

大連分社秋葉

3

343013

A GUIDE
TO
Quantitative Chemical Analysis
定量分析化學
工學士 梁宗鼎 著

實業部圖書室
第 460 號

1924

緒 言

化學一科，以分析爲上乘，無論物體爲有機，爲無機，苟欲明其組織，悉其分量，咸惟分析是賴。我國維新以來，講求此科者，固不乏人，然欲於坊間購求定量分析之本，迄不可得，恥孰甚焉。蓋講求斯學者，大都苦於名詞之難譯，故教授時多取用外國課本，然則我國科學，終不能脫離西文而獨立乎。鄙人有感於此，爰取英美德日各國書籍數十種，益以平昔之所研究，彙輯成書，顏之曰，定量分析化學，不徒供教科之用，卽礦山工廠，及其他化驗場所，亦可藉爲導津焉。第鼎學識謏陋，倉卒操觚，紕謬在所不免，所願海內大雅，聞風興起，琳瑯宏著，踵此而來，庶中國物質上，日進無疆，則區區拙作，爲不虛矣。

中華民國十年一月元旦

著者識於福州鑛業學校

凡 例

- 一、書中所用之水，無論註明與否，概爲蒸溜水。
- 一、特別器具，及藥品等之名稱，於最先發見時，將其英文原名註入一次，以後概不再註。
- 一、Cl 一字，我國或譯爲鹽，或譯爲綠，其與H 化合成稱之爲鹽酸，其單獨存在時，則每稱綠氣，一物二名，作者亦從習慣，隨地變其名稱。
- 一、數物本可以同法分析或計算者，作者均採用不同之法則以說明之，俾讀者得於一書之中，兼識各種之方法。
- 一、本書以合於教科爲主體，故材料不徒求其豐富。

門人王崇肥徐式莊林秉正王泳湘四君，於本書屬稿時，多所襄助，特誌數言，以表謝忱

作者誌

定量分析化學目次

第一編 總論

	頁數
一. 定義.....	1
二. 秤量.....	3
三. 溶解.....	6
四. 沉澱.....	7
五. 濾洗.....	,,
六. 蒸發.....	9
七. 乾燥.....	,,
八. 燃燒.....	,,
附 分析要言.....	11

第二編 重量分析

一. 可溶性鋇化物中鋇之定量分析法.....	12
二. 硫酸銅中銅之定量分析法.....	13
三. 錫合金中錫之定量分析法.....	14
四. 錳之比色定量分析法.....	15
五. 硫酸第一鐵銹中鐵與硫黃之定量分析法.....	16
六. 金之定量分析法.....	18
七. 鐵或鋼中磷與矽之定量分析法.....	19
八. 黃銅中鉛銅鋅之定量分析法.....	22
九. 鉬之定量分析法.....	25
十. 鎳之電氣定量分析法.....	28
十一. 鈷,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	31

十二.石灰石之全部定量分析法.....	32
1. 不溶性物質, 2.二養化矽, 3.養化第二鐵	
4. 養化鋁, 5.鈣, 6.鎂, 7.二養化炭	

第三編 容量分析

第一章 概言

一. 訂正論.....	37
二. 標準液.....	40
三. 指示藥.....	42
四. 滴定法.....	44

第二章 飽和作用

第一節 測鹼法

一. 方法之說明及溶液之規定.....	45
二. 銨鹽中安母尼亞之定量分析法.....	48

第二節 測酸法

一. 方法之說明及溶液之規定.....	49
二. 醋中醋酸之定量分析法.....	„

第三章 養化作用及還原作用

第一節 過錳酸鹽法

一. 方法之說明及溶液之規定.....	51
二. 過養化輕之定量分析法.....	52

第二節 重鉻酸鉀法

一. 方法之說明及溶液之規定.....	54
二. 鐵或鋼中錳之定量分析法.....	56

第三節 碘定法

- 一. 方法之說明及溶液之規定.....58
- 二. 輝銻礦中銻之定量分析法.....61

第四節 綠氣法

- 一. 方法之說明及溶液之規定.....62
- 二. 漂白粉中綠氣之定量分析法.....63

第五節 還原法

- 一. 方法之說明及溶液之規定.....63
- 二. 赤鐵礦中鐵之定量分析法.....65

第四章 沉澱作用

- 一. 方法之說明及溶液之規定.....66
- 二. 銀幣中銀之定量分析法.....67
- 三. 方法之說明及溶液之規定.....69
- 四. 食鹽中真正鹽量之定量分析法.....,,

第四編 工業分析

第一章 煤之定量分析法

- 一. 水分.....71
- 二. 揮發分.....,,
- 三. 灰分.....72
- 四. 固定炭素.....,,
- 五. 硫黃分.....,,
- 六. 燐分.....73
- 七. 發熱量.....,,

第二章 水之定量分析法

一.	固體之全量.....	76
二.	有機及揮發物.....	”
三.	硫酸鹽之生成.....	77
四.	二養化矽.....	”
五.	養化第二鉄等.....	”
六.	養化鈣.....	78
七.	養化鎂.....	”
八.	亞爾加里.....	”
九.	三養化硫.....	79
十.	綠氣.....	”
十一.	注意.....	”
十二.	結果之計算.....	80
十三.	滾鍋水分析之實例.....	”
十四.	全分析之總結.....	82

第三章 石油之定量分析法

一.	色.....	83
二.	引火點.....	”
三.	燃燒點.....	84
四.	分溜作用.....	”
五.	比重.....	85
六.	硫黃.....	”
七.	酸類.....	86

定量分析化學

工學士 梁宗鼎 著

第一篇 總論

一. 定義

分析化學，計分兩種。一曰定性，一曰定量。凡化學集合體之性質，如已由定性分析 Qualitative Analysis 上檢定後，若更欲悉其成分之量，乃別設一法以定之。此法，稱之曰定量分析，Quantitative Analysis 此復區爲二部，一曰重量分析，Gravimetric Analysis 一曰容量分析，Volumetric Analysis

例如今有一物於此，在定性分析化學，Qualitative Chemical Analysis 上，已證明其爲綠化鋇 Barium chloride 矣。然此中鋇 Barium 之重量，應爲幾何。設欲檢定之，法即取此試料 a 克，gram 先使之溶解，旋注以「^硫酸」，使其變爲一種不溶性之硫化鋇 Barium sulphate 而衡之，假如所稱得之重量

爲 p 克

則

此

試

料



$$\frac{\text{Ba}}{\text{Ba SO}_4} \cdot P \text{ (即 } a \text{ 克綠中鋇中鋇之重量)}$$

但在定量分析上，皆用百分率以記載。

故上式得寫作

$$a : S = 100 : X$$

即
$$a : \frac{\text{Ba}}{\text{Ba SO}_4} \cdot P = 100 : X$$

$$\therefore X = \frac{100 \cdot \text{Ba}}{\text{Ba SO}_4} \cdot \frac{p}{a} \text{ 即 銀\%}$$

此即定量分析化學中之重量分析法也。
茲更舉一例如下。

設有苛性鈉 NaOH 於此，其中含有雜質若干。今欲悉其真正之量，(即苛性鈉之淨量。)法即取此試料 a 克，溶解於水，加「指示藥」美式爾橘紅 methyl orange (參閱指示藥一節) 少許，攪勻後，由「滴定管」burette (參閱訂正論一節) 中注入有一定「濃度」Strength 之鹽酸，俟溶液由黃色變為淡紅呈中和性時為止。

假如所加入之鹽酸，其量為 t. c. c. (即立方厘) 而每 1 c. c. 中，含有真正之 HCl 為 A 克，則 t. c. c. 中必含有真正之 HCl 為 A.t 克明矣。但在中和時，受此 A.t 克鹽酸所作用之苛性鈉之量，應為幾何。其比例當如下式。

$$\text{HCl} : \text{NaOH} = A \cdot t : S$$

$$S = \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot A \cdot t$$

若試料非a克而為百克時，

則

$$a : S = 100 : X$$

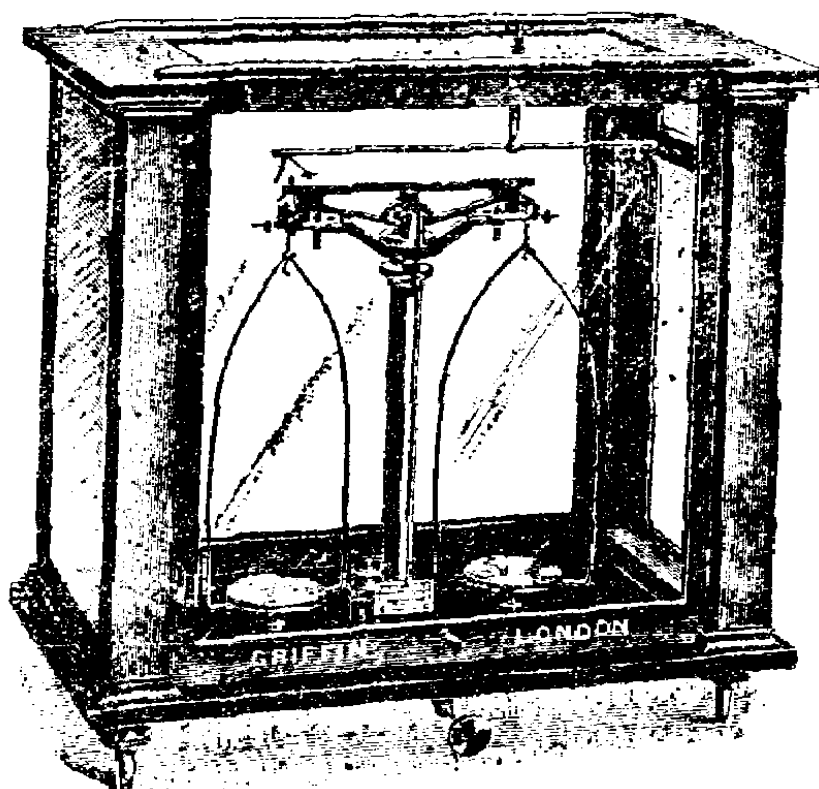
$$a : \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} A \cdot t = 100 : X$$

$$\therefore X = \frac{100 \cdot \text{NaOH} \cdot A \cdot t}{\text{HCl} \cdot a}$$

此即定量分析化學中之容量分析，與上例之重量分析，法雖不同，而目的則一也。

二. 秤 量

天平，Balance為定量分析化學上不可或缺之物，因所衡之量，往往極微，故以愈精為愈妙，其普通形式，略如第一圖所示，所最要之點，即正確



與靈敏二事，其「迴轉軸」，須在「重點」之上，兩「腕」arms必同長，「指針」pointer亦須符於「標尺」scale之零度，秤前

第一圖

秤後，應詳察其各部分之是否整齊均等，有無塵埃雜物，落於其上。砝碼 weight 用畢後，當仍以挾子歸入原箱。凡液體，或易於潮解 deliquescent 之物，須密置瓶中，然後方可放入，如其尚未十分冷却者，則尤須特別注意焉。

秤量時，物置於左，砝碼置於右，隨將玻璃箱門落下，徐徐轉動把手，右手增減砝碼之量，至數較準為止。

天平須置於靜室中，不可受陽光之直射，每因左右兩腕膨脹不均，致生偏向之弊，總之，學者對於清潔整肅四字，時加注意，則思過半矣。

秤物之法，亦有數種，如直接秤量法，間接秤量法，等是也，茲述其最精確之一法，如下。

於秤量之前，先將天平之零度校定，不必置物或砝碼於各秤盤上，逕以手招盪空氣，使指針搖動，記其兩端所指之點，（以奇數五次為宜。）然後計算各邊之均數，設欲兩邊之代數符號相同，可由左向右，即由0向20順序而讀，若兩腕同長，則指針應止之零點，（即中點）當為10也。

次定其靈敏，置待秤之物于左，置最近似之物於右，依上法訂明指針當指之點為若干，此際加1釐 milligram（克之千分之一）之小砝碼於右盤，（若物本輕於砝碼之數，可減去一釐）再訂指針

應指之點。此前後兩次相差之數，即天平之靈敏也。假如原訂正之指針靜止之點為10.22。第一次當物置於左盤，右盤上之珐瑪為19.723克。指針靜止時所在之點為9.80。隨減去珐瑪1釐（所餘者為19.722克。）此時指針因珐瑪減少之故，更向右邊進行，而止於12.32處。由是，則天平之靈敏為 $12.32 - 9.80 = 2.52$ 「標尺」上之「分度」division也。

原來天平上指針靜止之點，為10.22。置物于左盤，右盤中置珐瑪19.723克時，指針反止于9.80處。足見物體之實重，必微弱于珐瑪之數。此過量之小珐瑪，其力足使指針於標尺上，發生 $10.22 - 9.80 = 0.42$ 「分度」之差。

由上之實測，珐瑪減少1釐，則指針在標尺上即起2.52「分度」之差。今「標尺」上所生之差為0.42分度，其數雖不相當於1釐之珐瑪，然所秤之物之真正重量，必在19.723與19.722之間，彰彰明矣。

$$\therefore 2.52 : 1 (\text{釐}) = 0.42 : x$$

$$x = \frac{0.42}{2.52} = 0.17 \text{釐. 或即云 } 0.2 \text{釐}$$

故該物體，在空氣中之真正重量，乃

$$19.723 - 0.0002 = 19.7228 \text{ 克也。}$$

通常均用下列之式記載,茲更另舉一例于表中,俾斯法得牢鑄于心。

零 點		1. 置12.052克砝碼於右盤上,指針靜止時所在之點。		2. 置12.053克砝碼於右盤上,指針靜止時所在之點。	
左	右	左	右	左	右
4.2	17.6	5.8	18.7	3.5	15.8
4.6	17.1	6.2	18.3	3.8	15.4
5.1	6.6	4.2
總和 = 13.9	31.7	18.6	37.0	11.5	31.2
均數 = 4.63	17.35	6.2	18.5	3.83	15.6
.....	4.63	6.2	3.83
兩均數之和 =	21.98	24.7	19.43
總平均數 =	10.99	12.35	9.71

由是, 天平之靈敏 = $12.35 - 9.71 = 2.64$ 之標尺分度, $12.35 - 10.99 = 1.36$,, ,,

.....

$$2.64 \div 1 \text{ (釐)} = 1.36 : x$$

$$\therefore x = 0.5 \text{ 釐}$$

故物之重量 = $12.052 + 0.0005 = 12.0525$ 克也。

三. 溶 解

固體物質,加入液體中,至其原有之形質全部消失時,名其現象曰溶解,所得之液,曰溶液,溶此固體物質之液,曰溶劑,溶液中之固體,至不能更溶而析出時,特稱之曰飽和,凡溶解之度,畧而言之,與物質分子之粗細,溶劑之性質,溫度之高低,所歷之時間,攪動之次數,成比例,惟氣體溶

解於液體內之量，每因溫度上昇而減少，是又當別論也，至所用之器具，及溶解之手續，因其與普通化學，及定性分析上所述者無異，故略之。

四. 沉 澱

注甲液於乙液內，因兩異性溶液之混合，由化學作用上，生出一種不溶性之新物體，此現象名之曰沉澱，其手續曰沉澱法，致此沉澱現象之物，曰沉澱劑，欲知此手續之完全與否，可用一玻璃棒，將溶液攪勻，俟物質沉降後，更加少量之沉澱劑於其中，如仍起溷濁，則再注以原劑若干，待其完全而后止。

五. 濾 洗

由上節所得之沉澱，使之與液體分開，法即取極精之濾紙一片，摺成圓錐形，或欲其濾過稍快，可摺之成瓜稜狀，敷于漏斗內，以水濕之，然後將沉澱徐徐移入，此謂之濾過，濾過之液，曰濾液，隨以洗滌瓶，washing bottle 用嘴壓水作綫狀射，入沉澱之上，反復三四次，或多至十次二十次，悉視沉澱中所含之他物多寡為斷，此曰洗滌，與上合稱之曰濾洗法，所洗滌之回數，多固精淨，惟濾液之量太多，亦殊不便，且化學上，亦無絕對不能溶解之物，故洗滌過久，則沉澱亦將有微量消失之虞，此讀者所不可不知也。

假如沉澱中所含之雜物量為0.1克，今以10c.c.之水洗之，有9c.c.之水濾過，有1c.c.之水，仍蓄於沉澱中，如斯洗至n次，則其結果當如下列。

	由洗滌除去之雜質之量。	仍殘留於濾紙上雜質之量。
第一回	$0.1 \cdot \frac{9}{10}$ 克	$0.1 \cdot \frac{1}{10}$ 克
第二回	$0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot \frac{1}{10}$ 克	$0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10}$ 克
第三回	$0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^2$ 克	$0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^2$ 克
.....
第 n 回	$0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^{n-1}$ 克	$0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^{n-1}$ 克

依算學中級數之理。

首項a為 $0.1 \cdot \frac{9}{10}$ ，不變係數r為 $\frac{1}{10}$ ，項數為n

則其總和(Σ)為

$$\Sigma = \frac{a[(r)^n - 1]}{r - 1}$$

例如洗滌四回，則雜質除去之量，為

$$\Sigma = \frac{0.1 \cdot \frac{9}{10} \left[\left(\frac{1}{10}\right)^4 - 1 \right]}{\frac{1}{10} - 1} = 0.09999 \text{ 克。}$$

所仍留於沉澱中者，不過為

$$0.1 - 0.09999 = 0.0001 \text{ 克耳。}$$

其數甚小，故可畧而不論也。

註 由此可知沉澱洗滌至第四回即足。

六. 蒸 發

凡溶液過多，或爲別種原因，欲其一部分或全部之水，或氣體消除，此謂之蒸發。蒸發悉盡時，其現象名曰蒸發乾涸，所餘之物，謂之殘渣。蒸發之皿，可直接于酒精燈上隔一砂盤 sand bath 或石棉板行之，亦有特別製造蒸發箱，或黃銅蛇管，供此用者，惟通常用銅製之湯浴 water bath 最爲方便，此器之蓋，分爲數圈，其直徑各各不同，視盛溶液之杯之大小，可以隨意配合，至其適度爲止，杯器之間，相隔以水，以火于器下熱之，便得。

七. 乾 燥

沉澱既經洗滌之後，於燃燒以前，必須令其乾燥。（參閱下節）或于漏斗上封以濾紙，逕置于乾燥箱中，或先使其脫離漏斗，別置于一皿內，然後放入，均無不可，箱熱以蒸氣，或置酒精燈於其下熱之，箱內插有寒暑表，故可于箱外讀其溫度，通常以攝氏表百度爲歸。

八. 燃 燒

此法得區分爲二，(a) 濾紙另燒者，與 (b) 濾紙不另燒者。

a. 濾紙另燒者

於桌上先鋪有二十平方糎之滑澤紙 glazed paper 一方，將秤過之坩堝，crucible (空杯亦須灼熱，冷卻，秤量，數次，至其重量不變爲止)位於其上，此際精密將完全乾燥之沉澱，傾于其中，濾紙先對摺之，然後順其直徑，向邊捲作螺旋狀，以白金絲束之，用火徐徐燃燒，將所得之灰燼，加入原坩堝內，所有落於滑澤紙上之零星碎屑，以小羽毛細心一一掃入坩堝之中，次將此坩堝，斜位於陶製之三角架上，先熱以文火，次逐漸將火勢增盛，待其燒透後少頃，放置于乾燥器 desiccator 中，如坩堝爲磁製者，冷卻時間，約三刻，如其爲白金製者，歷二十分鐘即足，移之於天平上秤之，秤後再燒，再冷，再秤，至其前後之差，不出 0.0002 乃至 0.0003 克爲止，濾紙之重，或不論，或紙上原即記有數目，或須自行檢定，然後於沉澱內減除，即得沉澱之淨重，若沉澱爲綠化銀 silver chloride 硫酸鉛 Lead sulphate 或養化鉍 bismuth oxide 等，苟使之與濾紙同燒，往往因之而還原，濾紙之所以須另燒者，職是故也。

b. 濾紙不另燒者

沉澱物，與濾紙各無上述之牴觸，可於未十分乾燥時，即行燃燒，法即將尚濕 (惟仍以水少爲

宜。)之沉澱.隨濾紙一同捲入白金坩堝 platinum Crucible 中.微納之.使其與底部相切.然後悉依上法燒之.其復冷.復秤.之手續.亦無異也.

附 分析要言

習定量分析者.必於普通化學.及定性分析化學.早有根底.故作者對於書中所起之化學變化.其已在定性上闡明者.每不深講.免滋累贅.所待述者.即學者於分析之前.必須將方法詳細讀清.關於理論之處.尤貴從定性分析書中檢閱.此外凡關乎所需之藥品.儀器.是否足用.當先點齊.然後着手.試驗時.所加之藥劑.少固反應不起.若徒事多加.每物質溶解于過量之中.作用反致不顯.故初步不靈者.下步切勿繼續.同時必研究其失敗之由.每進一步.隨將其現象.及反應.以最明潔之詞.記於簿上.如以澱字代沉澱.以溶字代溶解.分子式上加劃一線.表示物之昇騰.或於其下加劃一線.表示物之沉降.以 Δm 表 NH_3 . 以 T 表 $C_4H_4O_6$. 均無不可.試驗一日不完者.須於各器上.貼一紙條.標明某物某物.以免混亂.各部全畢後.應將試料中欲知之物之多寡.立即算出.記錄簿上.所有用後之杯皿各件.一一洗滌清楚.歸置原處.以便他日之用也.

第二編 重量分析

一. 可溶性鋇化物中「鋇」之定量分析法

試取可溶性綠化鋇 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 四分之一克，(此係任意之數。)置於大玻璃杯中，以 50 c. c. 之蒸溜水溶解之，加少許稀鹽酸煮沸後，徐徐注以稍過量之稀硫酸，使「鋇」生沉澱，靜置片刻後，濾以含有少量硫酸之熱水洗滌數次，乾燥其沉澱，移入一已知重量之坩堝中，其濾紙則依第一編中所述之燃燒法另燃燒之，加其灰燼於原坩堝內，更以盛火燒十分鐘，少頃，放入乾燥器內，冷卻，冷卻後，再燒，再冷，再秤，至其重量無大變動時為止，設所衡得之重量為 0.2387 克，則其算法如下。

例如

$$\begin{array}{r} \text{時計皿 (watch glass) + BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 6.4833 \text{ 克} \\ \text{,,} = 6.2333 \text{ 克} \\ \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.2500 \text{ 克} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{坩堝 + 濾紙灰燼 + BaSO}_4 \text{} = 8.4726 \text{ 克} \\ \text{,, + ,,} = 8.2339 \text{ ,,} \\ \text{Ba SO}_4 \text{} = 0.2387 \text{ ,,} \end{array}$$

(Ba = 137, S = 32, O = 16, $\text{BaSO}_4 = 233$)

$$233 : 137 = 0.2387 : X$$

由此,試料0.25克中之Ba. = X = $\frac{137 \times 0.2387}{233} =$
0.1404克.

$$0.25 : 0.1404 = 100 : Y$$

∴ 試料百分中所含之 Ba = Y = $\frac{0.1404 \times 100}{0.25} =$
56.16%.

二. 硫酸銅中銅之定量分析法

取試料 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 約 1 克, 置於已知重量之時計皿中, 精密秤之, 記錄其數 (設為 1.63 克.) 溶解于 100 c. c. 之蒸溜水中, 煮至沸騰, 注以純粹之輕養化鉀 KOH 或輕養化鈉 NaOH 液, 以極小之紅色立德馬斯試紙 Litmus paper 覘其若已成為鹽基性, (亦稱鹼性, 或謂之亞爾加里性, Alkaline reaction) 再煮之, 少頃, 俟沉澱現褐黑色沉降後, 傾瀉其澄清之液, 濾過, 洗滌至濾液不呈鹽基性時乾燥之, 移入一預知重量之坩堝內, 依燃燒法之 (b) 項燃燒之, 按常法冷卻, 秤量, 至數不變為度, 設云所衡得之量為 0.519 克, (即 CuO 之量.)

$$\frac{\text{Cu}}{\text{CuO}} = \frac{63.57}{79.57} = 0.7989 \text{ (此稱因數 factor)}$$

茲所得之 CuO, 其重量為 0.519 克, 則其所含之

銅.當爲 $0.519 \times 0.7989 = 0.4146$ 克.

試料之重量.爲 1.63 克.則其百分中所含之銅.更有以下之比例.

$$1.63 : 0.4146 = 100 : X$$

依對數.則, $\log X = \log 0.4146 + \log 100 - \log 1.63$

$$\log 0.4146 = \overline{1.61760}$$

$$\log 100 = 2.00000$$

$$- \log 1.63 = 0.21220$$

則 $\log X = 1.40540$

$$\therefore X = 25.43\%$$

三. 錫合金中錫之定量分析法

錫合金 (Tin alloy) 之分析方法.計有種種.茲僅述表氏 Busse 之一法于此.

精密秤量該合金約半克.(至小數第四位.)置於玻璃杯中.注 6 c. c. 之濃硝酸於其上.更徐徐加 3 c. c. 之水.急以蓋覆之.俟養化淡 NO 發散後.煮沸之.以 50 c. c. 之沸水.使之稀釋.待沉澱降下後.濾之.隨施洗滌.乾燥.燃燒.諸手續.於燃燒後之灰燼中.滴以微量之硝酸.在湯浴上蒸發之.俟其乾涸後.先熱以文火.繼用鼓風燈 blast—Lamp 以盛火燃燒之.約歷十分鐘之久.冷却.秤量.更依下法計算其重.

$$\text{SuO}_2 : \text{Su} = \text{灰燼之重} : X$$

$$\therefore X = \frac{Su}{SuO_2} \times \text{灰燼之重}$$

由此再計算其百分率可也。

註 如此所得之二養化錫，殊不純淨，其精煉方法，暫略之。

四、錳之比色定量分析法

本法多應用於鋼鉄之分析上，如其量在百分之 1.5 以下時，以比色法 (Colorimetric method) 定之，亦極精確敏捷，其主旨，即在使「錳」養化爲過錳酸 $HMnO_4$ ，然後與一已知量之錳液相比，法即先預備一規定之溶液，即溶解 0.072 克之過錳酸鉀，potassium permanganate 於 500 c. c. 之蒸溜水中，由是，則每 1 c. c. 內，必含有錳之重量，0.05 蕤。(此可從 $KMnO_4$ 中算得。)

於容量 100 c. c. 之測容瓶 measuring-flask 中，置 0.2 克之鉄，或鋼，以 15 乃至 20 c. c. 之硝酸 (比重 1.20) 溶解之，灼熱至沸騰後，冷却，以水稀釋之，待其與瓶上之刻度相齊，震盪之，以滴管 pipette 取出 10 c. c.，置於玻璃杯內，加 2 c. c. 之硝酸，熱至將沸騰時，移開火焰，加 0.5 克之過養化鉛，Lead peroxide 再震盪之，放置少頃，温之，將紫色之液，從一有石棉之小漏斗上濾過。(此須預先燃燒，浸以過錳酸鉀液，滌以清水。) 將濾

液盛于一有塞之玻璃管中，其高約 20 厘，表面須有厘之刻度者，以少量之水洗滌之，此洗滌之液，亦當一併加入，塞緊後，震盪之。

次另取一相同之玻璃管，置規定溶液 1 乃至 5 c. c. 於其內，稀釋之，使其顏色與前管同樣，為度設言 1 c. c. 之規定液，經稀釋至 T c. c. 時，方得與前管中 t c. c. 溶液同其深淺，由是，則此兩管內之濃度，當與其高成比例。

$$T \text{ c. c.} : t \text{ c. c.} = 0.05 \text{ 厘} : X$$

$$X = \frac{t \cdot 0.05}{T}$$

此錳量，尚係 0.02 克鐵中所含者，故其百分率當為。

$$0.02 : \frac{t \cdot 0.00005}{T} = 100 : Y$$

$$\therefore Y = \frac{t}{4T} = \text{Mu} \%$$

五. 硫酸第一鐵銨中鐵與硫黃之定量分析法

a. 鐵之分析

置充分精整之 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於量管 weighing-tube 中，秤出約 1 克之試料二份，(以下均按一份說明) 各放入 200 c. c. 之玻璃杯內，以 50 c. c. 之水，1 c. c. 之濃鹽酸溶解之，灼熱至於沸騰，以比重 1.42 之硝酸滴入，俟其反

應呈黃色或紅色爲止，其數亦不過在三數 c. c. 之間，此時另以一杯，內盛 200 c. c. 之水，含有約 10 c. c. 之安母尼亞，將甲杯徐徐注入其內，此物加入之目的，不僅在調和酸性而已，並須其量充分，足敷溶液中鐵之完全沉澱，隨再灼熱，達於沸騰，俟 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之沉澱降下後，先將其澄清之液濾過，以 100 c. c. 之熱水洗之，然後移全部於其上，以少量熱濃鹽酸溶解之，濾液仍用原杯接受，加 1 c. c. 之硝酸，（比重 1.42）沸數分鐘後，再注以過量之安母尼亞，加水更震盪兩次，使其陸續濾過，最後傾瀉沉澱於其上，滌以熱水，直至濾液二三 c. c. 中，滴以微量之硝酸，亦無鹽化物之濶濁發生爲止，將濾液洗滌水，與前之濾液合併，妥爲保存，移沉澱於已知重量之白金坩堝中，依第一編中之方法燃燒十五分鐘，最後將坩堝置直，覆之以蓋，以盛火灼熱至三分鐘，冷卻，秤量，再燒，再冷，再秤，俟其前後之差，不出 0.0003 克以外爲止，隨從 Fe_2O_3 中，計算 Fe 之量，再將所得之數，推入試料內，以百分法計之。

b. 硫黃之分析

於上所保存之濾液中，加 0.6 克之無水碳酸鈉，Anhydrous sodium carbonate 以蓋覆之，注以適量之鹽酸，於湯浴中蒸至乾涸，更加 10 c. c. 之鹽

酸。(比重 1.12) 再蒸至乾涸，旋以水溶解之，若不澄清，可濾之，移入一大玻璃杯內，稀釋之至 400 c. c.，細心徐加鹽酸，使溶液成爲酸性，灼熱至于沸騰，於極緩之速度，不絕之攪動下，注入綠化鋇之熱溶液 20 c. c. (每立 Litre 中，當含有 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 克。) 再煮沸兩分鐘，俟所生之沉澱降落，約半小時後，將其清液泌出，更用熱水將硫酸物之沉澱，震盪，洗滌，直至濾液中無鹽化物時爲止，置該沉澱于白金坩堝中，依法燃燒，冷卻，秤量，由 BaSO_4 中，先算硫黃，基此，則試料內，應含該物之百分率，不難計得也。

六. 金之定量分析法

金之定量分析，計有三種。

- a. 金之在溶液中者。
- b. 金與銅銀成合金者。
- c. 金之在礦石中者。

b. c. 兩項，以乾式法 dry method 試之，較爲精便，但爲試金學 Assaying 中之事，姑不具論，茲僅述濕式法 wet method 一種如下。

使金生沉澱，有硫酸第一鐵，ferrous sulphate，蔞酸，oxalic acid，福母醛，formaldehyde，過養化輕 hydrogen peroxide 種種，若其爲硫酸第一鐵，或蔞酸所沉澱時，溶液中必須無遊離之硝酸存

在，如其有之，務須以濃鹽酸與之循環共熱，非將其排盡不可，事後以水稀釋，此際於此稀溶液中，注以過量且明潔之硫酸第一鐵液，杯上覆之以蓋，于湯浴中灼熱數小時，濾之，先洗以含鹽酸之水，俟鐵質完全排除後，繼以清水洗之，將沉澱乾燥，細心移入磁坩堝中，濾紙燃燒後，所得之灰燼，加入其內，一併再行燃燒，冷卻，秤量，如是，則金便可與各種金屬分雜，惟銀則反是，但此物在稀鹽酸溶液中，亦絕無存在之理，若不之信，可先注以鹽酸若干，如有綠化銀沉澱發生，可將其濾去，由此所得之濾液，再依上法分析之。

次如金為蓆酸所沉澱者，于帶弱酸性之溶液中，先以水稀釋之，然後注混和少量硫酸之蓆酸，或蓆酸銨 Ammonium oxalate 溶液，此時將玻璃杯蓋好，靜置于溫室中，閱二十八小時，所得之黃色片狀沉澱，亦如前節所云，以鹽酸及水濾洗，俟燃燒，冷卻，秤量後，計算其值可也。

此外尚有溴素法，與過養化輕法茲暫略之。

七. 鐵或鋼中之磷與矽之定量分析法

此二物之在鋼鐵中，多同時分析，人恒于沉澱磷酸 phosphoric acid 之前，先將矽酸 silicic acid 分開，再此磷與矽在鐵內，常作磷化物及矽化物而存在，若溶解試料時，所用之硝酸太稀，則上述

之兩化合物，將有揮發損失之虞，故讀者不可不加之意也。

磷與矽之分析，各家所用之方法，各有不同，美國鑛鐵學會所考得之法成績甚佳，近已為華盛頓政府所採用，茲特述之於此。

a. 矽之分析

置試料 1 克於磁皿中，以 20 c. c. 之硝酸（比重 1.2）注入，蒸發之，至發生濃烟後，使之冷卻，以 150 c. c. 之水稀釋之，灼熱至硫酸第一鐵全部溶解時為度，將此熱溶液立時濾過，以比重 1.1 之稀鹽酸洗之，繼更以熱水洗之，置殘渣于白金坩堝中，燃燒事畢後，冷卻，秤量，注 4 或 5 c. c. 之弗酸，hydrofluoric acid 與數滴之硫酸于坩堝內，蒸至乾涸，再燒，再冷，再秤，以前後兩次之差，即二養化矽 SiO_2 之重量，（設為 m 克。）欲更計算矽 Silicon 之重量，可一讀下式。

$$\text{SiO}_2 : \text{Si} = m : X \text{ (矽)}$$

$$X = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot m$$

$$a \text{ (試料)} : \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot m = 100 : Y$$

$$\therefore Y = \frac{100 \text{ Si}}{\text{SiO}_2} \cdot \frac{m}{a} = \text{Si}\%$$

b. 磷之分析

取試料 2 克，溶解于 50 c. c. 比重 1.13 之硝酸與 10 c. c. 比重 1.2 之鹽酸中，如預知試料內所含之磷分甚多，則上述各物之量，可以折半其數。蒸發此溶液，以 200°C 之火將殘渣焙至酸類蒸發淨盡而後止。此焙之作用，其目的在使各炭化物養化，免其阻碍磷之沉澱也。以 25 - 30 c. c. 之濃鹽酸注入，用火助其溶解，所得之液，稀釋之至 60 c. c. 後，濾之，蒸濃此濾液至 25 c. c.，加 20 c. c. 之濃硝酸，再循環蒸發之，如有膜狀發生，更以 30 c. c. 之硝酸（比重 1.2）加入，再蒸發至結成膜狀為止，隨用熱水稀釋至 150 c. c. 冷卻至 70° - 80°C 時，加 50 c. c. 之鉬酸銦 Ammonium molybdate 液，搖盪數分鐘，從果奇坩堝 Gooch, crucible 中濾過，以 3% 之硝酸洗滌三次後，更以酒精洗滌兩次，於 100°C - 105°C 之溫度下，乾燥之，秤至其重量不變時，計算試料中所含之磷分為幾何可也，〔 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 1 克中，當含磷分 0.01639 克。〕

附鉬酸銦之製法：—— (a) 溶解 100 克之鉬酸 Molybdic acid 於 250 c. c. 之水中加 150 c. c. 之濃安母尼亞，攪至全體溶解為度，此際更注以比重 1.42 之硝酸 65 c. c.， (b) 配一有 400 c. c. 濃硝酸，與 1100 c. c. 水之溶液，迨此兩液冷卻後，

徐徐合 (a) 于 (b) . 攪動勻和 . 加數滴之磷酸銦 . Ammonium phospho molybdate 於其中俟微量之鉬酸磷銦沉降後 . 泌其上部清液而用之 . 惟此液不能久置 . 故宜用其所新配者 .

八. 黃銅中鉛, 銅, 鋅之定量分析法

a. 鉛之分析

取光亮黃銅一片 . 或試料為線狀者 . 當先擦以金鋼砂 . emery 旋更以布捫拭之 . 秤出約 5 克之試料兩份 . 各用 50 c. c. 之硝酸 (比重 1.2) 溶解之 . 置於有蓋之燒勺 Casserole 中 . (以下均按一份說明) 迨溶液冷卻後 . 將蓋洗清 . 並徐徐注入比重 1.84 之硫酸 10 c. c. . 蒸發至無水硫酸之白煙散盡為止 . 仍將燒勺緊蓋 . 冷卻後 . 加 75 c. c. 之水而煮沸之 . 俟銅鋅 Zinc 之硫酸鹽全行溶解 . 旋放置約一小時 . 將硫酸鉛 Lead sulphate 濾過 . 其沉澱先以稀硫酸 (1 容強酸 . 與 5 容之水配合 .) 用傾瀉法洗滌 . 至洗液用安母尼亞試驗 . 確無銅質存在時為度 . 所得之濾液 . 留為分析銅鋅之用也 .

次移硫酸鉛沉澱於濾器上 . 以同量之水與酒精之混合液洗滌之 . 直至其所含之硫酸完全消滅為止 . 此際所得之液 . 若果係十分清潔 . 可放棄之 . 嗣將濾器加熱 . 乾燥之 . 然最妙將沉澱由濾紙上分出 . 取一第七號之坩堝灼熱後 . 衡其重量 . 更

將濾紙依第一編 (a) 項之方法燃燒之，待其冷後，加兩滴之硝酸（比重 1.42）於灰燼內，徐熱後，更加一滴之硫酸，此時宜以文火熱之，至所有之酸類全行驅逐後，將濾紙分出之沉澱，一併入坩堝中，在普通赤熱焰上燃燒，至硫酸鉛之重量不變為止，既得此量，則鉛之量，及黃銅百分中應含之量，便可推算矣。

b. 銅之分析

移硫酸鉛下之濾液於 500 c. c. 之測容瓶中，將原有之玻璃杯，加意洗淨，取出溶液十分之一，傾入一 80 c. c. 容量之高玻璃杯中，於此種銅之溶液內，加入 1 克之硝酸銨 Ammonium nitrate 後，可以電力直接分析之。

同時將四個白金之電極，（二陰二陽）用殺褒力阿 Sapolio 洗拭，更以酸類處理之，使其清潔後，再將其中兩陰極，徐徐加熱，置於乾燥器內冷卻，精密秤其重量，次于每溶液中，各置陰陽二極，中以連結柱 binding post 接合之，（或用連結電流之其他器械亦可。）銅在陰極，即有較大面積之一極上附着，通電流二十小時以上，若欲驗銅之仍有存在與否，可于電極上加水，使水平面增高四分之一吋，並時施攪拌，使液勻和，更閱二小時後，如有，宜更加水進行，迨銅完全析出，則依下

述之方法處理之。

取玻璃製之小虹吸管 siphon 一枚，其長臂連以橡皮，滿灌以水，將有皮之一端勒住，置于所欲排之液中，設置既畢，使溶液漸次流出，當其流過時，更另添注蒸溜水於杯中，至為原液之二倍時而止，吸盡之後，宜速用洗滌瓶中之水以漱電極，此種洗液，及漱液，均須保留，其有銅之一極，則更以酒精洗去粘着于其表面之水分，更以 105°C 之火熱數分鐘，置于乾燥器中冷却後，衡其重量。

此時欲識銅之完全析出與否，可於所剩之溶液中，取出 5 c. c.，加過量之安母尼亞，與同量之蒸溜水于白處比較之，若仍現有銅之痕跡，可將溶液蒸發至 100 c. c. 再以電流通之，惟此第二次之試驗必要與否，須先斟酌，又凡所取出再行分析之溶液，亦必與原有之溶液相合，以供檢錳之用，此時電極上所增加之量，即為試液十分之一中所含之銅，由此便可算出原試料內所含之百分率也。

c. 錳之分析

將前項銅量移出後之溶液，蒸濃至 150 c. c.，冷時加稀安母尼亞水，至呈該氣味為止，加一滴之稀力德馬斯液，並以比重 1.5 之稀硝酸滴入，俟溶液由藍變紅為度，此點在錳之分析上，頗為

重要，不可踰越也。次將其煮沸，徐徐加重磷酸銨 di-ammonium hydrogen phosphate 之濾清液。（須含有磷酸鹽，其重約等於所欲沉澱之鋅之十二倍。）嗣將溶液在沸騰度下，加熱十五分鐘，攪拌之。若最後非晶狀之沉澱，變成晶狀時，冷卻溶液至四小時之久。（即多亦無害。）將沉澱在果奇坩堝之石棉上濾過，於 105°C 下乾燥之，至有一定之重量時止。

此時所得之沉澱，先用含 1% 之重磷酸銨 di-ammonium phosphate 之溫液洗滌，至無硫酸鹽存在時，更用 50% 之酒精洗滌五次，次將坩堝及沉澱以 105°C 之焰灼熱一小時，最後至重量不變為止。濾液則用安母尼亞使成鹼性，並加數滴之硫化銨，如試驗後，確無鋅之存在，可放置之。由是，從磷酸鋅銨 ($\text{Zn NH}_4 \text{PO}_4$) 之重量中，計算鋅之重量，再推至黃銅中應含之量，惟須記憶者，即本處所用之溶液，祇為全液之 $\frac{1}{10}$ 耳。

九. 鉬之定量分析法

試料中之鉬，如其為鉬酸銨時，可稱量其一部分，置於廣口之磁坩堝，或白金坩堝中，先以文火繼以盛火熱之，其所殘之濃粉，為 MoO_3 ，熱時呈黃色，冷時即作白色，若所熱之時間，不過長久，則鉬亦不致因揮發而散失也。

試料中之鉬，如其為鉬酸亞爾加里，alkali molybdate 則可使其變為鉬酸第一水銀，mercurous molybdate 或鉬酸化物，然後依法分析之。

a. 使鉬作鉬酸第一水銀之沉澱

於此分析上，慣使其與碳酸亞爾加里共融，變成鉬酸亞爾加里，然後處理其大部分之亞爾加里，則以硝酸中和之，注以硝酸第一水銀之酸性溶液，使其完全沉澱，煮沸之，其黑色沉澱，即碳酸第一水銀，與鉬酸第一水銀，俟其降下後，濾之，再以硝酸第一水銀之稀溶液洗滌數次，使其乾燥，移之於時計皿中，所有濾紙上不能掃下者，可以熱稀硝酸使之溶解，於大磁坩堝內蒸發至于乾涸，將皿上之物，全部併入，細心以文火熱之，直俟其中之水銀揮發淨盡，所餘之殘渣，為 MoO_3 ，其秤算，可依常法行之。

b. 使鉬作硫化鉬之沉澱

使鉬作硫化物之沉澱，計有二種，(1) 於酸性溶液中，以硫化氫 H_2S 氣使之沉澱，或 (2) 既變成鉬酸硫銻 ammonium sulpho-molybdate 之溶液後，再以弱酸，使其帶酸性而處理之。

(1) 於酸性溶液中使鉬作硫化鉬之沉澱，於鉬溶液中，加若干之硫酸，使其帶有弱酸性，以硫化氫氣體飽和之，覆之以蓋，於湯浴上熱之，迨

沉澱完全降落後，冷卻，濾過，先洗以帶弱酸性（硫酸）之水，繼以酒精滌之，排除其所含之硫酸，移沉澱于大磁坩堝中，隔水乾涸之，取出後，加蓋，以文火徐徐熱至炭輕化合物去淨為度，去蓋，更逐步以盛火燒之，使所有之硫化物，變為養化物，至無有二養化硫 SO_2 發生，此為第一步。

其後，于此既冷之坩堝中，以含少量之養化第二水銀 mercuric oxide 之蒸溜水注入，細攪之，更于湯浴上蒸至乾涸，以文火燒除之，所殘之 MoO_3 ，依常法秤量，養化第二水銀之加入，其目的為排除未燒透之炭素分子也。

變三硫化鉬 molybdenum trisulphide 為養化物之便易方法，更有如下之所述。

法將硫化物，先從果奇坩堝中濾過，以含硫酸之水，及酒精，依次洗之，於 100°C 下，乾燥之，置坩堝於一較大之鎳坩堝內，以時計皿蓋妥後，以文火將 SO_2 氣體除盡，（以無該物之味為度，）去蓋，以強火熱至秤量不變時停止，由此所得之 MoO_3 ，略含 SO_3 ，故常呈青色，惟無妨碍也。

(2) 鉬酸硫鉍溶液之處理

通硫化輕氣體於鉬鉍 Ammonical molybdenum 液中，俟其發現紅色，加硫酸，使溶液帶有酸性，此時所得之沉澱，仍依 (1) 法分析之。

十. 鎳之電氣定量分析法 裝置之說明

鎳在強酸性溶液中時，用1—3 安培 ampere 之電流通過，不能使之沉澱，其在弱酸性溶液中者，亦不能全量沉澱，但溶液為安母尼亞性時，則析出甚易，法亦精準，故定鎳量時，常引用焉。

茲將吉柏氏 Gibbs 之方法，述之于下：——將硫酸鎳，或綠化鎳，(但非硝酸鹽) 溶解于安母尼亞性硫酸銦溶液中，使之電解，則鎳即沉澱於已衡之陰極之上，電解完全後，電極上所增之重，即鎳之量也。

如第二圖所示之裝置，用於本處，亦可用于其他之電解法上，圖中 B 為蓄電池，有連結柱 MM'，電流先通過無定抵抗 W 之導綫，次經過定抵抗 W' (1 歐姆 ohm 之抵抗為最便利。) 而達分解電池，最後復入於原電池中，欲測定電池中兩極之壓力時，可將開閉器 switch Q 移動，使 b 與 c，及 b' 與 c' 連結，則分解電池之連結柱，與電壓表 V 相結，而測定之，欲知電流之強弱時，祇須將開閉器移于相反之方向，即使 a 與 b，及 a' 與 b' 連結便得。

按歐姆之定律，

$$\text{電流之強} = \frac{\text{電動力}}{\text{抵抗}}$$

若電流之強為安培. 電動力為和脫. volt 抵抗為歐姆時. 則

$$A = \frac{E}{R}$$

設如在本分析中. W' 等于 1 歐姆. 則

$$A = E$$

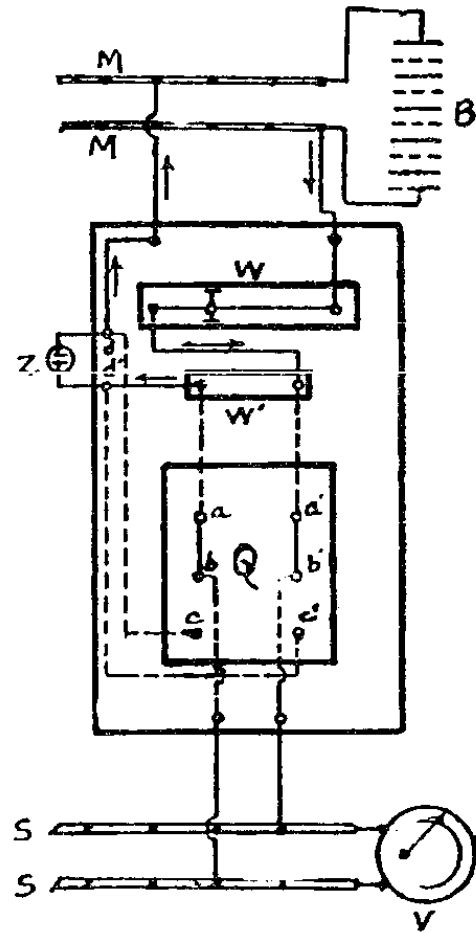
由是. 此時電壓表 V 上所示者. 即電流之強也.

此種裝置. 得於 $M M'$ 上各點任用電流. 故數種試驗. 可於同時內舉行. 而電壓表 V . 則為各試驗進行中之量器. 並籍 $S S'$.

得與各電池相連. 但測定一電池時. 其他各開閉器. 當與輪道隔斷. 此不可不注意者也.

分析電池. 乃一普通之玻璃杯. 內置金屬網為陰極. 白金螺旋為陽極. 二極當常達於杯之底. 能為溶液掩沒者尤佳. 此外有時以白金皿為陰極. 如克拉生氏 Classen 所引用者. 茲不備述.

電極常支於電極架上. 架有二金屬臂. 附于其直立之玻璃棒端. 而杯則以時計皿蓋之. 以防溶



第二圖

液之外濺，由電極兩端之導線成直角，由皿下過之。

鎳之分析

加 5—10 克之硫酸銦，及 30—40 c. c. 之強安母尼亞，於每 0.2—0.3 克鎳之硫酸鹽，或綠化物中，（但非硝酸鹽。）將溶液稀釋為 150 c. c. 後，用 0.5—1.5 安培之電流，2.8—3.3 和脫之電壓，使其于尋常溫度中電解，歷三小時後，則電解當已完全，此時可加水少許，再將電流通過，閱十五或二十分鐘，以檢之，若無鎳沉澱于新浸濕之電極表面，便可斷定其作用，確已完全，但溶液之溫度，若能保持其常在 50°C — 60°C 之間，則此手續，一小時即足，此固着電極之沉澱，恒有白金之光澤焉。

電解一經完全，當即移去所覆之皿，將電極夾提升，至祇留極之底部仍存液中為度，旋將其上端，用洗滌瓶中之水洗滌後，舉出全部于液外，其下端立滌以水，截斷電流，更將電極滌于純酒精中，繼即懸之于距火焰上部數寸之高處，俟其乾燥，次冷却于乾燥器後，秤之，便得鎳之重量。

陰電極之潔淨，法即將其置于小玻璃杯中，加充分之硝酸，(1:1) 以浸濕鎳之全部後，必須加熱，至少歷十五分鐘，除去其最後之痕跡，否則電

極灼熱時，變爲無色，此後縱再用酸類洗滌，繼以灼熱，終難判別極之洗淨與否，此洗淨之電極，尚能用於其他之電解試驗焉。

若欲確定電解溶液中，鎳之是否全部析出，可用鹽酸將安母尼亞中和，加 1 c. c. 之含有 1% 重米脫爾格里鄂克西姆 dimethyl glyoxime 之酒精液，倘有不及萬分之一之鎳存在時，則數分鐘內，溶液呈黃色，旋現紅色之鎳鹽結晶沉澱。

不電解之鎳，亦可因下法而精密估計，即將試液充分震盪後，與一含有已知重量之液，各加重米脫爾格里鄂克西姆而比較之，但此種顏色試法，祇得施于含有極微之重量而已。

註 安母尼亞溶液中，鎳之電解時間，不可延長太久，蓋鎳雖完全沉澱後，陰極之重量，仍得增加，陽極經此作用，使微量之白金溶解，能沉澱其一部分于陰極之上。

若安母尼亞之量太少時，常有黑色之 Ni(OH)_2 ，成于陽極之上，往往使所定之量減低，不可不慎也。

十一. 鈷之電氣定量分析法

鈷之定量，法最精密者，莫如應用電氣，其手續與論鎳時所述者同，即由其硫酸鹽或綠化物于強安母尼亞性溶液中，而分析之者也，但通常試驗時，其所加之安母尼亞量，恒較試鎳時爲多，蓋鈷

之傾向黑色之輕養化鈷 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉澱。于陽極上之勢力較大故也。電解所歷之時間，能較試鎳所用者稍久，則尤佳。檢定完全後，可將電極取出，加硫化銨或炭酸硫鉀 potassium sulphocarbonate 于殘液中，以檢仍有鈷之存在與否。

十二. 石灰石之全部定量分析法

石灰石 Limestone 之成分，頗不一致，普通多含鎂質，甚至含有炭酸鐵，炭酸錳，及不溶性之矽化物種種，求其為一純粹之 CaCO_3 ，殊罕有也，故于分析時，須設法取出一平均之試料，庶其成分足以代表全體，亦須於鋼乳鉢內研成細末，用匙調和之，以供試驗，若欲檢定其水分為幾何，可置此細末 25 克于一有蓋之已知重量之玻璃瓶中，灼熱至 105°C ，移入乾燥器內，冷卻之，每間一小時，秤量一次，直至相差不出十釐時為止，惟熱時須將瓶蓋揭除，冷卻及秤量時，則復蓋上也。

a. 不溶性物質及二養化矽之分析

秤量約 5 克之試料（試過水分者，不可用。）兩份，置于容量 250 c. c. 之燒勺內，以蓋覆之，每份上各加 25 c. c. 之水，旋更加比重 1.12 之鹽酸 50 c. c.，（以下均按一份說明。）徐徐熱至無物可更溶解時為止，移置湯浴上，蒸發至于乾涸，于殘渣中再加 5 c. c. 水，與 5 c. c. 鹽酸（比重 1.2）之混

合液.再蒸發之.俟其乾燥後.以 120°C 之火灼熱一小時以上.于此乾涸之殘渣中.復以1與5比之稀鹽酸(比重1.12)溶液50 c. c. (酸1水5之比.)加入.煮沸五分鐘.濾之.以稀鹽酸洗滌兩次後.用熱水洗至濾液中無鹽化物時爲度.(以硝酸銀液試之.)將殘渣連同濾紙.一併送入白金坩堝中.以文火薰之.繼以盛焰燒至其重不變爲止.所有殘渣.卽爲不溶性物質.及不溶性之二養化矽.依法算出試料中應有之百分率可也.

b. 養化第二鐵及養化鋁之分析

於上節所得之濾液中.加10 c. c.之綠化銦溶液.及輕養化銦.俟嗅有強安母尼亞味時爲度.注5 c. c.之溴素水, bromine water 煮沸五分鐘.若無該氣味時.可再多注以輕養化銦溶液.熱之.旋放置數分鐘.急濾之.洗以熱水兩度.加25 c. c.之熱稀鹽酸.(酸與水之比例.仍照a節.)如此所得之不溶性棕色殘渣.可任其留于紙上.以熱水洗滌五次.將濾液內仍按上法再加輕養化銦.及溴素水.所生之沉澱.卽加入原濾紙上.洗滌至濾液內不含綠化物時爲止.然後移入坩堝中.依法燃燒之.秤量其重.此即養化第二鐵.養化鋁.及 Mn_3O_4 (有?)之總量.此數目通常均併入一處計算.所石灰石內應含之百分率.仍照前法計之.

c. 鈣之分析

注比重 0.96 之輕養化銦水 5 c. c. 於 b 節之濾液中，隨移置于 500 c. c. 容量之測容瓶內，所用為洗滌原杯之水，亦一併加入，放置之，迨其溫度與室內之高低一致後，以蒸溜水稀釋之，至其新月弧 meniscus 之最低點，與瓶上之刻度相齊，則刻度以上之水，可以濾紙吸去，嗣將溶液，傾入一乾潔之玻璃杯內，再由杯傾回原瓶，又由瓶入于於杯，如此反復數次，使其各部，得以調和。

此際另取一 100 c. c. 容量之小測容瓶，先以上液 10 c. c. 注入，震盪後，將其傾出，再置入 10 c. c.，仍照原法震盪，復傾出之，如此數次後，直以 100 c. c. 之溶液注入，使其新月弧之最低點，與瓶之刻度相齊，隨將刻度以上之液，亦用濾紙吸去，嗣將此 100 c. c. 之溶液，復以全數移入一容量 400 c. c. 之玻璃杯中，所有用為洗滌之水，亦每次加入也。

將溶液以蒸溜水稀釋至 250 c. c.，煮沸之，徐徐加蔞酸銦液，稍過其量，以玻璃棒攪之，再煮沸兩分鐘，使蔞酸銦沉澱，放置約半小時，用傾瀉法濾之，更以數 c. c. 之原劑注入，再靜置十五分鐘，如有沉澱發生，仍從原紙上濾過，如其無有，此際加入少量鹽酸，使溶液略呈酸性後，留為鎂之分

析。

注鹽酸之熱溶液于蓆酸鈣沉澱之上，使其溶解，以水洗滌五次，最後更加安母尼亞水若干，悉於漏斗上行之，嗣將溶液稀釋至 250 c. c.，煮沸之，加 1 c. c. 之蓆酸銦溶液，及微過其量之安母尼亞少許，煮沸兩分鐘，放置約半小時，將所生之蓆酸鈣沉澱，仍于前紙上濾過，洗滌至其不含鹽化物時為度，濾液內加少量之鹽酸，使其略帶酸性，併入第一次之濾液中，以供分析鎂之用也。

此時所得之蓆酸鈣沉澱，無須俟其乾燥，可逕移入坩堝內，先以文火，使濾紙燒盡，然後更以本生焰 Bunsen flame 盛火燃燒約三刻鐘之久，最後用鼓風燈再燒三分鐘，直至其重不變為止，養化鈣吸收空氣中之水分極易，故其冷却後之秤量，以速為宜，隨從此中算出鈣之重量，及石灰石內應含之百分率，所須記憶者，即所用之試料，乃為原溶液之五分之一也。

d. 鎂之分析

將前所保存之濾液，蒸發至近于乾涸，精密以少量之水稀釋之，使結出之物，再行溶解，如溶液蒸發，致容量太小，此時可少加以鹽酸，若有極細之不溶物發現，可將其濾出，於所得之澄清液中，注以比重 0.96 之安母尼亞水，使其嗅有該氣之

味，但亦不可過量。將重磷酸鈉溶液滴入，俟沉澱發生尙未告終時，更多加該液 10 c. c.，其後再加當重量 $\frac{1}{3}$ 之安母尼亞水。（比重同前）放置十二小時後，用傾瀉法將其濾過，將發生之 $Mg_2P_2O_7$ 沉澱物，乾燥之，先熱以文火，繼逐步將火增盛，沉澱燒至純白時爲度，冷卻，秤量，其計算方法如下。

$$\frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} \cdot S = \text{鎂之重量} = p$$

由是 $\frac{a}{5}$ （因試料祇取出爲原量之 $\frac{1}{5}$ ）： $p = 100 : X$

$$\therefore X = 500 \cdot \frac{p}{a} \quad \text{即石灰石中百分含量}$$

e. 二養化炭之分析

二養化炭之分析，其主要反應，即在以酸類使石灰石分解，將所發生之 CO_2 氣體，經過種種之裝置，爲一定之吸收劑所吸收，然後秤量其重，所增者，即 CO_2 也，本書工業分析中，關於二養化炭之分析，言之綦詳，且方法亦較爲簡捷，故俟該章，再爲說明。

第三編 容量分析

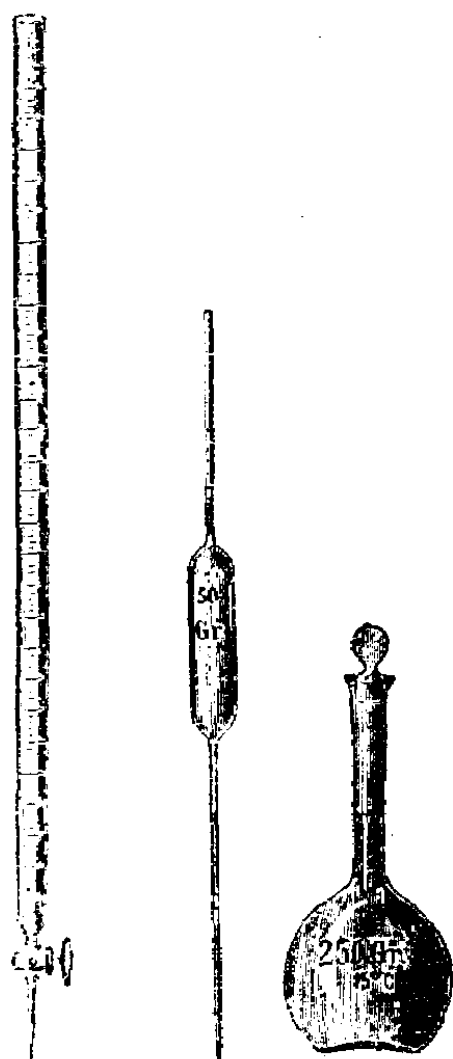
第一章 概言

一. 訂正論

定量分析化學中之容量分析，不似重量分析上，事前之試料，與事後之灰燼，悉賴天平秤量，此處除試料須天平秤量外，分析之結果，全視所用之一種已知濃度之溶液多寡，然後判明，故盛此液體之滴定管，burette，猶重量分析上之天平，非精確不可，但購置此等精確之管，價值甚昂，非人人所能預備，故世上除華盛頓政府，與柏林政府數處外，試驗室中所用者，多係自己所訂正，然往往亦有不訂正而用者，則其結果，終難十分精密也。

在容量分析上所用之器具，其主要者，即滴定管，滴管，pipette 及測容瓶數件，(略如第三圖)茲僅述其最關重要之一種，餘物之性質，與此多所彷彿，舉一反三，是在讀者。

滴定管，為一長玻璃管，徑約一糎，上刻有五十糎之度數，每度間，更細分之，或為五分，或為十分，但因製造時之溫度，與試驗時之溫度不同，試驗時之溫度，復與標準溫度不能一致，且管各節之徑，亦未必同其長度，故由管內流出之液體容積，管上所表之數目，即難保其定無差異也。



第三圖

設欲訂正之，其法如下：——先置數粒之重鉻酸鉀 potassium bichromate 於硫酸中，加少許之水，將溶液灼熱，注入滴定管中，用此洗滌後，更以極清之蒸溜水洗滌數次，至水由管內流下時，無點滴之水，凝滯其中為止，此際，以熱蒸溜水注入，靜置三十分鐘，記錄其溫度，轉動活栓，使水徐徐降下，以眼與零度，及液之新月弧之最低點成一直線，將栓閉緊，另備一極淨之小口乾玻璃

杯，秤量其重，置於其下，由管中流出約 10 c. c. (或每次 5 c. c.) 之水於其內，雖弧之最低點，不必確與 10 c. c. 之刻度符合，但亦不可多過 0.1 c. c.，停三數分鐘後，精密讀其所在之度，秤杯之重，算出其差，然後同樣再流出約 10 c. c. 之水入杯，(即加於原杯中)再秤，再算其數，如是至 50 c. c. 止，能多試數回，則更妙也。

例如，由管中流出之水，從其刻度上讀之，其數為 10.05 c. c.，而該水在天秤上秤量，僅為 10.03 克。（1 c. c. 之水，於攝氏表 4° 時，其重即為 1 克。）此兩數當相符合而不符合，10 c. c. 時，其差為 0.02 c. c.，則每 1 c. c.，其差當為 0.002 c. c.，故管上所表者，尚係假容積，由天秤上所秤量者，乃其較確之容積也，從此可將全管之數訂正最好畫一曲線圖以表之。

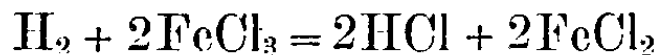
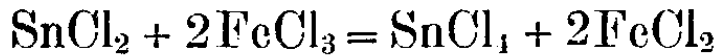
惟上之訂正，Calibration 尚係該管製造時之差誤，茲更進一步言之，吾人測校時，或將來試驗時之溫度，對於水之標準溫度，又當如何，今特立一表於此，俾便訂正之用，物體遇熱則漲，遇冷便縮

水自 15°C 至 30°C 之容積變遷表

4°I.000000
15°I.000874
16°I.001031
17°I.001200
18°I.001380
19°I.001571
20°I.001773
21°I.001985
22°I.002208
23°I.002441
24°I.002685
25°I.002938
26°I.003201
27°I.003473
28°I.003755
29°I.004046
30°I.004346

故試驗時之溫度，較標準溫度高時，管上所表之容積，勢不得不按表查出其相當之值，然後從假容積中減去其數也。

分子量之一半，即 $189.90 \div 2 = 94.95$ 克，其 $\frac{N}{10}$ 溶液，為 $94.95 \div 10 = 9.495$ 克， $\frac{N}{100}$ 溶液，為 $94.95 \div 100 = 0.9495$ 克也。觀下式自明。



其餘種種，均不外乎此理。惟溶液之濃度，不必限于 N ， $\frac{N}{10}$ ， $\frac{N}{100}$ 即 $2N$ ， $3N$ ， $5N$ ， $\frac{N}{2}$ ， $\frac{N}{5}$ 亦無不可。總以試驗時之需要為斷。配合時亦無須確如其數。祇需秤準其近似之值。然後以滴定法 Method of titration 規定之。Standardization 其理俟後章。再為說明。

三. 指 示 藥

普通試驗溶液之性質為酸，或為鹽基。係用一種力德馬斯為指示之劑 indicator 但此物，恒受二養化炭氣體之作用。例如加酸液於炭酸物之溶液中，雖其量在計算上，已足調和，而溶液有時仍呈酸性，非酸之量不敷。乃反應時所生之二養化炭氣體，仍溶解于液內之故也。以此原因，勢非將液煮至沸騰，待 CO_2 排除淨盡不能顯其中和。照此處理，不獨手續與時間空費，即結果往往不確也。

故在容量分析上，每多取別物以代之，如用美式爾橘紅，methyl orange 則無上述之弊。唯此藥

復限于冷溶液中，且不能用作有機酸之指示藥。其得應用者，更有芬奴沙林 Phenolphthalëin 一種，但有二養化炭與安母尼亞存在時，又不堪用矣。此外尚有其他種種，因簡單起見，僅將上述之三種，列表如下。

名 稱 \ 溶 液	在酸性中所呈之色	在鹽基性中所呈之色
美式爾橘紅	紅	黃
力德馬斯	紅	藍
芬奴沙林	無色	淡紅

同一物質在酸性與在鹽基性中，所各呈一色者蓋以其分子中之原子，排列不同之故。其詳細原由，俟理論化學中，再為闡明。茲僅述其配合之法于後。

1. 美式爾橘紅液：— 溶解此物 0.02 克於數 c. c. 之酒精中以 100 c. c. 之蒸溜水稀釋之即得。
2. 力德馬斯液：— 置晶狀之力德馬斯數粒於磁碟中，加 85% 之酒精，在湯浴上溶解之，時時以玻璃棒攪動，泌除其上液，如此三次則混和之無用有色物質去盡，以熱水注入其渣中，因濾過甚難，故將該液全部傾入一長頸瓶內，靜置數日後，其上部澄清之液，精細取出，蒸濃為其原有容量之三分之一，又因欲使其中之炭酸鉀溶解，可

加醋酸, acetic acid 再於湯浴上蒸發至糊狀, 旋更以多量之90%之酒精注入, 經此處理後, 所有之藍色物質, 均行沉澱而下, 濾之, 溶解于適當之熱水中, 如是三滴此液, 足使 50 c. c. 之水呈一明顯之色焉。

3. 芬奴沙林: 一溶解 1 克之純碎品于96%之酒精 100 c. c. 中即得。

四. 滴 定 法

於分析之前, 先將書中所述之方法, 及原理, 研究明哲, 將應用之藥品一一檢齊, 杯皿諸物, 洗滌清楚, 試料由天平上精確秤量之後, 依法逐步進行最後將標準液注入滴定管中, 轉動活栓, 使液自由降下, 視其新月弧之最低點與管上刻度之零點相一致後, 閉其活栓, 置試料之溶液杯于滴定管下, 加一二點之指示藥, 以玻璃棒攪勻, 杯下若墊白紙或濾紙一張, 以助視察尤妙, 此際徐徐轉動活栓, 使規定液 Standard solution (不必定合標準, 祇須知其濃度可也,) 緩緩流入, 同時以手將棒在液內攪動不已, 至最後使液點點滴下, 細察杯中原來之色, 是否已變為他色, 此步最為緊要, 往往略不加意, 則作用即逾其量, 最後之一點, 能使溶液立達完全之境, 此謂之末點, end-point 然後讀明所用之規定液為幾 c. c., 訂正其

數。(參閱前之訂正論。)依法計算其百分之值。分析即畢。故容量分析。實分析上最輕便準確之法也。

第二章 飽和作用 Saturation Methods

第一節 測鹼法 Alkalimetry

一. 方法之說明及溶液之規定

a. 標準鹽酸溶液之規定

取純潔之濃鹽酸若干。稀釋之。俟其比重為 1.02 時停止。或將該鹽酸 42 克。以水稀釋至 1 立亦可。如此預備之溶液。其濃度較標準數為高。若欲得其精密之量。可以純粹之碳酸鈉規定之。

取乾潔之重碳酸鈉 Na_2CO_3 約 8 克。置于白金坩堝中。斜位于石棉板之洞內。以文火熱其底部。用粗白金絲攪動之。勿聽其成融狀。如是歷半小時。入乾燥器內冷卻。冷卻後秤量。或再燒。再冷。再秤。悉以所衡之數不變為止。

儲此碳酸鈉于一小量管中。精密秤出約 2 克之譜。(至小數四位。)記錄其數。溶解于 100 c. c. 之水中。加適量美式爾橘紅指示藥少許。調和之。置杯于滴定管下。將鹽酸徐徐注入。時時以玻璃棒攪之。細察液之顏色。如一經更變。即停其注加。讀其數目。旋再轉動活栓。更注入一滴。知該溶液確由黃色變紅。即表明兩液已達中和之境。例

如在此試驗中，所用之 Na_2CO_3 爲 2.1132 克，鹽酸爲 39.20 c.c.，則 HCl 之濃度，當爲幾何。

設 HCl 爲標準溶液時，則每 1000 c. c. 得調和 Na_2CO_3 106 克之半數，即 53.00 克。（ Na_2CO_3 之分子量爲 106.）因其與 H 二原子相當，故析半之。（參閱標準液節）

由是 $53.00:1000 = 2.113 : X$

$$\therefore X = \frac{2113}{53.00} = 29.87 \text{ c. c.}$$

惟試驗時，中和 2.1132 克之 Na_2CO_3 祇需 HCl 39.2 c.c. 但按上式，應爲 39.87 c. c.，是所預備之 HCl 溶液，已較標準量爲強，其多過之數爲，

$$39.87 - 39.2 = 0.67 \text{ c. c.}$$

故欲 39.2 c.c. 之 HCl 爲標準之溶液，非外加入蒸溜水 0.67 c. c. 不可。

由此推之，在 1 立中，則

$$39.2:0.67 = 1000 \text{ (即 1 立)} : y$$

$$\therefore y = 17.09 \text{ c. c.}$$

故該 HCl ，欲其變爲標準溶液，其中須加水 17.09 c.c. 也。水加入後，如能再照上法滴定一次尤妙。

6. 標準輕養化鈉溶液之規定

秤量普通試驗之苛性鈉 (NaOH 分子量爲 40.00) 約 45 克，以水將其表面之炭酸物洗去，然後

溶解于較 1 立略多之蒸溜水中，靜置一小時，取出 40c. c. 加數滴之美式爾橘紅，置于滴定管下，以上節所製之 HCl 標準溶液規定之，若能試驗數次，取其平均之數更妙。

例言 $40\text{c. c. NaOH} = 41.23\text{c. c. N. HCl}$

若 HCl 與 NaOH 兩液，均在標準狀態之下，則

$$40\text{ c.c.N. NaOH} = 40\text{ c.c.N. HCl}$$

今 40 c.c. 之 NaOH 溶液，需 41.23c.c. 之 HCl 調和，然後方成中性，是 NaOH 之液過濃，可見 40c.c. NaOH，欲其為標準狀態時，非加 1.23 c.c. 之水稀釋之不可。

$$40 : 1.23 = 1000 : X$$

$$\therefore X = \frac{1230}{40} = 30.75\text{c.c. 之水}$$

故在 1 立中，此 NaOH 溶液，須加水 30.75c.c.，然後始得為標準之溶液也。

如取該標準溶液 200c.c.，以水稀釋至 1000c.c.，則新得之液為 $\frac{N}{5}$ 。

如取該標準溶液 100c.c.，以水稀釋至 1000c.c.，則新得之液，為 $\frac{N}{10}$ ，餘可類推。

進一層論之，40 c.c. 之 NaOH 溶液，需 41.23c. c. 之 HCl 標準液中和之，則

$$40.00 : 41.23 = 1 : X$$

$$X = \frac{41.23}{40.00} = 1.03 \text{ 即苛性鈉之因數.}$$

以後每用 1c.c. NaOH, 即等於 1 乘 1.03c.c., 故不必以水稀之亦可得其相當之數. 在分析上, 因便利起見, 大率如此, 若因數在一以下, 是所預備之溶液, 較其標準溶液為弱也.

二. 銹鹽中之安母尼亞定量分析法

試取硫酸銹, 為分析之料, 惟此物在工業上, 每不能十分純潔, 故須按下法處理之.

秤量該試料若干克, 溶解于 500 c. c. 之蒸溜水中, 復從其中取去 50c.c., 置入玻璃瓶內, 以 150 c.c. 之水稀釋之, 加 10% 之苛性鈉溶液, 10c. c. 於其中, 按常法蒸溜之, 將溜液導入一預儲 $\frac{N}{2}$ 之鹽酸瓶中, 使其與溜出之安母尼亞相中和, 所未用完之鹽酸, 更以 $\frac{N}{2}$ 之輕養化鈉溶液規定之, 其相差之數, 即安母尼亞也.

銹鹽中安母尼亞之重量為 17.03 克, ($\text{NH}_3 = 14.01 + 3 \times 1.008 = 17.03$) 從 500 c.c. 中, 取出 50c.c. 試驗, 則此中安母尼亞之數, 當為 17.03 之十分之一, 即 1.703 克也, 調和過量鹽酸所用之輕養化鈉, 例言為 tc.c., 則溜液瓶中預儲之 $\frac{N}{2}$ 鹽酸, 用為調和安母尼亞之有效量, 當為 $60 - tc.c. \frac{N}{2}$ 鹽酸.

1 立 N.HCl (即36.468克) 能調和 1 立 N.NH₃
(即17.03克)

1 立 $\frac{N}{10}$ HCl (即18.234克) 能調和 1 立 $\frac{N}{10}$ NH₃
(即8.515克)

1 c.c. $\frac{N}{10}$ HCl (即.0018234克) 能調和 1 c.c. $\frac{N}{10}$ NH₃
(即.008515克)

今所用之鹽酸. 計為60-te.c., 故安母尼亞之重量. 即相當于 (60-t) × 0.008515克. 由是. 試驗之銓鹽每百分中. 應有之NH₃當為.

$$1.703 : (60-t) \times 0.008515 = 100 : X$$

$$\therefore X = \frac{(60-t) 0.8515}{1.703} = \frac{60-t}{2} = \text{NH}_3\%$$

第二節 測酸法 Acidimetry

一. 方法之說明及溶液之規定

一切說明. 已載前節

二. 醋中醋酸之定量分析法

取普通之食醋 100 c. c., 以蒸溜水稀釋之至
1000 c. c.,

搖盪後. 從其中取出 25c.c., 量于玻璃杯內. 作為試料. 加指示藥少許. 攪勻後. 將上所預備之 $\frac{N}{10}$ NaOH 溶液注入滴定管中. 按法滴定. 至末點 (參閱滴定法節) 為止.

例如. 供試之食醋.....100c.c.

每回取出供試驗之食醋.....	25c. c.		
滴定時所費之 $\frac{N}{10}$ NaOH	}	第一回.....	11.3c.c.
	第二回.....	11.0c.c.	
	第三回.....	<u>11.6c.c.</u>	
	平 · 均.....	11.3c.c.	

使用之 $\frac{N}{10}$ NaOH 之因數..... 1.03
 (參閱第二章第一節6項)

故使用之 $\frac{N}{10}$ NaOH 之真正量. 爲..... $11.3 \times 1.03 = 11.639c.c.$

醋酸 ($C_2H_4O_2$) 之分子量. 爲60
 即 1 立醋酸之標準液中. 應有醋酸60克.

則 1c.c. ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, $\frac{60}{1000} = .006$ 克.

試料 25c.c. 中之 $C_2H_4O_2$. = $11.639 \times .006$
 = 0.069834 克

$$25:0.069834 = 1000:X$$

$$X = \frac{1000 \times .069834}{25}$$

$$= 2.793\%$$

即食醋每百分中. 有 $C_2H_4O_2$ 2.793 也.

第三章 養化作用及還原作用

Oxidation and Reduction Methods

第一節 過錳酸鹽法 Permanganate methods

一. 方法之說明及溶液之規定

本章所論之法，皆其欲定物質為規定之溶液所養化者，吾人常以 1 克之養氣原子，與 2 克之輕氣原子之養化作用為基礎，援此以計算溶液之標準濃度，是故標準液云者，乃 1 立溶液中，能發生或需要 $\frac{1}{2}$ ，即養氣 8 克，或相當之輕氣 1 克也。

2 克分子之過錳酸鉀，于酸性溶液中，能生養氣原子 5 克，即等于輕氣原子 10 克，本節諸法，悉基于此。



今欲製備標準液 1 立，其所需過錳酸鉀之量，由上式推之，當為

$$\frac{2\text{KMnO}_4}{10} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.03}{5} = 31.61 \text{ 克}$$

故 $\frac{N}{10}$ 溶液，則 1 立中，當有 $\text{KMnO}_4, \frac{31.61}{10} = 3.161$

克也。

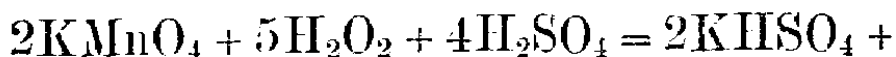
純淨之過錳酸鉀，雖可購用，但秤之，亦殊不必定孚其量，(3.161 克) 及溶解于精確之量之水中，蓋如是雖能確定溶液之濃度，然因蒸溜水中常含有有機物，能為過錳酸鉀所養化，日久亦將有多少之變異，故即可以時計皿秤取過錳酸鉀約如其數，(3.1-3.2 克之間，) 溶解之于 1 立水中，

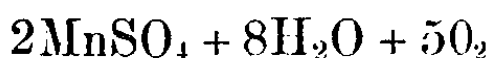
放置迨八日或十日之後，其中可養化之物，已盡破除，然後于石棉濾器上濾過，而規定之，規定過錳酸鹽溶液之最普通方法，即取鐵絲一段，先以金鋼砂紙將其磨光，隨更用濾紙捫拭之，至不再污染而止，纏于玻璃棒上，作螺旋狀，秤出約 0.2 克，納諸容量 250c.c. 之玻璃瓶中，其中之空氣，可引入曾經過清水一瓶硫酸銅一瓶，之 CO_2 以排除之，溶解鐵絲于 5c.c. 之稀硫酸 (1:1) 中，此際將瓶以文火熱之，迨鐵絲化盡，煮沸之，少頃，令其冷卻，以過錳酸鉀規定溶液滴定之，至所呈之色，歷三十分鐘而不變者為止，克力司提氏 S. Christie 曾依此法試驗鐵絲中實在之鐵量為 99.98% 云。

二. 過養化輕之定量分析法

$$1000\text{c.c. 之 N.KMnO}_4 = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34.02}{2} = 17.01\text{克}$$

取市上所售 3% 之過養化輕 10c.c.，盛于 100c.c. 之測容瓶中，加水至其頸之刻度，迨其勻相後，取出 30c.c.，(即含有原溶液 1c.c.) 入玻璃杯內，以水稀釋至 300c.c. 乃至 400c.c. 加硫酸 (1:4) 20 或 30c.c.，以 $\frac{1}{10}$ 之過錳酸鉀溶液滴定之，俟其所呈之淡紅色不褪時為止，其反應當如下式。





有時過錳酸鉀，甫下一滴，而溶液即着色不褪，是為硫酸不足之徵，或因液中之過養化輕已盡散逸之故，此際須更加硫酸少許，倘仍不褪色，則必溶液已壞，可另舉行之，溶液中過養化輕之多寡，以重量之百分數明之，或以容量之百分數明之，均無不可。

例如，上述稀釋之過養化輕 10c.c.，（等于原液 1c.c.）須用 $\frac{1}{10}$ 過錳酸鉀 17.86c.c. 與之化合，則過養化輕之量必為，

$$17.86 \times 0.001701 = 0.03038 \text{ 克無疑}$$

若以過養化輕溶液之比重為 1，以重量計之，則溶液中所有之過養化輕當為百分之 3.04 也，若以容量論，其所得之值，當為每百 c.c. 中能生養氣若干為標準，今所述之過養化輕溶液中，每百 c.c. 有 H_2O_2 34.02 克，以分解言之，1 克 H_2O_2 分子，當放逸 1 克之養氣原子，



$$34.02 = 18.02 + 16$$

在攝氏表零度，水銀柱 760 厘氣壓之下，養氣 1 原子之容量，為 11195c.c.，由是，此 3.04 克之 H_2O_2 其將放散之養氣，當如次列，

$$34.02 : 11195 = 3.04 : X$$

[54]

$$X = \frac{3.04 \times 11200}{34.02}$$

$$= 1000 \text{ c. c.}$$

由此觀之，市上所售之過養化輕溶液，每百c.c.內，可發生養氣一千c.c.，爲十倍其原有之容積，換言之，即過養化輕，爲此容積之百分之十也。

100c.c. 3% 之 H_2O_2 溶液 = 其所含之養氣氣體容積 10%
 則 „ „ 6% „ „ „ „ = „ „ „ „ „ „ „ „ 20%
 „ „ 9% „ „ „ „ = „ „ „ „ „ „ „ „ 30%

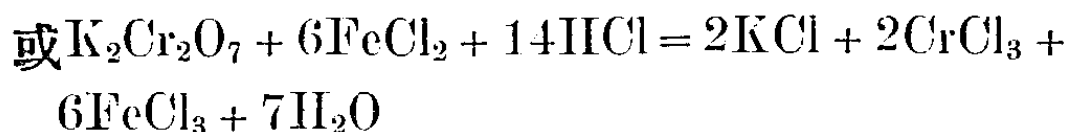
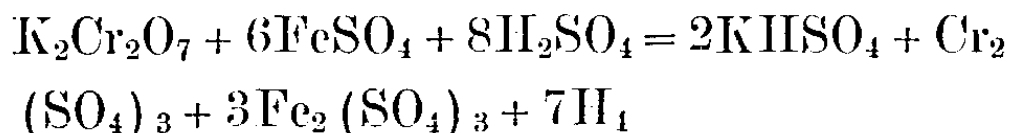
第二節 重鉻酸鉀法

Potassium Bichromate Methods

一. 方法之說明及溶液之規定

1000 之 $\text{N.K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液溶 = Fe 55.85 克

於第一鐵鹽之鹽酸或硫酸溶液中，加以鉻酸亞爾加里冷時，鉻酸鹽即行還原，則第一鐵鹽因之養化，而成相當之第二鐵鹽。



此時，溶液因生成鉻酸鹽之故，常呈翡翠之綠色。

欲知其反應終結與否，可取此溶液一滴，用新製之赤血鹽 Potassium Ferricyanide 試驗之，若

混合液不呈綠色時，即可為第一鐵鹽完全化養之徵。

本處滴定上所用之 $\frac{N}{10}$ 重鉻酸鉀溶液，可取是鹽 4.903 克。($K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_6$ 此 Cr_2O_6 可放出養氣三原子，換言之，即相當于輕氣六原子，故

$$\frac{N}{10} K_2Cr_2O_7 = \frac{292.5}{10} \div 6 = 4.903 \text{ 克。}$$

溶解之，在攝氏表 130 度下烘焙，惟不可因欲驅除最後之水份，令其達于焙融之點，蓋加熱太甚或因空氣中塵埃之作用，往往一部分之鉻酸鹽即還原，而生含有少量浮遊性之養化鉻 Cr_2O_3 溷濁液也。

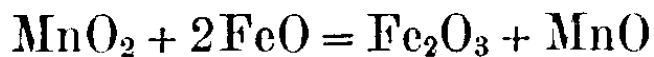
今設有第一鐵鹽之酸性溶液于此，欲行滴定，法即將所預備之 $\frac{N}{10}$ 重鉻酸鉀液注入，用玻璃棒之末端，取出該混合液一滴，置于白瓷板上，其旁另置 2% 以下之赤血鹽溶液一點，次將甲液流入乙液中，若溶液中仍有充分之第一鐵鹽，則混合液即立呈綠色，若第一鹽已變為第二鐵鹽，則液即呈微藍之綠色，此可於兩液之接觸處識別之，最後至混合液不再呈此色時，其反應即告完全，但此種試驗以舉行兩次為宜，蓋第二次試驗時，可立將所需之重鉻酸鉀液之量注入，所取為觀察反應之液，不過二三滴而已無重大之損失，故第二次必較第一次為精確也。

重鉻酸鉀法，雖不及過錳酸鹽法之精密，但亦有其便利之處。蓋用此方法分析，則含鹽酸之第一鐵鹽溶液，無須更加硫酸錳，即液內雜有不溶性之鹽類及濾紙之纖維諸溷濁物，亦可直行滴定。照此等混雜物，在過錳酸鹽法上，其末點頗不易辨，此外之優點，即製備重鉻酸鉀標準液時，祇須秤出純鹽之重量，用水稀釋至 1 立即得，無須先試其濃度而後用也。

注 赤血鹽，易于為塵埃等物所還原，故用時應以清水洗滌數次。

二. 鐵或鋼中錳之定量分析法

凡含有鐵鹽、錳鹽、及鈣鹽之溶液，加以漂白粉清液，則鐵與錳即全行沉澱，而錳生成含水之二氧化錳，此沉澱溶解于一定濃度之酸性硫酸第一鐵溶液後，其所過之量，更以重鉻酸鹽溶液滴定之。



$$1000 \text{ c.c. N.K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1\text{Fe} = \frac{\text{Mn}}{2} = \frac{45.93}{2} =$$

Mn 27.47克

取鐵或鋼 5 克，溶解于鹽酸中，復以硝酸養化之，蒸發之以減小其容量，傾注於 100c.c. 之測容瓶中，以水稀釋至刻度處，迨其勻和後，取出 20

c. c., 置于容量1立之大玻璃杯中, 以純粹之炭酸鈣中和之, 至溶液呈深褐色時爲止, 于此溶液內, 加50c.c.之漂白粉清液後, 宜再加炭酸鈣, 並時施攪拌, 最後直至祇有少量之炭酸鈣不溶解而已, 次注700c.c.之熱水于此杯內, 攪拌後, 任不溶性之殘渣沉降, 所歷亦僅二三分鐘, 此時若上澄液, 因過錳酸鈣而呈紫色, 可加一二滴之酒精, 煮沸後, 再任沉澱降落, 此次所得之上澄液, 係無色, 若仍有色時宜再加酒精, 如前試驗之, 隨將澄清之液, 由漏斗中之濾紙傾瀉, 其沉澱另以300c.c.之熱水傾瀉四次, 移之於濾紙上, 惟附着于玻璃上之物, 不必設法驅除, 選用水洗滌, 至洗液不能使碘澱粉紙 iodo-starch paper 變藍時, 將濾紙及沉澱放於生沉澱之原杯中, 注以含硫酸之新製之硫酸第一鐵規定液50c.c., 攪拌, 使其全行溶解, 此際所餘者, 僅濾紙或少量不溶性之硫酸鈣而已, 所過剩之硫酸第一鐵, 則以重鉻酸鉀溶液滴定之,

設云, a 克之鋼, 溶解于100c.c.之液中, 取出20

c.c. ($=\frac{a}{5}$ 克之鋼) 以供試驗, 又設云

50c.c.之硫酸第一鐵溶液, = Tc.c.之 $\frac{N}{10}$ K₂Cr₂O₇溶液

50c.c. 之硫酸第一鐵溶液 + $\frac{a}{5}$ 克之鋼 = tc.c.

之 $\frac{N}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液

則 $\frac{a}{5}$ 克之鋼 = (T-t) c.c. 之 $\frac{N}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液

但 1 立 N. $K_2Cr_2O_7$ 溶液 = Mn 27.47 克

由是 1 c. c. 之 $\frac{N}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液 = 0.002747 克

之 Mn

故 鋼 $\frac{a}{5}$ 克中，應有之錳為 (T-t) \times 0.002747

克，以百分率計之，即

$$\frac{a}{5} : (T-t) \times 0.002747 = 100 : X$$

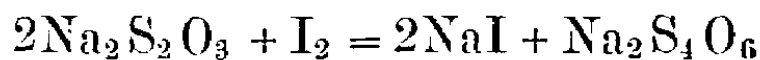
$$\therefore X = \frac{(T-t) 1.374}{a} = \text{Mn}\%$$

注。按著者之經驗，此法實為鐵或鋼中定錳之善者，若以時間言，四小時內，可作分析四次，惟在富于錳合金之定量分析上，則不敢必其為合宜也。

第三節 碘定法 Iodimetry

一、方法之說明及溶液之規定

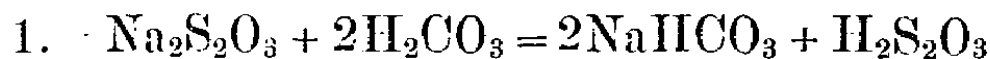
碘定之基本反應，可書之如次。



若加少許之可溶性澱粉，Starch 於含有碘之溶液中，更由滴定管徐徐注入抱硫硫酸鈉 Sodium

thiosulphate 溶液迨碘全行還原後，(照上式之反應。)則藍色立即消滅，此種作用，甚為明顯，今若此抱硫硫酸鈉溶液之濃度，為一定時，則由上法，不僅可定溶液中之碘，凡他物質(養化劑)之能與碘化鉀 Potassium iodide 作用，而使碘脫離，或與鹽酸作用，而生綠氣者，均可利賴之，在通常分析上，多用抱硫硫酸鈉之十分之一，或百分之一之標準液，以可溶性之澱粉為指示藥，而試驗者也。

由以上方程式中，所示之反應觀之，可知 1 克碘原子，等于 1 克分子之抱硫硫酸鈉，即與 1 克之輕氣原子相當，故加十分之一克分子之晶狀抱硫硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 于 1 立蒸溜水中，即得抱硫硫酸鈉之 $\frac{1}{10}$ 溶液，實際此液之濃度，常在 $\frac{1}{10}$ 之上，因水中之 CO_2 ，可與抱硫硫酸鈉溶液相作用，發生亞硫酸，Sulphurous acid 而此物更與碘相作用故也，此可于下列各式中見之，



然于 CO_2 全量既已作用之後，則此溶液可以藏至數月之久，而不變其濃度，

預備抱硫硫酸鈉溶液時，可配合約 5 立之多。

即取市上所售之抱硫硫酸鈉之晶體，溶解水中，初無須十分精密，俟靜置一乃至二星期後，再依法規定之。

取純粹之碘化鉀 2 克乃至 2.5 克，置于小量管中，加水 0.5 c.c.，塞之，精密秤得其重量，再加入約 0.4 乃至 0.5 克純淨之碘，速緊塞之，再衡其重，則前後兩者之差，即為碘之重量，旋置之於玻璃瓶項際，（瓶須斜執且其中先貯有含碘化鉀 1 克之水 200 c.c.）此時乃設法使管與蓋分開而落下，隨將蓋亦置入（此因碘甚易揮發，若由量管洗入瓶內，恐有損失之虞。）遂乃速由滴定管中滴入所欲規定之抱硫硫酸鈉溶液，至呈淡黃色時，加入 2 或 3 c.c. 之澱粉溶液指示藥，（此時即呈深藍色）繼再徐徐滴定之，至成無色為度，如此反覆舉行二三次後，則抱硫硫酸鈉溶液之濃度，便可由其數個結果之平均數中得之。

例如 第一次

0.5839 克之碘液，需 50.07 c.c. 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液始能全行褪色。

則 1 c.c. 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 = 0.01166 克之碘

第二次

0.5774 克之碘液，需 49.42 c.c. 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液始能全行褪色。

則 1c.c.之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 = 0.011672克之碘
此二結果之平均數,即

1c.c.之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 = 0.011666克之碘

如以 1c.c. 碘之標準液,所應含碘之重量,除此數,其得數,即爲此抱硫硫酸鈉之濃度,即

$$\frac{0.11666}{0.12692} = 0.919$$

若其濃度正確,則此因數,當等于一,但實際上殊罕有也.

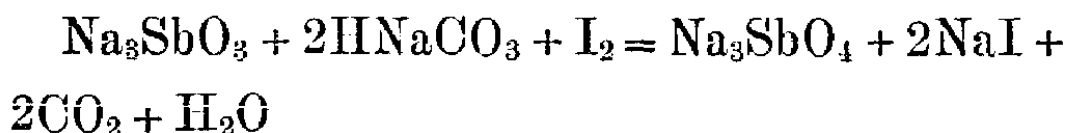
注. 126.92爲碘之原子量.

二. 輝銻鑛中銻之定量分析法

秤出試料两份,各約0.35乃至0.40克.(此必須研成細粉.)量于兩 100c.c. 之玻璃杯中,蓋之,加比重 1.20之鹽酸 5c.c.,置于湯浴中熱之,至渣滓爲白色時,各加2克之酒石酸 Tartaric acid (所加之水,勻作 5c. c. 一次)至溶液呈紅色爲度,如不呈此色,則再徐徐稀釋至150c.c.,煮沸之,約歷一分鐘用,安母尼亞(比重 0.91)細心中和,溶液內之酸,至仍稍帶酸性爲止,冷之,傾瀉于另一玻璃杯中,(容量約 700c.c.,其中預儲以水 200c.c.,溶解重碳酸鈉 3 克.)此際須避發生氣泡,以防銻 Antimony 之損失,其後加 1c.c.乃至 2c.c.之澱粉溶液,遂以碘液(已知其濃度者.)滴定之,至呈

藍色爲止，由所用之碘之量上，先算得銻之重量，然後更推算鑛石中含有之百分率殊易易也。

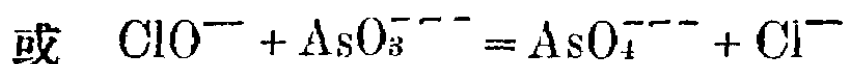
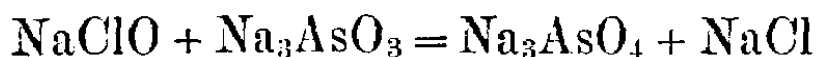
茲將其反應，列之于下。



第四節 綠氣法 Chlorimetry

一、方法之說明及溶液之規定

本法不僅爲檢定綠氣，或次亞綠酸鹽 hypochlorites 之用，即溴素與次亞溴酸鹽之分析，亦得包含其中，此處所用之試藥，爲亞砷酸鈉 Sodium arsenite 及重碳酸鈉二物，其與次亞綠酸鹽之反應如下。



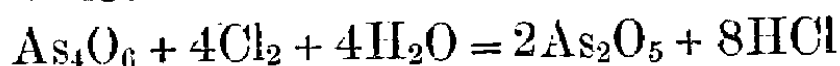
上之亞砷酸鈉，可由純粹之養化第一砷 arsenious oxide 中製備，惟市上所售者，大都不甚清潔，故非自行精製一次不可，法即精密稱量該養化物細末 5 克，溶解于 10 c. c. 之輕養化鈉濃溶液中，稀釋至 300 c. c.，注入 HCl 若干，使其呈酸性反應，加 30 克之重碳酸鈉，更稀釋之至于一立，置諸測容瓶中，其濃度如願以碘液規定之則尤爲佳妙。

此處所用之指示藥爲以濾紙一條，浸于澱粉

溶液中，並隨加入一克之碘化鉀，製成後，取出鋪于時計皿上；將前節所述之液滴進一點，則紙即呈藍色，迨次亞綠酸鹽全行還原後，更加以過量之第一砒化物可也。

二. 漂白粉中綠氣之定量分析法

從量管內精密稱出漂白粉約 3.5 克，(至小數四位，) 量諸磁乳鉢中，須使其與天平遠離，以免損傷該器之虞，加水細研之，洗入容量 500c.c. 之測容瓶內，稀釋之，使其與刻度相齊，震盪之，以器取出 25c.c.，略稀釋之，由滴定管中將第一砒化物之溶液徐徐注入，俟上製之碘澱粉紙試驗，不呈反應時為止，嗣從其所用之容量上，算出漂白粉內應含之綠氣為幾何，其化學變化，當視若下式，但此處所取之試料，乃原量之二十分之一，是不可忘也。



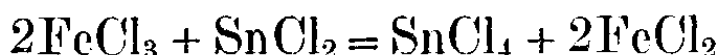
第五節 還原法 Reduction methods

一. 方法之說明及溶液之規定

本節于檢定鐵量之先，須將鐵溶液還原，為第一鐵，然後依法分析之。

其法即于綠化第二鐵 Ferric chloride 之鹽酸熱溶液中，加以適量之綠化第一錫 Stannous chloride 所加之量，以鐵溶液呈無色時為度，由是。

溶液中之第二鐵鹽，變爲第一鐵鹽，其反應如下，



但此法檢定鐵之分量，欲得其精密之末點，頗非易事，因最後一部分之鐵，作用甚緩，所以通常先以過量之碘化第一錫溶液加入，嗣以適量之碘液消除其過用之數，若是，則良好之結果，亦不難而得也。

綠化第二鐵溶液之製法：— 精密秤出重10.03克之光潔鐵絲一段，置于長頸之玻璃瓶中，以鹽酸溶解之，加適量之綠酸鉀，使其完全養化，排除其所生之綠氣，次傾入容量一立之測容瓶中，以水稀釋之至瓶上之刻度處爲止，由是，則此溶液每50 c.c. 中，當含鐵之重量 0.05 克也。

綠化第一錫溶液之製法：— 置重 25 克之錫片于玻璃杯中，加比重 1.134 之鹽酸 50.c.c.，並綠化白金酸 hydrochlorplatinic acid 數滴以時計皿覆之，次灼熱於湯浴上，約歷二小時許，加150c.c.之鹽酸，及等量之水，然後濾過，將濾液稀釋至于一立，則此溶液可供試驗之用，但因接觸空氣易起養化作用，故須將盛器之一邊接于滴定管，其他一邊與 CO₂ 氣之發生瓶相連。

碘液 (約 $\frac{1}{10}$)：— 先由滴定管中，取出2c.c.之綠化第一錫，以水稀釋至 60 c. c.，加少許澱粉指示

藥. 置之于管下. 以碘溶液滴定之. 至呈藍色時為止. 其適合之度. 可以計算而得.

二. 赤鐵礦中鐵之定量分析法

精密秤出鑛石細粉 5 克. 置于磁坩堝中. 以本生焰熱之. 排除其所含之有機物. 移入玻璃杯中. 以濃鹽酸溶解而煮沸之. 俟黑色鑛石完全溶解後. 再加 20c.c. 之綠酸鉀. 濾之. 除去其白色之殘渣. 次將濾液繼續蒸發. 使過剩之綠氣. 全數驅盡. 且令所蒸發之氣體. 通過碘化鉀液. 不致使碘遊離時為止. 然後以水稀釋至 500 c. c. 取出 50 c. c. 以供試驗

例如由實驗之結果

2 c. c. 之 SnCl_2 . 與 7.2 c. c. 之 I 溶液相當

則 1c.c. 之 I 溶液. 當與 $\frac{2}{7.2}$ 即 0.278 c.c. 之 SnCl_2 相當.

SnCl_2 用以消色者. (即變 FeCl_3 為 FeCl_2)
為 30.34 c. c.

但 30.34 c.c. 中. 作用于 0.51 c.c. I 溶液者. 為
 $0.51 \times .28 = 0.14\text{c.c.}$

故 SnCl_2 真正作用于 50c.c. FeCl_3 (即 0.5 克 Fe)
之淨量. 當為 $(30.34 - 0.14)$ 即 30.20c.c.

$$\therefore 1 \text{ c.c. SnCl}_2 = \frac{0.5}{30.2} = 0.01656 \text{ 克 Fe}$$

赤鐵鑛分析之結果如下。

SnCl₂ 作用于 50 c.c. 之試料, (= 0.5 克之鑛石) 爲 18.96 c.c.

但 18.96 c.c. SnCl₂ 中, 作用于 0.64 c.c. 之 I 溶液, 爲 $0.64 \times .28 = 0.18 \text{ c.c.}$

故 SnCl₂ 真正作用于 0.5 克鑛石之量, 爲 (18.96 - 0.18) c.c. = 18.78 c.c.

$\therefore 0.5$ 克鑛石中所含之 Fe, 爲 $18.78 \times 0.01656 = 0.311$ 克 以百分計之, 則

$$0.5 : 0.311 = 100 : X$$

$$\therefore X = 62.2\% \text{ Fe}$$

第四章 沉澱作用 Precipitation methods

一. 方法之說明及溶液之規定

沉澱作用, 在定量分析上, 亦爲諸精確方法中之一, 如銅鉛, 鎳, 硫酸, 磷酸等物, 皆可應用此法分析之, 茲舉二三例, 以示一斑。

銀或其合金, 用此法分析, 最爲精確, 其原理即在使銀于硝酸液液中, 以食鹽沉澱之, 茲先述其標準溶液規定之方法如下。

(a) 已知濃度之氯化鈉 NaCl 溶液: 一溶解化學純粹之食鹽若干, 于 1 立之蒸溜水中, 使其濃度

與銀 5 克相當。實際上每取食鹽 2.70 克，溶解于水中，稀釋至 1000 c.c. 故其濃度，恒較應有者為弱。

(b) $\frac{1}{10}$ 綠化鈉之溶液：一將 (a) 節所預備之溶液，取出 100c.c.，更以蒸溜水稀釋之，至 1000c.c.，以上兩液，分別儲之，以供應用。

溶液之規定：一精密秤出純粹之銀 5 克，置于容量 200c.c. 有塞之玻璃瓶內，加脫離綠氣之硝酸（比重 1.2）10c.c.，于砂盤上熱之，俟銀溶解，即行煮沸，排除其笑氣，Nitrous acid 所瓶內仍蓄有之棕色濃煙，可以空氣將其吹出，然後移開火焰，冷却之，注 100c.c. 之濃綠化鈉溶液 (a 種) 于其內，強搖之，迨綠化銀 silver chloride 沉降，上液澄清後，另將 (b) 種十分之一之綠化鈉液 $\cdot 5$ c.c. 由滴定管內徐徐沿瓶之牆加入，如仍有綠化銀之沉澱發生，搖盪後，再照上法加 $\cdot 5$ c.c.，直至液中澄清部分不生潤濁現象為止，最後所加之 $\cdot 5$ c.c.，亦不必歸入計算，例言，本節中沉澱純銀（成色 $\frac{1000}{1000}$ ）半

克，需綠化鈉溶液為 $100 + \cdot 1$ c.c.，換言之，亦即綠化鈉溶液 100.1c.c.，等于純銀 1000 分也。

二、銀幣中銀之定量分析法

分析銀幣，所取之試料中所含純銀之量，能預

計其數，得與規定綠化鈉溶液時所取之重一致，最爲便利，此可以吹灰法，Cupellation 或用試金石于事前一畧估計，然後再依法分析之，例如所試得之數爲 $\frac{800}{1000}$ ，則其比例當知下列。

$$1 : 0.8 = X : 0.5$$

$$\therefore X = 0.625 \text{ 克}$$

故欲試料中所含之銀量，與規定溶液時所用之純銀其量相當，非取銀幣 0.625 克試驗之不可。

假定純銀 0.5 克，其成色爲 1000 分，茲所分析之 0.625 克之銀幣，其分數當爲 1250，其比例知下。

$$0.5 : 1000 = 0.625 : y$$

$$\therefore y = 1250$$

原來 0.5 克之銀幣，(即 1000 分) 需綠化鈉溶液 1000.1 c.c. 調和，今此處所用之綠化鈉溶液，設言 1000.3 c.c.，則銀幣中當含純銀若干分。

$$1000.1 : 1000 = 1000.3 : z$$

$$\therefore z = 1002 \text{ 分}$$

亦即所試驗之銀幣 1250 分中，所含之純銀，當爲 1002 分。

銀幣 1250 分中，有純銀 1002 分，則銀幣 1000 分中應有幾何。

$$1250 : 1002 = 1000 : x'$$

$$\therefore x' = 801.6 \text{分}$$

由是，此銀幣每千分中含純銀810.6分，故其百分中之成色，為81.06也。

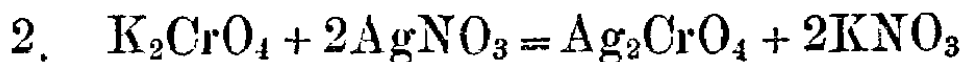
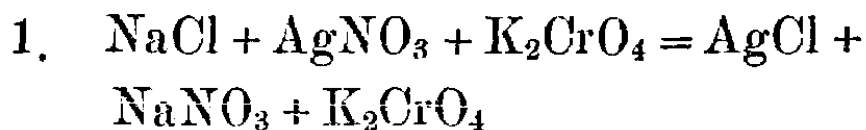
三. 方法之說明及溶液之規定

本處所述者，與前兩節多相互發明，凡可溶性之綠化物，並得因硝酸銀而生綠化銀之沉澱者，悉可依本法分析之。

$\frac{N}{10}$ 硝酸銀溶液之規定：一 置純粹之晶狀硝酸銀粉末于磁坩堝中，灼熱至其將熔融時，秤出 17 克入測容瓶內，先以蒸溜水溶解之，然後稀釋至于一立，如是，則此液每 1 c. c. 中，應含 AgNO_3 0.017 克，與 0.00585 克之 NaCl (或 0.00355 克之 Cl) 相當。

四. 食鹽中真正鹽量之定量分析法

用時計精密秤出普通食鹽 5.85 克，以蒸溜水溶解之，隨移入測容瓶內，稀釋至 1,000 c. c.，取出此液 10 c. c. (等于食鹽 0.0585 克) 置于玻璃杯中，加鉻酸鉀一二滴，呈淡黃之色，然後從滴定管中將 $\frac{N}{10}$ 之 AgNO_3 溶液徐徐注入，俟沉澱完全時為止，此可從 AgNO_3 與 K_2CrO_4 反應發現紅色上得知。



例如

供試之食鹽總量 5.85克

分析時所取出之食鹽溶液 10.00c.c.

滴定時所費之 $\frac{N}{10}$ AgNO₃ 溶液 9.30c.c.

1c.c. 之 $\frac{N}{10}$ AgNO₃ 溶液 = 0.017 克之 AgNO₃

= 0.00585 克之 NaCl

由是食鹽溶液 10c.c. 中之 NaCl = 9.3×0.00585

= 0.0544 克

故食鹽溶液 1 立中之 NaCl = 0.0544×100

= 5.440 克

$5.85 : 5.44 = 100 : X$

∴ 供試之食鹽百分中之真正 NaCl = X

$$= \frac{5.44 \times 100}{5.85}$$

= 93.0%

$$\therefore X = (a - b) \times 100 \%$$

三. 灰分

將試過水分之煤，移置于一無蓋之坩堝中，斜置于三角架上，以文火熱之，繼燒以盛火，俟其冷卻後，滴入酒精少許，如驗明其炭素確已燒盡，其算法，當如下列。

$$\text{未灼熱以前煤} + \text{坩堝之量} = x \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{既燃燒以後} ,, + ,, ,, ,, = y \dots\dots\dots(2)$$

$$(1)-(2) \text{即 } (x-y) = \text{因燃燒所失散之量} \dots\dots\dots(3)$$

$$(a-b) = \text{煤末之重(參閱水分一節)} \dots\dots(4)$$

$$(4)-(3) \text{即 } (a-b) - (x-y) = \text{灰分之重}$$

$(a-b)$ 克煤內既有 $[(a-b) - (x-y)]$ 克之灰分則煤百分中必有

$$\frac{[(a-b) - (x-y)] \times 100}{(a-b)} \text{無待言矣}$$

四. 固定灰素 Fixed Carbon

即從已去揮發分之殘渣中，再將灰分減除之數也，或由 100 內，將其他各分子減去亦可。

五. 黃硫分

精密秤量煤末 1 克，置于白金皿中，加 1.5 克之乾炭酸鈉與養化鎂混合物，細攪拌之，以文火熱至其澎脹時為止，後以盛火灼熱十五分鐘，以白金絲時攪之，俟炭素完全燒盡，冷卻之，遷渣滓于

玻璃杯內，用約 50c.c. 之水，將皿洗淨再注以 15 c.c. 之飽和溴素水，煮沸五分鐘，迨諸不溶解物沉降後，以傾瀉法濾之，更以約 30 c. c. 之沸水循環洗滌，至濾出之水，以硝酸及硝酸銀之混合液試驗，不生溷濁爲度，將濾液稀釋至 200 c.c.，加 15 c. c. 之強鹽酸，沸除其所含之溴素，于此沸液內，徐徐加 10% 之綠化鋇，濾出，更以熱水洗滌，至不見綠化物爲止，將半乾之沉澱，及濾紙一併納入已秤過之白金坩堝中，以弱焰熱至濾紙成灰後，更以盛火燒之，置入乾燥器內冷卻十分鐘後，取出秤量，設云所衡得之重量爲 a，則

$$\text{硫黃之重量} = a \times 0.1373 \text{ 克}$$

$$1 \text{ 克 (試料之重)} : 0.1373a = 100 : X$$

$$\therefore X = 13.73 a \%$$

$$(\text{Ba} = 137, \text{S} = 32.06, \text{O} = 16; \text{BaSO}_4 : \text{S} = 233.52 : 32.06 = 1 : 0.1373)$$

六. 磷 分

其試驗手續，與前之鐵與鋼中磷與矽之定量分析法相同，故省略之。(參閱該節)

七. 發 熱 量

測算煤之發熱量通常悉用倍爾氏之測熱器，Parr's Calorimeter 且磷硫二質，即可從其殘渣中確定，茲因已分論于前，故不再述，茲僅將著者所

實驗之一例列出，以示其測算之方法也。

取水分焙除後之煤末 0.5 克，與特備之綠酸鉀（舊名鹽素酸鉀）及過養化鈉各 1 克。（為鼓起養化作用與發生養氣之用。）同納入于測器之內管中，密蓋後轉動數次，使各物均和。此際另易以有細鐵絲連結兩極之蓋，隨附以划水銅葉，直置于盛有 2039c.c. 之水筒中。（其 39c.c. 係預算金屬水筒所需之當量。）俟各料安置既畢，將寒暑表插入，先以摩託 motor 將內管轉動數次，使水各部分之溫度調和，嗣由放大鏡處，每隔一分鐘，讀表上之度數一次，如是，歷五分鐘，以手扣鈕，送入電流，則筒內各物質，即立起燃燒，再如上之讀法，更讀十分鐘，其初讀之三四分鐘，可隨意為之，祇求悉其概況而已，但此後之溫度，漸躋勻和，則讀法亦須加以精密，庶其最高之點，與夫輻射熱 heat of radiation 之校正，得易于從事也，茲將所得之結果，列之如次。

<u>鐘之分數</u>	<u>華氏表之溫度</u>	（時室內之溫度為 72°F.）
第一分鐘.....	70.80	} 叩電鈕，使划水之銅葉轉動。
„ 二 „ „	70.10	
„ 三 „ „	70.11	
„ 四 „ „	70.12	
„ 五 „ „	70.12(a)	

此表示攪動後已達均和之狀態

„六 „ „	73.55	} 送入電流.各物質已起燃燒.
„七 „ „	74.00	
„八 „ „	74.15	
„九 „ „	74.25	
„十 „ „	74.46(b)	} 此為煤等燃燒時之最高溫度.
„十一 „ „	74.36	} 因輻射散失之熱.
„十二 „ „	74.26	
„十三 „ „	74.26	
„十四 „ „	74.21	
„十五 „ „	74.21	
„十六 „ „	74.21	

0.25 } 此為最高點後.熱散失之總量.

(b)最高溫度.....	= 74.460
(a)原溫度.....	= 70.120
(b)-(a)升高溫度.....	= 4.340.....(c)
輻射熱.....	= 0.250.....(d)
其他各物所佔之熱.....	= 0.377.....(e)
(c)-(d + e)淨溫度.....	= 3.988

3.988 × 3117 = 12431 B.T.U. (指每磅之煤而言)

註 按 B. T. U., 係英熱量 British Thermol Units 之縮寫. 此單位較加羅尼 Caloric 為大. 1 B.T.U. = 3117 加羅尼也. 于確定發熱量之先. 凡煤內所含之水分. 灰分. 硫黃分等. 均須一一計明.

然後乘水以 0.045, 乘灰分以 0.058, 乘硫黃分以 0.026, 乘鐵絲 (即燃燒時用以連結兩極者) 以 0.014, 乘過養化鈉綠酸鉀以 0.014, 以上總和為 0.377, 此即式內 (e) 項之所由來也, 此等因數, 藥瓶上恒有註明, 即不然亦可于事先自為測定。

第二章 水之定量分析法 Water analysis

水之種類, 頗有不同, 茲僅將關於工業之滾鍋水 boiler water 一項, 說明于後, 若試驗之水污濁時, 可俟其澄清後, 將混雜之泥草等物濾出, 再為分析。

一. 固體之全量

盛試水 100c.c. 於白金皿中, 而蒸發于湯浴內, 至其乾燥為度, 若皿之容量不及 100c.c., 可貯水于玻璃杯中, 待蒸完再加亦可, 事後之殘渣, 先置于乾燥箱中, 以 150°C 之火熱三十分鐘, 旋再放入乾燥器內冷卻, 少頃, 衡之。

二. 有機及揮發物

用鉗挾持有乾燥殘渣之蒸發皿于本生焰上, 使諸有機物質, 得于最低之溫度中燃燒, 但有時因錳之存在, 使已燃之殘渣頓呈黑色致令人誤認為未燃之炭素, 竟至圖用高熱以除此黑跡, 卒令緊要之炭酸鹽中少許之二養化炭飛散, 此散逸之 CO_2 , 雖可加少量之 CO_2 水補充之, (加入後, 當仍

乾燥之。)然此意外之困難，鮮有成效，故所得之結果，罕有用以計算者，但祇可供校對而已，殘渣灼熱後，冷卻于除濕器中，繼乃衡之，計算其量。

三. 硫酸鹽之生成

加充分之稀硫酸（通常數滴即足。）于蒸發皿之殘渣中，攪之，使渣之各部，得悉與酸接觸，並細察其有無發生碳酸鹽所成之氣泡，次將皿慎密加熱以排除水分，及過量之酸，繼乃增高溫度，使硫酸鐵分解，而為養化第二鐵，但火仍以適度為宜，于是冷卻，衡之，概視作 Na_2SO_4 , CaSO_4 , Fe_2O_3 及 SiO_2 之總量，此于計算結果時用之。

四. 二養化矽

加充分之稀鹽酸于硫酸鹽殘渣上，微熱之，使硫酸鹽之全部溶解，但若有多量之輕養化第二鐵存在時，則必先用較強之鹽酸溶解後行之，若用一有橡皮尖端之玻璃棒，將附着于皿壁之不溶質攪鬆尤佳，事後再加稀硫酸若干，藉以確定其全部之溶解也，次用無灰質之小濾紙，將其濾過，更洗以熱水，將濾紙及殘渣一併移入于蒸發皿中，灼熱俟其冷卻後，衡之，即為 SiO_2 之值也。

五. 養化第二鐵等

將二養化矽中之濾液，加熱，至于沸騰，注入稍過量之安母尼亞（若有錳質存在當先加 5 c.c. 之

強溴素水。) 煮沸之，嗣暫置之于小火焰上，使沉澱集合，繼使之從無灰質之濾紙上濾過，並用熱水洗滌數次，旋灼熱，冷卻後，衡之，即為 Fe_2O_3 之量，但通常極微，可直接移于秤盤上衡之，無須衡其所灼熱之坩堝，惟遇 Mn_3O_4 或 Al_2O_3 之量存在特多時，則必須依各質之特別分離法行之也。

六. 養化鈣

將輕養化第二鉄之濾液煮沸，加充分之蓆酸銦溶液靜置之，俟沉澱降落後，濾過，並用熱水洗滌之，繼以過錳酸鉀滴定蓆酸鈣中 CaO 之量，注：一置濾紙及沉澱于含有強硫酸之水，使蓆酸鈣溶解，熱之，次滴入過錳酸鉀之標準液，至呈淡紅色為度)。

七. 養化鎂

將蓆酸鈣之濾液蒸發成小量後，煮沸之，加 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液，俟其冷卻後，更注以安母尼亞，至 MgNH_4PO_4 完全沉澱後，靜置約二三小時，用傾瀉法將其濾過，更洗以含安母尼亞 2.5% 之水，乾燥後，依第一編第八節 (a) 項之方法燃燒之，冷卻後，作 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 秤量之，乘以因數 0.3624，即得 MgO 之量。

八. 亞爾加里

通常可視分析中亞爾加里之全量為 Na_2O ，其

量之計算如下，即由第三項所計之硫酸鹽，並 Fe_2O_3 及 SiO_2 等量，其餘量，可概視爲 Na_2SO_4 ，從此中計其相當之 Na_2O 之量也。

九. 三養化硫

以鹽酸使 100c.c. 之試水改成酸性，煮沸之，漸次加以過量之綠化鋇，依前硫黃定量法進行，(即俟熱溶液中之沉澱，完全降落後，用傾瀉法從兩重濾紙上濾過，將濾液再行濾過，旋以熱水洗滌多次，移濕紙及沉澱物于白金坩堝中，先灼熱于文火之上，冷却于乾燥器中。)終乃衡 BaSO_4 之沉澱，而計 SO_3 之量，($\text{BaSO}_4 \times 0.343 = \text{SO}_3$)

十. 綠氣

置試水 100c.c. 于磁蒸發皿中，加含有 2% 之中性鉻酸鉀溶液，或微帶鹼性之冷試液中，次乃以 $\frac{1}{10}$ 之硝酸銀溶液滴定之，(至生成固定之微紅色爲度。)最好所用之硝酸銀溶液，每立中須含有 4.7936 克之固體，以代 $\frac{1}{10}$ 之液，蓋如是，則此液每 1c.c. 可等于綠氣 0.001 克，爲較便利也。

十一. 注意

按以上所述之法，須用三部分之 100c.c. 試水，但通常于檢定 Fe_2O_3 、 CaO 及 MgO 時，可另取試水一份，以免徒費時間于殘渣之蒸發，惟是，試料內之 SiO_2 ，未及移去，恒能使 Fe_2O_3 及 MgO 之重量增

高，幸差誤極微，無多妨礙，但行此方法，試水中不可不加入5c.c.之強鹽酸使成酸性，庶以後加安母尼亞時，得生成多量之綠化銦，藉妨鈣作碳酸鈣而沉澱也。

十二. 結果之計算

此中酸與鹽基之結合，祇可依任意法測定，且此種法則，于特別情形時，多所變更，分析者，當自加考慮，惟通常可依下法計之。

先使綠氣與鈉結合，若綠氣更有餘量，可使之與鈣及鎂按序而結合之，如有餘量之鈉，當先變作 Na_2O ，而後與 SO_3 相結合，設 SO_3 之量不足時，則可將 Na_2O 之餘量，作為 Na_2CO_3 計算。

苟 SO_3 為過量，可使之與 CaO 及 MgO 依次結合，此時若有 CaO 或 MgO 之餘量，則 Fe_2O_3 可作為 FeSO_4 ，否則作為 FeCO_3 計定，而二養化矽之全量，則認作 SiO_2 可也。

十三. 滾鍋水分析之實列

若試水係用100c.c.，所得各質之結果，以釐為單位者，可以十乘之，而視其值為水百萬分中所含有之量，茲將水百萬分中所含各物之量，分析後之結果列之如次。

固體全量.....	928.0
有機及揮發物.....	179.0

硫酸鹽等.....	934.0
SiO ₂	12.0
Fe ₂ O ₃	4.0
CaO.....	165.0
MgO.....	44.7
SO ₃	246.5
Cl.....	60.0

以上所列之各成分外,更有 Na₂O,可照下法計之.將 CaO 及 MgO 乘以其變為硫酸鹽之相當因數,則

CaSO ₄	400.4
MgSO ₄	133.4
FeSO ₄	4.0
SiO ₂	<u>12.0</u>
	549.8

今求得硫酸鹽等總量為934.0,與此549.8相差之數為 384.2,即可視作 Na₂SO₄,由此計算 Na₂O 之相當值為167.8,

今使Cl與Na結合,則, $60\text{Cl} = (99\text{NaCl})$.

$99 - 60 = 39$ 所需之Na = $52.8\text{Na}_2\text{O}$,

$167.8 - 52.8 = 115.3$ 過量之Na₂O

將此量與SO₃結合則,

$115.3\text{Na}_2\text{O} = (263.9\text{Na}_2\text{SO}_4)$

$263.9 - 115.3 = 148.6$ 所需之 SO_3 ,

$246.5 - 148.6 = 97.9$ 過量之 SO_3

將此量與 CaO 結合則,

$97.9\text{SO}_3 = (166.5\text{CaSO}_4)$

$166.5 - 97.9 = 68.6$ 所需之 CaO ,

$165.0 - 68.6 = 96.4$ 過量之 CaO

將此量與 CO_2 結合則,

$96.4\text{CaO} = (172.0\text{CaCO}_3)$

其他之鹽基,可統視作碳酸鹽計之,如下.

$44.7\text{MgO} = (93.4\text{MgCO}_3)$

$4.0\text{Fe}_2\text{O}_3 = (5.8\text{FeCO}_3)$

上之各量, (括弧中者) 及 $\text{SiO}_2 (= 12)$ 之和, 等于 812.6 . 由固體全量減之, 即得有機及揮發物之量, ($= 115.4$) 此量較實際上所得者短 68.6 蓋分析中加熱處理時, 恒有少許之 CO_2 飛失之故也.

十四. 全分析之總結

	百萬分之量
綠化物.....	99.0
硫酸鈉.....	263.9
硫酸鈣.....	166.5
碳酸鈣.....	172.0
碳酸鎂.....	93.0
碳酸第一鐵.....	5.8

二養化矽	12.0
有機及揮發物.....	<u>115.6</u>
固體全量.....	928.0

第三章 石油之定量分析法 Oil analysis

石油存在于地下者，大別之，得為兩種。(a) 液狀。(b) 含于油岩中者。輒近以其輕便精潔，故應用極廣。惟其所賦之性質不一，同在一隅者，往往亦有差異。性質既殊，効力即別。是以採出之後，勢不得不于其各部分上，詳加厘訂然後用也。

石油之最初採出未加精煉者，謂之原油。Crude oil 迨施分溜作用，fractional distillation 後，則總括之得為四項。(1) 揮發油。Naphtha (2) 燈油。illumiuating-oils (3) 輕油。light-oils (4) 重油。heavy-oils, 重油中更包含器械油。machine-oil, 凡士林。Vaseline 石蠟。paraffin 及土瀝青 Asphalt 種種。茲不依此陳述，而以分析之事項分別論之如次。

一. 色

原油之色，計有種種。如淡黃。純黑。琥珀。赤褐。暗綠。深褐。均有。色愈污。是所含之重質油分愈多。若色淡而有螢光者。實為良好原油之徵。此可以比色表試驗之。

二. 引火點

引火點，與燃燒點不同，此乃該油受熱至某溫度時，爲其表面上暫時的燃燒之現象，無論原油，或已經精製之燈油，如其引火點低，即可推斷其所含之炭化輕必多，試驗此點之器具，殊有種種惟，不論爲何式，其主要之點，卽在使油隔溫水以火熱之，于離油面約半吋處，更以一定之裝置，時時送火至油表面，引起弱焰，另附有寒暑表，可以同時檢出該點所要之溫度，以燈油論，大概其中混合揮發油1%時，引火點爲 103°F ，5%時，爲 83°F ，10%時，爲 59°F ，則愈多愈危險，故各國政府，均以法律規定之。

三. 燃燒點

燃火點，亦如引火點，乃由一時之燃燒，而引起繼續燃燒現象之謂也，此點之高低，亦與其所含之揮發油分之多寡爲比例，通常此點，恒較引火點高出 2°C 乃至 5°C 。

四. 分溜作用

取原油若干，或云100c.c.，依晏格拉氏，Engler之方法，置于有支臂之玻璃瓶中，由塞孔插進寒暑表一枝，達于分岐處，用火熱之導溜液入接受瓶內，導管之四週，須以冷水循環冷卻之，迨熱既達某度之後，則某種油質，于該溫度之下，當卽溜

去，旋將溫度增高，更換一他瓶接受之，則第二種之油質，亦即分離，如此數回，則某油若干，某油若干便可檢定矣，茲舉一例如下。

分溜溫度	溜液之百分率	品名
150°C 以下	28.5	揮發油
150°C至300°C	66.0	燈油
300°C 以上	2.0	噐械油
殘渣	3.5	石蠟等
	100.0	

五. 比重

油之比重，以普通而言，常與其所含之揮發物多寡成反比例，每由此點上，得間接推知其性質，然精確測定之方法，或用比重表，或為波米表，Baumes hydrometer 或用比重瓶，均無不可，茲擇最後之一法述之。

於測定之先，將比重瓶精密秤量，次充滿15.5°C之蒸溜水，再秤之，最後將水傾出，更以同溫度之供試油充滿原瓶，再衡量之

設云比重瓶之重量為A，充滿水後所秤之量為B，充滿供試油後所衡之重量為C，則

$$\text{供試油之比重} = \frac{C-A}{B-A} = \frac{\text{同容積供試油之重量}}{\text{同容積蒸溜水之重量}}$$

六. 硫黃

取原油 1 克，置于磁坩堝或白金坩堝中，加發煙硝酸約爲其量之四十倍，使其全體養化，更加養化鋇于此所生之硫酸內，閱數分鐘，俟沉澱完全後，煮沸之，再于湯浴上灼熱一小時，至上部澄清液內，加入二三滴之稀鹽酸，確無溷濁發現時，先將澄清之液濾出，次將殘渣更加熱水煮之，再濾，再煮，如此數回，最後將沉澱于濾紙之上，仍以熱水洗滌至濾液中不呈酸性時爲止，乾燥其沉澱物，依第一編第八節 (A) 項燃燒之，冷卻後，精密將此硫酸鋇之重量衡出，乘以因數， $(\frac{S}{BaSO_4} = 0.1373)$ 便得硫黃，然後再算出試料中應有之百分率可也。

七. 酸 類

若油內含有酸性之物，不僅燃點之際，妨碍完全燃燒，且有損蝕容器之虞，檢定之法，可按測酸法之第二節，加指示藥美式爾橘紅少許，以 NaOH 之十分之一標準液滴定之，若油內尙含有硫養之量，可取供試油 10 c.c. 加少量之酒精，及以脫 ether 之混合液，震盪之，用芬奴沙林爲指示藥，亦以同樣之液滴定，然後按常法算出其百分中應有之數。

八. 粘 力

原油之粘力，雖因比重之大小而有增減，但其

增加之率，不能與比重有正確之比例。惟溫度高則粘力縮小，溫度低則粘力增大，實為不易之事。冬季油之流動遲鈍，職是故也。若言乎器械油，則此性質關係于器械之摩擦，影響殊大。晏格拉氏試驗之器，其構造極為單簡。即有一架之二重容器，內置試油，外置熱水，各有寒暑表以供檢查溫度之用。器之中央開一小孔，孔下置有 200c.c. 及 240 c.c. 兩種刻度之玻璃瓶一具，先以試油，繼以蒸溜水，于溫度 15°C 或 30°C 下置入，任其由孔點點滴下，至滿 200c.c.，繼至 240c.c. 時為止，記錄其所要之時間為若干秒，然後以水所需之秒數除油所需之秒數，即得供試油之粘力也。

九. 凝固點

置供試油 3 乃至 5c.c. 於試驗管中，內插寒暑表一枝，以冰片與食鹽之混合物加入，使其冷却凝結，隨檢查該時所示之溫度為若干，便得。此外尚有少數之別項試驗，以其無甚重要，故不贅論。

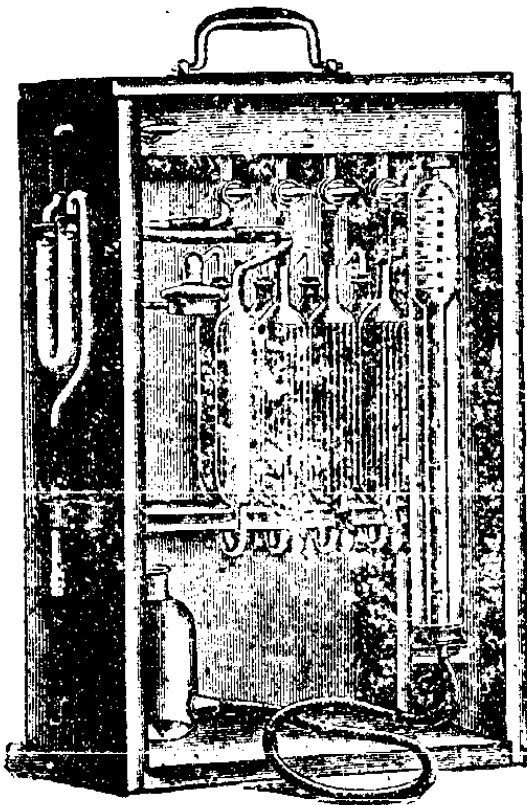
第四章 氣體之定量分析法 gas analysis

於氣體之一定容積中，測算其所含各質之量，謂之氣體分析，其法計有種種，然大別之，得為下列之三項。

1. 吸收法
2. 燃燒法
3. 淡氣法 (暫略)

第一節 吸收法

二養化炭，一養化炭，及養氣之定量分析法，導氣體入于一定之藥液中，使其中之某物，為液所吸收，然後量其所殘之容積，則所失之容量，即該氣體試料中某物之量也。吸收劑，各氣體所要者不同，如二養化炭，則以輕養化鉀，Caustic potash 為其吸收之劑，一養化炭，則以綠化第一銅 Cuprous Chloride 酸性溶液，或綠化第一銅銻 Ammoniacal Cuprous Chloride 為其吸收之劑，養氣，則以焦性沒食子酸亞爾加里溶液，Alkaline Parogallol solution 為其吸收劑，此外尚有以發煙硫酸，或溴素水為炭化輕之吸收劑者，茲不具論。



第四圖

a. 二養化炭吸收劑之製法：一 溶解輕養化鉀 50 克于 500 c.c. 之水中，即得。

b. 一養化炭吸收劑之製法：一本劑計有兩種，茲僅述其第一種，即取純粹之 Cu Cl_2 27 克，置入 50 c.c. 之水中，加 150 c.c. 之鹽酸，(比重 1.124) 溶解之，此外另加銅屑少許，靜置之，俟

其無色，然後取用。

c. 養氣吸收劑之製法：— 溶解 20 克之焦性沒食子酸，放 200 c. c. 之輕養化鉀溶液中便得。
(30KOH: 100H₂O) 分析氣體，普通有漢排爾氏 Hempel 及窩爾殺特氏 Orsat 之兩種裝置，用第一種方法分析，須先將試料裝入量氣管中，gas burette 然後與吸收劑存在之測氣球 gas pipette 相連結，一種畢後，更須與第二吸收劑之測氣球連結，以便更檢定第二種之氣體，如是轉換數次，殊覺不便，故不若採用，窩爾殺特氏裝置，法即先將 I 管裝滿吸收劑輕養化鉀，II 管焦性沒食子酸亞爾加里，III 管綠化第一銅酸性或銦溶液，(各液可用多回，無須每次更換。) 次將彼分析之氣體，由 a 管等導入，俟空氣排除後，使之充滿 B 管 100c.c. 之容積，閉塞 a 門，而開 I 栓，將 N 瓶上下移動，使氣體流入 I 管，反復多次，至二養化炭為輕養化鉀溶液飽和吸收後，如將 N 瓶中之水平與 B 瓶中之水平相比，確成一致，嗣即閉塞 I 栓，而開 II 栓，如是由 II 而 III，其手續與前相同，故不贅述。

例如

氣體試料之原容積 = 100c.c.

為輕養化鉀吸收後，B 瓶中殘存之容積 = 87c.c.

則 CO_2 之量 = 13%

同理以計其餘者

第二節 燃燒法

輕氣沼氣及淡氣等之定量分析法

本法專用于輕氣，與沼氣之分析，亦類別為二部，(a) 接觸法，(b) 電爆法。

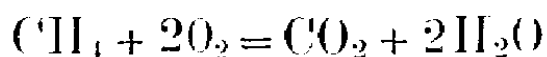
(a) 接觸法：— 將以上檢定後之殘氣，或別種待分析之輕氣，導入量氣管中，更引入有一定容積之空氣，或養氣，于測氣球內，此球管之間，加插一毛細管，內滿置鈀石棉 palladium-asbestos 為接觸之劑，試驗時，以火于其下微薰之，然後轉動活栓，使兩氣相接，反復往回若干次，至其所殘之容積不變為度。

水之分子式為 H_2O ，即每輕氣二容，與養氣一容，方可化合成水，此處所生成之水，其佔有之容積之小，幾等于零，故可略而不計，(但亦可以 CaCl_2 吸收之，從原數中減去。) 故此減少之容量，其中三分之二，必輕氣也。

例如	輕氣	十	養氣	= 98.0 c.c.
	燃燒後管內殘餘之容積			= 64.0 c.c.
	故因燃燒而消失之容積			= 34.0 c.c.

∴ 試料中之輕氣 = $34 \times \frac{2}{3} = 22.66 \text{ c.c.}$

(b) 電爆法：— 此法多用爲分析沼氣，或輕氣法將沼氣，methane 及爲其容量二倍之養氣，（精密計其總量，）一同送入玻璃爆發球中，于其兩極上，通以弱電流，使內部發生微細之火花，



與上同理，所生成之水，容積甚小，可以不計，至 CO_2 氣體，可以輕養化鉀溶液吸收之，由是所減少之全容積中，三分之一，必爲沼氣無疑，試料中除去二養化炭，一養化炭，養氣，輕氣，沼氣，五種外，各仍有殘餘，若非精密之分析，統視作淡氣等質可也。

紀錄用紙

紀録用紙

紀錄用紙

紀録用紙

紀錄用紙

紀 録 用 紙

紀錄用紙

紀録用紙

紀錄用紙

紀録用紙

[附錄1]

15°C時鹽酸硝酸硫酸之比重表

比重	HCl%	1立中之HCl	比重	HCl%	1立中之HCl	比重	HCl%	1立中之HCl
1.00	0.16	1.6	1.07	14.17	152.0	1.14	27.66	315.0
1.01	2.14	22.0	1.08	16.15	174.0	1.15	29.57	340.0
1.02	4.13	42.0	1.09	18.11	197.0	1.16	31.52	366.0
1.03	6.15	61.0	1.10	20.01	220.0	1.17	33.46	392.0
1.04	8.16	85.0	1.11	21.92	243.0	1.18	35.39	418.0
1.05	10.17	107.0	1.12	23.82	267.0	1.19	37.23	443.0
1.06	12.19	129.0	1.13	25.75	291.0	1.20	39.11	469.0
比重	HNO ₃ %	1立中之HNO ₃	比重	HNO ₃ %	1立中之HNO ₃	比重	HNO ₃ %	1立中之HNO ₃
1.00	0.10	1.0	1.25	39.82	498.0	1.39	63.23	879.0
1.01	1.99	19.0	1.26	41.34	521.0	1.40	65.30	914.0
1.02	3.70	38.0	1.27	42.87	544.0	1.41	67.50	952.0
1.04	7.26	75.0	1.28	44.41	568.0	1.42	69.80	991.0
1.06	10.68	113.0	1.29	45.95	593.0	1.43	72.16	1032.0
1.08	13.95	151.0	1.30	47.49	617.0	1.44	74.68	1075.0
1.10	17.11	188.0	1.31	49.07	643.0	1.45	77.28	1121.0
1.12	20.23	227.0	1.32	50.71	669.0	1.46	79.98	1168.0
1.14	23.31	266.0	1.33	52.32	697.0	1.47	82.90	1219.0
1.16	26.36	306.0	1.34	54.02	725.0	1.48	86.05	1274.0
1.18	29.38	347.0	1.35	55.79	753.0	1.49	89.60	1335.0
1.20	32.36	388.0	1.36	57.52	783.0	1.50	94.09	1411.0
1.22	35.28	430.0	1.37	59.39	814.0	1.51	98.10	1481.0
1.24	38.29	475.0	1.38	61.27	846.0	1.52	99.67	1515.0
比重	H ₂ SO ₄ %	1立中之H ₂ SO ₄	比重	H ₂ SO ₄ %	1立中之H ₂ SO ₄	比重	H ₂ SO ₄ %	1立中之H ₂ SO ₄
1.01	1.57	16	1.22	29.84	364	1.62	70.32	1139
1.02	3.03	31	1.23	31.11	382	1.64	71.99	1181
1.03	4.49	46	1.24	32.28	400	1.66	73.64	1222
1.04	5.96	62	1.26	34.57	435	1.68	75.42	1267
1.05	7.37	77	1.28	36.87	472	1.70	77.17	1312
1.06	8.77	93	1.30	39.19	510	1.71	78.04	1334
1.07	10.19	109	1.32	41.50	586	1.72	78.92	1357
1.08	11.60	125	1.34	43.74	548	1.73	78.80	1381
1.09	12.99	142	1.36	45.86	624	1.74	80.68	1404
1.10	14.35	158	1.38	48.00	662	1.75	81.56	1427
1.11	15.71	175	1.40	50.11	702	1.76	82.44	1451
1.12	17.01	191	1.42	52.15	740	1.77	83.32	1475
1.13	18.31	207	1.44	54.07	779	1.78	84.50	1504
1.14	19.61	223	1.46	55.97	817	1.79	85.70	1534
1.15	20.91	239	1.48	57.83	856	1.80	86.90	1564
1.16	22.19	257	1.50	59.70	896	1.81	88.30	1598
1.17	23.47	275	1.52	61.59	936	1.82	90.05	1639
1.18	24.76	292	1.54	63.43	977	1.83	92.10	1685
1.19	26.04	310	1.56	65.08	1015	1.84	95.60	1759
1.20	27.32	328	1.58	66.71	1054	1.839	99.70	1834
1.21	28.58	346	1.60	68.51	0961	1.538	999.0	1853

[附錄 2]

最近萬國原子量表

(名稱除習用者外餘均遵教育部所公布者)

中西名稱	符號	原子量	中西名稱	符號	原子量
鋁 <u>aluminium</u>	Al	27.10	汞 <u>mercury</u>	Hg	200.60
銻 <u>antimony</u>	Sb	120.20	鉬 <u>molybdenum</u>	Mo	96.00
氬 <u>argon</u>	Ar	39.88	釷 <u>neodymium</u>	Nd	144.30
砒 <u>arsenic</u>	As	74.96	氖 <u>neon</u>	Ne	20.20
鋇 <u>barium</u>	Ba	137.37	鎳 <u>nickel</u>	Ni	58.68
鉍 <u>bismuth</u>	Bi	208.00	氮 <u>nitrogen</u>	N	14.01
硼 <u>boron</u>	B	11.00	銻 <u>nitrogen</u>	N	14.01
溴 <u>bromine</u>	Br	79.92	銻 <u>osmium</u>	Os	190.00
鎘 <u>cadmium</u>	Cd	112.40	氧 <u>oxygen</u>	O	16.00
鐯 <u>caesium</u>	Cs	132.81	鈷 <u>palladium</u>	Pd	106.70
鈣 <u>calcium</u>	Ca	40.07	磷 <u>phosphorus</u>	P	31.04
炭 <u>carbon</u>	C	12.005	鉑 <u>platinum</u>	Pt	195.20
鈰 <u>cerium</u>	Ce	140.25	鉀 <u>potassium</u>	K	39.10
氯 <u>chlorine</u>	Cl	35.46	鐳 <u>praseodymium</u>	Pr	140.90
鉻 <u>chromium</u>	Cr	52.00	鐳 <u>radium</u>	Ra	226.00
鈷 <u>cobalt</u>	Co	58.97	銻 <u>rhodium</u>	Rh	102.90
錳 <u>columbium</u>	Cb	93.50	銻 <u>rubidium</u>	Rb	85.45
銅 <u>copper</u>	Cu	63.57	銻 <u>ruthenium</u>	Ru	101.70
釹 <u>dysprosium</u>	Dy	162.50	鐳 <u>samarium</u>	Sa	150.40
鐳 <u>erbium</u>	Er	167.70	釷 <u>scandium</u>	Sc	44.10
鐳 <u>europium</u>	Eu	152.00	硒 <u>selenium</u>	Se	79.20
氟 <u>fluorine</u>	F	19.00	矽 <u>silicon</u>	Si	28.30
釷 <u>gadolinium</u>	Gd	157.30	銀 <u>silver</u>	Ag	107.88
鋁 <u>gallium</u>	Ga	69.90	鈉 <u>sodium</u>	Na	23.00
鋁 <u>germanium</u>	Ge	72.50	銻 <u>strontium</u>	Sr	87.63
鈹 <u>glucinum</u> 或 <u>berillium</u>	Gl	9.10	硫 <u>sulphur</u>	S	32.06
金 <u>gold</u>	Au	197.20	鉭 <u>tantalum</u>	Ta	181.50
氦 <u>helium</u>	He	4.00	銻 <u>tellurium</u>	Te	127.50
釷 <u>holmium</u>	Ho	163.50	鐳 <u>terbium</u>	Tb	159.20
氫 <u>hydrogen</u>	H	1.008	錳 <u>thallium</u>	Tl	201.00
錷 <u>indium</u>	In	114.80	釷 <u>thorium</u>	Th	232.10
碘 <u>iodine</u>	I	126.92	鐳 <u>thulium</u>	Tm	168.50
銻 <u>iridium</u>	Ir	193.10	錫 <u>tin</u>	Sn	118.70
鐵 <u>iron</u>	Fe	55.84	鈦 <u>titanium</u>	Ti	48.10
氬 <u>krypton</u>	Kr	82.92	鎢 <u>tungsten</u>	W	184.00
釷 <u>lanthanum</u>	La	139.00	鈾 <u>uranium</u>	U	238.50
鉛 <u>lead</u>	Pb	207.20	釩 <u>vanadium</u>	V	51.00
鋰 <u>lithium</u>	Li	6.94	氙 <u>xenon</u>	Xe	130.20
鐳 <u>lutetium</u>	Ln	175.00	鐳 <u>ytterbium</u>	Yb	173.50
鎂 <u>magnesium</u>	Mg	24.32	鈾 <u>yttrium</u>	Yt	88.70
錳 <u>manganese</u>	Mn	54.93	鋅 <u>zinc</u>	Zn	65.37
			鈷 <u>zirconium</u>	Zr	90.60

工學士 梁宗鼎 撰

鋼鐵之研究

每册大洋六角

要目如下

- 鋼鐵與國家之關係
- 鋼鐵歷史及其在東亞之發展
- 世界鐵鑛埋藏量
- 我國鋼鐵現狀
- 鐵鑛石之種類
- 鐵鑛石之鑑定及鐵之定量
- 鐵鑛床生成之原因
- 探鐵與採鐵
- 製鐵與鍊鋼
- 貧鐵鑛之救濟
- 鋼鐵性質之研究
- 鐵及鋼之工業分析法
- 關於鐵鑛諸法律
- 購買鐵鑛石之手續
- 鋼鐵廠之組織
- 中國鐵鑛所在地
- 鐵山及鋼鐵煉廠調查之程序
- 鋼鐵界之偉人

工學士 梁宗鼎 著
科學文存

每册一元 不日出版

工學士 梁宗鼎等 撰
催眠術與心靈現象

每册一角 商務書館出版

工學士 梁宗鼎 著

石炭

每册一角 商務書館出版

要目如次

- 一 石炭之變化及其應用
- 二 地球昔日之氣圈
- 三 炭養氣之研究
- 四 煤田構造時炭養氣所需之量
- 五 石炭之有機根源說
- 六 石炭之分類
- 七 石炭變遷時各級成分之比較
- 八 低溫度下炭化作用之實驗
- 九 世代之煤源
- 十 事前預備及水分揮發分灰分之實驗計算
- 十一 固定炭素及焦煤之鑒定
- 十二 石炭內硫磺分之定量分析
- 十三 磷之分析及其計算方法
- 十四 煤之比重
- 十五 石炭內熱量之確定
- 十六 中國煤業現狀

