

容 量 分 析

卷三 滴定方法

I. M. 柯尔蜀夫 R. 貝 尔 学

参加編写者

V. A. 斯 登 格 松 山

梁 树 权 譯

目 次

譯者序	ix
原序	xi
第一章 氧化-还原滴定中的反应, 指示剂及一般技巧	1
物质之氧化或还原的一般步驟	3
氧化-还原指示剂	20
通用器皿	24
对空气敏感溶液的滴定	24
溴瓶	24
碘瓶	25
防止过滴定	26
蒸馏	26
第二章 高錳酸鉀作容量試剂	28
1. 錳的氧化态	28
2. 高錳酸盐溶液的配制、稳定性和用途	31
3. 高錳酸盐溶液的标定	35
第三章 高錳酸盐氧化滴定法	53
1. 用于无机物的方法	53
2. 用于有机物的方法	90
第四章 高鉻盐氧化滴定法	107
1. 硫酸高鉻作为容量試剂	107
2. 高鉻溶液的标定	116
3. 用于无机物的方法	121
4. 用于有机物的方法	141
第五章 重鉻酸鉀作氧化滴定剂	152
1. 通論	152
2. 用于无机物的方法	159
3. 用于有机物的方法	177

第六章 碘量法、試剂及其标定	179
1. 引言	179
2. 碘量法中的誤差来源	182
3. 終点的确定	184
4. 碘与硫代硫酸盐的反应	192
5. 碘与亚砷酸的反应	195
6. 借酸化碱性碘和碘化物溶液以釋出碘	197
7. 汞碘量法	197
8. 碘量法用的溶液	199
9. 碘溶液和硫代硫酸盐溶液的标定	208
第七章 碘量法測定无机化合物*	221
1. 卤素及其化合物	221
2. 酸类	251
3. 碱	253
4. 氧及其化合物	253
5. 硫及其化合物	265
6. 氰化氢	276
7. 硫氰酸盐	280
8. 氮的化合物	282
9. 砷	287
10. 銻	292
11. 錫	293
12. 磷	297
13. 硒和碲	300
14. 鉻	305
15. 鈳	313
16. 鉄	314
17. 銅	319
18. 鈷	336
19. 鈾	339
20. 金	340
21. 汞	340
22. 鉈	342

* 此章最长(約占全书五分之一)而独无較詳細目次,故代为补入以利讀者——譯者注。

23. 錳	343
24. 其他測定	345
第八章 碘量法測定有机化合物	347
1. 醛基	347
2. 醛糖类	348
3. 丙酮	352
4. 借亚硫酸氢根測定羰基	355
5. 含氮化合物	356
6. 含硫化合物	357
7. 羟基化合物	365
8. 有机过氧化物	367
9. 其他化合物	371
10. 用碘酸鉀氧化有机化合物	377
第九章 用 Karl Fischer 試剂測定水	378
1. 引言	378
2. 反应的化学計量	378
3. Karl Fischer 試剂的配制及稳定性	379
4. 滴定方法	385
5. Karl Fischer 試剂的标定	389
6. 简单化合物中水的測定	392
7. 复杂物质中水的測定	401
8. Fischer 試剂的其他应用	404
第十章 碘酸鉀作氧化滴定剂	413
1. 通論	413
2. 直接法	420
3. 間接法	427
4. 沉淀法	428
5. 其他測定	430
6. 碘-氰化物法	431
7. 碘-丙酮法	435
第十一章 借高碘酸盐氧化有机化合物	436
1. Malaprade 反应	436
2. Malaprade 反应的历程	440
3. 高碘酸及其盐的性质	442
4. Malaprade 反应在分析中的应用	443

第十二章 溴酸钾作为滴定试剂	459
1. 通論	459
2. 无机化合物的測定	463
3. 有机化合物的測定	485
4. 取代反应中的溴酸盐-溴化物混合物	490
5. 麴基喹啉的測定及其在金属測定中的应用	504
6. 邻氨基苯甲酸及其在金属測定中的应用	518
7. 用溴滴定	519
8. 双鍵的測定	524
第十三章 次卤酸盐之氧化作用	527
1. 通論	527
2. 无机化合物的測定	535
3. 有机化合物的測定	545
第十四章 用鉄(II)、鈦(III)及其他強还原剂的滴定	549
亚鉄盐	552
亚鈦的氯化物及硫酸盐	560
氯化亚錫	571
硝酸亚汞	572
抗坏血酸(維生素丙)	575
較低价的鈳	577
亚鉻盐	579
其他还原滴定剂	580
第十五章 其他滴定剂	582
1. 氧化滴定剂	582
鈳(V)	582
氮胺	587
亚氯酸钠	592
鉄氰化鉀	593
三价鉄盐	594
三价錳盐	596
过氧化氢	597
高碘酸鉀	598
高碘酸根絡高錳酸鉀	598
其他氧化滴定剂	601
2. 还原滴定剂	601

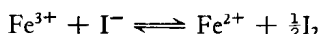
第 一 章

氧化-还原滴定中的反应,指示剂及一般技巧

在氧化-还原滴定中,不論用何种氧化剂或还原剂的規定溶液,其所根据之一般原理和所用之技巧均相同。因此在本章中将簡要討論一些通用的原理、指示剂、反应和技巧,以便在以后各章(將討論个别标准氧化剂和还原剂)中避免重复。

氧化-还原滴定所采用的反应——在卷一中业已討論,氧化还原体系混合物的平衡可从有关氧化还原偶的氧化电位求得。如氧化还原指示剂在該体系中的氧化电位为已知,便可預測終点顏色变化是否敏銳。

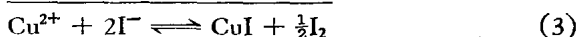
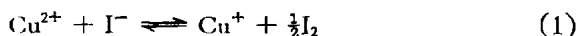
如果氧化还原偶中之氧化型或还原型或二者之活度改变,則氧化电位受影响。加入絡合剂,沉淀氧化还原偶中两型之一,或用不混溶而不活泼的有机溶剂萃取两型之一即能引起活度之剧烈变化。末一办法似从来未应用过,虽然,例如可应用于改变碘化物-碘体系的氧化电位。改变一体系氧化电位的常用方法是形成絡合物。这方法常用于改变鉄-亚鉄体系的氧化电位,即加入磷酸、焦磷酸盐、乙二胺四乙酸(EDTA)或氟化物;这些物质形成稳定的三价鉄絡合物而不形成稳定的二价鉄絡合物,或形成較稳定的二价鉄絡合物。因此鉄(II)-鉄(III)体系的还原性質由于遇上述絡合剂而加强。在反应



中,加入磷酸或氢氟酸即阻止此反应由左至右。有乙二胺四乙酸和在适宜的pH时,反应由右向左定量进行。高錳-錳体系的氧化电位很受同时存在的阴离子之影响(見第四章表1)。焦磷酸盐能使三价錳稳定,所以二价錳在焦磷酸盐缓冲溶液中易氧化为三价。

体系的氧化电位因有絡合剂而改变的例，在本书的实验部分可以找到不少。

借沉淀氧化-还原偶中之一以改变氧化电位使用较少。用碘量法测定二价銅是一重要的应用：



由于碘化亚銅之不溶性，反应(1)定量向右进行。另一方面，如加入二价銅的強絡合剂(檸檬酸盐、焦磷酸盐、乙二胺四乙酸)可使反应(1)由右向左定量进行。另一应用不溶性的例見于鉄氰根-亚鉄氰根偶。亚鉄氰化鉛不溶，而鉄氰化鉛能溶。因此鉛离子增加該体系的氧化电位。亚鉄氰化鋅的溶度小于鉄氰化鋅的溶度甚多，因此过量的鋅也增加該体系的氧化电位。此点已利用于碘量法測定鉄氰根(見 316 頁)和鋅(見 318 頁)。

实际分析中，常遇到在一种或多种氧化(或还原)物質存在时，測定另一种氧化(或还原)剂。如两种氧化剂的氧化电位相差頗巨，則一种氧化剂存在时，滴定另一种氧化剂，一般无甚困难。例如高錳酸盐或四价鈾或鉻酸与三价鉄的混合物，可用亚鉄滴定較強的氧化剂，而三价鉄不干扰。亦可用強还原剂(如氯化亚鉻或亚鉄)滴定較強的氧化剂，加入适宜指示剂后，当所有較強氧化剂恰好还原时出現第一終点，而鉄尚留于三价状态。繼还原三价鉄，用另一指示剂可获得第二終点。如果有两种氧化(或还原)物質的氧化电位很相近，以致不能在另一存在时选择滴定其中之一，本章上述之原理有时可以应用。例如，高錳酸根与四价鈾的混合物即可适用下一事实，即高鈾与焦磷酸根在 pH 1 至 7 之間形成稳定的絡合物。在該介质中，高錳酸根的氧化本领較高鈾強很多，可以用亚鉄滴定高錳酸根(还原至三价錳)而不致还原四价鈾。

如果溶液中两种氧化(或还原)物質的氧化电位相差无几而又不运用上述原理使之远离，則宜分离之。分离所用之原理已見于

一般的定量分析教科书^[1]。化学分离常涉及沉淀法，后者在氧化还原滴定中甚少采用。自然，就地沉淀很重要，亦常使用，例如以草酸盐、碘酸盐、高碘酸盐、铬酸盐或内络物（8-羟基喹啉等）测定适应的阳离子，可借滴定清液中的过量试剂或滤液，亦可滴定沉淀。电分离用汞阴极在恒定电位下进行，或更普遍些用适宜的还原器（見 7 頁）。

物理分离的方法中常采用蒸馏，不仅在有机分析，亦在无机分析。例如，砷可以三氯化物形式馏出而与多种成分分离（继在馏出液中滴定三价砷）（見 471 頁）。将氨蒸馏除去，可免除在碱性介质中氨干扰溴量法反应。铁干扰软锰矿中的活性氧测定；如与盐酸或氢溴酸共热，并收集释出的氯或溴于碘化钾溶液中则可避免铁的干扰（見 259 頁）。在此尚宜叙及 Conway 所拟之蒸馏微量物质的技巧，其通用步骤見本章末。

不相溶混的溶剂萃取系容量分析中之另一技巧，例如，用于痕量碘之测定，或从 6N 盐酸中萃取铁（III）、铈（III）、铈（V）或钼（VI）入异丙醚。从含大量硝酸及（或）硝酸根的水溶液中，用乙醚及其他不溶混有机溶剂萃取铀（VI）、钍、钍（IV）和钍的硝酸盐。

在分离中，离子交换吸附的使用日增^[2]。一般，流经适当的交换树脂而将氧化性阳离子与相应的阴离子分离是易事。留在交换柱上的离子亦可用适当溶剂回收。离子电荷愈高，同符号离子交换愈易，常常可达到差示（differential）吸附。近年来已有含专一活性基团的树脂，极适于滞留与该活性基团起作用的离子。亦已制备具氧化（或还原）性质的树脂（参考第 19 頁）；这些树脂为简单及选择的氧化或还原将日益重要。

物质之氧化或还原的一般步骤

各种能存于不同氧化状态的物质能借适当方法而变为较高氧

[1] 見，例如 I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed., Macmillan, New York, 1953, p. 72.

[2] 参閱 O. Samuelson, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1952; G. H. Osborn, *Synthetic Ion-Exchangers*, Chapman and Hall, London, 1955.

化态，繼以还原剂滴定；或变至較低氧化态而以氧化剂滴定。在所有的例中，滴定前所用于氧化或还原的物质不能任其存在（必須于滴定前除去）。

氧化剂——**鉍酸钠**是一种强氧化剂；在硝酸溶液中，氧化錳（II）至高錳酸根。氧化完全后，将剩余的鉍酸钠滤去，因为該氧化剂不溶。

二氧化鉛亦不溶，在酸性介质中能氧化数种物质。例如，pH 在 2—6 范围内的焦磷酸盐缓冲液中，氧化二价錳至三价，三价錳至四价，四价钒至五价，和三价鉻至六价。过量的二氧化物可滤去。

过氧化氢在碱性介质中常用作氧化剂；繼煮沸碱性溶液以分解剩余的过氧化氢，少許镍盐（或少許碘更有效）催化此分解作用。表面有鉑黑的鉑片亦很有效，并具不致污染溶液的优点。

过二硫酸鉀亦常用作氧化剂，主要在酸性溶液和加少許銀盐作催化剂。例如，于磷酸或氟硼酸存在时，可将錳定量氧化为高錳酸根；鉻（III）氧化为重鉻酸根；而氧钒根氧化为钒酸根。煮沸可分解剩余的过硫酸盐。

臭氧系强氧化剂，Willard 等^[3]将它用于酸性和碱性介质中起氧化作用。俟氧化完毕后，通入不活泼气体以逐去剩余的臭氧和形成的氧。錳在 1—2M 高氯酸溶液和銀离子（硝酸盐）的催化下，定量氧化为高錳酸根。后者可用标准方法滴定。三价錳在含磷酸和硫酸溶液中定量氧化为四价。磷酸高錳以白色凝胶析出：繼溶于硫酸中。氧钒根定量氧化为钒酸根。三价鉻在酸性介质中几乎不氧化，除非有少量硝酸銀作催化剂。亚硒酸根和亚碲酸根在碱性溶液中定量氧化为硒酸根和碲酸根，但在酸性介质中氧化甚少。三价砷和銻在酸性或碱性溶液中全部氧化。高氯酸亚汞甚易氧化为二价汞形式。鈷（II）和镍（II）的氢氧化物变为相应的三价金属氢氧化物。亚硝酸根氧化为硝酸根。次磷酸根和亚磷酸根氧化为

[3] H. H. Willard and L. L. Merritt, Jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 486 (1942).

磷酸根。碘离子在 1—10% 氢氧化钠溶液定量氧化为高碘酸根；任何数量的氯离子不干扰而溴离子干扰。

Willard 等^[4]用高碘酸钾氧化二价锰为高锰酸根，继沉淀剩余的高碘酸根和二价锰与高碘酸根所形成的碘酸根为汞(II)盐，并在滤液测定高锰酸根。

过氧化银曾用于氧化四价钒为钒酸根，二价锰为高锰酸根，三价铬为铬酸根^[5]和三价铈为四价^[6]。滤去氧化剂。据称此试剂优于铋酸钠。

高氯酸作氧化剂现已广为应用，特别是在冶金分析中铬和钒的测定。只有热浓高氯酸溶液才呈氧化作用；因此，迅速冷却和稀释便除去高氯酸的氧化性质，并可在有冷的稀酸时用硫酸亚铁滴定铬酸根。

表 1

氧化剂	除去剩余氧化剂的方法
高锰酸钾	与硫酸亚锰共煮沸而变为二氧化锰；过滤除去后者，与亚硝酸钠或迭氮化钠共热
过二硫酸铵 (常加入银离子)	煮沸分解
臭氧	煮沸
过氧化氢	煮沸；有时尚加催化剂
高碘酸钾	沉淀为高碘酸汞， $Hg_2(IO_6)_2$
二氧化铅	过滤
铋酸钠	过滤
氯酸钾	在酸性溶液中煮沸
高氯酸	稀释及冷却

[4] H. H. Willard and J. J. Thompson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 399 (1931).

[5] 田中 (M. Tanaka), *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 299 (1953); **27**, 10 (1954); 参阅 J. J. Lingane and D. G. Davis, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 201 (1956), 他们最近推荐用过氧化银以氧化二价锰、三价铬和三价铈。

[6] 木村健二郎 (K. Kimura), 村上悠纪雄 (Y. Murakami), *Mikrochemie*, **36/37**, 727 (1951).

用高氯酸氧化后应浸入碎冰及水中,使迅速冷至室温。如不注意此点,铬酸根会稍有分解,因与过氧化氢(热浓高氯酸还原产物之一)作用之故^[7]。

俟溶液冷后,用水稀释,再煮沸数分钟以除去氯,再于冷却后滴定之。

较重要之氧化剂及除去过量氧化剂的方法见表 1。

较高氧化态的还原——在容量分析中,常将一成分还原至某一价,继用氧化剂的規定溶液滴定之。还原能否完全可从两氧化还原体系的氧化电位計算,已于卷一予以討論。这种还原一般可在控制阴极电位下,用汞阴极电解即可。汞阴极的优点为其氢超电位高,故可在酸性介质中定量还原而不致受释出氢的干扰;无须引入其他试剂于溶液中;如有两氧化剂于溶液中,常可以选择一电位使其一还原而另一不还原^[8]。如氧化剂能还原至数种价,亦常可于电解时控制电位而定量还原至指定价数。

因汞阴极需特殊设备,故常乐用較简单的步骤和其他还原剂。自然,过量还原剂需于滴定前从溶液中除去。設还原剂具挥发性,如硫化氢和二氧化硫,可借煮沸以除之。惟此等还原剂不及其他使用頻繁(參閱 9 頁)。二氯化錫的使用較普通,过量试剂可用二氯化汞除去(見 9 頁)。如正确操作,氯化亚汞不干扰随后的滴定。

理由很明显,金属及汞齐还原柱一般优于其他还原剂,故常用于容量分析。如用贱金属,如鋅,即使在稀酸介质中亦释放氢,故宜在其表面形成一层汞齐。因为汞齐的超电位高,故由于释放氢的损失极少,因此延长鋅的使用期。有些作者乐用液态汞齐以代粒状金属,汞齐的氧化电位略大于(即还原本領稍差)相应的块状金属(除非是饱和汞齐),并随金属在汞齐中的活度而变。例如,

[7] G. F. Smith, *Analyst*, 80, 16 (1955); 參閱 *Perchloric Acid*, 4th ed., G. F. Smith Chem. Co., Columbus, Ohio, 1946.

[8] 見,例如 J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience, New York-London, 1953.

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{100-x}$ (x 系克分子百分数)/ CdSO_4 溶液/ Cd 电池的电动势, 当 $x = 1.75$ 为 0.073 伏; $x = 15.2$ 为 0.051 伏; $x = 93$ 为 0.0007 伏。銻汞齐电极(含銻 3.25%)的电位較純銻在同一介質中更为正 0.11 伏。为分析之目的, 很稀汞齐的电位只有学术的价值, 在实际工作中均采用較浓的汞齐。作为公允的估計, 可认为此种汞齐的电位較块状金属在同一介質中更为正 50 毫伏。如以金属饱和汞齐計, 鋅、鎘、鉛和銻的标准电位分別为 -0.76 , -0.40 , -0.13 和 $+0.32$ 伏。

金属电极的电位如次:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

其中金属的活度为恆定。显而易见, 当溶液含能与金属离子形成微溶化合物, 稳定絡合物或微离解化合物的物质时, 該金属的还原作用大为增加。如金属形成沉淀, 而阴离子过量甚多以致可认为該金属离子浓度恆定, 則金属电极的电位亦为恆定。試考虑在 1N 盐酸介質的銀还原柱。取氯化銀的溶度积为 10^{-10} , 則还原柱的电位为:

$$E = 0.798 + 0.06 \log 10^{-10} = 0.198 \text{ 伏}$$

其中 0.798 为銀之标准电位。銀还原柱已用于定量还原三价鉄及其他金属(見 12 頁)。如將銀置于二氰絡銀酸鉀和大量氰离子中, 能得还原性更强的銀还原柱。例如, 在 0.05M 二氰絡銀酸盐和 1M 氰化鉀的溶液中, 銀电极电位为 -0.56 伏(对标准氢电位), 而在 1N 盐酸中則仅为 $+0.2$ 伏。因此, 一頗为不活泼的金属(如銀)竟能变为象鎘或鋅那样活泼, 依赖于半电池的銀离子浓度。自然, 維持銀离子浓度低的試剂需在随后滴定中无干扰。例如, 在碘化物中的銀离子較在氯化物中的还原性更强, 但在用如高錳酸根, 四价銻和重鉻酸根一类氧化剂滴定时碘化物干扰严重。

作为还原剂, 汞很似銀。在 1N 盐酸中汞电极的电位約与在同一介質中銀的电位相同。

使用各种金属和合金能获得选择还原(見 10 和 16 頁)。金属

的还原力強弱依赖于該金属在标准电位表的位置。故鋅比鎘还原力強；鎘比鉛強；鉍更弱。鋅还原五价釩溶液为二价，但鉍汞齐只还原至四价釩。如未知液中釩与鉄共存，鉄在两还原器中均还原为二价。故可进行差別 (differential) 滴定。

金属以各种形式用于还原作用；以片、粉或小球，以粉末或小顆粒用于还原柱，或以液态合金。此类还原将在下节中較詳尽討論。

硫化氫： 硫化氫有时用于还原三价鉄为二价，有其优点。最近^[9]又多少恢复从前的声望，因为还原三价鉄为二价具选择性。銅沉淀为硫化物而滤去；五价釩还原为四价，后者不干扰随后的重鉻酸盐滴定。鉬不全部沉淀，因为有一小部分还原至不产生微溶硫化物的原子价。如有鉬，宜滤去硫化物沉淀，煮沸滤液以逐去硫化氫，加数滴高錳酸盐以氧化低价的鉬，再通入硫化氫。如用鉬皿以溶解或熔融矿物，則有硫化鉬析出。

步驟： 煮沸溶液 (体积应約为 200 毫升，硫酸应为一当量浓度)，用硫化氫飽和。移去热源，繼續通入硫化氫 10—15 分钟。煮沸以逐去硫化氫 (一般煮至剩余原体积的三分之一)。用乙酸鉛試紙检查硫化氫是否除尽。洗滌瓶的内壁，再煮沸数分钟。迅速冷至室温，最好用重鉻酸盐滴定 (見 159 頁)。

注解： (1) 硫化氫須用水洗滌以除去从发生器中所携帶的鉄盐。

(2) 如有硫化物析出，一俟溶液冷却立即过滤，并用硫化氫飽和的硫酸 (1:50) 洗滌。如有鉬，应加数滴稀高錳酸盐溶液入滤液，再通入硫化氫以除去残余的痕量鉬。

(3) Kessler^[10] 喜用二氯化汞以碱式硫氯化汞形式除去残余的硫离子。

二氧化硫： 二氧化硫或亚硫酸亦用于还原鉄至二价。过量試剂借煮沸和通入二氧化碳以除去。調节酸度时須謹慎；因增加酸度即延长还原時間，大于 1N 时反应不能完成。在酸度为 5N 时，亚硫酸氧化亚鉄。0.1N 硫酸似为最高的酸度，除非有硫氰酸共存，始可允許較高酸度 (第五章，三价鉄)。

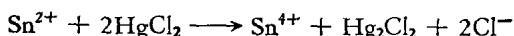
[9] British Standard 1121: Pt. 33, 1955, "Methods for Analysis of Iron and Steel: Iron in Ores, Slags and Refractories."

[10] F. Kessler, *Z. anal. Chem.*, **11**, 249 (1872).

步驟：加 2*N* 氨水入試液 (含鐵 0.2 克以下)，至形成持久沉淀。滴加硫酸(1:9)，每次加入后充分攪拌至沉淀溶解。用水稀釋至 200 毫升。加 25 毫升新鮮配制的二氧化硫飽和溶液，熱至沸騰，並維持約一刻鐘。加方解石，繼續煮沸以逐去全部二氧化硫。迅速冷卻和滴定。

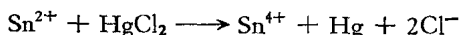
注解：此處理不影响鈦(IV)和鉻(III)。五價鉍則還原為四價。

二氯化錫：在熱溶液中，二氯化錫迅速還原三價鐵；過量還原劑用二氯化汞除去：



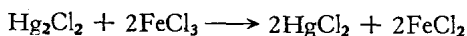
少量氯化亞汞不受常用以滴定亞鐵的氧化劑之影响。

注意不可加入多於稍過量的二氯化錫；否則發生下列反應：



黑或灰色的細粉狀汞與滴定劑作用。大量氯化亞汞 (因加二氯化錫過多) 亦多少與滴定劑作用。

滴定宜盡速完成，因恐氯化亞汞與三價鐵間可能作用。據 Meineke^[11]，有下列反應發生：



如用高錳酸鹽作滴定劑，需加預防溶液以阻止氯離子的影响 (第三章鐵化合物)。如欲用硫酸高錳滴定，需採用鄰二氮菲亞鐵以外的指示劑，因鄰二氮菲亞鐵遇氯化亞汞共存時不適用。終點呈粉紅色，因沉淀吸附此染料。

步驟詳見第三章“鐵化合物”；參閱第五章第二節。

還原柱：最歡迎和方便的還原至某一價數方法之一是令試液流過盛於玻璃管內適宜的金屬粒或合金粒。

Jones 還原器：這類的第一根柱是 Jones^[12] 所描述，用鋅還原；此裝置稱為 Jones 還原器。汞齊化的鋅還原更有效，此即現今所用的形式^[13]。Stone 和 Hume^[14] 曾討論用鋅汞齊作還原，並稱

[11] C. Meinelke, *Z. öffentl. Chem.*, **4**, 433 (1898).

[12] C. Jones, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, **17**, 411 (1888—89).

[13] P. W. Shimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 723 (1899).

[14] H. W. Stone and D. N. Hume, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 598 (1939).

鋅汞齊與欲還原物質間的反應速度主要依賴於後者的性質和在汞齊表面的鋅濃度。

如有可能，應調節汞齊化程度使適於可還原物質的性質。三價鐵和四價銻均能與汞或鋅作用而還原，宜用含 1% 汞的汞齊；在酸度較高時，宜用 5% 汞。遇不與汞作用的金屬，只須有足夠汞使不至釋放氫即可 (0.1—1%)；否則反應速度減慢。

有人聲稱，如有空氣在柱中會產生過氧化氫作為中間產物，並流出柱外而參與高錳酸根滴定^[15]。Burdick^[16] 將空氣通入只用水潤濕的鋅汞齊柱，在流出液中找到過氧化氫；酸存在時則找不到過氧化氫。Lundell 和 Knowles^[17] 找出在硫酸溶液中的過氧化氫流經 Jones 還原器，過氧化氫全部破壞。惟仍需避免柱中有空氣，因後者會使結果偏低。必要時，只須通二氧化碳入溶液，以除去其中溶解的空氣。

稍晚的一些作者^[18] 仍堅持有過氧化氫形成，特別是用銀還原器，在流出液中確有過氧化氫。用二氧化碳通入酸性溶液至飽和可避免此影響。惟須注意，上述系對微量鐵的測定而言。

表 2 中所列離子在 Jones 還原器還原至一定價數。為比較計

表 2 在 Jones 還原器及銀還原器中的還原作用*

Jones 還原器，硫酸介質	銀還原器，鹽酸介質
$\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$	Cr^{3+} 不還原
$\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+(2\text{M HCl})$
$\text{Eu}^{3+} \longrightarrow \text{Eu}^{2+}$	—
$\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$
$\text{Mo}^{6+} \longrightarrow \text{Mo}^{3+}$	$\text{Mo}^{6+} \longrightarrow \text{Mo}^{5+}(2\text{M HCl})$
$\text{Ti}^{4+} \longrightarrow \text{Ti}^{2+}$	Ti^{4+} 不還原
$\text{UO}_2^{2+} \longrightarrow \text{U}^{4+}$ 和 U^{3+}	$\text{UO}_2^{2+} \longrightarrow \text{U}^{4+}$
$\text{V}^{5+} \longrightarrow \text{V}^{2+}$	$\text{V}^{5+} \longrightarrow \text{V}^{4+}$

* 據最近 R. E. Rolf 和 E. Leininger 的工作 [*Anal. Chem.*, **31**, 425(1959)], 在 0.1—1.0N 硫酸中三價銻可用銀、鈾或鎳還原為一價，而用 Jones 還原器等不能得滿意結果——譯者注。

[15] M. Traube, *Ber.*, **26**, 1471 (1893).

[16] W. L. Burdick, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1179 (1926).

[17] G. E. F. Lundell and H. B. Knowles, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 724 (1924).

[18] C. F. Fryling and F. V. Tooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 826 (1936). 參閱 C. C. Miller and R. A. Chalmers, *Analyst*, **77**, 2 (1952).

又列有在銀还原器中这些离子的行为。其他数种元素的化合物还原为元素,如鎳、鉍、金、砷、銻、鎢、錒和鈳还原至不定的价数,但根据此还原作用已为鈳制訂一相当滿意的測定方法(見 83 頁)。

在鋅还原器中,鈳部分还原为三价;俟溶液流过还原器后,在室温通空气入溶液数分钟,以氧化三价鈳为四价。四价鈳在上述情形頗稳定,可以滴定。

Jones 还原器的一种适宜型見图 1。玻璃管长 35—55 厘米,直径 18—20 毫米。管下端置一有孔瓷板*,其上鋪一层石棉或玻璃絲,再上盛 25—45 厘米高鋅汞齐柱。石棉(或玻璃絲)层应足够紧密,不使鋅粒透过。管下端有一活栓,用以控制流速。借橡皮塞与吸滤瓶(一般是半升容积)相銜接。瓶的支管經一安全瓶与抽气设备連接。

鋅粒应为 20—30 篩孔,不含杂质(如鉄或有机物);与 0.1—5.0% 汞制成合金。汞齐化的程度視欲还原物質的性質,溶液酸度,还原柱长和流速而定。

鋅汞齐的制备: 加 1N 盐酸以复盖足量的 20 篩孔鋅粉,一分钟后傾去液体。加适量 0.25 M 硝酸汞(或氯化物),猛烈攪拌三、五分钟。泌去溶液,用水洗两、三次,每次泌去液体。还原管中盛水,繼分批加入已汞齐化的鋅至所需高度。用約半升水洗滌,并用水复盖鋅,以避免形成碱式盐而发生阻塞。

Jones 还原器的使用方法: 用每份 30 毫升 1:20 硫酸洗滌还原柱五、六次,弃去流出液,連接承受器,傾試液入还原器上端,試液容积为 100—150 毫升,酸度为 0.5—5N 盐酸或硫酸,以每分钟 75—100 毫升的速度流经鋅柱。俟試液表面約高于鋅柱約一厘米时,用三份 25 毫升 1:20 硫酸,繼用三份 25—35 毫升水洗滌。操作时不可任液体表面低于距鋅表面上一厘米处。最后一份洗液应任其借地心吸力下降,洗滌玻璃管下端,滴定吸滤瓶中的内容物。注意鋅柱全部需有水浸沒,用一[大小适宜]烧杯倒轉复盖还原器頂部,

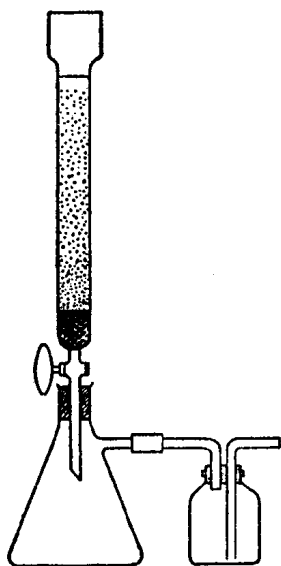


图 1 Jones 还原器

* 如 Gooch 坩堝中所用者——譯者注。

以备下次使用。

作一空白試驗。

注解：(1) 如一还原柱业已短期間未用，在傾入試液前，应以稀硫酸充分洗滌。正常情况下，用 25—50 毫升稀酸洗滌即可。

(2) 氨性溶液与汞作用，故决不可流經鋅柱。銅、鎳及其他金属之能还原为金属者应事先除去。从鉑皿处得来的少量鉑迅速在柱上部还原为金属而不致干扰。

(3) 硝酸及其盐干扰，因还原为羟氨及其他化合物；应蒸发至逸出硫酸白烟二、三次以除之。

(4) 有机物应以硫酸和硝酸除去。随后須除尽硝酸。

(5) 除二价鉄和四价鉍外，还原溶液不稳定，应以不活泼气体或收集于硫酸鉄溶液中以防空气氧化。后者还原为較稳定的亚鉄，故可依常法处理。

鉄还原器：Hoenig^[19] 是第一人推荐用銀粉还原，Gooch 和 Scott^[20] 試用旋轉的圓柱形銀片。此法一直未引起广泛注意，直至 Walden 和他的合作者^[21] 說明此还原器在某些操作中优于已建立的 Jones 还原器(二还原器之比較見表 2)。

此柱曾用于測定鉄^[22]、銅^[23]、鉍^[23]、鉬^[24]及钒^[25]。采用介質均为盐酸。

酸度控制較 Jones 还原器为严格。在 2M 盐酸中，鉬还原为五价，而在 4M 盐酸中則还原为三价。若在 Jones 还原器于頗寬的酸度范围内均还原为三价。

較近的研究者^[18] 証明有过氧化氢形成，严重干扰小量鉄的測定。Fryling 和 Tooley^[18] 用氢以飽和溶液而校正此干扰；Miller 和

[19] A. Hoenig, *Z. anal. Chem.*, **54**, 441 (1915); 參閱 G. Edgar, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1297 (1916); G. Edgar and A. R. Kemp, *ibid.*, **40**, 777 (1918); N. A. Tananaeff, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **136**, 193 (1924).

[20] F. A. Gooch and W. Scott, *Am. J. Science*, **46**, 1135 (1918).

[21] G. H. Walden, L. P. Hammett and S. M. Edmonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 57 (1934).

[22] *Idem, ibid.*, 350.

[23] N. Birnbaum and S. M. Edmonds, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 155 (1940).

[24] N. Birnbaum and G. H. Walden, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 64 (1938).

[25] J. J. Lingane and L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 277 (1947).