

44  
44 2

調查研究報告

第三十三號

銀鹽之容量分析

中華民國三十三年三月

黃海化學工業研究社印行

KBC  
IG  
S396.2

國立北平圖書館

MG  
TS3P6.2  
1

# 銀鹽之容量分析

(研究報告第三十三號)

郭浩清

黃海化學工業研究社鹽類研究室

提要：

- (一)本法係用硫脲化低鐵爲液外指示劑，以標準銻酸鉍液滴定銀鹽之量。
- (二)本法之應用範圍極廣，雖複雜如天然鹽滷，鹹汁，渣鹽，巴鹽及花鹽等物質均能適用。
- (三)本法雖因需用液外指示劑而稍欠敏捷，但可用標準氯化銻液滴回以彌補之。
- (四)本法同樣適用於硫酸根之定量。

## 引言

四川鹽業及富榮鹽場所產黃滷水，率多含有銀素，際此各界咸注視於食鹽含銀毒問題之初，研求一簡捷而正確之銀鹽分析方法，以供鹽業界除銀管理，或例行分析之用，誠屬必要。銀之定量，通常以重量法最爲正確，惟該法手續繁瑣，加以滷水及其鹽產品中含有大量鎂土鹽及鎂鹽，如沉澱劑太過量時，則鈣鎂等鹽即起干涉作用，故重量法不適合於例行分析之用。關於簡捷而正確之銀鹽(或硫酸根)容量分析法，論著極多(1)，而尤以 Strebinger (2) 氏之用 Rhodizonate Salt 液內指示劑法及 Schroeder (1) 氏之用 Tetrahydroxyquinone 液內指示劑法最爲敏捷，但該法等專爲適用於鍋爐水等類似物質之分析，對於複雜如天然鹽滷及其產品之分析是否適合，尙屬未知，而其所需指示劑之難能可貴，此時此地，恐亦不易使用於一般鹽產工業上也。筆者不敏，曾就 Wert-



3 1773 8584 0

heim (3)氏所著有機硫素容量分析法，略加變通，證明頗適合於各種鹽產品中鎊素定量之用，而所需藥品，尤屬簡易，際茲非常時期，百物維艱，蓋亦較適於實際應用之一法也。

### 需用標準溶液及藥劑

(1) 0.1 當量(N/10)標準鉻酸鉀 ( $K_2CrO_4$ ) 液——取 9.785 公分純鉻酸鉀，溶解於 150 公撮水中，瀝及洗入一公升容量瓶中，加水稀釋至 1,000 公撮刻度，搖勻。按重量法使沉澱為鉻酸鎊以規定之。

(2) 0.1 當量標準氯化鎊 ( $BaCl$ ) 液——配成每公升含有 12.320 公分純氯化鎊 ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 之溶液，照“(1)”按重量法使沉澱為鉻酸鎊或硫酸鎊以規定之。

(3) 指示劑液——硫精化鉀 ( $KSCN$ ) 1.0 公分，硫酸低鐵 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 1.5 公分，加水 50 公撮，再滴入 1:1 鹽酸液 15 滴，搖勻。如溶液呈有紅色，需漸漸滴入低亞硫酸鈉 (Sodium Hydro-Sulfite) 液或硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate) 液以除去之。避免直接陽光。取用上層清液。

(4) 2 當量無碳酸根氫氧化鈉液 (2N.  $CO_3$ -free NaOH Solution) —— 8 公分氫氧化鈉，溶解於少量水中，加水稀釋至 100 公撮，再加入 2 公撮 30% 氯化鈣液，搖勻。塞緊瓶口，取用上層清液。

### 分析手續

#### 一、樣品之製備

(1) 不含氧化或還原性物質之樣品——將樣品溶解，加水稀釋至 150 公撮，滴入稀鹽酸液使呈微酸性。

(2) 含有氧化性物質之樣品——將樣品溶解並加水稀釋至 150 公撮，加稀鹽酸液使呈微酸性，加入微過量之草酸液（能用過氧化氫液尤佳），煮沸，加入微過量之沒水使過剩之草酸分解為二氧化碳等（如係用過氧化氫代替草酸者，則無須加溴水，因過剩之過氧化氫經煮沸後即能逸去），續煮十分鐘以驅盡二氧化碳。

(3) 含有還原性物質之樣品——將樣品溶解，加水稀釋至 150 公撮，加稀硝酸使呈微酸性，加入微過量之溴水，加熱至近沸。

### 二、定銀手續

先在一乾燥而塗有薄膜之白磁板上滴十數球硫硝化低鐵指示劑液（每球二滴）。將“一”節備就之樣品滴入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液，至將近中和時，加入酚酞(Phenolphthalein)指示劑液，繼續滴入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液至溶液恰呈微紅色為止。保持液溫在 70°—80°C.，用  $\frac{N}{10}$  標準鉻酸鉀液滴定之：俟將近終點時，用滴管 (Medicine dropper) 將被滴定溶液 (Titrated Solution) 加入一、二滴於薄膜白磁板上之指示劑液球中，以試是否到達終點（到達終點後，指示劑變紅色，未達終點時，則仍為白色），仍保持液溫在 70°—80°C. 之間，繼續滴定至加四滴“被滴定溶液”於指示劑液中後，恰呈微紅色為止（終點時之顏色可以四滴 100 公撮內含有五滴 (0.2 公撮)  $\frac{N}{10}$  標準鉻酸鉀液之溶液與二滴指示劑液所生成之紅色為標準，維手續純熟後此項手續可以省除）。待五分鐘後，重試其終點顏色，如紅色退去，須再加入一、二滴鉻酸鉀液。若被滴定溶液中已滴入太過量之鉻酸鉀液，則可加入微過量之  $\frac{N}{10}$  標準氯化銲液，再照同法用  $\frac{N}{10}$  標準鉻酸鉀液滴回至終點。加熱後在 20 分鐘內可分析一個樣品。

### 三、定硫酸根手續

樣品照“一”節備就後，加熱至近沸，即由滴定管徐徐滴入微過量之  $\frac{N}{10}$  標準氯化銲液，表五分鐘後，滴入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液，至將近中和時，加入酚酞指示劑液，繼續加入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液至恰呈微紅色為止。保持液溫在 70°—80°C. 之間，照“二”節用  $\frac{N}{10}$  標準鉻酸鉀液滴回至終點。

## 試驗結果

### 一、各種鹽類對於本法之影響

為試驗各種鹽類對於本法之影響，曾取一定量之純氯化銲液，加入各種不同鹽類，

照本法分別試驗六次，及一次重量法（硫酸鎂法）定量，其結果如下表：

表一 各種不同鹽類對於容量定鎂法之影響

樣品號數	一	二	三	四	五	六
所取10%氯化鎂( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )液，公撮	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
外加之鹽類	無	KBr	$\begin{matrix} \text{KBr} \\ \text{KI} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{KMn} \\ \text{O}_4 \end{matrix}$	$\text{FeCl}_2$	$\text{SrCl}_2$
滴定前溶液之體積，公撮	100	100	100	103	100	100
滴定时共用去0.1008 N $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 量，公撮	8.28	8.33	8.42	8.36	8.38	8.44
應減去之空白量，0.1008 N $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 之公撮數	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
所用去0.1008 N $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 之淨量，公撮	8.18	8.18	8.22	8.16	8.18	8.24
重量法對照 (由稱得 $\text{BaSO}_4$ 之重，算成相當 于0.1008 N $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 液之公撮數)	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20

附註：

- 一號樣品——取1%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液 1.00 公撮，加水 10 公撮，加熱至約 80°C. 後，用 0.1 N  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  液滴定之。
- 二號樣品——取 10%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  液 1.00 公撮；加入 KBr, 0.5 公分；水，90 公撮；溴水，10 公撮；及 6N HCl 液，2 公撮。加熱至約 90°C.，用 2N 無碳酸根氫氧化鈉液中和後滴定之。
- 三號樣品——取 10%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  液 1.00 公撮；加入 KBr, 0.2 公分；KI, 0.2 公分；水，90 公撮；溴水，10 公撮；及 6N HCl 液，2 公撮。加熱至約 90°C.，以 2N NaOH 液中和後滴定之。
- 四號樣品——取 10%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  液，1.00 公撮；加入 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  液，1 公撮；水，100 公撮；及 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  液，5 公撮。煮沸 15 分鐘，以 2N NaOH 液中和後滴定之。
- 五號樣品——取 10%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  液，1.00 公撮；加入 10%  $\text{FeCl}_2$  液，1 公撮；水，90 公撮；溴水，10 公撮；及 6N HCl 液，2 公撮。加熱至約 90°C.，以

2N NaOH 液中中和後滴定之。

六號樣品——取10% BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O液，1.00公撮；加入SrCl<sub>2</sub>，0.15公撮；水，10公撮；溴水，10公撮；及6N HCl液2公撮。加熱至約90°C，以2N NaOH液中中和後滴定之。

重量法對照——取10% BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，1.00公撮；加水稀釋至500公撮；煮沸後，徐徐滴入6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液，3公撮；熱置2小時後。即濾及洗出硫酸銀沈澱，烤乾並灼燒之，放冷後稱得其重量為0.0964公分。

二、 本法應用於鹵水及其產品中銀素之定量與重量法之比較

曾將黃鹵水及其產品——巴鹽及渣鹽——中之含銀量，用本法及硫酸銀重量法同時定量，茲將所得結果列表如下：

表二 容量法與重量法定銀比較

樣品號數		七	八	九	十	十一
樣品名稱		黃鹵水	巴鹽	渣鹽	渣鹽	渣鹽
氯化銀含量	容量法	0.49公分/公升	1.66%	8.85%	3.00%	4.25%
	重量法	3.47公分/公升	1.68%	8.86%	2.97%	4.25%

附註：上項樣品中若含有 CaCl<sub>2</sub>，MgCl<sub>2</sub>，NaCl，MgBr<sub>2</sub>，MgI<sub>2</sub> 及 SrCl<sub>2</sub> 等雜質。

結 果

- (一) 本法與重量法定銀同樣正確。
- (二) 本法之應用範圍極廣，並已證明適用於天然鹽鹵及其產品中銀素之例行分析。
- (三) 此法同樣適用於硫酸根之定量。
- (四) 少量之鐵及錳對本法無妨害；如含鐵或錳較多而含銀極微之樣品，須於滴定前將氧化鐵或氧化錳濾去，否則須取澄清液試其終點。

## 參 考 書 籍

- (1) W. C. Schroeder, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5, 403-6 (1933).
- (2) Strebinger, R., and Zombory, L., *Z. anal. Chem.*, 79, 1-8 (1929)
- (3) Wertheim, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1075-8 (1930).

民國三十年十二月

# 銀鹽之容量分析

---

編行者 黃海化學工業研究社

印刷者 龍門聯合書局

上海茂名北路三百弄三號

中華民國卅八年九月重印



