

pH与电滴定

I. M. KOLTHOFF
H. A. LAITINEN 著

科学出版社

7-4.228
128

pH 與 電 滴 定

I. M. KOLTHOFF
H. A. LAITINEN 著

王 鐸 安 譯

科 學 出 版 社

I. M. KOLTHOFF & H. A. LAITINEN
pH AND ELECTRO TITRATIONS

Second edition

John Wiley & Sons, Inc.

內 容 提 要

本書有四篇,包括三部分:

1. pH 的比色測定與電位測定;
2. 電容量分析(電位滴定與電導滴定);
3. 極譜分析。

在每一部分中,簡明地敘述了原理、設備和方法,並對它們作了討論。每篇內都有習題,共62個。書末附有實驗作業。

pH 與 電 滴 定

I. M. KOLTHOFF 著
H. A. LAITINEN

王 鐸 安 譯

科學出版社出版(北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第061號

商務印書館上海印刷廠印刷 新華書店總經售

1958年2月第一版 書號:1015 字數:155,000

1959年4月第二次印刷 開本:850×1168 1/32

(滬)2,496—5,495 印張:6 7/16

定價:(10) 1.20元

第 二 版 序

本書第一版發行於 1931 年，書名“ pH 的比色測定與電位測定。電計滴定綱要”，包含下列幾篇：

1. 酸-鹼指示劑與 pH 的比色測定。
2. pH 的電位測定。電位滴定。
3. 電導滴定。

上述各篇在本版中經全部校訂，並採入迄今的材料。（譯者按：第二版係在 1941 年開始發行，譯本所依據的原本係第二版第四次印刷的，在 1947 年 6 月。）此外，增加了第四篇，命名

4. 伏安法（極譜學）與電流滴定。

這些題目在純化學與應用化學中都認為很重要，Minnesota 大學每年連續三學期都作為學習化學的四年級生與研究生的選修課程。

在推薦適於這些課程的教本中，曾遭遇到過困難。包括有部分上述各題的大批書籍都可用。不過，所有這些書籍都太專門，不能用於初級課程中。本專論，用作三學期的教本，收集了上述各題理論的與實際的原理，學生們便可不必去購買許多那些價頗昂的參考書。

本教本中簡略地敘述了理論，學生須反覆查閱一般的物理化學教本及有關專題的專論，這在任何圖書館中都可得到。實驗技術的敘述簡明，但已足夠。使用的設備，是大多數化學實驗室中都找得到的。

為了理解各題的原理，書末增加了一個實習大綱。我們的經驗認為：如指示劑與緩沖溶液的製備這樣簡單的手續，應該包括進

去，我們經常覺察到學生們在這種初步工作中所表現的驚人的無知。

本書中的問題，不太簡單，要解它們，需對於電化學原理有透徹的了解。

希望較詳細研究各題的學生，可學習高等課程。在高等課程中有機會以多種商業上出品的現成儀器工作。不過，在學生們透徹了解這些原理並能利用簡單的設備裝置起他們自己的儀器之前，我們不鼓勵他們使用這類設備和盲從地遵循所附的說明書。

每週兩小時講課和四小時實驗，在三學期中可授完本專論中所討論的各項題目。

I. M. Kolthoff

H. A. Laitinen

Minneapolis, Minn.

Urbana, Ill.

目 錄

第 一 篇

pH 的比色測定 酸-鹼平衡

第一章 酸和鹼;水溶液的 pH	1
1. 電解質.....	1
2. 離子濃度和離子活度.....	1
3. 酸和鹼.....	4
4. 水的離解,反應的表示法;氫離子指數.....	6
5. 弱酸溶液和弱鹼溶液的反應.....	8
6. 鹽的水解.....	11
7. 熱力學(活度)常數與濃度常數.....	16
8. 弱酸及其鹽或弱鹼及其鹽的混和物中的反應. 緩沖溶液.....	18
習題	22
第二章 酸-鹼指示劑	24
1. 酸-鹼指示劑的顏色變化與顏色變化的 pH 範圍	24
2. 指示劑溶液的製備.....	26
3. 指示劑的濃度、溫度與介質對於變色域的影響	32
第三章 pH 的比色測定	35
1. 比色法原理. 選出的緩沖混和物系列.....	35
2. 用緩沖溶液的比色測定.....	41
3. 不用緩沖溶液的比色測定.....	42
4. 有色溶液——本身顏色的補償.....	48
5. 比色法中誤差的來源.....	50
關於指示劑的習題	57

第 二 篇

pH 的電位測定 電位滴定

第四章 電極電位.....	59
1. 金屬電極的電位.....	59
2. 汞齊電極.....	62
3. 氫電極.....	63
4. 甘汞電極.....	65
5. 氧化電位.....	65
6. 原電池的電動勢.....	73
7. 液體接界電位.....	76
8. 參比電極(標準半電池)的使用.....	77
9. 關於電動勢的習題.....	78
第五章 電位測定技術.....	81
1. 測定電池電動勢的補償法原理.....	81
2. 電位測定的一般設備.....	82
3. 電位計體系.....	84
4. 電子管法.....	87
5. 參比電極.....	90
第六章 氫離子活度的電位測定.....	93
1. 氫電極.....	93
2. 醌氫醌電極.....	98
3. 氧電極與空氣電極.....	103
4. 金屬-金屬氧化物電極.....	104
5. 玻璃電極.....	106
第七章 電位滴定.....	110
1. 電位滴定理論. 等當電位.....	110
2. 滴定曲線.....	112
3. 電位滴定中等當點的檢定.....	116
4. 特殊測定.....	121

電位法中的習題	122
---------------	-----

第 三 篇

電 導 滴 定

第八章 電導滴定	124
1. 電導滴定原理	124
2. 電導滴定的操作	127
3. 電導滴定應用於酸-鹼反應	130
4. 電導滴定應用於形成沉澱與絡合物的分析	138
習題	142

第 四 篇

伏安法(極譜學)與電流滴定

第九章 伏安法的基本原理 ^[1]	144
1. 電流-電壓曲線的一般特徵	144
2. 殘餘電流	149
3. 決定擴散電流的因素, Ilkovic 方程	151
4. 沒有無關電解質時的極限電流	155
5. 能够以極譜法測定的物質	156
6. 電流-電壓曲線上的極大	160
7. 極譜波的分析, 半波電位	162
第十章 用在伏安法中的設備和技術	166
1. 電設備	166
2. 毛細管的製造與滴汞電極	168
3. 鉑微電極	170
4. 電解池	170
5. 伏安法測定的一般技術	172
第十一章 電流滴定	174
1. 電流滴定原理	174
2. 電流滴定的優點與限制	176
3. 電流滴定的操作	179

關於伏安法的習題	180
實 習	
指示劑	182
電位法	182
電導滴定	183
伏安法與電流滴定	184
對數表	185
文獻著者索引	190
內容索引	192

第一篇

pH 的比色測定 酸-鹼平衡

第一章

酸和鹼;水溶液的 pH

1. 電解質: 溶於水中的電解質, 或多或少離解成離子(Sv. Arrhenius 的學說)。一克分子離解的部分, 稱為電離度。可在強電解質和弱電解質之間作一區別。按現代對於電離的見解, 強電解質在水溶液中完全離解, 而在弱電解質的溶液中, 有未離解的分子。兩者間的區別不很鮮明, 有許多中間情況。例如, 雖然在 1N 的鹽酸溶液中, 有未離解的分子, 鹽酸仍被看作為強電解質, 這些分子的濃度, 和離子的濃度比較起來很小, 鹽酸實際上可看作完全離解了。鹼金屬和鹼土金屬的鹽、鹼金屬的氫氧化物、以及像過氯酸、氫鹵酸及硝酸等各種無機酸, 都屬於強電解質。有機的酸和鹼, 都是弱電解質, 雖然, 在可比較的條件下, 它們的電離度相差頗大(參看第一章第五節)。

2. 離子濃度和離子活度: 強電解質是完全離解的, 因此強電解質溶液的離子濃度等於它的分析濃度。所以在 0.1 M 的鹽酸溶液中, $[H^+]$ 等於 $[Cl^-] = 0.1$ (方括號中的符號代表離子濃度); 在 0.1 M 的氯化鋇中, $[Ba^{++}] = 0.1$, $[Cl^-] = 0.2$ 。若 α 為 1-1 價的弱電解質 1 克分子離解成離子的部分, c 為它的分析濃度, 以克分子/升計, 則 αc 為溶液中離子的濃度, $(1 - \alpha)c$ 為未離解的分子的濃度。

在對化學平衡的謹嚴討論中，必須了解：平衡狀態不是以各成分的容積克分子濃度而是以相應的有效濃度或活度決定的¹⁾。

在非電解質的稀溶液中，可以認為活度與濃度成正比。因為比例因數為未知，習慣上乃假設非電解質的活度等於它的濃度。應當了解：溶劑的組成改變，將引起被溶解的組分真正的活度改變。

照例，中性鹽都減低非電解質在水中的溶解度，因而，溶質的活度係數相應地增加。另一方面，酒精之加到一個有機酸的溶液中，照例增加有機酸的溶解度，溶質的活度係數相應地減低。本書中在一般的和簡單的推導中，都假設在非電解質的稀的水溶液中，濃度和活度相同。

在無限稀釋的電解質溶液中，認為離子的活度等於它相應的濃度。這對於一定濃度的溶液，不再適用，由於離子的高度電荷，彼此間有巨大的力（離子間力）作用着；因而，在一個陽離子的附近，有比同符號的離子較多的陰離子，同時，有比陰離子較多的陽離子，在某個陰離子的附近。由於稀溶液中離子間的效應，離子的活度係數隨離子濃度的增加而減低。

離子的濃度 c_i 與活度 a_i 間有下列關係：

$$a_i = c_i f,$$

此處的 f 代表所謂的活度係數。

Debye 和 Hückel 從理論上導出：在很稀的溶液中，離子的活度係數可用下式計算：

$$-\log f = Az_i^2 \sqrt{u},$$

此處的 A 是一常數，它是溶液的介電常數的函數。在水介質中，室

1) 對於活度的一般熱力學論述，例如，見 G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1923; 下列一書中有廣泛的討論，F. H. MacDougall, *Thermodynamics and Chemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1939.

溫時 A 約等於 0.5 (15° 時, 0.495; 18° 時, 0.498; 25° 時, 0.501), Z_i 是離子的價。這一因數在方程中是平方, 因此, 顯然, 以一個二價離子為例, 它的活度就比一價離子的活度隨離子強度而減低得多。 u 表示所謂的離子強度, 是 G. N. Lewis 所引用的一個辭。它的數值決定於離子的濃度和價。若 c 代表離子濃度, 則

$$u = \frac{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \cdots + c_n z_n^2}{2} = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

0.01 M KCl:

$$u = \frac{0.01 z_K^2 + 0.01 z_{Cl}^2}{2} = 0.01;$$

0.01 M BaCl₂:

$$u = \frac{0.02 z_{Cl}^2 + 0.01 z_{Ba}^2}{2} = 0.03;$$

0.01 M AlCl₃:

$$u = \frac{0.03 z_{Cl}^2 + 0.01 z_{Al}^2}{2} = 0.06.$$

離子強度若為 0.01, 計算一價離子的活度係數值得 0.89, 二價離子的為 0.63, 三價離子的為 0.36。

以 1-1 價的電解質來說, 離子強度等於分析濃度時, Debye-Hückel 近似方程可寫成:

$$-\log f = 0.5 \sqrt{c}.$$

這一方程只適用於相當小的離子強度時 (對於 1-1 價的電解質來說, 至多約為 0.01 時); 在較濃的溶液中, 式子較複雜, 一般寫為:

$$-\log f = 0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{u}}{1 + 0.329 \times 10^8 \times b \sqrt{u}} - B u,$$

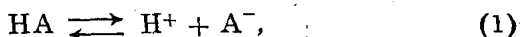
此處的 b 約為一常數, 它給出離子大小的近似值 (以厘米表示), B 為另一常數, 它涉及電解質的鹽析效應。就是這一方程, 也只適用

於有限的離子強度範圍內。 B 的意義是這樣的：隨着離子強度的增加，活度係數減低達到的極小值。隨着離子強度的進一步增加，活度係數再增加。

本書不可能詳盡討論很重要的關於離子活度係數的問題，建議學生參考有關這一題目的專著²⁾。

對於酸、鹼、鹽的反應及指示劑的性質等的一般討論中，將以濃度代替活度。應當着重指出：對於化學平衡的任何謹嚴的研究中，這種近似的方法是不允許的。在本書以後討論到的一些情況中，將再引用活度來解釋一些現象，因此，插入了不完全的簡略的這一段。

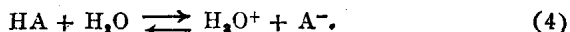
3. 酸和鹼：按經典的定義，酸是一種物質，在水溶液中，它離解成氫離子和陰離子，而鹼分離成羥離子和陽離子：



【註】 1. 按上述定義，一個酸的溶液中含有游離的氫離子，氫核或質子。這些基本的正電荷是不能這樣存在於溶液中的，它將與溶劑即水結合：



因此，合併方程(1)與(3)，酸在水中的離解應當表示為：



同理，在純酒精內的離解可寫為：

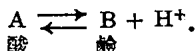


因為我們的討論只涉及水溶液，只要我們了解了所有的氫離子是以水合氫離子(H_3O^+)的水化狀存在，則酸的離解用方程(1)或(4)表示，此點無關緊要。假若在不同的溶劑中比較各物質的酸度，應當計及溶劑與離子化合的能

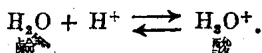
2) P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, **24**, 185 (1923); E. Hückel, *Physik. Z.*, **26**, 93 (1925); 特別是 *Ergeb. exakt. Naturw.*, **3**, 199 (1924); V. K. LaMer, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **51**, 507 (1927); W. M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, p. 489; F. H. MacDougall, *Thermodynamics and Chemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1939.

力。

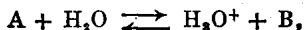
2. Brönsted 曾指出³⁾：酸、鹼的經典定義是不合理的；他指出任何有分離出質子的傾向的物質都應稱作酸，而具有和質子結合形成酸這種性質的物質，應稱作鹼。所以，一個酸總是和一個鹼形成一共軛的體系：



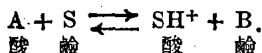
已經指出：游離的質子在溶液中不存在。所以，只有在溶劑能和質子化合，換句話說，只有在溶劑具有鹼的性質時，一個酸才能有可測量的解離。例如，在水中，由於水具有鹼的性質，酸被離解。



所謂酸在水中（或在其他極性溶劑中）的離解，不是一個簡單的離子化過程，而是酸 A 和鹼-水（或溶劑 S）相互作用的結果：

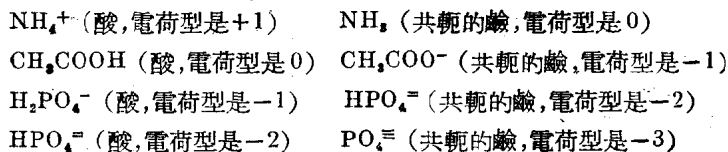


一般：

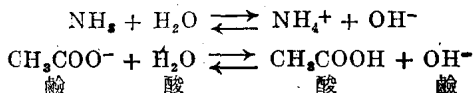


若溶劑沒有鹼的性質 [如苯和烴等不與質子化合的非極性溶劑 (aprotic solvents)]，溶解的酸將完全以未離解的形式存在。在這些不與質子化合的溶劑中，加入微跡的鹼，例如，加入水時，將發生“離解”。

3. 按照 Brönsted 的定義，酸和鹼屬於不同的電荷型。和某一個酸相對應的鹼，總有比這酸多一單位的負電荷。例如：



4. 若溶劑具有酸的性質，鹼“離解”。例如：

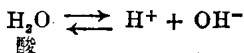
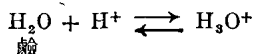


若溶劑沒有酸的性質，溶解的鹼不發生離解。

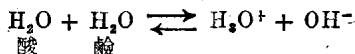
3) J. N. Brönsted, 特別參看 *Chem. Rev.*, **5**, 231 (1928) 中的評述。

5. 碱金屬和碱土金屬的氫氧化物被看作鹽。例如, KOH 是 HOH 的鉀鹽。所以, KOH 不是鹼, 而 OH^- 是鹼(與醋酸鉀比較)。

6. 從上可見, 水具有酸和鹼的性質; 換句話說, 它是一個兩性化合物:

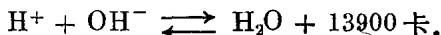


綜合這兩個方程後, 我們發現, 水的離解由下式表示:



醇類和許多其它極性溶劑也有兩性的性質。

4. 水的離解, 反應的表示法, 氫離子指數: 水溶液中酸與鹼間最重要的反應即氫離子與羥離子間的反應:



(通常寫 $[\text{H}^+]$ 代替 $[\text{H}_3\text{O}^+]$.)

這個反應是可逆反應, 也就是純水能離解成水合氫離子和羥離子, 雖然解離極微。這一體系處於平衡狀態時, 應用質量作用定律, 得:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K. \quad (5)$$

在稀的水溶液中, 水的濃度(或說活度較好些)可認為是常數; 因此, 可用下列關係代替方程(5):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w. \quad (6)$$

K_w 為水的離子乘積, 在一定的溫度時是一個常數。由於水合氫離子與羥離子的反應熱大, 可知, 這個常數將隨溫度的增加而增加很多。事實上, 氫離子和羥離子的活度乘積 $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, 在 24° 時等於 10^{-14} , 在 100° 時約等於 10^{-12} 。若以 pK_w 代表 $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ 的負對數, 可用下式計算在 0° 與 40° 間的 pK_w 值⁴⁾。

4) N. Bjerrum and A. Unmack, *Kgl. Dansk. Videnskab. Selskab*, **9**, 1 (1929).

$$pK_w = 14.926 - 0.0420t + 0.00016t^2.$$

25° 時, K_w 約等於 10^{-14} . 這即是說, 在純水中 (參看方程 6):

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

和

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}. \quad (7)$$

$[H^+]$ 等於 $[OH^-]$ 的溶液, 規定為中性溶液. 若 $[H^+]$ 大於 10^{-7} (25° 時), 因而 $[OH^-] < 10^{-7}$, 反應是酸性; 若 $[H^+]$ 小於 10^{-7} ($[OH^-] > 10^{-7}$), 反應是鹼性. 因為 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 間有一個簡單的關係, 故在所有的情況中, 能够以水合氫離子的濃度大小定量地表示反應. 從方程 (6) 得出:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]},$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}. \quad .$$

爲了不同的目的, 實際上往往不這樣來表示水合氫離子的濃度, 而用以 10 爲底的它的負對數表示. 這原來是 S. P. L. Sørensen 所倡議 (1909 年), 且已爲一般所採用的. 他稱這個數爲氫指數或氫離子指數, 以符號 pH 表示. 這樣, 就得到:

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]},$$

$$[H^+] = 10^{-pH}.$$

在 0.01 N 的鹽酸中, $[H^+] = 0.01 = 10^{-2}$, $pH = 2$.

可以同樣方式規定氫離子指數. 從方程 (6) 得出簡單的式子:

$$pH + pOH = pK_w = 14.0 \quad (25^\circ).$$

在純水中

$$pH = pOH = 7.0 \quad (25^\circ).$$

液體的反應可以 pH 表示. 在 25° 時:

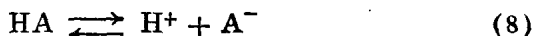
$pH = 7 = pOH$ 中性反應;

$pH < 7 < pOH$ 酸性反應;

$pH > 7 > pOH$ 鹼性反應。

開始用負對數時可能引起一些混亂。應該很好地理解： pH 減低，即酸性增加，而 pH 增加，即酸性減低。

5. 弱酸溶液和弱鹼溶液的反應：按照經典的表示法，弱酸的離解可以下列方程代表：



(寫成 $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ 較好些)。

按照質量作用定律：

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a, \quad (9)$$

K_a 表示酸的離解或電離常數， $[HA]$ 表示未離解的酸的濃度。在酸的純水溶液中

$$[H^+] = [A^-].$$

因此，在這樣的溶液中：

$$\frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = \frac{[A^-]^2}{c - [A^-]} = K_a, \quad (10)$$

此處的 c 代表酸的總(分析)濃度。

就 $[H^+]$ 解方程(10)：

$$[H^+] = -\frac{K_a}{-2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c}. \quad (11)$$

若酸的電離度很小(小於約百分之5)， $[H^+]$ 與 c 比較起來就很小。在這樣的條件下，方程(10)可寫成近似式：

$$\frac{[H^+]^2}{c} = K_a, \quad (12)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a c},$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c = \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}P_c, \quad (13)$$