

136527

容量分析

J. B. M. Coppock 著
J. B. Coppock 譯
余小宋



21
034

商務印書館發行

容 量 分 析

J. B. M. Coppock 著
J. B. Coppock 著
余 小 宋 譯

商 務 印 書 館 發 行

中華民國二十六年一月初版

(3388)

容量分析一冊

Volumetric Analysis

每冊實價國幣捌角

外埠酌加運費匯費

原著者 J. B. M. Coppock
J. B. Coppock

譯述者 余小宋

發行人 王雲五
上海河南路

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 *

2001

(本書校對者王煊著)

目 錄

2011

第一章 緒論	1
基本原理	1
顏色反應	2
指示劑	4
化學用具	7
標準溶液	15
容量分析之結果	18
分析操作之方法	20
第二章 當量溶液之調製	23
碳酸鈉當量溶液調製法	24
硫酸當量溶液調製法	26
氫氧化鈉當量溶液調製法	33
溶液之強度	37
鹽酸當量溶液調製法	38
硝酸當量溶液調製法	39

氫氧化鉀當量溶液調製法·····	40
第三章 中和及指示劑原理 ·····	43
離解·····	43
質量作用定律·····	46
水之離子積·····	46
離解常數·····	47
氫離子濃度 pH 之值·····	48
強酸類與強鹼類之中和·····	49
強鹼類與弱酸類之中和·····	51
指示劑之原理·····	52
指示劑之選擇·····	54
指示劑應用於酸定法及鹼定法之實驗·····	56
用二種指示劑以測定氫氧化鈉當量溶液中碳酸鈉 之量·····	58
第四章 用當量酸類與當量鹼類之測定法 ·····	60
普通試藥中所含氫氧化鈉量之測定·····	60
普通試藥中所含氫氧化銨量之測定·····	62
洗濯鹼中所含 Na_2O 量之測定·····	63

硼砂中所含 Na_2O 量之測定	66
硼砂中所含 B_2O_3 量之測定	67
粗製氫氧化鈉中 Na_2O 量之測定	69
用硫酸當量溶液測定試料鹼鹽中 Na_2O 或 K_2O 之量	71
硫酸含量之測定	73
市售草酸值之測定	75
酸性硫酸鹽中 SO_3 量之測定	77
普通醋酸中所含酸量之測定	79
普通酒石酸或檸檬酸中所含酸量之測定	80
普通磷酸中所含酸量之測定	82

第五章 用十分之一高錳酸鉀當量溶液

之測定法

用高錳酸鉀測定法之理論	86
十分之一高錳酸鉀當量溶液規定法	88
市售草酸中所含純草酸量之測定	92
能溶草酸鹽中 C_2O_4 量之測定	94
亞鐵氰化鉀中鐵量之測定	96
硫酸亞鐵中鐵量之測定	98
鐵絲中所有鐵量之測定	100

草酸亞鐵中鐵量之測定	101
市售二氧化錳中所含 MnO_2 量之測定	104
亞硝酸鈉純度之測定	106
二氧化氮容積之測定	107
第六章 根據鐵鹽變為亞鐵鹽還原作用 之測定法	111
鐵明礬中鐵量之測定	112
鐵氰化鉀中鐵量之測定	114
鑛苗中所含高鐵與亞鐵量之測定	116
亞錫鹽中錫量之測定	118
第七章 用兩種標準溶液之測定法	122
硫酸銅中硫酸酐之測定	123
銨鹽中所含氮量之測定	126
碳酸鈣中氧化鈣量之測定	128
未知酸當量之測定	131
碳酸鎂中所含氧化鎂百分率之測定	132
鈣鹽或銨鹽中所含鈣或銨量之測定	134
用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定鈣量之方法	137
用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定鉛量之方法	140

能溶碳酸鹽中 CO_2 量之測定..... 140

鉍鹽中氮量之測定..... 142

第八章 用重鉻酸鉀碘及硫代硫酸鈉之

測定法..... 146

十分之一重鉻酸鉀當量溶液之調製..... 146

用硫酸亞鐵鉍規定重鉻酸鉀當量度法..... 149

用十分之一重鉻酸鉀當量溶液之測定法..... 150

用硫代硫酸鈉與碘之測定法..... 152

澱粉溶液之調製..... 152

十分之一硫代硫酸鈉當量溶液之調製法..... 153

用十分之一碘當量溶液之規定法..... 153

用十分之一重鉻酸鉀當量溶液規定硫代硫酸鈉溶
液法..... 156

稀溶液中氯或溴量之測定法..... 156

漂白粉中有効氯之定量法..... 157

結晶硫酸銅中銅量之測定..... 158

硫代硫酸鈉與碘標準溶液之用途..... 159

溶液中氣體之測定法..... 159

硫化氫量之測定..... 160

二氧化硫量之測定法	161
用十分之一碘當量溶液測定三氧化二砷之量	162
第九章 用硝酸銀與硫氰化鉍之定量法	163
十分之一硝酸銀當量溶液之調製法	163
結晶氯化鉍中氯量之測定	166
十分之一硫氰化鉍當量溶液之調製法	166
合金中銀量之測定	168
氧化汞中汞量之測定	168
可溶氯化物中氯量之測定法	169
附 錄	171
原子量及原子價表	171
酸類比重與強度之關係	172
各種常用酸類之比重	173
在攝氏 0 度至 25 度水之密度	174
各種指示劑顏色之變化及 pH 之範圍	174
常用指示劑	174
練習雜題	176

序

分析化學爲研究應用化學之基礎，其中容量分析法既較重量分析法簡單，而所測定之結果：亦常較重量分析法精確，故其應用之範圍甚廣。凡從事於農、工、醫、藥等業者，均須具有此種知識。現今吾國所出版之分析化學書籍，甚屬寥寥，而專門研究容量分析者，尤不多觀。縱有一二，亦多偏重於學理。本書原名 Volumetric Analysis 係英國 Jhon B. M. Coppock 與 John B. Coppock 所著，搜集容量分析中極普通而最實用之各種方法；如用酸性標準液，鹼性標準液，高錳酸鉀，重鉻酸鉀，硫代硫酸鈉，碘，硝酸銀，及硫氰化銨等之測定法，均盡量搜集。於每種方法，先說明原理，繼述操作之手續，再舉實例以印證之。使學者既知某種容量分析法所利用之化學反應，且能逐一實驗。關於指示劑之原理與氫離子濃度之關係，則於第三章以簡單之方法說明之。

余曾服務於職業學校有年，深知一般學者對於研究應用化學之困難，非分析化學具正確明瞭有系統之觀念，實難窺其

門徑。前曾譯有實驗分析化學一書詳載定性分析，定量分析各種基本方法，而容量分析僅占其中之一部份。因感覺容量分析應用之範圍甚廣，且極重要，乃復逐譯此冊，其目的係供高級職業學校教本，及從事於應用化學工業者參考之用。但譯者學識駑陋，錯誤在所不免，敬祈海內專家不吝賜教，俾有更正之機會，則不勝感激之至。

民國二十五年六月余小宋序於真茹法醫研究所

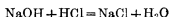
容量分析

第一章 緒論

基本原理

容量分析之目的，係用一種含已知量純粹化學物質之溶液，對於另一種物質，發生化學作用，由其容量而推知其恰當組成之量。

茲以氫氧化鈉(sodium hydroxide)與鹽酸(hydrochloric acid)所起化學作用之方程式為例如下：——



觀上式中之化學變化，可知一克分子量(gram-molecular weight)之 NaOH (氫氧化鈉)，相當於一克分子量之 HCl (鹽酸)。NaOH 之克分子量為 40 克，HCl 之克分子量為 36.5 克。換言之，即 40 克氫氧化鈉之鹼性，能中和 36.5 克鹽酸之酸性。故用 40 克氫氧化鈉溶於一升水中所成之溶液，必須

含有純鹽酸 36.5 克之水溶液，始能使其中和。若取氫氧化鈉之水溶液一半，500 立方厘米，以供試驗，則須含有純鹽酸 18.25 克之水溶液，始能使其中和。

在容量分析中所用之各種反應，係以物質發生化學變化之性質為根據。此種性質或為物質之可溶性 (solubility)，或為物質之中和性 (neutrality)。上述之化學式，即係表示酸性物質與鹼性物質，成為中性鹽類，所起之化學反應。實驗各種化學變化，以用液態物質最為適宜。化學上容量分析之目的，係觀察某種物質在物理狀態中所起之化學變化，故所用之物質，亦均須溶於液體中，則所欲觀察之化學反應，始能發生。

顏色反應

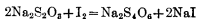
在化學試驗中，觀察溶液所呈之顏色變化，可知其由酸性 (acidity) 變為鹼性 (alkalinity)，或由鹼性變為酸性之情狀。故用石蕊色質加於溶液中，或由溶液中物質原來所呈之顏色，發生變遷或消失，可知其所發生之化學變化。此種顏色變化，在容量分析中極為重要，謂之顏色反應 (colour reaction)。

容量分析中，由顏色變化所生之反應，可分為三種：——

(a) 由於溶液中物質原來所呈之顏色消失，而測知其化學

變化者。

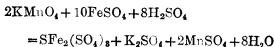
此種情形可用碘(iodine)以說明之。碘之溶液原呈棕黃色，於其中滴加硫代硫酸鈉(sodium thiosulphate)之溶液，則依下列方程式發生化學反應。



此方程式所表示者，為碘與硫代硫酸鈉起化學作用，成為無色之碘化鈉(sodium iodide)及無色之肆硫磺酸鈉(sodium tetrathionate)。在此種情形中，碘溶液原呈之棕黃色，先逐漸褪減，終至完全消失。

(b)用過量呈顏色之試藥(reagent)以測知某種物質所起之化學作用，是否終了。

此種情形，可用高錳酸鉀(potassium permanganate)之溶液以說明之。高錳酸鉀溶液呈紫色為其顯著之性質，若用硫酸(sulphuric acid)加於高錳酸鉀之溶液中，使呈酸性。再逐漸滴加於亞鐵鹽(ferrous salt)如硫酸亞鐵(ferrous sulphate)之溶液中，則依下列之方程式發生化學反應。



因亞鐵(ferrous iron)能使高錳酸鉀之溶液，褪色。當其

褪色之際，則亞鐵鹽變為鐵鹽 (ferric salt)。但鐵鹽對於高錳酸鉀不發生化學作用。故知其在高錳酸鉀滴入顏色不發生變化之際，其溶液中無亞鐵鹽存在，已完全變成鐵鹽矣。

(c) 由溶液所呈之顏色或對於石蕊色質不發生顏色變化，而推知其化學性質。

在某種物質之溶液中，加入呈顏色變化之試藥而不發生變化時，可知其化學變化之發生已屆終點。由第一節中氫氧化鈉與鹽酸所呈之化學反應可說明之。當溶液中之酸類適為鹼類氫氧化鈉所中和之際，滴加少許石蕊溶液於其中，則不見有何種顏色變化發生。設於此時之溶液中，略加過量之氫氧化鈉溶液，則滴入之石蕊溶液變為藍色。若略加過量之鹽酸，則呈紅色。凡測知化學反應是否已達完成之點，所用之物質，謂之指示劑(indicator)

指示劑

在化學上所用最普通之指示劑為石蕊色質(litmus)、甲基橙(methyl orange)、甲基紅(methyl red)、酚酞指示劑(phenolphthalein)。在容量分析中，以已知強度之酸類與鹼類測定試料之量時，用之以指示化學反應之程度。學習化學，在容量

分析實習時，所用之各種指示劑，雖為已製就者。但各種指示劑之成分及調製之方法，學者均應明瞭。

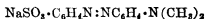
石蕊溶液： 石蕊色質，係由苔蘚類植物中所取得之一種有色物質，初製成時為一種鉀鹽。市上所售之石蕊色質，多混有白堊及石膏之成分。調製石蕊溶液為指示劑，先取固體石蕊色質 5 克溶於 250 立方厘米(略號用 cc)之水中，置於溫暖之處，如溫度不高之保溫箱中。歷數小時後，濾過或傾出其上之清液，審慎加入稀硝酸數滴使其適呈紫色。如此調製，則其敏感性極靈，雖滴加極稀薄之鹼類溶液一滴，亦足以使其變為紅色。再裝入瓶中，用有孔瓶塞，或棉花塞之，須使其得與外界之空氣相通。

石蕊指示劑對於鹼類溶液呈藍色；對於酸類溶液呈紅色。甚至對於弱酸類中之碳酸，亦有極靈之敏感性。此種石蕊指示劑所呈之顏色變化，在滴加鹼類之溶液時，係由於鹼類溶液與石蕊溶液中起化學作用，成為藍色鹽類。在滴加過量酸類溶液之時，則因其有遊離之石蕊酸(litmus acid)存在，故呈紅色。

甲基橙指示劑： 甲基橙指示劑之調製，係以一克之甲基橙溶解於 1000 立方厘米之蒸餾水中。或按此種比例，減其量調製之。在用為試驗之指示劑時，對於 100 立方厘米之溶

液，祇須甲基橙指示劑四滴，即可呈顯著之顏色反應。甲基橙指示劑對於酸類溶液呈淡紅色；對於鹼類及鹼性碳酸鹽(alkaline carbonate)之溶液呈黃色。但對於二氧化碳，則其顏色不生變化。

甲基橙不可用為熱溶液之指示藥，對於弱有機酸類亦不相宜。甲基橙用為指示劑時，在酸性溶液中成為二甲氨基偶氮苯(dimethyl-amino-azo-benzene)之遊離磺酸(free sulphonic acid)在鹼性溶液中成為二甲氨基偶氮苯之鈉鹽(sodium salt)，或銨鹽(ammonium salt)，其鈉鹽呈一種鮮艷之橙黃色，遇酸類則分解而為遊離之磺酸乃呈淡紅色。甲基橙之鈉鹽，其分子式如下：——



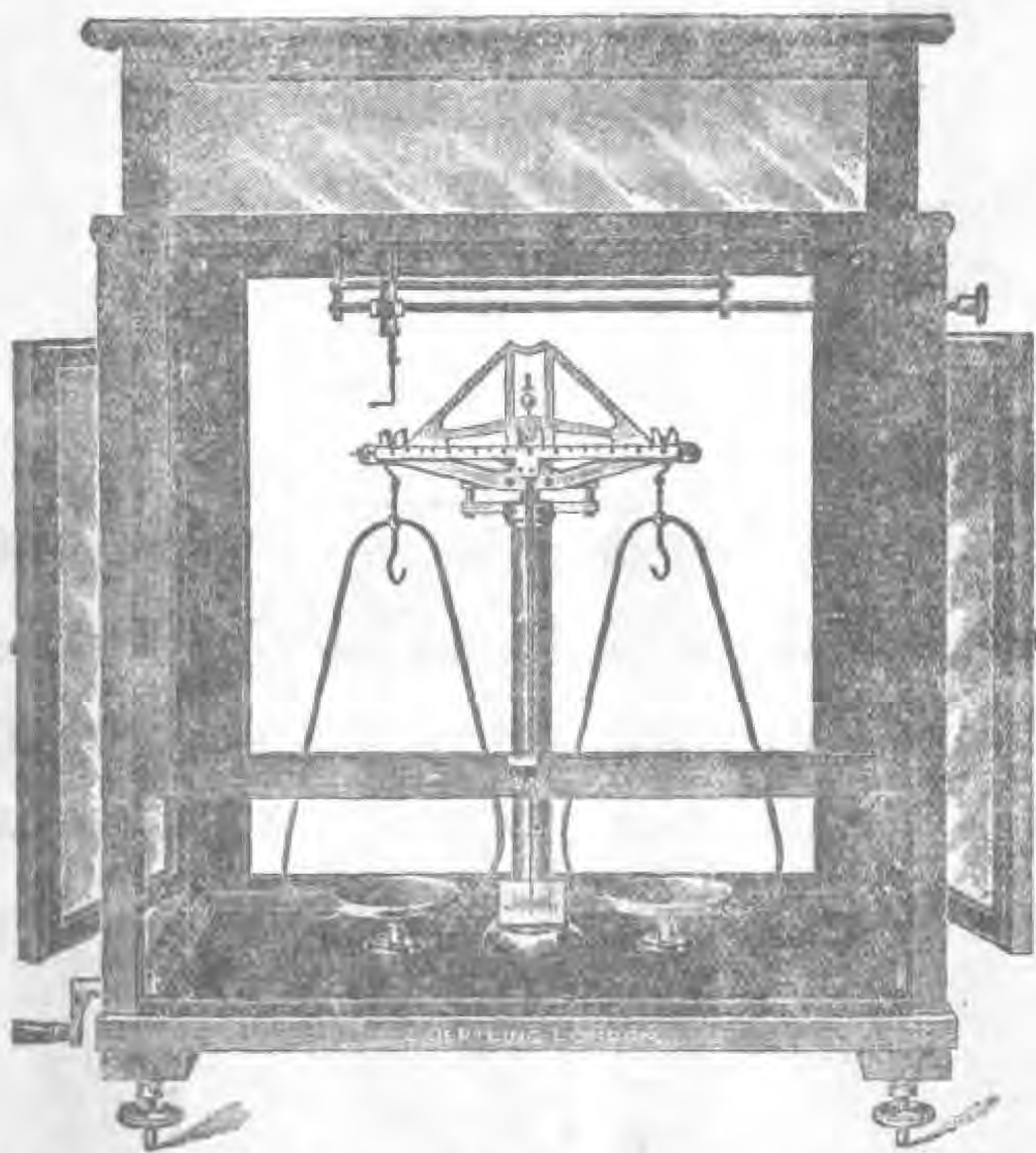
酚酞指示劑： 酚酞為製造染料之原料，亦為化學上極有價值之指示劑，其分子式為 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ 。調製為指示劑時，係用 2.78 克之酚酞溶解於含 90% 酒精之溶劑 100 立方厘米中。所製成者為無色之溶液。酚酞指示劑遇微量之鹼類即變為深紅色；若再加入酸類則仍還原為無色之液體。故酚酞雖在酸性之溶液中，亦不呈任何顏色。

此種指示劑不宜用於含有銨鹽或二氧化碳存在之溶液中，但能用之於各種有機酸中。容量滴定(volumetric titration)時，關於指示藥之選擇將於下章中研究之。

其他各種指示劑： 甲基紅用於各種弱有機鹼類及氮之容量滴定，亦為有價值之指示劑。雖對於各種碳酸鹽類之滴定不甚相宜，但在溶液中有二氧化碳(CO_2)存在時，用甲基紅所顯之敏感性，較甲基橙特殊靈銳。麝草藍(thymol blue)有時亦用作指示劑以代替酚酞，其顏色之變化為在酸性溶液中呈黃色，在鹼性溶液中呈藍色。石蕊色質雖可用為各種強酸類強鹼類及氮滴定之指示劑。但不宜用於弱酸類之滴定。石蕊色質之顏色變化，在酸性溶液中呈紅色，在鹼性溶液中呈翠藍色。

化學用具

天平： 第一圖所示乃一精密之天平，其感量約為一毫克(milligram)之十分之一，即一克之萬分之一。凡實驗室中所用之天平大致均與此相似，無特殊之差別，其內部之構造如就實物說明，極易了解故不贅述。使用之方法經教師指導後，學者稍加練習，亦即能從事操作，不至有若何困難。至於使用天平時所應注意各點，將述於下節之『秤法』中。



第 一 圖

砝碼： 第二圖所示者乃裝有砝碼之砝碼盒，其中各砝碼之值，係由 100 克至 1 毫克($\frac{1}{1000}$ 克)。此砝碼盒之構造共分三大格，其最大之一格中所置者為銅製之砝碼，表面上均鍍有在空氣中不易起變化之物質，其值為由 100 克以至 1 克者。中間一格所置者，為白金所製之砝碼，其值為由 0.5 克以至

0.001 克(即 1 毫克)者。最小一格中所置者為夾取砝碼時所用之鑷子。

游碼(rider) 為一條彎曲之金屬絲,其重量常為 10 毫,係用之以跨於刻有度數之天平橫梁上者。在第二圖砝碼盒之右端一小格中計有游碼五枚。游碼跨於刻有度數之橫梁上,可用游碼鉤使其左右移動。天平橫梁上所刻之度數為毫(即 0.001 克)。在極左端為 0,由 1 至 10 以數字表示者為 1 毫克至 10 毫克之重量。例如游碼橫梁所刻之度數 6 字上,則其重量為 6 毫克(0.006 克)。天平橫梁上所刻之度數,由 1 度至 10 度,每度中復再分為十小度,每一小度所表示之量為十分之一毫克(即 0.0001 克)。

秤法:

1. 在使用之前,先旋轉升降樞,使橫梁及指針均得自由搖動,而指針左右擺動距離相等,其中點適與針下標尺之中點相



第二圖

合。否則天平兩邊不平衡，應調整橫梁兩端之螺絲與螺絲帽，使其左右兩邊互相平衡。

2. 通常秤物時，均將砝碼置於右邊之秤盤上；將所秤之物置於左邊之秤盤上。

3. 所秤之物不可直接於秤盤之上，須墊以錶面玻璃，或置於瓶中秤之。若所秤之物直接與秤盤相接觸，則天秤易受損傷，致秤量不準。

用天平秤某種物質，須隨時將所秤得之量記入實驗筆記簿中，其式如下：

某種物質與錶玻璃(或瓶)共重……………克

錶面玻璃(或瓶)計重……………克

某種物質計重……………克

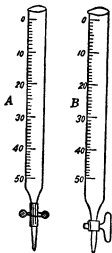
4. 置砝碼於秤盤內時，可依其大小之次序。設最初所用之一砝碼嫌重，乃換取一輕者，置於秤盤上；設最初所用者太輕，則換一較重者。如相差之量甚微，則配以較小之砝碼，使其左右兩邊適相平衡。砝碼須用鑷子夾取，不可用手，亦不可置於桌上，以保持砝碼之清潔準確。

5. 在放置或取出秤盤中砝碼與秤物之時，須先旋轉升樞，使天平橫梁不致搖動。

6. 所稱之物，或裝物之器皿，在高溫時，不可置於秤盤上。必須待其冷後稱之。

量器：在容量分析時係以立方厘米(cubic centimeter)計算液體之容量。簡寫為 c. c.。各種量器上所刻之度數，亦立方厘米為單位，而用 c.c. 為符號表示之。

(a) 滴定管 第三圖所示者為二種滴定管 (burette) 之形式，均為化驗室中最普通且為必須之用具。A 與 B 兩種滴定管在末端之細管上，略有不同；A 種滴定管末端之上側接有橡皮管，用一彈簧鉗夾之，其下端液體流出之尖端亦係玻璃管所製成。以手指按彈簧鉗，則管內之液體滴下。鬆去手指則停止。B 種滴定管末端之上側，為一玻璃活塞，可任意啓閉。高錳酸鉀之溶液，能使橡皮發生作用，故在實驗中有用高錳酸鉀溶液之時，A 種滴定管則不相宜，須用 B 種滴定管。用 B 種滴定管時，先考察滴定管上之玻璃活塞，啓閉是否便利，如啓閉不十分靈敏，可潤以微量之礦脂。因在分析工作中某



第 三 圖

種所預期之顏色反應發生後，即須迅速關閉滴定管之活塞，使其中之液體，不至再滴入試料中。在此種工作進行之際，關係至為重要，若滴定管之啓閉不靈，甚至所得之結果有完全失敗者。

若用有玻璃活塞之滴定管盛鹼性溶液。在操作完了之後，須用清水洗淨滴定管與玻璃活塞，以免鹼類物質將玻璃活塞膠固。

以上兩種滴定管相比較，有橡皮管之滴定管，執彈簧鉗於手中，開閉均可較為迅速，雖有時不能用於高錳酸鉀等溶液，但實際上較有玻璃管活塞之滴定管便利。

通常所用之滴定管其容量多為 50 立方厘米。每立方厘米復分為十格，每格之量為十分之一立方厘米，均在滴定管上刻有橫線以表示之。滴定管盛溶液時必須盛滿所刻劃之度數，使其溶液面適在 0 度上。用時由第一數字逐漸下降，亦可便於計算。在滴定管中之溶液面，因表面張力並不成為水平線與所刻劃之度數一致，而為曲線形或月牙形之弧。故裝置溶液時，應以溶液面所成曲線最低之點，適與刻劃之度數相齊為標準，如第四圖所示。在實驗時觀察滴定管中溶液之量，須將滴定管置近目前，使溶液面之弧與目同在一水平線上，詳細觀察液面所

成之曲線，最低一點在何度上，而記入實驗筆記簿中。若滴定管中溶液面之弧與目不同在一水平線上，失之過高或過低均易發生差誤。故操作時常用種種補救方法，以求其準確。最善之方法，乃用一黑橡皮管，切破其一面，使其適能套入適定管上，並可以上下移動。在觀察適定管中之溶液面時，將此黑橡皮管，置於溶液面所成弧之下端，使弧成半面黑影，則易於辨認。



第四圖

滴定管所盛溶液之量是否正確。可用滴定管量取蒸餾水按其所刻劃之度數每 5 立方厘米計其重量以較準之。由蒸餾水密度在一定溫度中之重量，可知所用滴定管是否準確（在一定溫度中蒸餾水密度可參閱附錄）。

(b) 移液管 第五圖所示者為移液管(pipette)有大小不同之種類，其容量為 2 立方厘米至 100 立方厘米。化學實驗上最常用者，為 20 立方厘米，25 立方厘米，與 50 立方厘米之移液管。

移液管之用途，係用以量取一定體積之溶液，而移置於所需要之器皿中。使用時先將下端插入所需之液體內，用口在上端緩緩吸之，使溶液上升至管面所刻劃之標誌上約一寸。乃速以手指緊按移液管之上口，而將

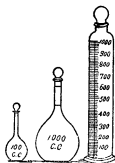


第五圖

其下端由液體中取出。再將手指放鬆，使管中所吸之液體徐徐滴出。俟管內之溶液面適降至所刻劃之標誌處，再將手指緊按上口，而移置於需要此種溶液之器中，令移液管之下端與器之內壁相接觸，然後放開手指，使管內溶液全體流入器內。

(c)量瓶 化學上用以量取溶液一定容量之器，謂之量瓶(measuring flasks)。普通所用之量瓶，有容量 1000 立方厘米，容量 500 立方厘米，容量 250 立方厘米，100 立方厘米數種。其形狀如第六圖所示。量瓶之頸部較狹小，其上有刻劃之標誌用以量取溶液，較寬口之量杯或量筒準確。

欲求量瓶所量之溶液準確，不僅須恰在其刻劃之標誌上，且須注意溶液之溫度。用量瓶量取溶液，一定之溫度，為華氏 60 度或攝氏 15.5 度。必須用溫度計測驗量瓶內溶液溫度，合乎此種標準，所量得之容量始能認為正確。所以必須注意溶液溫度之原因，係由於溶液之體積能因溫度增加而膨脹，因溫度減低而縮小。無一定之溫度為標準，殊難準確。用量瓶量取液體時宜



第 六 圖

用橡皮瓶塞。(精密之分析操作，須先測驗量瓶頸部所刻劃之標誌是否正確。測驗之方法，先秤量瓶空時之重量，再盛入蒸餾水，使其量適達於有標誌處，再秤得其重量。設為容量 500c.c. 之量瓶，則現今蒸餾水所占之空間，即係以前空氣所占之空間。)

(d)量筒 量筒(measuring cylinder)如第六圖所示，其容量及用途與量瓶相同。惟其上所刻劃之度數，較為詳細，有標明 1 立方厘米或 0.5 立方厘米之量者。100 立方厘米之量筒，用途極廣，在調製某種濃度之酸類或鹼類溶液時，可用以量取強酸類或強鹼類。

取用強酸類或強鹼類或銨水之時，不可用移液管吸取，以用量筒為最適宜。量筒上所刻劃之度數，雖不如移液管之準確。但量取化學性質強烈之液體，調製成為一定強度之稀釋液，則用此種量器甚為相宜。

標準溶液

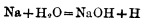
凡含有某種物質已知量之溶液，謂之標準溶液(standard solution)。在各種分析操作中所用之標準溶液，每升中所含有之物質，其量雖各不相同，若為已知其強度(strength)者，均

得稱為標準溶液。

設在化合情形之下，調製含有一克氫之溶液，即可溶解 36.5 克之鹽酸於蒸餾水中，使其量適為一升。因化學上計算克當量(gram equivalent weight)係以氫為標準。現一升之水中含有一克當量之氫，故此種已知量之標準溶液特名之曰當量酸溶液(normal acid solution)。

當量溶液(normal solution)一名詞，用途甚廣，不僅限於一升水中含有一克氫之溶液，凡一升水中含有某種化學物質一克當量者，均稱為某種化學物質之當量溶液。

化學上之當量係以氫為標準，凡各種元素與氫一原子互相化合或互相置換之重量均稱為當量，例如鈉之當量為 23 克，用純粹之鈉 23 克溶於一升之蒸餾水中，則為鈉之當量溶液。因 40 克氫氧化鈉中含有鈉之量為 23 克，故用 40 克純粹之氫氧化鈉，溶解於一升之水中，所得之結果相同，亦為鈉之當量溶液。觀下列之化學反應式可知在此種化學變化發生時，係由一原子氫與一原子鈉互相置換。就原子量而言，鈉之原子量為氫之 23 倍，現一原子氫與一原子鈉互相置換，其當量所需之量亦為氫之 23 倍也。如：——



再就硫酸之當量溶液而言，硫酸之分子式為 H_2SO_4 ，分子量為 98，而其中含有二個氫原子。因當量係各種原素與氫一原子互相化合或互相換置之重量，故硫酸之當量，應為分子量之一半。其當量溶液，應為每一升蒸餾水中含有真正純硫酸 49 克。因 49 克之 H_2SO_4 中，含有一克之氫。

除上述之當量溶液外，分析化學上所常用者尚有一定強度之溶液，亦係按當量溶液之比例調製而成者。如二分之一當量溶液 (seminal solution) 與十分之一當量溶液 (decinormal solution)。

二分之一當量溶液，係每一升水中所含某種物質之量為其當量之半。如硫酸當量溶液，為每一升水含有 49 克純硫酸之溶液，二分之一硫酸當量溶液，則為一升水中含有 24.5 克純硫酸之溶液。

十分之一當量溶液，係每一升水中所含某種物質之量，為其當量之十分之一。如一升水中含 4.9 克純硫酸者，則為十分之一硫酸當量溶液。

茲將各硫酸當量溶液，所含純硫酸之量，及各當量溶液符號之方式並列如下：——

硫酸當量溶液可寫為 $N. H_2SO_4$

每升水中含有純硫酸 49 克

二分之一硫酸當量溶液可寫為 $\frac{N}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $0.5N.\text{H}_2\text{SO}_4$

每升水中含有純硫酸 24.5 克

十分之一硫酸當量溶液可寫為 $\frac{N}{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $0.1N.\text{H}_2\text{SO}_4$

每升水中含有純硫酸 4.9 克

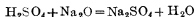
就以上三種當量溶液而言，每一升水中含有化學物質之量愈少者，其強度亦愈弱。但強度小之溶液用於分析操作上，常能得有良好之結果。因用強度大之標準溶液，每一滴加於試料中，常超過發生某種預期反應所需之量，不若強度小之溶液，每一滴中所含之量較少；能使化學反應之發生格外適當且顯著。就計算方面言，亦較為準確也。

容量分析之結果

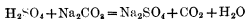
容量分析之結果，可依瑞典化學家柏濟力阿斯(Berzelius 1779-1848)之二元式(dualistic formulae)解釋之。即在此種操作中可視金屬為氧化物(oxide)，酸類為酸酐(anhydrides)也。

茲以碳酸鈉(Na_2CO_3)為例，可視其分子式中之 Na_2O 為鹼性鈉。 CO_2 為無水碳酸。由 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$ 之分子式觀之，設為無水碳酸鈉，即可知此種碳酸鈉鹽類 106 克中含有 62 克

之 Na_2O 。更可用以下之方程式說明之。

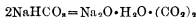


由上式中各物質之分子量觀之，可知 98 克之硫酸，能中和氧化鈉 62 克，其量與 106 克無水碳酸鈉所含有之氧化鈉之量相等，其式如下：——

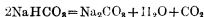


對於鉀之情形，亦與此相同，故 K_2O 亦可視為鹼性鉀。設就純粹之結晶碳酸鈉 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 即洗濯鹼 washing soda) 而言，則含有結晶水之碳酸鈉 286 克中含有 Na_2O 之量，亦為 62 克。

再以酸性碳酸鈉 (sodium bicarbonate NaHCO_3) 為例，其情形雖較為複雜，但亦可用下式表示其中之分子。如：——



由上式可知在酸性碳酸鈉二克分子量 160 克中，含有 62 克之 Na_2O 。此種情形，由酸性碳酸鈉經熱之作用所起之化學變化觀之，可格外顯著。其式如下：——



同理由硫酸亞鐵 (ferrous sulphate FeSO_4) 中，亦可知其所含氧化亞鐵 (ferrous oxide FeO) 之量。若視硫酸亞鐵之

分子式爲二元式，則其分子式爲 $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3$ 。由此可知無結晶水之硫酸亞鐵，152 克中含有 72 克之氧化亞鐵 (FeO)。若爲普通含有 7 分子結晶水之硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 亦可由其分子量計算。在 278 克中，係含有 72 克之氧化亞鐵 (FeO)。

學者須注意，各種含結晶水之鹽類，在稱取之時，其中所含若干分子水之量，應一併計算，而稱得鹽類與結晶水之總量。如結晶之草酸，其分子式爲 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之分子量雖爲 90，但稱取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所成之鹽類時，則應用 126 克之量。更有須注意者乃在發生化學反應時，與物質中所含之結晶水無關，其中雖含有氫之原子，亦不能視爲製成標準溶液時，其中所含之氫。如調製草酸當量溶液，爲一升水中溶解 63 克之含結晶水草酸。但在實際上，因結晶草酸含有之 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 爲 45 克，故草酸當量溶液中含有之氫仍爲一克也。

分析操作之方法

(1) 化學上所用之各種器具須絕對清潔，放置有一定秩序。

(2) 依一定之方法操作，手術不可混亂；否則實驗檯上之秩序錯亂，操作者之心緒，亦受其紛擾。

(3) 在用標準溶液滴定时，普通方法均應將標準溶液滴加於含有所欲測定物質之溶液中。除書中所指明者外，不可用相反之手術行之。

(4) 在實習時所調製之標準溶液，可裝入有塞之瓶中轉動若干次，使其溶解均勻。並在應用於操作之前，考察其中之物質，是否已完全溶解。

(5) 調製標準溶液所用之物質，在稱取之前，須先研為粉末，使其易於溶解。因物質溶解之遲速與物質在溶媒中之接觸面成正比例，故研為粉末，可節省溶解所費之時間。凡難於溶解之物質，此種情形尤為顯著。

(6) 量取溶液精確之容量時，不可用量筒；須用移液管與滴定管，1 立方厘米以下之量，亦須以滴定管量取，始能精確。設於某一種溶液中，加 125.2 立方厘米之液體，可先在量筒中盛入約 125.2 立方厘米之液體。乃用 100 立方厘米之量瓶，依其所刻劃之標準，量取 100 立方厘米之準確量，先加於溶液中，再用滴定管盛 25.2 立方厘米液體加入之，則其量乃能準確。

(7) 應用滴定法時，至少須同樣操作二次，觀其二次所得之結果是否相同。設二次滴定之差達 0.1 立方厘米。則二次之

中必有一次錯誤。仍須照前法重行滴定，求得一致之結果。若各次滴定之值均不一致，則可取其最相接近數字之中數，為滴定之值。

(8) 以上所述各點，均與分析工作是否能有圓滿之結果有關，學者應特別注意不可以其輕微而忽之也。

第二章 當量溶液之調製

在調製當量溶液之前，須先知鹼性測定法 (alkalimetry) 與酸性測定法 (acidimetry)。鹼性測定法，係用一種含已知量之標準酸性溶液，推知另一種溶液中所含鹼性之強度。酸性測定法係用一種含已知量之標準鹼性溶液，推知另一種溶液中所含酸性之強度。由此方法則可知某種溶液中所含者為酸性物質，抑係鹼性質，及其酸性或鹼性之強度。

在實驗室中所用之硫酸當量溶液 (normal solution of sulphuric acid) 及氫氧化鈉當量溶液 (normal solution of sodium hydroxide)，雖係已調就有一定強度之試液。但研究分析化學者，必須知其調製之方法。氫氧化鈉為極易潮解之鹼性物質。殊難秤得其準確之重量。設在通常情形之下，秤取 40 克之氫氧化鈉，因其中含有雜質與水分，實難確說其必為 40 克之 NaOH 也。硫酸之情形亦與此相同，通常所秤取硫酸之量，因其中含有水分及他種雜質，亦不能視為 H_2SO_4 之準確量也。故在分析化學上，必須有一種基本方法，測知溶液中鹼

性或酸性之強度。

此種基本方法，係先製成純粹之無水碳酸鈉(pure anhydrous sodium carbonate Na_2CO_3)。因秤取此種物質能得準確之重量，故以此種化學物質為強度之標準 (standard of strength)。再用碳酸鈉當量溶液調製一定強度之硫酸，及一定強度之氫氧化鈉溶液。茲先述調製碳酸鈉當量溶液之方法如下：——

碳酸鈉當量溶液調製法

每一升水中含有 Na_2CO_3 (碳酸鈉) 53 克

調製碳酸鈉當量溶液，雖純粹之結晶碳酸鈉 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 加熱去其水分後，亦可適用。但不若用酸性碳酸鈉 (bicarbonate NaHCO_3) 之適當。因此種無水鹽類最適宜於製成純粹碳酸鈉也。

取少量之酸性碳酸鈉 (NaHCO_3) 用普通化學方法，驗其中是否含有氯化物及硫酸鹽類。如不含有此種雜質即可適於調製當量液溶之用。否則須先用下述之方法，使其成為純粹之酸性碳酸鈉。

取酸性碳酸氫鈉 50 克研為粉末，傾入 50 立方厘米冷蒸

餾水中。充分攪和之，一再傾瀉靜置若干時後，在漏斗濾過，用蒸餾水洗滌二三次，驗其洗液中是否含有氯化物與硫化物，至洗液中不含有雜質時止。乃置於二濾帶中或素燒磁瓦(porous tile)上去其上之水分，即為純粹之酸性碳酸鈉。再舖於蒸發皿中用約 130 度之熱焙之，或置於本生燈之小火焰上，歷三十分鐘去其水分，至其重量不至發生變遷時止。

上述製取純粹酸性硫酸鈉之方法，係根據氯化鈉與硫酸鈉在水中較酸性碳酸鈉易於溶解。但在此種情形中，酸性碳酸鈉亦有一部份為水所溶解，純粹之酸性碳酸鈉加熱所起之化學反應如下：——



由上述之方法所得純粹之碳酸鈉，可用為調製標準溶液之基礎。約利遜 (Jörensén) 氏謂調製標準酸液，用草酸鈉 (sodium oxalate) 燃燒所生成之碳酸鈉亦極相宜。

溶液之調製：鈉為二價元素，故碳酸鈉之當量溶液為每一升之水中含有 53 克純碳酸鈉 (Na_2CO_3) 之溶液。設蒸發皿中所製成純粹碳酸鈉 (Na_2CO_3) 之量為 27 克，則可秤取 26.5 克之 Na_2CO_3 調製半升之碳酸鈉當量溶液。

設在某種特殊情形中，亦可依碳酸鈉量之比例製成當量

溶液。如 Na_2CO_3 之量為 26.7 克，雖其量超過製成半升當量溶液所需之量，亦可按其量調製之。先使其溶解於 250 立方厘米之熱蒸餾水中待其冷後，再依一升水中應含 Na_2CO_3 53 克之比例，增加蒸餾水之量，製成當量溶液。其計算法為：——

$$53 : 1000 :: 26.7 : x$$

由以上比例式可知 $x = 503.7$ c. c.，即 26.7 克之 Na_2CO_3 製成當量溶液須用 503.7 立方厘米之蒸餾水。故將所製成之溶液置於量瓶中，增加蒸餾水 250 立方厘米成為 500 立方厘米。再用移液管按所應加之量吸取 3.7 立方厘米之蒸餾水加於量瓶中，使其量適為 503.7 立方厘米。調製已畢，將其盛入有塞之瓶中於標籤上書明：——

N. Na_2CO_3 溶液或 Na_2CO_3 當量溶液(每升 53 克)

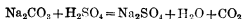
由此可知碳酸鈉當量溶液立方厘米中所含之 Na_2CO_3 為 0.053 克；而每立方厘米中所含之 Na_2O 為 0.031 克。

硫酸當量溶液調製法

每一升水中含有 H_2SO_4 (硫酸) 49 克

前所調製之碳酸鈉溶液，係已知其強度者，故可根據此種已知強度之碳酸鈉溶液，依以下之化學方程式調製硫酸當量

溶液。



由以上之化學方程式中化學反應及各種物質之克分子量，可知純粹之無結晶水碳酸鈉 106 克，適足以中和 98 克之硫酸。但酸類之純否，殊難一致。故學者不可不注意酸類之一定比重 (definite specific gravity)。凡純粹之酸類為液體者均有一定之比重。比重既有一定，則強度不致有差異。通常化學室中所用之純硫酸其比重為 1.84。所謂純硫酸者，係含有百分之 98.2 真正 H_2SO_4 之液體。(參閱附錄)

設一玻璃燒瓶中盛有 200 立方厘米之蒸餾水，傾入 30 立方厘米之純硫酸，則瓶內之溶液中含有真正純硫酸之量為 54.2 克。此種結果可由純硫酸中含有真正 H_2SO_4 之百分數及純硫酸之比重計算而得。吾人已知純硫酸之比重為 1.84。則 30 立方厘米純硫酸之重量為 $1.84 \times 30 = 55.2$ 克。而純硫酸中所含有之真正 H_2SO_4 為百分之 98.2，故知溶液中所含之真正 H_2SO_4 為 54.2 克。將盛此種溶液之燒瓶置於自來水龍頭下用水由其四週沖過，或浸於冷中，待其完全冷後，再加 800 立方厘米之蒸餾水，使其量適為一升。如此調製之硫酸溶液，雖為一升中含有 54.2 克真正 H_2SO_4 ，較硫酸當量溶液所應含

有者多。但既知其中所含真正硫酸之量，亦甚易稀釋為每1000立方厘米含有 49 克真正 H_2SO_4 之當量溶液。或用滴定法以已知強度之碳酸鈉溶液，以定其標準也。

硫酸溶液滴定法：

(a) 用碳酸鈉法 (sodium carbonate method)

所謂滴定法者，係用一種標準溶液，測知他種溶液之強度，如現有一種硫酸溶液，而不知其強度，則可用滴定法以碳酸鈉之當量溶液為標準液測定之。取容量 20 立方厘米之移液管，洗濯清潔後，用之吸取已製就之碳酸鈉當量溶液，使其量適為 20 立方厘米，移置於清潔之燒杯中，而於其中加指示劑甲基橙溶液數滴。將此燒杯置於白色物體上，使其所呈之顏色易於觀察。乃用滴定管，依其刻度上所表示之量，盛滿硫酸溶液，徐徐滴入 20 立方厘米之碳酸鈉溶液中，並隨時觀察滴定管上之刻度。待指示劑甲基橙變為紅色時即行停止，並記其所滴入硫酸溶液之量為若干。在此種情形之下，碳酸鈉溶液與硫酸溶液，所起之化學變化，適達其彼此中和變為硫酸鹽之點，而溶液中所存過量之酸極少也。既得有結果，知滴入所需硫酸之量為若干，再如法重行試驗一次，設兩次滴定所需硫酸溶液之量均為 18.6 立方厘米，則可知所用硫酸溶液 18.6 立方厘米之

量，適能中和碳酸鈉當量溶液 20 立方厘米。就一定標準而言，中和碳酸鈉當量溶液 20 立方厘米所需之硫酸當量溶液亦為 20 立方厘米，現用之硫酸溶液，僅需 18.6 立方厘米即能中和 20 立方厘米之碳酸鈉當量溶液，則知現用硫酸溶液之強度，較硫酸當量溶液之強度大。

設於滴定時所需之硫酸溶液 18.6 立方厘米中，加 1.4 立方厘米之蒸餾水稀釋之成為 20 立方厘米，則其量既與 20 立方厘米之碳酸鈉當量溶液相等，而強度亦不致增加。換言之即現用之硫酸溶液 18.6 立方厘米中加 1.4 立方厘米之蒸餾水，即稀釋而成為硫酸當量溶液。故由以上二次滴定之結果，可知現用硫酸溶液之值為 18.6。在原有硫酸溶液 1000 立方厘米中除去兩次滴定時用之所量 $18.6 + 18.6 = 37.2$ 立方厘米外，仍剩有 962.8 立方厘米。現既知其 18.6 立方厘米調製成為硫酸當量溶液，須加 1.4 立方厘米之蒸餾水稀釋之，則 962.8 立方厘米之硫酸溶液製為適合標準之硫酸當量溶液，應加入稀釋之蒸餾水若干立方厘米可依比例計算之如下：——

$$18.6 : 1.4 :: 962.8 : x$$

$$x = 72.5$$

由此可知設於以上所用之硫酸溶液 962.8 立方厘米中，

用移液管加入 50 立方厘米蒸餾水後，再用滴定管加入 22.5 立方厘米蒸餾水，則其強度適合於硫酸當量溶液。

學者經上述試驗後，則知其所用之硫酸溶液，須加蒸餾水若干即可成爲硫酸當量溶液。用時可隨意調製。

18.6 立方厘米所需增加之蒸餾水爲 1.4 立方厘米

186 立方厘米所需增加之蒸餾水爲 14 立方厘米

$186 \times 5 = 930$ 立方厘米所需增加之蒸餾水爲 70 立方厘米

由此可知若取所用硫酸溶液 930 立方厘米之量，加入蒸餾水 70 立方厘米，則成爲 1000 立方厘米之硫酸當量溶液。

如上述之方法製成硫酸當量溶液後，再於其中取 20 立方厘米滴入碳酸鈉當量溶液中。設在硫酸當量溶液 20 立方厘米滴入後，指示劑甲基橙適變爲紅色，則此種硫酸溶液爲合乎標準之硫酸當量溶液，可供化學分析上各種試驗之用。乃用瓶裝置塞緊，於標籤上書明

$N.H_2SO_4$ 溶液或 H_2SO_4 當量溶液。每升 49 克。

鹽酸當量溶液 ($N.HCl$) 亦可依上述之方法，用碳酸鈉當量溶液爲標準，以滴定法調製之。

(b) 硼砂法 (borax method)

原理：硼砂 ($Na_2B_4O_7$) 之溶液呈鹼性反應，故亦可用之

以爲滴定酸類強度之標準。硼砂溶液對於硫酸所起之化學反應如下：——



硼酸 (boric acid H_3BO_3) 僅呈極微弱之酸性，且不能使甲基橙有所感應而變爲紅色，故能適合於滴定酸類之用。硫酸之克分子量爲 98 克，硼砂之克分子量爲 382 克。故由上述之化學方程式，可知 98 克之 H_2SO_4 能中和 382 克之 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ ，即 49 克之 H_2SO_4 能中和 191 克之 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸當量溶液爲每 1000 立方厘米中含有 49 克之 H_2SO_4 。設所用之硫酸溶液 10 立方厘米適足以中和含 1.91 克硼酸之溶液，則此種硫酸溶液爲恰合乎標準之硫酸當量溶液。

方法：用前述之方法，以純硫酸 30 立方厘米加入 200 立方厘米之蒸餾水中，製成含有 54.2 克真正 H_2SO_4 之溶液。1000 立方厘米秤取純硼砂 9.55 克溶解於蒸餾水中，再稀釋之成爲 500 立方厘米之溶液。(硼砂在攝氏 15 度時，其溶解度 = 6%) 取已製成之硼酸溶液 100 立方厘米置於清潔之燒杯內，加入數滴甲基橙爲指示劑，此時硼砂溶液呈黃色。乃用滴定管吸取硫酸溶液徐徐滴入，至硼酸溶液所呈之黃色適變爲

紅色之時止。吾人已知硼酸溶液 500 立方厘米中所含之純硼酸爲 9.55 克，則硼酸溶液 100 立方厘米中所含之純硼酸爲 1.91 克。設滴入之硫酸溶液爲適合於標準之硫酸當量溶液，則 100 立方厘米硼砂溶液中所含之純硼砂 1.91 克，發生中和作用，需此種適合於標準之硫酸當量溶液 10 立方厘米。換言之即滴入 10 立方厘米之硫酸當量溶液，於 100 立方厘米硼砂溶液中始能使加入之甲基橙由黃色變爲紅色。若在本試驗中所用之硼砂溶液 100 立方厘米僅需加入 9.3 立方厘米硫酸溶液，即能使甲基橙指示劑由黃色變爲紅色。則可證明所用硫酸溶液 9.3 立方厘米之強度適等於硫酸當量溶液 10 立方厘米。故此種硫酸溶液 9.3 立方厘米加 0.7 立方厘米之水稀釋之則成爲硫酸當量溶液。由此推之此種硫酸溶液 930 立方厘米製成硫酸當量溶液，所需增加之蒸餾水則爲 70 立方厘米。在所製成之硫酸溶液增加 70 立方厘米蒸餾水稀釋使其適合硫酸當量溶液之標準後，再取 10 立方厘米用滴定管滴入 100 立方厘米之純硼砂溶液中，設滴入 10 立方厘米適能使硼砂溶液中甲基橙變爲紅色，則足以證明此種硫酸溶液適爲硫酸當量溶液。

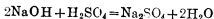
設已製成之硫酸當量溶液，裝入瓶內封固置於黑暗之冷

處，則雖經過較長時間亦不致發生變化。更有須注意者，當酸類加入於鹼類中規定其強度中之時，由甲基橙所呈之顏色發生變化可為測定酸類強度之標準，此種指示劑在溶液中先呈鹼性反應，迨溶液中鹼性物質完全為加入之酸類所中和後，稍有過量之酸類則轉變而呈酸性反應。故此種由鹼性反應變為酸性反應之際，足證明其中和作用已達完全之境界。

氫氧化鈉當量溶液調製法

每一升之水中含有 NaOH (氫氧化鈉) 40 克

由下列之化學方程式可表明 40 克之氫氧化鈉，適足以中和 49 克之硫酸。



設實驗時所用者，為純粹之化學物質，則稱取氫氧化鈉 (即苛性鈉) 40 克溶於一升之蒸餾水中所成之溶液，即成為氫氧化鈉當量溶液。若為不純含有雜質或為有潮解性之苛性鈉，則須先用下述之方法調製之。

溶液之調製(去碳酸鹽法)：

迅速稱取氫氧化鈉 45 克，置於蒸發皿中，加入蒸餾水，使其量適足淹沒蒸發皿中之氫氧化鈉，置於蒸汽浴上熱之。約經

一小時，則氫氧化鈉溶解，而其中所含之碳酸鈉因不能溶解於氫氧化鈉之溶液中，乃發生沉澱。將此種濃溶液在漏斗中用玻璃絲(glass wool)濾過，取其濾液立即稀釋為一升之溶液。

氫氧化鈉溶液之滴定法：

取硫酸當量溶液 20 立方厘米置於一清潔之燒杯中，加入指示劑甲基橙數滴。再用滴定管依其所刻劃之度數，滿盛氫氧化鈉之溶液，徐徐滴入硫酸當量溶液中，待由甲基橙所呈之紅色，變為黃色時，即行停止。此種境界為硫酸當量溶液中之酸性物質，已完為氫氧化鈉溶液中之鹼性物質所中和而適有極輕微之過量鹼性物質存在之際，故甲基橙由所呈之紅色變為黃色。此乃由呈酸性反應變為呈鹼性反應。設如上述之方法滴定兩次，而兩次所需氫氧化鈉溶液之量均為 18.9 立方厘米或為兩次滴定所需氫氧化鈉溶液量之中數。因氫氧化鈉當量溶液 20 立方厘米中所含之氫氧化鈉為 0.8 克，適足以中和硫酸當量溶液 20 立方厘米中所含之硫酸 0.98 克。現用之氫氧化鈉溶液 18.9 立方厘米即足以中和 20 立方厘米之硫酸當量溶液。則其強度較氫氧化鈉當量溶液之強度大，須增加 1.1 立方厘米之蒸餾水其強度始能與氫氧化鈉當量溶液之強度相當。設所調製之 1000 立方厘米氫氧化鈉溶液，除去兩次滴定

所用之溶液 37.8 立方厘米外，仍剩有 962.2 立方厘米，現既知 18.9 立方厘米氫氧化鈉溶液製成當量溶液所需之蒸餾水為 1.1 立方厘米，故由此可計算 962.2 立方厘米氫氧化鈉溶液製成當量溶液所應增加之蒸餾水。為

$$18.9 : 1.1 :: 962.2 : x$$

$$x = 56 \text{ 立方厘米}$$

由以上之算式可知現用之氫氧化鈉溶液剩餘量 962.2 立方厘米中加入 56 立方厘米蒸餾水則成為氫氧化鈉當量溶液。調製既已完竣，裝入瓶內用橡皮瓶塞塞緊，於標籤上書明

N.NaOH 溶液或 NaOH 當量溶液(每升 40 克)

裝置氫氧化鈉當量溶液之瓶，不可用玻璃瓶塞，恐經久膠固於瓶口上不易拔開。此種當量溶液亦須置於黑暗之涼處，否則氫氧化鈉在溶液中能發生變化。

用四草酸鉀規定法：

氫氧化鈉當量溶液亦可用四草酸鉀(potassium tetroxalate $\text{KHC}_2\text{O}_4(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)為標準規定之。四草酸鉀為呈顯著酸性之物質，含有三個可化代之氫原子，故四草酸鉀之當量(equivalent weight)為其分子量之三分之一，即四草酸鉀 84.7 克，其化學作用相量於 40 克之氫氧化鈉。

方法：

稱取四草酸鉀二克使其溶於 30 立方厘米之蒸餾水中。四草酸鉀溶液雖最適用於滴定法。但其溶解甚緩，在滴加氫氧化鈉溶液於其中時應謹慎操作，且須時時攪動。此種滴定法，可用酚酞 (phenolphthalein) 為指示劑，在滴定之前加於四草酸鉀之溶液中。設在滴定時，須滴入氫氧化鈉 25 立方厘米始能使四草酸鉀溶液因有酚酞指示劑而呈粉紅色。據以上所述四草酸鉀 84.7 克相當於氫氧化鈉 40 克，則由試驗結果所得之比例式如下：——

$$84.7 : 40 :: 2 : x$$

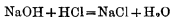
$$x = \frac{80}{84.7} \text{ 克}$$

故知上試驗中所用之氫氧化鈉溶液含有之純氫氧化鈉為 40 x，即 = 37.79 克之氫氧化鈉。

正確之氫氧化鈉當量溶液每 1000 立方厘米係應含有氫氧化鈉 40 克，現用之氫氧化鈉溶液所含純氫氧化鈉之量不及 40 克，而為 37.79 克是其強度在當量度之下。故此種溶液之強度為 $\frac{37.79}{40} = 0.945N$ 。即其強度為當量溶液之 0.945 也。

溶液之強度

以上所述者係調製當量溶液之基本方法，但在實用方面所需要者並非恰為上述之當量溶液。常用者多為知其強度為當量溶液小若干倍之溶液，故學者亦須能測定其所用某種溶液之強度為當量溶液幾分之幾也。如上述之例，用四草酸鉀溶液為標準以測定氫氧化鈉溶液之強度，為其當量溶液 $\frac{37.79}{40}$ 或 $\frac{9.45}{10}$ 。設以一升水中含有氫氧化鈉 37.8 克之溶液（即 0.945 強度之氫氧化鈉當量溶液。）規定一種鹽酸溶液而測知其強度。當先研究氫氧化鈉與鹽酸起化學變化之方程式。



由以上之方程式可知 40 克之氫氧化鈉相當於 36.5 克之鹽酸。設氫氧化鈉 40 克溶解於一升之水中，亦相當於含有鹽酸 36.5 克之水一升。即氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米之化學作用相當於鹽酸當量溶液 1000 立方厘米之化學作用。由此推之，則 10 立方厘米之氫氧化鈉當量溶液亦相當於 10 立方厘米之鹽酸當量溶液。

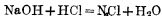
設用已知其強度為當量 0.945 之氫氧化鈉溶液 10 立方厘米適足以中和某鹽酸溶液 10 立方厘米。即可推知某鹽酸溶液

之強度，亦為鹽酸當量溶液之 0.945，其每一升水含有 HCl 之量為 $0.945 \times 36.5 = 34.5$ 克。設在滴定時僅須某鹽酸溶液 9 立方厘米即能使強度為當量 0.945 之氫氧化鈉溶液 10 立方厘米中和，則可知某鹽酸溶液之當量強度，較氫氧化鈉之當量強度大，其當量度為 $\frac{10}{9} \times 0.945 = 1.05$ 之鹽酸當量溶液。設在滴定時須某鹽酸溶液 11 立方厘米始能使強度為當量 0.945 之氫氧化鈉溶液 10 立方厘米中和，則可知某鹽酸溶液之當量強度較氫氧化鈉之當量強度小。其當量度為 $\frac{10}{11} \times 0.945 = 0.858$ 之鹽酸當量溶液。溶液之當量強度適為當量之分數者，常以分數式表明之，如 $\frac{N}{10}$ HCl 為十分之一鹽酸當量溶液， $\frac{N}{2}$ HCl 為二分之一鹽酸當量溶液是也。

鹽酸當量溶液調製法

每一升中含有 HCl (鹽酸) 36.5 克

原理：鹽酸當量溶液，為每一升水含有 36.5 克純鹽酸之溶液。其中所含可化代氫原子 (replaceable hydrogen) 之量，亦適為一克。一升之鹽酸當量溶液適足以中和氫氧化鈉當量溶液一升，其化學反應之方程式如下：——



方法：

取比重 1.21 之純濃鹽酸 100 立方厘米，其中所含有純鹽之重量比約為百分之 39.1（參閱附錄）用蒸餾水稀釋之成為一升之溶液。此一升溶液內 100 立方厘米之酸中所含之真正鹽酸 HCl 約為近於 39 克。

(a) 測定鹽酸強度之方法：

用容量 25 立方厘米之清潔滴定管盛鹽酸溶液 25 立方厘米滴入已知強度之氫氧化鈉溶液中，用甲基橙或酚酞試藥為指示劑。依前述之方法計算所用鹽酸溶液之強度。

(b) 用碳酸鈉測定鹽酸強度之方法：

稱取無水純碳酸鈉 Na_2CO_3 約 1.3 克，溶於 70 立方厘米之蒸餾水中，加甲基橙二滴為指示劑。用滴定管先取鹽酸溶液 24 立方厘米逐漸滴入，並加熱使碳酸鈉溶液騰沸以驅除其中之碳酸氣。待其冷後，再滴加鹽酸溶液於其中以完成其滴定。至必須時，可酌加指示劑。如此滴定兩次，而計算其結果。

硝酸當量溶液調製法

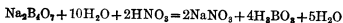
每一升之水中含有 HNO_3 (硝酸) 63 克

學者比較以下所列之二化學反應式，甚易明瞭 63 克

HNO₃ 所發生之化學作用，相當於 49 克 H₂SO₄ 之化學作用。



調製硝酸當量溶液用化學室中比重為 1.4 之濃硫酸 70 立方厘米加蒸餾水稀釋之成爲一升之量，充分攪勻使冷後，如前述調製鹽酸當量溶液之法，以氫氧化鈉當量溶液滴定之。比重 1.4 濃硝酸每 100 立方厘米中所含真正純硝酸之量約爲 65 克，而硝酸當量溶液每一升中所含純硝酸之量爲 63 克，如此調製者爲近於當量之溶液。能用氫氧化鈉當量溶液規定其強度，亦可用硼砂溶液規定之。硝酸與硼砂所發生之化學反應如下：——



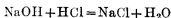
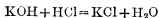
由上式可知用純硝酸 63 克能中和純硼砂 191 克，故用硼砂溶液可規定硝酸之當量度。

氫氧化鉀當量溶液調製法

每一升中含有 KOH (氫氧化鉀) 56 克

關於酸類溶液強度之規定，亦可用氫氫化鉀 (potassium hydroxide KOH) 當量溶液以代替氫氧化鈉當量溶液。其規

定之方法彼此完全相同，僅計算其結果時，用氫氧化鉀之當量 56 克，以代替氫氧化鈉之當量 40 克耳。茲將氫氧化鉀及氫氧化鈉與鹽酸所起之化學反應並列於下，以資比較。



氫氧化鉀當量溶液之調製，可秤取棒狀之苛性鉀約 60 克，如前述調製氫氧化鈉當量溶液之方法製成之。

練習題

(1) 調製碳酸鈉當量溶液 ($N. \text{Na}_2\text{CO}_3$) 一升，須用結晶碳酸鈉 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 若干克？

(2) 調製碳酸鈉十分之一當量溶液 ($\frac{N}{10} \text{Na}_2\text{CO}_3$) 一升，須用酸性碳酸若干克？

(3) 比重 1.84 之硫酸，每 100 立方厘米中所含之純硫酸為 180.7 克，問調製硫酸當量溶液一升，須用此種硫酸若干立方厘米？

(4) 硼砂 100 克中含有 B_2O_3 之量為若干？

(5) 氫氧化鈉若干克中所含 Na_2O 之量，與一克分子量硼砂中所含 Na_2O 之量相等。

(6) 氫氧化鈉當量溶液 ($N. NaOH$) 一升能中和若干 SO_2 ?

(7) 問以下各種化學物質十分之一當量溶液 1 立方厘米中所含之量各為若干?

- (a) 硝酸, (b) 硫酸, (c) 醋酸, (d) 氫氧化鈉,
(e) 氫氧化鉀, (f) 氫氧化銨, (g) 氫氧化鈣,
(h) 碳酸鈉, (i) 碳酸鉀。

(8) 洗濯鹼 ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) 100 克中所含 Na_2O 之量為若干?

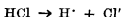
(9) 比重 1.54 之氫氧化鈉溶液 100 立方厘米其中所含之 $NaOH$ 之量為 62.85 克, 問製為當量溶液須加水若干立方厘米?

(10) 純矽硼 4.775 克用水溶解為 250 立方厘米之溶液, 問中和十分之一當量酸溶液 10 立方厘米須用此種矽硼溶液若干立方厘米?

第三章 中和(Neutralization)及指示劑原理

離解(ionization)

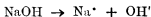
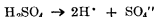
酸類物質或鹼類物質，如鹽酸或氫氧化鈉等之分子，當其溶解於水溶液中時，不復呈原有之狀態，仍為 HCl 或 NaOH 之分子；均遊離而為有電荷之離子(ions)，此種現象，謂之離解(ionization)。在溶液中之離子，因其所荷之電不同，可分為二種：有陽電荷者為陽離子(positive ion)；有陰電荷者為陰離子(negative ion)。鹽酸在氣體狀態時，為 HCl 分子所組成。通常用作試藥者為溶於水中之液體，在此種溶液中之鹽酸乃離解而為二種離子。氫離子荷有陽電謂之陽離子；氯離子荷有陰電謂之陰離子。可以下式表示之：——



在氫之符號 H[·] 右肩上之一點係表示溶液中之氫荷有陽電；在氯之符號 Cl' 右肩上之一撇，係表示溶液中之氯荷有陰電。有時亦用(+)與(-)表示離子所荷之陽電與陰電。

其他酸類與鹼類，在溶液中所呈之游離狀態，亦與上述者

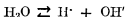
相同，如



在硫酸根離子 SO_4^{2-} 右肩上之二小撇，係表示硫酸根離子有二個陰電荷之單位，即有二個電子(electrons)。

由前述之情形觀之，一升十分之一鹽酸當量溶液 $\left(\frac{N}{10} \text{HCl}\right)$ 中，係含有鹽酸 3.65 克，則其中所含游離之氫為 0.1 克。酸類性質之強弱，視其游離程度 (degree of ionization) 而定。如二分之一鹽酸當量溶液 $\left(\frac{N}{2} \text{HCl}\right)$ ，其分子發生游離之程度達 86% 故為強酸類。二分之一醋酸當量溶液 $\left(\frac{N}{2} \text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\right)$ ，其分子發生游離之程度僅 0.6%，故為弱酸類。換言之即酸性溶液之強度，視其氫離子 (hydrogen ion) $[\text{H}^+]$ 之濃度為轉移。鹼性溶液之強度，視其氫氧離子 (hydroxyl ion) $[\text{OH}^-]$ 之濃度為轉移。

不僅酸類與鹼類發生游離之情形如此，即純粹之水視為絕對中和之標準 (standard of absolute neutrality) 者，亦有相同之性質，蓋因其中之 H^+ 離子與 OH^- 離子之濃度相等，適為平衡故不呈酸性亦不呈鹼性而為中性。純水之平衡情形可以下式表示之。



純水中陽離子與陰離子之濃度互相平衡，故稱為平衡混合(equilibrium mixture)。純水 1000 克中，依其原子量之比係含有 H^+ 離子 0.0000001 克與 OH^- 離子 0.0000017 克。由此可知純水中離子濃度互相平衡之情形，與兩種離子之值有關，即一升純水中含有 $[\text{H}^+]$ 及 $[\text{OH}^-]$ 之量，均有 10^{-7} 克也。在 H 或 OH 符號之外加一方括弧，係表示每一升中氫離子或氫氧離子之濃度。在水溶液中所有氫離子及氫氧離子，不問其中各離子之濃度如何，然其濃度乘積為一常數。

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = \text{常數}$$

因一升水中氫離子與氫氧離子濃度均為 10^{-7} ，則二者之乘積為 $10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$ ，即 $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ 。故溶液之為酸性或鹼性，可用氫離子或氫氧離子表示之。其中一種離子之濃度為已知，則其他一種離子之濃度可由計算得之。既知 $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ 。如某溶液其 $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ ，則 $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ 。且由此可知凡溶液中含有氫離子之濃度大於 10^{-7} 者，即為酸性；小若 10^{-7} 者即為鹼性。如有 0.01N. HCl 溶液，假定其完全電離時，每升含有 10^{-2} 克之氫離子，則所含之氫氧離子為 10^{-12} 克，因其氫離子之濃度大於 10^{-7} 故為酸性。

質量作用定律

質量作用定律(law of mass action)謂化學變化之總和，與參加此種化學變化物質之分子濃度為比例。若所起之化學變化為可逆變化(reversible change)，則可以下式表示之，如 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 。設由左至右，所生化學變化之速度(velocity)為 v_1 。則 v_1 與 $[A]$ 及 $[B]$ 離子之濃度積 (product of the concentration) k_1 為比例。即

$$v_1 = k_1 [A] [B]$$

依同理設由右至左所生化學變化之速度為 v_2 ，則 v_2 與 $[C]$ $[D]$ 離子濃度積為比例，即

$$v_2 = k_2 [C] [D]$$

設此種化學變化在平衡(equilibrium)狀態中，則 $v_1 = v_2$ 可以下式表示之：——

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D], \text{ 或 } \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

由上式可知 K 為平衡常數(equilibrium constant)。

水之離子積(ionic product)

依上節所述之理，水中不游離之分子與 H' 及 OH' 離

子成平衡其情形如下：——

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}']}{\text{H}_2\text{O}} = \text{常數}$$

因水分子(H_2O)之濃度實際為常數,可以下式表示之:—

$$[\text{H}^+][\text{OH}'] = K_w,$$

故 K_w 即水之離子積。

已知 $[\text{H}^+] = [\text{OH}'] = 10^{-7}$, 故 $K_w = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$

由上述之式,可知在純水中因其氫離子濃度與氫氧離子濃度相等故為中性物質。設在此種液體中有過量之 H^+ 離子存在,則呈酸性反應。反之有過量之氫氧離子存在,則呈鹼性反應。因水中之 H^+ 離子與 HO' 離子恰相平衡,故可為絕對中性標準。於水中增加酸類即為使其中之 H^+ 離子增加;在他一方面觀之,即無異於減少 OH' 離子,故失其平衡而呈酸性。若於水中增加鹼類,即為使其中之 OH' 離子增加;在他一方面觀之即無異於減少 H^+ 離子,故亦失其平衡而鹼性。此二者均為水中原有離子失其平衡之原因。

離解常數(dissociation constants)

在溶液中能離解而成離子,且能導電之物質,謂之電解質

(electrolytes 或 ionogens)。凡能發生離子化之物質如酸類，鹼類及鹽類均為電解質。但各種電解質在溶液中，並非完全離解；其不離解之分子，與離子成下式中之平衡狀態。

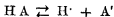


依質量作用定律，則可以下式表示之。

$$\frac{[X'] [Y']}{[X \cdot Y]} = K$$

上式中之 K 為離解常數 (dissociation constant)。

茲以醋酸 (CH_3COOH) 為例，醋酸為一鹼度酸 (monobasic acid)，其離解作用甚小可以下式表示之。



由上式可知醋酸之離解常數 K_A 之比例如下：——

$$\frac{[\text{H}'] [\text{A}']}{[\text{H} \cdot \text{A}]} = K_A$$

設 K_A 之值為已知者，即可計算任何濃度醋酸之 $[\text{H}']$ 離子。

氫離子濃度 pH 之值

液體中氫離子之濃度雖常極小，但與溶液之呈酸性或鹼

性有關，在化學上氫離子濃度，常以 pH 表示之，謂之氫離子濃度之負對數 (minus the logarithm of the hydrogen ion concentration)。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

就水而言，其所含之氫離子 $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ 克，即等於 pH7。以水之 pH 之值 7 為標準，凡一種物質溶液 pH 之值大於 7，則其溶液呈鹼性；小於 7，則其溶液呈酸性。水 pH 之值適為 7 則呈中性。

強酸類與強鹼類之中和

用強鹼性溶液滴定強酸性溶液時，可計算其 pH 之變化。假定酸類與鹼類均為能完全離解者，如以十分之一氫氧化鈉當量溶液 $\left(\frac{N}{10} \text{NaOH}\right)$ 10 立方厘米滴定十分之一鹽酸當量溶液 $\left(\frac{N}{10} \text{HCl}\right)$ 10 立方厘米。設滴加 $\frac{N}{10} \text{NaOH}$ 溶液 8 立方厘米於 $\frac{N}{10} \text{HCl}$ 溶液 10 立方厘米中仍剩餘 2 立方厘米，二者之總量為 18 立方厘米，其酸性之濃度相當於每一升 $\frac{0.2}{18}$ 克，則 $\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$ ， $\log 90 = \text{pH} = 1.95$ 。同理滴加 $\frac{N}{10} \text{NaOH}$ 溶液 12 立方厘米於 $\frac{N}{10} \text{HCl}$ 溶液 10 立

方厘米，中二者之總量為22立方厘米，故其鹼性之濃度相當於每一升 $\frac{0.2}{22}$ 克水之離子積為 $(H^+)(OH^-) = K_w$ ，故其氫離子之濃度為 $10^{-14} \div \frac{1}{110}$ ，而 $pH = 11.96$ 。

以下第一表中所列，係以 $\frac{N}{10}$ NaOH 滴定 $\frac{N}{10}$ HCl，用上述之方法計算 pH 之值。由此可知用強鹼性溶液滴定強酸性溶液達何種程度時，為其近於中和之點（即 $(H^+) = (OH^-)$ ）。在此情形中雖僅增加少量之強鹼性溶液，其 pH 值變化之範圍亦甚大。

第 一 表

用 $\frac{N}{10}$ NaOH 滴定 $\frac{N}{10}$ HCl 時 pH 之變遷

於 $\frac{N}{10}$ HCl 10 立方厘米中滴加 $\frac{N}{10}$ NaOH 之量 (立方厘米)	pH 之值
8.00	1.95
9.50	2.6
9.95	3.6
10.00	7.0
10.05	10.4
10.50	11.4
12.00	11.96

增加之量甚小

變化之範圍甚大

強鹼類與弱酸類之中和

設在用強鹼類溶液滴定弱酸類溶液之時，則在其發生化學反應中和而成爲鹽類之時，與酸類之離解程度亦有影響。本章中前曾述及醋酸溶液中，不離解之醋酸分子與離解所發生之離子常成一定之比例。醋酸離解時，二者所成之比例如下：——

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_A,$$

在上式中 K_A 爲醋酸離解常數。

故 $[H^+] = K_A \frac{[HA]}{[A^-]}$ ，則 $pH = \log_{10} = \frac{[A^-]}{K_A[HA]}$

醋酸離解常數 K_A 爲 1.8×10^{-5} 。常用氫氧化鈉滴入醋酸溶液中，測定 pH 之時，因其所成之醋酸鈉極易離解。醋酸中之醋酸離子 (acetate ions) $[A^-]$ 之濃度，依所加氫氧化鈉之量而增加。但醋酸爲弱酸類其中不離解之醋酸分子 $[HA]$ 則仍舊也，以下第二表中所列係以 $\frac{N}{10}$ NaOH 滴定 $\frac{N}{10}$ CH_3COOH ，10 立方厘米時 pH 值之變遷。

第 二 表

於 $\frac{N}{10}$ 醋酸當量溶液 10 立方厘米中滴加 $\frac{N}{10}$ NaOH 之量 (立方厘米)	pH 之值
2.0	4.13
5.0	4.74
8.0	5.34
9.95	7.04
10.05	10.04
12.00	11.96

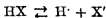
增加之量甚大

變化之範圍甚小

由上表可知在用 $\frac{N}{10}$ NaOH 當量溶液滴入 $\frac{N}{10}$ 醋酸當量溶液時，其 pH 值之變化依所滴加之鹼性溶液為比例，則極遲緩。在加入十分之一氫氧化鈉當量溶液 5 立方厘米時，其氫離子濃度 (pH = 4.74 而 $[H] = 1.8 \times 10^{-6}$) 仍等於醋酸之離解常數。故在此情形中，醋酸中僅有一半醋酸離子發生也。

指示劑之原理

化學上所用之指示劑皆為弱酸類，其在溶液中所生之離解作用，可以下列之普通公式表示之。

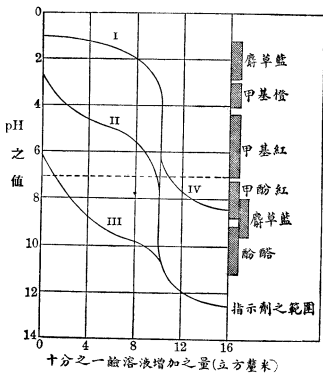


由上式可知指示劑之離解常數為

$$K_A = \frac{[H^+][X']}{[HX]}$$

若在某一種溶液中，有少量指示劑存在時，增加其中氫離子則指示劑離解之程度受其抑制而大減，其不離解之分子乃占優勢。在他一方面，若於溶液中增加鹼性，則氫離子之濃度降低而 pH 之值增大，於是指示劑離解之程度增加。指示劑之作用，係因其有特殊之顏色變化，可以表明在溶液中之酸類與鹼類彼此適為化學當量，而呈中和現象。故一種指示劑之重要特性，為其陰離子 (anions) $[X']$ 在溶液中能呈顏色；而其不離解之分子則不呈顏色。前節曾述在弱酸類如醋酸中當氫離子之濃度，依其離解常數而增加時，僅有一半醋酸分子遊離為醋酸根陰離子 $[X']$ 。故指示劑所呈之顏色變化，亦不十分明顯。

通常在中和法中，用以定終點之指示藥，大抵為複雜之有機化合物。因其在 H^+ 與 OH^- 離子之濃度中，顯示二種不同之顏色，可以互相轉變，能由此種顏色變為他種顏色也。



I. 氫氧化鈉與醋酸

III. 硼酸與氫氧化鈉

II. 醋酸與氫氧化鈉

IV. 氫氧化鈉與醋酸

第七圖 用十分之一酸類當量溶液滴定十分之一酸類當量溶液時 pH 值變化之圖解。

指示劑之選擇

以上曾述指示劑顏色之變化，係由於氫離子濃度之變遷。

若非氫離子在指示劑能發生作用之範圍內有較大之變遷，則其對於酸性與鹼性中和終點之顯示不甚敏銳。第七圖所示者，為用十分之一鹼性當量溶液滴定十分之一酸性當量溶液時，pH 所發生之變化。

1. 在用強酸類溶液與強鹼類溶液(如鹽酸與氫氧化鈉)滴定之時，以 0.01 立方厘米之強鹼性溶液加於強酸性溶液中，則 pH 之值變化甚速。由第七圖曲線 I 所表示，可知此種迅速之變化，在圖中所列各種指示劑能發生作用之範圍以內，故強酸類與強鹼類用任何指示劑，均能適當。

2. 在用強鹼類溶液以滴定弱酸類溶液時，如用氫氧化鈉溶液以滴定醋酸溶液，則 pH 之值變化甚緩，迨達中和點之後變化始能增速。如第七圖中曲線 II 所表示，當其 pH 之值在 8 範圍以下時，無適當之指示劑可用。迨 pH 之值自 8.5 至 10.5 之際，其變化甚速，在酚酞指示劑能發生作用之範圍以內，故酚酞可為此種滴定之指示劑。

3. 在用弱鹼類溶液以滴定強酸類溶液之時，如用氫氧化銨以滴定鹽酸，其 pH 之值在未達中和點以前即變化甚速。如第七圖曲線 IV 所表示。故在此滴定中須以甲基橙或甲基紅為指示劑，酚酞指示劑則不適用。

4. 在用弱鹼以滴定弱酸時，則無適當之指示劑可用。

指示劑應用於酸定法及鹼定法之實際

茲將各種指示劑應用於酸定法及鹼定法之實際情形，舉實例以說明之如下，試驗所需者為十分之一當量氫氧化鈉，鹽酸，硼酸，醋酸四種溶液。

(a) 以十分之一氫氧化鈉當量溶液，滴定十分之一醋酸當量溶液用 (1) 甲基紅、(2) 甲基橙、(3) 酚酞三種指示劑逐一試驗之。

此種試驗係以強鹼之當量溶液，滴定弱酸，由其結果可知在用甲基紅或甲基橙為指示劑之試驗中，其顏色係逐漸變化，難得敏銳之終點。此乃由於滴定達中和終點時之 pH 值與甲基紅或甲基橙能發生作用範圍內 pH 之值不能一致之故。但用酚酞為指示劑，則因達中和終點時 pH 之值，在酚酞指示劑能發生作用範圍以內，故能顯敏銳之終點。

(b) 以氫氧化鈉當量溶液滴定十分之一硼酸當量溶液，仍用上述三種指示劑逐一試驗之。

由此種試驗之結果可知用上述三種指示劑均不能得有適當之中和終點。第七圖曲線 III 即表示硼滴定時 pH 之曲

線，用二者比較則易明瞭。

若試驗時，在滴定之先，加甘油 (glycerol) 於硼酸溶液中，使其成爲不穩定之一鹼性酸 (monobasic acid)。甘油硼酸 (glyceryl boric acid $C_2H_5O_2 \cdot OH \cdot BOH$) 再以氫氧化鈉當量溶液滴定之，則此種酸溶液達中和終點時，其 pH 之值在酚酞指示劑能發生作用範圍以內，乃能顯示敏銳之終點。故用此種方法滴定，以酚酞爲指示劑，能得有相當結果。

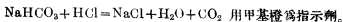
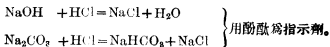
(c) 用十分之一鹽酸當量溶液與十分之一醋酸當量溶液各 10 立方厘米混合液，以十分之一氫氧化鈉當量溶液滴定之。仍用上述三種指示劑逐一試驗之。由第七圖所示可知在用酚酞爲指示劑滴定時，係溶液之全部均達中和之終點，故所需之氫氧化鈉當量溶液爲 20 立方厘米。設用同樣之混合酸溶液以甲基橙爲指示劑滴定之，則加入十分之一氫氧化鈉當量溶液 10 立方厘米即顯示中和之終點，因甲基橙之顏色在 pH 之值大於 3 之前，即能完全變化。故用此種指示劑可依十分之一鹽酸當量溶液之中和作用，測定其終點也。甲基紅 pH 之值太高，用之以測定十分之一鹽酸當量溶液單獨滴定時之終點，亦不適宜。最後更用麝草藍爲指示劑滴定，以作試驗。因麝草藍在 pH = 8.0 至 9.6 時，由黃色變爲藍色，對於酸類混

合液之能得敏銳之終點。且麝草藍在 $\text{pH}=1.2$ 至 2.8 之時，亦能由紅色變為黃色，與甲基橙相似能得十分之一鹽酸當量溶液所生中和作用之終點也。但實際上在滴定之際，麝草藍對於 pH 能發生作用之範圍，鮮能在 pH 變化迅速之範圍以內，故不能認為如甲基橙之適當。下列之表在應用上甚為重要，學者宜熟記之。

滴 定	指 示 劑
強酸與強鹼	任何指示劑
強酸與弱鹼	甲基橙或甲基紅
強鹼與弱酸	酚酞，麝草藍，或甲酚紅
弱鹼與弱酸	無適宜之指示劑

用二種指示劑以測定氫氧化鈉當量溶液中碳酸鈉之量

設氫氧化鈉當量溶液中，含有少量之碳酸鈉可用硫酸當量溶液滴定之，其所發生之化學反應，可以下式表示之。



在有酸性碳酸鈉 NaHCO_3 存在之溶液中，用酚酞爲指

指示劑不能顯有鹼性反應。但用甲基橙為指示劑則能顯之。故滴
定有酸性碳酸鹽存在之溶液，用酚酞為指示劑滴定，達中和終
點之後，可再用甲基橙為指示劑以測定之。在第二次用甲基橙
為指示劑滴定達中和終點所需之量，即為溶液中碳酸鹽中和
所需之酸。滴定时所應注意者，乃在第二次滴定之前不可加
熱，否則 CO_2 揮發後不能有正確之結果。

實驗時可取含有碳酸鹽之氫氧化鈉溶液 50 立方厘米以
酚酞為指示劑用鹽酸當量溶液滴定之。設滴定結果所需之鹽
酸當量溶液為 49.4 立方厘米。再加甲基橙為指示劑仍以鹽酸
當量溶液滴定之，設最後終點所需加之量為 50.5 立方厘米。

由上述以酚酞與甲基橙為指示劑試驗之結果，可知第二
次滴定相當於溶液中 NaHCO_3 之量為 1.1 立方厘米而相當
於溶液中 Na_2CO_3 之量為 2.2 立方厘米。

即鹽酸當量溶液 2.2 立方厘米相當於 $\frac{2.2}{1000} \times 53$ 克之
 Na_2CO_3 。

故試料溶液每升所含 Na_2CO_3 之量

$$= \frac{2.2 \times 53 \times 1000}{1000 \times 50} = 2.33 \text{ 克。}$$

第四章 用當量酸類與當量鹼類之測定法

普通試藥中所含氫氧化鈉(NaOH)量之測定

原理： $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

由上列之化學式可知硫酸 98 克能中和 80 克之氫氧化鈉。一升硫酸當量溶液中所含有之硫酸為 49 克，故一升硫酸當量溶液能中和 40 克之氫氧化鈉。

方法：用移液管量取含有氫氧化鈉之試藥 20 立方厘米置於清潔之燒杯中。加入數滴甲基橙或甲基紅後，乃用滴定管量取某一定量之硫酸當量溶液($N\text{H}_2\text{SO}_4$)徐徐滴入燒杯內之試料中，至溶液適變為紅色時，即行停止。記其所滴入之量為若干 c. c.，再如法滴定一次。若兩次滴定所消耗硫酸當量溶液之量微有參差，則取其平均數，為滴定時所需之量。

實例：設在實驗時，中和 20 立方厘米含有氫氧化鈉試藥，所需之硫酸當量溶液為 52 立方厘米，則試藥中所含有 NaOH 量之百分數，可依下法計算之。

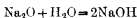
$$1000 : 40 :: 52 : x$$

$$x = 2.080 \text{ 克}$$

由此可知 20 立方厘米試藥中所含有之氫氧化鈉為 2.080 克，而每 100 立方厘米試藥中所含有之量為 10.40 克。

通常所用之氫氧化鈉試藥，約為一升之水中含有 100 克氫氧化鈉之溶液。欲知滴定所得之結果是否正確，可用溶液之比重 (specific gravity) 以證明之。就氫氧化鈉溶液之比重言，100 立方厘米含有 10.8 克氫氧化鈉之溶液，其比重約為 1.10。因各種物質在液體中溶解，溶液中所含之量與其比重均有一定之關係。

由上述實驗所得之結果，既知溶液 100 立方厘米中所含氫氧化鈉 (NaOH) 之量為 10.4 克，亦可推知其溶液每 100 立方厘米中所含 Na_2O 之量。因



故 80 克之氫氧化鈉 (NaOH) 中含有 Na_2O 之量為 62 克，由

$$80 : 62 :: 10.4 : x$$

$$x = 8.06$$

可知用作試料氫氧化鈉溶液，每 100 立方厘米中所含之

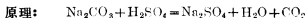
Na_2O 爲 8.06 克。

普通試藥中所含氫氧化銨(NH_4OH)量之測定

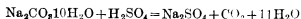
原理： $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

由上列之化學式可知 70 克之氫氧化銨 (ammonium hydroxide) 相當於 98 克之硫酸，硫酸當量溶液爲一升水中含有 49 克之 H_2SO_4 ，故一升 $N.\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液能中和 35 克之 NH_4OH 。

方法與實例：用移液管量取含有氫氧化銨之試藥 10 立方厘米置於清潔之燒杯中。加入數滴甲基紅後，乃用滴定管盛取某一定量之硫酸當量溶液 ($N.\text{H}_2\text{SO}_4$) 徐徐滴入燒杯內，至溶液適變爲淡紅色時，即行停止。記其所滴入之量爲若干立方厘米。設燒杯內溶液變爲淡紅色，所需滴入之硫酸當量溶液爲 40 立方厘米。因一升含有 35 克氫氧化銨之當量溶液相當於硫酸當量溶液 1000 立方厘米。即 1 立方厘米之氫氧化銨當量溶液相當於 1 立方厘米之硫酸當量溶液。現用作試料溶液 10 立方厘米中所含之氫氧化銨須 40 立方厘米之硫酸當量溶液始能使其中和，即其所含氫氧化銨之量，強於氫氧化銨當量溶液四倍。是其一升中所含氫氧化銨之量爲 140 克。

洗濯鹼中所含 Na_2O 量之測定

由上列之化學式可知硫酸 98 克能中和碳酸鈉 (Na_2CO_3) 106 克。故硫酸當量溶液 1000 立方厘米能中和碳酸鈉 53 克。因純粹之洗濯鹼為含有結晶水之碳酸鈉，其分子式為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。故秤取結晶碳酸鈉時，應加入結晶水之量一併計算，其化學式可依下法列之。



由上式可知 98 克硫酸能中和 286 克洗濯鹼，其中所含之 Na_2CO_3 為 106 克。故硫酸當量溶液 1000 立方厘米能中和含有 53 克 Na_2CO_3 之洗濯鹼 143 克。

由洗濯鹼之分子量，可知洗濯鹼 286 克中所含有之 Na_2O 為 62 克。

方法： 秤取洗濯鹼 7 克，使其先溶於 100 立方厘米之水中，待其完全溶解後，再稀釋為 250 立方厘米之溶液。取所製之洗濯鹼溶液 50 立方厘米置於燒杯中，加入甲基橙數滴，用硫酸當量溶液滴定之，至溶液呈有紅色之時即行停止。記其所消耗之硫酸當量溶液為若干立方厘米，再如法重行滴定一次，取

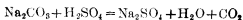
兩次滴定所消耗硫酸當量溶液之中數，為 50 立方厘米洗濯鹼溶液滴定時所需之量。

實例：設稱取洗濯鹼 6.8 克，用水溶解而成 250 立方厘米溶液。每次取用 50 立方厘米用硫酸當量溶液滴定之，設兩次滴定所需硫酸當量溶液之量，均為 9.2 立方厘米。由此可知 6.8 克洗濯鹼完全中和所需之硫酸當量溶液為 $9.2 \text{ c.c.} \times 5 = 46$ 立方厘米。故洗濯鹼 100 克完全中和所需之硫酸當量溶液為

$$6.8 : 46 :: 100 : x$$

$$x = 676.4 \text{ 立方厘米}$$

已知硫酸當量溶液 1000 立方厘米相當於碳酸鈉 (Na_2CO_3) 53 克，亦即相當於 31 克之 Na_2O ，其化學方程式如下：——



由下式計算可知洗濯鹼 100 克中所含 Na_2O 之量為 20.97 克，因

$$1000 : 31 :: 676.4 : x$$

$$x = 20.97 \text{ 克之 } \text{Na}_2\text{O}$$

由下式計算可知洗濯鹼 6.8 克中所含之 Na_2O 之量為 1.426 克。

$$1000 : 31 :: 46 : x \text{ (Na}_2\text{O)}$$

$$x = 1.426 \text{ 克之 Na}_2\text{O}$$

更可由上式計算洗濯鹼中所含 Na_2O 之百分數。

$$6.8 : 1.426 :: 100 : x$$

$$x = 20.97 \text{ 洗濯鹼中所含 Na}_2\text{O 之百分數。}$$

但依理論上言，洗濯鹼中所含 Na_2O 之百分數為 21.68，其求得之方法如下：——

因含有結晶水之碳酸鈉($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)之分子量 = 286。

而 Na_2O 之分子量 = 62

$$286 : 62 :: 100 : x$$

$$x = 21.68 \text{ 洗濯鹼中所含 Na}_2\text{O 之百分數。}$$

洗濯鹼中所含 Na_2O 之百分數在實驗中所得之結果，與理論上不同之原因，係由洗濯鹼不純，含有雜質所致。因洗濯鹼中常含有百分之三至四，硫酸鈉與氯化物。此種物質在稀硫酸中均不能發生化學反應，故在理論上洗濯鹼中所含碳酸鈉(Na_2CO_3) 之百分數應為 37% 強，但實際上所含之量亦僅為 34% 至 36%。

學者甚易由上述試驗所得之結果，實際上洗濯鹼中所含 Na_2O 之百分數 20.97，以求得實際上洗濯鹼所含碳酸鈉

(Na_2CO_3) 之百分數。因由碳酸鈉之分子式,可知 62 克之 Na_2O 相當於 106 克之 Na_2CO_3 ,故由洗濯鹼中所含 Na_2O 之百分數,可求得其中所含 Na_2CO_3 之百分數。其式如下:—

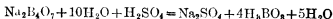
$$62 : 106 :: 20.97 : x$$

$$x = 35.85 \text{ 克之 } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

由此可知實驗所用洗濯鹼中所含之碳酸鈉為 35.85%。

硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)中所含 Na_2O 量之測定

原理: 在第二章曾述調製硫酸當量溶液以硼砂定標準,所生之化學反應其式如下:—



觀上列之化學式可知硫酸當量溶液 1000 c. c. 能中和硼砂(borox $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 191 克。由 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之分子量為 382,可推知硼砂 191 克中所含之 Na_2O 為 31 克,硼砂 382 克中所含之 Na_2O 為 62 克。

方法: 稱取已研為粉末之硼砂 5 克,溶解於 250 立方厘米之水中,再稀釋為 500 立方厘米之溶液。取硼砂溶液 100 立方厘米加入甲基橙數滴為指示劑,再用硫酸當量溶液滴定之,至溶液適呈紅色時,即行停止。記其滴入之硫酸當量溶液

爲若干立方厘米。

實例：在實驗時稱取硼砂 4.87 克，溶於 500 立方厘米之水中，每次取 100 立方厘米硼砂溶液，用硫酸當量溶液滴定之。設兩次滴定所需硫酸當量溶液之量每次均爲 5.1 立方厘米。即硫酸當量溶液 5.1 立方厘米能中和試料硼砂溶液 100 立方厘米。則中和試料硼砂溶液 500 立方厘米所需之硫酸當量溶液爲 5.1 立方厘米 $\times 5 = 25.5$ 立方厘米。因 1000 立方厘米硫酸當量溶液所含之硫酸，相當於 31 克之 Na_2O 。故可由下式計算試料 500 立方厘米中所含之 Na_2O 爲 0.7905 克。

$$1000 : 31 :: 25.5 : x$$

$$x = 0.7905 \text{ 公分之 } \text{Na}_2\text{O}$$

既知 4.87 硼砂中所含有之 Na_2O 爲 0.7905 克，故

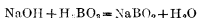
$$\frac{0.7905 \times 100}{4.87} = 16.23 \text{ 百分數}$$

由此可知試料中所用之硼砂含有 Na_2O 百分之 16.23。

硼砂中所含 B_2O_3 量之測定

硼酸(boric acid H_3BO_3)之性質可視爲一鹼度酸 (mo-

nobasic acid), 其與氫氧化鈉所發生之作用如下:——



遊離之硼酸不能用常法以氫氧化鈉滴定之。但有甘油存在時, 則成爲強酸, 謂之甘油硼酸(glycerl-boric acid $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{POH}$)。用酚酞爲指示劑, 能以氫氧化鈉滴定之。(參閱第三章)。

由上述硼砂中所含 Na_2O 量之測定, 可知硼砂中加硫酸有遊離之硼酸(H_3BO_3)發生。設鹼性之硼砂溶液, 先爲適量之硫酸所中和, 則其中所發生之硼酸亦可用 NaOH 滴定之。

方法與實例: 用上節實驗中所調製之硼砂溶液 50 立方厘米, 依據上節實驗結果每 100 立方厘米硼砂溶液需硫酸當量溶液 5.1 立方厘米始能使其中和。現於硼砂溶液 50 立方厘米中應加硫酸當量溶液 2.55 立方厘米使其適相中和。並加甘油 10 立方厘米於此混合液中然後用酚酞爲指示劑, 以氫氧化鈉當量溶液滴定之。當試料溶液初呈紅色之時, 更增加 10 立方厘米甘油於溶液中; 若所呈之顏色消失, 則仍須滴入氫氧化鈉當量溶液; 若所呈之顏色不褪, 則爲所滴加之氫氧化鈉當量溶液已足之證。如法重行滴定一次, 以兩次滴定所需氫氧化鈉當量溶液之平均中數, 爲滴定所需之量。

設實驗時試料硼砂溶液 50 立方厘米滴定所需之氫氧化鈉當量溶液為 5.1 立方厘米，則試料硼砂溶液 500 立方厘米滴定時所需之氫氧化鈉當量溶液為 51 立方厘米。而氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米之量與 34.8 克之 B_2O_3 相當，故依以下之比例式可知：——

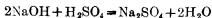
$$1000 : 34.8 :: 51 : x$$

$x = 1.776$ 克。即硼砂 4.87 克中含有 1.776 克之 B_2O_3 。

由以上實驗之結果，可知試料硼砂中所含有之 B_2O_3 實際占 36.5%。而在理論上硼砂中 B_2O_3 之含量為 36.53%，二者之誤差甚微。

粗製氫氧化鈉中 Na_2O 量之測定

原理：由下列之化學方程式可知粗製氫氧化鈉與硫酸所起之化學反應。



由上式可知硫酸當量溶液 1000 立方厘米相當於 40 克之氫氧化鈉或 31 克之 Na_2O 。

方法：氫氧化鈉為極易潮解之物質，故須用下述之方法稱取之。在有塞之大試驗管中置棒狀氫氧化鈉數條，如見其潮

解而為塊狀時，立即塞緊。秤其全體之重量後取出其未潮解而仍成棒狀者，再將試管塞緊秤之，使取出之量適為所需之量。將如此秤得之氫氧化鈉用蒸餾水溶解於 500 立方厘米之量瓶中，使其量適與量瓶頸上所刻劃之標誌一致，用瓶塞塞緊充分震盪之。滴定時先用移液管量取 100 立方厘米氫氧化鈉溶液置於清潔燒杯中，加入甲基橙為指示劑，以硫酸當量溶液滴定之。如法試驗二次，記其每次滴定所需之硫酸當量溶液為若干立方厘米。取兩次之平均數為滴定時所需硫酸當量溶液之量。

實例：設實驗時溶解為 500 立方厘米溶液所用粗製氫氧化鈉之量為 5 克。兩次滴定，氫氧化鈉溶液 100 立方厘米所需之硫酸當量溶液為 22.1 立方厘米與 21.9 立方厘米。則其平均每 100 立方厘米氫氧化鈉溶液滴定所需之量為 22 立方厘米。已知硫酸當量溶液 1000 立方厘米能中和 Na_2O 31 克，依其比例求之。

$$1000 : 31 :: 22 : x$$

$$x = 0.682$$

故知硫酸當量溶液 22 立方厘米所中和之氫氧化鈉溶液 100 立方厘米中，所含有之 Na_2O 為 0.682 克。因氫氧化鈉溶液 100 立方厘米含有粗製氫氧化鈉之量為 1 克，故知試料氫

氧化鈉中所含之 Na_2O 爲 68.2%。

由 Na_2O 與 NaOH 之分子量，知 62 份之 Na_2O 相當於 80 份之 NaOH 。即 80 克氫氧化鈉中所含 Na_2O 之量爲 62 克或 40 克，氫氧化鈉中所含 Na_2O 爲 31 克。由下列之比例式，可知粗製氫氧化鈉中所含之純氫氧化鈉之量爲 88%

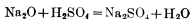
$$31 : 40 :: 68.2 : x$$

$$x = 88\%$$

因粗製氫氧化鈉成分甚雜，含有碳酸鈉，硫酸鹽，硫化物，氯化物，甚至含有銨與氧化鐵等雜質。故其中純氫氧化鈉之百分數較低也。

用硫酸當量溶液測定試料鹼鹽中 Na_2O 或 K_2O 之量

原理：由下列之方程式可知 98 份 H_2SO_4 之化學作用，相當於 62 份 Na_2O 或 94 份 K_2O 之化學作用。

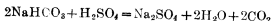
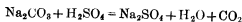


因硫酸當量溶液 1000 立方厘米中所含有之 H_2SO_4 爲 49 克。鹼性氧化物與酸相作用則生鹽及水，故硫酸當量溶液 1000 立方厘米能中和 Na_2O 31 克或 K_2O 47 克。硫酸當量溶

液 1 立方厘米等於 Na_2O 0.031 克或 K_2O 0.047 克。

方法：精密秤取試料鹼鹽 1 克，用水溶解為 250 立方厘米之溶液。取 50 立方厘米置於清潔燒杯中用甲基橙為指示劑，以硫酸當量溶液滴定之。如法試驗二次以求其正確之結果。設滴定時發生氣泡，則為有碳酸鹽之證。故在此種實驗中如用石蕊溶液為指示劑，須先加熱沸騰，使其中之二氧化碳完全放出。否則在反應未完成以前，即能使其變色，致所得之結果不能正確。

實例：測定鈉鹽中所含 Na_2O 量百分數之時，精密秤取鈉鹽 1 克，溶解為 250 立方厘米之溶液。每次取其五分之一量 50 立方厘米，以甲基橙為指示劑，用硫酸當量溶液滴定之，而記其結果。雖有時為碳酸鹽 Na_2CO_3 或酸性碳酸鹽能發生氣泡。但此種情形與每一立方厘米或每一升硫酸當量溶液之值無關，由下列之化學反應式可以明瞭。



觀以上二化學反應式，可知在碳酸鈉 (Na_2CO_3) 或酸性碳酸鈉 (NaHCO_3) 中所含 Na_2O 之量相同。

設每次滴定用 50 立方厘米之鈉鹽溶液，兩次滴定所需

硫酸當量溶液之量，為

第一次滴定 2.4 立方厘米 $N. H_2SO_4$

第二次滴定 2.3 立方厘米 $N. H_2SO_4$

由兩次滴定所需硫酸當量溶液之量平均計之，知每 50 立方厘米鈉鹽溶液滴定時所需之量為 2.35 立方厘米。故 250 立方厘米鈉鹽溶液滴定所需之量為 $5 \times 2.35 = 11.75$ 立方厘米硫酸當量溶液。已知 1000 立方厘米硫酸當量溶液能中和 31 克之 Na_2O 。故

$$1000 : 31 :: 11.75 : x$$

$$x = 0.3643 \text{ 克 } Na_2O$$

由上式知試料鈉鹽 1 克中含有 0.3643 克 Na_2O 。故知試料含有 Na_2O 之百分數為 36.43%。

硫酸含量之測定



由以上之反應式可知每一升含有 40 克 $NaOH$ 之當量溶液，能中和真正硫酸 49 克。

方法：用移液管取試料硫酸 10 立方厘米置於清潔之燒杯內，以甲基橙為指示劑用氫氧化鈉當量溶液滴定之。如法

試驗兩次記其每次滴定所需氫氧化鈉當量溶液為若干立方厘米。若兩次所用之量相差過大，則重行滴定以其兩次相接近之量，平均計算之，取其中數為標準。

實例：用試驗室中之普通硫酸稀釋液 100 立方厘米為試料，每次用 10 立方厘米加入指示劑甲基橙，以氫氧化鈉當量溶液滴定之。設每次所需之量為 46.8 立方厘米，則

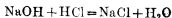
$$1000 : 49 :: 46.8 : x$$

$$x = 2.29 \text{ 克 (即 10 立方厘米試料中所含真正硫酸之量)}$$

由此可知試料 100 立方厘米中所含真正硫酸之量為 $10 \times 2.29 = 22.9$ 克。

化驗室中所用之普通稀硫酸，係由比重 1.8 之純硫酸 12 立方厘米稀釋而成。其 100 立方厘米中所含有硫酸之量約為 21.6 克。此種稀硫酸之比重為 1.16，故其中所含 H_2SO_4 約為 23%。由此實驗可知硫酸當量溶液之測定在其百分組成與比重間有一定之關係。

學者可照上述方法，依下列之化學反應式用氫氧化鈉當量溶液測定稀硝酸與稀鹽酸之強度。

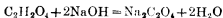


以上之化學反應式表示氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米適足以中和一克分子量之鹽酸或硝酸。即 36.5 克鹽酸或 63 克硝酸。

在測定鹽酸與硝酸之強度時，可用甲基紅或酚酞為指示劑。

市售草酸(commerical oxalic acid)值之測定

原理：結晶草酸之成分為 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，在溶液中與氫氧化鈉發生作用而成草酸鈉。



由上式可知氫氧化鈉 40 克，即一升氫氧化鈉當量溶液，適足以中和無水草酸 45 克或含結晶之草酸 63 克。

方法：稱取市售之草酸 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 2 克，經水溶解後，稀釋之使適為 250 立方厘米之溶液。用移液管取 50 立方厘米置於清潔之燒杯中，如前述以強鹼類之溶液滴定弱酸類溶液之方法加入酚酞為指示劑，用氫氧化鈉當量溶液滴定之。如法至少滴定兩次，記其所得結果，每次所用氫氧化鈉當量溶液之量為若干立方厘米。

實例：設稱取市售結晶草酸 2 克，用水溶解為 250 立

方厘米之溶液，每次用 50 立方厘米滴定需氫氧化鈉當量溶液 6.3 立方厘米始能使溶液中之酚酞呈深紅色。重復試驗所得結果其值亦相同。如是可比例計算之。

$$1000 : 45 :: 6.3 : x$$

$$x = 0.2835 \text{ 克 } H_2C_2O_4$$

試料 50 立方厘米中所含有之 $H_2C_2O_4$ 為 0.2835 克。全試料 250 立方厘米中所含有 $H_2C_2O_4$ 之量應為 $0.2835 \times 5 = 1.4175$ 克即 2 克，市售結晶草酸中所含之無水草酸為 1.4175 克，故

$$2 : 1.4175 :: 100 : x$$

$$x = 70.87$$

市售結晶草酸中所含之純 $H_2C_2O_4$ 為 70.87%。

就理論上而言，純粹結晶草酸鹽 ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) 其中所含無水草酸與水之百分比如下：

$$H_2C_2O_4 \dots\dots\dots 71.42\%$$

$$H_2O \dots\dots\dots 28.58\%$$

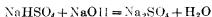
$$100.00$$

市售之草酸常含有少量之硫酸鈉或硫酸鉀，其質不純，故百分率在理論上標準之下。調製純粹草酸之方法，應先溶解於熱稀鹽酸中，使其成為飽和溶液。待冷後用水洗其結晶，由此

種方法可除去其中所含之雜質。

酸性硫酸鹽中 SO_3 量之測定

硫酸鹽中如 NaHSO_4 與 KHSO_4 均為酸性鹽 (acid salt), 故稱為酸性硫酸鈉與酸性硫酸鉀。在水溶液中與氫氧化鈉起化學作用而成為普通之硫酸鹽。其化學反應式如下:—



由上式可知氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米能中和酸性硫酸鈉 120 克, 其中所含有之無水硫酸酐 (sulphuric anhydride SO_3) 為 80 克。若就 SO_4 而言, 則含有 SO_4 之量為 96 克。故在酸性硫酸鹽中能用氫氧化鈉當量溶液測定其所含 SO_3 或 SO_4 之量。

方法: 秤取酸性硫酸鈉 5 克, 溶解於水中製成 250 立方厘米之溶液。取 50 立方厘米置於清潔之燒杯中以甲基紅或酚酞為指示劑, 用氫氧化鈉當量溶液滴定之, 記其所用氫氧化鈉當量溶液之量為若干立方厘米, 再重複滴定一次, 觀其所需之量是否一致。

實例: 秤取酸性硫酸鈉 5 克, 製成溶液 250 立方厘米。取 50 立方厘米置於燒杯中用氫氧化鈉當量溶液滴定之。設所

需之量，爲 8.3 立方厘米，重複滴定一次所需之量，亦與此相同。

因氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米相當於 SO_3 之量爲 80 克故。

$$1000 : 80 :: 8.3 : x$$

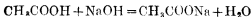
$$x = 0.664 \text{ 克之 } \text{SO}_3$$

50 立方厘米酸性硫酸鈉溶液中所含之酸性硫酸鈉爲一克。現既知一克酸性硫酸鈉中所含之 SO_3 爲 0.664 克，故知酸性硫酸鈉中所含 SO_3 之百分數爲 66.4。但在理論上按分子量計算，酸性硫酸鈉所含 SO_3 之百分數爲 66.6%。二者之差乃因其中含有雜質之故。此種對於物質中含量之測定，有用所謂剩餘滴定法 (method of back titration) 者。於試料酸性硫酸鈉溶液中加入過量之氫氧化鈉當量溶液，以酚酞爲指示劑，而用鹽酸當量溶液滴定過量之氫氧化鈉。設在加入氫氧化鈉當量溶液時，記其所加入之量，其中一部份既爲試料溶液中酸性硫酸鈉所化合，在溶液中存留者爲其剩餘之一部份。現以鹽酸當量溶液滴定，知其化合後所剩餘過量氫氧化鈉之量，則由其原加入之量中，減去其剩餘之量，則爲酸性硫酸鹽化合時所需之量。

例如用上述實驗中所調製之酸性硫酸鈉溶液 50 立方厘米，加入氫氧化鈉當量溶液 10 立方厘米，以酚酞為指示劑。用 0.8 鹽酸當量溶液 (0.8N. HCl) 滴定其剩餘之過量氫氧化鈉當量溶液。設所需之 0.8 鹽酸當量溶液為 2.1 立方厘米。因 0.8 鹽酸當量溶液 2.1 立方厘米 ($0.8 \times 2.1 = 1.7$ 立方厘米) 等於鹽酸當量溶液約 1.7 立方厘米，故知酸性硫酸鈉溶液中所加入之氫氧化鈉除與硫酸化合外，剩餘之量須鹽酸當量溶液 1.7 立方厘米始能使其中和。鹽酸當量溶液 1.7 立方厘米相當於氫氧化鈉當量溶液 1.7 立方厘米，故知化合後所剩餘之氫氧化鈉當量溶液亦為 1.7 立方厘米。由所加入之氫氧化鈉當量溶液 10 立方厘米減去所剩餘之過量氫氧化鈉當量溶液 1.7 立方厘米 ($10 - 1.7 = 8.3$ 立方厘米)，故知酸性硫酸鈉化合所需之量為氫氧化鈉當量溶液 8.3 立方厘米，由剩餘滴定法所得之結果與前直接滴定所得之結果相同。

普通醋酸中所含酸量之測定

原理：醋酸與氫氧化鈉起化學作用成為醋酸鈉，其化學反應式如下：



醋酸定量用氫氧化鈉當量溶液，由以上之化學反應式可知氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米恰能中和醋酸 60 克，而醋酸為一鹼度酸。

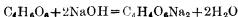
方法：取實驗室中所用普通醋酸 10 立方厘米以酚酞為指示劑，用氫氧化鈉當量溶液滴定之。

實例：試驗時用普通醋酸 10 立方厘米置於燒杯中。按以上方法用 0.956 氫氧化鈉當量溶液滴定之。設所需之量為 31.4 立方厘米，則試料醋酸之強度較所用之氫氧化鈉當量溶液強 3.14 倍。由上述之化學反應式已知氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米能中和醋酸 60 克。現所用者為 0.956 氫氧化鈉當量溶液，則其 1000 立方厘米能中和 $0.956 \times 60 = 57.36$ 克之醋酸。因滴定之結果，知試料醋酸之強度較所用氫氧化鈉溶液強 3.14 倍，故其每升中含有醋酸之量為 $3.14 \times 0.956 \times 60 = 180$ 克。由此求得之結果更可用液體比重計(hydrometer)以證實之，因醋酸在攝氏 15° 時之比重 S.G. = 1.025，由此可以校核由容量分析所得之結果是否正確。

普通酒石酸或檸檬酸中所含酸量之測定

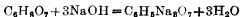
酒石酸(tartaric acid)為一種無水酸，且為固體，秤量亦

較便利。分子式爲 $C_4H_6O_6$ 其中含有二原子可化代之氫，故爲二鹼度酸(dibasic acid)。實驗時可秤取 2 克加酚酞爲指示劑用氫氧化鈉當量溶液中中和之，以證明其中可化代之氫爲二原子。由以下化學反應式中酒石酸之分子量，可計算其發生中和作用所需氫氧化鈉之量。



檸檬酸結晶之分子式爲 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 其中含有三原子可化代之氫故爲三鹼度酸(tribasic acid)。實驗時亦可用酚酞爲指示劑，以氫氧化鈉當量溶液中中和之，證明其中可化代之氫爲三原子。

由以下化學反應式中檸檬酸之分子量，可計算其發生中和作用所需氫氧化鈉之量。



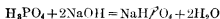
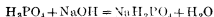
由此觀之，依前述市售草酸值之測定法。亦可用氫氧化鈉當量溶液以測定上述二種有機酸類之值。

在滴定酒石酸或檸檬酸時，雖均可用酚酞爲指示劑，但有一項應注意之點，卽在上述二種有機酸之滴定时，指示劑顏色之變化不能似在無機酸中之敏銳。若用剩餘滴定法，先於試料中加過量之氫氧化鈉當量溶液。待其中和之後，再用鹽酸滴定

其剩餘之量，則所得結果較為正確。

普通磷酸所含酸量之測定

磷酸(phosphoric acid H_3PO_4) 與氫氧化鈉所發生之化學反應，可分為二步，茲表示之如下：——



由以上之二化學反應式觀之，可知一分子磷酸與一分子氫氧化鈉發生化學作用，成爲一分子磷酸二氫鈉 (sodium dihydrogen phosphate NaH_2PO_4) 與水；一分子磷酸與二分子氫氧化鈉發生化學作用成爲一分子磷酸氫二鈉 (disodium hydrogen phosphate Na_2HPO_4) 與水。取比重 1.5 之磷酸 2 立方厘米或 3 立方厘米用水稀釋爲 250 立方厘米之溶液，以甲基橙與酚酞兩種指示劑加入試料中，用十分之一氫氧化鈉常量溶液滴定之。第一步化學反應之完成，可由甲基橙指示劑顯示之。因在試料溶液中氫離子濃度 $pH = 4.4$ 時，係一分子磷酸與一分子氫氧化鈉所發生之化學反應完成，所成者爲磷酸二氫鈉。過此以往再加入鹼性溶液則呈黃色。若用此時所加入氫氧化鈉常量溶液之量，以 3 乘之，則爲全試料磷酸溶液中和

所需之量。因根據上列之二化學反應式，三分子之氫氧化鈉加於磷酸中與磷酸化合成為磷酸二氫鈉者為一分子氫氧化鈉也。第二步化學反應之完成，在溶液中氫離子濃度 $\text{pH} = 9.6$ 之時。故酚酞可用為表示此種鹼性反應之指示劑。若用此時加入氫氧化鈉當量溶液之量，以 $\frac{1}{2}$ 乘之，則亦為全試料磷酸溶液中和所需之量。因根據上列之化學反應式三分子氫氧化鈉加於磷酸中，與磷酸化合成為磷酸氫二鈉者，為二分子氫氧化鈉也。

由以上滴定時所用十分之一氫氧化鈉溶液之量計算之，即可知所用試料所含磷酸之量。

練習題

(1) 設硫酸標準溶液 1 立方厘米中所含之硫酸為 0.049 克。問用此種標準溶液 10 立方厘米能中和 (a) 碳酸鈉、(b) 氫氧化鈉、(c) 氧化鈉、(d) 氣體氮各若干克？

(2) 有氫氧化鈉溶液 20 立方厘米須硫酸當量溶液 20.4 立方厘米始能使之中和，問此種溶液之當量度，及每一升中含有氫氧化鈉若干？

(3) 問一克分子量之硫酸鈉 (Na_2SO_4) 含有 Na_2O 若干

克，100 克硫酸鈉中含有若干 Na_2O ?

(4) 在溫度攝氏 0 度，壓力 760 毫米(mm) 時，10 升之氮溶於水中須若干量之硝酸或硫酸始能使之中和?

(5) 有每一升含有 KOH 四十克之氫氧化鉀溶液 300 立方厘米 用 100 立方厘米硫酸溶液或 100 立方厘米硝酸溶液均能使其中和，問此種硫酸溶液或硝酸溶液中所含之酸量各為若干?

(6) 二分之一草酸當量溶液一升所含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之量應為若干克?

(7) 醋酸當量溶液一升所含之醋酸 CH_3COOH 應為若干克?

(8) 中和硫酸氫鈉 20 克需十分之一氫氧化鈉當量溶液若干克?

(9) 某種酸溶液 100 立方厘米能為 50 立方厘米之氫氧化鈉當量溶液所中和，問某種酸溶液 1 立方厘米之強度相當於氫氧化鈉若干克?

(10) 鹹灰中所含 Na_2O 之量為百分之五十六，問在此種鹹灰中含有碳酸鈉若干?

(11) 白雲石 (mineral dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 所含之

碳酸鈣爲百分之三十三，依此推算其中所含之 CaO 有若干？

(12) 測某種鈉鹽中所含 Na_2O 之百分數，中和 4 克所需之硫酸當量溶液爲 53.5 立方厘米，試計算其百分數。

(13) 十分之一硫酸當量溶液 500 立方厘米中有 SO_4 若干克？

(14) 調製二分之一硫酸氫鉀當量溶液需硫酸氫鉀若干克。

(15) 試以化學反應式表示用 $\frac{N}{2}$ 硫酸氫鉀規定氫氧化鈉溶液所發生之化學作用。

(16) 比重 1.22 之稀硫酸 1 升中所含之純硫酸 (H_2SO_4) 有若干克？

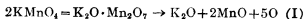
第五章 用十分之一高錳酸鉀

當量溶液之測定法

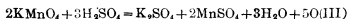
用高錳酸鉀測定法之理論

實驗：取結晶硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 一小塊，溶於冷水中加稀硫酸數滴再用高錳酸鉀之稀溶液逐漸滴入，而注意其顏色之消失，至最後一滴之高錳酸鉀溶液加入而顏色不變時，即表示所加入之高錳酸鉀已達過量之程度。利用此種化學反應，可測定溶液中所含亞鐵之量。

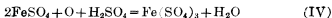
上述實驗中所生之化學反應，乃由於高錳酸鉀氧化其中亞鐵而成鐵，可以下列化學方程式表示之：——



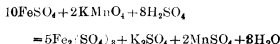
由以上之 (I) 式可表明二分子高錳酸鉀在溶液中能失去五原子氧，因溶液中有硫酸存在高錳酸鉀乃成爲硫酸鉀與硫酸錳，其化學方程式如下：——



在(II)式中表示者為亞鐵氧化為鐵所起之氧化作用，因溶液中有硫酸存在。其化學方程式如下：——



由以上(II)式知一原子氧可氧化二分子亞鐵，二分子高錳酸鉀，既有五個氧原子可利用之以起氧化作用，則二分子高錳酸鉀可氧化十分子硫酸亞鐵而成硫酸鐵。故(IV)式中 FeSO_4 之五倍加(III)式所得之化學方程式如下：——



由(I)式可知二分子高錳酸鉀在溶液中能發生五原子氧，則高錳酸鉀 316 克能發生氧 80 克。根據當量溶液之定義，係一升溶液中含有與氫一克化學作用相當之物質。現用高錳酸鉀 316 克溶於水中製成一升溶液。因其中有 80 克之氧是其化學作用相當於 10 克之氫，為含有十克當量。故知高錳酸鉀當量溶液，每一升中所應含之量，為 $316 \div 10 = 31.6$ 克高錳酸鉀。十分之一高錳酸鉀當量溶液。為每一升溶液中含有 3.16 克高錳酸鉀。

因高錳酸鉀 31.6 克，其化學作用相當於亞鐵 56 克，故十

分之一高錳酸鉀當量溶液一升，適能氧化亞鐵 5.6 克使其成爲鐵。

十分之一高錳酸鉀當量溶液規定法

有二種方法可用之以規定高錳酸鉀當量溶液之標準；即用硫酸亞鐵銨（ferrous ammonium sulphate）規定法與用草酸鈉（sodium oxalate）規定法。但所用之硫酸亞鐵銨及草酸鈉均須絕對純粹，不含有雜質。高錳酸鉀當量溶液在使用之前，宜用此兩種物質以定其正確之標準。高錳酸鉀在溶液中略能分解而失去一小部份之氧，調製十分之一當量溶液時，用 3.16 克高錳酸鉀溶於一升之水中，所製成者，不能適爲十分之一當量溶液，應秤取約爲 3.2 克之量，先溶於熱水中，待其溶解後再加冷水使其量適爲一升。

(a) 用硫酸亞鐵銨規定法

精確秤取純硫酸亞鐵銨（ $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）3.5 克溶解於水中，加硫酸數滴，再加水稀釋使其量適爲 250 立方厘米。裝入瓶中塞緊，以免其與外間空氣相通。

先於有玻璃活塞之滴定管中盛滿調就之高錳酸鉀溶液。用移液管吸取硫酸亞鐵銨溶液 5.0 立方厘米置於清潔燒杯中，

加入稀硫酸 20 立方厘米，用高錳酸鉀溶液滴定之。至滴入時所呈之紅色不生變化，乃立即停止。滴定時將燒杯置於白色磁磚上，則觀察顏色變化，可格外明瞭。且至少須滴定二次，以觀其滴入高錳酸鉀之量，是否一致。若相差太多，則須重行滴定一二次，取其每次所需量最相近之中數為標準計算之。

設實驗時，三次滴定之結果，所得中數之值為 17.1 立方厘米即硫酸亞鐵銨 50 立方厘米須滴入高錳酸鉀溶液 17.1 立方厘米始得略呈顏色。

按硫酸亞鐵銨之分子量為 392，其中含有亞鐵之量為 56 克，適占七分之一。現用者為 250 立方厘米水中含有 3.5 克硫酸鐵銨溶液，則 50 立方厘米中所含之硫酸亞鐵銨為 0.7 克。而其中所含之亞鐵為 0.1 克。故由上實驗之結果，知所調製之高錳酸鉀 17.1 立方厘米相當於亞鐵鹽 0.1 克。

高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米能氧化 56 克之亞鐵成為鐵，其十分之一當量溶液 1000 立方厘米能氧化亞鐵 5.6 克成為鐵。則 0.1 克亞鐵氧化成為鐵所需者為 $\frac{1000 \times 0.1}{5.6} = 17.86$ 立方厘米 $\frac{N}{10}$ KMnO_4 。現用之高錳酸鉀溶液 17.1 立方厘米即能氧化亞鐵 0.1 克，是其濃度較十分之一當量溶液強。若使其合於當量溶液之標準，則每 17.1 立方厘米中須增加

水 0.76 立方厘米。按 $17.1 \times 50 = 855$ 立方厘米。設取現用之高錳酸鉀溶液 855 立方厘米製為當量溶液，則所應加之水為 $0.76 \times 50 = 38$ 立方厘米。可按此種計算之數字，用滴定管精密量取所需加之水調製之。

設所用之高錳酸鉀溶液如上法加水稀釋後，重復測定其標準是否適合當量溶液。可秤取硫酸亞鐵銨 1.4 克(含有亞鐵 0.2 克)溶解於水中略加稀硫酸使其呈酸性。而以稀釋後之高錳酸鉀溶液滴定之。設滴定時適需 35.7 立方厘米高錳酸鉀溶液滴入，始能呈粉色而不變化。因每 0.1 克亞鐵氧化所需之高錳酸鉀溶液適為 17.86 立方厘米，乃為適合於當量十分之一高錳酸鉀溶液。

除用調製成就十分之一高錳酸鉀當量溶液外，學者須諳習測定高錳酸鉀溶液強度之方法，庶使在分析操作時可格外便利。用已知量之硫酸亞鐵銨，測定高錳酸鉀溶液之強度已如上述。例如在應用時所調製之高錳酸鉀，經滴定之結果對於硫酸亞鐵銨 1.048 克之溶液，需高錳酸鉀溶液 20.32 立方厘米滴入始能呈粉紅色。因高錳酸鉀 316 克能氧化 10 克分子量硫酸亞鐵銨之量 = 3921 克。故現用之高錳酸鉀溶液 20.32 立方厘米內所含有高錳酸鉀之量為 $\frac{316 \times 1.048}{3921}$ 克。則現用高

錳酸鉀溶液 1000 立方厘米中所含高錳酸鉀之量爲

$$\frac{1000 \times 3.16 \times 1.043}{20.32 \times 3921} = 4.122 \text{ 克。}$$

即每升中含有高錳酸鉀 4.122 克。

十分之一高錳酸鉀當量溶液，爲一升中含有 3.16 克之高錳酸鉀。故現用高錳酸鉀溶液之當量度 (normality) 爲

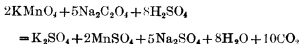
$$\frac{4.122}{3.16} \cdot \frac{N}{10} = 0.1305N。$$

(b) 用草酸鈉規定法

已調製成就之高錳酸鉀當量溶液其當量度雖爲已規定者，但經過相當時間後，則略能起分解作用，致其當量度亦略有變更。遇有此種情形時，可用草酸鈉 (sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 重行規定之。

精密秤取曾在攝氏 105 度溫熱中乾燥之純草酸鈉約 0.3 克左右，用熱水 100 立方厘米溶解之。此種滴定須溫度在 70 度與 80 度之間行之。若溫度在 60 度以下則所得結果不能正確。實驗時用溫度計置於溶液中以代替攪棒，可隨時測知其溫度。滴定時先於草酸鈉溶液中加稀硫酸 50 立方厘米，再用高錳酸鉀溶液謹慎逐漸滴入。至高錳酸鉀溶液滴入所呈之粉紅顏色不發生變化時止，即可據此種結果，測知試料高錳酸鉀之當量度。

設在實驗時調製溶液所用之草酸鈉($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 爲 0.334 克。而滴定時所需之高錳酸鉀溶液爲 38.5 立方厘米，依下列化學方程式可計算其當量度：——

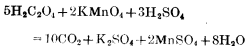


由上式可知高錳酸鉀 316 克之化學作用，相當 5 克分子量之草酸鈉，即相當於草酸鈉 670 克。故草酸鈉 0.334 克相當於高錳酸鉀 $\frac{316 \times 0.334}{670} = 0.1575$ 克。

以上係 38.5 立方厘米高錳酸鉀溶液中含有高錳酸鉀 0.1575 克，則 1000 立方厘米高錳酸鉀溶液中所含有者爲 $\frac{316 \times 0.334 \times 1000}{670 \times 38.5} = 4.088$ 。即每升中含有高錳酸鉀 4.088 克。

市售草酸中所含純草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)量之測定

原理：於熱草酸溶液中加硫酸後，滴入高錳酸鉀溶液，則高錳酸鉀所呈之顏色消失。發生之化學反應，可以下式表示之：——



由上式可知 316 克之高錳酸鉀能完全氧化 5 克分子量之草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 而成爲二氧化碳與水。(草酸克分子量爲 90 克, 5 克分子量之草酸爲 4.5 克。)因十分之一高錳酸鉀當量溶液, 爲一升含有高錳酸鉀 3.16 克, 故十分之一高錳酸鉀當量溶液一升能氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之量爲 4.5 克。

方法: 精密秤取市售草酸 1 克。市售草酸含有結晶水其分子式爲 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用水溶解後, 加水稀釋之使其量適爲 100 立方厘米。用移液管吸取 20 立方厘米置於清潔之燒杯中, 加濃硫酸數滴, 徐徐熱至攝氏 60 度。以滴定管盛十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。至滴入溶液之顏色不發生變化時止。再如法試驗一次, 記其每次所需之高錳酸鉀溶液爲若干立方厘米。若各次滴定所需之量, 略有不同, 可取其值平均之中數。若兩次滴定之量相差太遠, 則須重復滴定二次, 以求得其正確之量, 而計算之。

實例: 實驗時用市售草酸一克溶於水中, 製成 100 立方厘米溶液爲試料。設取試料 20 立方厘米 (內含有市售草酸 0.2 克), 以十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之, 所需之量爲 31.5 立方厘米。重復滴定一次所需之量亦與此相同。因十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米能氧化純草酸 4.5 克,

則可依下式計算之。

$$1000 : 4.5 :: 31.5 : x$$

$$x = 0.1418$$

由上式既知試料市售草酸溶液 20 立方厘米中，含有純草酸($H_2C_2O_4$)之量為 0.1418 克，則用市售草酸中含有 $H_2C_2O_4$ 之量，為 70.88%。

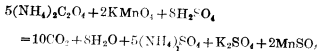
就理論上言，純粹草酸化學組成之百分比為

$H_2C_2O_4$	71.42
H_2O	28.58
	100.00

現由實驗所得百分比與理論上百分比之差，即因市售草酸不純而含有雜質之故。

能溶草酸鹽中 C_2O_4 量之測定

原理：當草酸銨(ammonium oxalate $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$) 溶解於水溶液中，而有硫酸存在時，則起氧化作用而放散 CO_2 。其化學反應式如下：——



由上式可知高錳酸鉀 316 克之化學作用相當於 440 之 C_2O_4 。故十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米之化學作用，相當於 4.4 克之 C_2O_4 。

方法： 稱取草酸銨 2.5 克溶於水中，製為 250 立方厘米之溶液。移取 25 立方厘米置於清潔之燒杯中，加入硫酸，微熱之使其溫度適在攝氏 60 度上。用滴定管盛十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，至滴入之溶液顏色不呈變化時止。

用高錳酸鉀溶液滴入草酸銨之溶液中，其顏色消褪之作用，不若滴入硫酸亞鐵銨內之迅速。故滴定時須特別注意觀察溶液中顏色之變化，至滴入溶液顏色不呈變化時止，記其滴定所需之量。

實例： 實驗時稱取草酸銨 $((NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O)$ 2.5 克，使其溶於水中製成溶液 250 立方厘米為試料。取 25 立方厘米置於清潔之燒杯中，加入硫酸，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。設第一次滴定所需之量為 34.95 立方厘米，第二次滴定所需之量為 35.05 立方厘米，則其值平均之中數為 35 立方厘米。

因十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米相當於 4.4 克之 C_2O_4 ，以下式計算之。

$$1000 : 4.4 :: 35 : x$$

$x = 0.154$ 克，即試料草酸銨溶液 25 立方厘米中含有 C_2O_4 之量為 0.154 克。

因試料草酸銨溶液 25 立方厘米中含有 C_2O_4 之量為 0.154 克，即草酸銨 0.25 克含有 C_2O_4 之量為 0.154 克。故知試料 1 克中所含有 C_2O_4 之量為 $0.154 \times 4 = 0.616$ 克。在試料草酸銨中 C_2O_4 之百分數為 61.6。

就理論上言，草酸銨中 C_2O_4 之百分數為

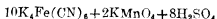
$$142 : 88 :: 100 : x$$

$x = 61.97$ 草酸銨中 C_2O_4 之百分數。

由以上所述，學者既知 88 克 C_2O_4 之化學作用相當於 90 克之 $H_2C_2O_4$ ，亦易明瞭在所用草酸中含有 $H_2C_2O_4$ 之量為若干也。

亞鐵氰化鉀中鐵量之測定

原理：亞鐵氰化鉀（potassium ferrocyanide $K_4Fe(CN)_6$ ）在溶液中能氧化而為鐵氰化鉀（potassium ferricyanide $K_3Fe(CN)_6$ ）；其化學反應式如下：——





由上式可知 31.6 克之高錳酸鉀能氧化一克分子量之亞鐵氰化鉀 ($K_4Fe(CN)_6$) 或一克分子量含結晶水之亞鐵氰化鉀 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$)。即能氧化 368 克之亞鐵氰化鉀或 422 克之含結晶水亞鐵氰化鉀。學者所應注意之事，乃結晶亞鐵氰化鉀發生氧化作用時，雖與其所含三分子水不發生關係，但在理論上，則須一併計算之。因十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米之化學作用相當於亞鐵氰化鉀 36.8 克，而亞鐵氰化鉀 36.8 克中含有 5.6 克之鐵。故 1000 立方厘米之十分之一高錳酸鉀當量溶液能氧化 5.6 克之亞鐵而成鐵。

方法：稱取黃色結晶亞鐵氰化鉀 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) 1 克，於大磁皿中用水溶解之。加入硫酸使呈強酸性，則其所呈之黃色亦因之減弱。再用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，至其所呈之粉紅色不發生變化時止。記其所需之當量溶液為若干立方厘米。再如法用相同之量重行滴定一次，觀其所需當量溶液之量是否一致。

實例：第一次用黃色結晶亞鐵氰化鉀一克如上述之方法滴定之，設需十分之一高錳酸鉀當量溶液，23.7 立方厘米始能使之完全氧化。而第二次滴定所需之十分之一高錳酸鉀

當量溶液為 23.6 立方厘米，則由二次實驗之結果，所得滴定值之中數可計算亞鐵氰化鉀中鐵之百分率：——

$$1000 : 5.6 :: 23.65 : x$$

$$x = 0.1324 \text{ 克之鐵。}$$

由上述之實驗 1 克亞鐵氰化鉀中含有 0.1324 克之鐵，故知試料亞鐵氰化鉀中所含鐵之百分率為 13.24%。

就理論上而言，現用作試料者為含結晶水亞鐵氰化鉀 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$)，其克分子量 422 克中所含有之鐵為 56 克。則

$$422 : 56 :: 100 : x$$

$$x = 13.29 \text{ 結晶亞鐵氰化鉀中含鐵之百分率。}$$

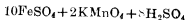
由實驗所得之結果與理論上百分率之差，為

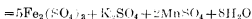
$$13.29 - 13.24 = 0.5$$

$$\text{按百分率計算，其差為 } \frac{0.5 \times 100}{13.29} = 0.4\%。$$

硫酸亞鐵中鐵量之測定

原理： 由以下之化學方程式可知二分子高錳酸鉀能氧化十分子之硫酸亞鐵(ferrous sulphate $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)。





依上述之化學方程式則高錳酸鉀 316 克能氧化亞鐵 560 克。故十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米含有高錳酸鉀之量為 3.16 克，能氧化 5.6 克之亞鐵。

方法：選擇綠色結晶硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，研為細末，精密秤取 1 克。用新製之蒸餾水，加熱使沸（新製之蒸餾水加熱使沸後可將其中之空氣驅盡，硫酸亞鐵溶解時不致發生氧化作用。）待其冷後，用以溶解硫酸亞鐵。再加入硫酸，使呈酸性。因硫酸亞鐵係鹼性鹽（basic salt）易生沉澱，故不能選用熱水。以上述方法調製之硫酸亞鐵溶液為試料，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，至其滴入後顏色不發生變化時止。記其所需之當量溶液為若干立方厘米。再秤取同量之綠色結晶硫酸亞鐵，如上述之方法操作，重行滴定一次。若兩次滴定所需十分之一高錳酸鉀當量溶液之量一致，或相差甚微，即可依此為標準計算之。

實例：秤取結晶硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 一克用上述之方法以測定其中所含之鐵量。設滴定二次；第一次滴定時所需十分之一高錳酸鉀當量溶液為 36 立方厘米，第二次滴定所需之量為 35.9 立方厘米，則可依二次之平均中數用 35.95

立方厘米計算之。

$$1000 : 56 : : 35.95 x$$

$$x = 0.2013 \text{ 克之亞鐵。}$$

現既知結晶硫酸亞鐵一克中含有 0.2013 克之亞鐵，則硫酸亞鐵 100 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 所含有之亞鐵為 20.13 克。

就理論上而言，結晶硫酸亞鐵中所含亞鐵之量如下：——

$$278 : 56 : : 100 : x$$

$$x = 20.14 \text{ 結晶硫酸亞鐵中所含亞鐵之百分數。}$$

鐵絲中所有鐵量之測定

原理： 因鐵受硫酸之化學作用，則變為硫酸鐵，故可利用此種化學作用，以測定其鐵之含量。

方法： 取新鐵絲，用砂紙磨擦以去其上所附由氧化作用所生成之物質及其他雜質。截取一段秤其量約為二克置於盛有沸水之小瓶中，如此可驅出瓶內之空氣以免其受有氧化作用。再以具有玻璃管之瓶塞緊塞之。用一英寸長之橡皮管於其中割半英寸長之直裂痕，上端用玻璃棒塞之，以其下端套於燒瓶塞中之玻璃管上，使外界之氣體不致侵入瓶內，而瓶內之氣體能由橡皮管上之裂口驅出，此種裝置謂之本生活瓣

(Bunsen valve)。在置有鐵絲之瓶內加過量之硫酸。徐徐熱之，至瓶內之鐵絲完全溶解不發生氣泡時止。鐵絲既溶解，使其速冷後去其瓶塞，立即用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。

實例：用重 0.2 克之鐵絲，依上述之方法溶解後，以十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。設所需之量為 35.6 立方厘米，則可依以下之比例計算之。

$$1000 : 5.6 :: 35.6 : x$$

$$x = 0.19936 \text{ 克鐵。}$$

試料 0.2 克含有之鐵為 0.19936 克 故知其含鐵量之百分率為 99.68。通常實驗時用洋琴線為試料，因其含有之鐵較純，約為 99.6%。有時實驗結果所得之百分率較大，係因其中有少量之含碳鐵質，致亦易為高錳酸鉀還原。

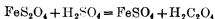
草酸亞鐵中鐵量之測定

原理：在本章中前已述及草酸鹽與亞鐵均能與高錳酸鉀溶液發生化學作用，故用高錳酸鉀當量溶液滴定草酸亞鐵 (ferrous oxalate FeC_2O_4) 同時起有二種氧化作用。

由前述草酸與十分之一高錳酸鉀當量溶液，及硫酸亞鐵與十分之一高錳酸鉀當量溶液，起化學反應之方程式觀之，二

克分子量之高錳酸鉀(316 克)能氧化十克分子量之 FeSO_4 ，但僅能氧化五克分子量之 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，若氧化十克分子量之 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，則須四克分子量之高錳酸鉀，即 632 克之高錳酸鉀。若在同容量之高錳酸鉀溶液中，使 FeSO_4 與 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 三者均發生化學反應，則亞鐵起氧化作用所需十分之一高錳酸鉀當量溶液為其總量三分之一，而草酸起氧化作用所需者則為其總量中其餘之三分之二。

在高錳酸鉀當量溶液滴定時，將試料草酸亞鐵溶解於硫酸中，則其所發生之化學反應如下：——



由上式可知一分子硫酸亞鐵 (ferrous sulphate FeSO_4) 起化學作用所需高錳酸鉀之量，為一分子草酸所需量之半。故在滴定時所用十分之一高錳酸鉀當量溶液每 3 立方厘米中，所消耗於亞鐵鹽者，為 1 立方厘米；所消耗於草酸者，為 2 立方厘米。

方法： 秤取草酸亞鐵一克，置於水中，加入硫酸以助其溶解。待草酸鹽完全溶解並冷後，加水製成 100 立方厘米之溶液為試料。用移液管吸取 20 立方厘米置於清潔之燒杯中，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。再如法滴定一次，記其各

次滴定所需高錳酸鉀當量溶液之量。 2101

實例：用市售之草酸亞鐵一克，如上述之方法溶解後，製為 100 立方厘米之溶液。每次取 20 立方厘米為試料，以十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。設第一次滴定所需之量為 41.4 立方厘米，而第二次滴定所需之量，亦與此相同。根據以上所述，用高錳酸鉀當量溶液滴定時，鐵所消耗當量溶液之量，為其總量三分之一。因草酸亞鐵溶液 20 立方厘米中，含有 0.2 克草酸亞鐵，故其氧化所消耗高錳酸鉀每當量溶液之量為 $41.4 \times \frac{1}{3} = 13.8$ 立方厘米。因十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米，相當於 5.6 克之鐵。故

$$1000 : 5.6 :: 13.8 : x$$

$$x = 0.07728 \text{ 克。}$$

即試料草酸亞鐵溶液 20 立方厘米中有草酸亞鐵 0.2 克，其中含有亞鐵之量為 0.07728 克。故所用市售草酸亞鐵中含有鐵量之百分率為

$$0.07728 \times 5 \times 100 = 38.64\%。$$

就理論上言，草酸亞鐵之分子量為 $\text{FeC}_2\text{O}_4 = 144$ 。故其百分率如下：——

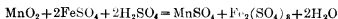
$$144 : 56 :: 100 : x$$

$$x = 38.8\%$$

關於草酸鹽中 C_2O_4 之測定，前已述及。學者根據以上實驗之結果，甚易計算 $H_2C_2O_4$ 或 C_2O_4 之量。因 1000 立方厘米十分之一高錳酸鉀當量溶液相當於 4.4 克之 C_2O_4 或 4.5 克之 $H_2C_2O_4$ 。本實驗滴定所用之高錳酸鉀當量溶液為 41.4 立方厘米，其三分之二之量為 27.6 立方厘米，由此可知草酸亞鐵中含有 C_2O_4 之量。

市售二氧化錳中所含 MnO_2 量之測定

原理： 二氧化錳與硫酸亞鐵在酸性溶液中發生化學作用，其化學方程式如下：——



由上之化學方程式可知 87 克之二氧化錳能氧化 112 克之亞鐵。於含有一定重量硫酸亞鐵鹽之溶液中，加入一定量之二氧化錳，則起氧化作用，硫酸亞鐵變為硫酸鐵。其溶液中起氧化作用所剩餘之過量硫酸亞鐵，則可用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定之，而計算所用二氧化錳中含有 MnO_2 之量。

方法： 先用燒瓶一只盛稀硫酸 150 立方厘米，加熱沸之驅出其中所含之空氣，用裝有本生活瓣(Bunsen valve)之橡

皮塞塞之，以免其中之硫酸亞鐵起氧化作用。精密秤取二氧化錳1.5克加入瓶中，徐徐熱之，使二氧化錳溶解。放置待其冷後，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，至滴入之當量溶液，所呈之粉紅色能持久而不發生變化時止。記其滴定所需十分之一高錳酸鉀當量溶液之量。

實例：用結晶硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 7.495 克，如上法調製為溶液，加入二氧化錳 1.3 克。因現用之結晶硫酸亞鐵 7.495 克中所含有之純鐵為 1.504 克。設此種溶液冷後用十分之一高錳酸鉀滴定所需之量為 41 立方厘米。則依其所生之化學反應，剩餘之鐵其量為

$$1000 : 5.6 :: 41 : x$$

$$x = 0.229 \text{ 克}$$

因曾加入二氧化錳於溶液中，故知二氧化錳起化學作用所需之鐵量為

$$1.504 - 0.229 = 1.275 \text{ 克。}$$

因 112 克之亞鐵氧化所需 MnO_2 之量為 87 克，故

$$112 : 87 :: 1.275 : x$$

$$x = 0.99 \text{ 克 } \text{MnO}_2。$$

現所用為 1.3 克市售二氧化錳，故其所含 MnO_2 之百

分率爲

$$1.3 : 99 : : 100 : x$$

$$x = 76.15\%$$

由此可知所用市售二氧化錳並非純粹之品，其中所含純 MnO_2 僅爲 76.15%。其他 23.85% 均爲炭屑等雜質。

亞硝酸鈉純度之測定

原理：高錳酸鉀與亞硝酸鹽發生化學作用，則成爲硝酸鹽，其化學方程式如下：——



方法與實例：秤取亞硝酸鈉 1.505 克，溶解於水中，使其量適爲 500 立方厘米。用移液管取每升含有 4.988 克 $KMnO_4$ 之溶液 25 立方厘米置於清潔之燒杯中，再加入稀硫酸 25 立方厘米。將亞硝酸鈉溶液盛於滴定管中，徐徐滴入燒杯內 $KMnO_4$ 之溶液中，至其所呈之粉紅顏色，適完全消失時止。此種反應必須在溫度約爲攝氏 60 度，將亞硝酸鈉溶液盛於滴定管中之行。設用上述之方法滴定四次之結果，每次所需亞硝酸鈉溶液之平均量爲 37.4 立方厘米。因 316 克之 $KMnO_4$ 相當於 345 克之 $NaNO_2$ ，而 25 立方厘米之 $KMnO_4$ 溶液

中所含有之 KMnO_4 爲

$$\frac{25 \times 4.088}{1000} = 0.1022 \text{ 克 } \text{KMnO}_4$$

既知 37.4 立方厘米亞硝酸鈉溶液相當於 0.1022 克之 KMnO_4 ，故 37.4 立方厘米亞硝酸鈉溶液中所含有 NaNO_2 之量爲

$$\frac{345 \times 25 \times 4.088}{316 \times 1000} = 0.1115 \text{ 克 } \text{NaNO}_2$$

500 立方厘米亞硝酸鈉溶液中含有之 NaNO_2 爲

$$\frac{500 \times 345 \times 25 \times 4.088}{316 \times 1000 \times 37.4} = 1.502 \text{ 克 } \text{NaNO}_2$$

調製溶液時所稱取之亞硝酸鈉爲 1.505 克，現測定之結果其中含有 NaNO_2 之量爲 1.502 克。故其純度爲

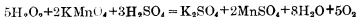
$$1.505 : 1.502 :: 100 : x$$

$$x = 99.8$$

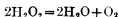
由此可知試料亞硝酸鈉之純度爲 99.8%，即 100 克亞硝酸中含有純 NaNO_2 之量爲 99.8 克。

二氧化氮容積之測定

原理：於二氧化氫(hydrogen peroxide H_2O_2)之溶液中加硫酸使呈酸性，而以高錳酸鉀溶液滴定之，所發生之化學反應如下：——



由上式可知高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米相當於 $\frac{H_2O_2}{2} = 17.01$ 克之 H_2O_2 。設將 H_2O_2 之溶液加熱，則 H_2O_2 依此化學方程式分解



由上列之化學反應式觀之，設二氧化氫溶液之密度為 1，則純二氧化氫 68 立方厘米在標準溫度標準壓力之下，能發生 22.4 升之氧。若用化學室中通常所用之二氧化氫(如 3% 二氧化氫溶液) 100 立方厘米則能發生 1000 立方厘米之氧，適為其原有容量之十倍。故含有此量之二氧化氫謂之十容積二氧化氫("10 volume" hydrogen peroxide)。

方法與實例：用移液管吸取含 H_2O_2 百分之三過氧化氫溶液 10 立方厘米稀釋之為 100 立方厘米。每次取所調製之試料 10 立方厘米加入稀硫酸約 10 立方厘米用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。

設在實驗時，每次取二氧化氫之稀釋液 10 立方厘米，用十

分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，所需之量為 17.86 立方厘米，則溶液中與其相當二氧化氫之量為 17.86×0.001701 克 (H_2O_2)，故原試料二氧化氫溶液 100 立方厘米中所含有 H_2O_2 為 3.04 克，即其溶液中所含 H_2O_2 之百分數為 3.04%。

因純二氧化氫 68 立方厘米在標準溫度標準壓力之下所能發生之氧為 22.4 升，現試料二氧化氫溶液 100 立方厘米中所含有之 H_2O_2 為 3.04 克，則其所能發生之氧為 $\frac{3.04 \times 22400}{68} = 1000$ 立方厘米，適為其容量之十倍，故此種試料為十容積二氧化氫。

練習題

(1) 高錳酸鉀當量溶液 1 立方厘米中，含有高錳酸鉀若干克？其每一立方厘米有發生作用之氧若干？

(2) 有純鐵 3.2 克，溶於硫酸中，用每一立方厘米化學作用相當於 0.08 克鐵之高錳酸鉀標準溶液滴定之，問須此種標準溶液若干立方厘米，始能完全中和？

(3) 1 克亞鐵氧化為鐵所需高錳酸鉀之量為若干？

(4) 設有含高錳酸鉀 3 克之溶液一升，問此種溶液 1 立方厘米能氧化亞鐵若干？

(5)有高錳酸鉀溶液，在起氧化作用時，每 1 立方厘米能發生 0.0008 克之氧，問此種溶液 1 升中含有高錳酸鉀若干？其當量度若何？

(6)有鐵鏽苗 0.985 克，溶於硫酸中，用每升含有 3 克之高錳酸鉀溶液滴定之，所需之量為 55.5 立方厘米，問此種鐵鏽苗含有鐵之百分數？

(7)每升水中含有高錳酸鉀 12.64 克之溶液，能氧化亞鐵若干？

(8)高錳酸鉀當量溶液一升共含有氧若干？其中能發生作用之氧為若干？

(9)有草酸溶液，其氧化所需十分之一高錳酸鉀當量溶液為 150 立方厘米，問其中含有 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之量為若干？

(10)用十分之一高錳酸鉀當量溶液 125 立方厘米滴入草酸銨溶液中，能發生若干克二氧化碳？

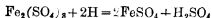
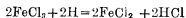
第六章 根據鐵鹽變為亞鐵鹽

還原作用之測定法

以前所述測定鐵化合物中鐵量之方法，係預知所含之鐵由其化合作用所成者為亞鐵鹽(ferrous salts)，故可用高錳酸鉀當量溶液以測定之。但高錳酸鉀之溶液對於鐵(ferric iron)不發生作用，故不能利用之以測定鐵化合物中所含之鐵量。

鐵鹽(ferric salt)在溶液中與新發生之氫(nascent hydrogen)相作用，則還原為亞鐵鹽。但所用之氫必須發生於含有鐵鹽之溶液中，始能使之起還原作用。不含有鐵質之鋅及硫酸均可用於此種測定。在試料中鐵既還原為亞鐵之後，則可用高錳酸鉀測定其中鐵之含量。

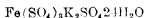
由以下之化學方程式可表示鐵所發生之還原作用：——



因高錳酸鉀在硫酸溶液中發生之作用較為正確。由此可知第二化學方程式尤為重要。故在溶液中用高錳酸鉀測定鐵

鐵苗所含之鐵量時，須用硫酸。

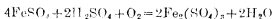
鐵明礬(iron alum)中鐵量之測定



原理：此種測定係根據鐵起還原作用而成爲亞鐵，再用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。

方法：稱取鐵明礬 2 克，使其溶解於小燒瓶內，加入硫酸及純粹之鋅數小粒。在燒瓶之口上裝一本生活瓣，徐徐溫熱之，使其化學反應完成。鋅與硫酸須繼續增加至其不發生化學反應時止。鐵遇硫氰化鉀(potassium thiocyanate KCNS)則呈紅色，而對於亞鐵則否。故在上述還原作用完成後十分鐘，可用硫氰化鉀試之。用有尖之玻璃棒蘸一小滴置於白磁磚上，以便觀其所呈之顏色。再用硫氰化鉀溶液一滴加入，若還原作用已完成，則不發生紅色。設在還原作用完成之後，溶液中仍有未起化學作用之鋅存在，則可再加硫酸於溶液中，以溶解之。

由上述方法所調製之溶液必須裝於瓶中塞緊，使其與外界之空氣不得相通。否則因空氣有氧存在，將發生如下之化學作用，所得之結果則不能正確。



用新蒸取之蒸餾水，沸後使冷，加入於已發生還原作用之鐵明礬溶液中稀釋之，使其量為 100 立方厘米。取 50 立方厘米置於清潔燒杯中，用十分之一高錳酸鉀溶液滴定之。其餘 50 立方厘米仍盛於瓶中用塞塞緊，在第一次滴定得有結果，記其所需之當量溶液為若干立方厘米後，再取瓶中剩餘之 50 立方厘米如法滴定之。

實例：用鐵明礬 2 克如上述之法，用錳與硫酸使其溶解並發生還原作用，製成 1000 立方厘米之溶液。每次取 50 立方厘米滴定之。設第一次滴定，至高錳酸鉀當量溶液滴入所呈之粉紅色不發生變化時，所需之量為 19.8 立方厘米。第二次滴定所需之量為 19.9 立方厘米，由兩次滴定所需之量平均之為 19.85 立方厘米。因 50 立方厘米溶液所含鐵鹽為 1 克，既知十分之一高錳酸鉀當量溶液 19.85 立方厘米相當於鐵鹽 1 克，故可依下法計算之。

$$1000 : 5.6 :: 19.85 : x$$

$$x = 0.1112 \text{ 克，即 1 克鐵明礬中含有之鐵量。}$$

由上式知鐵明礬中所含鐵量之百分率 11.12%。

由鐵明礬之分子量計算，1006 克鐵明礬中所含有之鐵為

112 克,故其理論上之百分率爲

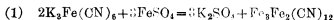
$$1006 : 112 :: 100 : x$$

$$x = 11.13\%$$

鐵氰化鉀中鐵量之測定



原理：鐵氰化鉀 (potassium ferricyanide 赤血鹽) 在強鹼性溶液中沸之，加入硫酸亞鐵溶液則還原成爲鐵氰化亞鐵 (ferrous ferricyanide)。由此所生之化學反應可以下式表明之。



由上式中化學反應所生之沉澱爲鐵氰化亞鐵 (ferrous ferricyanide)，即滕氏藍 (Turnbull's blue) 與鹼性物質相遇則起如下之反應。



由此種反應所生之黑色沉澱，爲含結晶水之四氧化三鐵 (triferrous tetroxide)。

方法：稱取鐵氰化鉀 2.5 克溶解於水中，加氫氧化鉀沸之，再用冷水溶解之硫酸亞鐵鹽溶液加入。由此種化學反應

之結果，則其沉澱變為黑色，加水稀釋過濾後，製成適為 500 立方厘米之溶液。因 500 立方厘米之溶液中含鐵氰化鉀為 2.5 克，則每 100 立方厘米中含有鐵氰化鉀之量為 0.5 克。取 100 立方厘米之量盛於磁皿中加硫酸使呈酸性，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。至滴入之溶液所呈粉紅色，不發生變化時止。

實例：稱取鐵氰化鉀 2.5 克如上述之方法製為 500 立方厘米之溶液。第一次取 100 立方厘米，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。設所需之量為 15.1 立方厘米。重複滴定一次所需之量為 15.2 克。則其平均之中數為 15.15 立方厘米。吾人已知十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米相當於亞鐵 5.6 克，故試料溶液 100 立方厘米內鐵氰化鉀 0.5 克中之含鐵量為

$$1000 : 5.6 :: 15.15 : x$$

$$x = 0.0848 \text{ 克之鐵。}$$

由此可知鐵氰化鉀中含鐵量之百分率為 $0.0848 \times 40 \times 5 = 16.97\%$ 。

鐵氰化鉀之克分子量為 329，因一克分子量鐵氰化鉀中所含有之鐵為 56 克。故

$$329 : 56 :: 100 : x$$

$$x = 17.021\%$$

就理論上言，鐵氰化鉀中所含有之鐵其百分率為 17.021%。設實驗時所用者為純鐵氰化鉀，則其誤差為 17.021 - 16.97 = 0.053。其誤差之百分率為 $\frac{0.053 \times 100}{17.02} = 0.3\%$ 。

鑛苗中所含高鐵與亞鐵量之測定

原理：鐵鑛苗如菱鐵礦 (spathe iron)、褐鐵礦 (clay iron-stone)、黑條紋礦 (black band ore) 雖其中所含者，大部份為亞鐵鹽，但亦常有鐵鹽存於其中。設以十分之一高錳酸鉀常量溶液滴定法，測定其中所含亞鐵之量後，再使其中之鐵變為亞鐵重行滴定之，則可知其中所含鐵之總量，並知其中之鐵與亞鐵各占若干也。用鹽酸溶解鑛苗，雖較迅速，但不若用硫酸溶解之適當。

方法：將試料鑛苗研為粉末，稱取二份，每份之重量為一克，分別盛於 A 與 B 二小燒瓶中。加稀硫酸徐徐熱之以助其溶解。並於 A 與 B 二小燒瓶之口上各裝置本生活瓣一個以防其因空氣流入發生氧化作用。

在 A 燒瓶鑛苗之溶液中，加鋅與硫酸使其所含之鐵還原

而為亞鐵後，用硫氰化鉀試驗其中是否仍有鐵存在。如不呈紅色，證明其已完全還原為亞鐵乃加水製成 100 立方厘米之溶液，先取 50 立方厘米用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。由其結果計算溶液中所含鐵之總量。

在 B 燒瓶中鐵苗完全溶解之後，即加水製成 100 立方厘米之溶液，取其 50 立方厘米用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。因此燒瓶內鐵苗溶液中之鐵鹽未起還原作用，故滴定时所測知者均為亞鐵之量。

實例：取黑條鐵紋鐵石(black band ore)研為細末，秤取二份，每份之重量一克，置於 A, B 二小燒瓶如上述之方法操作，各為 100 立方厘米之溶液。取 A 燒瓶中之溶液 50 克，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，設所需之量為 35.4 立方厘米。重復滴定 A 燒瓶中其他 50 立方厘米之溶液，所需十分之一高錳酸鉀當量溶液為 35.3 立方厘米。則兩次滴定平均量之中數為 35.35 立方厘米。因十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米相當於 5.6 克之鐵故。

$$1000 : 5.6 :: 35.35 : x$$

$x = 0.19796$ 克即 0.5 克黑條紋鐵礦石中所含鐵之總量。

由此可知黑條紋鐵礦石中所含全鐵量之百分率為

$$0.19796 \times 100 \times 2 = 39.59\%。$$

設由 B 燒瓶取 50 立方厘米溶液，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定所需之量為 33.2 立方厘米。重復滴定一次所需之量，亦係相同。故黑條紋鐵礦 0.5 克所含亞鐵之量為

$$1000 : 56 :: 332 : x$$

$$x = 0.1859 \text{ 克}$$

由此可知黑條紋鐵礦石中所含亞鐵之百分率為 $1859 \times 100 \times 2 = 37.18\%$ 。

由 A 燒瓶中溶液滴定之結果，知黑條紋鐵礦石所含鐵之總量百分率為 39.59%。

由 B 燒瓶中溶液滴定之結果，知其所含亞鐵之百分率為 37.18%。由其所含全鐵量之百分率中，減去其所含亞鐵之百分率則為所含鐵之百分率，故知試料黑條紋鐵礦石所含鐵質之總量及亞鐵與鐵之量如下：——

亞鐵	37.18%
鐵	2.41%
	總量 39.59

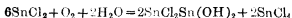
亞錫鹽中錫量之測定

此種容量之測定法係根據亞錫鹽(stannous salt)能使鐵鹽之還原作用。即氯化鐵與氯化亞錫相作用能變為氯化亞鐵也。其化學方程式如下：——



因用高錳酸鉀溶液能測知亞鐵鹽中所含之鐵量，故用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定因還原作用所生成之亞鐵鹽，亦可測知發生還原作用亞錫之量。

亞錫鹽溶解於水中，有空氣存在時則成為鹼性氯化物。其化學反應式如下：——



由以上之化學方程式可知 118 份之錫相當於 112 份之亞鐵，故十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米相當於 5.6 克之鐵，亦即相當於 5.9 克之錫。

設秤取氯化亞錫少許使其溶解於氯化鐵之溶液中，待其起化學作用，生成氯化亞鐵，則可測知其量。

通常用高錳酸鉀當量溶液定量之時，常於試料之溶液中加硫酸。但在此種測定中則宜用鹽酸。若行對照試驗，以資比較，則可知在稀鹽酸溶液中測定氯化亞鐵之量，其誤差甚微也。

方法：精密秤取氯化亞錫 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.2 克。再秤取氯化鐵 (FeCl_2) 約 0.4 克，使其溶解於水中。氯化鐵量之多寡，雖無一定。但 0.2 克氯化亞錫，有 0.4 克氯化鐵與之發生化學作用，即可有過量之氯化鐵存在矣。將所秤取之氯化亞錫 0.2 克置於氯化鐵之溶液中溶解之，乃用滴定管盛鹽酸逐滴加入，而記其所加入之量。操作既畢，即以此種溶液為滴定之用。再於另一燒杯中用水溶解氯化鐵，亦滴入等量之鹽酸，使其量及所呈之色澤均與前者相似。用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴入，至所呈之顏色不變時止，記其所滴入之量以作對照之用。實驗時先用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴入前所調製之試料溶液中，至其所呈之顏色不變時止，記其所需之量。再秤取氯化亞錫 0.2 克如上述之方法滴定一次。以二者所得之結果，與對照滴定比較之。

實例：秤取氯化亞錫 0.2 克，如上述之方法，溶於氯化鐵與鹽酸之溶液中，設在用氯化鐵鹽酸及水之溶液中行對照試驗時所需十分之一高錳酸鉀當量溶液為 0.7 立方厘米。而實際滴定氯化亞錫，氯化鐵鹽酸溶液所需十分之一高錳酸鉀當量溶液為 18.4 立方厘米。則由 18.4 立方厘米減 0.7 立方厘米 = 17.7 立方厘米，即氯化鐵氧化為氯化亞鐵所需之量。故

$$1000 : 5.9 :: 17.7 : x$$

$$x = 0.1044 \text{ 克之錫。}$$

由此可知試料所用氯化亞錫中所含錫量之百分率為

$$.2 : 0.1044 :: 100 : x$$

$$x = 52.22\%$$

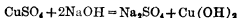
就氯化亞錫之分子量言，其理論上所含錫量之百分率為
52.44。二者之差係因含有雜質之故。

第七章 用兩種標準溶液之測定法

本章所論容量測定法，係根據各種當量溶液含有一定當量物質所發生之化學作用彼此相當。如 1000 立方厘米之氫氧化鈉當量溶液，含有當量 40 克之 NaOH ，適足以中和含有當量 49 克 H_2SO_4 之硫酸當量溶液 1000 立方厘米，此種硫酸當量溶液中所含可化代之氫為 1 克。由此推之 1 立方厘米之硫酸當量溶液，亦適足以中和 1 立方厘米之氫氧化鈉當量溶液。

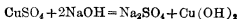
有若干種金屬化合物在溶液中與氫氧化鈉相作用，則發生沉澱。設此種金屬化合物所成者為可溶之鹽類，當其在水中溶解時，加入過量之氫氧化鈉當量溶液，則其中之金屬成為氫氧化化合物而沉澱。此種加入之過量氫氧化鈉當量溶液中，雖有一部份在溶液中與金屬成為不能溶解之氫氧化化合物，而其剩餘之一部份，則仍存於溶液中。若所加氫氧化鈉當量溶液之量為已知者，則可用硫酸當量溶液滴定溶液中所剩餘氫氧化鈉當量溶液之量。因 1 立方厘米硫酸當量溶液適足以中和 1 立

方厘米氫氧化鈉當量溶液，故由滴定時所用硫酸當量溶液之量，知其溶液中所剩餘氫氧化鈉當量溶液之量為若干。由加入之氫氧化鈉當量溶液中，減去所餘之量，則為與金屬起化學作用，成為氫氧化合物所消耗之量。設試料鹽類中所含之金屬為二價金屬，如銅鹽中之銅，則與 1000 克氫氧化鈉當量溶液發生化學作用而沉澱者，為其克原子量之半（即其當量）。所含之其他成分亦可依此比例推算之。以下之化學方程式，即表示硫酸銅與氫氧化鈉所起之反應。



硫酸銅中硫酸酐 (SO_3) 之測定

原理：銅鹽在其溶液中遇氫氧化鈉起化學作用，則成為氫氧化合物而沉澱如：——



上式中所成之化合物在溶液中加熱沸之，則成為氧化銅。故在銅鹽之溶液中，加過量之氫氧化鈉當量溶液熱之，則除有未發生化學作用之氫氧化鈉存在外，並發生氧化銅之沉澱。因氫氧化鈉當量溶液 1 立方厘米相當於硫酸當量溶液 1 立方厘米，故試料溶液中銅鹽成為氧化銅後，所剩餘之氫氧化鈉當量

溶液，可用硫酸當量溶液滴定而測知其量。由加入氫氧化鈉當量溶液總量中，減去其剩餘之量，即可推知銅鹽中 SO_3 之量。

含結晶水硫酸銅(copper sulphate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 之克分子量為 249.5，故 249.5 克結晶硫酸銅中所含之硫酸酐為 80 克。由以上之化學方程式可知，硫酸鹽中含有 80 克之硫酸酐，其發生化學作用所需之氫氧化鈉亦為 80 克。

方法： 秤取結晶硫酸銅 3 克，溶解於 100 立方厘米之水中，熱之使沸後，於其熱溶液中加氫氧化鈉當量溶液。約加 30 立方厘米之量，在溶液中常有過量之氫氧化鈉存在。待其冷後加水稀釋使其量適為 250 立方厘米。充分攪和之使勻，則為混濁之溶液。取 50 立方厘米置於另一燒杯中，待其所生成之氧化銅沉澱後，加甲基橙數滴為指示劑，用硫酸當量溶液滴定，以測知其過量氫氧化鈉當量溶液所呈之鹼性。至硫酸當量溶液，滴入後，所呈之黃色能變為紅色之時止，而記其所需硫酸當量溶液之量。操作時用白紙置於燒杯之下，可使其所呈之反應，特別明顯。

實例： 秤取結晶硫酸銅 3 克，依上述之方法用水製為 250 立方厘米之溶液。在加入氫氧化鈉當量溶液 30 立方厘米，使其發生沉澱後，用硫酸當量溶液滴定之。設中和其溶液

中過量氫氧化鈉當量溶液所需硫酸當量溶液之量為 1.2 立方厘米。由此可知試料 500 立方厘米中剩餘過量氫氧化鈉當量溶液，完全中和所需硫酸當量溶液之量為 $1.2 \times 5 = 6$ 立方厘米。前加入氫氧化鈉當量溶液之量為 30 立方厘米，現已測知其剩餘之過量為 6 立方厘米，則其使銅鹽成為氧化銅，發生沉澱所消耗之量為 24 立方厘米。在硫酸鈉 (Na_2SO_4) 中所有之 Na_2O 與 SO_3 之量為 62 與 80 之比。即 142 克硫酸鈉中含有之 Na_2O 之量為 62 克， SO_3 之量為 80 克。因氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米所含氫氧化鈉相當於 40 克之 SO_3 ，故

$$1000 : 40 :: 24 : x$$

$$x = 0.96 \text{ 克之 } \text{SO}_3$$

由上式既知試料中所用結晶硫酸銅 3 克中，所含之硫酸酐 SO_3 為 0.96 克。則 $\frac{0.96 \times 100}{3} = 32$ 。故知試料結晶硫酸銅中所含硫酸酐 SO_3 之百分率為 32%。

就理論上依結晶硫酸銅之分子量計算之，為

$$249.5 : 80 :: 100 : x$$

$$x = 32\% \text{ 硫酸酐}(\text{SO}_3)$$

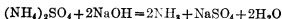
由實驗所得結果與理論上求得結晶硫酸銅中所用硫酸酐之量，互相一致，可知所用者為純結晶硫酸銅。

亦可用同樣方法，測定結晶硫酸銅中($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)所含 CuO 之量。由以上所述可知 80 克之氫氧化鈉發生沉澱所成氧化銅 CuO 之量為 79.5 克，即其中含有 63.5 克之銅。因 1000 立方厘米氫氧化鈉當量溶液中所含之氫氧化鈉為 40 克，故知其相當於 39.8 克之氧化銅，或相當於 31.8 克之銅。由此即可計算結晶硫酸銅中所含 CuO 之量。

其他各種化合物如銀鹽，汞鹽之類，亦可用上述以氫氧化鈉當量溶液測定銅鹽中所含 SO_3 之方法，測知其含量。

銨鹽中所含氮量之測定

原理：銨鹽在溶液中與氫氧化鈉相作用，溫熱之則發生下列化學方程式中之反應：——



由以上二化學方程式中所發生之化學反應觀之，每 40 克之氫氧化鈉能由銨鹽之溶液中發生 17 克之氮。

因氫氧化鈉當量溶液 1000 立方厘米中所含之氫氧化鈉為 40 克，故 1000 立方厘米氫氧化鈉當量溶液能由銨之化合物中發生 17 克之氮。

但碳酸銨之化合情形極不穩定，故上述之方法不能適用於碳酸銨中所含氮量之測定。

方法： 秤取氯化銨 (ammonium chloride) 1 克，置於燒瓶中用水溶解之，使其量適為 200 立方厘米；熱之使沸，加入氫氧化鈉 25 立方厘米，繼續沸之，至用紅色石蕊試紙或薑黃試紙置燒瓶之口上，與其中因騰沸所發生之蒸氣相接觸，而不呈變化，證明其不含有氮時止。乃於燒瓶內之溶液中加石蕊液或甲基橙數滴為指示劑，用滴定管盛硫酸當量溶液徐徐滴入，以測定其發生化學反應後，所剩餘之氫氧化鈉當量溶液為若干立方厘米。在此種試料之溶液中，若無過量氫氧化鈉當量溶液存在時，則加入指示劑所呈之顏色為鹼性反應。

實例： 秤取市售氯化銨 1.13 克，用水溶解，製為 200 立方厘米之溶液。如上述方法傾入氫氧化鈉當量溶液 25 立方厘米，加熱驅盡其中所發生之氮，用硫酸當量溶液滴定之。設中和其中過量氫氧化鈉，所需硫酸當量溶液之量為 5 立方厘米。因硫酸當量溶液 5 立方厘米所能中和之氫氧化鈉當量溶液亦為 5 立方厘米。故由所加入之量 25 立方厘米中，減去剩餘之過量氫氧化鈉當量溶液 5 立方厘米，則知在溶液中起化學作用驅盡 1.13 克銨鹽中氮，所需之氫氧化銨當量溶液為 20 立方厘

米。可由下式計算之：——

$$1000 : 17 :: 20 : x$$

$x = 0.34$ 克 NH_3 即 1.13 克氯化銨所含之氮量。

既知 1.13 克銨鹽中所含有之氮為 0.34 克，其百分率為

$$1.13 : 0.34 :: 100 : x$$

$$x = 30.09\% \text{ NH}_3$$

就氯化銨之分子量，其理論上所含氮之百分率為

$$53.5 : 17 :: 100 : x$$

$$x = 31.77\% \text{ NH}_3$$

由以上二百分率相比較，可知所用市售氯化銨，其質尚為較純者，因通常未經提淨之氯化銨，其中均含有少量之氯化亞鐵及栝油等雜貨也。

提淨氯化銨之方法，可將市售之氯化銨溶解於少量之熱水中，濾過，蒸發其水分，使其重行結晶。在其重行結晶之時，將盛氯化銨溶液之燒杯置於自來水龍頭下，使冷水由其旁流過冷卻之，並用玻棒充分攪和，則結晶極易形成。濾去其水，乾燥之則為純粹之氯化銨。

碳酸鈣中氧化鈣量之測定

原理：碳酸鈣 (calcium carbonate) 或他種不能溶於水中之碳酸鹽類與酸類相作用則溶解。若為鎂 (barium)、鋇 (strontium)、鈣 (calcium) 所成之碳酸鹽類用硫酸當量溶液使其發生化學作用，則為不溶解之硫酸鹽 (sulphates)。因硫酸能使此種物質所發生之化學反應有妨害，不能認為適當，故宜用鹽酸當量溶液 (N.HCl) 以代替硫酸當量溶液。茲以碳酸鈣為例，其與鹽酸發生化學作用之反應式如下：——



由以上之化學式，可知含有真正純鹽酸 36.5 克之鹽酸當量溶液 1000 立方厘米，其化學作用適能中和 28 克之氧化鈣 CaO 。

方法：秤取碳酸鈣二份，每份之量為一克，分別置於清潔之燒杯中，各用鹽酸當量溶液 25 立方厘米徐徐滴入。當鹽酸當量溶液滴入時，則有氣泡發生。若 25 立方厘米鹽酸當量溶液滴入至最後二、三立方厘米時，不見有氣泡發生，則為燒杯內之溶液中有過量鹽酸當量溶液之證。乃加甲基橙為指示劑，用氫氧化鈉當量溶液徐徐滴入，至最後一滴使溶液中所呈之紅色變為黃色時止。記其滴定時，所需氫氧化鈉當量溶液為若干立方厘米即知燒杯中所剩餘之鹽酸當量溶液為若干立方

厘米。由鹽酸當量溶液 25 立方厘米中，減去所剩餘之過量鹽酸當量溶液，即為與碳酸鹽發生作用所消耗之量。再如法滴定其他一燒杯中之試料，計算其發生化學作用所消耗之量是否一致。如相差甚微，則取其平均之中數。

實例：設如上法實驗，於二清潔燒杯中各盛碳酸鈣 1 克，各加入鹽酸當量溶液 25 立方厘米後，用氫氧化鈉當量溶液滴定其中過量鹽酸當量溶液。設所需之量均為 5 立方厘米，則鹽酸當量溶液與碳酸鈣發生化學作用所消耗之量為 20 立方厘米。

由上列之化學反應式，可知鹽酸當量溶液 1000 立方厘米能中和 50 克之碳酸鈣 (CaCO_3) 其中所含之氧化鈣 (CaO) 為 28 克。故

$$1000 : 28 :: 20 : x$$

$x = 0.56$ 即 1 克 CaCO_3 中所含之 CaO 為 0.56 克。

由此可知試料碳酸鈣中所含之 CaO 為百分之 56。就理論上言碳酸鈣之分子量為 100，其中氧化鈣所占之量為 56 亦即百分之 56。故實驗所得結果與理論亦相符合，得證明其中不含有雜質。用此種方法亦可測定市售白堊中所含純粹碳酸鈣之量。因市售白堊係用石灰石 (limestone 即不純碳酸鈣) 溶

於鹽酸中再以碳酸銨沉澱之而製成。故其質不純，含有氮，鐵之氧化物，及磷酸鹽等雜質。

未知酸當量之測定

此種方法常用之以測定一種固體有機酸之當量，稱取所欲測定之試料某種酸類，約 0.5 克。加入於氫氧化鈉當量溶液 25 立方厘米中，使其發生化學作用。以酚酞為指示劑，而用鹽酸當量溶液滴定其溶液中過量之氫氧化鈉當量溶液。由其發生化學作用所消耗氫氧化鈉之量，而推算其相當於氫氧化鈉 40 克之量，即為此種酸類之當量。

在實驗時所稱取之試料某種酸類為 0.69 克。置於清潔之燒杯中，加入氫氧化鈉當量溶液 25 立方厘米，以酚酞為指示劑，而用鹽酸當量溶液滴定之。設其所需之量，為 20.5 立方厘米。由此可知此種酸類發生化學作用時所消耗之氫氧化鈉當量溶液為 4.5 立方厘米。故此種酸類 0.69 克之化學作用相當於 4.5 立方厘米之氫氧化鈉當量溶液。即相當於 $\frac{4.5}{1000} \times 40 = 0.18$ 克之氫氧化鈉，故由下之比例可推知此種酸類之當量。

$$0.69 : 0.18 :: x : 40$$

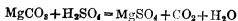
$x = 138$ 即試料所用某種酸類之當量。

由此可知試料所用某種酸類為水楊酸 (salicylic acid $C_6H_4(OH) \cdot COOH$)。因在理論上由水楊酸之分子式觀之，其當量亦適為 138 也。

上述之測定法，在分析化學中亦甚重要，學者於實驗時可用草酸 (oxalic acid)、酒石酸 (tartaric acid)、檸檬酸 (citric acid)、苯甲酸 (benzoic acid) 及琥珀酸 (succinic acid) 等有機酸為試料，逐一試驗，以資練習。

碳酸鎂中所含氧化鎂百分率之測定

原理：用硫酸加入碳酸鎂 (magnesium carbonate) 中，所發生之化學反應其式如下：——



氧化鎂 (magnesium oxide MgO) 之分子量為 40，其當量為 20 克。故 1000 立方厘米之硫酸當量溶液，適足以中和 20 克之 MgO 。硫酸鈣 (calcium sulphates)、硫酸鋇 (barium sulphates)、硫酸鐳 (strontium sulphates) 為不能溶之鹽類，故鈣、鋇、鐳所成之碳酸鹽在溶液中有硫酸存在時不能測定其量；但硫酸鎂為能溶之鹽類。

方法：稱取試料碳酸鎂或菱鎂礦石 (mineral magnesite)

1 克置於清潔之燒杯中。用滴定管盛硫酸當量溶液徐徐滴入，使燒杯中試料碳酸鎂完全溶解，且剩有過量之硫酸當量溶液。再以甲基橙為指示劑加入試料中，用氫氧化鈉當量溶液滴定之，至最後一滴氫氧化鈉當量溶液加入，試料溶液所呈之紅色變為黃色時即行停止。記其滴入之氫氧化鈉當量溶液為若干立方厘米，即為中和過量硫酸當量溶液所需之量。因 1000 立方厘米硫酸當量溶液之化學作用相當於 1000 立方厘米之氫氧化鈉。故知試料溶液中發生化學作用後，所剩餘之過量硫酸當量溶液之量，與滴定時所需氫氧化鈉當量溶液之量相等。由所加硫酸當量溶液中，減去剩餘之過量，其差即為與碳酸鎂發生化學作用所消耗之量。

實例：設實驗時，用 $MgCO_3$ 一克為試料，置於燒杯中使其溶解，所加之硫酸當量溶液為 35 立方厘米。用甲基橙為指示劑以氫氧化鈉當量溶液滴定之，需 11.2 立方厘米氫氧化鈉當量溶液，始能中和試料溶液中所剩餘之過量硫酸當量溶液。由所加入之硫酸當量溶液 35 立方厘米減去 11.2 立方厘米，故知與碳酸鎂發生化學作用所消耗之硫酸當量溶液，為 23.8 立方厘米。硫酸當量溶液 1000 立方厘米之化學作用相當於 20 克之 MgO 故

$$1000 : 20 :: 23.8 : x$$

$x = 0.476$ 即 $MgCO_3$ 1 克中所含 MgO 之量。

既知 1 克碳酸鎂所含 MgO 之量為 0.476 克。故知碳酸鎂 100 克中所含氧化鎂(MgO)之量為 47.6 克。

就理論上言 $MgCO_3$ 之分子量為 84，其中 MgO 所占之量為 40，其百分數亦為 47.6%。

$$84 : 40 :: 100 : x$$

$$x = 47.6$$

鎂能化合成為多種鹼性碳酸鹽(basic carbonates)。設能明瞭其組成之成分，均可用上述之方法以測定其量。最適宜之例，如以碳酸鈉之熱溶液，使硫酸鎂之熱溶液起化學反應發生沉澱。經過濾後洗滌其沉澱物，使其中不含有硫酸鹽與碳酸鹽。在攝氏 100 度之熱中乾燥之，則其成分為鹼性碳鎂($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$)。可取其一部份用上述方法測定其中 MgO 之量。

鈣鹽或鋇鹽中所含鈣或鋇量之測定

原理：於能溶之鋇鹽或鈣鹽中，加入能溶之碳酸鹽則其所發生之化學反應如下列之式，其中之 M 係代表與鹵化合物之

鉍或鈣，故下式中之 MCl 可讀為氯化鉍 (barium chloride)，或氯化鈣 (calcium chloride)。

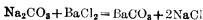


設所用之試料為氯化鉍，則由其分子量可知 106 份碳酸鈉 (Na_2CO_3) 發生化學作用所能沉澱之鉍為 137 份。用移液管吸取碳酸鈉當量溶液 50 立方厘米，置於 500 立方厘米容量之燒瓶中，用蒸餾水稀釋之為 500 立方厘米之溶液。如此調製者則為十分之一碳酸鈉當量溶液，每升中含有碳酸鈉之量為 5.3 克。此種稀釋液用於分析操作，能得精確之結果。

再取鹽酸當量溶液 50 立方厘米稀釋之為 500 立方厘米成爲十分之一鹽酸當量溶液。因鹽酸與碳酸鈉兩種溶液均已稀釋爲十分之一當量溶液，故 1 立方厘米之鹽酸溶液適足以中和 1 立方厘米之碳酸鈉溶液。若將此種十分之一碳酸鈉當量溶液加於氯化鉍中，使其過量，則試料溶液中之鉍悉成碳酸鉍 ($BaCO_3$) 而沉澱。用過濾法使沉澱與溶液分離，而以十分之一鹽酸當量溶液，測定濾液中過量十分之一當量碳酸鈉溶液之量。由此即可推知在溶液中與鉍發生化學作用發生沉澱，所消耗十分之一當量碳酸鈉溶液之量為若干也。

方法與實例： 秤取結晶氯化鉍 ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 0.5 克，置

於清潔燒杯中。用水稀釋之，加十分之一碳酸鈉溶液50立方厘米於其中。待其發生沉澱後，用漏斗過濾使沉澱與溶液分離，並在漏斗中洗滌沉澱物三次，以去盡其上所附之碳酸鈉常量溶液。乃將洗液與濾液合併於一容量250立方厘米之量瓶中，依其標誌稀釋為250立方厘米之溶液。取清潔之燒瓶二只，於每瓶中各盛100立方厘米溶液用甲基橙為指示劑，以十分之一鹽酸常量溶液滴定之。設二者滴定时，發生中和現象所需十分之一鹽酸常量溶液均為3.8立方厘米，則其全量250立方厘米中和所需十分之一鹽酸常量溶液為9.5立方厘米。因最初加入十分之一碳酸鈉常量溶液之量為50立方厘米，現測定濾液中所剩過量十分之一碳酸鈉常量溶液為9.5立方厘米則知發生沉澱，成為碳酸鋇所消耗之十分之一碳酸鈉常量溶液為40.5立方厘米。已知十分之一碳酸鈉常量溶液一升，所含 Na_2CO_3 之量為5.3克。因



則106克之 Na_2CO_3 能使137克之鋇成為化合物而發生沉澱。故知含有5.3克 Na_2CO_3 之十分之一碳酸鈉常量溶液1000立方厘米；能使6.85克之鋇，成為化合物而發生沉澱。由以下之比例式，可計算0.5克結晶氯化鋇中所有鋇之量。

$$1000 : 6.85 :: 40.5 : x$$

$x = 0.2774$ 克即 0.5 克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中所有鉍之量。

依百分比計算之，則結晶氯化鉍中所有鉍之量為 55.48%。

由結晶氯化鉍之分子式 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 觀之，知其分子量為 244，而鉍之分子量為 137。純粹氯化鉍含鉍之量應為

$$244 : 137 :: 100 : x$$

$x = 56.14$ 即純粹氯化鉍之百分數為 56.14%。

由實驗所得結果與純粹氯化鉍應含之鉍量比較觀之，則

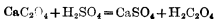
純粹氯化鉍中之鉍量	56.14
現用試料氯化鉍中之鉍量	55.48
誤差	0.66
誤差之百分數	1.2

實驗結果上之誤差，有時非完全由於操作方法之不十分精確，如所用之試料為市售之氯化鉍，則其誤差係由於試料不純含有雜質所致。現述者為氯化鉍中鉍量之測定法，可溶之鈣鹽亦可用同樣方法測定其中之鈣量為若干也。

用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定鈣量之方法

原理：鈣在有氯化銨(ammonium chloride)或氨水存

在之溶液中，與草酸或能溶之草酸鹽發生化學作用，均能成爲鈣之草酸鹽而沉澱。故在溶液中有鈣鹽存在時，加入適量或過量之能溶草酸鹽，均能成爲草酸鈣 (calcium oxalate) 而沉澱。經過濾後，充分洗滌，盡去溶液中之能溶草酸鹽，則沉澱物爲純粹之草酸鈣 (CaC_2O_4)。草酸鈣遇硫酸則起化學作用而分解，其反應式如下：——



由上式可知一分子草酸或90倍草酸(oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)之化學作用相當於一分子或40倍鈣之化學作用。故測知試料溶液中遊離之草酸即可計算其中之鈣量。

方法：稱取碳酸鈣1克，溶解於略呈過量之鹽酸中，再加過量之氨水。在由此所成草酸銨溶液中，即能發生沉澱。若用固體草酸銨1.5克，亦爲較善之方法。因其量適能使1克之鈣鹽沉澱，而略有過量也。在草酸鈣沉澱後，經漏斗過濾，更用熱水於漏斗中洗滌之。一再傾注，使沉澱物完全分離，而將其移置於清潔之燒杯中。大約沉澱物洗滌三次，即足以使其與能溶之草酸鹽完全分離。在最後一次之洗液中，用氯化鈣溶液試驗，若不呈混濁之狀，即爲已完全洗盡之證。用漏斗置於盛有沉澱物之燒杯上，由漏斗中加入熱稀硫酸使沉澱物草酸鈣

起化學作用而分解。過濾，並用熱水洗滌所得之沉澱物硫酸鈣至洗液中不呈酸性之時止。所沉澱之硫酸鈣既已完全分離，乃將洗液與濾液一併置於燒瓶中。待其冷後，加水稀釋，時時震盪之，使其混合均勻成爲 250 立方厘米之溶液。移取 50 立方厘米於另一燒杯中，加濃硫酸數滴，熱之使其溫度約爲攝氏 60 度，用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之。至最後一滴加入，其所呈之粉紅色不變時止。

實例：用冰洲石 (Iceland spar) 1 克，依上述之方法操作之，取最後所得之濾液與洗液加水稀釋爲 250 立方厘米。設第一次取 50 立方厘米用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，所需之量爲 39.9 立方厘米；第二次再取 50 立方厘米滴定之，所需之量爲 40.1 立方厘米。則兩次滴定所需十分之一高錳酸鉀當量溶液，平均之中數爲 40 立方厘米。由此可知，全量 250 立方厘米滴定所需十分之一高錳酸鉀之量爲 200 立方厘米。因草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之分子量爲 90，其當量爲 45 克。已知十分之一高錳酸鉀當量溶液 1000 立方厘米之化學作用，等於 4.5 克之 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。故

$$1000 : 4.5 :: 200 : x$$

$$x = 0.9$$

由此可知，試料溶液 250 立方厘米中所含之草酸爲 0.9 克。由前述之化學反應式，知 90 克草酸之化學作用相當於 40 克之鈣。則 0.9 克之草酸相當於 0.4 克之鈣。因 1 克碳酸鈣中所含之鈣適爲其百分之 40，故由實驗所得結果與理論上之結果相符。

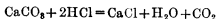
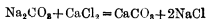
用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定鉛量之方法

以鉛鹽中之醋酸鉛 (lead acetate $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 爲試料，用草酸使其成分中之鉛發生化學作用，則成爲草酸鉛而沉澱。如上述測定鈣量之方法洗滌後，以極稀硝酸溶解之，加入適量之醋酸鈉使過量之硝酸成爲硝酸鈉。再加硫酸製成某定量之溶液如上節所述之方法用十分之一高錳酸鉀當量溶液滴定之，而計算其結果。

能溶碳酸鹽中 CO_2 量之測定

原理：能溶於水中之碳酸鹽，加入氯化鈣 (calcium chloride) 則發生化學作用成爲碳酸鈣 (calcium carbonate) 而沉澱。在沉澱完成後，詳細洗滌之，至用硝酸銀試驗洗液中不含有氯化物時止。乃加入過量之鹽酸當量溶液，待其化學作

用完成後，再用氫氧化鈉當量溶液滴定所剩餘之過量鹽酸當量溶液。此種化學作用之反應式如下：——



由以上二式中各種化合物之量，可知鹽酸當量溶液 1000 立方厘米之化學作用相當於 22 克之二氧化碳。其他方法則有不用氯化鈣以鹽酸當量溶液或硫酸當量溶液加入試料中，而以氫氧化鈉當量溶液測知其剩餘之過量者。但不用氯化鈣溶液所發生之沉澱不能完全。故操作時，仍以用下述之方法為宜。

方法： 秤取洗濯鹼 3 克，溶解於水中加入過量氯化鈣溶液，使其成為碳酸鈣而沉澱。氯化鈣溶液應逐滴徐徐加入，在一滴氯化鈣溶液加入所生成之物質沉澱後，再加入其他一滴。至雖有氯化鈣加入，而不發生沉澱時止。一再傾注過濾並洗滌沉澱，使其不含有氯化物。將沉澱物置於一清潔之燒杯中，加入鹽酸當量溶液 25 立方厘米，則沉澱完全分解。乃以甲基橙為指示劑，用氫氧化鈉當量溶液滴定之。若所需之量為 4.2 立方厘米，則在試料之溶液中與碳酸鹽發生化學作用所消耗之量為 20.8 立方厘米。因鹽酸當量溶液 1000 立方厘米所含鹽酸

36.5 克之化學作用相當於 22 克之 CO_2 。故

$$1000 : 22 :: 20.8 : x$$

$$x = 0.4576 \text{ 克之 } \text{CO}_2$$

即 3 克洗濯鹼中含有 CO_2 之量為 0.4576 克。在洗濯鹼中所占之百分數為 15.25。

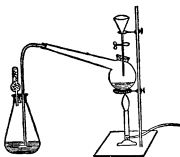
洗濯鹼($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)之分子量為 286，其中所含 CO_2 之量為 44。故就理論上言，其百分數為 15.38 與實驗結果相比較，其誤差為 0.13 克，其百分數之差為 $\frac{0.13 \times 100}{15.38} = 0.9\%$

鉍鹽中氮量之測定

於鉍鹽之溶液中加苛性氧化物(caustic oxides)如氧化鈉，或苛性氫化合物如氫氧化鈉，則能將溶液中之氮驅出。此種驅出之氮遇酸類，則發生中和現象。設所用酸類之強度為已知者，在發生之氮完全吸收後，可計算得試料鉍鹽中之氮量。

方法：如第八圖所示之裝置，取一容量 250 立方厘米之立必格氏曲頸蒸餾器(Liebig's retort)以一有孔之塞塞於頸部之下端。再用一椎形小燒瓶，於瓶口上配置具有二孔之瓶塞，於其一孔中裝置吸收管(absorption tube)，其中實以碎玻璃片、如圖中所示。裝置曲頸蒸餾器時，須使其由頸部伸長之

管，高於盛溶液之球部，長管內如有液體則能迴流於球部中。再用彎曲之玻璃管一端通入曲頸蒸餾器頸部下端瓶塞之另一孔中，一端裝置於椎形小燒瓶中，使玻璃管之末端與瓶底相近。在曲頸蒸



第八圖

餾器球部之上口，裝置穿有短玻璃管之瓶塞。用一短橡皮管使曲頸蒸餾器球部上口之玻璃管與蒸餾器架上漏斗之末端相連接，並於橡皮管之中部，置一彈簧鉗，使由漏斗流入之液體，能隨時增加，隨時停止。

秤取氯化銨或硫酸銨 1 克，置於曲頸蒸餾器中。再由吸收管傾入硫酸當量溶液 25 立方厘米於椎形小燒瓶中。此時吸收管中之碎玻璃片，亦為經過之硫酸當量溶液所潤濕，在實驗時可吸收瓶中離散之氮。緊閉漏斗下端所裝之彈簧鉗，於漏斗中盛滿氫氧化鈉溶液。再觀察燒瓶中玻璃管之下端，是否已為硫酸溶液所淹沒。此種裝置既已完畢，乃用手指按橡皮管上之彈簧鉗，使漏斗中氫氧化鈉溶液逐滴加入曲頸蒸餾器中，其量約達 100 立方厘米時，用本生燈加熱，使其蒸發。則試料中之

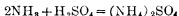
氨盡為燒瓶硫酸所吸收。

若用此種蒸餾法謹慎操作，並將燒瓶浸於盛有冷水之器皿中，則所蒸發之氨能完全吸收於燒瓶及吸收管內。惟蒸餾時不可用高熱，宜使其徐徐蒸發，否則即有微量之氫氧化鈉由蒸發而混入硫酸當量溶液中，致所得之結果不能正確。蒸餾完畢後，拆卸裝置。將吸收管中之碎玻璃片用清水洗淨，取其洗液一併加入燒瓶中以作試料，而用氫氧化鈉當量溶液滴定所剩餘之過量硫酸當量溶液。

滴定時先於燒瓶內之溶液中加甲基紅數滴，再以氫氧化鈉當量溶液滴定溶液中剩餘之過量硫酸當量溶液。因氫氧化鈉當量溶液 1 立方厘米之化學作用，相當於 1 立方厘米之硫酸當量溶液。由所加入之硫酸當量溶液 25 立方厘米中，減去滴定時所需氫氧化鈉當量溶液之量，即為與蒸發之氨發生中和作用所消耗硫酸當量溶液之量。

實例：實驗時用 1 克之氯化銨，於上述之裝置中蒸餾之，設蒸餾完畢後，燒瓶中之硫酸當量溶液 25 立方厘米，滴定時需氫氧化鈉當量溶液 6.4 立方厘米始能使其中和。由此可知燒瓶內所剩餘之硫酸當量溶液亦為 6.4 立方厘米。由硫酸當量溶液 25 立方厘米中減去剩餘之硫酸當量溶液 6.4 立方

厘米。故知與蒸餾發生之氨發生中和作用所消耗之硫酸當量溶液為 18.6 立方厘米。因硫酸當量溶液 1000 立方厘米適足以中和 17 克之 NH_3 ，其化學反應式如下：——



故其比例式為

$$1000 : 17 :: 18.6 : x$$

$x = 0.3162$ 克，即 1 克氯化銨中所含之 NH_3 為 0.3162 克。

亦即試料氯化銨中所含銨之百分比為 31.62%。

由氯化銨之分子量觀之，其中含有氮量之百分比為 31.77%。故由實驗所得結果與理論上之百分比相比較，其誤差為 $\frac{0.15 \times 100}{31.77} = 0.5$ 。即百分之 0.5%。由此可知實驗中所用之試料為純粹之氯化銨，雖有 0.5% 之誤差，應認為分析操作上極小之誤差也。

第八章 用重鉻酸鉀及硫代硫酸鈉之測定法

在測定含鐵化合物中之鐵量時，常用有一定標準之重鉻酸鉀 (potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$) 溶液，代替高錳酸鉀溶液測定之。測定鐵礦石中鐵之含量，雖用鹽酸為溶劑較良於用硫酸。但在溶液中有鹽酸存在，則不宜於用高錳酸鉀之滴定，故用重鉻酸鉀以代替之。

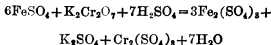
十分之一重鉻酸鉀當量溶液之調製

重鉻酸鉀之分子量為 294。一克分子量之重鉻酸鉀在酸類之溶液中起化學作用，能發生 48 克之氧，可利用之使他種物質起化學作用。其化學反應式如下：——

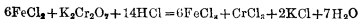


因 8 克氧之化學作用相當於一克之鐵，則重鉻酸鉀當量溶液所含之氧應為 8 克。故重鉻酸鉀當量溶液為一升水含有 $\frac{294}{6} = 49$ 克重鉻酸鉀之溶液。其十分之一當量溶液，為一升水中含有 4.9 克重鉻酸鉀之溶液。

用重鉻酸鉀當量溶液測定鐵之含量，在溶液中之亞鐵，依下列之化學式發生化學反應。



由以上之化學反應式可知 294 克之重鉻酸鉀能氧化 336 克之亞鐵(ferrous iron)成爲高鐵(ferric iron)。重鉻酸鉀之當量爲其克分子量六分之一，故一升重鉻酸鉀當量溶液能氧化 56 克之亞鐵。一升十分之一重鉻酸鉀當量溶液能氧化 5.6 克之亞鐵。以上所述者，雖爲用硫酸所發生之化學反應，但用鹽酸其情形亦與此相同。茲將其化學反應列之如下：——



由以上化學反應式之兩側觀之，可知在此種溶液中發生化學反應時呈黃色之重鉻酸鹽溶液，轉變爲綠色之鉻溶液。但此種顏色之變化，不能即認爲反應之終點，仍以用適當之指示劑爲宜。

反應終點之測定：

鐵氰化鉀(potassium ferricyanide $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)遇亞鐵鹽則呈藍色；但遇鐵鹽則否。故在用重鉻酸鉀當量溶液，測定鐵之含量時，可用鐵氰化鉀以定亞鐵溶液反應之終點。至其不

呈藍色時，則為亞鐵鹽完全氧化為鐵鹽之證。

取光滑之白磁磚一塊，拭淨後於其上用玻璃棒滴鐵氰化鉀數滴。當十分之一重鉻酸鉀溶液滴入亞鐵鹽溶液中時，用細玻璃棒之尖端蘸極微量之亞鐵鹽溶液一滴，加於白磁磚上所滴之鐵氰化鉀中，以觀其是否變為藍色。隨滴隨時試驗，至最後一滴重鉻酸鉀溶液加入亞鐵之溶液中，蘸其極微一滴，加於鐵氰化鉀溶液中，而不呈藍色之時止。在此種情形中，即溶液中之亞鐵完全氧化，反應已達終點之證。取此一滴前滴入十分之一重鉻酸鉀當量溶液之量，為溶液中亞鐵氧化所需之量。

在此種實驗中，亦可用指示劑加於溶液中以定反應之終點，其法如下：——

(a)用磷酸 38 立方厘米與濃硫酸 50 立方厘米混和，再用水稀釋為 250 立方厘米之溶液，每次滴定時用 15 立方厘米加於溶液中。

(b)用二苯胺 (diphenylamine $(C_6H_5)_2NH$) 一克溶於 100 立方厘米之濃硫酸中，製為硫酸二苯胺 (diphenylamine sulphate) 滴定前，用此種溶液三滴加於試料中為指示劑。

用上述之指示劑時顏色變化極為敏銳，此種指示劑在亞

鐵鹽之溶液中呈淡黃色，有重鉻酸鉀當量溶液滴入時，變為綠色；在達反應終點時，則驟然變為深紫色。

用硫酸亞鐵銨規定重鉻酸鉀當量度 (normality) 法

秤取重鉻酸鉀約 4.9 克，以水溶解之製為一升之溶液。此種溶液可用硫酸二苯胺為內指示劑 (internal indicator)，或用鐵氰化鉀為外指示劑 (external indicator)，以硫酸亞鐵銨 (ferrous ammonium sulphate) 1 克規定之。

設實驗時秤取硫酸亞鐵銨 ($\text{FeSO}_4(\text{KH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子量 = 392) 0.939 克，用水溶解製成溶液，加稀硫酸少許。若以硫酸二苯胺為內指示劑，用上述之重鉻酸鉀溶液滴入，設使硫酸亞鐵銨溶液中亞鐵起氧化作用所需重鉻酸鉀溶液正確之量，為 24.22 立方厘米。現知一克分子量重鉻酸鉀之化學作用相當於六克分子量之硫酸亞鐵銨，即 49 克 ($294 \div 6 = 49$) 之重鉻酸鉀能使 392 克之硫酸亞鐵銨發生氧化作用。故 24.22 立方厘米重鉻酸鉀溶液中所含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之量為

$$392 : \frac{294}{6} :: 0.939 : x$$

$$x = 0.11737$$

一升重鉻酸鉀溶液中所含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之量為

$$\frac{294 \times 939 \times 1000}{6 \times 392 \times 24.22} = 4.85 \text{ 克。}$$

但十分之一重鉻酸鉀當量溶液所含 $K_2Cr_2O_7$ 之量為 4.9 克，故重鉻酸鉀溶液之當量度小於十分之一重鉻酸鉀當量溶液，其當量度為

$$\frac{4.85}{4.90} = 0.9899N.$$

上述實驗既得有結果，再稱取硫酸亞鐵銨 0.935 克，以鐵氰化鉀 $K_3Fe(CN)_6$ 為外指示劑，用所製就重鉻酸鉀溶液滴入。設達反應終點所需者為 24.10 立方厘米，則依此比例計算之，其結果亦與上次實驗相同，故知所用之重鉻酸鉀當量度為 0.0989。

用十分一重鉻酸鉀當量溶液之測定法

(a) 亞鐵鹽(ferrous salts)中鐵量之測定。

稱取硫酸亞鐵 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 一克，溶解於冷水中，稀釋為 100 立方厘米之溶液。取 25 立方厘米於其中加硫酸使呈酸性，用十分之一重鉻酸鉀當量溶液滴定之。先以鐵氰化鉀為外指示劑，取數滴置於白磁磚上。在滴定時隨時試驗。至取試

料一小滴加於指示劑中不呈藍色之時止，記其所需重鉻酸鉀當量溶液為若干立方厘米。再如法滴定一次，先滴入當量溶液之量，須較前一次減一立方厘米，以後再逐漸滴入以觀其化學反應正確之終點。若在滴定時用玻璃棒蘸出加於指示劑上之量極微，則所得之結果當無誤差。

取兩次滴定所用十分之一重鉻酸鉀當量溶液之平均中數，為硫酸亞鐵溶液 25 立方厘米滴定時所需之量。依十分之一重鉻酸鉀當量溶液 1000 立方厘米適能氧化 5.6 克亞鐵為比例例以計算結果。再由其分子量計算硫酸亞鐵所含鐵量之百分比以互相比較。

(b) 鐵鹽 (ferric salts) 中鐵量之測定

稱取鐵明礬 (iron alum) 2 克，用鋅與硫酸使其起化學作用而還原。待其中所含之鐵完全還原後，用十分之一重鉻酸鉀當量溶液滴定之。在滴定時，外指示劑或內指示劑均可擇一用之。

由以上實驗所得結果計算之，即可知鐵鹽中所含之鐵量。

(c) 在亞鐵與鐵混合鹽中鐵量之測定法

先稱取某定量之試料用鹽酸溶解之，則試料之鐵悉還原為亞鐵。再如上述之方法，用十分之一重鉻酸鉀當量溶液滴定

之。由此種滴定計算所得之量，為試料所含鐵之全量。再稱取某一定量之試料不用鹽酸溶解，即以十分之一重鉻酸鉀當量溶液測定其中所含亞鐵之量。由第一次測定所含鐵之全量中減去所含亞鐵鹽之量，即為試料中所含有之鐵量。

用硫代硫酸鈉與碘之測定法

碘(iodine)與硫代硫酸鈉溶液發生化學作用成為碘化鈉(sodium iodine)與四硫酸鈉(sodium tetrathionate)，其化學反應式如下：——



由上列之化學反應式，可知用硫代硫酸鈉溶液滴加於碘溶液中，則碘溶液所呈之深棕色逐漸減退。最後至溶液中無遊離之碘存在時，則溶液所呈之色全褪。此種滴定若在光線充足之處操作，注意觀察碘溶液所呈顏色之消失，即可知其已屆反應終點。若用澱粉溶液為指示劑，則所得反應終點尤為正確。因澱粉遇有碘存在時則呈深藍色，為其特有之性質。故用為指示劑時其所呈之藍色完全消失，即為化學反應已達終點之證。

澱粉溶液之調製

秤取澱粉 2 克用冷水調勻後，加於 250 立方厘米之沸水中，充分攪和之。待冷後將其上面之清液傾入瓶中盛之，滴定時即可用為指示劑。此種指示劑不可先加於碘溶液中，至試料呈淡黃色將近反應終點時，再用澱粉溶液數滴加入試料中，仍繼續徐徐滴入硫代硫酸鈉溶液。至所呈之藍色適消失時止，則結果所得之反應終點極為正確。

十分之一硫代硫酸鈉當量溶液之調製法

原理：由上述硫代硫酸鈉與碘發生作用之化學反應式觀之，可知硫代硫酸鈉當量溶液為一升水中含有硫代硫酸鈉一克分子量之溶液。因二分子硫代硫酸鈉之化學作用相當於二原子之碘，而二原子碘相當於二原子氫，即一克分子量之硫代硫酸鈉相當於一克之氫。故硫代硫酸鈉當量溶液為含有 1 克分子量硫代硫酸鈉之溶液。結晶硫代硫酸鈉之分子式為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，其分子量為 248，故其十分之一當量溶液，為一升水中含有 24.8 克硫代硫酸鈉之溶液，其化學作用相當於碘原子量之十分之一，即 12.7 克之碘。

用十分之一碘當量溶液之規定法

因 12.7 克碘之化學作用相當於 1 克之氫，故十分之一碘當量溶液為一升水中含有碘 12.7 克之溶液。

純粹之碘可用 20 克市售之碘與碘化鉀 2 克混和，使其昇華(sublime)而製得。將此種混合物置於蒸發皿中覆以鍍面玻璃，用本生燈之低溫度徐徐熱之，並用鐵絲網保護蒸發皿使其不致與火焰直接接觸。因市售之碘中含有之氫，能與碘化鉀起化學反應。當碘因蒸發而遊離時，其中所含之氫則成為氯化鉀。由昇華所得之純碘，在低溫度中亦能重行昇華。故須盛於秤瓶中，塞緊之，以免其在室溫中蒸發。調製碘溶液時，秤取碘應如下法。設

$$(1) \text{瓶與碘之總量} = 20.763 \text{ 克}$$

$$(2) \text{取出若干公分碘後瓶與碘之總量} = 8.105 \text{ 克}$$

$$\text{所取出之碘量} = 12.658 \text{ 克}$$

在第(1)次秤得瓶與碘之總重量後，即按所需之量將碘迅速傾出於容量一升盛有碘化鉀 30 克之燒瓶中，用水製為 250 立方厘米之溶液。在第 1 次秤畢取出所需之碘後，應立即將瓶重行塞緊再秤之。第一次所秤瓶與碘之總量，與第二次所秤瓶與碘總量之差，即為所用之碘量。取盛碘溶液之燒瓶震盪之，待其中之碘完全溶解後，再稀釋之使其量適為 1000 立方厘

米。現所調製之碘溶液，係 1 升水中含有 12.658 克之碘。但碘之當量溶液係 1 升水中含有 126.9 克之碘。故此種碘溶液之當量度為

$$\frac{12.66}{12.69} = 0.0998 \text{ N. 或 } 0.998 \frac{N}{10}$$

稱取純粹之硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 24.8 克溶於水中，稀釋之成為 1000 立方厘米之溶液。用移液管吸取前製之碘溶液 20 立方厘米置於清潔之燒杯中，用硫代硫酸鈉溶液滴定之。滴定時如前所指示之方法，以澱粉溶液為指示劑。連續滴定二次，取其值之中數為滴定時所需之量。

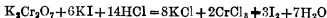
實例：設在實驗時，取上述之碘溶液 20 立方厘米，用前曾經規定其當量度之硫代硫酸鈉溶液滴定之，所需之量為 20.19 立方厘米。因所用硫代硫酸鈉之當量度較弱於碘溶液，為碘溶液當量度之 $\frac{20}{20.19}$ 。

故所用硫代硫酸鈉之當量度為 $\frac{20}{20.19} \times 0.998 = 0.0988 \text{ N.}$

按硫代硫酸鈉十分之一當量溶液，為每一升水中含有硫代硫酸鈉 24.8 克，現既測知所用之硫代硫酸鈉之當量度為 0.988，則 $24.8 \times 0.988 = 24.5$ 克為所用硫代硫酸鈉 1 升中所含 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之量。

用十分之一重鉻酸鉀當量溶液規定硫代硫酸鈉溶液法

方法：用碘化鉀 2 克溶於 10 立方厘米之水中，加入稀鹽酸 10 立方厘米。再用移液管吸取重鉻酸鉀溶液 25 立方厘米加於其中，則有遊離之碘發生。乃用澱粉溶液為指示劑，立即用硫代硫酸鈉溶液滴入。在此種溶液中重鉻酸鉀與碘化鉀發生之化學反應式如下：——



重鉻酸鉀之當量為其分子量六分之一，由上列之化學式可知重鉻酸鉀當量溶液 1000 立方厘米相當於 127 克之碘亦即相當於硫代硫酸鈉當量溶液 1600 立方厘米。若已知所用重鉻酸鉀溶液之當量度為 0.989 *N*，而用以滴定溶液中之碘所需硫代硫酸鈉溶液為 25.04 立方厘米，則硫代硫酸鈉之當量度為

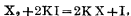
$$\frac{25}{25.04} \times 0.989 = 0.988 \text{ } N. \text{ 即其當量度為 } 0.0988.$$

硫代硫酸鈉溶液貯於瓶中易起分解，致其當量度亦有變化。故在應用時宜隨時規定之。

稀溶液中氯或溴量之測定法

取氯或溴之稀溶液 25 立方厘米與適當量之碘化鉀溶液相混合，則有遊離之碘發生，而溶液呈棕褐色。乃以十分之一重鉻酸鉀溶液測定溶液中遊離之碘量，而用澱粉溶液定其反應之終點。

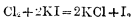
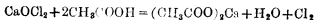
設以 X 代表試料中之造鹽原素氯或溴。則可依以下之化學式計算之。



按氯之分子量為 35.5，溴之分子量為 79.9。故知 35.5 克之氯或 79.9 克之溴其化學作用相當於 127 克之碘。

漂白粉中有効氯之定量法

在有塞之瓶中稱取研細之漂白粉約 5 克(如前稱碘之方法)，置於有水之容量 500 立方厘米燒瓶中，攪和震盪後，加水製為 500 立方厘米之溶液。量取 25 立方厘米置於一 200 立方厘米容量之椎形燒瓶中，加入約 1 克之碘化鉀及過量之醋酸，用已知標準之硫代硫酸鈉溶液滴定之。其化學反應式如下：——



設調製500立方厘米溶液所秤取漂白粉精確之量為4.806克。取其25立方厘米置於另一小燒瓶中，用0.0988硫代硫酸鈉當量溶液滴定其中之碘，所需之量為13.11立方厘米。由是可知漂白粉溶液25立方厘米含有氯之量為 $\frac{13.11}{1000} \times 0.0988 \times 35.5$ 克。因35.5克之氯相當於127克之碘，故0.0988 $\times 35$ 克之氯相當於0.0988硫代硫酸鈉當量溶液一升。故漂白粉4.806克中所含之氯為

$$\frac{13.11 \times 0.0988 \times 35.5 \times 500}{1000 \times 25} = 0.920 \text{ 克}$$

漂白粉中所含氯之百分比為

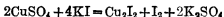
$$4.806 : 0.920 :: 100 : x$$

$$x = 19.1$$

結晶硫酸銅中銅量之測定

秤取結晶硫酸銅(copper sulphate crystals $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 8克，置於容量500立方厘米之燒瓶中，用水溶解之，加醋酸5立方厘米後，稀釋之成為500立方厘米之溶液。用碘化鉀2克溶解於20立方厘米之水中，量取所調製之硫酸銅溶液25立方厘米加入後，用十分之一硫代硫酸鈉溶液滴定其中遊

離之碘，待其反應完成後，依下列之化學式計算硫酸銅中所含之銅量。



由以上之化學式，可知在溶液中有一原子之銅存在，則有一原子之碘遊離。故十分之一碘代硫酸鈉當量溶液一升，相當於十分之一克分子量之銅，即相當於 6.35 克之銅。由滴定時所需碘代硫酸鈉當量溶液之量，可推知硫酸銅中之銅量。

碘代硫酸鈉與碘標準溶液之用途

用兩種標準溶液測定試料中某種物質之量，係用過量之酸類當量溶液或鹼類當量溶液加於試料中，再用鹼類當量溶液或酸類當量溶液中和試料中剩餘之過量溶液，以推知試料中某種物質之量，於第七章中業已詳述。

碘當量溶液之化學作用，相當於碘代硫酸鈉之化學作用，故用已知標準之碘溶液與已知標準之碘代硫酸鈉溶液，亦能測知試料中某種物質之量。如上述實驗中所用十分之一碘代硫酸鈉當量溶液 1 立方厘米等於碘當量溶液 1 立方厘米是也。

溶液中氣體之測定法

在試料溶液中之硫化氫 H_2S 與二氧化硫 SO_2 亦可用十分之一碘當量溶液直接測定之，其法雖甚簡單，但有下列之兩缺點。

(1) 當施行滴定操作時，試料溶液中之氣體易於揮散。

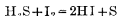
(2) 在測定二氧化硫之量時，須滴定溶液中過量之碘，溶液直接測定法更不適用。

適當之方法，須用過量十分之一碘當量溶液，加於試料溶液中。即所加之量須更多於碘與硫化氫或二氧化硫發生化學反應，顏色減褪所需之量。再用十分之一硫代硫酸鈉當量溶液，滴知發生反應後試料溶液中剩餘之過量碘當量溶液，由所加入之量中，減去所剩餘之過量，即為發生化學反應所消耗之量，可用以計算試料中硫化氫或二氧化硫之量。若所用硫代硫酸鈉當量溶液，不恰為十分之一當量溶液，而為已知其當量度者，亦可依其當量度計算之。茲述硫化氫與二氧化硫之測定法如下。

硫化氫量之測定

取試料含有硫化氫之溶液 25 立方厘米置於清潔之燒杯中，加入過量十分之一碘當量溶液，記其所加入之量為若干立

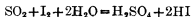
方厘米，再用已知當量度之碘代硫酸鈉滴定之。則知其發生化學反應後所剩餘之過量碘當量溶液為若干立方厘米，可依下列之化學式計算試料溶液中硫化氫之量。



由以上之化學式可知 1.7 克之硫化氫相當於十分之一碘當量溶液 1000 立方厘米。設試料為含有硫化氫較濃之溶液，則在操作之前，用一定量之水稀釋之。否則碘為沉澱之硫所吸收，則不能與碘代硫酸鈉發生化學反應。

二氧化硫量之測定法

於試料含有二氧化硫之溶液中，先加某量十分之一碘當量溶液，使其在試料溶液中為過量。再用已知當量度之碘代硫酸鈉滴定發生反應後所剩餘之過量，即可計算試料中所含二氧化硫之量為若干。在此種測定法中二氧化硫與碘發生反應之化學式如下：——



由以上之化學式可知 3.2 克二氧化硫之化學作用相當於十分之一碘當量溶液 1000 立方厘米。

以上兩種測定法在用碘代硫酸鈉當量溶液滴定碘量時，

均可用澱粉溶液爲指示劑，以其所呈之藍色適消失時爲反應之終點。

用十分之一碘當量溶液測定三氧化二砷之量

碘與三氧化二砷 (oxide arsenious) 所起之化學反應如下：——

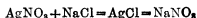


由上之化學式觀之，十分之一碘當量溶液 1000 立方厘米能氧化三氧化二砷 (As_2O_3) 4.95 克。根據此種化學反應可用下述之方法測定試料中三氧化二砷之量。稱取三氧化二砷 (As_2O_3) 2.5 克溶於 20 立方厘米之稀氫氧化鈉溶液中。用 40 立方厘米之稀鹽酸加入使成酸性後，製成 500 立方厘米之溶液。取十分之一碘當量溶液 25 立方厘米使其與酸性碳酸鈉飽和溶液 10 立方厘米相混和，用澱粉溶液爲指示劑，而以所製成之三氧化二砷溶液滴定之。視其滴定結果所需之量爲若干，而計算試料中所含三氧化二砷之量。

第九章 用硝酸銀與硫氰化鉍之定量法

十分之一硝酸銀當量溶液之調製法

原理：可溶之氯化物與硝酸銀(silver nitrate) 溶液發生化學反應其式如下：——



由以上之化學式可知 170 克之硝酸銀在溶液中能與 35.5 克之氯發生化學作用成爲氯化銀而沉澱。

稱取已研細之硝酸銀粉末 4.25 克，溶於水中製爲 250 立方厘米之溶液。操作時如選用結晶硝酸銀則不致發生黑色。

因 108 克銀之化學作用相當於 1 克之氯。硝酸銀之分子量爲 170，即 170 克硝酸銀中含有 108 克之銀。故一升水中含有硝酸銀 17 克爲十分之一硝酸銀當量溶液。現調製之溶液 250 立方厘米中含有 4.25 克之硝酸銀爲近於十分之一當量之溶液。由以上之化學式觀之，十分之一硝酸銀當量溶液 1000 立方厘米能使 3.55 克之氯成爲化合物而沉澱。按 5.85 克氯

化鈉中所含之氯為 3.55 克，故十分之一硝酸銀常量溶液 1000 立方厘米之化學作用亦相當於 5.85 克之氯化鈉。

由此觀之，現所調製之試料溶液可用已知量之氯化物測定之。若所用者為氯化鈉可依上列之化學式計算其結果。

反應終點之測定：在上述之方法中須使溶液中之氯完全成為化合物而沉澱。是否已達此種反應終點，宜用適當之指示劑。茲將硝酸銀與鉻酸鉀所起之化學反應列之於下：——



在上列之化學反應中所生成之鉻酸銀為棕紅色之沉澱。但所用之鉻酸鉀溶液必須不含有氯化物之雜質。若混有氯化物雜質則加入硝酸銀時可於鉻酸銀棕紅色沉澱發生之前移去之。此種溶液過濾後去其氯化物及鉻酸鹽之沉澱則為純粹之鉻酸鉀溶液。設於一種含有氯化物與鉻酸鹽之溶液中，加入硝酸銀之溶液，隨加隨時攪和使勻，則溶液中氯化銀之全量在鉻酸銀化合完成之前，先行沉澱。若立即將溶液中之氯化銀先行分離，則以後所沉澱者盡為鉻酸銀。在試料溶液中有紅色發生之一頃間，使溶液呈混濁狀態者，盡為白色之氯化銀。故鉻酸銀可用作一種指示劑，由其所呈之紅色可知溶液中氯化物之化學反應已屆終點。

方法：稱取氯化鈉 1 克，用水溶解，使其量適為 250 立方厘米之溶液。取 25 立方厘米置於清潔之磁皿中加入數滴鉻酸鉀溶液為指示劑。用滴定管盛硝酸銀溶液滴定之，並於每滴硝酸銀溶液加入時，隨即攪和之。至呈有粉紅色不發生變化時即行停止，記其所加入之硝酸銀溶液為若干立方厘米重復如法滴定一次，取兩次滴定所需量之中數為滴定值。

實例：用重行結晶之氯化鈉 1 克，如上述之方法操作後，取 25 立方厘米用硝酸銀當量溶液滴定之。設三次滴定之結果所需硝酸銀溶液之中數為 17.05 立方厘米。

由以上滴定之結果知 17.05 立方厘米之硝酸銀溶液相當於氯化鈉溶液 25 立方厘米，其中所含氯化鈉之量為 0.10 克。因 170 克硝酸銀之化學作用相當於氯化鈉 58.5 克。現 17.05 立方厘米之硝酸銀溶液相當於 0.10 克氯化鈉者應為 $\frac{170 \times 0.1}{585}$ 克硝酸銀。

故每 1 升硝酸銀溶液中所含 AgNO_3 之量為

$$\frac{17 \times 1000}{585 \times 17.05} = 17.05 \text{ 克}$$

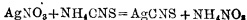
因每一升硝酸銀當量溶液中所含硝酸銀之量為 170 克，故現用硝酸銀溶液之當量度為 $\frac{17.05}{170} = 0.1002$ 。

結晶氯化鋇中氯量之測定

精密稱取結晶氯化鋇 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2 克, 用水溶解製為 500 立方厘米之溶液。取 25 立方厘米盛於清潔之燒杯中, 加入過量之硫酸鉀溶液, 使試料中之鋇成為不溶硫酸鋇而沉澱, 乃用氯酸鉀為指示劑以十分之一硝酸銀當量溶液滴定之。由此滴定之結果依十分之一硝酸銀當量溶液 1000 立方厘米相當於氯 3.55 克, 可計算結晶氯化鋇中氯之百分數。

十分之一硫氰化鉍當量溶液之調製法

原理： 硫氰化鉍溶液與硝酸銀起化學反應, 則成為不溶之硫氰化銀而沉澱。其化學反應式如下：——



由上之化學式, 可知硫氰化鉍 (ammonium thiocyanate NH_4CNS) 76 克之化學作用相當於硝酸銀 170 克或銀 108 克。其十分之一當量溶液應含有 NH_4CNS 7.6 克。若用硫氰化鉀 (potassium thiocyanate) 則十分之一硫氰化鉀當量溶液, 應含有硫氰化鉀之量為 9.7 克。故十分之一硫氰化鉍或硫氰化鉀當量溶液 1 立方厘米相當於 0.0108 克之 Ag。

終點之測定：在硫氰化鉍或硫氰化鉀溶液中有鐵存在，因其化合而成硫氰化鐵(ferric thiocyanate $\text{Fe}(\text{CNS})_3$)乃呈血紅色。故可用鐵鉍礬(ferric ammonium alum)之濃溶液，加入適量之硝酸去其所呈之棕色，以為指示劑。於硝酸銀溶液 25 立方厘米中加此種指示劑 1 立方厘米，當其成為硫氰化鉍完全沉澱後，如更加硫氰化鉍或硫氰化鉀之溶液一滴則呈血紅色。

方法：稱取硫氰化鉍 NH_4CNS 約 9 克，用水溶解製為 1 升之溶液。於清潔燒杯內盛十分之一硝酸當量溶液 25 立方厘米以鐵鉍礬溶液為指示劑，用滴定管取所製之硫氰化鉍溶液滴入，至溶液呈血紅色時止，以測定其當量度。若用硫氰化鉀為試料，則以稱取 10 克為宜。

實例：如上述之方法調製硫氰化鉍溶液一升，取其一部份盛於滴定管內徐徐滴入 0.0991 $N.$ AgNO_3 之溶液 25 立方厘米中，以鐵鉍礬溶液為指示劑。設如法試驗六次，使硝酸銀溶液呈血紅色需硫氰化鉍溶液之平均中數為 19.49 立方厘米，則所調製之硫氰化鉍溶液較硝酸銀溶液之當量度強，其比例率為 25 : 19.49。故試料硫氰化鉍之當量度為 $\frac{25}{19.49} \times 0.0991 = 0.127 N.$

合金中銀量之測定

稱取試料合金 1.320 克置於容量 200 立方厘米之平底燒瓶中，加入水 5 立方厘米濃硝酸 10 立方厘米則銀溶解。因其中含有氮之氧化物，能影響滴定之結果，須先加熱使沸以驅去之，然後再稀釋為 500 立方厘米之量。取 100 立方厘米置於清潔燒杯中，以鐵礬為指示劑，用 0.127 硫氰化鉍當量溶液滴定之。設滴定結果所需之量為 17.33 立方厘米。

因硫氰化鉍當量溶液 1 立方厘米相當於 0.108 克之銀。現所用者為 0.127 硫氰化鉍當量溶液，則其 1 立方厘米相當於 0.127×0.108 克之銀。其 17.53 立方厘米相當於 $17.53 \times 0.127 \times 0.108$ 克之銀。故試料合金溶液 500 立方厘米中所含之銀量為 $5 \times 17.53 \times 0.127 \times 0.108 = 1.202$ 克。既知試料合金 1.320 克中含有 1.202 克之銀，則知其百分率為

$$\frac{1.202}{1.320} \times 100 = 91.1 \quad \text{即試料合金中所含之銀為 } 91.1\%$$

氧化汞中汞量之測定

通常測定氧化汞 (mercuric oxide) 中之汞量時，稱取氧化汞 (HgO) 6.912 克，先用百分五十硝酸 20 立方厘米溶解

之，再加水稀釋成爲 500 立方厘米之溶液。取製成之溶液 25 立方厘米置於清潔之燒杯中加濃硝酸 5 立方厘米用鐵銨礬 (ferric alum) 爲指示劑，以 0.127 硫氰化鉍當量溶液 (0.127 $N.NH_4CNS$) 滴定之。至溶液呈血紅色時止。由下列之化學反應式可知硫氰化鉍當量溶液一升之化學作用相當於二分之一克分子量之汞，即相當於 100.3 克之汞。



用上述方法滴定之結果，設所需之 0.127 硫氰化鉍當量溶液爲 25.02 立方厘米，則與此量相當之汞爲 $25.02 \times 100.3 \times 0.127$ 克。既知 25 立方厘米試料溶液中所含之汞量，則 6.962 克氧化汞所調製之溶液 500 立方厘米中，含汞之量爲 $20 \times 25.02 \times 0.1003 \times 0.127 = 6.372$ 克。

故試料氧化汞中含汞之百分率爲

$$\frac{6.372}{6.912} \times 100 = 92.2。即試料氧化汞中所含之汞爲 92.2\%。$$

可溶氯化物中氯量之測定法

測定可溶氯化物中所含之氯量，係用過量之硝酸銀 ($AgNO_3$) 加於可溶氯化物之液溶中，再用十分之一硫氰化鉍當量溶液 ($\frac{N}{10} NH_4CNS$)，測定溶液中發生化學反應後所剩

餘之過量硝酸銀溶液。實驗時稱取氯化鈉(NaCl) 3 克溶於水中，製成 1 升之溶液。用移液管吸取 25 立方厘米盛於清潔之燒杯中，加入十分之一硝酸銀當量溶液 25 立方厘米。用鐵銨礬為指示劑，而以十分之一硫氰化銨當量溶液滴入，以測知其中所剩餘過量硝酸銀之量。若滴定時所需十分之一硫氰化銨當量溶液為 x 立方厘米。則由 25 立方厘米 $-x$ 立方厘米十分之一硝酸銀當量溶液，相當於氯化鈉溶液 25 立方厘米中所含之氯。因十分之一硝酸銀當量溶液 1 立方厘米 = 0.00355 克之氯。故可由此計算試料中所含之氯量。此種定量方法係以已知量之硝酸銀溶液加於氯化物之溶液中，使其成為氯化銀而沉澱，由其剩餘之過量，推知發生化學反應所消耗之量，由是而測定氯化物中之氯量。在操作時求其正確，所生成之氯化銀須過濾，洗滌，將洗液一併加於濾液中，用硫氰化銨當量溶液滴定之。但以同樣方法測定溴化物或碘化物中之溴量或碘量時，則無需過濾。

附 錄

原子量及原子價表

中名	拉丁名	英名	符號	原子量 A	原子量 B	原子價
鋁	Aluminium	Aluminium	Al	27.	26.97	III
錫	Stibium	Antimony	Sb	122.	121.77	III
砷	Arsenium	Arsenic	As	75.	74.96	III
銻	Baryum	Barium	Ba	137.	137.37	II
銻	Bismuthum	Bismuth	Bi	209.	209.00	III
硼	Borium	Boron	B	11.	10.82	III
溴	Bromium	Bromine	Br	80.	79.92	I
鎘	Cadmium	Cadmium	Cd	112.	112.41	II
鈣	Calcium	Calcium	Ca	40.	40.07	II
碳	Carbonium	Carbon	C	12.	12.00	IV
氯	Chlorum	Chlorine	Cl	35.5	35.48	I
鉻	Chromium	Chromium	Cr	52.	52.01	I
鈷	Cobaltum	Cobalt	Co	59.	58.94	II
銅	Caprum	Copper	Cu	63.5	63.57	I
氟	Fluorum	Fluorine	F	19.	19.0	I
金	Aurum	Gold	Au	197.	197.2	I
氫	Hydrogenium	Hydrogen	H	1.	1.008	I
碘	Iodium	Iodine	I	127	126.93	I
鐵	Ferrum	Iron	Fe	56	55.84	II
鉛	Plumbum	Lead	Pb	207.	207.22	II
鎂	Magnesium	Magnesium	Mg	24.	24.32	II
錳	Manganum	Manganese	Mn	55.	54.93	I
汞	Hydrargyrum	Mercury	Hg	201	200.61	II

鎳	Niccolum	Nickel	Ni	58.5	58.69	II
氮	Nitrogenium	Nitrogen	N	14.	14.008	II
氧	Oxygenium	Oxygen	O	16.	16.000	II
磷	Phosphorus	Phosphorus	P	31.	31.03	III
鉑	Platinum	Platinum	Pt	195	195.23	IV
鉀	Kalium	Potassium	K	39	39.096	I
矽	Silicium	Silicon	Si	28	28.06	IV
銀	Argentum	Silver	Ag	108	107.88	I
鈉	Natrium	Sodium	Na	23	22.997	I
銣	Strontium	Strontium	Sr	88	87.63	II
硫	Sulfur	Sulphur	S	32	32.064	II
錫	Stannum	Tin	Sn	119	118.7	IV
鋅	Zincum	Zinc	Zn	65	65.38	II

上表所列均係化學上極普通常見之原素。原子量 A 行中所列者，係原子量之概數為計算簡便利起見本書中所用即以此為計算之標準。原子量 B 行中所表者係以氧原子量 16.000 為標準之萬國原子量，各原素之原子價非一定不變者當視其化合時之情形而定。有一種原素有數種原子價者如銅、鐵、鉛、鋁、碲、錫等均為二價或二價以上之原素，未能盡列現僅列一種以備參考。

酸類比重與強度之關係

學者觀以下所列各表，即可知酸類之比重與其強度有一定之關係，故在調製標準溶液時，測知酸類容量之比重始能知

其強度，下表僅就本書所研究之範圍，列舉各種常用酸類之比重。進一步研究當另參考較完備之比重表。

各種常用酸類之比重

比 重	硫酸 100 克中所含純 H_2SO_4 之克數	硫酸 100 立方厘米中所含純 H_2SO_4 之克數
1.84	98.2 克	180.7 克
1.41	51.7 克	72.9 克
1.22	29.8 克	36.4 克

比 重	硝酸 100 克中所含純 HNO_3 之克數	硝酸 100 立方厘米中所含純 HNO_3 之克數
1.53	100 克	153 克
1.40	65.3 克	91.4 克
1.10	17.1 克	18.8 克

比 重	鹽酸 100 克中所含純 HCl 之克數	鹽酸 100 立方厘米中所含純 HCl 之克數
1.21	39.1 克	46.9 克
1.14	27.66 克	31.5 克
1.05	10.17 克	10.7 克

比 重	醋酸 100 克中所含純醋酸之克數	醋酸 100 立方厘米中所含純醋酸之克數
1.014	10 克	10.14 克
1.028	20 克	20.56 克
1.041	30 克	31.23 克

在攝氏 0 度至 25 度水之密度

溫度	密 度	溫度	密 度	溫度	密 度
0	0.99987	9	0.99981	18	0.99862
1	0.99993	10	0.99973	19	0.99843
2	0.99997	11	0.99963	20	0.99823
3	0.99999	12	0.99952	21	0.99802
4	1.00000	13	0.99940	22	0.99780
5	0.99999	14	0.99927	23	0.99756
6	0.99997	15	0.99913	24	0.99732
7	0.99993	16	0.99897	25	0.99707
8	0.99988	17	0.99880		

各種指示劑顏色之變化及 pH 之範圍

指 示 劑	顏 色 變 化	pH 之 範 圍
麝香草藍	紅 — 黃	1.2—2.8
甲基橙	粉紅 — 黃	2.9—4.0
甲基紅	紅 — 黃	4.4—6.0
溴麝香草藍	黃 — 藍	6.0—7.6
石蕊色質	紅 — 藍	5—8
甲酚紅	黃 — 紅	7.2—8.8
酚紅	無色 — 紅	8.3—10.0
麝香草藍	黃 — 藍	8.0—9.6

普用指示劑

任何溶液 pH 之近似值,可用各種指示劑混合成爲普通

指示劑察得之。普通指示劑可溶解甲基橙0.05克，甲基紅0.15克，溴麝草藍0.3克，酚酞0.5克，用百分之六十六酒精與百分之三十四水製成一升溶液。茲將普通指示劑所表示之顏色與pH 值之關係列表於下：——

顏 色	pH 之 值
紅色	4
橙 色——紅 色	5
橙 色	6
綠 色——黃 色	7
綠 色	8
綠 色——藍 色	9
紫 色	10
紅 色——紫 色	11

練習雜題

(1)市售碳酸鉀(K_2CO_3)一克需硫酸當量溶液 14.49 立方厘米始能使其中和,問此種碳酸鉀純否?

(2)有銨鹽 2.26 克,需氫氧化鈉 40 立方厘米始能驅盡其中之氮,問此種銨鹽中含氮之百分數?

(3)於碳酸鈣 12 克中加 120 克鹽酸溶液,在化學作用終了後,仍剩有 2.5 克之碳酸鈣未曾溶解,問所用鹽酸溶液之強度?

(4)十分之一氯化銨當量溶液 1 升中有氯化銨若干克?

(5)重鉻酸鉀之分子式為($K_2Cr_2O_7$),在酸溶液中成為 K_2O 與 Cr_2O_3 兩種氧化物,問重鉻酸鉀當量溶液一升中應含有重鉻酸鉀若干克?

(6)氫氧化鈉當量溶液 160 立方厘米須十分之一鹽酸當量溶液若干立方厘米始能使其中和?

(7)碳酸鈉當量溶液 12 立方厘米能沉澱若干無水氯化鈣?

(8)硫酸亞鐵銨 4.312 克中有氮若干? 在此種溶液中使用

氫氧化鈉當量溶液測定氮量有何困難？

(9)含有五分子水之結晶硫酸銅，在容量分析時應如何計算？

(10)使 2 克結晶硫酸銅變為氧化銅，需氫氧化鈉當量溶液若干立方厘米？

(11)有試料硫酸銅 3 克，用氫氧化鈉當量溶液 30 立方厘米能使其中之銅完全沉澱，問此試料硫酸銅中銅量之百分數？

(12)十分之一鹽酸當量溶液二升中含有純鹽酸若干？

(13)中和 5 克碳酸鎂須十分之一鹽酸當量溶液若干立方厘米？

(14)用氯 35.5 克能發生若干克之碘？十分之一硫代硫酸鈉當量溶液一升其化學作用相當於若干克之氯？

(15)用溴 80 克能發生若干克之碘？十分之一硫代硫酸鈉當量溶液一升其化學作用相當於若干克之溴。

(16)十分之一硫氰化鉀當量溶液一升相當於若干克之汞？含有 4.85 克之硫氰化鉀溶液能使若干克之汞發生沉澱？

(17)在用硝酸銀滴定氯化鋇時，何以必須先使鋇在溶液中成為氯化鋇而沉澱？

(18)於碘化鉀溶液中有稀鹽酸存在時，加入十分之一重

鉻酸鉀當量溶液 100 立方厘米，問滴定其中所發生之碘需五分之一硫代硫酸鈉當量溶液若干立方厘米？

(19) 硫代硫酸(thiosulphuric acid)之分子式為 $H_2S_2O_3$ ，問相當於十分之一碘當量溶液為若干克？

(20) 試述調製十分之一硫氰化鉍當量溶液之方法，二分之一硫氰化鉀當量溶液中應含有之量為若干？

(21) 水何以為絕對中性標準？

(22) 何謂質量作用定律？

(23) 何謂離解常數？

(24) 何謂 pH 之值？