

大學叢書

定量分析化學

著者
波 茲 慶
譯者
阿 澄 永
達 張 童

商務印書館發行

大學叢書
定量分析化學

波 爾 達 著
堯 澤 爾
慶 永 童 譯

商務印書館發行

中華民國二十六年四月初版

大

◆ (53684精)

大學叢書
(教本) 定量分析化學一冊

An Introductory Course of Quantitative

Chemical Analysis

每冊實價國幣貳元貳角

外埠酌加運費匯費

原著者 H. P. Talbot

譯述者 張永澤 童慶堯

發行人 王雲五
上海河南路五

印刷所 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

* 有所權版 *
* 究必印翻 *

(本書校對者陳敬衡)

二〇三四上

鳴謝
和
舟

序 言 一

近代工業之發展，繫乎科學之昌明。就化學而言，近年來歐美學者之新發明，已更僕難數。且研究愈臻細密，闡理益見秘奧，即從事於此道者，亦未必能盡悉其詳。良以化學之分類日繁，化學家祇能擇其所好而專攻之，欲一一兼擅其長，決非吾人才力所能及也。雖然，研究化學之入手方法，仍不外乎實驗，實驗之基本工作，又不外乎分析。分析之主旨凡二；一在求質，所謂定性分析是也，一在求量，所謂定量分析是也。任何關於化學之問題，斷不能捨分析而他求。於以見分析化學，其重要固如是也。

曩者不佞授化學於北大，感於分析化學，坊間無國文善本，嘗欲編一定性定量之教本，為教學之一助。率以人事粟六，僅成定性分析一書。而定量分析之教本，以未能完成為憾。學友張君湘生，為北大化學高材生。自游美歸來，從事於化學，至今鏗而不捨；吾道不孤，深為欣幸。比張君與童君永慶，共譯達爾博定量分析一書，譯文明暢條達。手此一編，於定量分析基本方法，已詳備無遺。其有裨於研究化學者，殊非淺鮮。他日國內化學界人才輩出，行見吾國工業前途，必有突飛猛進之一日，爰樂為之序。

民國二十六年二月 陳世璋

序 言 二

近年以來，我國學術專家，漸知注重大學叢書之編譯。各大書局，陸續出版者不下數十種，加惠士林，洵非淺鮮。惟化學專書定量分析一種，編譯完善堪稱優良課本者，尙寥若晨星。是以各大學教授定量分析，仍多採用西文原版，如居禮德偉及郝爾等（Treadwell and Hall）所著定量分析，內容豐富，多為學者稱譽。惜取價過昂，殊非莘莘學子財力所能及。郭民國初年，執教北大時，得識同學張湘生暨童永慶兩兄。湘生先生畢業後，負笈新大陸，以求深造，繼得化學博士學位。民十回國，與郭復同事於工大。風雨如晦，雞鳴不已，郭之契友，莫湘生若。民十七，湘生就職實業部技正，從此天涯南北，不過歲月偶通尺素耳。側聞兩兄合譯太爾保氏（Talbot）所著定量分析一書，復承商務書館列為大學叢書之一，行將付梓。郭採用此書有年，茲略述其內容：查斯書原為美國麻省理工大學所用，先講容量，後及重量分析，兼有習題，取材簡而易明，誠為初學定量分析之善本。工大及其他各大學，有一學期授完者，有一學年授完者，視每週時間之多寡而定。運用至便，堪稱優良課本。今將出書，特為詳述顛末於次，幸垂察焉。

中華民國二十六年一月 郭世綰識於北平

譯 序

我國習科學者，感無良善教科書及參考書之苦久矣。憶自束髮就傅，即習外國語，以爲涉獵西書之預備。及任教席，亦不得不選擇西文書之良善者，爲教本。蓋科學教本，我國甚不多觀也。故十年前，執教北平，學生每叩以必用西書而不用中文本之故；並謂，蔡子民先生亦曾主張，大學及專門學校，均應採用中文教本。當答之曰，蔡子民先生之主張，個人甚爲贊同；其如目下尙無良善教本及參考書何。揆蔡先生之意，或亦謂，希望大學及專門學校，將來均能有中文教科書可用，並希望我國學術界，能多譯多著科學書籍，以供大學及專科學生之採用，與參考耳。忽忽十載，學術界始稍注意於大學或專校教科書之編譯。以視東鄰日本之譯著，凡歐美有一新佳作，次年即有一譯本者，誠愧對矣。譯者任教七八載，深知學者學習西文之費時，與學而不精，苦讀西書之費事，故有編譯教本之意者已多年。適商務書館編印大學叢書，徵求擔任。以旨趣適同，遂與童永慶同學，譯就達氏定量分析 (Talbot-Quantitative Chemical Analysis) 一書，以應。

考定量分析教本中，能注意，使學生對於分析法之各步手續，自加思索，不致僅依方法照做者，惟達氏及霍氏定量分析 (Foulk-Introductory Notes on Quantitative Chemical Analysis) 二書。但霍氏之書，

例題與習題，不及達氏者之多，且未改版者已十餘年，故特將本書譯出。

達氏此書，自1897年問世以來，至今已七版；其第六版，且曾重印近十次，其間每年必重印一次，亦足見其暢行之程度矣。此書之優點，在除敘述各項手續特別詳盡外，並擇其要者，附註之，以解釋所以如此之理由，使學者加以探討。查學生之習定性或定量分析者，往往不免只按課本所云，依樣照做。於是各種動作，不免近於機械化。及學畢，苟方法或環境略須改易，即覺難於應付。又往往為求準確之故，於不必過於精細處，反特求精細，而於必須精細時，乃疏忽之。勞而無功。事倍功半。此項基本訓練，光陰虛擲，甚為可惜。本書則對於每種手續，詳為解釋其所以然，且作法由淺而深，由簡而繁，極合大學或專科學校，容量重量基本訓練之用。學者苟於此等基本手術，及化學原理，逐一訓練純熟而深究之，則於涉獵他種工業分析與有機定量分析等，已思過半矣。所謂舉一隅而以三隅反，分析方法之多，物品之繁，固不必一一作過也。

本書初次譯出，錯誤之處，在所不免；海內專家及讀者，賜予指正，至深感幸！

張澤堯謹識 民國二十五年五月

譯 例

(一)本書內，所有化學名詞，皆根據教育部頒布“國立編譯館編訂之化學命名原則”翻譯，但極普通之名詞，如醋酸，草酸，酒石酸等，則依慣用名詞譯之，而於本書內初見時，附註化學譯名及原文，以供參考。

(二)度量衡譯名，悉依國立編譯館“物理學名詞”之規定。

(三)化學術語名詞，尙未經國立編譯館釐定，悉依舊有常用者譯之。

(四)原書內有排印錯誤之處，悉由譯者就文意譯正之。

(五)本書以明瞭實用爲主，詞句容有與原文略有增減之處，不求逐句符合，尙希讀者見諒。

(六)原書內所採用之標準，及原子量等，悉標明美國字樣，因我國尙無此項規定，故僅就原文翻譯。

目 次

第一編 緒言

概論.....	1
分析化學之分類 一般應注意之事項 (1)時間之經濟與準確 (2)筆記本 (3)試藥 (4)洗瓶 (5)液體之移置 (6)液體之蒸發.....	1-6

第二編 容量分析

總論.....	7
容量分析之分類 分析用之秤量器具 (1)分析天平 (2)砝碼 權重試驗 (3)滴定管 應用滴定管之準備 滴定管讀數法 玻璃容量器之檢定 滴定管檢定法 (4)吸管與量瓶 吸管及量瓶之檢定.....	7-21
容量分析概要.....	21
標準液 當量液.....	22-23
有效數字之適當保留法.....	24

I. 中和法

鹼滴定法及酸滴定法.....	28
概論.....	28
指示劑 標準液之製備 酸液鹼液之比較.....	29-34
化合量計算法.....	34
練習題.....	36
酸液鹼液之校準.....	39
標準之選擇 鹽酸之校準 氫氧化鈉液之校準.....	39-42
化合量計算法.....	42
練習題.....	43
鹼灰中總鹼度之測定.....	46
草酸酸度之測定.....	47
化合量計算法.....	49
雙指示劑滴定法.....	51
練習題.....	53
II. 氧化法	
概論.....	59
氧化及還原當量.....	60
練習題.....	62
高錳酸鉀法.....	65
標準液之製備 高錳酸鉀液與亞鐵液之比較 高錳酸鉀液之 校準.....	67-69
化合量計算法.....	69

練習題.....	71
褐鐵鏽中鐵素之定量.....	73
用鋅素還原 用氯化亞錫還原.....	73-78
化合量計算法.....	79
軟錳鏽氧化力之測定.....	81
化合量計算法.....	82
練習題.....	84
重鉻酸鉀法.....	88
溶液之製備 指示劑溶液 氧化液與還原液之比較 重鉻酸 鉀液之校準 標準之選定 用鐵絲校準 用硫酸亞鐵校準	89-94
褐鐵鏽中鐵素之定量.....	94
化合量計算法.....	94
鉻鐵鏽中鉻素之定量.....	95
化合量計算法.....	97
練習題.....	98
碘滴定法.....	100
標準液之製備 指示液 碘液與硫代硫酸鈉液之比較 溶液 之校準.....	102-106
化合量計算法.....	107
輝銻鏽中銻素之定量.....	108
化合量計算法.....	110

銅鑛石中銅素之定量	111
化合物計算法	113
練習題	115
氯滴定法	119
漂白粉中有效氯素之定量	120

III. 沉 澱 法

概論	122
用硫代氰酸鹽滴定銀素及鹵素法	122
溶液之製備 校準法	123-124
銀幣中銀素之定量	124
氯化物中氯素之定量	125
化合物計算法	126
練習題	129

第 三 編 重 量 分 析

總論	133
權定法 洗滌法 漏斗及濾器 過濾及洗滌之洗滌 乾燥器	
坩堝 坩堝之準備 燒灼洗滌	133-142
化合物計算法(化學因數)	142
練習題	144
可溶氯化物中氯素之定量	145
化合物計算法	150

練習題.....	151
硫酸亞鐵銨中鐵素及硫素之定量.....	153
化合量計算法.....	157
練習題.....	158
硫素定量法.....	160
黃鐵鏽中硫素之定量.....	162
化合量計算法.....	165
練習題.....	165
磷灰石中磷酸酐之定量.....	167
磷鉬酸銨之沈澱 磷酸鎂銨之沈澱 磷酸鎂銨之再沈澱及燒 灼.....	168-172
化合量計算法.....	172
練習題.....	174
石灰石或白雲石之分析.....	176
水分定量法 不溶解物及二氧化矽之定量法 氧化鐵及氧化 鋁之定量(並包括鉍素在內) 鈣素定量法 鎂之定量法 二氧化碳定量法 分析法.....	177-188
化合量計算法.....	188
練習題.....	190
黃銅及青銅之分析.....	193
電分析法 青銅中之錫素定量 青銅及黃銅中銅及鉛之定量 鐵之定量 鋅之定量.....	193-203

化合量計算法.....	203
練習題.....	208
矽酸鹽中二氧化矽之定量.....	212
試樣之預備 融熔及製成溶液 除水及過濾 燒灼及試驗二 氧化矽法.....	212-216
化合量計算法.....	217
練習題.....	219

附 錄

電位滴定法.....	222
還原電位及涅恩斯特氏之法則.....	225
電位計之原理.....	229
苯醌合苯二酚電極.....	231
氧化還原滴定.....	232
練習題.....	234
化驗室記錄示範.....	236
試藥濃度.....	238
水之體積及密度表.....	240
指示劑靈敏度表.....	241
電動序.....	241
萬國原子量表.....	242
對數表.....	243-246
索引.....	247-252

定量分析化學

第一編 緒言

概論

分析化學之分類

凡分析一種成分不明之物體，必須施行定性 (qualitative) 及定量 (quantitative) 兩種方法。定性法所以檢定其所含之成分。而定量法則測定其所含各成分之多寡也。爲求能選用適當之方法，以分析其各成分，並爲定量準確計，初步之定性檢查，必不可少。

定性分析各手續，當已爲學者所熟習。定量分析所引用之各化學反應，如沉澱作用 (precipitation) 及由混合物中作有系統之分析 (systematic separation)。均與定性分析所用者相同。惟此時對於管理其環境，及運用各項手續，須特加注意，俾欲測定之成分可以完全析出耳。例如，硫酸根 (sulphate) 之定性檢查，僅須由酸液內沉澱之爲硫酸鋇 (barium sulphate)。普通並不須計及硫酸鋇在鹽酸 (hydrochloric acid) 內之溶解度 (solubility)。但在硫酸根之定量，則雖引用相同之

反應，溶解度亦頗有重視之必要。故定性分析之手續，與定量分析之環境愈相近，其結果亦愈精確。

定量分析法，可依其性質分爲重量法 (gravimetric method)，容量法 (volumetric method)，與比色法 (colorimetric method) 三種。重量法有時將所欲測定之成分，析爲元素狀態 (elementary form)；但普通多使其成爲一種成分固定之化合物 (compound) 易於完全析出者，直接或經燒灼後，權定之。由其重量及已知之化合物成分，計算所欲測定成分之重量。

容量法則不須如上述，秤定一種固定化合物之最後重量，而利用一種正確化學反應，用特製器具，加入試藥液；此器可將完成該化學反應所需之藥液體積，精確量定之。因所用試藥液之濃度（即對於所引用反應之數值）已經確知，則由所用之試藥液量，即可計算與此試藥發生反應之物質之重量。此兩種分析方法之異同，可更舉例以說明之：如氯化鈉 (sodium chloride) 中氯素 (chlorine) 之百分數，可將權定之氯化鈉，溶解於稀酸液中，將氯遊子 (chlorine ion) 沉澱爲氯化銀 (silver chloride)，過濾析出，燒灼後權之。此爲重量法。或溶氯化鈉於稀酸液中，由一種量器，滴定管 (burette) 中，徐徐加入確知每立方釐米 (c. c.)，含有若干銀鹽之硝酸銀 (silver nitrate solution)，俟沉澱作用完畢爲止；由發生反應之硝酸銀液立方釐米數，而計算氯素量，此爲容量法。雖不用天平權定最後之重量，而效力與之相等。概言之，容量法手續敏捷，需用之器具甚少，而往往較重量法爲準確；用於多份相同之測定，最爲便利。

比色法則將所欲測定之物質，變為一種化合物，其溶液呈一種顯明顏色；而顏色深度，與溶液內所含某化合物之數量成正比例。用此項溶液，與含有已知重量之有色化合物，或別種相似有色物（即有色物之可用為顏色標準者）之標準液，比較其深度。比色法對於稀溶液比較顏色，易於準確，故普通恆限於極少量物質之測定。

一般應注意之事項

分析家成功之唯一要素，在於注意各項細節，並避免足以損壞或減少分析結果可靠程度之各項環境。下述各項，皆由經驗得來；遵之，可永期工作之順利與準確，忽之，則往往不免耗時債事。學者其熟思而細察焉。

(1) 時間之經濟與準確

定量分析之基本要點，在極力注意避免物質之損失，及有外物之混入。故化驗臺及所有儀器，無論何時，均應保持乾燥及整齊有序。並常備海棉一方，臺上與瀘架，隨時措拭乾淨。由漏斗瀘下之液體，不可滴於臺上；玻璃器皿，每次取用前，須先以潔淨之無絨手巾拭擦。瀘過物及溶液，如可遮蓋，均應蓋好，以免灰塵混入。蓋一滴溶液或一粒沉澱，對於分析之成功，均有密切關係，亟應重視之也。

欲經濟利用化驗之時間，最好在工作以前，對於該項工作之性質，先有充分之了解，然後分配工作。務使對於液體之蒸發，與類似之耗時工作，得利用空暇之時間，經濟支配而不致浪費。欲達此目的，學者不特對於全部手續，應先熟讀；即所有附註，亦應先行詳閱，方可開始工作。附註，普通固多解釋某種特殊步驟之原因，或預應注意之事項，但往往亦

有正文所述手續中，因故未能敘明之詳細處理方法在內。此種附註，隨時列於手續之後，其關於正文某段者，即於其處註明參考之“附註某條”字樣，以指示之。學者應知不注意附註，則工作目的，不易了解，而結果錯誤，耗費時間等事，亦在所難免也。

任何分析，至少皆應作二次試驗，並應得極符合之結果。對照分析 (check analysis) 之結果相合，雖可增加其準確程度，但未可即認為絕對準確之徵。亦不可徒恃對照結果之符合，即對於工作手續，不事審查，且以絕對準確視之也。

要知，試驗之完全經過情形，惟分析者自知之，其工作之可靠程度，亦惟作者自知之。苟自知其不甚可靠，即不必再繼續工作，而立即重新另做。惟試驗無結果，則空耗時間，故學者對於每一試驗，務須努力從事，萬勿輕易拋棄而重作。

又從事定量工作者，務須聚精會神。苟違此原則，雖屬至微，其對於成功之阻礙，實與缺乏化學常識，或處理失當，無少差異。

(2) 筆記本

筆記本，除包括觀察各要點外，並應有敘述之記載；關於重量之記錄，可列於筆記本之右方，左方則留為註釋，計算，或需用試藥量之用。

分析記錄，第一要清晰並有系統，方可證明其工作之精細及可靠。設有兩筆記本於此，其中結果完全相等，若充法定證件之用，仍以排列清晰者，為較有價值。

所有記錄，皆應註明日期。觀察如有所得，應立即記入冊內。用散頁記載結果，及由原筆記本謄清於第二筆記本，皆為最應避免之不良習

慣。學者宜練習，將觀察所得，隨時立作有次序之記載。本書附錄中，有合於系統之記載舉例數則，乃完全由經驗中得來者。別種排列方法，苟確清晰而有序，當然亦可適用。但初學者，在個人未能擬就具體系統以前，仍以用本書所載之舉例作藍本，為善。

(3) 試藥

精細檢定試藥（蒸餾水在內）之習慣，不易於短期內養成，且此種手續，常常舉行，亦屬不便。且無論如何注意，儲藏室內，往往有低劣藥品混入，或於裝入藥瓶時，有錯誤情事。學者應知對於學校化驗室內藥品之純潔，其責任在未取用以前，容可歸咎他人，但用後之責任，則應由取用藥品者個人負之也。

故試藥瓶塞，只可置於乾淨之表面玻璃或紙上，不宜任意放置桌上；瓶口及瓶頸，務須保持清潔，尤不應使瓶塞彼此錯亂。

凡量取一種液體試藥，如傾出過多，最好將此剩餘量棄去，不必再傾回原瓶內。

(4) 洗瓶

盛蒸餾水之洗瓶，可用容量約 1000 立方釐米之燒瓶，裝置合宜之灣管製成。瓶外灣管，不必過長。噴水口，應用橡皮管連接於插入洗瓶之玻璃管，以便可以灣轉自如。其口徑以能射出直徑一毫米 (millimeter) 之水流為度。瓶頸可纏以繩，或用羚羊皮包裹之，則用熱水時不致熾手。除蒸餾水外，其他常用液體，最好亦用小洗瓶數個盛之，並分別註明。

(5) 液體之移置

將液體移入另一容器，或濾器時，務須用攪棒 (stirring rod)，遍

近容器之邊口以行之；容器如有邊口，自無須用別種方法，防止由邊際流下液體之損失。如恐有損失之危險，則可用手在邊際塗凡士林(vaseline)一薄層，以避免之。液體沿以流下之攪棒，不應提起過高，使溶液流集於容器邊口之下部。

每次分析，液體由一容器移至其他容器之次數，愈少愈佳，俾免損失。由每一容器傾出後，務須將該容器完全沖洗，俾溶液內任何物質可移置盡淨。每次最好用少量(5—10立方釐米)之水沖洗，並任其下滌片刻。此法恆較一次加入多量洗液為佳，蓋一次加入多量，徒然增多溶液之量，致過瀘或蒸發時，多費時間也。

定量分析所用攪棒兩端，均須特向火燄內燒軟，使成圓頭；否則可將燒杯 (beaker) 內壁劃成裂紋，加熱時易致破碎。

(6) 液體之蒸發

液體蒸發時，務須避免因沸騰過度，因液體煎乾而飛濺，或因受熱而發生氣體等情事。故普通蒸發，以在蒸汽浴 (steam bath) 上為佳，不致有濺散之虞。若在蒸汽浴上蒸發，不致有灰塵墜入，則自可不必再加覆蓋。但在熱板 (hot plate) 上煮沸，或蒸發時有氣體放出，則仍須加以覆蓋。無論如何，蒸發時，均可用玻璃三角 (glass triangle) 或同樣之器具，支架表面玻璃 (watch glass) 於蒸發皿上。既可避免損失，亦可免灰塵之混入。又器皿與空氣接觸面愈大，則蒸發作用亦愈速，不可不留意焉。

凡含有沉澱之液體，加熱尤須注意。因液體中若有固體物存在，常易發生激烈之衝撞 (bumping)，對於分析之物質及器具，均有損失之危險也。

第二編 容量分析(Volumetric analysis)

總 論

容量分析之分類

容量分析，普通較重量分析為簡單，適合於定量分析入門之初步實習。其所需之設備：(一)為準確天平，用以權定分析物質之重量，(二)為各種刻度容器，用以量定所用溶液之體積，(三)為標準溶液 (standard solutions)，即已確知其化合數值之溶液，(四)為各種指示劑 (indicators)，用以指示反應之終點者。指示劑之性質，當於下列各分析內，分別詳細說明之。

加入標準液而發生反應之手續，謂之滴定 (titration)；反應確達完全之一點，謂之終點 (end point)；指示劑，則指示滴定之終點。故由所用標準液之容量，即可測定所欲分析物質之量，一若將該項物質，析出而權定之也。

容量分析，依其性質，可分為下列數類：

(I) 中和法 (neutralization methods)，例如酸滴定法及鹼滴定法 (acidimetry and alkalimetry) 是。

(II) 氧化法 (oxidation processes) 例如利用重鉻酸鉀 (potassium dichromate) 之氧化作用 (oxidation), 以滴定亞鐵 (ferrous iron) 之類是。

(III) 沉澱法 (precipitation methods) 或飽和法 (saturation method) 例如用硫代氰酸鉀 (potassium thiocyanate) 滴定銀素 (silver) 之類是。

自另一點觀察之, 每種方法, 又可分為 (a) 直接法 (direct methods), 乃於所測定之物質, 直接用標準液滴定之, 以達於終點; (b) 間接法 (indirect methods), 則不直接滴定所分析之物質, 但加過量之標準試液, 而滴定其剩餘之量。屬於後一種之例, 當於後述方法內, 關於此類者, 隨時指出之。

分析用之秤量器具

(1) 分析天平

關於天平之構造, 及應用之物理原則 (physical principles) 與各種權定之方法 (methods of weighing), 學者可參考較詳盡之分析書籍, 如福瑞森氏 (Fresenius) 定量分析法, 或崔德威爾及赫爾氏 (Treadwell-Hall) 定量分析法。

本章所述關於使用天平之手續, 及應遵守之規則, 對於初習分析化學者, 已足供應用。惟天平重要之點, 及其功用, 學者務應深切明瞭。須知分析天平, 乃極精細之儀器, 其準確與否, 全繫於平時使用之注意。如謹慎使用, 則可得最準確之重量。無論規則如何完備, 均不如“個人責

任觀念”之重要。良以一人疏忽從事，非特其個人分析結果，發生錯誤，即凡用此同一天平者，其結果亦不能準確也。

使用天平之前，學者應向天平正面坐下，依下述各條，檢查其各部構造：——

1. 天平箱，係支於三銅腳上，每銅腳，最好裝於一玻璃托內，並襯以橡皮，以免滑脫。後腳高度係固定，前兩腳則可隨意轉使高下，以校正天平之水平。

2. 天平箱之前面有門，可以上下啓閉。多數天平，且於箱之兩邊，裝設玻璃門。

3. 天平梁 (beam)，係支架於箱之中央立柱上，柱頂鑲有平瑪瑙片 (agate plate)。梁之中央，有一鋼質或瑪瑙質之刀口 (steel or agate knife-edge)。此刀口落於瑪瑙片時。天平梁即可自由擺動。

4. 天平梁向左右伸出。沿兩臂上，常刻有度數。梁之兩端，有二瑪瑙質或鋼質之刀口，其上各懸有鐙形架 (stirrup)。每鐙形架，復鑲有瑪瑙片一，天平擺動時，落於秤梁兩端之刀口上。天平盤即懸於此鐙形架下，左右各一。

5. 天平梁之中點，附有指針 (pointer) 一。當其擺動時，指針即在其柱基附近之標尺 (scale) 前擺動。

6. 在柱基後，有一酒精水平儀 (spirit-level)，以定水平。

7. 立柱內，裝有機件，藉箱前之手柄 (knob) 以轉動，可升可降。升時用以支起秤梁，使略高於刀口與瑪瑙片相接處。天平不用時，亦必轉動該機件，使支住秤梁，否則擺動過久，將使刀口變鈍，而減低天平之

感量 (sensitiveness)。

8. 指針或天平梁上，附有小錘或重體 (weight or bob)，乃用以調節秤梁及其附屬物之重心 (center of gravity) 者。天平梁之重心，須略在瑪瑙片水平以下，俾可保持適當之感量。此於安置天平時，即定正之，以後不須改變，學者慎勿冒昧移動。

9. 天平盤下，有二盤托 (pan-arrests) 用箱前之鈕鍵管理之。當物體或砝碼 (weights) 置於盤上時，可微托盤底而減少秤梁之擺動度。

10. 天平箱之一邊，恆裝置一活動細桿，可以沿秤梁伸入。其上載一細絲狀之砝碼，即所謂遊碼 (rider) 者是也。利用此活動桿，可將遊碼隨意置於秤梁之刻度上。秤梁上，每一記有數字之刻度，相當於一毫克 (milligram)。故用遊碼，可以省去在天平盤上放置極輕之小數砝碼也。

如遊碼係新購置，或換用舊有者，務應注意其與秤梁上刻度相當之重量。遊碼重量毫克數，須等於秤梁正中刀口及梁端刀口間之大刻度數 (5, 6, 10 或 12)。最應注意者，有數種天平，其梁上之最小刻度，並不標明數字。則每一新遊碼，皆須用 5 或 10 毫克之砝碼，事先校準之。

尚有數種新式之天平，用一種鏈形裝置 (chain device)，以代替小砝碼及遊碼者，此種天平，謂之“鏈碼天平 (chainometric balance)”。

用天平前，最好先檢查其是否正確。如係多人共用，此舉尤為必要。檢查時，先用軟駝毛刷 (soft camel's hair brush) 掃淨秤盤，然後注意，(1) 天平是否水平，(2) 升降秤梁之機件，是否靈活，(3) 秤梁放落時，盤托與秤盤，是否相接，(4) 盤上未置物，擺動時，指針在標尺零度

兩邊，是否擺出相等之距離。如(4)項條件不合，而在標尺間之錯誤，超過一刻度時，可略轉動秤梁兩端之校正螺旋，以調節之。平常對於極小錯誤，亦可不必改正，但予以相當之注意，以免因此微差，而牽動全局。故學者在未澈底明瞭天平構造以前，最好對於天平，勿任意自行調節，而應請於負責之導師，以校正之也。

欲權之物，恆置左方秤盤內，右盤則置砝碼。凡能侵蝕秤盤金屬之物質，須置於表面玻璃內秤之。應秤之物，須乾而冷；熱則將使天平內空氣，發生對流，致影響重量之準確也。

用砝碼時，須照匣內砝碼之次序，先取大致相近者，試之。每放一砝碼，必降落秤梁，必要時，並須放落盤托。然後視指針之擺動，即可知所加砝碼，是否過多抑過少。乃繼續加小砝碼，至相差之數，與5或10毫克相近時，再用遊碼，完成權定手續。若指針在標尺零點兩邊，各擺動5刻度以上，而擺動之距離相等，則所加之砝碼，與盤內物體重量即相等。

用遊碼權定時，務須將天平箱關閉，以免秤盤受空氣流動之影響。

最後決定準確重量之前，秤梁必須升起，使鐙形架與刀口離開，再行放下。秤盤雖有盤托，但用砝碼與之相觸而微壓之，往往發生少許扭曲。其所感受之影響，適與秤梁加長或減短相似，故必將其舉起，俾可恢復其正當之位置也。

秤梁不得降落過激，或觸動秤盤，使發生擺動，但如因移動遊碼，致發生輕微擺動，則尚無關係（除非天平附有專供此種用途之新裝置）。指針擺動時，務須俟其達到標尺零度附近，始可停止之，否則易使刀口

變鈍。同一理由，秤梁不得任其常在刀口上支架，亦不得在未升起秤梁前，增減盤內砝碼。惟極小之奇零砝碼 (small fractional weight)，不在此限。

每次權定手續完畢後，應先檢查砝碼匣內之空位，而將重量記入筆記本。再由秤盤內，依次取出砝碼，核對之。此辦法，考查二次，往往可以免除錯誤，或查出錯誤而改正之。砝碼由秤盤中取出置回匣內，亦應按其大小次序，並只可用砝碼鑷，夾取之。

天平機構，如有錯亂，或有物體遺留於秤盤或天平箱內，即應立刻報告。蓋重大之損害，有時可因發現迅速而防止；耽延過久，往往即無法挽救也。

分析樣品，普通多置於附有軟木塞之小玻璃管內，權定之。惟軟木塞易吸收空氣中之水分，致重量恆有變更。故久未用過之玻璃管，用以權定新樣品時，必須預先重新校正其重量，最好用有磨砂玻璃塞之秤管（或秤瓶）。

(2) 砝碼 (weights)

分析化學通用之成組砝碼，多係由 50 克 (grams) 至 5 毫克 (milligrams)。其 50 克至 1 克之砝碼，常為塗漆 (lacquered) 或鍍金 (gold plated) 之黃銅質。奇零砝碼則為德銀 (German silver)，金 (gold)，鉑 (platinum) 或鋁 (aluminium) 質者。遊碼則為鉑絲或鉛絲製成。

購自著名商店之成組砝碼，對於定量分析之用，大都可稱準確。蓋砝碼只須在每組中，各個相對正確，並在一分析中始終用一組砝碼，固

不必絕對與標準砝碼 (standard weights) 相同，而與之恰相符合也。化驗者，對於未用過之砝碼，務須加以數種簡單之試驗，以證明其各個砝碼，相對正確與否。例如，每組砝碼中，重量相同者（即 10 克砝碼或 100 毫克砝碼，兩個），必須相等，且可互易應用。或 500 毫克砝碼，須等於 200, 100, 100, 50, 20, 20, 及 10 毫克砝碼之總和數。若查出其相差之數，大於一毫克十分之幾（以全重量計），則須將該砝碼退回改正之。至遊碼亦應與 5 毫克或 10 毫克之砝碼，一比較之。

學校試驗室內，如發現砝碼有錯誤，應即向負責之導師報告。

欲求砝碼充分準確，可將其逐一檢定之，而用其校正數。檢定手續理查氏 (T. W. Richards) 論文（載美國化學雜誌 *J. Am. Chem. Soc.*, 第 22 卷 144 頁）及其他較完備之教科書中，均有詳細之說明。

砝碼如非隨時加意愛護，難免不受侵蝕，且鑷取不慎，亦易損壞。若全組中，一砝碼之重量有變更，則每次用該砝碼權定之數量，皆必有錯誤。此種錯誤，多不明顯，故甚難察知。其唯一防範之法，即對於鑷取手續及保護方法，加以格外注意。而多人共用一組砝碼時，人人均須深明其對他人及本身工作之責任也。

權重試驗 (experiment in weighing)

手續：依前述方法，檢查天平是否校準。在左方盤內，繼續放置錢幣，坩堝 (crucible)，小瓶等小物體，一一權定其重量，秤準至十分之一毫克單位。一一登記於簿，並將秤準所需之時間，一一記入。繼續練習之，至能極易秤準為度。（最低限度，須在四分鐘以內）。

再練習權定粉碎之物質。可將欲權定之物質，盛於秤管或秤瓶內，

如意拭乾秤管外面。拭乾後，須注意少用手捏持之。將秤管置於天平上，秤定至 0.0001 克，記其重量於筆記本內。將秤管持於一燒杯 (beaker) 上，移開管塞，注意不得由塞上及管內，墜落物質於燒杯之外。由秤管內傾出一部分物質，任其沿燒杯內壁落下。將秤管塞好，約略權定已傾出之物質為若干。繼續行之，俟已由秤管內，取出 1.00 至 1.10 克物質為止。然後準確權定秤管重量，而記於筆記本內第一次權定重量之下，兩次權定之重量差數，即代表移入燒杯內物質之重量。依同樣方法，再傾出一部分之物質於另一燒杯內。繼續練習，至已熟諳此權定手續為止(註一)。

上述權定手續，以後各項分析方法中，僅稱“稱取樣品一克”者，皆適用之。其意殆謂準確秤定一克左右之樣品也。依同樣方式，各種重量之樣品，皆可如此秤定之也(註二)。

註一：此種應用天平，權定樣品，及讀取滴定管容量等之練習，學者務須重視。雖初時不免略費時間，但熟練之後，將來分析時，可當卻時間不少。故在未將基本手續熟習以前，不應開始進行分析之工作。

註二：往往分析者，喜用“等衡皿”或“等衡表面玻璃” (tared dish or watch glass) 以權取樣品。二個小而且輕之表面玻璃，如重量不等，可將其略重者之外面，在砂紙上仔細磨之，使之相等。權取樣品時，可將兩表面玻璃，分置兩天平盤上，並將與擬稱取樣品相等重量之砝碼，加於右盤上，然後用小鋼匙 (small steel spatula) 移置樣品於左盤之表面玻璃上。如此繼續加減少量樣品，使兩盤之重量平衡，即可準確權出 1.0000 克，或任何重量之物質。此種權取樣品方法，除便於計算外，尙有他種優點。若不費較長之時間，仔細行之，則往往欠於精確。又用小片鉛條，或盛砂玻璃管，亦可製成與表面玻璃或小皿等衡(此等衡物體，可懸於秤盤梁下之鉤上)之重，其利弊亦復相同也。

(3) 滴定管 (burettes)

滴定管，乃由全體圓度極均勻之玻璃管製成，依其直徑之大小，在表面上刻有度數，使與其內部實在容量，恰相符合。

玻璃管之一端較細，附有玻璃活塞 (glass stop cock) 及放液管 (delivery-tube)，或僅用橡皮管連接一放液管，而在橡皮管內用玻珠 (glass bead) 閉塞之。後述一種，謂之“簡單滴定管”(plain burette)。

刻度方法，平常以立方釐米 (cubic centimeter) 計，每立方釐米再分為十等分。

以後所述分析法，可備兩種滴定管各一，以應用。

應用滴定管之準備

滴定管內液體放出後，管壁不應有餘滴遺留，故滴定管內部必須洗淨。洗淨之法，最好用溶於濃硫酸 (concentrated sulphuric acid) 之鉻酸 (chromic acid) 溫液處理之。其法如下：如滴定管係簡單式者，可先將橡皮部分除去，然後將滴定管下端，插入中號之軟木塞中，徐徐將鉻酸液，自滴定管上口注入幾滿，另取軟木塞閉塞其上端，而將滴定管反覆傾動，使酸液與管內全部相接觸。次將軟木塞除去，而傾回酸液於儲酸瓶內，以備下次洗滌之用。然後將滴定管用清水沖洗多次。如沖洗之水，流出後，仍有水珠附於管壁，則須再用此法洗滌之(註一)。

註一：如欲將液體從滴定管內自由流下，其內壁必須絕對潔淨硫酸中之鉻酸液，實為最佳之洗滌劑。惟此混合液，必須濃而且溫，其效始大。故製此液時，可在少量重鉻酸鉀 (potassium bichromate) 或重鉻酸鈉 (sodium bichromate) 之碎晶粒上，加清水少許，再加濃硫酸即成。

滴定管之附有玻璃活塞者，洗後應將其由滴定管上取出拭乾之，其連接處之磨沙面亦然。活塞拭乾後，應塗以薄層之凡士林，再裝入孔內，用鐵絲或橡皮圈繫之，以防墜落。

洗淨後，將滴定管裝滿蒸餾水，使其由活塞或橡皮管連接之尖頭流出，至無氣泡存在為止（註一）。再將水裝滿至零點以上。隨將水放出一小部分，至水之弧面，適與零點相齊，以備檢定。

滴定管讀數法

各種液體，裝入滴定管後，其表面均成弧形。液體如係水及水溶液等，其弧形均向下凹，若液體清澈透明，當準確讀取弧形最低處之刻度。但最好依下述方法行之：

在滴定管周圍，繞以小塊色紙，將其直而光滑之一邊比齊持之，使有色之面，與滴定管接觸（註二）。將紙置於弧形液面下，約二刻度處，然後上下移動視線之水平，至管後紙邊，為管前紙邊遮蔽為止（註三）。視察

註一：管尖或活塞內，均不得留有氣泡。上述處理方法，對此極有效力。但用簡單滴定管時，可將橡皮管向上曲之，使液體自管尖流出少許，如有空氣，自即隨液體而向上逸出矣。

如氣泡延至檢定或滴定時始逸出，則結果必有錯誤也。

註二：用以讀取準確數之色紙，可用有膠之紙條，黏合其兩端。此紙即可任其附於管上；用時，僅俟其需要而上下移動之可也。

註三：欲讀取準確之數，必使視線與弧形液面，在同一之水平上。此可利用上述之色紙以輔助之。學者可試由略上或略下處，觀察其讀取數有何不同之處。眼力，尋常可於短期內，練習測定刻度十分之一。依所述方法，將紙片置於弧線液面下二刻度處，則一全刻度可以顯出，使讀取之數，易於校正。弧形液面，不可使之適與刻度線相合，以其讀取數，往往較推測至一刻度十分之一數，反欠準確也。

弧線最低點之位置，推測最小刻度十分之一數，即可讀得一立方釐米之百分之一矣。

玻璃容量器之檢定 (calibration of glass measuring device)

欲求結果準確，必先檢查各容量器，是否準確。尋常除附有美國華盛頓政府標準局 (National Bureau of Standards) 或同等檢定機關證書之貴重儀器外，其他均不可靠。

檢查此種儀器之方法，謂之檢定 (calibration)。尋常即用容器內所盛水之實在重量(克)，與容器上註明之容量(立方釐米)，比較得之。

一升爲一仟克之水，在密度最高之溫度時，所佔之體積(約攝氏 4°)。一立方釐米 (c. c.)，乃每邊一釐米之立方所佔之體積，約爲一升之千分之一(註一)。因攝氏 4° 之溫度過低，不合實用，且一定重量之水與容器，其體積亦隨溫度之變更而異。故必選擇一較適宜之標準工作溫度。(美國標準局 (U. S. Bureau of Standard) 現已規定攝氏 20° 爲標準溫度)。

故凡一容器，其容量爲一真升 (true liter) 者，應標明“此器在攝氏 20° 時其容量適等於攝氏 4° (真空權定 vacuo) 一仟克水之體積。(實際上，美國所有化學玻璃器，現在多按此標準檢定)。若此種器具，不用於攝氏 20° ，則爲準確計，自當加以改算。但在普通分析工

註一：一升爲 1000.027 立方釐米。標準局現在採用毫升 (milliliter = ml.) 爲小容量之單位，以代替立方釐米。此單位雖較爲合理但尙未普遍應用，而 1 升與 1000 立方釐米相差之數，實際亦甚微耳。

作，容量器具之小於 100 立方釐米，溫度復在攝氏 20° 前後四五度者，此改正數亦可略而不計。惟最好，應將化驗室溫度保持合理之一致，遇有特殊情形時，則用改正因數 (correction factor) 校正之。工作溫度變更所影響之各因子中，惟溶液容積本身所受之變動為最大。普通所應改正者，亦僅此耳。供此項容積改算用之數字，詳列附錄中，學者可以參考。

滴定管檢定法

容量分析工作，須備滴定管二支，至少其一支須有玻璃活塞。二者均應由學者自行檢定。

手續：取外面乾燥之 50 立方釐米平底燒瓶（以質輕者為佳），秤準至釐克單位，錄其重量於筆記本中（參考附錄中記錄之舉例）。將燒瓶置滴定管下，放入約 10 立方釐米之水，將滴定管尖與燒瓶內壁接觸，收集管尖之餘滴。其滴定管內之液體量，不必恰與 10 立方釐米刻度處相齊。惟其相差之數不得大於 0.1 立方釐米。注意時間，待 3 分鐘後（或較長之時間），精確讀取其容量，並錄於筆記本內（註一）。斯時可權定燒瓶及水之重量，秤準至釐克單位，而記其重量（註二）。由滴定

註一：滴定管雖已洗淨，往往仍有少量液體，附於管壁之上，非經相當時間不易與大部液體相合。候三分鐘（不必過久）再行讀取，乃最適宜之時間。凡容量法分析之讀取容量數，皆應遵守此種規定也。

註二：感量為釐克之較粗天平，用於檢定手續，已夠準確。要權定水之重量，即較滴定管讀取數，更為準確，實際上亦屬無用。因滴定管讀取數，只能準確至 0.01 立方釐米相當於 0.01 克也。

但學者須知，除此項檢定手續外，其他重量之權定，若非特別說明，皆應秤準至 0.0001 克。

管再放 10 立方釐米之水於盛水之原瓶內，權定其重量；3 分鐘後，讀取其容量如前。如此繼續行之，至滴定管內之水皆已權定為止。手續完竣後，重行裝滿滴定管，依法再行檢定一次，俾與第一次檢定者，相對照。

各次讀取之差數，乃觀察之容量 (apparent volume)；重量之差數，以在該溫度水之密度除之，始為實際之容量。例如，在攝氏 20° 時，某容量之水，其觀察容量為 10.05 立方釐米，(由滴定管讀取) 但水之重量為 10.01 克，則其實際容量，應為 $\frac{10.01}{0.998} = 10.03$ 立方釐米。蓋在攝氏 20° 時，水之密度為 0.998 也 (見附錄)。故此容量之差誤，為 0.02 立方釐米。即滴定管讀取數，若為 10 立方釐米或與 10 立方釐米相近時，應減去 0.02 立方釐米始可得實際之容量也。

由所得之平均數，計算每 10 立方釐米容量之改正數 (註一)。然後將 10, 20, 30, 40, 50, 立方釐米刻度處之總校正數，列為一表。例如，0 度與 10 之間，校正數為 -0.02，而 10 與 20 間之校正數為 0.01，則 30 立方釐米之總校正數，應為 -0.03 也。

極便利之列表法，載於附錄中。學者可以參閱。

若將各總校正數，與相當之立方釐米數，繪製圖線，則滴定時，溶液裝至零度相近處，無論用去若干容量，皆可將校正數檢出應用。各總校正數，亦可用鑽筆或氫氟酸 (hydrofluoric acid)，記於滴定管上，為永

註一：若已知滴定管之任何部分，每立方釐米間之差誤，大於 0.10 立方釐米，則最好即於該段分次稱取少量 (甚至每 1 立方釐米)，以檢出滴定管直徑改變之情形。此法較將 10 立方釐米間之差誤，平均分配為優。

久之標記。

檢定滴定管，亦可將液體相繼流入曾經準確檢定之 5 立方釐米奧斯特瓦爾德檢定量管 (Ostwald calibrating pipette) 內，以代替上述之權重法。如有多數待檢定之滴定管，則此法尤較迅速。

(4) 吸管 (pipette) 與量瓶 (measuring flask)

吸管係用細玻璃管作成，中段吹作球形。球之容量，較欲用以吸取之容量稍小。在球部略上處，刻有一線，吸入之液體與吸管上標明之容量相等時，其水平面應與此刻度相齊。

用吸管時，第一須確知其為乾燥而清潔，且小滴液體，不致附著於玻璃內壁上。量取溶液時，可自吸管上端吸之，使溶液達於刻度之上。即速用食指，按緊管頂俾溶液可以保留於管內。將吸管立直，臨於空燒杯上，微微鬆減手指之壓力，以放入少量空氣，使溶液下降，弧面下面與刻度相齊。將吸管尖端，與燒杯內壁接觸，以移去懸於管端之點滴，然後任其流入應盛之容器中。如吸管刻度，係供移取一定容量之用者（移液吸管 = transfer pipette），則直持之，俟其流盡後，再瀝滴三十秒鐘，將管尖在受器內壁溶液表面上，微觸之。其尚在管尖遺留之液體，不得吹出之。如吸管刻度，係供盛容一定之量者（量液吸管 = measuring pipette），則須用蒸餾水洗滌瀝盡之吸管，至少三次。

量瓶普通多依“盛容量” (for content)，而不依“傾出量” (for delivery) 刻度。往往瓶頸有兩刻度者，上一刻度示“傾出量”，下一刻度則示“盛容量”。供傾出量用之量瓶，傾出液體時，須緩緩傾斜至液體流盡時，量瓶亦將近直立，然後任其下瀝半分鐘，將瓶口與盛液體之容

器濕壁接觸，以移去附着之液滴。

吸管及量瓶之檢定

檢定移液吸管之方法，如下：將吸管用洗液 (cleaning solution) 洗淨，乾燥之。吸取蒸餾水，放出至刻度處，並除去管尖之懸滴。將液體放入等衡 (tared) 或已權定重量之小瓶內，將吸管直立瀝滴半分鐘，然後將管尖與瓶內液面微觸。秤定瓶及水之重量；由水之重量及密度，計算其校正數。其方法與檢定滴定管同。

檢定盛容量瓶之方法如下：洗淨量瓶內外，權定重量，裝水至刻度處。用濾紙移去頸部刻度以上附着之水珠，再權定之。按照檢定滴定管吸管法，計算其校正數。

關於檢定容量器具與其刻度，及校正玻璃膨脹係數與空氣浮力 (buoyancy of air) 等之可影響較大容量者，其更詳細之方法，學者可參考比較詳盡之定量分析書，如崔德威爾及赫爾 (Treadwell-Hall) 等籍。

容量分析概要

為求分析準確起見，所有容量法中各手續，凡足影響液體量取之準確度者，始終必須保持一致。例如，檢定滴定管，吸管或量瓶時，係如何情形（特別注意液體瀝滴之時間），則在應用時，亦須保持相同之情形。

又關於滴定時最後之液體容量，學者亦應注意，使其情形與校準標

準液時相符合。標準液之價值，惟在與校準時相同之環境下，最為準確。標準液既已校準，亦必力避濃度之改變（濃縮或稀釋）。故用以盛置此項溶液之滴定管，藥瓶等，必須先用該溶液充分洗滌之，以除去足以影響濃度之微量水分。滴定管之沖洗，至少須三次，每次用少量之溶液，且任其由管尖流出。然後方以之貯盛溶液，以備應用。容量儀器，雖亦可在烘箱（drying oven）內乾燥，但終覺煩瑣，不足為法。

同時所有溶液必須緊塞，其儲藏處尤須避免直接日光及熱之影響。應用以前，必須搖盪，使因蒸發而凝聚於瓶壁之液體，可以重行混和。

學者對於“定量溶液”溫度之改變，亦須注意。所有溶液，應用時不得與熱源接近，以免溫度之增高。

在滴定前，如能預計所需標準液之容量（若此數可以計算得之）則可省卻許多時間。蓋約計需用量之大部分，可以迅速加入，然後徐徐確定其終點。惟學者萬不可囿於約計數之成見，使影響於正確終點之決定耳。

標準液 (Standard solutions)

對於發生某種一定反應之溶液，欲測定其濃度或數值，可使其與“已知純度之物質”(substance of known purity)若干起反應，而計算得之。此種方法，謂之校準(standardization)。例如，用一定重量之純碳酸鈉(sodium carbonate)，溶解於水，即可精確滴定所需以中和之鹽酸(hydrochloric acid)液容量。由此滴定之結果，酸液濃度，即可計算矣。此種已知其值之溶液，謂之“標準液”(standard solution)。

當量液 (Normal solution)

標準液，可就工作之便利配製之，其濃度則依經驗而定。亦可根據化合當量以配製，此在化學上成一系統，適於各種溶液之用。此種溶液，謂之“當量液”。每升所含能反應之物質，其化合作用適與 1.008 克氫素 (1.008 g. hydrogen) 或 8.000 克氧素 (8.000 g. oxygen) 相當。至每升僅含此量二分之一，十分之一，或百分之一者，則稱為二分之一，十分之一或百分之一當量液。

各種化合物之當量液。既係根據同一標準，則其彼此相互間之關係，較由經驗配製之溶液，大為便利，蓋彼此適相當也。如一升當量酸液，適可與一升當量鹼液中和；一升當量氧化液 (oxidizing solution)，亦適可與一升還原液 (reducing solution) 相反應也。

採用當量液，除具一致之便利外，尤易於計算分析之結果。若按照擬定成分之分子量或原子量 (molecular weight or atomic weight) 權定所分析之物質，而用當量液以滴定之，則其便利，尤為明顯。

配製準確當量液，無論二分之一或十分之一當量，皆須甚長之時間，與特別之注意。故尋常僅於處理多數分析或有特別目的時，製備之。與當量液或二分之一當量液略有參差之標準液，配製則較易；其實際上之便利，亦與當量液無異。換言之，兩種濃度略異之當量液或二分之一當量液，其滴定時，無論如何，均較兩種濃度完全不同之溶液為便利。不過此種近似當量液，對於計算方面，不復能如準確當量液之簡單耳。

上述各節之應用，將來於各種容量法中，用當量液時，當更明瞭也。

“有效數字”之適當保留法(Proper retention of “significant figures”)

任何定量分析，皆得有數字，可用以計算結果。故所得結果內，有效數字之適當保留，乃為極重要之事。因用以表示一種價值之數字，至少必須指示相當之準確也。一種數量結果，用少數或多數無意義之數字表示者，往往與完全不準確之結果，錯誤適相類似。下述規則及解釋，乃錄自漢密爾登及辛博森氏 (Hamilton and Simpson) 所著之“定量分析計算法”，學者可三復之。

“數”(number)，乃表示一定之量者。

“數字”(figure or digit) 乃記號之一(例如 0,1,2,3,4,5,6,7,8,9)，可單用，亦可並用，以指示數量者。

“有效數字”即一種數字，指示其所代表之數量者也。例如 243 一數，乃用以代表二百，四十，及三單位 (units) 者；每數字皆有意義，故謂之有效數字。至於 0 之用途，則有二。一則用作有效數字，一則用以定小數點之地位。其用作有效數字時，即指示其所代表之數量，較任何數字均近於零。例如，坩堝之重量為 10.603 克，則此五數字，皆為有效者。若坩堝之重量克數為 10.610 即謂其重量，已經權定，較 10.609 或 10.611 距 10.610 數皆近也。故兩 0 字，皆為有效數字。

分析定量濾紙，已知其灰分重量為 0.00003 克。於此數字中，其 0 字則皆非有效，不過表示 3 字屬於小數點右方之第五位而已。無論任何標記，除數字外，皆可供如此之應用。又 356,000 英尺，如代表兩點間用器具測量之距離，而此器具僅準確至三位數，則此數 0 字，皆非有效

數字矣。

定則 I: 保留一般結果之有效數字, 使僅有一個數字為不定者。(極精細之工作, 含有較繁之計算者, 有時可保留兩個不定之數字) 例如, 25.34 代表由普通滴定管讀取之數字, 其有效數字之保留, 即甚適當。因 4 字乃由未刻度處, 約計得之, 為一不定數字也。如由另一人讀取滴定管之數字, 或即與此略有差異而為 25.33 或 25.35, 是四個數字皆應保留也。

定則 II: 棄去過多及不準確之數字時, 如為 5 或 5 以上, 即於最後保留之數字加 1。例如, 棄去 16.279 之最後數字, 則此數應為 16.28 也。

定則 III: 有幾個數相加或相減時, 每數及其和或差有效數字之保留, 僅達小數後最左之不定數字位, 即已足用。

例如, 有下列三數相加: 0.0121, 25.64, 及 1.05782, 設三數之最後一位, 皆為不定數字, 則其和數, 應為:

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ \underline{1.06} \\ 26.71 \end{array}$$

因上列之第二數, 其最前不定數字, (4), 為百分之一位。以下之數字則皆係未知數, 故無延長別數小數第二位以下數字之必要。雖第一數乃書至萬分之一, 第三數亦書至十萬分之一, 實均無所用之。惟第三數, 小數以下第三位, 可根據定則 II 進 1 而為 1.06。茲按保留四位以上之有效數字, 用 α 代替不定數字以計算之, 則其謬誤不難立見矣。

$$\begin{array}{r}
 0.0121x \\
 25.64xxx \\
 \underline{1.05782} \\
 26.71xxx
 \end{array}$$

定則 IV：乘或除時，其積或商之百分精密度 (percentage precision)，不能大於計算數中精密因數最小者 (least precise factor) 之百分精密度。故乘或除，或乘除兼用時，可保留與含有最大百分偏差數 (percentage deviation) 因數相同之有效數字位，於其他因數及結數內。恆有保留各個因數之有效數字，而於結數，則依最少有效數字之因數位數保留之者。

例如，0.0121, 25.64, 及 1.05782 三數相乘，三數之最後數字，皆為不定數字，其積數為

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328,$$

設第一數之偏差數為末位之一單位，則實際每 121 單位可差一單位，而其百分偏差數為 $\frac{1}{121} \times 100 = 0.8$ 。同理，第二數及第三數之可能百分偏差數 (possible percentage deviation) 為 $\frac{1}{2,564} \times 100 = 0.04$ ，及 $\frac{1}{105,782} \times 100 = 0.0009$ 。故第一數之偏差數為最大，可以控制保留於積數內之有效數字。即每百單位之差誤，可達 0.8；或每 328 單位，可約差至 3 也。如是，則三有效數字表示之積數，其最後一位，尚非精確。故亦僅可保留至此位也。

定則 V：計算之數，其精密度，不大於百分數之四分之一者，可用十英寸計算尺 (slide rule) 計算之。如欲得更精確之結果，則可應用

對數表。如須用舊法乘除者，則可於每步計算後，棄去過多之位數。

定則 VI：用對數乘除，應將每數之對數各位，照定則 IV 之規定保留。例如，計算定則 IV 之舉例，則各數之對數，如下：

$$\begin{array}{r} \log 0.0121 = 8.083 - 10 \\ \log 25.64 = 1.409 \\ \log 1.05782 = 0.024 \\ \hline 9.516 - 10 = \log 0.328 \end{array}$$

計算本書所載之習題，應假定所列數量，均與定則 I 符合。習題中如敘明“2 克樣品”，或“15 立方釐米滴定液”等，即可認為，其精密度，均合於普通化學天平，滴定管，及其他量器之可能範圍。即其價值為 2.0000 克，及 15.00 立方釐米。其最後一位，皆為不定數字也。並可假定十分之一當量液之精密度，至少亦可與其他諸因數相等。

學者須知，各元素之原子量，僅為有範圍之有效數。原子量表所列之價值，與定則 I 亦相符合；即各元素之原子量末位數字，亦並非精確也。故計算時，對於原子量及分子量，均須與其他數量，一併加以相當注意也。

I. 中和法 (Neutralization methods)

鹼滴定法及酸滴定法 (Alkalimetry and Acidimetry)

概 論

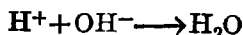
標準酸液，普通用鹽酸，硫酸，或草酸（乙二酸 = oxalic acid）配製之。鹽酸之優點，在能與鹼土金屬（alkaline earths）化合，成可溶之化合物。但其溶液煮沸時，難免有濃度減低之危險。硫酸雖可煮沸而無損失，但與三種鹼土金屬化合，皆成不溶解之硫酸鹽。用草酸配製溶液，稱取極易準確，其溶液煮沸亦無損失之虞。惟與三種鹼土金屬化合，亦成不溶解之草酸鹽（oxalates），且對於數種指示劑，不能適用。

標準鹼液，可用氫氧化鈉（sodium hydroxide），氫氧化鉀（potassium hydroxide），碳酸鈉（sodium carbonate），氫氧化鋇（barium hydroxide）或氫氧化銨（ammonium hydroxide）配製之。氫氧化鈉及氫氧化鉀，適用於各種指示劑，其溶液亦可煮沸。惟吸收二氧化碳（carbon dioxide）甚速，且侵蝕玻璃瓶之內壁，致將濃度減低。碳酸鈉之純潔者，可以直接稱用。惟有時含碳酸（carbonic acid），故對於多種指示劑不能適用。氫氧化鋇，可配製完全不含二氧化碳者，若吸收二

氧化碳，亦即有沈澱發生；惟其本身不甚溶解於水耳。氫氧化銨，吸收二氧化碳不若苛性鹼 (caustic alkalies) 之速；但其溶液不能煮沸，亦非對於任何指示劑，皆可應用。故標準液之選擇，須視工作之性質而定。

指示劑 (Indicators)

指示劑之用途，前已述及，乃用以指示，加入滴定液，適足完成所希冀的化學反應之一點（常用顏色改變指示之）者也。測定酸（酸滴定）或鹼（鹼滴定）之中和法，在強酸與強鹼，其終點應為完全中和。若以遊子反應表示，則其終點，應為由酸分離之 H^+ 遊子 (ions)，與由鹼分離之 OH^- 遊子，緝合為水之點。



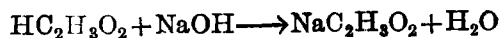
此種真正中和情形，雖甚難實現；但在溶液內，物質之能指示微過量 H^+ 或 OH^- 遊子，且變色甚速，而與中和點極相近，在分析上堪稱準確者甚多。有於 H^+ 遊子存在時，立即變色者；亦有於 OH^- 遊子存在時，立即變色者。此種指示劑，多為構造複雜之有機化合物，其性質，與染料極相類似。指示劑之種類雖多，但常用於分析者，不過數種。

普通酸鹼滴定常用之指示劑，為甲基橙 (methyl orange)，石蕊色 (litmus) 及酚酞 (有人譯作酚酞或酚酞) (phenolphthalein)。甲基橙對於弱鹼，最為靈敏，可用以滴定氫氧化銨 (ammonium hydroxide) 與碳酸鈉 (sodium carbonate) 等。酚酞對於弱酸最為靈敏，可用以滴定草酸 (乙二酸 = oxalic acid) 與醋酸 (乙酸 = acetic acid) 等。

至指示劑本身，則常為弱酸 (例如酚酞)，或弱鹼 (例如甲基橙)。

其所發生之顏色變化，可認為係其本身分子內之原子排列，與其鹽類分子內之原子排列不同所致。某種濃度之指示劑，其顏色變化，恆於溶液中氫遊子與氫氧遊子濃度，達到一定程度時發現，亦即該指示劑之一種特性。例如，酚酞百分之 0.001 溶液，當氫氧遊子濃度，達於每升約 1×10^{-6} 分子 (mole) 時，始變紅色。此時溶液之氫遊子濃度，固已減低至每升約 1×10^{-9} 分子也〔因任何溶液在普通溫度時 $(H^+)(OH^-) =$ 約 1×10^{-14} 〕。附錄中載有一表，列示各種普通指示劑稀溶液變色時氫遊子及氫氧遊子之濃度概數。由此表中之數字觀之，可知酚酞對於酸，最為靈敏，而甲基橙及剛果紅 (congo red)，則對於鹼最為靈敏也。

純水在尋常室溫時，其氫遊子濃度與氫氧遊子濃度，皆為每升 1×10^{-7} 分子；石蕊色在此種濃度附近時，呈中間色 (intermediate color)，故可斷定石蕊色為酸 (鹼) 滴定之理想指示劑 (ideal indicator)。應知，除強酸滴定強鹼締合不水解之鹽外，中和滴定之完成，多非真正中和之溶液。故酸鹼滴定时，酸鹼加入之量雖相當，但其結果之溶液，往往為微酸性或微鹼性。如醋酸用氫氧化鈉液滴定，固產生醋酸鈉及水：



但醋酸鈉，可微為水所水解 (hydrolyzed)，而有變為不遊離醋酸之趨勢，致遺有餘量之氫氧遊子於溶液中：



換言之，即此反應微有可逆性；當酸鹼加入之量相等時，溶液乃為微鹼性，故須用微鹼性中和點變色之指示劑。此種指示劑，厥為酚酞 (在氫遊子濃度約 10^{-9} 時變色)。

同理，若弱鹼用酸類，如鹽酸滴定，所締合之鹽，水解後則為微酸性。即鹽酸加入之量與鹼量相當時，溶液乃微酸性。此種滴定，則須用在真中和點微酸性變色之指示劑。此種指示劑，即甲基橙是（在氫遊子濃度約 10^{-4} 變色）。

概言之；若其餘環境皆同，則滴定一種溶液，最適當之指示劑，即為其發生顏色變化時，所需溶液中氫或氫氧遊子濃度，與此中和反應締合之鹽，溶解於同量水中之遊子濃度相等者。強酸滴定強鹼時，指示劑之靈敏度如何，尚不甚關重要；蓋所締合之鹽，不致水解，加入微過剩之試液，即可使氫遊子濃度，發生重大變化也。

由適當之遊離常數 (ionization constants)，可以計算相當量之酸及鹼所成溶液之氫遊子與氫氧遊子之正確濃度。而用數字決定，某種滴定最適用之指示劑。但普通分析，罕有用此法者。除少數特例外，多用下述之規定：用強鹼滴定弱酸時，應用酚酞為指示劑；用強酸滴定弱鹼時，則應用甲基橙（或甲基紅 = methyl red）為指示劑；至強酸滴定強鹼或強鹼滴定強酸，則可用酚酞或甲基橙（或甲基紅）為指示劑。石蕊色之顏色變化，不甚適於目力之感應，如他種指示劑然，故此普通指示劑，不常用於精細之容量滴定也。

標準液之製備

鹽酸及氫氧化鈉液 濃度約 0.5 N.

手續：量取純濃鹽酸³⁴ 40 立方釐米，裝入清潔之一升瓶內，加蒸餾水稀釋至 1000 立方釐米左右。極力搖盪一分鐘，以期混合均勻。瓶內

不得過滿，俾便混合。忽略此點，必致多費時間也（註一）。

用粗天平，秤取氫氧化鈉 23 克（註二），置於燒杯內，用水溶解之。傾入一升瓶內，依前法稀釋為 1000 立方釐米。此瓶應用橡皮塞塞之，因氫氧化鈉能侵蝕玻塞之磨沙面，使其固着瓶口。塞緊後，依上述方法，將溶液混合之。

酸液鹼液之比較

手續：用鹽酸液，將已檢定之滴定管，洗滌三次，每次用 10 立方釐米。使酸液由滴定管嘴部流出，以除去該處之水及空氣，然後裝滿酸液。另取滴定管用氫氧化鈉液，依法處理之。

酸液可裝入簡單滴定管或附有玻塞之滴定管，後者較為便利。惟鹼液易使活塞牢附於滴定管，而不易活動，變為無用，故不應貯以有玻塞之滴定管，而以用簡單滴定管為宜。如用有玻塞之滴定管盛鹼液，則滴定管，活塞，及活塞孔，均須於工作完畢時，充分洗滌之。

滴定管準備後，管尖空氣亦已排出，即可精確讀取管內溶液之位置。將讀取數，錄於筆記本內，並依附錄之舉例，排列結果。由滴定管流

註一：頃間製成原溶液之濃度，應在 0.5 N 以上，以便校準濃度時可稀釋之，較將其增濃，便利實多也。

在校準以前，溶液之完全均勻與否，頗難確知。若照上述情形，充分混合，當可免虛擲光陰之病。溶液經充分混合後，即將永久一致也。

註二：商用氫氧化鈉，常非純潔之品，往往含有少量碳酸鹽。故每升應秤取 23 克以補充之。如確知所用氫氧化鈉為純品，則秤取較少之量（如 21 克）即可足用。

出酸液，約40立方釐米於小燒杯（或燒瓶）內，加甲基橙兩滴，稀釋爲約80立方釐米，由另一滴定管，放出鹼液於盛酸燒杯內，攪盪均勻，滴至紅色變黃爲止。若用燒瓶，則可旋動之，而不必用玻棒攪盪。有溶液濺起，附着容器壁上時，則可用少量蒸餾水洗下。繼將燒杯仍置酸液滴定管下，加入酸液，使再現紅色。如此反覆行之，至加入一小滴溶液，即顯顏色變化爲止。選擇可辨認之淺紅色或淺紅色適褪去，僅餘純黃色，爲最後之終點。以後用此溶液滴定，即須永遠滴至此終點，（註一）。俟滴定後三分鐘，附着於滴定管之餘液，已由內壁流下，即可讀取最後之容量，而錄於筆記本內。

注滿滴定管，再滴定一次。兩次滴定之結果，均用以前檢定滴定管之數改正之。必要時並依溫度改正。用中和酸液所需之鹼液立方釐米數，除所用酸液之立方釐米數，得氫氧化鈉液與鹽酸液之比值。兩次滴定之對照結果，相差不大於千分之二（註二）。若結果較此數爲大，應

註一：終點，應選擇恰當顏色改變時之一點，任何較深之色皆不相宜。因顏色之深淺，甚難記憶，不能於多日滴定时，皆相符合也。

註二：初習分析，結果相差至千分之二，原非過多；惟不可認爲，以即普通工作準確之標準。平常對於分析有經驗後，其差誤應較此數爲小。雖間亦有容許較大之差誤者，但此種特殊情形，極爲少見，亦惟有經驗之化驗師，始可決定其所需之準確度。初學者欲訓練爲有成就之化驗師，至少必達到上述之準確度。

學者應明瞭千分之二（two parts per thousand）與小數千分之二（Two parts in the thousands decimal place）之區別。此兩數0.5010及0.5020，相差千分之二（即約五十分之十），但如在小數千分之幾處，相差僅爲一也。

再注滿滴定管，滴定之，以得有滿意之結果爲定。筆記本內，每次滴定，應佔一新頁。其不準確之數，不得擦去或撕棄，應保存此滴定之成績，並分別註明“正”“誤”字樣。此種習慣，以後無論何種分析，皆須保持也。

化 合 量 計 算 法 (Stoichiometry)

習慣上，分析化學，多用“當量液”，表示溶液之濃度。當量液者，乃每升溶液中，含有一當量溶解物質（以克計）之溶液（即每升含一克當量 (one gram-equivalent weight) 之物質）或每立方釐米含有一克毫當量 (one gram-milliequivalent weight) 之物質也。凡酸性物質，其一克當量，應含有於中和時可代替之氫素一克原子 (gram-atom 即 1.008 克)。例如，HCl 之克當量，爲 36.46 克，以其於中和時，可供給一克原子之氫素也。故鹽酸當量液，每升含 HCl 36.46 克，或每立方釐米含 HCl 0.03646 克（一克毫當量）。 H_2SO_4 之克分子量，爲 98.08 克，其一克當量，應爲此數之一半，或 49.04 克。以此數量，在中和時，可供給一克可代替之氫素原子也。故硫酸當量液，每升應含 H_2SO_4 49.04 克。

一當量鹼液，每升亦含一克當量，或每立方釐米，應含一克毫當量。此種鹼性物質，其一克當量，應可中和含有一克當量氫素之酸。此數量，在氫氧化鈉，即爲其一克分子 (40.01 克)；而在氫氧化鋇 ($Ba(OH)_2$)，碳酸鈉 (Na_2CO_3)，則爲其克分子之一半。故氫氧化鈉當量液，每升應含固體之 NaOH 40.01 克；而氫氧化鋇當量液，則每升應含固體 $Ba(OH)_2$ 之一半，即 85.69 克；碳酸鈉當量液，每升亦應含固體 Na_2CO_3 之一半，即

53.00 克也。

✓ 當量液每立方釐米，既含一克毫當量之物質，則在某容量之當量液中，其所含物質之克毫當量數，可用其當量數乘立方釐米數(c.c.)表示之：

$$cc \times N = \text{克毫當量數}$$

無論何種酸質，其一克毫當量，應可中和一克毫當量之鹼；簡言之，一種當量酸液(A)，應恰可中和一種當量鹼液(B)，而兩物質之克毫當量數，必相等：

$$cc_A \times N_A = cc_B \times N_B$$

例 I: 問若干立方釐米之 0.2000 當量(亦可用 0.2000 N, 或 N/5, 或 $\frac{1}{5}N$ 表示之) 鹽酸, 可以中和 20.00 立方釐米之 0.1500 N 氫氧化鈉液? 又 0.2000 N 硫酸需若干?

解: 設 x = 中和所需酸之立方釐米數

$$\text{則酸之克毫當量數} = x \times 0.2000$$

$$\text{欲中和之鹼克毫當量數} = 20.00 \times 0.1500$$

$$x \times 0.2000 = 20.00 \times 0.1500$$

$$x = 15.00 \text{ 立方釐米(兩種酸液皆同)} \quad \text{答}$$

容量分析, 往往須用已知當量之較濃溶液, 改製較稀之當量液, 而測定其應稀釋之容量。

例. II: 設有 0.2050 N 溶液 1600 立方釐米, 今欲製成 0.2000 N 液, 問須稀釋為若干立方釐米?

解: 原溶液中所含物質之克毫當量數, 為 $1600 \times 0.2050 = 328.0$ 。若稀釋為 x 立方釐米, 則所含之物質克毫當量數不變。

故 $x \times 0.2000 = 328.0$

$x = 1640$ 立方釐米 答

又常有已知當量數之溶液兩種，用以混合配製中間當量之溶液，其每種應加之量，亦可由計算而得。

例 III：問需若干立方釐米之 0.3200 N HCl，加入 100 立方釐米之 0.1000 N H₂SO₄ 內，可配製 0.1200N 酸液？

解：100 立方釐米 0.1000N H₂SO₄ 內所含之克毫當量數

$$= 100 \times 0.1000,$$

加入 x 立方釐米 0.3200 N HCl 後，則溶液中之克毫當量數

$$= (x \times 0.3200) + (100 \times 0.1000),$$

故每立方釐米之克毫當量數為 $\frac{(x \times 0.3200) + (100 \times 0.1000)}{100 + x}$ ，

因須製成 0.1200 N 之溶液，則每立方釐米之克毫當量數，應為

$$0.1200: \frac{(x \times 0.3200) + (100 \times 0.1000)}{100 + x} = 0.1200$$

$x = 10.00$ 立方釐米 答

練習題

✓
(1) 下列各物，皆作酸用，假定皆可完全中和，問其克當量各為若干？(a) HNO₃；(b) KHSO₄；(c) H₂SO₃；(d) SO₃；(e) P₂O₅；(f) H₂C₂O₄·2H₂O (草酸)；(g) HC₂H₃O₂ (醋酸)？

答：(a) 63.02 克；(b) 136.2 克；(c) 41.04 克；(d) 40.03 克；

(e) 23.68 克；(f) 63.03 克；(g) 60.03 克。

(2) 下列各物，皆作鹼用，假定可以完全中和，問其毫當量各若干？

(a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (b) BaO ; (c) KHCO_3 ; (d) Na_2O ; (e) Na_2O_2 ; (f) ZnO ; (g) CaCO_3 ?

答：(a) 0.03704; (b) 0.07668; (c) 0.1001; (d) 0.03100; (e) 0.03900; (f) 0.0406; (g) 0.05004。

(3) 某溶液 976 立方釐米，內含鹽酸 0.1063 克當量，問其當量值為若干？

答：0.1089 N。

(4) 今有鹽酸液，其比重為 1.12，以重量計，含鹽酸百分之 23.81。試計算每立方釐米所含之鹽酸重量，及毫當量數。

答：0.2667 克；7.314 毫當量。

(5) 將 42.75 立方釐米之 0.5162 當量鹽酸液，改算為 1.0000 當量液，問相當於若干立方釐米？

答：22.07 立方釐米。

(6) 今有 0.1065 當量鹽酸液 25.27 立方釐米，將其加入 92.21 立方釐米之 0.5431 當量硫酸液內，再用吸管加入 1.0000 當量之氫氧化鉀液 50 立方釐米。問此溶液為酸性，抑為鹼性？應加入 $\frac{N}{10}$ 之酸或鹼若干立方釐米，始為中和？

答：27.6 立方釐米鹼液（溶液為酸性）。

(7) 已驗得一種硫酸液之當量值，為 0.5172。此酸液 39.65 立方釐米，與 21.74 立方釐米之標準鹼液相當。問鹼液之當量值為若干？

答：0.9432 N。

(8) 問 0.4N 磷酸 300 立方釐米內，須加入 3N 磷酸若干立方釐米，方可製成 0.6N 之磷酸液？

答：25 立方釐米。

(9) 需 0.3 當量硫酸若干立方釐米，方可中和 (a) 30 立方釐米之 0.5

當量氫氧化鉀液，(b)30 立方釐米之 0.5 當量氫氧化鋇液，(c)每 100 立方釐米含有^氣碳酸鉀 10.02 克之溶液 20 立方釐米？

答：(a)50 立方釐米；(b)50 立方釐米；(c)66.73 立方釐米。

✓ (10)今有下列數字：1 立方釐米 NaOH = 1.117 立方釐米 HCl。HCl 為 0.4876 N。問 100 立方釐米之鹼液內，須加入水若干立方釐米始可製成 0.5 N 溶液？

答：9.0 立方釐米。

✓ (11)問比重為 1.839，以重量計，含 H_2SO_4 95% 之硫酸液，其當量值為若干？

答：35.61 N。

(12)溶解壹酸合酸性草酸鉀 (potassium tetroxalate $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) 30 克於水，稀釋為一升，其 40 立方釐米溶液，可中和 20 立方釐米之碳酸鉀液。問此碳酸鉀液之當量值為若干？

答：0.7084 N。

(13)製備容量分析用之鹼液，因藥劑缺乏，混合 46.32 克純氫氧化鉀與 27.64 克純氫氧化鈉，溶解於水，稀釋為一升。若欲中和此項鹼液 50 立方釐米，問需 1.022 當量之鹽酸若干立方釐米？

答：74.18 立方釐米。

✓ (14)秤取含有 50% 碳酸鈉及 50% 碳酸鉀之混合物 1 克，溶解於水，加入 1.075 當量酸液 17.36 立方釐米，則此溶液為酸性，抑為鹼性？須加入 1.075 當量之酸或鹼液若干立方釐米始可中和之？

答：酸性；1.86 立方釐米鹼液。

✓ (15)若 30.00 立方釐米之硫酸，須用 25.00 立方釐米之 0.6600N 氫氧化鉀液中和之。問酸液 200 立方釐米，須稀釋為若干立方釐米，始

可製成半當量液?一升之氫氧化鉀液,須加入一當量(1N)之氫氧化鈉液若干,始可製成 0.7000 N 鹼液?用稀釋之酸液若干立方釐米,方可中和 25.10 立方釐米之混合鹼液?

答:220 立方釐米;133.3 立方釐米;35.14 立方釐米。

✓ (16)在 500 立方釐米之量瓶內,盛有 0.2 N 硫酸 150 立方釐米。再加略濃之硫酸達於刻度處而混合之,此酸液恰為 0.3N。問加入酸液之當量值為若干?(假定在化學及熱力方面,對於容量均不發生影響)

答:0.343 N。

酸液鹼液之校準(Standardization of acid and base)

標準之選擇

選擇合宜之物品,用為酸液之標準,已成為普遍討論之問題。最適用之標準,為用酸性碳酸鈉(sodium bicarbonate)加熱,至攝氏 270°-300°之間,所製成之碳酸鈉。酸性碳酸鈉之純粹者,極易覓得;在上述溫度間,可依下列反應,發生分解作用:



所成碳酸鈉,不致在較高溫度時,有損失二氧化碳之虞。茲將製備方法,詳述於後。

碳酸鈣(calcium carbonate)之純粹者,頗為易得,故亦有用以校準酸液者。其不便之處,則在不溶於水。

至用以校準鹼液之物質則甚多,大致皆為可溶於水之有機酸。純草

酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及酸性草酸鹽[例如:酸性草酸鉀($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 壹酸合酸性草酸鉀(壹酸合乙二酸一鉀= $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)]均可應用。但其不便處,則為含有結晶水。苯甲酸(benzoic acid= $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)亦有用者,但因其為細毛狀,不易由秤管內傾出而無損失。故最佳之標準,似為苯二甲酸一鉀(potassium acid phthalate= $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。此項藥品,美國標準局(U. S. Bureau of Standard)備有極純者出售。而供普通分析用純品,亦易購得。苯二甲酸一鉀,乃一價之酸(monobasic acid)(即有一氫原子可為金屬代替)也。

學者既已測定其自備之酸鹼液比值,故僅須校準其中之一種,則其他一種之當量值,亦不難用比值計算之。

鹽酸之校準

手續: 秤取純酸性碳酸鈉 6 克(約計重),置瓷坩堝(porcelain crucible)內,將瓷坩堝置於鐵或銅絲三角上,放入另一較大坩堝內。此大坩堝,可為鐵製,鎳製或磁製,以能適用為準。兩坩堝間,約留 $\frac{3}{8}$ 英寸之空隙。將攝氏 350° 之溫度計,插入酸性碳酸鈉內;其上端,可繫於鐵夾(clamp)上,使溫度計之水銀球,不致與坩堝底部相接觸。用微火灼熱外層坩堝,使酸性碳酸鈉之溫度,速升至攝氏 270° 。然後調節火燄,使於半小時內徐徐升至 300° 。用乾淨玻璃棒,時時攪動酸性碳酸鈉,攪後,使其堆集於溫度計水銀球之四週,以維護之。加熱時,務須注意溫度,不得於任何時間內,升至 310° 以上。俟加熱半小時後,取出溫度計,將盛碳酸鈉之瓷坩堝,置於乾燥器(desiccator)內。冷卻後,將碳

酸鈉儲於帶塞之秤管或帶蓋之秤瓶內。

秤取碳酸鈉一克，置小瓶或小燒杯內（參閱第 13 頁），將準確之重量，錄於筆記本。瓶或燒杯上，須加標識，以資區別。

於盛有碳酸鈉之燒杯內，傾入蒸餾水 80 立方釐米，攪動之，使其完全溶解。加甲基橙二滴，同時於二滴定管內，裝滿標準酸液鹼液。讀取滴定管內溶液之刻度數，並注意溶液之溫度。由滴定管放出酸液於燒杯內，並為避免濺損起見，時時攪動之，至溶液變淺紅色為止。由洗瓶內，加少量之水，沖洗燒杯內壁，然後用鹼液滴定管，放出鹼液，使其由淺紅色變為黃色。再依前述方法，完成滴定之手續。在相當時間後，讀取滴定管內溶液之容量，記於筆記本內。復將第二次秤取之碳酸鈉，用同樣方法滴定之。用檢定校正數 (calibration corrections)，改算溶液之容量，必要時，並依溫度改正之。

由以前所得結果，算出與所用氫氧化鈉容量相當之鹽酸液容量。將此容量，在鹽酸容量內減去之，其差數即係與碳酸鈉起反應之酸液容量。用此數計算酸之當量數；並由兩種溶液之比值，計算氫氧化鈉之當量數（註一）。

氫氧化鈉液之校準

註一：當量鹽酸液，亦可如後述之氯化鈉分析法，將氫遊子沈澱為氯化銀 (silver chloride) 而權定此沈澱之重量。當量硫酸液，亦可沈澱硫酸遊子為硫酸鉍，而權定燒後之沈澱物。惟此種方法所得結果，並非絕對準確，蓋較大而不含雜質，或灼熱而不致還原之硫酸鉍沈澱，甚不易得也。

手續：稱取 3 至 4 克之純苯二甲酸一鉀 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 置小瓶或燒杯內。權定時，須秤至四位有效數字（參閱第 13 頁）。錄其重量於筆記本內，瓶及燒杯，須加標記，以資識別。用熱水 100 立方釐米，溶解此酸性鹽，並加入酚酞指示液兩滴。滴定管內分別盛滿製備之鹽酸及氫氧化鈉液。用鹼液滴定溶液內之苯二甲酸一鉀，至甫顯紅色爲止。在滴定將畢或已畢時，用水沖洗燒杯或小瓶內壁，於必要時，可加入鹽酸，而再用鹼液滴定之。至最後加入鹼液一滴，可使滴定液由無色變爲淡紅色爲止。如曾用鹽酸滴定，可計算用以中和苯二甲酸一鉀所需之鹼液淨數；而用此數，計算氫氧化鈉之當量數。再由以前滴定之酸鹼比值，計算鹽酸之當量數。

化合物計算法

當一種已知重量之純潔固體鹼性物質，完全爲酸液中和，則此物質之毫當量數，必與所需酸液之毫當量數相等。用鹼液中和酸性物質，亦然。固體 (x) 之克毫當量數，可用其一毫當量克數 (me_x) 除其重量克數得之。而溶液 (s) 中之克毫當量數，又爲當量數乘立方釐米數 ($c.c.$) 之積，則

$$cc_s \times N_s = \frac{\text{克數 } x}{me_x}$$

或 $cc_s \times N_s \times me_x = \text{克數 } x$

例 I：若 45.18 立方釐米氫氧化鉀液，可用以中和 0.3000 克純草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。問此鹼液之當量數爲若干？

解：草酸之毫當量爲 $\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000} = 0.06303$ 。

則此滴定所用之草酸克毫當量數爲 $\frac{0.3000}{0.06303}$

但所需之氫氧化鉀液克毫當量數爲 $45.18 \times N$

故 $45.18 \times N = \frac{0.3000}{0.06303}$

$$N = 0.1053 \quad \text{答}$$

例 II：今有純 CaCO_3 樣品 0.5000 克，溶解於加有 50.00 立方釐米鹽酸液之水中。此溶液須用 1 立方釐米 \rightarrow 1.010 立方釐米 HCl 之 NaOH 液 6.20 立方釐米，中和之。問兩種溶液之當量各爲若干？

解： CaCO_3 之克毫當量 = $\frac{0.5000}{\text{CaCO}_3}$ ；6.2 立方釐米 $\text{NaOH} \rightarrow$ 6.2

$\times 1.010 \rightarrow$ 6.26 立方釐米 HCl 。則分解 CaCO_3 所用之 HCl 液 = $50.00 - 6.26 = 43.74$ 立方釐米。

$$43.74 \times N = \frac{0.5000}{\text{CaCO}_3}$$

$$N = 0.2287 \quad (\text{HCl 之當量數}) \quad \text{答}$$

$$0.2287 \times 1.010 = 0.2310 \quad (\text{NaOH 之當量數}) \quad \text{答}$$

練習題

(17) 用甲基橙爲指示劑，校準鹽酸液，若 47.26 立方釐米鹽酸液，相當於 1.216 克純碳酸鈉，則此酸液之當量值爲何？ 答：0.4855 N。

(18) 有曾經分析，而含有 92.44% 純度，且不含其他鹼性物質之碳酸鈣樣品一種，用硫酸液滴定之。樣品重量為 0.7423 克，加過量之酸液（42.42 立方釐米），用氫氧化鈉（11.22 立方釐米）以滴定其餘量。若 1 立方釐米酸液，相當於 0.9976 立方釐米之氫氧化鈉液，試計算各種溶液之當量值。

答：酸 0.4398 N；鹼 0.4409 N。

(19) 今欲將每立方釐米相當於 0.1027 克純碳酸鈉之硫酸液，稀釋為 1.250 當量液，若有溶液 700 立方釐米，應稀釋為若干？

答：1084 立方釐米。

(20) 今有“洛瑟爾鹽” (Rochelle salt) (即酒石酸鉀鈉 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 在鉑坩堝內燒灼，轉化為碳酸重鹽，(double carbonate) 加甲基橙為指示劑，用硫酸液滴定之，由下列結果數字，計算樣品之百分純度。

樣品重量 = 0.9500 克

H_2SO_4 用量 = 43.65 立方釐米

NaOH 用量 = 1.72 立方釐米

1 立方釐米 H_2SO_4 = 1.064 立方釐米 NaOH 液

NaOH 當量值 = 0.1321 N

答：87.72%

(21) 今欲將一種鹽酸液，準確稀釋為 0.05 N。其測定之結果如下：鹽酸 44.97 立方釐米相當於 NaOH 液 43.76 立方釐米。此 NaOH 液，用 0.2162 克純壹酸合酸性草酸鉀 ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 校準。計用鹼液 49.14 立方釐米。問 1000 立方釐米之鹽酸液，須加水若干？

答:25立方釐米

(22) 60.00立方釐米 NaOH \rightarrow 2.54 克壹酸合酸性草酸鉀($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 50.00 立方釐米 HCl \rightarrow 40.00 立方釐米 NaOH 液。問此 HCl 液 100 立方釐米內,須加 2N HNO_3 若干立方釐米,始可製一當量(1N)之混合酸液?

答:60.0立方釐米。

(23) 製配氫氧化鉀及鹽酸液。酸液之濃度為每 20.00 立方釐米,相當於 0.1121 克 CaO 。30.00 立方釐米 KOH \rightarrow 20.00 立方釐米 HCl。問鹼液之當量數為若干?又 1 立方釐米,相當於純苯甲酸若干(即一立方釐米之鹼液可中和苯甲酸若干克)?苯甲酸為一價酸,其分子式為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 。

答:0.1333N; 0.01627克。

(24) 若 41.00 立方釐米 NaOH 液(1立方釐米 \rightarrow 1.100 立方釐米 HCl \rightarrow 0.01001 克 CaCO_3) 可以中和一種純有機酸 0.5192 克,問此有機酸之當量數為若干?

答:59.00N。

(25) 用 1.431 克純苯二甲酸一鉀,校準氫氧化鈉,用鹼液 35.50 立方釐米,但須用 5.12 立方釐米之酸(1立方釐米 \rightarrow 0.003100 克 Na_2O) 反滴定之,問此鹼液之當量數為若干?

答:0.2118N。

(26) 有曾在空氣間露置之氫氧化鉀,其成分已經分析為:含水分 7.62%, K_2CO_3 2.38%, KOH 90%。若秤取此樣品一克,加入 46 立方釐米之一當量(1N)鹽酸液內,而將此溶液用 1.070N 氫氧化鉀液中和之,然後蒸發乾燥。問可得殘渣若干?

答:3.47克。

(27) 問 100 立方釐米氫氧化鉀液(1立方釐米含與 0.00471 克 K_2O 相當之氫氧化鉀)中,須加入氫氧化鈉液(1立方釐米 \rightarrow 0.0821 克 KH

$C_2O_4 \cdot 2H_2O$) 若干立方釐米,則此混合液 10.0 立方釐米之鹼度,相當於一克毫分子 (gram-millimole) 之尿素 (urea $CO(NH_2)_2$)? (用克爾道爾法 (Kjeldahl method) 將尿素轉化為 $(NH_4)_2SO_4$, 而滴定鎊出之 NH_3)。

答:33.3立方釐米。

鹼灰(Soda ash)中總鹼度之測定

鹼灰為粗製碳酸鈉,其用氨法 (ammonia process) 製造者,常含氯化鈉 (sodium chloride), 硫酸鈉 (sodium sulphate), 及氫氧化鈉; 用羅勃郎氏法 (Le Blanc process) 製成者,則含硫化鈉 (sodium sulphide), 矽酸鈉 (sodium silicate), 鋁酸鈉 (sodium aluminate), 及其他雜質。其中數種,尤以氫氧化鈉為最,可與酸化合,當然皆包括於“總鹼度”內。故習慣上,計算鹼灰之鹼度,概以碳酸鈉計,蓋假定其中並無他種鹼類存在也。

本書採入鹼灰之分析者,因其為一種標準鹼滴定法之代表。學者應知,其他各種鹼性商品,亦皆可用下法分析之。此種物質,包括珠灰 (pearl ash 即不純之 K_2CO_3), 石灰石 (lime stone = $CaCO_3$), 生石灰 (quick lime = CaO)。商品苛性鈉 (commercial caustic soda = $NaOH$), 洗衣粉 (washing powder), 及氫氧化銨液 (ammonium hydroxide solution) 等。

手續:秤取兩份樣品,各重約一克,準確權至四位有效數字,分置於約200立方釐米燒杯或燒瓶內。用75立方釐米之水溶解之,緩緩加熱,濾去不溶殘渣,至少用蒸餾水注滿濾紙,洗滌殘渣三次,並皆任其瀝盡。將

洗液加入主液內，任其冷卻。加甲基橙兩滴(註一)用標準酸液滴定之。依前法用標準鹼液，完成滴定手續。

由所用之酸鹼容量，用滴定管檢定數，溫度變化及校準標準液之結果，改正之。照碳酸鈉計算鹼之百分數。(註二) 並按 Na_2O 之百分數，計算鹼灰之鹼度。(註三)

草酸(乙二酸=Oxalic acid) 酸度之測定

草酸分析，代表一種標準酸滴定法。學者應知多種酸性物，亦皆可用下述方法分析之。

手續：稱取草酸兩份，各重約1克，權至四位有效數字。溶解於100立方釐米之溫水內，加酚酞二滴，然後由滴定管放入標準鹼液，至溶液變成紅色為止，再由另一滴定管，加入酸液，以紅色隱褪為度。再多加

註一：鹽酸釋出碳酸，乃不固定體，故即分解為二氧化碳及水，而大部分之二氧化碳，即由溶液中逸出。碳酸為一種弱酸，故其發生氫遊子之濃度，不足使指示劑復為淺紅色。

註二：滴定鹼灰中所含之鹼金屬氫氧化物，可先加入氯化鋇(barium chloride)，使碳酸根洗滌為碳酸鋇，而濾去之，然後滴定濾液內之鹼量。

滴定苛性鹼(caustic alkali)，亦可用酚酞為指示劑。滴定時，由淺紅色變成無色，即表示苛性鹼已達中和度。同時碳酸鹽，亦即變為酸性碳酸鹽。然後加入甲基橙，而完成滴定手續。其將甲基橙變為淺紅色所需之酸液量，指示所含碳酸鹽之一半。此種滴定之結果，可供計算樣品內苛性鹼及碳酸鹽之用。

註三：有數種分析，常按元素之氧化物百分數計算，此法，對於礦物分析，其各種成分之確實結合狀況，未能明瞭者，用以表示，極為便利。

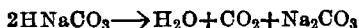
0.3 立方釐米 (不可再多), 煮沸三分鐘。如煮沸時重現紅色, 即再加酸液除去之, 並再多加 0.3 立方釐米, 仍再煮沸之。(註一) 若溶液不復現紅色, 即可加入鹼液, 使現紅色, 並多加酸液一二滴, 再煮沸約一分鐘。(註二) 如此次紅色不復現, 即就熱溶液, 完成滴定之手續。其終點應為僅可辨認之淡紅色, (或為淡紅色甫褪時), 若利用紅色之深淺以比較, 則其困難, 與用甲基橙相同。

由與草酸反應之改正鹼液量, 計算樣品內結晶酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 之百分數。(註三)

註一: 所有用以製備標準液之苛性鈉商品, 均含有若干碳酸鈉, 亦可與草酸起反應, 即釋出碳酸。此碳酸, 復與剩餘之碳酸鈉化合, 而成酸性碳酸鈉:



此化合物, 不能水解, 以供給 OH^- 遊子, 至足使酚酞變紅; 故指示劑之色, 當酸性碳酸鈉生成時, 在冷液內, 即失去。但若將溶液煮沸, 則酸性碳酸鈉即失去二氧化碳與水, 而復成碳酸鈉, 故指示劑復呈紅色:



故連續加入鹽酸而煮沸之, 使碳酸鹽可以全部發生反應。

學者於此, 須澈底明瞭, 甲基橙與酚酞二指示劑, 性質上不同之點。

註二: 鹽酸溶液, 如非極稀薄者, 往往易由溶液中揮發。若確依指示之方法處理, 則鹽酸之損失, 可以無慮。惟所加過量之鹽酸, 不得超過 0.3—0.4 立方釐米耳。

註三: 各種指示劑之顏色改變, 發生於濃度不同之 H^+ 遊子或 OH^- 遊子數, 前已言之。此種顏色改變, 並非確示理論上之中和點。惟某一種指示劑, 於變色時, 必指示一定之 H^+ 遊子或 OH^- 遊子濃度而已。簡言之, 用一種指示劑對於分析之準確, 係以校準標準液時, 亦用同樣指示劑而言; 否則其結果不能準確。但甲基橙及酚酞並用者, 其差誤甚小, 以目前用途論, 可以不計。

化合量計算法

一種物質之純度，可稱取一定之重量，使與已知當量數之溶液化合，而由所用溶液之容量，計算得之。此種方法，亦猶溶液之當量數，可用一定重量之已知純度物質與之反應，而由所用溶液之容量，計算得之也。所用滴定液之立方釐米數(cc_x)，與溶液當量數(n_x)相乘之積，即為所用溶液之克毫當量數。此數即與所中和之純物質(x)克毫當量數相等。若該物質之克毫當量數，用一毫當量之克數(me)乘之，則其積數，即為樣品所含純物質之克數。故樣品之百分純度，僅為純物質之重量，乘以100，而用分析所取樣品之重量除之，即得：

$$\frac{cc_x \times n_x \times me_x}{\text{樣品重量}} \times 100 = \%_x$$

例 I：若醋 3.000 克，須用 20.50 立方釐米之 0.1150N KOH 液中
和之，問醋之總酸百分數，以醋酸($HC_2H_3O_2$)計，為若干？

解：KOH 之克毫當量數 = $20.50 \times 0.1150 = 2.358$

所含 $HC_2H_3O_2$ 之克毫當量數 = 2.358

$$\text{一克毫當量之 } HC_2H_3O_2 = \frac{HC_2H_3O_2}{1000} = 0.0600 \text{ 克}$$

所含 $HC_2H_3O_2$ 之克數 = $2.358 \times 0.0600 = 0.1415$

$$HC_2H_3O_2 \text{ 百分數} = \frac{0.1415}{3.0000} \times 100 = 4.717\% \quad \text{答}$$

例 II：用下列結果，計算珠灰（不純之碳酸鉀）之鹼度，（以 K_2O 百分數計）；

樣品 = 0.3500克; HCl用量 = 48.03立方釐米; 反滴定所用之 KOH = 2.02 立方釐米; 1 立方釐米 HCl \sim 0.005300 克 Na_2CO_3 ; 1 立方釐米 NaOH \sim 0.02192 克 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

$$\text{解: HCl當量數} = \frac{0.005300}{1 \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2000}} = 0.1000。$$

$$\text{NaOH當量數} = \frac{0.02192}{1 \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1000}} = 0.1500$$

$$2.02 \text{ 立方釐米 NaOH } \sim 2.02 \times \frac{0.1500}{0.1000} = 3.03 \text{ 立方釐米 HCl}$$

$$\text{HCl淨立方釐米數} = 48.03 - 3.03 = 45.00$$

$$(\text{或克毫當量淨數} = (48.03 \times 0.1000) - (2.02 \times 0.1500) = 4.500)$$

$$\% \text{K}_2\text{O} = \frac{45.00 \times 0.1000 \times \frac{\text{K}_2\text{O}}{2000}}{0.3500} \times 100 = 60.56\% \text{ 答}$$

例III: 用 $\frac{N}{2}$ 鹼液, 滴定不純草酸, 問應稱取樣品若干, 則 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之百分數為滴定管讀取數之二倍?

解:

$$\frac{\text{cc}_s \times n_s \times \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000}}{\text{樣品重量}} \times 100 = \%_s。$$

$$\frac{A \times 0.5000 \times 0.06302}{\text{樣品重量}} \times 100 = 2A$$

$$\text{樣品重量} = 1.575 \text{ 克} \quad \text{答}$$

例IV: 一種樣品僅含純碳酸鋰 (lithium carbonate) 及純碳酸

銀 (^{barium} ~~barium~~ carbonate), 其重量為1.000克, 須用 $\frac{N}{2}$ HCl 30.00 立方釐米中和之。試計算樣品中 Li_2CO_3 之重量。

解: 設 $x =$ 所含 Li_2CO_3 之克數

則 $1.000 - x =$ 所含 BaCO_3 之克數

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ 之克毫當量數} = \frac{x}{\frac{\text{Li}_2\text{CO}_3}{2000}}$$

$$\text{Ba}_2\text{CO}_3 \text{ 之克毫當量數} = \frac{1.000 - x}{\frac{\text{BaCO}_3}{2000}}$$

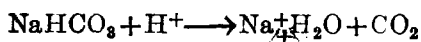
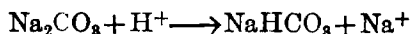
所需 HCl 之克毫當量數 = 30.00×0.5000

$$\frac{x}{\frac{\text{Li}_2\text{CO}_3}{2000}} + \frac{1.000 - x}{\frac{\text{BaCO}_3}{2000}} = 30.00 \times 0.5000$$

$$x = 0.2876 \text{ 克 } \text{Li}_2\text{CO}_3$$

雙指示劑滴定法

容量分析, 常利用幾種指示劑在不同中和點過程中之變色, 於一滴定中, 得兩終點, 而計算混合物之成分。例如用酸滴定碳酸鈉, 其中和反應可分兩步, 最先化合為酸性碳酸鈉:



由此兩反應式之分子關係觀之, 可知加入使 NaHCO_3 完全中和所需之酸量, 與由 Na_2CO_3 變成 NaHCO_3 所需者, 相等。

在冷溶液內, 滴定碳酸鈉時, 用酚酞為指示劑, 則當碳酸鈉變成酸

性碳酸鈉時，溶液無色。但用甲基橙為指示劑，則須至完全中和，始能變色。其實用方法，特於下述之兩例中，詳示之。

例V：今有 NaOH 、 Na_2CO_3 及不發生反應雜質之混合物，共 1.200 克，溶解於水。用 $\frac{N}{2}\text{HCl}$ ，滴定其冷溶液，先用酚酞為指示劑。須加入酸液 30.00 立方釐米，溶液即變成無色。再加甲基橙為指示劑，又須加入 5.00 立方釐米之酸液，始可變成淡紅色。問樣品中之 NaOH 及 Na_2CO_3 之百分數，各若干？

解：酸液若徐徐加入，則強鹼 (NaOH) 應先被中和。此反應完畢後， Na_2CO_3 始轉化為 NaHCO_3 ，而酚酞變色。兩項共須用酸液 30.00 立方釐米。又中和酸性碳酸鈉所需之酸液，為 5.00 立方釐米，是連前已共用 35.00 立方釐米。故其中必有 10 立方釐米之酸，係與 Na_2CO_3 反應者，而 25 立方釐米之酸，乃與 NaOH 反應者。

$$\% \text{NaOH} = \frac{25.00 \times 0.5000 \times \frac{\text{NaOH}}{1000}}{1.200} \times 100 = 41.68\% \quad \text{答}$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{10.00 \times 0.5000 \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2000}}{1.200} \times 100 = 22.08\% \quad \text{答}$$

例VI：今有樣品 1.200 克，內含 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 及不發生反應之雜質。在冷液內，用 $\frac{N}{2}\text{HCl}$ 滴定之，用酚酞為指示劑。在加入酸液 15.00 立方釐米時，溶液變成無色。繼加甲基橙為指示劑，須再加酸液 22.0 立方釐米，始再變色。問樣品中所含之 Na_2CO_3 及 NaHCO_3 百分數，各若干？

解： Na_2CO_3 先變成 NaHCO_3 ，須酸液 15.00 立方釐米。是在後加之

22.00立方釐米酸液中，必有 15.00 立方釐米之酸，係用以完全中和此項新成之 NaHCO_3 者；而僅 7.00 立方釐米之酸，係用以中和原有之 NaHCO_3 。

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{30.00 \times 0.5000 \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2000}}{1.2000} \times 100 = 66.25\% \quad \text{答}$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{7.00 \times 0.5000 \times \frac{\text{NaHCO}_3}{1000}}{1.2000} \times 100 = 24.50\% \quad \text{答}$$

練習題

(28) 取粗鉍鹽 1 克，加濃氫氧化鉀液，蒸餾之。將釋出之氮質，收集於 50 立方釐米之 0.5000N 酸液內，並用 1.55 立方釐米之 0.5000N 氫氧化鈉液，滴定餘量之酸液。試計算樣品中 NH_3 之百分數。 答：41.17%。

(29) 分析碳酸鈉 1 克，如欲配製酸液，使其濃度可以立方釐米數表示二氧化碳之百分數。問此酸液之當量值，應為若干？ 答：0.4544N。

(30) 分析珠灰(pearl ash)，若欲使所用 0.5000N 酸液立方釐米數，等於 K_2CO_3 百分數之三分之一，問分析時，應稱取樣品若干？

答：1.152 克。

(31) 分析酒石精(cream of tartar) (即酸性酒石酸鉀 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)，若樣品內含有 97.60% 之 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ，問須稱取若干，始可與下列數字相符合？ NaOH 液用量 = 30.06 立方釐米； H_2SO_4 液用量 = 0.50 立方釐米；1 立方釐米 H_2SO_4 = 0.0255 克 CaCO_3 ；1 立方釐米 H_2SO_4 = 1.02 立方釐米 NaOH 液。

答：2.846 克。

(32) 由下列數字，計算不純碳酸鉀樣品內氧化鉀之百分數：樣品重量 = 1.00 克；HCl 液用量 = 55.90 立方釐米；NaOH 液用量 = 0.42 立方釐米；1 立方釐米 NaOH 液 \rightarrow 0.008473 克之 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；2 立方釐米 HCl 液 \rightarrow 5 立方釐米 NaOH 液。 答：65.68%

(33) 由下列數字，計算方解石 (calcite) (CaCO_3) 樣品純度之百分數：

(a) 校準標準液： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 重量 = 0.2460 克；NaOH 液用量 = 41.03 立方釐米；HCl 液用量 = 0.63 立方釐米；1 立方釐米 NaOH 液 \rightarrow 1.190 立方釐米 HCl 液。

(b) 分析：樣品重量 = 0.1200 克；HCl 液用量 = 36.38 立方釐米；NaOH 液用量 = 6.20 立方釐米。 答：97.97%。

(34) 將過量之鹽酸，加於 1 克白雲石 (dolomite) 樣品；其所釋出之二氧化碳，與用 35 立方釐米之 0.5 當量鹽酸，加於多量純或不純之碳酸鹽，所釋出之二氧化碳，在同溫度與同氣壓下，體積相等。試計算白雲石內 CO_2 之百分數。 答：38.5%

(35) 分析石灰樣品 2.000 克，用 H_2SO_4 滴定之。如欲以所用酸液容量之四分之一，表示鈣素 (Ca) 百分數，則此酸液之當量數，應為若干？ 答：0.2500N。

(36) 用下述之結果，計算樣品中醋酸 ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 之百分數：樣品重量 = 15.00 克；NaOH 液立方釐米數 = 43.00；用於反滴定之 0.600N H_2SO_4 = 2.50 立方釐米；1 立方釐米 NaOH \rightarrow 0.0315 克草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。 答：8.00%

(37) 用 0.5N HCl 滴定鹼灰，若 (a) 滴定管讀取數即等於 Na_2O 之百分數，(b) 滴定管讀取數之三倍等於 Na_2O 之百分數 (c) 每 3 立方釐米酸液：即表示 Na_2O 1% (d) 每立方釐米酸液即表示 Na_2O 3%；(e) 滴定管讀取數與 Na_2O 百分數之比，為 2 與 3 之比；問各應稱取樣品若干？

答：(a) 1.550 克；(b) 0.5167 克；(c) 4.650 克，(d) 0.5167 克；
(e) 1.033 克。

(38) 一種發煙硫酸 (fuming sulphuric acid) 樣品，重 1.4000 克，僅含 SO_3 及 H_2SO_4 ，須用 0.8050 當量 NaOH 液 36.10 立方釐米中和之，問所含之每種成分，各為若干？ 答： H_2SO_4 91.98%； SO_3 8.02%。

(39) 今有純碳酸鈉及純碳酸鎘之混合物 0.2000 克，須用 $\frac{N}{10}$ 之酸 30.00 立方釐米中和之。問兩種成分各若干？

答： Na_2CO_3 55.7%； BaCO_3 44.3%。

(40) 問碳酸鋰 (lithium carbonate) 1 克，須加入碳酸鋇若干，則中和此混合物所需之標準酸液，與同重量之純碳酸鈣所需者，相等？

答：0.716 克。

(41) 今有純碳酸鋰及純碳酸鋇 (strontium carbonate) 之混合物，重 0.7920 克，須用 0.5060N 之酸液 29.73 立方釐米，中和之。問樣品中 Li_2O 及 SrO 之成分，各若干？ 答： Li_2O = 16.3%； SrO = 41.8%。

(42) 今有 LiOH ， KOH 及 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 之混合物，0.500 克，須用 $\frac{N}{2}$ 之酸液 25.44 立方釐米，中和之。如此混合物與 CO_2 化合，則所生 BaCO_3 沉澱，過濾後，須用 $\frac{N}{2}$ 之酸液 5.27 立方釐米，滴定之。問原樣品內之

LiOH, KOH及Ba(OH)₂各重若干?

答: LiOH = 0.2174克; KOH = 0.0567克; Ba(OH)₂ = 0.2259克。

(43)若將尿素[CO(NH₂)₂]樣品0.600克,用濃H₂SO₄轉化為銨鹽,加過量之NaOH液,而將釋出之NH₃,用50.00立方釐米H₂SO₄(1立方釐米↔0.01550克Na₂O)吸收之。問用NaOH液(1立方釐米↔0.01220克苯甲酸C₆H₅COOH)若干,始可完成滴定手續? 答: 50.0立方釐米。

(44)有機含氮物(organic nitrogenous matter)中,蛋白質(protein)之百分數,可由氮素成分,乘因數6.25得之。今有肉屑(meat scrap),重2.000克,用硫酸及汞消化之,使氮素變為硫酸銨。加入過量之氫氧化鈉,以釋出氨質,而用50.00立方釐米之H₂SO₄收集之。其剩餘之酸,須用22.14立方釐米之0.6190N NaOH液,中和之。另取50.00立方釐米之H₂SO₄液,用此標準鹼液滴定,則需40.23立方釐米,即可中和。問此肉屑所含之蛋白質成分,為若干? 答: 48.99%

(45)試由下列數字,計算一種不純混合物內Na₂CO₃及NaOH之百分數:樣品重量,1.500克;酚酞指示劑終點所需之鹽酸(0.5N)量,28.85立方釐米;加入甲基橙,完成滴定,所需鹽酸(0.5N)量,23.85立方釐米。

答: NaOH, 6.67%; Na₂CO₃, 84.28%。

(46)今有含氫氧化鈉之碳酸鈉樣品,重1.179克,在冷溶液內,用酚酞為指示劑,加0.30N鹽酸48.16立方釐米,變為無色。又加甲基橙為指示劑,再用酸液滴定之,則需酸液24.08立方釐米,始完全中和。問NaOH及Na₂CO₃之百分數,各若干? 答: NaOH, 24.50%; Na₂CO₃, 64.92%。

(47)由下述之數字,計算一種不純混合物內所含Na₂CO₃及

NaHCO_3 之百分數：樣品重量 = 1.000克；酚酞指示劑之終點，所需0.25N鹽酸量 26.40 立方釐米；加過量之酸液後，煮沸之，逐去二氧化碳，以達酚酞指示劑之終點，共計需0.25N鹽酸液之總量，為67.10立方釐米。

答： Na_2CO_3 , 69.95% ; NaHCO_3 , 30.02%。

(48) 今有一化驗師，收到四種不同之溶液，註明或含純 NaOH ；或含 Na_2CO_3 ，或含 NaHCO_3 或為此數種物中幾種成分之混合品。試用下述之檢查結果，證明之：

樣品 I，將酚酞指示劑加入溶液內，不現顏色。

樣品 II，加酚酞指示劑，用標準酸液滴定之，需溶液 15.26 立方釐米，始可改變顏色。再加甲基橙為指示劑，則再需酸液 17.90立方釐米。

樣品 III，用鹽酸滴定樣品，酚酞指示劑之淺紅色褪去後，再加甲基橙，則溶液顯示淺紅色。

樣品 IV，加酚酞指示劑，用鹽酸滴定之，需酸液15.00立方釐米。再用同重量之樣品，加甲基橙，用同一之鹽酸滴定，則需 30立方釐米，以中和之。

答：(a) NaHCO_3 ；(b) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ；(c) NaOH ；(d) Na_2CO_3 。

(49) 設有曾在空氣中露置之氫氧化鈉一克，溶解於水，稀釋適為 500立方釐米。量取此溶液一百立方釐米，加甲基橙指示劑，用0.1062N鹽酸，滴定之，需酸液38.60立方釐米，始可完全中和。另取此鹼液100立方釐米，加過量之氯化鉍液，而稀釋為250立方釐米，放置之，然後過濾。此濾液200立方釐米，加酚酞指示劑，則需 0.1062N 鹽酸 29.62 立方釐

米,以中和之。試計算 NaOH 及 Na_2CO_3 之百分數。

答:NaOH 78.63%; Na_2CO_3 4.45%。

II. 氧化法(Oxidation process)

概 論

容量分析中氧化法，與前述之中和法，頗相類似。惟酸液及鹼液，則用氧化劑 (oxidizing agents) 及還原劑 (reducing agents) 之標準液，代替而已。對於具有還原作用物質之滴定，用氧化劑為主要試藥，亦猶鹼之滴定，以酸液為主要試藥，而僅用鹼液以決定其終點也。故在氧化法中，可以氧化之物質，常用直接法以滴定之，而對於有氧化作用之物質，則以間接法滴定之。

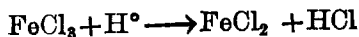
容量分析所用之主要氧化劑，為重鉻酸鉀，高錳酸鉀 (potassium permanganate)，鐵氰化鉀 (potassium ferricyanide)，碘 (iodine)，氯化鐵 (ferric chloride)，及次氯酸鈉 (sodium hypochlorite) 等。

主要還原劑之用為標準液者，為硫酸亞鐵 (ferrous sulphate) (或硫酸亞鐵銨 ferrous ammonium sulphate)，草酸，硫代硫酸鈉 (sodium thiosulphate)，氯化亞錫 (stannous chloride) 亞砷酸 (arsenious acid)，及氰化鉀 (potassium cyanide)。其他還原劑，如亞硫酸 (sulphurous acid)，硫化氫 (hydrogen sulphide)，及鋅 (zinc) (新生氫 nascent hydrogen) 等，亦可應用，惟不用以製成標準液耳。

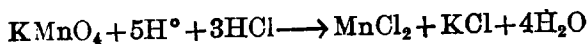
前述試劑中，可以並用者，以下列各種，最為重要：重鉻酸鉀與亞鐵鹽；高錳酸鉀與亞鐵鹽；高錳酸鉀與草酸；碘與硫代硫酸鈉；次氯酸鹽與亞砷酸。

氧化及還原當量 (Oxidation and Reduction Equivalents)

氧化或還原當量液，亦與酸滴定同，一升內應含有一克當量（一當量以克計），或一立方釐米內，應含有一克毫當量之物質。此當量，雖亦係以一氫素相當數為根據，但其意義，則略有區別。學者對測定化合物中元素化合價 (valence) 之原理，當然業已明瞭。例如，亞鐵化合物中之鐵素，其化合價為+2，高鐵化合物中之鐵素，其化合價為+3；高錳酸鉀 (KMnO₄) 中之錳素，其化合價為+7，而亞錳鹽（例如 MnSO₄）中之錳素，其化合價為+2。若高鐵用氫素還原為亞鐵，其反應式應如下：



高錳酸鹽，還原為亞錳，亦可照此法，用理想反應式表示之：



由此可見，鐵素之化合價變化，僅為一單位，相當於一氫素原子；而錳素之化合價變化，則為5單位（+7變為+2），相當於5氫素原子。如此，學者若將其他還原反應，用相同之方法列出，則可證明，一種物質所發生之化合價變化，即直接表示與氫素原子數相當之變化。故一克當量之氧化或還原劑，即為其一克分子量，而以在氧化或還原時所發生之化合價變化除之。亦即在氧化或還原時，可與一克原子氫素（1.008克）（或8克氧素）反應之量也。是一當量還原或氧化液，與酸滴定相同，每升皆應含

有物質一克當量，或每立方釐米應含有物質一克毫當量。

高錳酸鉀一當量液，每升應含 $\frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31.61$ 克（一克當量），

或每立方釐米應含有 0.03161 克（一克毫當量）之鉀鹽；硫酸亞鐵一當

量液，則每升應含 $\frac{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1} = 278.0$ 克之 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。一立方釐

米之一當量 KMnO_4 液，適可氧化一立方釐米之一當量硫酸亞鐵液

（ $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{++} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{++} + 5\text{Fe}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}$ ），或其他一當量

之還原液，以其皆相當於一克毫原子之錳素也。溶液立方釐米數，乘當

量數之積，即等於其所含溶解物之克毫當量數。設有 N_A 當量之氧化液

A，適可氧化 N_B 當量之還原液 B，則：

$$cc_A \times N_A = cc_B \times N_B \quad (\text{參閱酸滴定法})$$

又氧化或還原劑之當量，皆應根據其所發生之反應而計算，此點極

應注意。例如，高錳酸鉀，若用作氧化劑，無論在何反應中，只須其錳素係

還原為亞錳，則其一克當量，皆應為 $\frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31.61$ 克。惟此係在酸液

內，高錳酸鉀之還原，皆為 5 單位之化合價變化也。若用於中性或鹼

性溶液內，錳素還原為 MnO_2 者，則 KMnO_4 之當量，應為 $\frac{\text{KMnO}_4}{3}$

$= 52.68$ 克。蓋此時錳素之化合價變化，僅為三單位也（由 +7 變為 +4）。

往往亦有某物質，其用為酸或鹽之當量，與用為氧化劑或還原劑之

當量，完全不同者。例如，硝酸用作酸液，其當量為 $\frac{\text{HNO}_3}{1} = 63.00$ ；但

用作氧化劑，則因其可以還原為 NO，故其當量，應為 $\frac{\text{HNO}_3}{3} = 21.00$ （化

合價由+5變為+2)矣。

例：設有重鉻酸鉀氧化液，每升含 $K_2Cr_2O_7$ 9.806克，問其當量數為若干？又在酸液內，問 30.00 立方釐米重鉻酸鉀液，可氧化 $\frac{N}{10}$ 硫酸亞鐵液若干？($Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$) 此亞鐵液每升中含有 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 若干克？

解：一當量重鉻酸鉀液，每升應含一克當量之重鉻酸鹽 = $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$
 = 49.03 克，(因重鉻酸鉀分子內，有兩個鉻素原子。每一鉻素原子，發生 3 單位之化合價變化，由 +6 變為 +3)。故此溶液之當量數為：

$$\frac{9.806}{49.03} = 0.2000N \quad \text{答}$$

$$30 \times 0.2000 = x \times 0.1000$$

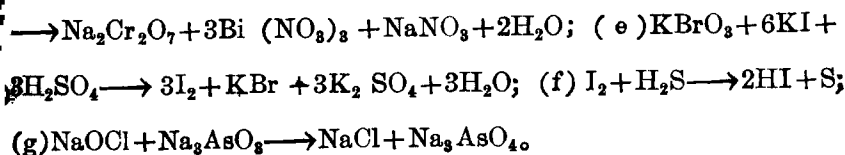
$$x = 60.00 \text{ 立方釐米之亞鐵液} \quad \text{答}$$

$$\text{一立方釐米一當量硫酸亞鐵液，含 } \frac{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O}{1000} =$$

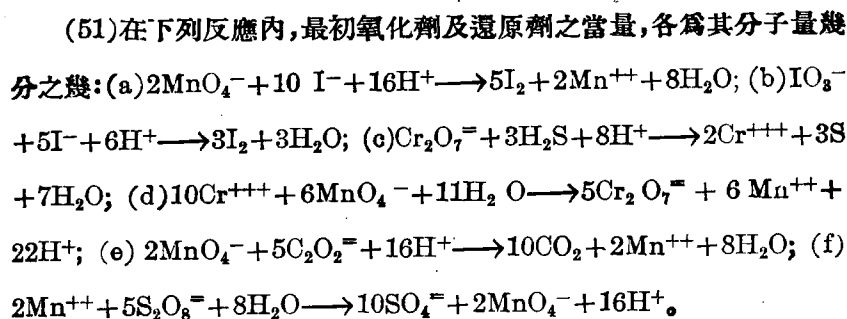
0.3920 克之亞鐵鹽。故一立方釐米之 $\frac{N}{10}$ 溶液，應含 0.03920 克也。 答

練 習 題

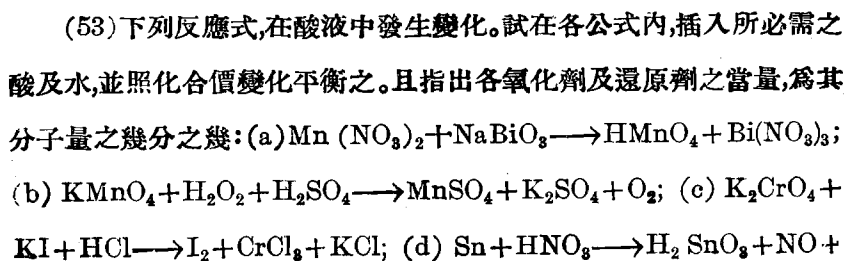
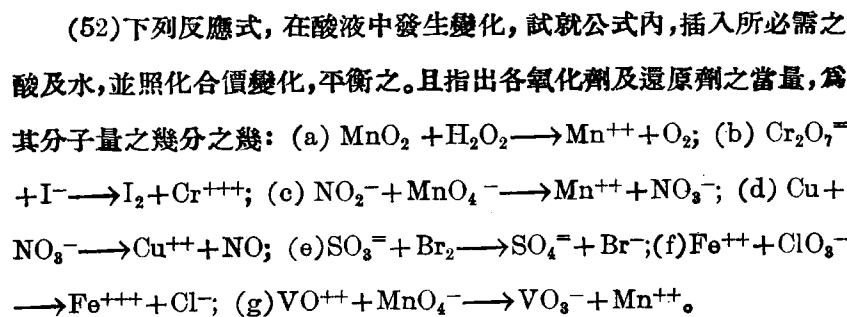
(50) 在下列反應式內，最初氧化或還原物質之當量，各為其分子量之幾分之幾？(a) $2FeCl_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + H_2SO_4$ ；(b) $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ ；(c) $Mn(NO_2)_2 + 5BiO_2 + 13HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 6H_2O$ ；(d) $2Cr(NO_3)_3 + 3NaBiO_3 + 4HNO_3$

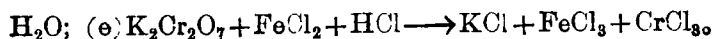


答：(a) $1, \frac{1}{2}$; (b) $1, \frac{1}{2}$; (c) $\frac{1}{2}, 1$; (d) $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}$; (e) $\frac{1}{6}, 1$; (f) $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; (g) $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。



答：(a) $\frac{1}{5}, 1$; (b) $\frac{1}{6}, 1$; (c) $\frac{1}{6}, \frac{1}{2}$; (d) $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}$; (e) $\frac{1}{5}, \frac{1}{2}$; (f) $\frac{1}{5}, \frac{1}{5}$ 。





89 (54) 若有硝酸液，作酸劑用，為 2N。問此溶液 50 立方釐米內，須加水若干，始可製成 2N 溶液，以供充作氧化劑之用？假定 HNO_3 還原為 NO 。

答：100 立方釐米。

90 (55) 今有一溶液，每升含 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50 克。問其當量值為若干？(a) 作酸液用，(b) 作還原劑用。（草酸鹽氧化為 CO_2 ）

答：(a) 0.5903N；(b) 0.7872N。

91 (56) 由下列結果，計算硝酸用作氧化劑，與壹酸合酸性草酸鉀，用作還原劑之比值：1 立方釐米 $\text{HNO}_3 = 1.246$ 立方釐米 NaOH 液；1 立方釐米 $\text{NaOH} = 1.743$ 立方釐米 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液； NaOH 當量值 = 0.1200，（草酸鹽氧化為 CO_2 ）。

答：4.885

92 (57) 若亞硝酸鉀 (potassium nitrite) 用作還原劑，為十分之一當量。問每立方釐米含 KNO_2 若干克？亞硫酸液，若用作還原劑，為 0.05860 N。問每升含 SO_2 若干克？

答：0.004256 克；1.876 克。

93 (58) 若 100 立方釐米之溶液內，含有純 KMnO_4 0.158 克，及純 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.490 克，問用作氧化劑時，其當量數為若干？又在酸液內，此氧化液 40.00 立方釐米，可氧化 $\frac{\text{N}}{10}$ 硫酸亞鐵液若干？此硫酸亞鐵液，每立方釐米含 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 若干克？

答：0.150N；60.00 立方釐米；0.0278 克。

94 (59) 一種溶液 100 立方釐米內，含 KMnO_4 0.3200 克，一種溶液 150 立方釐米內，含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.7200 克。問何種溶液氧化力較強？若各取 50.00 立方釐米，用 $\frac{\text{N}}{10}$ 氯化亞錫還原。問各須若干立方釐米？此氯化亞

錫液，每升含錫素若干克？

答：高錳酸鉀較強；50.62立方釐米；48.96立方釐米；5.935克。

(60) 若硝酸液，含 HNO_3 百分之 55.5 (以重量計)，比重為 1.350。

問用作氧化劑 (還原為 NO)，其當量數為若干？

答：35.67N。

(61) 若將 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10克，溶於水中，稀釋為 600 立方釐米。問此溶液作還原劑用，其當量數為若干？
 $(10\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O})$ 。

答：0.05683N。

(62) 若重鉻酸鉀液 (每升含 10克之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 100立方釐米，與 6N 硫酸 5立方釐米及硫酸亞鐵液 (每升含 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 80克) 75立方釐米混合，用 0.2121 N KMnO_4 滴定之。問須用 KMnO_4 液若干？

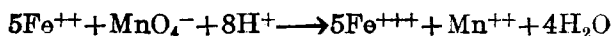
答：5.70 立方釐米。

高錳酸鉀法 (Permanganate process)

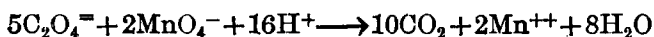
高錳酸鉀，為極強之氧化劑，可以定量氧化亞鐵，亞錫，亞汞，草酸，亞硝酸鹽 (nitrites)，亞硫酸鹽 (sulphites)，硫化氫，等物質。故此數種及其他多種可以氧化之物質，皆可用標準高錳酸鉀液滴定之。滴定時，在酸液內，高錳酸鉀還原為亞錳鹽 (manganous salt)，在稀溶液內為無色。故若有一滴過剩之高錳酸鉀液存在，則溶液即呈極著之淡紅色；滴定時即以此為終點。高錳酸鉀，既有極強之著色力，實際上，可以不用指示劑，故在容量分析上，多用之為標準氧化液。其最大之缺點，在

易於逐漸分解。

高錳酸鉀與亞鐵鹽，在有酸之冷液內，發生定量反應，其公式如下：



至高錳酸鉀與草酸鹽，在有酸之熱液內，則發生下列定量反應：



此二反應，為定量分析中，高錳酸鉀極普通之反應，亦為本書中高錳酸鉀氧化法之基本反應。

滴定鐵素時，最有效之鐵礦石溶劑，厥為鹽酸。但此酸本身，亦可使高錳酸鹽還原。此種還原作用，雖在冷而且稀之溶液中，作用甚緩；但溶液中如有鐵鹽存在，即發生接觸作用，而還原較速。補救此種困難之方法，有兩種：其一，為加入過量之硫酸，熱至有白煙放出，以逐去鹽酸。其二，則為加過量之硫酸亞錳液，而在冷液中，滴定之。溶液中因有亞錳鹽存在，可使高錳酸鉀，氧化亞鐵遊子，而對於鹽酸，並不發生顯著之反應。後法費時較少，但終點較不持久（終點易隱退）。兩法之詳細情形，以後均在褐鐵礦鐵素定量法內，敘述之。

滴定时，遇有高錳酸鉀終點已過時，常用標準硫酸亞鐵液，或硫酸亞鐵銨液，反滴定之。製備亞鐵液，及測定其與高錳酸鉀液比值之方法，均列於後節。此種溶液，亦可不用。無論何種還原液，用高錳酸鉀液滴定时，其每滴滴入，皆有局部紅色之發現。但攪動後，可以立即隱褪。俟還原劑幾全部氧化，終點將近時，則局部紅色褪去所需之時間，亦漸久。分析者，苟稍具經驗，不難決定終點之將近與否也。此後，則可繼續緩緩加入滴定液，以達到正確之終點。故有經驗之分析者，幾可不必製備反滴

定用之亞鐵液，以供高錳酸鉀滴定之用。初學者，誠能留意緩緩滴定，則此種反滴定液，自可不用。如此，則於校準及正式分析以前，應先滴定未權準重量之亞鐵鹽溶液數次，以練習之。

標準液之製備

濃度 約 0.1N

高錳酸鉀，在酸液內，皆還原為亞錳鹽，前已言之。錳素之化合價變化，為五單位，即由+7變為+2，是也。故高錳酸鉀克分子量之五分之一 $= \frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31.61$ 克，即為一克當量。每升溶液內，含有此數量之高錳酸鉀，即為氧化劑一當量液。亞鐵液，在酸液內，被氧化為高鐵鹽，僅發生一單位之化合價變化，即由+2變為+3也。故一克分子之 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (=278.0克) 或 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (=392.0克)，即為一克當量之亞鐵。將此重量之亞鐵鹽溶解為一升，即為一當量液。

手續：於大燒杯或瓷坩堝內，將高錳酸鉀結晶 3.25 克，溶解於約 1000 立方釐米之蒸餾水內，徐徐熱之。俟結晶溶解，再煮沸 10—15 分鐘。以表面玻璃覆之，放置令冷，如能隔夜尤佳。將溶液由石棉層 (a layer of asbestos) 過濾，然後移入一升瓶內，充分混合之(註一)。

註一：高錳酸鉀液，不能經久不變。其新製者較已放置數日者，改變尤速。所用之蒸餾水，若非曾加高錳酸之鹼金屬鹽，重行蒸餾，則其改變之原因，大半乃由於試藥與蒸餾水中所含有機物，起反應之故。此項溶液，且須隔絕光熱，因此二者，皆足引起分解作用，致有二氧化錳(manganese dioxide)之沈澱發生。而二氧化錳發生後，試藥分解尤速，且有氧氣放出。高錳酸鉀商品，往往不免雜有二氧化錳。故最好於校準前，依上方法煮沸之，並用石棉濾過；則所得溶液當較為固定也。

述

製備亞鐵液，可研碎28克之硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，或約40克之硫酸亞鐵銨 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，加6N之硫酸30立方釐米，潤濕之(註一)，用蒸餾水溶解。移入一升瓶內，稀釋為1000立方釐米左右，用力振盪，使其均勻。

高錳酸鉀液與亞鐵液之比較

手續：將高錳酸鉀液，裝入有玻璃活塞之滴定管內，按照普通應注意各點，檢查之。另將硫酸亞鐵液，裝入另一滴定管內。高錳酸鉀液，與橡皮接觸，可以發生還原作用，故不能盛以有橡皮管之滴定管。又此項溶液，顏色甚深，不能顯出液體表面之凹弧線。故讀取容量時，只得就液體上部之邊際，行之。

將亞鐵液40立方釐米置於燒杯內，稀釋約為100立方釐米。加稀硫酸10立方釐米，然後加入高錳酸鉀液，至溶液顯示不褪之淺紅色為止。用同樣方法，重行滴定數次，以兩種溶液得有適當之比值，為準。

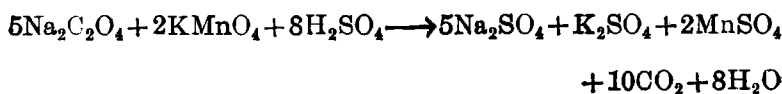
高錳酸鉀液之校準

高錳酸鉀，罕有十分純潔，而可直接秤取，製為標準者。有此原因，益以此種溶液不易永久不變，故最好應用已知成分之物質校準之。常用之校準物質，有鐵絲 (iron wire)，硫酸亞鐵銨，草酸鈉，草酸及其他草酸鹽。除草酸鈉外，其他鹽類，皆含結晶水，久則可以失去。故必須新製，且製時尤須特加注意。草酸鈉一物，現在多認為最滿意之標準。

✓註一：亞鐵鹽，在水溶液內，易於水解，而沉澱為鹼性鹽。加入磺酸，所以防止其水解也。

手續：秤取純草酸鈉兩份，各重 0.25—0.30 克（權至四位有效數字），置於 500 立方釐米之燒杯內。加沸水約 400 立方釐米，及硫酸亞錳（manganous sulphate）液（註一）20 立方釐米。草酸鈉完全溶解後，由滴定管加入高錳酸鉀標準液，時時攪動之，至終點達到為止。溶液溫度，不得任其低至攝氏 75° 以下，（註二）。用硫酸亞錳液 20 立方釐米，加蒸餾水，製成與滴定之溶液，同容量之比對液。（blank）測定所需以發生淡紅色之高錳酸鉀液量，由滴定用之標準液容量中，減去之。

由所得結果，計算高錳酸鉀液與當量之關係。滴定時所發生之反應，如下：



化合物計算法

用高錳酸鉀液滴定純化合物，如草酸鈉等，所用溶液中之高錳酸鉀克毫當量數（用作氧化劑），應等於被氧化物之克毫當量數（用作還原劑）。依酸滴定計算法列之，則

$$\text{cc.} \times N_1 = \frac{\text{克數}_x}{\text{me.}_x}$$

註一：磷酸亞錳滴定液，可將磷酸亞錳（ MnSO_4 ）20 克，溶解於 200 立方釐米之水內，再加濃磷酸（比重 1.84）40 立方釐米，及磷酸（85%）40 立方釐米，製成之。亞錳遊子，對於高錳酸鉀氧化草酸鹽，有接觸作用。此試液所含之磷酸，在本滴定中並無影響；但當其用為在鹽酸溶液中滴定鐵素之接觸劑時，則頗為重要也。

註二：草酸鈉與高錳酸鉀，只能在熱酸液內，發生定量之反應。

或 $cc_2 \times N_2 \times me_2 = \text{克數}$

例 I：若 40.00 立方釐米之 $KMnO_4$ 液，可以氧化 0.3000 克之 $Na_2C_2O_4$ 。問此溶液之當量值爲若干？又設以 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 及 Fe 計算，則 1 立方釐米之高錳酸鉀液，其相當值各若干？

解：高錳酸鉀，氧化草酸鹽爲二氧化碳（見前列之反應式）。在草酸鹽內，每一碳原子之平均電化合價（electrical valence）爲 +3；在二氧化碳內，則爲 +4。每一分子 $Na_2C_2O_4$ 含碳素兩原子，而每碳素原子之化合價變化爲一單位，故每分子之 $Na_2C_2O_4$ ，發生 2 單位之化合價變化。草酸鈉之克毫當量爲 $\frac{Na_2C_2O_4}{2000} = 0.06700$ 克。0.3000 克草酸鈉之克毫當量數，爲 $\frac{0.3000}{0.06700} = 4.477$ 。所用 40.00 立方釐米高錳酸鉀液之克毫當量數，與此亦必相等。故

$$40.00 \times N = 4.477$$

$$N = 0.1119$$

答

用 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 表示 1 立方釐米高錳酸鉀液之數值者，即 1 立方釐米高錳酸鉀液，能氧化 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 之克數。故

$$1 \times 0.1119 \times \frac{FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1000} = 0.03110 \text{ 克 } FeSO_4 \cdot 7H_2O \quad \text{答}$$

如用鐵絲以校準高錳酸鉀，則可先將其溶解於硫酸中，而滴定之。使其由亞鐵而氧化爲高鐵狀，即經過一單位之化合價變化也。

$$1 \times 0.1119 \times \frac{Fe}{1000} = 0.006246 \text{ 克 } Fe \quad \text{答}$$

例 II：若 40.00 立方釐米之 $KMnO_4$ 液，可氧化 30.00 立方釐米 $\frac{N}{2}$

NaOH 液所可中和之壹酸合酸性草酸鉀 ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 問 KMnO_4 液之當量值為若干? 又 25 立方釐米之 KMnO_4 液, 可氧化充作酸用之 $\frac{N}{4}$ 酸性草酸鉀 ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 若干立方釐米?

解: 30.00 立方釐米 $\frac{N}{2}$ NaOH 所可中和之壹酸合酸性草酸鉀。

$$= 30.00 \times \frac{1}{2} \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{3000}$$

40.00 立方釐米 x 當量 KMnO_4 所可氧化之壹酸合酸性草酸鉀。

$$= 40.00 \times x \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{4000}$$

故
$$30.00 \times \frac{1}{2} \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{3000} = 40.00 \times x \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{4000}$$

$$x = 0.5000N \quad \text{答}$$

酸性草酸鉀, 充作酸用 (一氫素當量), 為 $\frac{N}{4}$, 而作還原劑用 (二

氫素當量), 則為 $\frac{N}{2}$,

故
$$25.00 \times \frac{1}{2} = x \times \frac{1}{2}$$

$$x = 25.00 \text{ 立方釐米} \quad \text{答}$$

練習題

(63) 計算 1 立方釐米 0.1242N KMnO_4 之值 (a) 以 Fe 計 (b) 以 Fe_2O_3 計; (c) 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 計。

答: (a) 0.006934 克; (b) 0.009917 克; (c) 0.03451 克。

98 (64) 一立方釐米 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.2000$ 立方釐米 KMnO_4 ; 一立方釐米 $\text{KMnO}_4 \rightarrow 0.1117$ 克 Fe 。問壹酸合酸性草酸鉀液，若充還原劑用，其當量值為若干？ 答：0.4000N。

(65) 將鈣素沉澱為 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，過濾洗滌後，用稀 H_2SO_4 溶解之。然後用高錳酸鉀液，滴定釋出之草酸。若所用之 KMnO_4 液為 $\frac{N}{10}$ ，試計算1立方釐米 KMnO_4 液之值，(a) 以 Ca 計，(b) 以 CaO 計 (c) 以 CaCO_3 計。 答：(a) 0.002004 克；(b) 0.002804 克；(c) 0.005004 克。

4 (66) 高錳酸鉀液之濃度，為 20.00 立方釐米 $\rightarrow \text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2192 克。問此高錳酸鉀液之當量值為若干？其 1 立方釐米之值，若以 Fe 計，為若干克？又每立方釐米含錳素若干克？

答：0.1500N；0.008376 克；0.001648 克。

5 (67) 若某容量高錳酸鉀液，可以氧化之壹酸合酸性草酸鉀，須其一半容量之 $\frac{N}{5}$ 氫氧化鉀中和之。問此高錳酸鉀液，每升含 KMnO_4 若干克？ 答：4.214 克。

(68) 若 100.26 立方釐米高錳酸鉀液可以氧化之 KHC_2O_4 ，需 43.42 立方釐米之 0.3010N 氫氧化鈉中和之。問高錳酸鉀液之當量值，為若干？ 答：0.2607N。

(69) 用含 56.2% 鐵素之鐵鑛石，校準約 0.1N 之氧化液，若欲所用之溶液不超過 47 立方釐米，問須稱取鑛石若干克？ 答：0.467 克。

7 (70) 有高錳酸鉀液兩種。A 溶液，每立方釐米含 KMnO_4 0.01507 克；B 溶液 20 立方釐米 $\rightarrow 0.1200$ 克 Fe 。若混合為一種氧化液，其在酸液

中之氧化力與 $\frac{N}{3}K_2Cr_2O_7$ 相等。問此兩溶液之混合比，為若干？

$$\text{答：} \frac{A \text{ 容量}}{B \text{ 容量}} = 1.576。$$

8 (71) 今有 99.78 % 純度之鐵絲十分之一克，溶解於鹽酸中，用溴水 (bromine water) 氧化之。若用 9.47 立方釐米之 $SnCl_2$ ，將鐵素還原，問此還原液，每升應含 $SnCl_2$ 若干克？又此 $SnCl_2$ 液，若用作還原劑，問其當量值為若干？

$$\text{答：} 17.92 \text{ 克；} 0.1888N$$

褐鐵礦 (Limonite) 中鐵素之定量

第一法

用鋅素還原

本節所述之方法，對於普通之鐵礦石，只須不含可為鋅素或氯化亞錫 (stannous chloride) 還原，且可復為高錳酸鉀所氧化之物質，皆可應用。有多種礦石，含有鈦素 (titanium)，若此元素化合物與其他物質並存，則亦可影響此種滴定。但若將含有鈦素礦物，用硫化氫或亞硫酸還原鐵素，以代替鋅素或氯化亞錫，則過量之還原劑，可以煮沸除去，而鐵素之量，亦可準確滴定。

手續：將礦石研成細粉(註一)，精確秤取約 0.5 克之試樣兩份，置於瓷坩堝 (porcelain crucible) 內，灼至暗紅色 (dull redness)，約十分

註一：普通練習鐵礦分析，多用褐鐵礦為代表。褐鐵礦為天然之含水氧化鐵 (hydrated oxide of iron)，常發現於泥炭礦床 (peat beds) 地層內，或其附近，含多寡不等之有機物。此有機物，如入於溶液內，則可與高錳酸鉀起反應。

鐘(註一)。放冷，將樣品連同坩堝，置入盛有 30 立方釐米稀鹽酸(比重 1.12)之有柄瓷坩堝(casserole)內。用恰在沸點以下之溫度加熱，至不溶殘渣呈白色，或溶解作用終止為度。若殘渣為白色，或已知其不含鐵分，即無庸注意，亦不必過濾。但若有暗色殘渣存在，則可將其收集於濾紙上，洗去鹽酸，置於鉑坩堝(platinum crucible)內，燒灼之(註二)。將所得灰燼，與五倍重量之碳酸鈉混合，灼熱之使其熔融。冷卻後在坩堝內加沸水溶解此項熔融物。將溶液及沉澱(如有)與酸液相混合。但須避免因氣體釋出而發生之損失。加濃硫酸 6 立方釐米於瓷坩堝內，在蒸汽浴^上蒸發之至溶液變無色為度(註三)。蓋好瓷坩堝，用燈火加熱。持取瓷坩堝於手內，徐徐轉動，以促進蒸發，並防止騰濺。俟有硫酸酐(sulphuric anhydride)白煙放出(註四)後，冷卻之。加水 100 立方釐米，微煮沸之，使硫酸鐵溶解。

溶解之鐵素，在用高錳酸鉀液滴定之前，須還原為亞鐵狀。此則可用亞硫酸或硫化氫以完成之。並在鈍氣中煮沸，以逐去餘量之還原劑，

註一：初步之煅灼手續，常不可少。因硫酸雖可將含鐵物破壞，但不能將含氮物，變為不溶物質，而可被高錳酸鉀氧化也。

註二：燒灼錳鐵礦，可用鉑坩堝，亦可用瓷坩堝。但熔融殘渣，則非鉑坩堝不可。用時，切不可在氯化鐵之酸液內，留置過久，因其可侵蝕微量之鉑也。

註三：蒸汽浴(steam bath)之溫度，不足以蒸發硫酸。故溶液可任其蒸發一夜，而無乾涸之虞。

註四：無論遊離或化合之鹽酸，在達到其沸點溫度時，皆可為較難揮發之硫酸所代替。此時硫酸鐵，因無水以保持溶液狀，可成結晶體而析出，故尤須加意防止騰濺。硫酸鐵，常為絲狀結晶，極易與毛狀不溶解之氧化矽(silica)分別耳。

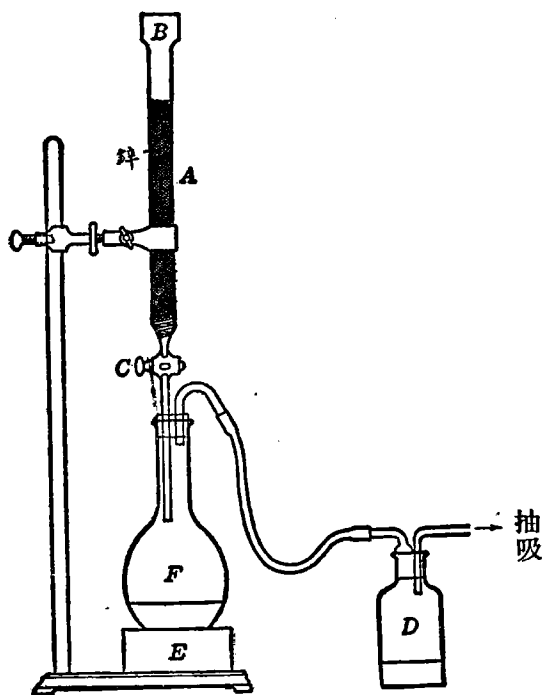


圖 一

而防止亞鐵之再氧化。還原劑之最有效者，厥為金屬錳。惟為反應迅速，及還原完全計，則鐵液必使與錳素密切接觸。此則可用改良之約翰氏還原器 (modified Jones reductor) (如圖一) 處理之。此還原器，為一種標準儀器，亦可應用於其他定量法。

A管內徑為18毫米，長為300毫米。其小管內徑為6毫米，在活塞下延長至100毫米。A管底部裝碎玻璃片或瓷片，上覆厚8毫米之玻璃毛，其上覆以1毫米厚之薄層石棉，如用於古氏坩堝 (Gooch crucible) 者。然後裝入汞製錳 (amalgamated zinc) (註一)，至距管口約50毫米。

註一：還原器內，用細錳粉 (fine zinc)，並非必要，以其易於滯塞管道也。錳粒大小，以能通過每英寸十孔篩 (10 mesh sieve) 而遺留於每英寸20孔篩者，為最合宜。

錳之汞製，可將其置於25立方厘米之當量氯化汞，及25立方厘米鹽酸 (比重1.12) 與250立方厘米水之混合液內，經二分鐘後，將溶液傾去，充分洗滌之。此時即可貯於瓶內，上覆以水，而保存之。漏斗頸部，所以置玻璃毛少許者，蓋防止應用還原器時，有雜質帶入也。

鋅之上，再置玻璃毛團一塊。若管頂非滴液漏斗管 (thistle tube) 狀 (B) 者，則可將直徑60毫米之漏斗，裝置橡皮塞一，插於管內。其還原器下部，則連接一吸瓶 (suction bottle) F。D 為安全瓶，以防止水由吸取唧筒 (suction pump) 內，混入溶液。還原器準備後，或放置時，均須用水裝滿 A 管，以免裝鋅部分之滯塞。

準備還原器如下：將安全瓶與吸取唧筒連接，由漏斗之上端，傾入用5立方釐米濃硫酸及100立方釐米蒸餾水製備之熱稀硫酸液。管理活塞 C，使酸液可以緩緩流下。繼續傾入酸液，至有 200 立方釐米流下，而在漏斗內仍有少量酸液時，即關閉活塞。棄去瀉下之酸液，再傾入100立方釐米之熱稀硫酸。於其瀉下後，用高錳酸鉀液試之。加入一滴，即應着色不褪。否則須重新沖洗之，至可決定鋅內不含有若干之還原物，為止。還原器內，不得有空氣混入(註一)。

將熱鐵液 (並非煮沸者)，傾由還原器內經過；其速率每分鐘不得過50立方釐米(註二，註三)。用稀硫酸沖洗容器，並應隨鐵液之後，速即傾

註一：還原器漏斗，不得任其流空。此管遺一部份之水在內，則再用時，僅須稍加洗滌即可。但仍應先行一試，以免錯誤。

還原器充分沖洗後，如需多過一滴之高錳酸鉀液，始能使100立方釐米之稀酸液顯示顏色，則須計算鋅內鐵素之容讓量 (allowance)。此器一經洗滌，留以備用，即須註意防止空氣之混入。否則過氧化氫 (hydrogen peroxide) 即將生成，而與高錳酸鉀起反應，結果將完全無用矣。

註二：鐵液與鋅接觸，即還原為亞鐵狀。其由鋅粒間經過之速率，不應較上述者為大。惟於加入沖洗之水時，可將速度略為增加。最好在加入沖洗之水以前，使鐵液大部分流出漏斗，但不可流盡。如手續必須中途停止，可先關閉活塞則漏斗不致流空。

在瓶內，若將空氣排出，亦可用鋅將鐵液還原。不過比較還原器，用鋅為多，且最後尚須將剩餘之鋅，完全溶解，頗為煩瑣，遠不如還原器之便利也。

註三：在將鐵液還原以前，須先將沖洗應用之稀酸液，加熱備齊。酸液及洗滌之水，均須量定容量。又校準時與校準以後之滴定，均須用容量相同之溶液。

入熱硫酸175立方釐米。最後再加蒸餾水75立方釐米務使漏斗內，存留一部分。然後移開D瓶，將吸瓶在水管龍頭（water tap）下，速即冷卻之（註一），以免久露於空氣中之氧氣。再加稀硫酸 10 立方釐米，並直接加入高錳酸鉀液於吸瓶(F)中，以滴定之，至淡紅色不褪爲止。

由滴定之結果，及所取樣品之重量，計算褐鐵鏽中鐵素之百分數，以Fe及Fe₂O₃計。

第二法

用氯化亞錫還原

耶摩曼，倫哈德二氏法（Zimmermann-Reinhardt procedure）

高錳酸鉀，在冷液內，可以徐徐氧化鹽酸，前已言之。但若加過量之硫酸亞錳液，而在極稀之冷液內，徐徐滴定之，則雖有氯化物存在，亦可用高錳酸鉀液，以滴定鐵素。如此，則在未用高錳酸鉀液氧化以前，高鐵遊子亦可用氯化亞錫還原。此種試藥之作用，至今尙無適當之解釋。或係由於產生高錳中間化合物（intermediate manganic compound）與亞鐵化合物反應迅速之故，即所謂氧化作用之接觸功用，亦未可知。

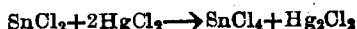
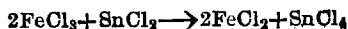
氯化亞錫還原鐵素後，其過量之還原劑即須除去，否則亦可於滴定時與高錳酸鉀液發生反應。此則可用氯化汞以氧化之。至氯化汞，則還

註一：滴定終點之顯示，在冷液內，較在熱液內易於持久。此或係由於高錳酸鉀對於滴定時所生成之硫酸亞錳，微有作用之故。如溶液變成褐色，即爲酸液不足之證，應立將少許加入。但往往因亞鐵遊子及釋出之二氧化錳，發生第二反應，使結果不甚準確。故最好棄去重作。

原為氯化亞汞，乃不溶解物，對於高錳酸鉀，並不發生影響也。

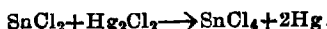
手續：將鐵石研為細粉。用小瓷坩堝，秤出兩份，各重約 0.5 克，照第一法所述，將其溶解。必要時，並熔融其殘渣。於熱溶液內，用藥滴管 (dropper) 加入氯化亞錫液，至溶液之黃色褪去，氯化鐵還原為氯化亞鐵為度。不得多加一滴或二滴以上。俟完全冷卻後，立即加入氯化汞液 (mercuric chloride) 30 立方釐米 (註一)。此時應即有白色沉澱析出。若不發生沉澱，則係所加之氯化亞錫不足。若沉澱完全為灰色，則係所加氯化亞錫過多所致，即應棄去重作 (註二)。將溶液放置 5 分鐘，用冷水稀釋為 400 立方釐米左右，加硫酸亞錳滴定液 (註三) 25 立方釐米，立即用標準高錳酸鉀液在冷時滴定之。由校準結果，及此滴定數，計算褐鐵礦中鐵素 (Fe) 之百分數，並用 Fe_2O_3 之百分數表示之。

註一：加入氯化亞錫及氯化汞，所發生之反應，如下：



氯化亞汞 (Hg_2Cl_2) 沈澱，析出為細絲狀。

註二：若氯化亞錫加入過多，則發生第二反應，而氯化亞汞還原為金屬汞：



此種第二 (secondary) 反應，可由沈澱之變暗顯示之；因高錳酸鉀可以徐徐氧化此金屬汞，故此溶液不復有滴定鐵素之價值。

註三：硫酸亞錳滴定液製備法，見第 69 頁註一。其所含之磷酸，產生較不遊離之磷酸鐵，

可將滴定時所發生之氯化鐵黃色除去；因此黃色，可影響於終點之明晰也。

溶液既加入氯化汞，應放置約五分鐘，使氯化亞汞可以完全析出。此後則須立時滴定之，以免亞鐵再為空氣所氧化。

化合物計算法

當物質(x)用高錳酸鉀氧化法分析時，其滴定液之立方釐米數(s)乘當量數之積，即為所用高錳酸鉀液之克毫當量數，亦即樣品中所含還原劑之克毫當量數也。將此數乘以被氧化物質之一毫當量克數，即得樣品中所含此物質之數量。故將其用樣品重量除之，而乘以100，即得所欲計算之百分數。

$$\frac{(ccs \times Ns \times mex)}{\text{樣品重量}} \times 100 = \%x$$

例 I：若 0.5000 克之鐵鑛石，溶於酸液後，將鐵素完全還原，須用 KMnO_4 液 (1 立方釐米 \rightarrow 0.01260 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 25.50 立方釐米以氧化之。問此鐵鑛石中所含之鐵素，以 Fe 及 Fe_2O_3 計各若干？此 KMnO_4 液若用以氧化 3.00% (以重量計) 之過氧化氫 (hydrogen peroxide) 液 10.0 克問須用標準液若干 ($5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{++} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$)？

$$\text{解：} \quad \text{KMnO}_4 \text{液當量數} = \frac{0.01260}{1 \times \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000}} = 0.2000\text{N}$$

$$\frac{25.50 \times 0.2000 \times \frac{\text{Fe}}{1000}}{0.5000} \times 100 = 56.96\% \quad \text{答}$$

$$\frac{25.50 \times 0.2000 \times \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2000}}{0.5000} \times 100 = 81.44\% \quad \text{答}$$

(每原子之化合價變化為一單位)

$$\frac{x \times 0.2000 \times \frac{H_2O_2}{2000}}{10.0} \times 100 = 3.00$$

$$x = 88.2 \text{ 立方釐米}$$

答

在 H_2O_2 內，有一原子之氧素可認為含有 -2 電化合價；其他一原子，則電化合價為零： $H^+ - O^+ - O^- - H$ 。

H_2O_2 還原時，不帶電之氧素，其化合價由 0 變為 -2 （即與氫素化合為水也）；但 H_2O_2 氧化時，帶負電之氧素，其化合價由 -2 變為 0 （即變成氣體氧素也），故 H_2O_2 無論作氧化劑或還原劑，其毫當量均為 $\frac{H_2O_2}{2000}$ 也。

例II：今有一種 $KMnO_4$ 液，其鐵值 (iron value) 為 0.005584 （即 1 立方釐米溶液可以將 0.005584 克之鐵素由亞鐵狀氧化為高鐵狀也）。設將 5.00 克重之鋼，溶解於酸中，而用倭哈德氏法 (Volhard method) 於中性溶液中，用上述之 $KMnO_4$ 液，滴定其所含之錳素 ($3Mn^{++} + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$)。若用此標準液 20.0 立方釐米，問鋼內所含之錳素百分數為若干？

$$\text{解： } KMnO_4 \text{ 之當量數為 } \frac{0.005584}{1 \times \frac{Fe}{1000}} = 0.1000N。$$

$KMnO_4$ 用於中性溶液時，其錳素化合價之變化，為 3 而非 5 （由 $KMnO_4$ 之 $+7$ 變為 MnO_2 之 $+4$ ）。故在此特別情形時， $KMnO_4$ 之當量數為 $0.1000 \times \frac{5}{3}$ 。而滴定之錳素，其化合價變化則為二單位（由 $+2$ 變為 $+4$ ），故其毫當量數為 $\frac{Mn}{2000}$ 。

$$\frac{2.00 \times 0.1000 \times \frac{1}{2} \times \frac{\text{Mn}}{2000}}{5.000} \times 100 = 0.66\% \quad \text{答}$$

軟錳礦(Pyrolusite)氧化力(Oxidizing power)之測定

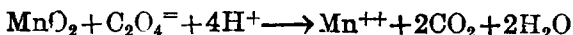
純軟錳礦，乃由二氧化錳 (manganese dioxide) 組成。其用為氧化劑及製造氯素之價值，恆視樣品內所含二氧化錳之成分而定。此成分可用間接法測定之。其法先將二氧化錳在含有過量硫酸亞鐵或草酸之硫酸溶液內溶解還原，而用高錳酸鉀標準液滴定其餘量。

此分析軟錳礦法，亦可應用於他種氧化劑定量。例如與二氧化錳極相類似之 $\text{PbO}_2, \text{Pb}_2\text{O}_3 (= \text{PbO}_2 \cdot \text{PbO})$ ，與 $\text{Pb}_3\text{O}_4 (= \text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO})$ 等是也。

手續：用瑪瑙乳鉢，研細礦石，以不含粗粒為度（註一）。秤取樣品兩份，各約重 0.5 克，置於 500 立方釐米之燒杯內。計算每份樣品理論上所需之草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 或草酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 量（註二）。

註一：分析工作之成功，多依賴於礦石之研細，若研磨之細度合宜，當可於十五分鐘內，完全溶解。

註二：草酸必較所需以與軟錳礦發生反應之量，有適當之剩餘，俾可促進溶解作用。若僅有少量剩餘之草酸，則軟錳礦往往有極難溶解之餘粒。且在滴定時，最好亦應有多量之草酸，俾可與多量之高錳酸鉀液反應，而增加工作之準確度。但所餘之量，亦不可超過與 50 立方釐米高錳酸鉀液反應者。如所分析之軟錳礦，已確知為上等礦石，其純度在 80% 以上，則所用之草酸量，可假定全係 MnO_2 以計算之。若不知礦石之品質如何，則最好秤取三份樣品，先假定礦石為純品，取其一份，加入上述方法計算之草酸量。然後由吸管或滴定管，加入高錳酸鉀液，而觀察其所需之約量。若所用之高錳酸鉀液，多於 50 立方釐米滴定管所盛之容量，則可將加於其餘兩份樣品之草酸量，比照減少之。



每一燒杯內加入之純草酸，須準確秤定，較計算量約多 0.2 克，記入筆記本內。各加水 25 立方釐米及 6N 硫酸 50 立方釐米。蓋好後，徐徐熱之，至不再放出二氧化碳為度（註一）。如有殘渣，且其顏色可妨礙高錳酸鉀滴定之終點，則須用過濾法以除去之（註二）。

最後將溶液稀釋為 200—300 立方釐米，加熱至恰在沸點以下之溫度，再加硫酸亞錳液 15 立方釐米，乘其尚熱時，用高錳酸鉀液滴定剩餘之草酸量。

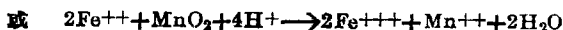
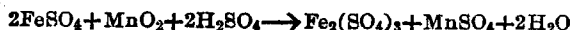
由所得結果，計算軟錳礦中之 MnO_2 百分數。

化合量計算法

測定軟錳礦之氧化力（以二氧化錳計算），乃一間接方法，因並不直接滴定二氧化錳或與其相當之物質也。二氧化錳之成分愈小，則所用之滴定液愈多。此外並無特別之處。還原劑（草酸鹽或亞鐵鹽），可如上述方法，用結晶品直接加入，或製備還原液，而量取其一定容量，以加

註一：草酸若在燒杯內壁結晶，則可因受熱而分解。故燒杯邊際不得加熱。濃硫酸亦可使草酸分解，故在傾入燒杯以前，必須先稀釋之。

註二：硫酸亞鐵，硫酸亞錳，或鐵錳，皆可用以代替草酸，其反應如下：



剩餘之亞鐵，亦可用重鉻酸鉀液滴定之。但如用亞鐵鹽，則必須避免為空氣所氧化。

入樣品中。計算時，無論如何，最好將與所用還原劑全部相當之高錳酸鉀液容量算出，而減去滴定餘量還原劑之高錳酸鉀液容量。則此差數即為與樣品所含二氧化錳相當之高錳酸鉀液容量。

計算 $Pb_2O_3 (= PbO_2 \cdot PbO)$ 及 $Pb_3O_4 (= PbO_2 \cdot 2PbO)$ 時，其毫當量數，各為其分子量之2000分之1。雖其分子中鉛素多過一原子者亦然。因在此二種物質分子中，皆僅一原子之鉛素，為還原劑所還原（由+4變為+2）。其餘之鉛原子，本皆為二價也。

例 I：一種軟錳鏽樣品，重 0.5000 克，加入 0.8500 克之草酸及稀硫酸液。俟反應終止後，將剩餘之草酸，用 45.00 立方釐米 $\frac{N}{10} KMnO_4$ 滴定之。計算軟錳鏽之氧化力（以 $MnO_2\%$ 計）。

$$\begin{aligned} \text{解：相當於 } 0.8500 \text{ 克草酸之 } \frac{N}{10} KMnO_4 \text{ 容量} \\ = \frac{0.8500}{0.1000 \times \frac{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{2000}} = 135.0 \text{ 立方釐米} \end{aligned}$$

$$\text{所用之 } KMnO_4 \text{ 液} = 45.00 \text{ 立方釐米}$$

$$\begin{aligned} KMnO_4 \text{ 淨量} &= \text{與樣品中所含 } MnO_2 \text{ 反應之草酸相當之容量} = 135.00 \\ &- 45.00 = 90.00 \text{ 立方釐米} \end{aligned}$$

$$\frac{90.00 \times 0.1000 \times \frac{MnO_2}{2000}}{0.5000} \times 100 = 78.23\% \quad \text{答}$$

$$\text{或，所加之草酸克毫當量數} = \frac{0.8500}{\frac{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{2000}} = 13.50$$

$$\text{所用 } KMnO_4 \text{ 之克毫當量數} = 45.00 \times 0.1000 = 4.500$$

克毫當量淨數 = $13.50 - 4.500 = 9.000$ = 樣品中所含 MnO_2 之克毫當量數。

$$\frac{9.000 \times \frac{\text{MnO}_2}{2000}}{0.5000} \times 100 = 78.23\% \quad \text{答}$$

例II: 今有只含無反應雜質之四氧化三鉛 (Pb_3O_4) 樣品, 其重量為 3.500 克, 加入一吸管之硫酸亞鐵銨液, 及足量之稀硫酸, 其作用停止後, 需 $\frac{N}{5}$ KMnO_4 液 3.05 立方釐米, 以氧化餘量之亞鐵液。若直接用 KMnO_4 液, 滴定同一吸管所吸取之亞鐵液, 則須用標準氧化液 48.05 立方釐米。問樣品中之 Pb_3O_4 百分數為若干?

解: $48.05 - 3.05 = 45.00$ = 與“相當於 Pb_3O_4 之”亞鐵液相當之 KMnO_4 立方釐米淨數。

$$\frac{45.00 \times \frac{1}{5} \times \frac{\text{Pb}_3\text{O}_4}{2000}}{3.500} \times 100 = 88.15\% \quad \text{答}$$

練習題

(72) 分析含有 60.0% Fe_2O_3 之鐵鏽, 稱取樣品 0.5000 克, 用亞硫酸還原鐵素。因未煮沸而將餘量之 SO_2 逐出, 致滴定時, 曾用 0.1N KMnO_4 液 38.60 立方釐米。問其錯誤為若干? 錯誤百分數若干? 溶液內有 SO_2 若干克?

答: (a) 1.60%; (b) 2.67%; (c) 0.00322 克。

(73) 如有 0.500 克含 59.50% Fe_2O_3 之褐鐵鏽樣品, 須用 KMnO_4 液 40 立方釐米, 以氧化其鐵素。問 1 立方釐米高錳酸鉀 (a) 與 Fe 若干克相

當?(b)與 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 若干克相當?

答: (a) 0.005189克; (b) 0.005859克。

(74) 由下列結果, 計算褐鐵礦樣品中之鐵素百分數: 樣品重量 = 0.5000 克; KMnO_4 液用量 = 50 立方釐米; 1 立方釐米 KMnO_4 液 = 0.005317 克鐵素; FeSO_4 液用量 = 6 立方釐米; 1 立方釐米 FeSO_4 液 = 0.009200 克 FeO 。

答: 44.60%。

(75) 今有矽酸鹽 1 克, 若分析其所含之鐵鋁, 可得 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 共 0.5000 克。其所含之鐵素, 還原後, 則須用 25.00 立方釐米之 0.2N KMnO_4 液氧化之。試計算樣品內 FeO 及 Al_2O_3 之百分數各若干?

答: FeO 35.89%; Al_2O_3 10.03%。

(76) 分析一種鑛石樣品之鈣素, 先將其沉澱為草酸鈣, 然後用硫酸溶解之。再用 KMnO_4 液滴定釋出之草酸。若欲使 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 立方釐米數之一半, 適當於樣品中 CaO 之二倍, 問須稱取樣品若干克?

答: 1.121 克。

(77) 今有過氧化氫樣品, 重 2.50 克, 用 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 滴定之 ($5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{++} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$)。若釋出之氧氣為 50.4 立方釐米 (在標準環境下量之), 問用去之 KMnO_4 液為若干立方釐米? 又 H_2O_2 在樣品中之百分數為若干?

答: 45.0 立方釐米; 3.06%。

(78) 設有酸性草酸鉀樣品, 僅含有無反應之雜質。不論用某種濃度之 KOH 液, 或一種 KMnO_4 液 (40.00 立方釐米可氧化半克含 79.84% Fe_2O_3 之褐鐵礦) 滴定之, 其所需之容量相等。如用此 KOH 液, 滴定 60

立方釐米 (用作還原劑時, 其當量數為 $0.04000N$) 之壹酸合酸性草酸鉀, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 問此鹼液須用若干? 答: 28.80 立方釐米

(79) 用高錳酸鉀, 滴定 0.2000 克不純之 Na_2SO_3 樣品 (將亞硫酸鈉氧化為硫酸鈉), 若欲用標準液之立方釐米數乘 2, 即得樣品中之 SO_2 百分數, 問每立方釐米之高錳酸鉀液, 應相當於鐵素若干克?

答: 0.006974 克。

(80) 分析一種含錳之鑛石, 在中性溶液中, 用標準 $KMnO_4$ 液滴定之 (倭哈德法) ($3Mn^{++} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$)。若欲以所用標準液容量十分之一, 表示樣品中錳之百分數, 問須稱取鑛石若干克? 至 $KMnO_4$ 之當量值則如下: 在酸液中, 滴定一克不純 $NaNO_2$ 樣品, 所用 $KMnO_4$ 標準液容量, 恆與樣品中之 $NaNO_2$ 百分數相等。

答: 4.776 克。

(81) 分析鋼內錳素之法, 有數種。其一為高硫酸鹽法 (persulphate method)。此法將鋼內錳素, 用高硫酸銨 (ammonium persulphate) 氧化之, 使為高硫酸鹽。然後煮沸之, 以除去過量之高硫酸銨。再用吸管加入硫酸亞鐵液, 其過量之亞鐵液, 則用高錳酸鉀標準液滴定之。又一法 (倭哈德法) 則將錳素, 在中性溶液內, 直接用高錳酸鉀滴定: $3Mn^{++} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$ 。設有鋼樣 2.00 克, 用高硫酸鹽法, 加入 50 立方釐米之 $\frac{N}{20}$ 硫酸亞鐵液, 而所用之 $KMnO_4$ 液 (1 立方釐米 ~ 0.005584 克鐵素) 為 15.0 立方釐米。問鋼樣中之錳素百分數為若干? 若用倭哈德法分析重量相同之鋼樣, 問須此 $KMnO_4$ 液若干立方釐米?

答: 0.55%; 6.66 立方釐米。

20(82)今有軟錳礦樣品，重0.6000克，用0.9000克之草酸處理後，需高錳酸鉀液（1立方釐米 \rightarrow 0.03038克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）23.95立方釐米，以滴定草酸之餘量。問樣品內 MnO_2 之百分數為若干？ 答：84.47%。

21(83)設有重0.2500克之軟錳礦，加入一定重量之純草酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），俟酸液中之反應完畢後，其過量之草酸，須用30立方釐米之 KMnO_4 （1立方釐米 \rightarrow 0.01960克 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）以氧化之。若軟錳礦含86.93%之 MnO_2 ，問所加之草酸為若干克？

答：0.4095克。

(84)分析0.800克之軟錳礦樣品，用硫酸亞鐵銨液60.0立方釐米處理之，俟反應完畢後，其過量之亞鐵液，須用 KMnO_4 液15.0立方釐米以氧化之。亞鐵液每立方釐米內，有純潔含水鐵鹽0.0392克。40.00立方釐米之 KMnO_4 液，可以氧化30立方釐米作酸用之 $\frac{\text{N}}{10}\text{KHC}_2\text{O}_4$ 液。試

計算軟錳礦中錳素百分數。

答：34.4%。

23(85)設有三氧化二鉛（ $\text{Pb}_2\text{O}_3 = \text{PbO}_2 \cdot \text{PbO}$ ）樣品2.00克，僅含無反應之雜質。若加20.0立方釐米之6N H_2SO_4 及50立方釐米之草酸液（每立方釐米含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.0126克），反應完畢後，須用可以氧化30.0立方釐米壹酸合酸性草酸鉀液（40.0 cc. $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液 \rightarrow 20.0立方釐米 $\frac{\text{N}}{10}\text{NaOH}$ ）之 $\frac{\text{N}}{10}\text{KMnO}_4$ 反滴定之。試計算樣品之純度（以Pb百分數及 Pb_2O_3 百分數計）。 答：82.8%Pb；92.4% Pb_2O_3 。

(86)用下列結果，計算 KMnO_4 之當量數，及四氧化三鉛樣品中所含鉛（Pb）之百分數：樣品=A克；用以還原四價鉛之 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

= B 克；用以氧化過量草酸之 KMnO_4 液 = C 立方釐米。 KMnO_4 之濃度爲：若用以滴定過氧化氫時，其所用之 KMnO_4 容量，與釋出之氧氣（在標準環境下量之）容量相等。（ $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{++} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ）

$$\text{答： } 0.08930\text{N； } \frac{\left[\frac{B}{0.06300} - (C \times 0.08930) \right] \times \frac{3\text{Pb}}{2000} \times 100}{A}$$

重鉻酸鉀法

重鉻酸鉀，與高錳酸鉀相同，亦爲極強之氧化劑。但有數點，較高錳酸鉀爲優，而以滴定亞鐵遊子時，爲尤著。其第一便利處，卽爲其固定性。次則爲，可滴定含稀鹽酸之冷溶液，而不致氧化任何氯化物。其反應如下： $6\text{Fe}^{++} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 6\text{Fe}^{+++} + 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。至其主要之缺點，則爲至今尚未覓得完全滿意之內用指示劑，以指示氧化之完成與否。故恆須採用外用指示劑（outside indicator）。例如鐵氰化鉀（potassium ferricyanide）是也。此種指示劑，如取出少量之溶液試之，則凡有亞鐵遊子存在，卽現藍色： $3\text{Fe}^{++} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{=} \longrightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。故重鉻酸鉀之用途，因無適當之指示劑，卽頗受限制。但用以直接滴定鐵素，或間接滴定其他幾種氧化劑，均稱滿意。

惟因恆難直接滴定至終點而不超過，故常須用亞鐵液，以反滴定之。

前述之反應，已顯示在酸液內，重鉻酸鉀之鉻素，由 +6 價還原爲 +3 價，而成爲高鉻化合物。故每鉻原子之化合價變化，爲 3 單位。而全重

鉻酸鉀分子之化合價變化，為 6 單位。是重鉻酸鉀之克當量為 $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$
= 49.03 克也。此重量之重鉻酸鉀，溶解於一升之水中，即製成一當量之
氧化液矣。

本法所用之硫酸亞鐵，及硫酸亞鐵銨，其一克當量，與高錳酸鉀法
相同，亦為一克分子量。

至於計算溶液之比值，校準標準液及分析結果等，其原理，亦與高
錳酸鉀法內所列者，相同。

溶液之製備

濃度 約 0.1N

重鉻酸鉀商品，可用熱水再行結晶，以精製之。烘乾後，小心加熱，
使其熔融，以驅逐殘餘之水分，惟溫度不宜過高，以免逐出氧素。此種精
製之純鹽可直接秤取若干，溶解之。在量瓶內稀釋為一定之容量。用此
種方法製備之溶液，可直接計算其當量濃度，不必施校準之手續。但普
通常用重鉻酸鉀商品，製備溶液，而秤取一種成分固定之物質比較之，
以校準其濃度。其方法如下：

✓ 手續：取極佳之重鉻酸鉀 5 克，研碎之，溶解於蒸餾水中。傾入於
一升瓶內，稀釋為約 1000 立方釐米，充分搖盪之，使溶液均勻混和。

還原液之製備，則可秤取硫酸亞鐵 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 28 克，或硫酸
亞鐵銨 ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) 40 克，研碎之。用 30 立方釐米 6N
 H_2SO_4 潤濕之，溶解於蒸餾水中。傾入於一升瓶內，稀釋為約 1000 立方

釐米，用力搖盪之，以期均勻混和。

指示劑溶液

測定氧化作用之完全與否，並無一種指示劑，可以在溶液內應用，如甲基橙者。故不得不採取外用指示液，而將溶液移出數滴，以試驗之。此項試藥，為鐵氰化鉀 (potassium ferricyanide)。若滴定之溶液內，尚有未氧化之亞鐵遊子存在，則可與此指示液起反應，而生藍色沉澱（或僅顯藍色）。試驗之法，可取指示劑數滴，一一置於瓷板或不透水之白蠟紙板上，再用攪棒之一端，取滴定之溶液數滴，置於指示液內。如氧化作用將完全，則溶液內，僅餘極少量之亞鐵化合物，未經氧化，其與指示劑所發生之反應，即不能立刻顯出。而須略待片時，始可決定有無藍色發現。大致30秒鐘，即已足用。惟分析時，自始至終，皆應遵守此規定也。蓋時間過長，則光線與灰塵二者之影響，可使已氧化之鐵鹽還原，而呈顯藍色，致礙正確終點之觀察矣。

指示液須極稀薄，否則其本身之顏色過深，亦可影響觀察之準確。用時須每日配製新液。其配法，可取如針頭 (pin's head) 大之結晶鐵氰化鉀，溶解於25 立方釐米之蒸餾水內，並應用氯化鐵精細試驗之。如有亞鐵氰化鉀 (potassium ferrocyanide) 存在，則即呈現藍色。

必要時，可在鐵氰化鉀溶液內，加溴水 (bromine water) 少許，用再結晶法 (recrystallization) 精製之。

氧化液與還原液之比較

手續：照前述洗滌滴定管之普通手續，將兩滴定管，分別用溶液洗滌後，裝滿之。最好將重鉻酸鉀液，裝入有玻塞之滴定管。

由滴定管將亞鐵鹽溶液40立方釐米放入約300立方釐米之燒杯內，加稀鹽酸（比重1.12）15立方釐米及水150立方釐米。再由另一滴定管，放入重鉻酸鉀液。因兩種溶液，皆約為十分一當量，故35立方釐米之重鉻酸鉀液，可一次先行加入，而無須試驗。迨已加入35立方釐米後，可用棒端移出鐵液一小滴，在瓷板上與指示液混合（註一）。如立刻發生藍色沉澱，則可再加重鉻酸鉀 0.5立方釐米，然後試驗。攪棒既與指示液接觸，應將其浸入蒸餾水內洗滌之，始可再行置入鐵液內。如此繼續試驗，迨至藍色漸淡，即逐漸減少每次所加之重鉻酸鉀液量，最後僅以一滴為度。如溶液與指示劑混合，經30秒鐘後不現藍色，即係已經達到終點。滴定，至此可以終止。尚可再取一大滴鐵液試驗之。為確定終點起見，可於30秒鐘後，再取出相同之一滴，置於以前試驗之結果旁，仍與指示液

註一：試驗時，移出過多之大量溶液，可以減低工作之準確度。滴定起首時，因有多量之亞鐵鹽存在，故只須將溶液潤濕攪棒一端，即已足用。而於滴定將終時，則可取大滴溶液，以供最後之試驗。攪棒用過，必須洗淨，以免將指示液帶入主液內。若移取溶液，均照此加以注意，則滴定溶液，既多至200立方釐米左右，取出之量極少，決不至影響定量之準確。且依上述手續行之，未氧化之亞鐵液濃度，在滴定時減少甚速，故最後雖取出大滴溶液，其所損失之亞鐵量，對於分析結果，亦並不發生顯著之差誤也。

此法，若照上述測定終點，其準確度，能與其他方法相等。若亞鐵鹽液曾經製備，則滴定所需之時間，並不較高錳酸法為多也。

混合而比較之。兩混合液顏色如相同，即係反應完全之徵。若以前之混合液，微現藍色，即示終點尚未達到。但若終點已過，則可再加少許之亞鐵液，而繼續滴定之。

由所用之溶液量，依滴定管檢定校正數改正之；必要時，並照溶液溫度改算。用此改正數，以氧化液為標準，計算亞鐵鹽溶液之值。

重鉻酸鉀液之校準

標準之選定

重鉻酸鉀法與高錳酸鉀法相同，可用以校準標準液之物品，必具有幾種特性；第一，其成分須已經明晰，而其還原作用甚為確定者。其次則須在空氣中，能經過較長之時間，不致被氧化者。根據此項標準，吾人可選擇硫酸亞鐵銨等類之純結晶鹽，或純鐵絲，或已確知成分之鐵礦石。標準物之純度，並非必須適為一百分者。僅須知其有效還原之成分，與不含他項有礙物質，即可矣。

校準重鉻酸鉀液最通用之兩種標準物，乃硫酸亞鐵銨，及純鐵絲。市售之標準鐵絲 (standard iron wire)，最為合用。每軸樣品所含鐵素之成分，可用幾種重量分析法測定之。此項標準鐵絲，最好貯於有氯化鈣之瓶內，而不任其與之接觸。但用時，仍須檢查，已否生鏽。

若用純硫酸亞鐵銨為標準，則須選擇透明結晶者。最好取出多量磨碎而混合之，用重量法測定其鐵素量。此物置於密閉容器內，可以歷久不變。

校準法

第一法

用鐵絲校準

手續：稱取鐵絲兩份，各重 0.24—0.26 克。詳細檢查其是否生銹，並用濾紙擦拭之（勿與手指接觸）。稱取時，須置於表面玻璃上，並須彎曲之，以免影響天平之擺動。

於容量 300 立方釐米之二錐形瓶 (Erlenmeyer flask) 內，各置鹽酸（比重 1.12）30 立方釐米，用表面玻璃蓋好。加熱至將沸騰時，移去火焰，加入鐵絲。溶解時須注意不致損失溶液，蓋好後（註一），再煮沸二三分鐘。繼用少量之水，沖洗錐瓶內壁，及表面玻璃。照第 94 頁所述，用高錳酸鉀滴定褐鐵鏽鐵素法（詳閱此滴定法之附註），加入氯化亞錫液及氯化汞液。因大部分之鐵素，已為亞鐵狀，故加入之氯化亞錫液，應甚少。俟加入氯化汞後，放置五分鐘加 150 立方釐米之水稀釋之（不加硫酸亞錳液），即行滴定。首次加入標準液 35 立方釐米，再依前述手續，完成滴定手續。

由鐵絲鐵素之成分，及及需重鉻酸鉀液之改正容量，計算此標準液

註一：亞鐵溶液，所以加入鹽酸者，蓋使滴定时，可有足量之酸存在，如第 61 頁所示之反應。

鐵絲在熱酸內溶解，經短時間之沸煮，可移去鐵絲內少量碳素(carbon)與氮化合物而成之碳氮化合物(compounds of hydrogen and carbon)。此碳氮化合物，若任其存留溶液內，而不移去，則亦可與重鉻酸鉀化合物也。

之當量數。

此項校準手續，須一再行之，至其結果，相差不過千分之二，為止。

第二法

用硫酸亞鐵校準

準確秤取純硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 約 0.8 克，或硫酸亞鐵銨 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 約 1.2 克，置於 250 立方釐米燒杯內。加稀硫酸 10 立方釐米，潤濕之，而溶於 100 立方釐米之水中。迅速滴定，首先加重鉻酸鉀液約 35 立方釐米，然後依前法繼續滴定之。

由所需以氧化亞鐵鹽之重鉻酸鉀液改正容量，計算其當量數。

此項校準手續，須一再行之，至其結果，相差不過千分之二為止。

褐鐵礦中鐵素之定量

手續：研細礦石，依照祁摩曼倫哈德氏之高錳酸鉀法（見第 77 頁），溶解於鹽酸中，繼續處理之。加氯化亞錫及氯化汞如前，將溶液放置 5 分鐘後，稀釋為 200 立方釐米，即時用重鉻酸鉀液，滴定之。不必加硫酸亞錳液。

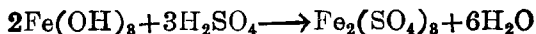
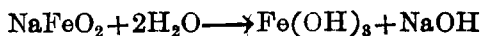
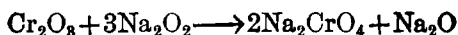
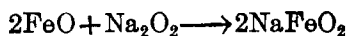
由校準之結果，及此滴定數，算出褐鐵礦中之鐵素量。同時按 Fe 及 Fe_2O_3 ，計算之。詳閱高錳酸鉀法關於滴定褐鐵礦中鐵素節之附註。

化合物計算法

用重鉻酸鉀分析褐鐵礦，其計算方法，大致與高錳酸鉀法相同。

鉻鐵礦(Chrome iron ore) 中鉻素之定量

鉻鐵礦(chromite = chrome iron ore), 大致為亞鉻酸亞鐵(ferrous chromite = $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 或 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)。若用強氧化鹼性熔劑(flux), 如過氧化鈉(sodium peroxide)者融熔, 以水浸出之, 復加酸液, 則鐵素成高鐵鹽, 而鉻素則化合為重鉻酸鹽:



若加過量已與標準重鉻酸鉀液比較之亞鐵液, 則此重鉻酸遊子, 將還原為高鉻遊子(chromic ion) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$), 而過剩之亞鐵液, 可以重鉻酸鉀液滴定之, 並用鐵氰化鉀為外用指示劑。此為一種間接滴定法, 與分析軟錳礦之方法相似。

若非因溶液之深色, 可隱蔽高錳酸鉀之終點, 則鉻鐵礦亦可用高錳酸鉀法滴定之。例如用標準高錳酸鉀液, 滴定餘量之亞鐵。又除上述方法外, 鉻鐵礦尚可直接用碘素滴定法分析之。

手續: 在瑪瑙乳鉢(agate mortar)內, 研細鐵礦石(註一), 以不感有砂粒為度。稱取 0.5 克試樣兩份, 各置於一鐵坩堝(iron crucible)

註一: 鉻鐵礦須研成細粉, 始可與熔劑迅速發生反應。

內。坩堝內部，須擦拭明亮（註一）。用表面玻璃（註二）在粗天平上，秤取5克過氧化鈉(sodium peroxide)兩份。每份中傾四分之三於鑛石上，用乾玻璃棒充分攪拌之，使熔劑與鑛石混合。然後用所餘之過氧化鈉，覆之。將坩堝置於三角上，以手持燈（註三），先用低火加熱，緩緩昇高溫度，使達熔劑之熔點。繼續融熔五分鐘，用短鐵絲攪勻。惟不可使溫度昇至微紅色 (moderate redness) 以上（註四，註五）。

將坩堝冷卻，以能用手持取為度（註六）。將其置於300立方釐米之燒

註一：若先將鐵坩堝，燒至亮紅熱 (bright redness)，再投入冷水中，則易於洗淨。此法可將油類物質，完全燒去。其附著物，亦可於燒熱後，在冷水中驟縮時，脫落。

註二：過氧化鈉，不可落於天平盤上，且不應置於紙上極之，如普通試藥然。以附著紙上之過氧化鈉，苟曝露於空氣中，則易於吸收濕氣，而致發熱，且往往放出氧氣，引起燃燒也。

註三：燈火不可常置於坩堝下。否則溫度增高，致坩堝亦被熔劑侵蝕，而為其熔化。

註四：過氧化鈉有“溶劑”及“氧化劑”兩種功用。氧化鉻 (chromic oxide) 可為其所熔融並為其所氧化，成為鉻酸酐 (chromic anhydride (CrO_3))；再與氫化鈉化合而為鉻酸鈉 (sodium chromate) 也。至鐵素，則氧化為氧化鐵 (ferric oxide) 矣。

註五：用過氧化鈉為熔劑，不能用瓷質，鉑質或銀質之坩堝。鐵及鎳 (nickel) 雖亦可被其侵蝕，但若加意保持最低溫度，則此二種金屬坩堝，亦可用之。此處以用鐵坩堝為宜，因氫氧化鐵較侵蝕鎳坩堝生成之氧化鎳，易於溶解也。所用之過氧化鈉，務須乾燥者。並應隔絕灰塵，紙片，或任何有機物體，否則不免爆炸。

註六：若用鐵坩堝，應俟融熔物冷卻後，方可浸入水中。否則磁性氧化鐵 (magnetic iron oxide) 鱗片，易與坩堝分離，而漸溶於酸液中，成硫酸亞鐵，則可將鉻酸鹽 (chromate) 還原也。

杯內，加蒸餾水覆之(註一)。蓋好燒杯，以免融熔物分解時，有損失之虞。俟無氣體放出，即將坩堝洗淨，取出，然後將鹼性溶液，煮沸十五分鐘。放置數分鐘略冷後，加稀硫酸(1:5)使成酸性。除加入用以溶解氫氧化鐵(註二)之必需量外，再多加 10 立方釐米。若用深色殘渣，即須過濾(註三)。加水稀釋為 200 立方釐米，冷卻之。由滴定管加入過量之標準亞鐵液，而用重鉻酸鉀標準液，及外用指示劑，滴定其餘量(註四)。

由兩種標準液之改正容量，及其當量數，計算鑛石中鉻素之百分數。

化合量計算法

用重鉻酸鉀法，分析鉻鐵鑛，為一種間接滴定法。乃加入多於可與鑛石中鉻素化合物反應之亞鐵液，而滴定其餘量。在滴定時，鉻素之化合價變化，為 3 單位(由 +6 變為 +3)，故其克毫當量，為其克原子量三十分之一也。

註一：加水處理後，鉻酸鹽溶入水中，氫氧化鐵仍不溶解，餘量之過氧化鈉，則分解而放出氧氣。此時煮沸，則過氧化鈉，可以完全分解。蓋過氧化鈉，若不分解完全，則於溶液酸化後，將發生過氧化氫(hydrogen peroxide)，能與重鉻酸鹽起反應，而將其還原，致差誤甚大也。

註二：加入硫酸，可使鉻酸鈉變為重鉻酸鈉。在酸液內，其性質與重鉻酸鉀，正復相似。

註三：若鑛石內，有錳素存在，則融熔及加酸後，將有 MnO_2 析出。若不濾去，則亦可為鉻酸亞鐵還原，而使所測定之鑛石中，鉻素成分過高也。

註四：若未備有亞鐵鹽標準液，可假定鉻鐵鑛為純粹之 $FeO \cdot Cr_2O_3$ ，而計算所需之鐵絲重量。秤取多於此數之鐵絲，溶解於硫酸中，加入氯化亞錫，以還原之，並加入氯化汞。將其傾入鉻酸鈉溶液內，再用標準重鉻酸鉀液，滴定亞鐵之餘量。

例：若0.5000克鉻鐵鑛樣品，用常法融熔後，加0.1200N 硫酸亞鐵液50.00立方釐米，處理之。剩餘之亞鐵液，則需 $K_2Cr_2O_7$ 液（1立方釐米 \sim 0.006000克Fe）15.05立方釐米。問樣品中鉻素之百分數，為若干？若以 Cr_2O_3 計，則其百分數為若干？

$$\text{解：} \quad K_2Cr_2O_7\text{-之當量值} = \frac{0.006000}{1 \times \frac{Fe}{1000}} = 0.1075N.$$

$$50.00\text{立方釐米之}0.1200N\text{亞鐵液} \sim 50.00 \times \frac{0.1200}{0.1075} \\ = 55.81\text{立方釐米之}K_2Cr_2O_7$$

$$\frac{(55.81 \times 0.1075 \times \frac{Cr}{3000}) - 15.05}{0.5000} \times 100 = 20.81\% Cr \quad \text{答}$$

$$\frac{(55.81 \times 0.1075 \times \frac{Cr_2O_3}{6000}) - 15.05}{0.5000} \times 100 = 30.40\% Cr_2O_3 \quad \text{答}$$

練習題

(87) 用純度99.85%之鐵絲，校準 $K_2Cr_2O_7$ 液，用鐵絲0.2200克，加入 $K_2Cr_2O_7$ 液42.42立方釐米，需用還原當量值為0.1011之硫酸亞鐵液3.27立方釐米，以完成滴定。試計算 $K_2Cr_2O_7$ 之當量值。 答：0.1006N

(88) 一克之純氧化鐵，用酸性硫酸鉀融熔之，而將熔質溶解於酸液中。用氯化亞錫及氯化汞，將鐵素還原。加入一當量之 $K_2Cr_2O_7$ 液，以滴定之。計用此標準液12.94立方釐米。問此氧化鐵之成分，係 FeO ，或 Fe_2O_3 ，抑係 Fe_3O_4 ？

答 Fe_3O_4

(89) 設某元素之原子量為98, 用氯化亞錫還原後, 可用重鉻酸鉀氧化為 XO_4^- 之陽向遊子。試用下列之結果, 計算其在還原狀之化合價。

0.3266 克純元素, 經溶化並用氯化亞錫還原後, 須用 1.00 立方釐米 ~ 0.1960 克 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 之 $K_2Cr_2O_7$ 液 40 立方釐米以氧化之。 答: 一價。

(90) 用重鉻酸鉀液 (1 立方釐米 ~ 0.01116 克 Fe) 分析褐鐵鑛樣品, 若欲用四乘所需之標準液容量, 以指示樣品中 Fe_2O_3 之百分數, 問須稱取樣品若干克? 又上項之重鉻酸鉀液, 每立方釐米含 $K_2Cr_2O_7$ 若干克? 答: 0.3992 克; 0.009806 克。

(91) 將鉻鐵鑛石半克, 用 Na_2O_2 融熔之, 加水浸漬後, 再加 H_2SO_4 使成酸性。溶液中之鉻素, 則加 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 結晶 2.78 克以還原。至過量之亞鐵, 則須用 10.0 立方釐米之 $K_2Cr_2O_7$ 液 (1 立方釐米 ~ 0.0160 克 Fe_2O_3) 氧化之。試計算鉻鐵鑛中 Cr 之百分數。 答: 27.7%。

(92) 用重鉻酸鉀液, 以滴定 0.4000 克之褐鐵鑛。若欲所用重鉻酸鉀液之立方釐米淨數與樣品中之 Fe_2O_3 百分數相等, 問每立方釐米重鉻酸鉀液之“鐵價 (iron value)” 應為若干? 答: 0.002797 克。

(93) 若 0.2000 克之鉻鐵鑛樣品, 用 Na_2O_2 氧化後, 於酸液內加入硫酸亞鐵 5 克毫分子, 而需六分之一克毫分子之重鉻酸鉀液以滴定過量之鐵素, 問樣品中鉻素之百分數為若干? 答: 34.68%。

(94) 由下列結果, 計算鉻鐵鑛樣品之純度, 並以 Cr 之百分數及 Cr_2O_3 之百分數計算: 樣品重量 = 0.2500 克; $FeSO_4$ 液 = 53.40 立方釐米; 所用之 $K_2Cr_2O_7$ 液 = 8.00 立方釐米; 100 立方釐米 $FeSO_4$ 液 ~ 80.00 立方

釐米之 $K_2Cr_2O_7$ 液；滴定含 Fe_2O_3 79.84%之褐鐵礦半克，須用 $K_2Cr_2O_7$ 40.00立方釐米。
答：Cr 30.08%； Cr_2O_3 43.97%。

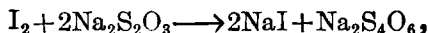
(95)設有鉻鐵礦樣品，重 0.2000 克，用 Na_2O_2 融熔之，浸漬後，加 H_2SO_4 使成酸性。於溶液內，加一定重量之 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 結晶，使超過用以還原樣品中鉻素化合物所需之量。其剩餘之亞鐵，則須用 10.10 立方釐米之 $K_2Cr_2O_7$ 液 (1 立方釐米 ~ 0.005584 克 Fe) 及 0.20 立方釐米之硫酸亞鐵銨液 (每升含 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 19.60 克)，以滴定之。若鐵石含 50.66% 之 Cr_2O_3 ，問應加入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 結晶若干克？

答：1.390 克。

碘滴定法 (Iodimetry)

碘素 (iodine) 與硫代硫酸鈉 (sodium thiosulphate) 之滴定，用澱粉 (starch) 為指示劑，可視為最準確之容量分析法。

碘滴定法所根據之基本反應，如下：



硫代硫酸鈉與碘素起反應，而成為 $Na_2S_4O_6$ ，即四硫磺酸鈉 (sodium tetra thionate)，可發生準確之數量關係，與氯素 (chlorine) 或溴素 (bromine) 之反應，不同。後者雖可氧化硫代硫酸鈉，但數量關係，並不準確也。

碘滴定法常用之指示劑，為澱粉 (starch) 液。若溶液中有微過量之碘素存在，則溶液即發生一種成分不明之藍色 (註一)。有時三氯化

甲烷 (chloroform) 或四氯化碳 (carbon tetrachloride) 亦用作指示劑。此二種液體，皆沈入水溶液之底部，溶解遊離之碘素，而為深紫色。

上述滴定反應中，每原子碘素之化合價變化，為一單位（由○變為-1）。故碘素之當量，為 $\frac{1}{1} = 126.93$ ，而每升之一當量液，應含碘素結晶126.9克也。但硫代硫酸鈉中，硫素之平均化合價為+2，而四硫磺酸鈉中，硫素之化合價，則為 $+2\frac{1}{2}$ 。故每原子硫素之化合價變化為 $\frac{1}{2}$ 。而每分子硫代硫酸鈉內，含有二硫素原子，故其總化合價變化，實為1單位。以此，硫代硫酸鈉之當量，實與其分子量相等。而每升一當量液，應溶有含水結晶鹽 $\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1} = 248.1$ 克也。

碘滴定法之應用，有二。如硫化氫，亞硫酸鹽，亞砷酸鹽等還原物質，皆可直接用碘標準液，以滴定之。以澱粉為指示劑。至亞鐵鹽及其他還原劑，則大都反應不完全，而不能用碘液直接滴定。故多用高錳酸鉀液，為直接標準氧化劑，而罕有用碘液者。

雖然，分析氧化物質，而用碘液滴定，實為最佳之方法。蓋此法，利用多種氧化劑皆有能在酸液內釋出碘化鉀中碘素之反應，而可以硫代硫酸鈉液，滴定之。以分析論，此種方法，雖不直接滴定氧化物質，但亦非

註一：遊離碘素與澱粉相遇而呈藍色，並非確有化合物 (chemical compound) 生成，而可認為係一種碘素在澱粉內之固體溶液 (solid solution)。此種固體溶液，雖不穩定，而易為加熱所破壞，但用作遊離碘素之指示劑，則甚靈敏。故碘滴定法，在容量分析上，成為最適當之方法，實有賴於此種指示劑也。

間接滴定法。因由碘化鉀釋出之碘素，實直接相當於所分析物質之氧化力。故由所用之滴定液（硫代硫酸鈉），直接可計算溶液中所含氧化物質之重量也。

標準液之製備

濃度約 0.1N

手續：在粗天平上，稱取碘素商品（commercial iodine）13克，與碘化鉀（potassium iodide）18克，同置於乳鉢內，加水少許研和之，以完全溶解為度（註一）。稀釋為1000立方釐米，移入一升瓶內，充分混合之（註二，註三）。

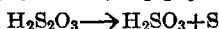
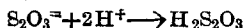
稱取硫代硫酸鈉 25克溶解於曾煮沸之冷水中，稀釋為1000立方釐米，移置一升瓶內，充分混合之（註四）。

註一：碘素不甚溶解於水，但可溶解於碘化鉀溶液中，大致成為 $KI \cdot I_2$ 狀。此種化合物，極不安定，碘素與碘化鉀之結合，亦不堅固。故此溶液，實與碘液無異也。

註二：碘液受日光影響，可與水反應而成氫碘酸（hydriodic acid）。且無論室溫如何低下，碘素均易由溶液內揮發，故務須與光熱隔絕。但碘液，雖在極適宜之環境下，仍不能永久固定不變。又碘素有侵蝕橡皮之作用，故亦不能用有橡皮尖（rubber tip）之簡單滴定管，盛之。

註三：此種試液，以由化驗室管理員配製多量，最為經濟。剩餘未用之溶液，可傾回公共之貯蓄瓶內，保存之。

註四：市上售賣之硫代硫酸鈉（ $N_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ），罕有完全純粹者，惟尚可用再結晶法，以精製之。如用未煮沸過之蒸餾水配製，則水中吸有空氣中之二氧化碳。放置稍久，碳酸可使硫代硫酸鈉分解，而析出硫素（sulphur）：



此種分解，有認為細菌作用，亦為其重要原因者。姑無論其原因為何，若用曾經煮沸，而在不與空氣接觸情形下冷卻之水配製，則仍可得穩固之溶液。

指示液

用作指示劑之澱粉液放置過久，則易生霉不適於用，故須隨時製備。有一種可溶澱粉 (soluble starch)，甚佳，可用澱粉 1.0 克，與沸水 100 立方釐米，製成溶液。先將澱粉，於小乳鉢內，加少量之水研勻，使成細糊，然後徐徐傾入沸水內。必要時，將其放置，澄之，傾取其浮液。每次滴定時，須用 5 立方釐米。

碘液與硫代硫酸鈉液之比較

手續：將溶液裝入滴定管內，注意普通應慎重之事項（碘液則裝入有玻璃活塞之滴定管內）。放出 40 立方釐米之硫代硫酸鈉液，於燒杯內，加水 150 立方釐米稀釋之。再加 5 立方釐米之可溶澱粉液。然後用碘液滴定之，至溶液呈現碘澱粉 (iodo-starch) 之藍色為度。再量取硫代硫酸鈉液，重新滴定之，至兩種標準液之比值，可以確定為止。滴定管容量及溫度之校正數，於計算時均須注意及之。

溶液之校準

碘素商品，直接用以製備標準液，或充作校準硫代硫酸鈉液之標準，皆嫌純度不足。如碘素係用氯素釋出而製造者，則除水分外，往往含有氯化碘 (iodine chloride)。精製之法，可將其與少量之碘化鉀混合，而使之昇華 (sublimation)。碘化鉀與氯化碘反應，即可成氯化鉀，而釋出碘素。昇華之碘，可置於有濃硫酸之密閉器內，乾燥之。用時，置於有塞

之秤瓶內，權定重量後，即移入有塞之燒瓶內，用碘化鉀溶液溶解之，以免揮發。

由碘素商品製備之碘液，可用氧化亞砷 (arsenious oxide As_2O_3) 校準之。但此種物質，未用前，亦須用昇華法精製。

校準硫代硫酸鈉液所常用之純物質，為溴酸鉀 (potassium bromate $KBrO_3$)，碘酸鉀 (potassium iodate KIO_3)，壹酸合碘酸鉀 (potassium biiodate $KIO_3 \cdot HIO_3$)，重鉻酸鉀及金屬銅 (metallic copper)。此數種鹽類，於必要時，均可用再結晶法精製。上述之物質均能使碘化鉀釋出碘素；此碘素再用硫代硫酸鈉液，滴定之。

本章僅將兩種直接校準硫代硫酸鈉法，及一種直接校準碘液法，詳述之。

第一法

手續：稱取純溴酸鉀，碘酸鉀或壹酸合碘酸鉀 (註一) 兩份，各重 0.15—0.18 克，置於 500 立方釐米燒杯內。用 50 立方釐米之水溶解之，加含有碘化鉀 3 克 (約秤定之) (註二) 之溶液 10 立方釐米，再加 6N 硫酸

註一：重鉻酸鉀結晶，亦可用以校準硫代硫酸鈉液。但所產生之鉻遊子，為深綠色，致不易觀察碘澱粉之終點耳。

如有已知當量之重鉻酸鉀或高錳酸鉀液，則亦可用以校準硫代硫酸鈉液。其法，即放出約 35 立方釐米之標準液 (濃度須約為 $\frac{N}{10}$)，於燒杯或燒瓶內，加碘化鉀及酸，而依本節所述，用溴酸鉀校準法，滴定之。

註二：碘化鉀，往往混有少量之碘酸鉀，在酸液中，可與碘化鉀反應，而釋出碘素。與用為標準之溴酸鉀，作用正復相同。故必單獨用碘化鉀及酸液，作一空白試驗，以測定與試藥反應而釋出之碘素所需之硫代硫酸鈉量。惟碘化鉀中所含之碘酸鉀，並非分佈極勻，故最好製備多量之碘化鉀，以供此項滴定之用。而量取與校準時用量相同之碘化鉀液，作一空白試驗。此項溶液，每 10 立方釐米中，應含碘化鉀約 3 克。

10立方釐米。將混合液放置三分鐘，稀釋為150立方釐米（註一）。由滴定管加硫代硫酸鈉液，俟釋出之碘素顏色幾隱褪後，加5立方釐米之澱粉液，繼續滴定之，至無碘澱粉之藍色為止。最後復加碘液，使適再現藍色。秤取相同重量之碘化鉀，作一空白試驗（blank test），以滴定由碘化鉀內所含碘酸鉀起反應釋出之碘素。然後將此滴定數，由校準滴定數內，減去之。（見104頁註二）

由所得結果，計算硫代硫酸鈉對於當量之關係。再計算標準碘液之濃度。

第二法

手續：秤取重0.25—0.27克之淨銅絲，兩份，置於250立方釐米之錐形瓶內（註二），各加濃硝酸（nitric acid）（比重1.42）5立方釐米，及水25立方釐米。蓋好，加熱，俟銅絲完全溶解，為止。加溴水5立方釐米，煮沸之，逐去餘量之溴素。冷卻後，滴入濃氫氧化銨液（比重0.90），至溶液顯深藍色，而有餘量之氫氧化銨存在為止。煮沸之，至深藍色變為淺藍色或在燒瓶邊現褐色時，停止加熱（註三）。加濃醋酸（比重1.04）

註一：碘澱粉之顏色，在鹼金屬之濃溶液中，不甚滿意，尤以在碘化物濃溶液中，為甚。所述稀釋手續，即為補救此項缺憾也。

註二：商用之銅絲，並非絕對純粹，其用為“導體”（conductor of electricity）者，含雜質僅及萬分之幾（a few hundredths of one per cent）；用為分析之標準，並無大誤。

註三：加入氫氧化銨，以中和遊離之硝酸，只應微有餘量。因過多，則尚須煮沸，以除去之，手續甚煩也。設加入醋酸時，尚有多量之氫氧化銨存在，則所生成之醋酸銨（ammonium acetate），將起水解作用（hydrolysis）。所成之氫氧化銨，可與釋出之碘素，起反應也。

10 立方釐米，在水管龍頭下，冷卻之。加入約含碘化鉀 3 克之溶液（註一），用硫代硫酸鈉液，滴定之。俟釋出之碘素顏色幾隱秘時，再加入新製之澱粉液 5 立方釐米，繼續用硫代硫酸鈉液滴定，至藍色褪盡為止。

由滴定之結果，及碘化鉀空白試驗之結果，計算硫代硫酸鈉液與當量之關係。

第三法

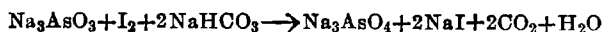
手續：秤取純粹之氧化亞砷（arsenious oxide），兩份，各重 0.175—0.200 克，置於 500 立方釐米燒杯內。用 10 立方釐米之氫氧化鈉液溶解，攪動之，稀釋為 150 立方釐米。加稀鹽酸，使有數點之餘量，最後加含有酸性碳酸鈉（碳酸氫鈉 NaHCO_3 ）5 克之濃溶液。在加入酸性碳酸鈉以前，須將濃液蓋好，以防溶液濺出之損失。繼加澱粉液，用碘液滴定之，至發現碘澱粉藍色為止。滴定時，應注意不得超過終點數滴（註二）。

由所用碘液改正量，計算碘液與當量之關係。再由兩種溶液之比值，計算硫代硫酸鈉液之當量數。

註一：為使碘素釋出迅速起見，用過量之碘化鉀，實為必要。

註二：氧化亞砷，在苛性鹼溶液內，較在酸性碳酸鈉液內，易於溶解。惟滴定時，不可有苛性鹼存在。故加入酸液，以破壞之，然後再加酸性碳酸鈉。一部分以中和餘量之酸，餘則存留於溶液內。

滴定之反應，如下：

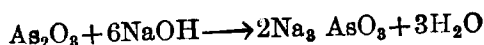


溶液內，雖僅有弱鹼性之酸性碳酸鈉存在，硫代硫酸鈉與碘素反應，仍不免有第二反應發生。故最好，不加過量之碘液。如僅越過終點數滴，仍可用硫代硫酸鈉液，改正之。

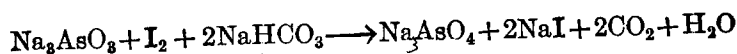
化合量計算法

用純氧化亞砷，校準碘液時，氧化亞砷在氫氧化鈉溶液內，其反應

如下：

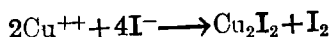
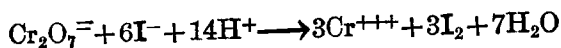
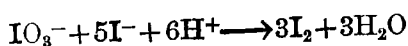
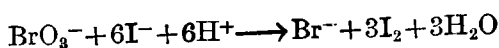


至滴定時之反應，則為：



每一砷素原子所發生之化合價變化，為二單位（由+3變為+5），故計算碘液當量數時，As₂O₃之毫當量，適為其分子量之4000分之1。

用純潔之氧化劑，如溴酸鉀，碘酸鉀，重鉻酸鉀或銅素校準硫代硫酸鈉液時，氧化劑與所加入之過量碘化鉀反應，以釋出碘素。此釋出之碘素，其當量與氧化劑之當量相等：



雖硫代硫酸鈉滴定者，乃為釋出之碘素。但其所得之容量數及其計算法，固與用硫代硫酸鈉直接滴定氧化劑，無異也。至硫代硫酸鈉反應後，則變為四硫磺酸鈉矣。

若備有已知當量數之高錳酸鉀液或重鉻酸鉀液，則亦可求得硫代硫酸鈉液與此標準氧化液之比值，而校準之。其法，即量出一定容量之高錳酸鉀或重鉻酸鉀液，加入過量之碘化鉀，將溶液變為酸性，而用硫

代硫酸鈉液，滴定之。同時，其計算法，亦與直接用兩種溶液滴定者，無少差異。

例：設有碘素液（1立方釐米 \sim 0.004947克 As_2O_3 ）及硫代硫酸鈉液（20.0立方釐米 \sim 0.08340克 KBrO_3 ）。問此兩種溶液之當量值，若以金屬銅計，各為若干？如用上述之硫代硫酸鈉液 40.00 立方釐米，即可還原某容量之 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 液，自過量碘化鉀中釋出之碘素。問此 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 液，已用若干？

$$\text{解：} \quad \text{I}_2\text{-之當量值} = \frac{0.004947}{1 \times \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4000}} = 0.1000 \text{ N} \quad \text{答}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-之當量值} = \frac{0.0834}{20 \times \frac{\text{KBrO}_3}{6000}} = 0.1500 \text{ N}$$

$$\begin{aligned} 1\text{立方釐米 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 1 \times 0.1500 \times \frac{\text{Cu}}{1000} \\ &= 0.009535 \text{ 克 Cu} \quad \text{答} \end{aligned}$$

$$x \times 0.1000 = 40.00 \times 0.1500$$

$$x = 60.00 \text{ 立方釐米} \quad \text{答}$$

輝銻礦 (Stibnite) 中銻素之定量

輝銻礦，為天然之硫化銻 (antimony sulphide)，易得極純之樣品。因其所含各種雜質，與精確測定銻素 (antimony) 之碘滴定法，可發生極大衝突（尤以鐵素為甚），故練習時，務須擇其較純者。至試藥用量，及溶液濃度，亦均須確依方法所指示者，行之。

手續：加意研細鑛石，秤取 0.35—0.40 克樣品，兩份，置於乾燒杯（250立方釐米）內。加入氯化鉀約0.3克，蓋好，傾入濃鹽酸（比重1.20）5立方釐米於其上，在水浴（water bath）上，徐徐加熱（註一）。俟殘渣成白色後，加入2克已研碎之酒石酸（二羥丁二酸 tartaric acid）（註二）。將其在水浴上，加熱十分鐘，加意用水稀釋之，每次加入5立方釐米。若溶液變成紅色，即行停止。若不現紅色，則可繼續稀釋為 125 立方釐米，如有紅色沈澱，或呈現紅色，則可加熱，至溶液變成無色後，再加意稀釋為125立方釐米，而煮沸一分鐘（註三）。

若稀釋時，有白色之氧氯化銻（antimony oxychloride）沈澱，（如照所指示之方法執行，當不致發生此種現象）最好棄去重作。

將溶液內大部分之酸，用氫氧化鈉加意中和之，惟須任其仍帶酸性

註一：氯化銻，易於濃溶液內，隨蒸氣而揮發。故溶液非經稀釋，不得煮沸。加入氯化鉀，可以減少氧化銻之揮發度。

註二：銻鹽，如氯化銻之類，極易水解，故常變為不溶解之化合物，如 SbOCl 。惟於酒石酸存在時，則轉化為複遊子（complex ions）之化合物，而易於液解。餘量之鹽酸，即為阻止氧氯化銻之沈澱。因鹽酸之 H^+ 遊子，可以減少水之分離（dissociation of water），而防止大量之水解作用也。

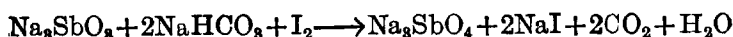
註三：鹽酸與硫化銻反應，釋出氫硫酸。其一部分為酸液，留於溶液內，可在水浴上加熱，以逐去之。若不將其完全逐出，則稀釋時在相當濃度，即成為硫化銻，不復為酸液保留於溶液內，而立即析出。如即時停止稀釋，而將溶液加熱，則硫化銻可溶解而再放出氫硫酸。此種手續務須繼續行之，至氫硫酸逐盡為止。以其能與碘素起反應也。若溶液不發生沈澱，即示銻銻鑛樣品中之氫硫酸，在溶解時，已經逐盡也。

(註一)。稱取酸性碳酸鈉3克，在500立方釐米之燒杯內，用200立方釐米之水溶解，而將氯化銻之冷溶液傾入。但須防止，因發生氣泡，而致損失。溶液內，並須確有餘量之酸性碳酸鈉存在。最後加入5立方釐米之澱粉液，用碘液滴定之，至溶液顯示藍色爲止，但不可加過多之量(註二)。

由氧化銻素所需碘液之改正容量，計算輝銻礦中銻素(Sb)之百分數。

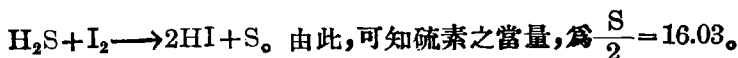
化合量計算法

滴定輝銻礦時，其反應可以下式表示之：



此反應式，顯然與氧化亞砷校準碘液之滴定相似(見前)。銻素所發生之化合價變化爲二，故其當量，爲Sb原子量之一半。

常用碘液直接滴定之物質，厥爲硫化物。若滴定鋼中之硫素，可加鹽酸處置之。其中硫素，即變成硫化氫而釋出，可用標準碘液，滴定之：



例I：設有碘液，其濃度爲：20.00立方釐米，可以滴定 0.1000 克含

註一：加入氫氧化鈉，所以中和溶液內大部分之酸，而減少所加之酸性碳酸鈉量。但全部酸量，不可悉用氫氧化鈉中和之。

註二：若終點不固定，(即放置數分鐘後，碘澱粉之藍色即行褪去)其原因或係因所加之酸性碳酸鈉，不足將溶液中和，而使其仍現微酸性；或係因銻之化合物，有少量成爲沈澱，而與偶然過剩之碘素，徐徐反應。無論何種原因，最好棄去重作，並對於試藥量，特加注意。

84.95% Sb_2S_3 輝銻礦中之銻素。今用此溶液，分析 5.00 克鋼樣中之硫素。用鹽酸溶解鋼樣後，將釋出之 H_2S ，收集於含氫氧化銨之氯化錳液內。過濾，收集 CdS 沈澱，溶於酸液中，用 4.00 立方釐米碘液以滴定溶液內之 H_2S 。計算鋼中硫素之百分數。

解：

$$\frac{20.00 \times N \times \frac{\text{Sb}_2\text{S}_3}{4000}}{0.1000} \times 100 = 84.95$$

故

$$N = 0.05000 = \text{碘液當量數}$$

$$\frac{4.00 \times 0.0500 \times \frac{\text{S}}{2000}}{5.00} \times 100 = 0.064\%$$

答

銅鑛石中銅素之定量

各種銅鑛石之成分，極不相同，有極純粹之銅鑛石，如孔雀石(malachite)及硫化銅等，是也。但亦有成分極低之鑛石，含氧化矽(silica)，鉛，鐵，銀，硫，砷及銻等雜質者。各種鑛石，大都皆含不溶於酸之矽質殘渣(siliceous residue)。本節所述之方法，係修改之婁氏 (A. H. Low) 定量法，(見美國化學雜誌 *J. Am. Chem. Soc.*, (1902), 24, 1082)。可由含普通雜質之鑛石內，提取銅素，而測定之。為實習便利計，應選用較純之鑛石，以試驗。

手續：秤取約重 0.5 克之鑛石（須已經研碎而無粗粒者）兩份，置於 250 立方釐米之錐形瓶或小燒杯內，加濃硝酸（比重 1.42）10 立方釐米，徐徐加熱。俟鑛石分解後，將溶液蒸乾（註一）。再加濃鹽酸（比重

1.2) 5立方釐米，徐熱之。繼加7立方釐米左右之濃硫酸（比重1.84），直接在燈焰上蒸發，至硫酸放出白煙爲止（註二）。此時硝酸及鹽酸，已悉自化合物中，爲硫酸所替代矣。

待燒杯或錐形瓶冷卻後，加水25立方釐米，煮沸二分鐘。過濾，以除去不溶解之硫酸鹽（insoluble sulphate）氧化矽等。若樣品中有銀素存在，亦可沈澱爲氯化銀（silver chloride）而濾去。用小燒杯，接取濾液，加溫水洗滌沈澱及濾紙，至濾液及洗液，共爲75立方釐米，爲止。取鋁片（aluminum foil）一條（5釐米×12釐米），屈爲三角形，立置於燒杯內。加蓋後，煮沸十分鐘（留意不使溶液濺出，以免損失），但勿蒸發至極少容量。

洗滌燒杯內壁，及玻璃蓋。此時銅素應爲沈澱狀，集於燒杯底部，或附着於鋁片。取出鋁片，用氫硫酸液，加意洗滌之，將其置於小燒杯內。並將溶液傾於濾紙上，用澄清法（wash by decantation）以氫硫酸液，洗滌沈澱之銅素兩次。最後，將銅素移於濾紙上，再充分洗滌之。務

註一：硝酸富於氧化力，故用以溶解硫化礦石（sulphide ores）。且係強酸，故可溶解碳酸鹽之銅素。加入鹽酸，乃所以溶解氧化鐵，且使銀鉛沈澱。至硫酸，則用以代替兩種酸液，使溶液內僅含硫酸鹽。且硫酸有去水作用（Dehydrating action），可使由硫酸鹽生成之氧化矽，成爲不溶解狀。

註二：若非經相當之注意，使酸液之濃度適宜，則銅素不能盡量在鋁片上澱出。故關於此點，應確依所述之手續行之。鉛及銀，大致皆可化爲硫酸鹽及氯化物，而完全除去，否則亦將在鋁片上沈澱。銻（bismuth）雖亦在鋁片上澱出，但對於分析上，毫無影響。砷（arsenic）及銻（antimony）若任其成低氧化物狀（lower state of oxidation）而澱積於鋁片上，則可影響於滴定之結果也。

須常將沈澱之銅素，浸於洗液之內。棄去濾液，在漏斗下置一錐形瓶。傾注稀硝酸（比重1.20）15立方釐米，於小燒杯內之鋁片上，使附着之銅素溶解。將鋁片用熱水洗滌後，取出。即微熱此項硝酸液，而將其徐徐傾於濾紙上，以溶解紙上之銅素。用錐形瓶以接取酸液。在沖洗濾紙之前，先傾入5立方釐米之飽和溴水（註一），再用熱水加意洗滌之。若濾紙上遺有銅素微粒，則須全部移於錐形瓶內，煮沸之，以逐去溴素。滴入濃氫氧化銨液，至溶液呈深藍色，而有餘量，為止。再煮沸之，俟深藍色變為淺藍色，或瓶壁有褐色物附着為度。加濃醋酸10立方釐米（註二），在水龍頭下，冷卻之。照校準標準液之手續，加含有碘化鉀3克之溶液，用硫代硫酸鈉液，滴定之。俟釋出碘素所顯之黃色將褪盡時，加新製之澱粉液5立方釐米，繼續滴定之，以不現藍色為度。

由滴定之結果，計算鑛石內銅素(Cu)之百分數。

化合量計算法

分析銅鑛石之銅素，其滴定反應，與純銅校準硫代硫酸鈉液，相同（見前）。碘化鉀，將銅遊子還原為碘化亞銅（cuprous iodide），而澱出。釋出之碘素，則用硫代硫酸鈉液，滴定之。銅素之化合價變化為一，

註一：加入溴水，乃所以氧化樣品內之亞砷及亞銻化合物，並氧化因硝酸與銅及硫化銅反應而發生之亞硝酸（nitrous acid）也。

註二：此反應，在硫酸及鹽酸溶液內，均可舉行，與在醋酸溶液內相同。但若有此種強酸存在，則砷酸（arsenic acid）及銻酸（antimonic acid），往往可與氫碘酸（hydriodic acid）反應，釋出遊離之碘素，致發生相反作用，而使結果差誤也。

故其當量爲 $\frac{\text{Cu}}{1} = 63.57$ 。

其他多種氧化劑，亦可用同樣方法，以測定之。即用氧化劑，氧化多量之碘化鉀，而釋出與其相當之遊離碘素，用標準硫代硫酸鈉液，滴定之。此爲一種直接滴定法。其計算方法，亦與原氧化劑，用硫代硫酸鈉液滴定，相同。至硫代硫酸鈉，則被氧化而爲四硫磺酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) 也。

例如，分析軟錳礦，亦可用碘滴定法（本生氏法 Bunsen method）。如於礦石內，加入鹽酸，則可爲二氧化錳所氧化，而釋出氯素： $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$ 。將此溶液蒸餾，其餾出之氯素，則導入碘化鉀液內，以釋出相當之碘： $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2$ 。此碘素，可用硫代硫酸鈉液，以滴定之。此法，雖包括三步化學變化，但其實乃一直接法也。

例 I：用本生氏法，分析軟錳礦，若欲硫代硫酸鈉液（1 立方釐米 ≈ 0.006357 克 Cu）容量，即表示礦石中錳素百分數之二倍，問須稱取樣品若干克？

$$\text{解： 硫代硫酸鈉液當量數} = \frac{0.006357}{1 \times \frac{\text{Cu}}{1000}} = 0.1000\text{N}。$$

$$\frac{2 \times 0.1000 \times \frac{\text{Mn}}{2000}}{x} \times 100 = 1$$

$$x = 0.5493 \text{ 克}$$

答

氧化劑中，可加碘化鉀，而用硫代硫酸鈉液滴定者，有下列數種：

(a) 鉛之氧化物 (lead oxides)，如 PbO_2 , Pb_2O_3 及 Pb_3O_4 (見高錳酸鉀液滴定軟錳礦之氧化力法)。此法，與用碘滴定法分析軟錳礦

之法，相同。

(b) 次氯酸 (hypochlorous acid) ($\text{OCl}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。此法可用以分析漂白粉 (bleaching powder)，即滴定其有效氯素 (available chlorine) 也。

(c) 氯酸鹽 (chlorate)，碘酸鹽 (iodates)，過碘酸鹽 (periodate)。

(d) 鉻酸鹽，重鉻酸鹽，及高錳酸鹽。如分析鉻鐵鑛 (見第 95 頁)，可依常法加 Na_2O_2 融熔後，用水浸出。過濾後，煮沸之，以破壞餘量之過氧化物。加酸，使成酸性後，再加多量之碘化鉀。重鉻酸鉀，即與碘化鉀反應，而釋出碘素。此碘素，可用硫代硫酸鈉液，滴定之。

(e) 臭氧 (ozone)，過氧化氫 ($\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH} + \text{I}_2 + \text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)。

(f) 碘化鹽。用間接法，加入量定之多量純碘酸鉀，煮沸之，逐去釋出之碘素。加入過量之碘化鉀 (不必量定)，用標準硫代硫酸鈉液，滴定餘量碘酸鉀所釋出之碘素。

練習題

(96) 問 1 立方釐米碘素液 (1 立方釐米相當於 0.0300 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

如按 As_2O_3 計算，相當於若干克？

答：0.009385 克。

(97) 今有純 KIO_3 0.3000 克，與多量之碘化鉀反應，其釋出之碘素，用硫代硫酸鈉液，滴定之，須用滴定液共 48 立方釐米，($\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$)。問硫代硫酸鈉液之當量濃度，為若干？又與其 1 立方釐米相當之碘素，為若干？

答：0.1753當量；0.02224克。

(98)今有0.1079N硫代硫酸鈉液1000立方釐米，已放置多時，有1%重量之硫代硫酸鈉，已被溶液中所含之碳酸分解。今欲將其配製0.1N之還原劑，問須將其稀釋為若干立方釐米？
 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaHCO}_3 + \text{S})$

答：1090立方釐米。

(99)分析含有70.05% Sb之輝銻礦(stibnite)樣品，用每立方釐米相當於0.004950克 As_2O_3 之碘液，滴定之。因校準標準液時，由於個人之錯誤，致分析之結果，表示含有Sb 70.32%。試計算碘素液之準確當量值，及分析錯誤之百分數。

答：0.1000當量；0.39%。

(100)銅鑛石重量=1.200克；所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液=40.00立方釐米；1立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 \rightarrow 0.004176克 KBrO_3 。試計算鑛石中銅之百分數，以 Cu_2O 表示之。

答：35.78%。

(101)分析0.2500克輝銻礦樣品，若滴定之碘液為20.83立方釐米，1立方釐米碘液 \rightarrow 0.004498克As。問銻素(Sb)百分數為若干？

答：60.88%。

(102) KMnO_4 液40.48立方釐米，由多量KI液中，釋出可為20.24立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 還原之碘素。1立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 1立方釐米碘液 \rightarrow 0.007496克As。若需硫代硫酸鈉液20.00立方釐米以滴定一種 H_2O_2 樣品：
 $(\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ 。設有重量相同之 H_2O_2 樣品用 KMnO_4 液滴定，問可釋出氧氣若干立方釐米（在標準環境下量之）？

答：44.8立方釐米。

(103)今有含95.0% $\text{Pb}_3\text{O}_4 (= \text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO})$ 之氧化鉛0.450克加

入鹽酸，釋出氯素，而用此氯素逐出碘化鉀中之碘素。問須用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液(1立方釐米 \rightarrow 0.004873克 $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$) 若干以滴定之?

答: 8.31立方釐米。

(104) 設有一種碘液(1立方釐米 \rightarrow 0.0198克 As_2O_3) 及一種 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液(1立方釐米 \rightarrow 0.00835克 KBrO_3)，計算(a)分析銅礦石，若欲用
 $\frac{0.1 \times 0.0198 \times 0.6257 \times 100}{0.00835} = \frac{1}{2}$
 除滴定管讀取數，即得銅素百分數，問須稱取樣品若干克? (b) 滴定

0.100 克純 Sb_2S_3 ，問滴定管讀取數為若干?

$$\frac{0.1}{0.02473} = V \times 0.404$$

答 3.81 克; 2.94 立方釐米

(105) 設有不純之碘化鉀樣品0.350克，用純 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.194克處理之。將溶液煮沸，逐去釋出之碘素，加入過量之碘化鉀，然後用 $\frac{N}{10}$ 硫代硫酸鈉液滴定之，計用 10.00立方釐米。試計算樣品中碘化鉀之百分數。

答: 94.8%。

(106) 若用本生氏法分析軟錳礦，須用 20.00 立方釐米之硫代硫酸鈉液(1立方釐米 \rightarrow 0.00490克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。今有相同之樣品，用間接法滴定，若需 $\frac{N}{10}$ 高錳酸鉀液20.0立方釐米，問須加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 結晶若干克?

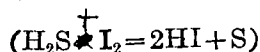
答: 0.268克。

(107) 用過量之鹽酸，處理軟錳礦樣品 0.5000克，將釋出之氯素，導入碘化鉀液內，用硫代硫酸鈉液(每升含純 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 49.66 克) 滴定釋出之碘素，計用去38.72立方釐米之標準還原液。若改用間接法，將相等之樣品，用 0.9012克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 處理，而滴定其餘量之草酸，問應需0.25當量之高錳酸鉀液若干?

答: 26.22立方釐米。

(108) 測定鋼鐵中之硫素，將其先析出為硫化氫，導入含有氫氧化

鉍之氯化鎘液內，沈澱爲硫化鎘。繼加一定量之標準碘液，而用酸將 CdS 分解，其結果之數字如下：樣品，5.027 克； $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 = 12.68 立方釐米；碘液 = 15.59 立方釐米；1 立方釐米碘液 \leftrightarrow 1.086 立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液；1 立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ \leftrightarrow 0.005044 克 Cu。試計算硫素之百分數。



答：0.107%。

(109) 試由下述之分析結果，計算 1.000 克粗氯化鐵樣品中之鐵素百分數。碘素依下列反應釋出： $2\text{FeCl}_3 + 2\text{HI} = 2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2$ ，加硫代硫酸鈉液 50 立方釐米，滴定之。用當量碘液 7.85 立方釐米，滴定剩餘之硫代硫酸鈉。碘液 45 立方釐米 \leftrightarrow $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 45.95 立方釐米； As_2O_3 液 45 立方釐米 \leftrightarrow 碘液 45.27 立方釐米； As_2O_3 液 1 立方釐米 \leftrightarrow 0.005160 克 As_2O_3

答：23.77%。

(110) 用釋出氣體法，測定由硫酸鋇樣品還原而爲硫化鹽之硫素。先將硫素析出爲硫化氫，導入 CdCl_2 液內，用碘液及硫代硫酸鈉液，滴定其沈澱之酸化液。樣品爲 5.076 克；碘液 = 20.83 立方釐米， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 = 12.37 立方釐米；43.45 立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ \leftrightarrow 43.42 立方釐米碘液；8.06 立方釐米 KMnO_4 液 \leftrightarrow 44.66 立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液；28.87 立方釐米 KMnO_4 液 \leftrightarrow 0.2004 克 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。試計算樣品內硫化鹽之硫素百分數。

答：0.050%

(111) 1 立方釐米高錳酸鉀液，能由 KI 釋出 0.0175 克之碘素。問用若干克含 89.21% MnO_2 之軟錳礦，可氧化與 37.12 立方釐米高錳酸鉀液相當之草酸？

答：0.2493 克。

(112) 今有軟錳礦樣品 0.2400 克，含純 MnO_2 92.5%。將其加入 KI 液

內，其所釋出之碘素，適與46.24立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液相當。問硫代硫酸鈉之當量值爲何？

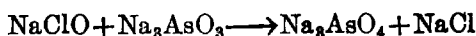
答：0.1105當量。

(113)設有鉻鐵礦重1.000克，用 Na_2O_2 融熔，以水浸漬之，加 H_2SO_4 使成酸性。將溶液平分爲二份，一份用硫酸亞鐵銨液（每升含 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 39.2克）50.00 立方釐米處理之，其餘量之亞鐵，須用6.00立方釐米 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液（1 立方釐米 \rightarrow 0.008376克Fe）氧化之。若將其他一份溶液，加於多量之碘化鉀中，問須用硫代硫酸鈉液（1 立方釐米 \rightarrow 0.01271克Cu）若干立方釐米以滴定之？又樣品中Cr之百分數爲若干？

答：20.50立方釐米；14.22%。

氯滴定法 (Chlorimetry)

氯滴定法，包括氯素，次氯酸鹽 (hypochlorites)，溴素及次溴酸鹽之滴定法，在內。所用試藥，爲亞砷酸鈉 (sodium arsenite)，但須有酸性碳酸鈉存在。次氯酸鈉與亞砷酸鈉之反應，如下：



亞砷酸鈉，可由純氧化亞砷 (arsenious oxide)，依下法製備之，且可經久不變。惟市上所售之氧化亞砷商品，須用再昇華法 (resublimation) 以除去所含之微量硫化砷 (arsenic sulphide)。製備溶液時，先準確秤取粉狀氧化亞砷 5 克，溶解於10立方釐米之濃氫氧化鈉液中。稀釋爲300立方釐米，加鹽酸成微酸性。再加溶有30克酸性碳酸鈉之水少許，在量瓶內，稀釋爲 1000 立方釐米。傾入乾燥之一升瓶內，充分混合之。

氧化亞砷，亦可直接在酸性碳酸鈉液內，微熱而溶解；但在氫氧化鈉液內溶解更速。過量之氫氧化鈉，則可用鹽酸，中和之。再加酸性碳酸鈉。俾於滴定時，可保持中和狀態。

氯滴定法所用之指示劑，可於照第 103 頁所述方法製備之澱粉液內，加碘化鉀 1 克，將濾紙裁成細條，浸漬之。俟浸濕之濾紙條，瀝盡餘液，將其舖於表面玻璃上，任其乾燥。此項紙條，若與次氯酸鹽液一滴接觸，即現藍色。必俟全部還原後，有餘量之亞砷酸鈉存在，試紙始不變色。

漂白粉 (Bleaching powder) 中有效氯素 (Available chlorine) 之定量

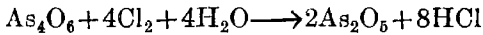
漂白粉之主要成分，為鈣素化合物 (calcium compound)，乃鹽酸及次氯酸之誘導體。其化學式為 CaClOCl 。以其含有多量之次氯酸，用強酸處理，即可釋出。故可用作漂白劑，消毒劑，或供給氯素之原料。習慣上常用『有效氯』，以表示漂白粉之價值。即指次氯酸鹽之氯素，而非氯化物之氯素也。

手續：用有塞之試管 (stoppered test tube)，稱取漂白粉 3.5 克 (註一)，置於瓷乳鉢 (porcelain mortar) 內。分數次加水研化 (triturate) 之。俟其研細後，洗入 500 立方釐米之量瓶內 (註二)，加水，使與刻度相齊，充分搖勻。用小量瓶或吸管，量取此種半液體 (semi-solution) 25 立方釐米，須使取出之溶液內，含有與其容量相當之懸浮物。

由量瓶或吸管中，將溶液傾入燒杯，並沖洗之。自滴定管注入亞砷

酸鈉液，至取出漂白粉液一滴，置於碘化鉀澱粉紙 (starch-iodide paper) 上，不發生反應爲度。再量取漂白粉液25立方釐米一份，照同樣方法，滴定之。

由與漂白粉反應之試劑容量，計算所含『有效氯素』之百分數，假定滴定時之化學變化，爲氯素與氧化亞砷之反應：



注意每次滴定時，所用漂白粉，爲原秤取重量二十分之一。

註一：漂白粉須研成極細，否則塊狀樣品內所含之次氯酸鈣，即不能與亞砷酸鈉反應。

澄清液所含之氯素成分，恆較平均數爲低；而渣滓中所含者，則較平均數爲高。故量取溶液時，須採取與其容量相當之渣滓。且在量取時，必須先將溶液振盪之。

註二：漂白粉，易與空氣中之碳酸，起反應，而釋出弱次氯酸，致損失有效氯素。故分析之物品，應存貯於密閉之容器內，並竭力避免多與空氣接觸。欲採取分析樣品，可以代表大量漂白粉之成分者，事實上，頗爲不易。上述手續，若能照行，當可得到工業上尙稱準確之結果。

III. 沈澱法(Precipitation method)

概 論

分析法中，凡用標準沈澱劑，將欲測定之成分析出者，均類別之爲沈澱法，又名飽和法。沈澱法，與其他方法相同，亦須用一指示劑，以顯示滴定反應之完成。又沈澱法，可用於直接滴定，或間接滴定；即沈澱劑可以直接加至終點；亦可加入多量，而滴定其餘量也。

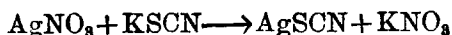
至計算方法，其原則亦與酸滴定相似。惟在沈澱法發生變動者，爲元素及根 (radicals)，而非氫遊子耳。而當量之計算，則普通只須用實際之化合價，或反應成分之總電荷 (total electrical charge)，除其分子量，即可得之。例如，磷酸氫二鈉 (disodium hydrogen phosphate)，作酸劑用，爲 $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{1} = 142.2$ ；以鈉鹽計，則爲 $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{2} = 71.01$ ；以磷酸根計，則應爲 $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{3} = 47.34$ 是也。

用硫代氰酸鹽(Thiocyanate)滴定銀素及鹵素(Halide)法

硫代氰酸鉀或銨 (potassium or ammonium thiocyanate) 之溶液，加入銀素之硝酸液內，即可成白色之硫代氰酸銀溷濁沈澱。如同時

有硝酸鐵 (ferric nitrate) 存在，則加入之硫代氰酸鹽量，如較銀素化合所需之量略多，即現深紅色。此即硫代氰酸鹽，檢定鐵素之特殊試驗也。

其反應為：



硫代氰酸鐵，與普通鹽類不同。在水溶液內，分離極少。其所顯示之特殊顏色，似亦與不遊離鐵鹽，之產生，不無關係也。

硫代氰酸鉀當量液，每升所含之量，應為其一克分子量，或 97.17 克，是也。如用硫代氰酸銨，則應為 76.11 克。

溶液之製備

手續：製備此種定量法所用之標準液，須約為 0.05N。可稱取約 5 克之硫代氰酸鉀，或 4 克硫代氰酸銨，溶解於少量之水中。在一升瓶內，稀釋為 1000 立方釐米，而依法混合之。

製備 20 立方釐米之鐵明礬 (ferric alum) 飽和液 (saturated solution)，加稀硝酸 (比重 1.20) 5 立方釐米。每次滴定，應用 5 立方釐米之溶液，為指示劑。

校準法

第一法

手續：取少量硝酸銀 (silver nitrate) 結晶，置於乳鉢中研細，

(註一)。移入表面玻璃內，在攝氏110度，烘乾一小時。須保持不混入灰塵，及其他有機物質(註二)。秤取已乾燥之硝酸銀兩份，各重0.5克，溶解於50立方釐米之水內。加新煮沸而已冷卻之稀硝酸10立方釐米。因恐硝酸內或有氮素之低氧化物(lower oxides)存在，故煮沸以除去之也。加指示劑5立方釐米。由滴定管加入硫代氰酸鹽液，時時攪動之。並常使沈澱降落而觀察之，以溶液呈現淡紅色為終點。

由滴定之結果，計算硫代氰酸鹽之當量值。

第二法

手續：秤取純銀兩份(註三)，各重約0.35克，溶解於稀硝酸(6N)15立方釐米內煮沸之，至亞氮化合物(nitrous compounds)逐去為度。加指示液⁵立方釐米，依第一法所述繼續滴定之。

銀幣(Silver coin)中銀素之定量

手續：秤取銀幣樣品兩份，各約重0.5克。溶解於15立方釐米之稀

註一：硫代氰酸鹽，不能準確權定，故其溶液，必以硝酸銀(或純銀)校準之。所用之硝酸銀或為當量液，或秤取少量銀鹽(或純銀)，均可。

註二：硝酸銀，有時尚含水分，可用烘乾法，逐去之。若硝酸鹽曾與有機物接觸，則發生還原作用，加熱時必變黑色。

如須作多數之滴定，自以製備硝酸銀當量液(秤取結晶硝酸銀以配製)，較為便利。如未備此種當量液，則可預留少量之硝酸銀溶液，以便於滴定將終時加入，為超過終點之補救。

註三：保證純銀，可得自美國菲勒特那非亞之造幣廠(U. S. Mint. Philadelphia, Pa.)。此項標準，並無如上節所述，用硝酸銀之缺點。

硝酸（比重1.2）內，煮沸之，以除去亞氮化合物（註一）。將溶液冷卻，稀釋為50立方釐米，加5立方釐米之指示劑。用硫代氰酸鹽液，滴定之，至呈現微紅色為止（註二）。

由所用之硫代氰酸鹽液改正量，計算銀幣內銀素之百分數。

氯化物中氯素之定量

手續：準確秤取氯化物兩份，各重約0.20克，用200立方釐米之熱水溶解之。加已煮沸而冷卻並不含氮素低氧化物之硝酸，5立方釐米。計算理論上所需以沈澱樣品中氯化物之硝酸銀重量。除非對其性質，業已明瞭，應假定此氯化物，為純氯化鈉，而計算之。另用燒杯，準確秤取較算得數約多10%之純乾硝酸銀結晶。加入少許之水，以溶解之。並徐徐加入於氯化物溶液內。用熱水洗滌燒杯，使將銀鹽全部移入，不留微量，（註三）。保持溶液溫暖，使氯化銀可以凝集，而溶液易於澄清。濾去氯化

註一：試液與銀素之反應，可在硝酸溶液內進行。雖有銅存在，亦可滴定，但銅量不得超過百分之十。若成分大於此數，則須在溶液內，加入已知量，(Known quantity) 之銀素，以補救之。

滴定時，須先冷卻，亦不可含亞氮化合物。因其往往可使指示劑，變成紅色也。所用之器具，蒸餾水，硝酸，及燒杯等，均不得混有氯化物，否則將沈澱為氯化銀，而發生差誤也。

註二：含有銀沈澱之溶液，及校準溶液用之廢液，均應傾入銀渣貯藏器內，此乃經濟之道也。

註三：亦可製配硝酸銀液試劑。用時以吸管吸取一定之容量，加入。另吸取一吸管之溶液滴定之，以測定其對硫代氰酸鹽液之比值。此法，雖可避免用純硝酸銀，但消費之銀較多耳。

銀沈澱(註一)；用熱水之會加有煮沸而冷卻之硝酸者，洗滌之。以標準硫代氰酸鹽液，滴定之，用鐵明礬為指示劑。計算樣品中氯素(Cl)之百分數(註二)。

化合量計算法

下列例題，可說明上述兩種分析，及其他類似滴定之計算法：

例 I：若滴定含有 90.20% 銀素，及 9.80% 銅素之合金樣品，0.1000克，須用硫代氰酸鉀液 19.80 立方釐米。問此標準液之當值為若干？又每升含 KSCN 若干克？

解：

$$\frac{19.80 \times N \times \frac{\text{Ag}}{1000}}{0.1000} \times 100 = 90.20$$

$N = 0.04223 = \text{KSCN}$ 之當量數 答

註一：硫代氰酸銀，較氯化銀，尤不易於溶解，故須濾去之，以免在滴定时，氯化銀轉化為硫代氰酸銀。

含有懸浮沈澱之溶液，可以在量瓶內，稀釋恰為 500 立方釐米。將混合均勻之溶液用乾濾紙過濾，棄去首先濾過之數立方釐米，而接取 250 立方釐米濾液，於量瓶內，為滴定之用。最後結果，當然應用 2 乘之。此法可省去洗滌手續，而得準確之結果。

註二：此法亦可用以分析溴化物，碘化物，氰化物，及硫代氰酸鹽。此數種物質，由酸液內，皆可與銀遊子締合之不溶解沈澱，儘量析出。溴化銀 (silver bromide) 及碘化銀 (silver iodide) 均較硫代氰酸銀，為不易溶。故除分析氰化物外，其餘尚可不必要將銀鹽沈澱濾去。

$$0.04233 \times \frac{\text{KSCN}}{1} = 4.103 \text{克} \quad \text{答}$$

例II：於半克不純之氯化銦 (strontium chloride) 內，加純硝酸銀結晶 1.784 克。溶解後，濾取氯化銀沈澱。此濾液須用 0.2800 N KSCN 液 25.50 立方釐米滴定之。問樣品中 SrCl_2 之百分數為若干？

$$\text{解： 所加之 } \text{AgNO}_3 \text{ 克毫當量數} = \frac{1.784}{\frac{\text{AgNO}_3}{1000}} = 10.50$$

$$\text{所用之 KSCN 克毫當量數} = 25.50 \times 0.2800 = 7.14$$

$$\text{淨克毫當量數} = 10.50 - 7.14 = 3.36$$

$$\frac{3.36 \times \frac{\text{SrCl}_2}{2000}}{0.5000} \times 100 = 53.26\% \quad \text{答}$$

例III：設有長石樣品，重 2.000 克。加碳酸鈣及氯化銨熱之。（史密士法 J. L. Smith method）用水浸出後，過濾，蒸發，煇灼，得氯化鉀及氯化鈉混合物，共重 0.2558 克。若將此混合物用水溶解，加入 $\frac{N}{10}$ AgNO_3 液 35.00 立方釐米。濾去氯化銀沈澱，其濾液須用 $\frac{N}{50}$ KSCN 液 0.92 立方釐米，始可達到高鐵遊子現紅色之終點。試計算長石中鉀素 (K) 之百分數。並照 K_2O 計算之。

$$\text{解： 設 } x = \text{KCl 克數}$$

$$\text{則 } 0.2558 - x = \text{NaCl 克數}$$

$$\text{氯化物毫當量數} = \frac{x}{1000} + \frac{0.2558 - x}{1000}$$

$$\text{故 } \frac{x}{\frac{\text{KCl}}{1000}} + \frac{0.2558-x}{\frac{\text{NaCl}}{1000}} = (35.00 \times 0.1000) - (0.92 \times 0.02000)$$

$$x = 0.243 \text{ 克 KCl}$$

$$\frac{0.243 \times \frac{\text{K}}{\text{KCl}}}{2.000} \times 100 = 6.36\% \text{ K} \quad \text{答}$$

$$\frac{0.243 \times \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{KCl}}}{2.000} \times 100 = 7.66\% \text{ K}_2\text{O} \quad \text{答}$$

(參閱以後關於化學因數之討論)

例IV：設有易溶之氰化物，用硝酸銀滴定之。銀遊子在開始時，反應為複鹽： $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。俟加入銀液第二滴時，即變為氰化銀正鹽(normal silver cyanide)： $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2(\text{CN})_2$ 。試就上述反應之分子關係研究之。可知，若第一次加入銀液，至甫發生微量固定沈澱時，則完全析出 $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$ ，必須再加同容量之銀液。利碧樹氏 (Liebig) 之滴定氰化物法，即利用此種可溶複鹽之生成。將樣品溶解，加入標準硝酸銀液，以滴定之，至首先發現極微量之固定沈澱，為止。

設有不純之氰化鈉 (sodium cyanide) 樣品，0.2000克，須用 $\frac{\text{N}}{20}$ AgNO_3 液 24.95 立方釐米，滴定至首先發現極微量之固定沈澱。問此氰化鈉之百分純度為若干？

解： $24.95 \times 2 = 49.90$ 立方釐米 = 與 NaCN 相當之硝酸銀液容量
(以沈澱完成計)

$$\frac{49.90 \times \frac{1}{20} \times \frac{\text{NaCN}}{1000}}{0.2000} \times 100 = 61.13 \% \quad \text{答}$$

例V：設有鎳合金（不含其他可影響於反應之成分），重 0.1000 克，溶解於酸液內。氨化 (made ammoniacal) 之，並加氰化鉀液 49.80 立方釐米： $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++} + 4\text{CN}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ni}(\text{CN})_4^{=} + 6\text{NH}_4\text{OH}$ 。將餘量之氰化物，用標準硝酸銀液 5.91 立方釐米滴定之，至如利碧樹氏法（見例IV）所示，發生極微量之固定沈澱。此氰化鉀液，每升含 KCN 7.810 克；硝酸銀液，則每立方釐米含 AgCN 0.01699 克。試計算合金中鎳素之百分數。

$$\text{解：} \quad \text{KCN 之當量數} = \frac{7.810}{\frac{\text{KCN}}{1}} = 0.1200 \text{ N}$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ 之當量數} = \frac{0.01699}{\frac{\text{AgNO}_3}{1000}} = 0.1000 \text{ N}$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ 5.91 立方釐米} \rightarrow 5.91 \times \frac{0.1000}{0.1200} \times 2 = 9.85 \text{ 立方釐米 KCN 液}$$

$$\frac{(49.80 - 9.85) \times 0.1200 \times \frac{\text{Ni}}{4000}}{0.1000} \times 100 = 70.32 \% \quad \text{答}$$

練習題

(114) 取銀幣樣品 (90% Ag) 0.5000 克，用容量法分析之。如所用之硫代氰酸鉀 (potassium thiocyanate) 液容量，不過 50 立方釐米，則此標準液之最小當量值為若干？

答：0.08339 當量。

(115) 將純氯化鋰 (lithium chloride) 與溴化鋇 (barium bromide) 之混合物 0.6000 克, 加 0.2017 N 硝酸銀液 45.15 立方釐米, 處理之。用 0.1N KSCN 液 25.00 立方釐米, 滴定其餘量, 並用鐵明礬為指示劑。試計算樣品內溴素之百分數。 答: 40.11%。

(116) 由 0.5000 克長石, 得鈉鉀之氯化鹽混合物 0.1500 克。溶解於水中, 需 0.1012 N 硝酸銀液 22.71 立方釐米, 以沈澱其氯遊子。問此長石中 Na_2O 及 K_2O 之百分數各為若干? 答: Na_2O 8.24%; K_2O 9.14%。

(117) 設有含無反應雜質之鹼金屬碘化鹽, 重 0.5000 克, 溶解於水, 加入硝酸銀液, (每立方釐米含與 0.002122 克銀素相當之銀鹽) 60.00 立方釐米, 已超過沈澱碘素所需之量。而須用硫代氰酸鉀液 (100 立方釐米, 可以釋出 0.1247 克之銀素) 1.03 立方釐米反滴定之。試計算碘化物中所含碘素之百分數。 答: 29.64%

(118) 設有樣品, 含氰化鉀, 重 0.400 克, 須用 $\frac{N}{8}$ 硝酸銀 16.00 立方釐米滴定, 始達到微量之溷濁終點。問樣品中 KCN 之百分數為若干? 若此樣品, 亦並含 10.0% 之 KCl, 則須用若干立方釐米之硝酸銀液, 始可完全沈澱氰化鹽及氯化鹽? 答: 65.1%; 36.3 立方釐米。

(119) 分析 0.8000 克之矽酸鹽樣品, 得 0.2400 克重之 NaCl 及 KCl 混合物。將此混合氯化物, 溶解於水中, 加 $\frac{N}{10}$ AgNO_3 液 50 立方釐米, 及鐵明礬指示劑, 用 KSCN 液滴定餘量之銀鹽。所用 KSCN 液, 其當量值, 較 AgNO_3 適強 0.3%。計共用 KSCN 液 14.46 立方釐米。問樣品中之 K_2O 及 Na_2O 百分數各若干? 答: K_2O 12.6%; Na_2O 5.3%。

(120) 設有 KCN, KCNS, 及 K_2SO_4 混合物 (後列之一種假定對

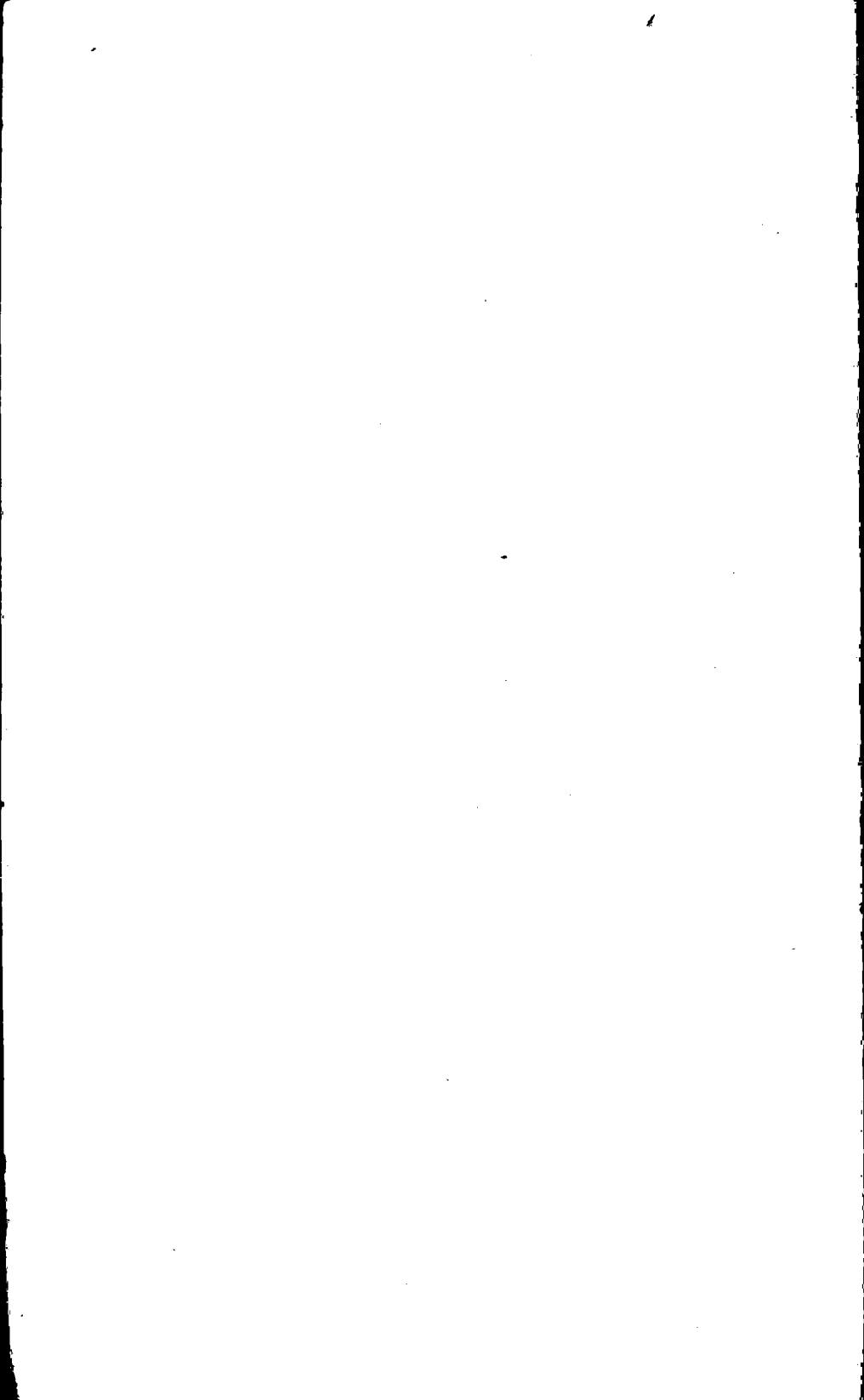
於滴定不發生影響)重0.6000克,與每升含 AgNO_3 5.35克之溶液 18.4 立方釐米反應,適不致發生固定沈澱。此時再加 75.0 立方釐米之硝酸銀溶液,則其餘量銀鹽,尚須用 $\frac{N}{15}$ KCN 液 12.0 立方釐米,以滴定之。問此混合物之各種成分爲若干?

答: KCN 12.5%; KCNS 15.8%; K_2SO_4 71.7%。

(121)設有 LiCl_2 及 BaBr_2 混合物,重 0.5000 克。用 $\frac{N}{5}$ 硝酸銀液 37.60 立方釐米處理之。餘量之銀鹽,須用 $\frac{N}{9}$ 硫代氰酸鹽液 18.5 立方釐米,以滴定之。問此混合物中 Ba 之百分數爲若干? 答: 34.4%。

(122)設有鎳礦石,重 1.200 克,用容量法分析之。其氨化之溶液,用氰化鹽液(每立方釐米含 KCN 0.0140 克) 48.00 立方釐米,處理之。餘量之氰化鹽,需硝酸銀液(每立方釐米含 AgNO_3 0.0125 克) 0.50 立方釐米,以滴定之。試計算礦石中鎳素之百分數。 答: 12.5%。

(123)設用氰化鹽容量法,分析礦石中之鎳素,計用氰化鉀液(每立方釐米含十分之一克毫分子 KCN) 20.00 立方釐米,及硝酸銀液(每立方釐米含十分之二克毫分子 AgNO_3) 1.50 立方釐米。其樣品重量,則爲 0.2500 克。問礦石中鎳素之百分數爲若干? 答: 8.20%。



第三編 重量分析(Gravimetric analysis)

總 論

重量分析，包括下述數種主要步驟：第一秤取樣品，第二將樣品製成溶液，第三由溶液中將所欲測定之分子，或與欲測定成分有一定關係之物質，完全析出。最後大都用過濾法提出此種物質而權定其重量。或權定燒灼後所得某種固定物之重量。例如鋁 (aluminum) 之重量分析，必先溶解樣品，繼得氫氧化鋁 (aluminium hydroxide) 沈澱，將氫氧化鋁收集於濾紙上，洗去可以溶解之雜質，燃燒濾紙，將沈澱煨灼為氧化鋁 (aluminum oxide) 而秤定其重量。

各種重量分析法相同之手續，為析出沈澱 (precipitation)，過濾 (filtration)，洗滌沈澱 (washing of precipitates)，燒灼沈澱 (ignition of precipitates)，及應用乾燥器 (desiccators) 等。為避免以後重複敘述各種重量分析手續起見，茲將關於此數點之大致情形，先行申敘。此處所述，即可為以後各種分析法中，關於說明器具，試藥，或處理方法中之一部份。

權 定 法

分析用之天平，乃重量分析之一種基本工具，前已於第 8 頁至第 13 頁詳述之矣。

沈澱法 (Precipitation)

欲沈澱完全析出，須選擇在易於保持之環境下，溶解度最小，且不難自溶液中迅速過濾，而易洗去其夾雜物者。所選定之物質，普通殆皆為已學定性分析者之所深悉。

結晶狀 (crystalline form) 之沈澱物，不易阻塞濾紙細孔，且可迅速洗淨，故如能得此種狀態，應即選用之。為增加結晶顆粒之體積，俾便過濾及洗滌計，最好應使沈澱在溶液內存留相當之時間。於此浸漬時間內，往往須將溶液保持溫熱。其小粒之結晶，即將漸次消滅，大顆粒結晶之體積，亦將漸次增加。此蓋由於表面張力 (surface tension) 之結果，使一定質量之物質，減縮其面積 (surface) 至最小之限度，同時亦因小粒結晶之溶解度，微較大粒結晶為大也。

非晶質物 (amorphous substances) 如氫氧化鐵，氫氧化鋁或矽酸之類，恆析出為膠狀 (gelatinous form)，較難過濾與洗滌。且此類物質，有與純水 (pure water) 組成所謂膠體溶液 (colloidal solutions) 之趨向。若欲竭力避免此種現象，可用能揮發之鹽溶液 (solutions of volatile salts) 洗滌此類沈澱。關於此點，將在後述數種方法中，敘述之。

凡實行沈澱手續，務應徐徐加入試藥，而時常攪動之。如為環境所許可，並應加熱行之。試藥徐徐加入，可使沈澱不易包藏溶液，或試藥內

之其他物質也。

漏斗及濾器 (Funnels and Filters)

分析工作之過濾手續，普通用濾紙爲之，遇有特別情形，可代以有石棉層之篩底瓷坩堝或鉛坩堝，即平常所謂古氏濾器 (Gooch filter) 者，是也。此種濾器之準備，及其應用方法，將於第 145 頁詳述之。更有一種鬆質坩堝，乃一種鋁氧瓷 (alundum) 製成，亦可適用於特別情形之過濾。

若用濾紙過濾，須選擇角度近於 60° 之玻璃漏斗，其下部之莖管，須長約 6 英寸左右。所用濾紙，則須曾經洗製者，即經過鹽酸及氫氟酸之處理也。此種濾紙焚化後，僅餘一定量之極少灰分，普通約爲 0.00003 克，可在市場上購得。

濾紙可照下述兩種規定方法中，任擇其一，摺疊之，使與漏斗適合。

(A) 若先循其直徑摺疊；再就第一次摺疊線，依直角方向摺之，展開時，即成圓錐狀，而適爲 60° 。分析用之漏斗，恆以此度數爲準，惟恰爲 60° 者甚少。但若加意爲之，則不難摺成與漏斗適合之濾紙，而漏斗與濾紙間，不致留有空隙；俾過濾時，無空氣通過而隔斷漏斗莖管 (stem of the funnel) 中之液體柱 (the column of liquid)。因液體柱不斷，則流下時，發生輕微之吸力，可以增加過濾之速率也。

(B) (1) 循濾紙直徑摺之。(2) 展開濾紙，循第一摺痕之直角處，再摺之。(3) 翻轉濾紙，在前兩摺痕間正中處，就邊際作一標記。(4) 假定此濾紙爲羅盤面 (the face of a compass)，而以標記處爲東北。

(5)就與此點正南相當之處，摺疊之。(6)就與最後摺痕成直角之直徑再摺之。(7)置濾紙於漏斗內，使各段依次間隔相重。(8)潤濕濾紙，用手指將其貼於漏斗內。此濾紙將有四部份為三層，其他四部份則皆為單層。循漏斗四週分配平均。過濾時即不致有空氣流入，而隔斷漏斗管中之液體柱。學者若由此種摺疊之濾紙上，溶解沈澱，應將重合之四部份掀起，以便將其下之沈澱溶盡也。

濾紙大小，以其邊際距漏斗口沿約四分之一英寸為度。無論如何，不得高過口外。否則難於完全沖洗。

濾器之效率，可注入蒸餾水，以試之。如能充滿漏斗莖管，成連續之水柱，則藉其液體靜壓力 (hydrostatic pressure)，可發生微量之吸力，而增加過濾之速率不少。若用水試驗，不能自由通過，則加入沈澱後，更易發生困難矣。

定量分析，用濾紙過濾，藉吸取唧筒 (suction pump) 增加速度，並無大益。蓋濾紙之尖端，若非承於有孔之瓷圓錐 (perforated porcelain cone) 或皮紙 (parchment) 製之小型硬濾錐上，則極易破裂。且沈澱物恆有穿過濾紙孔之趨向，即令時間較為經濟，實屬得不償失。惟就另一方面言，凡沈澱不須在秤定前燒灼，或將棄去，而不必權定者，自均可利用吸取唧筒，以迅速完成過濾之手續。此則最好用所述之特別器具——如古氏濾器——為之耳。

過濾及沈澱之洗滌

濾液恆因與濾紙細孔間之^摩擦力 (friction) 而流過遲緩，且水溶

液在攝氏百度時之阻力 (resistance)，不及零度時六分之一，故過濾時，如可將溫度增高，即應趁熱行之。

用燒杯接取濾液，須將漏斗莖與杯壁接觸，以免溶液下滴時，有濺失之虞。忽視此點，往往發生差誤。

在開始洗滌沈澱之前，應另取清潔器皿，以代盛有最初濾液者；並於其上，加以標記。因往往有細微沈澱，在溶液較濃時，並不透過濾紙，而有時在洗液內出現。遇有此種情形，則移開最初濾液之便利，顯然易見。蓋不特可減少再行過濾之溶液量，並可節省洗滌之次數也。

用澄清法 (by decantation) 洗滌沈澱，往往可節省時間不少。此法，即在原容器內加入多量洗液，俟其澄清，不必擾動沈澱，而將上部之清液傾入濾紙，然後加第二次洗液。此種方法，用於易堵塞濾紙細孔之膠狀沈澱，特別便利。俟溶媒漸次稀薄，沈澱降積亦較緩，再將沈澱移於濾紙上，以完成洗滌之手續。

因洗滌時，須在沈澱上部之濾紙，加入洗液，故濾紙萬不可滿裝沈澱。如每次將洗液注滿濾紙，俟其全部瀉盡後，再加入新洗液，則洗滌手續，可以迅速完成。若擬僅用少量液體以洗滌沈澱，則每次應用極少量，洗滌多次。

膠狀沈澱，在未完全將雜質洗淨以前，切不可任其乾燥。因其易於縮裂，而縮裂後加入洗液，則將僅由裂縫中通過也。

凡濾液及洗液，均須加以相當試驗，以檢查之；此乃精確工作之基礎。學者應知化驗結果，如欲保證可靠，全恃實行此種辦法。故每次原濾液，皆須檢查其析出化合物，是否完全。而洗滌液，則須檢查其已否將雜

質完全洗去。濾液內所含之物質，若有尚須測定者，則試驗洗液時，應只先取數滴，以檢查之。迨沈澱之洗滌手續將終，始可增加試液之量，至最後試驗，則至少應取 3 立方釐米。

洗滌沈澱，尤不可專憑一己之憶斷。雖處理多份相同之沈澱，亦必一一試驗之。因往往環境極相似，而洗滌率截然不同。故此規則應絕對遵守，決無例外之可言。

過濾時，在接取濾液之燒杯下，置一普通乾淨濾紙，乃為極好之習慣。在此濾紙上，可將加入洗液之次數，逐一記載之。

濾液及沈澱，最好能保存至分析工作完全竣事，以備發生疑問時，可以檢查錯誤之原因也。

將沈澱由容器內完全移出時，常須擦拭其內壁，使附着之細粒脫落。此時可用軟橡皮管，套於攪棒之一端，即所謂「沈澱搜集器(police-man)」者，是也。

乾燥器 (Desiccators)

乾燥器內，應裝入熔製之無水氯化鈣 (fused, anhydrous calcium chloride)；於其上，加一黏土三角 (clay triangle)，或包有石英管之鐵三角 (iron triangle covered with silica tube)，以備放置坩堝，或其他器皿。

浸有濃硫酸之浮石 (pumice)，亦可代替氯化鈣之用，遇有特殊情形，尤為必要。惟普通，如常換置而不使其結塊，則仍以用氯化鈣為有效，且移動時亦不至漾出也。

乾燥器不可開蓋過久，因久露於空氣中，其效力極易減損也。乾燥器蓋，應塗薄層之凡士林，使其縫隙嚴密。

坩堝 (Crucibles)

定量分析，常須用熔劑 (fluxes)，使不溶於酸之物質，可以製成溶液。最通用之熔劑，為碳酸鈉及酸性硫酸鈉，或鉀。重量分析，則於過濾洗滌後，恆須將析出物質燒灼之，以驅逐所含之水分，或經過物理或化學變化，將其變為固定狀態，而便於權定。供熔化用之坩堝，須以不與熔劑發生作用之物質製成。而燒灼用之坩堝，則須用燒灼而不發生變化之物質製造之。蓋用時須將空坩堝之重量，由物質與坩堝燒灼後權定之重量中減去，以得燒灼物質之重量也。普通合於二種條件之物質為鉑，瓷及石英 (silica) 三種。

鉑坩堝，有適用於高溫度之便利，但若有可還原為鉛，銅，銀或金等之物質存在，則萬不可用，以免與坩堝融成合金 (alloy)，而致破損。又如用鉑坩堝燒灼砷或磷之化合物，亦須加以注意，以防毀壞。此項要點，對於融熔及燒灼兩種手續，均應特別注意也。

用碳酸鈉融熔物質，只能在鉑坩堝內為之。瓷及石英，則均可為此試藥所侵蝕。用酸性硫酸鈉或鉀為熔劑，因可用較低之溫度融熔，故鉑坩堝雖不免微受侵蝕，仍尚可用。瓷或石英坩堝，則可用於酸性之熔劑也。

鉑坩堝，絕不可用以融熔氫氧化鈉，氫氧化鉀，及過氧化鈉。

石英膨脹係數 (coefficient of expansion)，較瓷質為小，故較能耐

熱，而不易破裂。燒灼物質，如不需過高之溫度，瓷或石英坩堝，均可應用。

鐵，鎳 (nickel) 或銀坩堝，則於特殊情形時，始用之。

如有鉑坩堝可用，普通多習用之。此乃私立化驗室商業化驗室或研究室一般之習慣。惟價值頗昂，非用者隨時加意保藏，恆易被竊。在學校化驗室中，保藏既難，為避免重大損失計，最好可用瓷或石英坩堝時，務須儘先用之。若有用鉑坩堝之必要，即應注意被竊之危險。

坩堝之準備

凡物體在空間露置，恆有一層濕氣，凝附表面，可以增加其重量。故無論何種物質製成之坩堝，在權定重量前，必先洗淨，燒灼，而置於乾燥器內冷卻。物體在空氣中，其凝附之濕氣，恆隨大氣 (atmosphere) 之濕度 (humidity) 而異。大氣濕度，時有不同。乾燥器內之空氣 (見前)，則因器內有乾燥劑，恆可保持一定之低濕度。故物體置於其內，經過相當時間 (20-30分鐘)，則表面附着之濕氣可一定，雖隔日亦不致變更，蓋環境已一定也。

熱過物體，例如甫經燒灼之坩堝，必須先在空氣中冷卻，至與皮膚接觸，僅覺微熱，始可移置於乾燥器內。若不注意此點，則乾燥器內之空氣，在加蓋時，即受高熱膨脹，迨溫度降低，空氣之體積即減縮而密閉之乾燥器，內部壓力減低，開蓋時 (往往難以啓動) 器外流入之空氣，往往能將坩堝內輕微物質吹去，致毀壞分析之結果。

鉑質燒灼既久，可使表面上微現結晶狀。若不除去，即將透入坩堝

內部。輕輕擦拭其表面，此種結晶組織，即可除去，坩堝亦不致繼續變損。如用海沙 (sea sand) 擦拭，則須注意不可遺留於棹上，以免燒杯為海沙擦成痕跡，致再加熱時，有破裂之虞。

有污跡之鉑坩堝，可在坩堝內融熔酸性硫酸鈉或鉀，以滌淨之。與氯化鉍同熱，亦可有效。若用酸性硫酸鈉或鉀，則須注意不得加強熱，以免逐出全部之硫酸。蓋中性硫酸鹽，在冷卻時，往往膨脹極速，易使坩堝破裂也。融熔之物質，則應趁熱時，傾於乾瓦或鐵板上。

燒灼沈澱

燒灼沈澱之詳細辦法，雖視沈澱之性質，所含水分之多寡，及加熱之溫度，而各有不同，但普通手續，可分三步，茲分述如下：

(1) 烘乾沈澱：烘乾沈澱之方法，有數種。一法為用濕濾紙一張，覆於盛有沈澱之漏斗口部，以防止灰塵之混入，而將漏斗置於熱烘箱內，烘烤數小時。另一法，則為將含有沈澱之濾紙，置於欲用以燒灼之坩堝內，一併在烘箱內乾燥之。

最迅速之方法，則為摺轉濾紙之邊，使其覆於沈澱之上，而置於供燒灼用之坩堝內，特別將錐形濾紙之口，與坩堝之底部相向。此坩堝則置於金屬線三角 (wire triangle) 上，坩堝蓋則倚於其口部，俾可流通空氣，而得有與煙筒相同之效力。其放置方法見圖 2 B。在坩堝蓋

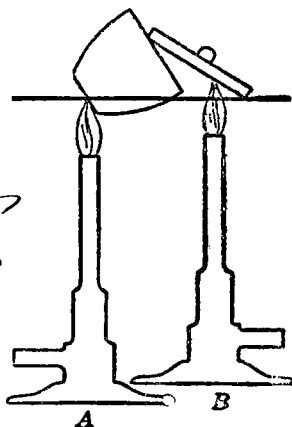


圖 2

部，置一小火焰，熱空氣流通之結果，可將濾紙及沈澱，迅速乾燥也。

(2) 燒灼濾紙：此可於盛有乾沈澱之傾斜坩堝底部，置一小火焰（見圖 2 A）燒灼之。濾紙應徐徐煙化（smoulder off）不得任其燃着，否則沈澱細微部，於燃燒時，有被吹出之危險。且有數種沈澱，往往有為濾紙碳素還原之虞也。

(3) 燒灼沈澱：濾紙燒去後，將坩堝底部所置之火焰增大，普通可用特瑞燈或本生燈（Tirril or Bunsen burner）之全熱。最後加熱時，往往用麥克爾燈或菲薛爾燈（Mecker or Fischer burner）或噴燈（blast lamp）之最高熱。無論如何，在最後加熱時，坩堝應直立。

沈澱恆應灼至重量不變，即前後兩次加熱，其第二次損失之重量，僅為微量也（平常恆在 0.5 毫克以下）。

化合物計算法

化學因數 (Chemical factor)

重量分析，乃將一種成分析出，為一種可權定之已知成分而化合物。此化合物之重量，乘以因數，即可得所欲測定成分之重量。此因數，謂之化學因數，即所欲測定成分之重量；相當於秤定物質一單位之重量也。例如，欲改算硫酸鎂之重量，為相當之硫素重量，其因數即為

$$\frac{S}{BaSO_4} = \frac{32.06}{233.4} = 0.1375。$$

因一分子硫酸鎂（分子量 = 233.4），含有一原子之硫素（原子量 = 32.06）也。又二分子氧化亞鐵（FeO），相當於一分子氧化鐵（Fe₂O₃）；三原子錳素，相當於一分子之 Mn₃O₄。故改算氧化鐵（Fe₂O₃）為氧化亞鐵之因數，應為

$$\frac{2FeO}{Fe_2O_3} = \frac{143.6}{159.6}$$

而改算 Mn₃O₄

爲錳素之因數，則應爲 $\frac{3\text{Mn}}{\text{Mn}_2\text{O}_4} = \frac{164.7}{228.7}$ 也。計算化學因數常有之錯誤，

卽爲遺漏其特有之係數。

分析時，其反應包括幾種中間化合物 (intermediate compounds) 之製成者，則大都不必計算此等化合物之重量，以求所欲知之成分。故對於反應之機構，必須明瞭，以便決定化學因數之係數。而此化學因數則必須直接表示所欲測定成分之與秤定物質相當者。

例 I：一種磁鐵礦石 (magnetite ore) (不純之 Fe_3O_4)，重量爲 0.5000 克，與一種氧化熔劑，混合融熔。將製成之高鐵化合物，洗滌爲氫氧化鐵，而煨灼爲氧化鐵 (Fe_2O_3)。若氧化鐵之重量爲 0.4980 克，問磁鐵礦石所含鐵素之百分數爲若干？又若以 Fe_3O_4 計，爲若干？

$$\frac{0.4980 \times \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{0.5000} \times 100 = 69.61\% \text{ Fe} \quad \text{答}$$

$$\frac{0.4980 \times \frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}_2\text{O}_3}}{0.5000} \times 100 = 96.27\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 \quad \text{答}$$

(關於此問題，其中間化合物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之重量，不必計算。)

例 II：分析黃鐵礦石 (pyrite = 不純之 FeS_2)，若欲所秤得之 BaSO_4 洗滌重量釐克數，爲 FeS_2 百分數之二倍，問須秤取樣品若干？

解：

$$\frac{0.02 \times \frac{\text{FeS}_2}{2\text{BaSO}_4}}{x} \times 100 = 1$$

$$x = 0.5141 \text{ 克} \quad \text{答}$$

練習題

(124) 計算下列之化學因數：(a) SnO_2 內之 Sn；(b) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中之 MgO ；(c) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中之 P_2O_5 ；(d) Fe_2O_3 中之 Fe；(e) BaSO_4 中之 SO_4 。

答：(a) 0.7879；(b) 0.3620；(c) 0.6378；(d) 0.6990；(e) 0.4115。

(125) 計算下列之對數因數 (log factors)：(a) PbCrO_4 中之 Pb；(b) PbCrO_4 中之 Cr_2O_3 ；(c) PbO_2 中之 Pb；(d) CaC_2O_4 中之 CaO 。

答：(a) 9.8069 - 10；(b) 9.3713 - 10；(c) 9.9376 - 10；(d) 9.6415 - 10。

(126) 問由 1 克之 MnO_2 可得 Mn_3O_4 若干克？又 1 磅之 MnO_2 可得 Mn_3O_4 若干英兩 (ounces)？

答：0.8774 克；14.04 英兩。

(127) 問 As_2O_3 及 CuO 各若干，相當於 1 克之純巴黎綠 (paris green = $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)？

答：0.5855 克；0.3139 克。

(128) 磷酸有時沈澱為 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 而權定之。若計算 P_2O_5 之百分數，問其化學因數為若干？

答：0.0378。

(129) 溴化鹽，往往沈澱為溴化銀，而將其在氯氣流中加熱，轉化為氯化銀，若權定此銀鹽，問用何因數可以計算溴素之百分數？

答：0.5576。

(130) 計算下列各數：(a) 一克氯化銀所含之銀素為若干；(b) 一克碳酸鈣加入酸液所發生之二氧化碳為若干；(c) 澱出 1 克 MgNH_4PO_4 所需之 MgCl_2 為若干？

答：(a) 0.7526；(b) 0.4397；(c) 0.6940。

(131) 每升內含有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 26.30 克之重鉻酸鉀液還原後，將鉻素化合物澱出，($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$)。問欲得 Cr_2O_3 0.6033 克；需重鉻酸鉀液若干立方釐米？

答：44.39 立方釐米。

(132) 設有純 As_2S_3 0.5000 克，氧化為砷酸，用鎂合劑 (magnesia mixture = $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$) 澱出之。若恰需鎂合劑 12.6 立方釐米，問此試藥液每升含 MgCl_2 若干克？($\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MgCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$)

答：30.71 克。

(133) 設有氧化鋇及氧化鈣混合物，重 2.2120 克，轉化為混合硫酸鹽，重 5.023 克。試計算此混合物，含氧化鋇及氧化鈣各若干克？

答：CaO 1.824 克；BaO 0.3877 克。

可溶氯化物 (Soluble chloride) 中氯素之定量

第一法 用古氏濾器 (Gooch filter) 法

手續：秤取氯化物兩份各重 0.25—0.30 克，權至四位有效數字，置於 200—300 立方釐米之燒杯內。將樣品各用 150 立方釐米之蒸餾水溶解，加稀硝酸液 (比重 1.20) 10 滴 (註一)。約計每份樣品完全沈澱所需之硝酸銀液量，徐徐加入，並較計算之量，多加 5 立方釐米，一致攪動之。嗣將溶液小心加熱煮沸，時時攪動，至沈澱降積迅速，而有清液上浮為度 (註二)。加熱手續，不可在日光下舉行 (註三)。燒杯並須用表面玻璃

註一：在沈澱以前，加入硝酸者，所以免氯化銀內帶有在中性溶液內可沈澱之雜質。惟酸液過多，則對於氯化銀，微有溶解作用。

註二：若未能確知已有餘量硝酸銀存在，則不應在加入硝酸後，將溶液煮沸。因硝酸可與氮遊子起反應，致損失氮素或硝酸氣體也。餘量沈澱劑之存在，可於加入時，沈澱物聚集及降落之速率增加，而察出之。

註三：氯化銀在日光下，可以發生還原作用，氮素隨之即有損失。故沈澱物不宜露於強

覆蔽，且加熱攪動時，須防止杯內物質之損失於澄清液內，加硝酸銀一二滴，以決定試藥會否加足。若於此際發生沈澱或滷濁，即可再行加熱並攪動之。俟全部沈澱團結，方可將溶液準備過濾。

照下述方法，預備古氏濾具：取橡皮帶管 (rubber band tubing) 一段，裝置於古氏漏斗 (Gooch funnel) (圖3) 之上端，將篩底瓷坩堝 (即古氏坩堝)，插入漏斗口內，微用力下按，使其接合處不通空氣。(古氏漏斗，亦可用直徑1或 $1\frac{1}{4}$ 英寸之小玻璃漏斗代之，先將橡皮管張於漏斗之上端，然後再將其拉上，套於坩堝下部，俾二者之間，可以不透空氣)。



圖 3

將漏斗插入濾瓶 (filter bottle) 之塞內，而將濾瓶連接於吸取唧筒 (suction pump)。取已用酸液洗滌之細碎石棉，混合於20至30立方釐米之水內 (註一)，俟其沈降後，傾去過細之部份。然後將此混合物，小心傾入坩堝內，製成厚不過 $\frac{1}{32}$ 英寸之平石棉層。預備此項石棉層時，只可微加吸力，然後內蒸餾水充分洗滌之。俟細微或散亂

烈日光之下。在散光 (diffused light) 下，氯化銀亦發生表面變化，但實際上不致影響於定量之準確。惟欲得極精確之結果，則日光對於氯化銀之影響，實能發生小差誤，故最好照第二法所述手續行之，則氯化銀之微量還原作用，可因以後硝酸及鹽酸之處理，而校正之。

註一：古氏濾器所用之石棉，應選擇極佳而可分成絨纖維者，粗毛石棉 (coarse felt)，最不適用。

此種濾器所用之洗過石棉，可取切碎為0.5釐米之長纖維石棉，在濃鹽酸內，浸蝕之。浸蝕後，在過濾板 (filter plate) 上過濾，用熱蒸餾水沖洗，至洗液不會氯化物為止。取少量之石棉，加水混合，振盪之，使成稀薄懸浮物 (suspension)，裝入瓶內以備用。

之物質，悉已除去，即可增加吸力，至無水滴抽出為度。嗣於石棉層上，置一有孔之小圓瓷片(perforated porcelain disc)，再傾入極薄層之石棉於其上，使瓷片位置固定。最後全部沖洗之，而將坩堝置於燒杯內，併放入攝氏 100° 至 110° 之烘箱內，加熱約30至40分鐘。取出，置之乾燥內冷卻之，然後權定其重量。再烘20至30分鐘，再冷卻秤定。繼續行之，至重量之改變，不過0.0003克為止。此項濾器，即可適用。

將已乾燥之坩堝，安置漏斗上，微加吸力，俾傾入過濾之溶液，不致衝動石棉層。溶液過濾時，須先將攪棒垂入坩堝內，使液體落於石棉上，不致發生衝激力，然後再將溶液裝滿坩堝。

將前述氯化銀上部之溶液，徐徐傾入濾器內，使洗滌仍留於燒杯中。加冷水，用澄清法沖洗洗滌兩次，然後用附有橡皮頭之攪棒，並利用洗瓶之水流，將洗滌移入濾器內。

留意檢查最初濾過之濾液部分，有無石棉纖維存在，因此時最易發現損失也。若溶液內有石棉纖維，則須將其重新過濾。最後用冷水充分沖洗洗滌，至不含可溶解之銀鹽為止(註一)試驗洗液時，可先停止抽氣工

註一：洗滌應用冷水沖洗，至確不含硝酸銀及硝酸鈉為度。若洗液已無銀鹽存在，即可推斷鈉鹽已完全洗去，須知氯化銀能微溶解於鹽酸，故只須加入一滴。沖洗手續，須繼續行之，至試驗3立方釐米洗液內，無溼濁物發現為度。

氯化銀只微溶於水，其溶解度視其物理環境而微有不同；此種凝聚洗滌之溶解度，在攝氏 18° 時，每升約為0.0018克。氯化銀又可溶解於其他氯化鹽液，硝酸銀液及濃硝酸液內。

為經濟設想，可將加有餘量硝酸銀之濾液，盡行保存，而洗滌其銀素，為氯化銀，再轉化為硝酸銀以應用。

作，由濾瓶上取下漏斗或過濾管(filter tube)，將其末端臨於小試管上。由洗瓶內加入2-3立方釐米之水。任其滴入試管內，加稀鹽酸一滴試驗之，洗滌時不得發生沈澱或濁濁。將濾器及沈澱，在攝氏 $100^{\circ}-110^{\circ}$ 間烘乾，至重量之改變，不超過0.0003克為度。其手續與製備濾具法相同。由最後權定之重量，減去乾坩堝之重量，即得氯化銀重量。由此計算可溶氯化物樣品內氯素之百分數(註一)。

第二法 用濾紙法

手續：秤取0.25-0.30克之氯化物樣品兩份依第一法處理得氯化銀沈澱。過濾前，準備洗淨之直徑9釐米(cm.)濾紙二張。將沈澱上部之清液，傾於濾紙上過濾；用澄清法洗滌沈澱兩次，再將其移置於濾紙上。最後洗滌如第一法，俟不含銀鹽為度。取濾紙一張，潤濕之，覆於漏斗口上，貼緊外部四週，乾燥後必將附着於漏斗之上。於其上註明姓名及試驗臺號數，置於溫度攝氏約 $100^{\circ}-110^{\circ}$ 之烘箱內，烘乾之，至完全乾燥為度。

在直徑約12英寸之乾淨光滑圓紙上，鋪直徑約6英寸之同樣紙一張。在此有光紙上，展開已乾燥之濾紙，輕輕擦動紙邊，使沈澱完全與濾

註一：如須作多次之鹵素(Halogens)定量，古氏濾具，實最為便利。因可將鹵化物(Halide)陸續在同一濾器內過濾，而無須移去以前之沈澱。至坩堝已裝滿三分之二，始須再行製備。古氏濾具者製備適宜，可在石棉層上，迅速完成過濾及沖洗之手續，並可應用同一濾器，集聚多次分析之沈澱。有此二種便利，故除膠狀沈澱外，無論何種沈澱，均極適用。

紙分離。或用切去軟頭只留毛管近處之硬鳥翎，小心收集之（註一）。惟無論用何方法，皆應注意，不得擦落少量之濾紙，或損失微粒。用表面玻璃，覆蔽紙上之沈澱，既免損失微粒且可隔絕空氣間之灰塵。將濾紙小心摺疊，捲成圓錐狀，用鉑絲輕束其上部（註二）。用手持之，使臨於小瓷坩堝（已經洗淨燒灼並在乾燥器內冷卻後權定重量者）之上，燒灼之，使灰燼落於坩堝內。次將坩堝斜置於乾淨之黏土三角上，用低火在底部燒灼，至濾紙碳素燒盡為度。待其冷後，加濃硝酸 2 滴及濃鹽酸一滴，小心加熱，至酸液逐盡為止，但須避免酸液濺出。然後將有光紙上之沈澱，傾入已冷之坩堝內。坩堝可置於較大之有光紙上，將沈澱由小張有光紙上掃入，並須將與此次定量有關之細微物質，全部置入，不得遺留塵屑。

用兩滴濃硝酸及一滴濃鹽酸，以潤濕沈澱，再小心加熱，俟酸液逐出，及沈澱變白，再緩緩增高溫度，至氯化銀邊際甫成熔融狀態而止（註三）。將坩堝置於乾燥器內，冷卻之，權定其重量。再加熱（不加酸液）而再秤定之。繼續施行，至兩次權定之重量，相差不過 0.0003 克為止。減

註一：將氯化銀與濾紙分離，實甚重要。因燃燒濾紙所成之碳素，可使多量沈澱物還原為金屬銀。雖以後在坩堝內加酸，可再變為氯化銀，但究不免有困難之處。若照上法，將大部分沈澱與濾紙分離，而燒灼濾紙，則其所附着之氯化銀，還原者僅屬微量。溶解於硝酸中，再加鹽酸，即可復變為氯化銀。繼於大部分沈澱中，加此兩種酸液，乃使因受日光作用而還原之一部分氯化銀，恢復原狀。加熱後，餘量之酸液，即可散盡也。

註二：用鉑絲纏束濾紙之上部，乃使燒灰時，由沈澱還原之銀素，可不致與鉑質接觸。若將其束於濾紙尖端，則此種接觸，殆不可免。

註三：氯化銀，在高溫度時，可因揮發而微有損失。故不宜加熱至完全熔融；但熔融時之溫度，又不足以燒盡濾紙之微屑，故亦不應與沈澱同時置入也。

去坩堝重量，計算所分析樣品內，氯素之百分數。

化合量計算法

分析氯化物之重量法，不但可應用於氯化物及碘化物之定量，且尙可將含有鹵素鹽 (halides) 之混合物，每種成分測定。但此則須視欲測定之成分爲若干種，即列成若干方程式以計算之。故非得有足爲計算根據之數字，以供列成方程式之用，不可。

例 I：設有 NaCl, NaBr 及不發生反應物之混合樣品，重 1.0000 克，與多量之硝酸銀液反應後，發生 AgCl 及 AgBr 沈澱，共重 0.5260 克。若將此沈澱，在氯氣流中加熱，使溴化銀亦轉化爲氯化銀，再秤定其重量，而爲 0.4260 克。問樣品中 NaCl 及 NaBr 之百分數，各爲若干？

解：設

$$x = \text{NaCl 重量}$$

$$y = \text{NaBr 重量}$$

$$\left(x \times \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}\right) + \left(y \times \frac{\text{AgBr}}{\text{NaBr}}\right) = 0.5260$$

$$\left(x \times \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}\right) + \left(y \times \frac{\text{AgCl}}{\text{NaBr}}\right) = 0.4260$$

$$x = 0.04225 = 4.23\% \text{ NaCl}$$

答

$$y = 0.2314 = 23.14\% \text{ NaBr}$$

答

與上述舉例相同者，則爲矽酸鹽或其他相似物質中鈉素及鉀素之定量。將樣品與碳酸鈣及氯化銨混合，加熱，用水浸漬之。鈣鹽除去後，所遺留者，即氯化鈉及氯化鉀之混合物。秤定重量後，再用水溶解，用硝

酸銀液澱出，而權定之。由所得結果，計算 Na_2O 及 K_2O 之百分數。若將氯化鈉及氯化鉀用氫氯鉑酸 (chlorplatinic acid H_2PtCl_6) 或過氯酸 (perchloric acid HClO_4) 及酒精處理，而秤定鉀鹽之沈澱 (K_2PtCl_6 或 KClO_4) (史密士法)，則可得極精確之結果。至氯化鈉重量，則可用減去法以求得之。

例II：設有矽酸鹽重 0.5000 克，分解後，得 NaCl 及 KCl 混合物重 0.1180 克。由此混合物，可得 AgCl 0.2451 克。問 Na_2O 及 K_2O 在矽酸鹽中之成分，各為若干？若此鹼金屬化合物，用氫氯鉑酸及酒精處理之，問可得 K_2PtCl_6 若干？

解：設

$$x = \text{KCl 重量}$$

$$0.1180 - x = \text{NaCl 重量}$$

$$\left(x \times \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}\right) + \left\{ (0.1180 - x) \times \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \right\} = 0.2451$$

$$x = 0.0837 \text{ 克 KCl}$$

$$0.1180 - x = 0.0343 \text{ 克 NaCl}$$

$$\frac{0.0837 \times \frac{\text{K}_2\text{O}}{2\text{KCl}}}{0.5000} \times 100 = 10.6\% \text{ K}_2\text{O}$$

$$\frac{0.0343 \times \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2\text{NaCl}}}{0.5000} \times 100 = 3.64\% \text{ Na}_2\text{O}$$

答

$$0.0837 \times \frac{\text{K}_2\text{PtCl}_6}{2\text{KCl}} = 0.2729 \text{ 克 K}_2\text{PtCl}_6$$

答

練習題

(134)設有銀幣樣品，重 0.2500 克，分析時，可得 AgCl 沈澱，重 0.2991 克，若由相同之樣品，可得 AgI 若干克？又此銀幣所含銀素之百分數為若干？

答：0.4898 克；90.05%。

(135)設有氯化銀及溴化銀之混合物一克其內共含銀素 0.6635 克。問溴素百分數為若干？

答：21.30%。

(136)設有氯化銀及溴化銀沈澱，共重 0.8132 克，在氯氣流中加熱，溴化銀亦變成氯化銀，則此混合物損失之重量為 0.1450 克。問原混合物中，氯素之成分為若干？

答：6.13%。

(137)設有氯化銀及碘化銀混合物，在氯氣流中加熱，將碘化銀亦變成氯化銀，則損失原來重量百分之六。問原樣品中所含氯素之百分數為若干？

答：20.92%。

(138)若欲混合 NaCl 及 KI ，使其混合物內所含之鹵素成分與純 KBr 所含者相等，問 NaCl 與 KI 之混合比，為若干？

答：1:1.4。

(139)設有可溶之混合鹽，重 1.200 克，含氯化物，溴化物及碘化物三種，加硝酸銀液沈澱之。則所得之鹵化銀，重 0.4500 克。將此沈澱在氯流中加熱，溴化銀及碘化銀，亦皆變為氯化銀，則沈澱重 0.3300 克。若用同重量之樣品，加氯化亞鈮 (palladous chloride) 處理之，則僅碘化物與試藥反應，而澱出為 PdI_2 其重量為 0.0900 克。試計算原樣品中氯，溴，碘之百分數，各約為若干？

答：Cl 0.43%；Br 11%；I 5.3%。

(140)設有半克矽酸鹽樣品，用史密士法分解之，得 NaCl 及 KCl 混合鹽重 0.1803 克。將此鹵化物溶解於水，加硝酸銀液，處理之。得沈澱 0.3904 克。試計算矽酸鹽所含 Na_2O 及 K_2O 之百分數，各若干？

答: Na_2O 8.78%; K_2O 13.5%。

(141) 用史密士法, 分析矽酸鹽礦石 (silicate ore) 0.5000克, 得混合金屬鹽 0.1500克 ($\text{NaCl} + \text{KCl}$)。由此混合鹽, 可得 K_2PtCl_6 0.1200克。問此礦物中所含 Na_2O 之百分數為若干? 答: 12.00%。

(142) 設有礦石 0.8000克, 可產生 $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 0.2400克, 而此混合物, 含氯素 58%。問礦物中所含之 Na_2O 及 K_2O 百分數, 各為若干?

答: Na_2O 12.7%; K_2O 3.83%。

(143) 分析長石樣品 1.060克, 得鈉鉀之混合氯化物 0.2137克。將鉀素化為 KClO_4 稱定之, 得 0.2800克。問樣品中 Na_2O 之百分數為若干?

答: 3.19%。

(144) 用史密士法, 定長石中之鹼金屬量。若得混合鹽 ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) 0.1506克, 而測定其中所含之氯素, 則為 55.00%。問用過氯酸處理, 可得沉澱若干克? 答: 0.121克。

硫酸亞鐵銨 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中鐵素及硫素之定量

鐵素定量

手續: 秤取樣品 (註一) 兩份, 各約重 1 克, 置於燒杯 (200—250 立方釐米) 內, 用稀鹽酸 5 立方釐米潤濕之 (註二), 溶解於 50 立方釐米

註一: 如選取純粹物質, 以充分析樣品, 則色澤滯暗之結晶, 不宜採用, 因其已失去結晶水也。又含有高鐵 (ferric iron) 之紅色結晶, 亦不宜採用。但若欲得成分平均之樣品, 則最好將其全部研碎, 充分混合後, 秤取其一部分, 分析之。

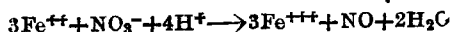
註二: 如將亞鐵化合物溶液, 在空氣中加熱, 雖無遊離之酸質存在, Fe^{++} 遊子亦極

之水中。加熱煮沸，在沸騰時，徐徐滴入濃硝酸（比重1.42），（注意所用之容量）。至加入一部分硝酸後，溶液所呈之褐色變黃或變紅為度（註一）。雖不可加入大過量之硝酸，但須足使其作用完全。將該溶液，小心傾入含有微過量氫氧化銨之水200立方釐米內。計算中和所加鹽酸及硝酸所需要之氫氧化銨（參考附錄），並假定所分析之硫酸亞鐵銨，係純粹之品，而計算鐵素沈澱為氫氧化鐵所需之氫氧化銨量（註二）。酸液

易氧化為 Fe^{+++} 遊子。此項氧化作用，同時實包括水之分離（dissociate）為 H^+ 及 OH^- 遊子之反應在內。結果氫氧化鐵漸漸析出。且在沸點時，氧化作用所發生之硫酸鐵，一部分水解而為鹼性硫酸鐵，亦有由溶液中析出之趨勢。加入鹽酸，即所以防止氫氧化鐵之生成，減低水之分離性，而避免硫酸鐵之水解作用，俾加熱時，不致有沈澱析出也。

註一：硝酸在適當溫度時，氧化 Fe^{++} 遊子為 Fe^{+++} 遊子，而發生亞硝基中間化合物（intermediate nitroso-compound）與硝酸鹽之「環試驗（ring test）」所生成者，相似。氧化氮（nitric oxide）因加熱逐去後，溶液即顯示高鐵化合物之顏色。可取出此項氧化液一滴，置於表面玻璃上，加氫氧化鉀，試驗其氧化作用是否完全。因 Fe^{++} 遊子，在本分析法中，不能為氫氧化銨完全沈澱。故氧化之完全與否，頗為重要也。

氧化作用之遊子變化，可用下列簡明公式表示之：



溶液中之 H^+ 遊子，乃由溶液中之酸質發生；或得自硝酸或得自鹽酸。

註二：氫氧化鐵之沈澱，往往附有硫酸，為鹼性硫酸鐵狀。若將鐵液加入含有過量 OH^- 遊子之氫氧化銨液內，則可迅速發生氫氧化鐵之沈澱，而減少此種附着之硫酸鹽。若用氫氧化銨緩中和之，則在溶液內發生部分中和作用。結果則因缺少氫氧化銨之 OH^- 遊子，及鐵鹽部分水解關係，致有鹼性硫酸鹽沈澱。對於此點，雖經預加注意，但初次鐵素沈澱，仍不能完全無硫酸鹽在內。故必再行溶解，而加氫氧化銨再沈澱之。溶解時，濾紙之有機物質，可將鐵素一部分還原，致加入氫氧化銨時，有不能完全沈澱之趨勢。故加入硝酸，將還原之鐵鹽，再行氧化也。

為避免氫氧化銨對於玻璃之溶解作用，致有錯謬起見，鐵鹽沈澱，應即迅速過濾。

在發生氧化反應時，已有一部分用去或揮發，故依此數計算之量，必較實際所用者為多。加熱煮沸，使沈澱之氫氧化鐵降積，將澄清液傾入洗過之濾紙（11釐米）上，而將大部分沈澱，保留於燒杯內。加100立方釐米之熱水，用澄清法洗滌兩次。濾液應保存之。用少量熱稀鹽酸（比重1.12），溶解濾紙上之鐵素，並注意所用之容量。將溶液收集於施行沈澱作用之原燒杯內，加硝酸（比重1.42）1立方釐米；沸煮數分鐘，加於已計算之過量氫氧化銨液。

用澄清法洗滌沈澱兩次，然後移入原濾紙上，用熱水繼續洗滌之。至最後3立方釐米之洗液，加硝酸成酸性後（註一），用硝酸銀試驗，不顯示有氯化鹽存在為度。將濾液及洗液，加入初次所得之濾液內，依第160頁所述，處理之，而分析硫素。

燒熱鉑坩堝或瓷坩堝，置於乾燥器內冷卻之，權定重量。繼續行之，至重量不變。

摺合有氫氧化鐵濕沈澱濾紙之上部，小心移置於坩堝內；必要時，得取小塊洗過之濾紙，擦拭漏斗內部，一併投入坩堝內。

依照第141頁所述之方法，用烘箱或用火焰加熱，烘乾沈澱。若用後述之方法，則須預防沈澱之濺出。烘乾後，亦依所述方法，將濾紙煙化，徐徐增加溫度，俾可易於燃燒。

濾紙完全碳化後，將燈焰移至坩堝底部，增高溫度，達於最高之熱

註一：氫氧化銨可以溶解氯化銀，故在用硝酸銀試驗以前，對於氫氧化鐵之洗液，須先加硝酸以中和之，並使成酸性。為增加過濾及沖洗之速率起見，抽吸法（suction）雖未述及，但亦可用。惟洗滌時，不可使沈澱乾燥。

力，約15分鐘。斯時坩堝依然斜置，但須揭去其蓋（註一）。最後，再將坩堝在三角上移正，加蓋，用噴燈或別種高熱燈加熱，達於最高溫度。照平常手續冷卻後，秤定其重量（註二）。再加高熱，冷卻而權定之，至重量之改變，在0.0003克以內，為止。

由氧化鐵重量，計算樣品內鐵素之百分數（註三）。

註一：燒灼沈澱，必依所指示之方法行之，務使與空氣中之氧氣接觸，俾於燃燒澱澱時，可將偶被還原為磁性氧化鐵（四氧化三鐵 Fe_3O_4 ）之鐵素，再氧化為三氧化二鐵（ferric oxide）。最後用噴燈加熱，乃所以完全逐去氫氧化鐵中之微量水分，實為必要也。

註二：已經燒灼之氧化鐵，微有吸濕性，故由乾燥器內移出之後，應即秤定其重量。第一次權定重量以後，最好在由乾燥器內取出以前，先將砝碼預置秤盤上，則只須移動騎碼，即可求得準確之重量。

註三：鋁或鉻之定量法，與所述鐵定量法，極相類似。惟須格外注意者，即應將溶液煮沸，至僅含微過量之氫氧化鉍為止。因鋁及鉻之氫氧化物，較氫氧化鐵易於溶解也。

就定量之立場言，此三種氫氧化物最重要之性質，除上述者外，尚有下列數種：三者，皆可用鈉及鉀之氫氧化物，沈澱之。惟往往含少許之沈澱劑，均在燒灼成氧化物以前，應用氫氧化鉍，再沈澱之。鉻及鋁之氫氧化物，可溶解於過量之苛性鹼液，而產生陽向遊子（anions），大致為 AlO_2^- 及 CrO_2^- 。惟氫氧化鉻，則可於煮沸時，再由溶液內澱出。三種氫氧化物在初沈澱時，易溶於酸液，但氫氧化鋁，一經放置，或煮沸稍久，即難溶解。此三種氫氧化物之沈澱作用，得因有氯化鉍（ammonium chloride）之存在，而增加速率。惟如有酒石酸（tartaric acid）或檸檬酸（3-羥，3-羧基戊二酸 citric acid）甘油（丙三醇 glycerin）糖（sugars），及其他各種可溶之有機物存在。則沈澱之析出。可部分或完全阻止。此等氫氧化物，燒灼後，可成為極適於權定重量之氧化物（氧化鋁 Al_2O_3 ，氧化鉻 Cr_2O_3 ，氧化鐵 Fe_2O_3 ）。

化合量計算法

有時須由已知試液之比重及成分百分數，計算用以中和酸或鹼，或沈澱某物質所需之容量。此項計算，平常可先將試液之當量數算出，再應用容量分析法之原理，以計算之。但往往亦可應用化學因數，而得到較簡易之計算法，此則可於下述舉例中說明之：

例 I：設用比重 0.950 之氫氧化銨（以重量計，含 NH_3 12.72%）中和 50 立方釐米比重 1.100 之鹽酸（以重量計，含 HCl 20.0%）。問須用氫氧化銨若干立方釐米？又若有純 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.800 克，已將鐵素氧化為高鐵狀，問須用前述之氫氧化銨若干立方釐米，以沈澱其鐵素？

解：50.0 立方釐米之酸，含 HCl $50.0 \times 1.10 \times 0.200$ 克，故須用以中和之 NH_3 ，應為 $50.0 \times 1.100 \times 0.200 \times \frac{\text{NH}_3}{\text{HCl}} = 5.12$ 克。但每立方釐米之氫氧化銨液，含 NH_3 $1 \times 0.950 \times 0.1272$ 克，故中和酸液所需之氫氧化銨液，應為

$$\frac{5.12}{1 \times 0.950 \times 0.1272} = 42.4 \text{ 立方釐米} \quad \text{答}$$

一分子硫酸亞鐵銨，含一原子亞鐵狀之鐵素，可以氧化一原子高鐵狀之鐵素。但欲沈澱一原子之高鐵遊子，則需氫氧化銨三分子： $\text{Fe}^{+++} + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ ，又三分子之氫氧化銨，相當於三分子之 NH_3 ： $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。故三分子之 NH_3 ，相當於一分子之硫酸亞鐵銨：

$$0.800 \times \frac{3\text{NH}_3}{\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.1043 \text{ 克NH}_3$$

每立方釐米之 NH_4OH 液，即含有 $1 \times 0.950 \times 0.1272$ 克之 NH_3 。故需以沈澱鐵素遊子之氫氧化銨液為

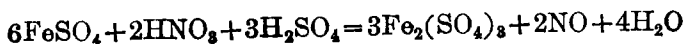
$$\frac{0.1043}{1 \times 0.950 \times 0.1272} = 0.862 \text{ 立方釐米} \quad \text{答}$$

練習題

(145) 問中和 25 立方釐米氫氧化銨液 (比重 0.90, 以重量計, 含 28.33% 之 NH_3), 需鹽酸 (比重 1.13, 以重量計, 含 25.75% 之 HCl) 若干立方釐米? 答: 47.03 立方釐米。

(146) 由明礬 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 樣品 2 克內, 沈澱鋁素為氫氧化鋁, 問需氫氧化銨 (比重 0.96, 以重量計, 含 NH_3 9.91%) 若干立方釐米? 燒灼後, 沈澱之重量為若干? 答: 2.26 立方釐米; 0.2154 克。

(147) 在含有硫酸之溶液內, 欲氧化 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 克之鐵素, 問需硝酸 (比重 1.05, 以重量計含 HNO_3 9.0%) 若干立方釐米?



答: 0.80 立方釐米。

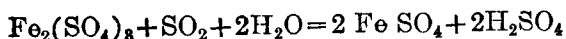
(148) 若將硝酸鐵 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 0.7530 克, 溶解於水中, 加 HCl (比重 1.11, 以重量計, 含 HCl 21.92%) 1.37 立方釐米。如欲中和酸液, 並將鐵素沈澱為氫氧化鐵, 問需氫氧化銨 (比重 0.96, 以重量計, 含 NH_3 9.91%) 若干立方釐米? 答: 2.63 立方釐米。

(149) 在含 0.3100 克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之某溶液內加氫氧化銨 (比重 0.90,

以重量計含 NH_3 28.4%) 13.00 立方釐米。若欲將鋁素溶解，問須加硫酸 (比重1.18, 以重量計, 含 H_2SO_4 24.7%) 若干立方釐米?

答: 34.8立方釐米。

(150) 今欲還原1克鐵明礬 [ferric alum $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] 中之鐵素, 須加亞硫酸 (sulphurous acid) (每升含 SO_2 75克) 若干立方釐米?



答: 0.85立方釐米。

(151) 今有純 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 樣品一份, 需硝酸 (比重1.350, 以重量計, 含 HNO_3 55.79%) 0.34 立方釐米以氧化其鐵素。若欲將鐵素沈澱為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 問須用氫氧化銨 (比重0.946, 以重量計含 NH_3 13.88%) 若干立方釐米? (參考習題147所載之反應)

答: 4.74立方釐米。

(152) 分析鐵礦石, 溶解氧化後, 沈澱之為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 若欲每釐克之燒灼沈澱 Fe_2O_3 , 表示 0.1% 之鐵素, 問須秤取樣品若干克?

答: 6.99克。

(153) 分析磁鐵礦 (magnetite), 將鐵素沈澱, 燒灼為 Fe_2O_3 , 今欲以100乘燒灼沈澱之克數, 即得樣品內 Fe_3O_4 之百分數, 問須秤取樣品若干克?

答: 0.9665克。

(154) 設有褐鐵礦樣品1克, 僅含不生反應之雜質。將其溶解於酸後, 其溶液分為相等之兩部分。一半還原後, 用 KMnO_4 (1立方釐米含 0.008193克之 $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 滴定之。其他一半, 則中和之, 並加入40

立方釐米之 1.5N 氫氧化鉍液，以澱出其鐵素。所剩餘之氫氧化鉍容量，恰與所需 KMnO_4 液之容量相等。問樣品中 Fe 之百分數為若干？

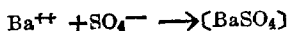
答：46.13%。

硫素定量法

手續：於氫氧化鐵過濾時所收集，合併之濾液內，加入無水碳酸鈉，約 0.6 克，蓋好燒杯，注入適當之過量稀鹽酸（比重 1.12），在水浴上蒸發至乾。加 10 立方釐米之濃鹽酸（比重 1.20）於殘渣內，再置於水浴上，蒸發至乾，加水溶解之。如溶液不清，可以過濾。移入 700 立方釐米之燒杯內，稀釋為約 400 立方釐米，徐徐加入鹽酸，至溶液顯酸性反應為止（註一）。加熱煮沸之，再徐徐加入熱 0.2N 氯化鉍（barium chloride）液；較計算之量，約多 20 立方釐米，（註二及註三）。加入試液時，須時時攪

註一：硫酸鉍，微溶於鹽酸內，雖稀薄之酸，亦往往不免。此或因有鹽酸之 H^+ 遊子存在，而硫酸之分離度（degree of dissociation）減小；或因鉍素與氯素構成一種複雜陽向遊子（anion）之故。因此加入鹽酸之量，只應較將溶液變成酸性所需之量，略多，即足。

註二：硫酸鉍沈澱作用之遊子變化，極為簡單：



此為過量沈澱劑，能減低沈澱溶解度之一最佳實例。吾人試就下列情形觀之，荷僅加入足量之 Ba^{++} 遊子，使恰足與溶液內之 SO_4^{--} 遊子化合，則所有硫酸鉍，必將全體沈澱，僅餘極少量存於溶液內，與沈澱相接觸。此時該溶液必為在當時溫度下之一種飽和溶液，與糖液內加入較溶解量為多之糖質，恰相類似。在此種環境下，飽和液內硫酸鉍，恆有一定之常數。溶解之硫酸鉍，仍行分離，與一般遊子相同。其平衡狀態，可用下列公式表示之：

$$\frac{\text{Ba}^{++} \text{ 遊子濃度} \times \text{SO}_4^{--} \text{ 遊子濃度}}{\text{BaSO}_4 \text{ 濃度}} = \text{常數}$$

飽和溶液內硫酸鉍之濃度，既有一定（極小），可以不計，則上公式即可變為：

動。繼續煮沸十分鐘，俟半小時後，沉澱集降，然後將澄清液傾入濾紙，

Ba^{++} 遊子濃度 $\times SO_4^{--}$ 遊子濃度 = 常數。即所謂硫酸鉍之「溶解積數 (solubility product)」是也。此時如加入過量可溶鉍鹽沈澱劑較濃之溶液 (雖容量不免微有若干立方釐米之變動，但可不計) 則一時 Ba^{++} 遊子濃度，增加甚巨。根據質量作用 (law of mass action) 公式中所示，常數既不變更，則 SO_4^{--} 遊子濃度，必因而減小，此為必然之趨勢。實言之， SO_4^{--} 遊子，必與所加入之 Ba^{++} 遊子締合而為硫酸鉍。但溶液內之硫酸鉍，既已飽和，則新締合之部分，必再析出為沈澱。此即為欲得完全沈澱及達到較大準確度之根本。由此可知，加入之沈澱劑愈多，則分析之結果愈準確；惟在其他環境下，如下條附註所述，對於加入之沈澱劑，實際上應有一限制。

註三：硫酸鉍，常較許多化合物，易將溶液內所含之其他物質，混入沈澱內。雖此等物質，如沈澱劑氯化鉍之類，易於溶解，亦往往不能免。此則對於鹼金屬之硝酸鹽，氯酸鹽及高鐵化合物，尤為顯著。分析時，曾加入餘量硝酸，以氧化鐵素，致產生硝酸鉍。此時必用多量鹽酸，反覆蒸發，以破壞之。蒸發時，二鹽互相分解，最後則硝酸為鹽酸所分解而逐出。

硫酸鉍在含有高鐵鹽之熱溶液內沈澱析出，常混有鐵質。此現象卡斯特爾 (Kuster) 及賽爾 (Thiel) 二氏，認為係因產生與 Ba^{++} 遊子同時沈澱之複遊子 ($Fe(SO_4)_2$) (見德國無機化學雜誌 *Zeit Anorg. Chem.*, 22, 424); 而理查氏 (Richards) 則斷為因水解作用 (hydrolytic action) 而有鹼性高鐵之複遊子產生。蘊藏 (occluded) 於鉍鹽沈澱內 (見德國無機化學雜誌 23, 383)。無論此化合物之性質如何，沈澱內含有鐵素化合物，則燒灼時，必失去硫酸鉍 (SO_3) 而使結果略低。此則可斷言者。

硫酸鉍在有亞鐵鹽存在時，較有高鐵鹽存在，混雜之鐵素為少。故若只定硫酸亞鐵鉍中之鐵素，則在含有鹽酸，微顯酸性之溶液內，加鉍鹽直接沈澱之，即可。然雖在亞鐵溶液內，亦往往不免有蘊藏作用發生。故最好在澱出硫酸鉍以前，先將鐵素完全除去。將高鐵遊子，在溶液內用酒石酸或檸檬酸，保持為複遊子狀，雖可減少混雜於硫酸鉍中之鐵素，但並不能完全避免耳。

過濾(註一)。將盛原濾液之燒杯，另取一乾淨者代之。用澄清法，加熱水以洗滌硫酸鋇(barium sulphate)沉澱，繼而在濾紙上洗滌，至洗液不含氯化物為度。依照鐵素定量法，試驗洗液。將濾紙移入鉑或瓷坩堝內，照常法烘乾，煙化並用特瑞燈燒灼之，至重量不變(註二)。由所得硫酸鋇之重量，計算樣品內硫素之百分數。

黃鐵礦(Pyrite)中硫素之定量

黃鐵礦在製造硫酸工業上，頗為重要。故測定其所含之硫素量，在商品分析上，亦極有價值。分析黃鐵礦石中硫素之方法，歷年發表甚多，但經試用多年，認為滿意者，僅有數種。常用之方法，可分為兩類：(1)濕法—用王水(aqua regia)(龍愛氏法 Lunge method)或溴素(bromine)(亞林及畢索朴二氏法 Allen and Bishop method)氧化硫素，(2)熔融法(fusion method)—用混合之碳酸鈉，硝酸鉀

註一：半小時後，硫酸鋇之洗滌作用，大致可以完全。若分析急欲完成，則可在經過該時間後，即行過濾。

多數洗滌，其性質與硫酸鋇相同者，若與其所由析出之溶液，共同溫浸若干時，皆有產生較大顆粒之趨勢。故時間如果充裕，最好將洗滌在暖處放置數小時，以便易於過濾。濾液及洗液，應常檢查之，俾知是否有通過濾紙孔之硫酸鋇細粒存在。此則可將濾液輕輕旋攪，而檢視之；如有硫酸鋇存在，必聚集於杯底之中央。

註二：燃燒時，濾紙之碳質，有還原作用，易使硫酸鋇還原為硫化鹽。此種大量之還原，應加意防止之。若無大量之還原作用，則繼續在空氣中燒灼，能將硫化鋇再轉化為硫酸鋇。但若有多量曾被還原之硫酸鋇，則可加硫酸一二滴，小心加熱，至餘量之酸液逐出為止。

硫酸鋇須400,000倍之水，溶解之。在赤熱溫度下，雖不分解，但熱至攝氏900°以上，則有損失三氧化硫之虞。

(福瑞森氏法)或過氧化鈉為氧化熔劑。濕法所測定之硫素,僅為硫素之一部分,可利用以製造硫酸者;熔融法則可測定黃鐵礦中所含之總硫素量。本書對此兩種方法,皆述及之。

第一法 龍愛氏法

準確秤取研磨極細(註一)之黃鐵礦石約 0.5 克,置於200立方釐米之有柄瓷坩內。微擊瓷坩,使樣品平鋪於坩底。將新混合三容量濃硝酸(比重1.42)及一容量濃鹽酸(比重1.20)製備之王水20立方釐米,傾於樣品上。即用表面玻璃覆之,若氧化作用甚烈,可放置於冷處,以待其反應減緩。然後再置於水浴上,徐徐熱之,但不可使其氧化過速。如有遊離硫素析出,雖可加入少許研碎之氯酸鉀(potassium chlorate)以氧化之,俾可溶解。但最好秤取新樣品分析,而改用三容量鹽酸及一容量硝酸之混合物以氧化之,並須令其與酸液反應,較前尤緩(註二)。

分解完竣後,可洗滌表面玻璃,並在蒸汽浴上,將溶液蒸發乾燥。加濃鹽酸 5 立方釐米,再蒸發乾燥(註三)。用 1 立方釐米濃鹽酸,潤濕殘渣,再加入熱水100立方釐米。過濾後,先用1%之熱鹽酸液,繼用熱水洗滌之。

註一: 礦石須用瑪瑙乳鉢及瑪瑙杵研細之,至全部可通過絹篩為度。黃鐵礦石,不可研磨過速,或用大壓力研磨,以防氧化為二氧化碳,揮發而損失多量之硫素。

註二: 用氯酸鉀氧化釋出之硫素,其缺點為氯酸鹽與硝酸鹽相似,可以混雜於硫鹽與洗滌內,致結果往往過高也。

註三: 重覆加鹽酸蒸發,可以分解硝酸鹽,並除去矽酸之水分,將其變成二氧化碳,俾易於濾去也。

將濾液傾入微過量之氫氧化銨液內，所發生之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱，則任其充分在熱溶液內沉降。將澄清液用濾紙過濾。用澄清法，洗滌沉澱。最後將沉澱移置濾紙上，以熱水充分洗滌之。

溶液內，僅加鹽酸使成酸性。在熱溶液內，徐徐加入多量之氯化銨液，並時時攪動之。在煖處放置半小時，過濾，用熱水洗滌之，至洗液不含氯化物為止。依照硫酸亞鐵銨之硫素定量法，將沉澱及濾紙烘乾，燒灼之。同時須注意前述分析法內所載之附註。

第二法 過氧化鈉法

將黃鐵礦石樣品 0.5 克，與過氧化鈉 5 克，及無水碳酸鈉 4 克混合，置於鐵或鎳坩堝內。取一石棉板，在中央開一圓孔，其大小以恰能將坩堝納入大半，而露於石棉板下為度（註一）。先徐徐加熱，最後用特瑞燈熱至最高溫度，約 25 分鐘。放置令冷，將其置於 250 立方釐米之燒杯內。加水 150 立方釐米，微熱之，俾物質完全溶解。取出坩堝，用熱水洗滌內外部，而於溶液內，加已用溴素飽和之濃鹽酸 5 立方釐米（註二）。將此尚帶鹼性之溶液過濾，用熱水洗滌氫氧化鐵，至不含硫酸鹽為止。濾液內加鹽酸使成酸性後，蒸發乾燥，以除去矽酸所含之水分。用濃鹽酸 2 立方釐米，潤濕殘渣，加熱水 100 立方釐米，過濾，用熱水洗滌之。

將溶液內所含之硫酸鹽，依照第一法，繼續分析之。

註一：火焰不可與坩堝上部接近，以防坩堝由燃燒氣體內吸收磷素。石棉板之用處，即為可使火焰反射也。又往往可用高熱酒精燈，(high temperature alcohol burner) 加熱，以其火焰不含磷素化合物也。

註二：用酸中和一部分之強鹼液，庶於過濾時，不致使濾紙崩解破壞。加入溴素者，所以使磷素完全氯化為磷酸鹽也。

化含量計算法

用重量法分析硫素之計算法，並無特別敘述之必要。學者應憶及前述測定硫化物及鋼內所含少量硫素之容量分析法（即釋出氣體法 evolution method）（見第110頁）。此法乃將硫素用酸液釋出為硫化氫，而用標準碘液滴定之也。 $(\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI} + \text{S})$

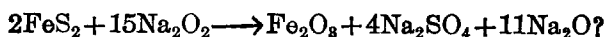
練習題

(155) 分析不純之硫酸亞鐵鈹，若欲所得之 BaSO_4 釐克數，適為其硫素百分數之五倍。問須稱取樣品若干克？ 答：0.6870克。

(156) 設有純 FeS_2 樣品2克，熔融後，將硫素沉澱為 BaSO_4 。問權定沉澱之差誤為若干，則分析之結果，與樣品中實含之硫素量差誤數，達0.1%？ 答：14.6毫克。

(157) 若欲分析時，析出 BaSO_4 沉澱1.0206克，問須稱取含36.40% 硫素之黃鐵礦若干克？ 答：0.3850克。

(158) 若依下列反應式：



問理論上須用純過氧化鈉若干克，以氧化0.500克之純 FeS_2 ？又須 $\frac{\text{N}}{5}$ 氯化鈹液若干立方釐米，以沉澱其硫酸根？ 答：2.44克；83.4立方釐米。

(159) 設有黃鐵礦樣品，重0.2000克，可析出 BaSO_4 0.6230克。問若依照下列反應式： $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ ，應需氧氣（在標準環境下者）若干立方釐米，始可燃燒礦石1克？ 答：412立方釐米。

(160)設有純 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與不發生反應之物質混合。而分析此混合物時，用以沉澱所含硫素之氯化鋇液（每升含 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25克）立方釐米數適為樣品所含鐵素百分數之二倍。問秤取之樣品為若干克？

答：0.574克。

(161)今有純 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 樣品，可析出 BaSO_4 0.2334克。問同重量之樣品，若用高錳酸鉀液（1立方釐米 \sim 0.006300克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）氧化其所含之鐵素，問需此標準氧化液若干立方釐米？

答：5.00立方釐米！

(162)設有鋼樣，重5.00克，用重量法分析其所含之硫素，得 BaSO_4 重23.3毫克。若同重量之樣品，用釋出氣體法分析之，使硫素變成硫化氫釋出，而用標準碘液滴定之。問需標準液若干立方釐米？又鋼樣所含硫素之百分數為若干？此碘液之當量數，與高錳酸鉀液之當量數相等。而20立方釐米之高錳酸鉀液 \sim 20立方釐米之 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。又20立方釐米 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \sim 20立方釐米0.030N NaOH 液。

答：5.00立方釐米；0.064%。

(163)用釋出氣體法，定鋼樣中之硫素量，筆記本內所載之結果，如下：

樣品重量 = 5.0275克

所用碘液 = 15.59立方釐米

所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 = 12.68立方釐米

1立方釐米碘液 \sim 1.086立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液

1立方釐米 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 \sim 0.005044克 Cu 。

試計算硫素百分數，及由 3 克鋼樣品所得之 BaSO_4 重量。

答：0.107%；0.0234 克。

(164) 鋼樣 5 克，用 HCl 處理之，將釋出之 H_2S ，用已氨化之 CdCl_2 液吸收。沉澱之 CdS 溶解於酸液內。須用 $\frac{\text{N}}{10}$ 碘液 3.00 立方釐米滴定所發生之 H_2S 。試計算硫素百分數，及由同重量鋼樣中所析得之 BaSO_4 重量。

答：0.096%；0.0350 克。

磷灰石(Apatite)中磷酸酐(Phosphoric anhydride)之定量

磷灰石，乃由磷酸鈣，與氟化鈣或氯化鈣 (calcium fluoride) 組成，易得純粹之樣品。加酸處理時，僅餘微量之矽酸物殘渣 (siliceous residue)。

重量分析，常由氫氧化銨溶液中，將磷酸沉澱為磷酸鎂銨 (magnesium ammonium phosphate)。燒灼後，得焦磷酸鎂 (magnesium pyrophosphate)。但因磷灰石中所含磷酸鈣，亦不溶於氫氧化銨液內，故此法不能直接應用。須先用鉬酸銨 (ammonium molybdate) 為沉澱劑，將磷酸沉澱為磷鉬酸銨 (ammonium phosphomolybdate) 而與鈣質分離。此種普通稱為「黃沉澱 (yellow precipitate)」之物質，組織成分，極不一定，不適於直接定量。但可溶於氫氧化銨；故磷酸可由溶液內沉澱而為磷酸鎂銨。

普通磷灰石常含之物質，在硝酸溶液內，惟矽酸 (silicic acid) 對於磷酸沉澱可以發生影響，須注意耳。

磷鉍酸鉍之沉澱

手續：在瑪瑙乳鉢內，研磨鑽石，以無粗粒存在爲度。移入秤管內，稱取重量不逾 0.20 克之樣品兩份（註一），各盛於約 200 立方釐米容量之燒杯內。加稀硝酸（比重 1.2）20 立方釐米微熱之以溶解作用終止爲度。加意蒸發乾燥，將殘渣在攝氏 $100^{\circ} - 110^{\circ}$ ，加熱約一小時。再照以前方法，用硝酸處理之。用小濾紙（7 釐米）濾去矽酸殘渣，再用極少量之溫水洗滌之（註二）。用燒杯（200—500 立方釐米者）接取濾液，以氫氧化鉍爲試劑，試驗洗液中之磷酸鈣。但須將發生沉澱之試驗液，仍加入於原濾液中（註三）。濾液及洗液，須保持極小容量，不得多於 100 立方釐米。加入氫氧化鉍（比重 0.96），至最初發生之磷酸鈣沉澱，不致再溶解爲度。繼加硝酸數滴將沉澱溶解後（註四）再將溶液加熱，至燒杯不能用手把握爲度（約攝氏 60° ）。移去燈焰，加入溫熱而澄清之鉍酸鉍液

註一：如後節所述，磷酸鉍鉍在工作之環境下，微能溶解。故此項定量，在分析上難免之錯誤，往往較前此各分析法爲大。即比對試驗結果，亦有不甚相同者。凡分析之樣品，取量愈多，則在試驗上難免之錯誤（無論其重量爲增加抑損失），其數必愈小。但在本分析法，如用多量樣品，則磷酸鉍鉍之沈澱既多，而析出全部磷酸，自不得不加入多於理論上所需之鉍酸鉍液，但鉍酸爲極貴之試藥，此固不可不知也。

註二：如有可溶性矽酸存在。雖不與鉍酸鹽化合，但亦必有一部分與磷酸鉍鉍共同析出。故須先用去水法（dehydration）移去之。

註三：氫氧化鉍，可以中和使磷酸鈣溶解之酸液，而發生沈澱。故用以試驗洗滌矽酸之溶液，有無鈣質存在。但與鉍酸化合之磷酸已行除去後，則須加入草酸鉍以試驗之。

註四：過量硝酸，微有溶解作用，但硝酸鉍，則可減小其溶解度；故用氫氧化鉍以中和硝酸。

75立方釐米。將此混合液，放置12小時（最好在攝氏50°或60°左右之溫度下）。（註一，註二），然後用直徑9釐米濾紙，濾取黃沉澱。而以用硝酸使成酸性之硝酸銨溶液（註三），依澄清法洗滌之。沉澱在燒杯內存留之時間，須儘量延長。用氫氧化銨及草酸銨（ammonium oxalate），試驗洗液內之鈣質。

於濾液內，加鉬酸銨液10立方釐米，放置數小時，加意檢查有無黃色沉澱。但如有白色沉澱則並無關係。

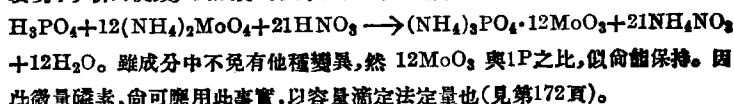
磷酸鎂銨之沉澱

手續：在濾紙上，傾入稀氫氧化銨液，〔準確量取一容量氫氧化銨（比重0.96）與三容量之水混合〕以溶解磷鉬酸銨沉澱。並將溶液接受於盛黃沉澱之原燒杯內。濾液及洗液全量，不宜多於100立方釐米。加稀鹽酸使成酸性後，煮至幾沸。假定磷灰石內，含40%之 P_2O_5 ，計算需

註一：磷鉬酸銨在熱溶液內，較在冷溶液內，沈澱為速。惟沈澱時之溫度，不宜逾攝氏60°。倘溫度過高，則可使溶液內之鉬酸析出。鉬酸為白色，在濾液內。往往因放置過久而析出，切不可誤為黃色沈澱之再析出也。所以加入75立方釐米之鉬酸銨者，蓋可使有餘量之試液存在，至濾液，則仍應照各定量手續以試驗之也。

沈澱作用，普通可在12小時內完成。如時間充裕，最好將溶液放置之，任其經過此長久之時間。用力攪動或振盪之，亦可加速沈澱之析出。

註二：黃沈澱之組織成分，確視其產生時之環境如何，而微有不同。在本手續中所述之環境下，析出沈澱，其成分可表示之如 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 。其反應如下：



註三：此洗液可製備如下：取氫氧化銨液（比重0.96）100立方釐米，與硝酸（比重1.2）325立方釐米混合，加水100立方釐米，稀釋之。

以沉澱磷酸之氯化鎂銨液 (magnesium ammonium chloride solution 即鎂合劑 *magnesia mixture*) 容量。量取較計算量多 5 立方釐米之試液傾入前項酸性液內，再徐徐加入稀氫氧化銨〔1 容量濃氫氧化銨 (比重 0.90) 與 9 容量之水混合〕時時攪盪之，至有沉澱析出為度。再加濾過之濃氫氧化銨 (比重 0.90)，其容量須等於燒杯內液體九分之一 (註一)。俟其冷後，磷酸鎂銨沉澱，應成結晶狀 (註二)。(如欲促進沉澱作用，可將燒杯內溶液放冷，先置於冷水內，繼置於冰內，並常攪動之半小時後則沉澱作用即可完全)。

將澄清液傾入濾紙內，次將沉澱置入。用 1 容量濃氫氧化銨與 9 容量水之混合液，洗滌之。但不必完全洗淨燒杯，或充分洗滌沉澱。因尚須用再沉澱法 (*reprecipitation*) 以提淨之也。

磷酸鎂銨之再沉澱及燒灼

溶液中，有鉍酸化合物存在時，鎂之化合物，僅沉澱一次，甚難得到極純粹者。鉍酸化合物，雖可將沉澱用酸液溶解，再加氫硫酸 (H_2S) 使

註一：磷酸鎂銨，雖在極適當之環境下，不能絕對不溶解，在含有其容量十分之一氫氧化銨 (比重 0.90) 之溶液內，溶解度最小。分析時，即應保持此種比例。又因其有微溶解性，故須保持溶液為極少量，洗液亦僅限於絕對必需之量也。

過量之鎂液，既易使氫氧化鎂析出，(可由固定之毛狀沈澱顯出) 又可使磷酸鹽帶有鉍酸化合物。溶液過濃，則鎂沈澱蘊藏鉍酸之趨勢亦愈增，鎂合劑第一次加入時，其容量雖不宜少於 90 立方釐米，但不應較 125 立方釐米為多。

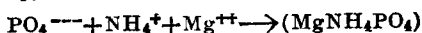
註二：磷酸鎂銨，應完全為結晶狀物質。如照所述方法行之，其結果必如此。惟須徐徐加入試藥，且時時攪動之，俾沈澱可以迅速析出，而為大顆粒之結晶。故攪動亦可代替在溶液內之冷浸手續。但攪棒不可使其劃傷玻璃杯內部，因結晶一經附着劃痕，即離移去也。

其澱出而除去之，然後沉澱鎂鹽，但通常多用下法溶解鎂沉澱，並將磷酸鹽，再沉澱為磷酸鎂銨，而測定之。

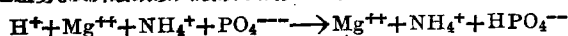
手續：取少量稀鹽酸（比重 1.12），溶解濾紙上之沉澱，使酸液流入原盛沉澱之燒杯內，（註一）。加水沖洗，至試驗洗液，不發生氯化物之反應為度，惟須避免洗液過多。於溶液內，加鎂合劑 2 立方釐米，（不可過多）繼續攪動之。同時滴入稀氫氧化銨液（比重 0.96），以溶液內有氨氣臭味放出，為度。攪動數分鐘後，加濃氫氧化銨液（比重 0.90），其容量等於溶液總量九分之一。將溶液放置數小時，濾出磷酸鎂銨。此沉澱，應確係結晶狀。照上法用稀氫氧化銨液沖洗沉澱，至洗液 3 立方釐米加硝酸成酸性後，無氯化鹽之反應為止，兩次濾液均加鎂合劑數立方釐米，並放置數小時，以試驗沉澱作用之完全與否。

將濕沉澱，移入已知重量之瓷坩堝內，燒灼之。烘乾坩堝內濾紙時，須特別注意緩緩增加溫度。並於燃燒濾紙時，供給足量氧氣，以防止磷酸鎂有還原之機會，否則必有損害（註二）。非至沉澱變白，切勿使溫

註一：鎂化合物，於發生沈澱反應時，其遊子變化為：



磷酸鎂銨，易為酸類溶解，雖弱於醋酸者亦然。蓋磷酸僅分離為兩種遊子， HPO_4^{--} 或 H_2PO_4^- ，或而皆顯極弱之酸性，幾無再行分離為 H^+ 及 PO_4^{---} 遊子之趨勢。故磷酸鎂銨與酸液接觸，其所發生之遊子變化，如下：



即 PO_4^{---} 遊子與 H^+ 遊子，失去其獨立性，而產生新遊子 HPO_4^{--} 。此變化繼續進行，至磷酸鎂銨完全溶解為止。

註二：燒灼時，磷酸鎂銨失去氨質及水，而轉化為焦磷酸鹽：



故燒灼沈澱時，務須注意前述手續中之各事項。因其危險，在於濾紙之碳質或放出之氫氣，往往能有還原之作用，而將磷酸鹽還原也。

度高於適當之赤熱。(緊記此應特別注意之事項)。最後始用特瑞燈 (Terrill burner) 於最高溫度燒灼之。反覆加熱至重量不變為止。若燒灼之沉澱, 因有未經燃燒之碳素存在而變色者, 則可加濃硝酸一二滴, 以潤濕之。小心加熱, 繼再升高至強熱溫度。酸液乃用以溶解碳粒表面之焦磷酸鎂, 俾碳質可以燒盡, 且硝酸亦有氧化作用, 燃燒時可供給氧氣也。

由所得焦磷酸鎂 ($Mg_2P_2O_7$) 重量, 計算磷灰石樣品中磷酸酐 (P_2O_5) 之百分數。

化合量計算法

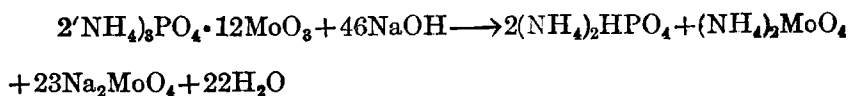
磷鉬酸鉍黃沉澱之化學式 $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3]$ 常不一定; 但由少量磷酸析出之沉澱 (如分析鋼鐵所含之磷素是), 可將含有黃沉澱之溶液過濾, 在攝氏 110° 烘乾, 權定之, 按照 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 計算; 或徐徐燒灼權定之, 按照 $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ 計算, 均可得滿意之結果。

比較普通之方法, 則有鐵明礬法 (ferric alum method)。乃利用沉澱中之鉬素, 可以還原為三價狀, 然後再滴定之, 為六價狀。黃沉澱中鉬素之還原, 可用約翰氏還原器為之。還原液, 則任其流入鐵明礬溶液內。由鐵明礬內還原之鐵素, 則用標準高錳液或鉀液滴定之。因每一鉬素原子之化合價變化, 為 3 單位, 而每一磷素原子相當於 12 鉬素原子; 故用此法測定磷素, 其毫當量應為 $\frac{P}{36000}$ 。

卜勒爾氏法 (Blair method), 則將由約翰氏還原器流出之還原液, 滴於空瓶內, 直接用高錳酸鉀液滴定之。用此法定量, 則還原之鉬素,

在滴定前，微為空氣所氧化。由經驗上推算，此部分氧化狀之鉬素化合物，其化合價，相當於 $\text{Mo}_{24}\text{O}_{37}$ 。即高鉬酸鉀，氧化化合價平均為 $\frac{37}{12}$ 之鉬素化合物，而為 6 價。此化合價之變化，相當於 $\frac{35}{12}$ ；故 12 鉬素原子之化合價變化應為 35。但 12 鉬素原子，相當於 1 磷素原子，故計算樣品中磷素百分數時，其毫當量應為 $\frac{\text{P}}{35000}$ 也。

除前述之方法外，尚有一容量分析法（漢狄氏法 Handy method），可利用黃沉澱之酸性，以分析少量之磷素。其法乃用標準氫氧化鈉液，依下列反應滴定之：



用此法分析磷素，其毫當量為 $\frac{\text{P}}{23000}$ 。

例 I：用鐵明礬法分析 2 克鋼樣之磷素，計須用 $\frac{\text{N}}{10}\text{KMnO}_4$ 7.20 立方釐米。問若用漢狄氏法，須用 $\frac{\text{N}}{20}\text{NaOH}$ 若干立方釐米？又若用同重量之樣品，可得乾燥之黃沉澱若干克？又燒灼之鎂沉澱（magnesium precipitate）為若干克？鋼樣中磷素之百分數為若干？

解：

$$7.20 \times \frac{1}{10} \times \frac{\text{P}}{36000} = 0.00062 \text{ 克磷素，}$$

$$x \times \frac{1}{20} \times \frac{\text{P}}{23000} = 0.00062$$

$$x = 9.20 \text{ 立方釐米} \quad \text{答}$$

$$0.00062 \times \frac{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}{\text{P}} = 0.038 \text{ 克} \quad \text{答}$$

$$0.00062 \times \frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{2\text{P}} = 0.0022 \text{ 克} \quad \text{答}$$

$$\frac{0.00062}{2} \times 100 = 0.031\% \quad \text{答}$$

例II. 若將由含 0.05% P 之鋼樣2克析出之正常磷鉬酸鉍沉澱, 還原爲一化合物, 計需 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 9.30 立方釐米, 始再將鉬素氧化爲化合價6之物質, 問此鉬素化合物, 曾還原爲何種氧化狀?

解: 設 $x =$ 還原後鉬素之化合價
則 $6 - x =$ 滴定時鉬素化合價之變化,

$$\frac{9.30 \times \frac{1}{10} \times \frac{P}{12(6-x)1000}}{2} \times 100 = 0.050$$

$$x = 3.6 = \text{鉬素化合價}$$

氧化物 = Mo_5O_9 答

練習題

(165) 設有 0.350 克之純磷灰石, 其化學式爲 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaFCl}$, 間可得 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 若干克? 又由氨化之黃沉澱內, 析出磷素化合物, 問須用鎂合劑 (其濃度以 MgCl_2 計爲 1N) 若干立方釐米?

答: 3.24 克; 3.46 立方釐米。

(166) 設有由 2.5 克鋼樣析得之黃沉澱, 用 $\frac{N}{2}$ KOH 液 20.0 立方釐米溶解, 加酚酞爲指示劑, 須用 $\frac{N}{3}$ HNO_3 液 27.0 立方釐米中和之 (漢狄氏法)。問此鋼樣所含磷素之百分數爲若干? 答: 0.054%。

(167) 設用卜勒爾氏法, 分析磷素, 試計算 P_2O_5 , $\text{Mo}_{24}\text{O}_{37}$ 及 MoO_3 之毫當量。答: 0.00203; 0.0414; 0.0494。

(168) 設用鐵明礬法, 分析鋼樣磷素, 樣品 4.0 克, 須用 $\frac{1}{12}$ N KMnO_4 液 14.0 立方釐米。問磷素百分數爲若干? 答: 0.025%。

(169) 設有磷灰石樣品 0.60 克, 分析其所含之磷酸酐量。若磷酸根析出爲 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, 而此沉澱 (溶解後, 將 MoO_3 還原爲 $\text{Mo}_{24}\text{O}_{37}$), 須用一當量之 KMnO_4 液 100 立方釐米, 再氧化爲 MoO_3 , 問 P_2O_5 之百分數爲若干? 答: 33.81%。

(170) 分析 1.881 克之鋼樣, 用磷鉬酸鉍, 將磷素析出爲黃沉澱。溶解, 還原後, 再用 KMnO_4 滴定之。若樣品內含磷 0.025%, 而所用之 KMnO_4 爲 6.01 立方釐米, 問鉬素還原爲何種氧化狀? 1 立方釐米 $\text{KMnO}_4 \rightsquigarrow 0.007188$ 克 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 答: Mo_4O_5

(171) 由 2.00 克鋼樣析出之黃沉澱, 用 NaOH 液 20.0 立方釐米溶解, 再用酸液滴定, 計需 HNO_3 液 27.0 立方釐米中和之 (漢狄氏法)。 NaOH 2.00 立方釐米 \rightsquigarrow 3.00 立方釐米之 HNO_3 。 NaOH 1.00 立方釐米 \rightsquigarrow 1.00 立方釐米之 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液 \rightsquigarrow 1.00 立方釐米 KMnO_4 液 \rightsquigarrow 0.0558 克鐵素。問鋼內所含 P 之百分數爲若干? 答: 0.0675%。

(172) 設有含 P 0.0969% 之鋼, 重 5 克, 將析出之正常黃沉澱還原, 須用 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 液 50.0 立方釐米, 再行氧化之。問鉬素還原爲何種氧化狀? 答: Mo_3O_5

(173) 由純 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ 0.388 克, 可得烘乾之黃沉澱若干? 又可得燒灼後之黃沉澱若干? 答: 3.75 克; 3.60 克。

(174) 分析鋼樣之磷素, 若欲使滴定正常黃沉澱所用之 $\frac{N}{9}$ 氫氧化

鈉立方釐米數，爲磷素百分數之400倍，問須稱取鋼樣若干分析之？

答：6.0克。

(175) 設有鑛物，含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaClF}$ 60.0%，及其他不發生反應之物質 40.0%。計算：(a) 由樣品 0.200 克析得之焦磷酸鎂應爲若干克？(b) 由前述樣品析出之黃沉澱，須用 $\frac{N}{7}$ NaOH 液若干立方釐米溶解之，方可對於酚酞指示劑呈中和性？(c) 分析鑛物樣品 0.0300 克，若黃沉澱還原後，鉬素之平均化合價爲 $3\frac{1}{6}$ ，問需 $\frac{N}{12}$ KMnO_4 液若干，始可氧化鉬素至 6 價？

答：0.0660 克；95.5 立方釐米；36.3 立方釐米。

(176) 分析 1.000 克之鋼樣，用鉬酸銨沉澱磷素爲黃沉澱。溶解，還原，用高錳酸鉀液滴定之。若樣品含 P 0.031%，而所需之 KMnO_4 液爲 3.45 立方釐米，問鉬素已還原爲何種氧化狀？一立方釐米 KMnO_4 相當於 0.02779 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

答： $\text{Mo}_{16}\text{O}_{25}$

(177) 設有含磷酸之溶液，用鉬酸銨處理之，得非正常 (abnormal) 之黃沉澱。其烘乾後之成分，可假定爲 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]_x \cdot [\text{MoO}_3]_y$ 。將此沉澱乾燥，權定後，溶於氫氧化銨內，將溶液稀釋爲 500 立方釐米。取出溶液 50 立方釐米，加 H_2SO_4 使成酸性，用汞製鋅還原後，流入於多量之鐵明礬液內，將三價之鉬素，氧化爲六價狀。氧化已還原之鐵素，所用 $\frac{N}{8}$ KMnO_4 液之立方釐米數，適爲原黃沉澱克數之 15.39 倍。問此黃沉澱化學式之 x 及 y ，各爲何數？

答：2 及 25

石灰石 (Lime stone) 或白雲石 (Dolomite) 之分析

石灰石之成分，極不一致，最佳者，有較純之大理石，及含鎂素多寡

不等之白雲石；其劣者含不等量之碳酸亞錳 (manganous carbonate) 碳酸亞鐵 (ferrous carbonate) 及矽酸化合物石灰石，亦有含少量之其他礦石者。若用精確定性法分析之，往往檢出有硫化物或硫酸鹽，磷酸鹽，鈦酸鹽 (titanates)，及鹼金屬或重金屬存在。下述分析手續，並不包括此多種成分之完全定量。石灰石之完全分析法，詳見美國地質調查彙報第 700 號 (Bulletin No.700 of the United States Geological Survey)，及希勒卜蘭德及蘭德爾所著之應用無機化學分析 (Hillebrand and Lundell's Applied Inorganic Analysis)。至實習此定量分析法，則可選用含有上述數種最普通成分之石灰石為樣品。

水分定量法

測定礦石中之水分，甚為重要。航運礦石，多曝露於空間，致吸收多量之水分，影響於分析之結果，甚鉅。因買賣兩方，比較貨物，均須根據分析之結果。故各化驗師皆先測定所分析樣品之水分，然後用在空氣中或較攝氏 100° 略高溫度烘乾之樣品，計算各種成分之百分數。若非礦石因潮濕而發生化學變化，則其在航運前後之分析結果，應無差異。

手續：將粉狀樣品 25 克，平鋪於已知重量之表面玻璃上。準確秤至 10 毫克位，在攝氏 105° 烘乾之。每間一小時取出，置乾燥器內冷卻後，權定重量。至兩次相差，不逾 10 毫克為止。須知樣品全量為 25 克，如重量相差 10 毫克，其錯誤並不較秤取樣品 0.25 克，其重量相差 0.1 毫克者為大也。

不溶解物及二氧化矽 (Silica) 之定量法

手續：稱取粉狀樣品（未經烘乾者）兩份，各重約5克，置於250立方釐米之有柄瓷塢內。覆以表面玻璃（註一）傾入25立方釐米之水，繼續加入稀鹽酸（比重1.12）50立方釐米，徐徐熱之，至樣品不再溶解為止（註二）。置水浴上。蒸發乾燥。於殘渣內，加水5立方釐米，及濃鹽酸（比重1.20）5立方釐米之混合液。再蒸發乾燥，最後在攝氏110°之溫度加熱，至少一小時。再於殘渣上傾入稀鹽酸，〔1容量酸液（比重1.12）與5容量之水混合〕50立方釐米，煮沸五分鐘。過濾，用稀鹽酸洗滌兩次，繼用熱水沖洗，至洗液不含氯化物為止。將濾紙及殘渣，移入瓷坩堝內，用低火加意烘乾，並燒灼之，至重量不變。所得殘渣，即代表不溶解物及可溶性矽酸鹽內之二氧化矽（註三）。

計算石灰石內，兩種物質之總百分數。

註一：取大量之樣品（5克）分析之，對於測定含量最少之成分，可較準確。且易得可以代表分析物質之樣品也。

註二：不溶解物之數量與性質，恆視用以溶解石灰石之酸液濃度而定。故分析所得之不溶物不能代表一定之成分。此測定法，殆即所謂“經驗的”或“習用的方法”，是也。

註三：樣品中之矽酸鹽，無論為酸液全部分解，或部分分解，分析時對於可溶性之矽酸，必蒸發乾燥，加熱轉化為白色不溶解之二氧化矽。但一次蒸發，其變化尚不能完全，必須在較高於水浴之溫度，加熱片時，始可使二氧化矽成粉末狀。則過濾之速度，可以增加。先用稀酸沖洗矽酸物質者，所以防止水解作用也。若先用熱水沖洗，則濾紙上必遺留許多不溶解之鹼性矽鹽，或鋁鹽矣。

若欲單獨測定二氧化矽，則須將已經燒灼之殘渣，在鉛坩堝內，與其重量六倍之無水碳酸鈉混合，再依第213頁所述之手續，處理之。至測定二氧化矽所遺留之濾液，則可加入“測定不溶殘渣之濾液”內，以備用。

氧化鐵及氧化鋁之定量（並包括錳素在內）

手續：於測定不溶殘渣所得濾液內，加氫氧化銨，至嗅有氨質氣味爲止，不得過多。繼加飽和溴素水 (saturated bromine water) 5 立方釐米，煮沸5分鐘。若氨氣隱褪，可再加微過量之氫氧化銨及溴素水（註一）3立方釐米，並加熱數分鐘。最後加氯化銨液10立方釐米，保持溶液溫熱，俟僅略有氨質臭味時，即行過濾（註二）。用熱水沖洗兩次，繼而（換置接受濾液之燒杯後）傾入熱稀鹽酸液〔1容量稀鹽酸（比重1.12）與5容量之水混合〕25立方釐米。其不溶於酸之棕色淺渣，可任其存留於濾紙上。用熱水沖洗五次，將濾液照上述方法，再加氫氧化銨及溴素水，而沉澱之。將沉澱再收集於前次過濾所用之濾紙上，用熱水沖洗，至不含氯化物爲止。照第155頁所述氫氧化鐵之燒灼及權定法，處理之。燒灼後之殘渣，爲氧化鐵及氧化鋁；若有錳素，則並含四氧化三錳 (manganese-manganic oxide Mn_3O_4)。此數種物質，普通均合併測定計算之。

（註三）

註一：加溴素水於含有氫氧化銨之溶液內，可將氫氧化亞鐵，氧化爲氫氧化鐵。並將錳素化合物，氧化爲 $MnO(OH)_2$ 。過濾時，溶液內應僅保留有微過量之氫氧遊子（氫氧化銨）；因氫氧化鋁，有再溶解之趨向也。

加入溴素水時，溶液內不應含有極強之鹼性，因有強氨質存在，則可與溴素，反應，而放出氮氣也。

註二：氫氧化銨及溴素發生沈澱後，須即行過濾。因鹼性液可由空氣中吸收二氧化碳，往往致有碳酸鈣沈澱。雖在極適宜之環境下，亦可發生此種反應。故須將鐵沈澱溶解而再沈澱之，以除去鈣質。若沈澱過少，則可免去再沈澱之手續也。

註三：如不含多量錳素，則鐵鋁可以分別測定。其法即將已秤定重量之混合燒灼沈澱物，與十倍重量之酸性硫酸鉀 (acid potassium sulphate) 混合，融熔，俟其冷

計算石灰石內此數種氧化物之總百分數。

鈣素定量法

手續：於前述氫氧化物兩次沉澱所得之合併濾液內，加5立方釐米之稀氫氧化銨（比重0.96）。移置於500立方釐米之刻度量瓶內，加意沖洗燒杯。冷至室內溫度，加入蒸餾水，至水面弧線最低處與瓶頸刻度相齊為止。用濾紙吸去刻度以上之水珠。將溶液傾入乾燥潔淨之燒杯，然後再傾回瓶內。如是數次，以混合之。依照下述方法，量取溶液五分之一（註一）：取溶液約10立方釐米，傾入100立方釐米之量瓶內，充分振盪之，使溶液在量瓶內部表面沾濡後，傾去之。再取10立方釐米溶液，振盪如前。然後裝滿溶液，使其表面弧線與刻度相齊。用濾紙移去瓶頸上部之水珠。將量取之溶液，傾入燒杯（400—500立方釐米）內，用水少許，洗淨量瓶，並將洗液加入該100立方釐米溶液內。量取第二份100立方釐米之溶液，必須依上法，先沖洗量瓶兩次。（用100立方釐米吸量管，取溶液樣品亦可）。

於量取之每份樣品溶液內，各加蒸餾水，稀釋為250立方釐米。煮沸之，徐徐加入有適當餘量之草酸銨液。充分攪動，煮沸兩分鐘後，放置

後，溶解於水中。照第75頁所述容量法，測定鐵素。由混合燒灼之沈澱重量，減去滴定所得鐵素相當之氧化鐵量，即可計算所含之鋁素量。

如欲分別測定鐵、鋁及錳之成分，可於燒灼後，將混合物溶解於酸液中，用特別方法分析之。

註一：若將全部溶液內之鈣素沈澱，其數量未免過大，而不適於處理。故稀釋至一定之容量（500立方釐米），而用量瓶或吸管準確量其五分之一（100立方釐米）。

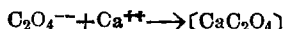
之，使沉澱之草酸鈣降積。經過半小時，再用澄清法過濾。於濾液內，加沉澱劑數立方釐米，放置十五分鐘，試驗沉澱作用完全與否。如不發生沉澱，則加鹽酸使略具酸性（註一）。並加特別標記，以備與草酸鈣二次沉澱之濾液，合併保留（註二，註三）。

將溫熱之鹽酸液，傾入濾紙上，再溶解草酸鈣沉澱，並用水沖洗濾紙五次。最後傾入氫氧化銨液，將溶液稀釋為250立方釐米，煮沸，加1立方釐米草酸銨液（註四），及微過量之氫氧化銨。煮沸兩分鐘，放置半小

註一：過濾後，應使由草酸鈣沉澱過濾之濾液，略具酸性，以防止鹼性液，對於玻璃瓶有溶解之作用。

註二：將草酸鹽狀之鈣與鎂，準確分析，必須特別注意。因鈣鹽之澱出，往往可使鎂鹽，連帶析出也。移去之法，最好在過濾後，溶解，而再沈澱一次。則第二次沈澱時溶液內所含之鎂質，僅為第一次沈澱所附着之微量矣。但樣品中，若不含多量之鎂素時，則可免去第二次之沈澱手續，只須在稀溶液內（800立方釐米左右），加多量沈澱劑，而析出之。即加入對於鈣鎂所須以成為草酸鹽之過量試劑是也。

註三：鈣素沈澱為草酸鹽之遊子變化 甚為簡單，可引用第160頁所敘之硫酸銨沈澱原理。其反應為：



草酸鈣，難不溶解於水，且只在醋酸內微溶解，惟易溶於強礦酸（strong mineral acid）耳。此種對於酸類之性質，可根據草酸較醋酸為強之事實，以解釋之。故草酸與醋酸相遇，並無發生一種較醋酸為不分離之酸液，而減低 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 遊子濃度之趨勢。實際上，且不發生溶解作用。但如有礦酸存在，強酸中之 H^+ 遊子高濃度，即可減小草酸之遊離度，而變成不分離之酸，使溶液內之 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 遊子濃度降低。即有較多之草酸鹽溶解，以期保持其平衡狀態。如此繼續進行，直至全部草酸鹽溶解為止。

加入 OH^- 遊子，草酸鹽即沈澱而析出。蓋 OH^- 遊子，與酸液（礦酸及草酸）內之， H^+ 遊子結合為水，使溶液中 Ca^{++} 與 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 遊子，重行結合為 $[\text{CaC}_2\text{O}_4]$ ，並於 H^+ 遊子缺乏時析出。斯時，最好加入微過量之草酸銨，使其產生 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 遊子，以減低沈澱之溶解度。

草酸鈣沈澱析出時，其成分大致為 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

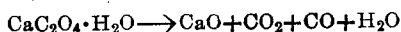
註四：在草酸鈣第二次沈澱以前，所以加入少量之草酸銨者，蓋可使溶液中有微過量之試藥存在，以協助鈣素化合物之析出也。

時，將草酸鈣沉澱，仍用前次所用之濾紙過濾。洗滌之，至不含氯化物為止。於濾液內，加鹽酸，使略具酸性。與第一次沉澱之濾液合併之，即行蒸發。而依照後述之鎂素定量法處理之。

草酸鈣沉澱，轉化為氧化鈣，不必預先烘乾。即可燒灼之。燃燒濾紙後，可用本生燈或特瑞燈之最高熱度，在鉑坩堝內，燒灼三刻鐘。最後用噴燈燒灼10分鐘（註一），至用噴燈或麥克爾燈一再燒灼，而重量不變為止。因氧化鈣能吸收空氣中之水分，故稱定手續（在冷時），愈速愈妙。

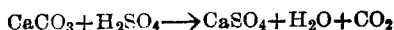
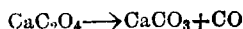
草酸鈣沉澱，亦可置於已知重量之瓷坩堝內，燒去濾紙；加熱10分鐘後，於坩堝（已冷者）內加稀硫酸2立方釐米，使鈣質沉澱轉化為硫酸鈣。蓋好後，用低火小心加熱，逐去餘量之酸液。最後以赤熱溫度，灼至重量不變（註二）為止。

註一：燒灼後，草酸鈣即失去二氧化碳及一氧化碳，僅餘氧化鈣：



少量之草酸鈣（0.6克以下），可在鉑坩堝內，用特瑞燈最高溫度處理之。但如較此量為多，則須用噴燈燒灼，至重量不變。

註二：燃燒濾紙所需之熱量，及所述之繼續加熱方法，可將大部分之草酸鈣，轉化為碳酸鈣。加硫酸，則可變為硫酸鈣，其反應為：



若用瓷坩堝燒灼，則最好採用轉化為碳酸鈣之法。因轉化為氧化鈣之作用，在瓷坩堝內，較難完成也。惟除去剩餘硫酸，務須小心為之，方免濺出耳。

將草酸鈣在某種溫度下燒灼，至可轉化為碳酸鈣而稱定之，亦可辦到，不過稍感困難而已。

鈣素定量，亦可用容量法完成之。其法將草酸鈣洗滌，由濾紙上洗入稀硫酸內，加熱，照第68頁所述，用高錳酸鉀標準液，滴定釋出之草酸。如須作多數分析，此法較其他方法，對於燒灼及稱定重量等所用之時間，可以省去不少。

由氧化鈣或硫酸鈣重量，計算石灰石內鈣素之百分數。計算時，應記清所取之量，僅係最初樣品溶液五分之一。

鎂之定量法

手續：蒸發由鈣質沉澱所得之酸性濾液，至有鹽類開始結晶為止。不可蒸發乾燥（註一）。加意稀釋溶液，將析出之鹽類溶解。如溶液已蒸發至極小量，則可加入少量之酸。斯時，應仔細檢查溶液，如有沉澱發生，必須濾去之。將澄清液煮沸，移去燈火，加磷酸氫二鈉（disodium phosphate）液25立方釐米。繼再徐徐加入稀氫氧化銨液〔1容量濃氫氧化銨（比重 0.90）與9容量之水混合〕至不再繼續發生沉澱為止。最後加入等於溶液容量九分之一之濃氫氧化銨（比重 0.90），將其全部放置約十二小時。

用澄清法，將溶液傾於濾紙上過濾。用稀氫氧化銨液，洗滌之。照第170頁所述，測定磷酸酐法，及再沉澱手續，處理之（註二）。除於再沉澱

註一：鎂質之沈澱，應於溶液容量極小時為之，並須注意氫氧化銨與溶液總量之比。因磷酸鎂銨，為相對之可溶物也。此節曾於磷酸酐定量法中詳論之。

註二：因溶液中，有多量銨鹽存在，磷酸鎂銨，往往組合不甚適當。故第一次沈澱，並非全部皆為結晶狀。但此種困難，可以改正之。其法即將過濾之沈澱（不須洗滌），用少量鹽酸，再溶解之。復加入少量之磷酸氫二鈉液，再加氫氧化銨沈澱之。如因有氫氧化鎂存在，而沈澱為毛狀，則第二次在含有較少鹽類之小量溶液內再沈澱，其結果恆極佳。

由含有雜質之沈澱內，移去鐵鋁，手續冗長。最好另秤取新樣品，加意分析鎂量。

磷酸鎂鉍時，加入 3 立方釐米之磷酸氫二鈉液，代替以前所述之鎂合劑外，其餘均相同。

由焦磷酸鎂之重量，計算石灰石樣品內氧化鎂 (MgO) 之百分數。應記清最後所得之焦磷酸鎂，僅與最初秤取原樣品五分之一所含之鎂素相當。

二氧化碳 (Carbon dioxide) 定量法

吸收二氧化碳之儀器 (Absorption apparatus)

二氧化碳定量所用之器具，應照圖上 (圖4) 所述，裝置之。瓶 (A) 為普通洗瓶，內裝稀鹽酸 [100 立方釐米之酸 (比重 1.12) 與 200 立方釐米之水混合] 近滿。用橡皮管 (a) 連接，導入放氣瓶 (evolution flask) (B) 底之玻璃管 (b)。玻璃管之末端，向上微灣，並抽細為小管徑。使由石灰石放出之二氧化碳，不致返回管 (b) 內。放氣瓶，可用 150 立方釐米容量之梭克斯勒特氏浸出瓶 (Soxhlet extraction flask)。因玻璃管及瓶塞易於裝置於此種瓶頸也。此瓶口宜裝以有二孔之橡皮塞。冷凝器 (condenser) (C)，則可用玻璃管吹成二三球形者。其功用如空氣冷凝器 (air condenser)，或用小型之水流冷凝器 (small water jacketed condenser)，亦可。如連續作多次定量，則以用後述者為佳。

玻璃導管 (c)，由冷凝器引至小 U 形管 (D)。U 形管內裝有曾用加過濃硫酸之硫酸銀 (silver sulphate) 飽和液潤濕之玻璃珠，或碎玻璃棒。此第一 U 形管，用短橡皮管 (d) 連接於第二 U 形管 (E)。第二 U 形管內，裝不含細粉並已用二氧化碳飽和之乾氯化鈣小塊。兩臂上部，各

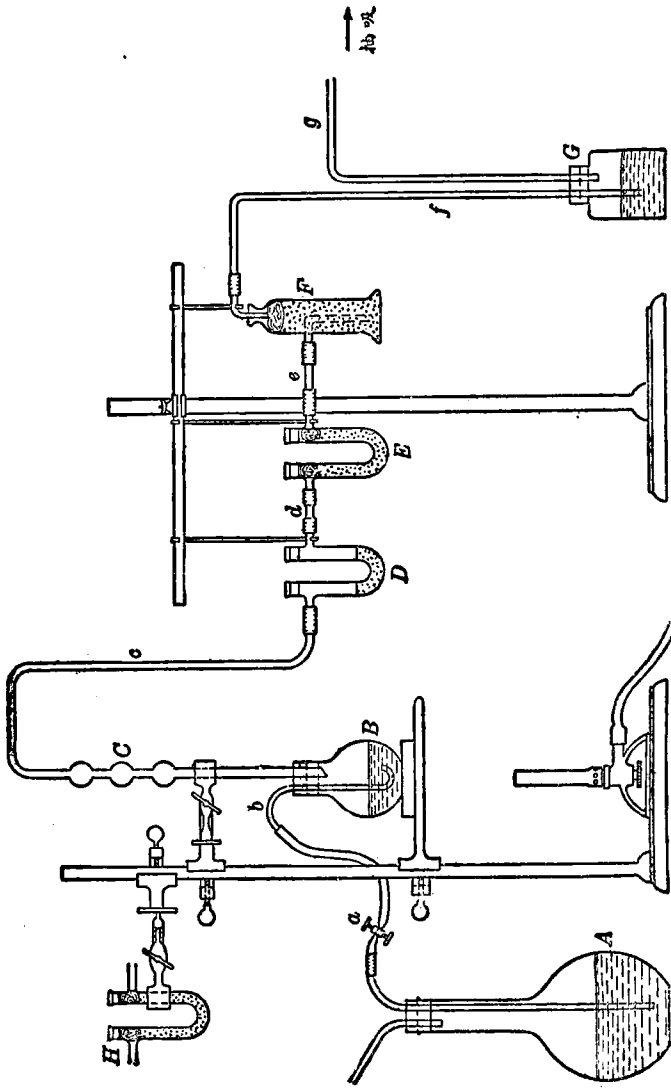


圖 4

塞鬆軟棉花一小團(註一)。兩管俱用軟木塞塞緊。木塞上端，皆齊管頂切平之，或用力按下，並以蠟封固之。

二氧化碳，則用盛有碳酸吸收劑(ascarite)(註二)之密德威爾管(Midvale tube)(F)吸收之。管上部及底部，均用棉團或玻璃毛團塞之，以防吸收劑細粒之損失。

小瓶(G)盛有濃硫酸(比重1.84)，由密德威爾管引伸之玻璃管(f)，即適沒於此硫酸液面之下，俾可防止(F)之吸收水分，又可由此觀察通過之氣流速度，以為管理調節之標準。(H)為U形管，內盛鈉石灰(soda lime)或碳酸吸收劑。

玻璃器與玻璃器之間，須用柔軟嚴密之新橡皮管，連接之。蠟質則除說明用以封固軟木塞外，不得用於他處。

註一：由此器通過之氣流，用以驅逐二氧化碳使達於吸收器者，最易由放氣瓶內，帶出鹽酸。惟此可為硫酸銀液吸收，而保留之。硫酸銀液內，加入之濃硫酸，則係用以減低其汽壓(vapor pressure)，使氣流僅帶有微量之水汽。此微量之水分，可為(E)管之氯化鈣吸收也。但因氯化鈣，往往含有微量之鹼性物質，亦可吸收二氧化碳。故在未用前，須先用二氧化碳通過(E)管片時，再通乾燥空氣約三十分鐘，以逐出全部之氣體。

註二：碳酸吸收劑(ascarite)為一種商品藥劑，即用氫氧化鈉浸漬之石棉(asbestos)。用以吸收二氧化碳，效力較鈉石灰為大。此種吸收劑之吸有二氧化碳者，即有一部分變色，殆至全部已由灰色變為白色時，則應取出，而代以新吸收劑也。

二氧化碳，亦可用盛有濃氫氧化鉀(1:2)之蓋斯勒(Geissler)球為吸收器，惟此器裝置及洗滌，均較困難，殊為不便耳。

分析法

手續：稱取石灰石約1克，置於(B)瓶內。加水15立方釐米覆之。將吸收器(F)在天平箱內，放置三十分鐘，用無絨毛之布，擦拭潔淨，權定其重量。拭後，務須少以手扶持之(註一)。將吸收器與(e),(f)，連接。

檢查全部儀器，是否完全嚴密。先隔斷連接(A)瓶之橡皮管，(a)管及(b)管內，均確定不得遺有鹽酸。然後旋緊橡皮管夾(pinch cock)(a)，^而在(g)處抽吸之。在數分鐘內，不應有氣泡通過(G)。如已證明連接嚴密，即可停止抽吸，並小心開放(a)，放入空氣，以恢復大氣壓力(atmospheric pressure)。此後可將橡皮管，與(A)瓶重行連接。開放(a)夾，斷開抽吸處之連接。由(A)瓶內，吹出鹽酸約10立方釐米，使達於(B)瓶內。俟酸液反應停止後，再另吹入(徐徐)鹽酸10立方釐米。

氣體發生之速率，不得超過數秒鐘以上。在此時間內，以每秒鐘有兩氣泡經過(G)為度(註二)。繼續再加少量之酸液，俟其對於石灰石不再發生作用，為止。並在每次加入後，注意關閉(a)(註三)。移開(A)

註一：吸收管之面積甚大，易於凝聚水汽，在稱定重量以前，將其在天平箱內留置若干時，則兩次稱定重量時，其表面附着之濕氣，可極相似，且溫度亦可一致。

註二：如氣體通過吸收器太急，則可帶出未為吸收器所吸收之二氧化碳，故甚不相宜。

註三：此定量法所含之遊子變化，如下：假定可以代表石灰石之碳酸鈣，係微溶於水者，則其生成之遊子，當為 Ca^{++} 及 CO_3^- 。強酸之 H^+ 遊子存在時，則與 CO_3^- 遊子極易締合為 (H_2CO_3) 。此種弱酸，於締合時，可減低 CO_3^- 遊子之濃度。故必得有碳酸鈣溶解，以維持其平衡狀態。不過 (H_2CO_3) ，亦一種不固定之化合物，可

瓶，將橡皮管與鈉石灰管(H)連接，開放(a)在(g)處微抽吸之，俾每秒鐘有二氣泡由(G)經過。在(B)下置小火，漸漸昇高溫度，煮沸之，使瓶內物質煮沸三分鐘後。移去(B)下之燈火，抽引空氣，由全部裝置通過20—30分鐘(註一)。移開吸收器，堵塞(F)之各口，將其置於天平箱內，至少三十分鐘。移去其塞後，加意拭淨，秤定之。所增加之重量，即係吸收之 CO_2 重量。故可由兩次秤定之差數，計算樣品內二氧化碳之百分數。洗淨(B)瓶，則此儀器，即可再作比對試驗之用。

化合物計算法

報告分析結果，往往須將所含成分之一種，或一種以上省去(有時增加一二種)，而用新基數(basis)，以計算其成分。例如，鑛石可含與分子組織無關，而為吸收所得之水分。完全分析後，即可用乾物質為基數，而計算其結果。以期可以準確代表，其在正常環境下之組成。反之，物質之含有多量水分者，因採集適當樣品，較為困難，則可秤取少量物質，而先測定其水分。再將大部分物質烘乾，採樣而分析之。此分析之結果，或須照其濕時原樣，計算各項之成分。此種方法，除水分外，亦可用於他種成分。無論如何改算，除省去或加入之成分外，其他成分，當依同一之比例而變更，其總百分數固應仍為100也。

分解為二氧化碳及水也。

註一：二氧化碳，溶解於冷水，煮沸之，即可釋出。但因其分佈於全部儀器中，故須用空氣氣流，將其盡行逐入吸收器內。至用以驅逐二氧化碳之空氣，則須經過裝有鈉石灰之(H)管，使所含之二氧化碳，可被管中之鈉石灰盡行吸收，以免混入。

例 I：設有石灰石樣品，其分析之結果如下：

CaO	= 50.14%
MgO	= 3.18%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	= 2.20%
SiO ₂	= 5.39%
CO ₂	= 39.10%
	100.01%

此石灰石燒灼後，變成石灰，所含之CO₂百分數，減至2.00%。問其他成分為若干？

解：石灰石中，所含之不揮發成分，為 $100.01 - 39.10 = 60.91\%$ 。但在石灰石內，其不揮發之成分，則為 $100.01 - 2.00 = 98.01\%$ 。故因CO₂之損失，各種不揮發成分之百分數，亦隨98.01與60.91之比例而增加。是石灰石之成分將為：

CaO	= $50.14 \times \frac{98.01}{60.91} = 80.67\%$	
MgO	= $3.18 \times \frac{98.01}{60.91} = 5.12\%$	
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	= $2.20 \times \frac{98.01}{60.91} = 3.54\%$	答
SiO ₂	= $5.39 \times \frac{98.01}{60.91} = 8.68\%$	
CO ₂	= 2.00%	
	100.01%	

關於氣體三大定律 (Three major gas laws) 之簡單應用，學者當

已深悉。此三大定律爲：

(1) 波義耳氏定律 (Boyle's law) 固定氣體 (fixed gas), 在一定溫度時。其容量與所受之壓力, 成反比例。

(2) 查理氏定律 (Charles' law): 固定氣體, 在一定之壓力下, 其容量與所受之絕對溫度 (absolute temperature) 成正比例 (絕對溫度 = 273 + 攝氏溫度度數)。

(3) 道爾頓氏定律 (Dalton's law): 混合氣體, 所具之壓力, 與其所含每種氣體所具壓力之和相等。又每種氣體所具之壓力, 與其獨在同一容量所具之壓力相等。

例II: 若有前例所述之石灰石半克, 加酸液處理後, 所發生之 CO_2 , 於攝氏 21° 及 755 毫米氣壓下, 在水上量之。問其容量爲若干? (汽壓 (vapor pressure) 21° 時 = 18.50 毫米)。

$$\begin{aligned} \text{解: } \quad & \frac{0.5000 \times 0.3910}{\text{CO}_2} = \text{所發生 CO}_2 \text{ 之分子數} \\ & \frac{0.5000 \times 0.3910}{\text{CO}_2} \times 22400 = \text{CO}_2 \text{ 之立方釐米數 (在} \\ & \text{標準環境時) } \frac{0.5000 \times 0.3910}{44.00} \times 22400 \times \frac{273 + 21}{273} \times \frac{760}{755 - 18.5} \\ & = 111 \text{ 立方釐米} \quad \text{答} \end{aligned}$$

練習題

(178) 今有碳酸鎂樣品, 重 0.5000 克, 僅混有 SiO_2 , 而不含其他雜質。燒灼後, 損失 0.1000 克。若欲將鎂素沉澱爲磷酸鎂鉍, 問需磷酸鉍二

鈉液 (每升含 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 90克) 若干? 答: 9.07立方釐米。

(179)分析白雲石中之鈣素,將其沉澱為草酸鈣而燒灼之,轉化為 CaO 。據分析報告之結果,樣品內含有鈣素 29.50%。但實際上因燒灼不足,該項燒灼之沉澱中,尚含有8%之 CaCO_3 。問樣品中所含之鈣素改正百分數為若干。錯誤之百分數為若干? 答: 28.46%; 3.65%。

(180)分析不純之方解石 (calcite),加酸處理後,在攝氏 18° 及氣壓 763毫米時,測定乾燥二氧化碳之容積。今欲以所量得之氣體立方釐米數,表示樣品中 CaO 之百分數,問須稱取樣品若干? 答: 0.2359克。

(181)設有鎂石灰石 (magnesia limestone),其成分如下:氧化矽, 3.00%; 氧化鐵及氧化鋁, 0.20%; 氧化鈣, 33.10%; 氧化鎂, 20.70%; 二氧化碳, 43.00%。用此石灰石製造石灰,其二氧化碳,可減至3.00%。若用容量法,滴定一克石灰中之氧化鈣,問須用一當量 KMnO_4 液若干立方釐米? 答: 20.08立方釐米。

(182)今有白雲石樣品,重 0.9380克,若將其所含鈣素沉澱為草酸鈣而燒灼之,所得氧化鈣重,為 0.2606克。問燒灼放出之氣體,於攝氏 20° 及 765 毫米氣壓時,在水上測得之容量為若干? (氣體分子容量 (G. M. V.) = 22.4升); 攝氏 20° 時汽壓 = 17.4 毫米)

答: 227立方釐米。

(183)今有石灰石,含碳酸鈣 93.05%, 碳酸鎂 5.16%。假定完全轉化為氧之物,試計算3噸石灰石可得 CaO 若干? 又用3克石灰石測定其所含之鎂素,問可得 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 若干克? 答: 1.565噸; 0.2044克,

(184)混合不發生反應之物質於純磷灰石 [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$] 內,

以供學者分析之用。若此樣品一克，可得 $Mg_2P_2O_7$ 0.4013 克，問同重量之樣品，須用草酸銨液〔每升含 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 40 克〕若干立方釐米，以沉澱所含之鈣素？

答：25.60 立方釐米。

(185) 設有純碳酸鎂及純碳酸鈣之混合物 0.6742 克，加過量之鹽酸，可釋出二氧化碳 0.3117 克。試計算樣品中氧化鎂及氧化鈣之百分數。

答： MgO , 13.22% ; CaO , 40.54%。

(186) 設有 BaO 及 CaO 之混合物，重 1.792 克，用硫酸處理之，變為硫酸鹽，其重量適為原重量之二倍。問此混合物中 CaO 之百分數為若干？

答：15.4%。

(187) 設有一種白雲石，含水分 1.33%， SiO_2 1.20%，氧化鐵及氧化鋁 1.01%，其餘為碳酸鈣及碳酸鎂。分析後，知所含之 MgO 為 10.23%。若將此鑛石加熱燒灼，適將所含水分逐盡，而所餘之 CO_2 僅有 1.37%。問此燒灼後之樣品中，所含 CaO 之百分數為若干？

答：76.14%。

(188) 設有粉狀樣品，含等量之純 $CaCO_3$ 及純 $MgCO_3$ ，可發生足與 $KMnO_4$ 液（1 立方釐米 \sim 0.008375 克 Fe ）40.00 立方釐米相當之草酸鈣。若將其氫化液中所含之鎂素，用鹼金屬之磷酸鹽沉澱之，問可得燒灼後之“鎂素化合物沉澱”若干？

答：0.3964 克。

(189) 設有化合物一種，極易因吸收或喪失水分而變更其成分。此外並無其他變化。若樣品中之成分 a，在含水分 12.00% 時，為 15.80%。問樣品之水分為 3.90% 時 a 之成分為若干？

答：17.26%。

(190) 設有白雲石樣品，重 1.000 克，所發生之草酸鈣沉澱，須用 $\frac{N}{5} KMnO_4$ 液 55.00 立方釐米，以滴定之。又有相同之白雲石，重 0.9950

克，完全乾燥後，用酸處理之。其釋出之 CO_2 ，於攝氏 26° 及 768 毫米氣壓時量定，得 150.0 立方釐米。（汽壓在攝氏 26° 時 = 25.0 毫米）。若此白雲石燒成石灰，水分完全逐盡， CO_2 亦減低至 0.70%。問分析 0.5000 克之石灰，可得 CaSO_4 若干？

答：0.507 克。

黃銅 (Brass) 及青銅 (Bronze) 之分析

電分析法 (Electrolytic separation)

總論

若在電解質之溶液 (solution of electrolyte) 內，通過直流電 (direct current of electricity)，由一電極 (electrode) 達於其他一電極，則此溶液內所有之單個遊子，必向與其電荷 (electrical charge) 相反之電極移動，而由此放電 (discharge)。一種遊子，是否實際發生此種放電作用，則須視通過溶液之電位 (potential) 伏特數 (voltage) 而定。因每一遊子，在一定之環境下，皆有最小之電位；通過之電流，若低於此項電位，即不能發生放電作用。故利用此項不同之電位，即可用電解法 (electrolysis)，分析多種金屬之遊子 (metallic ions)，而將澱積 (deposit) 之金屬，直接權定其重量。如此，則普通分析法中，一切極遲緩之沉澱，過濾等手續，皆可省去。茲將電解法之基本原理，及分析情形，略述於下。

電流通過溶液時，其全能 (total energy) 常依三種單位而分佈。第一，為電位，以伏特 (volts) 計。譬諸水流源頭之水位。第二，為電流

強度 (current strength), 以安培 (amperes) 計。亦猶一定時間內, 由某橫斷面 (cross section) 通過之水流容量也。第三, 為傳導介質之阻力 (the resistance of the conducting medium), 以歐姆 (ohms) 計。此三者之關係, 可用歐姆氏定律 (Ohm's law) 表示之。即 $I = \frac{E}{R}$ 是也。式內 I 為電流強度, E 為電位, R 為電阻力。若電阻力固定不變, 則電流之強度, 與電位成正比例。

由所施之電位如何, 可以測定電極上, 是否實際發生金屬澱積, 前已略言之矣。電流之強度, 則可決定澱積之速率, 及其物理性。至於溶液之阻力, 普通極小, 實際上不須計及之。

多種金屬元素, 氫素, 及數種酸根 (acid forming radicals) 之澱積電位 (deposition potentials), 皆已大致測定。下列之數值, 即在普通溫度時, 當量溶液所需之澱積電位。各數皆以氫電極 (hydrogen electrode) 為對象。惟均係約計數, 因在分析時, 尚有許多可以發生影響之因子, 及第二反應 (secondary reaction) 存在, 甚難得準確應用之數也。茲列舉各數於下:

鋅Zn	鐵Fe	鎘Cd	鎳Ni	鉛Pb	氫H	銅Cu	銀Ag	汞Hg	硫酸根SO ₄
+0.76	+0.43	+0.40	+0.22	+0.12	0	-0.34	-0.80	-0.86	+1.90

至較詳之表, 則可於附錄中見之。

由上列各數觀之, 可見由一當量硫酸銅液內, 澱積銅素所需之電位, 至少須等於銅遊子及硫酸根遊子澱積電位之和。即 +1.56 伏特, 是也。由硫酸鋅液澱積鋅素, 則須 +2.66 伏特。但因硫酸液澱積氫素, 只須 +1.90 伏特, 故鋅素不能由鋅鹽之硫酸液內, 用電解法定量。又如硫酸

銅溶液內，有銀素存在，則亦必隨銅素澱積也。

上述各例，可以明白解釋澱積電位原理之應用。前節所示之數值，僅適用於某種化合物之一當量溶液，亦即濃度稍強之溶液也。如遊子濃度減小，則達於電極之遊子亦較少，必須較高之電位，始可聚而析出之。故電解時，須儘量保持最高濃度，俾可於最短之時間內，澱積完全。否則須於進行澱積作用時，漸漸增高所施之電位。實際上，可用少量溶液，及最大表面之電極，並攪動溶液，使遊子與電極接觸機會較多，而得圓滿之結果。此法，常較在電解時增高電流之電位手續便利，但前法亦仍有採用者。

根據上節所述言之，在電解液內，其澱積電位最低之諸遊子，恆先單獨放電析出。迨其遊子濃度減低，則澱積電位較高，而仍在所施電流範圍以內之其他遊子，亦將開始析出。例如在含有硝酸之硝酸銅溶液內，銅遊子必先在陰極 (cathode) 澱積，俟其濃度減低後，酸 (或水) 中之氫遊子，亦先析出。因所放出之氫為還原劑，溶液內之硝酸根漸被還原為各種物質，其最著者，即為氨質是也。若通過電流之時間稍久，則溶液可變為鹼性。此外尚有氧素，由陽極 (anode) 放出。但因電極周圍，並無可被氧化之物質存在，故仍為氣體而逸出。質言之，陰極所發生之變化，則為還原作用，而陽極發生之變化，則為氧化作用也。

就電分析言，金屬之硝酸鹽或硫酸鹽溶液，皆較氯化鹽溶液為優。因氯化物之溶液，於電解時，所放出之氯氣，可以侵蝕電極也。又往往能產生複遊子 (complex ions) 之金屬鹽，可得極佳之澱積結果。例如鉀之氫氰酸重鹽 (double cyanide of silver and potassium)，是也。

多數金屬，皆在陰極澱積，僅少數，如鉛及錳等，則在陽極析出，爲二氧化物。凡澱積物質，必須可以堅固附着，俾在洗滌烘乾及權定重量時，不致有損失之虞。但若欲保持此種狀況，則電流密度 (current density) (即電極單位面積之電量)，不得過高。普通在說明分析手續以前，必先說明電流之正常密度 (normal density)，以電極面積每100平方釐米之安培數表示之。例如，“正常密度₁₀₀ = 2安培”是也。

如澱積作用過速，則澱積之金屬，易成海棉狀，或附着不堅固，致於繼續處理時脫落。故對於一電極表面可用之電流密度，應有一定之限制。不適當澱積，發生之原因，往往由於釋出之氫氣過多；但有時亦因澱積過速，不能構成繼續附着之表面。至於轉動電極，對於澱積物性質之影響，以後當再詳述之。

電解溶液中之負遊子，既爲陽極所吸引，接觸後，放電，其陽向遊子，如氯遊子，則轉化爲氯原子 (chlorine atoms)。由原子氯素，締合爲氣體之分子氯素 (gaseous chlorine molecules) 而逸出。至組成 NO_3^- 或 SO_4^- 之遊子團，則於析出後，不能單獨存在，遂各分裂而爲氧與 N_2O_5 或 SO_3 。氧素逸出後，酸酐與水反應，又轉化爲硝酸及硫酸。

電分析所用之電極，恆爲金屬鉑製成者。因此種金屬，可完全抵抗電解液之化學作用。且於烘乾及權定重量手續，皆不致發生變化也。鉑電極，可用皿狀，片狀。或網狀者，普通以網狀者爲最佳。以其可使電解液，易於流通。且其面積，較之重量相等之他種電極爲大，而又便於即時沖洗，烘乾也。

可使發生澱積之電極轉動裝置，亦有數種。其效力與增加電極之面

積相似，且為攪動電解液之有效方法。用此種器具，可將安培數，增至五或十安培，使澱積作用，迅速而準確。故分析時，若設備方便，最好用旋轉或攪動裝置。例如，用電分析銅素，其所銷費之時間，可以節省。而將用固定電極及不動溶液所需之20—24小時，減至約半小時也。

青銅中之錫素定量

稱取青銅樣品0.5克(註一)，置於小燒杯內，加6N 硝酸10—15立方釐米，在水浴上蒸發，至適將乾燥。繼續加3N 熱硝酸20立方釐米，於偏錫酸 (metastannic acid) 殘渣內。澄清後，傾於硬濾紙 (hardened filter paper) 上，過濾，前後三次。然後再用澄清法，加熱水洗滌數次，以洗液不含銅素為度。偏錫酸，有時可穿過濾紙。故濾液，洗液，均須加意檢查，是否清澈。若遇有偏錫酸濾過時，即應再行過濾。將混合之濾液，洗液保存，以備用下述之分析黃銅法，測定銅及鉛之成分。將偏錫酸，用極少量之水，沖入盛殘渣之原燒杯內。再將濾紙置入另一燒杯，加

註一：青銅為銅，錫，及鉛之合金；黃銅則為銅，鉛及鋅之合金。二者皆可含微量之鐵及其他元素。黃銅完全溶解於硝酸內；青銅則還有偏錫酸殘渣 ($3\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{NO}$) 可以濾去而燒灼之為 SnO_2 。此即測定青銅中錫素之基本方法。但偏錫酸內，往往混有少量之銅及鉛，故為分析精準計，必須將其收回，而加入於銅鉛之溶液內，以供定量之用。偏錫酸，溶解於硫化銨或硫化鈉，成一種可溶之硫代錫酸鹽 (thiostannate 例如 Na_2SnS_3 是也)，而遺留 CuS 及 PbS 。此二物可用硝酸溶解之，而加於主液內。硫代錫酸鹽，則於變成酸性後，可顯出 SnS_2 ，經燒灼為 SnO_2 後，稱定之。

入20立方釐米之硫化銨或硫化鈉液，用表面玻璃蓋好，溫熱十分鐘。將此液傾入盛偏錫酸之燒杯中，再加硫化鹽試藥75立方釐米。除去濾紙，留之。將加有硫化鹽之混合溶液，在蓋好之燒杯內，用蒸汽浴，溫浸二小時。此時錫素應全部溶解，僅遺有微量銅鉛硫化鹽之殘渣。過濾，用10%之鹼金屬硫化鹽溶液，洗滌之，最後用熱水洗滌。

含有銅鉛硫化鹽殘渣之濾紙（連同前次溶解偏錫酸所遺之濾紙）則加入15立方釐米3N硝酸熱液，溫浸之。過濾，用水洗滌之。用氫氧化銨液，中和濾液及洗液。將其加入於含有銅鉛之主要溶液（由青銅溶解者）內。至濾紙及殘渣，則置入瓷坩堝內，依常法燒灼之。將所權得之 SnO_2 重量，加入於用下法分析之結果內。

稀釋含硫化鹽之溶液為500立方釐米。加醋酸，使成微酸性，蓋好燒杯，放置溫熱處一夜。將澄清液，傾入濾紙過濾，移殘渣於濾紙上，用加有醋酸使成酸性之2%硝酸銨液，洗滌之（註一）。用常法烘乾。煙化濾紙，漸漸升高溫度，至硫素燒去後，用特瑞燈之全熱燒灼之。最後用麥克爾燈或噴燈，完成燒灼手續，而秤定二氧化錫（ SnO_2 ）之重量。計算錫素（Sn）之百分數。

青銅及黃銅中銅及鉛之定量

手續：分析青銅，可用前述錫素定量所遺留之濾液（不得過75立方釐米），照下述進行之。而分析黃銅，則可秤取樣品兩份，各重0.5克

註一：用硝酸銨液，洗滌 SnS_2 ，可使濾紙易於完全燃燒，而防止膠體（colloidal）之 SnS_2 ，滲過濾紙，較用水洗為優也。

左右(註一),置於100立方釐米高細而無邊口(lipless)之燒杯內。加稀硝酸(比重1.20)5立方釐米,及水5立方釐米之混合液,溶解之。徐徐加熱,並須將燒杯蓋好,俟樣品完全溶解後,用水沖洗燒杯內壁,及表面玻璃底部。而稀釋為約50立方釐米。小心加熱,煮沸一二分鐘,逐出亞硝酸煙氣。

斯時,可取鉑電極四個,二陽極,及二陰極,浸入稀硝酸內洗淨,用水沖洗之,再用95%之酒精沖洗(註二)。其附着之酒精,則可燒去之。將其置於乾燥器內,冷卻後,權定重量。用接線柱(binding post)或用其他連接電路(circuit)之器具,連接二電極。用表面面積較大之電極為陰極,俾銅素可在其上澱積。將盛溶液之燒杯,由電極下升高,使電極接近杯底。燒杯之支架,則須用易於昇降者,俾可便於工作也。

若電分析器具,附有旋轉電極,或攪動電解液之裝置,則可依下述方法,處理之:在電路上,裝設電阻(resistance),俾電流可供給約一安培之直流電。將電流通過欲分解之溶液,開動旋轉器,用有一裂縫之表面玻璃(或其他器具),完全蓋好燒杯,以防止溶液之濺出。而致損失。迨溶液變成無色後(約須35分鐘),沖洗所覆表面玻璃及燒杯內壁。加入約0.30克之尿素(urea),繼續電解5分鐘(註三,註四)。

註一:分析之黃銅,須用未沾污者。如用銅絲,可用砂紙磨拭之。如用銅屑或攪取之碎銅,則須將其預先充分混合之,而取此混合物之不同部分,充分析之樣品。

註二:電極在應用以前,須除去所附着之油脂物質。洗淨後,並不得以手指觸及金屬將澱積之部分。

註三:溶液內之遊子 H^+ , Cu^{++} , Zn^{++} 及 Fe^{+++} ,均向陰極移動。 NO_3^- 遊子及似為 PbO_2 一狀之鉛質,則向陽極移動。 Cu^{++} 遊子放電,而鍍於陰極,上為金屬銅。此則只在溶液較濃時發生;稍遲,則 H^+ 遊子,亦開始放電析出。在此項酸性溶液

若用固定電解器，則電流之強度，須約為 0.1 安培。十二至十五小時後，可增至 0.2 安培。完全澱積所需之時間，普通為二十至二十四小時。如電解之時間超過此數，尙未完全澱積，則最好加入硝酸（比重 1.2 \ 5 立方釐米。至於尿素，則無庸加入。

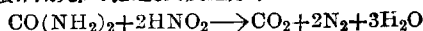
銅之澱積完成後，即停止旋轉機關。用左手徐徐降低燒杯，同時右手用洗瓶之水流，沖洗兩電極。然後移開燒杯，隔絕電流。必要時，並即時完成電極之沖洗手續（註五）。電極用酒精沖洗後，置於烘箱內加熱；但以酒精散盡為度，不可過久。因銅素在高溫度時，易於氧化也（亦可用燒灼法除去酒精，但須將電極在空間時揮動，俾澱積銅素之任何一部分，均不致受強烈之熱力）。

將燒杯內之溶液，試驗銅素如下。但此時應注意，此項溶液，尙須留為鐵及鋅定量之用：取出溶液約 5 立方釐米，加微過量之氫氧化鈹。在容器下，置白色平版或白紙，與蒸餾水同時比較之。如銅素澱積完全，即不應略現藍色。但若仍有銅素存在，則可將試液，加入主液內，全部蒸發為 100 立方釐米，再用乾淨之電極，電解之（註六）。

內，有多量之 H^+ 遊子存在，故 Zn^{++} 或 Fe^{+++} 皆不析出。因其澱積電位，較大也。鉛質，在陽極，澱積為二氧化鉛 (PbO_2) 狀，而放出氧氣。

若繼續電解過久，須注意溶液，不可使其變成鹼性；其理由，在第 195 頁，已述及之。

註四：尿素在溶液內，係與電解時析出氫素所還原之亞硝酸反應。亞硝酸除去後，銅素之完全澱積作用，即可促進。其反應如下：



註五：沖洗電極，使無硝酸溶液附着，必在隔絕電路以前為之，以免銅素之再溶解。

如在同一電路上，連接多份電解之溶液，則必須採用特種構造之器具，俾於移去燒杯時，立即關閉電路。

註六：電極上所澱積之銅素，可浸入熱硝酸中，洗去之。若欲洗淨二氧化鉛，則須在硝酸溶液內，加草酸結晶數粒。

電極在乾燥器內冷卻後，稱定其重量。由陰極上澱積之銅素重量，及陽極上澱積之二氧化鉛 (PbO_2) 重量，計算黃銅內銅(Cu)及鉛(Pb)之百分數。

鐵之定量

多數之黃銅及青銅，皆含少許鐵素（恆不逾 0.1%）。若不除去，則於測定鋅素時，必沉澱為磷酸鹽，夾雜於析出之鋅質內。

手續：在電解銅鉛後所得之溶液內，加稀氫氧化銨（比重 0.96），至初次發生之氫氧化鋅沉澱，再溶解，而惟僅顯微紅色之氫氧化鐵沉澱，為度。用洗過之濾紙，濾出鐵質沉澱，用熱水洗滌五次。取最後洗液少許，加稀硫化銨 (ammonium sulphide)，試驗鋅質已完全除去否。依照第 155 頁所述方法，燒灼沉澱，權定氧化鐵之重量。

計算黃銅內鐵素之百分數。

鋅之定量

手續：將測定鐵素所遺之濾液，加稀硝酸，使成酸性。蒸發濃厚，至容量為 150 立方釐米，為度。冷卻後，小心加入稀氫氧化銨（比重 0.96），至有氨氣可辨，為止。繼加稀石蕊色液 (litmus) 一滴（註一），並用藥滴管加入稀硝酸，至藍色恰變紅色。此點甚為重要，不得超過。次將溶液

註一：磷酸鋅銨，在酸液及氫氧化銨液內，均可溶解。故須在近乎中和之溶液，始可使鋅質沈澱。此項近乎中和之溶液，可於溶液內，加石蕊色液一滴以試之；較用石蕊色紙，當尤為準確。

加熱，煮沸，徐徐傾入濾過之磷酸氫二銨* (diammonium hydrogen phosphate) 清液。此試液中，所含之磷酸鹽，須約等於所欲沉澱之鋅素之十二倍（鋅之約數，可由100%中，減去銅，鉛，鐵百分數之和得之）。嗣將溶液，用恰在沸點以下之溫度，加熱十五分鐘，常常攪動之（註一）。經過前述之時間後，非晶質 (amorphous) 沉澱，將變為結晶狀。任其放置四小時，冷卻之。雖略久，固亦無妨（註二）。將其在古氏瓷坩堝之石棉濾層上，過濾。此項濾器，可照第145頁所述之手續，製備之。並應在攝氏105°烘乾，至重量不變。

用1%之磷酸氫二銨溫液充分洗滌沉澱。繼用50%之酒精，洗滌五次（註三）。將坩堝及沉澱，在攝氏105°，烘乾一小時。最後烘至重量不

註一：初生成之沈澱，為非晶質狀，組織成分，亦不一定，靜置之，始可變為結晶狀，其分子式為 $ZnNH_4PO_4$ 。此沈澱，降落極速，如溶液熱至沸點，每易發生暴瀉。攪動之，則結晶作用，亦能促進。

註二：於加意中和，與含有餘量沈澱劑及銨鹽之溶液中，四小時後，鋅質始可完全析出。其鋅質沈澱，變為磷酸鋅銨之遊子反應，與磷酸鎂銨極相似。惟銨鹽沈澱，可溶解於過量之氫氧化銨，此則大致由於 $Zn(NH_3)_4^{++}$ 複遊子產生之故也。

註三：先用稀磷酸鹽液，沖洗沈澱，以免單用熱水，致沈澱微有分解作用（由於水解 (hydrolysis) 所致）。至最後沖洗液內，加入酒精，則所以促其乾燥也。

* 普通所得之磷酸氫二銨，常含一銨鹽 (mono-ammonium salt)，不宜用為沉澱劑。而鋅素須在近中和之溶液內沉澱故最好稱取需要之鹽，溶解於少量水內，加酚酞試液一滴，再小心加入稀氫氧化銨，至溶液變成淡紅色為止，但不得過多。

變(註一)。於濾液內，加氫氧化銨，使呈鹼性。再加硫化銨數滴，放置之，以試驗有無鋅質存在(註二，註三)。

由磷酸鋅銨 (zinc ammonium phosphate $Zn NH_4 PO_4$) 之重量，計算黃銅內鋅(Zn)之百分數。

化合量計算法

電流強度，與電極上所澱積分解物質重量之關係，可用法拉第定律 (Law of Faraday) 解釋之。法拉第定律者，謂在一定時間內，一定量之電流，可析出化學當量 (chemically equivalent quantities) 之各種元素或根也。由實驗上證明，凡通過 96,500 庫侖 (coulombs) 之電流 [= 1 法拉第 (Faraday)]，即可在每一電極上，析出一克當量之物質。一庫侖，即為一安培秒 (ampere-second) (即庫侖數 = 安培數 × 秒數) 也。

故 96,500 庫侖，可以釋出：

註一：亦可將古氏坩堝，置入鎳或鐵坩堝內，用此金屬坩堝為輻射器 (radiator)，燒灼之，而權定 $Zn_2P_2O_7$ 之重量。惟初時加熱，務須極緩，若加熱過速，則逸出之氨氣，能還原鋅鹽沈澱也。

註二：如溶液內加入硫化銨液，而有顯著之沈澱發生，即應用小濾紙收集之。用硝酸數立方釐米溶解，將鋅再沈澱為磷酸鹽。過濾，烘乾，權定其重量，而將其加入於以前權得沈澱之重量內。

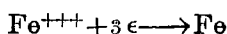
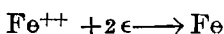
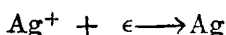
註三：石棉，有時與磷酸鹽，發生作用，而損失重量。欲避免此種錯誤，可在權定重量後，測定坩堝及濾紙之重量。此則可用稀硝酸，將沈澱溶解，充分洗滌石棉層，而再秤定坩堝之重量。

自銀鹽溶液中， $\frac{\text{Ag}}{1} = 107.88$ 克銀素；

自亞鐵鹽溶液中， $\frac{\text{Fe}}{2} = 27.92$ 克鐵素；

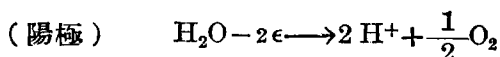
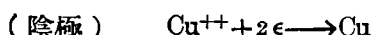
自鐵鹽溶液中， $\frac{\text{Fe}}{3} = 18.61$ 克鐵素；

上述反應，可用公式表示之：



公式中之 e ，代表電子 (electron) 或負電 (negative electricity)。若上列公式，係表示克原子或克分子之比 (gram-atomic or molecular ratio)，則此符號，即表示法拉第數。換言之，即由銀鹽，亞鐵鹽，鐵鹽溶液中，澱積一克原子量之金屬，須分別用一，二，及三法拉第之電量也。

法拉第定律，可應用於每一電極。設有一安培電流，通過硫酸銅溶液，經過 96500 秒之時間，則不但可在陰極上，澱積 $\frac{\text{Cu}}{2} = 31.79$ 克之銅素，且同時亦可在陽極上，釋出 $\frac{\text{O}}{2} = 8.000$ 克之氧素也。



例 I：設在硫酸銅溶液內，通過 4 安培電流 30 分鐘，若陰極並不發生其他反應，問陰極上可澱積銅素若干克？陽極處，可釋出氧素若干立方釐米（在標準環境下測量之）？

解：庫倫數 = $4 \times 30 \times 60 = 7200$

$$\text{法拉第數} = \frac{7200}{96500}$$

一法拉第，可由銅液內釋出 $\frac{\text{Cu}}{2} = 31.79$ 克之銅素，澱積於陰極上。

一法拉第，又可在陽極上釋出 $\frac{\text{O}}{2} = 8.000$ 克 = $\frac{1}{4}$ 分子

$$= \frac{1}{4} \times 22,400 = 5600 \text{ 立方釐米氧氣。}$$

$$\frac{7200}{96500} \times 31.79 = 2.372 \text{ 克 Cu} \quad \text{答}$$

$$\frac{7200}{96500} \times 5600 = 417.8 \text{ 立方釐米 O}_2 \quad \text{答}$$

上述之計算法，乃假定所銷費之電流，皆用以供分解物質之用。即電流效率 (current efficiency) 為 100% 也。實際之分析，與此略有不同。電解酸性之銅鹽液，不但在陰極上，澱積銅素；但因電解時，銅遊子濃度，逐漸減低，氫素在陰極釋出之量，亦隨之增加。惟在每一電極上，釋出物質當量數之和，適與法拉第氏定律所指示者，相等。即於電解銅鹽液時，每一法拉第之電量通過，其澱積之銅素克當量數，與釋出之氫素克當量數相加，恆為一也。

例II：設有 $\frac{1}{2}$ 安培之電流，通過含有硝酸之硝酸銀液 18 分鐘，澱積銀素 0.5000 克。問澱積銀素之電流效率，為若干？

解：電流效率，若為 100%，則應澱積之銀素即

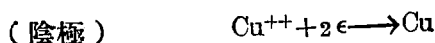
$$\frac{18 \times 60 \times \frac{1}{2}}{96500} \times \frac{\text{Ag}}{1} = 0.6039 \text{ 克}$$

實際澱積之銀素 = 0.5000 克

$$\frac{0.5000}{0.6039} \times 100 = 82.79 \% \quad \text{答}$$

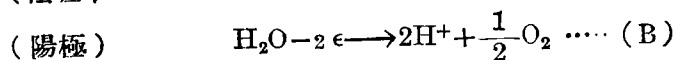
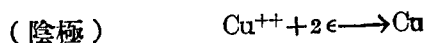
電解黃銅時，溶液內含有銅，鉛，及鋅之遊子。此外尚有溶解合金所

用之酸根遊子。當電解之初，銅素在陰極澱積，二氧化鉛，則在陽極澱積：



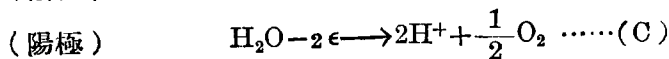
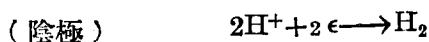
由上列之公式觀之，可見若通過一法拉第之電量（假定電流效率為100%）可以（1）在陰極，澱積 $\frac{1}{2}$ 分子（=31.79克）之銅素；（2）在陽極，澱積 $\frac{1}{2}$ 分子（=119.6克）之二氧化鉛；（3）不釋出氣體；（4）增加溶液2克當量之酸度。

黃銅中所含之鉛，為量較少，迨溶液內鉛素，悉數析出後，則電極上之反應如下：



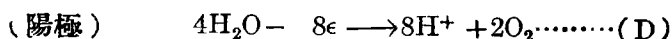
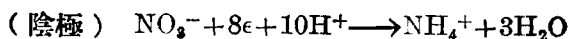
由此二公式觀之，可見通過一法拉第之電量，其結果為（1）在陰極，澱積 $\frac{1}{2}$ 分子之銅素；（2）在陽極，釋出 $\frac{1}{4}$ 分子〔=5600立方釐米，（在標準環境下量之）〕之氣體；（3）溶液增加酸度1克當量。

迨銅素由溶液中析出後，則電極上之反應如下：



由此二公式觀之，可見通過一法拉第之電量，其結果為（1）在陰極，釋出 $\frac{1}{2}$ 分子之氫氣，在陽極，則釋出 $\frac{1}{4}$ 分子之氧氣，或共釋出 $\frac{3}{4}$ 分子之氣體；（2）溶液之酸度不變。

在此種環境下，溶液為固定之酸性，故雖繼續電解，而溶液內之鋅素，並不發生澱積作用。但若有硝酸存在，則在陰極附近之硝酸根，有被還原之作用；發生各種還原物質。其最重要者，為銨根遊子：



在此種情形之下，通過一法拉第之電量，其結果為(1)在陽極釋出 $\frac{1}{4}$ 分子之氧氣；(2)溶液減低 $\frac{1}{4}$ 克當量之酸度(即8法拉第之電量，可在陰極減少 10H^+ ，而在陽極增 8H^+ 遊子也)。如繼續電解，可將溶液完全中和，而繼以鋅素之澱積也。

例III：設有溶液，含銅鹽 $\frac{1}{50}$ 克分子，鉛鹽 $\frac{1}{200}$ 克分子，酸度為0.500當量，用2安培之電流，電解之。其溶液容量，則恆保持為100立方釐米。假定電流效率為100%，試計算：(a)在鉛素澱積完畢時，溶液之酸當量數為若干？(b)在銅素澱積完畢時，溶液之酸當量數為若干？(c)電流再繼續通過十分鐘，溶液之酸當量數為若干？(d)在全部分析之期間內，釋出之氣體為若干立方釐米？

解：在 $\frac{1}{200}$ 分子 PbO_2 澱積時，所增加之酸度 $=\frac{1}{200} \times 4 = 0.020$ 克當量之 H^+ (參閱公式A)

每100立方釐米溶液所增加之酸度 $=0.020$ 克當量

每升溶液所增加之酸度 $=0.200$ 克當量

故酸當量數 $=0.500 + 0.200$

$=0.700 \text{ N}$

答

在 PbO_2 澱積時，同時澱積之銅素 = $\frac{1}{200}$ 分子

未澱積之銅素 = $\frac{3}{200}$ 分子

在 $\frac{3}{200}$ 分子之銅素澱積時，所增加之酸度 = $\frac{3}{200} \times 2 = 0.030$ 克當

量（參閱公式 B）

每升所增加之酸度 = 0.300 克當量

故酸當量數 = 0.700 + 0.300

= 1.000 N 答

在繼續通過電流十分鐘時，所增加之酸度 = 0 （參閱公式 C）

故酸當量數 = 1.000 N 答

在 PbO_2 澱積時，釋出之氣體 = 0 （參閱公式 A）

在 Cu 澱積時，釋出之氣體 = $\frac{3}{200} \times \frac{1}{2} = \frac{3}{400}$ 分子

（參閱公式 B）

= $\frac{3}{400} \times 22400 = 168$ 立方釐米

在繼續通過電流十分鐘時，釋出之氣體 = $\frac{10 \times 60 \times 2}{96500} \times \frac{3}{4}$

= 0.00933 分子 （參閱公式 C）

0.00933 \times 22400 = 209 立方釐米

故釋出之氣體總容量 = 168 + 209 = 377 立方釐米 答

練習題

(191) 分析含 Zn 28.00% 之黃銅，稱定樣品 2.5 克，設誤多稱 0.001 克，問測定鋅素時，能發生之錯誤百分數為若干？又沉澱鋅素為 ZnNH_4

PO_4 , 需每升含有 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 90 克之試液若干? 又可得沉澱若干克?
答: (a) 0.04%; (b) 39.97 立方釐米; (c) 1.909 克。

(192) 溶解含 Cu 69.27%, Pb 0.05%, Fe 0.07% 及 Zn 30.61% 之黃銅, 恰需硝酸 (比重 1.42, 以重量計, 含 HNO_3 69.80%) 2.62 立方釐米。若各種金屬, 皆可使氧化劑之硝酸, 還原為 NO, 問黃銅重量若干? 又供酸液用之硝酸容量若干?
答: 0.992 克; 1.97 立方釐米。

(193) 黃銅含鉛 0.61%, 鋅 24.39%, 銅 75%。假定各種成分, 皆可使硝酸還原為 NO, 今欲溶解樣品 5 克, 問須用硝酸 (比重 1.13, 以重量計, 含 HNO_3 21.0%) 若干立方釐米? 又用於氧化作用者, 有百分之幾?

答: 55.06 立方釐米; 25%。

(194) 設電流效率為 100%, 問 1.5 安培電流, 經過 45 分鐘, 可由高銅鹽 (cupric salt) 液內, 澱積金屬銅素若干克? (1 法拉第 = 96500 庫侖)

答: 1.335 克。

(195) 電解黃銅 0.8000 克, 得 PbO_2 0.0030 克。金屬銅澱積之重量, 適與由溶液中分析鋅素所得之燒灼沉澱 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 重量相等, 問黃銅所含之各種成分為若干?
答: Cu 69.75%; Zn 29.92%; Pb 0.33%。

(196) 將黃銅 (68.90% Cu, 1.10% Pb, 30.00% Zn) 0.9400 克, 溶解於硝酸內。析出 PbSO_4 , 以測定鉛素; 用電解法測定銅素, 而於中性溶液內, 加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 用沉澱法, 以測定鋅素。

(a) 假定硝酸還原為 NO, 試計算適可溶解黃銅之硝酸 (比重 1.42, 以重量計, 含 HNO_3 69.90%) 容量。

(b) 試計算代替硝酸之硫酸 (比重 1.84, 以重量計, 含 H_2SO_4 94%)

容量。

(c) 試計算 PbSO_4 之重量。

(d) 電極淨重 10.9640 克，問有銅素澱積後之重量為若干？

(e) 求將鋅素沉澱為 $\text{Zn NH}_4 \text{ PO}_4$ 所需之 $(\text{NH}_4)_2 \text{ HPO}_4$ 克數。

(f) 求燒灼後之 $\text{Zn}_2 \text{ P}_2 \text{ O}_7$ 重量。

答：(a) 2.48 立方釐米；(b) 0.83 立方釐米；(c) 0.0152 克；(d) 11.6116 克；(e) 0.5705 克；(f) 0.6573 克。

(197) 設有 0.7 安培之電流，通過銀鹽溶液 23 分鐘，假定電流效率為 100%，問可澱積銀素若干毫克？又若將此銀鹽溶液，代以鎳鹽溶液，問須幾分鐘，可以澱積重量相同之鎳素？

答：1080 毫克；84.3 分。

(198) 設 17 安培之電流，通過氯鉑酸鹽溶液 5 分鐘，澱積鉑素 0.200 克。問電流之效率為若干？

答：7.75%。

(199) 電解硫酸銅液，銅素完全澱積後，其溶液酸度，適相當於 100 立方釐米之 $\frac{N}{10}$ 酸液。問須溶解 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 若干克於水中？

答：1.249 克。

(200) 將純 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 結晶，溶解於水，其製成之溶液，則用平均 0.60 安培之電流，電解之。在銅素澱積完全後，繼續電解 5 分鐘。將電解時，釋出之氣體，在攝氏 18° 及 745 毫米氣壓下，用乾法量之，(measured dry) 適為 62.5 立方釐米。問電解之硫酸銅結晶為若干？(假定銅素，皆在氫素釋出以前澱積)。又電解後遺留之溶液，須用 $\frac{N}{10}$ NaOH 液若干立方釐米以中和之？

答：3.600 克；48.1 立方釐米。

(201) 設有合金 (Cu-Pb-Zn) 樣品 1.200 克，溶解於酸液內，用

0.900 安培之電流電解之。陰極增加重量 0.6357 克，陽極增加重量 0.240 克。試計算理論上銅素澱積完全，所需之時間；在此期間內，釋出之氣體容量（在標準環境下量之），及所增加之酸度（以毫當量之氫遊子計）。並計算黃銅中所含鋅素之百分數。

答：35.7 分；100.80 立方釐米；22.0 毫當量；29.8%。

(202) 將含銅鋅之純合金，溶解於酸內，用 0.500 安培電流，電解之（電流效率為 100%）。經 40 分鐘之久，可澱積全部之銅素。其濾液則用常法，將鋅素沉澱，燒灼，權定之，得 0.245 克。試計算 (a) 澱積之銅素重量；(b) 合金中銅素之百分數；(c) 電解 40 分鐘，可釋出氣體若干立方釐米（標準環境下）；(d) 若溶液容量，保持固定為 500 立方釐米，問所增加之酸度當量數為若干？

答：0.395 克；79.0%；69.7 立方釐米；0.0248。

(203) 有溶解於硝酸之黃銅液，含銅素 1.10 克，Zn 0.50 克，Pb 0.30 克，酸度為 2N。將其用 $1\frac{1}{2}$ 安培之電流，電解之。其容量，則保持為 100 立方釐米。若在銅素完全澱積後，繼續電解 20 分鐘，問溶液之酸當量數為若干？假定 40% 之電流，用於還原硝酸鹽為銨遊子。 答：2.355 N。

(204) 有溶液，含 $\frac{1}{100}$ 分子 Cu^{++} ， $\frac{1}{500}$ 分子 Pb^{++} 及 $\frac{1}{200}$ 分子 Zn^{++} ；其酸度為 2 當量。用平均 2 安培之電流電解之。其溶液，保持為 100 立方釐米。假定電流效率為 100%。問在鉛素澱積完全時，溶液之酸當量數為若干？達到此點時，已釋出之氣體（在標準環境下量之）為若干立方釐米？在銅素澱積完全時，溶液之酸當量數為若干？又達到此點時，已釋出之氣體容量共為若干？若再繼續電解 10 分鐘，問酸液之當量數為若干？

又全部電解完竣，已釋出之氣體總容量為若干立方釐米？

答：2.08N；0立方釐米；2.24N；89.6立方釐米；2.24N；299立方釐米。

矽酸鹽 (Silicates) 中二氧化矽之定量

天然矽酸鹽，或人造矽酸鹽，如爐渣 (slags) 及水泥等，鮮有僅用酸液處理，即可完全分解者。多數尚須用鹼性熔劑融熔，俾可分解而製成溶液，以供分析。本章所述手續，可應用之，以分析不為酸液分解之矽酸鹽。其代表樣品，可採用長石 (feldspar)。至可為酸液完全或部分分解之矽酸鹽，亦可應用此法。惟須依照第 216 頁附註所述，略行變通之。

試樣之預備

取鑛石3克在瑪瑙乳鉢內研細(註一)，至無粗粒為止。如能全部通過絹篩，尤佳。此篩，可於小燒杯之上端，蒙一細絹，燒杯內盛有研細之鑛質，用橡皮圈在燒杯略下處，將絹束緊。在淨紙上，倒轉燒杯，輕拍之，則細鑛質，即通過絹篩，而將粗粒，遺留杯內。此粗粒，可再置乳鉢內研細，如此反覆行之，至全部樣品通過篩絹為止。

註一：如分析之長石，為大塊或結晶狀，應先置於鐵乳鉢內搗碎，約為豌豆一半大小，然後移入鋼乳鉢內，碎為粗粉。普通可用木槌敲擊鋼乳鉢之杵，但不得過重。

最後在瑪瑙乳鉢內研細，必繼續為之，並過篩，至所取之鑛石全部，均能通過篩絹為止。否則篩過之物質，不能代表平均之樣品。若樣品中有雜質存在，則其較軟部分，必先研細，而遺有若干較硬部分。故所取之長石樣品，不必較分析所需者為多；研細後，並應充分混合和之。

融熔及製成溶液

手續：在鉑坩堝內，秤取研細之長石樣品兩份，各約重0.8克。用粗天平秤取無水碳酸鈉(anhydrous sodium carbonate)兩份，各重約六倍於所分析之長石(註一)。將其四分之三，傾入坩堝內，坩堝則置於乾淨之有光紙上。用玻璃棒，將樣品及熔劑，小心攪和數分鐘，使其充分混和(玻璃棒須用兩端已在火燄上燒，圓而徐徐冷卻者)。用小塊濾紙拭淨玻璃棒，而將濾紙置於坩堝內。然後取其餘四分之一碳酸鈉，鋪於混合物之上面；蓋好坩堝，用暗紅色之熱力，燒灼五分鐘。然後漸加強熱，使達於本生燈或特瑞燈之最高熱度二十分鐘，或坩堝內物質熔成靜液為止(註二)。最後，並須強灼坩堝四壁及坩蓋，使所附著之物質，亦可融熔。

斜置坩堝，任其冷卻，俾以後分解時，與溶劑接觸之面較大。另有有蓋之帶柄瓷坩內，預置100立方釐米之水及50立方釐米之稀鹽酸(比重

註一：石英(quartz)及含多量二氧化矽之礦物，往往需八倍或十倍重量之熔劑，始可得圓滿之分解。

註二：純淨之長石，為鋁與鈉或鉀之矽酸鹽，但平常多含鐵、鈣及鎂。融熔時，長石為鹼性溶劑所分解。鹼性溶劑之鈉與矽酸鹽中矽酸化合，放出二氧化碳。約三分之二之鋁，成鋁酸鈉(sodium aluminate)。其餘，則轉化為鹼性碳酸鋁(basic aluminum carbonate)或氧化鋁。若樣品中有鈣、鎂存在，則皆化合而為碳酸鹽，或氧化物。

最初融熔時，務須徐徐加熱，蓋防止過於激烈之反應也。

1.12) 混合液。將熔質及坩堝置入，而分解之(註一)。俟分解完竣，即取出坩堝，用少量鹽酸洗淨之，並洗滌坩蓋，將洗液加入主液內(註二，註三)。

除水及過濾 (Dehydration and Filtration)

手續：將溶解之熔質液，蒸發乾燥，蒸發時，常攪動之，至殘渣成乾粉狀為度。加濃鹽酸(比重1.20)5立方釐米，以潤濕之，再蒸發乾燥。在攝氏110°加熱，至少一小時(註四)，再用濃鹽酸，潤濕之。徐徐加熱，使酸與全部殘渣接觸，然後用水稀釋為約200立方釐米，而煮沸之。迅速

註一：用強酸溶解矽酸鹽，乃酸內之H⁺遊子，與矽酸鹽內之矽酸遊子縮合結果，成為氫遊離之矽酸。故溶液內，矽酸遊子之濃度，因強酸過多，結果必漸減低至零。於是矽酸鹽即漸次溶解，以保持其平衡狀態。如此繼續作用，至全部矽酸鹽溶解為止。

矽酸鹽溶解後，溶液是否含正矽酸(ortho-silicic acid(H₄SiO₄))或其他含水較少之矽酸膠體液(colloidal solution)，如偏矽酸(meta-silicic acid(H₂SiO₃))之類，尙未確知。但由溶液中析出之膠狀物，則確為水乳膠體(hydrogel)，乃不溶於水之一種膠體也。加熱至攝氏100°以上，則可完全失去水分，只餘矽酸酐(SiO₂)。其變化可用下列公式表示之：



註二：融熔時，常有一部分融熔物，隨逸出之二氧化碳噴濺，故坩堝必須加蓋，且坩蓋必須仔細拭淨。

註三：融熔物，為酸液分解後，若餘留有粗粒之殘渣，即表示分解不甚完全。可將此殘渣濾出，沖洗，烘乾，燒灼之，再用鹼性溶劑溶解。如樣品尙有餘，最好棄去此全份工作，而再加意研細鑄質樣品，並小心與熔劑混合，而再融熔之。

註四：矽酸於去水前，必使其與縮合之鹼(例如前節所述之鈉素)分離。過量之鹽酸，即為完成此種手續之用。加入多量之稀酸，以分解融熔物者，蓋使矽酸多成溶解狀。若首先即加濃酸處理，則最易成半膠狀(semigelatinous)之矽酸而析出，致易蘊有鹼金屬鹽，各氧化鋁也。

融熔物分解後，常遺有毛團狀之殘渣。此乃部分去水之矽酸，此時可不必繼續依法處理。普通由溶液之性質，可表示除水作用之程度；繼續蒸發，往往變成膠狀。故必須將溶液在蒸汽浴上蒸發，或極力攪動之，以免濺出之損失。

濾出二氧化矽(註一),用溫熱稀鹽酸〔1份稀酸(比重1.12)與3份之水混合〕洗滌五次。使濾紙下瀝片時,取乾淨燒杯,置漏斗下,用水洗滌之,至洗液不含氯化物為止。棄去洗液,將原濾液蒸發乾燥,在攝氏110°除水一小時(註二)。照前述方法,另用濾紙收集第二次去水之二氧化矽。用溫熱稀鹽酸沖洗,繼用熱水洗之,至洗液不含氯化物為止。

燒灼及試驗二氧化矽法

手續: 將每分析所得之濾紙二張,連同所載之二氧化矽,一併置於鉑坩堝內(不必預先秤定坩堝之重量),燒灼濾紙(註三)。加蓋,用噴

註一: 欲得較純淨之二氧化矽,必須於蒸發後,將所得到殘渣,加熱鹽酸,充分浸取之。並將溶液充分稀釋,以免殘渣中之鹽質,蘊藏於氧化矽顆粒內。至於過濾手續,則須即時行之,因無水矽酸,於放置時,可徐徐溶解於鹽酸中也。

註二: 希勒伯蘭德氏(Hillebrand)謂,不但一次蒸發及加熱手續,不能將矽酸完全除去。即令反覆為之,若中間不經一次過濾,亦仍不能辦到。惟於二氧化矽濾去後,再蒸發濾液,而燒灼殘渣,則溶液內餘留之二氧化矽極微。為求結果絕對精確計,雖須過濾,蒸發多次,但在平常之分析,則遺留於溶液之二氧化矽,為量極少,可以不計也。

矽酸除水,不必須攝氏百度以上之溫度。所以規定此溫度者,蓋較用低溫度蒸汽浴加熱,易使二氧化矽,適於過濾也。

上述之重複蒸發,及過濾手續,甚為重要。因溶液蒸發後所含之鹼金屬鹽(氯化鈉)量,甚多也。若欲精確測定二氧化矽與鐵及鋁,則並須檢查濾液,在加入氫氧化銨後發生之沈澱。將其與酸性硫酸鉀融熔,而將熔質溶解於水,濾去不溶解之二氧化矽。經過沖洗等手續後,秤定其重量;將其一併加入以前測定之二氧化矽重量內。

鋁及鐵,易由極稀之熱氯化鹽液內,因水解作用,沈澱為鹼性鹽。如只用熱水沖洗二氧化矽,則主液濾過後,濾紙上餘留之氯化鹽液,漸被稀釋。致有鹼性鹽析出,與二氧化矽並存於濾紙孔內。欲免除此弊,可先用酸液沖洗,俟鋁、鐵完全除盡後,再用水洗去酸液也。

註三: 二氧化矽,於燒灼時,除將微量之水逐盡外,並不發生變化。但二氧化矽,保持其所含之水分甚固,必須延長噴燈燒灼之時間,始可除去之。燒灼後之二氧化矽顆粒,極易吸收濕氣,故應迅速秤定其重量。

燈燒灼三十分鐘；以後，每再燒灼十分鐘，即秤定重量一次，至重量不變爲止。

既得固定之重量，乃傾入約 3 立方釐米之水，於坩堝內，加氫氟酸 (hydrofluoric acid) 3 立方釐米。此須在空氣流通之風櫃(hood)內爲之，並須注意，皮膚不可觸及酸液，或吸入酸煙(註一)。

如沉澱在酸液內溶解，可即加入二滴濃硫酸，徐徐加熱(在風櫃內)，以液體蒸發乾燥爲度。然後燒灼至紅熱溫度，在乾燥器內冷卻後，秤定坩堝及殘渣重量。由前次秤得之坩堝，及不純淨之二氧化矽重量內，減去此數。由其差數，計算樣品內二氧化矽之百分數(註二)。

註一：已燒灼之二氧化矽沈澱，無論如何注意，終難完全純淨。試驗之法，可將二氧化矽，用氫氟酸溶解，轉化爲易揮發之氟化矽 (silicon fluoride)。如分析手續適當，經過加酸，燒灼處理後，所遺留之殘渣，其重量當不逾一毫克 (mg)。

氫氟酸，若與皮膚接觸，容易潰爛。誤吸煙氣，爲害尤烈。

註二：雜質(多爲鐵及鋁化合物)之隨同沈澱秤定重量者，大都爲氧化物。加入硫酸，可以替出氫氟酸，其所轉化而成之硫酸鹽，經燒灼後，均可轉化爲氧化物。

如不知所用之硫酸及氫氟酸，是否於蒸發後不留殘渣，則應另取與分析所用量相等之酸液一份，蒸發之。以所得之重量，改正分析所得殘渣之重量。

如所分析之矽酸鹽，已先由定性試驗，證明爲可完全溶解者，則可直接加鹽酸以處理。蒸發乾燥，俟矽酸除去水分後，按前述處理長石法，照融熔以後之手續行之。

於加酸處理時，膠狀之矽酸鹽，須先加少量之水，混合之。然後一方面攪動液體，一方面加少量之酸強。否則膠狀矽酸內，必蘊藏矽酸鹽之細粒，而阻止其分解。加水之用意，即所以析出此種微粒，且減少酸液反應之速度，俾可免除此種困難也。此法對於凡用酸液溶解礦物細粉者，均可適用之。

如用酸處理矽酸鹽，尙餘少量不分解之殘渣，則可過濾，沖洗，燒灼，並加碳酸鈉融熔之。將熔質溶解，加入於主液內。此二步手續之優點，在較用融熔法分解全部矽酸鹽所需之鈉鹽量爲少也。

化合物計算法

極純之矽酸鹽或其他礦物，可用精確之完全分析結果，計算其實驗結合式 (empirical formula)。礦石中所含各成分，普通多以元素之氧化物表示之。若用每種成分之分子量，除其百分數，則可得每 100 克礦物中所含該成分之分子 [moles 即克分子量 (gram molecular weights)] 數。任何分子，皆為原子或組成分 (molecular constituents) 整數之結合。故恆為簡單之比。由此整數簡比，即可決定礦物之結合式。惟礦物之實際結合式，則固或為此實驗結合式之倍數 (multiple)，或為其次倍數 (submultiple) 也。

礦物樣品，即令外觀係一致均勻之標本，亦不免含有夾雜物。且普通分析所得之平均結果，亦往往微有差誤。故雖實際上各種成分之分子數，皆為整數簡比，〔即將討論之異質同晶替代 (isomorphic replacement) 品除外〕，但計算所得之數，則未必盡然。由分析結果決定其各分子間之比值，往往須用相當審察力。此種結合式，以用計算尺計之，最為便利。因僅須推算一二次，各比值均易察知也。

例 I：設有長石樣品，其分析之成分，如下：

$$\text{K}_2\text{O} = 16.90\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 18.31\%$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{64.74\%}{99.95\%}$$

問其實驗結合式為何？

解：100克礦石中應含：

$$\frac{16.90}{\text{K}_2\text{O}} = \frac{16.90}{94.20} = 0.180 \text{ 分子之 } \text{K}_2\text{O}$$

$$\frac{18.31}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{18.31}{102.1} = 0.179 \text{ 分子之 } \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\frac{64.74}{\text{SiO}_2} = \frac{64.74}{60.06} = 1.08 \text{ 分子之 } \text{SiO}_2$$

各種成分之分子數，如就試驗差誤之容讓範圍內觀察而計算之，其比值可為1:1:6。故其分子式，乃由 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 構成，即 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 是也。將各元素之數，以2除之，即得最簡之結合式 KAlSi_3O_8 答

鑛物中某成分，往往有為同式及同化合價 (same type and valence) 之成分，局部代替者。例如 Fe_2O_3 與 Al_2O_3 可以局部互相代替。又 CaO 可為 MgO , MnO , FeO 等，局部代替是也。此種現象，謂之異質同晶替代 (isomorphic replacement)。此種替代，恆無一定比例，故此種鑛物各成分之分子數，亦不復有整數簡比之關係。假若有 A 成分，為 B 成分局部所代替，則 A 及 B 分子數之和，應與 A 成分未為 B 成分所代替時之分子數相等。故在一種鑛石中，其各成分之分子數，不成簡比者，應將同式成分之分子數合併之，以計算其和數，是否與其他成分之分子數，成簡比。

例II：設有矽酸鹽，其分析之成分，如下：

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.65\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7.03\%$$

$$\text{CaO} = 27.65\%$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{44.55\%}{99.88\%}$$

問其實驗結合式為何？

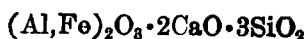
解：在100克鑛石中應含：

$$\left. \begin{aligned} \frac{20.65}{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 0.202 \text{ 分子之 } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \frac{7.03}{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= 0.044 \text{ 分子之 } \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned} \right\} = 0.246 \text{ 分子}$$

$$\frac{27.65}{\text{CaO}} = 0.493 \text{ 分子之 } \text{CaO}$$

$$\frac{44.55}{\text{SiO}_2} = 0.741 \text{ 分子之 } \text{SiO}_2$$

若將上列第一，第二兩種成分之分子數合併，則此鑛石中，所含各成分之簡比，極近於1:2:3。可見 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 間，已發生異質同晶替代。故此鑛物之實驗結合式，應為：



或 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{11}$ 答

異質同晶替代，恆將其書於括符內表示之。其互相代替之元素，則以一撇界之。

練習題

(205) 問照理論上計算，須用6N 氫氟酸若干立方釐米，始可將半克純長石 (KAlSi_3O_8) 中所含之二氧化矽揮發之？又所釋出之 SiF_4 ，若在攝氏29°及765毫米氣壓下，用乾法量之，得若干立方釐米？

答：3.58立方釐米；132.2立方釐米。

(206) 硅鋅鑛 (willemite)，為簡單之矽酸鋅，含Zn 58.6%。而ZnO及 SiO_2 之總百分數，為100。問此鑛物之實驗結合式為何？

答： Zn_2SiO_4

(207)設有矽酸鹽，其分析之成分，如下： $\text{FeO}=18.88\%$ ； $\text{Na}_2\text{O}=24.44\%$ ； $\text{MnO}=9.32\%$ ； $\text{SiO}_2=47.36\%$ 。試列出四種可能之實驗結合式。

答： $\text{Na}_6\text{MnFe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ $\text{Na}_2(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
 $(\text{Na}_2,\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_3$ $(\text{Na}_2,\text{Mn})_2\text{FeSi}_5\text{O}_9$

(208)下列之矽酸鹽，試僅就其各成分之普通化合價，指明何種結合式，不能成立： $\text{Na}_2\text{MgFe}''\text{Al}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{41}$ ； $\text{Na}_3(\text{Ca},\text{Mg})\text{AlSi}_5\text{O}_{14}$ ； $\text{Na}_2(\text{Mg},\text{Fe}''')\text{Al}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{41}$ ； $\text{Na}_2\text{MgFe}'''\text{Al}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{41}$ 。答：後二式不能成立。

(209)設有鑛物，其成分如下： $\text{CaO}=23.9\%$ ； $\text{MgO}=3.10\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3=40.0\%$ ； $\text{CO}_2=33.0\%$ 。問其實驗結合式為何。若將此鑛物完全燒灼之，則其所含 Fe 之百分數，為若干？

答： $2(\text{Ca},\text{Mg})\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CO}_2$ ；41.76%。

(210)設有鑛物，含 H_2O 3.37%； Al_2O_3 19.10%； CaO 21.00%； SiO_2 56.53%。問其實驗結合式為何？

答： $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$

(211)由兩地採取之鑛石各一種，其成分如下：(a) $\text{CaO}=12.6\%$ ； $\text{MgO}=19.0\%$ ； $\text{FeO}=14.5\%$ ； $\text{SiO}_2=53.9\%$ 。(b) $\text{CaO}=11.4\%$ ； $\text{MgO}=5.8\%$ ； $\text{FeO}=33.7\%$ ； $\text{SiO}_2=49.1\%$ 。證明兩種鑛物，均可用同一實驗結合式，以表示之。並列出此結合式。

答： $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{SiO}_3)_4$

(212)試由下列黑雲母 (biotite) 之分析結果，列出其實驗結合式： $\text{H}_2\text{O}=1.09\%$ ； $\text{K}_2\text{O}=14.0\%$ ； $\text{MgO}=5.31\%$ ； $\text{FeO}=20.6\%$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3=21.4\%$ ； $\text{SiO}_2=37.6\%$ 。

答： $(\text{H},\text{K})_2(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

(213)今有長石樣品，重 1.000 克，加碳酸鈉 4 克融熔，測定二氧化碳量為 0.6460 克。問融熔時，實際上有碳酸鈉若干克與氧化矽發生反應？

融熔後，因二氧化碳逸出而損失之重量，為若干？

答：1.135克；0.4715克。

(214)輝沸石 (heulandite)，為含水之酸性偏矽酸鈣 (hydrous acid calcium metasilicate)。分析時，得水分 14.8% 及氧化鋁 16.7%。若秤取樣品 1 克，而沉澱其鈣素為草酸鈣，則需 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 液 16.4 立方釐米以氧化之。設其所含水分，五分之三為結晶水 (water of crystallization)，問其實驗結合式為何？

答： $\text{H}_4\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(215)設有矽酸鹽樣品一克，分析時，可得二氧化矽 0.4525 克；氧化鋁 0.3840 克； K_2PtCl_6 0.6070 克及水汽 81.9 立方釐米（在攝氏 120° 及 750 毫米氣壓下量之）。問此礦物之實驗結合式為何？

答： $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_8$ 。

附 錄

電位滴定法 (Potentiometric titrations)

鹼滴定時氫遊子濃度之變化

欲了解電位滴定法所依據之原理，最好先就酸滴定法及鹼滴定法中之氫遊子濃度，討論之。

在攝氏 25° 時，任何溶液，其氫遊子濃度（以每升中之分子數表示之）與氫氧遊子濃度之積為 10^{-14} 。純水中，則每種遊子之濃度，皆為 10^{-7} ；酸液中，氫遊子濃度大於 10^{-7} ，而氫氧遊子濃度，則小於 10^{-7} ；鹼液中，氫遊子濃度小於 10^{-7} ，而氫氧遊子濃度則大於 10^{-7} 。

溶液中氫遊子濃度，若以 10 之負數表示，則此負數（不帶負符號）稱為溶液之 P_H 價 (P_H value)。例如，純水之 P_H 價為 7（因其氫遊子濃度，為 10^{-7} 也）。若一種溶液，其氫氧遊子濃度為 10^{-3} ，則其 P_H 價為 11（用因其氫遊子濃度為 10^{-11} 也）。

$$P_H = \frac{1}{\log H^+ \text{ 遊子濃度}} = -\log H^+ \text{ 遊子濃度。}$$

設有 25 立方釐米之 $\frac{N}{10}$ 鹽酸液，加 100 立方釐米之水稀釋，而用 $\frac{N}{10}$ 氫氧化鈉液滴定之。在滴定之初，氫遊子濃度極高，（約 10^{-2} 或 $P_H = 2$ ）。

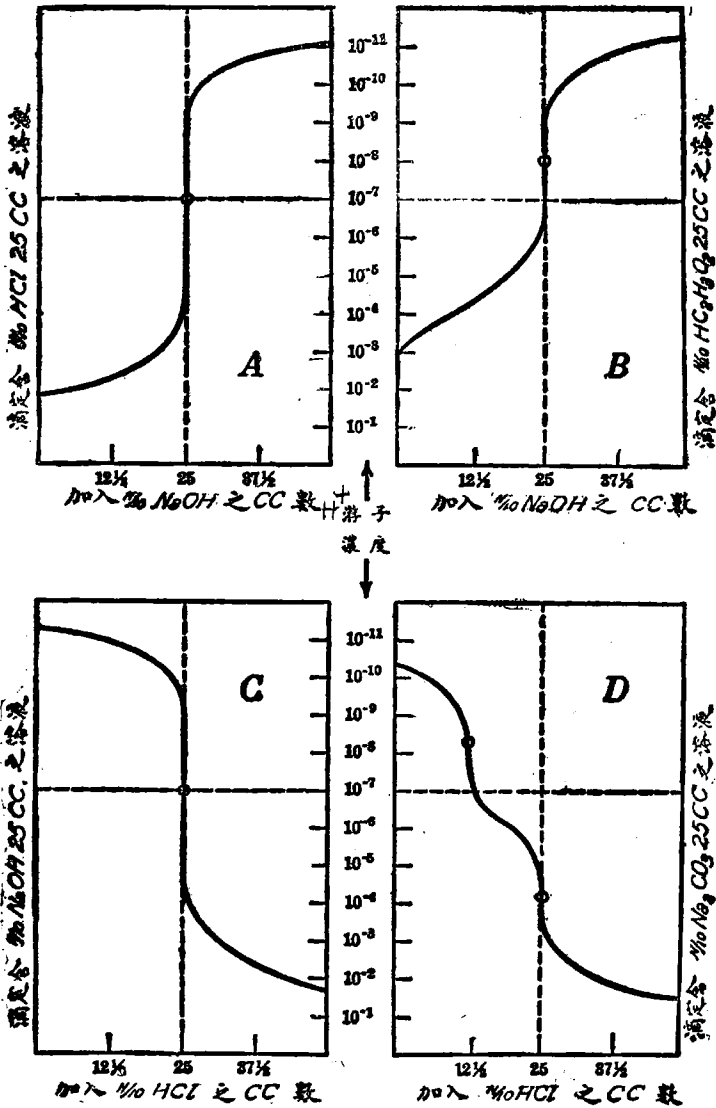


圖 5

加入鹼液後，則氫遊子濃度漸低（ P_H 價增加），迨至加入之鹼液，將達 25 立方釐米時，則其減低尤速。設恰已加入 25 立方釐米，則其氫遊子濃度，為 10^{-7} （ $P_H=7$ ）；此際若再加入數滴之氫氧化鈉液，即可將氫遊子濃度，減低至 10^{-10} 左右（ $P_H=10$ ）。但在此點達到以後，則又減低較緩。若用所加入之氫氧化鈉液容量，及滴定時溶液之氫遊子濃度，繪製圖線，則當如圖 5A 所示。

依理論言，強酸滴定強鹼所需之最佳指示劑，應為在 $P_H=7$ 時變色者。此則已於第 30 頁中解釋之。但在相當之點達到時，其氫遊子濃度改變甚速，故多數之普通指示劑，均可得滿意之結果。

設將前節所述之 25 立方釐米 $\frac{N}{10}$ 鹽酸液，代以 25 立方釐米 $\frac{N}{10}$ 醋酸液，則因醋酸之遊離，較鹽酸為少，故在開始滴定時，氫遊子濃度，亦較前為低。故若將其繪製圖線（圖 5B），則曲線之折變，亦不復如前述之峭勁。又在 25 立方釐米處，曲線折變處之中點，其氫遊子濃度，並非 10^{-7} ，而約為 10^{-8} （ $P_H=8$ ）。此所以用強鹼液，滴定弱酸（見第 30 頁），在相當點（equivalence point）達到時，（即就化學上言，加入之酸鹼量相當也），因所成之鹽（此為醋酸钠）發生水解關係，而溶液為微鹼性也。故用以辨識相當點之指示劑，須選擇在真正中和點，近鹼性方面變色者（如酚酞是也）。

用鹼液滴定鹼液所得之圖線，其折變方向，與上述者，適得其反。圖 5C 為 $\frac{N}{10}$ 鹽酸液，滴定 25 立方釐米 $\frac{N}{10}$ 氫氧化鈉之圖線。用強酸滴定弱鹼液所得之圖線，在相當點達到時，其折變之中點處，氫遊子濃度，則較 10^{-7} 為大。故滴定時，須選擇在中和點，近酸性方面變色之指示劑

(如甲基橙是也)。用鹽酸滴定碳酸鈉(圖5D),即屬於後述之一例。在圖線中,可發現兩折變處。其一為碳酸鈉完全變成酸性碳酸鈉時, $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl})$;其另一則為滴定反應完成時 $(\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ 也。

電位滴定法者,乃在酸或鹼滴定时,陸續測定其氫遊子濃度之方法也。若將滴定时測得之氫遊子濃度,陸續依照所加之滴定液,繪製圖線,其結果必與圖5相類似。由此圖線,即可決定相當點(終點),而不必再用指示劑。只須檢查曲線折變處中點之滴定液容量,可也。電位滴定法,在滴定濁濁或顏色極深之溶液,而用指示劑不甚滿意時,有特殊之價值。又電位滴定法,可測定溶液之實際氫遊子濃度,及其總中和力(total neutralizing power)。此外,則尚可用於幾種氧化滴定法,後當再論之。

還原電位及涅恩斯特氏之法則 (Specific Reduction Potentials and the Nernst Rule)

還原電位,在本書中,曾有簡單之敘述(見第194頁)。本附錄內,亦列表指示各元素及其遊子一克分子溶液(molal solution of their ions)間之相對電位。氣體氫素,及一克分子氫遊子間之電位,則假定為零。例如,有鋅片浸於一克分子鋅遊子之溶液中;又有銅片,浸於一克分子銅遊子之溶液中。若用電線連接兩金屬片,而用鹽橋(salt bridge,即覆轉之U形毛細管,其內盛有電解質者)連接兩溶液,或用細孔壁(porous wall)隔離之。即有電流,由銅片,經電線之傳導,而達於鋅

片。然後由含鋅遊子之溶液，達於含銅遊子之溶液中。同時鋅片被氧化而溶解；銅遊子則被還原而銅乃鍍出。此即丹聶爾氏電池(Daniell cell)之原理也。在此種環境下，電流之電位，應為兩金屬還原電位之差，即 $+0.76 - (-0.34) = 1.10$ 伏特 (volts)，是也。

金屬遊子濃度減低，則還原電位增加；反之，金屬遊子濃度增加，則還原電位減低。故不特可用一克分子遊子濃度，以計算金屬與溶液間之電位，亦可用遊子之其他任何濃度，以計算之。此即涅恩斯特氏之法則也。如列為簡單公式，則金屬及其遊子溶液濃度為 C_A 者，與金屬及其遊子溶液濃度為 C_B 者之電位差 (potential difference)，在攝氏 25° 時，為：

$$E = \frac{0.0591}{N} \log \frac{C_A}{C_B}$$

公式內， N 為遊子之化合價。

例 I：鎳及一克分子鎳遊子溶液間之還原電位，為 $+0.22$ 伏特。問鎳及千分之一克分子鎳遊子間之電位為若干？

$$= 0.089$$

解：
$$E = \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.001}$$

$$0.22 + 0.089 = 0.31 \text{ 伏特}$$

答

若同一金屬之兩電極，置於此金屬遊子不同濃度之兩種溶液內，連接電路 (circuit)，則金屬將由較濃之溶液中鍍出，而一方面在較稀之溶液中溶解。故電流即由與稀溶液接觸之電極發生，而由外電路 (outer circuit) 匯通。此種電池，僅包括一種金屬者，謂之濃差電池 (con-

centration cell)。其電動勢 (E. M. F.)，亦可如例 I 所示，由涅恩斯特氏公式，計算得之。

例II：問濃差電池 $\text{Ag, Ag}^+ (0.01 \text{克分子}) - \text{Ag, Ag}^+ (0.0001 \text{克分子})$ ，之電動勢爲若干？

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad E &= \frac{0.0591}{1} \log \frac{0.01}{0.0001} \\ &= 0.0591 \times 2 \\ &= 0.118 \text{伏特} \end{aligned}$$

答

今有一濃差電池，乃一氫電極 (hydrogen electrode 即用氫氣飽和之鉑墨 platinum black) 浸於已知氫遊子濃度之溶液 (例如，一克分子) 中，與另一氫電極，浸於擬測定濃度之氫遊子溶液中組織而成。此兩電極，用電線連接，而用鹽橋連接兩溶液，則電線上即有電流匯通，其伏特數亦可測定。若已測得其電動勢爲 0.205 伏特，則可代入涅恩斯特氏公式，如下：

$$0.205 = \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{x}$$

$$\text{故} \quad x = 0.000339$$

而此溶液，應含 3.39×10^{-4} 克分子氫遊子也。

$$P_H = \log \frac{1}{3.39 \times 10^{-4}} = 3.47。$$

但實際上應用，則以含有一克分子氫遊子濃度之氫電極，用作標準半電池 (standard half cell)，不甚便利。故恆用氯化亞汞電池 (calomel cell) 代之。此電池，乃用與氯化亞汞飽和液接觸之金屬汞，連接氯化鉀液，成當量電池。(往往 $\frac{1}{10} \text{N}$ 飽和 KCl 液)。用當量氯化鉀液

者，其電位較一克分子氫遊子之氫電極，相差0.285伏特。（用 $\frac{N}{10}$ KCl 液，則相差0.338伏特；用飽和KCl液，則相差0.246伏特）。若此氯化亞汞電極，用當量氯化鉀液之鹽橋，與欲測定氫遊子濃度之溶液連接，則其電動勢為：

$$E = 0.285 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{C}$$

$$\text{故} \quad \log C = -\frac{E - 0.285}{0.0591}$$

$$\text{而} \quad P_H = -\log C = \frac{E - 0.285}{0.0591}$$

例III：設有稀硫酸液，在攝氏 25° 時，若將氫電極及氯化亞汞電極各一，浸於其中，則可發生 485 毫伏特 (millivolts) 之電流。問此酸液之氫遊子濃度為若干？又其 P_H 價為若干？

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad \log C &= -\frac{E - 0.285}{0.0591} \\ &= -\frac{0.485 - 0.285}{0.0591} \\ &= -3.384 \end{aligned}$$

$$C = 4.13 \times 10^{-4} \quad \text{答}$$

$$P_H = \frac{E - 0.285}{0.0591} = 3.384 \quad \text{答}$$

無論酸滴定或鹼滴定，均可於每次加入少量之滴定液後，測定溶液中遊子之濃度。用測得之氫遊子濃度，及加入之相當滴定液容量，繪成圖線，可得突然折變之曲線，如圖 5 所表示者然。其與曲線折變處中點相當之滴定液容量，即為與終點相當之容量。此種滴定法，不用指示劑，

且不與溶液之顏色，濁濁度及照度 (intensity of illumination) 發生關係。除在最初滴定時，及滴定過程中，欲明瞭溶液之氫遊子濃度外，均可直接用測定之電動勢，繪製圖線，而不必改算為 P_H 價，或氫遊子濃度。所得之曲線，與用氫遊子濃度數繪製者，其折變情形相同，亦可以顯出滴定之終點也。

電位計之原理(The Potentiometer Principle)

電池之電動勢，普通多用滑線裝置 (slide wire arrangement) 測量之，如圖 6 之所示。此圖內， R 代表變阻器 (rheostat)， G 代表靈敏之電流計 (sensitive galvanometer)。 K 為用以匯通電路之電鑰 (key)， MO 為橫斷面一致之線。 S 為電動勢固定之電源 (source of electricity of constant E. M. F.)，最好用蓄電池組 (storage battery) 充之。 E 則為欲測量之電池。於此，可見電位降落 (fall of

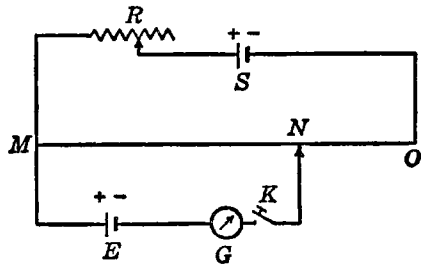


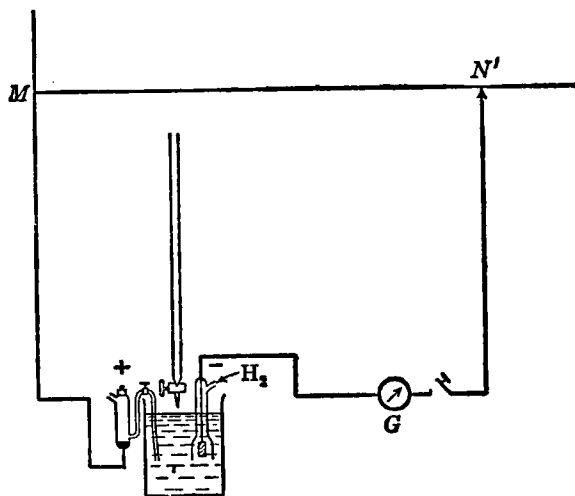
圖 6

potential) MN ，與 E 之電壓 (voltage) 相反。故兩方面之電壓相等時，則電流計中，將無電流通過。若電位降落 MN 為已知數，則不必由 E 電池中引出電流，即可測量 E 之電壓矣。

設於 E 處，裝置標準韋斯吞鋅電池 (standard Weston cadmium cell)，其電壓為 1.0183 伏特。而定正 N 點於電橋 (bridge) 刻度 1018.3 處，調整變阻器 R ，使電流計不偏轉，則電橋上每一刻度，可以表示一毫

伏特 (millivolt) 之電位降落。若於標準電池 E 處，換置欲測量之電池 (圖7)，則為平衡電池壓力計，必須再調整電位之降落，而由電橋上之新地位 N；即可直接指示電池之毫伏特數也。

一氯化亞汞電極，及一氫電極，浸於溶液內 (圖7) 組成電池，可由所量得之電動勢，用前述公式，以計算其 P_H 價。亦有幾種器具，則於此項電流間，加入固定電阻 (constant resistance)，使滑線之刻度數，可直接代表其 P_H 價。



圖

多數電位滴定，其所測得之伏特數，僅用以繪製可以決定終點之滴定圖線。故所用器具，不必如測定準確 P_H 價所用者之精密。希勒伯蘭德氏滴定器 (Hillebrand apparatus)，為最簡單之一種。其結構大致如 (圖8)。外電路，有乾電池 C 一，變阻器 R 一，伏特計 V 一。調節變阻器

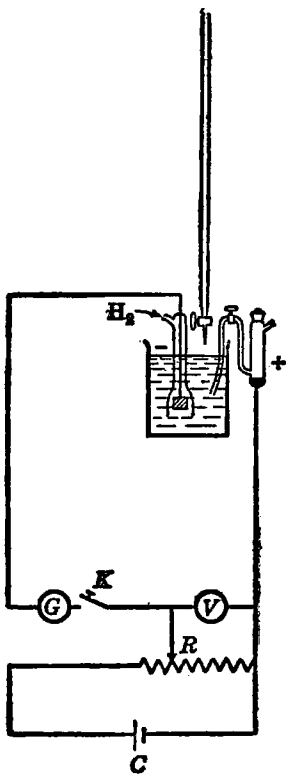


圖 8

R,使電鑰K偶一關閉,電流計G不致發生偏轉。此即表示外電路之電壓,與由溶液發生之內電路電壓相等。滴定時,加入滴定液,而將陸續由伏特計測得之數,與其相當之滴定液容量,依前述方法,繪製圖線。

苯醌合苯二酚電極 (The Quinhydrone Electrode)

多數之PH價電位滴定,及酸液電滴定 (electrometric titration of acids),若用苯醌合苯二酚電極,則較氫電極,尤為便利。氫電極,須特別留意製備鉑絨 (platinum sponge),又須用氫氣發生器 (hydrogen generator)及洗氣裝置 (purifying trains)。在工作上,頗為煩瑣。而苯醌合苯二酚電極,

則僅為對-苯醌 (quinone)及對-苯二酚 (hydroquinone)等分子之混合結晶體,〔硫酸鐵銨 (ferric ammonium sulphate)之熱溶液,傾入^{對-苯}苯醌二酚溶液中,將沈澱之晶粒,用再結晶法精製之〕直接加入欲滴定之溶液內,手續極為簡單。其電極,則用一平常之鉑絲,及正常之氯化亞汞電池 (regular calomel cell)而已。苯醌合苯二酚電極,可發生極小之氫壓力 (hydrogen pressure),並可為下列反應所控制: $C_6H_4O_2$ (對-苯醌) + $2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4O_2H_2$ (對-苯二酚) 其電位,在攝

氏25°時，與普通氫電極相差 0.7000 伏特。用氯化亞汞電池(KCl 液爲一當量)爲負極(negative electrode)，在攝氏25°時：

$$P_H = \frac{0.415 - E}{0.0591}$$

在 $P_H=7$ 左右時，E之數值，低至零。而溶液由此點變爲鹼性，則氯化亞汞電池，應爲正極(positive electrode)而E爲負數也。

苯醌合苯二酚電極，用於較 $P_H=9$ 左右尤強之鹼性溶液中，不能測得正確之數值。

氧化還原滴定

電位滴定法之應用，不僅限於酸滴定而已，即對於氧化還原之反應，亦可用之。酸滴定法，在利用氫氣及含有氫遊子之溶液間，發生電位差。亞鐵遊子與高鐵遊子間，固亦可發生電位差也。兩溶液中含有濃度不同之亞鐵及高鐵遊子，其情形亦與濃差電池相同。若內用鹽橋連接，而外用電線連接，則電線上即有電流匯通。其一溶液中亞鐵遊子，對於電極，放出正電之趨向較大，〔即放出電子(electron)是也〕而在另一溶液中，則高鐵遊子，對於電極，放出正電之趨向較大（即自電線收受電子是也）。故電流即由高鐵遊子較濃之溶液，經電線，而達於高鐵遊子較稀之溶液中。由此電子之移動，兩溶液中遊子之不同濃度，即可漸趨平衡。其情形與濃差電池，正復相同也。

亞鐵高鐵遊子電池(ferrous ferric ion cell)，若用涅恩斯特氏公式表示之，其電位爲：

$$E = \frac{0.0591}{1} \log \frac{\frac{Fe^{++}}{Fe^{+++}}}{\frac{Fe_1^{++}}{Fe_1^{+++}}}$$

若規定上述溶液之一為標準，而使其亞鐵與高鐵遊子相對濃度 $\frac{Fe_1^{++}}{Fe_1^{+++}}$ 為一，則電池之電位應為：

$$E = 0.0591 \log \frac{Fe^{++}}{Fe^{+++}}$$

但用已知之亞鐵高鐵遊子平衡 (ferrous ferric ion equilibrium) 為標準，極感不便。故亦以酸滴定所用之氯化亞汞電池代之。此項氯化亞汞電池，其電位與濃度相等之亞鐵高鐵遊子溶液電位，相差 0.47 伏特。是以上列公式，又可改為

$$E = 0.47 + 0.0591 \log \frac{Fe^{++}}{Fe^{+++}}$$

而由所測定之電動勢，即可計算亞鐵高鐵遊子之相對濃度也。

細觀此項公式，即可了解滴定亞鐵之原理。例如，用重鉻酸鉀液滴定之。在滴定時，亞鐵遊子與高鐵遊子之比，隨之而變。故陸續測得之 E 價，亦逐漸不同。惟於距終點相近時，亞鐵遊子近於零，則所測得之 E 價，顯示突然變化。此種變化，極為奇突，故氧化滴定，往往不必繪製電動勢圖線，即可決定與曲線折變處相當之滴定液容量。只須於滴定時，每次加入少量之溶液，至伏特計忽然偏轉甚大時，即直接讀取滴定管內溶液之容量可也。

電位滴定法，除亞鐵遊子氧化為高鐵遊子之反應外，當然亦可應用於其他之氧化反應。氧化反應既不相同，氯化亞汞電極之係數 (coefficient)，亦不盡同。惟在終點達到時，伏特數突然變化之情形，則大致一

律。故用測得之伏特數，與相當之滴定液容量，亦如酸滴定法繪製圖線，而將近於直立之線平分之，即可得滴定之終點也。

電位氧化滴定法，常用重鉻酸鉀為氧化劑，其便利之處，在較高錳酸鉀為固定。又用電極法^位滴定鐵素時，高鐵液可用氯化亞錫還原，但不必將餘量之氯化亞錫除去。滴定時可得兩次折變之曲線；一為氯化亞錫氧化完全點，一為亞鐵氧化完全點。將與兩次偏轉時相當之標準液容量相減，即可得與樣品中鐵素相當之標準液_液容量也。

練習題

(216)設有溶液，用正常氫電極及氯化亞汞電極，在攝氏25°時，測得其電位為580毫伏特。問此溶液之氫遊子濃度及 P_H 價，各為若干？又若於溶液內，加甲基橙一點，應顯示何種顏色？

答： 1.02×10^{-5} ；4.99；黃色。

(217)問氫遊子濃度為 $10^{-4} N$ 及 $8.5 \times 10^{-11} N$ 之溶液，其 P_H 價各為若干？氫氧遊子濃度為 $4.6 \times 10^{-12} N$ 之溶液，其 P_H 價為若干？又此三種溶液，若用氫及一氯化亞汞電極，組成電池，問其電動勢各若干？

答：4；10.07；2.663；521,880,442 毫伏特。

(218)設有溶液，在攝氏25°時，其 P_H 價為10.6。問其氫遊子濃度為若干？其氫氧遊子濃度為若干？若用正常之氫電極及氯化亞汞電極，組成電池，問其電動勢為若干？ 答： 2.51×10^{-11} ； 3.98×10^{-4} ；0.911伏特。

(219)設有一氫電極及一氯化亞汞電極，浸於攝氏25°之溶液內，測得其電位為740毫伏特。問此溶液之 P_H 價為若干？若與純水比，此溶液

爲酸性，抑爲鹼性？若於溶液中，加酚酞一滴，則顯示何種顏色？加入石蕊色，顯示何種顏色？又加入甲基橙，顯示何種顏色？

答：7.7；鹼性；無色；藍色；黃色。

(220)下列毫伏特數，及與其相當之 $\frac{N}{10}$ NaOH 液容量數，爲攝氏 25°時，用正常氫電極及氯化亞汞電極，以電位法滴定 2.50 克醋(vinegar)之結果。試計算醋內所含之醋酸百分數。又正中和時所用之 NaOH 液爲若干立方釐米？滴定終點達到時（依化合量計算），須用 NaOH 液若干立方釐米？滴定終點達到時，其 pH 價爲若干？

0.0 立方釐米 = 420 毫伏特； 4.0 立方釐米 = 475；

8 立方釐米 = 540； 12.0 立方釐米 = 588； 16.0 立方釐米 = 620；

18.0 立方釐米 = 638； 19.0 立方釐米 = 650； 19.4 立方釐米 = 670；

19.8 立方釐米 = 790； 20.0 立方釐米 = 830； 20.2 立方釐米 = 856；

20.5 立方釐米 = 875； 21.0 立方釐米 = 900； 22.0 立方釐米 = 930；

24.0 立方釐米 = 948； 28.0 立方釐米 = 970； 32.0 立方釐米 = 985。

答：4.75%；19.2 立方釐米；19.8 立方釐米；8.55。

(221)設有純 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 樣品，重 0.808 克，溶於酸液內，用電位滴定法，以重鉻酸鉀液滴定之。所測得之毫伏特數，及與其相當之重鉻酸液容量如下。

0.0 立方釐米 = 355 毫伏特；

2.50 立方釐米 = 363； 5.00 立方釐米 = 372； 7.50 立方釐米 = 383；

10.0 立方釐米 = 395； 15.0 立方釐米 = 425； 17.5 立方釐米 = 440；

19.0 立方釐米 = 480； 20.0 立方釐米 = 530； 21.0 立方釐米 = 605；

22.0 立方釐米 = 650； 23.0 立方釐米 = 683； 24.0 立方釐米 = 701；

25.0立方釐米 = 712; 30.0立方釐米 = 733; 35.0立方釐米 = 746;

又將一種褐鐵礦樣品，重0.5000克，用HCl溶解，加過量之 Sn Cl_2 以還原鐵素，亦用上述之重鉻酸鉀液，利用電位法滴定之（滴定时，亞錫鹽先氧化）。茲將測定之毫伏特數，及與其相當之重鉻酸鉀液容量，列示如次：

0.0立方釐米 = 83毫伏特; 1.00立方釐米 = 92;
 2.00立方釐米 = 105; 2.50立方釐米 = 125; 3.00立方釐米 = 152;
 4.00立方釐米 = 209; 5.00立方釐米 = 262; 6.00立方釐米 = 303;
 7.00立方釐米 = 334; 8.00立方釐米 = 348; 9.00立方釐米 = 356;
 10.00立方釐米 = 361; 12.5立方釐米 = 380; 15.0立方釐米 = 391;
 20.0立方釐米 = 409; 22.5立方釐米 = 419; 25.0立方釐米 = 430;
 27.0立方釐米 = 452; 28.0立方釐米 = 475; 29.0立方釐米 = 512;
 30.0立方釐米 = 561; 31.0立方釐米 = 588; 32.5立方釐米 = 612;
 35.0立方釐米 = 627; 40.0立方釐米 = 641; 45.0立方釐米 = 648。

試計算褐鐵礦中鐵素(Fe)之百分數。

答：27.5%。

化 驗 室 記 錄 示 範

第 一 頁

日期.....

滴定管之檢定

滴定管號數

水之溫度 = 25° (密度 = 0.997)

滴定管讀取數	讀取容量之 差數	觀察所得之 重量	差 數	實際容量	計 算 之 校 正 數	總校正數
0.02		16.27				
10.12	10.10	26.55	10.08	10.11	+ .01	+ .01
20.09	9.97	36.26	9.91	9.94	- .03	- .02
30.16	10.07	46.34	10.08	10.11	+ .04	+ .02
40.19	10.03	56.31	9.97	10.00	- .03	- .01
50.00	9.81	66.17	9.86	9.89	+ .08	+ .07

(每一滴定管，可由複試驗檢定之，而計算校正數)

第 二 頁

日期

測定 HCl 及 NaOH 液之比較濃度

	I		II	
		校正數		校正數
HCl 液最後讀取數	48.02	48.08	43.12	43.14
HCl 液在未滴定前之讀取數	<u>0.12</u>	<u>0.12</u>	<u>0.17</u>	<u>0.17</u>
		47.96		42.97
		校正數		校正數
NaOH 液最後讀取數	46.24	46.29	40.39	40.38
NaOH 液在未滴定前之讀取數	<u>1.75</u>	<u>1.75</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>
		44.54		39.88
log NaOH 液立方釐米	1.6488		1.6008	
colog HCl 液立方釐米	8.3192-10		8.3668-10	
	9.9680-10		9.9676-10	
HCl 液每立方釐米	0.9290立方釐米NaOH		0.9282立方釐米NaOH	
	液		液	
平均		0.9286		

簽 名

第 三 頁

日期

校 準 鹽 酸 液

標品及稱管重量	9.1793		8.1731	8.1731
	8.1731		6.9187	6.9187
標品重量	1.0062		1.2544	1.2544
HCl 液最後讀取數	39.84	29.83	49.70	49.77
HCl 液未滴定前之讀取數	<u>0.00</u>	<u>0.00</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>
		39.83		49.73
NaOH 液最後讀取數	0.26	0.26	0.67	0.67
NaOH 液未滴定前之讀取數	<u>0.12</u>	<u>0.12</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>
		0.14		0.31
HCl 液之改正立方釐米數	39.83 - $\frac{0.14}{0.93}$ = 39.88		49.73 - $\frac{0.31}{0.93}$ = 49.40	
log 標品重量	0.0025		0.0983	
colog HCl 液立方釐米	8.4014-10		8.3063-10	
colog 毫當量Na ₂ CO ₃	<u>1.2757</u>		<u>1.2757</u>	
	9.6796-10		9.6803-10	
HCl 之當量數		.4782		.4789
平均		.4786		

簽 名

第四頁

氯化物中氯素之定量	日期	
	樣品號數	
樣品及秤管重量	16.1721	15.9976
	15.9976	15.7117
樣品重量	0.1745	0.2859
坩堝及洗滌重量	14.4496	15.6915
繼續稱定至不變之重量	14.4487	15.6915
	14.4485	
坩堝重量	14.2216	15.3196
繼續稱定至不變重量	14.2216	15.3194
AgCl 重量	0.2269	0.3721
log Cl	1.5497	1.5497
log AgCl 重量	9.3558-10	9.5706-10
log 100	2.0000	2.0000
colog AgCl	7.8438-10	7.8438-10
colog 樣品重量	0.7583	0.5438
	1.5076	1.5079
樣品第 號中Cl之百分數	32.18%	32.21%

簽名

試藥濃度

本表所列之濃度，可供前述各種分析法之用，但此種濃度，亦並非必須恰與所列之數量相等也。

	每升克數	溶液之當量約數	溶液之克分子約數
草酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36	0.5 N	0.25
氯化鋇 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25	0.2 N	0.1
氯化鎂銨(以 MgCl_2 計)	71	1.5 N	0.75
氯化汞 HgCl_2	45	0.33 N	0.66
氫氧化鉀 KOH(比重1.27)	480		
硫代氰酸鉀 KSCN	5	0.05 N	0.05
硝酸銀 AgNO_3	21	0.125N	0.125
氫氧化鈉 NaOH	100	2.5 N	2.5
碳酸鈉 Na_2CO_3	159	3 N	1.5
磷酸氫二鈉 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	90	0.5N或0.75N	0.25

氯化亞錫 SnCl_2 液，可將過量之錫，置於鹽酸（比重1.2）內，溶解之。加相等容量之水稀釋，時時加入微過量之酸，並於瓶內置金屬錫一條。

鉬酸銨液，最好用下述方法配製：稱取鉬酸 (MoO_3) 100克，加入於400立方釐米之冷蒸餾水內，同時攪動之。再加濃氫氧化銨（比重0.90）80立方釐米，過濾。將濾液徐徐加入於400立方釐米之濃硝酸（比重1.42）及600立方釐米水之混合液中，並隨時攪動之。加磷酸氫鈉銨（microcosmic salt, $\text{HNaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）約0.05克於此溶液內，將其放置24小時後過濾以備用。

硫酸亞錳滴定液，可製備如下：溶解 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 65克，於500立方釐米之水中，加濃 H_2SO_4 130立方釐米，及 H_3PO_4 (85%) 140立方釐米稀釋為一升。

下列常用之酸液，氫氧化銨液，百分數，皆根據美國工業化學師協會之標準表(Standard Table of the Manufacturing Chemists' Association of the United States) [見美國化學工程雜誌 J. S. C. I., 24 (1905) 787-790]。所列之比重，皆為在攝氏 15.5° 時，與同溫度之水相比者。

氫氧化銨（比重0.96），以重量計，含 NH_3 9.91%，相當於 5.6 N，或5.6克分子液。

氫氧化銨（比重0.90），以重量計，含 NH_3 28.52%，相當於 15.1N，或15.1克分子液。

鹽酸（比重1.12），以重量計，含 HCl 23.81%，相當於 7.3 N，

或7.3克分子液。

鹽酸 (比重1.20), 以重量計, 含 HCl 39.80%, 相當於 13.1 N,
或13.1克分子液。

硝酸 (比重1.20), 以重量計, 含 HNO_3 32.25%, 相當於 6.1 N,
或6.1克分子液。

硝酸 (比重1.42), 以重量計, 含 HNO_3 69.96%, 相當於 15.8 N,
或15.8克分子液。

硫酸 (比重1.84), 以重量計, 含 H_2SO_4 93.19%, 相當於 34.8 N,
或17.4克分子液。

硫酸 (比重1.18), 以重量計, 含 H_2SO_4 24.74%, 相當於 5.9 N,
或2.95克分子液。

上述之當量(N), 其意義與容量分析所用者相同。一克分子液, 則表示每升溶液內, 含化合物之一克分子量也。

在攝氏15-30度間蒸餾水一克之體積及其密度

攝氏溫度	密度	體積
4°	1.000000	1.000000
15°	0.999126	1.000874
16°	0.998970	1.001031
17°	0.998801	1.001200
18°	0.998622	1.001380
19°	0.998432	1.001571
20°	0.998230	1.001773
21°	0.998019	1.001985
22°	0.997797	1.002208
23°	0.997565	1.002441
24°	0.997323	1.002685
25°	0.997071	1.002938
26°	0.996810	1.003201
27°	0.996539	1.003473
28°	0.996259	1.003755
29°	0.995971	1.004043
30°	0.995673	1.004346

(見藍多德, 彭士騰, 及梅葉合夫爾氏表 Laudolt, Börnstein and Meyerhoffer's

Tabellen 第三版)

指示劑靈敏度表

此表列示極普通之指示劑，在稀溶液（0.001%）中，發生顏色變化所需之氫遊子及氫氧遊子濃度之約數。

H ⁺ 遊子濃度	1×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³
OH ⁻ 遊子濃度	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁹	1×10 ⁻¹⁰	1×10 ⁻¹¹
酚酞 (phenolphthalein)	淡紅	無色					
石蕊色 (litmus)		紫藍	紫	紫淡紅			
甲基紅(methyl red)				黃	淡紅		
甲基橙 (methyl orange)					黃	橙	淡紅
剛果紅 (congo red)					紅	紫	藍

電動序 (Electromotive series)

還原電位 (Specific Reduction Potentials)

氫氣與氫遊子一克分子溶液間之電位差，規定為零；表內所列之伏特數，為各種金屬與其遊子一克分子溶液間之相對電位。

元 素	伏 特	元 素	伏 特
K ⁰ -K ⁺	-2.93	Cu ⁺ -Cu ⁺⁺	-0.17
Na ⁰ -Na ⁺	+2.72	As ⁰ -As ⁺⁺⁺	-0.29
Ca ⁰ -Ca ⁺⁺	+2.60	Cu ⁰ -Cu ⁺⁺	-0.31
Al ⁰ -Al ⁺⁺⁺	+1.30	Co ⁰ -Co ⁺⁺⁺	-0.40
Zn ⁰ -Zn ⁺⁺	+0.76	Cu ⁰ -Cu ⁺	-0.51
Fe ⁰ -Fe ⁺⁺	+0.43	2I ⁻ -I ₂	-0.53
Cd ⁰ -Cd ⁺⁺	+0.40	Fe ⁺⁺ -Fe ⁺⁺⁺	-0.75
Ni ⁰ -Ni ⁺⁺	+0.22	Ag ⁰ -Ag ⁺	-0.80
Pb ⁰ -Pb ⁺⁺	+0.12	Hg ⁰ -Hg ⁺⁺	-0.86
Sn ⁰ -Sn ⁺⁺	+0.10	2Br ⁻ -Br ₂	-1.08
Fe ⁰ -Fe ⁺⁺⁺	+0.04	2Cl ⁻ -Cl ₂	-1.35
H ₂ -2H ⁺	0.00	Pb ⁺⁺ -PbO ₂	-1.44
Sb ⁰ -Sb ⁺⁺⁺	-0.10	Co ⁺⁺ -Co ⁺⁺⁺	-1.86
Sn ⁺⁺ -Sn ⁺⁺⁺⁺	-0.14	2F ⁻ -F ₂	-1.96

萬國原子量表

1935

元素名	符號	原子序數	原子量	元素名	符號	原子序數	原子量		
鋁	Aluminium	Al	13	26.97	鉬	Molybdenum	Mo	42	96.0
銻	Antimony	Sb	51	121.76	釷	Neodymium	Nd	60	144.27
氬	Argon	A	18	39.944	氖	Neon	Ne	10	20.183
砷	Arsenic	As	33	74.91	鎳	Nickel	Ni	28	58.69
銻	Barium	Ba	56	137.36	氮	Nitrogen	N	7	14.008
鈹	Beryllium	Be	4	9.02	銻	Osmium	Os	76	191.5
鉍	Bismuth	Bi	83	209.00	氧	Oxygen	O	8	16.0000
硼	Boron	B	5	10.82	鈷	Palladium	Pd	46	106.7
溴	Bromine	Br	35	79.916	磷	Phosphorus	P	15	31.03
鎘	Cadmium	Cd	48	112.41	鉑	Platinum	Pt	78	195.23
鈣	Calcium	Ca	20	40.08	鉀	Potassium	K	19	39.098
碳	Carbon	C	6	12.00	鐳	Praseodymium	Pr	59	140.92
鈰	Cerium	Ce	58	140.13	銣	Radium	Ra	88	225.97
銫	Cesium	Cs	55	132.91	鐳	Radon	Rn	86	222.
氯	Chlorine	Cl	17	35.457	銣	Rhenium	Re	75	186.31
鉻	Chromium	Cr	24	52.01	銲	Rhodium	Rh	45	102.91
鈷	Cobalt	Co	27	58.94	銩	Rubidium	Rb	37	85.44
鈾	Columbium	Cb	41	92.91	鈳	Ruthenium	Ru	44	101.7
銅	Copper	Cu	29	63.57	釷	Samarium	Sm	62	105.43
鐳	Dysprosium	Dy	66	162.46	釷	Scandium	Sc	21	45.10
銩	Erbium	Er	68	167.64	硒	Selenium	Se	34	78.96
鈰	Europium	Eu	63	152.0	矽	Silicon	Si	14	28.06
氟	Fluorine	F	9	19.00	銀	Silver	Ag	47	107.880
釷	Gadolinium	Gd	64	157.3	鈉	Sodium	Na	11	22.997
鋁	Gallium	Ga	31	69.72	銣	Strontium	Sr	38	87.63
銻	Germanium	Ge	32	72.60	硫	Sulfur	S	16	32.06
金	Gold	Au	79	197.2	鈹	Tantalum	Ta	73	181.4
鈣	Hafnium	Hf	72	178.6	碲	Tellurium	Te	52	127.61
氦	Helium	He	2	4.002	鐳	Terbium	Tb	65	169.2
釷	Holmium	Ho	67	163.5	銣	Thallium	Tl	81	204.39
氫	Hydrogen	H	1	1.0078	鈷	Thorium	Th	90	232.12
銦	Indium	In	49	114.76	鈷	Thulium	Tm	69	169.4
碘	Iodine	I	53	126.92	錫	Tin	Sn	50	118.70
銥	Iridium	Ir	77	193.1	鈦	Titanium	Ti	22	47.90
鐵	Iron	Fe	26	55.84	鎢	Tungsten	W	74	184.0
氬	Krypton	Kr	36	83.7	鈾	Uranium	U	92	238.14
釷	Lanthanum	La	57	138.92	鈳	Vanadium	V	23	50.95
鉛	Lead	Pb	82	207.22	氙	Xenon	Xe	54	131.3
鋰	Lithium	Li	3	6.940	鐳	Ytterbium	Yb	70	173.04
鐳	Lutecium	Lu	71	175.0	鈾	Yttrium	Y	39	88.92
鎂	Magnesium	Mg	12	24.32	鋅	Zinc	Zn	30	65.38
錳	Manganese	Mn	25	54.93	銻	Zirconium	Zr	40	91.22
汞	Mercury	Hg	80	200.61					

本表根據英國化學會雜誌 (Journal of the Chemical Society) 一九三四年四月所發表之原子量表編製

對數

真數											第四位尾數								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4684	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7201	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	8
53	7243	7251	7259	7267	7275	7283	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	7	8
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	7	8

對 數

真數	第四位尾數																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	6
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	6
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	6	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	6	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	6	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	6	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	6	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	5	6	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	6
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	6
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	6
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	6
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	6
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	6
77	8865	8871	8876	8881	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	5	6
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	5	6
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	5	6
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	5	6
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	5	6
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	5	6
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	5	6
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	5	6
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	5	6
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	5	6
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9858	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

逆對數

對數	第四位尾數																				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9											
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2182	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3

逆對數

逆對數

對數											第四位尾數									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7	
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	3	4	5	5	6	6	7	
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	3	4	5	5	6	7	7	
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	3	4	5	6	6	7	7	
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	3	4	5	6	6	7	7	
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	3	4	5	6	7	7	8	
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	4	5	6	7	8	8	
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	4	5	6	7	8	8	
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	5	6	7	8	8	
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	7	8	8	
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	9	9	
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10	
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10	
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10	
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11	
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11	
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11	
.73	5370	5382	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11	
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	13	
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12	
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12	
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12	
.78	6026	6040	6054	6068	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13	
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13	
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13	
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
.83	6761	6777	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14	
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15	
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15	
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15	
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16	
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16	
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16	
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17	
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17	
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17	
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19	
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19	
.97	9333	9355	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20	
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20	
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20	

逆對數

索引

一 畫

一般應注意之事項.....	3
---------------	---

二 畫

二氧化矽在白雲石中之定量.....	178
二氧化矽在矽酸鹽中之定量.....	212
二氧化碳在白雲石中之定量.....	184
二氧化錳在錳礦中之定量.....	81
卜勒爾氏法.....	172

四 畫

水之密度表.....	210
天平之構造.....	8
中和法概論.....	29
分析天平.....	8
分析化學之分類.....	1
化學因數.....	142

五 畫

立方厘米之定義.....	17
石灰石之分析.....	176
甲基橙之應用.....	29
加法有效數字之保留.....	25
史密士鍍金屬定量法.....	151
白雲石之水分定量.....	176
白雲石之分析.....	176
白雲石中不溶解物之定量.....	178

六 畫

有效數字之定義.....	24
--------------	----

七 畫

吸管.....	20
吸管之檢定.....	21
克當量之定義.....	42
耶摩曼—倫哈德二氏法.....	77
沈澱析出法.....	134
沈澱洗滌法.....	136
沈澱燒灼法.....	141

八 畫

直接法.....	8
坩堝.....	139
法拉第定律.....	205
矽酸鹽之分析.....	212
青銅之分析.....	193

九 畫

洗瓶.....	5
指示劑之靈敏度表.....	241
指示劑概論.....	29
重量分析法總論.....	133
重鉻酸鉀法.....	88
重鉻酸鉀標準液之製備.....	89
重鉻酸鉀標準液之校準.....	92
重鉻酸鉀液與亞鐵液之比較.....	90
苯醌合苯二酚電極.....	231
約翰氏還原器.....	75

十 畫

原子量表.....	242
氯化法.....	59

氧化及還原當量.....	60
氣體定律.....	189
毫升之定義.....	17
乘法有效數字之保留.....	26
除法有效數字之保留.....	26
容量分析之定義.....	7
容量分析概要.....	21
容量分析之分類.....	7
容量分析沈澱法.....	122
校準標準液之定義.....	22
稱量器具.....	8
時間之經濟.....	3
砝碼之比較.....	12
砝碼之檢定.....	12
高錳酸鉀法.....	65
高錳酸鉀標準液之製備.....	67
高錳酸鉀標準液之校準.....	68
高錳酸鉀液與亞鐵液之比較.....	68
草酸之定量.....	47

十一畫

減法有效數字之保留.....	25
液體之蒸發.....	6
液體之移置.....	5
移液吸管.....	20
氫氧化鈉標準液之製備.....	31
氫氧化鈉液之校準.....	41
氫遊子濃度在滴定時之變化.....	222
毫升之定義.....	17
毫當量之定義.....	34
乾燥器.....	138
間接法.....	6

十二畫

準確.....	3
---------	---

量瓶之檢定	20
硫代硫酸鈉標準液之製備	102
硫代硫酸鈉標準液之校準	103
硫代硫酸鹽法	122
硫代硫酸鹽標準液之製備	123
硫代硫酸鹽標準液之校準	123
硫素在黃鐵礦中之定量	162
硫素在硫酸亞鐵銨中之定量	160
硫素定量用過氧化鈉融熔法	164
硫酸亞鐵銨之分析	153
氯化鹽之定量	128
氯化鹽之分析	125, 145
氯素在氯化物中之定量	125, 145
氯素在漂白粉中之定量	120
氯滴定法	119
涅恩斯特氏之法則	225
黃銅之分析	193
筆記本	4
筆記本記錄示範	236
鈣素在白雲石中之分析	180

十三畫

碘滴定法	100
碘標準液之製備	102
碘標準液之校準	103
當量定義	34
當量液之定義	23
電分析法	193
電位滴定法	222
電位計之原理	229
電解問題	204
電動序	241
鉛素在黃銅及青銅中之定量	198
過濾法	136
試藥之檢查	5

試藥濃度.....	238
-----------	-----

十四畫

漏斗.....	135
滴定管.....	15
滴定管式樣.....	15
滴定管之準備.....	15
滴定管檢定法.....	18
滴定管讀數法.....	16
漂白粉之分析.....	120
漢狄氏法.....	173
實驗結合式之決定.....	217
酚酞指示劑之應用.....	29
酸滴定法概論.....	28
銅素在黃銅及青銅中之定量.....	198
銅素在銅鑛石中之定量.....	111
銀素在銀幣中之定量.....	125
鎳素在鎳鐵鑛中之定量.....	95
鎳鐵鑛之分析.....	35
對數之應用.....	27
對數表.....	243
飽和法.....	122

十五畫

標準溫度.....	17
數之定義.....	24
數字之定義.....	24
錳鐵鑛中錳素之定量.....	73, 94
錳錳鑛之分析.....	108
鋅素在黃銅中之定量.....	201
錳素在錳錳鑛中之定量.....	108

十六畫

澱粉指示液之製備.....	103
錫素在青銅中之定量.....	197

輕金屬之分析.....	81
龍受氏法.....	163

十七畫

檢定之定義.....	17
還原電位.....	222, 241
磷灰石之分析.....	168
磷酸銨在磷灰石中之定量.....	168
磷素在鋼中之定量.....	172
鎂素在白雲石中之定量.....	183

十八畫

濾紙摺疊法.....	135
雙氯化釷問題.....	127, 150
雙指示劑滴定法.....	51
鎳素之定量.....	129

二十一畫

鐵素在白雲石中之定量.....	179
鐵素在硫酸亞鐵銨中之定量.....	153
鐵素在黃銅中之定量.....	201
鐵素在褐鐵礦中之定量.....	73, 94
鉍氰化鉀指示劑.....	90

二十二畫

極重試驗.....	13
-----------	----

二十四畫

鹼灰之成分.....	46
鹼灰之分析.....	46
鹼滴定法概論.....	28
鹽酸標準液之製備.....	31
鹽酸標準液之校準.....	40

定量分析化學勘誤表

頁數	行 數	誤	正
4	2	參考之"附註某條"字樣	參考"附註某條"之字樣
11	17	但用砝碼	但因砝碼
15	註一第1行	絕對潔淨	絕對潔淨
19	14	0.01	-0.01
21	12	duoyaney	buoyaney
32	11	滴定滴	滴定管
34	18	Ba OH	Ba(OH) ₂
38	2	碳酸鉀	碳酸氫鉀
40	14-15	3/8英寸	3/8英寸
45	練習題24第1行	40.00立方釐米	44.00立方釐米
50	末行	反純碳酸鋇	及純碳酸鋇
51	1	(ar ium carbonate)	(barium carbonate)
51	15	Na ⁺ +H ₂ O+CO ₂	Na ⁺ +H ₂ O+CO ₂
58	2	Na ₂ CO ₂	Na ₂ CO ₃
67	註一末行	依上方法煮沸之	依上述方法煮沸之
74	8-9	蒸汽浴蒸發	蒸汽浴上蒸發
93	10	照第94頁所述	照第78頁所述
98	8	$\frac{55.81 \times 0.1075 \times \frac{\text{Cr}}{3000}}{0.5000} \times 100 = 20.81\%$	
		$\frac{(55.81 - 15.05) \times 0.1075 \times \frac{\text{Cr}}{3000}}{0.5000} \times 100 = 15.20\%$	
98	9	$\frac{55.81 \times 0.1075 \times \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{6000}}{0.5000} \times 100 = 30.40\%$	
		$\frac{(55.81 - 15.05) \times 0.1075 \times \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{6000}}{0.5000} \times 100 = 22.20\%$	

99	練習題94第1行	益以Cr之百分數	以Cr之百分數
100	16	四硫磺酸鈉	四硫磺酸鈉
101	5-6	四硫磺酸鈉	四硫磺酸鈉
103	11-12	硫代硫酸酸液	硫代硫酸鈉液
107	6	$\rightarrow \text{Na}_2 \text{As}_2 \text{O}_4 + 2\text{NaI}$	$\rightarrow \text{Na}_2 \text{As}_2 \text{O}_4 + 2\text{NaI}$
107	14	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^-$
108	9	$\frac{0.0834}{20 + \frac{\text{KBrO}_3}{6000}}$	$\frac{0.0834}{20 \times \frac{\text{KBrO}_3}{6000}}$
115	8	重鉻酸鉀	重鉻酸鈉
115	練習題97第2行	用使硫代硫酸鈉液	用硫代硫酸鈉液
118	5	$(\text{H}_2\text{S} \times \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S})$	$(\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S})$
124	11	加指示液立方釐米	加指示液5立方釐米
126	7	標準液之當值	標準液之當量值
130	練習題119第2行	溶液於水中	溶解於水中
136	未行	磨擦力	摩擦力
137	10	如入多量洗液	加入多量洗液
142	14	已知成分而化合物	已知成分之化合物
146	1	須防止杯內物質之損失	須防止杯內物質之損失。
147	4-5	置之乾燥內	置之乾燥器內
154	4	微過重量氫氧化鈉	微過量氫氧化鈉
157	16	可以氧化一原子高鉄	可以氧化爲一原子高鉄
161	註三第8行	$(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$	$(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$
173	16	$7.20 \times \frac{1}{10} \times \frac{\text{P}}{36000}$	$7.20 \times \frac{1}{10} \times \frac{\text{P}}{36000}$
177	2	及矽酸化合物石灰石,	及矽酸化合物.石灰石
180	15	蒸溜水	蒸餾水
181	註三第12行	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
187	8	而在(g)處抽吸之	而在(g)處抽吸之
206	4	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 3e$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e$

212	註一第2行	但不得過量	但不得過重
214	註三第2行	鹼性溶劑融溶	鹼性溶劑融溶
216	註一第4行	氫氟酸	氫氟酸
223	圖5中央	遊子濃度	H ⁺ 遊子濃度
224	2	35立方釐米	25立方釐米
225	3	其另一,一則爲	其另一則爲
227	末行	往往 $\frac{N}{10}$ 用KCl	往往用 $\frac{N}{10}$ KCl
231	17	苯醌二酚	對一苯二酚
232	14	放出正電	放出負電
233	6	此項氯化	此項氯化
234	4	電極法	電位法
234	7	標準容量	標準液容量
235	習題221第3行	重鉻酸液	重鉻酸鉀液
237	記錄示範第二頁1第10行	8.3192	8.3192-10
237	II第10行	8.3668	8.3668-10
238	記錄示範第四頁第2格末行	3.18%	32.18%
241	還原電位表第三格第10行	2Br ^o -Br ₂	2Br ⁻ -Br ₂
	第11行	2Cl ^o -Br ₂	2Cl ⁻ -Cl ₂
242	原子表下附註	本表以原子序數先後爲次	無"以原子序數先後爲序"九字
248	索引七畫第3行	42	34
249	索引十一畫第8行	18	17
252	索引十八畫第2行	227	127