

實用
定量分析化學

孫錫洪編

開明書店印行

MS
0655
3
2

實 用
定 量 分 析 化 學

孫 錫 洪 編

開 明 書 店 印 行



3 1773 6355 7

國際原子量表

元素	英文原名	符號	原子序	原子量	元素	英文原名	符號	原子序	原子量
錒	Actinium	Ac	89	229.(?)	汞	Mercury	Hg	80	200.61
鋁	Aluminium	Al	13	26.97	鉬	Molybdenum	Mo	42	96.0
銻	Antimony	Sb	51	121.76	釷	Neodymium	Nd	60	144.27
氬	Argon	A	18	39.94	氖	Neon	Ne	10	20.183
砷	Arsenic	As	33	74.91	鎳	Nickel	Ni	28	58.69
銻	Barium	Ba	56	137.36	氮	Nitrogen	N	7	14.008
鈹	Beryllium	Be	4	9.02	銻	Osmium	Os	76	191.5
鉍	Bismuth	Bi	83	209.00	氧	Oxygen	O	8	16.0000
硼	Boron	B	5	10.82	鈳	Palladium	Pd	46	106.7
溴	Bromine	Br	35	79.916	磷	Phosphorus	P	15	31.02
鎘	Cadmium	Cd	48	112.41	鉑	Platinum	Pt	78	195.23
鈣	Calcium	Ca	20	40.08	鉍	Polonium	Po	84	210.(?)
碳	Carbon	C	6	12.01	鉀	Potassium	K	19	39.096
鈰	Cerium	Ce	58	140.12	鐳	Praseodymium	Pr	59	140.92
鈾	Cesium	Cs	55	132.91	錒	Protactinium	Pa	91	231
氯	Chlorine	Cl	17	35.457	鐳	Radium	Ra	88	226.05
鉻	Chromium	Cr	24	52.01	釷	Radon	Rn	86	222
鈷	Cobalt	Co	27	58.93	釷	Rhenium	Re	75	186.31
鈾	Columbium	Cb	41	92.91	銻	Rhodium	Rh	45	102.61
銅	Copper	Cu	29	63.57	銻	Rubidium	Rb	37	85.48
鐳	Dysprosium	Dy	66	162.46	銻	Ruthenium	Ru	44	101.7
鐳	Erbium	Er	68	167.64	銻	Samarium	Sm	62	150.43
鈾	Europium	Eu	63	152.0	銻	Scandium	Sc	21	45.10
氟	Fluorine	F	9	19.00	硒	Selenium	Se	34	78.96
釷	Gadolinium	Gd	64	156.9	矽	Silicon	Si	14	28.06
鎳	Gallium	Ga	31	69.72	銀	Silver	Ag	47	107.880
銻	Germanium	Ge	32	72.60	鈉	Sodium	Na	11	22.997
金	Gold	Au	79	197.2	銻	Strontium	Sr	38	87.63
鈳	Hafnium	Hf	72	178.6	硫	Sulfur	S	16	32.06
氦	Helium	He	2	4.002	鉭	Tantalum	Ta	73	180.88
釷	Holmium	Ho	67	163.5	碲	Tellurium	Te	52	127.61
氫	Hydrogen	H	1	1.0078	鐳	Terbium	Tb	65	159.2
銻	Indium	In	61	146.(?)	鉍	Thallium	Tl	81	204.39
銻	Indium	In	49	114.76	釷	Thorium	Th	90	232.12
碘	Iodine	I	53	126.92	釷	Thulium	Tm	69	169.4
銻	Iridium	Ir	77	193.1	錫	Tin	Sn	50	118.70
鐵	Iron	Fe	26	55.84	鈦	Titanium	Ti	22	47.90
鉀	Krypton	Kr	36	83.7	鎢	Tungsten	W	74	184.0
銻	Lanthanum	La	57	139.92	鈾	Uranium	U	92	238.07
鉛	Lead	Pb	82	207.21	釵	Vanadium	V	23	50.95
鋰	Lithium	Li	3	6.940	氙	Xenon	Xe	54	131.3
鐳	Lutetium	Lu	71	175.0	釷	Ytterbium	Yb	70	173.04
鎂	Magnesium	Mg	12	24.32	釷	Yttrium	Y	39	88.92
錳	Manganese	Mn	25	54.93	鋅	Zinc	Zn	30	65.38
錳	Masurium	Ma	43	97.8(?)	鈳	Zirconium	Zr	40	91.22

曾昭掄先生序

定量分析，是學化學或與化學有關的科學的基礎訓練。近代化學，可以說完全是建築在量的關係上面的。要求量的關係，祇有運用定量分析的方法，纔能達到目的。所以這門科學，雖說不和他門化學一樣，包含着許多艱深的理論；但是牠的重要性，決不次於任何其他一門。從實用上來說，學化學的學生，畢業後的主要出路，在一個上軌道的國家裏，是去做分析師。設計和管理化學工廠的化學工程師，一樣的時常要用到分析。其他如農業、醫藥等相關的科學，也是常常要用到定量分析，來做試驗和研究的工具。雖然這樣重要，國內關於這門科學的中文書籍，實在真是太少，幾乎可以說是絕無僅有。孫君錫洪，在北平大學化學系畢業後，赴日留學。積平日心得，參照國外名著，編成“實用定量分析”一書，細閱內容，頗多可取，特爲作數語，以資介紹。

1937, 5, 25.

曾昭掄 序於北平國立北京大學理學院。

編者序言

定量分析，是實驗科學中的主要部門之一，不僅為化學研究的基礎，且為工業上實地應用的法門。我國提倡科學數十年，至今尚未見普通定量分析出版，大學及專門學校既苦於無適當教本，工場化驗室等又無中文參考書可尋，這不能不說是一件憾事。編者有鑒於斯，故不揣鄙陋，參酌東西名著，編纂本書，以應目前之急需。

本書共分二編：第一編“定量分析入門”，着重於基礎智識的灌輸，自實驗1至30，初學者須循序以進，全部演習；第二編：“定量分析應用”，提示其在工業分析上的重要，自實驗31至48，初學者固可作為補充教材選擇實習，而從事於實地分析工作者亦可作為參考。

本書為使初學者深刻認識定量分析的核心及澈底了解實際與理論的連絡計，化學反應式收載整全，並於每實驗中，詳加註釋；更為讀者便利計，另附錄各種表格，以供檢閱。至於書中所用元素及化合物名稱，悉遵教育部公布之化學命名原則；其他術語，概取最近通行學名。

本書匆促編成，誤謬自所難免，深希海內學者加以擔

正爲幸！本書蒙曾昭掄先生作序，並爲校閱，編者感激無既，特此誌謝。

民國二十六年二月二十六日 孫錫洪 寫於東京帝國大學化學教室。

附誌 二十七年七月七日，開明書店經理章錫琛先生自上海來信，說：“……以前所存舊稿，均於遷漢舟中遺失，尊著實用定量分析及化學教材研究兩種，亦遭此劫”。得悉之餘，固屬痛惜，然亦無可奈何。幸於逃難來川時，尙攜有不少參考資料，即乘暑期之暇，全部重新編著，始克付梓。遺誤之處，在所難免，祈閱者不吝指正爲荷！

二十七年五月十日 孫錫洪 誌於瀘川。

目 次

第一編 定量分析入門

第一章 緒論	1
第一節 化學實驗	1
第二節 化學分析	3
第三節 實驗室內的常識	6
第四節 天秤	8
I. 天秤的原理	9
II. 天秤略圖說明	9
III. 零點的測定	10
IV. 感度的測定	11
V. 秤量	12
VI. 重量的算出	15
VII. 砝碼的補正	16
VIII. 秤量上注意事項	18
第五節 溶液的濃度	19
第六節 定量分析常備試藥	21
I. 實驗桌上自備試藥	21
II. 實驗室內公用試藥	22

第七節 定量分析應備器物.....	24
第二章 重量分析.....	27
目 錄	
第八節 重量分析的基本操作.....	27
I. 試料的採取.....	27
II 試料的溶解.....	31
III 生滷.....	31
IV 過濾.....	32
V. 洗滌.....	34
VI 沉澱物的乾燥.....	34
VII 灼熱.....	34
VIII 稱量.....	36
IX 蒸發.....	36
X 結晶.....	36
第九節 重量分析上注意事項.....	37
I. 誤差.....	37
II 分析回数.....	38
III 計算.....	38
IV 稀釋液.....	39
V. 學習法.....	39
VI 白金器具使用須知.....	40
第十節 重量分析的基本實驗.....	40
I. 器物的定量.....	40
實驗 1 甘菊的恆量測定.....	40
實驗 2 硫酸灰的定量.....	42
II 結晶水的定量.....	43

實驗 3.	碳酸銅中的結晶水定量	43
實驗 4.	氯化鉍中的結晶水定量	44
II.	金屬的定量	45
實驗 5.	鉀鹽中的鉍定量	45
實驗 6.	莫兒鹽中的鉍定量	48
實驗 7.	碳酸鈣中的鈣定量	49
IV.	酸根的定量	51
實驗 8.	鉀鹽中的碳酸根定量	51
實驗 9.	食鹽中的氯定量	53
實驗 10.	磷酸氫二鈉中的磷酸根定量	54

第三章 容量分析..... 56

第十一節 容量分析法的分類..... 56

I. 中和法..... 56

II. 氧化還原法 A. 高錳酸鉀法 B. 重鉻酸鉀法 C. 碘定量法..... 56

III. 沈澱法..... 56

第十二節 容量分析的基本操作..... 57

I. 測容器的使用法..... 57

II. 測容器的檢定及補正..... 61

III. 測容器的用途及其誤差範圍..... 69

IV. 標準液規定液..... 71

V. 標準溶液的調製..... 76

VI. 指示藥..... 79

VII. 滴定..... 87

第十三節 容量分析上注意事項..... 88

I. 誤差..... 88

II. 容積的單位..... 90

III. 習法	90
第十四節. 容量分析的基本實驗	96
I. 中和滴定	96
實驗 11. 酸鹼定量所用標準溶液的調製	92
(1) 0.1N- Na_2CO_3 基準溶液的調製	93
(2) 0.1N-HCl 標準溶液的調製	94
(3) 0.1N- H_2SO_4 標準溶液的調製	95
(4) 0.1N-NaOH 標準溶液的調製	95
實驗 12. 酸鹼定量所用標準溶液的標定	95
(1) 以 Na_2CO_3 標定 HCl	95
(2) 以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標定 H_2SO_4	97
(3) 以 HCl 標定 NaOH	98
實驗 13. 食醋中的醋酸定量	98
實驗 14. 鹼灰中碳酸鈉及氫氧化鈉的定量	100
實驗 15. 硫酸銨中 NH_3 的定量(間接法)	102
實驗 16. 水的硬度測定	103
II. 氧化還原滴定	104
(A) 高錳酸鉀法	104
實驗 17. 高錳酸鉀法所用標準溶液的調製及標定	106
(1) 0.1N- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的調製	106
(2) 0.1N- KMnO_4 的調製	107
(3) 以 NaOH 標定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	107
(4) 以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標定 KMnO_4	107
實驗 18. 硫酸亞鐵液中的鐵定量	109
實驗 19. 標鐵鈣中的鈣定量(間接法)	110
實驗 20. 二氧化錳的定量	111
(B) 重鉻酸鉀法	111
實驗 21. 重鉻酸鉀法所用標準溶液的調製及標定	113
(1) 0.1N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的調製	113

(2) 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	113
實驗 22. 鐵銹中的鐵定量.....	114
實驗 23. 銻銹礦中的銻定量.....	115
(續) 碘定量法.....	116
實驗 24. 碘定量法所用標準溶液的調製及標定.....	118
(1) $0.1\text{N}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的調製.....	118
(2) $0.1\text{N}-\text{I}_2$ 的調製.....	118
(3) 以 KMnO_4 標定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	119
(4) 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標定 I_2	120
實驗 25. 硫酸銅中的銅定量.....	121
實驗 26. 亞砷酸中的砷定量.....	121
實驗 27. 漂白粉中的有效氯定量.....	122
III 沈澱滴定.....	123
實驗 28. 沈澱法所用標準溶液的調製及標定.....	124
(1) $0.1\text{N}-\text{AgNO}_3$ 的調製.....	124
(2) $0.1\text{N}-\text{NaCl}$ 的調製.....	124
(3) 以純銀標定 NaCl	124
(4) 以 NaCl 標定 AgNO_3	125
實驗 29. 用水中的氯定量.....	125
實驗 30. 氯化鉀的定量.....	126

第三編 定量分析應用

第四章 工業分析.....127

第十五節 合金分析.....127

實驗 31. 銅合金的分析.....128

實驗 32. 鋼鐵的分析.....133

第十六節 鹽物分析.....	135
實驗 33. 碳酸鹽的分析.....	136
實驗 34. 砷黃鐵的分析.....	139
實驗 35. 不溶鹽鹽類的分析.....	142
第十七節 水的分析.....	147
實驗 36. 飲料用水的分析.....	147
第十八節 電解分析.....	152
實驗 37. 真鎳的分析.....	154
第十九節 燃料分析.....	155
實驗 38. 煤的分析.....	155
第二十節 氣體分析.....	158
實驗 39. 煤氣的分析.....	159
實驗 40. 煙道氣體的分析.....	164
實驗 41. 亞硝酸及硝酸的定量.....	165
第二十一節 元素分析.....	168
實驗 42. 碳氫氣的測定.....	168
第二十二節 有機物及其製造品分析.....	170
實驗 43. 油脂的分析.....	170
實驗 44. 肥皂的分析.....	174
實驗 45. 膠皮的分析.....	176
實驗 46. 牛乳的分析.....	178
實驗 47. 糖的分析.....	179
實驗 48. 酒的分析.....	183

附 錄

I. 本書常用略號一覽.....187
II. 洗滌物灼熱的溫度.....188
III. 化學用玻璃的分析表.....189
IV. 無機化學分析參考書.....189

* * * * *

原子週期表..... 卷首
萬國原子量表..... 卷首
溶解度表..... 卷末

第一編

定量分析入門

第一章 緒論

第一節 化學實驗

自然科學 (Natural science) 是實證的學問。其實證用實驗施行。凡關於自然界一切化學現象 (Chemical phenomenon) 的實證的操作, 總稱化學實驗 (Chemical experiment)。化學實驗開明未知的化學現象為其本來動向, 但為初學化學的人件加講義的, 叫做講義實驗 (Demonstration); 又為實驗操作的訓練 (Training); 就適當的既知事項直接實習者, 亦叫化學實驗。

凡含有關化學實驗的一切智識, 總稱實驗化學 (Experimental chemistry), 與包含化學上物理理論部分的總名

論化學(Theoretical chemistry)對應着。科學以一切觀察所得的事實為基礎而開始,再導入理論,用理論先作進一步的探討。然後將找出的假說第一步用實驗證實,理論再前進,這樣漸次闡明自然中化學的動態。

自然界所有的變化極為複雜。蘋果從樹枝落下時,詳細推究其中伴生一切物理狀態的變化,實在也就錯雜之極。從這錯雜中像觀察空氣的渦流運動和熱與音發生等第二義的現象之外,所見物體落下的真姿已在Newton的定律中闡明。與這完全同樣,常由不純物染污而組成更行複雜的物質,其間所起自然界的化學變化,亦在極複雜的關係中進行着。這複雜更混加了濃度的變化和溫度的高低,尤難一見分曉。為此,除去第二義的部分,將現象分成更簡單的基本部分,再將參與變化的物質精製純粹,而捉現象的本質。如此練純了的物質為化學藥品,這一小片中亦羅罩着古來化學修道者的心血。所以,假令藥品價廉,也不應粗略忽視。

⑤ 複雜的化學現象經解析而為簡單,用心於純粹的物質,還能任意調節外圍的狀況,像有這樣設備的場所,就是實驗室(Laboratory)。雖將自然界大規模的現象縮小,亦多無質的變化。若在正確的條件下施行實驗,則無論何時何地何人做起來完全可以同樣再現一致的現象。這是在小小的實驗室內能夠巧妙研究大規模現象的理由。

也是科學是超時代超國境而得真實的原由。實驗室絕對不是用小手指頭戲弄玩具的那種地方。西洋某氏常說實驗室就是“Sanctum”。這是聖所的意義，相當我國的佛教重地，講道的地方是不准胡鬧偷閒的。

第二節 化學分析

分析 (Analysis) 是與合成 (Synthesis) 對應的事柄，為化學實驗中主要的一部分。關於化學分析的一切知識，稱為分析化學 (Analytical chemistry)，分析化學又為實驗化學的重要一部門。而且，分析化學的第一義是在推究本來物質的組成。

物質的組成用顯微鏡不能窺見。要想探知，以化學試藥 (Reagent) 作為刀刃而利用化學反應外，另無他法。分析化學中有所謂分析理論者，就是關於種種分析方法，其結果根本常為一個事實。這與用尺所測棒的長短同樣，事實之外不含何物。事實是不能變動的，故開始採用的原料，就可組立理論。

物質的組成 (Composition) 是含有成分 (Constituent) 的種類與其量的割合兩種意義。故欲推究組成，必先定物質成分的種類，為達成這種目的所行的化學分析就是定性分析 (Qualitative analysis)，更為定各成分之量的割合所行的，即定量分析 (Quantitative analysis)。現在已知的

元素都是化學分析的產物。所以現在自然界所有物質的組成都可決定，但因試料物質的種類和常溫時狀態的相異等，分析方法上自然表出其通的特質。有機物質的分析叫做有機分析(Organic analysis)，無機物質的分析叫做無機分析(Inorganic analysis)，先這樣大別。無機定性分析別為陰根的分析 and 陽根的分析，陽根的分析更分為一般金屬(陽根)的分析系統與普通金屬的分析系統。還有，利用水溶液內的離子(Ion)反應的分析方法叫做溼式(Wet process)；不借援於水的方法叫做乾式(Dry process)。

定量分析亦由其方法的特質而多種分類。施行質量比較的，叫做重量分析(Gravimetric analysis)，還有比較液體容積的，叫做容量分析(Volumetric analysis)。氣體的分析也有按容積的比較施行的，亦屬容量分析，但因其中需要特別的裝置和注意，故另立氣體分析(Gas analysis)一門。此外有利用物質的物理化學的性質的種種優良方法，例如比色分析(Colorimetry)，濁濁分析(Nephelometry or Turbimetry)，光譜分析(Spectrum analysis)，電解分析(Electro analysis)等，各有顯著的特長。

分析方法隨分析化學的進步繼續無限發達，進步的方向大體如次。(1)使既知的方法更簡單更容易，時間的經濟的更少勞力；(2)提高既知方法的精度，更使一層的難；(3)基於新原理發見新方法；(4)更便利的器具和裝置的發

見及改良等。所以，化學分析可說是反映其他各種科學分野的進步而進步。

化學分析的妙味在於獲得正確的結果。屢次經驗正確的結果之中，理解了化學分析的妙味，再進而判明所謂化學實驗的性質。實驗的快味不理解，所謂化學的妙味畢竟難領略。而且，實驗技術必需經過生涯的練磨，空與劍術、柔術相同。優秀的實驗家做起實驗來一見就像奇術一樣，要做到這步田地，由簡單的着手練習之外，另無他法。看去是平凡的動作，優秀的實驗家實亦大加注意。這正如能在空中倒立的把戲匠在地上倒立着一樣看得易如反掌。

關於實驗的講義和教科書好像旅行指南之類的書一樣。無論怎樣所聞所讀，到底沒有實際旅行的興味，而且僅此也決不能成為大旅行家。對於這點，假令實習雖少，也是旅行的經驗。所以，不漠然盲從先輩和指南書，應當自立計畫確證指南書的記載，同時要有發見記載洩漏的心意去努力實習。推考操作的理由，吟味基礎理論，充分理解目的和方法，都是實習中所必要的。不伴基礎智識，僅用小手指頭的實驗，那是古風工人所做的事，無論有多少熟達，但在廣大的世界中對於融通的利亦不過是一個熟練工人。^②

第三節 實驗室內的常識

(1) 實驗時必需常着白色實驗服,不但可以防免藥品於不知不覺中損壞衣服,且能喚發實驗者的精神和外觀。

(2) 實驗臺上的混亂,就是該實驗的混亂。

(3) 實驗室內不准談笑喧嘩,重步奔跑。

(4) 實驗前,務必詳讀書中所述的內容,然後着手實驗,時時細察實驗方法的長短,存有改良的念頭。

(5) 藥品中凡有接觸空氣自然發火的,由打擊爆發的,遇焰極易引火的,見水發熱發火的,都得一一注意。還有,發放有毒氣體的,由空氣熱,或光顯著變質的等等也有。故在處理這些藥品之前,預先要充分明瞭牠們的性質。自己隨便試驗,多遭不測災禍。

(6) 有毒氣體或伴生蒸氣的操作,必在通風室 (Draft chamber) 內舉行。使用通風室者,最後切勿忘記通風用燃燒器(普通指 Bunsen burner)的消火。化學實驗室極易發生火災,故多用耐火的材料建築,木造的場合要特別小心火事。

(7) 廢紙餘滓,切勿亂擲,務必投入特備的桶或缸內,火柴殘燼,需待確實消滅後放置一定場所。普通用於消火的,有消火器,水,砂,四氯化碳,濡布,石棉布等,其中以砂為最確實有效。

(8) 蒸發溶液等時，決不得離傍怠加注意。放置而離席，特別的實驗很多破亂弄糟。

(9) 實驗中注意試藥的濃度。 $\frac{N}{10}$ 溶液 100 cc. 與 1 N 同試藥 10 cc. 不限定呈示同一的反應效果。指導書之指定濃度不能不察其意義而擅自改變。其他操作也是同樣。

(10) 軟木塞或橡皮塞插入玻璃管時，宜用手巾等包裹玻管施行。途中玻管折斷，手常受傷。

(11) 玻管，玻棒，橡皮塞，木塞，橡皮管等一度使用過的或弄短的或已穿孔的，都應保存，以供將來之用。

(12) 不用的電燈，煤氣，自來水等，必需馬上關閉。不僅不浪費，且可免除意外的危險。

(13) 銀，碘及其他高價物質含存的廢液，務必蓄盛於所定的廢液瓶中。

(14) 濃酸濃鹼的廢液拋棄時，必先以水稀釋，而後捨之。有使排水管的鉛管或鐵管等腐蝕之虞。排水管内亦不得令紙屑，玻璃碎片等流入，一旦堵塞，非常麻煩。

(15) 實驗中有刺感眼睛的，大多是目不能見散逸於空中的汞蒸氣，CO，CO₂，H₂S，HCN 等。遇到這樣的時候，靜靜仰臥，深深呼吸外氣。

(16) 在寒冷地方的冬季，夜間，常有自來水凍結，鐵管破

裂等事發生。有這種顧慮時，將水放出少量，就相當安全。Beaker 和 Flask 因內部液凍，以致破壞的事也有。除不得已的場合之外，得排液安置。橡皮管凍結硬化時，徐徐溫熱（用熱水）軟化之。

(17) 公共使用的試藥瓶塞關閉務必十分慎重，特別要注意不使塵埃和異物等混入。尤其是分析試料容器的周圍，往往弄得像鴨塗鷄啄一般，醜態畢露。自容器業已取出的試料或試藥，無論如何決不可裝回原容器內。專用的試藥按一定順序配列，經常保持有調不亂。

(18) 學生的實驗臺上灑下清水，試觸石蕊紙，大抵呈酸性。這並不是笑話。以學習化學分析的人看來，1 個離子好像相當於 1 匹結核菌一樣。

(19) 實驗所用的器皿，應預先洗潔，試驗畢後，亦須洗淨而後收藏。

(20) 實驗時務必細察各種變化，將所得結果照實一一記下。記載必需用裝釘完整的筆記本或特製實驗報告紙，先填實驗的年月日，而後順序記入結果。絕對禁止隨意拿取紙片零亂記錄。

以上各條是實驗須知的常識，必得嚴格遵守實行，不宜忽視。初學分析化學者尤應養成這等基礎良好習慣。

第 四 節 天 秤

I. 天秤 (Balance) 的原理

分析主用的天秤，即所謂化學天秤。其原理基於左右兩邊同長同荷重而平衡的槓桿之理。化學天秤非對其尺寸上正確而且銳敏不可。爲要正確，必做到下列條件。

- (1) 其桿應嚴密的左右對稱，不因荷重，溫度等而變形。
- (2) 支點應在重點之上。

(3) 支點及左右的懸垂點由銳刃頂觸瑪瑙或硬金屬的平板形成，其刃尖皆平行，都應在一平面上。

II. 天秤略圖說明

(1) 天秤梁 (Beam): 爲天秤的主桿，支架於中立柱上，柱頂鑲有平瑪瑙片。

(2) 天秤盤 (Pan): 懸於梁的兩端所裝的鐘形架 (Stirrup)。下，左盤放秤物，右盤加砝碼。

(3) 指針 (Pointer): 附裝天秤梁的中點上，當其擺動時，可由

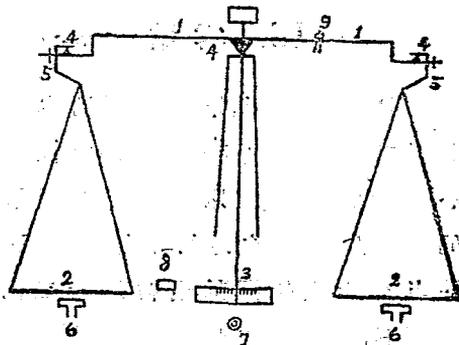


圖 1. 天秤略圖

柱基附近的標尺 (Scale) 檢點零點。

(4) 刀尖 (Knife-edge): 大多用鋼質或瑪瑙質等堅硬物質做成, 用以增進天秤的感度。

(5) 調整螺旋 (Adjusting screw): 增減調整兩端的輕重。

(6) 盤托 (Pan rest): 附設在兩盤之下, 當秤物或砝碼放置盤上時, 藉其微托盤底而減少秤梁的擺動度。

(7) 止動鈕鍵 (Push button): 以轉動升降秤梁, 升則擺動, 降則擺停。

(8) 水準器 (Level): 裝設於柱基之後, 旋轉天秤面兩脚以定水平。

(9) 騎碼 (Rider): 係一絲狀砝碼, 用一活動桿隨意騎遊秤梁的刻度之上, 每刻度相當 1 毫克 (mg.), 可以省去在天秤盤上放置極輕的小數砝碼。

III. 零點 (Zero-point) 的測定

開始秤量時, 先檢天秤的水平是否正確保持, 次令天秤靜靜擺動, 由標尺檢視左右擺動的大小。以 (-) 表示標尺零點左邊的振幅, (+) 為右邊的, 兩邊盤上不載何物, 使其最大振幅擺動, 最初的一三回為不規則振幅, 不讀取之, 先由右方讀記, 取奇數回 (普通三回), 左方取偶數回 (普通二回), 如次



圖 2 指針擺動曲線

例算出零點。

(例 1) +6.3 -5.7 +5.9 -5.0 <hr/> +5.6 -5.15 +5.93 平均 <hr/> -5.15 +0.78 <hr/> ∴ 零位應在 $\frac{+0.78}{21} = +0.39$	(例 2) +5.0 -6.5 +4.6 -6.1 <hr/> +4.2 -6.3 +4.6 <hr/> +4.6 -1.7 <hr/> -1.7 <hr/> ∴ $\frac{-1.7}{2} = -0.85$
--	--

這方法重做數次，採取所得零點的平均值。普通秤量前測定零點一次就可，但秤量重量大的，秤量的前後都得測定零點，用其平均值。

IV. 感度 (Sensibility) 的測定

天秤的感度一般用某一定過剩重量所引起的秤梁的傾斜角 θ (圖 3) 表之， θ 可由圖 3 說明，如

$$\tan \theta = \frac{Wl}{pd}$$

W 為過剩重量， l 為梁桿之長的半分， P 為秤梁的重量，

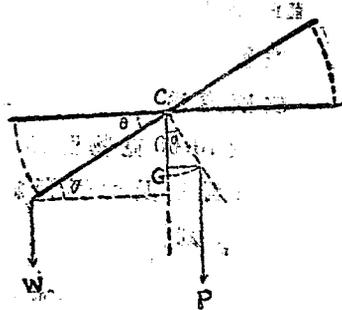


圖 3 秤梁傾斜角度

d 爲中央點 C 與梁桿重心 G 的距離。今就小的角而言，可見 $\tan \theta$ 與 θ 成比例，故得以上式表示天秤的感度。因此，可知桿愈長 (l)，桿愈輕 (P)，支點愈近垂心 (d)，天秤的感度愈大。若以上三者一定，感度與 W 成比例，那末，普通因 1 毫克的過剩重量所生的傾斜角 θ ，即示因 1 毫克砝碼所生零點的移動，以標尺的刻度數表之。

天秤的感度又因秤量物體的重量多少生異，今設秤量物體的重量有 1 毫克的變化(加或減)時，試問指針讀取標尺刻度產生多少差異最爲適當？

[例] 求 10 克時的感度。

先於天秤兩邊的盤上各載砝碼 10 克，以零點求測該時的休止點。

左盤 10.000 克時的休止點……—0.2 刻度

[註] 休止點在(—)的位置時，將砝碼放置左桿刻度 1 的地方(減 1 毫克)；
 體止點在(+)的位置時，則載於右桿刻度 1 之上(加 1 毫克)，再求休止點。

左盤 9.999 克時的休止點……+2.32 刻度

故感度爲 $2.32 + 0.20 = 2.52$ 刻度

即當秤量 10.00 克物體，該天秤在該時 1 毫克的變化對於指針休止點所及的影響爲 2.52 刻度。

∴ 1 刻度相當 $1 \text{ 毫克} \div 2.52 = 0.397 \text{ 毫克}$

V. 秤量 (Weighing)

所使用的化學天秤,可精確秤量到萬分之一克,秤量法有次述三種。

(1) 反覆法 (Double weighing)

左盤上載 Q 重的物體,右盤上僅放砝碼 P , 恰使兩邊平衡,據槓桿之理得

$$Ql = Pl' \dots\dots\dots (1)$$

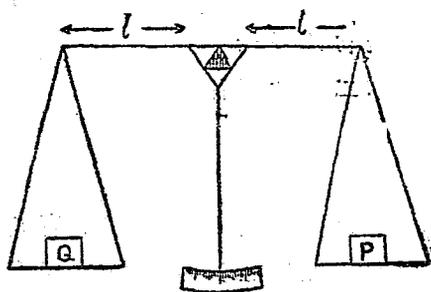


圖 4 天秤的槓桿原理

次將該物體 Q 移置右盤,左盤上另放砝碼,再令平衡。這時因為臂之長短不精密相等, $l \neq l'$, 故所使用的砝碼不為 P 而係 P' 。

$$\therefore Ql' = P'l \dots\dots\dots (2)$$

$$(1) \times (2),$$

$$Q^2 l l' = P P' l l'$$

$$Q^2 = P P'$$

$$Q = \sqrt{P P'}$$

故物體的真正重量,採取前後二回砝碼的相乘平均 (Geometrical mean) 即可。但是,兩數之差不大時,亦無妨採用相和平均 (Arithmetical mean)。

$$Q = \frac{P + P'}{2}$$

(2) 置換法 (Weighing by substitution)

用這方法，先將物體放載左盤上，右盤添加 Tare (發彈或小三角瓶內盛水的都可)，使其均衡，再取去左方的物體，代以砝碼 P，與原先的 Tare 平衡，則

$$\text{最初的平衡} \quad Ql = Tl'$$

$$\text{第二次的平衡} \quad Pl = Tl'$$

$$\text{故} \quad Ql = Pl$$

$$\text{即} \quad Q = P$$

不拘臂的長短左右不等，可為理論的正確稱量法，但天秤的休止點常保同一位置，事實上不可能，故這方法亦不得沒有誤差。尤其是這稱量需要長時間，實際上難採用。然而稱重大物體，往往用之。

(3) 直接稱量法 (Direct weighing)

這方法因最簡便，為普通常用的稱量法，但不能稱為最精確的方法，無論如何天秤的臂左右不能完全同長，由此方法的稱量，不能表示物體真正的重量。然而，在一個連續分析中不斷的使用同一天秤，且砝碼及物體應置的天秤盤亦左右各自一定，此缺點就可補正。

設天秤梁臂左右不等長，以 l 及 l' 表之，物體之重為 Q ，與其相等重的砝碼為 P ，則

$$Ql = Pl'$$

$$Q = \frac{l'}{l} P$$

故物體所秤量的真正重量，非 P 而係 $\frac{1}{I} P$ 。然而，此 $\frac{1}{I}$ 因子在任何秤量都有，與如分析結果以百分比表示時，自各消卻，何等誤差的原因也沒有了。例如電解硫酸銅而秤銅，所求銅之百分比為

$$\frac{\text{銅的比較重量} \times \frac{1}{I} \times 100}{\text{硫酸銅的比較重量} \times \frac{1}{I}} = \text{Cu}\%$$

不論以真正重量計算，以比較重量計算，其結果同一。

VI. 重量的算出

曾一次測定感度，秤量操作以後極為簡便，且可精密的施行。

即砝碼以 10 mg. 為止，或使用 10 mg. 的騎碼，就可正確的秤量到百分之一 mg.

【例】在零點 = +0.22，感度 = 2.52 刻度 (1 刻度 = 0.397 mg.) 這樣的天秤左盤上載所與的物體，左盤放砝碼 10.723 g.，該時的休止點若為 -2.20 刻度，那末，該物體的真正重量應比該砝碼稍輕。即僅輕相當於

$$-0.2 - 0.22 = -0.42 \text{ 刻度, 其重量為}$$

$$-0.42 \times 0.397 = -0.17 \text{ mg.}$$

故該物體的真正重量為

$$10.723 - 0.00017 = 10.72286 \text{ g.}$$

天秤的感度隨積載量的大小而變,重量加多即減少。

故測定 1 g., 5 g., 10 g., 25 g., 50 g. 等感度, 如圖 5 以曲線表之, 每次秤量能相應其積載量加減, 一刻度相當量容易求得。

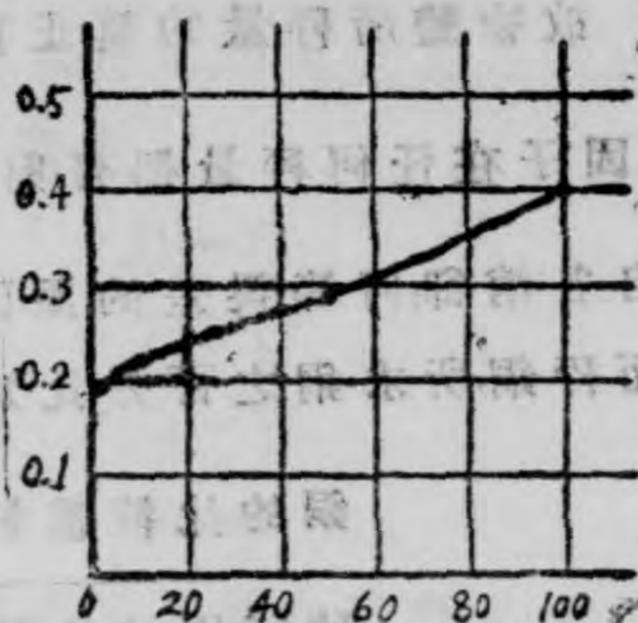


圖 5 感度曲線

〔例〕	積載量	感度(刻度數)	一刻度相當量
	1 g.	5.2	0.19 mg.
	10	4.5	0.22
	25	4.0	0.25
	50	3.5	0.29
	100	2.5	0.40

VII 砝碼的補正 (Calibration)

天秤的砝碼未必常係正確, 且其使用中亦難免漸成爲不正確, 所以需要正確的實驗時, 非將其檢度不可。檢度的方法雖有種種, 但以與標準砝碼比較而加補正最爲簡單。先於右盤載 10 克的標準砝碼, 左盤上置其他的 10 克砝碼(這是爲平均放置的, 則未必要 10 克砝碼),



圖 6 砝碼

使天秤靜動，讀其振幅，求零點 x 。次將標準 10 克砝碼取去，今代以欲檢度的 10' 克砝碼，再求零點 x' 。設初之零點為 -3.09 ，次為 -3.12 ，則 10' 理應比標準砝碼稍重 0.03 刻度。故 10 克時的感度為 0.00032 時，即為

$$10 + (0.00032 \times 0.03) = 10.00001 \text{ g}$$

再以 5 克，2 克砝碼各一個及 1 克砝碼三個代置 $(5+2+1+1'+1'')$ 標準砝碼，設 $x' = -2.85$ ，則理應稍輕 $(-3.09 - (-2.85)) = -0.24$ 刻度，其重量就為

$$10 - (0.00032 \times 0.24) = 9.999922 \text{ g}$$

其次，將 $2+1+1'+1''$ 與標準 5 克砝碼比較，又將標準 2 克砝碼與 $1+1'$ ， $1+1''$ ， $1'+1''$ 比較，以下同樣比較檢定 1 克砝碼。檢定的結果作成一表，以供補正之用。

【例】	砝碼	檢度數	砝碼	檢度數
	100	99.99971	0.5	0.50002
	50	49.99971	0.2	0.19997
	20	19.99989	0.1	0.10001
	10	10.00000	0.1'	0.09999
	10'	10.00001	0.05	0.05001
	5	5.00002	0.02	0.02002
	2	1.99997	0.01	0.01001
	1	0.99995	0.01'	0.01002
	1'	0.99998	0.00999	0.00999

VIII. 稱量上注意事項

1) 場所 天秤應避直射日光,安置特製的堅固難動的臺上。設備完全的學校機關,專有天秤室。

(2) 乾燥劑 天秤箱內設置盛有無水氯化鈣、濃硫酸等吸溼劑的容器。

(3) 天秤的檢查 先以羽毛或毛筆掃淨天秤箱內部,而後關閉箱門再行檢查。(a)校正水準器。(b)檢定指針是否在零點。

(4) 指針的靜止 (a)欲使擺動着的指針靜止,擺近其中央時施行。(b)觀察指針的擺動,零點到中央而不觀測,即生視差。



圖 7 稱量瓶

(5) 稱量的物質 (a)稱量的物質常置於左盤的中間。(b)除磨光的金屬外,稱量的物質不能直接放置天秤盤上,應裝在錶玻面(Watch glass)內稱量,尤其是發生有侵天秤之虞的蒸氣的物質,吸溼性物質,或液體等,必需盛入稱量瓶(Weighing bottle 圖 7)稱量之。(c)比室溫高熱的物質,必在乾燥器(Desiccator 圖 8)中冷卻後稱量。(d)若在盤上用牛匙等增減物質,則不但使物質飛散而稱量失敗,且因天秤及砝碼之被污,故應預先在粗天秤用正確重量既知的容器稱

取必要量，在化學天秤稍微增減就可精密稱量。

(6) 砝碼 (a) 砝碼常置於右盤，使重心在盤中央。(b) 砝碼必用鑷子挾取，不准觸手，增減時先將天秤固定靜止。

(c) 0.01 g. 以下可用騎碼，稱量時關下箱門。(d) 稱量完畢，必將砝碼順次裝回砝

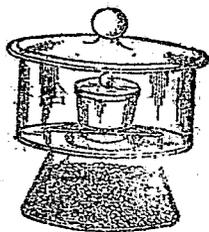


圖 8 乾燥器

碼箱的固定位上，最後取下騎碼。但在裝回砝碼之前，讀取砝碼箱的空位，而於裝入時，再核讀一次。

(7) 稱量誤差 (a) 物體與天秤室的溫度不同時，生空氣之對流。(b) 起因於氣壓的空氣，其浮力之變化。(c) 物體的表面吸着空氣及溼氣的凝縮。(d) 吸溼性或揮發性的物質曝露時。(e) 玻璃器具經強力拭擦帶有電荷時。(f) 砝碼的不正確。

精密的實驗，這些都得補正。

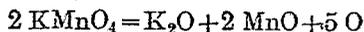
第五節 溶液的濃度

分析上常常利用溶液內的反應，所以關於溶液的濃度 (Concentration) 當然十分重要。其濃度的表示法很多，如碳酸鈉 2 克溶於 50 cc. 水所成的溶液也算一種方法；以下所述的，是分析上最廣用的規定式 (Normal system)，此外附記二三種其他表示法。

(1) 規定 (Normality) 1 升中含有溶質 1 克當量的溶液,叫做規定液 (Normal solution),以 N 或 n 表之。若說 6 N, 就是 1 升中含有溶質 6 克當量;若說 0.5 N, 就是含着半克當量的意思。在下表寫着三個例子。

物 質	分 子 量	克當量 (即規定液 1 l. 中溶質的克數)
HCl	36.4648	36.4648
H ₂ SO ₄	98.0756	49.0378
Na ₂ CO ₃	105.994	52.997

現在應當注意的,其溶質的作用對於濃度的表示法持有重要關係,例如高錳酸鉀常用作氧化劑,像下式所表示的,2 分子高錳酸鉀持有相當於 5 原子氧的氧化作用。



換句話說,就是有氧化 10 原子氧之力。所以要氧化 1 原子氧,用 $\frac{2}{10}$ 分子即 1 分子的 5 分之 1 的高錳酸鉀足以勘定。故算氧化劑作此規定溶液,將 1 克分子的 5 分之 1 即 31.605 g. 溶於 1 l. 水就成了;但與氰化鉀等不同,1 克分子都溶於 1 l. 也不成。如此溶液稱為幾規定,先判明其為沉澱劑,氧化劑,還是做還元劑,這點是很緊要的。

(2) 摩爾 (Mol) 溶液 1 l. 中含有溶質 1 g. 分子的叫做 1 摩爾溶液。

(3) 重量百分率 (Percentage by weight) 以溶液 100 g 中溶質的克數名之為 x% 溶液。

(4) 容量百分率 (Percentage by volume) 以溶液 100 cc 中溶質的 cc 數名之為 x% 溶液。例如將酒精溶於水時，溶質溶劑用的都是液體。

(5) 分子率 (Molecular fraction) 以溶液各成分的分
子數之和為 1，各以所得幾成表之，例如二種物質各由 n_1
摩爾， n_2 摩爾配成一種溶液時，其分子率各為 $\frac{n_1}{n_1+n_2}$ ， $\frac{n_2}{n_1+n_2}$

以上之外，還有所謂示明氫離子濃度的 pH 特殊表示法等。

第六節 定量分析常備試藥

無機定量分析實驗室內常備試藥，主如下列二表所示。使用試藥已知其濃度時，結果良好，故普通採用一定濃度的試藥。但各種濃度各國各實驗室都並不完全一致，各自有其規準，次述的是舉其最普通的一例。

I. 實驗桌上自備試藥

分析化學上所用的試藥，多以 250 或 500 cc 的試藥瓶(細口標本瓶)裝盛之，其內容物的名稱、濃度等分別用標籤紙 (Label) 記明，以便應用，桌上自備的試藥大體如次。

No.	分子式	N	g/l	No.	分子式	N	酸:水
1	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^a$	6	205	6	HCl	6	1:1
2	NH_4Cl	3	160	7	HNO_3	6	1:2
3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}^b$	4	8	H_2SO_4	6	1:5
4	$\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	122	9	NH_4OH	4	1:3
5	NaOH	4	178	10	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	2	1:2

(註) (a) 溶解於 4N. NH_4OH 500 cc. 而後稀釋之。

(b) 通 H_2S 於濃 NH_4OH 150 cc. 中, 同時冷卻, 使之微積, 然後再加濃 NH_4OH 150 cc., 以水配成 1 升。

以上試藥由助教多量(5-10 升)調製, 以便學生各自分取。

N, 規定度; g/l, 每一升水中試藥所溶解的克量。

II. 實驗室內公用試藥

公用試藥, 另放實驗室內的特製試藥架上, 由學生隨意取用, 但用後務必放還原處, 切不可任意亂放。

No.	分子式	N	g/l	No.	分子式	N	g/l
1	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	4	308	6	CaSO_4^b	1/33	飽和
2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1	98	7	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	62.3
3	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1	飽和	8	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	125
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2	132	9	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2^c$	0.1	10
5	CaCl_2	1	56	10	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	91.0

11	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^d	1	135	26	$\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ /
12	$\text{Pb}(\text{O}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	186	27	NaNNO_2	3	200.0
13	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 合劑 ^e	1	28	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1	119.0
14	HgCl_2	1/2	飽和	29	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	125
15	K_2O_2 無水	4	280	30	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^f	0.5	60
16	K_2CrO_4	3	292	31	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.4	飽和
17	KCN	1	65.2	32	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1/22	飽和
18	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1/10	11.0	33	KOH	4	281
19	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1/10	10.6	34	Br_2 水 ^g	1/2	飽和
20	KNO_2	3	250	35	Cl_2 水	1/5	飽和
21	KMnO_4	$\frac{1}{5}$	32.0	36	HCl 濃	12	比重 1.2
22	KCNS	1	100	37	HNO_3 濃	16	比重 1.42
23	AgNO_3	$\frac{1}{4}$	42.5	38	H_2SO_4 濃	36	比重 1.84
24	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	410.0	39	NH_4OH	15	比重 0.91
25	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2	290	40		

(註) (a) 溶解於 200 cc. 的 4N. NH_4OH 中, 加 250 g. 的 NH_4NO_3 稀成 1 升。

(b) 約取 2.6 g, 投入 1 升水中, 振盪使其飽和, 待殘渣洗淨, 濾過。

(c) 名叫二甲(烷)二乙酯肪, 溶解於 95% 的酒精中。

(d) 溶解於 0.5N. H_2SO_4 溶液中投入鐵釘。

(e) 將 130 g. 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 160 g. 的 NH_4NO_3 溶於水, 再加 20 cc. 的濃 NH_4OH , 稀成 1 升。

(f) 將 NaNO_2 200 g. 溶解於 400 cc. 水中, 加稀醋酸(1:1) 150 cc., 次加 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 26 g., 放置數小時, 濾過, 以水配成 1 升。

(g) 溶於 100 cc. 的濃 HCl, 稀成 1 升, 液中投置銀粒。

(h) 將少量的溴倒入水中, 振盪, 器底稍殘有液體的溴。

其他試藥的製法, 請參看定性分析化學第五編(P. 379, 開明版)。

第七節 定量分析應備器物

下表所載, 以一人一組為單位, 各自妥為保管。公用器物, 亦須事先組合數人認定專用, 臨時需用的, 可向教師或儀器室領取。

No.	物 名	英 名	數 量	備 註
1	化學天秤	Chemical balance	1	公用
2	乾燥器	Desiccator	1	圖 8
3	量筒	Measuring cylinder, 50 cc.	1	圖 27
4	量瓶	Measuring flask, 500, 250 cc.	各 1	圖 22
5	量管	Pipette, 25, 10, 5, 1 cc.	各 1	圖 23
6	滴管	Burette, 50 cc.	2	圖 24
7	滴管架	Burette stand	1	圖 24
8	秤量瓶	Weighing bottle	1	圖 7
9	洗(滌)瓶	Washing bottle, 500 cc.	1	圖 14
10	燒杯	Beaker, 400, 200 cc.	各 2	圖 14
11	錐瓶	Conical flask, 200 cc.	2	
12	試管	Test tube	6	

13 試管架	Test-tube rack	1	
14 試管夾	Test-tube tong	1	
15 試管刷	Test-tube brush	1	
16 燒瓶(平底)	Flask, flat-bottom, 25 cc.	1	
17 蒸發皿	Evaporating dish, dia. 12, 6 cm.	各 1	圖 19
18 坩堝(瓷製)	Crucible, porcelain	1	圖 18
19 坩堝鉗	Crucible tong	1	
20 錶(面)玻璃	Watch glass, dia. 9 cm.	2	
21 漏斗	Funnel, 50, 65 mm.	各 1	圖 14
22 漏斗架	Funnel stand	1	圖 14
23 分液漏斗	Separating funnel 50-100 cc.	1	
24 本生燈	Bunsen burner	1	
25 湯鍋	Water bath	1	
26 泥三角	Triangle	1	圖 18
27 研鉢	Mortar (公用亦可)	1	圖 9
28 三脚架	TriPods	1	
29 石棉布	Asbestos cloth	1	
30 鐵絲網	Wire gauze	1	
31 玻璃棒	Glass rod	2 根	
32 玻璃管	Glass tubing	200 cm.	

33 橡皮管	Rubber tubing	100 cm.
34 牛角匙	Spoon, horn	1
35 白金絲	Platinum wire	10 cm.
36 石蕊試紙	Litmus paper, red and blue	各 1 盒
37 濾紙(定量用)	Filter paper, 7, 9 cm.	各 30
38 漆光紙	Glazed paper	2 張
39 羽毛	Feather	2
40 挾子	Clamp	2
41 木塞	Cork	數個
42 火柴	Match	1 盒
43 試色板(瓷製)	Test plate, porcelain	1
44 記錄簿	Note book	1
45 等等	etc.	

第二章 重量分析

第八節 重量分析的基本操作

I. 試料的採取

要做定量分析,必先決定其分析之目的,應按其目的採取試料(參照實驗39煤之分析)。例如欲定某礦石中某金屬所含的比例,應盡量採集該礦石的各部分,充分磨細混和之,就其一小部分試行分析。不然礦石的性質各部不呈均一,祇就其局部所得的試料加以定量,正確的測知其金屬的含量自屬不可能。

若試料礦石對酸呈不溶性時,有與融劑共熔的必要,像這樣的試料,先粉碎之,變粉末愈細愈好。

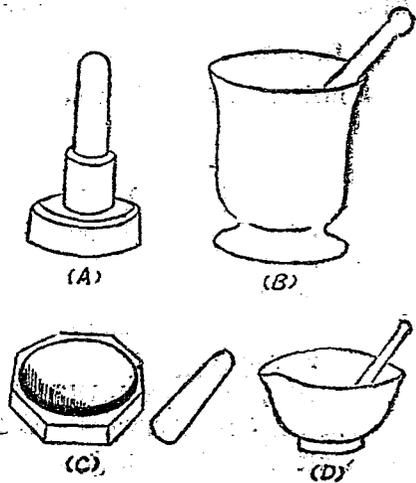


圖 9 研鉢

但是,粉碎也得按照試料的硬度,如很硬的,用圖9(A)的鑄製研鉢,硬度小的,用(B)鐵製的。都得充分研磨,鉢器不能有銹。

經這等鉢器研碎的細粉,更以(C)所示的瑪瑙研鉢(Agate mortar)磨碎,篩之,通過篩(Sieve 圖10)的粉末,在指頭間,摩擦起來幾不感覺其存在的程度為止。如鹽類等脆弱的,用磁研鉢(D)粉碎就成。

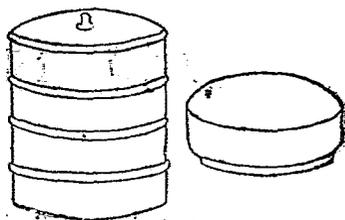


圖10 篩

篩有數種,按網目(Mesh)的大小各異。普通以1 cm.或1 inch上所列的網目數區別之,有32網目,80網目等名稱。

(註) 1. 粉碎與誤差

- (a) 有結晶水的,不強磨碎。
- (b) 粉碎至全部通過篩為止。不然,僅作分析的,只限於容易破損的。
- (c) 應注意由粉碎用具混入的不純物。
- (d) 粉末因成微細,往往吸收空氣中的濕氣,或易氧化。

2. 工業的試料採取法

化學實驗上的定量分析,試料濃克就够,工業的多量物品質實時,由其試料物品質如何,判定其物品,選定小部分能够完全代表物品全體的平均性質,是一件重要的技術,普通選用下列二法之一。

(a) 四分法

將材料堆積成圓錐形,次將其頂部坦成平面,於此平面劃互成直角的十字線,四分,取其一份或相對的二份,如此反覆至適當量的試料為止,再行粉碎,作為分析。

試料(參照圖 11 之 1-6)。

(b) 交鏈法

多量的物品以鏈移動時，幾次每一鏈取出，粉碎之，再三施行同樣的方法，或適當量的試料為度(參照圖 11 之 7-12)。

圖 11. 輪次鏈法

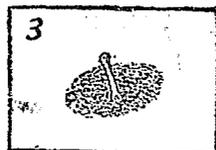
(a) 圓錐四分法



1. 按試料量粉碎篩分，約為 10) kg. 的試料，再作圓錐。



2. 重新作圓錐。



3. 將圓錐扁平，四劃分之。



4. 四劃分 3 的試料。

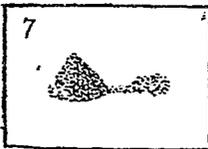


5. 任意取對角兩堆而捨去其餘兩堆。



6. 半減 3 的試料，再三施行 1 至 5 的操作。

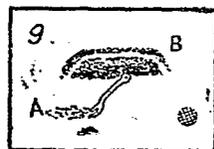
(b) 交鏈法



7. 採取試料應在清潔面上，按採取量必需的大小粉碎，作圓錐。



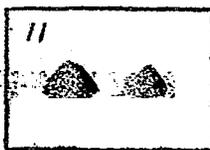
8. 重新作圓錐。



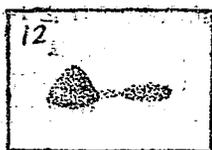
9. A. 由圓錐取一鏈，薄長撒布。
B. 於薄層上順次重加，長形山積。



沿長山形的側面一經一旋圖轉錄取，同時另作如 11 的圓錐二個。作時每隔一旋輪次堆積。



以二個出積之一為試料，其他捨棄。



半減 3 的試料粉碎，再作圖 11 的圓錐，重復 7 至 11 的操作。

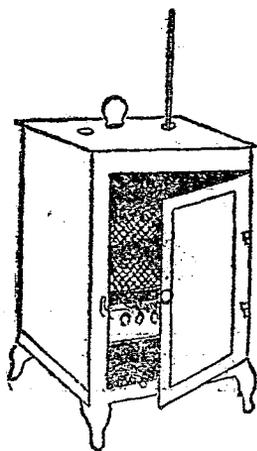


圖 12 烘箱

粉碎 3 的試料，在供分析之前，必需乾燥之，一般將試料放置密閉器中，這就是圖 8 所示的乾燥器，其中裝有乾燥劑無水氯化鈣，濃硫酸，五氧化磷，或苛性鈉等。試料在其中漸次失卻水分而乾燥。試料若在高溫不起變化的，可將其放入烘箱(Air oven 圖 12)內迅速乾燥。圖 12 是利用電熱的空氣浴式烘箱，藉溫度調節器可使 100° — 160°C . 的溫度自動的保持一定長時間。

〔註〕 試料之量

分析使用的試料之量，按其測定目的而異。

1. 測定所與試料的純度，採用 0.1—0.5 克。
2. 化學藥品(比較的純粹)的分析，約取 0.5 克。
3. 礦石中的第一成分(例如銅礦中的銅)的分析，約 2 克。

4. 礦石中的第二成分以下之定最，10—20 克。
5. 定最極純品中的不純物(電氣鋼中的金銀)時，有使用 100—200 克的。

II. 試料的溶解

(1) 固體試料，用錶玻面秤取，再移入燒杯或蒸發皿中，加熱溶解。該時錶玻面應用羽毛掃除，令試料完全移落杯皿中，次用洗瓶水洗，亦令其一併流入溶解器內，總之，務必儘量注意試料沒有絲毫損失。

(註) 羽毛

選擇大小適當的鵝毛等，剪成如圖 13 下式(上式是原形的羽毛)，就可使用。用新毛筆亦可。

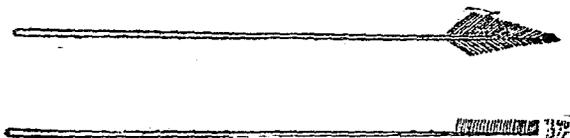


圖 13 羽毛

- (2) 溶解器蓋上錶玻面，凸面向下，加熱，溶解後水洗錶玻面，移流溶解器內。
- (3) 次作生澱前，若遇有不溶解物，必經濾過。

III. 生澱 (Precipitation)

- (1) 加洗澱劑較必需量稍微過量。

(2) 沈澱劑的大過量剩加,因有溶解作用,極應避免。

(3) 沈澱劑沿玻璃棒少少添加,同時要充分攪拌。

(4) 充分加熱,令生澱完成,且使沈澱粒盡量成長。徐熱,則沈澱物的小粒消失,而形成大粒。

IV. 濾 過 (Filtration)

濾過是為分離液體內的固體所做的操作,所分出了的液,叫做濾液 (Filtrate)。

(1) 通常的濾過 用傾瀉法 (Decantation) 泌濾上層澄液,而後移沈澱於濾紙上,玻璃杯的內部用掃除棒 (Policeman) 擦落其殘附物,一併沖洗於濾紙上,再充分水洗。

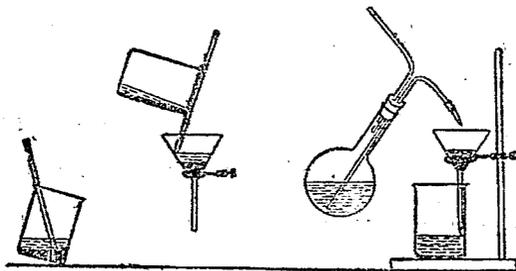


圖 14 沈澱的傾瀉, 濾過和洗滌

[註] 1. 傾瀉法 待沈澱物充分沈降, 輕輕傾瀉上澄液, 而後將洗滌液加於留在玻璃杯內的沈澱, 充分攪拌, 暫時靜置, 待沈澱物全部又下沉於杯底, 行再瀉出上澄液。通常這樣傾瀉 4-5 次, 因次數愈多, 沈澱洗滌的能率愈良好。

凡液移入他器時, 沿玻璃棒傳流, 可防液的潑散。

2. 濾紙使用法 圓形濾紙十字折疊，開其一部置於漏斗上，先以水潤濕，使其密着漏斗壁，不留有氣泡。濾紙上注盛的沈澱和液，至少應在濾紙上端 3 mm. 以下，換言之，不得滿過濾紙半徑的八分之五。

3. 掃除棒 長約 18 cm. 的玻棒或玻管，先將兩頭熔融圓封，於其一端套裝 2 cm. 的橡皮管，如圖 15 所示。

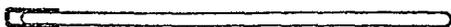


圖 15 掃除棒

(2) 抽吸濾過 為促進濾過及縮短洗滌的時間，使用抽吸器 (Suction)。此時常常於器底填用硬質濾紙，寒冷紗，或白金錐等防護濾紙底的破損。又為此目的，屢用吉氏 (Gooch) 坩堝，

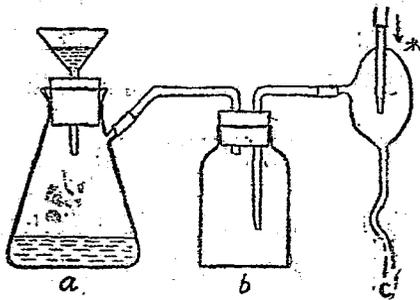


圖 16 抽吸濾過

a. 濾過甕瓶。 b. 安全裝置。 c. 水流抽引器

(3) 清澄濾過 濾液經再三濾過尚未完全清澄時，可加紙漿激烈振盪 1-2 分鐘，用抽吸器濾過。這紙漿的變

備先裂細一張濾紙，置入有塞試管內與水 10 cc. 激烈振盪，而後以指頭絞水即成。

此外，有使用硬質濾紙或石棉濾器等，如遇濃酸和濃鹼液濾過的時候。

V. 洗滌 (Washing)

於傾瀉和濾過而分離了液的沈澱，注加洗滌液除去附着的母液，其方法已在 IV 濾過及圖 14 概略示及。有下列幾點應當注意的。

- (1) 沈澱物不溶解不質變者，以溫水(60°—70°C.)洗滌。
- (2) 為防止溶解，有用弱 NH_4OH 水， NH_4NO_3 ， HCl 水等以及含有少量灼熱容易分解的物質水液洗滌。
- (3) 濾液中常添加數滴沈澱劑，確證生澱之是否完結。
- (4) 最後洗滌是否完成，用適當試藥檢試之。

VI. 沈澱物的乾燥 (Drying)

- (1) 洗滌終了沈澱物，連同漏斗蓋上濕潤的良質中國紙，放入蒸氣浴或空氣浴(烘箱)中乾燥。
- (2) 充分乾燥了，移置乾燥器中放冷。

VII. 灼熱 (Ignition)

- (1) 已乾燥的沈澱物，用指頭由外部輕壓濾紙，移置坩

光紙上,再移入預先稱知一定重量且經灼熱了的坩堝內。

(2) 濾紙如圖 17 卷結鉛絲(長約 10 cm.) 上燒卻(用本火焰),令灰一併落入坩堝內。

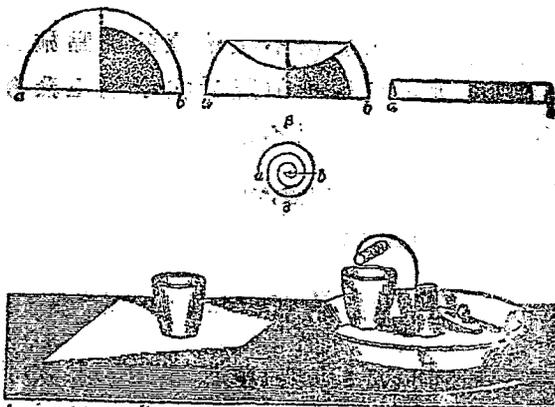


圖 17 濾紙的卷法和燒卻

(3) 飛散於漆光紙上的沈澱,用羽毛全部掃入坩堝。

(4) 坩堝放置泥三角上,開初徐熱,次灼熱 40 分鐘左右(圖 18),移置乾燥器中放冷,與坩堝一同稱量。

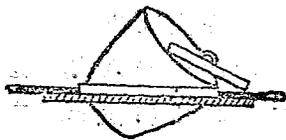


圖 18 坩堝灼熱方式

(註) 沈澱物灼熱的溫度,參看附錄 VI。

(5) 其次,再置灼熱數分鐘,在乾燥器中放冷,稱量,直至得重量一定為止。

VIII 秤量 (已於第一章第四節詳述)

IX. 蒸發 (Evaporation)

定量分析上的蒸發，決不在溶液的沸點施行，這點是應當注意的。所以，往往不加蓋的在水鍋上蒸發。器皿宜用玻璃杯或蒸發皿，細口瓶不適於此目的。

(註) 若在砂盤或鐵絲網上蒸發，常由突沸失散溶液。又為防止空間落下的塵埃等，常於蒸發器的上部，裝蓋玻璃面或倒懸漏斗。

X. 結晶 (Crystallization)

以粗天秤秤取欲精製的鹽，加水(註1)熱之，不斷的攪拌，漸漸溶解，於無腳漏斗填放濾紙，預先裝注熱水，放在溫熱中濾過。

令濾液流入保持於水中的蒸發皿內，一邊攪拌，一邊冷卻(註2)。充分冷卻後，濾板上裝填濾紙，用抽吸器充分除去母液，注少量冷水充分吸引之。

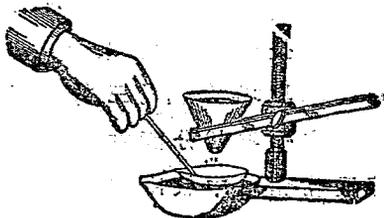


圖 19 結晶法

精製結晶含結晶水時，夾於濾紙間壓榨或於漆瓷的多孔板之間壓榨除去水分。沒有結晶水的，用乾燥器或

烘箱乾燥。乾燥結晶貯存有塞瓶中。

〔註〕 1. 溶解濃度 加減鹽類及水之量，使在 100°C . 附近似將成半飽和。若真正到了飽和溶液，則濾過時就有許多結晶析出，以致操作困難。無論使用加溫漏斗，這種情形也容易發生。溶解尚宜用水鍋。

2. 結晶析出 急速的冷卻，往往結晶變小，冷卻的時間久長，結晶變大，其中必含母液。又結晶的濾過，有以濾板或漏斗代用，使用磁製部氏(Buchner)漏斗亦佳。

3. 分別再結晶法 (Fractional recrystallization) 欲得極純粹的結晶，如圖 21 所示，往返施行數次再結晶法。

4. 乾燥 有結晶水的，決不可用乾燥器和烘箱。精密的實驗使用真空乾燥器。



圖 20 部氏漏斗

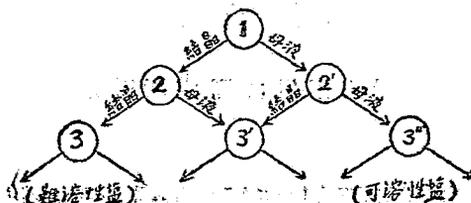


圖 21 分別再結晶法

〔附告〕關於分析上的基本操作，尚可參照標準定性分析化學(開明)版 1—8 頁。

第九節 重量分析上注意事項

I. 誤差

操作中雖極細心注意，但 0.1% 誤差是實驗的誤差，

不得避免。誤差的計算根據次式。

$$\frac{\text{實測值} - \text{理論值}}{\text{理論值}} \times 100 = \text{百分比誤差}$$

II. 分析回數

重量分析，同一實驗普通重復試作 2 次以上，確證其是否一致。但要完全一致極難，若用感量 $\frac{1}{10}$ mg. = 0.0001 g. 的天秤，0.0003 g. 以內之差是在秤量差誤的範圍之內，可認其為一致的。

III. 計算

無名數雖絕對正確，但由測定所得之數，是相對的，並不絕對正確。

(註) 例如某物質用感量 1 mg. 的天秤秤量為 1.523 g.，若以感量 $\frac{1}{10}$ mg. 的天秤秤之，則不定為 1.5230 g.，而係在 1.5225 與 1.5235 g. 之間的某重量。所以，用感量 1 mg. 的天秤所秤量的重量與用感量 $\frac{1}{10}$ mg. 的天秤所秤量的重量比較起來，其極大誤差是有 ± 0.0005 g. 正確度的近似數。

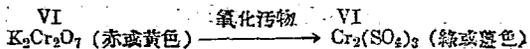
一切測定的最小限度的最後之數，常為有 ± 5 正確度的近似數，故小數點以下的有效數字之後雖為零，亦必附加零至測定限度為止。例如用感量 $\frac{1}{10}$ mg. = 0.0001 g. 的天秤秤得物質重 12.2 g.，應當記為 12.2000 g.。

分析的結果,根據此近似數計算,故濫加小數點以下的位數,全然沒有意義。用感量 $\frac{1}{10}$ mg. = 0.0001 g. 的天秤時,百分率到小數點以下 2 位就成。

IV. 清淨液 (Cleaning solution)

定量分析用器具,先以水充分洗淨,浸漬清淨液中,或滿盛器具內放置。使用時除去清淨液,先用水洗,最後用少量蒸餾水洗滌 2-3 次。

(註) 清淨液亦叫鉻酸混合液 (Chromic acid mixture),是粗造鉻酸鉀的粗濃硫酸鉻液,普通貯裝廣口瓶備用。不若加瓶蓋保存,往往因濃硫酸吸水而溢出。色赤時有氧化力,可以使用多次。



V. 學習法

(1) 着手各實驗前,深知操作的途徑,努力理解其基礎的反應,且與定性分析的方法比較研究。

(2) 實地施行多次實驗,直至獲得滿意的結果,重做同一實驗幾次,在技術習練上更有效果。

(3) 定性分析許可稍微紛失溶液和沈澱,但定量分析絕對不許,故操作途中遇有似易損失的地方,特要注意。

(4) 計讀天平和計算等實驗記錄,都得一一記載,特製筆記本上,禁用零碎紙片等亂記。

VI. 白金器具使用須知

(1) 鉑對於陽離子第一屬及第二屬, 尤其是 Ag, Pb, Bi, Cu, Sb, As, Zn, P 等, 易作可熔或脆的合金而破損。

(2) 次列物質, 因侵蝕白金, 切勿與其一同強熱或熔融。氯, 溴及此等發生物, 王水, NaOH, KOH, KCN, 過氧化物及多量的硝酸鹽等。

(3) 不得熔融與有機物共存的磷化物, 硫, 或硫化物等。

(4) 在還原焰內加熱時, 形成灰色 (PtC_2 , PtC) 且變脆弱。

(5) 赤熱中投入冷水, 或有裂傷, 須稍冷後投入。

(6) 洗淨白金器具, 往往用酸性硫酸鉀 ($KHSO_4$) 熔融之, 藉以除去鹽基性污物 (此物不為 HCl 所浸去), 又如 SiO_2 酸性污物, 與熔融合劑 $KNaCO_3$ 熔融除盡。亦有再用圓丸細砂帶水磨去白金器具上的難除污物。

(7) 白金器類的重量在使用中漸次減少。例如 1 平方釐米在 $1200^{\circ}C$. 加熱數十分鐘, 約失 1 毫克; 用 $KHSO_4$ 熔融損 6 毫克。對上記有害物亦顯著減量。

第十節 重量分析的基本實驗

I. 器物的定量

實驗 1. [坩堝的恆量測定]

要旨 磁坩堝灼熱，幾分減量，故必先令其減無所減，成爲恆量而後使用。

操作 洗淨坩堝，乾後，最初用弱火徐熱，漸次加強，最後用極強猛火灼熱 30 分鐘。而後滅火，赤熱着的坩堝暫時放置，稍冷，於尚有相當熱中，移入乾燥器內，在天秤室放置 40 分鐘（鉑製坩堝 20 分鐘），然後迅速正確稱量。其次，同樣再灼熱 10 分鐘左右（鉑製約 5 分鐘），再稱量，若與前所稱量的結果一致在 0.0003 g. 以內，因其是稱量誤差的範圍，可認爲坩堝已得恆量。

〔註〕 1. 磁坩堝 (Porcelain crucible) 本書所用的坩堝，多指磁製。若備 2 個以上時，應附註號次，以示區別，即於蓋與坩堝的外側，用墨水同樣標寫號次，而後徐熱燒附。

不潔的坩堝浸漬濃鹽酸中煮沸，大多可以弄淨；坩內壁尚有未除固着物時，加 KHSO_4 用小火熱溶，冷後浸入水中放量。急速取去溶融塊，則無效，至少要浸漬於水過夜，溶融塊崩潰洗落。雖經溶融尚有未除盡的，就將其使用也無多大妨礙。

2. 稱量 稱量不敏速，坩堝就吸水分，得過重的結果，故要注意。

坩堝在使用中重量多少有變，故雖已測定恆量的，使用於另一實驗時，必先除盡無用的內容物，一再灼熱稱量，檢查是否仍然恆量。

實例 筆記本上的寫法：第一號坩堝的恆量測定

第一次稱量	17.3624 g.
第二次稱量	17.3619
第三次稱量	17.3619
第一號坩堝恆量	17.3619 g.

實驗 2. (濾紙灰的定量)

要旨 重量分析上燒卻濾紙灰化，與沈澱物一共灼熱秤量，是經常的事，因此，定量用濾紙往往載明其灰分之量。

操作 將清潔坩堝(磁製或白金)徐熱，漸次提高溫度，最後在赤熱狀態灼熱 20 分鐘，稍冷，移入乾燥器中，運至天秤室，至少經過 30 分鐘後，秤量。再照上法灼熱 20 分鐘後，秤量，這樣往返操作，至其重量不變為止，放置一張藍色漆光紙上，次將定量用濾紙二張重疊，折成圓之四分之一，更以中心往裏細捲之繫於鉗絲端上，懸於前之坩堝上，以本生燈小焰點燃，待充分灰化，輕動鉗絲令灰全部落入坩堝，若灰落到坩堝外時，注意用羽毛掃集，加入坩堝內。坩堝加蓋，灼熱至濾紙完全灰化而呈白色為度，移置乾燥器中冷卻，而後秤量(參照圖 17 及 18)。

(註) 1. 最好應作坩堝之恆量測定，否則用新增坩堝為然，往往減其重量，因此不得求得正確之濾紙灰之量。

2. 實驗操作至少 2 次以上，以其平均值作為測定結果。

3. 純纖維素製的定量用濾紙，每張灰的重量不及 $\frac{1}{10}$ mg. = 0.0001 g.，往往可以省略不計，頗能便利。

實例

坩堝 + 2 張濾紙的灰分	10.45620 g.
坩堝	10.45586
2 張濾紙的灰分	0.00034 g.
1 張濾紙的灰分	$0.00034 \div 2 = 0.00017$ g.

II. 結晶水的定量

實驗 3. [硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 中的結晶水定量]

要旨 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 隨加熱溫度漸次失卻結晶水。



計算 $\frac{\text{結晶水放出量}}{\text{試料採取量}} = x (\text{= 放出水分百分率})$
 $\frac{\quad}{100}$

操作 純粹的硫酸銅用磁鉢研碎，愈細愈好，盛於預先秤量的錶玻面正確的秤取 2g. 上下，在 115°C . 的烘箱中約加熱一小時後移於乾燥器，約冷 20 分鐘，再敏捷的秤量之。復加熱 30 分鐘，冷卻，秤量，反覆此操作到一定的重量。

其次，將烘箱溫度上昇至 $210^\circ - 215^\circ\text{C}$.，將原前的硫酸銅連同錶玻面一併乾燥 30 分鐘，冷卻後秤量。

如遇經高溫加熱亦不分解的鹽類，將試料裝入恆量坩堝內，直接用本生燈灼熱，秤量，也可測定其結晶水。

實例 其一：

錶玻面 15.1890

錶玻面 + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 17.3465

所採取的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.1575

第一次加熱後的錶玻面 + $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 16.7545

第二次加熱後的錶玻面 + $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 16.7230

第三次加熱後的錶玻面 + $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 16.7230

經加熱的減量 = 17.3465 - 16.7230 = 0.6235

結晶水之量 = $\frac{0.6235 \times 100}{2.1575}$ = 28.9%

由 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 式所算出的理論值 = 28.91%

∴ 其誤差 = 0.01%

其二:

第一次錶玻面 + CuSO_4 = 16.5635

第二次錶玻面 + CuSO_4 = 16.5680

第三次錶玻面 + CuSO_4 = 16.5680

全減量 = 17.3465 - 16.5630 = 0.7785

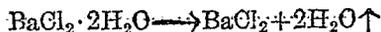
結晶水之量 = $\frac{0.7785 \times 100}{2.1575}$ = 36.08%

由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 式所算出的理論值 = 36.14%

∴ 其誤差 = 0.03%

實驗 4. [氯化鋇 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中的結晶水定量]

要旨 結晶氯化鋇在 113°C . 消失結晶水, 可由其重量的減量作此測定。



計算 $\frac{\text{結晶水放出量}}{\text{試料採取量}} = \frac{x}{100}$ (= 放出水分百分率)

操作 於預先灼熱稱量的恆量坩堝裝入粉碎的結晶氯化鋇 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2-3 g, 正確稱量, 加坩堝蓋, 開始以

小焰靜熱，次第上昇溫度，亦熱10分鐘，放在乾燥器內冷卻後，秤量，如此一再加熱秤量，至其量重得一定之值爲止。

(註) 1. 研磨試料，動作過慢，往往有失卻結晶水或由外部吸收水分之虞。

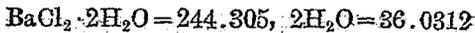
本實驗在高溫加熱而跑失結晶水以外，並無何等變化，尙堪適用。

2. 經加熱雖分解而不揮發的物質的結晶水，將試料在玻璃封管內加熱，其中送入十分乾燥的空氣(預先通過濃硫酸，無水氯化鈣，五氧化二磷等上乾燥)，所生的水分使其吸收於連結這封管的氯化鈣管內，由其增量亦能測定結晶水。

<u>實例</u>	坩堝 + 試料	16.4958 g.
	坩堝	<u>-15.3640</u>
	試料採取量	1.1318 g.
	坩堝 + 試料(第一次加熱)	16.3296 g.
	坩堝 + 試料(第二次加熱)	16.3290
	坩堝 + 試料(第三次加熱)	<u>16.3290</u>
	恆量	16.3290 g.

$$\text{結晶水放出量} = 16.4958 - 16.3290 = 0.1668 \text{ g.}$$

$$\text{放出水分百分率} = \frac{0.1668}{1.1318} \times 100 = 14.74\%$$



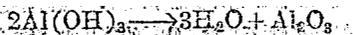
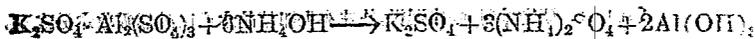
$$\text{理論值} = \frac{36.0312}{244.305} \times 100 = 14.75\%$$

$$\text{誤差} = \frac{14.74 - 14.75}{14.75} \times 100 = -0.07\%$$

III. 金屬的定量

實驗5. (鉀礬($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)中的鋁定量)

要旨 Al^{3+} 在 NH_4OH 共存時由 NH_4OH 生澱 $Al(OH)_3$ ，此澱澱灼熱而為 Al_2O_3 ，稱量。



【註】：試料(鹽水)添加過剩，所生白色膠狀的氫氧化鋁，多少溶解，但煮沸之，則復生澱(與 Zn 不同)。

計算

$$\frac{2Al}{Al_2O_3} = \frac{x(=Al \text{ 的 重量})}{Al_2O_3 \text{ 的 重量}}$$

$$\frac{x}{\text{試料採取量}} = \frac{y(=Al \text{ 的 百分率})}{100}$$

操作 用錶玻面正確稱取鉀礬粉末約 0.5 g.，移入 500 cc. 的玻杯中(欲使錶玻面上不附殘粉末，先以手指輕輕振動，再由洗瓶噴水洗落於杯中)，加水 100 cc.，蓋上錶玻面，徐熱溶解(煮沸有消失溶液之虞)。全部溶解終了，用洗瓶水將錶玻面凸部及玻杯內壁一併洗入溶液中，加 3 N, NH_4Cl 約 10 cc.，用掃除棒不斷的攪拌，同時滴下 NH_4OH ，加至生澱完結的必要量稍微過剩，於其上澄液試加 NH_4OH 一滴，不見何等變化，就確證生澱完結。再蓋上錶玻面，煮沸，驅逐大部分的 NH_3 ，至蒸氣僅帶微氨臭為止。

錶玻面，杯內壁，掃除棒等由洗瓶噴出熱水洗滌，而後將上澄液傾瀉於濾紙內。洗澱物經熱水洗滌傾瀉 3-4 次，而後移入濾紙(一般重金屬的氫氧化物不用傾瀉法洗滌，洗滌能率不良)，用熱水充分洗滌，直至洗液不含氯化物。

及硫酸鹽為止。最後令沈澱集於濾紙底部角頂，將水濾盡，蓋上紙片，入烘箱中乾燥後，灼熱，秤量。

(註) 1. 試料採取量 定量分析上一般試料採取量，多為本實驗所記的 0.5 g. 左右，所以，都拿 0.5 g. 為中心，用化學天秤正確秤取。

2. 洗滌生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，在液中正為中性時，溶解度最小，故令其生成時，添加數滴 0.2 的甲基紅做指示藥，使液呈紅色，加 NH_4OH 正至液色變黃為止，這樣，試藥的添加量容易明確，該時液為微鹼性。

3. 氯化銨 為防止沈澱膠化而透過，且使 NH_4OH 的鹼性變緊，所以添加 NH_4Cl 。

4. 洗滌 洗滌的程度，以試管取濾液數 cc，加少量的 HNO_3 及 AgNO_3 ，試驗 Cl^- ；於液加 BaCl_2 少量，煮沸，並試 SO_4^{2-} ，至不生白濁為宜。



5. (由濾液量算硫酸根) 合併濾液及洗液，量多時，用冰隔察察濃縮，按實驗 8 定量 SO_4 ，比較實驗 8 的結果，以資練習。

6. 鉻及鐵的定量 Cr^{+++} 及 Fe^{+++} 亦可用同樣的操作變成氧化物 (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) 而定量之，但無添加 NH_4Cl 的必要。

實例 錶玻面 + 試料 15.4024 g.

錶玻面 - 14.8870

試料採取量 0.5154 g.

坩堝 + 濾紙灰 + Al_2O_3 25.5192 g.

坩堝 + 濾紙灰 = 25.4635 + 0.0002 = 25.4637 (—

Al_2O_3 的重量 0.0555 g.

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 101.94, 2\text{Al} = 53.94$

$$0.0555 \text{ g. Al}_2\text{O}_3 \text{ 中之 Al 量} = \frac{53.94 \times 0.0555}{101.94}$$

$$= 0.02937 \text{ g.}$$

$$\text{Al 的百分率} = \frac{0.02937}{0.5154} \times 100 = 5.70\%$$

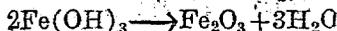
$$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 948.804$$

$$\text{理論值} = \frac{53.94}{948.804} \times 100 = 5.69\%$$

$$\text{誤差} = \frac{5.70 - 5.69}{5.69} \times 100 = 0.18\%$$

實驗 6. [莫兒鹽(Mohr's salt, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中的鐵定量]

概說 鐵鹽溶液加 NH_4OH , 使其生澱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 灼熱變成 Fe_2O_3 , 秤量。該時若有亞鐵化合物存在, 必先添加氧化劑使 Fe^{++} 成為 Fe^{+++} 後再作生澱。



$$\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{111.68}{159.68} = 0.6994$$

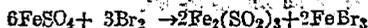
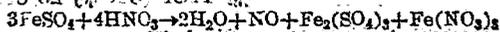
$$\text{Fe 量} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0.6994$$

操作 正確秤取莫兒鹽 0.5 g. 左右, 投入盛有水 100 cc. 及少量稀 H_2SO_4 (為防止加水分解, 加十數滴就可) 的 500 cc. 玻璃杯中, 蓋上錶玻面, 加熱溶解。

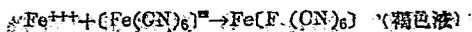
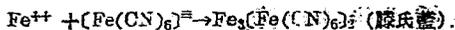
其次, 為氧化之目的, 滴下濃 HNO_3 約 5 cc., 加蓋煮沸

(亦有用溴水代替濃硝酸)，亞鐵的氧化完了，將此黃色澄明之液稀釋成 200 cc 左右，加 NH_4OH 稍微過剩，使生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，用熱水按傾瀉法將洗滌物洗滌數次，以溫水洗滌至濾液不存 SO_4^{2-} 爲止。若使用 2% NH_4NO_3 溶液洗滌，則少有溶解 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之虞，入烘箱中乾燥，將洗滌盡量移置恆量坩堝內，濾紙灰化一併加入，開始弱熱，而後加蓋赤熱數分鐘，冷卻秤量，得一定量爲止。

(註) 1. 若試爲亞鐵時，加濃硝酸至溶液不呈褐色爲止。(加飽和溴水至濾液呈赤色爲止，大過剩，經煮沸除去)。

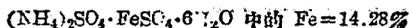


氧化的完結，可以用玻璃取試料溶液一滴，落於白色磁板上，另取新配成的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 一滴，令其接觸反應，該時若不呈藍色，則亞鐵不存，確經氧化完。



2. 坩堝開始就加蓋加熱，有產生 Fe_3O_4 之虞。

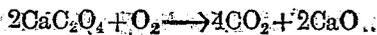
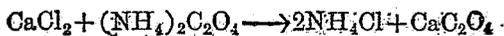
3. 濾紙最初應將 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 盡量先移落而後灰化，否則，氧化鐵一經在紙灰燒卻時有被還原之虞。爲顧慮這點起見，尙可於赤熱前，先另將紙灰裝在坩堝蓋上，加濃硝酸一滴，微熱加熱，待液蒸發後，灼熱， $[\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3]$ ，再將其加入坩堝內。



實驗 7. [碳酸鈣 (CaCO_3) 中的鈣定量]

要旨 有 NH_4OH 共存用草酸銨溶液使 Ca^{2+} 生成

CaC_2O_4 灼熱變為 CaO 秤量。



計算

$$\frac{\text{Ca}}{\text{CaO}} = \frac{x(=\text{Ca 的重量})}{\text{CaO 的重量}}$$

$$\frac{x}{\text{試料採取量}} = \frac{y(=\text{Ca 的百分率})}{100}$$

操作 正確秤取碳酸鈣 0.5 g, 移盛 500 cc. 的玻杯中, 加水 30 cc., 沿杯壁徐徐注加稀 HCl (6N 約 25 cc.) 至氣泡發生停止爲度, 蓋上錶玻面加熱溶解。

加 NH_4OH 於溶液中至其臭發生, 煮沸, 一邊攪拌, 一邊滴加熱的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 稍加過剩, 使 CaC_2O_4 生澱完結, 再煮之, 而後靜置待其沉降。

以含有少量的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 熱水傾瀉洗滌所得沈澱物, 直至洗液不存氯化物爲止 (以 AgNO_3 試藥檢定), 用常法灼熱秤量。

[註] 1. **沈澱生成** 在煮沸溶液不沈澱, 就是生澱也非常微細, 不僅沉降困難, 而且容易通過濾紙。沈澱生在煮沸狀態尚且緩慢, 放在溫熱狀態至少 4—6 小時, 若能靜置過夜, 那就是理想的了。

此沈澱幾分溶於純水, 但完全不溶於含有 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的水。關於洗滌, 參照實驗 5 註 4。

2. **濕式灼熱 (Ignited wet)** 灼熱亦可用濕式施行。即將洗滌終了之濾紙

第二章 重量分析

與所生沈澱，臨水後注意自漏斗取出，以沈澱為中心捲折一小筒，裝入坩堝中，壓於底部。

將坩堝稍斜置於泥三角上，斜置坩堝，其上端靠緊坩口，下端支於泥三角上，用小火焰在蓋下加熱。坩堝中的濾紙因熱與通風容易乾燥。

濾紙焦黑後，直立坩堝，始自側面加熱，漸將火焰移向底部，最後以普通的覆罩加熱，灰化濾紙，灼熱。

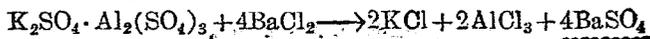
3. C_2O_4 的定量 於草酸鹽的醋酸酸性溶液加 $CaCl_2$ ，即生澱 CaC_2O_4 ，這同樣可以定量草酸根。但洗滌僅用蒸水。

4. $CaCO_3$ 中的 $Ca=40.05\%$ 。

IV. 酸根的定量

實驗 8. [鉀礬 ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) 中的硫酸根定量]

要旨 在 HCl 酸性液中以 $BaCl_2$ 生澱 $BaSO_4$ 而定量之。



計算

$$\frac{SO_4}{BaSO_4} = \frac{x (=SO_4 \text{ 的重量})}{BaSO_4 \text{ 的重量}}$$

$$\frac{x}{\text{試料採取量}} = \frac{y (=SO_4 \text{ 的百分率})}{100}$$

操作 秤取鉀礬末 0.5 g. 左右，加水 50 cc.，煮沸溶解，加稀 HCl 3-5 cc. 及 $2N, NH_4Cl$ 25-20 cc.，再煮沸。次加氯化鈉溶液 ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 25 g. 溶解於 1 升水中)，至生澱完結(約 25 cc.)，再經煮沸後，待沈澱物充分沈降於上層液再

BaCl₂液，檢定生澱之完成，用熱水傾瀉，瀝過，洗滌直至洗液不含氯化物爲止，用常法乾燥，灼熱，稱量，但特別注意濾紙灰的處理（註3）。

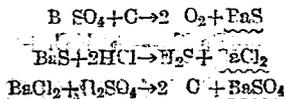
【註】1. 沈澱生成 由沸騰着的生澱，粒徑較大；又徐徐滴加生澱，被吸着的量較少。

此沈澱非常細微，通常的濾紙要通過，故要用特別的鎮寫紙。關於洗滌，參照實驗5註4。

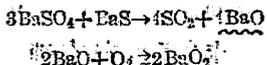
2. 氯化鎂 Al, Fe, Cr 等三價元素的鹽類存在，妨礙 BaSO₄ 的沈澱，此原因恐怕是要生沸騰的缘故。尤其是 Fe, Cr 的妨害格外顯著，故有加 NH₄OH 先除去之的必要。

NH₄Cl 除此妨害，且防護之吸藏。二價或一價的鹽存在，就沒有這種妨礙，所以，這樣試料時，就無加 NH₄Cl 的必要。

3. 濾紙灰的處理 濾紙上附着的 BaSO₄ 燒卻時，一部還原成爲 BaS，故先將坩堝中的灰次第加上濃 HCl，稀 H₂SO₄ 各一滴，徐熱，過剩的發酸後，冷卻，與沈澱併合，在 300°C. 左右加熱，求得恆量。



BaS 的存在，使 BaSO₄ 變成 BaO，其在 300°C. 以上，則成爲 BaO₂，到 1000°C. 則又解離。



灼熱時過於高溫，雖不存 BaS 而 BaSO₄ 變成 BaO₂ 或沈澱熔融而燒入坩堝，都須注意。

4. 由濾液定量 Al 合併濾液及洗液，必要時蒸發濃縮，按實驗5定量 Al₂

與實驗 5 的結果比較，以檢驗實驗的熟練。

5. 銀與鉀的定量 在 HCl 酸性液中的 Ba 及 Sr 鹽，可由 H_2SO_4 或可溶性硫酸鹽分別生澱 $BaSO_4$ 、 $SrSO_4$ ，故能與本法同樣定量之。但欲令 $SrSO_4$ 生澱完結，必需添加與溶液同容量的酒精。

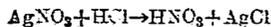
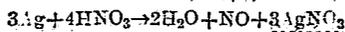
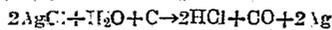
實驗 9. [食鹽 (NaCl) 中的氯定量]

概說 氯離子用 $AgNO_3$ 生澱 $AgCl$ 而定量。所以，銨離子亦可由鹽酸及可溶性氯化物等形成 $AgCl$ 而定量，故本法也是銀的定量法。

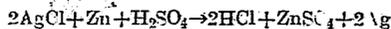
$$\frac{Cl}{AgCl} = 0.24738, Cl \text{ 量} = AgCl \times 0.24738$$

操作 秤取純粹食鹽 0.25 g. 左右，移盛杯中，加水溶之，以硝酸令其成酸性。一邊攪拌，一邊滴加 $AgNO_3$ 溶液，待沈澱沈降，於上澄液滴下 $AgNO_3$ ，確試生澱的完成。沈澱物用硝酸酸性的熱水經數次傾瀉洗滌後，移入濾紙，洗滌濾液至不認 Ag^+ 存在為止。其次，入烘箱中乾燥，將沈澱物盡量由濾紙移落於磁坩堝中，注意濾紙上殘附着沈澱物的部分，捲於內部，灰化時要不使 $AgCl$ 接觸鉑絲（防燒卻時還原所生的金屬 Ag 與 Pt 形成合金），灰化了的濾紙先盛坩堝蓋內，加濃 HNO_3 及濃 HCl 各一滴，靜熱待酸蒸發後一併加入坩堝中，全部加熱僅至熔融為度，冷卻後秤量。

〔註〕1. 濾紙灰先滴加 HNO_3 及 HCl 除熱的用意。



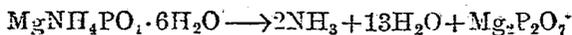
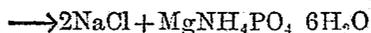
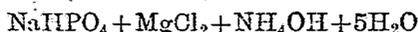
2. 除去坩鍋內的熔融塊，可加少量的稀 H_2SO_4 和 Zn 粒，將 AgCl 還原為金屬 Ag 後，就容易脫落。



$$3. \quad \text{氯之量} = \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}} \times 100 = 60.87\%$$

實驗 10. (磷酸氫二鈉 $(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 中的磷酸根定量)

要旨 於 NH_4OH 共存液中磷酸鹽用苦土合劑 (NH_4 鹽與 Mg 鹽的混合液) 生澱 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，灼熱變成焦性磷酸鎂 ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 而定量之。



計算

$$\frac{2\text{PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{x (= \text{PO}_4 \text{ 的重量})}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ 的重量}}$$

$$\frac{x}{\text{試料採取量}} = \frac{y (= \text{PO}_4 \text{ 的百分率})}{1.0}$$

操作 秤取磷酸氫二鈉 0.5 g.，溶於 30 cc. 水中，配成鹽酸酸性，加大過剩 (約 20 cc.) 的苦土合劑，再加 NH_4Cl 飽和液 (約 7 N) 10—20 cc.

煮沸後，按每一分鐘 4 滴的比例徐徐滴加 1N NH_4OH ，

同時攪拌。已生乳狀混濁時，令一度加 HCl 而溶解，最初出現的沈澱應為結晶性。隨沈澱量的增加迅速添加 NH_4OH ，直至溶液發放 NH_3 臭為止。溶液放冷，再加全容量 5 分之 1 的濃 NH_4OH ，放置 10 分鐘以上。將沈澱用 1 N, NH_4OH 濾過洗滌，不存氯化物為止，由常法灼熱稱量。

(註) 1. 沈澱生成 此沈澱生成緩慢，故藉加熱與不絕攪拌促進之。但要注意攪拌棒切勿碰到杯壁，否則，往往器壁上膠着沈澱，難以落脫。又 NH_4 鹽存在，沈澱結晶變大，濾過容易。此沈澱幾分溶於純水，但殆不溶於稀 NH_4OH 液中。關於其洗滌，參照實驗 5 註 4。

2. 灼熱 濾紙燒卻時附着的沈澱熔融，而灰化困難，若以 NH_4NO_3 數滴濕潤已除去沈澱的乾燥濾紙，而入蒸氣烘箱乾燥後再行燒卻，結果良好，但烘箱內放置過久， NH_4NO_3 就分解飛散，必須注意。

灼熱時因放出 NH_3 和 H_2O ，故注意 NH_3 臭不發生後，不加蓋就招沈澱的紛失，若不極慢的灼熱，亦不得完全白色的焦性磷酸鹽。

3. As_2C_4 及 Mg 的定量 磷酸鹽用苦土合劑生澱 $\text{MgNH}_4\text{As}_2\text{C}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，灼熱而成焦性磷酸鎂 ($\text{Mg}_2\text{As}_2\text{C}_7$)，全完可以同法定量之。

亞磷酸鹽加濃 HCl 與 KClO_3 粉末，徐熱驅除 Cl_2 ，氧化為磷酸鹽後，以 NH_4H 中和而行定量。

Mg 鹽的酸性溶液，用 Na_2HPO_4 代替苦土合劑，完全同樣可以定量。

第三章 容量分析

第十一節 容量分析法的分類

容量分析法大別次列三種：

I. 中和法 (Neutralization method)

中和法是藉酸與鹼的中和反應互相定量，又分為酸定量 (Acidimetry) 及鹼定量 (Alkalimetry)。

II. 氧化還原法 (Oxidation and Reduction method)

這是將定量的物質氧化或還原而找出該反應終點的測定法，普通使用下面三種方法。

A. 高錳酸鉀法 (Permanganate method)

B. 重鉻酸鉀法 (Dichromate method)

C. 碘定量法 (Iodimetry)

III. 沈澱法 (Precipitation method)

本法是滴定時產生沈澱的容量分析法，以生澱的完成及溶解的完成為終點。

第十二節 容量分析的基本操作

I. 測容器的使用法

容量分析上使用的測定容器的內壁，務必十分清潔，尤其是不得貼附絲毫油脂等物，爲此，一般測容器先用肥皂或鹼的溫熱水溶液盪洗，次用鉻酸溶液（重鉻酸鉀10克溶解於濃硫酸約500 cc. 配成，參照第9節IV）浸洗，復經清水洗滌，最後用蒸餾水充分洗淨。測容器需要乾燥時，接着可用酒精洗，再用乙醚洗，然後以抽風機吸乾。如加熱乾燥的方法，絕對禁用。

測容器普通有量瓶，量管，滴管等，器面上都標記着刻度，表示容積液的面在玻璃管內，因毛管現象而成彎月面（Meniscus），觀測透明液面，眼睛的視線須與其彎月面的最凹點相齊，讀取之，不透明的有色溶液，則讀取與其兩角卻最凹點相當的刻度。

（註）據最近研究，4°C. 的水 1 kg. 有 1000.27 cc.，但是，萬國基礎容量規定 4°C. 的純水 1 仟克所占有的容積爲 1 liter (1000 cc.)，所以，1 克純水在 4°C. 占有的容積 $1/1000 = 1$ milli-liter (ml.)。

$$1 \text{ ml.} = 1.00027 \text{ cc.}$$

當使用小容積時，寫 ml. 或 cc.，實際上相差無幾，但不當慣用 ml. 而不採用 ml. 務希讀者鑒察。



(1) 量瓶 (Measuring flask)

量瓶是裝盛一定量液體的平底瓶，頸細長，標誌容量刻度（如圖22），常用的有50 cc., 100 cc., 250 cc., 500 cc., 1000 cc. 等。瓶頸上記着的刻度普通為包容線（Containing mark, 所記E字，即德文 Einiguss 之略），表示液體盛滿至此刻度，其容積就為瓶肚上標誌着的 cc. 數。

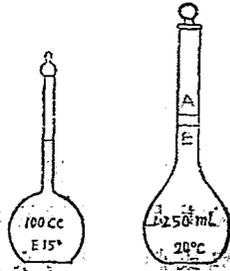


圖 22 量瓶

又若將滿盛瓶中的液體瀉出時，所瀉出液體的容積，理應比器中原有的減少瓶內壁所附着的液體容積，表示這樣瀉出液體容積的刻度，叫做瀉出線（Delivery mark, 標誌A字是德文 Ausguss 之略），稍在包容線的上部。

溶質先溶於玻璃杯後，盛入瓶內，是正常的手續，不招紛失的恐怕；必要直接投入時，亦須先將溶質移置漆光紙上，而後倒入瓶內。裝盛熱液時，不能馬上加蓋。一種溶液需長時間保存時，不裝盛瓶內，應移蓋於普通試藥瓶，甚至不加蓋的場合也有，特別是鹼性溶液。

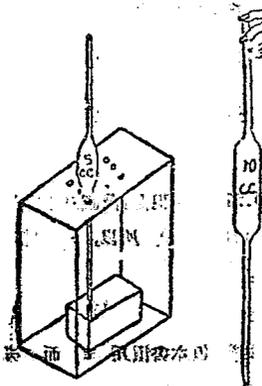


圖 23 量管及量管架

(2) 量管 (Pipette)

量管是專用以瀉出一定量液體的玻璃管，兩端細長，中央大肚，

有 1 cc. 以上至 100 cc. 等十來種 (圖 23)。

量管的刻度沒有包容線，只有瀉出線。

使用量管，須將其尖端侵入液中，再用口由他端漸漸吸入管內，液面升過刻度時立即以食指緊壓管口，再略微放鬆，迨液面與刻度齊合為止。令液瀉出時，常垂直移置盛器上，待自然流出，終了，量管尖端所殘少量的液，令其輕輕接觸器之內壁順流出來。

〔註〕 1. 量管經蒸餾水洗淨未嘗吹乾而急於使用時，可先用欲量的溶液吸入少量洗滌之。

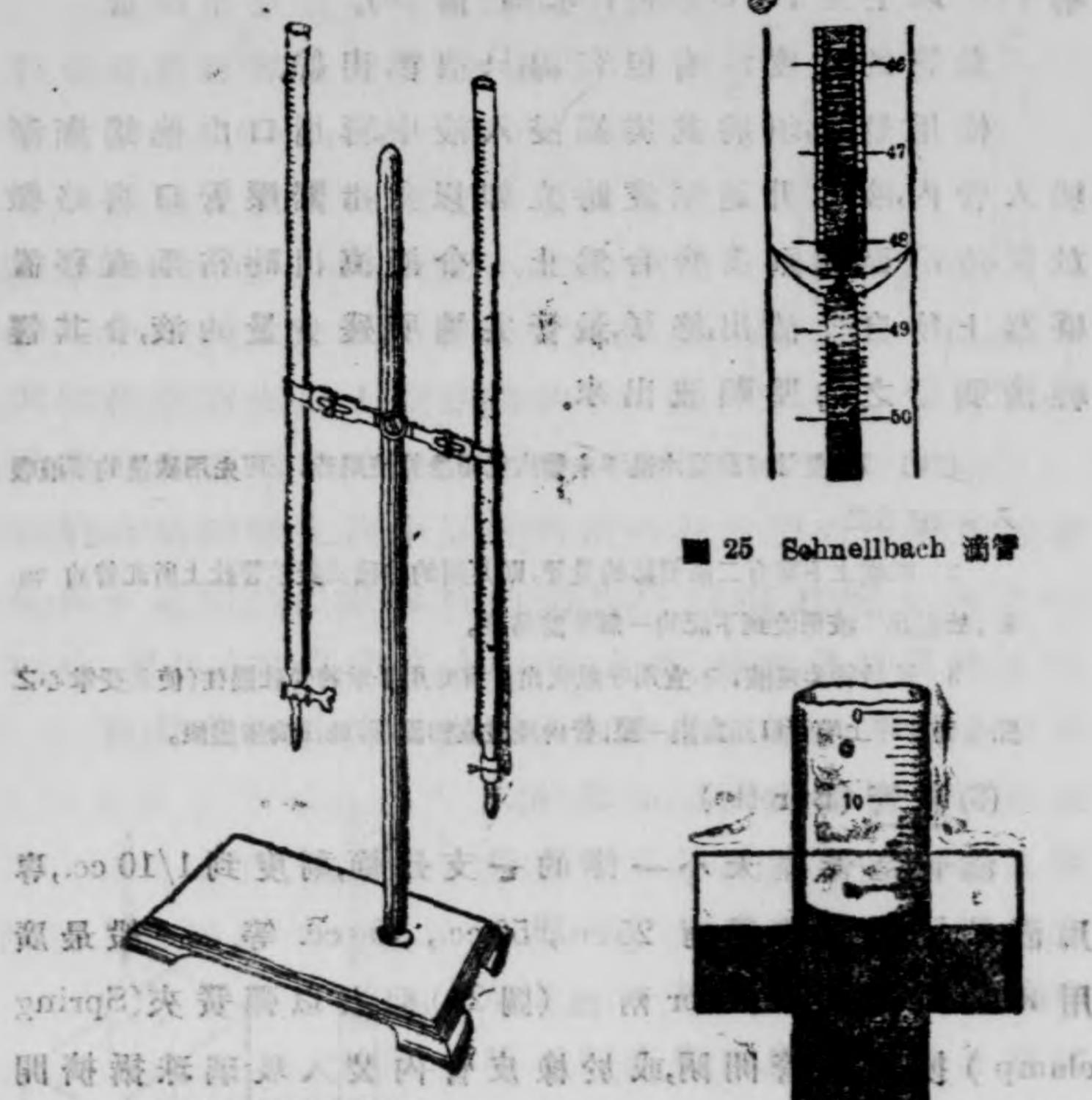
2. 兩端上下刻有二個標誌的量管，則其間的容積表示管肚上所記着的 cc. 數，故瀉出液無須流到下記的一個標誌為止。

3. 流放管尖殘液，不宜用呼氣吹出，有時用手掌將管肚捏住（使其受掌心之熱），同時將上端管口用食指一壓，管內殘液立即滴落，此法尚稱靈便。

(3) 滴管 (Burette)

滴管是管徑大小一律的一支長筒，刻度到 $1/10$ cc.，專用滴量標準液，普通有 25 cc.，50 cc.，100 cc. 等。一般最廣用的為 Mohr 及 Geissler 兩種 (圖 24)，前者以彈簧夾 (Spring clamp) 挾橡皮管開閉，或於橡皮管內裝入玻璃珠攔擠開閉；後者開閉玻璃活塞滴於溶液。

如滴定硝酸銀、高錳酸鉀等容易與有機物起作用的溶液時，必用玻璃活塞（活塞上常常塗佈薄層礦脂，以便轉動靈活，免洩漏之虞的一種，決不使用附裝橡皮管的）。觀測液面，往往因眼的位置高低大生視差，這點特須注意。



■ 25 Schnellbach 滴管

■ 24 滴管及滴管架

右 Mohr 式

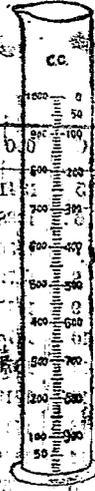
左 Geissler 式

■ 26 滴管刻度觀測

(註) 爲免視差, 有特種滴管如圖 25 所示, 名叫 Schnellbach 氏滴管, 管面乳白, 其上附有黑線或藍線, 則彎月面的下端顯而易見的齊切着黑線刻度, 即可讀記此點。使用普通滴管時, 畫黑白紙片一張, 交界線同刻劃一線, 如圖 26 套在管上, 亦能達到同一目的。

(4) 量筒 (Measuring cylinder)

內徑一樣的玻璃筒，面上標誌容量的刻度，有 1 cc. 以上至 1000 cc. 等種種精密的實驗上多不使用的。



II. 測容器的檢定及補正

市場上的容量分析用器，不但其刻度不可信靠，且在使用之前，必須嚴密的加以檢定 (Calibration) 和補正 (Correction)。

(1) 量瓶

就 1 升的量瓶敘述其檢度方法，我們先得明白升的意義。升是容積的單位，表示其比重最大時的純水 1 kg. 所占有的體積。1 升之液體盛於一個器內，表示其容積的刻度，當應隨容器的溫度有異，故必先決定其採用的溫度。此溫度叫做標準溫度 (Normal temperature)，英德用 15°C.，美採用 20°C.。今設以 15°C. 為標準溫度，則於一個瓶上標誌 1 升的刻度，應將在真空中 4°C. 的純水 (1 kg.) 盛入 15°C. 的器內，然而這樣的事實行不可能，故用他法加以適當的補正，可用 4°C. 以外的溫度在空氣中秤量。這補正值無須一一計算，(註) 決定所使用的水的溫度，由次表就可求得。

水的溫度 $t^{\circ}\text{C}$. 與其補正數
 (按空氣的溫度 15°C . 氣壓 760 mm. 之下玻璃
 的立體膨脹率為 0.000027 計算)

$t^{\circ}\text{C}$.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	$t^{\circ}\text{C}$.
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338	5
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348	6
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372	7
8	1379	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412	8
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464	9
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531	10
11	1579	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611	11
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703	12
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808	13
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925	14
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053	15
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2198	16
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344	17
18	2280	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508	18
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681	19
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2827	2826	2845	2864	20
21	2883	2903	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058	21
22	3079	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262	22
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3478	23
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701	24
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934	25
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177	26
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429	27
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689	28
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4906	4933	4960	29
30	4987	5013	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5238	30

(註) 設 15°C . 為標準溫度, 用 $t^{\circ}\text{C}$. 的水檢定之, 求其補正數。此補正由水的重量對於空氣的浮力, 溫度等變化所起的水之比重的變化及玻璃的膨脹算出。

在溫度 15°C ., 氣壓 760 mm. 下的空氣 1 cc. 的重量 = 0.0012 g.

砵碼(原鑄製)的比重 = 8.0, $t^{\circ}\text{C}$. 的水的比重 = d

若設真空中 W_0 克的水在空氣中的重量 = W 克, 則秤量時水所失的重量為

$\frac{W_0}{d} \times 0.0012$, 砵碼所失的為 $\frac{W}{8.0} \times 0.0012$, 故因在空氣中秤量所失的總量為

$$\left(\frac{W_0}{d} - \frac{W}{8.0}\right) 0.0012$$

$$W_0 = W + \left(\frac{W_0}{d} - \frac{W}{8.0}\right) 0.0012$$

$$\Rightarrow W = \frac{1 - 0.0012}{1 - \frac{0.0012}{d}}$$

$$= W \left(1 + \frac{0.0012}{d} - \frac{0.0012}{8.0}\right)$$

次設玻璃的立體膨脹為 0.000027, 則 15°C . 時玻璃器的容積 V_{15} 與 $t^{\circ}\text{C}$. 時

容積 V_t 之關係如次:

$$V_t = V_{15} [1 + 0.000027(t - 15)]$$

由此得次式,

$$\begin{aligned} W &= \frac{W_0}{1 + 0.0012 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8.0}\right)} = \frac{V_t d}{1 + 0.0012 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8.0}\right)} \\ &= \frac{V_{15} [1 + 0.000027(t - 15)] d}{1 + 0.0012 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8.0}\right)} \end{aligned}$$

假設水的溫度為 17.5°C ., 1 升水的重量如次.

$$W = \frac{[1 + 0.000027(17.5 - 15)] \cdot 0.9987}{1 + 0.0012 \left(\frac{1}{0.9987} - \frac{1}{8.0}\right)} = 0.9977 \text{ kg.}$$

溫度的變化與水的密度

°C.	密度	°C.	密度	°C.	密度	°C.	密度
1	0.999826	11	0.999632	21	0.998017	31	0.995806
2	9988	12	9524	22	796	32	618
3	992	13	9404	23	7563	33	478
4	1.000000	14	9271	24	7391	34	4397
5	99992	15	9123	25	7209	35	4068
6	9988	16	8969	26	6998	36	3711
7	9929	17	8801	27	6758	37	3356
8	9876	18	8621	28	6498	38	2993
9	9808	19	8430	29	6209	39	2622
10	9727	20	8229	30	5879	40	2241

設以砝碼在空氣中秤量 17.5°C. 的水 997.7 g., 盛入玻璃瓶中, 則其容積表示標準溫度 15°C. 的 1 升, 該時每升應補正的重量為 2.3 g.

今舉例 1 升的量瓶用 17.5°C. 的水裝盛, 利用上表應如何檢定補正? (表上所示之值係對每升的補正數, 以毫克為單位, 故若檢定 500-cc. 量瓶時, 當用表上所舉的補正數一半, 餘類推)。

先將量瓶內外洗滌清淨, 乾燥後(乾燥切勿用高溫加熱), 與真鍮製砝碼 1 kg. 共同放置天秤的一方, 他方置一盛有水的其他量瓶, 恰使其二邊平衡, 次去 1 kg. 砝碼, 代以應補正的小砝碼 2.3 g., 再於 1 升的量瓶內加入 17.5°C. 的水直至平衡恢復為止, 然後於瓶頸上的彎月面施加刻度, 這刻度就是代表以 15°C. 為標準溫度的 1 升。

(註) 由表上查得 17.5°C. 的水的補正數為 2283-毫克, 約為 2.3 g.

空氣的溫度既非 15°C., 氣壓亦非 760 mm. 時, 於前表的補正上更須補正次表之數, 但溫度及氣壓與標準溫度

及氣壓差有關者除誤時，此修正省略亦無不可。

由溫度及氣壓應加於前表的補正

mm	t°C		mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
	t°C	mm	780	785	790	795	800	805	810	815	820	825	830	835	840	845	850	855	860	865	870	875	880	885	890	895	900	905	910	915	920	925	930	935	940	945	950	955	960	965	970	975	980	985	990	995	1000																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
8	131	135	102	108	112	118	122	127	132	138	144	149	155	161	167	172	177	182	187	192	197	202	207	212	217	222	227	232	237	242	247	252	257	262	267	272	277	282	287	292	297	302	307	312	317	322	327	332	337	342	347	352	357	362	367	372	377	382	387	392	397	402	407	412	417	422	427	432	437	442	447	452	457	462	467	472	477	482	487	492	497	502	507	512	517	522	527	532	537	542	547	552	557	562	567	572	577	582	587	592	597	602	607	612	617	622	627	632	637	642	647	652	657	662	667	672	677	682	687	692	697	702	707	712	717	722	727	732	737	742	747	752	757	762	767	772	777	782	787	792	797	802	807	812	817	822	827	832	837	842	847	852	857	862	867	872	877	882	887	892	897	902	907	912	917	922	927	932	937	942	947	952	957	962	967	972	977	982	987	992	997	1002	1007	1012	1017	1022	1027	1032	1037	1042	1047	1052	1057	1062	1067	1072	1077	1082	1087	1092	1097	1102	1107	1112	1117	1122	1127	1132	1137	1142	1147	1152	1157	1162	1167	1172	1177	1182	1187	1192	1197	1202	1207	1212	1217	1222	1227	1232	1237	1242	1247	1252	1257	1262	1267	1272	1277	1282	1287	1292	1297	1302	1307	1312	1317	1322	1327	1332	1337	1342	1347	1352	1357	1362	1367	1372	1377	1382	1387	1392	1397	1402	1407	1412	1417	1422	1427	1432	1437	1442	1447	1452	1457	1462	1467	1472	1477	1482	1487	1492	1497	1502	1507	1512	1517	1522	1527	1532	1537	1542	1547	1552	1557	1562	1567	1572	1577	1582	1587	1592	1597	1602	1607	1612	1617	1622	1627	1632	1637	1642	1647	1652	1657	1662	1667	1672	1677	1682	1687	1692	1697	1702	1707	1712	1717	1722	1727	1732	1737	1742	1747	1752	1757	1762	1767	1772	1777	1782	1787	1792	1797	1802	1807	1812	1817	1822	1827	1832	1837	1842	1847	1852	1857	1862	1867	1872	1877	1882	1887	1892	1897	1902	1907	1912	1917	1922	1927	1932	1937	1942	1947	1952	1957	1962	1967	1972	1977	1982	1987	1992	1997	2002	2007	2012	2017	2022	2027	2032	2037	2042	2047	2052	2057	2062	2067	2072	2077	2082	2087	2092	2097	2102	2107	2112	2117	2122	2127	2132	2137	2142	2147	2152	2157	2162	2167	2172	2177	2182	2187	2192	2197	2202	2207	2212	2217	2222	2227	2232	2237	2242	2247	2252	2257	2262	2267	2272	2277	2282	2287	2292	2297	2302	2307	2312	2317	2322	2327	2332	2337	2342	2347	2352	2357	2362	2367	2372	2377	2382	2387	2392	2397	2402	2407	2412	2417	2422	2427	2432	2437	2442	2447	2452	2457	2462	2467	2472	2477	2482	2487	2492	2497	2502	2507	2512	2517	2522	2527	2532	2537	2542	2547	2552	2557	2562	2567	2572	2577	2582	2587	2592	2597	2602	2607	2612	2617	2622	2627	2632	2637	2642	2647	2652	2657	2662	2667	2672	2677	2682	2687	2692	2697	2702	2707	2712	2717	2722	2727	2732	2737	2742	2747	2752	2757	2762	2767	2772	2777	2782	2787	2792	2797	2802	2807	2812	2817	2822	2827	2832	2837	2842	2847	2852	2857	2862	2867	2872	2877	2882	2887	2892	2897	2902	2907	2912	2917	2922	2927	2932	2937	2942	2947	2952	2957	2962	2967	2972	2977	2982	2987	2992	2997	3002	3007	3012	3017	3022	3027	3032	3037	3042	3047	3052	3057	3062	3067	3072	3077	3082	3087	3092	3097	3102	3107	3112	3117	3122	3127	3132	3137	3142	3147	3152	3157	3162	3167	3172	3177	3182	3187	3192	3197	3202	3207	3212	3217	3222	3227	3232	3237	3242	3247	3252	3257	3262	3267	3272	3277	3282	3287	3292	3297	3302	3307	3312	3317	3322	3327	3332	3337	3342	3347	3352	3357	3362	3367	3372	3377	3382	3387	3392	3397	3402	3407	3412	3417	3422	3427	3432	3437	3442	3447	3452	3457	3462	3467	3472	3477	3482	3487	3492	3497	3502	3507	3512	3517	3522	3527	3532	3537	3542	3547	3552	3557	3562	3567	3572	3577	3582	3587	3592	3597	3602	3607	3612	3617	3622	3627	3632	3637	3642	3647	3652	3657	3662	3667	3672	3677	3682	3687	3692	3697	3702	3707	3712	3717	3722	3727	3732	3737	3742	3747	3752	3757	3762	3767	3772	3777	3782	3787	3792	3797	3802	3807	3812	3817	3822	3827	3832	3837	3842	3847	3852	3857	3862	3867	3872	3877	3882	3887	3892	3897	3902	3907	3912	3917	3922	3927	3932	3937	3942	3947	3952	3957	3962	3967	3972	3977	3982	3987	3992	3997	4002	4007	4012	4017	4022	4027	4032	4037	4042	4047	4052	4057	4062	4067	4072	4077	4082	4087	4092	4097	4102	4107	4112	4117	4122	4127	4132	4137	4142	4147	4152	4157	4162	4167	4172	4177	4182	4187	4192	4197	4202	4207	4212	4217	4222	4227	4232	4237	4242	4247	4252	4257	4262	4267	4272	4277	4282	4287	4292	4297	4302	4307	4312	4317	4322	4327	4332	4337	4342	4347	4352	4357	4362	4367	4372	4377	4382	4387	4392	4397	4402	4407	4412	4417	4422	4427	4432	4437	4442	4447	4452	4457	4462	4467	4472	4477	4482	4487	4492	4497	4502	4507	4512	4517	4522	4527	4532	4537	4542	4547	4552	4557	4562	4567	4572	4577	4582	4587	4592	4597	4602	4607	4612	4617	4622	4627	4632	4637	4642	4647	4652	4657	4662	4667	4672	4677	4682	4687	4692	4697	4702	4707	4712	4717	4722	4727	4732	4737	4742	4747	4752	4757	4762	4767	4772	4777	4782	4787	4792	4797	4802	4807	4812	4817	4822	4827	4832	4837	4842	4847	4852	4857	4862	4867	4872	4877	4882	4887	4892	4897	4902	4907	4912	4917	4922	4927	4932	4937	4942	4947	4952	4957	4962	4967	4972	4977	4982	4987	4992	4997	5002	5007	5012	5017	5022	5027	5032	5037	5042	5047	5052	5057	5062	5067	5072	5077	5082	5087	5092	5097	5102	5107	5112	5117	5122	5127	5132	5137	5142	5147	5152	5157	5162	5167	5172	5177	5182	5187	5192	5197	5202	5207	5212	5217	5222	5227	5232	5237	5242	5247	5252	5257	5262	5267	5272	5277	5282	5287	5292	5297	5302	5307	5312	5317	5322	5327	5332	5337	5342	5347	5352	5357	5362	5367	5372	5377	5382	5387	5392	5397	5402	5407	5412	5417	5422	5427	5432	5437	5442	5447	5452	5457	5462	5467	5472	5477	5482	5487	5492	5497	5502	5507	5512	5517	5522	5527	5532	5537	5542	5547	5552	5557	5562	5567	5572	5577	5582	5587	5592	5597	5602	5607	5612	5617	5622	5627	5632	5637	5642	5647	5652	5657	5662	5667	5672	5677	5682	5687	5692	5697	5702	5707	5712	5717	5722	5727	5732	5737	5742	5747	5752	5757	5762	5767	5772	5777	5782	5787	5792	5797	5802	5807	5812	5817	5822	5827	5832	5837	5842	5847	5852	5857	5862	5867	5872	5877	5882	5887	5892	5897	5902	5907	5912	5917	5922	5927	5932	5937	5942	5947	5952	5957	5962	5967	5972	5977	5982	5987	5992	5997	6002	6007	6012	6017	6022

除上述的真正萬國升之外,亦有使用莫氏升 (Mohr's liter) 的,莫氏升的意思,就是與空氣中真鎊製砝碼 1 kg. 相平衡的 17.5°C. 水之容積,這樣,由前補正表已明白指示,應比真正萬國升約大 2.3 cc. 故以莫氏升所測的 cc. 數乘上 1.0023,就得真正升所測的 cc. 數。

做同一個分析實驗,用那一種升就竟用那一種,則無支差,若兩者互相混用,即大生誤差。故其使用的容器也都得竟依同一方式檢定之。

(2) 量管

按前述要領充分洗淨量管內部,如圖 28 於管端刻度上下之處貼符 1 mm. 的細長方格紙,吸滿蒸餾水正至刻度 0 後,將其瀉入預先秤量的小杯中,再秤量之。假設水的溫度為 15°C, 則由 25 cc. 的量管所瀉出的水的重量,據前揭的補正表,應為

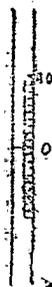


圖 28 量管的檢定

$$\frac{1000 - 1.937}{40} = 25 - 0.0484 = 24.9516 \text{ g.}$$

可是事實上所秤得量若為 24.8876 g. 時,就知過小 64 mg. 其次,吸滿水至刻度上方格紙 10 小格處,瀉出復秤其量,若得 25.2076 g., 那末, 10 小格的水之重量當為 25.2076 - 24.8876 = 0.32 g., 換言之,每 1 小格水的重量為 0.032 g. 即 32 mg., 故若將水裝滿至原有刻度以上 2 小格處,其瀉出

水的重量就為

$$24.8876 + 2 \times 0.32 = 24.9516 \text{ g.}$$

這是在 15°C. 標準溫度下, 占有 25. cc. 容積真正所需純水的重量。這檢定重作一次, 結果確實相符後, 即於該點上施加刻度。

(註) 刻度的方法, 先於要刻度的部分薄塗一層礦脂, 以小刀在其上劃一線, 再於線上滴加氯化氫水 1—2 滴, 數分鐘, 以水洗去氯化氫, 再擦去礦脂就成。

(3) 滴管 (此檢定初學者可從略)

檢定滴管, 先行洗淨, 再滿以水, 每次流放 2—5 cc., 稱其重量, 與在該溫度真正 2—5 cc. 水的重量 (用前之補正表算出) 比較之, 記載牠們的差異。然後用此滴管分析時, 每與所記載的差異對照, 補正所觀測的容量。

檢定許多滴管時, 使用檢定管 (Calibration tube) 為便利。檢定管形如量管, 容積為 2 cc. 至 5 cc., 有上下 2 個刻度, 上部的刻度上下又貼符一條方格紙, 其容量是預先檢定了的。

把牠如圖 29 的連結於滴管, 先開 A 使滴管內的水位與 0 cc. 的刻度一致, 再開 B 使檢定管內的水流出至下部的刻度為止。而後, 又把 A 打開, 使滴管內的水流入檢定管 2 cc. 乃至 5 cc., 據方格紙的劃線檢視正

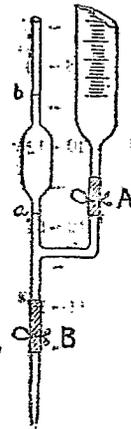


圖 29 滴管的檢定

確的容積，次將 B 打開，排除檢定管內的水至下部的刻度爲止，再開 A，檢定第二次的 2 cc. 乃至 5 cc. 檢定的結果如次表記錄，以供使用此滴管的實驗之補正。

〔註〕 橡皮管 A 及 B 處，亦可用玻璃球裝入代替鑰子。

例：	滴管的刻度		所檢定的容量	補正	
	A	B		A	B
	0-2	-	2.00	0	
	2-4	-	2.00	0	
	-	0-4	4.00		0
	4-6	-	2.01	+0.01	
	-	0-6	6.01		+0.01
	6-8	-	1.98	-0.02	
	-	0-8	7.99		-0.01
	8-10	-	2.00	0	
	-	0-10	9.99		-0.01
	10-12	-	2.02	+0.02	
	-	0-12	12.01		+0.01
	12-14	-	2.01	+0.01	
	-	0-14	14.02		+0.02
	14-16	-	2.00	0	
	-	0-16	16.02		+0.02
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	48-50	-	2.00	0	
	-	0-50	50.05		+0.05

將上表如圖 30 畫成曲線，實際使用時更為便利。

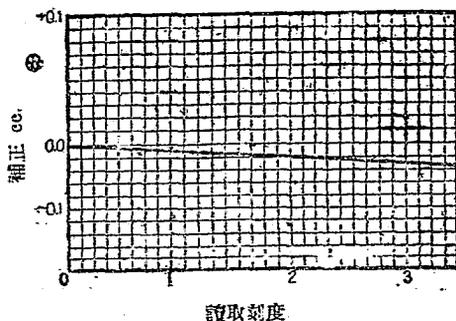


圖 30 滴管補正曲線

III. 測容器的用途及其誤差範圍

凡容量分析用器的容量有二種意義，其一，表示其滿盛液體的容積，即包含容量；其二，表示滿盛液所瀉出的容積，即瀉出容量。量管和滴管普遍表示瀉出容量，量瓶常示包含容量，然而有時亦示瀉出容量。若按德國式，以 A (Ausguss) 表“瀉出”，以 E (Einguss) 表“包含”，連同標準溫度一併標記瓶上。例如 100 cc., E+15°C. (照參圖 22)，在前面已經概略說過。

所瀉出液的容積，由瀉出的程度和方法都生差異，故先有將其一定之必要。量管既如前述，將其垂直保持使液流出，流出終了後，仍保持 15 秒鐘，再將其下端接觸器的濕潤內面，令餘滴落下。瀉出量瓶的液，漸次傾斜量瓶，終

於垂直懸立流盡後約經50秒鐘,使流出口接觸器之內面,流出其餘滴。

瀉出容積顯受流出時間久暫的影響,故量管及滴管為液流出所需時間限制一定範圍起見,可調節其尖端上口的大小。

測容器怎樣鄭重選擇,雖經怎樣嚴密檢定,但在實驗中運用起來,其精密度自然有限,期望做到絕對的正確,事實不可能,然而,器物的不正確也祇可容許到某種程度為止。此可容許的誤差範圍,各國多少不一,次舉德國檢準檢定局(Normal Eichungs-Kommission in Berlin)的規定,可知其大體。

(1) 量瓶

(a) 頸部上最大內徑

容量(cc.)	1000	500	250	200	100	50
內徑(mm.)	18	15	15	12	12	10

(b) 誤差的限度(公差)

容量(cc.)	1000	500	250	200	100	50
公差(cc.)	0.25	0.14	0.11	0.08	0.08	0.05

上記的公差是對包容線而言,對於瀉出線,許可到其二倍。

(2) 量管

(a) 誤差的限度(公差)

容量 (cc.)	50	25	20	10	5	1
公差 (cc.)	0.05	0.025	0.025	0.02	0.006	0.006
(b) 瀉出時間 (秒)	20-40	0.025	0.025	15-30	0.006	0.006

(3) 滴管

(a) 誤差的限度(公差)

容量 (cc.)	75	50	30	10	5	2
公差 (cc.)	0.06	0.04	0.03	0.02	0.01	0.008

(b) 瀉出時間

滴管之長 (cm.)	60	50	40	30	25
------------	----	----	----	----	----

時間 (秒)	120-180	90-180	70-180	50-80	40-180
--------	---------	--------	--------	-------	--------

IV. 標準液，規定液

容量分析上所用的既知濃度之試藥液，叫做標準溶液 (Standard solution)，標準液的濃度雖可任意配製，但在實用上採取氫 1 克原子 (1.008 g.) 相當的試藥之量，即 1 克當量 (One gram equivalent) 溶解於 1 升，這樣配成的溶液叫做 1 規定液 (Normal solution)。1 克當量的 $1/2$ ， $1/10$ ， $1/100$ 溶解於 1 升所成之液，各寫 $1/2 N$ ， $1/10 N$ ， $1/100 N$ 等表示之。

容量分析所使用的試藥，普通為酸鹼、氧化劑、還原劑及沈澱劑等，如次例所示，同一物質隨使用之目的不同，規

定度亦有各異。

(1) 酸 (Acid)

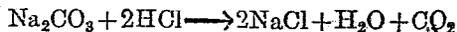
酸的規定度按其分子中可置換的 H 之量而定。例如 HCl, HNO₃ 可置換的 H 各為一個,欲配這等酸的 1N 溶液,可將其 1 克分子溶解於水調製 1 升即成,那末, H₂SO₄ 就將 1/2 克分子溶解於水配成 1 升。然而,有的時候分子中的 H 全部不動的也有,例如 H₂CO₃ 以甲基橙為指示藥時,在其中全然不動,若以酚酞試藥為指示藥,則 2 個 H 中祇有 1 個有作用,故 1/10 N 的溶液使用酚酞試藥為指示藥,理應取其 1/10 克分子溶解於水稀釋成 1 升。又 H₃PO₄ 的 3 個 H 中在甲基橙祇有 1 個起作用,在酚酞試藥祇有 2 個,所以配製其 1/10 N 溶液,若使用甲基橙為指示藥,就得將 1/10 克分子溶於水調成 1 升,若使用酚酞試藥時,當然用 1/20 克分子就成。

(2) 鹼 (Base)

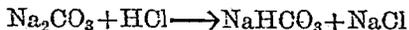
鹼亦與酸同樣由可置換的 OH 之量而定。例如 KOH, NaOH; NH₄OH 等各取其 1 克分子溶解於水配成 1 升,就為各該 1N 溶液; Ba(OH)₂ 取 1/20 克分子溶於水調成 1 升,即為 1/10 N。

尚有強鹼與弱酸所成的鹽亦呈鹼性反應。例如 Na₂CO₃ 溶於水,即起加水分解而呈鹼性,使用於中和滴定。Na₂CO₃ 溶液與 HCl 作用時,若以甲基橙為指示藥,當完結

次之反應時，色起變化。



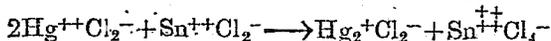
若使用酚酞試藥，當完結次之反應時，色起變化。



故配製 Na_2CO_3 的 1 N 溶液，使用甲基橙為指示藥時，取 1/2 克分子，使用酚酞試藥時，取 1 克分子溶於水調成 1 升。

(3) 氧化劑 (Oxidizing agent)

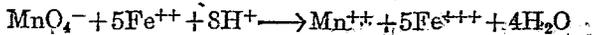
所與的氧化劑作為氧化劑作動時，其自身應被還原。



上式中 HgCl_2 作氧化劑將 Sn^{++} 氧化而為 Sn^{+++} ，同時自身由 Hg^{++} 被還原為 Hg_2^+ 。

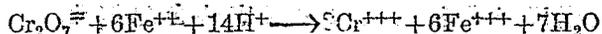
在這樣的場合，由被還原的元素 (Hg^{++}) 之原子價變化之數 ($\text{Hg}^{++} \longrightarrow \text{Hg}_2^+$) 決定規定度。如 Hg 由 2 價變為 1 價，則理應將 1 克分子溶於水而調成 1 升。

又如高錳酸鉀 (KMnO_4) 中 Mn 的原子價為 +7 ($\text{K} + \text{Mn}^{+++} + \text{O}_4^{--}$)，當硫酸共存時，高錳酸鉀為氧化劑行動，而自身被還原為硫酸錳 (MnSO_4)， Mn 的原子價變成 +2 ($\text{Mn}^{++} + \text{S}^{+++} + \text{O}_4^{--}$)。所以，其原子價的變化數為 5。



故 KMnO_4 的 1 N 溶液，取其 1/5 克分子溶解於水配成 1 升。同樣，重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 中 Cr 雖為 +6 價 ($\text{K}_2 + \text{Cr}_2^{+++} + \text{O}_7^{--}$)，

呈氧化劑運用時，Cr 就成爲 +3 價 ($\text{Cr}_2^{+++}(\text{SO}_4)_3^-$)。所以，原子價的變化數爲 3。

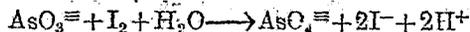


Cr 原子價的變化雖爲 3，但作爲 Cr_2 (若爲 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 的變化則爲 $2 \times 3 = 6$ 。故取重鉻酸鉀的 1/6 克分子，配成 1 升的水溶液，就是 1 N。

(4) 還原劑 (Reducing agent)

與氧化劑同樣，使用還原劑時，其自身氧化而將其他還原。所以，規定度係據該時被氧化的還原劑元素原子價的變化數量而定。例如，硫酸亞鐵 ($\text{Fe}^{++}\text{SO}_4^-$) 作爲還原劑使用，其自身就氧化而成鐵鹽 ($\text{Fe}_2^{+++}(\text{SO}_4)_3^-$)。故取 FeSO_4 或 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 克分子溶解於水 (加少量的硫酸)，稀釋成 1 升，即爲 1 N 溶液。

若將 As_2O_3 溶於 NaOH ，即成 $\text{Na}_3^+\text{As}^{+++}\text{O}_3^-$ ，As 係 +3 價。但若作爲還原劑作動時，其自身氧化而爲 $\text{Na}_3^+\text{As}^{++++}\text{O}_4^-$ ，As 即成 +5 價，故原子價的變化爲 2。



故取 As_2O_3 1/20 克分子，溶解於 NaOH 液再稀釋成 1 升，即爲 1/10 N 溶液。

(5) 沈澱劑 (Precipitant)

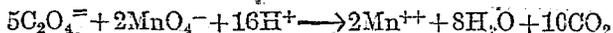
這是金屬根，酸根都以 1 價的鹽爲基準而定的，極爲

例如 NaCl, AgNO₃ 等, 1 克分子溶解於水配成 1 升, BaCl₂, H₂SO₄ 等, 以 1/2 克分子溶解於水配成 1 升, 各為 1 N 溶液。

草酸雖用作為酸, 但亦可作為還原劑, 作酸使用時, 而以酚酞試藥為指示藥, 則在下列反應時, 色有變化。



故其 1/20 克分子溶解於水配成 1 升, 即為 1/10 N。又另用作還原劑時, 與 KMnO₄ 作用, 則



即 H₂C₂O₄²⁻ 中的 C 為 +3 價 (C₂ 為 +6 價), 但氧化而成為 2C⁺⁺⁺O₂⁼, C 就為 +4 價 (C₂ 為 +8 價)。

故 C 的原子價變化為 1, 則 C₂ 的變化為 2, 故與酸的場合同樣取 1/20 克分子溶解於水配成 1 升, 就得 1/10 N 溶液。

例:

分 子 式	1 克 當 量	使 用 法
HCl	36.465	} 釐定量
H ₂ SO ₄	49.038	
HNO ₃	63.016	
H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	63.023	
HC ₂ H ₃ O ₂	60.081	

KOH	56.112	} 雙定量
NaOH	40.005	
Na ₂ CO ₃	52.997	
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	137.749	
KMnO ₄	31.607	} 氧化法
K ₂ Cr ₂ O ₇	49.038	
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248.192	} 碘定量法
AgNO ₃	169.888	
K ₂ Cr ₂ O ₇	49.038	} 沈澱法

(註) 各稱量 1 克當量, 溶解於水稀釋成 1 升, 即各為 1 N 溶液。

V. 標準溶液的調製

要調製正確的標準溶液, 當然要精密的稱取純粹物質, 而後溶解於水, 使用標準溫度 15°C. 的 1 升量瓶, 應以真正 15°C. 的水正確的稀釋成 1 升, 然而, 實際上溶液的溫度很少恰巧為 15°C., 那末, 先測所得溶液的溫度, 可將其液容積按其溫度再作相當的補正。

假若液的溫度高於 15°C., 恰好稀釋到刻度上, 則該溶液冷卻至 15°C. 時, 液面就在刻度之下, 因此, 液就過濃。反之, 原比 15°C. 低的溶液, 則為過稀。

液容積隨溫度如次計算其補正值。設玻璃的體膨脹係數為 α , 水的膨脹係數為 β , 則 $t^\circ\text{C}$. 時 1 升量瓶內的

液容積爲

$$V_t = 1000[1 + \alpha(t - 15)] \text{ cc.}$$

又 15°C. 時恰爲 1 升的液在 t°C. 時當爲

$$1 + \beta(t - 15) \text{ cc.}$$

$$\therefore 1 + \beta(t - 15) : 1 = 1000[1 + \alpha(t - 15)] : V_{15}$$

$$V_{15} = 1000 \frac{1 + \alpha(t - 15)}{1 + \beta(t - 15)} \text{ cc.}$$

次表爲調製 15°C. 以外溫度的 1000 cc. 溶液,按數增減即可。

水及 1/10 N 溶液的補正值

		11°	+0.40 cc.	21°	-0.95 cc.
		12	0.33	22	1.14
		13	0.22	23	1.35
		14	0.12	24	1.56
5'	+0.60 cc.	15	0.09	25	1.79
6	0.60	16	-0.13	26	2.02
7	0.59	17	0.27	27	2.27
8	0.56	18	0.42	28	2.52
9	0.52	19	0.59	29	2.78
10	0.46	20	0.76	30	-3.03

例如 25°C. 下調製 1/10 N 溶液,溶解 1/10 克當量的物質,再加水至正 1000 cc. 刻度爲止,但據上表,理尚缺少 1.79 cc. 換言之,這溶液若冷卻至 15°C., 1 升就少 1.79 cc., 故當比 1/10 N 濃厚。因此,爲要調製正確的 1/10 N 起見,非再加 25°C. 的水 1.79 cc. 昇過刻度以上不可。或於實際

使用的 cc. 數上再乘其相當因數 (Factor), 1.0018 亦可。

實際調製標準溶液時, 溶液高於 15°C, 添加與補正值相當的清水於刻度之上, 較為單簡, 可用滴管施行, 而減去補正量則較困難, 故應以 15°C 以上的溫度調製溶液為宜。

補正值表

t°C.	水及 1/10 N 溶液	1 N HCl	1 N H ₂ SO ₄	1 N H ₂ SO ₄	1 N HNO ₃	1 N Na ₂ CO ₃	1 N NaOH
5	+0.60	+1.26	+1.33	+1.94	+2.00	+2.03	+2.18
6	0.60	1.13	1.25	1.73	1.84	1.87	1.99
7	0.59	1.10	1.16	1.63	1.68	1.63	1.80
8	0.58	1.00	1.05	1.46	1.50	1.50	1.60
9	0.52	0.88	0.94	1.28	1.31	1.31	1.39
10	0.46	0.76	0.81	1.09	1.11	1.11	1.18
11	0.40	0.63	0.67	0.89	0.91	0.90	0.96
12	0.33	0.48	0.52	0.68	0.69	0.69	0.73
13	0.23	0.33	0.35	0.46	0.46	0.47	0.50
14	0.12	+0.17	+0.18	+0.23	+0.23	+0.24	+0.25
15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16	-0.13	-0.18	-0.20	-0.24	-0.25	-0.24	-0.25
17	0.27	0.36	0.40	0.49	0.50	0.49	0.51
18	0.42	0.56	0.51	0.75	0.76	0.75	0.78
19	0.59	0.76	0.82	1.02	1.03	1.02	1.05
20	0.76	0.97	1.05	1.30	1.30	1.27	1.33
21	0.95	1.19	1.29	1.58	1.58	1.57	1.62
22	1.14	1.41	1.54	1.86	1.87	1.85	1.92
23	1.35	1.64	1.80	2.15	2.17	2.14	2.23
24	1.56	1.88	2.07	2.45	2.47	2.44	2.54
25	1.79	2.14	2.34	2.76	2.78	2.75	2.85
26	2.02	2.40	2.62	3.08	3.10	3.06	3.17
27	2.27	2.67	2.90	3.41	3.43	3.38	3.50
28	2.52	2.95	3.19	3.76	3.76	3.70	3.83
29	2.75	3.23	3.49	4.09	4.10	4.04	4.17
30	-3.06	-3.52	-3.82	-4.48	-4.48	-4.42	-4.52

VI. 指示藥 (Indicator)

[A] 概說 凡用以檢出容量分析上反應完結點的物質,叫做指示藥,也就是用以指示當量點為目的的試藥。普通於被滴定液中添加少量,所添量對主反應不起影響為原則,可於到達當量點時色相急激變化或生沈澱,但有多種反應的當量點,並不都是銳敏指示。某反應的當量點雖極正確指示而在其他場合全然無用的也有。所以指示藥竟管很多,但必須滿足次列條件。

- (a) 對主反應不生何等影響;
- (b) 因其他共存物質而不起變化;
- (c) 恰在當量點就起急激而且銳敏顯著的變化;
- (d) 其變化用肉眼可以明瞭識別;
- (e) 易得品質一定的,且於相當長期保存安定。

中和滴定的當量點,精密的逐次測定溶液的起電力之變化和電傳導度等變化,求得滴定曲線,由其結果決定,但通常的滴定使用指示藥,加以適確的標定就顯充分。中和滴定所用的,特別切望要相應於 $[H^+]$,即 pH 的變化(參看附錄 II)而速變其色相,尤望此變化是可逆的。適合上述條件的指示藥,多用下表所列的色素。

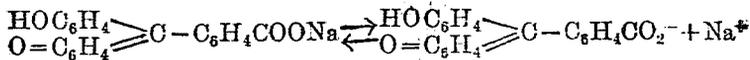
中和滴定所用的指示藥。

No.	英文原名	譯名	色相變域 pH	色相 酸→鹼
1	Methyl violet	甲基紫	0.1- 3.2	黃→紫
2	Thymol blue	百里香質藍	1.2- 2.8	紅→黃
3	Tropaeolin O O	樹脂質黃	1.3- 3.2	紅→黃
4	Methyl yellow	甲基黃	2.9- 4.0	紅→黃
5	Brom-phenol blue	溴酚藍	3.0- 4.6	黃→藍
6	Methyl orange	甲基橙	3.1- 4.4	紅→橙
7	Bromocresol green	溴甲酚綠	4.0- 5.6	黃→藍
8	Methyl red	甲基紅	4.2- 6.3	紅→黃
9	Azolitmin	偶氮石蕊質	5.0- 8.0	紅→藍
10	Neutral red	中性紅	6.8- 8.0	紅→黃
11	Phenol red	酚紅	6.8- 8.4	黃→紅
12	Cresol red	木油精紅	7.2- 8.8	黃→紅
13	Thymol blue	百里香質藍	8.0- 9.6	黃→藍
14	Phenolphthalein	酚酞試藥	8.2-10.0	無色→紅
15	Thymol phtalein	百里香酚	9.3-10.5	無色→藍
16	Alizarine yellow	茜素黃	10.1-11.1	黃→紫
17	Tropaeolin O	樹脂質黃	11.0-13.0	黃→橙

[B] 變色的理論 指示藥多為構造複雜的色素，這些色素又多係極微弱的酸或 Na- 鹽。為說明其變色的機作，有電離說與發色團說二種。現在一般信認發色團

說，但電離說因極簡明，說明頗稱便利。發色團說並非全然沒有難點，可在實際的滴定上亦無什麼差支。

(1) 電離變色說 (Ionization theory) 這是俄斯特發爾特氏 (Ostwald) 的學說。指示藥都是極微弱的酸或鹼，可以 $H\text{Ind}$ 或 IndOH 表之 (Ind 是相當 Indicator 的陰根或陽根的部分)。這等以酸或鹼電離，但就這樣，因電離度過小，全部幾入不電離的分子狀態，結果，顯示分子的固有色。但是，若一旦與其他物質作成鹽，就與普通的弱酸或弱鹼之鹽同樣，電離度很大，而色素基殆全部形成離子，其結果顯著表現離子的固有色。這是成爲變色的理由。所以指示藥多量使用，中和滴定往往發生誤差。今以酚酞試藥的電離爲例如次。

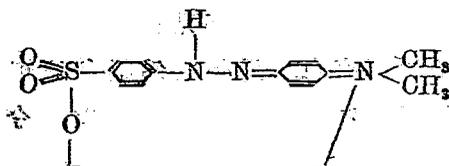
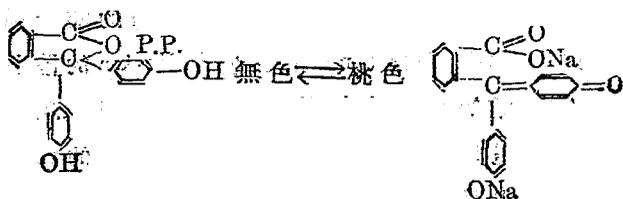


這解說雖是簡明，但，例如酚酞試藥，何故溶液明明成了鹼性爲止而不作鹽或弱鹼性液內不生電離色的，在強鹼性液內始變色，這又是什麼緣故？像這等理由亦難說明。

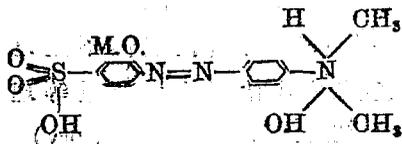
(2) 發色團說 (Chromophor-group theory) 有機色素的發色係由 $-\text{N}=\text{N}-$ (Azo) 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (Quinoid) 等發色團主持。所用指示藥的色素，是由互變異性而成，原子配列各異而持不同的發色團，其混合比例與 $[H^+]$ 之變化，非同變化。色素全體之變色相當於該割合的變化，形成無

色的場合，因發色團崩解所致。以上是發色團說的概略。

例如酚酞試藥(P.P.)及甲基橙(M.O.)的場合，色變如次：



紅色
 \updownarrow
 黃色



然而，上述的發色團說，例如異性物質的量比為何僅在 $[H^+]$ 的變化格外顯著有變似亦不能明快說明，但這學說能充分說明許多其他現象。

(C) 常用指示藥 普通最廣用的指示藥為M.O.及

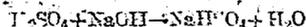
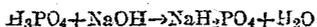
P. P 二種，也有人主張更加石蕊試藥令其格外顯示。有時又有混合 2 種以上的指示藥增大其感度。

(1) 甲基橙 (M. O.) Methyl orange (Dimethyl-amino-azo-benzene-sodiumsulphonate), $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Cl})$

市販品普通係鈉鹽，灰黃色粉末，溶解於水而呈橙色。普通配製 0.1% 的水溶液，滴定時對 20 cc. 液約用 1 滴。若用過量變色不鮮明。自紅變黃時的滴定比其相逆時容易視清(亦有因人而逆其事的)。故以酸滴定鹼時，一旦加酸過剩，然後亦有用鹼標準液逆滴定其過剩分的。對酸呈紅色，變色域是在 $\text{pH} = 3.1 - 4.4$ 的酸性範圍，故由 H_2CO_3 那樣的弱酸並不變紅。所以，甲基橙是以強酸滴定弱鹼時使用最宜的指示藥，而以鹼滴定 $\text{pH} = 4$ 附近的弱酸時，全不採用。

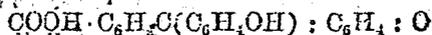
〔註〕 甲基橙用於強酸，磷酸，亞硫酸，強鹼， NH_4OH ，Sr, Ca, Ba, Mg 等氫氧化物的滴定。有機酸，弱鹼不使用。

但以 NaOH 滴定磷酸時，告知 3 原子氫中 1 原子中和時的終點；硫酸的混合，告知 2 原子氫中 1 原子中和時的終點。



對於碳酸，亞硫酸等弱酸殆無反應。

(2) 酚酞 (P. P.) Phenolphthalein

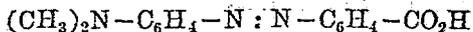


白色結晶狀粉末，殆不溶於水，善溶於酒精。取0.1g.先溶解於50cc.酒精，加水配成100cc.。滴定時對溶液10cc.每加1-2滴。pH域8.2-10.0，在鹼側，故為弱酸和強鹼滴定的極良指示藥，但不適於氨、碳酸鹽等弱鹼的滴定。遇碳酸由紅色變成無色，故含CO₂的溶液，必要煮沸除去之。水中僅有NaOH的1/100000存在，既呈紅色。

(3) 石蕊試藥(Litmus)，非單一物質，其主色素係Azolitmin.

酸中呈紅色，鹼中呈藍色。取1g.於水100cc.中加熱溶解，濾過即可使用。多用於無機酸、有機酸鹼及鹼土金屬的氫氧化物、NH₄OH等滴定。變色域大體為pH=5-8，因近於7的前後者，廣用石蕊試紙，惟對於感度不靈及品質未定的滴定上使用起來，難稱良好指示藥。但為自古慣用的天然色素，並無格別的特長。

(4) 甲基紅(M. R.) Methyl red (Para-dimethyl-amino-azobenzene-ortho-carboxylic acid)



持有與M. O.類似的構造，即上式中若以SO₃置換CO₂，Na代替H，就成M. O.。除其pH域(4.2-6.3)稍大之外，變色的情形與M. O.極相似，在酸中呈紅色，鹼中呈淡黃色。這指示藥有色之變化極銳敏的特徵，H₂CO₃的滴定雖比M. O.更不正確，但適於H₂CO₃的滴定為其特長。取固

體的 0.1 g. 溶解於 95% 酒精 60 cc. 中, 然後加水配成 100 cc., 濾過即可使用, 滴定中每按溶液 10 cc. 添加 1-2 滴。

(5) 百里香質藍 (T.B.) Thymol blue (Thymol sulphone-phthalein)

0.1 g. 溶解於酒精 100 cc. 即可, 滴定時對溶液 10 cc. 按 1-2 滴的比例使用。pH=1.2-2.8; 8.0-9.6。

(6) 中性紅 (N. R.) Neutral red (Dimethyl diamino-phenazine chloride)

0.1 g. 溶於酒精 60 cc., 加水調成 100 cc.。pH=6.8-8.0。滴定時對溶液每 10 cc. 添加 1-2 滴。

(7) 樹脂鹼藍 (R.B.) Resorcin blue (Lacmoid) $C_{12}H_9O_3N$
在酸中呈紅色, 鹼中呈藍色。用 0.2 g. 溶解於 100 cc. 酒精配成。適於強酸, 強鹼, NH_4OH 的滴定, 不適於亞硝酸及弱酸。pH=5-6。

(8) 澱粉糊液 (Starch solution) $(C_6H_{10}O_5)_n$

碘定量法上廣用之。取馬鈴薯澱粉 1 g., 調加少量冷水, 令其漸漸流入 200 cc. 熱水中, 同時劇烈攪拌, 製得透明液, 經數小時放冷, 以傾瀉法傾出其上澄液(用濾過亦可)就可使用。此液久貯時, 有發霉之虞, 每於使用後, 將殘餘之液連瓶投入開水鍋中加熱, 然後密封保存即可。若以可溶性澱粉 (Soluble starch) 代替普通澱粉, 更為便利。此物溶解於溫水, 放冷後即可使用。遇碘呈藍色。

(D) 指示藥的揀定 中和滴定使用的指示藥，揀定其變色 pH 域對於滴定終點(當量點)時溶液所含的 pH，為第一要件。常用指示藥的性質，調製及用途等，已在前面說過，現在再來概括一下，以便選擇應用。

(1) 強酸與強鹼的滴定 其終點的 pH 採取 3-11，則為使用 1N 的溶液若係 0.1N 溶液，則在 4-10 之間，故甲基橙，甲基紅，中性紅，樹脂質酸 (Rosolic acid)，酚酞試藥等都可使用，可在 $\pm 0.1\%$ 以內的誤差滴定。

(2) 以 NaOH 滴定弱酸 終點時液的 pH 常大於 7，故甲基橙，甲基紅難用，應選變色的 pH 域在 7-10 之間的。酚酞試藥最多使用。

(3) 以 HCl 滴定弱鹼 0.1N 液時終點的液性多為 pH=4-6 酸性，可用甲基紅，甲基橙等，如 P. P. 則不用。

本書中和滴定實驗所選用的，大多係 M. O. 及 P. P. 二種。茲將兩者的變色界域重提一次，以示其重要性。

		變 色 界 域			
		(H ⁺)	pH	酸 性	鹼 性
M. O.	10	3.1 - 4.4	3.1 - 4.4	紅 色	橙黃色
P. P.	10	8.2 - 10.0	8.2 - 10.0	無 色	桃紅色

VII. 滴定 (Titration)

容量分析上的主要操作,其一為調製俱有正確濃度的標準溶液 (Standard solution), 其二為嚴密觀測反應時溶液的容積,總起來說是將標準溶液自滴管滴滴添加而行分析,這分析操作,叫做滴定,標準溶液加入至到反應完結所必要量之點,叫做終點 (End point)。

(1) 滴定取其 2-3 回的平均值。任何實驗第一次不得正確,故先取少量被滴定液,滴定之,而推知滴定液的大概必需量,以作次回滴定的參考而加注意。

(2) 滴定每次為使被滴定液的全容積都成 100 cc, 可用量筒加水稀釋之。這為的是令終點的感度同一。

(3) 滴管的讀取到 0.01 cc. 為止。通常滴管 1 cc. 間有 10 格刻度,故每 1 格為 0.1 cc., 至少要練習能讀其 4 分之 1 即 0.025 cc. 為止,而後取平均值,其小數點以下第三位數則四捨五入。所以,小數點以下雖無有效數字,亦必如 10.00 cc. 添加零至小數以下二位為止。

(4) 檢知滴管的 1 滴相當若干 cc.。通常而論, 1 滴約相當於 0.025 cc.

(5) 需要練習自滴管取出 1 滴以下之液。其方法先作未落下的小液滴,以玻棒先端或容器內壁觸取之,混入被滴定液中即成。

(6)精密的實驗,往往滿盛溶液至滴管的0的刻度處為度,而後施行滴定。

(7)為使終點易見起見,將被滴定液置於白色磁板(或白紙)上。

(8)滴定用以錐瓶為宜。三角瓶口過小。

(9)每於滴定液加入被滴定液時,務必充分攪拌振盪,使兩液完全混合。

〔註〕 1. 逆滴定(Back titration) 於被滴定液過剩的加第一標準溶液,再以第二標準溶液滴定過剩之分,這方法叫做逆滴定。

2. 終點指示法 (a) 到達終點,由物理的或化學的性質發生急變認定之。例的色和電傳導度的急變,沈澱的產生和終結等。

(b)由指示藥顯著的變化而認終點。例如色之急變。

第十三節 容量分析上注意事項

I. 誤差

容量分析比重量分析容易伴生誤差,故操作中尤要特別細心注意。

(1)滴定誤差 自滴管流出的液容,可得有0.02 cc.的誤差,所以要注意下列二點。

(a)滴定液似需要多量時(cc.數在十位數值),作為被滴定液。

(b) 滴定液的濃度愈大，誤差亦愈大，故宜稀薄的液，但濃度過小，終點就難認清（例如指示藥的感度陷於不銳敏），因此，通常 $\frac{N}{10}$ 是理想的。一般兩液的濃度相等時，所得結果最好。

(2) 終點誤差 滴定時所觀測的終點與真正的終點，其間之差是難能免除的，故亦有二點需加注意。

(a) 用器的大小，被滴定液的全容積，指示藥的添加量等等所有條件，每次都得一定（即令指示藥的感度一定），常保此誤差於同一，此外沒有避免的方法。

(b) 還有，為使終點的誤差減少起見，可行白紙試驗 (Blank test)。或者，使用與滴定最終溶液的推定液量相當的蒸餾水，在與實際滴定場合完全同一條件之下，試作加有滴定液 1, 2, 3 滴等比較液，比較滴定中終點的變化，正確的終點就易認定。

(3) 視差 檢定所有刻度，充分注意其觀測，視差自可避免（參看第 12 節 I）。

(4) 溫度影響 實驗時的溫度，對於液容所及影響不小，故量瓶盛液滿至刻度時，用量管吸取溶液時，以及滴定時等等溫度，都須加其補正（參看第 12 節 II）。

(5) 流出誤差 由於器具的形狀，液的黏度，流出速度等而起。若係極黏稠之液，以內容量管吸取，而後用水洗

者為宜(參看第二章第 III)。

II. 容積的單位

以標準升(Standard liter)為單位。即 1 kg. 的純水於 4.07°C. 時在真空中所占的容積。實驗室中以 15°C. 為標準溫度, 以 760 mm. 為標準氣壓, 故實驗室內 1 升水的重量比 1 kg. 稍小。

其他單位尚有 micr-liter, milli-liter 等, 前已述及。

III. 學習法

總局着手實驗之前, 所有器皿都需置清淨液熱讀重量分析, 自請注意事項, 參照學習之。

第十四章 容量分析的基本實驗

I. 中和滴定

用鹼標準液定酸的濃度, 由其濃度找出酸物質的存在量, 叫做酸滴定(Acidimetry); 反之, 用酸的標準液定鹼的濃度, 叫做鹼滴定(Alkalimetry)。這三種滴定分析都是利用酸和鹼的中和反應, 完全基於同一原理施行, 兩者總稱中和滴定。

(1) 中和反應 酸和鹼化合, 即起所謂中和 (Neutrali-

zation) 的現象,生鹽與水因水的電離度很小,故此中和的反應充分“量”的完了。



這反應完了點時液的氫離子濃度是非常急激的變化。由氫離子濃度的變化而變色的染料,我們知道得很多,若將這等染料作為指示藥,反應完了之點就能正確探知,所以中和反應可應用於滴定。

(2) 指示藥的選擇 參看第12節VI。

(3) 標準溶液 標準溶液的濃度通常用規定式(Normal system)表之,前已述及,凡決定規定液的規定度的操作,叫做標定(Standardization)。

(註) 1. 規定度 為得最良好的結果,1規定液似有過濃,這樣的場合,可用 $\frac{1}{2}$ 規定($\frac{n}{2}$, $\frac{N}{2}$ 或 $0.5n$, $0.5N$), $\frac{1}{10}$ 規定等稀薄規定液。

2. 標定 施行標定,必要基準溶液。基準溶液是最初調製正確濃度的。用易得純粹的試藥調製之。

而一般溶液要調製正確的濃度,很多困難,通常調製近於目的濃度,以既知濃度的溶液標定而決定正確的濃度。

3. 計算 取某規定度未知(N')的溶液 V' cc, 設以規定度既知(N)的溶液標定時需要 V cc, 則成立次式,由此計算未知規定度 N' 。

$$N' : N = V : V' \quad N'V' = NV$$

$$\therefore N' = \frac{NV}{V'}$$

4. 因數(Factor) 標定的結果以因數示之為這例。例如調製 $\frac{N}{10}$ 即 0.1 N

的溶液，若得 0.09887 N 或 0.12012 N 的規定度，則此等各以 $\frac{N}{10} \times 0.9887$ 或 $\frac{N}{10} \times 1.2012$ 表之，像這 0.9887 或 1.2012 之數叫做因數。

常用的標準溶液有 HCl, H₂SO₄, KOH, NaOH, Na₂CO₃, Ba(OH)₂ 等。

(4) 終點 根據指示藥的色之急變認定之。

〔註〕 1. 終點補正法 被滴定液全然省去，僅用純水代作滴定推定的最終容積，指示藥量及滴定用器等總與實際滴定弄成同一條件，小心配製 2-3 個，其一不加滴定液，其他由滴管加入滴定液 1, 2, 3 滴等，作成比較液，與實際滴定所達的終點之色比較，藉其色合觀知過剩的滴定液量，自滴定液的使用量減此過剩量，補正終點。

2. 應用範圍 除本書所載之外，可用於次之諸定量。

- (a) 一般酸及鹼。
- (b) 鹼土金屬的氫氧化物及氧化物，碳酸鹽。
- (c) 發紅硫酸及過硫酸。
- (d) 氟酸及氫氟酸。
- (e) 硼酸。
- (f) 碳酸及空氣中的碳酸。
- (g) 氫氧基氨(NH₂OH)。

實驗 11. [酸鹼定量所用標準溶液的調製]

要調製標準溶液，必先作一基準溶液，以此標定標準溶液後而定其真正規定度。

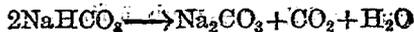
基準溶液使用次列物質調製，一般多用 (a) 與 (c) 二

種，然(c)結晶水因溫度生異，故(a)為最安全。

- (a) 焙燒(270°-330°C.)重碳酸鈉(NaHCO_3)所得的碳酸鈉(Na_2CO_3)。
- (b) 約在 500°C. 灼熱草酸鈉($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)分解所得的碳酸鈉。
- (c) 草酸(Oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$))。
- (d) 安息香酸(Benzoic acid ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$))。
- (e) 酸性鄰苯二甲酸鉀(Potassium acid phthalate ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{KH}$))。
- (f) 琥珀酸(Succinic acid ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$))。
- (g) 冰州石(Iceland spar (CaCO_3)) (使與欲標定的酸作用，由該時所損失的冰州石的重量，算出該酸的強度)。
- (h) 正確稱取 CuSO_4 ，電解的取去 Cu 而殘留 H_2SO_4 使用。
- (i) HCl 的一定沸點溶液(Hulett and Bonner J. Am. Chem. Soc. 31, 1903, 390)。
- (j) 由重量分析 HCl 用 AgNO_3 作成 AgCl ，或 H_2SO_4 用 BaCl_2 作成 BaSO_4 ，稱量標定。

(1) 0.1 N- Na_2CO_3 基準溶液的調製 5.3 g/l

約取市販純粹重碳酸鈉(NaHCO_3) 35 g. 溶解於水 350 cc. 左右，在 40°C. 以下蒸發，若開始結晶，即冷卻之約得 25 g. 結晶，濾過，少量水洗，夾於乾濾紙間脫水後，在 120°C. 乾燥。約取其 8 g. 裝入鉑製或鎳製坩堝中，放置砂盤上焙燒。砂盤的溫度須保持 300°C. 以下，坩堝內的溫度達 270°C. 後，加熱 10 分鐘，移乾燃器中冷卻稱量。再反復加熱，冷卻，直求得恆量為止。



Na_2CO_3 因易吸收水分，稱取宜正確迅速，取其 5.303g，溶解於水配成 1 升，即為 1/10 N 標準溶液。

(註) 1. 溶液的溫度不為 1°C . 時，為得正確的溶液起見，應照第 12 節所述加以容積補正。

2. 作市販純粹 NaOH (一般多少混有 Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_2 等) 的飽和溶液，濾過。以水冷卻，同時通 CO_2 使生成碳酸鈉，濾過乾燥，即得精製重碳酸鈉。再將其裝入空氣浴(圖 31)內加熱，保持 270°C . 左右半小時，則易得恆量的碳酸鈉。

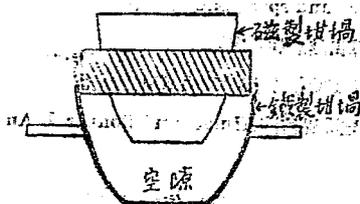


圖 31 空氣浴

5. 規定度計算例：

Na_2CO_3 採取量.....1.3613 g. (溶解成 250 cc. 液)

$\frac{0.1\text{N}}{10} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 250 cc. 中應溶存 Na_2CO_3 的量为 1.325 g. (=5.3÷4)

故 $1.325 : 1.3613 = 1 : x$ $x = 1.0274$

$$\frac{0.1\text{N}}{10} \times 1.0274 \text{Na}_2\text{CO}_3$$

(2) 0.1 N 之 HCl 標準溶液的調製，3.6465 g/l.

量取化學用純鹽酸 (比重 1.2) 8 cc., 稀釋配成 1 升。
標記 Ca. 0.1 N-HCl: 字樣。

(註) 1. Ca. = about 大約; ex. = exactly 正確。

2. 液體的採量 酸、鹼水及其他溶液等所有液體的重量，因正確稱取困難，故以容積採量。即以比重測定液體的比重(S)，由表(附錄 V)求得對於此比重的重量比(P%)，而後用次式計算，就知應取的容積(V, cc.)。設 m 為應採取的重量(g)。

$$V = \frac{m}{S}$$

3. HCl 採取容積的計算例 通常的濃鹽酸，S=1.14，P=28%，但因要配 100% 的 HCl 3.6465 g，故

$$m = \frac{3.6465 \times 100}{P} = \frac{3.6465 \times 100}{28} = 13.02 \text{ g.}$$

$$V = \frac{m}{S} = \frac{13.02}{1.14} = 11.41 \text{ cc.}$$

即應當用 11.41 cc. 配成 1 升。

(3) 0.1N-H₂SO₄ 標準溶液的調製 4.9038 g/l

約取純濃硫酸 3 cc., 稀釋為 1 升, Ca. 0.1N-H₂SO₄.

(4) 0.1N-NaOH 標準溶液的調製 4.0005 g/l

水洗化學用純氫氧化鈉，去其表面附着的碳酸鈉，約取 5 克(迅速秤量)溶解於水，配成 1 升，即為 Ca. 0.1N-NaOH.

實驗 12. [酸鹼定量所用標準溶液的標定]

(1) 以 0.1N-Na₂CO₃ 基準溶液標定 Ca. 0.1N-HCl



$$\therefore \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \text{HCl} \quad \text{即} \quad \frac{N}{10} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 1 cc.} = \frac{N}{10} \text{HCl 1 cc.}$$

操作 滴管內盛 Ca. 0.1N-HCl, 另備玻杯一隻, 用量管吸取 0.1N-Na₂CO₃ 25 cc., 流入杯中, 加水 75 cc. 全容為

100 cc., 添加甲基橙 1-2 滴, 以 HCl 滴定。

實例 以 $\frac{N}{10} \times 1.0113 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 標定 HCl

$\frac{N}{10} \times 1.0113 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 的採取量.....25 cc.

HCl 的用量第一次滴定25.850 cc.

第二次滴定25.810

第三次滴定25.835

第四次滴定25.840

平均25.840 cc.

$$\text{據 } N' = \frac{NV}{V'} \text{ 式, 得 } \frac{1.0113 \times 25}{25.84} = 0.9784$$

$$\text{et. } \frac{N}{10} \times 0.9784 \text{ HCl}$$

【註】標定別法 代替 Na_2CO_3 基準液的調製, 可將 Na_2CO_3 一定量溶解於水, 即以酸滴定之, 亦可標定酸。如在 Na_2CO_3 溶液不用時, 採用本法頗稱簡便。

稱取 Na_2CO_3 約 0.15 g., 溶於 100 cc. 水, 以酸滴定。此方法舉行 2-3 次, 決定酸的濃度。其規定度的計算如次。

Na_2CO_3 採取量 HCl 的用量 HCl 1 cc. 相當於 Na_2CO_3 之量

0.1429 g. 25.02 cc. (0.1429 ÷ 25.02) g.

$$\frac{N}{10} \text{ HCl 1 cc.} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{20} \times \frac{1}{1000} = 0.0053 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3$$

$$\therefore \text{規定度} = \frac{0.1429}{25.02} \div 0.0053 = 1.0776$$

即

$$\frac{N}{10} \times 1.0776 \text{ HCl}$$

(2) 以 $0.1 \text{ N}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 標定 $\text{Ca. } 0.1 \text{ N}-\text{H}_2\text{SO}_4$

以量管吸取 Na_2CO_3 液 25 cc., 盛入 500 cc. 錐瓶內, 添加甲基橙 2-3 滴。其次, 由滴管滴下硫酸溶液於其中, 最後 1 滴呈微紅色時, 即為中和點, 讀取滴管刻度, 而定硫酸的濃度。

例如中和 $0.1 \text{ N}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 25 cc. 需用 $\text{Ca. } 0.1 \text{ N}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 24.20 cc., 則硫酸的濃度(強度)為

$$25 \text{ cc.} \div 24.20 \text{ cc.} \times 0.1 = 0.1033 \text{ N}$$

故於量瓶上標記 $\text{et. } 0.1033 \text{ N}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 等字樣, 以供應用。

(註) 1. 欲將 0.1033 N 的硫酸溶液作成 0.1 N , 因由滴定等已用去數分, 取 500 cc., 刻度量瓶一個, 裝入 $0.1033 \text{ N}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 至刻度為止, 次加水 16.5 cc. ($33/2$) 即成。

2. 容量分析器皿, 使用時並不都要弄得乾燥, 當時可取要盛入的原溶液預先洗滌之, 例如滴管約用 3 cc., 量瓶約用 7 cc., 洗滌 2-3 次即可; 同樣, 量管約吸 1-2 cc. 洗盪之。

3. 滴定兩液濃度略等時, 可得最正確的結果。

4. 實驗常同樣試作數次, 取其平均值, 可得最正確之值。該時溫度, 容積, 指示藥的量等都需相等。

5. 為求終點(中和點)的正確, 更可使用比較液(同容積的純水)。

6. 取該酸一定容積, 作 BaSO_4 重量的定量之, 即能標定該酸的力價(強度)。

7. H_2SO_4 溶液若與 Na_2CO_3 溶液保於同溫度，則無需區溫度的補正。

(3) 以 et. 0.1 N-HCl 標定 Ca. 0.1 N-NaOH

取 HCl (設為 0.102 N) 25 cc., 盛於錐瓶, 加甲基橙 2 滴, 以 Ca. 0.1 N-NaOH 滴定:

例如到達中和點時所加 NaOH 恰巧為 24 cc., 則

$$25 \times 1.02 = 25.5 \text{ cc.} \dots 0.1 \text{ N-HCl 之量}$$

$$\therefore \text{NaOH 的濃度為 } \frac{25.5}{24} = 1.064 \dots 0.1064 \text{ N}$$

[附記] 1. 0.1 N- $H_2C_2O_4$ 的調製和標定

秤取純結晶 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 6.3023 g., 溶解於水, 稀釋成 1 升。

藥為指示藥, 以 0.1 N- $NaCO_3$ 液滴定而定濃度。

2. 0.1 N- $Ba(OH)_2$ 的調製和標定

粉碎 $Ba(OH)_2$ 約 20 g., 投入 1 升水中, 振盪令其溶解, 放置 2 日後, 以虹吸管取其上澄液, 盛於常通不含碳酸氣的空氣的瓶中(圖 32)。取其 50 cc., 加酚酞試藥, 以 et. 0.1 N-HCl 滴定, 決定其濃度。標準原液的貯藏, 又有使用圖 33 的那樣的瓶。

實驗 13. [食醋中的醋酸定量]

要旨 食醋中的醋酸, 以 NaOH 中和而定量。



操作 取食醋 100 cc., 加水正確配成 1 升, 取其 25 cc. 盛於杯中, 約加 25 cc. 水, 添加酚酞試藥 2-3 滴, 用 et. 0.1 N-NaOH 滴定之(照樣舉行 3-4 次)。

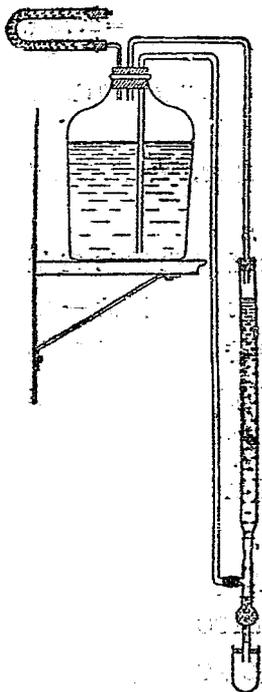


圖 32 標準液滴定裝置

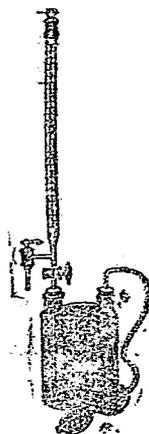
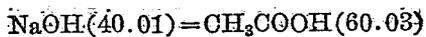


圖 33 標準液貯液瓶

實例 中和稀食醋 25 cc. 所需的 $\frac{N}{10}$ NaOH = 11.5 cc.



即 $\frac{N}{10}$ NaOH 1 cc. = CH₃COOH 0.006 g.

∴ 食醋 25 cc. 中的 CH₃COOH = 0.006 × 11.5 = 0.069

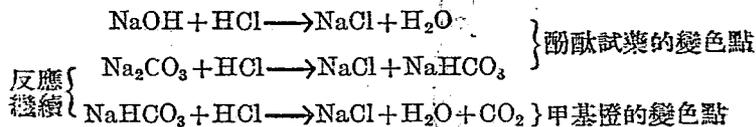
$$\text{食醋中的 } \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{1000}{25} \times 0.069 = 2.76 \text{ g.}$$

〔註〕 1. 食醋的比重 5% 的食醋在 15°C. 約有 1.019 的比重, 所以, 其 1 升的重量大約相當於 1020 g.

2. 食醋的色 食醋有的顏色很濃, 終點難認, 故應稀釋, 或盛於滴管內, 除此不便。

實驗 14. [鹼灰中碳酸鈉及氫氧化鈉的定量]

要旨 取 Na_2CO_3 及 NaOH 的混合物的一定量, 以水溶解之, 當用 HCl 規定液滴定時, 若初用酚酞試藥為指示藥, 則所存在的 NaOH 全量與 Na_2CO_3 的半量 (即全變為 NaHCO_3 時) 中和時, 色有變化, 酚酞試藥呈無色。次加甲基橙, 再以 HCl 繼續滴定, 那末, 所殘的 NaHCO_3 全部中和時, 色起變化。



$$\text{克當量 NaOH} = 40.0 \text{ g.}, \quad \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = 53 \text{ g.}, \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} = 31 \text{ g.}$$

操作 正確秤取鹼灰 ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) 約 1 g., 以水溶解之, 盛入 250 cc. 量瓶中, 稀釋至其刻度, 以量管吸取其 25 cc., 起初使用酚酞試藥, 以 0.1 N- HCl 滴定 (設此時所使用的 HCl 量為 x cc.), 次用甲基橙, 再繼續滴定 (設此時所使用的 HCl 為 y cc.), 則試料中 Na_2CO_3 當量 $2y$ cc. 的

0.1 N-HCl, NaOH 當量 (x-y) cc. 的 0.1 N-HCl, 同樣 Na₂O (全鹼) 當量 (x+y) cc. 的 0.1 N-HCl.

實例

鹼灰的採取量 1.0100 g. (溶解於 250 cc. 水中)
 溶液採取量 25 cc.

HCl ($\frac{N}{10} \times 0.9784$) 的使用量 $\left\{ \begin{array}{l} x = 8.89 \text{ cc. 酚酞試藥} \\ y = 7.61 \text{ cc. 甲基橙} \end{array} \right.$

0.9784 是 $\frac{N}{10}$ 的強度因子 (力價)

$$\begin{aligned} \frac{N}{10} \times 0.9784 \text{ HCl } 1 \text{ cc.} &= 0.0053 \times 0.9784 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 \\ &= 0.0040 \times 0.9784 \text{ g. NaOH} \\ &= 0.0031 \times 0.9784 \text{ g. Na}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{全百分率 Na}_2\text{CO}_3 &= 0.0053 \times 0.9784 \times (2 \times 7.61) \\ &\times \frac{250}{25} \times \frac{100}{1.01} = 78.12\% \end{aligned}$$

$$\text{NaOH} = 0.0040 \times 0.9784 \times (8.89 - 7.61)$$

$$\times \frac{250}{25} \times \frac{100}{1.01} = 4.98\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0.0031 \times 0.9784 \times (8.89 + 7.61)$$

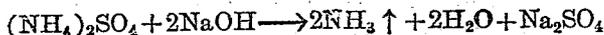
$$\times \frac{250}{25} \times \frac{100}{1.01} = 49.55\%$$

(註) 應用 鹼灰, Na₂CO₃ 與 NaHCO₃ 或 NaOH 與 NaHCO₃ 的混合

試液亦可同樣各自定量。本法巧妙利用指示劑性質的差別。

實驗 15. (硫酸銨中 NH_3 的定量)(間接法)

要旨 將 NH_4 鹽與 NaOH 煮沸,驅除 NH_3 ,以酸逆滴
定過剩的 NaOH ,算出 NH_3 之量。



$$\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} 1000 \text{ cc.} = \frac{\text{N}}{10} \text{HCl} 1000 \text{ cc.} = \frac{\text{NH}_3}{10} = 1.7024 \text{ g. NH}_3$$

操作 稱取硫酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 約 0.25 g.,裝入 150 cc.
圓底瓶內,加 $\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$ 60 cc.,將瓶保持傾斜位置,煮沸,完
全驅除 NH_3 (瓶中投置玻璃片或浮石,可防突沸)。冷卻
後,加甲基橙,以 $\frac{\text{N}}{10} \text{HCl}$ 逆滴定過剩的 NaOH 。

實例

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的採取量 0.2475 g.

NaOH ($\frac{\text{N}}{10} \times 1.0100$) 的添加量 60 cc.

HCl ($\frac{\text{N}}{10} \times 0.9870$) 的用量 23.40 cc.

分解硫酸銨所需 NaOH 之量 = $60 \times 1.01 - 23.40 \times 0.987$
= 37.50 cc. ($\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$)

$(\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} 1 \text{ cc.} = \frac{\text{N}}{10} \text{HCl} 1 \text{ cc.} = 0.0017 \text{ g. NH}_3)$

$\therefore \text{NH}_3$ 的百分率 = $0.0017 \times 37.5 \times \frac{100}{0.2475} = \underline{\underline{25.76\%}}$

$$\text{理論值} = \frac{2\text{NH}_3}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \times 100 = \underline{25.77\%}$$

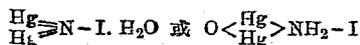
$$\text{誤差} = \frac{25.67 - 25.77}{25.77} \times 100 = \underline{-0.04\%}$$

〔註〕 1. NH₃ 完全驅除鑑定 以水溼潤了的姜黃紙或蘸附着溫塞爾試液 (Nessler's reagent) 的玻璃管於蒸氣, 若不變褐, 則 NH₃ 已不存在。

溫塞爾試液 試 NH₃ 最為銳敏, 微跡的 NH₃ 呈黃色, 多則生赤褐色沈澱。



此沈澱叫做 Millon's base, 其構造有次列 2 式。



2. 直接定量法 (Kjeldahl 法) 試料以 NaOH 分解, 將發生的 NH₃ 吸於濃度既知的 HCl 或 H₂SO₄ 中, 不與 NH₃ 作用殘留過剩的酸, 以 NaOH 滴定之, 即可定量 NH₃。

實驗 16. [水的硬度 (Hardness) 測定]

(1) 暫時硬度 (Temporary hardness)

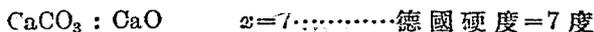
暫時硬度是由於 CaCO₃ 或 MgCO₃ 的存在。試料水 100 cc. 盛入蒸發皿內, 加甲基橙數滴, 以 0.1 N-HCl (1 cc. = 0.005004 g. CaCO₃) 滴定。=○= 是當量的意義。

例: 水 100 cc. 所需的 $\frac{N}{10}$ HCl = 2.5 cc.

∴ 水 100 cc. 中的 CaCO₃ = 0.005004 × 2.5 = 0.0125 g.

∴ 水 100,000 cc. 中的 CaCO₃ = 12.5 g. ……法國硬度
= 12.5 度

$$100.08 : 56.08 = 12.5.$$



(2) 永久硬度 (Permanent hardness)

永久硬度主因 CaSO_4 , MgSO_4 的存在, 取試料水 100 cc., 加過剩的 0.1 N- Na_2CO_3 (10-20 cc. 已足), 置水鍋上蒸發乾涸, 次加經過煮沸已完全驅除 CO_2 的水, 濾過, 以溫水洗滌四次, 冷卻後, 濾液加甲基橙, 用 0.1 N-HCl 滴定。此時所殘存的 Na_2CO_3 與起初所加的 Na_2CO_3 之差, 是使水中鹼土類生澱所費 Na_2CO_3 之量。

例: 開始所加 $\frac{N}{10} \text{Na}_2\text{CO}_3 = 10.0 \text{ cc.}$

中和所需 $\frac{N}{10} \text{HCl} = 8.7 \text{ cc. (-)}$

鹼土類生澱所需 $\frac{N}{10} \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.3 \text{ cc.}$

水 100 cc. 中存在的 $\text{CaCO}_3 = 1.3 \times 0.005 = 0.0065$

水 100,000 中, 所存的 $\text{CaCO}_3 = 6.5 \dots \dots \text{法國硬度}$

= 6.5 度

$6.5 \times \frac{56.07}{100.09} = 3.64 \dots \dots \text{德國硬度}$

= 3.64 度

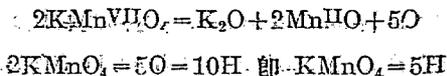
II. 氧化還原滴定

(A) 高錳酸鉀法

(1) KMnO_4 的氧化作用 高錳酸鉀鹽溶液的性質而

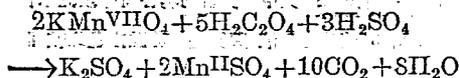
其氧化當量有異，這點要特別注意。

(a) 酸性溶液內的反應 最普通的場合，由 2 分子的高錳酸鉀放出 5 原子的氧而行氧化。

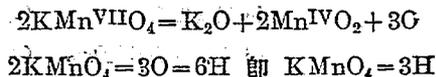


$$1 \text{ 當量} = \frac{\text{KMnO}_4}{5}$$

氧化當量亦可由 7 價的 Mn 還原為 2 價的 Mn 知悉。通常 1 規定液以氧化當量為 5 調製。次為對於草酸的氧化(高錳酸鉀的紫色脫褪，同時發生二氧化碳)。

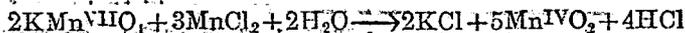


(b) 中性及鹼性溶液內的反應 高錳酸鉀的 2 分子相當於 3 原子的氧。



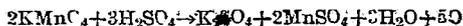
$$\therefore 1 \text{ 當量} = \frac{\text{KMnO}_4}{3}$$

此事亦可由 7 價的 Mn 還原為 4 價知悉。次為對於氯化錳的作用。

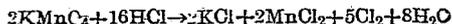


〔註〕 使用酸 1 使小硫酸的最好，按混硫酸 1 容與水 4 容的比例所稀釋

成的，約用被滴定液的全容之 5% 就成。若過於多量，高錳酸鉀即起分解。



2. 鹽酸宜盡量免用，因還原消費高錳酸鉀。



此變化 HCl 愈濃厚愈易起，如有 Fe, Cd, Au, Pt 存在時，比較稀薄的 HCl 也起此變化。若加置第一 Mn 鹽，可防避之。

3. 硝酸是一種氧化劑，有機酸係一種還原劑，當然使用不可能。

(2) 標準溶液 $\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(3) 終點 KMnO_4 係濃厚的紫色溶液，還原即為無色，故終點非常鮮明，無需指示藥。

[註] 1. 終點補正法 與中和分析的場合同樣以純水代替被滴定液，先加加有 KMnO_4 1, 2, 3 滴的比較液，與實測時終點之色比較，而知滴定液過剩之量，作終點的補正。

2. 應用範圍 本書所記載之外，用於次列諸定量。

- | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| (1) 蠟酸。 | (2) 亞硝酸。 | (3) 硝酸鹽。 |
| (4) 氯化氫。 | (5) 過氧化氫。 | (6) 過氧化鉛。 |
| (7) 過氧化鋁。 | (8) 過碳酸鉀 (KC_2O_6)。 | (9) 黃血鹽及赤血鹽。 |
| (10) U, Mo, Ti。 | (11) H_3VO_4 。 | (12) 鋼中的 P 及 Cr。 |
| (13) NH_2OH 。 | | |

實驗 17. [高錳酸鉀法所用標準溶液的調製及標定]

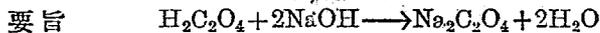
(1) 0.1 N- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的調製 秤取再結晶精製草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 6.3023 g, 溶解於 1 升水 (15°C.) 中即成。此溶液易起變化，若需長時間保存，可加濃硫酸 50 cc. 而

後調成 1 升。

(2) 0.1 N-KMnO₄ 的調製 用粗天秤稱取高錳酸鉀約 3.2-3.3 g, 溶解於 1 l. 水中, 在暗室放置一晝夜(時間愈久愈好), 而後用毛玻璃或石棉漏斗濾過, 保存於着色瓶或外糊黑紙的瓶中。

[註] 放置的理由 KMnO₄ 中含有少量 MnO₂, 溶解於水時因水中有鹽類亦生二氧化錳, 受日光的作用也同樣分解生成。所以, 不准用附有橡皮玻璃攪拌此液。若有 MnO₂ 存在, 則因其接觸作用促進分解(參照(4)註 1)。

(3) 以 NaOH 標定 H₂C₂O₄

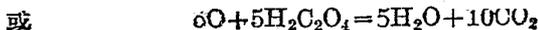
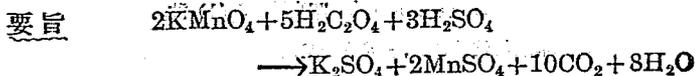


$$\therefore \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = \text{NaOH} \cdot \text{即} \frac{N}{10} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 1 cc.} = \frac{N}{10} \text{NaOH 1 cc.}$$

操作 於玻杯中盛取 H₂C₂O₄ 25 cc., 以水稀釋, 全容為 100 cc., 以酚酞試藥為指示藥, 用 et. $\frac{N}{10}$ NaOH 滴定。

[註] 基準溶液 草酸因由再結晶易得精純, 故即將其調製為基準溶液亦可。NaOH 表面上所生的 Na₂CO₃ 若不完全除去, 滴定時發生 CO₂ 而使指示藥的作用失效, 這點務必注意。

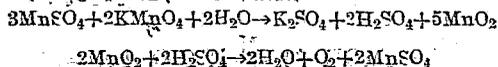
(4) 以 H₂C₂O₄ 標定 KMnO₄



$$\text{故 } \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} \text{ 即 } \frac{N}{10} \text{ KMnO}_4 \text{ 1 cc.} \\ = \frac{1}{10} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 1 cc.}$$

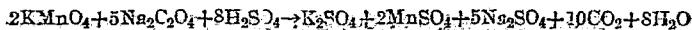
操作 杯中盛取 $\frac{N}{10}$ H₂C₂O₄ 25 cc., 加稀硫酸 (1:4) 10 cc., 以水稀釋成 100 cc. 的全容, 放置水鍋上溫熱至 60°-80°C., 用 KMnO₄ 滴定, 溶液呈赤紫色之點, 即為終點。

[註] 1. 溫度影響 欲使溫度到達 60°-80°C., 用 90°C. 左右的熱水稀釋亦可。在低溫時, 草酸因係有機酸, 反應不充分進行; 在高溫 (60°C. 以上) 時, 除正規的反應之外, 由此所生的 MnSO₄ 與 KMnO₄ 作用, 反復進行下列 2 種反應, 發生氧氣, 而使 KMnO₄ 無限的消費。



2. 滴管 裝盛 KMnO₄ 必需使用玻璃活塞的滴管。並要注意活塞上塗佈的礦脂不可留存於流出口。橡皮因被侵犯, 故不得使用附有橡皮的滴管和攪拌棒。凡碘, 重鉻酸鉀等氧化劑對此點都得同樣注意。

3. 其他的標定法 草酸鈉 (Na₂C₂O₄) 比草酸更易製得純品, 故以此為基準而行標定, 係最良法。



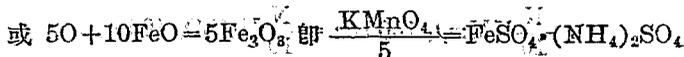
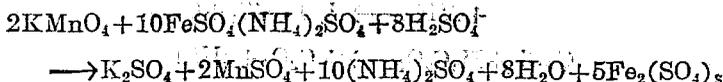
$$\therefore \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} \text{ 即 } \frac{N}{10} \text{ KMnO}_4 \text{ 1000 cc.} = 6.7 \text{ g. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

正確可取精製 Na₂C₂O₄ 0.1-0.2 g., 溶解於溫水, 與 H₂C₂O₄ 場合同法以 KMnO₄ 滴定。此規定度的計算參照實驗 12(1) 註。

鋼琴的鋼絲 (溶於硫酸, 即成硫酸亞鐵), 硫酸亞鐵銨 (實驗 18), 硫代硫酸鈉等亦用以標定 KMnO₄。

實驗 18. [硫酸亞鐵銨中的鐵定量]

要旨 亞鐵(Fe^{II})被 KMnO₄ 氧化為鐵(Fe^{III}), 基此反應而定量。

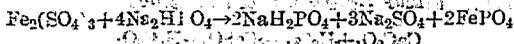


$$\begin{aligned} \therefore \frac{\text{N}}{10} \text{KMnO}_4 \cdot 1000\text{-cc.} &= \frac{\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{10} = \frac{\text{Fe}}{10} \\ &= 39.2156 \text{ g. FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 5.584 \text{ Fe} \end{aligned}$$

操作 約秤硫酸亞鐵銨 [FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O] 3.5 g, 溶解於冷水, 盛於量瓶內配成 250 cc. 取其 25 cc., 加稀硫酸 (1:4) 10 cc., 以水作全容 100 cc., 用 $\frac{\text{N}}{10}$ KMnO₄ 滴定冷液。本法可得鐵的定量分析中最正確的結果。

[註] 1. 溶解注意 不純試料溶於水時所以着色, 起因於鐵的存在。加溫, 試料氧化而生鐵(Fe^{III}), 故必在室溫施行。溶解時, 若添加稀 H₂SO₄ 約 10 cc., 即可防止亞鐵的氧化。此試料液的殘餘者, 可利用於實驗 22。

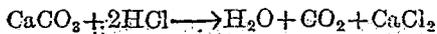
2. 終點不明的場合 鐵(Fe^{III})離子隨反應的進行而增加, 因其色終點不明時, 可加磷酸(磷酸鹽與酸亦可), 即生磷酸鐵的帶黃白色沈澱, 終點易見。



3. 鐵的定量 鐵鹽以 H₂S, H₂SO₂, Zn 等還原, 變為亞鐵鹽, 而後滴定(實驗 22)。

實驗 19. [碳酸鈣中的鈣定量] (間接法)

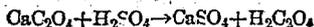
要旨: 用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 使 Ca 生澱為 CaC_2O_4 , 以 KMnO_4 逆滴定過剩的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 算出 Ca 之量。



$$\begin{aligned} \frac{N}{10} \text{KMnO}_4 \cdot 1000 \text{ cc.} &= \frac{N}{10} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1000 \text{ cc.} \\ &= \frac{\text{Ca}}{20} = 2.0035 \text{ g. Ca} \end{aligned}$$

操作 將乾燥碳酸鈣(CaCO_3)約 0.5 g. 溶解於少量稀 HCl 中, 加 $\frac{N}{10} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 200 cc. 及稍過剩的 NH_4OH (中和過剩的 HCl 及遊離生成的 HCl), 煮沸 5-6 分鐘。冷卻後, 連同沈澱用量瓶配製 250 cc. 溶液。次以乾燥鉬濾紙濾過, 最初少量的濾液放棄之。取濾液 50 cc., 加稀 H_2SO_4 (1:4) 10 cc., 以 $\frac{N}{10} \text{KMnO}_4$ 逆滴定過剩的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (在 $60^\circ\text{--}80^\circ\text{C.}$)。

(註) 直接定量法 濾過 CaC_2O_4 沈澱, 就在濾紙上加硫酸溶解此沈澱, 浸出液中的遊離 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 以 $\frac{N}{10} \text{KMnO}_4$ 滴定之, 即能知悉直接與 Ca 作用的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之量。而此時 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的濃度不正確亦可。

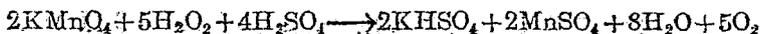


逆滴定法結果的計算, 參照實驗 15 的實例。

實驗 20. [二氧化二氫的定量]

要旨 · 0.1 N-KMnO₄ 1 cc. = 0.001701 g. H₂O₂

H₂O₂ 按次式與 KMnO₄ 反應使之變褐色。



操作 取市販的二氧化二氫 10 cc., 正確稀釋成 100 cc., 取其 10 cc. 於杯中, 稀釋為 200-300 cc., 加稀 H₂SO₄ (1:1) 20-30 cc., 以 0.1 N-KMnO₄ 滴定。

實例 設滴定試料 H₂O₂ 稀釋液 10 cc. (相當原液 1 cc.) 所需的 0.1 N-KMnO₄ 為 17.86 cc.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 之量} = 0.001701 \times 17.86 = 0.03038 \text{ g.}$$

H₂O₂ 水的比重約為 1.

$$\therefore \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 的重量含量} = 3.04\%$$

又 由 H₂O₂ 34.02 g. 可生的氧為 16.00 g

$$\text{即 } \frac{22390}{2} = 11195 \text{ cc.}$$

故由 H₂O₂ 100 cc. 所生氧之量為

$$34.02 : 3.04 = 11195 : x$$

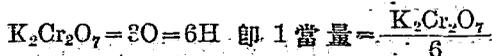
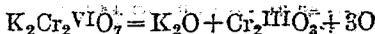
$$x = 1000 \text{ cc.}$$

即生 H₂O₂ 水容積 10 倍容的氧。

$$\therefore \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 的容量含量} = 10\%$$

[B] 重鉻酸鉀法

(1) K₂Cr₂O₇ 的解剖 重鉻酸鉀 1 分子放出氧 3 原子。



氧化當量由 6 價的 Cr 2 原子發生 3 價的 Cr 2 原子亦能知悉 ($12 - 6 = 6$)。

(2) 標準溶液 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(3) 終點 以鐵氰化鉀(赤血鹽) $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 爲液外指示藥。

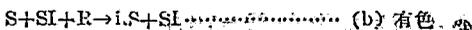
(註) 1. 液內及液外指示藥的理論 (Inside and outside indicator)

S = 應定量的物質, R = 標準試藥, I = 指示藥。

(i) I 與 R 作用而呈色的場合 於 S 加入 I, 漸次添加 R。此際 R 與 S 的作用完結後, R 與 I 要作用。然而 S 的存在無關, R 與 I 有作用, 若立即分解, 就成爲液內指示藥。



(ii) I 與 S 作用而呈色的場合 S 與 I 作用而成的 SI 存在於 S 中。其中加 R 時, R 與 S 的反應完畢後, 若 SI 與 R 作用而 SI 完全起分解的, 即爲液內指示藥。



(iii) 液外指示藥 以上二種場合的(c)式, 分解完全不起的, 用作液內指示藥是不可能, 故這種場合作爲液外指示藥使用。

2. 應用範圍 主用於鐵的定量,但精密度比 KMnO_4 法劣。可是, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 易得純粹者,規定液的調製簡單,混入多少不溶性鹽,鐵雜質等場合亦可行滴定,這是本法的長處。

實驗 21. [重鉻酸鉀法所用標準溶液的調製及標定]

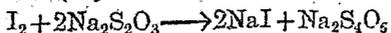
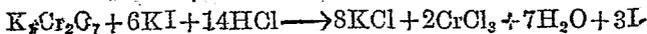
(1) 0.1 N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的調製 4.8038 g/l 取純重鉻酸鉀約 50 g., 液解於 100 cc. 水內,再結晶之。反復數次後(參照第 8 節 X), 在 2000°C. 空氣浴中乾燥冷卻。

其次,正確稱取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 4.9038 g., 溶解稀釋成 1 升。

[註] 經過再結晶法純化了的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 不必標定,但在極正確的實驗時,應標定其力價。

(2) 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

要旨 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 將 KI 氧化而 I_2 遊離,此 I_2 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (其調製參看實驗 24) 滴定。



$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{3} = \text{I}$$

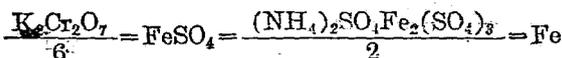
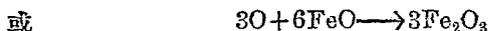
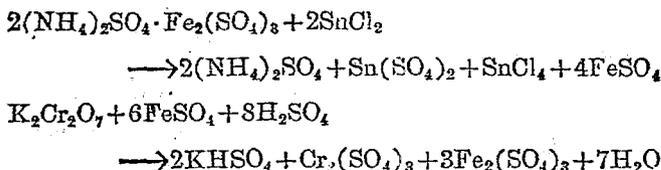
$$\therefore \frac{N}{10} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 1000 cc.} = \frac{\text{I}_2}{20} = \frac{N}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 1000 cc.}$$

操作 取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液 25 cc., 加濃 HCl 10 cc., 以水稀成 200-500 cc., 添加 KI 2 g., 待全溶解,用澱粉液為指示藥,以 0.1 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標定。

(註) 終點不明 若是酸性很強，反應就遲緩，且到達其終點時澱粉所生的藍色不能退為無色。因 3 價的 Cr (藍色) 殘存，深藍色急變為淡藍色，此時作為終點。全容多量的稀釋，亦本此理也。

實驗 22. [鐵鉍礬 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 中的鐵定量]

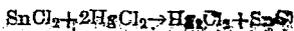
要旨 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化亞鐵的反應為基礎。故鐵鹽先有還原的必要。



$$\frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 1000 cc.} = \frac{\text{Fe}}{10} = 5.584 \text{ g Fe}$$

操作 溶解鐵鉍礬 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 約 12 g., 調成 250 cc. 取此液 25 cc., 加濃硫酸 5-10 cc., 煮沸, 於其中注意滴加新配的 0.2 N-SnCl₂ 液, 消去鐵的黃色 (此還原作用有的稍需時間)。冷卻後, 速加飽和 HgCl₂ 10 cc., 靜置 10 分鐘後, 以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 為液外指示藥, 用 $\frac{\text{N}}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定。

(註) 1. HgCl₂ 氧化劑過剩的 SnCl₂.



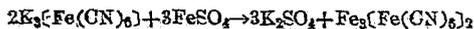
此時生成的 Hg_2Cl_2 沈澱， SnCl_4 ，過剩的 H_2Cl_2 及由最初還原所生成的 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 等，都不與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 起作用。

2. 液外指示劑使用法 於白色的反應瓶或瓷盤皿上，用玻璃蘸指示劑數滴，另以小玻璃取出加有滴定液的被滴定液 1 滴，使與指示劑數滴中之一滴接觸，不呈藍色之點，即為終點。

指示劑滴愈小愈好，若是很大，被檢液滴又小，接觸時雖呈藍色，有時一經攪拌，即行消失。這是因為沈澱的生成要在酸性。反應瓶上又有產生褐色沈澱的，此亦起因於酸的不足。

3. 被滴定液的滴出法 第一次，每加滴定液 2 cc.，最後的 2 cc. 間就知終點的將近，第二次最後的 2 cc. 間，每加 0.2 cc.，而知終點存在的最後 0.2 cc. 的範圍。第三次，正確決定終點。

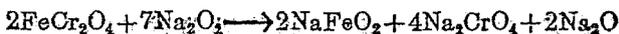
4. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 其中務必絕對不含 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。為此，調製指示劑時，在溶解前應得以水數次洗滌，將表面附着的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 洗去。與亞鐵生藍氏藍 (Turnbull's blue)。



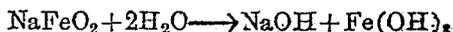
5. 鉻礦的分析 鉻礦的 HCl 處理液，與本法同樣操作，可定鐵之量。

實驗 23. [鉻鐵礦 (FeCr_2O_4) 中的鉻定量]

鉻鐵礦 (Chromite) 與過氧化鈉共熔。



將其溶解於水，則 Na_2CrO_4 溶解，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。



此溶液再以 Na_2O_2 氧化，而成 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，以 H_2SO_4 調成酸性後，約加 6 N- H_2SO_4 10 cc.，稀釋，取其一部分，過量的添

加濃度既知的硫酸鐵銨溶液，以 $0.1N = K_2Cr_2O_7$ 逆滴定此過量的部分。

(註) 使用於逆滴定的 $0.1N = K_2Cr_2O_7$ 之 cc. 數，以 0.005584 乘之，可得殘餘 Fe 之量。

$$(\text{添加鐵的克數}) - (\text{殘餘鐵的克數}) = (\text{作用鐵的克數})$$

$$(\text{作用鐵的克數}) \times \frac{223.86}{55.84} = (\text{滴定液中 } FeCr_2O_7 \text{ 的克數})$$

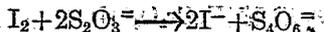
$$(\text{作用鐵的克數}) \times \frac{104.02}{55.84} = (\text{滴定液中 Cr 的克數})$$

[C] 碘定量法

(1) 碘定量法的原理 這是以碘為氧化劑的滴定法。例如使碘與亞硫酸作用，就起以下的氧化反應：



所以能用碘液滴定亞硫酸。但是，用這樣直接的方法，通常不如施行間接法，可利用次之反應，即如碘與硫代硫酸反應：



故先將試料與碘化鉀作用，使碘遊離，此碘由上式的反應用硫代硫酸鈉滴定。此反應的終點藉碘自身的褪色亦可推知，但若利用碘澱粉反應，則更加明瞭。

(2) 標準溶液 $I_2, Na_2S_2O_3$ 等。

(3) 終點 以澱粉溶液為指示藥，碘與澱粉作用而呈藍色。

【註】1. 澱粉液的調製及其添加法 取可溶性澱粉 6g., 以水調練漿狀, 注入 1 升沸騰的水中, 煮沸至成透明液。加 6g. $ZnCl_2$ 於其中(此氯化鋅先溶於 50 cc. 水), 以冷水冷卻一夜後, 濾過於容量 50 cc. 的細口瓶 20 個, 每瓶在開水中煮沸 2 小時, 密封貯藏, 如此製備的澱粉液, 18 個月後尚堪使用。為保藏起見, 尚有添加殺菌防腐劑 HgI_2 , CS_2 , HCl , $CHCl_3$, $C_6H_4(OH) \cdot COOH$ 等。

以 $Na_2S_2O_3$ 滴定 I_2 溶液時, 待碘的赤色變成淡黃色後, 添加澱粉液, 以藍色消失之點為終點。若以 I_2 滴定 $Na_2S_2O_3$ 時, 最初就加置澱粉液, 突變為藍色之點就是終點。

2. 碘澱粉呈色的推究 關於碘澱粉反應的本質, 古來就有種種說法, 結局, 我們已無疑地認定以碘與澱粉為主體所形成的膠質, 是一種吸著體, 反應的結果普遍呈藍色, 有時亦呈現赤色, 紫色等。這是極靈敏的反應, 能夠檢出 $2 \times 10^{-5}N$ 的碘, 可是, 溫度高, 或存有有機物時, 感度就很薄弱。

3. 碘之精製 市販的碘, 往往含有氮, 溴, 水或氯等, 可用昇華法除去之。取碘 10 克, 約加 KI 及 CaO 各 2g., 善為容混, 經此操作, 氮等與 KI 化合, 成為氮化鉀等, 當量的碘遊離, 水分則與 CaO 結合。而後, 將此混合物盛入清淨的 300 cc. 杯中, 載量鐵絲網上。杯上裝一如圖 31 F 的瓶(用圓底瓶亦可), 其中滿盛室溫的水, 網下用小火爐加熱, 紙純碘容易昇華, 附着瓶的底部。杯內碘的紫色蒸氣漸已消失時, 即可停止加熱, 將瓶懸持於玻璃上, 用冷水自 A 流出 C 時, 因瓶的收縮, 碘易脫落。此昇華再作一次, 但不加 KI 與 CaO , 溫度愈低愈好, 可得純粹的碘。研碎, 放置乾燥器中乾燥之(乾燥劑應用氯化鈣, 禁用 H_2SO_4)。

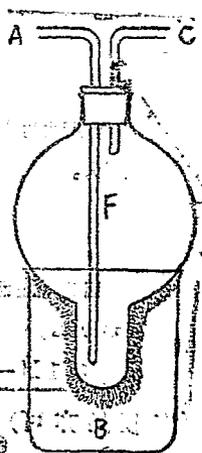


圖 31 碘的精製裝置

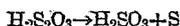
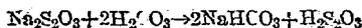
4. 應用範圍 本書所載之外, 尚用於下列諸定量:

- (a) 碘化物中的 I_2 。 (b) 溴水中的 Br_2 。
 (c) 吐酒石中的 Sb_2 。 (d) H_2S , 硫化氫類。
 (e) CH_2O 。 (f) 石炭酸。
 (g) 黃血鹽, 赤血鹽, 碲氟化物。 (h) 碘酸鹽(KIO_3), 過碘酸鹽(KIO_4)。
 (i) 氯酸鹽。 (j) 碲酸鹽(K_2TeO_4), 鉬酸(H_2VO_4)。
 (k) 氧化錒 (CeO_2), 氧化鉬 (MoO_3)。

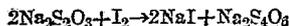
實驗 24. [碘定量法所用標準溶液的調製及標定]

(1) 0.1 N- $Na_2S_2O_3$ 的調製法 用秤稱取硫代硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 約 25 g., 溶解於 1 升水中, 放置 8-14 日, 標定其力價。

[註] CO_2 的作用 此溶液受蒸餾水中的 CO_2 (碳酸) 而起分解。濃度容易變化。



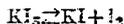
即所生的 H_2SO_3 比其相當的 $Na_2S_2O_3$ 與多量的 I_2 作用, 所以, 溶液的強度變大。



因此, 煮沸蒸餾水驅除 CO_2 , 密封, 以此冷卻的水調製, 可保於 1 個月內濃度不起變化。

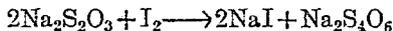
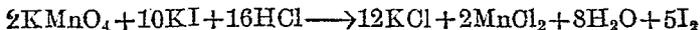
(2) 0.1 N- I_2 的調製 12.693 g/l 秤取昇華精製的碘 (市販品亦可) 約 12.7 g., 另以少量的水溶解 KI 20 g. 作成濃溶液, 將碘投入此液中, 待碘全部溶解後, 稀釋成 1 升, 貯於暗處。

(註) I₂ 的溶解 碘在水中稍微溶解,但善溶於 KI 溶液。在此溶液中按三碘化鉀之形存在,若遇還原劑,即分解而 I₂ 遊離。又因日光亦起分解,故貯於暗處(或有色瓶中)。



(3) 以 KMnO₄ 標定 Na₂S₂O₃

要旨 KI 由 KMnO₄ 氧化而使 I₂ 定量的遊離。此 I₂ 以 Na₂S₂O₃ 滴定。



$$\therefore \frac{KMnO_4}{5} = I_2 = Na_2S_2O_3$$

$$\frac{N}{10} KMnO_4 \text{ 1 cc.} = \frac{N}{10} I_2 \text{ 1 cc.} = \frac{N}{10} Na_2S_2O_3 \text{ 1 cc.}$$

操作 粗天秤稱取碘化鉀(KI)約 2 g., 溶於極少量的水中,加 6 N-HCl 5 cc., 次以滴管添加 $\frac{N}{10}$ KMnO₄ 25 cc. (嚴守此順序)。全容稀釋成 100 cc., 以 Na₂S₂O₃ 滴定。當溶液的赤色變成淡黃色時,加澱粉液 2-3 cc., 溶液即呈藍色。再繼續滴定,藍色消失之點,即係終點。

實例 設滴定所需的 Na₂S₂O₃ 為 24.46 cc., 則遊離的 I₂ = 0.01269g × 25

$$Na_2S_2O_3 \text{ 1 cc.} = \frac{0.01269g \times 25}{24.46} = I_2 \text{ 0.1301 g.}$$

(註) 1. KI 酸性的試料液中加 K', 以 Na₂S₂O₃ 滴定遊離的 I₂, 這是

碘定量法中最流行的，然而，KI 中含有碘酸鉀(KIO_3)等不純物時，僅以 KI 在酸性液因出 I_2 ，故需對其補正。

(i) 祇用 KI 消去遊離的 I_2 ，先加 $Na_2S_2O_3$ ，次加試料液，再使 I_2 遊離。

(ii) 於一定量的 KI 加酸，以 $Na_2S_2O_3$ 滴定遊離的 I_2 ，對於實驗每所使用的 KI 量，加以補正。

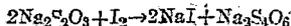
(iii) 或是，KI 溶液係微酸性，加 Mg 粉煮沸，還原不純物，濾過，供用。

(iv) 不純純粹的 KI，遊離的 I_2 ，酸則常用相當稀釋的酸。

2. 用純 I_2 的標定 取小秤量管 3-4 支，一支盛水 2-3 cc.，其餘各裝 KI 2.5 g.，加水 0.5 cc. 以下，加蓋。

將紙盛水的一支放置天秤的右盤上，裝有 KI 的一支置於左盤，加砝碼使兩端平衡。次於有 KI 的一管加入 0.4-0.5 g. 的昇華碘，再加砝碼令兩邊平衡。 I_2 之量相當於此時所加砝碼所示的重量。同樣的方法，亦將其他裝有 KI 的管決定 I_2 。

KI 約 1 g. 加水 100 cc. 將杯保持傾斜的位置，將以上裝有 I_2 的秤量管落入杯的內壁，但蓋起先就除去，管則畧下於杯中。以 $Na_2S_2O_3$ 滴定此液，決定規定度。



$$\therefore \frac{N}{10} Na_2S_2O_3 \text{ 1000 cc.} = \frac{I_2}{20} = 12.693 \text{ g. } I_2$$

3. 標定別法 用重鉻酸鉀(實驗 21)，碘酸(HIO_3)，碘酸鉀(KIO_3)，純銅(實驗 25)亦能標定。

(4) 以 $Na_2S_2O_3$ 標定 I_2 以 $\frac{N}{10} Na_2S_2O_3$ 滴定 I_2 溶液 25 cc.

若滴管中裝盛 I_2 時，開始就加置澱粉液。

(註) 標定別法 使用昇華後純粹的昇華亞砷酸 (As_2O_3) 溶液，即亞砷鹽

(H_3AsO_3)亦可標定(實驗 26)。 As_2O_3 由次法昇華精製。

以蒸發皿盛取不純的 As_2O_3 ，蓋上鍍玻璃，徐熱，使昇華凝着於鍍玻璃面。但 As_2O_3 係猛毒物，必需在通風室內舉行此操作，昇華後的亞砷酸放置裝有 $CaCl_2$ 的乾燥器內，12 小時後就可使用。

若最初發生黃色昇華物時，因有 As_2S_3 存在，故得先溶於熱 6N-HCl 中，濾去不溶性碳化物，濾液冷卻， As_2O_3 即沈澱，母液傾瀉放棄，以水洗數次，在水鍋上乾燥後，昇華精製。

實驗 25. (硫酸銅中的銅定量)

要旨 硫酸銅與碘化鉀作用，生澱黃白色的 Cu_2I_2 而 I_2 遊離。此 I_2 以 $Na_2S_2O_3$ 滴定。

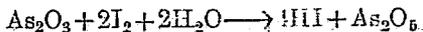


$$\frac{N}{10} Na_2S_2O_3 \text{ 1000 cc.} = \frac{I_2}{20} = \frac{CuSO_4}{10} = \frac{Cu}{10} = 6.357 \text{ g. Cu}$$

操作 秤取硫酸銅結晶($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)約 6g., 溶解於水, 調成 250 cc. 取其 25 cc., 全溶稀成 100 cc., 加固體 KI 2g., 以 $\frac{N}{10} Na_2S_2O_3$ 滴定遊離的 I_2 。

實驗 26. (亞砷酸中的砷定量)

要旨 I_2 將 As_2O_3 (H_3AsO_3) 氧化而成 As_2O_5 (H_3AsO_4)



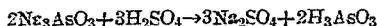
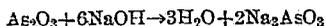
或 $H_3AsO_3 + I_2 + H_2C \longrightarrow 2HI + H_3AsO_4$

$$\frac{N}{10} I_2 \text{ 1000 cc.} = \frac{As_2O_3}{40} = 4.948 \text{ As}_2\text{O}_3 = \frac{As}{20} = 3.748 \text{ g. As}$$

操作 先將 As_2O_3 放置乾燥器中乾燥, 正確秤取約

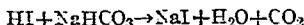
1 g., 投入杯中, 加濃 NaOH (約 10 N) 約 10 cc., 加熱溶解後, 洗入 250 cc. 量瓶內, 加酚酞試藥 1 滴, 以稀 H_2SO_4 中和, 消褪其色。另備 $NaHCO_3$ 5 g., 溶解 100 cc. 水, 濾過, 而後加入其中。若由此添加, 液呈鹼性復變赤色時, 再滴下稀 H_2SO_4 令其褪色, 然後加水滿至刻度。取此液 25 cc., 加澱粉液 2-3 cc., 以 0.1 N- I_2 滴定(將 As_2O_3 裝入滴管亦可)。

(註) As_2O_3 的溶解 As_2O_3 溶於 NaOH 而成亞砷酸鹽, 此鹽遇硫酸變為亞砷酸。



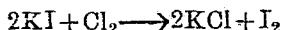
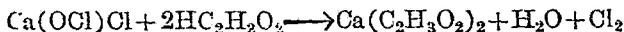
H_3AsO_3 與 I_2 的反應, 酸性強即起逆反應, 遊離鹼與 I_2 作用。而 HI 不論生成與否, 若不立即除去, 反應就不能定量的進行。

$NaHCO_3$ 因不與 I_2 作用, 其添加之目的在中和 HI。



實驗 27. [漂白粉中的有效氯定量]

要旨 漂白粉中與稀酸作用而遊離的 Cl_2 , 叫做有效氯, 通常市販品中含有 30% 前後, 若 Cl_2 對 KI 作用, I_2 遊離, 故以 $Na_2S_2O_3$ 或 As_2O_3 溶液滴定。



$$\frac{N}{10} Na_2S_2O_3 \text{ 1000 cc.} = \frac{I_2}{20} = \frac{Cl_2}{20} = 3.546 \text{ g. } Cl_2$$

操作 以先經秤量的秤量瓶盛取漂白粉約 5 g., 加

蓋正確稱量之，移入磁皿中加少量的水磨練成糊狀，加水攪拌，待粗粒沈降，移乳狀液於 500 cc. 量瓶，加水稀釋至其刻度（粗粒再經磨碎一併加入）。取此液 25 cc.，其中加入 10% KI 液約 10 cc.，又加 6 N-HAc 1 cc.，令其呈酸性，以 0.1 N-Na₂S₂O₃* 滴定遊離的 I₂。

實例 採取的漂白粉 = 4.920 g.

若漂白粉 25 cc. = C = 0.1 N-Na₂S₂O₃ 24.54 cc.，則

$$\begin{aligned} \text{漂白粉 25 cc. 中的 Cl}_2 &= 0.00355 \times 24.54 \\ &= 0.08712 \text{ g.} \end{aligned}$$

$$\therefore 500 \text{ cc. 中的 Cl}_2 = 0.08712 \times \frac{500}{25} = 1.7424$$

$$\therefore \text{漂白粉中 Cl}_2 \text{ 的含量} = \frac{1.7424}{4.920} \times 100 = 35.61\%$$

[註] 終點注意 KI 加漂白粉的倍量最宜。在終點一旦消失的藍色有時再現，考其因由有三。

- (i) 酸不足の場合。
- (ii) 有漂白粉粒以致反應遲緩の場合。
- (iii) 用強酸(如 HCl)時，不純物 Ca(ClO₃)₂ 存在而生 HClO₃，徐徐與 KI 作用。若用醋酸，就無這種現象。

III. 沈澱滴定

(1) 沈澱法的要義 以沈澱生成的終結而知反應的完結點的分析法，叫做沈澱容量分析。本法反應的終點，

根據下述三點推定。(i)生澱的完成，(ii)一度產生的澱
澱的溶解之完成，(iii)取出滴定中的液，利用外部指示藥。

(2) 標準溶液： AgNO_3 , NaCl , KCNS , KCN 等。

(3) 終點：用指示藥的場合亦有，不用的場合亦有。

〔註〕 應用範圍 本書所記以外，用於次之諸定量。

(a) 鹵素及鹵素化合物。

(b) 氰化物及硫氰化物。

(c) 黃血鹽。

(d) 用黃血鹽定量銻。

(e) 以 KCN 定量 Cu_2 。

(f) 以醋酸鈉鹽定量磷酸鹽。

實驗 28. (洗澱法所用標準溶液的調製及標定)

(1) 0.1N- AgNO_3 的調製 16.9888 g/l 正確秤取純硝酸銀 (AgNO_3) 16.9888 g., 溶於水，稀釋成 1 升。此溶液即可為 0.1N- AgNO_3 ，但在正確的實驗，則用下記的 0.1N- NaCl 標定其力價。

(2) 0.1N- NaCl 的調製 5.8454 g/l 秤取再結晶純化的食鹽 (NaCl) 5.8454 g., 溶水調成 1 升。

〔註〕 食鹽的精製 取 NaCl 15 g., 溶解於 40 cc. 水中，必要時濾過。溶液中通入 HCl 氣體，使 NaCl 結晶不再析出為止。結晶用吉氏 (Gösch) 坩堝濾過，以濃 HCl 洗滌。次移置坩堝加熱，驅除 HCl ，精製鹽貯於秤量瓶內。

HCl 氣的製備，先調 H_2SO_4 液 (3 : 4) 50 cc., 由點滴漏斗加於 NaCl 10 g., 所發生的氣體通過濃 HCl 中。

(3) 以純銀標定 NaCl 正確秤取化學用純銀 0.5 g., 加 6N- HNO_3 40 cc., 移置砂盤上加熱溶解，其中通入空氣，

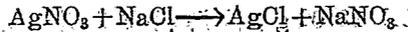
使一氧化氮充分發散，而後稀釋 500 cc.



吸取 25 cc. 盛於錐瓶中，加蓋充分振盪，同時用 NaCl 滴定，最後一滴於上澄液微呈白濁之點，即係終點。

(註) 將近終點，靜熱之，加蓋劇烈振盪，上澄液則呈十分透明。
宜於黑色紙上施行滴定，終點易見。

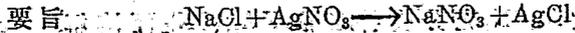
(4) 以 NaCl 標定 AgNO_3 (參看實驗 29)



$$0.1 \text{ N-NaCl } 1 \text{ cc.} \equiv \text{Ag } 0.010788 \text{ g.}$$

$$0.1 \text{ N-AgNO}_3 \text{ 1 cc.} \equiv \text{Cl}_2 \text{ 0.003546 g.}$$

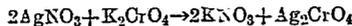
實驗 29. [用水中的氯定量]



$$\text{NaCl} = \text{AgNO}_3, \frac{\text{N}}{10} \text{ AgNO}_3 \text{ 1000 cc.} = \frac{\text{NaCl}}{10} = \frac{\text{Cl}}{10} = 3.546 \text{ g. Cl}$$

操作 河水中的氯比較的少量，井水中往往多量合存。取試料 100 cc., 加 K_2CrO_4 指示藥 1-2 滴，以 1/100 N- AgNO_3 (上記 0.1 N- AgNO_3 液 10 倍稀釋製得) 滴定之。

(註) 1. 終點識別 AgCl 的生澱完結， AgNO_3 即對 K_2CrO_4 起作用而呈 Ag_2CrO_4 赤色，故可知其終點。



取 NaCl 25 cc. 與上實驗稀釋成同容積，加 K_2CrO_4 亦與上實驗同量，準備其中添加着 AgNO_3 不充分量 (15-20 cc.) 的比較液，若與此比較，終點之色易見分明。

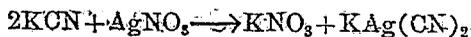
又，預備 50 cc. 的標本液，其塞緊合密封，盛入 NaCl，每加 AgNO₃ 劇烈振盪，使 AgCl 沈降。於此上邊液加 AgNO₃ 一小滴，而不呈白濁，即為終點。

若使用本法，指示藥不用操作熟練，此方法能得正確結果。

2. 應用 HCl 的測定，以 NH₄OH 中和後，像在 AlCl₃ 呈酸性的無色溶液，加過剩的 NaAc 後，又在有色金屬氯化物溶液，以 KOH 或 Na₂CO₃ 使金屬沈澱，過濾之。濾液調成 HAc 酸性後，各以 AgNO₃ 滴定。反之，以 NaCl 可定量 Ag。

實驗 30. [氰化鉀的定量]

稱取 KCN 13.02 g. 溶解稀成 1 升。取其 25 cc，以 0.1 N-AgNO₃ 滴定。



$$0.1 \text{ N-AgNO}_3 \cdot 1 \text{ cc} = \text{KCN } 0.01302 \text{ g.}$$

最初生澱 AgCN，充分攪拌，即成 KAg(CN)₂ 而溶解。AgNO₃ 最後 1 滴呈白濁時，終點到達。添加 KI (2%) 5 cc，可使終點顯明知悉。此滴點宜在黑色漆光紙施行。

(註) KCN 液尚可使用於銅的定量。

第二編

定量分析應用

第四章 工業分析

施行工業分析,先作物理的試驗,而後舉行化學的試驗,本書專記述化學方面。化學分析,其順序必先定性而後定量。

第十五節 合金分析

金屬材料的分析結果,各金屬以百分率表之,茲揭載一例於次。

古代中國貨幣

[東京帝國大學 道野學士在日本化學會誌 51, 463 (1930)發表]

Cu	57.87%
Pb	32.00
Sn	9.21
Fe	0.21
Ni	0.15
Co	痕跡
Au	痕跡
Ag	痕跡
計	99.44%

實驗 31. [銅合金的分析] (參照實驗 37)

試料 銀幣((Ag, Cu), 青銅及銅幣(Cu, Sn), 真鎳(Cu, Zn), 白銅(Cu, Ni), 洋銀(Cu, Ni, Zn), 白鐵(Pb, Sn)等。(括弧內表示主要成分。)

(1) 試液的調製 稱取合金 0.5 g., 放於蒸發皿內, 加濃硝酸 10 cc. 及水 5 cc., 蓋上錶玻面, 放置 30 分鐘, 而後移置水鍋上蒸發乾涸, 再於砂盤上稍加熱。殘渣用濃硝酸濕潤, 加水 10 cc., HNO_3 數滴, 煮沸 25 分鐘。濾過, 殘渣以熱水充分洗滌(殘渣供 2 實驗, 濾液及洗液供 3 實驗)。

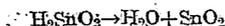
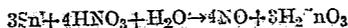
(註) 1. 試液調製量 取試料相當多量, 試液盛於量瓶內, 可取其一定量而分析之。例如溶解試料 5 g., 將溶液裝盛 250 cc. 量瓶, 其 25 cc. 供作分析。

2. 不溶成分 HNO_3 不溶成分, 爲 Sb, Sn, Si, C, 前三者各成 Si_2O_5 , $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$, H_2SiO_3 (一部或全部), 多量時, 呈白色無定形沉澱。又 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 亦因酸的濃度高而成結晶狀析出。

王水不溶成分, 係 SiO_2 , Si, C, AgCl , 鉍鐵, 砂鐵等。

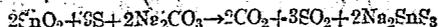
(2) Sn 的定量 將殘渣(1)乾燥,用常法灼熱,秤量但坩堝限用磁製(參照第 9 節 VI 白金器具使用須知)。

(註) 1. 溶解及灼熱 Sn 經濃 HNO_3 氧化而成白色偏錫酸沉澱,往往濾過不易,故該時用濾紙一張切細,開水煮開,浸加濾紙上,以此濾過,則達目的。但要注意,濾紙灰量是二張之量。偏錫酸灼熱,形成二氧化錫秤量。



2. SnO_2 的純度 此殘渣不純,故在精密的分析殘渣應在 1% 以下,若過 1%,則如次處理。

與灼熱物 6 倍量的硫及同量 Na_2CO_3 (無水)的混合物一併裝入瓷坩堝焙燒,熱至不放出 SO_2 之臭爲止。冷卻後用少量熱水處理,Sn 成硫代錫酸銨溶解。



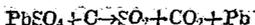
加 Na_2S 於此冷液,將 CuS , FeS 濾過,以含有 H_2S 的水洗滌,乾燥後灼熱,變成 CuO , Fe_2O_3 秤量之。由所得的 SnO_2 之量減去此量,其差即爲純粹的 SnO_2 , 大概無甚差錯。

(3) Pb 的定量 SnO_2 的濾液(1)中加濃 H_2SO_4 5 cc., 以湯鍋蒸發乾涸,完全驅除 HNO_3 , 次置砂盤上加熱至 SO_3 白煙發放爲止。充分冷卻後,以 75 cc. 水稀釋,攪拌,同時漸漸添加酒精 25 cc., 至少靜置 1 小時。

PbSO_4 以古氏坩堝或秤量濾紙濾過,用 4% H_2SO_4 洗滌,然後用 25% 酒精的水溶液洗滌至 H_2SO_4 不存爲止(濾液及洗液供 4 實驗)。最後以 95% 酒精洗滌 2 次,於 $110-115^\circ\text{C}$. 乾燥,灼熱,秤量。

〔註〕 灼熱法 用常法灼熱亦可，但坩堝限於破裂。

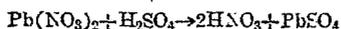
濾紙燒卻時， $PbSO_4$ 還原而成 Pb ，與鉛絲作成合金，故採用下列二法之一燒卻之。



(i) 用常法除去沈澱的濾紙，押入坩堝，加熱，灰化。

(ii) 十字疊折，再折成扇形，以鑷或坩堝夾懸持燒卻。

燒卻灰最初以濃 HNO_3 1-2 滴濕潤，次加濃 H_2SO_4 1 滴，待熱，驅除過剩的酸，而後與全沈澱一併在 $300^\circ C$. 灼熱，秤量。



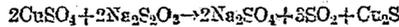
(4) Ag 的定量 煮沸 $PbSO_4$ 的濾液 (3)，驅除酒精，蒸發或稀釋成 100 cc. 容積，溶液稍熱，一邊攪拌，一邊滴加 HCl ，生澱 $AgCl$ ，按實驗 9 處理(濾液及洗液供 5 實驗)。

〔註〕 容量法 以 $NaCl$ 滴定(實驗 29)， $AgCl$ 濾去，濾液及洗液以 (5) 處理亦成。但 K_2CrO_4 指示劑不加為佳。

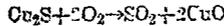
(5) Sn 的定量 $AgCl$ 的濾液 (4) 若有酒精，煮沸驅除後，蒸發或稀釋成 100 cc. 加 H_2SO_4 1 cc.，煮沸，同時漸加 $Na_2S_2O_3$ ，完結沈澱，但注意避免其大過量。煮沸後，濾過，熱水洗滌乾燥(濾液及洗液供 6 實驗)。

混加與沈澱及濾紙灰同量的硫粉，裝入坩堝，加蓋，最初徐熱，最後微赤熱，秤量。硫粉約 5 分鐘內全部燒卻，灼熱中每少量添加。

〔註〕 1. 生澱 酸性溶液中加 $Na_2F_2O_3$ 煮沸，生澱黑色的硫化二錫。



此硫化物與硫一同灼熱，一部氧化而為 CuO，但因 Cu₂S (2Cu : S = 2 × 63.57 : 32.06)，CuO (Cu : O = 63.57 : 16) 都含同率的 Cu，故作為 Cu₂S 計算亦可。

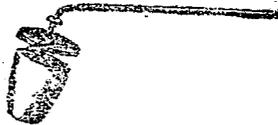


若要量 Cu₂S 的氧化，可用羅氏 (Ross) 坩堝，在 H₂ 氣中與 S 灼熱。

坩堝，在 H₂ 氣中與 S 灼熱。

2. 羅氏坩堝 是素燒製坩堝 (圖 35)。

稱量時用普通的坩堝蓋，先稱其重量。



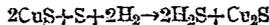
濾紙灰及沈澱與 S 一併裝入坩內，中

圖 35 羅氏坩堝

夾有穴的蓋，附着素燒製的氣體導管，藉以通送 H₂ (氣體洗瓶，每秒約 4 氣泡的速度)。漸次上昇溫度，坩堝的底成赤紅，待坩堝使 S 之青層不現，且 SO₂ 臭氣消盡，而後除去火焰，加速 H₂ 送入的速度，相當冷卻，移入乾燥器，冷卻稱量。每次再加少量的 S，通送 H₂ 灼熱，如此再三操作，至得恆量為止。此操作必在通風處舉行。

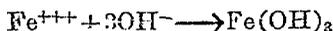
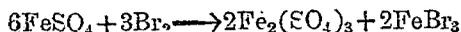
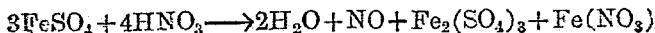
坩堝發生裝置，由坩堝發生器，空瓶，盛 H₂SO₄ 洗滌瓶，卷有鐵絲網的玻管等順次排列，灼熱中注意其爆發。

3. 定量別法 (i) 飽和 H₂S，生澱 CuS，由註 2 變成 Cu₂S 稱量亦可。



(ii) 將 CuS 溶於 H₂SO₄，用實驗 25 定量之亦可

(6) Fe 的定量：前 Cu₂S 的濾液 (c) 蒸發濃縮成 100 cc，煮沸後，以 Br₂ 或 HNO₃ 將鐵氧化，再用 NH₄OH 沈澱之，灼熱，形成 Fe₂O₃，稱量 (濾液及洗液供 7 實驗)。

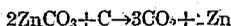


〔註〕 再沈澱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中因易包含 Zn ，欲除去之，施行再沈澱。

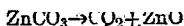
濾紙上注加少量 HCl ，沈澱溶解，再以 NH_4OH 沈澱，在同一濾紙上濾過。

(7) Zn 的定量 以 HNO_3 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的濾液(6)成酸性，蒸發濃縮後，濾別遊離 S ，更濃縮約成 25 cc。次加 NaHCO_3 使溶液呈鹼性為止，煮沸。 ZnCO_3 沈澱用熱水洗滌至 Cl^- 或 SO_4^{2-} 不存為度，按常法用磁坩堝灼熱，形成 ZnO ，秤量(濾液及洗液供 S 實驗)。

〔註〕 沈澱灼熱 沈澱因易被金屬 Zn 還原，故於已除去沈澱的濾紙燒卻前，以 NH_4NO_3 濕潤，放置蒸氣浴作短時間的乾燥後，燒卻灰化，與沈澱併合。



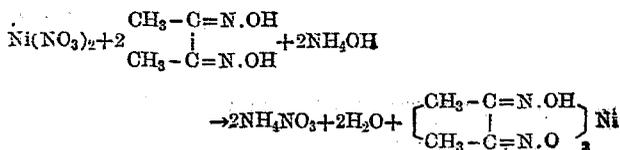
灼熱時加蓋，注意火焰不要包圍坩堝，赤熱 10 分鐘，冷卻秤量，蓋因 ZnO 極易揮發。



(8) Ni 的定量 將 ZnCO_3 濾液(7)調成醋酸酸性，煮沸，加二甲二乙醛肟的 1% 酒精溶液，使沈澱完結。添加 NH_4OH 至微聞其臭為止，於溫熱中用古氏坩堝或秤量濾紙濾過，以熱水洗滌至 Cl^- 或 SO_4^{2-} 不存為止。沈澱在 $110^\circ - 120^\circ\text{C}$. 乾燥 45 分鐘，冷卻秤量。

〔註〕 沈澱生成 由弱酸性，中性，或 NH_4OH 鹼性溶液生澱微紅色結晶

性的銀二甲二乙醯胺。



(9) 分析結果計算實例 日本銅幣的分析。

試料一錢銅幣(大正九年發行)

定性分析	Cu, Sn, Zn (多量)	
	Fe, Pb (痕跡)	
定量分析	試料	3.7315 g.
Cu 95.34%	(Cu ₂ S	4.4568 g.)
Sn 3.61%	(SnO ₂	0.1712 g.)
Zn 0.49%	(ZnO	0.0228 g.)

Fe, Pb 因微量未作定量。

實驗 32. [鋼鐵的分析]

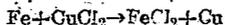
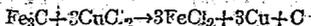
試料 鐵及鋼(含有 C, Si, Mn, P, S 等, 往往含有微量的 Cu, Sn, Sb, Al 等), 特殊鋼及鐵合金(除上記的以外, 尚有 Ni, Co, Mo, Ti, Al, V, Cr, Ce 等)。

(1) 總炭素的定量 若係銹鐵, 鑄鐵, 稱取 3 g., 若係鋼, 鐵, 鍛鐵, 則取 5 g., 加 CuKCl₂ 200 cc., 同時攪拌, 靜置 5 分鐘後, 加溫 (50°—60°C.), 而後按試料每 1 g. 對 7.5 cc. 的比例添加 HCl。

鐵及鋼的沈澱溶解後, 殘渣以古氏坩堝或秤量濾紙

濾過，用 5% HCl 洗滌三次，再用熱水洗滌至 Cl^- 不存為止，乾燥，稱量。

(註) 1. 鐵的溶解 CuKCl_2 係由 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 171.1 g., KCl 149.2 g. 溶解於 1 升水中，經石棉濾器濾過而成。此試藥中鐵之所以溶解，因鐵的離子化傾向比銅大，鐵溶解而生同等價量的銅。此時大量的 C 常成碳化氫氣體逸出。



按其種類之所以試料採取量相異，因各碳素的含量不同，銻鐵，鎢鐵在 2.5—5%，錳 0.5—1.5%，鐵鐵(鎳鐵)則在 0.5% 以下。

2. 精密度 乾燥殘渣，因含矽酸，鐵的硫化物，銅的硫化物等，精密的分析，作次之定量。

(i) 將乾燥殘渣放在元素分析用燃燒爐內通以 O_2 ，則燃燒氧化而成 CO_2 ，使吸收於 KOH 球或鈉石灰而稱量之。KOH 球或鈉石灰的增量，即係 CO_2 之量，由此求 C 的百分率(實驗 42)。

(ii) 不需十分精密時，殘渣以定量用濾紙濾過，濾紙灰及殘渣移入羅氏坩堝中(圖 35)，稱量，在 O_2 氣中灼熱，以其減量為 C 之量。

(2) S 及 Si 的定量 試料 3—5 g. 溶於王水 20—35 cc. 中，與實驗 34 (1) 完全同樣處理之，定量 S，殘渣灼熱，定量 SiO_2 (實驗 33 (1) 及各註)。

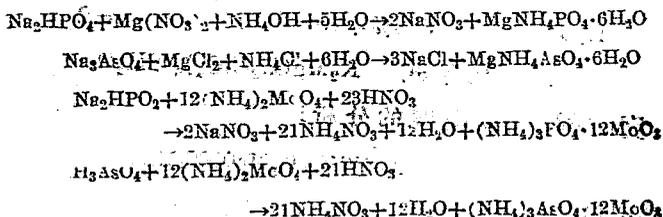
(3) Si 及 P 的定量 將試料 3—5 g. 溶於濃 HNO_3 20—35 cc. 中，以下全與實驗 33 (1) 同樣處理，定量 Si，由濾液及洗液定量 P。

SiO_2 的濾液蒸發或稀釋成 100 cc.，加入溶液 2 倍容量的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ，於 40°C . 以內的溫所放置數小時。注意

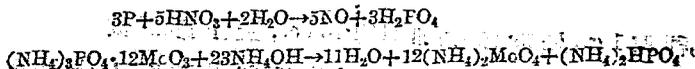
盡可能不令所生的沈澱移落於濾紙上，用傾瀉法洗滌至洗液中不含 Fe 為止，而後用 NH_4OH 2—3 cc. 溶化濾紙上及杯內的沈澱，加濃 HCl 變成中性為度，以苦土合劑沈澱之。

〔註〕說明 Si 在操作(2)或(3)定量都可。

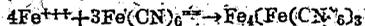
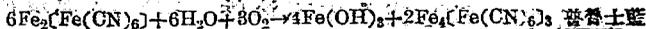
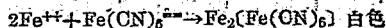
P 經 HNO_3 氧化而成磷酸。其沈澱的生成可以下列反應示之。



所以要在 40°C . 以內放置，未悉有 AsO_4 生成。



洗滌的程度，於少量的洗液中加 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 滴不呈藍色即可。



第十六節 礦物分析

天產物的分析結果，通例按照氧化物而示其百分率。若舉行完全分析の場合，由分析結果算出化學式，即以分子量除百分率數，再以牠們的最天公約數除所得的商。

求出之。

化學式的算出

K_2O	$15.4\% \div 94 = 0.163$	} $\div 0.163 = 2$	= 1						
MgO	$6.6\% \div 40 = 0.163$			} $\div 0.163 = 2$	= 1				
CaO	$18.8\% \div 56 = 0.335$					} $\div 0.163 = 2$	= 4		
SO_3	$52.9\% \div 80 = 0.659$							} $\div 0.163 = 2$	= 2
H_2O	$5.8\% \div 18 = 0.324$								

∴ 化學式 $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$

實驗 33. [碳酸鹽的分析]

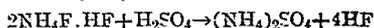
試料 石灰石 ($CaCO_3$)，白堊石 ($(CaO, MgO)CO_3$) (少量的 Fe, Al, Mn, SiO_2 等)。

(1) 矽酸的定量 細粉試料預先在空氣浴 ($115^\circ C.$) 乾燥，稱取 1 g.，盛於杯中，加 HCl 15 cc.，蓋上錶面玻璃，移置水鍋上熱至 CO_2 的發生停止為度，洗落錶玻面上殘物，全體移入蒸發皿內，在水鍋上蒸發乾涸，尚放於空氣浴 ($110^\circ C.$) 加熱一小時半，使 SiO_2 完全成不溶性。次於乾燥殘渣加濃 HCl 數滴濕潤之，蓋上錶玻面，靜置 10—20 分鐘後，加熱水 100 cc.，暫時煮沸，濾過，以熱水洗滌至 Cl^- 不存為止，用常法灼熱，稱量 (濾液及洗液供 2 實驗)。

(註) 1. SiO_2 的純態 乾燥的 SiO_2 是非常輕的白色粉末，特別要注意不使其飛散。此 SiO_2 因不純，在精密的實驗必檢其純度，但最初應用水定其量而後用酒精洗滌。製成的易被 H_2O 所溶解，所以用酒精洗滌。

2. SiO₂ 的純度測定 坩堝內的殘渣以水 2—3 cc. 蒸潤，加濃 H₂SO₄ 1 滴，次加與殘渣同重量的固體 NH₄F·HF，在水鍋上蒸發乾潤，最後直接用火灼熱，冷卻稱量。此 HF 再三處理，得到恆量（但 NH₄F·HF 之量宜較最初的少量）。此量由先得的 SiO₂ 之量所減之量，即係純 SiO₂ 之量。殘渣溶解於 HCl，加於 SiO₂ 殘渣的濾液。

3. NH₄F·HF HF 的純品難得，NH₄F·HF 則由再結晶易能純化，且對 SiO₂ 使用量的計算亦易，故優於 HF。



(2) Fe 及 Al 的定量 SiO₂ 的濾液(1)蒸發或稀釋成 100 cc. 加濃 HCl 10 cc., 以 NH₄OH 調成鹼性，攪拌煮沸，驅除過剩的 NH₄OH。濾過沈澱，其量若多，溶於熱 HCl 3—5 cc., 再沈澱之。常法灼熱，稱量。結果表示 Fe₂O₃ 及 Al₂O₃ 的混合物。

(註) Fe 及 Al 的分離 通常因係少量，不行分離，但若必要時，可按如次分離之。

以熱 HCl 3—5 cc. 溶化沈澱，在蒸發皿內施加 KOH 或 NaOH 的濃溶液，煮沸 2—3 分鐘後，用多量的水稀釋，以硬質定量用濾紙濾過洗滌。濾紙上的沈澱注加熱 HCl 溶之，用 NH₄OH 使 Fe(OH)₃ 再沈澱。這是為的必要除去包含着之 KOH 或 NaOH。沈澱經常法灼熱而成 Fe₂O₃。

(3) 合併再度的濾液及洗液，以濃 HCl 調成酸性，加 NH₄OH 生澱 Al(OH)₃ 定量之。

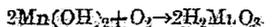
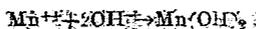
製量純 KOH 或 NaOH，取粗製品溶解於酒精，注意不含接觸空氣的在石棉濾器濾過，蒸發除去酒精即成。

此外，將 Al₂O₃ 與 Fe₂O₃ 的混合物在銀坩堝 (Jannasch 311) 與 KOH 或

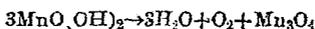
NaOH 稀酸亦能分離。

(3) Mn 的定量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的濾液(2)以 HCl 調成酸性蒸發或稀釋為 100 cc., 用 NH_4OH 使其呈鹼性。次加 Br_2 飽和液或 3% H_2O_2 , 熱至將近沸騰為止, 液呈酸性時, 更加 NH_4OH 調成鹼性, 將 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 洗滌濾過。用熱水洗滌至 Cl^- 不存為度, 乾燥灼熱, 形成 Mn_2O_3 , 稱量(濾液及洗液供 4 實驗)。

(註) 沈澱生成 Br_2 加至溶液呈 Br_2 的紫色為度, H_2O_2 則數 cc. 已充分。



此亞錳酸灼熱, 即為四氧化三錳。



(4) Ca 的定量 將 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 的濾液(3)調成 HCl 酸性蒸發或稀釋成 100 cc., 加 NH_4OH 呈鹼性後, 按實驗 7 處理(濾液及洗液供 5 實驗)。

(註) 再沈澱的需要 因 Mg , Na 等包含於沈澱中, 為除盡起見, 將沈澱溶於 HCl , 而作再沈澱。又, 沈澱以實驗 19 註處理亦可。

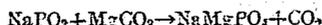
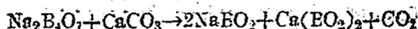
(5) Mg 的定量 CaC_2O_4 的濾液(4)調成 HCl 酸性, 蒸發或稀釋成 200—300 cc., 於煮沸溶液中一次加入過剩的 Na_2HPO_4 及 NH_4OH 35—50 cc. (全容的六分之一), 放置 5—6 小時, 濾過, 按實驗 10 處理之。

(註) 再沈澱 必要時, 將沈澱溶於 HCl , 而行再沈澱。

(6) 碳酸的定量 約取 5 g. 玻璃狀硼砂(或磷酸鹽)在鉑坩堝徐徐熔融(若係硼砂,則熔融狀態繼續 15—30 分鐘)。熔融後在乾燥器冷卻,秤量。再三施行此熔融與秤量,取得其恆量。

其次,約取預先在 115°C. 乾燥了的微粉試料 0.5 g., 加入其中,正確秤量,徐徐加熱熔融(急熱則硼砂炸裂,有散失之處)。內容物全部熔融,氣體發生停止後,加蓋再充分加熱,冷卻秤量。

(註) 1. CO₂ 的放出 凡無水碳酸鹽與無水硼砂或無水磷酸熔融,即放出 CO₂, 故由重量的減量可以定量 CO₂。



欲除去熔融物,久置(一晝夜)浸漬於 HCl 中,待融塊的崩潰。

2. 一般定量法 通常使用碳酸定量器(Alkalimeter)。在重量既知的定量器使既知量的試料與酸(HCl 或 H₂O₄)作用而放出所發生的 CO₂, 由重量的減量定量 CO₂。

碳酸定量器有種種型式,最廣用者為 Bunsen 及 Schrötter 二種。

實驗 34. [硫黃礦的分析]

試料 黃鐵礦(FeS₂), 黃銅礦(CuFeS₂) (此兩種含有少量矽酸鹽, Sb, As, Pb, Ba, Ca 等), 閃鋅礦(ZnS) (含 Zn, CO₂, Pb, Cu, Cd, Fe, Mn 等), 方鉛礦(PbS) (含 Ag, Cu, Sb, Fe, Zn 等)。

(1) 有效硫的定量 秤取已在 115°C. 空氣浴乾燥了的細粉試料 0.5 g., 投入錐瓶, 加王水 10 cc., 瓶口插入漏斗,

在水鍋上加熱令其分解。若有 S 遊離出來時，每少量添，加固體 $KClO_3$ 或 Br_2 飽和液，溶解 S 粒。

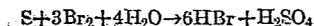
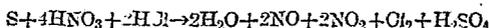
溶液移置蒸發皿，加 $NaCl$ 1.5 g.，放在水鍋上蒸發乾涸，再加 HCl ，復蒸發乾涸。殘渣中加入 HCl 數 cc. 及熱水 100 cc.，濾過不溶性殘渣，以熱水洗滌至 SO_4^{2-} 不存為止（殘渣供 2 實驗）。

濾液用 NH_4OH 中和，再大過剩的加至 NH_3 臭發生為止。置水鍋上在 $60-70^\circ C$. 溫熱 10—15 分鐘，若 NH_3 的臭消失時，再加 NH_4OH 。濾過 $Fe(OH)_3$ ，以熱水洗滌至 SO_4^{2-} 不存為止（洗滌有時供以下試驗）。

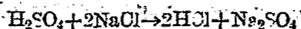
濾液及洗液調成 HCl 酸性，蒸發濃縮約成 300 cc.，煮沸，照實驗 8 用 $BaCl_2$ 沈澱之。

〔註〕有效硫，工業上（如製造硫酸的場合）焙燒硫黃礦而成 SO_2 ，所得的 S 稱為有效硫。

S 被王水、 Br_2 等氧化而成 H_2SO_4 。



加 $NaCl$ 而乾涸，為的是將 H_2SO_4 形成不揮發性的 Na_2SO_4 ；可加 HCl 而乾涸，為的是充分驅除 HNO_3 。



加 NH_4OH 之所以使 Fe 生澱，係由 $BaCl_2$ 生澱 $BaSO_4$ 時有妨害，故先除去之。此 $Fe(OH)_3$ 沈澱中有些包含硫酸鹽，故在精密的實驗，將此沈澱紙灰按(2)處理之。

(1)所得 S 之量與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中所包含的 S 之量相合，即示有效硫量。

酸不溶殘渣含有 SiO_2 不溶性矽酸鹽，Pb, Cu, Ba 等的硫酸鹽。

(2) 全硫黃的定量 將王水不溶殘渣(1)乾燥與燒卻濾紙灰一併移入鉗坩堝中，和 KNaCO_3 熔融，熔融塊溶化於熱水，殘渣濾過，洗滌濾液照實驗 8 處理。

(註) 全硫黃 (2) 的 S 之量與 (1) 的 S 之量之和，即為全硫黃。開始僅定量全硫黃量，則微粉試料即以(2)實驗處理。

(3) 硫酸及 Rb 的定量 秤取已在空氣浴 (115°C .) 乾燥的細粉試料約 1g., 盛於杯中，蓋上錶玻面，加濃鹽酸 10—15 cc., 次加濃硝酸約 10 cc., 煮沸至 H_2S 不發生為止。再移入蒸發皿，在水鍋上蒸發乾涸，而後放入 110°C . 的空氣浴中乾燥一小時半 [實驗 33 (1)].

殘渣用濃 HCl 濕潤，加濃 H_2SO_4 約 3 cc., 注意加熱至舉發 SO_3 白煙為止，冷卻後，加熱水 100 cc., 暫時煮沸，濾過，用 4% H_2SO_4 洗滌殘渣，再以含酒精 25% 的水洗至 SO_3 不存為止，乾燥，灼熱，秤量。

(註) 1. 不溶殘渣 有 $\text{SiO}_2 + \text{PbSO}_4 +$ 礦泥的組成。與 H_2SO_4 共熱，為的是令所有硫酸鹽和氟化物變為硫酸鹽，驅除 HNO_3 和 HCl 。此殘渣的灼熱按照實驗 31 (3) 註施行。

2. SiO_2 及 Pb 的分離 必要時，作如次的分離。

將坩堝內的殘渣移入杯中，加約含 10% NH_4OH 的 3N- NH_4Ac ，徐徐煮沸，靜置後，傾瀉上澄液，取少量濾液加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 1 滴不變黑為止，殘渣更以 NH_4Ac 浸出 PbSO_4 。殘渣濾過，乾燥，灼熱，秤量。此量與(3)所得量之總和示

PbSC₂ 之量。

殘渣以實驗 33 (1) 註 2 處理，測知 SiO₂ 之量。

3. 濾液及沉液 SiO₂ 及 PbSC₂ 前濾液按 Cu, Fe, Mn, Zn, Ca (實驗 31 (5), (6); 實驗 33 (2), (3); 實驗 31 (7); 實驗 33 (4)) 之順序而定量

之。

若礦石含有 Ag 時，以 HNC₃ 代替 HCl 將試料溶解，由 SiO₂ 及 PbSO₄ 的濾液先定量 Ag (實驗 31 (4)) 後，按上順序分別定量。

再，用原試料定量碳酸 (實驗 33 (6))。

實驗 35. [不溶矽酸鹽的分析]

試料 藍閃石 [Na₂Al₂Si₂O₁₀(Fe, Mg, Ca)Si₂O₅]; 角閃石 [Ca(Mg, Fe)₃(SiO₃)₇]; 斜長石 (NaAlSi₃SiO₈~CaAlSi₂AlO₈); 白雲母 (H₂KAl₃Si₃O₁₀); 正長石 (KNaAlSi₃O₈); 黑曜石 (十勝石 (KNa₃Al₂Si₁₀O₃₅); 陶土 (H₂Al₂Si₂O₇); 玻璃粉 (石英; 矽藻土; 酸性白土; 三合土 (此與實驗 33 同樣處理，可以酸分解之，但為練習起見，焙燒亦可)。

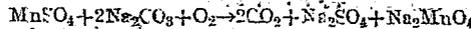
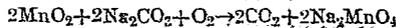
(1) 由熔融製液 稱取已在 100°—115°C. 空氣浴乾燥的微粉試料 1—3 g., 在漆光紙上混和其 6 倍 KNaCO₃ (用健粗的鉛絲或小玻璃棒充分攪拌)，將此混合物移入鉛坩堝中，坩堝先下填有漆光紙，以羽毛或筆掃入二張漆光紙上不殘留絲毫粉末為止，但混合物祇可裝滿至坩堝的一半，坩堝面上再覆蓋少量的 KNaCO₃ (此叫熔融合劑，係 Na₂CO₃ 與 K₂CO₃ 各一克分子量的混合物大約為 10 : 13, 其所以要這樣混合為的是令融點下降, Na₂CO₃, 852°C., K₂CO₃, 880°C., KNaCO₃, 690°C.), 熔融之。

熔融後稍冷，將坩堝及蓋一併放入盛有少量熱水的

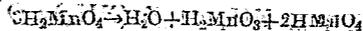
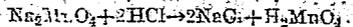
杯中，蓋上錶玻面，每加濃 HCl 1—2 cc.，待氣泡 CO₂ 的發生停止，且數次添加至矽酸膠狀沈澱不生爲度。熔融塊完全崩潰脫離坩堝後，撈出坩堝及蓋沖洗，全體移入蒸發皿，以下全與實驗 33 同樣處理，定量 SiO₂, Fe, Al, Mn, Ca, Mg。

(註) 1. 結晶水的測定 對於含有結晶水的試料，將乾燥試料裝於坩堝的熱求得恆量，重量的減量即示結晶水之量(實驗 3 與 4)。

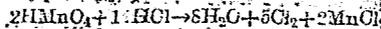
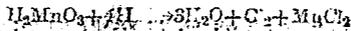
2. Mn 的存在 若有 Mn 存在，熔融塊即呈錳酸鹽之綠色。



於其中加 HCl，溶液就呈高錳酸之紅色，同時生亞錳酸(亦含三氧化錳)。



此等因多量的 HCl 和氯化物存在，即行分解，故將溶液移入蒸發皿之前，煮沸至紅色消失爲止。



(2) 鹼的定量 取乾燥(100°-115°

0. 的空氣浴)了的微粉試料約 0.5g.

與同量的昇華 NH₄Cl 在瑪瑙研鉢

裏研磨混合，再加不存鹼的 CaCO₃

3g. 充分混和。此混合物用漆

紙移入斯氏長形鉑坩堝(圖 30)中。

研鉢用 CaCO₃ 1g. 拭掃亦一併裝入坩內。

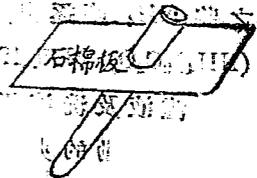


圖 30 斯氏坩堝

坩堝加蓋，插入開洞的石棉板上，其 4 分之 1 露出板上，令稍傾斜，用小火焰徐徐加熱 15 分鐘，使 NH_3 放出。漸次昇高溫度，最後熱至坩堝的 3/4，如此狀態繼續 50—60 分鐘。

冷卻後，輕敲坩堝的下部，取出焙燒內容物，裝於蒸發皿，若不易除去時，以水浸漬，令內容物軟化，洗出。皿上蓋上錶玻面，加水 50—75 cc.，放於水鍋上溫熱 30 分鐘，水若蒸發逸散，補給之，大粒再以研鉢磨碎作成微粒。

殘渣經熱水傾泌洗滌 4—5 回，而後移入濾紙，更以熱水洗至 Cl^- 不存為止（若全部溶解，則完全分解）。

濾液中加 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，熱之，濾過，熱水洗滌。此 CaCO_3 洗滌因含着鹼，故溶於 HCl ，再以 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作再洗滌，濾過，熱水充分洗滌。

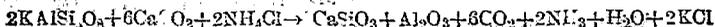
合併兩濾液及洗液，於蒸發皿內在水鍋上完全蒸發乾涸，在 110°C . 的空氣浴中乾燥，再以動搖的小火焰靜熱之，將 NH_4 鹽逐出。冷卻後溶於少量的水，加 NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，靜置 12 小時後，濾過，除去痕跡的 Ca 。

濾液及洗液用秤量的鉛皿或大型坩堝徐徐熱蒸發乾涸，再以轉動的火焰除去 NH_4 鹽。冷卻後，以 HCl 濕潤，使碳酸鹽變成氯化物，再蒸發灼熱，形成 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ，秤量（工業的此量認做 KCl ，結果以 K_2O 表之）。

（註）1. 斯氏長形鉛坩堝 (Lawrence's finger-shaped crucible)。

長 8 Cm, 口徑 2 Cm, 底徑 1.5 Cm. (Tread. 425), 有於焙燒中防鹼揮發的利點。若無此坩堝時, 以普通坩堝代用。

2. 焙燒 若與 NH_4Cl 及 CaCO_3 焙燒, 鹼形成氯化物。



Ca 鹼除去, 可以碳酸鹽或草酸鹽之混。 CaCO_3 或 CaC_2O_4 除去時, 所得的液多量時, 移入秤量的鉛皿和坩堝之前, 以燒杯濃縮, 而後每次少量移入, 蒸發。

NH_4 鹽的除去, 避免赤熱。K, Na 亦有消失之虞, 融點 KCl 為 772°C , NaCl 804°C 。 NH_4 鹽完全驅除, 應待白煙不出為度。

本法所使用的試藥, 都得毫無含有 K, Na 等不純物。

3. K, Na 的分離 有直接法與間接法二種。

(i) 間接定量法 殘渣 ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) 溶解於 20 cc. 熱水, 照實驗 9 定量氯, 由以下計算求 F_2O 及 Na_2O 之量。

這種間接法往往用於分離困難時, 但一般誤差很大。次舉算出法的一例。

$$\text{NaCl} + \text{KCl} \dots \dots \dots 0.0688 \text{ g.}$$

$$\text{AgCl} = 0.1523 \text{ g.} \quad \therefore \text{Cl} = 0.0377 \text{ g.}$$

$$\text{設 NaCl} = x \text{ g,} \quad \text{則 KCl} = (0.0688 - x) \text{ g.}$$

$$x \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}} + (0.0688 - x) \frac{\text{Cl}}{\text{KCl}} = 0.0377$$

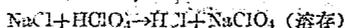
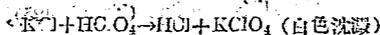
$$\text{即} \quad x \frac{35.46}{58.46} + (0.0688 - x) \frac{35.46}{74.56} = 0.0377$$

$$x = 0.0379 \text{ g.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4.00\% \\ 3.59\% \end{array} \quad (\text{NaCl } 0.0379 \text{ g.})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4.00\% \\ 3.59\% \end{array} \quad (\text{KCl } 0.0309 \text{ g.})$$

(ii) 直接定量法 (K 的分離) 殘渣溶於熱水 20 cc. 中, 加入 20% HClO_4 , 不鹼量的 1.5 倍以上, (20% HClO_4 5 cc. 相當於混合氯化物約 0.2 g. 或比 1 cc. 相當於 K 的 0.09 g.) 置於砂盤上, 邊攪拌, 一邊蒸發至糖漿狀為止。



加少量的熱水，繼續蒸發，HCl 出完，若有 $HClO_4$ 混白色蒸氣放出，再加熱水蒸發。此操作中蒸去尚有 $HClO_4$ 時時補給。 $HClO_4$ 要全使 KCl 及 NaCl 變成其鹽，需充分之量，蒸發有令 HCl 完全驅除的必要。 $NaCl$ 固不溶於酒精，與 $KClO_4$ 一同殘留。

冷卻後，按重量比添加含有 0.2% $HClO_4$ 的 97% 酒精 20 cc.，充分攪拌。但注意不使 $KClO_4$ 過於細碎。靜置後，將上澄液傾瀉於古氏坩堝，殘渣再用上記酒精液洗滌傾瀉，不令沈澱落入坩堝（古氏坩堝的石棉層不厚，沈澱往往逃過）。

殘渣在水浴上徐徐溫熱，除去酒精，溶解於含有 $HClO_4$ 5 cc. 的熱水 10 cc. 中，蒸發至 $HClO_4$ 白煙不出為度。若在火焰上燒熱 $HClO_4$ 與酒精的混合物，就有爆炸的危險。

冷卻後，加上記酒精液 1 cc.，完結再沈澱，用掃除棒將沈澱移入古氏坩堝，以 97% 酒精 50—75 cc. 洗滌，在 130°C. 乾燥，形成 $KClO_3$ 稱量。

Na 之量由與 KCl+NaCl 之量的差計算。 $KClO_4$ 不溶於水尤其是溶於酒精，而 $NaClO_4$ 則有溶於水及酒精的特性，本法就利用牠們這種性質的差異。

(iii) 直接定量法 (Na 的分澱) 於 1 cc. 中含有 8 mg. 以下 Na 的溶液，按 1 與 8 的比例，添加醋酸鉍錒試藥 8 cc.，Na 就形成醋酸鉍錒鈉 $[NaAc \cdot ZnAc_2 \cdot 3(UO_2Ac_2) \cdot CH_2O]$ 黃色沈澱。放置 30 分鐘，用古氏坩堝連上吸收器濾過，每以試藥 2 cc. 洗滌 5—10 次，次用 95% 酒精洗滌，最後用乙醚洗滌。乙醚的臭不存時，稱量之。

本法非常迅速而且正確，K, NH_4 , Mg, Ca, Ba, Sr 等存在亦無妨。K 在 1 cc. 中含 50 mg. 以內毫無影響。若 K 多量時，以 NH_4ClO_4 除 K 而後試驗。

試藥 (a) 於醋酸鉍錒 $[UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ 40 g. 與 30% 醋酸 6 g. 中加水 50 cc. (b) 於醋酸錒 $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ 30 g. 與 30% 醋酸 3 g. 中加

水 50 cc.。此兩液分別調製，混和同量，加溫，放置 24 小時後，濾過即可使用。
用醋酸錳代替醋酸鈣亦可得同樣正確結果，但本法需用耐玻璃製容器。

第十七節 水的分析

實驗 36. [飲料用水的分析]

試料：天然水，地下水，河水，冰等。 濾過的濾過，濾渣供分析，濾紙上的殘渣作為浮游物試驗。

(1) 全固形物 大型蒸發皿盛試料 250—1000 cc.，在水鍋上約濃縮至 50 cc. 後，用蒸餾水洗入已經稱量的鉑蒸發皿中，蒸發乾涸，於 105°C. 的空氣浴中乾燥三小時，移入乾燥器內冷卻，稱量。結果 1 升中的全固形物以 mg. 數表之。

[註] 乾固物的處理 溶於水與 HCl，定量 Fe, Al, Ca, Mg⁺⁺ 及鹼(實驗 31—35)。

(2) 硬度的測定 (A) 全硬度 取試料 100 cc.，盛於有塞的錐瓶(容量 500 cc.)中，劇烈振盪後，開塞，用連結着吸引器的玻管吸出空氣(CO₂)，而後每加標準肥皂液 1 cc.，充分振盪，直至 5 分鐘內泡不消失為止，即係終點。

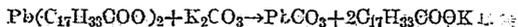
其次，於新的試料加肥皂液的必需量之 2/3，預盪，其餘的 1/3 每加 2—3 滴振盪一次，決定 5 分鐘泡不消逝之點，由此時所要量按表計算硬度。……

(B) 永久硬度及暫時硬度 於上記的錐瓶盛取試料

200 cc. 在水鍋上煮沸 90 分鐘, 冷卻後以蒸餾水稀釋成 200 cc. 其 100 cc. 與 (A) 同樣滴定。此量作為永久硬度。

全硬度 - 永久硬度 = 暫時硬度

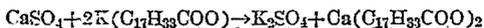
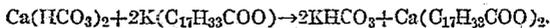
(註) 1. 標準肥皂液的調製及標定 (a) 油酸鉛軟膏 取油酸鉛 150 g. 用水鍋軟化之, 加 K_2CO_3 40 g., 以研鉢充分研磨, 加酒精, 攪拌, 靜置後濾過, 濾液 (油酸鉀) 在水鍋上乾涸, 其 20 g. 溶於比重 0.922 的酒精調成 1 升。



(b) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.523 g. 溶於水, 調成 1 升。此 100 cc. 相當於 0.012 g. 的 CaO , 即德國硬度 12 度。

(c) 標定 以肥皂液滴定 $BaCl_2$ 液 100 cc., 其 45 cc. 時可使泡沫不消似的標定肥皂液。濃時, 用比重 0.922 的酒精稀釋。

2. 反應原理 (Clark 法) 鉀或鈉肥皂 (脂酸鹼類) 少量亦可增大水的粘着性, 振盪時生泡沫, 但鈣及鎂肥皂 (脂酸鹼土類) 則成不溶性沈澱, 此沈澱的終結由振盪時持續的泡沫生成認定, 作為沈澱容量分析。但 CO_2 存在, 妨害泡沫的生成, 故得注意不含其混入。



3. 硬度 (Hardness) 凡水 100 cc. 中含有 CaO 1 mg. 的, 即為硬度 1 度。 MgO 可與等量的 CaO 換算, 即 1.4 MgO = 1 CaO 。此係德國硬度, 此外有英、法、美等硬度。

暫時硬度起因於 Ca, Mg 的重碳酸鹽存在, 煮沸之, 變成碳酸鹽而沈降; 永久硬度起因於 Ca, Mg 的硫酸鹽存在, 煮沸亦不沈降, 溶存水中。

4. 計算法 肥皂液的消費量不與硬度成正比, 軟水比較的多量需要肥皂液。

試料探取量.....100 cc.

肥皂液用量.....22.8 cc.

由下表, 硬度 = $5.5 + (0.277 \times 0.2) = 5.6$

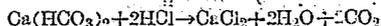
◎ 硬 度 表

肥皂液 (cc.)	德 國 硬 度	對於肥皂液 1 cc. 的硬度數
3.4	0.5	
5.4	1.0	0.250
7.4	1.5	
9.4	2.0	
11.3	2.5	
13.2	3.0	
15.1	3.5	0.260
17.0	4.0	
18.9	4.5	
20.8	5.0	
22.6	5.5	
24.4	6.0	
26.2	6.5	0.277
28.0	7.0	
29.8	7.5	
31.6	8.0	
33.3	8.5	
35.0	9.0	
36.7	9.5	0.294
38.4	10.0	
40.1	10.5	
41.8	11.0	
43.4	11.5	0.31
45.0	12.0	

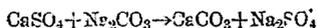
5. 定量別法 (i) 重量法: 由(1)試驗的全固形物之分析, 定量 CaO 及 MgO 可得硬度。

(ii) Hshner 法 (a) 暫時硬度: 取試料 100 cc., 以甲基橙作指示藥, 用 $\frac{N}{10}$

HCl 滴定(實驗 11—16)。



(b)永久硬度：於試料 100 cc. 中加過剩的 $\frac{N}{10}$ Na_2CO_3 (10—20 cc.)，在水鍋上蒸發乾涸，殘渣以煮沸蒸餾水少量處理，濾過，熱水洗滌四次。濾液及洗滌液冷卻後加甲基橙，以 $\frac{N}{10}$ HCl 逆滴定過剩的 Na_2CO_3 。



暫時硬度 + 永久硬度 = 全硬度

但本法不適用於含鹼之水之定量。

(3) 還原力 錐瓶盛取試料 200 cc.，加 10% (2.5 N) NaOH 5 cc. 與 $\frac{N}{100}$ KMnO_4 10 cc.，約煮沸 10 分鐘。冷卻至 $50^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$., 加 H_2SO_4 (1:3) 5 cc.，又煮沸 10 分鐘，冷卻後，加 $\frac{N}{10}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10 cc. 而呈無色，以 $\frac{N}{100}$ KMnO_4 逆滴定(設此量為 x)，結果以 mg. 數表示還原 1 升水所需的 KMnO_4 。

(註) 1. 計算法 $(10+x)$ cc. — 100 cc. = 還原試料所需的 KMnO_4 之量。
100 cc. 係相當於 $\frac{N}{10}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10 cc. 的 $\frac{N}{100}$ KMnO_4 之量(實驗 17—20)。

2. 有阻物 含量可由還原力乘 5，所消費的氧之量換算而得，又可由全固形物扣除成灰分，自全固形物量減去灰分量而得。

(4) 遊離氨 取試料 300 cc.，加 Na_2CO_3 及 NaOH 各 0.5 g.，充分振盪靜置，使鹼土類鹽洗滌後，以無色玻璃圓筒盛取上澄液 100 cc.，加 Nessler's reagent (實驗 15 註 1)。

於另一同大的圓筒加蒸餾水 95—100 cc. 及 Nessler's reagent 1 cc., 自滴管滴加標準 NH_4Cl , 攪拌, 比色, 求其與前者同色度之點。結果以 mg. 數表示 1 升中的 NH_3 。

(註) 1. 標準溶液 NH_4Cl 0.344 g. 調成 1 升。此液 1 cc. 相當於 NH_3 0.1 mg.。使用此液, 由同色度所要之量 (cc.), 即能算知試料 100 cc. 中的 NH_3 量 (mg.)。

2. 比色法 (Colorimetry) 使一種物質變為適當的化合物出現特有的色, 與此色為標準比較而定量之, 此法用於微量物的定量。

3. 精密法 蒸餾液盛試料 500 cc.; 加 NaOH , 蒸餾之, 由餾出液 100 cc. 檢定銨鹽。瓶內的殘留物加酸性 KMnO_4 (將 KOH 200 g. 與 KMnO_4 8 g. 溶於水, 調成 1 升, 煮沸 1—2 分鐘即成) 40 cc.; 取蒸出液檢定銨鹽。

(5) 氯化物 試料 100 cc, 盛於蒸發皿, 用 2—3 滴 K_2CrO_4 作指示藥, 以 $\frac{\text{N}}{10}\text{-AgNO}_3$ 滴定之。結果 1 升中的 Cl_2 以 mg. 數表示 (實驗 29)。

(註) 1. 試料水的酸性 滴定前, 加酚酞試液 2—3 滴試之, 呈現紅色時, 約以 0.1 N 或 0.05 N 的 H_2SO_4 中和。若對甲基橙呈酸性時, 加稍過剩的純 CaCO_3 , 或以 0.1 N 或 0.05 N 的 Na_2CO_3 中和之。將此所得的中性溶液在蒸發皿中濃縮, 確定沒有不溶於其側壁殘留着的殘渣; 而後滴定。

2. 濁濁法 (Turbidimetry) 令生特有的沈澱把液濁濁, 與此濁濁度合標準的比較的一種比色法, 微量的 Cl^- , SO_4^{2-} 等可以分別形成 AgCl , BaSO_4 而作比較定量。

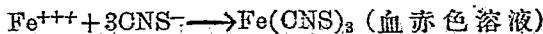
(6) 硝酸鹽 試料 40 cc. 中徐加馬錢子鹼液 5 cc. 與濃 H_2SO_4 50 cc., 熱至 $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$, 即成黃色, 冷卻後移入比

色用圓筒，別備蒸餾水 35—40 cc.，加馬錢子鹼液 5 cc. 及濃 H_2SO_4 50 cc.，亦裝入另一比色用圓筒，每滴加標準 KNO_3 而行比色。結果 1 升中的 N_2O_5 以 mg. 數表之。

(註) 試藥 (a) 馬錢子鹼液 (Brucine) 水 100 c. 中加濃硫酸 30 cc.，溶解 0.02—0.03 g. 的馬錢子鹼 ($C_{22}H_{29}N_2O_4$)。

(b) 標準 (KNO_3) 0.187 g. 用水配成 1 升。此液 1 cc. 相當於 0.1 mg. 的 N_2O_5 。

(7) 鐵的定量 將試料 100 cc. 調成 HCl 酸性，加飽和溴液令水呈赤色為止，將鐵氧化，過剩的 Br_2 ，煮沸驅除，冷卻後，移入比色用圓筒，加 1N-KONS，稍過剩全容調成 100 cc.，與標準鐵明礬溶液比色。



結果 1 升中的鐵以 mg. 數表之。

(註) 標準鐵明礬 將 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 0.3636 g. 溶解於水調成 1 升。此液 1 cc. 相當於 Fe 0.1 mg.

第十八節 電解分析

若於金屬鹽的溶液通以電流，金屬即在電極的表面析出。應用此理的分析叫做電解分析 (Electrolytic analysis) 或電氣分析 (Electroanalysis)，可以迅速而且正確的定量 Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni, Sb, Sn 等。

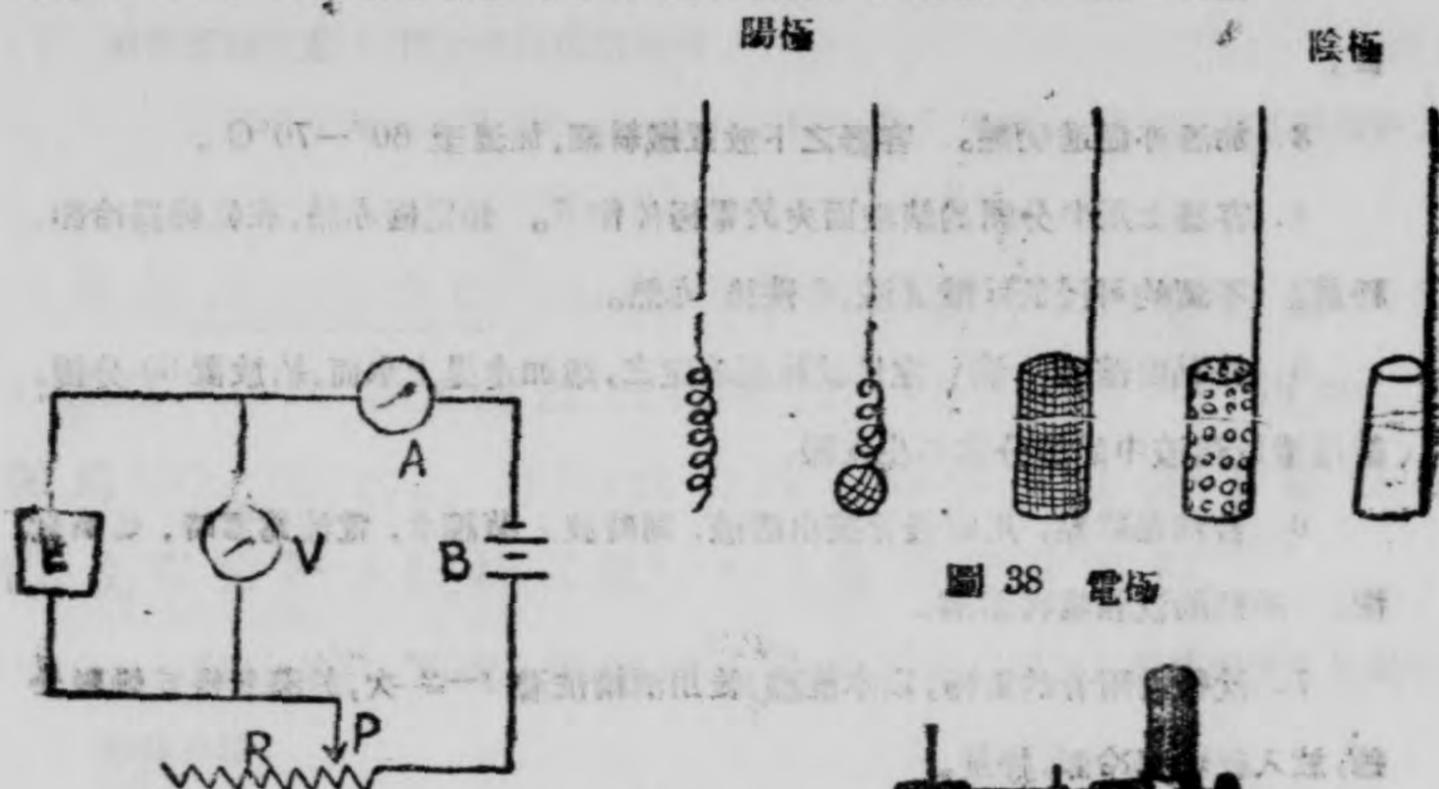


圖 37 裝置的連結

- A: 電流計(5 安培)
- B: 電池(1—6 伏特直流)使用鉛蓄電池(約 2 伏特)三個頗為便利。
- E: 分析裝置
- V: 電壓計(15 伏特)
- R: 抵抗器(15 歐姆, 2 安培)



圖 38 電極

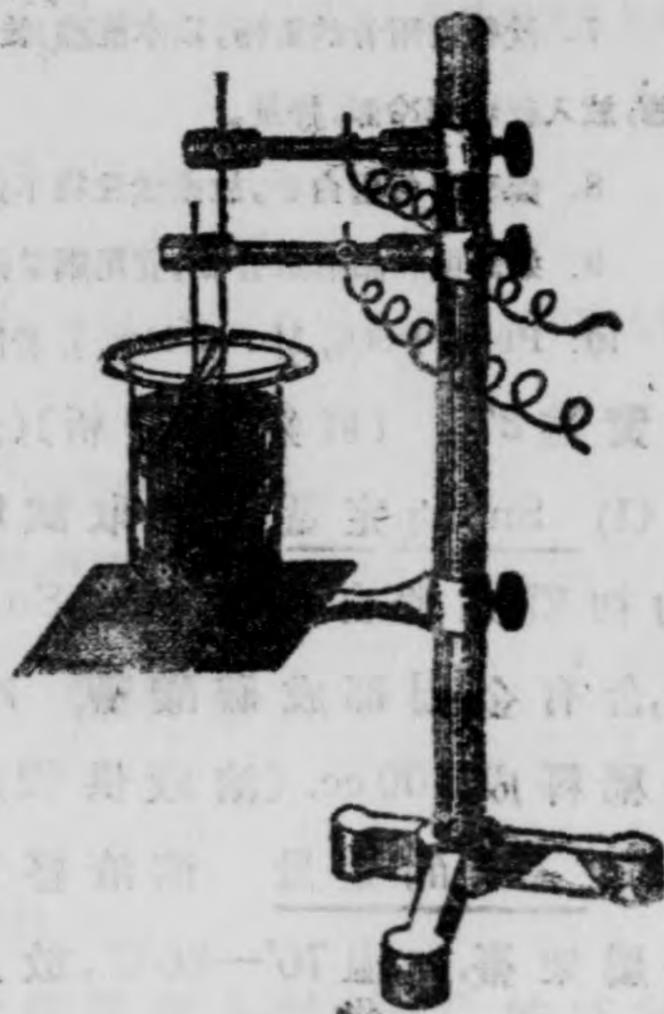


圖 39 分析裝置

〔註〕 實驗注意

1. 盡量促成沈積物堅硬而且平滑。

2. 攪拌液，進行迅速，且可防分極作用，攪拌迴轉電極而行，有其特別的裝置。
3. 加溫亦促進反應。容器之下放置鐵絲網，加溫至 60° — 70°C 。
4. 容器上用半分開的錶玻璃夾於電極杯作蓋。鉑電極赤熱，在乾燥器冷卻，秤量。不潔的可浸於硝酸混液，洗後，赤熱。
5. 終點由溶液 1 滴行定性試驗而確定之，添加水提上水面，終放置 30 分鐘，新浸液於溶液中的部分常不生沉澱。
6. 若到達終點，用虹吸管拔出溶液，同時放入蒸餾水，電流為零時，即斷電流。不然則沉澱物再溶解。
7. 沈澱物附着的電極，以水洗滌，後用酒精洗滌 1—2 次，於蒸氣浴乾燥數分鐘，放入乾燥器冷卻，秤量。
8. 鹵素因侵蝕白金，故鹵素化物不適於電解分析。
9. 如錒則與鉍形成合金，宜用銅電極或鍍銅的鉍電極。
10. Pb 或 PbO_2 , Mn 成 Mn_2 ，於陽極析出，其他金屬則於陰極析出。

實驗 37. (真鎊的分析)(參照實驗 31)

(1) Sn 的定量 約取試料 1 g., 按實驗 31 (1), (2), (3) 的初項處理，自殘渣定量 Sn, 濾液加熱至 SO_3 白煙發為止，含有金屬都成硫酸鹽。冷卻後加 $2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 10 cc., 以水稀釋成 100 cc. [溶液供 (2) 實驗]。

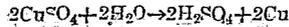
(2) Cu 的定量 溶液盛於鉑皿中，安置接續於陽極的金屬架臺，加溫 70° — 80°C ，放入已經秤量的陰極，用鉛蓄電池 1 個(約 2 伏特)電解[溶液供 (3) 實驗]。

(註) 終點 溶液若失藍色，則取溶液 1 滴使與 $\text{K}_4\text{F} \cdot (\text{CN})_6$ 1 滴接觸，若變成赤色，即為終點。



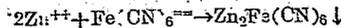
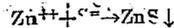
或按實驗注意 5 提上水面檢定亦可。

解終了時不切電流而上陰極，以實驗注意 7 處理。但水洗液盛於皿內。

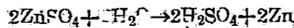


(3) Zn 的定量 Cu 沈澱了的溶液 (2) 中加酚酞試藥 1 滴，以 NaOH 使其變紅色後，更加 1N-NaOH 20—30 cc.，稀釋為 150—200 cc.。將 Cu 沈着的電極作為陰極 (實驗注意 9)，在電位 3—4 伏特，電流 0.8—1 安培之下電解。

[註] 終點。溶液 1 滴，與 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 或 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 滴接觸而呈白濁時，即為終點。



此定量中，NaOH 將遊離的 H_2SO_4 中和。NaOH 不足，即生澱粉狀沈澱物，不附着電極。



定量終了，電極投入稀硝酸中加熱，將沈澱物溶解除去。

第十九節 燃料分析

實驗 38. (煤的分析)

試料 與礦石的場合同樣作成微粉。

(1) 水分 試料 1 g 坩置錶玻面上，於 105°C . 的空氣浴中，乾燥一小時，在乾燥器冷卻後，秤量，其減量即為水分。

(2) 揮發物 坩堝盛試料約 1 g，加蓋熱之，待蓋下逸

出的氣體燃燼後，再加熱 1 分鐘，乾燥中冷卻，稱量（殘渣供 (3) 實驗）。

$$\text{揮發物(減量)\%} - \text{水分\%} = \text{揮發分\%}$$

〔註〕 正確度 不論測法方法如何，易生差異，精密的實驗在一定條件之下，施行操作。

(3) 灰分及骸炭分 將揮發物測定後坩堝內的殘渣 (2) 徐徐灼熱，待殘渣中不認有黑色物，冷卻稱量。此量係灰分，減量係骸炭分〔殘渣於必要時按 (4) 實驗註處理〕。

$$\text{固定碳\%} = 100\% - (\text{水分\%} + \text{揮發分\%} + \text{灰分\%})$$

(4) 硫黃 取試料 1 g. 及 Eschka 合劑 (MgO 2 分與 Na_2CO_3 1 分) 1.5 g. 將試料與合劑的半量用小玻璃棒在漆光紙上充分混和，移入放於另一漆光紙上的坩堝中，二紙上殘留物完全掃入坩堝內，其上層覆蓋所餘半量的合劑，徐徐熱，待煙與臭氣不發生，灼熱之，硫完全灰化。

稍冷卻後，用 50 cc. 的熱水洗入杯中，加飽和溴水 15 cc.，煮沸 5 分鐘〔實驗 34 (1) 註〕。濾過，殘渣再用少量的水煮沸，濾過，熱水洗滌。併合全部的濾液及洗液，加濃 HCl 15 cc.，煮沸，驅除 Br_2 ，加 BaCl_2 ，按實驗 8 定量。

〔註〕 全硫黃及可燃性硫黃 以上所得的叫做全硫黃。硫酸鹽以外的硫黃特有稱為可燃性硫黃的。可燃性硫黃的定量，於灰分 (3) 加 HCl 20 cc.，煮沸 5 分鐘，於濾過的濾液加 FeCl_3 測定之。

$$\text{全硫黃\%} - \text{灰分中的硫黃\%} = \text{可燃性硫黃\%}$$

(5) 熱量 (Calorific power) 試料 2 g. 與媒燃劑 (KClO_3 三分 KNO_3 一分) 20—25 g. 在漆光紙上充分混和, 用蒸氣浴乾燥. 別備 KNO_3 濃液, 浸漬木棉絲 (脫脂棉更好), 而後作乾燥的導火線.

將導火線裝入銅管 a 中, 封上試料混合物插於 b 之上. 其次燃點導火線, 正在 b 將爆發時, a 以 c 掩入盛有水的 d 玻璃圓筒中, 將 c 上下充分攪拌. 爆發終了, 泡不再出, 打開 c 上的

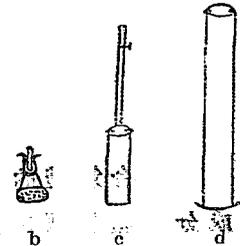


圖 40 湯氏熱量計

由爆發前後水的溫度之差, 計算發熱量.

(註) 1. 計算法 於上昇溫度補正其 10% (熱量計吸收的溫度) 作為全上昇溫度, 此數 1000 倍, 即得發熱量.

今設試料為 2 g., 於 2 升水中令其爆發.

燃燒前水的溫度	13.2°C.
燃燒後水的溫度	20.51°C.
上昇溫度	7.31°
熱量計吸收溫度	0.73°
全上昇溫度	8.04°

$$\therefore \text{發熱量} = 8.04 \times 1000 = 8040 \text{ Cal./kg.}$$

2. 熱量計 (Calorimeter) 有 Bomb 及 Thompson (湯氏) 兩種, 前者精密, 後者粗略.

又用煤的元素分析法(第21節),求C及H之量,由公式計算發熱量。式中
元素符號各為%, W 係水蒸氣的%

$$\text{發熱量} = 81 C + 290 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 S - 6 W.$$

第二十節 氣體分析

混合氣體的分析叫做氣體分析(Gas analysis),通常各成分氣體作個別測定,以容積百分比表之。

(註) I. 實驗注意

最可注意的是因溫度及氣壓變化的容積變化,精密的實驗則用夾式,將換算標準狀態即 0°C, 1 氣壓(760 mm.)的容積。

$$V_0 = \frac{V(B_0 - W)}{760(1 + \alpha t)} \quad \text{或} \quad V_0 = \frac{V(P_0 - W) \cdot 273}{760(273 + t)}$$

V_0 = 標準狀態的氣體容積

V = $t^\circ\text{C}$, B mm 下, 在水上所測得的容積。

W = 水蒸氣的壓力。

α = 氣體膨脹係數。

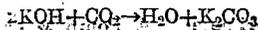
B_0 = 將 $t^\circ\text{C}$. 時氣壓 B mm 換算為 0°C. 時氣壓, 即由 B 按次之割合減去亦可。

5°—12°C..... 1 mm..... 21°—28°C..... 3 mm.

13°—20°C..... 2 mm..... 29°—35°C..... 4 mm.

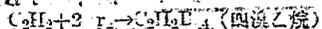
II. 氣體吸收劑

1. CO_2 KOH (溶解 500 克或成 1 升)



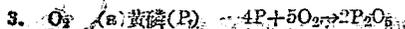
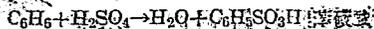
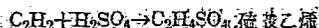
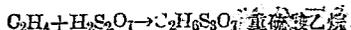
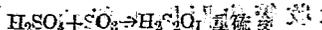
2. 碳化氫 [乙炔(C_2H_2), 乙炔(C_2H_4), 苯(C_6H_6)]

(a) 1% Br_2 水 $(\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \text{ (二溴乙烷)})$



C_2H_2 事實上雖被吸收, C_6H_6 不能吸收。

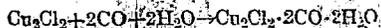
(b) 發煙 H_2SO_4 25% 溶液含 SO_3 25% 以上, 結晶 H_2SO_4 在 $60^\circ C$ 熱水中融解, 注加於濃 H_2SO_4 中能成 65%。



(b) 羰性沒食子酸鉀 $(C_6H_3(O_2K)_3)$ [將羰性沒食子酸 $(C_6H_3(OH)_3)$ 與 KOH 溶解於上說 KOH 1 升中]。

4. CO (a) Cu_2Cl_2 酸性液 (取 30 g. 加水 50 cc. 濃 HCl 150 cc. 於此褐色液中加入金屬銅片, 盛瓶中加入蓋, 放置 1—2 日, 成透明後使用)。

(b) Cu_2Cl_2 鹼性液 於 200 g. 加 25% NH_4Cl 750 cc., 振盪, 再添加比重 0.91 的 NH_4OH 250 cc., 液中放置金屬銅片)。



實驗 29 [煤氣的分析] (Hempel, 黑培爾氏法)

(1) 試料採取 洗滌瓶內裝盛蒸餾水, 通入欲分析的氣體令其飽和, 此液滿盛深取管 (量氣體管), 上部的橡皮管用鉗閉着。此管的上部連結氣體管, 開鉗, 導入氣體, 放降水準管, 導入稍較 100 cc. 多量的氣體。此時閉鉗, 提上水準管, 作成 100 cc. 氣體受壓力, 上部的鉗稍開, 正確取得 100 cc.

(2) CO_2 的定量 滴管內預先裝滿內容液達於上部標準線為止，如圖連結於裝有 KOH 的氣體吸收液管上，提上水準管，打開上部的鉗，氣體移入吸收管內，關閉上部的鉗，振盪吸收管三分鐘。

次將水準管放低，開鉗，待 KOH 達到標準線時，即將鉗關閉。水準管的上面上升至滴管的水面，讀記已被吸收的氣體之量。同樣再三操作，直至容積不生變化為止〔殘量供 (3) 實驗〕。

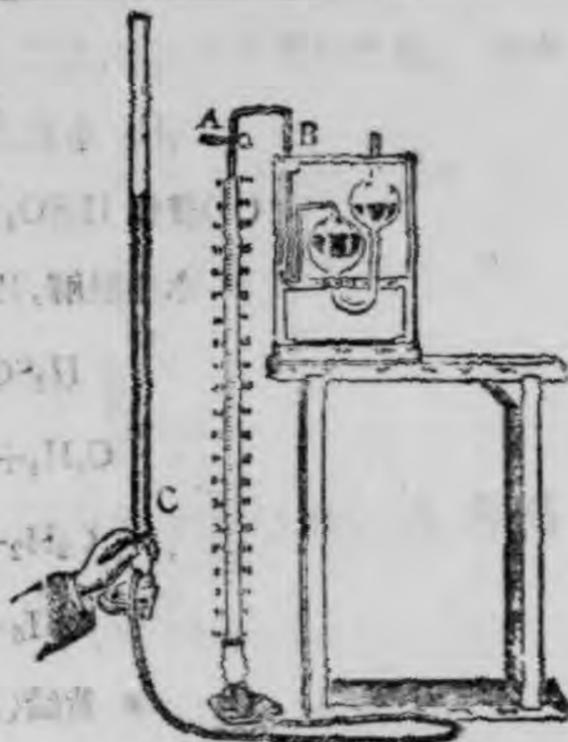
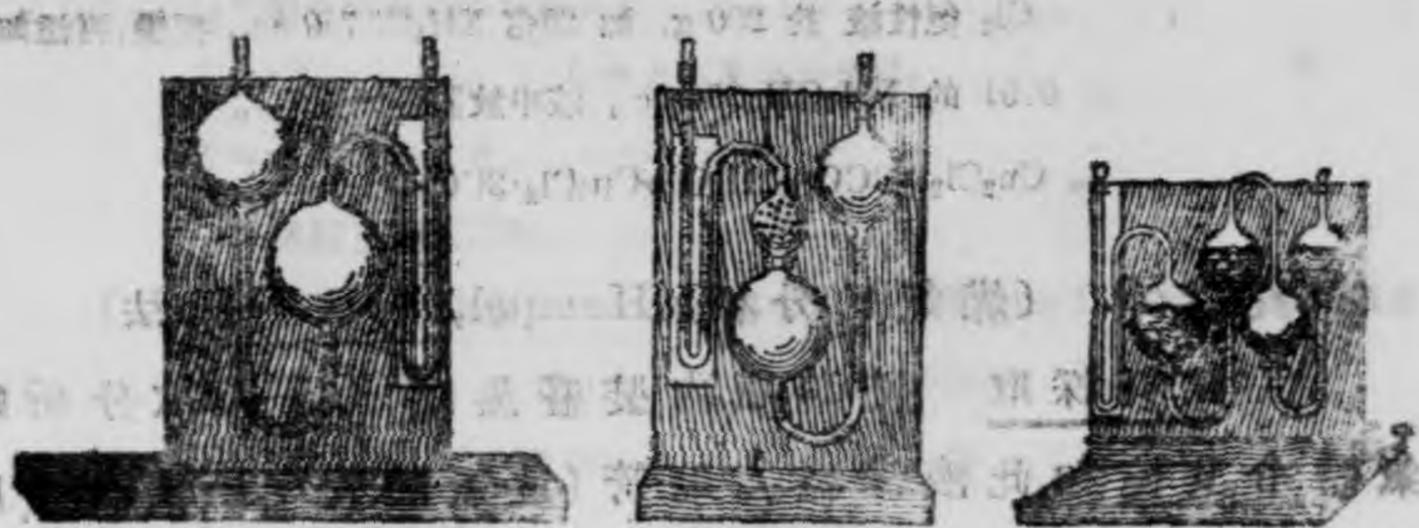


圖 41 墨培爾氣體分析裝置
A: 量氣體管
B: 氣體吸收液管
C: 水準器



(a) CO_2 吸液管 (用 KOH, CaCl_2)
(b) 碳化氫吸液管 (用發煙 H_2SO_4)
(c) O_2 吸液管 (用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$)



圖 42 氣體吸收液管

(3) 碳化氫的定量 CO_2 定量的殘量(2)與上(2)實驗同樣於發煙硫酸吸液管[圖 42 (b)]內出入四次,最後一度導入 KOH 的吸液管,將酸性氣體吸收後,再由滴管讀取容積[殘量供(4)實驗]。

[註] H_2SO_4 注意不令水入硫酸中,不令酸接觸橡皮管。

(4) O_2 的定量 將碳化氫定量後的殘量(3)導入焦性沒食子酸鉀或黃磷中測定之[殘量供(5)實驗]。

[註] 黃磷 使用 P 時,管內放置 3—4 分鐘,白煙消盡後測定之。若不生白煙,示碳化氫的吸收不完全,需得再經一度發煙硫酸處理後,使與 P 作用,若如此亦不生白煙時,則氧不存含。

(5) CO 的定量 使 O_2 定量後的殘量(4)為 Cu_2Cl_2 的

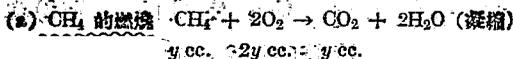
HCl 性或 NH_4OH 性液所吸收。若用 NH_4OH 性液時，終了後導入盛有 $5\text{N}-\text{HCl}$ 的吸管，除去氣體中的 NH_3 [殘量供 (6) 實驗]。

(6) H_2 及 OH_2 的定量 CO 定量後的殘量 (5) 之 15—16 cc. 送入盛有汞的爆發量管中，通入空氣 100 cc.，提下水銀管，稍減壓。次將球上部的白金極連結於小型感應圈，行火花放電，使其燃燒，讀記容積的減量所生的 CO_2 以 KOH 定量之。

以上 (1) 至 (6) 定量後的殘量 (%) 即為 N_2 。

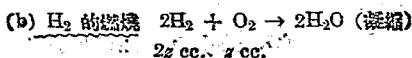
[註] 1. 計算法 經燃燒後容積的減量 = x cc.

KOH 吸收後容積的減量 = y cc.



CH_4 的容積 = CO_2 的容積 = y cc.

燃燒後容積的減量 = $(y + 2y)$



H_2 的容積 = $2 \times (\text{O}_2 \text{ 的容積}) = 2z$ cc.

燃燒後容積的減量 = $2z + z = 3z$ cc.

$$\therefore x = 2y + 3z, \quad z = \frac{1}{3}(x - 2y), \quad 2z = \frac{2}{3}(x - 2y) \text{ cc.}$$

$$\text{即} \begin{cases} \text{CH}_4 \text{ 的容積} = y \text{ cc.} \\ \text{H}_2 \text{ 的容積} = \frac{2}{3}(x - 2y) \text{ cc.} \end{cases}$$

此外，(6) 實驗測定燃燒後容積的減量，以 P 定量 O_2 的成量代之亦可。 詳

以所加空氣 100 cc. 中的 O_2 之量為 20.9 %, 故

$$20.9 \text{ cc.} - \text{殘餘的 } O_2 \text{ cc.} = \text{燃燒所需 } O_2 \text{ cc.} = (x+2)y \text{ cc.}$$

2. 精密法 欲正確測定 H_2 與 CH_4 , 將試料與 O_2 混和在裝有 Pd 石棉的毛細管加熱, H_2 形成 H_2O 定量之, 其殘餘在煤質重量處理而定量 CH_4 .

(7) 煤氣分析實例

(a) 吸收分析

試料氣體		99.7 cc.		
成分	吸收劑	吸收後的容積	容積減少	容積百分率
1. CO_2	苛性鉀液	95.9 cc.	3.8 cc.	3.81%
2. C_2H_2 等	發煙硫酸	91.2 cc.	4.7 cc.	4.71%
3. O_2	焦性沒食子酸液	90.6 cc.	0.6 cc.	0.66%
4. CO	二氯化二銅	80.7 cc.	9.9 cc.	9.93%

(b) 爆發分析

1. H_2 及 CH_4

殘留氣體使用量	12.2 cc.	(相當試料氣體 15.07 g.)	
殘留氣體 + 空氣	99.0 cc.		
爆發後的容積	79.0 cc.	總容積減少量.....20.0 cc.	
CH_4 ...KOH 處理後的容積	74.4 cc.	因 CO_2 容積的減量 = CH_44.6 cc.	30.52%
		因 CH_4 燃燒容積的減少.....9.2 cc. (= 4.6 × 2)	
		因 H_2 燃燒容積的減少.....10.8 cc. (= 20.0 - 9.2)	
H_2 ...氫的容積.....	7.2 cc.	(= 10.8 × $\frac{2}{3}$)	47.78%

2. N_2

殘留氣體量	12.2 cc.	(相當試料氣體 15.07 g.)
其內 CH_4 量	4.6 cc.	

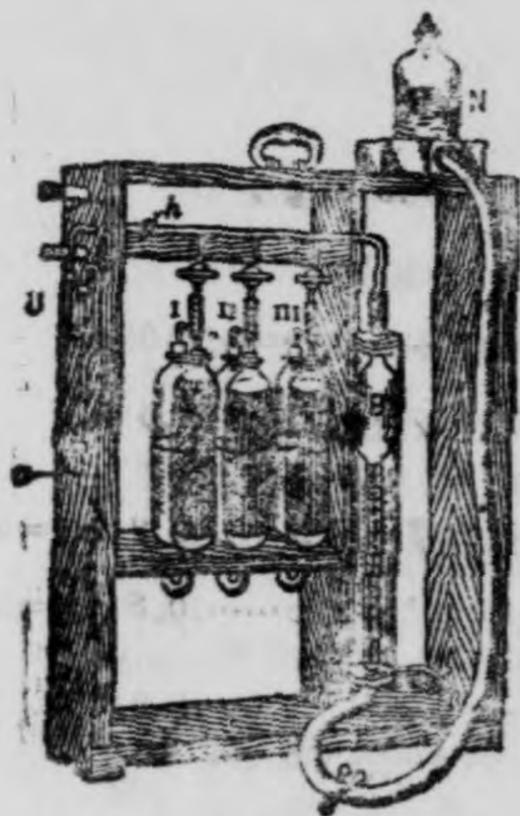
其內 H_2 量 7.2 cc.
 N_2 量 0.4 cc. (=12.2-4.6-7.2) 2.65%

其分析結果如次：

CO_2	3.81	容積 %
C_nH_{2n} 等	4.71	容積 %
O_2	0.6	容積 %
CO	9.93	容積 %
CH_4	30.52	容積 %
H_2	47.78	容積 %
N_2	2.65	容積 %
計	100.00	容積 %

實驗 40. [煙道氣體的分析][奧薩特(Orsat)氏法]

(1) 準備 於 I, II, III 各盛吸收劑 110 cc.。將 N 提上



- B: 100 cc. 氣體量管(外包冷水圓筒)
- N: 水準瓶
- U: 濾過管(充滿水或羊毛玻璃)
- h: 三路活塞
- a: 接氣體管
- I: Cu_2Cl_2 管
- II: $C_6H_5(OH)_3$ 管
- III: KOH 管

圖 43 奧薩特氣體分析裝置

放置箱上，開鉗，由 N 流入預先以試料飽和的水〔實驗 39 (1)〕，用 h 送出 B 中的空氣。

次將 h 關閉，開 III 上的活塞，使 B 與 III 連通；放下 N，令 III 中的液到達上部標準線為止，關閉 III 上的活塞。

同樣使 II, I 的液亦達標準線。

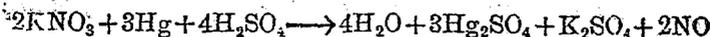
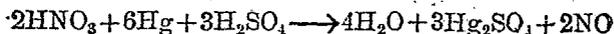
再開 h，逐出 B 中的空氣後，B 亦用水充滿，閉 h。

(2) 試料採取 U 的下端連結於試料容器，打開 h，將 N 放下，試料即導入 B 中，提高 N 即逃於外，反覆此操作三次，排出混入的空氣後，始作為試料。此時將 B 與 N 的水面保持同一水準，決定容積〔實驗 39〕。

(3) 定量操作 打開 III 上的活塞，提上 N，將試料送入 III 中，次將 N 放下，使 III 內的液到達標準線為止。如此反覆數次，吸收減量已無變化時，即為 CO₂ 的容積。同樣定量 O₂, CO, 殘餘者為 N₂。

實驗 41. [亞硝酸及硝酸的定量]

(1) 概要 亞硝酸鹽或硝酸鹽與汞及過剩的濃硫酸一同振盪時，氮全部形成氧化氮而遊離。



所發生的氧化氮的容積計算硝酸鹽或亞硝酸鹽的重

(2) 操作法 舉行此分析,使用盧(Lunge)氏測氮計(圖41)。此器由刻度管(右)及壓力管(左)構成,刻度管為 50 cc. 內容,以肉厚的橡皮鐘與沒有刻度的壓力管連絡,通常此裝置使用水銀,特殊的場合則用水。

刻度管的頂部備帶特殊的活塞,與上方之鐘及左方的毛細管連通。圖上的活塞明示開放刻度管與鐘之間的交通,若活塞半迴轉時,則開放毛細管與刻度管之間的交通,若活塞四分之一迴轉時,可以遮斷毛細管,刻度管及鐘之間的交通。

今將壓力管提上,水銀充滿刻度管,再經活塞進入鐘內,同時除去刻度管內部附着的氣泡,其次,關閉活塞,壓力管的水銀到達的位置顯著比刻度管的水銀面低,而後放下壓力管,若裝置氣密且毫無空氣泡時,將裝置放置數分鐘,不認刻度管內水銀柱頂部的氣泡,再將壓力管 b 提高,使兩管內水銀面到達同一水平面。

其次,由試料溶液所發生的氧化氮分量 0.5 乃至 5 cc. 注入鐘內,注意打開活塞,不令空氣進入的,於鐘內殘留一小滴,其餘全部之液送入刻度管,然後分數次於鐘內注入

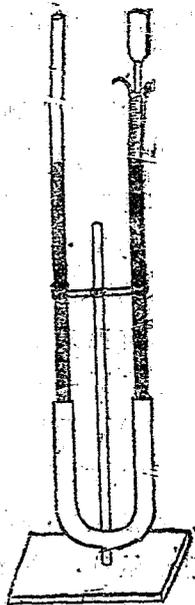


圖 41 盧氏測氮計

不含亞硝酸化合物的濃硫酸約 10 cc., 很適切的靜送刻度管中, 次閉活塞, 放平刻度管幾至水平位置為止, 再急速直立使液與水銀接觸, 發生氧化氮。此振盪操作反覆至似無氣體發生為止, 次再固定兩管的高, 當刻度管內氣體約等於大氣壓力時。欲達此目的, 若刻度管內酸柱 7.6 mm. 與壓力管內水銀柱 1 mm. 平均, 即可調整兩管的液面。次為其在中物的溫度與氣溫相等, 將裝置保持該位置而放置, 兩管的水平面再如前調整一次, 然後鐘內加入少量濃硫酸, 為使此鐘與刻度管連通起見, 一瞬間打開活塞, 注視此鐘中的酸被吸收於刻度管內抑被逐出, 調整兩管的液面, 氣體的壓力與外氣的壓力相等, 而後讀取氣體的容量, 同時記錄室內的溫度及氣壓。

讀取氣體的容量後, 提高壓力管, 使氣體及酸液由刻度管通過毛細管放出, 因此而打開活塞, 令酸液流出於杯中。

(3) 計算法 此分析若由 a g. 硝酸鹽取得 V_0 cc. (標準狀態) 的 NO, 則

$$22391 \text{ cc.} \therefore 62.01 = V_0 \therefore x$$

$$x = \frac{V_0 \times 62.01}{22391} \text{ g. NO}_2$$

$$\frac{62.01}{22391} \times \frac{V_0}{a} = 0.2769 \times \frac{V_0}{a} \% \text{ NO}_2$$

第二十一節 元素分析

分析有機化合物構成元素的方法叫做元素分析 (Elementary analysis)。舉行此分析，試料非化學的純粹物質不可。

實驗 42. [碳、氫、氧的測定] (燃燒法 (Combustion))

使用 利比喜 (Liebig) 燃燒分析裝置。

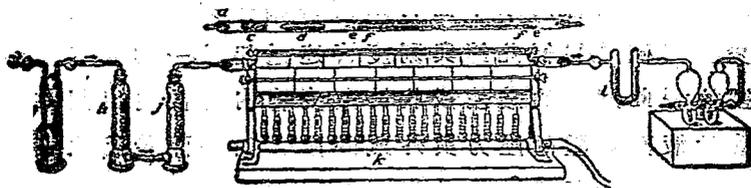


圖 45 利氏燃燒分析裝置

- | | |
|---|-----------------|
| ab 燃燒管(長約 90 cm., 直徑 12—15 mm.) | d 小鉛絲或小瓷船 |
| c 銅網捲 | f 至 f 粗氧化銅(CuO) |
| e, e 鑽石棉團 | h, j 乾燥石灰 |
| g 洗瓶(KOH 液) | l 氯化鈣管 |
| k 燃燒爐 | |
| m 苛性鉀球(potash balls 充盛 500 g/l 的 KOH 液) | |

(1) 預備燃燒 連結全部裝置(小船不裝入), 徐徐通入空氣, 加熱 20 分鐘, 次通氧氣, 加熱 10 分鐘, 最後又通空氣 20 分鐘, 冷卻, 秤量 CaCl_2 管 (l) 及 KOH 球 (m)。

(2) 正式燃燒 取試料(砂糖, 琥珀酸等粉末, 在蒸氣浴

中乾燥過的) 0.15—0.2 g, 盛於秤量過的小船(d)內, 裝入燃燒管(ab)中(ab放置燃燒爐k上, 管端b與l相聯結), 從爐末端漸次點火加熱後, 徐通空氣, 達暗赤熱程度, 最後小船下亦熱。

試料經燃燒而分解的生成物, 通過赤熱 CuO 之上, H 形成 H₂O, C 形成 CO₂, 各為 CaCl₂ 及 KOH 所吸收。氣體的速度在 KOH 球每秒間為 4 個氣泡以下, 超過 4 個氣泡時, 加減空氣流, 或減減排燈之焰調節之。

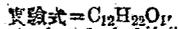
KOH 球的吸收似已完結時, 通氧加熱, 最後又徐通空氣流, 低下溫度, CaCl₂ 管及 KOH 球在常溫秤量。

(3) 計算法 由 H₂O 及 CO₂ 之量即知 H 及 C 之量, 以重量百分比表之, 兩元素的百分率之和未滿 100 時, 由 100 減去其和之數值即為 O 的百分率。

$$\begin{array}{l}
 \text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \qquad \qquad \qquad 2\text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2 \\
 \text{試料採取量} \dots\dots\dots 0.5000 \text{ g.} \\
 \text{H}_2\text{O} = 0.2902 \text{ g.} \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 = 2.3155 \text{ g.} \\
 x = \text{H 的重量 (g.)} \qquad \qquad \qquad y = \text{C 的重量 (g.)} \\
 \text{H}_2\text{O} : 2\text{H} = 0.2902 : x \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 : \text{C} = 2.3155 : y \\
 x = \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} \times 0.2902 \qquad \qquad \qquad y = \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} \times 2.3155 \\
 = \frac{2}{18} \times 0.2902 = 0.0324 \text{ g.} \qquad \qquad \qquad = \frac{12}{44} \times 2.3155 = 0.2105 \text{ g} \\
 \text{H} = \frac{0.0324}{0.5} \times 100 = 6.45\% \qquad \qquad \qquad \text{C} = \frac{0.2105}{0.5} \times 100 = 42.10\% \\
 \therefore \text{O} = 100 - (6.45 + 42.10) = 51.45\%
 \end{array}$$

由此計算實驗式(參照礦物的分析)

$$\left. \begin{aligned} \text{H} &= 6.45 \div 1 = 6.45 && \approx 22 \\ \text{C} &= 42.10 \div 12 = 3.51 && \approx 12 \\ \text{O} &= 51.45 \div 16 = 3.22 && \approx 11 \end{aligned} \right\} \div 0.293 = 12$$



(0.293 係 6.45, 3.51, 3.22 的最大的公約數)

若測定分子量,即可決定分子式。

$$\text{分子量} = 342 \quad n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342$$

$$n(342) = 342 \quad n = 1, \text{即分子式} = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

故知此分析試料就是蔗糖。

【註】有機化合物構成元素。主為 C, H, O, 次為 N, 稀含有 S, 鹵素等。

N 形成 NH_3 或單獨遊離, S 形成 K_2S , Na_2S , H_2SO_4 等, 鹵素形成鹵素化銀, 一一定量之。

第二十二節 有機物及其製造品分析

實驗 43. (油脂的分析)

試料 固體油脂的採取,用匙,液體油脂用量管,定量用容器。輕時,直接稱取於秤量過的容器,重時,盛於秤量過的試料採取用小圓筒內,連同圓筒一併放入容器內。

(1) 酸價(Acid value) 稱取試料 5—10 g., 裝入錐瓶中,

用 50 cc. 酒精溶解之,加指示藥亞酚試藥,以 $\frac{N}{2} - \frac{N}{10}$ KOH

滴定。固體油脂則加酒精以溫溶解後滴定。

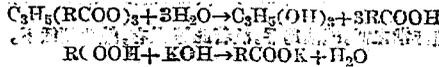
(註) 計算法 $\frac{\text{NaOH} \cdot 0}{10} \text{ KOH } 1 \text{ cc.} = 5.61 \text{ mg. KOH}$ (實驗 13, 14 各註 1)

$$\text{酸價} = \frac{N}{10} \times \text{Q.T.T. 的用量 (cc.)} \times 5.61 = \text{試料採取量 (g.)}$$

$$\text{酸價} \times 0.5 = \text{油酸 \%}$$

酸價以試料 1 g 所含遊離脂肪酸中和所需的 KOH 之 mg. 數表之。

原來，油脂受空氣及日光的作用漸次分解，因成爲其組成分的脂肪酸及甘油，酸價漸次變大。所以，酸價表示油脂的新鮮度，酸價的或度數的往往到達非常大的值。

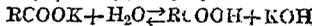


(2) 鹼化價 (Saponification value) 試料 2 g. 裝盛 200 cc. 燒瓶中，加酒精苛性鉀液 25 cc.，裝上逆流冷卻器，在水鍋上加熱 30 分鐘。熱時常常振盪燒瓶，使充分鹼化。稍冷後，加酚酞試藥 1 cc.，以 $\frac{N}{2}$ HCl 逆滴定過剩的 KOH。

同時，用 25 cc. 酒精苛性鉀液附裝逆流冷卻器同樣加熱，以 $\frac{N}{2}$ HCl 滴定，作補正試驗。

(註) 酒精苛性鉀液 KOH 40 g. 溶於少量水中，以比重 0.810 的酒精調成 1 升。

用酒精苛性鉀液的理由，爲的是防止鹼化所生的脂肪酸鉀肥皂(石鹼)起加水分解。肥皂在水溶液中起加水分解而呈鹼性。



2. 計算法 $\frac{N}{2}$ HCl 1 cc. = $\frac{N}{2}$ KOH 1 cc. = 28.05 mg. KOH

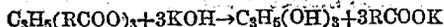
x cc. = 逆滴定所需 $\frac{N}{2}$ HCl 之數

y cc. = 補正試驗所需 $\frac{N}{2}$ -HCl 之量

鹼化價 = $(y-x) \times 28.05 \div$ 試料採取量 (g.)

鹼化價 - 酸價 = 酯價 (Ester value)

即鹼化價以試料 1 g. 鹼化所要的 KOH 之 mg. 數表之。



多數的油脂約有 193 的鹼化價。較此致過高或過低，就暗示混存其他油脂。

例如蠟類的值非常之低，礦油為零，故若此等混存，鹼化價低下。

(3) 碘價 (Iodine value) 於 500 cc. 的有塞瓶內裝盛脂肪 0.8—1 g., 乾性油 0.15—0.18 g., 半乾性油 0.2—0.3 g., 或不乾性油 0.3—0.4 g., 以 CCl_4 10 cc. 溶解之，加氯化碘 (ICl) 25 cc., 振盪，靜置暗處 30—120 分鐘，加 10% KI 10—15 cc. 及水 40 cc., 以澱粉液為指示藥，用 $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ 逆滴定過剩的 ICl (實驗 24—27)。此時亦如 (2) 不用試料作補正試驗

〔註〕 1. ICl 分別取三氯化碘 (ICl_3) 7.9 g., I_2 8.7 g., 在水鍋上溶解於冰醋酸，而後混和，再以冰醋酸調成 1 升即成。

2. 計算法： $ICl + KI \rightarrow KCl + I_2$ (實驗 25—27)

$$\frac{N}{10} N_2S_2O_3 \text{ 1 cc.} = \frac{ICl}{20} \times \frac{1}{1000} = \frac{I_2}{20} \times \frac{1}{1000} = 0.012693 \text{ g. } I_2$$

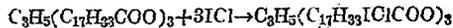
x cc. = 逆滴定所需 $\frac{N}{10}$ - $Na_2S_2O_3$ 之量

y cc. = 補正試驗所需 $\frac{N}{10}$ - $Na_2S_2O_3$ 之量

碘價 = $(y-x) \times 0.012693 \div$ 試料採取量 (g.) $\times 100$

碘價即以 I_2 之數表示試料 100 g. 所吸收的 IOI 之量。測定法有種種，本
法為 Wijs 法。

不飽和酸添加 ICl 而成飽和。因此，多含不飽和酸的，其碘價高。被碘價
即示不飽和度。例如液狀的油酸形成固狀的一碘一氯脂蠟脂。



蠟類最低，5—20；脂肪，30—70；不乾性油，80—95；半乾性油，100—130；順
次增高，乾性油，130—200，為最高。

3. 反油試驗 (Elaidin. test) 用以定性油脂的不飽和度，其基礎在於液狀的
油酸用少量無水亞硝酸 (N_2O_5) 處理，就容易形成其立體異性體的固狀反油。

試料 96 g. 盛於廣口瓶，與 8 g. 新裝 $Hg(NO_3)_2$ (於 50 cc. 的有塞瓶中放
入水銀 18 g, 加比重 1.42 的濃硝酸 15.6 g; 保存於冷水中，含有 NO 氣體)
一同振盪。在 $25^\circ C.$ 的水鍋上放置 2 小時，該時每過 10 分鐘振盪一次。

不乾性油成為固形體，半乾性及乾性油不固化。這是不乾性油主成分為
Oleic acid; 半乾性及乾性油主成分各為 Linolic acid ($C_{17}H_{31}COOH$) 及 Lino-
lenic acid ($C_{17}H_{29}COOH$) 的緣故。

(4) 不鹼化物 (Unsaponifiable matter) 試料 5 g. 與 2 N 酒
精苛性鉀液 25 cc. 在附有逆流冷卻器的瓶內加熱，鹼化後
(2) 除去冷卻器繼續加溫，將酒精揮發，溶於 50 cc. 熱水中，
裝入分液漏斗，以水 20—30 cc. 洗入，冷卻後，用乙醚 50 cc. 振
盪，靜置，分成二層。分取此醚層，水洗，移入瓶內，在水鍋上
蒸餾乙醚，殘渣放入空氣浴 ($100^\circ C.$) 乾燥，秤量，以百分率示
之。

(註) 不鹼化物 對水呈不溶性，與苛性鹼化合成不可溶性石鹼，這等物質
叫做不鹼化物。石鹼不溶於水或石油醚，但不鹼化物則溶，故能分取。

不飽和化合物如萜類、石萜及其他碳化氫，某些動物脂肪和食用油含有膽固醇 (Cholesterol)，植物性膽固醇 (Phytosterols 皆為 $C_{27}H_{45}OH$) 等不飽和性固體醇類。

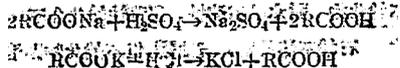
實驗 44. (肥皂的分析)

試料 硬肥皂(脂肪酸鈉)由中央部切斷，從其斷面括取薄層。軟肥皂(脂肪酸鉀)以匙充分混練均勻後，取其一部份。

(1) 水分及揮發性物質 試料 5—8 g. 盛於蒸發皿內，放置空氣浴中，最初 $60^{\circ}-70^{\circ}C$. 乾燥至變得恆量為止，最後上昇至 $100^{\circ}-105^{\circ}C$. 求得減量。此減量即為水分及在 $105^{\circ}C$. 時的揮發性物質。

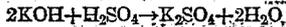
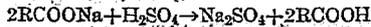
(2) 脂肪質總量(急速法) 試料 5—15 g. 盛於秤量過的小杯中，熱水溶解之，加稍過剩的 $1N-H_2SO_4$ (50—100 cc.) 或 $1N-HCl$ ，使其分解，添加一定量(約與試料同量)的乾燥純石蠟或絹絲膠 (Sericin)，此混合物加熱成透明為止，冷卻後，注意不令脂肪酸塊流出，泌去下層的酸液，加水，加熱，洗滌，待其洗液不呈酸性後，冷卻，以酒精濕潤已經固結分離的脂肪酸塊，用水鍋蒸發，放入蒸氣浴中乾燥，秤量。減去先前所加石蠟或絹絲膠的混和量，其量即為脂肪質總量。

(註) 說明 肥皂用酸分解而脂肪酸遊離。因其可以溶入於石蠟或絹絲膠中，故能分取之。



(3) 鹼總量 試料 10—20 g., 溶解於熱水, 用 1 N-H₂SO₄ 50—100 cc. 加溫分解之(2)。脂肪酸塊濾過水洗, 濾液及洗液中加指示藥酚酞試藥, 以 1 N-KOH 逆滴定過剩的 H₂SO₄。

[註] 計算法 凡鹼在硬肥皂形成 Na₂O, 在軟肥皂作為 K₂O 計算。



$$\frac{H_2SO_4}{2} = Na = K = \frac{Na_2O}{2} = \frac{K_2O}{2}$$

1 N-H₂SO₄ 1000 cc. = 1 N-KOH 1000 cc. = 31 g. Na₂O = 47.1 g. K₂O

(4) 與脂酸結合的鹼 試料 5—10 g., 在水鍋上用水 35 cc. 溶之, 約加溫酒精(濃度 60% 以上) 50 cc., 移入分液漏斗中, 與沸點 65°C. 以下的石油醚 50 cc. 振盪二回, 除去不鹼化物及遊離脂肪, 此肥皂液按(3)操作以 1 N-H₂SO₄ 或 1 N-HCl 分解定量之。

[註] 1. 遊離脂肪 2 次的石油醚抽出液用 60% 酒精在分液漏斗內反覆洗滌, 而後放置水鍋上蒸發, 再移入沸氣浴(30°C 以下)乾燥秤量。

此殘渣為遊離脂肪, 遊離脂肪酸(6)實驗)及不鹼化物之和, 故減其他成分的量, 即得遊離脂肪。

2. 不鹼化物 以上的殘渣用過剩的酒精苛性鉀液鹼化, 再以石油醚抽出不鹼化物, 蒸發溶劑, 秤量。殘渣即為不鹼化物(實驗)。

(5) 遊離鹼 試料 10 g., 盛於有塞瓶中, 加 98% 酒精 300 cc., 裝置進流冷卻管, 煮沸溶解(若有殘渣, 濾過以 98%

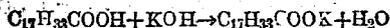
酒精洗滌(合併濾液及洗液),以酚酞試藥為指示藥,用 $\frac{N}{10}$ HCl 在溫熱時滴定之。

(註) 1. 遊離鹼的存否 將試料 1 份溶於 96—98% 酒精 50 份中,添加酚酞試藥,由其呈色反應定性之,若不呈色時,往往存在遊離脂酸或遊離脂肪。肥皂在酒精溶液內不起加水分解作用,故呈色即為遊離鹼的證實。

2. 不溶性不純物 酒精不溶殘渣以秤量濾紙濾過,在 100°C. 乾燥秤量。此不純物往往為混和於肥皂中的澱粉,塵砂等。

(6) 遊離脂酸 試料 20 g. 溶解於酒精(60% 以上),加酚酞試藥,以 $\frac{N}{10}$ 酒精苛性鉀液〔實驗 43 (2) 註 1〕滴定之。

(註) 計算法 通常以油酸的百分率表之。



$$\frac{N}{10} \text{ KOH } 1000 \text{ cc.} = 28.272 \text{ g. } C_{17}H_{33}COOH$$

實驗 45. [膠皮的分析]

試料 用剪刀細斬,用鏟刷磨。

(1) 全硫黃 試料 1 g., 以 Eschka 法處理〔實驗 38 (5)〕

(2) 礦物質及灰分 坩堝盛試料 1 g., 將其裝入石棉板上的圓洞,除熱,驅除揮發物,漸次提高溫度,灰化秤量。

(註) 殘渣的處理 殘渣按照實驗 33—35 處理,定量其含有成分。

加硫膠皮的製造,加硫劑 S 是必不可缺的原料,此外尚有 (a) 充填劑如膠皮代用品〔(4) 註〕,膠皮填充,白堊, $CaCO_3$, ZnO 等; (b) 顏料如 Sb_2S_3 , 辰砂 (HgS), 白色顏料 (Lithopone) $ZnS + BaSO_4$, C 等; (c) 強韌劑如樹脂質 (Balata),

H₂O, Fe₂O₃, 陶土(A₂O₃·2SiO₂·H₂O)等; (d)老化防止劑如羥青楊等。因濕和這等物質, 其中無機物形成殘渣, 分析之, 即可推知濕和物的大體。

(3) 樹脂質 軟試料 1g (硬試料 2g.)

準入濾紙製的圓筒內, 放入索克斯氏 (Soxhlet) 抽出器 A 中, 次加溶劑酮, 其量較自 E 流下到 B 稍過剩。B 則預先秤量。

全體裝置於水鍋上加熱 4 小時抽出之。取落瓶 B, 單另在水鍋上加熱除去溶劑, 乾燥 (100°C.), 秤量。〔殘渣供(4)實驗〕。



圖 46·索氏抽出器

- A: 抽出筒
- B: 瓶
- C: 逆流冷卻器
- D: 昇氣管
- E: 逆流管

(註) 膠皮分 自 100 減去全硫黃, 碳物質, 灰分及無機質的總和, 即得膠皮分。

(4) 膠皮代用品 酮的抽出殘渣(3)

添加 0.5 N 酒精苛性鉀液 50 cc., 裝上逆流冷卻器 C, 在水鍋上加熱 1 小時後, 除去 C, 加水 10 cc., 加熱, 驅除酒精。

殘液用熱水 200 cc. 稀釋, 調成 HCl 酸性, 放置至油脂分離完結, 濾過, 熱水洗滌, 充分除去水分後, 移入已經秤量的瓶 B 中, 附着濾紙上的殘渣以醚 5—6 cc. 洗入, 在水鍋上加熱, 驅逐醚乾燥 (100°C.), 秤量〔實驗 44(2)〕

(註) 膠皮代用品 亦叫植物油 (Fertis), 油副物 (Oil substitute), 油膠皮

(Oil rubber) 是作為原料膠皮的廉價代用品，是乾性油加硫製成有彈力的物質。

通常黑副物由漆子油與 S，白副物由蓖麻子油與 S_2Cl_2 ，紅副物由亞麻仁油與 Sb_2S_5 分別加熱製成。

實驗 46. (牛乳的分析)

試料 劇烈振盪，使脂肪量分佈均一後，用量管採取。

(1) 固形物總量 試料 5 cc.，盛於秤量過的鉛皿中秤量。在水鍋上蒸發乾涸，所生表面的皮膜時時用鉛絲劃至旁邊，而後移入蒸氣浴中乾燥秤量。此操作約需三小時〔殘渣供(2)實驗〕。

固形物總量平均值 = 12.25%

(2) 礦物質及灰分 將總固形物(1)在赤熱以下的溫度灼熱，完全驅逐揮發分後秤量。高溫下氯化物有揮發之虞。

(註) 礦物質及灰分的成分：此含有量率 0.5% 以下時，試料中加過水是無疑的。其主成分為 NaCl, KCl, K, Mg, Ca 的磷酸鹽，及檸檬酸鹽，與乾酪素結合着的石灰等。

(3) 脂肪 取試料 10 cc.，盛入刻有 50 cc. 刻度的什密特氏 (Schmidt) 管中，加濃 HCl 10 cc.，加塞時時振盪，同時在水鍋中加熱 10 分鐘，液呈暗褐色，表示酸已與乾酪素起作用。而後用流水急冷，加醚共成 50 cc. 後，加塞劇烈振盪 1 分鐘，靜置。

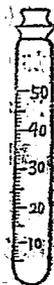


圖 47 什氏管

醃層上浮表面，酸分洗於底下，其間生成一薄層酸溶物質，以此層的中央為基點，至頂面作為醃層的中央。其內每 10 cc. 用量管吸取 2 回，分別盛於業經稱量的蒸餾皿 2 個內，各放水鍋上蒸發乾涸，再移蒸氣浴求得重量。2 量的平均值算出百分率。

(註) 1. 分析法 有多種方法，本法在於用 HCl 將蛋白質和乳脂等物中包含着的脂肪遊離，再以醚抽出。醚在分液漏斗數次水洗，沒有不含酒精或含有抽出脂肪以外物質之虞。

2. 計算法 試料採取量.....10 cc.

所得醃層.....28 cc. (內每 10 cc. 2 回乾涸)

脂肪的重量(2回的平均) 0.124 g.

試料 10 cc. 所含的脂肪量 = $\frac{0.124}{10} \times 28 = 0.347 \text{ g.}$

就 100 cc. 計，當為 3.47 g. 即 3.47%

在 (1) 既知 5 cc. 的「量，故亦能求得正確的重量比。

3. 其他成分 水分% = 100% - 總固形物%

非脂肪固形物% = 總固形物% - 脂肪%

普通牛乳的成分大凡如次：

水分	87.75%	乳糖	3.00%	蛋白質	0.50%
脂肪	3.40%	乳糖	4.60%	灰分	0.75%

實驗 47. [糖的分析]

試料 甘蔗糖或甜菜糖。主成分為蔗糖 (Sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)。

(1) 濕氣 試料 4g. 盛於已經稱量的鑲玻璃面上，置蒸氣浴內乾燥，求得恆量(殘物供下實驗)。

(1) 灰分 乾燥試料(1)每少量投入掛鍋,初用低溫灼熱,漸次昇上溫度,灰化,秤量。

(註) 灼熱注意 灼熱中砂糖熔融而膨大,故得注意其溢出坩堝之外。
乾燥糖在 160°C . 不分解而熔融,但有濕氣的,在 100°C . 已分解而熔融,形成葡萄糖與果糖($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)。在融點(180°C .)以上,放出 H_2O 而成焦糖(Caramel),漸次碳化,放出 CO , HCOOH 等。

(3) 總糖 試料 13 g., 溶於 75 cc. 水中,加強 HCl (比重 1.88) 5 cc., 盛於 100 cc. 量瓶內,在水鍋上加熱至 70°C . 轉化之。5分鐘後,急冷至 20°C ., 滿水至量瓶刻度,用乾燥濾紙濾過。

取濾液 50 cc., 盛於 1 l. 量瓶中,加 Na_2CO_3 調成弱鹼性,將過剩的 HCl 中和,滿水至刻度。此液裝入滴管中。

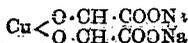
次於斐林氏液 50 cc. (a, b 兩液各 25 cc. 註 1) 加水 50 cc., 煮沸,以轉化糖液滴定之。

(註) 1. 斐林氏液 (Feh'ing's solution) 因其頗不穩定,宜將下記 a, b 兩液分別用瓶保存,使用時混和兩液等量而製之。

(a) 取 34.6 g. 結晶硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解於水,調成 500 cc.。

(b) 取洛靈爾鹽 (Rochelle salt) 即酒石酸鉀鈉($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 173 g. 及 NaOH 50 g. 溶解於水,調成 500 cc.。

a, b 的混液有次之組成,酒石酸可防銅由鹼苛沈澱。

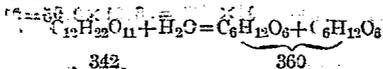


2. 標定 取化學的純蔗糖(結晶完整的冰糖亦可) 9.5 g., 與 (3) 完全同法處理而滴定。由此可知標準蔗糖若干 cc. 相當於 50 cc. 的斐林氏液。

標準糖採取量.....9.5 g. (轉化而用其 $\frac{1}{2}$ 調製溶液 1000 cc.)

斐林氏液採取量..... 50 cc.

標準糖液用量..... 32.5 cc.



$$342 : 360 = 9.5 \times \frac{1}{2} : x$$

標準糖液 1000 cc. = $x = \frac{360}{342} \times 9.5 \times \frac{1}{2} = 5 \text{ g. 轉化糖}$

斐林氏液 50 cc. = $\frac{5}{1000} \times 32.5 = 0.1625 \text{ g. 轉化糖}$

3. 滴定法 每次約加 5 cc., 每次浸入沸騰水中加溫 2 分鐘。注意銅液自深藍色變成淡藍色, 而後滴定添加, 加溫, 檢色。銅液的藍色消失作為終點, 因滴定的末期生濕 Cu_2O 以致液色難以判明時, 可待沉澱沈降, 檢視上澄液之色。

又為確認終點計, 可用小玻璃棒取出液 1 滴置於白磁板上, 加 HAc 酸性的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 滴, 求其不呈赤色之點。

4. 計算法 試料採取量.....13 g. (轉化成 100 cc., 將其 50 cc. 配成 1 升)

斐林氏液採取量...50 cc.

試料液用量 ...26.04 cc.

斐林氏液 50 cc. = 0.1625 轉化糖(註 2)

試料液 1000 cc. = $13 \times \frac{1}{2} = 6.5 \text{ g. 試料}$

$$= \frac{0.1625}{26.04} \times 1000 \text{ g. 轉化糖}$$

$$\therefore \text{轉化糖} = 0.1625 \times \frac{1000}{26.04} \times \frac{100}{6.5} = 96.01\%$$

斐林氏液 50 cc. = 0.1625 g. 糖化糖 ((3) 註 2)

$$\text{還原糖} = \frac{0.1625}{1} \times \frac{250}{20} \times \frac{100}{12.5} = 8.13\%$$

純蔗糖量 = 總糖量 - 還原性糖量

$$= 91.21 - 8.13 \times 0.95 = 83.49\% \quad ((3) \text{註 4})$$

即由總糖量減去還原性糖量乘 0.95 之積，換算而得純蔗糖量。

實驗 48. [酒的分析]

(註) 1. 分析大要 酒的色和味復有特別的試驗法。酒精用蒸餾法，糖分別用麥蘆糖之量的方法，此外試驗遊離酸、灰分等。

再，糖精經糖化後用當法分析，總氮用杜馬法 (Dumas' method)，威爾及法 俞特拉普法 (Will and Varrentrap's method)，或刻爾達爾法 (Kjeldahl's method) 測定之。

2. 注意事項 酒中往往加有防腐劑，水楊酸許可添加相當量，但禁止混加福爾謨林、昇汞等。又木精(甲醇)在衛生上很有害，故酒中有無此物的檢定頗關重要，但除下等酒以外，必不混和。

(1) 未知物 以鉑皿盛取試料(燒酒、黃酒、葡萄酒等) 50 cc.，放置水鍋上蒸發，殘渣在蒸氣浴中乾燥 2.5 小時，秤量。

(2) 灰分 將以上未知物分加熟灰化秤量。

(3) 酒精 已經比重測定的試料，盛於 200—300 cc. 的蒸餾瓶中，比重瓶用少量的蒸餾水洗滌 2—3 次，洗液加入蒸餾瓶中。裝置冷卻器蒸餾之，受器使用此比重瓶。約得溜出液 35 cc. 時，停止蒸餾。

注意 因比重瓶口小，冷卻器的先端接加受接器更好。

將比重瓶冷卻至 15°C ，用 15°C 的蒸餾水充滿到刻度秤量。其次，同樣比重瓶滿盛 15°C 的蒸餾水，求其重量。由引去容器重量的兩液之重量，求酒精溶液的比重。再由酒精比重表(附錄 V. 1)，求出試料中酒精的容積百分率或重量百分率。

(4) 遊離酸 取試料 25 cc.，以水稀釋，調成適當淡色。添加指示藥樹脂質酸(Rosolic acid) 2—3 滴，以 $\frac{N}{10}$ NaOH 滴定至紅色為止。若此滴定數為 n cc.，試料 100 cc. 中的酸設為琥珀酸，則可由次式求得。

$$A = n \times 0.0059 \times 4$$

(註) 遊離酸 為琥珀酸、乳酸及醋酸等，普通以琥珀酸算出之。

(5) 糖分 取試料 100 cc.，以氨水中。蒸發約成 30 cc.，加少量的苛性鈉或碳酸鈉液中和或成弱鹼性。加水調成 100 cc.，濾過，取濾液 25 cc.，盛於 250 cc. 的燒杯中。加斐林氏液 50 cc.，急速加熱(遲則 3—4 分鐘後應即沸騰)再以小火，焰注意煮沸 2 分鐘，拿去火焰，即加冷水 100 cc.，生成的赤色氧化銅裝於預先乾燥秤量過的石棉濾過器中用吸引器濾。



圖 48 石棉濾過器

過，以熱水洗滌(圖 48)。

注意 用於此濾過的石棉，先以酸次以鹼煮沸，而後充分洗滌，乾燥，灼熱，移乾燥器中放冷使用。

次用酒精醃洗，移置蒸氣浴中乾燥。石棉部加熱，冷卻後，通氫氣流，再加熱，通氫冷卻，而後秤量。

重量的增加，為金屬銅的重量，再由安氏(Allihn)表即可求得葡萄糖之量。

(註) 酒類含有的糖分，多為麥芽糖與葡萄糖，此兩種糖類之量在各種狀況有異，然通常作為葡萄糖算出。

糖分測定別法 (i) 通氫氣流時，有氫與氧的混合物爆發危險之事，故還原赤色氧化銅有於濾過管一邊通空氣一邊加熱代替之，氧化銅秤量，乘以 0.7991 求銅量亦可。

(ii) 加斐林氏液，將煮沸的溶液與沈澱的混合物裝入遠心分離器的玻璃管內，旋轉，固形物集於底部，溶液棄去，加蒸餾水，攪拌，再旋轉，固形物集於底部，上澄液棄去，沈澱溶解於磷酸，其中加碳酸鈉，呈鹼性，添加少量氨水，成藍色溶液，以標準 KCN 液滴定亦可。

由銅量求葡萄糖量的 Allihn 表 (單位 mg.)

銅	葡萄糖	銅	葡萄糖	銅	葡萄糖	銅	葡萄糖
10	6.1	35	18.5	60	30.8	85	43.4
15	8.6	40	20.8	65	33.3	90	45.9
20	11.0	45	23.4	70	35.8	95	48.4
25	13.5	50	25.9	75	38.3	100	50.9
30	16.0	55	28.4	80	40.8	105	53.5

110	56.0	210	107.9	310	162.0	410	218.7
115	58.6	215	110.6	315	164.8	415	221.6
120	61.1	220	113.2	320	167.5	420	224.5
125	63.7	225	115.9	325	170.3	425	227.5
130	66.2	230	118.5	330	173.1	430	230.4
135	68.8	235	121.2	335	175.9	435	233.4
140	71.3	240	123.9	340	178.7	440	236.3
145	73.9	245	126.6	345	181.5	445	239.3
150	76.5	250	129.2	350	184.3	450	242.2
155	79.1	255	131.9	355	187.2	455	245.2
160	81.7	260	134.6	360	190.0	460	247.5
165	84.3	265	137.3	365	192.9	-	-
170	86.9	270	140.0	370	195.7	-	-
175	89.5	275	142.8	375	198.6	-	-
180	92.1	280	145.5	380	201.4	-	-
185	94.7	285	148.3	385	204.3	-	-
190	97.3	290	151.0	390	207.1	-	-
195	100.0	295	153.8	395	210.0	-	-
200	102.6	300	156.5	400	212.9	-	-
205	105.3	305	159.3	405	215.8	-	01

附 錄

I. 本書常用略號一覽

mg. = milligram (毫克)

g. = gram (克)

Kg. = Killogram (仟克; 公斤)

cc. = cubic centimeter (立方釐米)

l. = liter (公升)

mm. = millimeter (毫米)

N 或 n. = Normality (規定濃度)

g./l. = 溶液一公升的克數

At. = about (約; 略)

Et. = exactly (正確)

P. P. = phenol-phthalein (酚酞試藥)

M. O. = methyl orange (甲基橙)

II. 沈澱物灼熱的溫度

灼 熱 前	灼 熱 後	灼 熱 溫 度
AgCl	AgCl	130°C.
Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	1000
BaCrO ₄	BaCrO ₄	330
BaSO ₄	BaSO ₄	2.0
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	CaCO ₃	460—600
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O 或 CaCO ₃	CaO	900
Cr(OH) ₃	Cr ₂ O ₃	1000
Cu ₂ (OH) ₂ ·2CuO·xH ₂ O	(CuO) m = 1.5	9.0
Fe ₂ (OH) ₂	Fe ₂ O ₃	500—1150
KCl	KCl	450
K ₂ PtCl ₆	K ₂ PtCl ₆	125—500
KC ₂ O ₄	KC ₂ O ₄	330—400
MgNH ₄ PC ₄ ·6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ C ₇	1000
NaCl	NaCl	450
(NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃ ·2HNO ₃ ·H ₂ O	(NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃	250—300
(NE ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃ ·2HNO ₃ ·H ₂ O	TiO ₂ ·24MoO ₃	500—550
(NH ₄) ₃ PtCl ₆	Pt	550
PtCrO ₄	PtCrO ₄	570—600
PbSO ₄	PbSO ₄	500—600
SiO ₂ ·xH ₂ O	SiO ₂	1000
SuO ₂ ·xH ₂ O	SuO ₂	700
SiC ₂ O ₄	SiC	500—600
Er ₂ C ₂ O ₄ 或 ErCO ₃	Er ₂ O ₃	1200
ZnNH ₄ PO ₄	ZnNH ₄ PO ₄	100—200
ZnNF ₄ PO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇	550

III 化學用玻璃的分析表

	Kavalier Beaker	M. E. G. Co. Beaker	Pyrex Beaker	Jena Beaker	Jena Flask	Nonsol Flask	Fry Beaker	Libbey Beaker
Al ₂ O ₃	0.14	1.0	2.0	4.2	4.2	2.5	2.7	2.1
Fe ₂ O ₃	0.08	0.35	0.25	0.25	0.27	0.23	0.22	0.44
ZnO	-	5.6	-	10.9	10.9	7.8	3.6	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	1.0
MnO	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03
CaO	8.7	0.66	0.29	0.63	0.56	0.79	2.6	0.42
MgO	0.17	4.3	0.06	0.21	0.25	3.4	2.6	0.08
Na ₂ O	7.1	10.8	4.4	7.5	7.8	10.9	9.8	8.2
K ₂ O	7.9	0.36	0.20	0.37	0.31	0.50	1.5	0.67
SiO ₂	75.9	73.0	80.5	64.7	64.7	67.3	68.6	75.9
P ₂ O ₅	-	3.6	11.8	10.9	10.6	6.2	8.1	10.8
P ₂ O ₅	0.08	-	-	-	-	-	-	-
SO ₃	0.20	0.02	-	-	-	-	-	-
As ₂ O ₅	Trace	0.02	0.70	0.14	0.19	Trace	0.19	0.36
Sb ₂ O ₃	-	0.60	-	-	-	0.62	-	-
	100.29	100.27	100.21	99.81	99.79	100.05	99.93	100.00

IV. 無機化學分析參考書

(1) Newth, G. S.: "A Manual of Chemical Analysis", 1934

(註 1), pp. (註 2) 479。文章平易,內容簡明,自大學以至專門學校及高中程度工業學校高年級生採作教本很宜,此書在國內外曾風行一時,現尚有一部分使用。定性定量兩者兼有,書價亦賤,原來編著的內容適於以前西洋中等學校的學生,1930年以後的增訂版,頗有可取材料。同著者並編有專述定性分析的“Smaller Chemical Analysis”。

(註) 1. 1930年版的意圖; 2. pp. 即 page 數。

(2) Treadwell, F. P.: “Analytical Chemistry” Tr. and Rev. (註) by Wm. T. Hall, 2 Vols; Vol. I: “Qualitative Analysis”, '32, pp. 640; Vol. II: “Quantitative Analysis”, '30, pp. 848。主為大學化學系學生使用,國內有數種翻印本,較原本價格廉至幾倍。此書原係德文,由Hall氏英譯。上卷定性上的反應種類記載相當詳盡,但基礎事項和反應的說明稍古。下卷定量亦無不有同樣缺憾,但種種實際的事柄書寫頗得要領,文章亦平易,教學尚稱便利。

(註) Tr.=Translated, Rev.=Reviewed, Vol.=Volume.

(3) Ware, J. G.: “Analytical Chemistry”, '31, pp. 152。包含定性定量,可稱為良本,但不與其他書物同樣廣為採用。同著者並編有專述定性的(4),印刷鮮明,內容簡要,亦可稱為良書。

(4) Ware, J. G.: “Essentials of Qualitative Chemical Analysis”, '28, pp. 342, in Journal A: S. D. (New York)

(5) Moodey, H. S.: "Qualitative Analysis", '33, pp. 182.
可為手冊。

(6) Arnall, F. and F. N., Appleyard: "Elementary Analytical Chemistry, Qualit. and Quant.", '30, pp. 246.

(7) Baskerville, C., and L. J. Curtmann: "A Course in Qualitative Chemical Analysis", '31, pp. 223.

(8) Clowes, F., and J. B. Coleman: "Elementary Analytical Chemistry, Qualit. and Quant.", '30, pp. 246.

(9) Smith, G. McP.: "Quant. Chem. Analysis for Beginning Students", '33, pp. 199.

(10) Powles, G.: "Volumetric Analysis", '32, pp. 202.

(11) Blasdale, W. G.: "Fundamentals of Quantitative Analysis", '28, 3ed. pp. 403. 名附其實, 主述定量分析的基
本理論, 並有各種裝置考案等記載。

(12) Stoch, A., and A. Stahler: "Quantitative Chemical Analysis", Tr. by W. Patnode and L. M. Dennis, '34. 除氣
體分析外, 全部分析提要記載, 問題和例題亦很豐富。

(13) Hillebrand and Lundell: "Applied Inorganic Analy-
sis", '29, pp. 929. 無機分析中主述岩石礦物類的, 以此書
為代表作, 關於一切元素, 記述精密的處理方法。本來不
為學生編著, 此書而係一部完整的分析專門書。(22)

(14) Johnson: "Chemical Analysis of Special Steels", '30,

4 ed. pp. 729. 此書與(15)皆係金屬分析的專門書,亦是一等的代表作,著者都是這門科學的專家。

(15) Scott: "Technical Methods of Metallurgical Analysis," '23, pp. 875.

(16) Kalthoff and Furman: "Potentiometric Titrations," '23, pp. 345. 關於電氣滴定,尤其是指示藥的大家,首推此書,著者及(44) "容量分析的理論",但初學者多少尚有難解之處。

(17) Lunge, G. and C. A. Kearse: "Technical Methods of Chemical Analysis", Vol. I., '08, pp. 936; Vol. II., '11, pp. 1252; Vol. III., '14, pp. 1025. 此書為古來有名的工業分析之辭書,最近第一卷改版(1924)問世。

(18) Scott: "Standard Methods of Chemical Analysis", '26, 4ed. 2 vols, pp. 1085. 第一卷記述各元素的檢出及定量,第二卷分有金屬,水,油脂等多種項目,都由專家分門撰作。初學嫌過於簡略,但極扼要,且附有化合物的常數。

(19) "International Critical Tables" 8 vols. 世界名著。

(20) "化學語彙"日本化學會編,昭和7年改訂版。

(21) "工業化學語彙"日本工業化學會編,昭和8年增補版。

(22) "理化學辭典"東京岩波書店編,昭和10, pp. 1610. 以上三書(20—22),為日本人學習外國文書物的工具,亦可

爲我國學者研究東西洋文的利器，尤以(22)最佳，內容頗稱完整，係一部偉大的術語彙集。

(23) 織田經二：“分析化學原理”，大正13年，6版，pp. 216
內容在今日則過於簡易。

(24) 向井參之充：“化學分析之理論與計算”，昭8，
352。初學相當難解，熟讀則能深知，爲一時之名著。

(25) A. A. Noves: 加藤與五郎譯“基本定性分析”
此書盛行一時，國內各大學多採用其原本爲教本，但一般教學結果並不十分圓滿，因其理論方面少加說明，所述問題亦似覺過於深難。著者係分析化學大家，主以實行半定量的定性分析法，但其記載方法及排印方式對於初學者使用非常艱難。此書若不再三再四熟讀，則不能理解其本統的價值。

(26) 木村健二郎：“無機定性分析”，昭6，pp. 264。著者現任東京帝國大學教授，係極溫健正統派的書物，適切的註解尤爲可貴，此外微量分析的記載及沈澱顯微鏡見取圖等亦頗精彩。

(27) 河村文一：“定性分析化學”，昭10，pp. 246。除普通 H_2S 分析法外，提示 Na_2S 法的分析系統，並有分析系統圖及詳細註釋，尤爲其特長，故拙編“定性分析化學”即採此書作藍本。

(28) 高木誠司：“定性分析化學”上卷3版，昭7，pp. 451；

下卷 3 版, 昭 7, pp. 191. 上卷理論說明簡要, 並記述許多最近新的色素使用敏感反應; 下卷記述所謂硫化鈉法的定性分析系統, 可為完美的善本。

(29) 松井元興: “分析化學” 增改, 昭 5, pp. 465.

(30) 野崎兼廣: “分析化學, 定性定量”, 昭 4, 5 版, pp. 200. 此書雖近 200 頁的手冊, 但內容詳盡, 說則適切, 為不可多得的良書, 明示參照 Newth, Treadwell 等著書, 設計學習之便, 尤為其特色。故拙編 “定量分析化學” 材料取自此書者頗多。

〔註〕 (23), (24) 二書, 以基礎理論為重點。 (25) 至 (28), 專述定性分析, 為日本化學界之名著。 (29), (30) 定性定量兼有。 以下為極常識的或者者實際的心得的產物。

(31) 田中伴吉: “分析之基礎” (定性), 昭 7, pp. 166.

(32) 富永齋, 朝比奈貞一: “實驗化學”, 昭 7, pp. 159.

(33) 田村明一: “硫化鈉的新定性分析法”, 昭 7, pp. 236.

(34) 甲斐晉: “化學分析實驗法” 2 卷, 上卷定量編, 下卷定性編。

(35) 石橋雅義: “重量分析實驗指針”。

(36) 石橋雅義: “容量分析實驗指針”。

(37) 石橋雅義: “定性分析實驗指針”。

(38) 松野吉松: “無機定量分析”, 昭 9, pp. 145.

(39) 原井健二, 篠田榮: “無機定量分析入門”, 昭 8, pp.

160. 東京帝國大學教本附有金屬錯鹽的製造。

註) 日文工業分析書, 類似英文書中的 Lunge 的, 明治 45 年出版 2 卷, 經數次改訂, 最近昭和 7 年改增為三卷的(40), 工場等廣大採用。

(40) 田中芳雄, 安藤一雄: “化學工業試驗法”三卷。

(41) 河村文一: “工業分析法”, 昭 10, pp. 504. 日本標準規格 (J. E. S.) 分析法的重述, 尚為便利。

(42) 加藤虎郎: “標準定量分析法”, 昭 7, pp. 927. 記載明確, 很合實用。

(43) 鈴木金一: “應用定量分析法”, 昭 6, pp. 421.

(44) 庀司務: “無機化學標準工業分析法”, 昭 10, pp. 300.

(45) 高木誠司譯: “考爾夫特氏容量分析之理論”, 昭 5, pp. 300. 本書係稍特殊專門的優良書物。

(46) 內田宗義: “無機容量分析之基礎”, 昭 10, pp. 251.

(47) 緒方章, 近藤龍: “化學實驗操作法”, 昭 5, pp. 588. 切實介紹各種裝置的使用法, 有志於化學者非一讀不可。

(48) 田中正三郎: “電氣化學實驗法”, 昭 7, pp. 369.

(49) “日本藥局法註覺”, 大正 13, 4 版, pp. 1320.

(50) 玉置徐步: “化學試藥純度試驗法”, 大正 15, pp. 387.

(51) “化學藥品試驗規格集”, 昭 5, pp. 430.

(52) “SSK 化學藥品規格”, 小西宗七商店編, 昭 9, pp.

(53) “藥品標準用語辭解”資源審議會撰定，昭 6。

(54) 太藜康光：“分析化學”，昭 10，pp. 430。包含定性及定量分析，定量分析除重量法，容量法外，併記氣體分析。此外特殊定性分析如鏡檢，分光化學，X射線分光化學分析等，又特殊定量法如傳導度滴定，電位差滴定，比色法及定量分光分析等大要亦記入，處處顯示着新進的智識。採作教科書，參考書，尤其初學者欲窺視分析化學的全豹，無不適切。著者現任北海道帝國大學教授，為日本化學界權威者。

〔註〕 此書已由鄙人於二十六年六月在北平開始翻譯，完稿將近一半，盧溝橋事變突發，逃亡流浪，終於無暇顧及，最近擬執筆譯成之。

(55) 陳世璋：“定性分析”北大叢書，商務版，內容過簡，譯名亦舊，早已失時代性。

(56) 徐善祥：“定性分析化學”英文本，商務版，太簡單。

(57) 周毓莘：“定性分析化學教科書”商務版，陳舊。

(58) 顧學裘：“定性分析表解”商務版。

(59) 張沾卿譯：“定量分析化學計算法”商務版。

(60) “工業分析化學”商務版。

(61) 張澤益譯：“定量分析化學”商務版。

(62) 陳衡心：“實用定性分析”上海作者書社代售。

(63) 孫錫洪：“圖表精解定性分析化學”開明版。此書與本書為姊妹篇。

溶解度表

(18° 水 100cc. 中所含無水鹽之克數)

陰 離 子	第一屬		第二屬銅類				第二屬錫類				第三屬						第四屬			第五屬					陰 離 子					
	Pb ⁺⁺	Hg ₂ ⁺⁺	Ag ⁺	Hg ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Bi ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	As ⁺⁺	Sb ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Al ⁺⁺	Cr ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺		Na ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Mg ⁺⁺	
F ⁻	.064	d	183	d	.064	W	4.0	4.5	1.6	W	W	W	W	A	A	W	A	A	1.6	0.16	.012	.001	92.3	4.4	d	.27	.007	F ⁻	
Cl ⁻	.914	.0 ₂	.0 ₃	7.39	.914	d	75.9	92.0	W	.602	275	W	41.0	W	41.5	74.4	50.0	64.0	107	362	35.2	52.8	72.5	33.4	35.9	35.2	77.0	54.1	Cl ⁻	
Br ⁻	.804	.0 ₄	.0 ₅	0.4	.804	d	W	75.5	W(d)	d	W	W	45.5	W	53.5	W	4.64	130	127	441	103	98.0	141	64.1	85.0	66.0	174	96.1	Br ⁻	
I ⁻	.069	.0 ₂	.0 ₃	.003	.856	d	W	89.0	W	d	10.9	W	W	W	W	W	59.1	W	432	195	176	166	142	176	167	163	148	I ⁻		
ClO ₃ ⁻	151	.0 ₂	10.0	W	151	W	164	76.3	d	W	W	W	A	W	W	15	56.7	W	198	35.5	75.0	177	6.7	97.0	W	213	120	ClO ₃ ⁻	
BrO ₃ ⁻	1.34	d	.144	16.0	1.34	W	A	d	A	A	W	27.6	W	53.0	0.6	33.0	85.0	6.5	34.0	W	153	36.8	BrO ₃ ⁻	
IO ₃ ⁻	.001	.001	.004	.001	.09112	A	d	A	A	W	1.01	W	0.9	0.02	0.26	0.26	7.5	8.5	26.0	80.	12.0	IO ₃ ⁻	
NO ₃ ⁻	50.7	d	121	W	50.7	d	120	127	d	W	d	W	W	15.0	W	100	50.0	100	116	8.8	67.6	121	29.6	86.0	118	70.1	73.2	NO ₃ ⁻	
SCN ⁻	W	A	.0 ₄	W	W	A	A	W	W	W	W	W	W	W	W	10° 16.6	0° 100	217	163	162	SCN ⁻		
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	50.0	.75	1.8	10° 26.0	50.0	W	7.2	W	d	W	W	W	W	W	.025	W	16.6	3.0	49.0	30.7	.004	35.0	245	47.0	148	.009	W	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
OH ⁻	.015	.008	.002015	.0 ₃	.0 ₃	.0 ₂	d	.0 ₁	A	A	A	.0 ₃	.0 ₃	A	A	.0 ₉	.0 ₃	3.58	.78	.167	110	107	12.8	.0 ₃	OH ⁻	
O ⁻	.0 ₃	A	.002	.005	.0 ₃	A	A	.068	1.7	.0 ₄	A	A	A	A	A	A	A	A	.0 ₆	.0 ₃	1.5	35.0	.13	d	d	d	5.0	.0 ₃	O ⁻	
S ⁻	.0015	d	.015	.014	.015	.0 ₃	d	d	.0 ₃	.0 ₃	.018	.011	.0 ₃	.013	d	d	d	W	15.3	100	.09	d	S ⁻							
CO ₃ ⁻	.0 ₃	.001	.003	.001	.0 ₃	A	.001	A	d	alk	.61	d	A	.009	.06	.001	.002	.001	.001	.001	111	19.3	100	1.3	.015	CO ₃ ⁻
SO ₄ ⁻	.004	.06	.775	d	.004	A	19.9	53.0	d	6.0	25.7	12	26.4	W	32.0	36.5	53.7	53.0	.0 ₂	.011	34.6	10.3	16.3	74.2	34.4	34.6	SO ₄ ⁻	
C ₂ O ₄ ⁻	.0 ₃	A	.003	A	.0 ₃	A	.009	.00303	W	A	A	A	.022	A	.008	A	.07	.0 ₃	.008	.004	.0 ₃	37.7	3.5	4.2	6.2	.03	C ₂ O ₄ ⁻	
CrO ₄ ⁻	.0 ₃	A	.002	A	.0 ₃	A	.009	.018	A	A	A	A	.022	W	A	A	W	.01	.0 ₂	.12	3.1	32.8	77.5	40.5	110	72.3	CrO ₄ ⁻	
PO ₄ ⁼	.01	A	.001	A	.0 ₃	A	.009	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.02	.01	.1	.01	.01	19.6	22.0	.04	.02	PO ₄ ⁼	
AsO ₄ ⁼	A	A	.0 ₃	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.05	A	A	18.8	10.4	W	A	AsO ₄ ⁼	
Fe(CN) ₆ ⁻	A0 ₄	A	A	A	A	d	I	I	alk	A	A	I	I	A	A	A	W	.01	27.0	18.0	W	37.4	Fe(CN) ₆ ⁻	

W = 可溶於水, A = 可溶於酸, alk = 可溶於鹼, I = 不溶於酸, 例 0.0₂ = 0.0002

東方圖書館重慶分館

分類號.....545

1283

75.7.60

實 用

“定量分析化學”

民國二十九年七月初版 發行
民國三十二年九月內一版發行

有著作權



不許翻印

乙種定價國幣二元三角五分

(外埠酌加運費)

編著者 孫 錫 洪

發行者 章 錫 琛

桂林環湖北路

印刷者 開 明 書 店

總發行所

桂林環湖北路十七號

開 明 書 店

分發行所

昆明 貴陽 成都 重慶

桂林 贛縣 衡陽 江山

開明書店分店

(108p.) 卷一

量53683

臺灣省圖書館藏書不處圖字第九一五號

