

高等学校教学用书

# 半微量定性分析

下 册

B. H. 阿列克謝耶夫著

高等教育出版社

高等学校教学用书



# 半微量定性分析

下 册

B. H. 阿列克謝耶夫著  
黃 仕 永 等 譯

江苏工业学院图书馆  
藏书章

(重 譯 本)

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的阿列克謝耶夫 (В. И. Алексеев) 著 “半微量定性分析” (Курс качественного химического полумикроанализа) 1950 年版本譯出, 根据 1952 年修訂版校补。原書經苏联高等教育部审定为高等学校非化学系用教学参考書。

本書初版是由黃仕永根据 1950 年版本翻譯, 再版是由黃仕永、孙作为、張惟寬、黃彭年、郑用熙、郑雪禾等根据 1952 年版本修訂。

本書中譯本分上下两册出版。

本書原由商务印書館出版, 自 1957 年 9 月起改由我社出版。

## 半 微 量 定 性 分 析

### 下 册

---

В. И. 阿列克謝耶夫著

黃 仕 永 等 譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺 7 号  
(北京市書刊出版業營業許可證出字第 054 号)

上海大东集成联合印刷厂印刷 新华书店发行

---

統一書号 13010·373 开本 850×1168 1/32 印張 6 14/16  
字数 162,000 印数 18,501—26,500 定价 (4) 羊 0.80  
1957 年 9 月第 1 版 1959 年 7 月上海第 5 次印刷

# 下 冊 目 次

## 第六章 陽離子第四組.....297

理論問題 .....297

§ 59. 氧化勢.....297

§ 60. 氧化還原反應的方向.....304

§ 61. 濃度和反應環境的影響.....310

§ 62. 氧化還原過程的平衡和建立平衡的速度.....314

習題和練習 .....319

第 IV 組陽離子的反應和分析步驟 .....321

§ 63. 第 IV 組的一般特性.....321

§ 64. 組試劑的作用.....322

§ 65. 陽離子  $\text{Ag}^+$  的反應.....328

§ 66. 陽離子  $\text{Pb}^{++}$  的反應.....330

§ 67. 汞陽離子的反應.....332

§ 68. 陽離子  $\text{Cu}^{++}$  的反應.....335

§ 69. 陽離子  $\text{Cd}^{++}$  的反應.....338

§ 70. 陽離子  $\text{Bi}^{+++}$  的反應.....340

§ 71. 第 IV 組陽離子混合物的分析 .....343

## 第七章 陽離子第五組.....355

§ 72. 第 V 組的一般特性 硫代酸鹽 .....355

§ 73. 組試劑的作用.....359

§ 74. 砷離子的反應.....365

§ 75. 銻離子的反應.....370

§ 76. 錫離子的反應.....373

§ 77. 第 V 組陽離子混合物的分析 .....377

## 第八章 鈦、鈳、鉬、鎢諸元素 .....387

§ 78. 一般特性.....387

§ 79.  $\text{Ti}^{+++}$  離子的反應.....390

§ 80.  $\text{VO}_3^-$  離子的反應.....392

§ 81.  $\text{MoO}_4^{--}$  離子的反應 .....393

§ 82.  $\text{WO}_4^{--}$  離子的反應.....395

§ 83.  $\text{Ti}^{+++}$ 、 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{MoO}_4^{--}$ 、 $\text{WO}_4^{--}$  離子混合物的分析 .....396

## 第九章 陰離子.....401

§ 84. 陰離子的分組.....401

陰離子第 I 組 .....402

§ 85. 硫酸根離子  $\text{SO}_4^{--}$  的反應 .....403

§ 86. 亞硫酸根離子  $\text{SO}_3^{--}$  的反應 .....403

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| § 87. 硫代硫酸根離子 $S_2O_3^{2-}$ 的反應          | 407 |
| § 88. 碳酸根離子 $CO_3^{2-}$ 的反應              | 408 |
| § 89. 磷酸根離子 $PO_4^{3-}$ 的反應              | 411 |
| § 90. 硼酸根離子 $B_4O_7^{2-}$ 和 $BO_2^-$ 的反應 | 414 |
| § 91. 鉍離子 $Bi^{3+}$ 的反應                  | 416 |
| § 92. 硅酸根離子 $SiO_3^{2-}$ 的反應             | 418 |
| § 93. 草酸根離子 $C_2O_4^{2-}$ 的反應            | 419 |
| 陰離子第 II 組                                | 422 |
| § 94. 氯離子 $Cl^-$ 的反應                     | 423 |
| § 95. 溴離子 $Br^-$ 的反應                     | 426 |
| § 96. 碘離子 $I^-$ 的反應                      | 428 |
| § 97. 硫離子 $S^{2-}$ 的反應                   | 433 |
| § 98. 硫代氰酸根離子 $CNS^-$ 的反應                | 436 |
| § 99. 亞鐵氰酸根離子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的反應      | 439 |
| § 100. 鐵氰酸根離子 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的反應      | 441 |
| § 101. 第 II 組陰離子混合物的分析步驟                 | 444 |
| 陰離子第 III 組                               | 447 |
| § 102. 硝酸根離子 $NO_3^-$ 的反應                | 447 |
| § 103. 亞硝酸根離子 $NO_2^-$ 的反應               | 450 |
| § 104. 醋酸根離子 $CH_3COO^-$ 的反應             | 453 |
| § 105. 高錳酸根離子 $MnO_4^-$ 的反應              | 454 |
| § 106. 第 I、II 和 III 組陰離子混合物的分析           | 456 |
| 第十章 物質的一般分析步驟                            | 463 |
| § 107. 初步觀察和分析物質的製備                      | 463 |
| § 108. 陽離子的鑑定                            | 465 |
| § 109. 磷酸根離子存在時陽離子的鑑定                    | 472 |
| § 110. 陰離子的鑑定                            | 477 |
| § 111. 金屬和金屬合金的分析                        | 481 |
| 附 錄                                      | 489 |
| I. 試劑                                    | 489 |
| II. 酸、鹼、鹽在水溶液中的離解度                       | 495 |
| III. 弱電解質的離解常數                           | 496 |
| IV. 難溶物質在室溫下的溶解度和溶度積                     | 497 |
| V. 絡合物的不穩定常數                             | 498 |
| VI. 標準氧化勢                                | 499 |
| VII. 原子量                                 | 500 |
| VIII. 試劑架的樣式和尺寸                          | 501 |
| 人名對照表                                    | 502 |
| 索 引                                      | 504 |

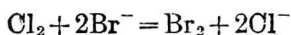
## 第六章 陽離子第四組

與研究第IV組陽離子的反應及分析步驟同時，在本章中將結束關於氧化還原過程理論的研究。本章中將討論關於氧化勢和氧化還原反應的方向、反應環境和反應物質濃度對於這種反應進行的影響以及氧化還原過程的平衡常數等問題。

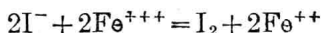
### 理論問題

#### § 59. 氧化勢

在研究各種氧化還原過程時我們經常觀察到，雖然某一種氧化劑可以容易地氧化某物質或離子，但另一種氧化劑卻不能造成這種氧化。例如，游離  $\text{Cl}_2$  可氧化  $\text{Br}^-$  離子，其方程式為：



$\text{Fe}^{+++}$  離子却不能氧化  $\text{Br}^-$  離子成  $\text{Br}_2$ 。但是，我們知道 (§ 53, 分節 7),  $\text{I}^-$  離子則可容易地被  $\text{Fe}^{+++}$  離子氧化：



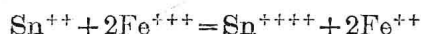
顯然，這些事實表明各種氧化劑及還原劑的“強度”，亦即化學活性並不一致。例如在這種情形， $\text{Cl}_2$  是比  $\text{Fe}^{+++}$  離子強的氧化劑。 $\text{I}^-$  離子能夠還原  $\text{Fe}^{+++}$  成  $\text{Fe}^{++}$ ，而  $\text{Br}^-$  離子不能還原  $\text{Fe}^{+++}$  離子，所以  $\text{I}^-$  離子是比  $\text{Br}^-$  離子強的還原劑，等等。

如果考慮到，在反應中氧化劑的作用是接受電子，而還原劑則給予電子，就可明瞭，以上所述各種氧化劑或還原劑的強度的不同與這些物質中的某些原子或離子接受或給予電子的傾向的不同有關係。

某種原子或離子喪失電子越容易，則它就是越強的還原劑；某種原子或離子接受電子的傾向越大，則它作為氧化劑的活性也越強。

各種原子或離子給予或接受電子的傾向的數量指標，可由在原電池中研究對應的反應來求得 (§ 48)。事實上，在此情形我們由實驗中測定的電池電動勢 (D. E. C.)，亦即兩個半電池的電勢差，就是電子由還原劑的原子 (離子) 轉移到氧化劑的原子 (離子) 的傾向的尺度，正如在兩個連通的容器中，氣體的壓力差是氣體自一個容器流往另一容器的傾向的尺度。

構成原電池的兩個半電池中，永遠不僅包含我們所放的那種氧化劑 (或還原劑)，並且也含有由於反應的結果而生成的那些物質。例如，在 § 48 所述的電池中，由於以下反應進行的結果產生電流：



在一個容器中，不僅存在有我們所放進的  $\text{Sn}^{++}$  離子，而且也存在有從  $\text{Sn}^{++}$  離子生成的  $\text{Sn}^{++++}$  離子。這兩種離子構成了所謂氧化還原電對，以  $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$  表之，並且是這個電池的一個半電池。同樣，另一個半電池是氧化還原電對  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  等。

在任何一個氧化還原電對中，可分為存在於較高原子價的元素 ( $\text{Sn}^{++++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ ) 所形成的氧化形，和存在於較低原子價的元素 ( $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ ) 所形成的還原形。每個氧化還原電對的氧化形就是氧化劑，還原形就是還原劑。

將各種氧化還原電對互相聯合，就可以得到原電池，在其中發生各種氧化還原反應。為了通過測量這些電池的電動勢，求出各種氧化劑

和還原劑的強度的數量指標，必須把每個電對都永遠與同一個標準電對聯合。我們採用的標準電對，就是  $H^+$  離子的濃度（更正確些——活度）等於 1 克離子/升，氫氣的壓力等於 1 大氣壓的  $2H^+/H_2$  電對。這叫做標準氫電極。標準氫電極的構造如圖 40 所示。在容器（1）中放所需濃度的  $H_2SO_4$  溶液，在溶液中浸入鍍有一層微細白金（“白金黑”）的白金電極。將純氫氣由玻璃管（4）通入溶液，氫氣與白金電極接觸時，被微細的白金吸附。因此，這個電極的作用正如同用氫氣造成的電極一樣。

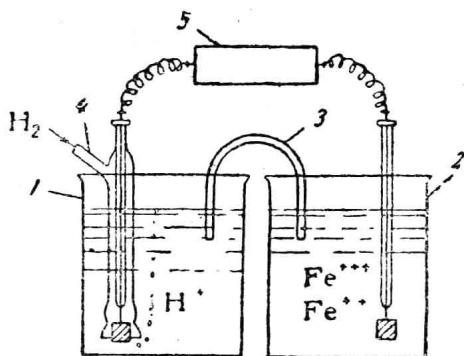


圖 40 測定  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  電對標準氧化勢的裝置略圖。

習慣上將標準氫電極的電勢採用為零，就如同在測量溫度時，習慣上採用冰的熔點為零一樣。

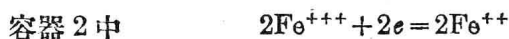
因此，若如圖 40 所示，將標準氫電極與另一電對，例如放在容器（2）中的  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  聯合，用盛有 KCl 溶液的玻璃管（3）將兩個容器（1 和 2）相聯。所得電池的電動勢可以利用叫做電勢計的特殊裝置（5）來測量。這電動勢就是這個電對按照上面所假定的標度的電勢。由實驗求得，當濃度  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$  時，這個電勢 ( $E$ ) 等於

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77 \text{ 伏特}$$

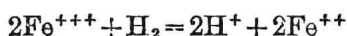
電勢的正號表示在電池中  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  電對是正極，而標準氫電



極爲負極。由於負極把電子給到電路中，而正極則接受電子，所以電池中應發生如下的化學反應：



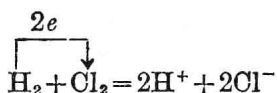
反應的總方程式：



如果將  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  電對①代替  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  電對而與標準氫電極聯合，則求出電勢等於：

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1.36 \text{ 伏特}$$

這就是說，在電池中進行以下反應：



反應與上一情形相似，傾向於從游離  $\text{H}_2$  取去電子，唯一的不同是取去這些電子的氧化劑已經不是  $\text{Fe}^{+++}$  離子，而是  $\text{Cl}_2$  氣體。但是由於後者情形中電池的電動勢（1.36 伏特）遠大於前者（0.77 伏特），所以我們可以斷定， $\text{Cl}_2$  更傾向於與電子結合，亦即  $\text{Cl}_2$  是比較  $\text{Fe}^{+++}$  離子強得多的氧化劑。

但是上面的數字還不僅僅告訴了我們在以上電對中的氧化劑的強度。由這些數字也可以判斷對應還原劑，即  $\text{Fe}^{++}$  和  $\text{Cl}^-$  離子的相對強度。

實際上，如果我們說  $\text{Cl}_2$  是強氧化劑，就是說  $\text{Cl}_2$  的原子強烈地表現與電子結合的傾向，也就是強烈地表現轉化成  $\text{Cl}^-$  的傾向。但是在

① 這個半電池的構造與標準氫電極相似，唯一不同處，是用  $\text{Cl}^-$  離子濃度（更正確些——活度）等於 1 克離子/升的  $\text{HCl}$  溶液代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，用  $\text{Cl}_2$  氣代替  $\text{H}_2$ 。爲了避免  $\text{Cl}_2$  與白金電極起化學作用，氯氣的壓力必須遠較 1 大氣壓爲小。由此所得的電動勢值用特殊的公式換算成壓力等於 1 大氣壓時的值。

這種場合，顯然  $\text{Cl}^-$  離子必定牢固地把握住這些電子，也就是  $\text{Cl}^-$  離子是極弱的還原劑。反之， $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  電對的電勢比  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  電對的電勢小，所以由  $\text{Fe}^{+++}$  離子與電子結合得到的  $\text{Fe}^{++}$  離子，則把握住電子不甚牢固，亦即它是比較  $\text{Cl}^-$  強的還原劑。

所以我們看出，由電對的電勢值（以標準氫電極為準，假定它的電勢等於零），可以判斷電對中氧化劑和還原劑的氧化和還原活性。

電對的電勢越大，則對應的氧化形是越強的氧化劑，還原形是越弱的還原劑。

由於氧化劑的強度隨電勢的增大而增加，所以這電勢叫做這電對的氧化勢①。

顯然， $2\text{H}^+/\text{H}_2$  電對的氧化形，即  $\text{H}^+$  離子是比  $\text{Fe}^{+++}$  離子更弱的氧化劑，而游離  $\text{H}_2$  是比  $\text{Fe}^{++}$  離子更強的還原劑。此外我們發現，在  $\text{Zn}^{++}/\text{Zn}$  電對的情形，氧化勢等於②

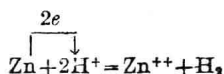
$$E_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ 伏特}$$

所以與  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  電對中各對應組份比較， $\text{Zn}^{++}$  離子是更弱的氧化劑，而金屬  $\text{Zn}$  是更強的還原劑等。

應該注意，電對的電勢不僅決定於電對中氧化劑和還原劑的本性，同時也決定於濃度。氧化劑和還原劑的濃度所產生的影響很容易預料。例如，很明顯，如果在溶液中  $\text{Fe}^{+++}$  離子的濃度越大，並且幫助相反過程進行的這個反應的產物（即  $\text{Fe}^{++}$  離子）的濃度越小，則  $\text{Fe}^{+++}$  離子的氧化活性也應該越大。所以，這電對的氧化勢，也應該隨濃度比率

①或叫做氧化還原電勢。

②電對的氧化勢為負號，表示它與標準氫電極相聯時，這電對作用為電池的負極，而  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  則作用為正極。因此，在這電池中發生的反應是



$\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$ ，或者在一般情況下，隨對應的氧化形和還原形的濃度比率的增大而增加。

氧化勢的值與以上的濃度比率間的量的關係，可以由根據熱力學定律導出的聶恩斯特方程式來代表：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{還原形}]} \quad (1)$$

此處， $E$ ——電對的氧化勢（以伏特表之）；

[氧化形]——氧化形的濃度（更準確些，活度）；

[還原形]——還原形的濃度（更準確些，活度）；

$R$ ——氣體常數（等於 8.313 焦耳）；

$T$ ——絕對溫度；

$F$ ——法拉第（96,500 庫倫）數；

$n$ ——氧化形轉變為還原形（或還原形轉變為氧化形）時得到（或喪失）的電子數；

$E_0$ ——電對的標準氧化勢。

標準氧化勢就是當 [氧化形] = [還原形] ① 時電對的電勢；事實上，在這情形  $\ln \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{還原形}]} = 0$ ，而公式 (1) 中  $E = E_0$ 。

如代入各常數的數值，並將自然對數改為常用對數，則當溫度 18° 時，得

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{還原形}]} \quad (2)$$

對於  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  電對，電勢值可以按以下公式計算：

$$E_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = 0.77 + \frac{0.058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

① 以前所舉各數字例，均指標準氧化勢。

例如,若  $[\text{Fe}^{+++}] = 1$  克離子/升,而  $[\text{Fe}^{++}] = 0.0001$  克離子/升,則

$$E_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = 0.77 + \frac{0.058}{1} \lg 10^4 = 1.002 \text{ 伏特}$$

如果在氧化形變化為還原形的反應的方程式中有不等於 1 的係數時,則在這種情形,必須在聶恩斯特方程式中,用這個係數作為對應濃度的方次指數。例如  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$  電對:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

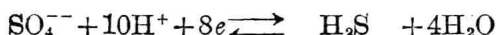
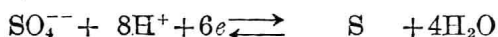
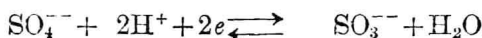
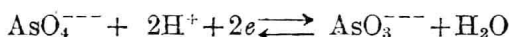
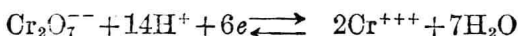
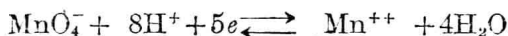
在  $\text{Zn}^{++}/\text{Zn}$  這樣的電對中,還原形為金屬,它的濃度為一定值,因此不包含在  $E$  的方程式中。在此情形

$$E_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}} = E_0 + \frac{0.058}{2} \lg [\text{Zn}^{++}]$$

顯然,  $E_0$  的值表示當  $[\text{Zn}^{++}] = 1$  克離子/升時電對的電勢 ( $-0.76$  伏特),因為只有在這種情形  $\lg [\text{Zn}^{++}] = 0$ , 而  $E = E_0$ 。

直到現在,我們已研究過,在簡單離子(元素離子)作用為氧化劑或還原劑的氧化還原反應中,應用聶恩斯特方程式的情形。這些簡單離子在反應中只改變自己的電荷,它們的組成並不發生變化。有時複雜離子也作為氧化劑或還原劑而參與反應。例如,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  氧化了不論什麼以後,就還原成  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  離子,  $\text{MnO}_4^-$  離子在某些情況下也可能還原成  $\text{MnO}_4^{2-}$  離子。但是在氧化或還原的過程中,更經常的是複雜離子在組成上發生很大的變化。例如陰離子  $\text{MnO}_4^-$  在酸性環境中進行氧化反應時變為陽離子  $\text{Mn}^{++}$ , 陰離子  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  變為陽離子  $\text{Cr}^{+++}$ , 陰離子  $\text{AsO}_4^{3-}$  變為陰離子  $\text{AsO}_3^{3-}$ , 陰離子  $\text{SO}_4^{2-}$  變為陰離子  $\text{SO}_3^{2-}$ , 變為元素狀態的硫或者甚至變成  $\text{H}_2\text{S}$  等。這些變化依照以下方程式進行<sup>①</sup>:

①這種的方程式的組成方法已在頁 232 及以後各頁討論過(小號字)。



等。

由引用的例子可以看出，當複雜離子在氧化或還原過程中發生這樣的改造時，氫離子起着非常大的作用，它與複雜離子中的氧原子化合成水分子。顯然，在這種情形，氧化還原過程的進行，以及對應電對的氧化勢值，必定與溶液中的  $\text{H}^+$  離子濃度有關。

在聶恩斯特方程式中， $\text{H}^+$  離子濃度包含在對數符號後面分數的分子中，它的自乘的次數等於反應方程式中  $\text{H}^+$  的係數。這樣，在電對  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$  的情形：

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}} = E_0 + \frac{0.058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]}$$

所以， $\text{H}^+$  離子濃度的改變特別劇烈地影響這電對的氧化勢值，因此也影響到  $\text{MnO}_4^-$  離子的氧化強度；隨着  $\text{H}^+$  離子濃度的增加，它的氧化強度也迅速增大。

由以上方程式可知，這一電對的標準電勢是當  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{++}]$  和  $[\text{H}^+] = 1$  克離子/升時的值，因為只有在此條件時  $E = E_0$ 。

## § 60. 氧化還原反應的方向

許多電對的聶恩斯特方程式中的標準氧化勢  $E_0$  的值都已測出；其中最常用的  $E_0$  值列如表 16。較完全的標準氧化勢表則列在頁 499 中。

表中第 1 及第 3 欄是電對中各組份的化學式,按照對應標準氧化勢  $E_0$  (第 4 欄)的增加順序排列。第 2 欄中指示出還原劑(第 1 欄)轉變為對應氧化劑(第 3 欄),或在相反的情形中,喪失或獲得的電子數( $n$ )。

表 16 標準氧化勢

符號: (氣)——氣體; (液)——液體; (固)——固體

| 還原形(還原劑)                                         | 電 子 數, $n$ | 氧 化 形(氧化劑)                                      | 電勢, $E_0$ (伏特) |
|--------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------|----------------|
| Zn(固)                                            | 2          | Zn <sup>++</sup>                                | -0.76          |
| S <sup>-2</sup>                                  | 2          | S(固)                                            | -0.51          |
| Fe(固)                                            | 2          | Fe <sup>++</sup>                                | -0.44          |
| Sn(固)                                            | 2          | Sn <sup>++</sup>                                | -0.14          |
| Pb(固)                                            | 2          | Pb <sup>++</sup>                                | -0.13          |
| Fe(固)                                            | 3          | Fe <sup>+++</sup>                               | -0.04          |
| H <sub>2</sub> (氣)                               | 2          | 2H <sup>+</sup>                                 | 0.00           |
| Sn <sup>++</sup>                                 | 2          | Sn <sup>++++</sup>                              | +0.15          |
| SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + H <sub>2</sub> O | 2          | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> + 2H <sup>+</sup> | +0.22          |
| Cu(固)                                            | 2          | Cu <sup>++</sup>                                | +0.34          |
| 2I <sup>-</sup>                                  | 2          | I <sub>2</sub> (固)                              | +0.54          |
| Fe <sup>++</sup>                                 | 1          | Fe <sup>+++</sup>                               | +0.77          |
| NO(氣) + 2H <sub>2</sub> O                        | 3          | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>  | +0.95          |
| NO(氣) + H <sub>2</sub> O                         | 1          | HNO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>               | +0.98          |
| 2Br <sup>-</sup>                                 | 2          | Br <sub>2</sub> (液)                             | +1.07          |
| 2Cl <sup>-</sup>                                 | 2          | Cl <sub>2</sub> (氣)                             | +1.36          |
| Mn <sup>++</sup> + 4H <sub>2</sub> O             | 5          | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> | +1.51          |
| 2F <sup>-</sup>                                  | 2          | F <sub>2</sub>                                  | +2.85          |

因為氧化劑的強度隨氧化勢的增加而加大,而還原劑的強度則隨之減小,故最強的氧化劑位於第 3 欄的末尾,而最強的還原劑位於表中第 1 欄的開始。

例如,所有氧化劑中最強的是相當於最大  $E_0$  值(+2.85 伏特)的游離 F<sub>2</sub>。同樣,屬於極強的氧化劑的有:臭氧 O<sub>3</sub>(+1.90 伏特)、鉍酸鈉 NaBiO<sub>3</sub>(>+1.8 伏特)、過硫酸銨 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(>1.8 伏特)、過氧化氫 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+1.8 伏特)、酸性環境中的高錳酸鉀 KMnO<sub>4</sub>(+1.51 伏

特), 游離  $\text{Cl}_2$  (+1.36 伏特)、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Au}^{+++}$ 、 $\text{Ag}^+$  離子等。

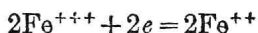
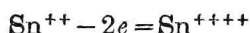
屬於最強的還原劑的是鹼金屬和鹼土金屬以及  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$  等金屬。離子中很強的還原劑是陰離子  $\text{S}^{--}$  ( $E_0 = -0.51$  伏特), 作用稍弱的是  $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{SO}_3^{--}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Fe}^{++}$  離子等。 $\text{F}^-$  離子則完全不具有還原性質, 因為沒有一種氧化劑能夠取去它的電子。大家知道, 取去  $\text{F}^-$  離子的電子僅能用電解的方法。

知道了各種氧化劑和還原劑的相對強度, 就很容易解決氧化還原反應的方向問題。例如假設我們要預測以下反應依照什麼方向進行:

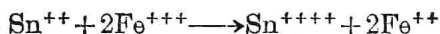


亦即為  $\text{Sn}^{++}$  離子被  $\text{Fe}^{+++}$  離子氧化為  $\text{Sn}^{++++}$  的方向, 還是相反的方向。

$\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  電對的氧化勢 (+0.77 伏特) 較  $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$  電對 (+0.15 伏特) 為大。因此, 假如我們將這兩個電對組合成原電池, 則它的負極應該是  $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$  電對, 而正極是  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  電對。亦即在電池中會發生以下過程:

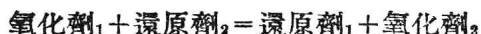


即發生以下反應:



顯然, 在電池外直接將這兩種物質混合, 反應也是向同樣的方向進行。

不難看到, 在任何氧化還原過程中, 由原取的氧化劑和還原劑, 得到新的還原劑和氧化劑:



例如, 在上面的例子中, 按照  $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$  和  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  電對的標準

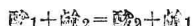
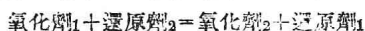
氧化勢值，在反應中生成的氧化劑( $\text{Sn}^{+++}$ )及還原劑( $\text{Fe}^{++}$ )比我們原取的氧化劑( $\text{Fe}^{+++}$ )及還原劑( $\text{Sn}^{++}$ )弱些。對於所有其他的氧化還原反應，也是一樣正確。這個規則可以用來解決關於氧化還原反應方向的問題。

同樣我們看到，每一種氧化劑僅可以氧化位置(表中第1欄)在它上面並具有較小氧化勢的還原劑，反過來也是一樣，每一種還原劑僅可以還原位置(表中第3欄)在它下面並具有較大氧化勢的氧化劑。

我們來注意一下氧化還原反應與質子反應(見§30, 小號字)之間顯然的類似點。事實上：

(a) 氧化還原反應伴隨着電子的轉移，質子反應則伴隨着質子的轉移。

(b) 在氧化還原反應中，從原取的氧化劑和還原劑得到新的還原劑和氧化劑。同樣，在質子反應中，從原取的酸和鹼得到新的鹼和酸，由下面的圖式可以看出：



(b) 還原劑越強，越容易給出電子；氧化劑越強，則與電子結合的傾向越大。與此類似，根據質子學說，酸越強則越容易給出質子，鹼越強則與質子結合的傾向越大。

(r) 強氧化劑結合電子變成弱還原劑，反過來也是一樣；強鹼結合質子變成弱酸，反之，弱酸給出質子即生成強鹼。

我們來研究幾個利用這個規則的例。

1. 由表16可知，金屬  $\text{Zn}$  ( $E_0 = -0.76$  伏特) 是比較  $\text{Pb}$  ( $E_0 = -0.13$  伏特) 或  $\text{Cu}$  ( $E_0 = +0.34$  伏特) 強的還原劑。因此，在鉛鹽或銅鹽的溶液中用金屬鋅與其作用，則應發生反應：



因為在這些反應中應該由於更強的還原劑( $\text{Zn}$ )的作用，得到更弱的還原劑( $\text{Pb}$  或  $\text{Cu}$ )。反之， $\text{Pb}$  或  $\text{Cu}$  則不能把  $\text{Zn}^{++}$  離子還原成游離  $\text{Zn}$ ，因為這與上述的規則矛盾。

如果將所有的金屬，依對應電對的標準氧化勢值的增加來排列，則

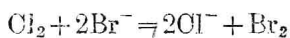


得到無機化學教程中講過的金屬的電動次序：

Li、K、Ba、Ca、Na、Sr、Mg、Al、Mn、Zn、Fe、Cd、Co、  
Ni、Sn、Pb、H、Cu、Sb、Bi、Hg、Ag、Pt、Au。

在此次序中金屬位置越靠左方，則它是越強的還原劑，因此這金屬的化學活性也越大。靠右邊的金屬一律不能將靠左邊金屬由後者的鹽溶液中取代（即還原）。反之，許多靠左邊的金屬都能取代靠右邊的金屬。特別是所有位於氫左邊的金屬，能夠將氫由酸溶液中取代，因此，一律可溶於酸。反之，位於氫右邊的金屬，不溶於稀酸（硝酸除外，硝酸與  $H^+$  離子相較，有更強的氧化作用，所以幾乎可以溶解所有金屬）。

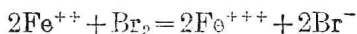
2. 其次我們來觀察  $I^-$ 、 $Br^-$  和  $Cl^-$  離子對於各種氧化劑的作用，在分析中這對於它們的檢出很重要。上面已講過  $Br^-$  離子可被游離  $Cl_2$  氧化成  $Br_2$ ，但不被  $Fe^{+++}$  離子氧化。如我們看到氧化勢表中  $Cl_2$ 、 $Br_2$  及  $Fe^{+++}$  的位置，即可完全了解。實際上， $Br_2$  是比較  $Cl_2$  弱的氧化劑，但比較  $Fe^{+++}$  還是強一些。所以，反應



符合於以上的規則。反之，反應



則不符合，因為在此情形是由更弱的氧化劑（ $Fe^{+++}$ ）和還原劑（ $Br^-$ ）得到更強的氧化劑和還原劑（ $Br_2$  及  $Fe^{++}$ ）。反之，相反的反應，亦即



則應容易進行，實驗也證實了這件事實。

同樣，利用標準氧化勢表可以確定，硝酸的標準氧化勢大於  $I_2$ ，但小於  $Br_2$ ，所以與  $Fe^{+++}$  離子一樣，能夠氧化  $I^-$  離子，但不能氧化  $Br^-$  離子。

與硝酸不同，酸性環境中的高錳酸根離子（ $E_0 = +1.51$  伏特）顯然