

北京大學叢書之九

定性分析

陳世璋著

北京大學叢書之九

定性分析

陳世璋著

成集學化

第二編 無機化學 一册 二角半

第一編 理論化學 一册 八角

孔慶萊譯鄭貞文校訂
 化學集成係日本理學
 士水津氏所著。分理論
 無機有機分析製造五
 編。第一編羅列理論化
 學之主要事項。第二編
 專述無機部分之原質
 及化合物。書經鄭君貞
 文校訂。一切名詞。均改
 用有系統之學名。其有
 新發明之事理及新改
 定之常數。亦均增補釐
 正。末附中英文索引。尤
 便檢查。

商 務 印 書 館 發 行

元(1539)

Qualitative Chemistry Analysis

The Commercial Press, Limited

All rights reserved

中華民國十三年七月初版

(北京大學叢書之九)

□(定性分析一册)

(每册定價大洋貳元)

(外埠酌加運費匯費)

著 者 陳 世 璋

發 行 者 商 務 印 書 館

印 刷 所 上海北河南路北首寶山路
 商 務 印 書 館

總發行所 上海棋盤街中市
 商 務 印 書 館

分售處 北京天津保定奉天吉林龍江
 濟南太原開封鄭州西安南京
 杭州蘭谿安慶蕪湖南昌漢口
 商務印書館

長沙常德衡州成都重慶瀘縣
 福州廣州潮州香港梧州雲南
 貴陽 張家口 新嘉坡

★此書有著作權翻印必究★

定性分析

序 言

自有歐戰而化學之效用，乃益昭著。企業者於是漸知注目於斯道。顧化學之所創造，莫不種因於平昔之研究。歐美工業界所受化學之賜，何一非從辛苦研究中得來。今不致力於化學事業之基礎，而徒事效顰，是舍本而求末也。焉能有濟。科學教育各國之所重視，回首我國，適得其反。以言書籍，舍初淺教本外，盡是取諸歐美；以言儀器，無不仰給於國外。處此境地，猶不知奮發，更何能望工業之發達，國家之富強哉。近年以來，歐美書籍與儀器靡不增價至數倍之巨，是亦我國科學教育前途之一障礙也。不佞從事教育，數年於茲，常以爲各種基礎科學，應有國語教本而後科學知識可期普及。就個人之經驗言，尤覺尋常化學實驗，採用西文教本，未盡妥善。蓋西文程度稍淺者，往往以不明詞句之構造，對於文義，常多誤會。實驗之際，每因尋繹文字之意義，耗費時光，而擾亂思緒。實驗之外，又加添文字之研究。顧此失彼，勢所不免。且西文書中之科學名詞，有系統的，有通俗的，數種雜用，甚至一物數名，頗不一致。初學者對之，難免有混淆莫辨之憾。然則此書之作，或可稍助化學實驗之進步乎。

化學中之理論與實驗，二者不可須臾離。從事分析之學者，必先了然於所用方法之原理，而後可有得心應手之效。若僅隨書所指，按圖索驥而不假思索，即能一日看遍長安花。其所得亦

僅皮相之經驗耳。我嘗見有能熟習一切分析技術者，及叩以理論，則茫然不知所對矣。或遇有特殊現象，爲向所未經歷者，便莫知所措矣。蓋理論與實驗既未融會貫通，自不免有刻舟求劍之弊，而乏臨機應變之能。我生有涯，而智無涯；宇宙間之底蘊，豈能窮究。我人亦惟憑藉已往之經驗，理論之基礎，以爲研究與解決一切問題之助耳。

定性分析所當研究之事物，範圍至廣，舉凡一切有機與無機物質之鑑定皆屬之。此書宗旨在灌輸定性分析之基礎知識，而不在於廣博。故所論列，以無機物爲限，僅將有機物定性研究之初步，及數種常見之有機酸，舉其概要以資參考而已。有機物體乃化學中之至曠，非區區教本之篇幅所可盡其秘奧也。

此書編輯時材料之搜集，印稿之校勘，北大講師呂君冕南曾分任其勞，特誌於此，以表謝悃。

海內化學家對於此書，如荷賜教，無任欣幸。

民國十一年九月九日

陳世璋聘丞

編 輯 大 意

一. 書中之化學名詞,多數依據科學名詞審查會之所決定,惟間有少數名詞,由著者臨時酌定以應需要,凡一種名詞初見之處,皆附英文名稱,或化學公式以免誤會,所有化學反應之方程式,一律採用歐文,取其醒目也,且化學原子之符號既為世界科學家所共認而採用,當然為從事化學者所應認識,猶習數學者無不識阿刺伯數字也。

二. 度量衡之名稱,譯名頗不一致,例如 gram. 有譯〔克〕者,有譯〔瓦〕者,有譯〔格蘭姆〕者,極形混亂,鄙意以為採用譯名對於不知萬國權度制者,實無裨益,反不如引用西文簡字較為確切,況日後科學昌明,世界各國必然一律採用 Metric system 為科學上共同之標準,則此種簡字亦學者所當知也,是以書中之度量衡名稱,概用西文簡字。mm. = millimeter, cm = centimeter, c.c. = cubic centimeter, gm. = gram, mgm. = milligram. 凡指示溫度之處,皆以百度表 Centigrade 為準。

三. 此書所選錄之化學反應,及分析方法,或為特殊試驗,或為靈驗反應,或以其有比較的價值,注意在乎切於實用,而不在廣博,凡手續過繁,不便在普通實驗室中執行者,概付闕如,稀罕原質,罕見之酸基,以及反應之需用稀罕藥品者,可視學校之設備狀況,酌量執行之。

四. 是書之作,專備大學與專門學校化學分析教本之用。

關於分析化學之理論，原屬教室中之講演材料，範圍頗廣，以限於篇幅不克列入，當於異日另編專書論述之。

五. 此書編著時，曾取材於下列諸書，合將書名附錄於此，以便有志深造者之參考：——

Treadwell, F.—Analytical Chemistry, Vol. I.

Fresenius, R.—Qualitative Analysis (1921).

Stieglitz, J.—Elements of Qualitative Analysis, 2 vols.

Noyes, A.—Qualitative Analysis. (8th Edition).

Perkin, F.—Qualitative Chemical Analysis.

Menschutkin, N.—Analytical Chemistry.

Böttger, W.—Qualitative Analyse.

Wallach, O.—Tabellen zur Chemischen Analyse.

Robertson,—Qualitative Analysis in Theory and Practice.

實 驗 須 知

器皿之潔淨 1. 執行一切化學實驗時,潔淨二字應時時在意,偶有疏忽,即引起誤謬之結果,故所用器皿務必潔淨。所謂潔淨者,非僅表面上之光潔,乃指去除一切異質,為目所不能察而依然附著於器皿之表面者也。

2. 洗滌目所能察之垢並不甚難,毛刷非有必要時不宜常用,因其不潔也。洗滌試管時,先將管中物傾出,加淨水於內,至半滿地位;執手掌中,以拇指掩蓋管口,而用力搖盪之。將水傾去,復加淨水,洗漱如前,如是者至少三次以上,有時最後一次,宜用蒸溜水漱之,其他杯瓶等之洗濯大致亦如此。

3. 物質之粘附於器皿表面上,為毛刷與搖盪之力所不能去者,不得不用化學方法去除之,此種方法,視物質之性質如何而後定,尋常所遇見之事實,不外下列之數種。

金屬質或金屬之硫化物,可與硝酸少許加熱以去除之,用硝酸後,仍宜以淨水洗濯之。

過氟化物可以熱鹽酸去除之,含酸的氟化低錫溶液亦能見效,去淨之後,再以水洗之。

普魯士藍或其他不能溶之低鐵碲化物,宜先以氫氟化鈉或銻促其分解,以水洗漱後,再以鹽酸去除殘留之物,並以水洗淨之。

4. 需用乾燥試管或玻璃杯瓶時,不宜用布或紙擦乾,因

易引進異質也。正當辦法，應將玻璃器洗淨後，倒置(口向下)於潔淨之處，待其自然瀝乾。急於使用時，可置乾燥箱 Drying oven 中烤乾之。

5. 洗瓶 Wash bottle 乃洗濯沉澱之用，應貯蒸溜水，並宜保持其潔淨。試驗用各項器具之安置宜整齊有序。試驗桌上亦當清潔，不宜有杯盤狼藉之形態。

試藥之用法 1. 凡非特別聲明須用固體物之處外，書中所指皆為某種物之溶液。惟硫化氫則須用氣體。書中所謂強酸，或僅言酸而不特別注明者，指鹽酸硝酸硫酸三種。凡非特別說明濃酸之處，尋常試驗中所用者，皆為稀酸。

2. 取試藥時，應以左手之拇指與食指中指執住試管，無須太緊，勢宜微斜，以管口向右手之藥瓶。試藥瓶之塞子，應以小指與手掌夾持之，而以其他手指執試藥瓶。瓶塞子以不置放於桌面上為妥。防其沾有塵垢也。果不得已而為之，亦宜將瓶塞倒置，即以插入瓶中之部分向上，不宜橫臥。試藥用畢後，隨即將塞子蓋上，瓶則安放架上原處，不宜散置桌面上。如能謹守秩序，其實並不費時，亦不費事，而需用時可以一索即得，無臨時搜索不得或誤取之弊。瓶塞更不宜與他瓶之塞更換。如墜落地上，則須洗淨之。

3. 試藥宜逐滴加入，使之沿管邊下流，并察視其所生之變化。加入後宜微微搖盪以混和之。若起首即以多量加入，則往往有變化而不及覺察。例如沉澱之易溶於過量之試藥者是也。

如見有變化，則繼續加入試藥，俟反應完畢而止。以常例論加入之量，常多於發生某種反應之所需，但不宜任意多加，致使溶液中增添許多不相干之異質，或且引起後來手續上之糾葛。

試驗之執行 1. 凡非別特說明要加熱之處，所有反應皆於尋常溫度之下執行。已經加熱之溶液，對於其他之試驗，仍宜先使冷卻而後進行。

2. 試驗之物不宜多取，溶液以5或6 c.c. 為度，固體則1 gm. 左右足矣。一僅為執行一種之反應起見，則所取之量更可減少。有時若一滴之微足供所求。試驗品取用過多，則沉澱之洗濯或溶解更行費時。

3. 加入試藥或溶媒時，皆宜搖盪以混和之。有時試管中之液體過多，不便震盪，則可以洗淨之拇指掩蓋管口而後震盪。惟事後勿忘拇指之洗濯。沸熱之液或曾加入濃硫酸者，不宜如此處理。

4. 反應所生之沉澱（除特別註明者外），濾過後均應以水洗濯數次。惟第一次洗濯之水，濾過後應與濾過之原液混合，並保留以備其他原質之考查。

5. 試驗沉澱物之能否溶解於某種試藥時，應先取出沉澱少許試探之。此法所得結果，較為明顯。若不溶解，即無加入此項試藥之必要。既可省一手續，又可免却麻煩。

6. 溶液因執行各種反應而體積擴大，即宜置磁皿中蒸發以減少之。蒸發時溫度不必甚高，以防溶液飛濺之損失。

7. 如欲將試管中之溶液煮熱，則試管中液體不宜過於試管的容量之半。沉澱與溶液同存在時，尤不可過多。試管中之物體多寡適中，則加熱時便於搖盪，使溶液流動而易於受熱。沉澱物亦因而不能積聚管底，使此處受熱過甚，而試管破裂，或使管中之物潑潑而出。此種意外，有時不免。故加熱時須留神，毋使熱液飛濺而傷及傍人。試管加熱時無論如何，不可置火燄中而毫不動搖，亦不可使火燄灼燒及於溶液水平線之上。

應 謹 慎 之 處。—1. 精化鉀為致命之劇毒，使用時須十分小心。如手指或皮膚被其沾污，宜即洗之，如盛貯此藥之玻璃器，偶或打碎或割破肌膚，尤形危險。因恐其吸收入血份也。凡能發生精化氫之反應，皆當於烟櫥 Fume chamber 中執行之，以免呼吸此毒氣。

2. 濃硫酸與濃硝酸均有強烈之腐蝕性。使用時宜謹慎。濃硫酸加入水溶液或酒精溶液時，須極徐緩，並宜將玻璃器浸冷水中，以消散所生之熱。

3. 固體氟化劑如硝酸鹽，氫酸鹽，過錳酸鹽，重鉻酸鹽等，使用時不可多取，且不宜與極易還原之化合物，如有機物，精化物，硫化物等混和而灼熱，或置研鉢中研磨。因其可以生炸爆之危險也。

實 驗 筆 記。—研究各種反應時，觀察所得，皆應摘要記錄，文字宜簡括而確切。試驗未知物時，尤當按步進行，將各試驗，觀察，與論斷隨時逐一筆記，以備前後相考證。萬不可信任記憶力而忽畧此手續。溶液之留待後來考驗者，或擱置過夜者，諸如此類，皆應粘貼簽條註明內容或來歷，以防錯誤。

定 性 分 析

目 錄

	實驗須知	vii — x
第一章	緒論	1 — 6
第二章	定性分析中之手術	7 — 15
第三章	金屬原質(陽游子)之分組	16 — 18
第四章	陽游子之反應, (附分析表)	19 — 111
第五章	非金屬原質與陰游子	112 — 184
第六章	陰游子之研究方法大綱	185 — 199
第七章	定性分析之順序	200 — 242
第八章	稀罕原質之反應	243 — 256
附 錄	溶解度概論, 溶度表, 試藥之配製, 試驗溶液之配製, 定性分析應用之 器皿	257 — 271

定性分析

第一章

緒論

近世化學之進步，端賴論理與實驗相輔而行。其間分析化學之關係，尤為重要。良以各種化學方法，不論其為學理的或工業的作用，其所發生之問題，咸須取決於分析也。

化學分析範圍既廣，不得不依其性質與作用上之不同，分為二部。定性分析，專注意於物中諸質之鑑別。定量分析，則注意於物之成分，而鑑定其數量。化學分析所取之方法，皆以各原質與其化合物之性質，以及其對於他種化合物之反應為根據。故與理論化學關係密切，學者不可不注意也。

定性分析之第一步，應先明晰各原質，與其化合物之性質。此類性質，必為五官所能感覺，器械所可量度者乃可。設有物焉，色黃，而比重頗低，燒之則生藍色火燄，且發出如二氯化硫之異臭，不留灰燼者，則不難斷言其為硫磺。蓋非硫磺不能有此性質也。此類論斷，常以各種不言而喻的經驗定律為根據。惟一物之性質，奚止一種，似不能以數種性質相同，而遽斷定其為何物。然事實上若必欲證明兩物之性格完全相符，而後斷定其為同一物體，匪特不勝其繁，抑亦無此詳盡之必要。因兩物之間，苟有數

種性質完全相同，其質必同。世上事物，雖芸芸然，若不可勝數。其實不同之物，非無限量。此乃依據事實之論。蓋物之類別，皆因其性質上彼此不同而發生。惟物之性質及其價格，顯然不能為無限度的配合。否則地面上物之種類，尚可勝數耶。但分析化學中所指之物性，皆為確切不移而可以數量表示者。非泛論可比。譬如硝酸鉀與硫酸鎂，果不同之物也，然皆為無色斜方形之晶體。其比重均大於水。俱能溶於水。泛言之，幾可視為同一物體。若細察之，將其晶體之角度，溶度，與比重以及屈折光線之性等，一一以數目表示之，則無一相同矣。

因有上述之理由，分析化學能有相當之自由，以選取數種性格，藉助鑑別庶物之用。雖理想上任何物性，皆可為辨別之助。而實際上必取彼易於行使，而確切可以審察量度者為宜。僅恃一種性質之審定，而斷定其為何物，雖有時可以如此簡捷。而試驗之差誤，不可不防。若數種性質同時審定後，再加判斷，則比較上自屬真確可靠。大凡各種不相連屬之試驗做得愈多，則試驗差誤之機會，當然愈少也。

物性之可引以為分析化學之助者有二：即狀態 Properties of Condition 與反應 Properties of Reaction 是也。前者乃物質固有不變之附屬性，可供我人直接審察而量度者，如粒狀，（凝聚狀態），顏色，比重等等。後者所指，乃物質處於特別境遇而後發生之變化，或為形態之變更，或為性質之轉移。各視物質之異同而別，後者之性質至為繁賾。故分析化學中，反應之性質尤形重要。

物質或化合物彼此遇合而生變化，即所謂化學反應也。物質間之反應，或在溶液（水或他溶媒）中發生，或在高溫度烊化狀況時發生。前者謂之溶液試驗 Analysis in the wet way，後者謂之乾法試驗 Analysis in the dry way。分析時二者並用，互相證明。惟定性分析所用之反應，以能發生顯著之效果者為限。譬如由溶解物而生沉澱，或由沉澱物而復溶解，或生有色有臭之氣體，或生顏色之變換等等。凡化學藥品之能使上述各現象發生者，謂之試藥 Reagent。試藥之能生特殊變化者，謂之特別試藥 Characteristic Reagent。其所發生之反應，即謂之特殊反應 Characteristic Reaction。例如澱粉漿為碘質之特別試藥，遇碘則生深藍色或沉澱，此即碘之特殊反應。若以微量之物質即能顯出此特殊反應者，謂之靈敏試藥 Delicate Reagent。澱粉即碘之靈敏試藥也。惟特別試藥未必定是靈敏。靈敏試驗之反應，亦未必盡特殊也。是以分析化學中所求之試藥與反應，必於此二者之中居其一。所以化合物種類雖多，而能藉以為鑑定物質之用者殊有限也。

各種化合物間之反應，視其境遇若何而生不同之效果。設若在甲種溫度之下，發生某種反應，在乙種溫度之下，則此反應之趨向，便可迥異。如有第三種物質介乎其間，亦足以阻止反應，或改變反應之趨勢。是以每種反應，各須在一定之境遇而後發生。學者須了然於此，求得此適當之境遇，乃可使此反應在常例之下，循一定之方向前進，而發現所期望之效果。每種反應之境

遇如何,視乎化學反應中各化合物之性質而定,所以研究一種反應,對於發生反應之化合物,及反應中所發生之化合物,其性質若何,均當細加審察。欲求達到一種反應所必須有之境遇,使之趨於正軌,不可不於此注意。若遇一種試驗應生某種效果,而竟不能得,則對於反應中各物質之性格,容或有未加注意處,或者反應之境遇,未盡適合也。實驗時之境遇,往往複雜不一,學者必須能隨機應變以求達於適宜之境遇,而後可收試驗之成效。茲舉一例以證反應 Reaction 與境遇 Condition 之關係。鉀(K)之特殊反應,是酸性酒石酸鉀, $C_4H_4O_4(OH)(OK)$ 不易溶於水,但此化合物僅能在中性溶液中沉澱,如所試驗之液中,含有微量之強酸,此沉澱即不發生。故欲得此沉澱,必先求得此中性境界,此即隨反應所生化合物之性質而發生之境遇問題也。分析化學中諸反應,皆應如是研究。

我人對於一種物質,既得適當之反應後,有時仍須另求別種試驗,以考證所已得之結果,所謂證明試驗 Confirmatory Test 是也。此種試驗,關係甚重。設若分析之物,為我人所不知者,則執行各種試驗之境遇,是否適宜,無法保證,所以不得不用證明試驗,審察所得之化合物,是否含有何種物理學的或化學的特性(結晶形及對於他物之反應等)。至於使用證明試驗之方法,殊無定準,未可一概論也。姑舉一例以示此種方法之原則。若以鋇化合物,如硝酸鋇者,加入含有硫酸之液,則生白色之硫酸鋇沉澱,為水與稀酸 Dilute Acids 所不能溶解。是鋇化合物可以為硫

酸之試藥，設有一酸性溶液，一經硝酸鉍加入，即生白色沉澱。此沉澱物，是否為硫酸鉍，是一疑問。因酸性溶液中，即無硫酸，有時亦能與硝酸鉍生沉澱。例如濃硝酸與硝酸鉍所生之白色沉澱，即硝酸鉍也。故僅就白色沉澱一點，不足以證硫酸之有無。必另以試驗考證之。硝酸鉍能溶於水者也。故宜加以水，察其溶否。如依然不溶，則溶液中有硫酸，已有兩種試驗證明矣。

上所論述，關於物質之各個反應 Individual Reactions，及研究方法，僅能行使於孑然獨立之物質。雖分析化學中之問題，不僅限於一種物質之各個反應。常數種原質或化合物混合一處，則各種之反應，彼此可以發生影響。甲或為乙所掩蓋，乙或為丙所阻遏，於是不生效果，或生而不顯。蓋在此境遇之下，各個反應所需適宜之境遇，幾不能完全達到矣。所以數種原質混合一處，則分析之術亦須隨之而變。

分析化學所最注重者，為溶液之反應。但某種物質液溶之性質，全恃乎其所生游子 Ions 之性質，並非某種物質本體之性質。因此分析化學對付各化合物溶液之方法，較為簡便。設若一溶液中共有陽游子 Cation 陰游子 Anion 各十種，則二者配合可得一百種不同之化合物。若每一種化合物，各有其特別反應，則我人必須逐一研究此一百種物性而後可。既知物質在溶液中之性質，即是其游子之性質，所以祇須研究 $10+10=20$ 二十種不同之游子，即可以鑑別此一百種之化合物矣。因此而分析化學中之問題，稍形簡便。我人僅須將各游子之各種反應細加考

察,比較之,歸納之,使成一統系之組織,集其同似者以爲組,一組之中,各以特異之點而分別之.條分縷析,循序而進.混合物之分析,僅繁簡之問題耳.

化學理論爲分析化學諸方法之基礎,而爲學者所不可不知者,當以游子化論 Theory of Ionic Dissociation, 質量作用之定律 Law of Mass Action 與化學平衡 Chemical Equilibrium 爲最重要.他如複鹽 Complex Salts 之生成,氮化,還原,水解 Hydrolysis, 溶度積數 Solubility Product, 膠狀形態 Colloidal State, 諸問題均有密切關係.學者應參考理論化學教科書以求了解.

第二章

定性分析中之手術

化學實驗中方法與手術並重。方法以理論爲根據，而手術則全恃乎經驗。庖丁解牛，砉然響然，奏刀騞然，莫不中音者，技之精也。良庖歲更刀，族庖月更刀，經驗之別也。是以方法可以口傳，而經驗則非自求不得。化學書籍詳論各種方法者果多矣。然未聞人人能依法摹仿而得完美之效果者，經驗之關係也。是以習化學者，理論果當注重，實驗亦豈可忽視。手術之工拙，視練習所得之經驗如何耳。此章所論，僅及定性分析中必要之事項，加以說明，聊備學者有所依據云爾。

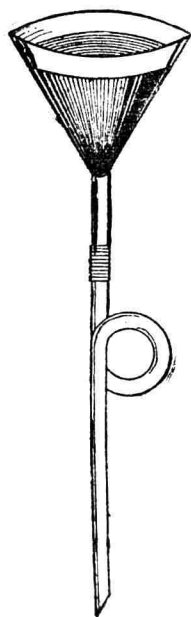
定性分析中處理之事物，以液體爲多。當數種物質混合一處時，化學方法，祇能使某種物質發生形態或性質之變更而止。譬如銀與銅同在一溶液中，化學方法，但能利用兩種氫化物溶度之不同，加入鹽酸，以使銀變爲固體之氫化銀，但欲實行銀與銅之分離，不得不使用濾過 Filtration 與洗濯 Washing 兩種手續。此二者亦即分析術中常用之手術也。

沉澱物之濾過與洗濯 凡遇一種反應發生沉澱物後，欲使溶液中之物質，與此固體之沉澱完全分離，則不得不用濾過手續。就濾過方面論，沉澱物之粒狀愈粗，濾過愈速，洗濯愈易。若粒狀太細，則濾紙 Filter Paper 中之微孔盡被阻塞，於是溶液之濾過極遲，且引起種種之不便。所以事前應先注意使沉

澱物發生時成粗大粒狀。大概沉澱物在熱溶液中發生者，較為適宜。沉澱既發生後，應將溶液置於溫暖之處，不使冷卻。過濾時宜再煮沸之。此種辦法，根據於兩種理由。一則水在沸點時濾過之速力，比在零度時大六倍。故除特別問題，不宜加熱者外，皆可以熱液濾過。二則在熱液中沉澱後，擱置片時於溫暖處所，可使沉澱物之粒狀加粗。沉澱之粒狀加粗，則粗濾紙（即微孔較大者）亦可適用，而濾過更速矣。

溶液在濾紙上，以重力關係，發生壓力加於紙面上，而溶液即因而能滲出。故欲使濾的速力加增，祇須使漏斗下之壓力減

小。但此方法於尋常試驗不甚合宜。最簡便之法，以與漏斗上細管同樣大小之玻璃管，彎屈如圖狀，與漏斗接聯。此亦可使濾過加速。蓋因添加之一段玻璃管中如滿盛液體，能生壓力作用 Hydrostatic Pressure。惟此玻璃管不宜太粗，否則管中液體不能充滿，滲出之液但能沿邊下流，不生壓力作用。然玻璃管太細，則表面張力 Surface Tension 能生相反之影響，此亦應注意者也。



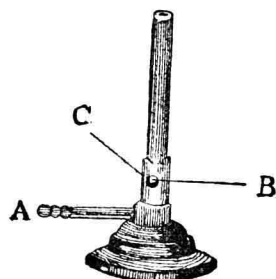
再濾紙與漏斗應密切緊貼，否則紙與漏斗分離之處，空氣即被吸引而下，濾過遂遲。濾紙置漏斗上，應先以蒸溜水潤溼然後將溶液傾入。不如此，則初次濾過者每易渾

濁不清也。濾紙之大小，視沉澱之多寡而定。濾紙不可大於漏斗。安置漏斗內應離上邊有 1 cm. (Centimetre) 之餘地。（看附圖）

沉澱物既移置於濾紙上，並將與他混合的溶液盡行濾過後，應以蒸溜水洗之，使依附於沉澱物面上之其他物質，完全洗去。每次洗濯加入之水，不可越過濾紙之上邊。且須待加入之水完全滲出，再行加水。凡可以用熱水洗濯者，應用熱水洗之。為求速也。洗濯之手續，必待濾過之水中，不呈某種物質之反應，而後可止。設如硫酸鈉之溶液中，有硫酸鋇沉澱，則必待洗濯硫酸鋇之水，自漏斗濾過後，與氫化鋇不生沉澱，或白濁狀而後可止。做定性分析時，除原來的溶液濾過後，應留待其他試驗外，其餘因洗濯而加入之水皆可傾棄，免致溶液太多，以後手續費時而糾葛。

有數種沉澱物，經水洗濯後，極易變為膠狀體 Colloids，而自濾紙滲過。於是濾過之液復呈渾濁狀。如硫化銅，即有此性。學者對於此類物體之濾過，宜隨時注意，採用書中指示之方法，以防止此變化。

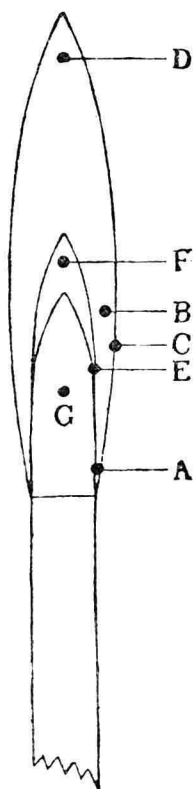
實驗時應用之燈火 化學物質在高溫度時所生之反應，定性分析方法中每採用之，以其簡便易行，有時且甚靈驗故也。此種試驗（即所謂乾法試驗 Dry way tests）必須有適宜之可燃氣體以生火燄。歐美各國皆利用煤氣，(Coal gas) 為實驗室中發生高溫度之燃料，並有特製之燈頭，名曰本生燈。Bunsen Barner 燈之構造及燈頭上之火燄性質與乾法試驗，甚有關係。



本生燈構造之原則，即是使起燃之氣發出於一圓管而入於周圍之助燃氣中（即空氣）。煤氣由(A)管入，自(B)孔內中之細管流出。(C)是容納空氣之穴，可以旋轉自如，限制空氣加入之容量。空氣足則本生燈之燄無光，空氣不足則燈發光。本生燈之火燄溫度甚高，性質複雜，有還

原燄 Reducing Flame 氯化燄 Oxidising Flame 之分別，故極適宜於各種高溫度試驗，茲將其火燄性質，繪圖說明之。

- (A) 火燄之根 —— 此處溫度最低，試驗揮發性物質所加於火燄之彩色，於此最宜。
- (B) 融解鏡 —— 此處燃燒層甚厚，溫度最高，約 1700°C ，試驗可融性或揮發性，於此為宜。
- (C) 下部氯化燄 —— 此處氯甚充足，珠粒 Bead test 試驗，欲求氯化作用則置此。
- (D) 上部氯化燄 —— 此處溫度較(C)稍低，用處與(C)同。
- (E) 下部還原燄 —— 此處氣體含有空



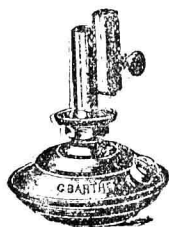
氣，還原作用不如(F)之強。

(F) 上部還原燄——本生燈通氣穴全開時，無此境界。此處有已經燃熱之極細炭質，與未完全燃燒之氣體，缺乏氮氣，還原作用在此最強。

(G) 此處並無燃燒現象，多半是氣體與空氣之混合物。

實驗中無煤氣裝置者，祇可以下列數種燈火替代之。

(1) 巴德爾氏酒精燈 Barthel Blast Lamp:



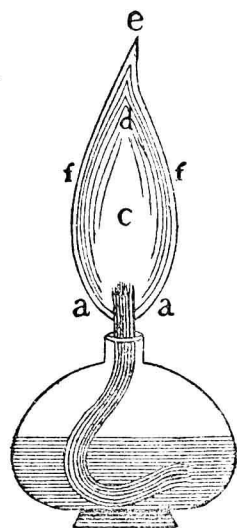
其構造之大概如圖，但空氣之加入無法限制。所生火燄以空氣充足幾無還原境界，但溫度甚高，適宜於硼砂珠 Borax bead，燄色 Flame Color 等等試驗。

(2) 普通酒精燈 Spirit Lamp: 在歐美實驗

室中已成罕見之物。惟我國學校中，用之者尚多。酒精燈之火燄有光，其溫度不高，還原與氮化之境界不甚清晰。因燃着時往往以周圍空氣之鼓盪而閃閃不定。茲將火燄之性質繪圖說明之。

a--a 二處乃杯形之藍色火燄，燈心上發生之可燃氣，在此完全燃燒。因此處空氣充足也。

e 無光火燄。在此境內並無燃燒。因在中心空氣不能達到。即或以灑散



作用而得侵入,其所含之氮,已被外層火燄中炭氫物劫去盡矣。

d 是燄之有光部分,此處燃燒未能完全,有還原性。

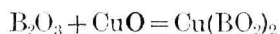
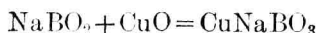
fef 是火燄之外罩,此層極薄,目不易察,因無光也,在 d 處未完全燃燒者,在此完全氮化,而生炭酸與水氣,溫度頗高,有氮化性。

蠟燭火燄之構造大致相同。

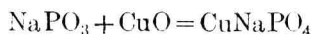
吹管用法 Blowpipe: 自實驗室中利用煤氣與本生燈後,吹管之用處較少,惟以其便於攜帶,又能用於蠟燭或酒精燈,故金石家與化學家猶時利用之,惟使用吹管,在富有經驗者之手,則極形巧妙,初學者往往有莫明其妙之困苦,此非久練,不能得要領,非文字所能達也。

吹管之用處,即在試驗物之可融性 Fusibility 與揮發性 Volatility, 並考察物質在氮化燄與還原燄中之態度,吹管用於酒精燈或蠟燭以求氮化燄,則較易,法將吹管之尖置放火燄下部之中心,吹時鼓氣稍急,則得尖銳形之藍色火燄,欲求還原燄則頗不易,吹管之尖宜置於火燄下部之外,距離甚微,吹時鼓氣宜緩,所得火燄因微有炭質被灼熱而未燒者在內,故有光,形不銳直而微蜿蜒,酒精燈上求此還原燄更難,因酒精一物含炭甚微也,學者欲確知如何能得還原燄或氮化燄,可取一種易於氮化或還原之質如鉛者,置炭塊上,依法試驗之,如燄屬氮化性,則鉛化為鉛黃,如係還原性,則鉛黃可變為鉛珠,如此研究,則屢試之後,必得一種經驗無疑。

硼砂珠試驗 Borax Bead Test 與 **磷鹽珠試驗** 皆為定性分析最常用之方法，其中化學反應之綱要，即硼砂灼熱後，發生無水硼酸 Boric Anhydride 與偏硼酸鈉 Sodium Metaborate，皆能與金屬原質之氯化物化合，成玻璃狀體。視金屬質之性質而呈不同之顏色。氯化物中之色與還原物中之色往往有別。



磷鹽 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 灼熱則炸，氫 (NH_3) 與水同時揮發，餘存之偏磷酸鈉 Metaphosphate 能與金屬氯化物化合，成正磷酸化物 Orthophosphate，為有色之珠粒。



取約 4 cm. (Centimeter) 長之鉑絲一條，另以玻璃棒一置火燄中燒之使融，乘其柔軟時，將鉑絲之一端插入約 3 mm. (Millimeter) 深，待冷而固結後即可使用。試驗時將鉑絲之一端置火燄中灼熱後，立即蘸取硼砂粉少許，(鉑絲紅熱時硼砂粉自能附着)。再入火燄燒之，使成透明之珠，如粒狀過小，可將硼珠加熱，再蘸取硼砂燒之。珠粒過大，則易垂落。教科書中常有將鉑絲一端彎成小環形以防珠粒垂落之說，此法並無可取。學者祇要注意鉑絲執在手中，平而不偏，則珠自不落也。珠既燒成，應透明無色。乘珠未涼却時，使之略觸所欲試驗之粉末，再置火燄燒之，

即顯變化，有時可將已經冷卻之珠，先以舌尖潤溼之，以取所試驗之粉末，但取得太多，則珠粒不透明，色不鮮顯，珠粒之色，視火燄之還原性與氯化性而變更，且珠粒之色，冷熱二境亦時有不同，學者於此應細觀察也，磷鹽珠做法相同，惟磷鹽珠較易烱化，故在鉑絲上極易流落。

珠粒試驗既畢，將珠燒之使融，並將鉑絲些微傾斜，使珠下流，至鉑絲盡端時，以指彈之即落，惟鉑絲上仍附有少許物質欲清潔之，必須再做礪珠於鉑絲上，置火燄中使之往來流動於絲上，如是者約二三次，最後將珠彈去，置鉑絲於純鹽酸中洗之，再置火燄中燒之，待鉑絲在燄中不生黃色爲止。

炭桿還原法 Reduction on the Charcoal Stick: 此法至靈便，可以替代用吹管與炭塊 Charcoal block 以求還原之方法，初學者宜細心習練之。

法以松木鋸成細條，約 3 mm. (Millimeter) 見方，約 5 cm. 長，再以大塊之結晶碳酸鈉置火中烱之，塗於木桿上，過半爲止，再將木桿在火上熱之，使碳酸鈉熔化浸入木質，同時將木桿旋轉，不使偏枯，塗抹碳酸鈉須二三次，務使堆積成層，燒時須注意使碳酸鈉烱化，木桿則變炭爲止，不可任其燒成炭燼，如得其法，則結果是一碳酸鈉所浸透之炭桿。

試驗時以固體之粉末爲宜，先將粉末與無水碳酸鈉少許混合勻和，再加烱化之碳酸鈉數點，使之團結，於是將炭桿一端燒熱，蘸取上述之物質，置於發光之火燄中燒之，待炭桿上之物

質完全融解而無發生氣體之狀態時，還原作用當已完畢，乃取出察視之，銀鉛等質經此反應，皆還原而成珠粒狀之單體，若將炭桿置小研鉢 Mortar 中，輕輕壓碎，加水後，碳酸鈉溶於水，大部分炭質上浮，其因還原反應所成之物體，如係金屬珠粒，則目所能辨，不難取出，鐵鎳鉛不能成珠粒者，可以磁鐵吸取之，然後各加以相當之試驗。

燄色試驗 Flame Tests: 此乃至簡易之試驗，但求之不得其法，或觀察遲鈍者，往往不能得結果。

執行此試驗前，應注意將鉑絲用純鹽酸洗淨，若鉑絲置無光之燄中不生任何彩色，乃可使用，試燄色時，如無本生燈，可以 Barthel 巴德爾氏 酒精燈代之，普通酒精燈不適用，試驗之物以氫化物體最宜，因其能揮發也。

將鉑絲之一端彎成小環形用鹽酸洗淨後，再以潔淨鹽酸潤溼之，而後拾取所考驗之粉末或沉澱物，置於火燄下部之邊，所呈彩色往往一瞬即逝，所以試驗時，宜重複數次，乃可確定，若用分光器 Spectroscope 以觀察燄色，則更靈驗，即有數種物質同時存在，亦可辨別，因每種原質在光系 Spectrum 上，各有不同之象也，直視分光器 Direct-Vision-Spectroscope 最適宜於此試驗之用。

以上所述，僅就定性分析中常用而重要者言之，其他乾法試驗尚多，以其簡單而學理上亦多相同，故未列入，至於各種物質對於此種試驗所呈之狀態，以及推求審問之道，學者於實習時，將各原質逐一依法試驗，以所得結果與卷末之表相考證，自能了然。

第三章

金屬原質(陽游子)之分組

理論化學中原質分類法,並不適合於分析化學之用.分析術中所取之法,乃依據各原質或原子團對於某種試藥之反應,分別爲若干組,純屬分析方法上之權宜辦法.反應性質之可以利用爲分組基礎者頗多.故各種教科書所採用之法,往往不一.但近來漸趨一致,大綱雖同,細節上仍微有出入也.

一切物質尋常分爲金屬根 Metallic Radicals 與酸基 Acid Radicals 二類.近時則多有名之謂陽游子 Cation 與陰游子 Anion 者.此乃名詞上之不同.祇要根本的化學見解不誤,名詞之參錯,關係至微也.定性分析所研究者,不限於原質之單體,或簡單之游子.凡原子團在溶液中態度彷彿是一單簡物體者,即可利用此性質以鑑別之.譬如分析氫化鈉 NaCl , 則所求者爲鈉與氫之反應.若分析硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 我人無需分別研求氫氮硫四種原質之反應.祇須尋求 (NH_4) 銨根與 (SO_4) 硫酸基之反應性質可矣.於此可見定性分析中之分組法,是專對各種游子而設也.

以硫化物之性質,爲金屬根分組之根據,則可分爲二大部:

甲部 其硫化物皆能溶於水,——更依其碳酸鹽與磷酸鹽之性質分爲二組:

一組 所有化合物大都能溶於水,無普通試藥可使,此

此組之原質皆成不溶解之物體而沉澱。——鉀(K), 鈉(Na), 銦(NH₄), 鋰(Li), 銣(Rb), 鐳(Cs)。

二組 其碳酸鹽不溶於水, 碳酸銦能使此組游子全體沉澱。——鈣(Ca), 鎊(Sr), 鋇(Ba), 鎂(Mg)。

乙部 其硫化物皆不溶於水, 更依其對於弱酸與硫化銦之性質分爲三組。

三組 其硫化物皆能溶於酸液, 故在酸性液中硫化氫不能使之沉澱, 硫化銦能使此組游子全體沉澱, 惟沉澱之物, 自鐵以下者爲硫化物, 其他則爲氫氧化物。——鋁(Al), 鉻(Cr), 錒(Be)或Glucinum, 鈾(Yt), 鋯(Zr), 釷(Th), 鈾(Ce), 釷(La), 鈳(Nd), 鐳(Pr), 鐳(Er), 鈦(Ti), 鈮(Nb)或Columbium, 鐵(Fe), 錳(Mn), 鋅(Zn), 鎳(Ni), 鈷(Co), 鈾(U), 錒(In), 錒(Tl), 鎳(Ga)。

四組 其硫化物皆不溶於稀酸液或硫化銦, 硫化氫能使此組游子於酸性溶液中全體沉澱。——銀(Ag), 汞(Hg), 鉛(Pb), 鉍(Bi), 銅(Cu), 鎘(Cd), 鈀(Pd), 鈳(Ru), 鎳(Rh), 鏷(Os)。

五組 其硫化物皆不溶於稀酸液, 而能溶於硫化銦液。——金(Au), 砒(As), 錫(Sn), 銻(Sb), 鉑(Pt), 銥(Ir), 鈳(V), 鎢(W), 鉬(Mo), 硒(Se), 碲(Te)。

分組法之大綱, 於此可見一斑, 惟本書所論列者, 範圍較小, 並爲實際上方便起見, 採用下列之分組法:

第一組(或稱銀組): 銀, 汞(低)鉛。鹽酸或氫化物溶液能使之沉澱。

第二組A(或稱銅組):鉛,汞(高),銅,銻,鎘。硫化氫能於酸性液中沉澱之,其硫化物不溶於硫化銻或硫化鈉。

第二組B(或稱砒組):砒,銻,錫。硫化氫能於酸性液中沉澱之,其硫化物能溶於硫化銻或硫化鈉。

第三組(或稱鐵組):鐵,鉻,鋁。氫氟化銻能使其在含有氫化銻之溶液中發生氫氟化物沉澱。

第四組(或稱鋅組):鋅,錳,鎳,鈷。硫化銻能於鹼性溶液中使生硫化物沉澱。

第五組(或稱鈣組):鈣,鎰,鋇。碳酸銻能使其在含有氫化銻之溶液中發生碳酸化物沉澱。

第六組(或稱鎂組)鎂,鉀,鈉,銻。對於此組無普通試藥可使沉澱,惟鎂可用磷酸鈉與氫氟化銻沉澱之。

關於上述之分組法,有應略加說明者,即第三第四兩組之合併是也,若先加氫氟化銻與氫化銻後,將硫化氫導入溶液,則鐵鋅二組之游子盡行沉澱,惟鋁鉻二質之沉澱為氫氟化物,分合二法,皆可採用,視溶液之性質何如耳。

第四章

金屬原質(陽游子)之反應

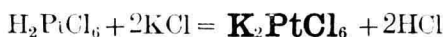
第六組 鉀,鈉,銦,鎂.

鉀 (Potassium) $K=39.10$

性質提要 比重 = 0.87.融點 = $62.5^{\circ}C$.色紫白.質柔軟.在空氣中極易氧化而失光澤.化性甚強.與水化合成氫氧化鉀.而發生氫氣.凡鉀或鉀鹽遇火則揮發.使火燄呈紫色.氯化物有 K_2O 及 K_2O_4 二種.鉀鹽皆能溶於水.

鉀化合物溶液之反應

1. 氫鉑酸, H_2PtCl_6 . 加於濃溶液中,則生極細之黃色結晶沉澱,即氫鉑酸鉀, Potassium Chloro-platinate.



如溶液不甚濃,初加試藥時,不生沉澱.用玻璃棒摩擦試管之邊,沉澱可較速.

將此沉澱在火上灼之,則分解為氫鉑及氫化鉀.



若加水而濾去鉑質,則濾液中加氫鉑酸,仍能生黃色結晶沉澱,(與銦不同之處).

2. 酒石酸 加於不甚稀之中性溶液,生白色結晶沉

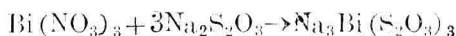
澱,即酒石酸氫鉀 Potassium Acid Tartrate,



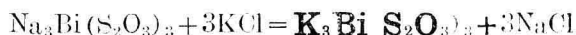
此沉澱能溶於強酸,不易溶於醋酸及水如加醋酸鈉以中和所生之酸,則沉澱可較速.但過量之醋酸,能使沉澱溶解,故加時宜斟酌.酒石酸氫鈉 Sodium Bitartrate 亦能使鉀沉澱.

加醋酸鈉可以抑制溶液中諸強酸(指硫酸,鹽酸,硝酸三種)之影響.此種方法,分析化學中常採用之.其原理則因醋酸鈉在溶液中游子化而生 Na^+ 游子與 $\text{CH}_3\cdot\text{COO}^-$ 游子.強酸所生之 H^+ 游子被 CH_3COO^- 所引去以成不甚游子化之醋酸分子($\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$). 醋酸根 ($\text{CH}_3\cdot\text{COO}^-$) 加多,則 (H^+) 必減少,以保持溶液中原有之化學平衡.

3. 硫磺酸鈉鉍 試藥之配法:用硝酸鉍之半法液 (Half Normal Solution) 一滴,硫磺酸鈉之半法液兩三滴,與 10-15 c.c. (Cubic Centimeter) 無水二烷醇 Ethyl Alcohol 混和即成所須之試藥,若溶液混濁,可加水少許,水須逐滴加入,至溶液清朗為止.此試藥之成分如下:



加鉀鹽於此新配合之試藥中,則生黃色沉澱.

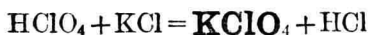


鈉對此試藥亦生同樣化合物,但能溶於二烷醇,故不沉澱.

氫化銦能阻止此反應,故溶液中不宜有此鹽.

4. 過氫酸 加入,生白色結晶沉澱,即過氫酸鉀 Potas-

sium Perchlorate.



此沉澱略能溶於水,不易溶解於二烷醇,故在二烷醇溶液中,此反應更為靈驗。

5. 高鈷亞氰酸鈉 Sodium Cobaltinitrite 加於中性或微呈酸性之溶液,生黃色沉澱。



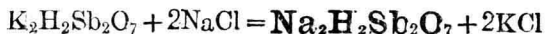
銦鹽與此試藥能生同樣沉澱,故溶液中不宜有此鹽。去銦鹽之法如下:將溶液蒸乾,再灼之,至無白烟發生為止。加稀酸少許以溶解殘留之物。若不清潔,則濾過。

鈉 (Sodium) Na=23.00

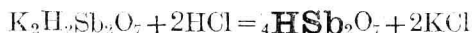
性質提要 比重=.97,融點=95.6°C. 性質與鉀殊相似。凡鈉或鈉鹽遇火則揮發,使火燄呈黃色。氯化物有 Na_2O 及 Na_2O_2 二種。在分析化學中,需用氫氯化鉀,硫化鉀之處,皆可以鈉之同樣化合物替代之。

鈉化合物溶液之反應

1. 焦銻酸鉀 Potassium Pyroantimonate 加入中性或微呈鹽基性之溶液中,生白色結晶沉澱。如用玻璃棒摩擦試管之邊,沉澱可較速。



此試驗不可在酸性溶液中執行,因能生焦銻酸之沉澱也。



溶液中除鹼金屬外,不可有他種金屬,因能發生沉澱故也。

2. 酒石酸及氫鉑酸 均不能使鈉沉澱,因此兩種酸之鈉鹽均能溶於水及二烷醇也(與鉀不同之處)。

3. 鹽酸與二烷醇 能使鈉成氫化鈉而沉澱。如加乾氫化氫氣體於含有二烷醇之鈉鹽溶液,則鈉更易沉澱。此試驗行之於鈉鹽飽和溶液始有效。

銨 (Ammonium) $NH_4 = 18.04$

性質提要 銨非原質。然此原子團與鈉、鉀諸金屬有相同之化學性質及類似之化合物,故亦常稱之為鹼金屬原質。凡銨鹽皆能溶於水,受熱則分解。

銨化合物溶液之反應

1. 強鹽基 $NaOH$, KOH , 或 $Ca(OH)_2$ 加入銨鹽再加水少許,熱之則生氫氣 Ammonia, 有刺鼻之臭味,如用玻璃棒沾十二法液 (12N.) 之鹽酸一滴與氫氣接觸,則生白烟。氫能使紅石蕊紙 Red Litmus Paper 變藍,硝酸低汞紙變黑。此反應對於幾種含銨之複性游子,並不發生氫氣。

2. 氫鉑酸 加入,生黃色結晶沉澱。

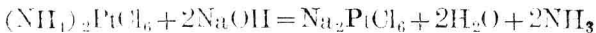


此銨鹽與鉀鹽不同之處如下:

(a) 灼熱後,祇有鉑殘留,餘皆揮發,



(b) 加強鹽基則生氫,



3. 酒石酸 加入,生白色沉澱與鉀鹽所生者極相似。

如加少量醋酸鈉,再用玻璃棒摩擦試管之邊,則沉澱可較速。



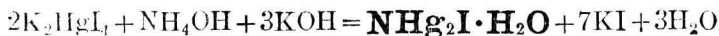
此沉澱與鉀鹽所生者相似,亦能溶於強鹽基(如NaOH等)及強酸,其不同之點如下:

(a) 灼熱後,祇餘炭質,餘皆揮發;加鹽酸於此殘留之物,不發氣泡。

(b) 加氫氟化鈉於此沉澱,則生氫。

4. 高鉍亞氧酸鈉 加入,生黃色沉澱,與鉀所生者極相似,故用此試藥以試鉀鹽必先去溶液中之銨鹽。

如欲試驗極微量之氫或銨鹽,則此法頗不足恃,非用南史雷氏試藥 Nessler's Reagent 不可,加此試藥於銨鹽溶液,則生棕色沉澱,其反應如下:



如水中所含銨鹽極少,對於此試藥僅生黃色。

鎂 (Magnesium) Mg = 24.32

性質提要 比重 = 1.75 融點 = 632.6 C. 銀白色。能與水起作用，惟極緩。在空氣中燃燒，則發眩目之白光。易溶於稀強酸。不溶於強鹼基。能溶於銦鹽而生氫。鎂鹽大都皆無色。氯化物有 MgO 一種。

鎂化合物溶液之反應

1. 氫氯化鈉 加入，生白色膠狀沉澱，即氫氯化鎂，Magnesium Hydroxide。溶液中如有銦鹽，則鎂不生沉澱，或不完全沉澱。氫氯化鉍亦能使鎂沉澱。



2. 氫氯化銦 加入於鎂鹽液，所生之白色沉澱與前者同，不容於過量之試藥。但鎂並不能完全沉澱，因反應中發生銦鹽故也。如溶液中有多量之酸，則加試藥後所成之銦鹽可以使鎂不沉澱。

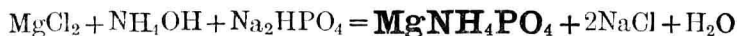
銦鹽之所以能阻止鎂沉澱者，因氫氯化銦游子化力薄弱，其溶液中原有(OH)游子不多，而氫化銦之游子化程度頗高，所以加入氫化銦，則溶液中之(NH₄)游子頓增。(NH₄)游子多，則(OH)游子必減少，因其彼此結合以成(NH₄OH)分子故也，溶液中(OH)游子既少，則不足以使氫氯化鎂沉澱，即已經沉澱者，亦以(OH)游子過少，勢必分出(OH)游子以維持平衡。氫化銦所以能溶解鎂等沉澱者，即此故也。

3. 碳酸銦 加於不含他種銦鹽之溶液，經攪置或煮沸後，則生白色之鹽基性沉澱。



如加過量之試藥與等量之無水二烷醇於冷的濃鎂鹽溶液,則可使鎂完全變為 $\text{MgCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 而沉澱。此沉澱在水中之溶度與溫度成比例。故加試藥於不含二烷醇而含他種銦鹽之熱溶液,則不能生沉澱。(與鋇,鎂,鈣不同之處)。

4. 磷酸鈉 此為鎂之特殊試藥。加於含有氫化銦及氫氟化銦之鎂鹽溶液,則生微細的白色晶形沉澱,即磷酸銦鎂, Magnesium Ammonium Phosphat.



如溶液甚稀,則非經長時間之擱置,或用玻璃棒摩擦試管之邊,不生沉澱。

第五組 鈣,鎳,鋇.

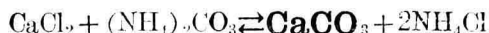
鈣 (Calcium) Ca=40.07

性質提要 比重 = 1.58, 融點 = 810°C . 色白似銀. 能溶於稀酸. 在空氣中燃燒, 發眩目之光. 鈣鹽大都無色. 氟化物有 CaO 一種.

鈣化合物溶液之反應

1. 氫氟化銻或氫氟化鈉 加入, 不生沉澱. 如在空氣中擱置, 則因吸收碳酸氣而生碳酸鈣沉澱, 即呈混濁現象.

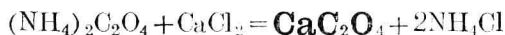
2. 碳酸銻 加入, 生白色沉澱, 即碳酸鈣 Calcium Carbonate. 此沉澱初生時成絮狀, 旋即變為晶形, 如沸之, 則變化尤速.



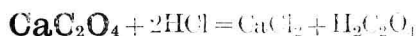
此為可逆反應. 若將已沉澱之溶液沸之過久, 則沉澱可復溶解, 因銻與碳酸皆能因受熱而脫離反應範圍故也.

銻鹽對於碳酸鈣有溶化之作用, 故溶液中若含銻鹽過多, 則鈣不能完全沉澱, 若先以二烷醇加入冷而濃的鈣溶液, 則鈣可以完全沉澱.

3. 草酸銻 加入於中性或鹼性溶液, 生白色沉澱, 即草酸鈣 Calcium Oxalate. 若在冷液中沉澱, 則成極細之晶體, 不易濾過, 在熱液中, 則成粗粒之晶體.

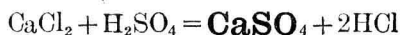


草酸鈣不溶於水及醋酸,易溶於強酸,(如鹽酸硝酸之類)。

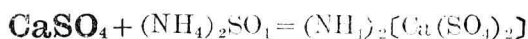


4. 硫酸 加入於濃溶液中,生白色沉澱,即硫酸鈣

Calcium Sulphate.



硫酸鈣能溶於濃硫酸銹液,成複性陰游子。



5. 鉻酸鉀 加於稀溶液中,不生沉澱,(與銀,鎢不同之處)。

6. 無水二烷醇 無水二烷醇,或等量之無水二烷醇與二烷醚 Ethyl Ether 之混合液,能使硝酸鈣及鹽酸鈣溶解,大概凡有潮解性之鹽,均能溶於二烷醇。

7. 水 能分解炭化鈣,磷化鈣,及氮化鈣。

(a) 炭化鈣, Calcium Carbide.



C_2H_2 即二炭炔 Acetylene 爲有異臭之氣體。

(b) 磷化鈣, Calcium phosphide,



PH_3 即磷化氫 Phosphine,爲有葱蒜臭之氣體。

(c) 氮化鈣, Calcium Nitride



鎊 (Strontium) Sr = 87.63

性質提要 比重 = 2.5 融點在鈣與鋇之間。氯化物有 SrO 一種。其他性質與鈣頗相似。

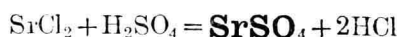
鎊化合物溶液之反應

1. 氫氯化鎊 與鈣同

2. 碳酸鎊 與鈣同

3. 草酸鎊 與鈣同，但草酸鎊略能溶解於醋酸。

4. 稀硫酸 加入，生白色沉澱即硫酸鎊 Strontium Sulphate.



5. 硫酸鈣 加入於中性或微呈酸性之溶液，稍經攪置，生白色沉澱，即硫酸鎊。



6. 鉻酸鉀 加入於稀溶液中，不生沉澱，（與鋇不同之處）。加入於濃溶液中，則生淺黃色沉澱，即鉻酸鎊 Strontium Chromate，能溶於醋酸。



7. 無水二烷醇 硝酸鎊不溶於二烷醇。

鋇 (Barium) Ba = 137.37

性質提要 比重 = 4.0，融點 = 850° C。氯化物有 BaO 一種

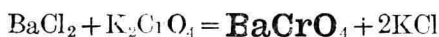
其他性質與鈣,鎡相似.

鋇化合物溶液之反應

1. 氫氟化鋇及碳酸鋇 與鈣,鎡同.

2. 草酸鋇 與鈣,鎡同.但草酸鋇稍能溶於水,極易溶於熱的稀醋酸.

3. 鉻酸鉀 加入中性溶液生黃色沉澱.即鉻酸鋇, Barium Chromate, 不溶於醋酸, (與鈣,鎡不同之處).



4. 稀硫酸 雖加入於極稀之溶液,亦能生白色沉澱,即硫酸鋇, Barium Sulphate, 不溶於稀酸,但能溶於熱濃硫酸,若以濃碳酸鈉液與硫酸鋇共煮沸之,則一部分之硫酸鋇,可變為碳酸鋇.

5. 無水二烷醇 硝酸鋇與氫化鋇均不能溶於無水二烷醇.

第四組 錳,鎳,鈷,鋅.

錳 (Manganese) $Mn = 54.93$

性質提要 比重 = 8.0, 融點 = 1225° C. 色灰白在溼空氣中易受氟化, 易溶於酸, 雖醋酸亦能使之起作用. 有高低二系化合物, 高系化合物極不安定, 氟化物有 MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 等.

低錳化合物溶液之反應

1. 氫氟化銻 加於不含銻鹽之中性溶液, 生白色沉澱, 即氫氟化低錳, Manganous Hydroxide.

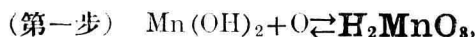


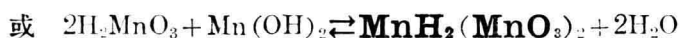
如溶液中有多量之氟化銻, 則加試藥不生沉澱. 在此種溶液中, 除有微量之錳為氫氟化物外, 其餘大部分之錳仍為氟化錳. 此溶解之氫氟化錳, 若在空氣中擱置, 能漸變為棕色絮狀沉澱, 即亞錳酸 Manganous acid H_2MnO_4 . 溶度積數較氫氟化低錳為小.

2. 氫氟化鈉 加入, 生同樣之沉澱.



氫氟化低錳若與空氣接觸, 則變為棕色沉澱, Mn , MnO_3 或 $MnH_2(MnO_3)_2$. 若加氟化劑於溶液, 則變化更速, 其反應性質大概如此:



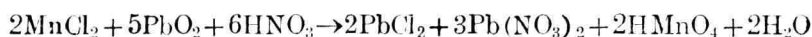


3. 硫化銹 加入,生肉色或杏黃色沉澱,即含水硫化低錳 Hydrated Manganous Sulphide, 易溶於稀酸液。



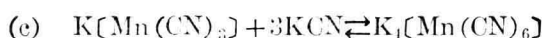
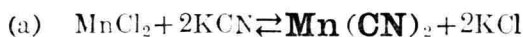
若加過量之硫化銹而沸之,則變為含水較少之綠色硫化錳, $3MnS + H_2O$. 硫化錳之溶度積數頗大,故欲使錳完全沉澱,非加過量之試藥不可。

1. 過氟化鉛與濃硝酸 加此兩種試藥於含有微量錳化物之溶液而沸之,然後用水沖稀,使渣滓沉下,則上層之液體,即呈鮮明之紫紅色,因有過錳酸 Permanganic acid 生成也。



溶液中如有氟化物或鹽酸,則此反應不生效果。

5. 腈化鉀 加入,則生棕色沉澱,即腈化低錳 Manganous cyanide, 能溶於過量之試藥而成棕色之溶液,如將此溶液加熱或擱置,則生蓬鬆的綠色沉澱即 $K[Mn(CN)_3]$ 能溶於濃腈化鉀溶液。

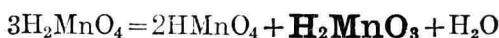


6. 氟酸鉀 若加過量之固體氟酸鉀於含有濃硝酸之低錳鹽溶液而沸之,則錳均變為二氟化錳而沉澱。



錳酸及過錳酸

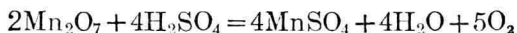
錳酸鹽呈綠色，為不安定之化合物，游離錳酸，迄今未有能得之者。錳酸鹽溶於水後，各分子彼此自相起氯化與還原作用，綠色液即變紫紅色，其反應如此：



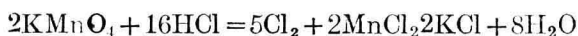
過錳酸雖較錳酸為安定，然亦祇能存於溶液中。過錳酸鹽均能溶於水，呈紫色，為極強之氯化劑。

過錳酸鹽溶液之反應

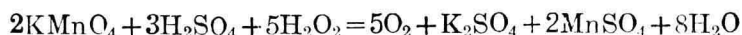
1. 固體過錳酸鹽 溶於濃硫酸後，呈深綠色，微熱之，則生紫氣，為七氯化錳 Mn_2O_7 。同時因七氯化錳分解，發生氯與臭氯。七氯化錳若驟熱之，極易炸爆，故試驗時須謹慎。



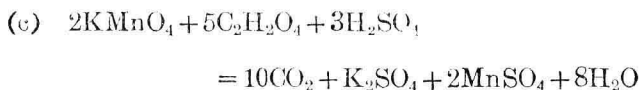
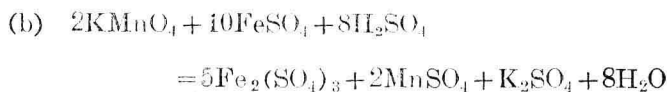
2. 二錳酸鹽之溶液，若與濃鹽酸共熱之，則生氯氣。



3. 二氯化氫 加入於含有硫酸之過錳酸鹽溶液則生氯氣。



4. 凡還原劑如硫化氫，硫酸低鐵，草酸等均能使過錳酸鹽失其顏色。如在中性或鹽基性之溶液中，則同時有棕色之含水二氯化錳 Hydrated Manganese dioxide 沉澱。



鎳 (Nickel) Ni=58.68

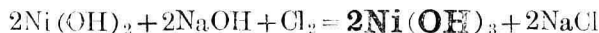
性質提要 比重 = 8.9, 融點 = 1472° C. 色似銀, 有光澤, 質極硬, 有磁性, 展性甚大, 不能為融化之鹼所侵蝕, 故常製為鎳鍋以炸鹼, 不易溶於鹽酸及硫酸, 極易溶於硝酸, 鎳鹽溶液大都皆呈綠色, 氮化物有綠色之 NiO 與黑色之 Ni₂O₃ 二種.

鎳化合物溶液之反應

1. 氫氮化鈉 加入, 生綠色沉澱, 即氫氮化低鎳 Nickelous hydroxide, 不溶於過量之試藥, 極易溶於酸.



於此鹼性溶液中, 若加氫水或溴水, 則氫氮化低鎳受氮化而為黑色之氫氮化高鎳.



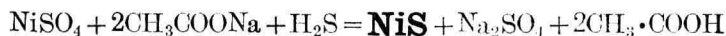
2. 氫氮化銨 加入於不含銨鹽之中性溶液, 生綠色之鹽基性鎳鹽 Basic Salt 能溶於過量之試藥而呈藍色.



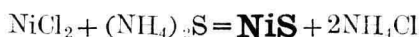


如溶液中有多量之銹鹽，則加試藥不生沉澱但加氫氟化鈉，則鎳即沉澱，(與鈷不同之處)。

3. 硫化氫 加於含有醋酸鈉與微量醋酸之溶液，生黑色沉澱，即硫化鎳 Nickel sulphide. 如溶液中含有強酸或多量之醋酸則不生沉澱。

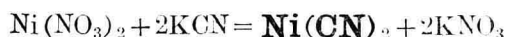


4. 硫化銹 加入中性溶液，則生同樣之沉澱。

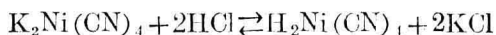


硫化鎳極易變為膠體溶液 Colloidal Solution 而呈深棕色。如溶液中有氫氟化銹或過量之硫化銹，則此種現象發生尤易。若加醋酸於此棕色溶液使微呈酸性而沸之，則膠體物能凝結，可以濾過加銹鹽亦能使此膠體物凝結。

5. 腈化鉀 加入，生淺綠色沉澱，即腈化低鎳 Nickelous Cyanide, 能溶於過量之試藥而成低鎳腈化鉀 Potassium nickelocyanide.



如加酸，則腈化鎳復沉澱，因 $\text{H}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 為不安定之弱酸也。



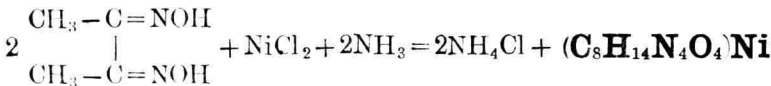
次氫酸鉀或溴水，亦能使之分解如下式：



6. 鹼性硫化氫液 硫化氫溶於含有酒石酸鹽之鹼性液能與鎳液,成清亮之棕色溶液,此為極靈之試鎳法. 0.2 mgm.之鎳在 20 c.c. 之溶液中,用此法亦能試出,鎳在溶液中起何種變化,尚不明瞭加酒石酸鹽之目的,是在阻止氫氯化鎳沉澱,因其能與鎳成複性游子也.

7. 亞硝酸鉀 加於稀鎳鹽溶液則不生沉澱, (與鉻不同之處). 加於極濃之溶液,則生棕紅色沉澱 $Ni(NO)_2 \cdot 4KNO_2$. 如溶液中含有鹼土金屬鹽,則生黃色晶形沉澱即 $Ni(NO)_2 \cdot Ba(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2$,不溶於冷水,能溶於沸水而呈綠色.

8. Dimethylglyoxime 試藥之配製:溶化 1 mgm. 之固體 Dimethylglyoxime 於 100 c.c. 之純二烷醇 Absolute alcohol 中即成加少量之試藥於鎳鹽溶液,再加氫氯化銻使微呈鹽基性,沸之,則生紅色結晶沉澱.



如鎳量極微,則先成黃色溶液,冷之,然後生紅色針狀晶體.如溶液中鎳鉻皆有,而鉻之數量並不大於鎳量十倍,則此反應亦靈驗.鉻量太大,則須改變方法.

鉻 (Cobalt) Co = 58.97

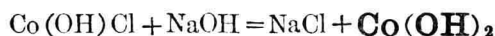
性質提要 比重 = 8.5, 融點 = 1490° C. 色灰白似鋼。質堅似鎳有磁性, 有展性及延性。能溶於稀酸。硝酸為其最適宜之溶媒。鈷鹽之結晶體及其溶液均呈粉紅色。除硫酸鈷有紅色外, 無水鈷鹽非黃即綠。若溶液中有鹽酸則呈藍色。氯化物有 CoO , Co_2O_3 及 Co_3O_4 三種。

鈷化合物溶液之反應

1. 氫氯化鈉 加入冷溶液中, 則生藍色之鹽基性鹽。

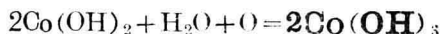


此沉澱受熱, 則分解而為粉紅色之氫氯化低鈷液 Cobaltous hydroxide.



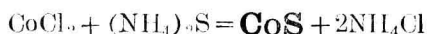
如加稍濃之試藥於鈷溶液, 則氫氯化低鈷在冷液中亦能沉澱, (或須稍經擱置)。此反應之遲速, 全視氫氯化鈉溶液之濃淡而異。

氫氯化低鈷與空氣接觸, 則漸變為棕紅色之氫氯化高鈷, Cobaltic hydroxide, (與鐵錳相同, 與鎳不同之處)。若以氯化劑加入則變化尤速。



2. 氫氯化銦 加於不含銦鹽之溶液, 則生藍色鹽基性鹽之沉澱。能溶於含有多量氫化銦之溶液, 故加試藥於此種溶液, 則不生沉澱, 惟成灰黃色之液體, 與空氣接觸, 則漸變棕紅色。

3. 硫化銻 加入,生黑色沉澱,即硫化銻Cobalt sulphide,



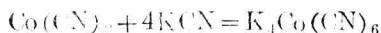
此沉澱不溶於硫化銻,醋酸及極稀之鹽酸,能溶於濃硝酸及王水,而分出硫.



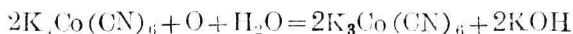
4. 脩化鉀 加入於中性溶液,生棕紅色沉澱,即脩化銻, Cobalt cyanide,



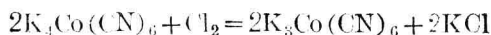
在冷液中,此沉澱能溶於過量之試藥,生低銻脩化鉀 Potassium cobalto-cyanide,而使溶液呈棕色.



加熱,則生高銻脩化鉀,使溶液變為顯明之黃色而呈鹽基性.

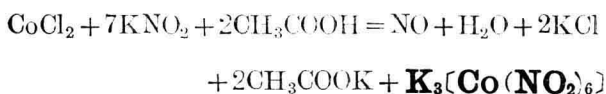


如加氫,溴,或次氫酸鹽,則反應之進行尤速.



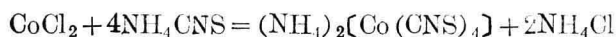
高銻脩化鉀性甚安定,鹽酸不能使之分解而生脩化銻之沉澱. 氫氯化鈉與溴之合劑或次溴酸鈉不能使之分解而生氫氯化銻沉澱,此皆與銻鹽不同之點,常利用之以分離銻與銻.

5. 亞氫酸鉀 加於濃銻鹽溶液,再加醋酸,則立生黃色結晶沉澱,即高銻亞氫酸鉀, Potassium cobalti-nitrite, 如溶液過稀,則須經擱置,方生沉澱.若用玻璃棒摩擦試管之邊,則沉澱可較速.



此反應常利用之以分離鈷與鎳。

6. 硫脲酸銨 加濃硫脲酸銨於低鈷液，則生低鈷硫脲酸銨 Ammonium cobalto thiocyanate，使溶液呈美麗之藍色。



如加水，則藍色消滅，而生低鈷鹽，呈粉紅色。若加等容量之五烷醇 Amyl alcohol 而震盪之，則上層之醇液即呈藍色，此反應極靈驗，雖溶液中僅含鈷一毫的五十分之一（ $\frac{1}{50}$ mgm. 亦能試出。鎳鹽不生此反應，鐵鹽與硫脲酸銨能成紅色之 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ，而與上述之藍色混淆，故溶液中若含有鐵鹽，則須先加 2 或 3 c.c. 濃醋酸銨液，及兩三滴 50% 酒石酸液，以阻止 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 之生成，然後再加試藥以試鈷。

7. a-Nitroso-b-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ 加入則生蓬鬆的紫紅色沉澱，即 Cobalti-nitroso-b-lapthol, $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$ ，不溶於冷的稀硝酸或鹽酸。此為鈷之靈感試藥。如溶液中有鎳而數量甚微，則並不生影響。

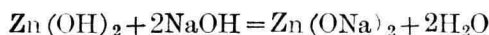
鋅 (Zinc) Zn = 65.37

性質提要 比重 = 6.9, 融點 = 916°C . 藍白色，在 $110^\circ - 150^\circ$ 之間有展性及延性。在低溫度或在 200°C . 左右則變脆，可研為

粉。極易受酸之作用，雖醋酸亦能使之溶化。氯化物有 ZnO 一種。熱時現黃色，冷則變白。

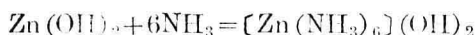
鋅化合物溶液之反應

1. 氫氧化鈉 加入，則生白色膠狀沉澱，即氫氧化鋅 Zinc hydroxide，能溶於過量之試藥，成鋅酸鹽 Zincates。

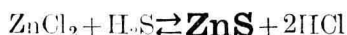


如將鋅酸鹽溶液沸之，則因水解故，氫氧化鋅復能沉澱。若溶液中含有過量之(OH)游子，雖沸之，亦不能生沉澱。

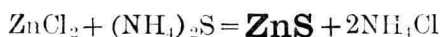
2. 氫氧化銻 加於不含銻鹽之中性溶液，則生同樣之氫氧化鋅沉澱，能溶於過量之試藥。



3. 硫化氫 加入中性溶液，則生白色沉澱，即硫化鋅 Zinc sulphide，在微帶酸性之溶液中，雖有沉澱而不完全。此沉澱物不溶於醋酸與醋酸鈉液。



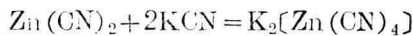
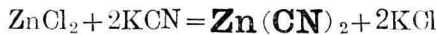
4. 硫化銻 加入於中性或鹼性溶液則生同樣沉澱。



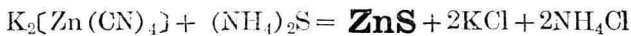
硫化鋅易成膠體物，瀘過時常能滲過濾紙。凡硫化金屬及其他無晶形物質(Amorphous bodies)如氫氧化鋁，錳酸，鈦酸等，均能生此現象。但加濃鹽液或煮沸之，可使之凝結而沉澱。故欲使硫化

鋅容易濾過，則須加試藥於沸熱之溶液，並含有醋酸與多量之銻鹽。沉澱則可用含有硫化銻少許之氫化銻溶液洗濯分之。

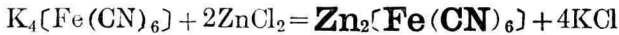
5. 精化鉀 加入，則生白色沉澱，即精化鋅 Zinc Cyanide，能溶於過量之試藥。



加酸或硫化鹼 Alkali sulphide，則 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 即分解。



6. 低鐵精化鉀 加入，則生白色沉澱，即低鐵精化鋅 Zinc ferrocyanide，不溶於醋酸。



如加過量之試藥，則低鐵精化鋅即變為溶度較小之低鐵精化鋅鉀 Zinc potassium ferrocyanide。



第三組 鋁,鉻,鐵.

鋁 (Aluminium) Al=27.1

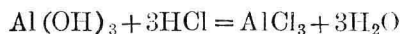
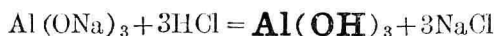
性質提要 比重 = 2.56—2.67, 融點 = 658.7° C. 色白似銀. 不易受空氣之作用而失光澤. 有延性及展性. 質堅硬, 僅亞於鋼. 硝酸及稀硫酸與之微有作用. 能溶於濃硫酸. 鹽酸爲其最佳之溶媒. 又能溶於強鹼基而成鋁酸鹽. 氟化物僅有雙性的 Al_2O_3 一種.

鋁化合物溶液之反應

1. 氫氟化鈉 加入, 生白色膠狀沉澱, 即氫氟化鋁, Aluminium hydroxide, 能溶於過量之試藥, 而成鋁酸鈉.



加稀酸少許於上述之鋁酸鈉溶液, 則氫氟化鋁復沉澱. 如加酸多, 使溶液呈酸性, 則沉澱復溶.



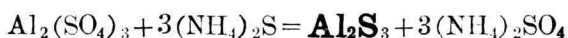
加過量之氟化銦於鋁酸鈉溶液而熱之, 亦能使氫氟化鋁復沉澱.

2. 氫氟化銦 加入, 生白色膠狀沉澱, 即氫氟化鋁, 稍能溶於水及過量之試藥, 但不溶於含有銦鹽之溶液.



新沉澱之氫氟化鋁極易溶於稀酸液，但經過長時間之煮沸或攪置後，則不易溶解。

3. 硫化鋁 加入，生硫化鋁之沉澱，因水解作用，旋變為氫氟化鋁。



4. 磷酸鈉 加入，生白色膠狀沉澱，即磷酸鋁 Aluminium Phosphate.



磷酸鋁能溶於鹽酸，硝酸及硫酸，不溶於醋酸。（與鈣，鎢，鋇，鎂不同之處）。極易溶於氫氟化鈉或鉀。



5. 醋酸鈉 加入於冷的中性溶液，不生沉澱，但沸之，則生絮狀之鹽基性醋酸鋁沉澱，Aluminium basic acetate.



若使此熱液冷卻，則鹽基性醋酸鋁之沉澱復溶解，此為可逆反應。欲使此反應之趨向自左而右，則非加高溫度與增多水量不可。

6. 磺硫酸鈉 加入於中性溶液而沸之，能使溶液中所有之鋁均變為氫氟化鋁而沉澱。



鉻 (Chromium) Cr = 52.0

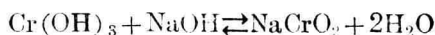
性質提要 比重 = 6.81, 融點 = 1510° C. 色白, 質堅, 易溶於硫酸及鹽酸, 不溶於硝酸, 有高低二系之化合物, 但低系化合物極不安定, 易變為高系化合物, 高系鉻鹽皆有色, 或綠或紫, 視濃度與溫度而異, 鉻酸與重鉻酸化合物則呈黃色與橘紅色, 氯化物有 CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 , CrO_4 , Cr_2O_6 , Cr_2O_{11} , Cr_2O_{13} 七種 CrO , 及 Cr_2O_3 有鹽基性, CrO_3 有酸性.

高鉻化合物溶液之反應.

1. 氫氯化鈉 加入, 生灰綠色膠狀沉澱, 即氫氯化鉻, Chromium hydroxide.



氫氯化鉻能溶於過量之試藥, 成綠色溶液.



此為可逆反應, 溫度升高, 水量增加, 則趨向自右而左, 氫氯化鉻復沉澱.

2. 氫氯化銦 加入, 生同樣沉澱, 稍能溶於過量之試藥, 成紫或粉紅色溶液.



如加氫氯化銦於含有銦鹽之紫色鉻鹽溶液, 則所生之氫氯化

鉻沉澱,更易溶解,因鉻與銻能結合而成複雜之陽游子也.若沸此溶液,以去其餘多之 NH_3 ,則溶液中所有之鉻,均能變為氫氟化鉻而沉澱.故欲使氫氟化鉻沉澱,當先沸其溶液,然後加氫氟化銻,且不可過多.

3. 硫化銻 加入,生同樣之氫氟化鉻沉澱,不溶於過量之試藥.



4. 氫水或溴水 先加氫氟化鈉或鉀於高系鉻鹽溶液,使呈強鹼性,然後加氫水或溴水而沸之,則高系鉻鹽因氟化作用即變為鉻酸鹽, Chromate, 溶液之顏色亦由綠而變黃.其所起之反應如下:



過養化鈉 Sodium peroxide 加入於高系鉻鹽溶液,加熱,亦能起同樣之氟化作用

5. 磷酸鈉 加入,生綠色沉澱,即磷酸鉻 Chromium phosphate.



磷酸鉻能溶於硫酸,硝酸及鹽酸.又能溶於冷醋酸,沸之,則復沉澱.

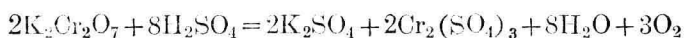
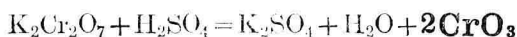
鉻酸鹽溶液之反應

鉻酸鉀之水溶液,含有無色之鉀游子,與黃色之 CrO_4 陰游

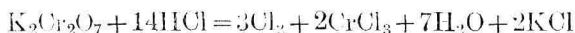
子:重鉻酸鉀之水溶液,含有無色之鉀游子,與橘紅色之 Cr_2O_7 陰游子,故視溶液之顏色,即可知其中所含者為鉻酸鹽或重鉻酸鹽,鉻酸與重鉻酸溶液之反應,大致相同.

1. 硫酸 加稀硫酸,則溶液由黃色變為橘色,不發氣泡.

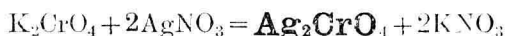
加濃硫酸於冷溶液,則生橘色,而分出針狀之紅色晶體 CrO_3 ,熱之,則鉻酸還原而為高系鉻鹽,溶液即呈綠色而發生氮氣.



若與濃鹽酸熱之,則生氯氣.

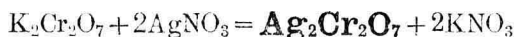


2. 硝酸銀 加於中性鉻酸鹽之溶液,則生紅磚色沉澱,即鉻酸銀, Silver chromate.



鉻酸銀能溶於氫氟化銣,硫酸,或硝酸.不溶於醋酸.

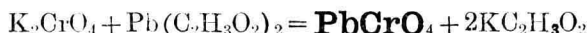
若加硝酸銀於稍濃之重鉻酸鉀溶液則生棕紅色沉澱,即重鉻酸銀, Silver dichromate. 沸之,則變為溶度較小之鉻酸銀沉澱.



如溶液中有醋酸鈉,則第二種反應,在冷液中亦能發生.

3. 醋酸鉛 加於鉻酸或重鉻酸溶液生黃色沉澱,即

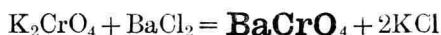
鉻酸鉛 Lead chromate 能溶於硝酸,不溶於醋酸。



如不用醋酸鉛而用硝酸鉛,則非加醋酸鈉,沉澱不能完全。鉻酸鉛能溶於多量之氫氟化鈉,成黃色液。

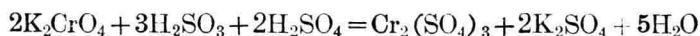
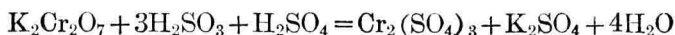
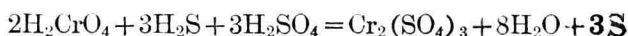


4. 氫化鉍 加入,生黃色沉澱,即鉻酸鉍 Barium chromate,能溶於硝酸,鹽酸,不溶於醋酸。



若加氫化鉍於重鉻酸溶液,則非加醋酸鈉,沉澱不能完全。

5. 硫化氫或亞硫酸 加於鉻酸或重鉻酸溶液,則鉻酸或重鉻酸,因還原作用,變為高系鉻鹽 Chromic salts,故溶液之顏色亦由黃(或紅)而變綠。

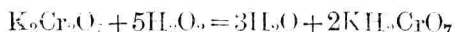


6. 二氯化氫 若以中性的二氯化氫加入冷而帶鹽基性的鉻酸鹽溶液,則呈紅色。



漸漸紅色消滅,且有氯氣發生,而溶液復現原來之黃色。

若二氯化氫加於中性的冷重鉻酸鉀溶液,則呈紫色但不久即消滅,氯氣發出,回復原來之顏色。



若於反應時加入二烷基醚而鼓盪之,二烷基醚依然無色。

若鉻酸鹽液中加稀硫酸與二氯化氫,則呈深藍色,因有一種過鉻酸 $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$ 生成故也,此色能溶於二烷基醚,但瞬息即逝,溶液則變為綠色,且有氧發生。

此為鉻酸之特殊反應,法以數滴稀硫酸加於 1 或 2 c.c. 之二氯化氫,與二烷基醚約 2 c.c. 之量共置於試驗管中而震盪之,然後加稀鉻酸鹽液而復震盪之,即得藍色。

鐵 (Iron) $\text{Fe} = 55.9$

性質提要 比重 = 7.98, 融點 = 1600°C . 純鐵色似銀,有延性及展性,質柔軟幾等於鋁,與空氣微有作用,有高低兩系化合物,極易溶於酸,溶於鹽酸或硫酸則成低系鐵化合物,溶於硝酸,則成高系鐵化合物,氯化物有 FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 及 FeO_3 四種

低鐵化合物溶液之反應

1. 氫氯化鈉 加入與空氣隔絕之溶液,生白色沉澱,即氫氯化低鐵 Ferrous hydroxide,與空氣接觸,即變為瘵氯化高鐵。

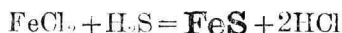


2. 氫氯化銨 加於中性溶液,生白色氫氯化低鐵,但不能完全沉澱。



此為可逆反應，如溶液中有氫化銦，則趨向即自右而左，故加氫
 氫化銦於含有多量銦鹽之溶液，若與空氣隔絕，則不生沉澱。若
 使之與空氣接觸，則立呈混濁現象，漸有沉澱發生，其色由綠而
 黑，最後變成棕紅色之氫氫化高鐵沉澱。

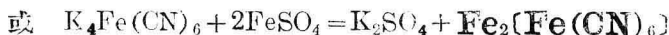
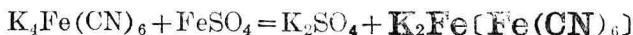
3. 硫化氫 加入酸性溶液，不生沉澱。加入稀的中性
 溶液，則生微量黑色沉澱，即硫化低鐵 Ferrous sulphide。若加入
 多量醋酸鈉，則沉澱之量可以增加，但仍不能完全。惟硫化銦能
 使鐵完全沉澱。



4. 精化鉀 加入，生黃棕色沉澱，即精化低鐵，Ferrous
 cyanide，能溶於過量之試藥，而成低鐵精化物 Ferro-cyanide。



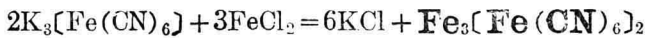
5. 低鐵精化鉀 加於絕不與空氣接觸之低鐵溶液，
 生白色沉澱，即低鐵精化低鐵鉀，Potassium Ferrous Ferro-cyanide，
 或低鐵精化低鐵 Ferrous Ferro-cyanide。



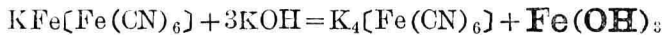
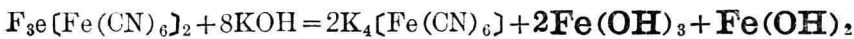
此種白色沉澱極易氫化，一與空氣接觸，則立變為普魯士藍，
 Prussian blue。



6. 高鐵腈化鉀 加入,生藍色沉澱,Turnbull's Blue,爲低鐵腈化高鐵, Ferrous Ferri-cyanide, 與低鐵腈化高鐵鉀, Potassium Ferric-ferrocyanide 之混合物。



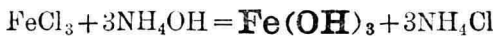
此深藍色之沉澱,不易溶於酸。然遇氫氟化鈉或鉀,則即分解,所有陽游子內之鐵均變爲氫氟化鐵而沉澱,陰游子內之鐵則不受影響。



7. 硫腈酸鉀 加入,不生變化。(與高鐵鹽不同之處)。

高鐵化合物溶液之反應

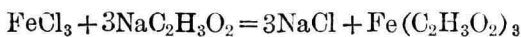
1. 氫氟化銦 加入,生棕紅色膠狀沉澱,即氫氟化高鐵, Ferric hydroxide.



氫氟化高鐵之溶度積數甚小,故溶液中雖含有銦鹽,鐵亦能完全沉澱。此沉澱能溶於稀酸。

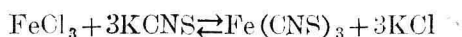
2. 氫氟化鈉 加入,生同樣之沉澱。

3. 醋酸鈉 加入於冷之中性溶液,呈深棕色,沸之,則鐵均變爲鹽基性醋酸鐵 Basic ferric acetate 而沉澱。



含有氫氧基(OH)之有機酸如酒石酸,枸橼酸等,均能阻止上列各反應之發現。

4. 硫脲酸鉀 加入,則成血色之溶液。

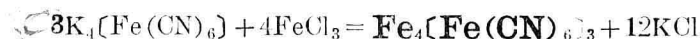


此爲可逆反應,故溶液中若有過量之高鐵鹽或過量之硫脲酸鉀,則能生極深之血色。

此反應極靈但有時亦不甚可靠,若溶液中有強氧化劑,如硝酸者或有多量之醋酸鈉則失其效用,有氫氧基之有機物,在中性溶液能阻止此反應,如有氫化高汞,則加入試藥,亦不顯血色,因有下列之反應故也。



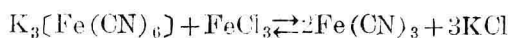
5. 低鐵菁化鉀 加入中性或酸性溶液,則生普魯士藍。



此沉澱能溶於草酸及過量之試藥,而成深藍色之溶液,又能溶於濃鹽酸,如溶液沖稀,則復沉澱,如加氫氧基化鈉,則此深藍色之沉澱分解,而生氫氧基化高鐵。



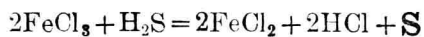
6. 高鐵菁化鉀 加入,不生沉澱但成棕色之溶液,(與低鐵鹽不同之處)。



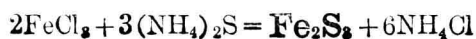
7. 磺硫酸鈉 加入,則溶液成紫紅色,但旋即消滅,此

紫紅色物質之構造,尚不明瞭。(或謂磺硫酸高鐵)。

8. 硫化氫 在酸性液中,能使高鐵還原為低鐵,同時發生硫之沉澱。



硫化銨加入高鐵溶液,則生硫化高鐵 Ferric sulphide 之沉澱。



第二組 A 汞(高),鉛,鉍,銅,鎘.

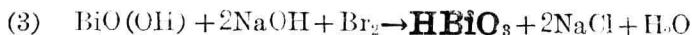
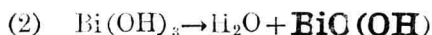
(汞與鉛化合物之反應,均見第一組)

鉍 (Bismuth) Bi=208.

性質提要 比重=9.8,融點=270° C. 色白帶微紅,有光澤.質脆.在尋常溫度中不與空氣起作用.能溶於熱硫酸及硝酸.不溶於鹽酸.氧化物有 Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 及 Bi_2O_5 三種.鉍酸皆無色.以水解作用故.不溶於多量之水.

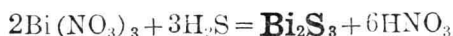
鉍化合物溶液之反應

1. **氫氟化鈉** 加入,生白色沉澱,即氫氟化鉍 Bismuth hydroxide, 不溶於過量之試藥.加熱沸之,則沉澱之色轉為淺黃.若再加溴水或二氯化氫,則白色沉澱變為棕色之鉍酸 Bismuthic acid.

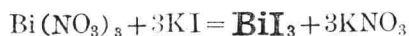


2. **氫氟化銨** 加入,所生之白色沉澱,並非氫氟化鉍,乃係一種鹽基性化合物.其化學成分無定,視當時溶液之濃度及溫度而異.

3. **硫化氫** 加入,則生深棕色沉澱.則硫化鉍 Bismuth sulphide 易溶於熱硝酸或熱鹽酸,不溶於硫化銨或硫化鈉.



4. 碘化鉍 加入,生黑色沉澱,即碘化鉍 Bismuth iodide.



碘化鉍能溶於過量之試藥,而成橙黃色之溶液.

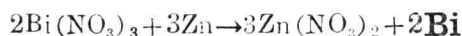


加水,則沉澱復出.若加過量之水,則變為黃色之鹽基性碘化鉍 Basic Bismuth iodide (BiOI).

5. 重鉻酸鉍 加入多量,則生黃色沉澱,即重鉻酸鉍 鉍基(Bismuthyl dichromate).能溶於強酸液,但不溶於氫氧化鈉, (與鉛不同之點).



6. 鋅 加入於鉍鹽溶液,能使鉍之單體沉澱.



7. 水 以氫化銻少許加入多量之水,再將略含酸量之鉍溶液傾入水中,則生白色沉澱,即氫化鉍 鉍基 (Bismuth Oxychloride).



不加氫化銻亦可. BiOCl 能溶於鹽酸,不溶於酒石酸.

銅 (Copper) $\text{Cu} = 63.57$

性質提要 比重 = 9.84, 融點 = 1080°C . 色赤.質柔軟.

有展性及延性。極韌而堅實。最易溶於硝酸。不溶於稀硫酸。能溶於熱濃硫酸。無氯化性之酸。非得他種氯化物之助。不能溶銅。銅亦有高低二系之化合物。氯化物有 Cu_2O 及 CuO 二種。

低銅化合物溶液之反應

低銅化合物頗不安定。易受氯化而成高銅化合物。低銅鹽皆無色。不溶於水。但溶於鹵質各酸 Halogen acids。成無色溶液。尋常所見之低銅鹽。僅氯化低銅一種。其溶液能吸收一氯化炭 CO 氣體。

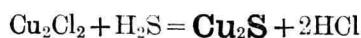
1. 氫氯化鈉 加入冷溶液中。生黃色沉澱。即氫氯化低銅。Cuprous hydroxide。在空氣中極易氯化而變為氫氯化高銅 Cupric hydroxide。



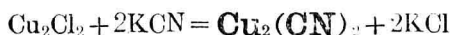
氫氯化低銅沉澱後。加熱。則失水而成紅色之氯化低銅 Cu_2O 。

2. 氫氯化銨 加入。不生沉澱。而成一可溶之物質。 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 。此溶液初無色。但因能吸收空中之氯氣。漸變為棕色。而終成綠色沉澱。 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

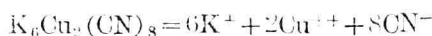
3. 硫化氫 加入。生黑色沉澱。即硫化低銅。Cuprous sulphide。能溶於熱稀硝酸。成藍色之硝酸高銅而析出硫。



4. 精化鉀 加入。生白色沉澱。即精化低銅。Cuprous cyanide。能溶於過量之試藥。



此 $\text{K}_6[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]$ 溶液中,幾無銅游子,故加氫氟化鈉或硫化氫均不生沉澱,分析銅與鎘時,即利用此性質,但此溶液中,若無過量之 KCN ,則一部分之 $\text{K}_6[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]$ 能起游子化作用。

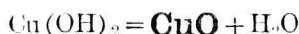


溶液愈稀,則游子化程度愈高,故欲阻止銅與硫化氫發生沉澱,非加過量之精化鉀於其溶液不可。

高銅化合物溶液之反應

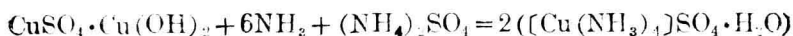
高銅鹽皆呈藍色或綠色,惟在無水狀態時(Anhydrous state),則呈白或黃色。

1. 氫氟化鈉 加入冷溶液中,則生藍色沉澱,即氫氟化高銅 Cupric hydroxide 不溶於過量之試藥,沸之則變為黑色之氟化高銅。

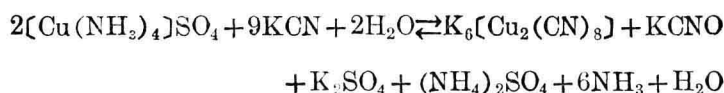


氫氟化高銅能溶於極濃之氫氟化鈉,成藍色之液,凡溶液中若含有氫氟基(OH)之有基酸則氫氟化高銅不能沉澱。

2. 氫氟化銨 初加入時,生青綠色沉澱,為一種帶鹽基性之鹽,能溶於過量之試藥,變為蔚藍色之溶液。



若加二烷醇於此極濃之藍色溶液中,可得紫藍色晶體沉澱。若加充量之脣化鉀於此藍色溶液,則藍色漸消化,因溶液中發生無色之低銅脣化鉀 potassium Cupro-cyanide 也。如脣化鉀加入過多,則加入硫化氫不能生沉澱。



3. 硫化氫 加入,生黑色沉澱,即硫化高銅 Cupric sulphide 能溶於熱稀硝酸,但不溶於熱稀硫酸。(與鎳相異點)。稍能溶於氫氟化銻,但不溶於硫化鈉。



如溶液含酸太少,則硫化高銅成膠狀體而能滲過濾紙,硫化高銅溶於多量之脣化鉀,成 Potassium Cuprous Cyanide 以後,硫化氫加入,亦不生沉澱。

4. 脣化鉀 加入,生黃色之脣化高銅沉澱 Cupric cyanide 旋即變為白色之脣化低銅沉澱,再加多量之脣化鉀,則復溶解,成 $\text{K}_6[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]$ 。



5. 低鐵脣化鉀 加入,生棕紅色沉澱,即低脣化高銅 Cupric ferrocyanide. 能溶於熱稀硝酸,又溶於氫氟化銻成藍色溶液。

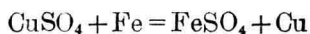


若銅之溶液過稀,則加試藥,祇得棕紅色之溶液,而不生沉澱。

6. 碘化鉀 加入,生白色碘化低銅沉澱,碘之單體亦同時析出。



7. 以光潔之鐵片置於微帶酸性之銅鹽液內,則銅之單體析出。



鎘 (Cadmium), Cd = 112.4

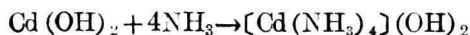
性質提要 比重 = 8.6, 融點 = 321° C. 銀白色, 質柔韌。能溶於硝酸、稀鹽酸及硫酸亦能使之溶解, 但作用極緩, 除硫化鎘為黃色外, 多數之鎘鹽均無色。除鹽酸、硝酸及硫酸三種鎘化物外, 其餘之鎘鹽均不溶於水, 惟能溶於強酸。氧化物有 Cd_2O 及 CdO 二種, 皆為棕黑色體。

鎘化合物溶液之反應

1. 氫氧化鈉 加入, 生白色沉澱, 即氫氧化鎘 Cadmium hydroxide 不溶於過量之試藥。(與鉛鋅不同處)



2. 氫氧化銨 加入, 生同樣沉澱, 能溶於過量之試藥。(與鉛不同處) 若溶液中含有酸或銨鹽, 則不能生沉澱。

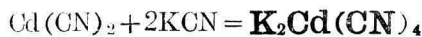


加水沸之則 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 復沉澱。

3. 硫化氫 加入於含稀酸之溶液,生黃色沉澱,即硫化鎘, Cadmium sulphide, 不溶於硫化銻,硫化鈉及鉀化鉀。能溶於稀鹽酸,熱硝酸及熱稀硫酸。故欲使沉澱完全,液溶中祇可有極微量之酸。在強酸溶液中,不能生沉澱。中性溶液所生之沉澱有膠體性。硫化鎘有時呈橙黃色或棕色,其化學成分亦不盡同。視沉澱時之境遇而異。



4. 碇化鉀 加入,生白色沉澱,即碇化鎘, Cadmium cyanide, 能溶於過量之試藥。



因 $\text{Cd}(\text{CN})_4$ 游子能微起游子化作用,性亦不甚穩定。故加硫化氫於 $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ 之溶液則生硫化鎘沉澱,(與銅不同之處)。

第二組 B 砒,銻,錫.

砒 (Arsenic) $As = 74.96$

性質提要 比重 = 5.73. 色灰白似鋼,質脆,性甚毒,熱之,則昇華,有葱蒜臭,冷之,則凝為灰色晶狀物,有金屬光澤,不溶於鹽酸,能溶於硝酸及王水,成亞砒酸與砒酸,又能溶於氫氟化鈉,成砒酸鹽,有高低二系之化合物,氟化物有 As_2O_3 及 As_2O_5 二種.

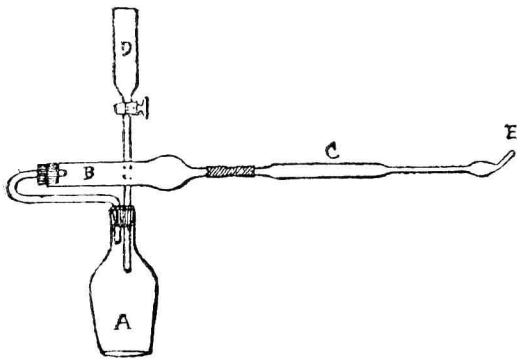
砒化合物之普通試驗

1. 麥許氏試驗, Marsh's Test

此為極靈之試砒法,其所根據之理由甚簡單,凡砒化物遇初生之氫,即還原而為氫化砒,氫化砒受熱,則分解而為砒與氫,砒遇冷物,則凝集而成黑色之砒鏡.

試驗手續: 玻璃

瓶 A 中,置純潔之鹽酸或硫酸,與鋅起作用以製氫氣,令放出之氫經過 B 管中之乾氫化鈣以乾燥之,於 C 處加熱,當氫氣經過時,其近熱處如無黑色附著物,則

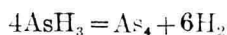
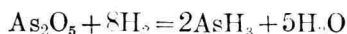
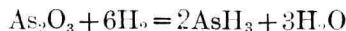


試藥中無砒質，受驗之物須設法使成溶液，然後自長漏斗管 D 加入 A 瓶，如有砒質，E 處之火燄顯淺紫色，同時有白烟，即 As_4O_6 。若在 C 處以火灼之，則近 C 處之玻璃管立顯鏡形，若不於 C 處加熱，而以冷磁皿觸火焰 E，亦能成鏡。砒鏡遇熱極易揮發，能溶於次氯酸鈉溶液，不易溶於鹽酸，導硫化氫於其上，則變黃色，以上諸性質，常利用之以辨別銻與砒。

執行試驗時應注意之點如下：

- (1) 瓶塞及其他銜接處，皆須密接不漏氣。
- (2) 裝製妥貼後，應先以空試管倒執於手，取驗瓶中之氫氣是否純潔，如試管內取得之氫氣，燃燒時無炸爆聲，然後將自 E 管口放出之氫燃着。
- (3) 發生氫之瓶，溫度不可太高，以防氫氣發出太速。

麥許氏試驗之化學反應如下：



2. 戈贊德氏試驗，Gutzeit Test.

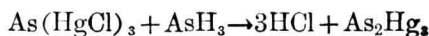
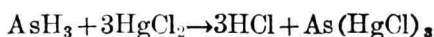
將含有砒質之化合物，銻，與氫氟化鈉或最純之鹽酸置試驗管中熱之，則生氫化砒，若以沾有氫化高汞之濾紙一片覆於管口，紙上即生黃色斑點。試驗時宜用棉花一團寬塞管口之內，以防管中之液體在高溫度時，飛濺及於紙上，妨礙所求之反應。

上述試驗中之氫化高汞紙辦法，可代以結晶硝酸銀一塊

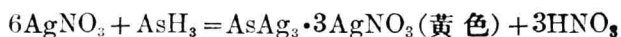
置於覆蓋管口之乾潔濾紙上面,遇 AsH_3 則變黃色,旋即變黑色。

戈贊德氏試驗中之化學反應如下:

(a) 用氫化高汞。

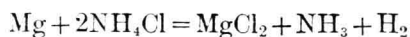


(b) 用硝酸銀。



錫在溶液中之數量若微,則對於此試驗不生效果。

又法: 將受驗之溶液傾入試驗管中,加固體氫化銦約 4 gm., 鎂絲一條,再加水,使管中之溶液約佔管之容量四分之一為止。管口用沾有氫化高汞溶液之濾紙一片蓋好。鎂與氫化銦所起之作用如下:



此初生之氫使砷化合物還原為 AsH_3 , 與同時發生之 NH_3 上升, 而與氫化高汞起作用,在紙上成黑色或棕色之污點。此法甚簡且靈,雖極微之砷量,亦能於十分鐘內試出。

3. 賴恩希氏試驗 Reinsch Test.

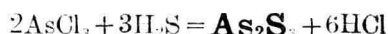
以光潔銅片一塊,置於微帶酸性之亞砷酸鹽溶液中熱之,則見有一層深灰色之物質凝集其上。此即 Cu_5As_2 。若將此銅片用蒸溜水洗濯,再以二烷醇與二烷基醚先後洗之即乾。然後置

於乾試管中熱之，則此灰色之物質，即變為白色之氯化低砷 As_2O_3 ，凝聚玻管裏面，同時生葱蒜臭。若以放大鏡窺之，則呈八角形晶狀。高系砷化合物不能發生以上各種變化。故用賴恩希法試驗，非先使之與亞硫酸起作用，還原為低系砷化物後，不能發生效果。按此法簡單易做，但不如前述二者之靈驗。

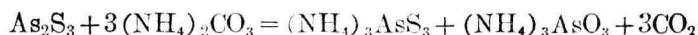
低砷化合物溶液之反應

1. 氫氟化鈉或氫氟化銦 加入，均不生沉澱。

2. 硫化氫 加入酸性溶液中，則生黃色沉澱，即硫化低砷 Arsenious sulphide。若加入中性或鹽基性溶液中，則溶液呈黃色，而不生沉澱。故欲使砷完全沉澱，溶液中必須有相當數量之游離酸。Free acid.

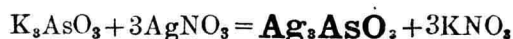


硫化低砷不溶於濃鹽酸，(與銻不同之點)。能溶於硝酸。又能溶於氫氟化鈉，氫氟化鈣，氫氟化銦，硫化銦，及碳酸銦，而成硫亞砷酸鹽 Thio-arsenites.



此項溶液加酸後，則硫化砷復沉澱。

3. 硝酸銀 加入中性之亞砷酸鹽溶液，生黃色沉澱。即亞砷酸銀，Silver arsenite 能溶於酸與氫氟化銦。



4. 醋酸鉛 加入於熱溶液,則生白色沉澱,即亞砷酸鉛 Lead arsenite. 能溶於醋酸,亦能溶於過量之試藥,惟沸之則復沉澱.(與砷酸化物不同之點).



5. 碘液 亞砷酸化合物能使含有碘化鉀之碘液失其本色.



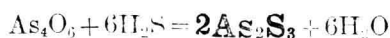
如溶液中含有游離酸,此反應不能完全,故須加碳酸氫鈉,以中和所發生之氫碘酸.

6. 鎂合劑 Magnesia mixture 加入於稀亞砷酸化合物溶液,不生沉澱,(與砷酸及砷酸化物不同之點).

高砷化物與砷酸鹽溶液之反應

1. 氫氟化鈉或氫氟化銦. 加入,均不生沉澱.

2. 硫化氫 初加入於冷溶液時,不生沉澱,必待高系砷化物還原為低系砷化物後再加硫化氫,乃能發生黃色之硫化低砷沉澱.

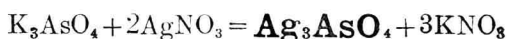


如冷溶液中有多量之濃鹽酸,則硫化高砷亦能沉澱. As_2S_5 之溶解度小於 As_2S_3 .

若加硫化氫於含有多量鹽酸之熱溶液中,則還原甚速,而沉澱亦立即發生.若欲沉澱立即發生,且無多量之硫磺析出,須

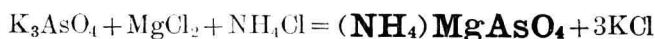
先用亞硫酸使高系砷化物還原,然後蒸去餘多之 SO_2 ,而再加試藥,溶液之溫度與所含之酸量,對於硫化砷之沉澱甚有關係。

3. 硝酸銀 加入中性溶液中,生紅棕色沉澱,即砷酸銀 Silver arsenate. 能溶於酸及氫氟化銻。



4. 醋酸鉛 加入中性或含有醋酸之溶液,生白色沉澱,即砷酸鉛 Lead arsenate, $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ 不溶於醋酸(與亞砷酸不同之點)。

5. 鎂合劑 加入中性或鹽基性溶液,生白色晶形沉澱,即砷酸銹鎂 Ammonium magnesium arsenate.



分別砷酸鹽與亞砷酸鹽時,常利用此反應。

6. 鉬酸銹 Ammonium molybdate 加入多量於沸熱且有硝酸之溶液,生黃色晶形沉澱,即 Ammonium arsenomolybdate, 其分子式為 $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. 此沉澱能溶於氫氟化銹或鈉,且能溶於鹼性砷酸鹽溶液,故鉬酸銹宜多加。

銻 (Antimony) Sb = 120.2

性質提要 比重 = 6.7—6.8, 融點 = 630° C. 銀白色,質極脆,能溶於王水,或氫化銻,與稀酸無作用,濃硫酸能使之變為硫酸鹽,硝酸則氟化之成 Sb_2O_4 . 銻加熱則融,旋即燃燒,發生白烟,

即 Sb_4O_6 。銻共有三種氯化物： Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Sb_2O_4 。三氯化銻有鹽基性，五氯化銻有酸性，銻亦有高低兩系化合物。

銻化合物之普通試驗

I 麥許氏試驗：

所用器具及試驗手續，均與麥許氏試驗砷法同，惟受驗之物為銻化合物。

所得銻鏡與砷鏡不同之點如下：

- (1) 氯化銻比氯化砷更不安定，且銻之本身揮發性甚弱，所以銻鏡凝聚之處，離灼熱之點更近，有時且凝聚於灼熱點之兩邊。
- (2) 若不灼熱而使氯化銻與氫同出玻璃管口而燃燒之，則生蒼白而帶綠色之火燄。
- (3) 若以白磁皿置於焰火之上，則銻凝結於磁面，加次氫酸鈉一滴於其上，不能溶解，但加鹽酸，即溶解。
- (4) 以硫化氫氣吹於上述之銻鏡，且同時加熱，則生橘黃色，以鹽酸一滴加於上，即溶解。

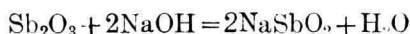
II 賴恩希氏試驗

含銻之物質經此試驗，亦生黑斑於銅片，但將銅片洗乾後，置於兩端開口之玻璃管中，加熱於一端，則不生蒜臭，其揮發之白色氯化物之形狀，亦與砷異。

低銻化合物溶液之反應

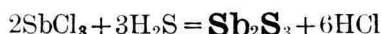
1. 氫氯化鈉 加入，生白色沉澱，即三氯化銻 Anti-

mony trioxide, 能溶於過量之試藥,而成亞銻酸鈉.

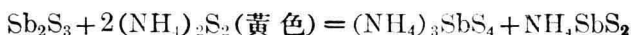


2. 氫氟化銻 加入,生同樣沉澱,但不溶於過量之試藥.

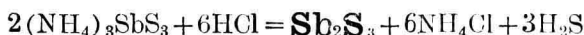
3. 硫化氫 加入酸性溶液中,生橘紅色沉澱,即硫化低銻 Antimonous Sulphide. 加入中性溶液,則得橘紅色液體.



硫化低銻易溶於硫化銻,氫氟化鈉或鉀而成硫亞銻酸鹽. Thioantimonite.

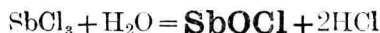


如加鹽酸於上述之幾種溶液中,則硫化銻復沉澱.



三硫化低銻不溶於碳酸銻,易溶於熱濃鹽酸,(與砷不同之處).

4. 水 加入三氯化銻溶液,則生白色沉澱,即氯化銻氧基 Antimony oxy-chloride, 能溶於酒石酸及酒石酸氫鉀,(與鉍不同處).



5. 硝酸銀 加入於不含氫化物之鹽基性溶液,則生

黑色沉澱,即氯化銀 Ag_2O 與銀之單體,氯化銀乃因氫氯化鈉之作用而發生,復以低銻鹽之還原作用而變為銀之單體,若加氫氯化銻於此溶液,則氯化銀可以溶解,其餘一部分即單體銀並不溶解。

6. 鋅 加入,能使銻離析而沉澱,用鉑一片,鋅一小塊,置於含鹽酸之銻化物溶液中互相接觸,則銻即從溶液中分出而凝集於鉑片上,成黑色之斑點,將鋅取出,此斑點仍不消滅(與錫不同之處)

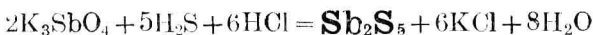
高銻化合物溶液之反應

1. 氫氯化鈉 加入於中性之酒石酸銻氨基鉀Tartar emetic 溶液,則生白色沉澱,即氯化低銻,能溶於過量之試藥,在冷液中,沉澱發生甚慢。

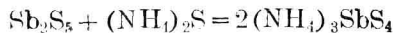


2. 氫氯化銻 加入,生同樣之沉澱,但不溶於過量之試藥。(沉澱發生甚慢)。

3. 硫化氫 加入,含有鹽酸之溶液,生橘色沉澱,即五硫化銻,三硫化銻,與硫之混合物,其一部分之反應,可用下式表明之。



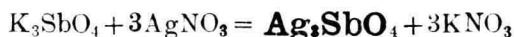
此沉澱能溶於硫化鈉或氫氯化鈉,而成硫銻酸鹽, Thio-antimonate.





五硫化銻能溶於濃鹽酸,但不溶於炭酸銻,(與砷不同之處)。

4. 硝酸銀 加入銻酸鈉溶液,生白色沉澱,即銻酸銀
Silver antimonate.



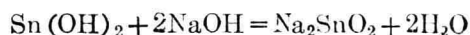
此沉澱能溶於氫氟化銻,(與低銻鹽不同之處)。

錫 (Tin) Sn = 118.7

性質提要 比重 = 7.29,融點 = 232° C. 色白似銀。剛於鉛而柔於鋅。富展性。熱至 160° - 200° 之間,即變脆,可研為粉。在空氣中不變其光澤。與稀酸化合極緩,成低錫鹽而生氫。易溶於王水及熱硫酸,而成高錫鹽。氟化物有 SnO 及 SnO₂ 二種。其化合物亦有高低兩系之別。

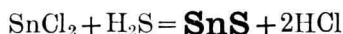
低錫化合物液溶之反應

1. 氫氟化鈉 加入,生白色漿狀沉澱,即氫氟化低錫 Stannous hydroxide. 能溶於過量之試藥,而成亞錫酸鈉, Sodium stannite 加熱則分解,故呈棕黑色。



2. 氫氟化銻 加入,生同樣沉澱,但不溶於過量之試藥。如溶液中有過量之酒石酸,則不生沉澱。

3. 硫化氫 加入,生棕色沉澱即硫化低錫 Stannous sulphide.



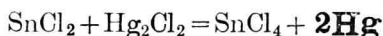
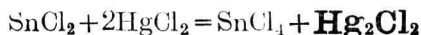
此沉澱能溶於濃鹽酸,草酸,酒石酸,及黃色硫化銻,但不溶於氫氯化銻,碳酸銻,與無色之硫化銻,(與砷,銻不同之處)。



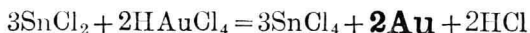
若加稀鹽酸於此溶液,則生硫化高錫之沉澱。



4. 氫化高汞 加入,生白色沉澱即氫化低汞,若溶液中有過量之低錫鹽,則加氫化高汞,立生黑色沉澱,即汞之單體。



5. 氫金酸 若以含有微量之氫化低錫溶液加入氫金酸液,則生極細之金粉沉澱,將溶液對光照視,則呈棕色,在中性溶液中呈紫色。

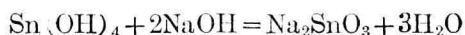


若於溶液中先加微量之氫化高錫,則反應更為靈驗。

6. 鋅 加入含有微量鹽酸之溶液,即有海棉狀之錫凝集於鋅片上,極易溶於濃鹽酸,若將鉑片與鋅片在溶液中密接,則鉑片上亦能有錫凝集,但鋅片取出,則鉑片上之錫立即溶化,(與銻不同之處),若溶液中之酸已用盡,則鉑片上之錫不能溶化。

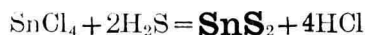
高錫化合物溶液之反應

1. 氫氟化鈉 加入,則生白色沉澱,即氫氟化高錫 Stannic hydroxide. 能溶於過量之試藥及酸液.

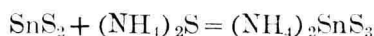


2. 氫氟化銦 加入,生同樣沉澱,但不易溶於過量之試藥.如溶液中有酒石酸,則生偏錫酸 Metastannic Acid. 之沉澱.

3. 硫化氫 加入,生棕黃色沉澱,即硫化高錫 Stannic sulphide.



此沉澱能溶於熱鹽酸,氫氟化鈉,無色與黃色硫化銦,或硫化鈉.



4. 硫酸鈉或硝酸銦 加入於中性錫酸化合物之溶液,加熱,則生錫酸或偏錫酸之沉澱.



在此反應中,初生者為硫酸高錫,因水解作用而變為偏錫酸 SnO_2 .

5. 氫化高汞 與高錫鹽不生沉澱.如先以鋅或銅片與鹽酸加入,共熱之,使還原為低錫,即能發生沉澱.

第一組 銀,鉛,汞(低).

錫 (Silver) $Ag = 107.88$

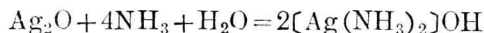
性質提要 比重 = 10.5, 融點 = $961^{\circ}C$. 色白, 有光澤, 質柔軟, 不易氯化, 能溶於硝酸, 熱濃硫酸及氫碘酸, 氯化物惟 Ag_2O 有鹽基性, 銀化合物之溶解度以硝酸銀為最, 醋酸銀及硫酸銀次之, 氫酸銀, 亞硝酸銀及氟化銀亦稍能溶於水.

銀化合物溶液之反應

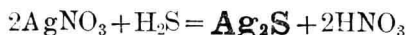
1. 氫氧化鈉 加入, 生棕黑色沉澱, 即氯化銀, Silver oxide, 能溶於氫氧化銻或硝酸.



2. 氫氧化銻 加入微量, 則初生之沉澱為白色, 倏忽變為棕黑色之沉澱, 能溶於重量之試藥.



3. 硫化氫或硫化銻 加入, 生黑色沉澱, 即硫化銀, Silver sulphide. 僅能溶於熱硝酸, 其他如硫化鈉, 氫氧化銻均不能溶解之, 稍能溶於濃特化鉀.

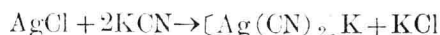
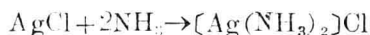


4. 鹽酸, 或其他能溶之氫化合物 加入, 生乳色沉澱, 即氯化銀, Silver chloride. 加熱, 則結成塊狀, 見光變灰色,

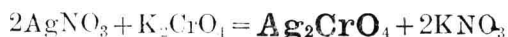
漸漸由灰而紫,最後成黑色。



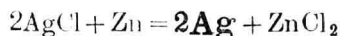
氯化銀能溶於氫氟化銻,晴化鉀及磺硫酸鈉,其反應如下:



5. 鉻酸鉀 加入中性溶液生紅色沉澱,即鉻酸銀, Silver chromate. 不溶於冷醋酸,如溶液中已有硫酸,硝酸或鹽酸在內,則不生沉澱。



6. 鋅 能使銀從溶液中析出,即不溶解之氯化銀,倘在稀硫酸液中與鋅接觸,亦能分解。



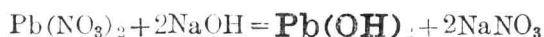
鉛 (Lead) Pb = 207.1

性質提要 比重 = 11.36 - 11.39,融點 = 327.4°C. 青灰色。新切之面有光澤如銀,重金屬中以鉛為最軟,富展性而不堅韌。其化合物多數不溶於水,各種酸均能與鉛微起作用,硝酸為最適宜之溶媒,氟化物有 Pb_2O , PbO_2 , Pb_2O_3 及 Pb_3O_4 等。

鉛化合物溶液之反應

1. 氫氟化鈉 加入生白色沉澱即氫氟化鉛,Lead hy-

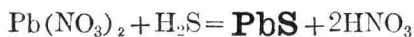
dioxide. 能溶於過量之試藥.



2. 氫氟化銻 加入,生同樣沉澱,不溶於過量之試藥.

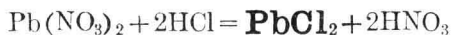
3. 硫化氫或硫化銻 加入,生黑色沉澱,即硫化鉛,

Lead sulphide.



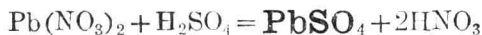
若鉛液中含有多量之鹽酸,則硫化氫初加入時所生棕黃色沉澱為 $\text{PbCl}_2, \text{PbS}$. 旋即變為黑色.

4. 鹽酸 或氯化物加入於稍濃之冷溶液中,則生白色沉澱,即氯化鉛, Lead chloride, 能溶於沸水,冷則復出. 不溶於氫氟化銻.



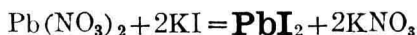
氯化鉛能溶於強鹽酸,成 HPbCl_3 複性物. 但加水沖稀後, PbCl_2 即復沉澱.

5. 硫酸 或其他能溶於水之硫酸鹽加入,生白色沉澱,即硫酸鉛, Lead sulphate, 能溶於醋酸銻,酒石酸銻,及濃氫氟化鈉或鉀.

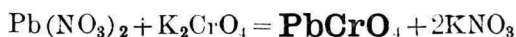


6. 碘化鉀 加入,生黃色沉澱,即碘化鉛, Lead iodide. 能溶於熱水,冷則沉澱復出,而為美麗之黃金色片. 碘化鉛之溶

度較氫化鉛爲小。



7. 鉻酸鉀 加入於中性溶液，生黃色沉澱，即鉻酸鉛，Lead chromate. 能溶於硝酸，不溶於醋酸。



若以鉻酸鉛與微量氫氟化鈉共熱之，則變爲鹽基性鉻酸鉛 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ ，能溶於過量之氫氟化鈉，而成黃色溶液。

汞 (Mercury) $\text{Hg} = 200.6$

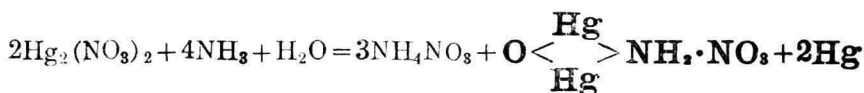
性質提要 比重 = 13.6，融點 = -38.7°C 。汞在尋常溫度中爲液體，色白如銀，能與一切金屬結合成汞合金，Amalgam。汞不溶於鹽酸及稀硫酸，能溶於熱濃硫酸，有高低二系化合物，皆一致安定。氟化物有 HgO 與 Hg_2O 二種，均有鹽基性。

低汞化合物溶液之反應

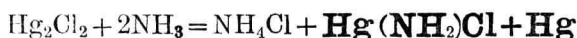
1. 氫氟化鈉 加入，生黑色沉澱，即氟化低汞，Mercurous oxide，不溶於過量之試藥。



2. 氫氟化銻 加入於硝酸低汞溶液，生黑色沉澱，即氫氨基硝酸高汞 Mercuric amino nitrate. 及汞之單體。



若此試藥加入於氫化低汞溶液,則生黑色沉澱,即氫氨基氫化高汞, Mercuric amino chloride 及單體汞.



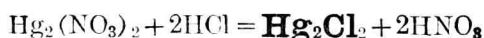
若將此沉澱與稀鹽酸或濃氫化銦溶液混合而沸之,則溶解而分出珠粒狀之游離汞.

3. 硫化氫 加入即生黑色沉澱,即硫化高汞, Mercuric sulphide 及汞之單體.



除王水外,硫化高汞不溶於任何酸類,但能溶於多硫化鈉液, Sodium polysulphide.

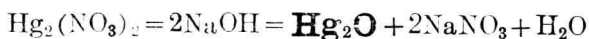
4. 鹽酸 或他種能溶於水之氫化物加入,生白色沉澱,即氫化低汞, Mercurous chloride. 不溶於熱水與酸,惟能溶於濃硝酸或王水.



若加氫氟化銦,則沉澱立變黑色,其反應如下:

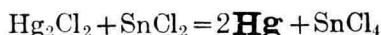


凡低汞化合物遇氫氟化鈉或銦,均生黑色之氟化低汞,

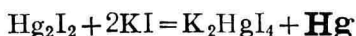
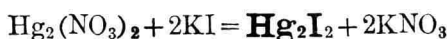


5. 氫化低錫 加入微量,生白色沉澱,即氫化低汞.若與過量之試藥共熱之,則因汞析出而變為灰色.若起首即加過量之試藥,則立生黑色沉澱.此兩種反應如下:





6. 碘化鉀 加入於微帶酸性之溶液,生黃色或黃綠色沉澱,即碘化低汞, Mercurous iodide, 能溶於過量之試藥而分出汞之單體。



7. 碇化鉀 加入則生灰黑色沉澱,即汞之單體。同時溶液中有碇化高汞。此為游子化程度最小之化合物。

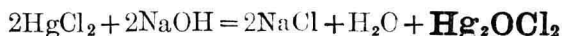


高汞化合物溶液之反應

1. 氫氟化鈉 加入,生黃色沉澱,即氟化高汞 Mercuric oxide, 不溶於過量之試藥,能溶於酸液。



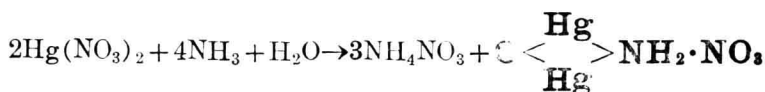
如試藥之量,加入甚微,則生棕紅色沉澱。



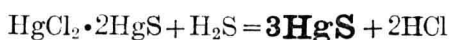
2. 氫氟化銦 加入,生白色沉澱,即氫氨基氟化高汞, Mercuric amino chloride, 能溶於酸或熱氫化銦溶液。此沉澱物被灼熱,則能揮發。



若加試藥於硝酸高汞,則生白色沉澱,性質稍異,其反應如下:

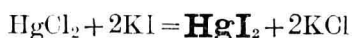


3. 硫化氫 初加入時,生白色沉澱,即高汞化合物與硫化高汞之複鹽。若再加硫化氫,則此白色沉澱由黃而棕,最後成黑色之硫化高汞, Mercuric sulphide.



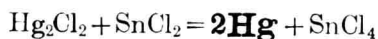
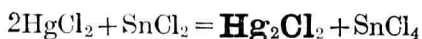
硫化高汞不溶於沸熱之稀酸液,但易溶於王水。若與濃硝酸共熱之,則變為白色之 $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$ 。硫化高汞又易溶於硫化鈉,但不溶於氫氰化鈉或硫化銦。

4. 碘化鉀 加入,生鮮明之紅色沉澱,即碘化高汞, Mercuric iodide.

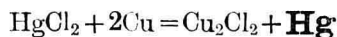
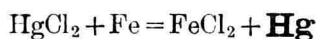


初生時,此沉澱為黃色,旋即變為紅色。能溶於過量之碘化鉀或氫化高汞成無色之溶液。溶於碘化鉀時,則成 K_2HgI_4 , 除硫化氫外,其他試藥均不能使此化合物中之汞沉澱。

5. 氫化低錫 加入,生白色沉澱,即氫化低汞。若加過量之試藥,則氫化低汞立刻還原而為灰色之汞。將液體傾去,留沉澱與微量鹽酸沸之,則汞即凝結成珠粒。

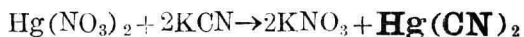


6. 銅,鋅與鐵 均能使汞從汞鹽溶液中析出。



置一滴汞鹽溶液於光潔之銅片上，則生黑點。待乾後以紙擦之，則光亮如銀。

7. 碇化鉀 加入於氫化高汞液，不生沉澱。因碇化汞與氫化汞，皆能與氫化鹼金屬成複鹽。如 $\text{K}[\text{HgCl}_3]$ ， $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ ， $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]$ ， $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ ， $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ ，等等，皆能溶於水者也。如以碇化鉀加入濃的硝酸高汞溶液，可得碇化高汞之沉澱，然亦能溶於多量之碇化鉀或水。



碇化高汞對於鹼金屬之碳酸化物，或氫氰化物，均不生沉澱。

陽游子之各組分離表

(表內註明沉澱之顏色,是對於於此項游子之個性而言,如一組中有數種游子,則顏色不能明晰。)

(1) 加稀鹽酸

白色沉澱	(2) 加硫化氫於濾液	(3) 加溴水於濾液而氯化之,除去磷酸根等等。			
鉛, 銀, 汞(低)	以沉澱物與硫化氫和合而加熱	加氫化銦與氫氣化銦	加氫化銦與氫氣化銦	加氫化銦與氫氣化銦	加氫化銦與氫氣化銦
	濾液	加熱	(4) 加硫化氫於鹼性濾液	(5) 加碳酸鈣於鹼性濾液	(5) 加碳酸鈣於鹼性濾液
(a) 能溶於硝酸者 黃色沉澱	加酸性鹵橋	呈黃色沉澱	棕紅色沉澱	白色沉澱	於濾液
銅	銻	銻	鐵 或紫色沉澱	鈣, 鎂, 鎳, 鋇。	於濾液
黑色沉澱	錫(低)	錫(低)	綠沉澱	鎂, 鈣, 鎳, 鋇。	於濾液
鉍, 銅, 鉛。	錫(高)	錫(高)	白色沉澱	將濾液蒸乾去剩者	於濾液
(1) 不溶於硝酸者, 黑色沉澱	與鹼性鹽酸	鮮黃色沉澱	鋁	將濾液蒸乾去剩者	於濾液
汞(高)	砒	砒	鉍或鎳	將濾液蒸乾去剩者	於濾液
第二組(A)	第二組(B)	第三組	第四組	第五組	第六組
第一組	第二組	第三組	第四組	第五組	第六組

第一組分析總論

銀,鉛,汞(低),三者之氫化物,俱難溶於水,故即利用此性質以與其他各組分離,惟三者之中,氫化鉛之溶度最大100 c.c.之水,能溶1 gm.氫化鉛,溶液中如有多數氫游子,雖能稍減其溶度,究竟不能完全沉澱,故在第一組中如查得鉛,則第二組仍不免有硫化鉛之沉澱,此應注意者也。

第一組之公普試藥, Group reagent 常用者為稀鹽酸,最適宜者為六法液(6 Normal)鹽酸,氫化銦亦適用之,其他氫化物則不宜使用,因與以下之分析有妨礙也,試藥初加時,如不即見沉澱,則加添試藥而震搖之,如仍無沉澱,則銀與汞(低)之不在,可無疑義,惟不能即以此證明鉛之不在,因溶液中含鉛太少,便不生沉澱也,所試驗之溶液,如製備時曾用鹽酸,則當然無須再有第一組之手續。

若所試驗之溶液,原係中性或鹼性反應,則鹽酸初加入時所生沉澱,未必即是第一組之原質,若加過量之鹽酸,即能使其溶解,則溶液中或有鋁酸鹽 Aluminat, 錫酸鹽 Stannate, 銻酸鹽 Antimonate, 鋅酸鹽 Zincate 之類,若發生硫之沉澱,則其中或有磺硫酸鹽 Thiosulphate, 或多硫化物 Polysulphide. 如得漿糊狀沉澱,即為有鹼性矽酸鹽 Alkali Silicate 之徵兆,鎢酸鹽 Alkali tungstate 或鉬酸鹽 Molybdate 亦能因鹽酸之加入,而生無晶形之白色沉澱,複性碲化物亦可因鹽酸而分解,發生簡單之碲化物沉澱,原溶液(Original solution)中若有鉍,銻,錫之化合物如氫化物

者,常以試驗時加水沖稀,而發生鹽基性化合物之沉澱,然皆能溶於鹽酸,細加審察,自能辨別。

第一組內各原質彼此分離方法所根據之理由:一

- (1) 氫化鉛能溶於沸水,其他氫化物溶度極小。
- (2) 氫化銀能溶於氫氟化銻,氫化低汞則不能。

[第一表] 第一組分析表

沉澱: $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 加水煮沸之,濾過。 (1)		
濾液 內有 $PbCl_2$, 冷卻時有白色晶體沉澱,加鉻酸鉀,得黃色沉澱。能溶於氫氟化鈉。 (2) 鉛	沉澱: $AgCl$, Hg_2Cl_2 在濾紙上,以氫氟化銻洗之 (3)	
	黑色渣滓 即 Hg 與 $HgNH_2Cl$, 以王水溶解之,加水使稀,再加氫化低錫液,生白色沉澱,倏忽變黑。 (4) 汞(低)	濾液 內有 $Ag(NH_3)_2Cl$, 加稀硝酸,得白色沉澱或僅呈白濁狀,當是 $AgCl$, 能溶於特化鉀,且能見光變色。 銀

分析之步驟:

1. 原溶液如熱,應先使冷,然後加 6 N. 鹽酸少許,察其有無沉澱,如有,則繼續將鹽酸逐滴加入,待無沉澱發生時乃止。沉澱如係晶體,則溶液澄清頗速,不難察出,若呈渾濁狀態,則察看頗難。初學者對於此點,稍感困難,苟能細心觀察,練習日久,自能有把握也,有時可將發生沉澱之液少許,用小濾紙濾過,再加鹽酸少許於濾過之液,即可知沉澱之完畢與否。

沉澱完畢，乃用濾過方法，分離固體之沉澱與原來之溶液。溶液完全濾過後，即留置於傍，以備以下各組之試驗。如沉澱太細，或以他故而穿過濾紙，應即設法挽救。最普通之方法，即加熱，與震盪。至不得已時，始加藥品。例如銀之沉澱 AgCl ，如在冷液中發生，往往能穿過濾紙，但一經加熱，或猛力震搖之，即團結成塊而易於濾過。

沉澱物在濾紙上，先以極稀鹽酸洗二三次，每次約用 5 c. c.，所以防止銻或鉍鹽因水解而生 Oxychloride 沉澱，且可減少氫化鉛之溶解也。再以冷水洗之。每次加水不宜太多，以能浸潤沉澱物為度。初加之水完全濾過後，再行加水，大約洗四五次足矣。因洗濯沉澱而加入之酸液與水，皆可傾棄。至洗濯到如何程度而止，往往可用化學方法試驗。就第一組而論，則溶液中最多者為氫游子，故末次洗濯之水，如與硝酸銀一滴不生白濁現象即可終止。惟氫化鉛能微溶於水，故在此試驗中，終不免有些微白濁狀。

於此應注意而永記勿忘者有二點：(1) 沉澱必須完全 (2) 洗濯必須乾淨。否則分組方法，與彼此分離方法之效用消失。所得結果，當然不能清楚確切。

2. 沉澱洗畢後，即以沸水傾於濾紙上，每次所加亦以 5 c. c. 為度。濾過之熱液，另以淨試管承受之，以備考證。證明鉛之有無，可用此二法：

(1) 一部分之濾液中加稀硫酸與二烷醇。一白色沉澱

能溶於醋酸銦者,即是鉛。

- (2) 一部分之溶液中加鉻酸鉀,一黃色沉澱能溶於氫氟化鈉者,即是鉛。

如第一次濾過之液確有鉛之反應,則用熱水洗去沉澱物中之氫化鉛,務須做到濾過之液與鉻酸鉀不生黃色沉澱而止。

3. 試驗鉛後,以六法液 6 N. 氫氟化銦,傾於濾紙上之沉澱。濾過之液,另以試管承受之,如以硝酸加入此濾液,生白色沉澱,則液中有銀,應繼續以氫氟化銦 5 c.c. 洗之,待沉澱中之銀去盡爲止。

4. 如沉澱物內有氫化低汞,則加氫氟化銦時即變黑色。此黑色物體可取下加以考證,法將濾紙之尖角以小玻璃棒穿一孔,用洗瓶(Wash bottle)將沉澱沖下,以試管接受之,加濃鹽酸數 c.c. 與氫酸鉀晶體一小塊, (或用王水亦可) 共熱之,使溶解,再加鹼 Alkali 少許中和之,但須微帶酸性,置銅片於液中,則有灰色斑點凝集銅片,將片取出乾之,置於灼熱管 Ignition tube 中燒之,則玻璃上有微細之汞珠。

試液中氫化低汞甚多,而氫化銀甚少,則氫氟化銦之分離法不能見效,故試驗方法,須變更如下:—

將鉛去除後餘存之沉澱,移置試管中(如上法),加溴水熱之,移時再加溴水少許,如是者數次,溶液此時呈棕紅色,經此泡製,則氫化低汞變爲能溶於水之溴化高汞,與氫化高汞,而銀則仍爲不溶於水之溴化銀,濾去含汞之液,將含銀之沉澱物以水

洗之,再以氫氟化銦溶解之,加硝酸於此液,復現白色沉澱,即是有銀之證。

第二組分析總論

此組內各原質之硫化物,皆不易溶於稀酸液,故硫化氫能於酸性液中使之沉澱,惟溶液中酸度 Acidity 過高,亦能妨礙數種原質(如鉛,鎘等)之沉澱,若以硫化氫通過冷的酸性溶液(即含有鹽酸者),並將液中酸度逐步遞減,則此組各原質,大約依下列之次序,逐一沉澱:一砒,汞,銅,鎳,鉍,錫(高),鎘,鉛,錫(低),若酸度再減,則鋅,鈷,鎳,鐵,錳亦即依次沉澱。

是以分析時,應先使溶液之酸度強弱適中,而後加硫化氫,大概論,溶液中之氫游子濃度在 0.25 至 0.3 Normal 法液之間最適宜, (若以 6 N. 鹽酸 5 c.c. 與 95 c.c. 之水和合所成之液,其酸度與 0.3 N. 相差不遠)實驗室中如有 Methyl violet 標示劑, (1 gm. 之量溶於 125000 倍之溶媒)用以探查液中酸度,頗形便利,若取標示劑一滴,與試液一滴,共置於白磁片上,兩滴遇合時所生顏色之變遷,約略可別為四種,對於 0.1 N. 鹽酸,則呈藍色, 0.25 N. 鹽酸則呈藍中帶綠之色, 0.33 N. 鹽酸,則呈綠中帶黃色, 0.5 N. 鹽酸,或更強之酸液,則呈黃色,尋常試驗最適宜之酸度,即為藍中帶綠色之地步。

硫化氫加入後,如生細白之硫沉澱,則溶液中必有氯化劑,大概最重要而常遇者,為高鐵鹽,鉻酸鹽,過錳酸鹽,此數者對於硫化氫發生反應之結果,皆可自溶液顏色上變遷覘之,如黃色之鐵液,可成無色,黃色之鉻酸鹽,能成綠色,紫色之過錳酸液,化為無色,他如氫酸鹽,溴酸鹽,碘酸鹽,砒酸鹽,亞硝酸鹽等,亦能生

反應而使硫沉澱。又溶液中硝酸過多，亦足以促硫化氫之分解。

第二組之金屬原質，復依據其硫化物之性質，分爲二部，(一)即銅組，其硫化物不易溶於多硫化銻。 $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$ 。(二)即砷組，其硫化物皆能溶於多硫化銻。

(第二表)

第二組分析總表

自第一組分析後之濾液，加熱，再以硫化氫加入，至飽和程度。	
濾液： 留待第三 五各組之 分析	沉澱： HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2 。加黃色硫化銻而加熱。
	沉澱： HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS 。
	濾液： $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ 。加鹽酸使呈酸性。
	沉澱： As_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 。 NH_4Cl 傾棄之。

分析之步驟：

第一組各原質沉澱後之濾液，如酸度太高，可加氫氟化銻中和之，加 6 N. 鹽酸 5 c.c. 以水沖稀，使溶液之容積適在 100 c.c. 之數。乃加熱至 $70^\circ - 90^\circ$ 間，以硫化氫通入溶液，至飽和狀況，從速濾過。取初次濾過之液，加熱而再以硫化氫通過，察其有無沉澱，恐尚有砷未盡沉澱也。如尚有沉澱發生，則再加硫化氫於濾過之液，約五分鐘然後再濾。保存濾液，備第三組之考驗。

洗濯沉澱，須用含有硫化氫之熱水，因此組之硫化物，有極易氟化者，有易變膠狀體者，故以硫化氫水洗之。如濾液呈渾濁狀，并有有色物穿過濾紙，可加硝酸銻於洗水，(每 100 gm.) 水中加

5 至 10 gm. 以防止之,洗濯約五六次可矣.洗濯時濾過之液可傾棄.

將硫化物沉澱移入磁皿中,與 10 c.c. 之多硫化銻(如從別種試驗,確知沉澱中無硫化低錫,或多量之三硫化銻,則無色硫化銻 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 亦可適用) 混合略為加熱,不必煮沸,宜以玻璃棒時時攪拌之,約歷四五分鐘,取而察之.

- (1) 如沉澱物完全溶解,即可知此中並無銅組原質.
- (2) 如原有之沉澱物體積不見大減,則銅組原質必然存在,濾過後,加鹽酸於濾液,使呈酸性.如無砒組原質在內,則僅發生極細而有灰白色之硫沉澱.
- (3) 如原有沉澱物經硫化銻泡製後,體積顯然減少,則銅砒二組之原質或皆有之.若然,宜將磁皿中澄清之液,傾於濾紙上濾過,但不可擾動餘存之沉澱物,再加硫化銻 10 c.c. 於磁皿中之沉澱,略加熱而攪拌之,務使砒組之硫化物完全溶化,然後加入等量之水濾過,用含有硫化銻之溫水洗濯濾紙上之沉澱,按第三表分析之.

(第三表) 第二組 A (銅組) 分析表

沉澱: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , 與 3N. 硝酸煮沸之. (1)				
沉澱: HgS . 以溴水或 王水溶解 之, 蒸去 氫, 以水 沖稀, 加 氫化低錫, 一白色沉 澱, 旋變 黑色. 汞 (2)	濾液: 中有 Pb , Bi , Cu , Cd . 之硝酸鹽, 加硫酸, 蒸發 至垂涸時, 涼後加水 (3)			
	沉澱: PbSO_4 以醋酸銦 溶解之, 加 鉻酸鉀, 一 黃色沉澱,	濾液: 加入多量之 6 N. 氫氟化銻. (5)		
		沉澱: $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 以鹽酸溶 之, 傾於多 量之水中, 白濁現象, 或沉澱.	濾液: 如呈藍色, 則其中有 銅, 應分為兩份試驗之.	
		(一) 加醋酸使呈 酸性, 再加低 鐵銻化鉀, 一 紅色沉澱.	(二) 加銻化鉀待 藍色褪盡後, 再加硫化氫, 一黃色沉澱.	
	鉛 (4)	銻 (6)	銅 (7)	鎘 (8)

分析之步驟:

1. 經硫化銦浸漬後遺留之渣滓, 用含有硫化氫之水洗濯後, 加 15 c.c. 3 N. 硝酸而煮沸之, 濾過, 以熱稀硝酸洗之, 濾液按 (3) 處理之.

2. 將濾紙上之渣滓, (或不得已時, 將濾紙上附有沉澱物之部分一併加入). 移置小蒸發皿中, 加王水或濃溴水共熱之, 蒸去餘多之氫或溴, 但不可蒸乾, 恐汞鹽揮發也. 沖稀而濾之, 加氫化低錫於濾液, 白色沉澱, 倏忽變黑灰色者, 即低汞化合物也. 濾紙上之渣滓乃硫 (或為加入之濾紙), 如溶液中有多量之

銅組原質,則此渣滓中常含有些微偏錫酸。

3. 從(1)所得之濾液中,尚有多數原質,加 10 c.c. 6.N. 硫酸而蒸發之,待硫酸之白煙發生而後止。俟其冷後,加 10 c.c. 水調和之。如有沉澱,即濾過,以稀硫酸洗之。濾液按(5)處理之。此沉澱即 $PbSO_4$ 。但溶液中如含鉍頗多,則有一部分之鉍,變為鹽基性硫酸鉍而沉澱。此種鉍化合物亦能溶於醋酸銻,而與鉻酸鉀生黃色沉澱。惟此黃色沉澱,易溶於醋酸耳。鉍之沉澱晶形粗大,若將沉澱與 10 c.c. 6 N. 鹽酸,及 10 c.c. 6 N. 硫酸,再蒸發之。則所得之硫酸鉛沉澱中,不復有鉍。但因用鹽酸之故,有一部分之鉛復溶解。

4. 將熱醋酸銻液少許,傾於 $PbSO_4$ 沉澱之濾紙,約三四次。所得濾過之液,加鉻酸鉀與醋酸,——黃色沉澱不溶於醋酸者,即鉻酸鉛。

5. 從(3)所得之濾液,加氫氟化銻中和之,再酌量多加恰使銅與鎘皆成複鹽。僅存氫氟化鉍 $Bi(OH)_3$ 之沉澱(第二組用硫化氫所生之沉澱如未洗淨,則此處可有鐵或鋁之沉澱發現)。濾液按(7)考驗之。

6. 即在濾紙上以 6 N. 鹽酸逐滴加於鉍之沉澱,待溶解完盡。濾過之液蒸發至垂盡,加水少許,傾入一大杯水中。水內如預加氫化銻少許更佳。所生之白色沉澱,即 $BiOCl$ 。如鉍不甚多,僅呈白濁狀,酒石酸加入,不能使之溶解。

7. 自(5)所得之濾液,若有藍色,即是有銅之證。其他原質

能生同樣藍色者僅鎳一種，惟鎳之藍色較淺淡，且硫化氫所沉澱者，如果洗濯得宜，即或有微量之鎳，亦不足以生顯明之藍色。爲證明起見，加醋酸使呈酸性，再加低鐵靖化鉀，如得紅色沉澱，即是 $Cu_2[Fe(CN)_6]$ 。鎳在同樣境遇之下，可生棕色沉澱。

8. 若有藍色，則加靖化鉀消滅之，若無藍色，則加一二滴足矣。通過硫化氫約一分鐘之久，鮮黃之沉澱，能溶於酸液者，即硫化鎘也。

如有黑色沉澱發生此際，大約是因手續上有欠周到處，致使微量之汞或鉛在此沉澱。若果遇此，則將沉澱濾過，以水洗去靖化鉀，置於磁皿中，與1.2N.硫酸沸熱之。此舉可使硫化鎘溶化而汞或銅之硫化物不受影響，鉛則變爲不溶於水之 $PbSO_4$ 。濾過後再加硫化氫，如果有鎘，即生黃色沉澱。

(第四表) 第二組 B (砒組) 分析表

沉澱: $As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2, S$ 與 12 N. 鹽酸煮沸之。 (1)	
沉澱: As_2S_5, S 加鹽酸與氫酸鉀煮之，蒸發至將盡，加氫氟化銦與鎂合劑，一白色晶體沉澱。	濾液: 蒸發之使濃，以數滴置於鉑片上，並加鋅一塊約半分鐘後，如鉑片上有黑斑，不溶於鹽酸者，即是有錒之證。 將餘存之液，置試管中，與鉑片及鋅共熱之，待氫發生片時後，濾過，以氫化高汞加於濾液，一白色或灰色沉澱。
砒 (2)	錒 (3)

分析之步驟:

1. 以鹽酸加於黃色硫化銦溶液,而重復沉澱之。砒銻錫硫化物中,往往有多量之硫攙雜其間。濾過後,將此沉澱置磁皿中,加 10 c.c. 12 N. 鹽酸,置小火上微熱之,不可煮沸,如是則銻與錫皆溶解,而砒無甚影響,(砒微能溶解於此酸)加水沖稀後即濾過,濾液依照(3)處理之。

2. 將硫化砒沉澱置試管中,加濃硝酸 3 或 4 c.c. (或用氫酸鉀與 6 N. 鹽酸亦可)煮沸之,待硫化物盡分解後,加水少許,濾去殘餘之硫,將濾液蒸發至垂盡,乃加氫氟化銦與鎂合劑,如不立見品狀沉澱,則震搖之,擱置半小時,如有晶體沉澱,即為有砒之證。

砒之數量若微,可將溶液一部分,加以麥許氏或戈贊德氏之試驗。

3. 銻錫之鹽酸溶液,須蒸發之使濃,再以數滴濃液置鉛片上,另以光亮之鋅一小片置液中,務使三者彼此接觸,隔數秒鐘後將鋅取出,察視鉛片上有無黑斑,液中如有汞銅,則汞生灰色斑點,銅生紅色斑點,銻所生黑斑,不溶於鹽酸,或次氯酸鈉液,能溶於硫化銦。

將餘存之液與鉛片及鋅置試管中再熱之,俟初生氫之還原作用進行片時後,以溶液少許濾之,加氫化高汞數滴於濾液,如有錫則生白色或灰色沉澱,如待液中氫氣不發生時,將沉澱之錫銻洗淨,以鹽酸溶化之,濾去渣滓,然後以氫化高汞加入,所得結果仍同。

又法：如砒組中之沉澱，以硫化砒為多，則可用濃碳酸銦溶解之，硫化銻及硫化錫均不溶解。

碳酸銦液中之硫化砒，加鹽酸即復沉澱，證明之法如前。

銻與錫之分離，另一方法如下：一

將銻錫沉澱物用12 N. 鹽酸溶解，再加溴水沸之，蒸去餘溴，加氫氟化銦使中和，而微帶鹼性，加入5 gm. 晶體草酸，煮沸使草酸溶解，即以硫化氫通入熱溶液，約數分鐘乃止，一銻在此境遇之下，仍能生硫化銻沉澱，而錫則不能，惟此法對於高錫(Stannic)則有效，故試驗之前，應以氟化劑，使溶液中之錫，盡為高錫乃可。

濾去硫化銻後之液，先加氫氟化銦使呈鹼性，再加醋酸使呈酸性，於是煮沸之，通入硫化氫，再煮沸，再通入硫化氫，如有錫，則生棕黃色沉澱，證明之法如前。

銅組與砒組之分離法別論

以黃色硫化銦分離銅組與砒組，乃定性分析中之普通方法，多數教科書採用之，惟近人研究之結果，覺此法不甚完善，遂利用一種新試藥，以改良之，為便利起見，名之曰硫化鈉試藥，其製法如下：——

一硫化鈉(Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$)結晶鹽480 gm. 氫氟化銦40 gm. 溶於適量之水，加硫16 gm. 震搖之，待硫完全溶化後，加水做成1000 c.c.之溶液。

此試藥如依上法製成,則內中各物之濃度: Na_2S 爲 3 N., Na_2S_2 爲 1 N., NaOH 爲 1 N., 氫氟化鈉加入所以減低硫化鈉水解之傾向。

第二組各硫化物與 10 c.c. 硫化鈉試藥混和而熱之,其化學作用約言之如此:砒組各硫化物不論其爲高系,低系,即溶液所含之量在半 gm. 以上,均能溶解於此。硫化汞亦能溶解而成 Na_2HgS_2 。銅鉛鉍鎘各硫化物均不溶解於是,惟鉍銅二者有微量溶解,但溶液中如含多量之銅與鎘(在半 gm. 以上),則有汞少許常遺留於銅組之沉澱中,故溶液中如含汞僅一二 mgm. 即不易檢查。

茲將硫化鈉試藥與黃色硫化銹兩種方法比較其優點如下:—

黃色硫化銹法

- (1) 對於硫化銅,每 10 c.c. 溶液能溶 5 至 10 mgm.
- (2) 硫化汞不溶於此液,常能含留鎘至 5 mgm. 之多,致使鎘不易查出。
- (3) 如錫質不多(僅 2 至 15 mgm.), 而銅組之原質甚多(100 至 500 mgm.), 則所有之錫幾盡滯留於銅組之沉澱中。

硫化鈉試藥

- (1) 硫化銅在此液中,每 10 c.c. 僅溶 1 mgm. 之譜。
- (2) 硫化汞溶解於此液,無含留鎘質之弊。
- (3) 用此方法,無同樣之困難。

- | | |
|--|---|
| <p>(4) 不能溶硫化鉍。</p> <p>(5) 對於汞無此困難。</p> <p>(6) 硫化銓溶液中之試藥數量不能確定。</p> | <p>(4) 硫化鉍能微溶於此液。每10 c.c.之液能溶1 mgm.</p> <p>(5) 溶液中銅鎘甚多，而汞甚少，僅2 mgm. 之譜，則此法不能將汞分離。</p> <p>(6) 硫化鈉試藥中之藥品，均有確定數量，製備亦易。</p> |
|--|---|

用硫化鈉試藥分離銅組與砒組之方法概要：

將硫化氫所生之沉澱移置磁皿中，加5至10 c.c. 硫化鈉試藥，加熱至50°-70°C. 約歷四五分鐘，并時時攪和之。再加入5至10 c.c. 水，即濾過。

沉澱之未溶者，即銅鉛鉍鎘之硫化物。其分析方法如前所述。其已溶解之硫化物，則分析如下表。

(第五表)

砒組分析表

<p>沉澱: 加鹽酸於硫化鈉溶液，即得 $HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2, S$。將此沉澱物與10 c.c.之12 N. 鹽酸熱之，約十分鐘，再以硫化氫通入約一分鐘，加水少許，濾過。</p>			
<p>沉澱: HgS, As_2S_3, S。加氫氟化銓約10 c.c. 微熱之濾過。</p>		<p>濾液: 錒錫之氟化物。 將溶液加水，使成50 c.c. 傾入試管，置於盛沸水之玻杯內，將硫化氫通入約八九分鐘，乘熱濾過。</p>	
<p>沉澱: HgS, S。用 HCl 與 $KClO_3$ 溶解之，試驗如前表。</p> <p style="text-align: center;">汞</p>	<p>濾液: 含砒。蒸發，加硝酸，化銓，及一白色沉澱。</p> <p style="text-align: center;">砒</p>	<p>沉澱: Sb_2S_3。試驗方法，參看前表。</p> <p style="text-align: center;">錒</p>	<p>濾液: 先使冷却，加酸性消除，加入硫化氫，現色渾濁狀，或沉澱。加氫氟化銓，使飽透，攪置片時，即沉澱。使其冷液，如不立，如有黃色。</p> <p style="text-align: center;">錫</p>

第三組分析總論

鐵組鋅組之分析方法,頗多佳構,論其效用,各有長處,試驗時之境遇既有異同,所用方法,自當隨遇而變,各適其宜,原無優劣之可言,本書僅採用最通行之方法,以爲研究之根據。

鐵鋁鉻均能在含有多量銨鹽之溶液中,與氫氟化銨發生氫氟化物,而鋅組各原質,在同一境遇之下,不能沉澱,故即利用此性質以分離之。

分析陽游子到此地步,學者應先明了有數種化合物在此能引起分析上之糾葛,故宜先加考查,有無此項物體,如果有之,應先除去之而後進行。

第一項爲數種之有機物,如酒石酸,枸橼酸,糖,及他含氫氧基(OH)之有機物,在溶液中能阻止氫氟化物,磷酸鹽等之沉澱,故應先加考驗,以一小份之試驗溶液,蒸發乾涸,置玻璃管內,以火灼之,如有有機物,則顯焦黑狀,且生有機物燒焦時慣有之臭味,查得有機物後,應即除去之,方法甚簡,除保留原液一小部分以供鈉鉀等質之考驗外,其餘皆置磁皿中(鉑皿更好)蒸之使乾,加入等量之無水碳酸鈉,及硝酸鉀少許,攪和之,置火上燒灼,使所有有機物盡分解,待其冷卻後,再加鹽酸以溶解各金屬質。

第二項爲磷酸鹽,草酸鹽(在上述方法中即分解),氟化物,矽酸鹽,及多量之硼酸鹽等等,凡能與三四五各組原質成不溶於中性或鹼性溶液之化合物者,當氫氟化銨加

入時,則三四五各組原質均能於此沉澱,與鐵組沉澱物混和,學者不察即引起誤會。

上述各項酸基中以磷酸鹽為最常見,故先述檢查與除去磷酸之方法。

第二組各原質既沉澱後,所遺之濾液,宜先煮沸以驅除硫化氫,然後取出 5 c.c. 加硝酸銦少許,即以此液傾入含有硝酸之鉬酸銦液,加熱至 $60^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$. 左右,并震搖之,如有微細之黃色沉澱,即為有磷酸之證。

對付溶液中之磷酸方法,其重要者有二:第一方法,即利用錫與濃硝酸之反應,所生之偏錫酸,因其不溶於酸液而沉澱,同時使磷酸砷酸牽連沉澱,氟化鐵,鋁,鈦等亦易被其牽連沉澱,惟為量甚微,無妨後來之試驗,錫酸之作用,大約是一種凝合 Adsorption 性質,並無新化合物造成也。

自第二組遺下之濾液,蒸發至乾涸後,加 10 c.c. 濃硝酸蒸之使乾,再加 5 c.c. 濃硝酸作第三次蒸乾,於是加濃硝酸 10 c.c. 錫箔 1 gm. 逐漸加入,將酸液煮沸,至極小容積時,傾入於 100 c.c. 之水中,如是則偏錫酸皆沉澱,擱置於傍,俟澄清後,以虹吸將澄清之液取出,而棄其沉澱。

錫中常有微量之銅鉛等質,故此溶液中仍須加入硫化氫,先行去除此雜質,然後按照下列分析表,考驗鐵組各原質。(用錫去磷酸法較第二法為適用)。

第二方法之原理如此:凡溶液中鐵鋁與磷酸同時存在

時,若將溶液之酸性漸漸消除,使成中性,則磷酸鐵或鋁常首先沉澱。溶液自中性至於鹼性時,(OH)游子漸多,於是鐵鋁之氫氧氧化物,或鹼土金屬之磷酸鹽,亦接踵沉澱。欲使溶液不越過中性境界,莫如將溶液沖稀,加入醋酸與醋酸钠而煮沸之。在此境遇之下,如液中之鐵多於磷酸根,則溶液中之磷酸盡變為磷酸鐵之沉澱,餘多之鐵,則變為鹽基性醋酸鐵而沉澱。故此方法之關鍵,在利用鐵以去除磷酸根。

以氫氧化的銦逐漸加入於所考驗之溶液,待其微露混濁狀而止,略加水沖稀,加 3 或 4 c.c. 濃醋酸銦液,再將氫化高鐵逐滴加入,俟溶液呈棕紅色乃止。磷酸高鐵為淡黃色沉澱,醋酸高鐵為深紅色沉澱。故溶液中有磷酸,則氫化高鐵初加入時生淡黃色沉澱,磷酸盡沉澱後,醋酸鐵之紅色乃見。到此地步,即將溶液煮沸約二三分鐘,至是餘多之鐵亦即沉澱。如沉澱過多,再加沸水 30 或 40 c.c. 即將熱液濾過,濾液則按下列之表分析之。

使用此方法,應先檢查溶液中原來有無鐵質,有時液中鐵質甚多,已足以沉澱所有之磷酸而有餘,故加入高鐵鹽時立現紅色。

如上所得之磷酸高鐵沉澱中,常含有鋁或鉻少許,故此沉澱亦應加以考查,如下所述。

將此沉澱與水和合,加入過氧化鈉 Na_2O_2 於冷液,使成鹼性,煮沸至不生氣泡而止,將氫氧化的高鐵沉澱濾去,濾液則分為兩份試驗之,參看第六表。

如原溶液與氫氟化銦(第二組分析之後)不生沉澱,即是液中無三四五各組陽游子之證.若果如此,雖有磷酸,亦無去除之必要.因液中除鉀鈉銦外,必無他質也.

至於矽酸則大凡分析前所製備之液,往往以濃酸蒸乾,即於此時除去.即有氟化氫,亦在與濃酸蒸發時散失.草酸則以普通情形論,罕有存在之機會.因易受氟化,或高溫度作用而分解.硼酸鹽大都在沸水中尚能溶解,不致生大困難.關於此數者之檢查方法,參看此項酸基之反應.

(第六表) 第三組分析表

濾液: 蒸去硫化氫,加硝酸數滴煮沸之,再加氫化銦與氫氟化銦,熱液濾過 (1)			
濾液: 內有第四五 六各組原質	沉澱: $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3$. 以水洗淨,與過氫化鈉煮之,加水濾過. (2)		
	沉澱: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶 於稀鹽酸與 低鐵特化鉀, 生藍色 (3)	濾液: NaAlO_2 與 Na_2CrO_4 . 加醋酸使呈酸性,分作兩份試驗之. (4)	
		(一) 加醋酸鉛得黃 色沉澱.	(二) 加氫氟化銦使 成鹼性煮沸之, 一白色膠狀沉 澱.
鐵	鉻	鋁	

分析之步驟:

1. 第二組原質沉澱後之濾液中,尚有硫化氫,必須煮沸以去之.再加濃硝酸數滴,(或氫酸鉀數粒)以氟化液中之鐵.因

氫氟化低鐵不能完全沉澱也。此組原質之氫氟化物，往往有膠狀性，加氫氟化銦，不立即沉澱。故欲使此組完全沉澱，必在沸熱之液中加入試藥，而氫化銦之加入，尤不可少，因其能助沉澱物之凝結，兼能抑制第四組原質與鎂之沉澱也。氫化銦加入之量約 5 c.c. 3 N. 溶液，氫氟化銦加入使溶液呈鹼性後，可再多加 2 或 3 c.c. 但不可過多，因鋁銻之氫氟化物稍能溶於多量之氫氟化銦。既加試藥，仍宜加熱至沸點，約一二分鐘即止。煮沸太久，則錳常於此沉澱也。將熱液濾過，以沸水洗沉澱。濾液留待第四組之考驗。

2. 將濾紙上之沉澱，用洗瓶(Wash bottle)中水沖下，以磁皿承受之。加過氟化鈉，使溶液呈強鹼性。加熱，並時時攪拌之，俟無氣泡發生乃止。經此處置，鋁則溶於過量之氫氟化鈉而成鈉鹽，銻則受氟化而成銻酸鈉，皆溶於水。惟氫氟化鐵對此無甚影響。濾過時，如液太濃，可加水少許。因濾紙經濃鹼液後，極易破爛也。更有當注意者，過氟化鈉每次祇可加入微量，逐漸加入至適可而止。(例如沉澱中有銻，則加至綠色沉澱消滅，而液呈黃色爲止)。且宜加入於冷液，如係熱液，則氟氣發洩太急，勢極猛烈，不可不慎。

3. 濾紙上之沉澱爲氫氟化高鐵。以熱鹽酸少許，傾於其上即溶解。以試管承受濾液，加以種種證明試驗，如與低鐵精化鉀發生藍色沉澱即是。欲知鐵在溶液中之性質，究爲何種，則可將原溶液加鹽酸或硫酸少許後，分爲二份。加低鐵精化鉀於其

一,如得藍色沉澱,即為高鐵。再加高鐵精化鉀於其二,如得藍色沉澱,即為低鐵。

4. 自(2)遺下之濾液如有鉻則呈黃色。為證明起見,可將溶液以醋酸中和之,但須微帶酸性。將此溶液分作二份,其一,加入醋酸鉛,黃色沉澱,或與硝酸銀生紅色沉澱,即為鉻。至於鉻在原液中之性質,常可以溶液之顏色辨別。如果係鉻鹽 Chromic salt, 原液必具綠色。若係鉻酸鹽,則原液之色非黃即橘紅,經硫化氫而轉為綠。其二,加入氫氟化銦少許而煮沸之,白色膠狀沉澱,即為鋁之表示。但鋁之沉澱,如不甚多,不可不加考證。因氫氟化物能溶於氫氟化鈉,而復為氫氟化銦,所沉澱者不僅鋁一種。他如鉛銻錫等皆甚類似,故不足視為特性。且溶液中矽酸如未去盡,亦可於此沉澱,且形態相似,極易混淆。

鋁之證明試驗:將氫氟化銦所生之沉澱,以微量硝酸溶之,加數 c.c. 水,並數滴稀硝酸鈷液。(約二滴至十五滴以沉澱之多寡為比例)再加數 c.c. 氫氟化銦而煮沸之。濾過,將沉澱以水洗之,使沉澱聚集於濾紙之尖端。取出濾紙,扯去無沉澱之部份,將餘下之紙(有沉澱者),做成小捲,用鉑絲圍繞,置火中燒之。俟炭質燒盡後,再置強烈之火焰中灼之。如得藍色餘燼,即為鋁。

第四組分析總論

鋅鈷鎳錳之硫化物,均能於鹼性液中沉澱,即為與他組分離方法之根據。鈷鎳之硫化物雖不能於酸性液中沉澱,而既沉澱之後,反不易溶解於稀酸,此乃其特異之點。此組之硫化物,皆易變成膠體而穿過濾紙,硫化鎳尤甚。若用黃色硫化銻以沉澱此組,則鎳不能完全沉澱,濾液往往呈棕色,且黃色硫化銻中,常有微量之硫酸鹽,足以沉澱液中之鋇,故近來通行方法,以硫化氫通入含有氫氟化銻之溶液,沉澱時溶液宜熱,以助沉澱之凝結。若有錳質,須煮沸方能完全沉澱,溶液中有鈷鎳,皆可從顏色上察出,即或以數量太微而不顯顏色,而微量之硫化鎳,常能使白色之鋅錳沉澱呈灰黑色,故硫化氫加入時不顯黑色,即可視為無鈷鎳之證。

(第七表)

第四組分析表

濾液: 煮沸,加氫氟化銻,通過硫化氫,濾過。(1)				
內有五六各組原質。	沉澱: ZnS, MnS, CoS, NiS. 以冷 2 N. 鹽酸浸漬之,濾過 (2)			
	濾液: ZnCl ₂ , MnCl ₂ . 與等量之氫氟化鈉及過氟化鈉少許煮沸之,濾過。(3)		沉澱: CoS, NiS. 以鹽酸與微量之氫酸鉀溶之,蒸乾,加醋酸與亞氫酸鉀,濾過。(4)	
	沉澱: Mn(OH) ₂ 與二氟化鉛及硝酸共煮之。紫色。	濾液: Na ₂ ZnO ₂ 加醋酸使呈酸性,加入氫化錳。呈白色。	沉澱: K ₃ Co(NO ₂) ₆ 黃色晶體。呈藍色。	濾液: NiCl ₂ +4KNO ₂ 加氫氟化銻,葉綠色沉澱。呈棕色。
	錳	鋅	鈷	鎳

分析之步驟:

1. 第三組沉澱後之濾液,若僅微帶鹼性,則可再加氫氟化銦少許,然後將硫化氫通入熱液,並時時震搖之,約一二分鐘。溶液上面之氣,如已有 H_2S 臭味即止。將沉澱濾過,取初次濾過之液少許,再加硫化氫,以試沉澱已否完全。急用熱水洗之。此組硫化物在空中久置即氟化,而溶於洗濯之水,故洗濯用之水中,宜加硫化銦數滴,保留濾液,以備五六組之試驗。洗濯之水可棄。

2. 沉澱既經洗濯後,以 2 N. 鹽酸(冷的)十餘 c.c. 逐漸加於沉澱上。(無須從濾紙取下)。濾過之液以試管接受,即以此濾過之酸液再傾倒濾紙上,如是者數次。待濾紙上大部分沉澱消化,僅存黑色渣滓而止。可以水洗沉澱一二次。

3. 將此酸性之濾液(內可有鋅錳)煮沸,加等量之氫氟化鈉與過氟化鈉少許,使呈強鹼性。煮沸後濾過。沉澱即氫氟化錳。可用硼砂珠試驗之。或將沉澱溶於硝酸,與棕黑色之過氟化鉛煮沸之,即得過錳酸之紫色。溶解於氫氟化鈉之鋅,可以醋酸分解之。加入硫化氫,得白色膠狀沉澱。將沉澱置炭塊上,以吹管灼燒之,熱時呈黃色,冷則變白。加稀硝酸鈷液一滴於上,再灼熱之,則得綠色體。

4. 濾紙上殘餘之黑色沉澱,可先以硼酸珠試驗之,如呈藍色,則鈷之存在可必。如係棕色,則鎳之存在無疑。將沉澱以熱鹽酸(硝酸亦可)與氫酸鉀溶解之。復蒸發至乾,加醋酸與濃亞硫酸鉀液,如得黃色晶體沉澱即是鈷,將此液與沉澱震搖之,攔置

數分鐘再濾過。濾液中加氫氟化鈉，得蘋果綠色沉澱，即錳。

鐵組 鋅組 連帶沉澱法

爲手續上清楚與便利計，則鐵組與鋅組分別沉澱，果屬良法，但有時不甚適宜。因在此方法中，鉻沉澱時，每使鋅鎂連帶沉澱，故溶液中鋅鎂二質，如不甚多，往往因而失察。若鈷錳二質甚多，此法亦不適用。

若溶液之顏色表示內中有鉻或鈷等質，則三四兩組，即採用連帶沉澱法。將第二組遺下之濾液加熱，即加入氫化銦，氫氟化銦，最後通過硫化氫，至沉澱完畢時止。

茲將分析方法列表以示概要。其考證方法等，與前相仿，不另敘述。

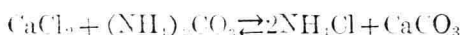
(第八表) 第三四組分析合表(磷酸根等已除去)

<p>沉澱: $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{FeS}, \text{ZnS}, \text{MnS}, \text{CoS}, \text{NiS}$.</p> <p>將沉澱物沖洗入小玻璃瓶中,加多量之冷 2 N. 鹽酸.將瓶塞蓋上,時時震搖之.擱置五六分鐘後乃濾過.</p>		
<p>沉澱: NiS, CoS. 以水洗之,分析證明如前表.</p>	<p>濾液: $\text{AlCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{ZnCl}_2, \text{MnCl}_2, \text{FeCl}_2$. 加溴水而煮沸之,使低鐵變為高鐵,蒸去餘溴.以碳酸鈉少許加入使呈中性.待溶液冷後,加入多量含有碳酸鋇粉末之水,時時震搖之.擱置半小時或一小時,待澄清之液無色可辨乃濾過.</p>	
	<p>沉澱: $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$ 與 BaCO_3 洗滌後與氫氟化鈉煮沸之.濾過.</p>	<p>濾液: $\text{MnCl}_2, \text{ZnCl}_2$ 與 BaCl_2. 加稀硫酸於熱液,使鋇沉澱,濾去之,再加多量之 NaOH 於濾液,再濾過.</p>
	<p>沉澱: $\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$, 與 BaCO_3. 將沉澱烤乾,與 NaOH 及 KNO_3 和合而以高溫度煇解之,再以水浸漬而濾過.</p>	<p>濾液: NaAlO_2 考驗如前表.</p>
<p>沉澱: 內有鐵. 溶於鹽酸試驗之.</p>	<p>濾液: K_2CrO_4 考驗如前表.</p>	
<p>沉澱: $\text{Mn}(\text{OH})_2$</p> <p>濾液: Na_2ZnO_2.</p> <p>考驗如前表. 考驗如前表.</p> <p>硫化錳能溶於醋酸,而硫化鋅不能.若將含有鋅錳之溶液使成中性,加醋酸鈉與醋酸少許,通入硫化氫,則鋅即沉澱.錳可於濾液中檢查之.</p>		

第五組分析總論

鈣鎂鋇三者含有氫化銻之鹼性溶液中,能與碳酸銻發生碳酸化物沉澱,而鎂則以氫化銻之影響,不能沉澱,此組之分離法亦即根據是理,關於此組之分析法頗多,但此三者之特別反應,十分相似,如溶液中一種原質極多,而其他原質極少,則任何方法,皆可引起誤會,且液中有鎂,不能不有充量之銻鹽以阻其沉澱,銻鹽既多,則微量之鈣即不易察出,而鎂仍有一部分隨此組沉澱,故手續上稍有欠妥處,差誤即生,茲特舉出兩種方法以供研究。

鈣鎂鋇鹽與碳酸銻生沉澱,原是可逆反應:—



故在尋常境遇之下,沉澱不易完全,欲達到完全沉澱地步,則須注意於此數點:—(1)試藥加入之量宜多於所需(2)碳酸銻中常有微量之 Bicarbonate, 足以助成能溶於水之重碳酸鹽,故宜加熱至 60°—70°C. 左右以分解之.(不可高於 70°C.), (3)碳酸銻液須濃,且宜含有氫化銻少許,以遏制水解作用。



(4)沉澱時溶液與試藥皆宜溫熱,沉澱以後,不可煮沸,在沸度時碳酸鈣等復溶解。

此組各原質之化合物,凡有潮解性者(Deliquescent),均能溶於無水二烷醇即純酒精,如 CaCl_2 , SrCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 皆是,其他無潮解性之鹽,均不溶於酒精,故常利用此性質,以分離此組之原質。

(第九表) 第五組分析表(A).

濾液: 蒸發並濾去析出之硫, 加氫化銦, 氫氟化銦少許與碳酸銦於熱液, 濾過. (1)	
內有第 六組各 原質.	沉澱: $\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3$ 溶於稀硝酸, 蒸乾之, 將乾硝酸鹽研細, 以純酒精浸漬之, 濾過. (2)
	沉澱: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 與固體之氫化銦拌和, 加熱, 餘存之渣滓, 俟冷後, 再以純酒精浸漬之, 濾過. (4)
	濾液: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 蒸乾後, 試驗焰色.
沉澱: BaCl_2 試驗焰色.	濾液: SrCl_2 蒸乾, 試驗焰色.

分析之步驟:

1. 自第四組遺下之濾液, 置磁皿中蒸發至極濃地步, 加水使成十餘 c.c. 之溶液, 如液中有硫, 或不清明, 則濾過之, 以水洗濾紙上之渣滓, 濾液與洗液合併, 不宜多於 50 c.c. 將溶液煮沸後, 加氫氟化銦使呈鹼性, 再加 9 N. 碳酸銦液 15 c.c. 之譜, 時時震搖之, 擱置十餘分鐘乃濾過, 以含有碳酸銦之溫水洗沉澱.

2. 用熱稀硝酸逐滴傾於沉澱上使溶解, 濾過之酸液可以試管承受, 而再傾於濾紙上, 如無氣發生則力已不足, 再加熱稀硝酸於上, 務使完全溶解, 濾紙上以溫水洗一二次, 濾過之水與酸液合併, 置磁皿中蒸發至將乾, 最後以小火焰在磁皿下來移動, 使完全乾燥, 萬不可灼熱太過, 因硝酸鹽能分解也, 取出磁皿中之乾鹽少許, 溶於極微量之水, 加入硫酸鈣液 5 c.c. 所得結果與推論可分為三種:——

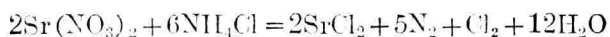
- (a) 如無沉澱,則僅鈣(與鎂)可以存在.
- (b) 如擱置片時後,始生沉澱,則鋇不存在,鈣鎂可以存在.
- (c) 如即刻生沉澱,則鋇必然存在,鈣鎂亦可存在.

此種豫備試驗,頗有用處,分析之法即可因而從簡,惟硫酸鈣之飽和溶液,5 c.c.中僅有 3 mgm. 之鈣游子,故溶液中即使有多量之鋇,亦不能生許多之沉澱,此亦學者所當省察者也.

將其餘之硝酸鹽,以粗玻璃棒研細之,和以純酒精,攪拌之以助溶解,即將此液濾過,(濾紙應先以酒精潤濕)餘下之渣滓,再以酒精浸漬之,再傾於濾紙上,每次用酒精3或4 c.c.浸漬三四次斯可矣,濾液中應有鈣.

3. 濾液蒸乾後,將遺下之渣滓試驗焰色,如呈紅磚色,再以一部分溶於水,以草酸銨加入,如得白色沉澱,即是鈣.

4. 不溶於酒精之渣滓中可有鋇或鎂,將此置於小坩鍋(Crucible)中,固體之氫化銨拌和之,加熱,待無白烟發生而止,其反應大致如此:



如將硝酸鹽與鹽酸蒸發,亦可以使硝酸化物變為氫化物.

再以純酒精浸漬此混合之氫化物如上法,將濾液蒸乾加以焰色試驗,如呈紫紅色即為鎂,不溶於酒精之渣滓,溶於水後,加醋酸數滴,煮沸後加鉻酸鉀,如有黃色沉澱,且呈黃綠色焰者,

即為鉍。

又法：將(4)不溶於酒精之 $Ba(NO_3)_2$ 與 $Sr(NO_3)_2$ 溶於水，加醋酸數滴，煮沸後即加鉻酸鉀，使溶液呈深黃色，如有 $BaCrO_4$ 沉澱，則濾去，另行證明之。濾液中加氫氟化銦與碳酸銦，而加熱，則得 $SrCO_3$ 之沉澱。鈣如未去盡，亦可於此沉澱。

試驗此組原質之焰色時，如有懷疑，當以純潔之鈣鎂鉍鹽所生之焰色比較之。

(第十表) 第五組分析表 (B)

第四組遺下之濾液蒸發至 10 c.c. 容積時，加 15 c.c. 碳酸銦液，(濃度為百分之二十五，內有氫氟化銦約四分之一)。沉澱多，則酌加，再以同等容量之酒精加入，調和後，時加震搖，擱置半小時以上，乃濾過，以含有碳酸銦之水洗之。濾液則留為鈉鉀之考查。

沉澱： $BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3, MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ 。以 6 N. 醋酸溶解之，加醋酸銦與鉻酸鉀。(1)			
沉澱： $BaCrO_4$ 溶於鹽酸，加硫酸，則生白色沉澱。試驗焰色則呈黃綠色。(2)	濾液：加氫氟化銦與酒精。(3)		
	沉澱： $SrCrO_4$ 與碳酸銦及鉻酸鉀煮沸之。(4)		濾液：煮沸後，草酸銦。(5)
	沉澱： $SrCO_3, CaC_2O_4$ 。加入醋酸。		沉澱： CaC_2O_4 溶於硫酸，並加酒精——白色沉澱為 $CaSO_4$
鉍	濾液： $Sr(C_2H_3O_2)_2$ 加硫酸鈉得 $SrSO_4$ 沉澱。	沉澱： CaC_2O_4 鈣原不應在此發現。但須豫防。	濾液： 加氫氟化銦與磷酸氫鈉——白色晶體沉澱為 $MgNH_4PO_4$
	鎂	鈣	鎂

分析之步驟:

1. 以6 N. 熱醋酸十餘 c.c. 加於濾紙上之沉澱,使盡溶解蒸發至乾,再加醋酸 2 c.c., 3 N. 醋酸銨 10 c.c., 水 10 c.c. 煮沸後,加 1 N. 鉻酸鉀 10 c.c. 逐漸加入,並時震搖之.如沉澱甚多,則鉻酸鉀可再添加數 c.c. 再煮沸後濾過,以冷水洗之.

2. 黃色沉澱即 BaCrO_4 . 溶於鹽酸,試驗焰色以證明之.如焰色不明晰,則沉澱中或有鉻酸鎢.必須重復沉澱.即將已得之沉澱,溶解於微量之鹽酸,而蒸乾之.再如前述辦法,加入試藥,以覘鎢之有無.鎢既甚少,即不沉澱.

3. 濾液中加氫氟化銨,使液色由橘紅轉黃.且再多加 5 c.c. 使確顯鹼性.加水使成 60 c.c. 之容量.再加純酒精 50 c.c. 逐漸加入,並時震搖之.擱置片時,如有黃色沉澱,即濾過,不可洗濯沉澱.濾液按(5)處理之.

4. 以熱水 10 c.c. 傾於濾紙上之黃色沉澱,濾過後,加熱再濾過,務使溶解為止.濾液中加十餘 c.c. 碳酸銨液,數 c.c. 鉻酸鉀液.煮沸之,約三四分鐘.經此泡製,鉻酸鎢鈣均變為較難溶解之碳酸鎢鈣,鉻酸鎢不受影響.濾過,以水洗沉澱,加 5 c.c. 1 N. 冷醋酸於沉澱.濾過後再傾於濾紙上之沉澱,如是者數次.如濾紙上有黃色渣滓,大概是 BaCrO_4 . 白色渣滓大概是 CaC_2O_4 . 濾過之酸性液中,可有醋酸鎢.若以硫酸鈉加入而煮沸之,少頃有白色沉澱,即為鎢.

5. 自(3)所得之鹼性濾液,再加鉻酸鉀與酒精,以沉澱餘

剩之鎂鹽。如以前試驗中查得多量之鎂鹽，則此舉應有，否則可省。果有沉澱，則濾去之。加水於濾液沖稀之，(容量約共一百餘c.c.) 煮沸後，加入草酸銣，同時攪和之。俟無沉澱發生乃止。攔置數分鐘使澄清。濾過，以6N.硫酸溶解所得之沉澱，加多量之酒精， CaSO_4 即徐徐沉澱。

濾液既冷，加10 c.c. 濃氫氟化銣，20 c.c. 磷酸氫鈉，如不即沉澱，攔置半小時以上，時常震搖之。將白色沉澱，溶於微量之硫酸，再加酒精，若有 CaSO_4 沉澱，則濾去之。再加氫氟化銣與磷酸鈉於濾液，微細之晶體沉澱，即為鎂之證。

第六組分析總論

凡鎂所有之特別反應,皆可利用之以與鹼金屬原質分離。定性分析中普通方法,以第五組遺下之濾液分爲兩份,其一則加磷酸鈉,以驗鎂之有無,其二則以火焰之色,驗鉀鈉之存在與否,如依上述之第五組分析 B 法,將鎂以碳酸銻沉澱,則鈉鉀即可於其濾液中檢查之,銻之在否,均就原液或原來固體考驗而證明之。

鹼金屬組之分析法,可別爲兩種,其一則簡便而易於執行,惟不甚確切,故鈉鉀二質,並不分離,其二則手續稍繁,鉀鈉二質,利用過氯酸 HClO_4 以分離之,所得結果,切實可恃,但過氯酸一物,學校中備之者絕少,且亦不易購得,故本書未將此法列入。

(第十一表) 第六組分析表

銻以原溶液一份,與氫化鈉熱生氫氣(NH_3) (1)	鎂以第五組遺下之濾液與氫化銻及磷酸鈉混和之,得白色晶體沉澱。 (2)	將自第五組留下之濾液蒸乾,灼熱之,以去鎂,再加碳酸銻,以去銻,溶解之,分作兩份。 (一)加 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 黃色沉澱,火焰呈紫色。 鉀	留下之濾液,加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 以蒸乾,灼熱後,以水 3 c.c. 試驗。 (二)加 $\text{K}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 白色晶體沉澱,火焰之黃色甚濃。 鈉
--	---------------------------------------	--	--

分析之步驟:

1. 銻之試驗 以原溶液或固體少許置試驗管中與

6 N. 氫氟化鈉煮沸之。如有氫 NH_3 ，往往鼻所能辯。若以紅色石蕊紙置管口，不與試管接觸，則變藍色。如將所生之臭氣通入淨水中，以 Nessler 氏試藥試之，則呈黃色，或棕黃色，銻過多時甚至發生沉澱。凡此現象，皆為有銻之證。

2. 鎂之試驗 如按第四組 A 法分析，則將濾液一份置試管中，加濃氫氟化銻數 c.c. 與磷酸鈉，如不立現晶體沉澱，則震搖之，或以玻棒擦試管之邊。鎂如不多，往往在擱置多時後始發現。

如沉澱係絮狀而非晶體，則為磷酸鋁，亦未可知。如以前手續上有不週之處，鋁可於此沉澱。但磷酸鋁不能溶於 6 N. 醋酸，而磷酸銻鎂能溶於此。故可以醋酸分離之。將酸液再以氫氟化銻使呈強鹼性，鎂即從新沉澱，應有晶狀。

3. 試驗鉀鈉 之先，如溶液有鎂，必須去除之。先將濾液（自第五組留下者）置磁皿或鉑皿中蒸乾，以火燒灼，除去銻鹽務盡。冷後加水少許，（如有不溶解物不必介意）再加氫氟化鉍。使呈鹼性。煮沸，濾去沉澱（氫氟化鎂或硫酸鉍與碳酸鉍）。加鹽酸於濾液使微呈酸性，再加氫氟化銻與碳酸銻以使餘多之鉍沉澱。濾去碳酸鉍後，再將濾液蒸乾而灼熱之，以除去銻鹽。加水少許及碳酸銻，務使鉍完全沉澱。如有沉澱，再濾過，蒸乾而灼熱如前，去銻務盡。因銻之沉澱與鉀類似，灼熱時溫度太高，則易失去鉀鈉少許。因其氫化物皆能揮發。如所剩渣滓呈黑色，大概是有機物分解所生之炭質，銻鹽中常有之，無妨礙也。

灼熱後剩餘之固體,以水3或4 c.c.溶解之,以三分之一做鉀之試驗,其餘則備鈉之試驗,此項試驗可於小表玻璃 Watch glass 上爲之。

鉀之試驗 加水3或4 c.c.於上法所製之溶液,再加等量之 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試藥,若不立現沉澱,擱置片時,或以玻棒摩擦玻璃促成之。

如得黃色沉澱,則以鹽酸數滴溶解沉澱,以鉑絲蘸取而置火焰邊灼之,從藍玻璃 Cobalt glass 中觀察之,呈紫色焰者即是。

鈉之試驗 將溶液與2 c.c.之 $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 試藥混和,擱置半小時,或留待次日察看,如得白色晶體沉澱,加以焰色之證明,則爲鈉無疑,鈉在火焰上所生之色最靈,鉑絲偶觸手指,亦呈黃色焰,故試驗時須注意,將鉑絲燒至不呈黃色,而後可用,大概偶然得來之鈉,在火焰中灼燒稍久即失,且黃色亦不濃,學者細心觀察,自能辨別。

第 五 章

非金屬原質與陰游子

非金屬原質雖不甚多,比較金屬原質,研究稍形艱難,因每一原質所成之酸,往往不止一種也,若欲將各酸基編成一種系統的類別,如金屬原質之辦法,更屬難能之事,

金屬原質雖有氯化程度之不同,而高氯化物與低氯化物間,往來變換亦甚易易,每種氯化程度,亦各有其特殊之反應,非金屬原質之情性則迥異,其所有氯化程度之等級頗多,而不易變換,一種原質所成各酸,彼此之性質往往懸殊,故對於此種酸基,竟無完備之分析法,

本書辦法將一原質所有之各酸擇要列舉,依次論述其性質,不依近來各教科書之分組討論法者,爲欲使學者了然於此一原質之變化,及其所成各酸之連續關係也,故分組之法,在研究反應後始論及之,

氫 (Hydrogen) $H = 1.008$

氫爲物質中之最輕者,無色亦無臭,比重 = 0.00026. 若使氫自管口流出而燃着之,則生藍色火焰,氫與氧混合,或與空氣混合成適當之比例,則遇火即炸爆,有數種金屬原質之氯化物或氫化物,在高溫度俱能爲氫所還原,初發生的氫氣 (Nascent hy-

drogen)在尋常溫度之下,亦能有還原作用,分析化學中常利用此種初生的氫,以使溶液中物質還原,如以鋅加入酸性硫酸高鐵液使成低鐵是也。

氫之鑑定:

1. 燃燒時呈藍色火焰,若以冷磁皿置火焰之上,則有水凝結。
2. 已燃之物置於純氫中,則火焰即熄。
3. 以試管取氫,因其輕於空氣而能上升,故可將試管倒置於發氣管口之上,如以火置試管口,則氫燃燒時發出爆聲,因與空氣混合故也。

氫游子 Hydrion, H' 之反應

氫游子乃各種酸所共有,亦即酸之特性,溶液中無氫游子,即不呈酸性,酸有強弱之分,即視其游子化程度如何而定,換言之:酸之強度,與溶液中氫游子之濃度成正比例,但必於同等境遇之下,乃可比較其強弱。

實驗室內常用之酸,以鹽酸為最強,硝酸幾相等埒,硫酸次之,此三者即所謂強酸也,若醋酸則微弱極矣。

氫游子對於數種有機色素,常有特著之顏色變化,分析化學即利用此種反應,以檢查溶液中之氫游子,有機物之具此作用而為普通實驗室所常備者,有三種。

1. Phenolphthalein ($C_{20}H_{16}O_4$)——在酸性液無色,在鹼性液呈濃紅色,對於酸最靈感。
2. Methyl Orange ($C_{14}H_{15}O_3N_3S$)——在酸性液則呈橘紅色,在鹼性液則呈黃色,對於鹼尤靈感。
3. Azolitmin 卽石蕊 Litmus 中之色素——在酸性液中呈紫紅色,鹼性液中則爲紫青色,尋常石蕊紙, Litmus paper, 卽以其溶液浸製者,對於酸則變紅,對於鹼則變藍。

大凡溶液之酸性雖不甚強者,對於此數種標示劑 (Indicator) 仍能見效。

沉基游子 Hydroxidion, OH' 之反應

沉基游子卽各鹽基或鹼性溶液所共有之體,鹽基之游子化與酸相似,其強度亦以游子化程度之大小爲比例,凡有沉基游子之溶液,對於上列諸有機顏色之變化甚靈感,且對於黃色之 Turmeric 紙,能使之變棕色。

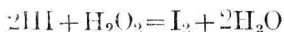
沉基游子能使多種金屬鹽之溶液發生氫氧化物 Hydroxide, 如鐵,鋁,銅等是也,常用之鹽基,有時稱鹼,以氫氧化鉀,鈉,鈉爲最強,氫氧化鋇次之,氫氧化鋁則甚微弱矣。

二氧化氫 (Hydrogen peroxide) 之反應

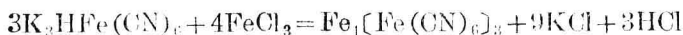
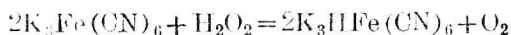
此爲氧化劑,有時亦能起還原作用,尋常試驗室所用者爲

極稀之溶液,檢查方法如下:

1. 加稀硫酸於碘化鉀溶液,使微帶酸性,再加澱粉漿一二滴,共調和之,而後加入於所欲試驗之溶液,如果有 H_2O_2 ,則生藍色。(尚有他種化合物能生相同效果.)



2. 以極稀之氫化高鐵液與高鐵精化鉀液混合,而後加入於所試驗之溶液,如有 H_2O_2 ,則溶液漸變綠色,旋即發生普魯士藍 Prussian blue 沉澱.



3. 參看試驗鉻酸鹽之方法.

4. 硫酸鈦 Titanous sulphate 溶液與 H_2O_2 液遇合,則生黃色.

氧 (Oxygen) O = 16.00

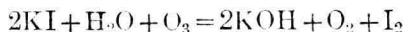
氧無色,無臭,比重 1.10525,有助燃性,而不能自燃,氧性活潑,易與各原質化合,在高溫度尤甚,氣體分析,即利用此性,以去除氧氣,如鹼性之三沉基困醇 Pyrogallol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ 溶液,磷,醋酸低鉻 Chromous acetate $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 等,皆能吸收氧,氧與石蕊不生反應,分析試驗中如欲鑑定所生之氣是否為氧,可以小木片用火燃着,不使暢燒,而生火焰,即以此灼熱發紅之木片,置於所考驗之氣中,如有氧在,則木片自能燃燒成焰而發光,惟一氯化氫

N_2O 亦有此作用,欲辨別之,應注意此三點:

(1) 氮化氫極易溶於水;(2) 氮化氫即Laughing gas笑氣,吸之可以生刺激神經作用;(3) 將氣收集於玻璃鐘罩,其下以水封閉,若置磷於氣中,則磷與氮化合,如果是氮,則氮吸去後,水必上升,否則,磷雖氮化而水不上升,因其遺下之氫,仍佔據原有之容積也。

臭 氧 (Ozone) O_3

臭氧為淡藍色之氣體,有奇臭,為極有力之氧化劑,銀觸此氣則變青灰色,汞則失其光澤,靛青,石蕊等液與臭氧接觸,色即消滅,空氣中之臭氧,可以此法試之,將濾紙一條浸於碘化鉀與澱粉之混合液,取出微乾之,懸掛所考驗之氣中,如有臭氧,則呈藍色。



惟其他氧化劑如氯,氮化氫等,亦能生同樣之效果,不可不注意也。

二氮化氫與臭氧皆是氧化劑,每易混淆,其與二氮化氫不同之點如下:

1. 臭氧對於硫酸鈦液不生黃色。
2. 臭氧對於中性之稀碘化鉀溶液,能立即使碘析出。
3. 臭氧能使酸性之溴化鈉溶液分解,而溴自析出。
4. 臭氧不能使金在鹼性液中沉澱。

氟 (Fluorine) $F = 19.00$

氟為黃綠色之氣，有劇烈之臭，比重 1.31，為各原質中最活潑之氣體，能使水立即分解，發生臭氟與氫氟酸，各原質皆能直接與之化合，玻璃遇之，則玻璃中之矽質與氟化合而成氟化矽 Silicon fluoride，惟鉑與金在尋常溫度不受其影響，人體之黏膜遇之，則生巨創，因有上述諸劇烈性質，故分析試驗中，不能求此原質之單體以供考驗，即氫氟酸亦罕有尋求之必要。——氟無氟化物。

氫氟酸 (Hydrofluoric acid). HF .

氟化氫為無色而發烟之液體，有毒性，極易與水和合而成氫氟酸，金屬原質除金與鉑外，皆為所溶解，並發生氫，有數種含氟之酸（如矽酸、鈦酸等），亦能溶於此酸，鉛與此酸僅微起作用，故實驗器皿有時用鉛以代金或鉑，普通盛氫氟酸或氟化物之器皆以樹膠或地蠟為之。

鹼金屬原質之氟化物，皆能溶於水，他如 FeF_3 , AlF_3 , SnF_4 , HgF_2 , AgF 四種能溶於水外，餘均不易溶於水，氟化物多數能經灼熱而不分解，酸性氟化物受熱則生氟化氫。

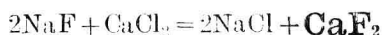
氟化物溶液之反應

1. 氟化鋇 使生白色沉澱，即氟化鋇，能溶於鹽酸，硝

酸或銦鹽。

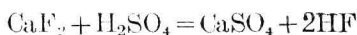


2. 氟化鈣 使生白色黏性沉澱，即氟化鈣，但必須煮沸或加氫氟化銦，乃可使之完全沉澱。鹽酸或硝酸不易使之溶解。

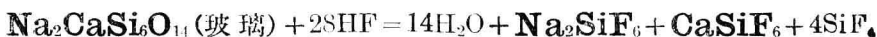


3. 硝酸銀 不生沉澱。

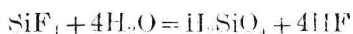
4. 濃硫酸 不溶於水之氟化物如螢石 Fluorspar 即氟化鈣，可先研磨成粉末，與濃硫酸共熱之，則氟化氫即揮發而出，其氣刺激鼻孔黏膜，生痛的感覺。



如用普通試管做此試驗，則玻璃即與氟化氫起化學反應，先成氟化矽 Silicon fluoride 與氟矽酸 Hydrofluosilicic acid 鹽，再因濃硫酸之影響，而氟矽酸鹽復分解，發生硫酸鹽，氟化氫，與氟化矽，其反應以次敘列於下：



上述反應中之氟化矽，亦是無色之氣體，有刺戟性臭味，遇水則分解成膠狀矽酸與氟化氫。



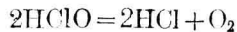
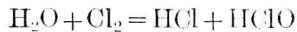
執行上述試驗時，如以鉗絲一端屈成小環形，以之取水，使

成一薄膜張於環上。將此置於管口，使揮發之氣與之接觸，則水現渾濁之象。或以玻璃棒蘸水一滴，懸於棒端，試之亦驗。

又法 將表玻璃(Watch glass)面上塗薄蠟一層，以刀鋒刻字於蠟上，使刀鋒所經之處，蠟盡剖去。將此塗蠟刻字之面，蓋於試管口上，擱置數分鐘，取下，將蠟擦淨，則玻璃面上即顯所刻字之痕跡。

氯 (Chlorine) $\text{Cl}=35.46$

氯為微黃之綠色氣，有刺戟性臭味，吸之，則咳嗆而生窒息之感覺。比重 2.49。能溶於水，氯水 Chlorine water 之反應與氯氣同。氯性活潑，在尋常溫度能與銻錫汞等化合。氯溶於水亦微起分解作用，發生次氯酸 Hypochlorous acid 與氫氯酸。氯水擱置日久，或在日光之下，則分解發生氧氣：



氯有三種常見之氯化物，即 Cl_2O ， Cl_2O_7 ， ClO_2 是也。其性皆不安定。氯質與氯化合之酸即氯氯酸，普通名稱即鹽酸。其含氯之酸有四種，即 HClO 次氯酸， HClO_2 亞氯酸， HClO_3 氯酸， HClO_4 過氯酸。惟亞氯酸一種尚未發見。

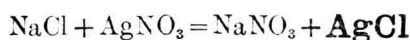
氫氯酸 (Hydrochloric acid) HCl

氯化氫 HCl 為無色而有刺戟性臭味之氣。在潮濕空氣中成白色烟霧。極易溶於水，成氫氯酸，或稱鹽酸。實驗室中之濃鹽酸所含氯化氫之重量，約百分之三十六至百分之三十八。鹽酸性劇烈，多數金屬原質能溶於此。鹽酸受氯化作用則發生氯， $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ 。遇氯化物 Peroxides，硝酸鹽 Nitrates，氯酸鹽 Chlorates 等諸氯化劑，均能致此反應。

鹵化物能溶於水者居多數，若經灼熱，或煇化或分解，惟多數鹵化物皆有揮發性，以鹵化物與濃硫酸共熱之則生鹵化氫氣體。

鹵化物溶液之反應：

1. 硝酸銀 加入，則生白色塊狀沉澱，即鹵化銀，不溶於硝酸，能溶於氫氟化銦，碇化鉀，磺硫酸鈉，置之於日光之下則變為紫色，最後則成黑色。



2. 硝酸低汞 加入，則生白色沉澱，為鹵化低汞 Hg_2Cl_2

3. 硝酸鉛 加入，發生白色結晶沉澱，即 PbCl_2

4. 若以重鉻酸鉀與濃硫酸調和，與鹵化物共置一曲頸甌 Retort 中，加熱蒸溜之，即有棕紅色氣發出，即是 Chromyl chloride, CrO_2Cl_2



將此氣體導入水中，則 CrO_2Cl_2 即分解，加氫氟化鈉少許使成中性，再加硫酸，二氟化氫 H_2O_2 與二烷醚，共震盪之，得藍色。（參看鉻之反應）

5. 硫酸 稀硫酸與鹵化物溶液不生影響，濃硫酸與固體鹵化物，即不加熱，亦生反應，惟加熱則鹵化氫完全離出，若以氫氟化銦一滴置試管口，則生白烟，即 NH_4Cl 是也，以藍色石蕊紙置管口則變紅色。

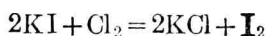
若以氟化劑如二氟化錳 MnO_2 者加入共熱之，則生氟氣，能

使石蕊紙褪色。



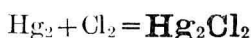
氯水與氯化物溶液反應不同之點：

1. 碘化鉀 液與氯水和合，則變黃色，因發生游離之碘故也。



若加二硫化炭 Carbon disulphide，或三氯代一烷 Chloroform 於此溶液而震盪之，則碘溶於二硫化炭而呈紫色。若不加二硫化炭而加澱粉漿，則成藍色，或墨藍色。

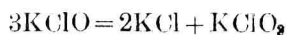
2. 汞 加入氯水，則成氯化低汞。



如加汞較多，則氯水中之氯可盡與汞化合，餘存者惟氯酸或氯化物。

次氯酸 (Hypochlorous acid) HClO .

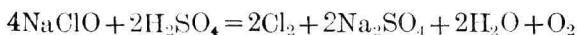
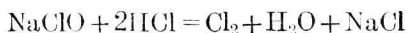
次氯酸與其鹽俱不安定，故僅可製得其稀液，稍濃即倏忽分解。次氯酸之氯化力頗強，靛青與石蕊遇之即失其鮮艷之色。次氯酸鹽皆能溶於水，但性不安定，即極弱之碳酸 Carbonic acid 亦能促其分解。次氯酸鉀或鈉之溶液，一經沸熱，即變成氯化鉀與氯酸鉀 KClO_3 。



次氯酸鈉，非在極低之溫度，不能製成。因鈉自身之氯，極易受氯
化故也。

次氯酸鹽溶液之反應：

1. 硫酸或鹽酸 能使次氯酸鹽分解發生氯氣。



2. 醋酸鉛 加入，則生白色沉澱即 PbCl_2 ，惟漸漸變
為橘黃色，卒成棕色，因氯化而生 PbO_2 故也。若加熱，則變化尤速。

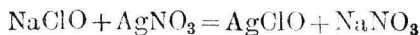
3. 汞 如溶液中有游離之次氯酸，加汞於內而震盪之，
則生黃色或棕色渣屑，浮於汞面。此黃色之渣屑即 Basic mercuric
chloride 鹽基性氯化高汞，能溶於鹽酸。



次氯酸鹽對於汞之反應，與上微有不同。



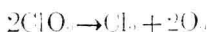
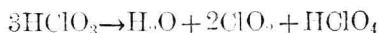
4. 硝酸銀 加入，雖生白色之 AgCl 沉澱，而尚有三分
之一的氯，則不能沉澱，因下列第二反應中之 AgClO_2 能溶於水
故也。



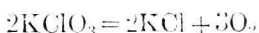
氯酸 (Chloric acid) HClO_3

氯酸之性極不安定，僅能製得此酸之溶液，此酸液受熱即

分解,發生二氯化氮,過氯酸與水等。



氯酸之氯化力極強,有色之有機物皆可被其漂白。氯酸鹽性皆安定,俱能溶於水,惟在高溫度則分解而發生氮。



氯酸鹽溶液之反應:

1. 濃硫酸 與固體之氯酸鹽和合,則酸液呈黃色。若加熱則炸爆,勢極猛烈。故試驗時祇可以極少之氯酸鹽試之,千萬謹慎。

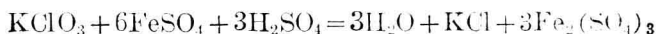


2. 硝酸銀 不生沉澱。若先加亞硫酸 H_2SO_3 而煮之,則氯酸還原成氯化氮而與銀液生沉澱。



3. 硝酸鉍 不生沉澱。

4. 硫酸低鐵 加入於酸性之氯酸鹽溶液而共煮沸之,則氯酸鹽即還原而成氮化物。



過氯酸 (Perchloric acid) HClO_4

此酸性不安定,能自然分解,炸爆甚烈。尋常實驗室中所使

用者爲稀液。所含過氯酸不過百分之二十五。最濃者含酸百分之六十。氯化力極強，與有機物遇合往往炸爆。過氯酸鹽頗安定，皆能溶於水。

過氯酸與濃硫酸不生反應。鋅粉 Zinc dust, 亞硫酸，或硫酸低鐵，皆不能使之還原。

1. 鉀鹽 與此酸成白色結晶之沉澱，即過氯酸鉀 KClO_4 ，不易溶於水。若加無水二烷醇，則溶度更小，可以完全沉澱。

2. 硝酸銀與硝酸鋇皆不生沉澱。

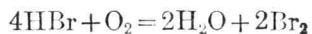
溴 (Bromine) Br=79.92

溴爲深紅色之液體。比重 3.19。沸點 63°C 。其揮發之氣有惡臭，刺戟眼鼻喉之粘膜，生不快之感，吸之則咳嗽，肌膚觸之則焦。能溶於水成黃紅色液。富有氯化性，與氯甚類似，能漂白有色之有機物，能與汞直接化合成溴化低汞，活潑力比氯稍遜。

溴無氯化物，含溴之酸，有溴化氫 HBr ，次溴酸 HBrO ，亞溴酸 HBrO_2 及溴酸 HBrO_3 ，其反應之性質，與氯之諸酸殊相似，茲將較爲重要而能成鹽之二種，列述於下。

氫溴酸 (Hydrobromic acid) HBr .

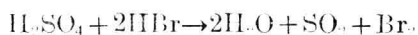
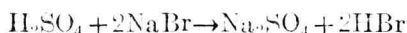
溴化氫 HBr 之性質與氯化氫極相似，能溶於水成氫溴酸。最濃之酸液含有百分之八十二，氫溴酸不如氫氯酸之安定，若將此酸液擱置多時，則變黃色，因爲空中氯所氯化而溴質析出故也。



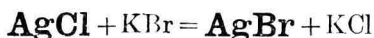
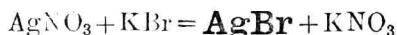
溴化物除銀汞鉛外皆能溶於水。

溴化物溶液之反應：

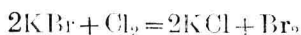
1. 硫酸 稀硫酸加入，不生反應。若以濃硫酸加入而熱之，則溴化氫與溴氣(棕黃色)同時發出，以藍石蕊紙試之初則變紅旋即漂白。



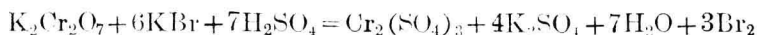
2. 硝酸銀 加入，則生淡黃色塊狀沉澱，即溴化銀 AgBr，其性質與 AgCl 相似，但溶度較小，若以溴化鉀與氫化銀共煮熱之，則氫化銀漸變為溴化銀。



3. 氫水 加入於溴化物溶液，則溴自析出，加二硫化炭而震盪之，則二硫化炭呈棕色。

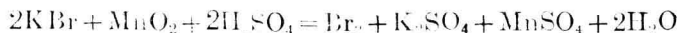


4. 濃硫酸與重鉻酸鉀及溴化物之固體混合後加熱，則有棕色氣體發出，置曲頸甌中 Retort 蒸溜之，所得之液體呈棕色，試驗之，祇顯溴之反應，而無氯之反應。



5. 醋酸鉛 生白色沉澱 PbBr_2 ，能溶於沸水。

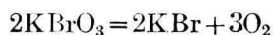
6. 濃硫酸與二氧化錳加入溴化物而熱之，則溴即析出，察其色臭，即可鑑識之。



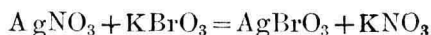
溴酸 (Bromic acid) HBrO_3 與其鹽之溶液反應

此酸性不安定，僅能得其溶液及鹽，溴酸鹽大多數能溶於

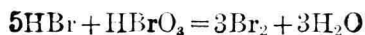
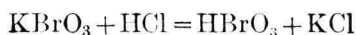
水.鹼金屬原質之溴酸鹽,受熱則分解,成溴化物與氧.其他各種溴酸鹽,經灼熱而分解時,發生溴與氧.



1. 硝酸銀 加入,則生白色晶形沉澱,即 AgBrO_3 , 不易溶於硝酸,而能溶於氫氟化銻.



2. 硫酸,鹽酸或硝酸能使溴酸鹽分解,發生溴與氧.其反應共分三步進行:



碘 (Iodine) I=126.92

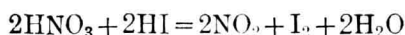
碘為紫黑色而有光澤之固體。熱之，則昇華。在 114°C . 則熔。至 206°C . 則全化為紫氣。碘有刺鼻之臭，惟不如氫，溴之甚。碘微溶於水，但二硫化炭，三氯代一烷，皆能溶解之，成紫色液。若溶於二烷醇或二烷醚，則成棕色液。化學性質，與氫，溴相似，而活潑不及之。對於氫與諸金屬原子之親和力，亦較為薄弱。碘之氯化物有 IO_2 , I_2O_5 , 與 I_2O_7 等，但 I_2O_7 一種，未盡證實也。碘所成之酸，有氫碘酸 HI ，次碘酸 HIO ，(僅能存在於稀液)，碘酸 HIO_3 ，與過碘酸 HIO_4 。但過碘酸性頗複雜，所成之鹽，種類雖多，皆為罕見之品，與普通分析試驗無甚關係。

氫碘酸 (Hydriodic acid) HI .

碘化氫為無色似烟之氣體，與 HCl , HBr , 性殊類似。惟碘化氫更不安定。溶於水成氫碘酸，極易分解，故此酸液不能持久。分解時，碘即分離而溶液呈棕色。



因氫碘酸易於分解，將氫釋放，故在化學反應中，能有還原作用，例如：

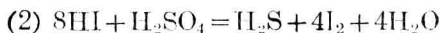


碘化物之溶度，與溴化物無甚差別，惟碘化低銅，汞，銀等物之溶

度尤小。

碘化物溶液之反應：

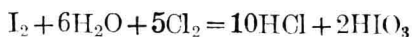
1. 硫酸 稀硫酸與碘化物加熱，始能起反應。若濃硫酸，則不加熱亦生反應。硫酸被還原之程度，視溶液中碘化氫之多寡而定。



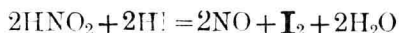
2. 硝酸銀 加入，則生淡黃色之沉澱，即 AgI ，不易溶於氫氟化銦，能溶於特化鉀與磺硫酸鈉。

3. 醋酸鉛 加入，則生黃色沉澱，即 PbI_2 ，能溶於沸水，冷則復沉澱，成金黃色之鱗片。

4. 氫水或溴水 皆能使碘化物中之碘分離，若加二硫化炭溶解之，則顯紫色。若氫水過多，則碘被氧化而成無色之碘酸，紫色即消滅。



5. 亞氮酸 加於稀的碘化物溶液，能使碘析出。



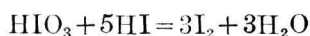
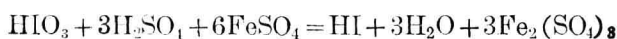
若以亞氮酸鈉加入於酸性之碘化物液，亦得同樣效果。

6. 氫化高汞 發生珠紅色沉澱，即 HgI_2 ，(參看汞之反應)。

碘酸 (Iodic acid) HIO_3 與其鹽之溶液反應

碘酸乃無色之晶體，能溶於水。藍石蕊紙觸之，則變紅色，旋即變為無色，因其氯化力強也。碘酸在 170°C. 溫度即分解，與鹼金屬原質所成之鹽，皆溶於水，惟碘酸鉍則不易溶解，碘酸鹽經灼熱，則分解，發生碘化物與氯，碘酸較溴酸安定。

1. 濃硫酸 加入於碘酸溶液，不能使之分解，如同時有還原性物質（如氫碘酸，硫化氫，硫酸低鐵等），加入則碘酸還原而碘質離析。



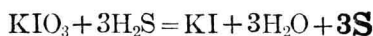
2. 硝酸銀 加入，則生白色沉澱，即 AgIO_3 ，不易溶於硝酸，而能溶於氫氯化銻。

3. 氫化鉍 加入，則生白色沉澱，即碘酸鉍在硝酸中不易溶解。

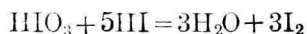


4. 醋酸鉛 發生碘酸鉛 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 沉澱，不溶於水，僅微溶於硝酸。

5. 硫化氫或二氯化硫 能使碘酸鹽還原成碘化物。

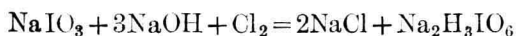


6. 溶液中如碘酸鹽與氫碘酸鹽（即碘化物）同時存在，則加入稀硫酸，能使碘質離析。

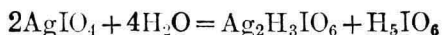


過碘酸 (Periodic acid)

過碘酸合於 HIO_4 之公式者，尙未發現，但與此相關之過碘酸鹽，則已有多種，業經製得，惟其內容複雜，尙無確定見解，普通稱爲過碘酸鹽而最易得者，其公式爲 $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ 。若於碘酸鈉與氫氟化鈉之混合液中加入氯氣，即得此鹽，爲不易溶於水之物體。



將此過碘酸鹽溶於硝酸，使與硝酸銀化合，則可得 AgIO_4 公式之物體，此銀鹽與水煮沸之，則生不能溶於水之銀化合物與過碘酸。



此不溶解之銀鹽除去後，將液體蒸發使之加濃，則得一種晶體即 H_5IO_6 公式之過碘酸，性易潮解，熱至 150°C . 度以上，即分解爲五氟化碘 I_2O_5 ，氯及水氣，過碘酸鹽與碘酸鹽相似，受熱則分解。

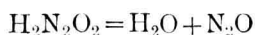
氮 (Nitrogen, N) = 14.01

氮為無色無臭之氣體。不助燃亦不自燃。性質極不活潑。在尋常溫度中。不易與他種原質化合。比重 = 0.972。氮化物有 N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , NO_2 , N_2O_5 , N_2O_6 等。 N_2O_3 與 N_2O_5 在尋常溫度中皆不安定。其餘五種。均能與水結合而成酸。氮與氫之化合物為氫氮酸, N_3H (Hydronitric acid)。又有 NH_3 , $NH_2 \cdot NH_2$, NH_2OH 諸化合物。在水溶液中。均呈鹽基性。氮與鹵質之化合物如 NCl_3 , NI_3 , 等等。均極不安定。甚易炸爆。

氮之鑑定： 以燃着之物置於受驗之氣體中若立即熄滅。則為氮體。二氧化碳 CO_2 亦有此種性質。惟二氧化碳遇石灰水則生白色沉澱。氮氣不生此種反應。

次氮酸 (Hyponitrous acid).

次氮酸極不安定。然曾得有白色片狀之晶體。惟易炸爆。其分子式為 $H_2N_2O_2$ 。溶於水則立即分解。



所成之鹽頗不少。且較游離酸為安定。

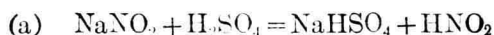
亞氮酸 (Nitrous acid) HNO_2

亞氮酸又名亞硝酸為極不安定之物質。祇能存在於低溫

度之水溶液，且常與硝酸混合。純粹游離之亞硝酸，迄今尚未有能得之者。亞硝酸與易發氮之物接觸，則為還原劑。與易吸氮之物接觸，則又為氮化劑。此酸之本體雖不易得，然其鹽則皆甚安定。除亞硝酸銀與高鉻亞硝酸鉀外，其餘亞硝酸鹽均能溶於水。

亞硝酸鹽溶液之反應：

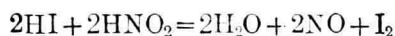
1. 稀硫酸 能使亞硝酸鹽在冷溶液中分解，而生棕色氣體。



若加濃硫酸，則所起之反應相同，惟較猛烈。

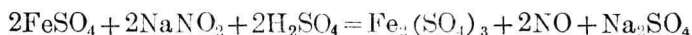
2. 硝酸銀 加於亞硝酸鹽溶液，生白色針狀之亞硝酸銀 AgNO_2 沉澱，稍能溶於冷水，在沸水中較易溶解。

3. 氫碘酸 氫碘酸能受亞硝酸之氮化而分出單體碘。



故若加亞硝酸鹽於碘化鉀溶液，再加硫酸或醋酸使溶液呈酸性，則溶液即顯黃色。若於此黃色溶液中再加三氯代一烷或二硫化炭而震盪之，則碘溶於三氯代一烷或二硫化炭而呈紫色。若加澱粉漿少許，則溶液變藍色。

4. 低鐵鹽 此試藥加入於亞硝酸鹽溶液，則被氮化而發出氮化氫 NO 。



氮化氧能溶於過量之低鐵鹽而成一種棕色化合物，其公式為 $(\text{FeSO}_4)_x \cdot (\text{NO})_n$ 。試驗方法加酸少許於濃低鐵鹽溶液，然後加亞氮酸鹽溶液使之均浮在上層，則見有一棕色之圈，懸於上下兩層溶液交接之處。

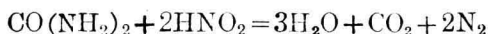
氮酸與低鐵鹽亦能起同樣反應，但非加濃硫酸後，不能發生。

5. 過錳酸鉀 加亞氮酸於熱的（約40° C.）過錳酸鉀溶液，再加酸少許，則溶液即失其顏色。



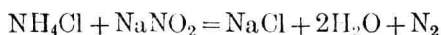
在此反應中，亞氮酸即為還原劑。

6. 尿素 Urea 加尿素於亞氮酸，則生氮與二氯化炭。



在酸性溶液中，此試驗甚特殊而靈感。

7. 氯化銨 加入於沸熱的含有稀醋酸之亞氮酸鹽溶液，則生氮氣。



氮酸 (Nitric acid) HNO_3

純氮酸又名硝酸，為無色之液體，比重 = 1.54（在 20° C.）為強酸之一種，受熱則分解而放氮氣，故為劇烈之氯化劑。

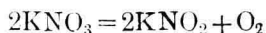


一切金屬，除金、鉑及數種罕見金屬外，均能與硝酸起作用。硝酸鹽皆能溶於水，且極安定，惟受熱則分解，其所生之變化，大概不外乎下列之三種：

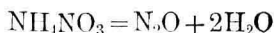
(1) 重金屬硝酸鹽，



(2) 鹼金屬硝酸鹽，



(3) 硝酸銦，



若硝酸中溶有多量之過氮化氫 NO_2 ，則成發烟硝酸 (Fuming nitric acid)，色棕黃，氮化性較硝酸尤烈。

硝酸鹽溶液之反應：

1. 稀硫酸 稀硫酸與硝酸不生反應。(與亞硝酸不同之處)。

濃硫酸與硝酸鹽混合而熱之，則生棕紅色之氣體 NO_2 ，有特殊之臭味。

2. 硝酸銀與氫化鉍 加入於硝酸或硝酸鹽，均不生沉澱。

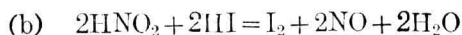
3. 低鐵鹽 加低鐵鹽於硝酸或硝酸鹽則低鐵鹽被氮化而生一棕色化合物， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{NO}$ 。



試驗方法：將硝酸鹽溶液與等量之濃硫酸在試管中混合，浸管於冷水或在冷水中震盪之，使冷卻至尋常溫度，然後將管斜執於手，徐徐傾入低鐵鹽，使之循管邊而下，而均浮於上層。如是，則見有一棕色圈懸於上下兩層溶液交界之處。若溶液中有碘化物或鉻酸鹽，則此試驗不可靠。（參看亞氮酸與低鐵鹽之反應）。

4. 碘化鉀 加入與稀的純硝酸中，不起作用，（與亞氮酸不同之處）。若先使硝酸還原而為亞氮酸，然後再加試藥，則即能發生反應，且為一極靈感之試驗。

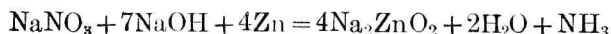
試驗方法：於硝酸或硝酸鹽溶液，加碘化鉀少許，再加酸（醋酸最適宜）數滴及鋅一小塊，溶液即漸漸變為黃色，加二硫化炭而震盪之，則顯紫色。若不加二硫化炭而加澱粉漿，則呈藍色。此試驗中所起之化學反應如下：



5. 布盧辛 Brucine 反應 試藥配法：溶解 0.2 mgm. 於 100 c.c. 純濃硫酸。

試驗手續：將硝酸與三倍其體積之純濃硫酸混合，加 1 c.c. 新配之試藥，則溶液立顯紅色，旋即變為橘色，再漸漸變為檸檬或金黃色，而最後成微綠之黃色。

6. 鋅與鹼性溶液 若於硝酸鹽溶液，加鋅粉與氫氟化鈉，則起還原作用而生氫。

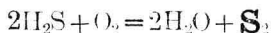


硫 (Sulphur) S=32.06

硫為淡黃色之固體，無一定之臭味，其形狀甚多，隨溫度而變，可大別為晶形與無晶形體二種，前者能溶於二硫化炭，後者則否，二者均不溶於水，硫在空氣中燃燒，生藍色火焰，同時生二氯化硫，發刺鼻而有毒性之異臭，氯化物有 SO_2 , SO_3 , S_2O_3 , S_2O_6 , S_2O_7 五種， SO_2 及 SO_3 最為重要，與水化合，成亞硫酸與硫酸，硫又能成一系特別之化合物名多硫酸，有下列之五種： $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ 。除 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 外，其餘四種之游離酸均能存在，而五種酸之鹽，則皆一致安定。

硫化氫 (Hydrogen sulphide) H_2S .

硫化氫為無色之氣體，有異臭，與腐敗之蛋所發生者頗相似，性毒，能溶於水，成氫硫酸，性甚弱，硫化氫溶液在空氣中擱置，因氯化故，漸變混濁。



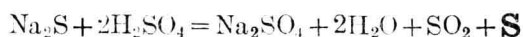
硫化氫在空氣中燃燒，生藍色火焰，除鹼金屬之硫化物外，多數硫化物皆不易溶於水，硫化物在空氣中灼熱，則分解，生二氯化硫與金屬氯化物，若在不通空氣之處熱之，則除硫化高汞與硫

化高砒能昇華外，餘皆不生變化。硫化氫與硫化物皆易受氯化，故均為還原劑。

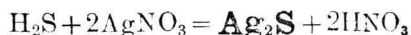
硫化物溶液之反應：

1. 稀硫酸 凡能溶解於水之硫化物，均能為稀硫酸所分解，生硫化氫氣體。

濃硫酸則能使各種硫化物分解，生二氯化硫及硫之單體。



2. 硝酸銀 加入於硫化氫或他種能溶解之硫化物，生黑色沉澱。



不溶於冷硝酸，但熱之，即溶化。

3. 氫化鉍 加入，不生沉澱。

4. **Sodium Nitroprusside, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

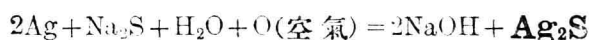
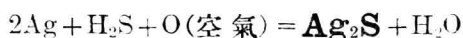
此試藥遇(S)游子，則立顯紫色，但與(SH)游子不起作用，故對於硫化氫本身並無反應。加此試藥於硫化物溶液，再加氫氯化鈉使呈鹼性，則溶液即生紫色。此反應極靈感。

5. **Methylene blue.** 於硫化物溶液中，加濃鹽酸約等於受驗物容量之十分之一，再加少量 Dimethylparaphenylenediamine, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ，俟溶解後，再加一二滴氫化高鐵溶液，則此混合溶液中發生 Methylene blue 而顯藍色。此為試驗水中所含硫化氫最靈之反應。

6. 氯化劑 如氫族原質，硝酸，鉻酸鹽，過錳酸鹽，高鐵

鹽等等均能使硫化氫分解而析出硫之單體。

7. 銀 銀遇游離之硫化氫或能溶解之硫化物，則立變黑色。



次 硫 酸 (Hydrosulphurous acid).

次硫酸又名 Hydrosulphurous acid, 其公式爲 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 性不安定, 祇能存在於溶液中, 極易吸收空中之氧氣, 爲最強之還原劑, 所成之鹽類頗多, 亦較游離酸爲安定, 其鈉鹽 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 爲工業中常用之還原劑, 靛青在鹼性液中, 被其還原成靛白 Indigo white $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. 加入含有多量氫氟化銦之硫酸銅液, 則生黃紅色之 Cu_2H_2 沉澱。

亞 硫 酸 (Sulphurous acid) H_2SO_3 .

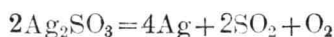
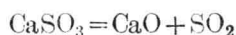
亞硫酸爲二硫化硫之水溶液, 故與此氣體有同樣之臭味, 酸之游離體性不安定, 尙未有能得之者, 有還原與漂白作用, 所成鹽類之數, 幾與硫酸鹽相等, 且均安定, 除鹼金屬之亞硫酸鹽外, 其餘金屬之亞硫酸鹽均不溶於水, 但均能溶於鹽酸。

若將鹼金屬之亞硫酸鹽在不通空氣之玻璃管內灼熱, 則

生硫化物與硫酸鹽,(與磺硫酸鹽不同之處)。



待此融化之物冷後,加鹽酸,則生硫化氫氣體,在同一境遇之下若將其他各種金屬之亞硫酸鹽灼熱之,則生二氯化硫氣體,氯化物,與金屬之單體。

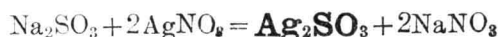


亞硫酸鹽溶液之反應:

1. 稀硫酸 加入於亞硫酸鹽之冷液中,能生二氯化硫之氣體,有刺鼻之臭味。

濃硫酸能起同樣之作用,且較猛烈。

2. 硝酸銀 加入於亞硫酸溶液或中性之亞硫酸鹽溶液,生白色結晶沉澱,即亞硫酸銀 Silver Sulphite.



此沉澱能溶於過量之亞硫酸鈉。



若將此溶液煮沸,則生灰色沉澱,即銀粉。



3. 氫化鋇 加入於亞硫酸溶液,不生沉澱,加入於中性的亞硫酸鹽溶液,則生白色沉澱,能溶於冷的稀硝酸。



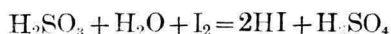
若煮沸之,則硫酸鋇徐徐沉澱,普通之亞硫酸鹽中皆有微量之

硫酸鹽，試驗時應注意。

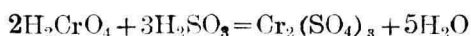
鎳與鈣鹽之反應甚相似，惟鎳與鈣之亞硫酸鹽，均能溶於多量之亞硫酸，而鋇鹽則不能。

4. **Sodium Nitroprusside.** 加此試藥於中性的亞硫酸鹽溶液，生粉紅色，若再加多量之硫酸鋅，則變為顯明之紅色。若再加少量之低鐵精化鉀，則生紅色沉澱。（與磺硫酸不同之處）此反應頗為靈感。

5. **碘溶液** 加入於亞硫酸溶液，則失顏色。



6. **鉻酸** 或鉻酸鹽加入於亞硫酸溶液，則還原而為綠色之鉻鹽。



7. **初生氫** 鹽酸與鋅所生之氫，能使亞硫酸還原，而生硫化氫臭味。

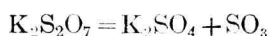
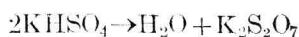
硫酸 (Sulphuric acid) H_2SO_4 .

純硫酸在尋常溫度為無色油狀之液體，比重 = 1.838。不純粹之硫酸含有硫酸鉛，亞砷酸，有機物等雜質在內，常呈棕色，濃硫酸有極強之吸水力，與水和合時發洩熱量甚大，與有機物接觸，能使焦爛，硫酸與硝酸相似，亦為強氯化劑，經灼熱，則分解為水與三氯化硫， $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ 。

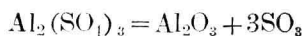
若使三氯化硫溶解於濃硫酸，則成焦硫酸，Pyro-sulphuric acid, $H_2S_2O_7$ 。此酸在尋常溫度中為固體，熱至 $35^\circ C$ ，則融化而發白烟，故又名發烟硫酸，Fuming Sulphuric acid。

多數之硫酸鹽能溶於水，惟鉛鋇錫等之硫酸鹽，不溶於水，而以硫酸鋇之溶度為最小。

鹼金屬之中性硫酸鹽，在高溫度，不易烱化，亦不分解。其酸性鹽，被灼熱即發生水與三氯化硫：



鹼土金屬與鉛之硫酸鹽，對於尋常之灼熱方法，無甚變化。其他各原質之硫酸鹽，均有多少分解，遺下金屬質之氯化物。



所有硫酸鹽或亞硫酸鹽，如與碳酸鈉混和，置於炭塊上灼熱之，皆能還原，而成硫化鈉。

硫酸鹽溶液之反應：

1. 硫酸 加入當然不生反應。
2. 硝酸銀 加入於稀溶液，不生沉澱，加入於濃溶液，生白色之硫酸銀沉澱。
3. 氫化鋇 加入於極稀之溶液，亦能生白色之硫酸鋇沉澱，不溶解於酸。
4. 醋酸鉛 加入於稀硫酸或硫酸鹽溶液，生白色之硫酸鉛沉澱，能溶於濃硫酸，醋酸銻或酒石酸銻溶液。

5. 初生氫 Nascent Hydrogen, 不能使硫酸鹽還原。

凡不溶於水或酸之硫酸鹽,與碳酸鈉液煮沸之,亦能使之分解。雖不完全,而溶液中之硫酸鈉,已足供吾人之考證。

過 硫 酸 (Persulphuric acid).

純粹的過硫酸尙未能製成,惟其金屬之鹽並不難得,其中以鉬,鉀,銻等之鹽最爲重要。鉬鹽與銻鹽均能溶於水,鉀鹽則不易溶於冷水而能溶於沸水。

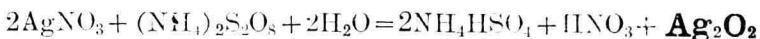
1. 水 過硫酸鹽在水溶液中均易分解,生硫酸鹽,游離硫酸與氧,其中大半是臭氧,此種變化在冷液中亦能發生,在熱液中,則尤速。



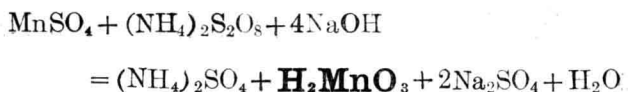
2. 硫酸 稀硫酸所生之反應與水同。

若將固體之過硫酸鹽加於在 0° C. 時之濃硫酸,則所成之溶液有極劇烈之氯化性,此溶液名卡羅氏酸 Caro's acid,其公式爲 H_2SO_5 , 卽所謂 Permonosulphuric acid 是也。

3. 硝酸銀 加入,則生黑色之過氯化銀。



4. 錳,鈷,鎳,及鉛等金屬之鹽 加入於鹼性溶液,生黑色之過氯化物沉澱。



此反應與過氧化氫 H_2O_2 之作用相同，但過硫酸不能使過錳酸鉀褪色，不能使硫酸鈦液生黃色，亦不能與鉻酸起作用而生顏色之變化，此皆與 H_2O_2 不同之點也。

5. 氫化鉍 加入於新配製冷的過硫酸鹽溶液不生沉澱，但經擱置或煮沸後，則生硫酸鉍之沉澱。

磺硫酸 (Thiosulphuric acid) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

磺硫酸極不安定，雖在稀溶液中，不久即分解為亞硫酸與單體硫，所成之鹽頗為安定，其中以磺硫酸鈉最為重要。除鹼金屬之磺硫酸鹽能溶於水外，其餘磺硫酸鹽均不易溶於水，有數種能溶於過量之磺硫酸鈉，而成複性游子。

鹼金屬之磺硫酸鹽被灼熱時，如不與空氣接觸，則分解為多硫化物與硫酸鹽，多硫化物復分解為硫化鈉與硫之單體。

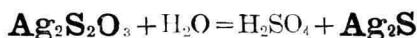


磺硫酸鹽溶液之反應：

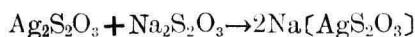
1. 硫酸 稀酸與濃酸均能使其分解，而析出硫之單體，同時有 SO_2 之臭。



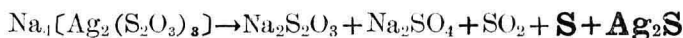
2. 硝酸銀 初加入時,生白色沉澱,倏忽變黃,由黃而棕,以至於黑,此則硫化銀也。



磺硫酸銀能溶於多量之磺硫酸鈉液而成複鹽,能溶於水。

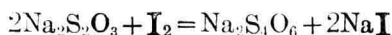


若煮沸此溶液則分解如下:—



3. 氫化鋇 加入過量之試藥,生白色結晶之磺硫酸鋇沉澱,不易溶於冷水,頗能溶於熱水。

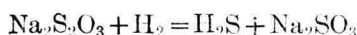
4. 碘溶液 加入於磺硫酸鹽溶液,則磺硫酸游子被碘氧化而溶液之顏色亦消滅。



5. 氫化高鐵 初加入時,溶液呈深紫色,稍經擱置,即變為無色。



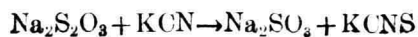
6. 初生氫 (Zn + HCl) 導入初生氫於磺硫酸鈉溶液,則生硫化氫氣體。



7. 醋酸鉛 加入,則得白色沉澱,即磺硫酸鉛, PbS_2O_3 , 能溶於多量之磺硫酸鈉,若將此液煮沸,則生蓬鬆之沉澱,係硫

酸鉛與硫化鉛之混合物。

8. 碇化鉀 與氫氰化鈉,磺硫酸鹽共煮沸之,則磺硫酸變為亞硫酸,而碇化鉀變為硫碇酸鉀。



磷 (Phosphorus) P = 124.16

磷爲固體原質，融點 = 44.1°C 。共有四種單質異形體，白磷（即黃磷），赤磷，紫磷，黑磷是也。形體既異，性質亦各不同。黃磷即普通常見之一種，在空氣中極易氧化而起燃燒。有大毒。不溶於水。極易溶於二硫化炭。能直接與氫，溴，碘，硫化合。如在無氧之空氣中灼熱至 255°C ，則變爲赤磷。赤磷無毒。在空氣中不起氧化。在 250°C 以下，不能燃燒。不溶於二硫化炭。在暗處不發磷光。其餘二種之磷亦皆無毒。惟不常見，故不詳論。

磷有三種氧化物： P_2O_5 ， P_2O_3 ， P_4O_6 。均能溶於水而成酸。

試驗黃磷之方法：

1. 密許里氏試驗 Mitscherlich Test 黃磷受濕空氣之作用，在暗處能發磷光。密氏根據此理，發明此試驗以檢察磷毒。

試驗手續：將腸胃，或他部份，或殘餘之食物，切成極細之醬，置於燒瓶中，加水調和，使成漿糊狀之物體，再加酒石酸而震盪之，使微呈酸性以中和氫氣。然後將燒瓶用彎曲適度之長玻璃管連接於冷却器，在暗處蒸餾之，則磷由燒瓶揮發而凝集於冷却器中，即顯綠色之磷光。此法極爲靈感，雖 $1.2\ \mu\text{gm}$. 之磷亦能試出。氫氣 NH_3 ，硫化氫，二烷醇，揮發油，非飽和炭氫化合物，皆足以妨礙此試驗，使不生效。

2. 勃龍洛脫氏試驗 Blondlot-Dusart Test

試驗手續：將受驗之物與純粹之鋅共置於發氣瓶中，設法放逐瓶中之空氣，然後加入稀硫酸，磷或磷化物因還原作用而成磷化氫與氫氣同時發生。將此混合氣導入中性之硝酸銀液，所生黑色沉澱濾出後，置另一瓶中，仍以鋅與硫酸發生氫以還原之。即使此氣體由帶有鉑質尖頭之玻璃管徐徐發出，燃之，則生翡翠綠色之火焰，若用冷磁皿置於其上，則顏色更為顯明。除磷外，亞磷酸及次磷酸亦可用此法試驗。密許里氏試驗所蒸溜過來之液亦可以此法覆驗之。以上所述僅其概要，學者可參看 Autenrieth 氏之檢察毒質專書。

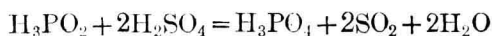
次磷酸 (Hypophosphorous acid) H_3PO_2

次磷酸有弱酸性，其結晶體在 25.4° 即融化，所成之鹽頗安定。游離酸與其鹽均能溶解於水，且為強還原劑，灼熱之，則分解為磷酸鹽與磷化氫。



次磷酸鹽溶液之反應：

1. 濃硫酸 濃硫酸與次磷酸鹽在冷液中不生反應，熱之，則生二氯化硫。



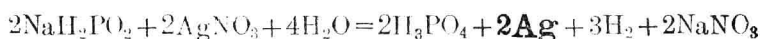
2. 氫化鋇 加入，不生沉澱。

3. 銅,汞,及金等之鹽 加入,則因還原而生金屬之單體,銅則更進一步而成 Cu_2H_2 氫化銅。

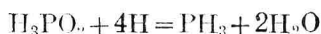
4. 濃氫氟化鈉 將次磷酸鹽與濃氫氟化鈉混合而煮沸之,則次磷酸鹽氟化而為磷酸鹽,同時發生氫氣。



5. 硝酸銀 加入,則還原而為單體銀,有時生氫氣,有時不生氫氣,視反應物質 (Reacting substances) 之多寡而異。



6. 初生氫 ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$) 能使次磷酸還原而為磷化氫。

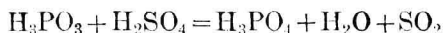


亞 磷 酸 (Phosphorous acid) H_3PO_3

亞磷酸在尋常溫度中為結晶之固體,融點 = 70.1°C . 還原性頗強,亞磷酸鹽均能溶於酸,但除鹼金屬鹽外,皆不溶於水。

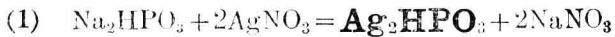
亞磷酸鹽溶液之反應:

1. 濃硫酸 加入於冷液中,不生反應,熱之,則硫酸還原而為亞硫酸。



2. 硝酸銀 加入冷的稀溶液中,生白色沉澱,即亞磷

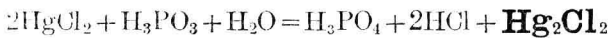
酸銀, Silver phosphite. 若加熱,則生黑色之單體銀.



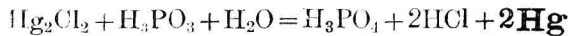
若加入於濃溶液,則雖在冷液中,亦生第二種反應.

3. 氰化鋇 加入,生白色之亞磷酸鋇沉澱,能溶於各種酸.

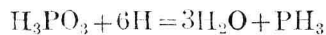
4. 氰化高汞 加入,則還原而為氰化低汞.在冷液中,反應發生甚慢,加熱,則較速.



若熱溶液中有過量之亞磷酸,則反應更能進行,而生黑色之單體汞.



5. 初生氫 ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$) 能使亞磷酸還原而為磷化氫.



磷化氫與氫氣混合,燃燒時生翡翠色之火焰.(看勃龍洛脫氏試驗).

6. 濃氫氰化鉀溶液 能使亞磷酸鹽氰化而為磷酸鹽,同時生氫氣.



偏磷酸 (Metaphosphoric acid) HPO_3

偏磷酸爲無色,玻璃狀之固體,有吸水性,不甚安定,在冷溶液中即漸漸變爲正磷酸,若沸之,則變化尤速,除鹼金屬及鎂之偏磷酸鹽外,其餘之鹽均不易溶於水,但均能溶於硝酸,鹼金屬之偏磷酸鹽灼熱之,則融化而成玻璃狀體,能溶各種金屬之氯化物而成有色體。

偏磷酸鹽溶液之反應:

1. 硫酸 不生反應。

2. 硝酸銀 加入,生白色沉澱,即偏磷酸銀, Silver Metaphosphate. 能溶於氫氟化銶與硝酸。



3. 氯化鋇 加入,生蓬鬆狀偏磷酸鋇沉澱,能溶於過量之偏磷酸鈉溶液。

4. 鎂鹽 加入於稀溶液中,即沸之,亦不生沉澱, (與正磷酸不同之處)。

5. 鉬酸銶 加入於冷液中,不生沉澱,若將酸性溶液沸之,則偏磷酸變爲正磷酸,而生黃色之磷鉬酸銶沉澱。

6. 蛋白溶液 若加游離偏磷酸於此溶液,則蛋白質即凝結, (與焦磷酸及正磷酸不同之處) 惟鹼金屬之偏磷酸鹽不能有此反應,若加醋酸使成酸性,乃可得上述之變化。

7. 初生氫 不能使偏磷酸還原, (與亞磷酸不同之處)。

焦磷酸 (Pyrophosphoric acid) $H_4P_2O_7$

焦磷酸爲柔軟,玻璃狀之固體,易溶於水,但在水溶液中能漸漸變爲磷酸,若煮沸之,則變化尤速,焦磷酸之分子式爲 $H_4P_2O_7$,其中四個氫原子均能以金屬替代,故爲四鹽基酸,所成之鹽,除鹼金屬者外,均不溶於水,惟皆能溶於酸。

焦磷酸鹽溶液之反應:

1. 硫酸 不生反應。
2. 硝酸銀 加入,生白色,豆腐屑狀之沉澱,能溶於氫氟化銶與硝酸。
3. 氟化鋇 加入,生白色沉澱,能溶於酸。
4. 氟化鎂 氟化鎂加入,生白色晶體沉澱,能溶於過量之鎂鹽或過量之焦磷酸鈉,但熱之,則復沉澱,冷卻後,不再溶化。
5. 鉬酸銶 加入於冷液,不生沉澱,熱之,則生黃色之磷鉬酸銶。
6. 蛋白溶液 游離之焦磷酸,不能使蛋白質凝結。

磷酸 (Phosphoric acid) H_3PO_4

磷酸即正磷酸, Orthophosphoric acid, 爲無色晶體,融點 $=40^\circ$
 C. 分子式爲 H_3PO_4 能成三種鹽類,例如 NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 。

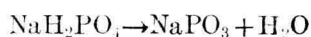
是。在溶液中， NaH_2PO_4 呈酸性， Na_3PO_4 呈鹽基性， Na_2HPO_4 則為中和性物質。

除鹼金屬之磷酸鹽與鹼土金屬之第一磷酸鹽外，其餘磷酸鹽均不溶於水，惟皆能溶於酸。

鹼金屬之第三磷酸鹽 Na_3PO_4 經灼熱則融，並不分解。第二磷酸鹽灼熱後失水而成焦磷酸鹽：



第一磷酸鹽灼熱則成偏磷酸鹽：



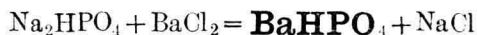
磷酸鹽溶液之反應：

1. 硫酸 稀硫酸或濃硫酸加入於磷酸溶液，均不現反應。

2. 硝酸銀 加入，生黃色之磷酸銀沉澱，（與偏磷酸及焦磷酸所生者不同之處），極易溶於酸及氫氟化銻。



3. 氫化銻 加入，生白色無晶形體之磷酸銻沉澱。

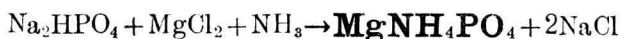


若溶液中有氫氟化銻，則生正磷酸銻， $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 之沉澱，較 BaHPO_4 尤不易溶解於水。

磷酸銻以及其他鹼土金屬之磷酸鹽皆易溶於酸，即醋酸亦能溶解之。（與磷酸鋁或鐵不同）

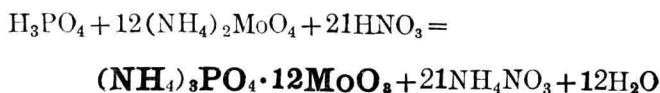
4. 鎂合劑 即加入於極稀之溶液，亦能生白色結晶

沉澱,即磷酸銹鎂 Magnesium ammonium phosphate.



此沉澱能溶於酸,絕不溶於2.5% 氫氟化銹。此為磷酸或鎂之靈
感試驗。

5. 鉬酸銹 加過量之試藥於含有硝酸之冷溶液,經
擱置或燒熱後,生黃色結晶之磷鉬酸銹沉澱,能溶於氫氟化鈉
及氫氟化銹。



6. 初生氫 不能使磷酸還原。

硼 (Boron) $B=11.0$

硼為固體原質，有無晶形體與晶形體二種，無晶形體為深綠色之粉末，融點甚高，在電弧中亦不能融，但微能揮發，蒸汽與含氮之酸能使之變化，硝酸與硼發生反應，則得硼酸，硼之晶形體為透明之黃色或黃棕色物質，比重 = 2.68，不受濃硝酸之作用，稍能溶於王水，與氫氟化鈉混合而熔化之，則成硼酸鈉，且有氫發生。

硼之氟化物以 B_2O_3 為最著，酸有正硼酸， H_3BO_3 ，偏硼酸， HBO_2 ，焦硼酸， $H_2B_4O_7$ 之別，正硼酸鹽不甚安定，其餘之酸均能成安定之鹽，而以焦硼酸鈉為最常用之藥品，普通稱之為硼砂， $Borax, Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ，硼砂經灼熱則融，成無色之玻璃狀體，能溶解各金屬質之氟化物，而成各種有色透明體，乾法試驗中常利用之，即所謂硼砂珠試驗也。

硼在適當境遇之下能與氫，氮及鹵族各原質化合，成 BH_3 ， BN ， BCl_3 ， BBr_3 等化合物。

硼酸 (Boric acid) H_3BO_3

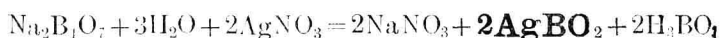
硼酸為無色之片狀結晶體，有貝殼光澤，能溶於水，在沸水中更易溶解，溶液微呈酸性，硼酸熱至百度則失水而為偏硼酸 HBO_2 ，至 160° 左右，則又失水而成焦硼酸 $H_2B_4O_7$ ，若再加熱，則變

爲玻璃狀之無水硼酸, B_2O_3 . 鹼金屬之硼酸鹽均能溶於水, 呈鹽基性. 其他金屬之硼酸鹽皆難溶於水, 但能溶於酸或氫化銦溶液.

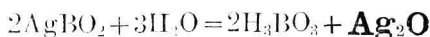
硼酸鹽溶液之反應:

1. **濃硫酸** 能使硼酸鹽分解, 生游離硼酸. 硼酸在無光火燄中灼熱, 則火燄呈綠色, 銅與鋇有同似之燄色, 故宜審辨. 若將鹼金屬或鹼土金屬之硼酸鹽與一烷醇, Methyl alcohol 及濃硫酸在鉛鍋中或白磁盆中調和, 則一烷醇燃著時, 火燄之邊均顯綠色, 蓋因此反應中發生 $B(OCH_3)_3$ 揮發體也. 尋常酒精亦可適用, 惟不如一烷醇之靈驗.

2. **硝酸銀** 加入於冷的濃硼酸溶液, 生白色沉澱, 即偏硼酸銀, Silver metaborate, 能溶於氫氟化銦及硝酸.



偏硼酸銀受熱, 則變爲棕色氟化銀沉澱.



3. **氫化鋇** 加入於濃溶液, 生白色偏硼酸鋇 $Ba(BO_2)_2$ 沉澱, 能溶於過量之試藥及氫化銦.

4. **氫化高汞** 加入, 生紅色鹽基性高汞鹽 (Basic mercuric salt) 沉澱. 若溶液中有多量之游離硼酸, 則不生沉澱.

5. **Turmeric** 將 Turmeric 紙在酸性之硼酸溶液中沾濕, 生紅棕色, 紙乾後, 色更顯明. 若將此紅棕色紙再在氫氟化鈉溶液中沾濕, 則變灰藍色. 但鉬, 鈦等質之酸性溶液, 能生同似之

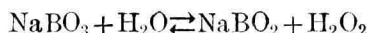
棕色,故執行此試驗時宜審慎,此種顏色反應,常視硼酸與 Turmeric 二者數量之多寡,而呈深淺不同之現象。

又法: 加入 Turmeric 之酒精溶液二三滴於所考驗之液體,置磁皿中,再加醋酸使呈酸性,然後蒸發至乾,遺下之渣滓即顯棕紅色,據說液中之硼酸如在 1 mgm. 的五萬分之一以上無不靈驗云。

過硼酸 (Perboric acid) HBO_3 .

游離之過硼酸雖尚未製得,而過硼酸之鈉鹽 NaBO_3 , 已為工業化學藥品,故附述其性質於此,以資參考。

過硼酸游子 BO_3 有強氟化性,其鈉鹽雖頗安定,而在溶液中即分解如下式:



過硼酸鹽能使中性之過錳酸鉀溶液變為無色,而生二氟化錳沉澱。

中性之低錳低鎳低鈷鹽溶液,皆能被其氟化,而生深色之高系氟化物。

鉀鉻明礬 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液與過硼酸鹽,二烷醚混合而震盪之,得鮮明之藍色。

矽 (Silicon) $\text{Si} = 28.3$

矽有無晶形體與晶形體二種。無晶形矽為深棕色之粉末，比重 = 2.35，融點 = 1500° 。在電弧中能揮發，在空氣中灼熱之則其表面氧化而成 SiO_2 。晶形矽為深灰色之結晶體，有金屬之光澤，質極堅硬，比重 = 2.49，融點 = 1500° 。在氟、氫二氣中熱之，則燃燒。晶形矽之化學性質與無晶形矽頗相似，惟活潑較遜耳。

此二種形體之矽均不溶於水及一般普通之酸，能溶於氫氟酸，成 H_2SiF_6 而揮發。若與濃氫氧化鈉和合而沸之，則亦能溶解。矽能與炭、氫，及鹵族原質化合，成 SiC ， SiH_4 ， SiF_4 ， SiCl_4 等等化合物。氧化物有 SiO_2 一種。

矽酸 (Silicic acid) H_2SiO_3

矽酸為無晶形之膠凍狀物體，能溶於強酸或強鹼。初從矽酸鹽中析出之矽酸能溶於水，矽酸鹽皆極安定，而游離之矽酸，與 H_2SiO_3 或 H_4SiO_4 二公式相符合者，從未能得到。幾成為理想中之物體。蓋矽酸之不安定與亞硫酸及碳酸等，一經析出，即分解為水與無水矽酸 SiO_2 故也。

矽酸方從化合物中析出時，亦能溶於稀碳酸鈉溶液。加熱乾燥之，則水漸散失，最後僅存無水矽酸。矽酸中之水逐步減小，則其對於酸或鹼之溶度亦逐步減小。灼熱至 100°C . 時，矽酸尙

含水百分之13.6,此時即不溶於酸,但猶能溶於稀碳酸鈉液。若曾經灼熱至 300° 以上,則非與碳酸鈉經多時之煮沸,不能溶解。天產之純矽酸如石英 Quartz 者,雖用沸熱之濃碳酸鈉液浸漬之,亦不溶解。但經研磨成極細粉末後亦可溶解。故矽酸對於碳酸鈉之溶度,與粒狀之粗細,甚有關係也。

矽酸鹽之種類極繁,性質多甚安定。雖經灼熱,亦不生變化。其中有能溶於酸者,有不溶於酸者。茲按其溶度而分別之。

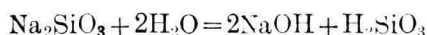
(A) 能溶於水之矽酸鹽。

(B) 不溶於水之矽酸鹽 $\left\{ \begin{array}{l} \text{(a) 酸所能分解者。} \\ \text{(b) 酸所不能分解者。} \end{array} \right.$

A. 能溶於水之矽酸鹽

此類之矽酸鹽均係鹼金屬化合物

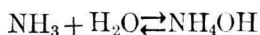
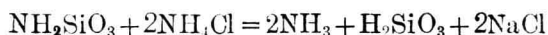
1. 對於酸之反應 鹼金屬矽酸鹽在水溶液中,因水解故,呈強鹼性。



此反應中所生之游離矽酸,在溶液中成膠體物。若溶液不甚稀,加酸後,則氫氟化鈉中和而生鈉鹽,矽酸亦漸漸凝結而沉澱。此沉澱能溶於稀酸,故溶液中若有多量之強酸,則矽酸不能沉澱。

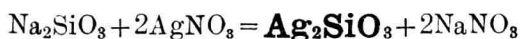
2. 對於銹鹽之反應 加銹鹽於矽酸鈉溶液,能使矽酸沉澱,雖不能完全,但較用稀酸所得之沉澱,稍勝一籌。加熱

以去氫,更足以促反應完全.

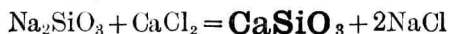


因沉基游子有溶解能力也.

3. 硝酸銀 加入於矽酸鹽溶液,則生黃色之矽酸銀沉澱,能溶於酸及氫氟化銦.



4. 氫化鈣 加入,生白色之矽酸鈣沉澱,能溶於酸.



B. 不溶於水之矽酸鹽

(a) 酸能分解者.

許多天然產矽酸鹽不溶於水,若使之與鹽酸混合而蒸發之,則分解而生矽酸.若蒸乾之,則矽酸失水而為二氟化矽,不溶於水,其他原質均變為能溶解之氟化物.故加水於此蒸乾之殘餘物,用濾過法,可以分離二氟化矽.

(b) 酸所不能分解者.

大多數之矽酸鹽,如雲母,長石,玻璃,磁質等等,均不受酸之作用.欲使矽酸與此種物質分離,常利用下列之三種烱解Fusion方法:

(1) 將矽酸鹽與碳酸鈉或鉀和合而烱化之.

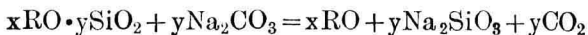
(2) 將矽酸鹽與氯化鉛,或三氯化硼和合而煇化之。

(3) 將矽酸鹽與濃硫酸及氫氟酸混合而蒸發之。

第二與第三兩法,在定性分析中不常使用,茲不敘述,第一種方法最普通,除鹼金屬外,與其他原質之檢查並無妨礙。試驗手續大概如下:

將受驗物研成極細粉末,與六倍其重量之碳酸鈉(或碳酸鈉與碳酸鉀按分子量比例合成之融劑)混和,置於鉑鍋中,灼熱之使熔化,即見有二氯化炭發生,溫度須逐漸增高,宜防融化物之飛濺於鍋外。待二氯化炭不發生而鍋中之物成透明液體後,將鍋取下,稍冷,浸其下部於冷水中,使之驟然冷卻。俟完全冷後,再加水少許於鍋內,使煇化之物漸漸鬆解,以便取出。

不溶解於酸之矽酸鹽與碳酸鈉煇化後,則變為矽酸鈉,能溶於水,以普通公式表示其反應如下:



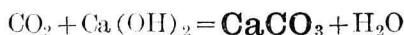
按照(a)中所述之手續,加鹽酸以分出矽酸,同時使不溶解之原質變為可溶之氫化物,然後蒸乾之,使矽酸變為不溶於酸之二氯化矽,而濾去之,并證明其性質,濾液中其他原質(除鈉,鉀外),即按分組方法考查之。

炭 (Carbon) C = 12.005

炭在尋常溫度，爲不活潑之物質，在高溫度時，能與數種原質，如氫，氮，硫，氧，矽，硼及鹵質等直接化合。炭與金屬原質亦能直接化合，成炭化物 (Carbides)，其重要者爲炭化鈣 CaC_2 。炭與氮之親和力頗大，故爲極良之還原劑。炭在氮氣或空氣中燃燒，成二氧化炭 CO_2 ，若在空氣不足之處燃燒，則成一氧化炭 CO 。此二種氣體與生命有密切之關係，故將其性質與檢查方法略敘述之。

1. CO_2 二氧化炭爲無色無臭之氣體，比空氣重1.5倍，略能溶於水，能使水味濃厚，略帶辛辣，因有碳酸 H_2CO_3 生成故也。二氧化炭不助燃亦不自燃，性極安定，非極高之溫度，不易使之分解。

檢查方法： 二氧化炭與石灰水混和，則生白色之碳酸鈣沉澱。氫氮化鉍亦能適用於此試驗。



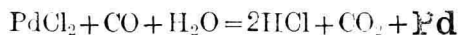
故清亮之石灰水與受驗之氣體，接觸時，若溶液變爲混濁，或生白色沉澱，則此氣體中必有二氧化炭。

2. CO 一氧化炭亦爲無色無臭之氣體，比空氣重，有大毒，能與紅血輪化合，使失其效用，能燃燒，生藍色火焰，與氮氣之親和力甚大，故爲強還原劑。錳，銅，鈷，銀等之氮化物，皆能吸收此氣體，含有氫氮化銦或鹽酸的氮化低銅溶液亦能吸收此氣。

檢查方法：尋常血液用水沖稀，則呈微黃之淺紅色。若將此血液用分光器照視，在 D 與 E 線之間，發現兩條黑色吸收帶狀光系 Absorption band。若於此稀血液中，加入幾滴新製的濃硫化銦溶液，則此兩條黑色帶狀光系消滅，而在此兩條光系間，另生一條較闊的帶狀光系。若血液中含有一氯化炭，則所生之現象與上述者完全不同。含有一氯化炭之血液顯鮮紅色，所生之光系與純血液所生者幾相同，惟位置稍偏於紫色之一端。但加硫化銦溶液不能使此兩條黑色的吸收帶狀光系消滅，此即為含有一氯化炭之血液與純血液之區別。

福蓋兒氏試驗 Vogel's Test. 此法即根據上述之理由極為靈驗。雖空氣中祇含 0.25% CO，亦能試出。用容量 100 c.c. 之玻璃瓶一個，盛滿淨水，在含有一氯化炭之室中，將水傾出，使空氣流入瓶中。然後加入 2 或 3 c.c. 極稀而微帶紅色之血液，震盪之約數分鐘，再加入硫化銦數滴，將此混合血液置於分光器中觀察之。若有兩條黑色吸收帶狀光系發現，則空氣中必有一氯化炭氣體。

撲戴因氏 Potain 試驗 將受驗之氣體導入氫化鈀 Palladous chloride 溶液，若氣體中有一氯化炭，則生單體鈀沉澱。



若氣體中含有多量之一氯化炭，則溶液變為無色，或變為灰白色。若數量極微，則溶液變為淺黃色。但有數種有機物與氫化鈀

能生同樣之反應，故此試驗不甚可靠。

炭酸 (Carbonic acid) H_2CO_3

二氯化炭溶於水中，則成炭酸，性不安定，祇能存在於溶液中，酸性極弱，所成之鹽類甚多，在尋常溫度皆頗安定，惟除鹼金屬之炭酸鹽外，皆不溶於水，凡炭酸鹽遇酸則溶解，生二氯化炭而發氣泡，故此種鹽類，最易鑑別，炭酸鹽除鹼金屬炭酸鹽無甚大變化外，其餘在高溫度均分解為金屬之氯化物與二氯化炭。

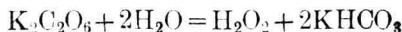
1. 稀硫酸 炭酸鹽遇稀酸液則發氣泡，遇濃酸則變化尤猛烈，此反應在尋常溫度之下，即能發生。

2. 硝酸銀 加入於炭酸鹽溶液，生白色炭酸銀沉澱，極易溶於氫氟化銻及硝酸，若加過量之試藥，則沉澱變黃色，若以多量之水煮沸之，則炭酸銀分解而生氯化銀與二氯化炭。

3. 氫化鋇 加入於冷液中，生蓬鬆之白色炭酸鋇沉澱，若加熱或擱置片時，則此沉澱漸漸變為晶體。

過炭酸 (Percarbonic acid) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$

游離過炭酸尚未發現，其鉀鹽在乾時頗安定，遇潮氣或水則分解為過氯化氫與重炭酸鉀。



過碳酸鉀為淺藍色之固體，若加入於多量之冷的稀硫酸，則溶解而生二氯化炭，硫酸氫鉀及二氯化氫。故此溶液能生二氯化氫之反應。

過碳酸鹽之氯化性，與其所生之反應，與過硼酸鹽極相似。但一則含硼，一則與酸起反應時，發生 CO_2 氣體，不難辨別也。

腈 (Dicyanogen) $(\text{CN})_2$

腈為無色之氣體，有可厭之奇臭，性極毒，能燃燒，生桃花色火焰，同時分解為氫與二氯化炭，能直接與鉀化合，能溶於水，溶液經擱置後，生棕色沉澱 (Azulmic acid $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$)，液中且發生腈化銻，碳酸銻，草酸銻與尿素等物體。

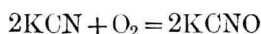
氫腈酸 (Hydrocyanic acid) HCN .

氫腈酸為無色之液體，沸點 $=26.1^\circ$ 。其臭味頗似苦杏仁，性甚毒，能與水，二烷醇，二烷醚等混和，其水溶液無導電性，酸類中以此為最弱。純氫腈酸，或為液體，或為氣體，皆可燃燒。氫腈酸之水溶液不能持久，經擱置後生棕色沉澱，而成一烷酸銻 HCCONH_4 。

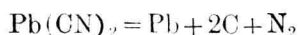
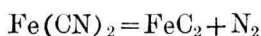
腈化物 Cyanides 與氫質化合物 Halides 之性質頗相似，惟腈化物能成安定之複鹽 Stable complex salts。除鹼金屬及鹼土

金屬之腓化物及腓化高汞外，其餘之腓化物皆不溶於水，腓化物之溶液皆有幾分水解。

鹼金屬及鹼土金屬之腓化物灼熱時，若不與空氣接觸，則融化而不分解，若與空氣接觸，則吸收氮氣，成腓酸化合物，故腓化物亦為強還原劑。



二價重金屬之腓化物灼熱時，若不與空氣接觸，則分解為氰與炭化金屬，炭化金屬又常分解為炭與金屬之單體。

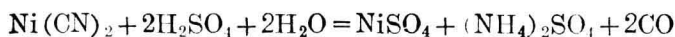


貴金屬之腓化物灼熱，則分解為單體金屬與腓，凡重金屬之腓化物皆極易溶於鹼金屬腓化物之溶液，成極安定之複鹽，如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 等。

氫腓酸鹽溶液之反應：

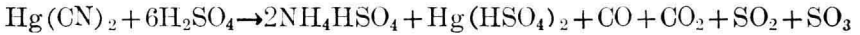
1. 硫酸 除腓化高汞外，稀硫酸能使各種可溶之腓化物分解，生游離的氫腓酸，其臭味頗易辨別，惟因有劇毒性，可有危險，試驗時須謹慎。不溶於水之腓化物對於冷稀硫酸不生反應，加熱，則起同樣之變化。

濃硫酸對於各種腓化物，簡單的或複性的，皆能使之分解。惟須加熱。

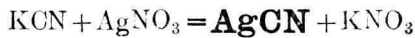


腓化高汞對於濃硫酸之反應，微有不同，除一氯化炭外，尚

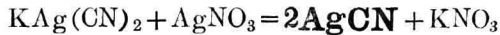
有二氯化硫與二氯化炭發生，因靖化高汞在熱硫酸中先分解爲汞與靖，汞旋即溶解於熱硫酸，成硫酸高汞與二氯化硫。



2. 硝酸銀 逐滴加入於靖化鉀溶液，則初生之白色靖化鉀沉澱，一經震盪，即復消滅，因其能溶於靖化鉀也。

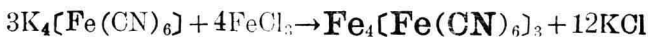


若加過量之硝酸銀，則靖化銀沉澱復現。

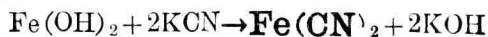


靖化銀不溶於水及稀硝酸，稍能溶於濃硝酸，極易溶於氫氰化銻與磺硫酸鈉，加稀硝酸於此種溶液，能使靖化銀復沉澱，濃鹽酸能使靖化銀分解，加熱則生氫靖酸與氫化銀。（與氫，溴，碘等化合物相異之點）。

3. 普魯士藍反應 加硫酸低鐵少許於鹼金屬之靖化物溶液，沸熱之，加鹽酸數滴，使成清明之液，再加氫化高鐵數滴，即得藍色或沉澱，如靖化物甚少則所得藍色，因氫化高鐵之黃色影響，形似綠色，此試驗中之反應如下：—

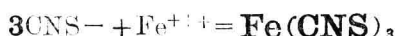


氫氰化鐵與靖化鉀化合更易，所得效果仍同。

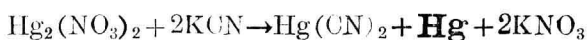




4. 硫脲酸高鐵反應 加少量黃色硫化銦於濃脲化鉀溶液，在蒸鍋上蒸乾，再加鹽酸使微呈酸性，然後加入氫化高鐵一滴，則生硫脲酸高鐵，溶液即呈血色。



5. 硝酸低汞 加入於鹼金屬脲化物溶液，生灰色沉澱，即單體汞，（與氫，溴，碘化物不同之點）。



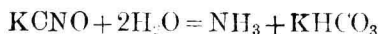
脲化高汞 $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ 爲非電解物 Non-electrolyte。能溶於水，二烷醇或二烷醚，與其他脲化物之性質極不相同。普通試藥除硫化氫，氫氫酸等，均不能使脲化高汞發生相當之反應。

脲酸 (Cyanic acid) HCNO .

脲酸爲無色之液體，極不安定，有劇烈之刺激性臭味，能溶於水，但旋即變爲酸性碳酸銦。

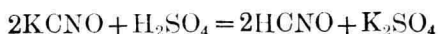


脲酸鹽較游離酸爲安定，均能溶於硝酸，但除鹼金屬及鹼土金屬之化合物外，餘皆不溶於水。鹼金屬之脲酸鹽在乾燥地位不變，但能藉空中之潮氣而生此反應。



腈酸鹽溶液之反應:

1. 硫酸 稀硫酸及濃硫酸均能使腈酸鹽分解,生游離腈酸.游離腈酸旋復分解爲銹鹽與二氯化炭.



2. 硝酸銀 加入於腈酸鹽溶液,生白色腈酸銀沉澱,能溶於氫氟化銹及硝酸,(與腈化銀不同之處).

3. 醋酸鈷 與腈酸鉀溶液生蔚藍色.因其中有低鈷腈酸鉀 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CNO})_4]$ 發生也.此化合物能溶於水,呈藍色.若加多量之水於此藍色液,則此化合物解離,而藍色消滅.

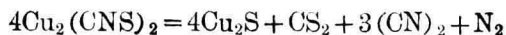


若加入多量之腈酸鉀,則藍色復現.

4. 氫化鋇 不生沉澱.

硫腈酸 (Thiocyanic acid) HCNS .

游離之硫腈酸爲無色不安定之液體.有刺鼻之臭氣.所成之鹽較爲安定.除金,銀,銅,汞,鉛等之化合物外,均能溶於水.鹼金屬之硫腈酸鹽經灼熱則融,呈黃綠諸色之變化,冷則復形白色.重金屬之硫腈酸鹽受熱,則分解如下:—



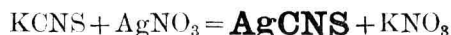
硫脲酸鹽溶液之反應:

1. 硫酸 稀硫酸與硫脲酸化合物不生反應,十四法液 14 N. 之硫酸能使硫脲酸分解,生硫化炭氮基 Carbonyl sulphide 氣體,燃燒時生藍色火燄.



濃硫酸與硫脲酸鹽能起劇烈之反應,生單體硫及 CO_2 , SO_2 , COS , HCOOH , 等有惡臭之氣體.

2. 硝酸銀 加入,生豆腐屑狀之白色硫脲酸銀沉澱,不溶於稀酸,能溶於氫氟化銻.



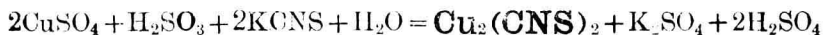
3. 高鐵鹽 加入於硫脲酸鹽溶液,生硫脲酸高鐵使溶液呈血色,極易溶於二烷醚.

4. 硝酸高汞 加入,生白色硫脲酸高汞沉澱,不易溶於水,極易溶於過量之硫脲酸鉀.



若將乾的 $\text{K}[\text{Hg}(\text{CNS})_3]$ 置火上燃着之,則形體膨脹猶如蛇狀,故人稱之為 Pharaoh's serpent.

5. 高銅鹽 加高銅鹽溶液數滴於硫脲酸鉀溶液,生綠色.若加過量之試藥,則生黑色硫脲酸高銅沉澱.若再加亞硫酸,則變為白色硫脲酸低銅沉澱,不溶於稀鹽酸及硫酸.

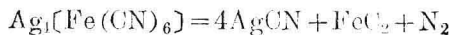
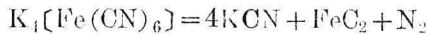


6. 鈷鹽 加少量之試藥於硫脲酸鉀溶液再加五烷醇與二烷醚之等量混合液而震盪之,則醇醚層呈天藍色。(參看鈷之反應)

低鐵脲酸(Ferrocyanic acid) $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

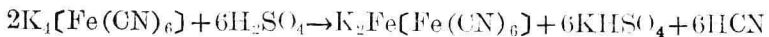
低鐵脲酸為白色之固體,極易溶於水與二烷醇,溶液若與空氣接觸,即變為藍色,故游離酸不易存在,惟其鹽則皆安定,除鹼金屬及鹼土金屬之低鐵脲化物外,其餘金屬之低鐵脲化物皆不易溶於水及冷的稀酸。

低鐵脲化物經灼熱,則分解為炭化鐵,脲化物與氮。

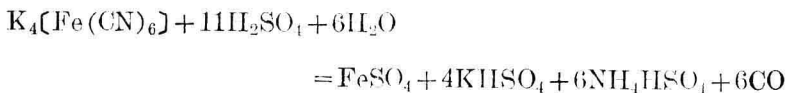


低鐵脲酸鹽溶液之反應:

1. 稀硫酸 在冷液中,稀硫酸不能使低鐵脲酸分解,在沸水中,則生下列之反應。

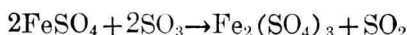


若用濃硫酸,而加熱之,則生下列之反應。

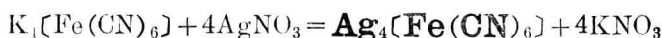


同時有一部分之硫酸低鐵受硫酸之氯化,生硫酸高鐵與二氮

化硫。



2. 硝酸銀 加入,生白色低鐵腈化銀沉澱,



此沉澱不溶於稀硝酸及氫氟化銦,但能溶於腈化鉀。若與濃硝酸混和,則變為橘黃色的高鐵腈化銀沉澱,能溶於氫氟化銦。

3. 氫化鋇 加入,不生沉澱。

4. 高鐵鹽 加入於中性或鹼性溶液,生普魯士藍。

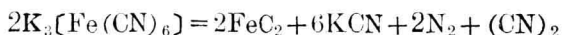
5. 低鐵鹽 加入,生淺藍色沉澱,與空氣接觸,即變為深藍色。

6. 高銅鹽 加入,生棕紅色沉澱,即 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

高鐵腈酸 (Ferricyanic acid) $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

高鐵腈酸為棕色針狀之固體,能溶於水。所成之鹽均甚安定,以高鐵腈化鉀為最重要。除鹼金屬及鹼土金屬之高鐵腈化物外,其餘金屬之高鐵腈化物皆不溶於水及稀酸。

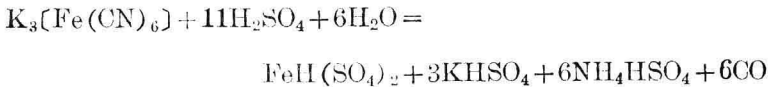
高鐵腈化物經灼熱,則分解為炭化鐵,腈化物,腈及氫。



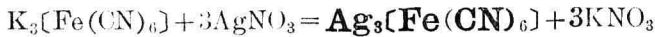
若在不通空氣之玻璃管中灼熱之,則生 $(\text{CN})_2$ 氣體,能燃燒,生桃紅色焰。

高鐵腈酸鹽溶液之反應:

1. 硫酸 加稀硫酸於冷液中,不生變化,熱之,則生氫
 氰酸。若加濃硫酸而熱之,則分解。



2. 硝酸銀 加入,生橘色之高鐵腈化銀沉澱,能溶於
 氫氯化銦,不溶於硝酸。

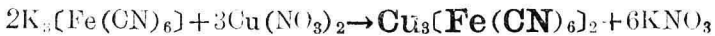


3. 氫化鋇 加入,不生沉澱。

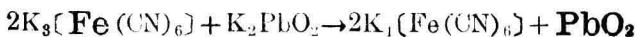
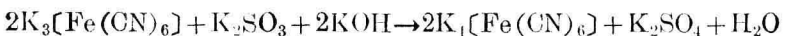
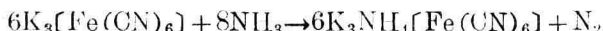
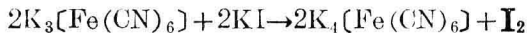
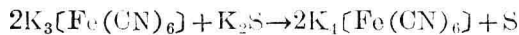
4. 低鐵鹽 加入於酸性或中性溶液生推白爾氏藍
 Turnbull blue.

5. 高鐵鹽 加入,僅使溶液變棕色,不生沉澱。

6. 高銅鹽 加入,得綠色高鐵腈化高銅沉澱。



7. 高鐵腈化物在鹼性溶液中,爲極強之氯化劑。硫化物,
 碘化物,亞硫酸鹽,氫氯化錳,氫氯化低鐵,氯化鉛,纖維質,澱粉等
 等,均能使之還原爲低鐵腈化物。雖氫氯化銦亦能使之還原。



有機酸 (Organic acids).

凡有機酸經灼熱，則多數變焦，故欲考查某物質中是否含有有機酸，可先用此法以試之。有機酸種類至多，本書所述皆為普通常見者，僅示其概要而已。

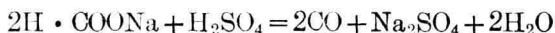
蟻酸 (Formic acid) HCOOH .

蟻酸為無色之液體，有刺鼻之臭氣，觸於皮膚則起泡而生奇痛。能溶於水。金屬鹽，除鉛汞二者外，均極易溶於水。

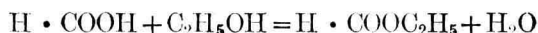
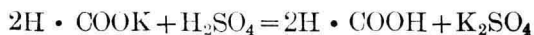
1. 氫氧化鈉 將蟻酸鹽與固體之鹼石灰 Soda lime 混合而熱之，則生氫氣。



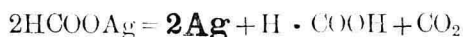
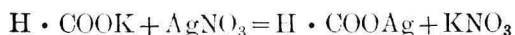
2. 硫酸 冷的濃硫酸加入於蟻酸或蟻酸鹽溶液則生一氧化炭氣體，燃之，則生藍色火焰。



3. 將蟻酸或蟻酸鹽與微量之濃硫酸及二烷醇混合而熱之，則生蟻酸二烷醇 Ethyl formate 有芬芳之氣味。



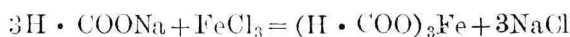
4. 硝酸銀 加硝酸銀於稀蟻酸或蟻酸鹽溶液，則還原而為單體銀，此反應在冷液中進行頗遲緩，熱之則甚速。



5. 氫化高汞 加入於蟻酸或蟻酸鹽溶液,熱之,則生白色氫化低汞沉澱, (與醋酸不同之處). 溶液中若有過量之蟻酸或蟻酸鹽,則氫化低汞復還原而為單體汞.



6. 氫化高鐵 加入於蟻酸或蟻酸鹽溶液,生紅色,若再加鹽酸則紅色消滅,若將此紅色溶液煮沸之,則生棕色之鹽基性鐵鹽沉澱.



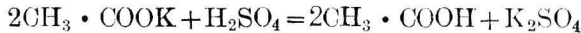
醋酸 (Acetic acid) $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$

醋酸為無色之液體,有刺鼻之臭味,在 16.5° , 則凝結為冰狀之固體,至 118° 則沸,沸熱時可燃燒,生藍色火燄,能溶於水,二烷醇及二烷醚,除醋酸低汞,醋酸銀及數種鹽基性醋酸鹽外,醋酸鹽均能溶於水.

1. 將乾醋酸鹽在試管中灼熱之,則生可燃之氣體,內有二烷酮 (Acetone $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$) 等物質.

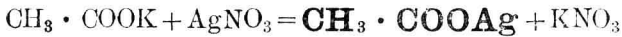
2. 將醋酸鹽與濃硫酸或稀硫酸混和而熱之,生特

殊之醋味。

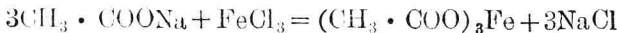


3. 將醋酸鹽或醋酸與濃硫酸及二烷醇混和而熱之,生醋酸二烷醇 Ethyl acetate 有酒精香味。

4. 硝酸銀 加入於中性的濃醋酸鹽溶液,生白色之醋酸銀沉澱,雖經煮沸,不能還原為單體銀,(與蟻酸不同之處)。



5. 氫化高鐵 加入於中性溶液,生深紅色,再加鹽酸,則立即消滅。若將紅色溶液煮沸,則生棕色之鹽基性醋酸鐵沉澱。



6. **Cacodyl Oxide 反應** 將乾醋酸鹽與少量亞砷酸在試管中混和而灼熱之,生 Cacodyl oxide,有惡臭,嗅之令人嘔吐。此氣極毒,試驗時須謹慎,所用藥量更不可多。



蟻酸與醋酸之鑑別: 若受驗之物是溶液,則須留一部分用蒸發皿蒸乾,以作下列1,3,4,三種試驗之預備。若溶液呈酸性,則須先用碳酸鈉以中和之,然後可以蒸發:此點須注意。

(A) 蟻酸。

1. 加少許冷的濃硫酸於少量固體受驗物中,若生一氣

化炭則知有蟻酸。

2. 加硝酸銀於少量中性溶液中熱之，若起還原作用，則知有蟻酸。

(B) 醋酸。

3. 將少量固體受驗物與亞砷酸在試管中混和，灼之，若得 Cacodyl oxide 臭味，則知有醋酸。

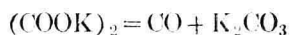
4. 加濃硫酸於少量固體受驗物中，微熱之，待一氯化炭發生完畢後，再加二烷醇少許，若生芬芳之氣味，則知有醋酸。

若受驗物中有他種不揮發的有機物，則須加入稀硫酸使呈酸性，用蒸溜法將醋酸與蟻酸蒸溜過去，再加炭酸鈉於此蒸溜液中以中和其酸性，然後施行上述諸試驗。

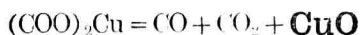
草酸 (Oxalic acid) $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$

草酸為無色之晶體，含有二分子結晶水，能溶於水及二烷醇，熱至 100° ，則晶體溶解於結晶水中，若再增加溫度，則昇華。多數草酸鹽皆不溶於水。

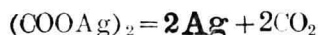
1. 鹼金屬與鹼土金屬之草酸鹽經灼熱，則分解為炭酸化物與一氯化炭。



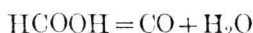
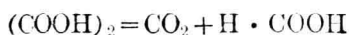
重金屬之草酸鹽經灼熱，則分解為金屬氯化物，二氯化炭及一氯化炭。



此外有數種草酸鹽如草酸銀之類，經灼熱，則分解為單體金屬與二氯化炭。



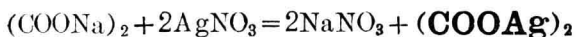
純草酸經灼熱則完全揮發，不變焦枯，若驟熱之，則分解為二氯化炭與蟻酸，蟻酸復分解為一氯化炭與水。



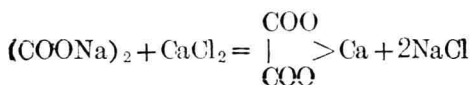
2. 將濃硫酸與草酸或草酸鹽混和，熱之，則生一氯化炭與二氯化炭，(與蟻酸鹽不同之處)，若將發生之氣體導入石灰水中，則生白色沉澱，可以證明二氯化炭之存在。



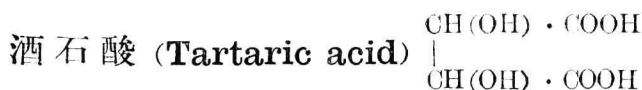
3. 硝酸銀 加入於中性草酸鹽溶液，生白色草酸銀沉澱，能溶於氫氯化銻與硝酸。



4. 氯化鈣 加入於中性或鹼性溶液，生白色結晶之草酸鈣沉澱，不溶於醋酸，能溶於鹽酸及硝酸。



5. 過錳酸鉀 加入於酸性之草酸鹽溶液而加熱，則過錳酸之紫色即消滅，同時有 CO_2 氣發生。

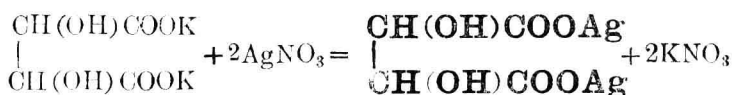


酒石酸爲大塊之無色結晶體，極易溶於水，稍能溶於二乙醇。能成正式鹽(Normal salt)及酸性鹽(Acid salt)。鹼金屬及鐵組金屬之正式酒石酸鹽均易溶於水，其餘之正式鹽均不易溶於水。鉀及銦之酸性酒石酸鹽均不易溶於水，其餘之酸性鹽均易溶於水。

1. 酒石酸經灼熱，則變焦枯，有焦糖之氣味。酒石酸鹽經灼熱，亦變焦枯，同時生金屬氧化物或碳酸化物。

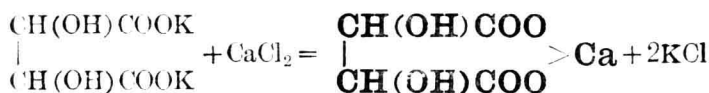
2. 濃硫酸 能使酒石酸鹽立變焦枯，同時生一氯化炭二氯化炭及二氯化硫。

3. 硝酸銀 加入於中性溶液，生白色酒石酸銀沉澱，能溶於硝酸，氫氟化銦及過量之酒石酸鹽。



將酒石酸銀沉澱置於潔淨之試管中，逐漸加入氫氟化銦使沉澱恰至溶解，再加硝酸銀一塊使沉於管底。若將此試管浸於沸水中，稍經擱置，則銀鹽還原，管之週圍卽生光亮之銀鏡。

4. 氫化鈣 加於中性溶液，則得白色晶狀酒石酸鈣沉澱，能溶於醋酸及冷氫氟化鈉或鉀。若用玻璃棒摩擦試管之邊或用力震盪之，則沉澱可較速。在稀溶液中沉澱之生成極遲。

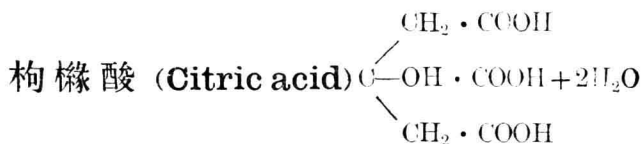


5. 將少量之固體酒石酸或酒石酸鹽，與二倍其體積之 **Resorcin** 及 2 c.c. 濃硫酸混和，微熱之，則生鮮紅色，(與枸橼酸不同之處)。

若以 Pyrogallol 代 Resorcin 則生紫藍色，(與枸橼酸不同之處)。

執行上述諸試驗時，須注意此兩點：(1) 酒石酸或酒石酸鹽之數量須極少；(2) 加熱時，溫度不可過高，否則，立變焦枯。

6. 加數滴硫酸低鐵於酒石酸鹽溶液，再加二氯化氫數滴，然後加過量之氫氫化鈉，則生紫色，旋變為藍色，(與枸橼酸不同之處)。



枸橼酸為無色結晶體，極易溶於水及二烷醇。鹼金屬之枸橼酸鹽能溶於水，且能與不溶解之重金屬枸橼酸鹽結合而為可溶之複性鹽。酸性枸橼酸鹽較酸性酒石酸鹽尤易溶於水。

1. 枸橼酸經灼熱則變焦枯，同時生苦辣而有刺戟性之氣味。

2. 將枸橼酸與濃硫酸混和而熱之，生一氯化炭，與二

氮化炭。數分鐘後，溶液中物因焦而變黑，同時硫酸還原而生二氮化硫。（酒石酸鹽遇濃硫酸則立變焦黑）。

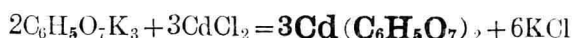
3. 硝酸銀 加入於中性枸橼酸溶液，生白色，豆腐漿狀之枸橼酸銀沉澱，能溶於氫氟化銻。此溶液非經長時間之煮沸，不能起還原作用，然亦甚微，（與酒石酸不同之處）。



4. 氫化鈣 加入於冷之中性溶液，必須擱置數點鐘後，方能生沉澱。若經數分鐘之煮沸，則立生晶形枸橼酸鈣沉澱。若加入氫氟化鈉，則沉澱立見。此沉澱能溶於氫化銻，但經煮沸，則生晶體之沉澱，不復能溶於氫化銻。



5. 氫化鎘 加入於中性溶液，生漿糊狀之白色枸橼酸鎘沉澱，不溶於熱水，易溶於熱醋酸。（鎘鹽與酒石酸鹽不生沉澱）。枸橼酸鎘有時成透明的膠凍體。



6. Denige's Test. 試藥配法：加黃色氮化高汞 5 gm. 於 20 c.c. 濃硫酸再加水 100 c.c. 混和之。

加 1 c.c. 試藥於枸橼酸溶液，再加五或六滴 2% 過錳酸鉀。溶液先失去顏色，旋即變為混濁。所加過錳酸鉀之多寡，常視枸橼酸之濃度為標準。溶液中如有鹵質 (Halogenes)，則須先加硝酸銀使之沉澱，再用濾過法以分離之。若溶液中有他種有機物，則須加多量之過錳酸，至溶液呈淺紫色為止。

草酸、枸橼酸、酒石酸之分離法。

加過量氫化鈣於中性溶液中，攪置十五分鐘，時時震盪之，濾出沉澱，再以水洗淨之。

<p>濾液。 再加少量氫化鈣於濾液，煮沸之約三四分鐘。若有白色沉澱漸漸發生，則為枸橼酸。將沉澱濾出與濃硫酸混和而熱之，若漸漸變焦，則證明為枸橼酸。</p>	<p>沉澱。此沉澱或為草酸鈣及酒石酸鈣之混合物，加入少量醋酸，煮沸之，將沉澱濾出，用水洗淨之。</p>	
	<p>濾液 將濾液在蒸鍋上蒸乾，取出一部分殘餘之物與濃硫酸及 Pyrogallol 混和而微熱之，若生紫色，則濾液中有</p> <p>酒石酸。 將其餘一部分殘餘之物置於試管中，與含有氫化鈣之硝酸銀液和合，在沸水中攪置數分鐘，若生銀鏡，則證明為</p> <p>酒石酸。</p>	<p>沉澱。 此沉澱當為草酸。 將此沉澱與稀硫酸在試管中混和震盪之，使沉澱散布於酸液中，加入過錳酸鉀數滴，若過錳酸鉀失去顏色，即證明此沉澱為</p> <p>草酸。</p>

安息香酸 (Benzoic acid) C_6H_5COOH .

安息香酸為無色針狀或片狀結晶體，微帶香氣，加熱至 121° 則融而昇華，至 250° 則沸，能與水汽同時揮發，能溶於熱水，冷則凝為晶體，又能溶於二烷醇及二烷醚，安息香酸所成之鹽，大

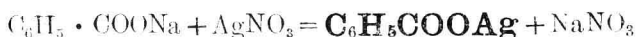
概均能溶於水。

1. 安息香酸經灼熱，則昇華，旋即漸漸烊化，最後則生濃厚之白烟能令人噴嚏或咳嗽。

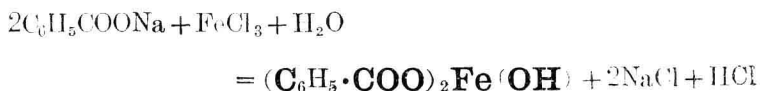
2. 安息香酸或安息香酸鹽與濃硫酸共熱之，不生氣體，亦不焦枯。

3. 稀酸液 如鹽酸等加入於安息香酸鹽之水溶液中，生白色晶體之安息香酸沉澱。

4. 硝酸銀 加入於中性溶液中，生白色安息香酸銀沉澱，能溶於熱水，冷則凝為晶體。此沉澱極易溶於氫氟化鈣。

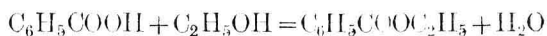


5. 氫化高鐵 加入中性溶液，生淡黃色的鹽基性安息香酸高鐵沉澱，極易溶於氫氟化鈣。



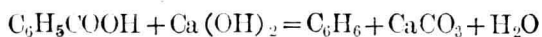
溶液中如有酒石酸或枸橼酸則能阻止此反應。

6. 安息香酸或安息香酸鹽與1c.c.濃硫酸混和再加與此混合液等量之二烷醇，熱之，則生二烷基安息香酸Ethyl benzoate，有芬芳之氣味，若用水將此溶液沖稀，則油狀之二烷基安息香酸分出而浮於溶液之上層。



7. 將安息香酸或安息香酸鹽與四倍其重量之鹼石灰置堅硬的試管中混和，灼燒之，則得〔困〕質 Benzene，有極易鑑別

之臭味,此氣能燃燒。



若以半 c.c. 之濃硝酸與 1 c.c. 之濃硫酸混合,置試管內,將試驗所得之 Benvenol 氣體,用玻璃管導入此酸液中,震盪之,再將酸液傾入清水,則有杏仁香味。

第 六 章

陰游子之研究方法大綱

陽游子之分析方法,以分組爲基礎,不特一組中之各金屬質,可因某種試藥之作用,與他組完全分離,卽一組中之金屬質,亦得利用其特殊反應性質,以與他金屬質區別,故其方法,層次井然,陰游子雖亦可分組,然其反應性質,紛歧複雜,至不整齊,故分析時不能如陽游子之條理清楚,更難逐一分離而考證之,我人所恃以爲鑑別之助者,乃各陰游子之特殊反應耳。

陰游子(卽酸基)之種類甚多,又乏完備而有系統的研究法,初學者往往望而生畏,其實亦不甚難,酸基之性質,有安定者,有不安定者,不安定之酸,罕有遇着之機會,且酸之性質,常有還原氯化之別,是以性質背馳者,不能同時存在,因彼此間能生反應也,不特此也,化合物中之金屬質,亦不能無所關係,溶液中如有重金屬或鹼土金屬質,則其中可以存在之酸更屬有限,因其能與重金屬質生不溶解之化合物也,若以固體之混合物論,則其所包涵,自屬較廣,然其溶度之不同,已足供吾人以分離之根據,且地面上天產無機化合物,綜括言之,其所有之酸基亦僅二十餘種,除去雙性金屬所成之酸基,如砒酸鹽Arsenate,鉻酸鹽Chromate,鉬酸鹽Molybdate等等外,其純爲非金屬質之酸僅得十餘種,其普通常見者,卽矽酸鹽Silicates,碳酸鹽Carbonates,硫化物Sulphides,氯化物Chlorides,硫酸鹽Sulphates,磷酸鹽Phosphates,

硝酸鹽 Nitrates, 他如硼酸鹽 Borates, 氟化物 Fluorides, 等甚是稀罕, 至於化學製造中所得物品, 性質當然可以十分複雜, 然以常例論, 我人從事於化學分析, 斷難遇到數十種酸基同時存在之混合物, 事實上誠有所難能也, 終之學者對於化學分析之原理, 與方法之運用, 果能澈底了解, 則任何分析問題, 不難求得解決之道。

檢查酸基, 因此亦可有繁中求簡之道, 其方法不外根據種種觀察之所得, 推測某種酸之可以存在, 更以反證法, 斷定某種酸之不能存在, 而後專就可以存在者分別檢查之, 概括言之, 有三種方法。

第一法：除乾法試驗所得結果外(參看第七章), 加入稀鹽酸於受驗物, 且加熱。(即分析陽游子第一步) 此時所得現象, 常有參考之價值, 例如碳酸, 硫化氫, 亞硫酸, 亞氯酸, 磺硫酸, 次氯酸, 氯磺酸等鹽, 皆於此時分解, 而發生可以辨別之臭氣, 硫化氫加入時, 如有硫之沉澱, 或顏色之變換, 即可推知其中有氯化性之酸基, 如鉻酸, 碘酸, 氯酸等。

第二法：根據已經查得的各金屬質, 與夫溶液原有之反應, 或物之溶度, 即可以推測某種酸之不能存在, 使我人可以省略一部分之分析手續, 設若中性或酸性溶液中查得有錳, 則其中必不能有硫酸基, 若銀亦同時存在, 則不特鹵質各酸不能存在, 其他能與銀(或錳)成不溶於酸液之化合物者, 皆不能存在, 此種論斷, 乃以各化合物之溶解度為根據, 故本書之末, 附有溶

度表,以備參考。

第三法: 酸基之可以上述方法查出者,爲數有限,殊不足以應付分析中諸問題,因是有將酸基分組之必要,陽游子之分組,大概一致,無甚差異,陰游子之分組,則各化學家之方法,頗多出入,本書所載,乃最通用之分組法,即以各酸基的鉍鹽與銀鹽對於水或酸之溶度爲根據,惟此種試驗,限於各酸基的鈉鹽之中性溶液執行之,亦即檢查酸基時必要之境遇,欲使各酸基盡爲鈉鹽,則不能不將鈉鉀以外各原質,盡行去除,其方法詳第七章。

酸基,亦可於酸性溶液中檢查之,酸性液中,陰游子與陽游子彼此可以不生影響,此種辦法頗形便捷,惟有數種靈感試驗,不能在酸性液中執行耳。

第一組—硝酸銀生白色沉澱,不溶於硝酸。

氰化鉍不生沉澱。

氫氫酸 HCl , 氫溴酸 HBr , 氫碘酸 HI , 氫腈酸 HCN , 低鐵腈酸 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 高鐵腈酸 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (橘黃色), 硫腈酸 HCN_2 , 次氯酸 HClO 。

第二組—硝酸銀生沉澱,有難溶於水者,但均能溶於硝酸。

氰化鉍不生沉澱。

氫硫酸 H_2S (黑色), 次磷酸 H_3PO_2 (黑色), 亞氯酸 HNO_2 , 腈酸 HCNO , 過硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (黑色), 醋酸 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。

第三組—硝酸銀或氫化鉍皆生沉澱，能溶於硝酸。

亞硫酸 H_2SO_3 ，炭酸 H_2CO_3 ，碘酸 HIO_3 ，(難溶於硝酸)，偏磷
酸 HPO_3 ，焦磷酸 $H_4P_2O_7$ ，亞磷酸 H_3PO_3 ，硼酸 H_2BO_3 。

草酸 $H_2C_2O_4$ ，酒石酸 $H_2C_4H_4O_6$ ，枸橼酸 $H_3C_6H_5O_7$ ，磺硫
酸 $H_2S_2O_3$ (棕黑色)，磷酸 H_3PO_4 (黃色)，砷酸 H_3AsO_4 (棕色)，亞
砷酸 H_3AsO_3 (黃色)，鉻酸 H_2CrO_4 (紅色)，矽酸 H_2SiO_3 (橘黃色)。

第四組—硝酸銀不生沉澱。

氫化鉍生白色沉澱，不能溶於酸。

硫酸 H_2SO_4 ，氫氟酸 HF ，氟矽酸 H_2SiF_6 。

第五組—硝酸銀或氫化鉍皆不生沉澱。

硝酸 HNO_3 ，氯酸 $HClO_3$ ，過氯酸 $HClO_4$ ，過錳酸 $HMnO_4$ 。

〔註〕 括弧中之顏色指銀鹽，不註明者皆白色。

酸 基 分 析 表 一 (硝 酸 銀 試 驗) ,

取原來的或所豫備的中性水溶液(用硝酸中和者),加入硝酸銀,如得沉澱酌量添加,使溶液中試藥之量,稍多於所需。

<p>不生沉澱,則一二三各組酸基不在。</p>	<p>有沉澱,一二三各組存在。煮沸之,如沉澱溶解,則加入稀硝酸且加熱濾過。</p>	<p>沉澱內有第一組中之酸,如易溶於稀氫氯化鈣,則為AgCl或AgCN。</p>	<p>如沸熱時沉澱有還原變化。</p>
<p>將溶液少許置錶玻璃中,下襯以白紙,以玻璃棒取氫氟化鈣,逐滴加入於溶液之中,如呈渾濁之環狀:</p>	<p>濾液:其中可以有二三組之酸基。</p>	<p>如係淺黃色則有HI,橘黃色則有$H_2Fe(CN)_6$,$H_4Fe(CN)_6$,$H_3Fe(CN)_6$,$H_2Fe(CN)_6$之。</p>	<p>沉澱物變成棕色,則第二組中有數個酸基可以存在,即H_3PO_3或H_2SO_3。應取原液證明之。</p>
<p>黃色 → H_3PO_3, H_3AsO_3 棕色 → H_3AsO_4 紅色 → H_2CrO_4 白色 → H_2SO_3, HPO_3, $H_4P_2O_7$, $H_2C_2O_4$</p>	<p>如不溶於氫氯化鈣,則III存在,加以證明試驗。參看數種酸混合液之檢查方法。</p>	<p>如不溶於氫氯化鈣,則III存在,加以證明試驗。參看數種酸混合液之檢查方法。</p>	<p>如沉澱物初生時即是黑色,則$H_2S_2O_8$可以存在,應分別證明之。</p>
<p>上列各酸,在豫審時應有所表示。</p>	<p>上列各酸,在豫審時應有所表示。</p>	<p>上列各酸,在豫審時應有所表示。</p>	<p>上列各酸,在豫審時應有所表示。</p>

酸 基 分 析 表 二 (氫 化 鉍 試 驗) ,

取 原 來 的 或 所 豫 備 的 (用 醋 酸 中 和 者) 中 性 水 溶 液 , 先 加 熱 再 加 入 過 量 之 氫 化 鉍 液 .

無 沉 澱 發 生 , 則 三 四 組 之 酸 基 不 在 .	有 沉 澱 : 加 稀 鹽 酸 少 許 而 熱 之 (炭 酸 , 亞 硫 酸 , 磺 硫 酸 等 或 已 分 解 散 失 , 須 特 別 檢 查) .	
	沉 澱 溶 解 , 則 第 四 組 不 在 (H_2SO_4 與 HF) .	沉 澱 不 溶 解 : 第 四 組 之 酸 存 在 , 濾 去 沉 澱 , 以 純 潔 (不 含 炭 酸 基) 之 氫 氟 化 鉀 或 鈉 , 逐 漸 加 入 使 呈 中 性 反 應 .
	沉 澱 發 生 : 第 三 組 存 在	不 生 沉 澱 : 第 三 組 不 存 在 .

注 意 觀 察 :

- 第 一 組 $HClO$ 在 豫 審 中 應 早 察 出 .
- 第 二 組 均 應 在 豫 審 時 , 注 意 其 所 生 現 象 , 而 分 別 證 明 之 .
- 第 三 組 SO_2 , CO_2 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 , $H_2S_2O_3$ 均 在 豫 審 時 有 所
表 現 , 可 以 審 察 . HPO_3 , $H_4P_2O_7$, HBO_2 與 $H_2C_4H_4O_6$
皆 有 特 殊 反 應 可 供 考 驗 . 砒 鉻 等 酸 在 檢 查 陽 游
子 時 應 已 發 現 .
- 第 四 組 HF 在 豫 審 時 即 可 發 現 . H_2SO_4 須 特 別 證 明 之 .
- 第 五 組 在 炭 塊 上 灼 燒 時 已 表 示 其 存 在 惟 仍 須 另 行 證
明 試 驗 .

數種相似酸基的混合液檢查法。

(一) 氫氰酸 氫溴酸 氫碘酸:

此三酸皆與硝酸銀生不溶於酸之沉澱。如豫審 Preliminary examination 時，查得數種氫質同時存在，則可依下列方法檢查之。惟所試驗之液中，除鹼金屬外，不宜有其他原質。

碘化銀幾不溶於氫氰化鉍，故可藉此與氫化或溴化銀分離。

碘與溴之檢查法，則須用氫水，將溶液之一部分置試管中，加稀硫酸數滴，使微呈酸性，再加二硫化炭或三氯代一烷少許，與氫水數滴震盪之，如果有碘，則二硫化炭液呈紫色。

再將氫水逐滴加入而震盪之，俟紫色恰好消褪，此時碘被氫化而成碘酸，故無色。如液中有溴，則此時二硫化炭呈棕黃色。再加氫水，棕色即轉為淺黃。

上述方法中之氫水，可用亞氰酸 HNO_2 替代。溶液中碘不甚多時，尤形適宜。試驗方法，與前無異。惟不用氫水，而加入亞氰酸鈉與稀硫酸之混合液。如二硫化炭呈紫色，即為有碘之證。再將浮於上層之水溶液，傾入另一試管。再加新鮮二硫化炭而震盪之，如得棕色，即為有溴之證。

漂白粉亦適用於此試驗。如以極微之量，加入於中性之溶液，則碘析出，而溴化物不受影響。以二硫化炭溶去碘，而將水溶液傾入另一試管。再加二硫化炭與醋酸數滴，共震盪之。

如有溴則二硫化炭液呈棕色。

欲檢查氫之有無，則最便捷方法，莫如用硝酸銀分段沉澱 Fractional precipitation。溶液中如有氫，溴，碘，三種陰游子，則硝酸銀逐滴加入時，黃色之碘化銀首先沉澱，淺黃色之溴化銀次之，白色之氫化銀最後沉澱。先以硝酸數滴使溶液呈酸性，加稀硝酸銀液一滴，震盪之，復加熱，使沉澱團結成塊，如有碘溴則顯黃色，濾去沉澱，再加稀硝酸銀液一滴於濾液，如沉澱有微黃色，再濾過，繼續依法處理，待最後濾液中之沉澱呈純白色，即為有氫之證。注意執行此試驗時，須用原溶液，已經試驗溴碘之液當然不能適用。

考驗之物如係固體，則可用濃硫酸與重鉻酸鉀而蒸溜之。如蒸溜液中有鉻，即為有氫之證。

〔二〕鹵質各酸 HCl , HBr , HI , 與氫碲酸：

氫碲酸與硝酸銀所生之沉澱頗與氫化銀等相似，故易混淆。如豫審時查得碲化物，則宜除去氫碲酸後試驗鹵質。

加硫酸鎳於中性溶液，則碲化物皆沉澱，濾去之。再加純氫氟化鈉少許而煮沸之。濾過以去沉澱，加稀硫酸於濾液使呈酸性，再按上述方法檢查鹵質。

若以二氯化炭通過微帶鹼性之溶液，則氫碲酸亦即分離，與二氯化炭同時散失。如將經過溶液後之氣體導入含有硝酸之硝酸銀液，而不生混濁狀態，即為氫碲酸已去盡之證。溶液煮沸後，即可如前試驗鹵質。

若氫脣酸已與鹵質同為硝酸銀所沉澱，則將沉澱與濃硝酸煮沸之，亦可以去除其中之氫脣酸基。

(三) 鹵質各酸與硫脣酸：

硫脣酸與硝酸銀亦生白色沉澱。如受驗之溶液與氫化高鐵生紅色，即為其存在之證。加入硝酸銀與硝酸使盡沉澱，即將沉澱置磁皿中，與硫酸（一分水與一分濃硫酸混合）煮熱之。待沉澱變黑而團結。

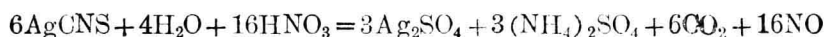


加水沖稀，將硫化銀與氫化銀等沉澱濾去，以水洗之。將沉澱與粒狀鋅混和，加入硫酸，擱置多時，乃濾過。濾液加熱以去除 H_2S ，再分別檢查各鹵質。

硫脣酸務必消毀完盡，否則能與硫酸及鋅發生氫脣酸：



又法：將此混合沉澱物置磁皿中，與濃硝酸在蒸鍋上熱之，約歷一時許。氫化銀等不受影響，而硫脣酸銀即分解。濾過後鹵質銀化物皆在，可按上述方法考驗之。



(四) 硫脣酸，低鐵脣酸，高鐵脣酸，氫脣酸：

先去氫脣酸而試驗之：將試驗之液置於平底小玻璃瓶中，上蓋有雙孔的橡皮塞（Rubber stopper）。以灣曲適度之長玻璃管穿入一孔，達於瓶底，且浸在液體之下（碳酸氣即由此管導入）。另以較短之玻璃管一，穿入橡皮塞之另一孔。此管在玻璃瓶塞

下，僅露出寸許之一端，不與水接觸，而在瓶塞外之一端，則浸入含有硝酸之硝酸銀液試驗之溶液中，先加碳酸氫鈉 NaHCO_3 約 1 gm. 當碳酸氣通過試液時，將溶液徐徐加熱至沸點。斯時如有氫碲酸則隨同碳酸而出。迨至硝酸銀液，則生碲化銀之沉澱。將此沉澱濾出，以水洗之，置磁皿中，與黃色硫化錳少許共熱之。再濾過，將濾液蒸乾，加鹽酸與氫化高鐵，如得紅色反應，即為有氫碲酸之證。

將瓶中之溶液煮沸之，加鹽酸使成酸性，再加多量之氫化高鐵，如得深藍色沉澱，即是低鐵碲酸之證。將沉澱濾去，如溶液有血紅色，即是硫碲酸之證。若溶液中尚有高鐵碲酸，則血紅色或為高鐵與高鐵碲酸所生之棕色所掩蓋，而不顯明。果有此種情事，則加入二烷醚 Ether 而震盪之，硫碲酸高鐵能溶於此，所得紅色，可無含混不清之弊。

若欲檢查高鐵碲酸基，則於濾去藍色沉澱後，加入氫化低錫，或二氯化氫數滴，以使多餘之鐵還原，而為低鐵游子，與高鐵碲酸化合，復生藍色沉澱，即為高鐵碲酸之證。

[五] 氫氫酸，氫酸，過氫酸：

將溶液之一部分，加入多量之硝酸銀，以使氫氫酸沉澱。濾過，加硫酸於濾液使呈酸性，復加入鋅一小塊而熱之，如得白色沉澱，即為有氫酸基之表示。

其餘之溶液以二氯化硫還原之，蒸去餘多之二氯化硫，加入硝酸銀以沉澱溶液中之氫氫酸基。濾過，在濾液中試驗過氫

酸之有無。

[六] 次氯酸與氯酸：

氯酸鹽用電學方法製成者，常含有微量之次氯酸。試驗方法，將試驗物以冷水製成1%溶液100 c.c.，加入5 c.c. 碘化鉀與澱粉之混合劑，其濃度為10%，如果有微量之次氯酸在內即顯藍色。

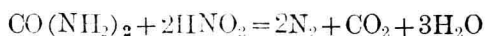
次氯酸與硝酸銀發生氯化銀沉澱，而氯酸鹽則否。故如濾液中有氯酸銀，則以二氯化硫還原之，即得白色沉澱。

[七] 氯酸與硝酸：

先加氫氟化鈉而煮沸之，將溶液中之銦游子驅除盡絕，再加鋁粉而煮沸之，如有氯（ NH_3 ）氣發生，即為有硝酸基之證。（注意亞氯酸亦能生此反應）。使溶液成酸性，以硝酸銀試之，如原溶液中無氯化物，而此時有白色沉澱，即為有氯酸基之證。原溶液內若有氯化物可先以硫酸銀去除之。

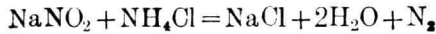
[八] 亞氯酸與氯酸：

以尿素2 gm. 加入所試驗之溶液，乃將稀硫酸徐徐加入，亞氯酸基即分解如下式：——



待溶液中氣體停止發生時，再加尿素少許而熱之，務使所有亞氯酸基盡行分解，使溶液冷卻，加碘化鉀一粒，與澱粉汁數滴，若溶液中已無亞氯酸，則不生顏色變化。此時如以鋅一塊加入，則不久即呈藍色，因氯酸還原成亞氯酸也。

如不用尿素可以氫化銨加入而煮沸之其作用與上相同。



亞 氫 酸 基 既 毀 滅 後 試 驗 如 前 法。

如以含有稀硫酸少許之硫酸低鐵溶液，漸漸加入所試驗之液，使其有上下層之分，則兩種液體之交界處有棕色圈狀之現象，此即亞氫酸之證。氫酸(即硝酸)必有濃硫酸乃能發生同似之現象。

亞 氫 酸 之 最 靈 驗 試 藥，為 Meta-phenylene diamine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ，遇亞氫酸生深黃色。對於氫酸，不生影響。比此更靈驗之試藥，名曰 Ilosvay 露史威氏試藥，製法參看附錄。加入 2 c.c. 於溶液得紅色。

檢 驗 硝 酸 可 用 **Brucine**。亞 氫 酸 既 用 上 述 方 法 毀 滅 以 後，亦 可 用 Diphenylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ 試 之。如 得 藍 色，甚 為 清 楚，則 可 視 為 有 硝 酸 之 證。亞 氫 酸 及 他 化 合 物 對 此 試 藥 亦 生 藍 色，且 毀 滅 亞 氫 酸 方 法，常 使 有 微 量 之 亞 氫 酸，變 為 硝 酸。故 此 試 驗 之 結 果，不 可 不 審 慎。

(九) 亞 硫 酸 與 硫 酸：

加 鹽 酸 於 試 液 中，使 呈 酸 性，再 加 多 量 之 氫 化 鉍，濾 去 硫 酸 鉍 沉 澱。亞 硫 酸 鉍 在 酸 性 液 中 不 能 沉 澱。加 溴 水 於 濾 液 中，使 亞 硫 酸 氫 化 而 成 硫 酸。如 有 白 色 沉 澱 發 生，即 為 有 亞 硫 酸 基 之 證。

(十) 亞 硫 酸，磺 硫 酸 與 硫 化 氫：

試驗時此三種酸必須與鹼金屬化合爲鹽，故溶液微帶鹼性，加固體之碳酸鎘 CdCO_3 粉末，與所考驗之液震盪之。濾去餘多之碳酸鎘及硫化鎘（如有硫化氫則得之）。濾液中加入硝酸錳液，擱置數小時或擱置過夜最好，如有亞硫酸錳之沉澱，則濾去之。濾紙上之沉澱以鹽酸少許溶解之，卽就此溶液試驗其性質，如能將碘液顏色消褪，卽是亞硫酸。與亞硫酸錳沉澱分離之濾液中，如有磺硫酸錳，則加鹽酸而熱之，卽得硫之沉澱，且生二氯化硫之氣體。

上述試驗中之碳酸鎘，可用碳酸鉛或醋酸鋅替代之。如溶液中尚有硫酸基，則可用氫化鉍以代硝酸錳。若是則所得之沉澱爲硫酸鉍與亞硫酸鉍之混合物。仍用鹽酸以溶解亞硫酸鉍沉澱，硫酸鉍不溶解，另法證明。

〔十一〕鉻酸鹽與重鉻酸鹽之分別：

加入多量之氫化鉍液以沉澱鉻酸鉍，如濾液呈酸性反應，卽爲重鉻酸基存在之證。

重鉻酸基亦可用 Methylene blue 沉澱之。濾過後，加數滴硫酸於濾液，如復有沉澱發生，卽爲鉻酸基之證。惟濾液中當然應有多量之 Methylene blue 乃可見效。

〔十二〕硫酸鉻酸 氫氟酸 草酸：

加稀鹽酸於溶液，使呈酸性。加氫化鉍液使所有硫酸基盡沉澱。濾過以去硫酸鉍。

濾液中加醋酸鈉與氫化鈣，如得黃色沉澱，卽爲鉻酸鉍，如

得白色沉澱，即為氟化鈣，或草酸鈣。濾過濾液可棄。將沉澱分作兩份。

其一則與熱硝酸熱之，置蒸溜器中，再加稀過錳酸鉀液少許，加熱蒸溜。蒸溜過來之氣體，則導入氫氟化鉍液中，如得白色沉澱 (BaCO_3)，即草酸之證。因草酸被氟化而成碳酸氣也。

其二則與濾紙共置白金片上灼燒之。將灰燼與二倍其體積之石英粉 SiO_2 混和，以濾紙一小方包裹，置於乾試管之底。再加濃硫酸數滴於其上，試驗時試管裏邊務須乾燥。邊上不可沾濕。再取玻璃管一，將外面擦乾，而裏面則濕。如以手指按其上端之口，則可使其下端之管口含有水一滴。將此管懸置試管中，不與任何物接觸。一面將試管微熱，使生反應。此時氫氟酸發生，與 SiO_2 化合成 SiF_4 氣體，與水接觸即得矽酸 H_2SiO_3 沉澱。故玻璃管內之一滴水，如現渾濁狀，即為氟游子之證。

〔十三〕炭酸，硫酸，氫硫酸，氫碲酸：

將 0.5 gm. 之固體物研細後，置蒸溜器中與鹽酸及鋅蒸溜之，蒸溜過來之氣體與液體，導入氫氟化鉍溶液。蒸溜完畢，將瓶中之固體液體混合物濾過，加氟化鉍於濾液，如得白色沉澱 BaSO_4 ，即為硫酸之證。

蒸溜液中，如有炭酸則與氫氟化鉍生白色沉澱即 BaCO_3 。濾去沉澱物，將濾液分為兩份。其一加入醋酸與醋酸鉛，如得黑色沉澱即為硫化氫之證。其二則加氟化低鐵而煮沸之，加鹽酸少許，如得藍色之 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 沉澱，即為氫碲酸之證。

[十四] 炭酸與亞硫酸:

此二酸對於氫氟化鋇,皆生沉澱,能溶於酸亞硫酸能放出 SO_2 ,不難辨別,而炭酸分解時之 CO_2 ,無臭可辨,故二者同時存在,則炭酸基易於失察,受驗物中如已查得亞硫酸而同時又疑有炭酸在內,則將物體約1gm.之譜,置蒸溜器中與鹽酸少許及鋅一片共蒸溜之所生之氣體,引導之先經過一氣體洗滌瓶 Gas washing bottle,內貯硫酸與重鉻酸鉀,然後再導入氫氟化鋇液,如見有白濁狀或沉澱,即為炭酸之證,氣體洗滌瓶中之液,有羈留 SO_2 之作用。

第 七 章

定 性 分 析 之 順 序

金屬原質與非金屬原質之種種化學性質，已於前數章列舉其概要，以供分析之參考。學者研究熟習之後，不難運用此知識，以研究一切未知之物。對於簡單之物體，例如方解石Calc spar，硫酸銅Copper sulphate之類，往往表面上之觀察，益以一二明證試驗，即可知其為何物。似無詳細考查之必要，惟內容之繁簡，對於未知之物，究屬無從懸斷。故以常例論，分析之進行，必依一定之方法，循序而進，條理不紊，而後可得確切不貳之結果。

欲求速效者，常不依學理的分析順序，而妄取捷徑。東推西敲，往往失路。即或有所發現，亦難詳盡。其所費時間，比較循序而進者更多。而所得結果尚屬可疑。此種做法，無異猜謎，學者所當戒免。要知定性分析之研究方法，無不以科學原理與邏輯為根據。苟能循軌而行，時時運用其聰慧之心思，精銳之觀察，以應一切之變化，所得結果，自然確切可恃。失察誤解之機會，庶幾鮮少。故學者於經驗未充分之前，宜順序進行，養成有條理的習慣。日後識見廣博，果有確切之見解，則分析手續上有可省略之處，自當採取簡捷方法也。

定性分析之主旨，雖在於研究未知物所含之原質，而對於其中所含各質之數量，孰多孰寡，雖不必確切，亦應有比較的估量，而後可知此物內容之究竟。譬如普通硫酸，可以含有微量之

鉛,砒,鈣,錳,銻鹽,氫化氫,硝酸,亞硝酸,亞硫酸等等雜質,皆係因製造方法而發生者.苟分析者之報告,僅謂所考驗之液體,內有鉛,鈣,砒,錳,銻,氫化氫,硝酸,硫酸等物,則與事實相去不甚遠乎.如分析者同時有數量多寡之觀察,則正常之報告應謂所考驗之物,查係硫酸,中有微量之鉛,砒等質.

欲使學者對於所考驗之物,有估量多寡之能力,則研究各原質反應時,各溶液中之物質均應有一定之數量,每次試驗亦應取用一定之數量,而注意於所生沉澱之體積,隨時比較.練習日久,自能從所得沉澱之多寡,而估量物體中所含之成分大概.練習分析時,每種原質有10 mgm.之數量為適宜.本書之末,附有試驗用各溶液之配法,即根據此意.

定性分析之進行可分為三段

- (1) 豫審 Preliminary examination.
- (2) 溶解 Preparing a Solution.
- (3) 金屬質(陽游子)與酸基(陰游子)之檢查.

分析之物,大概不外乎下列之四種:

- A. 固體而無金屬質之狀態者.
- B. 金屬質或合金 alloy.
- C. 液體或物之溶液.
- D. 氣體.

凡所考驗之物,皆當分為兩份,以其一供考驗,留其一以備遇有不測時,重覆試驗之用.豫備考驗之一分,應於豫審後,將一

半備陽游子之檢查,其餘一半,備陰游子之檢查。

分析之入手辦法即審察受驗物之外表的性質,或用五官,或用顯微鏡,並將其形態,顏色,香臭,硬度,密度等等逐一考察而紀錄之,凡此種種,皆有參考之價值。

A. 固體而無金屬狀態者。

豫審: 此為不可忽略之手續,在此所見之現象,常足以減省分析之步驟,有時且可因此免却以下許多試驗,屬於此類之試驗,皆甚簡單,其主要之數種如下:——

〔一〕置微量之物體於小玻璃管而灼熱之,此種試管名曰 Ignition tube,係硬性玻璃製成,其一端則封閉,使用時須乾燥,受驗物加入時,不可黏附管邊,灼熱時管身微傾斜,僅以有物之管底,置強烈之火焰中灼之。

注意灼熱時之變化: 氣體之發生,氣體之性質,物體形態之變更,灼熱後餘存物體之形色等等,茲將各種現象與推論逐一列舉而說明之。

觀察與考驗	推論
1 氣體發生	
1. 棕紅色,有 NO ₂ 臭……	重金屬之硝酸鹽或亞硝酸鹽。
2. 棕紅色,有 Br 之臭……	溴化物或溴酸鹽。

觀 察 與 考 驗	推 論
3. 紫色	碘化物或碘酸鹽。
4. 黃色,有Cl之臭.....	氰化物(金銅等重金屬之鹽)。
5. 可燃氣,有藍色燄	一氯化炭,爲草酸鹽或他有機物分解而發生。
6. 可燃氣,有桃紅色燄,且有異臭	腈(CN) ₂ 爲重金屬之腈化物所發生。
7. 有SO ₂ 之臭	亞硫酸氫鹽,重金屬之硫酸鹽,磺硫酸鹽,硫,或硫化物與氯化劑同存在。
8. 有H ₂ S之臭	硫化物及磺硫酸鹽與含水物同時存在或次硫酸鹽。
9. 有CS ₂ 之臭	重金屬之硫腈酸鹽。
10. 有PH ₃ 之臭,燃燒時生綠燄	次磷酸鹽或亞磷酸鹽。
11. 有NH ₃ 之臭,紅石蕊紙變藍	有數種銨鹽(硝酸與亞硝酸鹽除外),腈化物在特殊境遇之下,及有機物如尿素之類。
12. 燒紅之木片置氣中即生火燄	氯發生於貴金屬之氯化物或由於過氯化物,氯酸鹽,硝酸鹽,過錳酸鹽等之分解。一氯化氯

觀察與考驗	推論
	<p>N_2O 因硝酸銨分解而生者,性質與氮同,能助燃,但同時有水氣發生。</p>
<p>13. 氫氮化鉍液遇之則渾濁.....</p>	<p>碳酸鹽,草酸鹽,及有機物,或炭與氮化劑同存在。</p>
<p>14. 白色煙霧.....</p>	<p>氮化銨之類,氮化物所生之 HCl, 硫酸鹽所生之 SO_3。</p>
<p>15. 水氣,凝聚於試管之邊,成無色液.....</p>	<p>物質中所含水份,或為結晶水,或為氫氮化物分解時之水。</p>
<p>II 物質揮發而成昇華</p>	
<p>1. 白色,與鹼石灰混和而熱之,生氮 NH_3.....</p>	<p>銨之氮化或溴化物等。</p>
<p>2. 白色,昇華而不烱化,熱時呈黃色.....</p>	<p>氮化或溴化低汞。</p>
<p>3. 白色,能烱化.....</p>	<p>氮化或溴化高汞。</p>
<p>4. 白色,結晶體</p>	<p>氮化砷 As_2O_3 (氮化銻在高溫度始揮發)。</p>
<p>5. 白色,有可燃氣.....</p>	<p>有機酸如草酸或安息香酸,草酸則極易分解。</p>
<p>6. 黃色,能烱化成棕黃色</p>	<p>硫。(或自多硫化物分解者)。</p>

觀 察 與 考 驗	推 論
液,有 SO_2 臭	
7. 黃色,熱時微帶紅色 ..	硫化低砒 As_2S_3 .
8. 黃色,摩擦之則變紅色	碘化高汞.
9. 黑色,有晶狀,氣呈紫色	碘.
10. 黑色,摩擦之則變紅色	硫化高汞.
11. 黑色,氣無色,有蒜臭,凝 聚玻璃上,形似鏡面 ..	砒(混合物中有還原劑與砒化 合物同時存在,或為游離之砒).
12. 黑色,能凝結成有光澤 之珠粒	汞(轉化汞或含氯之汞鹽分解 所生).

若得白色昇華,取下少許,與二倍其體積之鹼石灰 Soda lime,或無水碳酸鈉(內加炭末少許)相混合,置乾試管中燒之,如得汞之珠粒,即汞鹽之證;黑色鏡面形之物,凝集試管,且有蒜臭,即為砒或其含氮化合物,有氨 NH_3 之臭,則銻鹽存在.

觀 察 與 考 驗	推 論
<p>III 物質形色上之變更</p> <p>或因失去結晶水,或為 重金屬之硝酸鹽與炭 酸鹽受熱而分解.</p> <p>1. 變黑,有有機物焦枯之臭,</p>	<p>有機物.</p>

觀察與考驗	推論
且有氣及水氣發生…	
2. 變黑,但無有機物焦枯之臭,不能烱化 ………	黑色之金屬氧化物如銅,鉛,錳,錒等等.
3. 變黃,冷則轉白,不能烱化 ………	氯化鋅 ZnO .
4. 變棕黃色,冷則轉為淡黃色或白色,不能烱化.	氯化錫 SnO_2 .
5. 變棕紅色.冷則轉黃,極易烱化 ………	一氯化鉛 PbO .
6. 變棕紅色或橘黃色,冷則為微綠之黃色,能烱化 ………	氯化鉍 Bi_2O_3 .
7. 變深棕色,冷則色微紅	氯化鎘 CdO .
8. 變黑色,冷則棕紅色,不能烱化 ………	氯化鐵 Fe_2O_3 .
9. 變黑,灼熱太甚,則烱化之處呈黃色(原物為紅色) ………	紅鉛 Pb_3O_4 .
10. 變黑,灼熱太甚,則生汞珠(原物呈紅色) ………	氯化汞 HgO .

〔二〕硼砂珠試驗(方法見第二章):

氯化物質	氯化焰中		還原焰中	
	熱	冷	熱	冷
銅	綠	綠中帶藍	無色	棕色或紅色, 不透明.
鐵	淺棕色	黃或無色	綠(瓶色)	綠(瓶色)
鉻	黃或深紅色	綠中帶黃	綠	翠綠
錳	淺紫色	紫中帶紅	無色	無色
鈷	藍	藍	藍	藍
鎳	紫	紅棕色	灰色, 不透明.	灰色, 不透明.
鉬	黃或棕色	黃綠色或無色	棕色	綠
鈦	無色	無色	黃或棕色	紫
鈾	黃	綠中帶黃	綠	綠(瓶色)
鈿	棕色或黃	黃中帶綠	棕色	綠(瓶色)

矽酸化合物在硼砂珠內能熔解,無色亦無沉澱.鹼土金屬與汞,鉛,鉍,銻,錫,鎘,鋅,銀等質在氯化焰中,不生顏色,惟在還原焰中銀,鉛,鉍,銻,鎘,鋅,等質呈灰色現象,砒化或硫化金屬原質與硼砂珠所生之色微有不同,如硫化錳與硼砂珠熔合則呈棕色.試驗物中疑有硫化物時,可加入微量之過氯化鈉,以矯正此弊.

欲求還原焰中之色彩,須將珠粒置於火焰中心,氯氣不足而溫度較低之處使之冷卻.

錫之硼砂珠特別反應：若以銅鹽少許與硼酸珠灼熱之，使成淺藍色，再加入微量之錫鹽，置還原焰中灼之，則成透明之紅色玻璃體，極靈驗。

〔三〕磷鹽珠試驗(方法見第二章)

各種金屬在磷鹽珠中之色彩與硼砂珠所得者幾無差別。茲將其特異之點，列舉於後。

1. 矽酸或矽酸鹽不能熔化於磷鹽珠，故得白色沉澱狀體，形如珠粒之骨架。
2. 鉬與鈦在磷鹽珠中之色彩，更為顯著。
3. 鎢在還原焰中呈明藍色，若與微量之鐵鹽共灼熱之，得血紅色珠粒。

〔四〕以鉑絲蘸取熔解劑 Fusion mixture 少許，燒成珠粒(與硼砂珠做法同)，加入所考驗之物一小粒，再置焰中灼熱之。

熔解時有發生氣泡狀態，則為矽酸或高錫，鈦，鎢，鉬等氯化物之徵。

若得黃色珠，則為鉻酸或重鉻酸鹽之徵。

如得白色之珠，可加過氯化鈉少許再灼熱之，或與硝酸鉀混和置鉑片上灼燒，黃色物為鉻或鈾之證，綠色物即為有錳之證。

〔五〕取木炭(質須堅密)一塊，以刀尖挖一小穴，置受驗物少許於穴內，用吹管灼熱之。

觀察與考驗	推論
1. 呈炎熾燦怒之象 ………	硝酸鹽, 氫酸鹽, 或亞氰酸鹽, 鹼
2. 始而膨脹, 旋即炸化, 爲炭所吸收 ……………	金屬之鹽或有結晶水之鹽如硼砂等。
3. 得不能炸化之白色固體:	
(a) 灼熱時發白光, 對於石蕊紙生鹼性反應. ……	鋇, 鎂, 鈣.
(b) 加硝酸鈷液一滴於其上再灼熱之, 得藍色體.	鋁(或矽酸, 磷酸鹽等).
(c) 與(b)同樣處理, 得綠色體. ……………	鋅(原物熱時黃色, 冷則變白).
(d) 與(b)同樣處理, 得淡桃紅色體. ……………	鎂(氮化物灼熱時亦發白光).
4. 有銹霜 Incrustation, 參看下一節〔六〕.	

〔六〕將受驗物少許, 與二倍其體積之熔解劑混和, 另挖新穴於炭塊, 以刀鋒取混合物置穴中, 用吹管以還原焰灼燒之, 如在〔五〕試驗中查得有硝酸鹽等氮化性物體, 宜將受驗物先灼燒以毀滅之, 然後與熔解劑調和。

灼燒之結果, 或得金屬單體, 或得有有色可辨之銹霜, 如試驗不得其法, 則銹霜不顯, 將炭穴中之混合物取出, 置小研鉢中,

以水洗去炭屑,察視有無珠粒,並以刀壓之,使黏附之物鬆動,將沉於水下之固體,以磁鐵試之,有無磁性之金屬,如有光亮之金屬單體,檢出後以小椎壓之,察其質之剛柔,有無展性。綜計此試驗所可得之結果,可分為五類:

1. 金屬單體並無銹霜

{ 金,銀,錫,銅(有時成紅色片屑)皆能成光亮之珠粒,有展性,小椎可以壓之使扁,鉑,鐵,鈷,鎳皆成無光澤之灰色屑粒。鉑則性柔,此外皆有磁性。

2. 金屬單體且有銹霜

{ 銻,鉍皆成白色珠粒,質甚脆,壓之則粉碎。惟銻之銹霜為白色而鉍則黃色。
鉛之珠粒,有光澤且有展性,質柔,與紙擦之留黑痕,銹霜之色為黃。

3. 有銹霜而無單體之金屬

{ 白色銹霜,熱時呈黃色者為鋅。
外緣棕色而內黑者為鎳,白色銹霜有蒜臭者為砒。

4. 白色而不能烱化者,灼熱時發白光

{ 鋁,鈣,鎂,鎵,及罕土金屬質。

5. 綠色或黃色渣滓

綠則為錳，黃則為鉻或為硫。
如其為硫，則置光潔之銀幣
上，以水潤之，生黑斑點。

試驗時溫度不高，或火焰之性質不合，即不易得金屬之珠粒如加入靖化鉀(留神一劇毒)少許，則金屬物還原較易，銅錫之珠粒亦不難得矣。

所得之金屬單體，未必純是一種原質，其為合金亦未可知，故須加以審察，以鹽酸或硝酸溶解之，盡力之所能及而證明之。

〔七〕炭桿 Match test 試驗 與〔六〕所得之結果相同，惟無銹霜可供審辨。金、銀、銅、鉛、錒、鉍、鐵、鈷、鎳等皆可以此法檢查之。方法見第二章。此試驗可以替代〔六〕。二者不必同時舉行。

〔八〕燄色試驗 Flame coloration test (方法見第二章)：

以鉑絲收受驗物少許，置火焰之下部外緣，漸移至溫度甚高之點。灼熱片時，如無色彩，將鉑絲置微量之純鹽酸中潤濕之，再置無光火焰中灼燒，所得顏色之表示如下：

金黃色——鈉，焰色甚持久，因鈉鹽到處皆有，各化合物中常有微量，故試驗時常得此焰色。

紫色——鉀，如與鈉並在，則僅見黃色，從藍色鈷玻璃中視之，則黃色不見，而鉀焰呈粉紅色。

玫瑰紅——鋰，如與鉀並在，藍玻璃不能使鉀之焰色獨顯。

洋紅——鎢，與鋰之焰色易混淆，若在分光器中觀之，則

鋰僅呈一紅線,而鎢則不然。

紅磚色——鈣,與鎢甚相似,但鈣之紅微帶黃色,而鎢則純為紅色。

綠色——鉬,綠色中微帶黃色,如初生之葉,錫呈翡翠色焰頗相似,碲與氫化錳亦顯類似之焰色。

淡藍——鉛,砒,銻,皆顯素淡之藍色,銅鹽之焰色在藍與綠之間,往往初藍而後轉綠。

酸基之豫審

〔一〕稀硫酸 2N.——約取受驗物 1 gm. 之譜置試管中,加入稀硫酸;先不必加熱,察看有無反應;如不生反應,則加熱或煮沸之,其能有氣體發生,而可辨別者,為下列之數種:——

氣體之性質 其所表示之物體

1. O_2 (助燃性)……………鹼金屬或鹼土金屬之過氧化物。
溶液加熱則氧之發生尤顯著。
2. Cl_2 (臭味,漂白作用)……次氯酸鹽,加熱時更顯著。
3. HCN (臭味)……………腈化物,在沸熱時低鐵腈酸鹽或高鐵腈酸鹽亦分解而生此氣。
4. H_2S (臭味,醋酸……………硫化物之能溶解者。
鉛紙變黑)
5. NO_2 (棕紅色氣)……………亞硝酸鹽。

氣 體 之 性 質 其 所 表 示 之 物 體

6. SO_2 (臭味)……………亞硫酸鹽,如同時有硫析出,則磺
硫酸鹽亦可存在。
7. CO_2 (使氫氟化……………碳酸鹽或碲酸鹽。
鉍液渾濁)
8. CH_3COOH (醋味)……………醋酸鹽,沸熱時始可辨別。
9. $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$, 等可燃氣…炭化物(Carbides)。

[二]濃硫酸—稀硫酸與受驗物如不生反應則加入 3 或 4 c.c. 濃硫酸而加熱,如稀硫酸能起作用,則宜先加入稀硫酸而熱之,使其所能起之反應,發洩完畢,然後再加濃硫酸,且加熱,以覘其能否再生反應,稀硫酸力所不能及者,此時當與之起反應,而生氣體,或他種可以視察之現象。

氣 體 之 性 質 其 所 表 示 之 物 體無 色 之 氣 體:

1. HCl (強酸性,有……………氟化物,但氟化銀或汞不易發生
刺戟性臭) 此氣。
2. SiF_4 (有刺戟性臭,……………氟化物(此因在玻璃試管中試驗
水遇之則濁) 故有此氣,否則所得之氣乃 HF)。
3. SO_2 ……………如無硫析出,且加入稀硫酸時並
無此氣發現,則此 SO_2 氣必因受驗
物中有金屬質,硫,炭,或有機物等,
與硫酸起作用,致使硫酸還原而

氣體之性質 其所表示之物體

發生此氣,有機物之存在,視受驗物有無焦枯或變黑狀態為斷.

4. $\text{SO}_2 + \text{S}$ 硫磺酸鹽(稀硫酸不生此氣,此時且有硫析出.)
5. CO (可燃氣) 草酸鹽或碲酸鹽及他有機物.

有色可辨之氣:

1. Cl 氫化物與氯化劑性質之物並在.
2. ClO_2 (與氯相似,加..... 氯酸鹽,如受驗物在炭塊上灼熱熱則炸爆.) 時顯出燃燒猛烈之象,則此時祇可以微量試之,恐取量太多發生猛烈之炸爆也.
3. HBr (刺戟性臭,..... 溴化物.
 棕黃色.)
4. I_2 (紫色氣或黑..... 碘化物,如數量多則硫酸還原,生灰色粒狀) SO_2 , 甚至發生 H_2S .
5. NO_2 (棕色,有臭)..... 硝酸鹽.
6. CrO_2Cl_2 (棕色)..... 氫化物與鉻酸鹽同時存在.
7. Mn_2O_7 紫色,不結..... 過錳酸鹽,加熱則炸爆.
 晶成粒)

物體之溶解.

單簡之化合物,常可利用其對於某種溶媒之溶度而分別爲類,或於其混合物中,利用其溶度之異同而分離之。溶媒之常用者爲水與酸。酸則鹽酸,硝酸,王水三者各隨其宜。以常例論,需用王水之時較少。物體對於此類溶媒之狀態,可分爲三種:

1. 能溶於水者。
2. 難溶於水或幾不溶於水者,但能溶於鹽酸,硝酸或王水。
3. 既不溶於水,復不溶於鹽酸,硝酸,或王水者。

金屬單體或合金之溶解方法,稍有不同,故當別論。

茲將各化合物之溶度撮舉其概略於下。學者可再參看卷末之溶解度表。

銦,鉀,鈉之鹽: 皆易溶於水。

鉍,銻,錫,汞之鹽: 皆可因水解作用而生氫氟化物,或鹽基性物之沉澱,但多數能溶於1 N. 之鹽酸或硝酸。

碳酸鹽,亞硫酸鹽,硼酸鹽,草酸鹽,磷酸鹽,砒酸鹽,砒亞酸鹽: 除鹼金屬之此類化合物外,僅微溶於水。但均能溶於1 N. 鹽酸或硝酸。惟磷酸高錫與砒酸高錫二者,雖在濃硝酸中,亦難溶解。

氫氟化物: 鹼金屬及砒之氫氟化物均能溶於水;鈣,鎂,鋇,之氫氟化物稍能溶於水;其餘氫氟化物均難溶於水。惟能溶於1 N. 鹽酸或硝酸(銻與錫之氫氟化物不溶於硝酸。)

氟化物,溴化物,碘化物: 除在下列舉之各化合物

外皆能溶於水：銀、低銅、低汞之各種鹽，碘化高汞及鹽基性物如 BiOCl , SbOCl , Mg_2OCl_2 。鉛鹽雖不溶於冷水但能溶於沸水。

硫酸鹽 磺硫酸鹽：除鈣、鎳、鋇、鉛之硫酸鹽，鋇與銀之磺硫酸鹽難溶於水外，餘皆能溶於水，惟有數種之鹽基性硫酸鹽，亦不溶於水。

硝酸鹽，亞氧酸鹽，氫酸鹽，次氫酸鹽，次磷酸鹽，過氫酸鹽，錳酸鹽，過錳酸鹽：皆能溶於水，惟 AgNO_3 與數種之鹽基性硝酸鹽不易溶於水。

硫脲酸鹽：餘鹼金屬與鹼土金屬，鐵，高銅，高汞之化合物外，皆不溶於水。

脲化物，低鐵脲酸鹽，高鐵脲酸鹽：鹼金屬與鹼土金屬之鹽能溶於水，此外（脲化高汞除外）皆難溶於水。

硫化物：鹼金屬與鹼土金屬之鹽能溶於水， CaS 不易溶解，此外皆難溶於水，鐵組與鋅組之各硫化物，除 FeS_2 , NiS , CoS 外，均能溶於 1 N. 鹽酸或硝酸。

氟化物，矽酸鹽：除鹼金屬之鹽外皆難溶於水，惟銀與汞之氟化物能溶於水。

醋酸鹽：除銀與低汞之鹽及數種鹽基性醋酸鹽難溶於水外，其餘皆能溶於水。

凡不溶於水之化合物除在下列舉之各種外，皆可溶於鹽酸或硝酸： AgCl , AgBr , AgI , AgCN , AuCl , PtCl_2 , BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , HgS , 普魯士藍, CaF_2 , SnS_2 , SiO_2 , 多種矽酸鹽,

烱化之 PbCrO_4 ，與曾經灼熱之 Al_2O_3 ， Cr_2O_3 ， TiO_2 ， SnO_2 ， Sb_2O_3 。但 TiO_2 ， SnO_2 ， Sb_2O_3 ，三者與濃鹽酸煮沸甚久，猶可溶解。

凡不溶於鹽酸或硝酸者，下列之各種皆能溶於王水： PtCl_2 ， AuCl ， HgS ， Sb_2O_3 ， SnS_2 與普魯士藍（此須經長時間之煮沸始溶）。

王水所不能溶者： AgCl ， AgBr ， AgI ， AgCN ， BaSO_4 ， SrSO_4 ， PbSO_4 ， CaF_2 （經長時間之作用猶可以溶解）與烱化之 PbCrO_4 ， Al_2O_3 ， Cr_2O_3 ，天產的 SiO_2 ，天產的 SnO_2 ， SiO_2 ， Si ，多數之矽酸鹽，炭，炭化矽 Carborundum。

凡此種種物體，皆須經特別方法處置，方能做成溶液。此種方法須視物體之性質而定。故宜預先試驗，然後酌定辦法，即以王水所不能溶之物按下法考驗之。

1. 以不溶於酸之物少許執行炭桿試驗，察視有無單體金屬之珠粒發生。

(a) 無金屬珠粒一則銀鉛錫不存在。

(b) 有金屬珠粒一質柔能以小椎壓扁之。再以酸試其能否溶解。

(aa) 能溶於硝酸成清明之液，則錫不存在。加鹽酸一滴於內，如得白濁狀態或沉澱，而能溶於氫氟化銦者，則為銀，如加硫酸一滴於所得之溶液而呈白濁狀，則鉛可存在。

(bb) 溶於硝酸而有白色渣滓，則為偏錫酸。再取金屬

珠粒,用濃鹽酸溶解之,如其中無銀,則成清液,加氫化高汞一二滴,若有白濁狀態,即為有錫之證。

2. 另以不溶於酸之物少許置小試管中,與濃硫酸熱之,察視所生之氣,能否使一滴清明之水變成渾濁,若果如是,則內中必有不溶之氟化物如 CaF_2 。

3. 以鉑絲做磷鹽珠,取不溶之物而灼熱之,如有矽酸或二氧化矽,則有白色物發現使珠粒不透明。(此試驗有時無效,故不得效果時,宜再以他法證明之。)

4. 取不溶於酸之物少許,加水一滴使團結,用鉑絲取起,置還原焰中灼熱之,少頃取出,俟涼後,加鹽酸一滴於其上,并細察有無硫化氫發生,再將與鹽酸和合之物,以鉑絲取起試驗焰色,如有 H_2S , 則為硫酸鹽存在之證。鉍鎢等之有無,察看焰色便可決定。

5. 再以磷鹽珠試驗有無鈦質,最靈驗之法以微量之錫箔加入,置於還原焰中灼熱之,則得紫色,如加入鐵鹽少許則還原焰中呈棕紅色。

6. 鉻之有無,在豫審時應露端倪,如以無水碳酸鈉與微量之硝酸鉀混合,以鉑絲燒成珠粒,蘸取受驗物,置火焰中灼熱之,如得黃色珠,則取下溶於水後,加醋酸,再加硝酸銀液,若有棕紅色沉澱,即為鉻之證。

7. 如有炭質則不溶之部分,常呈灰黑色,置鉑片上燒之,則呈紅熱狀,即不完全燃燒,遺下之灰燼,其色必較原物為淺,如

以疑有炭質之物，少許與氫酸鉀粉混合，置小試管中灼熱之，管中之物，因燃燒而呈紅赤或發炸爆聲。

8. 矽與炭化矽 Carborundum 爲罕見之物，對於上述諸方法，皆不生影響，若置於銀鉗鍋中與氫氟化鈉烱化之，即能分解，且發生氫，將烱解之物溶於水中，加酸即生漿糊狀之矽酸沉澱。

處置不溶於酸的物質方法。

1. 不可溶之鹵質化物，僅就銀鹽而論，可將物體烱化，加鋅片與稀硫酸，混和之，使彼此密接，擱置移時，將酸液傾入玻璃杯，以備檢查不溶解物中原有之酸基，餘存之灰色渣滓即銀之單體，以水洗之，溶於稀鹽酸，濾過，即於濾液中檢查銀而證明之。

2. 鹼土金屬之硫酸鹽與四或五倍其重量之無水炭酸鈉混合，置鉗鍋中灼熱之，使盡烱化，約需時一刻多鐘，待稍冷，浸溫水中使溶解，濾過，餘存之渣滓即爲鹼土金屬之炭酸鹽，可以硝酸溶解之，而檢查其中之原質，濾液中應有硫酸基，按法證明之。

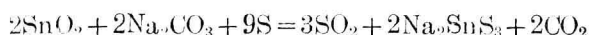
硫酸鈣原能溶於鹽酸者，本無特別處置之必要，即以硫酸鎢論，僅與氫氟化鈉液經長時間之煮沸，亦足以促其分解。

3. 硫酸鉛與濃炭酸鈉液煮熱之，亦能分解，發生鹽基性炭酸鉛沉澱，硫酸基則在溶液中，氫氟化鈉或醋酸銻亦能使之完全溶解，硫酸鉛與硫酸鋇混合時，常以醋酸銻分離之。

4. 矽酸與矽酸鹽則可與融解劑混合而烱化之(方法見「矽酸」節)。

如與氫氟酸共置鉑皿中蒸發之,則矽皆化爲 SiF_4 氣,可用此法去盡。

5. 偏錫酸初沉澱者,猶可溶於濃鹽酸,經灼熱後即不溶解,先以無水碳酸鈉與硫各一半混合,再將受驗之物與五或六倍其重量之混合劑調和,置磁鉗鍋中灼熱之,火焰不必過大,俟所有硫燒盡乃止,約需二十餘分鐘,其反應如下:—



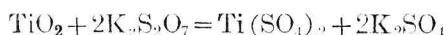
俟冷後,以溫水浸漬之使溶解,如有渣滓則濾過銅鉛鐵等質如同時存在,則成不溶於水之硫化物,而與錫分離。

若用固體之氫氟化鈉,或精化鉀與偏錫酸混合烱化之亦可使錫分解,其反應則如此:



6. 不可溶之氟化物與濃硫酸熱之,即可使其分解,注意反應中所生之氣,並將所生之硫酸鹽加以適當之考驗。

7. 二氟化鈦須與焦硫酸鉀在鉑鉗鍋中烱化之,并將融解所得之物溶於冷水。

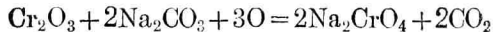


或用無水碳酸鈉烱化,而以 6 N. 鹽酸溶解所得之混合物,即於此酸液中檢查鈦而證明之。

天產之氟化鋁與曾經灼熱之氟化鋁或鉻 Al_2O_3 , Cr_2O_3 均可以用焦硫酸鉀方法融解之。

8. 氟化鉻與天產之鉻石 Chromite 可用過氟化鈉與之混和,在鎳鉗鍋中煇化之,鉻即化為鉻酸鈉,以水浸漬熔解之物,濾去渣滓,濾液中即得鉻酸鹽。

若以碳酸鈉與微量之硝酸鉀所合成之融解劑代替上述試驗中之過氟化鈉,所得結果仍同。



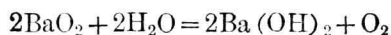
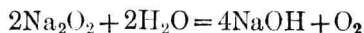
9. 複性碇化物不溶於酸者,置磁皿中與氫氟化鈉煮熱之,即完全分解,加水沖稀而濾過之,濾液中除原有酸基之鈉鹽外,或有鋁,鋅,鉛等質,若以 CO_2 氣通入濾液使飽和,則鋅鋁鉛皆沉澱,即以第二次濾液檢查酸基,第一次第二次所得之沉澱分別溶於鹽酸,並檢查其中之各金屬原質。

物質溶解時之現象

凡物溶解於水或酸時,常有一種可審察之現象發生,此時觀察所得者,對於分析上之步驟,常有莫大之關係,溶液之色,或其對於標示劑之反應,或所生氣體之性質,皆足以使分析者得有重要之論斷。

先以 0.5 gram 之受驗物,須已細研成粉末者,置試管中,加入冷水,注意有無氣體發生,如有氣體,則下列諸物可以存在:—

1. 過氧化物 Peroxides 屬於鹼金屬或鹼土金屬者均在水中分解,發生氫氧化物與氧:



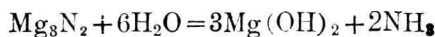
過氧化鋇須加熱始分解如上式。

2. 碳化物 Carbides 屬於鹼土金屬者如 CaC_2 , 遇水則分解,發生二炭卻 Acetylene (有奇臭,且燃燒時生有光之焰)與氫氧化物:



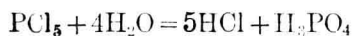
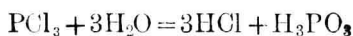
炭化鋁所生之氣爲一炭烷,能燃生有光火焰,上述反應中所生之氣與空氣和合,成適當之比例時皆能炸爆。

3. 氮化物 Nitrides 屬於鹼土金屬者如氮化鎂,遇水則分解,發生氫氣與氫氧化物:



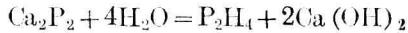
如加水過多,則所生氫氣盡溶於水,而無氣發生,若煮沸之則氫即放出,有臭可辨。

4. 有數種非金屬原質之氯化物溴化物碘化物如 PCl_3 , PCl_5 等,在水中均分解而可成酸:



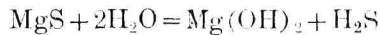
5. 磷化物 Phosphides 屬於鹼金屬與鹼土金屬者皆在

水中分解,放出自燃之磷化氫 Phosphine 氣:



微量之磷化物常有葱蒜臭味,可以辨別.

6. 硫化物之罕見者如硫化鎂 MgS , 硫化鋁 Al_2S_3 , 硫化鉻 Cr_2S_3 等,皆在水中分解,發生硫化氫與氫氟化物:



初加水時所起反應既停息後,再加 10 至 15 c.c. 水而煮沸之,任其冷卻.

如物質完全溶解,成清明之液,則當然無特別檢查不溶解物之必要.

如溶解時遺留渣滓,若欲證明其是否有一部分已溶解;可將清液傾於漏斗上濾過之,將濾液少許,置鉑片上或錶玻璃上,蒸發至乾,加熱不可過甚,恐有揮發性物散失也.如鉑片上有白色渣滓,即為一部分物質溶解之證.若是,則將受驗物用少量之水分數次浸漬,以取出其中可溶之物.即將此水溶液單獨檢查之.

其不溶於水之部分,則以鹽酸溶解之,如豫審時查得銀與鉛,則宜用硝酸.

所用之酸以 12 N. 者為宜.先加入約 1 c.c. 以覘反應之性質,有無氣體發生.再微加熱,最後加水沖稀以溶解不溶於濃鹽酸之氟化物.此時應注意者,即鉍與銻之鹽,加水時往往生鹽基性物之沉澱.故加水亦不必太多.

若與酸加熱後，尚有不能溶之渣滓，即可按照上述諸方法處理之。

陽游子 Cations 之查檢。

按照第四章之末所附各表分別研究之，並注意豫查磷酸，有機物之存在。

陰游子 Anions 之檢查。

酸基即陰游子之檢查，常於檢查陽游子後執行之。豫審時，試管中灼燒之試驗，稀硫酸，濃硫酸之試驗，及受驗物之溶度，凡於此種種所得之知識，與所查得之陽游子，互相考證，即可藉此豫測何種酸基可以存在，何種不能存在。設如受驗之物能溶於水，並查得鈣組各原質，則硫酸基，磷酸基，碳酸基皆不能存在。設如銀亦存在，則氫，溴，碘各氫酸基亦不能存在。學者祇要觀察靈敏，想思不亂，逐步演繹，則未知物中可有之酸基，亦不難測度，而以簡捷之方法證明之。

試驗酸基之前，宜將溶液中鹼金屬各原質以外之金屬原質設法去除，因其能妨礙檢查酸基之各反應也。設如有一組之酸基，磷酸即其中之一，其特性即能與氫化鉍成沉澱，不溶於水或中性溶液，而能溶於酸液，故欲知此組酸基之存在與否，即將

氫氟化銦加入於溶液,使成中性,並加入氫化銦液,此時溶液中如祇有鹼金屬原質,則沉澱之發現即為此組酸基存在之表示,無可疑也。但溶液中如鹼金屬外,尚有硝酸鉛或氫化高鐵等質,則溶液轉為中性時,氫氟化鐵或鉛亦即沉澱,究竟有無銦鹽沉澱,不可得辨矣。因此鹼金屬以外各原質皆有去除之必要,所用方法,則以碳酸鈉為最普通,因其能使所有重金屬鹼土金屬諸質沉澱也。硫化氫亦有時用之,以除重金屬質,但一種方法未必處處適用,宜察情形而隨時變通之。

檢查酸基的溶液之準備

I. 物體能溶於水或稀酸,且無銅組砒組鐵組鋅組各原質,則無須使用方法,即可從事於各酸基之檢查。

II. 物體能溶於水而含有各重金屬原質者,宜加入碳酸鈉以沉澱各重金屬質或將固體物與濃碳酸鈉液煮熱之,將沉澱物濾去,加醋酸於濾液,使成中性,然後檢查酸基。

III. 若已查得有銻砒等質,則將經碳酸鈉一度處理後之溶液,加入醋酸使成酸性,再以硫化氫通入液中使砒銻沉澱,濾過,將濾液煮沸以去餘多之硫化氫,乃可試驗酸基。

IV. 物體不能溶於水或酸,則以三四倍重量之無水碳酸鈉與受驗物混合,置鉑鉗鍋中烱化之,以水浸漬,所得水溶液,加醋酸以中和之而後考驗,或以固體物與極濃之碳酸鈉液煮沸

之，則所有酸基，亦可變為鈉鹽，濾過，以微量熱水洗之，加醋酸中和之，乃考驗如前，如有有機酸則不可用烱化方法。

若氫化銀等物存在，則可用鋅與硫酸以分解之（方法見前）。

檢查陽游子時，如已查得砒銻等質，應就原物考查砒銻等質原來之化合狀態（是否在酸基中），然後依法去除之，而檢查其他酸基。

求得中性溶液法：若溶液原呈鹼性，則以醋酸中和之，使微呈酸性，再加氫氟化銻數滴，使微呈鹼性，煮沸以驅除餘多之氫氟化銻，若溶液原係酸性，則加氫氟化銻至微呈鹼性地步，再煮沸之，所得之液純屬中性。

欲使溶液自酸性或鹼性變成中性時，硝酸或碳酸鈉液亦適用之，惟因銻鹽常對於數種化合物發生影響，故有時不能適用。

無論用何方法所得之溶液，應先以硝酸銀與氫化銻二種試葯，密察其所生反應，以推測酸基所隸屬之組，然後再考驗其各個之特性，酸基分組與檢查表見第六章。

B. 金屬質或合金

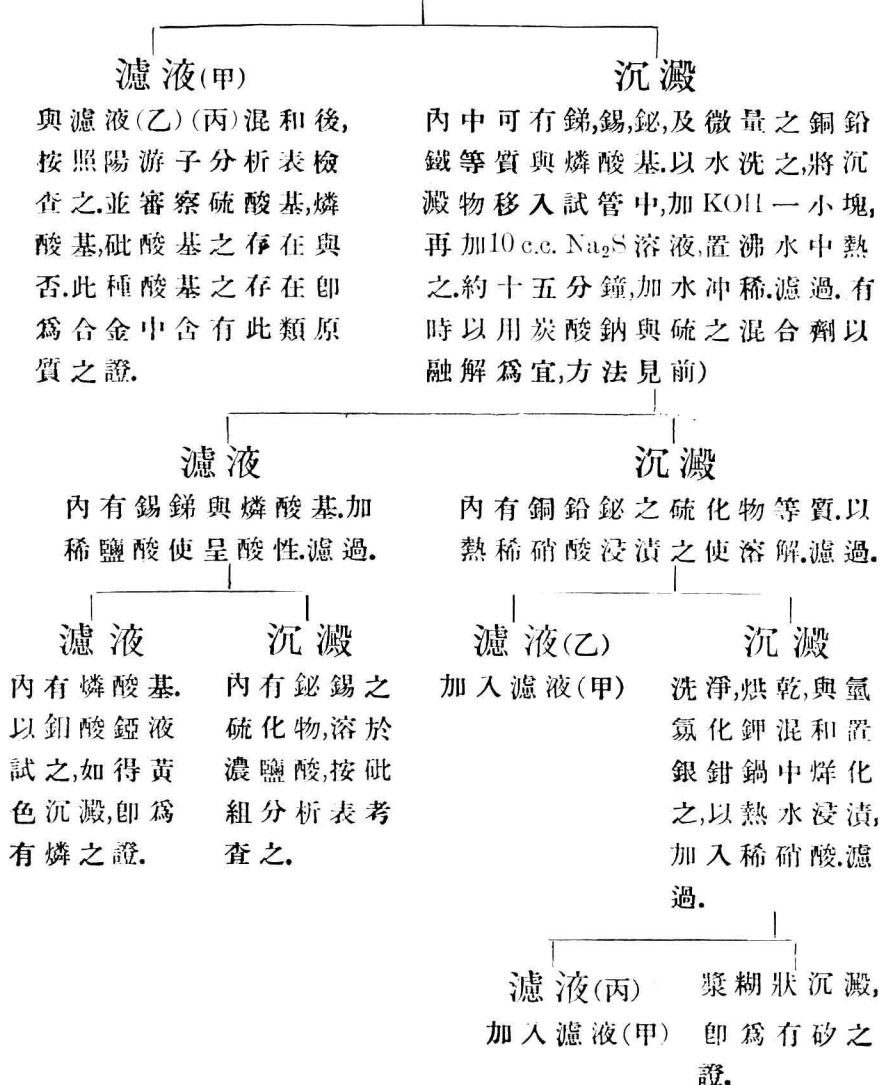
合金之分析較混合物分析為簡易，因其中無酸基問題也。處置合金之困難，維在溶解，合金中常有非金屬原質如磷，砒，炭，

硫等質，數量甚微，故溶解時不可用鹽酸，因此數種原質，在金屬中之化合狀態，大概是磷化物，炭化物，矽化物，或砒化物Arsenides，鹽酸能分解之，成揮發性之氫化物Hydrides，遂即散失，而無從察出。是以溶解金屬或合金以硝酸為最適宜。金鉑錫銻以外，所有金屬質均能溶於硝酸。多數普通合金亦能溶於此酸。王水則罕有需用之必要。惟含鐵合金Ferro-alloys，須用硫酸氫鉀與過硫酸鉀在高溫度融解之。含矽較多之合金中可有矽化銅Copper silicide，雖用王水，亦難溶解；必須與氫氟化鈉在銀鉑鍋中融解後，以硝酸溶解之。

取合金之屑粒（用鑽孔器創刮所得者），約1 gram，置於200 c.c.容量之磁蒸發皿，加入20 c.c.硝酸（濃硝酸與水各一半和合而成者）。此試驗應在烟櫥中（Fume chamber）執行。反應發起後，勢甚猛，俟反應停息，乃察視之，如溶液呈棕黑色，則其中可有炭質。置蒸鍋上蒸發以去餘多之酸。將至乾涸時，加水50 c.c.如有黑色渣滓，則金鉑炭各質可以存在。如得白色渣滓，則錫與銻皆可存在。並無渣滓遺留，即是完全溶解。是合金中並無錫銻金等質。濾過，檢查如附表。

合金分析表

合金溶於硝酸,濾過.



C. 液體物或化合物之溶液.

試驗液體,當首先審察其顏色,臭味,及其對於石蕊紙之反應,凡此種種皆足以供參考.

1. 顏色 雖非絕對可恃,亦甚有用.普通有色之游子如下:

<u>陽 游 子</u>	<u>陰 游 子</u>
粉紅……鈷,錳.	紫……………過錳酸基.
黃……………高鐵,鈾.	綠……………錳酸基.
綠……………高銅,低銅,鎳,低鐵,鉻.	綠中帶黃…高鐵碲酸基.
藍……………高銅,低鎢,低鉬.	黃……………鉻酸基,低鐵碲酸基.
淺紫……低鈦.	橘黃……………重鉻酸基.

此外溴液呈橘紅色,碘液呈棕色.

2. 中性反應: 溶液中必無游離之酸或鹼.既無酸性鹽,亦無能因水解而起酸鹼反應之化合物.

將溶液少許在低溫度蒸之使乾.如有物溶解在內,必留渣滓.即將渣滓加以豫審.

3. 鹼性反應: 鹼金屬之氫氟化物,過氟化物,碳酸鹽,硼酸鹽,亞氯酸鹽,碲化物,矽酸鹽,硫化物,次氯酸鹽,第三磷酸鹽,以及錫酸,砷酸,銻酸,鋅酸,鋁酸,鉬酸,鎢酸等之鈉鹽或鉀鹽,氫氟化銦,銻,鈣等物皆可存在.

如溶液中已有鹼金屬之氫氟化物或碳酸鹽,則凡能與此

二種酸基生沉澱之金屬原質，當然不能同時存在。否則必因碇化物或酒石酸鹽之關係，而成複生游子。

對於鹼性反應之液體，即應先行考查有無氫氟化物，過氟化物，碳酸鹽與硫化物。

檢查過氟化物 H_2O_2 方法： 加硝酸鈷數滴於溶液而微熱之，黑色沉澱即為 H_2O_2 存在之證。如鹼性液中有次氟酸鹽或硫化物，亦生黑色沉澱。但 H_2O_2 決不能與次氟酸基或硫化物同時存在。又法：加入硫酸鈦液與稀硫酸少許，如得黃色，亦是一證。據 Schone 之研究，以極稀之氟化高鐵與高鐵碇化鉀之混合液加入，如有微量之 H_2O_2 ，即顯綠色。擱置後有藍色沉澱。

檢查氫氟化物與碳酸鹽之方法： 將溶液煮沸以去除 H_2O_2 加入氟化鋇，俟無沉澱發生乃止。此時溶液如尚有鹼性反應，即為有氫氟化物之證。若將氟化鋇所生之沉澱溶於稀酸時，有氣泡發生，此氣體且能使氫氟化鋇液渾濁者，即為碳酸基存在之證。

硫化物如果存在，則加入稀酸，即有 H_2S 臭氣可辨。

溶液如有氫氟化鋁之臭味，則取出少許蒸乾之，如有渣滓，即加以豫審。

4. 酸性反應： 其中可有游離酸，及物質之能溶於水或酸者。酸性鹽如 $MHSO_4$ ， $MHCO_3$ ， MH_2PO_4 等（M代表金屬原質），或為能水解之鹽，如銅鹽，高鐵鹽等，皆可存在。取溶液少許蒸乾之。如無渣滓遺留，則以氫氟化鈉中和之，而檢查酸基。如得固體

渣滓,則加以豫審.

D. 氣體之考驗

執行氣體的定性試驗時,第一步之觀察當注意顏色,臭味,可燃性與助燃性,第二步當考查此氣體之全部或一部分能否為吸收劑所吸收,然後將未被吸收之氣體與氮(有時亦可用氫)混和而燃燒之,此時當注意體積之變更,顏色氣體(如 NO_2 , 由氮氣而成)之生成,及有無炭,磷,砒,硫,矽等質之殘留,將此次燃燒所生之氣質再與吸收劑起作用,若氣體完全不被吸收,且不燃燒,則此氣體必為氫或氫與氮族原質之混合物,在高溫度時,氫與鎂化合,在紅熱時,能與鋰化合,故可利用此兩種金屬以去此原質.

A. 不能燃燒之氣體. 將此氣體之一部分導入濃氫氟化鉀溶液中,察其能否吸收.

I. 氫氟化鉀不能吸收之氣體:

(a) 燒紅之木片,納入此氣體,能發火燄.

1. 無臭味,能吸收於鹽基性沒食子酸 Pyrogallol 溶液,及次硫酸鈉溶液. O_2
2. 有異臭,能生氮氣所生之各種反應,能使汞起變化,能使碘化鉀分解. O_3
3. 無臭味,能被沒食子酸所吸收,頗能溶解於冷水

及純二烷醇

N_2O

(b) 不能助燃之氣體。

1. 能吸收於硫酸低鐵溶液,與空氣混合生赤煙 NO

2. 對於尋常各種試驗不生反應。 N_2

II. 氫氟化鉀能吸收之氣體:

在施行下列各種試驗之前,當先考察此氣體能否溶解於水,氫氟化銦,鹽酸,氫溴酸,氫碘酸,氟化硼,或氟化矽。

(a) 此氣體有黃色,能使汞起變化。

1. 綠黃色,有強臭味,能刺戟鼻中黏膜。 Cl_2

2. 黃色,頗能溶解於水,能炸爆。 Cl_2O

3. 綠黃色,極易炸爆。 ClO_2

(b) 此氣體為黃紅色。

能吸收於硫酸低鐵溶液,及濃硫酸,又能溶解於水而生硝酸,亞硝酸,及氟化氫。 NO_2

(c) 此氣體為紅棕色。

與氫氣有相似之臭味,但較劇烈 Br_2

(d) 此氣體無色。

1. 有劇烈之臭味,對於石蕊紙呈鹼性,與鹽酸接觸,生白煙,極易溶於水。 NH_3

2. 有刺戟性之臭味,呈酸性反應,能使重鉻酸鉀紙變綠,能溶於水。 SO_2

3. 能溶於其等體積之水,與石灰水混和,生白色沉

- | | | |
|-----|---------------------------------------|----------------|
| | 比沉澱能溶於過量之 CO_2 . | CO_2 |
| | 劇烈之臭味,在水溶液中逐漸分解. | CNCl |
| (e) | 無色,呈酸性反應,與氫接觸,生白煙. | |
| | 為氫所分解,生碘或一氯化碘, ICl . | HI |
| 2. | 能為氫所分解,而析出溴. | HBr |
| 3. | 不為氫所分解. | HCl |
| 4. | 能侵蝕玻璃. | HF |
| 5. | 能吸收於水而生膠狀的矽酸. | SiF_4 |
| 6. | 與空氣接觸生稠密之煙霧,能使紙變焦黑,極易
溶於水能為松節油所吸收. | BF_3 |

B. 能燃燒之氣體.

1. 燃燒時生微弱之藍燄,同時有水生成. H_2
2. 燃燒時顯鮮明之藍燄,同時生二氯化炭. CO
3. 生藍色火燄,與冷器接觸,有硫凝集,能生含硫之
酸類. $\text{H}_2\text{S}, \text{CS}_2, \text{COS.}$
4. 生鮮艷之黃色火燄,而成磷酸,有時有磷質殘留,
在空氣中能自起燃燒. PH_3
5. 生藍白色火燄,同時有白色氯化砷或棕色砷質
生成. AsH_3
6. 生鮮紅色火燄,同時生白色二氯化矽,或棕色矽
質,在空氣中能自起燃燒. SiH_4
7. 生微弱之有光火燄,成水及二氯化炭. CH_4

施行上述之試驗後,使此氣體與濃氫氰化鉀溶液起作用,察其能否吸收,照下表分別試驗之。

I. 氫氰化鉀能吸收之氣體。

此氣體能漸漸溶解於水:

1. 有惡臭,能使多種金屬溶液生沉澱,燃燒時生藍燄,同時生硫及二氯化硫. H_2S
2. 燃燒時呈紫紅色火燄,並無水生成. C_2N_2

II. 氫氰化鉀或水不能吸收之氣體。

1. 與氫氰化鉀起作用後,氣體之體積增加四倍,燃燒時有二氯化矽與棕色矽質凝留. SiH_4
2. 能為氫化低銅所吸收,燃燒時呈藍燄,生二氯化炭而不生水. CO
3. 燃燒時生水,不生他種物質. H_2
4. 燃燒後生安定之化合物,此化合物之水溶液呈酸性反應,加入硫酸銅生黑色沉澱.
 - a. 臭似魚腥,能吸收於酸性氫化低銅液,在空氣中能自起燃燒,生赤磷與 P_2O_5 . PH_3
 - b. 有異臭,能吸收於酸性氫化低銅液,生黑色沉澱,燃燒時生砷與氰化砷. AsH_2
5. 燃燒時生水及二氯化炭,有時亦有炭質遺留:
 - a. 不吸收於硫酸,溴,或銜性氫化低銅溶液,稍能溶於純二烷醇. 飽和炭氫化物.

- b. 燃燒時生有光燄,能吸收於溴,及銹性氰化低銅,生紅色沉澱. C_2H_2
- c. 燃燒時生有有光火燄,不為氰化低銅所吸收,為溴水或發煙硫酸所吸收. C_2H_4

吸 收 劑

氫 氫 化 鉀: 400 grams KOH 溶解於 1000 c.c. 水.

溴: 溶解於 5% KBr 溶液,使呈深棕色.

沒食子酸: 溶解 10 gms. 沒食子酸於 25—30 c.c. 水,需用時,此 (Pyrogallol)
溶液一份中加五份 KOH 溶液.

氰化低銅: (1) 銹性溶液. 加 150 c.c. 水於 50 gms. Cu_2Cl_2 及 25 gms. NH_4Cl 之混合物中,導入氫氣,時時搖盪之,使沉澱完全溶解.

(2) 鹽酸溶液. 溶解 25 gms. 黑色氰化銅於濃鹽酸中加入銅 30 gms. 接於逆流冷卻器而沸之,使溶液變為無色,然後加入濃鹽酸使成 500 c.c.

有機化合物中原質之檢查方法。

有機物之種類雖繁不勝數，若考其成分，則其中所含之原質，僅炭氫氫溴碘氫硫磷數種而已。金屬原質與有機物化合者，雖亦有之，而不常見。有機物大都是非電解物體，Non electrolyte，其溶液並不一定顯出其中所含原質之反應。例如三氫代一烷 CHCl_3 。對於硝酸銀，並不發生沉澱。此類非電解物中所含之原質對於普通試藥，不能起反應，故須以特別方法分解之。茲述其概要於此，以備參考。

A. 炭與氫

炭氫二者幾為有機物成分中必有之質。證明其存在之唯一方法，即利用氯化以使其變為碳酸氣 CO_2 與水，並考驗此二種物質之有無發生。此試驗所需之氯化劑為乾燥的氯化高銅 Cupric oxide。

取硬質玻璃管一枝，長約 10—13 cm。其一端須封閉，形似尋常之試管。將 0.1 或 0.2 gm. 之液體或固體物與纔經灼燒之氯化高銅粉末完全混和，即以此混合物安置於玻璃管底。其上面再以粒狀氯化高銅（須乾燥）掩蓋之。此層氯化銅厚約 5—8 cm。玻璃管口蓋以有孔木塞。孔中裝置彎曲成直角形之玻璃管，以導出氣體。

先將外層之氯化高銅徐徐加熱，俟氯化銅燒熱，再往下將含有受驗物之部分猛烈灼燒之。此時如有水氣發生，常凝結於管之上端，如露水然。若豫將無水硫酸銅(白色)少許置於管口裏邊，則與水氣接觸即顯藍色。若灼燒時，將所生之氣導入氫氯化鉍或石灰溶液中而發生渾濁之象，即為碳酸氣之證。

欲試驗氫之有無，所用材料均須十分乾燥，氯化高銅有吸濕性 Hygroscopic，故使用之前尤宜臨時烤乾。有數種有機物單獨灼熱時，或與濃硫酸煮熟，則現焦枯狀態。此亦可視為有機物中炭質之證。但不能因此現象之不顯而斷定其中無炭質。蓋多數有揮發性之有機物，處此境遇之下，並不呈焦枯狀也。上述之方法，除少數之精化物外，對於一切有機物皆能見效。

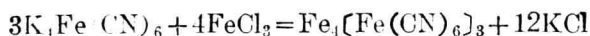
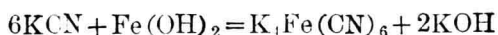
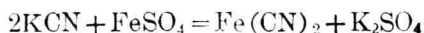
B. 氮

一。將所欲考驗之固體或液體與鹼石灰 Soda lime 混合，置玻璃管中熱之。發生之氣體內如有氫 NH_3 ，即為有氮之證。此試驗頗簡便，但不能一律適用。緣有多數之有機物含有硝基 Nitro. (NO_2) 或偶氮基 diazo. ($-\text{N}=\text{N}-$) 者，處此境遇之下，並不發生氫氣也。

二。取受驗物少許置硬質小玻璃管中，加入金屬鈉或鉀一小塊，約如豌豆大小，置火焰上微熱之。如所起反應勢不甚猛，則以烈焰灼熱之。若受驗物有揮發性，則不易與鈉起反應。因加

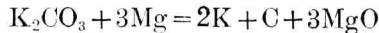
熱時此物沸騰，揮發之氣體即或凝結而復墜落於烱化之鈉上，亦不生反應。故考驗此類物質時，應先將鈉灼熱至其沸點以上，（用鉀尤佳）再將受驗物少許分數次加入，如是則有機物為沸熱之鈉所分解，其中之氫即與之化合成脣化鈉。既成之後非灼熱所可毀滅。灼熱時至玻璃管烱化地步為止。俟其稍冷，放入有水之磁皿中。（此時須謹慎，因玻璃管中如尚有鈉質未經變化，則易生炸爆現象）。將玻璃管壓碎，浸漬移時乃濾過。取濾液一分，加入臨時製備之硫酸低鐵數滴（液中有多量之NaOH，故必生綠色沉澱）。而煮沸之，俟冷卻後再加氫化高鐵一二滴，并加鹽酸使呈酸性。如得藍綠色或藍色沉澱，即為有氫之證。此反應之關鍵全在脣化鈉之生成，如物中有氫而無炭，即不生效果矣。

此中化學反應如下列方程式之所表示：——



有機物中同時有硫，則此試驗法難得滿意之效果。據Jacobson言，可以鐵粉少許與物混合，而後與鉀或鈉灼熱之。然Tauber說，使用此修改之方法，往往於不含氫質之物中查出氫質。因鐵在高溫度似能吸引空中之氫，以使變為脣化物也。Tauber主張用約0.2 gm.之金屬鉀與0.02 gm.受驗物混和而灼之。據稱如此試法硫之存在並無妨礙云。

有偶氮基之有機物 Diazo compounds 與氮在環狀有機物之中心者如 Pyrrole derivatives 之類，對於上述方法，往往無效。據近時之研究，可用下述方法考驗之。此法不用鉀或鈉，而以曾經灼熱之碳酸鉀 (138分) 與鎂粉 (72分) 之混合劑替代之。此混合物經灼熱時，大概有下列之反應：



此混合劑對於各種有機物皆能適用，且可豫先製備以應不時之需。試驗時僅需數 mgm. 與有機物調和，置玻璃管或磁坩鍋中灼熱之如前法。將灼燒之物置水中浸漬之，濾過後，加氫氟化鈉少許於濾液使呈鹼性，其餘試驗手續與前無異。

C. 鹵質 Halogens.

一。以粗銅絲一條置烈燄中灼之，使外表轉黑，而對於火燄不生綠色為止。即以此灼熱之一端與受驗物接觸，再置火燄中灼之，如復呈綠色，即為有鹵質之表示。或用氯化高銅一小塊以鉑絲圍繞之，如法試驗亦能見效。此法並不絕對可靠，且對於鹵質無法區別。

二。將受驗物與鈉共灼熱之，如試驗氮之方法。若試驗氮之結果為反面的，即可取濾過之鹼性液一分以硝酸加入使呈酸性，再加硝酸銀而分別鑑定之。方法見前章。如已查得有氮，則此法不宜用，因精化鈉可有妨礙之關係也。或以物體與多量之

純潔石灰混合,置玻璃管中灼燒後,以水浸漬,再加硝酸與硝酸銀試驗之如常法亦可。

三. 將受驗物少許與二倍或三倍其體積之無水碳酸鈉,及相等體積之過氯化鈉或硝酸鉀,三者完全混和後,置鉗鍋中或鉑片上煇化之,以水溶解,加入硝酸,按照常法試驗氫溴碘之有無。

D. 硫.

一. 取試驗氫質第二法所得之濾液,加入Sodium nitroprusside 液數滴,如得鮮明之紫色,倏忽消滅者,即為硫存在之確證。

二. 取試驗鹵質所得之清液,加入鹽酸使呈酸性,然後加入氫化鉍,白色沉澱發生即是硫之證。

氯化有機物中之硫質,方法甚多,茲述較易執行之二種:(a)以過氯化鈉與二十五倍其重量之炭氫化合物(含有炭氫二質甚豐富者,如 Naphthalene $C_{10}H_8$, Cinnamic acid $C_6H_5CH=CH \cdot COOH$ 之類). 混和,貯存玻璃瓶中,以木塞固封之,應用時取出微量之混合劑,與受驗物數小粒同置玻璃管中(能用鐵管更好)灼燒之,俟冷卻後,以水浸漬,將濾過之清液加以硝酸使呈酸性,硫,磷,鹵質皆可於此液中分別檢查之.(b)將物體溶於熱的氫氯化鉀液,再以冷的氫氣通入,攪置片時後,加入過量之鹽酸而煮沸之,然後檢查硫酸基如常法。

氫與硫如同時存在，則與金屬鈉灼燒所得之溶液中，可有硫脲酸基。如以鹽酸中和之，加入氫化高鐵，而得血紅色，即為二者存在之證明。

E. 磷.

尋常方法，將磷氫化後，以鉬酸銦試驗之。所用氫化劑不外上述之數種。過氫化鈉或碳酸鈉與硝酸鉀之混合劑，若為普通實驗室中所易於執行者，更有用發煙硝酸在高壓之下以氫化者。對於硫或鹵質亦可適用，此即有名之 Carius 方法，然非普通定性分析實習時所可執行，故不敘述。

F. 普通之金屬原質.

有機物中之金屬原質，必須先將有機物毀滅，而後可依法檢查。凡有機物燃燒後遺留灰燼者，即為金屬原質存在之表示。如此灰燼灼燒時能烱化且能溶於水顯鹼性反應者，大概是鹼金屬質。其他金屬亦不難察其形態，而以簡便方法試探之。毀滅有機物之方法(1)最簡便者，莫如將物置磁鉗鍋或鉑片上灼燒之，於是多數金屬皆成氫化物，碳酸化物或其他安定之無機鹽為高溫度所不能分解者，而所有炭質盡被焚化為氣。但此法不能一律適用；因汞，砒，銻，銦等有揮發性之質，灼熱時均散失也。(注

意——含有銀汞鉛鋅等質之有機物,不可在鉑片上灼燒。(2)以濃硫酸與同等體積之濃硝酸混合,而與試驗品共置於蒸發皿中煎煮之。此法頗速,並無焦枯之態,但鉍鉛等質可因硫酸而成不溶解物。(3)以研細之物體與濃鹽酸調和成漿狀,置於水蒸鍋 Water bath 上熱之,加入 0.2 gm. 固體氫酸鉀粉而攪拌之,每隔五分鐘許,再加入微量氫化鉀而攪拌之,以加滿 1 gm. 之數量爲止。於是再加 5 c.c. 濃鹽酸,蒸發至垂潤時,加水沖稀,按無機分析表檢查之。惟物質中若有銀,則變爲不溶之氫化銀,故宜注意溶液中有無渣滓,砒若存在,則變爲高砒化物,故宜先還原之而後通入硫化氫。

第 八 章

稀 罕 原 質 Rarer Elements.

化學原質之罕見者數亦不少，其所有之分析反應，及分離方法，亦甚複雜，非本書範圍內所能討論詳盡者也。且此類原質，反應多相似處，分析方法亦甚煩難，物稀則貴，取以為尋常練習之用，未免靡費，故本書僅將有重要應用之數原質列入以供考證。學者參看第三章之分組法即知此數原質所屬之組矣。

鋰 (Lithium), Li=6.94

鋰為金屬中之最輕者，能浮於石油，融點=186° C. 在空氣中易受氟化，在尋常溫度中能使水分解，生氫氟化鋰，LiOH。氫氟化鋰能漸漸溶解於水，溶液呈鹼性，極易吸收空中之二氟化炭，成不易溶解之碳酸鋰，Li₂CO₃。鋰化合物大概皆能溶於水，氟化鋰即在無水狀態時，亦能溶解於五烷醇或二烷醇與二烷醚之混合液。鋰經灼熱，生深紅色火焰。

鋰化合物溶液之反應。

1. 磷酸鈉 加入於沸熱的濃溶液中生白色磷酸鋰沉澱。若於溶液中先加氫氟化鈉，使呈鹼性，然後加入試藥，則沉澱可較完全。若溶液中有銹鹽，則不生沉澱。

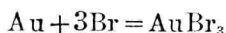
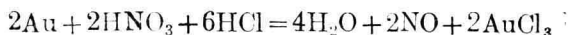


2. 碳酸銦 加碳酸銦與氫氟化銦於濃銦化物溶液，生白色碳酸銦沉澱，不易溶於水。若溶液中有多量之鈉，鉀或銦之氟化物，則不生沉澱。

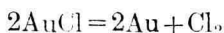
3. 銦鹽與 H_2PtCl_6 或酒石酸混和，不生沉澱。

金 (Gold), Au = 197.2

純金色黃。比重 = 19.33，融點 = 1063°C。煇化時不起氟化。金為金屬中之最富展性者，能溶於王水，氫水及溴水，成三鹵質化合物，Trihalogen Compounds.



金有高低二系之化合物。氟化物有 Au_2O 及 Au_2O_3 二種，微灼之，即分解為氟與金之單體，此為貴金屬之普通性質。金鹽均不安定。故最安定之氟化高金微經灼熱，即變為氟化低金，若再灼之，則分解為金之單體。氟化低金不溶於水。氟化高金能溶於二烷醚。



氟化高金與鹽酸結合，成氟金酸，Chlorauric acid.



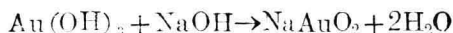
除硫化金外，金鹽皆黃色，易溶於水。硫化金色黑，祇能溶於王水。

高金化合物之氟化力頗強，故金鹽之重要反應，即在金鹽。

之易於還原。

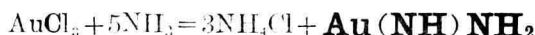
金化合物溶液之反應。

1. 氫氟化鈉 若將試藥逐滴加入於濃氯金酸溶液，生紅棕色蓬鬆狀之氫氟化高金沉澱，與氫氟化高鐵極相似。若試藥加多，則沉澱溶解，生金酸鈉 Sodium aurate。



尋常所用之金鹽溶液皆不甚濃，故加入氫氟化鈉即成金酸鹽，而不生氫氟化金之沉澱。

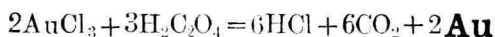
2. 氫氟化銻 加入，生黃色沉澱，為 Gold imino-chloride, $\text{Au}(\text{NH})\text{Cl}$ ，與 gold iminoamide, $\text{Au}(\text{NH})\text{NH}_2$ 之混合物。此沉澱在乾燥狀態時，若受微熱或微經碰擊，則立即炸爆，故名炸爆金，Fulminating gold。



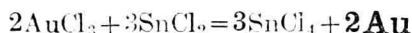
3. 低鐵鹽 在尋常溫度中，加入於中性或酸性溶液，能使溶液中之金均變為棕色粉末而沉澱，(與鉑不同之處)。



4. 草酸 加於冷溶液，即能使金沉澱，熱之，則愈速，若溶液中有多量之酸，則不能生此反應。

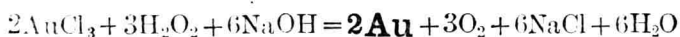


5. 氫化低錫 能生下列之還原作用。



若於受驗之溶液中加鹽酸，呈強酸性，則加入試藥，生純粹金質之沉澱，顯特殊之深棕色，若溶液微呈酸性，則生紫色沉澱，為膠體金與氫氯化錫之混合物，此試驗頗靈感。

6. 二氯化氫 鹼性二氯化氫溶液能使金鹽分解，生單體金之沉澱，



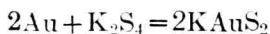
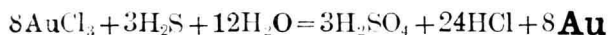
此沉澱在反射光 Reflected light 中照視，現棕黑色；在透視光 Transmitted light 中照視，現藍綠色。

7. 鋅 於稀金鹽溶液中，加高砒酸數滴，氫化高鐵溶液兩三滴，及鹽酸兩三滴，將此混合液加水使成 100 c.c. 然後加入鋅一塊，在鋅之周圍即漸漸顯紫色，若將鋅在溶液中移動，則溶液均顯粉紅色或紫色，此試驗極靈，即溶液中所含之金不過 0.03 mgm. 在十五分鐘內，亦能發生上述之顏色

8. 硫化氫 加入於冷液，生黑色硫化金沉澱，不溶於酸，但易溶於王水，成氫化高金，能溶於多硫化鉀成硫代鹽，



硫化氫加入於熱液，生棕色單體金之沉澱，能溶於熱的多硫化鉀或鈉成硫代鹽，



金鹽之還原反應甚多，如亞硫酸，氫化砒等皆能起反應。

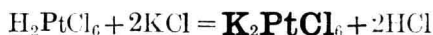
鉑 (Platinum), Pt=195.2

鉑色灰白,若為極細之粉末,則顯灰黑色,融點 = 1755° C. 比重 = 21.48. 不受酸之作用,惟能溶於王水,成氫鉑酸, H_2PtCl_6 . 氯化物有 PtO 及 PtO_2 兩種,均不安定,微受灼熱,即分解為鉑與氧. 鉑鹽經灼熱時之變化,大抵如是. 鉑化合物中以氫化鉑為最重要. 有氫化高鉑 $PtCl_4$ 氫化低鉑 $PtCl_2$ 二種,皆能與鹽酸結合成氫鉑酸:



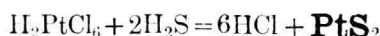
鉑化合物溶液之反應.

1. 銦或鉀之氯化物 加入於濃的氫鉑酸溶液,生黃色沉澱,此反應常利用之以分離金鉑與其他諸金屬質.



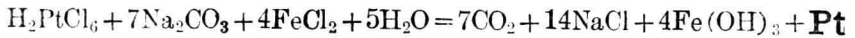
此兩種沉澱均不易溶於水,不溶於 75% 二烷醇及濃的氯化鉀或氯化銦之溶液.(參看鉀之反應).

2. 硫化氫 加入,生深黑色硫化鉑沉澱. 在冷液中沉澱極慢,熱之,則甚速.

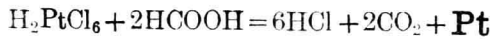


此沉澱不溶於硫酸,硝酸及鹽酸,易溶於王水;不溶於硫化鉀或鈉,易溶於多硫化鉀或鈉,或硫代鹽.

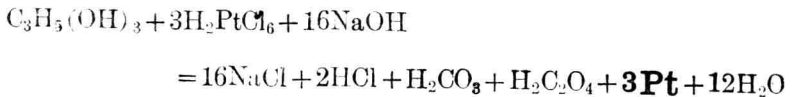
3. 低鐵鹽 在酸性溶液中,並不能使氫鉑酸還原,(與金不同之點)若先加碳酸鈉以中和溶液中之酸,加入試藥於溫熱之液,則鉑均沉澱。



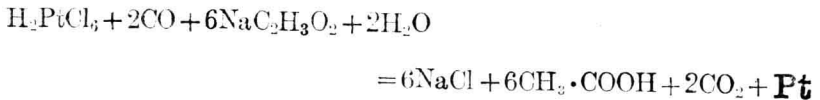
4. 蟻酸 加入於中和的沸熱溶液,生黑色粉狀鉑質之沉澱。



5. 甘油 Glycerine 與氫氟化鈉 能使氫鉑酸在熱液中還原,生黑色粉狀之鉑質。

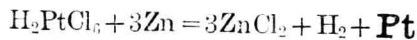


6. 一氟化炭 一氟化炭通入於含有醋酸鈉之氫鉑酸溶液,生膠體鉑,溶液呈鮮豔之紅色,擱置片時,則鉑變為黑色粉末而沉澱,溶液之顏色亦即消滅。



7. 草酸 不能使鉑沉澱(與金不同之點)。

8. 鋅,鎵,鎂或鋁 能使氫鉑酸還原析出鉑質。

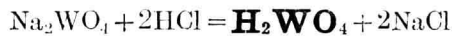


鎢 (Tungsten), $W = 184.0$

鎢質甚堅，形狀似鐵，融點 = 3000° C. 氟化物有兩種：二氟化鎢， WO_2 ，為棕色之粉末；三氟化鎢， WO_3 ，為酸乾 Acid anhydride，色鮮黃，狀如粉末，不溶於稀酸，極易溶於熱的氫氟化鈉之溶液，成鎢酸鈉，Sodium tungstate Na_2WO_4 。

鎢化合物溶液之反應。

1. 硫酸，硝酸或鹽酸 加入於冷液中，生白色無晶形沉澱，即鎢酸， $H_2WO_4 \cdot H_2O$ 。(酒石酸能阻礙此反應)，若將此溶液沸之，則得黃色之無水鎢酸，不溶於稀酸，稍能溶於濃鹽酸。

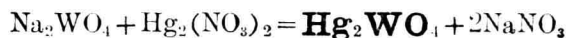


磷酸鹽能與鎢酸成磷鎢酸複性體 $Na_3PO_4, 12WO_3$ 故溶液中有磷酸鹽則此反應不能完全。

2. 硫化銻 加入，不生沉澱，若再加酸使溶液呈酸性，則生棕色沉澱， WS_3 ，能溶於硫化銻，不溶於鹽酸。

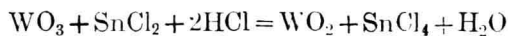
· 硫化氫在酸性液中不生沉澱。

3. 硝酸低汞 加入於中性溶液，生白色鎢酸低汞沉澱倏忽即變黃色。



此沉澱經灼熱，則汞揮發，剩留 WO_3 。

4. 氟化低錫 加入，生黃色溶液或沉澱，若再加鹽酸而熱之，則變為鮮豔之藍色溶液或沉澱，此試驗極靈感。



5. 還原劑 若以鋅與鹽酸加入鎢酸鈉液，則鹽酸所

沉澱之鎢酸即變為鮮艷之藍色因有 W_2O_5 生成也。

鉬 (Molybdenum), MO = 96.0

鉬有 2,3,4,6 四種原子價,故有四種氧化物: MoO , Mo_2O_3 , MoO_2 , MoO_3 。前三種為無水鹽基,第四種為無水酸 MO_3 ,熱時色黃能煇化,最重要之鉬化合物為酸性鉬酸銹,其分子式為 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 。鹼金屬之鉬酸鹽能溶於水,其餘均不溶於水而能溶於酸。

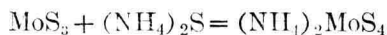
鉬化合物溶液之反應。

1. 稀硫酸,硝酸或鹽酸 加入於濃鹼金屬鹽溶液,生白色鉬酸沉澱,能溶於過量之酸。(與鎢酸不同之處)



2. 濃硫酸 以微量鉬鹽與濃硫酸在磁皿中調和,蒸發之至發生硫酸白煙為止,冷卻後,加二烷醇少許,則生深藍色。此藍色發生於 Mo_2O_3 。

3. 硫化氫 能先使鉬酸乾, MoO_3 還原為二氯化鉬,溶液變藍色,若加過量之試藥,則棕色硫化鉬漸漸沉澱,能溶於鹼金屬之硫化物,加酸,則復沉澱,硫化鉬之沉澱不易完全。



4. 硝酸低汞 加入於中性溶液,生黃色沉澱,即鉬酸低汞, Hg_2MoO_4 ,能溶於硝酸。(與鎢不同之點)。

5. 磷酸鈉 加入於鉬酸鹽之溶液,再加硝酸使呈強

酸性，熱之，則生黃色結晶沉澱，即磷鉬酸銻。（參看磷酸之反應）。

6. 鋅 加入於含硫酸或鹽酸之鉬酸鹽之溶液，則溶液初生藍色，旋變為綠而止於棕色。氫化低錫能生同樣之反應。

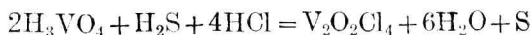
釩 (Vanadium), V=51.0

釩之融點=1730° C. 釩有五種氧化物： V_2O , V_2O_2 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 . 前三種為無水鹽基，此類化合物在化學分析中罕有遇着之機會。 V_2O_4 與 V_2O_5 即可視為分析中所遇見的一般釩鹽之基形。 V_2O_4 為藍色粉末，亦係雙性物質，能溶於酸或鹽基，如 Divanadyl sulphate $V_2O_2(SO_4)_2$ 與 Sodium hypovanadates $Na_2V_2O_5$ 或 $Na_2V_4O_9$ 是也。

V_2O_5 即無水釩酸係橘紅色結晶體，極易烊化，但不揮發。 V_2O_5 稍能溶於水，成黃色溶液，微呈酸性，極易溶於氫氟化鈉或鉀，成釩酸鹽，亦有偏釩酸，正釩酸，焦釩酸與多釩酸之區別。多釩酸鹽有橘紅色此外各酸之鹼金屬鹽皆無色或微黃。

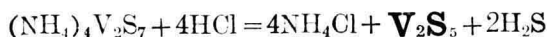
釩化合物溶液之反應。

1. 硫化氫 加入於酸性溶液，不生沉澱，但因釩酸還原而溶液變藍色。



2. 硫化銻 加入，則生硫代鹽，故溶液變棕色而無沉澱。若再加酸，則生棕色沉澱，即硫化釩 V_2S_4 或 V_2S_5 ，能溶於鹼金

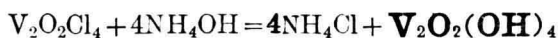
屬之氫氮化物,碳酸化物及硫化物成棕色液。



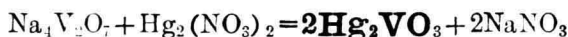
3. 氫化銻 加固體氫化銻於鹼金屬之鈳酸鹽溶液,生白色結晶沉澱,即鈳酸銻,不溶於濃氫化銻溶液。



4. 氫氮化銻 加入鈳酸鹽溶液不生沉澱,但與鈳氮基鹽 Vanadyl salt 溶液能生灰黑色之次鈳酸沉澱 Hypovanadic acid.

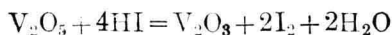


5. 硝酸低汞 加入於中性溶液,生黃色沉澱,即鈳酸低汞能溶於硝酸。



6. 二氮化氫 加入於酸性溶液,生紅棕色,因有過鈳酸 Pervanadic acid HVO_4 發生也。此為鈳之靈感試驗,故鈳酸鹽亦為二氮化氫之靈感試藥。二氮化氫太多即不甚靈。

7. 還原劑 如二氮化硫,草酸,氫溴酸,酒精等等能使鈳酸鹽還原而為鈳氮基鹽,故溶液即變藍色。若加 HI 於鈳酸鹽,溶液初呈藍色,漸漸變為綠色,因 V_2O_5 還原而為 V_2O_3 也。若溶液中有多量之游離碘,則能使顏色混淆。



若加鋅,鋁或鎂於酸性溶液,則所起之還原作用,更進一步,顏色

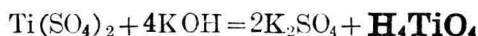
由藍而綠終成紫色。

鈦 (Titanium), Ti = 48.1

鈦為灰色之金屬，與鐵極相似，比重 = 4.87，融點 = 1900° C. (?) 能在空氣中燒灼成白色氟化鈦。氟化物有 Ti_2O_2 , Ti_2O_3 , TiO_2 及 TiO_3 四種。 Ti_2O_2 與 Ti_2O_3 所成之鹽皆為紫色。經氟化作用即成 TiO_2 之化合物。氟化物中以二氟化鈦 TiO_2 為最重要且係雙性物體。

鈦化合物溶液之反應。

1. 氫氟化鈉 加入於冷液，生膠狀正鈦酸 Orthotitanic acid 之沉澱。

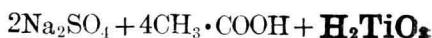
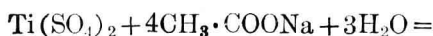


此沉澱不溶於過量之試藥，易溶於強酸。

若加氫氟化鈉於熱液，則生偏鈦酸 Meta-titanic acid 沉澱，不溶於稀酸。

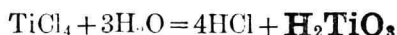


2. 醋酸鈉 醋酸鈉與鈦酸鹽共沸熱之，生偏鈦酸沉澱。初生成者實為醋酸化物，旋因水解而鈦盡沉澱。



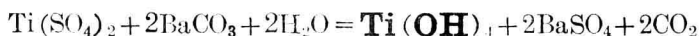
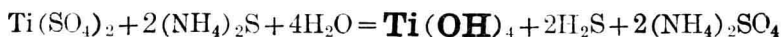
3. 水 鈦酸鹽在多量之水中即水解而生偏鈦酸。若煮

沸之，則鈦盡沉澱。



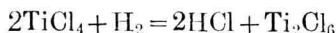
酒石酸及他種有機物能阻止此反應。鈦與鐵鋁等分離即利用此性質。

4. 氫氟化銦，硫化銦，或炭酸銦 加入於冷液中，生正鈦酸沉澱，能溶於酸。若加入於熱液，則生偏鈦酸沉澱，不易溶於酸。



5. 二氯化氫 加入於微呈酸性之硫酸鈦溶液，生橘紅色。若溶液甚稀，則生黃色。此種顏色變化皆發生於三氯化鈦。此為極靈之試驗，常用之以檢查二氯化氫與岩石中之鈦。鈮與二氯化氫能生同樣之顏色變化。

6. 鋅或錫 加入於酸性溶液，能使鈦還原而生紫色。

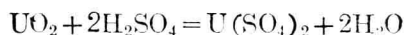
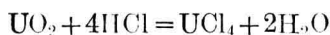


二氯化硫與硫化氫不能使鈦化合物還原。

7. 二烷醚 Ether. 不能溶解氫化鈦。故可利用此性質以與氫化鐵分離。

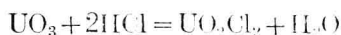
鈾 (Uranium), $U = 228.5$

鈾爲灰色之金屬，形狀似鎳，比重 = 18.33 融點 = 2500C. (?) 在空氣中氟化徐緩。鈾有五種氟化物： U_4O_3 , UO_2 , U_3O_8 , UO_3 , 及 UO_4 ，鈾鹽中之鈾或爲四價原子或爲六價原子。二氟化鈾 UO_2 與空氣隔離時，能溶於強酸，成鈾鹽 Uranous salt.



鈾鹽性極不安定，與空氣接觸即變爲鈾氟基 Uranyl salt 鹽。本書所論各反應亦以此種鹽爲限。

三氟化鈾 UO_3 能溶於酸亦成鈾氟基鹽。



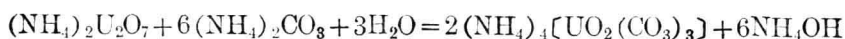
鈾氟基化合物皆有黃色或爲淺黃之綠色。多數能溶於水，惟氟化物，硫化物，磷酸鹽及鈾酸鹽 Uranates 不能溶解。凡鈾之化合物除低鐵精化物外皆能溶於鹽酸，硫酸或硝酸。

鈾化合物溶液之反應。

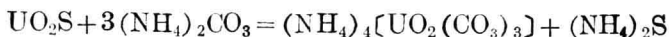
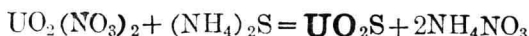
1. 氫氟化鈉 能生黃色無晶形之鈾酸鈉 Sodium Uranyl fluoride 沉澱。此反應中初生之物爲 Uranyl hydroxide $UO_2(OH)_2$ ，旋即變爲 Uranic acid $H_2U_2O_7$ ，即與氫氟化鈉化合成鹽。



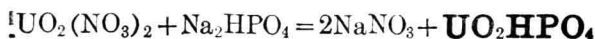
2. 氫氟化銦 加入，生鈾酸銦沉澱。凡鹼金屬之鈾酸化合物，均能溶於鹼金屬之碳酸化合物，而尤易溶於碳酸銦，成複鹽。故溶液中如有此等化合物，加試藥不生沉澱。有機酸亦能阻止此沉澱。



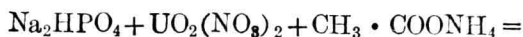
3. 硫化銦 加入,生棕色沉澱,即硫化鈾氨基,能溶於稀酸及碳酸銦。



4. 磷酸鈉 加入,生淺黃色沉澱,即磷酸鈾氨基。



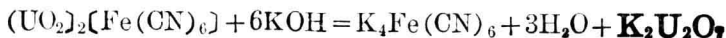
若溶液中有醋酸銦,則生磷酸鈾氨基銦 Uranyl ammonium phosphate 之沉澱能溶於強酸。



5. 低鐵精化鉀 加入,生棕色沉澱,即低鐵精化鈾氨基鉀, Potassium uranyl ferrocyanide.



若加氫氯化鉀於內,則所得沉澱變黃色,因發生鈾酸鉀也。



附 錄

溶 解 度 概 論

世無絕對不溶解之化合物。所謂能溶與不能溶者，僅比較的說法耳。硫酸鋇與硫酸鎢皆所謂不溶解之物也。然硫酸鋇一分需八十萬分之水以溶之，硫酸鎢一分僅七千分之水足以溶之。相形之下硫酸鎢似乎較易溶解。若硫酸鈣者，四百三十倍其重量之水即可以溶解之。三者相提並論，硫酸鈣可謂能溶於水矣。然氫化鈣四分且能溶於一分之水。相形之下硫酸鈣幾可視為不溶之物矣。

物之溶解於酸者，其溶解之性質，大概與普通單簡之溶液有異。酸液中之溶解，乃發生於游子之交換，而成不能游子化(或游子化甚薄弱者)之酸。例如磷酸鋁，雖曰不能溶解，在水中亦微起游子化作用。若以游子化甚強之鹽酸加入，則酸之氫游子與磷酸基成不甚解離之磷酸。於是溶液中鋁游子與磷酸基游子原有之化學平衡，即因而失却均勢。磷酸基游子減少，則磷酸鋁勢必續行解離，以維持平衡。若氫游子極形衆多(即有多量之鹽酸存在)，則磷酸鋁之磷酸基游子盡與氫游子結合，以成不甚解離之磷酸。換言之，即磷酸鋁盡溶解於鹽酸。此時溶液中僅存氫與鋁在游子化地位。

又如硫化鎘與鹽酸起反應時，其理亦同。硫化鎘溶解，而游子化薄弱之硫化氫即發生。惟以限於溶度，僅有一小部分之硫

化氫滯留液中，其能解離者，亦祇少數。硫化氫性又揮發，故大部分皆脫離溶液，而散失於空中。若增高溫度，則所有硫化氫盡能放出，而脫離化學反應之範圍。

鹽在酸中之溶度有限。惟弱酸(即游子化薄弱者)所成之不易溶解物體，能溶於強酸。強酸(即游子化強者)所生不溶解之化合物皆不溶於其他強酸。如氰化銀或氰化低汞之不溶於硝酸，硫酸鋇或鎢之不溶於鹽酸是也。雖然強酸之數量極多時，質量作用當然不能不生影響。

更有當注意者，不溶於水之化合物常以他化合物之存在而形似溶解。實則非真溶解，僅與他物成能溶之複鹽而已。例如碲化銀不溶於水，而能與碲化鉀成可溶之 $K[Ag(CN)_2]$ 複鹽；碘化汞不溶於水，而能與碘化鉀成可溶之 $KHgI_3$ ， K_2HgI_4 。又如多數草酸鹽，皆不溶於水，而能與鹼金屬之草酸鹽成可溶之複鹽；如高鐵，低鐵，高銅之草酸鹽皆有此性質。故學者於研究溶度時，不可忽視其他同時存在的化合物之性質。

溶度表中所注明者，皆指正鹽 Normal salt 而論。鹽基性化合物，如 $BiOCl$ ， $BiONO_3$ 等，大都不甚溶解。又酸性鹽常較正鹽更易溶解。

溶度表中各號碼之意義注釋於下：——

1. 氰鉍酸鉀不易溶於水或稀酸。高鉍亞氰酸鉀亦不易溶於水，但酸能分解之。
2. 氰鉍酸銦不易溶於水或稀酸。磷酸銦鎂與砒酸銦鎂

皆不溶於水,但酸能分解之。

3. 無水的氫化,溴化,或氯化銻皆不溶於水或酸。
4. 硫化鈷或鎳微能溶於鹽酸,易溶於王水。
5. 硫化銀僅能溶於硝酸。
6. 硝酸低汞在含有硝酸之水中能成清明溶液。
7. 硫酸或硝酸高汞之溶液中,須有多量之游離酸乃能澄清硫化高汞僅能溶於王水。
8. 所有低銅鹽皆不溶於水。
9. 鉍鹽在水溶液中皆易因水解作用而生不溶解之 Oxy-salt. 故溶液中須有游離酸乃可使之澄清。銻,汞之鹽亦有同樣性質。
10. 硫化金或鉑僅能溶於王水。
11. 氫化溴化或碘化鉛僅能溶於沸水。
12. 鹽基性醋酸鋁不溶於水,但能溶於酸。醋酸高鐵之性質亦如是。

A 試 藥 之 配 法.

(1) 酸 溶 液

醋酸, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, 6N.: 用99.5% 醋酸 350 c.c. 與水 650 c.c. 混合.

鹽酸, HCl , 12N.: 用 S.P. 1.19 之純鹽酸.(S.P.= 比重).

鹽酸, 6 N.: 用 12 N. HCl 與等量之水混和.

氫氟酸, HF , 48%: 用純酸.

硝酸, HNO_3 , 16 N.: 用 S.P. 1.42 之純硝酸. 6 N.: 用 S.P. 1.42 之純硝酸 380. cc. 與水 620 c.c. 混和.

過氯酸, HClO_4 , 6 N.: 用 60% 純過氯酸 650 c.c. 與水 350 c.c. 混和

硫酸, H_2SO_4 , 95%: 用 S.P. 1.84 之純硫酸. 18 N.: 將 95% H_2SO_4 465 c.c. 傾入於 535 c.c. 水中. 6 N.: 將 95% H_2SO_4 傾入於五倍其體積之水中.

酒石酸, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. 以 150 g. 溶於 1000 c.c. 之水.

(2) 鹽 基 溶 液

氫氟化銦, NH_4OH , 15 N.: 用 S.P. 0.90 之純氫氟化銦 6 N.: 用 15 N. NH_4OH 400 c.c. 與水 600 c.c. 混和.

氫氟化鋇, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 約 0.4 N.: 將 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 60 g. 與水 1000 c.c. 混和而搖盪之. 俟澄清後, 用虹吸法取出上層清潔之溶液或用濾過法亦可.

氫氧化鉀, KOH, 6 N.: 溶解極純粹之 KOH 350 g. 於適量之水中, 再加水使成 1000 c.c.

氫氧化鈉, NaOH, 6 N.: 溶解極純粹之 NaOH 250 g. 於適量之水中, 再加水使成 1000 c.c.

(3) 銨鹽溶液

醋酸銨, $\text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4$, 3 N.: 溶解 250 g. 固體醋酸銨於適量之水再加水使成 1000 c.c.

碳酸銨, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 9 N.: 將 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 250 g. 研成粉末溶解於適量之冷的 6 N. NH_4OH , 再加水使成 1000 c.c.

氯化銨, NH_4Cl , 3 N.: 溶解 160 g. NH_4Cl 於適量之水中, 再加水使成 1000 c.c.

鉬酸銨, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 1 N.; 溶解 90 g. 純粹 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於 100 c.c. 6 N. NH_4OH 中, 加 240 g. NH_4NO_3 , 用力搖盪之, 再加水於溶液使成 1000 c.c.

硫化銨, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 6 N.: 以 200 c.c. 15 N. NH_4OH 盛於玻璃瓶中, 將瓶浸於流動之水或冰水中, 導入硫化氫氣體至飽和程度, 再加 200 c.c. 15 N. NH_4OH , 加水使成 1000 c.c. (此液濃度約等於 6 N.).

多硫化銨, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$: 將前法所配成之硫化銨溶液 1000 c.c. 與硫磺粉 25 g. 混和, 擱置數小時, 時時搖盪之, 用濾過法以分

出清潔之溶液。

草酸銦, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0.5 N.: 溶解 35 g. 草酸銦於 1000 c.c. 水中。

(4) 其他鹽類之溶液

將下表末行中所載各種鹽類之數量, 溶解於適量之水中, 再加水使成 1000 c.c.

鹽 名	法 液 濃 度	分 子 式	分子量	每1000g.c. 中之量數
氫化鉍	1	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244	120
氫化鈣	1	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219	110
硝酸鈷	0.3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291	45
硝酸高鐵	1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	135
醋酸鉛	1	$\text{Pb}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379	190
硝酸鉛	1	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331	165
氫化高汞	0.2	$\text{Hg}(\text{Cl})_2$	271	25
硝酸銀	1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291	145
鉻酸鉀	3	K_2CrO_4	194	290
高鐵精化鉀	1	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329	110
低鐵精化鉀	1	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422	105
碘化鉀	1	KI	166	166
亞硝酸鉀	6	KNO_2	85	500
過錳酸鉀	0.2	KMnO_4	158	32
硫精酸鉀	1	KCNS	97	100
硝酸銀	1	AgNO_3	170	170
醋酸鈉	3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136	410
亞砷酸鈉	1	NaAsO_2	130	130
碳酸鈉	3	Na_2CO_3	106	160
亞硝酸鈉	3	NaNO_2	69	210
磷酸鈉	1	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358	120
硫酸鈉	1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322	160
亞硫酸鈉	1	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	252	125

(5) 特別試藥

氫化低鐵, FeCl_2 , 0.1 N. 溶解 65 g. FeCl_2 於適量之 0.6 N. HCl , 再加水使成 1000 c.c. 置鐵釘數枚於溶液中。

二氧化氫, H_2O_2 , 3 %.

硝酸銦鎂, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 1 N., NH_4NO_3 , 3 N.: 溶解 130 g. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 240 g. NH_4NO_3 於適量之水, 加 35 c.c. 6 N. NH_4OH , 再加水使成 1000 c.c.

氫化錳, MnCl_2 : 加粉狀之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於 12 N. HCl , 震盪之使成飽和溶液。

碘化高汞鉀, K_2HgI_4 , 0.5 N., NaOH , 3 N.: 溶解 115 g. HgCl_2 及 80 g. KI 於水, 使溶液之體積成 500 c.c. 再加 500 c.c. 6 N. NaOH . 攪置後, 若生沉澱, 則取出上層清潔之溶液, 此溶液須保存於暗處。(即 Nessler 氏試藥)。

焦銻酸鉀, $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, 0.1 N. KOH , 0.5 N.: 加 22 g. $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 於 1000 c.c. 沸水中, 再煮沸之至將近完全溶解, 設法使之驟然冷卻, 再加 35 c.c. 6 N. KOH , 將此混合液攪置過夜, 再行濾過。

亞氰酸高鈷鈉, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, 0.3 N., NaNO_2 , 3 N., $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, 1 N.: 溶解 230 g. NaNO_2 於 500 c.c. 水中加 165 c.c. 6 N. 醋酸及 30 g. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 使此混合液攪置過夜, 然後濾過, 再加水於濾液中使成 1000 c.c.

硫化鈉, Na_2S , 3 N., Na_2S_2 , 1 N., NaOH , 1 N.: 溶解 480 g. $\text{Na}_2\text{S} \cdot$

9H₂O 及 40 g. NaOH 於水,加 16 g. 硫而搖盪之,使硫磺完全溶解,再加水使成 1000 c.c.

氫化低錫, SnCl₂, 1 N., HCl, 2 N.: 溶解 115 g. SnCl₂ · 2H₂O 於 170 c.c. 12 N. HCl 中,加水使成 1000 c.c. 置錫數塊於溶液中.

氫鉑酸, H₂PtCl₆; 溶解 26.5 g. H₂PtCl₆ · 6 H₂O 於 100 c.c. 水中. 此溶液中含有 10 g. Pt.

硫酸低鐵, FeSO₄, 2 N.: 溶解 280 g. FeSO₄ · 7H₂O 於 6 N. H₂SO₄ 溶液中須置鐵釘數枚.

氫化鎂, MgCl₂, 1 N.: 溶解 100 g. MgCl₂ · 6H₂O 及 100 g. NH₄Cl 於適量之水中,加 50 c.c. 15 N. NH₄OH, 再加水使成 1000 c.c.

碘化鉀與澱粉液, 以 20 g. 能溶之澱粉 soluble starch 與水在研鉢中磨成薄漿,傾入於 1000 c.c. 沸水中再煮沸五分鐘,用淨棉花置漏斗底濾過,加入碘化鉀 10 g., 三氫代一烷 5 c.c. 貯玻璃瓶中.

尿素 以 200 g. 尿素溶於 1000 c.c. 6 N. HCl.

Turmeric: 此將粉末與 95% 酒精震盪之. 濾過.

露史威氏試藥 (Ilosvay): 以 0.5 g. 之 Sulphanilic acid 溶於 150 c.c. 2 N. 稀醋酸. 再以 0.2 g. 之 *α*-naphthalamine 與 20 c.c. 水浸漬. 濾去渣滓,將此清液加入 150 c.c. 2 N. 醋酸. 即將兩種溶液混和藏置暗處.

(6) 飽和溶液

下表中所載各物之重量,爲每 1000 c.c. 水所能溶解之數.

氫 氧 化 鋇	68 g. Ba(OH) ₂ (在 20°)
硫 酸 鈣	2.6 g. CaSO ₄ · 2H ₂ O.
氯 水	6.5 g. Cl ₂ .
硫 化 氫	4.2 g. H ₂ S.
石 灰 水	1.3 g. CaO.
亞 硫 酸	106 g. SO ₂ .
溴 水	32.68 g. Br ₂ .

(7) 溶 煤

四 氯 代 一 烷, CCl ₄ .	二 烷 醇, CH ₃ · CH ₂ OH(99%)
三 氯 代 一 烷, CHCl ₃ .	五 烷 醇, C ₅ H ₁₁ (OH)
一 烷 醇, CH ₃ OH.	二 硫 化 炭, CS ₂

(8) 固 體 試 藥

鋁 粉	棉 花
鐵 粉	氫 化 銦, NH ₄ Cl.
鐵 釘	硝 酸 銦, NH ₄ NO ₃ .
銅 片	炭 酸 鋇, BaCO ₃ .
玻 璃 珠	硼 砂, Na ₂ B ₄ O ₇ .

石英粉	硼酸, H_3BO_3 .
氯化鈣, (無水) $CaCl_2$.	二氧化矽, SiO_2 .
氯化鈣, CaO .	硫酸銀, Ag_2SO_4 .
磷酸鈣, $Ca_3(PO_4)_2$.	醋酸鈉, $NaC_2H_3O_2$.
漂白粉, $CaOCl_2$	磷酸銹鈉, $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$.
銅絲.	鉍酸鈉, $NaBiO_3$.
硫化鐵, FeS .	碳酸鈉, Na_2CO_3 .
硫酸低鐵, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.	過氟化鈉, Na_2O_2 .
鉛(粒狀) Pb .	硫化鈉, Na_2S .
過氟化鉛, PbO_2 .	澱粉, $(C_6H_{10}O_5)_x$.
酸性硫酸鉀, $KHSO_4$.	酒石酸, $H_2C_4H_4O_6$.
碳酸鉀, K_2CO_3	鋅, Zn , (粒狀).
氯酸鉀, $KClO_3$.	錫, Sn , (粒狀).
重鉻酸鉀, $K_2Cr_2O_7$.	Sodium nitroprusside,
高鐵精化鉀, $K_3Fe(CN)_6$.	$Na_2Fe(CN)_5 \cdot NO \cdot 2H_2O$.
低鐵精化鉀, $K_4Fe(CN)_6$.	Paraffin. 地蠟
碘化鉀, KI .	融解劑, $(K_2CO_3 + Na_2CO_3)$.
硝酸鉀, KNO_3 .	

B 試驗溶液 Test solutions 之配法

將下表第二項中所載之各種物質研爲粉末,照第三項中所載之數量精確秤出,溶解於熱水或適宜之酸中,再加水使溶液之體積成 1000 c.c. 此溶液每 1 c.c. 含有 100 mg 原質或原子團 (Radical) 之重量將此溶液儲存於 5000 c.c. 或 2500 c.c. 之大玻璃瓶中,以爲配製試驗溶液之用。

若欲配製試驗溶液,使每 1 c.c. 含有 10 mg. 原質或原子團之重量,則將上述之儲備溶液, (Stock solution) 每 1 c.c. 加 9 c.c. 水即得在下表中,有數種物質(用 H 表出者)不甚溶解,所配成之儲備溶液,若每 1 c.c. 祇含有 50 mg. 原質或原子團之重量,則配製受驗溶液時,每 1 c.c. 中加 4 c.c. 水即得。

附表中所列各物質必須揀選最純粹者。

原 質 或 原 子 團	分 子 式	每1000 c.c. 中 之 數 量	原 質 或 原 子 團	分 子 式	每1000 c.c. 中 之 數 量
Ag	AgNO ₃	160	Zn	Zn(NO ₃) ₂	290
Pb	Pb(NO ₃) ₂	160	Cr	Cr(NO ₃) ₃	460
Hg (低)	Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	140(a)	Fe(低)	FeCl ₂	230(f)
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	230(b)	Fe(高)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	715
Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	380	Mn	Mn(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	530
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	275	Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	500
Hg (高)	H ₂ Cl ₂	70(H)	Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	500
As(低)	As ₂ O ₃	13(e)	Ba	BaCl ₂ ·2H ₂ O	180
As(高)	As ₂ O ₅	150	Sr	Sr(NO ₃) ₂	240
Sb	SbCl ₃	190(d)	Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	590
Sn (低)	SnCl ₂ ·2H ₂ O	190(e)	Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	530(H)
Sn (高)	SnCl ₄ ·3H ₂ O	270(e)	Na	NaNO ₃	370
Al	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	700(H)	K	KNO ₃	260
S	Na ₂ S·9H ₂ O	375(H)	CrO ₄	K ₂ CrO ₄	170
CN	NaCN	190	F	KF	305
Fe(CN) ₆ III	K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	210	C ₂ O ₄	K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	210
Fe(CN) ₆ III	K ₃ Fe(CN) ₆	155	NO ₃	NaNO ₃	140
CNS	KCNS	170	NO ₂	NaNO ₂	150
I	KI	130	BO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	90
Br	KBr	150	AsO ₄	As ₂ O ₅	85
Cl	NaCl	165	AsO ₂	Na ₄ As ₂ O ₅	150
ClO ₃	KClO ₃	75(H)	PO ₄	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	190(H)
SO ₄	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	340	PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	160(b)
SO ₃	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	315			

- (a) 溶解於 0.6 N. HNO₃. (b) 溶解於 3 N. HNO₃.
 (c) 與 500 c.c. 12 N. HCl 和合, 再加 500 c.c. 水, 即得 AsCl₃ 之試驗溶液, 每 1 c.c. 中含有 10 mg. As.
 (d) 溶解於 6 N. HCl, 再加 2 N. HCl 使溶液之體積成 1000 c.c., 即得所須之試驗溶液.
 (e) 溶解於 6 N. HCl.
 (f) 溶解於 0.6 N. HCl. 溶液中須置鐵釘數枚.

C. 應 用 儀 器

玻璃盃: 150 c.c. Beaker:	2	— 150 × 18 mm. test-tube	6
— 400 c.c. „	2	試管架 Test-tube stand	1
酒精燈 Spirit lamp	1	錶面玻璃: 75 mm. Watch glass	2
酒精噴燈 Alcohol blast lamp	1	圓圈鐵架 Circular iron tripod	1
磁蒸發皿: 30 c.c. Porcelain dish	1	濾紙: 7 cm, 9 cm. Filter paper	
— 150 c.c. „ „	1	玻璃棒 Glass rod	
方式鈷玻片 Blue cobalt glass	1	玻璃管 Glass tube	
磁鉗鍋: 30 c.c. Porcelain crucible	1	簽條 Label	
錐形瓶 200 c.c. Conical flask	1	藍色石蕊紙 Blue litmus paper	
— 500 c.c. „ „	1	紅色石蕊紙 Red litmus paper	
圓底燒瓶: 250 c.c. Round bottom		木片 Splinter of wood	
flask	1	筆記本 Note-book	
— 500 c.c. „ „	1	鉑絲 Platinum wire	
平底燒瓶: 250 c.c. Boiling flask	1	鉑片 Platinum foil	
單孔橡皮塞 Single bore rubber		橡皮管 Rubber tubing	
bung	2	牛角匙 Horn spoon	
雙孔橡皮塞 Double bore rubber		試管刷 Test tube brush	
bung	2	手巾 Towels	
漏斗. 50 mm. Filter funnel	1	鐵絲網 Iron wire gauze	
— 65 mm. „ „	1		
漏斗架 Funnel stand	1		
分液漏斗 Separating funnel	1		
喇叭式漏斗 Thistle funnel	1		
量杯: 10 c.c. Measuring cylinder	1		
— 50 c.c. „ „	1		
磁研鉢 Porcelain. mortar	1		
試管: 100 × 12 mm. test-tube	6		