

中央大學叢書

陰離子分析法

趙廷炳 著

商務印書館發行

中央大學叢書

陰 離 子 分 析 法

METHODS OF THE ANALYSIS
OF ANIONS

國立中央大學分析化學教授

趙 廷 炳 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館發行

中華民國三十三年六月

所有版權
必究印翻

0653-3862

長沙有色金屬工業學校

圖書館

借書注意事項

- (一)愛護圖書，如有污損或遺失應照市價賠償。
- (二)借閱圖書同學以兩星期為限，教職工以一月為限，期滿欲續借時，須持書來館聲明，但本館於必要收回時即須繳還。
- (三)按期歸還，逾期不還者，停止借書權一週。

0653/8

編 著 大 意

1. 本書所述之方法，係著者多年研究之結晶；其研究論文，曾在中國化學會第三屆年會（民國二十四年在南寧）宣讀，並在下列二種雜誌上，以英文發表：

(i) 中國化學會會誌, Journal of the Chinese Chemical Society, 4, 443 (1936); 5, 60 (1937)。

(ii) 美國化學教育雜誌, Journal of Chemical Education, 16, 376 (1939)。

2. 本書係就著者所編中央大學定性分析講義改訂而成；書中所述之方法，曾在中央大學定性分析班上，實地試驗過多次，而證知確可採用，能得圓滿之結果。

3. 本書係仿照 A.A. Noyes 書中之體例，將陰離子之分析系統，以三十五個分析步驟，依次敘述。所有採用各種手續之理由，及其相關之理論，概附註解以說明之。

4. 本書所用之化學名詞，悉依據教育部公布之『化學命名原則』。

5. 本書常用之各種單位譯名如下：

gram	(g.)	譯作	『克』
liter	(l.)	譯作	『升』
milliliter	(ml.)	譯作	『毫升』
normal	(N.)	譯作	『當量』

序

自一八四一年，佛氏 (Fresenius) 發表其利用硫化氫之分析方法；定性分析化學遂成爲有組織之科學，而今已一百年矣。在此百年之中，各種科學，突飛猛進，幾有一日千里之勢；獨定性分析，猶墨守佛氏當年之舊法，絕少革新。關於陰離子之分析，雖歷百年之久，迄未有類似陽離子之分析系統，實爲分析方法未臻完善之一大缺點。欲求定性分析化學之進步，必須於陰離子分析方面，設法改進，其理甚明。

晚近自點滴反應 (Drop Reactions) 或點滴試驗 (Spot Tests) 發明，定性分析之趨勢，將利用極專屬 (Specific) 之有機試劑，直接由極少量之樣品，於其他任何離子共同存在時，即可檢驗某離子之存在與否。似乎點滴試驗，可以代替系統的分離方法矣。雖然，此在事實上未必盡然；尤其當試樣之組成，完全不知，許多陰離子及陽離子，有共同存在之可能時，則系統的分組沉澱，再由每組沉澱互相分離而鑑定之方法，實爲必不可少之分析步驟。利用有機試劑之點滴反應，雖可供各離子分離後之確證試驗，最爲靈敏；而分析之第一步，實有賴於有條不紊之系統分析。

系統的分析方法，不應祇限於陽離子；因陽離子與陰離子，在化學中，居同等地位，並無軒輊之分；換言之，檢查陰離子之重要，決不亞於陽離子也。何以陽離子分析有系統，而陰離子無之？論者每謂在酸性溶液中，陰離子之濃度太小，而在鹼性溶液中，又不易找出適宜的分組試劑，因此，即使將陰離子勉強分組，必不能如陽離子分組之盡善。然陽離子之分組，何嘗無困難之點？例如第四組碳酸鹽沉澱之溶解度，並不極小；不但該組沉澱難於完全，且與鎂離子之分離，亦難清晰。又第二組陽離子之分爲兩分組，不論用多硫化銨或氫氧化鉀或硫化鈉試劑，各有其不能徹底之處。然困難雖多，卻不能因噎而廢食，何獨於陰離子求全責備乎？

因陰離子分組時所遭遇之困難，確較陽離子爲多；所以從來研究者雖不乏其人，而各人主張之方法，都不徹底（參考 1—7）。現今比較完善之陰離子分析系統，計有三種：其一爲屠史二氏 (Duschak and Sneed) 之方法，其二爲陶邢二氏 (Dobbins and Ljung) 之方法，其三即爲著者之方法。屠史

二氏之方法（參考 8.），發表較早，但其中缺點甚多；例如第三組用醋酸錳爲分組試劑，而氰化錳不能沉澱，致氰根與鹵族各根同在第四組內，分離較爲混亂；又數種極普通之陰離子，如矽酸根醋酸根等，都略去未提，均爲該方法之缺點。陶邢二氏之方法（參考 9.），發表在著者的方法之後，但其缺點亦多；例如第四組陰離子沉澱之際，係用酸性溶液，未曾注意到其濾液中之亞硝酸根離子，易爲酸所分解；又第三組之分組試劑，係用硝酸鋅，亦不如著者用硝酸鎳之圓滿，均爲該方法之缺點。著者經多年之研究，避免上述二方法中之各種缺點，因得本書所述之方法。此種方法，曾在中央大學定性分析化學班上，作實地之試驗多年；根據實驗之經驗，逐年略有修改。茲將最後修正之稿，付梓以成此書，敬求海內化學專家之指正。

本書編著之目的，在矯正世之注重陽離子而忽略陰離子的偏見，並補充其他定性分析教本之不足。因現今通行之定性分析教本，對於陰離子之分析，或則全無系統，或則勉強分組而不能徹底。即最近出版之書，如 Treadwell-Hall (Volume I) 之第九版及 Curtman 之修正版，仍不免有此缺點；他若內容雖優而出版較早之 A. A. Noyes 及 McAlpine and Soule 等書，更無論已。可見教授定性分析化學，無論選用何種優良教本，總有上述之缺點；爲補救此種缺點起見，此本書之所由作也。本書所述，雖僅限於陰離子之一部份；若與他種定性分析教本，同時並用，則相得益彰，可使百餘年來沿用之分析方法，改革一新，益臻於完善之境，是則著者所馨香禱祝者矣。

民國三十一年八月 趙廷炳（丹若）識於重慶沙坪壩中央大學化學系

目 次

陰離子之分組大綱	1
供陰離子分析用的溶液之製備(步驟一)	6
第一組陰離子之分析法(步驟二——步驟一一)	9
第二組陰離子之分析法(步驟一二——步驟一五)	21
第三組陰離子之分析法(步驟一六——步驟二一)	26
第四組陰離子之分析法(步驟二二——步驟二七)	32
第五組陰離子之分析法(步驟二八——步驟三三)	39
第六組陰離子之分析法(步驟三四——步驟三五)	44
參考文獻	47

陰離子分析法

陰離子之分組大綱

本書中所討論之陰離子，共有二十六種；此二十六種陰離子之分組方法，係依據各陰離子之鈣鹽、鋇鹽、鎳鹽及銀鹽之溶解度，而分成六組如下：

第一組，或稱『鈣組』：此組各陰離子之鈣鹽，都不易溶解於水，故在微鹼性溶液中，為硝酸鈣溶液所沉澱者；計有下列九種陰離子（註二，註三）：

〔碳酸根， $\text{CO}_3^{=}$ 〕*

亞硫酸根， $\text{SO}_3^{=}$ ✓

氟根， F^- ✓

草酸根， $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ ✓

矽酸根， $\text{SiO}_3^{=}$ ✓

磷酸根， $\text{PO}_4^{=}$ ✓

砷酸根， $\text{AsO}_4^{=}$ ✓

〔亞砷酸根， AsO_2^- 〕†

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

第二組，或稱『鋇組』：此組各陰離子之鈣鹽，都易溶解於水，但其鋇鹽不易溶解，故在第一組各陰離子濾去後之濾液中，為硝酸鋇溶液所沉澱者，計有下列四種陰離子（註四）：

〔亞硫酸根， $\text{SO}_3^{=}$ 〕*

硫酸根， $\text{SO}_4^{=}$ ✓

鉻酸根， $\text{CrO}_4^{=}$ ✓

〔硫代硫酸根， $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ 〕†✓

第三組，或稱『鎳組』：此組各陰離子之鈣鹽及鋇鹽，都易溶解於水，但其鎳鹽不易溶解，故在第一組及第二組各陰離子濾去後之濾液中，為硝酸鎳溶液所沉澱者；計有下列六種陰離子（註五，註六）：

硫根， $\text{S}^{=}$ ✓

氰根， CN^- ✓

亞鐵氰根， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ ✓

鐵氰根， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ ✓

〔亞砷酸根， AsO_2^- 〕*

〔硼酸根， BO_2^- 〕†✓

〔附註〕凡附有方括弧及『*』或『†』或『‡』記號者之意義，參閱第一表下面之〔附註一〕，

〔附註二〕，及〔附註三〕。

第四組，或稱『銀組』：此組各陰離子之鈣鹽、銀鹽及鋇鹽，都易溶解於水，但其銀鹽不易溶解，故在第三組（及以前各組）各陰離子濾去後之濾液中，為硝酸銀溶液所沉澱者，計有下列九種陰離子（註七，註八）：

氯根， Cl^- ✓

碘根， I^- ✓

溴根， Br^- ✓

硫氰酸根， CNS^- ✓

硫代硫酸根， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

〔砷酸根， AsO_4^{3-} 〕*

〔硼酸根， BO_3^{3-} 〕✓

〔亞砷酸根， AsO_2^- 〕*

〔矽酸根， SiO_4^{4-} 〕*

第五組，或稱『溶解組』：此組各陰離子之鈣鹽、銀鹽、鋇鹽及銀鹽，都易溶解於水，為以上各分組試劑所不能沉澱，故可由第四組（及以前各組）各陰離子濾去後之濾液中試得者，計有下列六種陰離子（註八，註九，註十）：

氯酸根， ClO_3^-

硼酸根， BO_2^- ✓

次亞氯酸根， ClO^- ✓

醋酸根， $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ✓

亞硝酸根， NO_2^- ✓

〔酒石酸根， $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 〕*

第六組，或稱『原物組』：屬於此組之陰離子，須各用原試樣（或原溶液）供試驗者，計有下列三種陰離子（註十，註十一，註十二）：

硝酸根， NO_3^- ✓

〔硫根， S^{2-} 〕*

〔碳酸根， CO_3^{2-} 〕* ✓

〔註一〕將陰離子分組時，須注意下列二要點：（i）在分組沉澱之際，試驗之溶液，必須呈微鹼性（參閱下面〔步驟一〕之註二）。〔ii〕當分組沉澱時，切不可將溶液加熱。因具有還元性之陰離子與具有氧化性之陰離子，在冷的微鹼性溶液中，尚可勉強共同存在；倘加熱或增加陰離子濃度，則立即起氧化還元之作用，許多陰離子遂互相毀滅，不復能一一查出矣。

〔註二〕第一組之陰離子，亦有將硼酸根列入者；但依著者之經驗，在尋常之實驗情況下（如開始試驗之溶液容積，為 10 毫升），決不致有硼酸鈣在第一組中沉澱析出。故第一組中，僅有上述之九種陰離子，而未將硼酸根列入在內。

在陰離子分析系統中，最成問題者確為硼酸根離子。如果試驗之溶液太濃（溶液容積極小）時，硼酸鈣，硼酸鋁，或硼酸銀，或可在第一組第三組或第四組中沉澱析出。但此乃稀有之例外，下面之〔步驟二〕，開始所用之試驗溶液為 10 毫升時，硼酸根很難於第一組第三組或第四組中找出，普通必須到第五組，纔能查出硼酸根。

〔註三〕此九種鈣鹽沉澱之溶解度，各有不同。其溶解度比較最大者，為酒石酸鈣與亞砷酸鈣。如其含量不多，往往不易在第一組中查出，故亞砷酸根須於第三組內重行檢查，酒石酸根須用原試樣檢查之。亞硫酸鈣之溶解度，亦不甚小；雖普通可在第一組中查出，但使其存在有疑實時，可於第二組內，重行檢查之。矽酸鈣及砷酸鈣之溶解度較小，在第一組內查出，當無問

題；但其沉澱亦不十分完全，尚有微量遺留於其濾液中，俟分析第四組時，復變銀鹽沉澱而析出。

〔註四〕第二組之陰離子，雖可有四種；但重要者，僅硫酸根及鉻酸根二種而已。在尋常之實驗情況下，硫代硫酸銀不致在此組中沉澱；亞硫酸根則大概已在第一組中查出矣。

〔註五〕第三組之陰離子，雖可有六種；但其重要者，為硫根，氰根，鐵氰根，及亞鐵氰根等四種。鐵氰根與亞鐵氰根，在此組中不易辨別，須用原受驗物以確證之。

硼酸根之檢查不易，已詳於〔註二〕；硼酸銀雖在此組中有析出之可能，但在尋常之實驗情況下，殊屬不易。此組中雖有檢查硼酸根之步驟，僅“備而不用”而已。

〔註六〕亞砷酸根在陰離子之分析系統中，最不易分離清楚；檢驗此根之困難，僅亞於硼酸根耳。如其含量尚多時，有一部份在第一組中，成鈎鹽沉澱而析出；又一部份在第三組中，成錫鹽沉澱而析出；更有一小部份，遺留在第三組之濾液中，迨分析第四組時，成銀鹽沉澱而析出。如其含量不多時，大概第一組中不易找出；而分析第三組時，方能查出亞砷酸根。

〔註七〕第四組之陰離子，實際上僅氯根，溴根，碘根，硫氰酸根，及硫代硫酸根等五種；其餘四種，均不重要，硼酸銀太易水解，很難於第四組中查出，已詳於〔註二〕。矽酸根，砷酸根，及亞砷酸根，乃第一組及第三組遺留下來的痕跡，大都早已查出，無再檢查之必要；惟混在上述五種重要銀鹽沉澱之內，為避免誤會計，不可不將其除去耳。

〔註八〕亞硝酸銀之溶解度，亦不甚大；但在尋常之實驗情況下，不會在第四組中沉澱下來，故歸入第五組內檢查之。

〔註九〕第五組之陰離子，可有上述之五種，係分作兩起檢查。氯酸根及次氯酸根之存在與否，係用第四組濾液之一小部份，作為預試；而其最後之鑑定，須用原受驗物試驗之。第四組濾液之大部份，則先將其中之銀鹽、鉍等離子除去，然後分別檢查其他三種陰離子。硼酸根在以前各組中，不易查出，此處當可檢查出來。

〔註十〕因酒石酸鈣之溶解度不甚小，如其含量不多時，不易在第一組中查出；此根遺留於濾液中，或可於分析第五組時檢查之。但因此濾液中，曾加過硝酸銀，其與酒石酸根之確證試驗，難免干擾，故以用原試樣檢查為妥。

〔註十一〕第六組之陰離子，實僅硝酸根一種。陰離子系統分析中之硝酸根，與陽離子系統分析中之鉍基，極其相似，均須用原試樣檢查。但檢驗陽離子之須用原試樣者，祇有鉍基一種，故遂附入第五組內；而檢驗陰離子之須用原試樣者，不止硝酸根一種，故須另成一組。

〔註十二〕檢查酒石酸根之宜用原試樣，已詳於〔註十〕；而檢查碳酸根及硫根，亦須用原試樣，參閱〔步驟三四〕之註一。

〔註十三〕陰離子之分組大綱，除本書所述方法之外，尚有多種；茲擇其比較有價值的數種，附述於下：

(1) 屠史二氏(Duschak and Subed)之方法(參考8)：屠史二氏，利用醋酸鈣醋酸鉍鉻酸鉍及醋酸銀為分組試劑，將二十三種陰離子，分成五組。但其缺點為：(i) 氯化鉍不能在第三組內沉澱下來，致氯離子與鹵族各離子，同在第一組，組內又復分組，甚不妥當。(ii) 數種極普通之陰離子，如矽酸根、磷酸根等，均略去未提，而比較不重要之溴酸根、過氯酸根等，反包括在內。(iii) 分組試劑，係用鈣鉍鉻銀等之醋酸鹽，而不用硝酸鹽；雖其用意尚佳，但事實上卻有困難，

一因醋酸鹽殊不穩定，二因醋酸鹽價值較昂也。

(2) 陶邢二氏 (Dobbins and Ljung) 之方法 (參考 9)：陶邢二氏方法之發表，在著者方法發表之後；係利用硝酸鈣硝酸銀硝酸銻及硝酸銀為分組試劑，將二十三種陰離子分成五組（前三組沉澱時，均用微鹼性溶液，而第四組沉澱時，改用酸性溶液）。此方法之分組大綱，與著者之方法，大致相同，可謂不謀而合。其稍有不同者，第三組之分組試劑，該方法用硝酸銻，而著者用硝酸銀。幸與銻之優劣比較，著者曾加研究；覺得銻不如銀（參閱第三組分析之註一，及本註之 4）。又該方法於第四組沉澱時用酸性溶液，未曾顧慮到其濾液中之亞硝酸根，易為酸所分解，均為該方法之缺點。

(3) Engelder, Dunkelberger and Schiller (1940 Ed.) 書上之方法，即完全根據陶邢二氏之方法，而略加改變者。其與陶邢二氏方法不同之點，係將硼酸根離子，歸入第一組中。但依著者之經驗，在尋常之實驗情況下，硼酸鈣決不能在第一組內沉澱析出（見註二）。故該書方法，除有陶邢二氏方法之缺點外，更有此項缺點。該書雖為最新出版之書，且為定性分析書中有陰離子分析系統之第一本；但其敘述陰離子分析之各實驗，殊不詳盡，復有上述各缺點。若初學者採用此書，必定發生種種困難，可斷言也。

(4) 用硝酸鈷為第三組分組試劑之方法：Curtman (1938 Ed.) 書上，曾有不甚徹底之陰離子系統分析，其對於硫根氮根鐵根鉍根亞鐵根鉍根等之去除，即用硝酸鈷為試劑。最近我國某大學畢業生，有尚未發表之陰離子分析的研究論文，聞係根據著者之方法，而略加改變者，即用硝酸鈷以代替硝酸銀為第三組之分組試劑（係著者得諸某化學專家之通訊）。雖該方法未經發表，不知其內容如何；但依著者已往之經驗，恐此法不免有扞格難行之處。〔因著者於二十七年中國化學會第六屆年會時，曾發表“用硝酸銀硝酸銻及硝酸鈷為第三組陰離子分組試劑之優劣比較”一文，甚為詳盡；其結論，是：“硝酸銀與硝酸銻兩皆可用，但比較之下，似以硝酸銀為稍優；而硝酸鈷則缺點最多，不甚合用”。〕

〔註十四〕著者之方法及上面〔註十三〕所述各方法，均係仿照陽離子分析系統之同樣原理，即利用陽離子與陰離子之互相沉澱，依次作有系統之分組。除了此類方法之外，尚有其他之分組方法；但大都陳舊，無足稱述。惟其中有一種方法，名“氣體發生法” (Evolution Method) 者，似乎比較優良，著者曾一度擬欲採用，茲特附述其概要如下：

“於系統的分組開始時，先將含有各陰離子之溶液，加以稍過量之鹽酸，使成顯著之酸性；置蒸餾瓶中；蒸餾至原體積之半。而吸收其蒸氣於氫氧化鈉溶液中。此時碳酸根，亞硫酸根，硫根，氮根，〔亞硝酸根〕及〔硫代硫酸根〕等六種陰離子，均揮發而入氫氧化鈉液中，是為第一組，或稱“氣體發生組”。（此時亞硝酸根及硫代硫酸根，已為酸所分解，可由其分解產物以鑑別之。）留在蒸餾瓶內之殘餘溶液，含有不揮發之各陰離子，再依本書所述之方法，依次分析之。”

但“氣體發生法”，有一極大之缺點，即犯了上面〔註一〕所述之兩點。因在微鹼性或中性溶液中，氧化性離子與還元性離子，尚可共存；一經加酸及加熱，則氧化還元之作用，立即加速進行，許多具有氧化性與具有還元性之陰離子，遂互相毀滅。故用氣體發生法之後，必有許多陰離子，不能查出矣。更有使用氣體發生法後所查出之陰離子，並非原試樣中所存在者；例如原試樣中，原無硫酸根，但有硫根或亞硫酸根，同時更有氧化性陰離子共同存在，則加鹽酸而蒸餾之際，硫根或亞硫酸根被氧化，而變成硫酸根矣。）

第一表

陰離子之分組表

於含有各陰離子之微鹼性溶液中，加硝酸鈣溶液，過濾（步驟二）。					原受驗物：
沉澱：	濾液：加硝酸銀溶液，過濾（步驟一二）。				硝酸根
碳酸鈣*	沉澱： 〔亞硫酸銀〕* 硫酸銀 鉻酸銀 〔硫代硫酸銀〕 ⁺	濾液：加硝酸銀溶液，過濾（步驟一六）。			碳酸根*
亞硫酸鈣		沉澱： 硫化銀 氰化銀 亞鐵氰化銀 鐵氰化銀 亞氰酸銀 〔硼酸銀〕*	濾液：加硝酸銀溶液過濾（步驟二一）。		〔硫根〕*
氟化鈣			沉澱： 氯化銀 溴化銀 碘化銀 硫氰酸銀 硫代硫酸銀 〔硼酸銀〕* 〔矽酸銀〕* 〔磷酸銀〕* 〔亞硝酸銀〕*	濾液： 氯酸根 次亞氯酸根 亞硝酸根 硼酸根 醋酸根 〔酒石酸根〕*	
草酸鈣					
矽酸鈣					
磷酸鈣					
硼酸鈣					
〔亞磷酸鈣〕*					
〔酒石酸鈣〕*					
第一組	第二組	第三組	第四組	第五組	第六組
（參閱第二表）	（參閱第五表）	（參閱第六表）	（參閱第八表）	（參閱第十表）	

〔附註一〕上表中，第一組內碳酸鈣之後，附以『』記號者，因依溶解度而論，碳酸根之存在與否，確應在第一組內檢查之。但事實上，宜用原溶液（或原試樣），以檢查碳酸根；蓋因分析之第一步，大都先加碳酸鈉溶液以處理之，參閱〔步驟一〕。又硫離子如在第三組中未曾檢出，亦須用原試樣再行檢查之，參閱〔步驟三五〕。

〔附註二〕上表中，凡附有方括弧及『』記號者，係指此種沉澱之生成，須要溶液內含有該陰離子之濃度甚大；否則不一定能在該組中，變成沉澱而析出。

〔附註三〕上表中，凡附有方括弧及『』記號者，係指此種沉澱或離子，乃因以前各組中，未曾沉澱完全，故溶液內尚剩有該離子少許；試驗至該組時，又變沉澱而析出。

分 析 步 驟

〔步驟一〕供陰離子分析用的溶液之製備

(1) 若試樣原係溶液，先取其一小部份，加稍過量之（三當量）碳酸鈉溶液（註一），至溶液呈微鹼性，查其有無沉澱發生？

(1,a) 若無沉澱發生，則取原溶液 20 毫升，加以氫氧化鈉溶液數滴，至溶液呈微鹼性；即以此溶液，供檢查陰離子之用（註二，註四）。

(1,b) 若原溶液經碳酸鈉溶液處理後，有沉澱發生，則取原溶液 20 毫升，加入稍過量之新製的（三當量）碳酸鈉溶液，加以攪拌，乃濾去沉澱，將濾液供檢查陰離子之用（註三）。

(2) 若試樣係固體，先將其研成粉末。取此粉末少許，置杓皿或燒杯中，加以適量之水，劇烈震盪之，察其能否完全溶解？

(2,a) 若能完全溶解，則加以稍過量之碳酸鈉溶液，至溶液呈顯著之鹼性，察其有無沉澱發生？

若無沉澱發生，則取約一克之試樣粉末，溶解於 20 毫升之水中，加以氫氧化鈉溶液數滴，至溶液呈微鹼性乃止；即以此溶液，供檢查陰離子之用。（註四）

若試樣之水溶液，加入碳酸鈉溶液時，有沉澱發生；則取約一克之試樣粉末，溶解於少量之水中，加入稍過量之新製的（三當量）碳酸鈉溶液，加水稀釋至 20 毫升，經攪拌後，濾去其沉澱，將濾液供檢查陰離子之用。（註三）

(2,b) 若試樣不能完全溶解於冷水，則取約一克之試樣粉末置入杓皿中，加入新製的（三當量）碳酸鈉溶液五毫升，劇烈震盪五分鐘，乃靜置片刻，傾瀉其上層液於濾紙上（最好用雙濾紙，雙濾紙之摺疊法，參閱步驟一二）。再加碳酸鈉溶液約五毫升於杓皿內之殘滓上，再劇烈震盪五分鐘，靜置後，復傾瀉其上層液於原濾紙上。（註五）然後加（三當量）碳酸鈉溶液 10 毫升於杓皿內之殘滓上，以錶面玻璃蓋上，加熱煮沸五分鐘，並時時加以少許之水，以補充蒸發所失之量。繼將此混合液冷卻，乃傾瀉此冷的上層液於原濾紙上。合併此三次濾液。稱為『製備溶液』，供檢查陰離子之用。（註三，註四）

其杓皿內之殘滓，暫行保存；如必要時，供〔步驟九〕的〔註二〕或〔步驟三四〕末段之試驗。（註六）

〔註一〕本書中所用各種試劑之濃度，除特別指明者〔如本步驟所用之碳酸鈉溶液，爲三當量（3 Normal）溶液〕外，普通不註明濃度之溶液，均依下列之規定：（1）鹽類試劑，均爲一當量（1 Normal）溶液；（2）稀酸及鹼類試劑，均爲六當量（6 Normal）溶液。

〔註二〕開始分析時，須將含有各陰離子之溶液，先使其呈微鹼性；其原因有二，述之於下：

（i）在鹼性溶液中，因有氫離子之存在，一部份（或大部份）之陰離子，將與氫離子結合而成不電離之酸，如 $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$ 。大多數之酸是弱酸，故在此可逆反應中，陰離子之濃度，必因氫離子存在而減小。但將陰離子分組時，必須使該陰離子與分組試劑中之陽離子，完全變沉澱而析出。而沉澱之能否生成及其是否完全，視乎溶解積之能否超過，後者又隨離子濃度之大小而定。可見在酸性溶液中，陰離子之濃度減小，勢必致沉澱不能完全（或竟不能生成）；於是種種困難，隨之發生矣。

（ii）氫離子濃度對於氧化還元之作用，有極大之影響。本書所試驗之二十六種陰離子中，具有氧化性者有六種，具有還元性者有十種；當其共同存在時，難免互起作用而互相毀滅。此種氧化還元作用之進行，在微鹼性或中性溶液中，比較緩和；但使溶液呈酸性，即其氫離子濃度增高時，則氧化還元之變化，立即發生，而互相毀滅。故檢驗陰離子之溶液中，不可有高濃度之氫離子，其理甚明。

檢驗陰離子之溶液，若係中性，亦屬可用，但以微呈鹼性者爲佳；蓋因本書中所用之各“分組試劑”，不免有水解作用（尤以硝酸鎂及硝酸銀爲甚），而水解結果，常使溶液變成酸性。所以檢驗陰離子之溶液，必須使呈微鹼性。

〔註三〕因鈉鉀鎂以外之其他陽離子，常與試驗陰離子所用之試藥，發生沉澱，或使溶液發生顏色，殊足妨礙陰離子之檢查。故在分析陰離子之前，必須將試樣內所含鈉鉀鎂以外之其他陽離子，先行除去。除去之法，即將試樣與碳酸鈉溶液處理，則鈉鉀鎂以外之其他陽離子，都變成碳酸鹽或氫氧化物或氧化物，而沉澱析出；各陰離子，則均變爲鈉鹽而溶入溶液中。

〔註四〕若試樣中，祇含鈉鉀或鎂，而無其他陽離子；則其水溶液，即可用以檢查陰離子。如試樣能溶於水，而其水溶液加以碳酸鈉液不生沉澱時，足證試樣中不含鈉鉀鎂以外之其他陽離子，即無與碳酸鈉處理之必要。如是則碳酸根之存在與否，即可由〔步驟三〕查出，而〔步驟三四〕可以略去。又因檢驗陰離子之溶液，必須呈微鹼性，故宜加氫氧化鈉溶液數滴。

〔註五〕在冷的溶液中，具有還元性之陰離子與具有氧化性之陰離子，尚可勉強共同存在。若溫度增高，則氧化還元之反應，立即加速進行，可使具有氧化性及還元性之各陰離子，互相毀滅。所以最先兩次與碳酸鈉溶液之處理，並不加熱；蓋欲使氧化還元之作用，減至極小限度也。

〔註六〕大多數之不溶物，與碳酸鈉共同煮沸時，總有一部份起複分解作用，而使陰離子溶入溶液中。惟有幾種天然硫化物，較難被碳酸鈉分解；故化驗天然礦石時，如在第三組中，未曾檢出硫離子，或對於硫離子之存在與否有疑竇時，須依〔步驟三四〕再行檢查之。又有幾種天然磷酸鹽亦難被碳酸鈉分解；應依〔步驟九〕之註二，再由此保存之殘渣中，檢查磷酸根。

〔註七〕若強的氧化劑（如次氯酸根，鐵酸根，鉻酸根等）和強的還元劑（如硫根，亞硫酸根，碘根，亞硝酸根等）共同存在時，當與碳酸鈉溶液煮沸之際，不免互相作用而互相毀滅。故若強還元劑已知存在時，無再檢查強氧化性陰離子之必要。次氯酸根大體分解而成氯根及氯酸

根（如有還元性的陽離子如亞鐵亞錫等存在時亦然）；鐵氰根則轉變為亞鐵氰根；鉻酸根除易被硫根（及亞錫亞鐵等）所還元外，並可被亞磷酸根還元。但較緩和的氧化劑，如硝酸根，氯酸根及亞硝酸根，在鹼性溶液中，不為還元劑所還元。

硫根，碘根，亞硫酸根及亞硝酸根，在酸性溶液中，雖為甚強之還元劑，但在煮沸之碳酸鈉溶液中，其還元作用並不甚強，僅為最強的氧化劑（如次氯酸根及鐵氰根）所毀滅，硫根又可為鉻酸根毀滅；故有強氧化劑存在時，此數種還元性陰離子，無再檢查之必要。又亞硫酸根常易為空氣中之氧所氧化，而轉變為硫酸根。

硫根與亞硫酸根共同存在時，當與碳酸鈉溶液煮沸之際，不會互相作用，（但溶液變酸性時，立即互相作用而析出硫磺）。

〔註八〕因氧化劑與還元劑之不能共存，各種工業產品，即使未經煅燒作用，亦不會兼含氧化性及還元性的各種陰離子。若試樣為天然產品（如各種礦物及岩石等），或曾經煅燒過的工業產品（如玻璃陶瓷等），則其所含陰離子之數尤少，大概祇能含下列各種陰離子：碳酸根，氯根，矽酸根，磷酸根，硫酸根，硫根，氟根，及硼酸根（氟根或亦偶然有之，但遇到之機會較少）。又金屬及合金，必不含有陰離子；但可含矽砂磷等元素。所以試樣若為天然產品，或曾經煅燒過的工業產品，或合金等，則必須檢查之陰離子，為數無多，可以採用較簡單之分析方法（參考 10）。

第一組陰離子之分析

屬於第一組之陰離子，計有碳酸根，亞硫酸根，氯根，草酸根，矽酸根，磷酸根，砷酸根〔亞砷酸根〕[†]，及〔酒石酸根〕[†]等九種。此九種鈣鹽沉澱，依其對於熱稀醋酸之處理結果，分成甲乙丙三個分組：(i)其被熱稀醋酸之複分解作用而變成氣體放出者，為甲分組；(ii)其不溶於熱稀醋酸者，為乙分組；(iii)其溶於熱稀醋酸而未被分解者，為丙分組。因矽酸鈣微溶於醋酸，且其溶解之量，隨實驗情形（乾或濕）而異；故乙分組及丙分組中，均可含有矽酸根。

第二表

第一組陰離子之沉澱及甲分組之分析表

於微鹼性之原溶液或『製備溶液』中，加硝酸鈣液，過濾。			
沉澱： <u>碳酸鈣</u> ， <u>亞硫酸鈣</u> ， <u>氟化鈣</u> ， <u>草酸鈣</u> ， <u>矽酸鈣</u> ， <u>磷酸鈣</u> ， <u>砷酸鈣</u> ，〔 <u>亞砷酸鈣</u> 〕 [†] ，〔 <u>酒石酸鈣</u> 〕 [†] 。將沉澱烘乾，加醋酸。		濾液：保存之，供以下各組陰離子之分析。	
氣體：甲分組，含其二氧化矽，二氧化硫，先以氫氧化鉍液試之；繼續煮沸，將發生之氣體，通入石灰水中		燒瓶內之混合物，過濾。	
氫氧化鉍液變成白濁。	石灰水變混濁，加鹽酸使溶解；再加氫化鉍液，過濾，於清澄濾液中，加過氧化氫，得白色沉澱。	殘渣：乙分組， <u>氟化鈣</u> <u>草酸鈣</u> <u>矽酸鈣</u>	濾液：丙分組， <u>矽酸根</u> <u>磷酸根</u> <u>砷酸根</u> 〔 <u>亞砷酸根</u> 〕 [†] 〔 <u>酒石酸根</u> 〕 [†]
		依第三表分析之	依第四表分析之
碳酸根*	亞硫酸根		

〔附註〕上表中，凡附有『*』及『†』等符號之意義，與第一表同，參閱第一表後之註二及註三。

〔步驟二〕第一組陰離子之沉澱

取 10 毫升之微鹼性的原溶液，或〔步驟一〕所製的『製備溶液』，加以 5 毫升之硝酸鈣溶液，將混合液劇烈攪動，並放置十分鐘。（註二）若有沉澱發生，（註一）俟其下沉後，再加硝酸鈣溶液數滴，若清澄之上層液復變混濁，即證知此時沉澱尚未完全，應再加 2 毫升之硝酸鈣溶液，攪盪之，並放置數分鐘；然後再以硝酸鈣溶液試之，察其沉澱已否完全？若此時上層液不復變濁（即沉澱業已完全），乃過濾。（註四）其沉澱以熱水洗淨，依〔步驟三〕處理。其第一次之洗液，併入濾液中，保存之，供〔步驟一二〕試驗之用。

〔註一〕如果用『製備溶液』分析時，則加以硝酸鈣溶液，當然有碳酸鈣沉澱發生。故此時發生沉澱，不足為第一組陰離子一定存在之證。

〔註二〕酒石酸鈣及磷酸鈣，常成『過飽和溶液』，而不立即發生沉澱。若將溶液劇烈攪動，則可使沉澱析出較快，試驗時，苟不注意及此，往往於第一組沉澱中，查不出酒石酸根離子或磷酸根離子；但保存之濾液，則漸漸變混濁而析出沉澱。

〔註三〕若以玻璃棒擦燒杯之內壁，可使酒石酸鈣及磷酸鈣即速沉澱析出。惟此法雖佳，但恐有微量之玻璃屑，混入沉澱之內，致砂酸根之檢出，發生疑問。倘使陽離子分析在前，而製備陽離子的試驗溶液時，砂酸根之存在與否，業已證明，無再行檢查之必要，則用此法以催促酒石酸鈣或磷酸鈣之沉澱，為最有效驗。否則，俟第一組沉澱過濾後，將盛此濾液之燒杯內壁，以玻璃棒摩擦之，亦可試驗酒石酸鈣或磷酸鈣之沉澱已否完全？如復有沉澱發生，則再過濾，而檢驗此沉澱中，是否含有酒石酸根及磷酸根？

〔註四〕如果用『製備溶液』來分析，此時過濾，當無困難發生（因一定有很多碳酸沉澱）。如其用原溶液，其中不含碳酸根，有時或沉澱過細，滲過濾紙；若遇此種情形，應依〔步驟一二〕之方法，用雙濾紙過濾。

〔步驟三〕甲分組陰離子（即碳酸根及亞硫酸根）之檢查

將〔步驟二〕所得之鈣鹽沉澱，置入烘燥箱內烘乾之（註一）；置此乾燥沉澱於小燒杯中，加入 10—20 毫升，（註二）之稀醋酸，即速以一玻璃棒端浸有清