

復旦大學
第三屆科學討論會

化 學 分 組

題 目：陰離子分析的進一步研究

報 告 人：趙丹若

——1956.5——

上 海

原书空白页

陰離子分析的進一步研究

(復旦大學第三屆科學討論會上的報告)

趙 丹 若

I. 引言(陰離子分析法的過去、現在與將來)

1. 作者曾于1935年，在中國化學學會年會上(在南寧)，提出一種陰離子分析系統；放于中國化學學會會誌及美國化學教育雜誌上，正式發表(1,2,3)，並在商務印書館出版“陰離子分析法”一書(4)；先後在前中央大學及復旦大學(院系調整前)定性分析班上，試用過多次。雖然陰離子分析採用了系統分離法之後，在分析實驗中，的確減少了許多困難，不可謂非分析方法上之一大進步。但是，由于一般化學家輕視陰離子分析的緣故，以為陰離子的重要性，遠不如陽離子，所以分析陽離子需要系統的分離方法，而陰離子不需要，分析陰離子只要個別的檢驗，就夠了。某些化學家常有這樣的偏見，即最近復旦學報編輯委員會猶有這種看法，他們把陰離子系統分析，當作“脫離實際的表現”，以為同時含有十餘種陰離子的試樣，是實際上很難遇到的。但陽離子分析要系統地分離，是不是同時含有二十餘種陽離子的試樣是常常遇到的嗎？實際上也是同樣地很難遇到的。雖許多陰離子共同存在的機會，較諸陽離子少些，這不過是五十步與百步之分，基本上並沒有什麼區別的。不論陰離子或陽離子，其所以要採用系統分析的方法，不是因為同時有二十餘種離子含在樣品中的緣故，而是因為互相干擾的離子只要有兩三種在一起時，就不可能清楚地加以檢

驗或鑑定，非先把它們分離不可。所謂個別檢驗法只能適用於有特殊反應的離子；反過來說，如果某離子有它的特殊反應，不會被其他共存離子所干擾的話，應該用個別檢驗法去鑑定它；陰離子如此，陽離子也應如此。若有數種互能干擾的離子共同存在一個試樣內，不論是陰離子或陽離子，不先用系統分離的方法把它們分離開來，而于干擾離子共同存在的情況下，而用個別檢驗法來鑑定它，雖不是絕對不可能，而一定是困難萬分的（除非用隱蔽法把干擾離子隱蔽起來）。這是鐵一般的事實，誰也不能否認的。所以檢驗陰離子或陽離子，預先系統地加以分離，並不是增加實驗的複雜性，而是相反地簡化了分析反應的複雜性。假使有一樣品于此，可能含有 S^{2-} ， SO_3^{2-} ， SO_4^{2-} ， $S_2O_3^{2-}$ 四種陰離子，或僅含有其中之一種，二種或三種；若用系統分離法去檢驗，極其簡單而容易，若用個別檢驗法就遠不如系統分離法之又快又好。又如天然樣品中，常含有硫化物，氯化物，磷酸鹽，硫酸鹽等，若欲檢驗這四種陰離子，是否都存在或僅存在其中之某幾種，則用系統分離法又較個別檢驗法為優。如果不信，可以用實驗來比較証明。總之，系統分析不是增加實驗的麻煩，而是減少共存離子互相干擾的麻煩；由教育的觀點而論，是很有價值的。但有些化學家，至今仍反對陰離子分析用系統分離的方法，是作者所大感不解的。

2. 在現階段陰離子分析的大概情形，可以說有三類不同的分析方法：第一類的陰離子分析法，雖亦分組，但不是系統的；例如 A e K c e e B 書上的方法(5)，把陰離子分成鉍組，銀組

及溶解組，並不是系統地分離，僅是為了鑑定各組的存在與否。第二類的陰離子分析法，系首先加酸加熱，把揮發性酸的陰離子驅出，作為系統分組的第一組，例如 Noye and Swift 書上的方法(6)，就是這類分析法中之一種。但這類方法有一缺點，因為在制备溶液（即微鹼性溶液）中勉可共存的氧化性離子和還原性離子，由於加酸加熱的結果，互相作用而互相毀滅了。第三類的陰離子分析法，系用陽離子分組的類似方法，繼續加以各種陽離子試劑，把陰離子系統地分成五組或六組；其中又分為大同小異的三種方法，即(I)陶邢法(7)，(II)陶卡法(8)或屠史法(9)，以及(III)作者二十一年前所建議的方法。這三種方法，可以說是現階段比較完善的陰離子分析系統；某些定性分析教科書內，已經採用了這類方法(10, 11)；而作者在前中央大學及院系調整前之復旦大學定性分析班上，先後編著了定性分析講義（惟已改用半微量法，不是從前發表的常量法）(12, 13)，試驗結果均極好。但是，在此教育改革聲中，一向認為勉可滿意的方法，覺得不無問題存在，必須進一步的研究改進，才合於提高教育質量的要求；因此，有下面兩種研究論文的報告。

3.在報告下面兩種研究論文之前，擬先來談一談陰離子分析方法是否值得研究的問題；因為迄至現在為止，還有一些化學家的意見，似乎研究陰離子分析是多余的。如果這種見解是對的話，那末，作者在這一方面的研究，包括陰離子分析用的「制备溶液」配制法的改良在內(14, 15)，都是沒有價值的。

嗎？現在還要進進一步的研究，豈不是浪費精神和浪費時間嗎？但作者根據下面兩樁事實，覺得陰離子分析的研究，似乎還有一點點價值的（一）莫斯科門特里也夫工學院 Крешков и Вильберг 兩教授最近著有 Систиматический Ход Анализа Анионов （陰離子系統分析法）一書(16)，雖該書內容尚未見到，該書所述的陰離子系統分析方法，是否與作者所建議的方法相類似，不得而知；但由此可以見得蘇聯化學家並不是百分之百的主張分析陰離子宜用個別檢驗法，也有主張陰離子分析之用系統分離法的，此其一。（二）蘇聯高等教育部 1953 年頒布的分析化學教學大綱（本年 1 月我國高教部發下的），其中所列六種定性分析參考書，有一種是 Пешкова и Шахова 二人著的陰離子定性分析。蘇聯分析化學教學大綱內，為什麼要特別提出要參攷陰離子分析一書呢？蘇聯高教部最近對於陰離子分析法的重視，由此可見一斑，此其二。蘇聯教材及蘇聯一切制度的優越性，就是在於經過批評辯證，不斷地加以改良。安知五年或十年之後，蘇聯定性分析書中對於陰離子分析的方法，較諸現今教科書中的方法，有大大不同呢？上述兩個事實，足以說明這種趨勢的可能性。現今我國正在全面學習蘇聯，應該追隨蘇聯逐漸重視陰離子分析的趨勢，把以前輕視陰離子分析的偏見，一掃而空之；今天所講第一部分的主要意思，就是要說明這一點。但作者的意見可能亦有偏差，希望高明者加以指教！

II. 兩個研究論文的報告

1955年春，復旦大學化學系四年級同學，全體做畢業論文；由作者所指導的十余位同學中，有三位同學從事于陰離子分析的研究。其中，陶宗祥同學研究“陰離子第三組試劑的比較”；因為陶邢法，陶卡法，以及作者建議的方法，在大體上彼此相似，所不同者第三組的組試劑，陶邢法用硝酸鋅，陶卡法用硝酸鎘，作者用硝酸鎳，但究以何者為優，迄無定論。據陶同學研究的結果，以用鎘為較優。只因該研究內容比較簡單；今天不擬把它詳加報告；茲僅將其他二同學的研究論文報告如下：

(用系統分離與個別檢驗相結合的陰離子分析法

(系統由鄧蕙姑同志共同指導之下，由倪良生同學執行實驗的)

研究原因及方法大槪：

際茲教育改革聲中，由於提高教育質量的要求，覺得作者前所建議的陰離子系統分析方法，有再加改進的必要，因其中有一顯著的缺點，為系統地層層分離。在分析過程中，系統的分離，一方面把干擾離子去除，固然有其優點；但在另一方面，每一離子經過分離的次數愈多，即損失的機會亦愈多，致含量較少的離子，經過多次分離之後，有不易檢出的困難。與此相反的，有所謂個別檢驗法，完全不用分離手續，其對於有特殊反應的某些離子，果然可得很好結果；但對於沒有特殊反應的一般離子，倘亦盲目亂用此法，亦難免困難叢生，或竟導致錯誤結論。鑑于系統分離與個別檢驗之都有缺點，尋找折衷方

法，实很需要；因而作此研究，希望一方面避免干擾离子的影响，另一方面尽可能减少分离的手續，企圖达到个别檢驗与系統分离相結合的目的，以克服教学中所存在的困难。

本研究所做实验，系以作者前所建議的方法作藍本（只第三組的組試剂）改用硝酸/鈉）。將二十六种普通陰离子，首先系統地分成五組，再以有特殊反应的陰离子，直接作一个别的檢驗，作为第六組。其在系統分离后的各組离子，尽可能采用类似个别檢驗的方法，將沉淀或溶液分为数部分，分別加以檢驗。每一离子的最后鑑定，大都选用灵敏度較高及選擇性較强的試剂，特別多用有机試剂；但同时又考虑不用罕見难購的藥品。

2. 实验部分

一、制备溶液"和"貯备溶液"的配制：

(a) 本研究所做实验，系先配制了二十六种陰离子鈉鹽的貯备溶液，都用化学純的試剂，各制成濃度为0.1N的溶液。实验的第一步，須先能配制"制备溶液"，即由二十六种陰离子鈉鹽的貯备溶液各取一滴（約各0.05毫升）混合之，加入稍过量之 $3N Na_2CO_3$ 液至溶液呈碱性，剧烈攪拌五分鐘；如生沉淀，移置离心管中，离心分离之，棄去余渣，其离液即为"制备溶液"，供下一步分組的試驗。

(b) 分析未知物时，应采用作者前所建議的"制备溶液"改良制法（14、15），茲述之于下：如受驗物原系溶液，取其2毫升，和 $3N Na_2CO_3$ 液处理，其处理方法与(a)節同。如受驗

物系固体，先研成粉末；取粉狀試样約 0.1 克，加 $3\text{NNa}_2\text{CO}_3$ 液 1 毫升，剧烈攪拌五分鐘，移置离心管内分离之。于余渣₁，再加 $3\text{NNa}_2\text{CO}_3$ 液 1 毫升，剧烈攪拌如前，再分离之。再于余渣₂ 上，加 $3\text{NNa}_2\text{CO}_3$ 液 1 毫升，加热煮沸五分鐘，然后分离之，將此沸热的离液₃，收集于另一試管中，待其完全冷却后，才与前两次的离液合併，即得“制备溶液”。

在一般的系統分析中，“制备溶液”的配制，須用(b)法；但本研究所做实验，系用(a)法。

三陰离子的分組：

陰 离 子 分 組 表

經 Na_2CO_3 处理后之試液： 加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				
沉淀： CaCO_3^+ CaSO_3 CaF_2 CaC_2O_4 CaSiO_3 $\text{Ca}_3(\text{FO}_4)_2$ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ $[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2]^*$ 第一組	溶液： 加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$			
	沉淀： BaSO_4 BaCrO_4 $(\text{BaS}_2\text{O}_8)^*$ 第二組	溶液： 加 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		
		沉淀： CdS $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $[\text{Cd}(\text{CN})_2]^*$ 第三組	溶液： 加 AgNO_3	
			沉淀：	溶液：
				AgCN AgCNS $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 (\text{Ag}_2\text{S})$ AgCl AgBr AgI 第四組
第六組 (个别檢驗組)： CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , BO_2^- , CH_3COO^- , ClO^- ; $[\text{CN}^- \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, F^- , SiO_3^{2-}				

+ 碳酸根的檢驗，應該用原試樣或原溶液試之，第一組中
 不檢驗 CO_3^{2-} 必要（因為曾經 Na_2CO_3 液處理，當然有 CaCO_3
 產生）

* 有此記号者，此外不一定有沉淀產生（除非含量極多時）

有此記号的五種陰離子，一般是放在分析系統中；但也可
 用個別檢驗法，直接加以鑑定。

三各組陰離子的分析：

(1, a) 陰離子第一組的分析綱要

於製備溶液中：加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1)							高液： 供以下各 組檢驗
沉淀： CaCO_3^+ , CaSO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{ASO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{ASO}_2)_2$, CaSiO_3 , CaF_2 , CaC_2O_4 , $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$							
淀 ₁ ：用水洗至無(2) 淀 ₂ ：加 HAC，通入空氣 (3)							
淀 _a ： 加濃 H_2SO_4 及間苯 二酚 紅色	淀 _b ： 加二苯 胺濃 H_2SO_4 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 藍色	氣作 使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 變藍 色 (4)	高液： ASO_4^{3-} , ASO_2^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} (5)				
			液 ₁ 加 HCl 通 H_2S 黃色淀	液 ₂ 加 KI, CCl_4 H_2SO_4 , CCl_4 層 紅色	液 ₃ 加酒石 酸一組 酸鉍, 聯苯 鉍, NaAC 藍色	液 ₄ 加鉍酸 鉍, 草酸 鉍, 聯苯 胺 NaAC 藍色	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	SO_3^{2-}	ASO_2^-	ASO_4^{3-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	F

硼酸根有大量存在時，可能在本組內沉淀，量少時不沉淀；但
 因硼酸離子有靈敏的特殊反應，故將其放在第六組中，作個別
 的檢驗，本組從略。

(1, b) 陰離子第一組的分析手續：

(1) 于 (1, a) 節制得的制备溶液中 (或將第六組除外，僅由其余二十种陰離子配成的制备溶液)，加入飽和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 液 5 滴及 $0.5\text{N}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 液 2 滴，劇烈攪動，繼續加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 液 1—2 滴並攪動，直至沉淀完全；在水浴上微熱，離心分離；沉淀用水洗二次，^{並分為二分}其離液供以下各組檢驗。

(2) 于(2)節所得沉淀中，用較粗的毛細管吸出約 $\frac{1}{3}$ ，用水洗滌至無 NO_3^- 為止，然後焙干，再分為二份：一份 (沉_a)，加間苯二酚溶于濃 H_2SO_4 的溶液 4—5 滴，加熱，變紅色，示有 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ；其反應原理見參攷(8)及(17)，另一份 (沉_b)，加二苯胺固體少許及濃 H_3PO_4 1 滴，然後加熱至沸，待冷，加 3—5 滴乙醇，有明顯藍色出現，示有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ；其反應原理見參攷書(18)頁 P. 403。

(3) 于(1)節沉淀余下部分 (約 $\frac{2}{3}$)，加 10 滴 $4\text{N}\text{HAc}$ ，通入空氣；排出的氣體依(4)節試驗，離液依(5)節處理，不溶的余渣依(6)節處理。

(4) 氣體：通入于黃色之 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 稀溶液中 (須新鮮配制) 約 1—2 分鐘，溶液變藍色，示有 SO_3^{2-} 。

(5) 將(3)節中所得的離液，分為四份：

液₁：加 1 滴 $6\text{N}\text{HCl}$ 及 2 滴水，于此溶液中通入 H_2S ，若立即有黃色沉出現，示有 ASO_2^- 。(如果黃色沉不是立即出現而慢慢生成，即不是 ASO_2^- 存在之証，

可能是 AsO_4^{3-})

液₂ : 加 6NHCl 3 滴及 KI 液 1 滴, 再加 CCl_4 3—4 滴, 震盪之, 若 CCl_4 層顯紅色, 示有 AsO_4^{3-} 。

液₃ : 置此液于坩堝蓋中, 加 6NHNO_3 1 滴及酒石酸與鉬酸銨液各 1 滴, 于石棉板上溫熱, 再加聯苯胺 1 滴, 放在濃氨液上面, 或再加飽和的 NaAC 液 3—4 滴, 若有藍色出現, 示有 PO_4^{3-} ; 其反應原理及可免 SiO_3^{2-} 干擾的原因, 見參攷書(19)之 P. 306。

液₄ : 加鉬酸銨液 2 滴, 微熱之, 冷卻后, 加 1% 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 液 4—5 滴及聯苯胺液 1 滴, 再加飽和 NaAC 液 4—5 滴, 若溶液變藍色, 示有 SiO_3^{2-} ; 其反應原理及可免 PO_4^{3-} 干擾的原因, 見參攷書(19)之 P. 308。

(6) 將(3)節所得的余渣, 洗滌一次, 吸至坩堝蓋中, 焙干; 加 2—3 倍石英粉, 混和后, 傾入試管中, 試管口配有單孔塞子, 塞孔內插一玻管, 玻管內壁潤濕以水 (或用參攷書(20), 247 頁之圖 13, 更佳); 然后于試管中加濃 H_2SO_4 2—3 滴, 立即塞住管口, 微熱數分鐘, 若玻管內壁之水變渾濁, 初步示有 F^- 。繼將渾濁水, 用鉬酸銨液 2 滴, 洗入坩堝蓋中, 微熱之, 再加聯苯胺液 1 滴及飽和的 NaAC 液 3—4 滴, 出現藍色, 示有 F^- ; 其反應原理, 見參攷書(18)之 P. 206。

(2, a) 陰離子第二組的分析綱要

第一組分離后的離液：加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (1)		離液： 供以后各組檢驗
沉淀： BaSO_4 , BaC_2O_4 (2)		
淀 ₁ ：加 AgNO_3 (3) 變橙紅色 $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	淀 ₂ ：加 HCl (4) 白色余渣 以 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 確証之。 $\text{SO}_4^{=}$	

硫代硫酸根如有大量存在時，也可能在本組內沉淀，量少時不沉淀；茲把它放在第四組內檢驗，本組從略。

(2, b) 陰離子第二組的分析手續：

(1) 于第一組鈣沉淀分離后的離液中，加入 $0.5\text{N Ba}(\text{NO}_3)_2$ 液至沉淀完全；溫熱 1—2 分鐘，冷卻后，離心分離。其沉淀供下節處理，其離液供以后各組檢驗。

(2) 沉淀用水洗滌數次后，分為兩份試之：

(3) 淀₁：加 0.5N AgNO_3 液，沉淀轉變為橙紅色，示有 $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ 。

(4) 淀₂：加 6N HCl 5—6 滴，白色沉淀不溶解，離去溶液，置余渣于坩堝蓋上，加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 液 1 滴，用微火蒸發近干，加 1—3 滴水，再微熱之，余渣變黃色，示有 $\text{SO}_4^{=}$ ；其反應原理，見參攷(4)之第 24 頁。

(3.a) 陰離子第三組的分析綱要

第二組分離后的溶液：加 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (1)			
沉淀： CdS 、 $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 加 HCl 溶解(2)			離液：
氣體：以 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 紙試之 變黑色 (3) S^{2-}	液 ₁ ：液 FeCl_3 藍色淀 (4) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	液 ₂ ：加 FeSO_4 藍色淀 (5) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	供以下 各組檢 驗。

氰根離子 (CN^-) 有大量存在時，可能在本組內沉淀，但很不完全，故在第四組中檢出。本組內之 S^{2-} 與 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，雖放在同一組內，但實際上該兩離子不能共存的；故分析時，兩者之中只須檢出其一。

(3.b) 陰離子第三組的分析手續：

(1) 于第二組鉍沉淀分離后的離液中，加入 $0.5\text{N Cd}(\text{NO}_3)_2$ 液，至沉淀完全，並溫熱之，冷卻后，離心分離。其沉淀依下節處理；其離液供以后各組檢驗。

(2) 沉淀用水洗滌數次后，加 6N HCl 約 5—6 滴以溶解之，當溶解時放出的氣體，依下面(3)節處理；溶液分為兩份，依 4，5 兩節處理。

(3) 氣體：在管口復一 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 試紙，若沉淀溶解時放出的氣體，能使此試紙變黑色或棕色，示有 S^{2-} 。

(4) 溶液₁：加 FeCl_3 液 1 滴，加水稀釋之；若有藍色淀生成，示有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

(5) 溶液₂：加新鮮配制的 FeSO_4 液 1 滴，加水稀釋之；若有藍色淀生成，示有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。但因 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 離子在分析過程中，可能已被還原；故 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 離子的鑑定，最好

另取原試样制成制备溶液后，直接作个别的檢驗。

(4, a) 陰离子第四組的分析綱要

第三組分离后的离液：加 AgNO_3 (1)								离液： 供第五组 檢驗
沉淀： $\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}, \text{AgCN}, \text{AgCNS}, \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ (2)								
观察沉淀 沉淀由白色 变黄，红， 棕，最后 变成黑色	沉淀 ₁ (小 部分) 加 KBr 高去餘 渣，於 离液中 加 FeCl_3 呈二色 (3)	沉淀 ₂ (大部分)：加 12% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 液 (4)		液：分为二份				
		液：加 Zn 粒及水 (7)		液：加 $\text{HAC}, \text{NaNNO}_2$ 及 CCl_4 (8)		渣：棄去		
		液 _a ：先濃縮 之，取其一 滴，滴加 於 CuS 試紙上 棕色褪 去 (5)	液 _b ：加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 以 HAC 酸化之 白色沉淀 (6)	CCl_4 層 紅色	水溶液層：加濃 HNO_3 及 CCl_4 (9)	CCl_4 層 黃色	水溶液 層：棄去	
		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CNS^-	CN^-	Cl^-	I^-	Br^-	

(4, b) 陰离子第四組的分析手續：

(1) 于第三組沉淀分离后的离液中，加 0.5N AgNO_3 液，至沉淀完全后，离心分离，其离液供第五組檢驗。于沉淀上，加 (1:1) HNO_3 至溶液呈微酸性，加热，再离心分离，棄去离液，其沉淀用水洗滌后，分为大小二部分，小部分用以檢驗 CNS^- ，大部分檢驗 CN^- 及鹵族各离子。

(2) 当 AgNO_3 試剂加到第三組分离后的离液中时，应細心观察，生成沉淀的顏色变化；若沉淀顏色，由白而黄而紅而棕，最后变为黑色，示有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

(3) 小部分沉淀：加水 4—5 滴及 KBr 液 5 滴，攪拌之，离心分离。于其清澄离液中，加 6N HCl 1 滴及 FeCl_3 液 1 滴，溶液变紅色，示有 CNS^- 。

(4) 大部分沉淀：加 12% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 液 15 滴，充分攪拌，

离心分离，其离液依下面 5，6 兩節处理，其余渣依(7)節处理。

(5)將(4)節所得的离液，分为二份。取其一一份蒸濃至剩 1—2 滴；同时將預先制备好的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 試紙（即去 CuSO_4 液中加濃 NH_4OH 至溶液呈深藍色后，取小塊濾紙浸入其中，繼將浸透此液的濾紙晾干备用），噴上以 H_2S 气，使呈均匀的淡棕色。于是于剛剛生成 CuS 的淡棕色紙上，滴上 1 滴上述的离液，如果此离液所到之处，棕色褪去，示有 CN^- 此反应的原理，見參攷書(19)之 P. 260 又原試样經 Na_2CO_3 或 NaOH 处理后，直接用此法以檢驗 CN^- ，亦甚灵敏，故 CN^- 亦可放入第六組中。

(6)于另一份(4)節所得的离液中，加数滴 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 后，再加 HAC 以酸化之；如溶液呈酸性后，有白色淀生成，示有 Cl^- 。（加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 的目的，是使 CN^- 結合成 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ，留在溶液中。）

(7)第 4 節經 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 处理后的余渣上，加水 10 滴及鋅少許，剧烈攪动，离心分离，棄去余渣，其余液依下節处理。

(8)將上節所得的溶液，用 2—3 滴 4NHAe 酸化之，繼加 NO, NO_2 液 2 滴及 CCl_4 3—4 滴，震盪之；若 CCl_4 層呈紅色，示有 I^- 。分去 CCl_4 層于水溶液中再加新鮮的 CCl_4 ，震盪，繼續多次，直至 CCl_4 層不再呈紅色为止；其上層水溶液，供下節处理。

(9)于上節最后所得的水溶液中，加 $0.1N KClO_3$ 液 1 滴以破坏过量的 $NaNO_2$ ；然后加入与溶液等体积的濃 HNO_3

及 CCl_4 3—4 滴，震盪之；若 CCl_4 層呈黃色，示有 Br^- 。

五陰离子第五組的分析

第四組銀鹽沉淀分离后的离液中，可能存在的陰离子，有氯酸根，次氯酸根，亞硝酸根，硼酸根，醋酸根及硝酸根，因为这些酸根的鈣鹽，鋇鹽，錳鹽，銀鹽，都能溶解于微碱性溶液中的。但是，次氯酸根如果于原試样中存在的话，因其極不穩定，在与碳酸鈉液处理之际或在前四組沉淀分离的时候，早已分解成 ClO_3^- 与 Cl^- 。故不能在第五組中檢出，必須用原試样直接檢驗的。亞硝酸根，硼酸根及醋酸根，因其各有特殊的反应，都可用原試样來直接作个别檢驗的。硝酸根当然要用原試样來檢驗，无須贅述。所以陰离子第五組的成員，实际上只有一种陰离子： ClO_3^- ；茲將檢驗 ClO_3^- 的手續，述之于下：

于第四組銀沉淀离去的离液中，加 (1:1) HNO_3 2 滴及 $AgNO_3$ 液 1 滴，此时如有渾濁，則加热至沸，並劇烈攪动，然后离去的。于其清澄的离液中，加 $0.1M NaNO_2$ 液 1—2 滴，攪拌，此时如生白色淀或渾濁，示有 ClO_3^- 。

六陰离子第六組的分析

第六組的陰离子就是要用原試样或制备溶液，直接地个别檢驗的陰离子，主要有下列六种： NO_3^- ， CO_3^{2-} ， ClO^- ， BO_3^{3-} ， NO_2^- ， AC^- 。但除此之外，原列在系統分析內的二十种陰离子