

136359

定姓分析

3421  
4334



mark  
Böcker

3207

\*\*\*\*\*  
版 權 所 有  
不 准 翻 印  
\*\*\*\*\*

(500)

中華民國廿六年六月一日補裝

：無機定性分析：

編著者 裘 奎

出版者 盛 際 唐

發行者 中外圖書公司

靜安寺路七四九號  
電話三〇七二四

經售處 學生書店

開明書店

生活書店

書局

3429: 10  
4334: 40  
2: 10  
2: 40

1: 10  
78952: +5  
2: 45

3421  
4323  
13635  
132

## 序

普通化學之材料衆多而授課時間短促者故關於無機物之性質，無從細究，而化學上基本原理，亦缺乏練習。定性無機分析緊隨其後，對於無機化合物作分析之研究，予學生以認識化合物性質及應用基本原理之機會，可彌補普通化學之缺憾。但若不重思考，依樣葫蘆，學生亦可變為機械，故編製課本，尤宜審慎。要知科學教育之價值，在使學生有用實驗方法解決問題之能力，非在於直接致用。例如定性分析雖經以原理，方法與技術，但不得稱謂直接有用之實用，且普通之錫與銻，其分析方法，以耗時太長，即不編入教材，但習分析化學者，在需要時，固可參攷專籍，而得其分析方法也。

無機定性分析，關於實驗方面，中文課本雖有數種，而合理論與實驗於一書者則尚未觀，是省之編，承此乏焉。

此書共分理論與實驗二編。英文課本，間有敘述一編，插於二者之中，或夾雜於實驗一編中，專述各游子之性質，其試驗之方法，與反應之方程式。竊以為試驗方法，已詳實驗一編，其他性質可參攷關於無機化學之書籍，毋庸另編敘述，以致疊牀架屋，徒增篇幅。且習定性分析，如作一小研究然，用化學知



識，施實驗方法以解決問題。若重煩學生以不相連屬，不苦切當之零碎試驗，不徒費其有限之時光，分其專一之心思，且與定性分析之精神不相侔矣。至於反應方程式，此時學生亟應練習其平衡之法，若抄寫現成，則勢必終身不知，故更應芟除。

理論一編，關於電解質性質之解釋，取新說，棄舊論。說法力求淺顯，更多舉例以明之。易致誤解之處，特別指出。又學生每視計算為畏途，此書逢計算之處，輒列舉例題，逐層詳解。每章之末附有習題，以資練習。講演實驗可助闡明深奧之理論，本書選其易作並曾經施之教室者，載入附錄，教員可依校中設備情形，斟酌採用。

實驗一編，分實驗教程與分析系統二部。實驗教程又分實驗一覽與關於實驗之問題二部。教員可由實驗一覽選擇實驗，在學期開始，張貼實驗室中，指明何者為必須修習，何者可隨意修習。最佳辦法，教員豫定時日，以每月終為一期，限期完畢一定實驗。如是慢者知所警惕，而快者可利用餘暇作隨意實驗。關於實驗之問題，可待試完一組後，指定時日，在課室內討論，如是學生先有豫備，可免臨時惶急，不知所答。

分析系統一部，陽游子之分析係參酌諾伊斯(Noyes)與恩該得(Engelder)二書而編成。陰游子之分析則採取陶雲二氏之法。步驟條下，專述手術。其下有附註，述採取某手術之理

由，以及特別應戒備與有困難之處，各游子之化性與其存在時之徵象，與基本原理之應用。學生在實驗之先，宜閱分析之表與步驟一過，分析時，閱步驟下之附註，預備解答關於實驗之問題時，再細讀步驟與附註，是後再分析一未知溶液。如是手腦並用，其得良果，可操左券。

本分析所用名詞大都依照國立編譯館最近審定者。單位亦然。又爲書寫便利起見，本書採用%表百分數，°表百分度。M表克分子濃度，N表當量濃度。

編著本書時，曾取材於下列各書，今將書名附錄於此以便有志深造者之參攷：—

Engelder, Elementary Qualitative Analysis, John Wiley. 2nd. ed., 1933.

Hammett, Solutions of Electrolytes. McGraw-Hill. 1929.

Noyes, Qualitative Chemical Analysis, Macmillan. 9th. ed., 1922.

Smith-Kendall, Inorganic Chemistry. Century. 1926.

Stieglitz, Elements of Qualitative Analysis, Vol. I. Century. 1921.

Treadwell-Hall, Analytical Chemistry, Vol. I.

John Wiley, 1932.

本書之稿得戴安邦潘澄侯二教授讀過一遍，蒙其批判匡正，特此誌謝。上編經郭公佑先生細讀一過，並為改正字句，胡守智先生為摹繪書內附圖，并此誌謝。編者於編著此書之際，更承許兆服女士時加獎勵，促成其事，且為謄寫全稿，一并書此銘感。

金陵大學，

裘家奎

民國廿五年八月。

# 目 錄

329 i

序

## 上編 原理

第一章 引言	1
第二章 溶液	8
第三章 平衡	28
第四章 電解質	48
第五章 游子平衡之應用(一)	88
1. 游離常數	
2. 公有游子效應	
3. 溶度積常數	
4. 分沉澱	
第六章 游子平衡之應用(二)	109
5. 水	
6. 中和	
7. 水解作用	
8. 兩性氫氧化物	
第七章 游子平衡之應用(三)	134

## 9. 錯鹽

第八章 游子平衡之應用(四).....151

## 10. 氧化還原反應

第九章 膠態.....184

## 下編 實驗

第一章 實驗教程.....193

## 1. 實驗

## 2. 習題

第二章 陽游子之分析.....222

## 1. 總論

## 2. 陽游子之分組

## 3. 第一組——氯化銨組

## 4. 第二組——硫化氫組

## 5. 第三組——硫化銨組

## 6. 第四組——碳酸銨組

## 7. 第五組——易溶陽游子組

第三章 陰游子之分析.....264

## 1. 總論

## 2. 陰游子之分組

## 3. 第一組——硝酸鈣組

4. 第二組——硝酸銀組
5. 第三組——硝酸鋅組
6. 第四組——硝酸銀組
7. 第五組——易溶陽游子組
8. 第六組——硝酸組

#### 第四章 系統分析 ..... 284

##### 1. 鹽類混合物之系統分析

- a. 試樣之初步檢驗
- b. 試樣之溶解
- c. 溶度表之應用
- d. 陽游子之系統分析
- e. 陰游子之系統分析
- f. 不溶渣滓之系統分析

##### 2. 合金之系統分析

##### 3. 礦石, 礦物與工業品之系統分析

##### 4. 矽酸鹽之特殊分析

##### 5. 溶液之系統分析

#### 附錄 ..... 315

1. 講演實驗
2. 試劑之配製

# 無機定性分析

## 第一章

### 引言

**分析化學** 分析化學以性質言，可別之爲定性定量二種。前者之目的，在求知一物內之含有何種成分。後者則更進一步，求出每種成分之多寡。譬如食鹽，若已知其含鈉與氯，則定性分析之目的已達。而定量分析則更進而求出鈉，爲39.4%，氯爲60.6%。然欲求一成分之多寡，必先知此成分之爲何，故定性分析必先於定量分析。但僅知一物爲何種成分所構成，而不知各種成分之多寡，所知仍不完全，故作定性分析之後，必繼之以定量分析，而後分析之目的始達到也。

定性分析以目的之不同，可分爲接近分析（proximate analysis）極限分析（ultimate analysis）二類。前者測定一物爲何種化合物——無論其爲混合物，或單純化合物——所構成；例如牛乳之分析，其目的僅求知其中水分，脂肪，糖，灰分等之百分數而止。後者則測定一物內所含之元素。而不問其如何化合，例如上舉食鹽之分析是也。

**無機定性分析之目的** 無機定性分析之目的，爲測定一物內所含之游子。其方法之基本假定，爲一游子不因他種游子之存在而稍更變其性質。

然此種分析，不能謂爲極限分析，因其對於一元素如氮者，竟無一普通試驗之法。第其與接近分析，則頗相似，因其能試驗各種含氮之物，如銨根，氰根，亞硝酸根，硝酸根等是也。又此種分析，對於一混合物之混合成分，亦不能加以區別，例如含有鉀，鈉，氯及硝酸各游子之溶液，吾人固不能斷定其必爲氯化鉀及硝酸鈉之混合物，抑係由硝酸鉀及氯化鈉二者混合而成，因二者所成之溶液。完全相同故也。

夫無機定性分析之目的，其爲測定一物之游子成分，既如上述，然所分析者，未必盡爲溶液。即固體亦未嘗不可一例視之，蓋吾人今日所知，游子之存在，含溶液外，晶體中亦有同樣之荷電原子與原子團也。

**分離 (Separation)** 定性分析之方法，簡言之，不外分離與試驗兩種而已。初學者常以爲每種游子，有一直接試驗之法，加入某種試劑，即起反應，可從而斷定其存在與否。其實，通常每有一反應不足，必須經數反應之反覆證驗，而後始可確定一游子之存在。例如氯化物均能與硝酸銀成白色沉澱，但此不足以證氯游子之有無，因由硝酸銀可得多種難溶之銀鹽也。



反之，若溶液內有氨，則雖有氯游子亦不能與硝酸銀化合成氯化銀沉澱而出。唯若變溶液為酸性，則有數種銀鹽不能沉澱而出，氨則變為銨游子，亦不復阻止氯化銀之沉澱，如是氯游子之存在或可顯出。故預備硝酸銀試驗之溶液，加酸為必不可少之手續。但在酸中不能溶化之銀鹽仍多。自沉澱或為氰化物，或為硫代氰酸鹽而非氰化物，而溶液中若含硫游子，則黑硫化銀尤能掩蔽氯化銀之白色而至被人忽略，故鑑定氯游子除須在酸性溶液中為之以外，其溶液且必先加處理，使確知溶液中含氯游子外，無有其他足與硝酸銀發生反應之游子之存在。換言之，氯游子必須與其他足以妨礙之游子相分離，而後分析之目的始達，是則分離為無機定性分析中最要步驟之一，可無疑矣。

**普通元素** 由上所述，可知所欲試驗之游子愈多，則分析之方法亦愈繁冗，此不特需要新試驗，即作試驗預備之分離，亦將愈形複雜。故定性分析，勢必限於少數之游子。於是有數元素之化合物不包括在內，蓋因其希貴之故，即數種比較普通元素之游子亦因此或因其不甚穩固而見擯。然舍此外，所謂『普通』游子之數目仍多，果欲盡行研究之，則將為時間所不許。故必從普通游子中，擇其尤者而研究之。第其選擇之標準固非專為普通而定，因『普通』一詞，無論如何界說，其含意每

易變化，並且變化極速。例如工業上昔以爲罕有者，今則爲常見之元素，而昔以爲普通者，今已少見之矣。

定性分析一科果專爲數電解質溶液之性質而設，則選擇標準當以分離游子時，是否能闡明普通原理爲斷。例如布雷 (Bray) 所尋出之鎂、鋇與鈣之分離，爲重要之普通原理應用於分析化學之最佳例子，故鎂游子必須保留於欲試驗諸游子之中。

舉所有游子而盡加以分析既爲事實所不能，故定性分析唯一可能之科學目的，爲熟諳關於各種重要分離之原理與獲得技術之練習。此固止限於數種游子，然且將其範圍擴大，亦僅爲已知手續之增多，而非有新異方法之加入，故普通元素之分析與完全分析之差別，實僅在於後者須多作數次同樣之手續已耳。

**試驗 (Test)** 分析先須分離，既如上述，而第二步卽爲試驗，是則當視各種游子而定。其法甚多，然大別之可分以下數類：

1. 使與試劑反應而生沉澱，由沉澱之形狀與顏色而加以鑑定者；
2. 使與試劑反應而成氣體，由氣體之氣味，顏色或再與其他試劑反應而加以鑑定者；

3. 使與試劑反應而成有色化合物，或改變試紙之顏色因而鑑定者；與

4. 使與試劑反應而在游離狀態中鑑定之者。

分離之後，試驗其是否為所疑之游子，謂之鑑定 (identification) ，或謂之檢出 (detection) 。既鑑定或檢出矣，有時二種游子對於一試劑有同樣之反應，欲決所鑑定或檢出之游子之非誤，則必須另作一試驗以定之，是謂之證實 (confirmation) 。證實試驗必擇其二種游子有不同之反應者。

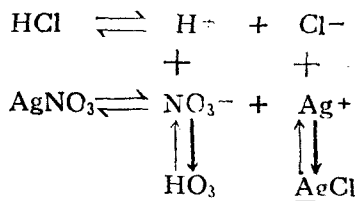
**定量討論** 每一試驗所能檢出者，自有其最少之限量，過少則不能檢出；定性分析之方法，止測定一成分之量較此量為大為小耳，故若不知一試驗之靈敏度，結果殊無意義之可言。此定性中含有定量之意義也。

夫定量之討論，既在所不免，何如更進一步，從顏色之深淺，或沉澱之多少以測定其量之多寡？是雖稍覺費力，然分析結果之價值每因之而大增，至此種訓練為將來定量分析甚佳之預備，則猶其餘事耳。

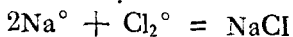
**化學方程式之書寫與平衡** 在開始研究分析化學之前，對於方程式之書寫與平衡宜先熟練，然其尤應預知者，即為反應物與產生物之為何。至反應如何，則須以實驗尋求之，而方程式之所表示，必須為實際之情形。

若已知反應中之化合物或游子之公式，平衡其係數，殊為易事。如反應中曾生沉澱，或不易游離之酸與鹼，氣體，錯游子與兩性游子之方程式，不難平衡，大都一望即能寫下其正確係數。而作用複雜者，如能按步書其反應，消去連續方程式中之相同分子，亦可得一平衡方程式。唯氧化-還原之反應則較難平衡，因其作用尤為複雜也。故於氧化-還原反應一章詳述之。

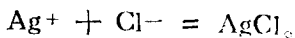
吾人所遇之作用既符為游子間之反應，則表示此種反應之方程式，皆可用游子方程式。例如鹽酸與硝酸銀反應，變成硝酸與氯化銀，前三者皆易溶於水，游離為游子，而氯化銀則為沉澱。故此反應之方程式可書之如下：



至如鈉燃燒於氯而成食鹽則以下式表之：



本書中常僅將與反應直接有關之游子與產物寫出，餘均略去，藉清眉目而省篇幅。故如上例之鹽酸硝酸銀反應，以其重要部分既係氯化銀沉澱之形成，其反應乃可略書如下：



唯聞欲使所表之化學變化與其中之關係易於明瞭，亦常有用分子方程式以表出者，但其反應仍為游子間之事，是則應加注意者耳。

## 第 二 章

# 溶 液

**溶液之種類** 置糖一方或食鹽一撮於水中，頃刻消失不見，成一均勻混合物，謂之溶液。舉凡固體，皆有如是之傾向，唯在一定體積液體中，溶解之多寡，則各不同。至於液體可溶於固體或其他液體中，而氣體亦可溶於液體或固體之內，他如固體溶於固體之溶液，亦非罕觀。故溶液之種類，舍常見之固體，液體或氣體溶於液體外，亦可有固體，液體或氣體溶於固體之溶液。

### 溶液之種類

溶 質	溶 劑	例
固 體	液 體	食 鹽 溶 於 水
液 體	液 體	酒 精 溶 於 水
氣 體	液 體	氧 氣 溶 於 水
固 體	固 體	金 溶 於 鉛
液 體	固 體	汞 溶 於 鈉
氣 體	固 體	氫 溶 於 鈳

溶他物者謂之溶劑 ( solvent ) , 溶於他物者謂之溶質

(solute)。例如糖溶液，糖爲溶質而水爲溶劑，若二者皆爲液體，則較多之成分謂之溶劑，而較少者謂之溶質。然若二者爲量均等，則其名稱可以互用。例如50%之酒精溶液，稱之爲酒精之水溶液固可，謂之爲水之酒精溶液，亦未始不可，蓋因二名詞固爲比較的，而非絕對的也。至於溶劑之常用者，以水爲最，故定性分析中所用者幾悉爲水溶液，而溶質間雖亦用氣體或液體，唯其主要者，則爲固體無機物也。

### 溶液之特性 真溶液有以下之三特性：一

1. 無固體之沉降與液體之分離
2. 均勻性
3. 溶質細分至分子大小

投泥於水而振盪之，不數分鐘即見粗砂沉底，細泥隨之。油水置於一器，用力振盪，旋即分爲二層，斯二者皆不得稱爲真溶液，以其有固體沉降，液體分離之現象也。白堊黑烟混合，研之愈細，則各部愈勻，唯終不能使之完全均勻。故亦不得稱謂真溶液。然間有各部均勻而仍不得稱爲真溶液者，則因其有數百乃至數千分子組成一質點之現象在，例如膠態溶液是矣。茲本書所言溶液，皆指真水溶液而言，否則特別指出。

溶解度 於一規定情形之下，一溶質在一定體積溶劑中溶解之量爲其特殊性質名爲溶解度 (solubility)。在 100 毫

升水中各物質溶解之量相差殊大，如在 $18^{\circ}$ 碘化銀僅溶0.035克，而溴化鉍可溶至478.2克。於一溶液中，如已溶解之溶質與未溶解者相平衡，則此溶液，謂之已達飽和 (Saturation) 狀態。在定性分析中，物質之分離既悉賴各物質不同之溶解度，故吾人必須研究溶解度之關係，以為根據，而後始能選擇適當之反應以分辨不同之物質。

投溶質於已飽和之溶液固不能溶解，但過飽和溶液 (supersaturated solution) 則能含過量之溶質，惟不安定，故偶一振動，或投入一小粒之晶體，逾量之溶質即結晶而出，所剩者為一飽和溶液。各種飽和溶液所溶解之固體溶質，多少懸殊，可從附錄6 溶度表中見之。至關於溶度甚小之鹽類飽和溶液之反應學說，以後當詳論之。

飽和與過飽和溶液之外，尚有未飽和溶液 (unsaturated solution)，其所含溶質，少於飽和溶液。三者關係，可於第一圖見之。圖中向上之箭頭，表示固體溶質溶解之傾向，向下者，



未飽和，不平衡，溶質溶解



飽和，平衡，固體溶質不改變其量



過飽和，不平衡，溶質之一部結晶而出



表示已溶解之分子離溶液結晶而出之傾向。斯二者於過飽和與未飽和溶液中，強度各不相等，故生變化，在飽和溶液中，則二者互相平衡，故亦最安定焉。

混合二液體於一器，有時完全溶解，有時則否，例如酒精與水，各種比例，都可混合，而無飽和點。二硫化碳僅微溶於水，逾量則分爲二層。三氯甲烷，乙醚，苯與其他有機液體皆不能與水混和而分爲二層。

在一定溫度與壓力之下，於一定體積水內，氣體亦有一定之飽和量，逾此則必逸出。如氫與氧，僅略溶解於水，三氧化硫與氮則與水反應。氣體之水溶液爲甚重要且甚常見之試劑 (reagent)

**溶劑與溶解度** 溶劑之性質對於鹽類溶解度之效應，甚爲複雜。例如乙醇，其介質常數 (dielectric constant) 較水爲小，游子間引力較之在水爲大，故在乙醇內欲將游子分離，須用較大之功 (參閱第四章)。夫鹽類之溶解，既視其游子之分離而定，故鹽類在乙醇應較在水爲難溶，此其通則也。然碘化鉀溶於乙醇較在水爲易，而氯化銀難溶於水，反易溶於介質常數較小之液體氨中。由此知介質常數雖甚重要，而其他因子，如與溶劑成複游子等，亦不可不加以注意也。

同一電解質，其溶解度既因溶劑而異，故在分析化學中復

利用之以分離游子，例如鉻酸鋇與鉻酸鈣在水之溶解度均大，不能用以分離二者。若加入適量之乙醇則不特二者之溶解度同被減小且可使小量之鋇沉澱而出，而大量之鈣，仍留溶液之中，於是二者分離目的，因之而達。

**溫度壓力與溶解度** 概言之，固體之溶解度與溫度同增，壓力僅能略增之。氣體之溶解度則因溫度增高而減低，因壓力增加而增加。其有例外，自不待言。如下所列：一

100 克水所溶之克數

KNO <sub>3</sub>	13(0°)	150(73°)
NaCl	35.6(0°)	39(100°)
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.185(0°)	0.077(100°)

硝酸鉀之溶解度固因溫度而激增，食鹽則影響至微，而氫氧化鈣反因溫度增高而減焉。至於氣體之溶解度則常因溫度而減。

**表示溶液濃度之方法** 溶液之濃度 (concentration) 係指一定體積內溶質之量而言。表示濃度之方法甚多，於分析化學則用以下數種。

1. **試驗溶液 (Test Solution)** 所謂試驗溶液各含游子一種，以備分析者也。為分析陽游子(金屬)用者，每毫升

註。毫升為一升之千分之一。

(註) 溶液含金屬成分10毫克。爲分析陰游子(酸根)用者,每毫升大都亦含酸根10毫克。陽游子試驗溶液,取金屬之硝酸鹽或氯化物製備之;而陰游子試驗溶液,則取鈉,鉀或銨鹽以製之。製溶液時每種鹽類應用之量,見附錄3. 試驗溶液之配製。

試驗溶液皆合同量之游子,即每毫升10毫克,其利甚顯,蓋因易於研究一試驗之靈敏度也。且起始分析時,果即能習用一定濃度之溶液,則以後分析未知溶液時,估計每成分之多寡,即可不感困難,如是定性分析乃兼爲定量矣。學生在分析時,宜常用其判斷力以定所檢得游子量之多寡,職是故耳。

2. 重量百分溶液 (Per-Cent-by-Weight Solution) 濃度有時以溶液中溶質之重量百分數表之,例如在100克溶液中有溶質20克,則爲20%溶液。

以上二種表示濃度之法,係用物理單位(physical units)者。以下三種,則用化學單位(chemical units)以表之。

3. 當量溶液 (Normal Solution) 此種濃度在定量分析中用之甚廣,定性分析中有時亦用之以表試劑之濃度。一升之當量溶液含溶質一克當量。一克當量(gram-equivalent)者,即直接或間接與1.008克之氫反應之量。故無論何種酸之1當量溶液,其每升溶液皆含1.008克可被代取之氫;倘所用者爲一種一元酸,如HCl, HNO<sub>3</sub> 或HOAc,則其克分子

量，皆恰含 1 克當量之氫。唯 1 升  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之當量溶液，則所含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之克數僅為其分子量一半。

以上舉例，僅限於酸類。若為鹼類，則以 OH 團為標準，因一 OH 團適與一 H 原子化合成水，故二量適相當。若所用者為一種一元鹼，如  $\text{KOH}$ ， $\text{NaOH}$ ， $\text{NH}_4\text{OH}$ ，則其克分子量，恰含 1 克當量之 OH (17.008 克) 至二元鹼如  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  者，其 1 克分子量含有 2 當量之 OH，故欲製 1 升 1 當量溶液時祇須用半克分子量之  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可矣。然  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶度甚小，一升溶液中不能溶解如許之  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，故事實上  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之 1 當量溶液不能製備也。

至於鹽類，則須視其製自何種鹼類與酸類。例如  $\text{NaCl}$ ，係製自  $\text{NaOH}$  與  $\text{HCl}$  者。 $\text{Na}$  原子與 OH 團相合，一  $\text{Cl}$  原子與一 H 原子相合，從知一克原子之  $\text{Na}$  與一克原子之  $\text{Cl}$ ，皆含一當量。故無論由  $\text{Na}$  而言，或由  $\text{Cl}$  而言，一克分子  $\text{NaCl}$  適為一當量。於是一升溶液中若含一克分子之  $\text{NaCl}$ ，則此溶液當為 1 當量溶液。由此類推，一克分子之  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (270.3 克) 有三克當量之  $\text{Fe}$  與  $\text{Cl}$ ，故可製成 1 升 3 當量溶液，或 3 升 1 當量溶液。

氧化劑與還原劑之當量溶液，則與上所述者顯然不同，因其所用標準異也。凡一原子之原子價在氧化或還原時，改變一

單位者，則謂含有一當量。例如三價之鐵  $\text{Fe}^{3+}$  可還原至二價之亞鐵  $\text{Fe}^{2+}$ ，故 1 克分子之  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (404 克) 溶於 1 升溶液中，若作為氧化劑，則為 1 當量溶液。同理，溶 1 克分子之  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (288 克) 於 1 升溶液，若作為還原劑，則為 1 當量溶液。 $\text{KMnO}_4$  (分子量 = 158) 在硫酸溶液中可還原至  $\text{MnSO}_4$ ，此時 Mn 自 7 價而降為 2 價，故若欲配製  $\text{KMnO}_4$  之 1 當量溶液 1 升，祇用其克分子量五分之一，31.6 克，已足。然常用者為其 0.1 當量溶液，蓋因此鹽之溶度不甚大故也。

本書所言之當量溶液，均指第一義，以 1.008 克氫為標準。至於作為氧化劑與還原劑之當量溶液，以原子價改變一單位為標準者，則在定量分析中，應用甚廣。在定性分析中，則不甚重要也。

為便利起見，當量溶液以 N 表之，如 6N 表一升溶液中含六克當量之溶質，0.1N 表一升溶液中含十分之一克當量之溶質。

4. 克分子溶液 (Molar Solution) 如以一克分子之溶質，溶於一升溶液中，則所成溶液謂之體積克分子溶液，簡稱為克分子溶液。在一元酸與一元鹼，克分子濃度與當量濃度二單位相同，換言之，1 克分子溶液即為 1 當量溶液。在二元酸，如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等，則克分子濃度大於當量濃度二倍，即 1

克分子溶液等於 2N 溶液。普通試劑以當量濃度表之，用克分子濃度者蓋鮮，但用數學處理平衡關係時，則用後者。為便利起見，克分子溶液以 M 表之，如 6M 表一升溶液中，含六克分子量之溶質。

5. **重量克分子溶液** (Molal Solution) 如以一克分子量之溶質，溶於 1000 克溶劑中，所成者為一重量分子溶液。此種濃度單位，在討論溶液物理性質時常用之（參閱第四章）。

**克原子，克分子，與克游子量** (Gram-Atom, Gram-Mol and Gram Ion Quantities) 一元素之克原子或克原子量係元素之克數，等於其原子量者。例如一克原子之鈉為 22.997 克之鈉，因此數適為鈉之原子量也。同樣 35.45 克之氯為一克原子，1.008 克之氫亦為一克原子。若一元素之克數為原子量之半；則為半克原子。若其克數為原子量十分之一，則為十分之一克原子。

一克分子或一克分子量，係一物質之克數，等於其分子量。例如一克分子之  $\text{AgCl}$  為 143.337 克，因此數適為  $\text{AgCl}$  之分子量也。一克分子之  $\text{HCl}$  為 36.465 克，一克分子之  $\text{NaOH}$  為 40.005 克。分子量之半為半克分子，分子量十分之一為十分之一克分子。例如 36.465 之半或 18.233 克為半克分子之

HCl, 而3.647克爲十分之一克分子之HCl是也。

一克游子爲一游子之克數。倘游子爲荷電之原子, 如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  等, 則其原子量之克數爲其克游子; 倘游子爲荷電之原子團, 如銨游子  $\text{NH}_4^+$ , 硝酸根,  $\text{NO}_3^-$  硫酸根,  $\text{SO}_4^{2-}$  或醋酸根,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  等, 則此荷電原子團之克數爲一克游子。如一 HCl 溶液含 1.008 克之  $\text{H}^+$  游子與 35.457 克之  $\text{Cl}^-$  游子即有一克游子之氫游子與一克游子之氯游子。再若溶一克分子量之  $\text{AgNO}_3$  於水而溶液完全游離爲  $\text{Ag}^+$  游子與  $\text{NO}_3^-$  游子, 則此溶液應有一克游子之  $\text{Ag}^+$  游子 (107.88 克) 與一克游子之  $\text{NO}_3^-$  游子 (62.008 克)。

由此以觀, 以上三名詞根本均爲同一量度之單位, 其不同者, 即在所指物質之不同情形耳。克原子指一元素在原子狀態而言, 克分子指一化合物或不荷電之根, 而克游子則指一游離原子或根。故此種區別, 實僅便於界說, 非於意義上真有不同之點也。

克分子濃度及克游子濃度係指一升溶液中溶質及游子之量而言。故僅在溶液恰爲一升時, 克分子及克游子之量 (quantities) 與克分子及克游子濃度 (concentrations) 相等, 此則須注意者也。因體積非爲一升時, 濃度未變, 而量則異矣。例如 200 毫升之 0.1M  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 僅含溶質 0.02 克分子, 但

溶液則為 0.1M 溶液也。

若一溶質游離生二個同樣游子與一個不同游子，如



則  $\text{NO}_3^-$  之克游子濃度兩倍於  $\text{Ca}^{2+}$  游子之濃度。

**定性分析中之計算** 研究定性分析之基本理論與反應，常有關於游子與未游離溶質之濃度，平衡常數，及試劑之效應等之計算。實言之，欲將原理了解透澈與應用適當，最有效之方法即為用數計算。在定性分析中，關於平衡之計算，最為重要。此種計算，如平衡常數與游子濃度，皆為數甚小，故常用指數以代小數，取其便利也。

**指數之利用** 用指數表示一數大小之法，若為大數，將其數字寫作係數，乘以適當之十之自乘數即得，例如 1000 寫作  $1 \times 10^3$ ，11000 作  $1.1 \times 10^4$ 。若為小數，將其有效數字 (significant figure) 寫作係數，其負指數則較小數點後之零數多一，例如 0.001 寫作  $1 \times 10^{-3}$ 。若數中之有效數字不止一位，則在係數中，於第一有效數字後加小數點，例如 0.0000182 寫作  $1.82 \times 10^{-5}$ 。

**濃度之計算** 各種濃度之界說，克原子，克分子與克游子之區別，既如上述，今更舉數種計算方法於下，使學生能深切瞭解，如是則將來自製各種溶液，當無困難矣。



**例題1.** 設欲製銀游子試驗溶液一升，應用 $\text{AgNO}_3$ 幾何(假定 $\text{AgNO}_3$ 完全游離)?

**解** 一毫升試驗溶液既含10毫克或0.01克，則一升(1000毫升)試驗溶液當含 $1000 \times 0.01 = 10$ 克銀游子( $\text{Ag}^+$ )。故應用 $\text{AgNO}_3$ 之量，可以下列比例算出之：

$$\begin{array}{l} \text{Ag} : \text{AgNO}_3 = 10 : X \\ 107.88 \quad 169.89 \\ X = \frac{169.89}{197.88} \times 10 = 15.75 \text{克 AgNO}_3. \end{array}$$

**例題2.** 若溶解食鹽25克於100克之水中，問其濃度為百分之幾?

**解**  $100 + 25 = 125$ 克，溶液之重量  
 $\frac{25}{125} \times 100 = 20\%$

**例題3.** 今欲製6N溶液一升，問須用 $\text{NaOH}$ 幾克?

**解**  $\text{NaOH}$ 之當量 = 40.005克  
 $6 \times 40.005 = 240.03$ 克，製一升6N溶液應用之 $\text{NaOH}$ 。

**例題4.** 製當量溶液一升，須濃鹽酸幾何(比重1.19；含 $\text{HCl}$  37%)?

**解**  $1.19 \times 0.37 = 0.4403$ 克，每毫升濃酸內 $\text{HCl}$ 之重。  
 $\text{HCl}$ 之當量 = 36.465  
 $36.465 \div 0.4403 = 82.82$ 毫升濃鹽酸。

**例題5.** 今需0.1N硫酸溶液500毫升，若實驗式中止有克分子溶液，應如何配製?

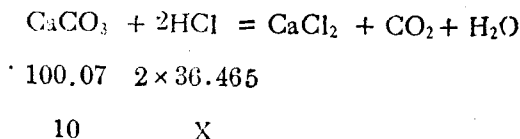
**解** 500毫升 =  $\frac{500}{1000} = 0.5$ 升  
 $0.1 \times 0.5 = 0.05$ 當量，500毫升0.1N溶液所需之當量。  
 1克分子之 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 有2當量，每毫升克分子溶液有  
 $2 \div 1000 = 0.002$ 當量  
 $0.05 \div 0.002 = 25$ 毫升

故將25毫升克分子溶液用水稀釋至500毫升，即為所需之0.1N硫酸溶液。

**註。** 如未特別規定而單言當量溶液或分子溶液者，係指一當量溶液或一分子溶液而言。6N溶液係將6倍當量之溶質，溶於一升溶液內。0.1M溶液，係將十分之一克分子溶質溶於一升溶液內。

**計算時應加注意之點** 計算錯誤，有時因不明題旨，但有時則因粗忽所致。以下數點，若加以注意，則錯誤可免。

1. 須用平衡之方程式 欲求與10克碳酸鈣反應之鹽酸之重量，必須用以下之方程式，



若方程式中僅用一分子之鹽酸，其答數則僅為應需者之半矣。

2. 須用適當之單位 由以上方程式，可知從 100.07 克之碳酸鈣，在標準情形（溫度 $0^\circ$ ；壓力760毫米）下，可製 $\text{CO}_2$  22.4 升或 22400 毫升。若碳酸鈣之重量改為 100.07 毫克，則 $\text{CO}_2$  體積同時應改為 22.4 毫升。有時一題中有二種不同單位，則計算時，應將其改為同一單位（參閱例題5），以免混淆。

3. 宜分辨氣體之體積與溶液之體積 一克分之 $\text{CO}_2$ 氣或其他氣體，在標準情形下，其體積恆為22400毫升，而以一克分子任何物質溶於水，所成溶液之體積，則因所需之濃度可隨意為之，故殊無一定。若以一克分子溶質所成溶液之體積，必為 22.4 升，或以一克分子之氣體體積乃為1000毫升者，則其錯誤殊不小也。

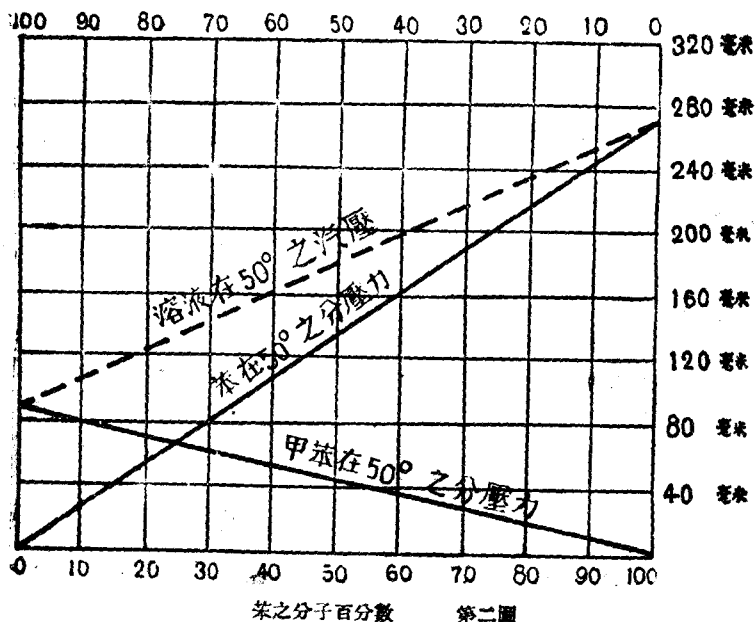
4. 宜核對答案 計算完畢，應細心核對答案，數目是否大致無誤，單位是否適當。如例題4，一毫升濃鹽酸含HCl 0.4403克而所需HCl之重量為36.465克，0.4403既近0.5而小，則答數必較 $2 \times 36.465$ 為大，故答數82.82可決其大致不差。又答數之後，勿忘寫毫升，因有「數」與「單位」二者，而後始為一完全答案。須知核對與計算同樣重要，絕大錯誤，恆因核對而檢出，故不可忽視之。

**關於濃度之誤解** 關於濃度有數種誤解，茲述之如下：溶液固有強弱，亦有濃稀，然非稀即弱，非濃即強也。強弱係指溶質游離之多寡，濃稀則指溶質溶解之數量，二者實不能相混也。又學生常以飽和溶液必為濃溶液，其實不然。蓋飽和乃視溶解度而定，溶解度大，則需多量之溶質始能使一定體積之水飽和，溶解度小，則少量溶質即可矣，故飽和溶液可稀可濃。飽和溶液而稀者，石灰溶液是也，若一溶質甚易溶解於水，則無飽和點之可言，即雖濃至無以復加，仍無飽和之現象，如酒精之溶於水，即其例矣。

**理想溶液** (Ideal Solution) 溶質溶劑混合時僅有物理變化者，其所成之溶液，謂之理想溶液。理想溶液之性質，可由其成分之性質計算而得。例如苯在 $50^\circ$ 之汽壓為270毫米，甲苯為90毫米，則70克分子苯與30克分子甲苯混合所成之溶液，

其汽壓當為  $(270 \times 0.70) + (90 \times 0.30) = 189 + 27 = 216$  毫米，如第二圖中所示之虛線，即為此種溶液之汽壓。特理想溶液，在實際上，甚為罕觀耳。

甲 之分子百分數

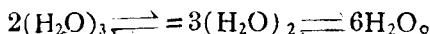


第二圖

**非理想溶液 (Non-ideal Solution)** 所謂非理想溶液者，即溶質溶於溶劑時，物理變化之外，兼有化學變化是也。設溶劑為水，則有數種化學變化可想像而得之：

1. 水為締合液體 (associated liquid) 之一種，而液態

之水非爲簡單之 $H_2O$ ，有二分子合而爲一者，亦有三分子合而爲一者，然其分子間則有下列之平衡：



故如以溶質投於水，則此平衡點必有變動矣。

2. 溶質能與水化合。例如  $NH_3$  與水化合而爲氫氧化銨



**化學變化之證據** 溶解時所起之化學變化，證據鑿

鑿，約而言之，有下三端。

1. 熱之效應 投固體溶質於水，即成液體溶液，故溶解可比之熔解，即溶解熱可比之熔解熱。例如溶1克分子 $C_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 於400克分子水中，能吸收熱力4,970卡，使溶液變冷，而其熔解熱則爲30,200卡。反之，溶1克分子 $KOH$ 於175克分子水中，溶解時不但不吸收熱力，反放出12,950卡，而使溶液變熱。是則溶解時之有化學反應，可推想而知矣。

2. 體積之變化 58.5克 $NaCl$ 之體積爲27.5毫升，加水10,000毫升，則應爲10,027.5毫升，而其所成溶液之體積，乃爲10,016.5毫升，可見其體積之收縮爲11毫升。214克 $NH_4Cl$ 之體積爲142.5毫升，加水843.5毫升，則應爲986毫升，而其所成溶液之體積乃適爲1,000毫升，故知其體積之膨脹乃爲14毫升。設在溶解時無化學變化，則不應有此種收縮與膨脹。

3. 性質之變化 有物質於溶解後，其性質生顯然變化者；是則明示物質之必經過化學變化矣。例如氨與水單獨皆不能傳電及使石蕊試紙變色，迨溶氨於水，則紅石蕊試紙變藍而溶液亦能傳電矣。

**水溶液之性質** 定性分析所用之溶液，既皆為水溶液，故須詳知所溶物質之性質與其對於溶劑性質之效應。吾人由實驗得知水因溶質之存在，其物理性質必因之完全改變。例如純水之沸點為 $100^{\circ}$ 而其汽壓在每一規定溫度，均有一定。然若加食鹽或蔗糖於水，則其凝固點降低，沸點增高，而汽壓亦減小。此種變化，更隨溶質之量以俱增。

經深久研究之結果，知溶質可因其在溶液內性質之不同而分為二大類。化合物如蔗糖，甘油，尿素與大部分之有機化合物，如分子比例相同，則其凝固點降低，沸點增高亦相同。例如一克分子溶質溶於1000克水中，則降低凝固點 $1.86^{\circ}$ 而增高沸點 $0.52^{\circ}$ 。此種溶液皆不導電。因其性質正常，故常利用之以定分子量。然大部分無機化合物所生之變化，較此為大，且變化之大小又因物質而不同，故與前一類比較，似具反常性質。凡無機酸類，鹼類與鹽類之溶液皆能導電。因其性質非為正常，故不能利用之以定此類化合物之分子量也。

**例題1.** 溶2.3克某有機物於50克水中，其沸點為 $100.26^{\circ}\text{C}$ 。○計算此有機

物之分子量。

**解** 溶2.3克之有機物於50克水中與在1000克水中溶46克，其濃度相同，故沸點亦相同。

$$100.26 - 100 = 0.26^\circ, \text{沸點之增高}$$

$0.52 : 0.26 = M : 46$ ，因1克分子溶質溶於1000克水中，沸點之增高應為 $0.52^\circ M$ ，為分子量。

$$M = \frac{0.52 \times 46}{0.26} = 92$$

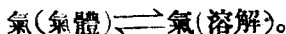
**例題2.** 蔗糖之分子量為342。若以蔗糖17.1克溶於100克水中，計算所成溶液之凝固點。

**解** 溶17.1克於100克水中，與在1000克水中溶171克，其濃度相同。171克為342克之半，故其凝固點之降低亦當為 $1.86^\circ$ 之半，即 $0.93^\circ$ 。純水凝固點為 $0^\circ$ ，其下 $0.93^\circ$ 當為 $-0.93^\circ$ ，是即溶液之凝固點也。

**注意** 凝固點 $-0.93^\circ$ ，數字前有(一)號，凝固點之降低 $0.93^\circ$ ，數字前無(一)號，因凝固點降低係純溶劑凝固點與溶液凝固點之差，常為正數也。

## 關於水溶液之定律

**亨利定律 (Henry's Law)** 關於氣體之溶解度，有亨利定律：氣體飽和溶液之濃度與所施於氣體之壓力成正比。此為一種平衡，可用下式表之，



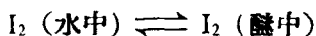
故欲增加氣體之濃度，必須增加其壓力。若於非理想溶液中，則止在氣體壓力低時或溶解度小時。亨利定律始能應用。

**道爾頓定律 (Dalton's Law)** 關於混合氣體之壓力，有道爾頓定律：若混合二種氣體於同一體積，則各保持其原有之壓力而不相犯，其總壓力等於二者之和，而各個之壓力名

爲分壓力。見於下例，當更明瞭。

空氣之成分	在100體積水內之溶解度	溶解之量	水煮沸後逐出氣體之成分
氧 20%	4體積	$0.20 \times 4 = 0.80$ 體積	33.3%
氮 80%	2體積	$0.80 \times 2 = 1.60$ 體積	66.7%

**分配定律**(Law of Partition) 關於二種不能混合之溶劑，有分配定律：一溶質分配於二種不相混合之溶劑中，其比率與此溶質在此二種溶劑中之溶解度之比率相同。例如將碘—小塊投入水與乙醚之混合物中，或將碘之水溶液傾入乙醚中，或將碘之乙醚溶液傾入水中，振盪之，使至平衡之狀態：



其在水與在乙醚中碘之克數，各除以所用溶劑之毫升數，其比終爲1:200。換言之，即溶於200毫升水中之碘與溶於1毫升乙醚中者，其量相等。定性分析中有時須從一種溶劑中移去溶質，可加入一種不能與溶劑混合而甚能溶解此溶質之溶劑，振盪之使達平衡，然後用分離漏斗分離二層溶液。此種方法謂之抽取(extraction)。然此祇能將大部溶質從一種溶劑抽取，而不能抽取其全部，則其理固甚明也。

## 習 題

1. 何謂溶液？何謂克分子？克分子溶液與當量溶液之區別何在？
2. 何謂試驗溶液？在分析中有何優點？



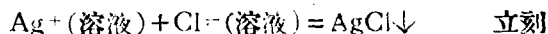
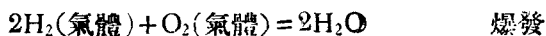
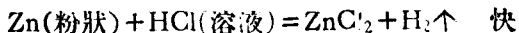
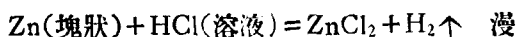
3. 製試驗溶液一升，應用  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  幾克，其克分子濃度爲何？ $\text{Cu}^{2+}$  之克游子濃度爲何(假定完全游離)？
4. 以下溶液中，每升含溶質幾克：(a) 0.5M HCl 溶液；(b) 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液；(c) 0.002 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液？
5. 溶16克  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  於一升溶液中，若完全游離，其克游子濃度爲何？在 250 毫升溶液中，有幾克游子之  $\text{Pb}^{2+}$  ？
6. 今欲製 HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  與  $\text{NH}_4\text{OH}$  之克分子溶液各一升，應用濃溶液各若干毫升？(參閱附錄 2)
7. 計算以下濃溶液之克分子濃度：HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。(參閱附錄 2)
8. 從 100 克 NaOH 可製當量溶液幾何？
9. 從 50 毫升  $\text{H}_2\text{SO}_4$  克分子溶液可製當量溶液幾何？
10. 6 克之物質溶於 20 克之水時，溶液之沸點爲  $102.60^\circ$ 。問此物質之分子量爲何？
11. 碘在  $\text{CS}_2$  之溶解度 400 倍於其在水之溶解度。若在 5 毫升之試驗溶液中，加入  $\text{CS}_2$  1 毫升，再加入氯水 5 毫升，使碘放出，問水溶液及  $\text{CS}_2$  內各有碘幾何？
12. 若將 1 體積  $\text{H}_2\text{S}$  與 4 體積空氣在 1 大氣壓之壓力下混合， $\text{H}_2\text{S}$  之分壓力若干？

### 第三章 平 衡

**決定反應速度之因子** 在單位時間內，反應物變化之量，謂之反應速度。化學變化之速度，視各種反應物而定，同一反應物則決諸其細分之狀態及其濃度。如三者皆同，則溫度，壓力，與光及催化劑，實為決定反應速度之因子。茲一一分述之於下：

1. 反應物之性質 凡反應物愈活動者則反應愈速。例如投鈉於水，立即與水反應，反之，置鉛片於水，則無變化。

2. 細分之狀態。均勻性 ( Homogeneity ) 二物質若能細分，則混和時其接觸之面積必大，接觸為反應之第一條件，故細分而能混合均勻者，其反應必較之粗大物質為速。例如：——



粉狀之鋅，每粒猶含數千原子，氫氧混合物則細分而至分子，

故加熱立呈爆發；至於銀鹽溶液與氯化物溶液，則已細分至於游子，故二溶液混合，立即生沉澱。

3. 濃度 海中之金若盡取出，平均分之，每人可得千金，其爲量大固大矣，然未聞有能自海中取金而獲利者，是則因其濃度太小故也。於是知濃度 (concentration) 與量 (quantity) 之差別矣。濃度對於反應速度之效應，在研究化學變化上極爲重要，特稱爲質量作用定律 (law of mass action)。

反應中變化之物質，謂之活動質量 (active masses) 或稱濃度。質量作用定律謂，反應之速度與起反應時之活動質量成正比例。設有A, B二物質互相反應，照質量作用定律，其速度等於A, B二物質分子濃度之積乘一因數K。用代數式表之如下：—

$$V = [A] \times [B] \times k$$

V爲反應速度，[ ]表克分子濃度，K爲速度常數。

如二A分子與一B分子反應，則當如下式：—

$$\begin{aligned} V &= [A] \times [A] \times [B] \times k \\ &= [A]^2 \times [B] \times k \end{aligned}$$

概言之，如m分子之A與n分子之B反應，則其速度方程式可書之如下式：—

$$V = [A]^m \times [B]^n \times K$$

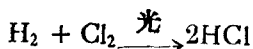
式中每成分之總克分子濃度自乘之次數當與反應時所用分子之數相等。

此定律之應用，止限於均勻混合物或真溶液，因粗大物質之中心，不與其他物質相接觸，故不能視為活動質量也。

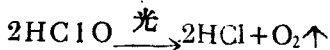
4. 溫度 在甚多反應中，溫度每增高十度，其速度加倍。故溫度增高 100°，速度約增一千倍，溫度增高 200° 速度約增 1,000,000 倍！

5. 壓力 壓力對於液體，影響甚微，故對於溶液內之反應，無甚效應。如反應物為氣體，則不然矣。

6. 光 光之效應如熱力，而力則過之。例如氫氯二氣混合物見光則化合而為 HCl，



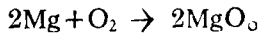
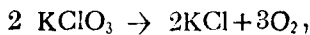
他如 HClO 溶液，見光則分解，



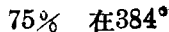
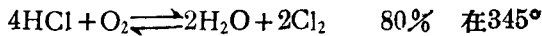
7. 催化劑與阻化劑 (Catalyst and Inhibitor) 氯酸鉀單獨加熱，放出氧氣甚少。如加以 MnO<sub>2</sub>，則氧氣甚易放出。(加 MnO<sub>2</sub> 於 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，即有氧氣放出。) 此種能使化學作用變速之物質謂之催化劑。反之，苯乙醯胺 CH<sub>3</sub>CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 能阻 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之分解，使之不易放出氧氣，此種能使化學作用變慢

之物質謂之阻化劑。

**可逆反應** 化學作用有向一方進行至於完成爲止者，如



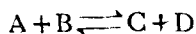
有前後二方皆可進行者，如



其原因由反應產生之物質，亦能互相反應，而再產生原來之反應物質也。此種在同情形之下向前後二方皆可進行之反應謂之**可逆反應** (reversible reaction)，概以向前後二箭頭 ( $\rightleftharpoons$ ) 表示之。此種反應不能底於完成，顯然易見。然若設法抑制逆反應，如上例使反應管之一端冷卻，則所成之水析出，而此反應即可各前進行底於完成。舉凡逆反應甚大者，在分析化學中，無可利用。而獨向一方進行，幾於完成之反應，在分析上則極爲重要。然嚴格言之，反應固無不可逆者，但有程度之差耳。

**平衡** 如上節所述，物質因順反應而產生新物質，而新物質因逆反應而產生原來物質，其間順反應以原來物質用去，濃度減低，漸漸變慢，而逆反應以新物質產生，濃度增加，漸漸變速，故必有一時，原物質與新物質並存而不更變其成分，此

即所謂平衡狀態 (state of equilibrium)。顧初視之，似毫無動靜，一若作用完全停輟者，但果經細察，即可知其不然。如



至平靜狀態時，AB仍起反應，不絕產生CD，而CD亦不斷產生AB，以二者速度相同，故粗觀之，遂似毫無作用耳。

**平衡之特點** (Characteristics of Equilibrium) 平衡之特點，約言之，有三。

1. 有二相反之傾向，能互相抵消。
2. 在平衡時，此二相反之傾向或活動性仍不絕進行，即為動力平衡，而非靜力平衡也。
3. 全系在靈敏狀態中，故若情形（溫度，壓力或濃度）稍有變化，系之狀態即產生相當之變化。此謂之平衡之位移 (displacement of equilibrium)

平衡狀態，甚為常見，例如在氣體內不同之分子，溶解分子與其游子，沉澱物與其周圍之溶液，及分佈於二溶劑內之溶質等平衡是也。

平衡可分為三類如下：

1. 化學平衡 關於化學作用之平衡
2. 物理平衡 關於物理狀態或相之平衡
3. 複平衡 兼有以上二者

以下當分論之。

## I. 化學平衡

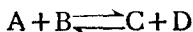
**化學平衡定律** 關於平衡狀態之定律，請之化學平衡定律，化學反應之學說，即以此為根據，故此定律為最基本之原理。A與B起反應，其反應速度之代數式已知為

$$V_1 = [A] \times [B] \times k_1$$

設以同法表示C與D間之反應，則得下式：—

$$V_2 = [C] \times [D] \times k_2,$$

設C與D為A與B反應時所生之產物而A與B又為C與D反應時所生之產物，則其可逆反應可表之如下：—



C與D產生速率固視A與B之量而定。A與B用去，其質量減少，而產生C與D之反應速度亦因是減少。然C與D之量繼續增加，互相反應，而又產生A與B。若C與D之量增至一定程度，其所產生之向後逆反應與向前順反應相等時，即得上述之動力平衡狀態。是時順逆二反應相等，吾人即可將以上速度方程式應用於此可逆反應內，而得下式：

$$V_1 = [A] \times [B] \times k_1 = V_2 = [C] \times [D] \times k_2$$

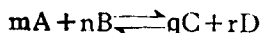
遷項，得：—

$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = \frac{k_1}{k_2}$$

故知在平衡時，分子濃度乘積之比，等於速度常數之比。此  $k_1/k_2$  之比可以  $K$  表之，即此反應之平衡常數也。於是此種平衡可寫作：—

$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = K。$$

若每一  $B$  分子或游子需  $2A$  分子或游子始能反應時，則在上式中，當用  $[A]$  之二次乘方；若需三分子，則應用其三次乘方。若反應為：—



則其平衡可寫作：—

$$\frac{[C]^q \times [D]^r}{[A]^m \times [B]^n} = K$$

以言表之，一反應至平衡時，產物分子濃度之乘積，除以原物分子濃度之乘積（每種濃度視其方程式內之係數，平方或立方之），當等於一常數。此即化學平衡定律也。以上方程式，乃一普通之式，應用時如有必要，須加改變。在一可用此種定律之反應中，若溫度與壓力一定，則此平衡常數，當保持不變。蓋無論如阿改變其中之一成分之濃度，則其他成分間之比亦隨之而更變，至恢復平衡而得  $K$  之原值乃已。例如在上述可逆反應中，增加  $A$  量，順反應即增速而產生更多之  $C$  與  $D$ ，但後者既增



多，而逆反應亦必較原來者為速，恢復平衡時 A, B, 與 D 之比例，固均與前不同，然其濃度乘積之比率，則依然如故。

第應用化學平衡定律，亦自有其限制，因導出此定律時，係假定分子運動，絕對自由，無吸引與排斥之力存乎其間，其與根據分子運動說導出理想氣體定律，

$$PV = RT$$

之假定，毫無二致。然果按諸實際，則有不然，蓋世無理想氣體也，但若氣體之濃度不太大，則此定律預料氣體性質，亦頗準確耳。

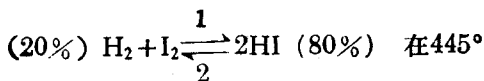
化學平衡定律與理想氣體定律之假定既有其相同性，則二者之確實性亦自有其密切之關係。故從一定律之偏差數可估計其他定律之偏差數，且從此偏差數，可估計分子間力之強度也。

化學平衡定律，亦如理想氣體定律，在低壓力時（一大氣壓以下），頗為準確有用。然壓力一至數大氣壓時，則分子密集，分子間之引力遂顯，故二定律皆須加頗大之改正，始克適用。

**平衡常數之求法** 化學平衡定律演成之數學式，既如上述，今試更論平衡常數之求法。

1. 氫與碘之化合 由實驗得知氫與碘在 450° 時有 80%

化合而成碘化氫，



其順逆二反應，可用以下二方程式表之：一

$$S_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2],$$

$$S_2 = k_2[\text{HI}][\text{HI}] = k_2[\text{HI}]^2.$$

平衡時，

$$S_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = S_2 = k_2[\text{HI}]^2$$

遷項，得

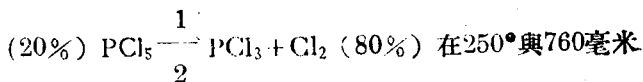
$$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

從一氫分子與一碘分子反應可得二碘化氫分子，故若80%化合  $\text{H}_2:\text{I}_2:2\text{HI}$  三者之量之比，應為  $0.2:0.2:2 \times 0.8$ ，或  $0.1:0.1:0.8$ ，若將此數代入上式，則得

$$K = \frac{[0.1][0.1]}{[0.8]^2} = \frac{1}{64}.$$

以言表之，即在  $445^\circ$  時，氫與碘化合之速度大於碘化氫分解之速度64倍也。

2. 五氯化磷之分解 由實驗而知在溫度  $250^\circ$ ，壓力760毫米時80%  $\text{PCl}_5$  分解而為  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$



其順逆二反應之速度爲

$$S_1 = k_1[\text{PCl}_5],$$

$$S_2 = k_2[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]。$$

平衡時，

$$S_1 = k_1[\text{PCl}_5] = S_2 = k_2[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]。$$

遷項，得

$$\frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (1)$$

設 $\text{PCl}_5$ 爲一克分子量， $X$  = 平衡時分解之分數， $V$  = 氣體所佔之體積，則 $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = X/V$ ， $[\text{PCl}_5] = \frac{(1-X)}{V}$ 。

代入(1)式，得

$$K = \frac{X^2}{(1-X)V} \quad (2)$$

在 $250^\circ$ 與 $760$ 毫米時既有 $80\%$ 分解，故 $X = 0.80$ ， $(1-X) = 0.20$ 。如不分解，則在 $250^\circ$ ，一克分子量 $\text{PCl}_5$ 之體積當爲

$$V = 22.4 \times \frac{523}{273} \text{ 升。} \quad (3)$$

今有 $80\%$ 分解，則未分解者爲 $0.2$ 克分子，而所產之 $\text{PCl}_3$ 與 $\text{Cl}_2$ 各爲 $0.8$ 克分子，於是因分解之故， $1$ 克分子乃變爲 $1.8$ 克分子，故其體積亦應爲(3)之 $1.8$ 倍，

$$V = 1.8 \times 22.4 \times \frac{523}{273} = 77.2 \text{ 升}$$

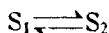
將此數代入(2)式,則得

$$K = \frac{(0.8)^2}{0.2 \times 77.2} = \frac{1}{24}$$

以言表之,  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  化合之速度,大於  $\text{PCl}_5$  分解之速度24倍。

## II. 物理平衡

**物理平衡定律** 如一化合物,可存在於二種物理狀態或相,如下方程式之所示,



$S_1$  表物質在第一狀態,  $S_2$  表在第二狀態,則平衡時,此物在二相中濃度之比率,爲一常數,

$$\frac{[S_1]}{[S_2]} = K。$$

此即所謂物理平衡定律與其數學式也。

**物理平衡定律之應用** 一物在二種或二種以上物理狀態時,其變化可用物理平衡定律測之。今述數例,以見一斑。

1. 液體與其汽,例如三氯甲烷與其汽。在一定溫度,三氯甲烷之液體有一定之比重,即有一定之克分子濃度。應用物理平衡定律,得

$$\frac{[\text{CHCl}_3]_{\text{汽}}}{[\text{CHCl}_3]_{\text{液體}}} = K。$$

三者之中，二者既定，則可推知第三者，故汽之克分子濃度， $[\text{CHCl}_3]_{\text{汽}}$ ，亦應有其一定之值。此與吾人所知，一種液體，在一定溫度，有一定之汽壓之事相符。

2. 氣體與其飽和溶液，例如氧與其飽和水溶液。在一定溫度與壓力，氧之克分子濃度， $[\text{O}_2]_{\text{氣}}$ ，為一定數，由下式，

$$\frac{[\text{O}_2]_{\text{氣}}}{[\text{O}_2]_{\text{溶液}}} = K$$

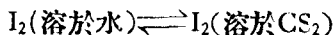
知飽和溶液中氧之濃度，或其溶解度，亦應為一定值也。

3. 固體溶質與其溶液，例如蔗糖與其飽和水溶液。在一定溫度，蔗糖有其一定之比重，亦即有其一定之分子濃度，應用物理平衡定律，得

$$\frac{[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]_{\text{溶液}}}{[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]_{\text{固體}}} = K$$

故知蔗糖應有一定之溶解度也。

4. 一溶質在二種不相混合溶劑中之分佈，例如碘在水與二硫化碳中之分佈。碘甚易溶於 $\text{CS}_2$ ，而在水則溶解甚少。若將碘於水與 $\text{CS}_2$ 之混和液中而振盪之，碘按照其在二溶劑之溶解度而分佈。平衡時，可表之如下：—



其平衡比率為：—

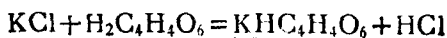
$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{溶於CS}_2}}{[\text{I}_2]_{\text{溶於水}}} = K(\text{分佈比率})。$$

此K之值為400，即碘在CS<sub>2</sub>之溶解度400倍於其在水之溶解度也。

試驗碘鹽時，即應用此平衡。溴亦有其分佈比率。

改變溶劑，有時可使分離更為完全。酒精，乙醚，三氯甲烷，四氯甲烷，二硫化碳即為常供此用之有機液體。（參閱第二章分配定律節）

5. 過飽和溶液。加氯化鉀溶液於酒石酸溶液，所生反應如下：—



KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>之溶解度既小，應有沉澱析出。但有時成一過飽和溶液，而不產生沉澱。夫定性分析之加入試劑，意在使與所檢驗之游子化合成一難溶之物沉澱而出，因而辨識之。今既不沉澱而成為過飽和溶液。則試驗時如不經意防備，而遽斷為無此游子之存在，豈非大誤。故在未見沉澱之前，須將盛器振盪，或用玻棒在盛器內壁劃之，誘導之使結晶而出。如是則非在平衡狀態且不穩定之過飽和溶液，定可使之趨於穩定狀態，蓋器壁被劃，其上吸附之物被除去，現出淨壁，故能促晶體之形成也。

6. 細粉。有時沉澱成為極細之粉，如硫酸鉍等，能透過

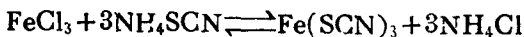
濾紙之孔。此等沉澱，即不易用濾過之法，使與溶液分離。休勒脫 (Hulett) 發見一物之溶解度，因其粒子之大小而異。細粉之溶解度大於粗粒，因其表面張力大也。例如硫酸鋇細粉 (平均直徑  $10^{-4}$  毫米) 之溶解度，大於粗粒 (平均直徑  $18 \times 10^{-4}$  毫米) 二倍。故若將細粉在母液中加熱，用玻棒攪之漸漸冷卻，則所成之溶液，對細粉為飽和，對粗粒則為過飽和，器內沉澱，粗細不一，經此處理，細者盡溶，粗者愈粗。此種處理，謂之浸漬 (digestion)。於是細粉透過濾紙之弊，因而可免。

### III. 複平衡

兼有化學平衡與物理平衡者謂之複平衡，後當於游子平衡之應用數章中詳論之。

#### 影響平衡之因子 平衡之位移

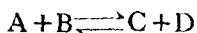
1. 濃度 1855年格蘭斯頓 (Gladstone) 加  $\text{FeCl}_3$  溶液於  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液，得一血紅色之溶液，其方程式為：—



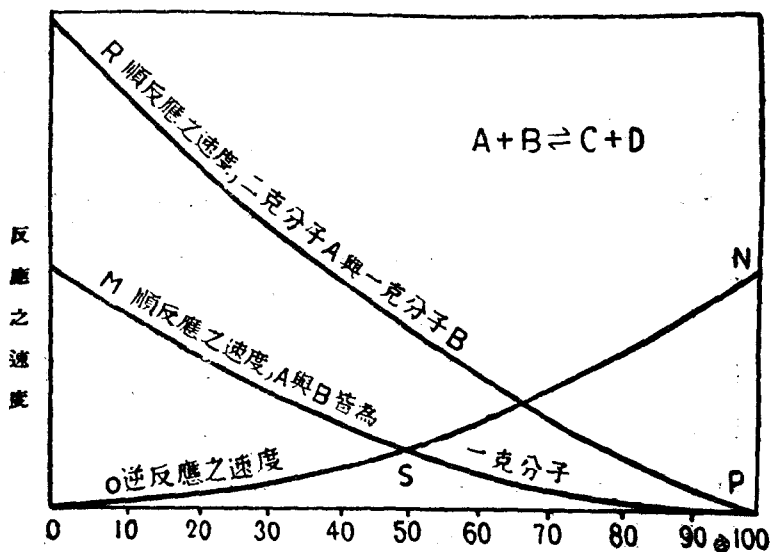
其中  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  係血紅色，(現知血紅色為  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$  所致)，多則色深，少則色淡。將此溶液分裝四試管，第一管加  $\text{FeCl}_3$  溶液，第二管加  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液，第三管加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，第四管不加任何溶液，留作標準，以供比較色度之用，則見首二管色度增深，而第三管反而變淡。其故因增加  $\text{FeCl}_3$  或

$\text{NH}_4\text{SCN}$ 之濃度，二種分子相遇機會多，而 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 之濃度乃增加。反之，加 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，則 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 與 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 易於接觸，變化而為 $\text{FeCl}_3$ 與 $\text{NH}_4\text{SCN}$ ，於是紅色褪矣。此即改變一反應物之濃度，能使平衡點向前後移動者也。

再如以下之可逆反應：—



設A與B所起之順反應與C與D所起之逆反應，在一定溫度及壓力下，速度相等，則如第三圖所示。



B 改之百分數 第三圖



苟起始時，A 與B 克分子之量相同，其速度可以 MSP 線表之，若A 二倍於B，其速度可示之如RVP線，而逆反應之速度，則以NVS0線表之。此圖顯示反應起始時快而後漸慢，因反應物之濃度漸減也(逆反應當從右邊看起)。A 與B 克分子量相同時，平衡點在S，50% B 改變為他物。A 二倍於B 時，平衡點在V，66.7% B 改變為他物。此固皆為理想情形，但濃度足使平衡點移動，則甚明顯也。

2. 壓力 壓力加大，則物之密度大者穩固，設有一物有二種固體狀態，其密度一大一小，則加大壓力，可由後者變為前者，例如冰加壓力可變為水。

又改變體積，可移動平衡點，壓力可改變體積，故壓力亦可間接移動平衡點。例如  $\text{PCl}_5$  之分解，體積增加， $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  相遇之機會少，化合之速度因而減低，然  $\text{PCl}_5$  之分解速度，則仍不稍更變。如以數學式表之，體積改變原來之  $1/n$  倍 ( $n$  為整數或為分數)，則濃度即改變  $n$  倍。而平衡方程式，可暫變為

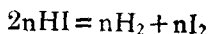
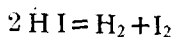
$$\frac{n(\text{PCl}_3) \times n(\text{Cl}_2)}{n(\text{PCl}_5)} \neq K,$$

$$\frac{n(\text{PCl}_3) (\text{Cl}_2)}{(\text{PCl}_5)} \neq K.$$

由是可推知  $n < 1$  時 (體積增加)，一部分之  $\text{PCl}_5$  必分解而為  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  是即稀釋可使分解增加。如  $n > 1$  時 (體積減小) 則

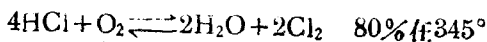
一部分之  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  必化合而為  $\text{PCl}_5$ 。故壓縮可使分解減少。由實驗知在  $250^\circ$  與大氣壓時，80%之  $\text{PCl}_5$  分解，而在  $250^\circ$  與2大氣壓時，僅68.6%之  $\text{PCl}_5$  分解，是則與所推知者固相符合也。

若順逆二反應中，參與分子之數相同，則體積改變，不能影響平衡點，例如



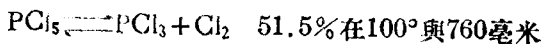
$$\frac{n_2(\text{H}_2)(\text{I}_2)}{n^2[\text{HI}]^2} = \frac{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}{[\text{HI}]^2} = K$$

3. 溫度 順逆二反應為不同之反應，故溫度之改變雖同，而二反應所受之影響則異。例如



75% 在  $384^\circ$

增高溫度，順反應反為抑制。又如



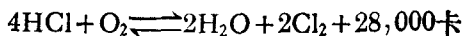
80.0% 在  $250^\circ$  與 760 毫米

97.0% 在  $300^\circ$  與 760 毫米

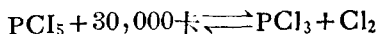
增高溫度，順反應乃亦加速。

凡特荷甫定律 (Van't Hoff's Law) 溫度有時使一

反應前進，有時使一反應後退，果何以致此？凡特荷甫謂如  
增高溫度，平衡點即向吸熱方向移動。例如

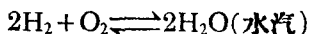


增高溫度，平衡點即向後移。又如



增高溫度，平衡點即向前移，即 $\text{PCl}_5$ 分解更多也。

然此定律；僅於一系中反應物皆已臻於平衡時，始能應用；若尚未達平衡，則此定律即不適用。例如氫與氧之混和物反應極慢，當未與水汽平衡時，



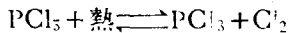
在一定溫度之下，雖加熱亦無影響（但到一定溫度時，稍加熱則混合物立即爆發）。然在已達平衡之時，則此定律可以適用，由下之數據可知，溫度增，分解亦隨之而增，因分解水汽為氫與氧時需熱力故也。

絕對溫度	分解百分數
1500	0.02
1700	0.10
2155	1.18
2257	1.77

**勒沙特利爾定律** (Le Chatellier's Law) 凡特荷

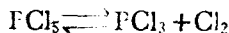
甫定律僅說明溫度對於平衡點之影響，而未及壓力與濃度。1884年巴黎大學勒沙特利爾所立之定律，則較普遍。此定律謂，加應力 (stress) 於一已達平衡之系中，則起反動，使平衡點向抵消應力方向移動。

1. 增加溫度，平衡點向吸熱方向移動，以減低溫度，例如



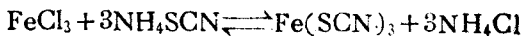
於是  $\text{PCl}_5$  分解更多。

2. 增加壓力，平衡點向小體積方向移動，以減低壓力，例如



於是  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  愈易化合，因  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  佔二體積，而  $\text{PCl}_5$  僅佔一體積也。

3. 增加一反應物之濃度，平衡點向用去此反應物之方向移動，因如是始可減少此反應物之濃度也，例如



故增加  $\text{FeCl}_3$ ，則溶液紅色變深，蓋平衡點向前移動也。

順逆二反應為二種不同之反應，前已言之。若一因子能影響二反應至同等程度者，即不能移動平衡點。催化劑能使順逆二反應同樣加速，故對於平衡點無顯著之影響，而其功力，則僅使一反應早達平衡耳。

習 題

1. 界說反應速度。反應速度視何而定？溫度改變，反應速度有何改變？質量改變，於反應速度有何效應？
2. 何謂反應之可逆性？反應是否皆為可逆？
3. 書數種可逆化學反應，並示其如何可使其平衡點向前後移動。
4. 書數種不可逆化學反應，並證明其不可逆之理由。
5. 試述用何法可使下列可逆反應止向一方進行 (1) 氧化汞之分解；(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為氫還原；(3) 從  $\text{NaCl}$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  製備  $\text{HCl}$ 。
6. 說明動力平衡並舉例。
7. 何謂化學平衡？試舉例說明之。
8. 試舉實驗以示濃度，溫度對化學作用速度之影響。
9. 在任何平衡反應，例如  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2$  方程式所示，用左邊之物開始與用右邊之物開始，其平衡點是否相同？
10. 試述增加溫度，對於下列反應之效應：
  - (1)  $3\text{O}_2 + 65,000 \text{ 卡} \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ ,
  - (2)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - 43,200 \text{ 卡}$ 。
11. 試述增加壓力，對於下列反應之效應：
  - (1)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ,
  - (2)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ,
  - (3)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 。
12. 作實驗時，常將固體研成粉末，其故安在？
13. 酒石酸鉛在封閉管內加熱，則變為金屬鉛，傾出與空氣相接，則立即燃燒。試述其故。

## 第 四 章

# 電 解 質

**電解質之特性** 酸類，鹼類與鹽類總稱為電解質 (electrolytes)，而化合物如蔗糖，甘油，尿素及其他有機化合物等則稱為非電解質 (non-electrolytes)。斯二者之區分，係因二類化合物之性質互有不同之故。茲特將電解質之特性，分別論之如下：

1. 電解質性質之可加性 電解質性質之可加性，已於引言中述及之。電解質愈強，則此性愈顯，試觀氯化銅或其他之銅鹽，其稀溶液皆具藍色。但重鉻酸銅之溶液則殊大異，因重鉻酸銅溶液之色，為銅鹽之色與重鉻酸鹽之色之總和也。

夫物質之有色，乃因其吸收可見光之頻率有選擇之故。銅鹽之藍色，係白光中之紅光與紫光被吸收所致，而重鉻酸鹽之橙色乃由藍光與紫光之被吸收。今重鉻酸銅溶液既能吸收銅鹽與重鉻酸鹽所吸收者。故經過溶液之光乃與先後經過硫酸銅溶液與重鉻酸鉀溶液之光，完全相同，此更可為電解質有可加性之明證。而吸收在紫外光部分，平常所謂無色之物，其可加性亦可用此法證明之。

色為物理性質之一，色既有可加性，則其他物理性質如容

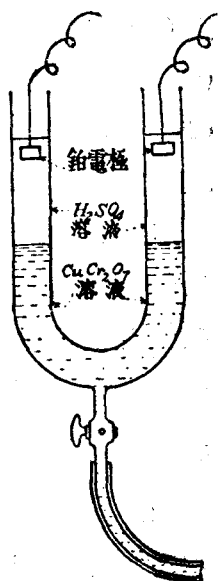
度 (specific volumes), 熱容量 (heat capacities), 黏滯性 (viscosities), 折射率 (refractive indices), 反應熱 (heats of reaction) 等亦應爲一鹽之金屬根之性質與其酸根之性質之總和。

不特此也, 卽化學性質亦有可加性。例如硫酸銅, 一如其他之銅鹽, 與鋅或鐵可生反應而產金屬銅; 與硫化氫反應而生硫化銅, 且亦如其他之硫酸鹽, 可與氯化鋇反應而生硫酸鋇沉澱。故可謂硫酸銅溶液之性質, 無一不與其他銅鹽或硫酸鹽相同也。

2. 電解質對於溶劑之異常效應 在溶液一章, 已見加溶質如蔗糖, 甘油, 尿素等於溶劑, 能使其汽壓與凝固點降低, 沸點上升, 而汽壓與凝固點之降低與沸點之上升, 皆有一定, 與溶質分子之數成正比。唯電解質之溶液雖有同樣之效應, 然降低與上升之度, 皆大逾尋常。例如將一克分子之糖溶於1000克水中, 在 $20^{\circ}$ , 汽壓降低爲0.313毫米。在同溫度, 溶一克分子之KCl 於1000克水中, 汽壓降低乃至0.554毫米 (在 $20^{\circ}$ 水之汽壓爲17.363毫米)。溶NaCl 58.46克於1000克水中, 凝固點降低 $3.42^{\circ}$ , 而沸點上升 $0.97^{\circ}$ 。其降低上升之度, 較之非電解質之同濃度溶液, 幾及二倍。

3. 電解質溶液之電性 電解質溶液又有一與非電解質溶

液迥乎不同之點，即電解質溶液有電性，如導電性，游子之遷移及電極現象等。若如第四圖，將棕色 $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 溶液放入U形管之下部，二臂管內溶液之上，各放無色稀硫酸溶液，後再插入接連電池之鉑片，通以電流少選，接連陰極一臂棕色之上，現銅鹽之藍色，其他一臂，則現重鉻酸鹽之橙色。藍色銅成分與陽電同其方向故必荷陽電，同理，重鉻酸成分必荷陰電。



第四圖

且電流從一銅絲經銅鹽溶液通至另一銅絲時，銅即鍍於陰絲之上，而陽絲上之銅則漸溶解。銅加上陽電（或失去電子）則變成銅鹽之藍色銅成分，失去陽電（或加上電子）則復變為金屬銅。

此種荷電成分謂之游子（ions）；荷陽電者謂之陽游子（cations）荷陰電者謂之陰游子（anions）。陽游子趨向陰極陰游子趨向陽極，此之謂游子之遷移（migration of ions）。

導電體分為二類：一曰電解導體（electrolytic conductors）；一曰金屬導體（metallic conductors）電解導體或為電解溶液，或為溶解鹽類，而純水亦屬此類，但其導性極微弱



耳。金屬不論爲固體或液體，純金或合金，與其他物質如石墨及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 等，皆爲金屬導體。電流通過金屬導體時，無游子之遷移，在不同二金屬導體銜接之處亦無化學作用，此即二類導體不同之點也。

電解溶液內之游子，知其皆爲荷電之原子或原子團，因通電時可見其遷移（若游子無色，可從化學分析以知之），且在金屬導體與電解導體相接之處有氧化或還原之化學反應故也。

一金屬導體，電流由之進入或離去電解導體者謂之電極 (electrode)：陽電從一金屬導體(電極)進入電解導體，則此電極謂之陽極 (anode)，反之則爲陰極 (cathode)。在陽極所起之反應謂之氧化 (oxidation)，在陰極所起者謂之還原 (reduction) 此種在電極上所起之反應，總稱爲電極現象 (electrode phenomena)。

**電解分離說** 電解質之特性，既如上述。1887年瑞典化學家阿累尼斯 (Svante August Arrhenius) 倡電解分離說 (theory of electrolytic dissociation) 或稱游離說 (theory of ionization) 以解釋此種特性。其說之要點有四。

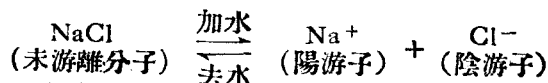
1. 電解質溶於水，其分子立即分爲與原來成分不同之更小分子。

2. 此種荷電之新分子謂之游子，荷陽電者謂之陽游子，荷陰電者謂之陰游子。溶液內之陽電荷與陰電荷相等，故溶液中。

3. 分離為一可逆反應，稀釋至無限時，電解質始完全分離。

4. 游子為獨立分子，自有其特殊之物理與化學性質。

例如食鹽溶於水中，其分離可表之如下：—



在分離中，每產生一  $\text{Na}^+$  游子，同時即產生一  $\text{Cl}^-$  游子，二種電荷相等，故溶液以電而論為中和。此種分離，既為可逆反應，故 (dilution) 愈大，分離愈多，反之將水完全蒸去，則游子完全化合而為分子。至於  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  之性質則與金屬鈉與氯氣完全不同。金屬鈉具有銀色，能與水反應放氫，而  $\text{Na}^+$  游子則為無色。止存於溶液中；氯氣具黃綠色，為一種氣體，而  $\text{Cl}^-$  則為一種無色游子，

**游離度** 在一定情形下，分離之多寡，謂之游離度 (degree of ionization) 游離度因濃度而異，上已言之，今更就溶質與溶劑之性質及溫度對於游離度之影響分述之如下：

1. 溶質之性質 若將電解溶液，在同濃度與同溫度時比

較其游離度，則見因電解質之不同而大異。在平常稀度，游離度大者謂之強電解質， $\text{HCl}$ ， $\text{NaOH}$ ， $\text{NaCl}$ 及大部之無機鹽溶液，即屬此類。反之，在平常稀度，游離度小者謂之弱電解質， $\text{NH}_4\text{OH}$ ， $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ， $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{H}_2\text{CO}_3$ 之溶液與水之本身，均其例也。

第1表所列為平常酸類，鹼類與鹽類之游離度，其濃度均為一升溶液內含溶質0.1克分子。由此表可見酸類之游離度自 $\text{HCl}$ 之92%降至 $\text{HCN}$ 之0.01%，又多元酸之能分級游離者，其第一游離較大於第二游離，第二游離又較大於第三游離。 $\text{NaOH}$ 為典型之強鹼，而 $\text{NH}_4\text{OH}$ 則為弱鹼，鹽類則視其為何原子價型 (valence type) 而定，在實驗室所用之試劑，其游離度含數種鹽類，如汞鹽，醋酸鉛，醋酸鐵及少數其他鹽類，其游離度異常之小外，均屬甚大。

第I表

在18° 0.1M溶液內普通電解質之游離百分數

酸	游離反應	游離百分數
鹽 硝 亞 甲 乙 氫	酸 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	92.0
	酸 $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	92.0
	酸 $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	8.0
	酸(蟻酸) $\text{HCHO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CHO}_2^-$	4.5
	酸(醋酸) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.34
氫 酸	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	0.01
硫	酸 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	90.0
	酸 $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	60.0
乙二酸(草酸)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	40.00
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.0
碳	酸 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0.12
	酸 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	0.0017
氫	硫 酸 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	0.05
	酸 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	0.0001
磷	酸 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	27.0
	酸 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	0.1
	酸 $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	0.0001
水	$\text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	0.0000002
鹼		
氫 氫 氫	氧化鈉 $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	90.5
	氧化銨 $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.31
	氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	75.0
鹽	例	
— — — 價	$\text{KCl}, \text{NaNO}_3, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	80—85
— — — 二價	$\text{CaCl}_2, \text{K}_2\text{SO}_4$ 等	70—75
— — — 三價	$\text{MgSO}_4, \text{CuSO}_4$ 等	75—45

酸類游離時皆產生氫游子  $H^+$  與酸根，故根據游離說，酸類可界說為產生氫游子之物質。鹼類游離時皆產生氫氧游子  $OH^-$ ，故鹼類可稱為能產生氫氧游子之物質。至於鹽類，游離時則生荷陽電之金屬根與荷陰電之酸根。

2. 溶劑之性質 電解質在水內游離度頗大。水又為最普通之溶劑。水之外，液體氨，液體氫氰酸及液體二氧化硫亦為游離溶劑。一溶劑使溶質游離之能力與其介質常數 (dielectric constant) 有關，大概一溶劑之介質常數愈大，則溶於其內之電解物游離愈易。二者之關係可從方程式

$$f = \frac{q_1 q_2}{K d^2}$$

見之， $f$  表二游子間之引力， $q_1$  與  $q_2$  表二游子所有之電量， $d$  表其間之距離， $K$  表介質常數。引力與介質常數成反比，介質常數小則二游子間之引力大，易締結而為分子。反之，介質常數大，即不易結合而停留在分離狀態。此種關係見於下表，更為明瞭。

第2表

溶 劑	介 質 常 數	游 離 本 領
H <sub>2</sub> CN	95	甚強
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	93	甚強
H <sub>2</sub> O	81	甚強
H.COOH	62	強
CH <sub>3</sub> OH	32	尙強
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	22	尙強
NH <sub>3</sub>	22	尙強
CHCl <sub>3</sub>	5	弱
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	4	弱
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2	甚弱

3. 濃度 若溫度及其他情形不變，電解質之游離度可因濃度而更變。溶液愈稀，游離度愈大。例如取一升0.1M醋酸溶液，加水9升稀釋之，所成溶液之濃度僅為原來十分之一，而游離度則從1.34%增至4.17%。蓋稀釋愈甚，游離愈增，然至極稀時，雖再繼續稀釋，游離度亦不能繼續增加，是則已達100%游離矣。

下表所列，有二強酸，二弱酸，一強鹼，一弱鹼，及數種鹽類，其游離度與濃度之關係，可一望而知。

第3表

在18°游離百分數與濃度之關係

電解質	電解質之克分子濃度			
	1 M	0.1M	0.01M	0.001M
HCl	80.0	92.0	97.2	99.0
HNO <sub>3</sub>	35.0	92.0	96.9	99.0
H.CO <sub>2</sub> H在25°	1.5	4.5	13.4	35.8
CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H	0.4	1.34	4.17	11.7
NaOH	77.0	90.5	93.3	97.1
NH <sub>4</sub> OH	0.4	1.31	4.07	11.7
NaCl	74.1	85.2	93.6	97.7
AgNO <sub>3</sub>		81.4	93.1	97.7
H.CO <sub>2</sub> Na	59.5	85.4	93.1	
CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> Na	52.6	77.9	89.4	
NH <sub>4</sub> Cl	74.7	85.3	94.0	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		67.3	83.2	93.7
MgCl <sub>2</sub>		72.8	85.1	93.9
MgSO <sub>4</sub>		40.3	59.6	82.3

注意上表內之強酸，強鹼，與鹽類，在 0.001M 溶液，已幾完全游離，弱酸與弱鹼溶液，則更須稀釋，而後游離始可望其完全。故言電解質之強弱時，須包括濃度，若所溶解之溶質總量頗大，同時游離部分遠過未游離部分，此溶質始得稱

為強電解質。若單言游離部分過於未游離部分，則為未當，因極度稀釋之後，游離度自增也。醋酸與氫氧化銨不能稱為強電解質，正因其僅在極稀溶液中，游子之濃度，始能超過未游離之分子耳。

4. 溫度 溫度增加，電解物之游離度大都減小，見第4表：

第4表

電解質	濃度	游離百分數	
		18°C	100°C
HCl	0.08M	93.2	89.7
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.08M	1.5	1.17
KCl	0.10M	86.0	81.0

唯水為例外，游離度與溫度俱增，見第5表。

第5表

溫度	0°	18°	25°	50°	75°	100°
每升內[H <sup>+</sup> ] × 10 <sup>7</sup>	0.298	0.68	0.90	2.1	4.1	6.9

5. 存在於溶液中之其他電解質 弱酸與弱鹼溶液之游離度，更因存在於溶液中之其他電解質而改變。弱酸之游離度，因溶液中有同酸根之鹽類或其他強酸而減小，例如醋酸溶液



中加入醋酸鈉，則醋酸之游離度減小；加入 HCl 亦有同樣之效應。弱鹼之游離度，因溶液中有同陽根之鹽類或其他強鹼而減小，例如  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中，加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，則  $\text{NH}_4\text{OH}$  游離度減小，而加入  $\text{NaOH}$ ，其效應亦同。

**游離度之測定** 電解溶液之游離度，可利用其物理性質而測定。然物理性質甚多，故測定游離度之方法亦夥，今特分述之如下。

1. 凝固點之異常低降 照理想溶液之定律，溶劑性質改變之多寡（凝固點低降，沸點上升，汽壓低降等），乃隨溶於其內溶質之量而決定，故非電解質之分子量與其溶液之濃度，均可利用此種定律而求之。然若應用之於電解溶液，則更可測定其游離度之大小。蓋自實驗所測定之性質，除以照理想溶液定律所算出者，可得一數，謂之凡特荷甫 (Van't Hoff) 之  $i$ 。茲取凝固點為例，以數學式表之如下：

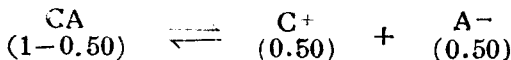
$$i = \frac{\text{實驗所定之凝固點低降}}{\text{照理想溶液定律算出之凝固點低降}}$$

凡特荷甫 雖知電解質有此反常性質，但莫明  $i$  之含意。迨阿累尼斯 倡游離說，始悉電解質在溶液內均能游離，分子數因是增加。夫凝固點之低降，沸點之上升等，乃隨溶質分子之數而定，電解既能游離，一分子變為數游子，低降與上升之數自較

同濃度之非電解質為大。若以  $n$  表 1000 克溶劑內之克分子數 (注意此重量克分子溶液 molal solution, 與體積克分子溶液 molar solution 之表 1000 毫升溶液內之克分子數者有異),  $\nu$  表一分子所產生之游子數,  $\alpha$  表游離之部分,  $(1-\alpha)$  表未游離之部分, 則未游離之分子與游離所成之游子之總分子數為  $n(1-\alpha) + n\nu\alpha$ , 而

$$i = \frac{n(1-\alpha) + n\nu\alpha}{n} = (1-\alpha) + \nu\alpha \quad (1)$$

若有電解質 CA 一克分子, 50% 游離而為  $C^+$  與  $A^-$ ,



則  $(1-0.50) + 2 \times 0.50 = 1.50$ , 即 1 克分子之電解質, 因游離之故, 變為 1.50 克分子, 其使溶劑凝固點之低降及沸點之上升, 恰與溶解 1.50 克分子不能分離之非電解質同。故  $i$  又稱為 (mol number)。

若將 (1) 式變為

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}$$

則甚便於計算游離度, 茲舉例如下。

**例題** 今有 KCl 溶液在 1000 克水中溶 0.1 克分子, 其凝固點為  $-0.344^\circ$ 。計算其游離度。

**解** 水之凝固點為  $0^\circ$  故凝固點之低降  $= 0 - (-0.344) = 0.344^\circ$ 。0.1 重量克分子溶液, 若不游離, 凝固點之低降應為  $0.1 \times 1.86^\circ = 0.186^\circ$ 。由上二數可算出,

$$i = \frac{0.3,44}{0.186} = 1.85$$

每KCl分子可生二游子，則 $\nu = 2$ 。故

$$\alpha = \frac{1.85 - 1}{2 - 1} = 0.85 \text{ 或 } 85\%$$

2. 沸點之異常上升 由沸點之異常上升計算游離度，其法與由凝固點之異常降低同。

**例題** NaCl重量克分子溶液之沸點為 $100.97^\circ$ 。計算其游離度。

**解** 水之沸點為 $100^\circ$ ，故沸點之上升 $= 100.97^\circ - 100^\circ = 0.97^\circ$ 。重量克分子溶液，若不游離，沸點之上升應為 $0.52^\circ$ ，故

$$i = \frac{0.93}{0.52} = 1.865.$$

每NaCl分子可生二游子，則 $\nu = 2$ ，故

$$\alpha = \frac{1.865 - 1}{2 - 1} = 0.865 \text{ 或 } 86.5\%$$

3. 導電係數 (Conductivity) 電解質特性之一為電導 (conductance)，因電解質溶液內有荷電之游子故也。游離度大則游子多，電導因之亦大，反之則小。故由電導亦能測定游離度。電導與電阻 (resistance) 成反比，可界說之為電阻之倒數，其單位為倒數歐姆 (reciprocal ohm) 或姆歐 (mho)。長 1 厘米，截面 1 平方厘米之物質之電導謂之導電係數 (specific conductance 或 conductivity)，係電阻係數 (specific resistance) 之倒數，其符號為  $k$ 。稀度 (diluton) 之符號為  $v$ ，係溶液體積之含一當量溶質者，體積單位為毫升。導電係

數與稀度之乘積爲當量導電係數 (equivalent conductivity), 符號爲 $\lambda$ 。

$$\lambda = kv$$

1 毫升之 1 N 溶液含溶質 0.001 當量, 而 1 毫升之 0.1 N 溶液含溶質 0.0001 當量。故比較導電係數, 實僅比較不同之溶質量之導電能力, 而不足以規一電解之強弱。夫當量導電係數乃表一定量(一當量)溶質導電之能力。若在不同之稀度定之, 而命之爲 $\lambda_v$ , 同時苟知完全游離時之當量導電係數爲 $\lambda_\infty$ , 則在各稀度之游離度, 不難從下式

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

算得。

下列第 6 第 7 二表係示一典型強酸, 鹽酸, 與一典型弱酸, 醋酸, 在各濃度之當量導電係數, 其溫度均爲 25° 而第五第六兩圖則顯此二酸當量導電係數與稀度之關係。其中雖二酸之導電係數均以稀釋而增益, 但其增加之情形則判然不同。觀夫醋酸之導電係數小, 而稀釋時增加極速, 至所能測定之最稀溶液, 導電係數仍有繼續猛增之勢。(水之本身有導電性, 又雜質如二氧化碳亦有導電性, 故實驗時有一定限度, 至一定稀度時, 即不能再進, 因實際誤差反較所測定之數爲大, 不能準

確也。)而鹽酸之導電性大,然在稀釋時則增加甚少。至平常稀度,導電性似已到達極限,不能再增。(在 25° 鹽酸之限度約為424.0姆歐。)此極限常稱為無限稀釋時之導電係數,而以 $\infty$ 表之。其值可從導電係數與稀度之曲線估計之。

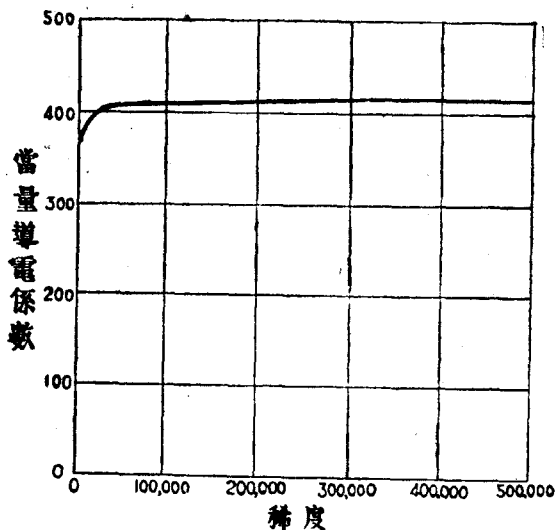
第 6 表

在25°鹽酸溶液之當量導電係數

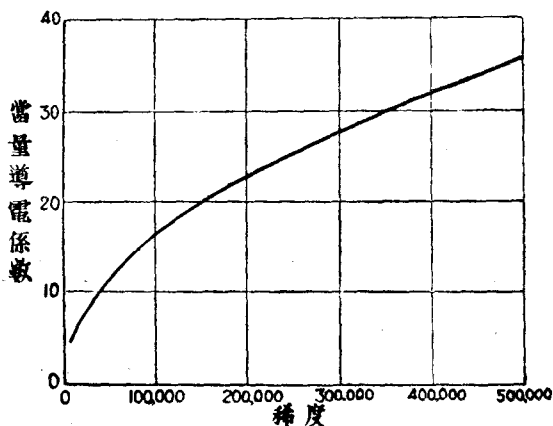
濃度 一升內之當量數	當量導電係數
0.2	380.4
0.1	390.4
0.05	398.4
0.02	406.7
0.01	411.6
0.005	415.3
0.002	418.6
0.001	420.4

第7表  
在25°醋酸溶液之當量導電係數

濃度 一升內之當量數	當量導電係數	K
0.07369	6.086	0.00001851
0.03685	8.591	0.00001857
0.01842	12.09	0.00001854
0.009211	16.98	0.00001855
0.004606	23.81	0.00001858
0.002303	33.22	0.00001856
0.001152	46.13	0.00001858
0.0005757	63.60	0.00051861



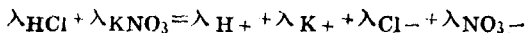
第五圖 鹽酸之導電性



第六圖 醋酸之導電性

**導電係數之可加性** 導電係數如為可加性，則鹽酸之當量導電係數為一克游子氫之導電係數及一克游子氯之導電係數之和。且鹽酸內氯游子之導電係數當必與氯化鉀或其他強電解內氯游子之導電係數相同，而鹽酸內氫游子之導電係數亦必與任何強酸內氫游子之導電係數無異。

同理，鹽酸與硝酸鉀導電係數之和亦當為氫，鉀，氯，與硝酸四游子之導電係數之和：



若由此減去氯化鉀之導電係數，（即鉀與氯游子導電係數之和）



果可加性原理保持不變，則其餘數應為硝酸之導電係數。茲用下式。

$$\lambda_{\text{HNO}_3} = \lambda_{\text{HCl}} + \lambda_{\text{KNO}_3} - \lambda_{\text{KCl}}$$

以證其準確與否。在 $25^\circ$ ，0.1N溶液之當量導電係數，HCl 為390.4， $\text{KNO}_3$ 為120.3，KCl 為129.0。從上式計算之， $\text{HNO}_3$ 之當量導電係數應為381.7，而實驗所得者乃為385.0。如為0.002N溶液，則HCl為418.6， $\text{KNO}_3$ 為140.7，KCl為146.4。以上式計算之，應為412.9，而實驗所得者乃為413.7。由是可見溶液愈稀，可加性原理愈近事實，偏差數 (deviation) 雖比較實驗誤差為大，但較之導電係數之實值，則甚小也。故若偏差數示游子結合為分子者，則其結合之度亦殊小也。

醋酸則不然，若用同樣算法，則所得結果與實驗所得者，大相懸殊。在 $25^\circ$ ，0.1N溶液之當量導電係數，HCl 為390.4，醋酸鈉為72.9，氯化鈉為106.8。設醋酸為強電解物，則其在0.1N溶液之當量導電係數當為356.5，但實驗所得者，僅為5.23姆歐耳。此顯示一當量之醋酸中，僅極小部分游離而為氫與醋酸游子也。

**例題** 今有一鹽酸溶液，每升含HCl 1.825克。在 $25^\circ$  此溶液之電阻係數為50.2歐姆設入 $\infty = 424.0$ ，試計算其游離度。

解 
$$k = \frac{1}{50.2} \text{ 姆歐。}$$

鹽酸之當量為36.5，故一升溶液內，含HCl



$$\frac{1.825}{36.5} = \frac{1}{20} \text{當量}$$

20升溶液始含溶質一當量，故  $v=20,000$  毫升。

$$\lambda_v = kv$$

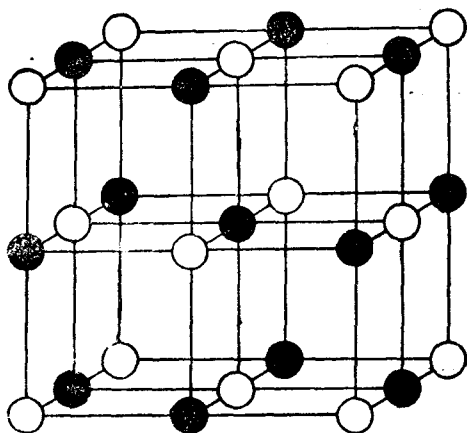
$$\lambda_{20,000} = \frac{1}{50.2} \times 20,000 = 398.4 \text{姆歐}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{398.4}{424.0} = 0.942 \text{或} 94.2\%$$

**游離說之缺點** 游離說對於弱電解質之數種事實確能解釋，例如甚稀之醋酸溶液，猶有醋酸臭味，顯見其有醋酸分子之存在。但應用之於強電解質則未見其適當。譬如在稀鹽酸溶液內即全不聞有 HCl 之臭味至於鹽類可從其  $\lambda/\lambda_\infty$  之比值，而分為數原子價型，在 0.1N 溶液，一•一價鹽類約為 0.85，一•二價鹽類約為 0.73，二•二價鹽約為 0.40。若導電係數之減小，係游子間化學反應所致，則以原子價而論，雖屬同型，各鹽類因化性不同之故，應互相大異。今以電荷而分作數型，則非游離說所能解釋也。

自 1912 年後，勞厄 (Laue) 及布拉格 父子 (W. H. and W. L. Bragg) 先後發明 X 射線分析法，知從繞射花樣，可推求原子在晶體內之排列。譬如氯化鈉之晶體 (如第七圖所示)，知係鈉與氯游子所構成。今以黑點表鈉游子，而白圈表氯游子，則每鈉游子之周圍有 6 氯游子，而每氯游子之周圍亦有 6 鈉游子，晶體內鈉氯相間，毫無 NaCl 分子之蹤影 (然氯

化鈉亦非完全不以分子存在者，蓋若將氯化鈉燒至紅熱，變為氣體，氯化鈉之分子亦能存在，是則與游離說所假定者，完全不符。



第七圖

如碳酸鈣之晶體

則係鈣與碳酸游子所構成，碳酸根之三氧原子簇聚氧原子而成三角形，雖晶體因三角形碳酸游子而畸變，不為立方體而為斜方體，但每鈣游子之周圍仍有 6 碳酸游子，而每碳酸游子之周圍亦有 6 鈣游子。再如氯化銨之晶體乃另為一型，其每種游子之周圍，則有 8 個其他游子。總之，以上所舉三例中，晶體內均無分子之存在，而所謂溶解者，實僅使在固態中之游子變為溶液耳。

**游子互吸說** (Interionic Attraction Theory) 由晶體之構造，知雖在固態，亦完全游離，無分子之存在。故強電解質在溶液內完全游離，較近於事實。然強電解質既完全游離，(1)何以濃度增加而當量導電係數。有顯著之減小？(2)

何以游子對於溶液物理性質之效應，恆較照理想溶液定律所算出者為小？於是 1912 年密爾納 (Milner) 乃首倡游子互吸說以解釋之。1923 年德拜與休克爾 (Debye and Hückel) 更立數學式而加以證明，而游子互吸說之成立，遂無疑義矣。

照此學說，游子之運動，雖在稀溶液內，亦頗不自由，有甚多異游子圍之，成一游子氛圍 (ion-atmosphere) 二者甚近，但不附着。游子既受其他荷電游子之包圍，在溶液內遷移之速度自大受限制。其濃度愈增，此種影響愈大，故濃度增加，而當量導電係數反有顯著之減小，此非因游子之數有所減少，實以游子遷移之速度減小故也，且游子之電荷對於此種遷移速度之影響，實較其化學性質為大。故上述數種原子價型鹽類，在同濃度時，原子價大而其導電係數反小之事實，為游離說所不能解者，今乃儘為游子互吸說之所預料矣。德拜與休克爾 根據導電係數受電之限制，而立方程式以算強電解質在極稀溶液內之導電係數，其通式為  $\lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C}$ ，其中  $C$  為濃度， $A$  為因數，其數值視鹽之原子價型而定。

若完全游離，一強電解質之溶液，可視之全為游子所成，而其濃度亦可從鹽之濃度算得。然依此假定而求出之凝固點低降，或應用之於質量作用定律，均不能獲得正確之結果。其

故因此定律，假定分子間無互相吸引推斥之力，而在荷電游子間，此種假定，顯違事實也。故應用質量作用定律於游子時，游子之濃度，須乘一改正係數，名曰活動性係數 (activity coefficient) 以改正游子間之電效應。此在極稀溶液中幾不存在，故活動性係數亦幾等於一。改正之濃度 (濃度 × 活動性係數) 謂之游子之活動性 (activity) 故活動性可視作有效濃度 (effective concentration)。若將有效濃度用於質量作用定律之方程式內，則所得結果與事實吻合。設  $f$  表活動性係數， $a$  表活動性， $c$  表游子之濃度，同時假定電解質完全游離，則

$$f = \frac{a}{c} \circ$$

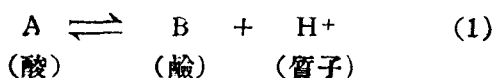
一電解質之活動性係數，乃為其游子活動性係數之幾何中數。若以  $N$  表游子之總數， $N_1$  表陽游子數， $N_2$  表陰游子數  $f_1, f_2$  表二種游子之活動性係數，則電解質之活動性係數  $f$ ，可表之如下：—

$$f = \sqrt[N]{\frac{N_1}{f_1} \frac{N_2}{f_2}}$$

游子互吸說之能合乎現今所知之晶體構造，且能解釋實驗所得之結果，固已無疑義，然其間尚有數種事實，似仍為游離說張目者。例如溴化銅溶液，濃時棕色，稀釋之則變為綠色，更稀釋之則變為熟見之銅游子藍色。又硫代氰酸鐵溶液之血紅色，稀釋之則色變淡，此豈非稀釋能增加游離之證乎？然據最

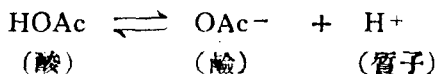
近所知，則鐵鹽與硫代氰酸根所成之紅色，實為 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 游子所致，溴化銅溶液則含棕色 $\text{CuBr}_4^{2-}$ 游子，是則二者顏色之改變，皆由錯游子之濃度增減所致，不能據為游離度因稀釋而增加之證矣。又有所謂弱鹽類（weak salts）者，游離較尋常鹽類為少，例如鎘與汞之鹵鹽，似與完全游離說不符，實皆可以其成錯游子之事實解釋之也。

**酸類，鹼類與鹽類之新界說** 因平日觀念之改變，而新界說之需要於焉以興。1923年布楞斯泰德（J. N. Brønsted）勞來（T. M. Lowry）二氏乃將酸類界說為分出質子（proton）而鹼類為與質子縮合之物質。故酸鹼之平衡可表之如下：

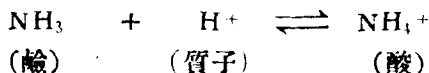


於是陽游子如 $\text{H}_3\text{O}^+$ ，中和分子如 $\text{HCl}$ ，及陰子如 $\text{HSO}_4^-$ 皆可稱之為酸。同樣，陽游子如 $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 中和分子如 $\text{NH}_3$ ，及陰游子如 $\text{OH}^-$ 皆可稱之為鹼。在一平衡方程式內，A較B必須多帶一正電荷。由此可見酸鹼反應之主要改變為質子之搬動，猶之氧化還原反應之主要改變為電子之搬動也。此界說將酸鹼二類化合物之關係完全呈露，因一物質放出質子而為酸時，同時必形成一鹼，反之，鹼與質子縮合常成為酸。凡

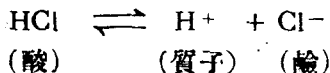
一酸與一鹼之關係表之如(1)式者，可互稱為同原酸與鹼 (conjugate acid and base)。今舉數例，以顯(1)式之用。例如醋酸：



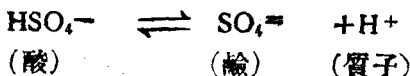
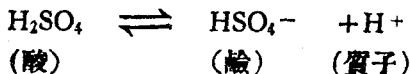
醋酸游子與質子化合之傾向甚大，故為強鹼，醋酸則為其同原酸。又如氨：



銨游子為氨鹼之同原酸，以其極易與質子分離，故為強酸。氯游子為鹽酸之同原鹼，以其不易與質子化合，故其鹼性極弱。

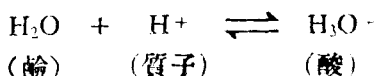
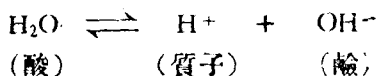


而多元酸則異是，一根在—同原系 (conjugate system) 中為鹼，在另一同原系中則為酸，例如硫酸中之 $\text{HSO}_4^-$ 游子：



至於水則為兩性(水外尚有其他兩性物質甚多。)，反應時可與

質子分離，亦可與之綜合：

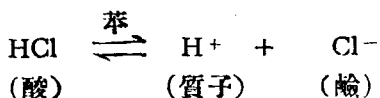


溶劑可分二類，其介質常數頗大者謂之極性溶劑 (polar solvent)。例如水，液體氨，醋酸，氟酸等皆是，而介質常數極小者謂之非極性溶劑 (non polar solvent) 例如苯 (參閱本章游離度一節)。H<sup>+</sup> 體積小而電荷大，在極性溶劑中，似難單獨存在，常與溶劑化合而成新物質。如溶劑為液體氨，則成 H<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>) 或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，如為水，則成 H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O) 或 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>。前者稱為銨 (ammonium)，故後者可稱為銻 (Hydronium)。HCl 之苯溶液，不能導電，僅溶於水

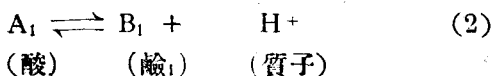


或其他極性溶劑時，始被溶劑化 (solvated) 而顯普通所謂之酸性質。因此之故，人輒稱 HCl 為假酸 (pseudo-acid)，實則此種區別，甚屬無謂，以其徒亂人意耳 (見下節)。

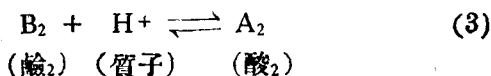
(1)式所表反應之前進，端賴有鹼之存在與放出之質子化合，否則前進不遠，反應即止。例如 HCl 之苯溶液，



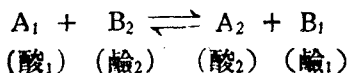
其中之質子微乎其微；但若加入一鹼以接受質子，則此反應可前進不已以底於成。今通論之如下。設 $A_1$ 酸能與 $B_2$ 鹼反應，其反應可分數步表之， $A_1$ 酸先放出質子成同原酸 $B_1$ ，



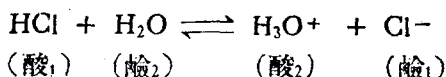
同時 $B_2$ 鹼與放出之質子化合同原酸 $A_2$ ，



而(2)(3)相加，即得下式：



細察上舉反應，可見其中實包含二同原系，而且顯示酸鹼反應在於質子之搬動，由酸<sub>1</sub>至鹼<sub>2</sub>而形成酸<sub>2</sub>與鹼<sub>1</sub>。至於產物則常較原來物質為弱。(所謂弱者，係指放出與接受質子之傾向而言。)例如



即 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之為酸較 $\text{HCl}$ 為弱， $\text{Cl}^-$ 之為鹼較 $\text{H}_2\text{O}$ 為弱，已可



見一斑矣。

**新舊二界說之比較** 酸鹼新舊界說之不同，在乎舊說以游離放出氫游子者為酸，放出氫氧游子者為鹼；而新說則以放出質子者為酸，接受質子者為鹼。又強弱二字昔指游離度之大小，今則用以示電解質與質子分離或締合能力之大小矣。

至於新說之優點有二：

1. 依舊說，溶液之酸性，如酸味，對於指示劑之效應，對於某種反應之催化效應及中和鹼類等，皆視為氫游子  $H^+$  所致。然以現今所知而論，在極性溶劑中，氫游子似難單獨存在，水溶液之有酸性，實由於水中之有  $H_3O^+$ 。又溶  $NH_4Cl$  於液體氨，所成之溶液亦有酸性，此舊說所不能解釋。新說以能放出質子者為酸，不以酸性屬之  $H^+$  游子，其解釋似為較妥且符事實矣。

2. 溶氯化氫於苯，因其不能游離，故溶液中無氫游子之存在，但其能催化某種有機反應，是顯與舊說不能融洽。其弊蓋在舊說言酸鹼常不脫溶劑，故遇非極性溶劑時，即生矛盾。新說以酸鹼之性質屬之酸鹼之本身。酸鹼有時與溶劑反應，如  $HCl$  之與  $H_2O$ ，有時不與溶劑反應，僅以溶劑為一反應介質，如  $HCl$  與苯胺在苯溶液內反應而成氫氯化苯胺，此處苯即不參與反應。故  $HCl$  之為酸，不必問溶劑之為何，在水溶液為

酸，在苯溶液亦為酸。此即其第二優點也。

照此新界說，凡電解質皆為鹽類，例如鹽酸溶液（含  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ），氫氧化鈉（含  $\text{Na}^+, \text{OH}^-$ ），氯化鈉（含  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ ）等，皆鹽類也。

## 習 題

1. 一長方形電池內放  $\text{NaCl}$  之  $0.1\text{N}$  溶液，在  $25^\circ$  測定其電阻為  $11.70$  歐姆。二電極之距離為  $0.5$  厘米，電極之面積為  $4$  平方厘米。計算在此溫度  $\text{NaCl}$   $0.1\text{N}$  溶液之當量導電係數。
2. 在  $18^\circ$ ，無限稀釋時之導電係數， $\text{KCl}$  為  $130.10$  姆歐， $\text{NaF}$  為  $90.15$ ， $\text{NaCl}$  為  $108.99$ ，問  $\text{KF}$  在無限稀釋時之導電係數為何？
3. 試述以下物質之特性： $\text{H}^+$ ， $\text{H}_2$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{Cl}_2$ ， $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Cu}$ 。
4. 鹽酸之  $0.1\text{M}$  溶液中，有何物質存在，每種之濃度若干？
5. 硫酸銅溶液內，插入銅電極電解時，近陽極處，硫酸銅濃度增加，近陰極處，濃度減小，試解釋其故。注意通過溶液之電流，為二部之和，一為  $\text{Cu}^{2+}$  向一方向所帶之電—為  $\text{SO}_4^{2-}$  向相反方向所帶之電，又電流能經過電極與溶液相接處，在陽極乃因  $\text{Cu}$  變為  $\text{Cu}^{2+}$ ，在陰極乃因有相反之變化。
6. 在一定電場內， $\text{H}^+$  運動較  $\text{Cl}^-$  約快五倍。插入鉛電極（或其他不能溶解之電極）電解時，近陽極  $\text{HCl}$  濃度之減小較近陰極電為速，其故何在？
7. 關於分級游離電解質之游離度有何定則？試舉數例說明之。
8. 試舉電解質與非解質；強電解質與弱電解質；酸類與鹼類之區別，並述稀釋對於游離度之效應。
9. 今欲製試驗溶液一升，每毫升含  $\text{Cu}^{2+}$  游子  $10$  毫克，則  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  應用幾克？此溶液之克分子濃度為何？假定此鹽完全游離，則  $\text{Cu}^{2+}$  之克游子濃度為何？
10. 今欲製  $\text{HCl}$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{NH}_4\text{OH}$  之克分子溶液。問每種須用濃溶液若干，始能使稀釋至一升時適為所需要之濃度？（見附錄2）
11. 試計算以下濃溶液之克分子濃度： $\text{HCl}$ ， $\text{HNO}_3$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。（見附錄）

12. NaOH之1M溶液在25°有76.6%游離。計算未游離NaOH,  $\text{Na}^+$ 游子與 $\text{OH}^-$ 游子在—升內之克數。

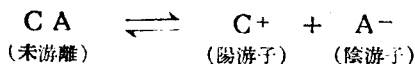
13. 每升 $\text{Sn}^{4+}$ 試驗溶液含 $\text{SnCl}_4$  21.8克, 假定完全游離, 計算 $\text{Sn}^{4+}$ 與 $\text{Cl}^-$ 之克游子濃度。

## 第五章

### 游子平衡之應用 (一)

#### 1. 游離常數 (Ionization Constant)

**游離常數** 游離說謂電解質溶解水內，立即有一部分游離為陽游子及陰游子。且游離可視為一可逆反應，平衡時，溶解分子分離為游子之速度適與游子再化合而為未游離之分子速度相等。此種游離可用總方程式



表之，CA表化合物CA溶解而未游離之分子，C<sup>+</sup>表陽游子，A<sup>-</sup>表陰游子。在平衡時，未游離分子與游子間常維持一定之比率，可表之如下：—

$$\frac{[\text{C}^+][\text{A}^-]}{[\text{CA}]} = K$$

此K謂之游離比率 (equilibrium ratio)，即表游子濃度與未游離溶質濃度之比率。

無論何種電解質，及任何濃度，如上法均可求得其平衡比率之數值，但僅在弱電解質，此比率方為常數。(例如強酸，強鹼及鹽類，此比率均非常數。而弱酸如  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HCN}$  及

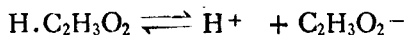
HNO<sub>2</sub> 等，弱鹼如 NH<sub>4</sub>OH，此比率無論在何濃度俱屬常數。) 而此常數謂之游離常數。弱電解質既具此特性，故化學平衡定律方可應用於其游子平衡。至一電解質是否遵此定律，則舍實驗及計算，末由知之矣。

游離度既因溫度而變，故游離常數亦因溫度而移易。而壓力之改變，以其影響游離度甚小，故其對於游離常數之效應，因亦不大。

### 游離常數之計算

#### (1) 簡單之酸— H.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

醋酸為典型弱電解質，其0.1M溶液在18°有1.34%游離，其反應可示如下：—



故在一升醋酸之 0.1 M 溶液內，有 H<sup>+</sup> 游子 0.1 × 0.0134 或 0.00134 克游子；C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> 游子 0.1 × 0.0134 或 0.00134 克游子；及未游離 H.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 游子 0.1 × 0.9866 或 0.09866 克分子。

其游離常數式為

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{H.C}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_i$$

如將以上算出之濃度代入，則得

$$\frac{[0.00134][0.00134]}{[0.09866]} = 0.0000182$$

此 0.0000182, 可簡寫為 0.04182, 或  $1.82 \times 10^{-5}$ , 即為  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  之游離常數。

**稀釋之效應** 設將以上 0.1M 溶液稀釋十倍使成為一 0.01M 溶液。則一升稀釋後之溶液內所含之溶質僅為未稀釋時之十分之一。若游離度不變, 則計算游離常數時, 將得一新值。然游離度非不變者, 故當稀釋時其平衡即被擾亂, 但游子與未游離分子之比率仍能立即調準, 故平衡恢復甚速。例如  $\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  之 0.01M 溶液在  $18^\circ$  有 4.17% 游離其  $\text{H}^+$  游子之新濃度為  $0.01 \times 0.0417$  或 0.000417 克游子,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  游子之新濃度亦為 0.000417 克游子, 而未游離  $\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  之新濃度則為  $0.01 \times 0.9583$  或 0.009583 克分子。如將以上諸數代入平衡式中, 當得:—

$$\frac{(0.000417)(0.000417)}{(0.009583)} = 0.0000181$$

此次所得游離常數之值與以上在 0.1M 溶液中所算出者甚相吻合, 故知平衡定律可應用於醋酸溶液也。(參閱第八表)

若以  $\alpha$  表游離部分,  $1-\alpha$  表未游離部分,  $M$  表溶質之克分子濃度, 則以上方程式可簡化為:—

$$M\left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right) = K_1$$

此式表稀釋與游離度之關係，稱為歐斯伐稀釋公式 (Ostwald Dilution Formula)。若知游離常數與分子濃度，則利用此方程式，甚易算出游離度。

**鹽效應** 溶液稀釋，而游離常數仍不稍變，此似顯示化學平衡定律之真確。然此種試驗，殊未足以云嚴格，蓋前節所論之溶液中實僅含游離甚弱之醋酸，故其總游子濃度甚為低下；而按照理論，若溶液總游子濃度增加，意即加入鹽類，則當如溶度積原理（見後），其偏差數亦應隨之增加；就事實而言，增加溶液之總游子濃度，一弱電解質之游離常數，確隨之增加也。

此種游離常數之增加，一如溶度積，首視游子之數目及電荷而定，斯為游子間電力所致，固無疑義。概言之，溶液中若已有游子則利於形成更多之游子，故不易溶解之鹽能溶解，弱電解質之游離度能增加；結果，游離常數與溶度積常數因總游子濃度之增加而增加。然在有大大而不變之總游子濃度之溶液中，溶度積與平衡方程式均仍有效，一如在極稀溶液中，但常數則因游子總濃度而異耳。分析化學家所用之溶液，其游子濃度常大而變化甚小，故可應用二定律，不必猶豫也。

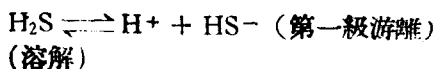
游子電荷愈大，則上述之鹽效應 (Salt effect) 亦愈大。此甚易以硫代氰酸鐵之試驗顯示之，因鐵之電荷甚大而硫氰

酸鐵之紅色又能立顯游離度之改變也。例如加鹽酸，硝酸，鈉，鉀或鉍之硝酸鹽，氯化物及硫酸鹽，氯化鉬，或其他易溶之強電解質於含有少許硝酸(用以阻止水解作用)之硫氰酸鐵稀溶液中，則紅色立即變淡。此即顯示游子濃度之增加，能增加有色硫氰酸鐵之分離而為無色之游子也。

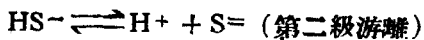
然此處鐵之原子價雖高，而化學平衡定律仍為有用，因加入硝酸鐵或硫氰酸鉀於此硫氰酸鐵溶液內，仍能使顏色加深，一如定律所測也。

## (2) 多元酸— $H_2S$

硫化氫為一種二元弱酸。在 $25^\circ$ ，760毫米時，溶於水，成一0.1M溶液。其游離分二級，初成 $H^+$ 游子與 $HS^-$ 游子，是為第一級游離：—



$HS^-$ 游子復稍游離而為 $H^+$ 游子與 $S^{2-}$ 游子，是為第二級：—



$H_2S$ 之第一級，第二級游離常數，及溶液內與已溶解而未游離之 $H_2S$ 相平衡之 $H^+$ 游子， $HS^-$ 游子，並 $S^{2-}$ 游子之濃度均曾用實驗求出。例如在 $25^\circ$ 時，一升 $H_2S$ 飽和水溶液內， $H_2S$ 為



0.1M, 氫游子與硫氫游子均為  $0.95 \times 10^{-4}M$ , 而硫游子則為  $1.2 \times 10^{-15} M$ 。今若將  $H_2S$  之第一級游離平衡式,

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1 \text{ (第一級)}$$

與第二級  $\frac{[H^+][S=]}{[HS^-]} = K_2 \text{ (第二級)}$

連合, 則得  $H_2S$  之游離常數如下:

$$\frac{[H^+]^2[S=]}{[H_2S]} = K_3 = 1.1 \times 10^{-22} \text{ (} H_2S \text{ 之游離常數)}$$

然吾人所欲知者, 為可沉澱硫化物之硫游子濃度及可隨意調準之  $H^+$  游子濃度, 故若將上式寫為游子之乘積式, 當更為便利, 因  $[H_2S]$  為 0.1M, 幾為一常數也。氫游子濃度之平方與硫游子濃度之積為

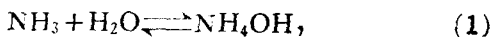
$$[H^+]^2[S=] = 1.1 \times 10^{-22} \times 0.1 = 1.1 \times 10^{-23}$$

此積既表平衡情形, 故  $H^+$  或  $S=$  之濃度可隨意變更, 而  $1.1 \times 10^{-23}$  之值必仍保持不變。例如加入強酸如  $HCl$ ,  $H^+$  游子之濃度雖激增而與之平衡之  $S=$  游子必銳減。反之加入一鹼如  $NH_4OH$  等,  $H^+$  游子雖幾全除去, 而  $S=$  游子之濃度則必大增, 如是  $1.1 \times 10^{-23}$  之數值可不變矣。

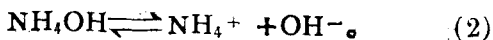
(3) 鹼— $NH_4OH$

平常所用之鹼能遵循化學平衡定律者惟  $\text{NH}_4\text{OH}$  一種而已。然其游離常數之計算則不如醋酸之簡單，因在氫氧化銨溶液內，除  $\text{NH}_4^+$  游子與  $\text{OH}^-$  游子外，尚有未游離之  $\text{NH}_4\text{OH}$  與溶解之  $\text{NH}_3$  二物，應加注意者也。此試劑用途甚廣，故其平衡關係甚為重要，茲特詳述之。

氨與水反應成氫氧化銨，



氫氧化銨為一弱鹼，游離成  $\text{NH}_4^+$  游子及  $\text{OH}^-$  游子(其0.1 M溶液在18°之游離度為1.31%)：—



反應(1)以平衡式表之應作：—

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = k$$

水之濃度既幾為一常數，故上式亦可改為：—

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{k}{[\text{H}_2\text{O}]} = k_1, \quad (3)$$

$k_1$  之值在20°時為2，此即通  $\text{NH}_3$  入水時，溶液內  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{NH}_3$  二者之比率。

反應(2)之游離常數，可計算如下：—

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = k_2 \quad (4)$$

其值爲  $5 \times 10^{-5}$ 。

(3)(4)二式可用下法連合爲一。即先將(3)式寫成：—

$$[\text{NH}_3] = k_1[\text{NH}_4\text{OH}]$$

然後加 $[\text{NH}_4\text{OH}]$ 於等號前後，得：

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}] = (k_1 + 1)[\text{NH}_4\text{OH}]$$

$$\text{亦即： } [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}]}{(k_1 + 1)}$$

再將上列 $[\text{NH}_4\text{OH}]$ 之值代入方程式(4)，可得式(5)：

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{k_2}{(k_1 + 1)} = K \quad (5)$$

$$= 0.000018 \text{ (在 } 18^\circ \text{ 時)}$$

方程式(5)示游子濃度之積，不但須視未游離氫氧化銨之濃度，亦當視所溶解氨之濃度而定，此則應加注意者也。

**游離常數表** 以上數節已述游離常數之計算方法，今更將電解質之游離常數列爲一表，以供參考。平常所用弱電解質，以酸類居多，鹼類重要者僅有  $\text{NH}_4\text{OH}$  一種，鹽類則大都甚強，濃度既更，平衡比率亦改，故化學平衡定律不能應用。多元酸則分級游離，每級有其個別之游離常數，但第一級游離常數，恆大於第二級，而第二級則又大於第三級之游離常數也。

第 8 表  
游離常數

電解質	第一級	第二級	第三級
HCl	(a)		
HNO <sub>3</sub>	(a)		
HNO <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-4}$		
HCHO <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-4}$		
HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-5}$		
HCN	$7 \times 10^{-10}$		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(a)	$3 \times 10^{-2}$	
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3.8 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-5}$	
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$9.7 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-5}$	
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1.7 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-7}$	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$3 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-11}$	
H <sub>2</sub> S(b)	$9 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-15}$	
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$5 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-10}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-13}$
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	$6 \times 10^{-10}$		
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$6 \times 10^{-10}$		
HOH(c)	$2 \times 10^{-16}$		
NaOH	(a)		
NH <sub>4</sub> OH	$1.75 \times 10^{-5}$		
Ca(OH) <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-2}$		

(a) 游離度太大，無游離常數。

$$(b) \quad \frac{[H^+]^2[S^-]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-22}; [H^+][S^-] = 1.1 \times 10^{-23}$$

$$(c) \quad [H^+][OH] = 1.2 \times 10^{-14}$$

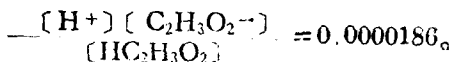
## 2. 公有游子效應

**公有游子效應** 在游離常數公式中，其分子(numerator) 為參與游子之克游子濃度之積。而於上節計算醋酸游離常數時，其陽游子 $H^+$ 之濃度與陰游子 $C_2H_3O_2^-$ 之濃度適為相等，此乃因所量度者為  $HC_2H_3O_2$  純溶液之游離所致。然平衡之成立，固無需乎各游子濃度之同一。在必要時，亦可使一種游子濃度遠超於他種，如加入一含有與溶液內已有之相同游子之化合物，即可達此目的。如是一游子之濃度，以改變其他游子濃度之法可隨意調準矣。此種加入公有游子對於平衡之效應，即謂之公有游子效應 (common-ion effect)。

**游子濃度之控制** 利用低游離度化合物以控制一游子之濃度，在分析化學中，甚為重要，因分離全特鹽類之沉澱，沉澱又特游子之濃度也。

吾人謂醋酸為一弱酸，蓋含有二義：一即此酸在溶液內游離度甚小，次則氫游子與醋酸游子在同一溶液內，大部化合而為醋酸。

今若加硝酸0.1克分子於一升0.1M醋酸鈉溶液中，則氫游子與醋酸游子將立即化合而得下列之平衡



其間除甚小之鈉游子及硝酸游子之鹽效應外，其氫游子，醋酸游子，乃至醋酸分子之濃度，一一均與 0.1M 醋酸溶液相同。然從平衡方程式推算，知醋酸溶液內醋酸游子之克分子濃度為 0.00136，較之醋酸鈉溶液內醋酸游子之濃度，約小 75 倍，此足顯醋酸游子因硝酸之存在而受影響矣。

顧此種效應在加硝酸於醋酸溶液時，其效力益見顯著。在醋酸之 0.1M 溶液中，氫游子及醋酸游子之數值如下：

$$[H^+] = [C_2H_3O_2^-] = 0.00136.$$

若每升溶液內加硝酸 0.1 克分子，則氫游子濃度大於 0.1M，於是與醋酸游子化合甚速。迨平衡成立時，氫游子之濃度必在 0.10136 與 0.1000 之間，因以化合而消失之氫游子不能大於所有之醋酸游子也。同理，醋酸之濃度必在 0.9864 與 0.1000 間用近似法，以 0.1 表氫游子與醋酸之濃度，代入下列平衡方程式，

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 0.0000186$$

得

$$\frac{0.1 \times [C_2H_3O_2^-]}{0.1} = 0.0000186$$

或

$$[C_2H_3O_2^-] = 0.0000186$$

是則可見加入當量強酸， $C_2H_3O_2^-$  游子濃度可自 0.00136 降至 0.0000186。若氫游子濃度繼續增加，則醋酸游子濃度能繼續減小，見下式：—

$$[C_2H_3O_2^-] = K \frac{[HC_2H_3O_2]}{[H^+]}$$

更可瞭然，蓋在一定酸濃度中，陰游子濃度與氫游子濃度適成反比也。

此效應之重要，可舉一例以顯之：加醋酸鈉於硝酸銀溶液，醋酸銀立即沉澱。在所成之飽和溶液內，銀游子濃度與醋酸游子濃度之積，適等於醋酸銀之溶度積常數（見後）：

$$[Ag^+][C_2H_3O_2^-] = K_{sp}$$

在此液內，加入硝酸，沉澱即行溶解，因氫游子與醋酸游子化合，減小後者之濃度，溶液乃不飽和，而  $[Ag^+][C_2H_3O_2^-]$  之積於是乃較  $K_{sp}$  為小。溶液既不飽和，沉澱斯溶解矣。

今若將 (1) 式中之  $[C_2H_3O_2^-]$  與  $[H^+]$  易位，

$$[H^+] = K \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

可見增加醋酸游子濃度，必致減小氫游子濃度。故在一升 0.1 M 醋酸溶液內，加入醋酸鈉 0.1 克分子，則氫游子濃度可自 0.00136 降至 0.0000186，若醋酸鈉增加愈多，而氫游子濃度亦減小愈甚。

此氫游子濃度之減小，甚易以指示劑顯之。例如甲基橙黃 (methyl orange) 在醋酸稀液為紅色。加入醋酸钠或鉍即變為黃色，此為酸性減小之徵。然此時若以石蕊試紙試之，其溶液仍為酸性，但以其太弱，故不能使甲基橙黃變紅耳。

關於利用指示劑以示游子濃度之減小，茲更舉一例以表之。觀夫氫氧化鉍之平衡方程式，



吾人已知增加鉍游子濃度必致減小氫氧游子之濃度。此可以實驗證之如下：滴酚酞指示劑 (phenolphthalein) 少許於水，加入氫氧化鉍溶液即變紅色。再加入醋酸鉍或氯化鉍，則溶液復變無色，是即示氫氧游子濃度之減小。此時如以石蕊試紙試之，其溶液仍為鹼性，但以其太弱，故不能使酚酞指示劑變紅耳。

分析時，吾人常欲使一溶液酸性略減，而又不欲使其顯示鹼性。此固可用指示劑，漸漸加入氫氧化鈉，以達目的，然加入之時，每易混和不勻，一處過多，困難即發生。使於此時改用醋酸钠，即無此弊。同理，如嫌鹼性太大，可加入鉍鹽以減小之，其效亦著。

**緩衝溶液 (Buffer Solutions)** 利用公有游子效應，



甚易降低及控制一游子之濃度，既如上述。若其所欲控制者為酸性或鹼性，則可用弱酸加以此弱酸所成之鹽，或用弱鹼加以此弱鹼所成之鹽。如是製成之溶液謂之緩衝溶液，因其雖為弱酸或弱鹽，但其抵禦氫游子濃度改變之力甚大，故其控制之效因亦甚偉也。

若一升溶液中，有醋酸與醋酸钠各0.1克分子，其氫游子克分子濃度為0.000019。此種濃度雖亦可用鹽酸配成，但其性質則與錯酸及錯酸钠所成之緩衝溶液完全不同。

每升鹽酸溶液，加氫氧化鈉0.000019克分子，則立呈中和作用，而氫游子克分子濃度乃降為  $10^{-7}$ 。然如加同量氫氧化鈉於醋酸及醋酸钠所成之緩衝溶液，則其酸性幾屹然不動，因其中被氫游子所中和之氫游子，即為醋酸游離所生之氫游子所補充故也。今果欲中和此緩衝溶液，每升約需氫氧化鈉0.1克分子，是則此種溶液可謂有酸性之準備。反之加酸少許於與此緩衝溶液濃度相同之鹽酸溶液中，其氫游子濃度乃可驟增數倍，但加於此緩衝溶液，其酸性無或稍改，蓋以加入之氫游子能與溶液內醋酸分子化合，成不易游離之醋酸而消失也。是則此種溶液亦可謂有鹼性之準備矣。

緩衝溶液內雖加入多量之酸或鹼，其氫游子濃度可以保持不變，而稀鹽酸溶液之濃度則甚難保持。因其留置空中，則

以溶解二氧化碳而增其酸性；放入玻璃瓶，則以溶解玻璃而增其鹼性。至於氫氧化鉍與氯化鉍之溶液，固亦為一緩衝溶液，雖其微具鹼性，但其能抵禦加入酸、鹼之效應，則一也。

緩衝溶液在化學中應用甚廣，分析化學中尤賴之，以作各種分離。例如用諸硫化物之分組，鎂之列入易溶陽游子組，鉍與錒之分離，皆其重要者也。

### 3. 溶度積原理

在定性分析中，分離及試驗既皆視沉澱之形成與溶解而定，故溶液內沉澱形成或溶解時之平衡情形，甚為重要。平衡定律應用於沉澱之形成或溶解時，乃稱為溶度積原理 (Solubility Product Principle)。

**溶度積方程式** 溶度積方程式可照蒲脫勒 (Butler, 1924) 之法導出。在一氯化銀飽和溶液內，固體溶液與形成之速率適相平衡。固體表面之一部， $X$ ，為銀游子，所餘部分  $(1-X)$  為氯游子。 $Ag^+$  游子離去表面之速率，可以  $k_1 X$  表之， $k_1$  為速度常數， $Ag^+$  澱積於表面之速率，因澱積之頻率視溶液內  $Ag^+$  游子之濃度及氯游子所佔之部分  $(1-X)$  而定，故以  $k_2(1-X)[Ag^+]$  表之。當平衡時， $Ag^+$  游子離去固體與澱積於固體之上，二速度相等，

$$k_1 X = k_2(1-X)[Ag^+]。 \quad (1)$$

同樣，Cl<sup>-</sup> 游子溶解於溶液之速率，可表以  $k_3(1-X)$ ，而其  
 澱積於固體者表以  $k_4X[Cl^-]$  當二者平衡時，

$$k_3(1-X) = k_4X[Cl^-] \quad (2)$$

今以(1)(2)互乘，消去X，得

$$[Ag^+][Cl^-] = \frac{k_1k_3}{k_2k_4} = K_{sp} \quad (2)$$

此新常數， $K_{sp}$ ，謂之溶度積常數，因  $[Ag^+]$  與  $[Cl^-]$  為難  
 溶鹽 AgCl 飽和溶液內之濃度，而飽和溶液之濃度，亦即溶  
 度也，有時此種常數稱為游子積常數 (ion product const-  
 ant)， $K_{ip}$ ，因其為游子濃度相乘之積也。此式意謂在難溶  
 電解質之溶液中，如其游子濃度之積，有一定之值，為溶度積  
 常數時，則游子與溶液內之固體適相平衡，而溶液乃呈飽和  
 狀態；如其大於常數，則為過飽和，因之必有一部固體沉澱而  
 出；反之，如小於常數，則為未飽和，而溶液內之固體必至溶  
 解。此數種情形，可以CA代難溶電解質，而表之如下：

$$[C^+][A^-] = K_{sp} \quad \text{飽和溶液，平衡；}$$

$$[C^+][A^-] > K_{sp} \quad \text{過飽和，CA沉澱而出；}$$

$$[C^+][A^-] < K_{sp} \quad \text{未飽和，固體CA溶解。}$$

此常數既視溶解而定，故各種電解質應有不同之常數，而同一  
 電解質之常數，亦因溫度而有異。

**溶度積常數之計算** 若一電解質飽和溶液內游子之濃度盡知，則其溶度積不難計算而得。溶度尙大之鹽，其溶度可用平常方法，稱一定體積飽和溶液內之溶質或測定一飽和溶液之導電性以定之。

溶度與溶度積之關係，視電解質之原子價型而定。例如氯化銀爲一種一一價電解質，每克游子氯化銀溶解時即成一克分子之銀游子與一克游子之氯游子。如其爲一強電解質，且無水解作用或其他複雜之反應，則其溶度  $S$  即等於游子之濃度，例如

$$S = [Ag^+] = [Cl^-]。$$

唯在飽和溶液中，

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}。$$

然以上二方程式各不相關，而第二方程式在任何飽和溶液中莫不適用，即其溶液內含有其他銀鹽或氯化物亦無不盡然，蓋其要點在二游子濃度之積等於溶度積常數，而於二游子濃度之是否相同，則可不問也。至於第一方程式之應用，則僅限於純水溶液中，或在一鹽溶液中而無公有游子者爲然，否則  $Ag^+$  及  $Cl^-$  及游子濃度定不相等也。

在  $AgCl$  之水溶液，其溶度積  $K_{sp}$  等於溶度之平方

$$K_{sp} = S^2，$$

而二-二價鹽，如BaSO<sub>4</sub>等，之溶度積亦可用同式表之。

一一價鹽如Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，每當溶解一克分子時，則所得乃為一克游子之硫酸游子與二克游子之銀游子，故

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S$$

$$[\text{Ag}^+] = 2S$$

在任何飽和溶液中，其溶度積當如下式：

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp}$$

而在純水溶液中，

$$(2S)^2 S = K_{sp}$$

或即

$$K_{sp} = 4S^3$$

其他原子價型鹽之方程式，亦可用同法導出之。

以上方程式，導出時均假定完全游離與無水解作用。因如應用於弱酸與弱鹼時，則不能確切也。

以下更示數種溶度積常數之計算方法：

(1) AgCl——二種游子

在室溫時AgCl之溶度，每升為0.0015克。AgCl之分子量為143.34，故其濃度為 $0.0015 \div 143.34 = 0.0000106$ 克分子。AgCl為一強電解質，故完全游離，Ag<sup>+</sup>游子與Cl<sup>-</sup>游子濃度各等於AgCl之克分子濃度，而為0.0000106或 $1.06 \times 10^{-5}$ 克游子；而其溶度積，乃為

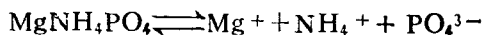
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$$

或  $K_{sp} = S^2 = (1.06 \times 10^{-5})^2 = 1.1 \times 10^{-10}$

(2)  $MgNH_4PO_4$ ——三種游子

$MgNH_4PO_4$ 之溶度為每升0.0086克，或為  $6.3 \times 10^{-5} M$ 。

此化合物游離如下式：

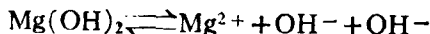


故每升飽和溶液內，每種游子之濃度為  $6.3 \times 10^{-5}$  而其溶度積，乃為

$$K_{sp} = (6.3 \times 10^{-5})^3 = 2.5 \times 10^{-13}$$

(3)  $Mg(OH)_2$ ——三游子，分二種

$Mg(OH)_2$ 游離如下式：



故

$$K_{sp} = [Mg^{+2}][OH^{-}]^2$$

如為純水溶液，則可用S表之，為：

$$K_{sp} = 4S^3$$

$Mg(OH)_2$ 之飽和溶液為0.000206M溶液，故  $S = 2.06 \times 10^{-4}$

$Mg^{+2}$ 游子為  $2.6 \times 10^{-4}$ 克游子， $OH^{-}$ 為  $2 \times 2.06 \times 10^{-4}$  或

$4.12 \times 10^{-4}$ 克游子。故

$$K_{sp} = 2.06 \times 10^{-4} \times (4.12 \times 10^{-4})^2 = 3.5 \times 10^{-11}$$

或  $K_{sp} = 4 \times (2.06 \times 10^{-4})^3 = 3.5 \times 10^{-11}$

計算溶度積常數時，(1) 每種游子須用其總濃度(例如第(3)例中之OH<sup>-</sup>游子)，(2) 此種濃度視其在反應中用二次或三次，而後平方或立方之。如能記取以上二點，則計算時可免除困難矣。

**溶度積常數表** 以下二表所列為數種重要鹽類之溶度積常數。來源各殊，準確性亦異。所列數值，亦不盡從溶解度計算而得。

硫化錳沉澱時，能吸留氣，硫酸及其他游子，故不易得其準確之溶解度，NiS及CoS二硫化物，沉澱與溶解，均甚遲緩，僅可得其假平衡，此又測定溶度積常數時所遇之困難也。

第 9 表  
溶 度 積 常 數

化 合 物	K <sub>sp</sub>	化 合 物	K <sub>sp</sub>
AgCl	$1.1 \times 10^{-10}$	MgNH <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	$2.5 \times 10^{-13}$
AgBr	$3.5 \times 10^{-13}$	MgCO <sub>3</sub>	$2.6 \times 10^{-5}$
AgI	$1.7 \times 10^{-16}$	CaCO <sub>3</sub>	$1.7 \times 10^{-8}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-18}$	SrCO <sub>3</sub>	$4.6 \times 10^{-9}$

PbCl <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-4}$	BaCO <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-9}$
PbCrO <sub>4</sub>	$1.7 \times 10^{-14}$	BaCrO <sub>4</sub>	$2.3 \times 10^{-10}$
PbSO <sub>4</sub>	$2.3 \times 10^{-8}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-36}$	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3.9 \times 10^{-9}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-14}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.6 \times 10^{-7}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	$4.0 \times 10^{-14}$	BaSO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-10}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-13}$	CaSO <sub>4</sub>	$2.2 \times 10^{-4}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$3.5 \times 10^{-11}$		

第 10 表

硫化物	溶 度 每升內之克數	溶 度 每升內之克分子數	Ksp
HgS	$1.5 \times 10^{-24}$	$6.3 \times 10^{-29}$	$4.0 \times 10^{-53}$
CuS	$8.8 \times 10^{-21}$	$9.2 \times 10^{-23}$	$8.5 \times 10^{-45}$
CdS	$8.6 \times 10^{-13}$	$6.0 \times 10^{-15}$	$3.6 \times 10^{-29}$
PbS	$4.9 \times 10^{-12}$	$2.0 \times 10^{-14}$	$4.2 \times 10^{-28}$
ZnS	$3.3 \times 10^{-10}$	$3.5 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-23}$
FeS	$3.4 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-10}$	$1.5 \times 10^{-19}$
MnS	$3.3 \times 10^{-6}$	$3.8 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-15}$

**溶度積原理之準確性** 溶度積方程式，亦如其他科學上之原理，其準確性僅為近似的而已。例如在16°，醋酸銀之溶度為每升0.0603克分子。故溶度積為(0.0603)<sup>2</sup>或0.00364。醋酸銀在醋酸鈉之0.061M溶液內之濃度為每升0.0392克分



子。在此溶液內之銀游子濃度，等於醋酸銀之溶度，即0.0392，而醋酸游子濃度，則可視為醋酸钠濃度0.061，與醋酸銀濃度0.0392之和，即每升0.1002克游子。故溶度積為0.1002 × 0.0392 或 0.00393。是則溶度積較前已增加百分之八。於是吾人知溶度積原理，在質的方面，用之於預測醋酸钠之能減少醋酸銀之溶度，則頗稱準確，而在量的方面，欲預測溶度減小之多寡，則不能準確也。

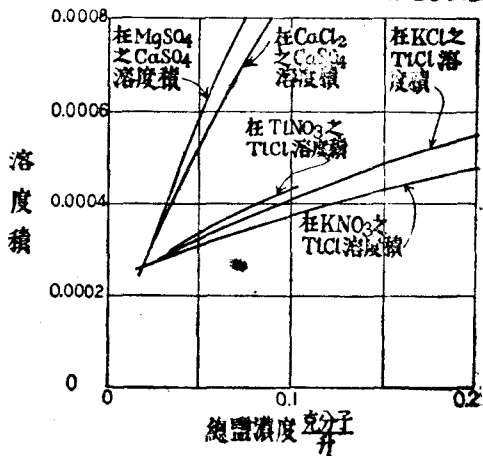
布楞斯泰德謂溶度積，即飽和溶度內游子濃度之積，並非為一常數，乃一與溶液內總游子濃度俱增之數耳。

此種增加，在一定原子價型，各種不同游子幾全相同。

第八圖即示氯化銻之溶度積  $[Tl^+][Cl^-]$  與總鹽溶度改變

之情形，其所加入之鹽類，為氯化鉀，硝酸銻，及硝酸鉀等物。

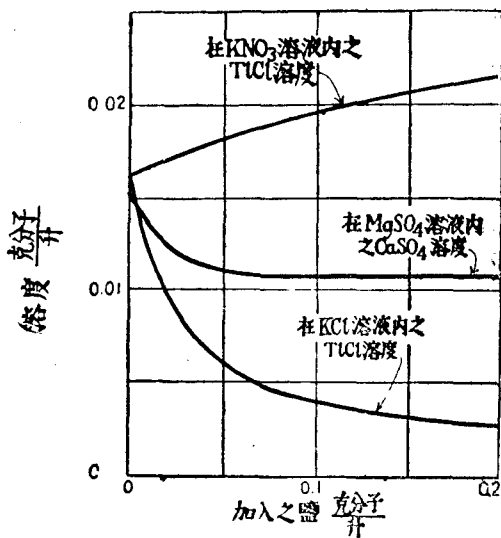
游子之電荷愈大，則效應亦愈大。加入硫酸鎂時，硫酸鈣溶度積之增加，遠



第八圖

大於加入氯化鉀時氯化銻溶度積之增加，此第八圖示之甚明也。

加入一鹽於一難溶鹽之飽和溶液內，若無一公有游子；則能增加難溶鹽之溶度，此於第九圖中所示加入硝酸鉀對於氯化銻溶度之效應上見之。至於加入之



第九圖

鹽，如有一游子與難溶鹽之游子相同，則有二相反之效應。

在氯化鉀溶液內，氯化銻之濃度，等於飽和溶液內銻游子之濃度，此可以下列方程式表之

$$[Tl^+][Cl^-] = K_{sp} \quad \text{或} \quad [Tl^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

加氯化鉀於氯化銻飽和溶液，則氯游子之濃度增加，於是 TlCl 之溶度減小；但氯化鉀亦如其他鹽類，能增加 TlCl 之  $K_{sp}$  值，使其溶度增加。第九圖即顯加入氯化鉀時氯化銻溶度改變之情形。唯增加  $Cl^-$  濃度之效應大於增加  $K_{sp}$  之效應，故其

溶度之減小幾如溶度積方程式所預測。硫酸鎂之游子之電荷既大，其增加硫酸鈣之 $K_{sp}$ 自亦較僅有一電荷者為大，故被硫酸鎂所減小之硫酸鈣溶度遠較溶度積原理所預測者為小，此可於第九圖見之中。

此溶度積之增加，謂之鹽效應 (salt effect)，其為游子間電力所致，可於二端見之：一，此效應首視游子之電荷與其總數而定，而化學性質僅為次要。二，德拜與休克爾之學說根據電之學說顯示其應有此種效應，且此效應視濃度與電荷而異，正如實際所遇者。

**對於分析化學之應用** 由上所述，知溶度積僅在不變境遇中為一常數，且電荷之濃度，為定此境遇之主要因數。在極稀溶液內其境遇幾與純水無異，故溶度積為一常數，在總游子濃度變更甚小之溶液中，此常數亦保持不變。是則正為分析化學家之所祈求者。例如溶液內因有甚多硝酸鉀之存在，硫酸鈣之溶度積遂大增。然在此處應用溶度積原理，以測加入硫酸鈉或鎂於此溶液後之效應，較未加入硝酸鉀時為準確。其故因游子濃度已極大，再加入硫酸鈉或鎂，對溶度積之值，僅有甚微之增加而已。分析化學家所常遇者，正為此等情形，其所用溶液常具頗大之電解質濃度，其問題為預測加入一含公有游子之鹽對於一難溶鹽溶度之效應。在此，則溶度積原理固

甚適用也。

#### 4. 分沉澱

**分沉澱** 以上所述，關於沉澱之理論，皆屬簡單情形，而僅有一物沉澱而出者，然通常每有二種或二種以上之游子，在同一溶液內被同一試劑所沉澱者。此時吾人所欲解答之問題，乃為(1)何種游子先沉澱而出？(2)第二種游子於何時開始沉澱？此種先後沉澱之作用，謂之分沉澱 (fractional precipitation)

若一溶液內有游子二種，皆能與另一游子化合成難溶解之鹽類，則當加入含有此游子之沉澱劑時，溶液對於其中難溶解之鹽，必先飽和。例如一溶液含有等濃度之  $\text{Br}^-$  及  $\text{Cl}^-$  游子二種，加入  $\text{Ag}^+$  游子時，則因  $\text{AgBr}$  之  $K_{sp}$  小於  $\text{AgCl}$  之  $K_{sp}$ ，故在  $\text{AgCl}$  尚未飽和時， $\text{AgBr}$  已早飽和，於是  $\text{AgBr}$  必先沉澱而出。若此時繼續加入  $\text{Ag}^+$ ，至達到  $\text{AgCl}$  之  $K_{sp}$  時，則  $\text{AgBr}$  及  $\text{AgCl}$  勢必同時沉澱而出。是時  $\text{Br}^-$  與  $\text{Cl}^-$  濃度之間，有一定之比率，此比率可從  $\text{AgBr}$  與  $\text{AgCl}$  之溶度積常數計算而得：

$$\frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{K_{sp}(\text{AgCl})} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{3.5 \times 10^{-13}}{1.1 \times 10^{-10}}$$

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1}{314}$$

在同一溶液內， $\text{Ag}^+$  游子濃度相同，故可消去。由此知溴化銀與氯化銀同時沉澱時，氯游子之濃度大於溴游子314倍。 $\text{Ag}^+$  子加入愈多，則 $\text{Br}^-$ 與 $\text{Cl}^-$ 游子濃度愈低，但此比率，則常保持不變。

鉻酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  亦難溶解，若 $\text{CrO}_4^{2-}$ 游子與  $\text{Cl}^-$  游子同在一溶液，加入硝酸銀至 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 與  $\text{AgCl}$  同時沉澱時，二游子濃度間之比率亦有一定之數值，但其計算較上例稍複雜。在 $18^\circ$ ，每升飽和溶液含 $\text{AgCl}$ 0.00001克分子，而  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  0.00008克分子故

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (0.0,1)^2 = 0.0,1$$

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$= (2 \times 0.0,8)^2(0.0,8) = 0.0,2$$

因 $\text{AgCl}$  游離時，僅產生一  $\text{Ag}^+$  游子，而  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  則生二  $\text{Ag}^+$  游子，故須將 $\text{AgCl}$ 溶度積式自乘，以便消去  $\text{Ag}^+$  溶度，

$$\begin{aligned} \frac{(K_{sp}(\text{AgCl}))^2}{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} &= \frac{[\text{Ag}^+]^2[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{(0.0,1)^2}{0.0,2} \\ &= \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1}{2 \times 10^3} \end{aligned}$$

$\text{AgCl}$  為白色沉澱， $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  為紅色沉澱。設有一種  $\text{NaCl}$  溶液加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.01M 溶液1毫升後，漸漸加入  $\text{AgNO}_3$  溶液至初見紅色沉澱為止，若溶液之總體積為 100 毫升，則

$\text{CrO}_4^{2-}$  游子之克分子濃度爲

$$\frac{1 \times 0.01}{100} = 0.0001$$

$\text{Cl}^-$  游子之濃度爲

$$[\text{Cl}^-]^2 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{2 \times 10^8}$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{0.0001}{2 \times 10^8}} = 7 \times 10^{-7}$$

夫  $7 \times 10^{-7}$  之數甚小，幾等於無。故在定量分析，常用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  作指示劑，以測定一溶液內  $\text{Cl}^-$  游子之量也。

### 對於定性分析之應用—銀鋇二游子之分離

銀鋇二游子之分離，賴乎分沉澱及公有游子效應二作用；在此討論此種問題，既易明瞭，且討論之後，對於分沉澱及公有游子效應之應用尤能熟悉也。

銀鋇二游子皆能與鉻酸游子化合，成難溶之鹽。若銀游子在 0.0001 克分子濃度中，能產生沉澱；而鋇游子雖在 0.1 克分子濃度中，尚不沉澱；且若前者在溶液中，雖其原來濃度爲 0.1 克分子，亦盡能沉澱而出，而濾液中無銀之存在；致與鋇游子間雜混淆，如此分離始可稱滿意。

如欲沉澱鉻酸銀，則銀游子與鉻酸游子濃度積必須大於  $2.2 \times 10^{-10}$ 。若銀游子濃度甚小，等於 0.0001 克分子，則鉻酸

游子濃度必須

$$0.0001 \times [\text{CrO}_4^{2-}] > 2.2 \times 10^{-10}$$

或  $[\text{CrO}_4^{2-}] > 2.2 \times 10^{-6}$

如欲錳之0.1M溶液不產生沉澱，則鉻酸游子又必須

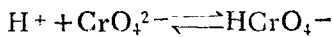
$$0.1 \times [\text{CrO}_4^{2-}] < 3.6 \times 10^{-5}$$

或  $[\text{CrO}_4^{2-}] < 3.6 \times 10^{-4}$ 。

$3.6 \times 10^{-5}$  鉻酸錳之溶度積也。

故鉻酸游子濃度僅保持在  $3.6 \times 10^{-4}$  與  $2.2 \times 10^{-6}$  之間，分離方為可能。鉻酸游子濃度如大於  $3.6 \times 10^{-4}$ ，試驗鉍時即恐有錳沉澱而出；如小於  $2.2 \times 10^{-6}$ ，則鉍之試驗又嫌不甚靈敏矣。

然此甚小之鉻酸游子濃度，除非能將因沉澱而失去之鉻酸游子隨時補充，否則僅能沉澱微量之鉻酸鉍耳。幸鉻酸之第二級游離，似一弱酸，如加酸於一鉻酸鉀溶液，即能將鉻酸游子濃度減低一如下列反應所示者：—



$\text{SO}_4^{2-}$  游子亦有相類之反應，甚多難溶硫酸鹽能在強酸溶解，即因  $\text{SO}_4^{2-}$  游子能與  $\text{H}^+$  游子成  $\text{HSO}_4^-$  游子而將  $\text{SO}_4^{2-}$  游子濃度減低之故。唯  $\text{HCrO}_4^-$  復能反應如下：—



然此效應與減低  $\text{HCrO}_4^-$  之游離無異，因水之濃度為一常數也。故若將氫游子濃度調準，可加多量之鉻酸鉀於溶液，則鉻酸游子可無匱乏之虞，而能盡與所有銀游子化合，且常保持其甚小之濃度，如是即在總游子濃度甚大時，亦無沉澱而出之弊矣。

實際所需要之氫游子濃度甚小，故只須緩衝溶液以保持之。布雷(Bray)謂每升溶液含醋酸0.48克分子與醋酸鈹 1.2 克分子者，為最適當之氫游子濃度。若不計及其鹽效應，其氫游子濃度可計算如下：—

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} \\ &= 0.000019 \times \frac{0.48}{1.2} = 8 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

### 習題

1. 在18°時，0.1M醋酸溶液之電阻係數為 2,140 歐姆，醋酸在無限稀釋時之電導係數為347歐姆，計算醋酸在此溫度時之游離常數。
2. 計算HCl在各分子濃度時之平衡比率，平衡定律對於此種電解質是否適用？
3. 有一一元酸，其游離常數為  $5 \times 10^{-4}$ ，另一一元酸，其游離常數為  $7 \times 10^{-8}$  問二者之游離度孰大？
4.  $\text{NH}_4\text{OH}$  之游離常數為  $1.75 \times 10^{-5}$ 。在0.01M溶液內， $\text{OH}^-$  之濃度為何？
5. 醋酸銀在硝酸鉛溶液內甚易溶解，其故何在？
6. 何謂緩衝溶液？此種溶液如何製法？試舉例說明之。



7. 在  $18^{\circ}$  時，加  $\text{HCl}$  0.2克分子于一升  $\text{HCN}$  之 0.1 M 溶液中，計算  $\text{CN}^-$  游子之濃度。

8. 加醋酸鈉 10克於 500 毫升 0.1 M 醋酸溶液中。若此鹽完全游離，計算溶液內之氫游子濃度。

9. 若加  $\text{HCl}$  於  $\text{H}_2\text{S}$  之飽和水溶液內，對於硫游子濃度有何效應？

10. 若每升溶液含醋酸 0.1 克分子及醋酸鈉 0.01 克分子，其氫游子濃度爲何？若含醋酸 0.01 克分子及醋酸鈉 0.1 克分子，其氫游子爲何？若含醋酸及醋酸鈉各 0.01 克分子，其氫游子濃度又爲何？

11. 在  $0^{\circ}$  與 760 毫米時，通硫化氫入一鹽酸之 0.3 M 溶液內，使呈飽和，問溶液內硫游子濃度若干？

12. 以下四鹽之溶度，如有直行所列，假定其完全游離計算其溶度積常數。

鹽	溶度 每升之克分子數
a. $\text{BaSO}_4$	$1.1 \times 10^{-5}$
b. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$8.0 \times 10^{-7}$
c. $\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1.3 \times 10^{-9}$
d. $\text{BaF}_2$	$7.5 \times 10^{-3}$

13. 以下三鹽之溶度，如有直行所列，假定其完全游離，計算其溶度積常數：

鹽	溶度 每升之克數
a. $\text{CuS}$	$8.8 \times 10^{-21}$
b. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$2.5 \times 10^{-2}$
c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4.8 \times 10^{-8}$

14.  $\text{Mg}^{2+}$  之試驗溶液每毫升含  $\text{Mg}^{2+}$  10 毫克，如欲沉澱  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，需用何種  $\text{OH}^-$  游子濃度？ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之  $K_{sp}$  爲  $3.5 \times 10^{-11}$ 。

15. 一物質之  $K_{sp}$  爲  $4.6 \times 10^{-9}$ ，另一物質之  $K_{sp}$  爲  $1.7 \times 10^{-8}$ ，若二者之原子價型相同，問何者較易溶解？並言其故。

16. 沉澱常用含有公有游子之溶液洗滌，試言其故。

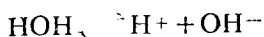
17. 醋酸不能溶解草酸鈣，其故安在？
18. 一溶液含有  $\text{Fe}^{+2}$  游子 0.1 克游子， $\text{H}^{+}$  游子 0.3 克游子，若以  $\text{H}_2\text{S}$  通入此液，是否即有  $\text{FeS}$  沉澱？ $\text{FeS}$  之  $K_{sp}$  爲  $1.5 \times 10^{-19}$  而  $(\text{H}^{+})_2(\text{S}^{=})$  之積爲  $1.1 \times 10^{-23}$ 。
19. 從  $K_{sp}$  之值，計算  $\text{AgCl}$ ， $\text{AgBr}$  及  $\text{AgI}$  在每升飽和溶液內之克分子數與克數，假定上列各鹽皆完全游離且無水解作用。
20. 假定銀游子之總濃度爲 0.01M。計算 19 題中三鹽在 0.01M 硝酸銀溶液中之濃度。
21. 假定醋酸鈣完全游離且無水解，其溶度積與溶度間當有何種關係？
22. 焦磷酸鈉並非十分難溶，但爲檢驗鈉游子最佳之沉澱。溶液中若有大濃度之鉀或鈣游子，則此試驗不甚靈敏，試言其故。
23. 溶液內有  $\text{HNO}_3$  時， $\text{BaSO}_4$  可盡量沉澱而出，但  $\text{PbSO}_4$  則不能，其故安在？
24. 加  $\text{Ag}^{+}$  於一溶液至  $\text{AgBr}$  與  $\text{AgI}$  同沉澱而出時， $\text{Br}^{-}$  游子與  $\text{I}^{-}$  游子間之比率爲何？ $\text{AgBr}$  之  $K_{sp}$  爲  $3.5 \times 10^{-13}$ ，而  $\text{AgI}$  之  $K_{sp}$  爲  $1.7 \times 10^{-16}$ 。
25. 在  $25^\circ$  時， $\text{CaF}_2$  之  $K_{sp}$  爲  $3.8 \times 10^{-11}$ ， $\text{CaC}_2\text{O}_4$  之  $K_{sp}$  爲  $2.6 \times 10^{-9}$ ，問二者孰爲易溶？如欲盡除溶液內之鈣游子，所加游子應爲  $\text{F}^{-}$ ，抑係  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ？
26. 如欲使在 0.0001 克分子濃度之鉛游子可變爲硫化鉛沉澱而出，而在 0.025 克分子濃度之亞鐵游子不生沉澱，試計算硫游子濃度之限度。若通入硫化氫，使溶液飽和，以分離鉛與亞鐵，試計算溶液內氫游子濃度應有之限度。

## 第六章

### 游子平衡之應用 (二)

#### 5. 水

水之游子平衡 水之作用如一極弱電解質，其中極小部分游離為氫游子與氫氧游子，如下式所示：——



其平衡方程式為

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_i。$$

在25°其游離百分數僅為 0.0000002。通常，平衡方程式僅能在稀溶液中方可應用，於此種溶液內水之濃度，實際上為一常數。例如在25°純水之濃度為  $\frac{997.07}{18.0154} = 55.35$ 。而氯化鈉之 0.2543 M 溶液在25°之密度則為 1.00747。一升重 1,007.47 克，其中  $0.2543 \times 58.455 = 14.865$  克為氯化鈉，餘則為水 (992.61克)。是則水之分子濃度為  $\frac{992.61}{18.0154} = 55.10$ 。夫 0.2543 M 溶液固非極稀，然 55.10 已與純水內水之濃度 55.35 相差甚微。故化學平衡定律應用於水時，其方程式不必如上之複雜，可簡寫為

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] K_i = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$[H^+][OH^-]$  乘積之值謂之水常數 (water constant), 其符號為  $K_{H_2O}$ , 包括水之常濃度, 而為  $K_i$  之 55.35 倍。在  $25^\circ$  時為  $1 \times 10^{-14}$ , 在  $100^\circ$  為  $5 \times 10^{-13}$ 。

水常數, 如其他電解質之常數, 因總游子濃度增加而增加。概言之, 溶液內電荷密度增加, 因異號游子互相吸引之故, 甚利於游子之出現, 而溶劑之游離, 因之亦能增加。然水之二游子僅各帶一電荷, 在平常濃度溶液中, 鹽效應不大, 故以上二常數作近似計算之用, 尚稱準確也。

水之游離, 因溫度升高而增大。而多數弱電解質在水溶液內之游離常數, 因溫度之升降而改變者則甚小。水解固視水之游離常數與弱酸或弱鹼之游離常數之比而定, 而此比率既常因溫度之增高而增大, 則水解當亦常因溫度而增也。

**氫游子與氫氧游子之濃度** pH 值在  $25^\circ$  時, 水溶液內之氫游子濃度與氫氧游子濃度之積, 常為  $1 \times 10^{-14}$ 。如溶液中和, 則氫游子與氫氧游子之濃度相等, 而為  $1 \times 10^{-7}$ ,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 1 \times 10^{-7}$$

如溶液為酸性, 則氫游子之濃度必較  $1 \times 10^{-7}$  為大, 如為鹼性, 則其濃度必較  $1 \times 10^{-7}$  為小。一溶液, 無論其為酸性, 中和, 或鹼性, 有氫游子, 亦有氫氧游子。且既知一種游子之濃度, 其他一種, 即可計算而得。例如一溶液內, 其氫游子之濃度為

$1 \times 10^{-5}$ , 則其氫氧游子之溶度由下式

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-9}$$

算出為  $1 \times 10^{-9}$ 。此溶液之氫氧游子濃度小於  $1 \times 10^{-7}$ , 而氫游子大於  $1 \times 10^{-7}$ , 故為酸性。

水溶液無論其為酸性, 中和, 或鹼性可以其氫游子或氫氧游子之濃度表之。習慣採用氫游子濃度, 其濃度可以小數, 如 0.001, 指數, 如  $10^{-3}$ , 或所謂 pH 值表之。pH 值為氫游子濃度倒數之對數,

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

夫計算 pH 值時之所以用對數者, 因如此可一望而知氫游子之濃度; 所以用氫游子濃度之倒數者, 欲其值之為正數耳。pH 值應用甚廣, 故以下更述其計算之法。

設有一溶液, 其氫游子濃度為 0.00001 或  $1 \times 10^{-5}$ ,

$$\text{故 } [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-5},$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \frac{1}{1 \times 10^{-5}} = \log 1 - \log(1 \times 10^{-5}) \\ &= 0 - (-5) \\ &= 5 \end{aligned}$$

$[\text{H}^+]$  既大於  $1 \times 10^{-7}$ , 故此溶液為酸性; 凡 pH 之值在 0 與 7 之

間者爲酸性溶液，適爲7者爲中和溶液，大於7者爲鹼性溶液。

pH之值，不必適爲整數，例如 0.01 M 醋酸溶液有 4.17 % 游離，故其氫游子濃度爲 0.000417 克游子，其 pH 值可算之如下：

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \frac{1}{4.17 \times 10^{-4}} \\ &= -\log(4.17 \times 10^{-4}) \\ &= -(0.62 - 4) \\ &= 3.38. \end{aligned}$$

若溶液爲鹼性，則有二法可以計算 pH 之值。(1) 先求其氫氧游子濃度，再求其氫游子濃度，然後照上法求其 pH 值。例如  $\text{NH}_4\text{OH}$  之 0.1 M 溶液有 1.31% 游離，故其氫氧游子濃度爲 0.00131 克游子。但

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$\begin{aligned} \text{故} \quad [\text{H}^+] &= \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.31 \times 10^{-3}} \\ &= 7.63 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

既知溶液內之氫游子濃度，則 pH 之值不難求矣。(2) 先照求 pH 值之法，求出 pOH 之值，

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]},$$

求出 pOH 值後，再從以下關係，

$$pH + pOH = 14,$$

求出 pH 值。例如以上  $NH_4OH$  溶液中之氫氧游子濃度求出為  $1.31 \times 10^{-3}$ ，故其 pOH 值應為

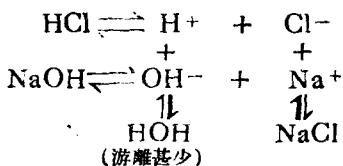
$$\begin{aligned} pOH &= \log \frac{1}{1.31 \times 10^{-3}} \\ &= 2.88. \end{aligned}$$

而 pH 值則應為

$$\begin{aligned} pH &= 14 - 2.88 \\ &= 11.12, \end{aligned}$$

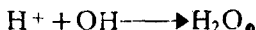
### 6. 中和(Neutralization)

， HCl 與 NaOH 溶液反應時，其游離及平衡，可表之如下：



式中粗箭頭示較大之傾向，HOH 之游離度甚小，但與  $H^+$  游子及  $OH^-$  游子平衡，且  $[H^+] \times [OH^-]$  必須等於  $1 \times 10^{-14}$ 。在

此 $H^+$ 游子與 $OH^-$ 游子濃度相等而為 $1 \times 10^{-7}$ ，溶液中 $H^+$ 與 $OH^-$ 二種游子之濃度減低至此極小之值時，酸與鹼之中和，即行停止。故中和之主要反應為

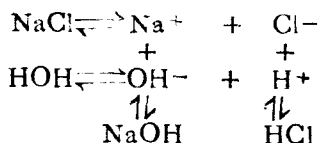


### 7. 水解作用

**鹽類之水解作用** 氫及氫氧游子為各種水溶液所共有，能與其他游子反應而成酸或鹼。故一鹽溶於水內，其所生之游子與溶液內之氫及氫氧游子併合成為酸或鹼，此種作用謂之水解 (hydrolysis)。此與上節所論之中和作用適為相反。水解作用至何程度而止，此則視鹽而定。鹽類可分為四種：

#### (1) 強鹼與強酸所成之鹽

如 $NaCl$ ，幾無復成原來之鹼， $NaOH$ ，及原來之酸， $HCl$ ，之傾向。由下列水解反應：

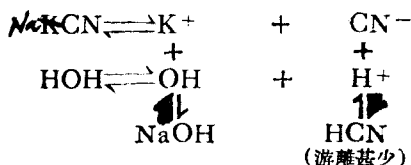


知所產之 $NaOH$ 及 $HCl$ ，強度相若，不能改變與 $HOH$ 平衡之氫及氫氧游子之濃度。此種溶液為中和，因 $H^+$ 游子與 $OH^-$ 游子濃度相同，而各為 $1 \times 10^{-7}$ 故此種鹽類幾無水解作用之可言。



(2) 強鹼與弱酸所成之鹽

如 KCN, 能與水反應:



HCN 游離甚少, 將反應中之 H<sup>+</sup> 游子逐漸用去, 水之平衡因之而擾亂, 水之游離亦因之逐漸而增加。迨平衡時溶液內 OH<sup>-</sup> 游子之濃度大於 H<sup>+</sup> 游子, 且其他產物, NaOH, 亦完全游離, 故溶液內氫氧游子因之而累積。此種鹽類溶液, 對石蕊試紙, 恆顯鹼性。他如醋酸鹽, 硫酸鹽, 碳酸鹽, 硼酸鹽等亦皆顯示同一現象。

水解度之計算

此種鹽類溶液內水解之程度, 氫氧游子之濃度及其 pH 值, 甚易從其平衡關係算出之。HCN 之游離平衡可表之如下:—

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = K_{\text{HCN}} = 7 \times 10^{-10} \quad (1)$$

水之平衡為

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-14} \quad (2)$$

當平衡成立時, 氫游子之濃度較在純水中為小, 因其不特與

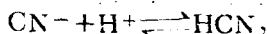
CN<sup>-</sup> 游子及氫氰酸平衡如(1)式所示,且須與新增大之OH<sup>-</sup> 游子濃度平衡,一如(2)式。今若以(1)除(2),則得水解常數(hydrolysis constant):—

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = K_{\text{h}} \quad (3)$$

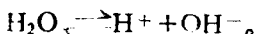
故此電解質之水解常數為:—

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1.43 \times 10^{-5}$$

水解時,KCN之CN<sup>-</sup>游子與水之H<sup>+</sup>游子反應,



氫游子減少,故水復游離,其反應為



此二反應相加,則得水解方程式:—



由此知氰化鉀溶液水解時,所產之氫氰酸與氫氧游子之濃度相等,因二者產量既等,而溶液內又無物與之反應而除去之也。

若以C=KCN之濃度,X=OH<sup>-</sup>之實在濃度,亦=HCN之濃度,假定KCN完全游離,則C-X=CN<sup>-</sup>游子之實在濃度,而(3)式於是可變為

$$\frac{X^2}{C-X} = \frac{KH_2O}{KHCN} \quad (4)$$

若水解程度不大，(4)式更可簡化，因C-X與C將無大別也。用近似法，以C代C-X，則得

$$X = \sqrt{C \times \frac{KH_2O}{KHCN}} \quad (5)$$

若所用者為KCN之0.1M溶液，將各數代入，得

$$X = \sqrt{0.1 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-10}}} = 0.0012$$

X值為0.1M氰化鉀溶液內之氫氧游離子濃度，亦即氫氰酸之濃度。此溶液當具鹼性，因其氫氧游離子之濃度大於純水中氫氧游離子之濃度12,000倍也。其pH值可算之如下：—

$$[H^+] = \frac{KH_2O}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-3}} = 0.8 \times 10^{-11},$$

$$PH = 11.1.$$

其水解百分數為

$$\frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100 = 1.2\%.$$

此種鹽類水解作用之總近以似方程式為

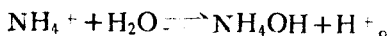
$$[OH^-] = [酸] = \sqrt{C \times \frac{HH_2O}{K_{酸}}}$$

由此方程式，可知此類鹽溶液內氫氧游離子濃度與鹽濃度之平

方根成正比，鹽濃度增加百倍，氫氧游子濃度即增加十倍。酸愈弱則水解愈大，氫氧游子濃度與酸之游離常數之平方根成反比，與水之游離常數之平方根成正比。溫度自  $25^{\circ}$  增至  $50^{\circ}$  時水之游離常數增加五十倍，故此溫度之改變能增加水解七倍。若水解作用之產物有揮發性或易被熱分解，則溫度對於水解作用之效應更大。

### (3) 弱鹼與強酸所成之鹽

如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，水解時能產生一酸性溶液，其反應為



水解之平衡方程式為

$$\frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

計算此種鹽類水解度之法，與第(2)種相同，如  $X$  甚小時，可用近似法，求得之：

$$X = \sqrt{C \times \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}}$$

在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之  $0.1 \text{ M}$  溶液，算出氫游子濃度為  $7.5 \times 10^{-6}$ ，大於純水中氫游子之濃度七十五倍。

### (4) 弱鹽與弱酸所成之鹽

如  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。此種鹽類水解必甚大，因若一強酸銨鹽已與一氫游子濃度平衡時，加入醋酸游子則因一部氫游子被

其除去，反應必更前進。醋酸銨水解之反應爲



連合以下方程式

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K_{\text{NH}_4\text{OH}};$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2};$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}};$$

則得

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}} = K_h.$$

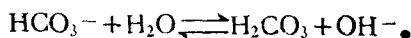
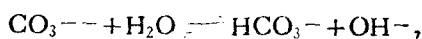
此處水解度與鹽濃度無關，是應特加注意者。因若加水使以上方程式中之各濃度均減半，而水解常數  $K_h$  乃毫無變更，不必反應而全系仍在平衡狀態也。

醋酸銨之 0.1M 溶液，有 0.56% 水解。同濃度之氯化銨或醋酸鈉則僅有 0.0075% 水解。KCN 有 1.2% 水解，但 HCN 與一同樣弱鹼所成之鹽則有 99.3% 水解。水解既爲中和之反，故 HCN 止有 0.7% 被與其相等之弱鹼所中和。

此種鹽溶液之爲酸性或鹼性，可用簡單定則預測之。若酸與鹼之游離常數相同，如醋酸銨，則溶液中和。因銨游子與氫游子化合之度及醋酸游子與氫游子化合之度適相等也。若

鹼較強，則溶液為鹼性，氰化鉍，碳酸鉍，硫化鉍之溶液，即為其例。若酸較強，則溶液必為酸性。

**多元酸鹽** 多元酸鹽之水解，貌似複雜，實係簡單。如碳酸鈉溶液內之二相連反應：



決定前一反應之前進程度者為

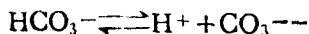
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

而決定後一反應之前進程度者則為

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$K_2$ 之值遠小於 $K_1$ ，故碳酸鈉溶液中必須有甚多之 $\text{CO}_3^{2-}$ 游子與水中之 $\text{H}^+$ 游子化合成 $\text{HCO}_3^-$ ，然 $\text{HCO}_3^-$ 游子復與 $\text{H}^+$ 游子化合成 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 者則甚少。且當第二反應未起時，溶液內已因第一反應，積有甚多之氫氧游子，因之更抑制第二反應之前進故第二反應，殊可不顧，而其水解可從一元酸公式計算之，其所用常數，乃為碳酸之第二級游離常數。0.1M碳酸鈉溶液內之氫氧游子克分子濃度為0.005，故有5%水解。

至於 $\text{NaHCO}_3$ 溶液，其 $\text{HCO}_3^-$ 游子，可有二種反應：



及

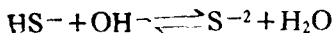


第一反應使溶液成酸性，而第二反應使溶液成鹼性。第二反應較為重要，因重碳酸鈉溶液分明為鹼性故也，其鹼性可從碳酸之第一級游離常數算出，其  $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-5}$ ，水解 = 0.05%。

**水解與鹽類之沉澱** 在分析化學內水解之重要蓋有二焉：一為鹽類之沉澱，一為氫氧化物之沉澱。水解不利於鹽之沉澱，鹽類游離度大都甚大，中和一弱酸，可增此酸陰游子之濃度。但因水解之故，中和不能完全，加入一當量之鹼於一弱酸溶液，不能產生陰游子之最大濃度，即其沉澱一難溶鹽時不能有最大之傾向也。若所用者係強鹼此弊尚不甚重大。例如氰化鉀水解1.3%，僅1.3%之氰游子因水解而消失。0.1M碳酸鈉溶液因水解僅消失5%碳酸游子。在硫化物則其效應較大。0.1M硫化鈉溶液之硫游子濃度僅為0.001M，溶液水解至99%。然如欲較大之硫游子濃度，可在硫化鈉溶液內，加入氫氰化鈉。因如方程式

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = K = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}}$$

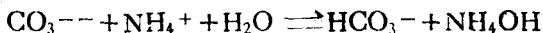
增加氫氧游子濃度，必致減低HS<sup>-</sup>之濃度而增加S<sup>2-</sup>之濃度  
如反應



所示。此種增加硫游子濃度之方法，在形成錯游子時甚為重要。

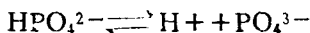
弱酸之銨鹽水解遠過於弱酸之鈉鹽，故其溶液內之陰游子濃度自較小。0.1M 碳酸鈉溶液內之碳酸游子，其濃度為0.095M，而在同濃度之碳酸銨溶液內，則僅為0.021M。

碳酸鎂之溶度積常數為 $1.9 \times 10^{-4}$ 。從氫氧游子濃度，可而算出碳酸鈉 0.1M 溶液能與鎂游子之 0.002M 溶液產生沉澱，而碳酸銨 0.1M 溶液則僅能與鎂游子之 0.009M 溶液產生沉澱，將鎂游子變為碳酸鎂，並非為檢驗鎂游子之重要方法，但僅用以除去鎂游子，使在含有鎂游子之濾液中，試驗鈉游子時，不致有妨礙耳。然鎂游子與鈉游子之分離，又非用銨鹽不可。顯據布雷所示，以為此非難事，蓋加入大量氫氧化銨，即能增加碳酸游子之濃度，因其能阻止水解作用也(向後反應)。



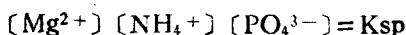
又同時可加入酒精以減低其溶度積常數，如是碳酸鎂未有不盡量沉澱而出矣。

磷酸鎂銨之沉澱問題與此相類。磷酸游子為極弱酸  $\text{HPO}_4^{2-}$  之游子，

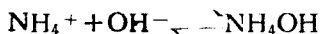




如欲磷酸游子之濃度大，則須用鹼性溶液。然磷酸鎂銨之沉澱，視



之游子積而定。高濃度之銨游子與強鹼性溶液二者不能並立，因有



之反應，蓋  $\text{OH}^-$  游子濃度大，則  $\text{NH}_4^+$  游子濃度必小故必須有一調準之法。即於含有銨鹽而銨游子濃度又甚大之溶液中加入氫氧化銨，使溶液成爲鹼性；如是，磷酸鎂銨之沉澱必甚佳矣。

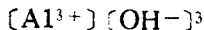
如不加銨鹽，即加入氫氧化銨，使溶液成鹼性，則銨游子濃度必甚小，因氫氧化銨游離度不大也，而氫氧游子濃度則較有銨鹽時爲大。在此情形所成之沉澱爲  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  而非  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 。 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  爲一膠性沉澱，頗似  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  及其他鹼土族之磷酸鹽，故分析化學家恆避免之。從定量分析立場觀之，晶狀沉澱亦較膠性沉澱爲可取，因其有一定之成分且無吸留他物之弊也。

故欲沉澱磷酸鎂銨，因沉澱爲一銨鹽，則所用之銨游子濃度宜大，試驗鎂游子時，此爲加入銨鹽之唯一功用。若用此沉澱或其相類之磷酸鎂銨以試驗磷酸或磷酸游子，銨游子尚有另一功用。此時所用之試劑，爲一含有高濃度鎂游子之溶液，

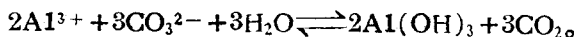
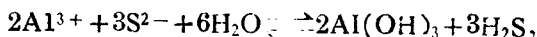
故氫氧化鎂頗有沉澱而出之可能。銨鹽即能阻此，因溶液內有甚多之銨游子，氫氧游子濃度即不克大至能與鎂游子化合而成氫氧化鎂之沉澱。

大概沉澱弱酸鹽之法，如沉澱不能在酸性或中和溶液內行之，則宜使溶液變為鹼性。然此法亦非處處適用，因沉澱而出者，往往非為所欲之鹽。而為氫氧化物也。

**水解與氫氧化物之沉澱** 用鹽類以沉澱氫氧化物，在鋁、鉻及鐵之氫氧化物，特別重要。其所含原理，至為簡單，僅在



超過一定值時，氫氧化鋁即能沉澱。今有一鋁鹽之溶液，如欲將鋁變為氫氧化物，唯一之法，為增加氫氧游子之濃度耳。試劑如硫化銨及氫酸鈉，有鹼性而能增加氫氧游子之濃度者皆能沉澱氫氧化鋁。而硫化鉻或碳酸鉻則因鹼酸兩弱，幾完全水解，不能存在於水內。其反應為

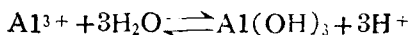


夫欲沉澱氫氧化鋁，氫氧游子濃度不必甚大，可在一鋁鹽溶液內，加入醋酸鈉或銨而沸之，鋁即全部沉澱而出。在此情形之下，氫氧化物吸留甚多醋酸游子而沉澱，常稱為鹼性醋酸鋁，

但此較之膠態沉澱在溶液內吸留陰游子，僅為程度之差，非根本有異也。其反應為



在此溶液內，如用石蕊試紙試之，則顯酸性。但氫氧化鋁既能從一溶液中沉澱而出，其氫氧游子之濃度猶小於純水中氫氧游子之濃度，則當氯化鋁溶解於水時，何以不生沉澱？按氯化鋁溶液對於石蕊試紙乃顯酸性，故其有水解作用無疑然。水解之產物一為氫游子，其他產物則未必定為氫氧化鋁之沉澱。且其反應亦不如



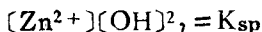
之簡單，蓋所成者為  $\text{Al}(\text{OH})_3$  液膠 (sol)，正如氯化鐵之紅色溶液也。(參閱第九章)

#### 8. 兩性氫氧化物

**兩性氫氧化物之作用** 若加氫氧化鈉於一鋅鹽溶液，則先有  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉澱，繼續加入，則已成之沉澱又復溶解。氫氧化鉀與其他易溶且易游離之氫氧化物均能與  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  產生同樣結果，但鈉，鉀之氯鹽或硫酸鹽則不能。此數事證明沉澱之溶解並非為鹽效應之故（總游子濃度增加能增加溶度積常數），亦不專限於鈉鉀游子或任何陽游子，而僅為強鹼氫氧游子之特殊反應耳。

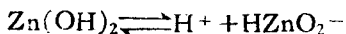
由此知氫氧游子與鋅游子之反應有二當一鋅游子與二氫氧游子反應時，則得氫氧化鋅之沉澱；而鋅游子與二以上之氫氧游子反應時，則得一易溶之產物。

在氫氧化鋅飽和溶液中以下方程式



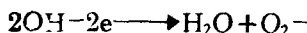
維持有效，增加氫氧游子濃度，必致減低鋅游子濃度。當沉澱溶解時，所得溶液內之鋅游子必較飽和溶液內為少；但含鋅則較多。

此種作用之普通解釋，為氫氧化鋅，亦如其他之氫氧化物，有酸之性質；即其能游離如下式所示者：



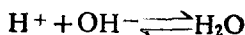
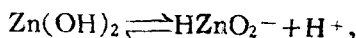
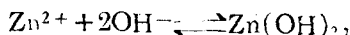
其第二級游離，以意度之，當遠小於第一級游離，蓋水溶液內， $\text{ZnO}_2^{--}$ 游子之濃度，固甚小也。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 $\text{H}_2\text{ZnO}_2$ 之能在過量氫氧化物內溶解者，乃因 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 所放出之氫游子與氫氧游子化合而被除去，故促進沉澱之溶解使生更多之氫游子。一氫氧化物能游離如一鹼又能游離如一酸者謂之兩性氫氧化物 (amphoteric hydroxide)。氫氧化鋅溶於過量氫氧化鈉所成之溶液含有鋅酸鈉， $\text{NaHZnO}_2$ ，或鋅酸游子  $\text{HZnO}_2^-$  此即上節所謂鋅游子雖較  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  飽和溶液內為少而含鋅則較多之解釋也。

據此解釋，則溶液內鋅酸游子應帶陰電，當電流通過鋅酸鈉溶液時，陽極四周之鋅濃度，確增加。荷陰電之鋅酸游子向陽極遷移，但不放電，因鋅酸游子之氧化較氫氧游子之氧化為難。故氫氧游子氧化而放出氧氣，

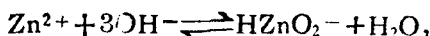


而鋅酸游子則遂在此部溶液內累積矣（參閱第八章氧化還原方程式之平衡一節）。

陽游子與陰游子間之平衡 將以下三方程式



相加，則得



即表示溶液內鋅游子與鋅酸游子間之平衡。任何鋅化合物溶液中，此種平衡無不存在，其反應既為可逆，則其平衡即為方程式

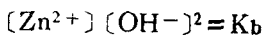
$$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{HZnO}_2^-]} = K$$

所定，在水溶液內 $\text{H}_2\text{O}$ 之增減極微，故可視作常數而并入 $K$ 內。由此知任何鋅鹽溶液內，皆有鋅酸游子之存在，因鋅酸游

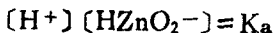
子濃度不能爲零，除非鋅游子或氫氧游子亦等於零也。反之，在鋅酸鹽溶液中亦可檢得鋅游子之存在，例如加硫化鈉於鋅酸鈉溶液，則有硫化鋅沉澱之產生，此事可爲鋅酸溶液內有鋅游子之證。又鋅酸鈉溶液電解時，有金屬澱積於陰極。雖溶液內大部之鋅爲荷陰電之鋅酸游子，但尙有甚小部分爲鋅游子而遷移至陰極，失去其電荷澱積而出。

雖鋅酸鈉溶液內含鋅游子甚少，但因沉澱爲硫化物或還原爲金屬鋅而除去之鋅游子，鋅酸游子常分離以補其缺，故鋅酸鈉溶液內之鋅可以沉澱爲硫化物或電解之使其完全除去。

**兩性氫氧化物之沉澱** 氫氧化鋅既有二法可使之溶解，故必須應用二種溶度積方程式以解釋其作用。其溶液飽和時之情形可表之如下：



及



$K_b$  謂之鹼之溶度積常數，而  $K_a$  謂之酸之溶度積常數。

飽和溶液內之鋅游子濃度爲

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]^2}$$

而  $\text{HZnO}_2^-$  游子濃度則爲

$$[\text{HZnO}_2^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

如以  $\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$  代  $[\text{H}^+]$ , 則得

$$[\text{HZnO}_2^-] = \frac{K_a}{K_{\text{H}_2\text{O}}} [\text{OH}^-].$$

是則氫氧游子濃度增加, 而鋅酸游子濃度亦增加。氫氧化鋅之總溶度, 為鋅游子濃度, 鋅酸游子濃度, 及氫氧化鋅濃度之和。如  $K_a$  與  $K_b$  之值不大, 加入氫氧化鈉或鉀, 鋅酸游子濃度尙小時, 溶液內之鋅游子濃度已變成極小。當氫氧游子濃度漸漸增加時, 此氫氧化物之總溶度, 先減小而後增大。平常加氫氧化鈉於氯化鋅時所見之現象, 先得一沉澱而後沉澱復溶, 即可以此解之。

在一定之氫氧游子濃度中, 此氫氧化物之總溶度為最小。此時之氫氧游子或氫游子之濃度稱為此兩性氫氧化物之等電點 (isoelectric point), 因在此點, 游離為陽鋅游子與游離為陰鋅酸游子之傾向正相等也。

關於兩性物質之學說, 等電點甚為重要, 尤其對於分析化學之應用, 因最小之濃度點亦為最完全之沉澱點也。例如氫氧化鋁之等電點為微鹼性溶液, 故其最完全沉澱乃在微鹼性之緩衝溶液, 如氫氧化鋁與鋁鹽所成之溶液中 (不加鋁鹽, 則

氫氧化鉍溶液內之氫氧游子濃度太大，足使一部氫氧化鉍溶解。解此亦殊為幸事，蓋在此種緩衝溶液中，氫氧化鉍能盡沉澱而出，而氫氧化鎂與其他鹼土氫氧化物則不能也。尋常吾人所用鉍游子與鹼土諸游子之分離，即藉此耳。

設有一鉍鹽溶液在其等電點之酸性一邊，即溶液所含大都為鉍游子而非鉍酸游子，故必須增加氫氧游子濃度，氫氧化鉍始能沉澱。硫化鉍具鹼性，因而常用之以沉澱氫氧化鉍。

反之，鉍酸溶液如其等電點鹼性一邊，則必須增加氫氧游子濃度，始能使氫氧化鉍沉澱。弱酸如硫化鉍能從此溶液中沉澱氫氧化鉍，鉍鹽亦能之，因鉍游子能與氫氧游子化合，減小溶液之鹼性也。

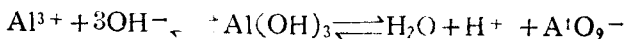
**兩性氫氧化物** 普通氫氧化物如 $Zn(OH)_2$ ， $Al(OH)_3$ ， $Cr(OH)_3$ ， $Pb(OH)_2$ ， $Sn(OH)_2$  均為兩性。四價錫及砷與銻之氫氧化物亦常目為兩性，此數物皆易溶解於鹼，故有酸性。然其是否具有鹼性，則為疑問。因此數物大都不溶於酸，但僅能溶解於有氯游子與其他陰游子之溶液中，至於金屬變為複游子，則無可疑慮者。 $Sn^{4+}$ ， $As^{3+}$ ， $As^{5+}$ ， $Sb^{3+}$ ， $Sb^{5+}$ ，等游子之存在，無直接之證據，其存在僅從硫化物可從其酸溶液中沉澱之一事耳。

其他氫氧化物有微量之酸性。銅與鉍之氫氧化物能溶解



於氫氧化鈉或鉀之濃溶液中，所溶之量足使溶液有藍色。氫氧化鐵與無水氫氧化鈉共熔，能成鐵酸鈉， $\text{NaFeO}_2$ ，但遇水即完全水解為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。氫氧化鉻之酸性不及氫氧化鋁之大，因亞鉻酸鈉溶液沸時，能將氫氧化鉻完全沉澱，鉻酸鈉溶液則否也。

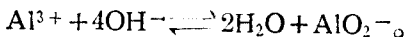
氫氧化鋁，如氫氧化鋅，僅可作為一元酸。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  游離為 $\text{H}^+$ 與 $\text{H}_2\text{AlO}_3^-$ ，後者為 $\text{AlO}_2^-$ 之含水物 (hydrate)。鉻酸游子既常含水，含水程度又不確知，故常寫作 $\text{AlO}_2^-$ 。氫氧化鋁之游離可表之如下：



其酸之溶度積方程式為

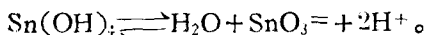
$$[\text{H}^+][\text{AlO}_2^-] = K_{sp}$$

因水之常濃度可包括於濃度積常數中也。鉻游子與鉻酸游子間之平衡則可表之如下：—



$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之方程式與 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之方程式相似； $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 與 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 之方程式又與 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 之方程式相似。亞砷酸游子為 $\text{AsO}_2^-$ 或 $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ，亞銻酸游子為 $\text{SbO}_2^-$ 或其含水物，固態亞砷酸鹽有 $\text{Ag}_3\text{AsO}_3^-$ 等，故知 $\text{As}(\text{OH})_3$ 有甚小

之第二級及第三級之游離也。 $\text{Sn}(\text{OH})_4$  常稱為偏錫酸而寫作  $\text{HSnO}_3$ ，溶解於鹼能產生  $\text{SnO}_3^{--}$  游子，或其含水物，



銻酸極難溶解，其作用完全為一種一元酸。其游子為  $\text{SbO}_3^{--}$  或其含水物。砷酸  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  為一種三元酸，但其第三級游離甚弱，一如磷酸。

**對於分離之應用** 氫氧化鋁及氫氧化鋅可藉其兩性性質與鐵，亞錳，銀，及亞鈷等游子分離，因後者之氫氧化物毫無兩性性質也。加入過量氫氧化鈉濾過，則鋁及鋅留在濾液，其他游子變為沉澱。鉻則難於處理。其氫氧化物略具酸性，且能形成難溶亞鉻酸鹽。如鉻及鋅同在一溶液內，加入過量氫氧化鈉，則亞鉻酸鋅不能完全溶解。如欲避此，而用過氧化鈉將亞鉻酸鹽氧化為鉻酸鹽，則同時所成之氫氧化鈷及二氧化錳又能吸留多量氫氧化鋅，故必須特別注意以減少此種吸留，或在沉澱與濾液二處皆試驗鋅之存在，以免將其遺漏也。

## 習 題

1. 有數種溶液，知其氫游子濃度為  $10^{-3}$ ;  $5 \times 10^{-6}$ ;  $6.3 \times 10^{-8}$ ;  $10^{-11}$ 。問其 pH 值為何？
2. 0.01 M NaOH 溶液，假定其完全游離，其氫游子之濃度為何，此溶液之 pH 為何？
3. 書  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  與 NaOH 中和時之游離反應。
4. 書  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{NaCN}$  水解時之可逆反應。

5. 計算 0.1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液之水解度及平衡時之  $\text{H}^+$  游子濃度。  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  之  $K_i$  爲  $1.75 \times 10^{-5}$ 。

6.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  在  $\text{HCl}$  及  $\text{NaOH}$  中均能溶解，試以方程式解釋之。

7. 計算以下數種 0.1 M 溶液中之總游子濃度： $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。

8. 一溶液內含  $\text{Na}_2\text{S}$  及  $\text{NaOH}$  二電解質，其克分子濃度皆爲 0.1，問其硫游子濃度爲何？

9.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液微有酸性， $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液微有鹼性，而  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  則有強鹼性，試解其故。

10. 硫化銻可從一含有銻鹽溶液中沉澱氫氧化銻，則硫化銻是否亦能之？

11.  $\text{BiOCl}$  溶解於水，如以下反應



所示。試寫其溶度積方程式。解釋加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  於  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  時，何以能沉澱  $\text{BiOCl}$ ； $\text{HCl}$  何以能溶解  $\text{BiOCl}$ ；將  $\text{HCl}$  溶液稀釋，何以  $\text{BiOCl}$  復能沉澱而出？

12. 碳酸鈉稀液內有何物質存在，其溶度大小若何？

13. 等體積之 0.1 M  $\text{MgCl}_2$  溶液與 0.1 M  $\text{KCN}$  溶液混和時，是否有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉澱？

14. 一酸之游離常數，如何可從其鹽溶液之作用測定？

15.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  甚易溶解於  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液內，試以反應方程式解釋之。

16. 以方程式解釋加氫氧化鈉於銻鹽，鉛鹽、鎂鹽及汞鹽溶液時之反應；加氫氧化銻於以上數種鹽溶液時之反應；加氯化銻及氫氧化銻於上數種鹽溶液時之反應。

17. 某金屬之氫氧化物，甚易溶於  $\text{NaOH}$  內，但於  $\text{NH}_4\text{OH}$  則未必比在水內更易溶解，問此是否可能？

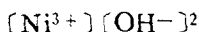
## 第七章

### 游子平衡之應用 (三)

#### 9. 錯游子

**錯游子之形成** 若將氨之水溶液加入一鎳鹽溶液，則有  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉澱，多加則復溶解，成一藍色溶液與原來鎳鹽之綠色迥異。此非因氫氧化鎳有兩性性質所致，甚易試驗，氫氧化鈉較氫氧化銨強甚，沉澱當更易溶解，但加入氫氧化鈉時，氫氧化鎳固毫不溶解也。

氫氧化鎳之能溶解必其游子乘積



在溶液內小於其溶度積常數之故。加入氫氧化銨時，氫氧游子濃度增大，故推知鎳游子濃度必減，與氨之水溶液內某成分縮合成一易溶而有藍色之化合物。

氨之水溶液常稱為氫氧化銨，蓋以此溶液之甚多重要反應為其所含之氫氧游子所致。然在此處所論之反應，則非氫氧游子所致，否則氫氧化鈉有此反應，當更易。此反應亦非鎳游子與銨游子所致，因加鎳鹽於氯化銨溶液，固不能改變其綠色也。

氨溶液中僅餘  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{NH}_3$  尙未論及，氫氧化鎳在

過量氨溶液內溶解必與二者之一反應，可以無疑。氨溶液內  $\text{Ni(OH)}_2$  之存在，迄無定論，又從此藍色溶液中可以析出  $\text{Ni(NH}_3)_6\text{Cl}_2$  之晶體，則反應者似必為  $\text{NH}_3$  矣。

此種氨與鎳游子所成之藍色化合物謂之錯游子 (complex ion)，此錯游子含氨，故特稱為錯氨游子 (complex ammonia ion)。此種錯游子不特存在於溶液，即在固態亦能存在。上述氯化物，以 X 射線研究之，知每鎳原子有六氨分子包圍之成一錯鎳游子，在晶體內與氯游子相間，與晶狀碳酸鈣之為鈣游子與  $\text{CO}_3^{2-}$  游子所構成者無異。

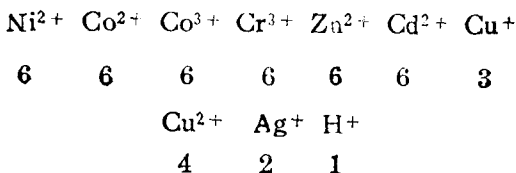
欲將此種錯游子之化式準確寫出，頗感困難，因一金屬游子可成數種錯游子也。加入氨溶液適將氫氧化鎳溶解，則得一深藍溶液，加入過量之氨溶液，則得一淡紫色溶液。此顯示氨多時可成一新錯游子。其方程式可寫作



x 可有各種之值。此溶液則為一各種錯游子之平衡混合物。

**錯游子之原子價。配位數。** 下列金屬游子均能與氨成錯游子，每錯游子內氨分子之數，視金屬游子而定，謂之金屬游子之最大配位數 (maximum coordination number)。此最大配位數視原子所在之週期而定。概言之，週期小者，配位數小，週期大者，配位數大。又最大配位數，常為偶數，

然從晶體所查得者，有爲奇數者，例如  $H^+$  爲  $[H+(NH_3)]$ ， $Cu^+$  爲三  $[Cu+(NH_3)_3]$ ，是則因未足最大配位數之故， $H^+$  之最大配位數爲二， $Cu^+$  爲四。



至於錯游子之原子價則視錯游子之構成而定。若錯游子爲一中央原子 (central atom) 與數中和分子，(neutral molecules)，如  $H_2O$  或  $NH_3$  所成，則中央原子之原子價卽爲錯游子之原子價，例如  $Ni^{2+}$  與  $6H_2O$  合成  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$   $Cu$  與  $4H_2O$  合成  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 。若與中央原子相合者爲陽游子或陰游子，則錯游子之原子價爲中央原子之原子價與陽游子或陰游子原子價之代數的和，如  $Cr^{3+}$  與  $1Cl^-$  及  $5NH_3$  合成  $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ ， $As^{5+}$  與  $4S^{2-}$  合成  $[AsS_4]^{3-}$ ， $Cr^{3+}$  與  $3Cl^-$  與  $3H_2O$  合成  $[CrCl_3(H_2O)_3]^0$ 。由此可知錯游子不但可爲陽游子，陰游子，且可爲一不游離之化合物也。

**平衡關係。不安定常數。** 應用化學平衡定律於以下方程式



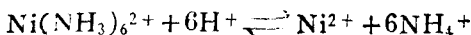
得

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = K。$$

此K名爲不安定常數 (instability constant)，因此常數愈大，錯游子即愈不安定，而能分離爲簡單之  $\text{Ni}^{2+}$  游子與  $\text{NH}_3$  也。如溶液內氨之濃度不大，此錯游子可全爲硫化氫所分解。其故因溶液內鎳游子濃度與硫游子濃度之乘積足以超過硫化鎳之溶度積，因沉澱而除去之鎳游子，復以錯游子分離而補充，然若加入濃氨溶液數體積於一鎳鹽溶液，則通入硫化氫時不再產生沉澱。見於上式，此殊易曉，增加氨濃度，鎳游子濃度必銳減，因其效應視氨濃度之高寡而定。氨濃度增十倍鎳游子濃度即減少一百萬倍。

上列各種錯氨游子除鎳氨錯游子外，通入硫化氫皆能有金屬硫化物之沉澱。

減低氨濃度必使錯游子分離而增加鎳游子之濃度。至於減低氨濃度最佳之法，莫如加入酸使氨變成銨游子，故加酸於氨溶液時，鎳氨溶液之藍色每消失而變爲鎳游子之綠色。其反應爲

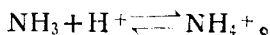


**錯游子之種類** 錯游子係對簡游子 (simple ions) 而

言，簡游子係一荷電之原子，錯游子係指荷電之原之團。從此廣義，常見之根，如  $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{NO}_3^-$ ， $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ， $\text{AsO}_4^{3-}$ ， $\text{NH}_4^+$  皆得稱為錯游子。錯游子種類甚多，有錯氨游子，錯氰游子，錯硫游子，錯鹵游子等。有機化合物如酒石酸鹽，檸檬酸鹽，糖類亦能與銅，鎳，鋁，鉻及其他元素成錯游子。

甚多易沉澱之游子變成錯游子後，可留在溶液而不沉澱，故錯游子對於分離極為重要。以上已取錯氨子為例，總論關於錯游子之平衡與其安定之情形，以下當續述各種錯游子及其對於分析化學之應用焉。

**銨游子** 加酸於一氨溶液，氨游子即與氯化合成銨游子，

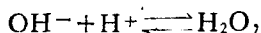
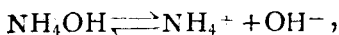


此銨游子，或氫氨游子，可稱為錯氨游子，與鏷氨游子或其他錯氨游子之別，僅在氨分子之數與此錯游子之極度安定耳。從加酸於鏷氨游子使之分解而成銨游子一事觀之，已可知銨游子之安定。錯氨游子大都可被酸分解，故知其皆不如銨之安定，但亦有例外。例如  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ，雖加入濃鹽酸沸之，亦不能分解。

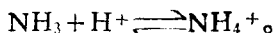
氨游子與氨之化合常用以下數步表之



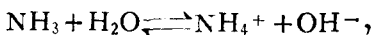




其實在反應則爲此數步之和



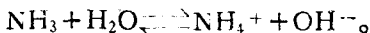
氨溶液被酸中和時之實在情形，無知之者。氫氧化銨之存在，亦無可恃之徵驗，特爲一虛構之物耳。故若將氨與水間之平衡寫作



較爲簡單。

**兩性氫氧化物與錯氨游子** 兩性氫氧化物與錯游子有一不同之點。在兩性氫氧化物，沉澱與溶解氫氧化物者皆爲氫游子，在錯氨游子，沉澱氫氧化物者爲氫游子，而形成錯游子者則氨也。若溶氫氧化鎳於氫氧化銨液，加入氫氧化鈉則氫氧化鎳復沉澱而出，溶液之藍色完全消失。因氫氧化銨溶液內雖有氫游子而濃度不大，加入氫氧化鈉，氫游子濃度大增，故其與溶液內鎳游子濃度之乘積能超過氫氧化鎳之溶度積常數。

反之，加入銨鹽，則氫游子濃度大減，此可於以下反應見之：——



增加銨游子濃度必增加銨游子與氫游子反應之傾向，故氫

氧游子濃度減小矣。若先加入大量氯化銨或其他銨鹽於鎳鹽溶液則加入氫氧化銨溶液時，惟見藍色錯游子之形成，而不見有氫氧化物之沉澱。

在此點，鋅，亞鉛、錳及銅游子與鎳游子相似。無銨鹽時，氫氧化銨溶液先沉澱氫氧化物，加多時，則沉澱復溶。有銨鹽時，加入氫氧化銨溶液直接形成錯氨游子，無氫氧化物之沉澱。

鎂，錳與亞鐵游子不能形成錯氨游子，故其對於氫氧化銨溶液之作用，不與鎳游子等相同。無銨鹽時，加入氫氧化銨溶液能使其氫氧化物沉澱，氫氧化銨溶液即加多，亦不復溶解。有銨鹽時，加入氫氧化銨溶液，則不能使其氫氧化物沉澱，因高濃度之銨游子使氫氧游子濃度變小不克逾此數種氫氧化物之溶度積也。然在空氣中，加入氫氧化銨，恆有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  與  $\text{MnO}_2$  沉澱而出，此則因空氣中之氧氣能氧化亞鐵與亞錳游子變為高原子價之故。此氧化作用，在亞鐵鹽極速，在亞錳鹽較慢，但其速度已足使亞錳不能用加入氫氧化銨之法與鉛、鐵與鉻游子分離矣。

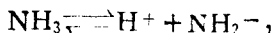
**分析上之應用** 在分析上，以上事實有甚重要之應用。分離鉛與鋅時，恆增加銨游子之濃度以阻止氫氧化鋅之沉澱此者較之先將氫氧化鉛與氫氧化鋅一同沉澱，然後再加入過量氫氧化銨以溶解氫氧化鋅為佳，因此溶液含有大濃度銨

游子，其氫游子濃度雖不足以沉澱氫氧化鋅，但最合於沉澱氫氧化鋁也。

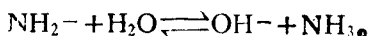
實際上此鋁與鋅之分離及鋁、鐵與鉻游子及鹼土游子之分離無異。因加入大量銨鹽，氫游子濃度極低，雖鋁、鐵及鉻之氫氧化物能沉澱而出，而氫氧化鎂與其他易溶之鹼土氫氧化物皆不能沉澱。然此數者並非如鋅游子變為錯游子，但因氫游子濃度太低，故留在溶液中耳。

錯游子對於分析之重要，最顯之例為銀游子之檢驗。銀游子甚安定，故氫氧化銨能溶解氯化銀與其他難溶銀鹽。如在酸性溶液有氯化物沉澱，能溶於氫氧化銨，加入酸，沉澱復出，則溶液中有銀游子，可無疑矣。

**氨基汞** 氮之化合物，尚有一種，名為氨基鹽 (amides) 如  $\text{NaNH}_2$ 。此非錯游子，但可視作氮鹽，示氮可游離如一酸



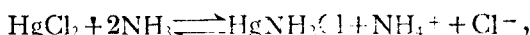
但氮之為酸，較水為弱，故如氨基鹽易溶且易游離，必盡量水解。



此種氨基鹽不能在水溶液內形成，自不待言。

氨基汞 (氮基金亦然) 既難溶解，故水解甚微。加氫氧化銨

於汞鹽溶液即得一難溶氨基重鹽。如所用者為氯化汞，則其反應為



產物  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  為一重鹽 (Double salt)。

甚多氨基鹽溶於液態氨，游離甚大；猶氫氧化物之在水溶液。因氨基游子係氨去一氫游子而成，其於氨之關係，絕類氫氧游子與水之關係也。

**錯氰游子之形成** 若加氰化鉀於硝酸銀溶液，先成  $\text{AgCN}$  沉澱，然後復溶解於過量氰化鉀。僅易溶而且易游離之氰鹽能有此種反應，故非鹽效應所致，亦非鉀游子之故，乃氰游子之反應也。一銀游子與一氰游子反應，則有氰化銀沉澱，但銀游子與氰游子必尚有其他反應。在易溶產物中，每銀游子必與數氰游子反應，因此產物在氰游子高濃度時始成也。

在氰化銀飽和溶液中，方程式

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = K \quad (1)$$

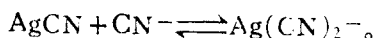
必確，加入過量氰化鉀時，鹽效應能略增  $K$  之數值，銀游子濃度則因氰游子增加而大減。又溶液內含銀雖多，但簡銀游子則甚少。雖溶液內氰游子濃度甚大，亦無氰化銀之沉澱，縱加入氯化鈉，亦不能有氰化銀之沉澱，銀游子濃度之小，於此可見。然溶液中非全無銀游子者也，加入硫化銨則甚難溶解之硫化

銀沉澱而出矣。

上謂在易溶產物中，每銀游子必與數氰游子反應，則此產物必荷陰電，由游子遷移實驗，得知銀確為陰游子之一部。在此溶液又能析出  $KAg(CN)_2$ ，故可斷言其為一強電解質，在溶液與在固態，皆為  $K^+$  與  $Ag(CN)_2^-$ 。游子構成故氰化銀溶解時之反應當為



或



其平衡方程式為

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = K_0 \quad (2)$$

由(1)式知形成氰化銀沉澱之傾向與  $CN^-$  游子濃度成正比，由(2)式知形成錯游子之傾向與  $CN^-$  游子濃度之平方成正比。

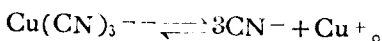
錯氰游子之形成為一可逆反應。以上曾述及加入硫化銨，有硫化銀之沉澱，其故蓋因溶液中銀游子之濃度與硫游子濃度之積，足以超過硫化銀之溶度積，除去之銀游子，則因錯游子之分解，旋即補充，至溶液內銀游子濃度變為甚小不能再成為硫化物沉澱而止。從以上平衡方程式，可見氰游子濃度增至極大時，銀游子濃度可變為極小，雖加入硫化銨，亦無硫化銀

沉澱產生，若有硫化銀沉澱，反可為大量氰化鉀所溶解也。

**錯氰游子** 以下所列為常見之錯氰游子： $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ， $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ， $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ， $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ， $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ ， $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。

氰化物大都難溶，是以加氰化鉀於金屬鹽皆先產生沉澱，然後再溶解成錯游子溶液。汞鹽易溶，不產生沉澱，然其游離度則極低。

亞銅氰游子， $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ ，為亞銅之誘導體，此可從以下方程式見之，



加氰化物於銅鹽銅游子即氧化氰化物之一部使變為氰或變為氰酸，銅自己則還原為亞銅，與氰游子化合成亞銅氰游子。

各錯氰游子之安定性，甚易以酸試之，以其能減低氰游子濃度而成氫氰酸也。氰游子被酸除去，必更使錯游子游離。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，與 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 不為酸所動，故必甚安定。鋅，鎳，銀，與錳之錯氰游子則被酸分解，在加入酸時，有氰化物沉澱（例如銀），或竟將金屬游子完全放出。汞氰錯游子雖不為硫酸所動，但為鹽酸所分解，此則因汞游子能與氰游子化合成更安定之汞氯錯游子之故耳。

尚有一事可顯錯游子之安定性：而在分析中甚為重要者，厥惟砷化物之沉澱。在以上錯游子中，錳、鎳與汞，如氰游子濃度不大，可盡量沉澱為硫化物。汞錯游子甚為安定，其能成硫化汞沉澱者，極顯其硫化物之難溶耳。鋅與銀之錯氰游子雖能變為硫化物而沉澱，但不完全，在其他錯氰溶液中則不能形成硫化物沉澱。

化學家常利用錯氰游子以調準陽游子之濃度而作分離之用，正如其藉氫游子濃度以調準陰游子之濃度而作同樣之用也。亞銅氰游子遠較錯氰游子為安定，故硫化銅雖較硫化銅為難溶，通入  $H_2S$  時，硫化銅可盡量沉澱，而銅則全留於溶液。同理，在氰化物溶液中，硫化錳可盡量沉澱，而比較難溶之硫化鎳反留在溶液中，因鎳氰游子較為安定故也。

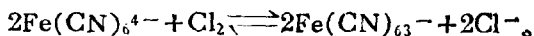
有時氰化鉀與金屬游子反應，則因其溶液具鹼性之故，非關氰游子也。例如加氰化鉀於鋁、鐵、鉻，與鈹溶液中，即有氫氧化物沉澱而出。其他產物為一能揮發之氫氰酸，



氫氰酸極毒，故加氰化物於含有此種游子之溶液時，極宜審慎。

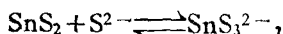
鐵氰游子， $Fe(CN)_6^{3-}$  為鐵之錯氰游子，係氧化亞鐵氰游子所成，至於亞鐵氰游子，則由亞鐵鹽與氰化鉀直接製成，

如所用之氧化劑為氯，其反應可示之如下：一



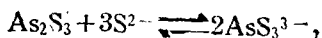
鐵氰游子，外似安定，實因其反應遲慢所致，其溶液能漸漸分解，生複雜之產物。

**錯硫游子** 錯硫游子在分析上甚重要，常用以分離砷，銻，與錫之游子，有時亦用以分離汞游子。凡游子，其硫化物不能溶解於硫化鈉或鉍者謂之銅組，其硫化物能溶解者謂之錫組。以錫為例，其反應可示之如下：一



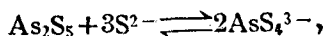
此與氯化銀之溶於過量氯化鉀，初無二致，硫游子濃度小時亦能沉澱硫化錫，濃度增大，則將已成沉澱溶解。硫游子之濃度，可以調準氫游子濃度而控制之。欲沉澱硫化錫，則需低濃度硫游子，可通硫化氫入酸性溶液；欲得錫錯硫游子溶液，則需高濃度硫游子，可通硫化氫入鹼性溶液，或選用硫化鉍或鈉。加酸入錯硫游子溶液，則因硫游子被除去，有硫化物沉澱。酸度過大，則硫化物且能溶解也。

錯硫游子之形成，三價游子，如  $\text{As}_2\text{S}_3$  與  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ，可示之如下：一

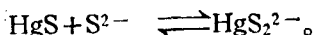


五價游子，如  $\text{As}_2\text{S}_5$  與  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ，可示之如下：一





二價游子，如HgS，可示之如下：—



$\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , 與 $\text{SnS}_2$ 甚易溶於硫化鈉或鉍。硫化汞微溶於硫化鉍，其溶於硫化鈉亦僅在加入氫氧化鈉之後，以後者能減少水解作用而增加硫游子之濃度也。

亞錫游子不能成錯游子，其硫化物亦不溶於鹼性硫化物溶液。故欲分離錫必須將其氧化。硫化鈉或鉍溶液內常有氧化劑多硫游子之存在，故可無慮，或可在沉澱硫化物之前，加入硝酸與鹽酸處理以氧化之。

硫化銻與銅在硫化鈉與氫氧化鈉溶液中稍能溶解。此實為一大不利，因銻與錫之試驗，全恃其硫化物不同之色，今銻與銅二種硫化物之色甚深，雖甚小之量亦能將硫化銻與錫之色掩蔽也。銻、銅及汞之硫化物均能在有高濃度鉍鹽之硫化物溶液中沉澱。硫化銅溶解於多硫化物溶液較在簡單硫化物溶液為多，故雖有甚大之鉍游子濃度，仍留在溶液中而不沉澱。

錯硫游子與含氧酸根有密切之關係。此不但在化式之相似，如 $\text{AsS}_4^{3-}$ 與 $\text{AsO}_4^{3-}$ ，且二式之間有全組氧-硫磷酸根之存在， $\text{AsS}_3\text{O}_3^{3-}$ ， $\text{AsS}_2\text{O}_2^{3-}$ ，與 $\text{AsSO}_3^{3-}$ 。此數種游子皆能成鹽，當 $\text{As}_2\text{S}_5$ 被氫氧化鈉或鉍處理時，則得一平衡混合物。 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 。

$\text{As}_2\text{S}_3$ ，與 $\text{SnS}_2$ 亦能溶於氫氧化鈉或鉍，此或因形成同樣化合物所致焉。

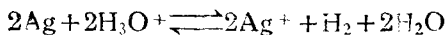
除此硫化物反應外，砷酸游子與磷酸游子完全相似，故知硫在 $\text{AsS}_4^{3-}$ 之功用與氧在 $\text{AsO}_4^{3-}$ ，與 $\text{PO}_4^{3-}$ ，或在 $\text{NO}_3^-$ 與 $\text{CO}_3^{2-}$ 相同。是則砷酸，磷酸，硝酸及碳酸游子皆為錯氧游子，吾人覺其與其他錯游子有異者，實因普通化學所述皆為水溶液，而氧化物與水固有特殊關係也。

**其他錯游子** 水溶液內僅錫，銻與亞銻之錯游子可以存在。如欲製為硝酸或硫酸鹽，則所得者恆為其氫氧化物；如有微量錫，銻，或亞銻游子之存在時，立即水解。常見者為其錯氯游子， $\text{SnCl}_6^{2-}$ ， $\text{SbCl}_6^-$ ， $\text{SbCl}_6^{3-}$ ，皆甚安定，尤在溶液含有甚多氯游子之時。

汞與鎘游子形成甚安定之錯氯游子， $\text{HgCl}_4^{2-}$ 與 $\text{CdCl}_4^{2-}$ ，如加食鹽使銻鹽溶液飽和，可阻止硫化鎘之沉澱。銅游子在�情形之下，則有硫化銅沉澱，故銅與鎘游子可藉此分離。若將其濾液稀釋使氯游子濃度減低，如有鎘游子存在，即可變成硫化鎘沉澱而出。

亞硝酸根亦能成錯游子，例如鈷亞硝酸鉀甚難溶解，可用以試驗鉀，亦可用以試驗鈷，則已盡人知之矣。金屬銀與銅皆能溶於熱氫碘酸中而放氫，其故蓋因金屬游子形成甚安定之

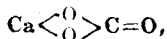
$\text{AgI}_2^-$  與  $\text{CuI}_2^-$  錯游子，金屬游子之濃度變為極小，以下方程式：



之平衡遂向右移動耳。鐵游子與硫代氰酸游子所成之血紅色，現知為鐵硫代氰酸錯游子， $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ ，所致。硫酸鉛之能溶於醋酸銨，則係鉛游子與醋酸游子成鉛醋酸錯游子， $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4^{2-}$ ，所致。照相術中，以硫代硫酸鈉作定影劑，即因其能將未變之氯化銀變為易溶之銀硫代硫銀， $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$  錯游子滌去，此又盡人所知也。此外硫酸，碳酸，草酸，氟，溴等游子皆能形成錯游子，不一一述矣。

### 習 題

1. 寫方程式解釋何以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  能溶於氫氧化銨與何以  $\text{AgCl}$  能溶於  $\text{KCN}$ 。
2. 鐵銻錯游子與鐵氫錯游子，孰較安定，試設二法測定之。
3.  $\text{CaCO}_3$  之構造式有時寫作



此式何以不對？

4. 氨基鉀在液態氨中游離度甚大。當加氨基鉀之液態氨溶液於  $\text{AlI}_3$  之液態氨溶液中時，先成一白色沉澱， $\text{KNH}_2$  多加時，則沉澱復溶解。若將  $\text{NH}_3$  蒸發，則得  $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ 。試將反應方程式寫出。此種反應與何種水溶液反應相似？當加入  $\text{NH}_4\text{I}$  於  $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$  液態氨溶液時，有  $\text{AlI}_3$ 、 $\text{KI}$  與  $\text{NH}_3$  之形成，試解其故。

5. 醋酸鉍在無水純醋酸內毫不溶解，加入醋酸鈉則溶解。醋酸銅亦僅微溶於液態氨，但加入醋酸鉍則甚易溶解成一深藍色溶液。此種反應有水溶液中

之反應與之相似者否？

6. 金屬汞易溶於 HI 溶液，有氫氣逸出，但不溶於 HCl 溶液。此事實證明汞氯錯游子與汞碘錯游子二者孰較穩固？

## 第八章

### 游子平衡之應用 (四)

#### 10, 氧化-還原反應

**反應之種類** 定性分析中分離與鑑定之方法均根據於適當之反應，故研究所遇之反應為重要工作之一。欲分離之清楚，試驗之分明，所選反應必取其底於完成者。水溶液內之反應為游子間之反應且達平衡，故僅反應快完成時始達其平衡點者為有用。定性分析中吾人所遇之游子反應大別為二種，即：一

1. 因游子化合所起之反應。
2. 因電子授受所起之反應。

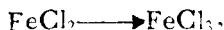
第一種更因產物之性質可分為數類：一

- (a) 形成一不易游離之酸或鹼(不易游離之鹽甚罕見)
- (b) 形成一沉澱。
- (c) 形成一錯游子。
- (d) 放出一氣體。

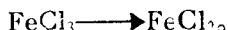
第二種反應，有電子之授受，為本章所欲述之氧化-還原反應。

**氧化還原之界說** 氧化與還原之界說，數經改變。最

初之義，氧化係一物與氧化合之謂，還原係還諸原來狀態即與氧分離之謂。氧與氯及其他所謂陰性元素比例之增加，



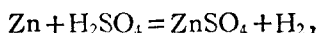
還原為陰性元素比例之減小



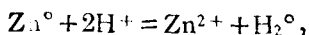
一元素被氧化，則其陽原子價增加，還原，則其陽原子價減少，故氧化亦界說為陽原子價之增加或陰原子價之減少，而還原為陰原子之價增加或陽原子價之減少。氧化還原反應既不限於氧之作用而原子價 (valence) 一名詞創自有機化學家，原意為能配 (capacity for combination) (註1) 與今所用者不同，故以上二界說，均可訾議。氧化-還原反應之特點在電子之授受，故若以電子界說氧化與還原，當更切於事實。故以最廣義言之，電子之喪失謂之氧化，電子之獲得謂之還原。

註1. ——原子價一名詞，創自有機化學家，原意為配能，與梵納 (Werner) 之配位數 (Coordination number) 相當，係指配原子價 (Co-valent) 化合物而言，例如C在 $\text{CH}_4$ 之原子價為4。至於荷電分子或游子係電原子價 (electro-valent) 化合物，無配能之可言。電原子價化合物又常稱為極性化合物 (polar compounds) 故布雷與布賴治 (Bray and Branch) 借議用極數 (polar number) 一名詞以指荷電游子之原子價。例如 $\text{MnO}_4^-$ 中之Mn原子價為4，因有4氧原子與之相配。其極數則為7，因每氧原子之極數為-2， $(-2) \times 4$ 為(-8)，-8與7相加，全 $\text{MnO}_4^-$ 游子之極數始為-1也。又如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 與 $\text{C}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ 中之Co極數為3， $\text{NH}_3$ 之極數為數之 $\text{NO}_2$ 極數為-1，而Co之原子價則為6。

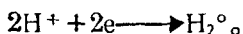
一原子喪失電子，必有一原子獲得此電子，即一元素氧化，同時必有一元素還原。例如溶鋅於硫酸，其反應常用以下分子方程式表之，



或以游子方程式表其極數之改變，



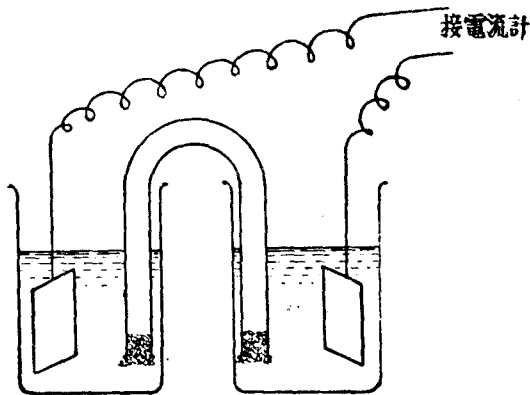
$\text{SO}_4$  游子，在反應時並無改變，故可略去。但欲表電子之授受則須用所謂電池方程式 (half-cell equations) (見下節)，以表每反應物之反應，如以  $e$  表電子，則鋅溶解於酸時之反應，可用以下二電子方程式表之：—



鋅原子喪失二電子故氧化，每氫游子獲得一電子故還原。

在氧化-還原反應中，吾人所欲研究者有二事。其一，鋅能排氫，何以氫不能排鋅，換言之即各元素相對的氧化與還原本領之測量也。此於標準電位一節論之。其二，氧化與還原反應本來可逆，有此必有彼，如形影相隨，不能離開，在水溶液內反應恆達一平衡，一如其他反應，故次之以計算氧化-還原反應之平衡常數也。

**伏打電池** 將氧化劑與還原劑在一器內混合，則電子直接由還原劑移授至氧化劑。然若裝置如十圖所示，將氧化劑與還原劑分置二器內，以U形玻璃管，作為鹽橋 (salt bridge) 溝通二器，管內盛氯化鈉溶液，管端塞棉絮，用鉑片作電極，放入器內，再用金屬絲與一電流計相連接，則電子從還原溶液由金屬絲流至氧化溶液。此等裝置謂之伏打電池 (voltaic cell)，



第十圖

每器連電極謂之半電池 (half-cells)。電流計所以示電流之通過，氧化劑之還原與還原劑之氧化則可用化學試驗顯之。有氧化之一極謂之陽極 (anode)，有還原之一極謂之陰極 (cathode)。利用此種電池，氧化劑與還原劑在半電池內所經之改變可分別研究。此種半電池反應可用半電池方程式表之，此不

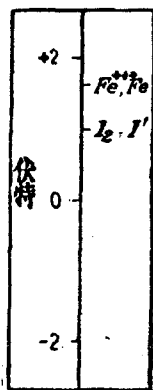
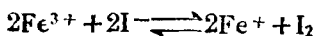


特便於研究氧化-還原反應，且其方程式亦易於平衡也。

**涅恩斯特方程式**(Nernst Equation) 若置一鉞電極於一含鐵與亞鐵游子溶液中，則此電極對於溶液有一位差 (potential difference)，其大小視二種游子濃度而定。如鐵游子濃度增加，電極愈變陽性；如亞鐵游子增加，電極愈變陰性。此種電極與溶液間之位差謂之此溶液中氧化劑與還原劑之氧化位差(oxidation potential)。氧化位差測量一系保持電子之牢固性，間接測量其氧化或還原他物之本領，故甚重要。

如一氧化劑能從電極掠取電子使電極有甚大之陽電位，則此氧化劑必能從他物掠取電子，故大陽電位即指強氧化作用。同理，如一還原劑保持電子甚牢，需一大陽極始能將其電子取去，則此還位即指一弱還原劑。

如第十一圖所示，鐵游子-亞鐵游子系與碘-碘游子系之電位俱為陽性，但前者較後者為大。故前者可氧化後者，前系中之氧化劑，鐵游子，能掠取後系中之還原劑，碘游子，之電子。反應進行時，鐵游子還原為亞鐵游子，陽電位漸低，碘游子氧化為碘，陽電位漸高。二電位愈趨愈近，迨相同時，則下列反應，



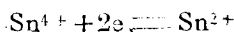
第十一圖

即達平衡矣。

至於鐵游子-亞鐵游子系氧化位差與鐵游子及亞鐵游子濃度之關係可用下列涅恩斯特方程式

$$E = \frac{0.0001984 T}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]K_{\text{Fe}}}$$

表之，E 表電位，T 表絕對溫度，K 為常數，其數值視氧化劑-還原劑系而定。係數  $\frac{0.0001984 T}{1}$  之分母 1，係表每分子反應時之電子數。如反應為

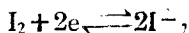


則電位之方程式為

$$E = \frac{0.0001984 T}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]K_{\text{Sn}}}$$

分母為 2，因每錫游子還原時獲得二電子也。

如在電極之反應，有二分子參與，則其濃度須平方。例如碘-碘游子系之電極反應為



電位之方程式為

$$E = \frac{0.0001984 T}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2 K_{\text{I}}}$$

在電化學文獻中，對於電位之記號，各不相謀，故甚為紛亂。在本書內，如電位為正號，意即電極較溶液為陽性。欲此

之確，方程式內之分子必須為氧化劑，即 $\frac{\text{氧化劑}}{\text{還原劑}}$ ，若將此分數顛倒，則 E 之號相反，算出者為溶液之電位而非電極之電位矣。

以上方程式，僅在不變環境時為確，尤其總游子濃度須保持不變；因此方程式，與溶度積方程式及化學平衡定律受同樣限制也。其理由亦相同，為游子間之電力。溶液之總游子濃度增加時，其效應一如減低荷電較多之游子之濃度。例如加鹽於有鐵游子與亞鐵游子之溶液，則其電位之陽性減小。

常數 K 之意義，由以下討論，可以了然。當氧化劑-還原劑之比等於 K 時，此分數  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]K_{\text{Fe}}}$  等於 1，1 之對數為零，故常數 K 為氧化電位等於零時， $\frac{\text{氧化劑}}{\text{還原劑}}$  之比值。

$\frac{\text{氧化劑}}{\text{還原劑}}$  之比率大於 K 時，分數  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]K_{\text{Fe}}}$  大於 1，其對數為正，故電位為正，比率小於 K 時，電位為負。

如濃度不變，K 值愈小，電位將愈大。K 值大即喪失電子之傾向大，其電位為負。故此常數稱為一系之電子張力係數 (the specific electron tension)。數重要氧化劑還原劑系之 K 值，列於第 11 表中。

**標準電位** (Standard Potentials)。 在第 11 表中，E。項下為各系標準電位之值，正負為電極之號，溶液之號與此適

相反。 $E_0$  與電子張力係數相關連，但較為有用。

以下方程式

$$E = \frac{0.0001984 T}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]K_{\text{Fe}}}$$

亦可寫作，

$$E = \frac{0.0001984 T}{1} \log \frac{1}{K_{\text{Fe}}} + \frac{0.0001984 T}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

若以  $E_0$  代  $\frac{0.0001984 T}{1} \log \frac{1}{K_{\text{Fe}}}$ ，則以上方程式變為

$$E = E_0 + \frac{0.0001984 T}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$E_0$  稱為標準電位，系中各種濃度皆為一重量克分子時所有之電勢也。因若鐵游子與亞鐵游子之重量克分子濃度皆為 1，其比率之對數為零，故  $E = E_0$ 。此標準電位之次序，為還原與氧化作用之次序。電子張力則不然，因標準電位與電子張力常數之關係

$$E_0 = \frac{0.0001984 T}{1n} \log \frac{1}{K}$$

須視  $n$  值而定焉。

$E_0$  之絕對值不能定，表中所列皆為其相對值，其定法以所欲定之金屬與其溶液作伏打電池之一電極，其他一電極則

以標準氫電極充之。

標準氫電極為一鉑片，上鍍鉑墨，與一裝入玻管中之金屬線相連。管外罩一較大之管，中通氫氣。此裝置放入一器中，內盛酸溶液，其 $H^+$ 游子之重量克分子濃度適等於1，此電極之電位指定為零。

如以一鋅電極由外路經一電位計接一氫電極，二溶液再用鹽橋相接，如前第十圖所示，則電位計所指之伏特數為鋅電極與氫電極間之位差。氫電極之電位既指定為零，故電位計上所指之伏特數，即為鋅電極之電位。鋅游子之重量克分子濃度正為一時，鋅電極之電位測定為 $-0.76$ 伏特。用同法測定銅電極之標準電位為 $+0.34$ 伏特。金屬元素之電位皆可用此法測定，而列成一表。

標準電位表甚為有用，因一金屬所居地位愈高，則愈易氧化；漸低則其還原作用漸減。例如鋅與銅，鋅較易氧化，故投金屬鋅一片於銅鹽溶液，銅游子即被還原而為金屬銅，鋅則氧化而為鋅游子。同理，鐵能使錫游子還原。在分析化學，此等應用甚廣。有此一表，則何系其正電位足以成就某種氧化，何系其負電位足以成就某種還原，可一目了然。但用此表時，有一事須記取者，即此表所載為標準電位，如濃度改變，電位亦隨之而異。今舉一例以明之。設有一丹聶爾電池，(Daniell cell)，

二邊溶液之重量克分子濃度均為1。設  $ZnSO_4$  及  $CuSO_4$  之游離度均為50%，則鋅極之電位為：

$$E_{(鋅)} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log[Zn^{2+}] \text{ (參閱以下平衡常數之計算一節)}$$

$$= -0.76 + 0.0295 \log 0.5 = -0.7689。$$

銅極之電位為：

$$E_{(銅)} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$= 0.34 + 0.0295 \times \log 0.5 = 0.3311。$$

以上二電極之電位，皆因游子重量克分子濃度小於1之故，較標準電位為小。反之，如游子濃度大於1，則算出之電位當較標準電位為大。丹聶爾電池之電動勢 (E. M. F.) 則等於以上二電極電位之較，

$$E. M. F. = 0.3311 - (-0.7689) = 1.1000 \text{ 伏特。}$$

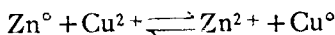
第11表  
在25° 時之標準電位(E。)與電子張力係數(K)

電 極	反 應	K	E。 單位伏特， +與-爲 電極之號	
K	$\rightleftharpoons$	$K^+ + 1e$	$3.63 \times 10^{49}$	-2.92
Na	$\rightleftharpoons$	$Na^+ + 1e$	$7.4 \times 10^{45}$	-2.71
Sr	$\rightleftharpoons$	$Sr^{2+} + 2e$	$7.4 \times 10^{45}$	-2.7
Ca	$\rightleftharpoons$	$Ca^{2+} + 2e$		-2.5
Ba	$\rightleftharpoons$	$Ba^{2+} + 2e$	$1.48 \times 10^{62}$	-1.84
Al	$\rightleftharpoons$	$Al^{3+} + 3e$		-1.7
Mg	$\rightleftharpoons$	$Mg^{2+} + 2e$		-1.55
Mn	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 1e$		-1.0
Zn	$\rightleftharpoons$	$Zn^{2+} + 2e$	$4.3 \times 10^{25}$	-0.76
Cr	$\rightleftharpoons$	$Cr^{3+} + 3e$		-0.50
S <sup>4-</sup>	$\rightleftharpoons$	$S + 2e$		-0.51
Fe	$\rightleftharpoons$	$Fe^{2+} + 2e$	$8 \times 10^{14}$	-0.44
Cd	$\rightleftharpoons$	$Cd^{2+} + 2e$	$2.9 \times 10^{13}$	-0.40
Cr <sup>2+</sup>	$\rightleftharpoons$	$Cr^{3+} + 1e$	$6 \times 10^6$	-0.40
Co	$\rightleftharpoons$	$Co^{2+} + 2e$		-0.29
Ni	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + 2e$		-0.23
Sn	$\rightleftharpoons$	$Sn^{2+} + 2e$	$6 \times 10^4$	-0.14
Pb	$\rightleftharpoons$	$Pb^{2+} + 2e$	$1.1 \times 10^4$	-0.12
Fe	$\rightleftharpoons$	$Fe^{3+} + 3e$		-0.04
H <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	$2H^+ + 2e$	1	0.00
Sn	$\rightleftharpoons$	$Sn^{4+} + 4e$		+0.05
Sb	$\rightleftharpoons$	$Sb^{3+} + 3e$		+0.1

$\text{Cu}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+} + 1e$		+0.17
Sn	$\rightleftharpoons$	$\text{Sn}^{2+} + 2e$		+0.14
Bi	$\rightleftharpoons$	$\text{Bi}^{3+} + 3e$		+0.2
As	$\rightleftharpoons$	$\text{As}^{3+} + 3e$		+0.3
Cu	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+} + 2e$	$2.14 \times 10^{-12}$	+0.34
$4\text{OH}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	$1 \times 10^{-27}$	+0.40
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e$	$5.4 \times 10^{-9}$	+0.49
Cu	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^+ + 1e$		+0.52
$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e$		+0.54
$2\text{I}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_2 + 2e$	$7.4 \times 10^{-19}$	+0.54
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$		+0.57
$\text{Fe}^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+} + 1e$	$2.1 \times 10^{-13}$	+0.75
$2\text{Hg}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e$	$9.4 \times 10^{-28}$	+0.80
Ag	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+ + 1e$	$2.95 \times 10^{-14}$	+0.80
Hg	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}^{2+} + 2e$	2	+0.86
$\text{Hg}_2^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Hg}^{2+} + 2e$		+0.90
$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e$		+0.95
$\text{Au}^+ + \text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{AuCl}_4^- + 3e$	$2 \times 10^{-51}$	+1.00
$2\text{Br}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Br}_2 + 2e$	$8.7 \times 10^{-37}$	+1.07
$2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	$5 \times 10^{-84}$	+1.23
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e$		+1.3
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	$1 \times 10^{-45}$	+1.33
$2\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_2 + 2e$	$1.07 \times 10^{-46}$	+1.36
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$		+1.50
$\text{Co}^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Co}^{3+} + 1e$	$1.7 \times 10^{-31}$	+1.82



**氧化-還原反應之平衡** 氧化與還原為可逆反應，前已言之。凡可逆反應均趨向平衡。欲知銅使鋅游子還原，抑係鋅使銅游子還原，祇一測以下反應

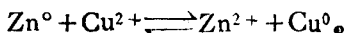


之平衡情形，便可立決。故若確知平衡時之情形，一反應之趨向可預測焉。

決定平衡情形之最重要者，莫若平衡常數，故以下更示根據電化學之理論，利用電極之電位，與應用涅恩斯特方程式以計算平衡常數之法。

### 平衡常數之計算

1. 金屬元素之排替 銅被鋅排替，其反應為



應用化學平衡定律，其平衡方程式可寫作

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu}^{\circ}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}^{\circ}]} = K,$$

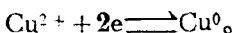
K 值滿足，平衡即達到矣。 $[\text{Cu}^{\circ}]$ 與 $[\text{Zn}^{\circ}]$ 表固態金屬之濃度，皆可視作常數，故以上方程式可簡寫為

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = K.$$

以言表之，鋅游子濃度與銅游子濃度有一定比值時，反應即達平衡。此平衡比率即平衡常數 K，甚易應用涅恩斯特物方程算得。

如以鋅片浸入鋅鹽溶液作一電極，另以銅片浸入銅鹽溶液作一電極，連接如第十圖，則有電流通過，達平衡時，二電極之電位相等，電流亦停止。

銅電極之反應爲



金屬銅之濃度可視作一常數。故電位僅視銅游子濃度而定，銅游子至某濃度時，銅電極之電位即等於零。此銅游子濃度可以  $K_{\text{Cu}}$  表之。此正如鐵游子-亞鐵游子系中之電子張力係數，但在此處一金屬與其游子所成之系中，普通稱爲此金屬之電解質溶解張力 (electrolytic solution tension)，因其測定一金屬溶解而爲游子之傾向也。一銅電極與任何濃度銅溶液平衡時，其電位可以方程式

$$E_{(\text{銅})} = -\frac{0.00 \cdot 1984T}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_{\text{Cu}}}$$

表之，如溫度爲  $25^\circ$  則可表之爲

$$E_{(\text{銅})} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_{\text{Cu}}}. \quad (1)$$

同樣，一鋅電極與任何濃度鋅溶液平衡時，其電位可以方程式

$$E_{(\text{鋅})} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{K_{\text{Zn}}} \quad (2)$$

表之，

以上(1) (2)二式展開則爲

$$E_{(\text{銅})} = \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_{\text{Cu}}} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

與

$$E_{(\text{銅})} = \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_{\text{Zn}}} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]。$$

$\frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_{\text{Cu}}}$  與  $\frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_{\text{Zn}}}$  爲  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Zn}^{2+}$  游子濃

度適爲一重量克分子時之電位，即標準電位，可以  $E_0$  代之，而

得

$$E_{(\text{銅})} = E_{0(\text{銅})} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

與

$$E_{(\text{鋅})} = E_{0(\text{鋅})} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]。$$

平衡時，

$$E_{(\text{銅})} = E_{(\text{鋅})}$$

$$E_{0(\text{銅})} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = E_{0(\text{鋅})} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$0.34 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}] = -0.76 + 0.0295 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$1.10 = 0.0295 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 37.3$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1 \times 10^{37.3} \text{ 或 } 2 \times 10^{37}$$

$$\therefore K = 2 \times 10^{37}。$$

故K, 即  $Zn^{2+}$  游子濃度與  $Cu^{2+}$  游子濃度之比值, 爲  $2 \times 10^{37}$ 。換言之, 鋅排替銅游子之反應達平衡時, 鋅游子之濃度, 大於銅游子之濃度,  $2 \times 10^{37}$  倍, 就實際而言, 即謂銅游子完全被鋅除去亦無不可。

K 又可從溶解張力計算而得。平衡時,

$$E_{(Zn)} = E_{(Cu)},$$

由(1)(2)式, 得

$$\frac{[Cu^{2+}]}{K_{Cu}} = \frac{[Zn^{2+}]}{K_{Zn}}。$$

或

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{K_{Zn}}{K_{Cu}}。$$

銅之溶解張力爲  $2 \times 10^{-12}$ , 鋅之溶解張力爲  $4 \times 10^{25}$  (見第11表), 代入上式得

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{4 \times 10^{25}}{2 \times 10^{-12}}$$

$$\therefore K = 2 \times 10^{37}。$$

2. 非金屬元素之排替 非金屬元素如碘與氯, 溶解成陰游子, 故其作用爲一種還原。例如氯之反應



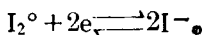
其電極之電位可用方程式

$$E = \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2 K_{\text{Cl}}}$$

表之，如以  $E_0$  代標準電位，則得

$$E_{(\text{氯})} = E_{0(\text{氯})} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

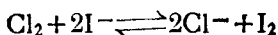
同樣，碘之反應為



其電極之電位可表之為

$$E_{(\text{碘})} = E_{0(\text{碘})} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

氯之  $E_0$  為 1.36 伏特，碘之  $E_0$  為 0.54 伏特（見第 11 表）。此數值顯氯之為氧化劑較強於碘而碘游子之為還原劑較強於氯游子。故氯能氧化碘化物，如方程式



所示。此反應之平衡常數，可表之為

$$\frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2 [\text{Cl}_2]} = K$$

應用電化學方法，以一氯電極與一碘電極相連成一電池。

平衡時，二電極之電位相等，即

$$E_{0(\text{氯})} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = E_{0(\text{碘})} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

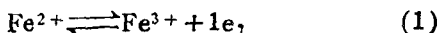
$$\frac{0.059}{2} \left( \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} - \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \right) = 1.36 - 0.54$$

$$\log \frac{[Cl^-]^2 [I_2]}{[I^-]^2 [Cl_2]} = 27.79$$

$$\log K = 27.79$$

$$K = 1 \times 10^{27.79} \text{ 或 } 6.3 \times 10^{27}.$$

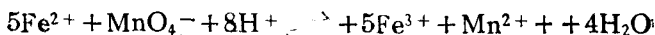
3. 其他氧化-還原平衡 有二種游子之元素，例如鐵，其反應可示之如下：—



較此複雜者有錳，如  $MnO_4^-$  游子在酸溶液之氧化反應爲



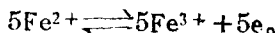
如將高錳酸溶液加於亞鐵鹽溶液，則亞鐵游子氧化爲鐵游子而高錳酸根還原爲亞錳游子。其反應爲



其平衡常數可表之爲

$$\frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 [MnO_4^-] [H^+]^8} = K$$

K 之值亦可從電化學之數據計算而得。—  $MnO_4^-$  游子可氧化五  $Fe^{2+}$  游子，故須將(1)式五倍之



其電極之電位可表之爲

$$E_{(\text{鐵})} = E_{o(\text{鐵})} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

反應(2)之電位可表之爲

$$E_{(\text{錳})} = E_{o(\text{錳})} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

H<sub>2</sub>O爲常數，故不列入方程式。

平衡時，

$$\begin{aligned} E_{o(\text{鐵})} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \\ = E_{o(\text{錳})} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \end{aligned}$$

$$\frac{0.059}{5} \left( \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} - \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = 1.50 - 0.76$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} = 62.7$$

$$\log K = 62.7$$

$$K = 1 \times 10^{62.7} \text{ 或 } 5 \times 10^{62}$$

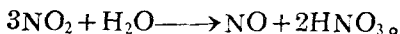
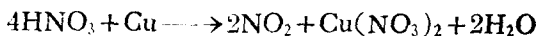
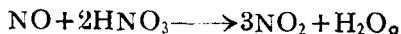
此K值較前二者尤大，顯此反應之完全也。

**氧化劑與還原劑總論** 定性分析中，甚多之處需要氧化或還原以求得所欲之結果，故學者須熟悉各種氧化劑與還原劑之性質。概言之，氧化劑爲甚易還原，即甚易獲得電子之物質，還原劑爲甚易氧化，即甚易喪失電子之物質。

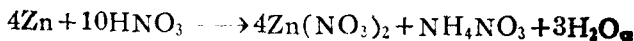
至於氧化-還原反應之產物，則視以下數端而定：一

## 1. 氧化劑之濃度, 例如

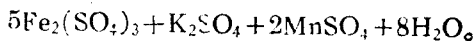
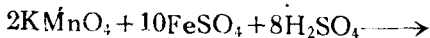
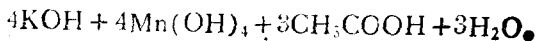
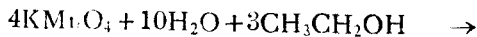
a. 以稀硝酸作氧化劑, 其產物為NO,

即有NO<sub>2</sub>之產生, 亦與水反應, 變成NOb. 以濃硝酸作氧化劑, 其產物為NO<sub>2</sub>, 例如即有NO之產生, 亦被HNO<sub>3</sub>氧化, 變成NO<sub>2</sub>

## 2. 還原劑之性質, 例如

a. 以銅為還原劑, 硝酸放出NO或NO<sub>2</sub>。b. 以鋅為還原劑, 如硝酸極稀, 則其產物為NH<sub>3</sub>

## 3. 溶液之性質, 例如

a. KMnO<sub>4</sub> 在酸性溶液, 錳之極數自7變為2,b. HMnO<sub>4</sub> 在鹼性溶液, 錳之極數自7變為4,



氧化劑與還原劑甚多，今擇尤列表於下，略加品評。應用之際，宜因反應而擇其適合者，觀於以上，溶液之性質，亦應加以注意焉。

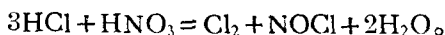
**氧化劑** (Oxidizing Agents or Oxidants) 第12表所列，為常用之氧化劑。

第 12 表  
常用氧化劑

所用化合物	包含之元素或根	元素之極數	還原至	新極數	極數之減小	獲得之電子
Cl <sub>2</sub> .....	Cl	0	Cl <sup>-</sup>	-1	1	1
Br <sub>2</sub> .....	Br	0	Br <sup>-</sup>	-1	1	1
I <sub>2</sub> .....	I	+0	I <sup>-</sup>	-1	1	1
NaClO .....	ClO <sup>-</sup>	+1	Cl <sup>-</sup>	-1	2	2
KClO <sub>3</sub> .....	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5	Cl <sup>-</sup>	-1	6	6
王水 .....	Cl	+0	Cl <sup>-</sup>	-1	1	1
HNO <sub>3</sub> (稀) .....	N	+5	NO	+2	3	3
HNO <sub>3</sub> (濃) .....	N	+5	NO <sub>2</sub>	+4	1	1
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-1	O <sup>2-</sup>	-2	1	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-1	O <sup>2-</sup>	-2	1	1
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .....	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-1	S <sup>2-</sup>	-2	1	1
PbO <sub>2</sub> .....	Pb	+4	Pb <sup>2+</sup>	+2	2	2
KMnO <sub>4</sub> (酸性溶液)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+7	Mn <sup>2+</sup>	+2	5	5
KMnO <sub>4</sub> (鹼性溶液)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+7	MnO <sub>2</sub>	+4	3	3
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (酸性溶液)	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	+6	Cr <sup>3+</sup>	+3	3	3
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (鹼性溶液)	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+6	Cr <sup>3+</sup>	+3	3	3

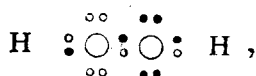
鹵素( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )因易於接受電子,故有氧化本領,因之變成游子。在次氯酸鹽( $\text{ClO}^-$ )與氯酸鹽( $\text{ClO}_3^-$ ),氯原子之極數依次為+1與+5,還原至氯根,極數之改變依次為2與6。

王水(aqua regia)係三體積濃  $\text{HCl}$  與一體積濃  $\text{HNO}_3$  配合而成,為一極強氧化溶劑,反應時有氯氣放出

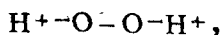


硝酸常用作氧化溶劑,例如溶解金屬與硫化物。常還原至  $\text{NO}$ , 氮之極數自+5減至+2。然還原之程度隨其濃度與還原劑之性質而定。濃硝酸僅還原至  $\text{NO}_2$  而止。

過氧化氫用平常之,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 為一氧化劑亦為一還原劑。其電子構造式為

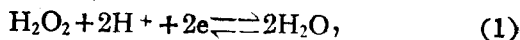


或可寫作



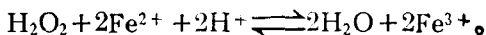
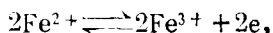
二氧原子之極數皆為-1

為氧化劑時,其反應為



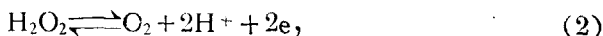
氧原子之極數自-1變為-2。例如被氧化者為亞鐵游子,其反

應爲

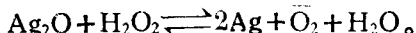


用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作氧化劑時，有二事殊堪注意：一，溶液須具鹼性；二，反應時，無氧氣之放出。以上方程式中有 $\text{H}^+$ 游子，一似溶液必須酸性，其實此方程式僅指其中一氧原子需二 $\text{H}^+$ 游子與之化合而爲水耳，故解釋方程式宜出之以審慎也。

爲還原劑時，其反應爲

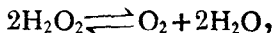


氧原子之極數自 $-1$ 變爲 $0$ 。例如被還原者爲氧化銀，其反應爲



用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作還原劑時，溶液須具酸性，反應時，有氧氣之放出，此則別於作氧化劑時者也。

過氧化氫既兼爲氧化劑與還原劑，則過氧化氫溶液中按理有一分子過氧化氫白己還原以氧化其他一分子之事。其反應爲(1)與(2)之和，

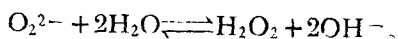


此表示過氧化氫之分解。此反應蓋與亞銅鹽之分解相同，

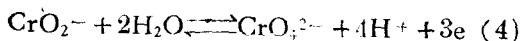
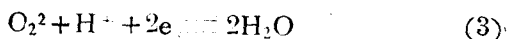


過氧化氫既能自己分解，故不能久藏，但幸此反應甚慢耳。在平常溫度，其平衡點指完全分解。是以過氧化氫溶液內常加入阻化劑 (Inhibitor) 乙醯苯胺 (acetanilide) 也。

因有過氧化鈉與過氧化鉀等之存在，過氧化氫可視作一酸，其易溶之鹽，水解甚大，故可斷定其為一甚弱之酸。過氧化鈉之作用，可視為過氧游子， $O_2^{2-}$ ，之作用，亦可視為水解作用所產生過氧化氫之作用。



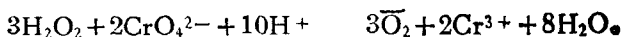
例如亞鉻酸游子被過氧化鈉氧化為鉻酸，其反應為



$CrO_2^-$  與水不能變成  $CrO_4^{2-}$ ，必溶液中有氧化劑能接受其所放出之電子(4)式方可成立。(5)式係將(3)式乘3，(4)式乘2，相加相消而得。此反應在分析化學甚為重要，因藉此可將  $Cr^{3+}$  游子與  $Al^{3+}$  游子分離也。

過氧化氫為一有用試劑，過多之量甚易除去，是其一因。在鹼性溶液煮沸數分鐘，即完全分解，氧氣逸出，其他一產物為水，均無害於溶液。在氧化亞鉻酸游子時，若未將過量之過氧化物除去，不可加酸，因過氧化物在酸溶液內能使鉻酸游子

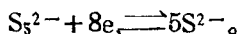
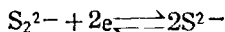
還原為鉻游子也。其反應為



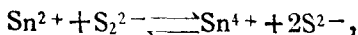
多硫化物係加硫於硫化鈉或鉍而成，



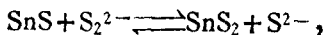
此為可逆反應，加酸於多硫化物溶液使  $\text{S}_2^{2-}$  游子濃度減低，硫即沉澱。多硫根可還原變成硫根，故為氧化劑



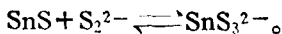
硫化鈉或鉍溶液用以分離銅錫二組者，常含多硫游子(溶解硫於硫化鈉或鉍所產生)以氧化硫化亞錫與亞銻。以錫為例，其氧化反應可示之如下：—



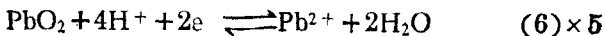
或

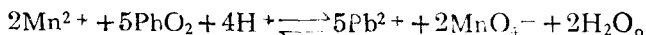
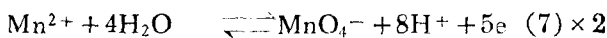


或

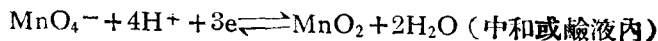
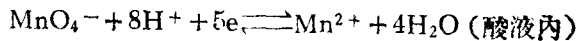


二氧化鉛用平常之， $\text{PbO}_2$ ，為一極強氧化劑能氧化亞錳游子成高錳酸游子。其反應為

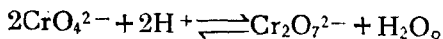
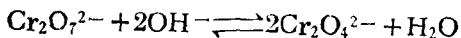




高錳酸鉀在酸溶液還原成亞錳游子， $\text{Mn}^{2+}$ ，錳原子極數自+7變為+2，減少5單位（獲得5電子）。然在中和或鹼性溶液，錳原子僅還原至極數為4而止（獲得三電子），其產物大概為 $\text{MnO}_2$ 。此二反應可示之如下：—



在重鉻酸鹽與鉻酸鹽中，鉻原子之極數均為6。何種游子存在全視溶液之性質而定，此可於以下二反應見之：—



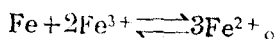
從此可知在鹼性溶液，鉻酸游子占勝；在酸性溶液，重鉻酸游子占勝。

**還原劑** (Reducing Agents or Reductants) 第13表  
所列為常用之還原劑。

第 13 表  
常用 還 原 劑

所用化合物	包含之元素或根	元素之極數	氧化至	新極數	極數之增加	喪失之電子
FeSO <sub>4</sub> .....	Fe <sup>2+</sup>	+2	Fe <sup>3+</sup>	+3	1	1
SnCl <sub>2</sub> .....	Sn <sup>2+</sup>	+2	Sn <sup>4+</sup>	+4	2	2
H <sub>2</sub> S .....	S <sup>2-</sup>	-2	S <sup>0</sup>	0	2	2
H <sub>2</sub> S .....	S <sup>2-</sup>	-2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+6	8	8
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+6	2	2
Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> .....	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	+3	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+5	2	2
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+3	CO <sub>2</sub>	+4	1	1
KI .....	I <sup>-</sup>	-1	I <sup>0</sup>	0	1	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-1	O <sup>0</sup>	0	1	1
金屬, 例如 Zn	Zn	0	Zn <sup>2+</sup>	+2	2	2
氫	H	0	H <sup>+</sup>	+1	1	1

鐵游子盡量為金屬鐵所還原, 氧化與還原之產物均為亞鐵游子,

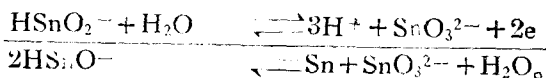
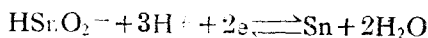


同樣, 氯錫酸游子盡量為金屬錫所還原,



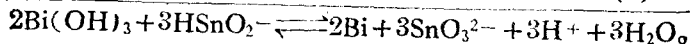
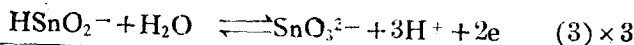
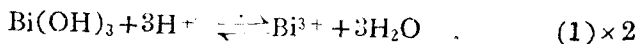
製備純亞鐵鹽與亞錫鹽溶液, 最佳之法為取其不純溶液以金屬鐵或錫處理之。已製純之溶液若常與金屬相接, 可免為空氣所氧化。

若加鹼於含錫溶液，則亞錫游子變為亞錫酸，錫游子變為錫酸，錫酸遠較亞錫酸為安定，故亞錫酸-錫酸系之電位較亞游子。錫游子-錫游子系為高。故亞錫酸之為還原劑較強於亞錫游子。例如亞錫酸游子能漸自還原至金屬錫，雖就理而論，亞錫游子變成亞錫酸後，還原實應較難，因亞錫酸先須變為亞錫游子，然後再還原而為金屬錫也。其反應為



由此可見亞錫酸甚不穩固，其溶液日久自壞。幸此反應尚慢，故製備亞錫酸溶液始為可能，然欲以此為試劑，必須於用時現製之。

亞錫酸亦能將鉍游子還原至金屬鉍。其反應為

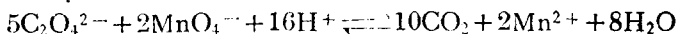


硫化氫能使鹵素，硝酸，重鉻酸鹽，高錳酸鹽等還原而放出游離硫，以  $\text{H}_2\text{S}$  為沉澱劑時，此不可忽視也。

亞硫酸為一有效還原劑，應用時先使欲還原之溶液變為酸性，然後加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  粉攪之。



草酸可氧化變成  $\text{CO}_2$  與水，其與高錳酸之反應爲



過氧化氫之反應已詳前節，故不復贅。

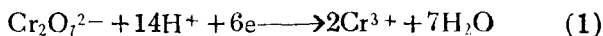
**氧化-還原方程式之平衡** 氧化 還原反應與其他反應不同點在有電子之授受，故在平衡方程式時，此點務須明顯。利用電子授受平衡方程式之法有二，謂之極數-電子法 (polar number-electron method) 與游子-電子法 (ion-electron method)。二法初無大別，學者以何者爲便，卽用之可也。

1. 極數-電子法 在此法中，還原劑喪失電子之數與氧化劑獲得電子之數，以用作還原劑與氧化劑之化合物，元素，或游子中主要原子之極數改變決定之。分子間之反應必須用此法平衡之。

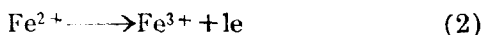
今以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  與  $\text{FeCl}_2$  之反應爲例論之。

在  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  游子中，每鉻原子之極數爲 +6。在酸性溶液中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  還原至  $\text{Cr}^{3+}$ ，鉻原子之極數爲 +3。每鉻原子喪失三正電荷， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  游子中有二鉻原子，故共喪夫六正電

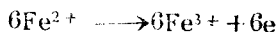
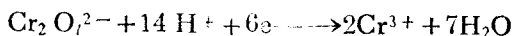
荷，或獲得六電子。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  游子中之氧則與酸中之  $\text{H}^+$  游子化合而為水。故此氧化劑之半電池反應可表之如下：—



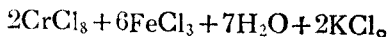
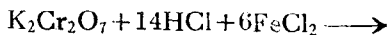
還原劑亞鐵游子可氧化為鐵游子，其極數自 +2 變為 +3，每亞鐵游子喪失一電子。其反應可表之如下：—



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  游子所需之電子為  $\text{Fe}^{2+}$  游子所供給，故一  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  游子需六  $\text{Fe}^{2+}$  游子。(2)式乘 6 後與(1)式相加相消，則得所欲之平衡游子方程式：—



此游子方程式甚易變成分子方程式：—



化學方程式係表示化學反應之用， $\text{K}^+$  與  $\text{Cl}^-$  未經反應，實不重要，故可將其略去也。

2. 游子-電子法 此法專應用於游子反應，其與上法不同之點，在上法從游子中主要原子所受之極數改變以測定電子授受之數，在此則根據游子上電荷改變以測定電子授受之

數。今仍以 $K_2Cr_2O_7$ 與 $FeCl_2$ 之反應為例，論之如下。

未平衡氧化劑反應爲



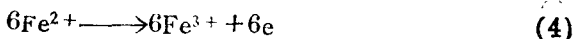
先從化學方面平衡之，7O需14H<sup>+</sup> 合成 7H<sub>2</sub>O，Cr<sub>2</sub> 變爲 2Cr<sup>3+</sup>，



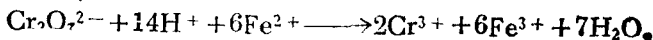
然後再從電荷方面平衡之以決所需之電子。在方程式之左端有14正電荷與2負電荷，在右端有6正電荷，每e有一負電荷，故左端須加6e始得平衡。



每亞鐵游子，放出一電子，故反應爲



(3)(4)二式相加，即得所欲之游子方程式：一

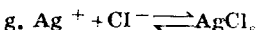
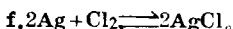
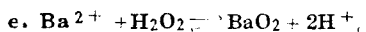
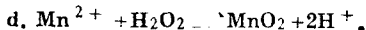
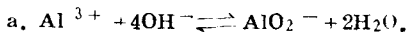


## 習 題

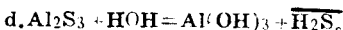
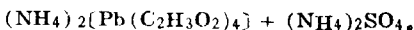
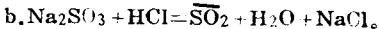
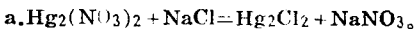
1. 游子反應，根據所成之產物，可分爲何數類？
2. 界說並舉例：極數；氧化；還原；半電池反應。
3. 在一銀濃度電池，其二電極皆爲銀製，惟銀游子之重量克分子濃度則不同，一爲0.1—爲 $10^{-6}$ ，問此電池之電位爲何？
4. 預測金屬鐵能否與以下溶液反應：1. 溶液內亞鐵游子與錳游子之濃度皆爲0.1M；2. 溶液內亞鐵游子之濃度爲0.1M而錳游子之濃度爲0.0036M；3. 溶液內亞鐵游子之濃度爲0.1M而錳游子之濃度爲

0.0003 M；金屬錳能與以上溶液反應否？

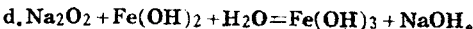
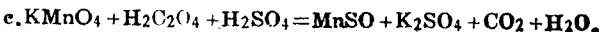
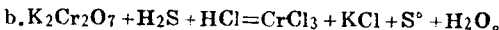
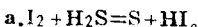
5. 加鐵屑於銅鹽之酸性溶液中，振盪之，則銅盡量為鐵所排替。問在酸性溶液中，鐵能排替汞與鉛否？
6. 金屬錳與  $\text{Cu}^{2+}$  之 0.1M 溶液反應達平衡時， $\text{Zn}^{2+}$  之濃度為何？ $\text{Cu}^{2+}$  之濃度為何？金屬鉛與  $\text{Cu}^{2+}$  之 0.1M 溶液反應達平衡時  $\text{Cu}^{2+}$  之濃度為何？
7. 鉛游子之氧化電位甚大(見第 11 表)但亞鉛錳錯游子與空氣中之氧反應極速，氧化而為鉛錳錯游子。問由此可知二錯游子孰較穩固？
8. 硫酸鈉溶液電解時，陰極四周之溶液變為酸性。試解其故。
9. 在以下反應中，試指出何者被氧化，與何者被還原。



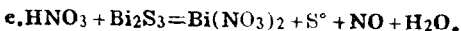
10. 重寫下列方程式，僅寫出其主要游子，然後平衡之：

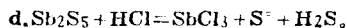
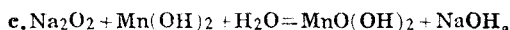
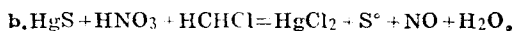
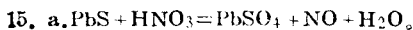
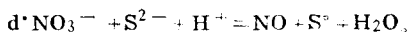
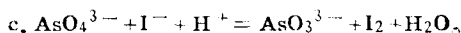
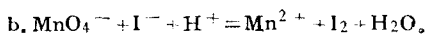
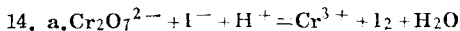
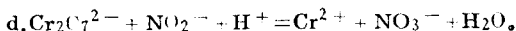
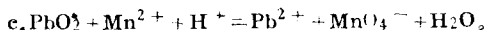
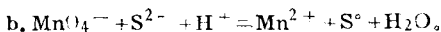
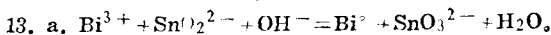
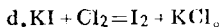


11. 以下習題中之方程式，設法使其平衡：



12. a.  $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ .





## 第九章

# 膠態

**溶液之分類** 根據微粒之大小，溶液可分為以下三類：

1. 眞溶液 (True Solutions)，例如糖溶液，其中微粒爲一分子之大小，其直徑在  $1m\mu$  以下。按  $m$  表千分之一毫米， $m\mu$  又爲  $m$  之千分之一，或 0.000001 厘米。最佳顯微鏡可顯直徑  $1/2000$  毫米，或  $0.5m\mu$ ，以上之物，超微顯鏡 (ultra-microscope) 可顯直徑  $1/100,000$  毫米，或  $10m\mu$ ，以上之物。故糖溶液中糖分子，雖用超顯微鏡，亦不能見之，此種溶液有三特性，不沉澱，均勻，溶質細分至分子大小，此於溶液一章中已述之矣。

2. 眞懸液 (true Suspensions or Mechanical Suspensions)。例如泥砂與水所成之濁液，微粒懸於液中，並未溶解。微粒直徑大於  $0.1m$  者靜置須臾，即能下沉。而其大於  $1m$  者可用濾紙濾去之。

3. 膠態溶液 (Colloidal Solutions)。例如牛乳，膠水等，其中微粒或微點之直徑介乎上二者之間，即  $0.1m-1m\mu$ ，顯微鏡雖不能窺見，而超顯微鏡則能見之。其體積較濾紙之微孔爲小，故不能用濾紙濾去之。

**膠態之界說** 在昔膠態溶液之性質未詳時，人皆以膠

態溶液為膠體液解於水所成，迄1861年，膠體化學之始祖格蘭姆 (Thomas Graham) 出，乃分化合物為二類：(1)為晶體 (crystalloids)，能結成晶形，例如食鹽，糖，硝酸鉀等，其溶液不但能透過濾紙，且能透過動物膜。(2)為膠體 (colloids)。據格蘭姆之意以為不能結晶，例如膠，矽酸，樹脂，澱粉等，其溶液能透過濾紙，而不能透過動物膜。因之彼乃用後者以作滲透分析器 (dialyzer)，藉以分離晶體與膠體。膠體之性質經數十年之研究，今已大明，知膠態溶液之特性，非因物質之不同乃因其微粒之大小所致。例如硫及食鹽，原為典型的晶體，已皆可製為膠態溶液。故世之化學家遂視膠體為物之一態，稱為膠態 (colloidal state)。蓋膠態者，乃一不溶解之物，懸於一液體中，外觀之為一均勻澄清之溶液，實則為一均勻之混合物之態也。

### 膠態溶液之種類

膠態溶液可分為二種：

(1) 懸膠 (Colloidal Suspensions)，係一不溶解之固體懸於一液體中所成，例如墨汁。

(2) 乳膠 (Emulsions)，係一不溶解之液體懸於另一液體中所成，例如牛乳。

**膠體之製備** 膠體溶液中之微粒大小既介乎真溶液與真溶液之間，故製備時，若用真溶液，可以凝結法 (condensa-

tion methods) 使分子凝結而成爲與膠態溶液內微粒大小之微粒,若用大塊之物質,可以分散法 (dispersion methods) 使大塊物質細分,其大小亦與膠態溶液內微粒相同。今各舉數例於下,以示製法:

### 1. 凝結法

a. 金液膠 加 1% 氯化金溶液 2 毫升於 98 毫升之水中,使之混合。另以 100 毫升之水溶單甯 0.5 克,使成溶液。各加熱後,將單甯溶液逐漸加入氯化金溶液中使之混合。即得一澄清紅色或藍色溶液。

b.  $As_2S_3$  液膠 加  $As_2O_3$  1 克於 100 毫升水中,加熱至沸,冷後濾過。另取水 100 毫升,通入用水洗過之  $H_2S$  使至飽和。二液混合後,立成一黃色清液。

c.  $Fe(OH)_3$  液膠 加 5%  $FeCl_3$  溶液 1 毫升於 200 毫升之沸水中之即得。液體作深紅色。

### 2. 分散法

a. 電分裂(布累提格電弧法 Bredig's Arc Method) 在水內兩金屬絲間成一電弧時,金屬即被分裂而入膠態,水內須加微跡之  $KCl$ 。舉凡金,銀,鉑,等之液膠,皆可用此法製之。

b. 膠液膠 加膠 1 克於 100 毫升之水中熱之即得。此爲膠化作用(peptization) 之一例。



c, 乳膠 混醋及橄欖油於一器內而攪和之, 可成乳膠, 惟不久即分成二層。如欲阻其分離, 可加入蛋黃作乳化劑 (emulsifying agent)。

### 膠體之性質 膠體之主要特性如下:

1. 膠態溶液之凝固點及沸點與分散介質 (dispersion medium) (例如水) 之凝固點及沸點相差甚小, 不若真溶液之物理性質, 大受溶質之影響 (參閱第二章)。膠體擴散作用遠較晶體為慢, 滲透與擴散有關, 故晶體能滲透動物膜, 而膠體則不能。

2. 膠態溶液中之微粒, 雖目不能見, 然若在黑房中用一柱光從其旁射入, 則溶液中可見白光一道, 此因微粒散射效應所致。其形狀甚似壁縫中透入一柱日光, 中有塵埃上下飛揚之現象。是謂之丁鐸爾現象 (Tyndall phenomenon)。此在真溶液中不能見到, 或僅在極濃溶液中見之。此種現象為分別真溶液與膠體溶液最佳法中之一。超顯微鏡所見, 即此丁鐸爾現象也。

3. 放膠態溶液於一 U 形管, 管之二臂用電線連接電池, 則膠體微粒即趨向陽極或陰極。此種現象謂之電滲 (cataphoresis)。即顯膠體微粒帶有電荷。

關於懸膠與其凝聚之理論 膠體溶液之微粒

小，猶大於分子千百倍，何以竟不下沈？其故有三：

1. 膠態微粒上之電荷 膠態  $As_2S_3$  微粒帶陰電荷，膠態  $Fe(OH)_3$  微粒帶陽電荷。微粒而帶同樣電荷者，則互相推斥，故不易凝聚沉澱。

2. 布朗運動 (Brownian Movement)。膠體之微粒懸於分散介質(常用者為水)中，上下四週受液體分子之撞擊，故常動不息。在超顯微鏡下窺之，頗饒興味。微粒本身不能見，所見者乃微粒之繞射光而已。

3. 保護膜 (Protecting Films)。膠溶液為一種乳膠，加少許於鹽酸溶液，再加入硝酸銀，則不產生沉澱而成膠態氯化銀。膠態溴化銀與碘化銀亦可用同法製之。銀之鹵化物在照相術上極為重要。鹵化銀之微粒為膠微粒所裹，故不克相聚而成大粒。有機膠體如蛋白質等皆能增加膠態金屬之穩度，故皆稱為保護膠體(protective colloids)。

膠態微粒不下沉之故，已如上述。設有能破壞以上三者，膠態微粒必凝聚而下沉矣。例如加電解質於膠態溶液，可將膠體凝聚，因微粒上之電荷被游子中和故也。帶陽電荷之膠體被陰游子所凝聚，帶陰電荷之膠體則被陽游子所凝聚，此謂之哈代定則 (Hardy's rule)。電解質之沉澱本領因沉澱游子 (precipitating ion) 之極數而大增，此謂之舒爾最定則 (Schulze's

rule)。例如 20 毫升帶陰電荷之膠態  $As_2S_3$ ，可被以下電解溶液沉澱：

3.5 毫升 1N  $NH_4NO_3$

3.5 毫升 1N  $(NH_4)_2SO_4$

0.06 毫升 1N  $Mg(NO_3)_2$

0.015 毫升 1N  $Al(NO_3)_3$

此處之沉澱游子皆為陽游子。 $NH_4NO_3$  及  $(NH_4)_2SO_4$  中之陽游子相同，故所需之量亦同。而  $NH_4^+$ 、 $Mg^{2+}$  及  $Al^{3+}$  之極數比為 1:2:3，其沉澱本領比則為 1:58:233，是則已足顯示舒爾最定則之一斑。至於二種膠體如其微粒上之電荷互異，則亦可互相中和而凝集，例如加帶陰電荷之膠態  $As_2S_3$  於帶陽電荷之膠態  $Fe(OH)_3$ ，即有混合沉澱之產生是也。

**液膠與凝膠** 膠態溶液謂之液膠(sol)。若分散介質為水，則稱為水液膠(hydrosol)。膠態微粒凝集而沉澱則稱為凝膠(gel)。若分散介質為水，則沉澱稱為水凝膠(hydrogel)

**吸附作用(Adsorption)** 固體皆有吸附氣體或汽之傾向。吸附本領愈大，則所吸附之氣體或汽亦愈多。此吸附本領視固體細分情形而定，分之愈細，表面愈大，吸附本領亦愈偉。故物質在膠態者，因其細分之故，有甚大之吸附本領。不獨氣體與汽可被吸附，即液體與其他固體亦可被吸附也。

此種吸附作用，殊為重要，日常所見者，觸類皆是。例如戰時所用防毒面具濾毒罐中之礫屑，即以吸附毒氣。他如用作肥料之鉀鹽，銨鹽及磷酸鹽，以其為土壤所吸附，故不為雨水所冲刷。至於肥皂之能去垢，全因肥皂入水，成一膠態懸液，能乳化油膩吸附塵埃所致。

**對於分析化學之應用** 膠體化學在分析上之應用，可分二節言之。

(1) 膠態所生之障礙。

(a) 帶下他種游子 游子與試劑反應而生沉澱時，常他種游子吸附其上，共同帶下。如前者多而後者少，則可將其能將完全吸附。此於試驗後者時，如不注意及此，將不復見其存在，例如硫化鋇雖易溶於水，但硫化錳能將其吸留 (occlude) 一同沉澱。此在分析上發生障礙，自不待言。蓋鉛鋇之分離，全恃其硫化物溶度之不同，今錳將鋇吸留，在分析第二組時 (見下編第二章) 加入硫酸所得之白沉澱，將不僅為  $PbSO_4$ ，且亦可為  $BaSO_4$ ，故必須再用證實試驗證明其為鉛。然亦有利用吸附作用而作試驗者。例如試錳時，在其溶液中加  $Co(NO_3)_2$  溶液數滴，再加  $NH_4OH$  溶液而煮沸，錳即吸附於  $Al(OH)_3$  沉澱而被帶下。如此不特混和均勻，且其量亦可隨意調準，燃燒後乃易得一藍色渣滓， $Co(AlO_2)_2$ ，否則僅於  $Al(OH)_3$  上，加入

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，往往失之過多，燃燒後藍色  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  每為鈷之黑氧化物所掩散，而鉛之存在遂不易決定矣。

(b) 不產生沉澱 不溶之物應沉澱者，每以膠態故而不發生沉澱，例如加  $\text{H}_2\text{S}$  溶液於  $\text{As}_2\text{O}_3$  之飽和溶液中，雖其色略有改變，然無沉澱發生，稍不留意，即易斷其無有。

(c) 難於分離 分離固體與液體之混合物，全恃濾過。如在膠態，則濾過不能分離之，因其微粒小於濾紙之孔故也。

(d) 洗滌沉澱時所遇之困難 有時濾液本極澄清，迨以純水洗滌沉澱（起初洗下之水亦極澄清）數次之後，則洗下之水陡變為濁。其故因沉澱中原含有電解質，故不易變成膠態。迨洗之數次，電解質一被洗去，而沉澱乃為水所膠化矣。

(e) 膠態硫所生之障礙 溶液中之硫化氫每為空氣中之氧所氧化而成游離硫，硫游子乃吸附於此，或其他不溶硫化物上，而成膠態硫。此種膠態硫在分析上疊生障礙，因些許硫磺，隨時凝結沉澱而出，無法制止也。

(2) 膠態之制止法 膠態所生之障礙，既如上述。分析之進行不能因膠態而中止，故必須謀制止膠態之法。今將常用於分析者述之如下：

(a) 若沉澱吸附其他游子，補救之法，可將沉澱溶解後，再行沉澱，將其濾液試驗其他游子，因一游子之被吸附

而沉澱，多寡視其在溶液中濃度而定，其在溶解沉澱後所得溶液中之量，必遠較原來溶液中為小，故重行沉澱後，沉澱上所吸附之游子必甚少，如是分離更較全全。

(b) 事前欲避免膠態之產生，溶液中應加電解質。例如加 HCl 於  $As_2O_3$ ，通入  $H_2S$  時，即有沉澱之產生，於是(1)(c)項分離之難題，亦可同時解決矣。

(c) 沉澱之易膠化者，不能用純水洗之，宜代以電解溶液。電解溶液之選擇，以易除與不妨礙以下步驟為準，例如硫化物可用  $H_2S$  溶液洗之，其他常用之電解質為  $NH_4Cl$ ， $NH_4NO_3$  等。

(d) 膠態硫之膠化劑 (peptizing agent) 為硫游子，若將溶液燒沸，硫游子變  $H_2S$  逸出，膠體即易凝聚而除去矣。

## 習 題

1. 真溶液與膠態溶液之區別何在，試分辨之。
2. 超顯微鏡係根據何種原理構造而成，其用途何若，試略述之。
3. 真溶液，膠態溶液及真懸液中微粒之大小若何？
4. 膠態溶液之製法有二，試舉例說明之。
5. 膠態微粒何不下沉？
6. 解釋布朗運動。
7. 電解質能沉澱或凝聚膠態微粒之理由為何，試申述之。
8. 何謂乳膠？試舉一例。
9. 餵養嬰孩之牛乳，有時加入阿拉伯樹膠，其故何在？
10. 何謂液膠與凝膠，試舉例說明之。
11. 何謂吸附作用？在分析化學中有何應用？
12. 何以分析化學家有時不用純水，以洗沉澱？

# 無機定性分析

## 第一章

### 實驗教程

#### 1. 實驗

在無機定性分析，如欲得心應手，則有三條件焉，即

- (1) 熟諳其中基本原理，
- (2) 詳知所檢驗元素之性質，
- (3) 應用適當實驗技術。

故無機定性分析一科，應增加學生物理化學之知識，廣大其對於無機化學之觀點，與教其適當之實驗方法。尤須使其練習正確，清晰與獨立之思想。上編已詳論原理，下編則專述實驗方法。每步驟之下加以小註，其目的在使學生不特獲得適當之技術，且使能解釋所見現象與審知每舉動之用意也。

**清潔** 清潔與留意細事為最重要。領儀器時須察視其是否齊備，有無破損，然後攜至派定桌位，將儀器放入櫃內。各種儀器，在櫃內應有一定之位置，如是可易於覓取。玻器鐵器須分別收藏，以免碰壞。不潔儀器，不應收藏。如為玻器，須用洗

滌溶液 (cleaning solution) 洗淨。洗滌溶液可照下法配製：——

溶  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  50 克於 150 毫升溫水中。冷卻後徐徐加入濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  230 毫升，且加且攪。此種混和，最佳於大燒杯中為之。完全冷卻後，裝入—500 毫升有玻塞大口瓶中。此洗滌溶液如紅色而稠，可繼續應用。

用時，傾溶液及其紅色沉澱於欲洗滌之儀器中，以能塗遍儀器內面全部為度，將多剩者傾入原瓶中，放置片刻，然後用清水洗去，最後用少量蒸溜水洗之，倒放於桌上或櫃內清潔白布上，使其瀝乾。

玻製儀器於用後必洗淨，並用蒸溜水漂過。但蒸溜水宜省用，因器之潔，不在於多用蒸溜水也。

桌上不潔或有水積留，須用抹布抹淨。漏斗內濾液不應聽其滴於漏斗架上；常須用一盛器以受之。如因意外破損儀器，潑翻溶液，應將破器收拾，抹清桌面，欣然重做。離實驗室之前，須將桌面抹淨。

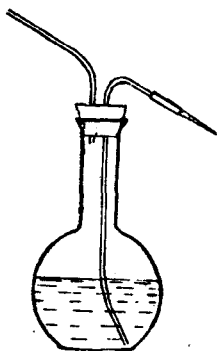
**預備工作** 取—500 毫升平底燒瓶製成洗瓶，如第十二圖所示。管嘴宜用軟橡皮管與出口管相接，可自由用手指移動，使水向所欲之方向注射。另製—250 毫升洗瓶，作為用熱水或特種溶液洗滌時之用。



製一滴管，長約16.5厘米（5市寸），法將玻管之一端加熱拉成毛細管，其他一端，則在火中燒之使平滑，以免割手。測定此滴管1毫升處，用銼刻一畫以誌之。

製攪棒三根，每根長約16.5厘米，二端加熱使之光圓。

第  
十  
二  
圖

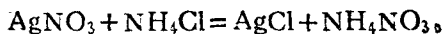


**讀書方法** 未作實驗之前，細閱本組之表，使分析步驟了然於胸。在作實驗時或於既完成之後，讀每步驟下之小註。然後再閱第一章關於本實驗之習題，求其答案或將答案錄出以備在教室內討論。

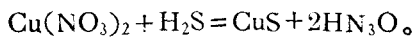
**實驗報告之寫法** 每一實驗將其手術約略記之於報告中；惟所見事物，須用簡潔文字完全錄下。所有化學反應，均須寫其方程式。在方程式中，沉澱化式之下須加一橫或在其分子式之右旁，加一下向箭頭(↓)以指出之，氣體則加一橫於其化式之上，或加一上向箭頭(↑)於其化式右旁。例如實驗1.當紀錄如下式：——

實驗1. 加  $\text{HNO}_3$  : 無變化。

加  $\text{HCl}$  : 白色乳皮狀沉澱。



通入  $\text{H}_2\text{S}$  : 黑色塊狀沉澱。



### a. 陽游子之分析

**實驗1. — 陽游子之分組 —** 閱第二章總論，與陽游子之分組二節，細閱第14表。用一 10 毫升量筒量出  $\text{AgNO}_3$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{KNO}_3$  之試驗溶液（見註1）各5毫升。在一250毫升錐形瓶內混和，加入 6N  $\text{HNO}_3$  5 毫升與 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液4毫升；振盪一二分鐘後濾之。用水（見註2）稀釋濾液至100毫升。傾入一250毫升錐形瓶中；插入一雙孔橡皮塞。一孔內有一玻管通至瓶底； $\text{H}_2\text{S}$  氣經由一洗氣瓶通入，至其他一孔用指揷住時，洗氣瓶內不再發生氣泡為止。煮沸濾過，濾液，加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 毫升與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑3毫升。振盪後濾過。蒸發濾液至約10毫升，濾過，冷卻後加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑 5 毫升與酒精 5 毫升。

註——1. 所欲檢驗游子之溶液，名為試驗溶液，每毫升溶液均含游子10毫克。故此實驗之混和物中含銀，銅，鋅，鈣與鉀游子各50毫克。學生自始須養成習慣，用一定分量之游子與留意所成沉澱之多寡。蓋得法之定性分析不但應顯各種游子之存在與否，且須估計其量也。

試驗溶液不應用作試劑，試劑亦不應用作試驗溶液，蓋二者濃度大概不相同也。除特別規定外，用作試劑之鹽類溶液皆為 1N，酸類與鹼類溶液皆為 6N。

2. 定性分析中應當用蒸溜水，言及水時即指蒸溜水也。
3. 欲知  $\text{H}_2\text{S}$  發生器如何裝置，閱硫化氫組之沉澱下第1註。

**實驗2. — 氯化銨組之分析 —** 閱第15表。取  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

試驗溶液20毫升， $\text{AgNO}_3$  與  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  試驗溶液各5毫升在一錐形瓶內混合，照氯化銨組分析步驟進行分析，而略去其末一步驟。閱各步驟下之小註。

**實驗3. 一用硫化氫沉澱時酸之效應**—取試管三只，用滴管每管滴入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 試驗溶液6滴。第一試管內加入 $\text{HCl}$  1 毫升，第二試管內加入  $\text{HCl}$  3 毫升，第三試管內加入 $\text{HCl}$  9 毫升。另取一試管，滴入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 試驗溶液6滴，加入 $\text{HCl}$  9 毫升。然後加水於各試管使其體積適為20毫升，各通入 $\text{H}_2\text{S}$ 緩流約一分鐘計算每試管內  $\text{HCl}$  之當量濃度，紀錄並解釋所得之結果。閱硫化氫組之沉澱下第6註。

**實驗4. 一氧化劑對於硫化氫之效應**—於20毫升 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 試驗溶液中，加入3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4毫升， $\text{HNO}_3$  5毫升與水70毫升，通入 $\text{H}_2\text{S}$ 至溶液飽和。用 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 試驗溶液（非 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 試劑）20毫升代 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 試之。閱硫化氫組溶液之製備下最末二註。

**實驗5. 一銅組之分析**— 讀第17表。取  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  之試驗溶液各10毫升在錐形瓶中混合後，加入 $\text{HNO}_3$  5 毫升，3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4毫升與水40毫升，通入 $\text{H}_2\text{S}$ 至溶液飽和。濾過，沉澱用熱水洗後，照銅組分析步驟進行分析。閱各步驟下之小註。

**實驗6.一第一組與銅組未知溶液之分析**一向教員取一含有第一組與銅組元素之未知溶液(未知溶液甲)10毫升分析之。加入  $\text{HNO}_3$  5 毫升與  $3\text{N NH}_4\text{Cl}$  4 毫升。濾過，沉澱照第一組分析步驟進行分析。濾液用水稀釋至 100 毫升，通入  $\text{H}_2\text{S}$  至溶液飽和。濾過，沉澱用熱水洗後，照銅組分析步驟進行分析。估計所檢出游子之量，照下節所述方法紀錄與報告所得結果。

**分析未知溶液法**—從鑑定或證實時沉澱之大小，估計所檢出游子之毫克數。欲使估計較為準確，可取一知量之試驗溶液，使經過同樣步驟，比較其所得之沉澱。若沉澱量小，可用試驗溶液 0.5 毫升(用滴管量)，沉澱量尚大，則用 5 毫升(用量筒量)，或用其他之量，可視情形定之。(注意 15 滴約當 0.5 毫升，而 0.5 毫升試驗溶液含有游子 5 毫克。)

未知溶液之分析須分手術，觀察與結論三項記入實驗報告中。手術與觀察二項與紀錄已知溶液之實驗相同，宜用簡潔文字。在結論項下則記載從觀察所得之結果，對於一游子存在與否之推測，並在 10 毫升溶液中毫克數之估計。化學方程式則毋須寫出。

實驗報告書就之後，填入下列式樣之分析報告單交與教員，在單中不特填入所檢出之游子，並須載明在 10 毫升溶液中

之量。少於5毫克者可報爲『小』，從5至10毫克爲『中』，多於50毫克者爲『大』。(平常分析非金屬固體物質之試樣既常用1克，故5毫克游子相當於原來物質之0.5%，而50毫克游子相當於原來物質之5%)如教員認分析結果尙屬滿意，則將未知溶液內各成分之量在單上批明後，將單發還，使學生黏於實驗報告中。如教員認分析結果離事實太遠，則將單發還使學生復試一次，而於第二次發還時始批明未知溶液內各成分之質量。

學生之成績，則以分析未知溶液時所得結果是否正確爲斷。未知溶液中，有種游子僅含2—3毫克，故欲得滿意之結果，非細心從事，謹照指導而行不可。

分析報告單

姓名.....收到日期.....  
 桌號.....第一報告日期.....  
 未知物號數.....第二報告日期.....  
 試樣之性質：液體，固體，鹽類，金屬，合金，礦物，酸性，鹼性，中和，色.....，氣味.....，溶解於水，酸，鹼，熔劑  
 (註。——對者在字下加一橫線)

第一次報告			第二次報告		
游子	估計之量	質量	游子	估計之量	質量

教員.....

**實驗 7. 一錫組元素對於硫化氫與硫化銻之反應**—讀第 16 表。取試管三只，各加入水 5 毫升，再用滴管滴入  $\text{AsCl}_3$   $\text{SbCl}_3$  與  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  試驗溶液 6 滴，每試管滴入一種。各通入  $\text{H}_2\text{S}$  半分鐘。然後加入多硫化銻試劑 2 毫升。最後各加入  $\text{HCl}$  3 毫升，加以振搖。另用水 5 毫升，多硫化銻 2 毫升及  $\text{HCl}$  3 毫升混合振搖。與以上三管比較。閱銅組與錫組之分離下第 2 第 3 二註與錫組之沉澱下第 3 至第 5 三註。

註——在實際分析時，如爲可能，分析者常思從  $\text{HCl}$  沉澱之狀態以決定錫組之存在與否。本實驗所用 6 滴試驗溶液相當於 2 毫克之游子。

**實驗 8. 一銅組與錫組之分離**—讀第 16 表。取  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  與  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  試驗溶液各 5 毫升，加入  $\text{HNO}_3$  5 毫升， $3\text{N NH}_4\text{Cl}$  4 毫升，用水稀釋至 50 毫升。加熱至  $70^\circ-90^\circ$ ，照硫化氫組之沉澱步驟進行，用吸取法（見錫組之沉澱下第 2 註）濾過，沉澱照銅組與錫組之分離步驟進行。棄去  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  渣滓，溶液照錫組之沉澱步驟進行，所得之  $\text{HCl}$  沉澱立照實驗 9 處理。閱銅組與錫組之分離下第 3 第 4 二註及錫組之沉澱下第 6 註。

**實驗 9. 一錫組之分析**—讀第 18 表。將實驗 8 中所得之沉澱照砷之分離與其以下步驟進行分析。閱各步驟下之小註。

**實驗 10. 一銅錫組未知溶液之分析**一向教員取一含有銅錫二組元素之未知溶液（未知溶液乙）10 毫升分析之。欲得一合於  $H_2S$  沉澱之適當酸度，先滴入  $NH_4OH$  使溶液中中和，然後加入  $HNO_3$  5 毫升，用水稀釋至 50 毫升。加熱至  $70^\circ-90^\circ$ ，照硫化氫組之沉澱與其以下步驟進行分析。

**實驗 11. 一鐵鋁組元素對於氫氧化銨及硫化銨之反應**一取  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$ , 與  $Zn(NO_3)_2$  試驗溶液各 5 毫升，分別放入八試管中，各加入 3N  $NH_4Cl$  1 毫升， $NH_4OH$  10 滴，視其結果。然後續加  $NH_4OH$  2.5 毫升。最後每試管加入  $(NH_4)_2S$  試劑 1.5 毫升，濾去  $NiS$  沉澱，煮沸濾液 2—3 分鐘。將試驗結果列成一表，紀錄加入每試劑於每種溶液時所見之效應與所成之化合物。讀第 19 表，閱硫化銨組之沉澱下第 2 至第 4 三註。

**實驗 12. 一鐵鋁組元素對於氫氧化鈉與過氧化鈉之反應**一用實驗 11 中所用之試驗溶液各 5 毫升，各加入  $NaOH$  10 滴，觀察其結果。然後續加 2.5 毫升，再觀察其結果。最後每試管中加入  $Na_2O_2$  粉 0.2—0.3 毫升（用一乾 10 毫升量筒量之），煮沸。將試驗結果列成一表，如實驗 11 中所為。讀第 19 表，閱錳與鐵之分離下小註。

**實驗13. 一鐵組之分析**—取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  之試驗溶液各 10 毫升混合, 照硫化銨組之沉澱與其以下步驟進行分析, 閱第 19 表與每步驟下之小註。

**實驗14. 一鋁組之分析**—取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  與  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  之試驗溶液各 10 毫升混合, 照鋁之分離與鑑定及其以下步驟進行分析。閱第 20 表與每步驟下之小註。

**實驗15. 一鐵鋁組元素未知溶液之分析**—向教員取一含有鐵鋁組元素未知溶液(未知溶液丙) 10 毫升, 用水 90 毫升稀釋後, 照第三組步驟分析。

**實驗16. 一碳酸銨組之分析**—閱第 21 表。取  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  之試驗溶液各 3 毫升在—150 毫升錐形瓶內混合, 照第四組步驟分析。閱每步驟下之小註。

**實驗17. 一易溶陽游子組之分析**—閱第 23 表。取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  與  $\text{NaNO}_3$  之試驗溶液各 10 毫升, 與 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4 毫升及  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑 5 毫升混合, 照第五組步驟分析。閱每步驟下之小註。

**實驗 18. 一第四第五二組元素未知溶液之分析**—向教員取一含有第四第五二組元素未知溶液(未知溶液丁) 10 毫升, 照第四第五二組步驟分析之。



**實驗19. 一銨之鑑定**—取  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.2克, 照銨之鑑定步驟處理之。

**實驗20. 一全體陽游子未知溶液之分析**—向教員取一含有全體陽游子未知溶液(未知溶液戊)10毫升分析之。

### b. 陰游子之分析

**實驗21. 陰游子之分組**—閱第三章總論與陰游子之分組二節。細閱第25表。取  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  與  $\text{KI}$  之試驗溶液各5毫升, 在一250毫升錐形瓶中混合, 用水稀釋至50毫升。加4N  $\text{NaOH}$  2毫升, 加入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  試劑1毫升, 煮沸1分鐘, 濾過。濾液內加入  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  試劑1毫升, 煮沸1分鐘, 濾過。濾液內加入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  試劑1毫升, 煮沸1分鐘, 濾過。濾液內加入5%  $\text{AgNO}_3$  數滴, 混合物用  $\text{HNO}_3$  酸化。

**實驗22. 一硝酸鈣組之分析**—細閱第26表。取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  之試驗溶液各5毫升與水10毫升混合, 照硝酸鈣組步驟分析。閱每步驟下小註。

**實驗23. 一碳酸根之鑑定**—取固體  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與固體  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  各0.2克一同研細, 取其一半溶於5毫升水內, 其他一半則與氯酸鉀0.4克混合後, 溶於5毫升水內。二試管中, 各滴入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。而嗅其氣。閱本步驟下小註。

**實驗24.一硝酸鋇組之分析**—閱第27表。取 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 與 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 之試驗溶液各5毫升，用水稀釋至50毫升。加入4N NaOH 2毫升後，照硝酸鋇組步驟處理。

**實驗25.一第一第二二組酸根未知溶液之分析**—向教員取一含有第一第二二組酸根未知溶液(未知溶液已)10毫升分析之。

**實驗26.一硝酸鋅組之分析**—閱第28表。取NaCN(見註)， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ， $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ， $\text{Na}_2\text{S}$ 與 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之試驗溶液各5毫升，用水稀釋至50毫升。加入4N NaOH 2毫升後，照硝酸鋅組步驟處理。閱每步驟下小註。

註——NaCN劇毒，試驗時宜謹慎。

**實驗27.一硝酸銀組之分析**—閱第29表。取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，KSCN，KI，KBr與NaCl之試驗溶液各5毫升，用水稀釋至50毫升，照硝酸銀組步驟處理，閱每步驟下小註。

**實驗28.一第三第四二組酸根未知溶液之分析**—向教員取一含有第三第四二組酸根未知溶液(未知溶液庚)10毫升分析之。

**實驗29.一易溶陰游子組之分析**—閱第30表。取 $\text{NaClO}_3$ ， $\text{NaNO}_2$ 與NaOAc之試驗溶液各2毫升混合，照第五組步驟分析。閱每步驟下小註。

**實驗 30. 一硝酸根之鑑定**—取  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$  與  $\text{NaNO}_3$  之試驗溶液各 2 毫升混合, 照第六組步驟處理。閱每步驟下小註。

**實驗 31. 一全體陰游子未知溶液之分析**—向教員取一含有全體陰游子未知溶液(未知溶液辛)10 毫升分析之。

### c. 系統分析

**實驗 32. 一試樣之初步檢驗**——用  $\text{NaOAc}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  及  $\text{FeS}_2$  作試樣, 分別照鹽類固體混合物之系統分析之 a. 節作初步檢驗。閱 a. 節下之小註。

**實驗 33. 一固體鹽類混合物之分析**—向教員取固體鹽類混合物(未知物子)1 克分析之。閱鹽類固體混合物之系統分析一節。實驗報告之寫法, 一如分析未知溶液。然在此處不但須報告所查得之游子及估計其量, 並須言明混合物爲何種化合物所合成。

**實驗 34. 一合金之分析**—向教員取合金(未知物丑)0.5 克, 照合金之系統分析一節處理。

**實驗 35. 一礦石, 礦物與工業品之分析**—向教員取礦石, 礦物或工業品(未知物寅)1 克, 照礦石礦物與工業品之系統分析一節處理。

**實驗 36. 一含有有機物質試樣之分析**—向教

員取一含有有機物質之試樣(未知物甲)1克分析之。

**實驗37. 一溶液之分析**一向教員取一商品溶液(未知物乙)分析之。閱溶液之系統分析一節。

## 2. 習題

### a. 陽游子之分析

#### 氯化銨組

1.  $\text{AgCl}$  與  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  對於  $\text{NH}_4\text{OH}$  作用有何不同? 寫其方程式。此差異點有何利用之處?
2. 若將  $\text{HCl}$  加入  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  之熱溶液, 有何作用?
3. 用何法可將鉛與銀及亞汞分離? 此分離法是否為一化學反應?
4.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  之試驗溶液, 每毫升含鉛 10 毫克。試計算 (a) 每升內  $\text{Pb}$  之克原子數, 與 (b) 每升內  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  之克分子數。
5. 設有一溶液, 每毫升含  $\text{Ag}^+$  游子 10 毫克。需用何種  $\text{Cl}^-$  游子濃度纔能使  $\text{AgCl}$  沉澱?
6.  $\text{PbCl}_2$  在一升溶液內可溶 11 克。假定  $\text{PbCl}_2$  有 95% 游離, 試計算其溶度積常數。
7. 用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  所得之黑沉澱, 中含何物? 試寫出此沉澱與王水之反應。

8. 在沉澱氯化銨組時，可否用  $\text{NaCl}$  以代  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ？試言其故。

9. 欲使 500 毫克之銀沉澱。約需 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液若干毫升？（試驗未知物質時，普通用試樣 1 克，500 毫克大概為任何元素在試樣中可有之最大量。）

10. 大概而言，欲使 500 毫克之元素沉澱。需 1N 試劑若干毫升，若其當量為 100？為 50？為 20？（在分析時此種約數，甚為有用，因藉此可迅速估計應加入試劑之量也。）

11. 用溶度積原理解釋為何  $\text{PbCl}_2$  溶於  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液較溶於純水為少。

12. 在  $20^\circ$ ， $\text{PbCl}_2$  在水之溶度為 0.070N，試計算其在一  $\text{Cl}^-$  游子濃度為 0.40N 溶液中之濃度（0.63N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中之  $\text{Cl}^-$  游子濃度約為 0.40N<sup>o</sup>）。假定  $\text{PbCl}_2$  完全游離。

13. 在  $20^\circ$ ，15 毫升溶液中須含鉛幾毫克，加入 4 毫升 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液時，始有  $\text{PbCl}_2$  沉澱？（見上一習題）

14. 計算 15 毫升溶液中須含亞汞幾毫克，加入 4 毫升 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液時始有  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉澱， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  之溶度為 0.052N，其分子分離為一  $\text{Hg}_2^{++}$  游子與二  $\text{Cl}^-$  游子。

15. 沉澱氯化銨組時，何以須加入過量之  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ？（所謂過量係指過於照理論所需之量而言。）

16. 此組沉澱須用稀HCl洗滌,而不能用水,是爲何故?  
可否用稀NH<sub>4</sub>Cl溶液洗滌?

17. 在100°, AgCl之溶度爲每升0.022克。若用沸水100毫升由沉澱中抽取鉛,將失去銀若干毫克?

18. 除K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>外,尚有何試劑可用以試鉛?以此試驗之靈敏度與其特性而論, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>有何優點爲其他試劑所不及?

19. 用溶度積原理解釋何以形成 Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Cl<sup>-</sup> 錯鹽能使AgCl在NH<sub>4</sub>OH遠較在水爲易溶。

20. 試用質量作用定律表示錯游子 Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+與其成分間之平衡。試根據此式與溶度積原理解釋爲何加入HNO<sub>3</sub>能使AgCl從NH<sub>4</sub>OH溶液沉澱而出。

21. 試劑如何易被沾污?如何可使此種沾污機會減少?

### 硫化氫組

1. 此組中有何金屬兼爲陰游子?試舉出陰游子之名稱。
2. 此組中有何金屬鹽甚易水解?試舉出水解產生物之名稱。
3. 此組中有何金屬能形成錯游子?寫出形成錯游子時之反應。
4. 此組硫化物如何分二小組?(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>與As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS及SnS<sub>2</sub>反應時產生何物?與(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>反應

時有無氧化作用？

5. 銅組有何硫化物不溶於稀  $\text{HNO}_3$ ？有何試劑可使之溶解？

6. 鉛用何法與銻、銅及鎘分離？

7. 解釋  $\text{PbSO}_4$  何以能溶於  $\text{NH}_4\text{OAc}$  溶液。

8.  $\text{PbCrO}_4$  是否在  $\text{NH}_4\text{OAc}$  較在水為易溶？若然，何以可從  $\text{NH}_4\text{OAc}$  溶液中沉澱  $\text{PbCrO}_4$ ？

9. 銻、銅與鎘對於過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  有何不同作用？試用方程式表之。

10. 有銅存在時，鎘須用何法檢驗？

11. 用方程式示  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ， $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$  與  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$  用稀  $\text{HCl}$  酸化時之反應。

12. 對於濃  $\text{HCl}$ ， $\text{As}_2\text{S}_5$ ， $\text{Sb}_2\text{S}_5$  與  $\text{SnS}_2$  有何不同作用？此異點有何利用之處？

13. 有何反應可使銻與錫分離？

14. 100 毫升溶液中，若有濃  $\text{HCl}$  2.5 毫升，其克分子濃度為何？（見附錄2）

15. 若  $\text{Hg}^{2+}$  與  $\text{Cd}^{2+}$  之濃度相等，何者易被  $\text{H}_2\text{S}$  所沉澱？試解其故。

16. 此組中何種硫化物以在熱濃酸溶液中沉澱為佳？以在

冷稀酸溶液中沉澱爲佳？

17. 第二組與第三組之分離係利用公有游子效應與溶度積原理，試詳言其故。

18. 用  $H_2S$  沉澱一元素時，爲何在塞緊錐形瓶內較在燒杯內爲易？在  $20^\circ$  較在  $80^\circ$  爲易？

19. 加  $HCl$  於濃溶液，蒸發至乾，其中  $HNO_3$  即被銷毀，問其經過之反應爲何？若溶液中有  $HCl$ ，可否加入  $HNO_3$  用同法銷毀之？

20. 通  $H_2S$  於  $HNO_3$  之熱濃溶液內，則有種反應？

21. 將  $H_2S$  通入  $H_3AsO_4$  溶液中，硫化砷沉澱極慢，如增加  $HCl$  濃度則沉澱變速，試言其故。

22.  $CuS$  僅微溶於熱稀  $HCl$  中，但易溶於熱稀  $HNO_3$  中，理由安在？

23. 與  $H_2SO_4$  一同蒸發，何以可將所有鹽類變爲硫酸鹽？與過量  $HNO_3$  一同蒸發，可否將硫酸鹽變爲硝酸鹽？

24.  $PbSO_4$  在稀  $HNO_3$  溶解較在水爲多，試解其故。

25. 試寫方程式表 (a) 從  $SnCl_2$  與  $NaOH$  製  $Na_2SnO_2$ ，(b)  $Na_2SnO_2$  分解爲  $Na_2SnO_3$  與  $Sn$ ，及 (c)  $Na_2SnO_2$  與  $Bi(OH)_3$  之反應。

26. 寫出  $HCl$  與  $(NH_4)_2S$  反應方程式，及  $HCl$  與  $(NH_4)_2S_x$



反應方程式。

27. 加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液,  $\text{CuS}$  與  $\text{CdS}$  均沉澱而出, 此顯銅鎘錯氨游子之分離度大小若何?

28.  $\text{HCl}$  與  $\text{KClO}_3$  反應能產生  $\text{Cl}_2$  與  $\text{ClO}_2$ , 試將其方程式寫出。

29. 用多硫化銨溶液分離銅錫二組金屬根, 比之用多硫化鈉溶液, 有何優點, 有何缺點; 此二種分離法有何異點?

30. 用濃鹽酸分離砷, 銻與錫三種硫化物時, 為何僅可將混合物煮沸半分鐘? 此混合物何以不到  $100^\circ$  即呈沸騰現象?

31. 寫方程式表 (a) 從  $\text{Br}_2$  與  $\text{NaOH}$  製  $\text{NaBrO}$  (b)  $\text{NaBrO}$  分解為  $\text{NaBr}$  與  $\text{NaBrO}_3$  及 (c)  $\text{NaBrO}$  對於砷元素之作用。

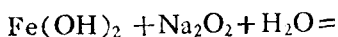
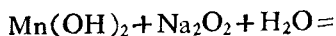
32. 用  $\text{HgCl}_2$  證實錫一試驗與普通檢驗元素之法有何不同?

33. 新沉澱之  $\text{ZnS}$  在水中之當量溶度約大於  $\text{CdS}$  1000 倍。設有二當量濃度相同之溶液, 一含鎘游子, 一含鋅游子, 分別加入  $\text{HCl}$  至通入  $\text{H}_2\text{S}$  時剛不產生沉澱為止, 問二氫游子濃度之比為何?

34. 欲知沉澱是否完全與洗滌是否乾淨, 應用何法?

### 硫化銨組

1. 完成下列反應並使之平衡：



2.  $\text{NaAlO}_2$  與  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  溶液何以不與  $\text{Na}_2\text{O}_2$  反應？此組如何分為二小組？

3. 設一溶液內有  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  與  $\text{CrO}_4^{2-}$  游離，用何法可使鋁與鋅及鉻分離？寫其方程式。

4.  $\text{NiS}$  與  $\text{CoS}$  不溶於 1:9  $\text{HCl}$ ，但在沉澱第二組時，酸度較此為弱， $\text{NiS}$  與  $\text{CoS}$  又不沉澱，試解其故。

5. 此組沉澱為何先用冷  $\text{HCl}$  處理，然後加入  $\text{KClO}_3$ ？

6. 用  $\text{NH}_4\text{OH}$  所沉澱之氫氧化物中，何者在通入  $\text{H}_2\text{S}$  時不起變化？

7. 此組金屬根與氫氧化銨及硫化銨溶液混合時，三價金屬根皆變為氫氧化物沉澱，二價金屬根則變為硫化物沉澱，試解釋其理由。

8. (a) 硫化氫組與硫化銨組中何種金屬根之氫氧化物能溶解於過量之氫氧化銨溶液，但不溶解於過量之氫氧化鈉溶液？(b) 何種氫氧化物能溶解於過量之氫氧化鈉溶液，但不溶解於過量之氫氧化銨溶液？(c) 何種氫氧化物在氫氧化銨與氫

氧化鈉溶液皆能溶解？(d) 何種氫氧化物在氫氧化鈉溶液與氫氧化鈉溶液皆不溶解？解釋何以各種氫氧化物有此不同之性質。

9. 何謂吸附作用？在何試驗中利用此作用？

10. 將硝酸鋅與硝酸鈷分別煅燒，各變為何物？將硝酸鋅與小量之硝酸鈷一同煅燒，則變為何物？

11. 二價鈷與普通氧化劑如 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 或 $\text{HNO}_2$ 一同處理，即變為三價鈷，但此僅於能產生一微溶三價鈷化合物如 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 或一錯鹽如鈷亞硝酸鉀時為然，試詳言其故。

12. 在同情形之下，二價鎳不能氧化為三價鎳，試舉出二理由。

13. 此組與上一組元素中，何者能形成有色游子？其在週期表上佔何位置？

14. 硫化物溶解於 $\text{HNO}_3$ 時，常形成少許之 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。用 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 試驗鉻酸根時，此 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 有無妨礙？

### 碳酸銨組

1. 此組元素沉澱為碳酸鹽，不沉澱為硫碳酸鹽，硫酸鹽或草酸鹽，是為何故？

2.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液用醋酸酸化，黃色溶液變為橙色，試言其故。加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 中和，橙色是否能復變為黃色？

3. 設一溶液含有等量之  $\text{Sr}^{2+}$  與  $\text{Ca}^{2+}$  游子，如欲使  $\text{SrSO}_4$  沉澱， $\text{CaSO}_4$  留在溶液中，應加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  試劑或  $\text{CaSO}_4$  之飽和溶液？何謂分沉澱？

4. 試計算  $\text{CaSO}_4$  與  $\text{BaSO}_4$  一同沉澱時， $\text{Ca}^{2+}$  游子與  $\text{Ba}^{2+}$  游子濃度之比率。

5.  $\text{Mg}^{2+}$  游子何以不在此組沉澱？

6. 酸化  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  試劑，能使  $\text{SrCrO}_4$  之溶度增加，試言其故。

7.  $\text{Ca}^{2+}$  之試驗溶液每毫升含鈣 10 毫克。如欲沉澱  $\text{CaCO}_3$ ，需何種  $\text{CO}_3^{2-}$  游子濃度？

8. 為何  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  不能作為沉澱此組之試劑？為何  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑中須含  $\text{NH}_3$ ？

9. 何以  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  溶於稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或稀  $\text{HCl}$ ，不溶於  $\text{HOAc}$ ？

### 易溶陽游子組

1.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  甚不易溶，故每逢  $\text{Mg}^{2+}$  游子與  $\text{NH}_4\text{OH}$  反應時，即有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉澱。然在沉澱第三組時，加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不沉澱，試根據溶度積原理解釋之。

2.  $\text{Mg}^{2+}$  游子與  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  相遇，即有  $\text{MgCO}_3$  沉澱。何以分析第四組時， $\text{MgCO}_3$  不與  $\text{BaCO}_3$ ， $\text{CaCO}_3$  及  $\text{SrCO}_3$  一同沉澱？

3. 試舉三種不溶之鉀鹽與二種不溶之鈉鹽。
4. 鈉可否用鉍氯酸與鉀分離？
5. 有何試劑可使鉀沉澱？寫其反應方程式。若有鉍游子一同存在，此試驗是否適用？
6. 作鉀之火燄試驗時，何以須隔藍玻璃數重窺之？
7. 試據化學平衡定律，解釋如何一弱鹼可被一強鹼從鹽中排出。
8. 若加一克分子  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (游離84%)於一升  $1\text{N NH}_4\text{OH}$  溶液中，溶液內  $\text{OH}^-$  游子濃度之近似值為何？

## b. 陰游子之分析

### 硝酸鈣組

1. 此組中何數酸根能漂白  $\text{KMnO}_4$  溶液？寫其反應方程式。
2. 此組中何數酸根為氧化劑？何數酸根為還原劑？
3. 通  $\text{SO}_2$  與  $\text{CO}_2$  氣入溴水，在未加入  $\text{BaCl}_2$  以試亞硫酸根之前，溶液須先煮沸，是為何故？
4. 試碳酸根時，何以試樣須與氯酸鉀及水拌和，然後再加入硫酸？
5. 分析陽游子時，砷已試過，何以在此處又須試砷？
6. 比較  $\text{AsO}_3^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  對於  $\text{H}_2\text{S}$ ，鉍酸鉍及

硝酸鎂銨試劑之反應。若此三種游子存在一處，試思一試驗各個游子之法。

7. 有鉻酸根存在時，何以此組沉澱須用稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液洗滌？

8. 寫出試驗氟根時之反應。

### 硝酸銻組

1. 分析陽游子時，鉻已試過，何以在此處又須試鉻？

2. 何種陽游子曾用此組酸根分離或鑑定？

3. 寫出  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性溶液內之反應。

### 硝酸鋅組

1. 此組中何數酸根為還原劑？

2.  $\text{H}_2\text{S}$  游離度極小，故加  $\text{HCl}$  於  $\text{ZnS}$  即有  $\text{H}_2\text{S}$  放出，但加  $\text{HCl}$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於  $\text{Ag}_2\text{S}$  則無  $\text{H}_2\text{S}$  放出，是為何故？

3. 寫出試驗鐵氰根時之反應。

4. 寫出試驗氫根時之反應。

### 硝酸銀組

1. 氯根與碘根可用硝酸銀與氫氧化銨分離。試詳言其經過之反應。

2. 加酸於一未知溶液，若有  $\text{SO}_2$  氣逸出或有白硫沉澱，是否即可作為有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  根之證？

3. 此組中何數酸根爲還原劑?
4. 何以鹵化銀不溶於稀  $\text{HNO}_3$  ?
5. 參閱第 11 表, 解釋何以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  能氧化碘根, 使放出碘, 而不能氧化溴根使放出溴?
6. 試驗碘根時, 爲何加入  $\text{CCl}_4$  ?
7. 碘在四氯化碳之溶度大於在水之溶度 85 倍。若 10 毫升溶液中有碘 100 毫克, 加入四氯化碳 1 毫升振搖後, 水層尚餘碘若干? 第二次加入四氯化碳 1 毫升振搖後, 水層尚餘碘若干? 第三次加入四氯化碳 1 毫升振搖後, 水層尚餘碘若干? 若一次加入四氯化碳 3 毫升振搖後, 水層尚餘碘若干? 由水溶液抽取碘時, 應用何法?
8. 若 10 毫升溶液中有溴 100 毫克, 加入四氯化碳 1 毫升振搖後, 水層尚餘溴若干? 溴在四氯化碳之溶度大於在水之溶度 23 倍。
9. 用  $\text{KMnO}_4$  氧化溴根使放出溴時, 加倍  $\text{KMnO}_4$  之濃度不若加倍  $\text{HNO}_3$  之濃度易使溴放出。試寫其反應方程式而解釋其理由。
10. 用  $\text{KMnO}_4$  氧化溴根時, 氯根有無被氧化之可能?

### 易溶陰游子組

1.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{HI}$ , 與  $\text{H}_2\text{SO}_3$  在酸溶液內皆能還

原  $\text{HClO}_3$ 。問何者可代替  $\text{HNO}_2$  使氯酸還原？

2. 亞硝酸爲一種還原劑，亦爲一種氧化劑，試各舉例說明。

### 硝酸組

1. 亞硝酸可用何法除去？

2. 氯酸對於硝酸之鑑定有何妨礙？可用何法除去？

### c. 系統分析

#### 試樣之初步檢驗

1. 有機物質普通爲何數種元素所合成，何以加熱能使之變黑？

2. 若在分析之前，將物質燒至紅熱，何種鹼性成分有喪失之虞？

3. 試用化學方程式示下列各物，在作硬試管試驗時，所經之反應： $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ， $\text{KHSO}_4$ ， $\text{PbCO}_3$ ， $\text{KClO}_3$ ， $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

#### 試樣之溶解

1. 酸類溶解物質，(a)有因其酸性之故；(b)有因其氧化作用之故；(c)有因其還原作用之故。試各舉例。

2. 若將  $\text{AgNO}_3$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ ， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{NaOAc}$  之試驗溶液混合，能反應而產生沉澱否？

3. 若將  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{NaOH}$ ，



$\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  之試驗溶液混合，能產生何種沉澱？ $\text{HNO}_3$  能將此沉澱溶解否？

4.  $\text{N}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{Fe}(\text{OAc})_3$  之混合物，能溶於冷水否？若將混合物煮沸，是否能將其全溶？

5.  $\text{ZnS}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$  及  $\text{FePO}_4$  之混合物，是否能全溶於水？ $\text{HCl}$  能將其溶解否？

6. 試將溶度表上不溶於任何酸中之鹽類列成一表。

7. 草酸銀在 100 毫升水中能溶 0.0035 克，問其克分子濃度爲何？草酸鈉在 100 毫升水中能溶 3.34 克，問若欲製備 1M 溶液是否可能？

### 陽游子之系統分析

1. 在未開始分析陽游子時，何以須將溶液內濃硝酸除去？寫出  $\text{HNO}_3$  與  $\text{H}_2\text{S}$  間之反應。若一溶液含有鉍游子與  $\text{HNO}_3$ ，曾經通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，問以後在第四組沉澱之鉍，是否爲鉍之全部？

2. 在除去矽酸鹽時，矽酸鹽經過何種變化？爲何須將矽酸鹽除去？

3. 有機物質，何以能妨礙陽游子之分析？有何方法可將其除去？

4. 用質量作用定律解釋大氫游子濃度能助錯磷鉬酸游子之形成，注意  $\text{MoO}_3$  爲  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  之無水酸，而在平衡時，前者

之濃度爲後者所決定。

5. 在熱溶液中，磷鉬酸鉍按理較易溶解，然加熱反能促其沉澱，其故安在？

6. 三價之鐵與二價元素同在時，磷酸根必與三價鐵化合，試解其故。

7. 作系統分析時，鉍鹽應在何處試之？有何方法可將其除去？

8. 試作一表示分離與鑑定下列混合物之法：

a.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ;

b.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ;

c.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{K}^+$ .

### 陰游子之系統分析

1. 作陰游子系統分析，爲何須用製備溶液？製備溶液如何製法？作製備溶液之前，何種陰游子須先檢驗？何故？

2. 試言  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沸液對於下列物質有何作用： $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCrO}_4$  及  $\text{CuS}$ 。寫其化學方程式。

3. 何種物質不與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沸液起作用？

4. 計算在  $20^\circ$  時，25 毫升 3N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可將幾毫克之  $\text{BaSO}_4$  變爲  $\text{BaCO}_3$ （假定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在溶液內游離

度相同) ? 若僅用當量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 有幾毫克之  $\text{BaSO}_4$  可變成  $\text{BaCO}_3$  ?

5. 設有一試樣全溶於水, 陽游子分析示其含銀與銅。問何種陰游子, 須當檢驗?

6. 設有一試樣, 加入鹽酸時有  $\text{H}_2\text{S}$  與  $\text{CO}_2$  氣逸出, 試樣白色, 問何種陽游子有存在之可能?

7. 設有一試樣全溶於  $\text{HNO}_3$ , 含有鋅與鈉二種陽游子, 問何種陰游子, 須當檢驗?

8. 設有一試樣不溶於水, 但全溶於  $\text{HCl}$ , 含有鐵與鋇二種陽游子, 問何種陰游子, 須當檢驗?

9. 設有一混合物, 內含  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeS}$  及  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ 。試列一表以示分析之步驟。

### 合金之系統分析

1. 見於合金者, 僅為何數種元素?

2. 試述下列數種合金用  $\text{HNO}_3$  與王水處理時之反應: 黃銅 ( $\text{Cu}, \text{Zn}$ ); 鉛錫 ( $\text{Pb}, \text{Sn}$ ); 矽鐵 ( $\text{Fe}, \text{Si}, \text{C}$ ); 銀幣 ( $\text{Ag}, \text{Cu}$ )。

## 第二章

# 陽游子之分析

### 1. 總論

吾人所知之元素，共為九十二種，初學者遍習其檢查之法，非特力有所不逮，抑亦無此需要。茲編所述僅限於三十四種元素，其取捨以其常見，而又能闡明分析化學之基本原理而定。若學生有志深造，則有專藉在，可資參攷。

此三十四種元素，或為陽游子，或為陰游子，或兼為陽游子與陰游子。此章專述陽游子之分析，陰游子之分析則於次章述之。若一元素能兼為陽游子與陰游子，則兩章並列焉。

### 2. 陽游子之分組

陽游子因其對於某數種試劑之作用，分為五組，其中二組又各分為二小組。每組以分組試劑 (group reagent) 名之，小組則取其中一陽游子以名全組。

**第一組 氯化銨組** 包括能成不溶解氯化物之陽游子。此組有

銀,  $\text{Ag}^+$

亞汞,  $\text{Hg}_2^{2+}$

鉛  $\text{Pb}^{2+}$

**第二組 硫化氫組** 凡陽游子能成不溶解於酸性溶液

中之硫化物者屬之。又因其對於多硫化銨之作用，分爲二小組：其硫化物不能溶於多硫化銨者屬銅組，能溶者屬錫組。汞與鉛已列入第一組復列入此組者，因前者僅在  $\text{Hg}_2^{2+}$  態，其氯化物不溶解，故沉澱而列入第一組，若在  $\text{Hg}^{2+}$  態，則在此組沉澱。故汞以其氧化狀態而定屬於何組也。 $\text{PbCl}_2$  因能微溶于水，故不完全在第一組沉澱，迨通入硫化氫，則盡行沉澱爲硫化物，故又屬於第二組。

## 銅組

汞,  $\text{Hg}^{2+}$ 銻,  $\text{Bi}^{3+}$ 鉛,  $\text{Pb}^{2+}$ 銅,  $\text{Cu}^{2+}$ 鎘,  $\text{Cd}^{2+}$ 

## 錫組

亞砷,  $\text{As}^{3+}$  }亞錫,  $\text{Sn}^{2+}$  }砷,  $\text{As}^{5+}$  }錫,  $\text{Sn}^{4+}$  }亞銻,  $\text{Sb}^{3+}$  }銻,  $\text{Sb}^{5+}$  }

**第三組 硫化銨組** 包括陽游子能成不溶解於鹼性溶液之硫化物或氫氧化物者。又因其對於  $\text{NaOH}$  與  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之作用分爲二小組：經  $\text{NaOH}$  與  $\text{Na}_2\text{O}_2$  之處理，不溶解者屬鐵組，溶解者屬鋁組。

## 鐵組

鈷,  $\text{Co}^{2+}$ 鐵,  $\text{Fe}^{3+}$ 鎳,  $\text{Ni}^{2+}$ 亞錳,  $\text{Mn}^{2+}$ 

## 鋁組

鋅,  $\text{Zn}^{2+}$ 鋁,  $\text{Al}^{3+}$ 鉻,  $\text{Cr}^{3+}$ 

## 第四組 碳酸鈣組 包括能成不溶解碳酸鹽之陽游子。

此組有：—

鋇,  $\text{Ba}^{2+}$ 鈣,  $\text{Ca}^{2+}$ 銻,  $\text{Sr}^{2+}$ 

第五組 易溶陽游子組 無共同沉澱劑，因其鹽大都易溶。其中以鎂鹽比較難溶，其不與第三組及第四組一同沉澱者，因先加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  故也。分析時所用之試劑大部為銨鹽，故在系統分析時，必須用原來試樣以檢查銨游子。列銨游子於此組者，則因其反應及性質甚類鉀耳。

鎂,  $\text{Mg}^{2+}$ 鈉,  $\text{Na}^+$ 鉀,  $\text{K}^+$ 銨,  $\text{NH}_4^+$ 

今為明瞭起見，特列一表以顯各陽游子對於分組試劑之作用，以後每述一組，當列一表，使其中步驟一目了然。

第 14 表  
陽游子之分組

硝酸溶液含有各種常見陽游子，加  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

沉澱：第一組—氯化銻組 ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) 之氯化物 (1) 見第 15 表。

濾液：通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和。

沉澱：第二組——硫化銻組之硫化物。  
用  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  溶液處理，見第 16 表。

濾液：加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  與  $\text{NH}_4\text{OH}$ ；通入  $\text{H}_2\text{S}$ ；濾過。

沉澱：第三組——硫化銻組之銻氧化物與硫化物。  
用 1:9  $\text{HCl}$  處理；濾過。

濾液：加  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

沉澱：第四組——碳酸銻組 ( $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ) 之碳酸鹽。  
見第 21 表。

濾液：第五組——易溶陽游子組 ( $\text{Mg}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ) 之硝酸鹽及氯化物。  
見第 23 表。

濾液：用水稀釋，用  $\text{NaOH}$  鹼化，加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，煮沸，濾過。

沉澱：濾液：  
 $\text{MnO}(\text{OH})_2$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

濾液：見第 19 表。

濾液：錫組 ( $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ )，砷代酸鈉。  
見第 18 表。

沉澱：銅組 ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{P}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) 之硫化物。  
見第 17 表。

(1) 鉛僅在甚多時與氯化銻組一同沉澱，然亦僅沉澱一部分；汞則止在亞米羅者能沉澱。

以上五組，先宜用試驗溶液，按照下述步驟檢驗其中之游子，以資練習，然後取未知溶液含有一組或數組之游子者分析之，如第一章實驗一節所指示。取用試驗溶液者，以其皆為硝酸鹽，故無陰游子之妨礙。迨學生既知如何分析陽游子與陰游子，然後再習製備溶液與除去有妨礙之游子方法，此則於系統分析一章述之。

### 3. 第一組—氯化銨組

第 15 表

氯化銨組之分析

沉澱： $PbCl_2$ , $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ .		
用沸水處理。		
溶液： $PbCl_2$ . 加 $K_2CrO_4$ .	渣滓： $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ . 傾 $NH_4OH$ 於濾紙上。	
沉澱： $PbCrO_4$ . 示有鉛。	黑渣滓： $Hg$ 與 $Hg$ $\begin{cases} Cl \\ NH_2 \end{cases}$ 示有汞。	溶液： $Ag(NH_3)_2Cl$ . 加 $HNO_3$ .
		沉澱： $AgCl$ . 示有銀。

溶液之性質與製備—(1) 學生可用試驗溶液分析此組以資練習。各成分之多寡，以不同為佳，例如用  $Pb(NO_3)_2$  15 毫升， $AgNO_3$  6 毫升與  $Hg_2(NO_3)_2$  4 毫升合成 25 毫升。因製



備硝酸亞汞試驗溶液時用  $\text{HNO}_3$ ，故此溶液有酸性，但  $\text{HNO}_3$  不多，無妨於此組之分析。

如所用試樣為固體硝酸鹽，可每種取少許，用水10毫升溶之，滴入  $\text{HNO}_3$  使成清液，加水稀釋至 25 毫升後，即可照下述步驟使此組沉澱。

(2) 如試樣為一清液且知其僅含此組之游子，則取 10 毫升稀釋至 25 毫升後分析之。每分析未知溶液時，不可將試樣一次用完，應留一部以備需要時復試之用。

(3) 無論所分析者為已知之混合物，抑為未知之試樣，如此組之外，兼有他組，此混合物或試樣如為溶液，有時有一沉澱，此沉澱為  $\text{AgCl}$ ， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  或  $\text{PbCl}_2$ ，由與製備砷，銻與錫，試驗溶液時所用之  $\text{HCl}$  之反應而產生，或為銻與錫之含氧氯化物 (oxychlorides) 或含氧硝酸鹽 (oxynitrates)，由銻與錫之氯化物或硝酸鹽水解而成。

無論其有沉澱與否，將試樣振盪使混合物均勻，取出 10 毫升放於錐形瓶中。如溶液中原有沉澱，則所取出溶液中，須含有沉澱少許，加水稀釋至 25 毫升後分析之。不應沉澱之沉澱，如銻與錫之含氧氯化物及硝酸鹽，加入酸時，自能溶解，不必加意也。

(4) 固體鹽之混合物，合金，礦物，礦石，與較複雜之天然

或人造物質罕有能盡溶解於水者，且可含某數種陰游子或其他成分以妨礙陽游子之分析。溶解此等試樣以備陽游子分析之方法，將於系統分析一章述之。學生須取用此方法製成之製備溶液 (prepared solution) 25 毫升照法分析之。

**氯化銨組之沉澱**—取溶液 25 毫升置於一錐形瓶中，加入  $\text{HNO}_3$  5 毫升及  $3\text{N NH}_4\text{Cl}$  4 毫升。自沉澱示有氯化銨組。

3-4 分鐘後，沉澱下沉，將上層清液，傾泌於濾紙上濾過。瓶內沉澱先用 5 毫升  $2\text{N HCl}$  洗之。然後用水少許洗數次，另用燒杯接濾下之水，每次待沉澱下沉後，將上層清液傾泌於濾紙上。最後將沉澱移於濾紙上，如瓶內有餘渣應用水少許沖下。棄去洗下之水。濾液含有其他各組之陽游子與未沉澱之鉛游子，放入錐形瓶中，用橡皮塞塞好標明，留待多用。

註—1. 沉澱與加熱等手續，普通以在 Pyrex 牌或其他硬玻璃製錐形瓶中為之，較在燒杯與試管為佳。(上海中央化學玻璃廠出品類可用)

2. 有時雖未規定加入試劑之量，但學生須養成一習慣，每次量度其所加入之量。故一 10 毫升量筒為萬不可少之物。如所加之量少於一毫升，則須用一滴管量之。

3. 試劑務使保持純潔，如取出之量過多，則宜棄去，不能傾還，以免沾污全瓶試劑。故取試劑時，須傾出所需之量於量筒，以免浪費。

4. 濃度如非特別規定，用作試劑之鹽溶液皆為  $1\text{N}$ ，用作試劑之酸與鹼溶液皆為  $6\text{N}$ 。

5. 如加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  而無沉澱，則示無銀與亞汞而不能決定鉛之有無，因  $\text{PbCl}_2$  頗易溶解也。

6. 溶液之酸濃度不足，鉍與錫能成  $\text{BiOCl}$  與  $\text{SbOCl}$  而沉澱，因其僅難溶於

水也。沉澱先用 2N HCl 洗，所以防其形成。但用酸過濃則  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  又有被溶之虞。因其能與 HCl 成  $\text{H} + 2\text{PbCl}_4^{2-}$ ,  $\text{H} + 2\text{AgCl}_3^{2-}$  與  $\text{H} + 2\text{HgCl}_4^{2-}$  等複酸也。

7. 沉澱物可用濾過與洗滌完全與溶液分離。濾紙須摺疊二次，貼合於漏斗內。如不知摺法，可就教員詢之。先傾水少許於其中，水流速則佳，否則須棄去另換新者。濾時漏斗之管須靠著受器之邊，如此則濾過較速。傾溶液時，溶液須順著瓶口之玻璃而下，以免飛濺。

8. 如沉澱甚易澄清，如本組之沉澱，可在瓶中洗之數次，此方法名曰傾泌洗滌法 (washing by decantation)。此法最宜於洗滌黏性沉澱，因在濾紙上洗滌時，形成溝道，水常從一處流下，沉澱內部不易洗及也。至於此法之弊為傾泌後沉澱所留之洗液，恆較濾紙上沉澱所留者為多，故欲洗淨沉澱，用水必較多，因之沉澱之溶解亦必較多。

**鉛之分離與鑑定** 用沸水 10 毫升接連數次傾於有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉澱之濾紙上(見註1)。另用沸水數毫升將餘渣洗過，留待後用。將濾液并合冷卻，加入  $\text{HNO}_3$  2 毫升與  $3\text{N K}_2\text{CrO}_4$  2 毫升。黃沉澱示有鉛。

註—1. 步驟規定用溶劑接連傾于濾紙上以溶解沉澱時，最佳辦法從一試管將溶劑作一次傾在濾紙上，另用一試管以受濾下濾液。然後將空試管接在漏斗下，再傾濾液于濾紙上。如是接連三四次。如須用熱溶劑，則每次傾入之前，須將溶劑煮沸。

2. 若未將  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉澱洗淨，除鉛外，分離物內可含有少量其他元素。如有鉍，在中和溶液能與  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  成一沉澱；但加入 2 毫升  $\text{HNO}_3$  後，則無沉澱發生。加  $\text{HNO}_3$  太多或加  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  太少，均能增加  $\text{PbCrO}_4$  之溶度而大減試驗之靈敏度。

**銀與汞之鑑定**—用  $\text{NH}_4\text{OH}$  5-10 毫升(見註1.)接連數次傾於有不溶於熱水之沉澱之濾紙上。濾紙上黑渣滓示有亞汞。用  $\text{HNO}_3$  使濾液酸化。白沉澱示有銀。如黑渣滓甚多而

無白沉澱，或有而甚少，須將渣滓照下一步驟處理。

註—1. 如用二數規定試劑之量，例如本步驟中之5—10毫升，加入之量須視沉澱之多寡而定。高限度則備有500毫克元素存在時之用。

2.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 與 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 反應所產之黑渣滓為一細分之汞與白色汞化合物， $\text{HgClNH}_2$ ，之混合物。其反應可用以下方程式表之：



$\text{HgClNH}_2$ 可視作 $\text{HgCl}_2$ 之衍生物，其中 $-\text{Cl}$ 為一氨基( $-\text{NH}_2$ )所代。

3.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液中含 $\text{NH}_3$ 甚多； $\text{AgCl}$ 甚易在內溶解而形成一易溶錯鹽， $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ，大部電離成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 與 $\text{Cl}^-$ 游子。此錯陽游子分離之傾向極小，其與簡單 $\text{Ag}^+$ 游子之比率，在 $\text{NH}_4\text{OH}$ 之1N溶液中，約為 $10^7$ 。

4. 如 $\text{PbCl}_2$ 未從 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 沉澱用沸水分離淨盡；則為 $\text{NH}_4\text{OH}$ 變成鹼性鹽， $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ，可透過濾紙使濾液變濁。但加入 $\text{HNO}_3$ ，此鹼性鹽即溶解。

**汞甚多時銀之鑑定**—將 $\text{NH}_4\text{OH}$ 不能溶解之黑渣滓洗淨，接連數次將 $\text{HCl}$  3毫升與飽和 $\text{Br}_2$ 溶液10毫升之混合物傾於有黑渣滓之濾紙上，同時用玻棒摩擦渣滓。棄去抽取物。渣滓用水洗過後，接連數次用 $\text{NH}_4\text{OH}$  10毫升傾於濾紙上。用 $\text{HNO}_3$ 酸化濾液。黃白色沉澱示有銀。

註—1. 汞甚多時，大量之銀(6毫克，或過之)可完全被黑渣滓所留住而不顯有銀之存在。此或因 $\text{AgCl}$ 被金屬汞還原而為金屬銀所致。故汞甚多時，須試驗渣滓以定銀之有無如本步驟所述。

2.  $\text{Br}_2$ 將渣滓中之汞變成易溶之 $\text{HgBr}_2$ ，銀變成不溶之 $\text{AgBr}$ 。 $\text{HCl}$ 能溶解渣滓中之 $\text{HgClNH}_2$ 變成 $\text{HgCl}_2$ 。

#### 4. 第二組—硫化氫組

第 16 表  
銅組與錫組之沉澱與分離

硫化氫組： $\text{HgS}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CuS}, \text{CdS}.$ $\text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_5, \text{SnS}, \text{SnS}_2.$ 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 處理，濾過。	
渣滓： $\text{HgS}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CuS},$ $\text{CdS}.$ 見第 17 表。	濾液： $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4,$ $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ 見第 18 表。

**溶液之製備**—所分析之溶液，無論其為析出第一組後之濾液，或僅為此組之已知或未知混合物，在未通入  $\text{H}_2\text{S}$  使之沉澱之前，必須將其中之妨礙成分除去，並將其酸度調準。妨礙成分中之主要者為大量之強酸，氧化物與醋酸鹽。此數者能將  $\text{H}_2\text{S}$  氧化至游離硫或硫酸，游離硫掩蔽沉澱使結果不顯，硫酸與第四組之游子產生不溶解硫酸鹽，其弊一也。第二組與第三組之分，全在乎  $\text{S}^{2-}$  游子濃度之調準， $\text{S}^{2-}$  游子濃度之調準，又在乎酸度之調準，此數者皆能妨礙酸度之調準，其弊二也。

(1) 若溶液不含強酸，加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  使略具鹼性，再加入  $\text{HCl}$  使剛成酸性，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{HCl}$  時須用石蕊紙試驗溶液。然後加入濃  $\text{HCl}$  2.5 毫升，用水稀釋至 50 毫升。加入氫氧化鉍或稀釋時，如有沉澱，不必濾過因其能溶解或在通入  $\text{H}_2\text{S}$  時變

爲硫化物故也。

(2)若溶液含有強酸，或所含之酸過多，可加入濃 $\text{HNO}_3$  5 毫升，蒸發至將乾，但切勿烘乾。所得渣滓，加入濃  $\text{HCl}$  1 毫升，復蒸發至將乾。加水 20 毫升，攪動渣滓使盡行溶解，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和，然後加入濃  $\text{HCl}$  2.5 毫升。用水稀釋至溶液之體積爲 50 毫升。此處理能除去含氧酸，毀壞醌醯鹽與有機物，且將  $\text{AsCl}_3$  與  $\text{HgCl}_2$  變成不揮發之化合物。

(3)若溶液含有多量之  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  或其他氧化劑，則能與  $\text{H}_2\text{S}$  反應而生大量游離硫而致困難。驅除之法，加入  $\text{HCl}$  5 毫升與酒精 5 毫升，煮沸至完全還原爲止，然後加酸稀釋如上述。

註一。加水稀釋時如有白沉澱則示有鉍量之變與銻。此沉澱爲  $\text{BiOCl}$  或  $\text{SbOCl}$ ，通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，即變爲硫化物，故不必濾過也。至其發生之故，則因其鹽 ( $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 等) 雖易溶於酸內，但遇水則水解而成難溶於水之含氧酸鹽 ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{SbOCl}$ , 等)。

2. 若步驟中規定蒸發溶液至剛乾，蒸發將了時，應將蒸發皿在小火上不斷轉動，使渣滓不致過分受熱， $\text{H}$  防噴出。『將乾』之意，即在渣滓仍潮濕時 (約含溶液 0.5—1.0 毫升)，即須停止蒸發；『剛乾』之意，蒸發至渣滓變乾爲止 (但無論何部不能熱過  $125^\circ$ )。

3. 溶液內如有鐵鹽，鉻酸鹽，高錳酸鹽與氯酸鹽，則  $\text{H}_2\text{S}$  被其氧化而產生白色細粉狀之游離硫沉澱。在稀溶液中，鐵鹽被  $\text{H}_2\text{S}$  還原至亞鐵，溶液由黃色變爲無色，鉻酸鹽至鉻鹽，橙色變爲綠色；高錳酸鹽至亞錳鹽，紫色變爲無色。濃硝酸亦能氧化  $\text{H}_2\text{S}$ ，但在 0.3N 時 (即本實驗所用之濃度) 則雖在沸液中，亦無氧化作用。

4. 如欲寫出上述氧化與還原各反應之方程式，可參閱上編第八章氧化—還

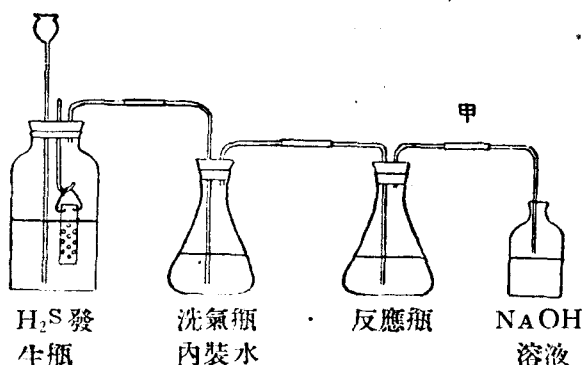
原反應。

**硫化氫組之沉澱**—加  $\text{NH}_4\text{I}$  1 毫升於(1), (2) 或(3) 節所製備之溶液, 加熱至  $70^\circ\text{--}90^\circ$ , 通入  $\text{H}_2\text{S}$  急流至少 5 分鐘。加入冷水 50 毫升, 使體積成 100 毫升, 用自來水冷却後, 再通入  $\text{H}_2\text{S}$  約 5—10 分鐘。濾過, 通  $\text{H}_2\text{S}$  入濾液以視沉澱是否完全; 如有沉澱, 繼續通入  $\text{H}_2\text{S}$  至沉澱完全爲止。待沉澱下沉, 用原濾器濾過。若濾過溶液, 因有膠態硫或膠態硫化物之故, 渾濁不清, 可加  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液少許於濾液復濾。煮沸濾液至不聞有  $\text{H}_2\text{S}$  氣味爲止, 放入錐形瓶中, 用軟木塞塞好, 以備試驗以後數組之用。

濾器上之沉澱, 用少量含有  $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  之水洗數次, 至洗下之水用石蕊紙試驗時僅顯弱酸性爲止。沉澱爲硫化氫組之硫化物, 及少許之游離硫。

若沉澱白色且作細粉狀, 或溶液止微現渾濁, 則僅爲游離硫, 可棄去沉澱, 即進行分析濾液。

註—1.  $\text{H}_2\text{S}$  發生器可裝置如第十三圖所示。左爲  $\text{H}_2\text{S}$  發生瓶, 爲—500 毫升大口瓶, 配—三孔橡皮塞, 第一孔內插入一漏斗管, 備加酸之用, 第二孔內插入一玻璃棒, 下彎成鈎形, 其上掛一鉛製之籃, 籃周圍有無數小孔, 酸可自由流入與籃內  $\text{FeS}$  反應而生  $\text{H}_2\text{S}$  氣, 第三孔內插入一導管。 $\text{H}_2\text{S}$  氣由導管先通入一洗氣瓶, 瓶爲—250 毫升錐形瓶, 內貯蒸溜水。 $\text{H}_2\text{S}$  氣由洗氣瓶經導管通入反應瓶, 內貯欲通入  $\text{H}_2\text{S}$  之溶液。由此瓶逸出之  $\text{H}_2\text{S}$  氣通入—100 毫升小口瓶, 內貯  $\text{NaOH}$  溶液以吸收  $\text{H}_2\text{S}$  氣使勿瀰漫實驗室。反應瓶內之導尿管, 可分爲二段(圖中未顯), 用橡皮管連接, 以便隨時取下洗滌。



第十三圖

$H_2S$  發生瓶內須用不淨而有黃綠色之  $6N HCl$ ，切勿用純淨之  $HCl$  試劑，因二者價目懸殊也。不用之時，須將玻璃棒上拉，提給籃出酸面，然後將發生瓶放入毒氣櫥內。

若欲知溶液是否飽和，可在甲處將橡皮攔住片刻。若已飽和，則洗氣瓶內無氣泡發生；若仍有氣泡，則示溶液尚未飽和。

2. 洗滌沉澱應繼續至洗下之水，不復檢有欲去之物為止。（例如此處，酸用石蕊紙試，氯為  $AgNO_3$  試。）在水內不溶之沉澱自以熱水（ $70^\circ-90^\circ$ ）洗為最佳，因其濾過速，抽取易溶物較易也。能微溶于水之沉澱則應用冷水洗，且用量宜少。硫化物頗易膠態化，故洗水內加入  $NH_4NO_3$  以防止之（參閱上編第九章膠態）。加入  $H_2S$  則意在減少溶解之量。洗滌之適當方法係使從洗瓶吹出之細流注射于濾紙之上緣。（如用大量洗水，則宜射于三疊之部。）洗水大概不使流入濾液中，以免將其無故稀釋。然若濾紙與沉澱保留多量溶液時，則宜將第一次洗水，加入濾液中。

3.  $H_3AsO_4$  在稀  $HCl$  溶液中被  $H_2S$  處理時，先成易溶之砷代砷酸，



此所以溶液能吸收多量  $H_2S$  而不見有沉澱。此化合物在冷時分解甚慢，但加熱則分解極速，而有硫化砷沉澱（如  $H_2S$  不多則沉澱為  $As_2S_3$  與  $S_2$ ；如在飽和溶液，則為  $As_2S_5$ ）。酸濃度愈大，則  $H_3AsO_3S$  分解愈速。在濃  $HCl$  溶液



中  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  可直接被過量之  $\text{H}_2\text{S}$  變成  $\text{As}_2\text{S}_5$ 。砷在  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (或  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) 狀態時沉澱甚慢者，則因溶液中游子 ( $\text{As}^{5+}$ ) 之濃度甚小之故；砷異於其他元素， $\text{HCl}$  濃度大時反易沉澱，則因  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  之一部變為  $\text{AsCl}_5$ ，電離時能產生  $\text{As}^{5+}$  游子耳。

4. 加入  $\text{NH}_4\text{I}$  之目的，在使  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  還原為  $\text{HAsO}_3$ ，如此可使沉澱加速。

5. 砷既沉澱，乃加入水使  $\text{H}^+$  游子濃度適為  $0.3\text{N}$ ，冷卻後通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和，以沉澱其他元素。若不先將砷除去，則其他元素不能盡行沉澱。在步驟中規定情形之下，雖僅 1 毫克之鎘，鉛或錫 (錫錫組中最難沉澱之元素) 亦必沉澱，縱有 300 毫克之鋅 (鐵鋅組中之最易沉澱者)，仍留溶液中。且雖僅有少量鐵鋅組之一元素與一大量之銅組元素並存時，若此鐵鋅組元素有 1—2 毫克，則在此情形之下，用  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱時雖被帶下少許，但在濾液中必仍可檢得之。

6.  $\text{H}_2\text{S}$  在溶液內與其游子之平衡可用  $[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = K$  表之。由此可知若加入酸使  $[\text{H}^+]$  增加， $[\text{S}^{2-}]$  必致減少，與  $[\text{H}^+]$  平方之增加成反比例；例如  $[\text{H}^+]$  加倍， $[\text{S}^{2-}]$  必致減至四分之一。然一種硫化物  $\text{MS}$  之沉澱，其溶度積  $[\text{M}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]$  必須超過其飽和值。此飽和值隨硫化物之性質與溫度而異。若在冷  $\text{HCl}$  溶液內沉澱，則飽和值小者先沉澱，酸濃度漸漸減小， $\text{S}^{2-}$  游子濃度即漸漸增加，飽和值大者亦能沉澱矣。若以其出現次序排成一列，則當如下：砷，汞與銅，錫，鈾與錫，鎘，鉛與亞錫，鋅，鉍，錳，鐵，釷。能產生沉澱之酸濃度亦因酸之游離度而異，例如鋅能在濃醋酸溶液中沉澱，因此酸游離度頗小，其  $\text{H}^+$  游子濃度尚不及稀  $\text{HCl}$  溶液也。又如  $\text{HCl}$  與  $\text{HNO}_3$  在溶液內已變完全游離，而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中之第一氫，雖亦幾完全游離，而第二氫之游離則僅為 25%，故欲使 100 毫升溶液中之氫游子濃度為  $0.3\text{N}$ ，如用  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  僅有 30 毫當量即可，如用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  則非有 50 毫當量不可。

7. 從沉澱之顏色可測知硫化物之性質。通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，如初成之白沉澱或黃沉澱漸變為黑色示有汞。(白沉澱為  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Hg} \cdot \text{S}$ ， $\text{H}_2\text{S}$  通入多時，即變為黑色  $\text{HgS}$ )。橙沉澱示錳；黃沉澱示鎘，砷，或錫。其他硫化物則非黑色，即為棕黑色。

**銅組與錫組之分離**——將洗淨之  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱移入一柄圓或蒸發皿中，加  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  10 毫升。蓋好，加熱至  $50^\circ - 70^\circ$  約

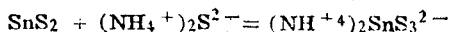
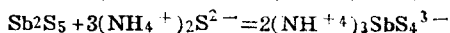
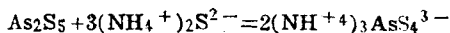
3—5分鐘，須時時攪動。加水 10 毫升濾過。加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  3 毫升復行抽取，加水 3 毫升濾過。取此第二次濾液少許，加入 HCl 試之，以視抽取完全與否。如抽取完全，則酸化溶液中應無橙色或黃色沉澱，僅微現渾濁，或略有白色細粉狀之游離硫。如分離尚未完全，則須加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  重行處理，至其濾液酸化時不復產生橙色或黑色沉澱為止。

將濾液并合於錐形瓶中，用橡皮塞塞好，留作分析錫組之用。渣滓祇用少須含有  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  之熱洗水洗滌二次，備作分析銅組之用。

註—1. 移沉澱入柄皿時，展開濾紙，將無沉澱之部分撕去，有沉澱部分，放在皿邊；傾溶劑其上以沖洗沉澱，同時以玻棒撥動之，使其脫離濾紙。若能洗下，將濾紙提出溶液，以玻棒擠出液體，然後棄去；否則祇能任濾紙與渣滓同留在皿內。

2. 多硫化銨中之硫原子數，不能確知，故以 X 表之。其形成時與作為氧化劑時之反應已詳上篇第八章，可參閱。

3. 硫化銨能溶解錫組之硫化物，其故因其能將其變為易溶之硫代鹽。其反應如下。



$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  試劑又能將低級硫化物 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}$ ) 氧化變成硫代酸鹽與高級硫化物所成者相同。此種硫代酸鹽與氧酸鹽相同，所異者在以硫代氧耳；此種關係，在其名稱中可以見之。例如以上三種鹽名為硫代砷酸銨，硫代錫酸銨，與硫代錫酸銨。

4. 銅組與錫組之分離亦有用硫化鈉作試劑者，但以用多硫化銨者為多。二種試劑各有其利弊，遑未易以一言定之。硫化鈉試劑容易配製且易保存，是為

一利。至其弊：(1)能溶解鉛(10毫升溶1毫克)(2)能溶解銅(10毫升溶1毫克)；(3) Hg 與硫化鈉能成  $\text{Na}_2 + \text{HgS}_2^{2-}$  故  $\text{Hg}^{2+}$  列入錫組，但銅與錫甚多時(500毫克)，少量之 Hg (至2毫克之多)，即不能分離而出。至於硫化鉍之弊：(1)能溶解銅，較在硫化鈉為多(10毫升溶5—10毫克)；(2) HgS 沉澱能留住多量之錫 (至5毫克之多)，致在檢驗時減少其靈敏度；(3)如少量之錫 (2—15毫克) 與大量(100—500毫克)之銅組元素同在於時，全部之錫留在渣滓中，故在銅錫二組俱有檢驗錫之必要。然列汞于銅組為其大利，因檢驗較便也。本書採用多硫化鉍，即以此故。

第 17 表  
銅組之分析

多硫化鉍處理後之渣滓：HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS.

加入 HNO<sub>3</sub> 煮沸濾過。

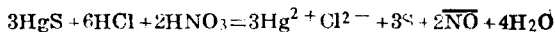
渣滓：HgS。 加 HCl 與 KClO <sub>3</sub> 。	溶液：Pb, Bi, Cu, Cd 之硝酸鹽。 加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ，蒸發至有 SO <sub>3</sub> 烟出，傾入水中，濾過。		
溶液：HgCl <sub>2</sub> 。 加 SnCl <sub>2</sub> 。	沉澱： PbSO <sub>4</sub> 。 溶於 NH <sub>4</sub> OAc， 加入 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 。  黃沉澱： BiCrO <sub>4</sub> 。 示有鉍。	溶液：加入 NH <sub>4</sub> OH，濾過。	
沉澱： Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 或 Hg。 示有汞。		沉澱： Bi(OH) <sub>3</sub> 。 溶于 HCl， 加水稀釋。  白沉澱： BiOCl。 示有鉍。	溶液：Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> , Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> 深藍色溶液示有銅，用下法處理。  取一小部分， 加入 HOAc 與 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 。  紅沉澱： Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 。  白沉澱： Cd <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 。

汞之分離—移多硫化鉍處理後之渣滓於一柄皿，加入 3N HNO<sub>3</sub> 5—15 毫升，煮沸 2—3 分鐘，時加攪動。濾過，留濾

液以檢驗此組之其他游子。

**汞之鑑定**—渣滓用水洗後，移入一柄皿，加入HCl 3—8毫升，熱至80°—90°，加入KClO<sub>3</sub>粉，每次少許，至不見黑沉澱為止。煮沸至少聞有氯氣，如酸蒸發，宜加入以補之，加水5—10毫升，濾去渣滓。用滴管滴入SnCl<sub>2</sub> 1—2滴於濾液，然後續加2—5毫升。白沉澱變灰色或黑色示有汞。

註—1. HCl或HNO<sub>3</sub>單獨不易將HgS溶解，故用HCl與KClO<sub>3</sub>溶解之。游離Cl<sub>2</sub>甚易溶解HgS，故用三份濃HCl與一份濃HNO<sub>3</sub>配合而成之王水，亦可將其溶解，因此二酸反應，亦能產生游離Cl<sub>2</sub>也。



然用KClO<sub>3</sub>可漸漸加入，故雖過量，亦不致過多，是其一利，溶液中之游離Cl<sub>2</sub>可煮沸以逸出之。KClO<sub>3</sub>與HCl反應之主要產物為Cl<sub>2</sub>；但亦產生少許ClO<sub>2</sub>，而使溶液有黃色。

2. HgS不易溶解於濃HCl或HNO<sub>3</sub>之故，則因在其飽和溶液，S<sup>2-</sup>游子濃度甚少，雖HNO<sub>3</sub>甚難使之氧化也。然Cl<sub>2</sub>能溶解之，可見其為氧化劑，較強於HNO<sub>3</sub>，或亦因Cl<sub>2</sub>能與HgCl<sub>2</sub>成HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>複游子，使溶液中簡Hg<sup>2+</sup>游子濃度減至極小，不復與已溶之HgS平衡，故HgS遂繼續溶解耳。

3. 濾去之渣滓，大部為硫，係S<sup>2-</sup>游子被氧化所生。亦含少許PbSO<sub>4</sub>，此係在分離汞時PbS被HNO<sub>3</sub>氧化所致，但為量甚微，不足以影響汞與鉛之試驗。

4. 首先加入SnCl<sub>2</sub> 1—2滴，使產生Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>白沉澱。然後加入多量SnCl<sub>2</sub>，使此白沉澱變為金屬汞之細灰色沉澱，此種變色為汞之特性。若Cl<sub>2</sub>未經除去，則被首先加入1—2滴之SnCl<sub>2</sub>所除去。

**鉛之分離與鑑定**—置濾液於一柄皿，加入濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5毫升，在毒氣櫥中蒸發至有SO<sub>3</sub>烟出為止。待其冷卻，分數次傾入20毫升水中，每次傾入後，須將其冷卻。然後即用此溶液

以洗淨柄皿，使之冷卻後，靜置 5 分鐘即濾過，不可久待。細白沉澱示有鉛。沉澱先用 2N  $H_2SO_4$  洗，然後再用水 5 毫升洗之，照下一步驟試驗。濾液則用以分析此組之其他游子。

註—1. 溶液與  $H_2SO_4$  一同蒸發以驅除其中之  $HNO_3$ ，因其能溶解  $PbSO_4$  而減低鉛試驗之靈敏度也。  $HNO_3$  能增加  $PbSO_4$  之溶解度，則因其能成游離度較小  $HSO_4^-$  之游子之故。

2. 加入大量之  $H_2SO_4$ ，其目的有二：一以減小  $PbSO_4$  之溶解度，此係公有游子效應之故，其次則使大量之鉛留在溶液中不沉澱而出也。

3. 混合物靜置數分鐘然後濾過，所以使鉛完全沉澱；因  $PbSO_4$  有留在過飽和狀態之傾向也。然亦不可久待，因否則如鉛多時， $(BiO)_2SO_4$  之粗晶體即能析出，留在溶液中者，不能過 50 毫克矣。

4. 在稀釋  $H_2SO_4$  時，當注意使溶液冷卻，其目的在使多量之鉛，在過飽和狀態留在溶液中；因加熱即有回至飽和狀態之傾向也。

5. 若雖謹慎將事，而仍有大量粗晶體析出者，則在作鉛之證實試驗之前，須將沉澱溶於 5—10 毫升  $HCl$  中，仍照此步驟處理。此次鉛量較少，用水稀釋  $H_2SO_4$  溶液時，當不再析出。  $PbSO_4$  溶於  $HCl$ ，故蒸發  $HCl$ ，鉛始能完全沉澱。

**鉛之證實**—將 10 毫升 3N  $NH_4OAc$  之熱溶液傾在有  $H_2SO_4$  沉澱之濾紙上。接連數次，每次傾入前須加熱。加  $HOAc$  3 毫升與 3N  $K_2CrO_4$  3 滴於濾液，黃沉澱示鉛。

註—1. 此證實試驗，不可省去；因  $H_2SO_4$  沉澱不僅為  $PbSO_4$ ，且可為  $(BiO)SO_4$  或  $BaSO_4$ 。  $BaSO_4$  與  $PbSO_4$  極相似。  $(BiO)SO_4$  溶於  $NH_4OAc$ ，加入  $K_2CrO_4$ ，則生黃沉澱；但此沉澱能溶於  $HOAc$ ，此與  $PbCrO_4$  不同之點也。  $BaSO_4$  則不溶於  $NH_4OAc$  溶液。

2.  $Pb^{2+}$  能與  $OAc^-$  成一複游子， $[Pb(OAc)_4]^{2-}$ 。既成後，不易分解，故溶液中  $Pb^{2+}$  游子之濃度遂減低，較在  $PbSO_4$  之飽和溶液中為尤小，故  $PbSO_4$  能溶解於  $NH_4OAc$ 。  $PbCrO_4$  甚不易溶解，其飽和溶液中所需  $Pb^{2+}$  游

子之溶度，較 $[\text{Pb}(\text{OAc})_4]^{2-}$ 溶液中之 $\text{Pb}^{2+}$ 游子濃度更小，故加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  時，有 $\text{PbCrO}_4$ 沉澱。

**鉍之沉澱與鑑定**—加  $\text{NH}_4\text{OH}$  於析出鉛後之濾液中使之鹼化。自沉澱示有鉍；藍溶液示有銅。濾過，沉澱用水洗淨。

註—1. 加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  使一溶液鹼化時，先加入與溶液內所有之酸相當之量，然後續加至振盪後有明晰之  $\text{NH}_4\text{OH}$  氣味為止，每次約加入三分之一至二分之一毫升。

2. 若  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱未曾洗淨，則加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  時可有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或鐵組之其他氫氧化物沉澱。故沉澱少時，不能遽決其為鉍，必須照下一步驟證實之。

3.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  與  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  雖僅微溶於水，但溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，因  $\text{Cd}^{2+}$  與  $\text{Cu}^{2+}$  能與  $\text{NH}_3$  成 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  與 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  複游子也。此等複游子分解之傾向極小；例如在1N  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中，複 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  游子與簡  $\text{Cd}^{2+}$  游子濃度之比約為 $10^7$ 。

**鉍之證實**—傾現製之 $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  溶液於有  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱之濾紙上，沉澱立即變黑，示有鉍。

註—1. 亞錫酸鈉須在需要時現製，取  $\text{SnCl}_2$  8—10 滴，加水 3 毫升稀釋，然後滴入  $\text{NaOH}$ ，每次數滴，加後須用冷水冷卻，至所成  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  沉澱重行溶解，成一微渾溶液為止。亞錫酸鈉能自行分解成錫酸鈉  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  與錫，故宜現製，並在製備時，須時加冷卻，以保低溫。 $\text{Sn}(\text{OH})_2$  為一兩性氫氧化物，因其在反應時，既可當酸，復可當鹼，此可於其能溶解於鹼與酸中見之。

2.  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  能使 $\text{Bi}(\text{OH})_3$  還原，變為黑色金屬鉍。此試驗甚為靈敏。其他能還原物質可存在於 $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱中者為  $\text{HSbO}_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Pb}(\text{OH})_2$  與  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，但在短時間內，皆不能為  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  冷溶液所還原。

**銅之證實**—取濾液四分之一用  $\text{HOAc}$  酸化，用滴管滴入  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  一滴，靜置 2—3 分鐘。然後再加  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  3

毫升。紅沉澱示有銅。

註—此證實試驗，較與  $\text{NH}_4\text{OH}$  產生藍色為尤靈。故雖  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液無藍色，仍須試之。銅亦可被  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  沉澱，但係白色。若加入少量  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，混合物靜置片刻，如步驟所言，紅色之銅化合物決不為所掩，因銅鹽之溶度較小，不特在加入試劑時能立即沉澱，且能與已沉澱之  $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，反應而甚速形成也。濾液先用  $\text{HIOAc}$  酸化者，使錯質游子  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^2+$  變成簡單游子  $\text{Cu}^{2+}$  耳。

**鏷之鑑定**—加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於所餘濾液中，每次一毫升，直至溶液能使石蕊紙變紅，然後續加 5 毫升，溶液加熱至  $50-60^\circ$ ，加入鐵粉 1 毫升，將混合物輕加振盪約二分鐘。如銅甚多，再加入鐵粉半毫升， $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 毫升，振盪一分鐘，濾過，加水 20 毫升於濾液。此時溶液無藍色，如溶液渾濁，加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴，立即通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和。黃沉澱示有鏷。

註—1. 如無鏷存在，不必加鐵粉，濾液用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化後，即可直接通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和。

2. 鐵粉之還原作用，一如其他銅鹽與溶液之作用，與溫度及接觸表面而俱增。若所用之鐵為細粉狀，且常將熱溶液振盪，則在二分鐘內，即可完全沉澱。

3. 濾液飽和即加  $\text{H}_2\text{S}$  飽和，因否則  $\text{Fe}^{2+}$  被空氣氧化為  $\text{Fe}^{3+}$ ，即能與  $\text{H}_2\text{S}$  產生硫沉澱。

4. 用貝德末去鏷，或將溶液中有鏷（若未用鐵粉處理），而與  $\text{H}_2\text{S}$  產生一黑沉澱，可加入  $5\text{N HNO}_3$  5—10 毫升熱之，加入  $18\text{N H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  2 毫升，蒸發溶液至有  $\text{SO}_3$  蒸出為止，加入水 15 毫升稀釋之，再加入鐵粉處理，濾過，通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和飽和。經此處理，則鏷亦皆除去，如有鏷，則有黃沉澱產生。

5. 若  $\text{H}_2\text{S}$  產生一黃沉澱，而以後之分析檢有大量之鉍，錳或鉛之存在，欲證明  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱之為銅，非為鉍組之元素，可將沉澱用熱水洗淨，用 10 毫升  $\text{NH}_4\text{OH}$  之熱液，連續傾其上。若沉澱為  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , 或  $\text{SnS}_2$ ，則被溶解；若黃沉澱仍留濾紙上，必為  $\text{CuS}$  無疑。

6. 氧化位較高之元素佔第 11 表之上部，能沉澱氧化位較低之元素，其詳見上編第八章氧化還原反應。一元素之氧化位因其游子濃度而變；游子濃度每減

十倍，則一價游子之氧化位減0.06伏特，二價游子之氧化位減0.03伏特，三價游子之氧化位減0.02伏特。例如  $Pb^{2+}$  游子之濃度為1重量克分子時，鉛之氧化位為-0.12伏特，為0.01重量克分子時，其氧化位為-0.18伏特，後者之氧化位較高。

7. 用鐵以分離銅與錫即應用此原理。從第11表，吾人見鐵與銅之標準氧化位依次為 -0.44 與 +0.34 伏特。鐵溶解於  $H_2SO_4$  中， $Fe^{2+}$  游子之濃度可假定為1重量克分子，故鐵之氧化位與其標準氧化位相同，等於 -0.44 伏特。 $Cu^{2+}$  游子濃度每減十倍，銅之氧化位即減0.03伏特。例如  $Cu^{2+}$  游子濃度為0.1重量克分子時，銅之氧化位為 +0.31 伏特，為0.01重量克分子時，其氧化位為 +0.28 伏特，為0.001重量克分子時，其氧化位為 +0.25 伏特。然  $Cu^{2+}$  游子濃度未至  $10^{-2}$  重量克分子時，其氧化位皆較鐵之標準氧化位 (-0.44) 為低。故實際銅全被鐵所沉澱。反之，錫之標準氧化位為 -0.40 伏特， $Cd^{2+}$  游子濃度為0.1重量克分子時，則其氧化位幾與鐵之氧化位相同。在40毫升溶液中，雖有錫500毫克，其游子濃度亦不過0.25重量克分子，故鐵不能使之沉澱也。

### 第 18 表 錫組之分析

多硫化鈉處理後之濾液： $(NH_4)_3AsS_4$ ,  $(NH_4)_3SbS_4$ ,  $(NH_4)_2SnS_3$ ,  $(NH_4)_2Sx$ 。用  $HCl$  酸化。

濾液： $NH_4Cl$ 。	沉澱： $As_2S_5$ , $Sb_2S_5$ , $SnS_2$ , $S$ 。 用濃 $HCl$ 處理，加熱，濾過。		
棄去。	渣滓： $As_2S_5$ , $S$ 。 溶於 $HNO_3$ ，濾過。	濾液： $SbCl_3$ , $H_2SnCl_6$ 。 稀釋至50毫升，加熱，通入 $H_2S$ ，濾過。	
		橙色沉澱： $Sb_2S_3$ 。 溶於 $HCl$ ，加入 $Sn$ ，加熱。	濾液： $H_2SnCl_6$ 。 加入鐵釘，加熱，濾過後將濾液傾入 $HgCl_2$ 溶液中。
	渣滓：濾液： $H_3AsO_4$ $S$ 。 加入 $NH_4OH$ ， $Mg(NO_3)_2$ 。	黑色沉澱： $Sb$ 。 加入 $NaOBr$ 。	白沉澱變黑。 示有錫。
棄去。	白沉澱： $MgNH_4AsO_4$ 。 示有砷。	黑色沉澱不溶， 證實為錫。	



**錫組之沉澱**—多硫化銨處理後之濾液，含有錫組之游子及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ，在錐形瓶中，徐徐如入 $\text{HCl}$ 至混合物變為酸性(見註1)，然後續加1毫升，振盪1-2分鐘。

若沉澱近白色(見註5)，示無錫組，可棄去。

若沉澱為黑、黃或橙色，示有錫組，將其濾過洗淨，濾時宜用吸取濾器，最後將其吸乾，棄去濾液，沉澱即照下述步驟處理。

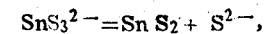
若沉澱既非白色，又非黑色，黃色或橙色，難以斷定錫組之有無，移沉澱入一柄皿中，加入 $\text{NH}_4\text{OH}$  8 毫升，熱3分鐘，時加振盪。加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  5 滴，煮沸，濾過。加水10 毫升於濾液，用 $\text{HCl}$ 酸化，振盪2 分鐘。若沉澱黃色或橙色示有錫組游子，濾過，洗淨，照下述步驟處理。若沉澱白色示無錫組，可棄去。

註—1. 如欲使一溶液變為酸性或鹼性，可以下法為之：首用量筒量出所需之酸或鹼加入，但不足以盡中和溶液中所有之鹼或酸。然後用一滴管滴入不足之酸或鹼，每次10-15 滴，至用玻璃棒蘸取溶液滴在石蕊紙時，使其變成紅色或藍色為止。例如此處，如用 $6\text{N}(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  10 毫升，則需 $6\text{N HCl}$  10 毫升以中和之，可先加入 $\text{HCl}$  8-9 毫升，後再用滴管徐徐滴入至石蕊紙變成紅色為止。

2. 如沉澱體積甚大，洗水又不宜用之過多，或如此處，沉澱中之水，務須盡去時，則最佳之法係用吸取濾器濾之。用此法時，漏斗內普通濾紙下，須襯布一層(洗淨舊麻紗手帕頗合此用)，插漏斗於濾瓶上橡皮塞孔內，濾瓶之側管則用橡皮管接於吸取唧筒。吸氣不宜過驟，以防濾紙破裂。在洗沉澱之前，須將瓶內濾液先傾出。

3. 加 $\text{HCl}$ 於硫代酸鹽之溶液時，所產生之硫代酸立即分解而成 $\text{H}_2\text{S}$ 與固體硫化物。此時各游子皆在高氧化狀態，因原來之低硫化物皆已為 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 所

氯化矣。酸化硫化酸鹽能產生固體硫化物，此可以質量定律解之。例如此組游離游子照下列方程式而分解，



按照質量定律，在硫化物飽和溶液中，複游子之濃度，即錫，砷或銻在溶液中之多寡，隨  $\text{S}^{2-}$  游子濃度之增加而增加。在  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  溶液中， $\text{S}^{2-}$  游子濃度頗大，然若溶液為  $\text{HCl}$  所酸化，則  $\text{S}^{2-}$  游子幾全被  $\text{H}^+$  游子變為不易游離之  $\text{HS}^-$  與  $\text{H}_2\text{S}$ ，平衡點向右移動，故硫化物沉澱而出。

4. 溶液必須確為酸性，始可保證硫化物完全分解，然亦不能過多，因  $\text{SnS}_2$  能溶解也。

5.  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  酸化時，產生大量淡黃色或灰白色硫沉澱，甚易掩蔽錫組硫化物，使其存在與否，莫能斷言。在此種情形之下，分析者須取同量之  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  試劑酸化以與之比較。若仍不能決，則  $\text{HCl}$  沉澱須照步驟中最後一段處理之。

6. 如沉澱中含有少量  $\text{HgS}$ ， $\text{CuS}$ ，或  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ，則少量錫組游子之存在更難確定，因其能使沉澱有黑藍色或黑黃色也。用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理時，硫與  $\text{HgS}$ ， $\text{CuS}$ ，或  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  均不溶解，或為滴入之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  所重行沉澱，故濾過後第二次之  $\text{HCl}$  沉澱中僅含砷，銻與錫之硫化物及甚少之硫。至於此三硫化物能溶解於  $\text{NH}_4\text{OH}$  之故，則因其能形成半硫化酸鹽所致，例如  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S}$  與  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_2\text{S}_2$ 。加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液之目的在使此等鹽變為完全硫化酸鹽，如  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ；如是則加入  $\text{HCl}$  時，簡硫化物之沉澱可更完全。

**砷之分離**——移吸乾之硫化物於一燒杯，加入濃  $\text{HCl}$  10 毫升與水 5 毫升，煮沸半分鐘，即在熱時用吸取濾器濾過，濾紙可用 6N  $\text{HCl}$  濕之使緊貼漏斗，但不能用水。取出濾液以備檢驗銻與錫，渣滓先用 6N  $\text{HCl}$  洗，然後用熱水洗。

註—1. 若所用之  $\text{HCl}$  太稀，或若沉澱內所含之水將酸稀釋，必有甚多  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  留而不溶。雖用濃酸， $\text{Sb}_2\text{S}_5$  亦不能盡溶，尤其在有大量存在時，在此種情形，如渣滓為量不大，將有橙色。此小量之  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  雖可再用  $\text{HCl}$  處理。

以去之，但作用甚慢；然幸其不妨砷之試驗耳。且若原來 $Sb_2S_5$ 之量小者，大部被抽取出入溶液中，故可不懼其漏網也。 $Sb_2S_5$ 溶解後變為 $SbCl_3$ ，此元素被 $H_2S$ 所還原而放出硫， $SnS_2$ 溶解後變為 $SnCl_4$ ，與過量之 $HCl$ 化合而成 $H_2SnCl_6$ 。

2. 用 $HCl$ 處理時，若僅將混合物煮沸半分鐘，所溶解之 $As_2S_5$ ，為量甚小。然若煮沸過久，則溶解較多，以後與錒一同沉澱，將使人誤以為錒。

3.  $HCl$ 之量須遵照步驟中所規定者加入，濾時亦須留心使勿損失溶液，因以後分離錒與錒時，酸濃度甚關緊要也。

4.  $CuS$ ，能溶於 $(NH_4)_2Sx$ 。若為量不大，在錒組中或不能檢得之。用 $HCl$ 處理時，則大部溶解，以後與錒一同沉澱而出，一小部則留在 $As_2S_5$ 中，迨加入 $NH_4OH$ 時，溶液顯深藍色，但此不妨錒之試驗。

**砷之鑑定**——渣滓用濃 $HNO_3$  5 毫升處理，加熱使渣滓盡溶，僅除膠性硫。然後將混合物蒸至將乾，加水 1—3 毫升與 $NH_4OH$  1—3 毫升，濾去渣滓，放濾液於試管中，加入硝酸錒銨試劑 3—10 毫升，振盪後，置之 10—15 分鐘，時加振盪。白晶形沉澱示砷。

濾過，沉澱用水 2—3 毫升洗後，傾 $AgNO_3$  1 毫升於其上， $AgNO_3$  先須用 $HOAc$  6—8 滴酸化。沉澱變為栗色，證實為砷。

註—1.  $As_2S_5$  被 $HNO_3$  氧化變為 $H_3AsO_4$  與 $S$ 。

2.  $MgNH_4AsO_4$  固能水解，故在水中設在 $NH_4OH$  中為易溶。過量之硝酸錒銨試劑能減低其溶度，此則因公有游子之故。晶形沉澱常有形成過飽和溶液之傾向，故須置之數分鐘，時加振盪。

3.  $Mg(NO_3)_2$  試劑含 1N  $Mg(NO_3)_2$ ，3N  $NH_4NO_3$  與 0.2N  $NH_4OH$ ， $NH_4NO_3$  減低 $NH_4OH$  之 $OH^-$  游子濃度，阻止 $Mg(OH)_2$  之沉澱。錒與銨雖含有鐵，錒或其他雜質，故試劑中加入少許 $NH_4OH$  以除去之。用硝酸鹽而不用氯化物者，恐在證實試驗加入 $AgNO_3$  時形成 $AgCl$ 也。

4. 加入 $AgNO_3$  則 $MgNH_4AsO_4$  變為栗色之 $Ag_3AsO_4$ ，因後者較前者

爲難溶也。AgNO<sub>3</sub> 先用 HOAc 酸化，所以中和 NH<sub>4</sub>OH；因否則將形成銀氨錯游子而阻止 Ag<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 之沉澱。此試驗可證明沉澱爲 MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub> 而非 Mg(OH)<sub>2</sub>，或其他氫氧化物。

**銻與錫之分離**—移析出砷後之濾液於一錐形瓶中，用水稀釋至 50 毫升，置瓶於一 400 毫升燒杯中，杯內有水，燒至微沸，待溶液熱時，通入 H<sub>2</sub>S 10 分鐘。橙色沉澱示有銻。在熱時濾過，如沉澱甚多，須用吸取法，沉澱用熱水洗後，照下一步驟以證實銻，濾液則用以檢驗錫。

註—1. 若謹照步驟而行，1 毫克之銻可以沉澱，400 毫克以下之錫都留存溶液中。然若 HCl 太濃，則小量之銻即難以檢出。反之，若 HCl 太稀，或溶液不熱，則有大量錫存在時，SnS<sub>2</sub> 即有沉澱之可能。SnS<sub>2</sub> 與 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 混合時，沉澱呈棕色。

2. 若有銅，則黑色 CuS 沉澱在此處發現。

**銻之證實**—移沉澱至一小柄皿，加入 12N HCl 2-5 毫升，加熱，加入水 2-5 毫升，濾過，蒸發濾液至 2 毫升。待其冷卻，加入亮錫一塊。5-10 分鐘後，傾去溶液，用傾泌法，將渣滓用水洗淨，傾現製 NaBrO 試劑(見註 3.) 2 毫升於其上。黑渣滓不溶，證實爲銻。

註—1. 沉澱銻，用錫而不用鋅者，因鋅能將溶液中之錫沉澱也。銅若存在亦爲錫所沉澱，但銅紅色或棕黑，而銻色墨黑，易於辨別。砷若存在，亦能沉澱；但以其對於 NaBrO 之作用而辨之。金屬之互相置換，皆可以其氧化位值解之(見 11 表)。

2. 用 NaBr 處理，所以證明黑沉澱之非砷；因砷甚易被此試劑變成砷酸，而銻(銅亦然)則與之無作用也。

3. 次溴酸鈉分解甚速，成溴酸鹽與溴化物，故須在需要時臨時配製，法取

飽和臭水2毫升，加入1N Na H 1毫升混合即得。

**錫之鑑定**—於析出銻之濾液內，加入15N  $\text{NH}_4\text{OH}$  4毫升，待混合物冷卻，通入 $\text{H}_2\text{S}$ 使飽和，瓶用軟木塞塞好，置之10分鐘。溶液變為黃濁，或有黃色塊狀沉澱，示有錫。

若 $\text{H}_2\text{S}$ 產生沉澱，移混合物於一柄皿，蒸發至15-20毫升，至沉澱全溶。加入銻粉一撮，煮沸2-3分鐘。濾過，立即加入 $\text{HCl}$  3毫升與0.2N  $\text{HgCl}_2$  10毫升。白色或灰色沉澱示錫。

註—1. 加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 並冷卻溶液，皆所以減小 $\text{SnS}_2$ 之溶度。錫與 $\text{H}_2\text{S}$ 反應在此組之元素中為最慢，蓋因其在 $\text{HCl}$ 溶液內為 $\text{H}^+\text{SnCl}_6^-$ 非為 $\text{Sn}^{4+}$ 簡單游子，故須靜置片刻以待其沉澱。若錫之量不大(0.5至2毫克)，所沉澱之 $\text{SnS}_2$ 僅能使溶液黃濁，但與細硫粉不同，不難辨別。

2.  $\text{SnS}_2$ 沉澱黏結濾紙，且有透過濾紙之傾向，故作證實試驗時，不將其濾過但將溶液蒸發，使酸濃度加增，沉澱自溶。濾去銻粉，立即加入 $\text{HgCl}_2$ 試劑，因 $\text{SnCl}_2$ 在空氣中氧化甚速也。加入 $\text{HCl}$ 則係防止 $\text{SbOCl}$ 之沉澱。

3. 此處用銻而不用鋅及鐵作還原劑者，因銻僅使錒游子還原至亞錒游子而止，且因其在沸 $\text{HCl}$ 中溶解甚慢也。

## 5. 第三組—硫化銨組

## 第 19 表

## 鐵組之分析與鋁組之分離(1)

分離第二組後之濾液。 加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 與 $\text{NH}_4\text{OH}$ ；通入 $\text{H}_2\text{S}$ ；濾過。				
沉澱： $\text{NiS}$ , $\text{MnS}$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{FeS}$ , $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{ZnS}$ 。用 1:9 $\text{HCl}$ 處理；濾過。		濾液： 第四第五組。		
渣滓： $\text{NiS}$ , $\text{CoS}$ 。 加入 $\text{HCl}$ 與 $\text{KClO}_3$ 煮沸，濾過。		濾液： $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ 之氯化物。 蒸發至 3 毫升，稀釋至 100 毫升。用 $\text{NaOH}$ 鹼化，加入 $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，煮沸，濾過。		
渣滓： S。 棄去。	濾液： $\text{NiCl}_2$ , $\text{CoCl}_2$ 。 分作二份照下法處理。		沉澱： $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。 照下法處理。	
	加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 與二乙醚二脛	加入稀 $\text{HCl}$ 與 $\alpha$ -亞硝基 $\beta$ -萘酚。		溶一份於 5 毫升濃 $\text{HNO}_3$ 中，加入 $\text{PbO}_2$ ，煮沸。
	桃紅沉澱示有鎳	紅磚色沉澱。示有鉍。		溶一份於 $\text{HCl}$ ，加入 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 藍沉澱： $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ 。示有鐵。
		濾液：鋁組。 見第 20 表。	上層清液紫色。示有錳。	

(1) 此分析法僅可于無磷酸，草酸，酒石酸與其他有妨礙陰游子存在時應用。有此等陰游子存在時，須照第五章系統分析所述者處理。

**硫化銨組之沉澱**—加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 克於分離第二組後之濾液，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  使溶液鹼化，然後加入濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 毫升。加熱至將沸，通入  $\text{H}_2\text{S}$ 。濾過少許，用  $\text{H}_2\text{S}$  試濾液以視沉澱是否

完全。若沉澱已完全，將沉澱速濾過。用熱水洗淨，洗水中須加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  少許。若欲將濾液作分析第四與第五組之用，應立即用醋酸酸化，煮沸以逐去  $\text{H}_2\text{S}$ ，若溶液不清，則蒸過後放入錐形瓶中。

註—1. 沉澱之前，加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，其故有三：(1)以阻止  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之沉澱；(2)減低  $\text{Al}(\text{OH})_3$  與  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  之溶度(3)減少形成膠態硫化物之傾向。

2. 此組之沉澱中， $\text{Al}(\text{OH})_3$  與  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  二者為氫氧化物，因其硫化物極易水解也。 $\text{MnS}$  則有一部氧化，故其成分，殊不一定。有  $\text{MnS}$ ， $\text{MnO}(\text{OH})_2$  與  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 。鹼性沉澱若與空氣相接過久， $\text{Fe}^{2+}$  亦能氧化為  $\text{Fe}^{3+}$ 。

3. 從溶液與沉澱之色，可測知所有之游子。鋁之氫氧化物白色，鉍之氫氧化物灰綠色。氫氧化鐵之色則視鐵之氧化狀態而定；純亞鐵鹽生白沉澱（甚為罕觀），鐵鹽生深紅色沉澱，亞鐵與鐵鹽混合物生綠或黑沉澱。若混合物鹼性，則亞鐵鹽所生之沉澱，因連續氧化之故而漸改色。錳所生之沉澱，因氧化變成  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  與  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  之混合物，而有黑棕色。加入過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，則錄有藍色，鉻有紫紅色，鉍若溶解，則有粉紅色。氯化則將溶液變成黑棕色。鈷甚多時沉澱藍色，氧化則變為亮綠色。

4. 鐵，錳與鈷之硫化物黑色； $\text{ZnS}$  白色； $\text{MnS}$  肉色，但露在空中則因其氧化為  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  與  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ，漸變棕色。

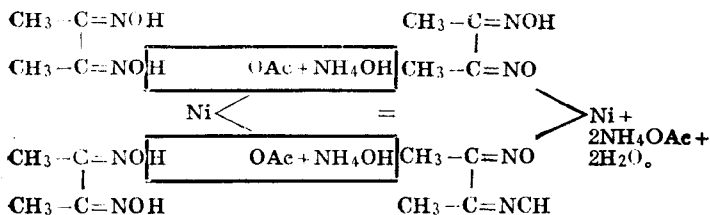
**錳與鈷之分離**—移洗淨沉澱於一小燒杯，用 50 毫升 1:9HCl（濃 HCl 1 份，水 9 份）處理，攪動後使之澄清。切勿加熱。濾過，留濾液作為分析此組其他游子之用。渣滓為  $\text{NiS}$ ， $\text{CoS}$ ，或硫。移渣滓入一柄皿，加入 HCl 10 毫升，煮沸，撒入  $\text{KClO}_3$  一撮，使之溶解。濾去硫渣，蒸發溶液至乾。用  $\text{HOAc}$  5 毫升以溶渣滓。

註—此組沉澱在 1:9HCl 中，悉易溶解，惟  $\text{NiS}$  與  $\text{CoS}$  溶解甚慢，故可藉

此將鎳及鈷與其他游子分離。在第二組沉澱時，溶液之酸度僅為 0.3N，而鎳及鈷不沉澱，此處溶液之酸度大於 1N，反不溶解，此二事似不相侔。其故或因鎳與鈷之硫化物，各有二種，溶度各異。加入硫游子，初成之物易溶於稀酸；但置久或加熱，則變為難溶之物。與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  所成之  $\text{CoS}$  及  $\text{NiS}$  僅有一部能溶於稀  $\text{HCl}$ ；由此可知二種硫化物同時形成，惟置之愈久或熱之愈長，則難溶一種愈佔大份耳。

**鎳之鑑定**—取醋酸溶液 2 毫升，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  鹼化，加入二乙醯二脞 1 毫升。桃紅沉澱  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})\text{NO}_2\text{Ni}$  示鎳。

註—鎳與二乙醯二脞之反應，可表之如下：—



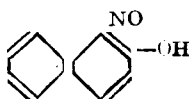
$\text{Co}^{2+}$  游子不與乙醯二脞反應，故雖有  $\text{Co}^{2+}$  游子同在，亦可用此反應以檢出鎳。此沉澱溶度極小，體積甚大，顏色又鮮明，故雖少於 1 毫克之鎳，亦甚易檢出。

**鈷之鑑定**—另取醋酸溶液 2 毫升，加入  $\text{HCl}$  半毫升，加熱，然後加入  $\alpha$ -亞硝基- $\beta$ -萘酚試劑 1 毫升。紅磚色沉澱  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O})_3$  示鈷。

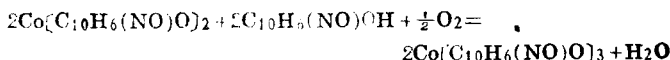
若實驗室中無此試劑，則加入固體  $\text{KCl}$  於醋酸溶液使其飽和，然後加入 6N  $\text{KNO}_2$  溶液 2 毫升。一小時後，若有鈷亞硝酸鉀， $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ，黃沉澱示有鈷。

註—1.  $\alpha$ -亞硝基- $\beta$ -萘酚之構造式為





與鈷成紅磚色之  $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$ 。若加試劑於亞鈷鹽溶液，則先成棕紅色亞鈷鹽，在熱酸溶液中甚易被空氣中之氧所氧化，其反應可表之如下：—



2.  $\text{HNO}_2$  能氧化鈷之一小部自  $\text{Co}^{2+}$  至  $\text{Co}^{3+}$ 。若不將  $\text{Co}^{3+}$  游子除去，則作用速止。然在此處， $\text{Co}^{3+}$  被  $\text{KNO}_2$  變為  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  錯游子，此後者復變為難溶之  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  而沉澱。照質量作用定律而言， $\text{HNO}_2$  之濃度愈大，亞鈷游子氧化愈速； $\text{NO}_2^-$  游子濃度愈大，鈷游子之變為鈷亞硝酸錯游子愈完全； $\text{K}^+$  游子濃度愈大，鈷亞硝酸鉀之溶度愈小。故步驟中規定如上述。 $\text{Ni}^{2+}$  不易被  $\text{HNO}_2$  氧化至  $\text{Ni}^{3+}$  狀態，其與  $\text{KNO}_2$  所成之亞錳亞硝酸鉀， $\text{K}_4\text{Ni}(\text{NO}_2)_6$  亦易溶於水。

**錳與鐵之分離**—將分離  $\text{Ni S}$  與  $\text{CoS}$  後之濾液移入一柄皿，蒸發至 2—3 毫升以除去過量之  $\text{HCl}$ ，用水稀釋至 100 毫升，溶液用  $\text{NaOH}$  鹼化。若有沉澱，不必濾過，用一 10 毫升乾量筒量出  $\text{Na}_2\text{O}_2$  粉 2 毫升，漸漸加入，時加攪動，然後煮沸溶液 3 分鐘。此溶液鹼性甚強，能腐蝕濾紙，故須加入 5 毫升  $\text{HNO}_3$  中和鹼之一部，濾紙下襯布一層，用吸取法濾過（見錳組之沉澱下第 2 註）。沉澱用熱水洗淨後，須吸至極乾。留濾液於錐形瓶中，備分析鋁組之用。

註—1. 錳鐵遇  $\text{NaOH}$  完全沉澱；而鋁，鎳與鋅則留於溶液中，或在加入過量  $\text{NaOH}$  時溶解。此後三者之能溶解，蓋因其氫氧化物為兩性之故，遇  $\text{NaOH}$  則變為易溶之  $\text{NaAlO}_2$ ， $\text{NaCrO}_2$  與  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ 。若鋅與錳並存時，則

有重鉻酸鋅  $Zn(CrO_2)_2$  之沉澱。若將  $NaOH$  溶液煮沸，鉍亦能完全沉澱而出，因亞鉍酸鹽甚易水解而成難溶之固體氫氧化物也。 $Mn(OH)_2$  本為白色，但甚易氧化至  $Mn(OH)_3$ ，變成棕色。

2. 加入  $Na_2O_2$ ， $Fe(OH)_2$  變為深紅色之  $Fe(OH)_3$ ， $Mn(OH)_2$  變為棕色  $MnO_2$  之含 waters，二者皆不能溶於過量之  $NaOH$  中。 $NaCrO_2$  則被  $Na_2O_2$  氧化至  $Na_2CrO_4$ ，與  $Na_2ZnO_2$  同留溶液中。

3.  $Na_2O_2$ ，雖在冷溶液中亦漸分解，放出氧氣，如在熱溶液，則分解極速，有爆發之虞。故過氧化鈉須分成數小份加入於冷溶液中。最佳之法，由鐵罐直接傾出少許於一乾燥 10 毫升量筒中，然後再由量筒撒入溶液，時加攪動。若已將混合物攪勻，氧氣源源而出，則示過氧化鈉已够，不必再加矣。若熱甚多時，則須加至綠色盡去，溶液有黃色時為止。在濾過之前溶液先用  $HNO_3$  中和一部分之鹼，以免濾紙破爛。濾紙下襯布一層，所以防濾紙吸破。

**錳之鑑定**—取棕色沉澱之半，溶於 5 毫升濃  $HNO_3$  中，加入  $H_2O_2$  5 毫升使其溶解。加  $PbO_2$  約 1 克於溶液中，煮沸 2—3 分鐘，靜置使懸浮之固體下沉。上層清液若有  $MnO_4^-$  游子之紫紅色，示有錳。

**鐵之鑑定**—溶所餘之沉澱於 5 毫升  $HCl$  中，煮沸，冷卻，加入  $K_4Fe(CN)_6$  數滴。若有普魯士藍， $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  沉澱，示有鐵。

**註**—普魯士藍能溶於過量  $K_4Fe(CN)_6$  中，故不宜多加。若沉澱甚微，且作淡藍色，則或因所用試劑中含有微量鐵所致，不能據為有鐵之證。

第 20 表  
鋁組之分析濾液:  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ .用  $\text{HNO}_3$  中和, 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 用  $\text{NH}_4\text{OH}$  鹼化; 濾過。

白沉澱: $\text{Al}(\text{OH})_3$ .	濾液: $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$ .	
溶於 $\text{HCl}$ , 加 $\text{NH}_4\text{OAc}$ 與 茜素混合, 用 $\text{NH}_4\text{OH}$ 鹼 化。	沉澱: $\text{BaCrO}_4$ .	濾液: $\text{Zn}^{2+}$ .
	溶於 $\text{HNO}_3$ , 加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 1 毫升, 醚 1 毫 升。	通入 $\text{H}_2\text{S}$ .
		白沉澱: $\text{ZnS}$ .
		溶於 $\text{HNO}_3$ , 加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 蒸乾, 煨燒。
紅沉澱.		綠渣滓: $\text{CoZnO}_2$ .
示有鋁.	藍層藍色. 示有鉻.	示有鋅.

**鋁之分離與鑑定**—將分離錳鐵後之鹼性濾液, 用  $\text{HNO}_3$  中和。加入  $3\text{N NH}_4\text{Cl}$  5 毫升, 然後加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  至搖後聞有氨之氣味, 煮沸。白沉澱示有鋁, 濾過, 洗淨沉澱, 照下一步驟處理。濾液留作檢驗鉻鋅之用。

**註**—1. 若錳未為  $\text{Na}_2\text{O}_2$  完全氧化, 或為  $\text{HNO}_3$  中之  $\text{HNO}_2$  所還原, 則加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  時, 將有綠色  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  與  $\text{Al}(\text{OH})_3$  一同沉澱。

2. 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  所以使  $\text{NH}_4\text{OH}$  分解為  $\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{NH}_3$ , 故鋅變為錯游子,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 留在溶液。若加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過多, 則  $\text{Al}(\text{OH})_3$  將因形成  $\text{NH}_4\text{AlO}_2$  而溶解少許, 故煮沸溶液以去過多之  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。

3. 作試劑用之  $\text{NaOH}$  與  $\text{Na}_2\text{O}_2$  常含有鋁與二氧化碳, 故於第一次用時, 須試驗其是否含有此等雜質。法取  $\text{NaOH}$  試劑 10 毫升, 或加  $\text{Na}_2\text{O}_2$  克於 20 毫升水中, 照本步驟處理, 以與實際試驗中所得之  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱相比。同時可通  $\text{H}_2\text{S}$  於溶液內以試鋅, 若檢得  $\text{NaOH}$  中含鋁或二氧化碳, 則在分離錳鐵時,

可以  $\text{Na}_2\text{O}_2$  半毫升代所需之  $\text{NaOH}$ 。

**鋁之證實**—傾2毫升  $\text{HCl}$  於有  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之濾紙上，用燒杯盛濾液，加入  $\text{NH}_4\text{OAc}$  5 毫升後，滴入茜素溶液10滴，振搖後，溶液用  $\text{NH}_4\text{OH}$  鹼化，加熱，濾過，大紅沉澱證實為鋁。

若實驗室不備茜素溶液，溶  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱於 5 毫升 2N  $\text{HNO}_3$  中。溶液內加入水 5—10 毫升，0.3N  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  2—10 滴與  $\text{NH}_4\text{OH}$  3 毫升；將混合物煮沸。用吸取法濾過，沉澱用水洗後，吸至極乾。將濾紙展開，撕去無沉澱部分，將有沉澱部分捲成一卷，外用針絲繞之，在火內燒至碳全焚去，然後燒至紅熱，約 1—2 分鐘。藍渣滓證實為鋁。

註—1.  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱少時，此證實試驗必不可缺；因能形成溶於  $\text{NaOH}$  而不溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  之氫氧化物之元素，鉛，錫，銻與矽皆是，不必定為鋁也，其中最宜留意者為  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ，此物絕類  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，其存在或由於製備溶液時，未將其完全除去，或由玻璃儀器被試劑之侵蝕所致。

2. 茜素溶於鹼性溶液中，顯紫色，吸着於  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱上，則成大紅色。

3. 藍渣滓之化式未確知；但為  $\text{CoO}$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  二氧化物所合成，則無疑義，其化合物式或為鋁酸鈷  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ 。用此法可檢出 0.5 毫克之鋁，稍有經驗後，即檢出 0.2 毫克，亦非難事。除鋁外，無其他元素能使灰有藍色者。欲此試驗之成功，鋁須過量；因否則藍色將為氧化鈷之黑色所掩。若有鈉鹽存在時，灰分熔成一團，試驗結果，即難滿意。因此之故，第一次  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱不但用水洗淨，且溶解後再行沉澱如此，則鈉鹽盡去矣。第二次沉澱中雖含鈉鹽，亦無妨礙，因其在燃燒時能揮發也。

4. 鈷雖能溶於氫氧化鈉溶液，但有一部則黏着於  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱上被帶下，此為一種吸附現象 (adsorption)。藉此雖可調準被鋁吸附之鈷量；但仍須注意加入  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  之量，須與  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱之量成正比，若有鈷 1—5 毫克，

則加 2 滴，若有 50—100 毫克，則加 10 滴。

**鉻之鑑定**—用 HOAc 酸化分離  $\text{Al}(\text{OH})_3$  後之濾液，加入 NaOAc 1 克，煮沸；在熱時徐徐滴入  $\text{BaCl}_2$  試劑。待黃  $\text{BaCrO}_4$  下沉，用雙層濾紙濾過。留濾液作試鉍之用。

**鉻之證實**—用  $\text{HNO}_3$  5 毫升以溶解濾紙上之  $\text{BaCrO}_4$  沉澱，如不溶，可將酸加熱。傾冷濾液於一有 1 毫升乙醚與 1 毫升 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  之試管中。若有鉻，則振搖後，醚層有藍色。

註—鉻酸與  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性溶液中成一藍色化合物，易溶於乙醚，其化學式為  $\text{HCrO}_5$ 。有時含一分子  $\text{H}_2\text{O}_2$  成  $\text{HCrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 。

**鋅之鑑定**—通  $\text{H}_2\text{S}$  於分離鉻後之濾液中。白沉澱  $\text{ZnS}$  示鋅。若沉澱黑色示有  $\text{FeS}$ ,  $\text{NiS}$ , 或  $\text{CoS}$  時，加入  $\text{HCl}$  1 毫升，濾過，然後加  $\text{Na}_2\text{O}_2$  0.5 克於濾液。濾過，棄去沉澱。再通  $\text{H}_2\text{S}$  於濾液，則得白  $\text{ZnS}$  沉澱。

**鋅之證實**—傾 5 毫升  $\text{HCl}$  於有  $\text{H}_2\text{S}$  沉澱之濾紙上，以溶解沉澱。置溶液於一柄皿中煮沸，以逐去  $\text{H}_2\text{S}$ 。冷卻後用  $\text{NH}_4\text{OH}$  鹼化，再用 HOAc 酸化後，加入  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  試劑 3 毫升。若有白色  $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  沉澱，證實為鋅。

## 6. 第四組—碳酸銨組

第 21 表

## 碳酸銨組之分析

分離第三組後之濾液。

用HOAc酸化，蒸發至5毫升，混過，用NH<sub>4</sub>OH鹼化，煮沸，加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。沉澱：BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>。溶解於HOAc；加入NH<sub>4</sub>OAc。與K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>；濾過。濾液：  
第五組。沉澱：BaCrO<sub>4</sub>。

溶解於HCl，

蒸發，加入

HOAc, NH<sub>4</sub>OAc與K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

濾液：

加入NaOH與Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。沉澱：SrCO<sub>3</sub>與CaCO<sub>3</sub>。溶於HOAc；取一小部用CaSO<sub>4</sub>試驗。若有SrSO<sub>4</sub>，加(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>於所餘溶液，濾過。濾液：  
棄去。沉澱：BaCrO<sub>4</sub>。

示有銀。

沉澱：SrSO<sub>4</sub>；  
作火燄試驗。濾液：Ca<sup>2+</sup> +  
加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。深紅色。  
示有鐵。沉澱：CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。  
用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>處理。溶液：CaSO<sub>4</sub>。  
加入C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH。沉澱：CaSO<sub>4</sub>。  
示有鈣。

碳酸銨組之沉澱——將分離第三組後之濾液用HOAc酸化，蒸發至5毫升。冷卻，濾去硫與析出之晶形鹽。

若所分析之溶液僅含第四組一組，則加入3N NH<sub>4</sub>Cl 5毫升，蒸發或稀釋至25毫升。

加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  至聞有氨之氣味，煮沸，然後加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  至沉澱完全。迨沉澱下沉，濾過，用熱水洗之。留濾液作分析第五組之用。傾熱醋酸 10 毫升於沉澱上，使沉澱溶解。

註—1. 蒸發濾液則  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  分解，硫皆凝結，過量之鹽亦沉澱而出。

2. 加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  試劑前，先加  $\text{MH}_4\text{Cl}$  可以防止  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  與  $\text{MgCO}_3$  之沉澱。  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不能沉澱，係因公有游子之故，高濃度之  $\text{NH}_4^+$  游子使  $\text{OH}^-$  游子濃度減至極低，不足以超過  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之溶度積常數。  $\text{MgCO}_3$  不能沉澱係因過量之  $\text{NH}_4^+$  游子能減低  $\text{CO}_3^{2-}$  游子之濃度，又  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  甚易水解產生  $\text{HCO}_3^-$  游子，故溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  游子濃度甚低，比較易溶之  $\text{MgCO}_3$  遂不能沉澱。  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  水解過甚，則與  $\text{Ca}$  亦將留在溶液中不沉澱，故試劑中加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  以阻上之。

3. 此組之磷酸鹽，鉍酸鹽，硫酸鹽與草酸鹽均不易溶解，獨取碳酸鉍作為此組分組沉澱劑之故，見於第 22 表即可了然。

第 22 表  
鹼土族鹽之溶度  
每 100 毫升水中之毫克數

	碳酸鹽	鉍酸鹽	硫酸鹽	草酸鹽
鉍	2.3	0.38	0.23	8.6
錳	1.1	120.00	11.00	4.6
鈣	1.3	400.00	200.00	0.56

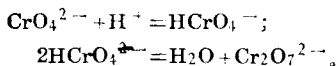
**鉍之鑑定**—將醋酸溶液蒸發至乾，但留神勿將渣滓烘焙。

加  $\text{HOAc}$  2 毫升， $3\text{N NH}_4\text{OAc}$  10 毫升與水 10 毫升於此

渣滓，移入錐形瓶中煮沸。加入 3N  $K_2CrO_4$  3 毫升，每加 5 滴，振盪一次，煮沸 5 分鐘，時加振盪。黃沉澱示有鉍。若沉澱甚多，續加  $K_2CrO_4$  2 毫升，加熱，振盪，濾過。

註—1. 雖 3 毫升  $K_2CrO_4$  之量，相當於 600 毫克之鉍，但欲沉澱鉍， $CrO_4^{2-}$  游子必須過量，太少則不足以完全將鉍沉澱。太多又恐沉澱，故初僅加入 3 毫升。除非有大量之鉍，以少加  $K_2CrO_4$  為佳。

2. 醋酸能增加  $SrCrO_4$  之溶度，且能減低醋酸游子之濃度，因其能將其變為鉍鉻酸游子與重鉻酸游子也，其反應如下：



故  $H^+$  游子濃度愈增， $CrO_4^{2-}$  與  $HCrO_4^-$  游子濃度之比率愈小。因此之故，有強酸存在時， $BaCrO_4$  將全不沉澱；但  $HOAc$  為一弱酸，溶液中又有甚多之醋酸鹽，故雖加入大量之  $HOAc$  其對於  $BaCrO_4$  溶度之效應甚微。

3. 為防止  $BaCrO_4$  沉澱透過濾紙起見，故將  $K_2CrO_4$  徐徐加入於含鉍之熱溶液中，混合物須時加振盪，並在未濾過之前，加熱至  $100^\circ$  左右。

4. 如鉍多時， $K_2CrO_4$  又加入甚速，則雖有 3 毫克之鉍，亦可盡被帶下，故為阻止為鉍帶下起見， $K_2CrO_4$  亦須漸漸加入也。

5. 鉍之量不足 1 毫克時，欲在有色溶液中決其有無，殊感困難。若將其濾過，洗去  $K_2CrO_4$ ，則白濾紙上黃沉澱不難看出矣。

**鉍之證實**—用 5—10 毫升熱  $HCl$  連續傾在有  $BaCrO_4$  沉澱之濾紙上，以溶解之，將溶液蒸發至乾。照上一步驟第二段處理渣滓，惟各種試劑均須減半。

註—若有大量鉍存在，加入  $K_2CrO_4$  則有一部分之鉍成  $SrCrO_4$  沉澱，尤其在不按照步驟隨意加入試劑之時。故鉍之有無，須加證實。然在第二次處理時，因鉍量過小，不再沉澱，如有黃沉澱，則為有鉍之確證。

**鉍與鈣之沉澱**—加  $NaOH$  於分離  $BaCrO_4$  後之濾液



內，使之鹼化，煮沸，加入  $3N \text{ Na}_2\text{CO}_3$  使鋇與鈣完全沉澱。濾過，棄去濾液，用水洗沉澱至無黃色爲止。沉澱示有鋇或鈣，或二者皆有。沉澱用5-15毫升熱  $\text{HOAc}$  溶解，用水稀釋至50毫升。

註——此處將鋇與鈣重行沉澱，所以除去過量之<sup>2</sup>酸游子。

**鋇之預試**—取醋酸溶液1-2毫升，加入  $\text{CaSO}_4$  飽和溶液1毫升，加熱後靜置數分鐘。如有沉澱，或溶液變濁，示有鋇，照下一步驟進行。如無鋇，即可進行檢驗鈣。

**鋇之分離與鑑定**—若上一步驟檢有鋇，加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5毫升於全部醋酸溶液，加熱，靜置數分鐘後，濾過。加  $\text{HCl}$  於沉澱使之濕潤，用鉤絲挑取少許在火燄中燒之，猩紅色火燄示有鋇。

註——沉澱不必爲  $\text{SrSO}_4$ ，因鋇若未去盡，在此處可變爲  $\text{BaSO}_4$  出現。鈣甚多時，亦可有  $\text{CaSO}_4$  之沉澱，故必須用火燄試驗以證實之。鋇之氯化物較易揮發，故用  $\text{HCl}$  以濕潤沉澱。

**鈣之鑑定**—加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  於分離鋇後之濾液。自沉澱  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  示有鈣。濾過，傾  $\text{HOAc}$  於其上。若不溶解，則爲  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  無疑。

註——自沉澱或爲草酸鹽，故須照下一步驟證實。

**鈣之證實**—用5毫升  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理沉澱。於所得溶液中加乙醇10毫升，靜置數分鐘。自沉澱示有鈣。

註— $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解極微，但能與強酸之稀液反應，因有不易游離之 $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ 游子形成也。 $\text{CaSO}_4$ 僅微溶於 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 稀液中，加入二倍體積之 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，則 $\text{CaSO}_4$ 完全不溶。1毫克之鈣能立即使溶液變為渾濁，0.2毫克之鈣則在10分鐘內能使溶液變為渾濁。

## 7. 第五組—易溶陽游子組

### 第 23 表

#### 易溶陽游子組之分析

分離第四組後之濾液： $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{NH}_4^+$ 。		取原來試樣少許放燒杯中，加入 $\text{NaOH}$ 熱之。	
照下法處理。		發出氨氣並使濕石蕊紙變藍。示有該。	
取一小部，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 與 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，濾過。	蒸發，烘焙，加入 $\text{HCl}$ 再蒸發烘焙。	渣滓： $\text{KCl}$ ， $\text{NaCl}$ 。	
	汽。 $\text{NH}_4$ 鹽	加水3-5毫升，照下法處理。	
沉澱。 棄去。	濾液。	加 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	加 $\text{K}_2\text{H}_2\text{SbO}_4$
	蒸發至5 毫升，加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 與 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	黃沉澱： $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 。 在火袋中燒之。	無色晶形沉 澱： $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ 。
	無色晶形沉澱： $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 。 示有 $\text{Mg}$ 。	紫色。 示有鉀。	示有鈉。

**鎂之鑑定**—取分離第四組後之濾液 5 毫升，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  與 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  各數滴以除去未除盡之鹼土游子。濾過，棄去沉澱。加 $\text{NH}_4\text{OH}$  於濾液至有氨之氣味，然後再加 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  2 毫升。數分鐘後，即產生無色晶形沉澱，

$MgNH_4PO_4$ 。

註—1. 離土游子務須除盡，否則加入  $Na_2HPO_4$  時即有  $Sr_3(PO_4)_2$  或  $Ca_3(PO_4)_2$  沉澱產生。

2.  $MgNH_4PO_4$  雖在冷水，亦頗易溶，蓋因其水解為  $NH_4OH$  與  $Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$  也。故加入  $NH_4OH$  至有甚強氨氣味，以抑制水解。

3. 在水溶液， $MgNH_4PO_4$  成過飽和溶液之傾向甚強，故作此試驗時，溶液之體積須小。若不即沉澱，應待三十分鐘，再決定鏞之有無。

**鎂之證實**—用  $HOAc$  2 毫升溶解沉澱，溶液用  $NaOH$  中和後，加入對-硝基苯-偶氮-間苯二酚 (p-nitrobenzeneazo-resorcinol) 試劑 1 毫升。若有鎂，數分鐘後，即有天藍色沉澱。

**鉍鹽之除去**—將所餘濾液，在小柄皿中蒸發至乾，烘焙渣滓，至無白濃烟出為止，但不能燒紅，焙時須將柄皿在火篋上旋轉，使皿邊皿底各部都熱到。待皿冷卻，加入濃  $HCl$  5 毫升，蒸發烘焙如前。白渣滓示鉀或鈉之存在。待皿冷卻，加水 6 毫升，用小濾紙濾過。取濾液三分之一，照下一步驟處理，用所餘濾液以檢驗鈉。

註—1. 鉍鹽與鉀鹽甚相似，如  $(NH_4)_2PtCl_6$  與  $K_2PtCl_6$ ， $(NH_4)_3Co(NO_2)_6$  與  $K_3Co(NO_2)_6$ ， $NH_4HC_4H_4O_6$  與  $KHC_4H_4O_6$  皆不易溶解。故試鉀之前，鉍鹽必須除盡，以免混淆。渣滓烘焙二次，即所以保證鉍鹽之盡除。但烘焙時不能燒至紅熱，因在此溫度， $KCl$  與  $NaCl$  能揮發也。

2. 乾時視之渣滓雖不多，鉀或鈉之量或不小，故烘焙後若有渣滓遺留，應作試驗檢驗二元素。

3. 渣滓棕色或黑色示有有機物質，此或因鉍鹽有雜質，或為濾紙所致。有時有白色二氧化矽渣滓，此則因在分析時，玻璃與皿被試劑侵蝕所致。

**鉀之鑑定**—取濾液三分之一，加水稀釋至 5 毫升，再加  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  試劑 5 毫升。若無沉澱，靜置 10 分鐘。濾過，用水洗沉澱。黃沉澱示鉀。

用 5 毫升熱  $\text{HCl}$  處理沉澱，蒸發溶液至 1—2 滴，用一清潔鉑絲（先在火燄中燒至無色）蘸溶液少許在一無色火燄中燒之，隔藍鉛玻璃片以察火燄之色。紫色火燄示鉀。

註—1.5 毫升內如有鉀 0.3 毫克，可於 10 分鐘內產生沉澱，如量較小，則所需時間較長。濾過沉澱，洗去  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  後，在濾紙上視之，黃色沉澱更顯。

2. 0.5 至 1.0 毫克之鉀，亦能產生一沉澱，絕類鉀之所產。鹼土元素則不妨礙此試驗。

3. 加入  $\text{HCl}$  後，蒸發溶液時，皿邊現藍色，此係無水氯化鉍所致，遇水則變紅色。

4. 加熱時，鉀發紫光雖較鈉發黃光為易，然黃光較強，微量之鈉能將多量之鉀所生之色掩蔽。故須用二三層藍色鉛玻璃片，將黃色完全吸收，然後鉀之紫色，始可得見。

5. 此火燄試驗，不應省去，因黃色沉澱或因鉍鹽未全除去所致也。

**鈉之鑑定**—將所餘濾液，分為二份，一份內加入  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  試劑 2 毫升，半小時後察之，或靜置過夜。若有塊狀沉澱，振盪混合物，數秒鐘後傾泌液體與懸浮於液體內之沉澱。若管壁上有無色晶形沉澱，示有鈉。

於第二份內，加入醋酸鉍鉍試劑 3 毫升，加以振搖，一刻鐘後，若有微黃色醋酸鉍鉍  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{OAc})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  沉澱，示有鈉。

註—1.  $K_2H_2Sb_2O_7$  在酸性與中和溶液中極易分解，而有  $H_4Sb_2O_7$  沉澱，故  $K_2H_2Sb_2O_7$  常溶於鹼性溶液中。此試劑又不時須用含鈉 1-2 毫克之溶液試驗，以視其是否可用。

2.  $Na_2H_2Sb_2O_7$  為一沉重晶形之沉澱，常附著於管壁，故須將管傾側，或將液體傾出以視之。塊狀之沉澱不能作為有鈉之證。

3. 元素能與  $K_2K_2Sb_2O_7$  試劑產生沉澱者甚多。例如溶液中若有 0.1—0.2 毫克鹼土元素，即能使溶液變濁。然此等元素例皆產生輕輕塊狀沉澱，與沉重晶形鈉沉澱大異，靜置數小時後，尤易看出。雖試驗時常有塊狀沉澱產生，但若照步驟而行，將液體傾出，晶形沉澱仍不難檢出。學生若不知二種沉澱之別，須取  $Ca(NO_3)_2$  與  $KNO_3$  試驗溶液各 2 毫升，分別加入  $K_2H_2Sb_2O_7$  2 毫升試之。

4. 鉀甚多時，亦能與醋酸鉍鹽形成沉澱。

**鉍之鑑定**—取原來試樣 0.2 克研成細粉，置於一小燒杯內，加入  $N.OH$  2 毫升。用錶面蓋好，錶面之下粘濕紅石蕊試紙一條。將混合物加熱，慎勿使液體濺及試紙。若試紙變藍，並嗅得氨之氣味，示有鉍。

註—在分析時，溶液中已加入含有鈉游子之試劑，故檢驗鉍須用原來試樣。

## 第三章

# 陰游子之分析

### 1. 總論

陰游子(酸根)之分析,不若陽游子(金屬)之分析之井然有序,蓋因各游子互相妨礙,現尚無法免除也。本書採用陶屏(Dobbins) 雲格(Ljung)氏二之法,加以改良。雖不能云盡善,然較其他方法滿意多矣。

陶雲二氏分離與鑑定陰游子之法,係根據氧化—還原理論,將常遇之困難減至極小限度。陰游子中既有甚易氧化與甚易還原者,而且此二種游子有時並存於原來固體中,故氫游子濃度對於氧化—還原反應之影響,須特別注意。在此分析系統中,試驗溶液之酸度,務使其不高於所用沉澱劑水解時所產生者,有時且須使溶液變為鹼性。其理由甚為明顯,蓋原來溶液可兼有氧化與還原游子,如氫游子濃度過高時,則相互反應,有時即在中和與鹼性溶液內,亦起反應,但如抑制氫游子濃度至極低,則此種相互反應即可減至極小限度矣。下列數例,即為可能之混合物,氫游子濃度高時,能相互反應者:(a)磷酸根與亞硫酸根;(b)磷酸根與碘根;(c)鉻酸根與亞硫酸根;(d)鉻酸根與鹵根;(e)鉻酸根與硫根;(f)亞硝酸根與碘根;(g)氯酸

根與鹵根；(h) 氯酸根與亞硫酸根。

## 2. 陰游子之分組

根據上述之理論與事實，及其對於某種陽游子之作用，陰游子可分為下列六組。

**第一組 硝酸鈣組**包括與  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  在鹼性溶液中生成不溶解鈣鹽之陰游子，此組有：——

碳酸根, $\text{CO}_3^{2-}$	砷酸根, $\text{AsO}_4^{3-}$
氟根, $\text{F}^-$	亞砷酸根, $\text{AsO}_3^{3-}$
草酸根, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	磷酸根, $\text{PO}_4^{3-}$
亞硫酸根, $\text{SO}_3^{2-}$	酒石酸根, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

**第二組 硝酸鋇組**包括與  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  在鹼性溶液中生成不溶解鋇鹽之陰游子。此組有：——

硫酸根, $\text{SO}_4^{2-}$	鉻酸根, $\text{CrO}_4^{2-}$
-------------------------	--------------------------

**第三組 硝酸鋅組**包括與  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  在鹼性溶液中生成不溶解鋅鹽之陰游子。此組有：——

氰根, $\text{CN}^-$	鐵氰根, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
硼酸根, $\text{BO}_3^{3-}$	硫根, $\text{S}^{2-}$
亞鐵氰根, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	

**第四組 硝酸銀組**包括與  $\text{AgNO}_3$  在稀硝酸中生成不溶解銀鹽陰游子，其中之硫代硫酸根則與銀成硫化銀。此組

有：——

硫代硫酸根,  $S_2O_3^{2-}$       碘根,  $I^-$

硫代氰酸根,  $SCN^-$       溴根,  $Br^-$

氯根,  $Cl^-$

**第五組 易溶陰游子組** 無共同沉澱劑, 故於分離第四組後之濾液中鑑定之。以下三種陰游子屬之：——

氯酸根,  $ClO_3^-$       亞硝酸根,  $NO_2^-$

醋酸根,  $OAc^-$  (註1)

**第六組 硝酸組** 僅有硝酸根,  $NO_3^-$ , 一種, 此根之所以獨立為一組者, 因其須用原來溶液以鑑定之也。

以上六組, 先宜分別研究, 將每組中之游子一一分離作個別試驗以鑑定之。然後再取兼有六組陰游子之試樣作完全分析。今為明瞭起見, 特列一表, 以表示各陰游子對於分組試劑之作用。以後每組當各列一表, 使其中步驟, 一目了然。

初步練習工作, 可用易溶於水之鈉, 鉀或銨鹽配製而成之試驗溶液為之, 取其便利也。配製陰游子試驗溶液之法見附錄3。在固體混合物之陰游子系統分析中, 試樣大都不全溶於水, 故須特製一溶液, 以作分析陰游子之用。此溶液特名為製備溶液 (prepared solution) 使知所指。其製法詳於第四章陰游子之系統分析一節中。

註—1. 醋酸 (即乙酸) 之化式為  $CH_3COOH$ , 簡寫作  $HOAc$ , 其根簡寫作  $OAc^-$ , 有時亦寫作  $C_2H_3O_2^-$ 。



## 第 25 表 陰游子之分組

各種鹼溶液含有各種酸根。

照下法處理。

加  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。

用  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  與  $\text{AgOAc}$   
相繼處理。

	濾液：加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。		
第一組——硝 酸鈣組 ( $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) 之鹽類。 見第26表。	濾液：加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。	濾液：加 $\text{AgNO}_3$ 。	濾液： 第五組—— ( $\text{ClO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{OAc}^-$ )。 見第30表。
第二組——硝 酸鉍組 ( $\text{CN}^-$ , $\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) 之 鹽類。 見第27表。	沉澱： 第三組—— 硝酸鉍組 ( $\text{CN}^-$ , $\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) 之 鹽類。 見第28表。	沉澱： 第四組—— 硝酸鉍組 [ $\text{S}^{2-}$ ( $< \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), $\text{SCN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ ] 之鹽類。 見第29表。	沉澱： 首四組。 棄去。 $\text{NO}_2^-$ ，用 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 使 $\text{ClO}_3^-$ 還原 後。試驗第 六組 ( $\text{NO}_3^-$ )。

第 26 表  
硝酸鈣組之分析

不溶解鈣鹽:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  
用 HOAc 處理。

起泡: $\text{CO}_2$ , (顯碳酸根)	渣滓: $\text{CaF}_2$ , $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , 用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 處理。	濾液: $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 。	如檢得 $\text{SO}_4^{2-}$ , 將所剩濾液煮沸以逐去 $\text{SO}_2$ , 照下法處理濾液。		
取原來固體, 加入二倍之 $\text{KClO}_3$ , 加 水混合, 再 加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 與 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 與 共熱。 氣: $\text{SiF}_4$ , 用水試驗。	取濾液一小部, 加入醋酸蒸餾, 導蒸餾物入真 水, 將真水蒸 沸, 加入 $\text{BaCl}_2$ 。	加 $\text{HCl}$ , $\text{KI}$ , 與 $\text{CCl}_4$ 。	加水稀釋, 加 $\text{KMnO}_4$ 。	如檢得 $\text{AsO}_3^{3-}$ 或 $\text{AsO}_4^{3-}$ , 加 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 固體或 $\text{NH}_4\text{I}$ 溶液於所剩濾液中, 然後加 入 $\text{HCl}$ , 煮沸, 通入 $\text{H}_2\text{S}$ 。
起泡: $\text{CO}_2$ , (顯碳酸根)	變濁: $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , (顯矽酸根)	白沉澱: $\text{BaSO}_4$ , (顯硫酸根)	$\text{CCl}_4$ 層紫 色: $\text{I}_2$ , (顯碘酸根)	消色。 (顯亞硝酸 根)	沉澱: $\text{As}_2\text{S}_3$ , 棄去。 濾液: $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 。 煮沸逐去 $\text{H}_2\text{S}$ , 照下法處理。
					加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , 用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 除去錳, 溶液用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 與 $\text{NaOH}$ 處理, 煮沸。 溶液藍色, 顯酒石酸根)

## 3. 第一組——硝酸鈣組

所分析之試樣，或僅含此組之陰游子，或兼有他組之陰游子，但必須為鈉、鉀或銨鹽。其製備溶液可用常法製之，將研細固體用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液處理，煮沸濾過，濾液即可作分析之用。如無重金屬，將試樣溶於  $\text{NaOH}$  溶液中即可。

**硝酸鈣組之沉澱**——將製備溶液用水稀釋至 50 毫升，加 4N  $\text{NaOH}$  2 毫升，加 2N  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  至硝酸鈣組完全沉澱。然後將混合物煮沸使其中遺留之亞硫酸根或酒石酸根盡行沉澱。濾過，沉澱用 5%  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗去硝酸游子。濾液含有第二組至第五組之游子，留待後用。沉澱照下法分析。

註—1.  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  能溶解於濃鹼性溶液，此或因其能成複游子之故，



加熱則  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  沉澱，冷卻則復溶解，故須於熱時濾之。

2.  $\text{Ca}^{2+}$  游子能與  $\text{H}_2\text{SO}_3$  成  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ，易溶於水，煮沸則  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  分解而成  $\text{CaSO}_3$  沉澱。

3. 若用水洗沉澱，則在鹼性微時，留在沉澱中之鎂酸根，有氧化亞硫酸根之虞。若用 5%  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗，則無此患。若溶液無色，示無鉍酸根時，則用水洗亦無妨礙。

**碳酸根之鑑定**——移沉澱於一燒杯中，用 12.5% 醋酸 5—10 毫升處理，如起泡則為有碳酸根之證。加水 25 毫升稀釋，濾過，用水洗渣滓。渣滓含有氟根與草酸根，濾液含有此組之其他酸根。

如所分析者為製備溶液，曾經  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之處理，則檢驗鉍

酸根必須用原來固體。取固體 0.2 克，加入氯酸鉀 0.4 克，用水 5 毫升完全混和，然後加入  $H_2SO_4$ ，如起泡沫，示有碳酸根。

註—亞硫酸鹽與硫代硫酸鹽皆與  $H_2SO_4$  反應放出  $SO_2$ ，易與  $CO_2$  相混，故加入氯酸鉀使之氧化成  $H_2SO_4$ 。

**氟根與草酸根之分離**—將不溶於醋酸之渣滓在濾器上用  $H_2SO_4$  處理，洗過。用渣滓以試驗氟根，濾液試驗草酸根。

**氟根之鑑定**—將不溶於硫酸之渣滓烘乾，與乾沙混合，放入一乾燥小試管中。由滴管滴入 95%  $H_2SO_4$  使成一稀漿。將試管加熱，用玻棒蘸水一滴以試放出之氣。如水變濁，顯有氟根。

註— $CaF_2$  與  $H_2SO_4$  反應生  $H_2F_2$ ， $H_2F_2$  與  $SiO_2$  反應生  $SiF_4$  氣， $SiF_4$  氣遇水分解而成  $H_2SiF_6$  與  $H_2SiO_3$ 。前者溶於水而後者不溶，故使水渾濁。

**草酸根之鑑定**—加 0.01 N  $KMnO_4$  數滴於濾液。如有草酸根，紫色即消失。

註—凡還原劑皆能漂白高錳酸鉀，但在此處，其他還原劑皆已除去，故可當作草酸根之特別試驗。

**亞硫酸根之鑑定** 取試管一只，放入分離氟根與草酸根後之濾液 4 毫升，冰醋酸 2 毫升，配一單孔軟木塞，孔內插一導管。導管之下端與塞齊，其他一端導入另一試管中，內貯溴水約四分之一管。煮沸一分鐘，去火之前，須將導管提出溴水之面，以防溴水吸至發生管。加  $HCl$  2 毫升於溴水，煮沸，

加入  $\text{BaCl}_2$  3 毫升，再煮沸數秒鐘。白沉澱示有亞硫酸根。

如檢得亞硫酸根，即將所餘濾液煮沸以逐出二氧化硫，取濾液 2 毫升再用此法以試驗其逐盡與否。

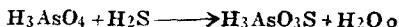
註—亞硫酸鈣與醋酸同熱，變為  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ，煮沸則完全分解而成  $\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{SO}_2$ 。  
 $\text{SO}_2$  為溴水所氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。加入  $\text{BaCl}_2$ ，則成不溶於  $\text{HCl}$  之  $\text{BaSO}_4$  沉澱。

**砷酸根之鑑定**—取沸過之濾液 3 毫升，加入濃  $\text{HCl}$  5 毫升， $\text{KI}$  1 毫升， $\text{CCl}_4$  1 毫升。 $\text{CCl}_4$  層顯紫色，示有砷酸根。

**亞砷酸根之鑑定**—取沸過之濾液 3 毫升，加水 5 毫升稀釋後，加入  $0.01\text{N KMnO}_4$  數滴。如有亞砷酸根，紫色即消。

如檢有砷酸根或亞砷酸根，加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固體 0.2 克，或  $1\text{N NH}_4\text{I}$  1 毫升，於所餘濾液中，加濃  $\text{HCl}$  2.5 毫升，稀釋至 50 毫升。煮沸，通入  $\text{H}_2\text{S}$  使砷盡行沉澱。濾過，將濾液煮沸以逐出  $\text{H}_2\text{S}$ 。

註—1. 將  $\text{H}_2\text{S}$  通入亞砷酸溶液，立有沉澱產生。在  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  中，則沉澱較慢。 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  能與  $\text{H}_2\text{S}$  反應而成一硫代砷酸， $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ，



$\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$  漸漸分解，如下式所示，



故通  $\text{H}_2\text{S}$  於砷酸溶液，所成之沉澱為  $\text{S}$ ， $\text{As}_2\text{S}_5$  與  $\text{As}_2\text{S}_3$  之混合物。加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ，或  $\text{NH}_4\text{I}$ ，之目的，在使  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  還原，沉澱加速。

2. 砷酸與磷酸能成同樣不溶化合物如  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  與  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  皆為白色， $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  與  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  皆黃色，不易判別。又  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  栗色， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  黃色，多者能將少者掩蔽，故試磷之前，須將砷完全除去。

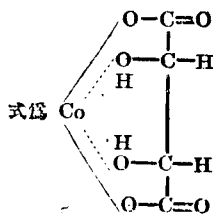
**磷酸根之鑑定**—取濾液 10 毫升，加入  $\text{HNO}_3$  5 毫升蒸發至乾以除去鹵根。再加  $\text{HNO}_3$  5 毫升以溶解渣滓，如溶液不清，宜濾過，加入  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  試劑 5 毫升，熱至  $60-70^\circ$ ，置於一旁，約 5-10 分鐘。如有細黃  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{MoO}_2\text{O}_7)_6]$  沉澱，示有磷酸根。

註—1. 鹵根能影響此試驗之靈敏度，故須除去。例如氯根，加入  $\text{HNO}_3$  蒸發，氯根變為氯氣逸出。

2. 混合物加熱可促複陰游子  $[\text{P}(\text{MoO}_2\text{O}_7)_6]^{7-}$  之形成。惟若煮沸，則試劑分解而有白色  $\text{MoO}_3$  沉澱。

**酒石酸根之鑑定**—取濾液 10 毫升，加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以除去鈣。加硝酸鈷 2-3 滴，混和均勻，加  $\text{NaOH}$  至溶液有一永久藍色，然後續加 5 毫升，煮沸濾過，濾液若有深藍色，顯有酒石酸根。此須濾液熱時察之，冷後藍色即褪。

註—酒石酸根與硝酸鈷在鹼性溶液所成之藍色物，係一內複化物，其化



**酒石酸根之證實**—取一清潔試管，放  $\text{AgNO}_3$  溶液 2-3 毫升，滴入  $\text{NH}_4\text{OH}$  至生棕色  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉澱。在另一試管中放濾液 1-2 毫升，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和後，加於有  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉澱之試管中，

將試管在湯浴中徐徐加熱至  $60-70^{\circ}$ 。約一刻鐘後，銀鹽被酒石酸還原，管壁即現銀鏡，或管內有黑色沉澱。

註—1. 作此試驗之試管，須特別清潔，否則難得結果，試管洗淨後，須再用酒精與水依次洗過，以除管壁上之垢膩。

2. 加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  不可過多，二管之溶液混合後，應有白色沉澱。

#### 4. 第二組——硝酸鉍組

##### 第 27 表

##### 硝酸鉍組之分析

不溶解鉍鹽： $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ .

加  $\text{HCl}$ .

白渣滓不溶於 $\text{HCl}$ . $\text{BaSO}_4$ . (顯硫酸根)	濾液.
	用 $\text{NH}_4\text{OH}$ 中和, 再加入 $\text{HOAc}$ 使酸化.
	黃沉澱: $\text{BaCrO}_4$ (顯鉻酸根)

**硝酸鉍組之沉澱**—加  $0.5\text{N Ba}(\text{NO}_3)_2$  於分離第一組後之濾液中，使此組完全沉澱，煮沸，濾過，用水洗至硝酸游子去盡為止。濾液含有第三至第五組之游子，留待後用。沉澱含有硫酸鉍與鉻酸鉍。

**硫酸根之分離與鑑定**—在濾器上用鹽酸處理沉澱，如有不溶於鹽酸之白色渣滓，示有硫酸根。

**鉻酸根之鑑定**—濾液用  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和，加  $\text{HOAc}$  酸化。黃沉澱顯鉻酸根之存在。用二層試紙濾過，棄去濾液。

**鉻酸根之證實**—用熱  $\text{HNO}_3$  將濾器上之  $\text{BaCrO}_4$  沉澱溶解。待其冷後，加入 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  2 毫升，乙醚 1 毫升。如有鉻酸根，則乙醚層現藍色。

註—鉻酸與  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性溶液中成一藍色化合物，易溶於乙醚，其化學式為  $\text{HCrO}_5$  有時含一分子  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，成  $\text{HCrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 。

### 5. 第三組——硝酸鋅組

**硝酸鋅組之預試**—取分出第二組後之濾液少許，加入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  試劑少許煮沸，沉澱顯有第三組之存在。

註—在沉澱時溶液改色，為鐵氧根被還原之明證。如有此種情形，在此組未沉澱之前，鐵氧根須用硫酸亞鐵鑑定。如鐵氧根在溶解試樣時還原，則無法避免。

**硝酸鋅組之沉澱**—如預試顯有第三組，則加 3N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.5 毫升於濾液，加入過量  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  將此組完全沉澱，煮沸，濾過，水洗至無硝酸游子為止。濾液含有第四組與第五組，留待後用。沉澱含有硝酸鋅組。

**氟根與硼酸根之分離**—在濾器上用 12.5%  $\text{HOAc}$  處理沉澱，用水洗過。濾液含有氟根與硼酸根，渣滓含有此組之其他酸根。

濾液用  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  處理，加  $\text{HCl}$  使酸化，煮



沸，濾過。棄去沉澱，以濾液試氰根與硼酸根。

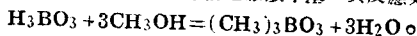
註— $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  與  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  反應，產生  $\text{ZnS}$  與  $\text{NH}_4\text{CN}$ ，後者與  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  酸化時所放出之硫變成  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 。

**氰根之鑑定**—取濾液少許，加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，血紅色示有氰根。

註— $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  與  $\text{NH}_4\text{SCN}$  所成之血紅色係  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  覆游子所致。

**硼酸根之鑑定**—取濾液 3 毫升在蒸發皿中蒸發至乾，移入一試管中，加入濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 毫升，待其冷卻，加入甲醇 2 毫升。管口塞入一雙孔橡皮塞，一孔內插入一玻管，下接溶液，上端作為吹口，其他一孔內亦插入一玻管作為導管，下與塞平，出氣之一端則拉成毛細管，長約 3 厘米，內徑約 0.5 毫米。然後將混合物加熱，在吹口將管內發生之氣由導管吹出，就近火燄燒之，若火燄變為綠色，則示有硼酸根。

註—硼酸與甲醇反應，生成易揮發之硼酸甲基，其反應如下：



$(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$  燃燒時有綠色。

**鐵氰根之分離與鑑定**—在濾器上渣滓用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理，使濾液流入  $\text{HCl}$  中，加入硫酸亞鐵。藍色或藍沉澱顯有鐵氰根。

**硫根之鑑定**—取渣滓少許，加入  $\text{HCl}$ ，放一條蘸過  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  之濾紙於管口。如有硫根，濾紙變為棕色或黑色，且

## 第 28 表

### 硝酸銻組之分析

不溶解銻鹽： $Zn(CN)_2$ , $Zn_3(BO_3)_2$ , $Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ , $ZnS$ , $Zn_2[Fe(CN)_6]$ . 用 HOAc 處理。	
濾液： $Zn(CN)_2$ , $Zn_3(BO_3)_2$ . 用 $NH_4OH$ 與 $(NH_4)_2S$ 處理，用 HCl 酸化，煮沸。	洗滌： $Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ , $ZnS$ , $Zn_2Fe(CN)_6$ . 用 $NH_4OH$ 處理。
沉澱： $ZnS$ . 棄去。	濾液： $NH_4SCN$ , $(NH_4)_3BO_3$ . 照下法處理。
加 $Fe(NO_3)_3$ .	蒸發至乾，加 $H_2SO_4$ 與 $CH_3OH$ ，加熱，燃燒發出之汽。
顯紅色。 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ (顯氰根)	火深綠色。 (顯磷酸根)
濾液： $Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ , $ZnS$ , $Zn_2Fe(CN)_6$ . 用 HCl 與 $FeSO_4$ .	
顯藍色或藍沉澱 $Fe_3(Fe(CN)_6)_2$ (顯鐵氰根)	
洗滌： $ZnS$ , $Zn_2Fe(CN)_6$ . 用下法處理。	
加 HCl，用 $Pb(OAc)_2$ 試放出之氣。	
用 $Na_2CO_3$ 分解，用 HCl 酸化，加 $CuSO_4$ .	
顯黑色或栗色： $PbS$ . (顯硫根)	
紅棕色沉澱： $Cu_2[Fe(CN)_6]$ . (顯亞鐵氰根)	

可嗅得 $H_2S$ 氣味。

**亞鐵氰根之鑑定**—取渣滓少許，加  $Na_2CO_3$  1-3 毫升分解之，然後用  $HCl$  使之酸化，加入  $CuSO_4$ 。紅棕色  $Cu_2Fe(CN)_6$  沉澱顯亞鐵氰根。

註—酸化時溶液須冷卻，因在熱溶液中亞鐵氰酸易被碳酸分解。

### 6. 第四組——硝酸銀組

#### 第 29 表

#### 硝酸銀組之分析

不溶解銀鹽： $Ag_2S$ ,  $AgSCN$ ,  $AgI$ ,  $AgBr$ ,  $AgCl$ .

預試時，加入分組沉澱劑，白沉澱立即由黃，橙，紅，變為黑色。 $Ag_2S$ (顯硫代硫酸根)	沉澱用 $NH_4OH$ 與 $(NH_4)_2S$ 處理。	
	渣滓： $Ag_2S$ 棄去。	溶液： $NH_4SCN$ , $NH_4I$ , $NH_4Br$ , $NH_4Cl$ 加 $HNO_3$ , $Fe(NO_3)_3$ 與 $CCl_4$ .
	$CCl_4$ 層：紫色。 $I_2$ 。 (顯碘根)	水層： $I_2$ , $HBr$ , $HCl$ , $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 紅色顯硫代氰酸根。 煮沸；冷後加 $KMnO_4$ 與 $CCl_4$ .
	汽： $I_2$ . $CCl_4$ 層： $Br_2$ . (橙色顯溴根)	水層： $Br_2$ , $HCl$ , $H_2SO_4$ . 煮沸：加 $AgNO_3$ . 汽： $Br_2$ . 沉澱： $AgCl$ . (顯氯根)

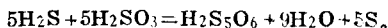
**硝酸銀組之預試**—取分出第三組後之濾液 1 毫升，用  $HNO_3$  酸化，加入 5%  $AgNO_3$  數滴。沉澱顯有第四組。

**硫代硫酸根之鑑定**—如預試時初生白沉澱，其色能由黃，橙，紅變黑，則示硫代硫酸根之存在。

註——白色  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  漸漸分解成爲黑色之  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。

**硫代硫酸根之證實**——另取濾液1 毫升，加  $\text{HCl}$  1 毫升。如有硫代硫酸根之存在，則發氣  $\text{SO}_2$ ，同時產生  $\text{S}$  沉澱。

註——加  $\text{HCl}$  於亞硫酸鹽亦能發出  $\text{SO}_2$  氣。如硫化物與硫酸鹽共存時，加入  $\text{HCl}$ ，能產生亞硫酸與  $\text{S}$  沉澱如下列方程式所示：—



然在此處，亞硫酸根與硫根已先除去，故同時產生  $\text{SO}_2$  氣與  $\text{S}$  沉澱，可爲硫代硫酸根存在之確證。

**硝酸銀組之沉澱**——如預試時發見硫代硫酸根，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  於分出第三組後之全部濾液使成鹼性，續加 1 毫升，加入 5%  $\text{AgNO}_3$  使此組完全沉澱。煮沸，用  $\text{HNO}_3$  使之酸化，濾過，沉澱用水洗過，作分析此組之用。濾液含有第五組，留待後用。

如無硫代硫酸根，則不必用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理，可直接將  $\text{AgNO}_3$  加入濾液使此組之陰游子沉澱。

註——硫代硫酸銀水解時，溶液變爲酸性。如溶液酸性過強，則氯酸有被還原之虞。故檢有硫代硫酸根時，於加入  $\text{AgNO}_3$  之前，溶液先須變成鹼性。

**硫代氰酸根與碘根之鑑定**——移  $\text{AgNO}_3$  沉澱於一小柄皿，加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  5 毫升處理之。加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑，每次 10 滴，至沸過後，續加試劑，不復產生沉澱爲止。濾過，棄去沉澱。

蒸發濾液至無氨之氣味爲止，加水 5 毫升，如有沉澱，濾去。傾溶液於一小分液漏斗中，加  $\text{HNO}_3$  1 毫升， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

3-8毫升，與 $\text{CCl}_4$  1毫升，將混合物搖1-2分鐘。如 $\text{CCl}_4$ 層呈紫色，顯有碘根，水層紅色，顯有硫代氰酸根，碘化物多時，雖無硫代氰酸根，水層亦顯紅色。

如無碘根，可即依鑑定溴根之法而行，否則應先將其除去。除去碘根之法，放去有碘之 $\text{CCl}_4$ 層，再加入潔淨 $\text{CCl}_4$  3毫升，搖後復將其放去；如是數次，至 $\text{CCl}_4$ 層無深紫色為止。水層如仍現紅色，則為有硫代氰酸根之確證。移水層於一柄皿，沸一分鐘，冷後，傾入原來分液漏斗(洗淨)中，加入 $\text{CCl}_4$  1毫升搖之，此時 $\text{CCl}_4$ 層不應變色，留待檢查溴根。

註—1. 先加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 之故有三：(a)因其能溶解 $\text{AgNO}_3$ 沉澱之一部，如是可以減小微粒被 $\text{Ag}_2\text{S}$ 包裏之程度，故與 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之反應可以加速；(b)因可用之洗去濾紙上之沉澱；(c)因五種沉澱中，惟 $\text{AgCl}$ 最易溶於 $\text{NH}_4\text{OH}$ ，故由沉澱對於 $\text{NH}_4\text{OH}$ 之作用，可測知所有陰游子之性質。

2. 所用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 應為無色，未經分解者，否則蒸發時將有大量之硫分出，與硫所成之不揮發而有還原性之酸均能妨礙鹵根之檢查。

3. 鹵根之中，僅碘根為鐵鹽所氧化放出游離碘素，其故因 $\text{I}^-$ 、 $\text{I}_2$ 之氧化位較 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 之氧化位為低，而 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Br}_2$ 與 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cl}_2$ 之氧化位則悉較 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 之氧化位為高，此可參閱第11表而知之。

4.  $\text{CCl}_4$ 之用有二：(a)將小量之碘素於一處，使此試驗更為靈敏，(b)將 $\text{I}_2$ 之大部由水溶液除去，若有硫代氰酸根可由水溶液之紅色而知之。

5. 水溶液煮沸則 $\text{I}_2$ 盡被逐出，此法較用 $\text{CCl}_4$ 繼續抽取為便速。但須行之於硫代氰酸有無既決之後，因 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 若與 $\text{I}_2$ 共熱，則易分解也。微量之 $\text{I}_2$ 能掩蔽 $\text{Br}_2$ ，故沸後復加 $\text{CCl}_4$ 搖之，如已絕無 $\text{I}_2$ 之存留，則以檢出 $\text{Br}_2$ 時，始為可靠。

**溴根之鑑定**—加入 $\text{HNO}_3$  2毫升，然後再加 0.2 N  $\text{KMnO}_4$ ，每次2滴，至水層變為紫色為止。 $\text{CCl}_4$ 層如顯黃色或

橙色，示溴根之存在。

註—在酸性溶液中， $\text{KMnO}_4$  能氧化溴根放出  $\text{Br}_2$ ，氯根則否。此與亞鹽能氧化碘根而不能氧化溴根之理由不同，因在第11表吾人見  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Br}_2$  與  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cl}_2$  之氧化位皆低於  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_4^-$  之氧化位。其故蓋由於在同溫度與同濃度時， $\text{MnO}_4^-$  與  $\text{Br}^-$  間之反應遠速於  $\text{MnO}_4^-$  與  $\text{Cl}^-$  間之反應。例如在室溫，在 1N 至 1.5N  $\text{HNO}_3$  溶液內，加入  $\text{KMnO}_4$ ，溴根可立被氧化放出  $\text{Br}_2$ ，而氯根則屹然不動。

**氯根之鑑定**—移水層於一錐形瓶，用水稀釋至 40 毫升，如檢有溴根或硫代氰酸根，煮沸五分鐘，繼加 0.2N  $\text{KMnO}_4$  至紫色不褪為度。加入 3N 無氯根之  $\text{NaNO}_2$  溶液，每次 2-3 滴，以消去紫色溶解沉澱，然後加入  $\text{AgNO}_3$  1-5 毫升。自沉澱示有氯根。

註—1.  $\text{KMnO}_4$  與  $\text{Br}^-$  及  $\text{Cl}^-$  之反應率可增加溫度與增加氫游子濃度以增高之。例如在沸點，1N 至 1.5 N  $\text{HNO}_3$  溶液內，氯根即能被  $\text{KMnO}_4$  氧化。是以於未煮沸以逐去  $\text{Br}_2$  之前，用水稀釋至 40 毫升，減低其氫游子濃度，以抵消高溫之效應。照本步驟所規定之  $\text{HNO}_3$  濃度，雖溴化物甚少，在冷溶液內亦能立即分解，雖在沸溶液，而氯化物之被分解者仍極少也。

2. 將含有  $\text{KMnO}_4$  之溶液煮沸時，有棕色  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  沉澱出現，因在此處，氫游子濃度不大， $\text{MnO}_4^-$  不直變為亞錳鹽，僅還原至中途，故顯棕色沉澱。以後加入  $\text{HNO}_2$ ，此沉澱與過量之  $\text{KMnO}_4$ ，立被還原至  $\text{Mn}^{2+}$  而成一無色溶液。

3. 硫代氰酸鹽之存在，不妨礙氯根之試驗，因其在未加入  $\text{AgNO}_3$  之前，已被  $\text{KMnO}_4$  所分解變為硫酸鹽矣。

### 8. 第五組——易溶陰游子組

#### 第 30 表

#### 易溶陰游子組之分析

分離第四組後之濾液： $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OAc}^-$ 。

用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  處理，煮沸，濾過。

沉澱： 棄去。	濾液： 照下法處理。		
	用 $\text{HNO}_3$ 酸化， 用 $\text{NaNO}_2$ 還原， 加 $\text{AgNO}_3$ 。	用 $\text{HOAc}$ 酸化， 加 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 。	用 $\text{HNO}_3$ 酸化， 加 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{I}_2$ 與 $\text{NH}_4\text{OH}$ 。
	白沉澱： $\text{AgCl}$ (顯氯酸根)	氣：加 $\text{HCl}$ 與 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $\text{N}_2$ 。 紅色： $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 。 (顯亞硝酸根)	溶液藍色。 (顯醋酸根)

此組無共同沉澱劑故用分離第四組後之濾液作個別試驗，以鑑定此組之陰游子。濾液先用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  處理，以除去其中有妨礙之陽游子，使此組之陰游子變為鈉鹽。每次加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 毫升，至加入時不復生沉澱為止，煮沸，濾過。棄去沉澱，用濾液作分析此組之用。

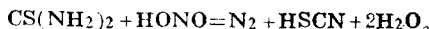
**氯酸根之鑑定**——取濾液 2-3 毫升，用  $\text{HNO}_3$  酸化，加入 5%  $\text{AgNO}_3$  2 毫升，無氯根之  $\text{NaNO}_2$  溶液 5-20 滴。凡沉澱示有氯酸根。

註—氯酸被  $\text{HNO}_2$  還原甚速，雖在冷溶液，0.5 毫克之氯酸根可在數秒鐘內產生沉澱。  $\text{NaNO}_2$  能產生  $\text{AgNO}_2$  沉澱，但振盪後即溶解。未加  $\text{NaNO}_2$  之前，加入  $\text{AgNO}_3$ ，使確知氯根已盡除去。

**亞硝酸根之鑑定**——取濾液 1 毫升，加  $\text{HOAc}$  1 毫升。

然後加入10%  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  1 毫升，靜置一旁約五分鐘。苟發生氣泡，示有亞硝酸根。加入  $\text{HCl}$  1 毫升，與  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 毫升。溶液變紅色，為有亞硝酸根之確證。

註——亞硝酸根試驗根據下列反應：



硫脲            亞硝酸

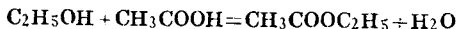
**醋酸根之鑑定**——取濾液 1 毫升，用  $\text{HNO}_3$  酸化，加入 5%  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  數滴，0.01N  $\text{I}_2$  數滴，1N  $\text{NH}_4\text{OH}$  至溶液微渾。溶液變為深藍色，示有醋酸根，如不變藍，將溶液煮沸，靜置一旁。如有醋酸根，溶液當現藍色。

如實驗室內不備  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，置濾液 5 毫升於一小蒸發皿中，蒸去大部分之水。待冷。加入乙醇（即酒精）2 毫升，濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 毫升，微熱之。如有醋酸鹽，則可嗅得果子香味。

註——1. 碳酸鹽能妨礙醋酸之試驗。故若檢有碳酸根，濾液須加硫酸蒸滷，以蒸滷液用  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  試驗醋酸根。

2. 醋酸與鐵在鹼性溶液中成一深藍色鹼性醋酸鹽。

3. 乙醇與乙酸在酸性溶液中成乙酸乙酯，其反應方程式如下：——



乙酸乙酯有果子香味，如分析者不知其氣味，可加乙醇與濃硫酸於少許醋酸鈉，加熱後而嗅其氣。

## 5. 第六組——硝酸組

此組僅含一陰游子，須取原來製備溶液以鑑定之。

**試驗硝酸根用溶液之製備**——取製備溶液 5 毫升，連



續用 0.5 N Ba(OAc)<sub>2</sub> 溶液與飽和 CH<sub>3</sub>COOAg 溶液將各組完全沉澱，煮沸，濾過，棄去沉澱。濾液用醋酸酸化後，加入無氯根之 3N NaNO<sub>2</sub> 溶液 5-20 滴。然後加入 NH<sub>4</sub>Cl 0.5 克，蒸發至將乾，用水 3 毫升溶之，再用 NH<sub>4</sub>Cl 處理一次。以所得溶液作試驗硝酸根之用。

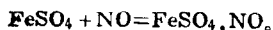
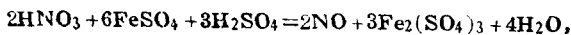
註—1. 高錳酸根 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 與氯酸根 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 均能與二苯胺試劑反應成藍色圈，一如硝酸根。故在此處用 HNO<sub>2</sub> 將其還原。

2. 用 NH<sub>4</sub>Cl 處理之目的在分解亞硝酸，因亞硝酸根之反應有數處與硝酸根相同，不易判別。NH<sub>4</sub>Cl 與 HNO<sub>2</sub> 反應成 NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>，加熱，NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> 分解為 N<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub>O。

**硝酸根之鑑定**—將貯有上一步驟所製備之溶液之試管略側，沿管壁徐徐傾入二苯胺試劑 2 毫升。留心勿使二層混合，二液體相接處若現深藍色圈，示有硝酸根。

若實驗室內不備二苯胺試劑，則加濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 毫升於上一步驟所製備之溶液中，加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.3 克使其中氯酸還原，再加濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 毫升混合，置試管於自來水下沖冷。然後將其徐徐傾入一貯有 2 毫升 FeSO<sub>4</sub> 試劑之試管中，此管須略側，留心勿使二層混合。二液體相接處若有棕色圈，示有硝酸根。

註—HNO<sub>3</sub> 被 FeSO<sub>4</sub> 還原而生 NO，NO 與 FeSO<sub>4</sub> 反應成一棕色化合物，FeSO<sub>4</sub>.NO。其反應可表之如下：—



## 第四章

# 系統分析

系統分析者，將物質作一陽游子與陰游子之完全分析也。

系統分析包括：——

1. 試樣之初步檢驗，
2. 試樣之溶解，
3. 陽游子與陰游子之系統分析，
4. 不溶渣滓之系統分析。

對於溶解試樣與除去妨礙成分則在此處特別注意。

在第二章陽游子之分析與第三章陰游子之分析，溶解試樣一步不成問題，因用作陽游子之試樣為易溶於水之硝酸鹽或氯化物，用作陰游子之試樣為易溶之鹼鹽，皆於事前製成試驗溶液，試驗時混合之而已。在系統分析所遇之試樣則異是，鹽類之酸根不限於硝酸與氯根，其金屬亦不限於鉀，鈉與鈹，有溶於水者，亦有不溶於水者，故在此必須詳論溶解試樣之法也。

再者，在前二章未曾提及遇有妨礙物質時步驟上應修改之處。強酸，氧化劑，有機物質與某數種陰游子，特別為矽酸，磷酸，草酸與酒石酸鹽，能妨礙陽游子之分析。大半之陽游子

能妨礙陰游子之分析。此種妨礙物質除去之法，分別詳述於陽游子之系統分析與陰游子系統分析二節中。

試樣不同，所取步驟因之而異，今為便利初學起見，將試樣分為下列數種：——

1. 鹽類之固體混合物
2. 合金與金屬
3. 礦物，礦石與工業品
4. 矽酸鹽
5. 溶液

今將五種試樣，各照首段所述分析步驟詳論之。

### 1. 鹽類固體混合物之系統分析

#### a. 試樣之初步檢驗

(1) 試樣之性質與其成分，可從其初步檢驗探得之。注意其色與其他物理性質。取混合物一小部，試用放大鏡分離其中之鹽類，注意各成分之色，硬度，結晶形等。將此分離部分留作特別試驗，以證實系統分析所得之結果。

(2) 取試樣一小部溶於熱水中，注意所成溶液之色；有色溶液係銅，鈷，鎳，鐵或鉻之水溶鹽或易溶之鉻酸，重鉻酸，鐵氰酸，亞鐵氰酸鹽所致。用石蕊試紙試驗溶液，鹼性反應示有游離鹼或強鹼與弱酸所成之鹽類，如碳酸鹽，硫化物，磷酸鹽

與硼酸鹽等；酸性反應示游離酸，或強酸與弱鹼所成之鹽類，如  $\text{FeCl}_3$  等。

(3)再取試劑之一小部，加稀  $\text{HCl}$ 。如有氣體發生，則顯碳酸鹽，硫化物，亞硫酸鹽，氰化物，硫代硫酸鹽與亞硝酸鹽之存在。如疑有氰化物之存在，則嗅氣時務須注意，因其劇毒也。(HCN 有杏仁氣味)

(4)取試樣少許置於硬試管中燒之，可由其變黑及焦糖氣味顯有機物質之存在。

有時初步檢驗包括吹管檢驗，珠試驗與濃硫酸試驗，但所得結果，恆難解釋，而所得知識又往往不值所費之力與時，故將其略去。

註—1.此硬試管試驗甚為重要，因可藉此知有機物質之有無。有機物質如糖，酒石酸，檸檬酸及乳酸能阻止鉛鎘氫氧化物之沉澱。大量存在時，能妨礙分析時溶解，濾過及蒸發等手續。故務須將其除去。合金不含有機物質，故硬試管試驗，可以略去。

2.變黑及焦糖氣味或形成黑油示有機物質。單獨變黑不能據為有機物質之證，因銅，鉛及錳鹽加熱，皆能形成氧化物而變黑。草酸鹽比較不易變黑及放出焦糖氣味，故硬試管試驗有時不能顯其存在。

3.硬試管試驗且能示某數種陽游子與陰游子之存在。例如該鹽與汞鹽未至紅熱已經揮發。鉍鹽與汞之氯化物皆生白色昇華。其他汞化合物生灰色昇華，內含汞之小球，此可用放大鏡或撥以金屬絲覓見之。 $\text{As}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  與  $\text{As}_2\text{S}_3$  亦易揮發依次形成黑，白與黃昇華。至於成酸元素，硫與多硫化物則從其紅棕色小球狀昇華可以知之，冷後則變成黃色固體，同時且發出  $\text{SO}_2$  氣味；濕硫化物放出  $\text{H}_2\text{S}$  氣味；硝酸或亞硝酸放出棕色  $\text{NO}_2$  氣；碘或易分解碘化物生黑色  $\text{I}_2$  昇華，且放出紫汽，亞硫酸鹽放出  $\text{SO}_2$  氣味；過氧化物，氰酸鹽或硝酸鹽放

出氧氣，可持燃着木片於管口試之，碳酸或草酸鹽放出  $\text{CO}_2$  氣，可從其使  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液渾濁知之。

### b. 試樣之溶解

初步檢驗之後，乃取固體試樣之一部用水或酸溶解之。如其目的僅在知混合物中有何種陽游子與陰游子，則溶解手續比較簡單，且為最常用者。此可照第一法行之。

有時欲知混合物係何種化合物所組成，則可將試樣在水與在酸之溶液，分別分析之以達目的。此可照第二法行之。應用何法，則以分析之目的而定。

#### (1) 溶解試樣之第一法

(a) 取研成細粉之試樣 1 克，加水 25 毫升煮沸。如試樣完全溶解，將溶液照 d. 陽游子之系統分析一節所述之法作陽游子分析。如有渣滓剩下或因游子間之反應而產生沉澱，則不必濾過，即加入稀  $\text{HNO}_3$  數毫升於此熱混合物中。如用稀  $\text{HNO}_3$  處理後，無渣滓剩下，即以此溶液作分析陽游子之用。

註—1. 試樣在未用溶劑處理之前，須在研鉢中研成細粉，每次少許，因細粉易於溶解也。若物質甚硬，如鹽物之類，則須用一瑪瑙研鉢，瑪瑙易碎，故須在內研磨，不宜春擊。

2. 所分析之物質常須知其量；因得法之定性分析，不特應顯一物質內所有之各種元素，且須一一估計其量。照本書分析方法而行，1-2 毫克元素皆可檢出，故若用試樣一克，有 0.1-0.2% 之元素，即不難檢出，而此種靈敏度，普通亦足敷用矣。若用量多於此，則沉澱過大，在濾過與洗滌之際，必致費時太久。且甚多分離之法，在一成分過 500 毫克時，不甚適用。

(b)如仍有渣滓，加入濃  $\text{HNO}_3$  5 毫升，將混合物加熱直至棕色之氣盡去為止。如渣滓仍在，傾泌後，再加濃  $\text{HNO}_3$  5 毫升處理之。然後稀釋濾過，將濾液與傾泌出之溶液合併。如經此處理，渣滓仍未全溶，則必須用  $\text{HCl}$  或王水處理，或照下述不溶渣滓之系統分析一節處理。

註— $\text{HNO}_3$  為最佳之溶劑，不溶於濃  $\text{HNO}_3$  之化合物殊鮮。然其能將錫鹽與錫鹽變為不溶之  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  與  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，此二物質能溶解於  $\text{HCl}$ 。硝酸復能氧化亞汞，亞鐵，亞錫，亞鉍與亞銻化合物，將硫化物變為硫或硫酸，以致有游離硫或鉛，銀，鉍與銻之硫酸鹽沉澱。用硝酸處理時，矽酸可成一黏性物質而沉澱。

(c)不溶解於濃  $\text{HNO}_3$  之渣滓，用濃  $\text{HCl}$  5 毫升處理，熱之至無作用為止。如仍有渣滓，加入濃  $\text{HNO}_3$  數毫升，使溶劑變為王水，加熱，稀釋濾過。將此濾液與前用水及用  $\text{HNO}_3$  處理所得者合併，照 d. 節進行分析。

各酸所不能溶解之渣滓，名之曰『不溶渣滓』，須照下述不溶渣滓之系統分析一節處理。

註—1. 熱濃  $\text{HCl}$  為一甚強之酸溶劑，能溶解  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ， $\text{SnO}_2$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。其對此數物質之作用遠速於  $\text{HNO}_3$ ，且較有效。

2. 濃  $\text{HCl}$  且有還原作用，若有未溶  $\text{MnO}_2$ ， $\text{PbO}_2$ ， $\text{PbCrO}_4$  與  $\text{BaCrO}_4$ ，則因還原而溶解。錳變為  $\text{MnCl}_2$ ，鉛變為  $\text{PbCl}_2$ ，鉻變為  $\text{CrCl}_3$ 。

3. 若用  $\text{HCl}$  處理後，無渣滓剩下，則可斷定無銀，二氯化矽與矽酸鹽之存在。

欲使學生更易瞭解此溶解混合物之法，故舉一例而述其溶解時所見之現象。今如有一固體混合物，內有  $\text{N}_2\text{HPO}_4$ ，

$BaC_2$ ,  $FeS$  與  $Ag_3AsO_4$ 。四者之中，僅首列二鹽，可分別溶解於水，但  $BaCl_2$  游離時所生之  $Ba^{2+}$  游子能與  $HPO_4^{2-}$  游子形成不溶於水之  $BaHPO_4$ 。以上四鹽與游子反應所成之  $BaHPO_4$  皆能分別溶解於  $HNO_3$ ，但在此溶劑中，放出之氯游子立即與銀游子反應形成不溶於  $HNO_3$  之  $AgCl$ 。故硝酸可用作溶解此混合物之溶劑。濾液中含有  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $AsO_4^{3-}$  與  $PO_4^{3-}$  游子， $Cl^-$  或  $Ag^+$  游子則視何者為多而定。有時且可有  $SO_4^{2-}$  游子，此則因  $HNO_3$  與  $FeS$  之作用而產生  $H_2S$ ，後者再經氧化而成。不溶渣滓則為  $AgCl$ ，如  $H_2S$  被氧化，則又可有少量游離硫也。

### (2) 溶解試樣之第二法

若用水， $HCl$ ， $HNO_3$  與王水連續處理試樣，每次處理後，濾過，每種濾液分別分析以檢其中之陽游子與陰游子，則陽游子與陰游子在原來固體試樣中之化合情形，亦可得而測定。若欲知混合物中易溶於水之成分，此方法尤為有用。且照此辦法，較之用第一法，學生對於應用各種溶劑與溶度表更可得較多之練習機會。雖此法需時較長，手續較繁，但因由此可得更多之知識，亦殊值得也。

(a) 取研成細粉之試樣 1 克，加入水 25 毫升煮沸。如有渣滓或沉澱，濾過，用濾液檢驗陽游子與陰游子，渣滓照下述方

## 法處理。

註一從附錄 6 溶度表可見甚多化合物能溶於水，例如全體硝酸鹽（陽游子之試驗溶液），亞硝酸鹽與醋酸鹽；全體鈉，鉀與銻之鹽（陰游子之試驗溶液），甚多之鈣，鎂與錳鹽；除銀，鉛與亞汞外，全體氯化物，溴化物與碘化物；與其他易溶化合物。然用水作溶劑時，往往有水溶鹽因游子反應而產生不溶於水之化合物。檢得陽游子後，何種陰游子有存在之可能，可以預測，如是則甚多試驗可以免作矣。

(b) 將不溶於水之渣滓用 20 毫升 HCl 處理，加熱，攪動溶液。若稀 HCl 無效，則加入 5 毫升濃 HCl。若仍有渣滓，濾過，用此濾液以檢驗陽游子與陰游子，渣滓照(c) 節用  $\text{HNO}_3$  處理。

註一從溶度表可見多量化合物能溶於鹽酸，用此溶劑處理後，僅有少數化合物留不溶解。然鹽酸能將甚多之銀，鉛與亞汞鹽變為不溶之氯化物。有數種硫化物不溶於稀或濃 HCl 中。矽酸鹽被 HCl 處理時，則成黏性矽酸沉澱。然應用 HCl 於  $\text{HNO}_3$  之前，有一缺點，即  $\text{HgCl}_2$  與  $\text{AsCl}_3$  皆易在水蒸汽中揮發而因之消失也。但以之溶解錫，銻與銻鹽，則 HCl 較  $\text{HNO}_3$  為優。在用 HCl 處理渣滓時，若有氣體發生，可利用之以測定其陰游子。

(c) 用  $\text{HNO}_3$  數毫升處理不溶於 HCl 之渣滓。若作用甚微或無作用，加入濃  $\text{HNO}_3$  5 毫升熱之。若渣滓仍不溶，加入濃 HCl 5 毫升於此熱溶液使溶劑成為王水。煮沸 5 分鐘，用等量之水稀釋濾過。經此處理後，若仍有渣滓則須照 f. 不溶渣滓之系統分析一節處理，濾液則用以檢驗能形成不溶於水與 HCl 而能溶於硝酸與王水之化合物之陽游子與陰游子。

今舉一例以顯此分分離法(method of fractional sepa-



ration) 之用。設有一混合物為  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{HgS}$  與  $\text{AgCl}$  混合所成，若用以上溶劑依次處理此固體混合物，加入每種溶劑後濾過，當有下列結果：水僅能溶解  $\text{KCl}$ ，故濾液中僅有  $\text{K}^+$  與  $\text{Cl}^-$  二種游子。 $\text{HCl}$  僅能溶解  $\text{BaCO}_3$ ，鎂游子留在溶液中， $\text{CO}_2$  氣則逸出。在有  $\text{Ba}^{2+}$  游子之  $\text{HCl}$  溶液中分析陰游子，能形成易溶於水之鎂鹽之陰游子或不溶於  $\text{HCl}$  之鎂鹽之陰游子，皆可不試。 $\text{HNO}_3$  能溶  $\text{PbS}$ 。 $\text{HgS}$  僅溶於王水。 $\text{AgCl}$  須用熔解法處理，或使溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。如是則原來混合物中各成分皆再分離矣。

若數種化合物溶於一溶劑，放出之游子能互相反應形成一不溶之新產物，則有沉澱發生，此上舉例中所未遇也。故更述  $\text{BaCl}_2$  與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之混合物。此二化合物皆能溶於水，但溶解時， $\text{Ba}^{2+}$  游子立與  $\text{CO}_3^{2-}$  游子形成不溶於水之  $\text{BaCO}_3$ 。若二量相當，則鎂游子全為碳酸游子所沉澱而濾液僅含  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  二種游子。若  $\text{BaCl}_2$  多於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，則水溶液中有  $\text{Ba}^{2+}$  游子。 $\text{BaCO}_3$  能溶於  $\text{HCl}$ ，故加入此第二溶劑時，全溶解矣。

此種分溶解法 (method of fractional solution) 或分離法，可更用第一法中之例示之。假定混合物為  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeS}$  與  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  所合成，且量各相當。用水處理可分別溶解  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  與  $\text{BaCl}_2$ ，但因互相反應之故，有  $\text{BaHPO}_4$  沉澱，故

濾液中有 $\text{Na}^+$ 與 $\text{Cl}^-$ 游子。 $\text{HCl}$ 能溶解此新成之 $\text{BaHPO}_4$ ，分解 $\text{FeS}$ 放出 $\text{H}_2\text{S}$ 。 $\text{Ag}_3\text{As}_2\text{O}_7$ 則有一部變為更難溶解之 $\text{AgCl}$ 。故鹽酸濾液中有 $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{HPO}_4^{2-}$ 與 $\text{As}_2\text{O}_7^{3-}$ 游子。 $\text{HNO}_3$ 可將未變之 $\text{Ag}_3\text{As}_2\text{O}_7$ 溶解，故硝酸溶液中有 $\text{Ag}^+$ 與 $\text{AsO}_4^{3-}$ 游子。渣滓為 $\text{AgCl}$ ，雖用王水處理，亦不溶解。

### c. 溶度表之應用

分析之前，必須溶解試樣，故溶度表成為一有用之物矣。附錄 6 為普通鹽類在數種溶解試樣之溶劑中之溶度表。所列鹽類均為本書中所述之陽游子與陰游子所合成。至於燒過與熔過之物質，以及礦物與礦石，則不列入。溶劑為水， $\text{HCl}$ ， $\text{HNO}_3$  與王水。

此表以 100 毫升溶劑能溶 1 克鹽類為標準，因在分析時溶液之體積最佳以 100 毫升為限，試樣之量則以 1 克為限。若 100 毫升水中至少能溶 1 克，則以水為溶劑，若所溶之量遠少於 1 克，則以 $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  為溶劑。有種鹽類雖僅微溶於水，但其量足以理由溶液檢驗其游子，則以微溶二字表之，另列一適用之酸溶劑。有種鹽類為水所分解而生不溶於水之產物，此皆於表上指出。若酸類與王水皆不能溶之鹽，則以不溶二字表之。各種簡寫與例外則說明於表下之註中。

表中雖列一溶劑，但非指此鹽絕對不溶於其他溶劑。反

之，常有鹽可略溶於數種溶劑中。故用此表作為溶解固體試樣之指導，或作檢尋陽游子與陰游子之助時，此鹽類不能絕對不溶於他溶劑而但溶於一溶劑之事實，不可忘也。

表上所列之鹽，能溶1克或1克以上於100毫升之水者幾及半數，溶於水不足1克而能溶於稀或濃HCl在1克或1克以上者亦幾及半數，概言之，凡能溶於水之鹽，亦能溶於HCl，惟銀，鉛與亞汞之鹽為例外耳。不能溶於水與鹽酸，但能溶於硝酸之鹽類，僅佔全部百分之十。在二酸中均不能溶解者則僅數鹽耳。

在定性分析，此溶度表有數種應用。第一，此表不管溶度之總帳，陽游子與陰游子之分組，即根據此而成。細閱全表，即見硝酸鹽，醋酸鹽與亞硝酸鹽皆溶於水，在配製陽游子試驗溶液時即利用此事實。普通鈉，鉀與銨鹽皆溶於水，此等事實於配製試驗溶液時利用之。再細察之，則可見陽游子之分為氯化銨組，硫化銨組，碳酸銨組與易溶陽游子組與陰游子之分為硝酸銨與硝酸銀組之理由。其他溶度上之關係，利用於分離與試驗者，皆可於此表見之。

第二，應用此表，可預先斷定某數種游子不存在，因之省却檢驗之勞也。在檢驗金屬游子與酸游子時，若以溶解試樣時所用之溶劑與溶度表參閱，則可斷定某數種游子不能存在，因

之不必將其試驗。今舉一例以顯之。設有一混合物全溶於水。此不但將不溶於水之化合物全行攷除，且將溶於水而因游子互相反應能產生不溶於水之產物之各種化合物亦一概攷除。此混合物內之陽游子大概全為鹼族與鹼土族金屬，其陰游子或僅為硝酸、醋酸與亞硝酸根。設另試一有樣，全溶於 HCl，則可決其無銀、鉛與亞汞鹽之存在，即其他不溶於 HCl 之化合物，或能形成不溶於 HCl 之鹽之游子，亦不能存在。

化合物不溶於硝酸者甚鮮，由此可知在溶解試樣之第一法中，以稀硝酸為最佳之溶劑之故矣。第二法將試樣依次溶於不同溶劑中，除有溶劑不能將一化合物全溶及游子互相反應能生不溶之產物等限制外，對於預測游子之存在與否，溶度表甚有助焉。

#### d. 陽游子之系統分析

若用比較簡便而普通之第一法以溶解試樣，則所得者為一含所有各成分之溶液，若用第二法則可得一、二或三種溶液：溶於水之溶液，溶於 HCl 之溶液，與溶於  $\text{HNO}_3$  及王水之溶液。因溶解試樣時曾用濃酸，及因某數種陰游子與化合物之存在能妨礙陽游子之分析，故在分析之前，必須將妨礙物質除去，而在步驟上，加以必要之修改。

#### 陽游子系統分析之步驟

(1) 若試樣全溶於水，取25毫升照(7)節進行分析。

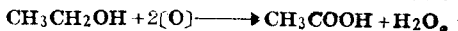
(2) 若用  $\text{HCl}$  溶解試樣，則銀、亞汞與鉛將沉澱為  $\text{AgCl}$ ， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ， $\text{PbCl}_2$ ，若所用者為熱酸，則全部或大部之氯化鉛將溶解，迨濾液冷卻則結晶而出。若見有針形氯化鉛沉澱，可取用第一法所得之溶液，或取用第二法溶於  $\text{HCl}$  之溶液25毫升，將  $\text{PbCl}_2$  濾出，用鉛之證實試驗將鉛鑑定。將濾液濃縮以除去  $\text{HCl}$ 。若有黏性沉澱分出，照(6)節處理以除去矽酸。若無矽酸分出，將溶液稀釋至25毫升，用以分析陽游子。

(3) 若用  $\text{HNO}_3$  溶解試樣，則此過多之強氧化劑必須除去。取用第一法所得溶液或溶於  $\text{HNO}_3$  之溶液25毫升蒸發至一極小之體積，以除去過量之  $\text{HNO}_3$ ，加入  $\text{HNO}_3$  1 毫升，稀釋至 25 毫升。若有矽酸分出，照(6)節處理，否則用溶液作陽游子之分析。

(4) 若用王水溶解試樣，則對於第一組游子，其效應與  $\text{HCl}$  相同，其氧化效應又與  $\text{HNO}_3$  相同。處理之法與(3)節同。

(5) 其他氧化劑如  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， $\text{KMnO}_4$  或  $\text{FeCl}_3$  大量存在時，能妨礙第二組硫化物之沉澱，因其與  $\text{H}_2\text{S}$  反應能產生大量之硫也。若疑有此物質時，加入  $\text{HCl}$  與酒精各 5 毫升，將溶液煮沸10分鐘，然後再行分析。

註 — 在酸性溶液，酒精能將上述氧化劑還原，而酒精則氧化變為醋酸，



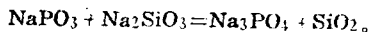
熱濃HCl亦能將KMnO<sub>4</sub>還原為MnCl<sub>2</sub>而放出Cl<sub>2</sub>。

(6)若試樣中含有易分解矽酸鹽，則在溶液酸化或濃縮以除去過多之HCl，HNO<sub>3</sub>與王水時，有H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>沉澱。若在此時有黏性沉澱分出，應繼續蒸發至乾，留意勿使濺散，焙渣滓於120°-150°之間半句鐘。用熱稀HNO<sub>3</sub>抽取，濾去SiO<sub>2</sub>。渣滓用下述方法檢驗矽酸。有時渣滓亦含有銀，亞汞與鉛之氯化物。用濾液以分析陽游子。

註—矽酸，常有一部分變為膠態留在溶液中。然在120°-150°去水後，則不復溶解於酸矣。若二氧化矽不在此處除去，則在加入NH<sub>3</sub>OH時，與鐵鋁錳一同沉澱，將被誤認為Al(OH)<sub>3</sub>。焙時溫度不宜過高，否則其他物質用硝酸處理時，將溶解甚慢，而汞與錫之化合物亦有揮發之虞。

**珠試驗** 將鉑絲彎成一小圈，蘸NH<sub>4</sub>NaHPO<sub>4</sub>少許在火燄中熔成一透明小球。蘸疑有矽酸鹽之渣滓，或二溶液少許，再在火燄中燃之。若有SiO<sub>2</sub>，則小珠上現有透明之條紋或斑紋。

註—磷酸鈉氣熔後變成透明偏磷酸鈉NaPO<sub>3</sub>。SiO<sub>2</sub>不溶於NaPO<sub>3</sub>。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>遇NaPO<sub>3</sub>反應分出SiO<sub>2</sub>：—



故二氧化矽與矽酸鹽均可用此試驗試之。

**氟酸試驗**—置矽酸渣滓於鉑坩堝內，加入18N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3毫升，加熱至有白烟逸出為止。冷後，傾入48% HF 5-6滴。在湯浴上熱之。若有氣泡，示有二氧化矽或矽酸鹽。

註—1.學生第一次作此試驗時，須有教員在旁監督。HF刺激性甚強，且能生危險創傷，故務須謹慎，不能灑在手上，或將其氣吸入。

2. 二氧化矽或矽酸鹽與HF能形成不溶於濃 $H_2SO_4$ 之 $SiF_4$ 氣，二氧化矽在冷時，即能放出 $SiF_4$ 氣。矽酸鹽如長石，則在加熱時始有氣逸出。有數種矽酸不與HF及 $H_2SO_4$ 反應，故在此處不能將其檢出。此試驗能檢出1毫克之二氧化矽。用濃 $H_2SO_4$ 處理後，僅有含矽化合物能與HF反應放出氣體，故有氣體逸出，可作為有矽酸之證。

3. 玻璃與堯皿含有矽酸鹽，能被HF腐蝕，故不應與此酸接觸。鉍能與氯或溴反應，故含氯與之溶液，或含硝酸鹽與氯化物之酸性溶液能產生氯氣者，皆不可放入鉍坩堝。

(7)第一組之分析——在溶液（或除去上述酸後之濾液）內加HCl 5毫升，照第二章分析第一組方法進行；若銀、亞汞與鉛之氯化物已早沉澱，則直接照(8)節進行。

(8)第二組之分析——用上節之濾液作分析第二組之用。照第二章硫化氫組分析步驟進行。

(9)  $CaC_2O_4$ 、 $SrC_2O_4$  與  $BaC_2O_4$  不溶於氫氧化銨溶液，故若溶液中含有鹼土族元素，同時有草酸游子，加入 $NH_4OH$ 時，鈣、鋇與鎂之草酸鹽即與第三組之硫化物與氫氧化物一同沉澱，以後在分析第四組時，將不見其蹤影。是以必須檢驗草酸根，若發見其存在，在未分析第三組前將其除去。

(10)酒石酸鹽及某數種有機物質如糖，澱粉等能妨礙第三組之分析，因其能阻止 $Al(OH)_3$ 與 $Cr(OH)_3$ 之沉澱也。故亦須於未分析第三組前除去。

有草酸根及酒石酸根時之步驟

試草酸根法——取分離第二組後之濾液一小部煮沸以

逐出 $\text{H}_2\text{S}$ ，加入過量之 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 試劑，濾過，濾液用醋酸酸化，煮沸，然後加入等體積 $\text{CaSO}_4$ 之飽和溶液，若有草酸根，則有白沉澱 $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 形成。

若有酒石酸與其他有機物質，當已於初步檢驗作硬試管試驗時發見。

**除去有機物質法**—若檢有此類物質之存在，將分離第二組後之濾液蒸乾，加入濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$  5毫升，加熱至渣滓焦黑。然後加入濃 $\text{HNO}_3$  燒至 $\text{SO}_3$ 白烟出。再用硝酸處理至混合物變為無色。在此處理時， $\text{BaSO}_4$ ， $\text{SrSO}_4$ ， $\text{CaSO}_4$ ， $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 皆變成不溶之渣滓。將混合物冷卻，用水稀釋，濾過。濾液中含有第三組與第五組之游子，渣滓則為第四組之硫酸鹽。

濾液照第二章所述步驟分析第三組，然後再分析第五組。

渣滓內加入 $3\text{N Na}_2\text{CO}_3$  25毫升，煮沸，濾過。渣滓用水洗後，溶於稀 $\text{HCl}$ 。用濾液以檢驗鉻(若溶液呈綠色)及照分析碳酸銨組步驟檢驗鉍，鈣與鎂。



第 32 表  
有有機物質時之分析

分離第二組後之濾液。	
取濾液少許檢驗 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。	
如檢得 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 或硬試管試驗檢得有機物質，將濾液全部蒸乾，加入濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5 毫升，加熱；加入濃 $\text{HNO}_3$ 處理至混合物變為無色。稀釋，濾過。	
渣滓： $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{CaSO}_4$ 。 加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 煮沸，濾過，溶渣滓於 $\text{HCl}$ 。	濾液：第三第五二組。 照分析第三第五二組步驟進行分析。
濾液： $\text{Cr}^{3+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 若濾液綠色，試驗 $\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 照分析第四組步驟進行分析。	

(11) 磷酸鹽——磷酸鹽能妨礙陽游子之分析，因鹼土族之磷酸鹽不溶於鹼性或中和溶液，在沉澱第三組時，溶液用氫氧化銨鹼化之際，將與第三組一同沉澱，以後分析第四與第五組時將不見鈣，鋇，錒及鎂。故在分析第三組之前必須試驗磷酸鹽以視其存在與否，而在步驟中加以修改。

#### 有磷酸根時之步驟

$\text{FePO}_4, \text{AlPO}_4$  與  $\text{CrPO}_4$  不溶於醋酸溶液而  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  與  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  則能溶，故磷酸游子為三價游子  $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  所沉澱，鹼土族陽游子則留於濾液，可於第四組中檢得之。磷酸鹽之除去即根據此事實。試樣中磷酸根之量

可多於所有之三價金屬，故須加入過量  $\text{FeCl}_3$  使磷酸根完全沉澱。

**試磷酸根法**—取分離第二組後之濾液數毫升，煮沸以逐出  $\text{H}_2\text{S}$ ，加入濃  $\text{HNO}_3$  數滴，蒸發幾乾，加入  $\text{HNO}_3$  5 毫升，熱後加入鉬酸鉍。若有磷酸根，則有黃色磷鉬酸鉍沉澱。

註—1. 參閱第三章磷酸根之鑑定下附註。

2. 若在此處已檢得磷酸根，在陰游子之系統分析中不必再試。

**試鐵法**—若檢有磷酸根，第二步為試驗鐵游子。取分離第二組後之濾液數毫升，用濃  $\text{HNO}_3$  數滴處理以氧化鐵至  $\text{Fe}^{3+}$  態，然後加入  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  數滴。普魯士藍沉澱， $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ，示有鐵，以後將用  $\text{FeCl}_3$  以完全沉澱磷酸根，故鐵務須於此處試之。

**除去磷酸根法**—若檢得有磷酸根之存在，煮沸分離第二組後之濾液以逐出  $\text{H}_2\text{S}$ ，加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  至剛變鹼性為止，然後加入  $\text{HCl}$  使溶液變成微酸性。加入  $\text{NH}_4\text{OAc}$  7-8 克與 50% 醋酸 10 毫升，若溶液中原有之鐵能使磷酸根全變為  $\text{FePO}_4$  而沉澱，且使溶液有紅色，則示鐵已過量，否則須滴入  $\text{FeCl}_3$  溶液至溶液變紅為止。紅色為  $\text{Fe}(\text{OAc})_3$  所致。然後稀釋溶液至約 100 毫升，加熱至沸。煮沸使過量之鐵變為鹼性醋酸鐵  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OAc}$  及  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱。

沉澱內可含有  $\text{FePO}_4$ ， $\text{AlPO}_4$ ， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OAc}$

與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，而溶液內之磷酸根用此法遂被盡行除去。

濾液照第二章所述方法分析第三第四與第五組，但略去 $\text{Al}$ ， $\text{Cr}$ 與 $\text{Fe}$ 之試驗。加水及 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 少許於沉澱，煮沸，濾去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，濾液用常法以試驗鋁與鉻。

## 第 33 表

## 有磷酸根時之分析

分離第二組後之濾液。

取濾液少許分別試驗 $\text{PO}_3^{3-}$ 與 $\text{Fe}^{3+}$ 。

加 $\text{NH}_4\text{OH}$ ，然後加 $\text{HCl}$ 使剛酸化，加 $\text{NH}_4\text{OAc}$ ， $\text{HOAc}$ 與 $\text{FeCl}_3$ 至溶液變紅，煮沸。

沉澱： $\text{FePO}_4$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{OAc}$ ， $\text{Fe}(\text{H})_3$ ， $\text{AlPO}_4$ ， $\text{CrPO}_4$ 。 加水與 $\text{Na}_2\text{O}_2$ ；煮沸。	濾液： 第三組之其他陽游子。 照第三組步驟分析。 $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Sr}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ 。 照第四組步驟分析。 第五組游子。 照第五組步驟分析。
沉澱： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。 棄去。	濾液： $\text{AlO}_2^-$ ， $\text{CrO}_4^{2-}$ 。 照第三組步驟分析。

(12) 若無草酸根，酒石酸根或其他有機物質，及磷酸根，則照第二章所述方法分析硫化銨組。

(13) 有妨礙之陰游子若不存在，則照第二章所述方法分析碳酸銨組。

(14) 鎂，鈉與鉀游子照第二章所述方法試驗。

(15) 用原來試樣試驗銨游子。

### e. 陰游子之系統分析

除能妨礙陽游子分析之陰游子外，陰游子之系統分析例在陽游子分析已經完成之後爲之。蓋既知存在者爲何種陽游子。然後參之溶度表，從溶度關係可決定何種陰游子有檢驗之必要，何種陰游子萬無存在之理，如是陰游子分析工作可節省矣。

用第一法溶解試樣所得之溶液，有時可作分析陰游子之用。然用此法不能得知陰陽二類游子在原來試樣中如何配合而成化合物。且因有陽游子之存在，分析時常發生困難。故僅在混合物甚簡單時，此溶液始可作此用，普通較優辦法係用下述特製鈉溶液。

若試樣係用第二法溶解，則各種濾液除一部分作分析陽游子之用外，其他部分可用以分析陰游子。如試樣僅爲簡單混合物，則各步所得溶液內僅含數種陰游子，可參閱溶度表選其中可與所檢出之陽游子同存於一溶液之陰游子試驗之。如試樣簡單，分析者且可測知在原來試樣中陰陽游子如何化合。然溶解試樣不常用第二法，故陰游子大都用下述步驟分析。

#### 陰游子系統分析之步驟

用作陰游子分析之溶液須特製，將有妨礙之陽游子盡行除去。

(1)若試樣全溶於水，溶2克於50毫升水中，照第三章所述方法分析陰游子。

若試樣不全溶於水，則照(2)節進行。

(2)取研細試樣2克，加3N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  25毫升，煮沸5分鐘。冷後濾過，留渣滓以試硫根，此濾液稱為製備溶液 (prepared solution)，可照第三章所述方法分析陰游子。

註—1.用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  處理之目的有二。其一，用以除去溶液中之陽游子，因大部陽游子能妨礙陰游子之分析也。經此處理，皆變為碳酸鹽，鹼性碳酸鹽或氫氧化物而沉澱。其二，將難溶之鹽變為易溶之鈉鹽，例如 $\text{PbSO}_4$ 經此處理，變為易溶之 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 與 $\text{PbCO}_3$ 固體。

2.甚多硫化物不為 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液所分解，故須取原來試樣，或經 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 處理後之渣滓，加入 $\text{HCl}$ 與 $\text{Zn}$ 以試硫根。銅錫組之硫化物及某數種多硫化物如 $\text{FeS}_2$ ， $\text{HCl}$ 不加單獨溶之，故加入 $\text{Zn}$ 少許以助之。有氧化劑同在時， $\text{H}_2\text{S}$ 被其氧化，雖有硫根，亦不能檢出。反之，亞硫酸根與硫代氰酸根皆能與 $\text{HCl}$ 及 $\text{Zn}$ 產生 $\text{H}_2\text{S}$ ，雖本無硫根，亦可檢得之。既 $\text{ClO}_3^-$ ， $\text{CrO}_4^{2-}$ ， $\text{NO}_3^-$ 及 $\text{NO}_2^-$  (氧化劑)與 $\text{SO}_3^{2-}$ 及 $\text{SCN}^-$ 之鹽皆易溶，或能與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 反應變為易溶之鈉鹽，故用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 處理後之渣滓試驗硫根，較用原來試樣為妥。

3.除硫化物外，沉澱亦可含有矽酸鹽與磷酸鹽，但皆已在陽游子系統分析中鑑定。

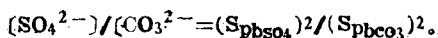
4.  $\text{BaSO}_4$ 雖僅有一部被 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 分解，但已足檢出硫酸根。銀之鹵化物則與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液幾無作用。

5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液置換作用與分沉澱頗相似，可以參閱。一微溶之鹽 (如 $\text{PbSO}_4$ )被置換之程度，視其游子濃度積與其相當之碳酸鹽( $\text{PbCO}_3$ )之游子濃度積之比率而定。設以 $S_{\text{pbso}_4}$ 與 $S_{\text{pbco}_3}$ 依次表 $\text{PbSO}_4$ 與 $\text{PbCO}_3$ 之溶度，則

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (S_{\text{pbso}_4})^2; \quad (1)$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (S_{\text{pbco}_3})^2. \quad (2)$$

以(2)除(1)，則得



此示  $\text{PbSO}_4$  將為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  所置換直至溶液內  $\text{SO}_4^{2-}$  游子濃度對於  $\text{CO}_3^{2-}$  游子濃度之比與  $\text{PbSO}_4$  溶度之平方對於  $\text{PbCO}_3$  溶度之平方之比相等。在  $20^\circ$ ,  $\text{PbSO}_4$  與  $\text{PbCO}_3$  之比值甚大，為 490,000，故僅用稍過量之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，在未達  $(\text{SO}_4^{2-})/(\text{CO}_3^{2-})$  之平衡比率前， $\text{PbSO}_4$  已盡變為  $\text{PbCO}_3$  矣。至於  $\text{BaSO}_4$ ,  $(\text{SO}_4^{2-})/(\text{CO}_3^{2-})$  之比值甚小，為 0.01，此示  $\text{SO}_4^{2-}$  游子濃度為  $\text{CO}_3^{2-}$  游子濃度 1% 時，置換作用即已停止矣。然若加大  $\text{CO}_3^{2-}$  游子濃度，則在達平衡之前，即  $\text{BaSO}_4$  亦可有大量被  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  所置換。

(3) 碳酸根須用原來試樣少許試之，因作製備溶液時曾用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，故不能再以之試驗碳酸根。

(4) 硝酸根須用原來試樣少許試之。因試驗其他陰游子時，已加入各種試劑，而試劑大部為硝酸鹽也。

### f. 不溶渣滓之系統分析

在用第一法或第二法溶解試樣時，可留下一不溶解之固體。此不溶渣滓可為原來試樣之一部，亦可為已溶成分互相反應，或與用作溶劑之酸反應所成之不溶鹽。細察溶度表，可見不溶於熱濃  $\text{HNO}_3$  之物質並不甚多。約略舉之有  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $(\text{CaSO}_4)$   $\text{PbSO}_4$ ；銀，鉛與亞汞之鹵化物；汞之硫化物；銀與某數種金屬之氰化合物；分解矽酸鹽所得之黏性矽酸；錫與銻之氧化物。此外有硝酸與硫化物所產生之硫與從有機物質所得之碳。

硝酸之後若用王水處理，則可將銻與錫之氧化物及  $\text{Hg}_2\text{S}$

與HgS溶解，將一部分鹵化銀與銀之錯氰鹽變為AgCl。

故不溶渣滓可分為以下數類：——

(1)  $\text{PbSO}_4$  ( $\text{PbCl}_2$ )

(2)  $\text{AgCl}$  ( $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  
 $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ )

(3)  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{CaSO}_4$ )

(4)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{SiO}_2$ , 矽酸鹽)

(5) 硫, 磷

#### 不溶渣滓系統分析之步驟

(1) 取渣滓之一部用熱  $\text{NH}_4\text{OAc}$  浸漬以溶解  $\text{PbCl}_2$  與  $\text{PbSO}_4$  用濾液以試驗  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  與  $\text{SO}_4^{2-}$  游子。

(2) 取渣滓之一部用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理。此能溶解  $\text{AgCl}$  與少許之  $\text{AgBr}$ ，濾液用  $\text{HNO}_3$  酸化以試驗銀。

(3) 若見渣滓內有黑色之碘與黃色之硫，取一小部在蒸發皿中煨燒之，則此二種元素變為  $\text{CO}_2$  與  $\text{SO}_2$  除去。

(4) 煨過之渣滓與10倍重之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在鎳坩堝內混合，置噴燈或米克爾燈 (Meker burner) 上加熱至成一透明熔物。冷後置坩堝於燒杯內，加水40毫升煮沸。渣滓用攪棒搗碎。濾過，洗淨渣滓。濾液用  $\text{HCl}$  酸化後，加入  $\text{BaCl}_2$  試驗硫酸根，自沉澱， $\text{BaSO}_4$  示有  $\text{SO}_4^{2-}$ 。溶渣滓之一部於  $\text{HCl}$  以檢驗鹼土族元素。

若渣滓黑色疑有銀時，取一部分溶於 $\text{HNO}_3$ ，用濾液試驗銀。

(5) 取渣滓之一部檢驗 $\text{SiO}_2$ 。

## 2. 合金之系統分析

常遇之合金為黃銅，青銅，鐵鈎，樞軸金，活字金與銅。合金以其主要成分分為鐵齊與非鐵齊二類，即各種之鐵與銅屬於前一類，而大部為其他金屬所合成者屬於後一類。普通碳鋼，除鐵以外，含有少許之碳，磷，矽，硫與錳。合金鋼除上列之元素外，尚含少許之鉻，鎳，錳，鈦，鉬或其他金屬。以下為數種非鐵齊之成分，所列元素，以在合金內多少為次。

### 第 34 表

#### 合金之成分

青銅	.....	Cu, Sn, Zn, Pb
黃銅	.....	Cu, Zn, Sn, Pb
鐵鈎	.....	Bi, Sn, Pb
銅鈎	.....	Zn, Cu, Sn
樞軸金	.....	Sn, Sb, Cu
白鐵	.....	Sn, Sb, Cu, Pb, Zn
活字金	.....	Pb, Sb, Sn
德銀	.....	Cu, Zn, Ni

在合金之系統分析中，應檢驗者為第一組至第三組之金



屬與鎂。陰游子之當試驗者僅硫根，硫酸根，磷酸根與砷酸根及二氧化矽耳。

**溶解合金之步驟**—取試樣半克用  $\text{HNO}_3$  10 毫升處理。加熱至無棕烟爲止。若試樣不全溶解，再加入  $\text{HNO}_3$  5 毫升處理。

若用  $\text{HNO}_3$  處理時有白沉澱，則示有錫，銻或銻。若試樣不溶於  $\text{HNO}_3$ ，傾泌溶液留作分析之用，渣滓中加入  $\text{HCl}$  煮沸。若此仍不能將其全溶，則須用王水處理，稀釋濾過，將所得濾液合并，以三分之二分析陽游子，三分之一分析陰游子。渣滓照不溶渣滓之分析一節處理。

註—1. 合金大半不能在研鉢內舂碎研細，故須用鋼錘錐成細末，用小刀割成小片，或用其他方法使之變成小塊，因小塊表面大易溶也。合金中不含酸性成分，故僅用半克試樣。

2. 溶解金屬與合金，大概  $\text{HNO}_3$  較  $\text{HCl}$  爲佳。然  $\text{HNO}_3$  能氧化硫根至  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，磷根至  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，砷根至  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 。矽之化合物則變爲黏性  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  沉澱。錫，銻與銻則變爲間錫酸  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ，氧化銻  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  與氧化銻  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  而沉澱。鐵則留在石墨狀態不變。濃  $\text{HNO}_3$  則更能將鐵，鋁與鎳變成不動態 (passive state) 不易溶解。

3. 若合金中有銀與鉛，則加入  $\text{HCl}$  時，有  $\text{AgCl}$  與  $\text{PbCl}_2$  沉澱。錫與銻之化合物則溶於  $\text{HCl}$ 。

**陽游子分析**—取濾液三分之二，在小蒸發皿中蒸乾，將渣滓加熱至變粉狀。加入  $\text{HNO}_3$  數毫升，稀釋至 25 毫升，若溶液不清，濾過。用濾液照第二章所述步驟作陽游子分析，略

去鹼土族與鹼族金屬之試驗。若曾用HCl或王水作溶劑，則第一組陽游子已沉澱，亦可略去不試。若有磷化物存在，則須照有磷酸根時之修正方法(見陽游子之系統分析(11)節)處理，以免除試驗鎂時之困難。

**不溶渣滓之分析**—渣滓為  $\text{SiO}_2$  或  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ， $\text{PbCl}_2$ ， $\text{AgCl}$ ，碘，硫或未溶之金屬所成。取一小部檢驗矽酸根。另取一小部用常法檢驗鉛與銀。

**陰游子分析**—取濾液一小部先用  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和，然後用HCl酸化，加入  $\text{BaCl}_2$  溶液以試驗硫酸根。白沉澱  $\text{BaSO}_4$  示合金中原來有硫化物，因硫化物在用硝酸溶解試樣時已被氧化至硫酸根。

註—磷根在溶解時被氧化為磷酸根，已在陽游子分析時檢出，故此處可以略去。

### 3. 礦石、礦物與工業品之系統分析

此類試樣或為天然物質如礦物或礦石，或為工業品，如玻璃，火磚，礦滓等。此節可資為練習溶解試樣之法，法有二，一為碳酸鹽熔解法，一為重硫酸鹽熔解法，是則以熔劑 (fusing agent) 而分者也。

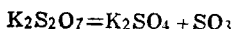
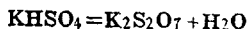
a. 用研細試樣一克。加入濃  $\text{HNO}_3$  5毫升，加熱至作用變慢，無棕色烟出為止。傾泌溶液，再加  $\text{HNO}_3$  5毫升於渣滓。加

熱，稀釋，濾過，濾液與傾泌溶液合併。

若留有渣滓，試用王水溶解之，待無作用時，稀釋，濾過，濾液與前得溶液合併。

b. 將不溶於酸之渣滓烘乾，與 5 克硫酸氫鉀  $\text{KHSO}_4$  混合。置混合物於瓷坩鍋中，加上坩蓋，在本生燈上燒之至揭去坩蓋，僅有微量  $\text{SO}_3$  氣逸出為止。冷卻後將坩鍋放入燒杯，加水 40 毫升煮沸。用玻棒使熔過之物脫離坩鍋並搗碎之。加入  $\text{HCl}$ ，然後濾過。

註— $\text{KHSO}_4$  先分解為  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  與  $\text{H}_2\text{O}$ ，然後在高溫度再分解為  $\text{SO}_3$  與  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ：—



$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  使不溶物質變為易溶化合物，並使矽酸鹽易分解。鹼土族金屬及鉛與銀經此處理變為  $\text{BaSO}_4$ ， $\text{SrSO}_4$ ， $\text{CaSO}_4$ ， $\text{PbSO}_4$  與  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 。

c. 熔解以後所得之濾液與前用酸所溶解者合併，分成二份，分別分析陽游子與陰游子。

d. 熔解以後之渣滓含有不溶硫酸鹽，矽酸鹽與未起作用之試樣，須用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔解之，熔劑中常加入  $\text{KNO}_3$  少許。其步驟與前不溶渣滓之系統分析一節相同。此處最佳用鉑坩鍋（如有  $\text{Pb}$ ， $\text{Ag}$ ， $\text{As}$ ， $\text{Sn}$  等易還原之金屬，則不可用鉑坩鍋，因其能將鉑坩鍋毀壞也。）因瓷坩鍋被熔解之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  所腐蝕，使試樣被二氧化矽，鈣與鉛所沾污也。

## 4. 矽酸鹽之特殊分析

矽酸鹽在礦物，岩石，黏土，土壤中，含之甚多，礦石與工業品含矽酸鹽者，亦不少，故甚重要，值獨立一節以討論之。

矽酸鹽中僅鹼類之矽酸鹽能溶於水。有者為酸所分解，變為黏性矽酸， $H_2SiO_3$  或  $SiO_2 \cdot xH_2O$ ，其二氧化矽可用珠試驗試之，其金屬根則溶解時變為氧化物或硝酸鹽，可用普通陽游子分析之法檢驗之。然大部矽酸鹽不溶於  $HCl$ ， $HNO_3$  與  $H_2SO_4$ ，須用熔解法或氟酸處理使之溶解。

## 矽酸鹽分析之步驟

**第一法**—取研細試樣 0.5 克， $NH_4CO_3$  5 克與  $KNO_3$  0.5 克混合，若無易還原金屬，將混合物放入鉛坩鍋，否則須用銀坩鍋。置坩鍋於噴燈上熱之，直至變為液體，並停止起泡。經此處理，矽酸鹽變為易溶矽酸鈉，而金屬則變為碳酸鹽，氧化物，或其他化合物。

將坩鍋冷卻，放入柄皿中，加水 30 毫升煮沸。取出坩鍋，加入  $HCl$ ，用玻璃棒搗碎渣滓，將溶液蒸乾。燒焙渣滓使矽酸去水；用熱  $HCl$  抽取，稀釋，濾去  $SiO_2$ 。用渣滓作珠試驗，用濾液分析陽游子。

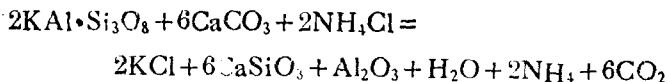
**第二法**—取試樣 0.5 克放入鉛坩鍋加入氟酸 10 毫升與濃  $H_2SO_4$  數毫升在毒氣櫥內熱之。蒸發至有  $SO_3$  白烟。經此處

理，矽酸鹽皆分解，矽變為  $\text{SiF}_4$  氣逸出，金屬變為硫酸鹽。用水抽取，濾過，用濾液分析陽游子，用渣滓檢驗鎂，鋇與鈣。

註—1. 見前氟酸之試驗下之註。

2. 長石為一含鉀之矽酸鹽，因經風雨侵襲，鉀即流入土壤中，植物資之為一有用之養料。此鉀因可在經氟酸處理後之濾液中檢驗之，但不若應用史密斯 (J. Lawrence Smith) 法之佳。

**史密斯法**—取研細之長石粉半克與等量之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (須不含鹼金屬) 及 4 克純  $\text{CaCO}_3$  混合。放混合物於一特製之鉛製或鍍製坩堝中，初熱時溫度不宜過高，但可嗅得氨之氣味，而不可使  $\text{NH}_4\text{Cl}$  化汽逸出。迨氨氣已無，然後加熱至暗紅色至少約半句鐘之久。其作用可示之如下：—



其中有效之熔劑為  $\text{CaCl}_2$ ，蓋  $\text{NH}_4\text{Cl}$  與  $\text{CaCO}_3$  反應時所產生也。

待坩堝冷卻，移入一蒸發皿中，加水煮沸，濾過，過量之鈣用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  除去後，用濾液檢驗鉀。

#### 5. 溶液之系統分析

a. **初步檢驗**—用石蕊試紙試驗溶液。取溶液 10 毫升放於一衡過之皿中，如溶液酸性，用  $\text{NH}_3\text{OH}$  鹼化後，放在湯浴上蒸發至乾，再衡皿重。用渣滓之一部作硬試管試驗以檢驗有機物質。

註—取溶液 10 毫升蒸發至乾而衡其重，其目的在測定溶液中溶解物質之

多少，以便在分析時可用適量之試樣。加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 所以阻止酸之揮發。

b. 陽游子分析—若無有機物質，取含有1克固體物質之溶液用 $\text{HNO}_3$ 或 $\text{NH}_4\text{OH}$ 中和，蒸發或稀釋至10毫升，加入 $\text{HNO}_3$  5毫升。若無沉澱析出，照第二章所述方法分析陽游子。若有沉澱析出，蒸發混合物至2毫升，加濃 $\text{HCl}$  5毫升，蒸發至乾。焙渣滓於 $120^\circ-150^\circ$ 之間，一刻鐘後，加入 $\text{HC}$  5毫升，蓋上錶面，加熱片刻，慎勿使酸蒸發。然後加入水10毫升煮沸。熱時濾過。用濾液分析陽游子，第一組已變為氯化物沉澱，故須於渣滓中檢之。渣滓照1.f. 不溶渣滓之系統分析處理。

若有有機物質，取含有1克固體物質之溶液，加入18N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10毫升在柄皿中加熱燒焦。冷卻後，漸漸加入濃 $\text{HNO}_3$ ，用玻棒攪動至劇烈反應已停，然後加熱。冷後再加入濃 $\text{HNO}_3$ ，熱至有 $\text{H}_2\text{SO}_4$  烟出。如是數次，至混合物變為淡色始止。經此處理，有機物質全被氧化，矽酸鹽則被分解，放出矽酸，去水變為不溶之物質。

如完全溶解，示無矽酸鹽，將混合物在毒氣櫥內蒸乾，冷後加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$  8毫升，水10毫升。如有渣滓，將混合物煮沸，至不能再溶，然後濾過。濾液照第二章所述方法分析。渣滓洗過後，在柄皿內加入25毫升3N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  煮沸10分鐘。濾過，棄去濾液，渣滓洗過後，加入 $\text{HCl}$  5毫升與水10毫升溶之。將所得

溶液檢驗鉛，鋇，鈹，鋇，及鈣。

如不完全溶解，示有矽酸鹽，須將混合物移入一鉑坩堝，加入 48% HF 2-5 毫升，加蓋後，在湯浴上熱 15 分鐘，然後去蓋，在毒氣櫥內蒸發至有  $H_2SO_4$  白烟逸出。冷後，加入水 15 毫升煮沸，濾過。濾液照第二章所述方法分析陽游子。渣滓含有不溶硫酸鹽，用 25 毫升 3N  $Na_2CO_3$  處理，如上段所述。

c. 陰游子之分析—取含有 2.5 克固體物質之溶液，加入 3N  $Na_2CO_3$  25 毫升，蒸發至 30 毫升，濾過，濾液照第三章所述方法作陰游子分析。

d. 鈹—須另取溶液 10 毫升鑑定。

e. 碳酸根—須另取溶液 10 毫升鑑定。





# 附 錄

## 1. 講 演 實 驗

### 第 二 章

**溶解度 過飽和溶液** 注水 100 毫升於燒杯，加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  煮沸使成一飽和溶液。熱時用濾紙濾入一100 毫升平底燒瓶中，用軟木塞塞緊，以免塵埃落入。冷至室溫時，應仍為清液。實驗時，用鉛絲蘸取  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  粉少許，輕觸溶液， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  立即結晶而出。（第二次實驗時，可置燒瓶於沸水中熱之至沉澱盡溶，然後靜置使冷。如沉澱不能盡溶，可加入水1-2毫升。）

**溶解度與溶劑** 取 0.1N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  60 毫升與 3N  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  10毫升在一錐形瓶中混合，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  鹼化後，加入乙醇 35 毫升。）

取 3N  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  20 毫升與等體積之乙醇混合，將所得  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  沉澱與上所得之  $\text{SrCrO}_4$  沉澱比較。

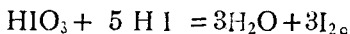
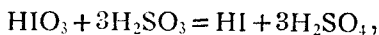
**分配定律** 取極稀碘之水溶液10毫升，加入  $\text{CCl}_4$  1毫升振搖之， $\text{CCl}_4$  層變為紫紅色。

## 第三章

決定反應速度之因子 細分之狀態 溶 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 

330克於一升水中，另溶  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  150克於150水中。將  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液加熱，漸漸傾入  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  溶液內。冷後濾過。渣滓洗淨後，在熱空氣爐中烘乾，然後裝入普通大小之硬試管中，約滿半管。所餘  $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  裝入一小口瓶中，備作將來之用。將試管加熱至  $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  完全分解。去火後，試管稍冷，即以木塞塞緊，以防空氣流入，然後靜置使完全冷卻。實驗時，去木塞，將管內之物漸漸傾出，則細分之鉛因與空氣中之氧接觸而燃燒，火星迸射。管須離桌面一二尺，桌上須置一盤以盛傾出之物質，且防桌面燒焦。

**濃度** 下列實驗，可顯濃度與溫度對於反應速度之影響。其反應可用以下化學方程式示之；——



$\text{H}_2\text{SO}_3$  先被  $\text{HIO}_3$  氧化而產生  $\text{HI}$ 。迨  $\text{H}_2\text{SO}_3$  完全氧化，多餘之  $\text{HIO}_3$  即開始氧化第一反應所產之  $\text{HI}$  而生  $\text{I}_2$ 。  $\text{I}_2$  與溶液中澱粉相遇，則無色溶液立即變為藍色。

本實驗所需溶液計有二種：第一種 1,000 毫升溶液中含有  $\text{KIO}_3$  2.1 克；第二種 1000 毫升溶液中含有

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.9克, 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 毫升與澱粉9.5 克。

實驗時, 量出以上溶液各100毫升, 分別置於二400毫升燒杯中。乃傾一溶液於其他溶液中混合, 用玻棒攪動一次, 傾入時即開動停錶。迨溶液變藍時, 即將停錶停止, 記下所歷時間。

再量出  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液50毫升, 用水50毫升稀釋後, 傾入 $\text{KIO}_3$  溶液100 毫升, 仍用停錶測定溶液變藍所需之時間。與上一實驗比較。若二種溶液皆用水稀釋, 則恐費時太久。

**溫度** 量出以上溶液各 100 毫升, 各別置於二杯中。將 $\text{KIO}_3$ 溶液加熱至約 $80^\circ$ , 然後將 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液傾入, 用停錶測定溶液變藍所需之時間。與濃度下第一實驗比較。

**催化劑** 傾 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 毫升於一試管中, 加入骨炭粉半克, 則見有氧氣泡發生, 可以燒紅木片試之。

**影響平衡之因子 濃度** 用  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  與  $\text{HNC}_3$  溶液配成—0.002N  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  溶液, 內含0.01N  $\text{HNO}_3$  實驗時, 用試管三只各盛溶液10毫升, 第一管內加入1N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 第二管內加入 1N  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 第三管用作標準以比較溶液之色。

## 第四章

## 電解質之特性 電解質性質之可加性 1. 示學生

以 $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ 與 $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 之0.05N溶液。  
 $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 係用等量 $\text{CuSO}_4$ 與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之0.1N溶液混合而成。

2. 欲顯色之可加性，可用無色扁方瓶四只，容量以500毫升以下，250毫升以上為最適宜。一盛0.1N  $\text{CuSO}_4$ ，一盛0.1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，倘有二只則各盛0.05N  $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 。製一小匣，其內可藏燈泡一只，前面有毛玻璃一方，闊約5市寸，高約2.5市寸。將盛有 $\text{CuSO}_4$ 與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液二瓶為一疊，盛有 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液二瓶為一疊，並置於匣後。乃開亮電燈，可見透過二疊之光，其色相同。若無特製之匣，可將四瓶分二疊並置在窗前觀之。

電解溶液之電性 1. 游子之遷移 取一U形管，高約17厘米，內徑2厘米，其下彎處有一小管，上有管塞如第四圖所示。小管下接一橡皮管，橡皮管之他端接一水準泡。泡，橡皮管與小管內皆裝滿 $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 溶液。 $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 溶液係用等體積 $\text{CuSO}_4$ 與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之當量溶液混合而成，內含 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 數滴以防止水解。管塞之上，U形管之彎處洗淨後，加入1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 至足以蓋沒U形管之彎

處。然後將管塞微開， $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 下徐徐流入，使 $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 二層界限分明。迨溶液升至適當高度即將管塞關閉，二臂中 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液內，各插入一鉛電極，及通入—0.25安培之電流（用110伏特直流電，與—25瓦特燈泡串聯）。五分或十分鐘後，即能顯游子之遷移。

2. 熔鹽之導電性 置鐵坩堝一只於鐵絲三角上。坩堝之中央植一銅絲，但不可與坩堝底相接觸。坩堝及銅絲與—110伏特直流電相接，電路中插入—25瓦特燈泡。坩堝內置 $\text{KNO}_3$ 固體，約滿三分之二，預在坩堝內溶解凝固。實驗時，用本生燈加熱，將 $\text{KNO}_3$ 溶解，電燈即亮。

游離說之缺點 示學生以木球與鉛絲製成氯化鈉晶體格子之模型。

酸類，鹼類與鹽類之新界說 將苦味酸（又名三硝基酚） $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ 之苯溶液與苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 之苯溶液在試管中混合，則有黃色苦味酸苯胺 $[(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ 沉澱。苦味酸與苯胺在苯溶液內皆不能游離，但苦味酸能放出質子，苯胺能與質子，化合，故按照新界說，前者為酸，後者為鹼。

## 第 五 章

鹽效應 用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{NH}_4\text{SCN}$ ，及 $\text{HNO}_3$ 溶液配成一

0.002 N  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  溶液，內含 0.1N  $\text{HNO}_3$ 。取試管七只，各盛溶液5毫升，分別加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ , 及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之固體，濃  $\text{HCl}$  及濃  $\text{HNO}_3$ 。第七只則用作標準，以比較溶液之色。

**游子濃度之控制** 1. 加 0.1% 甲基橙黃數滴於 100 毫升之水中，加入 6N  $\text{HOAc}$  數滴，使溶液之色變紅。加入 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  數滴，則溶液又變黃色。用石蕊試紙試之，則知溶液仍為酸性。然後再加入大量之 6N  $\text{HOAc}$ ，使溶液復變為紅。

2. 加 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  於 1N  $\text{AgNO}_3$  至有  $\text{AgOAc}$  沉澱。然後加入 6N  $\text{HNO}_3$ ，則沉澱復溶。

3. 放 0.1N  $\text{NH}_4\text{OH}$  20 毫升於一錐形瓶中，滴入酚酞指示劑使變紅色，然後加入 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  至變為一無色溶液。

4. 加甲基橙黃於 20 毫升 0.1N  $\text{HCl}$  中，加入 6N  $\text{NaOAc}$  至溶液變為黃色，

## 第六章

**鹽類之水解作用** 用石蕊試紙試驗  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。

**水解與鹽類之沉澱** 取 0.1N  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  5 毫升，加入

1N  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  2 毫升與 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 毫升。沉澱爲  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 。另取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  5 毫升，加入 1N  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  2 毫升與 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  2 毫升。靜置數分鐘。此處沉澱爲  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 。濾過，加過量  $\text{NH}_4\text{OH}$  於濾液。比較所得之沉澱，並解釋經過之反應。

**水解與氫氧化物之沉澱** 1. 取試管二只，各盛 0.1N  $\text{AlCl}_3$  5 毫升，一管中加入 3N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，其他一管中加入 6N  $(\text{NH})_2\text{S}$ 。

2. 加 6N  $\text{HNO}_3$  於  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液以示  $\text{Fe}^{3+}$  之無色。用  $\text{HCl}$  與  $\text{FeCl}_3$  重試，則黃色不去，此黃色係  $\text{FeCl}_3$  分子所致。

加 0.1N  $\text{NH}_4\text{OH}$  於 1N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，每次少許。加入後攪動至沉澱消失。注意溶液之色。

加 1N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  數毫升於 200 毫升沸水中，注意溶液之深紅色。用石蕊試紙試驗溶液。

加 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  於 50 毫升 0.1N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。注意溶液之色，並與以上二實驗比較。取溶液之一部煮沸，注意所生之沉澱。用石蕊試紙試上層清液。

**兩性氫氧化物之沉澱** 1. 加 6N  $\text{NaOH}$  於 0.1N  $\text{ZnCl}_2$ ，每次少許，則見先有  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉澱，然後沉澱。

復溶。

2. 加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  試劑於上一實驗所製之  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  溶液中。

3. 加 6N NaOH 於 0.1N  $\text{AlCl}_3$  以製成一  $\text{NaAlO}_2$  液液。分盛二試管，一管內通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，其他一管內加入 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 。二管內皆有  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉澱。

**兩性氫氧化物** 加 6N NaOH 數體積於 0.1N  $\text{CoCl}_2$  中。

用硬濾紙濾過以顯溶液之藍色。

## 第七章

**錯游子之形成** 加 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  於 0.1N  $\text{NiCl}_2$  每次少

許，先有沉澱形成，迨加入過量時，則沉澱復溶。

另一試管內，加 6N NaOH 於 0.1N  $\text{NiCl}_2$ ，先成之沉澱，雖加入大量 NaOH，亦不復溶。

加 3N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  於 0.1N  $\text{NiCl}_2$ ，溶液之色不變。

**平衡關係 不安定常數** 用 0.1N  $\text{NiCl}_2$  與稍過量之

$\text{NH}_4\text{OH}$  製成一含有鎳氨游子之溶液。通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，則有沉澱產生。

加 4 體積之 15N  $\text{NH}_4\text{OH}$  於 1 體積之 0.1N  $\text{NiCl}_2$ 。通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，則無沉澱產生。

加 6N HCl 於一含有鎳氨游子之溶液中至變綠色。



**兩性氫氧化物與錯氨游子**

1. 用 0.1N  $\text{NiCl}_2$  與稍過量之 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  製成一含有錄氨游子之溶液。加入 6N  $\text{NaOH}$  至  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  完全沉澱。

加 10 毫升 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  於 50 毫升 0.1N  $\text{NiCl}_2$  中，然後加入 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，每次少許，此處  $\text{Ni}^{2+}$  游子直接變為錄氨錯游子，不產生  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉澱。

2. 加 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  於一 0.5N 鎂鹽溶液中，所生沉澱不能溶解於過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  中。另取鎂鹽溶液 10 毫升，加入 6N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  2.5 毫升，然後加入  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，則無沉澱產生。

用亞錳鹽與亞鐵鹽照上法試之。置有亞錳鹽一管於空氣中約一刻鐘，則可顯其為空氣中之氧氣所氧化。

**氨基汞** 加 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  於 0.1N  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液中而察其結果。

**錯氰游子之形成** 加 1N  $\text{KCN}$  於 0.1N  $\text{AgNO}_3$ ，每次少許，先產生沉澱，加入多時，則沉澱復溶。加入  $\text{NaCl}$  溶液少許，無  $\text{AgCl}$  沉澱。加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  數滴試之，則有  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉澱。若加入固體  $\text{KCN}$ ，則  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  溶液中之  $\text{Ag}_3\text{S}$  沉澱即復溶解。

**錯氰游子** 取  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Cd}^{2+}$  之試驗溶液各 10 毫升混合

分成二份。一份內通入  $H_2S$ ，注意  $CdS$  之色全為  $CuS$  所掩蔽。其他一份內，加入  $6N NH_4OH$  至沉澱復溶，然後加入  $1N KCN$  至藍色全消。通入  $H_2S$  則可見黃色  $CdS$  沉澱。

**其他錯游子** 加固體  $NaCl$  於  $0.1N CdCl_2$  使之飽和。此步需時，故須於事前為之。通入  $H_2S$ ，若有沉澱則示溶液尚未飽和，須加入  $NaCl$  攪動，濾後再試。溶液用水稀釋後通入  $H_2S$ ，則有  $CdS$  沉澱。

取汞、鉛銨及銀之試驗溶液各 5 毫升，分別放於四試管中，各加入  $50\% KI$  數滴，則有沉澱產生，然後加入過量之  $KI$ ，則皆變為錯碘游子而溶解。

## 第八章

**涅恩斯特方程式** 將等體積之  $0.1N KI$  與  $0.1N FeCl_3$  溶液在試管內混合。取一部用水稀釋後，加入澱粉溶液以試  $I_2$ ，另取一部加入  $K_3Fe(CN)_6$  以試  $Fe^{2+}$ 。

**氧化劑** 1. 加  $Na_2O_2$  於  $0.1N CrCl_3$  使完全氧化。此可從其色之改變知之。分成二份。一份即用  $HCl$  酸化，然後再用  $NH_4OH$  鹼化，則有  $Cr(OH)_3$  沉澱產生。將所餘一份煮沸 2-3 分鐘，冷卻後，用  $HCl$  酸化。再用  $NH_4OH$  鹼化，則無沉澱產生，顯示  $CrO_4^{2-}$  未被還原。

取  $3\% H_2O_2$  數毫升，用  $H_2SO_4$  酸化後，加入  $0.1N$

$\text{KMnO}_4$ 、 $\text{MnO}_4^-$  之色漸即消失且有  $\text{O}_2$  氣逸出。

2. 燒杯二只，分別放入  $\text{KBr}$  與  $\text{KI}$  試驗溶液 10 毫升。各加入 0.1N  $\text{KMnO}_4$  數毫升。 $\text{KBr}$  溶液仍為紫色，而  $\text{KI}$  溶液中  $\text{MnO}_4^-$  之色則已消失而為  $\text{I}_2$  之棕色所代，乃加 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數毫升於  $\text{KBr}$  溶液中，則  $\text{MnO}_4^-$  亦被還原。 $\text{Br}_2$  可從其色識之。

**還原劑** 取  $\text{SnCl}_2$  試劑 10 毫升，用四倍之水稀釋，漸漸加入 6N  $\text{NaOH}$ ，至初生沉澱復溶為止，混合物須時加冷卻。取此  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  溶液之半在燒杯內煮沸，則有金屬錫沉澱。

## 第 九 章

**膠體之性質 丁鐸爾現象** 用 300 毫升無色扁方瓶數只，分盛曙紅溶液， $\text{CuSO}_4$  溶液，水，稀膠水，蛋白溶液， $\text{FeCl}_3$  溶液，金液膠， $\text{As}_2\text{S}_3$  液膠， $\text{Fe}(\text{OH})_3$  液膠等，依次使一柱強光從其旁透入。光源可用一 1000 呎五電池之電筒，發出之光須經過一會聚透鏡。柯達 D 型電影映機 (Kodascope Model D) 頗合此用。若用前者為光源，深色溶液須用水稀釋。

**電滲** 製一  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  液膠，滲析後，將其裝入一 U 形管如第四圖所示。兩臂內  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  液膠之上為一極

稀之 KCl 液。其餘裝置，與第四章游子之遷移一實驗相同。通電一刻許，已可見紅色液膠向陰極而趨，顯此液膠帶有陽電。

**關於懸膠與其凝聚之理論 保護膜** 取 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  20 毫升與 0.1 N  $\text{KBr}$  20 毫升混合，即有  $\text{AgBr}$  沉澱。另取 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  20 毫升，加入 1% 膠水 2 毫升，然後再加入 0.1 N  $\text{KBr}$  20 毫升，此處  $\text{AgBr}$  沉澱極慢。

**電荷** 1. 取試管三只，各盛  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  液膠 20 毫升，分別加入  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  之當量溶液，至膠體凝聚為止，注意所加入溶液之體積（可用摩爾移液管 Mohr pipette）。

2. 取  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  液膠 20 毫升與  $\text{As}_2\text{S}_3$  液膠 20 毫升混合，則  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  與  $\text{As}_2\text{S}_3$  膠體上之電荷互相中和而凝聚。

**對於分析化學之應用 吸留作用** 取 0.1 N  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  10 毫升與 0.1 N  $\text{BaCl}_2$  10 毫升混合，稀釋至 100 毫升後，通入  $\text{H}_2\text{S}$ 。用吸取法濾過，將沉澱完全洗淨，移入一燒杯中用少許 6N  $\text{HCl}$  溶解。加入 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴，則有  $\text{BaSO}_4$  沉澱。

## 2. 試劑之配製

## a. 酸類

酸	當量濃度	配 製 法
氟酸	48%	即用蠟瓶裝之商品 氟酸。
硝酸	16	即用濃 $\text{HNO}_3$ (比重 1.42, 含 $\text{HNO}_3$ 70%)。
硝酸	6	取濃 $\text{HNO}_3$ 380 毫升與水 620 毫升混合。
硫酸	95%	即用濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (比重 1.84, 含 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 95%)
硫酸	18	傾 465 毫升濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 於 535 毫升水中。
硫酸	6	傾濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 於五倍之水中。
醋酸	6	取濃 $\text{CH}_3\text{COOH}$ (比重 1.0566, 含 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 99.5%) 350 毫升與水 650 毫升混合。
醋酸	12.5%	取濃 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 125 毫升與水 875 毫升混合。
鹽酸	12	即用濃 $\text{HCl}$ 比重 1.19, 含 $\text{HCl}$ 37%)。
鹽酸	6	取濃 $\text{HCl}$ 與同體積之水混合。

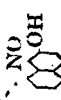
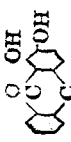
## b. 鹼類

鹼	當量濃度	配 製 法
氫氧化鈉	6	取純 $\text{NaOH}$ 240 克, 加水使成溶液一升。
氫氧化鈉	4	取純 $\text{NaOH}$ 160 克, 加水使成溶液一升。
氫氧化銨	15	即用濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ (比重 0.90, 含 $\text{NH}_3$ 28%)
氫氧化銨	6	取濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ 400 毫升與水 600 毫升混合。
氫氧化銨	5%	取濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ 100 毫升與水 900 毫升混合。

## c. 鹽類

鹽	當量濃度	化 式	分子量	一升溶液 內之克數
亞砷酸鈉	1	NaAsO <sub>2</sub>	130	130
亞硝酸鈉	3	NaNO <sub>2</sub>	69	210
亞硫酸鈉	1	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	252	125
亞鐵氰酸鉀	1	K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	422	105
草酸銨	0.5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	142	35
高錳酸鉀	0.1	KMnO <sub>4</sub>	158	16
硝酸錳	0.3	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	291	45
硝酸鈣	2	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	236	236
硝酸鉛	1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331	165
硝酸銨	1	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	80
硝酸鉍	0.5	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261	65
硝酸銀	1	AgNO <sub>3</sub>	170	170
硝酸鐵	5%	AgNO <sub>3</sub>	170	50
硝酸鋅	1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297	150
硝酸鐵	1	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404	135
硫代氰酸鉀	1	KSCN	97	100
硫酸亞鐵	2	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	278	278
硫酸鈉	1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	322	160
硫酸鈣	飽和	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	172	3
硫酸銨	2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132	130
碘化鉀	1	KI	166	166
碘化銨	1	NH <sub>4</sub> I	145	145
氯化汞	0.2	HgCl <sub>2</sub>	271	25
氯化鈣	1	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	219	110
氯化鉍	1	BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	244	110
氯化銨	3	NH <sub>4</sub> Cl	53	160
碳酸鈉	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	160
鉻酸鉀	3	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	194	290
醋酸鈉	3	NaOAc·3H <sub>2</sub> O	136	410
醋酸鉛	1	Pb(OAc) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	379	190
醋酸銨	3	NH <sub>4</sub> OAc	77	250
醋酸銀	飽和	AgOAc	167	13
醋酸鉍	0.5	Ba(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	273	68
磷酸鈉	1	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	358	120
鐵氰酸鉀	1	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	329	110

d. 特種試劑

試 劑	化 式	濃 度	配 製 法
乙醇	$C_2H_5OH$	95%	<p>將二乙醚二份10克於一升95%乙醇中，                      溶氫氯化二季並16克於100毫升純濃硫酸中。此溶液須無色，                      若呈藍色，示硫酸不純，含有硝酸或其他氧化劑。</p>
乙醚	$(C_2H_5)_2O$		
二乙醚二份	$CH_3C=NOH$		<p>加硫5克於200毫升濃 <math>NH_4OH</math> 中，通入 <math>H_2S</math>，然後再加入濃  <math>NH_4OH</math> 200毫升，用水稀釋至一升，濾過。</p>
二季並	$CH_3C=NOH$		
二季並	$(C_6H_5)_2NH$		<p>在50%醋酸中之飽和溶液，此試劑易壞，每次可製100毫升，                      用前須濾過。</p>
二季並	$CH_3OH$		
二季並	$CCl_4$		<p>將苦素0.10克於一升95%乙醇中。</p>
二季並	$(NH_4)_2Sx$		
二季並		0.01%	<p>溶 <math>K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O</math> 11克於500毫升沸水內，煮沸一二                      分鐘，至鹽類全溶解，速用冷水將溶液冷卻，加入6N KOH                      29毫升，靜置過夜，濾過。</p>
二季並			
二季並	$(Mg(NO_3)_2)(NH_4NO_3)$	{ 1 N 3 N	<p>將6N <math>NH_4OH</math> 35毫升，用水稀釋至一升。</p>

硫化銨，無色	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$		通 $\text{H}_2\text{S}$ 於 300 毫升濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ 中使飽和，加入濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ 200 毫升與水 500 毫升。
硫酸	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$		溶硫酸 10 克於 100 毫升水中，此試劑易壞，故應少製。
硫酸亞鐵	$\text{FeSO}_4$		溶 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.5 克於 500 毫升 0.4N $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中，溶液中須加鐵釘數枚以防氧化。
鈉亞硝酸鈉	$(\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ $\text{NaNO}_2$ $\text{HOAc}$	$\begin{cases} 0.3\text{N} \\ 3\text{N} \\ 1\text{N} \end{cases}$	溶 $\text{NaNO}_2$ 230 克於 500 毫升水中，加 6N $\text{HOAc}$ 165 毫升與 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 克，靜置過夜，濾過，用水稀釋至一升。
過氧化氫	$\text{H}_2\text{O}_2$	3%	
氯化亞錫	$\text{SnCl}_2$	1N	溶 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 115 克於 170 毫升濃 $\text{HCl}$ 中，用水稀釋至一升，加鉍塊以防試劑之氧化。
氯化鐵	$\text{FeCl}_3$	1N	溶 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 克於 900 毫升水中，加濃 $\text{HCl}$ 10 毫升使酸化。
溴水	$\text{Br}_2$	飽和	加溴 10 毫升於 500 毫升水中振盪之，瓶底須留有未溶之溴少許。
銅酸汞	$\begin{cases} (\text{NH}_4)_2\text{M}_6\text{O}_3 \\ (\text{NH}_4)_2\text{NO}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 1\text{N} \\ 3\text{N} \end{cases}$	溶 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_6\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 90 克於 100 毫升 6N $\text{NH}_4\text{OH}$ 中，加入 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 240 克，稀釋至一升。
對一硝基苯—偶氮— 卞基二胺	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2N	溶此有機化合物 0.01 克於 1 升 2M $\text{NaOH}$ 溶液中。
硫酸汞			溶 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 克於 100 毫升濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ 與 500 毫升水之混合物中，稀釋至一升。
醋酸鉍鹽			溶醋酸鉍鹽 $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 克於 6 毫升 30% $\text{HOAc}$ 中，稀釋至 50 毫升，另溶醋酸鉍 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 30 克於 3 毫升 30% $\text{HOAc}$ 中，稀釋至 50 毫升，然後將二種溶液混合，加入微量 $\text{NaCl}$ ，二十四小時後，將其濾過。



## e. 固體試劑

試 劑	化 式
二氧化鉛	$PbO_2$
亞硫酸鈉粉	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$
海沙	$SiO_2$
硫酸氫鉀	$KHSO_4$
過氧化鈉, 四兩罐裝	$Na_2O_2$
氯化鉀	$KCl$
氯化銨	$NH_4Cl$
氯酸鉀粉	$KClO_3$
醋酸鈉	$NaOAc$
醋酸銨	$NH_4OAc$
碳酸鈉	$Na_2CO_3$
銻粉	$Sb$
鋁屑	$Al$
錫塊	$Sn$
磷酸銨鈉氫	$NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$
鐵釘	$Fe$
鐵粉	$Fe$

## 3. 試驗溶液之配製

## a. 陽游子

將列入中之鹽, 照末行之克數稱出, 溶於熱水(或酸, 見表下之註)中使成一升貯藏溶液, 配製試驗溶液時, 取此每毫升含100毫克陽游子之貯藏溶液, 用九體積之水稀釋, 使每毫升含陽游子10毫克, 所用之鹽須擇其最純者。

陽游子	鹽	一升溶液內之克數
Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	157
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(1)	140
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	160
Hg <sup>2+</sup>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	160
Bi <sup>3+</sup>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O(2)	230
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	465
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	275
As <sup>3+</sup>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	13(3)
As <sup>5+</sup>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	153
Sb <sup>3+</sup>	SbCl <sub>3</sub> (4)	190(4)
Sn <sup>2+</sup>	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O(5)	190
Sn <sup>4+</sup>	SnCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O(5)	270
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	500
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	500
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	530
Fe <sup>2+</sup>	FeCl <sub>2</sub> (6)	230
Fe <sup>3+</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	715
Al <sup>3+</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	700(7)
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	770
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	455
Ba <sup>2+</sup>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	190
Sr <sup>2+</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	240
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	590
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	530(7)
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	260
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	370
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	445

(1) 溶於0.6N HNO<sub>3</sub>中。

(2) 溶於3N HNO<sub>3</sub>中。

(3) 先溶於500毫升12NHCl中；然後加水500毫升，變成AsCl<sub>3</sub>之試驗溶液，每毫升已含As 10毫克，故不必再稀釋。

(4) 溶於6N HCl中；配製試驗溶液時，用2N HCl稀釋。

(5) 溶於6N HCl中。

(6) 溶於0.6N HCl中，放入鐵釘數枚。

(7) 每毫升含陽游子50毫克，故僅須用四體積之水稀釋。

## b. 陰游子

將列入中之鹽，照末行之克數稱出，研成細粉，溶於熱水中，使成一升貯藏溶液，配製試驗溶液時，取此每毫升含100毫升陰游子之貯藏溶液，用九體積之水稀釋，使每毫升含陰游子10毫克，所用之鹽須擇其最純者。

陰 游 子	鹽	一升溶液內之克數
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	88(1)
$\text{F}^-$	KF	305
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210
$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	315
$\text{As}_2\text{O}_3^{3-}$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	152(1)
$\text{AsO}_3^{3-}$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_3$	140
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	190(1)
$\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	155
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	340
$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	170
$\text{CN}^-$	$\text{NaCN}$	190
$\text{BO}_3^{3-}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	81(1)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	140
$\text{S}^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	210
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	375(1)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	220
$\text{SCN}^-$	KSCN	170
$\text{I}^-$	KI	130
$\text{Br}^-$	KBr	150
$\text{Cl}^-$	NaCl	165
$\text{ClO}_3$	$\text{NaClO}_3$	130
$\text{NO}_2^-$	$\text{NaNO}_2$	150
$\text{OAc}^-$	$\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	230
$\text{NO}_3^-$	$\text{NaNO}_3$	137

(1) 每毫升含陰游子50毫克，故僅須用四體積之水稀釋。

## 4. 未知試驗品之配製

1. 未知溶液 發給學生分析之未知溶液須含有知量之游子。大概在發出10毫升未知溶液中，可含第一種游子300毫克，第二種30毫克，其餘數種每種各3毫克。配製之法，可在一250毫升瓶內，傾入第一種貯藏溶液60毫升，第二種貯藏溶液6毫升，其餘數種每種試驗溶液各6毫升，然後加水稀釋至200毫升。

配製未知溶液之難點，在於全班學生所得者，其難易須各相等。在一種未知溶液，限於一組或二組之游子，欲達此目的，殊不可能，若將未知溶液編為數系，每系包括數種未知溶液，則欲達此目的，比較易為。下列表內，種用天干，系用阿拉伯數目，而組用中國數目表之。每學生分析一系有同樣數目者，例如甲4，乙4，丙4等。如游子間比量不止一種，可用a, b, c, d等英文字母別之，如甲1a, 甲1b。此表僅略示配製未知濃液之法，教員可自完成此表或加以改良。

每次發出時，僅告學生以某種未知溶液，如甲種，乙種，而不告以系數，以免學生互相詢問。而教員則須在簿上註明發給每學生未知溶液之種數，系數及比量數，以便核對實驗結果。