

容量分析

J. B. M. Coppock 著
J. B. Coppock 著
余 小 宋 譯

商務印書館出版

(53683)

容 量 分 析

Volumetric Analysis

★ 版權所有 ★

原 著 者	J. B. M. Coppock
譯 述 者	J. B. Coppock
出 版 者	余 小 宋
	商 務 印 書 館
	上 海 河 南 中 路 二 一 一 號
發 行 者	三 聯 中 華 商 務 印 書 館 開 明 聯 誼 會 組 織
	中 國 圖 書 發 行 公 司
	北 京 經 緯 路 同 六 十 六 號
發 行 所	三 聯 書 店 中 華 書 局
	商 務 印 書 館 開 明 書 店
	聯 營 書 店 各 地 分 店
印 刷 者	商 務 印 書 館 印 刷 廠

1937年1月初版

1951年4月再版

(港) 1501-3500

序

分析化學爲研究應用化學之基礎，其中容量分析法既較重量分析法簡單，而所測定之結果；亦常較重量分析法精確，故其應用之範圍甚廣。凡從事於農、工、醫、藥等業者，均須具有此種知識。現今吾國所出版之分析化學書籍，甚屬寥寥，而專門研究容量分析者，尤不多觀。縱有一二，亦多偏重於學理。本書原名 Volumetric Analysis 係英國 Jhon B. M. Coppock 與 John B. Coppock 所著，搜集容量分析中極普通而最實用之各種方法；如用酸性標準液，鹼性標準液，高錳酸鉀，重鉻酸鉀，硫代硫酸鈉，碘，硝酸銀，及硫氰化鉍等之測定法，均盡量搜集。於每種方法，先說明原理，繼述操作之手續，再舉實例以印證之。使學者既知某種容量分析法所利用之化學反應，且能逐一實驗。關於指示劑之原理與氫離子濃度之關係，則於第三章以簡單之方法說明之。

余曾服務於職業學校有年，深知一般學者對於研究應用化學之困難，非分析化學具正確明瞭有系統之觀念，實難窺其

門徑。前曾譯有實驗分析化學一書詳載定性分析，定量分析各種基本方法，而容量分析僅占其中之一部份。因感覺容量分析應用之範圍甚廣，且極重要，乃復逐譯此冊，其目的係供高級職業學校教本，及從事於應用化學工業者參考之用。但譯者學識褊陋，錯誤在所不免，敬祈海內專家不吝賜教，俾有更正之機會，則不勝感激之至。

一九三六年六月余小宋序於真茹法醫研究所

目 錄

第一章 緒論	1
基本原理	1
顏色反應	2
指示劑	4
化學用具	7
標準溶液	15
容量分析之結果	18
分析操作之方法	20
第二章 當量溶液之調製	23
碳酸鈉當量溶液調製法	24
硫酸當量溶液調製法	26
氫氧化鈉當量溶液調製法	33
溶液之強度	37
鹽酸當量溶液調製法	38
硝酸當量溶液調製法	39

氫氧化鉀當量溶液調製法	40
-------------	----

第三章 中和及指示劑原理 43

離解	43
質量作用定律	46
水之離子積	46
離解常數	47
氫離子濃度 pH 之值	48
強酸類與強鹼類之中和	49
強鹼類與弱酸類之中和	51
指示劑之原理	52
指示劑之選擇	54
指示劑應用於酸定法及鹼定法之實驗	56
用二種指示劑以測定氫氧化鈉當量溶液中碳酸鈉 之量	58

第四章 用當量酸類與當量鹼類之測定法 60

普通試藥中所含氫氧化鈉量之測定	60
普通試藥中所含氫氧化銨量之測定	62
洗濯鹼中所含 Na_2O 量之測定	63

硼砂中所含 Na_2O 量之測定	66
硼砂中所含 B_2O_3 量之測定	67
粗製氫氧化鈉中 Na_2O 量之測定	69
用硫酸當量溶液測定試料鹼鹽中 Na_2O 或 K_2O 之量	71
硫酸含量之測定	73
市售草酸值之測定	75
酸性硫酸鹽中 SO_3 量之測定	77
普通醋酸中所含酸量之測定	79
普通酒石酸或檸檬酸中所含酸量之測定	80
普通磷酸中所含酸量之測定	82

第五章 用十分之一高錳酸鉀當量溶液

之測定法	86
用高錳酸鉀測定法之理論	86
十分之一高錳酸鉀當量溶液規定法	88
市售草酸中所含純草酸量之測定	92
能溶草酸鹽中 C_2O_4 量之測定	94
亞鐵氰化鉀中鐵量之測定	96
硫酸亞鐵中鐵量之測定	98
鐵絲中所有鐵量之測定	100

草酸亞鐵中鐵量之測定	101
市售二氧化錳中所含 MnO_2 量之測定	104
亞硝酸鈉純度之測定	106
二氧化氮容積之測定	107

第六章 根據鐵鹽變為亞鐵鹽還原作用

之測定法 111

鐵明礬中鐵量之測定	112
鐵氰化鉀中鐵量之測定	114
鐵苗中所含高鐵與亞鐵量之測定	116
亞錫鹽中錫量之測定	118

第七章 用兩種標準溶液之測定法 122

硫酸銅中硫酸酐之測定	123
鉍鹽中所含氮量之測定	126
碳酸鈣中氧化鈣量之測定	128
未知酸當量之測定	131
碳酸鎂中所含氧化鎂百分率之測定	132
鈣鹽或鉍鹽中所含鈣或鉍量之測定	134
用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定鈣量之方法	137
用十分之一高錳酸鉀當量溶液測定鉛量之方法	140

能溶碳酸鹽中 CO_2 量之測定..... 140

鉍鹽中氮量之測定..... 142

第八章 用重鉻酸鉀碘及硫代硫酸鈉之

測定法..... 146

十分之一重鉻酸鉀當量溶液之調製..... 146

用硫酸亞鐵鉍規定重鉻酸鉀當量度法..... 149

用十分之一重鉻酸鉀當量溶液之測定法..... 150

用硫代硫酸鈉與碘之測定法..... 152

澱粉溶液之調製..... 152

十分之一硫代硫酸鈉當量溶液之調製法..... 153

用十分之一碘當量溶液之規定法..... 153

用十分之一重鉻酸鉀當量溶液規定硫代硫酸鈉溶

液法..... 156

稀溶液中氯或溴量之測定法..... 156

漂白粉中有効氯之定量法..... 157

結晶硫酸銅中銅量之測定..... 158

硫代硫酸鈉與碘標準溶液之用途..... 159

溶液中氣體之測定法..... 159

硫化氫量之測定..... 160

二氧化硫量之測定法.....	161
用十分之一碘當量溶液測定三氧化二砷之量.....	162
第九章 用硝酸銀與硫氰化鉍之定量法.....	163
十分之一硝酸銀當量溶液之調製法.....	163
結晶氯化鉍中鉍量之測定.....	166
十分之一硫氰化鉍當量溶液之調製法.....	166
合金中銀量之測定.....	168
氧化汞中汞量之測定.....	168
可溶氯化物中鉍量之測定法.....	169
附 錄.....	171
原子量及原子價表.....	171
酸類比重與強度之關係.....	172
各種常用酸類之比重.....	173
在攝氏 0 度至 25 度水之密度.....	174
各種指示劑顏色之變化及 pH 之範圍.....	174
普用指示劑.....	174
練習雜題.....	176

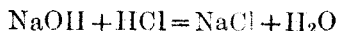
容量分析

第一章 緒論

基本原理

容量分析之目的，係用一種含已知量純粹化學物質之溶液，對於另一種物質，發生化學作用，由其容量而推知其恰當組成之量。

茲以氫氧化鈉(sodium hydroxide)與鹽酸(hydrochloric acid)所起化學作用之方程式為例如下：——



觀上式中之化學變化，可知一克分子量(gram-molecular weight)之 NaOH (氫氧化鈉)，相當於一克分子量之 HCl (鹽酸)。NaOH 之克分子量為 40 克，HCl 之克分子量為 36.5 克。換言之，即 40 克氫氧化鈉之鹼性，能中和 36.5 克鹽酸之酸性。故用 40 克氫氧化鈉溶於一升水中所成之溶液，必須

含有純鹽酸 36.5 克之水溶液，始能使其中和。若取氫氧化鈉之水溶液一半，500 立方厘米，以供試驗，則須含有純鹽酸 18.25 克之水溶液，始能使其中和。

在容量分析中所用之各種反應，係以物質發生化學變化之性質為根據。此種性質或為物質之可溶性 (solubility)，或為物質之中和性 (neutrality)。上述之化學式，即係表示酸性物質與鹼性物質，成為中性鹽類，所起之化學反應。實驗各種化學變化，以用液態物質最為適宜。化學上容量分析之目的，係觀察某種物質在物理狀態中所起之化學變化，故所用之物質，亦均須溶於液體中，則所欲觀察之化學反應，始能發生。

顏色反應

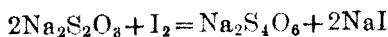
在化學試驗中，觀察溶液所呈之顏色變化，可知其由酸性 (acidity) 變為鹼性 (alkalinity)，或由鹼性變為酸性之情狀。故用石蕊色質加於溶液中，或由溶液中物質原來所呈之顏色，發生變遷或消失，可知其所發生之化學變化。此種顏色變化，在容量分析中極為重要，謂之顏色反應 (colour reaction)。

容量分析中，由顏色變化所生之反應，可分為三種：——

(a) 由於溶液中物質原來所呈之顏色消失，而測知其化學

變化者。

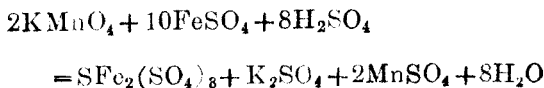
此種情形可用碘(iodine)以說明之。碘之溶液原呈棕黃色，於其中滴加硫代硫酸鈉(sodium thiosulphate)之溶液，則依下列方程式發生化學反應。



此方程式所表示者，為碘與硫代硫酸鈉起化學作用，成為無色之碘化鈉(sodium iodide)及無色之肆硫磺酸鈉(sodium tetrathionate)。在此種情形中，碘溶液原呈之棕黃色，先逐漸褪減，終至完全消失。

(b)用過量呈顏色之試藥(reagent)以測知某種物質所起之化學作用，是否終了。

此種情形，可用高錳酸鉀(potassium permanganate)之溶液以說明之。高錳酸鉀溶液呈紫色為其顯著之性質，若用硫酸(sulphuric acid)加於高錳酸鉀之溶液中，使呈酸性。再逐漸滴加於亞鐵鹽(ferrous salt)如硫酸亞鐵(ferrous sulphate)之溶液中，則依下列之方程式發生化學反應。



因亞鐵(ferrous iron)能使高錳酸鉀之溶液，褪色。常其

褪色之際，則亞鐵鹽變為鐵鹽 (ferric salt)。但鐵鹽對於高錳酸鉀不發生化學作用。故知其在高錳酸鉀滴入顏色不發生變化之際，其溶液中無亞鐵鹽存在，已完全變成鐵鹽矣。

(c) 由溶液所呈之顏色或對於石蕊色質不發生顏色變化，而推知其化學性質。

在某種物質之溶液中，加入呈顏色變化之試藥而不發生變化時，可知其化學變化之發生已屆終點。由第一節中氫氧化鈉與鹽酸所呈之化學反應可說明之。當溶液中之酸類適為鹼類氫氧化鈉所中和之際，滴加少許石蕊溶液於其中，則不見有何種顏色變化發生。設於此時之溶液中，略加過量之氫氧化鈉溶液，則滴入之石蕊溶液變為藍色。若略加過量之鹽酸，則呈紅色。凡測知化學反應是否已達完成之點，所用之物質，謂之指示劑(indicator)

指示劑

在化學上所用最普通之指示劑為石蕊色質(litmus)、甲基橙(methyl orange)、甲基紅(methyl red)、酚酞指示劑(phenolphthalein)。在容量分析中，以已知強度之酸類與鹼類測定試料之量時，用之以指示化學反應之程度。學習化學，在容量

分析實習時，所用之各種指示劑，雖爲已製就者。但各種指示劑之成分及調製之方法，學者均應明瞭。

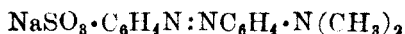
石蕊溶液：石蕊色質，係由苔蘚類植物中所取得之一種有色物質，初製成時爲一種鉀鹽。市上所售之石蕊色質，多混有白堊及石膏之成分。調製石蕊溶液爲指示劑，先取固體石蕊色質 5 克溶於 250 立方厘米(略號用 cc)之水中，置於溫暖之處，如溫度不高之保溫箱中。歷數小時後，濾過或傾出其上之清液，審慎加入稀硝酸數滴使其適呈紫色。如此調製，則其敏感性極靈，雖滴加極稀薄之酸類溶液一滴，亦足以使其變爲紅色。再裝入瓶中，用有孔瓶塞，或棉花塞之，須使其得與外界之空氣相通。

石蕊指示劑對於鹼類溶液呈藍色；對於酸類溶液呈紅色。甚至對於弱酸類中之碳酸，亦有極靈之敏感性。此種石蕊指示劑所呈之顏色變化，在滴加鹼類之溶液時，係由於鹼類溶液與石蕊溶液中起化學作用，成爲藍色鹽類。在滴加過量酸類溶液之時，則因其有遊離之石蕊酸(litmus acid)存在，故呈紅色。

甲基橙指示劑：甲基橙指示劑之調製，係以一克之甲基橙溶解於 1000 立方厘米之蒸餾水中。或按此種比例，減其量調製之。在用爲試驗之指示劑時，對於 100 立方厘米之溶

液，祇須甲基橙指示劑四滴，即可呈顯著之顏色反應。甲基橙指示劑對於酸類溶液呈淡紅色；對於鹼類及鹼性碳酸鹽(alkaline carbonate)之溶液呈黃色。但對於二氧化碳，則其顏色不生變化。

甲基橙不可用為熱溶液之指示藥，對於弱有機酸類亦不相宜。甲基橙用為指示劑時，在酸性溶液中成為二甲氨基偶氮苯(dimethyl-amino-azo-benzene)之遊離磺酸(free sulphonic acid)在鹼性溶液中成為二甲氨基偶氮苯之鈉鹽(sodium salt)，或銨鹽(ammonium salt)，其鈉鹽呈一種鮮艷之澄黃色，遇酸類則分解而為遊離之磺酸乃呈淡紅色。甲基橙之鈉鹽，其分子式如下：——



酚酞指示劑： 酚酞為製造染料之原料，亦為化學上極有價值之指示劑，其分子式為 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ 。調製為指示劑時，係用 2.78 克之酚酞溶解於含 90% 酒精之溶劑 100 立方厘米中。所製成者為無色之溶液。酚酞指示劑遇微量之鹼類即變為深紅色；若再加入酸類則仍還原為無色之液體。故酚酞雖在酸性之溶液中，亦不呈任何顏色。

此種指示劑不宜用於含有銨鹽或二氧化碳存在之溶液中，但能用之於各種有機酸中。容量滴定(volumetric titration)時，關於指示藥之選擇將於下章中研究之。

其他各種指示劑： 甲基紅用於各種弱有機鹼類及氨之容量滴定，亦為有價值之指示劑。雖對於各種碳酸鹽類之滴定不甚相宜，但在溶液中有二氧化碳(CO_2)存在時，用甲基紅所顯之敏感性，較甲基橙特殊靈銳。麝香草藍(thymol blue)有時亦用作指示劑以代替酚酞，其顏色之變化為在酸性溶液中呈黃色，在鹼性溶液中呈藍色。石蕊色質雖可用為各種強酸類強鹼類及氨滴定之指示劑。但不宜用於弱酸類之滴定。石蕊色質之顏色變化，在酸性溶液中呈紅色，在鹼性溶液中呈翠藍色。

化學用具

天平： 第一圖所示乃一精密之天平，其感量約為一毫克(milligram)之十分之一，即一克之萬分之一。凡實驗室中所用之天平大致均與此相似，無特殊之差別，其內部之構造如就實物說明，極易了解故不贅述。使用之方法經教師指導後，學者稍加練習，亦即能從事操作，不至有若何困難。至於使用天平時所應注意各點，將述於下節之『秤法』中。