

醫藥專科學校適用

定性分析化學

C. B. Jordan 著
H. G. Dekay 譯
藍 春 池
余 大 猷

商務印書館發行

醫學專科
學校適用

定性分析化學

Qualitative Analysis for Students
of Pharmacy and Medicine

原著者

C. B. Jordan
H. G. Dekay

譯述者

藍春池
余大猷

發行者

商務印書館
上海河南中路二二二號

印刷者

商務印書館

發行所

商務印書館
上海及各地

◆(53988·1)

★版權所有★

1947年7月初版
1950年9月再版

基價10元

原 序

本書之願望，其目的在求得一具有近代理論之定性分析，並適於醫藥科之應用，其應用且須易於實行者。定性分析對製藥師及醫師特別重要，蓋於配製藥物時，常有許多不相適合之情形發生。又毒藥學之大部分有賴於變成難溶解之化合物，在未被人體吸收之前，即須由系統內移出；且定性之試驗，亦為法醫上重要之手續也。化學家對於此類書籍之佳著，固汗牛充棟，但未能適於醫藥上之應用，故本書對於此應用方面，全書特加留意焉。

此書於 1924 年首先用複寫版印供 Purdue 大學藥科學生之用。在未供普通採用之前，幾經試用，復將複寫版多事修改，俾其能更適合於一般需要。

複寫版承 Dean C. W. Johnson, Dr. E. V. Lynn 及 Dean A. G. DuMez 諸先生審核，其所提許多有價值之建議，均經一併編入，特此誌謝。

凡關於定性分析書籍，多採作參考資料，尤以 Dr. Wm. A. Noyes 及 Dr. Carl J. Engelder 諸先生之著作為甚。對於諸著作內之方法及意見之經採入本書中者，謹表謝忱。

書中錯誤之點，在所難免。謬誤之點，若承賢達加以糾正，無任感激！

Purdue 大學

藥科學院

1928 年 10 月

C. B. Jordan.

再版原序

自本書初版問世以來，中間關於科學上已有許多新的事實決定，對若干某種觀念亦創有比較新穎而正確之方法，以解釋之。又美國藥典及美國政府藥方書復經修正公佈，新藥劑多有加入，亦有刪除者，故此書隨之修訂，實為必要。

預備此再版本，第一版作者甚得參加此版作者之助，蓋參加再版作者每年曾用此書一次作為一學期之教本也。

初版之大綱，因已證明其頗為滿意適用，多為保留；但本書仍經完全修改，接近時代化，以期更較適用也。

C. B. Jordan.

H. G. DeKay.

Purdue 大學

一九三八年三月

歐 序

科學愈發達，人類福利愈增進，此語證之於醫藥化學，顯而益信。醫藥化學之日新月異，治療用劑之法亦漸臻完善。昔日功效如神之祕劑，今不難測其所含成分，昔日醫藥罔效之奇症，今可治之以特效藥，疾病之惡魔可祛，吾人之健康亦得鞏固之保障矣。與醫藥有關之學科，捨生物，物理，生理衛生外，化學一科最爲重要，而尤以定性分析化學關係更深。良以決定藥性爲實施應用之張本，藥物必須先知其性質，明其成分，然後方可對症下劑，克奏功效，而定性分析則屬闡明上述之專門學科也。

本省科學館館長藍春池先生，執教國內各大學及專科之分析化學，歷十數年，以各醫藥專科學校無適當之中文定性分析教本爲憾，因於公餘與余大猷先生共譯 C. B. Jordan & H. G. DeKay 二氏所著之“Qualitative Analysis for Students of Pharmacy & Medicine”一書，付梓問世。該書寓藥物性質及應用於其分析檢驗中，使習醫者兼明分析之方法，而攻化學者亦知醫藥之應用，則是書又豈僅適用於醫藥專科學校已哉！爰樂爲之序，以介紹於各醫藥職業學校及醫藥專科或大學學院，備供採用焉。

三十一年五月歐元懷序於貴州省教育廳

譯 者 序

醫藥職業學校及醫藥專科學校，對定性分析化學均定為必修科，蓋在研習製藥學及定量分析之前，定性分析實為預修課程。惟此科國內素乏中文課本，如用大學通用之定性分析，既嫌其內容過多，分析手續冗長，復感其偏重理論，未能切合醫藥實際之用，教授者採用此類教本施教，截長補短，煞費苦心。自全面戰展開後，輸入西文書籍，幾不可能；往昔專科學校可採用原本教授，今亦無從採用。故此種教材之編譯，實屬事實上之迫切需求。

美人 C. B. Jordan & H. G. DeKay 二氏所著之“Qualitative Analysis for Students of Pharmacy & Medicine”一書，內容層次分明，敘述簡潔扼要，實用之點，包括無遺。第一編緒論中，對術語之解釋，化學反應理論，及其在分析上之利用，堪稱詳盡，是乃習此科者最宜研討之鎖鑰。各組分析中，先討論各元素之性質及反應；次及其系統分析法，並歸納成分析表，為使分析操作手續，一目瞭然；最後述試驗注意點，又列複習問題，藉以啟發學者思考，使對分析應用上有進一步之認識。又關於美國藥典第十一版(U. S. P. XI)及美國政府藥方書第六版(N. F. VI)中所常用之藥品，均於各組中多所述及，由各藥品有關之敘述，可推知其藥性及反應，與處方時應注意之點。有毒者，知其毒性及解毒之法。總之，本書確係醫藥學校中定性分析之適用教本，且經原著者依據實際二十餘年施教經驗，一再修訂，更切實用。本省中之醫學院及職業學校亦已有採用之者。因不揣譾陋，乃利用館務餘暇，與余大猷先生共逐譯成中文出版，列作本館叢書之二。書中訛謬之處，知所不免，敬求海內賢達教正是幸！

三十一年五月藍春池序於貴州省立科學館

譯 例

一、本書理化譯名，以前教部頒布之化學命名原則及物理學名詞爲準。
醫藥名詞依據中華醫學會出版委員會二十八年第九版之魯德釋孟合理合
編高氏醫藥辭典。其他名詞則參考商務印書館出版之百科名彙及最近出版
之自然科學書籍。

二、原書敘述欠清晰處，酌加入註文，以便閱讀。

三、原書遺漏及手民誤排之處，酌爲填改。

四、原書中所註參閱第幾頁處，改註爲第幾編第幾組等字樣，以免排版
時又有變動而重查對。

目次

第一版原序

第二版原序

歐序

譯者序

譯例

第一編 緒論

術語定義	2
游離,平衡,質量作用,游離常數,共通游子效應,溶解度乘積,PH (氫游子濃度),局部沉澱,水解作用	7
電子說,原子價,氧化與還原	24
錯游子	27

第二編 金屬分析

金屬游子之分組	31
第一組 鹽酸組	32
第二組 硫化氫組	41
第三組 硫化銨組	67
第四組 碳酸銨組	87
第五組 磷酸鈉及可溶性組	95

第三編 A 酸分析

陽向游子之分組	103
第一組 氯化物,溴化物,碘化物,氰化物,亞鐵氰化物,鐵氰化物,硫代,氰酸鹽	105
第二組 硫化物,亞硝酸鹽,醋酸鹽,卑磷酸鹽	111
第三組 亞硫酸鹽,碳酸鹽,草酸鹽,硼酸鹽,酒石酸鹽,檸檬酸鹽	113
第四組 磷酸鹽,砷酸鹽,亞砷酸鹽,硫代硫酸鹽,鉍酸鹽	118
第五組 硝酸鹽及氯酸鹽	121
第六組 硫酸鹽及氟化物	123

第七組 矽酸鹽.....	125
第八組 安息酸鹽,水楊酸鹽,及單寧酸鹽.....	126
初步處理.....	127

B 系統分析

初步檢驗.....	130
造成溶液.....	132
鹼及酸分析.....	132
結論.....	133
複習方程式.....	135
試劑.....	140
試液.....	144
溶解度表.....	146
索引.....	149

醫藥專科學校適用

定性分析化學

第一編 緒論

凡學生在未學習定性分析之前，須先選讀普通化學，將其中金屬及非金屬各元素，以及離解，平衡，及加水分解等基本理論，深加研究；各元素所具有之某種特性，對於專習醫藥科學生，尤為重要。在普通化學內所學習之理論，本書中均作簡括複習；並藉此對理論實施於應用方面，尤着重闡明之。美國藥典第十一修正版 (U. S. P. XI) (U. S. Pharmacopolia XI) 及美國政府藥方書第六修正版 (N. F. VI) (National Formulary VI) 中於各元素項下皆附有該元素之鹽類及其製法，可參閱之。

定性分析係普通化學之一枝，乃研究物質之組成及組成該物質之元素或諸元素之檢定。大多數定性分析反應之成就，有賴於反應時所成鹽類之溶解度或其不溶性，故精密研究溶解度，實為定性分析成功之必要工作。在實際上，實驗室內檢驗化合物其首要，即將研究關於溶解度之事實施諸應用，實驗室內一成功之工作者，時應貫注其學識於此方面。最重要化學反應，附有星號者，讀者宜熟記之，以爲分開及檢定方法之基礎。

定量分析乃決定一化合物內所含之元素或諸元素之分量，故定性分析係在定量分析之前。當進行定性分析實驗時，學子對於一元素或數元素所存在之分量，須有接近準確之概念。此點可由已知強度之溶液用作試驗時所得之結果而判定之；其判斷結果之能力，則係由實習經驗獲得，可依據本學程逐漸進行學習而增進之。

純粹物質具有某種不變化之特性，作為檢定該物質之標記，此種特性多屬於物理方面，如物理狀態（固體，液體，或氣體），顏色，液解度，比重，及熔點等，合上列諸特性之幾點，用作檢定一物質。學子對於物質之特性，宜移

知之，凡有所觀察，必須有細心及正確之記錄，以供將來參考之用。此種觀察，須記錄於一整齊之記錄簿上，留為本人對於判斷某種或某組元素存在與否之決定。

混合物通常不具有特性，亦足用以檢定組成該混合物之組成物，故主要之步驟，須先將混合物分開為被可認定之純粹物質。本書之目的，即在訓練學子如何習知此項分開方法。間有諸元素，其各個性質過於相近，將其分開頗為不易。遇此情形時，可先決定該元素之存在與否，暫不將其分開，較為便易。如其分開手續不過於困難，則須為之，因檢定一純粹之物質常較易也。

術語 (term) 之定義。一作化學分析時，常用許多術語。為明瞭所作實驗手續之指導及敘述，學子對於術語應有適當之認識，若干術語在此處重複申述之，以示注重之意。

反應——如將鹽平溶液傾於焙粉 (baking soda) 上，斷然有頗盛之氣體放出，最後變成一澄清溶液，且化學組成亦已改變，此時已非焙粉之溶液，而為氯化鈉之溶液矣。此種變化稱為化學變化，通常稱之曰化學反應，或簡稱為反應。

試劑 (reagent)——凡一物質 (HCl 溶液) 能致一反應發生者，稱之曰試劑。在定性分析內，常用多種不同之試劑。有若干試劑適合一般之用。特分貯於瓶內備用，其瓶稱之曰試劑瓶。

化學方程式——上述之反應，吾人可用符號表示之：



此種表式稱之曰化學方程式。在 CO_2 之旁有箭號上指者，用示放出者為氣體。

沉澱——若干化學反應，能產生不能溶解之化合物，由溶液中分出下沉。例如硝酸銀溶液加入於氯化鈉溶液內，則產生一似凝乳狀之白色固體，其反應如下：

$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ 。此固體稱曰沉澱，在化學反應中，常在其下加劃一線，以與可溶化物相區別。

過濾——如將上項之沉澱與溶液移於濾紙上，則經過濾紙之溶液稱之曰濾液，其手續稱曰過濾。在濾紙上之固體，稱曰沉澱或殘渣 (residue)。

溶劑及溶質，——如將食鹽加於水中，食鹽則不見，是乃溶解於水中，成為一種溶液，或稱為均勻 (homogeneous) 混合物。固體被溶解於液體內，

此液體 (H_2O) 稱曰溶劑 (solvent), 被溶解之固體 ($NaCl$) 稱曰溶質 (solute)。

、飽和及過飽和溶液——溶劑在一定溫度下, 例如 $25^{\circ}C$. 祇能溶解一定量之溶質, 如多加食鹽必不能溶解。故在該溫度下, 被溶解溶質與未被溶解溶質在平衡狀況。此種溶液, 稱為在 $25^{\circ}C$. 時之飽和溶液。如將溶劑之溫度升高, 達於沸點, 多加溶質, 在許多情形下, 較多之溶質亦可溶解。又如將溫度漸降至 $25^{\circ}C$., 該溶劑可含有之溶質比在 $25^{\circ}C$. 時所能溶解之量為多, 此種溶液稱之曰過飽和 (supersaturated) 溶液。過飽和溶液通常不穩定, 將過量之溶質搖動或加入晶體之溶質, 則易於產生沉澱。

膠質懸置體——真溶液 (true solution) 係一種均勻混合物, 其所含之溶質, 大概為單獨存在之許多分子, 或為甚小之集合分子羣。如將硫化銻通入於白砷 (white arsenic) 弱酸性溶液中, 則現一黃色之溶液。此溶液甚清, 可經過濾紙, 依肉眼所能判斷, 似係一真溶液。如將此溶液加熱, 並加入 HCl , 則成一黃色之 As_2S_3 沉澱; 但從來無真溶液可由加入 HCl 而產生 As_2S_3 沉澱者, 因 As_2S_3 在鹽酸中比在水中, 較易溶解也。如取此在外觀上類似之真溶液一滴, 置超顯微鏡 (ultramicroscope) 下檢視之, 將發現在水內含有無數極小之 As_2S_3 微粒懸置於溶液中。此種懸置體稱之曰膠質懸置體 (colloidal suspension)。凡沉澱分為極細, 並可經過濾紙, 且具有若干接近真溶液之特性者, 總稱之曰膠質懸置體。此點於嗣後遇有膠質懸置體時, 將重詳論之。

浸漬——當一化學反應產生一不能溶解之化合物或沉澱, 如將其溶液溫度提高而漸冷之, 可將該沉澱集成為較大之微粒, 此種方法稱之曰浸漬 (digestion)。分為極細之沉澱, 可利用浸漬法, 直使其集成為較大之微粒, 而能存留於濾紙之上。

傾瀉——如由一沉澱物, 傾倒其溶劑, 而使沉澱仍留於容器內, 此種手續稱之曰傾瀉 (decantation)。

洗滌沉澱——沉澱有保留或取原來溶液之可能, 如非經洗滌, 直至澄清此項溶液, 則不能得一純粹之殘渣。例如 HCl 溶液加於 $AgNO_3$ 溶液內, 則得 $AgCl$ 沉澱。經過濾後, 此沉澱能保留若干原有之 $AgNO_3$ 或 HCl , 或所變成之 HNO_3 。故須經充分洗滌, 以摒除此雜質。洗滌最好之方法, 乃每次用若干分量之蒸餾水沖洗之, 先將一份之水濾乾後, 繼另加其他一份, 每

次洗滌能除去若干成分之雜質，故用水較少，次數較多，比之用水較多次數較少之洗滌，尤為有效（此乃平衡原理之一種應用，參閱後此本原理之討論，當更瞭然）。有時傾瀉法用於洗滌沉澱，亦屬便利，尤以沉澱可閉塞濾紙孔隙者為然。

游離度——普通化學內，對於游離已加以討論，學子對此諒有大概之認識。凡任何物質溶解於純粹水中，該物質對於溶劑之物理常數必有一定之效應（effect）。如其凝固點降低，沸點提高，及浸透壓力（Osmotic pressure）增高，又如係電解質（electrolyte），對電流之阻力，亦將減低。測量上列任何四項效應之一，即可用以決定游離度（degree of ionization），其中如降低凝固點一項，將利用以解釋決定游離度之方法。

如將一克分子量蔗糖（ $C_{12}H_{22}O_{11}=342$ 克）溶解於 10 仟克之水中，其溶劑凝固點即將降低 0.185°C 。又如將一克分子量之葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6=180$ 克），或甘油（ $C_3H_5(OH)_3=92$ 克，或酒精（ $C_2H_5OH=46$ 克）溶解於 10 仟克之水中，吾人亦得同一降低凝固點之結果，即降低 0.185°C 。如用上列各物質克分子量之一半，溶解於 10 仟克之水內，則凝固點亦祇降低一半，即 0.185°C 之半，為 0.093°C 。如用四分之一克分子量，吾人當得四分之一凝固點之降低。又如用上列各物質同一重量，如各用 100 克，則各種凝固點之降低，均不相同。

Avogadro 氏之假說云：等體積之氣體，在同一溫度及壓力情況下，其所含分子之數目亦必相等。Van't Hoff 氏將此假說申說於溶液，並決定：凡被溶解之物質具有同分子濃度者，其性質亦近似於氣體。將物質在氣體狀態及在液體狀態時加以研究，則得一結論。凡等分子量之物質不論其在氣體，液體，或固體狀態，其分子之數必相等。如此為真確，則凝固點度數之降低，在於溶液內分子或質點（particle）數目之多寡，而不在於被溶解物質之重量，至為明顯也。

如將任何一克分子量之酸，鹼，或鹽類溶解於 10 仟克之水內，則凝固點之降低，變為不規則。凡各物質在一克分子量內所含分子數恆相等，故一克分子量之蔗糖，葡萄糖，甘油，及酒精之分子數亦同。凝固點之降低，與存在溶液內質點之數目有關，則酸，鹼，及鹽類等物質之分子在溶液內，有一部份分解為遊子，使溶液內質點之數目增加，是為理所當然。故酸，鹼，鹽類等對於沸點及浸透壓力亦可發生不規則之增加，對電阻則發生不規則之減低。凡

此種種，可得一結論：即上列物質中有一部分之分子分離為遊子，使被溶解物質之質點數目增加。

如取一克分子量氯化鈉 ($\text{NaCl} = 58.46$ 克) 溶解於 10 仟克之水中，其凝固點將變為 -0.35°C 。如氯化鈉未游離，其凝固點當為 -0.185°C 。故此中顯然有足量分子游離，使質點之數增加 $0.35/0.185$ 倍或 1.89 倍。以氯化鈉言之，因其能游離，其質點之數目增加，比之不能游離之物質蔗糖，葡萄糖，甘油，及酒精等增多 1.89 倍。在任何化合物之一克分子量內，分子之數目既屬相同，則此分子數目，吾人可假定任何一數，其假定數將無往而不相同。吾人假定一分子量內含有 100 個分子，在不能游離之物質：蔗糖，葡萄

表一 普通酸，鹼，及鹽類在溫度在 18°C 。及 0.1M 。溶液時之游離百分比及其常數。

酸 鹼 及 鹽 類		游	離	游 離 百 分 比	游 離 常 數 K
鹽	酸	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$		92.0	K_1^*
硝	酸	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$		92.0	K_1^*
苯	酸	$\text{HCHO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CHO}_2^-$		4.5	$K_1, 2 \times 10^{-4}$
醋	酸	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$		1.34	$K_1, 1.8 \times 10^{-4}$
硫	酸	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$		90.0	K_1^*
草	酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$		40.0	$K_1, 3.8 \times 10^{-2}$
碳	酸	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$		0.12	$K_1, 3 \times 10^{-7}$
氫	硫	酸	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	0.05	$K_1, 9 \times 10^{-8}$
磷	酸	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$		27.0	$K_1, 1.1 \times 10^{-2}$
水		$\text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$		0.0000001	$K_1, 1 \times 10^{-14}$
氫	氫	化 鈉	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	90.5	K_1^*
氫	氫	化 鈉	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.31	$K_1, 1.8 \times 10^{-5}$
氫	氫	化 鈣	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2\text{OH}^-$	75.0	$K_1, 3 \times 10^{-5}$
單	價	鹽 類	$\text{KCl}, \text{NaNO}_3, \text{N}, \text{H}_4\text{Cl}, \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	80—85	
單	價	二價鹽類	$\text{CaCl}_2, \text{K}_2\text{SO}_4$ 等。	70—75	
二	價	鹽 類	$\text{MgSO}_4, \text{CuSO}_4$ 等。	35—45	

*表游離度太大以產生一游離常數。

糖、甘油、及酒精等溶液內祇有 100 個之質點。但就氯化鈉言之，比 100 個之數將大 1.89 倍，或即有 189 個質點存於溶液內。如 89 個氯化鈉分子游離，將得 178 個游子，尚有 11 個未游離之分子，合計共為 189 個質點。換言之，100 個分子中，有 89 個游離，故氯化鈉游離度為百分之 89。研究沸點及浸透壓力不規則之增加，及電阻不規則之減低，則可得和諧一致之結果。

普通酸、鹼，及鹽類之游離度，係由上列一種或數種方法決定之。下列表 1 表示普通酸、鹼及鹽類在 0.1M. (克分子) 溶液時之游離百分比。

上表之研究，極饒興趣，吾人早知醋酸係一弱酸，用以為醋，約含百分之五之醋酸溶液常用之於調味及烹調食物，但並無用百分之五之鹽酸或硫酸溶液供如是之用途者。上表具一可相信之理由，即凡酸游離之百分比愈大，則其酸愈強。此點對鹼亦然。故吾人用氫氧化鉍弱溶液供醫藥之用，且供內服之用；但吾人向未用氫氧化鈉或氫氧化鉀供同一之目的，其理由正如上述。又堪注意者，即各鹽類游離度之變更，並不如酸及鹼變更之顯著。簡言之，多數鹽類游離度均頗高，故吾人未嘗稱強鹽類或弱鹽類，而對酸及鹼則稱強酸或弱酸，強鹼或弱鹼也。對此普通之規則，亦有少數例外，惟各種鹽類之游離度均高，此點必須留意。 HgCl_2 在 0.1 M. 溶液時，其游離約百分之 0.01，至 HgBr_2 ， HgI_2 及 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 之游離則更少。

化學平衡——如將 KNO_3 溶液加於 NaCl 溶液內，則變成若干 KCl 及 NaNO_3 ；但 KCl 與 NaNO_3 又可起作用，再變為 KNO_3 及 NaCl 。此可用一方程式解釋之：

$\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NaNO}_3$ 。式中箭頭向兩端指示，乃表此種係一可逆 (reversible) 反應，當反應達到平衡時，其反應之速率向任何一端均相等。凡反應除非其發生反應之物質變成沉澱，或揮發，或由其他方法而被移去，多少總含有可逆反應。

上列反應既為可逆反應，但何時始可終止？依據游離之理論，下列諸游子： K^+ ， NO_3^- ， Na^+ 及 Cl^- 定存在於上列溶液中。此種游子在溶液中至為活躍，故正游子與負游子恆互相接觸而成分子，變為 KCl ， KNO_3 ， NaCl 及 NaNO_3 四種鹽類。此種反應，絕不停止，但結局漸達到一種情形，即在同一單位時間內，有 KNO_3 及 NaCl 分子產生，同時亦將有同數之 KCl 及 NaNO_3 分子產生。在此情況之下，意即向右邊反應之速率與向左邊反應之速率相等，而此四種鹽類之濃度維持不變，如此之情況，稱之曰化學平衡 (Chemical

equilibrium)。

游子平衡——如 HCl 氣體溶於水中，其一部分之分子將游離為 H^+ 游子及 Cl^- 游子。惟此種游子互相接觸而變成 HCl 分子，其結局漸達到游子平衡狀態。在此情狀之下，於一單位時間內，有若干分子產生，同時亦有同數之分子游離為游子，此種情形可用下式解釋之： $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+, \text{Cl}^-$ ，如此之情況，即稱之曰游子平衡 (ionic equilibrium)。吾人應注意者，平衡狀態並非停止狀態之謂，乃作用與相反方向之反作用相等也。

質量作用——(Gulbery 及 Waage 二氏由探討化學平衡現象，證明如將反應物 (reacting substance) 之濃度增加，則化學反應之速率亦隨即加速。在 $\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NaNO}_3$ 一方程式中，如將 KNO_3 或 NaCl 或二者之濃度同時增加，或將 KCl 或 NaNO_3 或二者之濃度同時減少，可使反應向右邊之速率加快。反而言之，如將 KCl 或 NaNO_3 或二者之濃度同時增加，或將 KNO_3 或 NaCl 或二者之濃度同時減少，則可使反應向左邊之速率加速。故一反應之速率與反應物之克分子濃度成正比例。是為質量作用定律 (law of mass action)。

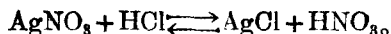
在 $\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NaNO}_3$ 一方程式中，其四種物質克分子量之濃度，吾人可用 A, B, C, D 代表之。 KNO_3 及 NaCl 互起作用，由於某種化學力，以 F 代表之，又 KCl 及 NaNO_3 互起作用亦由於某種化學力，以 F' 代表之。故促進化學反應向右邊前進之因數為 $A \times B \times F$ ，又使反應向左邊前進之因數為 $C \times D \times F'$ 。當反應達到平衡狀態時，則向任何一端反應之速率必相等，即 $A \times B \times F = C \times D \times F'$ 。如將方程式之兩端，均以 $C \times D \times F$ 除之，則得：

$$\frac{A \times B}{C \times D} = \frac{F'}{F}$$

吾人可作一合理之假定，即化學力使任何兩種物質互起作用，常具有一常數力，故 F 及 F' 係一常數，又 $\frac{F'}{F}$ 為常數 K ，其表示式變為 $\frac{A \times B}{C \times D} = \frac{F'}{F} = K$ 。又 $\frac{A \times B}{C \times D} = K$ ，此為質量作用之數學式。

在方程式 $\frac{A \times B}{C \times D} = K$ 中，因 K 係代表一常數，如將 A 增加， B 必需減

少，或 $C \times D$ 之乘積必須增加。如互相作用物質之濃度有一種增加，則與起作用物質之濃度必須減低，或其生成物之濃度乘積必須增加。此定律在化學反應上極有價值，其優點常被利用。例如由硝酸銀溶液內，銀鹽可完全使其沉澱而成為不能溶解之氯化銀，所需要者祇加一過量之鹽酸，其他均可不變也。

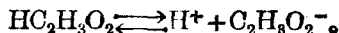


又如欲將酸性碳酸鈉分解之，亦可用鹽酸處理之。如將溶液煮沸以除去反應時生成物 (product of reaction) 之二氧化碳，其變化尤可使其接近圓滿：



反而言之，一種反應可由增加任何一種反應物之濃度，或減少任何一種生成物之濃度，則反應可使之幾達於完成境地。

游離常數——如將醋酸溶解於水中，可以游離，且當下列二反應之速率相等時，則可達到游離平衡：



如 C_1 代表正游子 (H^+) 之克游子濃度， C_2 代表負游子 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) 之克游子濃度，又 C_3 代表未游離分子之克分子濃度，則 $C_1 \times C_2 \times F - C_3 \times F'$ 。又 $\frac{C_1 \times C_2}{C_3} = \frac{F'}{F} = K$ ，或 $\frac{C_1 \times C_2}{C_3} = K$ 。

意即正負游子之克游子濃度乘積，如被未游離分子之克分子濃度除之，而得一常數。此常數稱之曰游離常數。此對於弱酸及弱鹼，在其實驗錯誤以內，係一真實常數；但對於強酸，強鹼，及鹽類溶液，則稍有變動。關於此點，有若干理論求進一步以解釋此變動，因在強酸，強鹼，及鹽類溶液內，有高濃度之正負游子，當然可假設當正游子與負游子起作用時，在其作用範圍內隨時正游子或負游子有過量之可能。此種不平衡之濃度，將發生不平衡之電力效應。Debye Huckel 之理論，對於修三年級化學之學生，似嫌過於複雜，此處暫不提及。如欲解釋此種假定游離常數之變動，可歸於不平衡之效應，由於各正負游子因不平衡之濃度在其範圍內所起作用而來也。

游 離 習 題

1. 0.1 M (克分子) 之 NH_4OH 溶液，在溫度 18° 時，有百分之 1.31 游離 ($\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$