

容 量 分 析

(卷 二)

I. M. 柯爾蜀夫 著
V. A. 斯 登 格

科 學 出 版 社

632
112
2:3

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

科 學 出 版 社

1959.5.8

譯 者 序

關於撰寫本書的目的及其內容，在原著者的兩篇序中已說得很清楚，而毋庸加以引伸。本書共三冊，出版時間前後相距頗長，第一冊(理論部分)在一九四二年，第二冊(酸-鹼滴定、沉澱和絡合物形成法)在一九四七年，第三冊(氧化還原法)在去年才出版。現先將第二冊譯就付印，其他兩冊俟陸續譯竣後付印。前兩冊已有俄文譯本，可作為本書評價之一斑。

近二、三十年來，儀器分析發展迅速。甚至有人認為儀器分析會代替經典分析方法，此種想法似屬過分。因為儀器分析雖然有許多優點，但亦有其缺點，例如儀器昂貴，修理須專門技術，每種方法有一定之使用範圍等等。茲以自動記錄定量光譜儀(Quantometer)而論，如無化學方法分析過之樣品作標準，則無法獲得數據。再則從教學觀點，經典方法為初學者所不可缺少。何況容量分析手續簡單、準確，宜於例行分析。對於工廠、礦山更為適宜。譯者始終堅信化學方法與儀器分析方法猶如人之左右手，兩者相輔便能順利解決生產及研究中所提出的分析問題，而萬不可偏廢。此亦譯此書動機之一。

本書初譯稿承王順榮(南京大學)、劉友玖(南開大學)、洪水皆、章開誠、蔡起秀、李慧、李敏生、程承玉和謝光華(以上中國科學院化學研究所)諸同志參加，特致謝忱。嗣由權潤飾、並加註釋。文中用方括弧之處系譯者補入，庶使譯文較為流暢。如譯文中仍有疏誤之處，均當由權負責。並盼化學界同仁嚴加指正，是幸。

梁樹權

一九五八年夏於北京

原 序

本書根據一本在一九二八年出版，由第一作者（並得德國德累斯頓城 H. Menzel 博士的協助）所寫的，並在一九三一年修訂的“容量分析實驗”（Die Praxis der Massanalyse）。N. H. Furman 博士在一九二九年曾將第一版譯成英文。因為近二十年來容量分析領域中有許多新的貢獻，致使修訂此書成為迫切的工作。此卷可認為是一本詳盡的近代課本，其中包括經嚴謹選擇過的測定各種無機及有機物的容量方法。自然是不可能，也無必要將所有發表過的方法加以詳細討論。即使是將較為有用的方法稍為透徹處理，就使得原來計劃的一卷變為兩卷。因此氧化還原方法便要留到卷三。本冊包括以前各版中卷二的材料（氧化還原法除外）和新修正、補充的材料。

本卷不預備詳盡討論容量分析應用於工業分析之各專門問題。只能多少是任意的選擇某些有用及可靠的分析步驟。例如，讀者可以找到測定水中的鈣、鎂、二氧化碳、碳酸氫根、硫酸根、氯離子及氟離子的步驟以及分析工業、製藥業和農業中若干產物。分析方法將以滴定的反應類型而不以應用範圍分類排列。這樣作者可以着重每種方法所根據的原理。每一步驟後的註解中將談及應用。

本卷內容的排列仍如以前各版。容量用玻璃器皿，校準及標準物質在前兩章中討論；酸-鹼滴定在第三、四章。隨後三章（第五至第七章）也是中和反應，但特別注意涉及置換（排代），水解沉澱及絡合物生成。第八章原來包括所有的沉澱反應，但在本版中只討論銀量法。其他沉澱反應在第九章討論，該章還添加了新的材料。依據生成稍微離解的化合物（滴定氫離子除外）的步驟在第十章。

如欲對分析方法加以評價或改進，就必須先明瞭其理論上的根據，因此本書將概略提及較重要的步驟所依據的原理，並舉出卷一的參考處。作者及其同工作者曾研究了許多方法的使用限度，目的在

選擇較可靠的步驟和蒐集有關精確度、準確度的知識。這類材料一般寫在步驟後面的註解中，同時還附有干擾物質和除去或抵消干擾的方法。因此懇切希望讀者對註解也加以細心閱讀，一如操作步驟。

因為在戰爭時期知識不能自由交流（是可以想得到而引為遺憾的），因此本書未能包括一九四零年以後在國外發表的工作的全貌，但作者歡迎對增加新方法的意見和關於錯誤及疏忽的建設性批評。

向幾位朋友和同仁致謝他們的協助是一樁愉快的事。M. S. Bushey 博士協助蒐集第一、二章的材料；A. S. O'Brien 博士協助蒐集第八、九章的材料。A. W. Beshgetoor 先生讀過原稿極大部分並根據其長時期在工業服務的經驗提出寶貴意見。B. McPeak 夫人的細心和化學知識，使得本書避免許多印刷上的錯誤。還有多位同仁供給實際經驗的材料，將在正文中誌謝他們的合作。

I. M. Kolthoff

V. A. Stenger

明尼蘇達州，明尼亞波里斯城

密西干州，密蘭城

一九四七年，二月。

德文第一版序

當撰寫“容量分析之理論”(本書卷一)時,作者本無意續寫一本實驗方法的書,因為認為目前的需要,可由 H. Beckurts 教授(與 O. Lüning 博士合作)的一本極好的書“容量分析方法”而能滿足。該書是 F. Mohr 博士的“化學分析中滴定方法”的修訂本。但是,為各種原因,作者決定繼“容量分析之理論”之後撰寫這本“容量分析之方法”。Beckurts 之書在一九一三年出版*;在該年以後實用容量方法有巨大的發展,同時容量分析是分析化學中最有興趣而用途廣的一部分,因此可能有許多化學家感覺到需要一本有關這方面的現代化、嚴謹而詳盡的書。

本書並未計劃將所有發表過的滴定方法包括在內。我們限制於採用有真正實用的方法和已證明為可靠而無異議的方法。在大多數的例中作者認為自己應嚴謹試驗各種方法並提出自己[對這些方法]的判斷。因此本書[內容]經過作者的渲染;作者完全意識到他所負的責任之重大。但此處或彼處的判斷可能正是許多讀者所認為有用及有興趣的。對於許多方法的討論尚不能認為是完整。對某一方法過分高估或對另一方法估價過低的錯誤,自知難免。作者歡迎同行給與建設性的批評,以及指出應增加的內容和錯誤之處。

本書特別注意有關各滴定方法準確度的數據。因為在敘述各種[滴定]方法之前,先討論常用的容量器皿的準確度和在標定溶液中準確度的範圍(第一章)。依照 S. P. L. Sørensen 的工作,特別着重區分有實際用途的一級標準物和二級標準物(第二章)。

在本書各章中特別討論標準物質的提純及其檢驗方法。所有容量法的準確度主要依賴於規定溶液的準確度,後者又依賴於一級標

* H. Beckurts 之書於本書初版之後再版(一九三一年),由 R. Berg 講師和 R. Dietzel 副教授修訂;德國 Braunschweig 城 F. Vieweg 公司印行——譯者註。

準物的純度。這些主要的問題一直未受到足夠的重視，在大多數的容量分析參考書中也只簡單提及。在許多例中，一級標準物尚缺乏檢驗其純度的詳盡方法；也正是在這問題上還有很多系統工作需要作，儘可能包括檢驗反應的靈敏度範圍之數據。

本書敘述的次序依照習慣上按化學反應的分類，一如討論理論部分所用(卷一)。與幾種反應有關之分析方法(例如，方法中用到沉澱和中和反應)的排列就有些任意；普通按最後一步的反應決定方法的分類，但爲更易於明瞭起見，故未完全遵守這規定。對分類有疑難時可查閱詳盡的事物索引。

前面提及的 Beckurts 一書對本書的撰寫有莫大的貢獻。在該書中已明白而詳盡敘述各方法發展的歷史，所以本書不必詳述而大都只需簡略敘述即已足夠。此書絕不能代替 Beckurts 的重要著作，但可用作該書的補篇。

I. M. Kolthoff

明尼蘇達州，明尼亞波里斯城，
一九二八年元月。

26602/28

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

00660

. i .

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. 置換弱鹼滴定法的準確度	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(棕桐酸鉀)為試劑	162
3. 以磷酸氫三鈉為試劑	166
4. 以鉍酸鉀為試劑	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-鹼量法	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. 銀量滴定的一般方法；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.....	258
1. 用亞鐵氰化物溶液滴定；鋅的測定.....	253
2. 用鉍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. 以氫或鎂鹽溶液滴定氟化物.....	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) 刻度應為直綫、連續不斷、清晰而有系統，不應深淺不勻，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鉀鉻在濃硫酸中的溶液，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^[5]，Berg^[6] 或 Lowson^[6] 的文章，討論玻璃表面上有油污的原因。Schloesser^[7] 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：

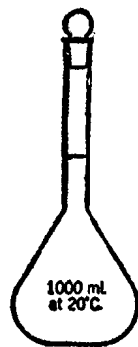


圖 1. 容量瓶

[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^[13] 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。滴定時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.*, **81**, 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*, **59**, 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).