

電解質離子錯合與聚合效應之研究 暨電腦化學分析系統之設計與製作 高中組化學科第一名

高雄市立高雄高級中學

作者：林永雅

指導教師：廖天宋

一、研究動機

筆者曾於二十屆科展發表作品「〔 $(Cu(NH_3)_4)SO_4 \cdot H_2O$ 〕之定性定量分析暨分析儀器自製」，本研究乃繼此之系列研究。在為期兩年的研究中，筆者利用各種物理化學分析法，並配合電腦處理系統，來對離子之錯合與聚合行為，做更廣泛，更深入的研究。

二、研究目的

- (1)瞭解錯合離子之各種定性定量效應。
- (2)瞭解聚合離子與離子對之各種定性定量行為。
- (3)熟悉各種物理化學分析系統。
- (4)建立電腦化學分析體系。
- (5)自製化學儀器與介面電路，以達學以致用的目的。

三、研究過程與方法

本研究可概分為四個項目，簡述如下：

- (1)以電導法研究金屬離子之錯合效應：以電導計探討錯合平衡常數，濃度、穩定度與錯合結構之關係。
- (2)以吸收光譜法研究錯化物之結構：利用分光光電比色計研究錯合反應式，錯合中間態，配位數，消光係數，並證明畢爾定律 (*Beer's Law*)。
- (3)由光學性質研究電解質離子之聚合與離子對之存在：自製折射儀來探討離子之聚合過程，並發展折射係數在容量分析之應用價值。
- (4)電腦化學定性定量分析系統之設計與製作：自製傳輸介面 (*in-*

terface)，並撰寫應用程式，以建立電腦化學分析體系，藉以執行數值分析，紀錄，列表繪圖，統計等工作。

四、參考資料

主要參考資料如下：(承蒙國科會科技資料中心暨政大社會科學資料中心之協助，謹致謝忱)

(1)筆者：〔 $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ 〕之定性定量分析暨分析儀器之自製。

(2)*Fred Basolo and Ronald C. Johnson*，林信榮譯：*Coordination Chemistry* (金屬錯化物的化學)

(3)陳陵援：儀器分析(初版) *PP. 46 - 73, PP. 157 - 166, PP. 287 - 295*。

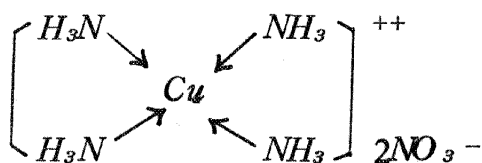
(4)格雷尼諾A·柯思著，陳昌甫譯：*Minicomputers for Engineers and Scientists*。

一、以電導法研究金屬離子之錯合效應

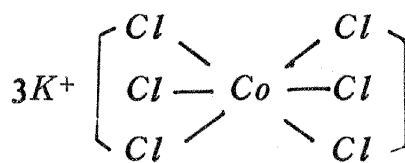
一之1：引言

從二十世紀初以來，利用導電度，光學活性，吸收光譜，溶解度X線攝影等方法研究金屬離子之存在，反應機構，構造，穩定度，平衡等文獻很多。輒近更以各種配位劑與金屬離子形成錯離子作定性及定量分析。

根據維納配位理論(*Werner coordination theory*)金屬離子與配位分(離)子起錯合反應時，由配位分(離)子供給一對未共用電子(*Unshared electron pair*)與金屬離子共用形成副價鍵(*Auxillary valence bond*)而生成一較穩定的錯合物如：

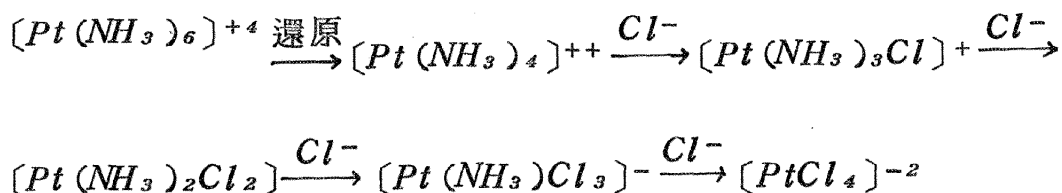


(配位分子的錯合)



(配位離子的錯合)

此種錯合物稱為 *Werner complexes*，解離後離子如 $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ 稱為錯離子。經錯合後，金屬離子和配位分(離)子都失去原來性質，如 $[CoCl_6]^-$ 中之 Cl^- 即不會與 $AgNO_3$ 生成 $AgCl$ 沈澱。錯合反應如一般化學反應，各段反應都有反應平衡如：



上述各段反應中 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 為不電離之惰性物。其餘各錯離子之電導，穩定度等性質均有不同，因此如果控制配位劑的加入量，在每加入一定量的配位劑作一次電導測定，由各測定值之差異就可判斷錯合反應之大概。

本實驗係測定金屬離子因加入配位劑後電導之降低。因限於器材先作定性實驗，再作定量測定。當電解質混合液之電導於濃度不甚高時等於其純成分之電導和(由實驗顯示差值在 2% 以下)。因此如果金屬離子不與配位劑起錯合反應，則其電導應與其純金屬離子之電導加純配位劑之電導和相等。筆者在以前的研究中，發覺以電導計所測得之絕對電導與理論值相差極大，所以在本實驗中均以各溶液之比電導代替絕對電導，即以所測出之電導 $(\frac{1}{R})$ 乘 $\frac{V+u}{V}$ 之值代替絕對電導， V 為金屬離子體積(作純配位劑測定時以水代替)， u 為所加之配位劑體積(作純金屬離子測定時以水代替)。

為研究濃度對錯合反應之影響，本實驗中將各劑均稀釋 10 倍，100 倍作重複測定。

本實驗數據之分析、紀錄、計算、列表、繪圖等工作，乃由筆者撰寫程式，令電腦自動執行。

一之 2：實驗方法與結果

(1) 儀器：

a. 電導計 b. 分析天平 c. pH 計 d. 微電腦暨附屬周邊設備 e. 自製之數

值傳輸介面

(2)藥品：

a. $Ni(NO_3)_2$ 0.45 M

b. $Zn(NO_3)_2$ 0.45 M

c. $Cu(NO_3)_2$ 0.45 M

d. $Cd(NO_3)_2$ 0.45 M

e. $NH_4(CH_3COO)$ 2M 加 NH_4OH 調節至 $pH = 8$ 作為配位劑。

(3)實驗步驟：

a. 連接電導計，傳輸介面與主電腦，並由磁碟讀入程式輸入預備資料，打開啓鎖系統。

b. 量取各種金屬離子溶液——10ml——，每次加 5ml 蒸餾水，攪拌測得電導 $\left(\frac{1}{R}\right)$ 乘以 $\frac{V+u}{V}$ (u 為 5, 10, 15, ………) (結果表於 A_1, B_1, C_1, D_1 之 Blank 1 列)

c. 取蒸餾水 10ml 每次加 5ml 配位劑，攪拌，測得電導 $\left(\frac{1}{R}\right)$ 乘 $\frac{V+u}{V}$ 。(結果表於 A_1, B_1, C_1, D_1 之 Blank 2 列)

d. 取金屬離子 10ml，每次加 5ml 配位劑，攪拌測得電導 $\left(\frac{1}{R}\right)$ 乘 $\frac{V+u}{V}$ 。(結果表於 A_1, B_1, C_1, D_1 之第五列)

e. a. b. 兩項之和減同行 c. 之值 $\times 1 / 10$ 對所加之配位劑體積 v 作圖。(結果表 A_1, B_1, C_1, D_1 之 Blank 5 (未乘 1/10)，圖 I, II, III, IV)。

f. 將 $Cu^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}$ 離子溶液及配位劑各稀釋 10 倍， Cd^{++} 離子溶液稀釋 5 倍依 a., b., c., d. 各法重作。唯 d. 項不乘 1/10 作圖 (結果表 A_2, B_2, C_2, D_2 圖 I, II, III, IV)。

g. 又將 e. 之各劑稀釋 10 倍，依前法作。唯 d. 項改乘 1/10 作圖。(結果表 A_3, B_3, C_3, D_3 及圖 I, II, III, IV)。

(4)結果：

a. 銅離子： Cu^{++}

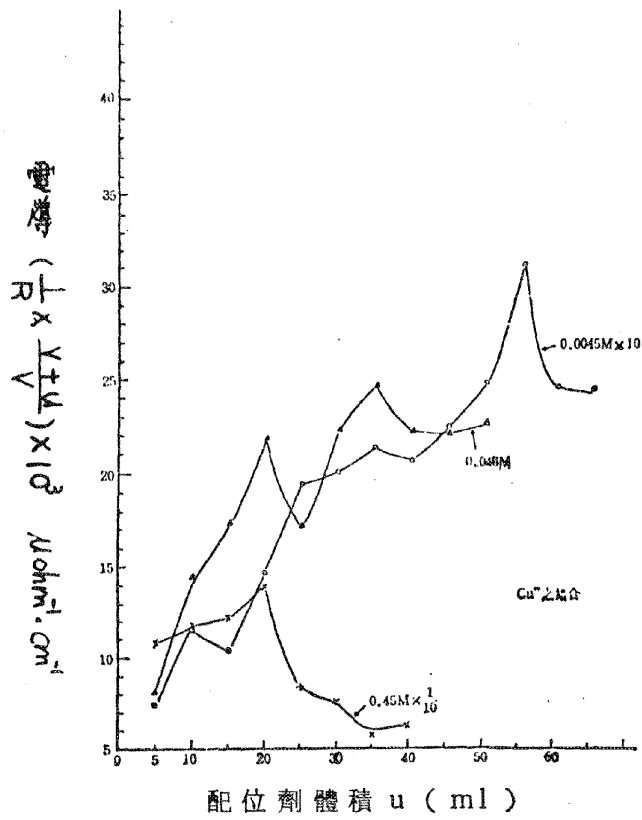


圖 I. Cu^{++} 錯合過程中電導之降低

b. 鋅離子: Zn^{++}

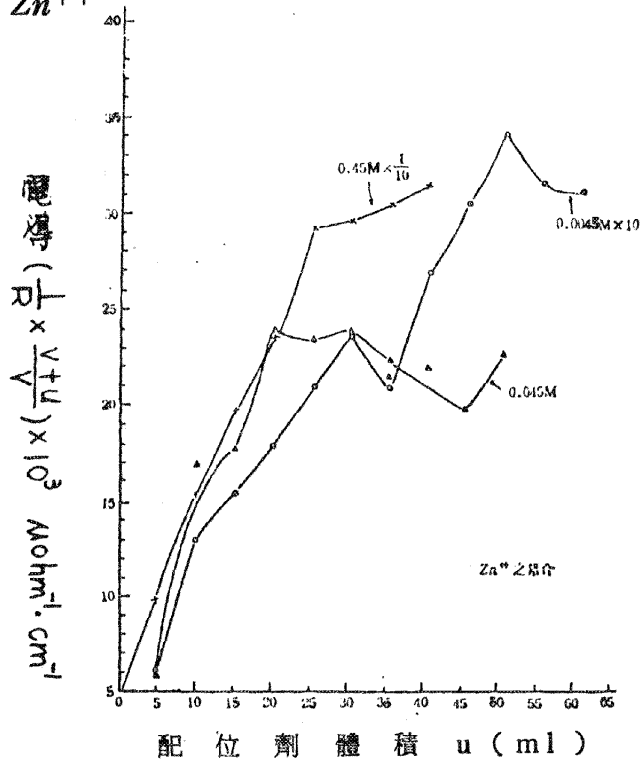


圖 II. Zn^{++} 錯合過程中電導之降低

c. 鎘離子: Cd^{++}

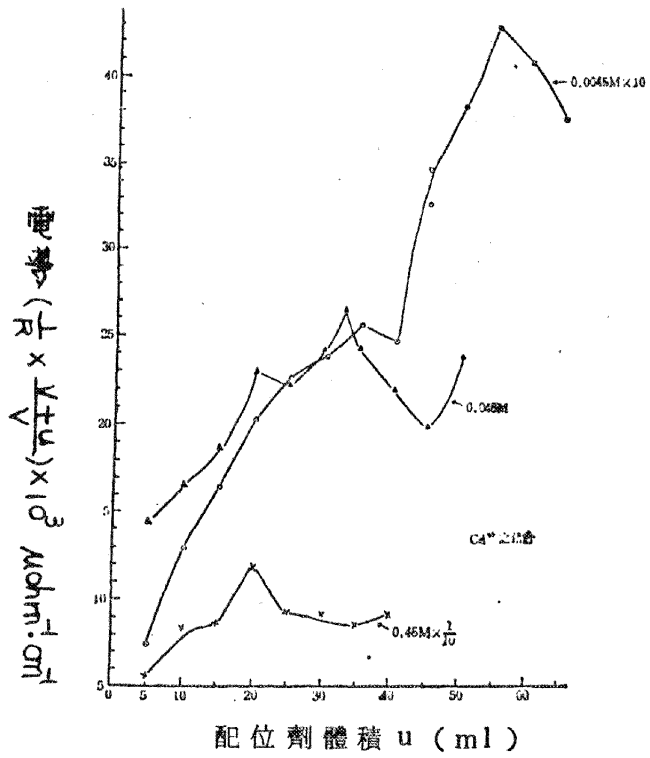


圖 III. Cd^{++} 錯合過程中電導之降低

d. 鎳離子: Ni^{++}

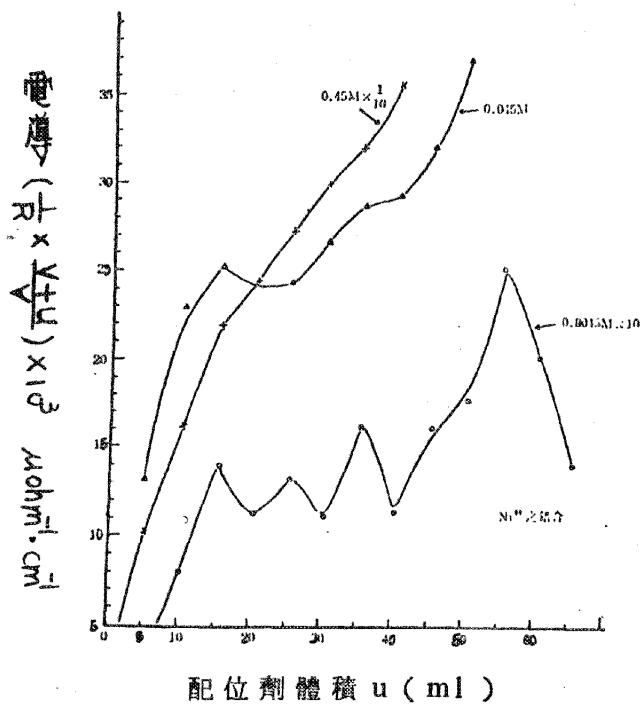


圖 IV. Ni^{++} 錯合過程中電導之降低

綜合上面圖表可知：

(a) $Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}$ 三種離子之 $0.45 M$ 加入 $2.5 M$ 配位劑，錯

合完全於配位劑量 $20ml$ 處即 $\frac{\text{配位劑}}{\text{離子}} = \frac{2.5 \times 20}{0.45 \times 10} = 11$

Ni^{++} 於該濃度看出完全與否，此實驗為失敗。（筆者認為是因為配位劑太少，但未予證實）。

(b) $Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}$ 三種離子之 $0.045 M$ 加入 $0.25 M$ 配位劑，

各於 $20ml$ 曲線有峰點（Peak）出現， $35ml$ 左右有更高點此時錯

合即完全。 $\frac{\text{配位劑}}{\text{離子}} = \frac{0.25 \times 35}{0.045 \times 10} = 18$ 其於 $20ml$ 處之峰點表示到達

一準穩定點（錯合中間態） Ni^{++} 雖亦有峰點出現亦僅表示其準穩定點而已。

(c) $Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}$ 三種離子之 $0.0045 M$ 加入 $0.025 M$ 配位劑

，錯合完全於 $55ml$ ，即 $\frac{\text{配位劑}}{\text{離子}} = \frac{0.025 \times 55}{0.0045 \times 10} = 28$

未完前之準穩定在 $35ml$ ， Ni^{++} 於此濃度已有曲折出現，唯 $55ml$ 處尚不是完全點。

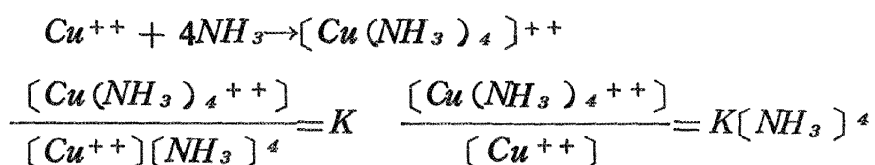
(d)由 $Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}$ 三離子間之曲線比較可知錯合程度依濃度之減低而愈不易完全。

(e)濃度愈稀時則作用慢此由顏色變化之速度極易看出，而比較同一離子濃度低的曲線可以說是濃度高曲線的放大。

(f)本實驗中 Ni^{++} 離子部分失敗。

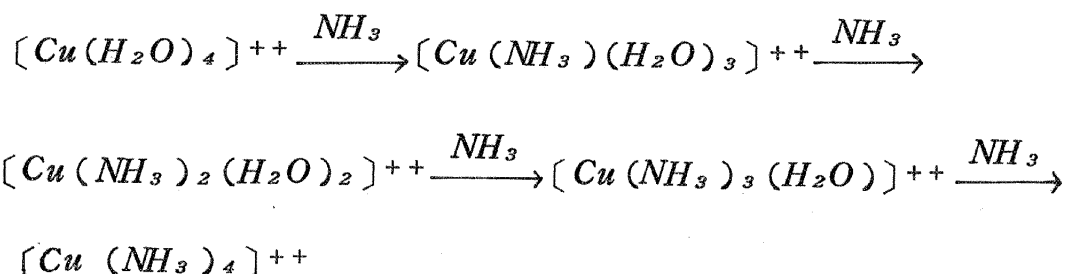
一之 3：討論與結論

(1)比較各圖可知同一離子和配位劑若濃度愈稀錯合反應愈難完全。於濃愈低所需配位劑之相對量愈大（結果(1)(2)(3)比較）此可與錯合平衡相吻合，以 Cu^{++} 為例。



由上式知 Cu^{++} 生成錯離子依配位劑量之四次乘方成正比，故濃度愈低錯合反應愈不易完全。進而言之，濃度愈稀錯離子之解離度愈高，至極稀薄時錯離子根本不能存在，而全部解離。

(2)由圖顯示，因錯合使電導之降低並不與所加之配位劑量成直線關係，而成規則之曲折線（比較各圖曲折線形狀相似）。此可認為在錯合完成之前有準穩定態之存在，此種準穩定態即為錯合中間態如： $[Cu(NH_3)]^{++}$ ， $[Cu(NH_3)_2]^{++}$ ， $[Cu(NH_3)_3]^{++}$ 。又根據金屬離子水溶液，金屬離子亦與水分子成錯離子，當加入配位劑，則配位分（離）子即代水分子與金屬離子錯合；如



在錯合的各階段中，穩定度各有不同，因之電導之降低並不與所加之配位劑量成直線關係，而成規則的曲折線。以 Zn^{++} 之錯合為例：

0.001M $[Zn(NH_3)_2(H_2O)_2]^{++}$
 85%解離， $[Zn(NH_3)_3H_2O]^{++}$
 79%解離而 $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ 則
 僅 7.7% 解離，因此在錯合完全時
 電導之降低甚大，比較各圖之稀濃
 度曲線即知此種現象非常明顯。這
 種現象與各錯離子構造之對稱性有
 關。如 $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ 即成四面體構造而穩定。

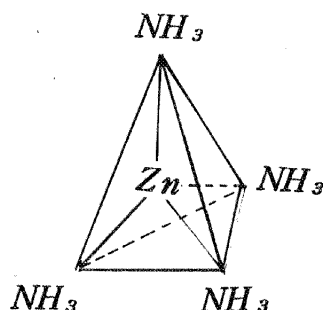


圖 V：鋅之氨合錯離子圖解

(3)如何利用電導法作錯合物的定量研究，將是日後研究焦點所在。

(4)何以 Ni^{++} 之滴定曲線與 Cu^{++} ， Zn^{++} ， Cd^{++} 有所不同，尚待繼續研究。

二、以吸收光譜法研究錯化物之結構

二之 1：引言

有關配位化合物 (*Coordination compounds*) 結構的確定，一直是理論化學中，相當重要的課題，而關於配位之鍵結原理，迄今乃未有十分完美的詮釋。目前高中化學教科書「*CHEM: Chemistry an Experimental Science*」雖對配位化合物有詳盡的介紹，但在定性定量實驗方面，卻仍付之闕如，使得學生有「見木不見林」之憾，難以獲致深入的瞭解。本研究的設計主題，即是基於：如何以高中現階段有限的儀器，來對錯化物做最合理，最詳盡的定性定量敘述，包括其中間穩定之錯合平衡常數，配位數，消光係數 (*extinction coefficient*) 錯合結構，暨 *pH* 值，濃度，配位劑量對錯合反應之影響。

筆者曾於兩年前的研究中，提出錯化物的一些實驗結果。在此次的研究中，擬以光電比色計 (*spectrophotometer*)，以 $\text{Cu}^{++} - \text{NH}_3$ 錯化物，及 $\text{Ni}^{++} - \text{NH}_3$ 錯化物為例，研究錯化物的一些性質。為使研究工作迅速起見，筆者乃設計應用程式，使微電腦擔任數據分析，紀錄，列表，統計，繪圖等工作。

二之 2：實驗方法與結果

(1) 儀器：

a. 光電比色計： *The Bausch and Lomb Spectronic - 20 Spectrophotometer Wavelength Range : 340nm - 700nm Wavelength Accuracy : 2.5nm*

b. *pH* 值檢驗計 (*pH meter*)

c. 分析天平

d. 微電腦暨附屬周邊設計

e. 自製之數值傳輸介面

(2) 藥品

a. 氨水 1 M

b. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M

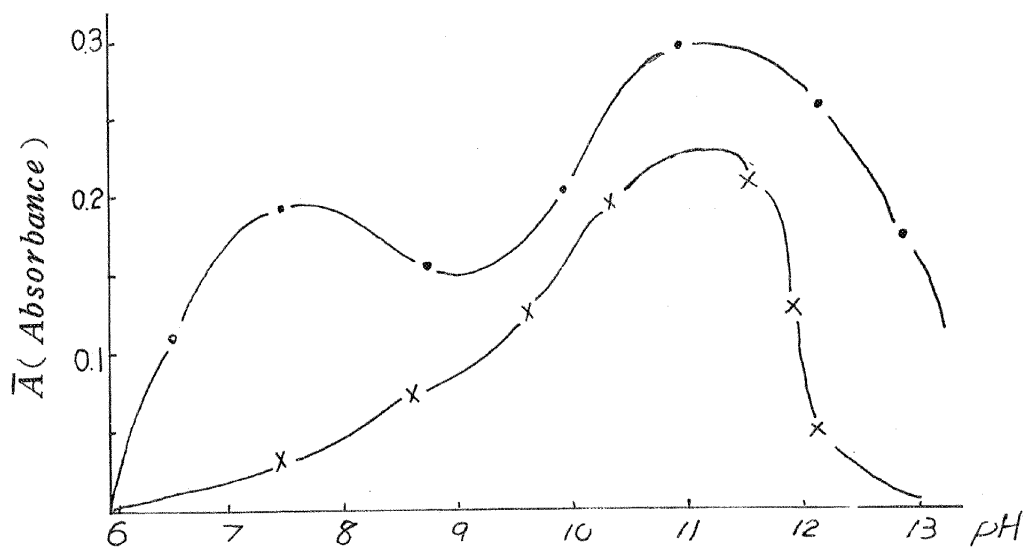
c. $Ni(NO_3)_2$

0.1 M

(3) 預備實驗：

a. 氨水 (NH_4OH) 是弱鹼，在 $25^\circ C$ 時 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ，因此在 Cu^{++} , Ni^{++} 與 NH_3 配位劑之錯化過程中，必然深受 pH 值之影響，因此在研究之始，即應找出 $Cu^{++} - NH_3$ 與 $Ni^{++} - NH_3$ 之最適作用 pH 值。在此預備實驗中，筆者採用「*Water Technology Manual*」一書中之建議，以 $400nm$ 為測試波長，對 $Cu^{++} 0.1 M$ 加 $NH_4OH 1 M$ 與 $Ni^{++} 0.1 M$ 加 $NH_4OH 1 M$ 作吸收光譜 (*absorance Spectrum*) 之測量。

圖 A : $Cu^{++} - NH_3$ 與 $M - NH_3$ 在不同 pH 值之吸光度



O : $Cu^{++} 0.1 M + NH_4OH 1 M$, X : $Ni^{++} 0.1 M + NH_4OH 1 M$

O : $Cu^{++} 0.1 M + NH_4OH 1 M$

X : $Ni^{++} 0.1 M + NH_4OH 1 M$

由圖 A 得知， $Cu^{++} - NH_3$ 錯化物在 pH 值 = 6.2 與 $pH = 9.8$ 時有最高吸收峰，而 $Ni^{++} - NH_3$ 錯化物在 pH 值 = 7.6 僅有一個最高吸收峰。

(4) 實驗步驟：

a. 連接光電比色計， pH 值檢驗計，傳輸介面與微電腦，由磁碟讀入應用程式，並輸入預備資料，打開啓鎖系統。

b. 測量以下之吸收光譜，結果表於圖 B

(I) Cu^{++} 0.1 M $pH=9.8$

(II) Cu^{2+} 0.1 M NH_4OH 1M $pH=9.8$

c. 測量以下溶液之吸收光譜，結果表於圖C

(I) Cu^{++} 0.1 M $pH=8.2$

(II) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH=8.2$

d. 測量以下溶液之吸收光譜，結果表於圖D

(I) Ni^{++} 0.1 M $pH=7.6$

(II) Ni^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH=7.6$

e. 探討 pH 對吸光度 (Absorbance) 之影響測量以下溶液之吸收光譜，結果表於圖E

(I) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH=9.8$

(II) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH=9.0$

(III) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH=8.2$

f. 探討 $Cu^{++} - NH_3$ 錯化物及 $Ni^{++} - NH_3$ 錯化物中， Cu^{++} ， Ni^{++} 與 NH_3 之莫耳數比：配製下列溶液，並測量其吸光度，結果表於圖F

(5) 實驗結果

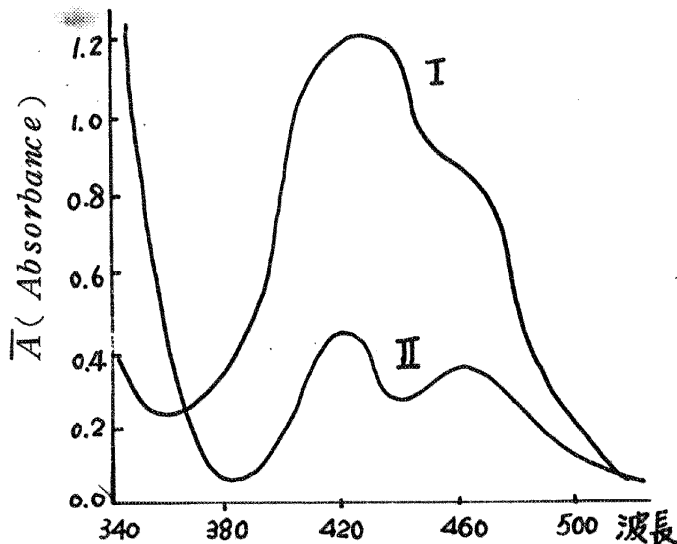
a. 圖B： $Cu^{++} - NH_3$ 在 $pH=9.8$ 之吸收光譜

圖C： $Cu^{++} - NH_3$ 在 $pH=8.2$ 之吸收光譜

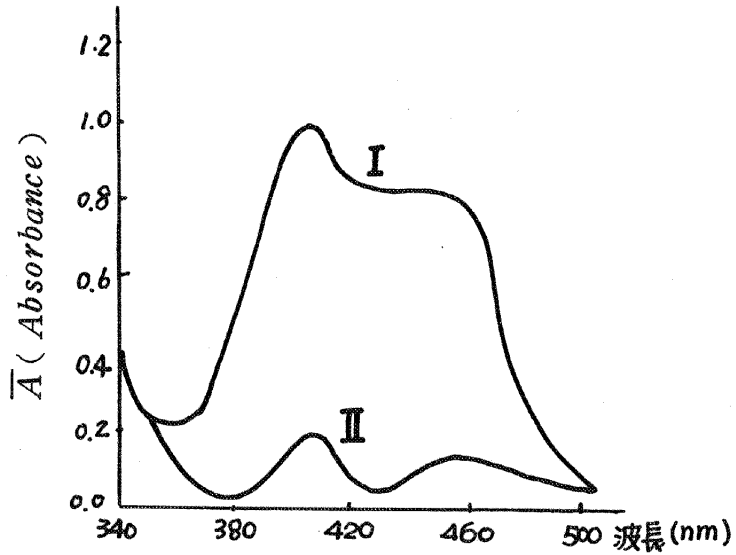
(a) Cu^{++} 0.1 M

(b) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1 M

圖B： $Cu^{++} - NH_3$ 在 $pH9.8$ 之吸收光譜



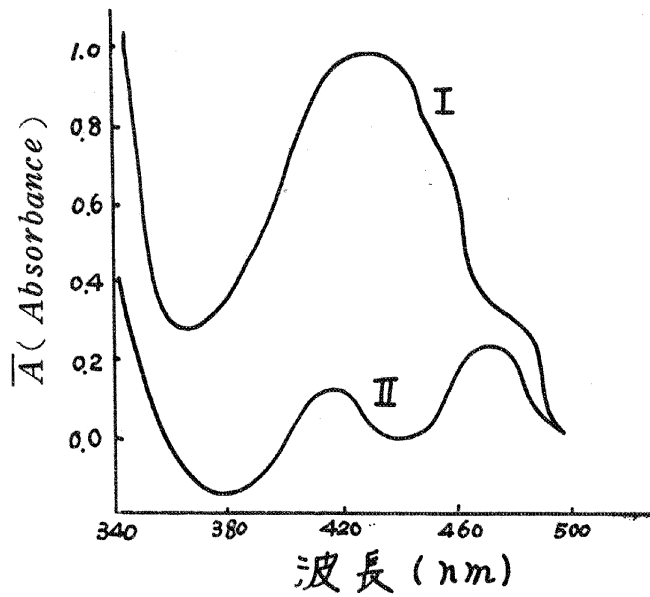
圖C : $Cu^{++} - NH_3$ 在 $pH 8.2$ 之吸收光譜



(a) $Cu^{++} 0.1 M$

(b) $Cu^{++} 0.1 M + NH_4OH 1M$

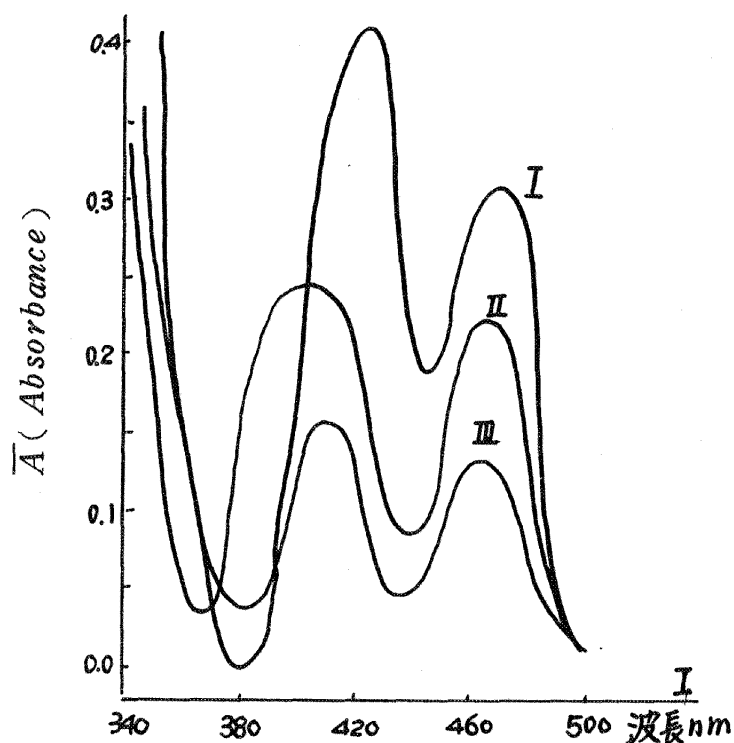
b.圖D : $Ni^{++} - NH_3$ 在 $pH = 7.6$ 之吸收光譜



(a) $Ni^{++} 0.1 M$

(b) $Ni^{++} 0.1 M + NH_4OH 1M$

c.圖E : pH值對吸光度 (absorbance) 之影響

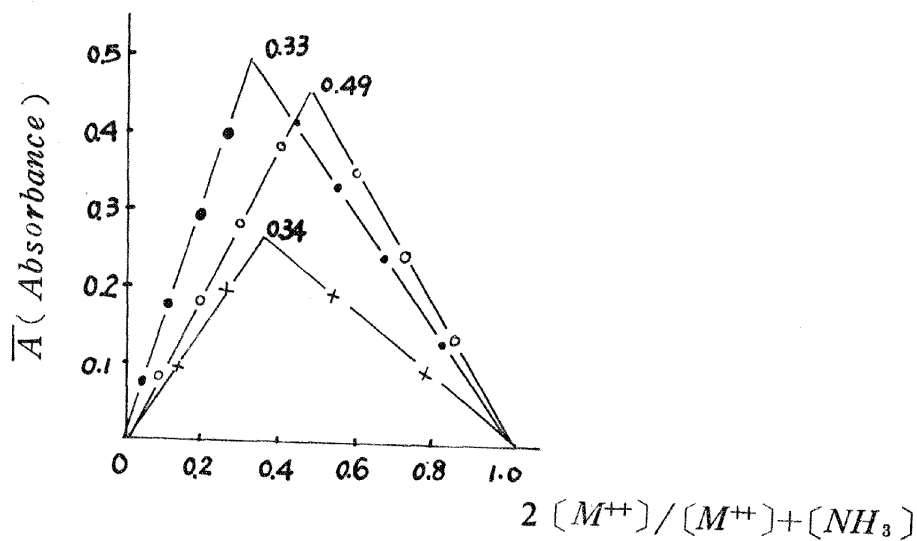


(a) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH = 9.8$

(b) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH = 9.0$

(c) Cu^{++} 0.1 M NH_4OH 1M $pH = 8.2$

d.圖F : Cu^{++} Ni^{++} 與 NH_3 莫耳數比對吸光度 (absorbance) 之影響



O : $Cu^{++} - NH_3$ pH = 8.2 460 nm
 X : $Cu^{++} - NH_3$ pH = 9.6 460 nm
 O : $Ni^{++} - NH_3$ pH = 7.6 470 nm

二之3：討論與結論

(1)結論：

a.在圖B、C(a)曲線中，可看出 Cu^{++} 在pH = 9.8及pH = 8.2有最高吸收峰於410 nm處，此不受pH值影響。

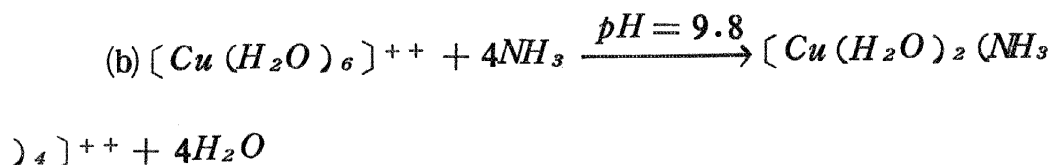
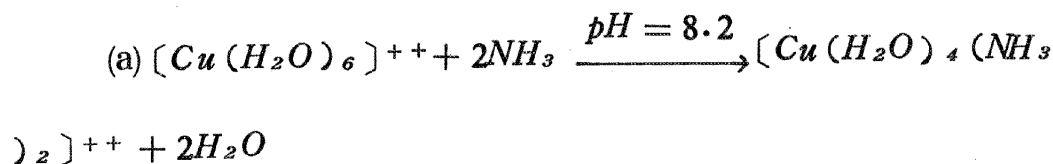
b.在圖B、C(b)曲線中，可看出 $Cu^{++} - NH_3$ 在pH = 9.8時，有最高吸收峰於420 nm，460 nm處。而在pH = 8.2時，有最高吸收峰於410 nm，460 nm處。其第一吸收峰因pH值而異(pH = 9.8，420 nm，pH = 8.2，410 nm)，但第二吸收峰460 nm，不受pH之影響。此充分顯示 Cu^{++} 與 NH_3 在pH = 9.8與pH = 8.2時，生成二種不同的錯合體。

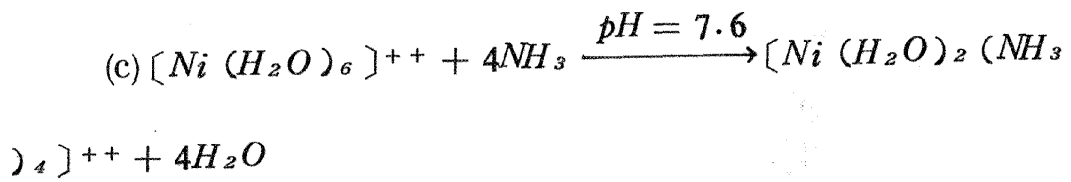
c.在圖D中，(b)曲線在pH = 7.6有最大吸收峰於410 nm 470 nm處，由(a)(b)曲線之差異可知 $Ni^{++} - NH_3$ 錯合體，為與 Ni^{++} 或 NH_3 截然不同之新物體。

d.由圖E可得知pH值對錯合反應深具影響。

e.由圖F得知 $N Cu^{++} - NH_3$ 於pH = 9.8時最大吸光度出現於 $Cu^{++} : NH_3 = 1 : 4$ 時，而在pH = 8.2時，最大吸光度出現在 $Cu^{++} : NH_3 = 1 : 2$ 時。另 $Ni^{++} - NH_3$ 在pH = 7.6時，最大吸光度出現於 $Ni^{++} : NH_3 = 1 : 4$ 。

f.綜合以上之研究，可推出下列三個錯合反應式：





(2) 討論

a. 對莫耳消光係數 (*molar extinction coefficient*) 之測定由公式

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot \ell \cdot e$$

其中 I_0 : 入射光強度

I : 出射光強度

ϵ : 消光係數 ($mol^{-1} cm^{-1}$)

ℓ : 容器長度 (直徑) (cm)

e : 溶液濃度 (M)

所以

$$A (\text{Absorbance}) = \epsilon \cdot \ell \cdot e \quad (\because A = \log \frac{I_0}{I})$$

由實驗步驟 b.c.d. 及圖 B、C、D 之結果可計算

$Cu^{++} - NH_3$, $Ni^{++} - NH_3$ 之消光係數如下表:

波 長 (<i>nm</i>)	<i>pH</i> 值	錯化物之 ($mol^{-1} cm^{-1}$)	
		$Cu^{++} - NH_3$	$Ni^{++} - NH_3$
410	8.2	16600	18000
410	7.6		
420	9.8	27800	
460	8.2	8600	
460	9.8	13400	
470	7.6		10400

b. 利用 $Ni^{++} - NH_3$ 對於畢爾定律之證明

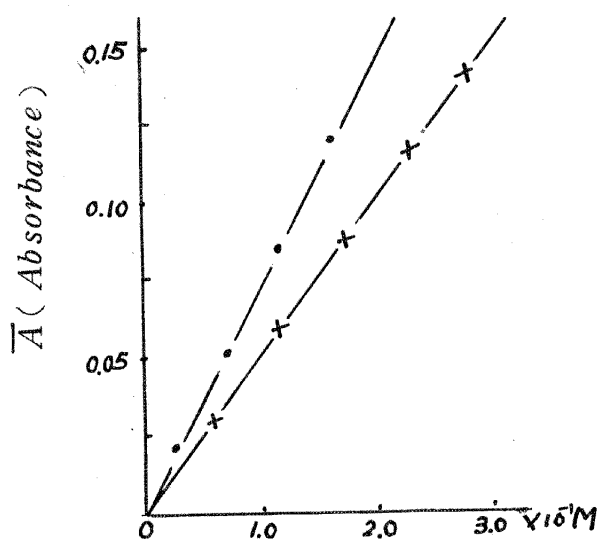
畢爾定律 (*Beer's Law*) : 當波長固定時, 溶液之濃度與吸收度成正比, 此可由公式看出 :

$$\log \frac{I_0}{I} = \text{Absorbance (A)}$$

$$\therefore A = \epsilon \cdot \ell \cdot e \quad \text{當 } \ell = \text{const}$$

A 即與 e 成正比, 此即 *Beer's Law* .

今於 $pH = 7.6$ $23^\circ C$ 下, 以 $410nm$, $470nm$ 測量 $Ni^{++} - NH_3$ 於不同濃度下之吸光度, 結果如下圖



$Ni^{++} - NH_3, Ni^{++}$ 之濃度, $[NH_3] = 1.0M$

由上圖可看出 $Ni^{++} - NH_3$ 之行爲十分接近畢爾定律

c. 由於受到光電比色計波帶之限制, 無法對 $Cu^{++} - NH_3, Ni^{++} - NH_3$ 之錯合反應做更進一步的研究, 而僅止於 $[Cu(H_2O)_4(NH_3)_2]^{++}, [Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{++}$ 與 $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{++}$ 之研究。

三、由光學性質研究電解質離子之聚合與離子對之存在

三之 1 : 引言

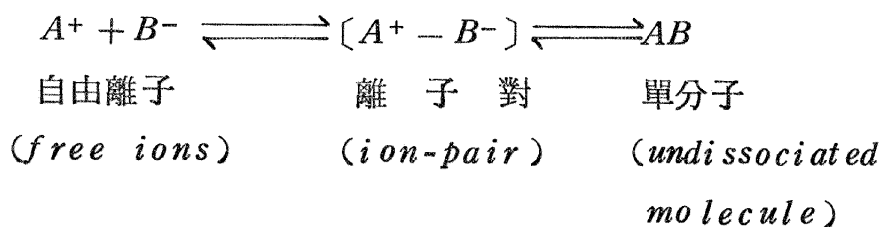
關於電解質溶液之離子對研究, 於引言方面擬就二點加以申述之

。 (1)離子對之存在，(2)離子聚合之理論

(1)電解質溶液之離子對的存在：

溶液中若含有足夠之大量離子，則其間當可能發生離子間之靜電引力，此與電解質溶液活性係數 (*activity coefficient*) 以及該物系之介電常數 (*dielectric constant*) 有關。吾人當可預期介電常數 D 降時，則其間離子引力將會加大，此種離子間之吸引力為 $f = q_1 \cdot q_2 / Dr^2$ ； q_1, q_2 為二種離子所具之電荷量， r 為離子間之距離。

理論上當離子間適當靠近，相隔某一距離時，其離子間之吸引力將大於其間由於熱能運動致使紊亂之效果。設若如此，則一新物質形態個體形成，即二電性相異之離子結合而成一中性質點，可稱之為離子對 (*ion - pair*)。該質點之性質與不可解離之單分子 (*an undissociated molecule*) 不同，離子對係雙離子之聚合體，具有純靜電結合之特徵，同時離子間有相當距離存在，容許有介質存乎其間，對於該物系而言則包含有引力平衡之意義在內，然經過實驗證實，離子對在電學上其行為有如中性之分子個體。故離子對之產生對電解質溶液之導電度 (或電離) 遂因之而降低。但另一方面，在光學上由於其折光指數之測值具有加成性，及離子間折光指數 (即折射率) 之換算性的特徵，說明離子對是為離子之連結體，而各別離子之光學性質並未因結合成對而發生變異。是故吾人可認為游離子在飽和或電飽和溶液中趨近於連結為單分子時，則須經過離子對之中間狀態，可以下式表示之：



一般除非是離子濃度甚高，吾人當不易期望離子對之生成，尤其是介電常數大之極性溶劑產生離子對較為困難。但若於低介電常數或非極化之溶劑，當不致發生此一現象，是故研究選擇電解質之水溶液及非水溶液 (*non-aqueous solution*) 兩種為研討之對象，分別

加以實驗與討論。

(2)離子聚合之理論：

離子具有嚴密非極性之球殼層，其間所有引力範圍均屬於庫侖型式 (*Coulombic type*)，此與 *Debye-Huckel* 之完全電離理論部份觀點相異。*Debye-Huckel* 氏理論解釋強電解質之稀薄溶液，係假定其全部電離。蓋離子因電性相反，常有一部份分子形成離子對之可能；故可屬全部「電離」 (*ionization*)，但非全部「解離」 (*dissociation*)，此點吾人深以為然。又 *Debye-Huckel* 氏復認為既令已解離者，則陽離子周圍亦易存在多數陰離子，而陰離子周圍亦易存在多數陽離子，而形成所謂離子雲 (*ionic atmosphere*)，各離子互相受其周圍異性離子之吸引，行動遂被干涉而不若中性粒子之自由，是以其滲透壓及溶液蒸氣壓下降之量均較各個離子單獨存在時為小。

但吾人認為電解質溶解於極性化溶劑中 (即電解質水溶液)，由於介電常數甚大，將物質解離，並使離子游離在其周圍環繞着多數之極性溶劑分子，以其極性之一端不同電性與離子互相維繫着。當溶液濃度增高，溶質加多，離子間距離趨近遂能發生彼此牽制效應，甚至於形成離子對現象。若果溶劑之偶極子矩小，即介電常數變低時，此一離子對現象尤為顯著。如果溶質溶於完全非極性溶劑中，則溶質電離無由形成，將是以分子態均勻散佈於溶劑之中。

惟離子對之形成乃是一種程度問題，亦是一種引力平衡現象，若離子間距離大於某種範圍便電離形成單離子。反之，若距離逐漸縮小，終將聚合形成分子狀態。

本研究之主旨乃擬以電解質之水溶液及非水溶液的光學性質之測定值 (均以折光指數代表之)，檢討離子對存在問題。研究之第一實驗部分：係測定電解質溶液之克分子溶質之折射常數 (*Refractivity constant of molar solute*，即 ΔK)；並研討離子或離子對之折射常數 (*Refractivity constant of ion and ion-pair*，即 ΔK_i) 以證實本研究第二實驗結論公式，推求離子對濃度 (*Concentration of ion-pair*，即 C_{i-p})，及該濃度成立之可能性。

故第二實驗部分，係測定電解質之非水溶液溶質分子之折射常數（*Refractivity constant of molecules* 即 K_m ）其理論價值之應用，將於討論部分加以申述之。

二之 2：試驗方法與結果

(1) 儀器：

本實驗所有數據之分析、紀錄、列表、繪圖、查表等工作，乃由筆者撰寫程式，使微電腦自動執行。又所使用儀器中的折射儀限於本校的經費無法購置，因應研究所需，筆者乃在物理老師王德煥先生的指導下，嘗試自製。自製之折射儀精密度可達小數以下第四位，經實驗證實效果良好，相信這種「學以致用」與「自力更生」的實驗態度，將是學生研究科學所應有的積極修養。

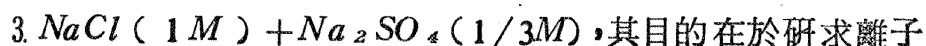
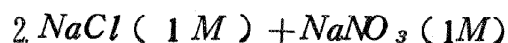
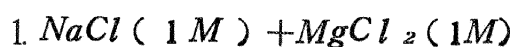
(2) 試驗材料與方法：

a. 第一實驗部分：各種電解質溶液之離子折光指數測定。

(a) 恒溫下各種電解質溶液之折光指數，（ n_{29}^{25} ）*Refractive Indices of Various Inorganic Electrolytic Solution at Constant Temperature*）：選擇各種不同鹽類，依其離子間結合之價數予以分類，在定溫 $29 \pm 0.2^\circ \text{C}$ 下，測定各電解質溶液之折光指數。欲測定溶液之濃度為 $1 M$ （容量克分子濃度，*Molarity*）或換算為 $1 M$ ，（但濃度超過其溶解度者除外）。實驗所測定之溶液與純溶劑之折光指數差值，即為溶質之折光指數。茲將各種欲測之一克分子濃度電解質溶液之配置列如下表：

同時本實驗擬選定溶解度較低之鹽類兩種，測定達到飽和溶液時其折光指數，該兩種鹽類之飽和溶液配製法如下表。（圖表從略）

(b) 兩種電解質之混合溶液折光指數之測定。（*The Determination of the Refractive Indices of Two Electrolytic Solutions*）：本研究所選定欲測定之溶液計分三種為：



折光及其互換之可能性。

b. 第二實驗部分：電解質非水溶液之折光指數測定。

一般電解質均係極性化合物，多易溶於偶極子矩較大之極性溶劑中，由於極性間之引力致使電解質離子態均勻散佈於溶劑中，是以所測定之折光指數若消除溶劑之折光，則得溶質之離子折射率。筆者為研求電解質之分子折光性，則須使電解質溶解時祇離解為分子態；而不再電離為離子態。

為達成此一目的，從無機化合物之電解質中，僅有的偶極子矩為零之非極化分子 (*nonpolar molecule*) 如氟化硼 BF_3 及氯化汞 $HgCl_2$ 。後者較適宜本實驗之操作，擬使之溶解於偶極子矩略小之乙醇及正丁醇中和較高之丙酮中，此外亦嘗試偶極子矩為零。全然無極化性之非極性溶劑苯中，(因溶解度極小測定數次均未成功)，分別測定其折光指數以求其相關性。另又溶氫氧化鉀於溶解度甚大之乙醇溶劑中，以作為對照之比較。

(3) 試驗結果之一 (第一實驗部分) 電解質溶液之離子折光指數測定。

1. 恒溫下各種電解質溶液之折光指數測定結果。

a. 單價陽離子與單價陰離子結合者：

(a) 代表性鹽類測定之結果：(氯化鈉為例說明) (圖表從略)

由於濃度漸增其折光指數亦隨之成正比例而增加，濃度每增加 0.1 M 其折光指數之差值近於一常數， $\delta k = 0.0009 - 0.0010$ 。故依據此實驗結果；可決定 1 克分子濃度之折光常數 (*The Refractivity Constant per Molarity*)

$$\Delta Kn^{29}_D^{0c} (1.00M) - n^{29}_D^{0c} (0.00M) = 1.3414 - 1.3321 = 0.0097$$

b. 雙價陽離子與單價陽離子結合者：

(a) 代表性鹽類測定之結果 (以氯化鎂及氯化汞為例說明之。)

(圖表從略。)

(b) 其他鹽類測定結果：

處理代號	溶液之種類	1M溶液之折光指數 n_D^{29} (1.00 M)	δk 值之範例	$\Delta K (n_D^{29})^{0c}$ (1.00M) - 1.3321
No. 20	$MgCl_2$	1.3544	0.0022 - 0.0023	0.0223
No. 21	$CaCl_2$	1.3519	0.0019 - 0.0020	0.0198
No. 22	$SrCl_2$	1.3577	0.0025 - 0.0027	0.0256
No. 24	$MnCl_2$	1.3568	0.0024 - 0.0025	0.0247
No. 26	$SnCl_2$	1.3764	0.0044 - 0.0045	0.0443
No. 28	$Mg(NO_3)_2$	1.3524	0.0019 - 0.0021	0.0203
No. 29	$Co(NO_3)_2$	1.3577	0.0025 - 0.0026	0.0256
No. 30	$Cu(NO_3)_2$	1.3586	0.0026 - 0.0027	0.0265
No. 31	$Pb(NO_3)_2$	1.3494 (0.5M)	0.0017 - 0.0018 (0.5 M)	(1.3494-1.3321) /0.5=0.0346)
No. 32	$Fe(NO_3)_2$	1.3719	0.0039 - 0.0040	0.0398

(c) 氯化鋅溶液測定之結果：

該項測定當濃度達到 1.0 M 時，可獲得兩個 ΔK 值，即 0.00 M - 0.40 M 及 0.50 M - 1.00 M 兩種，其測定結果如下：

處理代號：No. 25 $ZnCl_2$ 溶液 (1 M) n_D^{29}

$$\Delta K_1 = n_D^{29} (0.40 M) - n_D^{29} (0.00 M) / 0.4$$

$$= \frac{1.3429 - 1.3321}{0.4} = 0.0270$$

$$\Delta K_2 = n_D^{29} (1.0 M) - n_D^{29} (0.5 M) / 0.5$$

$$= \frac{1.3554 - 1.3450}{0.5} = 0.0208$$

c. 單價陽離子與雙價陰離子結合者：

(a) 代表性鹽類測定之結果：(以硫酸鈉為例說明)

$$\Delta K = [n_D^{29} (1/3M) - n_D^{29} (0.00 M)] \times 3$$

$$= (1.3393 - 1.3321) \times 3 = 0.0216$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{29.00}$
0.00	1.3321
1/30	1.3328
2/30	1.3335
3/30	1.3343
4/30	1.3350
5/30	1.3358
6/30	1.3365
7/30	1.3372
8/30	1.3379
9/30	1.3386
1/3	1.3393

(b) 其他鹽類測定之結果：

處理代號	溶液之種類	1 M 溶液之折光指數 $n_D^{29.00}$ (1.00M)	δk 值之範圍	$\Delta K (n_D^{29.00} (1.00M) - 1.3321)$
No. 34	K_2SO_4	*1. 1.3391 (1/3M) 1.3387 (0.3M)	0.0006-0.0008	$\left(\frac{1.3391-1.3321}{1/3} \right)$ = 0.0210
No. 35	$(NH_4)_2SO_4$	*2. 1.3506 (0.1M)	0.0022	0.0220(0.3M)
No. 36	Na_2CO_3	1.3526	0.0020-0.0021	0.0205

No. 37	K_2CO_3	1.3518	0.0019-0.0020	0.0197
		*3. 1.3567		$\left(\frac{1.3567-1.3321}{0.5} \right)$
No. 38	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	(0.5M)	0.0024-0.0025	= 0.0492)
		*4. 1.3561		$\left(\frac{1.3561-1.3321}{0.5} \right)$
No. 39	$K_2Cr_2O_7$	(0.5M)	0.0024	= 0.0480)
No. 40	$K_2C_2O_4$	1.3521	0.0019-0.0021	0.0200
		*5. $\left\{ \begin{array}{l} 1.3396 \\ (0.3M) \\ 1.3550 \end{array} \right.$	0.0025	$\left(\frac{1.3396-1.3321}{0.3} \right)$
No. 41	Na_2HPO_4			= 0.025)
		*6. $\left\{ \begin{array}{l} 1.3458 \\ (0.5M) \\ 1.3585 \\ (1.0M) \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 0.0027-0.0028 \\ 0.0022-0.0025 \end{array} \right\}$	$\left(\frac{1.3458-1.3321}{0.5} \right)$
No. 42	Na_2S			= 0.0274)
		*7. $\left\{ \begin{array}{l} 1.3468 \\ (0.70M) \\ 1.3523 \\ (1.0M) \end{array} \right.$	0.0021	$\left(\frac{1.3468-1.3321}{0.7} \right)$
No. 43	Na_2SO_3			= 0.0210)

[註] * 1. K_2SO_4 溶液之測定濃度為 0.00 - 1/3 M。

* 2. $(NH_4)_2SO_4$ 溶液濃度超過 0.3 M，其 $n^{29^\circ C}$ 測值呈現不規則性。

* 3. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 溶液之測定濃度為 0.00 - 1/2 M。

* 4. $K_2Cr_2O_7$ 溶液之測定濃度也為 0.00 - 1/2 M。

* 5. Na_2S 溶液濃度超過 0.3 M，其 $n^{29^\circ C}$ 測值呈現不規則性。

* 6. Na_2S 溶液之 ΔK 值有兩個； $\Delta K_1 = 0.0274(0.00 - 0.50 M)$ ； $\Delta H_2 = 0.0223(0.60 - 1.00 M)$ 。

* 7. Na_2SO_3 溶液濃度超過 0.7 M，其 $n^{29^\circ C}$ 測值呈現不規則性。

d. 叁價陽離子與單價陰離子相合者：

處理代號：No. 44 $AlCl_3$ 溶液

$$\begin{aligned}\Delta K &= n_D^{29\ 00}(1.00\ M) - n_D^{29\ 00}(0.00\ M) \\ &= 1.3570 - 1.3321 = 0.249\end{aligned}$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{29\ 00}$
0.00	1.3321
0.10	1.3346
0.20	1.3371
0.30	1.3396
0.40	1.3421
0.50	1.3446
0.60	1.3471
0.70	1.3496
0.80	1.3521
0.90	1.3545
1.00	1.3570

此外類似者為硝酸鉻鹽溶液其測定結果如下：

處理代號	溶液之種類	1 M 溶液之折光指數 $n_D^{29\ 00}$ (1.00 M)	δk 值之範圍	$\Delta K (n_D^{29\ 00} (1.00M) - 1.3321)$
No. 45	$Cr(NO_2)_3$	1.3698	0.0037-0.0038	0.0377

e. 單價陽離子與高價陰性錯離子結合者：（以黃血鹽與赤血鹽為例加以說明之）。

(a) 亞鐵氰化鉀溶液測定之結果。

處理代號：No. 47 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液

$$\Delta K = n_D^{29\ 00}(1.00\ M) - n_D^{29\ 00}(0.00\ M)$$

$$= 1.3910 - 1.3321 = 0.0589$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{29.00}$
0.00	1.3321
0.10	1.3380
0.20	1.3439
0.30	1.3498
0.40	1.3557
0.50	1.3616
0.60	1.3675
0.70	1.3733
0.80	1.3792
0.90	1.3851
1.00	1.3910

(b) 鐵氰化鉀溶液測定之結果：

$$\Delta K = n_D^{29.00}(1.00M) - n_D^{29.00}(0.00M)$$

$$= 1.3753 - 1.3321 = 0.0432$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{29.00}$
0.00	1.3321
0.10	1.3364
0.20	1.3408
0.30	1.3451
0.40	1.3495
0.50	1.3538
0.60	1.3581
0.70	1.3624
0.80	1.3667
0.90	1.3710
1.00	1.3753

2. 恒溫下飽和電解質溶液之折光指數測定結果。

a. 雙價鹽類溶液（以硫酸銅為例說明）：

處理代號：No. 48 $CuSO_4$ 溶液（1.30 M）

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{27.00}$	δk （折光指數之差數）
0.000	1.3323	
0.130	1.3360	0.0037
0.260	1.3397	0.0037
↑ 直線部分		
.....		
↓ 曲線部分		
0.390	1.3433	0.0036
0.520	1.3468	0.0035
0.650	1.3503	0.0035
0.780	1.3537	0.0034
0.910	1.3571	0.0034
1.040	1.3605	0.0034
1.170	1.3638	0.0033
1.300	1.3670	0.0032

$$\begin{aligned} \Delta K &= n_D^{27.00} (0.26M) - n_D^{27.00} (0.00M) / 0.26 \\ &= \frac{1.3397 - 1.3323}{0.26} = 0.0285 \end{aligned}$$

當濃度增至 0.390 M 以上時，折光指數間之差數 δk 值，即形減小之趨勢。

b. 叁價鹽類溶液（以磷酸鈉為例說明）

處理代號：No. 49 Na_3PO_4 溶液（0.680 M）

克分子濃度 M	折光指數 $n^{27\ 00}$	δk (折光指數之差數)
0.000	1.3323	0.0026
0.068	1.3349	0.0026
0.136	1.3375	0.0026
0.204	1.3401	0.0026
0.272	1.3427	0.0026
0.340	1.3453	0.0026
.....		
0.408	1.3477	0.0025
0.476	1.3501	0.0024
0.544	1.3524	0.0023
0.612	1.3546	0.0022
0.680	1.3567	0.0021

↑
直線部分
↓
曲線部分

$$\begin{aligned} \Delta K &= n^{27\ 00}(0.34M) - n^{27\ 00}(0.00M) / 0.34 \\ &= \frac{1.3453 - 1.3323}{0.34} = 0.0382 \end{aligned}$$

由上述實驗可知當鹽類溶液濃度趨近於飽和時，則折光指數之加成性漸形消失，逐漸轉變為曲線狀態。此說明當溶液濃度增加，其離子間形成離子對之可能率加高，同時漸會形成分子存在。而此分子個別分佈於水溶液中，而分子之折射性較其構成之離子折光指數之和為低。故 δk 值遂產生降低之事實，而飽和溶液時已溶之溶質之離子，離子對以及分子間將形成平衡現象。

c. 兩種電解質之混合溶液折光指數之測定結果。

(a) 相同陰根離子之鹽類混合溶液（以氯化鈉與氯化鎂混合溶液為例說明）：

溶液處理之方法： $NaCl(1.0M) + MgCl_2(1.0M)$

混合溶液混合之體積比值		混合溶液之 折光指數 $n_D^{29\ 00}$	混合溶液折 光指數間之 差數 δk
$NaCl (1.0M)$	$MgCl_2 (1.0M)$		
1.0	0.0	1.3418	
0.9	0.1	1.3431	0.0013
0.8	0.2	1.3444	0.0013
0.7	0.3	1.3456	0.0012
0.6	0.4	1.3469	0.0013
0.5	0.5	1.3481	0.0012
0.4	0.6	1.3494	0.0013
0.3	0.7	1.3507	0.0013
0.2	0.8	1.3519	0.0012
0.1	0.9	1.3531	0.0012
0.0	1.0	1.3544	0.0013

由以上實驗證實每 0.1 克分子濃度 (M) 之混合溶液，其折光指數間之差值 δk 亦為一常數，說明離子折光現象確具獨立性和互換性。故可斷定其折光指數具有規則之加成性。

茲以實例解釋於下：如 $NaCl (0.1 M) + MgCl_2 (0.9 M)$ 混合液之折光指數。

根據前實驗求得該兩溶液之克分子濃度之折光指數 ΔK 為：

$$\Delta K_{(NaCl)} = 0.0097 \quad \Delta K_{(MgCl_2)} = 0.0223$$

$$\begin{aligned} \text{則計算值：} & n_D^{29\ 00} (NaCl\ 0.1 M) + (MgCl_2\ 0.9 M) = \Delta \\ & K_{(NaCl)} \times 0.1 + \Delta K_{(MgCl_2)} \times 0.9 + n_D^{29\ 00} (0.0 M) = 0.0097 \\ & \times 0.1 + 0.0223 \times 0.9 + 1.3321 = 0.00097 + 0.02007 + 1.3321 \\ & = 1.35304 \end{aligned}$$

$$\text{實測值：} n_D^{29\ 00} (NaCl\ 0.1 M) + (MgCl_2\ 0.9 M) = 1.3531$$

誤差值僅為 0.00006

(b)相同陽離子之鹽類混合溶液（以氯化鈉與硫酸鈉混合溶液爲例說明之）：

溶液處理方法： $NaCl(1.0M) + Na_2SO_4(1/3M)$

混合溶液混合之體積比值		混合溶液之折光指數 $n_D^{20.00}$	混合溶液折光指數間之差異 δk
$NaCl(1M)$	$Na_2SO_4(1/3M)$		
0.0	1.0	1.3394	
0.1	0.9	1.3396	0.0002
0.2	0.8	1.3399	0.0003
0.3	0.7	1.3402	0.0003
0.4	0.6	1.3404	0.0002
0.5	0.5	1.3406	0.0002
0.6	0.4	1.3409	0.0003
0.7	0.3	1.3411	0.0002
0.8	0.2	1.3414	0.0003
0.9	0.1	1.3416	0.0002
1.0	0.0	1.3418	0.0002

例釋： $NaCl(0.6M) + Na_2SO_4(1/3M) \times 0.4$ 之混合溶液折光指數

已知 $\Delta K_{(NaCl)} = 0.0097$; $\Delta K_{(Na_2SO_4)} = 0.0216$

則計算值： $n_D^{29.00}(NaCl 0.6M) + (Na_2SO_4 0.4/3M) = \Delta K_{(NaCl)} \times 0.6 + \Delta K_{(Na_2SO_4)} \times 0.4/3 + n_D^{29.00}(0.00M) = 0.00582 + 0.00288 + 1.3321 = 1.3408$

實測值： $n_D^{29.00}(NaCl 0.6M) + (Na_2SO_4 0.4/3M) = 1.3409$

誤差值僅爲 0.0001

(3)試驗結果之二（第二實驗部分）電解質非水溶液之折光指數測定

a. 氫氧化鉀酒精溶液：（處理代號No. 50）測定溫度為 29 °C

$$\Delta K = n_D^{29.00} (1.00M) - n_D^{29.00} (0.00M) = 1.3710 - 1.3580$$

$$= 0.0130$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{29.00}$
0.00	1.3580
0.10	1.3593
0.20	1.3606
0.30	1.3619
0.40	1.3632
0.50	1.3645
0.60	1.3658
0.70	1.3671
0.80	1.3684
0.90	1.3697
1.00	1.3710

註：溶劑 水之偶極子矩 (*Dipole moment* ; μ) = 1.85 *debyes*

溶劑 乙醇之偶極子矩 (μ) = 1.72 *debyes*

氫氧化鉀水溶液之 δk (0.1 M 濃度之折光指數間之差數) = 0.0008 - 0.0010 ; $\Delta K = 0.0091$

b. 氯化汞酒精溶液：（處理代號No. 51）測定溫度 28.5 °C

$$\Delta K = n_D^{28.5.00} (1.150 M) - n_D^{28.5.00} (0.00M)$$

$$= (1.3868 - 1.3584) / 1.15 = 0.0247$$

註：氯化汞之溶液之 δk (0.025 M 濃度之折光指數間之差數)
 = 0.0005 - 0.0006 ; $\Delta K = 0.0236$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{28.500}$
0.00	1.3584
0.115	1.3613
0.230	1.3642
0.345	1.3670
0.460	1.3698
0.575	1.3726
0.690	1.3755
0.805	1.3783
0.920	1.3811
1.035	1.3840
1.150	1.3868

c. 氯化汞之丁醇溶液：（處理代號No. 52, $HgCl_2 - nC_4H_9OH$ 溶液）測定溫度 $28.5^\circ C$

$$\begin{aligned} \Delta K &= n_D^{28.500} (0.204 M) - n_D^{28.500} (0.00 M) \\ &= (1.3999 - 1.3952) / 0.204 = 0.0230 \end{aligned}$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{28.500}$
0.0000	1.3952
0.0204	1.3957
0.0408	1.3962
0.0612	1.3967
0.0816	1.3971
0.1020	1.3975
0.1224	1.3980
0.1428	1.3985
0.1632	1.3990
0.1836	1.3994
0.2040	1.3999

氯化汞丁醇溶液克分子折光指數 (ΔK)，與其水溶液極其近似，根據實驗可知丁醇之偶極子矩與純水相近，是以氯化汞溶液之 ΔK 值亦極相近似。

d. 氯化汞丙酮之溶液：(處理代號No. 53, $HgCl_2 - CH_3COCH_3$ 溶液 (0.5540M) 測定溫度 28.5 °C)

$$\begin{aligned} \Delta K &= n_D^{28.500} (0.5540 M) - n_D^{28.500} (0.000M) \\ &= (1.3708 - 1.3549) / 0.554 = 0.0287 \end{aligned}$$

克分子濃度 M	折光指數 $n_D^{28.500}$
0.0000	1.3549
0.0554	1.3565
0.1108	1.3582
0.1662	1.3597
0.2216	1.3613
0.2770	1.3628
0.3324	1.3644
0.3878	1.3660
0.4432	1.3676
0.4986	1.3692
0.5540	1.3708

註：溶劑丙酮之偶極子矩 (μ) = 2.72 *debyes*.

此值較純水者為高。因此測定所得之 ΔK 值亦隨之增高。

三之 3：討論與結論

本研究之目的，在於以光學之觀點研討溶液中離子對之存在問題。茲為便於說明起見，亦依實驗之三部份分別加以檢討如下：

(1) 稀薄之電解質溶液之折光指數研究：

筆者曾測定不同電解質溶液之離子折射性 (*The ionic re-*

fraction of various inorganic solution)，獲得以下數點結論，有助於電解質溶液之離子對研究問題的解釋。

a.任何電解質溶液之純溶質的折光指數，可以其溶液與溶劑之折光指數差值求得，即等於 $n_D^c - n_{H_2O}^c$ 之值。該值係隨溶液之濃度成比例性之增加，而各電解質溶液於不同濃度下之折光指數差值 (δk) 幾近一常數。進而推求一克分子之溶質折光指數均為一常數 (即 ΔK 值)，該值在通常狀態下溫度之影響甚小。

b.單純電解質溶液在稀薄濃度時，其折光指數具有加成性，及互換性。前者說明電解質溶液稀薄時，乃完全解離成離子者，其離子之折光性並不因有他種離子存在而受到影響；後者說明任何單獨之離子，其折光指數必為一常數，其值可利用共同離子間之關係以消去法間接求得之。

茲以鹽銨及鉀鹽為例說明：

電解質種類	克分子折光指數 ΔK	二者之差
硝酸鹽類	$\Delta K(NH_4NO_3) = 0.0090$; $\Delta K'(KNO_3) = 0.0084$	$\Delta K - \Delta K' =$ 0.0006
重鉻酸鹽類	$\Delta K((NH_4)_2Cr_2O_7) = 0.0492$; $\Delta K'(K_2Cr_2O_7) = 0.0480$	$\Delta K - \Delta K' =$ 0.0012

故可知二價鹽類之克分子折光指數之差，恰為單價鹽類之差值之二倍。明顯表明離子之折光具有獨立性、加成性及互換性。

c.根據各種不同電解質溶液之折光指數測定，茲以克分子折光指數之結果所得檢討如下：

(a)高價鹽類者較低價鹽類之 ΔK 值為高。

(b)陰根離子較陽離子對於折光性能力較強，此說明離子或原子之半徑及電子分佈將會影響到折光指數。

(c)化學式量較高之離子，或離子構造較繁複者具有較大之折光能力。

(d)當溶液濃度增高時，陰根離子高價者較高價陽離子，容易促使克分子折光指數發生改變。

d.若溶質間不起任何化學變化，當兩種或以上之電解質溶於同一溶劑中，在稀薄狀態下形成完全電離之現象，則其溶液折光性亦具加成性。故吾人可假想：

(a)稀薄之電解質溶液，其折光性均係由於離子折光所造成。

(b)離子間如不起化學結合，其折光指數在稀薄溶液中皆可視作爲一常數，是爲離子折光常數 (*refractivity constant of ion*) 即 ΔK_i 則可稱之爲離子折光之當量值 (*Ionic equivalent of refraction*)。

e.此一稀薄電解質溶液之折光指數測定法，將可進一步代替定量分析化學方面之容量分析法，用以決定溶液之濃度，其公式導出如下：
設： M ：溶液之克分子濃度

ΔK ：一克分子之溶質的折光常數（該值爲實驗值）。在溶液未達到飽和狀態時，由於溶質均成離子和離子對存在，故 ΔK 亦可以 ΔK_i 代之。

$n_{H_2O}^t$ ：在溫度爲 $t^\circ C$ 時，純溶劑（如水）之折光指數。

n_D^t ：在同溫度下所測定稀薄電解質溶液之折光指數。

則： $n_D^t = n_{H_2O}^t + M \cdot \Delta K$

故 M （溶液之克分子濃度）= $\frac{n_D^t - n_{H_2O}^t}{\Delta K}$

例釋：以 $BaCl_2$ 溶液說明：已知 $n_{H_2O}^{29.00} = 1.3321$ ，於某濃度測得該溶液 $n_D^{29.00} = 1.3514$ 由實驗可知 ΔK （即 ΔK_i ）= 0.0277 代入上式求得溶液之克分子濃度如下：

$$M (Mole/L) = \frac{n_D^t - n_{H_2O}^t}{\Delta K} = \frac{1.3514 - 1.3321}{0.0277} = 0.6968$$

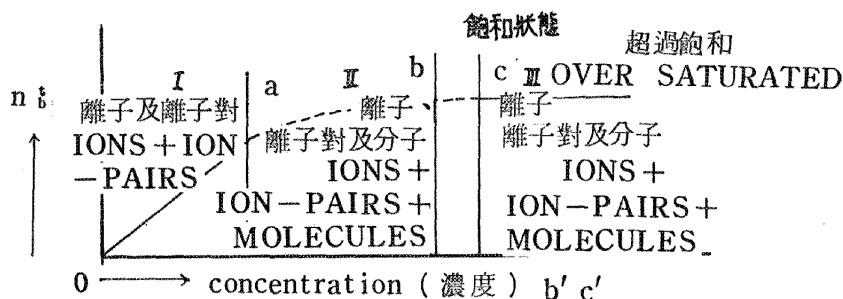
誤差僅爲 0.0032 M （註：該溶液濃度原爲 0.700 M ）。

(2)電解質之飽和溶液折光指數研究：

以上均係基於稀薄之電解質溶液測定，確認離子之獨立性存在和其對於光學性質之折光指數關係。吾人認爲設若將電解質溶液增加濃

度，以至達到飽和點，並測定其折光指數將有助於離子對形成之理論根據。

由實驗可知，當一電解質溶於水中時會解離成離子。但嚴格地說，其解離者應包括離子或離子對，甚至當濃度繼續增加時，其離子間引力效果增大時，當會有分子態產生，該類分子應為水合分子 (*hydrated molecule*)。吾人可將光學加成性上證明其為個別分散於水中，依據趨近於飽和溶液之折光指數測值， δk 值逐漸減小之事實，當可得知若一電解質 *AB* 溶於水中時，其折光指數之正常展佈如下圖：



該折光指數係依濃度之增大而有三種變化

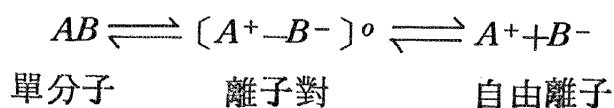
a. 在第 I 階段中， oa 為直線，即在稀薄溶液時，其 n_d 具加成性。是故可以斷言，此時電解質乃完全解離成離子或離子對，而無分子存在。然而根據電離度小於 1 判斷，除非該溶液為一無限稀釋溶液，電解質不可能完全解離。據離子聚合之觀點，此時必有離子對 [*A-B*] 之產生。因為離子對在水溶液中是不能導電者，但在光學立場上，除非其折光差與離子相等，否則 oa 部分不能成直線，因此吾人根據電離度與折光指數之觀念可得下述之結論。

(a) 離子對在電解 (或導電性) 上具有分子之性質，但在光學上具有離子之性質。

(b) 欲從折光指數之測值，推求電離度是為不可能之事。

b. 在第 II 階段中， ab 部分呈現一曲線狀，此時因其他物理因素 (諸如溫度、壓力、光源等) 均可控制使成常數。故影響 n_d 者蓋為濃度而已，當濃度增加時，必有分子產生，而此分子乃個別分佈於溶

液中，吾人可以下列方程式表示之。



c. 當溶液達到飽和濃度，亦即於圖中 c 點部分，則單分子 AB 與離子對 $[A^+ - B^-]^0$ ，以及離子對和自由離子 A^+ 、 B^- 間均成平衡狀態。圖中 bb' 為濃度接近飽和溶液 (cc') 之直線， b 為在該濃度時之 n_D^t 值，而 c 則為藉外插法 (*Extrapolation method*) 所得在飽和溶液時之折光指數值。

(3) 電解質非水溶液之折光指數研究：

測定電解質溶於其他溶劑中之折光指數，以觀測溶劑分子之極化性對於電離之效果，推求溶質之單分子折光性，將有助於進一步計算溶液中之「離子對濃度」之可能性，實為本實驗研究之另一主要目的。

經實驗證實折光指數展佈曲線 a ， b 部分，均呈拱形降落之現象。可知由於分子之產生將會降低溶液之 n_D^t 值。故可據此推論個別分子之折光指數差值，須小於離子對之折光率差，此點可由電解質非水溶液之 n_D^t 測值予以確認。最明顯者，即溶劑之偶極子矩較大者（如丙酮），將有利於電解質溶質之解離為離子，故其 ΔK 值亦較大；若偶極子矩與水相近似之溶劑其 ΔK 值亦相似（例如丁醇及乙醇）。

本實驗原擬將電解質（如氯化汞）溶於非極性溶劑（即偶極子矩 $\mu = 0$ 者），以測定純單分子態之折光指數。惟由於溶解度極為微小，甚難溶解而無法測定 ΔK 值。僅嘗試以理論推測該值之存在。並假定該值符號為 ΔK_m ，吾人擬以光學與電離說之理論，演導下列方程式以推求離子對濃度。

設： C_i 離子濃度 (*Concentration of ion*)

C_{i-p} 離子對濃度 (*Concentration of ion-pair*)

C_m 分子濃度 (*Concentration of molecule*)

C_t 溶液之總濃度 (*Total concentration of solution*)

α 電離度 (Degree of ionization)

n_D^t 溶液之折光指數 (Refractive index of solution)

$n_{H_2O}^t$ 純水在同溫度時之折光指數 (Refractive index of H_2O at the same temperature)

ΔK_i 離子或離子對之折光常數 (Refractivity constant of ion or ion-pair)

ΔK_m 分子之折光常數 (Refractivity constant of ion or ion-pair)

則 $C_i + C_{i-p} + C_m = C_i$ (1) [溶液總濃度之意義]

$C_i = C_i \cdot \alpha$ (2) [電離說理論]

$C_{i-p} + C_m = C_i (1-\alpha)$ (3) [第(2)代入第(1)式]

$n_{H_2O}^t + (C_i + C_{i-p}) \Delta K_i + C_m \cdot \Delta K_m = n_D^t$ (4) [溶液折光指數形成原理] 將第(4)式移項，可得：

$(C_i + C_{i-p}) \Delta K_i + C_m \cdot \Delta K_m = n_D^t - n_{H_2O}^t$ (5)

溶液與溶劑折光指數之差 $n_D^t - n_{H_2O}^t$ 是為實驗值，以一定濃度而言是為一常數。吾人於實驗結果中以 ΔK 代表之。

故 $(C_i + C_{i-p}) \Delta K_i + C_m \cdot \Delta K_m = \Delta K$ (6)

故現將(2)，(3)兩式分別代入式中，得

$(C\alpha + C_{i-p}) \Delta K_i + [C_i(1-\alpha) - C_{i-p}] \Delta K_m = \Delta K$ (7)

展開上式並移項可得：

$C_{i-p} (\Delta K_i - \Delta K_m) = \Delta K - C_i \alpha \cdot \Delta K_i - C_i (1-\alpha) \Delta K_m$

則 $C_{i-p} = \frac{\Delta K - C_i \cdot \Delta K_m - C_i \alpha (\Delta K_i - \Delta K_m)}{\Delta K_i - \Delta K_m}$
 $= \frac{\Delta K - C_i \cdot \Delta K_m}{\Delta K_i - \Delta K_m} - C_i \alpha$ (8)

依據上式，以圖解之第 I 階段而言，電解質溶液中僅有離子和離子對之存在。故可假設無分子狀態存在，即 $\Delta K_m = 0$ ，代入第(8)式

可得 $C_{i-p} = \frac{\Delta K - C_i \cdot 0}{\Delta K_i - 0} - C_i \alpha = \frac{\Delta K}{\Delta K_i} - C_i \alpha$

因 $\Delta K_m = 0$ ， $C_m = 0$ ； $(C_i + C_{i-p}) \Delta K_i = n_D^t - n_{H_2O}^t = \Delta K$

故 $(C_i + C_{i-p}) = C_i = \Delta K / \Delta K_i$ 代入上式

$$\text{則 } C_{i-p} = C_i - C_i \alpha = C_i (1 - \alpha) \quad (9)$$

第(9)式可認為電解質稀釋溶液時之特殊情況，依據吾人實驗記錄，弱電解質較適用第(9)式，但強電解質可適用於第(8)及第(9)式。

吾人亦可利用第(3)式及第(8)式計算分子濃度 C_m

$$\begin{aligned} C_m &= C_i (1 - \alpha) - C_{i-p} = C_i (1 - \alpha) - \frac{\Delta K - C_i \cdot \Delta K_m}{\Delta K_i - \Delta K_m} + C_i \alpha \\ &= C_i - \frac{\Delta K - C_i \cdot \Delta K_m}{\Delta K_i - \Delta K_m} = \frac{C_i \cdot \Delta K_i - \Delta K}{\Delta K_i - \Delta K_m} \end{aligned} \quad (10)$$

茲重述第(9)，(8)及(10)三式

$$\text{則 } C_{i-p} = C_i (1 - \alpha) \quad (9) \text{適用於第 I 階段}$$

$$C_{i-p} = \frac{\Delta K - C_i \cdot \Delta K_m}{\Delta K_i - \Delta K_m} - C \alpha \quad (8) \text{適用於第 II 階段}$$

$$C_m = \frac{C \cdot \Delta K_i - \Delta K}{\Delta K_i - \Delta K_m} \quad (10) \text{適用於第 II 階段}$$

目前本實驗尚待繼續研究之問題有二：

a. 強電解質溶液之電離度尚難予以準確的測定。

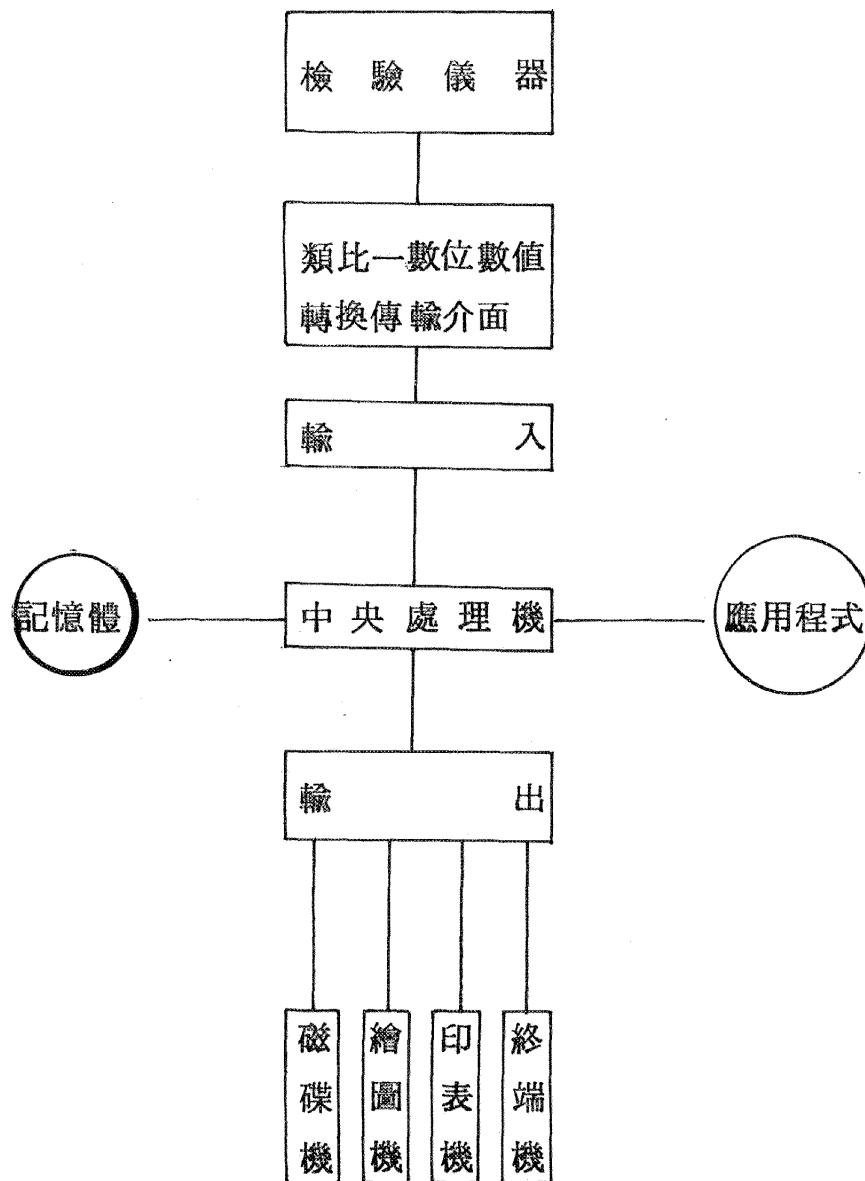
b. 由於電解質極難溶於非極性溶劑中，故溶質在溶於非極性溶劑中時，其單分子折光性，也即分子之折光常數值 (ΔK_m) 甚難加以確定，此為將來研究之主要目標。

四、電腦化學分析系統之設計與製作

本研究所使用的分析方法在本質上是一種物理化學定性定量分析，無論操作手續或數據處理，均需極大的耐心與精確度，兩年的研究期間，筆者建立相當多數據與資料（部分刊載於本報告），這麼多數據與資料，若以人為方式進行，必然是相當耗時費力。有鑑於此，筆者乃嘗試建立電腦定性定量分析系統，由使用者撰寫程式，（主要應用程式 *applied program*），令電腦執行資料與數據分析、紀錄、列表、查表、計算、繪圖等工作，如此可產生最有效與最精確的研究結果。

檢驗儀器所產生的數據，事實上是一種類比訊號，而電腦所適用的輸入訊號乃數位訊號，為使系統順利工作，筆者自製一套「類比—數位數值轉換傳輸介面，(*interface*)」使檢驗儀器的類比訊號，經由介面直接輸入電腦。

本研究所使用的軟體程式(*software program*)及介面電路圖因擬向中央標準局申請專利，目前不便刊出，敬請原諒，詳細資料登載於磁碟 *R-300*，操作與裝置情形請見展覽現場的說明。本硬體系統(*hardware system*)如下：



五、參考文獻

- (1) *Semi-micro Qualitative Analysis* P. 83 – 115 ,
P. 160 – 180
- (2) *Hamilton and Stephen : Quantitative Chemical
Analysis (Eleventh edition)* P. 92 – 95 , P. 100
– 102 , P. 109 – 110 , P. 134 , P. 303 – 309
- (3) *Bassett, Bunce and Carter : Principles of
Chemistry* (1971), P. 353 – 371 , P. 223 – 229 , P. 578
– 595
- (4) *Theodore L. Brown and H. Eugene Lemay JR :
Chemistry, the Central Science* (1978) P. 46 – 50,
P. 343 – 371 , P. 686 – 715.
- (5) *Keenan, Wood and Kleinfelter : General College
Chemistry* (1976) P. 253 – 264, P. 334 – 358 , P. 514
– 532.
- (6) *Kuan-Pan : Physico-chemistry Studies on the
Electrolytic Behavior of Multi-valent Metal
Complexes.*
- (7) 筆者：[$Cu(NH_3)_4$]SO₄·H₂O 之定性重量分析暨分析儀器
之自製，登載於國立台灣科學館主編之「二十屆科展優勝專輯」
- (8) 楊思廉：工業定量分析 P. 217 – 221 , P. 225 – 227
- (9) 陶金華，邱承美：藥品定量分析化學（初版）P. 204 – 210
- (10) *Fred Basolo and Ronald C. Johnson* 原著，林信榮譯
：金屬錯化物的化學（*Coordination Chemistry*）
- (11) 東華書局：高中化學（下）
- (12) 林譯：大學化學名詞註釋
- (13) 人文出版社：化學化工藥物大辭典
- (14) *Water Technology Manual*
- (15) 陳陵援：儀器分析（初版）P. 46 – 73, P. 157 – 166, P.

- (16) 郁仁貽編譯：實用理論電化學P.24 - 52, P.209 - 225
- (17) 龜山猶——原著，戴瑞益、柯順隆譯：化學分析試藥配製法
- (18) 格雷尼諾，A 柯思著，陳昌甫：小型計算機 (*Mini computer for Engineers and Scientists*)
- (19) 楊祖慰編：電腦程式流程圖作法。
- (20) 楊維楨編譯：簡易電子計算機程式
- (21) 郭友義、賴建業譯：數值控制
- (22) 阮德 W. 曾森著、李宗義譯：IBM 電路分析程式技巧與應用
- (23) 張靖駭編譯：BASIC 程式編寫
- (24) 孫葆銓編譯：電腦綜合製造理論
- (25) 張時春著：微算機原理與應用
- (26) 黃肇南譯：數位電腦原理
- (27) 王瑞材譯：電子計算機程式語言

評述：本件作品之質與量均遠遠超過高中學生之平均程度。作者能利用數種測試儀器來得到同一化學系統的不同物理性質。更有甚者，作者應用電子計算機來作數據處理，已將具工作性質提昇到現今分析化學專業之同一層次。

優點：1. 應用電子計算機至錯合物物理性質之數據處理。
2. 自撰計算機程式。
3. 自製簡易折射儀。

缺點：1. 圖表指標欠考慮，如圖 1。

其“ $\frac{1}{10}$ ”指將該曲線乘以 $\frac{1}{10}$ ，而非濃度減為 $\frac{1}{10}$ ，正確的表示法為圖 2，而右圖說明中指明“×”代表 0.45M 之溶液。

2. 折射儀應採用鈉燈非向熱燈，如不指明波長，則無意義。
3. 應用計算機至分析化學有兩個原因：

- a. 處理大量數據（如 GC-MS, NMR、IR）可與貯存之資料（library）相比較。
- b. 處理瞬時（real time）的系統，如化學反應中各種試樣（chemical species）隨時間的變化。本件作品所處理的系統太簡易，而減低了電算機的能力。

改進：

如果能將 spectioaic 20 加裝一步進馬達（stepping motion）由計算機控制改變波長，則本件作品之層次將大為提高，也能為選擇錯合物系統找到一很好的原因（just tication）。

努力方向：

利用計算機至化學問題是本世紀甚為化學家努力的方向，希望作者再接再勵，能在此一學門有所貢獻。