

試法 置鉻酸鹽試液一滴於磁板上，以 6N H_2SO_4 一滴酸化之，再加 1% Diphenylcarbazide 之酒精溶液一滴，即現紫色。

註(1) 如試液所含係三價鉻鹽，須先使之氧化成鉻酸鹽。例如在鹼性溶液中加以溴水(即次溴酸鹼)，則其反應如下：



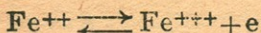
過量之溴可加入苯酚(Phenol)以除去之。⁽¹⁾

(2) 如試液中僅有微量之鉻鹽，可用下法檢驗：取試液一滴，置微坩堝中，蒸乾之，加碳酸鉀鈉及過氧化鈉各半之混合粉末約數毫克，混和後，燒至熔融，於是鉻鹽氧化為鉻酸鹽。放冷後，加 6N H_2SO_4 2—3 滴，使熔塊溶解，再加試劑一滴，即顯紫色。此試法之鑑定限度 (limit of identification) 為 0.02 γ ；最低濃度 (concentration limit) 為 1:2,500,000。檢驗礦石中微量之鉻，可將試料研成極細粉末，然後取數毫克如法熔融後再試之。

(3) 汞鹽及鉬酸鹽在酸性溶液中亦生藍紫色。汞鹽存在時，加入過量之鹽酸使變成 $\text{HgCl}_4^{=}$ 複游子，即可避免其影響。而鉬酸鹽則加以草酸，使成 $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{=}$ 複游子，即可免其妨礙矣。

鐵游子(Fe^{+++})與亞鐵游子(Fe^{++})

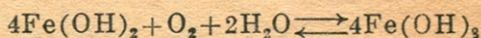
鐵之原子價為二或三，故生成亞鐵鹽與高價鐵鹽。此兩組鹽類具有截然不同之顏色，水化之亞鐵鹽通常為淡綠色，而水化高價鐵鹽則為黃色或褐色。亞鐵游子為強有力之還原劑，有變成高價鐵之顯著傾向。



(1) K. Heller and P. Krumholz, Mikrochemie 7,220(1929); C. A.

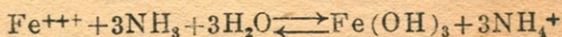
採用適當之氧化劑與還原劑，頗易使之互相變易。例如在酸溶液中以過氧化氫、溴水或硝酸等氧化劑處理，亞鐵游子即變為鐵游子。反之，加 H_2S 、 SnCl_2 或 H_2SO_3 等還原劑，鐵游子即變成亞鐵游子矣。上述方程式中並不涉及氫游子，但酸性不得過弱，否則此二種游子，尤其高價鐵鹽，將因水解而生成沉澱。高價鐵鹽較亞鐵鹽易於水解，蓋不特 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之鹼性較弱，且其溶度亦遠較 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 為小也。

亞鐵鹽溶液中，加氫氧化銨或氫氧化鈉，即得白色黏性之 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉澱。此沉澱迅被空氣氧化，其色隨之轉變，由污綠而紅棕，蓋已變成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 矣。

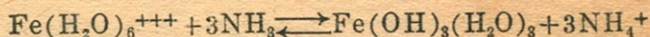


亞鐵游子亦猶其他二價金屬游子 (Mn 、 Ni 、 Co 、 Zn 、 Mg)，有足量銨鹽存在時，不能被氫氧化銨沉澱(同游子效應)。但此氨溶液曝於空氣後終被氧化而析出紅棕色之氫氧化鐵沉澱。

含有鐵游子之溶液中，加入氫氧化銨，即得紅棕色之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱：



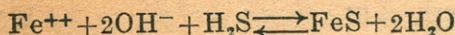
或作：



雖有大量銨鹽存在，對此沉澱實際並無影響，因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之溶度異常低微，與二價游子之氫氧化物懸殊也。氫氧化鈉、碳酸鈉、乃至碳酸鋁，加於高價鐵鹽時，亦產生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱。氫氧化鐵不溶於過量之氫氧化鈉，此與鋁及鉻之兩性氫氧化物迥異；抑且不溶於過

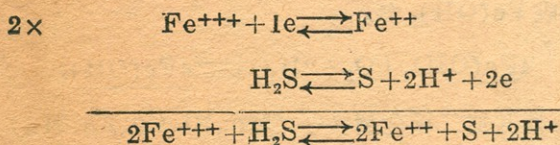
量之氨溶液，此則又與鎳、鈷及鋅之氫氧化物能成複氨游子者不同。

含有亞鐵游子之酸性溶液中，通以硫化氫時，不見任何作用。若鹼化其溶液，立即析出硫化亞鐵之黑色沉澱。

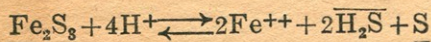


硫化銨(氨溶液中通入硫化氫)試劑中含有較高之 S^- 游子濃度，故加於亞鐵鹽溶液時，亦產生 FeS 沉澱。

在酸性溶液中，鐵游子遇硫化氫，即被還原為亞鐵游子，同時析出單體硫。



硫化銨加於酸性溶液中，生成 FeS 及 S ，而加於鹼性溶液中，則產生黑色之硫化鐵 (Fe_2S_3) 沉澱。此沉澱溶解於酸時，高鐵即還原為亞鐵游子：



鐵之檢驗法

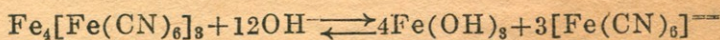
檢驗亞鐵游子之機會較少，尋常試鐵方法，大都憑藉鐵游子之反應。

1. 亞鐵氰化鉀及鐵氰化鉀試法——亞鐵游子得藉其與鐵氰化鉀 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] 反應而生藍色沉澱(鄧布爾藍, Turnbull's blue) 以檢出之。高價鐵與亞鐵氰化鉀 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] 反應生相同之藍色

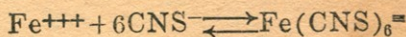
沉澱(普魯士藍, Prussian blue)。分別置新製之 FeSO_4 及 FeCl_3 試液於磁板上, 各加 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 或 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試劑一滴。其結果可列表於下:

試劑	Fe^{++}	Fe^{+++}
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	屏絕空氣時生白色 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉澱, 曝於空氣即變藍色 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。	深藍色 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 沉澱 (普魯士藍)。
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	深藍色 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉澱 (鄧布爾藍)。	深棕色 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液。

注意檢驗亞鐵游子, 須用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試劑, 俾生鄧布爾藍; 而檢驗高鐵則須用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試劑, 俾生普魯士藍。質言之, 在試劑中鐵之化合價, 適與所欲加檢驗者相反。吾人雖以不同之化學式代表此兩種沉澱, 實際不獨其深藍色相同, 即加以精密之定量分析, 其組成亦幾毫無二致。此藍色沉澱不溶於稀鹽酸, 但與氫氧化鈉煮沸, 即行分解。例如:



2. 硫代氰酸鹽試法——鐵游子在酸性溶液中, 加一可溶性之硫代氰酸鹽, 即生成深紅色之六硫氰酸基合鐵複游子⁽¹⁾。



此係可逆反應, 加入過量之試劑, 可增進其靈敏度。

試法 置試液一滴於磁板上, 加 1N KCNS 溶液一滴, 混和後, 即現深紅色。

(1) H. J. Schlesinger and H. B. van Valkenburgh, J. Am. Chem. Soc. 53, 1212, (1931); C. A. 2931 (1931).

[註]此試法極為靈敏，可檢出 0.25 γ 之鐵。任何物質能減低 Fe^{+++} 游子或 CNS^- 游子之濃度者，均足使上述反應逆向進行，因而靈敏度減退，甚至完全不現紅色。適量之 H^+ 游子可防止 Fe^{+++} 之水解，因而間接增加其濃度。大量鹽類或強電解質存在時，增進 $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{=}$ 複游子之離解，鹽效應 (salt effect) 有以使然也。草酸、酒石酸等含有 α 或 β -OH 基之有機化合物，與高價鐵合成安定之複游子，能妨礙鐵之試出。弱酸鹽如醋酸鹽、磷酸鹽、砷酸鹽在中性溶液中能阻礙此反應，但有相當酸度時，可無影響。因此，在檢驗之前，須加稀鹽酸少許。氟化物能併合為 $\text{FeF}_6^{=}$ 複游子，故有影響。多量氯化汞或他種汞鹽，合成離解傾向極微之 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ 或 $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{=}$ ，使 CNS^- 游子濃度銳減，紅色因而不顯。硝酸中每含有若干亞硝酸，與 KCNS 試劑生成亞硝酸硫代氰酸 $\text{NO} \cdot \text{CNS}$ (亞硝酸與硫代氰酸之酸酐)，而現與 $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{=}$ 複游子相似之紅色。不過此紅色加熱時即告消失耳。

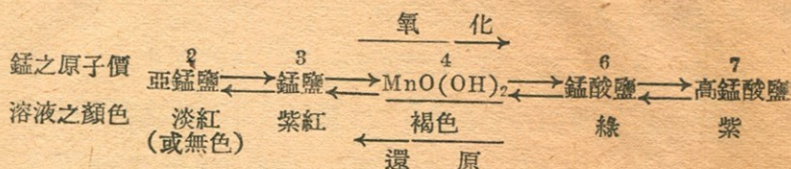
3. 水楊磺酸 (Sulfosalicylic Acid) 試法——置 5% Sulfosalicylic Acid 之水溶液一滴於反應紙上，加鐵鹽試液一滴，即現紫色。

此試劑為 1.2.5-Sulfosalicylic Acid，其化學式為 $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{COOH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ，用以檢驗高價鐵，非常靈敏，而且第三及第四組陽游子均無影響。

亞錳游子， Mn^{++}

錳之原子價，因氧化劑與還原劑之作用而變易，較鉻尤甚。錳之原子價為二、三、四、六及七之化合物，無不應有盡有。其中以原子價為二、四與七者最為重要。錳之原子價變易時，溶液之顏色亦

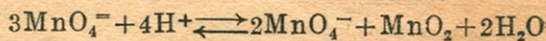
發生顯著之轉變：



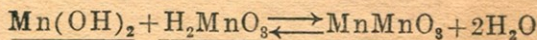
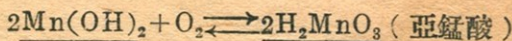
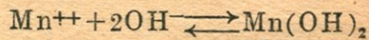
各種原子價之錳，其氫氧化物、氧化物、及酸之化學式如下：

氫氧化亞錳 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ；氫氧化錳 $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ；水化之二氧化錳 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ；錳酸 H_2MnO_4 ；高錳酸 HMnO_4 。錳之原子價愈高，則其氧化物及氫氧化物之酸性愈益顯著。

在酸溶液中，亞錳游子頗為安定。因此高級氧化之錳，在酸性環境中遇還原劑，極易還原成 Mn^{++} 游子。在鹼性或中性溶液中，四價之錳似較為安定。故在鹼性或中性狀況下，還原與氧化反應，往往產生 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉澱。錳酸鹽（例如 Na_2MnO_4 ）僅能存於鹼性溶液中，一經酸化，即變為高錳酸及水化二氧化錳。

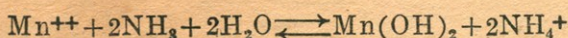


含有 Mn^{++} 游子之溶液中，加入氫氧化鹼，即得白色（或肉色）之氫氧化亞錳沉澱。此沉澱在空氣中迅被氧化，由棕色而變深褐。其逐步變化如下。



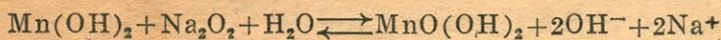
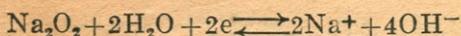
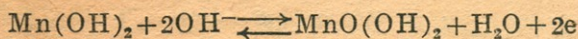
鹼性之 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 與酸性之 H_2MnO_3 生成亞錳酸亞錳 (MnMnO_3)。氫氧化亞錳不溶於過量之氫氧化鹼，可見其不具兩性。

如無鉍鹽存在，亞錳游子遇氫氧化鉍，即得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉澱，惟不及用氫氧化鈉時析出之完全耳。



如有大量鉍鹽，則因同游子效應， OH^- 游子濃度降低，初時不生沉澱。但曝於空氣中， Mn^{++} 游子漸被氧化，歷時稍久即完全析出為 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉澱。故分析時，如欲錳與三價金屬（Al、Cr、Fe）分離，須加大量氧化鉍，及稍微過量之氫氧化鉍，並減少與空氣接觸之機會，煮沸後儘速用離心機分離。錳之是否沉澱，應在鐵組或鋅組中加以檢驗，要視曝於空氣中之久暫而定。

在鹼性溶液中，加過氧化鈉、過氧化氫或溴水等氧化劑，亞錳游子即迅速氧化為 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 或 H_2MnO_3 ：



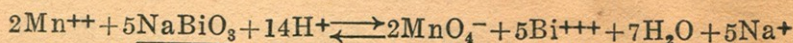
硫化鉍能產生粉紅色之硫化亞錳沉澱：



此沉澱曝露於空氣較久，即因氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 而轉變為棕色。硫化亞錳之溶度積常數較大，故易溶於稀鹽酸（與 NiS 及 CoS 不同），甚且易溶於醋酸（與 ZnS 、 NiS 、 CoS 不同）。由此可知，含有 Mn^{++} 游子之溶液，除非確為鹼性，通入硫化氫時，不能產生 MnS 沉澱。

亞錳游子之檢驗法

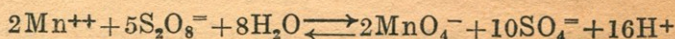
1. 鉍酸鈉試法——亞錳鹽之硝酸溶液中，加入鉍酸鈉⁽¹⁾(Sodium bismuthate)，即氧化而成高錳酸游子。



試法 置試液一滴於磁板上，加濃硝酸一滴，及 NaBiO_3 粉末少許，攪和之。俟過量之 NaBiO_3 粉末下沉後，溶液即呈高錳酸游子之紫色。如果液色過於深濃，加水稀釋，紫色自顯。

〔註〕作此試驗時， NaBiO_3 粉須加入過量，且宜在冷溶液中反應。倘加以沸熱，即有 MnO_2 沉澱而出。此為試錳之特效反應，第三至第五組陽游子均無影響。鹵根及其他還原劑對此反應頗多干礙。

2. 高硫酸銨試法⁽²⁾——亞錳鹽冷時與高硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不生反應，加熱時即有 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉澱而出。但藉硝酸銀少許為觸媒，則可氧化而得紫色之高錳酸游子。其氧化反應為：



試法 置試液一滴於微坩堝中，加濃硫酸一滴，1% 硝酸銀溶液 1—3 滴。混和之後，再加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 晶粒數顆。微熱之，高錳酸游子特有之紫色立即出現。稍稍加水稀釋，則紫色更為明顯。

〔註〕此為特效試法，他種陽游子並無作用。但多量氯游子使銀游子沉澱為氯化銀而失其觸媒之效用。其他陰游子之能與銀游子產生沉澱者亦有妨礙。遇此情形，宜加 1:1 AgNO_3 一滴，以代 1% AgNO_3 。

3. 過碘酸鉀試法⁽³⁾——亞錳鹽溶液與過碘酸鉀加熱，即氧化

(1) 所謂鉍酸鈉，係 Na_2O 與 BiO_2 之混合物，其比率並無一定。

(2) F. Feigl — J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, Page 101 (1937).

(3) H. Willard and L. Greathouse, J. Am. Chem. Soc. 39, 2366 (1917).

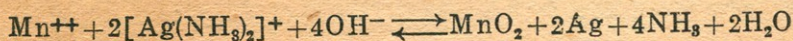
成高錳酸游子。



試法 置試液一滴於微坩堝中，加濃磷酸一細點，水二滴，及 KIO_4 晶粒數顆。微熱之，即現紫色。如果錳量極微，因而紫色不顯，可再加 tetramethyl-diamino-diphenyl methane 試劑一滴，藉此試劑被氧化而生成之深藍色以辨認之。

〔註〕在此反應中，高錳酸鹽被上述試劑還原為亞錳鹽，而亞錳鹽旋又被過碘酸鉀氧化。如此循環，極微量之錳，賴其觸媒作用而檢出。鉻鹽有同樣作用，故亦生藍色。

4. 銀氨複游子試法——吾人曾利用銀、錳及氫氧游子間之反應以試銀。此一反應在氨溶液中亦可進行。



藉此反應以檢錳，亦頗靈敏。抑且 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Ni^{++} 、 Co^{++} 、 Zn^{++} 、 Hg^{++} 、 Pb^{++} 及 Bi^{+++} 等游子存在時，對此試法，並無妨礙，故藉以檢驗合金或特種鋼中之錳，尤為合宜。試液中如含有較多之鹽酸，能減低其靈敏度。

試法 置銀氨溶液 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NO}_3^-$) 2 滴於磁板上，加試液一滴。如果有錳，即現黑色沉澱。

〔註〕注意，先加試劑，再加亞錳鹽試液，結果更為靈敏。反應紙上亦可行之。如試液一滴含有 1.5 N HCl，則或須數分鐘後黑色方始出現。

5. 聯胺基苯 (Benzidine) 試法——聯胺基苯 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 、 NH_2) 遇氧化劑即變成一種藍色之醌式 (Quinoid) 化合物。此一反應，前曾用以試鉛。但藉此藍色反應試錳，亦非常靈敏。蓋亞錳鹽試

液，加氫氧化鹼時產生 $Mn(OH)_2$ 沉澱，曝於空氣，即氧化 (auto-oxidation) 成水化二氧化錳 $MnO(OH)_2$ ，再與聯胺基苯反應而顯藍色。

試法 置試液一滴於反應紙上，加 2N NaOH 一滴。待紙上溶液不再展開時，加酒石酸溶液一滴，於是再加 Benzidine 試劑一滴。有棕色 $MnO(OH)_2$ 處立顯藍色斑。此藍色乾後漸退，但重加試劑一滴，即又現出。

〔註〕加酒石酸所以防止 $Fe(OH)_3$ 之影響。他種氧化劑(如鉻酸鹽)及能自動氧化之物質(如 $Co(OH)_2$)，在同樣狀況下亦能氧化聯胺基苯而現藍色。

實驗 25. 鐵組陽游子之練習分析——取 Mn^{++} 之貯備溶液 4 滴與 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 及 Al^{+++} 之貯備溶液各 2 滴，置離心玻管中混合之。於此混合溶液，加水 5 滴後，照下列第三組程序(第二節起)分析之。

第三組(D-E) 氫氧化銨與硫化銨組之分析

將析離第二組後之溶液移入微燒杯，煮沸使其體積縮至 1 毫升以內，俾逐去 H_2S 。加 3% H_2O_2 5 滴，繼續加熱使過量之 H_2O_2 完全分解(註1)。移此溶液於離心玻管中，加水稀釋至 0.6—0.8 毫升。

於玻管內之溶液中，加固體 NH_4Cl ，同時以玻棒攪動至溶液幾近飽和爲止(²) (約需加 NH_4Cl 0.25 克)。加熱近沸，滴加 15N NH_4OH ，每次 1 滴，同時攪和，直至溶液對石蕊紙顯呈鹼性後，再多加 2—3 滴(³)。充分攪和，置水鍋中加熱至沸。此時倘不生沉

澱，證示並無 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 及 Fe^{+++} 三種游子⁽⁴⁾。如果生成沉澱，置離心機中分離，吸取澄清溶液，移入另一玻管，標明(E)。沉澱用等體積之 1N NH_4Cl 與 1N NH_4OH 混合液 5 滴洗滌一次，洗液併入溶液(E)。再用水 10 滴洗滌二次，棄去洗液。

沉澱(1):鐵組: $Al(OH)_3$ (白)、 $Cr(OH)_3$ (灰綠)、 $Fe(OH)_3$ (棗紅)。此外或有 $MnO(OH)_2$ (褐色)或 $MnMnO_3$ (深褐)。

(D)

於玻管中沉澱，加 3N HCl 6—8 滴，攪動使沉澱溶解，(必要時微行加熱)。於是加 6N $NaOH$ 8—10 滴。攪和後，再注意加入固體 Na_2O_2 粉粒，每次少許，不絕攪動，直至顯已加入過量為度⁽⁵⁾。置熱水鍋中煮沸 3—4 分鐘，至不再有氧氣泡沫發生為止⁽⁶⁾。置離心機中分離，吸取其溶液移入另一玻管。沉澱用水 10 滴洗滌，棄去洗液。連續洗二三次，至洗液僅顯微弱之鹼性反應時為止。

溶液(1):錳組:

Mn^{++} 、

$Zn(NH_3)_4^{++}$ 、

$Co(NH_3)_6^{+++}$ 、

$Ni(NH_3)_4^{++}$ 、

(E)

沉澱(2): $Fe(OH)_3$ 、 $MnO(OH)_2$
將沉澱分作二份，分別檢驗鐵與錳。

溶液(2): Na_2CrO_4 (黃)， $NaAlO_2$ (無色)。

除非鉻量極微，鉻酸游子之黃色當可察見。將溶液分為二份，分別檢驗鉻與鋁。

鐵之鑑定	錳之鑑定	鉻之鑑定	鋁之鑑定
(D-1)	(D-2)	(D-3)	(D-4)

D-1. 鐵之鑑定——將沉澱(2)約二分之一移入另一玻管⁽⁷⁾。加 6N HCl 3—4 滴，必要時加熱促使沉澱溶解，並逐去氯氣(由 HCl 與 $MnO(OH)_2$ 反應而生)。加水 6 滴稀釋之。取此澄液分別照下列試法檢鐵：

(a) 亞鐵氰化鉀試法——置試液 3 滴於磁板上，加 1N $K_4Fe(CN)$

溶液 1 滴。深藍色普魯士藍沉澱示有鐵⁽⁸⁾。

(b) 硫代氰酸鉀試法——置試液 3 滴於磁板上，加 1N KCNS 溶液 1 滴。深紅色之 $\text{Fe}(\text{CNS})_6$ 複游子，證示有鐵。淺微之淡紅色，不足為據，因通常有極微量之鐵質混跡於試劑中也⁽⁹⁾。

D-2. 錳之鑑定——於玻管中所餘沉澱(2)(約二分之一)，加 6N HNO_3 5 滴，及 3% H_2O_2 2 滴，攪動使沉澱溶解。若不完全溶解，可再加 H_2O_2 1—2 滴。置沸水鍋中加熱三分鐘使過量之 H_2O_2 分解。冷卻後，取其溶液分別照下列試法檢錳：

(a) 鉍酸鈉試法——置試液 3 滴於離心玻管中，加 16N HNO_3 1 滴，再加入稍微過量之固體 NaBiO_3 粉(勿加熱)。如果有錳，因生成 MnO_4^- 游子當現紅紫色⁽¹⁰⁾。如果液色為棕色之 NaBiO_3 粉所掩而不易察見，放置二分鐘，俟停止起泡後，分離之，再行觀察。若液色過於深濃，加水稀釋，紫色自顯。

(b) 銀氨複游子試法——置 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 試劑 3 滴於磁板上，加試液 1 滴。黑色($\text{MnO}_2 + \text{Ag}$)沉澱，證實有錳。

D-3. 鉻之鑑定——溶液(2)中如有 CrO_4^{2-} 游子，當可察見其黃色。取此溶液約三分之一，分別照下列試法檢驗之：

(a) 醋酸鉛試法——置試液 2 滴於離心玻管中，加 6N HAc 酸化之，再加 1N PbAc_2 溶液 1 滴。黃色 PbCrO_4 沉澱，示有鉻。

(b) 過鉻酸試法——置試液 2 滴於小試管中，加 3N HNO_3 酸化之⁽¹¹⁾。加乙醚(ether) 3 滴。然後再加 3% H_2O_2 3—4 滴，每加 1 滴，即震盪一次。因生成過鉻酸 H_2CrO_5 而醚層顯藍色，證實有鉻。

(c) 二苯胺基脲 (Diphenylcarbazide) 試法 —— 置試液 1 滴於磁板上，加 6N H_2SO_4 1 滴酸化之，再加 1% Diphenylcarbazide 試劑 1 細滴。紫色液證實有鉻。檢驗鉻酸游子，首推此法最為靈敏。

D-4. 鋁之鑑定——於玻管中所餘之溶液(2)，滴加 6N HCl，每次 1 滴，直至溶液酸化為止。加入固體 NH_4Cl 約 0.1 克，再加 15N NH_4OH 至溶液顯呈鹼性後，再多加 1 滴。置熱水鍋中加熱至沸。白色膠性之 $Al(OH)_3$ 沉澱，示有鋁⁽¹²⁾。分離後，棄去其溶液。沉澱用水 5 滴洗滌一次，棄去洗液。

鋁之確證——於玻管中之 $Al(OH)_3$ 沉澱，加 3N HCl 2—3 滴，令其溶解後，加水 3 滴。取此溶液分別確證之：

(a) Aluminon 試法——置試液 3 滴於離心玻管中，加 3N NH_4Ac 3 滴及 0.1% Aluminon 試劑 3 滴，攪和之後，放置一分鐘。於是加 6N NH_4OH 至微呈鹼性。微熱之。鮮紅色沉澱色素(Lake) 證實有鋁。加 6N $(NH_4)_2CO_3$ 溶液 3 滴，攪和後，置離心機中搖之，再行觀察。如果有鋁，此紅沉澱當依然存在。

*(b) 茜素(Alizarin) 試法——取反應紙一方，以 Alizarin 之飽和酒精溶液浸濕。俟乾後，加試液 1 滴於中央，持置濃氨氣上顯之，紙上即現紫色。如果中心滴著試液處顯出紅斑，證示有鋁。將紙置熱石棉板上烘之，使茜素之鉍鹽分解而紫色退淡，則中心紅斑愈形分明。此試法不及 Aluminon 為可靠，因少數他種游子亦能與茜素生成沉澱色素。

註(1)分離第二組後，溶液中之 H_2S 必須完全逐去，否則於加入 NH_4OH

使溶液鹼化時，鋅組金屬游子皆成硫化物而析出，與鐵組混雜。 H_2O_2 不特使遺留之 H_2S 氧化成單體硫，且使任何亞鐵游子變易為高鐵游子。此層頗關重要，蓋 $Fe(OH)_3$ 之溶度遠較 $Fe(OH)_2$ 為小，氧化成 Fe^{+++} 游子後，加入 NH_4OH 時，乃克完全沉澱。用溴水代替 H_2O_2 ，其功效相同。

(2) 加大量 NH_4Cl ，旨在使鐵組三價游子與鋅組及鎂等二價游子之分離，更臻嚴密。其理由見第三組分析法提要。

(3) 加入過量之 NH_4OH ，俾 Zn 、 Co 、 Ni 均變成複氨游子而保留於溶液中。然亦不宜太多，否則鉻與鋁之兩性氫氧化物亦有重行溶解之傾向。

(4) 鈷或鎳甚多時，此處有產生少許 $Co(OH)_2$ 或 $Ni(OH)_2$ 沉澱之可能，尤以加入 NH_4OH 未達過量時為然。放置後， Mn^{++} 被空氣氧化，析出 $Mn(OH)_3$ 或 $MnO(OH)_2$ 。故此處生成沉澱，並不證實 Al 、 Cr 、及 Fe 之存在。

(5) 過氧化鈉為猛烈之氧化劑，用時宜審慎，勿與皮膚、衣服、或紙片接觸。可用玻璃匙取出少許，放乾潔之錶面玻璃上，再徐徐加入溶液中，同時攪動。若攪動片刻後， Na_2O_2 完全溶解，仍有氧氣泡不斷逸出，則為加入 Na_2O_2 已足之徵。鉻量甚多時，須續加 Na_2O_2 至污綠色 $Cr(OH)_3$ 沉澱或翠綠色 CrO_2^- 游子完全變成深黃色 CrO_4^- 游子為止。

(6) 煮沸 3—4 分鐘，俾溶液中過量之 Na_2O_2 完全分解，否則酸化時生成 H_2O_2 ，能使 CrO_4^- 游子還原成 Cr^{+++} 游子，而影響鉻與鋁之檢驗。

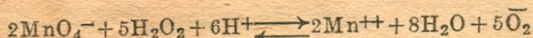
(7) 離心波管中之沉澱，如欲移出其一部，可加水一二滴，攪動使沉澱懸浮水中，然後以吸管吸取之。

(8) 鐵量甚微時，僅現藍色或綠色而不生沉澱。試驗時，試液中之鹽酸宜稀，因濃酸能促起 $K_4Fe(CN)_6$ 試劑之分解(生成少許 Fe^{++} 游子)，而緩緩產生藍色沉澱。

(9) 鐵為試劑中常有之雜質。故極淡之紅色不能據為有鐵之證。硝酸

中每含有亞硝酸，與 KCNS 試劑生成亞硝酸硫代氰酸 (nitrosyl thiocyanate) 而現紅色，易與 $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$ 之紅色混淆。因此檢驗鐵游子時，溶解沉澱(2)，用鹽酸而不用硝酸。

(10) 如果過量之 H_2O_2 未完全分解，則初生之 MnO_4^- 游子被其還原：



若不見紫色，應再加 NaBiO_3 粉少許。鹽酸較濃時亦有還原 MnO_4^- 游子之傾向。故驗錳時以硝酸溶解沉澱(2)而不用鹽酸。

(11) 酸化時若 CrO_4^{2-} 游子之黃色消失(有時瞥見一瞬即逝之藍色)，則或已被 H_2O_2 還原成綠色 Cr^{+++} 游子(參閱註 6)。遇此情形，可加入 NH_4OH 使 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 重行沉澱，再以 NaOH 及 H_2O_2 氧化之，使變成 CrO_4^{2-} 游子。逐盡 H_2O_2 後，重行檢驗。

(12) 白色透明之膠性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱，每易失察，宜俟煮沸使沉澱凝結後，再行諦視。較多之白色膠性沉澱，為 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 無疑。若白沉澱不多，務須加以確證。蓋氫氧化物之易溶於 NaOH ，而復為 NH_4OH 所沉澱者，不僅 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 一種，鉛、銻、錫、矽之氫氧化物莫不如此，尤以矽酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 之外觀酷似 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

NaOH 試劑因腐蝕玻璃容器，每含有些微鋁矽等雜質。如遇 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱極微，猶豫難決之時，應作一空白試驗：取 3N HCl 6 滴及 6N NaOH 8—10 滴置玻管中，加 Na_2O_2 粉煮沸，一如程序規定。然後取此溶液三分之二，照 D—4 試驗。將此空白試驗所得之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱與實際分析時所得者比較多寡，以便決定應否列入報告。

第三組 D —— 鐵組分析之習題

1. 析離第二組後之溶液，必須先煮沸以逐盡其硫化氫，並加 3% H_2O_2 使亞鐵游子氧化成鐵游子，然後方可使第三組 D (鐵組) 沉澱。試言其故。

2. 鉍鹽之存在，何以能減低 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱在氫氧化鉍溶液中之溶度？

3. 藉 NH_4OH 使鐵組沉澱之前，其溶液須加固體 NH_4Cl 使之幾近飽和。試列舉其理由。

4. 以氫氧化鉍使鐵組與鋅組分離時，苟加入之氫氧化鉍，雖稍微過量而未足，則有何弊？如其過量太多，又有何項不良影響？

5. 若分析第三組時，加氯化鉍及氫氧化鉍，煮沸後，不見絲毫沉澱，可得何項推斷？

6. 依質量作用定律，寫出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之溶度積方程式，假定其作鹼性游離，生成 Al^{+++} 及 OH^- 游子。再按質量作用定律，寫出一平衡方程式，以示 $\text{Al}^{+++} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 反應進抵平衡後， AlO_2^- 游子濃度與 Al^{+++} 及 OH^- 游子濃度間之關係。聯合此二方程式，藉以證示在鹼性溶液中溶解之鋁（成爲 AlO_2^- ），其多寡與該溶液之 OH^- 游子濃度成正比。

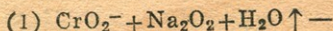
7. 鐵錳與鋁鉻分離時，如果單用 NaOH 已足使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 均行溶解，何以仍須加入 Na_2O_2 ？過量之 Na_2O_2 何以必須使其完全分解？

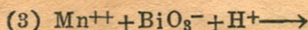
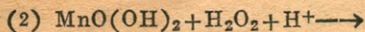
8. 在檢鐵時，何以藉 6N HCl 溶解沉澱(2)— $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 與 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ——，而不用 6N HNO_3 ？試寫出游子方程式以示鹽酸對於沉澱(2)之溶解作用。

9. 硫代氰酸鉀(KCNS)與極稀之鐵鹽溶液產生一紅色溶液。加入稀鹽酸少許可使紅色轉深。何故？然若加入濃鹽酸或大量固體 NaCl ，則反使其紅色褪淡。其故安在？

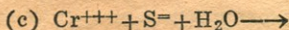
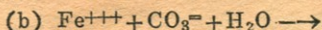
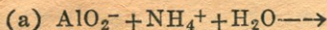
10. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 與 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 之混合沉澱，是否能完全溶解於 6N HNO_3 中？何故？加入 $3\% \text{H}_2\text{O}_2$ 何以可使 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 溶解？此處何以不能用 Na_2O_2 代替 H_2O_2 ？

11. 試以游子電子法完成下列方程式而使之均衡：



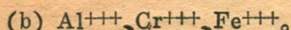
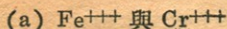


12. 完成下列反應方程式：



13. 有一鐵組之未知溶液，加氫氧化銨後，產生白色膠狀沉澱。加以氫氧化鈉，即重行溶解。顯有何種游子存在？

14. 草一簡略之表系，以示下列混合溶液中之游子，如何可使其彼此分離：



15. 如欲各藉一種試劑使下列各混合溶液中之游子彼此分離： Fe^{+++} 與 Al^{+++} ； Cu^{++} 與 Cl^{+++} ； Sn^{++} 與 Fe^{++} ，則應選何種試劑？

16. 硝酸鋁溶液中，加以硫化銨，即得氫氧化鋁之白色膠性沉澱。苟通入硫化氫，可得同樣之作用否？試詳述其故。

17. 蒸乾一氯化鐵溶液後所得之渣滓，往往不溶於水，試推測其故。何以加入鹽酸即能令其溶解？

18. 有氯化銨存在時，何種游子與氫氧化銨不起作用，但曝於空氣中稍久，即逐漸析出褐色沉澱？申述其理由。

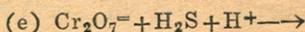
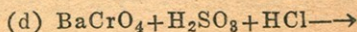
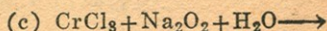
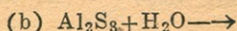
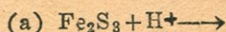
19. 在硝酸溶液中， MnO_4^- 與 BiO_3^- 孰為較強之氧化劑？（參考氧化電位表）。

20. NH_4AlO_2 能否存在於水中？何故？煮沸其水溶液時，有何結果？寫出其方程式。

21. 氫氧化鎂既難溶於水，何以在加 NH_4OH 沉澱鐵組時 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不

致析出？遇何種情形時，鎂頗有在鐵組中析出之可能？

22. 完成下列方程式而平衡之：

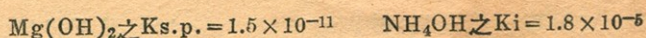


23. 固體鉻酸銀與其溶液成立平衡。若加入下列電解質，對於 Ag_2CrO_4 之溶解度各有何影響？逐一詳述其故：



24. 若於每毫升含 Fe^{+++} 游子 0.1 毫克之溶液中，加以等體積之 0.1 M NH_4OH 溶液，是否有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱產生？ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之 $K_{s.p.}$ 為 1.5×10^{-36} ， NH_4OH 之 K_i 為 1.8×10^{-5} 。

25. 100 毫升 0.02 M MgCl_2 溶液中須含有 NH_4Cl 若干克分子，庶幾與 100 毫升 0.1 M NH_4OH 溶液混合時，不致有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱產生？



26. 今有 500 毫克之鉻成重鉻酸游子而存在於過量之稀鹽酸中，如欲使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ 游子還原為 Cr^{+++} 游子，需用密度為 1.04，含 10% SO_2 之亞硫酸溶液若干毫升？

第三組(E) 鋅組各游子之沉澱與分離

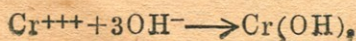
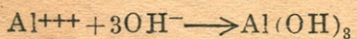
實驗26. 硫化氫之作用與鋅組之沉澱——(a) 取離心玻管三只，分別置 Ni^{++} 、 Co^{++} 及 Zn^{++} 之練習試液 4 滴，每管各加 NH_4Cl 晶體使溶液幾近飽和，再滴加 6N NH_4OH 。注意，鎳、鈷、鋅均逕行合成複氨游子，並無氫氧化物沉澱而出。再於每管之溶液中通以 H_2S ，觀察所生硫化物沉澱之顏色。

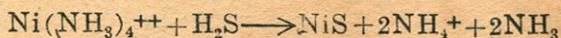
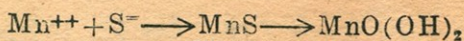
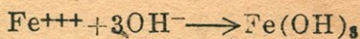
[註] 硫化銨（尤其是多硫化銨）能使一部分 NiS 變成深褐色之膠狀溶液。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑與空氣接觸稍久，即有若干多硫化銨生成，故沉澱時不用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑，而代以通入 H_2S 於氨溶液。但若通入 H_2S 時間過長， NiS 仍有變為膠溶體之傾向，而使溶液變為褐色。

(b) 於另一玻管置 Mn^{++} 練習試液 4 滴，加入充分之 NH_4Cl 晶體，然後再滴加 6N NH_4OH 。注意在短期內並無沉澱產生。通入 H_2S ，則得肉色之 MnS 沉澱，久曝於空氣即漸變棕褐色。

(c) 另取玻管三只，分別置 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 、及 Fe^{+++} 之練習試液 4 滴，加 NH_4Cl 晶體及 6N NH_4OH 如前，即見每管中均生有沉澱，此係氫氧化物。於是通入 H_2S ，則見紅棕色之氫氧化鐵變為溶度更小之黑色硫化鐵；而鋁與鉻之氫氧化物則依舊不變，以其溶度較其各個硫化物為小也。

涉及之反應可以下列方程式表之：





通 H_2S 於氨溶液即生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。故 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 可視為上述反應中之沉澱劑，其 S^- 游子濃度自遠較在 H_2S 溶液中為高。吾人於分析第三組(E)時，即通 H_2S 於氨溶液中，使鋅組各游子析出為硫化物沉澱。

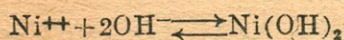
實驗27. 鋅與鎳及鈷之分離——於盛有 NiS 、 CoS 及 ZnS 之各玻璃管中，各加 6N HCl 3 滴。注意 ZnS 完全溶解，而 NiS 及 CoS 則因溶解極緩，依舊遺有黑色渣滓。於是每管各加 KClO_3 晶粒數顆，加熱近沸，使硫化物完全溶解。然後各加 6N NaOH 至過量為止。回溯實驗 22，則加入過量 NaOH 之結果，不難預卜。鎳與鈷產生 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 與 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉澱後，不溶於適度過量之試劑，而 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 則重行溶解，生成鋅酸鈉 $\text{Na}_2\text{ZnO}_2^-$ 。如果加入大量 NaOH 試劑，則 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 亦略微溶解成藍色 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4^-$ 之溶液。此應注意避免之。

第三組(E)——鋅組游子之反應及檢驗法

鎳游子, Ni^{++}

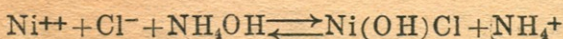
鎳之原子價通常爲二。無水鎳鹽大都爲黃色，但水化後或在溶液中則呈綠色。 Ni^{++} 游子之化性，頗多與 Co^{++} 游子相似處。 Ni^{++} 游子亦能併合爲若干種複游子，但一般言之，其安定性較諸 Co^{++} 之複游子，不逮遠甚。氫氧化鎳不呈正性，

氫氧化鹼，加於鎳鹽溶液時，產生氫氧化鎳之蘋果綠色黏性沉澱。

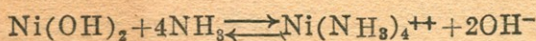


此沉澱不溶於過量之氫氧化鹼，但易溶於氨或鉍鹽之溶液中。

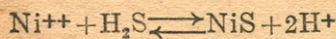
含有鎳游子之溶液中，如無鉍鹽存在，加入限量之氫氧化鉍溶液時，即析出綠色之鹼性鹽。例如



鉍鹽存在時，因其同游子效應，使 OH^- 游子濃度抑至異常低微，故 $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱不能產生。 Fe^{++} 、 Mn^{++} 、 Co^{++} 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 等二價游子之氫氧化物，其溶度積與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相去不遠，實驗證示，有足量鉍鹽存在時，均不能產生沉澱。 $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱易溶於過量之氫氧化鉍，生成紫藍色之複氨游子。

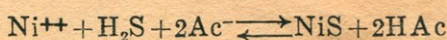


含有鎳游子之溶液中，通入硫化氫，即得硫化鎳之黑色沉澱。



如果溶液中含有礦酸，以致 H^+ 游子濃度較高，沉澱即不能產生。即使在中性溶液內，沉澱亦難臻完全，因其右向反應進行之際，氫游子濃度不斷增加也。但若溶液中有大量醋酸游子存在，或則加氨使

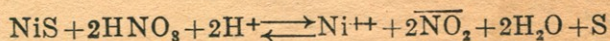
之鹼化，則 NiS 之沉澱，實際可達完全，蓋 Ac^- 或 NH_3 均能掠去 H^+ 游子也。



含有鎳氨複游子之溶液中，通入硫化氫，鎳即完全析出為 NiS 。但若 NH_3 之濃度太高， NiS 之沉澱亦難臻完全，蓋大量之氨，使 Ni^{++} 游子之濃度銳減，甚或不能產生 NiS 沉澱。

硫化銨試劑加於中性或鹼性之鎳鹽溶液時，產生硫化鎳之黑色沉澱。此沉澱顯能略溶於過量之試劑，生成深褐色之溶液（與鉍不同之處）。此乃 NiS 之懸浮膠體，並非一真溶液。若以醋酸使溶液酸化而煮沸之，則硫化鎳之膠溶體即行凝聚。有多量銨鹽存在時，可防止 NiS 之膠化。

硫化鎳實際不溶於稀鹽酸冷液，此與 Fe^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 之硫化物殊異。但易溶於濃硝酸，同時析出膠體硫。



硫化鎳尤易溶解於王水，（或 KClO_3 與鹽酸之混合液），意者因生成 NiCl_4^- 複游子之故。稀釋時此複游子隨即離解為 Ni^{++} 及 4Cl^- 游子。

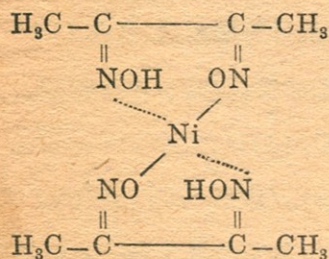
鎳與鉍之硫化物，有一特殊之點；即在稀鹽酸溶液中，通入硫化氫時，不能使之沉澱，然一經在鹼性溶液中析出之後，其沉澱即難溶於稀鹽酸，即使用濃鹽酸處理，其溶解亦極慢。吾人臆測有三種晶形（或組成）不同之硫化鎳存在，即 α 、 β 及 γ - NiS 。初生之沉澱為 α - NiS ，易溶於 0.01N HCl 。在第二組 0.3M HCl 溶液中，通以 H_2S 時，因 $[\text{Ni}^{++}][\text{S}^-]$ 之游子積數未能超過 α - NiS 之溶度

積，故不能產生 NiS 沉澱。然在第三組(E)氨溶液中 $\alpha\text{-NiS}$ 沉澱既已生成後，迅即聚合 (polymerize) 成 $\beta\text{-NiS}$ ($\beta\text{-NiS}$ 易溶於 2N HCl)。歷時稍久或加熱之後，沉澱更大部變為 $\gamma\text{-NiS}$ ，於是苟非加入 KClO_3 等氧化劑，雖用較濃之鹽酸亦極難使其溶解矣。

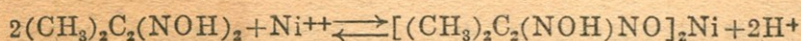
鎳游子之檢驗法

1. 二乙醯二肟試法——二甲基-乙二醯肟 (dimethylglyoxime), 亦稱二乙醯二肟 (diacetyldioxime), 乃一種有機弱酸，其構造式為 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{NOH})=\text{C}(\text{HON})-\text{CH}_3$ ，在中性、稀醋酸、或氨溶液中與

鎳游子反應，生成鮮紅色之內複化合物或內複鹽：



其反應可以下式表示之。



此沉澱係由弱酸所衍生，故 H^+ 游子濃度高時，上述反應即逆向進行。因此在強酸溶液中，沉澱難以產生，除非加 NH_3 使溶液鹼化。然氨亦不宜過濃，否則生成鎳氨複游子 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ ，亦能損及其靈敏度。

試法 置試液一滴於磁板上，加 $3\text{N NH}_4\text{OH}$ 使其略具鹼性

後，再加 1% Dimethylglyoxime 一滴。如有鎳，五分鐘內當生鎳鹽之鮮紅色沉澱。

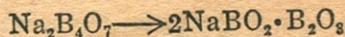
〔註〕此特效試劑，非常靈敏。但如有他種金屬游子能與氫氧化銨生成深色沉澱者（例如鐵與錳），必須先行除去。鈷鹽存在時，與此試劑先起反應，生成可溶性之複化合物，使溶液呈深棕色。因此試劑被鈷耗去，而試鎳之靈敏度不免遜色。且在深棕色溶液內，微量鎳鹽之紅沉澱，亦極難察見。在此種情形下，尤其鈷甚多時，可照下法作鎳之驗證。

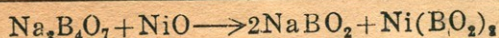
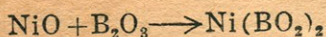
試法 置試液一滴於錶面玻璃上，加 3% H_2O_2 、6N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 6N NH_4OH 各一滴。以毛細管吸取其溶液後，管尖緊抵於預先用 Dimethylglyoxime 試劑浸過之反應紙上，然後容其溶液流出，在紙上展開。將紙置石棉板上微熱之。視鎳之多寡，即出現紅色斑或紅色輪圈。

其他 α -乙二醛肟 (α -oximes)，例如 α -diphenyl-dioxime 亦可用作試劑，據云尤為靈敏。

2. 硼砂珠試法——取鉑絲一根，在本生燈焰中燒紅，乘熱醃硼砂粉 (Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，再持置火燄中燒之。初時硼砂粉膨脹，嗣即熔化成透明無色之小珠。於是醃鎳鹽試液一小點，或沾取粉狀試料少許，置氧化燄中強熱，使之熔融。則見因生成偏硼酸鎳 $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ 或其複鹽 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{BO}_2)_4$ 而使硼砂珠呈棕色。

硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 之化學式可寫作 $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ，其中 B_2O_3 之作用似一酸酐，與鹼性之氧化物（如 NiO 、 CoO 或 CuO ）化合，生偏硼酸鹽。

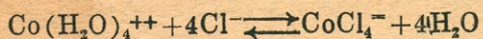




鈷游子, Co^{++}

鈷有原子價分別爲二與三之兩組鹽類。除重鹽及複鹽外,三價鈷之鹽類在室溫時極不安定,不易製備。鈷鹽之顏色,視其水化之程度而定。水化之晶形鈷鹽及其稀溶液呈粉紅色,而無水鈷鹽暨其濃溶液則顯藍色。

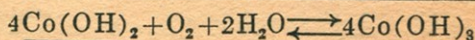
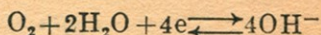
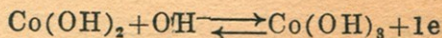
生成複游子之傾向,較任何他種金屬元素爲顯著,此爲鈷之重要特性之一。例如 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$ 等複游子均非常安定,其鈷之座標數爲 6。加氫氧化鈹於鈷鹽試液時,起初有藍綠色之鹼性鹽沉澱而出,但易溶於過量之氨,生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$ 複游子,因而溶液略帶紅色。此溶液不久即變黃棕色,蓋因空氣之氧化作用,已變成六氨合高鈷複游子 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ 矣。煮沸之,則液色變爲紫紅,此因有陰游子進入座標系,生成如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{++}$ 型之複游子所致。此外生成複游子之例證,不勝枚舉。粉紅色之鈷鹽溶液中,加以濃鹽酸,即變藍色。向者以爲此係脫水作用,但今則知其實因生成 CoCl_4^- 複游子耳。



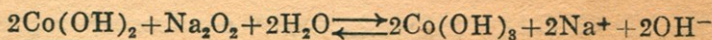
HBr、HI、及 HCNS 所生之複游子,其顏色更爲鮮明,此類反應可藉以試鈷。

鈷鹽之冷溶液中,加入氫氧化鈉,即有藍色之鹼性鹽 $(\text{Co}(\text{OH})\text{Cl})$

沉澱而出。溫熱之，則變成粉紅色之氫氧化亞鈷 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。此沉澱僅微溶於過量之氫氧化鹼，故並無顯著之兩性。久曝於空氣後，氫氧化亞鈷，因被氧化而變為褐色，此則與 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 相似，而與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 不同。



在鹼性溶液中之 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，加以強有力之氧化劑如 Cl_2 、 Br_2 、或 Na_2O_2 ，立即氧化成氫氧化高鈷。



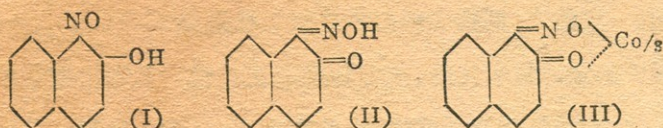
含有鈷游子之溶液中，通入硫化氫，即得硫化鈷之黑色沉澱。

欲其沉澱實際進達完全之境，溶液中須有鹼性之 Ac^- 或 NH_3 ，俾除去其反應進行之際，不斷釋出之質子。

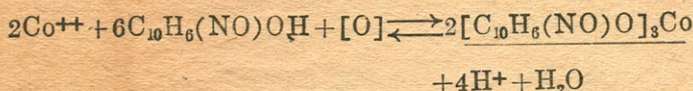
硫化銨試劑加於中性或鹼性溶液時，亦產生黑色 CoS 沉澱。此沉澱異於 NiS ，並無生成膠溶體之顯著傾向，故不溶於過量之試劑。硫化鈷一經沉澱之後，則難溶於稀鹽酸，此與硫化鎳如出一轍，其理由亦相同。

鈷游子之檢驗法

1. α -亞硝基- β -萘酚試法—— α -Nitroso- β -naphthol 試劑(化學式 I)，或其互變異性體(tautomeric form, 化學式 II)，與鈷鹽或三價鈷反應，生成亞硝基- β -萘酚之鈷鹽(Cobalti nitroso- β -naphthol)，而析出紅棕色沉澱。此乃一內複化合物(化學式 III)。



其反應可以方程式表之如次：



此沉澱在弱酸性、中性、或氨溶液中方可產生，但生成之後則不溶於磺酸。

試法(1) 置試液一滴於磁板上，以 6N NH_4OH 一點使略具鹼性，再以 6N HAc 一滴酸化之。於是加 α -nitroso- β -naphthol 試劑一滴，稍微加熱。紅棕色沉澱，不溶於 2N HCl 者，示有鈷。

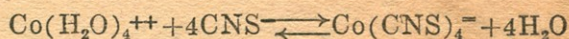
(2) 此試法亦可在反應紙上行之：置 10% Na_2HPO_4 溶液二滴於紙上，依次加酸性試液及試劑各一滴。持置氨氣上顯之。最後加 2N H_2SO_4 一滴。紅棕色斑不溶於 H_2SO_4 者，示有鈷。

註(1) 鎳量甚多時亦能生棕黃色 $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_2\text{Ni}$ 沉澱。此外高價鐵生棕色沉澱，鉍生黃色沉澱，銅生咖啡色沉澱。但此類沉澱易溶於強酸，與鈷之沉澱不同。加 10% Na_2HPO_4 一滴，可使鐵及鉍變為不溶性磷酸鹽，而避免其影響。

(2) 此試劑可用於鈷之定量測定。試劑須用新製未久者，久曝於空氣中，即漸起分解，其色由黃而棕甚或變黑。 α -nitroso- β -naphthol 之溶度較低，試劑(50%醋酸溶液)本身稀釋時間或析出一部沉澱。若用其同分異構體 β -nitroso- α -naphthol 為試劑，則靈敏度可增加十倍焉。

2. 硫代氰酸鹽試法——鈷鹽之酸性溶液中，加入硫代氰酸鉍

晶粒，即現 $\text{Co}(\text{CNS})_4^-$ 複游子特有之深藍色。



此乃 Vogel 氏反應，極為靈敏。惟 NH_4CNS 之濃度需高，故用固體晶粒最佳。加丙酮(acetone)或戊醇(amyl alcohol)，則藍色濃聚於有機溶劑中而益顯。

試法 置試液一滴於磁板上，加 NH_4CNS 晶粒數顆。鈷量較多時，即現 $\text{Co}(\text{CNS})_4^-$ 之藍色。於是加丙酮或戊醇二三滴，視鈷之多寡，此時必顯藍色或綠色。加水稀釋之，則溶液由藍色變為粉紅之 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ 。

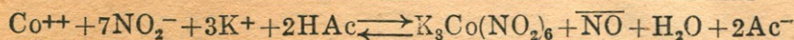
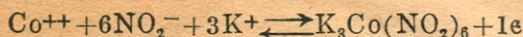
*重硫氰酸鹽試法，不獨可以檢汞，且亦可以檢鈷。置試液一滴於玻片上，加 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ 試劑一滴，即得藍色之 $\text{CoHg}(\text{CNS})_4$ 沉澱。

3. 硼砂珠試法——如法燒成無色之硼砂小珠，蘸鈷鹽試液一點，或沾取固體試料少許，持置氧化銼中加熱使之熔化，即得藍色珠。此一反應與鎳相似，生成之藍色物為偏硼酸鈷 $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ 或其複鹽 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{BO}_2)_4$ 。鈷太多則珠色暗黑，應重做小珠，沾取較少之試料再試之。

[註]實驗顯示⁽¹⁾，如果鈷與鎳同時存在，若鈷與鎳之比率在 1:33 以上，即得藍色珠，鎳之棕色為藍色所掩。如其比率近 1:40，則硼砂珠幾近無色。如其比率小於 1:50，乃得棕色珠。

4. 亞硝酸鉀試法——在醋酸溶液中，鈷游子遇亞硝酸鉀，即得鈷亞硝酸化鉀 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 之黃色晶形沉澱。

(1) Curtman and Rothberg, J. Am. Chem. Soc. 33, 188(1911).



此沉澱略能溶解於水，但加入過量之鉀鹽，可使其溶度減小（同游子效應）。強酸能使 NO_2^- 游子幾完全變成游離度甚小之 HNO_2 ，影響所及，將使 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 分解而成亞鈷游子。故試液中如有強酸，必須蒸去之，然後實施此一試法。

試法 置試液一滴於玻片之一角，以微火蒸乾之，以除去強酸，然後加 6N HAc 一滴，攪入 KCl 晶粒數顆，使溶液幾近飽和。於是加入 6N KNO_2 溶液一滴，微加溫熱，即生黃色 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱。

〔註〕此反應為鈷所特有。鎳游子不易被 HNO_2 所氧化，且棕紅色之 $\text{K}_4\text{Ni}(\text{NO}_2)_6$ 又易溶於水，故鎳游子雖多，並無影響。有鈉游子存在時，則產生溶度較小之 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉澱。若以亞硝酸銫 (CsNO_2) 替代 KNO_2 ，則生 $\text{Cs}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱，據云其溶度較小，且生成亦較上述鉀鹽沉澱為速。

鋅游子， Zn^{++}

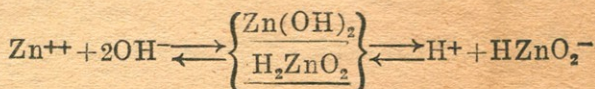
鋅之原子價為二。就其分離方法之觀點言之，鋅之重要化性有二：(1) 鋅與鎳及鈷相似，能與過量之氨併合為複游子，藉此反應可使上述三種游子與 Al、Cr、Fe、及 Mn 分離；(2) 鋅遇過量之氫氧化鈉，能生鋅酸游子，此則又與鎳及鈷不同，可賴以分離者也。

(1) H. Yagoda and H. Partridge, J. Am. Chem. Soc. 52, 4857(1930);
C. A. 660(1931).

鋅鹽溶液中，加限量之氫氧化鹼，即得氫氧化鋅之白色黏性沉澱。

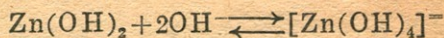


氫氧化鋅顯具兩性，其鹼性及酸性之游離平衡如下：

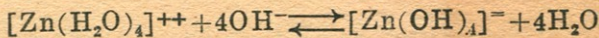


據此不難逆觀，加入強鹼時平衡右移，而加入強酸則平衡趨向方，結果均使沉澱溶解。

據最近之見解，氫氧化鋅之溶解於過量之強鹼，乃因生成 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ 複游子。



準此而論，則 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 之溶解，實因 OH^- 游子濃度之增加。要知 OH^- 游子增加時， H^+ 游子即隨之降低，因而促進 H_2ZnO_2 之酸性游離。故上述兩種解釋，根本上並無殊異。水中既常有 OH^- 游子存在，故一切鋅鹽之水溶液中，除 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ 游子外，常有若干 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ 游子在焉：



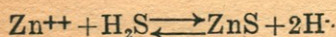
水化鋅游子中，吾人假定水分子之數為 4，因鋅之座標數顯然為 4 或 6 也。

如無銨鹽存在，加限量之氫氧化銨於含有鋅游子之中性溶液時，即生白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉澱。



若溶液中 NH_4^+ 游子濃度甚高，則上述平衡移向左方，因而 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉澱不能產生。蓋由銨鹽供給之高濃度 NH_4^+ 游子，使 NH_4OH 之游離更趨削弱，致 OH^- 游子之濃度降低，游子積數 $[\text{Zn}^{++}][\text{OH}^-]^2$ 不足超越 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 之溶度積。氫氧化鋅易溶於過量之氨溶液中，生成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 複游子。

含有鋅游子之溶液中，如其 H^+ 游子濃度在0.3 N以上，通入硫化氫時，即不能產生 ZnS 沉澱。即使原為中性之鋅鹽溶液，當沉澱析出之際，氫游子不斷釋出，使溶液顯成酸性，因而亦阻礙其沉澱，使其難臻完全。



但若加入適量之醋酸游子，或其他能掠取質子之物質，即可使 S^{--} 游子濃度增高，於是 ZnS 之沉澱可達完全。硫化鋅與 CdS 及 NiS 相若，頗有形成膠溶體之傾向。在含有醋酸鈉之稀醋酸溶液中，加熱近沸，然後通入硫化氫，則 ZnS 完全析出，不致生成膠溶體。硫化鋅易溶於稀鹽酸，但不溶於醋酸或氫氧化鈉溶液。

鋅游子之檢驗法

分析時對於鋅之檢出，每感相當困難。此並非吾人缺乏靈敏之驗證方法，徒以吸附沉澱 (Co-precipitation) 之故，致鋅與他種游子之分離，難獲滿意耳。苟分離時已失去其大半，則鋅之試出，易遭失敗，自不待言。普通大量分析程序中試鋅，或則藉生成白色硫化物沉澱辨認之，或則用亞鐵氰化鉀試法，亦有賴燒成林曼氏綠 (Rinmman's Green) 以鑑定之者。

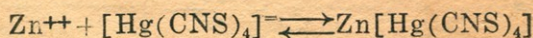
1. 林曼氏線試法——鋅鹽與 $0.3N \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 強熱煨灼，即生綠色之鋅酸鈷 (CoZnO_2)⁽¹⁾。惟按尋常試法， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 用量極難得當，缺乏經驗者，每易燒成黑色之 CoO 或 Co_2O_3 ，故不若用鉍氰化鉀 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 試紙為可靠⁽²⁾。若將含鋅之硝酸溶液置於 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 試紙上，即生 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 。灰化時生成之 ZnO 與 CoO ，其比例約為 3:2，恰為適當，且濾紙中之碳質可防止 CoO 之氧化。

試法 置鋅鹽試液一絛點於 2 厘米見方之 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 試紙上。用鑷子持置小火上烘之，則見水迹四週初現黃線，烘乾後中央變為棕色，乃使之着火灰化。紙上點着試液處，其灰燼顯綠色斑。此試法之靈敏度：0.02 毫升試液中含有 6 γ 之鋅，即可試出；最低濃度為 1:3300。

〔註〕鉍氰化鉀試紙製法：溶解 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 4 克及 KCl 1 克於 100 毫升水中。用無灰濾紙浸透此溶液，取出晾乾或在 100° 之烘箱中烘乾之。此黃色試紙可以久藏不變。

$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 之製備：取 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4 克及 KCN 12 克，分別溶解於水。將 KCN 溶液徐徐加入 CoCl_2 溶液中，再加 6N HAc 4 毫升，置煙櫥中煮沸一刻，然後蒸發濃縮，則結出黃色 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 晶體，濾取之。

2. 硫氰酸汞試法——鋅游子與硫氰酸汞反應，產生 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 之白色晶形沉澱。



(1) 一說為氧化鋅與氧化鈷之固態溶液 (Solid Solution)。

(2) Benedetti-Pichler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 284 (1932), C. A.

第十一表

鐵組與鋅組陽游子

試劑		陽游子	Al ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Cr ₂ O ₇ ⁼	Fe ⁺⁺⁺
NaOH	等量		$\frac{\text{Al(OH)}_3}{\text{白}}$	$\frac{\text{Cr(OH)}_3}{\text{灰綠}}$	$ \text{CrO}_4^{=} $	$\frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{棗紅}}$
	過量		$ \text{NaAlO}_2 $ 無色	$ \text{NaCrO}_2 $ 翠綠	黃	
NH ₄ OH	等量		$\frac{\text{Al(OH)}_3}{\text{白}}$	$\frac{\text{Cr(OH)}_3}{\text{灰綠}}$	$ \text{CrO}_4^{=} $	$\frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{棗紅}}$
	過量		Al(OH) ₃ → AlO ₂ ⁻	灰綠	黃	棗紅
NH ₄ Cl + NH ₄ OH			$\frac{\text{Al(OH)}_3}{\text{白}}$	$\frac{\text{Cr(OH)}_3}{\text{灰綠}}$	$ \text{CrO}_4^{=} $	$\frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{棗紅}}$
Na ₂ CO ₃			$\frac{\text{Al(OH)}_3}{\text{白}}$	$\frac{\text{Cr(OH)}_3}{\text{灰綠}}$	$ \text{CrO}_4^{=} $	$\frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{棗紅}}$
H ₂ S (HCl)			$ \text{Cr}^{+++} + \text{S}$ 綠 乳白	$ \text{Fe}^{++} + \text{S}$ 無色 白
(NH ₄) ₂ S			$\frac{\text{Al(OH)}_3}{\text{白}}$	$\frac{\text{Cr(OH)}_3}{\text{灰綠}}$	$\frac{\text{Cr(OH)}_3 + \text{S}}{\text{綠}}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{S}_3}{\text{黑}}$
溫和氧化劑	酸溶液	
	鹼溶液		$ \text{CrO}_4^{=} $
強烈氧化劑	酸溶液		$ \text{Cr}_2\text{O}_7^{=} $
	鹼溶液		$ \text{CrO}_4^{=} $	(FeO ₄ ⁼)
還原劑			$ \text{Cr}^{+++} $ 綠	$ \text{Fe}^{++} $ 無色

〔註〕化學式下附以直線，表示析出沉澱；|——|記號表示留在溶液中；|——|記號表

第三組 (D-E)

對於試劑之作用

Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Zn ⁺⁺
$\frac{\text{Fe(OH)}_2}{\text{白至綠}}$	$\frac{\text{Mn(OH)}_2}{\text{白至棕褐}}$	$\frac{\text{Co(OH)}_2}{\text{粉紅}}$	$\frac{\text{Ni(OH)}_2}{\text{綠}}$	$\frac{\text{Zn(OH)}_2}{\text{白}}$ $ \text{Na}_2\text{ZnO}_2 $ 無色
$\frac{\text{Fe(OH)}_2}{\text{白至綠}}$	$\frac{\text{Mn(OH)}_2}{\text{白至棕褐}}$	$\frac{\text{Co(OH)Cl}}{\text{藍綠}}$ $ \text{Co(NH}_3)_6^{++} $ 粉紅	$\frac{\text{Ni(OH)}_2}{\text{綠}}$ $ \text{Ni(NH}_3)_4^{++} $ 藍	$\frac{\text{Zn(OH)}_2}{\text{白}}$ $ \text{Zn(NH}_3)_4^{++} $ 無色
$ \frac{\text{Fe(OH)}_2}{\text{白至綠}} $	$ \text{Co(NH}_3)_6^{++} $ 粉紅	$ \text{Ni(NH}_3)_4^{++} $ 藍	$ \text{Zn(NH}_3)_4^{++} $ 無色
$\frac{\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}{\text{白至綠}}$	$\frac{\text{MnCO}_3}{\text{白}}$	$\frac{\text{CoCO}_3}{\text{粉紅}}$	$\frac{\text{NiCO}_3}{\text{綠}}$	$\frac{\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3}{\text{白}}$
.....
$\frac{\text{FeS}}{\text{黑}}$	$\frac{\text{MnS}}{\text{肉色漸變棕褐}}$ MnO(OH)_2	$\frac{\text{CoS}}{\text{黑}}$	$\frac{\text{NiS}}{\text{黑}}$	$\frac{\text{ZnS}}{\text{白}}$
$ \text{Fe}^{++} $ 黃	$\frac{\text{MnO(OH)}_2}{\text{褐}}$	$\frac{\text{Co(OH)}_3}{\text{黑}}$	$\frac{\text{Ni(OH)}_2}{\text{綠}}$
$ \text{Fe}^{++} $ 黃	$ \text{MnO}_4^- $ 紫	$\frac{\text{Co(OH)}_3}{\text{黑}}$	$\frac{\text{Ni(OH)}_3}{\text{褐黑}}$
.....

示溶液稀時，不能析出沉澱；虛線表示無顯著反應。

因有成過飽和溶液之傾向，鋅量少時，沉澱析出極緩。但若有微量銅游子存在，即可迅速產生一種深紫色之晶形沉澱，此蓋由於生成 $Zn[Hg(CNS)_4]$ 與 $Cu[Hg(CNS)_4]$ 二種複鹽之混雜晶粒 (mixed crystals) 耳。

試法 置鋅鹽試液 1—2 滴於磁板上，以 6N H_2SO_4 一滴酸化之，加 0.02% $CuSO_4$ 溶液一細滴。於是再加 $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ 試劑 1—2 滴，以玻棒不絕攪之。視鋅量多寡，立刻或至多二分鐘以內，必生深紫色之晶形沉澱。

[註] 此試法極為靈敏。試液必須酸化，否則一遇鹼性試液， $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ 試劑將分解而析出 HgO 。如果加入 $CuSO_4$ 太多，則得污綠色乃至黑色之沉澱，正常之深紫色反不能察見。鈷與此試劑生藍色 $Co[Hg(CNS)_4]$ 沉澱，鐵則生血紅色 $Fe(CNS)_6^{=}$ 複游子，故均有妨礙。鎳之影響，可加 KF 或 $(NH_4)_2HPO_4$ 以避免之。

3. 鐵氰化鉀試法——鋅鹽溶液遇鐵氰化鉀試劑，即得棕黃色 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 沉澱。與亞鐵氰化鉀作用，則得溶度更小之白色 $Zn_2[Fe(CN)_6]$ 或 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 沉澱。此反應若兼用有機試劑，如下列試法，則尤為靈敏。

Orange IV 試法——於小試管中置 Orange IV 試劑一滴，加稀 $H_2SO_4(1:24)$ 一滴酸化之，再加製備未久之 2% $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 3—5 滴。此時應現紅色。於是加試液一滴，變成綠色，證示有鋅。

[註] Orange IV 為一種偶氮色素 (azo dyestuff)，鐵氰化鉀能使之氧化而變色，同時其本體則還原成亞鐵氰化鉀。此一氧化還原反應進行極慢，但若生成之亞鐵氰游子，隨即與鋅游子化合為白色之亞鐵氰化鋅，則反應遂

迅速進行。亞鐵氰化鉍吸附此色素之氧化產物，顯特殊之顏色。藉此反應驗鉍，非常靈敏。惟與亞鐵氰化鉀能產生深色沉澱之金屬游子（如銅、鐵、錳、鈷），宜預先除去。

他種有機試劑可用以代替 Orange IV 者，為二乙苯胺 (diethyl-aniline) 及二苯胺 (diphenyl amine) (1)。用 0.12% 二乙苯胺之 $H_2SO_4(1:1)$ 溶液為試劑，加入鉍鹽試液後，得棕紅色沉澱或溶液 (2)。用二苯胺之冰醋酸溶液為試劑，則得綠色沉澱。試法完全相同。

實驗 28. 鉍組陽游子之練習分析——取 Mn^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、及 Zn^{++} 之貯備溶液各 2 滴，置離心管中混和之。於此混合溶液，加 3N NH_4Cl 5 滴，然後照下列程序分析之。

第三組 (E) 鉍組之分析

溶液： Mn^{++} 、 $Zn(NH_3)_4^{++}$ 、 $Co(NH_3)_6^{+++}$ 、 $Ni(NH_3)_4^{++}$ (E)

將盛有上述溶液之玻管，置水鍋中加熱近沸。此溶液 (E) 應呈顯著之鹼性，否則滴加 15N NH_4OH 至顯呈鹼性後，再多加 2 滴。通入 H_2S 約半分鐘 (註 1)。置離心機中分離後，加 15N NH_4OH 1 滴於上層清液 (2)，再通 H_2S 以覘沉澱是否已告完全。續通 H_2S 至沉澱已臻完全為度，但切勿過久。分離後，吸去其溶液。若溶液現深褐色，則顯示有鎳 (3)。沉澱用水 10 滴洗滌一次，棄去洗液 (4)。

(1) W. Cone and L. Cady, J. Am. Chem. Soc. 49, 2214 (1927); C. A. 3581 (1927).

(2) F. Feigl—J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, Page 107 (1937).

沉澱(1): CoS (黑)、 NiS (黑)、 MnS (肉色)、 ZnS (白)。(E)	溶液(1): 第四組(F)及第五組(G)
<p>於玻管中之沉澱,加 6N HCl 10 滴,以玻棒攪動三分鐘,勿加熱。如果沉澱完全溶解,不見黑色渣滓,顯示縱令有鈷與鎳存在,為量亦必頗少⁽⁵⁾。加熱至沸。如有黑色渣滓,加入 KClO_3 晶體 1—2 顆,加熱近沸至黑色硫化物完全溶解,僅剩單體硫為止。用玻棒取出小硫塊棄去之。吸取其溶液,移入微燒杯,蒸發至僅剩 2 滴以逐去過剩之 HCl 及氯氣。加水 6 滴,攪和後,移此溶液於離心玻管。加水 2 滴洗滌微燒杯,洗液併入溶液。</p> <p>於玻管中澄清溶液,加 6N NaOH 至顯呈鹼性。加 3% H_2O_2 3 滴,然後再加 6N NaOH 5 滴⁽⁶⁾,充分攪和之。在沸水鍋中加熱 3—4 分鐘至無氧氣泡逸出為止。置離心機中分離後,吸取其溶液,移入另一玻管。沉澱用水充分洗滌(每次用水 5 滴,約洗三次),棄去洗液。</p>	
沉澱(2): $\text{Co}(\text{OH})_3$ (黑)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (綠)、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (褐)。	溶液(2):
<p>加 6N HCl 5 滴,加熱至沉澱完全溶解後,加水 5 滴。將此溶液移入微燒杯,蒸發至僅剩 3 滴,以逐去過量之 HCl。加水 6 滴。</p>	Na_2ZnO_2 (無色) 蒸發濃縮約至 8 滴,然後以此澄清溶液檢鈷。
溶液(3): CoCl_2 (淡紅)、 NiCl_2 (綠)、 MnCl_2 (幾近無色)。	(E-4)
以此澄清溶液,分別檢驗:	
鈷之鑑定(E-1)	鎳之鑑定(E-2)
錳之鑑定(E-3)	

E-1. 鈷之鑑定——取溶液(3)分別照下列試法驗鈷:

(a) α -Nitroso- β -naphthol 試法——置試液 1 滴於磁板上,加 6N NH_4OH 一細點使略具鹼性,再加 6N HAc 1 滴酸化之。於是加 α -nitroso- β -naphthol 試劑 1 滴。必要時稍微溫熱。紅棕色沉澱示有鈷。再加 2N HCl 1 滴,如確係鈷鹽,此紅棕色沉澱應不溶於稀碳酸⁽⁷⁾。

(b) 硫代氰酸鉍試法——置試液 1 滴於磁板上，加 NH_4CNS 晶粒數顆。如果鉍量較多，即現 $\text{Co}(\text{CNS})_4^-$ 複游子之藍色。於是加丙酮(acetone)或戊醇(amyl alcohol) 2 滴。視鉍之多寡，此時必顯藍色或綠色⁽⁸⁾。加水稀釋之，則藍色之 $\text{Co}(\text{CNS})_4^-$ 變易為粉紅之 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ 游子。

E-2. 鎳之鑑定——取溶液(3)照下列試法檢鎳：

(a) Dimethylglyoxime 試法——(1)於磁板上置試液 1 滴，加 3N NH_4OH 使略具鹼性，再加 1% dimethylglyoxime 試劑 1 滴，混和後，放置五分鐘。鮮紅色沉澱，示有鎳⁽⁹⁾。

(2) 另一試法——置試液 1 滴於錶面玻璃上，加 3% H_2O_2 1 滴，再加 6N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 6N NH_4OH 各 1 滴。以吸管吸取此混合液(溶液連沉澱)，將管尖緊抵於預先用 1% dimethylglyoxime 試劑潤濕之反應紙上，然後容其溶液緩緩流出在紙上展開⁽¹⁰⁾。持置石棉板上微熱之。視鎳之多寡，即現紅色斑或紅色輪圈⁽¹¹⁾。同一反應，在紙上行之，其靈敏度往往凌駕磁板上或試管中反應之上。

E-3. 錳之鑑定——取溶液(3)照下列試法檢錳：

(a) 鉍酸鈉試法——置試液 2 滴於離心玻管中，加 16N HNO_3 1 滴，再加入稍微過量之 NaBiO_3 粉。如現 MnO_4^- 游子特具之紫色，證示有錳。若不見紫色，應續加 NaBiO_3 粉至不再溶解為止。放置二分鐘，分離後，再行審察。必要時加水數滴稀釋之，察其有無紫色出現。

E-4. 鋅之鑑定——取溶液(2)分別照下列試法驗鋅：

(a) H_2S 試法——置試液 3 滴於離心玻管中，滴 6N HAc 至

呈酸性後，通入 H_2S 約一分鐘。置水鍋中加熱近沸。白色細絨球狀之 ZnS 沉澱，示有鋅⁽¹²⁾。

(b) 矽氰酸汞鉍試法——置試液 2 滴於磁板上，滴 6N H_2SO_4 酸化之。加 0.02 % $CuSO_4$ 溶液 1 細滴，再加 $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ 試劑 2 滴。以玻棒攪動約二分鐘。因生成 $ZnHg(CNS)_4$ 與 $CuHg(CNS)_4$ 之混雜晶粒，而析出深紫色沉澱，證示有鋅。

(c) Orange IV 試法——置 Orange IV 試劑 1 滴於小試管中，加 (1:24) 稀硫酸 1 滴酸化之，再加製備未久之 2% $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 3—5 滴。此混合液應現紅色。於是加入試液 1 滴。如果混合液轉變為綠色，證實有鋅。

註(1) 溶液冷時，硫化鋅析出頗慢。故加熱後通以 H_2S ，俾沉澱加速完成。通 H_2S 時間過久，則 NiS 變為膠溶體而溶液呈深褐色。此應注意避免之。

(2) 第一次通 H_2S 時，若溶液鹼度不足，則 MnS 不能析出。嗣後再加入 NH_4OH 並通入 H_2S ，如果有 Mn^{++} 游子，乃產生肉色之 MnS 沉澱。

(3) 深褐色乃至黑色溶液，可視為有膠性 NiS 之明證。遇此情形，移溶液於微燒杯中，以 6N HAc 酸化之，煮沸至體積減半，俾逐去 H_2S ，加水數滴，移入離心玻管中分離之。(如祇需分析第三組，可棄去此溶液，否則留待第四組 (F) 分析)。渣滓中有黑色之 NiS ，並雜有凝結之硫黃。欲鑑定其鎳，可加 3N HNO_3 3 滴，加熱至沸俾令黑色渣滓溶解後，加 6N NH_4OH 使略具鹼性，再加 1 % dimethylglyoxime 2 滴。鮮紅色沉澱，證實有鎳。

(4) 硫化物沉澱，濕時曝於空氣中，有氧化成硫酸鹽之傾向。洗滌沉澱時，洗水中宜含有新製之 $(NH_4)_2S$ 少許，俾防止其氧化。如再加以適量之 NH_4Cl ，則可免硫化物之變成膠溶體。洗水 (Wash-water) 製法：於 1 毫升

水中，加 3N NH_4Cl 4 滴及 6N NH_4OH 2 滴，再通入若干 H_2S 氣泡。

(5) NiS 與 CoS 不能自 0.3M HCl 溶液中析出。然一經沉澱之後，則雖以較濃之鹽酸處理，其沉澱亦溶解極慢。分析書籍每有利用此溶解速率之懸殊，使 NiS 及 CoS 與第三組其他硫化物分離者，但其分離結果並不嚴密，蓋通常亦有一部分 NiS 及 CoS 溶解於鹽酸中也。

(6) 水化二氧化錳， $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及其他氫氧化物能包留不少之鋅游子。欲免鋅之錯失，須加大量之 NaOH ，使變易為 ZnO_2^- 游子。然加入 NaOH 過多， $\text{Co}(\text{OH})_2$ 又不免略有一部溶解，生成一藍色溶液（或因變成 $\text{Co}(\text{OH})_4^-$ 複游子所致）。因此，在粉紅之 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 有溶解機會之前，吾人先加 H_2O_2 使之氧化成溶度極小之黑色 $\text{Co}(\text{OH})_3$ ，然後煮沸之，令過剩之 H_2O_2 分解，否則驗鋅時通入之 H_2S ，將被氧化成單質硫。

(7) 此紅棕色沉澱在弱酸性溶液中方能產生，生成之後則不溶於稀鹽酸。鎳量甚多時亦能生棕色沉澱，但加以 2N HCl 1 滴，即告消失，不難判別。

(8) 如果有 Fe^{+++} 游子混跡其間，即現 $\text{Fe}(\text{CNS})_6^-$ 複游子之紅色，致結果迷離莫辨。加入固體 KF 或 NH_4F 少許，使變易為無色而非常安定之 FeF_6^- 複游子，則紅色褪去，而藍色自清晰可觀。加入酒石酸鉀鈉晶粒數顆，合成酒石酸鐵複游子，亦有同樣效果。

(9) 倘溶液呈棕色，表示有鈷。鈷甚多時影響鎳之檢出，尤其鎳量極微時或不能察見紅色沉澱。欲促令鎳鹽析出，須加過量之試劑（約加二三滴）。

(10) 此種手續，稱為“紙上過濾”（filter on paper）。溶液向外擴開，而沉澱則固着於中心，不致影響以後之反應。

(11) 經 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 H_2O_2 之作用，錳與鐵均沉澱而除去，而鈷之影響亦可減免。

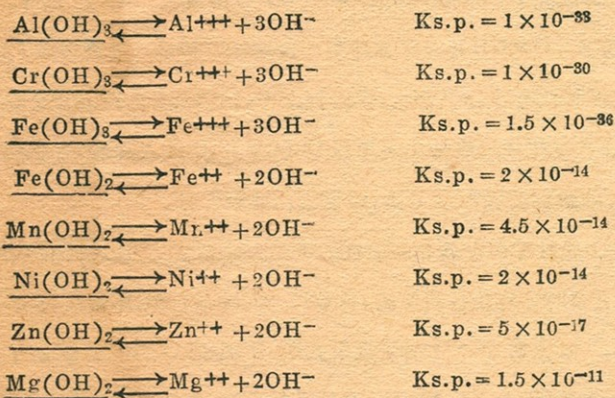
(12) 溶液微現白色乳濁，或因 H_2S 被空氣氧化成單體硫所致。硫化鋅與單體硫極易鑑別。加 1N HCl 數滴，使溶液酸度增強後， ZnS 極易溶解而單

體硫則否。

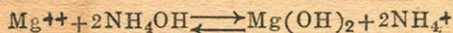
第三組分析涉及之原理

教室討論綱要：

1. 氫氧化物之溶度積——第三組陽游子及第五組之鎂，其氫氧化物皆難溶於水。一般言之，三價游子之氫氧化物，其溶度遠較二價游子者為小，此可由其溶度積視之：

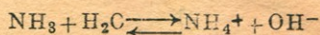


如欲三價游子(例如 Fe^{+++})產生氫氧化物沉澱，則其游子積數 $[\text{Fe}^{+++}][\text{OH}^-]^3$ 必須超越其溶度積。若二價游子(例如 Fe^{++})之氫氧化物開始析出沉澱時，則下列條件， $[\text{Fe}^{++}][\text{OH}^-]^2 > \text{Ks.p.}$ ，必已予以滿足矣。於含有鎂游子之溶液中，加以氫氧化銨，可得白色 Mg(OH)_2 沉澱。



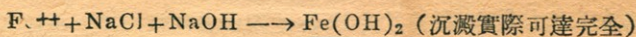
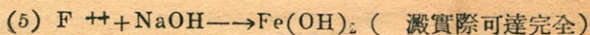
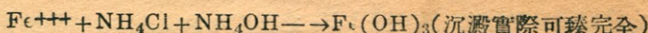
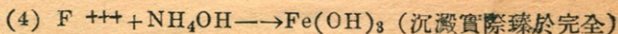
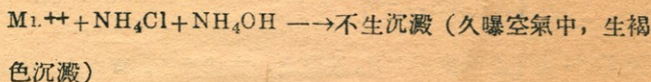
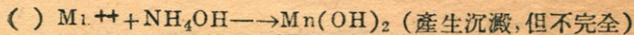
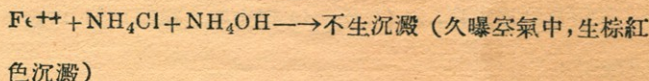
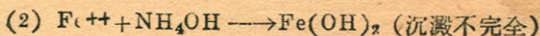
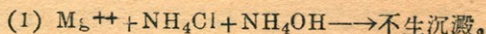
然其沉澱極難趨近完全，良以沉澱反應進行之際， NH_4^+ 游子之濃度不絕增加，而 OH^- 游子之濃度則愈益減低，終必降達一數值，使 $[\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2$ 之積數，不復能超出其溶度積。此際存留於溶液中之 Mg^{++} 游子，其濃度仍屬可觀。其他二價游子，加以氫氧化銨，其沉澱亦難進達完全之境，同游子效應有以使然也。

2. 同游子效應——氫氧化銨其實為氨溶液，其游離平衡如下：



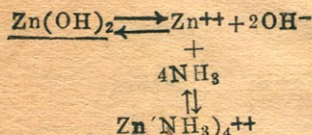
此中 NH_3 與 OH^- 爭取質子，但 OH^- 之鹼性遠較 NH_3 為強，故逆向反應顯然較佔優勢。換言之， NH_3 之游離反應頗為微弱也。今若加入銨鹽令 NH_4^+ 游子之濃度激增，則影響所及， OH^- 游子之濃度勢必銳減。此種影響，稱為同游子效應 (Common ion effect)。

藉溶度積原理與同游子效應，解釋下列事實：



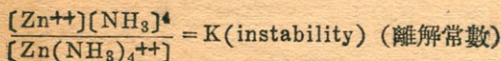
僅就溶度積原理 $[\text{M}^{++}][\text{OH}^-]^2 = K_{s.p.}$ 推測，加入氫氧化銨愈多，則氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 之溶度當愈益減小。但實際並不盡然，有時適得相反之結果。氫氧化物之因加入過量之 NH_4OH 反而增加其溶度者，計有兩類，即 (1) 能生成複氨游子者，如 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ；(2) 兩性氫氧化物，如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 是也。

3. 複氨游子——鋅、鈷、鎳之氫氧化物，得藉複氨游子之生成，而溶解於過量氫氧化銨溶液中。以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 為例解，



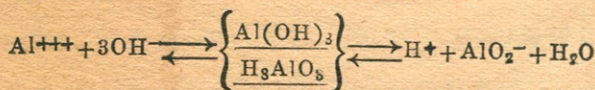
Zn^{++} 游子與 NH_3 分子併合成頗為安定之複氨游子後， Zn^{++} 之濃度銳減，遂使 $[\text{Zn}^{++}][\text{OH}^-]^2$ 之積數降至其溶度積以下。欲保持其平衡， Zn(OH)_2 遂繼續溶解。但生成之 Zn^{++} 游子，隨即又併合為 $\text{Zn(NH}_3\text{)}_4^{++}$ ，如是循環，直至 Zn(OH)_2 溶盡乃已。吾人亦可謂 NH_3 與 OH^- 爭取 Zn^{++} ，但因與 NH_3 保持平衡所需之 Zn^{++} 游子濃度，遠較與 OH^- 保持平衡者為低微， Zn(OH)_2 遂溶解於 NH_3 溶液中。

按質量作用定律， $\text{Zn(NH}_3\text{)}_4^{++}$ 複游子之離解平衡，可藉下列平衡方程式標記之：



可見 Zn^{++} 游子之濃度與 NH_3 濃度之四方成反比。質言之，如 NH_3 分子之濃度增加十倍，則 Zn^{++} 之濃度減低一萬倍。加入過量之氫氧化鉍時， OH^- 游子之濃度固有所增加，然實際 NH_3 之濃度增加更速，故結果適使 Zn(OH)_2 完全溶解。鉍鹽之存在，不特使 OH^- 游子濃度大為抑低，且亦使 NH_3 略微增加，故加入大量鉍鹽，對於 Zn(OH)_2 之溶解及複氨游子之生成，顯屬有利。

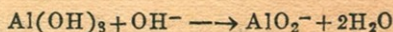
4. 兩性氫氧化物—— Al(OH)_3 、 Cr(OH)_3 及 Zn(OH)_2 ，顯具兩性。以 Al(OH)_3 為例解，其鹼性及酸性之游離平衡如下：



其溶液中計有 Al^{+++} 、 AlO_2^- 、 H^+ 及 OH^- 四種游子互相保持平衡，而 H^+ 與 OH^- 又須維持 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ (水之游子積數，室溫時為 1×10^{-14}) 之關係。據此不難逆料，加入強鹼時平衡右移，而加入強酸則平衡趨向左方，結果

均使沉澱溶解。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 遇過量之 NaOH ，即行溶解：



據此不難推想，溶解之鋁量應隨 OH^- 游子之濃度以俱增。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱加以過量之 NH_4OH ，自不及加過量 NaOH 之易溶。但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在過量 NH_4OH 溶液中之溶度必較在純水中為大，則可以斷言，緣 NH_4OH 溶液中之 OH^- 游子濃度顯較純水中為高也。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱加以過量之 15N NH_4OH ，事實上確有一部(甚或全部)溶解。銨鹽之存在，能抑低 OH^- 游子之濃度，藉以抵消過量 NH_4OH 之影響，而防止 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之重行溶解。

銨鹽及過量氫氧化銨之影響，以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑對於第三組陽游子之作用，一覽下表，即可洞悉無遺：

第十二表 第三組陽游子對於 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑之反應

陽游子	限量 NH_4OH	過量 NH_4OH	大量 NH_4Cl 及 過量 NH_4OH	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$)
A ⁺⁺⁺	<u>$\text{Al}(\text{OH})_3$</u>	<u>$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}_2^-$</u>	<u>$\text{Al}(\text{OH})_3$</u>	<u>$\text{Al}(\text{OH})_3$</u>
Cr ⁺⁺⁺	<u>$\text{Cr}(\text{OH})_3$</u>	<u>$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CrO}_2^-$</u>	<u>$\text{Cr}(\text{OH})_3$</u>	<u>$\text{Cr}(\text{OH})_3$</u>
Fe ⁺⁺⁺	<u>$\text{Fe}(\text{OH})_3$</u>	<u>$\text{Fe}(\text{OH})_3$</u>	<u>$\text{Fe}(\text{OH})_3$</u>	<u>Fe_2S_3</u>
Mn ⁺⁺	<u>$\text{Mn}(\text{OH})_2$</u>	<u>$\text{Mn}(\text{OH})_2$</u>	<u>$\text{Mn}^{++}(\text{OH})_2$ $\rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$</u>	<u>MnS $\rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$</u>
Co ⁺⁺	<u>$\text{Co}(\text{OH})_2$</u>	<u>$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$ $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$</u>	<u>$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$ $\rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$</u>	<u>CoS</u>
N ⁺⁺	<u>$\text{Ni}(\text{OH})_2$</u>	<u>$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$</u>	<u>$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$</u>	<u>NiS</u>
Z ⁺⁺	<u>$\text{Zn}(\text{OH})_2$</u>	<u>$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$</u>	<u>$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$</u>	<u>ZnS</u>
Mg ⁺⁺	<u>$\text{Mg}(\text{OH})_2$</u>	<u>$\text{Mg}(\text{OH})_2$</u>	<u>Mg^{++}</u>	<u>Mg^{++}</u>

5. 硫化物之溶度及其沉澱反應——硫化物溶度之大小，可由其沉澱難易之次序視之。以下分條記述者，為各硫化物生成之狀況，暨在室溫及一氣

壓下通 H_2S 於含有 0.1 M 金屬游子之溶液時，阻止其硫化物沉澱所需之氫游子濃度：

(1) 鹼金屬、鹼土金屬、鋁及鉻之硫化物，無論在何種狀況下，不能從水溶液中沉澱而出。

(2) MnS 僅能在溶液顯為鹼性時析出沉澱。

(3) FeS 、 CoS 及 NiS 在藉醋酸鈉為緩衝鹽之稀醋酸溶液中，可以析出沉澱(在鹼性溶液中可以析出沉澱，自不待言)，然未加醋酸鹽之稀醋酸，其酸度已足以阻止其沉澱。

(4) ZnS 能從稀醋酸溶液中沉澱而出，不需緩衝鹽，但 0.2 M HCl 即足以阻止其析出。

(5) CdS 在 0.3 M HCl 溶液中沉澱，實際可臻完全，然在 3 M HCl 中即毫無沉澱產生。鹽酸對於鉛、錫及鉍等硫化物沉澱之影響略同，因生成 $CdCl_4^{2-}$ 、 $PbCl_4^{2-}$ 等複游子，鹽酸阻礙 CdS 、 PbS 等硫化物之沉澱，較硝酸更為有效。

(6) CuS 在 3 M HCl 中可以產生沉澱，但在 12 M HCl 中則否。硫化銻之溶度與硫化銅相去不遠。

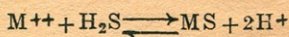
(7) HgS 及 As_2S_3 在 12 M HCl 中亦易析出沉澱，因其溶度積異常微小故耳。

定性分析中若干重要之分離步驟，例如(a) 0.3 M HCl 中使第二組陽游子沉澱為硫化物，藉與第三組以下各組分離；(b) 在鹼性溶液中使鋅、鈷、鎳及錳沉澱為硫化物，藉與鹼土金屬及鹼金屬分離；(c) 汞砷與銻錫之硫化物藉 12 M HCl 熱液而分離；均根據上述溶度之殊異及硫游子濃度之控制耳。

硫化鋅與硫化亞鐵之溶度積($K_{s.p.}$)分別為 1.2×10^{-23} 及 3.7×10^{-19} 。設有一 0.1 M 醋酸溶液，同時含有鋅游子及亞鐵游子，其濃度各為每升 0.1 克游子，則通入硫化氫時，即有白色 ZnS 沉澱析出。此時黑色之 FeS 不能產生。

(0.1M HAc 約有 1% 游離, 故其氫游子濃度約為 $10^{-3}M$, 硫游子濃度約為 $10^{-17}M$. 試求算 $[Zn^{++}][S=]$ 及 $[Fe^{++}][S=]$ 之游子積數, 分別與其溶度積比較, 而解釋上述結果)。若加醋酸鈉於上述溶液, 則黑色之 FeS 立即沉澱而出。(闡明其理由, 並申論一硫化物沉澱與否, 氫游子濃度為其決定因素之一)。

硫化物沉澱反應進行之際, 溶液中因質子之不絕釋出, 而轉移於水, 使氫游子(即鈦游子, H_3C^+)濃度繼續增加:



氫游子濃度積聚之結果, 能阻礙沉澱之趨達完全, 尤以溶度積較大之硫化物為然。但若溶液中有 OH^- 、 NH_3 或 Ac^- 等鹼性物質存在, 能掠取其質子, 則沉澱反應可趨達完全之境。

6. 第三組硫化物之沉澱。

於氫溶液中通以 H_2S , 使錳、鎳、鈷、鋅沉澱, 何以較加入 $(NH_4)_2S$ 為佳? 通 H_2S 何以不宜過久? 沉澱何以須用含有 $(NH_4)_2S$ 之氯化銨溶液洗滌?

7. 第三組硫化物之溶解。

(a) 第三組硫化物何者易溶於稀鹽酸冷液? 何者須加 $KClO_3$ (或 HNO_3) 而煮沸之, 始易溶解? (寫出方程式以示其反應)。

(b) 第三組硫化物沉澱以稀鹽酸冷液處理後, 若遺有黑色渣滓, 則示有何物存在?

(c) 第三組硫化物何者最易析出沉澱? 何者在稀鹽酸中最難溶解? 其沉澱與溶解難易之次序, 並不符合, 何故?

8. 水解與氫氧化物之沉澱。

鋁鹽溶液, 加硫化銨時, 產生之沉澱何以並非硫化鋁?

9. 氧化與豐原之反應。

10. 內複化合物(inner complex compounds)或鉗形化合物(chelate)

compounds).

第三組(D-E)分析之習題

1. 第三組(鐵組與鋅組)游子中,何者:

(a) 能溶於過量之 NH_4OH (有 NH_4Cl 存在時),而不溶於過量之 NaOH ?

(b) 能溶於過量之 NaOH ,而不溶於過量之 NH_4OH (有 NH_4Cl 存在時)?

(c) 在過量之 NH_4OH (有 NH_4Cl 存在)及 NaOH 中,均易溶解?

(d) 在過量之 NaOH 或 NH_4OH (有 NH_4Cl 存在)中,均不溶解?

2. 前題涉及之(a)、(b)、(c)、(d)四類不同之典型,其氫氧化物在過量試劑中溶解之傾向,何以各殊?試一一闡明其故。

3. 一元素之氫氧化物,苟其無生成複氨游子之傾向,能否易溶於 NH_4OH 而又不溶於 NaOH ? 一氫氧化物易溶於 NaOH ,而在 NH_4OH 中之溶度却並不較在純水中為大,是否有此可能?

4. 試列舉第一至第三組陽游子之能與氨化合為複游子者,並寫出其複氨游子之化學式。關於此類元素在週期表之位置,吾人可作何項按語? 關於其原子中之電子分佈,可作何項推論?(提示:例如鈣之原子序數為 20, Ca^{++} 游子中之電子分佈為 2,8,8。故 Ca^{++} 並無併合為複氨游子之傾向。鋅之原子序數為 30, Zn^{++} 游子中之電子分佈為 2,8,18, Zn^{++} 游子顯有併合為複氨游子之傾向。)

5. 於含有 Co^{++} 游子之溶液中,加入 NH_4OH 時,顏色顯有轉變。試解釋其故。加 NH_4OH 於 Ni^{++} 及 Zn^{++} 時,是否有類似之化學反應?

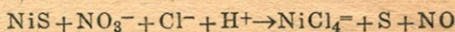
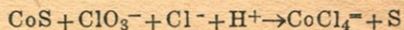
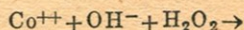
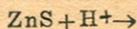
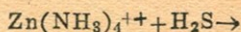
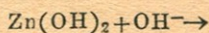
6. 含有第三組游子之溶液中,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑 (或 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$) 時,三價游子(Cr 與 Al)沉澱為氫氧化物,而二價游子則沉澱為硫化物。試說

明其緣由。

7. 在稀酸(0.3M HCl) 溶液中, NiS 與 CoS 之沉澱不能產生。然其沉澱在鹼性溶液中生成之後, 雖經 1M 乃至 6M HCl 短時間之處理, 亦難使之溶解。試述其故。

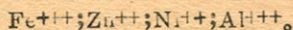
8. 鋅組硫化物沉澱, 何以先用 6N HCl 冷液處理? 嗣後何以又加 KClO_3 ?

9. 完成下列反應之游子方程式:



10. 何謂沉澱色素 (lake)? 沉澱色素之生成, 爲物理的附吸作用 (adsorption), 抑爲化學的結合? 何謂銹形化合物 (chelate compound)? 試舉一例。

11. 草一簡略之表系, 藉示下列混合溶液中各游子分離之方法:



12. 茲有一第三組之未知溶液, 察之完全無色。何種游子不致存在? 何種游子或者存在?

13. 下列各對游子: Ni^{++} 與 Zn^{++} ; Bi^{+++} 與 Co^{++} ; Fe^{+++} 與 Co^{++} ; 如欲各藉一種試劑使其彼此分離, 則有何種試劑, 可資採用?

14. 今有一溶液, 含有 Zn^{++} 及 Fe^{++} 游子。如欲通以硫化氫時單使 ZnS 沉澱, 而勿令 FeS 析出, 當如何而後可?

15. 今有一 ZnCrO_4 試料, 溶解於稀鹽酸後, 加以分析, 自第二組通 H_2S 起, 直至第三組鉻及鋅之驗證爲止。試列一表格, 寫出其分析過程中每一步

驟之手續(加何試劑等), 現象, 以及其反應方程式, 以示銻及鋅經歷之種種變化。

16. 應用何種試劑, 可使下列各物立即分離:

- (a) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$
- (b) H_2SiO_3 與 $\text{A}(\text{OH})_3$
- (c) NiS 與 FeS
- (d) MnO_2 與 $\text{F}(\text{OH})_3$
- (e) Na_2CrO_4 與 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

17. 完成下列方程式而平衡之:

- (a) $\text{MnO}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- (b) $\text{Mn}^{++} + \text{HClO}_3 \rightarrow$
- (c) $\text{Mn}^{++} + \text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (d) $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- (e) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow$

18. 第三組中, 何種氫氧化物在鹼性溶液中能被 Na_2O_2 所氧化? 何種氫氧化物(或氧化物)在酸性溶液中可被 H_2O_2 所還原?

19. 已知一溶液中含有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 ZnSO_4 。如何可藉 H_2S 沉澱法使鋅與鋁分離?

20. 今有一含有第三組(鐵組及鋅組)陽游子之未知溶液, 加以過量之 Na_2O_2 煮沸之, 溶液即變為黃色, 但並無沉澱析出。何種游子存在無疑? 何種游子或許存在? 何種游子決無存在之可能?

21. 含有 KMnO_4 、 FeCl_3 及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 之溶液, 加以分析時, 於下列每一步驟, 有何變化: (a) 加入鹽酸, 調準酸度至 0.3M HCl 再通入 H_2S 至飽和為止; (b) 由(a)中所得之溶液, 遂去其 H_2S 後, 加 H_2O_2 煮沸之; (c) 加過量之 NH_4Cl 及 NH_4HO ; (d) 通入 H_2S 至飽和為止? 寫出涉及之游子方程式。

22. 設有一試料，爲固體 $MgCrO_4$ 、 $Mn_3(PO_4)_2$ 與 $CaCO_3$ 之混合物。試推測分析時於下列每一步驟將起何變化，並闡述其理由：(a) 試料以水處理時；(b) 加入稀鹽酸時；(c) 通以 H_2S 時；(d) 逐去 H_2S 後，加入 NH_4Cl 及 NH_4OH 時；(e) 通入 H_2S 時；

有磷酸根存在時，對於陽游子之分析，有何干礙？

23. 如果下列各游子第二組分析通入 H_2S 時未曾完全沉澱，則在第三組(D-E)沉澱及分析過程中將各經歷何種變化：(a) Cu^{++} ；(b) Bi^{+++} ；(c) Pb^{++} ；(d) $AsCl_4^-$ ？(註： $Pb(OH)_2$ 易溶於過量之 $NaOH$ ，但加入 Na_2O_2 時即氧化成 PbO_2 而析出。)

24. 倘使下列硫化物：(a) FeS ，(b) MnS ，(c) NiS ，(d) CoS 混跡於第二組(銅組與錫組)沉澱中，則在第二組(B-C)分析過程中，各該金屬游子將經歷何種變化，並在何處顯示其蹤跡？

25. 鎳游子加 dimethylglyoxime 試劑時，即生鎳鹽(內複鹽)之鮮紅色沉澱。問鎳游子1毫克，可得沉澱重若干？藉此試劑作鎳之驗證，非常靈敏，試推敲其所以靈敏之故。

26. 一升 0.1M 醋酸溶液中，含有 Zn^{++} 游子 0.1 毫克。若在室內溫度時通入硫化氫使之飽和，有無 ZnS 沉澱產生？試以數字計算證示之。

27. 一升 0.1M $H_2C_2O_4$ 溶液中，含有 Mn^{++} 游子 100 毫克。此溶液內至少需加入 $NH_4C_2H_3O_2$ 晶體若干克，庶幾於通入硫化氫使其飽和時，可有 MnS 沉澱析出？

實驗 29. 未知溶液(丙)之分析——向教師領取一含有第三組(鐵組及鋅組)之未知溶液 1—1.5 毫升，保留其一半，取其餘一半，加水 5 滴，再加固體 NH_4Cl 至溶液幾近飽和後，照第三組(D-E)氫氧化鉍與硫化鉍組分析程序(第 173 頁)自第二節起進行分析。

第四組 碳酸銨組

鋇, Ba⁺⁺

銣, Sr⁺⁺

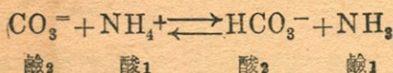
鈣, Ca⁺⁺

分析法提要——在週期表中,鋇、銣、鈣、等鹼土金屬(alkaline earth)隸於第二族。其陽電性 (electro-positivity) 均甚強,極易失去二電子而變為二價之陽游子。一般言之,其陽電性隨原子序而增加。鹼土金屬游子不起水解,亦無生成複游子之傾向,其氫氧化物呈顯著之強鹼作用。

鹼土金屬中,鋇、銣、鈣三元素之化性十分相似。惟鎂之原子半徑較短⁽¹⁾,故其陽電性較弱,其化性與上述三種元素亦顯有差別。分析程序中鋇、銣、鈣列為第四組,而鎂則納入第五組。

第四組之沉澱與分離

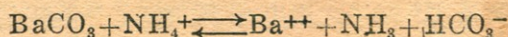
系統分析時,析離第三組之後,溶液中含有第四組以下各陽游子。加入 (NH₄)₂CO₃ 試劑時,鋇、銣、鈣三游子成為碳酸鹽沉澱而出。有適量之銨鹽存在,可使 CO₃⁼ 游子之濃度降低,此觀於下列鹼鹼平衡可知:



(1) 鹼土金屬中,鎂之原子半徑最短,實際其化性頗與鋁相似,賦有兩性。

故藉鉍鹽之效應，可以防止碳酸鎂之析出。然鉍、鋇、鈣之碳酸鹽仍能產生沉澱，此無他，因其各個之溶度積（皆在 10^{-9} 左右）小於 $MgCO_3$ 之溶度積（ 4×10^{-5} ）幾近萬倍也。

但若鉍游子之濃度過高，則對於第四組碳酸鹽之溶度，亦有顯著之影響，例如：



因此或有微量之 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} 遺留於溶液中，不能完全析出為碳酸鹽沉澱。分析程序至此階段，溶液中已累積大量之鉍鹽。在沉澱第四組之前，必須蒸乾溶液，並烘焙其渣滓，以除去過多之鉍鹽，然後加入適量之 $3N \text{NH}_4\text{Cl}$ ，藉以防止鎂游子在第四組中析出，而同時無礙於鉍、鋇、鈣之沉澱。

鹼土金屬之無機鹽，大都易溶於水，惟其碳酸鹽、鉻酸鹽、硫酸鹽及草酸鹽則顯屬例外。本組陽游子之分離與檢驗，即利用此四種鹽類溶度之參差。

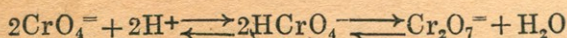
第十三表 鹼土金屬鹽類之溶度

每一毫升水中溶解之毫克數（ 25°C ）

	碳酸鹽	鉻酸鹽	硫酸鹽	草酸鹽	氫氧化物
鉍.....	0.023	0.0038	0.024	0.056	38.
鋇.....	0.011	1.2	0.11	0.046	7.9
鈣.....	0.013	4.7	2.0	0.0056	1.6
鎂.....	0.84	520.	340.	0.30	0.01

由上表可知，鉍、鋇、鈣三元素，其原子序愈小，則其鉻酸鹽之

密度愈大。藉 K_2CrO_4 爲試劑，顯可使鉍與鋇分離。欲防止 $SrCrO_4$ 之析出沉澱而與 $BaCrO_4$ 混淆，則 CrO_4^{2-} 游子之濃度，必須使其降低，此則有賴於氫游子濃度之縝密調整：



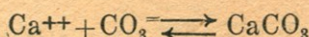
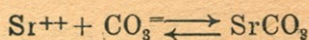
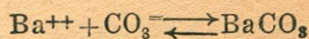
事實上吾人常加以適量之 HAc ，並藉 NH_4Ac 之緩衝作用 (buffer action)，以調準 H^+ 游子之濃度，使鉍與鋇之分離臻於嚴密。

試觀上表，則見 $SrSO_4$ 之溶度顯然較 $CaSO_4$ 爲小。故利用分沉澱 (fractional precipitation) 之原理，可使 Sr^{++} 與 Ca^{++} 部分分離。於含有此二游子之溶液中，加入 $(NH_4)_2SO_4$ 試劑時，通常 $SrSO_4$ 首先沉澱而出，蓋 $SrSO_4$ 之溶度積 (2.9×10^{-7}) 小於 $CaSO_4$ 之溶度積 (6.2×10^{-5}) 也。鈣游子較多時，或有若干 $CaSO_4$ 同時析出。然溶液中仍有充分之 Ca^{++} 游子遺留，不難以 $(NH_4)_2C_2O_4$ 試劑驗證之。濾去 $SrSO_4$ (及 $CaSO_4$) 沉澱後之溶液，可視爲 $SrSO_4$ 及 $CaSO_4$ 之飽和溶液，加入 $(NH_4)_2C_2O_4$ 時， CaC_2O_4 極易析出沉澱而 SrC_2O_4 則否，蓋 $SrSO_4$ 與 SrC_2O_4 之溶度積相差極微，而 $CaSO_4$ 與 CaC_2O_4 之溶度積則大小懸殊也。

第四組鉍、鋇、鈣三種游子，其化性及反應既頗爲相似，故分離鑑別，相當困難，尤以一種游子極少，而另一游子甚多時爲甚。然經驗顯示吾人，如能嚴密遵守分離手續，並於適當時機引用銨色試驗爲輔助，亦不難獲得良好之結果。若能兼用 Sodium Rhodizonate 試劑，以鑑別鉍及鋇，則錯失之機會尤少。

實驗 30. $(NH_4)_2CO_3$ 試劑之作用——於玻片三片上，分別置 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、及 Ca^{++} 之練習試液各 2 滴。每片上各加 6N NH_4OH 1

滴。注意鹼土金屬之氫氧化物不生沉澱，至多因 NH_4OH 試劑中含有微量碳酸銨而微現渾濁而已。於是各加 $4\text{N}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑 1 滴。生成之白色沉澱為 BaCO_3 、 SrCO_3 及 CaCO_3 ：



另取一玻片，置 Mg^{++} 之練習試液 2 滴於其上，加 $3\text{N} \text{NH}_4\text{Cl}$ 2 滴，混和後，再加 $6\text{N} \text{NH}_4\text{OH}$ 及 $4\text{N}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 各 1 滴。注意有無白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3 沉澱產生。

實驗 31. K_2CrO_4 試劑之作用——於實驗 30 所得之 BaCO_3 、 SrCO_3 及 CaCO_3 沉澱，分別各加 $6\text{N} \text{HAc}$ 之熱液 2—3 滴，使之溶解。將其溶液分別移置於三片錶面玻璃上。於是各加水 4 滴，及 $3\text{N} \text{NH}_4\text{Ac}$ 5 滴。攪和後，再各加 $1\text{N} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 試劑 1 滴。如果實驗得當，應得 BaCrO_4 之黃色沉澱，鉻酸鋇則不致析出，鉻酸鈣溶度頗大，絕無沉澱之可能。

實驗 32. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 試劑之作用——(a) 取離心玻管三只，分別置 Ba^{++} 、 Sr^{++} 及 Ca^{++} 之練習試液 6 滴於其中，各加 $2\text{N}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 滴，將玻管植於沸水鍋中加熱 5 分鐘，並以玻棒攪之，則得 BaSO_4 及 SrSO_4 之白色沉澱。 CaSO_4 之溶度較大，溶液過稀時未必析出沉澱。

(b) 將含有 SrSO_4 之玻管，置離心機中分離後，吸取其澄清溶液，移入另一玻管。此溶液可視為 SrSO_4 之飽和溶液。加 $6\text{N} \text{NH}_4\text{OH}$ 1 滴及 $0.5\text{N}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3 滴，攪和後靜置數分鐘。察其

是否有 SrC_2O_4 沉澱產生？ SrC_2O_4 之溶度是否遠較 SrSO_4 爲小？

(c) 將含有 CaSO_4 之玻管，置離心機中搖之，吸取其澄清溶液，移入另一玻管，加 $6\text{N NH}_4\text{OH}$ 1 滴及 $0.5\text{N (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3 滴，攪和後靜置數分鐘。觀察有無沉澱並解釋其結果。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是否能使 Ca^{++} 完全沉澱？ CaSO_4 與 CaC_2O_4 之溶度比較若何？

實驗33. 草酸銨試劑之作用 —— 取離心玻管三只，分別置 Ba^{++} 、 Sr^{++} 及 Ca^{++} 之練習試液 3 滴於其中。各加 $6\text{N NH}_4\text{OH}$ 及 $0.5\text{N (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 各 1 滴，即得 BaC_2O_4 、 SrC_2O_4 及 CaC_2O_4 之白色沉澱。逐一置離心機中搖之，以毛細管吸去其溶液後，各加 6N HAc 數滴。將玻管植於沸水鍋中，並以玻棒攪動，察其沉澱是否溶解。 (BaC_2O_4) 頗易溶解， (SrC_2O_4) 略能溶解，而 (CaC_2O_4) 則實際不溶。

實驗34. 燄色試驗⁽¹⁾ —— 鹼土金屬之驗證，多賴燄色試驗爲輔助，故宜諳習其試法及色彩。所用之鉑絲⁽²⁾，須絕對潔淨，不得有能使火燄着色之任何物質附着於其上。實驗之前，須先試鉑絲是否潔淨，其法如下：

取一小試管，盛 12N HCl 約 0.5 毫升，將鉑絲浸入鹽酸中，然後持置本生(Bunsen)燈燄中燒之。鉑絲如果潔淨，火燄應毫無彩色。如其火燄着色，則須將鉑絲燒至紅熱，依次浸入鹽酸及蒸餾水中，然後再燒至紅熱至少歷半分鐘。如是反覆數次（鹽酸須每次更換純潔者），直至鉑絲完全潔淨，不再使火燄着色爲止。

(1) A. R. Clark, J. Chem. Edu. 12, 242(1935); C. A. 3623(1935).

(2) 如無鉑絲，可用鎳鉻合金(nichrome)絲代替。將其一端彎成一極小圈環，俾可沾取一滴試液。

以潔淨之鉑絲，沾取鋇鹽之溶液（用氯化鋇或硝酸鋇均可，惟溶液不宜太稀），持置本生燈燄之外緣燒之，諦視其燄色。蘋果綠燄示有鋇。將鉑絲浸入盛有濃 HCl 之小試管中，再插入火燄之外緣燒之，則燄色復現。如是反覆數次，至熟審其色調乃已。最後如法潔淨鉑絲，至不再使火燄着色爲止。

以鋇鹽重作上述試驗。鋇之化合物使火焰顯猩紅色。

再以鈣鹽試驗。鈣使火焰呈黃紅色，但不及鋇與鋇之焰色分明。於是用兩種鹽類（例如鋇鹽及鋇鹽）混合試之，務使混合物之焰色亦能明確加以辨認。

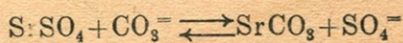
〔註〕1. 氯化物在高溫度時最易揮發而生燄色。硝酸鹽強熱後變爲氧化物，較難揮發。硫酸鹽及鉻酸鹽等則極難揮發，故試驗時須用鹽酸潤濕，使其一部成氯化物，揮發而生彩色。

2. 平持鉑絲，置於火燄外緣近其基部處燒之，同時依鉑絲所指之方向，向黑暗之背境觀察，則燄色更爲深厚而明晰。

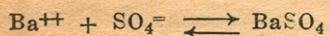
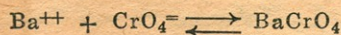
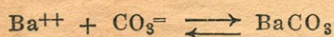
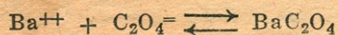
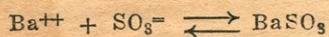
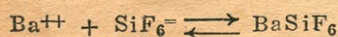
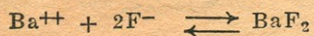
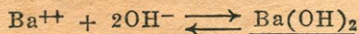
第四組(F)——鹼土金屬游子之反應及檢驗法

第 220 頁三表中臚列者爲溶度較小之鹼土金屬化合物。各化合物均與其飽和溶液保持平衡，並依照平衡時其金屬游子濃度遞減之次序排列。鹼土金屬游子之彼此酷似，可於此三表覘之。

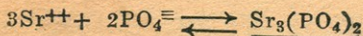
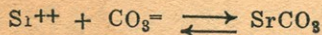
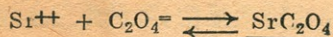
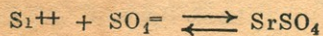
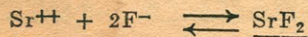
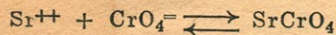
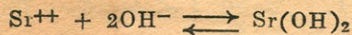
依第十五表中 SrSO_4 及 SrCO_3 之位置，吾人當能逆料，固體之 SrSO_4 以 1.5M Na_2CO_3 處理時，則下列右向反應較佔優勢：



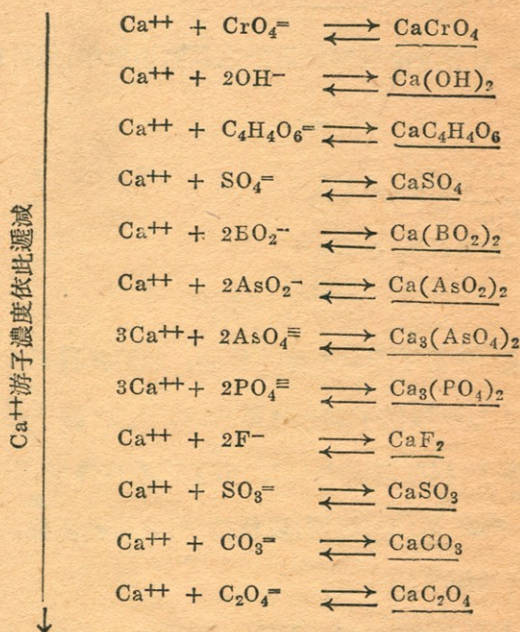
第十四表 涉及鋇游子之平衡

Ba⁺⁺游子濃度依此遞減

第十五表 涉及銣游子之平衡

Sr⁺⁺游子濃度依此遞減

第十六表 涉及鈣游子之平衡

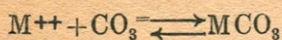


吾人不難以實驗證示，溶液中有 $\text{SO}_4^{=}$ 游子存在，且可按分沉澱原理，從 SrSO_4 及 SrCO_3 之溶度積，算出 $\frac{[\text{SO}_4^{=}]}{[\text{CO}_3^{=}]}$ 之比值焉。

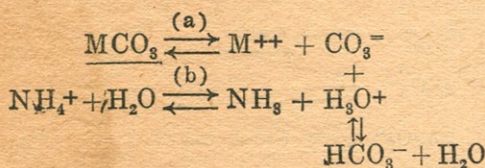
含有 Ba^{++} 、 Sr^{++} 及 Ca^{++} 游子之溶液中，加氫氧化鈹時並無沉澱產生，蓋因鹼土金屬之氫氧化物溶度積較高，氫氧化鈹未能供給充分之 OH^- 游子濃度使之析出沉澱耳。但此鹼性之試劑中，苟因吸收空氣中之 CO_2 而有微量之 $\text{CO}_3^{=}$ 游子存在，則能生成碳酸鹽沉澱而現渾濁。

含有鹼土金屬游子之中性或鹼性溶液中，加以碳酸鈹或碳酸鈉，即得碳酸鹽之白色無定形沉澱，加熱或放置之後，乃變成晶形。

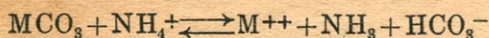
如以 M^{++} 代表金屬游子，其反應得以下列方程式標記之：



碳酸鹽沉澱，略能溶解於由強酸所衍生之銨鹽溶液中，此可由下列平衡視之：

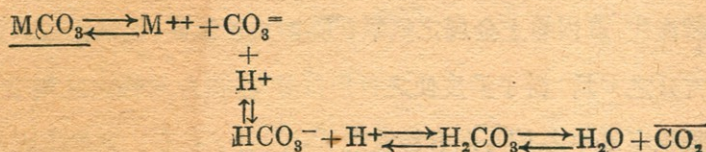


反應(b)實係水解作用。銨游子 NH_4^+ 係一種酸，能將其質子轉移於水，生成銨游子 H_3O^+ 。碳酸游子為一種鹽基，由 H_3O^+ 游子獲取質子而變成 HCO_3^- 游子。因此溶液中 $CO_3^{=}$ 游子之濃度降低，影響所及，遂使略微有一部之 $\underline{MCO_3}$ 溶解，以維持(a)之平衡關係。以上反應得以方程式概括如次：

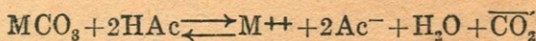


由此可知，欲使微量鹼土金屬游子完全析出為碳酸鹽沉澱，溶液中銨鹽不可過多，最好摒絕銨鹽。

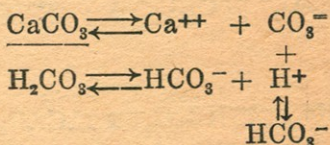
鹼土金屬之碳酸鹽易溶於酸溶液中，涉及之反應如下：



第一步反應， H^+ 游子與 $CO_3^{=}$ 游子化合而生 HCO_3^- 游子。故任何弱酸，其游離傾向較 HCO_3^- 為強者，均能使碳酸鹽溶解。醋酸亦能供給充分之 H^+ 游子，使鹼土金屬之碳酸鹽溶解而逸出 CO_2 ：



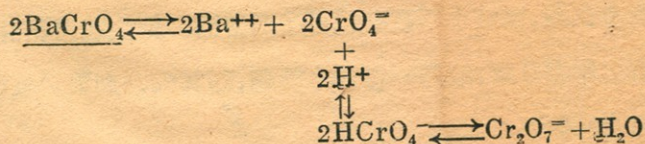
此類碳酸鹽甚至能略溶於碳酸溶液中。按 H_2CO_3 之第一級游離常數 (3.5×10^{-7}) 遠較 HCO_3^- 之游離常數 (7×10^{-11}) 為大，故 $CaCO_3$ 之溶解於碳酸，其反應如次：



質言之，在 H_2CO_3 溶液中，碳酸鹽之溶度顯有增加，要因生成游離微弱之 HCO_3^- 游子耳：



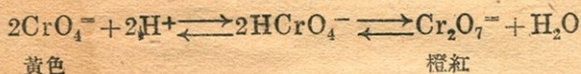
含有鹼土金屬游子之中性溶液中，加入 K_2CrO_4 時，即得鉻酸鉍、鉻酸鋇及鉻酸鈣之黃色沉澱。其中 $BaCrO_4$ 之溶度最小， $CaCrO_4$ 最大，其克分子溶度相差幾近 10000 倍。因 $HCrO_4^-$ 乃一弱酸，故加入一強酸時，即可使 $BaCrO_4$ 沉澱溶解，涉及之平衡如下：



在強酸溶液中，氫游子濃度較高時， $BaCrO_4$ 沉澱不能產生，自不待言。

醋酸溶液中氫游子之濃度頗為低微，不足使上述平衡顯著的趨向右方，而促令 $BaCrO_4$ 溶解。但 Sr_2CrO_4 與 $CaCrO_4$ 則不然。蓋

BaCrO₄之溶度積甚小，其飽和溶液中 CrO₄²⁻ 游子之濃度本極低微，故雖加入醋酸，對於其溶度亦鮮顯著之影響。至若 SrCrO₄ 與 CaCrO₄ 之溶度積較大於 BaCrO₄ 者遠甚，其飽和溶液中本有較多之 CrO₄²⁻ 游子，故加入醋酸後，即有多量 HCrO₄⁻ 生成，因而其沉澱遂告消失焉。按 CrO₄²⁻ 與 Cr₂O₇²⁻ 游子間之平衡，視氫游子之濃度而轉移：



分析程序中吾人常加入醋酸，並藉醋酸鉍之緩衝作用，將氫游子之濃度縝密調整，俾加入 K₂CrO₄ 試劑時，可使 CrO₄²⁻ 游子之濃度降達一適當低微之限度（介於 3.6×10^{-4} 與 2.2×10^{-6} M 之間），庶幾鉍游子之濃度雖達 0.1M 之多，亦可防止其產生 SrCrO₄ (S.P. = 3.6×10^{-5}) 沉澱，而同時鉍游子之濃度雖僅 0.0001M 之微，仍能使 BaCrO₄ (S.P. = 2.2×10^{-10}) 沉澱而出。且溶液中既蓄有多量之 Cr₂O₇²⁻ 游子，當 BaCrO₄ 沉澱繼續析出，CrO₄²⁻ 游子耗失之際，便可不絕予以補充，勿令匱乏。因此，縱使鉍游子有 0.1M 之多，亦能使其完全沉澱，濾液中不致有鉍游子遺留而與鉍之驗證相混淆。故鉍與鉍之嚴密分離，誠乃一微妙之課題，而其成功則繫於氫游子濃度之縝密控制⁽¹⁾。

含有鹼土金屬游子之溶液中，加入稀硫酸或硫酸鉍，即得硫酸鹽之白色沉澱，其中 BaSO₄ 之溶度最小。硫酸鉍實際不溶於強酸之稀溶液。在較濃之鹽酸或硝酸中，則 H⁺ 與 SO₄²⁻ 游子稍有化合

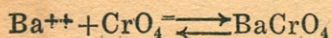
(1) Hammett, Solutions of Electrolytes, Pages 63—71(1936).

既銳減至一數值，遠較與 CaC_2O_4 保持平衡所需者為低微，於是固體之 CaC_2O_4 遂不絕溶解(反應 a)。然生成之 C_2O_4^- 游子隨即又與 H^+ 游子併合為 HC_2O_4^- (反應 b)及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (反應 c)。如是循環，苟有充分之鹽酸，使游子積數 $[\text{Ca}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^-]$ 始終降至其溶度積之下，則 CaC_2O_4 勢必溶盡乃已。

加醋酸於草酸鈣時，其情形頗有不同。草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 之第一級游離常數為 3.8×10^{-2} ，而其第二級 (HC_2O_4^-) 之游離常數為 5×10^{-5} ，二者均較醋酸之常數 (1.8×10^{-5}) 為大。故氫草酸游子 HC_2O_4^- 略較醋酸為強，因此醋酸對於 CaC_2O_4 不能有顯著之溶解作用，蓋醋酸供給之 H^+ 游子與 C_2O_4^- 結合而生成微量之 HC_2O_4^- 時， HC_2O_4^- 之游離常數已予以滿足，反應即告中止矣。惟是 BaC_2O_4 與 SrC_2O_4 之溶度較 CaC_2O_4 為大，在其飽和溶液中 C_2O_4^- 游子之濃度亦顯然較高，故用熱醋酸處理時，可生成較多之 HC_2O_4^- 游子。 BaC_2O_4 易溶於醋酸， SrC_2O_4 亦略能溶解，與 CaC_2O_4 不同者，職是故耳。

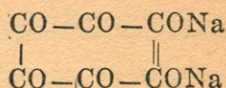
銻游子， Ba^{++}

1. K_2CrO_4 試法——在適當情況之下， K_2CrO_4 試劑不獨可使銻與銻分離，且生成較多之黃色 BaCrO_4 沉澱時，亦可視為有銻之明證。



然銻多時，或亦產生少許黃色 SrCrO_4 沉澱，而引起誤會，故有加以確證之必要。焰色試驗，每引為確證之一助。如有簡單之分光鏡 (Spectroscope)，藉以窺測其光譜，則更易印證。

2. Sodium rhodizionate 試法⁽¹⁾——含有鋇游子之中性溶液中，加 Sodium rhodizionate 試劑，



即生鋇鹽之紅棕色沉澱。鋇游子亦有同樣作用，而鈣則否。然在適宜之情況下，雖有鋇存在，亦可藉以檢鋇，其他重金屬游子往往亦產生有色沉澱，必須預先除去。

試法 置中性或弱酸性試液一滴於反應紙上，加新製之 0.5% Sodium rhodizionate 水溶液一滴。視鋇量之多寡，即現或深或淺之紅棕色斑。

註(1) 鋇與鉛有類似之作用，但可藉稀鹽酸溶液以區別之。加 N/10 HCl 一滴後，鋇鹽之紅棕色斑立即消失；鋇鹽則變成桃紅色之酸性鹽，故棕色斑漸變淡紅；而鉛鹽則轉變為紫色⁽²⁾。

(2) 置試液一滴於反應紙上，加 0.5% Sodium rhodizionate 試劑一滴。紅棕色斑示有鋇或鋇，或二者同時存在。於是加 N/10 HCl 一滴，若棕色斑立即消失，示有鋇。如果變成桃紅，證實有鋇（或鋇與鋇同時存在）。

(3) Sodium rhodizionate 製備不易，其價頗昂。且溶於水後不久即變，故試劑須臨時製備。一級以二十人計，每次製 3—4 毫升已敷應用。

鋇游子，Sr⁺⁺

就其鉍酸鹽及硫酸鹽之溶度而論，鋇介於鋇及鈣之間。

(1) F. Feigl-J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, Page 131(1937).

(2) West and Smith, J. Chem. Edu. 17, 143—144(1940).

1. 硫酸鹽試法——藉 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 試劑不特使鋇與鈣分離，且生成較多之白色 SrSO_4 沉澱，可視為有鋇之證。惟微量沉澱，或有為 BaSO_4 或 CaSO_4 之可能，故須輔以焰色試驗，以資徵信。鋇鹽生猩紅色焰，較鉍鹽之蘋果綠焰及鈣鹽之磚紅色焰為持久。

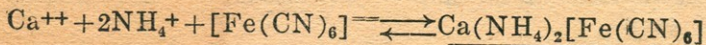
2. Sodium rhodizonate 試法——有鉍游子存在時，須使其沉澱為難溶之鉍酸鉍，俾與 Sodium rhodizonate 試劑不起作用。鉍酸鉍之溶度較大，仍能照常反應，不受影響。

試法 置 $1\text{N K}_2\text{CrO}_4$ 溶液 1—2 滴於反應紙上，俟其稍乾，加試液一點於其中央，俾生成鉍酸鹽。一分鐘後，加 0.5% Sodium rhodizonate 試劑一滴於漬斑之邊緣。紅棕色斑或輪圈，示有鋇。

鈣游子， Ca^{++}

1. 草酸鉍試法——普通鈣鹽中，以草酸鈣之溶度為最小。鉍及鋇既已分別沉澱為鉍酸鹽及硫酸鹽，溶液中僅存之 Ca^{++} 游子，可藉 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試劑，使產生 CaC_2O_4 之白色細沉澱而驗證之。

2. 亞鐵氰化鉀試法——含有鈣游子之中性、氨或醋酸溶液中，加入鉍鹽及亞鐵氰化鉀，即得組成無定之白色晶形沉澱。



試法 置鈣鹽試液 2 滴於錶面玻璃上，加 NH_4Cl 晶粒，並以玻棒攪動至溶液幾近飽和為止，再加濃 NH_4OH 一點。於此澄清溶液中加 $1\text{N K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試劑 3 滴，以玻棒攪和之。白色晶形沉澱示有鈣。錶面玻璃下襯一黑色蠟紙，則白色沉澱更清晰可觀。

第十七表 第四組(F)鹼土金屬游子對於試劑之反應

	Ba ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
6N NH ₄ OH				<u>Mg(OH)₂</u> 白
NH ₄ Cl + NH ₄ OH				
6N NaOH	<u>Ba(OH)₂</u> 白	<u>Sr(OH)₂</u> 白	<u>Ca(OH)₂</u> 白	<u>Mg(OH)₂</u> 白
6N (NH ₄) ₂ S				
6N (NH ₄) ₂ CO ₃	<u>BaCO₃</u> 白	<u>SrCO₃</u> 白	<u>CaCO₃</u> 白	<u>Mg₄(CO₃)₃(OH)₂</u> 白
NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ CO ₃	<u>BaCO₃</u> 白	<u>SrCO₃</u> 白	<u>CaCO₃</u> 白	
1N K ₂ CrO ₄ + 1N HAc	<u>BaCrO₄</u> 黃			
6N H ₂ SO ₄	<u>BaSO₄</u> 白	<u>SrSO₄</u> 白	<u>CaSO₄</u> 白	
0.5N (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	<u>BaC₂O₄</u> 白	<u>SrC₂O₄</u> 白	<u>CaC₂O₄</u> 白	
Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH	<u>Ba₃(PO₄)₂</u> 白	<u>Sr₃(PO₄)₂</u> 白	<u>Ca₃(PO₄)₂</u> 白	<u>MgNH₄PO₄</u> 白

註：化學式下附有直線者，表示析出沉澱，|—|記號表示留在溶液中，|—|
記號表示溶液稀時不能析出沉澱，虛線表示無顯著反應。

實驗35. 第四組陽游子之練習分析——取 Ba⁺⁺、Sr⁺⁺、Ca⁺⁺及 Mg⁺⁺ 之貯備溶液各 2 滴，置離心玻璃管中混和之。加水 2 滴，使溶液之體積約在 0.5 毫升左右。照下列程序（第 230 頁）分析之。

第四組(F) 碳酸銨組之分析

於玻管中之溶液⁽¹⁾，加3N NH_4Cl 溶液 6 滴，再加15N NH_4OH ，每次 1 滴，至顯呈鹼性後，再多加 1 滴。置水鍋中加熱近沸，然後加 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 6 滴，同時不絕攪動。加熱(切勿煮沸)並攪動二分鐘，再放置二分鐘⁽²⁾⁽³⁾。置離心機中分離後，再加4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 細滴，以察沉澱是否已臻完全。如不再生沉澱，吸取其溶液，移入另一玻管。沉澱以熱水洗滌二次，棄去洗液。

沉澱(1): $\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3$ ，此外或有 MgCO_3 ⁽⁴⁾。(F)

(A) 銨色試法——以絕對潔淨之鉑絲，插入玻管中，沾取沉澱(1) 些微(雖鉑絲上僅毫末之沉澱，已足供檢驗)，浸入錶面玻璃上之一細滴鹽酸中，然後持置 Bunsen 燈無光銨之外燒之。蘋果綠銨示有銀；猩紅色銨示有錫；至鈣之黃紅色銨則不甚明晰⁽⁵⁾。

(B) 於玻管中之沉澱(1)，加 6N HAc 2 滴及水 5 滴，攪動並加熱至沉澱完全溶解為止，必要時再加 6N HAc 1 滴。然後加 3N NH_4Ac 5 滴⁽⁶⁾。

將此澄清溶液(註 7) 置水鍋中加熱近沸，然後加 1N K_2CrO_4 ，每加 1 滴，攪和之，直至銀已完全沉澱為止。(通常加 1N K_2CrO_4 4 滴已足。) 黃色 BaCrO_4 沉澱示有銀。置離心機中分離後，吸取其溶液移入另一玻管。沉澱以熱水洗滌二次，每次用水 5 滴。棄去洗液。

溶液(1):

第五組:

Mg^{++} 及

鹼金屬

(G)

沉澱(2):

BaCrO_4

(黃)

(F-1)

溶液(2): $\text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}, (\text{Mg}^{++})$ 及 Cr_2O_7^- 。

滴加 15N NH_4OH 至溶液顯具鹼性後，再多加 1 滴⁽⁸⁾。加熱後(勿煮沸)，加入 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 6 滴。攪動並放置數分鐘。置離心機中分離後，吸去其溶液，棄去之。沉澱以熱水洗滌二三次，每次用水 5 滴，至洗盡黃色 K_2CrO_4 為止。棄去洗液。

沉澱(3): $\text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3$ 。加極少量之 2N HAc，以使沉澱能完全溶解為度。加熱逐去 CO_2 並加水稀釋至 0.5 毫升。

溶液(4): $\text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}$ 。取此澄清溶液分別檢驗鈣與錫。

鈣之鑑定 (F-2)

錫之鑑定 (F-3)

F-1. 鋇之確證⁽⁹⁾——於沉澱(2),加 6N HCl 3—4 滴,加熱令其完全溶解,然後按下列試法確證之:

(a) 鉀色試法 —— 以絕對潔淨之鉑絲蘸取些微溶液,插入 Bunsen 燈無光焰之外緣燒之,注意觀察。數秒鐘內如有淡綠色出現,證示有鋇。重行蘸取溶液燒之,必要時可反復數次。

(b) K_2CrO_4 試法 —— 將玻管中所有溶液移入微燒杯,以水 3 滴洗滌玻管,洗液亦加入燒杯中。置空氣鍋上蒸乾之。加 3N HAc 1 滴,水 3 滴及 3N NH_4Ac 3 滴。加熱並攪動使渣滓溶解。如果溶液不清,移入離心玻管分離之。吸其澄清溶液,移入另一玻管中,加熱後加 1N K_2CrO_4 2 滴。黃色 $BaCrO_4$ 沉澱,證實有鋇⁽¹⁰⁾。

F-2. 鈣之鑑定

(a) 亞鐵氰化鉀試法 —— 取溶液(4) 2 滴,置離心玻管中,加 NH_4Cl 晶粒至溶液幾近飽和後,再加 15N NH_4OH 1 細滴。於此澄清溶液,加 1N $K_4Fe(CN)_6$ 3 滴,以玻棒攪和之。(必要時置水鍋中微行溫熱)。白色 $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$ 沉澱,示有鈣⁽¹¹⁾。

F-3. 鋇之鑑定

(a) Sodium Rhodizonate 試法 —— 取溶液(4)一滴,置反應紙上,加新製之 0.5% Sodium rhodizonate 溶液 1 滴。如果生成紅棕色斑,加以 0.1N HCl 1 滴,立即消失者,示有鋇。懷疑時應取 Sr^{++} 之練習試液 1 滴,作一平行的試驗,以資對照比較。

(b) $(NH_4)_2SO_4$ 試法 —— 將盛有大部溶液(4)之玻管,置沸水鍋中,加 2N $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 4 滴,繼續加熱 5 分鐘,並不時以玻棒攪之。白色 $SrSO_4$ 沉澱,示有鋇⁽¹²⁾。置離心機中分離之,吸其澄清

溶液，移入另一玻管，標明“溶液(5)”，留待(F-4)試驗。

以熱水4滴洗滌 SrSO_4 沉澱一次，棄去洗液。以絕對潔淨之鉑絲，蘸濃 HCl 之後，沾取沉澱些微，持置 Bunsen 燈無光焰之外緣燒之，視其焰色。猩紅色焰，證實有鋇。

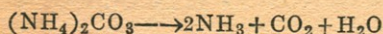
F-4. 鈣之確證——於上節保留之溶液(5)，加 $15\text{N NH}_4\text{OH}$ ，每次一細滴使溶液鹼化。於是加 $0.5\text{N (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 4滴，攪和後，靜置數分鐘⁽¹³⁾。如生 CaC_2O_4 之白色細沉澱，證實有鈣。

註(1) 鋇與鋇是否存在，得藉 Sodium rhodizonate 試法，加以鑑定。此處不妨取未知溶液2滴試之：

鋇之檢驗——置試液一細滴於反應紙上，加新製之 0.5% Sodium rhodizonate 溶液1滴。紅棕色斑，示有鋇或鋇(或二者兼而有之)。於是加 0.1N HCl 1滴。倘棕色斑漸變桃紅，示有鋇(或二者同時存在)。如果棕色斑立即消失，則顯示有鋇。

鋇之檢驗——置 $1\text{N K}_2\text{CrO}_4$ 1滴於反應紙上，加試液一細滴於漬斑之中央。一分鐘後，加 0.5% Sodium rhodizonate 溶液1滴於漬斑之邊緣。棕色斑，示有鋇。鋇既析出為溶度甚小之鉻酸鹽，其影響可免。

(2) 小量鹼土金屬之碳酸鹽，有生成過飽和溶液之傾向，沉澱頗慢。加熱與攪動，不特促使沉澱析出，抑且使膠性(無定形)之沉澱，變易為晶形，俾較易洗淨。然切勿煮沸，否則試劑分解，如下式所示：



(3) 鹼土金屬之量異常式微時，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑或不生沉澱。如欲檢驗極微量之鹼土金屬，可均分溶液為二。一部加 $2\text{N (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2滴，加熱至沸，靜置10分鐘。白色沉澱或渾濁示有鋇(或鋇)，必要時藉銨色試驗鑑定之。另一部加 $0.5\text{N (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2滴，靜置10分鐘。白色細沉澱或渾濁示有

鈣。合併二部，煮沸後，置離心機中分離，再取其溶液分析第五組。

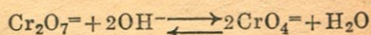
(4) 雖有鉍鹽之效應，鎂甚多時其一部或析出為碳酸鹽⁽¹⁾。鹼土金屬較多時尤易使鎂夾帶而沉澱。

(5) 此處銨色試驗，可判明鉍與鋇是否存在。鉍之蘋菓綠銨首先出現，然瞬息消逝。於是氯化鋇亦揮發而生較為持久之深紅色銨。於黑色背景觀察，銨色更為清晰。

(6) 鉍與鋇分離之嚴密，全賴緩衝作用 (buffer action) 以調準酸度，並使之保持不變。據 Bray 氏之研究⁽²⁾，在 0.48M HAc 與 1.2M NH₄Ac 之緩衝溶液中，氫游子濃度最為適當。吾人製定分析程序時，曾考慮使與 Bray 所提示之條件幾近符合，學者可細按之。

(7) 分析未知試液時，取此澄清溶液一部約四分之一，加 1N K₂CrO₄ 1 滴，藉以檢驗鉍之有無。若不生黃色 BaCrO₄ 沉澱，可棄去此一部溶液。所餘大部溶液(約四分之三)，可視作溶液(4)處理之，逕照(F-2)及(F-3)分別檢驗鈣與鋇。

(8) 加 NH₄OH 至顯呈鹼性時，溶液即由橙色轉變為黃色。



(9) 鋇甚多時，此處或產生些微黃色 (SrCrO₄) 沉澱。忽視程序之規定，未能嚴格調準酸度以控制 CrO₄²⁻游子濃度，則 SrCrO₄ 尤有析出之可能。因此鉍之確證試驗，不可省略。

(10) 在此第二次沉澱時，溶液中總量已較前大減，決無再行析出 SrCrO₄ 之可能。此際如得黃沉澱，則鉍之存在，確鑿無疑。

(11) 鎂與鈣相似，亦能產生白色 KNH₄Mg[Fe(CN)₆] 沉澱，此應特

(1) C. H. Greene, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 346(1936).

(2) L. P. Hammett, Solutions of Electrolytes, Pages 69-71(1936);

別注意。銀需在濃液中才有沉澱產生，而錳則毫無影響。同時宜作空白試驗。

(12) 鈣多時略能阻礙 SrSO_4 之沉澱，故非用過量之 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 試劑，則錳之沉澱，難臻完全。在冷溶液中， SrSO_4 之沉澱頗慢，加熱可促其析出。在實驗情況下，五分鐘內 SrSO_4 可實際完全沉澱。鈣較多時，或同時產生一部 CaSO_4 沉澱。然通常仍有充分之 Ca^{++} 游子存留溶液中，得藉 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試劑，確切證示之。

(13) 如有較多之鎂游子存在，常能阻礙 CaC_2O_4 沉澱之產生；尤以鈣量甚微時，若不加以過量之 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試劑，即有錯失之虞。

第四組分析涉及之原理

教室討論綱要

1. 碳酸鹽之沉澱與水解⁽¹⁾。

- (a) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑之水解
- (b) 加入過量氫氧化銨之效應
- (c) 加入過量氯化銨之效應

2. 水之游離平衡與 pH 制⁽²⁾。

苟於 250 毫升之 0.1M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液中，加入固體 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (分子量 82) 2.05 克，(a) 計算此醋酸溶液在加入醋酸鈉前之 pH 值為若干？(b) 在加入醋酸鈉後之 pH 值為若干？假定其體積並無改變。

3. 緩衝溶液(buffer solution)⁽²⁾。

4. 銀與錳之分離⁽³⁾。

(a) BaCrO_4 與 SrCrO_4 之溶度積。——藉 K_2CrO_4 試劑顯可使銀與錳分離。惟是欲使分離臻於嚴密，吾人必須設計使：(1) 銀游子之濃度雖僅 0.0001

M之微(10^{-4} M似爲一般游子生成沉澱後可藉肉眼察見之最低濃度),即能產生 BaCrO_4 沉澱;(2)同時雖鋇游子之濃度有 0.1M 之多,尚不致析出 SrCrO_4 沉澱;(3)即使鋇游子多至 0.1M,亦可令其沉澱底於完全,濾液中不致有鋇游子遺留而與鋇之驗證混淆。欲符合上述條件,則鉻酸游子之濃度須保持於 3.6×10^{-4} 與 2.2×10^{-6} M 限度之間。苟 CrO_4^{2-} 游子之濃度大於 3.6×10^{-4} ,則恐有鋇析出;如小於 2.2×10^{-6} ,則鋇之驗證又難期其靈敏。

(b) 然此低微之 CrO_4^{2-} 濃度,充其量僅能沉澱微量之 BaCrO_4 耳。如果鋇游子多至 0.1M,欲令其完全沉澱,則 CrO_4^{2-} 游子因沉澱而消失時,必須隨時有以補充,勿令匱乏。(檢討 CrO_4^{2-} 與 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 游子間之平衡關係以及 H^+ (或 OH^-) 游子對於其平衡之影響。)

(c) 藉控制氫游子濃度以達分離目的之實例。——實際所需之氫游子濃度頗低,故須賴緩衝作用縝密調整,並使之保持不變:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.48}{1.2} = 8 \times 10^{-6}$$

5. 分沉澱(fractional precipitation)之原理⁽⁴⁾。

6. 鋇與鈣之部分分離。

7. 鹼土金屬之碳酸鹽、鉻酸鹽、硫酸鹽及草酸鹽在酸中之溶度。

參攷文獻

- (1) Hammett, Solutions of Electrolytes, Pages 95—96(1936);
Hogness and Johnson, Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium, Pages 161—162;165—168;184—186(1940).
- (2) Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Pages 106—113 (1938).
- (3) Hammett, Solutions of Electrolytes, Pages 68—71(1936).
- (4) Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Pages 79—81(1938).

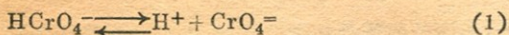
第四組分析之習題

1. 沉澱第四組陽游子時，何以不能用 NH_4HCO_3 為試劑？吾人藉 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑沉澱第四組時，溶液中何以需有適量之 NH_4Cl ，並加以稍微過量之 NH_4OH ？苟 NH_4OH 過多，則有何弊？苟 NH_4Cl 過多，又有何種不良影響？

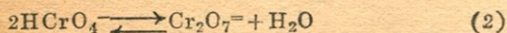
2. 一碳酸銨溶液內之碳酸游子濃度，較諸同樣濃度之碳酸鈉溶液內為低，其故安在？欲使第四組鹼土金屬游子析出為碳酸鹽，以碳酸鈉為試劑，是否較用碳酸銨更為有效？若然，為何不用碳酸鈉？

3. K_2CrO_4 溶液用醋酸酸化時，黃色溶液即轉變為橙色，試言其故，並寫出其反應方程式。加入 NH_4OH 中和之，橙色是否變易為黃色？

4. 鉻酸游子 (CrO_4^{2-}) 與氫鉻酸游子 (HCrO_4^-) 間之平衡反應為：

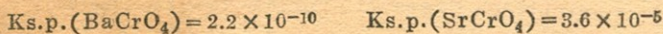


氫鉻酸游子與重鉻酸游子 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 間之平衡反應為：



反應(1)之平衡常數為 7×10^{-7} ，而反應(2)之平衡常數為 60。試應用質量作用定律於上述二反應，演出一平衡方程式，藉以證示 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]^2$ 之比值與 H^+ 游子濃度之平方成正比。

5. 設有一溶液，含有 0.0001M Ba^{++} 及 0.1M Sr^{++} 游子，如欲藉 K_2CrO_4 試劑，使此二游子嚴密分離 (Ba^{++} 游子沉澱為 BaCrO_4 而 Sr^{++} 游子全部存留於溶液中)，則 CrO_4^{2-} 游子之濃度必須保持於何種限度之間？如鉻酸游子之濃度大於此限度，則將如何？苟小於此限度，又將如何？



6. 迴憶 CrO_4^{2-} 與 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 游子互成平衡，其比值視氫游子濃度為轉移。如欲一方使溶液中 CrO_4^{2-} 游子之實際濃度降達前題所需之限度以內，而一方又有充分之 CrO_4^{2-} 貯藏為 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 游子，俾遇有多量 Ba^{++} 游子， BaCrO_4 沉

澱反應進行， CrO_4^- 游子消失之時，可隨時有以補充，勿使匱乏，則需加入比例得當之三種試劑為何？

7. 吾人分離銀與鋇時，混合溶液中約含有 6N HAc 1 滴，水 5 滴，3N NH_4Ac 5 滴，及 1N K_2CrO_4 4 滴。求算此混合溶液中 (a) HAc 之濃度；(b) NH_4Ac 之濃度；(c) 氫游子濃度；(d) pH 值；(e) $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]^2$ 之比值。

8. 吾人謂『銀與鋇分離之嚴密，全賴緩衝作用以調準酸度』，何謂緩衝作用或緩衝溶液？

9. 製備一具有指定 pH 值之溶液時，為何需用緩衝鹽，而不能單用稀酸或鹽基？如欲使氫游子濃度為 0.1M，是否需用緩衝鹽？試解釋其故。

10. 何以第一次加 K_2CrO_4 試劑時，雖得些微黃色沉澱，吾人對於銀之是否存在，尚待加以證實？而在確證試驗中，第二次產生黃色沉澱，却可認為銀之存在，毋庸置疑？

11. 溶液(2)加以 15N NH_4OH 使顯具鹼性後，究因何種化學反應，使其液色由橙色變為黃色？因此變化何以可使 SrCrO_4 沉澱析出？加入 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 後，何以 SrCrO_4 又變成 SrCO_3 ？試藉溶度積原理解釋之。

12. 何謂分沉澱？設有一溶液，含有 Sr^{++} 及 Ca^{++} 游子，其濃度相等，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 試劑時， SrSO_4 與 CaSO_4 孰先沉澱？當 CaSO_4 亦開始析出時， Sr^{++} 游子與 Ca^{++} 游子濃度之比值為若干？

13. 以亞鐵氰化鉀試法驗證鈣游子時，第四及第五組陽游子中，何者亦有影響？如何可避免其干擾？

14. 試藉溶度積原理解釋下列事實，並以方程式顯示其游子平衡之遷移：

(a) CaCO_3 易溶於稀醋酸。

(b) CaC_2O_4 易溶於稀鹽酸而不溶於稀醋酸。

(c) BaSO_4 不溶於稀鹽酸而 BaCrO_4 則極易溶解。

15. AgCl 在硝酸中是否較在純水中易溶?試言其故。

16. 藉通入 H_2S 可使難溶性硫化物沉澱而出,何以通入 $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 不能使難溶性碳酸鹽析出沉澱?

17. 設有一溶液含有第一至第四組陽游子,而吾人祇需檢驗第四組陽游子時,有何最為簡捷之方法,可將第一至第三組陽游子除去?

18. 系統分析中,在沉澱第二組時,苟有多量硝酸或其他強烈氧化劑存在,則一部分 H_2S 被氧化成 SO_4^{2-} 。若然則對於分析上將引起何種困難?如何可以避免此種不良之後果?

19. 在系統分析中沉澱第三組時,加入氫氧化銨之後,若任令其鹼性 (NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) 溶液久曝於空氣中吸收 CO_2 ,則將引起何種困難?

20. 欲使下列各對游子彼此分離,當用何法?試各舉一則: (a) Ba^{++} 與 Ca^{++} ; (b) Mg^{++} 與 Ca^{++} ; (c) Ba^{++} 與 Mg^{++} ; (d) Pb^{++} 與 Ba^{++} 。

21. 茲有一第四組之未知溶液,分為兩部後,一部加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑時,即有白色沉澱產生,而另一部加以飽和之 CaSO_4 溶液,並無沉澱析出。何種游子有存在之可能?何種游子不致存在?試申述理由。

22. CaC_2O_4 與 CaF_2 之溶解度孰為較大?欲除去一溶液中之鈣游子,則使之沉澱為 CaC_2O_4 與 CaF_2 , 何者更近完全? $K_{s.p.}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.6 \times 10^{-9}$, $K_{s.p.}(\text{CaF}_2) = 4.0 \times 10^{-11}$ (提示:求算各該鹽之飽和溶液中所含之 Ca^{++} 游子濃度。)

23. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 游子之濃度需達每升若干克游子(gram-ions),始能使一飽和之 CaSO_4 溶液中析出 CaC_2O_4 沉澱? $K_{s.p.}(\text{CaSO}_4) = 6 \times 10^{-5}$, $K_{s.p.}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.6 \times 10^{-9}$ 。

24. 今有一溶液,500 毫升中含有 100 毫當量(milli equivalent)之 HCl 及 16.4 克之 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (分子量 82)。試求算其 pH 值。 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

25. 今有一溶液, 100 毫升中含 6N NH_4OH 5 毫升及 HCl 0.365 克。試求算其 pH 值。 NH_3 之 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

26. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之溶度積為 1.5×10^{-11} 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之溶度積為 1.5×10^{-38} 。今有 Mg^{++} 及 Fe^{+++} 之練習試液, 每毫升各含陽游子 1 毫克。(a) 試求算能使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 析出沉澱之最低 pH 值。(b) 求算能使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 析出沉澱之最低 pH 值。

27. 今有一溶液, 每升含有 0.01M Cl^- 游子及 0.001M $\text{CrO}_4^{=}$ 游子。(a) 若徐徐滴加 AgNO_3 於此溶液, AgCl 與 Ag_2CrO_4 孰先沉澱? (b) 當 Ag_2CrO_4 開始析出時, 溶液中 Cl^- 之濃度為若干? (c) Ag_2CrO_4 開始析出時, 溶液內遺留之 Cl^- 游子, 其數量為原有之 Cl^- 量百分之幾?

$$K_{s.p.}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10} \quad K_{s.p.}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \times 10^{-12}$$

28. 今於 SrCO_3 與 CaCO_3 之混合沉澱, 加 6M HNO_3 4 滴使其溶解後, 加水 8 滴及 2M NaHSO_4 12 滴。

a) 試求算此混合溶液中 H^+ 游子、 HSO_4^- 游子及 $\text{SO}_4^{=}$ 游子濃度之近似值。記取 HSO_4^- 游子似一弱酸, 其游離約保有下列關係:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{=}]}{[\text{HSO}_4^-]} = K_2 = 10^{-2}$$

(b) SrSO_4 沉澱析出之後, 溶液中存留之 Sr^{++} 游子, 其濃度約為若干? $K_{s.p.}(\text{SrSO}_4) = 2.9 \times 10^{-7}$

(c) Ca^{++} 游子之濃度可高達若干, 尙不致產生 CaSO_4 沉澱? $K_{s.p.}(\text{CaSO}_4) = 6 \times 10^{-5}$ (事實上因 CaSO_4 沉澱析出之奇緩, 即使 Ca^{++} 游子超出此數, 使溶液稍微過飽和, 亦不致產生沉澱)。

(d) 雖因 SrSO_4 沉澱反應之進行, 而耗去若干 $\text{SO}_4^{=}$ 游子, 但溶液中 $\text{SO}_4^{=}$ 之濃度實際幾近不變。何故?

第五組(G) 易溶陽游子組

鎂, Mg^{++}

鉀, K^+

鈉, Na^+

銨, NH_4^+

分析法提要——分離第四組後之溶液,含有鎂、鉀、鈉及銨四種游子。此四種游子不能被 HCl 、 H_2S 、 $(NH_4)_2S$ 、及 $(NH_4)_2CO_3$ 等分組試劑所沉澱,故稱為易溶陽游子,而列入第五組。

鎂之化性與鹼土金屬較為近似,其碳酸鹽及氫氧化物皆難溶於水。然在分析系統中,因有銨鹽之效應,鎂在第四組中並不產生沉澱。為便於分離及檢驗計,將其列入第五組。

鉀與鈉為鹼金屬(alkali metals),其化性十分相似,為陽電性最強之元素。其氫氧化物在水中為強鹽基,故凡強酸所衍生之鉀鹽或鈉鹽均不起水解。鹼金屬之鹽大都易溶於水,難溶者寥寥無幾。

銨游子之化性頗多與鹼金屬游子相似處,銨鹽之溶度亦與其相當之鉀鹽彷彿。然銨游子能失去質子而生成一弱鹽基(NH_3),此則與鹼金屬游子不同。銨游子之驗證,即利用此一反應。

因無共同之分組試劑,可使第五組陽游子一起沉澱,故檢驗 Mg^{++} 、 K^+ 及 Na^+ 時,通常將分離第四組後之溶液,分作數份,分別藉各個特殊反應驗證之。至於 NH_4^+ 游子,則當另取原試料檢驗,蓋分析至此,溶液中已加入及生成多量銨鹽也。

鹼土金屬之碳酸鹽微能溶解於含有鉍鹽之溶液中，故分離第四組後之溶液或尚含有微量鹼土金屬游子。此等游子能妨礙鎂之驗證，（與 Na_2HPO_4 試劑產生白色絮球狀之磷酸鹽沉澱，易與 MgNH_4PO_4 混淆），且於焰色試驗，亦有影響。故分離第四組後之溶液中，須加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試劑少許，使遺留之鹼土金屬游子析出而除去之。

於是將溶液分作數份：(a)一份用“鎂試劑”（p-nitrobenzene azo-resorcinol）試鎂。另一份則藉 Na_2HPO_4 試劑使生成白色 MgNH_4PO_4 沉澱加以辨認。(b)一份檢驗鉀及鈉。用 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑試鉀之前，鉍鹽務須除盡，蓋鉍鹽與此試劑亦生黃色沉澱，易滋誤會。將溶液蒸乾，再烘焙其渣滓，則鉍鹽可完全揮發而逸去。然後溶解渣滓於極少量之水中，分作二份，分別用 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑及醋酸鉍試劑檢驗鉀及鈉。鈉為試劑中常含之四雜質（鈉、鐵、鉍、氯）之一，而焰色試驗過於靈敏，往往顯示有鈉。故除非見強烈持久之黃色焰，不能據為信讞。

實驗 36. 焰色試驗——(a)置 NaNO_3 之練習試液 1 毫升（每毫升含 Na^+ 1 毫克）於小試管中，加濃鹽酸 3 滴。以鉑絲（如無鉑絲，則用鎳鉻絲）沾取此鈉鹽試液，持置本生燈無光焰之外緣燒之，觀察鈉所特有之強烈黃色焰，並注意其持久之時間。將鉑絲如法潔淨之（參考實驗 34）。於是用潔淨之鉑絲，再沾取 Mg^{++} 或 NH_4^+ 之練習試液，試其焰色。注意鎂鹽及鉍鹽僅生微弱之黃色焰，不久即告消逝，蓋因其中不免有極微量之鈉鹽雜質所致。強烈持久之黃色焰乃示有鈉，此應加以區別。

置上述鈉鹽試液 2 滴於另一小試管中，加水 18 滴。稀釋後每毫升試液含 Na^+ 0.1 毫克。再以潔淨鉑絲沾取此溶液試之。注意觀察其強烈之黃色燄。吾人於熟爛此試法之後，對於鈉燄是否為偶然塵入之微量雜質，不難區別。大抵一未知試液之黃色燄，如其強烈及持久均遠遜於上述每毫升含 Na^+ 0.1 毫克之標準時，不得視為有鈉。

(b) 置 KNO_3 之練習試液 1 毫升於小試管中，加濃鹽酸 3 滴。以鉑絲沾取，試其燄色。注意鉀所生之淡紫色燄。此燄色極易被他種游子之燄色所掩，尤以微量之鈉，能現較強黃光，反使鉀燄隱晦不顯。取藍色鈷玻璃二方，重疊之，再隔此二層鈷玻璃諦視，則見鈉之黃光全被吸收，而鉀燄之深紫紅色，盎然呈現。據 Bunsen 氏云，雖 3×10^{-6} 毫克之鈉亦呈黃色燄，而 1×10^{-3} 毫克之鉀，乃顯紅紫色。

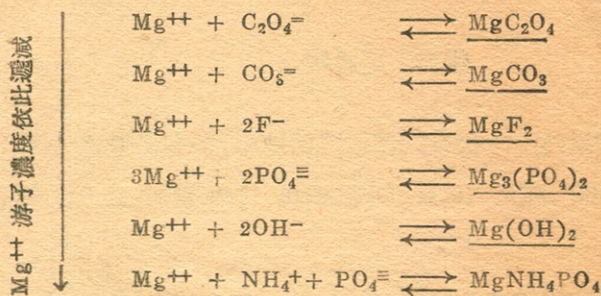
(c) 取 K^+ 及 Na^+ 之練習試液各 10 滴，混和之，再加濃鹽酸 3 滴，照上述(a)與(b)兩項，藉燄色試驗檢驗鈉與鉀。

鎂游子， Mg^{++}

鎂之硫酸鹽及鉻酸鹽均溶度極大，而其草酸鹽及碳酸鹽亦相當易溶，此與鋇、鋇、鈣三種鹼土金屬不同。茲將鎂化合物之溶度較小者，依其平衡時鎂游子濃度遞減之次序，排列於第十八表。

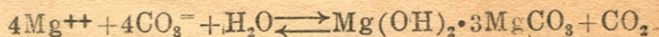
氫氧化物之作用——含有鎂游子之溶液中，加氫氧化鈉或氫氧化鈣，即得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之白色膠性沉澱，不溶於過量之試劑。例如：

第十八表 涉及鎂游子之平衡

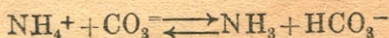


顯而易見者，用 NH_4OH 為試劑，難期沉澱之臻於完全，蓋當上述反應進行之際， NH_4^+ 游子濃度不絕增加， OH^- 游子勢必更形降低（同游子效應）。揆諸溶度積原理 $[\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2 = \text{Ks.p.}$ ，溶液中勢必有較多之 Mg^{++} 游子遺留，不能析出為 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。據此推測，如有充分之銨游子存在，即可防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之沉澱。換言之，加入足量之銨鹽，則上述平衡反應趨向左方，而促使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解。室溫時，氫氧化鎂在純水中之溶度每毫升僅 0.009 毫克，然極易溶解於酸。

碳酸銨之作用 —— 於較濃之鎂鹽溶液中，加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 Na_2CO_3 ，尤以加熱或靜置後，即產生組成無定之白色鹼性碳酸鹽：



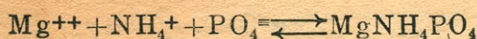
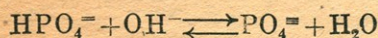
但若有足量之氯化銨存在時，即可防止其沉澱之產生。此因銨鹽之效應，使 $\text{CO}_3^{=}$ 游子之濃度降低，



致使其不能超越 $MgCO_3$ 之溶度積耳。分析程序中第四組鹼土金屬游子與鎂游子之分離，即利用鉍游子之效應。

鎂游子之檢驗法

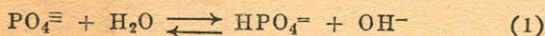
1. 磷酸鹽試法——含有鎂游子之溶液中，苟有適量之 NH_4Cl 及 NH_4OH 存在，加入 Na_2HPO_4 試劑後，可得 $MgNH_4PO_4$ 之白色晶形沉澱。



磷酸鎂鉍略溶於水，但在氨溶液中溶度較在純水中更小。因有形成過飽和狀態之傾向，須假以相當時間，始克招致沉澱之產生。劇烈震盪或以玻棒磨擦可促其析出。鎂量雖微，玻棒擦經之處，每成白色 $MgNH_4PO_4$ 之紋痕焉。

試法 置鎂鹽試液一滴於玻片上，以 6N NH_4OH 使之鹼化。加入 NH_4Cl 晶粒，並以玻棒攪之，至初生之 $Mg(OH)_2$ 沉澱消失為度。於是再加磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4) 試劑一滴。視鎂量之多寡，立即或少頃即產生白色晶形沉澱。

〔註〕磷酸游子 ($PO_4^{=}$) 為一強鹼性陰游子，能掠取水中之質子（水解作用）而成一鹼性溶液：



吾人如欲得晶形 $MgNH_4PO_4$ 沉澱，必需有足量之 Mg^{++} 、 NH_4^+ 及 $PO_4^{=}$ ，庶幾使游子積數 $[Mg^{++}][NH_4^+][PO_4^{=}]$ 超過其溶度積常數。但顯需 OH^- 游

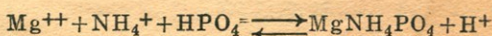
子，以防止上述水解作用，始能保證 $\text{PO}_4^{=}$ 達相當之濃度。而 OH^- 之濃度過高，則將使 NH_4^+ 之濃度銳減，如方程式所示：



蓋強鹼性溶液中不容高濃度之 NH_4^+ 游子存在也。同時多量之 OH^- 與 Mg^{++} 共存於溶液中，將超過 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之溶度積而析出沉澱。故此等游子之濃度必須設法調整，使達一滿意的均衡。吾人加 NH_4Cl 使其濃度頗高之 NH_4^+ ，不特藉同游子效應以協助 MgNH_4PO_4 沉澱之產生，且能減少 OH^- 游子濃度以阻止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱之析出。同時加入氫氧化銨，其 OH^- 游子即足以抑制方程式(1)所示之水解作用，而保持適當之 $\text{PO}_4^{=}$ 游子濃度。如是即不難超過 MgNH_4PO_4 之溶度積矣。

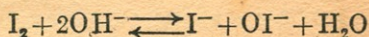
若減少或略去氯化銨，而加氫氧化銨使溶液呈鹼性，則 NH_4^+ 游子濃度將甚低，如此則析出者將非晶形之 MgNH_4PO_4 沉澱而為絮球狀之 $\text{Mg}_8(\text{PO}_4)_2$ ，其外觀與 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及其他鹼土金屬之磷酸鹽無從區別。

試觀下列可逆反應：



可知任何酸類，較 HPO_4^- 為強者，應能使 MgNH_4PO_4 溶解。醋酸之游離常數 ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) 較大於 HPO_4^- 者 ($K_3 = 3.6 \times 10^{-13}$) 遠甚，故極易使此沉澱溶解，一如吾人之所料。

2. 次碘酸鹼試法——加適量之氫氧化鹼於碘溶液，使其顏色褪去時，即生成次碘酸游子：

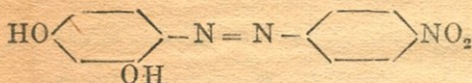


當鎂游子析出為 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱，用去一部 OH^- 游子，上述平衡即移向左方，放出若干單體碘，吸附於 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱上而現棕褐色。注意，次碘酸鹼溶液必須臨時製備，加入 NaOH 不可太多，乃可

獲得預期之結果。

試法 置中性或酸性試液一滴於磁板上，加 1N NaOH 及 1N I₂ 溶液⁽¹⁾ 各一細滴，以玻棒攪和之。因有單體碘，此時溶液應顯呈棕色，否則再加 I₂ 溶液一細點。一分鐘後續加 1N NaOH，每次一細點，至溶液變為似檸檬之淡黃色為止。如果有鎂，黃色溶液中當有褐色沉澱，顯然可觀。若同時作一空白試驗，以資比較，則不難試出 0.3γ 之鎂。

3. 鎂試劑試法——對-硝基苯-偶氮-間苯二酚 (p-Nitrobenzene-azo-resorcinol)，簡稱鎂試劑⁽²⁾，乃一種有機染料⁽³⁾，其化學式為：



(1) 溶碘 12.7 克於 20% KI 溶液，製成 100 毫升。

(2) K. Suitsu and Okuma, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 29, 132 (1926); C. A. 3000 (1926).

W. Ruigh, J. Am. Chem. Soc. 51, 1456 (1929); 52, 1812 (1930).

(3) p-Nitrobenzene-azo-resorcinol 之製備：(1) 溶解對-硝基苯胺 (p-nitraniline) 20 克於 50 毫升濃鹽酸及 150 毫升水中。置冰水中冷卻。(2) 溶解亞硝酸鈉 16 克於 80 毫升水中，冷卻。(3) 加此亞硝酸鈉溶液於溶液(1)中，同時攪動，至已偶氮化 (diazotised) 為止。(用澱粉 KI 紙試驗，一滴溶液使紙顯藍斑，則 NaNO₂ 溶液加入已足)。(4) 溶解間苯二酚 (resorcinol) 16 克於 100 毫升 6N NaOH 溶液中，冷卻。(5) 加已偶氮化之溶液於間苯二酚溶液中，保持溶液為鹼性。此時溶液應顯該染料鹼鹽之紅紫色。(6) 酸化溶液，則染料沉澱而出。以抽吸濾器濾取之，用甲醇為溶劑重結晶，則得暗紅色染料，熔點為 199—200°。

用以試鎂，非常靈敏可靠。含有鎂游子之溶液中，加 NaOH 至成鹼性，即生 $Mg(OH)_2$ 沉澱。惟此微量白色黏性沉澱，必須使之着色後，乃易察見。此染料在酸性液中為黃色，在鹼溶液中呈紅色乃至紅紫色，吸附於氫氧化鎂沉澱上，乃顯天藍色之沉澱色素。

試法 置鎂鹽試液 1 滴於磁板上，加鹼性 p-Nitrobenzene-azo-resorcinol 試劑 1 滴。視鎂量之多寡，立即產生藍色沉澱或則液色由紅紫變藍。注意如果試液含酸過多，則溶液呈黃色，須再加 6N NaOH 1—2 滴，使顯成鹼性，乃有藍色產生。

[註]此試法非常靈敏。若以蒸餾水 1 滴，作一空白試驗，以資對照，則一滴自來水中是否有微量鎂質，亦可加以確定。鋁及鹼土金屬並無嚴重影響。若干重金屬，尤其鉛及錳，亦生沉澱色素，然分析至此，重金屬已無存在之可能矣。大量銨鹽使 $Mg(OH)_2$ 難以析出，故妨礙沉澱色素之產生。醋酸鹽及酒石酸鹽亦能損及其靈敏度。

Feigl⁽¹⁾主張用 p-nitrobenzene-azo- α -naphthol 為試劑，試法完全相同，惟結果更為靈敏。

4. Titan Yellow 試法——Titan Yellow, $Na_2C_{28}H_{19}N_3S_4O_6$ ，為一種染料，在中性水溶液或乙醇溶液中為黃色，鹼性溶液中呈黃棕色，而附吸於 $Mg(OH)_2$ 沉澱上，則顯紅色之沉澱色素。

試法 置鎂鹽試液 1 滴於磁板上，加 0.1% Titan Yellow A 之水溶液 1 滴，再加 0.1N NaOH 1 滴，使溶液鹼化，即得紅色之沉澱或溶液。

[註]銅、鋁、鉛、錳及鋅鹽均有影響，須預先用 $(NH_4)_2S$ 試劑沉澱而除去

(1) F. Feigl-J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, p. 138(1937).

之。或則加 KCN 使鎘、鈷、鎳及鋅變為複氰游子，亦可避免其妨礙。鹼土金屬並無不良影響。

鉀游子, K⁺

一般言之，鉀鹽大都極易溶解於水。在紅熱以下，鉀鹽不易揮發，而銨鹽則易分解，此其不同之處。比較難溶之鉀鹽，計有氯鉀化鉀 (chloroplatinate)，鈷亞硝酸鉀 (cobaltinitrite)，酸性酒石酸鉀 (acid tartrate) 及過氯酸鉀，皆與其相當之銨鹽極相類似，此可於下表覘之。

第十九表 鹼金屬鹽類之溶度

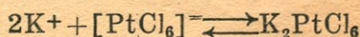
平	衡	克分子溶度 (近似值)
$\text{Na}^+ + \text{Sb}(\text{OH})_6^-$	$\rightleftharpoons \text{NaSb}(\text{OH})_6$ (白)	0.008
$\text{K}^+ + \text{ClO}_4^-$	$\rightleftharpoons \text{KClO}_4$ (白)	0.15
$\text{K}^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$	$\rightleftharpoons \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (白)	0.03
$2\text{K}^+ + \text{PtCl}_6^-$	$\rightleftharpoons \text{K}_2\text{PtCl}_6$ (黃)	0.03
$3\text{K}^+ + \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	$\rightleftharpoons \text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (黃)	0.001
$\text{NH}_4^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (白)	0.06
$2\text{NH}_4^+ + \text{PtCl}_6^-$	$\rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (黃)	0.02
$3\text{NH}_4^+ + \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	$\rightleftharpoons (\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (黃)	0.001

上述鹼金屬鹽，其溶度顯非極小，故欲使其沉澱而出，而加以辨認，則試液不能過稀。銨鹽之溶度及顏色既與鉀鹽彷彿，故須烘焙銨鹽，使完全揮發之後，溶解渣滓於極少量之水中，然後試鉀。藉

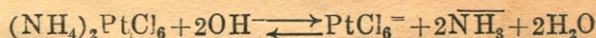
銨色試鉀，却非常靈敏。

鉀游子之檢驗法

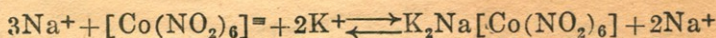
1. 氯鉑酸試法——鉑溶解於王水後，令其蒸發，可得氯鉑酸 H_2PtCl_6 ，即以其水溶液為試劑。置 KNO_3 練習試液 1 滴於玻片上或小試管中，加 H_2PtCl_6 試劑 1 滴，則得氯鉑化鉀之黃色晶形沉澱。



溶液較稀時，須放置移時，震盪或用玻棒攪動，以促使沉澱析出。此反應並非鉀所專有，銨游子亦生外觀酷似之 $(NH_4)_2PtCl_6$ 。故確知無銨鹽時，此試法乃屬可靠。 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉澱，與過量 $NaOH$ 加熱，即分解而逸出氮氣。藉此反應，可與鉀鹽區別。



2. 鉍亞硝酸鈉試法——在中性或醋酸溶液中，鉀游子遇 $Na_3Co(NO_2)_6$ 試劑，產生一黃色晶形沉澱，其組成視鉀之多寡而定。



加 $AgNO_3$ 溶液一滴，則得溶度較小之黃色 $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ 沉澱，因而可使此試法更為靈敏⁽¹⁾。銨鹽亦能產生黃沉澱，外觀宛似鉀鹽，故必先去盡銨鹽，以免誤會。銨與鉍亦生類似鉀鹽之晶形沉澱，惟有藉銨色以區別之。

試法 置鉀鹽試液一滴於黑色磁板上(或置於銻面玻璃上，下

(1) L. Burgess and O Kamm, J. Am. Chem. Soc. 34, 651 (1912);

C. A. 2044(1912).

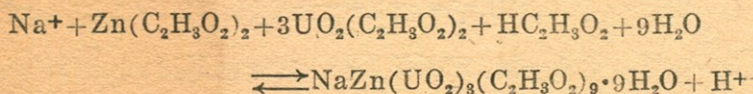
視黑色蠟紙),加 6N HAc 一細點及 0.05% AgNO₃ 一細滴。於是加入固體 Na₃Co(NO₂)₆ 粉少許,即得黃色沉澱。必要時可微加溫熱,以促其析出。

鈉游子, Na⁺

鈉鹽大都極易溶解於水中,惟氟矽酸鈉 (Na₂SiF₆) 與銻酸鈉 (NaSb(OH)₆) 之溶度較小。鈉游子之驗證,當推醋酸鈾鹽試法,最為可靠。鈉之銜色試驗過於靈敏,試劑中通常有極微量之鈉鹽屬雜,常使火銜煊染黃色,甚至鉑絲偶觸手指,亦現黃色銜。但如果有值得重視之鈉量存在,則應有持久強烈之黃色銜。

鈉游子之檢驗法

1. 醋酸鈾鹽 (Uranyl Acetate) 試法⁽¹⁾⁽²⁾——含有鈉游子之中性或稀醋酸溶液中,加醋酸鋅鈾鹽 (Zinc uranyl acetate) 試劑,即得 NaZn(UO₂)₃(C₂H₃O₂)₉·9H₂O 之檸檬色晶形沉澱:



此反應為鈉所特有,因 Hg、Cu、Cd、Al、Mn、Co、Ni、Zn、Ba、Sr、Ca、Mg⁺⁺、及 NH₄⁺ 之鹽類,需濃度在每升 5 克以上,始影響其靈敏度。鉀鹽亦需濃度在每升 5 克以上,乃析出沉澱。試劑中若加等體積之乙醇,可增加其靈敏度,因而鉀鹽中少量之鈉,亦可藉以檢出。

(1) J. Kolthoff, Z. anal. Chem. 70, 398(1927); C.A. 1773(1927).

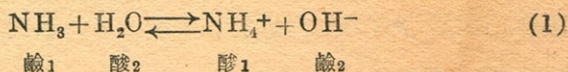
(2) F. Feigl-J Matthews, Spot Tests, P. 142(1937).

試法 置鈉鹽之中性試液一滴於離心玻璃管中，加 Zn uranyl acetate 試劑 6 滴，以玻璃棒攪之，注意黃色渾濁或沉澱，即緩緩產生。二分鐘後，置離心機中搖之，黃沉澱示有鈉。

〔註〕以上試法，可檢出 12.5 γ 之鈉。醋酸鎂鈾鹽 (Mg uranyl acetate)^{1,2,3,4} 及醋酸鈷鈾鹽 (Co uranyl acetate)⁽⁵⁾ 可生同樣反應，均被採用為檢鈉之試劑。實驗比較之結果，證明醋酸鈷鈾鹽試法之靈敏度最差。

銨游子，NH₄⁺

銨極易溶解於水中，因其具有鹽基之作用，能獲取水中之質子如下列反應所示：



所得之溶液中，含有溶解之氨分子，與少量之銨游子及氫氧游子，成一平衡狀態。此溶液之導電性殊為微弱，可見其中 NH₄⁺ 及 OH⁻ 游子必不甚濃，易言之，即右向反應極不完全。故氨常列為弱鹽基。從另一方面觀察，OH⁻ 游子與 NH₃ 分子爭取質子，但 OH⁻ 之鹽基性較強，故左向反應顯佔優勢。溶液中或含有極少數 NH₄OH 之分子，惟尚無切實之佐證足資徵信。然吾人仍常用化學式 NH₄OH 及

(1) Noyes and Bray, Qualitative Chemical Analysis for Rare Elements, P. 258, 472 (1927).

(2) Caley and Foulk, J. Am. Chem. Soc. 51, 1664 (1929).

(3) Greene, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 346 (1936).

(4) Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Page 298 (1938).

(5) Caley, J. Am. Chem. Soc. 51, 1965 (1929).

“氫氧化銨”之名詞代表氨之水溶液。

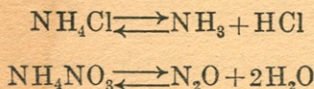
氨溶液中反應既如方程式(1)，按質量作用定律，於進達平衡時，涉及各物之粒子濃度間，當有如下之關係，因水分子之濃度實際幾近不變也：

$$\frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b = 1.8 \times 10^{-5} \quad (2)$$

氨之平衡常數(向稱游離常數)甚小，顯示 NH_4^+ 與 OH^- 游子不能以高濃度并存。如果其一之濃度激增，則反應(1)必向左進行，而使其另一之濃度銳減。

含有銨鹽之溶液中，加以一強鹽基如氫氧化鈉，則 OH^- 游子濃度激增。於是反應(1)向左進行，生成多量之 NH_3 ，直至方程式(2)之平衡關係重行滿足時為止。生成之氨量，超過其溶解度以上，則逸出為氨氣。溫度增高時，氨在水中之溶度，遠較室溫時為小，故溶液加熱，則有更多之氨氣逸出。銨鹽之檢驗法，都利用此一反應，藉逸出之氨氣而辨認之。

銨鹽煅灼至紅熱以下，極易揮發或分解，此與鉀鹽及鈉鹽不同。例如



混合物中之銨鹽，因得藉以除去之。

銨鹽與鉀鹽相似，大都易溶於水。難溶者僅氣鉍化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ，鈷亞硝酸鈉銨 $(\text{NH}_4)_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ ，及酸性酒石酸銨 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 數者，其外觀均與其相當之鉀鹽相似。故有鉀鹽存在時，

銨游子不能藉此類沉澱反應檢驗之。

銨游子之檢驗法

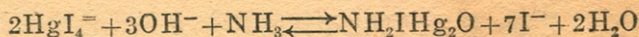
銨鹽與鹼混和加熱，即有氨氣逸出。故銨鹽之檢驗頗易，祇須辨認逸出之氨氣耳。以下數種試法，均頗靈敏。

1. 石蕊紙試法——置 NH_4NO_3 練習試液 4 滴於磁坩堝（或微燒杯）⁽¹⁾ 中，滴加 6N NaOH 至溶液顯強鹼性。於是以小錶面玻璃覆蓋坩堝，錶面玻璃之下而，粘貼潤濕之紅色石蕊試紙一小條，放石棉板上，以小火微微加熱至 $40-50^\circ\text{C}$ 。由熱溶液中逸出之 NH_3 氣，觸石蕊紙使變成藍色⁽²⁾。移去小火，然後審慎嗅之，察其氨之特異氣味。

註(1) 在小試管中加熱， NaOH 極易激濺而出，故不如在坩堝或微燒杯中為之。加熱時切勿將面部湊近坩堝，嗅其蒸氣，誠恐鹼液濺入目中，有失明之虞！

(2) 加熱不可近沸，否則或有 NaOH 液之細滴濺及石蕊紙上。惟紙上因濺着 NaOH 液而現之藍色斑點，與因 NH_3 氣之作用而顯之均勻的變色，有時亦可加以鑑別。

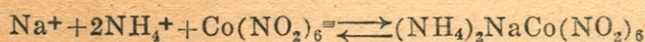
2. Nessler 氏試劑法——Nessler 氏試劑為含有 HgI_4^- 複游子之強鹼性溶液 (0.5N K_2HgI_4 及 3N NaOH)，與氨反應即得紅棕色之膠狀沉澱。



此反應非常靈敏，雖氨量極微，亦可使溶液變為棕黃色。水中之少量銨鹽或氨，可藉以檢出。Emich⁽¹⁾ 曾改進之而引用於微量分析。

試法 置鉍鹽試液 1—2 滴於小玻管中 (第十六圖)。管口配一單孔橡皮塞，孔中插一玻棒，棒之下端擴大成球形。玻球上懸 K_2HgI_4 試劑一細滴。一切準備妥貼後，加 2N NaOH 2 滴於玻管中，使試液顯成鹼性。於是塞上橡皮塞，將玻管置溫熱之石棉板上，微熱至 $40^\circ C$ 左右者約歷 3—5 分鐘。諦視玻球，如有紅棕色沉澱，示有鉍。

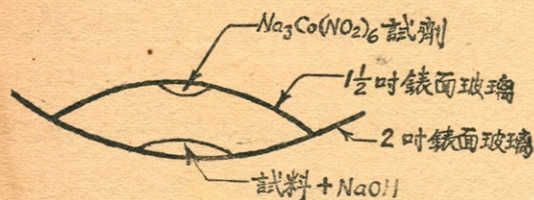
3. 鈷亞硝酸鈉試法——鉍鹽溶液遇 $Na_3Co(NO_2)_6$ 試劑時，即生黃色之晶形沉澱，其外觀宛似鉀鹽。



檢驗鉍鹽時，可加鹼使 NH_3 氣逸出，然後以 $Na_3Co(NO_2)_6$ 試劑之醋酸溶液吸收之，使之析出黃色沉澱而加以鑑定。

試法 置 $Na_3Co(NO_2)_6$ 試劑 1 細滴於一乾潔之 $1\frac{1}{2}$ 吋錶面玻璃凹面之中央，

試劑宜極少，俾錶面玻璃倒覆時，液體不致流向邊緣。另置固



第二十五圖 鉍鹽之驗證

體試料 2 毫克或未知試液 2 滴於 2 吋錶面玻璃凹面之中央，加 2N NaOH 1 滴，以玻棒攪和，並以石蕊紙試之。必要時再加 NaOH，至顯強鹼性為止。於是將較小之錶面玻璃覆合於其上，微加溫熱至 $40^\circ C$ ，放置 5 分鐘。移去上面之小錶面玻璃，放於黑色蠟紙上，審

(1) Emich-Schneider, Micro Chemical Laboratory Manual, Page

察 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 溶液中，如有黃色晶形沉澱，示有鉍游子。

實驗37. 易溶陽游子組之練習分析——取 Mg^{++} 、 K^+ 、 Na^+ 之貯備溶液各3滴，及 NH_4^+ 之貯備溶液 5 滴，置離心玻管中混和之。以此混合溶液 5 滴照 G-4 檢驗鉍游子。所餘溶液 9 滴，加水 5 滴稀釋後，照下列程序(第三節 G-1 起)分析之。

第五組(G) 易溶陽游子組之分析

析離第四組後之溶液，含有 Mg^{++} 、 K^+ 、 Na^+ 、及 NH_4^+ 四種游子(G)。此外，因鹼土金屬之碳酸鹽微溶於氯化鉍溶液中，或有極微量之 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、及 Ca^{++} 游子混跡其間。鉍游子須另取原試料一份，照(G-4)加以檢驗。

極微量鹼土金屬游子之除盡——於析離第四組後之溶液，加 2N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 0.5N $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試劑各 1 細滴。置沸水鍋中加熱 5 分鐘，如生沉澱，分離之。吸取其澄清溶液而棄去沉澱。將溶液稀釋或蒸發濃縮約至 0.6 毫升(12滴)。以此溶液三分之一照(G-1)試鎂。所餘三分之二，則留備檢驗鉀與鈉。

G-1. 鎂之鑑定——以上述溶液三分之一，分別照下列方法檢驗之：

(a) Na_2HPO_4 試法 —— 置試液 3 滴於離心玻管中，加 3N NH_4Cl 3 滴，然後滴 6N NH_4OH 使顯呈鹼性。於是加 1N Na_2HPO_4 溶液 2 滴。以玻棒充分攪動，並磨擦管壁，靜置至少 5 分鐘。置離心機中搖之。白色晶形 MgNH_4PO_4 沉澱，示有鎂。⁽¹⁾⁽²⁾

(b) 對-硝基苯-偶氮-間苯二酚試法——置試液 1 滴於磁板上，加鹼性 p-Nitrobenzene-azo-resorcinol 試劑 1 滴。天藍色沉澱，證實有鎂。必要時再加 6N NaOH 1 滴使溶液呈強鹼性，再行觀察⁽³⁾。

鉍鹽之除去及鉀與鈉之檢驗——將所餘溶液三分之二移入磁坩堝或微燒杯中，在石棉板(或空氣鍋)上，蒸發至近乾，慎防激濺。加 16N HNO₃ 2 滴，潤濕其晶粒，再緩緩蒸發至乾。於是置坩堝於泥三角架上，以小火直接加熱，繼續烘焙渣滓至不再發生鉍鹽之白煙為止，但不可燒至紅熱⁽⁴⁾。烘焙時移動燈燄使坩堝邊底各部熱力均勻。待坩堝冷卻後⁽⁵⁾，加水 2 滴，微熱之，並以絕對潔淨之鉑絲攪動，促令渣滓溶解。以此溶液檢驗鉀與鈉：

(A) 焰色試驗——以上述潔淨之鉑絲，沾取上述溶液，持置 Bunsen 燈無光燄之外緣燒之，察其焰色。強烈之黃色燄，持久至 5 秒以上，示有鈉⁽⁶⁾。(然 G-3 中若不見沉澱，勿列入報告)。紫色燄示有鉀而無鈉。再隔藍色鈷玻璃兩片諦視，紫紅色燄示有鉀。

(B) 以吸管吸取坩堝中之溶液，移入離心玻管中。加水 1 細滴於坩堝，洗滌其內壁，洗液併入上述溶液。(如果溶液渾濁不清，置離心機中搖之，吸取其澄清溶液，移入另一玻管。)以吸管吸起此澄清溶液，容其一半回入玻管，而將其餘一半移入另一玻管。於是溶液已均分為二份，乃分別照(G-2)及(G-3)檢驗鉀與鈉。

G-2. 鉀之鑑定——於離心玻管中之溶液一分，加 6N HAc 1 細點酸化之，再加製備未久之 Na₃Co(NO₂)₆ 試劑 1—2 滴。攪和後，放置數分鐘。黃色晶形之 K₂NaCo(NO₂)₆ 沉澱，示有鉀⁽⁷⁾。

鉀之確證——置玻管於沸水鍋中加熱 5 分鐘，至黃沉澱溶解，液色由 $\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 游子之黃色變為 Co^{++} 之粉紅色後為止。冷卻後，再加 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑 2 滴，如果再生黃沉澱，證實有鉀⁽⁸⁾。

G-3. 鈉之鑑定——於離心玻管中之溶液 1 滴，加醋酸鋅鈾鹽 (Zinc uranyl acetate) 試劑 6 滴，以玻棒攪和後，放置 10 分鐘。淡黃色晶形 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 沉澱，緩緩產生，證示有鈉。

G-4. 銨之鑑定——檢驗銨游子時，用原試料約 2 毫克，或含溶質約在 2 毫克左右之未知溶液數滴⁽⁹⁾。

(a) Nessler 氏試劑法——置原試料約 2 毫克 (或未知溶液 2—3 滴) 於小試管中，滴加 2N NaOH 使此混合液對石蕊紙呈強鹼性反應。微行溫熱至 40°C 左右，同時以玻棒沾取 K_2HgI_4 試劑 1 滴，置管口驗其逸出之氣體。玻棒上如生紅棕色 $\text{NH}_2\text{IHg}_2\text{O}$ 沉澱，細嗅管口 (停止加熱!) 有氨之特異氣味，證示有銨。如用驗氣裝置 (第十六圖) 試之，尤為靈敏可靠⁽¹⁰⁾。

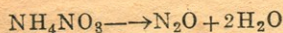
(b) 鈾亞硝酸鈉試法——置 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑 1 細滴於一乾潔之 $1\frac{1}{2}$ 吋錶面玻璃凹面之中央，試劑宜極少，俾錶面玻璃倒覆時，液體不致流向邊緣。置固體試料 2 毫克 (或未知溶液 2 滴) 於一 2 吋錶面玻璃凹面之中央，加 6N NaOH 1 滴，以細玻棒攪和後，觸石蕊紙覘其反應。必要時再加 6N NaOH 至顯鹼性為止。於是將上述較小之錶面玻璃覆合於其上，放置 5—10 分鐘。移去上面之小錶面玻璃，放於黑色蠟紙上，審察 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 溶液中，如有黃色晶形之 $(\text{NH}_4)_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱，證實有銨游子存在。

註(1) 鹼土金屬游子與 Na_2HPO_4 反應，產生白色絮狀沉澱。故微量鹼土金屬游子須用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 除去之，然後 Na_2HPO_4 試法乃屬可靠。

(2) 沉澱是否為 MgNH_4PO_4 ，可確證之如次：置離心機中分離後，吸去其溶液。洗滌沉澱二次，每次用稀氨水 1—2 滴，棄去洗液。於是加 1N HCl 2 滴使沉澱溶解，置溶液於磁板上，加 p-Nitrobenzene-azo-resorcinol 試劑 1 滴，再滴 6N NaOH，同時攪和，至顯呈鹼性為止。天藍色沉澱，證實有鎂。

(3) Al^{+++} 、 Mn^{++} 及鹼土金屬游子能障礙 Na_2HPO_4 試法，然對於 p-Nitrobenzene-azo-resorcinol 試劑並無影響。

(4) 檢驗鉀與鈉時，雖僅微量鉍鹽羈雜其間，遇 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑，即生黃色沉澱，外觀酷似鉀鹽。故鉍鹽務須除盡，以免混淆。加入硝酸，使鉍鹽變成較易分解之 NH_4NO_3 ，庶幾在較低溫度，即克令其分解而銷毀。



烘焙時不可燒至紅熱，否則鈉鹽與鉀鹽亦有揮發之虞。

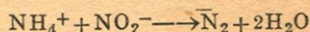
(5) 烘焙後之渣滓為 KNO_3 、 NaNO_3 、及 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 。雖僅纖微之渣滓遺留，亦應加以檢驗，蓋鉀鈉之量實或不少也。渣滓中有時雜有碳質而呈黑色，此因鉍鹽與氫氧化鉍中之有機雜質（例如吡啶 Pyridine）碳化所致。此外，因分析過程中，試劑侵蝕玻璃及磁皿，或遺留微量白色 SiO_2 渣滓。此種雜質，不溶於水，極易除去。

(6) 鈉之焰色試驗，過於靈敏，鉑絲偶觸手指，亦現黃色焰。鉑絲須燒至不顯焰色而後可用。大概凡偶然闖入之極微量鈉鹽，其焰色較為黯淡，且不久即告消逝。強烈之黃色焰，持久至 5 秒以上，乃示有鈉（與每毫升含 Na^+ 0.1 毫克之試液比較）。

(7) 較多之黃色沉澱，大概為 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 無疑。然若鉍鹽除去未盡，因而生成微量黃色 $(\text{NH}_4)_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱，亦頗屬可能，故須加以鑑

別。

(8) 煮沸時, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{=}$ 複游子之棕黃色, 轉變為 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ 游子之粉紅色, 表示 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 試劑已完全分解, 同時 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱亦遂溶解。如沉澱果係銨鹽, 則 NH_4^+ 與 NO_2^- 反應:



於是銨游子完全變成氮氣而逸去。溶液冷卻後, 再加試劑, 若復生黃沉澱, 則為 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 無疑矣。

(9) 分析程序至此, 已加入多量銨鹽之試劑, 故析離第四組後之溶液, 不得用以檢驗銨游子。天產礦石, 或曾經高熱煨製之工業產物, 決無含有銨鹽之可能, 故毋須檢驗銨游子。

(10) 要知 Nessler 氏試劑驗氨, 非常靈敏, 而實驗室空氣中常有氨氣存在, 往往足使試劑轉變為黃棕色乃至析出棕色沉澱。故在密閉之驗氣裝置中試之, 不特更為靈敏, 抑且可不受空氣中微量氨氣之影響。

第五組分析涉及之原理

教室討論綱要

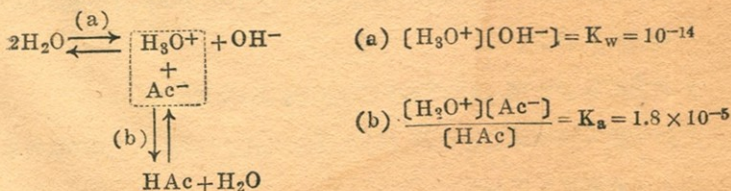
1. 鹽類之水解 (hydrolysis of salts)⁽¹⁾.

(1) 弱酸與強鹽基所衍生之鹽, 例如 NaAc , 水解之結果, 其溶液具鹼性

反應:



(a) 水解涉及之平衡:



- (b) 水解方程式之演出與水解常數(hydrolysis constant, K_h)之計算:

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_h$$

- (c) 水解度(degree of hydrolysis, h)之計算:

$$\frac{ch^2}{1-h} = \frac{K_w}{K_a} \quad \begin{array}{l} c = \text{鹽溶液之濃度} \\ K_w = \text{水之游離積數} \\ K_a = \text{酸之游離常數} \end{array}$$

$$h \approx \sqrt{\frac{K_w}{cK_a}}$$

水解度與(1)鹽濃度、(2) K_a 、及(3)溫度之關係。

- (d) 游離濃度之計算:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HAc}] = c \cdot h = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$$

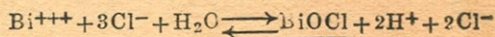
- (2) 強酸與弱鹽基所衍生之鹽，例如 NH_4Cl 、 AlCl_3 、 CuSO_4 等，水解之結果，其溶液呈酸性反應。以 NH_4Cl 為例，討論其平衡關係，並演出水解方程式。
- (3) 強酸與強鹽基所衍生之鹽，例如 NaCl 、 KNO_3 等，除微弱之鹽效應外，其溶液中之 H_3O^+ 與 OH^- 游離濃度幾與純水中無異(各為 10^{-7} M)，如試以石蕊質，或任何對於酸及鹼近乎同樣銳敏之指示劑，將呈中性反應。
- (4) 弱酸與弱鹽基所衍生之鹽，例如 NH_4Ac 、 NH_4CN 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 Al_2S_3 等，水解後，呈中性、酸性抑鹼性反應，須視其酸與鹽基之相對強度比較若何而定。以 NH_4Ac 或 NH_4CN 為例，演出其水解方程式而討論之。
- (5) 多元酸鹽之水解。例如 Na_2S 、 Na_2CO_3 及 NaHCO_3 。
- (a) 第一級與第二級水解，(b) 水解方程式之演出，(c) 游離濃度暨水解度之計算。

2. 水解之實例⁽²⁾。

(1) 水解與鹽類之沉澱。例解：

(a) 碳酸鹽(例如 BaCO_3)及硫化物(例如 PbS)之溶解度因水解而增加。(b) 產生 MgNH_4PO_4 沉澱之條件。

(c) 如何可抑制鹽類之水解？



(2) 水解與氫氧化物之沉澱。

3. 氧化與還原。

 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱之產生與溶解⁽³⁾。

4. 氨溶液中之游離平衡。

參 考 文 獻

- (1) Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Pages 113-119(1938);
Hogness and Johnson, Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium, Pages 153-189(1940).
- (2) Hammett, Solutions of Electrolytes, Pages 80-90, 95-100 (1936);
Chapin and Steiner, Second Year College Chemistry, Pages 308-309(1938).
- (3) A.A. Noyes, Qualitative Chemical Analysis, Page 111(1922);
Hammett, Solutions of Electrolytes, Pages 146-147(1936).

第五組分析之習題

1. 本組陽游子何故稱為易溶陽游子組？
2. 在加氫氧化銨沉澱第三組時，鎂游子何以不生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱？試依

溶度積原理解釋之。

3. 鎂游子遇 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑，即生組成無定之鹼性碳酸鎂。藉何種作用，可以防止碳酸鎂在第四組中沉澱而出？寫出其方程式並加以說明。

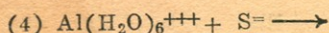
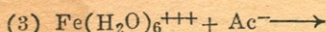
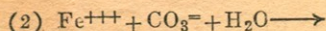
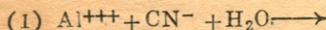
4. 含有鎂游子之溶液中，加入 NH_4OH 時，苟有足量之 NH_4Cl 存在，即可防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之沉澱。然則加入 NaOH 時，苟有大量之 NaCl 存在，是否亦能防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之析出？試言其故。

5. 在分析化學中，無論鎂之定性或定量，產生白色晶形之 MgNH_4PO_4 沉澱，均較生成白色膠性之 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉澱為宜。其故安在？

6. 寫出方程式以示 MgNH_4PO_4 之水解（生成 NH_3 及 $\text{HPO}_4^{=}$ ）。如何可防止此水解作用？

7. 試推測：(a) 水解作用，(b) 過量之 NH_4OH ，(c) 有銨鹽存在，及 (d) 加酸，對於 MgNH_4PO_4 之溶度各有何影響？試各申述其故。

8. 完成下列方程式而平衡之：



9. 在檢驗鉀游子之前，何以必須除盡銨鹽？如何可以除去之？

10. 何以鉀之焰色，須隔藍色玻璃兩重窺之？

11. 銻亞硝酸鈉 ($\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$) 試劑如何製備？此試劑若曝於空氣中數星期之久，再取以加諸含有鉀游子之溶液中，或不能應驗。試詳述其故。

12. 就還原電位 (reducing potential) 觀之，二價銻游子變為三價銻游子之傾向殊屬微弱。但二價銻以 Na_2O_2 處理，即變成溶度極小之 $\text{Co}(\text{OH})_3$ ；若加以 NaNO_2 及 HAc (HNO_2 為氧化劑)，則變成非常安定之 $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{=}$ 複游子。試詳言其故。（提示：生成溶度極小之 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 或非常安定之

$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{=}$ 複游子後，溶液中 Co^{+++} 游子之濃度將蒙何影響？因此涉及之還原電位 ($E_{\text{Co}^{++}, \text{Co}^{+++}}$) 以及亞鈷游子變為三價鈷之傾向，將受何影響？

13. 黃色 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱，加以稀醋酸（或稀鹽酸）而煮沸之，即行溶解，同時棕黃色之 $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{=}$ 複游子復變為粉紅色之二價鈷游子。試寫出其反應之方程式並解釋其變化。

14. 試舉三種溶度較小之鈉鹽及其化學式。

15. 檢驗鉍游子，何以必須另取原試料直接加以檢驗？

16. 試以化學平衡定律，解釋何以加入強鹼可使氮氣自鉍鹽中逸出。

17. 設有一未知溶液，含有第一至第五組陽游子，如吾人祇需分析第五組，則以前四組當以何法除去之，最為簡捷？

18. 一含有第五組陽游子之未知溶液，直接加以 NaOH 溶液時，產生白色沉澱，然加熱時以紅色石蕊試紙觸其蒸氣，並不變藍。可得何項結論？

19. 有無適當之方法，可使下列各對陽游子分離：(a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 與 KNO_3 ；(b) KNO_3 與 NaNO_3 ；(c) NaNO_3 與 NH_4NO_3 ？

20. 100 毫升 0.1M NH_4Cl 溶液與 150 毫升 0.1M NH_4OH 溶液混合，問混合溶液中 OH^- 游子之濃度為若干？ $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$

21. 150 毫升 0.2M NH_4Cl 溶液加於 100 毫升 0.1M NaOH 溶液後，問 OH^- 游子之濃度降達若干？

22. 以 M_2Cl_2 溶液徐徐滴入一 0.1M Na_2CO_3 溶液中，則沉澱而出者究為 MgCO_3 抑 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ？試以計算解答之。

23. 茲有一 0.1M MgSO_4 溶液，求算欲其產生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱， OH^- 游子之濃度至少需有若干？ $K_{s.p.}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.5 \times 10^{-11}$

24. 設以 0.2M MgSO_4 與等體積之 0.2M NH_4OH 混合，有無 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱產生？ $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$

25. 設第 24 題 0.2M NH_4OH 溶液中，預先加固體氯化鉍使 NH_4Cl 之

濃度達 0.25M, 則與 0.2M $MgSO_4$ 混合時, 有無 $Mg(OH)_2$ 沉澱產生?

26. 若以等體積之下列溶液混合之, 試求算其混合溶液中之氫游子濃度及其 pH 值:

- (a) 0.1M HCl 與 0.1M NH_4OH
- (b) 0.1M HCl 與 0.1M NaOH
- (c) 0.1M H_2SO_4 與 0.1M NaOH (H_2SO_4 之 $K_2 = 1 \times 10^{-2}$)
- (d) .02M HAc 與 .02M NaOH
- (e) 0.1M H_2S 與 0.2M NaOH.

實驗 38. 未知溶液(丁)之分析——向教師領取一含有第四及第五兩組陽游子之未知溶液約 1.5 毫升。保留其一半。其餘一半中, 先取出 0.25 毫升, 照(G-4)作鉍之檢驗, 所餘 0.5 毫升乃按第四組(F)及第五組(G)之程序分析之。

實驗 39. 未知溶液(戊)之分析——向教師領取一含有(第一至第五組)陽游子之未知溶液約 1.5 毫升。保留其一半, 以備參考或覆驗之用。取其餘一半, 依第一組(A)至第五組(G)之程序分析之。(在通 H_2S 沉澱第二組之前, 先以 NH_4OH 使其溶液中和, 然後加 3N HCl 2 滴, 再加水稀釋至 1 毫升, 俾調準其酸度至 0.3N.)

第四章 陰游子之分析

1 總論

就分析化學之觀點而論，陰游子(酸根)分析之重要，當與陽游子(金屬)分析等量齊觀。本章就常遇而比較重要之二十六種陰游子，加以檢討。

非金屬元素雖為數不多，然每一元素所成之酸根，往往不祇一種，且多數有氧化或還原之傾向，互相妨礙之機會特多。故陰游子之分析向乏謹嚴完善之系統。普通方法，大都先以某種試劑(例如 BaCl_2 - CaCl_2 、 AgNO_3 - HNO_3 等，通常亦稱分組試劑)藉反證試法(elimination tests)證明若干陰游子無存在之可能，然後對於或能存在之各陰游子，逐一直接作個別之驗證。要知檢驗某一酸根時，其他酸根既未分離，須防其錯縱複雜之影響，且氧化性與還原性酸根苟同時存在，酸化時每互相反應而難以試出。茲採取 Dobbins 與 Ljung 二氏之綱要⁽¹⁾及 Engelder 氏之半微量方法⁽²⁾，加以改良，釐訂一較為完善之分析系統。

此一較新之陰游子分析法，係根據氧化與還原理論，使常遇之

(1) J. T. Dobbins and H. A. Ljung, J. Chem. Edu. 12, 586-8(1935);

C. A. 30, 701(1936).

(2) Engelder, Dunkelberger and Schiller, Semi-Micro Qualitative Analysis, Second edition(1940).

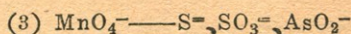
困難，減至極少限度。某一氧化劑與某一還原劑，是否發生反應，須視下列因素而定：(1)兩者之氧化(或還原)電位，(2)氫游子之濃度，(3)涉及之反應速率。易於氧化與易於還原之酸根既有並存於試樣中之可能，故氫游子濃度對於氧化與還原反應之影響，尤須注意。在此分析系統中，分組沉澱時，儘可能範圍保持溶液為鹼性，吾人所持之理由有二：

(1)多數氧化性與還原性酸根，在鹼性溶液中不起作用，但若氫游子濃度增高，立即互相反應。例如碘化鉀與砷酸鹽在中性溶液中，並無作用，然加入鹽酸後，砷酸根即被還原成亞砷酸根，而碘根則被氧化為單體碘。又如硫游子與亞硫酸游子之混合溶液，一經酸化，立即反應而析出硫沉澱。茲將氫游子濃度增高時，即互相反應之可能混合，列舉於下：

(氧化性)	(還原性)	(氧化性)	(還原性)
(1) $\text{AsO}_4^=$	I^-	(7) ClO_3^-	S^- 、 SO_3^- 、 S_2O_3^-
(2) $\text{AsO}_4^=$	SO_3^-	(8) ClO_3^-	NO_2^- 、 AsO_2^-
(3) $\text{CrO}_4^=$	SO_3^- 、 S_2O_3^-	(9) NO_2^-	S^- 、 I^-
(4) $\text{CrO}_4^=$	X^- (Cl^- 、 Br^- 、 I^-)	(10) NO_3^-	S^- 、 SO_3^-
(5) $\text{CrO}_4^=$	NO_2^-	(11) SO_3^-	S^-
(6) ClO_3^-	X^-	(12) $\text{Fe}(\text{CN})_6^=$	NO_2^- 、 S_2O_3^-

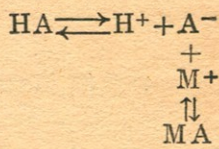
至若雖在鹼性溶液中，仍能互相反應者，究屬少數，較為常見者僅下列數種酸根而已：

(氧化性)	(還原性)
(1) ClO^-	S^- 、 SO_3^- 、 AsO_2^- 、 I^-
(2) $\text{Fe}(\text{CN})_6^=$	S^- 、 SO_3^- 、 I^-



且其性質既絕不相容，此種混合，實際在工業製品中罕有遭遇。故吾人如將氫游子濃度抑至極低，則因互相反應而引起之困難，即可減至極小限度矣。

(2) 多數由弱酸衍生之陰游子，必須在鹼性、中性、或酸性極弱之溶液中，方能使之析出沉澱。在酸性較強之溶液中，此等陰游子之濃度遠較在鹼性溶液中為低，往往加以沉澱劑(某種陽游子)亦難期其產生沉澱。若以 A^- 表示陰游子， M^+ 表示陽游子，則其關係得藉下列平衡闡明之：



如果溶液為強酸性，則平衡移向左方，弱酸(HA)分子之濃度增高，而 A^- 游子之濃度減低，游子積數 $[M^+][A^-]$ 遂降達其溶度積以下。反之，加入一強鹽基，則可除去 H^+ 游子，使平衡右移而析出 MA 沉澱焉。陰游子中與氫游子有顯著之併合傾向者如： CO_3^- 、 C_2O_4^- 、 F^- 、 SO_3^- 、 AsO_4^- 、 AsO_2^- 、 PO_4^- 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 、 BO_2^- 、 CrO_4^- 、 S^- 、 CN^- 、 S_2O_3^- 及 NO_2^- 。

2 陰游子之分組

根據上述之理論與事實，於陰游子之試液，加 NaOH 使顯呈鹼性，然後依次加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、及 AgNO_3 分

組試劑，使各組陰游子依次分別沉澱，析離爲五組。

1. 硝酸鈣組——含有陰游子之鹼性溶液中，加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，即產生下列鈣鹽之沉澱：

碳酸鈣， CaCO_3 砷酸鈣， $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 酒石酸鈣， $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

草酸鈣， CaC_2O_4 亞砷酸鈣， $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 硼酸鈣， $\text{Ca}(\text{BO}_2)_4$

氟化鈣， CaF_2 磷酸鈣， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 矽酸鈣， CaSiO_3

亞硫酸鈣， CaSO_3

以上陰游子之鈣鹽均難溶，故屬第一組。析離第一組後，溶液中含有其餘各組陰游子。

2. 硝酸鋇組——於上述澄清之鹼性溶液中，加以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，即得下列鋇鹽之沉澱：

硫酸鋇， BaSO_4 鉻酸鋇， BaCrO_4

此二種陰游子列入第二組。

3. 硝酸鋅組——於析離第二組後之鹼性溶液中，加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，下列鋅鹽即沉澱而出：

硫化鋅， ZnS 亞鐵氰化鋅， $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

氰化鋅， $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 鐵氰化鋅， $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

4. 硝酸銀組——分離第三組鋅鹽沉澱後，加入 AgNO_3 試劑，並以稀硝酸略微酸化其溶液，即得銀鹽沉澱：

硫代硫酸銀， $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ 碘化銀， AgI

硫代氰酸銀， AgCNS 溴化銀， AgBr

氯化銀， AgCl

上述五種陰游子，隸於第四組。其中 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉澱，則變成 Ag_2S 。

5. 易溶陰游子組——不溶性鈣鹽、鋇鹽、鉍鹽及銀鹽依次沉澱分離之後，溶液中剩有四種陰游子，列爲第五組：

氯酸游子， ClO_3^- 亞硝酸游子， NO_2^-

醋酸游子， $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 硝酸游子， NO_3^-

此四種陰游子並無共同之沉澱劑，須藉個別試法驗證之。在系統分析中，硝酸根須另取原試料直接加以檢驗，因加入之分組試劑均係硝酸鹽故也。

以上五組陰游子，本章將依次加以檢討。每組分析程序當各列一表，使其中分離與檢驗步驟，一目了然。初步練習分析，宜用練習試液（見附錄），取其皆爲易溶之鈉鹽或鉀鹽，可無重金屬游子之妨礙也。

固體混合物試料，如果不能全溶於水，或遇有重金屬游子存在，則須用 Na_2CO_3 溶液處理，製備一溶液，以作分析陰游子之用。此溶液特稱爲製備溶液（Prepared Solution），使知所指。其製法詳於第五章「陰游子試液之製備」一節中（第414頁）。

第一組 硝酸鈣組

碳酸根， $\text{CO}_3^{=}$ 亞砷酸根， AsO_2^- ， $\text{AsO}_3^{=}$

草酸根， $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ 磷酸根， $\text{PO}_4^{=}$

氟根， F^- 硼酸根， BO_2^- ， $\text{BO}_3^{=}$

亞硫酸根， SO_3^- 矽酸根， SiO_3^-

砷酸根， $\text{AsO}_4^{=}$ 酒石酸根， $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{=}$

提要 —— 本組陰游子之鈣鹽，均難溶於水，其分組試劑爲

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。在系統分析時，加此試劑於鹼性之試液中，本組陰游子均成鈣鹽沉澱而出。沉澱中常雜有少許 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

本組陰游子之鈣鹽中，以 $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 之溶度最大， $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 次之（參考第 221 頁第十六表），試液較稀時，即無沉澱析出。因此酒石酸根及硼酸根在第一組沉澱中，往往難以試出。此二種酸根，須分別用固體試料或“製備溶液”直接加以檢驗，乃可免其錯失。

矽酸鹽大都不溶於水，且多數不能被 $1.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ 溶液所分解，因此用“製備溶液”檢驗矽酸根，往往失敗。故同時須用固體試料直接檢驗。

製備試液時，如果試料曾用 $1.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ 溶液處理，則碳酸根須用固體試料一份，直接檢驗，不言可喻。

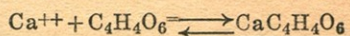
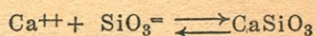
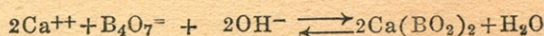
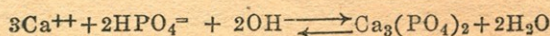
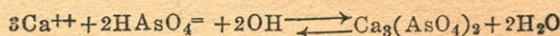
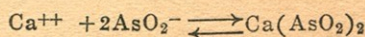
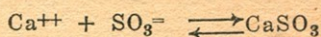
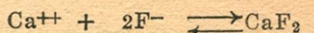
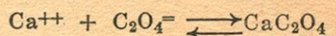
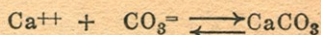
本組中 SO_3^- 、 AsO_2^- 、 C_2O_4^- 及 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 四種酸根均有還原性，在稀硫酸溶液中，能使 0.01M KMnO_4 試劑之紅紫色褪去（草酸根及酒石酸根須加熱後乃能使 KMnO_4 還原而褪色）。

第一組之沉澱與分離

實驗 40. 第一組陰游子之沉澱——取離心玻管 10 只，分別置 CO_3^- 、 C_2O_4^- 、 F^- 、 SO_3^- 、 AsO_4^- 、 AsO_2^- 、 PO_4^- 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 、 BO_2^- 及 SiO_3^- 之練習試液 5 滴。分別各加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 試劑 3—5 滴，觀察其結果。再各加 4N NaOH 1 滴，重行觀察。

注意：(1) 有數種由弱酸所衍生之陰游子，須在鹼性溶液內，其鈣鹽乃易於析出；(2) $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 與 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 之溶度較大，如果用練習試液不生沉澱，須用貯備溶液 (Stock Solution) 重試之；

(3) 所生沉澱均係白色。其游子反應如下：



實驗41. 第一組陰游子之分離——將實驗40中各玻管逐一置離心機中搖之，以毛細管吸去其溶液。於其沉澱，分別各加2N (12.5%) HAc 數滴，以玻棒攪之，觀察其結果。

注意：(1) 碳酸鈣溶解，並有 CO_2 氣泡逸出；(2) 草酸鈣與氟化鈣不溶於稀醋酸；(3) 其他沉澱均各溶解。故藉稀醋酸之作用，可使碳酸根、草酸根及氟根與本組之其他陰游子分離。

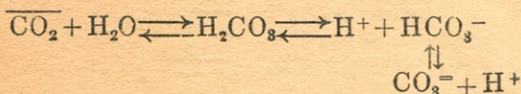
第一組陰游子之反應及檢驗法

茲將本組陰游子之化性及反應，與其分離及檢驗有關者，敘述於下。

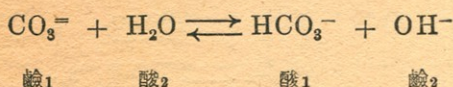
碳酸根， $\text{CO}_3^{=}$

以 CO_2 通入純水，使之飽和，即得碳酸溶液，其濃度與 CO_2 氣

體之壓力約成正比 (Henry 氏定律)。在 25°C 及一氣壓時， H_2CO_3 之濃度 (即溶液中 CO_2 之總濃度) 為每升 .034 克分子。溶液中保有下列平衡關係：

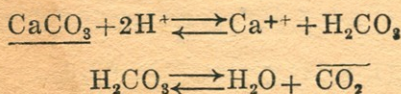


碳酸係一弱酸，其第一級及第二級游離常數為 $K_1 = 3.5 \times 10^{-7}$ ， $K_2 = 7 \times 10^{-11}$ 。 CO_3^{2-} 游離與質子 H^+ 併合成 HCO_3^- 之傾向頗強，故為一強鹽基。因此碳酸鈉溶液呈顯著之鹼性反應：



鹼金屬及銨游離之碳酸鹽易溶於水。鋁、鐵、鉻之碳酸鹽在水溶液中不能存在，以其完全被水解也。其他金屬之碳酸鹽或鹼性碳酸鹽皆不溶於水。

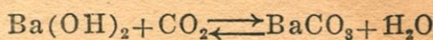
任何碳酸鹽，設以強於 H_2CO_3 之酸處理，即有 CO_2 逸出。



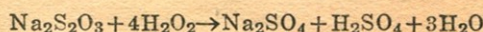
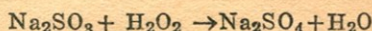
故檢驗碳酸根時，僅須辨認其逸出之 CO_2 氣體。

碳酸根之檢驗法

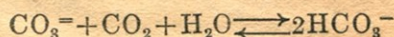
1. 氫氧化鋇試法——置 Na_2CO_3 練習試液數滴 (或 CaCO_3 粉少許) 於小試管中，加 3N HCl 數滴。以一端圈成小環之鉑絲 (或以藍色玻棒) 蘸取 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液一滴，持置試管口檢驗逸出之氣體。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液現白色渾濁，示有碳酸鹽。



(註)如果試料中含有亞硫酸鹽或硫代硫酸鹽，酸化時逸出 SO_2 ，亦能使 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液變白色渾濁(生成 BaSO_3)而妨礙碳酸根之鑑定。先加 H_2O_2 或其他氧化劑使亞硫酸鹽及硫代硫酸鹽氧化為硫酸鹽，可以防止有 SO_2 逸出而與 CO_2 混淆。



2. 芬色林(Phenolphthalein) 試法——芬色林為吾人熟知之指示劑，其變色範圍為 $\text{pH} = 8-9$ ，在碳酸鈉溶液中顯鹼性反應，故呈紅色。此紅色 Na_2CO_3 溶液遇二氧化碳，其色即褪，蓋二氧化碳與碳酸鈉反應，生成酸性碳酸鈉如方程式所示：



NaHCO_3 溶液之 pH 約為 8.3，若有稍微過量(3—5%)之 CO_2 存在，其 pH 值即已降達芬色林變色範圍之下而褪色矣。

試法 於驗氣裝置(第十六圖)中，置碳酸鹽試液 2 滴(或固體試料約 2 毫克)，加 2N H_2SO_4 3 滴。於橡皮塞下面之玻璃上，懸紅色之芬色林- Na_2CO_3 試劑一滴，隨即塞好。視生成二氧化碳之多寡，試劑之紅色立即或緩緩褪去。

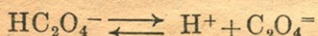
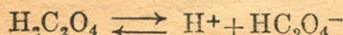
(註)芬色林- Na_2CO_3 試劑之製備：取 0.5% 芬色林溶液 2 毫升，0.1N Na_2CO_3 1 毫升，與水 10 毫升混合即成。

亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、硫化物及氰化物，於酸化之後，發生 SO_2 、 H_2S 、及 HCN 氣體，亦能使芬色林- Na_2CO_3 試劑褪色，故有妨礙。但亞硫酸鹽及硫代硫酸鹽可用 H_2O_2 使之氧化為硫酸鹽，而避免其影響。硫化物及氰化物，則可加入 HgCl_2 ，使之分別變為極度難溶之 HgS 及游離傾向極微之 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ，

而防止其障礙。

草酸根, $C_2O_4^{2-}$

草酸 ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) 爲白色晶體, 溶於水後, 其游離分爲兩級。



第一級及第二級游離常數分別爲 $K_1 = 3.8 \times 10^{-2}$ 及 $K_2 = 5 \times 10^{-5}$ 。據此可知 $H_2C_2O_4$ 爲一次強酸, 而 $HC_2O_4^-$ 則係一弱酸, 但較醋酸 ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) 略強。

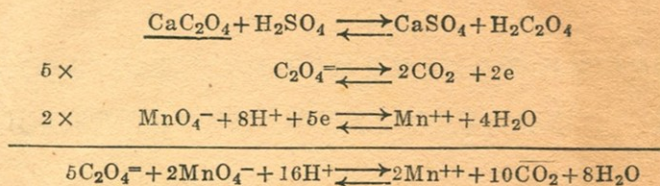
草酸鹽大都難溶於水, 惟鹼金屬及鎂之草酸鹽爲例外。草酸鈣易溶於強酸, 因生成 $HC_2O_4^-$ 及 $H_2C_2O_4$, 但不溶於醋酸。草酸鹽賦有還原性, 在酸性溶液中能使 $KMnO_4$ 等氧化劑還原。強熱煅灼之, 草酸鹽即分解而逸出 CO_2 、 CO 及 H_2O , 但並無顯著焦黑之現象。此與酒石酸鹽不同。與濃硫酸及濃硝酸混合加熱, 則草酸鹽完全銷毀。

草酸根之檢驗法

1. 高錳酸鉀退色試法——置 $C_2O_4^{2-}$ 之練習試液 2 滴於離心玻璃管中, 加 $Ca(NO_3)_2$ 試劑 2 滴。白色晶形沉澱爲 CaC_2O_4 。置离心机中分離後, 吸去其溶液。於是加水 6 滴及 6N H_2SO_4 2 滴, 攪動使 CaC_2O_4 溶解, 然後滴加 0.001M $KMnO_4$ 溶液 1—2 滴。紫紅色退去, 示有草酸鹽。

(註) $H_2C_2O_4$ 或 $C_2O_4^{2-}$ 游子被氧化成 CO_2 , 同時 MnO_4^- 游子則被還原

爲 Mn^{++} ，其反應之方程式爲：

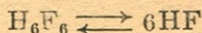


2. 間苯二酚(resorcinol)試法——置草酸鹽試液(不可太稀) 3 滴於小試管中，加 6N H_2SO_4 一滴及鎂粉微些。俟鎂粉消失後，將試管傾側，加入試劑 5—6 滴，注意使之沿管壁徐徐流入，分成兩層。二液接壤境界，現藍色輪圈，示有草酸根。試劑製備：溶解 resorcinol 晶體數顆於 10 滴濃硫酸中即成。

Feigl 以固體草酸鹽試料，在小試管中與二苯胺(diphenylamine) 晶粒數顆及濃磷酸一滴，混和加熱。冷後，加乙醇 2 滴震盪，即顯藍色，是即苯胺藍(aniline blue)。

氟根， F^-

無水氫氟酸爲無色液體，其沸點爲 19.4°C 。氫氟酸之濃溶液含 HF 約 48%，須貯於蠟製或硬橡皮瓶中，因其腐蝕玻璃之性極強也。據最近研究之結果，氫氟酸在水溶液中，一若其在氣態時，有二種分子存在。此二種分子保有下列平衡：

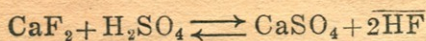


在較稀之溶液中，大部分爲 HF 分子。氫氟酸爲一元弱酸，其游離常數爲 7×10^{-4} 。所謂‘酸性氟化物’(例如氟化氫鉀 KHF_2) 之存在，並不證明氫氟酸爲二元酸(dibasic acid)，僅顯示氟根有形成複游

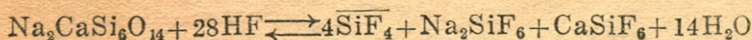
子之傾向耳。例如 $[\text{BeF}_4]^-$ 、 $[\text{AlF}_6]^-$ 及 $[\text{FeF}_6]^-$ 均為習見之複游子。

除氟化鋰外，鹼金屬之氟化物皆易溶於水。銀、汞(高價)、銻、錫、鐵(高價)及鋁之氟化物亦易溶解。其他多數氟化物則難溶於水。

氟化物與濃硫酸混和加熱，即分解而逸出氟化氫。



氟化氫得藉其腐刻玻璃之作用而辨認之。玻璃中之矽酸鹽與氫氟酸反應，變易為氟矽酸鹽並逸出四氟化矽之無色氣體。



氟根之檢驗法

1. 腐刻玻璃試法(etching test)——尋常試法，在鉛坩堝中為之⁽¹⁾，但非用較多之試料(0.1—0.2克)，難獲顯著之結果。Feigl⁽²⁾之微量試法，頗為靈敏。

試法 於小試管中，置重鉻酸鉀 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 晶粒數顆，加濃硫酸 1—1.5 毫升溶解之。加熱後轉動試管，使管壁油膜完全溶去，而硫酸熱液均勻流動於玻璃管壁。於是加入試液一滴，或固體試料(可用 CaF_2) 些微，重行加熱。此際轉動試管時，則見酸液流動，一若水滴之流於油垢之玻壁然，不復如先前之均勻矣。

(註)極微量之氟化物，生成些微氫氟酸，縱使腐刻玻璃之效應不能以因

(1) Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Pages 337—8(1938).

(2) F. Feigl- J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, Page 166(1937).

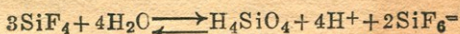
眼察見，但玻璃面之狀況及阻力已有變更，遂使濃硫酸之流經其上，不復均勻。凡與氟根能起反應者，尤其是矽酸鹽(成 SiF_4)及硼酸鹽(成 BF_3)能使其試法之靈敏度大為遜退。

2. 水珠試法——取研細之乾燥試料(或 CaF_2)與二倍其體積之石英粉(quartz powder)混和。藉光滑之紙條(對摺成槽形)，將此混合物移入驗氣裝置(第十六圖)玻管之底部，玻管須絕對乾燥。以毛細滴管加入濃 H_2SO_4 1—2 滴使混合物成漿糊狀。塞上橡皮塞及其藍色玻棒，棒之下端，懸一細小之水珠，注意勿使管壁沾濕。在石棉板上略微加熱一分鐘，(慎勿使 H_2SO_4 沸騰而發生 SO_3 白烟)，然後移去火燄，放置 3—5 分鐘。水珠中因生成膠狀矽酸(H_4SiO_4)而現白色沉澱或渾濁，示有氟根。

(註)氟化物與石英砂及濃硫酸加熱，即起下列反應：



氟化矽氣體遇水珠即水解而生膠狀矽酸及氟矽酸(fluosilicic acid)，使水滴變濁。



水珠中目力難以察見之微量矽酸，可藉下法試出：將藍色玻棒下端之水珠，以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑 2 滴，滌入坩堝，微微加熱使此混合溶液幾近起泡。俟其完全冷卻後，加入 benzidine 試劑一滴及 NaAc 之飽和溶液數滴。如現藍色，示有矽酸，間接證實原有氟根。

3. 銻鹽-茜素溶液試法——銻鹽(Zirconium salt)之鹽酸溶液遇茜素(alizarin-S)即成沉澱色素(lake)而顯深紫紅色。但此紫紅色之溶液，加以氟化物，立即變為黃色，蓋氟根與銻併合，成

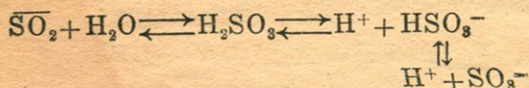
無色 $[\text{ZrF}_6]^-$ 複游子，故僅現茜素之黃色矣。

試法 置試液一滴於磁板上，加濃 HCl 一滴。於是再加 Zirconium-alizarin 溶液一滴，放置五分鐘。紅紫色變黃，示有鉍根。

(註) 磷酸根、砷酸根及草酸根，凡與鉍生成沉澱或複游子者，均有妨礙。Zirconium-alizarin 溶液製法：以硝酸鉍 $(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 0.05 克溶解於 50 毫升水中，加入濃鹽酸 10 毫升。另取 Alizarin-S 0.05 克溶解於 50 毫升水中。將此二溶液混合即成。

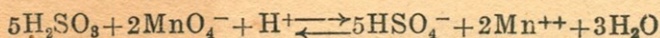
亞硫酸根， SO_3^-

二氧化硫之水溶液，顯具酸性，故吾人臆測有亞硫酸 (H_2SO_3) 存在。溶液中涉及下列平衡：



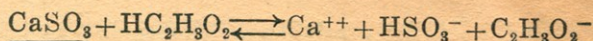
如果加一強酸於亞硫酸鹽溶液中，則使平衡移向左方，而逸出 SO_2 氣體。逸出之 SO_2 ，可藉其特殊之刺激臭味，或他種反應辨認之。

除鹼金屬外，其他金屬之亞硫酸鹽大都不溶於水，而易溶於強酸。亞硫酸及其鹽，均為重要之還原劑（電子餽贈者），其本體常被氧化而成硫酸鹽（即硫酸游子）。例如高錳酸鉀在稀硫酸溶液中能被亞硫酸鹽還原而退色：



亞硫酸及亞硫酸鹽之溶液，曝露於空氣中，亦徐被氧化，變成硫酸及硫酸鹽。遇強有力之還原劑，則亞硫酸亦可作氧化劑，例如 S^- 游子及 Sn^{++} 游子，在酸性溶液中均能被 H_2SO_3 所氧化。

含有亞硫酸根之中性或鹼性溶液中，加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，即得白色 CaSO_3 沉澱。此沉澱易溶於稀醋酸：



亞硫酸根之檢驗法

1. Sodium Nitroprusside 試法 —— 於磁板上置 ZnSO_4 之飽和溶液一滴，加製備未久之 $1\text{N K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液一滴（生成之亞鐵氰化鋅 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 為白色），再加 $1\% \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 試劑一滴。於是加試液一滴及 $6\text{N NH}_4\text{OH}$ 一滴。如果有亞硫酸根，沉澱即顯紅色。

（註）上述變化之化學反應，尙未完全確定，或因生成一種加成化合物， $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ ，則頗屬可能。據此間試驗之結果，試液之酸度增加，則紅色產物分解。若照 Feigl⁽¹⁾ 或 Engelder 試法⁽²⁾，一滴試液中需有 50γ 之 Na_2SO_3 方現紅色。但加以 $6\text{N NH}_4\text{OH}$ 一滴，靈敏度即有顯著之增進，雖 1γ 尙可試出。硫代硫酸鹽並無影響，而硫化物在鹼性溶液中則與此試劑生紅紫色。

2. 硝酸鋇試法 —— 置試液 3 滴於離心玻管中，加水 5 滴稀釋之。加 $0.5\text{N Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 5 滴，即生白色 BaSO_3 （及 BaSO_4 ）沉澱。於是滴加 6N HCl 至顯酸性後，再加 2 滴。實際通常有白色 BaSO_4 沉澱遺留，顯示亞硫酸鹽試液中每有硫酸根混跡其間。
置離心機中搖後，吸取其澄清溶液，移入另一玻管。滴加溴水至其

(1) F. Feigl-J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, Page 187 (1937)。

(2) Engelder, Semi-Micro Qualitative Analysis, 2nd. ed., Page 217 (1940)。

黃色不再退去爲止。加熱近沸。如果此時生出白色 BaSO_4 沉澱，示有亞硫酸根。

(註) BaSO_4 不溶於稀鹽酸，而 BaSO_3 則溶解而成 H_2SO_3 。在此酸性溶液中，溴水使 H_2SO_3 氧化而成 SO_4^{2-} 游子。



3. 氫氧化鎳之接觸氧化法 —— 綠色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之變爲黑色 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ，需有強烈之氧化劑(如溴、高硫酸鹽)以促成之。然若有二氧化硫存在，雖放置空氣中亦可誘起其氧化(induced oxidation)。藉此顯著之變色，可作 SO_2 之驗證。

試法 置亞硫酸鹽試液1—2滴於玻管中，(用驗氣裝置尤佳)，加 6N HCl 2 滴，微熱之，使逸出 SO_2 氣體。預先製備 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱，而洗盡其鹼。將此新製之 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 塗於玻棒下端之球形上，驗其逸出之氣體。視 SO_2 之多寡， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之綠糊轉變爲黑色或灰色。

(註) 檢驗極微量之亞硫酸根，於上述反應後，將綠糊移於反應紙上，加二胺基聯苯 (benzidine) 試劑一滴。雖目力難以察見之微量 Ni_2O_3 ，亦可使二胺基聯苯氧化而現藍色。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱之製備：置 NiCl_2 溶液於離心玻管，加 6N NaOH ，使析出沉澱，用水洗滌，至去盡其鹼爲止。

4. Malachite green 試法 —— 三苯基甲烷染料，例如洋紅 (fuchsin) 或孔雀石綠 (Malachite green) 之水溶液，遇中性亞硫酸鹽試液，立即退色。酸性試液須加碳酸氫鈉中和之。反之，

如係鹼性，則加芬色林指示劑一滴，通入二氧化碳至溶液無色後，再作下列試驗。

試法 於磁板上，置 .025 % Malachite green 溶液一滴，加入中性試液一滴，如果有亞硫酸根，立即退色。

(註) 硫代硫酸鹽與硫酸鹽並無影響。但硫化物則有同樣作用。(試液一滴，加 Sodium nitroprusside 溶液一滴，現紫紅色示有硫游子。) 如果有硫化物存在，須加碳酸錳粉，極力震盪，置離心機中搖之，使硫化錳沉底後，取其上層清液試驗。

亞砷酸根， AsO_2^- 或 AsO_3^- ，與砷酸根， AsO_4^-

含砷之溶液中，往往有組成不同之游子，同時存在，吾人已知之諗矣(複習第 115 頁)。多數亞砷酸鹽係由偏亞砷酸 (HAsO_2) 所衍生，例如 $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$ 。然正亞砷酸鹽 (Ag_3AsO_3) 及焦亞砷酸鹽 ($\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_6$) 亦不乏其例。鹼金屬之亞砷酸鹽易溶於水，其他則溶解於酸。

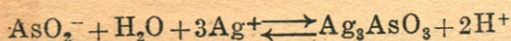
試取其游離常數加以比較，即知砷酸較亞砷酸為強。砷酸鹽與磷酸鹽頗為相似，多數為異質同晶 (isomorphous)。

亞砷酸根與砷酸根之化性，頗有殊異之處，此可由下列實驗，窺見一斑。

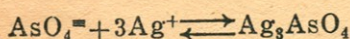
硫化氫之作用 —— 置亞砷酸鹽之練習試液 2 滴於離心玻管中，加水 10 滴，再加 6N HCl，每次一滴，至溶液使甲基橙顯淡紅色為止。於此冷溶液，通入硫化氫，立即產生 As_2S_3 之黃色沉澱。再取砷酸鹽之練習試液 2 滴，重作上述試驗。注意，苟不加熱以促進其

反應，則黃色沉澱析出極緩。(參考第 116 頁)。

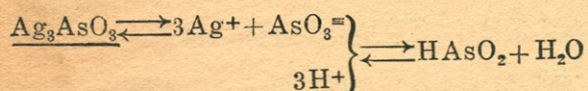
硝酸銀之作用 —— 置中性亞砷酸鹽試液一滴於玻片上，加 AgNO_3 溶液一滴，即得亞砷酸銀之黃色沉澱。苟為酸性試液，可用 NaHCO_3 中和之，俾得析出 Ag_3AsO_3 。



以砷酸鹽之中性溶液一滴，重作上述試驗，則得砷酸銀之栗殼色沉澱。



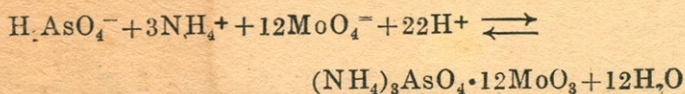
此二種沉澱均易溶於氫氧化銨或稀硝酸溶液。亞砷酸銀之易溶於硝酸，因生成游離傾向微弱之亞砷酸：



至其易溶於氨溶液，則因生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 複游子之故耳。

鉬酸銨之作用 —— 置亞砷酸鹽試液 2 滴於離心玻管中，加 6N HNO_3 2 滴及 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑 4 滴。並無沉澱產生。

置砷酸鹽試液 2 滴於離心玻管中，加 6N HNO_3 2 滴及 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑 4 滴，加熱至 70° 左右，即生砷鉬酸銨之黃色沉澱。

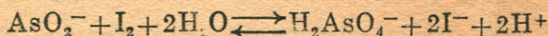
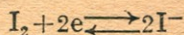


(註) 磷酸鹽亦生外觀相似之磷鉬酸銨沉澱。故此反應不能視為砷酸根之特效試法。Gutzzeit 將此試法修改，在反應紙上加鉬酸銨試劑使產生砷鉬酸銨之黃色沉澱，然後再加 20% SnCl_2 溶液一滴，即顯藍色斑。此斑不溶於

乙醚，與磷鉬酸鉍還原所生之藍斑不同，故可藉以鑑別。

亞砷酸根之檢驗

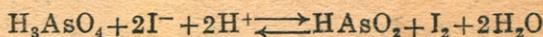
試法 置中性或酸性之亞砷酸鹽試液 2 滴於磁板上，加水 2 滴稀釋後，再加 NaHCO_3 粉數毫克。於是加澱粉溶液 1 滴及 0.01N I_2 溶液 2 滴，以玻棒攪和之。澱粉遇碘生成深藍色產物或膠態溶液⁽¹⁾。嗣因亞砷酸之作用，碘被還原而藍色隨即消失。



此乃一可逆反應，趨向何方，視氫游子之濃度而定。前向反應，僅能於摒絕強酸時，始克進行。加入碳酸氫鈉，可以除去反應進行時不絕產生之 H^+ 游子，而使其反應實際底於完成。檢驗亞砷酸根時，溶液中須屏絕其他還原性(或氧化性)酸根，不言可喻。

砷酸根之檢驗

在強酸溶液中，上述反應逆向進行，碘游子被氧化為單體碘，砷酸根得藉以驗證。



試法 於小試管中，置砷酸鹽試液 2 滴，加濃鹽酸 2 滴及固體 KI 晶粒一顆，再加 CCl_4 2 滴，震盪之。四氯化碳層顯紫紅色，示有砷酸根。

(1) Treadwell-Hall, Analytical Chemistry, Vol. I, Page 325(1932).

磷酸根, $\text{PO}_4^{=}$

五氧化二磷與水化合時,至少有三種不同之步驟,依次生成偏磷酸 HPO_3 、焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、及正磷酸 H_3PO_4 。其中以正磷酸(即通常所稱之磷酸)最為重要。吾人討論之範圍,將以 $\text{PO}_4^{=}$ 游子之反應為限。磷酸根之化性,不乏與砷酸根 ($\text{AsO}_4^{=}$) 相似之處。

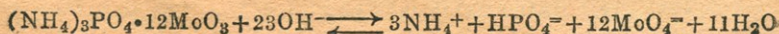
磷酸係三元酸,故游離分為三級,其游離常數分別為 $K_1=7.5 \times 10^{-3}$, $K_2=6.3 \times 10^{-8}$, $K_3=3.6 \times 10^{-13}$ 。由此可知, $\text{HPO}_4^{=}$ 游子係一極弱之酸。在酸度較強之溶液中, $\text{PO}_4^{=}$ 游子之濃度必異常低微,因此鐵、鋅、及鹼土金屬之磷酸鹽,均不能產生沉澱。若藉醋酸與醋酸鹽之緩衝作用,使 H^+ 游子濃度保持於 10^{-5}M 左右,則 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 及 Fe^{+++} 之磷酸鹽,均可沉澱而出。在鹼性溶液中,則第三第四兩組及多數其他金屬游子之磷酸鹽,率皆難以溶解。

含有磷酸鹽之中性溶液中,加以硝酸銀,即得磷酸銀 (Ag_3PO_4) 之黃色沉澱。此沉澱易溶於稀硝酸或氫氧化銨溶液。

磷酸根之檢驗法

1. 鉬酸銨試法——置磷酸鹽試液一滴於離心玻管中,加 6N HNO_3 一滴酸化之,再加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑 2 滴。磷鉬酸銨 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 之黃色沉澱即緩緩產生。大量鹽酸能阻礙其反應。

(註)此黃色沉澱,與砷鉬酸銨外觀酷似。二者均易溶於鹼或氫氧化銨:



但磷鉬酸鉍易溶於醋酸鉍(或草酸鉍)溶液,而砷鉬酸鉍則否。

磷鉬酸複鹽與鉬酸或鉬酸鹽不同,能使二胺基聯苯(benzidine)氧化成藍色之醌式化合物,同時其本體則還原而生鉬藍(molybdenum blue)⁽¹⁾。雖目力不易察見之微量磷鉬酸鉍,亦可藉以試出,蓋同時生成二種深藍產物,故其反應非常靈敏耳。

試法 (a) 置酸性試液一滴於反應紙上,加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液一滴。一分鐘後,再加 benzidine 試劑一滴,持置氨氣上顯之。視磷酸根之多寡,立現藍色斑或藍色輪圈。

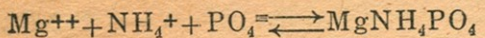
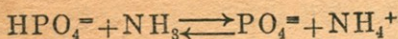
(註)在硝酸溶液中,砷酸鹽及矽酸鹽與 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑亦生砷鉬酸鉍及可溶性之矽鉬酸(silicomolybdic acid, $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$),惟在室溫時其反應遠較磷酸鹽為緩耳。此二種複化合物亦能使 benzidine 氧化而顯藍色,常與磷鉬酸鉍相混淆。若加酒石酸(tartaric acid)晶體於 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑(每100毫升加15克)使合成頗為安定之複化物,即可防止砷酸鹽及矽酸鹽之影響。

試法 (b) 置 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液2滴於磁板上,加酸性試液一滴。一分鐘後,加 benzidine 試劑一滴及 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之飽和溶液3—6滴。藍色示有磷酸根。

2. 硝酸鎂試劑之作用——置試液一滴於玻片上,加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 試劑(magnesia mixture)一滴,即生磷酸鉍鎂之白色晶形沉澱。此試劑中含有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 及 NH_4OH ,與磷酸游子

(1) 鉬藍之產生,或因一部分 MoO_3 被還原成 Mo^{+++} ,再與其餘之 MoO_4^- 化合為 $\text{Mo}(\text{MoO}_4)_2$ 或 Mo_3O_8 . Bailey and Cady, Qualitative Analysis, 10th. ed. Page 139(1937).

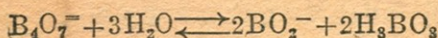
反應如方程式所示：



砷酸鹽與此試劑亦生類似之白色 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ 沉澱，但加以含有
些微醋酸之硝酸銀溶液一滴，立即變易為 Ag_3AsO_4 之栗殼色沉
澱，與 Ag_3PO_4 之黃色沉澱不難鑑別。

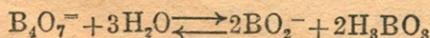
硼酸根, BO_2^- 、 BO_3^- 、 B_4O_7^-

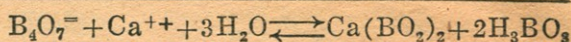
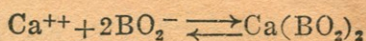
正硼酸(H_3BO_3) 在空氣中加熱，逐漸失去其水份而變為偏硼
酸(HBO_2)，繼復變易為四硼酸 (tetraboric acid, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。正硼
酸鹽是否存在，尚無定論。多數硼酸鹽係由偏硼酸所衍生，而硼砂
(Borax) 則為四硼酸之鈉鹽($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。硼酸乃一極弱之酸，其第
一級游離 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ 之常數為 1.1×10^{-9} 。
故其鹽類水解後，呈強鹼性反應。苟以硼砂為例，其反應為：



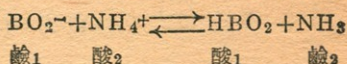
吾人通常以硼砂製備之練習試液，其中含有 H_3BO_3 、 BO_2^- 及 OH^-
游離。溶液愈稀，則水解更近完全， OH^- 與 BO_2^- 游離之比值亦隨
之增加。加硝酸銀於較濃之試液，即得 AgBO_2 之白色沉澱，而加於
較稀之試液時，則得 Ag_2O 之黃棕色沉澱，職是故耳。

較濃之硼砂溶液中，加入硝酸鈣試劑，即得偏硼酸鈣之白色沉
澱。





此沉澱易溶於強酸或稀醋酸。甚至在銨鹽之溶液中亦易溶解。銨游子亦可視作一種酸，以其能餽贈質子如方程式所示：



因此反應， BO_2^- 之濃度銳減，遂使 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 沉澱溶解。

硼酸根之檢驗法

1. 薑黃色素 (turmeric) 試法——(a) 於磁板上置硼砂試液 2—3 滴，加稀鹽酸使呈酸性。以薑黃試紙一小條 (1×2 厘米) 吸取其溶液，置此紙條於銹面皿，放在一杯沸水上，於 100° 左右烘乾之，漬斑現棕紅色。於是加 1% NaOH 溶液一滴，若紅色變為墨綠或淡藍色，示有硼酸根。

(註) 色調深淺，視薑黃色素、硼酸及氫氧化鈉之濃淡而異。硼酸較多，及氫氧化鈉較濃，則現墨綠色，反之則呈淡藍乃至淡紫色。

(b) 另一試法，更為靈敏：置薑黃之飽和酒精溶液一滴於微坩堝中，加硼砂試液一滴，再加 0.1N HCl 一滴酸化之。置石棉板上蒸發至剛乾，即現淡紅色。於是加 1N NaOH 一滴，紅色斑立即變為綠藍色。

(註) 此外，鐵(高價)、鉬(molybdenum)、鈦(titanium)、鉭(tantalum)之化合物，亦使薑黃現紅棕色，然加鹼時並不變易為藍色或綠色，此則與硼酸不同。氧化劑如鉻酸鹽、鐵氰化物、亞硝酸鹽、氯酸鹽等，能毀損薑黃色素，故有妨礙。遇此情形，不如藉銨色試法驗證之。

2. 綠色試法 (a) ——於乾燥之小試管中，置固體試料數毫克 (可用芥子大之硼砂粉或蒸乾試液所得之渣滓)，加濃硫酸 2 滴及甲醇 (methyl alcohol) 8 滴。塞上帶有玻璃管之橡皮塞，玻璃管彎

成直角，其一端平塞底，而他端則拉成內徑約 0.5—1 毫米之毛細管嘴 (第二十六圖)。於是在試管下加熱，使發生硼酸甲酯蒸氣，由玻璃管逸出，湊近火燄燒之，即見綠色火燄。



第二十六圖

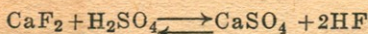
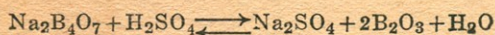
(註)藉濃硫酸之脫水作用，硼酸與甲醇反應，生成易於揮發之硼酸甲酯 (methyl borate)，其蒸氣燃着時現綠色燄。



據 Stahl 之研究⁽¹⁾，甲醇與濃硫酸之體積約為 5 比 1 時，結果最佳。用乙醇亦可作同樣試驗。照上述裝置試驗，遠較尋常在坩堝中之試驗為靈敏，且可避免銅鹽及銀鹽之影響。

(b) 另一試法 於磁板上置研細試料數毫克，加等量之 CaF_2 粉及濃硫酸一細滴，調成漿糊狀。以一端尖細之玻棒沾取此漿糊，持近本生燈燄之外緣灼之，但弗觸及火燄，火燄之外緣即徐現綠色。

(註)硼酸鹽存在時，經下列反應，生成氟化硼：



氟化硼極易揮發，故靠近火燄邊緣灼之，即徐生綠色燄。如此試法，銅及銀之

(1) W. Stahl, Z. anal. Chem. 101. 342(1935); C.A. 5774(1935).

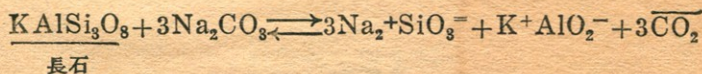
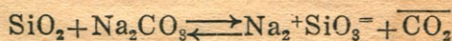
化合物，不致揮發而生妨礙。矽酸鹽礦石之含硼酸根者，屢見不鮮。單用濃硫酸不能分解之矽酸鹽礦石，藉此反應，亦可試出其中之硼酸根。

最近文獻中，關於採用氫氧基蒽醌 (hydroanthraquinones) 爲試劑，頗多敘述⁽¹⁾。1:2- 二氫氧基蒽醌磺酸 (alizarin-S)，1:2:4- 三氫氧基蒽醌 (purpurin) 及 1:2:5:8- 四氫氧基蒽醌 (quinalizarin)，其尤佳者也。

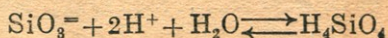
矽酸根， SiO_3^-

二氧化矽及矽酸鹽佔地殼成分約 87%。岩石、壤土、礦石中莫不有其踪跡。天產矽酸鹽，種類繁多，更僕難數⁽²⁾。各種矽酸中，最簡單者爲偏矽酸 (metasilicic acid, H_2SiO_3) 及正矽酸 (orthosilicic acid, H_4SiO_4)。除鹼金屬之偏矽酸鹽 (Na_2SiO_3 及 K_2SiO_3) 易溶於水外，其他矽酸鹽皆不溶於水，多數且不溶於酸。

二氧化矽或矽酸鹽在鑛製坩堝中與 Na_2CO_3 粉混和熔化後，其熔塊含有矽酸鈉，可以溶解於水。例如：



以鹽酸酸化其溶液時，即析出膠狀矽酸沉澱，通常其一部爲膠溶體留在溶液中。

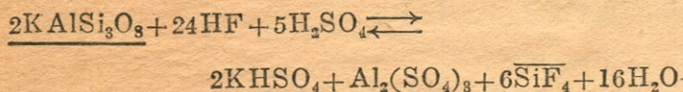


(1) F. Feigl-J. Matthews, Spot Tests, Page 212 (1937).

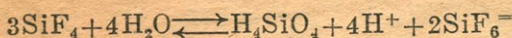
(2) Latimer and Hildebrand, Reference Book of Inorganic Chemistry, Pages 238-241 (1933).

新生之膠狀矽酸沉澱，略能溶解於水，相當易溶於稀酸，而極易溶解於氫氧化鹼或碳酸鹼。如將其鹽酸溶液蒸乾，在 100° 烘焙之，矽酸之膠凝體失去一部水份後，即不再溶解於酸矣。

二氧化矽或矽酸鹽，加入氫氟酸而微熱之，即分解而逸出四氟化矽。

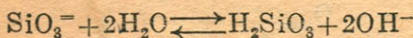


四氟化矽為無色氣體，遇水即分解而生白色膠狀矽酸。



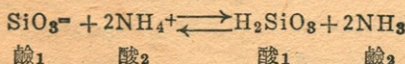
故欲令矽酸鹽完全分解，變為 SiF_4 而逸去，必須有濃硫酸以防止其水解。上述反應在分析化學中至為重要，蓋加入氫氟酸後，不獨一矽酸鹽試料可藉其逸出 SiF_4 氣泡 (bubble test)⁽¹⁾ 而辨認之，且可於矽酸鹽分解後，分析其所含之陽游子。

在下列實驗中，用矽酸鈉溶液為練習試液。此溶液顯具強鹼性，因其水解幾近完全：



矽酸根之檢驗法

1. 矽酸沉澱法 —— 置試液 2 滴於離心玻管中，加 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 溶液 3—4 滴，以玻棒攪之，白色膠狀之矽酸沉澱即緩緩析出：



(1) Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Page 352(1938).

NH_4^+ 游子餽贈質子，故其作用似酸。觀於上述平衡，可見煮沸其溶液，以逐去生成之氨，即可促進前向反應。此試法並不十分靈敏。

2. 鉬酸鉍與二胺基聯苯試法——可溶性矽酸鹽與鉬酸鉍試劑在硝酸溶液中反應，產生矽鉬酸之複化物 (Complex Silicomolybdic acid, $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，其鉍鹽易溶於水或酸，與磷鉬酸鉍及砷鉬酸鉍之析出沉澱者不同。然其能使二胺基聯苯 (benzidine) 氧化成藍色之醞式 (Quinoid) 產物，同時其本體被還原而生鉬藍，則毫無二致。故在藉鉬藍反應檢驗矽酸之前，磷酸與砷酸必須除去，結果方屬可靠。

試法 置酸性試液一滴於微坩堝中，加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液二滴，置石棉板上微熱之。俟冷後，加 benzidine 試劑一滴，及 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之飽和溶液 3—8 滴。藍色示有矽酸。

(註) 如有磷酸存在時，則上述試法須略加修改：置酸性試液一滴於離心玻管中，加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液二滴，微熱之，使析出磷鉬酸鉍沉澱，置離心機中搖之。於是吸取其澄清溶液，移入微坩堝中，俟其冷卻，加 1% 草酸溶液二滴，使遺留之微量磷鉬酸鉍完全分解後，再加 benzidine 一滴及醋酸鈉溶液數滴。

3. 水珠試法——於鉛製坩堝中，置研細試料約 20 毫克，加 $1/3$ 其體積之乾燥 CaF_2 粉，此粉須絕對不含 SiO_2 者。混和後，滴濃硫酸潤濕之，使成糊狀。置清水一細滴於坩堝蓋反面之中央，覆上坩堝蓋，置石棉板上以微火加熱二分鐘，再靜置五分鐘。反轉坩堝蓋觀察，如果水珠中因生成 H_4SiO_4 而現白色渾濁，顯示試料中有二氧化矽或矽酸鹽。

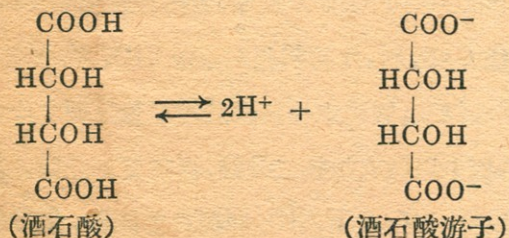
水珠中微量矽酸，苟其難以察見，可用反應紙將水珠吸收，加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑 1 滴，置石棉板上微熱之，以促其反應。然後加 benzidine 試劑一滴，持置氨氣上顯之。如有矽酸，即顯藍色。同時宜用蒸餾水一滴，在紙上作一空白試驗，以資比較。

(註) 二氧化矽或矽酸鹽，經 HF 之作用，即逸出 SiF_4 氣體，遇水珠遂水解而生白色膠狀之 H_4SiO_4 沉澱。CaF₂ 不宜過多，否則產生過多之 HF，致與 SiF_4 合成 H_2SiF_6 。此於水珠反應之靈敏度，不無影響。

少數矽酸鹽，如綠玉 (beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)、杜瑪林 (tourmaline, $\text{Na}_3\text{MgAl}_3(\text{BO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{SiO}_4)_4$) 等，不能被氫氟酸分解者，直接用水珠試法，自無結果。但可照下法檢驗之：置研細試料約 50 毫克於鎳製坩堝中，加六倍其體積之無水 Na_2CO_3 粉，混和後，熔化之。冷卻後，用稀鹽酸處理其熔塊，使之崩解。在小磁皿中蒸乾其溶液，在 $100-130^\circ$ 烘焙後，即得不溶於酸之 SiO_2 渣滓。取此渣滓再作水珠試驗。

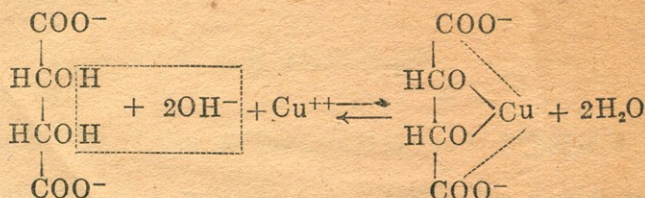
酒石酸根, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$

酒石酸 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 為易溶於水之白色晶形固體，其游離常數分別為 $K_1 = 1.1 \times 10^{-3}$ 及 $K_2 = 6.9 \times 10^{-5}$ 。酒石酸游離後，尤其在鹼性溶液中，生酒石酸游子：



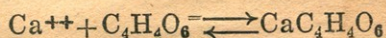
多數金屬游子，尤著者如鐵、鋁、鉻、錳、鈷、鎳、銅、銻等，在鹼性溶

液中，能與酒石酸根合成複游子。例如斐令 (Fehling's) 溶液中，即係合成深藍色之酒石酸銅複游子 $[\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_6]^-$ ，其反應如方程式所示：



有多量酒石酸根存在時，上述各金屬游子變為安定之複游子後，其濃度大為降低。因此加入氫氧化銨或硫化銨時， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等氫氧化物沉澱均難產生，即對於 MnS 之沉澱亦不無影響⁽¹⁾。一般言之，凡有機化合物之含有羰基 (carbonyl group) $-\text{C}-$ 及 α 或 β -氫氧基者，如草酸、酒石酸、枸橼酸、醣、澱粉等，在
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$
 鹼性溶液中均有與上述金屬游子合成複游子之傾向，因而阻礙其氫氧化物之沉澱。故在着手分析之前，即須檢驗試料中之有機化合物而設法消除之，俾勿妨礙陽游子 (尤其第三組) 之分析。

較濃之中性酒石酸鹽溶液，加以過量之硝酸鈣，放置片刻或以玻棒攪之，即產生酒石酸鈣 ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 之白色沉澱，初似絮狀，不久變成晶形。



$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 沉澱易溶於磺酸乃至醋酸。在較濃之氫氧化鈉冷液中

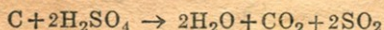
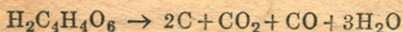
(1) Fresenius and Wells, Qualitative Chemical Analysis, Page

酒石酸鈣亦易溶解；但煮沸之，則 $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 重行析出為黏性沉澱，冷後又復溶解。酒石酸以及酒石酸鹽，強熱煨灼時，即變焦黑，且如一般有機化合物，發出焦糖氣味。

酒石酸根之檢驗法

1. 濃硫酸之作用——置試液二滴於磁坩堝中，放石棉板上蒸乾之。加濃硫酸一滴，以微火加熱，渣滓即變焦黑，並有焦糖氣味。

(註)與濃硫酸加熱時顯著的變為焦黑，並有焦糖氣味，為一般有機化合物所共有之特徵。不特酒石酸鹽可藉以試出，且經濃硫酸之繼續作用，此類有機化合物即可完全氧化而銷毀。酒石酸分解時，逸出 CO_2 及 CO 氣體，同時因濃硫酸被還原而雜有 SO_2 ，其主要反應如下：



2. 銀鏡試法——中性的酒石酸鹽溶液中，加入硝酸銀，即得白色凝乳狀酒石酸銀 ($\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 沉澱。此沉澱溶解於氫氧化銨後，加熱時酒石酸根使銀游子還原而生金屬銀。

試法 置試液二滴於一潔淨之小試管中，加入 .25N AgNO_3 溶液 5-6 滴。再滴加 1N NaOH ，同時攪動，至生成棕色 Ag_2O 沉澱為止。於是加濃 NH_4OH ，每次一細滴，至棕色 Ag_2O 沉澱適復溶解為度。植試管於水鍋中，加熱至 70° 左右。如果有酒石酸根，十分鐘內管壁上當有光亮之銀鏡生成。

實驗 42. 第一組陰游子之練習分析——取碳酸根、草酸根、氟

根、亞硫酸根、亞砷酸根、砷酸根及磷酸根之練習試液各 5 滴，置離心玻管中混和之。此混合溶液含每種酸根約 2.5 毫克。照下列程序分析之。注意吾人略去硼酸根、矽酸根及酒石酸根，蓋此三種酸根須用原試料或製備溶液直接加以檢驗（參考第一組分析提要）。

第一組 (H) 硝酸鈣組之分析

於離心玻管中之溶液，加 6N NaOH 4 滴，使顯強鹼性。於是加 2N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，每次 2 滴，同時攪動，約加入 20 滴為止。置水鍋中加熱近沸，容沉澱下沉，然後置離心機中分離之。於其上層清液再滴加 2N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 以試沉澱是否已臻完全，繼續加此試劑至完全沉澱為止^(註1)。加熱近沸，放置十分鐘俟其冷卻後，再置離心機中分離之。吸去其溶液。洗滌沉澱二遍，每次用水 8 滴，棄去洗液。（倘溶液為黃色，顯示有鉻酸游子，則此溶液不宜煮沸，且沉澱需用 5% NH_4OH 洗滌至不含 CrO_4^{2-} 游子為止⁽²⁾）。

沉澱(1): CaCO_3 、 CaC_2O_4 、 CaF_2 、 CaSO_3 、 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 、
 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁽³⁾。

溶液(1):
第二至五組

（手邊準備一鉑絲圈或藍色玻棒，以及澄清之 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液。）於玻管中之沉澱，加 2N HAc 溶液 10 滴。如因逸出 CO_2 氣體而察見起泡沫現象，示有碳酸根。立即以鉑絲圈或藍色玻棒沾取 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 1 滴，持懸於管口，驗其逸出之氣體。若瞬息間 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液變為渾濁，則確有 CO_2 逸出⁽⁴⁾。

以玻棒攪動玻管中混合物約二分鐘，（此時溶液應顯酸性，否則再加 2N HAc）。置離心機中分離後，吸取其清液移入另一玻管，標明溶液(2)⁽⁵⁾。渣滓用 2N HAc 5 滴洗滌，洗液併入上述溶液。再以熱水洗滌三次，每次用水 6 滴，棄去洗液。

渣滓(2): $\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{CaF}_2$ 均分渣滓為二份, 移其一份於錶面玻璃上, 留待檢驗氟根。玻管中所餘一份則檢驗草酸根。		溶溶(2): $\text{HSO}_3^-, \text{HAsO}_2, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 先以溶液(2) 1 滴照(H-3) 檢驗亞硫酸根。所餘大部溶液再照下列程序處理。		
草酸根之鑑定。 (H-1)	氟根之鑑定。 (H-2)	亞硫酸根之鑑定。 (H-3)	若(H-3) 驗出有亞硫酸根 ⁽⁶⁾ , 移溶液(2) 於微燒杯, 煮沸至 SO_2 完全逐去為止(蒸發時失去之 2N HAsO_2 須隨時加以補充)。亞硫酸根是否已完全除去, 可取煮沸後之溶液 1 滴, 再照(H-3) 藉 Nitroprusside 試法證示之。既已除盡亞硫酸根後, 此沸過之溶液可標明為溶液(2), 分別照下列程序檢驗之。	
		亞砷酸根之鑑定。 (H-4)	砷酸根之鑑定。 (H-5)	磷酸根之鑑定。 (H-6)

H-1. 草酸根之鑑定——於玻管中之渣滓(2) (CaC_2O_4 及 CaF_2) 加水 6 滴洗滌, 以玻棒攪之, 置離心機中分離後, 吸取其洗液移入另一玻管。於此洗液加 6N H_2SO_4 6 滴, 置水鍋中加熱至 $70-80^\circ$, 然後以毛細滴管滴入 .001M KMnO_4 ⁽⁷⁾, 至溶液中淡紅色不再退去為止。注意計其所加之滴數而記錄之。所加 .001M KMnO_4 不得超過 3 滴⁽⁸⁾, 否則須再用水 6 滴洗滌其渣滓, 取其洗液如法再作空白試驗(blank test)。

於上述洗過之渣滓, 加 6N H_2SO_4 6 滴, 再加水 6 滴, 以玻棒攪動一分鐘使 CaC_2O_4 溶解(不溶於稀硫酸之渣滓為 CaSO_4 及 CaF_2)。於是加熱至 $70-80^\circ$, 以同一毛細滴管滴入 .001M KMnO_4 , 至溶液顯淡紅色, 不再退去為止。注意所需 .001M KMnO_4 之滴

數，如果顯較上述空白試驗所加滴數為多，則證示有草酸根存在。

H-2. 氟根之鑑定——將盛有渣滓(2)(CaC_2O_4 及 CaF_2) 之錶面玻璃，置石棉板上緩緩加熱烘乾之。注意渣滓中之水份務必完全烘乾，否則難獲良好之結果⁽⁹⁾。括取絕對乾燥之渣滓，加以驗證：

(a) 腐刻玻璃試法——另取一小錶面玻璃，用酒精洗滌之，以除去其玻璃表面之一層油垢，置石棉板上烘乾之。置上述絕對乾燥之渣滓於此錶面玻璃之中央，使之聚於一處（面積不得大於 1—2 平方毫米）。加乾燥之 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶粒一顆，其大小約與渣滓相仿。以一端尖銳之玻棒，蘸濃 H_2SO_4 1 細點，將此硫酸細點加於錶面玻璃上之固體混合物上。於是置錶面玻璃於石棉板上，以小火微行加熱（火焰須距離石棉板數吋）五分鐘，再放置五分鐘以上。然後以水充分洗淨錶面玻璃，拭乾後持向亮光，藉擴大鏡細察渣滓所置之處。如現腐刻痕跡，示有氟根。

H-3. 亞硫酸根之鑑定——亞硫酸根極易被空氣氧化成硫酸根。故應以溶液(2) 1 滴，先作亞硫酸根之鑑定⁽¹⁰⁾。

Nitroprusside 試法——於磁板上置 ZnSO_4 之飽和溶液 1 滴，加製備未久之 1N $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液 1 滴，再加 1% $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 試劑 1 滴。生成之亞鐵氰化鋅($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) 為白色沉澱。於是加溶液(2) 1 滴，再加 6N NH_4OH 1 滴，如果沉澱顯紅色，示有亞硫酸根。

H-4. 亞砷酸根之鑑定——於磁板上置 0.01N I_2 溶液 5 滴，加澱粉溶液 1 細滴而混和之，即用此深藍色 0.01N I_2 溶液為試劑。置溶液(3) 3 滴於小試管中，加水 3 滴，再加固體 NaHCO_3 粉

少許。於是毛細滴管加上述深藍色 $0.01N I_2$ 溶液，每次 1 細滴，同時震盪或攪和之。如果藍色消失，示有亞砷酸根。

★亞砷酸根之確證⁽¹¹⁾——若認為有加以確證之必要，可另取原試液（未知溶液或製備溶液）3 滴置離心玻管中，加水數滴，再加 $3NHCl$ ，每次 1 滴，至溶液使甲基橙（methyl orange）試紙變紅為止。於此冷液中通入 H_2S 約半分鐘。如果立即產生黃色 As_2S_3 沉澱，證示有亞砷酸根⁽¹²⁾。

H-5. 砷酸根之鑑定——置溶液(3) 2 滴於小試管中，加 $12N HCl$ 3 滴， $1N KI$ 溶液 1 滴及 CCl_4 3 滴。極力震盪之。因生成單體碘而 CCl_4 層現紫紅色，示有砷酸根。同時宜以蒸餾水 2 滴作一空白試驗。

H-6. 磷酸根之鑑定

如上節驗出有亞砷酸根或砷酸根，必須除去之，然後乃可檢驗磷酸根⁽¹³⁾。手續如次：於離心玻管中所餘之溶液(3) 約 6—10 滴，加固體 Na_2SO_3 少許，及 $12N HCl$ 1 滴，加熱至沸以逐去過量之 SO_2 。乘熱通入 H_2S ，至砷已完全沉澱為硫化亞砷為止。置離心機中分離後，吸取其溶液移入微燒杯。煮沸此溶液，直至以 $PbAc_2$ 試紙驗其逸出之蒸氣，證明 H_2S 已完全逐去為止。（如已蒸乾，加 $6N HNO_3$ 及水各 4 滴）。於是以此溶液分別照下列試法檢驗磷酸根。

(a) 鉬酸鉍試法——置上述溶液 3 滴於離心玻管中，加 $16N HNO_3$ 1 滴。（必要時分餾之）。於此澄清溶液，加 $(NH_4)_2MoO_4$ 試劑 4 滴，微行加熱至 $60-70^\circ$ 後，靜置 5 分鐘。如生黃色細晶形之

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 沉澱，示有磷酸根。倘溶液變為藍色，則表示 H_2S 逐去未盡，因而鉬酸鉍試劑被還原所致。遇此情形，應另取上述溶液逐盡其 H_2S ，重行檢驗。

(b) 修正之鉬酸鉍試法 —— 置溶液 1 滴於反應紙上，加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑 1 滴，置熱石棉板上稍微烘乾以促其反應。然後加 benzidine 試劑 1 滴，持置氨氣上顯之。視磷酸根之多寡，立現藍色斑或輪圈。此試法非常靈敏。同時宜以蒸餾水 1 滴，作一空白試驗，誠恐反應紙中含有微量磷酸根也。

註(1) 溶液須顯為鹼性，並加以過量之 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，然後第一組酸根之沉澱，乃克更臻完全。

(2) 溶液中若含鉻酸根，當現黃色。遇此情形，沉澱須用 5% NH_4OH 洗滌，直至洗液中不見 CrO_4^{2-} 游子之黃色為止。蓋沉澱中倘有 CrO_4^{2-} 遺留，則用 2N HAc 處理時，亞硫酸根即被氧化，以致難以試出。

(3) 若硼酸根與酒石酸根含量頗多，亦能析出白色之 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 及 $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 沉澱，惟含量較少時則否。因此，在第一組沉澱中檢驗硼酸根或酒石酸根，殊不可靠。不如另取原試料或製備溶液，藉個別試法直接檢驗之。

(4) 實驗室空氣中常有 CO_2 混跡其間， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液久曝於空氣中亦必變為渾濁，此應加以注意。此一試法，其靈敏與可靠，遠遜於 (H-10) 之試法。如果製備試液時，試料曾用 1.5M Na_2CO_3 溶液處理，則碳酸根之鑑定，須另取原試料一份，照 (H-10) 直接加以驗證。

(5) 亞硫酸根極易被空氣氧化成硫酸根，故宜立即以溶液(2)一滴，照 (H-3) 加以鑑定。渣滓(2)不妨稍緩分析。

(6) 檢驗亞砷酸根及砷酸根時，必須無亞硫酸根存在，否則亞硫酸能使單體碘還原而妨礙上述二酸根之驗證。

(7) 置 .01M KMnO_4 4 滴於一 10 毫升之量筒中，加水稀釋至 2 毫升，攪和之，即成 .001M KMnO_4 溶液。

(8) 在酸性溶液中，除草酸根能使 MnO_4^- 還原外，第一組中其他還原性酸根，如 SO_3^- ， AsO_2^- ，及 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ ，亦能使其退色。藉 KMnO_4 退色試法檢驗草酸根，欲其翔實可靠，渣滓 (2) 必須充分洗滌，以除去此類還原性酸根。

(9) 檢驗氟根時，試料須絕對乾燥。一法以鎳鉻絲一端之小環，沾取渣滓 (2)，置 Bunsen 燈箴中燒至紅熱，俟其冷後，以小刀或針尖刮下灼過之渣滓，然後加以檢驗。

(10) 亞硫酸根極易被空氣氧化，故亞硫酸鹽試液中鮮有不含硫酸根者。試液久置於空氣中，亞硫酸根甚或完全氧化，不能試出。凡檢驗亞硫酸根失敗，而第二組分析試出硫酸根時，宜另取原試料，溶解於水或以 1.5M Na_2CO_3 處理之，立即以所得溶液，藉 Nitroprusside 試法再驗亞硫酸根，以求縝密。

(11) 藉 0.01N I_2 溶液檢驗亞砷酸根，雖頗靈敏，特借：(a) 溶液中亞硫酸根若除去未盡，亦有同樣作用，易滋誤會；(b) $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 微溶於水，極微量之亞砷酸根或不能產生沉澱，因而有錯失之虞。故另取原試液 (未知溶液或製備溶液) 加以覆驗，以求縝密。

(12) 冷液內通以 H_2S 時，立即生成 As_2S_3 之黃沉澱，示有亞砷酸根無疑。蓋縱令有砷酸根混跡其間，在此酸度較低之溶液中，不致立即產生沉澱也。然若試料中含有銻銅等元素，則有混入製備溶液之可能，於是通入 H_2S 時，遂析出橙色或黑色沉澱焉。故凡沉澱非 As_2S_3 之正黃色，應照 (C-2) 檢驗，以確定其中是否有砷。

(13) 磷酸根與 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑產生磷鉬酸銨 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_5$ 之黃色沉澱。砷酸根亦有類似之反應，生成砷鉬酸銨，不易判別。故檢驗磷酸

根之前，務須除盡砷酸根及亞砷酸根。加入 Na_2SO_3 使砷酸根還原為亞砷酸，俾砷之沉澱為 As_2S_3 得以加速完成。

第一組陰游子中，硼酸根、矽酸根、酒石酸根須用原試液（或 Na_2CO_3 製備溶液）或固體試料，藉個別試法直接加以檢驗。其理由已於第一組分析提要中申述之矣。製備試液時，如果試料曾用 $1.5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ 溶液處理，則碳酸根須用原試料一份直接檢驗，自不待言。

H-7. 硼酸根之鑑定

(a) 薑黃色素 (Turmeric) 試法——置 turmeric 之飽和酒精溶液 1 滴於微坩堝中，加試液（練習分析時用練習溶液）1 滴，再滴加 0.1 N HCl 使呈酸性。置石棉板上緩緩蒸發至剛乾，即現淡棕紅色。俟坩堝稍冷，加 1% （約 0.2 N ） NaOH 溶液 1 滴。紅色斑立變綠藍色，示有硼酸根。

(b) 燄色試法——於乾燥之小試管中，置固體試料數毫克（練習分析時可用芥子大之 Borax 粉或蒸乾練習試液數滴所得之渣滓）。加濃 H_2SO_4 2 滴及甲醇 (methyl alcohol) 8 滴。塞上帶有直角玻璃管嘴之橡皮塞（等二十六圖）。於是在試管下加熱，使蒸氣由管嘴逸出，湊近另一火燄燒之。如果有硼酸根，蒸氣中雜有硼酸甲酯，即見綠色火燄。此法屢試屢驗，且可避免銅鹽及鋇鹽之影響。

★H-8. 矽酸根之鑑定⁽¹⁾

(a) 鉬酸銨與二胺基聯苯試法——置 Na_2CO_3 製備溶液（練習分析時用練習試液）1 滴於微坩堝中，加 6 N HNO_3 酸化之，再加

(NH_4)₂MoO₄試劑2滴，置石棉板上微熱之。俟其冷卻，加benzidine試劑1滴，及 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之飽和溶液4—6滴，如顯藍色，示有矽酸根。同時宜作一空白試驗，以資比較。

(b) 水珠試法——以研細試料約20毫克，照第291頁試之。

★H-9. 酒石酸根之鑑定

(a) 濃硫酸之作用——置試液2滴於磁坩堝中，放石棉板上蒸乾之。於此滓渣(或原試料少許)，加濃硫酸1滴，以微火加熱。滓渣如變焦黑，並有焦糖氣味，酒石酸鹽有存在之可能。於是再作下列試法。

(b) 銀鏡試法——置試液2滴於一潔淨之小試管中(註¹)，加入0.25N AgNO_3 5—6滴，再加1N NaOH ，每次一滴，同時攪動，至生成棕色 Ag_2O 沉澱為止。於是加15N NH_4OH ，每次一細滴，至棕色 Ag_2O 沉澱適復溶解為度。注意 NH_4OH 不宜過多。植試管於水鍋中，加熱至70°左右。如果有酒石酸根，十分鐘內管壁上當有光亮之銀鏡生成⁽²⁾。

★H-10. 碳酸根之鑑定——置試料些微於錶面玻璃上，加3N HCl 1滴。如果發生氣泡，乃有檢驗碳酸根之必要。

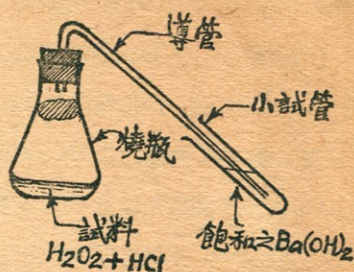
取25毫升之錐形燒瓶一只，配一單孔橡皮塞，孔中插一長約14厘米之導管。導管灣成45°角，其短臂之一端與橡皮塞底平，長臂之一端則拉成毛細管，伸入一小試管中(第二十七圖)。

裝置既畢，置研細試料(練習分析時用 CaCO_3 及 Na_2SO_3 之

(1) 關於矽酸鹽之分析法，Curtman論之甚詳，參考Curtman, Qualitative Chemical Analysis, Pages 347—359, (1938)。

★ 繫以星號之實驗，在分析未知溶液時，不妨酌量略去。

混合物) 10—20 毫克於錐形燒瓶中, 加 3% H_2O_2 1 毫升, 使任何亞硫酸鹽或硫代硫酸鹽氧化。置飽和之 $Ba(OH)_2$ 溶液約 1 毫升於小試管中。於是加 3N HCl 1 毫升於燒瓶中, 迅速以藥棉一團鬆塞瓶頸, 隨即塞



第二十七圖

上橡皮塞。以小火加熱, 使逸出之氣體經由導管通入 $Ba(OH)_2$ 溶液。俟不再有氣泡通過 $Ba(OH)_2$ 溶液時, 從速鬆開橡皮塞, 然後移去燈火⁽³⁾。小試管中有白色 $BaCO_3$ 沉澱示有碳酸根⁽⁴⁾。於是滴加 6N HAc 至試管中之混合物酸化為止。如果沉澱為 $BaCO_3$, 酸化後即行溶解。

註(1) 銀鏡試法, 試管須絕對潔淨, 否則難獲良好之結果, 僅得黑色金屬銀沉澱而已。試管須用 6N $NaOH$ 溶液煮沸, 洗淨, 再用酒精漂滌一次, 然後用水充分洗淨, 以除去油垢。

(2) 有其他還原性酸根存在時, 須先使酒石酸析出為酒石酸鉀, 然後再作銀鏡試法: 取試液(或 Na_2CO_3 製備溶液) 1 毫升, 蒸發濃縮至數滴, 加入 KAc 或 K_2CO_3 晶粒少許, 滴冰醋酸使呈酸性, 以玻棒攪之。靜置片刻, 當有白色晶形之 $KHC_4H_4O_6$ 沉澱析出。置離心機中分離後, 以冷水 1—2 滴洗滌沉澱, 棄去洗液。加 2N $NaOH$ 1—3 滴, 使沉澱恰復溶解。於是加 0.25N $AgNO_3$ 5—6 滴, 再滴加 15N NH_4OH 至棕色 Ag_2O 恰復溶解為止。將玻管置水鍋中加熱至 70° 約歷十分鐘。如生光亮之銀鏡, 示有酒石酸根。

(3) 加熱時應謹慎戒備, 勿使試管內 $Ba(OH)_2$ 溶液回吸而入燒瓶。

同時須注意謹防燒瓶中之酸液，因激濺而流入試管，蓋非揮發性之酸根如 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 與 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 亦生白沉澱也。

(4)少數碳酸鹽礦石，如白雲石(dolomite, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)，菱鐵礦(Siderite, FeCO_3)，與冷鹽酸幾無顯著反應。如將試料研細，與鹽酸加熱，則任何碳酸鹽，均分解而逸出 CO_2 氣泡。實驗室中觸處有燈火燃燒，通常 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液難免吸入微量 CO_2 而微現渾濁。鹼性之試料，如氫氧化物或可溶性硫化物中，亦每有碳酸根混跡其間。吾人應根據 BaCO_3 沉澱之多寡，加以判斷。

第一組 陰游子分析之習題

1. 本組中何種酸根有還原性？何種酸根有氧化性？如何可以防止其互相反應？

2. 本組陰游子在稀硫酸溶液中能使 KMnO_4 試劑退色者共有幾種？試藉游子電子法分別寫出游子方程式，以示其反應。

3. 何以 CaC_2O_4 不溶於稀醋酸而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 則頗易溶解？根據有關之游離常數及溶度積，闡明其故。

4. 藉水珠試法驗證氟根時，何以試料及玻璃管必須絕對乾燥？寫出方程式，以示涉及之反應。

5. 以游子電子法演出平衡的方程式，以示下列各物在酸性溶液中混合時所起之反應：

(a) 亞硫酸根與溴水

(b) 砷酸鹽與 KI

(c) 鉻酸根與亞硫酸根。

6. (a) 一瓶溶液，但知其係單純之鹽，而已遺失其標籤。陽游子分析之結果，證示其含有鉀與砷。另取其溶液少許，加以 AgNO_3 試劑，則產生黃色沉

澱。此係何鹽？

(b) 分析陽游子時，砷已試過，何以陰游子分析系統中又列入砷之檢驗？

7. 檢驗亞砷酸根及砷酸根時，亞硫酸根苟未完全除去，將引起何種障礙？寫出方程式並申述所以引起妨礙之故。

8. 檢驗亞砷酸根時，加入 NaHCO_3 有何效用？可否以 NaOH 代替 NaHCO_3 ？試言其故。

9. 比較 AsO_2^- 、 AsO_4^{3-} 及 PO_4^{3-} 三種陰游子對於 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 試劑、硝酸鎂試劑、 AgNO_3 、及 KI 與 HCl 之反應，將結果填入下表（不知其反應者可作一實驗）：

試 劑	亞砷酸根	砷酸根	磷酸根
$\text{H}_2\text{S}(\cdot 3\text{M HCl})$			
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$			
硝酸鎂試劑			
AgNO_3			
$\text{KI} + \text{HCl}$			

10. (a) 如果試液中含有砷酸根及磷酸根，加硝酸鎂試劑後將見何種結果？(b) 此沉澱苟以含有些微醋酸之 AgNO_3 溶液處理，即見何種變化？(c) 如果砷酸根甚多，少量之 Ag_3AsO_4 或被 Ag_3PO_4 所掩，不能察見。如何可以證示此沉澱中含有砷酸根？(提示：此混合沉澱，苟以 6N HCl 處理後，溶液中將含有何種陰游子？有 PO_4^{3-} 存在時，如何驗證 AsO_4^{3-} ？)

11. 以鉬酸銨試劑檢驗磷酸根之前，何以砷酸根必須除盡？除去砷酸根時，何故加入 Na_2SO_3 ？寫出方程式以示涉及之反應。

12. 若試液中 AsO_2^- 、 AsO_4^{3-} 及 PO_4^{3-} 三種游子同時存在，試根據習題 9—11 之結果，規劃一驗證各該游子之妥善方法。

13. 試舉一簡捷之試法，以資區別：(a) Na_2CO_3 與 Na_2SO_3 ，(b) Na_2SO_3 與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，(c) KAsO_2 與 K_3AsO_4 。

14. (a) 在系統分析時，於含有陰游子之鹼性試液中，加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，確有白色沉澱析出。但按第一組程序加以分析，結果未能試出任何酸根。其故安在？

(b) 在何種情形下，第一組沉澱中能雜有 CaSO_4 ？此外，或夾雜何種沉澱？

15. 含有多量酒石酸之 FeCl_3 溶液，雖加入 NH_4OH 至呈顯著之鹼性後，並無 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱析出，但加以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑，即有黑色沉澱產生。試詳言其故。

*16. (a) 礦產矽酸鹽試料與 Na_2CO_3 粉熔融，熔塊以水處理，濾過之後，其水溶液中何種元素有存在之可能？何故？(參考第 450 頁)。

(b) 在着手分析陽游子之前，何以必須除去矽酸？

17. SiO_2 懸浮於 NaPO_3 熔珠中，成不透明之條紋，而在 Na_2CO_3 中則化成清澈之熔珠。試根據其酸酐 (acid anhydride) 性質之不同，解釋何以 SiO_2 不溶於 NaPO_3 而易溶於 Na_2CO_3 熔珠。

18. 寫出方程式藉以表示下列反應：(a) Ag_3AsO_4 之溶解於氫氧化銨，(b) 上述銨溶液，通以 H_2S 至飽和為止，(c) 濾去硫化銀沉澱後，酸化其溶液。

19. 以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 F^- 之練習試液各 1 毫升(每毫升含陰游子 10 毫克)混合後，問此混合溶液中，需加入 2N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 若干毫升，庶可使上述二種陰游子儘量沉澱。

20. 硝酸鎂試劑(magnesia mixture)為含有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 及 NH_4NO_3 之氫氧化銨溶液。若以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13 克及 6M NH_4OH 5 毫升，加於足量之水，製成試劑 100 毫升，求算應預先加入 NH_4NO_3 若干克，庶足防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱之析出。

21. 在稀硫酸溶液中，若干毫克之 CaC_2O_4 可使 1 毫升之 0.001M KMnO_4 試劑還原而褪色？注意 $0.001\text{M KMnO}_4 = 0.005\text{N KMnO}_4$ 。

22. 0.1M HNO_3 溶液 1 升，能溶解 $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 若干克分子？ $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之溶度積 $\text{S.P.} = 4 \times 10^{-8}$ 。（注意，進達平衡後，溶液中未游離之 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 分子之濃度極近 0.1M。）

23. 藉數字計算證示， CaC_2O_4 能溶解於 0.1N HCl 中。 CaC_2O_4 之溶度積 $\text{S.P.} = 2.6 \times 10^{-9}$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之游離常數 $K_2 = 5 \times 10^{-5}$ 。（提示：計算一升 0.1 N HCl 溶液中能溶解 CaC_2O_4 若干克分子。）

第二組 硝酸銀組

硫酸根， SO_4^-

鉻酸根， CrO_4^-

提要——本組包括硫酸根及鉻酸根二種陰游子，分組試劑為 0.5N $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。於析離第一組鈣鹽後之溶液中，加此試劑，即產生白色之 BaSO_4 沉澱及黃色之 BaCrO_4 沉澱。

鉻酸根有氧化性，在濃鹽酸溶液中能將 MnCl_2 試劑氧化成 MnCl_6^- 複游子而現深褐色。溶液中有鉻酸游子存在，雖極稀時，亦可察見其黃色，故不難辨認。

硫酸根， SO_4^-

純粹之硫酸氫 (hydrogen sulphate, H_2SO_4) 顯係一合價化合物，其中氫原子與分子之其餘部分，具固定之結合。硫酸氫注入水中，常起劇烈之化學反應，同時放出大量之熱，硫酸氫遂轉移其

質子於水，而成鈹游子及氫硫酸游子：



在較稀之溶液中，上述反應實際近於完全。純粹之硫酸為電之絕緣體，而其水溶液（硫酸）則為良導電體，足證此說之不虛矣。

硫酸為二元酸，其第一級游離足與一般強酸相頡頏。氫硫酸游子與水反應而生硫酸游子之傾向，亦頗顯著：

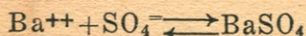


惟此第二級游離 ($K_2 = 1 \times 10^{-2}$)，比較上不及第一級之完全耳。

多數硫酸鹽皆易溶於水， Ag_2SO_4 及 CaSO_4 相當易溶，而 SrSO_4 、 Hg_2SO_4 、 PbSO_4 及 BaSO_4 則難溶於水。其中首推 BaSO_4 之溶度最小。因此吾人常藉硫酸鈹沉澱之生成以鑑定硫酸根。硫酸鈹既係一強酸 (H_2SO_4) 或次強酸 (HSO_4^-) 所衍生之鹽，故加入稀鹽酸對於其溶度亦鮮顯著之影響，此與其他鈹鹽不同（第十四表）。

硫酸根之檢驗

1. 硝酸鈹試法——於離心玻管中置硫酸根試液 3 滴，加 3N HCl 酸化之，再多加一滴。然後加 0.5N $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 試劑 2 滴。白色沉澱為硫酸鈹。



將玻管置沸水鍋中加熱片刻，使初生之細晶粒變為較粗，然後置離心機中搖之。

（註）多種弱酸根，例如 CO_3^{--} 、 SO_3^{--} 、 PO_4^{--} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 及 CrO_4^{--} ，其鈹鹽皆不溶於水而易溶於酸。試液先用稀鹽酸酸化，使上述各陰游子之濃度銳減，然

後加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 試劑，於是僅 BaSO_4 沉澱而出。

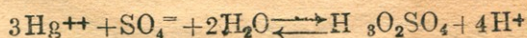
2. 不溶性硫酸鹽之檢驗 —— 不溶性硫酸鹽，如 BaSO_4 或 PbSO_4 ，可使之還原成硫化物，然後藉亞硝酸鐵氰化鈉 (Sodium nitroprusside) 試劑鑑定之。還原之法有二：(a) 與金屬鈉在玻管中灼熱，(b) 藉碳酸鈉(熔劑)及碳之作用，使之還原：



就其靈敏而論，(b) 法不免稍遜一籌，但用諸一般分析問題，實已綽乎有餘。

試法 將 BaSO_4 沉澱移於鍍面玻璃上，與三倍之 NaKCO_3 粉 (Na_2CO_3 及 K_2CO_3 粉之當量混合物) 混和。以鉑絲小環，燒紅 (或潤濕) 之後，沾取上述混合物，持置酒精燈之還原焰中 (距焰尖約三分之一處) 灼熱，使之熔化成清澈之小珠。將此熔珠乘熱浸入磁板上一滴冷水中，用玻棒攪之，至熔珠完全溶解為止。於是加 1% $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 溶液一滴，即顯紅紫色。煤氣中每雜有微量硫化物，故不如用酒精燈為可靠。

3. 生成鹼性硫酸汞試法 —— 可溶性或不溶性硫酸鹽，與硝酸汞試劑混和加熱，即水解而得鹼性硫酸汞之黃色沉澱：



試法 置硫酸鹽試液一滴或固體試料數毫克於鍍面玻璃上，加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 試劑一滴，放石棉板上用微火蒸發近乾。於是加水 2—3 滴而微熱之。因生成鹼性硫酸汞，可溶性硫酸鹽產生黃色沉澱，而不溶性硫酸鹽表面亦現黃色。

(註) 試劑製備：取硝酸汞 10 克，及硝酸(比重 1.39) 1 毫升，溶於 100 毫

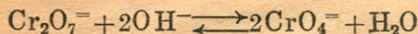
升水中。

鉻酸根, CrO_4^- ; 重鉻酸根, Cr_2O_7^-

在鉻酸鹽或重鉻酸鹽中, 鉻之原子價均為6+。鉻酸鹽溶液中, 如增加其酸度, 即變易為重鉻酸鹽:



反之, 鹼化其溶液, 則重鉻酸游子又變易為鉻酸游子:



此觀於其液色顯著之轉變, 足資左證。關於此二游子間之平衡, 參考第 161 頁。

鉻酸鹽之難溶者, 如依其溶度遞減之次序排列, 則為 SrCrO_4 、 Ag_2CrO_4 、 BaCrO_4 及 PbCrO_4 。故檢驗鉻酸游子, 每藉加入鉛游子時, 產生之沉澱而辨認之。因 HCrO_4^- 游子係一弱酸 ($K = 7 \times 10^{-7}$), 故難溶於水之鉻酸鹽, 皆易溶於強酸。

凡試料中有鉻存在, 陽游子分析時當已檢出。然欲確定其為鉻鹽(三價鉻游子)抑鉻酸鹽, (CrO_4^- 或 Cr_2O_7^- , 其中之鉻均係六價), 則陰游子分析時仍須檢驗鉻酸根。含有鉻酸游子之溶液, 顯有黃色, 極易辨認。其檢驗之法, 已於陽游子分析一章詳述矣。

實驗 43. 第二組陰游子之練習分析——置硫酸根及鉻酸根之練習試液各 8 滴於離心玻管中, 加水一毫升, 混和後, 照下列程序分析之。

第二組(I) 硝酸鉍組之分析

析離第一組酸根後之溶液，含有第二組以下各陰游子，按下列程序分析之。

硫酸根之鑑定——置上述溶液4滴於離心玻管中，加3N HCl 4滴酸化之⁽¹⁾，再加0.5N Ba(NO₃)₂ 試劑2滴。攪和之後，靜置片刻。白色 BaSO₄ 沉澱，示有硫酸根⁽²⁾。

第二組酸根之沉澱——於所餘之大部溶液，加0.5N Ba(NO₃)₂ 試劑至第二組酸根已完全沉澱為止。置玻管於沸水鍋中加熱數分鐘，然後置離心機中搖之⁽³⁾。吸取其澄清溶液移入另一玻管。沉澱洗滌二次，每次用水10滴，棄去洗液。

沉澱(1): BaSO ₄ (白); BaCrO ₄ (黃)。		溶液(1): 第三至 第五組
於玻管中之沉澱，加1N HNO ₃ 5滴，置水鍋中加熱至60—80°，同時以玻棒攪動二分鐘，然後置離心機中分離之。吸取其溶液，移入一小試管。		
溶液(2): H ₂ Cr ₂ O ₇ (橙色) 鉻酸根之鑑定(I-1)	渣滓(2): BaSO ₄ (白) 硫酸根之確證(I-2)	

I-1. 鉻酸根之鑑定

(a) **過鉻酸試法**——於小試管中之溶液(2)，加水5滴使之稀釋。冷卻後，加乙醚(ether)4滴，然後再加3% H₂O₂，每加1滴，震盪之，注意觀察。因生成過鉻酸(H₂CrO₅)而醚層顯美藍色，證實有鉻酸根⁽⁴⁾。

*I-2. **硫酸根之確證**——玻管中之渣滓(2)，須用1N HNO₃

熱液洗滌，至洗盡鉻酸根之黃色，再用水10滴洗滌一次，棄去洗液。然後再加以確證。

玻管中洗淨之渣滓，以濾紙細卷吸去其水後，將玻管放石棉板上烘乾之。冷卻後，加入約米粒大之金屬鈉一小塊，使與乾燥之渣滓接觸。以小火加熱，使鈉熔化，再強熱半分鐘，俾反應完成。俟玻管完全冷卻後，謹慎加水 2 滴。吸取此溶液 1 滴，移置磁板上，加 1% $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 溶液 1 滴。紅紫色示有硫根，間接證明原有硫酸根存在⁽⁵⁾。

註(1) 所用之鹽酸，須預先加以檢驗，察其是否有微量硫酸根，屬雜其中。溶液中倘有硫代硫酸根存在，酸化時即析出單體硫而現乳濁。

(2) 如有氟矽酸根，此處能析出白色 BaSiF_6 沉澱。然普通分析，遇見氟矽酸之機會極少。不溶於稀鹽酸之白沉澱，什九為 BaSO_4 無疑。

(3) 置沸水鍋中加熱，使初生之 BaSO_4 及 BaCrO_4 之極細晶粒變為較粗，庶幾較易分離。

(4) 凡溫度愈高，酸度過濃，或加入 H_2O_2 太多，均能促使過鉻酸分解。試驗時注意下列各點：(1) 試液須充分冷卻；(2) 加 H_2O_2 之前，須先加乙醚，蓋過鉻酸在乙醚中較為安定，藍色濃聚於醚層，靈敏度可賴以增進；(3) 一次滴入 H_2O_2 過多，藍色或一瞬即逝，反易失察。故每次僅加 H_2O_2 1 滴，震盪，觀察，然後再滴 H_2O_2 以試之。

(5) 金屬鈉不宜與指甲接觸，以小刀切去其外皮，僅取米大之小塊，投入玻管之底部。切勿加入較大之鈉塊，誠恐加水時反應過於猛烈。藉金屬鈉之還原作用，使硫酸具還原成可溶性硫化物，於是加以亞硝酸鐵氰化鈉 (Sodium nitroprusside, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) 試劑，即生紅紫色之加或化合物 $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ 或複游子 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^-$ 。

第二組 陰游子分析之習題

1. (a) 試列舉不溶於水之銀鹽。(b) BaSO_4 有何異於一般銀鹽之處?(c) 驗證硫酸游子時何以先加稀鹽酸?
2. BaSO_4 之溶度積 S.P. = 1.1×10^{-10} , BaCrO_4 之溶度積 S.P. = 2.2×10^{-10} , 足見二者在水中之溶度相差無幾。然則何以 BaSO_4 不溶於稀鹽酸而 BaCrO_4 則極易溶解?
3. 鉻酸鹽(例如 K_2CrO_4) 與重鉻酸鹽(例如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 之水溶液, 得藉石蕊試紙加以鑑別, 試言其故, 並寫出其平衡的方程式。
4. BaCrO_4 溶解於稀鹽酸後, 加入過量之 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液, 即得何項結果? 藉游子平衡及溶度積原理解釋之。
5. 何以 BaCrO_4 在鹽酸溶液中不能產生沉澱, 而在醋酸溶液中則可以沉澱而出? 何以 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 雖在醋酸溶液中亦難期其析出?
6. 藉游子電子法演出方程式, 以示重鉻酸游子在酸性溶液中與下列酸根之反應: (a) 亞硫酸根, (b) 亞砷酸根, (c) 碘根。
7. (a) 驗證 CrO_4^{2-} 游子, 除沉澱為黃色 BaCrO_4 外, 有何其他試法?
(b) 寫出方程式以示: (1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 游子在酸性溶液中與 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之反應; (2) H_2CrO_5 分解而逸出氧氣之反應。
8. 一鉻酸鹽試料在陽游子分析過程中, 將經歷何種變化? 以方程式表示之, 並描述其觀察所及之現象。
9. 苟陽游子分析時, 已驗出有鉻, 何以陰游子分析時又須加以驗證?
10. 如何可以鑑別: (a) 鉻鹽與鉻酸鹽, (b) 亞硫酸鹽與硫酸鹽?
11. 一白色固體試料, 不溶於水, 溶解於稀鹽酸時, 並無起泡現象。分析其溶液, 陽游子中僅查出有鈣。列舉可能存在之酸根。(應凡溶度表)。
12. 就記憶所及, 將第一組及第二組各陰游子, 對於硝酸銀反應之結果,

照下列格式列成一表。不知者可作一實驗：於小試管中置該酸根之練習試液 5 滴，加 6N HNO_3 3 滴，再加 0.25N AgNO_3 4 滴。觀察其結果。於是將試管傾側，沿管壁審慎加入 6N NH_4OH 3 滴，使成兩層液。細察中和境界有無沉澱及其沉澱之顏色。加過量之 NH_4OH ，攪和之，再行觀察。

第一及第二組酸根之銀鹽

酸 根	沉澱之化學式	沉澱之形色	在 HNO_3 中之溶度	在 NH_4OH 中之溶度

13. 若溶液中 SO_4^{2-} 與 CrO_4^{2-} 二游子之濃度相等，加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 試劑時 BaSO_4 與 BaCrO_4 孰先沉澱？此二沉澱同時析出時， SO_4^{2-} 與 CrO_4^{2-} 濃度之比值為若干？

14. 設有一溶液，每升含有 Ag^+ 游子 500 毫克及 Pb^{2+} 游子 5 毫克，滴加 K_2CrO_4 試劑時， Ag_2CrO_4 與 PbCrO_4 孰先沉澱？

實驗 44. 未知溶液(已)之分析——向教員領取一含有第一及第二兩組酸根(註)之未知溶液 4 毫升，每毫升含有酸根之總重量約在 10 毫克以上，每種酸根至少須有 0.5 毫克。將此溶液分為二份：

(A) 取未知溶液一份，分別作下列試驗：

(1) 高錳酸鉀試法——取未知溶液 5 滴，置小試管中，以 6N H_2SO_4 酸化之，再多加 6N H_2SO_4 2 滴，加水稀釋至 0.5 毫升。於是加 0.001M KMnO_4 1—2 滴。如果二分鐘內紫紅色不褪，加熱至 70° 以上，再行觀察。若紫紅色依然不褪，證示何種酸根不致存在？

(2) AgNO_3 試法——取未知溶液 5 滴，置小試管中，加 0.25N AgNO_3 溶液 4 滴，觀察其結果。加 6N HNO_3 3—4 滴酸化之，攪動

後再行觀察。於是將試管傾側，沿管壁審慎加入 6N NH_4OH 3 滴，使成兩層液。諦視中和境界有無沉澱，誌其沉澱之顏色。苟無黃色、棕紅色、及紫紅色沉澱，則證示何種酸根不致存在？

藉上述反證試法(elimination tests)獲得之重要推斷，應與 (B)項分析結果互相印證。

(3) 取未知溶液數滴，照(H-7)檢驗硼酸根。

(4) 取未知溶液 5—10 滴，照(H-10)檢驗碳酸根。

(5) 矽酸根及酒石酸根之驗證，不妨略去。

(B)取未知溶液 1.5—2 毫升，照第一組(H)硝酸鈣組(第 295 頁)及第二組(I)硝酸鋇組(第 311 頁)分析程序加以分析。

(註)強有力之氧化性酸根 CrO_4^{2-} ，不宜與還原性之 AsO_2^- 置於同一未知溶液中。

第三組 硝酸鉍組

硫根， S^-

氰根， CN^-

亞鐵氰根， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

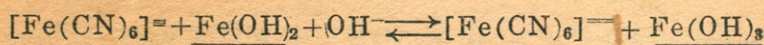
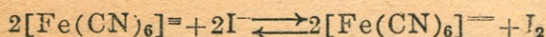
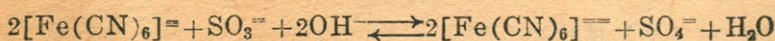
鐵氰根， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

提要——上述四種陰游子，其鈣鹽及鉍鹽皆易溶於水，但藉 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 為分組試劑，可使之成鉍鹽而沉澱。

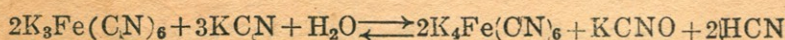
此四種陰游子中，鐵氰根有氧化性，其餘三種皆具還原性，而以氰根之還原力較弱。在鹼性溶液中使之沉澱，可使氧化性與還原

性酸根之相互反應，減至最小限度。

鐵氰根乃一強有力之氧化性酸根，雖在鹼性溶液中亦易被 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 I^- 、或 $Fe(OH)_2$ 、 $Mn(OH)_2$ 等物質所還原：



氰根冷時不起反應，加熱後則使鐵氰根還原成亞鐵氰根：

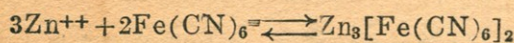
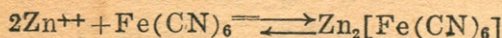
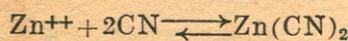
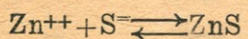


綜上所述，鐵氰根顯然不能與 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 等酸根並存。倘已驗出 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 等酸根，則試液不含鐵氰根，殆可斷言。

第三組之沉澱

實驗45. ——取離心玻管四只，分別置上述四種陰游子之練習試液數滴，各加1N $Zn(NO_3)_2$ 試劑數滴，注意所生各沉澱之形色。

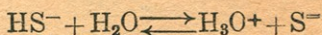
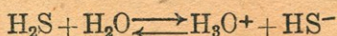
其方程式如下：



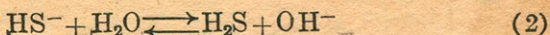
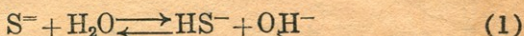
硫根， S^{2-}

硫化氫易溶於水，其溶液具二元弱酸之一般性質。質子之由硫

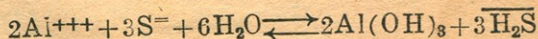
化氫轉移於水，分爲二步：



其第一級與第二級之游離常數分別爲 $K_1 = 9 \times 10^{-8}$ 與 $K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$ 。足見 H_2S 及 HS^- 之游離傾向，均極微弱。硫化氫既屬極弱之酸，吾人當可臆斷，硫游子有掠取質子之顯著傾向。因此，凡易溶於水之硫化物（例如鹼金屬及鹼土金屬之硫化物），均因水解而其溶液顯具強鹼性反應：



第一步水解(1)之程度，取決於硫化氫之第二級游離常數 K_2 ，而第二步水解(2)，則視第一級游離常數 K_1 而定。實際在稀溶液中，水解反應(1)進行幾近完全，而水解反應(2)，則相形之下，至爲微渺，蓋 K_2 之數值遠較 K_1 爲小也。鋁與鉻之硫化物，則完全水解，生成難溶之氫氧化物：

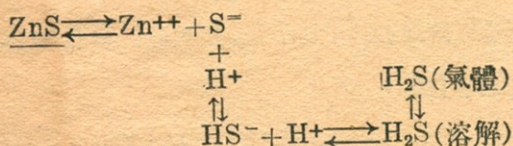
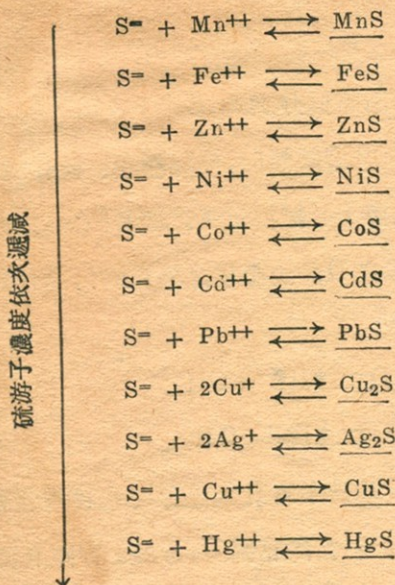


多數金屬之硫化物皆難溶於水。茲將數種難溶之硫化物，依其平衡時硫游子濃度遞減之次序排列於第二十表。

難溶性硫化物中，溶度積較大者（表中位置在 Cu_2S 以上者）皆易溶於適可濃度之鹽酸⁽¹⁾，而逸出硫化氫氣體。以 ZnS 爲例，涉及之平衡如次：

(1) CoS 與 NiS 一經沉澱之後，即難溶於稀鹽酸。

第二十表 涉及硫游子之平衡



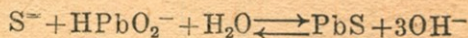
加入 H^{+} 游子使平衡右移而逸出 H_2S 氣體。此可由其特異之臭氣加以辨認，或藉其觸醋酸鉛紙變黑之特性檢出之。

除 HgS 外，一切硫化物皆易溶於熱硝酸，同時其硫根被氧化成單體硫。在酸性溶液內，硫根或硫化氫為強有力之還原劑，能使高錳酸鹽、重鉻酸鹽、鐵鹽、鹵素等氧化劑還原。

硫根之檢驗法

1. 鹼性醋酸鉛試法——於醋酸鉛溶液，滴 6N NaOH 至初生之氫氧化鉛沉澱，適復溶解，即成亞鉛酸鈉 NaHPbO_2 試劑。此試劑宜臨用時製備。

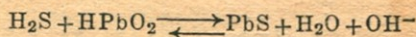
試法(a) 於磁板上置試液 2 滴，加 NaHPbO_2 試劑 1 細點。如果有硫根，即得硫化鉛之黑色沉澱：



(註)此試法非常靈敏。良以他種鉛鹽與硫化鉛相較，其溶度積大小懸殊。縱使有他種陰游子與硫游子并存，加入 HPbO_2^- 游子（或少量 Pb^{++} 游子）時，首先沉澱而出者，通常必為黑色之硫化鉛無疑（參考第三表涉及鉛游子之平衡）。

(b) 置固體試料數毫克於小試管中，加 6N HCl 2 滴。取濾紙一條，以 NaHPbO_2 試劑 1—2 滴潤濕之，持置試管口檢驗逸出之氣體。試紙變為褐色乃至黑色，並有硫化氫之特異臭氣，顯示硫根。

(註)以鹼性醋酸鉛(NaHPbO_2)試紙檢驗硫化氫，非常靈敏。

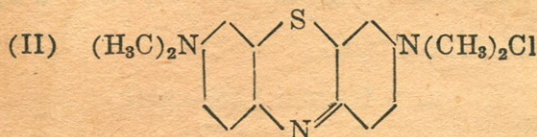


若干種溶度極小之硫化物，如 HgS 、 As_2S_3 、 CuS 、 CoS 及 NiS 等，單用鹽酸不易使之分解，但加入金屬鋅少許，即有硫化氫逸出矣。

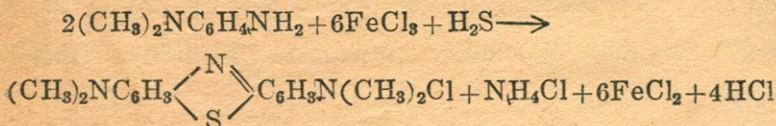
2. 亞硝鐵氰化鈉(Sodium Nitroprusside)試法 —— 在鹼性溶液中， $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 試劑遇硫游子，即生紅紫色。此產物遇酸即行分解，其化學式為 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ 。

試法 置試液 1 滴於磁板上，加 2N NaOH 1 細滴鹼化之，再加 1% $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 溶液 1 滴，即顯紅紫色。此試法甚靈敏，然僅 S^{2-} 游子顯有反應，而 H_2S 則否，故試液必須為鹼性。

3. Methylene blue 染料之生成⁽¹⁾——對胺基二甲苯胺(I)在強酸性溶液中與氯化高鐵及硫化氫反應,產生一藍色染料(II):



下列方程式即顯示其反應:



試法 置試液 1 滴於坩堝中,加 6N HCl 1 滴。另置 2N NaOH 1 滴於玻片上,將此玻片倒覆於坩堝上。微微加熱,使 H_2S 逸出而吸收於 NaOH 溶液中。於是取下玻片,加對胺基二甲苯胺 (p-amino dimethylaniline) 晶粒數顆,再加濃鹽酸 1 細滴,及 0.1N FeCl_3 溶液 1 滴。攪和之後,二三分鐘內即現藍色。加水數滴稀釋之,則藍色愈顯。凡試液含有 1γ 以上之 H_2S 或可溶性硫化物,均可藉以檢出。

4. 碘與氮化鈉之反應⁽²⁾——氮化鈉 (Sodium azide, NaN_3) 溶液與碘溶液 (KI_3) 混合,不起反應。然有微量硫化物、硫代硫酸鹽或硫代氰酸鹽為觸媒,則反應立即進行,氮氣泡不斷發生,而碘則

(1) W. Mecklenburg and F. Rosen Kränzer, Z. anorg. allgem. Chem. 86,146(1914); C. A. 1934(1914).

(2) F. Feigl-J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests, Page 184(1937).

逐漸耗失：



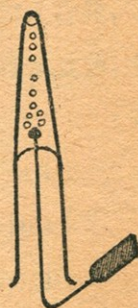
因此極微量之硫根，無論其為易溶抑難溶之硫化物，均得賴其觸媒作用而鑑定之。

試法(a) 於錶面玻璃上，置試液 1 滴，加 $\text{NaN}_3\text{-I}_2$ 溶液 1 滴混和之。如果有硫根，立即有小氣泡生成，由溶液中逸出。錶面玻璃放於黑色背境上諦視，更易察見其氣泡。

(註) 檢驗硫根，首推此法最為靈敏。然硫代硫酸鹽及硫代氰酸鹽，與同樣對上述反應有觸媒作用，故必須確悉並無此二種化合物存在，此試法乃屬特效。否則須置試液於離心玻管中，加碳酸鋅或碳酸鎘使 ZnS 或 CdS 沉澱而出，充分洗滌之後，照(b)法檢驗之。

(b) 於離心玻管中，置 $\text{NaN}_3\text{-I}_2$ 溶液一二滴。於是以鉑絲尖端沾取纖毫之固體硫化物粉末，插入上述溶液(第二十八圖)，即見有小氣泡上升，以擴大鏡觀察，更為清晰。

(註) 一切金屬之硫化物，包括重鹽如 $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ ，均可藉以鑑定。礦石中是否有硫化物混跡其間，亦可賴以辨認之。



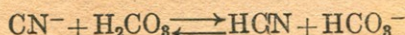
第二十八圖

$\text{NaN}_3\text{-I}_2$ 溶液之製備：取 I_2 1.3 克及 KI 3 克，溶解於足量之水中，製成 0.1N I_2 溶液 100 毫升，再加 NaN_3 3 克。此溶液可以久藏不變。

氰根， CN^-

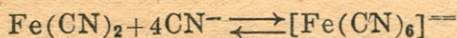
氰化物及氰化氫均有劇毒，檢驗時須十分審慎。氰化氫具有類

似苦杏之氣味，在室溫時為無色液體，極易揮發。其氣體溶解於水後，稱為氫氰酸。氫氰酸乃一極弱之酸 ($K = 2.1 \times 10^{-9}$)，故雖弱如碳酸 ($K_1 = 3.5 \times 10^{-7}$)，亦能使 HCN 從其鹽中釋放而出：

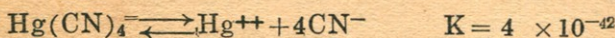
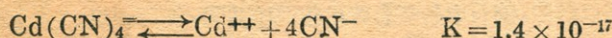
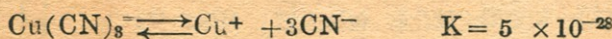
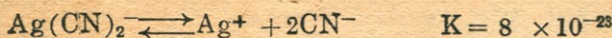


易溶之固體氰化物，曝於空氣中，即有 HCN 氣味逸出，職是故耳。

除鹼金屬、鹼土金屬及汞之氰化物外，其他氰化物皆不溶於水。然多數金屬之氰化物，加以過量氰化鹼溶液，頗易使之溶解，此無他，蓋因生成複游子耳。例如氰化亞鐵得藉亞鐵氰複游子之生成而溶於氰化鉀溶液中：



氰化物之一般特徵，即為其賦有生成複氰游子之傾向。下列數種複游子，為吾人檢討金屬游子時所諗知。此類複游子安定之程度，換言之，即其離解為簡單游子之傾向，頗見差參，此可由其離解常數覘之：



含有氰化物之溶液中，加入過量之 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ，即得 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 之白色沉澱，以稀鹽酸處理，即有 HCN 氣體逸出。氰根之存在，常藉複氰游子之生成以證示之。

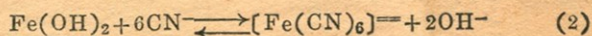
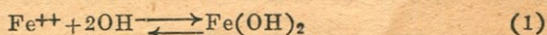
氰化汞之游離傾向非常式微，與一般鹽類顯有不同。其中雖有氰根，但加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 試劑時，並無 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 析出；加入 AgNO_3

亦無 AgCN 沉澱產生；即加以磺酸，亦無 HCN 氣逸出。因此氰化汞須採取特殊方法檢驗之⁽¹⁾。

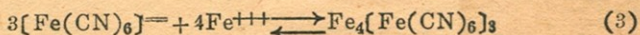
氰根之檢驗法

1. 普魯士藍 (Prussian Blue) 試法——置氰化鈉試液 3 滴於小試管中，加 2N NaOH 1 滴及新製之 FeSO_4 溶液 1 滴，加熱至沸。冷卻後，滴 6N HCl 至溶液呈酸性，再加 FeCl_3 溶液 1 滴，即得亞鐵氰化鐵(普魯士藍)之藍色沉澱。氰根含量極微時，起初或僅得藍色或綠色溶液(普魯士藍之膠溶體)，靜置後乃得藍沉澱。

(註)在此反應中，初生之氫氧化亞鐵沉澱，重行溶解於含有過量氰根之溶液中，生成亞鐵氰游子：



溶液酸化時，即生普魯士藍：



通常溶液中含有足量之 Fe^{+++} 游子，故用鹽酸酸化時，立即產生藍沉澱。

有複氰化物存在時氰根之檢驗——欲避免複氰化物之妨礙，試液或固體試料須用鹽酸及鋅處理，俾 HCN 隨氫氣逸出，而吸收於 NaOH 溶液中，然後加以檢驗。

試法 置試料數毫克於一 25 毫升之錐形瓶中，加 3N HCl 3—4 毫升，及金屬鋅數片。取反應紙一方，置 2N NaOH 2 滴於其

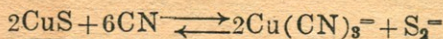
(1) F. Feigl-J. Matthews, Qualitative Analysis by Spot Tests,

中央，將此紙覆於錐形瓶口上。容其反應進行 3—5 分鐘，使不斷發生氫氣將 HCN 驅出，而吸收於反應紙上之 NaOH 溶液中。於是取下反應紙，加新製之 FeSO_4 溶液 1 滴，以濃鹽酸 1 滴酸化之，再加 FeCl_3 溶液 1 滴。生成普魯士藍之深藍色斑，顯示試料中含有氰根。

(註)此係作者屢經試驗，而認為可靠之試法。雖溶度極小之氰化物，不易被 1.5M Na_2CO_3 溶液分解者，亦可賴以檢出。試料中雖有複氰化物，毫無影響。但不可加熱，蓋複氰化物與鹽酸加熱至沸，即分解而逸出 HCN 氣體，因而紙上亦現藍色，致妨礙氰根之驗證。亞硝酸根存在時，氰根被氧化，使試驗失敗。碳酸根、亞硫酸根、硫代硫酸根等並無妨礙。硫根微有影響。

如於燒瓶口上塞一附有導管之單孔橡皮塞，使逸出之 HCN 氣體，經由導管而通入一盛有 2N NaOH 數滴之小試管中，然後再取此 NaOH 溶液，藉普魯士藍試法試之，則尤形靈敏。

2. 硫化銅試法⁽¹⁾——硫化銅沉澱，得藉三氰合銅複游子之生成而溶解之。



利用此一反應亦可鑑定氰根。亞鐵氰化物、鐵氰化物、及鹵素化物並無影響。

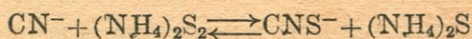
試法 取反應紙一方，以硫酸銅之氨溶液浸濕，再持置硫化氫之氣流中，使 CuS 沉澱，而紙上現均勻之褐色。俟紙乾後，置試液 1 滴於其中央。如果有氰根，滴着試液處 CuS 即溶解而變成一白色

(1) O. L. Barnebey, J. Am. Chem. Soc. 36, 1092 (1914); C. A. 2662 (1914).

斑點，紙上其餘部分仍為褐色。

(註)試液須加 NH_4OH 使呈鹼性，俾防止亞鐵氰化銅及硫代氰酸銅之析出沉澱。硫酸銅之氨溶液製法如下：溶解硫酸銅之晶體 0.1 克於 100 毫升水中，加濃氨溶液數滴。

3. 硫代氰酸鹽之生成——氰化物與黃色多硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 加熱，即氧化成硫代氰酸游子。



於是得賴紅色 $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$ 複游子之生成而辨認之。

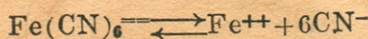
試法 置試液 2 滴於錶面玻璃上，加黃色 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 溶液 2 滴，置水鍋上蒸發至溶液周圍結成單體硫之輪廓。質言之，須蒸至過量之 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 完全分解，溶液變為無色為止，但不宜蒸乾，以防過分灼熱， NH_4CNS 有分解之虞。於是滴 3N HCl 使溶液顯呈酸性，冷卻後，再加 FeCl_3 溶液 1 滴。生成深紅色之 $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$ ，顯示試液含有氰根。

(註)複氰化合物有妨礙，而硫根及亞硫酸根則並無影響。如果原有硫代氰酸鹽存在，須先使氰根沉澱為 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 而分離之。

4. 苦味酸試法——取濾紙一條，用苦味酸 (Picric acid) 之飽和溶液浸透，再浸入 3N N_2CO_3 溶液。於是加含有氰根之試液 1 滴於紙上而乾燥之，即現紅色或紅棕色斑。硫根能生類似之顏色。

亞鐵氰根， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

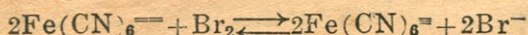
亞鐵氰根為一非常安定之複游子。事實上因 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 離解而生之 Fe^{++} 游子，



其濃度極爲低微，雖用最靈敏之試劑，亦難證示 Fe^{2+} 游子之存在。

亞鐵氰化鉀之濃溶液，加濃鹽酸，即析出亞鐵氰酸 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之白色晶形沉澱。此沉澱溶解於水後，其溶液顯具強酸性反應。亞鐵氰酸之晶體或其溶液，久曝於空氣中，即行分解而成藍色之化合物。

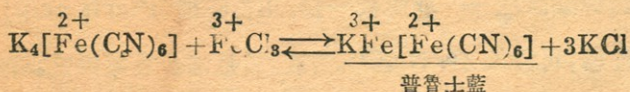
除鹼金屬及鹼土金屬者外，其他亞鐵氰化物皆不溶於水。重鹽如 $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 亦難溶於水。亞鐵氰根具有還原性，在酸性溶液中能被 H_2O_2 、 Br_2 、 KMnO_4 等氧化劑氧化爲鐵氰根。例如



煨灼或與強酸加熱，亞鐵氰化物即行分解，生成 CO 、 CO_2 、 HCN 、 NH_3 等產物，視其分解時之狀況而定。

亞鐵氰根之檢驗

1. 普魯士藍試法 —— 於磁板上置 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試液 1 滴，加 1N HCl 1 綫點及 FeCl_3 溶液 1 滴，即得藍色沉澱。



上述方程式表示藍色沉澱之生成。然亞鐵氰根爲還原劑，同時生成鐵氰化亞鐵或鄧布爾藍， $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，亦頗屬可能。按此試法，靈敏度爲 1.3γ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，換言之，最低濃度爲 1:400,000 尙可試出。

(註)若以 FeCl_3 試劑浸濕反應紙，再加試液 1 滴，則賴反應紙之毛細管

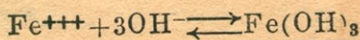
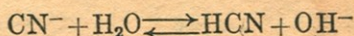
作用，使普魯士藍濃聚，而靈敏度顯有增加，雖 0.07γ $K_4Fe(CN)_6$ 尚可試出。然有鐵氰根存在時，因纖維素之還原作用，亦生藍色，因而妨礙亞鐵氰根之驗證。在磁板上試之，則鐵氰根並無影響。

硫根、鉻酸根、碘根、及亞硝酸根均有妨礙。如有硫代氰酸根時，則生成紅色 $Fe(CNS)_6^{3-}$ 複游子，致使微量之普魯士藍沉澱難以察見。加 $HgCl_2$ 或 NaF 溶液 1 滴，即可使紅色 $Fe(CNS)_6^{3-}$ 複游子離解，變成更為安定之 $Hg(CNS)_4^{2-}$ 或 FeF_6^{3-} 複游子，而避免其障礙。

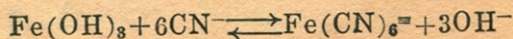
此外，藉他種有色沉澱之生成，亦可作證實亞鐵氰根之一助。例如以亞鐵氰化鉀試液與銅鹽溶液各 1 滴，在磁板上混和，即得亞鐵氰化銅 $Cu_2Fe(CN)_6$ 之紅棕色沉澱。以鈷鹽溶液作同樣試法，則生 $Co_2Fe(CN)_6$ 之灰綠色沉澱。醋酸鈾鹽 (uranyl acetate) 能產生 $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ 之棕色沉澱。鐵氰根須溶液甚濃，且在久置或加熱之後，乃有鐵氰化鈾鹽之污黃色沉澱析出，故通常並無影響。

鐵氰根， $Fe(CN)_6^{3-}$

於含有 Fe^{+++} 游子之溶液中，加以限量之 CN^- 游子，即生紫紅色 $Fe(OH)_3$ 沉澱，此因 CN^- 游子水解之結果：



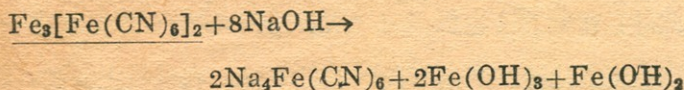
但加入過量之 CN^- 游子後，即得非常安定之 $Fe(CN)_6^{3-}$ 複游子。



鐵氰化鉀之濃溶液，加以濃鹽酸，即得易溶於水之鐵氰酸，

$H_3Fe(CN)_6$, 棕色晶體。鹼金屬及鹼土金屬之鐵氰化物, 易溶於水, 其溶液呈紅棕色。鐵氰化鐵 $Fe[Fe(CN)_6]$ 亦易溶解, 成深棕色溶液。其他鐵氰化物, 皆不溶於水。

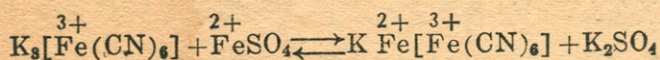
鐵氰化物在鹼性溶液內易被 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、及 I^- 等酸根還原成亞鐵氰化物。難溶性鐵氰化物, 往往於溶解試料之際, 已被還原。例如鄧布爾藍不溶於稀硝酸, 但加 $NaOH$ 或 Na_2CO_3 溶液煮沸之, 即行分解:



是則試料溶解之際, 已還原成亞鐵氰根, 故欲切實證示鐵氰根, 每感相當困難焉。

鐵氰根之檢驗

1. 鄧布爾藍 (Turnbull's blue) 試法——置 $K_3Fe(CN)_6$ 試液 1 滴於磁板上, 加 1N HCl 1 細點酸化後, 再加新製之 $FeSO_4$ 溶液 1 滴, 立即產生鄧布爾藍之深藍色沉澱。



吾人通常以 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 與 $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ 二種化學式分別代表普魯士藍及鄧布爾藍。實則二者之組成幾毫無二致, 良以 $[Fe(CN)_6]^-$ 游子易被還原成 $[Fe(CN)_6]^{2-}$ 游子, 而 Fe^{2+} 游子則能被氧化成 Fe^{3+} 游子。當溶液中此四種游子間之氧化還原反應進達平衡狀態時, 產生組成相同之沉澱, 固屬意中事耳。

(註)倘能屏絕空氣時，亞鐵氰根與純粹之 FeSO_4 試劑產生白色 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉澱。然在實驗狀況下，實際所生之沉澱，都為淡灰藍色，其色漸次轉深，空氣氧化使然也。故亞鐵氰根較多時能影響鐵氰根之驗證。硫根、硫代硫酸根、鉻酸根、以及亞硝酸根均有妨礙。

藉他種有色沉澱之生成，亦可證示鐵氰根之存在。例如 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試液與 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液生橙色之 $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉澱，與 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 生紅色之 $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉澱，而與 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 則生黃色之 $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉澱。凡此沉澱，皆難溶於稀鹽酸，而易溶於氨溶液。

2. 二胺基聯苯(Benzidine)試法——置試液 1 滴於磁板上，加 1% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 1 滴，再加 Benzidine 試劑 1 滴，如果有鐵氰根，即現藍色。

(註)鐵氰根有氧化性，能使二胺基聯苯氧化成藍色之醌式化合物。苟無他種氧化性物質(如鉻酸鹽、鉬酸鹽等)存在，此試法頗為可靠。亞鐵氰根與二胺基聯苯能化合成鹽而析出白色沉澱，因此不免多耗試劑。故加硝酸鉛使亞鐵氰根變成白色之 $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉澱，庶幾微量鐵氰根易於試出。

亞鐵氰化物之溶液，久置之後，尤其曝於日光中，即有一部氧化成鐵氰化物。

實驗 46. 第三組陰游子之練習分析——(a)取 Na_2S 、 NaCN 、及 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之練習試液各 5 滴，置離心玻管中，再加水 1 毫升混和後，照第三組(J)之程序分析之。鐵氰根具強有力之氧化性，與硫根等還原性酸根不能相容，故略去之。

(b)另取 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之練習試液各 3 滴，置

離心玻管中混和後，照(J-3)檢驗之。

第三組(J) 硝酸銻組之分析

析離第二組後之溶液，照下列程序分析第三組陰游子。

J-1. 硫根之鑑定。

(a) 鹼性醋酸鉛試法——置 1N $PbAc_2$ 2 滴於磁板上，加 6N $NaOH$ ，每次 1 細滴，同時攪動，至初生之 $Pb(OH)_2$ 沉澱適復溶解為度，即成 $NaHPbO_2$ 試劑。於磁板上另一窪穴中，置試液(析離第二組後之溶液) 1 滴，加新製之 $NaHPbO_2$ 試劑 1 細點。生成黑色 PbS 沉澱，示有硫根。白色或黃色沉澱，則顯示並無硫根⁽¹⁾。

(b) Sodium Nitroprusside 試法 —— 置試液 1 滴於磁板上，加 2N $NaOH$ 1 細滴使具鹼性，再加 1% $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ 試劑 1 滴。如因生成 $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ 而顯紅紫色，示有硫根。

第三組之沉澱——於析離第二組後之溶液，加 1.5M Na_2CO_3 1 滴⁽²⁾，再徐徐加入 1N $Zn(NO_3)_2$ 試劑，同時攪動，至第三組之沉澱已臻完全為止⁽³⁾。置水鍋中加熱近沸，靜置數分鐘。然後置離心機中分離之，吸取其溶液，移入另一玻管。沉澱以水洗滌二三次，每次用水 8 滴，棄去洗液。

沉澱(1): $Zn_2Fe(CN)_6$ (白); $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ (棕黃) ⁽⁴⁾ ; $Zn(CN)_2$ (白); ZnS (白)。此外，沉澱中並雜有 $Zn_2(OH)_2CO_3$ (白)。			溶液(1): 第四至 第五組
亞鐵氰根與鐵氰根之鑑定 (J-2)	氰根之鑑定 (J-4)	硫根之確證 (J-5)	

J-2. 亞鐵氰根及鐵氰根之鑑定。

(a) 普魯士藍試法——以鉑絲小圈挑取沉澱(1)些微(約八分之一),移置於磁板上,加 3N HCl 1 細點,再加 1N FeCl_3 溶液 1 細滴。因生成普魯士藍而顯藍色,示有亞鐵氰根。

(b) 鄧布爾藍 (Turnbull's blue) 試法——再以鉑絲小圈移沉澱(1)些微於磁板上,加 3N HCl 1 細滴,再加新製之 0.5N FeSO_4 溶液 1 細滴。綠藍色示有鐵氰根。

*J-3. 亞鐵氰根及鐵氰根之覆驗⁽⁶⁾——若於(J-2)疑有亞鐵氰根或鐵氰根,應取未知溶液(或 Na_2CO_3 製備溶液),再照下列試法直接加以檢驗:

(a) 置未知溶液 2—3 滴於離心玻管中,滴加 3N HCl 酸化之,再加 1N FeCl_3 1 細點,攪和後,靜置一分鐘。深藍色沉澱,示有亞鐵氰根。於是再加 1N FeCl_3 1 滴,靜置片刻,置離心機中搖之,使沉澱下沉後,再行觀察。深紅色溶液,示有硫代氰酸根⁽⁶⁾。

(b) 置未知溶液 2—3 滴於離心玻管中,滴加 3N HCl 酸化之,再加新製之 0.5N FeSO_4 溶液 1 滴。深藍色沉澱,示有鐵氰根。較多之亞鐵氰根存在時,能產生淡灰藍色沉澱,切勿誤認為鐵氰根⁽⁷⁾。

J-4. 氰根之鑑定——於玻管中所餘之大部沉澱(1),加水 1 毫升,以玻棒攪起沉澱使之懸浮水中。移此懸浮沉澱之一部分(約三分之二)於一 25 毫升之錐形燒瓶中,檢驗氰根。所餘一部分(約三分之一),則留待(J-5)確證硫根。

於燒瓶中之沉澱(1),加水 1 毫升, 6N HCl 3 毫升,及金屬鋅

數片。取反應紙一方，置 2N NaOH 2 滴於其中央，即將此紙覆蓋於燒瓶口上。放置 3—5 分鐘，但切勿加熱⁽⁸⁾。鋅與鹽酸反應不斷產生氫氣，使 HCN 氣體隨之逸出而吸收於反應紙上之 NaOH 溶液中。於是取下反應紙，加新製之 0.5N FeSO₄ 試劑 1 滴，以 12N HCl 1 滴酸化之，再加 1N FeCl₃ 1 細點。紙上如生普魯士藍之深藍色斑，顯示有氰根存在⁽⁹⁾。

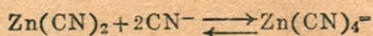
*J-5. 硫根之確證

鹼性醋酸鉛試法——移所餘懸浮之沉澱(1)於一小玻管中，加 6N HCl 2 滴。取濾紙一條，以臨時新製之 NaHPbO₂ 試劑 1—2 滴潤濕之，持置管口，驗其逸出之氣體。此鹼性醋酸鉛試紙變為褐色乃至黑色，並有硫化氫之腐卵臭氣，證示硫根。如用 Gutzeit 驗氣裝置(第十六圖)試之，則益增其靈敏度。

註(1) 以亞鉛酸鈉(NaHPbO₂)試劑 1 細點，加於含有硫游子之任何溶液中，即產生黑色之硫化鉛沉澱。(如生成白色沉澱，或係 Pb(CN)₂、PbS₂O₃、PbBr₂、PbCl₂ 等；紅色沉澱或為 Pb₃[Fe(CN)₆]₂；黃白色或為 Pb₂[Fe(CN)₆]；黃色沉澱或為 PbI₂)。蓋鉛鹽中首推 PbS 之溶度最小，按諸分沉澱原理，加入限量之 Pb⁺⁺ 游子時，通常 PbS 首先沉澱而出。鹼性醋酸鉛溶液中，因生成 HPbO₂⁻ 游子，Pb⁺⁺ 游子之濃度已被抑低，其他酸根當無析出之機會也。(參考第三表涉及鉛游子之平衡)。

(2) Zn(CN)₂ 比較的易溶於酸，而 Zn(NO₃)₂ 試劑因水解作用顯為鹼性，故加入 Na₂CO₃，以防止溶液之酸化。同時生成 Zn₂(OH)₂CO₃ 沉澱後，使第三組酸根之膠性沉澱較易分離。

(3) Zn(CN)₂ 沉澱與過量 CN⁻ 游子併合為複游子：



須加入稍微過量之 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 試劑，氰根之沉澱，始克臻於完全。

(4) 鐵氰根與硫根，雖在鹼性溶液中，亦起還原與氧化反應，自無同時存在之可能。

(5) 在分析過程中，鐵氰根極有已被還原之可能，故另取原試液再直接加以檢驗。

(6) 因 1N FeCl_3 試劑為黃色，故僅加 1 細滴，藉規有無藍色沉澱。如此雖極微量之亞鐵氰根，亦不難試出。若因 CNS^- 游子之存在，生成深紅色之 Fe(CNS)_6^{3-} 複游子，致使藍色沉澱不易察見，可分離之再行觀察。或則加 HgCl_2 溶液 2 滴，使 Fe(CNS)_6^{3-} 複游子離解，變成更為安定之 Hg(CNS)_4^{2-} 複游子，則藍色沉澱自清晰可觀矣。

(7) 此試法在不含亞鐵氰根時極為靈敏可靠。有較多之亞鐵氰根存在，則其靈敏度不免遜色，緣亞鐵氰根遇 FeSO_4 試劑，常產生 $\text{Fe}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ 之淡灰藍色沉澱(曝於空氣中，其色漸次轉深)，而影響鐵氰根之驗證。

(8) 稀鹽酸冷時對於亞鐵氰化物及鐵氰化物毫無影響。但若加熱至沸，則複氰化物即分解而逸出 HCN 氣體，因而紙上亦現藍色，致氰根是否存在，難以判斷。因此，凡有複氰化物存在時，如欲檢驗氰根，切勿加熱。

(9) 加 FeSO_4 試劑時，因生成 Fe(OH)_2 ，而得污綠色斑。如無氰根存在，加濃鹽酸 1 滴，此污綠色斑立即消失。如果有氰根存在，酸化之後，往往不待加 FeCl_3 試劑，即顯出深藍色，蓋 Fe(OH)_2 與空氣接觸，已生成若干之 Fe^{+++} 游子焉。

第三組 陰游子分析之習題

1. 鐵氰根($\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$)為隸於第三組之陰游子,何以練習分析時並不將其加入 $\text{S}=\text{CN}^-$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ 之混合溶液中?

2. 此組中有何酸根在酸性溶液中能使 KMnO_4 還原而褪色?寫出方程式以示其氧化還原反應。

3. 在酸性溶液中,硫化氫(H_2S)與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 I_2 、 FeCl_3 、 H_2O_2 各有何種反應?以方程式表示之。

4. 藉第三表涉及鉛游子之平衡,試行推測,加 NaHPbO_2 試劑於含有第三及第四組陰游子之溶液時,除硫根外,尚有何種酸根或能沉澱而出?

5. (a) 加 NaHPbO_2 試劑於 Na_2CO_3 製備溶液(各組酸根皆有存在之可能)時,何種酸根或能沉澱而出?

(b) 一酸根之沉澱產生與否,是否完全取決於其鉛鹽與 PbCO_3 在水中之相對溶度,抑尚須計及其他因素?

(c) 若不見黑色 PbS 沉澱,是否證示絕對無硫根存在?

(d) 以下列試劑代替 NaHPbO_2 試劑檢驗硫游子,其優劣如何: (1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? (2) AgNO_3 ? (參考第一表涉及銀游子之平衡)

6. H_2S 之游離常數極小,故加 HCl 於 ZnS 即有 H_2S 逸出。但加 HCl 於 HgS 時,並無 H_2S 逸出,其故安在?

7. $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 沉澱以 HCl 處理時,即有 HCN 氣體逸出,但 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液以 HCl 酸化後,並無 HCN 氣體發生,試言其故。酸化後之溶液,若加熱至沸即可證示確有 HCN 氣體逸出,抑又何故?

8. 如何可以驗證: (a) HgS 中之硫根? (b) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 中之氰根?寫出有關之方程式。

9. 以方程式顯示金屬鋅與鹽酸對於下列各物之反應: Ag_2S 、 As_2S_3 、

FeS_2 、 PbSO_4 、 BaSO_4 。苟無反應，則申述其不能反應之故。

10. $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉澱，加以 3N HCl 及 FeCl_3 ，何以即變成普魯士藍？

11. 以普魯士藍試法及鄧布爾藍試法直接檢驗亞鐵氰根及鐵氰根時，涉及之反應為何（方程式）？何種酸根對此試法有妨礙？歷述其引起障礙之理由。

12. 寫出方程式以示下列反應：(a) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 與濃硫酸；(b) $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 與 Na_2S ；(c) CNS^- 、 Zn 與 H^+ ；(d) AgNO_3 與過量之 KCN ；(e) KCN 與過量之 AgNO_3 ；(f) $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 與 HNO_3 ；(g) AgCN 與 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 。

13. 一無色溶液置蒸餾燒瓶中煮沸，而將其逸出之蒸氣導入 CdCl_2 之稀酸溶液時，即產生一黃色沉澱。將其蒸氣導入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液時，則生成白色黏性沉澱。此無色溶液大概含有何物？試言推測所據之理由，並寫出方程式以示涉及之反應。

14. 由 Na_2S 之練習試液 1 毫升（含 S^- 游子 10 毫克），與過量 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 試劑所得之 ZnS 沉澱，苟以 HCl 處理時，可產生在標準狀況時之 H_2S 氣體若干毫升？

15. 試求算 0.1M KCN 溶液之 (a) 水解常數，(b) 水解度，(c) OH^- 游子濃度，(d) pH 值。

16. 茲有一溶液，每升含有 KCN 及 KOH 各 1 克分子。求算其 HCN 分子之濃度為若干？

17. (a) 0.01M Na_2S 之水解度達 99.85%，故其 OH^- 游子濃度當遠較 S^- 游子之濃度為高。試求算各該游子之濃度而證實此說。

(b) 以等量之 0.02M Na_2S 溶液與 0.2M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合時，沉澱而出者為 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 抑 ZnS ？ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 之 S.P. = 5×10^{-17} ， ZnS 之 S.P. = 1.2×10^{-23}

18. PbS 之 S.P. 為 7.0×10^{-30} ， PbCO_3 之 S.P. 為 4.0×10^{-14} 。若置 40 毫

克之 PbS 於磁坩堝中，加 2.5 毫升之 $1.5M Na_2CO_3$ 而煮沸之，假定進抵平衡後溶液之體積保持不變，溶解之鉛為 Pb^{++} 游子而存在，試求算被分解之 PbS (變成 $PbCO_3$) 為若干毫克？生成 $HPbO_2^-$ 游子對於上述平衡有何影響？(參考第三表)。

第四組 硝酸銀組

硫代硫酸根， $S_2O_3^{2-}$

硫代氰酸根， CNS^-

碘根， I^-

溴根， Br^-

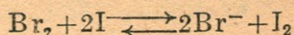
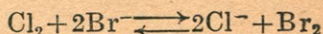
氯根， Cl^-

提要 多數銀鹽皆不溶於水。在分析系統中，第一，第二，及第三組陰游子，既已藉硝酸鈣、硝酸銀、及硝酸鋅為分組試劑，依次使之析離，於是本組之五種陰游子，可利用硝酸銀為分組試劑，使成銀鹽沉澱而出。

此五種酸根，除氯根外皆具還原性，在稀硫酸溶液中，能使 $0.001M KMnO_4$ 溶液褪色。其中 $S_2O_3^{2-}$ 與 I^- 之還原力較強，加以 $FeCl_3$ 與 $K_3Fe(CN)_6$ 試劑，即得藍色沉澱。

碘、溴及氯乃同族元素，統稱鹵素。按其原子之構造，最外層有七個電子。若各獲取一個電子，即變成鹵根 (I^- 、 Br^- 及 Cl^-)。試閱週期表，即知碘之原子序數 (atomic number) 最大，故其原子半徑最長，溴次之，氯又次之。碘根之價電子 (valence electron) 距

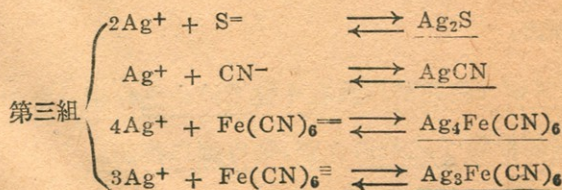
離其荷陽電之核心最遠，故失去最易。換言之，氯原子獲取而保持電子之傾向較溴與碘為強。事實上氯之氧化電位 ($E^\circ_{Cl_2, Cl^-}$) 最高，溴次之，碘最低（參考附錄標準氧化電位表）。故碘根最易被氧化，溴根較難，氯根尤難，理論與事實，若合符契。下列化代反應，均涉及電子之傳遞，乃吾人所諗知：

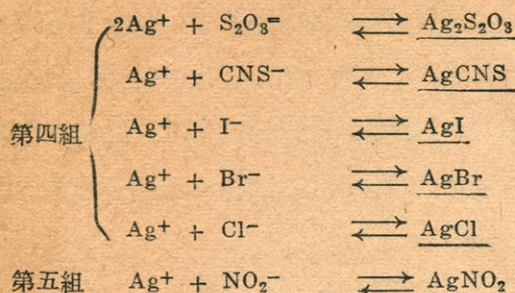


其反應之趨向，要皆取決於有關之氧化電位。分析程序中，碘根、溴根及氯根之檢驗，大都利用其氧化之難易。通常先用較弱之氧化劑試碘根，次用較強之氧化劑試溴根，最後乃試氯根。

實驗47. $AgNO_3$ 試劑對於陰游子之作用

(a) 取離心玻璃管十只，分別置 Na_2S 、 $NaCN$ 、 $K_4Fe(CN)_6$ 、 $K_3Fe(CN)_6$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、 $KCNS$ 、 KI 、 KBr 、 $NaCl$ 、及 $NaNO_2$ 之練習試液 3 滴，每管中各加 0.25N $AgNO_3$ 試劑 3 滴，觀察沉澱之顏色。





注意硫代硫酸銀之白色沉澱，顏色迅起變化，最後轉變為黑色，蓋已分解成 Ag_2S 矣。

於是每管中各加 3N HNO_3 2 滴，使溶液酸化。注意第三及第四兩組陰游子之銀鹽，皆不溶於稀硝酸。惟 AgNO_2 則重行溶解。

(b) 取離心玻管 4 只，分別置 NaAsO_2 、 Na_2HAsO_4 、 Na_2HPO_4 及 K_2CrO_4 之練習試液 5 滴。每管中各加 0.25N AgNO_3 試劑 5 滴，觀察其結果。再各加 3N HNO_3 5 滴，以玻棒攪之，使任何沉澱完全溶解為止。於是將玻管傾側，沿管壁審慎滴入 6N NH_4OH 2—3 滴，使成兩層液。注意審察在中和境界所生沉澱之顏色。

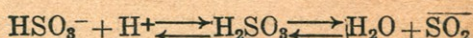
(註) 在中性溶液中，硝酸銀試劑可使第一及第二兩組陰游子（氟根及硫酸根除外）沉澱為銀鹽。其中 Ag_3AsO_4 為栗殼色， Ag_3AsO_3 及 Ag_3PO_4 為黃色， Ag_2CrO_4 為暗紅色，其他銀鹽大都為白色⁽¹⁾。此各色銀鹽，不特因生成弱酸而易溶於稀硝酸，且因生成銀氨複游子而易溶於氨溶液。氟化銀及硫酸銀易溶於水，不生沉澱。

故硝酸銀試劑在稀硝酸以及在中性溶液中之作用，苟加以慎重之觀察，則某組陰游子之是否存在，每可據以推測。

(1) 溫熱之後，白色之 AgBO_2 沉澱即水解而變成棕色之 Ag_2O 。

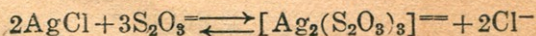
硫代硫酸根, $S_2O_3^{2-}$

硫代硫酸根可視為硫酸根中氧原子之一，被一硫原子所取代而成。硫代硫酸 ($H_2S_2O_3$) 迄尙無法製取，因其極不安定。如以硫代硫酸鹽之試液數滴置小試管中，加 6N HCl 數滴酸化之，初時溶液依舊澄清，但俄頃即析出單體硫而突變渾濁，並逸出二氧化硫之刺鼻臭氣。微加溫熱，可促進其反應。



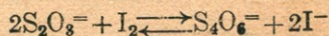
初生之硫似為膠狀散佈，故稍稍沉澱，但靜置之後，即可察見乳濁。尋常分析往往藉此反應證示硫代硫酸根，惜並不十分靈敏。

硫代硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 通常稱為大蘇打“hypo”，其溶液在攝影術中作定影之用。鹵素化銀遇過量之 $S_2O_3^{2-}$ 游子，即溶解而成硫代硫酸銀複游子：



多數不溶性銀鹽均得藉複游子之生成而溶解於硫代硫酸鈉溶液中。

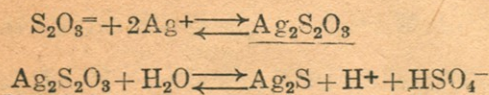
硫代硫酸根賦有還原性，與單體碘反應，使之還原成碘游子，而其本體則被氧化為四硫磺酸根(tetrathionate)：



硫代硫酸根之檢驗

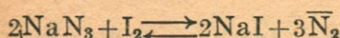
1. $Ag_2S_2O_3$ 之分解——於硫代硫酸鹽試液中，加以稍微過量

之 AgNO_3 溶液，即得硫代硫酸銀之白色沉澱。此沉澱旋即變化，由黃而棕，最後變為黑色。蓋 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 已分解成 Ag_2S ，故顏色亦隨之轉變焉。



2. 氯化銻試法——置中性或弱酸性試液數滴於磁坩堝中，加熱至沸，投入 SbCl_5 晶體一小塊，繼續加熱數秒鐘。晶體表面或四周生成含氧硫化銻 (antimony oxysulfide, Sb_2OS_2) 之朱紅色沉澱，顯示有硫代硫酸根。碘根亦生黃色沉澱，漸變橙色乃至橙紅。溴根、硫代氰酸根、亞硫酸根等均無影響。

3. 碘與氮化鈉之反應——吾人當能回溯，下列反應，無限遲緩。



須賴硫化物、硫代硫酸鹽、或硫代氰酸鹽之觸媒作用，始克進行。極微量之硫代硫酸根，可藉氮氣泡之發生或碘色之消失，而加以鑑定。惟此一試法，僅在試液不含硫根及硫代氰酸根時，方可採用⁽¹⁾。

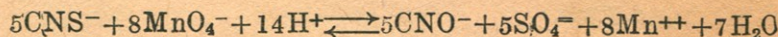
(1) 硫化鈉溶液中，無論其為新由 NaOH 及 H_2S 製備，抑溶解 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶體而成，常含有若干硫代硫酸鈉，惟其量容或甚微耳。此可證示之如次：置此溶液一滴於磁板上，攪入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 細晶粒數顆，取濾紙一條 (0.5×4 厘米)，將其一端浸入此懸浮 CdS 沉澱之溶液中。溶液因濾紙之毛細管作用而上升，而 CdS 沉澱則留着於下部。二分鐘後，取出濾紙，切去沾有 CdS 沉澱之部分，將其餘部分置於鏡面玻璃上。於紙上潮濕部分，加 $\text{NaN}_3\text{-I}_2$ 溶液一滴，即見有氮氣泡發生，證示有硫代硫酸根存在。

試法 於磁板上置 0.01N I_2 溶液、澱粉溶液、及 2% NaN_3 溶液各一滴而混和之。加試液(或分離第三組後之溶液)一滴,如果藍色褪去,證示有硫代硫酸根(或硫代氰酸根)。

硫代氰酸根, CNS^-

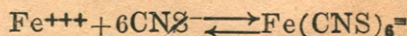
硫代氰酸($HCNS$)為一堪與鹽酸頡頏之強酸。然頗易分解而生氫氰酸(HCN)及過硫代氰酸(perthiocyanic acid, $H_2C_2N_2S_3$)之黃色晶體。硫代氰酸鹽之溶度,與鹵素化物相似,大都易溶於水,惟 $AgCNS$ 、 $CuCNS$ 、 $Pb(CNS)_2$ 及 $Hg(CNS)_2$ 則較難溶解。難溶性硫代氰酸鹽,得藉 $Ag(CNS)_2^-$ 、 $Hg(CNS)_4^{2-}$ 等複游子之生成而溶解於含有過量硫代氰酸鹼之溶液中。

可溶性硫代氰酸鹽在稀硫酸溶液內,能使高錳酸鉀還原而褪色:



硫代氰酸根之檢驗

1. 氯化鐵試法——置試液一滴於磁板上,加 3N HCl 一細滴使略具酸性,再加 1N $FeCl_3$ 溶液一滴。如有硫代氰酸根,即因生成硫代氰酸鐵複游子,而呈深紅色。



(註)此一反應極為靈敏,但氟游子、碘游子、以及亞鐵氰游子均有妨礙。加稀鹽酸可以防止草酸根、酒石酸、及磷酸根之影響。(參考第 168 頁)。

2. 硝酸鈷試法——於小試管中置試液數滴,加 $Co(NO_3)_2$ 晶粒