

定量化學分析

下 冊

曹 元 宇 著

(修訂本)

商 務 印 書 館



定 量 化 學 分 析

下 冊

曹 元 字 著

(修 訂 本)

商 務 印 書 館

第三篇 容量法 I

(中和法 沈澱法)

第二十章 容量反應及標準溶液

393. 容量分析，乃由反應所需之已知濃度之試藥溶液體積，以計算檢液中，參加該反應之某物質之量；其測求試藥溶液之體積，常用滴定管（第 418 節）。反應之完成，可以利用種種物理化學現象以指示之。此完成點名曰終點（end point）終點應與當量點（equivalence-point）相一致。〔又名化量點（stoichiometric point）〕如因種種原因，不能一致時，亦可用已知重量之某物質，與該試藥溶液，在同一情形之下，以同一方法工作（求終點），而決定該試藥溶液之濃度。此求得之濃度，當然非真正濃度，不過在該法中之經驗濃度而已。

394. 化學反應之種類，極為煩夥，其中可應用於容量分析上者，當有次記之特點；即：(1) 當量數相等之二反應物質相作用時，反應須達完全，而(2) 反應之速率甚大，瞬間即告竣事，及(3) 在其完竣時，須起一顯著而靈敏之物理化學現象（例如發顏色或生沈澱）。在後者中，如反應物質本身無此顯著現象時，可用適當之指示劑以指示之。

因此，容量反應，極受限制。惟有數種反應，其速率雖甚小，然先多加已知濃度之試藥一定量，以促其完成（第 21 節），而此過剩之試藥，再以他種已知濃度之試藥滴定，於是可算出該主要反應中某物質之量。

395. 容量分析，常比重量分析簡便易行，而在測定前，所有妨礙物質之分開，亦不若重量法中之嚴格，故時間頗為經濟也。至於此二種分

析方法之準確度，卻未可以一言斷之。通常多以爲重量法比容量法精確，但在特別情形，重量法亦可致驚咋之誤差。一檢樣之分析，究竟採用何種方法，當以檢樣之組成，要求之準確度及時間等爲根據也。

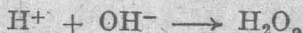
I. 容量反應之種類

396. 容量分析中，所用反應之分類，各家甚不一致。在滴定法中，可以如次簡單分類之。

(a) 中和反應 **397.** 此種反應，乃酸量法與鹼量法（第 459 節）中所應用者。酸類以鹼類中和；鹼類以酸類中和；鹽類若酸性鹽或鹼性鹽，又或易水解而生酸性或鹼性者，亦得以中和法測定其量。例如硫酸以氫氧化鈉中和或氫氧化鋇以鹽酸中和，其反應式爲：



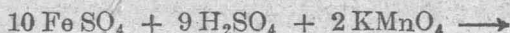
而其共同反應，則爲



(b) 沈澱及錯化合物生成之反應 **398.** 例如氯游子以硝酸銀溶液滴定時，生成氯化銀沈澱。又如氰游子以硝酸銀滴定時，最初生成 AgCN 沈澱，旋又溶於氰化物溶液中而生 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 。此種反應，吾人可歸併於一類；其特徵爲與 H^+ 或 OH^- 無關係，而亦非氧化還元反應。

(c) 氧化還元反應 **399.** 在此類反應中，反應物質中之某元素有化價上之變化。例如硫酸亞鐵溶液（中加硫酸）以已知濃度之高錳酸

鉀溶液滴定時：



鐵之化價係由 +2 變為 +3 (被氧化)，而錳則由 +7 變為 +2 (被還元)。在此類反應中，滴定所用之溶液，非氧化劑即還元劑。

400. 在容量分析時，必須有(1)已知濃度之溶液即標準溶液(見下節)，(2)指示反應完成之方法(例如指示劑)及(3)已經校準之容量器具(第二十一章)。關於(2)，本書在各方法中敘述之。

II. 標準溶液

401. 已知濃度之試藥溶液，名為標準溶液(standard solution)。標準溶液之調製方法有二。一為直接方法；用已知純度之物質(例如100% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，100% Na_2CO_3 或 100% I_2 等)或一混合物(例如恆定沸點之鹽酸)，加水稀釋至成一定體積即成。但事實上此種已知濃度之物質為數甚少，故調製標準溶液，又不可不用間接方法。例如硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)為容量分析中常用之還元劑。因其純度不定，故其標準溶液之調製，不得不藉間接之方法。例如硫代硫酸鈉，能與碘作用：



故由純碘之用量，可以計算硫代硫酸鈉溶液之濃度。同樣，硫酸之標準溶液亦可由純 Na_2CO_3 之用量，以測定其濃度。在分析上，標準溶液濃度之表示，常用“定規”(normal)方式，但亦有以標準溶液 1 ml. 相當於若干 g. 之某物質以表示者(例如 1 ml. 之 KMnO_4 溶液相當於若干 g.

之鐵)。用此種方式表示之溶液，名爲經驗溶液 (empirical solution)。

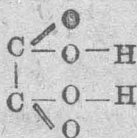
402. 定規溶液之意義，與該被溶質之當量有直接之關係。11. 溶液中，含 1 克當量之有效部分之溶液，其濃度名爲 1 N. mN 之溶液者，乃 11. 之溶液中，含有 m 個當量之有效部分之意。m 可爲正整數或小數，分數，如 2.5 N, 0.1 N, 及 N/20 等是。此處所謂有效部分，其意義應加解釋。在中和反應中， HCl , H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 及 KHSO_4 等之有效部分順次爲 H^+ , H^+ , OH^- 及 H^+ ，而 HCl 一分子中，有一原子之 H，即一克當量，故 HCl 之一克當量即其一克分子量。做此， H_2SO_4 及 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 之一克當量，順次爲 $\text{H}_2\text{SO}_4/2$ 及 $\text{Ba}(\text{OH})_2/2$ 。又 KHSO_4 中，祇有可代替之氫原子一，故其一克當量，即其一克分子量。

403. 沈澱及錯化合物生成之反應中，克當量之計算，比較困難。例如第 398 節所舉之例，因 AgNO_3 之一克當量即其一克分子量，而滴定氰化物之終點，與 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 相當，故 KCN 之一克當量爲二克分子量。此類反應中，反應物質之當量，應自其反應方式以定之。此處僅示其一端，以後即當詳細列論也。

404. 氧化還元反應中，反應物質之當量之計算，與價之變化數有大關係。例如第 399 節所示，在酸性溶液中， KMnO_4 氧化 FeSO_4 ，錳原子係由 +7 變爲 +2 價（減小 5 單位），又因一分子之 KMnO_4 中，含一原子之 Mn，故 KMnO_4 之一克當量爲 $1/5 \cdot \text{KMnO}_4$ 。吾人又可另覓途徑，將二分子之 KMnO_4 寫作 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MnO} \cdot 5\text{O}$ ，即知二分子之 KMnO_4 中，有 5“O”（即 10 當量），可供氧化；故 KMnO_4 之一克當量爲 $1/10 \cdot 2\text{KMnO}_4$ ，亦即 $1/5 \cdot \text{KMnO}_4$ ，與前相同。同樣， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在

酸性溶液中氧化他種物質 (例如 Fe^{II}) 時, Cr 係由 +6 價變為 +3 價 (即減小 3 單位)。因一分子之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中含 Cr 二原子, 故其一克當量應為 $\frac{1}{2} \times \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。如將 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 寫成 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{O}$, 亦可知其一分子量中含六當量也。

405. 還元劑之當量數計算, 與氧化劑同。例如 FeSO_4 被氧化劑氧化時, Fe 之價, 係由 +2 變為 +3 (增加一單位)。故 FeSO_4 之一克當量, 即其一克分子量。又如還元劑之草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 其中每二原子之碳為 +6 價, 而被 KMnO_4 氧化時, 草酸係變為 H_2O 及 CO_2 。在後者中, 碳為 +4 價。因每一分子之草酸, 生成 2 CO_2 , 故價之變化為 $(+6) - (+4 \times 2) = -2$ 。故草酸之一克當量為 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。今試就草酸之構造式



而觀之。如不顧及價之正負, 則碳原子之價, 均為 4。若顧及價之正負, 則二碳原子與 2 $\text{O}^{-\text{II}}$ 及 2 $\text{OH}^{-\text{I}}$ 相結合, 應有 +6 價。碳與碳之結合, 無價可言, 正如 N_2 及 O_2 中之 N 及 O 之價均為 0 也。此種顧及正負之價有時稱為極性 (polarity)。例如草酸中之碳之極性為 $+6/2 = +3$ 是。上文所謂價之變化, 意即指極性之變化也。

III. 基準物質

406. 如前所述, 調製標準溶液時, 無論用直接或間接之方法, 均需

用某種已知純度之物質如 100% Na_2CO_3 及 100% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等。此等物質，名為基準物質 (primary standard substance)；最好備具次記條件⁽¹⁾：(a)容易調製，精製及乾燥(100—105°)，而不變其組成，(b)其中所含之夾雜物質，容易由簡單而靈敏之定性試驗以檢定之，(c)在相當溼度之大氣中，不易吸收溼氣，且不被氧化，又不吸收 CO_2 ，(d)分子量甚大⁽²⁾，及(e)第 394 節所述諸事項。

407. 關於諸種反應之基準物質，當於各該部分中申述之。又基準物質，亦有可為不同種類之反應之基準者。例如 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，即為備具前節中所列條目之良好基準之一；遇酸類 (H_2SO_4) 則生草酸，可為還元基準；若灼熱之，則生 Na_2CO_3 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$)，又可為中和反應之基準矣。

(1) Willard = Furman, p. 99.

(2) 分子量大則稱量時所起之誤差，可以減小。例如分子甚大之 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，分子量為 392。如稱此鹽之誤差為 0.001 g. 則對於鐵膏，只差 $0.001 \times 56/392 = 0.00014\text{ g.}$

第二十一章 測定液體體積之儀器

408. 在一氣壓下，1 kg. 之純水，在其最大密度時所佔之體積，稱爲 1 l. (liter)。1 l. 之千分之一，稱爲 1 ml. (milliliter)。此種定義，乃 1901 年以來國際權量委員會 (Comité International Poids et Mesures) 所定者⁽¹⁾。美國標準局 (Bureau of Standards)⁽²⁾ 之 l. 之定義，則爲：純水 1 kg. 在 4° 時所佔之體積。水之密度，雖亦因壓力而稍有變化（在尋常情形，每增加 1 氣壓，體積約縮小十萬分之幾），但實際極爲微小，故定義中不及之。

如前所述，l. 之意義，完全與長度無關係，惟 1 l. 之體積，卻與 1000 cc. (cubic centimeter) 相近，即 1 ml. 約爲 1 cc. 據各家之精密測定，1 l. 等於 1000.026—1000.029 cc.，若取其平均數，則 1 ml. = 1.000027 cc. 據此，如以 1 ml. 爲 1 cc. 其誤差不及十萬分之三，而普通分析所有之誤差，最小亦有萬分之幾（普通多爲千分之一二），故 ml. 與 cc. 雖混用亦不妨也。本書採用 ml. 爲單位，雖普通容器之體積，亦概以 ml. 記之，所以示一律耳。

409. 凡精密測定液體體積之容器上，必標明一定溫度；必在該溫度時，其標線以下所包容之體積，適等於某一定體積也。此種溫度名爲標

(1) R. Glazebrook, A Dictionary of Applied Physics, Vol. III, 1923 (Macmillan), p. 777.

(2) Bureau of Standards, reprint No. 92; N. S. Osborne = B. H. Veazey, The Testing of Glass Volumetric Apparatus, Washington, p. 565 (1908).

準溫度 (standard temperature) 又名定規溫度 (normal temperature), 現代之標準溫度, 以 15° 與 20° 兩種為最通行。容量器具, 通常必予校準後, 始可應用, 而以任何溫度為標準溫度者, 亦容易校準至任一溫度。例如原以 15° 為標準溫度之容量器具, 在實驗室中, 自身可改作以 20° 為其標準溫度。同樣, 20° 為標準溫度者, 亦容易改為 15° 。一人所用之容量器具, 當用一律之標準溫度, 至於此標準溫度為 15° , 20° 或其他溫度, 則均無不可也。

410. 設有一以 20° 為標準溫度之 1 l. 量瓶, 在 20° , 其標線以下所有之體積適為 1 l. 亦即該體積適等於純水 1 kg. (真空中重量) 在 4° 所佔之體積也。吾人如欲知一容量器具之正確與否, 或欲刻蝕一容量器具之標線時, 容易由其所容之水之重量以求之。此種校準 (calibration) 工作, 其重要正不亞於分析自身⁽¹⁾, 與校準有關之事項為: 水之膨脹, 玻璃之膨脹及大氣對於稱量之影響; 後者本書已述於第 65 節中矣。

411. 水之密度, 在 4° 時, 1 ml. 應為 1 g. 溫度在 4° 以上或以下, 密度均見減小, 其詳情如第五十五表⁽²⁾。

根據此表, 吾人容易計算 1000 ml. 之純水在任意溫度時之重量 (大氣中, 以黃銅砝碼所稱之重量)。例如在 25° , 據表, 1000 ml. 之純水為 997.069 g. 又據第二十二表, 在大氣中, 以黃銅砝碼稱量, 應減輕 $1.06 \times 0.99706 = 1.057$ g.; 即在該情形下, 1000 ml. 之純水應重 $997.069 -$

(1) 例如 F. W. Steinmetz 曾發現滴定管及量瓶有達 8.6 % 之誤差者 [Chem. -Ztg., 53, 586 (1929)].

(2) Thiesen = Scheel = Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Tech. Reichsanst. IV, 32(1904); Treadwell = Treadwell, II. Band, S. 442.

第五十五表 水之密度 (g./ml.)

溫 度	密 度	溫 度	密 度	溫 度	密 度
0°	0.999,867	14°	0.999,271	28°	0.996,258
1	0.999,926	15	0.999,126	29	0.995,969
2	0.999,968	16	0.998,969	30	0.995,672
3	0.999,992	17	0.998,801	31	0.995,366
4	1.000,000	18	0.998,621	32	0.995,052
5	0.999,982	19	0.998,430	33	0.994,728
6	0.999,968	20	0.998,229	34	0.994,397
7	0.999,929	21	0.998,017	35	0.994,058
8	0.999,876	22	0.997,795	36	0.993,711
9	0.999,808	23	0.997,563	37	0.993,356
10	0.999,727	24	0.997,321	38	0.992,993
11	0.999,632	25	0.997,069	39	0.992,622
12	0.999,524	26	0.996,808	40	0.992,244
13	0.999,404	27	0.996,538		

1.057 = 996.01 g.

412. 第五十六表⁽¹⁾, 示明 1l. 之純水, 在各溫度之重量 g. 數 (未換算大氣壓 76 cm. 大氣溼度 50%。用黃銅砝碼)。

第五十六表

溫 度	視 重 量 (g.)	溫 度	視 重 量 (g.)
15	998.05	23	996.53
16	997.90	24	996.29
17	997.74	25	996.04
18	997.56	26	995.79
19	997.38	27	995.52
20	997.18	28	995.24
21	996.97	29	994.96
22	996.76	30	994.66

(1) Treadwell = Hall, Vol. II, p. 445.

413. 玻璃之線脹係數，因玻璃之種類而不同，在 $0-100^{\circ}$ 之間，約爲 $0.0000077-0.0000093$ 。因體脹係數略等於線脹係數之三倍，故在 $0-100^{\circ}$ 之間，玻璃之平均體脹係數約爲 0.000025 。今以此爲根據，標準溫度爲 20° 之 1 l. 量瓶，在 30° 應增大 $1000 \times 0.000025 \times (30-20) = 0.25$ ml. 或在 30° ，量得某玻璃容器爲 V ml. 則計算至 20° ，應減去 $0.000025 \times V \times 10$ ml. 其他溫度之換算方法，亦與此同。惟此種體積之增減，乃容器自身體積之變化，而所裝容之液體之脹縮，則未之計及也。第五十七表載玻璃容量器具體積之溫度改正⁽¹⁾。表上之數值乃 1000 ml. 之改正 ml. 數。其他非 1000 ml. 之容器，可以照比例計算之。又改正至 15° 者，乃著者根據前述方法所計算者也。

第五十七表 玻璃容量器具之溫度改正 (ml.)

溫 度	改 正 至	
	15°	20°
15	0.00	+0.12
16	-0.02	+0.10
17	-0.04	+0.08
18	-0.07	+0.05
19	-0.10	+0.02
20	-0.12	0.00
21	-0.14	-0.02
22	-0.17	-0.05
23	-0.20	-0.08
24	-0.22	-0.10
25	-0.24	-0.12
26	-0.27	-0.15
27	-0.30	-0.18
28	-0.32	-0.20
29	-0.34	-0.22
30	-0.37	-0.25

(1) Treadwell=Hall, Vol II, p. 446.

414. 今試引一實例，以說明前二表之用法。有一量瓶在 24° ，盛純水至其標線處，水之視重量（大氣中以黃銅砝碼稱定者）為 995.82 g 。據第五十六表，在 24° ，水 1 l. 之視重量為 996.29 g ，故水之實際體積為 $995.82 \div 996.29 = 0.9995\text{ l.}$ 又按第五十七表，在 24° 玻璃之溫度改正，對於 1000 ml. 言，為

-0.10 ml. (20° 為標準)，

-0.22 ml. (15° 為標準)，

故上文所述之量瓶，在標準溫度 20° ，應為 999.4 ml. 而在標準溫度 15° ，應為 999.2 ml. 。

415. 查第五十七表，知標準溫度 15° 之容器，用之於 20° ，其差誤，僅約差萬分之一，是玻璃之溫度改正，並無重大之關係；即就水而言，其膨脹係數遠較玻璃為大，而 15° 與 20° 之重量差異，亦不過千分之一（容量差異亦同）即與標準溫度相差有數度（例如 5° ）正不必斤斤於改正也。

為節省計算起見，吾人可造成一總表，能直接檢查在多種溫度時， 1 l. 之玻璃容器，可以容貯純水若干重量 g 。數（在平常大氣中以黃銅砝碼稱量）。第五十八表即根據此理想所造成，計有標準溫度 15° (1) 與 20° (2) 兩種。如在 10° ，欲刻蝕一容積 1 l. （標準溫度 15° ）之器具之標線時，應稱取純水 998.53 g 。而在其液面彎月面處刻線可也。又如標準溫度為 20° ，號稱容積 1 l. 之器具，而在 10° 試驗時，只容純

(1) 據 W. Schlösser 之數據改算者，Treadwell = Treadwell, II, Band, S. 445.

(2) Willard = Furman, p. 107.

水 995.00 g. 則其真正容積爲 $1 \times \frac{995.00}{998.39} = 0.99661 \text{ l.}$

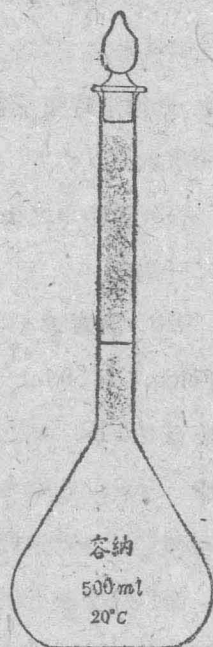
第五十八表

實 測 溫 度 °C.	標 準 溫 度	
	15°C.	20°C.
5	998.66	—
6	998.66	—
7	998.65	—
8	998.62	—
9	998.58	—
10	998.53	998.39
11	998.46	998.32
12	998.38	998.23
13	998.29	998.14
14	998.18	998.04
15	998.06	997.93
16	997.93	997.80
17	997.79	997.66
18	997.64	997.51
19	997.47	997.35
20	997.30	997.18
21	997.12	997.00
22	996.92	996.80
23	996.82	996.59
24	996.50	996.33
25	996.28	996.16
26	996.04	995.93
27	995.80	995.69
28	995.54	995.44
29	995.28	995.18
30	995.01	994.91

416. 容量器具，其容量有“轉授”與“容納”兩種。轉授者指該器具放出或傾出之液體為若干 ml.，容納者指該器具受納液體為若干 ml. 也⁽¹⁾（玻璃上因有液體附着，故轉授與容納數值不同）。量瓶（volumetric flask）之一形式，見第二八圖。此器具有轉授與容納兩種，而以容納者為最有用。水或水溶液之在管中，表面常呈凹形，自側面觀之，頗似新月⁽²⁾。水或水溶液測於量瓶中時其量應以此彎月面與標線相切為準；而此相切之觀察，應置眼瞳於標線之同一水準線上。眼球之位置足以影響液體體積之觀察，固甚為明瞭也。量瓶有 1000, 500, 250 及 100 ml. 等容量；在尋常以 1000 ml. 及 500 ml. 兩者最有用。

鹼性溶液有侵蝕玻璃之性，不可久貯於量瓶中。又量瓶（及其他一切之容量器具）不可加熱；加熱則容積有永久變化之虞。

417. 第二九圖表示移液管（pipette）。移液管有容積 50, 25, 及 10 ml. 等大小，乃“轉授”液體之器也。移液管經充分洗淨（見第 113



第二八圖

(1) 在英詞，轉授者註以 “Transfer” 或 “Deliver” 而以 “D” 表之。容納者，註以 “Measure” 或 “Contain” 而以 “C” 表之。德國以 A (Ausguss) 表轉授，E (Einguss) 表容納。

(2) 因管壁之潔淨與否，彎月面常有變化，但其影響甚小，多可以忽視也。N. B. Osborne = B. H. Veazey, Bur. Standards Bull., 4, 567 (1903).