

大學叢書

大

定量分析化學

H. P. Talbot 原著

L. F. Hamilton 增訂

S. G. Simpson

張澤垚 譯述

(增訂本)

商務印書館

大學叢書



定 量 分 析 化 學

H. P. Talbot 原著
L. F. Hamilton 增訂
S. G. Simpson 增訂
張 澤 堯 譯 述

(增訂本)

商 務 印 書 館



大學叢書
定量分析化學
Quantitative Chemical Analysis

H. P. Talbot原著 L. F. Hamilton等增訂
張澤珪譯述

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

新華書店華東總分店 總經售

上海南京西路一號

商務印書館上海廠印刷

◆(53684)

1937年1月初版 1951年12月7版(增訂)

1954年6月10版 印數15,001—16,500

定價¥31,600

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

譯 序

(原著第七版)

(上略)譯者任教七八載，深知學者學習西文之費時，與學而不精，苦讀西書之費事，故有編譯教本之意者已多年。適商務書館編印大學叢書，徵求擔任，以旨趣適同，遂與童永慶同學，譯就達氏定量分析 (Talbot-Quantitative Chemical Analysis)一書以應。

考定量分析教本中，能注意使學生對於分析法之各步手續，自加思索，不致僅依方法照做者，惟達氏及霍氏定量分析 (Foulk-Introductory Notes on Quantitative Chemical Analysis) 二書。但霍氏之書，例題與習題，不及達氏者之多，且未改版者已十餘年，故特將本書譯出。

達氏此書，自 1897 年問世以來，至今已七版；其第六版，且曾重印近十次，其間每年必重印一次，亦足見其暢行之程度矣。此書之優點，在除敘述各項手續特別詳盡外，並擇其要者附註之，以解釋所以如此之理由，使學者加以探討。查學生之習定性或定量分析者，往往不免祇按課本所云，依樣照做。於是各種動作，不免近於機械化。及學畢，苟方法或環境略須改易，即覺難於應付。又往往為求準確之故，於不必過於精細處，反特求精細，而於必須精細時，乃疏忽之。勞而無功，事倍功半。此項基本訓練，光陰虛擲，甚為可惜。本書則對於每種手續，詳為解釋其所以然，且作法由淺而深，由簡而繁，極合大學或專科學校，容量重量基本訓練之用。學者苟於此等基本手術，及化學原理，逐一訓練純熟而深究之，則於涉獵他種工業分析與有機定量分析等，已思過半矣。所謂舉一隅而以三隅反，分析方法之多，物品之繁，固不必一一作過也。

本書初次譯出，錯誤之處，海內專家及讀者，賜予指正，至深感幸！

張澤堯謹識 1936 年五月

原著第九版譯序

本書初版之逯譯(1936年)，已詳於前；其優點，新版固仍舊保存。而科學演進，原理更新，分析技術與方法，亦因以進步。故新版原序中，亦將此書之應增訂與增訂之各要點，加以敘明，茲不復贅。

我國各大學定量分析教本中，自本書初版問世以來，銷數已近七千冊，可見全國各校之需要矣。

查我國定量分析書籍之可作大學教本者，爲數不多；本書增訂版，除技術採用最新穎者外，仍側重於使學者明悉基本原理，使技術訓練，不囿於機械式之惡習，而能於明瞭原理後，自知適應環境與個別問題，而作必要之更易。此實本書獨到處，而爲學者所應特加注意者。故新版問世以來(1947年)，澤堯卽有選譯以供我國需要之意。徒以勝利初期，人事動盪，未克早日蕆事。今因商務印書館之囑，勉譯以應；時間匆促，謬誤在所不免。倘承專家加以指正，至所感幸。

又本書初版，係與童君永慶合譯，新版則由堯獨譯；業經徵得同意，以個人名義出版。惟新版固增修甚多，舊版仍不無片段可用之處，不敢掠美，因併誌之。

張澤堯謹誌 1951年四月。

本書增訂本原文第九版序(1947)

此增訂版，與前此各版，有不同之處數點：第一，大部份手續，均經依照新穎技術與近代方法，重行修改。第二，所有理論及註釋，亦經大加增修；並增加新論題，使學者對於實驗手續有關之理論與化學，更易明瞭。增訂最多之部份爲：氧化電位，質量作用平衡，沉澱之性質及共同沉澱影響等。第三，新加入若干分析材料，俾可供較完全之“分析教本”或補充教本之用。所增加者，爲蓋氏氮測定法(Kjeldahl method)，非鐵合金中錫銻之容量測定法，史氏(Smith) 鉀鈉測定法，及鋼內錳，磷，硫，矽，碳，鎳，鉻與釩測定法等。

次則鈾酸鹽法，討論較詳；並介紹用此法之二測定。礦石中銅之測定，改用較短而直接之派克氏(Park) 法，以代勞氏(Low)法；並增加磷灰石中磷酸鹽及漂白粉中“有效氯”之測定法。

圖表及練習題，數量均經增加；用意包括上述新增入之測定與論題。練習題，則依其性質而列於各該章之後。對數之應用方法，曾加以簡略之說明；並於附錄中，列入分子量表，爲練習題之用。

此書，可適合於定量分析課程一學期或二學期之用；使學者可得到：(甲)實驗手續上之訓練，(乙)充分明瞭分析手續有關之化學原理與計算方法及(丙)各種方法與其應用限度之認識。

著者向不贊同，將與分析化學間接有關之各種“物理化學”理論，加入定性定量分析中。並相信本書中所增加之理論研討，頗可使與一般容量重量分析有關之原理，充分明瞭；對於本書所列入之各實驗手續，則更無問題也。

著者對於多數教師指正前各版中之數字錯誤，及對書中主要材料部份之寶貴建議，深表感謝，並均已照建議加以修正矣。

目 次

第一編 引言	1
第一章 緒論	1
分析化學之分類	1
定量分析之目的	3
定量分析之參考文獻	3
游子方程式	11
第二章 實驗工作之一般應注意事項	12
實驗工作之開始	12
準確與時間之經濟	12
筆記本	13
試藥	14
洗瓶	14
第三章 一般分析手續	15
樣品之準備	15
樣品之權定	16
樣品之溶解	16
液體之蒸發	16
液體之移置	17
如何取出試液之一部	17
沉澱法	18
漏斗與濾器	18
過濾用之坩堝	19
沉澱之過濾及洗滌	21
沉澱之再溶解	23
乾燥器	23
乾燥劑	23
燒灼用坩堝	24

坩堝之準備·····	25
灼燒沉澱·····	26
溶液之滴定·····	27
第四章 計算法則·····	28
有效數字之適當保留法·····	28
“準確度”與“精密度”·····	31
分析手續之“精密度”·····	32
“均差”爲“精密度”之指南·····	33
計算尺之應用·····	34
對數之應用·····	34
練習題 1—9 ·····	38
第五章 分析天平·····	40
天平之構造·····	40
鏈碼天平·····	42
用天平之手續·····	42
短距搖擺法·····	44
長距搖擺法·····	45
砝碼·····	45
天平之感量·····	46
感量對於權重之應用·····	47
感量之測定·····	47
粉狀樣品之權重·····	48
權重實驗·····	49
砝碼之校準·····	50
練習題 10—11 ·····	56
第六章 平衡常數·····	57
質量作用定律·····	57
游離之活力與活力系數·····	58
游離常數·····	59
共同游離影響·····	59
溶度乘積·····	60
練習題 12—18 ·····	63

第二編 容量分析.....65

第七章 容量分析概要.....65

容量分析之分類.....	65
滴定管.....	66
淨潔溶液之製備.....	67
應用滴定管之準備.....	68
滴定管讀數法.....	69
玻璃容器之檢定.....	70
滴定管檢定法.....	72
吸管與量瓶.....	74
容量分析器差誤之限度.....	75
滴定手續概要.....	76
標準液.....	77
濃度表示法.....	77
練習題 19—21	80

第八章 中和法.....82

pH 與 pOH	82
指示劑.....	83
滴定时 H^+ 濃度之變遷.....	87
練習題 22—30	94

第九章 酸滴定法及鹼滴定法.....96

標準液.....	96
中和法中之當量液.....	96
標準液之準備.....	97
酸液鹼液濃度之比較.....	98
化合量計算法.....	101
酸液鹼液之校準.....	103
氫氧化鈉液之校準.....	104
鹽酸液之校準(供選用).....	106
化合量計算法.....	107
鹼灰中總鹼度之測定.....	108
草酸鹼度之測定.....	110

化含量計算法	111
雙指示劑滴定法	114
練習題 31—77	118
第十章 氧化還原法	127
電流對於氧化之關係	127
特種氧化電位	128
氧化還原方程式以電子移轉表示之	130
電位與濃度之關係	132
練習題 78—84	134
第十一章 氧化還原滴定法	136
氧化還原滴定所用之溶液	136
氧化與還原當量	136
練習題 85—96	139
第十二章 高錳酸鉀法	142
高錳酸鉀之一般用途	142
標準液之製備	143
高錳酸鉀液與亞鐵液之比較	145
高錳酸鉀液之校準	145
化含量計算法	146
褐鐵礦中鐵素之定量	149
化含量計算法	155
軟錳礦氧化力之測定	157
化含量計算法	159
練習題 97—120	160
第十三章 重鉻酸鉀與鉻酸鹽法	166
重鉻酸鉀法	166
溶液之製備	167
指示劑液之製備	168
氧化液與還原液之比較	168
重鉻酸鉀液之校準	170
褐鐵礦中鐵素之定量	171
鉻鐵礦中鉻素之定量	171

化含量計算法	173
銻酸鹽法	174
銻酸鹽液之製備	175
銻酸鹽液之校準	175
褐鐵礦中鐵素之測定	176
練習題 121—134	177
第十四章 碘滴定法	181
碘滴定法之應用	181
標準液之製備	183
指示液之製備	184
碘液與硫代硫酸鈉液之比較	185
碘液與硫代硫酸鈉液之標準	185
硫代硫酸鈉液之校準	185
碘液之校準	187
化含量計算法	188
輝銻礦中銻素之定量	190
化含量計算法	192
銅礦石中銅素之定量	193
化含量計算法	196
漂白粉中有效氯素之定量	198
練習題 135—152	200
第十五章 沉澱法	204
沉澱法用之指示劑	205
用硫代氰酸鹽滴定銀及鹵素法	207
溶液之製備	207
硫氰酸鉀液之校準	207
銀幣中銀素之定量	208
氯化物中氯素之定量	208
化含量計算法	209
練習題 153—159	210
第十六章 複鹽生成法	212
用黎氏 (Liebig) 法測定氰化物	212
氰氯混合物之測定	213

鎳之測定	214
化合物計算法	214
練習題 160—168	216
第十七章 電位滴定法	219
酸之電位滴定法	219
電位計之原理	220
苯醌合苯二酚電極	222
玻璃電極	223
電位氧化-還原滴定	224
電位沉澱法	226
練習題 169—179	228
第三編 重量分析	233
第十八章 重量分析之一般原理	233
分析之方法	233
揮發	233
浸取	233
複游子之形成	234
電解分離	235
基於溶解度之各方法	235
依次沉澱	235
根據調整 pH 值之依次沉澱	236
普通金屬元素尋常鑑定之形式	238
有機沉澱劑	239
沉澱之形狀	240
槐氏(von Weimarn)比率	240
膠體沉澱	241
共同沉澱	243
共同沉澱之種類	243
影響共同沉澱之因素	243
減少共同沉澱影響之實際方法	244
再沉澱法	245
化合物計算法	245

化學因數	245
練習題 180—191	247
第十九章 可溶鹽之分析	250
可溶氯化物中氯素之定量	250
化合物計算法	252
硫酸亞鐵銨中鐵素之定量	254
化合物計算法	258
硫酸亞鐵銨中硫酸鹽之測定	259
練習題 192—213	261
第二十章 礦石之分析	265
分解礦石之方法	265
黃鐵礦中硫素之定量	267
磷灰石中磷酸酐之定量	269
石灰石或白雲石之分析	275
水分定量法	276
燒失量之測定	276
酸不溶物之測定	277
混合氧化物之測定	279
鈣素之測定	280
鎂之定量法	285
二氧化碳測定法	287
鹼測定法	288
直接法	288
化合物計算法	292
長石中 SiO_2 之測定	294
化合物計算法	298
長石中鉀鈉之測定	300
化合物計算法	303
練習題 214—248	304
第四編 雜類分析	311
第二十一章 食品分析	311
蛋白質之測定	311
蛋白質	311

蓋氏(kjeldahl)法	311
練習題 249—251	314
第二十二章 非鐵合金之分析	316
金屬對酸之反應	316
電分析法	317
電極電位	318
分解電位	320
電解之一般情況	321
黃銅與青銅之分析	322
錫之測定	322
鉛之測定	324
銅之測定	328
鐵之測定	329
鋅之測定	330
“巴比特”合金之分析	331
鎢之測定	332
錫之測定	333
化含量計算法	334
練習題 252—268	339
第二十三章 鋼鐵分析	343
錳之測定	343
化含量計算法	347
硫之測定	347
化含量計算法	350
磷之測定	350
化含量計算法	353
矽之測定	354
碳之測定	355
鎳之測定	358
鉻與鈦之測定	259
練習題 269—298	362
附錄	369
索引	385

定量分析化學

第一編 引言

第一章 緒論

分析化學之分類 凡分析一種成分不明之物體，必須施行定性(qualitative)及定量(quantitative)兩種方法。定性法，所以檢定其所含之成分。而定量法，則測定其所含各成分之多寡也。爲求能選用適當之方法，以分析其各成分，並爲定量準確計，初步之定性檢查，必不可少。

定性分析各手續，當已爲學者所熟悉。定量分析所引用之各化學反應，如沈澱作用，及由混合物中作有系統之分析(systematic separation)，均與定性分析所用者相同。惟此時對於管理其環境，及運用各項手續，須特加注意，俾欲測定之成分可以完全析出耳。例如，硫酸根(sulfate)之定性檢查，僅須由酸液內沈澱之爲硫酸鋇(barium sulfate)，普通並不須計及硫酸鋇在鹽酸內之溶解度(solubility)。但在硫酸根之定量，則雖引用相同之反應，溶解度亦頗有重視之必要。故定性分析之手續，與定量分析之環境愈接近，其結果亦愈精確。

定量分析法，可依其性質分爲重量法(gravimetric method)與容量法(volumetric method)兩種。重量法，有時將所欲測定之成分，析爲原素狀態(elementary form)，但普通多使其成爲一種成分固定之化合物(compound)易於完全析出者，直接或經燒灼後，權定之。由其重量

及已知之化合物成分，計算所欲測定成分之重量。

容量法，則不須如上述，秤定一種固定化合物之最後重量，而利用一種正確化學反應，用特製器具，加入試藥液；此器可將完成該化學反應所需之藥液容量，精確量定之。因所用試液之濃度（即對於所引用反應之數值）已經確知，則由所用之試藥液量，即可計算與此試藥發生反應之物質之量。此兩種分析方法之異同，可更舉例以說明之：如有一種可溶性之銀化合物，今欲測定其中銀之百分數，即可權定銀化合物若干，溶解於稀硝酸中，將銀沈澱為氯化銀，過濾，析出，並於燒灼後，權定之。此為重量法。或溶銀化合物於稀酸液中，由一種量器——滴管——中，徐徐加入確知每毫升(ml.)含有若干硫氰酸鹽之硫氰酸鉀(KCNS)液，俟沈澱作用，由適當指示劑（此時為 Fe^{+++} 游子）之變色表示完畢時為止。由硫氰酸鉀液之濃度及所用之容量，計算銀量；此為容量法。

電氣分析法 (electrometric method)，亦定量分析之一種；其反應之完全，不用指示劑之變色以表示，而用電。此法又可分為電導法 (conducto-metric)，電位法 (potentiometric) 及電流法 (ampero-metric) 三種。

概言之，容量法，手續較為敏捷，需用儀器較少，而往往較重量法為準確；用於多份相同之測定，最為便利。

氣體分析，亦為定量分析之一部；惟其範圍較狹，主要以測定氣體之容積為依據。

除上述各種分析方法外，尚有應用各種物理化學方法 (physical-chemical methods) 者，如物質之特種，光學性能，是。例如，比色法，即將所欲測定之物質，變為一種化合物，其溶液可呈一種顯明之顏色；而顏色之深度，與溶液內所含某化合物之數量，復成正比。然後用此項溶液，與含一定重量有色化合物（即有色物之可用為顏色標準者）之標準