

现代酸—碱理论概论

〔美〕H·L·芬斯顿

A·C·雷赫特曼 著

瞿伦玉 林文庄

陈亚光 林旭辉

译

东北师范大学出版社

现代酸 碱理论概论

（第二版）王德成、王德成

（第一版）王德成、王德成

王德成、王德成
王德成、王德成
王德成、王德成

·

北京理工大学出版社

现代酸—碱理论概论

〔美〕 H. L. 芬斯顿 A. C. 雷赫特曼 著
瞿伦玉 林文庄 陈亚光 林旭辉 译

现代酸—碱理论概论

XIANDAI SUAN—JIAN LILUN GAILUN

〔美〕 H. L. 芬斯顿 A. C. 雷赫特曼 著

瞿伦玉 林文庄 陈亚光 林旭辉 译

责任编辑：关广庆 封面设计：项光华 责任校对：邢喜林

东北师范大学出版社出版 吉林省新华书店发行
(长春市斯大林大街110号) 东北师范大学出版社激光照排中心制版
(邮政编码：130024) 长春市第四印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32 1990年10月第1版
印张：7.75 1990年10月第1次印刷
字数：195千 印数：0 001—1 000册

ISBN 7-5602-0491-0/O·51 (压膜) 定价：2.10元

内 容 简 介

本书是根据 H. L. 芬斯顿和 A. C. 雷赫特曼合著的《现代酸—碱理论概论》一书翻译的。该书内容共分为六章：历史背景，布罗斯特—劳里理论，溶剂体系理论，路易斯理论，厄萨诺维奇理论及酸—碱反应和氧化还原反应之间的关系，以及各种酸—碱理论的统一和实验检验方法等。

本书可供综合大学、高等师范院校、工科院校化学专业的师生，以及中学化学教师和科学技术人员参考。

译 者 的 话

酸—碱理论是化学科学中的基本原理之一。

本书是一本反映现代酸—碱理论的最新专著,以新观点引人瞩目。作者把所有化学反应归结为电荷迁移反应,从而把酸—碱反应和氧化还原反应统一起来,这种统一的酸—碱理论是以大量实验事实为依据的。从统一的酸—碱理论来看,在化学中的化合物都可看成是酸—碱加合物,所有的化学反应都属于酸—碱反应。因此,研究酸—碱理论,掌握酸—碱反应的本质和规律,是化学理论研究的重要内容。

酸—碱概念的产生和发展大约经历了三个世纪,随着生产与科学技术的发展,酸—碱概念也得到不断的变革和扩展。本书对各种酸—碱概念和理论产生的历史和发展进行了全面的论述,内容丰富,材料新颖,堪称为一本酸—碱理论新观点的专著。

为了便于读者深入研究,作者在各章内容中引证了大量原始文献,全书共有参考文献 500 篇。

为了读者方便,书后附有英文中文人名对照索引供查用。

译者虽努力使译文尽量符合作者原意,并流畅易懂,但限于水平,错误与不当之处在所难免,恳请读者不吝批评指正为谢。

译 者

1988 年 8 月于长春

前 言

本专著是根据下面两个内容为前提的研究成果:(1)所有的化学反应都是电荷迁移反应;(2)在含水的介质中,水分子的聚集在电荷迁移过程中起着直接的作用。我们对已被人们所接受的酸—碱理论的历史和发展作了评论性回顾,所有的酸—碱概念和分类,在它限定的范围内都是正确的。

在第一章历史背景中,介绍了由观察实验来论述酸和碱的分类,电离理论,无水碱和含水碱以及假酸。布罗斯特—劳里的理论,酸度函数和根据质子亲合势讨论在气相中的酸度和碱度都在第二章中讨论。第三章介绍了溶剂体系论,在质子溶剂中(除水以外)的反应,质子惰性的酸—碱反应,有关电子结构,熔体中的酸和碱以及离子移变作用。路易斯的理论在第四章论述。第五章介绍了厄萨诺维奇的理论,同时对他观察到的酸—碱反应和氧化—还原反应之间的相互关系也进行了论述。

虽然布罗斯特—劳里和路易斯的观念受到普遍的承认,然而最有概括性和广泛性的理论是厄萨诺维奇理论,因为他明确地认为,氧化—还原过程就是酸—碱反应,同时,他仔细地考察了质子论和电子论,从而揭示了酸—碱化学和氧化—还原化学之间的密切联系。可是,厄萨诺维奇理论,对氧化剂和还原剂各自为酸和碱的思想,既没有提供实验证据来证实他的思想,也没有提出类似于在质子论中的质子迁移作用,和电子论中配位作用那样普遍的机理,或特定的依赖于结构的现象。

关于氧化剂都是酸这种假说的实验在第六章论述。测量酸度

的各种常规方法,即 pH 测量和酸—碱滴定都被用来测定氧化剂的酸度。而且还阐述了纸条电泳实验,为证实氧化剂的酸度提出了一种机理。

重铬酸根离子(或者,更正确地说,是重铬酸盐和铬酸氢盐的混合物)在水溶液中,随着浓度的增大,pH 仅稍微降低,显然它具有类似于弱酸的行为。但是,这种可见的变化,仅仅是酸度实际升高的一小部分,因必须克服德科—赫克尔效应和改变液—接电势效应,这两种效应都有助于使 pH 升高的趋势。在不同 pH 的支持电解质的介质中,采用含有 Cr(VI) 的物质,做了纸条电泳实验,揭示了迄今尚未报导过的现象,即在 pH 较低的条件($\text{pH} < 2$),有相当低的离子迁移率占优势的物质存在。

在水溶液中,由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 的存在,使对快速质子迁移的格罗丢斯(Grotthus)机理被提出了。同时认为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 有“水合氢离子化作用”(hydroniumation)的物种存在,从而解释了在 pH 测量中观察到酸度的增加,以及在电泳实验中观察到低的迁移率这两种现象产生的原因。

我们对帮助讨论并提供建议的纽约城大学布鲁克林学院化学系的奥列斯特·波波夫耶奇,约瑟夫·格利克斯坦和伊文·特·威廉斯以及纽约城大学昆斯学院化学系的罗伯特·柯尔比表示感谢。作者 H. L. 芬斯顿对京都大学分析化学系的泰蒂罗·富吉纳加给予他的鼓励表示深切的谢意。

H. L. 芬斯顿

A. C. 雷赫特曼

目 录

第1章 历史背景	1
1.1 早期的酸碱概念	1
1.2 电离理论	5
1.3 无水碱和含水碱	10
1.4 假酸	13
参考文献	18
第2章 布罗斯特-劳里理论	21
2.1 酸碱定义	21
2.2 酸碱反应	25
2.3 酸碱强度	28
溶剂的酸度和碱度	30
酸碱电荷类型	36
2.4 在浓酸溶液中的酸度 酸度函数	47
2.5 气相中的酸度和碱度 质子亲合能	57
2.6 布罗斯特-劳里理论的优缺点	66
参考文献	67
第3章 溶剂体系理论	77
3.1 在液氨和其它质子化溶剂中的反应	77
3.2 质子惰性的酸-碱反应	82
3.3 电子结构和溶剂体系理论	87
3.4 熔体中的酸和碱	90
3.5 给予体-接受体的酸和碱 离子移变作用	93
3.6 溶剂体系理论的优缺点	98
参考文献	98

第 4 章 路易斯理论	101
4.1 路易斯的酸碱定义	101
4.2 早期路易斯表述的缺点	114
4.3 路易斯理论的量子力学表述	116
4.4 路易斯理论的定量状况	123
密切相关体系中的酸碱强度	125
研究酸碱强度的一般方法	127
软硬酸碱	131
E—C 方程	140
给予数和接受数	143
参考文献	147
第 5 章 厄萨诺维奇理论及酸碱反应与氧化	
还原反应之间的关系	152
5.1 厄萨诺维奇理论	152
5.2 氧化还原和酸碱概念之间的关系	158
布罗斯特—劳里理论	158
溶剂体系理论	169
路易斯理论	170
5.3 结论	180
参考文献	180
第 6 章 实验检验方法及各种酸碱理论的统一	184
6.1 试剂的制备	186
水	186
酸和碱的贮液	186
氧化剂贮液	187
支持电解质的贮液	187
试样溶液	188
缓冲溶液	188
6.2 方法与设备	189
pH 的测量	189

在无盐桥的电池中测量电动势	191
pH 滴定	193
电泳实验	193
6.3 结果与讨论	195
重铬酸盐	195
高锰酸盐	218
铁离子	221
结论	229
参考文献	230
人名索引(英中文对照)	233

第1章

历史背景

三个世纪以来,酸与碱的本质以及它们之间的关系一直是科学研究的课题。我们希望本书能对酸碱概念给予解答和说明。

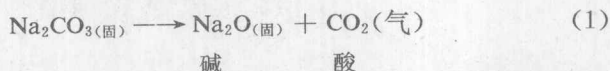
1.1 早期的酸碱概念

“酸(acid)”这个词由拉丁文“acetum”衍生而来,其词意为酸性的植物汁液,如醋。“碱(alkali)”这个词来源于阿拉伯文的“alkalja”,其词意是植物的灰分,是“base”的前身。

早期的酸碱分类是以实验现象为根据的^[1-6]。例如,酸是具有酸味、能溶解于水、并能溶解其他物质的一类物质。波义尔又补充了酸的性质。酸能从硫化物溶液中沉淀出硫,能使蓝色的植物染料变为红色。酸与碱接触时就会失去上述特性。而碱则具有一些可以与酸对比的特性,如:碱能溶解硫和油类,有润滑感,可使植物染料变成蓝色。碱与酸接触时也会失去这些特性。

1648年,格劳伯认识到,酸与碱这些截然不同的性质是这两类物质根本“对立”的必然结果^[7]。第一次指出盐是酸碱反应的产物的人也是格劳伯。1744年,鲁利把成盐的概念应用于酸与一大类他称之为“碱(base)”的物质之间的反应,这一大类物质包括碱(alkalies,钠和钾的氢氧化物和碳酸盐),碱土金属的氢氧化物和碳酸盐、金属和一些油类^[1,7]。“碱(base)”这个词来自实验观察到的

结果:上述物质与酸反应的产物在受热时分解成一种挥发性的酸性物质和一种不挥发的碱性残渣^[3],例如:



两年以后,威廉·路易斯也得出了相同的结论:酸和某些物质之间的典型反应是盐的生成反应^[7]。

17 世纪中叶,波义尔试图把酸的性质,特别是酸味,归因于酸的质点。他认为酸的质点是锐利的。莱默利发挥了波义尔的观点。他把碱形象地比作多孔物质,并把酸碱之间的反应看成是锐利的酸质点穿进多孔的碱。

到 18 世纪,人们把研究的重点从试图解释酸的性质转移到寻找“酸素”。所谓的酸素就是所有酸都具有的一种元素或几种元素结合而成的原子团^[2]。许多化学家都接受了鲁利的观点,即碱是一类组成不同的物质,除了能与酸反应而生成盐这一共性外,它们之间几乎没有相同之处。所以当时没有进行寻找“碱素”的工作,而且直到 19 世纪对碱性质的研究也没有多少兴趣。

1774 年,普里斯特利提出二氧化碳(“挥发的”或“脱燃素的空气”)是酸素的观点。这种观点建立在二氧化碳具有与“燃素”进行反应的能力基础上,而这些“燃素”是从其他物质燃烧而来的。继而科学界发现,碳和氧是所有有机酸的组成成分。这一发现似乎确证了普里斯特利的观点,但是只有少数人接受这种观点。

第一个被广泛接受的酸碱理论是在拉瓦锡的氧化实验中形成的。拉瓦锡发现一般的酸常常是非金属和氧燃烧的产物。他在 1777 年提出,元素氧* 可作为长期寻找的酸素,而且它是所有酸的必要组成元素^[1-7]。他将酸定义为氧和一种非金属元素的化合物,这些非金属元素可以是碳、氮、磷或硫等,而盐的形成则被看作

* “oxygen 氧”(酸的构成物质)是拉瓦锡创造的^[2,3]。

是酸碱反应的特征。

拉瓦锡非常相信他的结论,以致在没有任何实验证据的情况下把盐酸(氯化氢)重新命名为“含氧盐酸”,并坚持认为盐酸中含有氧元素。戴维试图为此提供证据。他在1810—1815年几年间进行了大量的工作,但都没有在盐酸中检测到氧。由此他认为盐酸是不含氧的,而且氧也不是酸素。在以后的几年中,其他的学者也对各种各样的酸进行了实验,证实了戴维的结论,并在1830年完全证实了无氧酸的存在。

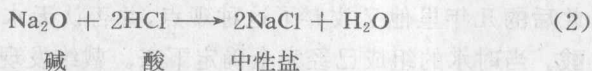
尽管有一些反对意见,但是拉瓦锡早期试图把酸化学系统化的想法对我们是有影响的,这影响既不能被缩小,也不能被否认。在某种意义上,酸中都含有氧的理论仍然存在着。“酸”和“氧”这两个字在许多种语言中都具有相同的词根,如德语的“Säure”和“Sauerstoff”,俄语的“Kislota”和“Kislород”,和希伯来语的“Chumtzah”和“Chamtzan”^[6]。

否定含氧理论的大量事实使化学家们又回到没有酸素的理论中。在戴维实验后的20年中,关于酸的本质问题成了激烈论战的焦点^[1-7]。在1815年,戴维提出不存在单一的酸素,酸性与其说是特定元素存在的结果,不如说是物质中元素排列组合的结果。但在此后的几年里他又放弃了这种观点,并否认无水五氧化碘是一种酸。当时水的组成已经完全确定下来。戴维发现五氧化碘在与水结合之后才表现出酸性,这使他相信,氢是所有酸的必要组成元素。1815年,杜隆测定了草酸中的氢,并观察到含氢酸与金属(碱性)氧化物反应生成了无水的盐和水,由此他得出相同的结论。

许多学者不接受戴维和杜隆的观点。因为这样的定义不能把许多具有明显酸性的物质,如无水三氧化硫,包括在酸中,尽管它们的水合物如硫酸被看作是酸。盖吕萨克改进的含氧理论把含氧酸的酸性归因于氧,氢碘酸的酸性归因于碘,氢氰酸的酸性归因于氰根,以此类推。盖吕萨克把无氧酸称为“氢酸”。1826年,博斯多

夫指出,卤化物与石蕊的酸性反应可以证明非金属氧化物和卤化物在性质上有一定的相似性,并以此来证实盖吕萨克的观点。他还发现,碱金属的卤化物能使石蕊变成蓝色,他认为这些卤化物具有一定的碱性。他又根据后来的许多实验提出了“类酸”和“类碱”的概念。类酸和类碱与石蕊的作用与酸和碱与石蕊的作用相同。氯化汞、氯化铂以及三氟化硼是类酸,而碱金属卤化物则包括在类碱中。

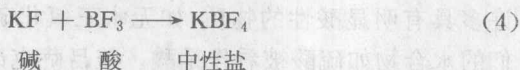
伯齐利乌斯也相信改进的含氧理论,并把它与他自己的二元论电化学概念结合在一起。二元论电化学是后半世纪中重要的理论,也是离子理论的前驱。伯齐利乌斯不完全赞同盖吕萨克的观点,因为该观点不能对盐酸与水比较时显示出强酸性这一事实给与满意的解释,而水是含有电负性更大的氧原子的中性物质。他把酸定义为具有过剩负电性的物质,把碱定义为具有正电特征的物质;并废弃了博斯多夫对类酸和类碱的分类(该分类认为物质在它们自己的类别中是酸和碱)。因此,伯齐利乌斯的酸包括硼、汞、氢和非金属的卤化物,以及非金属的氧化物;金属的氧化物和卤化物则是碱。在他看来,酸碱反应是带正电(碱性)的质点和带负电(酸性)的质点之间的电中和作用:



或者可以从带有正电性和负电性的原子来考虑:



伯齐利乌斯酸碱反应的另一种形式是卤化硼与碱金属卤化物的作用:



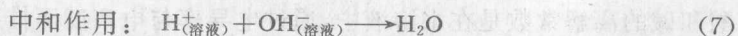
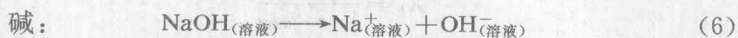
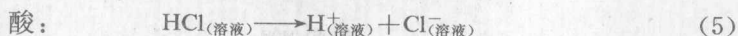
伯齐利乌斯的上述观点并没有阻碍 19 世纪 30 年代对戴维—杜隆氢理论的逐步承认。在 1838 年,利比格把酸定义为含氢的化

合物,其中的氢能被金属所取代。到1840年,这种观点被普遍接受并延续了近40年。在此时期内,没有相应的碱的理论得以发展。碱只被看作是酸的对立物,即能与酸反应生成盐的物质^[6,8]。而且,前面提到的酸概念以及酸碱概念都没有超出对酸碱行为的定性描述。

1.2 电 离 理 论

在1880年到1890年十年间,阿累尼乌斯和奥斯特瓦德使电离理论得到很大的发展。电离理论把溶液中的反应归因于其中有离子的存在。阿累尼乌斯在1887年把电离理论应用到酸和碱的定义中:酸是一种含有氢的物质,当酸溶解在水中时,能离解出氢离子和阴离子;碱是一种含有氢氧根离子的物质,碱在水溶液中能离解出氢氧根离子和阳离子。酸和碱的中和作用则是氢离子和氢氧根离子结合生成水和盐的过程。

(5)-(7)式概述了阿累尼乌斯的定义^[1,3-8,10]:



与前面所述的理论相比,阿累尼乌斯的酸碱理论在两个方面有所进步:根据化学组成来定义碱,而不再把碱看作是与酸作用的物质;对酸碱行为提出了定量的描述。当水溶液中的氢离子多于氢氧根离子时,水溶液为酸性;若氢离子少于氢氧根离子时,则为碱性;两种离子的浓度相同时则为中性。

物质在溶液中的离解作用使溶液具有导电性。因此,溶液的导电性可作为测定酸及碱强度的有效方法。由于电导率随物质离解性的增加而增大,那么测定出各种相同浓度的酸溶液的电导率就可以定量地比较这些酸的强度。能完全离解的酸和碱如HCl和

NaOH[(5)和(6)式]的水溶液表现出高的电导率,因此这些酸和碱被看作强酸和强碱。不能完全离解的酸和碱的溶液表现出低电导率,这是由它们的酸碱性较弱而至。酸碱离解被描述成一种动态平衡过程,在该平衡过程中,中性分子的离解速度等于离子结合成分子的速度:



将质量作用定律应用于(8)和(9)式就得到电离或离解常数(K_a ,酸的离解常数; K_b ,碱的离解常数):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (10)$$

$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} \quad (11)$$

式中的括号表示被括物质的浓度。(10)和(11)式与酸或碱的电离度 α 及它们的原始浓度 C 有关:

$$K_a = \frac{\alpha_{\text{HA}}^2 C_{\text{HA}}}{1 - \alpha_{\text{HA}}} \quad (12)$$

$$K_b = \frac{\alpha_{\text{MOH}}^2 C_{\text{MOH}}}{1 - \alpha_{\text{MOH}}} \quad (13)$$

酸和碱的离解常数是在水溶液中,通过电导率与电离度而推导出来的。离解常数提供了一种确定酸和碱在水溶液中的强度的方法。这种方法可用于酸度的测定、滴定和配制缓冲溶液(弱酸或弱碱与其盐的溶液)。电离常数与用指示剂和催化方法确定酸与碱的相对强度的方法密切相关。

阿累尼乌斯酸碱理论第一次解释了由中和作用而生成的盐常不是中性的这种现象。这些盐的水溶液或是酸性或者是碱性。例如, NH_4Cl 是 HCl 和 NH_4OH (用精确的阿累尼乌斯化学式书写)的反应产物,它的水溶液显弱酸性;而醋酸钠是 NaOH 和醋酸的反应产物,其性质与弱碱相似。习惯上,是用酸碱对(生成的盐)中的某