

容 量 分 析

卷二 滴定方法

酸-鹼, 沉澱和絡合物形成反應

I. M. 柯爾蜀夫 著
V. A. 斯登格

梁 樹 權 譯

I. M. Kolthoff and V. A. Stenger
VOLUMETRIC ANALYSIS Vol. II.

Interscience Publishers, Inc.,

New York, London

1947

內 容 簡 介

容量分析系柯尔蜀夫等原著，計分三卷。卷一系理論部分（1942年出版）。卷二討論酸-鹼、沉淀和絡合物形成的滴定方法（1947年）。卷三討論氧化-还原滴定方法（1957年）。

本卷分三篇。甲篇为仪器及原理（計两章）。乙篇討論酸-鹼反应（共五章）。丙篇討論沉淀及絡合物形成之定量反应（共三章）。

此书适宜作大学化学系、化工系、农业化学等系参考用书。他如工业、矿业、农业、医药、卫生等方面之从事分析人員亦均合用。

容 量 分 析 (卷 二)

I. M. 柯尔蜀夫等著

梁 树 权 譯

*

科学出版社出版

北京朝阳門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1958 年 10 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1964 年 9 月第四次印刷 印张：10 3/4

印数：7,606—14,805 字数：298,000

統一书号：13031·825

本社书号：1383·13—3

定价：[科六] 1.60 元

目 次

譯者序	iv
原序	v
德文第一版序	vii

甲 篇 儀 器 及 原 理

第一章 容量器皿之校準及使用	1
1. 初步的考慮	1
2. 清潔及玻璃器皿的洗滌	2
3. 量器之說明	3
4. 容量器皿之校準	14
5. 校準之實際操作	18
6. 容量器皿之正常溫度及使用時之溫度	21
第二章 容量分析實施的通則	25
1. 規定溶液的配製	25
2. 標定：實際滴定值及改正滴定值	25
3. 合理當量	28
4. 一級標準物及二級標準物	29
5. 容量分析的實用分類	34
6. 滴定时之一般注意事項	35

乙 篇 酸-鹼 反 應

第三章 酸量滴定法與鹼量滴定法	38
1. 指示劑	38
2. 指示劑的儲備溶液	41
3. 滴定指數，水色，必要的過量試劑	48
4. 酸量滴定法及鹼量滴定法的規定溶液	51
5. 酸類的標定	60
6. 鹼類的標定	76
第四章 酸-鹼 反應	87
1. 強鹼滴定強酸和強酸滴定強鹼	87

2. 強鹼滴定弱酸	93
3. 強酸滴定弱鹼	103
4. 弱鹼滴定弱酸	107
5. 多元酸和多元鹼	108
6. 兩種酸或兩種鹼共存時的滴定	124
第五章 應用置換作用之酸-鹼滴定法	126
1. 置換弱酸滴定法的準確度	126
2. 置換弱鹼滴定法的準確度	129
3. 特殊置換法；乙醇和甲醛存在時的滴定法	130
4. 沉澱為硫酸聯苯胺後，硫酸根的測定	138
5. 硫化物和酸式硫化物的滴定	140
6. 無機鹼之鹽的滴定	141
第六章 水解沉澱或絡離子形成滴定法	161
1. 概論；以碳酸鈉為試劑	161
2. 以十六酸鉀(棕櫚酸鉀)為試劑	162
3. 以磷酸氫二鈉為試劑	166
4. 以鉻酸鉀為試劑	166
5. 以氰化鉀為試劑	167
6. 以氯化鋁或硝酸銻(III)作測定氟離子的試劑	168
7. 其他試劑	170
第七章 酸-鹼滴定的特殊方法	173
1. 基於形成汞絡合物的方法	173
2. 基於形成硫化物沉澱法	176
3. 過硫酸根的測定	177
4. 水和醇類的測定	178
5. 溴-酸量法	183
6. 醛類的測定	184
7. 各種有機物的測定	192
丙篇 沉澱及絡合物形成的定量反應	
第八章 銀量滴定法	201
1. 引言	201
2. 銀量滴定的般方法；指示劑	203
3. 銀量法所需的標準物質和規定溶液	211

4. 鹵化物、硫氰酸鹽及氰化物的銀量法.....	216
5. 其他物質的銀量法.....	240
6. 銀的滴定法.....	248
第九章 其他沉澱法.....	253
1. 用亞鐵氰化物溶液滴定；鋅的測定.....	253
2. 用銅鹽溶液直接或倒轉滴定硫酸根.....	257
3. 用規定鉛鹽溶液滴定.....	265
4. 以鈷或鎘鹽溶液滴定氟化物.....	270
5. 以硝酸亞汞滴定氯化物和碘化物.....	276
6. 用醋酸氧鈾滴定磷酸鹽.....	277
7. 用硫氰酸鹽滴定銅.....	278
第十章 形成難離解化合物或絡合物，汞量法.....	279
1. 鹵化物的測定.....	279
2. 用硫氰酸根測定汞.....	284
3. 用二氯化汞測定碘化物.....	288
4. 其他方法.....	291
附錄.....	292
原子量.....	292
標準物質索引.....	294
索引.....	297
英中名詞對照.....	326

甲篇 儀器及原理

第一章

容量器皿之校準及使用

1. 初步的考慮——在分析化學發展的過程中出現各種度量用的器皿和儀器。只有那些為大家所樂用的才在這裏加以討論。測量容積一般使用玻璃儀器，但是為特殊的用途，可以想像到石英或塑料器皿也能使用。

因為幾乎所有液體(除汞以外)都會弄濕玻璃表面，所以度量的器皿按“能盛”或“放出”的體積而校準。如器皿按“能盛”而刻度的，則充至刻度的容積恰好是所需之容積。用以潤濕皿壁的液體已經包括在該容積之內。如器皿按“放出”而校準的，則可傾出所預期的體積。當此種器皿盛至刻度時應有所預期的體積加潤濕皿壁及延緩滴出的體積。這些因素依賴於液體的性質及校準的方法，故留到以後再詳細討論。

校準種類(能盛或放出)一般刻在容器上。如容器上同時刻有能盛和放出兩種刻度的辦法，並不值得廣泛採用，因為容易發生誤差。

一般說來，容量法用的玻璃儀器應滿足下列規格：

(a) 容器應能合理的抵抗化學及熱的作用。應選用滯後現象最小的玻璃(或石英)製造容器。

(b) 容器的橫截面一般應為圓形，只有在特殊的例子是橢圓形。從窄處到寬處應有規則的漸漸加大。

(c) 活塞，塞子及兼充當塞子的溫度計都應處於不漏水的狀態。

(d) 出水管應該是直的，其尖端的孔應平滑而在吹製時可拉細些；Gay-Lussac 滴管尖端底部應磨成與滴管中軸作一傾斜角。

(e) 刻度應為直線、連續不斷、清晰而有系統，不應深淺不均，但

可以染色。刻度應在與容器中軸垂直之平面上，距離凸出或縮細處應多於 0.5 厘米。刻度應至少有半圓周長。只有讀數不致誤認或橫截面為橢圓時才允許刻度短些，在橢圓形橫截面上最長的刻綫應長達前半面，最短的應超過最彎曲的面之半。應清晰刻上數目，數目的位置及大小應不致引起混淆。

(f) 刻度的間隔應均勻，彼此間不小於一毫米。

2. 清潔及玻璃器皿的洗滌——依據多位作者的意見，“乾淨玻璃”應有一準確定義，惟 Schloesser^[1]認為不必要。如任水自然流去，壁上均勻潤濕而無條紋或水珠時，可認為此玻璃已屬清潔；只要皿壁表面不受損傷，皿之體積與清潔方法無關。（惟在微量分析中，皿壁尚須“化學清潔”，意即應無痕量的吸附酸、鹼、氧化物等。）表面如有油污，則在水流去後表面出現一些乾的地方，偶而還有水珠。此時器皿所放出之體積較預期稍大。

著名的清潔劑有丙酮，乙醇，乙醚，強酸，鹼金屬氫氧化物的酒精溶液，肥皂水，磷酸三鈉，以及合成洗滌劑。許多試驗室使用傳統的百分之十重鉻酸鉀在濃硫酸中的溶液，但容量器皿的製造商不贊成長時間在這洗液中處理。Horst^[2]用硫酸稍為酸化高錳酸鈉溶液，將所得溶液盛器皿內半小時以去油脂。Ponndorf^[3]推薦用百分之五十氫氧化鉀溶液作為安定而通用的試劑，即使是不太長時間的處理，其作用也顯得太猛烈。令中性高錳酸鉀較長時間盛在器皿內是有效的；二氧化錳分離出來而附在壁上，特別是原有油脂的地方，用水沖洗一次後用鹽酸除去二氧化錳。發生的氯氣有助於洗滌，也有人建議用百分之一氫氟酸洗滌，因為作用快，但如和玻璃接觸長於幾分鐘便會溶解相當多的玻璃。

一般說來，洗滌應越緩和越好，選擇的方法要適於污染的種類。普通說來，例如先用一有機溶劑（如丙酮）溶去極大部分的油脂，繼用水洗滌，最後剩下薄層的油脂用氧化劑除去，比單用氧化劑而作較長時間處理為佳。不論用何種清潔方法，最後需用自來水充分洗滌玻璃器皿，繼用蒸餾水洗滌^[4]。

如果用化學方法不能獲得均勻滴出，則機械的洗滌可能有效，滴定管可用肥皂水和長柄刷子，瓶可用吸墨水紙和細沙以及水或肥皂溶液，移液管可使用

[1] W. Schloesser, *Z. angew. Chem.*, **16**, 953, 977, 1004 (1903).

[2] F. W. Horst, *Chem.-Ztg.*, **45**, 604 (1921).

[3] W. Ponndorf, *Z. anal. Chem.*, **84**, 289 (1931).

[4] 參考 E. P. Laug, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 111 (1932).

濃熱肥皂水而加以振盪。應避免過猛烈的機械處理，以免括傷表面而致更易於藏污。

薄層油脂特別頑強。油脂的來源是活塞潤滑劑，各種試劑，或由鍋爐蒸氣冷凝的蒸餾水。讀者可參閱 Horst^[2]，Berg^[5] 或 Lowson^[6] 的文章，討論玻璃表面上有油污的原因。Schloesser^[1] 認為某些種玻璃與水作用，因此稍稍染污。所以應該使用抵抗性越強的玻璃越好。

如果上述的方法都失敗了，或者考慮到有催化性的痕量雜質（例如，使用過氧化物溶液）需要特別徹底處理，則通入蒸汽數分鐘以達到此目的。此種處理的缺點是會使玻璃透明度受到一些損失，還必須放置一些時候，以便恢復真正的體積，不過絕對的清潔抵消了上述的缺點。

F. W. Power 未發表的結果指出熱滯後現象可能比一般所想像的小得很多。他所研究過的幾件玻璃器皿因熱及再冷卻所產生的變化對容量分析而言是可以忽略的。

3. 量器之說明——容量瓶是身寬頸窄而在頸上有一或二道刻度的瓶子，常常附有磨口塞。用來配製一定體積的溶液。一般的容量為 50, 100, 250, 500, 1000 和 2000 毫升（見圖 1）。為特殊的目的尚有 25, 20, 10 甚至 5 毫升的各種形狀的容量瓶。

容量瓶應盛的容積用一刻度表示，該刻度圍繞瓶頸作圓形，因此甚易避免視差。容量瓶一般只刻“能盛”若干。刻度應離瓶塞有相當的距離，以便於振盪混合。

有時亦使用刻有兩種不同容積的容量瓶（例如 100 及 110 毫升），每一刻度代表一種容積，瓶頸自應相應加長。這種瓶特別適用於用少量試劑加於一定體積之液體，再稀釋至一定容積而不致過於沖淡。

[美]國家度量衡局^[7]規定容量瓶頸在刻度處之內徑應如下列：

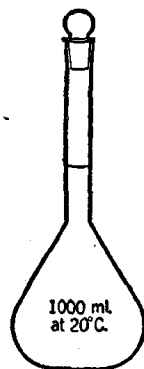


圖 1. 容量瓶

[5] R. Berg, *Chem.-Ztg.*, **45**, 749 (1921).

[6] W. Lowson, *Nature*, **121**, 14 (1928).

[7] E. L. Peffer and Grace C. Mulligan, *Testing of Glass Volumetric Apparatus*, Circular C 434 of the National Bureau of Standards, Washington, D. C. 1941.

容量,毫升	50	100	250	500	1000	2000
最大直徑,毫米	10	12	15	18	20	25
最小直徑,毫米	6	8	10	12	14	18

當使用容量瓶配製一定體積的溶液時，可將稱得的物質溶於瓶中之水。候溫度與室溫相同時，加水至刻度下幾厘米處，旋轉溶液使之混和。瓶頸刻度以上之水以一窄條濾紙拭去，用洗瓶或細移液管小心加水正至刻度，避免使瓶頸再濕。繼塞上瓶塞，猛烈振盪以使溶液十分均勻。

Caley^[8]設計了一種微量用的小容量瓶，在頸部刻度上加一混合室，以避免未混勻的溶液逗留在塞子四週，並能更快混合。

量筒：量筒是一段相當寬的管子，底部封閉，為使能站立得穩，加寬底部。一般按能盛的容積刻度。但準確程度比容量瓶差很多。所以只能作粗的量度用。

移液管：移液管總是按放出量刻度，又分為吸移管和吸量管兩種。

吸移管為量一定體積之用，所以只有一刻度，可吹製成各種形狀。最普通用的是用玻璃管製，中部吹成一球形或圓柱形，底部拉尖，刻度在窄頸上。一般窄管內徑不應小於 6 毫米；刻度與擴大部分距離最少為 1 厘米，與上端距離最少為 11 厘米。

後一距離是故意選擇大些，因為吸溶液時溶液必須超過刻度，然後一般用食指按住上端，用布或濾紙拭乾下端，緩緩放入空氣使液面落至刻度。食指尖稍稍潤濕以便控制流出之量，但不可過濕以致形成有阻礙的水膜。

使用移液管時不可吸得太猛，以致在表面出現氣泡而不能讀得準確讀數。如萬一有氣泡只好等候其自行消滅，某些溶液可能需時很長，或者任溶液流出，吹出氣泡，再重新吸溶液。用口吸得太猛的另一可能的後果是唾液流入移液管中，凡吸取腐蝕性的或有毒的液體，最好使用橡皮球，或抽氣泵（須經一保護用的空瓶，使多餘的液體不致進入泵中）。如液體很揮發，可施壓將液體壓入移液管中。

現有各種方法將移液管中液體放出：

[8] E. R. Caley, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 204 (1941).

(a) 只任液體自動流出——將移液管垂直令其自流，流完後並不將尖端和容器之壁接觸。

(b) 任液體自動流出(如 a)，候流盡，將移液管的尖端與容器壁接觸，以便最後一滴也流入容器中。

(c) 任液體自動流出後再吹出最後一滴。

(d) 將移液管的尖端靠着容器壁後，任其沿壁自流。

依放出方法的不同，放出的體積亦稍異，因此使用移液管必須與校準時放出方法相同。如將液體移入乾燥容器中，Wagner^[9]認為下法最為準確：先任其自動流出，候流盡後將移液管尖端觸碰液體表面。

在實際使用中(d)法頗好。用移液管吸入液體，以布或濾紙拭乾下端外部，將移液管下端靠着原來盛溶液的瓶壁，謹慎放出液體至液表面到達刻度*。然後將移液管垂直，下端靠着容器之壁，任液體流出，候液體停止流出十五秒後(如無特殊規定)，或按所規定的時間，沿壁取出移液管^[10]。美國製的移液管一般按直接放出刻度並不考慮滴瀝時間。

只有使用 Stas 移液管才應採用(a)法。Stas 移液管^[11]的下端拉成毛細管並磨平下端。液體迅速流出最後突然停止。以後滴瀝下的液滴就不收集了。

(b) 法用於[美]度量衡局，作校準移液管之用^[7]。

(c) 法須吹出最後一滴液體，最不準確。吸量管有時按此法校準。

移液管中液體自動流出後，還有少量液體隨後滴出；如流出的時間愈長，則所餘之量愈少。當然，移液管的放出量因包括或不包括滴瀝而不同。如將流出時間加長至一定程度，滴瀝就減至極少。例如，Wagner^[11a]找出等候一分鐘後某 50 毫升移液管的滴瀝誤差為

* 試劑或溶液一經取出後，一般不放回原瓶，以防可能發生沾污。因此可另取一清潔乾燥之容器(如燒杯)代替放回原瓶中——譯者註。

[9] J. Wagner, *Massanalytische Studien*, Dissertation, Leipzig 1898, p. 17; *Z. physik. Chem.*, **28**, 193 (1899).

[10] 參考 W. Schloesser, *Z. angew. Chem.*, **16**, 953, 997, 1004 (1904).

[11] J. S. Stas, *Oeuvres completes* (全集), Vol. I, p. 830; *Ann. chim. phys.*, **25**, 89 (1872).

[11a] J. Wagner, 見文獻[9], p. 22.

0.013%；其放出液體時間爲 87 秒，爲試驗室一般使用此時間顯然太長。

Ponndorf^[12] 認爲當液體流出時不要移動移液管。他謹慎操作獲得的結果，彼此差異在 0.01—0.02% 之間，如用同一移液管但加以移動，差異達 0.05—0.07% 之間。他認爲流出時間最好是 90 秒左右，與 Wagner 不約而同。

一般說來，移液管尖端的長度應使流出時間不長於一分鐘，也不短於下表中所列的時間（爲各種不同的容積）：

容積，毫升	5	10	50	100	200
最低流出時間，秒	15	20	30	40	50

在上述情形下，當液體流出後等候 15 秒，然後去其末滴液體，此時滴瀝已減少至可以不顧。

Wagner^[12a] 的研究找出普通的滴定溶液的“潤濕”誤差事實上與水相同。甚至一當量濃度的碳酸鈉和水的差別也不大。但如不是稀水溶液而是濃硫酸，醇溶液，或者說得普遍一些，凡是表面張力和粘度與水相差得遠時，每一例中之滴瀝及潤濕誤差均應個別測定^[13]。

如使用“能盛”容積而校準的移液管，放出溶液後用水或原用的溶劑充分洗滌，即可避免上述二誤差。Ponndorf^[12] 作準確滴定时就使用這種移液管〔事後洗滌移液管(Nachwaschpipetten)〕，顯然這種移液管不適宜於普通的用途。雖然一支移液管同時可以按“能盛”和放出刻度兩處，但兩道刻度容易引起混亂。

用 Stas 移液管(見上)量同一溶液，所放出之量非常相同。Hoitsema^[14] 找出令溶液由 100 毫升移液管自由流出，在好的情況下，引出的不確定爲 ± 5 毫克，即 0.005%。如再加謹慎，不確定程度還可以減少到 2—3 毫克。

較小的 Stas 移液管不適於分析之用。因爲用於不同溶液發生不同的滴瀝誤差。

過去曾設計過不少自動吸移管，在例行分析中使用很滿意。詳細情形讀者可參考 Beckurts^[15] 一書。

[12] W. Ponndorf, *Z. anal. Chem.*, **84**, 289 (1931); **85**, 1 (1931).

[12a] J. Wagner, 見文獻 [9], p. 13.

[13] W. Schloesser and C. Grimm, *Chem.-Ztg.*, **30**, 1070 (1906).

[14] C. Hoitsema, *Z. angew. Chem.*, **17**, 648 (1904).

[15] H. Beckurts, *Die Methoden der Massanalyse*, Vieweg, Braunschweig 1913, pp. 17—19. (2nd. ed., 1931, pp. 28—29 譯者補訂).

吸量管是由上而下刻有容積數字的圓柱形玻璃管。其下端拉尖一如吸移管。容積較大的(5毫升及以上)上端直徑亦縮小。如不需要十分準確,可用以量取一定體積的液體。

滴定管: 滴定管是圓柱形玻璃管。管身有刻度,由上而下;下端有玻璃活栓。或接一段橡皮管用彈簧夾或用一顆(大小適宜的)玻璃珠塞住。容積一般為50毫升,雖然也可以購到25及100毫升者。如使用較大容積,最好選用60毫升的。

為半微量及微量,尚有10, 5, 2或1毫升的滴定管、刻度至0.01毫升^[16]。Eissner^[17]曾設計一套常量用的滴定設備而具微量滴定管之準確度。這套設備有一特製的常量滴定管,在刻度0, 3, 6, 9, 12及15毫升處之內徑縮小至和其旁的一枝微量滴定管的內徑一般大小。兩滴定管在下端經一隻三路活栓相連接。微量滴定管的容積為3毫升,刻度至百分之一。滴定时將兩滴定管盛至零點,由大滴定管放出滴定液至終點為止。利用以手加壓的橡皮球將細管中的溶液壓入大管至達上一刻度。讀取兩管之讀數。兩者之和為滴定所用之容積。

一如移液管, 滴定管係按放出刻度, 故需考慮滴瀝及潤濕誤差。有兩種方法可獲得有再現性的讀數。一為當溶液流出後, 等候足夠時間使滴瀝完全, 或調節流速至很慢。以致滴瀝現象不明顯。在後一情形中, 當放出時間加長時, 滴瀝及留於壁上之液體(潤濕量)均達一極限。同一出口, 流出率與滴定管中溶液高度成比例, 因為流體靜壓力改變的緣故^[18]。殘留在管壁上溶液為滴定管直徑之函數。滴定

[16] 無活栓之微量滴定管, 見 E. Schilow, *Z. angew. Chem.*, **39**, 232, 582 (1926); *Z. anal. Chem.*, **70**, 23, 35 (1927); R. Flatt, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1513 (1934).

微量滴定管及微量移液管, 見 O. Folin, *J. Biol. Chem.*, **21**, 198 (1915); D. D. Van Slyke and J. M. Neill, *ibid.*, **61**, 532 (1924); A. Benedetti-Pichler, *Z. anal. Chem.*, **73**, 200 (1928); A. F. Shohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 417 (1928). 詳細敘述微量容量分析所需儀器見 J. Mika 之專著, *Die exakten Methoden der Mikromassanalyse*, Enke, Stuttgart 1939, 及 G. H. Wyatt 一文, *Analyst*, **69**, 81 (1944). 又見 A. A. Benedetti-Pichler, *Introduction to Microtechnique of Inorganic analysis*, Wiley, New York 1942, pp. 234—260.

[17] W. Eissner, *Z. anal. Chem.*, **91**, 172 (1932). 又見 W. M. Thornton, Jr., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 50 (1944).

[18] 參考 W. Schloesser, *Chem.-Ztg.*, **28**, 6 (1904).

管的直徑愈小，則殘留量與放出量之比例愈大。

Wagner 主張用窄口的尖端，使流出率慢到不見滴瀝。他的滴定管用 50 秒時間流出 40 毫升，相反的，Schloesser 認為 10 分鐘的流出時間是需要的，雖然實際使用兩分鐘也够了。他也找出常用的滴定液之滴瀝與水相同。

[美]度量衡局規定滴定管及吸量管之流出率應由尖端之大小加以限制，不論刻度長短，自由流出時間不應多於三分鐘，亦不應按刻度長短，少於如下表所列：

滴定管及吸量管之最短流出時間

刻度長度，厘米	最短流出時間，秒	刻度長度，厘米	最短流出時間，秒
70	160	40	70
65	140	35	60
60	120	30	50
55	105	25	40
50	90	20	35
45	80	15	30

流出時間為每分鐘 10 毫升液體是可行而有效的。Schoorl 認為等候滴瀝是多餘的。Lindner 和 Haslwanter^[19] 很仔細的研究幾乎全部證實這句話。在所有令滴定管流出的方法中，Schoorl 法的滴瀝誤差最小。從 Lindner 等

五十毫升滴定管在室溫之滴瀝(以立方毫米計)

滴瀝時間， 分 鐘	流 出 時 間							
	18 秒	40 秒	1 分	2 分	4 分	6 分	8 分	10 分
0.5	0							
1.0	7	0						
1.5	41		0					
2.0	78	1						
3.0	130	7	3					
5.0	182	40	24	0				
10.0	235	94	53	6	0			
20.0	273	132	81	31	8	4	1	0
60.0	311	170	112	58	35	23	13	7
240.0	339	198	140	85	61	47	36	28

[19] J. Lindner and F. Haslwanter, *Z. angew. Chem.*, **42**, 821 (1929).

十毫升滴定管在室溫之滴瀝(以立方毫米計)

滴 瀝 時 間, 分 鐘	流 出 時 間						
	18 秒	40 秒	1 分	2 分	4 分	6 分	10 分
0.5	0.0						
1.0	1.1	0.0					
1.5	3.7	0.2	0.0				
2.0	10.2	1.1	0.0				
3.0	22.6	5.5	0.3	0.0			
5.0	38.7	11.9	1.9	0.2			
10.0	54.9	25.5	8.7	2.2	0.0		
20.0	66.5	36.6	19.7	8.8	0.7	0.2	0.0
60.0	78.0	47.6	30.7	19.4	7.1	4.3	2.6
240.0	85.5	55.2	38.2	27.0	14.6	11.4	7.4

的工作,可以看出加長流出時間使附在壁上的液體以及滴瀝都顯著減少。滴瀝並非隨溶液流出後立即開始;開始滴瀝前的時間隨加長流出時間而加長。

上列二表取自 Lindner 和 Haslwanter^[19] 的工作是富有意義的:

上列滴瀝時間係從滴定開始時算起,因此代表滴定所需的全部時間。滴定管之容量較少(亦即直徑較小之管),則滴瀝之影響較大。Lindner 等找出用典型的 0.1N 溶液所獲得之數值與水同。在頗大範圍內,滴瀝誤差與溫度無關。

滴定管之活栓;隔絕空氣之裝置: 滴定管下端有玻璃活栓,或彈簧夾。有玻璃活栓的滴定管適用於各種液體*,雖然活栓是用凡士林或活栓脂(羊毛脂和蠟的混合物)潤滑的。根據 Lunge^[20] 的研究,0.1N 碘或高錳酸鹽溶液對活栓脂可說沒有作用。

對玻璃活栓應常加注意,因為常會關不嚴。如果塞子太鬆,就會漏水;若太緊,就不易轉動,甚至粘緊,也不易取出。例行分析用鹼性溶液時,滴定管塞子最好是鎳或其他有抵抗性的金屬所製。如此則無玻璃粘緊玻璃之危險。如果塞子粘附不動,可加一滴水使之鬆開。粘緊的玻璃活栓不易鬆開;謹慎敲打適當的地方和將活栓侵入熱的

* 鹼液用後須立即洗滌乾淨,否則鹼液侵蝕玻璃成水玻璃,繼將玻璃活栓黏住——譯者註。

[20] G. Lunge, *Z. angew. Chem.*, 17, 197 (1904).

輕油中會使活栓鬆開，但偶而玻璃斷裂，只得再接一只新活栓。有一種設備能在玻璃塞窄的一頭加壓，同時浸活栓於熱水中，可用於頑強的例中。

用彈簧夾的滴定管下端凸出來些，以使用一段短橡皮管和玻璃嘴連接。滴定熱溶液時（例如，用玫瑰紅酸作指示劑在沸點溫度滴定）須用兩次作直角彎曲的引長管，以避免整支滴定管的溫度上升，否則就引起讀數的誤差。橡皮管一般用彈簧夾夾緊。為特別目的，也可用螺旋夾以便易於控制流速。本生的簡單而實用方法仍然使用，即用一顆大小適當的玻璃珠塞在橡皮管中，詳細的描述見 Beckurts^[21]一書。

Schloesser^[18]認為用彈簧夾的滴定管之缺點，在橡皮管因流體靜壓力的不同而膨脹不同。這誤差值並不大；決定於橡皮管的彈性和長度。為獲得一致的讀數應選一段不太長、有彈性而管壁儘可能厚的橡皮管。彈簧夾應夾在靠近滴定管處並永遠夾在該處。Lunge 確證 0.1N，甚至 0.01N 碘溶液與橡皮強烈作用，因為滴定值減少頗多，而另一方面 0.1N 高錳酸鹽與橡皮的作用並不嚴重。

滴定管永遠垂直而夾在鐵架上。詳細的情形，以及自動裝液體的裝置見 Beckurts 一書^[21a]。

為避免溶液蒸發，普通滴定管上端可用一小瓶或試管倒轉蓋住。這種辦法對鹼性溶液，特別是氫氧化物猶嫌不足。還要適當的裝一支石灰-碱管，以阻止二氧化碳進入滴定管。

因為鹼溶液在盛入滴定管時就很快吸收空氣中的二氧化碳。因此最好將滴定管和儲液瓶依圖 2 或 3 接連，而不致暴露於空氣中。

此種裝置最適用於強還原劑，如亞鈦溶液，氯化亞錫，亞鈦溶液等等。此時應以 Kipp 發生瓶代替石灰-碱管，用一不起作用的氣體如氫或二氧化碳與還原劑溶液相接觸。

滴定管讀數及其他容量儀器：在容量器皿讀取讀數是將液面與同高度的刻度相比較。在一較窄的管或瓶頸內，液體表面並非平面

[21] H. Beckurts, *Die Methoden der Massanalyse*, Vieweg, Braunschweig 1913, p. 24. [2nd. ed., 1931, p. 34] 又見 P. Fuchs, *Z. anal. Chem.*, **76**, 166 (1929); **96**, 101 (1934).

[21a] H. Beckurts, *loc. cit.*, pp. 27—38. [2nd. ed., pp. 36—47 (1931)].

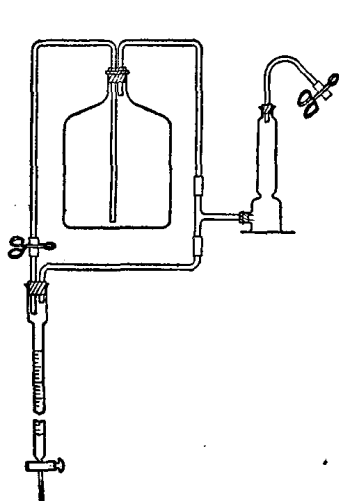


圖 2.

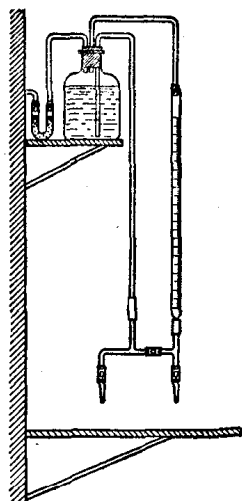


圖 3.

滴 定 管 系 統

而係彎曲。這是因為表面張力的緣故。一般選擇彎月面的最低處去讀取讀數。只有顏色很深的液體，如 $0.1N$ 高錳酸鹽才讀取液面的上緣[最低處]。反射現象使難於辨認彎月面的最低處。再則如果眼睛的高度與液面的不同，就引入視差的誤差。在容皿上的刻度成圓形時，視差很容易避免*。

廣泛使用以協助讀取讀數的有 Bergmann-Göckel 幕；以木夾製成，木夾上部塗成暗黑，再貼一張白紙^[22]。一隻普通的試管夾適用於普通直徑的瓶及滴定管，這種設備輕而易舉。圖 4 為無夾的滴定管，圖 5 有夾及白紙（在滴定管後）。



圖 4.

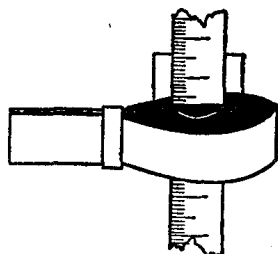


圖 5.

讀 取 滴 定 管 讀 數

最簡單，也許是最好的讀數設備是一張硬紙[或卡片]，半黑半白，界綫成直綫（用一張黑紙貼在白硬

* 如刻度達半圓或以上，只要將滴定管移轉九十度角（以垂直軸為中心），從刻度一端看到另一端，亦可避免視差——譯者註。

[22] H. Göckel, *Chem.-Ztg.*, **27**, 1036 (1903).

紙上)。讀數時持此硬紙於滴定管背後，黑色部分在下，黑白界在彎月面下一毫米。如此，則干擾的反光全部隱蔽，讀數中無觀測誤差(見圖 6)。亦可在卡片上劃兩條平行狹縫，藉此套在滴定管外。

所有有關讀數必須用同樣方式讀取。因為依讀取方式的不同用同一滴定管可能讀出略為不同的讀數。只有使這些觀察誤差相等時，才能在兩讀數相減時抵消。

如用讀數擴大鏡* 調整距離，使滴定管上的 0.1 毫升相當於標度十格，藉此 Ponndorf^[12] 能直接讀出 0.01 毫升並且估計到次一數量級。為作很準確的滴定(到 0.01%)，讀數擴大鏡是不可少的(此擴大鏡漢堡 A. Dargatz 廠有出品)

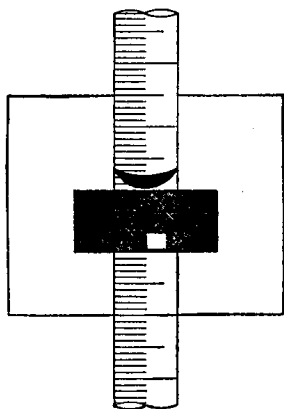


圖 6. 用卡片讀取滴定管讀數

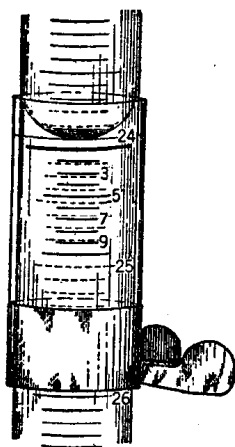
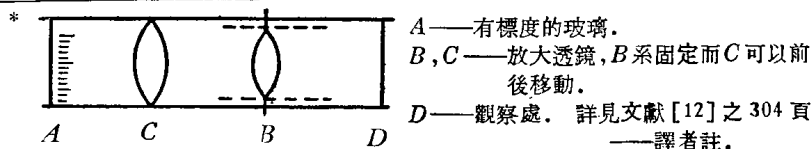


圖 7. 讀數器(依 Schattenstein)

Schattenstein^[23] 推荐下法可以獲得很準確的讀數：一段玻璃管(見圖 7) 約 2 厘米長套在滴定管外，可以上下移動。在此管的上部刻一圓圈；此下 1 毫米係一粗黑綫，長度為半圓。在另一邊圓圈下劃十格，總長度為滴定管刻度的九格。管背後貼一張薄紙。此管用夾子附在滴定管上。此設計的優點是避免



[23] A. J. Schattenstein, *Z. anal. Chem.*, **88**, 435 (1932). E. V. Migray, *ibid.*, **88**, 436 (1932), 同時而獨立提出此法。