

大學叢書

定性分析理論基礎

霍格納斯 約翰森 著

劉若莊 吳相鈺 譯

大學叢書
定性分析理論基礎

霍格納斯 約翰森 著
劉若莊 吳相鉅 譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館出版

⊕(353984)

大學
叢書 定性分析理論基礎

Qualitative Analysis and
Chemical Equilibrium

★版權所有★

原著者 T. R. Hogness
Warren C. Johnson

譯述者 劉若莊 吳相鉦

出版者 商務印書館
上海河南中路二一一號

發行者 三聯中華商務開明聯合組織
中國圖書發行公司
北京誠報胡同六十六號

印刷者 商務印書館印刷廠

1952年3月初版

定價¥25,000

(京)1—2500

譯者序言

定性分析不但對於學化學的人非常重要，就是對於工農醫等科的學者，也是必備的基本知識之一。學定性分析雖然非做實驗不可，但是要做好實驗，更不能不掌握理論。Hogness 和 Johnson 所著的“Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium”一書，其中第一部分——理論部分——講解詳明，舉例恰當，很適於學者閱讀或參考。其中對於原子和分子的構造、離子的概念、化學平衡等基本原理解，都有深入淺出的講解，非常清晰明瞭。而且每章中附有很多富有啓發性的例題，都是以分析過程中的實際反應為題材，使讀者很容易將理論連繫到實際上去。所以我們特別在工作的餘暇，將這一部分翻譯出來，或者對於國內學習定性分析的同學，會有幫助。至於第二部分，是專講實驗方法的，不過因為實驗步驟，隨各實驗室的設備而可以不同，並且各人的意見多少有些出入，不見得就能盡順人意。況且關於這一方面，我們已經有了好幾本比較完善的教本，所以我們沒有譯出。

本書是根據 1946 年原書第三版譯成，不過所附原子量表和週期表都根據最近的研究結果加以改編。還有第二章討論原子和分子的構造時，及附錄中元素的電子排佈表中，關於元素第 43, 61, 85, 87 的名稱，都根據最新的文獻加以訂正。在同章討論合成元素的一節中，也將最新發現的第 97, 98 兩元素加入。

我們因為時間很少，譯文中恐怕還有錯誤，希望專家學者和讀者不吝指正。

譯者序於北京大學

一九五一年七月

目 錄

第一章	電解質與非電解質	1
第二章	原子和分子的構造	30
第三章	氧化與還原	52
第四章	反應速度與化學平衡	64
第五章	包含弱酸和弱鹼的平衡	85
第六章	多相平衡、溶解積及膠體	118
第七章	多元酸及硫化氫沉澱法	141
第八章	水的電離及水解作用	160
第九章	絡離子	201
第十章	兩性物質	228
第十一章	氧化還原平衡	243
附 錄		
	數學演算	269
	弱酸的電離常數表	283
	弱鹼的電離常數表	285
	室溫下的溶解積常數表	285
	絡離子的離解常數表	289
	元素的電子排佈表	290

四位對數表	292
索 引	294
習題答案	300

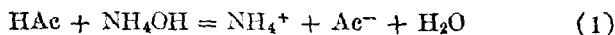
定性分析理論基礎

第一章 電解質與非電解質

本書作者假定學者開始學習定性分析和化學平衡時已有很好的普通化學的基礎。但有些我們時常用到的化學原理，雖然在普通化學中已經講過，我們相信在本章中着重地重述並詳加解釋對學者仍大有裨益。

我們的目的是將電解質(包括強電解質及弱電解質)和非電解質的觀念加以推廣。為此我們就要討論到分子極性的問題和電解的理論，而且爲了使讀者對這些現象在腦中有一幅較清晰的圖畫，我們在下一章中要討論到原子構造和分子構造的大意。

對於一個訓練有素，有經驗而且富於想像力的化學者，一個化學方程式所隱含的意義要比自化學計量學所得量的關係 (stoichiometric relationship)——就是方程式中各物質之間重量的關係——多得多。爲說明起見，我們試討論在水溶液中氫氧化銨(NH_4OH)與醋酸(HAc)*中和而產生醋酸銨和水所發生的反應。



* 在本書中醋酸和醋酸鹽常用到，爲方便起見，我們用 HAc 代表醋酸， Ac^- 代表醋酸根(CH_3COO^-)。

這個方程式不只告訴我們每一個醋酸分子和一個氫氧化銨分子作用時產生一個銨離子，一個醋酸離子和一個水分子；而且使我們聯想到許多相互關連的原理和事實，足以使我們腦中有一幅關於這一作用中所包含的極細微過程的清晰圖畫。這個圖畫的各部包括許多現象，例如水解，弱酸和弱鹼的電離，鹽的完全電離，氫離子、氫氧離子和水之間的平衡，以及離子和分子的水化作用 (hydration) 等。若將這一幅圖畫加以推廣到更細微的程度就要計及分子和離子本身的極性及其電子構造了。

於是我們就要對這些現象及理論有些認識，後面各章才會更有意義，因之也比較容易掌握。

固體的本性 對於固體的定義我們不準備詳加討論。有些科學家認為像玻璃一類的物質是一種過冷的液體而不是固體，但在室溫下玻璃給我們的印象，的確使我們覺得它是固體。假設我們設想固體只是在一相當長時間內保持其形狀固定不變的一種物質的狀態，並不算不科學。

比固體和液體之間的區別更為重要的是結晶狀固體 (crystalline solid) 和非結晶狀固體 (non-crystalline solid) 之間的區別。固體可以分成兩大類：“玻璃”^{*} 和晶體。在晶體中，各原子、分子或是任何質點 (particle) 之間有一固定的相對位置；而在“玻璃”中各分子或原子的相對位置並不形成這樣一個非常固定的構造。根據 X-射線的繞射影片 (diffraction photograph)，我

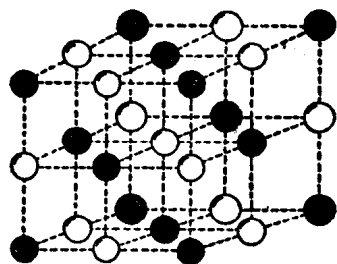


圖1 氯化鈉晶體圖示

^{*} “玻璃”即指玻璃狀的無定形固體。——譯者註。

們知道在氯化鈉結晶(一個典型的結晶狀固體)中,最基本的單位鈉質點和氯質點的排列是每一個鈉質點由六個氯質點所包圍,而每一個氯質點也由六個鈉質點所包圍;換言之,每一個鈉或每一個氯都和六個另一種元素的質點相鄰。圖 1 即表示在氯化鈉結晶中各個質點排列的情況。但由 X-射線影片的分析中我們知道在玻璃中各個分子之間並沒有一個固定不變的井然有序的排列方式。現在關於石英玻璃中各質點排列方式的公認概念,即如圖 2 所示。(該圖僅表示了在一平面內的排列)

在“玻璃”或晶體中,各質點的位置一般都認為是固定不變的,其區別只在於排列方式的有無秩序而已。

若將晶體加熱,則達到某一定溫度時晶體即熔化。這溫度就是熔點。在這一溫度以上它是液體,在這一溫度以下它是結晶狀的。但玻璃則不然,受熱時並沒有一個固定的熔點而只是愈熱愈軟,黏度愈小,最後變成液體。就是因為這種由固體到液體和由液體到固體的漸變,我們常將玻璃看成一種過冷的液體。

很少幾種物質形成“玻璃”。在我們所將要討論到的物質中幾乎全部都是晶體。除去極少數可能的例外,所有從溶液中沉澱出來的物質都是結晶形的,雖然有時肉眼看去它們並不像晶體。

液體狀態 對液體狀態中各分子的情況,我們所知道的遠比對氣

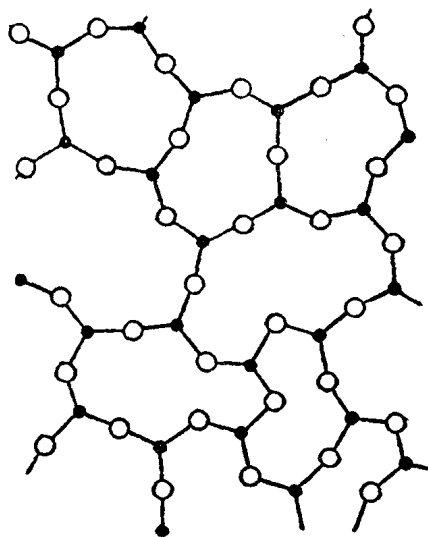


圖2石英玻璃圖示。實圓表矽質點虛圓表氧質點。
(從 Zachariasen)

態或固態的少得多。液體的分子互相附着而液體的流動性又指明各個液體的分子可以運動或是互相滑動。在液體中各分子很可能在相當限度內有連成線形的趨勢，而這種聯合的趨勢溫度愈低愈大，X-射線的實驗結果也支持這種看法。不過，在大多數液體中，某些分子大概已排列成和結晶固體中一樣的形式了。這些核心在溫度相當低時就形成晶體生長的中心。

若將普通的甘油放冷，在 17°C 時它就會形成結晶形的甘油。但是，如果保持它在比其熔點高得多的溫度下一個很長的時間後再冷到 17°C 以下，甘油就會越冷越黏，最後變成“玻璃”。若將這種“玻璃”熔化而後放冷，所得到的仍是“玻璃”；唯一使它結晶的方法就是加進甘油的結晶或是遇冷會結晶的甘油。顯見得普通的甘油含有某些結晶的核心或是初始的晶體，可以作為甘油結晶的起點，但在高溫下這些核心遭受破壞。各種液體形成“玻璃”或是過冷液體（就是冷到冰點以下的液體）的可能性相差很遠。

無論在固體或液體中，分子都可看作是有振動(vibrational motion)的，這種振動因溫度增高而增劇。若在一晶體內各分子的振動大到一定程度，分子或是質點就不能再停留在一個固定不變的位置而晶體熔化。在玻璃中我們相信當這種振動因受熱而增劇時，漸漸使各分子往復運動的能力加大；因此玻璃會漸次軟化。

分子的極性 如圖 3 所示，假設有兩大片金屬板和電池 B，電鍵 (switch) S 和一個測量電流的儀器相連。如將電鍵 S 關閉使電路相通，則連接到電池負極上的金屬板就帶有負電荷，而另一塊連接到電池正極的金屬板就帶有正電荷。只有在關閉電鍵的一剎那間，少許使金屬板充電的電流會從測量電流的儀器中流過去。於是兩片金屬板上的正負電荷相互吸引，這種吸引力就構成兩片金屬板間保持電荷的能力

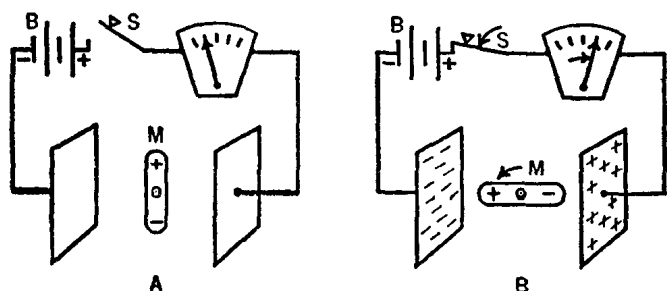


圖 3 電場對極性分子的作用

或是電容量。假設金屬板的面積加大，當然就可以保存更多的電荷，也就是說，電容量會增加。

兩個帶有不同電荷的物體彼此距離愈近，兩者之間的吸引力就愈大。如果上述的兩片金屬板移近時，保持兩板上電荷的吸引力也隨之增加，因此電容量也增加。也許有人認為只要將金屬板上的電荷增加就會使兩者之間的吸引力增加，結果就可產生一個因電荷積累而增大的電容量。但有一個相反的力量會阻止這種積累的作用。在同一金屬板上相同的電荷有相互排斥的作用，這種排斥的力量也因每一金屬板上電荷的增加而增強，從而阻止在任何一片金屬板上電荷無限制的積累。這樣排列的金屬板就叫容電器 (condenser)。

假設將一個一端帶正電另一端帶負電而能以其中心為軸旋轉的小棒 M 放在這兩片金屬板之間。當金屬板充電時，M 就會旋轉而使其帶正電的一端正對着帶有負電荷的金屬板 (圖 3 B)。這樣一個小棒會增加兩片金屬板間的電容量，因為它的作用等於將這兩片金屬板移近。小棒的正極會對帶負電的金屬板產生一種吸力；負極對帶有正電的金屬板產生吸力。

許多分子就和圖 3 中的小棒 M 一樣。它們也有正極和負極而當被

放在這樣兩片充電的金屬板之間時，有連成和小棒M一樣的線形的趨勢。這種連接會增加兩片金屬板間的電容量，測量電流的儀器就會測量出這種增加的量來。

一個容電器各金屬板之間充滿某一種物質時的電容量和各板間是真空時的電容量之比，叫做該物質的介質常數 (dielectric constant)。

$$\frac{\text{充滿某種物質時的電容量}}{\text{真空時的電容量}} = \text{介質常數}$$

一個分子中正電荷和負電荷的距離愈遠，他在容電器中旋轉的作用就愈大，因此容電器的電容量也愈大，該物質的介質常數也就愈大。在圖4中，分子乙旋轉的作用比分子甲大。因為兩種電荷距離越遠所產生的電距 (torque) 就越大，所以分子乙就比分子甲容易旋轉得多。因此乙的介質常數就比甲大。故介質常數的大小就表示一個分子中正負電荷距離的大小。

並不是所有的分子在容電器的金屬板間都會旋轉而與金屬板成直角 (如圖3所示)。因熱而生的擾動會阻止這種完全的綫形連接。由此我們可以推斷溫度愈低因熱而生的擾動就愈小而綫形連接的趨勢就愈大。可見極性分子的介質常數應隨溫度的升高而降低。實驗結果完全證實這一結論。

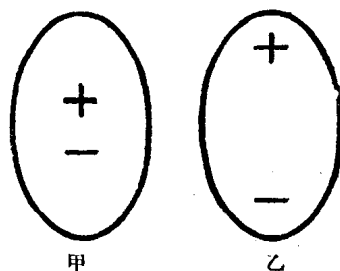


圖4 兩個極性分子的圖示
乙比甲極性強

極性物質與非極性物質 介質常數大，也就是分子中正負電荷距離遠的物質是極性物質，分子中正負電荷距離小或是沒有距離的物質是非極性物質。水是一個極性物質，甲烷 CH_4 ，己烷 C_6H_{14} (汽油中的成分之一) 都是非極性物質。以後還要講到這類物質。

溶解度的問題 有些物質可以在各種比例下互相溶解，而有些物

質的溶解度小到我們說它不溶解。各種不同物質在同一種溶劑或是不同的溶劑中溶解度的差異，曾是化學家們非常注意的一大問題。這一問題極端複雜，關於它的一種定量的解答非常困難，不過其中的基本原理完全不超出我們討論的範圍。

我們試討論兩種相互不溶解的液體。由兩種互相間溶解度極小的液體所組成的系統雖很多，但我們舉水與四氯化碳為一特例。水的分子是極性的，四氯化碳的分子是非極性的。由於它們的極性，水的分子彼此附着在一起（一個分子的正極附着在另一個分子的負極上）的趨勢遠比和四氯化碳分子附着的趨勢大。因為水分子彼此之間有很大的吸引力，所以任何一個偶然混進水的分子裏去的四氯化碳分子極容易被排擠出來。由於因熱所生的擾動，少許水的分子也許會突破水和四氯化碳的界面而在四氯化碳中遊蕩。根據這種理由，我們不能說水和四氯化碳是絕對不可混合的（immiscible）（就是絕對不互相溶解）。水的分子極願和同類的分子相鄰而不願和四氯化碳的分子相鄰。同樣，四氯化碳的分子也願和同類的分子相鄰。這兩種分子極性的差異，一般說來，可以解釋水和四氯化碳互相不溶解的現象。

現在我們再看由兩種都是極性分子的物質所作成的溶液。水和酒精就是這樣的兩種物質。水分子的極性比酒精分子的極性還要大些。在這種情況下水的分子願和同類分子相鄰的趨勢並不比和別種分子相鄰的趨勢太大，酒精的分子也是一樣。水的分子和酒精的分子互相附着的力量幾乎與水和水的分子吸着的力量一樣強。所以水的分子並沒有將酒精分子從溶液中排擠出去的趨勢，酒精的分子對水的分子也是一樣。結果水和酒精就可在各種比例之下互相溶解。

非極性化合物之間也能相互溶解，因為同類的分子並沒有只願彼此為鄰的趨勢，因此就不會有“排擠”的作用發生。

固體在液體中溶解度的問題不需要再引入新的觀念就可解釋了。在晶體中，各個質點相互的吸引力一般都很強；所以結晶和溶劑就有對於固體質點爭取的競爭。在固體中各原子或是質點間作用的力量越強而溶劑中“排擠”作用的力量也越強時；固體的溶解度就越小。

根據各分子間相互吸引力的大小我們可以將各種物質排成一系列或一表。表 1 即為這種系列的一例。非極性物質在表的上端，極性物質在最下面。在系列中相鄰的兩種物質彼此很易互相溶解；距離較遠的則比較不易互相溶解。

有些有機物的分子構造太複雜，一個分子中一部分可看作是極性的而另一部分是非極性的。對於這種物質，溶解度的問題當然更為複雜。

例如辛醇， $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ，含有一長鏈的碳原子，在一端有一個 OH 根。OH 根這一端是極性的而另一端是非極性的。當它和水接觸時，只有一端被水擠出來而另一端仍和水相接觸。結果是辛醇的分子都被擠到水的表面，一端在水內，一端在水外。這種現象很普通，而且在表面化學 (surface chemistry) 的研究中也很有趣。

有一種溶液，即電解質的溶液，我們到現在為止還沒有討論到，但以後則要集中注意力去研究它。在討論這種溶液中溶解度的問題以前，我們必需先講述它們的一些性質。

表 1
分子間相對的吸引力

↑ 非極性	己烷	↓ 極性
	四氯化碳	
	苯	
	甲苯	
	氯仿	
	苯	
	萘	
	蒽	
	硝基苯	
	吡啶	
	二硫化碳	
	丙酮	
	醋酸	
	乙醇	
	甲醇	
	水	

溶液的濃度 最簡單的一種溶液是由兩種成分組成的，這兩種成分就是溶劑 (solvent) 和溶質 (solute)。通常，將量較多的成分叫做溶劑而另一成分叫做溶質。例如在一個含有大量的水和少量酒精的溶液中，水就是溶劑而酒精是溶質。若酒精的量較多則酒精就算是溶劑而水算作溶質。不過對於無機物在水內的溶液，我們通常總是將水認作溶劑的。一個硫酸的溶液可以濃到水的含量非常之少，但我們還是將水認作爲溶劑。在本書中我們主要是只討論三種溶液，就是氣體、液體和固體在水內的溶液。

在一定的水內所溶解的溶質的量就決定溶液的濃度。表示濃度的確切的方法有很多種。

重量百分溶液 (weight-percent solution) 重量百分溶液濃度是由在 100 份重量的溶液中含有多少份重量的溶質來表示的。例如 100 克 36% 的鹽酸溶液中就含有 36 克 HCl 和 64 克水。

重量克分子溶液 (molal solution) 一個溶液的重量克分子濃度是用在 1000 克水中溶解有多少克分子量或克式量的溶質來表示的。在定性分析中我們不需要以這種方法來表示溶液的濃度。

克分子溶液或模度溶液 (molar solution) 溶液的克分子濃度或模度是由在 1 升溶液（即溶質溶於適量的水中使溶液的最後容積爲 1 升）中溶解溶質的克分子 (mole) 或克式量的數目來表示的。例如 2 模的氯化鈉溶液 (2 molar NaCl solution) 的配製法就是加足夠量的水於 116.92 (2×58.46) 克的 NaCl 使溶液的最後容積恰好是 1 升。這溶液的模度 (molarity) 是 2，亦即每一升中有 2 克分子量的 NaCl，或寫成 2 模 (2M)。加水於 11.692 克的 NaCl 使其容積恰好是 100 毫升 (ml.)，也同樣可以配成一個 2 M 的 NaCl 溶液。

一個溶液的濃度之大小和溶液的量之多少毫無關係。假設某一溶

液的濃度已知是 2 M, 則每一滴, 每一毫升, 每一升甚至每一大桶溶液的濃度都是 2 M。

在一定量的溶液中溶質的克分子數永遠不會和該溶液的克分子濃度相等, 除非溶液的容積恰是一升。在任一溶液中所含溶質的克分子數都可由該溶液的克分子濃度乘上溶液的容積(以升表示)求得。在一毫升 2 M 的 NaCl 溶液中 NaCl 的量是 0.001×2 或是 0.002 克分子。

1 毫升中含有 2 毫克分子量的溶液, 其濃度也是 2 M (1 毫克分子等於 0.001 克分子, 1 毫升等於 0.001 升)。

$$\frac{0.002 \text{ 克分子}}{0.001 \text{ 升}} = \frac{2 \text{ 克分子}}{1 \text{ 升}} = 2 \text{ M}$$

在本書中溶液的濃度都是用克分子濃度表示的。

當量溶液或規定溶液 (normal solutions) 若將足夠量的水加於 1 克當量* 的溶質使溶液的容積恰為一升則該溶液的濃度就是 1 規 (1 N)。用當量濃度表示溶液的濃度在定量分析的容積分析中很覺便利, 但在定性分析中它並不見得比克分子溶液有什麼方便之處。因此我們在本書中不用這種方法來表示溶液的濃度。

溶液的導電——電解質與非電解質 我們現在來比較不同物質的溶液的電導度 (conductance)。根據這種比較我們差不多可以把所有的物質分成電解質 (electrolyte) 與非電解質 (non-electrolyte) 兩大類。任何一種物質的電導度是這種物質的電阻的倒數, 即 $C = 1/R$, C 代表電導度, R 代表電阻。電導度和電阻的測量法一樣都是由在施以一定的電壓於含有某物質的電池的兩極而測量通過這個物質的電流而得的。電壓一定時通過的電流和電導度成正比, 也就是說, 若一個溶液的電導度為另一溶液的兩倍, 則在施以同樣電壓時在前一溶液中通過的

*關於當量的定義讀者可參看任何一本普通化學教科書。