自自然界之原物質，依照手續 117 中第三節之所述，將全部蒸餾液處理之(檢查碳酸鹽及硫化物)。

如物質係火成物，依手續 117 第三節之敘述用三分之二之蒸餾液處理之(檢查碳酸鹽及硫化物)，加入  $\text{FeCl}_2$  溶液 1 cc. 入於剩餘三分之一之蒸餾液中，煮沸一、二分鐘，每次加入鹽酸 1 cc.，直至溶液成酸性。(藍色沉澱，示有氰化物之存在。)

註：1. 除鎂、鉍及鉛外，一切之硫酸鹽皆極易或頗易溶解於稀  $\text{HCl}$  中，鉛之硫酸鹽可被鋅所分解。故僅如發現鉍及鉍之存在，則物質不盡溶解於稀酸。如在手續 2 中所用者，故於天然物或火成工業產品中更應作硫酸鹽之試驗。其法乃以經  $\text{HCl}$  及  $\text{Zn}$  處理後之殘渣，從濾

紙上移入於有柄之蒸發皿中，與 10cc. 3n. 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液煮沸 5—10 分鐘，過濾，用 HCl 使此濾液成酸性，並加入  $\text{BaCl}_2$  溶液。

2. 如欲使碳酸鹽之試驗為可靠，其應小心注意之點可參閱手續 117 註 1。

3. 關於 HCl 及 Zn 對硫化物及砷與銻之化合物之作用，可參閱手續 117 註 3 及 4，硫化物試驗(參閱手續 117 註 5)之妨礙成分，不致存於天然物及火成工業產品中。

4. 氟化物從未有存於天然物中者，但偶見於火成物中。其試驗乃基於  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  對  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之作用而生成  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，及由於此亞鐵氰化鐵與被空氣中之氧所氧化之鐵鹽二者間更成酸性之作用而起。由此二種反應之結果，則得亞鐵氰化鐵(普魯士藍)，此物為稍溶於稀鹽酸中。

### 第二節 氯化物、氟化物及硼酸鹽之檢查

#### 表 XXII 氯化物、氟化物及硼酸鹽之檢查

蒸餾一克物質。(A. 先單獨加硫酸。

(B)然後加  $\text{CH}_3\text{OH}$  (手續 122)。

A. 第一次蒸餾液:		B. 第二次蒸餾液:
加 $\text{AgNO}_3$ 於一部分之蒸餾液中。	加 $\text{NaAc}$ 及 $\text{CaCl}_2$ 於剩餘之蒸餾液中。	$\text{B}(\text{OCH}_2)_3$ 。 加 HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及聚黃。
沉澱: $\text{AgCl}$ 。 (示有氯化物)。	沉澱: $\text{CaF}_2$ 。 (示有氟化物)。 用手續 112 證實之。	橘色或紅色。 (示有硼酸鹽)。

手續 122. 氯化物、氟化物及硼酸鹽之檢查——在 50 cc. 之圓底硬玻璃燒瓶中放一克細粉狀物質。傾入 6 cc. 18 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。塞以裝有安全管及導管之木塞，如手續 117 之敘述裝置之。引導管之末端入於一含有 5 cc. 水之接受瓶中，此接受瓶置於一盛有冷水之玻璃杯內。蒸餾混合物直待變成油狀及瓶中充滿白煙，蒸餾時宜一兩次暫移去火焰，使安全導管中之液體回落於瓶內。

將蒸餾液煮沸一、二分鐘，如成渾濁狀則過濾之。在四分之一之蒸餾液中，加入  $\text{HNO}_3$  2 cc. 及  $\text{AgNO}_3$  溶液 1—3 cc. (白色沉澱，示有氯化物之存在。)於剩餘之濾液中，加入 5 cc. 3 n.  $\text{NaAc}$  及 5 cc.  $\text{CaCl}_2$  溶液；熱此混合液近沸，放置 15 分鐘。(白色沉澱，示有氟化物之存在。)用手續 112 處理沉澱，以證實氟化物之存在。

蒸餾瓶完全冷卻後，徐徐傾入純粹之甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 8 cc.，振蕩之使溶液混和。蒸餾大部分之醇入於一盛有 3 cc. 水及 8 cc. 12n.  $\text{HCl}$  之混合物於接受瓶中，用微弱之火焰熱此瓶之邊緣以免溶液之激溢。傾蒸餾液於入一量筒中，加入足量之乙醇，使體積為 20 cc.，然後加入含於酒精中之薑黃溶液一、二滴。(橙黃色或紅色，示有硼酸鹽之存在。)與含有已知量之硼酸鹽之標準溶液相比較。

註：1. 用濃硫酸與除某種矽酸鹽外之一切物質共熱之，幾可全放出  $\text{HCl}$ ， $\text{HF}$  及  $\text{HBO}_3$ ，其放出之物視該物質為氯化物，抑為氟化物，或硼酸鹽之存在而定。蒸餾須繼續行之，直待酸之白煙消盡，此乃保證一強烈之分解作用；並使全部之  $\text{HF}$  驅入於蒸餾液中，又使無水酸之留下，以備後者硼酸鹽之試驗。

2. 蒸餾液中除  $\text{HCl}$  及  $\text{HF}$  外，可含有  $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{HCN}$ ， $\text{H}_2\text{CO}_3$ ， $\text{H}_2\text{SiO}_2$  (或  $\text{SiF}_4$  而蒸出)，及  $\text{S}$ ，此等均由所用物質而來；又可有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ，乃由加入之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  經揮發或還原作用而來。任何  $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{HCN}$ ，或  $\text{H}_2\text{SO}_3$  之存在，在試驗氯化物或氟化物之先，須煮沸使之除去，否則此等酸類在其試驗中將產生沉澱。一切  $\text{H}_2\text{SiO}_2$  或  $\text{S}$  存在時，均須濾出。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  不能蒸出(除非蒸餾繼續進行過久)，其量足以產生  $\text{CaSO}_4$  之沉澱，尤以其物質溶解於  $\text{NaAc}$  溶液比溶解於水中為易者為然。

3. 欲保證微量氯化物之沉澱，其條件可參閱手續 103 註 1，其確定試驗可參閱手續 112 各附註。

4. 因有濃硫酸存在，甲醇則與硼酸作用生成甲醇硼  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ，此乃一極易揮發之液體，在酸濾液中可大量分解成為硼酸，關於硼酸顏色試驗(color test)及與標準溶液之比較，可參閱手續 115 註 1 及 2。

手續 123. 在不能被酸類分解之物質中檢查硫酸鹽、氟化物、硼酸鹽及矽酸鹽——如殘渣係經手續 2 及 3 用硝酸及鹽酸處理之物質，並在手續 7 中已與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  共熔者，取其由手續 7 中所得抽取液之一半依下列處理之。

蒸發三分之二之溶液其體積約減為 6 cc.，用手續 111—112 處理之，以檢查硫酸鹽及氟化物。

取三分之一之溶液用鹽酸使微成酸性，蒸發至乾，以  $\text{HCl}$  潤濕殘渣，再蒸發至乾，將有柄之蒸發皿，在小火焰上轉動，於  $100^\circ$ — $130^\circ$  間之溫度熱此殘渣，直待完全乾燥。冷卻後，加入 6 n. 之  $\text{HCl}$  6 cc.，溫熱此混合物。(純白色殘渣，示有矽酸鹽之存在。)過濾，依手續 5 首兩節之敘述處理此殘渣，以證實矽酸鹽之存在。在溶液中適加入 12 n.  $\text{HCl}$  5 cc.， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  8 cc.，及酒精中含有薑黃之溶液二滴。如有任何鹽類分出，將其溶液傾入於試管中，放置十分鐘。(橙黃色或紅色，示有硼酸鹽之存在。)

註：1. 本手續用以檢驗某種矽酸鹽及其他天然物，或不與熱濃硫酸(如手續 122 中之所

用)作用之火成物中之氟化物及硼酸鹽;並用於在手續 2 及 3 中不能全被  $\text{HNO}_3$  與  $\text{HCl}$  處理所溶解之物質,亦可用於檢驗矽酸鹽之殘渣未經手續 5 被  $\text{HF}$  所處理者,或其殘渣已經如是處理,則能使檢驗此成分更得一可靠及近於定量之結果。在如此難於分解之物質中,亦可使硫酸鹽之檢驗更為確實。

2. 此等酸性成分之試驗法,如在手續中之規定者,僅適用於如殘渣未經  $\text{HNO}_3$  及  $\text{HCl}$  之處理,但此殘渣已依手續 6 及 7 中所敘述而與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  共熔者。本方法須如此熔解,因用  $\text{HF}$  處理此殘渣不甚方便,或以已用  $\text{HF}$  處理,而不能將其完全分解。縱使此物質受  $\text{HF}$  處理之後能被完全分解,但不為濃硫酸充分作用亦為可能,而從任何氟化物及硼酸鹽之存在以放出  $\text{HF}$  及  $\text{HBO}_2$ 。此種情形實難保證使吾人求得一有規則之系統分析法,惟可絕對保證對於分析此等成分並未遺漏,凡物質經  $\text{HNO}_3$  及  $\text{HCl}$  處理後而留下殘渣時,此殘渣需用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以溶解,再依本手續所敘述之分析法以處理其水抽取物。

3. 檢查硫酸鹽及氟化物,可參閱手續 111 及 112 中之註;檢查矽酸鹽,可參閱手續 3 中之註 6 及 7,及手續 5 中之註 4;檢查硼酸鹽,可參閱手續 115 中之註 1 及 2。



## 附 錄

### I 試劑配製表

#### 酸溶液

醋酸，6 n.：用 350 cc. 99.5% 之酸與 650 cc. 之水混合之。

鹽酸，12 n.：用比重 1.19 之化學純酸(C. P.)。

鹽酸，6 n.：以 12 n. 之 HCl 與等體積之水混合之。

氫氟酸，48%：用臘瓶中之純酸。

硝酸，16 n.：用商品比重 1.42 之化學純酸(C. P.)。

硝酸，6 n.：以 350 cc. 之  $\text{HNO}_3$  (比重 1.42) 與 620 cc. 之水混合之。

過氯酸，6 n.：以 650 cc. 60% 之化學純酸(C. P.) 與 350 cc. 之水混合之。

硫酸，95%：用商品比重 1.84 之化學純酸(C. P.)。

硫酸，18 n. 以 95% 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  465 cc. 傾入 535 cc. 之水中。

硫酸，6 n.：以 95% 之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  傾入五倍之水中。

#### 鹼溶液

氫氧化鉍，15 n.：用比重 0.90 之化學純製品(C. P.)。

氫氧化鉍，6 n.：以 400 cc. 之 15 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  與 600 cc. 之水混合之。

氫氧化鋇，約 0.4 n.：以 60 克之  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  與 1000 cc. 之水於室溫下搖動，並傾瀉或過濾此溶液。

氫氧化鉀，6 n.：用 350 克化學最純品(C. P.) 之 KOH 加入足量之水使成 1000 cc. 之體積。

氫氧化鈉，6 n. 用 250 克之 NaOH “曾用酒精提淨過” 加入足量之水使成 1000 cc.。

#### 鉍鹽溶液

醋酸鹽，3 n.：溶 250 克之固體鹽，加入足量之水，使成 1000 cc. 之體積。

碳酸鹽，6 n.：溶 250 克新製備之粉狀碳酸鉍於充分冷 6 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$

中,使成 1000 cc. 之體積。

氯化物, 3 n.: 溶 160 克之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  於足量水中,使成 1000 cc. 之體積。

鉬酸鹽,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  1 n.,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3 n.: 溶 90 克之商品純鉬酸鈹  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  於 100 cc. 之 6 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  中, 加入 240 克之  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 稀釋此溶液至 1000 cc.。

硫化物: 通  $\text{H}_2\text{S}$  氣入於 200 cc. 15 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  之瓶中, 該瓶放於流水下或冰水內, 直至氣體不再被吸收為止, 然後加入 200 cc. 15 n. 之  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 並加入足量之水使成 1000 cc. 之體積。

### 其他鹽類溶液

在下表之每種鹽類, 其第三行所列為其分子式, 取末行所列之重量, 溶解之, 然後加入充分之水, 使成 1000 cc. 之體積。

鹽	規定溶液濃度	分 子 式	分子重量	克/升
氯化鋇	1	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	221	120
氯化鈣*	1	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219	114
硝酸鉍	0.3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291	45
硝酸鐵	1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	195
醋酸鉛	1	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379	190
硝酸鉛	1	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331	165
氯化汞	0.2	$\text{HgCl}_2$	271	25
硝酸鎳	1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291	145
鉻酸鉀	3	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	194	290
鐵氰化鉀	1	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329	110
亞鐵氰化鉀	1	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422	105
碘化鉀	1	$\text{KI}$	166	163
亞硝酸鉀	6	$\text{KNO}_2$	85	500
草酸鉀	3	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	184	280
高錳酸鉀	0.2	$\text{KMnO}_4$	158	32
硫代氰酸鉀	1	$\text{KSCN}$	97	100
硝酸銀	1	$\text{AgNO}_3$	170	170
醋酸鉍	3	$\text{NiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	133	430
亞砷酸鉍	1	$\text{NaAsO}_2$	150	150
碳酸鉍	3	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106	160
亞硝酸鉍**	3	$\text{NaNO}_2$	69	210
磷酸鉍	1	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	368	120
硫酸鉍	1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	332	160
亞硫酸鉍	1	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	232	125

\* 此試劑中須將硫酸鹽完全除去。如用此鹽時, 僅可得到含有硫酸鹽者, 將其溶液與 1% 容積之  $\text{BaCl}_2$  試劑溶液相混合, 放置此混合物, 然後過濾之。在瓶上標籤註明此試劑含有  $\text{BaCl}_2$ ; 然後可配製一不含有  $\text{BaCl}_2$  之試劑以備手寫 122 之用。

\*\* 如此鹽含有任何氯化物之鹽, 將其溶液與 1% 容積之  $\text{AgNO}_3$  溶液相混合, 將此混合物極力搖動之, 過濾, 在瓶上標籤註明, 此試劑含有  $\text{AgNO}_3$ 。



## 特殊試劑

溴之飽和溶液：以水與液體溴搖動之，使留有稍過量之溴與溶液接觸。

二甲甘脞 (dimethylglyoxime), 0.1 n.: 溶 12 克之固體於 1000 cc. 95% 之  $C_2H_5OH$  中。

氯化亞鐵, 1n.: 溶 65 克之  $FeCl_2$  於足量 0.6 n. 之  $HCl$  中, 使成 1000 cc. 之體積, 並將鐵釘放入溶液使與接觸。

二氧化氫: 3%。

硝酸鉍鎂,  $Mg(NO_3)_2$  1 n.;  $NH_4NO_3$  3 n.: 溶 130 克之  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  及 240 克之  $NH_4NO_3$  於水中, 加入 35 cc. 6 n. 之  $NH_4OH$ , 稀釋至 1000 cc.。

氯化亞錳: 加粉狀  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  於 12 n.  $HCl$  中, 搖動之, 直至不能再溶解為止。

碘化汞鉀:  $K_2HgI_4$ , 0.5 n.,  $NaOH$  3 n.: 溶 115 克之  $Hg_2I_2$  及 80 克之  $KI$  於水中, 使成 500 cc. 之體積, 再加入 6 n. 之  $NaOH$  500 cc.; 經放置後, 如產生任何沉澱傾出其溶液。保留此溶液於暗處備用。

銻酸鉀,  $KH_2SbO_4$ , 0.1 克分子 (nolal);  $KOH$ , 0.5 n.: 加 22 克之最純商品鹽於 1000 cc. 之沸水中, 煮沸一、二分鍾, 候全部鹽溶解後迅速冷卻之加入 6 n. 之  $KOH$  溶液, 35 cc., 將混合物放置一晚, 然後過濾之。

亞硝酸鈷鈉,  $Na_3Co(NO_2)_6$ , 0.3 n.  $NaNO_2$ , 3 n.,  $HAc$ , 1 n.: 溶 230 克之  $NaNO_2$  於 500 cc. 之水中, 加入 165 cc. 6 n. 之  $HAc$  及 30 克之  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 將此混合物放置一夜後, 過濾, 或傾瀉此溶液, 稀釋至 1000 cc.。

硫化鈉,  $Na_2S$ , 3n.,  $Na_2S_2$ , 1n.,  $NaOH$ , 1n.: 溶 480 克之  $Na_2S \cdot 9H_2O$  及 40 克之  $NaOH$  於水中, 加入硫黃 16 克, 搖動此混合物, 直至硫完全溶解, 稀釋至 1000cc.。

氯化亞錫,  $SnCl_2$ , 1n.,  $HCl$ , 2n.: 溶 115 克之  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  於 170cc. 12. 之  $HCl$  中, 將溶液稀釋至 1000cc. 盛於瓶中, 內含有錫粒。

硫脲: 溶 100 克之硫脲於 1000cc. 之水中。

薑黃: 以過量之薑黃與 95%  $C_2H_5OH$  搖動之, 將混物過濾之。

固體試劑

鋁之旋削屑 (aluminum turnings)。

銻粉。

二氧化鉍 (市售者亦稱鉍酸鈉)。

玻璃珠。

鐵粉。

鉻酸鉀 (粉狀)。

石英粉。

氯化鉀。

硝酸鈉。

碳酸銀。

碳酸鈉 (無水物)。

過氧化鈉 (在 4 盎司罐中)。

錫 (苔叢狀)。

鋅 (細粉狀)。

溶劑

四氫化碳。

乙醇 (95%)。

乙醇 (99%)。

甲醇 (無鹵者)。

## II 試液配製表

在下表內中間一行為粉狀鹽之公式，其應稱出之克數列於末一行中，加入足量之熱水（或用酸，如脚註所指定者），使成一升之體積。試液之製備每 cc. 中含有成分 10 毫克，如每 cc. 中含有成分 100 毫克之原製備溶液 (stock solution)，則以九倍之蒸餾水稀釋之。有時遇某物質 (用 H 表示) 不十分易於溶解者，其原製備之溶液中每 cc. 含有成分 50 毫克，則試液之配製祇以四倍之水稀釋之。——因此等溶液之配製係用作“未知液”者，故須用能

購得最純粹之鹽而製備之。

成 分	鹽 之 分 子 式	克/升	成 分	鹽 之 分 子 式	克/升
Ag	AgNO <sub>3</sub>	160	Zn	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	290
Pb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	160	Cr	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	460
Hg(低價)	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	140(a)	Fe(低價)	FeCl <sub>2</sub>	230(f)
Bi	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	230(b)	Fe(高價)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	715
Cu	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	380	Mn	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	590
Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	275	Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	500
Hg(高價)	HgCl <sub>2</sub>	65(H)	Co	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	500
As(低價)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13(c)	Ba	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	180
As(高價)	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	150	Sr	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	240
Sb	SbCl <sub>3</sub>	190(d)	Ca	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	590
Sn(低價)	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	190(e)	Mg	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	530(H)
Sn(高價)	SnCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	270	Na	NaNO <sub>2</sub>	370
Al	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	70(H)	K	KNO <sub>3</sub>	260
S	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	375(H)	CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	170
CN	NaCN	190	F	KF	305
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>IV</sup>	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	210	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	210
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>III</sup>	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	155	NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	140
SCN	KSCN	170	NO <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	150
I	KI	130	BO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	90
Br	KBr	150	AsO <sub>4</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	85
Cl	NaCl	165	AsO <sub>2</sub>	Na <sub>4</sub> As <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	150
ClO <sub>3</sub>	NaClO <sub>3</sub>	180	PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	190(H)
SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	340	PO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	160(b)
SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	315			

(a) 溶解於 0.6n. 之  $\text{HNO}_3$  中。

(b) 溶解於 3n. 之  $\text{HNO}_3$  中。

(c) 用 500cc. 之 12n.  $\text{HCl}$  溶融之，然後加入 500cc. 之水，製成  $\text{AsOCl}_3$  之試液，每 cc. 含有 10 毫克之 As。

(d) 溶解於 6n. 之  $\text{HCl}$ ，並用 2n. 之  $\text{HCl}$  稀釋之以製成試液。

(e) 溶解於 6n. 之  $\text{HCl}$  中。

(f) 溶解於 0.6n. 之  $\text{HCl}$ ，放鐵釘於溶液中與之接觸。

### 未知液

給與學生之未知液，其所含被試驗各成分之量，教師必須詳知之。通常之規定，在 10cc. 中可含有某一成分 300 毫克，另一成分為 30 毫克，每一組中之其餘二、三種成分可為 3 毫克。此項之溶液於用前依下列頗便利而製備之：於 250cc. 之瓶中，混合第一種成分之原製備溶液 60cc. (上表中標有 H 者為一半之濃度，則用 120cc.)，第二成分之原製備溶液 6cc. (一半之濃度者，則用 12cc.)，及其他各種成分之試液 6cc.，以足量水稀釋之，作成 200cc. 之體積。此種之未知液祇給 10cc. 與每個學生作分析，若時間充裕，每一組應作二個未知液之分析，第二個分析某種成分祇僅含有 2 毫克之量。

### 固體試物

漂白粉  $\text{FeS}_2$  (黃鐵礦)

$\text{CaCO}_3$  (粉狀)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁鐵礦)

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (粉狀)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{BiOCl}$ (30%)， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (30%)， $\text{NaNO}_3$ (30%)， $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10%)，之混合物。

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60%)， $\text{CaCO}_3$ (20%)， $\text{FeS}_2$ (10%)， $\text{KCN}$ (10%) 之混合物。

$\text{CaF}_2$ (5%)， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5%)， $\text{NaCl}$ (5%)，砂(85%) 之混合物。

## III 必需之儀器表

需 備 之 物	不 需 備 之 物
2 有邊之燒杯, 150 及 140cc。	100 濾紙, 7cm., 存濾紙盒內。
2 燈(Tirrill氏)。	100 濾紙, 9cm., 存濾紙盒內。
2 有柄蒸發皿, 30cc。	12 硬濾紙, 5cm。
2 有柄蒸發皿, 75cc。	12 硬濾紙, 9cm。
2 有柄蒸發皿, 150cc。	75cm. 玻璃棒, 直徑 5mm。
2 正方形玻璃。	150cm. 玻璃管, 外直徑 6mm。
1 鐵坩堝, 30cc。	150cm. 玻璃管, 外直徑 7mm。
1 圓錐形之濾瓶, 500cc., 附有一洞之橡皮塞一。	1 盒標紙。
1 圓錐形濾瓶, 50cc。	1 筒藍色石蕊試紙。
4 圓錐形濾瓶, 100cc., 附有二洞之橡皮塞一。	1 筒紅色石蕊試紙。
2 圓錐形濾瓶, 200cc., 附有二洞之橡皮塞一。	1 盒火柴。
1 圓錐形濾瓶, 500cc。	1 記錄冊。
2 圓底燒瓶, 500cc., 附有二洞之橡皮塞一。	10cm. 鉗絲。
1 平底燒瓶, 250cc., 附有二洞之橡皮塞一。	2 橡皮乳頭。
1 平底圓頸燒瓶, 750cc., 附有二洞之橡皮塞一。	150cm. 橡皮管, 孔口 8mm. 厚度 1.5mm。
1 漏斗, 50mm。	75cm. 橡皮管, 孔口 8mm. 厚度 2mm。
8 漏斗, 65mm。	30cm. 橡皮管, 孔口徑 5mm。
1 可置 4 漏斗之漏斗架。	1 海綿。
1 量筒, 10cc。	1 角質匙, 凹處長 1cm。
1 量筒, 50cc。	1 試管刷。
1 抽屜鑰匙。	2 方抹布。
1 磁乳鉢, 80mm。	2 銀絲綢 12 × 12cm。
1 鐵架, 附裝有三鐵圈。	
1 分液漏斗, 50cc。	
6 試管, 100 × 12mm。	
12 試管, 150 × 18mm。	
2 硬玻璃試管, 100 × 10mm。	
1 試管架。	
1 長頸漏斗, 250mm。	
1 鍍鍍合金三角架。	
4 表面玻璃, 40mm。	
2 表面玻璃, 75mm。	
2 表面玻璃, 100mm。	
1 鴨舌頭燈罩(wing top)。	

## IV 溶解度表

## 一般敘述

鉍、鉀及鈉鹽：均甚易溶於水中。

鋇、銻、錫及汞鹽：均能被水起水解作用成氫氧化物或鹼性鹽之沉澱，

但其大部分之鹽甚易溶於 1n. 之 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 中。

硝酸鹽、亞硝酸鹽及鉍鹽：均甚易溶於水 (AgNO<sub>3</sub> 除外)。

碳酸鹽、亞硫酸鹽、硼酸鹽、草酸鹽、磷酸鹽、砷酸鹽及亞砷酸鹽：除鹼元素之鹽外，餘均微溶於水，但甚易溶於 1n. 之 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 中 (Sn<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 及 Sn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 例外，彼等雖對濃 HNO<sub>3</sub> 亦溶解甚微)。

氫氧化物：除砷及鹼元素之化物外，餘均僅微溶於水 (鋇、鏷及鈣亦屬例外，此等溶解度均屬中等，如下表所示)；但均甚易溶於 1n. 之 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 中。銻及錫之化物除外，彼等在 HNO<sub>3</sub> 中亦不能溶解)。

氯化物、溴化物、碘化物、硫代氰酸鹽及硫酸鹽：均甚溶於水，如下表所示及鹵化亞汞與 HgI<sub>2</sub> 除外。

氰化物、鐵氰化物及亞鐵氰化物：甚微溶於水，鹼及鹼土組化物及 Hg(CN)<sub>2</sub> 例外。

銀、銅及錫組之硫化物：均甚微溶於水及 1n. 之冷 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 中。

銻及鐵組之硫化物：均甚微溶於水，但溶於 1n. 之 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 中，(FeS<sub>2</sub>, NiS 及 CoS 除外)。

其他各元素之硫化物：甚易溶於水，或不溶解而分解析出氫氧化物。

#### 鹼土組及銀組之鹽類

表中數值示在 20° 時每升中千分之一當量之溶度，V. S. (very soluble)，指示大於一規定溶液之溶解度。若為碳酸鹽，其值因水解而被更改，以符合其在飽和溶液中之游子濃度乘積。

	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb	Ag
氯化物.....	V.S.	V.S.	V.S.	V.S.	70.	0.0100
溴化物.....	V.S.	V.S.	V.S.	V.S.	45.	0.0305
碘化物.....	V.S.	V.S.	V.S.	V.S.	2.6	0.00002
硫代氰酸鹽.....	V.S.	V.S.	V.S.	V.S.	29.	0.0068
硫化物.....	V.S.	V.S.	V.S.	V.S.	0.010 <sup>4</sup>	0.017
碳酸鹽.....	V.S.	80	1.5	0.02	0.23	50.
硫酸鹽.....	V.S.	60	12	0.03	0.0003	0.16
鐵酸鹽.....	20.	0.2	0.2	0.2	0.0004	0.2
氫氧化物.....	0.3	45.	180.	450.	0.2	0.18
氮化物.....	2.8	0.4	1.9	18.	5.	V.S.
草酸鹽.....	5.	0.09	0.5	0.8	0.012	0.24

## V 游離值表

下表指示在 25° 時 0.1 規定溶液之物質，游離為游子之百分率之近似值。如為二鹼基酸及三鹼基酸，其值對於酸之分子式，係指其第一個氫之游離百分率；對於酸游子 ( $HA^-$ ) 係指  $H^+$  及  $A^-$  游離之百分率，此二游子存在之量相等，如為鹽類及能大量游離之酸及鹼，其值僅指示受一價游子所生之質量作用效應之大小，因此等物質之確實游離度，仍甚無一定也。

$B^+A^-$ 形式之鹽類(如 $KNO_3$ ) .....	34%
$B_2^+A^-$ 或 $B^+A_2^-$ 形式之鹽類(如 $K_2SO_4$ 或 $BaCl_2$ ) .....	73
$B_3^+A^-$ 或 $B^{++}A_3^-$ 形式之鹽類(如 $K_3Fe(CN)_6$ 或 $AlCl_3$ ) .....	35
$B^{++}A^-$ 形式之鹽類(如 $MgSO_4$ ) .....	40
KOH, NaOH .....	20
$Ba(OH)_2$ .....	30
$NH_4OH$ .....	1
HCl, HBr, HI, HSCN, $HNO_3$ , $HClO_3$ , $HClO_4$ .....	20
$H_2SO_4$ , $H_2CrO_4$ , $H_4Fe(CN)_6$ , $H_4Fe(CN)_6$ .....	90
$H_3PO_4$ , $H_3AsO_4$ , $H_2SO_3$ , $H_2C_2O_4$ , $HSO_4^-$ .....	20—10
$HNO_2$ , HF .....	7—9
HAc, $HC_2O_4^-$ , $HSO_3^-$ .....	1—2
$H_2S$ , $H_2CO_3$ , $H_2PO_4^-$ , $H_2AsO_4^-$ , $HCrO_4^-$ .....	0.1—0.2
$HBO_3$ , $HAsO_2$ , HCN, $HCO_3^-$ , HClO .....	0.002—0.003
$HS^-$ , $HPO_4^{2-}$ , $HAsO_3^-$ .....	0.0001—0.0003
HOH .....	0.030, 0.002

## VI 克分子還原電位表

以下之值，為 1 克分子 (molal) 溶液中包含游子濃度之實際還原電位之伏特數。此等之值均以氫電位為標準，在一大氣壓下對於一克分子之氫游子之還原電位，其值為零。

欲求其他濃度之實際電位，其在氧化狀態下，任何一游子之濃度每減少十倍，即於表中數值每次分別加上 0.06, 0.03, 或 0.02, 此乃視兩種不同狀態之原子價之差為 1, 為 2 或為 3 而定。若在還原狀態下，任何一游子之濃度每減少十倍，亦如前從表中數值分別減去上列之數值。若一游子或其他溶解之物質，僅有 0.5 克分子 (如  $0.5Hg_2^{++}$  或  $0.5Cl_2$ ) 存於氧化 (或還原) 狀態中，則濃度每減少十倍，僅分別加 (或減) 上列數值之半。

還原狀態	氧化狀態	還原電位	還原狀態	氧化狀態	還原電位
K	K <sup>+</sup>	2.92	Bi	Bi <sup>+++</sup>	-0.30
Na	Na <sup>+</sup>	2.71	Cu	Cu <sup>++</sup>	-0.34
Zn	Zn <sup>++</sup>	0.78	I <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ I <sub>2</sub> (固體)	-0.54
Fe	Fe <sup>++</sup>	0.44	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	-0.75
Cl	Cl <sup>++</sup>	0.40	Ag	Ag <sup>+</sup>	-0.80
Sn	Sn <sup>++</sup>	0.14	Hg	$\frac{1}{2}$ (Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> )	-0.89†
Pb	Pb <sup>++</sup>	0.12	$\frac{1}{2}$ (Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> )	Hg <sup>++</sup>	-0.92†
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	0.00	Bi <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ Br <sub>2</sub> (lm.)	-1.10
S <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> <sup>+++</sup>	-0.23*	Cl <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (lm.)	-1.39
Sn <sup>++</sup>	Sn <sup>+++</sup>	-0.14*			

\* 此量數之數值示(未知)濃度之游子還原電位,此種游子乃常存於1克分子之SbCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>等溶液中,但須有一規定HCl溶液之存在。其1克分子濃度之還原電位,不能確定,因為與錫之氯化物溶液之游離度及錯(complex)化物之生成,尙未全知。

† 此二種汞之聯合如有In.之Cl<sup>-</sup>游子存在時,其實際電位數值各爲-0.27及-0.63,此乃因Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>之游離度甚小與HgCl<sub>2</sub>之游離度亦小之故。

### VII 普通元素之原子量表

鋁.....Al	27.0	鐵.....Fe	55.84
銻.....Sb	120.2	鉛.....Pb	207.20
砷.....As	74.93	鎂.....Mg	24.32
鋇.....Ba	137.37	錳.....Mn	54.93
鉍.....Bi	209.0	汞.....Hg	200.6
硼.....B	10.9	鉬.....Mo	95.0
溴.....Br	79.92	鎳.....Ni	58.68
鈷.....Cd	112.40	氮.....N	14.003
鈣.....Ca	40.07	氧.....O	16.00
碳.....C	12.005	磷.....P	31.04
氯.....Cl	35.46	鉀.....K	39.10
鉻.....Cr	52.0	矽.....Si	28.1
鈷.....Co	58.97	銀.....Ag	107.88
銅.....Cu	63.57	鈉.....Na	23.00
氟.....F	19.0	銣.....Sr	87.63
金.....Au	197.2	硫.....S	32.06
氫.....H	1.008	錫.....Sn	118.7
碘.....I	126.93	鋅.....Zn	65.37



# 索引

本索引以英文原名爲序，其黑體(以~~~~代)數字指手續，其後面之普通體數字指附註；圓括弧“( )”內之黑體(以~~~~代)數字指該手續之前；方括弧“[ ]”內之數字指該實驗之前；羅馬字指附錄。

Acidi- constituents 酸性成分  
detection procedure, 100—123. 檢查手續  
91, 112  
detection of groups, tabular outline,  
(102) 組檢查簡表 94  
general directions, 100. 一般指導 91  
general discussion, (100) 一般討論 91  
list of, (100) 表 91

Acids 酸類  
as reagents, 11, 3, I 試劑 40, 115  
effect on precipitation of sulfide, 21. 6. 作  
用於硫化物之沉澱 49  
of chloride-group, ionization, 102, 3 氯  
化物組之游離 94  
ionization, v; 21, 6. 游離 123

Adsorption 吸附作用  
definition, 54, 3. 定義 68  
of cobalt by aluminum hydroxide, 54,  
3. 鈷被氫氧化鋁(吸附) 68

Agate mortar, use of, 2, 1; 4, 1. 瑪  
璃乳鉢之用途 35, 37

Alcohol, effect on precipitating: 酒精對沉  
澱之效應  
alkaline earth carbonates, 71, 4. 鹼土碳  
酸鹽 77  
calcium sulfate, 70, 2. 硫酸鈣 81  
magnesium phosphate, 78, 2. 磷酸鎂 70  
strontium chromate, 74, 3. 鉻酸銣 78

Alcohol, reaction with boric acid, 122,  
4. 酒精與硼酸之反應 112

Alkali-group analysis 鹼組分析  
discussion, (81) 討論 82  
exact method, procedures, 85—89. 精確  
方法手續 84, 86  
exact method, tabular outline, (85) 精確  
方法簡表 84  
shorter method, procedures, 81—83. 簡略  
方法手續 82, 83  
shorter method, tabular outline, (81)  
簡略方法簡表 82

Alkaline-earth-group 鹼土組  
analysis, procedures, 71—79. 分析手續  
76, 87  
analysis, tabular outline, (71) 分析簡表  
76  
effect of fluoride, 51, 7. 氟化物之效應 64  
effect of oxalate, 51; 7. 草酸鹽之效應 64  
effect of phosphate, 50, 1. 磷酸鹽之效應  
62  
chromates, solubility, 72, 1. 鉻酸鹽之溶  
解度 77  
phosphates, solubility, 51, 6. 磷酸鹽之溶  
解度 64  
precipitation, 71. 沉澱 76  
salts, solubility, IV. 鹽之溶解度 121  
separation from iron-group, 64; 65. 與鐵

組之分離 71,72

### Alloys 合金

action of acids, 4, 2, 3, 5. 酸之作用 37,38

preparation of solution, 4, 5; 7. 溶液之製備 37,38

pulverization, 4, 1. 使研成粉末 37,40

quantity taken for analysis, 4, 1. 分析所取分量 37

silica in, 4, 4, 5. 矽之含量 38

### Aluminum 鋁

detection, 53; 54; 51, 3. 檢查 67,68,64

hydroxide, properties, 51, 4, 5; 54, 3. 氫氧化物之性質 64,68

hydroxide, reactions, 51, 2, 5, 8; 52, 1, 3; 53, 3. 氫氧化物之反應 64,65,67

separation from chromium and zinc, 53. 從鉻及鋅中分出 67

testing reagent for, 53, 5. 試劑 67

### Aluminum-group 鋁組

analysis, procedures, 51—57. 分析手續 68,69

analysis, tabular outlines, (51)(53)分析簡表 62,67

hydroxides, color, 51, 4. 氫氧化物之顏色 64

hydroxides, reactions, 51, 2, 3, 5, 8; 52, 1, 3. 氫氧化物之反應 64,65

precipitation with iron-group, 51. 與鐵組之沉澱 64

separation from iron-group, 52. 從鐵組分出 65

### Ammonium 銨

acetate, reaction with lead sulfate, 53, 2.

醋酸銨與硫酸鉛之作用 55

detection, 91; 1, 4. 檢查 88,89

phosphomolybdate, 59, 2. 磷鉬酸銨 62

salts, as reagents, I. 鹽試劑 115

salts, removal, 81; 85. 鹽之除去 82,84

salts, volatilization, 1, 4; 81, 1. 鹽之揮發 33,82

sulfide for separating copper and tin groups, 23, 6. 硫化物將銅組及錫組分開 52

sulfide, reactions with aluminum and iron groups, 51, 8. 硫化物與鋁組及鐵組之反應 65

### Amphoteric substance. 兩性物

definition, 35, 1. 定義 56

examples, 35, 1; 51, 5; 52, 3. 舉例

### Apparatus 儀器

dropper, construction, (1) 滴管構造 115  
for detecting carbonate, 117. 檢查碳酸鹽 108

for detecting sulfide, 117. 檢查硫化物 103  
for generating hydrochloric acid, 88, 2. 產生鹽酸 85

for hydrofluoric acid solutions, 5, 5. 氫氟酸溶液 39

for saturating with hydrogen sulfide, 21. 以硫化氫飽和 7

required, III. 需要 121

wash-bottle, construction, (1) 洗瓶構造 33

### Aqua regia, 3, 1. 王水

### Arsenate 砷酸鹽

detection, 116, 檢查 107

distinction from arsenite, 116. 與亞砷酸鹽之區別 107

effect of phosphate on test, 116, 2. 磷酸鹽對檢驗之效應 108

reaction with hydrogen sulfide, 21, 8. 與硫化氫之反應 50

### Arsenic 砷

detection, 44; 41; 42. 檢查 59,58,59

determination of state of oxidation, 116. 氧化狀態之決定 107

indication 1, 4; 21, 4. 指出 34,40

reaction with hydrogen sulfide, 21, 7, 8. 與硫化氫之反應 50

reagent for precipitating, 44, 3. 沉澱試

劑 60  
 separation from antimony and tin 41.  
 與銻及錫分開 53  
 separation from mercury, 42. 與汞分開  
 59  
 sulfide, solubility in acids, 41, 2; 44, 1.  
 硫化物在酸中之溶解度 58,60  
 sulfide, solubility in ammonium hy-  
 droxide, 23, 7. 硫化物在氫氧化銨中之  
 溶解度 53  
 sulfo-salts, 22, 3. 硫代酸鹽 51  
 volatility of compounds, 1, 4. 化合物之  
 揮發 34  
 Arsenite 亞砷酸鹽  
 detection, 116. 檢查 107  
 distinction from antimony, 116, 3. 與銻  
 之區別 108  
 distinct on from arsenate, 116. 與砷酸  
 鹽之區別 107  
 Atomic weights, table; VII. 原子量表 124  
 Barium 鉍  
 detection, 72; 73. 檢查 77,78  
 hydroxide, reactions, 117, 2, 4. 氫氧化物  
 之反應 103  
 phosphate, solubility, 51, 6. 磷酸鹽之溶  
 解度 64  
 precipitation with fluoride, 111, 3. 與氟  
 化物之沉澱 104  
 salts, solubility, 103, 2; IV. 鹽之溶解度  
 95,121  
 separation from strontium, calcium, and  
 magnesium, 72, 與銻, 鈣及鎂分開 77  
 sulfate, distinction from lead sulfate,  
 33, 1. 硫酸鹽與硫酸鉛之區別 55  
 Bases as reagents, 11, 3, I. 鹼試劑 46,115  
 Basic acetate precipitation, 64; 64, 1, 2.  
 鹼性醋酸鹽沉澱 71,72  
 Basic constituents 鹼性成分  
 detection, procedures, 11-92. 檢查手續  
 45,88

general discussion, (11) 一般討論 15  
 separation into groups, tabular outline,  
 (11) 分組簡表 45  
 Bismuth 銻  
 detection, 34; 35. 檢查 55,56  
 dioxide, composition, 62, 3. 二氧化物之  
 組合 71  
 indication, 21, 4. 指出 47  
 interference with lead test, 32, 3, 4, 5.  
 與鉛試驗之影響 55  
 oxychloride, solubility, 11, 7, 8. 含氯  
 化物之溶解度 47  
 salts, hydrolysis, 21, 4, 5; 2, 3. 鹽之加  
 水分解 49,35  
 separation from copper and cadmium,  
 34. 與銅及鋅分開 55  
 Borate 硼酸鹽  
 reaction with turmeric, 115, 1. 與薑黃作  
 用 107  
 detection, 115; 122; 123; 115, 3. 檢查  
 106,111,112,107  
 detection in natural and igneous subst-  
 ances, 123; 123. 檢查天然物與火成物  
 111,112  
 reaction with alcohol, 122, 4. 與酒精之  
 反應 112  
 test, interference of oxidizing agents,  
 115, 3. 氧化劑對試驗之影響 107  
 Bromide 溴化物  
 detection, 107; 110. 檢查 97,100  
 distinction from thiocyanate, chlo-  
 ride, and iodide, 110. 與硫代氰酸鹽氯化  
 物及碘化物之區別 100  
 indication, 2, 10; 102. 指出 36,94  
 oxidation by permanganate, 110, 11. 被  
 高錳酸鹽氧化 102  
 Bromine 溴  
 action on mercury, 14, 2. 作用於汞 48  
 color in carbon tetrachloride, 110, 14.  
 在四氯化碳中之顏色 102

distribution between water and carbon tetrachloride, 110, 8. 在水及四氯化碳中之分佈 102

libration by permanganate, 110, 11. 被高錳酸鹽放出 102

cadmium 鎘

detection, 37. 檢查 56

distinction from arsenic, antimony, and tin, 37, 5. 與砷、銻及錫之區別 57

distinction from copper and mercury, 37, 4. 與銅及汞之區別 57

formation of complex ions, 34, 3; 51, 5. 錯游子之形成 56, 64

hydroxide, solubility, 34, 3. 氫氧化物之溶解度 56

indication, 21, 4. 指出 49

precipitation by ferrocyanide, 36, 1. 被亞鐵氰化物沉澱 56

sulfide, color, 21, 4. 硫化物之顏色 40

calcium 鈣

detection, 76; 77. 檢查 79, 80

fluoride, solubility, 3, 4; 103, 2. 氟化物之溶解度 36, 95

interference with strontium test, 74; 1, 2. 對銣試驗之影響 78

oxalate, solubility, 77, 1. 草酸鹽之溶解度 80

phosphate, solubility, 51, 6. 磷酸鹽之溶解度 64

separation from magnesium, 76. 與鎂分開 79

sulfate, solubility, 3, 4. 硫酸鹽之溶解度 36

Carbonate 碳酸鹽

decomposition by hydrochloric acid, 117, 1. 被鹽酸分解 109

detection, 117, 121. 檢查 109, 110

indication, 1, 4; 2, 9. 指出 34, 36

test, precautions, 117, 1. 試驗之預防 109

Chlorate 氯酸鹽

detection, 108. 檢查 98

distinction from hypochlorite, 108. 與次氯酸鹽之區別 98

indication of presence, 1, 4; 102. 存在之指出 34, 94

reduction, 108, 1, 4. 還原 98, 34

reactions, 43, 1, 61, 2, 3. 反應 59, 70

Chloride-group 氯化物組

analysis, procedures, 106—110. 分析手續 97, 100

analysis, tabular outlines, (106); (109); (110). 分析簡表 93, 99, 100

detection, 102; (102). 檢查 94

interpretation of est, 102, 1. 試驗之解釋 94

precipitate, color, 102, 2. 沉澱之顏色 94

Chloride 氯化物

detection, 110; 122. 檢查 100, 111

distinction from thiocyanate, bromide, or iodide, 110. 與硫代類酸鹽、溴化物或碘化物之區別 100

oxidation by permanganate, 110, 11. 與高錳酸鹽之氧化 102

Chlorine 氯

dioxide, formation, 49, 1; 61, 2. 二氧化物之構造 59, 70

dioxide, properties, 61, 3. 二氧化物之性質 70

Chromate 鉻酸鹽

detection, 111. 檢查 103

indication, 22, 9; 108. 指出 95

reduction by nitrous acid, 53, 1. 被亞硝酸還原 67

solubility in acetic acid, 72, 3. 在醋酸中之溶解度 77

Chromium 鉻

detection, 57. 檢查 69

formation of complex ions, 51, 5. 錯游子

之形成 64  
 hydroxide, reactions, 52, 3. 氫氧化物之  
 還原反應 66  
 reaction with sodium peroxide, 52, 4.  
 與過氧化鈉反應 66  
 salts, color, 21, 9. 鹽之顏色 50  
 salts, solubility, 2, 5. 鹽之溶解度 35  
 Closed-tube test 閉管試驗法  
 procedure, 1. 手續 33  
 interpretation, 1, 1-1. 解釋 33, 34  
 Cobalt 鈷  
 compound with aluminum, 54, 2. 鈷之化  
 合物 68  
 detection, 63. 檢查 75  
 glass, use, 82, 4. (鈷)玻璃之用途 83  
 indication, 51, 4; 52, 1, 3, 4; 65; 65. 2;  
 66. 指出 63, 65, 63, 72, 73  
 precipitaton with nickel and zinc,  
 65. 與鎳及鋅之沉澱 72  
 separation from nickel, 68. 與鎳分開  
 75  
 separation from zinc, 66. 與鋅分開 73  
 sulfide, solubility in acid, 52, 1; 66.  
 1, 3. 硫化物在酸中之溶解度 65, 74  
 solutions, color, 51, 4; 5; 3. 溶液之顏色  
 63, 66  
 Common-ion effect, principles, 11, 6. 共  
 通游子作用之原理 46  
 Concentration, definitions, 11, 4. 濃  
 度定義 46  
 Copper 銅  
 detection, 34; 36. 檢查 55, 56  
 distinction from cadmium, 36, 1. 與鎳之  
 區別 56  
 formation of complex ions, 34, 3; 51,  
 5. 錯游子之形成 35, 64  
 hydroxide, solubility in ammonium  
 hydroxide, 34, 3. 氫氧化物在氫氧化銨  
 中之溶解度 33  
 reduction potential, 37, 7; VI. 還原電

位 57, 123  
 separation from bismuth, 31. 與鉍分開  
 55  
 sulfide, solubility in sodium sulfide  
 reagent, 22, 5. 硫化物在硫化鈉試劑中  
 之溶解度 52  
 Copper-group 銅組  
 analysis, procedures, 31-37. 分析手續  
 54, 56  
 analysis, tabular outline (31) 分析簡表  
 54  
 precipitation, 21. 沉澱 48  
 precipitation, effect of hydrogen ion,  
 21, 3. 沉澱與氫游子之效應 49  
 separation from tin-group, 22; (21)與錫  
 組分開 51, 48  
 sulfides, color, 21, 4. 硫化物之顏色 94  
 sulfides, solubilities in acid, 21, 6. 硫化  
 物在酸中之溶解度 49  
 sulfides, solubility in sulfide reagents,  
 22, 5, 6. 硫化物在硫化物試劑中之溶解  
 度 52  
 Crucibles 坩堝  
 platinum, use, 5; 5; 7; 9. 鉑坩堝之用途  
 39, 41  
 nickel, use, 7. 鎳坩堝之用途 40  
 Cyanide 氰化物  
 detection, 103; 109; 121. 檢查 97, 99, 110  
 indication, 2; 9; 102; 102; 2. 指出 35, 42,  
 94  
 occurrence, 121, 4. 存在 111  
 separation from halides, 106. 與鹵化物  
 分開 97  
 silver satus, color, 102, 2. 銀鹽之顏色  
 94  
 silver salts, solubility, 102. 3. 銀鹽之溶  
 解度 94  
 Dimethylglyoxime 二甲甘脒  
 composition, 63, 4. 組成 75  
 nickel salt, 68, 4. 鎳鹽 75

- preparation of reagent, I. 試劑之製備 115
- reaction, with cobalt, 69, 8. 與鈷之反應 75
- Directions 指導
- for analyzing unknown solutions, (10) 分析未知溶液 4
- for complete analyses, (53) 完全分析 11
- for detecting acidic constituents, 100. 檢查酸性成分 91
- for laboratory experiments, 第一章實驗 1
- for note-books, (1) 記錄冊 2
- for preparing the solution, (1) 製備溶液 3
- for study, (1) 研讀 2
- Distribution law, 110, 8. 分佈定律 112
- Distribution-ratio, 110, 8. 分佈比例 102
- Equations 方程式
- balancing, 21, 10. 平衡 50
- form for writing, p. 2. 書寫行式 2
- Equivalent 當量
- definition, 11, 4. 定義 46
- metathetical, definition, 11, 4. 復分解定義 46
- oxidation, definition, 11, 4. 氧化定義 46
- Evaporation, see operations. 蒸發 (參閱手術條)
- Ferricyanide 氰化鐵
- detection, 109. 檢查 99
- indication, 102; 102, 2. 指出 94, 94
- reactions, 105, 1; 109, 4. 反應 96, 100
- separation from cyanide and ferrocyanide, 109; 109, 1, 2, 4. 與氰化物及氰化亞鐵分離 99, 100
- Ferrocyanide 氰化亞鐵
- detection, 109. 檢查 99
- Indication, 102; 102, 2. 指出 94
- reactions, 109, 4. 反應 100
- separation from cyanide and ferricyanide, 109; 109, 1, 2, 4. 與氰化物及氰化鐵分離 99, 100
- Filtration, see operations, 過濾 (參閱手術條)
- Fluoride 氟化物
- detection, 111; 112; 122; 123. 檢查 103, 104, 111, 112
- detection in insoluble substances, 123. 不溶物中之檢查 112
- effect on analysis of aluminum and iron groups, 51, 7. 對鋁及鐵組分析上之效應 64
- Formal concentration, definition, 11, 4. 分子式量 (參閱克分子濃度) 濃度定義 46
- Graphite test, 5, 10. 石墨試驗 39
- Halides 鹵化物
- detection, 107; 110. 檢查 97, 100
- distinction from thiocyanate, 110. 與硫代氰酸之區別 100
- indication, 102. 指出 94.
- of silver, solubility in ammonium hydroxide, 110, 2, 3. 鹵化銀在氫氧化銨中之溶解度 101
- Hydrochloric acid 氫氯酸 (鹽酸)
- preparation of gaseous, 83, 2. 氣體之製備 85
- properties, 3, 2, 8. 性質 36
- Hydrofluoric acid 氫氟酸
- precautions in use, 5, 1, 5. 使用之防範 38, 39
- reaction with silicates, 5, 4, 6. 與矽酸鹽之反應 39
- Hydroge-ion 氫游子
- adjustment for  $H_2S$  precipitation, 21, 3; 2, 6. 對硫化氫沉澱之調整 49, 35
- reaction towards litmus, 2, 8. 對試紙之反應 36
- sources, 2, 8. 來源 36

## Hydrogen sulfide 硫化氫

oxidation, 21, 9. 氧化 50

precipitation by, 21. 用以成沉澱 48

precipitation, acid concentration for, 2, 6; 3, 8; 5, 8; 21, 3. 酸之濃度對於 (硫化氫) 沉澱 35, 37, 39, 40

## Hydrolysis 水解作用

definition, 64, 2. 定義 72

of alkaline-earth carbonates, 71, 2. 鹼土 碳酸鹽 77

of antimony salts, 21, 5. 銻鹽 49

of bismuth salts, 21, 5. 銻鹽 49

of ferric acetate, 64, 2. 醋鹽 72

of magnesium ammonium phosphate, 78, 1. 磷酸銹 80

Hydroxide ion, sources, 2, 8. 氫氧游子之來源 36

## Hydroxides 氫氧化物

amphoteric, 51, 5; 52, 3. 二性 64, 66

indication of presence, 2, 7, 8. 存在之指出 35, 33

## Hypochlorite 次氯酸鹽

detection, 108. 檢查 93

distinction from chlorate, 108. 與氯酸鹽之區別 93

indication, 102; 104. 指出 94, 95

reaction with lead salts, 108, 3. 與鉛鹽之反應 93

reactions in sodium carbonate solution, 101, 9, 10. 在碳酸鈉溶液中之反應 93

## Igneous products 火成物

definition, (100) 定義 91

analysis, 121-123. 分析 110, 112

## Iodide 碘化物

detection, 110; 107. 檢查 100, 97

indication, 1, 4; 2, 10; 102; 105. 指出 34, 36, 94, 95

distinction from chloride, bromide and thiocyanate, 110. 與氯化物、溴化物及硫

## 代價酸鹽之區別 100

oxidation by ferric salts, 110, 6. 被鐵鹽 氧化 101

reduction-potential, 110, 6; VI. 還原電位 101

## Iodine 碘

distribution between water and carbon tetrachloride, 110, 8. 在水及四氯化碳中之分佈 102

indication, 1, 4. 指出 34

## Ionization 游離

method of indicating, (1) 指出法 2

of acids, 21, 6; 102, 3; V. 酸類 49, 44

table of values, V. 數值表 123

## Iron 鐵

detection, 63; 64. 檢查 71

determination of state of oxidation, 92. 氧化狀態之決定 83

oxidation of compounds, 2, 3; 51,

4. 化合物之氧化 35, 63

precipitation in presence of phosphate,

64. 磷酸鹽存在時之沉澱 71

separation from zinc, cobalt, and nickel,

63, 64. 與銻、鎳及鎳分開 71

## Iron-group 鐵組

analysis, procedures, 61-68. 分析手續 70, 73

analysis, tabular outlines, (61); (65) 分析簡表 70, 73

reactions with ammonium hydroxide'

51, 2, 5. 與氫氧化銨之反應 63, 64

reactions with sodium hydroxide, 52,

3. 與氫氧化鈉之反應 66

reactions with sodium peroxide, 52, 4.

與過氧化鈉之反應 66

separation from aluminum group,

procedures, 51; 52; (61) 與鋁組之分開

手續 63, 65, 62

sulfides, color, 51, 8. 硫化物之顏色 65

## Lead 鉛

Chloride, reaction with ammonium hydroxide, 13, 4. 氯化物與氫氧化銨之反應 47

chloride, solubility, 11, 5, 6, 8. 氯化物之溶解度 43, 47

detection, 13; 32; 33. 檢查 47, 55

formation of complex ions, 11, 8. 錯游子之形成 47

salts, solubility, IV. 鹽之溶解度 127

separation from bismuth, cadmium, and copper, 32. 與銻錒及銅分開 55

separation from mercury and silver, 12. 與汞及銀分開 47

sulfate, distinction from barium sulfate, 33, 2. 硫酸鹽與硫酸銨之區別 55

sulfate, solubility, 3, 4; 32, 1; 53; 2. 硫酸鹽之溶解度 33, 55

Magnesium 鎂

ammonium arsenate, solubility, 44, 2. 砷酸銨鹽之溶解度 59

ammonium carbonate, solubility, 71, 3. 碳酸銨鹽之溶解度 76

ammonium phosphate, solubility, 78, 1, 2. 磷酸銨鹽之溶解度 80

detection, 73; 79. 檢查 80

interference with calcium test, 76, 1, 2, 3, 5, 7. 與鈣試驗之影響 79

oxalate, ionization, 76, 5. 草酸鹽之游離 79

separation from calcium, 78. 與鈣分開 80

Manganese 錳

detection, 61; 62. 檢查 70

oxidation by chloric acid, 61, 2. 被氯酸氧化 70

phosphate, solubility, 51, 6. 磷酸鹽之溶解度 64

separation from other iron-group elements, 61. 與鐵組其他元素之分開 78

sulfide, color, 51, 9. 硫化物之顏色 65

sulfide, oxidation, 51, 9. 硫化物之氧化 65

## Mercury 汞

compounds, behavior on ignition, 1, 4. 化合物與灼時之性狀 34

detection, 42; 43. 檢查 59

detection with much copper or cadmium, 31, 3. 多量銅或錒之檢查 54

determination of state of oxidation, 92. 氧化狀態之決定 88

separation from antimony and tin, 41. 與錒及錫分開 58

sulfide, solubility in acids, 43, 2. 硫化物在酸中之溶解度 59

## Mercury (Mercuric) 汞

complex ions, 11, 8. 錯游子 47

detection, 43; 92. 檢查 59, 83

distinction from mercurous, 92. 與亞汞之區別 83

sulfide, solubility, 43, 1, 2. 硫化物之溶解度 59

## Mercury (Mercurous) 亞汞

chloride, reaction, 11, 8; 13, 2. 氯化物之反應 47

detection, 13; 92. 檢查 47, 83

distinction from mercuric, 92. 與汞之區別 88

salts, oxidation, 2, 3; 92, 2. 鹽之氧化作用 35, 89

separation from silver, 13; 92. 與銀分開 47, 88

Minerals, acidic constituents in, (100) 酸性成分中之礦物 91

Nessler reagent, 91, 2. Nessler 氏試劑 83

## Nickel 鎳

detection, 63. 檢查 75

formation of complex ions, 51, 5. 錯游子之形成 64

indication, 51, 4; 52, 1, 3; 65; 65, 2;



66. 指出 63,65,66,72,73  
 precipitation with cobalt and zinc,  
 65. 與鈷銻共同沉澱 72  
 separation from cobalt, 68. 與鈷分開  
 75  
 separation from zinc, 66. 與銻分開 73  
 sulfide, behavior with ammonium  
 sulfide, 51, 10. 硫化物與硫化銻之作用  
 65  
 sulfide, solubility in acid, 52, 1; 66, 1,  
 3. 硫化物在酸中之溶解度 65,74

Nitrate 硝酸鹽  
 detection, 113; 114. 檢查 105,108  
 indication, 1, 4; 10. 指出 34,45  
 reduction, 113. 還原 105

Nitric acid 硝酸  
 action on alloys, 4, 2. 與合金之作用  
 37  
 action on sulfides, 31, 1. 與硫化物之作用  
 54  
 destruction of excess, 3, 2. 過量之破壞  
 36  
 nitrous acid in, 53, 1. 在亞硝酸中 67  
 reaction, 2, 10; 31, 1. 反應 36,54

Nitrite 亞硝酸鹽  
 detection, 113; 114. 檢查 105,108  
 distinction from nitrates, 114. 與硝酸鹽  
 之區別 106  
 indication, 1, 4; 105. 指出 34,103  
 interference with sulfide test, 117, 5.  
 對硫化物試驗之影響 109  
 reaction with thiourea, 114, 1. 與硫脲之  
 反應 106  
 reduction, 113, 1. 還原 106

Non-igneous products 非火成物  
 definition, (109) 定義 91  
 analysis, 101—117. 分析 92,108

Normal concentration, definition, 11, 4.  
 規定濃度定義 46

Note-books, directions as to, (1) 記錄冊指

導 2

Operations 手術  
 acidifying solutions, 23, 1. 使成酸性  
 52  
 adding reagents, 11, 2; 13, 1. 加試劑  
 46,47  
 dissolving precipitates, 12, 1; 22, 1.  
 溶解沉澱 47,51  
 evaporating solutions, 21, 2. 蒸發溶液  
 49  
 evaporation in crucibles, 5, 3. 坩堝中之  
 蒸發 38  
 filtration, by suction, 23, 2. 用吸引瓶過  
 濾 53  
 filtration, use of paper pulp, 74, 4. 用紙  
 漿過濾 78  
 filtration, with hardened filter, 52, 5.  
 用硬濾紙過濾 66  
 ignition of precipitates, 5, 2. 沉澱之燒  
 灼 38  
 heating solutions, 11, 1. 熱溶液 46  
 powdering substances, 2, 1. 研物成粉  
 35  
 pulverizing alloys, 4, 1. 粉碎合金 37  
 washing precipitates, 21, 1. 洗滌沉澱  
 49

Organic matter 有機物  
 detection, 1; 1, 2. 檢查 33,35  
 destruction, 8, 1. 破壞 42  
 effect on analysis, 1, 1. 分析上之效應  
 33  
 treatment of substances, containing,  
 8. 所含物之處理 42

Oxalate 草酸鹽  
 behavior on ignition, 1, 2. 燃燒之性狀  
 34  
 detection, 111. 檢查 103  
 effect on analysis, 51, 7. 分析上之效應  
 64  
 indication, 1, 4; 103. 指出 34

- occurrence, 65, 4. 存在 73  
 oxidation by chloric acid, 65, 5. 被氯酸  
 氧化 73
- Oxidation 氧化  
 balancing equations, 21, 10. 平衡方程式  
 50  
 equivalent, 11, 4. 當量 46
- Oxidizing acidic constituents, 氧化酸性成  
 分  
 detection, 104. 檢查 95  
 detection, tabular outline, (102) 檢查簡  
 表 94  
 interpretation of test for, 104, 2. 試驗解  
 釋 95  
 reaction with manganous chloride, 104,  
 1. 與氯化亞錳之反應 95
- Perchloric acid 過氯酸  
 precaution in using, 83, 9. 使用防範  
 86  
 properties, 86, 3, 4; 83, 3. 性質 85, 86
- Permanganate 高錳酸鹽  
 indication, 21, 9; 104; (91) 指出 50, 95,  
 87  
 oxidizing action, 110, 11. 氧化作用 102  
 partial reduction, 110, 15. 局部還原  
 102
- Peroxide 過氧化物  
 indication, 1, 4. 指出 34  
 reaction with lead salts, 108, 4. 與鉛鹽  
 之反應 98
- Persulfide, indication, 1, 4. 過硫化合物之指  
 出 34
- Phosphate 磷酸鹽  
 detection, 50. 檢查 62  
 effect on analysis of aluminum and  
 iron groups, 50, 1; 51, 6; 52, 8; 65,  
 3. 作用於鋁組及鐵組之分析 62, 64, 66, 72  
 effect on analysis of alkali-group, 66,  
 4. 作用於鹼組之分析 85  
 effect on arsenate test, 116; 116, 2. 作
- 用於砷鹽之試驗 107, 108  
 precipitation with iron, 64. 與鐵之沉澱  
 71  
 reagent for precipitating, 59, 2. 沉澱試  
 劑 61
- Platinum, precaution in using, 5, 5; 7,  
 9. 鉑使用之防範 39, 41
- Potassium 鉀  
 antimonate, reagent, 83, 1; I. 錒酸鹽試  
 劑 83, 115  
 chlorate, reactions, 43, 1; 61, 2. 氯酸鹽  
 反應 59, 70  
 cobaltinitrite, formation, 68, 2. 亞硝酸  
 鈷鹽之生成 75  
 detection, 82; 86; 87. 檢查 82, 85, 85  
 distinction from sodium, 82. 與鈉區別  
 82  
 ferricyanide, action of light on, 105, 4.  
 氰化鐵與光之作用 93  
 flame test for, 82; 82, 4. 火焰試驗 82, 83  
 separation from sodium, 83. 與鈉分開  
 85
- Precipitates, handling of see operations,  
 沉澱物處理(參閱手續條)
- Preliminary examination, 1. 初步檢驗  
 33
- Quantitative estimation of constituents,  
 (10) 成分之定量估計 4
- Reaction-rate 作用率  
 effect of 110, 11. 效應 102  
 factors affecting, 110, 12, 13. 因素影響  
 102  
 principles, 110, 13. 原理 102
- Reagents 試劑  
 concentration, 11, 3; I. 濃度 46, 115  
 directions for using, see operations,  
 使用手續(參閱手續條)  
 preparation, I. 製備 115  
 required, I. 需要 115  
 testing for purity, 53, 5; 107, 2; 111, 4.

- 純質試驗 67,98,104
- Reducing-acidic-constituents 還原酸性成分  
detection, 105. 檢查 95  
detection, tabular outline, (102) 檢查簡表 94  
interpretation of test, 105, 2. 試驗解釋 96  
reactions involved in test, 105, 1. 試驗中之反應 96
- Reduction-potentials 還原電位  
effect of concentration on, 37, 6, 7. 濃度之效應 57  
molar, definition, 37, 6. 克分子 (還原電位) 定義 57  
molar, table of, p. 181. 克分子 (還原電位) 表 181  
of reducing substances, 47, 4. 還原物質 61
- Silica 矽石  
as impurity, 5, 4; 59, 5. 雜質 39,67  
detection, 5. 檢查 33  
in alloys, 4, 4. 合於合金中 38  
reaction with hydrofluoric acid, 5, 4, 6. 與氫氟酸之反應 39
- Silicate 矽酸鹽  
behavior with acids, 3, 6. 與酸之作用 37  
detection, 5; 129. 檢查 38,112  
detection in insoluble substances, 129. 在不溶物中之檢查 112  
indication, 2, 10. 指出 36  
reaction with hydrofluoric acid, 5, 4, 6. 與氫氟酸之反應 39
- Silicic acid, properties, 3, 6. 矽酸性質 37
- Silicon fluoride 氟化矽  
properties, 5, 4. 性質 39  
reaction with water, 5, 4; 112, 1. 與水之反應 39,105
- Silver 銀

- chloride, solubility, 11, 8; 13, 3. 氯化物之溶解度 47,47  
detection, 13; 14. 檢查 47,48  
formation of complex ions, 11, 8; 13, 9. 錯游子之形成 47  
salts, solubility, 102, 3; 110, 2, 3; IV. 鹽之溶解度 94,101,121  
separation from mercury, 14; 14, 2. 與汞分開 48
- Silver-group 銀組  
analysis, procedures, 11—14. 分析手續 47,48  
analysis, tabular outline, (11) 分析簡表 45  
precipitation, 11. 沉澱 45
- Sodium 鈉  
antimonate, properties, 83, 2. 錫酸鹽之性質 83  
bismuthate, composition, 62, 3. 鉍酸鹽之組成 71  
carbonate, fusion with, 7; 5, 11. 與碳酸鹽共熔 40,39  
carbonate, metathesizing action, 7, 1; 101, 1, 7. 碳酸鹽之複分解作用 41,92,93  
cobaltinitrite, reagent, 82, 1; I. 亞硝酸鈷鹽試劑 82,115  
detection, 83; 88; 89. 檢查 83,85,86  
distinction from potassium, 89. 與鉀之區別 83  
flame color, 82, 4. 焰色 82  
hydroxide, reactions, 52, 3; 66, 4. 氫氧化物之反應 66,74  
hydroxide, test, for impurities, 63, 5. 過氧化物雜質試驗 67  
hypobromite, preparation, 46, 3. 次溴酸鹽之製備 61  
hypobromite, reactions, 46, 2, 3. 次溴酸鹽之反應 61  
peroxide, reactions, 52, 4, 5. 過氧化物之反應 66

peroxide, test for impurities, 53, 5. 過  
 氧化物雜質試驗 67

separation from potassium, 86. 與鉀分開  
 85

stannite, preparation, 35, 1. 亞錫酸鹽之  
 製備 56

stannite, reactions, 35, 1, 2. 亞錫酸鹽之  
 反應 53

sulfide reagent, behavior with copper  
 and tin group sulfides, 22, 5-6. 硫化  
 物試劑與銅組及錫組硫化物之性狀 51, 52

sulfide, reagent, preparation, 22, 2;  
 I. 硫化物試劑之製備 51

Solid reagents, I. 固體試劑 115

Solubility 溶解度

common-ion effect, 11, 6. 共通離子效應  
 46

general statement, IV. 一般敘述 121

of sulfides in acids, 21, 6. 酸中之硫化物  
 49

product, definition, 11, 6. 乘積定義 46

salts of alkaline-earth and Silver groups,  
 IV. 鹼土組與銀組之鹽類 121

Solution of the substance 物質之溶液

for detection of acidic constituents,  
 101. 對酸性成分之檢查 92

for detection of basic constituents,  
 2-9; (2) 對鹼性成分之檢查 35, 42

Solutions 溶液

concentration, 11, 3, 4. 濃度 46

directions for analyzing unknown, (10)  
 分析未知物之指導 4

unknown, samples for analysis. II. 未知  
 物之分析試樣 118

Solvent action, types of 3, 4. 溶劑作用之  
 種類 36 .

Solvents 溶劑

required, I. 需要 115

treatment with, see operations 處理 (參  
 閱手續條)

## Strontium 銣

chromate, solubility, 72, 3. 銣酸鹽之溶  
 解度 77

detection, 74; 7. 檢查 78

phosphate, solubility, 51, 6. 銣酸鹽之溶  
 解度 64

precipitation with barium, 72, 2; 79,  
 1. 與鉍沉澱 77, 8

separation from calcium and magnesium,  
 74. 與鈣及鎂分離 73

sulfate, solubility, 3, 4. 硫酸鹽之溶解度  
 33

Substances 物質

classification, (2) 分類 90

directions for analyzing, (53) 1. 分析指  
 導 67

insoluble in nitric acid, 2, 5; (2) 不溶  
 於硝酸 35, 34

In solution, treatment, 9. 於溶液中之處  
 理 42

natural and poisonous, analysis, 121  
 -123. 天然銣鹽或成物分析 110, 112

non-igneous, analysis, 101-117. 非火成  
 物之分析 92, 118

powdering, 2, 1. 成粉末 45

quantity taken for analysis, 2, 3; (58)  
 分析所取用量 57

Sulfate-group 硫酸鹽組

analysis, procedure, 111-112. 分析手續  
 103, 104

analysis, tabular outline, (111) 分析簡表  
 103

detection, 103. 檢查 95

detection, tabular outline, (102) 檢查簡  
 表 94

interpretation of test, 103, 1. 試驗解釋  
 95

Sulfate 硫酸鹽

detection, 111; 111; 123. 檢查 103, 110,  
 112

- detection in insoluble substances, 123.  
 含於不溶性物質中之檢查 110
- effect on alkali-group analysis, 86, 3.  
 對鹼組分析之效應 85
- removal from alkali-group, 85; 85, 1.  
 從鹼組中除去 84
- Sulfates 各種硫酸鹽  
 conversion into carbonates, 6, 1. 變為碳酸鹽 40
- solubility, 121, 1. 溶解度 110
- Sulfide 硫化物  
 detection, 106; 117; 121. 檢查 98, 103, 110
- detection, in presence of interfering substances, 117, 5. 影響物存在時之檢查 109
- indication, 1, 4; 2, 9, 10; 102; 105. 指出 34, 36, 94, 95
- Sulfides 各種硫化物  
 decomposition, 21, 9; 31, 1; 117, 3. 組成 50, 54, 109
- precipitation, effect of acid on, 21, 6.  
 沉澱之酸效應 49
- Sulfite 亞硫酸鹽  
 detection, 151. 檢查 103
- effect on sulfide test, 117, 2, 5. 對硫化物試驗之效應 109
- indication, 1, 4; 2, 9; 103; 105. 指出 34, 36, 94, 95
- Sulfo-salts of tin-group, 22, 3; 23, 3. 錫組之硫酸鹽 51, 53
- Sulfur 硫  
 from hydrogen sulfide, 21, 9. 從硫化氫中而來 50
- indication, 1, 4; 2, 7. 指出 34, 35
- liberation by acids, 2, 7. 被酸析出 35
- Test solutions 試液  
 preparation, II. 製備 118
- use (2) 用途 2
- Thiocyanato 硫代異酸鹽  
 detection, 107, 110. 檢查 97, 101
- distinction from halides, 110. 與鹵化物之區別 100
- indication, 102; 107. 指出 94, 97
- reaction with permanganates, 110, 16.  
 與高錳酸鹽之反應 102
- reaction with ferric salts, 110, 9. 與鐵鹽之反應 102
- Thiosulfate, indication, 2, 9; 111, 5. 硫代硫酸鹽之指出 43, 104
- Thiourea, reaction with nitrate, 114, 1.  
 硫脲與亞硝酸鹽之反應 106
- Tin-group 錫組  
 analysis, procedure, 41—47. 分析手續 58, 61
- analysis, tabular outline, (41) 分析簡表 58
- detection of small quantity, 23, 6, 7.  
 微量之檢查 53
- precipitation, 21; 23. 沉澱 48, 52
- precipitation, effect of hydrogen ion, 21, 3. 氫游子對沉澱之作用 49
- separation from copper-group, 22; (21)  
 與銅組分開 51, 48
- sulfides, reaction with sodium sulfide reagent, 22, 3, 4, 5. 硫化物與硫化鈉之反應 51, 52
- sulfides, color, 21, 4. 硫化物之顏色 49
- sulfo-salts, 22, 3; 23, 3. 硫酸鹽 51, 53
- Tin 錫  
 detection, 47. 檢查 61
- determination of state of oxidation, 92. 氧化狀態之決定 53
- reaction with nitric acid, 4, 2. 與硝酸之反應 37
- reducing action, 46, 1. 還原作用 61
- salts, hydrolysis, 2, 3. 鹽之水解作用 35
- salts, oxidation, 92. 1. 鹽之氧化 53
- separation from antimony 45. 與錫分開 60

sulfo-salts, 22, 3; 23, 3. 硫代酸鹽 51, 53  
 Turmeric test for borate 硼酸鹽之薑黃試驗  
 directions, 115, 1, 2. 指導 107  
 interference of chlorate, nitrite, chromate, 115, 3. 氯酸鹽、亞硝酸鹽、鉻酸鹽之影響 107  
 Unknown solutions 未知液  
 directions for analyzing, (10) 分析指導  
 preparation, II. 製備 113  
 Valence, determination of 21, 10. 原子價之決定 50  
 Water 水  
 detection, 1; 1, 3. 檢查 23, 34  
 distilled, use of (2) 用蒸餾水 3

crystallization, 1, 3. 結晶水 34  
 of constitution, 1, 3. 組成水 34  
 Zinc 鋅  
 basic carbonate, 55, 1. 鹼性碳酸 63  
 complex ions, 51, 5; 53, 3. 錯游子 64, 67  
 detection, 55; 56; 65; 66; 67. 檢查 68, 69, 72, 73, 74  
 precipitation with iron-group, 52, 6.  
 具鐵質沉澱 66  
 separation from chromium, 55. 與鉻分開 6  
 separation from cobalt and nickel, 55. 與鈷及鎳分開 73

中華民國三十五年十月初版

◆(53983·8)

# 定性分析化學一册

A Course of Introduction in the  
Qualitative Chemical Analysis of  
Inorganic Substances

定價國幣叁元貳角

印刷地點外另加運費

原著者 Arthur A. Noyes

譯述者 藍余 大春 飲池

發行人 朱上海 經河南路 農

印刷所 商務印書館

發行所 各地書館

發行所 商務印書館

\*\*\*\*\*  
\* 版 翻 \*  
\* 所 必 印 \*  
\* 有 究 \*  
\*\*\*\*\*

