

化學工業叢書

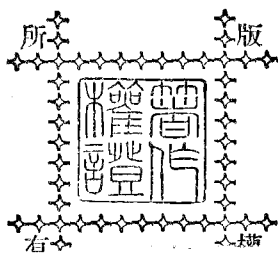
第十七種

藥試有機用金屬檢

戴凱編

中華書局印行

一九四九年十月
一九四九年十二月



發行處
各埠中華書局

(一四四六九)(海)

七種

試驗藥 (全一冊)

元八角

(費另加)

凱

書局股份有限公司代表

虞杰

一路八九號

永寧印刷廠

序 言

分析化學自發明以來，所用試藥，十之九爲無機物質。迨至最近二三十年間，漸次發覺某種有機化合物之性質，可用以檢定某金屬游子之存在與否，其反應之靈敏，遠勝於無機物質；變化之異殊，可專作某種之檢定試藥。如是檢試時，反應正確，手續又較爲簡便，不獨可節省物質之消耗，又得時間上之經濟，誠一舉而數得，故而研究者日衆，實爲從事分析化學者之佳音。

有機試藥因有靈敏之感應性，可利用之作比色法以檢定少量之金屬。且反應之獨異，在適宜之情況下，不致爲其他金屬干擾。即有妨礙，亦可用相當掩蔽法避免之，而結果仍甚準確。不若用無機試藥時，須將其他各種金屬謹慎分離，以致常被吸附(Adsorption)而損失所檢之金屬，是亦有機試藥之優點。

雖然，一種有機試藥，亦每與多種金屬生同樣或類似之變化，故下文中論及如何將有礙於各試驗之金屬，設法除去或避免其干擾，極爲重要，讀者宜善自運用之。

本書內所述之有機試藥，皆可供實用，而較目今所用無機試藥爲優，並非凡有機試藥之能與金屬發生反應者，完全臚列於此。其中有數種試藥，知之已久，或因製取之匪易，不能普遍供用（例如四羥丁二酸，於一八九八年，已知其可用以在鉀存在下檢鈉，因不易製成，未曾取用），或因普通商品之不純潔，須經提純手續精製後，始能適用（例如奧克辛等）。及至近年來，經諸化

學家之努力，已能用適當方法，大量製成純潔之商品，故用者日多矣。

本書所取材料，採自各國雜誌，爲便於讀者檢閱起見，各金屬之先後，即依普通分析化學之分類排列之。惟其中有多種常見金屬（如砷、銻、錫、錳及銨等）尙無相當之有機試藥，可用以檢定，有待化學志士繼續研究之。

文內所取化學譯名，悉遵前化學名詞審查委員會所定化學命名原則；文字力取淺顯，辭句亦求簡潔，頗適宜於一般從事化學分析者作補充參考書之用；惟因目前尙無有系統之方法，可用有機試藥作整個有系統之金屬分析，頗引以爲憾。文內註於各試驗後方形括弧內之數字，係指相當之參考書，書名可依所列數字檢視書末附錄。

本書內有錯誤或須增訂修改之處，尙祈 明者不吝賜教。

編者謹識

檢金屬用有機試藥

目 錄

第一章	氯化物類金屬	1
	檢銀試藥——檢亞汞試藥——檢鉛試藥	
第二章	硫化氫類金屬	10
	檢汞試藥——檢鉍試藥——檢銅試藥	
	——檢鎳試藥——檢鉬試藥——檢鈮試藥	
第三章	硫化銨類金屬	33
	檢鋁試藥——檢鋅試藥——檢鉻試藥——	
	檢鐵試藥——檢鈷試藥——檢鎳試藥——	
	——檢鈦試藥——檢鈹試藥	
第四章	碳酸銨類金屬	59
	檢鋇及鋇試藥——檢鈣試藥——檢鎂試藥	
第五章	鹼金屬	68
	檢鉀試藥——檢鈉試藥	
	附參考書	78

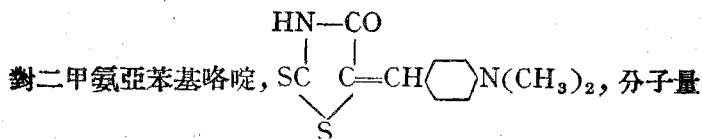
檢金屬用有機試藥

第一章 氯化物類金屬——銀亞汞鉛

屬氯化物類之金屬有三：即銀、亞汞及鉛是。有機試藥中可用以檢亞汞游子者，祇一種，該試藥亦能與汞游子生反應，故列入次章(硫化氫類金屬)檢汞試藥節中一併敘述。鉛游子能被氯化物及硫化氫沉澱，故依普通分析方法，可同時列入氯化物類及硫化氫類金屬；惟本書所論為亞屬游子之檢定，故於本章敘述後，次章中不再贅論矣。

檢銀試藥

可用以檢銀游子之有機試藥，其重要者祇對二甲氨基亞苯基咯啉 (*p*-Dimethylaminobenzylidenerhodanine) 一種，銀游子亦能與苯氨基硫脲縮氨基苯 (Diphenylthiocarbazone, 見檢鉛試藥) 生變色反應。



為 264.23，乃一種晶體粉末，有燦光，無一定之融點，溫度昇至 200°C. 時，即行分解。本品不溶於水，稍溶於乙醇，更易溶化於丙

酮中，故取其 0.03% 之內酞溶液作試液用。此試液遇銀鹽之酸性溶液，能生特殊之紅色；如爲鹼性，則本試藥分子內之咯啉部 (Rhodanine portion) 將起互變異性變化 (Tautomeric change)，而能與其他多種金屬游子發生反應也。本試藥在酸性溶液中，亦與汞游子生紅色，與亞汞及亞鉛游子生紫色，惟可設法分辨之。

定性試驗

對二甲氨基甲苯基咯啉 取檢材液 20cc. (愈近中性愈佳) 加 $n/10$ 硝酸 2cc. 及 0.03% 對二甲氨基甲苯基咯啉之內酞溶液 0.5cc.，如有銀游子在，雖其濃度祇 1:5000000，亦能顯美麗之紅色 [1]。回視普通用氯化物 (Chlorides) 檢銀游子，須在 1:400000 以上始有明顯之反應發生，二者之靈敏度相差十倍餘。

同時有汞、銅、金、鉑 (Platinum) 及鈀 (Palladium) 等金屬存在時，對於用對二甲氨基甲苯基咯啉檢銀游子之反應，每有妨礙。應將試法稍加更改，始能避免其干擾。

更改之法有二：其一於汞游子存在時必須採用者，法如上述以硝酸及對二甲氨基甲苯基咯啉試液加入後，再加 $n/10$ 鹽酸 0.5cc.，如是即有多量之汞游子，不復能與該試藥生紅色，而銀游子之反應不爲此酸度阻礙。惟鹽酸加多時，其色亦將消褪。更須注意者，鹽酸宜於試液之後加入，否則汞游子將不與之發生反應焉。

第二法以 1% 氯化鉍溶液 0.5cc. 置於中性檢材液 20cc. 中，

然後加 0.03% 本試藥之丙酮溶液 0.5cc., 並以 $n/1$ 硝酸 2cc. 緩緩滴入。如是汞、鉑、金或鈮游子，即不能如銀游子之生變色反應矣。所加硝酸之量，於必要時，可略增多；惟氰化鉀之量多少皆非所宜。多時能阻止銀游子之反應，少則該反應之靈敏度大為減低。若同時有亞汞游子之存在，應加濃硝酸令其氧化後如上述方法避免其干擾。如有亞銅游子，仍不能用第二法檢銀，須先令其氧化成銅游子後依第一法檢試之；因銅游子在酸性溶液中，不與對二甲氨基亞苯基咯啉生變色反應，則無礙於銀游子之檢定矣。

[2]

定量試驗

對二甲氨基亞苯基咯啉

用本試藥定銀之含量，乃用比色

有機試藥中可用以檢亞汞游子者，祇對二甲氨基苯基咯啉一種，因其亦能與汞游子生變色反應，故列入次章檢汞試藥一節中並論之。

檢鉛試藥

重要之檢鉛有機試藥有二，即苯氨基硫脲縮氨基苯(Diphenylthiocarbazone, 又名 Dithiozone) 及匹苦酸(Picrolonic acid) 是。此外鉛游子亦能與鉛宗(Aluminon, 見檢鉛試藥) 及銅鐵宗(Cupferon, 見檢鐵試藥) 生相當之不溶化物；並能與對稱二甲氨基脲(Diphenylcarbazide, 見檢汞試藥) 生變色反應。

苯氨基硫脲縮氨基苯, $C_6H_5.NH.NH.CS.N:N.C_6H_5$, 分子量為 256.19, 乃一種黑色粉末, 不溶於水, 可溶於某種有機溶劑中, 成深綠色溶液, 普通以其溶於四氯化碳(Carbon tetrachloride) 或氯仿(Chloroform) 內作試液用之。尤以取後者為多, 因其易於溶化故也。此項試液易被空氣中之氧氣氧化而變其性質, 宜以適量二氧化硫(Sulfur dioxide) 之水溶液浮於液面以防止之。苯氨基硫脲縮氨基苯能與多種金屬化合而生特殊之變色反應, 其色可用有機溶劑浸取之, 故以苯氨基硫脲縮氨基苯之四氯化碳液或氯仿液與含有某金屬之水溶液振搖, 所生顏色即溶於四氯化碳或氯仿中; 惟與氫氧化銨(Ammonium hydroxide) 所成之黃色(或橘色) 係屬例外, 大半仍溶於水溶液層。

匹苦酸之化學名為 1-吡啶基-2-吡啶基-3-吡啶基吡啶酮[5]

之鉛游子。

試法取檢材液 10cc.，加 10% 氯化鉀液 1cc.，及氫氧化鉍數滴，復加本試藥之氣仿試液（每 100cc. 含苯氨基硫脲縮氨基苯 3—5mg.）2cc.，振搖之。如有鉛游子存在，氣仿層即呈磚紅色。如呈黃色，乃銻游子存在之證，幸其色不若前者之顯，即有多量，亦易於辨認。

檢材液中如有亞錫游子 (Stannous ion)，應先加硝酸等氧化劑，使其氧化成錫游子 (Stannic ion)，始無妨礙，但過多之氧化劑宜避免或驅除之。如有亞鉈游子 (Thallosion) 或鉈游子 (Thallic ion) 在，亦能生與鉛同樣之變色反應，此金屬通常並不多見，不致有多大妨礙；即能確知其存在時，可加還原劑使其完全還原成亞鉈游子，再加硝酸及鹼金屬之鉻酸鹽，沉澱後濾清，乃依上述方法檢試之，因鉛游子在硝酸存在下，不能與鉻酸鹽生沉澱也。

以氫氧化鉍加入而令溶液呈鹼性，每能使某種金屬之氫氧化物或鹼性鹽類沉澱，應以二羥丁二酸鉀鈉 (Sodium potassium tartrate) 加入而防止之。但以二羥丁二酸鹽(或其他鹽類)加入，可使過量之試藥仍溶於氣仿，依 pH 值而顯綠色或紅色，或二種混和之顏色(如 pH 為 11.0，能呈紅色)，故試驗時宜留意，而作一空白試驗以比較之〔4〕。

匹苦酸 取中性檢材液 10cc.，加等量之 0.25% 匹苦酸溶液，鉛游子能生黃色沉澱或呈混濁狀。含量少者，沉澱並不立時生成，甚或隔數小時後始積聚，完時時搖動，使其沉澱。用此方法

可檢鉛之最高稀釋度為1:500000。

銅與鈣游子亦生同樣反應，故有此二金屬或單有鈣游子者，可加過量之氰化鉀溶液（須新製者），使鉛單獨沉澱。濾清，洗淨，將沉澱重溶於酸類中（注意：須置排氣間中）。然後如上述方法證實有無鉛之存在。如祇有銅游子在，可加硫酸鹽使鉛獨自沉澱。濾清，洗淨後重溶於乙酸銨之熱溶液備用。用氰化物使鉛沉澱，並不十分可靠，因有少量之氰化鉛可溶於沉澱液內；欲求結果較為準確者，可加硝酸於原檢材液，乃以硫化氫導入，使鉛與銅沉澱，經洗滌後，以氰化鉀直接加於沉澱上，使銅之硫化物溶化，洗淨後，與稀硝酸共煮之，濾清，以除硫磺及不溶化物質。取濾液如上述方法檢試之。

定量試驗

苯氨基硫脲縮氨基苯 本試藥頗適宜於使鉛與其他金屬分離而定其含量。先以10%氰化鉀液0.5cc.及氨水數滴加於檢材液5cc.中。再以苯氨基硫脲縮氨基苯之氯仿試液與之振搖，使鉛與本試藥所生之錯鹽溶於氯仿層，乃與標準含鉛液在同樣情況下所生之紅色比較而計之[5]。或將浸出液蒸發，用潮濕氧化法（Wet oxidation）使殘渣氧化後加硫化鈉試液，變成硫化鉛，然後用標準含鉛液同樣處理而比其色之深淺，據以定鉛之含量[6]。亦可取鉻酸鹽加入已經氧化之殘渣，使鉛沉澱，而將鉻酸游子滴定之[7]。下述方法可用以在有機物、鐵或其他有礙本反應之金

屬存在下定鉛之含量。

取檢材液少許，加適量之硝酸及硫酸，或過氧化氫(Hydrogen peroxide)及硫酸使其氧化，繼續蒸發之以除過量之氧化劑。殘渣用水稀釋，加氰化鉀液，3-羧基戊醇[2]二酸(Citric acid)(用以防止鐵游子之沉澱)及氨水少許，使溶液呈鹼性，復加0.1% 苯氨基硫脲縮氨基苯之氫仿試液 10cc.，相繼浸取三次，每次浸出液用等量之水洗滌。以三次浸得液混和後蒸發至乾，加硫酸及過氧化氫(30%)少許，繼續蒸發至發生白煙；如剩餘物為黑色，宜重加硫酸及過氧化氫而蒸發，務使殘渣呈白色為止。然後溶於水中，取其某等分之一，置於 100cc. 之 Nessler 氏比色管中，加乙酸鉍 2g.，5N 氨水 5cc.，10% 氰化鉀液 1cc. 及 20% 硫化鈉液二滴。以其所生顏色與標準含鉛液加等量之各試藥後所生者比較之。

製標準含鉛液，可取硝酸鉛 1.6g. 溶於少量硝酸後，加蒸餾水稀釋至 1000cc. 臨用時取此稀釋液稀釋百倍，則每 cc. 含鉛為 0.01mg.

作此試驗時，不宜有氧化劑存在，即如鐵游子與過量之氰化鉀，亦能使苯氨基硫脲縮氨基苯氧化，故宜注意而避免之。

匹苦酸 用本試藥定含鉛量之檢材液，宜呈中性反應；所取檢材液之量，以含鉛在 0.1g. 左右為宜，同時不可有多量之鹼金屬及鉍鹽存在，有則可加碳酸鹽使鉛沉澱。濾清，沉澱經洗淨，加稀硝酸溶化後，如下法檢試之。

取檢材液熱之至沸，緩緩加 0.25% 匹苦酸試液 150cc. (不宜

過速), 所得沉澱成良好之結晶, 而易於濾清, 待冷移入冰內冰冷之。稍待, 將沉澱濾於第三號孔之泉華玻璃(Sintered glass)製坩堝上, 用水洗滌, 置於 $130^{\circ} - 140^{\circ}\text{C}$. 溫度下乾燥後, 將其重量精密稱取[8].

$$\text{沉澱之重量} \times 0.2725 = \text{鉛之重量.}$$

第二章 硫化氫類金屬 汞銻銅鎳鉬鉍

常見金屬之屬於硫化氫類者為鉛、汞、銻、銅、砷、銻及錫。可用以檢鉛游子之有機試藥，已於前章論及。檢汞、銻、銅及鎳四金屬者，將於本章敘之，其餘三金屬則尚無相當之有機試藥可用以檢定。稀有金屬之屬硫化氫類而已有有機試藥可檢定者，有鉬 (Molybdenum) 及鉍，茲分述於後。

檢汞試藥

可用以檢汞之有機試藥，其重要者有三：即對二甲氨基亞苯基咯啉，對稱二苯氨基脲 (Diphenylcarbazine) 及苯氨基脲縮氨基苯 (Diphenylcarbazone) 是。惟皆不足以定汞之含量，是其缺憾。此外汞游子亦能與鋁宗，銅鐵宗，及苯氨基脲縮氨基苯起沉澱或變色反應，因易被其他金屬游子干擾，不能取以專供檢汞之用。

對二甲氨基亞苯基咯啉之性狀見檢銀試藥。

對稱二苯氨基脲， $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ ，分子量242.1，為白色晶體粉末，遇空氣後，漸漸變成淺紅色，其溶液更易變色。本試藥之融點為 $167^\circ - 169^\circ C$ ，除用以檢汞外，亦用以檢鎳、鉬及鉻酸鹽 (Chromates)，並能與銀、鉛、銅、鈷及鎳等金屬生變色反應，因其反應不若前者之靈敏，可設法阻止其干擾，無礙檢汞之試驗。

苯氨基脲縮氨基苯, $C_6H_5.NH.NH.CO.N:N.C_6H_5$, 分子量240.1, 爲橘色晶體粉末, 可溶於乙醇, 成紅色溶液. 本試藥無一定之融點, 熱至 $150^{\circ}C$., 即行分解. 普通取其飽和醇溶液以檢汞游子. 汞游子遇本試藥呈紫色或藍色; 如有多量之氯化物, 溴化物, 碘化物或氰化物存在, 反應之敏感性, 大爲減低; 但乙酸鹽 (Acetates), 硝酸鹽, 硫酸鹽, 乙二酸鹽 (Oxalates) 及磷酸鹽 (Phosphates) 等並無妨礙. 金屬之能與苯氨基脲縮氨基苯生變色反應而有礙檢汞試驗者甚多, 如鉛、銅、錫、鎳、鈷、鎳、銀、銻、砷、鐵、鉻、鋁、錳及鋅等, 尤以前六種於檢少量汞游子時之干擾爲大; 但鈣、鋇、鋇、鉀及鈉等金屬則無妨礙也.

定性試驗

對二甲氨基苯基吡啶 檢材液宜呈中性, 如爲鹼性, 可加硝酸使呈弱酸性, 然後加 0.03% 對二甲氨基苯基吡啶之丙酮液數滴, 有亞汞游子者, 即生有燦光之紫色; 但同時有氯游子在, 氯化亞汞必將沉澱, 故使檢材液中和時, 不宜以鹽酸加入. 如有氰化物時, 汞被還原成金屬汞而析出, 亦不能顯其變色反應.

汞游子與本試藥生紅色, 其色之深淺, 與所含汞鹽之游離性 (Ionization) 成比例, 但有鹽酸或氯化物時, 其色不顯 (見檢銀試藥節中用本試藥檢銀之變更法). 用此法可檢汞之最高稀釋度爲 1:20000000 [2].

以本試藥檢汞, 亦可作滴漬試驗 (Drop reaction, 或 Spot

reaction). 法取濾紙一片, 先浸於對二甲氨基亞苯基吡啶之丙酮液而乾燥之. 試驗時, 以檢材液一滴滴於該濾紙上, 並以稀硝酸一滴滴加於其上. 如有汞或亞汞游子者, 滴漬變成紅色或紫色[4].

氯化物及氰化物既有礙於本試藥檢汞之試驗, 可先加濃硝酸, 並煮沸 (注意: 與氰化物共煮時, 必須置排氣間中, 以免危險), 使之變成硝酸汞, 然後依上述方法檢視之. 本試藥除能與汞生反應外, 銀與銅亦生同樣反應, 故有此二金屬之一, 或同時此二金屬俱存在時, 可加過量之氨水, 使汞獨自沉澱, 而與銀及銅分離, 因該二金屬遇氨水, 成可溶性錯鹽也. 繼將沉澱溶於熱硝酸後, 如法檢試.

對稱二苯氨基脲 取檢材液 5cc., 加稀硝酸數滴及 1% 對稱二苯氨基脲之醇溶液 0.5cc., 如有汞游子, 即呈藍色或紫色. 此反應若無鉻酸鹽或鉬酸鹽 (Molybdates) 之存在並含有硝酸 $N/5$ 時, 頗為特殊而可靠. 本反應亦可作滴漬法試驗之[4].

如有鉻酸鹽, 汞及亞汞游子皆可沉澱, 不能直接試驗, 宜於微酸性溶液中加硝酸鉍 (Barium nitrate), 使鉻酸游子沉澱. 如有鉬酸鹽, 可加濃硝酸及磷酸銨 (Ammonium phosphate) 溶液, 加熱至沸, 使其沉澱, 分離後檢試之.

或謂以對稱二苯氨基脲檢汞, 乃藉本試藥之溶液被空氣 (或有氧化力之金屬如鐵銅等) 氧化成苯氨基脲縮氨基苯之故, 宜以後者檢汞游子為佳[9].

苯氨基脲縮氨基苯 檢材液宜呈中性或弱鹼性反應, 最高