

大學叢書

# 定量化學分析

上 冊

曹元宇著

商務印書館發行

大學叢書  
定量化學分析  
上冊

曹元宇著

江苏工业学院图书馆  
藏书章

商務印書館發行

## 自序

此書之作也，實發軔於四五年前；是時著者奉職於南京國立中央大學理學院化學系，課餘多暇，輒搜求關於分析化學方面之問題而筆之於冊。如是者約二年，蒐集之材料漸較可觀；顧疎散性成，終未能爲之剪裁綜貫，整理成書也。民國二十三年秋，由京之杭，在浙江省立醫藥專科學校藥科授化學分析。該科學生，習定量部分，期爲一年；計每星期演講二小時，實驗八小時，採用 Willard & Furman's Quantitative Analysis 爲教本。是書理論與實驗，兼收並蓄，取捨得宜；在近世定量分析教本中，允稱佳構；然其分量，仍不足此間一年之用，而所載之方法，亦時有不合於本教室之設備情形者；故又不得不於教本材料之外，著意尋求，以爲補益；汲深綆短，大有左右枝梧之概焉。同時又因畢業離校者，常以學術相諮詢，解答頻煩，遂深感有編輯一可爲教本，又可供參考之書之需要；於是紛亂不堪，束諸行篋之筆記，又陳置於案頭而着手整理矣。二十五年冬，全書完成；前後計費四年餘，易稿凡二次，至是告一段落，竊自喜也。然著者無學，復羈於世務，苦無餘暇以廣徵博驗，嚴剔精梳，拙撰雖成，而謬誤例不能免；但因需求切迫，率爾付刊，是不得不披瀝愚誠，以求高明之指度焉，覽者不論於本書之記事說理，乃至一字一句，覺有未安，均乞隨時盡量賜教，以爲來日修正之資，庶無數學人，同蒙厚惠，固非僅著者一人之所感禱也。

本書資料之來源不一，今僅錄其至要者，以表謝忱：

| 著 者                                    | 書 名 及 發 行 所                                                     | 縮 寫 ( 書 中 )           |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. W. Autenrieth                       | Quant. Chem. Anal., 1925 (Theodor Steinkopff)                   | Autenrieth            |
| 2. W. C. Blasdale                      | The Fundamentals of Quant. Anal., 1928 (van Nostrand)           | Blasdale              |
| 3. H. Fay                              | Quant. Anal., 1922 (John Wiley)                                 | Fay                   |
| 4. A. Fischer = A. Schleicher          | Elektroanalytische Schnellmethoden, 1926 (Ferdinand Enke)       | Fischer=Schleicher    |
| 5. R. C. Griffin                       | Technical Methods of Anal., 1927 (McGraw-Hill)                  | Griffin               |
| 6. W. F. Hillebrand = G. E. F. Lundell | Applied Inorganic Anal. 1929 (John Wiley)                       | Hillebrand=Lundell    |
| 7. A. H. Low                           | Technical Methods of Ore Anal., 1922 (John Wiley)               | Low                   |
| 8. J. W. Mellor                        | A Treatise on Quant. Inorg. Anal., 1913 (Griffin)               | Mellor                |
| 9. G. S. Newth                         | A Manual of Chem. Anal., 1926 (Longmans)                        | Newth                 |
| 10. S. Popoff                          | Quant. Anal., 1927 (Blakiston)                                  | Popoff                |
| 11. F. Sutton                          | Volumetric Anal., 1924 (Churchill)                              | Sutton                |
| 12. H. P. Talbot                       | Quant. Chem. Anal., 1932 (Macmillan)                            | Talbot                |
| 13. F. P. Treadwell = W. T. Hall       | Anal. Chem., Vol. II, 1930 (John Wiley)                         | Treadwell=Hall        |
| 14. F. P. Treadwell = W. D. Treadwell  | Kurzes Lehrbuch der Anal. Chem. II. Band, 1927 (Franz Deuticke) | Treadwell = Treadwell |
| 15. H. S. Washington                   | Manual of Chemical Analysis of Rocks. 1930 (John Wiley)         | Washington            |
| 16. H. H. Willard = N. H. Furman       | Elementary Quant. Anal. 1933                                    | Willard=Furman        |

數據多取自 Washburn 等所輯之 International Critical Tables 及 Landolt 等所輯之 Physikalisch-Chemische Tabellen。所引雜誌之最重要者爲：

- (1) Zeitschrift für analytische Chemie (縮寫作 Z. anal. Chem.)
- (2) Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (縮寫作 Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.)
- (3) Journal of American Chemical Society (縮寫作 J. A. C. S.)
- (4) The Analyst

.....

間接材料，率取之於 Chemical Abstracts (縮寫作 C.A.)，British Chemical Abstracts [A] (縮寫作 Brit. Chem. Abst.) 及 Chemisches Zentralblatt (縮寫作 C.Z.) 等等。至於此等文獻，除出自個人之收藏外，餘則讀自本校圖書館，中央大學圖書館，浙江省立圖書館及浙江大學圖書館（著者敬對浙大前校長郭任遠先生，現任校長竺可楨先生，工學院院長李壽恒先生，及化學系主任周厚復先生表示感謝）。朋輩中以私藏見假，或以嘉言見貽者，亦殊不少；就中著者尤感激張江樹先生，倪則填先生，寧欽明先生（以上中央大學），曾昭掄先生（北京大學），呂冕南先生，喬守爲先生（浙江大學）。本校同事中，於遠望，林公際，魏福嘉，曾廣方諸先生，均與著者以直接或間接之德惠，而曾先生之助力爲尤多。學生方面，著者應深謝張康君，徐復增小姐及葛福銘小姐，而

葛小姐於百忙之中爲製作冗長之表，尤不能無一言也。

民國二十五年十二月曹元宇序於杭州

## 凡 例

一、本書編輯之目的，爲供給大學中教授定量分析之用及從事試驗研究或從事農工醫藥各業之技術人員參考之用，故於定量分析之理論及方法，均平等顧及。

二、本書區分爲四篇：第一篇總論，敘定量分析上普通之理論與方法；第二篇重量法；第三及第四篇，俱容量法。在第三篇中述酸量法鹼量法及沈澱法；第四篇中述氧化還元法，而以色量法及完全分析附於其後。此種分篇，原屬牽強，茲僅爲分量上之分配，略得平均而已。

三、重量法之分類，最爲困難；各家之著作中，每不爲其分類；即如 Treadwell 氏所著，亦僅據定性分析之分類，連累記載而已，鄙意重量法如欲分類時，其最合理之根據，似爲被稱量物質之化學組成，蓋重量法最後必稱定某物質之量也。本書之分類（分章）或據稱量物質之組成（例如第十二，十三等章）或據沈澱之組成（例如第十一，十四等章），表面上似欠調和，然重量分開中，沈澱方法，最爲重要，是以沈澱之組成而分章，於說理上似覺便利而統一；即如鋅，以硫酸鹽而稱量，固可編入第十五章，但其最重之點則在以硫化物而分開，故編入第十二章，亦非無理也。

四、容量分析，分爲中和沈澱及氧化還元各法，照理亦應併爲一篇，茲因分量過多，強將氧化還元部分獨立。後者所涉之理論與中和沈澱所謂飽和法 (saturation method) 者有異，故分爲二篇，似尚有說也。

五、電解分析所用之方法，殊爲特別，但其最終之稱量，卻與重量法相同，且敘述之量甚少，故即併入重量篇中。至於色量法，與容量滴定法之關係極少，茲僅爲便宜，即附於容量篇之後。完全分析僅舉數種，以示一斑；其所用之方法，多爲重量與容量之併合，茲亦因便宜而殿於容量篇中。

六、氧化還元法之分類，一如他家之著作，分爲高錳酸鉀，重鉻酸鉀等方法，此外如碘酸鉀，溴酸鉀，亞欒鹽等法，因屬次要，故敘述較簡，而併合成一章。

七、分析化學，所涉極廣，萬非一小冊子，所可備述。事實上即重要之理論，事實及方法，割愛者亦甚多。物理方法如屬於電學者之電導量 (conductometric)，電位量 (potentiometric) 等法，屬於光學者之發光譜 (emission spectra)，X 射線譜 (X-ray spectra) 及濁量法 (nephelometry) 等法，均未有一言及之；即如氣體分析，亦因其屬於工業分析之範圍，而其所需之儀器，又比較特別，故亦棄而未述；日後對於此種分析，似應擇其重要而簡易者以補益也。

八、書中所引錄之理論及方法等之來源大都特爲記出，以明責任而兼備參考，就現在情形言，除少數大學外，圖書雜誌之儲備，多甚缺乏；參考一點，似談不到；然註腳可使學生知曉源流及年代，亦未始無用；然其文獻之僅自他家著作或雜誌間接轉錄者，則難免乖舛，讀者幸有以匡正之。

九、本書未錄習題，以教本論，誠一缺點，現行外國文之教本中，有豐富良好之習題者，爲數極多，學者就彼而練習之，亦甚便也。

十、本書所用之名詞，大都根據官定者；所用溫度，均爲攝氏表（百度計）；單位用米制，其縮寫如次記：

cm. 釐米(centimeter)

g. 克 (gram)

kg. 仟克(kilogram)

ml. 毫升(milliliter)

mm. 毫米(millimeter)

定規度用 N 表之，克分子度以 M 表之。

十一、除特別注明外，凡濃厚溶液，常逕以某溶液記之，例如“硫酸”“鹽酸”及“氨水”，皆指濃品。若爲稀薄者，則常稱“稀某物”。

十二、關於文獻之縮寫，少數已見於自序中；雜誌之縮寫，大致依據 Chemical Abstracts，但亦未盡然；惟留心化學文獻者，定能一閱即解也。注腳中有“參”“比”二字，“參”指參考，“比”係與某文獻比較之意。

十三、學生實驗項目之選擇，載於書末附錄中，教者宜審度學生之程度及設備等等，以適當增減之。

# 目次

|                      |    |
|----------------------|----|
| 第一篇 總論 .....         | 1  |
| 第一章 概說 .....         | 3  |
| I. 定量分析之分類 .....     | 4  |
| II. 定量分析之程序 .....    | 7  |
| 第二章 膠體 .....         | 9  |
| I. 膠體微粒之電荷 .....     | 11 |
| II. 膠體之凝聚 .....      | 13 |
| III. 解膠作用與保護膠體 ..... | 16 |
| IV. 吸附作用 .....       | 19 |
| 第三章 質量作用定律游離 .....   | 25 |
| I. 質量作用定律 .....      | 25 |
| II. 游子平衡 .....       | 26 |
| III. 活動性 .....       | 30 |
| IV. 完全游離說 .....      | 33 |
| 第四章 沈澱現象 .....       | 36 |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| I. 沈澱形狀上之分類·····          | 36        |
| II. 沈澱生成之理論·····          | 38        |
| III. 沈澱之大小與溶解度·····       | 43        |
| IV. 溫度與溶解度之關係·····        | 44        |
| V. 沈澱生成之遲速·····           | 44        |
| VI. 連帶沈澱·····             | 46        |
| <b>第五章 酸度及指示劑 ·····</b>   | <b>51</b> |
| I. 酸度及 pH ·····           | 51        |
| II. 指示劑·····              | 54        |
| III. 指示劑對於溫度又他種物質之影響····· | 64        |
| IV. 指示劑變色之理論·····         | 67        |
| <b>第六章 天平稱量法 ·····</b>    | <b>71</b> |
| I. 化學天平之構造·····           | 71        |
| II. 砝碼·····               | 73        |
| III. 天平之普通理論·····         | 74        |
| IV. 天平之理想的形性·····         | 76        |
| V. 稱量法·····               | 76        |
| VI. 靈敏度之測定·····           | 84        |
| VII. 真空中之重量·····          | 85        |
| VIII. 砝碼之校準·····          | 89        |

|              |    |
|--------------|----|
| IX. 稱量時所起之誤差 | 94 |
|--------------|----|

## 第七章 普通技術 ..... 96

|            |     |
|------------|-----|
| I. 採樣      | 96  |
| II. 檢樣之分碎  | 97  |
| III. 乾燥    | 101 |
| IV. 製成溶液   | 101 |
| V. 熔解      | 103 |
| VI. 濾過     | 105 |
| VII. 沈澱之洗滌 | 109 |
| VIII. 灼熱   | 112 |

## 第八章 普通用具及試藥 ..... 114

|              |     |
|--------------|-----|
| I. 燒杯燒瓶等     | 114 |
| II. 蒸發皿      | 117 |
| III. 洗瓶      | 117 |
| IV. 收溼器      | 118 |
| V. 燈         | 120 |
| VI. 坩堝       | 123 |
| VII. 試藥之純度   | 127 |
| VIII. 蒸餾水    | 130 |
| IX. 試藥溶液及試藥瓶 | 131 |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| X. 器具之洗滌 .....             | 134        |
| XI. 未知檢樣 .....             | 134        |
| <b>第九章 溶解積 .....</b>       | <b>136</b> |
| I. 共通游子之影響 .....           | 137        |
| II. 酸鹼與鹽對於沈澱之作用 .....      | 141        |
| III. 錯化合物之生成 .....         | 143        |
| IV. 關於溶解積之普通計算 .....       | 147        |
| <b>第十章 物質之分開 .....</b>     | <b>154</b> |
| I. 成硫化物沈澱之分開法 .....        | 154        |
| II. 整調 pH 之分開法 .....       | 159        |
| III. 有機沈澱劑 .....           | 163        |
| IV. 氣化分開法 .....            | 165        |
| V. 抽出法 .....               | 166        |
| <b>第十一章 成硫化物而沈澱者 .....</b> | <b>168</b> |
| I. 鋅 .....                 | 168        |
| II. 緩衝劑及硫化鋅沈澱之理論 .....     | 171        |
| III. 汞 .....               | 175        |
| IV. 砷 .....                | 178        |
| V. 銻 .....                 | 180        |

---

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| VI. 膽礬中銅之定量 .....          | 182     |
| VII. 計算法及誤差 .....          | 184     |
| <br>第十二章 成氧化物而稱量者 .....    | <br>192 |
| I. 鋁 .....                 | 193     |
| II. 鐵 .....                | 197     |
| III. 錫 .....               | 200     |
| IV. 銻 .....                | 202     |
| V. 鉍 (一) .....             | 203     |
| VI. 鉍 (二) .....            | 204     |
| VII. 鎂 .....               | 205     |
| VIII. 鎢礦中錫之定量 .....        | 207     |
| <br>第十三章 成氧化物而稱量者(續) ..... | <br>210 |
| I. 能被酸類分解之矽酸鹽 .....        | 216     |
| II. 不能為酸類分解之矽酸鹽 .....      | 217     |
| <br>第十四章 以有機試藥沈澱者 .....    | <br>222 |
| I. 鎳 .....                 | 222     |
| II. 鎳礦中鎳之定量 .....          | 225     |
| III. 磁鋼或高速鋼中鉻之定量 .....     | 226     |

|               |     |
|---------------|-----|
| IV. 鋁 .....   | 228 |
| V. 鎂 .....    | 229 |
| VI. 銅 .....   | 230 |
| VII. 硝酸 ..... | 232 |

## 第十五章 成硫酸鹽或鉻酸鹽而稱量者..... 235

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| I. 鉛 .....              | 236 |
| II. 鎘 .....             | 239 |
| III. 鈷 .....            | 242 |
| IV. 鈣鋇及鋇混合物中之各別定量 ..... | 244 |
| V. 重晶石中鋇之定量 .....       | 247 |
| VI. 溶性硫酸鹽中硫酸根之定量 .....  | 249 |
| VII. 黃鐵礦中硫之定量 .....     | 252 |

## 第二篇 重量法 ..... 255

## 第十六章 成磷酸鹽或焦磷酸鹽而稱量者..... 257

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| I. 磷灰石中磷酸之定量 (一) .....  | 257 |
| II. 磷灰石中磷酸之定量 (二) ..... | 261 |
| III. 砷 .....            | 265 |
| IV. 鉍 .....             | 266 |

|            |     |
|------------|-----|
| V. 錳 ..... | 268 |
|------------|-----|

## 第十七章 成鹵素化物而稱量者..... 271

|                        |     |
|------------------------|-----|
| I. 銀 .....             | 271 |
| II. 氯化物中氯之定量 .....     | 274 |
| III. 溴化物中溴之定量 .....    | 279 |
| IV. 碘化物中碘之定量 (一) ..... | 279 |
| V. 碘化物中碘之定量 (二) .....  | 280 |
| VI. 矽酸巖中鹼金屬之定量 .....   | 281 |
| VII. 間接定量 .....        | 283 |

## 第十八章 成鹼金屬鹽而稱量者..... 287

|                  |     |
|------------------|-----|
| I. 鈉 .....       | 287 |
| II. 鉀 (一) .....  | 289 |
| III. 鉀 (二) ..... | 293 |
| IV. 鉀與鈉 .....    | 295 |

## 第十九章 電解之理論及實際..... 299

|                   |     |
|-------------------|-----|
| I. 溶液之電解 .....    | 302 |
| II. 電解分開 .....    | 307 |
| III. 電解之實際 .....  | 310 |
| IV. 鎳鋼中鎳之定量 ..... | 319 |

|               |     |
|---------------|-----|
| V. 銅之定量 ..... | 322 |
|---------------|-----|

### 第三篇 容量法 I ..... 325

#### 第二十章 容量反應及標準溶液 ..... 327

|                  |     |
|------------------|-----|
| I. 容量反應之種類 ..... | 328 |
| II. 標準溶液 .....   | 329 |
| III. 基準物質 .....  | 331 |

#### 第二十一章 測定液體體積之儀器 ..... 333

|                      |     |
|----------------------|-----|
| I. 滴定管之讀法 .....      | 342 |
| II. 容量器具之校準及審定 ..... | 344 |
| III. 標準溶液體積之測定 ..... | 353 |
| IV. 重量滴定管 .....      | 356 |

#### 第二十二章 中和之理論 ..... 358

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| I. 強酸與強鹼之中和 .....         | 358 |
| II. 弱酸以強鹼中和及弱鹼以強酸中和 ..... | 361 |
| III. 弱酸與弱鹼之中和 .....       | 365 |
| IV. 多鹽基酸或多酸鹽基之中和 .....    | 368 |
| V. 二鹽基酸之“酸性鹽”溶液之酸度 .....  | 371 |
| VI. 數酸或數鹼之混合物之中和 .....    | 373 |