

教育部頒布修正課程標準編輯

新課程標準世界中學教本

高級中學學生用

高中新化學

上 冊

編著者 魏福嘉

世界書局印行



3 1773 5630 4

MG
G634.8
69

編輯大意

1. 本書係遵照部頒修正課程標準，並根據實地教授經驗編輯而成。以供高級中學教科書之用，兼作同等學校之參考書之用。

2. 本書取材，實用與理論並重。對於化學上之高深原理及最新理論，無不以淺顯之詞，簡括的敘述。又因欲引起讀者之興味，故凡自然現象與日常生活於化學攸關之實例，亦無不儘量採入。

3. 本書材料均經慎重選擇，凡國內情形，學校設備，以及學生之時間智力，亦一一顧到而於現時代國家所處之特別情形，化學上有待於發展或研究者，更有詳切的說明。

4. 本書所用元素及化合物名稱，悉遵部頒化學命名原則。其他術語，概取最近通行的學名。

5. 本書在術語及專門名詞下，各加原文註明，以便對照。

6. 本書於每章之後，各附以問題若干條，以便學者練習，藉資記憶。

7. 本書匆促成稿，掛漏錯誤，在所難免。尙望海內明達，有以教正。

民國廿八年六月 44841

編者識。

萬國原子量表 (1936)

序數	元 素	符號	原子量	序數	元 素	符號	原子量
1	氫 Hydrogen	H	1.0078	47	銀 Silver	Ag	107.850
2	氦 Helium	He	4.002	48	錫 Cadmium	Cd	112.41
3	鋰 Lithium	Li	6.940	49	銻 Indium	In	114.76
4	鈹 Beryllium	Be	9.02	50	錫 Tin	Sn	118.70
5	硼 Boron	B	10.82	51	銻 Antimony	Sb	121.76
6	碳 Carbon	C	12.00	52	碲 Tellurium	Te	127.61
7	氮 Nitrogen	N	14.008	53	碘 Iodine	I	126.92
8	氧 Ox gen	O	16.0000	54	氙 Xenon	Xe	130.3
9	氟 Fluorine	F	19.000	55	銻 Cesium	Cs	132.91
10	氖 Neon	Ne	20.183	56	銻 Barium	Ba	137.26
11	鈉 Sodium	Na	22.997	57	銻 Lanthanum	La	138.92
12	鎂 Magnesium	Mg	24.32	58	銻 Cerium	Ce	140.13
13	鋁 Aluminium	Al	26.97	59	銻 Praseodymium	Pr	140.92
14	矽 Silicon	Si	28.06	60	銻 Neodymium	Nd	144.27
15	磷 Phosphorus	P	31.02	61	銻 Iltinium	Il	
16	硫 Sulfur	S	32.06	62	銻 Samarium	Sm	150.43
17	氯 Chlorine	Cl	35.457	63	銻 Europium	Eu	152.00
18	氬 Argon	A	39.944	64	銻 Gadolinium	Gd	157.3
19	鉀 Potassium	K	39.096	65	銻 Terbium	Tb	159.2
20	鈣 Calcium	Ca	40.08	66	銻 Dysprosium	Dy	162.46
21	鈾 Scandium	Sc	45.10	67	銻 Holmium	Ho	163.5
22	鈦 Titanium	Ti	47.90	68	銻 Erbium	Er	167.64
23	鈮 Vanadium	V	50.95	69	銻 Thulium	Tu	169.4
24	鉻 Chromium	Cr	52.01	70	銻 Ytterbium	Yb	173.04
25	錳 Manganese	Mn	54.93	71	銻 Lutecium	Lu	175.0
26	鐵 Iron	Fe	55.84	72	銻 Hafnium	Hf	178.6
27	鈷 Cobalt	Co	58.94	73	銻 Tantalum	Ta	180.88
28	鎳 Nickel	Ni	58.69	74	銻 Tungsten	W	184.0
29	銅 Copper	Cu	63.57	75	銻 Rhenium	Re	186.31
30	鋅 Zinc	Zn	65.38	76	銻 Osmium	Os	191.5
31	鎳 Gallium	Ga	69.72	77	銻 Iridium	Ir	193.1
32	銻 Germanium	Ge	72.60	78	銻 Platinum	Pt	195.23
33	砷 Arsenic	As	74.91	79	銻 Gold	Au	197.2
34	碲 Selenium	Se	78.96	80	銻 Mercury	Hg	200.61
35	溴 Bromine	Br	79.916	81	銻 Thallium	Tl	204.39
36	氪 Krypton	Kr	83.70	82	銻 Lead	Pb	207.22
37	銣 Rubidium	Rb	85.44	83	銻 Bismuth	Bi	209.00
38	銣 Strontium	Sr	87.63	84	銻 Polonium	Po	
39	銣 Yttrium	Yt	88.92	85	銻 Alabamine	Ab	
40	銣 Zirconium	Zr	91.22	86	銻 Radon	Rn	222
41	銣 Columbianum	Cb	92.91	87	銻 Virginium	Vi	
42	銣 Molybdenum	Mo	96.0	88	銻 Radium	Ra	226.05
43	銣 Masurium	Ma		89	銻 Actinium	Ac	
44	銣 Ruthenium	Rh	101.7	90	銻 Thorium	Th	232.12
45	銣 Rhodium	Ru	102.91	91	銻 Protaktium	Pa	
46	銣 Palladium	Pd	106.7	92	銻 Uranium	U	238.14

上册目次

第一章 緒論

- | | | | |
|--------------------|---|---------------------|---|
| 1. 物質 | 1 | 7. 純物質與混合物質 | 3 |
| 2. 觀察實驗及記載 | 1 | 8. 純物質之精製 | 3 |
| 3. 物理變化與化學變化 | 1 | 9. 元素與化合物 | 5 |
| 4. 物質之性質 | 2 | 10. 單質與同素異形物 | 6 |
| 5. 物質之三態 | 2 | 11. 主要之化學變化 | 6 |
| 6. 均一態及不均一態 | 2 | 12. 元素符號及數量單位 | 9 |

第二章 氧及臭氧

(一) 氧

- | | | | |
|---------------------|----|--------------------|----|
| 13. 氧之發見 | 11 | 17. 氧之化學的性質 | 14 |
| 14. 氧之所在 | 11 | 18. 工業上之氧氣製法 | 15 |
| 15. 實驗室內之氧氣製法 | 11 | 19. 氧化與燃燒 | 15 |
| 16. 氧之物理的性質 | 13 | 20. 氧之效用 | 16 |

(二) 臭氧

- | | | | |
|-----------------|----|-----------------|----|
| 21. 臭氧之生成 | 16 | 22. 臭氧之性質 | 17 |
|-----------------|----|-----------------|----|

第三章 空氣 氮 稀有氣體

(一) 空氣

- | | | | |
|---------------------|----|----------------------|----|
| 23. 空氣之性狀及其成分 | 19 | 25. 液體空氣之性狀及用途 | 20 |
| 24. 空氣之液化 | 19 | | |

(二) 氮

- | | | | |
|----------------|----|----------------|----|
| 26. 氮之發見 | 21 | 27. 氮之所在 | 21 |
|----------------|----|----------------|----|

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 28. 實驗室內之氮氣製法...22 | 31. 氮氣之工業的製造法...23 |
| 29. 氮之物理的性質.....23 | 32. 氮與生物之關係.....24 |
| 30. 氮之化學的性質.....23 | 33. 氮氣之用途.....24 |

(三) 氫及氦

- | |
|--------------------|
| 34. 氫及氦之性狀與用途...24 |
|--------------------|

第四章 氫

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 35. 氫之發見.....26 | 39. 氫之物理的性質.....29 |
| 36. 氫之所在.....26 | 40. 工業上之氫氣製法.....30 |
| 37. 實驗室中之氫氣製法...26 | 41. 氫氣之用途.....30 |
| 38. 氫之化學的性質.....28 | 42. 還原及還原劑.....31 |

第五章 水 過氧化氫

(一) 水

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 43. 水之所在.....33 | 47. 水之組成.....35 |
| 44. 天然水中之雜質.....33 | 48. 水之化學的性質.....37 |
| 45. 水中雜質與衛生之關係33 | 49. 水之物理的性質.....38 |
| 46. 水之淨化.....33 | |

(二) 過氧化氫

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 50. 過氧化氫之製法.....38 | 52. 過氧化氫之用途.....39 |
| 51. 過氧化氫之性質.....39 | |

第六章 氮

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 53. 氮之發現.....40 | 57. 氮之工業的製法.....42 |
| 54. 氮之所在.....40 | 58. 氮之用途.....42 |
| 55. 實驗室中之製氮法.....40 | 59. 人造冰之製造法.....43 |
| 56. 氮之性質及氮氧化銨...41 | 60. 氮肥料.....43 |

第七章 碳及其氧化物

(一) 碳

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 61. 碳之所在.....45 | 63. 碳之物理的性質.....48 |
| 62. 碳之同素異形物.....45 | 64. 碳之化學的性質.....48 |

(二) 二氧化碳

- | | |
|--------------------|------------------------------|
| 65. 二氧化碳之所在.....48 | 69. 植物之同化作用.....51 |
| 66. 二氧化碳之製法.....49 | 70. 二氧化碳之工業的製法
及應用.....52 |
| 67. 二氧化碳之物理的性質49 | |
| 68. 二氧化碳之化學的性質50 | |

(三) 一氧化碳

- | | |
|--------------------|-------------------------------|
| 71. 一氧化碳之生成及製法53 | 73. 一氧化碳之工業的製法
及其應用.....54 |
| 72. 一氧化碳之性質.....54 | |

第八章 化學之基礎定律及假說

- | | |
|------------------|---------------------|
| 74. 質量不減律.....56 | 77. 氣體反應體積定律.....58 |
| 75. 定比定律.....56 | 78. 原子說.....60 |
| 76. 倍比定律.....57 | |

第九章 氣體之通性

- | | |
|------------------|------------------------------|
| 79. 氣體之特性.....63 | 82. 氣體體積與溫度及壓力
之關係.....67 |
| 80. 氣體體積與壓力之關係63 | 83. 氣體分子運動論.....68 |
| 81. 氣體體積與溫度之關係65 | |

第十章 原子量 分子量 元素之週期律

(一) 原子量及分子量

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 84. 原子量及分子量.....70 | 87. 液體及固體之分子量測定法.....72 |
| 85. 氣體分子量之測定.....70 | |
| 86. 克分子體積及克分子量.....71 | 88. 原子量測定法.....73 |

(二) 元素之週期律

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 89. 元素之週期律.....74 | 92. 週期表之缺點.....76 |
| 90. 元素之週期表.....75 | 93. 原子序數.....76 |
| 91. 週期表之應用.....75 | |

第十一章 分子式 化學方程式 原子價 基 構造式

- | | |
|-----------------------------|--------------------|
| 94. 分子式及其涵義.....78 | 100. 原子價.....81 |
| 95. 實驗式.....78 | 101. 原子價之記法.....82 |
| 96. 由分子量求分子式.....79 | 102. 原子價之變易.....82 |
| 97. 由分子式求化合物重量組成之百分率.....79 | 103. 當量.....83 |
| 98. 化學方程式.....80 | 104. 基.....83 |
| 99. 化學方程式之應用.....81 | 105. 示性式.....84 |
| | 106. 構造式.....84 |

第十二章 溶液

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 107. 溶液.....83 | 114. 由溶解而發生之溫度的變化.....90 |
| 108. 溶解度與飽和溶液.....86 | 115. 濃度.....90 |
| 109. 固體之溶解度.....87 | 116. 溶液沸點之上昇及冰點之降下.....91 |
| 110. 結晶.....88 | 117. 冰點法及沸點法.....91 |
| 111. 過飽和溶液.....88 | |
| 112. 液體之溶解度.....89 | |
| 113. 氣體之溶解度.....89 | |

第十三章 氯 氯化氫

(一) 氯

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 118. 氯之發見..... 94 | 122. 氯之化學的性質..... 97 |
| 119. 氯之所在..... 94 | 123. 工業上之氯氣製法... 99 |
| 120. 實驗室中之氯氣製法 94 | 124. 氯之用途.....100 |
| 121. 氯之物理的性質..... 97 | 125. 漂白粉.....100 |

(二) 氯化氫

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 126. 實驗室內之氯化氫製
法.....100 | 128. 鹽酸之工業的製法...102 |
| 127. 氯化氫之物理的性質101 | 129. 鹽酸之性質.....103 |

第十四章 酸 鹽基 鹽

- | | |
|--------------------|-------------------------------|
| 130. 酸.....104 | 135. 酸性氧化物及鹽基性
氧化物.....106 |
| 131. 酸之鹽基度.....104 | 137. 鹽.....107 |
| 132. 鹽基.....105 | 138. 酸與鹽基之當量.....107 |
| 133. 鹽基之酸度.....105 | 139. 規定液.....108 |
| 134. 中和.....105 | |
| 135. 指示劑.....106 | |

第十五章 鹵素及其化合物

140. 鹵素.....110

(一) 溴

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 141. 溴之發見及其所在...110 | 143. 溴之工業的製法.....112 |
| 142. 溴之性質.....111 | 144. 溴之用途.....112 |

(二) 碘

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 145. 碘之發見及所在.....112 | 147. 碘之性質.....114 |
| 146. 碘之製法.....113 | 148. 碘之用途.....114 |

(三) 氟

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 149. 氟之發見及所在.....114 | 151. 氟之性質.....115 |
| 150. 摩阿桑氏製氟法.....115 | |

(四) 鹵素化合物

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 152. 氟化氫及氫氟酸.....116 | 155. 溴化氫及氫溴酸之性質.....118 |
| 153. 氟化氫及氫氟酸之性質.....116 | 156. 碘化氫及氫碘酸.....118 |
| 154. 溴化氫及氫溴酸.....117 | 157. 鹵素概觀.....119 |

第十六章 化學平衡 電離說

(一) 可逆反應與化學平衡

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 158. 可逆反應與分離.....121 | 平衡狀態之移動.....121 |
| 159. 化學平衡.....121 | 161. 質量作用之定律.....123 |
| 160. 勒俠特黎葉氏定則與 | |

(二) 電離說

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 162. 電解質與非電解質...124 | 166. 電離度.....127 |
| 163. 電解質之特性及電解125 | 167. 酸與鹼之強弱.....128 |
| 164. 電離說.....126 | 168. 中和作用.....129 |
| 165. 游子之帶電量.....127 | 169. 游子反應.....129 |

第十七章 硫 硫化氫 二硫化碳

(一) 硫

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 170. 硫之所在.....130 | 之關係.....132 |
| 171. 硫之製煉法.....130 | 174. 硫之物理的性質.....132 |
| 172. 硫之同素異形物.....131 | 175. 硫之化學的性質.....132 |
| 173. 斜方晶硫與單斜晶硫 | 176. 硫之用途.....133 |

(二) 硫化氫

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 177. 硫化氫之製法.....133 | 178. 硫化氫之物理的性質134 |
|---------------------|-------------------|

179. 硫化氫之化學的性質 135

(三) 二硫化碳

180. 二硫化碳之製法.....136

途.....136

181. 二硫化碳之性質及用

第十八章 硫之氧化物及硫酸

(一) 二氧化硫

182. 實驗室內之二氧化硫

質.....139

製法.....138

185. 工業上之二氧化硫製

183. 二氧化硫之物理的性

造法.....140

質.....139

186. 二氧化硫之用途.....140

184. 二氧化硫之化學的性

187. 亞硫酸.....140

(二) 三氧化硫

188. 三氧化硫之製法.....141

途.....142

189. 三氧化硫之性質及用

(三) 硫酸

190. 硫酸之製法.....142

法.....146

191. 硫酸之性質.....144

193. 硫酸之用途.....146

192. 硫酸及硫酸鹽之檢驗

第十九章 氮之化合物 空中氮之固定法

(一) 氮之氧化物

194. 氮之氧化物種類.....148

198. 過氧化氮及四氧化二

195. 氧化亞氮.....148

氮.....149

196. 氧化氮.....149

199. 五氧化二氮.....150

197. 三氧化二氮.....149

(二) 硝酸及亞硝酸

- | | | |
|--------------------|--|---------------------|
| 200. 實驗室中之硝酸製法150 | | 203. 硝酸之工業的製法...153 |
| 201. 硝酸之性質.....151 | | 204. 硝酸之用途.....153 |
| 202. 王水.....152 | | 205. 亞硝酸及亞硝酸鹽...154 |

(三) 空中氮之固定法

- | | | |
|---------------------|--|----------------------|
| 206. 氮之合成 155 | | 207. 氮之直接氧化法.....157 |
|---------------------|--|----------------------|

第二十章 磷砷銻鉍及其化合物

(一) 磷及其化合物

- | | | |
|----------------------|--|--------------------|
| 208. 磷之發見及所在.....160 | | 212. 五氧化二磷.....162 |
| 209. 磷之製法.....160 | | 213. 磷酸.....163 |
| 210. 赤磷.....161 | | 214. 磷酸鹽.....164 |
| 211. 磷化氫.....161 | | 215. 磷酸肥料.....164 |

(二) 砷及其化合物

- | | | |
|-------------------|--|-------------------|
| 216. 砷.....164 | | 219. 砷化氫.....165 |
| 217. 砷之製法.....165 | | 220. 三氧化二砷及亞砷酸166 |
| 218. 砷之性質.....165 | | 221. 砷酸.....167 |

(三) 銻及其化合物

- | | | |
|----------------------|--|--------------------|
| 222. 銻.....167 | | 224. 銻之化合物.....168 |
| 223. 銻之製法及性質.....168 | | |

(四) 鉍及其化合物

- | | | |
|----------------|--|--|
| 225. 鉍.....169 | | |
|----------------|--|--|

(五) 氮族元素概觀

第一章 緒論

1 物質

凡在吾人周圍，佔有若干空間，而由吾人之感覺易於認知者，皆為物質 (Matter)。但保有一定形態之物質，吾人常慣稱之為物體 (Body)。例如，土砂，水，空間，木料等，皆為物質；而日，月，地球，房屋，桌椅等，則稱為物體。

2 觀察實驗及記載

研究物質之性質與其變化，須觀察與實驗相輔而行，而由觀察及實驗所得之結果，尤須有確切之記載，以為繼續研究及推論之根據。

3 物理變化與化學變化

物質因受外界之影響而發生之變化，可大別為二類如下：

(1) 凡物質之形態已變，而組成未變者，稱為物理變化 (Physical changes)。例如，鉛絲加熱，即發紅光，而放冷後，即仍恢復原狀。食鹽能溶於水，而蒸發之即仍得食鹽。水可因熱而汽化成水汽，而凝固之則仍成爲水。

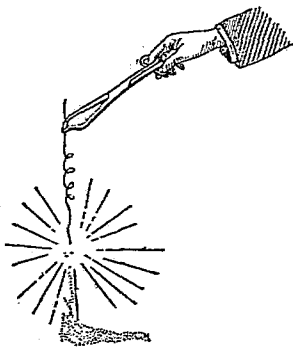


圖 1. 鎂帶之燃燒

(2) 凡物質之形態與組成俱變，而另生成新物質者，稱為化學變化(Chemical changes)。例如，木片燃燒後，一部分已化為氣體，另一部分殘留成灰，不能恢復木片之本態。又如鎂帶點火燃燒時，盛發白光，而同時鎂帶即化為白色粉末，亦不能再恢復鎂帶之本態。他如鐵之生鏽，動植物之腐敗等，均為化學變化。

4 物質之性質

各種物質，其性質(Properties)各自不同，此稱為物質之特有性(Specific properties)。吾人則利用此種特有性以識別各種物質。例如，木片與石英石，色澤不同，比重各異。加熱後，木片能燃燒發光，而石英石則毫無變異。凡物質之色，香，味，硬度，比重，沸點，融點等，稱為物理性質(Physical properties)。物質之燃燒，發熱等之發生化學變化的現象，稱為化學性質(Chemical properties)。

化學為自然科學之一分科，為研究物質之性質，與其變化之科學。

5 物質之三態

物質存在之狀態，有時為有一定形狀及體積之固體(Solid)，有時為有一定體積而無一定形狀之液體(Liquid)，有時為既無一定體積，又無一定形狀之氣體(Gas)。吾人稱之為物質之三態(Three states of matter)。通常物質若適當的改變其溫度與壓力，可使其變為三態中之任何一態，故物質之為固體，液體，氣體，僅指其在常溫時而言。

6 均一態及不均一態

物質存在之狀態，不論其為固體，液體或氣體，吾人試檢查其性質，其各部分呈同一之性質者，稱為均一態(Homogeneous state)；其

各部分不呈同一之性質者，稱為不均一態 (Heterogeneous state)。例如，水之各部分為同一之性質，故水為均一態。土壤之各部分，不為同一之性質，故土壤為不均一態。

7 純物質與混合物質

凡均一態之物質，在同一狀況之下，能常保持其融點，沸點，比重，比熱等特有性而不變更者，謂之純物質 (Pure substance)。例如，蒸餾水在一氣壓時於溫度降低至攝氏零度則結冰；於溫度上昇至攝氏百度則沸騰而化為氣體之水汽，故蒸餾水為一種純物質。凡由二種以上之純物質，以任意之比例，互相混合而成之物，稱為混合物 (Mixture)。混合物中之各項純物質，吾人得稱之為成分 (Components)。例如，空氣為一種混合物，而空氣中所含有之各種氣體，即為其成分。

凡不均一態之物質，皆為混合物。凡純物質皆為均一態。但均一態之物質，不盡為純物質。例如，酒精與水，同為純物質，同屬於均一態；但酒精與水混合後，則雖仍為均一態，而已成為混合物矣。

無論何種混合物，吾人如認定其中之某物質為主成分時，則此混合物中主成分以外之物質，吾人得稱之為雜質或不純物 (Impurities)。

8 純物質之精製

吾人如欲由混合物中提取純物質，而除去其雜質，須順應物質之性質，而採取適當有效之方法。此種方法或手續，稱為精製 (Purification)。

【實驗 1】食鹽之精製 取粗鹽少許，放入燒杯中，加水用玻璃棒攪拌之，使食鹽溶解。次加入碳酸鈉水溶液少許，攪拌之，用濾紙及漏斗濾過。次將濾液傾入蒸發皿中，加熱蒸發後，即得潔

白之精鹽。

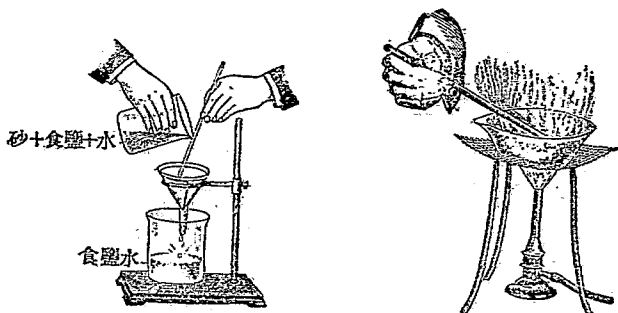


圖 2. 食鹽之精製

【實驗 2】 水之精製 如圖 3 之裝置，將渾濁之水注於燒瓶 A 中。將冷凝器 B 連結於瓶口，使冷水由 C 流入，由 D 流出。然後將燒瓶加熱，水即沸騰，水蒸氣經過冷凝器，即凝固而成純粹之蒸餾水。

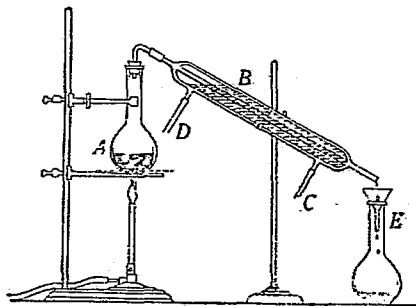


圖 3. 水之蒸餾

【實驗 3】 碘之精製 取碘少許，混以細砂，即成碘與砂之混合物。將此混合物放入蒸發皿中，覆以玻璃漏斗，在砂盤上加

熱，混合物中之碘，即昇華而成紫色之蒸氣，蒸氣上昇觸冷漏斗，即凝固而成紫色板狀之結晶，是為純碘。

由上述之實驗，可知吾人利用溶解 (Dissolution)，過濾 (Filtration)，蒸餾 (Distillation)，昇華 (Sublimation) 等方法，可由混合物中，提取純物質。但混合物之內容，如極複雜，分離即不免困難，吾人即須採用更複雜之方法，以達精製之目的。



圖 4. 碘之昇華

9 元素與化合物

蒸餾水雖為純物質，但吾人仍能用下述之電解法，使水分為兩種性質不同之物質。

【實驗 4】水之電解 如圖 5，用一水電解器，注清水於玻璃盂，加少許硫酸，二玻璃管中滿注清水，倒立於水盂內之鉑電極上通以電流，即見兩鉑電極上，均發生氣泡，上昇於玻璃管中，而兩玻璃管中氣體之體積不同，陰極上之玻璃管 A 中之氣體，常為陽極上玻璃管 B 中氣體之 2 倍。又用燭火試驗兩管中氣體之性質時，知陽極氣體能助燃，而陰極氣體能自燃而呈淺藍色。

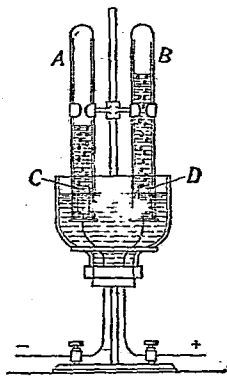


圖 5. 水之電解

由上述實驗，可知水被電解 (Electrolysis) 後，化為兩種，體積不同，性質互異之氣體，一為能助燃之氧，一為能自燃之氫，與水之性質完全不同。但吾人不能用任何已知之化學的方法，使氫氧二物質變為更簡單之物質。

凡一種物質，不能用任何已知之化學的方法，使之再變為較簡

單之物質者，稱爲元素(Elements)。

又由上述之實驗，知水爲氫氧二元素所構成之物。凡一種物質，爲二種以上之元素所構成，或用化學的方法能分解爲二種以上之元素者，稱爲化合物(Compounds)。

宇宙間物質之種類雖繁，但構成此種種複雜物質之元素，則種類極少。現今爲吾人已發見之元素，計有九十二種。

元素可大別爲二種：其有金屬光澤，有延展性，爲熱與電之良導體者，稱爲金屬元素(Metallic elements)，如金，銀，銅，鐵，錫，鉛，鉀，鈉等，均屬於此類。其無金屬性質者，稱爲非金屬元素(Non-metallic elements)，如氫，氮，氧，磷，硫等均屬於此類。

10 單質與同素異形物

凡由同一元素構成之物，稱爲單質(Simple substance)。如金剛石、石墨及無定形之木炭，同爲碳元素構成之單質。又如黃磷與赤磷，同爲磷元素構成之單質。

凡由同一之元素，構成二種以上性質不同之單質時，此等單質，可稱爲同素異形物(Allotropic substances)。例如，金剛石，石墨，無定形碳，三者性質不同，而同爲碳元素所構成，故稱爲碳之同素異形物。黃磷與赤磷性質亦不同，而同爲磷元素所構成，故稱爲磷之同素異形物。

11 主要之化學變化

(1) 化合

【實驗 5】鐵粉與硫黃之化合 取鐵粉與硫黃華各少許而檢查其性質時，鐵粉爲灰黑色，質重而有磁性；硫黃華色黃，質輕而能溶解於二硫化碳中。今將此二物混合之，即得灰黃色之粉末，然仍能利用此二成分之特性而分離之。例如，用一磁石接近

於此混合物，即可將鐵粉完全吸出，而殘留物仍為黃色之硫黃。或取此混合物少許放入試管中，加二硫化碳而振盪之，硫黃即完全溶解，過濾後，鐵粉即全留於濾紙之上。將此濾液傾入蒸發皿中而蒸乾之，仍得黃色之硫黃結晶。

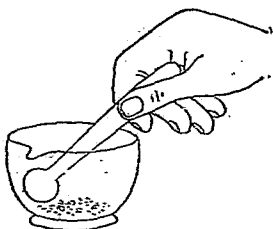


圖 6. 鐵粉與硫黃之混合

然如將此混合物之一部分，放入試管中加熱，少時即發光發熱，而變為黑色物質。放冷後，打破試管，取出管底之黑色物質，搗碎之，再取磁石及二硫化碳試驗其性質時，即可知其已失去鐵粉與硫黃之性質。將此物少許，放入另一試管中，注加稀鹽酸少許，即發生腐蛋之臭氣，因此新物質為硫化鐵，與鹽酸作用而發生硫化氫故也。

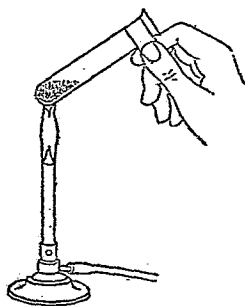
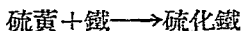


圖 7. 鐵粉硫黃混合物之加熱

又取鐵粉與硫黃之混合物少許，不加熱即加稀鹽酸，而觀察其所發生之氣體，則可知雖亦有氣體發生而並無惡臭。

由以上實驗，可知硫黃及鐵粉互相混合時，兩成分之特性毫未消失；而將此混合物加熱，則硫黃即與鐵粉相作用而生成一新物質，即硫化鐵也。



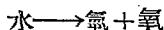
凡二種以上之物質發生化學變化後，互相結合而生成新物質時，稱為化合 (Combination)。

(2) 分解

【實驗 6】氧化汞之分解 將赤色之氧化汞粉末少許，放

入一試管中，加熱二三分鐘，將帶有火星之紙捲插入管中，即發火光而燃燒。同時仔細觀察管內物質之表面，即可發見有小水銀珠。

由以上實驗，可知氧化汞加熱後，即變為氧汞二物質。又由第8節之實驗，知水被電解後，即變為氫氧二物質。

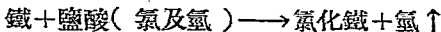


凡一種物質，發生化學變化而分為二種以上之新物質時，稱為**分解**(Decomposition)。

(3) 代替

【實驗7】取一試管，盛少許鐵粉，注加稀鹽酸，則鐵粉溶解，而發生無色氣體。可另取一口徑同大之試管，倒覆於此試管之上，稍待片刻，即移開此倒立之試管而急點火試之，即可知其為可燃性氣體。

由以上實驗，知鹽酸與鐵粉相遇，即起化學反應 (Chemical reaction)。鐵粉溶解，而發生可燃性氣體，此氣體為氫。即鹽酸中之氫已被鐵排出，而變為氯化鐵也。

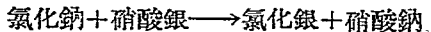


凡一化合物中之某一成分 (Component) 為他物質所代替，而生成新物質之化學變化，稱為**代替**(Substitution)。

(4) 複分解

【實驗8】用一試管，盛少許食鹽稀溶液，試滴加硝酸銀溶液一二滴，即發生白色沉澱。

此因食鹽 (氯化鈉) 與硝酸銀在水中發生化學作用，分解而生成氯化銀及硝酸鈉。氯化銀不易溶於水，故成白色沉澱。



凡兩種化合物同時分解，互相交換其成分，而生成兩種新物質

之化學變化，稱為複分解(Double decomposition)。

12 元素符號及數量單位

A. 元素符號 研究化學為便於記述起見，前瑞士化學家貝澤留氏(Berzelius)曾首創以簡易符號，表示各種元素之法，舉世稱便，遂為國際所公認。其法以各元素拉丁原名之開首字母，為各元素之符號，其有字首相同者，更加次位字母，以資識別。例如，氫之拉丁原名為“Hydrogenium”，即以H表示之。氧之拉丁原名為“Oxygenium”，即以O表示之。氦之拉丁原名為“Helium”，即以He表示之，俾得與氫之符號有別。本書卷首之萬國原子量表中載有各種元素之符號，可資參考。

B. 常用數量單位及符號

I 標準制長度

cm. 公分(厘米)(=10 mm. 公厘[毫米])

m. 公尺(米)(=100公分=3市尺)。

II 標準制容量

cc. 公勺(立方厘米)(= $\frac{1}{1000}$ 公升)。

L. 公升(升)(=1000公勺=1市升)。

III 標準制重量

g. 公分(克)(= $\frac{1}{1000}$ 公斤)。

Kg 公斤(仟克)(=1000公分=2市斤)。

IV 溫度

°C 攝氏溫度表若干度。

V 氣壓

atm. 平常之大氣壓力，略為一氣壓，即1 atm 用水銀氣

壓表表示之, = 760mm. (水銀柱高)。

問 題

1. 純物質與混合物質, 如何識別?
2. 均一態之物質, 是否均為純物質?
3. 混合物與化合物有何區別? 試舉例說明之。
4. 元素之意義如何? 試舉例說明之。
5. 試說明單質與同素異形物之意義及其關係。
6. 物理變化與化學變化有何不同? 如何識別? 試指出下列各項, 何者為物理變化? 何者為化學變化:
 - a. 蔗糖溶於水中。
 - b. 鐵粉溶於鹽酸中。
 - c. 蠟燭之燃燒。
 - d. 水之結冰。
 - e. 碘之昇華。
 - f. 衣服之褪色。

第二章 氧及臭氧

(一) 氧 (Oxygen O_2)

13 氧之發見

1774年英國化學家普里斯特萊 (Priestley) 發見氧化汞加熱時，常發生一種氣體，有助燃性，名之爲“活潑空氣” (Dephlogisticated air)。後經法國化學家拉瓦謝 (Lavoisier) 證明此氣爲空氣之一部分，並提出所謂燃燒說 (Theory of combustion)，以說明此氣與燃燒之關係，又因碳硫等在此氣中燃燒即生酸，故特稱之爲“Oxygen”，“Oxygen”者生酸元素之謂也。



圖 8. 普里斯特萊

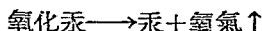
14 氧之所在

氧爲在地球上諸元素中之分佈最廣者。氧之化合力甚強，在自然界多成化合物而存在。以重量比率言，氧在地殼成分中佔二分之一，在水中佔九分之八。在空氣中以遊離狀態而存在者，約佔空氣體積之五分之一。

15 實驗室內之氧氣製法

(1) 氧化物及過氧化物之分解

[例 1] 氧化汞加熱製氧



[例 2] 二氧化錳加熱 (或用二氧化鉛亦可)

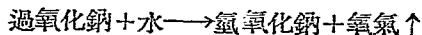


以上二項均可用試管實驗證明。

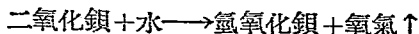
(2) 金屬過氧化物加水

[例 1] 過氧化鈉加水

【實驗 9】 用一試管置過氧化鈉(Sodium peroxide)少許，注入少量之水，立即發生氧氣，可用帶火星之紙撚試其助燃性。



[例 2] 二氧化錳加水



(3) 多氧鹽類之加熱

【實驗 10】 取氯酸鉀(Potassium chlorate)約 20 克(g.)，二氧化錳(Manganese dioxide)約 1.0 克，混合後裝入一硬質試管中，裝置如圖 9，在管下徐徐加熱，俟空氣全被排出後，乃用排水取氣法，集氣四瓶；以備下述實驗之用。

以氯酸鉀，單獨加熱至 400°C 左右，亦能放出氧氣，惟混以二氧化錳，則可使氯酸鉀

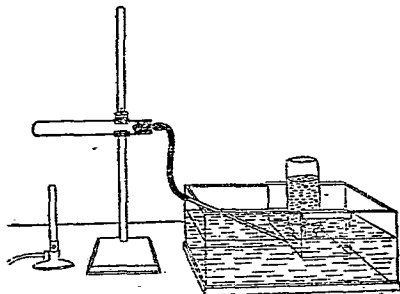
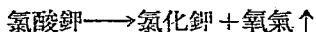


圖 9. 氧氣之製法

於 200°C 左右分解，而二氧化錳自身在此種溫度時則並無變化。故在此實驗中，二氧化錳之作用，在能促進氯酸鉀之分解。凡能使他物質之反應速度發生變化之物質，稱為催化劑或觸媒。

(Catalyst)，而此種作用即稱為催化或接觸作用 (Catalysis)。

在此實驗中，氯酸鉀之分解反應，略如下式：



【實驗11】 試驗氧氣之化學的性質

- a. 將中國蠟燭插於燃燒匙上，點火後稍待片刻即吹滅之，以此帶有殘燼之蠟燭，插入氧氣瓶中，則立即復燃。
- b. 取木炭一小塊，放燃燒匙中，熾熱後，納入氧氣瓶中，即燃燒甚烈。
- c. 取硫黃少許，放入燃燒匙內，燒熱後插入氧氣瓶中，則立刻燃燒，且發強光。
- d. 取黃磷一小片，放入燃燒匙內，燃着後插入氧氣瓶中則燃燒甚烈。
- e. 以細鐵絲，捲成螺旋狀，下端附以火柴一枝，將火柴點火後，插入氧氣瓶中，則鐵絲燃燒火花四射。



圖 10. 硫黃在氧氣中之燃燒

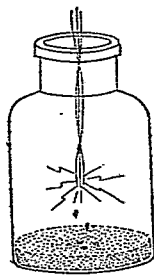


圖 11. 鐵絲在氧氣中之燃燒

16 氧之物理的性質

氧在常溫常壓下爲一種無色無味無臭之氣體。在溫度 0°C 及一氣壓時，氧氣一升之重量爲1.429克，稍能溶解於水，100cc.之水（重量約爲100g.），當溫度 0°C 時，能溶氧氣4.86cc.，即0.0069克（重量），當溫度 15°C 時，能溶氧氣3.86cc.，氧氣在水中之溶解度(Solubility)雖小，但對於生物界之關係則極大。不但水中生物，均賴水中之氧以資呼吸，即人類呼吸，亦賴吸入之氧氣先溶解於肺部之水中，乃能爲血液所吸收，以營生活作用也。

【註】凡甲物質在乙物質中能溶解時，在一定溫度，其最大溶解量之重量百分率，稱爲甲物質在乙物質中之溶解度。

氧氣若冷至溫度 -118.2°C ，同時加以50氣壓之壓力，可使氧液化，成淡青色液體，稱爲液體氧(Liquid oxygen)。若利用液體氫汽化時之吸熱作用(液體氫汽化時，能使溫度降低至 -250°C 左右)，更使液體氧冷卻，即可得淡青色雪片狀之固體氧，在一氣壓時，氧之沸點爲 -182.5°C ，融點爲 -218°C 。

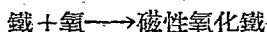
凡一切氣體，在一定程度之高壓及低溫時，均可變爲液體，此種現象稱爲液化(Liquefaction)。在吾人熟知氣體中，有在常溫時，單由高壓而液化者，如二氧化碳即其一例。然有非在一定低溫度以下，雖加以高壓，亦不能液化者，例如，氧氣非在 -118.2°C 以下，50氣壓以上不能液化，凡氣體液化時所需要之最高溫度，稱爲臨界溫度(Critical temperature)，液化時所需要之最低壓力，稱爲臨界壓力(Critical pressure)。例如，氧之臨界溫度爲 -118.2°C ，臨界壓力爲50 atm。

17 氧之化學的性質

由前述實驗，吾人知氧在溫度適當時，其化合力甚強。茲綜述其化學的性質如下：

(1) 氧氣有助燃性。

(2) 氧氣能與金屬直接化合，生成金屬之氧化物。例如，鐵絲在氧氣中燃燒之結果，能生成磁性氧化鐵 (Magnetic oxide of iron)。



(3) 氧能與非金屬元素直接化合，而成非金屬元素之氧化物。例如，氧與碳化合，生成二氧化碳 (Carbon dioxide)，與硫黃化合，生成二氧化硫 (Sulphur dioxide)；與磷化合，生成五氧化磷 (Phosphorus pentoxide)。

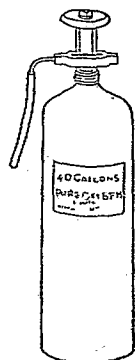
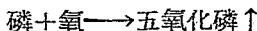
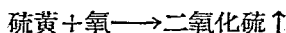
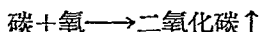


圖 12.

18 工業上之氧氣製法

(1) 液體空氣之分餾 當液體空氣分餾時

(參看第三章 25) 氮因沸點較低而先揮發，氧貯氣之鋼筒氣遂得分離。乃將所得氧氣以壓力壓入鋼製之圓筒中即可出售。

(2) 水之電解 使水流入鐵製之電解槽中，加入少許苛性鈉，通以電流，水即被電解，陽極發生氧氣，陰極發生氫氣。

19 氧化與燃燒

凡氧與他物質化合時，所發生之變化，稱為氧化 (Oxidation)。由氧化而生成之化合物，稱為氧化物 (Oxide)。鐵之生鏽，生物之呼吸，均為氧化。凡激烈之氧化，能發熱與光者，稱為燃燒 (Combustion)。凡可以燃燒之物質，稱為可燃物 (Combustible substances)。可燃物達一定溫度時，即發生燃燒現象，此溫度稱為發火點 (Ignition point)。但發火點不但因可燃物之種類而異，即同一可燃物，亦因狀態而異。例如，粉末狀煤，較之塊狀煤發火點低，刨木片比木

材發火點低之類。又在儲藏中之煤，有時煤中之硫化鐵因受濕氣之侵入而氧化，溫度即漸增高，因而促進煤之氧化，熱量積蓄不已，一達煤之發火點時，即自然惹起燃燒作用，此種現象稱為自然發火(Spontaneous combustion)。柴堆亦有時因堆中一部分腐爛發熱，熱量聚積，至於自然發火。

20 氧之效用

空氣中之氧氣，為生物呼吸作用上必不可少之物，其他有機性之污穢物，亦賴空氣中氧氣以促進其分解。醫生常用純氧氣以治療窒息，貧血等症。又純氧氣貯於鋼筒，可以供潛水艇及飛機操縱者在深水或高空調節呼吸之用。

純氧氣在工業上之用途，約有下述數項：

- (1) 純氧氣與氫氣、電石氣(Acetylene)，煤氣等合用，可以發生高溫火焰，以便金屬之切斷與銲接之用。
- (2) 可用之於冶金之高溫爐。
- (3) 可供製造硫酸及高濃度二硫化碳之用。
- (4) 可用於氮之氧化工程，以便製造硝酸(詳見後章)。

(二) 臭氧(Ozone O_3)

21 臭氧之生成

臭氧乃為氧之同素異形物。如於乾燥之氧氣中，施行無聲放電，則氧氣之一部即變為臭氧。

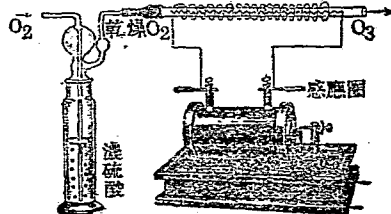
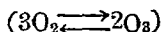
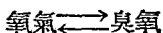


圖 13. 臭氧之生成

【實驗12】 用一玻管，管中插一螺旋狀銅絲，管外亦用銅絲纏成螺旋狀。然後將管內外銅絲之各一端連結於感應圈 (Induction coil) 之兩極。通電流後，由管之一端放入乾燥之氧氣，氧氣由管中通過時，一部即變為臭氧，雜於氧氣中由管之一端流出。此時吾人可由臭氧之特有臭味，以證實確有臭氧生成。又以白紙條浸過含有碘化鉀之澱粉溶液，放於臭氧發生管之一端試之，立變藍色，此亦臭氧發生之明證。

此外，當水之電解時，有時陽極上亦發生多量之臭氧，又紫外線 (Ultra-violet rays) 亦能使氧氣變為臭氧。故空氣中常有微量之臭氧，當雷雨交加時，空氣中亦常發生少量之臭氧。

22 臭氧之性質

臭氧為無色氣體，但厚層透視則成青色。臭氧有近似磷臭之氣味，有刺激性，一升之重量為 2.144 克，比氧氣重一倍半。臭氧比氧氣稍易溶於水。但溶於水中後，即漸分解而變為氧氣。臭氧冷卻液化後，即成為藍色液體，其沸點為 -119°C 。

臭氧為強有力之氧化劑，可供消毒及漂白之用。空氣中常存有微量之臭氧，有殺菌及分解一切有機質污穢物之效力。

氧化劑 (Oxidizing agent) 凡物質之能分出氧而使他物質氧化者，稱為氧化劑。例如，氯酸鉀，硝石等均為強氧化劑。

問 題

1. 催化劑之作用如何？試舉例說明之。
2. 吾人已知主要之化學變化有四種，試指出下列之各項，為何種化學變化？
 - a. 氧化汞 \rightarrow 汞 + 氧
 - b. 過氧化鈉 + 水 \rightarrow 氫氧化鈉 + 氧氣

c. 氯酸鉀 \longrightarrow 氯化鉀+氧氣

d. 碳+氧 \longrightarrow 二氧化碳

3. 氧與臭氧之性質有何不同?其在組成上之關係如何?
4. 試說明氧化與燃燒之意義。
5. 何謂氧化劑?
6. 設有氣體一瓶,不知其為氧氣或空氣,應如何證明之?
7. 紙撚,木片等之可燃物,何以非先點火不能燃燒?
8. 木屑較木棒易燃之理由何在?

第三章 空氣 氮 稀有氣體

(一) 空氣

23 空氣之性狀及其成分

包圍在地球周圍的空氣，爲無色無臭無味之氣體，在 0°C 及一氣壓之下，每升重 1.293 克。此種氣體爲氧氣，氮氣，二氧化碳，水汽等及稀有氣體 (Rare gases) (稀有氣體詳見下節) 之混合物。此外並常含有若干偶然存在之氣體，如二氧化硫，硫化氫及氯化氫之類。除水汽，二氧化碳及偶然存在之氣體並無一定數量外，其餘各成分，在空氣中大致常有一定之比例，略如下表所示：

空氣之成分

物質	容量%	重量%
氧氣	20.941	23.024
氮氣	78.122	75.54
稀有氣體	0.94	1.44

24 空氣之液化

空氣之臨界溫度爲 -140°C ，此種低溫頗不易達到。然吾人知氣體被壓縮時，溫度即上昇，反之，減少壓力而使之自由膨脹，溫度即降下。氣體之因自由膨脹而溫度降下，即所謂裘爾湯母遜之效果 (Joule Thomson effect)。今若將空氣壓縮至若干氣壓以後，迅將壓力除去，其溫度必急激下降。若壓縮與膨脹反復多次，溫度當可

降至極低。林德(Linde)即利用此理而發明空氣液化之裝置。

下圖為空氣液化機，先使空氣經過低壓空氣清淨器（四十氣壓）流入壓縮機後（二百氣壓）即感受高壓而被壓入分水器中，在分水器中脫水後，即經過高壓空氣淨化器而被壓入液化機之蛇狀管中之內層，壓縮空氣自蛇狀管下端流出即急激膨脹而發生低溫，於是空氣之一部分液化，而大部分未液化之空氣即循蛇狀管外層上昇而復歸於壓縮機，同時蛇狀管內層即因感受外層低溫度空氣之冷卻作用而溫度下降，如此使空氣循環不已，即可得多量之液體空氣(Liquid air)。

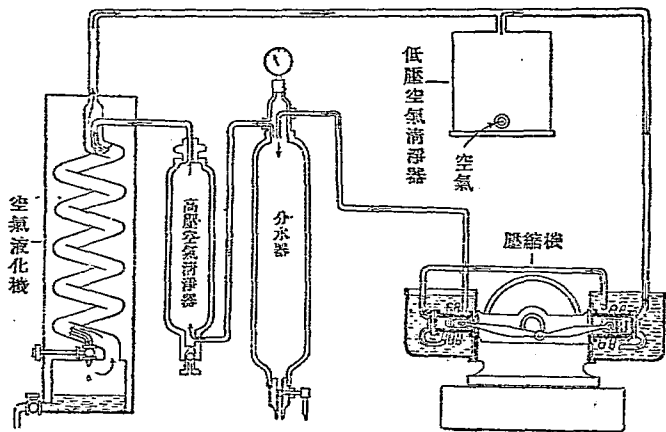


圖 14. 液體空氣製造裝置

25 液體空氣之性狀及用途

液體空氣為淡青色之流體，於平常壓力之下，在 -198°C 即沸騰而汽化。故如欲暫時保存，須貯於迪華氏瓶 (Dewar's flask) 中。迪華氏瓶為一雙層玻璃瓶，兩層之間為真空，可以防熱之傳導，外

層內而鍍銀，使由反射而防止輻射熱。液體空氣溫度極低，故凡在平常溫度不易凝固之物，一遇液體空氣，則立刻凝成固體。例如，水銀，酒精，遇液體空氣即凝固。橡皮等一遇液體空氣，則立刻凝固而失其彈性，敲之立碎。蓋液體空氣汽化時，吸收大量之熱故也。如將液體空氣注於空氣中，則空氣中之水汽及二氧化碳立即凝成雪片狀。

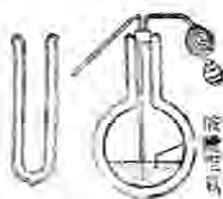


圖 15. 透華氏瓶

空氣為氮氧等之混合物，故液體空氣亦為液體氮氧之混合物。但液體氮之沸點（ -195°C ）較液體氧沸點（ -182°C ）為低，易於汽化而不易凝固，故液體空氣中含液體氧特多。今日在工業上即常以液體空氣之分餾，製造大量之氧氣及氮氣，以為他項工業之原料。又煤礦及建設鐵路時之隧道工程等，常利用液體空氣為爆發藥，以代火藥。

(二) 氮(Nitrogen N_2)

26 氮之發見

1772年英人羅擇福(Rutherford)首先發見氮氣，不久錫烈(Scheele)氏即證明其為空氣成分之一，拉瓦謝(Lavoisier)氏始確定其為一種元素，稱之為“Azote”，以其不能養生也。其後又知此元素為硝石(Nitro)之主成分，查普特(Chaptal)氏乃名之曰氮(Nitrogen)，即成前元素之意。



圖 16. 拉瓦謝氏

27 氮之所在

b **氯化銨分解法** 用氯化銨和以重鉻酸鉀加熱，亦可得游離之氮氣如下式：



29 氮之物理的性質

氮在常溫常壓為無色無味無臭之氣體，較氧氣略輕，對於空氣之比重為 0.967，其一升之重量為 1.2506 克，氮氣在水中之溶解度較氧氣為小，當常壓及 0°C 時，每 100cc. 之水能溶解氮氣 2.33cc. 氮當臨界溫度，即 -146°C 時，加以 33 氣壓之壓力，即液化為無色液體，其沸點為 -195°C 。氮在更低之溫度，可凝固為白色固體，其融點為 -209.8°C 。

30 氮之化學的性質

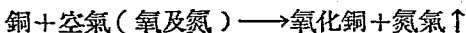
氮在常溫時極不活潑，與他種元素不能化合。然在高溫及適當之情形時，能與多數元素直接化合。氮在高溫度時，與鋰 (Li)，鎂 (Mg)，鈣 (Ca)，硼 (B)，鋁 (Al)，矽 (Si) 等化合而生成 Li_3N ， Mg_3N_2 ， Ca_3N_2 ， BN ， AlN ， Si_3N_4 等之氮化物 (Nitrides)。受電氣火花之影響，能直接與氧氣化合，而生成二氧化氮 (Nitrogen dioxide NO_2)；與氫氣化合，而生成氨 (Ammonia NH_3)。如在稀薄之氮氣中，施行高壓放電，則雖放電停止後，氮氣亦仍能發出黃光，且性質亦極活潑，能與水銀及鋅化合而生成氮化物。此種狀態之氮，稱為活性氮 (Active nitrogen)。

31 氮氣之工業的製造法

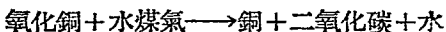
工業上所用之氮氣，大概均取給於空氣，因空氣中之氮氣，實取之不盡，用之不竭，而又不需原料費之故。由空氣分出氮氣之工業的方法，可大別為二，即 (1) 液體空氣分餾法，(2) 化學的方法。

(1) 液體空氣分餾法 此法已詳述於前節，即利用液體氧與液體氮沸點之不同，可使氮與氧分離。

(2) 化學的方法 此法係利用容易氧化之物質，在空氣中加熱，使與空氣中之氧氣化合，殘留者即為氮氣。其最簡易之方法，即以適當之裝置，裝大量銅屑，加熱，使空氣通過，即得氮氣如下式：



次送入煤氣或水煤氣等之還原性氣體於此裝置中，氧化銅即被還原為銅，而得反覆利用。



32 氮與生物之關係

氮為一切生物必需之元素，豆科植物之根瘤細菌，能直接攝取空氣中之氮氣，造成銨鹽以為營養。凡豆科以外之植物，均無直接攝取空氣中氮氣之能力，故必須攝取土壤中之可溶性硝酸鹽，以構成體內種種複雜之含氮化合物。植物為動物之食料，但動物之排洩物及動植物之死體，腐爛分解後，即仍歸於土壤中，以供植物之吸收。

33 氮氣之用途

在空氣中之氮氣，可以調節氧氣之氧化作用。利用空中氮氣固定法（詳見後章）可以製成銨（ NH_3 ），硝酸，及人造肥料。自由狀態之氮氣可供製造氮氣電燈泡之用。

(三) 氦(Helium He) 及氖(Neon Ne)

34 氦及氖之性狀與用途

氦為氫以外最輕之氣體。往往存於天然燃氣及鑛泉中。美國石油坑中之天然燃氣中，含有多量之氦（約1%），至空氣中之含量，

僅 0.0005%。美人現用工業的方法大規模採集之，以供飛艇之用。氮之重量雖為氫之二倍，但尚不過空氣之七分之一，且絕不能燃，故用於飛艇，遠較氫為安全。其臨界溫度為 -268°C 。（絕對溫度 5° ）為現今所知之氣體中最難液化者。液狀之氮，無色無臭，比重 0.122，若於減壓下使之汽化，則可得絕對溫度 0.82° 之低溫，為現今所能實現之最低溫度。

氖存在於空氣中，其含量為空氣之 0.0015%。當蒸發液體空氣時，最先與氮汽化而出，故可由液體空氣分離而得。若封氖氣於玻管中而通以電，則發美麗之紅光，即俗稱霓虹燈 (Neon lamp) 是也。此種燈光，能不為霧所遮隔。

空氣中除氮與氖外，尚含有氫 (Argon)，氫 (Krypton)，氙 (Xenon) 等氣體。合計五種氣體之含量，不過空氣之百分之一。其中氫之含量最多，約佔空氣之 0.9%，故發現亦最早，其傳熱性較氮為小，故可與氮氣混用，封入高度發光之電燈泡中，以防止燈絲之氧化及蒸發。氮，氖，氫，氫，氫與 1898 年居利 (Curie) 夫人研究鐳 (Radium) 時所發現之放射性氣體氡 (Radon) 等六種氣體，總稱為稀有氣體，同為無色無臭之氣體，均由一原子成一分子，且與一切元素之原子無化合能力，故又稱不活性氣體 (Inert gases)。

問 題

1. 試述空氣之成分。
2. 何謂麥爾湯母遜之效果？
3. 氮在工業上有何用途？
4. 試述氮及氖之功用。與國防有何關係？
5. 何謂稀有氣體？稀有氣體之通性如何？

第四章 氫(Hydrogen H₂)

35 氫之發見

金屬與酸作用時，多能生成一種可燃性氣體，此為距今約 370 年前，巴拉色爾斯(Paracelsus)氏之發見。1766 年，英人卡芬狄士(Cavendish)，始證明此氣體為一種元素。

36 氫之所在

在太陽及其他天體之周圍，有多量之自由氫氣存在。空氣中氫氣之成分雖極少，但氫之化合物在自然界中分佈頗廣，水及石油之組成中，均含有大部分之氫。地球上之一切生物，無不以氫為其主要成分之一。

37 實驗室中之氫氣製法

(1) 金屬與水之作用

I 鉀鈉鈣等與水之作用

【實驗15】用一玻璃筒或試管，滿注清水，倒立於水槽中，次用鉗取金屬鈣（或用鈉及鉀亦可）一小塊，插入筒口下面之水中，即有氣體發生，上昇筒內。俟作用停止後，用毛玻璃緊閉筒口取出，點火試之，立即燃燒。

由上述實驗，知水遇鉀鈉鈣等

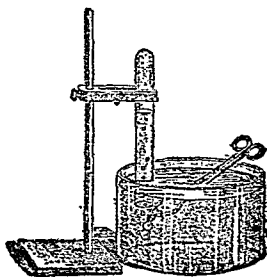


圖 19. 水之分解

雖在常溫，亦立即分解而發生氫氣。



II 赤熱金屬與水蒸氣之反應

【實驗16】 用一長鐵管

A 裝入已捲成棒狀之鐵絲網一束，另用一燒瓶注水半瓶，依圖 20 裝置後，先將鐵管燒至赤熱，然後將燒瓶加熱，使水汽通過赤熱之鐵絲網，即生成多量之氫氣，可用排水取氣法收集之。

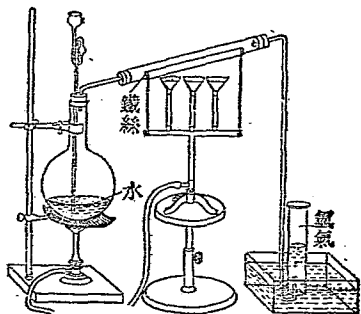
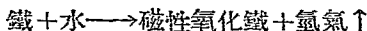


圖 20. 鐵與水汽之作用

凡赤熱狀態之鐵、鋅、鎂等金屬，均能使水汽分解而發生氫氣。



(2) 金屬與酸之作用

【實驗17】 用一廣口瓶，投入鋅粒約 20 克，以配有漏斗及導氣管之軟木塞緊閉瓶口，先由漏斗注入清水，以浸沒鋅粒為度，然後驗其是否漏氣。如已不漏氣，即由漏斗漸漸注入稀硫酸或稀鹽酸，瓶內即有氣泡發生，俟瓶內空氣已被排除後，乃用排水取氣法，收集數瓶，以毛玻璃緊蓋瓶口，倒立取出備用。

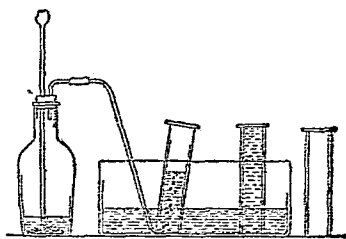


圖 21. 用鋅與稀硫酸製氫氣

鋅、鐵、銅、錫等金屬，遇稀酸即起化學變化而放出氫氣。



38 氫之化學的性質

【實驗18】 a. 倒立氫氣瓶，入以燭火，即見氫氣在瓶口燃燒，而燭火反熄。

b. 用一廣口瓶，裝滿氫氣，另用一廣口瓶，裝入氧氣，然後將兩瓶口相合，除去毛玻璃，稍待片刻後，乃使瓶口離開點火，即發爆鳴。

【實驗19】 裝置如圖 23，使發生瓶之氫氣，通過裝有氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 之玻管，在導管之尖嘴上點火，用玻璃鐘覆於火焰之上，即見有水汽在鐘內凝成水珠而滴下。

【實驗20】 裝置如圖 24，先於彎曲之硬玻璃管內，裝入黑色之氧化銅 (Cupric oxide)，燒熱後導入乾燥之氫氣，則即有水珠自彎曲玻璃管之尖



圖 22.
氫氣之自燃

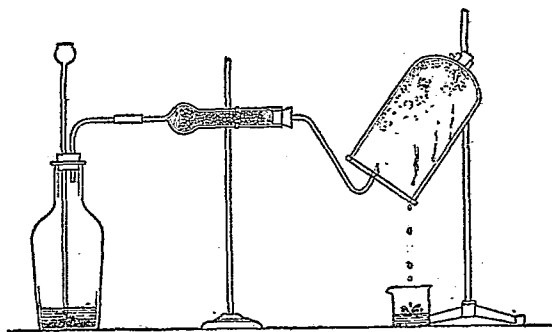


圖 23. 氫氣燃燒之水

滴下。

由以上實驗，吾人可知氫氣之性質與氧大異。氫氣為可燃性之

氣體而不能助燃。氫氣與氧氣之混合氣體點火即發爆鳴，謂之爆鳴氣 (Detonating gas)。氫氣在常溫不與氧化合，但在空氣中點火，則氫氣與空氣中之氧化合而成水。

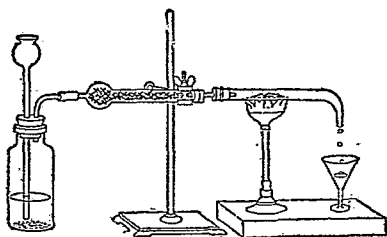


圖 24. 氫使氧化鐵還原生水



又氫氣能奪取金屬氧化物中之氧，而化成水，使金屬還原。例如，氫氣通過灼熱之氧化銅，氧化鐵等金屬時，立起變化，即其一例。



39 氫之物理的性質

【實驗21】 將一氫氣瓶，倒立於瓶口同大之空瓶上，撤去毛玻璃片，雙手持瓶，上下顛倒其位置，然後各蓋以毛玻璃將兩瓶分離，用燭火試兩瓶內氣體之性質，即可知上瓶能燃，而下瓶已不能燃，此因氫氣質輕，已上昇於空瓶之故。

又另用一氫氣瓶，倒立於瓶口同大之他一空瓶上，除去毛玻璃，歷二三分鐘後，各以毛玻璃緊蓋瓶口，排列桌上，除蓋點火試之，各發爆鳴，因兩瓶內容皆為氫氣與空氣混合物之故。此種現象，係起因於氫氣之擴散作用 (Diffusion) 較大，故能自相混合。

氫氣亦為無色無味無臭之氣體，其質甚輕，為已知諸元素中之

最輕者。在 0°C 及一氣壓時，氫氣一升之重量為 0.08987 克，僅相當於空氣重量之百分之七。其擴散作用甚大，已如實驗所述。難溶於水，在 15°C 時，每 100 體積之水，僅能溶解氫氣 1.8 體積。極難液化，其臨界溫度為 -240.8°C ，臨界壓力為 14 氣壓，液體之氫無色透明，沸點為 -253°C ，其比重 (Specific gravity) 僅 0.07。液體之氫如用減壓斷熱自由膨脹法，使其溫度降至極低，一部分即變為無色固體，融點為 -259°C 。

【註】凡固體或液體之比重，皆以 4°C 之純水為標準。

40 工業上之氫氣製法

在工業上製造氫氣之方法甚多，最重要者有下述四種：

(1) 以灼熱鐵分解水汽之法 (製法原理已詳於前節)。

(2) 由水煤氣分取氫氣之法 使水汽通過於高溫灼熱之焦煤 (Cokes)，水汽即被分解而生成一氧化碳及氫氣，此種混合氣，即稱為水煤氣 (Water gas)。



但一氧化碳 (沸點 -190°C) 與氫之沸點不同，故可利用液化法，使之分離；或使此種混合氣體通過適當之一氧化碳吸收劑 (如氯化亞銅 Cu_2Cl_2 等)，亦可分取氫氣。

(3) 水之電解法 (已詳前章氧氣製法中)。

41 氫氣之用途

以前氫氣之用途雖只限於氣球氣船，在今日則隨各種工業之發展，其用途有日漸增加之勢。今特就其最卓著者，列舉於下。

(1) 氫氣在化學工業上之應用 如氨之直接製造即為一例。其法使氫氣及氮氣之混合氣體，於高溫高壓之下通過適當之催化劑，即可生成氨 (Ammonia NH_3) (第 6 章 55)。

氮氣+氫氣→氨

(2) 氫氣在機械工業上之應用 鍛鐵及鋼之融點甚高，約在 1400°C 至 1600°C 之間。在機械工業上，其切斷(Cutting)與焊接(Welding)，均非容易。現在則多用氫氧吹管(Oxyhydrogen blow-pipe)，或電石氣吹管(Acetylene blowpipe)之高溫火焰，完成此種工作。氫氧吹管之構造如圖 25，為粗細兩銅管構成之吹管，以外層粗管導氫氣，點火後，更由內層細管輸氧氣助燃。如此，即可得 2000°C 以上之高溫火焰，普通稱為氫氧化焰(Oxyhydrogen flame)用此焰以實行高溫融點金屬材料之切斷與焊接，頗為便當。

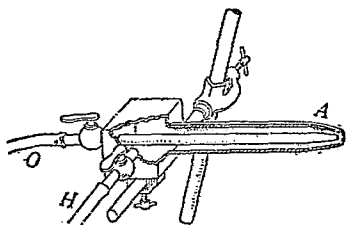


圖 25. 氫氧吹管

此外白金之溶解，人造寶石之製造等，亦均可利用氫氧化焰。

(3) 氫氣在製油工業上之應用 以鎳粉為催化劑，通氫氣於植物油，則氫為油所吸收(與油化合)而油成固體。如此所得之油，稱為硬化油。可供食用及製肥皂。

42 還原及還原劑

凡氧化物失去氧時，即稱為還原 (Reduction)，而能奪取氧化物之氧者，即稱為還原劑 (Reducing agent)。例如，在前節之實驗中，氫氣通過於灼熱之氧化銅時，氫氣能奪取氧化銅之氧而氧化成水，氧化銅即還原而成金屬銅，吾人為究明還原之意義，可更舉一例說明如下。

【實驗22】 取木炭粉末與氧化銅混合，裝入乾燥試管中，加熱後即有氣體發生，使氣體通入石灰水即生成白色之渾濁物，此為已生成二氧化碳之明證。待實驗完畢，將試管放冷，檢其內容，

即可知氧化銅之一部已還原成金屬銅。

氧化銅 + 碳 \longrightarrow 銅 + 二氧化碳

由上述實驗，可知碳亦為有力之還原劑，碳能奪取氧化銅之氧，使氧化銅還原成金屬銅，而自身即氧化成二氧化碳。還原劑之種類甚多，氫與碳為最簡單之還原劑。

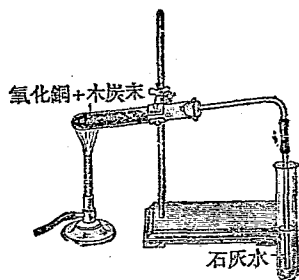


圖 26. 碳之還原作用

問 題

1. 氫氣與氧氣之性質有何不同？
2. 試說明還原之意義。
3. 何謂還原劑？
4. 工業上之製氫方法如何？

第五章 水 過氧化氫

(一) 水(H₂O)

43 水之所在

水佔地殼表面七分之五。空氣及土壤中亦含有多量之水分。礦物中有時含結晶水。生物體內含水尤多，人體中含水凡百分之七十。

44 天然水中之雜質

一切天然水中，無不含有雜質，此等雜質有溶解於水中者，有不溶解於水而懸置於水中者。就其性質言之，則有種種無機鹽類之礦物質，及動植物之排泄物，腐敗物，細菌等之有機質。含礦物質特多之泉水，常稱為礦泉 (Mineral water)。河水井水等之含食鹽分極少者，常稱為淡水。淡水之含有鈣鎂鹽類較多者常稱硬水 (Hard water)。海水所含礦質多至 3.5%，而 $\frac{3}{4}$ 以上為食鹽。

45 水中雜質與衛生之關係

水中之礦物質，大多無礙於衛生，或於健康有益。惟有機質則大有害於衛生，細菌尤為致病之源。因霍亂，痢疾等之惡性傳染病，均由細菌所致也。飲用水之淨化問題常為都市公共衛生之前提，即由於此。

46 水之淨化

(1) 蒸餾法 用蒸餾法即可得純淨之蒸餾水，已如前節 (第

7節)所述。但欲得多量之蒸餾水，則須用金屬製汽鍋(圖27)。蒸餾水可供實驗室及醫藥方面之用，但因不含礦物質，故不適於飲用。

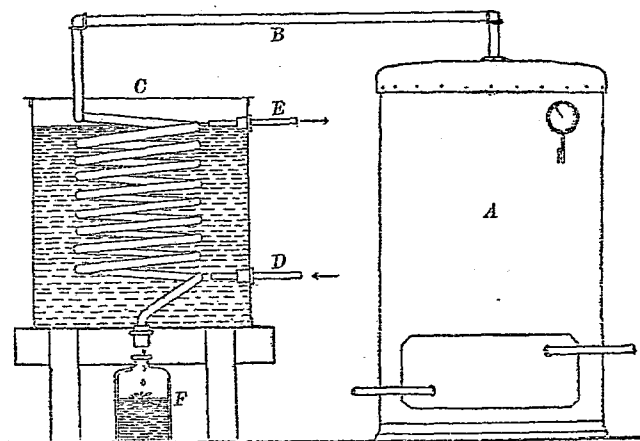


圖 27. 水之蒸餾裝置

A. 汽鍋 B 蒸汽導管 C 冷凝器 F 受器

(2) 煮沸法 如將天然水煮沸(Boiling)十餘分鐘，水中一切微生物即全死滅，且可使一部分礦物質沉澱，故此法為最簡單而有效之消毒法。

(3) 凝聚法 以明礬溶於水中，即生成氫氧化鋁(Aluminum hydroxide)之絮狀膠體。水中之微生物及塵埃，一遇此物即被黏着，而同沉水底。我國鄉間多能利用此種凝聚(Coagulation)作用，使水淨化。

(4) 過濾法 都市自來水之水源，以河水湖水為多，故常含有多量之腐敗物微生物等不潔物，故必須使之淨化始可供飲用。自來水之淨化，乃將普通水導入大濾水池，使大部分之不潔物，先被沙

層濾去，又注入適當之液體氣攪拌之，即可完全消毒。然後再過濾一次，即可供飲用。

47 水之組成

水被電解，即生成氫氧二種氣體，又氫氣能奪取氧化物中之氧而化成水，已如前述，故水為氫氧二元素之化合物，雖已無疑義，但水中氫與氧之比率如何，應更探討如下。

(1) 水之容量組成 吾人由水之電解實驗，雖已知水中氫氧二元素之容量比率略為二比一。但因氫氣與氧氣在水中之溶解度不同，實難期其有正確之結果，今可更用合成法 (Synthesis) 以證明之。

【註】凡已知 A 物質之成分為 B, C, D 等物質，而即用 B, C, D 等物質，由人工使之化合成 A 之方法稱為合成。

【實驗23】用刻度測氣管測定水之容量組成，如圖 28，用一長約 60 厘米 (cm.) 口徑約 2 厘米，一端熔入白金電極之刻度測氣管 (Eudiometer)，管內滿注水銀，倒立於水銀槽內，使純氫氣升入管中，約佔四分之一，記明其容積。次通入純氧氣，使與氫氣之容積略相等，亦記明其容積。然後將二白金電極連結於感應圈，使之發生電氣火花，則刻度管內之氫氧二氣即化合成水，微呈爆聲。由化合而發生之熱力，雖使氣體一時膨脹而迫水銀降下，但外管如通入冷水則不久水汽即凝而成水，水銀即上昇而佔領水汽之容積。此時所生成之水，因容積甚小，可以不計。過數分鐘後，試檢查管內之

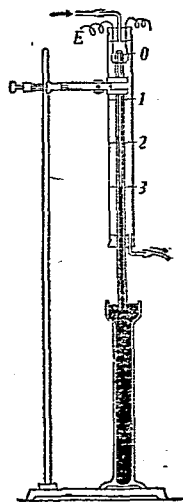


圖 28. 水之合成

殘餘氣體時，則無論其為氫為氧，決不能為氫氧二氣之混合物。

今試舉一實驗之記錄，說明之如下：

設氫氣容積為	20.3cc.
氫氧二氣之總容積為	38.7cc.
則氧氣之容積當為	18.4cc.
更檢得化合後所餘之氧氣為	8.3cc.
故化合時所用去之氧氣為	$18.4 - 8.3 = 10.1\text{cc.}$

$$\text{故 } \frac{\text{氫氣容積}}{\text{氧氣容積}} = \frac{20.3}{10.1} = \frac{2}{1}$$

由上述實驗，知氫氧二氣體化合成水時，氫氧二氣體之容積之比，常為 2:1。

(2) 水之重量組成

【實驗24】 利用氫氣之還原作用 測定水之重量組成，如圖29於B玻璃管中裝氧化銅，C、D兩管中裝入氯化鈣。各管皆須密閉。用天平將各管之重量秤妥後，依圖連結。然後在B管下加熱，至氧化銅溫度已昇高後，由左方之A導管，導入乾燥之氫氣。氫氣在B管中通過時，即奪取氧化銅之氧而化合成水汽，經過C、D兩管時，水汽即完全被氯化鈣所吸收。俟經過相當之時間後，B管即停止加熱。完全冷卻後，停止氫氣之輸送，將B、C、D各管分別密閉，再秤各管之重量。如是，則B管所失去之重量，即等於成水時氫由氧化銅中所奪取之氧重量。而C、D所增加之重

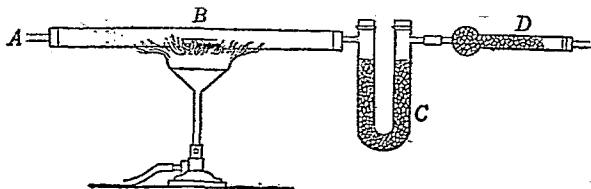


圖 29. 測定水之重量組成

量，即水之生成量。此二重量之差，當然為水中氫之重量。故由此實驗，不難測定水中氫氧二元素之重量組成。

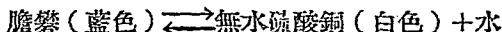
上述實驗，曾歷經貝澤留 (Berzelius)，杜馬 (Dumas)，茅雷 (Morley) 等之反覆測定。其結果，知水中氫氧二元素之重量比率為 1:7.94，略為 1:8，以百分率言之，則水中氫之重量為 $\frac{1}{1+7.94}$ = 11.2%；氧之重量為 $\frac{7.94}{1+7.94}$ = 88.8%，即水之重量組成約為 $\frac{1}{9}$ 氫及 $\frac{8}{9}$ 氧也。

48 水之化學的性質

(1) 水有促進化學變化之作用 例如乾燥鐵粉不易生銹，濕潤後則易於氧化。有時兩種物質在乾燥時相混雖無變化，然如先在水中溶解，再使混合，即發生化學變化。自然界各種物質，亦常因水汽之存在，而促進其分解或化合之速度，有時且因混有極微量之水汽，致物質發生重大之變化，水與化學變化之關係，於此可知。

(2) 水與氧化物之作用 非金屬氧化物，多與水作用而生成酸類，例如，二氧化硫溶於水，即成亞硫酸；五氧化磷溶於水，即生成磷酸之類。金屬氧化物，多與水作用而生成鹽基類。例如，氧化鈣溶於水即生成氫氧化鈣之類。

(3) 水與非氧化物之作用 水常與他種物質化合而成含水物 (Hydrates)。但含水物加熱時，即又分出水分。例如，膽礬為硫酸銅之含水物，為藍色透明之結晶，其組成為： $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，但加熱後，即失去水分，而分解為白色之粉末，即無水硫酸銅也。然無水硫酸銅易溶於水而成為藍色之水溶液；今如將此水溶液蒸發濃縮，更冷卻之，使之結晶，則仍成為藍色之膽礬。



在此等含水物中之水，常稱為結晶水 (Water of crystallization)，含水物失去結晶水即稱為無水物 (Anhydrates)。

結晶狀態之洗衣碱 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，及芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 曝露於空氣中，即漸次失去水分，而變為白色粉末。此種現象，稱為風化 (Efflorescence)。又氯化鈣 (CaCl_2) 及苛性鈉 (NaOH)，苛性鉀 (KOH) 等，曝露於空氣中，即吸收空氣中之濕氣，而變為液體。此種現象，稱為潮解 (Deliquescence)。

(4) 元素對於水之作用 氣體元素，多能在水中溶解少許。鉀鈉鈣在常溫即能使水分解，鎂鐵等在高溫時，亦能使水分解（詳見第三章）。

(5) 熱對於水之影響 水雖不易因加熱而分解，但在高溫，則常分解一小部分。在 1500°C 時，水之分解量，約為千分之一；在 2000°C 時，水之分解量約為百分之一；在 2500°C 時，水之分解量約為十分之一。



49 水之物理的性質

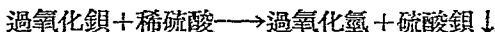
水為無味無臭之透明液體，淺水無色，深至六米以上即呈藍色。在常壓時，其冰點為 0°C ，沸點為 100°C 。溫度漸低，水之體積即漸縮小，但以 4°C 為水之體積縮小之最大限；過此，體積即反增大，至 0°C 結冰後，其體積反增大約十分之一。冬季水管之凍裂，及冰之能浮於水面者，皆以此故。

(二) 過氧化氫 (Hydrogen peroxide H_2O_2)

50 過氧化氫之製法

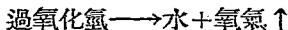
徐徐注加稀硫酸於過氧化鋇即生成過氧化氫及不溶解性之硫

酸鉬，將硫酸鉬之沉澱濾去，即得過氧化氫之水溶液。次用減壓蒸餾法精製之，即得純過氧化氫。



51 過氧化氫之性質

純粹之過氧化氫為無色液體，其比重為 1.458，但極易分解，而放出氧氣。



故市販之過氧化氫，概為 3% 之水溶液。過氧化氫之水溶液雖較為安定，但亦為強氧化劑，遇易於氧化之物質如羊毛呢絨之類，則立即分解。

52 過氧化氫之用途

過氧化氫為重要之漂白劑，其效用與臭氧同。市販醫藥用之過氧化氫，為含有 3% 過氧化氫之水溶液，可供瘡口消毒或洗滌之用。實驗室中所用者為含有 30% 過氧化氫之水溶液，可供分析及他種化學實驗之用。過氧化氫在工業上用為羊毛蠶絲等動物性纖維之漂白劑。

問 題

1. 飲料水應用何法使之淨化？
2. 試說明水為化合物而非混合物之理由。
3. 水為生活上必不可缺之要素，其理由何在？
4. 水之重量組成如何？如何證明？
5. 過氧化氫與水之性質有何不同？
6. 過氧化氫有何功用？

第六章 氨(Ammenia NH_3)

53 氨之發現

游離之氨，最初為 1774 年普里斯特萊 (Priestley) 氏所發見，至 1805 年法人白脫來 (Berthollet) 始確定其組成。

54 氨之所在

動植物體多含氮之化合物，腐敗後即發生氨，故空氣中常有氨存在。土壤中亦含有氨之化合物。

55 實驗室中之製氨法

凡銨鹽與鹼類加熱，即易發生氨氣。在實驗室內普通用礮砂，即氯化銨 (Ammonium chloride NH_4Cl) 與熟石灰加熱製之。因由礮砂可以製出氨氣，故又可稱氨為礮精。

【實驗25】由銨鹽製氨 取氯化銨 15 克，熟石灰 30 克，各以乳鉢研成細末，混合均勻後放入燒瓶中，裝置如圖 30，徐徐加熱，氨即發生，使之經過乾燥器（內盛生石灰）用上方置換法收集數瓶，以供下述實驗之用。次將導管

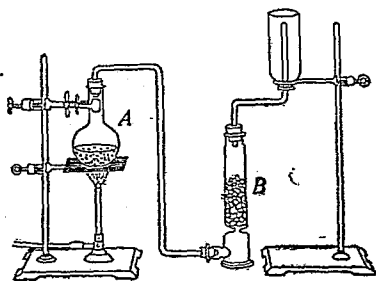
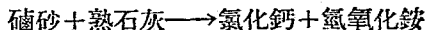


圖 30. 氨之製法

通入盛水之燒杯或玻璃瓶，以製氨水（礆精水）。

此實驗之化學反應如次：



56 氨之性質及氫氧化鈉

【實驗26】 試驗氨之性質

(a) 取氨氣一瓶，倒立水中，水即上昇瓶中。

(b) 取氨氣一瓶，以帶有濃鹽酸之玻璃棒插入之，即發生白煙。

(c) 以紅色石蕊試紙放入氨之水溶液中即變青色。

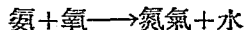
(d) 用一硬玻璃管裝入黑色之氧化銅粉末，加熱，通入乾燥之氨氣，不久氧化銅即被還原而變為赤色之銅粉。

(1) 氨之物理的性質 氨為無色而有劇臭之氣體，對於空氣之比重為 0.5971。在標準狀況(0°C 及 1 atm.)下，其一升之重量為 0.7708 克。

氨為極易溶解於水之氣體，在 0°C 及 1 氣壓時，一體積之水可溶 1049 體積之氨，在 15°C 時可溶 727 體積。氨之水溶液稱為氨水。市販之氨水溶液，含氨 35% 者，比重 0.882，含氨 25% 者，比重 0.91，溶液愈濃厚則比重愈小。氨水加熱，則放出氨氣。氨為極易液化之氣體。在 0°C 時僅加以 4.2 氣壓之壓力，亦即液化。液體氨無色，其沸點為 -33.7°C，比重僅 0.62。用固體二氧化碳（詳見後章）及醚冷卻之，即凝為固體之氨，其融點為 -75°C。

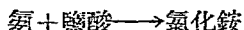
液體氨當汽化時即吸收大量之熱，故製冰工業多利用之。

(2) 氨之化學的性質 氨在空氣中不能燃燒，但在氧氣中能燃燒而發黃焰，然不能生氮之氧化物，而分解為氮氣及水。

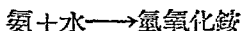


氨與無機酸相遇即生成銨鹽 (Ammonium salts)，在前述之

實驗中，氨與鹽酸相遇時所生成之白煙，即氯化銨（礆砂）也。



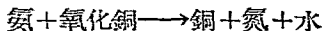
氨溶於水中，則一部分與水化合而成氫氧化銨（Ammonium hydroxide NH_4OH ）。



故氨水能使紅色石蕊試紙變為藍色，此種性質，即稱為鹼性反應（Alkaline reaction）。氨水加熱即易放出氨氣。

氨當成鹽或變為他種化合物時，常成為 NH_4^+ 之原子團而存在，此原子團通稱為銨（Ammonium），其性質頗與金屬相近似。

氨為有力之還原劑。故在上述之實驗中，赤熱之氧化銅遇氨即被還原。



57 氨之工業的製法

(1) 由煤氣液取氨法 氨為煤氣廠之副產物，因由煙煤及褐煤製造煤氣時，煤中之含氮化合物即分解而生成氨，混於煤氣中。煤氣經過洗滌器時，煤氣中之氨及硫化氫等，即同為水所吸收，此種混濁之水溶液，即稱為煤氣液（Gas-liquor）。取煤氣液與石灰共熱之，氨即逸出，通入水中即成為氨水，通入鹽酸或硫酸即生成銨鹽。

(2) 氨之合成法 用氮氣及氫氣之混合氣體，加以 200 氣壓之高壓，更加熱至 800°C 以上，使之通過適當之催化劑，即生成氨。此法稱謂哈勃氏氨合成法（Haber process for synthetic ammonia）。

58 氨之用途

氨可供製鹼灰（Soda ash，即無水碳酸鈉）及人造冰之用。用接觸氧化法，可由氨製成硝酸（詳見後章）。銨鹽可充肥料及醫藥等

之用。

59 人造冰之製造法

氮遇高壓即液化 (Liquefaction)。此液體氮當汽化時，即吸收大量之熱，而造成低溫。現代之製冰機，即應用此理製成之起寒機械也。製冰機除可製冰外，並可供冷藏庫之用。製冰機之構造如圖 31，A 為壓縮唧筒 (Compressing pump)，B 為液化管，C 為汽化管之活塞，D 為食鹽水槽。氮先被 A 壓入 B 管中，即液化，其凝結熱為流入管外之冷水所吸收。液體之氮經過活塞 C 而流入汽化管時，壓力大減，故立即汽化而由周圍之鹽水中吸收大量之熱，鹽水槽內之溫度，遂降至 0°C 以下。因此水桶 E 中之清水即凝固成冰。而氣體之氮，則仍歸於壓縮唧筒，可以循環使用。

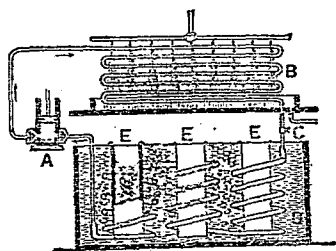
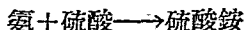


圖 31. 製冰機

60 氮肥料

植物之生長，必由空氣及土壤中攝取種種重要之營養分。農作物之土壤，耕作愈久，營養分即愈趨於缺乏，故必須以人工補充之，即所謂施肥是也。往年我國多利用天然肥料如廐肥，糞尿，魚粕，豆餅，油粕，骨粉，木灰之類。但近來各國多製造人造肥料，以補天然肥料之不足。

肥料有鉀肥料，磷酸肥料，及氮肥料之三種。現代人造之氮肥料，多為銨鹽中之硫酸銨。硫酸銨為白色結晶性之可溶的粉末，使氮氣通入硫酸即得。



問 題

1. 氨爲極易溶解於水之氣體，如何證明之？
2. 氨在熱水中之溶解度較小，何以知之？
3. 何謂鹼性反應？
4. 氨之化學組成如何？
5. 試說明製冰機之原理。
6. 通氨於赤熱氧化銅，生成水 12 克，問需要氨若干克？

第七章 碳及其氧化物

(一) 碳(Carbon C)

61 碳之所在

碳在自然界分佈頗廣。金剛石爲最純粹之天然碳，其次爲石墨。煤與木炭骨炭油煙等雖亦含碳甚富，但雜質亦極多。動植物體均以碳之化合物爲主體。其次分佈於空氣中者有二氧化碳，分佈於地上者有各種之碳酸鹽類。

62 碳之同素異形物

碳有三種同素異形物，即金剛石(Diamond)，石墨(Graphite)，及無定形碳(Amorphous carbon)是也。

(1) 金剛石 金剛石爲八面體或立方體之透明結晶體。比重約3.5，光線之屈折率甚大，硬度佔諸物質之最高位。其含雜質稍多，成黑褐色者，多用於鑲石機，或切割玻璃。金剛石不如無定形碳之易燃，若遮斷空氣而強熱之，則變爲石墨。南非洲爲金剛石之主要產地，巴西及澳大利亞等地亦產之。

金剛石之人造法 最初爲1893年

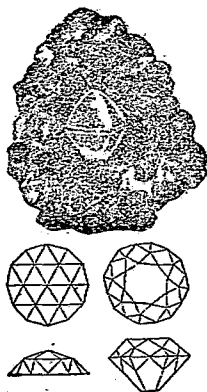


圖 32. 金剛石

法人讓阿桑(Moissan)氏之發明，其法以坩堝盛碳粉，用電爐加熱焙解後，更加強熱至 500°C ，乃將純碳投入，碳即溶於坩中。次將坩堝放入冷水中，使之急冷，則焙解最急劇凝固，碳在坩中忽受強壓，一部即結晶而成小粒之金剛石，餘部為石墨。但如此製成之金剛石，其品粒甚小，最大者亦不過直徑0.5毫米(mm.)而已。



圖 33. 金剛石之人造

(2) 石墨 石墨亦為天產結晶碳素之一種，但質軟而滑，通常為帶有半金屬光澤之灰黑色塊，結晶成鱗片狀。比重約為2.3。為熱與電之良導體，且耐高熱，酸與鹽基類亦不易侵蝕之，故用途甚大。石墨可製電極，與黏土混合可製焙解金屬之坩堝。塗於鐵上可以防銹，又可製鉛筆心，並可用為機械之滑料(Lubricator)。

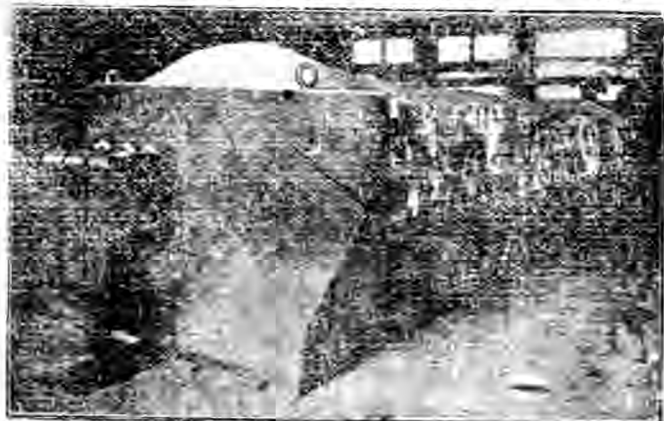


圖 34. 石墨之人造

石墨之人造法 在工業上製造石墨之法，係用一長約四十英尺之大電爐，兩端插入石墨電極，在爐中兩電極間，以碳心連結之

以導電流，爐中裝入無烟煤或焦煤 (Cokes) 之粗塊，上覆以砂與碳之混合物，用以隔絕空氣。次通以電流加強熱，爐中碳心之周圍之碳即變為石墨。

(3) 無定形碳 金剛石及石墨以外之碳素，如煤，木炭，焦煤，油煙，獸炭等之非結晶者，統稱為無定形碳。

(A) 木炭 木炭(Charcoal)為不純之無定形碳，自古即已用為燃料。木料原以碳氫氧三元素為主要成分，如置於空氣流通不充分之窯內而燒之，則木料分解，氫及一部分之碳即成為揮發性成分而逸去，大部分之碳即成為無定形碳而留於窯內。

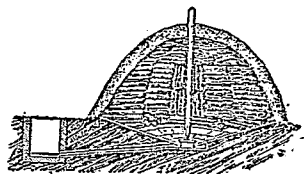


圖 35. 木炭之燒窯

木炭之比重約為 1.5，但質疏鬆多孔，常吸收多量之氣體，故塊狀木炭較水為輕。其吸收氣體之性質，可以下述之實驗證明之。

【實驗 27】 氮被木炭吸收之實驗 以滿盛氮氣之玻璃筒或試管，倒立於水銀槽中，取木炭一小塊，燒紅後放入管中，不久即見水銀柱上升，可知氮氣已漸次為木炭所吸收。

故木炭可用為防臭劑，又水含有之污穢物質，亦可用木炭濾過而除去之。又用特殊方法製成之木炭，其氣體吸收力，更特別強大，特稱之為活性碳(Active carbon)，在軍事上常利用之，以防毒氣之襲擊，又在鑛坑中亦多利用之，以保障工人生命之安全。

(B) 獸炭 獸炭(Animal charcoal)為骨血等動物質，隔絕空氣而燒成之不純碳。其由動物骨燒成者，又特稱之為骨炭(Bone black)。獸炭除能吸收種種氣體外，其對於溶液中色素之吸收力，遠在木炭之上，故在工業上常供蔗糖精製，及油酒脫色等之用。

(C) 油煙 植物油，石油，松脂等，在空氣不流通處燃之，或燃時，使燈焰接近於冷磁面，即發生黑煙，附着於磁面之上，成微粒

狀，此物即所謂油煙(Lamp black 或 Carbon black)。油煙幾全為純碳，以膠煉之可以製墨，又鞋油及印刷用油墨，亦用油煙製成。

(D)煤及焦煤 煤為太古植物埋沒地中，經長年月之分解而生成之無定形碳。其揮發物極少，而含碳多至90%以上者，稱為無煙煤(Anthracite coal)，但含揮發性物質稍多而質鬆者，稱為煙煤(Bituminous coal)。今如將煙煤放入隔絕空氣之裝置中乾餾之，則碳即分解，揮發性物化成氣體逸出，所殘留者，即為焦煤(Cokes)。焦煤可供燃料及冶金工業上還原之用。

63 碳之物理的性質

碳為無味無臭之固體。雖在高溫亦不溶解成液體，但在 3000°C 以上，即漸揮發成氣體。碳不能溶解於普通溶劑之內，但能溶解於數種溶解之金屬中，如鐵銀金之類。

64 碳之化學的性質

碳在常溫，其化學性質極不活潑，風雨日光均不能使碳發生變化，故電柱下端表面燒焦後埋入地中，即不易朽。但在高溫能與氫、硫、氮、矽、硼等之非金屬元素直接化合。與氧尤易化合，故碳為有力之還原劑。在高溫度又能與若干金屬化合而構成碳化物(Carbide)，如碳化鈣(CaC_2)，碳化鋁(Al_4C_3)等是也。碳在空氣中燃之即生成二氧化碳；但若空氣之供給不充分時，即生成一氧化碳。

(二) 二氧化碳(Carbon dioxide CO_2)

65 二氧化碳之所在

凡生物之呼吸，動植物之腐爛，燃料之燃燒，均生成二氧化碳。二氧化碳在曠野之空氣中，僅佔空氣體積之0.03%至0.04%，但

對於生物之關係則極大。天然水中亦常含有二氧化碳。

66 二氧化碳之製法

在實驗室中製二氧化碳之法，係加酸於碳酸鹽(Carbonate)。石灰石(Limestone)及大理石(Marble)等皆為天然之碳酸鈣，如加以鹽酸，即有二氧化碳生成。



【實驗28】 二氧化碳之製法 如圖 36，瓶中放入大理石之碎塊，將稀鹽酸由漏斗徐徐注入瓶中，即有二氧化碳發生，可用廣口瓶，收集數瓶，以備下述實驗之用。

【實驗29】 二氧化碳之性質

(a) 取洋蠟燭一小段，點火後立於玻璃盃中，注以二氧化碳，則火燭立即熄滅。

(b) 用玻璃管盛水，導入二氧化碳，少時用青色石蕊試紙試之，變為紅色。

(c) 以試管盛石灰水，導入二氧化碳，則生成白色渾濁物。

(d) 取鎂帶一條，縛於帶蓋之鐵條上，將鎂帶點火後，插入二氧化碳瓶中，使瓶蓋緊閉瓶口，即見鎂帶在瓶中仍能燃燒。火光熄滅後，觀察瓶底及瓶壁，即可發見有少許白色物及黑點附着。

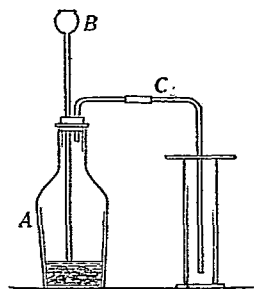


圖 36.

碳酸鈣加鹽酸製二氧化碳

57 二氧化碳之物理的性質

二氧化碳為無色無臭之氣體，其比重為空氣之 1.5 倍，故能自此器注入彼器。因其無維持呼吸之力，故動物進入其中，即窒息而死。在溫度 15°C 及平常氣壓時二氧化碳能溶解於等體積之水中；

溫度愈低，壓力愈大，則溶解之量愈多。汽水及啤酒等之清涼飲料，皆係於壓力下，溶有多量二氧化碳之物，故揭去瓶塞，立即發出多量之二氧化碳氣泡。

液體二氧化碳 在常溫(20°C)用56.3氣壓可使二氧化碳凝為無色液體。液體二氧化碳略輕於水，其沸點為-78.5°C；臨界溫度為31.35°C；臨界壓力為72.9 atm。市販之二氧化碳，多貯於鋼筒中而出售，因係用大壓力壓入，故大部分為液體。

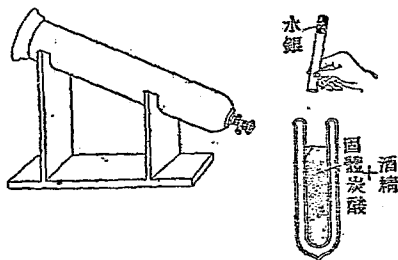


圖 37.

貯二氧化碳之鋼筒及低溫實驗

固體二氧化碳 貯藏

二氧化碳之鋼筒，依圖示放

置架上，用毛布袋緊套瓶口，將閘關之栓略鬆，液體之二氧化碳即噴入袋中，一部分急劇汽化，同時吸收大量之熱；袋中溫度乃急劇降下，袋中之液體二氧化碳，即凝固而成雪狀。今如用迪華氏保溫瓶盛酒精，投入固體之二氧化碳，即可得-110°C之低溫。此時如用一試管盛少量水銀，使試管下端插入此低溫度之迪華氏瓶中，則水銀立即凝成固體。

68 二氧化碳之化學的性質

二氧化碳為極安定之化合物，僅在2000°C以上之高溫，或在感應電之火花中，始略見分解，而生成氧氣及一氧化碳。因不能再氧化，故不能燃燒。二氧化碳不易分出氧氣，故無助燃性。但有數種物質，如在二氧化碳氣流中加熱，即能奪取二氧化碳中氧之一部或全部，而使之還原成一氧化碳或固體之碳。例如，使二氧化碳在赤熱狀態之木炭或焦煤上面通過，即還原而生成一氧化碳。又如前述

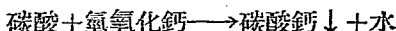
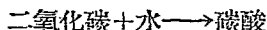
之實驗，鎂帶點火後，插入二氧化碳瓶中，仍能繼續燃燒而生氧化鎂及碳粒。



鈉與鉀亦能在乾燥之二氧化碳中燃燒，而生同樣之結果。

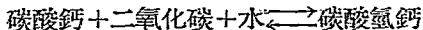
二氧化碳溶於水中後，其水溶液即略帶酸性，能使藍色石蕊試紙變為紅色，此種反應稱為酸性反應 (Acid reaction)，蓋因一部分之二氧化碳已與水結合，而生成碳酸 (Carbonic acid H_2CO_3) 之故。但碳酸極不安定，加熱即又分解而放出二氧化碳。

二氧化碳遇氫氧化鈉 (Sodium hydroxide NaOH)，氫氧化鈣 (Calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$)，氫氧化鋇 (Barium hydroxide $\text{Ba}(\text{OH})_2$) 等之普通鹽基類，常易構成鹽類 (Salts)，稱為碳酸鹽 (Carbonates)。例如，在前述實驗中，二氧化碳遇石灰水 (氫氧化鈣) 即生成白濁物，此白濁物為碳酸鈣 (Calcium carbonate)。其變化略如下式：



碳酸鈣不易溶於水，因而生白濁之沉澱，故在實驗室中常利用石灰水以驗二氧化碳之存在與否。

但如用少量之石灰水而通入過量之二氧化碳時，則最初生成之白色碳酸鈣沉澱即又溶去，因已變成可溶性之碳酸氫鈣 (Calcium hydrogen carbonate $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) 也。



然如將此溶液加熱，則仍放出二氧化碳，而生成碳酸鈣沉澱。又凡碳酸鹽遇強酸即分解而放出二氧化碳。

69 植物之同化作用

動物之食料，大部分皆仰給於植物。組成植物之大部分為碳水

化物，動物食取植物後，即以呼吸作用之緩慢的氧化，使碳成二氧化碳而呼出，同時發生熱能(Heat energy)，以為活動的源泉。散布於空氣中之二氧化碳，即為植物所吸取，借日光之力與水等同化之，以營植物之生活，而生成種種之碳水化合物，以供動物之食用，同時放出氧氣。故植物之同化作用(Assimilation)，與動物之呼吸作用，互相循環。

70 二氧化碳之工業的製法及應用

二氧化碳之工業的製法，約有五種：

- (1) 由天然碳酸泉之加熱而生成。
- (2) 由碳酸鹽之加熱或加酸而生成。
- (3) 由釀造工業上之發酵而生成。
- (4) 由含碳物質之燃燒而生成。
- (5) 由一氧化碳之接觸氧化而生成。

由上述各種方法製成之二氧化碳中，常含有若干雜質，須用適當之方法精製之。

液體及固體之二氧化碳，在工業上利用循環壓榨，冷卻，及自由膨脹法製造之。

二氧化碳在工業方面之用途，約有下述各項：

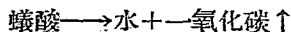
- (1) 清涼飲料之製造。
- (2) 壓榨二氧化碳，可製消火器。
- (3) 可供製造鹼灰(無水碳酸鈉)之用。
- (4) 可供製糖業之利用。
- (5) 可供尿素之製造。
- (6) 可用為起寒劑。

(三) 一氧化碳(Carbon monoxide CO)

71 一氧化碳之生成及製法

木炭,煤,及含碳物質之燃燒,如空氣之供給不足,即生成一氧化碳。又二氧化碳如遇赤熱狀態之碳質時,亦還原而生成一氧化碳。

實驗室之一氧化碳簡易製法,係用蟻酸與濃硫酸混合加熱,蟻酸即分解而生成一氧化碳。



【實驗30】裝置如圖38,先將燒瓶中之濃硫酸加熱,次由分液漏斗滴入蟻酸,即有無色之一氧化碳氣體發生。可用排水取氣法取之。

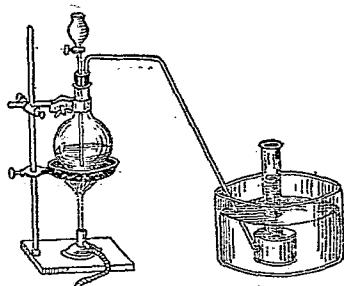


圖 38. 一氧化碳之製法

【實驗31】一氧化碳之

性質

(a)取一氧化碳一瓶,以燭火燃之即發青色火焰而燃燒,熄滅後,注入石灰水,即生成白色渾濁物。

(b)裝置如圖40,用一硬玻管,裝入少許之黑色氧化銅粉末,燒至赤熱狀態後,由一端導入洗過之一氧化碳,不久此黑色之氧化銅即變為赤色之金屬銅粉末。由他端流出之氣體,如收集而用石灰水試之,即生成白色渾濁物。

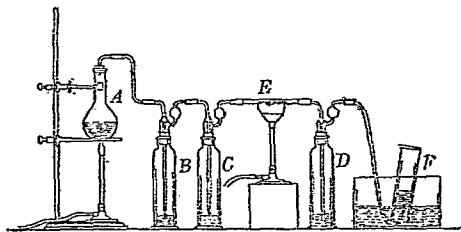
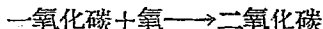


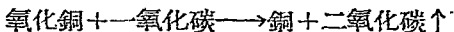
圖 39. 一氧化碳之還原性實驗

72 一氧化碳之性質

一氧化碳爲無色無味無臭之氣體，難溶於水，比空氣略輕，液化甚難，其沸點爲 -192°C 。一氧化碳易與氧化合，故能在空氣中燃燒，發青色火焰而生成二氧化碳。



一氧化碳又能奪取金屬氧化物中之氧，而使之還原，故爲有力之還原劑，在冶金工業上常利用之。例如前述實驗，黑色氧化銅易被一氧化碳還原而生成金屬銅。



一氧化碳有劇烈之毒性，動物吸入肺中，即與血液中之血色素 (Haemoglobin) 結合，而使之失卻輸送氧氣之能力；如吸入過多，即往往喪失生命。空氣供給不充分之爐火中及煤氣中常含此種氣體，其中毒即由於此。

一氧化碳在日光直射之下或以木炭爲催化劑能與氯化合而生成光氣 (Phosgene COCl_2)，爲軍用毒氣之一種。

73 一氧化碳之工業的製法及其應用

使水汽通過於赤熱之焦煤，即生成一氧化碳及氫之混合氣體，能燃燒發強熱，在工業上常利用之爲氣體燃料之一種，即稱爲水煤氣。

問 題

1. 碳之各種同素異形物，其性質有何不同？
2. 何謂活性碳？其作用如何？
3. 獸碳有何用途？
4. 啤酒及汽水，開瓶即有泡沫湧出，其理由何在？

5. 一氧化碳與二氧化碳之性質有何不同?
6. 有氧,氮,一氧化碳,二氧化碳,氨各一瓶,宜如何辨別之?
7. 鎂帶能在二氧化碳中繼續燃燒之理由何在?
8. 石灰水中通入過量之二氧化碳時,沉澱反漸溶解,其理由如何?
9. 一氧化碳爲還原劑,宜如何證明之?

第八章 化學之基礎定律及假說

74 質量不減律

【實驗32】 質量不減之證明 如圖40，取一錐形玻璃瓶，注入食鹽水約半瓶，另取一小玻管盛硝酸銀溶液數克，將玻管立於瓶中，勿使混和，然後稱其重量。稱妥重量後，將瓶振盪，使兩種溶液混合，即有白色沉澱發生，此為已發生化學變化之明證，但再稱其重量時，即可知其並無增減。

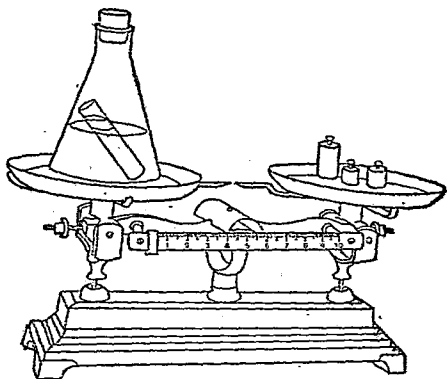


圖 40. 質量不減之證明

由以上實驗，可知物質在化學變化發生之前後，其質量常一定不變。他如蠟燭及木片之燃燒，原物雖漸次消失，而新生成之二氧化碳及水汽，則已散佈於空氣中，並未消滅。因是而成立下述之定律：

在化學變化之前後，物質質量之總和，常一定不變。稱為質量不減律 (The law of conservation of mass)，為 1772 年，法人拉瓦謝氏所提出。

75 定比定律

氫氧化合成水時，氫氧二元素之質量之比，常為 1:8 (參看第五章)。又水被電解則生成氫氧二氣體，其質量之比亦若是。又吾人用下述之方法，可以測定二氧化碳之重量組成，而知二氧化碳中，碳氧二質量之比亦有定值也。

【實驗33】 測定二氧化碳之重量組成 注苛性鈉溶液於一

高玻璃杯 (B) 中，而稱其重量，次取一硬玻璃管 (A)，放入少量之純碳於玻璃管之球部，而稱定其重量，然後裝置如圖42。次將玻璃管加熱而自一端通入純氧，使碳燃燒後所發生之 CO_2 ，完全為苛性鈉溶液所吸

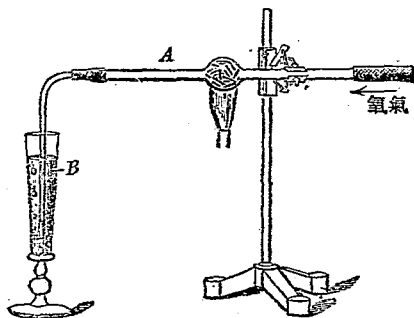


圖 41. 測定二氧化碳之重量組成

收。實驗後再稱定 A, B 之重量，如是則玻璃管 A 之減量，即等於二氧化碳中之碳量，而玻璃杯 B 之增量即等於 CO_2 之重量，兩者相較即得 CO_2 中氧之重量。

上述之簡單實驗，雖難期其正確，但如反覆實驗數次，即不難由實驗結果而測知二氧化碳中碳氧二質量之比常為 3:8 或 12:32。即由 3 克之碳與 8 克之氧化合，可生成 11 克之二氧化碳也。

凡化合物，其各成分之質量之比，常為一定，稱為定比定律 (The law of constant proportion 或 The law of definite composition)。為 1799 年法人普羅斯特 (Proust) 氏所提出。

76 倍比定律

水與過氧化氫同為氫與氧之化合物，但由實驗之結果，知兩化

合物所含有之元素，其質量之比，有如下表：

	氫	氧
水	1	8
過氧化氫	1	16

即水中氫氧二質量之比為 1:8；而過氧化氫中氫氧二質量之比為 1:16。在此二種化合物中，與同一量之氫相化合之氧，其質量之比為 $8:16 = 1:2$ 。此即明示過氧化氫中之氧質量，恰比水中之氧多一倍也。

又一氧化碳及二氧化碳雖同為碳與氧之化合物，而由實驗之結果，知兩者間成分質量之比如下表：

	碳	氧
一氧化碳	3	4
二氧化碳	3	8

一氧化碳中碳氧質量之比為 3:4，二氧化碳中碳氧質量之比為 3:8。在此二種化合物中，與同一量之碳相化合之氧質量為 $4:8 = 1:2$ 。即二氧化碳中氧質量，恰比一氧化碳中多一倍也。

凡 A, B 二元素之化合物多數存在時，與一定量之 A 元素相化合之 B 元素，在各化合物中其質量互為整數之比，稱為倍比定律 (The law of multiple proportion)。為十九世紀初葉英人道爾頓 (John Dalton) 氏所提出。

77 氣體反應體積定律

【實驗34】 氫氧化合成水時，氫氧二氣與水汽之體積的關係裝置如圖 42，將刻度測氣管插入另一粗管中。刻度測氣管中通入氫氣二體積，氧氣一體積。然後使水汽或他種沸點在 100°C 以上之液體之汽由外管之上端通入，下端流出。如是，則測氣管內溫度即可常達 100°C ，而使氫氧化合成水汽後，不至凝而成水。

當通入水汽後，測氣管之混合氣體即行膨脹，待不再膨脹時，使兩管之水銀面同高，而記明管內氣體之體積。次通電使管內氫氧化合，管內氣體之體積即縮小而水銀柱上昇，俟其停止上昇時，使兩管之水銀面同高，而測定其體積。如是，即可知管內之混合氣體如恰為氫氣二體積及氧氣一體積時，則化合成水汽後，其體積必減少三分之一。

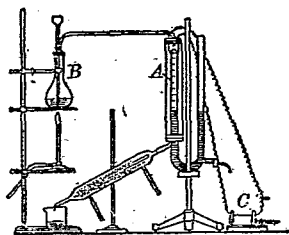
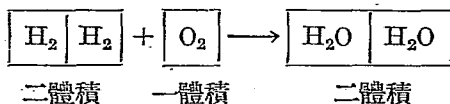


圖 42.

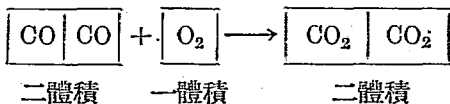
水汽與其成分元素之體積的關係

由以上實驗，可知氫氧化合成水蒸汽時，氫 (H_2)，氧 (O_2)，與水蒸汽 (H_2O) 在體積上常有一定之關係如下：



即二體積之氫氣與一體積之氧氣化合，生成二體積之水汽也。

又一氧化碳 (CO) 在氧氣中燃燒而生成二氧化碳 (CO_2) 時，其體積之關係如次：



即二體積之一氧化碳與一體積之氧氣化合，生成二體積之二氧化碳也。

由此可知凡氣體互相反應而生成他物質時，反應氣體之體積，常互為簡單整數之比。又生成物為氣體時，其體積與反應氣體之體積，亦成簡單整數之比。稱為氣體反應體積定律，為 1809 年法人給呂薩克 (Gay-Lussac) 氏所提出，故又稱為給呂薩克氏氣體反應

定律(The Gay-Lussac's law of volume)。

78 原子說

(A)原子說 由前述之定比定律，吾人知構成化合物之各元素，其質量間常成一定之比，故其性質當然一定不變。又由倍比定律，吾人知同種元素，可以構成種種不同之化合物者，實由於成分元素間質量之比不同之故。又由質量不減律及氣體反應體積定律，吾人知物質發生化學變化時，其質量與體積皆有一定不變之法則存在，決非出於偶然。然此種事實究應如何說明，實為一重要之問題。1802年英人道爾頓(Dalton)氏首先提出原子說(The atomic theory)，以說明上述之諸定律。原子說之要點如下：



圖 47: 道爾頓氏

(1) 凡物質皆由極微細之粒子所構成，此種之粒子稱為原子(Atoms)，而原子不能復分。

(2) 凡同一元素之原子，其質量與性質均相等；異元素之原子則互異。

(3) 二種或二種以上元素之原子，能互相結合而成化合物之原子，此種結合能力稱為化學親和力(Chemical affinity)。

道爾頓氏原子說頗可以說明關於定比倍比及質量不減律之種種事實。如氧氣兩種元素之原子，各有一定之質量，故由氧氣原子結合而成之水，當然有一定之組成，因是而成立定比定律。又如一氧化碳及二氧化碳，雖同為碳與氧之化合物，但如一方之分子為一個碳原子與一個氧原子之結合物；而他方為一個碳原子與兩個氧

原子之結合物，則兩種化合物中氧質量之比當然為 1:2 之整數比，因此不難說明倍比定律成立之理由。又化學變化之現象，為原子結合狀態之變化，故變化之前後，其質量之總和當然無增無減，因而得說明質量不減律。

(B) 亞佛加德羅之假說 道爾頓之原子說雖足說明前述之三定律，但因混原子與分子為一不加區別，故不足以說明氣體反應體積定律。給呂薩克應用道爾頓之原子說於氣體反應體積定律，得結論如下：

凡氣體在同溫同壓之下，同體積中含有同數之原子。

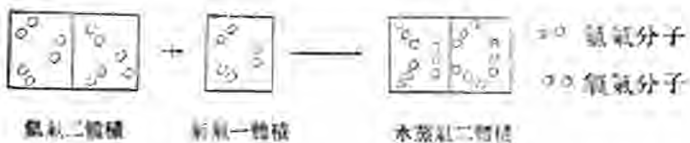
依此說則水汽 $2n$ 個原子，乃由氫原子 $2n$ 個與氧原子 n 個所生。故水汽 1 原子非由氫 1 原子與氧 $\frac{1}{2}$ 原子組成不可。與原子不可復分之說發生矛盾。1811 年意人亞佛加德羅 (Amedeo Avogadro) 因欲解決上述矛盾，將道爾頓所稱之原子，區別為分子與原子之兩種。以組成物質之最小粒子稱為分子。無論元素與化合物之分子，均由若干個原子而成。將給呂薩克之假說訂正如下：

凡氣體在同溫同壓之下，同體積中含有同數之分子。

依此假說，則水汽 2 分子，當由氫 2 分子與氧 1 分子而成。亞氏



圖 11. 阿佛加德羅氏



並假定氫氧氣等之氣體分子皆各由二個原子所構成。於是氣體反應體積定律，乃得有充分之說明，略如上圖：

問 題

1. 試以氨之組成，說明定比定律。
2. 氧化銅有 Cu_2O 及 CuO 之二種，試說明其合於倍比定律。
3. 試述道爾頓原子說之大要，併問其缺點何在？
4. 說明何謂原子？何謂分子？
5. 試以氮氫化合物合成氨時之體積的變化，說明氣體反應體積定律及亞佛加德羅之假說。

第九章 氣體之通性

79 氣體之特性

氣體與固體液體不同，決無一定之體積，此因氣體均有膨脹性 (Expansibility) 及壓縮性 (Compressibility)，其體積常因狀況而變更故也。

80 氣體體積與壓力之關係(波義耳定律)

1660 年英人波義耳 (Boyle) 氏，曾以下述之實驗，考察氣體之壓縮性，因而發見氣體體積與壓力之關係。

【實驗35】 試驗氣體之壓縮性

裝置如圖 47, A 為一端密閉之彎曲玻璃管，今由長管注入水銀，至兩管中之水銀面，同在一水平面上為止。此時短管內空氣之壓力，當然與大氣之壓力相等。又由支持曲管之刻度木板，可以認清短管內空氣之體積，而記明之。次再由長管注入水銀，至短管內空氣之體積，已減少至二分之一為止。如此則由兩管中之水銀柱之差所生之壓力，與氣壓表所表示之壓力之和，必恰等於大氣壓力之二倍。



圖 45. 波義耳氏

由以上實驗，可知凡氣體被壓縮，較前減少體積至二分之一時，則其所受之壓力，必二倍於前也。

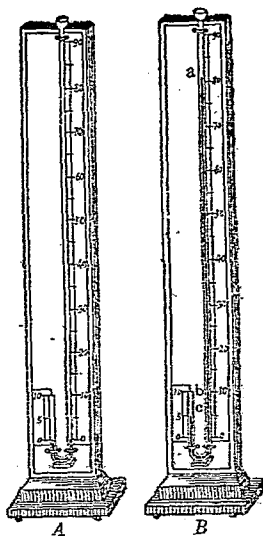


圖 46. 波華耳氏之實驗

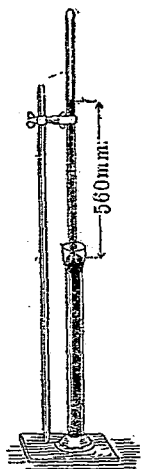


圖 47. 氣體之膨脹性實驗

【實驗36】 試驗氣體之膨脹性 裝置如圖 47，以一端熔閉之刻度玻璃管，注入水銀，而仍留少量之空氣；以手指緊閉管口，倒立於盛有水銀之另一粗管中，令粗細兩管之水銀面，同在一水平面上，如此則細管內之空氣壓力，當然與大氣之壓力相等。次測定細管內空氣之體積，然後將此細管徐徐提高，則見管內之水銀面，漸較管外為高；而同時管內空氣之體積，亦必漸次增大。至管內空氣之體積，已較前增大至二倍時，試觀察管內水銀柱之高度，即兩水銀面之差，即可知其恰等於氣壓表之水銀柱之二分之一。此即明示管內之空氣體積如增加一倍時，其所受之壓力，亦必較前減少至二分之一也。今如將細管繼續提高，至管內空氣之體積，增大至三倍於最初體積時，則此細管內之水銀柱之高度，即粗細兩管水銀面之差，必恰等於氣壓表水銀柱之三分之一，即

其體積增大至三倍時，則其所受之壓力，亦必減少至原來壓力之三分之一也。

由以上實驗可知壓力半減時，氣體體積即增大至二倍，壓力減少至三分之一時，體積即增大至三倍。

由以上關係而得波義耳定律(Boyle's law)如下：

在同一溫度時，一定質量之氣體體積 (V)，與所受之壓力 (P) 成反比例。即

$$V \propto \frac{1}{P}$$

若壓力由 P_1 變為 P_2 ，則其容積當然由 V_1 變為 V_2 ，而依波義耳定律，則

$$P_1 : P_2 = V_2 : V_1,$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{常數}$$

即一定質量之氣體，在一定溫度時，其體積與壓力之相乘積為常數也。

81 氣體體積與溫度之關係(查理定律)

凡氣體熱則膨脹，冷則收縮。但無論何種氣體，其脹縮均有定值，此種關係，最初於 1787 年為法人查理(Charles)氏所發見，給呂薩克氏更舉實驗之結果以證明之，稱為查理定律(Charles' law)。

【實驗37】 試驗氣體脹縮與溫度之關係 用一端封閉，口徑約二毫米之細玻璃管，裝入少許水銀，使管內 AB 間之空氣與大氣隔離。然後將玻璃管插入 15°C 之溫水中(恆溫槽)，注意調節玻璃管內 AB 間之空氣體積，務使恰為 288 單位。次將玻璃管插入碎冰中，管中溫度即降下至 0°C ，而 AB 間之空氣體積亦即收縮為 273 單位。次將此玻璃管放入沸騰水中，使其溫度升至 100°C ，則 AB 間之空氣體積，即膨脹至 373 單位。故空氣體積因溫度而

變化如次：

- 0°C 時 273 單位，
 15°C 時 288 單位 = $(273 + 15)$ 單位，
 100°C 時 373 單位 = $(273 + 100)$ 單位。

由以上實驗，知一定質量之氣體，當壓力一定不變時，溫度每昇降 1°C ，則其容積即增減其

在 0°C 時所佔容積之 $\frac{1}{273} \cdot \frac{1}{273} = 0.003665$ ，此數稱為氣體之膨脹係數 (The coefficient of expansion of gases)，普通以 α 代表之。

設某氣體在一定壓力之下，當 0°C 時之體積為 V_0 ，當 $t^{\circ}\text{C}$ 時之容積為 V_t ，則依查理氏定律，其關係如次：

$$V_t = V_0 + V_0 \times \frac{1}{273} \times t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$\text{或 } V_t = V_0(1 + \alpha t)$$

若氣體溫度降至 0°C 以下時，則 t 為負數。若 $t = -273^{\circ}\text{C}$ ，則 $V_t = V_0 \left(1 - \frac{273}{273}\right) = 0$ ，即氣體之體積應為零。但考之實際，則氣體在未達此溫度以前，早已液化或固化，不能更適用查理氏定律，故斷無成零之理。又實際氣體之脹縮有時亦不能與查理氏定律完全相合。惟就大體言之，則以此律表示氣體體積與溫度之關係，實至為便利。 -273°C 為理想之最低溫度，稱為絕對零度 (Absolute zero)。以絕對零度為起點而計數之溫度，稱為絕對溫度 (Absolute temperature)。普通以 T 表示絕對溫度，以 t 表示攝氏表之溫度，故 $T = 273 + t$ ，或 $t = T - 273$ 。

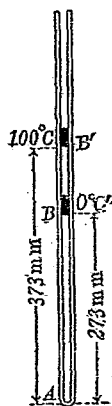


圖 48.

氣體脹縮與溫度之關係

82 氣體體積與溫度及壓力之關係

溫度及壓力如同時變化，則氣體體積之變化，須依上述之兩定律合併考察之。

今設某氣體在 0°C 及壓力 P_0 時之體積為 V_0 ，則如溫度不變，而壓力變為 P 時，其體積 V' ，可依波義耳氏定律求之如下：

$$PV' = P_0V_0, \quad \therefore V' = \frac{P_0V_0}{P} \dots\dots (i)$$

又設使壓力仍為 P ，而溫度變為 $t^{\circ}\text{C}$ 時，則其體積 V ，依查理氏定律為：

$$V = V'(1 + at) \dots\dots (ii)$$

今將(i)式 V' 之值，代入(ii)式中，則

$$V = \frac{P_0V_0}{P}(1 + at)$$

$$\text{即 } PV = P_0V_0(1 + at)$$

此即表示氣體體積在任意溫度及壓力時，與其在標準溫度 (0°C) 及標準壓力 (氣壓表 760mm.) 時之關係，稱為氣體之狀態方程式 (Equation of state of gases)。

$$\text{吾人已知 } a = \frac{1}{273},$$

$$\text{即 } PV = P_0V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

$$\text{又知 } t = T - 273$$

$$\therefore PV = \frac{P_0V_0}{273}$$

$\frac{P_0V_0}{273}$ 對於一定量之任何氣體，均為常數，故可用常數代表之，

$$\text{即 } PV = KT$$

由此可知一定質量之氣體之 PV 之積，常與其絕對溫度成正比例。又 K 為常數，其值雖因氣體之多寡而變更，但若以此式表示一克分子(1 gram molecule)之氣體之關係，則無論為何種氣體，其值常互等而不變，普通常以 R 代表之，

$$\therefore PV = RT$$

此式稱為氣體之特性方程式(Characteristic equation of gases)。 R 稱為氣體常數(Gas constant)。

83 氣體分子運動論

由以上所述之氣體諸定律，吾人於氣體之通性，雖已略知其梗概，惟其理由如何，則殊感解釋之不易。今多以氣體分子運動論(Kinetic theory of gases)說明之。觀夫氣體之膨脹無限，必其分子之行動甚為自由；又觀夫氣體之擴散(Diffusion)之速，必其分子運動之速率甚大而無一定之方向。故論者以為：

(1) 氣體分子所佔有之空間極小，較之氣體體積猶如滄海之一粟。換言之，即分子間之距離甚大，而分子之直徑則極小。

(2) 氣體分子間引力亦極小，幾無互相牽引之力。

(3) 氣體分子常以極大而相等之速度，向各方作直線運動，在等溫時，任何氣體分子之運動能力，其平均值均相等；溫度不同時，其運動能力與絕對溫度成正比例。

(4) 氣體分子為完全彈性體，在互相衝突，或與器壁相衝突後，亦仍能保持原有之運動能力。

以上為氣體分子運動論之根本假說。如此推論，則氣體之壓力當然不外為氣體分子與器壁衝突時之運動量變化之總和。又溫度增高時，分子之平均速度即隨之而增大，因此運動能力亦增高，遂使體積膨大也。

問 題

1. 試說明下列各項名詞之意義：
 - a. 氣體之膨脹係數。
 - b. 絕對零度。
 - c. 絕對溫度。
 - d. 氣體常數。
2. 試說明絕對溫度與攝氏溫度之關係。
3. 在溫度 20°C 氣壓 740mm . 時, 某氣體之體積為 150cc ., 若
⊗ 溫度不變, 而氣壓增至 760mm . 則此氣體之體積當為若干?
4. 在標準狀況時, 氧氣一升之重量為 1.429 克。問當壓力 1.5
 atm , 溫度 15°C 時, 氧氣一升之重量若干?

第十章 原子量 分子量 元素之週期律

(一) 原子量及分子量

84 原子量及分子量

各種原子及分子之質量，頗不易直接嚴密測定其絕對值，惟以某種元素之原子及分子為標準，而測定其比較值，則較為正確易行。現今所謂原子量(Atomic weight)者，即各種原子之比較的質量，而所謂分子量(Molecular weight)者，即各種分子之比較的質量也。氧之化合物最多，可為標準氣體。而氧與氫較，約重於氫 16 倍。故為便利計，規定氧之分子量為 32，則其他物質之分子量不致在 2 以下，原子量不致在 1 以下，然氧之分子為二個氧原子所構成，故氧之原子量當然為 16。以氧之分子量為標準，而測得水之分子量為 18.016，但水之分子，係由氫 2 原子，及氧 1 原子所構成，故氫之原子量當然為 $(18.016 - 16) \div 2 = 1.008$ 也。又氫之分子既係 2 氫原子所構成，則氫之分子量當然為 $1.008 \times 2 = 2.016$ 也。用此等方法，即可求得種種化合物之分子量，及各元素之原子量。

為便於記述起見，各種原子分子，及原子量分子量，即以元素之記號代表之。例如，H, O, Cl，為氫，氧，氯之元素符號，而同時即可用以代表氫，氧，氯之各一原子，並代表其已知之原子量。即 H 為一氫原子，檢查萬國原子量表，即可知 H 之原子量為 1.008 也。又如 H_2O ，不但表示為氫氧化合物，而同時並表示其為水之分子，且已標明水之組成也。

85 氣體分子量之測定

按亞佛加德羅之假說言之，等體積之氣體，在同溫同壓時，含有同數之分子。故凡氣體，或液體之易變為氣體者，吾人如欲測定其分子量，可先測其氣體之一定體積之重量，而與等體積之氧氣重量相比較，如此即可求得此氣體與氧氣之比重，以氧之分子量(32)乘之，即得某氣體之分子量也。今為便於記憶，可用等式表示之如下：

$$\frac{\text{某氣體之重量}}{\text{等體積之氧氣重量}} = \frac{\text{某氣體之一分子之重量}}{\text{氧氣一分子之重量}}$$

$$\text{即 某氣體對於氧氣之比重} = \frac{\text{某氣體之分子量}}{\text{氧氣之分子量}}$$

∴ 某氣體之分子量 = 32.00 × 某氣體對於氧氣之比重
要之，欲求某氣體之分子量時，只須求得某氣體對於氧氣之比重，而以 32 乘之。

例如氮氣在標準狀況(0°C, 760mm.)時，測得其一升之重量 = 1.2506 克，而吾人已知在標準狀況時，氧氣一升之重量 = 1.429 克，故氮氣之分子量 = $32 \times \frac{1.2506}{1.429} = 28$ 。

86 克分子體積及克分子量

吾人已規定氧之分子量為 32，以為測定他種物質分子量之標準，但分子量為不名數，故吾人如求得氧在標準狀況時，32 克所佔有之體積，則於測定他種氣體之分子量時，實用上更為便利。一升之氧氣，經實驗之結果，知其重量為 1.429 克，故 32 克之氧氣，其體積 = $\frac{32}{1.429} = 22.4$ 升。如此則欲求某氣體之分子量時，只須求

得其氣體在標準狀況時之 22.4 升之重量，而改為不名數，即為其氣體之分子量。故 22.4 升稱為克分子體積 (Gram molecular volume)，而各種物質之一克分子體積之重量，即稱為物質之克分子量 (Gram

molecular weight)。例如，氧之克分子量為 32 克，氫為 2.016 克，氮為 28 克，水為 18.016 克。餘可類推。

但在實際上，以實驗方法，測定氣體之分子量時，不必定取 22.4 升體積之氣體，且不必定在標準狀況下測定之。只須任取一便利之體積，在便利之狀況下測定其重量，然後計算其在標準狀況時，22.4 升之氣體應有之重量，即可求得其分子量。

87 液體及固體之分子量測定法

凡在常溫為液體或易變為汽之固體，普通均可用威克脫邁那 (Victor Meyer) 氏法以測定其分子量。其裝置如圖 49，B 為一細而長之玻管，下端擴大成圓袋狀，其上端有一枝管 F，F 中配有有一玻棒製之栓，另有一枝管 D 與於集氣管 G 通。C 為外管，G 之下端擴大成球狀，球中放入有一定沸點，而可使試料汽化之液體，如此則加熱蒸發時，B 管周圍之溫度，可保持一定不變。開始實驗時，先稱取試料 g 克，盛於小瓶 A 中，將小瓶 A 放入 B 管上端之玻棒 F 之上，然後自 C 管下端加熱，使 C 球中之液體沸騰，稍待片刻，乃取刻度集氣管 G，滿注以水，倒立於水槽之中，覆於枝管之上。次略扯 F 管中之玻棒，使 A 瓶落下至 B 部，A 瓶即破裂而放出試料，試料立即化汽而膨脹，於是等體積之空氣，即自枝管 D 而流入於集氣刻度管 G 中，因此吾人即可以觀察試料 g 克之汽為若干 cc。

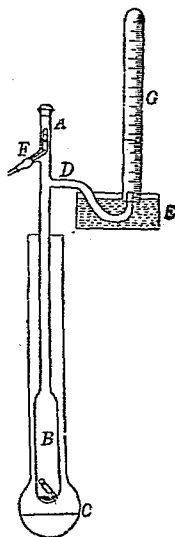


圖 49.

今設使試料 g 克於溫度 $t^{\circ}\text{C}$ ，氣壓 P mm. 時，化汽所佔有之體積為 V_1 ，則於標準狀況時，試料 g 克之汽所佔有之體積 V ，可以下

式求得之：

$$V = V_1 \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{273+t},$$

故在標準狀況時，試料之汽 1cc. 之重量 W ，可以下式求得之：

$$W = \frac{g}{V} = \frac{g}{V_1} \times \frac{760}{P} \times \frac{273+t}{273}$$

然在標準狀況時，氧氣 1cc. 之重量 $= \frac{1.429}{1000} = 0.001429$ 克，

故此試料之分子量 M 如下：

$$M = 32 \times \frac{g}{V} \times \frac{760}{P} \times \frac{273+t}{273} \times \frac{1}{0.001429}.$$

此外，凡固體之易因加熱而分解（如蔗糖），或不能以上述之方法，直接測定其氣體之比重者，須用冰點法沸點法等以測定其分子量，當於後章之“溶液”項下詳述之。

88 原子量測定法

原子量為各種原子之比較的質量，已如前述。但今日就原子量之測定法言之，則所謂某元素之原子量者，實為含有某元素之種種化合物之各分子量中所含某元素之最小量之謂也。故吾人如欲求某元素之原子量，則須先測定含有某元素之多數化合物之分子量，次測定其各一分子中所含有之某元素之量，如是即不難由比較而求得某元素在各化合物分子中之最小量。此最小量即某元素之原子量也。此因就理論言之，元素在化合物中之化含量，如不恰等於原子量，亦必為原子量之整數倍，而不能小於原子量也。

實際於測定某元素之原子量時，只須求得各化合物中所含有之某元素之百分率，而以其分子量乘之，即得 1 分子量中之某元素之含量，各含量之最小數值，即為某元素之原子量。

今仍舉氫爲例以說明之，吾人如欲測定氫之原子量，可於下列之各化合物中，求得其每一分子量中之氫之含量，以決定之。

含 氫 化 合 物	分 子 量	一 分 子 量 中 之 含 氫 量
氫 化 氫	36.435	1.008
水	18.016	2.016
碳 化 氫	34.076	2.016
氨	17.032	3.204

即各化合物之一分子量中，氫之最小量爲 1.008，餘爲其整數倍，故 1.008 卽爲氫之原子量。

(二) 元素之週期律

89 元素之週期律

物質以分子爲構成之單位，而分子又爲元素之原子所構成，已如上述。現今吾人已知之元素計九十二種，其原子量各自不同，今試依原子量小大之順序，將各元素順次排列而考察之。

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
1	4.0	6.9	9.0	10.8	12.0	14.0	16.0	19.0
	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	20.2	23.0	24.3	27.0	28.1	31.0	32.1	35.5
	A	K	Ca.....					
	39.9	39.1	40.1					

即可知各元素之性質，實隨原子量之增加，而漸次變遷，且經過若干元素後，必有一性質相類似之元素。例如，氫與氫相類似，氧與硫相類似，鈉與鉀相類似之類。元素之此種週期性，最初爲 1869 年，俄人門迭列夫(Mendelejeff)氏及德人邁耶(Lothar Meyer)氏所發

見，稱爲元素之週期律 (Periodic law)。

90 元素之週期表

依元素之週期律，將各種元素按原子量之順序排列之，使類似之元素列於同一縱列，則得一可以表示元素週期性之全表，稱爲元素之週期表 (Periodic table of the elements)，或稱爲元素之週期系 (Periodic system of the elements) (參看卷末附表)。



圖 0. 門地列夫氏

在週期表中，凡屬於同一縱列者，稱爲同屬 (Group) 元素，凡屬於橫列者，稱爲同列 (Series) 元素。屬由零屬至第八屬，計共九屬。列則由第一列至第十列，計共十列。

各橫列之元素，又有所謂長短週期之別。例如，第一列及第二列，各含有八種元素，稱爲短週期。但自第四列以下至第九列，則每二列合成一週期，各含有十八種元素，稱爲長週期。而各屬中之長週期元素，又分爲兩族 (Family)。

在週期表中，凡同族之元素，其性質均互相類似，凡同列之元素，則隨原子量之增加而遞變。又凡屬同族之元素，大概均有同一之原子價 (參看次章)， I 屬元素無化價方，其原子價爲 0，至 I 、 II 、 III ……等各屬，則原子價漸增， V 、 VI 、 VII 之各屬，則至少必有兩種原子價。又在週期表之各列中，凡位於左方之元素，均能構成鹼基，但隨原子量之增加而次第變化，位於右方之元素，則能構成強酸。在同族中則列於上位者，其化學作用均強大，列於下位者，其化學作用均漸弱，且漸呈金屬之性質。

91 週期表之應用

各元素之性質，均可由其週期表中之位置而推定之，例如，磷(P)為氮族元素而位於氮砷之間，故其性質亦當然與氮砷相似；而同時又必有若干性質與同列之硫及矽相似。週期表之分類，極便於研究與參考之用。在門迭列夫時代，未知之元素尚多，而門氏於發表週期表之當時，即曾預言其性質，其後發見 Sc, Ga, Ge 三元素時，其性質果與門氏之預言相合。

92 週期表之缺點

週期表亦尚有若干缺點。舉其重要者言之，如 A 與 K, Te 與 I, Co 與 Ni 之排列，與原子量之順序不合。又稀有土族元素 (Rare earth elements) 有十五種之多，而性質則互相類似，在週期表中無適當之地位可以排列，故不得已而列於一處焉。

93 原子序數

週期表中 A 與 K, Co 與 Ni 等之位置，與原子量順序之矛盾，由輓近之研究言之，始得明瞭之解決。蓋依毛斯雷 (Mosley) 氏等之研究，與元素之性質有重大關係者，實為原子序數 (Atomic number) 而非原子量。現今週期表中各元素之排列順序，已可不必拘於原子量大小之是否相合，而必須按照原子序數以排列之，本書卷尾之元素週期表，即依原子序數而排列者也。(表中紅色數字，即各元素之原子序數) 因此 A 與 K, Co 與 Ni 等之位置與原子量順序之矛盾，在今日實已不成為問題。然所謂原子序數云者，雖幾與原子量之順序完全一致，但決非任意假定之數字，而實以原子構造理論為根據，並經過若干實驗而確立者也。次就稀有土族元素言之，據輓近之研究，此等元素亦各有其獨立之原子序數，而不能混同，其位置則應在 Ba(56) 與 Hf(72) 之間，而毫無疑義。至於原子之構造及新週期表之提出等問題，吾人當於後章中論述之。

問 題

1. 解釋下列各名詞：
 - a. 標準狀況。
 - b. 克分子量。
 - c. 克分子體積。
2. 5克之水，電解後生成氫氣若干體積（在標準狀況）？
3. 欲製氧氣 10 升（標準狀況），問需要氯酸鉀若干克？
4. 欲由鋅加稀硫酸之法，製氫氣 100 升，問需要鋅若干克？

第十一章

分子式 化學方程式 原子價 基 構造式

94 分子式及其涵義

爲便於記述，吾人常用元素符號並附加數字，以表示物質之組成及其分子量，已如前述。此等記號，即稱爲分子式 (Molecular formulas)。例如，氧一原子之符號爲 O，而氧之分子係由兩個氧原子所構成，故氧之分子式爲 O_2 ；臭氧之分子係由三個氧原子所構成，故臭氧之分子式爲 O_3 。又如水之分子爲二氫原子及一氧原子所構成，故水之分子式爲 H_2O 。過氧化氫之分子爲二氫原子及二氧原子所構成，故過氧化氫之分子式爲 H_2O_2 。反之，吾人每見一分子式，即應聯想其涵義而推知一切。例如， H_2SO_4 爲硫酸之分子式，其涵義如下：

- (1) H_2SO_4 表示硫酸一分子；
- (2) 硫酸爲氫硫氧三元素之化合物；
- (3) 硫酸分子爲二原子之氫，一原子之硫黃，及四原子之氧所組成；
- (4) 硫酸之分子量爲 $2 \times 1.008 + 32.07 + 4 \times 16 = 98.086$ ；
- (5) 純硫酸之重量組成，爲硫酸每 98.086 分中含有 2.016 分之氫，32.07 分之硫，及 64 分之氧。

95 實驗式

分子式須測定物質之組成及分子量後方能決定。其有已知組

成而一時不易測定其分子量者，即以組成率之最簡式表示之，稱為實驗式(Empirical formula)。例如，吾人在不知過氧化氫之分子式為 H_2O_2 以前，如已知過氧化氫之重量組成為氫氧同數原子之化合物，則不妨以 HO 表示之，如此則 HO 即為過氧化氫之實驗式。實驗式與分子式，統稱為化學式(Chemical formulas)。

96 由分子量求分子式

物質之分子式，須由物質之分子量及組成求得之。例如，吾人知水之重量組成如下：

氫 11.19%

氧 88.81%

同時知水之分子量略為 18。

$$\text{故 } 18 \times \frac{11.19}{100} = 2 \quad \text{氫}$$

$$18 \times \frac{88.81}{100} = 16 \quad \text{氧}$$

故水一分子中，氫重二分，氧重十六分，故水之一分子，應含有氫二原子及氧一原子。故水之分子式為 H_2O 。

97 由分子式求化合物重量組成之百分率

如已知某化合物之分子式，則由萬國原子量表，檢得化合物中各元素之原子量後，即可直接算出此化合物重量組成之百分率。例如，吾人知氯酸鉀之分子式為 KClO_3 ，由萬國原子量表更檢得各元素之原子量，即鉀 = 39，氯 = 35.5，氧 = 16，故氯酸鉀之重量組成為：

鉀重 39.0

氯重 35.5

$$\text{氧重} \quad 3 \times 16 = \frac{48.0}{122.5}$$

氯酸鉀之重量組成百分率如下：

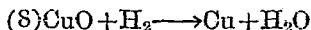
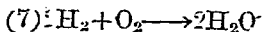
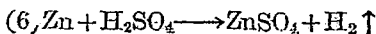
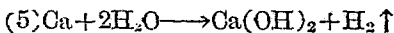
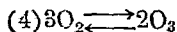
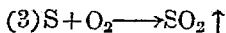
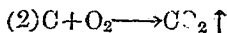
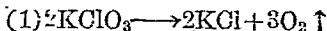
$$\text{鉀} = \frac{39.0}{122.5} \times 100 = 31.8\%$$

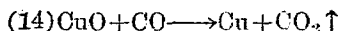
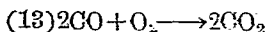
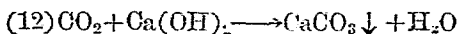
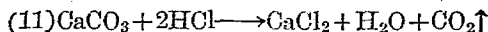
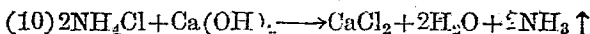
$$\text{氯} = \frac{48.0}{122.5} \times 100 = 29.2\%$$

$$\text{氧} = \frac{48.0}{122.5} \times 100 = 39.2\%$$

98 化學方程式

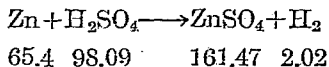
用分子式及符號表示化學變化之方法，即稱之為化學方程式 (Chemical equation)。普通以矢號 (\rightarrow) 或等號 ($=$) 表示化學變化之前後及方向；而以未變化前之物質分子式列於 \rightarrow 之左，以加號 (+) 連絡之；更將變化後生成之物質分子式，列於 \rightarrow 之右，亦以加號 (+) 連絡之。反應之前後，原子之數與質量均須相等。茲就前數章中，吾人已習得之化學變化，擇其重要者，列舉如次，讀者試各說明其意義：





99 化學方程式之應用

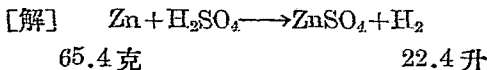
由化學方程式，可以推知化學變化之前後各種物質之量的關係。例如，由鋅加稀硫酸以製氫氣時，其化學方程式及重量之關係如次：



即由 65.4 克之鋅及 98.09 克之硫酸，可製得 161.47 克之硫酸鋅及 2.02 克之氫。而此 2.02 克之氫，恰為一克分子，故其體積當然為 22.4 升。

因此由一定重量之鋅，能製出氫氣多少（重量及體積），即不難算出。又欲製一定體積之氫氣時，需要鋅及硫酸若干，亦不難由方程式算出。

[例] 取鋅 10 克加硫酸製氫氣，問可製出氫氣若干升？



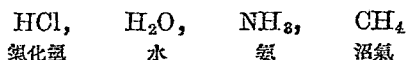
$$65.4 : 10 = 22.4 : x$$

$$x = \frac{10 \times 22.4}{65.4} = 3.44 \text{ 升}$$

100 原子價

吾人試就已知之化合物之分子式考察之，即可知各種元素之

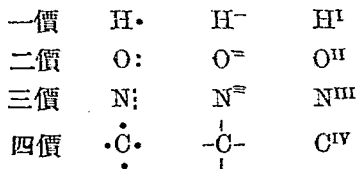
互相結合，其所需要之數量互異。今單就氫之簡單化合物，舉四例比較之如次：



此四者同為氫之化合物，而氯原子只能與一原子之氫化合成氯化氫，氧能與二原子之氫化合成水，氮能與三原子之氫化合成氨，碳能與四原子之氫化合成沼氣。由是可知兩種以上之元素化合時，原子間互相配合之數不同，此種互相結合或交換之數，即稱為原子價 (Valence)。氫原子不能與一個以上之他種原子化合，故氫原子可用為原子價之標準，稱為一價 (Univalent) 元素。其餘各種元素，凡與一氫原子化合者均稱為一價元素；與二氫原子化合者，稱為二價 (Bivalent) 元素；與三氫原子化合者，稱為三價 (Trivalent) 元素；與四氫原子化合者，稱為四價 (Tetravalent) 元素，餘可類推；但原子價未有過於八價者。氯為一價，氧為二價，氮為三價，碳為四價。其與氫無直接化合關係者，亦可由已知之化合物，間接推定之。例如，吾人知氯為一價元素，故食鹽 (NaCl) 中之鈉亦為一價，而氯化鈣 (CaCl₂) 中之鈣則為二價也。

101 原子價之記法

表示原子價之法，普通用點、線附於元素符號之旁，或用羅馬數字標識之。例如：



102 原子價之變易

有若干元素，因化合時情形之不同，而能形成二種以上原子價不同之化合物者。例如，銅之氧化物中，有氧化亞銅(Cu₂O)及氧化銅(CuO)，在前者中銅爲一價，在後者中銅爲二價。又水銀之氯化物中，有氯化亞汞(Hg₂Cl₂)及氯化汞(HgCl₂)，在前者中汞爲一價，在後者中汞爲二價。又如氮之化合物中，氮在氨(NH₃)中爲三價，而在氯化銨(NH₄Cl)中，則爲五價。

103 當量

各元素能與氫一原子化合或代替之量，稱爲當量(Equivalent weight)。所謂當量者，即原子價除原子量之商是也。例如，吾人已知氯、氧、氮之原子量爲35.46, 16.00, 14.00，同時又知其原子價爲一、二、三價，則可求得當量如次：

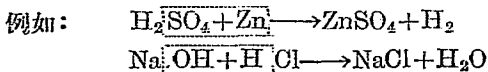
$$\text{氯之當量} = \frac{35.46}{1}, \quad \text{氧之當量} = \frac{16.00}{2}, \quad \text{氮之當量} = \frac{14.00}{3}.$$

故當量與原子價及原子量之關係，可用下記之一般式表示之：

$$\text{當量} = \frac{\text{原子量}}{\text{原子價}}$$

104 基

當化學變化發生時，有時數個原子成爲一團，由甲化合物移於乙化合物而不分解，此種原子團即稱爲基(Radicals)。



原子團 SO₄ 及 OH 均爲基。但化合物中之基，不盡爲原子團，例如，鹽酸(HCl)中之氫及氯，亦得稱之爲氫基氯基之類。此等非原子團之基，可稱之爲簡基(Simple radicals)。故原子團基又可稱爲複基(Compound radicals)。

基爲不可游離之物，但有一定之價數，與原子同。例如，氫氧基(OH)爲一價，硫酸基爲二價之類。今舉最重要之複基數種如次：

名 稱	記 號	價
氫氧基 (Hydroxyl radical)	OH	1
銨 基 (Ammonium radical)	NH ₄	1
硫酸基 (Sulphoric acid radical)	SO ₄	2
碳酸基 (Carbonic acid radical)	CO ₃	2
硝酸基 (Nitric acid radical)	NO ₃	1
磷酸基 (Phosphoric acid radical)	PO ₄	3

105 示性式

化合物之分子式如用基表示，以標識其化學性質之一部者，稱爲示性式(Rational formula)。今舉數例如次：

氫氧化鈣(熟石灰) Ca(OH)₂

醋酸 CH₃COOH

酒精 C₂H₅OH

106 構造式

利用原子價符號(一,二,三等),以表示某物質之一分子內,原子之配列及其互相結合之狀態圖式,稱爲構造式(Structural formula 或 Constitutional formula)。故構造式爲一種符號,用以表示物質分子之化學的性質。今舉數例如次:

名 稱	分 子 式	構 造 式
氫 氣	H ₂	H—H

水	H_2O	$H-O-H$
氯化氫	HCl	$H-Cl$
氨	NH_3	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown \quad / \\ N \\ \\ H \end{array}$
沼氣	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$
硫酸	H_2SO_4	$\begin{array}{c} H-O \quad O \\ \diagdown \quad / \\ S \\ / \quad \backslash \\ H \quad O \quad O \end{array}$

問 題

- 試說明 CO_2 , NH_4OH , $KClO_3$ 所表示之種種意義。
- 溶鋁於鹽酸中而生成氯化鋁，試以化學方程式表出之。
- 試說明下列各分子式中各元素之原子價：
 CuO , $AlCl_3$, NH_4Cl , $Ca(OH)_2$.
- 某物質之組成爲碳 52.37%；氫 13.01%；氧 34.61%；試求其實驗式。
- 求下列各氣體在標準狀況時，各一升之重量。
 N_2 , CO_2 , SO_2
- 測氣管中有氫氣及氧氣之混合氣體 100cc. 通以電流使之化合後，尚殘留氧氣 40cc.。問最初之 100cc. 氣體中，有氫氣及氧氣各若干cc.？
- 取某室之空氣 5 升，通入石灰水中後，生成 0.007 克之碳酸鈣。求空氣中所含有之二氧化碳之體積百分比。

第十二章 溶液

107 溶液

凡一種物質溶解於他種之物質中所構成之均一體，稱為溶液 (Solution)。凡有溶解他種物質之能力者，稱為溶劑 (Solvent)。凡被溶劑溶解之物質，稱為溶質 (Solute)。例如食鹽溶於水中所成之食鹽水溶液，水為溶劑，食鹽為溶質。溶質不限於固體，溶劑亦不限於液體。例如有許多氣體能溶解於水中，而成氣體之水溶液，此時之氣體即為溶質。一種金屬，往往能擴散於他種金屬中，在熔解狀態時為尤甚，凝固後並不游離，且亦未必全成為金屬與金屬之化合物，吾人稱之為固體溶液 (Solid solution)。被擴散之金屬為溶質，而他金屬即為溶劑。又溶質與溶劑，為相對之名詞，有時不易於區別，例如酒精溶於水中，為液體溶於液體之溶液，稱之為酒精之水溶液固可，稱之為水之酒精溶液亦無不可。特平常為便利計，常稱量多者為溶劑，量少者為溶質。

溶液非化合物，因溶質與溶劑之化學的性質並未消失之故。例如食鹽之水溶液，食鹽與水之化學的性質並未改變，故非食鹽與水之化合物。

溶液雖不限於液體，但最普通者為液體溶液，故吾人仍得以液體溶液為例，以說明溶液之性質。

108 溶解度與飽和溶液

物質有能互相溶解而全無限制者，如酒精之溶於水是也。任何氣體與固體，在水及他種液體內，雖多少均有可以溶解之性質，

但其溶解量在溫度一定時，各有定值。例如在一定之溫度時，取食鹽徐徐加入水中而攪拌之，食鹽即漸次溶解，而濃度漸增；但達一定量時，食鹽即不復溶解而殘存水底。如不用食鹽而改用他種物質，其結果亦莫不如是。故凡溫度一定，溶質在溶劑中溶解時，如已達可以溶解之最大限度，即不復溶解。此種限度稱為某物質於某溫度時在某溶劑中之溶解度(Solubility)。又凡溶質在溶劑中溶解，如已達溶解度時，過量之溶質即不再溶解而殘存於溶劑之中，此種溶液稱為飽和溶液(Saturated solution)。為便利計普通所謂溶解度，係指一定溫度時，飽和溶液內，溶劑 100 克中，所含有溶質之克數。例如 20°C 時，水 100 克中，食鹽之最大溶解量為 36 克。故食鹽在 20°C 時，在水中之溶解度為 36。

109 固體之溶解度

(1) 因溶質而異 在一定溫度時，各種固體溶質在同種溶劑中之溶解度，各不相同。例如食鹽在沸騰水中之溶解度為 39，而氯化鉀(KCl)在沸騰水中之溶解度則為 56.6；氯化鈣(CaCl₂)為 154。

(2) 因溶劑而異 如食鹽易溶於水而不易溶於酒精；碘(Iodine)則易溶於酒精而不易溶於水。硫黃能溶於二硫化碳；油脂橡皮能溶於汽油(Gasoline)及四氯化碳。

固體之溶解度表

物 質	分 子 式	100c. c. 水 中 之 溶 解 量(g)		
		0°C	20°C	100°C
硝 酸 銀	AgNO ₃	12.5	224.5	
硝 酸 鉀	KNO ₃	13.3	31.6	247.0
氯 化 鉀	KCl	27.5	31.6	56.6
氯 酸 鉀	KClO ₃	2.8	8.0	56.0
氯 化 鈉	NaCl	35.7	36.0	39.0
氨	NH ₃	85.0	51.0	8.0

(3)因溫度而異 固體溶質在溶劑中之溶解度；多因溫度之上升而增加。但亦有因溫度之上升，而溶解度反漸減小者，如氫氧化鈣即為一例。亦有溫度對於溶解度無顯著之影響者，如食鹽即為一例。此種關係，可舉數種物質之溶解度而比較考察之如上：

各物質之溶解度與溫度之關係，可用曲線以表示之，稱為溶解度曲線 (Solubility curve)。

物質在溶劑中之溶解度如太小，吾人往往稱之為不溶 (Insoluble)。例如常溫時大理石粉在水中之溶解度為 0.00013，即在 100 克之水中，其溶解量僅 0.00013 克。故吾人不妨謂大理石不溶於水。

110 結晶

固體物質之溶解度，大多數在高溫時較在低溫時為大，故在高溫時製得之飽和溶液，放冷後一部分溶質往往結晶而出，與溶液分離，此種現象稱為結晶 (Crystallization)。又凡屬溶液，如用蒸發法 (Evaporation)，除去溶劑之一部，而使之超過飽和狀態時，亦常有溶質之結晶分離。

111 過飽和溶液

有時吾人在高溫度製得之飽和溶液，徐徐放冷後，一時並無溶質之結晶分出，此時溶解於溶劑中之溶質，實已超過其溶解度，此種溶液稱為過飽和溶液 (Supersaturated solution)，而此種現象即稱為過飽和 (Supersaturation)。凡過飽和溶液均缺乏安定性，故

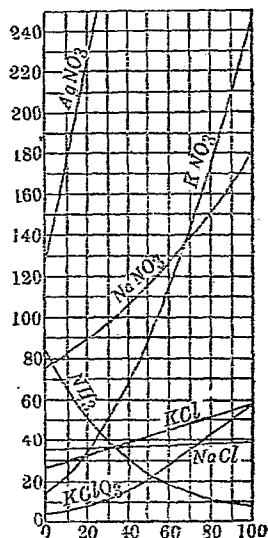


圖 51. 溶解度曲線

如用玻棒攪拌，或投入同一之溶質時，則過飽和之溶質立即結晶而出，成爲飽和溶液。

【實驗36】過飽和之實驗 取一小玻璃瓶，(如圖52)裝入硫代硫酸鈉(Sodium thiosulphate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 約半瓶，注入極少量之水，然後加熱使其溶解，放置之待其自冷，常無結晶分離。然如用細線懸一小片之硫代硫酸鈉，投入液中，或不用線而將此小片投入，則結晶立即析出。

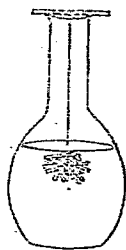


圖 52.

過飽和溶液之結晶

112 液體之溶解度

液體相互間之溶解度，可大別爲三種。(1)完全不能溶解者，如水銀之於水是也。(2)能互相溶解而無限量者，如水與酒精或酒精與醚是也。(3)能互相溶解一部分者，如水與醚是也。常溫時，水100 cc. 中，可溶醚 8.11cc.；醚 100cc. 中，可溶水 2.93cc.。

113 氣體之溶解度

(1)因溶質而異 氣體在液體中之溶解度，因溶質而異。例如氣體在水中之溶解度，可大別爲三種：

a. 極易溶解者，如氨(NH_3)，氯化氫(HCl) 及二氧化硫等是也。

b. 頗能溶解者，如氯氣(Cl_2)，硫化氫(H_2S)，及二氧化碳(CO_2)等是也。

c. 微可溶解者，如氧氣(O_2)，氫氣(H_2)，氮氣(N_2)等是也。

(2)因溫度而異 氣體在液體中之溶解，溫度愈低則溶解量愈大。其溫度對於溶解度之關係，恰與固體溶質相反。例如水於 15°C 時，雖只能溶解 727 倍體積之氮；而於 0°C 時，則能溶解 1049 倍體積之氮。又水於 20°C 時，雖只能溶解 99 倍體積之二氧化碳，而於

0°C 時，則能溶解 180 倍體積之二氧化碳。

(3) 因壓力而異 壓力如增大一倍，則氣體在液體內之溶解度亦增大一倍，兩者恰為正比，此為 1803 年亨利(Henry) 氏所發見之定律，稱為亨利定律(Henry's law)。

114 由溶解而發生之溫度的變化

固體或氣體在液體溶劑中溶解時，有發生熱量而使溶液溫度上昇者，如苛性鈉(NaOH)，碳酸鈉(Na₂CO₃)，氯化氫(HCl)，氨(NH₃)等之溶於水是也。然亦有於溶解時吸收熱量而使溶液溫度降低者，如食鹽(NaCl)及氯化鈣(CaCl₂)之溶於水是也。冰於融解時，亦吸收熱量，故冰與食鹽之混合物，能吸收大量之熱而使溫度下降。吾人在實驗中，常用冰與食鹽之混合物為寒劑(Freezing mixture)者即由於此。

115 濃度

在單位溶液中所存在之溶質之量，即為濃度(Concentration)。指示溶液濃度之法，有下述之數種：

(1) 克分子濃度 克分子濃度(Molar concentration)為利用分子量以表示濃度之法。以溶液一升(1000cc.)中所含有溶質之克分子數表之。例如苛性鈉(NaOH)之克分子量為 40 克，故如將 40 克之苛性鈉溶於水中，使溶液之體積為一升，即稱為苛性鈉之 1 克分子溶液(1 mol solution)。如將 80 克之苛性鈉溶於 1 升之水中，即稱為 2 克分子溶液(2 mol solution)，反之如將 20 克之苛性鈉溶於一升之水中，即稱為 $\frac{1}{2}$ 克分子溶液($\frac{1}{2}$ mol solution)。餘可類推。

(2) 重量百分率 溶液 100 克中所含有之溶質之克數，稱為重量百分率(Percentage by weight)。例如 100 克之食鹽水中，含有 3 克之食鹽，吾人即可稱為 3% (重量) 之食鹽水。

(3) **容量百分率** 使液體溶於液體中而製成之溶液，為便利計，可用容量之比例數表示之，稱為**容量百分率**(Percentage by volume)。例如以 20cc. 之純酒精溶於 80cc. 之水中所製成之溶液，吾人可稱之為 20% (容量) 之酒精水溶液。

116 溶液沸點之上昇及冰點之降下

純液體在一定溫度時，其汽壓 (Vapor tension) 常一定。液體之沸點，為其汽壓與大氣壓力相等時之溫度，故當壓力一定時液體之沸點常一定不變。然今如將不揮發性物質溶解於液體之中而製成溶液時，則其溶液之汽壓，常較純溶劑之汽壓為小，故溶液之沸點，常較純溶劑之沸點為高。純溶劑之沸點與溶液之沸點之差，稱為**沸點之上昇** (Elevation of boiling point)。又純液體之冰點亦常一定不變。但如有不揮發性之物質，溶解於其中，則其冰點常較純溶劑之冰點為低。純溶劑之冰點與溶液之冰點之差，稱為**冰點之降下** (Depression of freezing point)。

117 冰點法及沸點法(不揮發性物質分子量之測定)

溶液之冰點降下及沸點上昇，其度數常因濃度而異；而在稀薄溶液時，則常與溶液之濃度成正比例。溶質如為非電解質 (Non-electrolytes)，則在同一溶劑時，等性分子濃度溶液之冰點降下或沸點上昇，皆有同一之數值。換言之即非電解質溶液之冰點降下或沸點上昇，其降下或上昇之度數，惟與溶質之克分子濃度有關，而與溶質之種類無關也。

溶解一克分子 (1 gram molecule) 之溶質於 1000 克之溶劑中，而測得之冰點降下或沸點上昇，稱為**冰點之分子降下** (Molecular depression)，及**沸點之分子上昇** (Molecular elevation)。一切溶質，除電解質外，在同一溶劑中溶解時，其冰點之分子降下及沸點

之分子上升,依上述之說明,當然爲常數,今將最普通之溶劑之分子降下及分子上升,列舉如下:

普通溶劑之分子上升及分子降下

溶 劑	沸 點	分子上升	冰 點	分子降下
水	100°C	0.52	0°C	1.85
酒 精	78.3°C	1.15	-114°C	
醋 酸	118.2°C	2.53	16.7°C	3.88
苯(Benzene)	80.2°C	2.57	5.5°C	5.1

實際無論何種非電解質之溶液,吾人如已測得其冰點降下及沸點上升之度數,即不難由比例而求得其溶液之分子濃度,因此可測知種種物質之分子量,稱爲冰點法 (Cryoscopic method) 及沸點法 (Ebullioscopic method)。

冰點法及沸點法之計算法 設將分子量 M 之溶質 W 克, 溶解於溶劑 1000 克中, 而測得其冰點降下或沸點上升爲 t° , 求此溶質之分子量。

假設 溶劑之分子降下(分子上升) = K

則 $W : M = t : K$

$$\therefore M = K \times \frac{W}{t}$$

[例] 蔗糖 0.51g, 溶於 20g. 之水中, 測得其冰點降下爲 0.139°C , 求蔗糖之分子量。

[解] 先求同一濃度在 1000g. 之水溶液中之蔗糖總量 W

$$20:1000=0.51:W$$

$$W=25.5$$

今 $K=1.85$

$$t=0.139$$

$$\therefore M=1.85 \times \frac{25.5}{0.139} = 339 \text{ (確數爲 342)}$$

問 題

1. 試說明下列各名詞之意義：

(a) 溶劑 (b) 溶質 (c) 溶解度

(d) 飽和溶液 (e) 過飽和溶液

2. 溶液之爲不飽和, 飽和, 或過飽和, 吾人宜用何法以驗之?

3. 何謂克分子濃度? 何謂 1 克分子溶液? 如欲製食鹽之 1 克分子溶液 20cc. 須用食鹽若干克?

4. 使固體在液體溶劑中溶解時, 振盪之則易於溶解, 其故安在?

5. 溶氯化氫 400 升於水中而製成一升之鹽酸, 求鹽酸中氯化氫之重量百分率。

第十三章 氯 氯化氫

(一) 氯(Chlorine Cl_2)

118 氯之發見

1774年瑞典人錫烈(Scheele)氏，偶於研究二氧化錳(MnO_2)之性質時，發見注鹽酸於二氧化錳而加熱，即發生黃綠色有刺激性之有毒氣體，錫烈稱之為“Chlorum”，即希臘語“綠”之意，我國舊稱綠氣，即由於此，今稱為氯。氯在初發見時，以為係鹽酸與氧之化合物，1810年英人達威(Davy)氏，始證明其為元素。

119 氯之所在

氯之化學的性質極活潑，易與他物化合，故無游離之氯存於自然界中，多成為鈉、鉀、鎂等之化合物而存在於海水及陸地之鹽岩層中。

120 實驗室中之氯氣製法

(1) 二氧化錳與鹽酸之作用

【實驗39】由氯化氫之分解製氯。裝置如圖 53，以 A 瓶盛二氧化錳(Manganese dioxide MnO_2)，以洗瓶 C 盛水，以洗瓶 D 盛硫酸。自漏斗注入適量之濃鹽酸，自瓶底徐徐加熱，即有氯氣發生，使之經過導管 B 而由洗瓶 C 通過，以除去同時發生之氯化氫。次更通過洗瓶 D，以除去水汽。用空瓶 E 以向下置換法收集乾燥之氯氣。

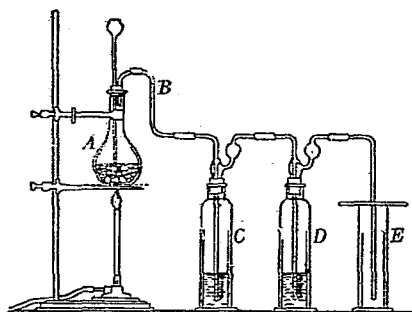


圖 53. 用二氧化錳及鹽酸製氯氣

由以上實驗，知鹽酸與二氧化錳等之氧化劑混合加熱，氯化氫即易分解而放出氯氣，其化學變化如下：

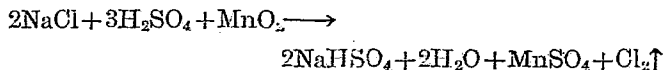


【注意】 氯氣有害於呼吸器，須於通風櫥中製之。

(2) 二氧化錳與食鹽及硫酸之作用

【實驗40】 由食鹽之分解製氯 裝置仍如前圖，取食鹽及二氧化錳各 20 克，混合後放入燒瓶 A 內，由漏斗注入濃硫酸約 60cc. 徐徐加熱，即有氯氣發生。

在上述之實驗中，因食鹽與硫酸加熱生成氯化氫，氯化氫又被二氧化錳分解而生成氯氣，其化學變化如下：



(3) 高錳酸鉀與鹽酸之作用

【實驗41】 由氯化氫分解製氯之又一法 裝置如圖 54，取高錳酸鉀約 50 克，裝入發生瓶 A 中。次將濃鹽酸與等體積之水混合後，由分液漏斗 B 徐徐滴入瓶中，即發生強烈之化學反應，而放出氯氣，可用向下置換法收集數瓶，以供下述實驗之用。

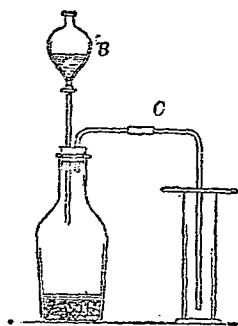
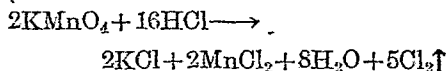


圖 54. 簡單製氯裝置

在上述之實驗中，因高錳酸鉀(Potassium permanganate, KMnO_4)為強力之氧化劑，故與鹽酸相遇後，不必加熱，即能使其氧化分解，而放出氯氣，其化學變化如下：



【實驗42】 試驗氯氣之性質

a. 對於金屬之作用 取鈉一小塊

放燃燒匙內，

燒熔後放入氯氣瓶中，即燃燒而發強光。將細鎊粉撒入氯氣瓶中，或將極薄之銅箔探入氯氣瓶中，均能自然發火而燃燒。

b. 對於非金屬之作用 取黃磷一小片，拭乾後放燃燒匙內，探入氯氣瓶中，亦能化合而自燃。

c. 對於氫氣之作用 如圖 56，在氫氣發生瓶導管之尖嘴上，將氫氣點火後，放入氯氣瓶中，則發淡白色之火焰而繼續燃燒，若以蘸有濃氨水之玻璃棒，插入瓶中，則發生白煙。

d. 對於氫化合物之作用 如將已點火之蠟燭，插入氯氣瓶中，則發黑煙(圖 57)。如以蘸有松節油(Turpentine oil)之吸墨紙投入之，亦發生黑煙。

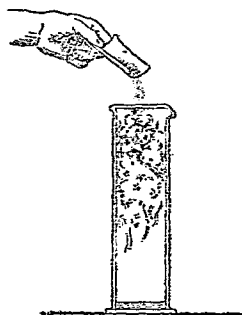


圖 55. 鎊粉之燃燒

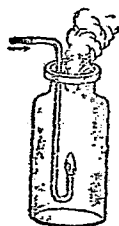


圖 56.

氫氣在氯氣中之燃燒

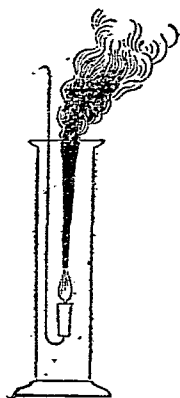


圖 57.
蠟燭在氯氣中之燃燒

e. 對於水之作用 以氯氣之飽和水溶液注滿試管，倒立於同一水溶液中（如圖 58），曝於日光之下，即漸有氣泡上昇管中。過數小時後，取試管以驗管中之氣體，則可知其為氧氣。

f. 取氯氣一瓶，放入有色鮮花或綠葉，或懸一有色之濕布條於其中，密閉之，經過相當時間之後，即褪色。

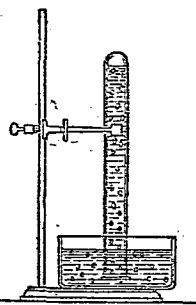


圖 58. 水之分解

121 氯之物理的性質

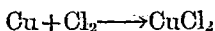
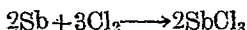
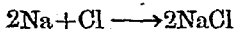
氯在常溫常壓為黃綠色氣體，有刺鼻之臭氣，性甚毒，有害於呼吸器之黏膜。比空氣約重 2.49 倍，稍能溶解於水，於 20°C 時，水 1 體積能溶氯 2.3 體積。其水溶液為淡黃色，稱為氯水 (Chlorine water)。氯為易於液化之氣體，其臨界溫度為 146°C ，在此溫度之下，加以強壓即液化。在 0°C 時，只須加以 4 氣壓之壓力即液化。又於常壓時冷至 -40°C 以下，亦即液化。液體氯 (Liquid chlorine) 為濃黃色油狀之液體，其沸點為 -34.7°C ，在 0°C 時其比重為 1.4485。若冷至 102°C 以下，液體氯即成為黃色結晶，其融點為 -101.5°C 。

122 氯之化學的性質

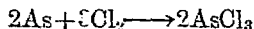
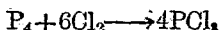
氯為化學性質極活潑之氣體，與氧近似，除鉑、碳，及氧、氮之外，普通之金屬與非金屬均能與氯直接化合。

(1) 對於金屬之作用 由前述實驗，知燒熔之鈉，能與氯直接化合而發強光。銻粉及薄銅箔與氯相遇，亦自然發火而燃燒。其生

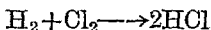
成物爲食鹽、三氯化銻，及氯化銅。



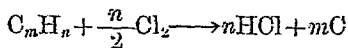
(2) 對於非金屬之作用 黃磷及硫黃，能在氯中燃燒，砷粉遇氯，亦即自然發火。生成物爲三氯化磷、一氯化硫，及三氯化砷。



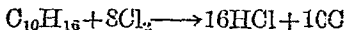
(3) 對於氫之作用 氫氣能在氯氣中燃燒，而生成氯化氫。又氫氣與氯氣之等體積混合氣體，曝於直射日光之下，即爆發而化合，稱爲氯之爆鳴氣(Chlorine detonating gas)。



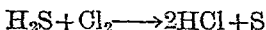
(4) 對於氫化合物之作用 氯不但能與氫直接化合，且能奪取氫化合物之氫，而化成氯化氫。例如，蠟燭與松節油均爲碳氫化合物，故能在氯中燃燒，氯奪取碳氫化合物中之氫，而使碳游離，故發生黑煙及氯化氫之白煙。又如，通氯於硫化氫之水溶液中，硫黃即游離而沉澱。



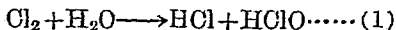
(蠟燭)



(松節油)



(5) 對於水之作用 氯水常帶酸性，此因水中之氯，一部分與水相作用而生成氯化氫及次氯酸(HClO)溶於水中。



但次氯酸不甚安定，易分解為氯化氫及氧，在直射日光之下，其分解尤速。

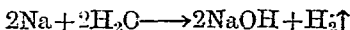
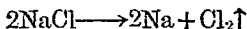


但如有易於氧化之物質，存於氯水中，則雖無日光直射，亦能增加次氯酸之分解速度，而使(1)式向右方進行。故氯水為有力之氧化劑，氯水之有漂白及殺菌作用，即由於此。

(6)初生態之氧與漂白作用 吾人雖已知氯有漂白作用，但如將有色布條懸於乾燥之氯氣瓶內，則布條並不褪色。可知水之存在，在氯之漂白作用上，實為必要。其理由，仍不外上項所述，氯能使水分解而放出氧，氧即將有色物質氧化，而化為無色物之故。然吾人如將有色布條，懸於氧氣瓶中，則雖長時間放置，亦不變色。可知氯使水分解時所發生之氧，其氧化作用特強，與普通之氧氣迥乎不同。吾人特稱之為初生態之氧 (Oxygen in nascent state)。氯之有漂白作用，實因其能使水分解而放出初生態之氧也。凡各種元素由化合物游離之瞬間，其化學作用大抵均極活潑。不只氧氣為然，初生態之意義即緣於此。惟對於初生態之解釋，則尚無定說。今多從原子說，以為初發生時，為原子狀態，尚未結成分子，故作用特別活潑也。

123 工業上之氯氣製法

在食鹽之電解法未發達以前，工業上製造氯氣之法，均以鹽酸為原料，用種種方法使鹽酸氧化，即得氯氣。但近年以來，由於食鹽電解工業發達之結果，在主產品苛性鈉之外，常產出大量之氯氣，頗有供過於求之勢。故今日工業上所用之氯氣，大多為食鹽電解製鈉工廠之副產物。食鹽水電解時，陽極發生氯氣；陰極最初有金屬鈉游離，立即與水作用而生成苛性鈉 (Caustic soda) 及氫。若以化學方程式表示之，則為



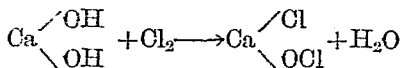
電解時生成之氯，可用高壓製成液體氯，貯於鋼筒而出售，或導入熟石灰中以製漂白粉。

124 氯之用途

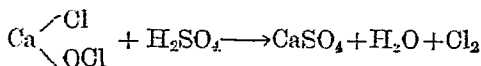
氯之最大用途為漂白，由氯製成之漂白粉，可供紙漿、棉花、棉布等植物性纖維漂白之用。氯之殺菌作用極強，故又可用為消毒劑。以前自來水之消毒，多用漂白粉，今則多用液體氯或臭氧。氯又可供製造鹽酸及他種無機或有機之氯化物，以供工業上之種種用途。氯在軍事上亦甚為重要，氯氣為軍用毒氣之一種，用氯氣為原料，更可製成光氣(Phosgen COCl_2)等之強烈毒氣。

125 漂白粉

製造漂白粉之法，係將氯氣通入於敷有薄層熟石灰之鉛室中，熟石灰即吸收氯氣而成漂白粉(Bleaching powder, CaOCl_2)。



漂白粉為白色粉末，用時投入水中，略加硫酸或鹽酸，即有氯氣發生。

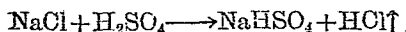


此時發生之氯氣，即使水分解，而放出初生態之氧，有色纖維素遂被漂白。

(二) 氯化氫(Hydrogen chloride HCl)

126 實驗室內之氯化氫製法

【實驗43】 由食鹽與硫酸製氯化氮 裝置如圖 59，將食鹽放入燒瓶A中，自漏斗注入硫酸(用水 1 分濃硫酸 3 分之混合液)，徐徐加熱，即發生氯化氮。氯化氮比空氣稍重，可用向下置換法收集數瓶，以備下述實驗之用。



【實驗44】 試驗氯化氮之性質

a. 將氯化氮瓶倒立於水槽中，瓶中之水即漸漸上昇，可知氯化氮易溶於水。

b. 裝置如圖 60，於下方之大燒瓶中，裝入藍色石蕊試液。取氯化氮一瓶，以帶有玻管之木塞緊閉之，而倒置於盛有石蕊試液之燒瓶上。然後略吹氣入瓶，使石蕊試液由玻管上昇，與氯化氮接觸。如此，即見下方瓶中之藍色石蕊試液，自玻管噴出不已，成噴泉狀，同時液色即變為紅。此實驗亦可證明氯化氮之易溶於水，及氯化氮之水溶液為酸性。

c. 取濾紙片蘸氨水後，投入氯化氮之瓶中，即發生白煙。

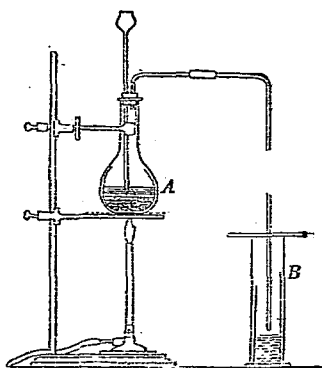


圖 59. 氯化氮之製法



圖 60.

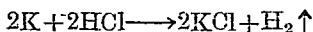
氯化氮易溶於水之證明

127 氯化氮之物理的性質

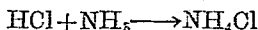
氯化氮為無色而有刺激性之氣體，對於空氣之比重為 1.26。易於液化，在常壓(1 氣壓)冷至 -85°C 以下即液化，冷至 -114°C 即凝成固體；其沸點為 -85°C ，融點為 -111°C ；臨界溫度為

51.0°C, 臨界壓力為 81.5 氣壓。氯化氫為極易溶解於水之氣體; 故遇空氣中之水汽即成白霧。在 25°C 時, 一體積之水, 可溶解氯化氫 426 體積。其水溶液有酸味, 稱鹽酸(Hydrochloric acid)。

乾燥之氯化氫, 其化學的性質極不活潑, 與多種金屬均不起化學作用, 惟遇鉀、鈉、鎂等活性極大之金屬, 則能分解而生成氯化物及氫氣。



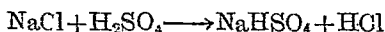
氯化氫遇氨, 即化合而生成白煙狀之氯化銨。



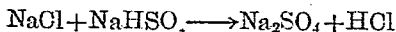
128 鹽酸之工業的製法

氯化氫之水溶液即稱為鹽酸, 已述於前節。今日在工業上製造鹽酸之法, 亦係製成大量之氯化氫後, 使之溶於水中而得。

(1) 食鹽之硫酸分解法 此即實驗室內常用之氯化氫製法而應用於工業者也。其法將食鹽與硫酸放入大鐵鍋中加熱, 即發生氯化氫。



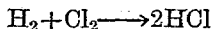
此時如加強熱, 或在悶爐 (Muffle furnace) 中加熱, 則硫酸氫鈉 (NaHSO₄) 與過剩之食鹽相作用, 而發生第二段反應。即



故食鹽與硫酸共同加熱分解之結果, 生成氯化氫及硫酸鈉 (Sodium sulphate Na₂SO₄) 之兩種產物。將氯化氫導入多數之水罐, 即溶解而成鹽酸。其由水罐逃出而未被吸收之殘餘氯化氫, 更導入滿貯焦煤之吸收塔, 即被塔頂流下之水所吸收而成鹽酸。☉

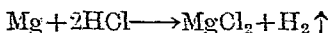
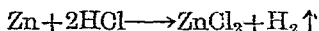
(2) 鹽酸之合成法 用食鹽之電解法製造苛性鈉時, 常生成大量之氯氣及氫氣, 故如能使此氫氯兩氣體直接化合以製鹽酸, 則不但食鹽電解工業之過剩的副產, 可以得相當之解決, 而更可減低

鹽酸之生產費，故近來在工業上多利用之，即所謂鹽酸之合成法也。氫氣能在氯中燃燒而生成氯化氫，已如前述。工業上即利用此理，將氯氣導入一燃燒室中，用石英燈使與氫氣燃燒而生成氯化氫。

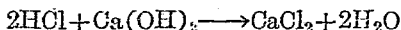


129 鹽酸之性質

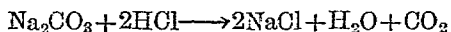
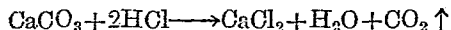
鹽酸為無色而有酸味之溶液。為強酸之一，能溶解多數金屬，生成氯化物而放出氫氣。



鹽酸與氫氧化物相遇，則生成氯化物及水。



碳酸鹽均能在鹽酸中溶解，生成氯化物而放出二氧化碳。



濃鹽酸遇強氧化劑即被氧化，而放出氯氣。



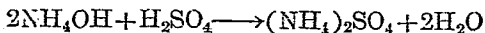
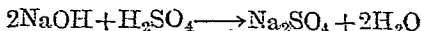
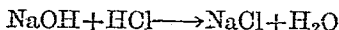
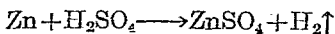
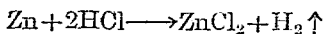
問 題

1. 350 克之二氧化錳與過量之鹽酸相作用時，能生氯氣幾何？
(重量或體積)
2. 氯氣有漂白及殺菌之作用，其理由安在？
3. 氯水與稀鹽酸互相比較，其化學的性質有何不同？

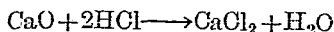
第十四章 酸 鹽基 鹽

130 酸

凡化合物之水溶液有酸味，呈酸性反應，且含有可以金屬取代之氫，並能與鹽基相作用而生成鹽類者，總稱為酸 (Acids)。例如，鹽酸硫酸均有酸味，均呈酸性反應，其對於金屬與鹽基之作用，則



金屬氧化物遇酸亦生成鹽類，如



酸有無機酸 (Mineral acids) 與有機酸 (Organic acids) 之別。例如，鹽酸、硫酸為無機酸，醋酸 (CH_3COOH)、蟻酸 (HCOOH) 為有機酸。

無機酸之最主要者，為鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、硼酸等。而鹽酸、硝酸、硫酸為強酸，碳酸、磷酸、硼酸則為弱酸。

131 酸之鹽基度

酸之一分子中，有可以金屬取代之氫一原子者，稱為一鹽基度酸 (Mono-basic acids)。有可以金屬取代之氫二原子者稱為二鹽基度酸 (Dibasic acids)。有可以金屬取代之氫三原子者，稱為三鹽

基度酸(Tri-basic acids)。例如鹽酸(HCl)、硝酸(HNO₃)爲一鹽基度酸；硫酸(H₂SO₄)、碳酸(H₂CO₃)爲二鹽基度酸；正磷酸(H₃PO₄)與硼酸(H₃BO₃)則爲三鹽基度酸。酸之一分子中此等可以金屬取代之氫原子數，稱爲**鹽基度**(Basicity)。

132 鹽基

凡金屬與氫氧化合而成之化合物，其分子中有氫氧基(OH)，易與酸作用而生成鹽類，溶於水則呈鹼性反應者，則總稱爲**鹽基**(Bases)。例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧化鈣、氫氧化銅、氫氧化鋁等均爲鹽基，鹽基之易溶於水者，特稱之爲**鹼**(Alkaline)。例如，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銨、氫氧化鈣等均爲鹼。但氫氧化鉀及氫氧化鈉爲強鹼，而氫氧化銨及氫氧化鈣等爲弱鹼。

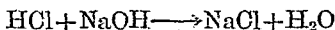
133 鹽基之酸度

鹽基之一分子中，含有一氫氧基者爲一酸度鹽基(Monacid base)。其含有二氫氧基者爲二酸度鹽基(Biacid base)。其含有三氫氧基者爲三酸度鹽基(Triacid base)。例如氫氧化鉀(KOH)、氫氧化銨(NH₄OH)等爲一酸度鹽基。氫氧化鈣(Ca(OH)₂)、氫氧化銅(Cu(OH)₂)等爲二酸度鹽基。氫氧化鋁(Al(OH)₃)、氫氧化鐵(Fe(OH)₃)等爲三酸度鹽基。鹽基一分子中之氫氧基之數，稱爲**酸度**(Acidity)。

134 中和

酸類均呈酸性反應，注入少許於藍色石蕊試液，即立變紅色。鹽基類均呈鹼性反應，注入少許於紅色石蕊試液，即立變青色。今吾人如用一燒杯盛稀鹽酸，注入少許之石蕊試液，使變爲紅色後，

另取一滴定管(Burette)，滴定管中盛氫氧化鈉溶液，使氫氧化鈉溶液徐徐滴入杯中而振盪之，注意杯中之紅色酸液，於其將變青色時，立即停止滴注。如是，吾人即可得一既非酸性又非鹼基性之中性溶液，此種酸與鹼基之反應，稱為中和(Neutralization)。鹽酸與氫氧化鈉溶液中和之結果，生成食鹽(溶於水中)及水：



凡酸與鹼基中和時，均生成鹽類及水。即

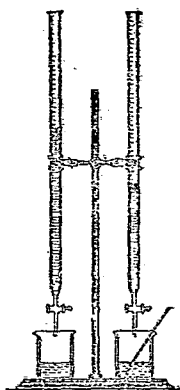
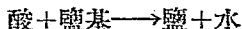


圖 61. 中和之實驗

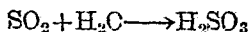
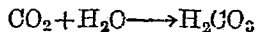
135 指示劑

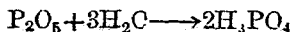
凡用以檢驗溶液之為酸性或鹼性之藥劑，稱為指示劑 (Indicator)。指示劑之常用者有三：

指 示 劑	在酸性溶液中	在鹼基性溶液中
石 蕊	紅	青
酚 酞	無 色	紅
甲 基 橙	紅	黃

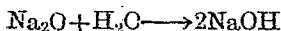
136 酸性氧化物及鹼基性氧化物

非金屬元素之氧化物，溶於水中時常成酸，故稱之為酸性氧化物 (Acid oxides)。例如二氧化碳 (CO_2)，二氧化硫 (SO_2)，五氧化二磷 (P_2O_5)等均為酸性氧化物。





金屬之氧化物，則多溶於水而生成鹽基，故稱之為鹽基性氧化物(Basic oxides)。例如氧化鈉(Na₂O)，氧化鈣(CaO)等均為鹽基性氧化物。



137. 鹽

酸之氫原子被金屬取代之生成物，總稱之為鹽(Salts)。例如，食鹽(NaCl)，硫酸鋅(ZnSO₄)，硝酸鉀(KNO₃)等均為鹽類。

酸分子中可以金屬取代之氫原子，全部為金屬所取代者，稱為正鹽(Normal salts)。

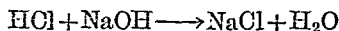
一部為金屬所取代者，稱為酸性鹽(Acid salts)。

鹽基之氫氧基之一部為酸基所取代；或正鹽與鹽基相結合而成之鹽類，均稱為鹽基性鹽(Basic salts)。

鹽之種類	例
鹽	NaCl
	Na ₂ SO ₄
	Ca ₃ (PO ₄) ₂
酸性鹽	NaHSO ₄
	NaHCO ₃
	CaH ₂ (PO ₄) ₂
鹽基性鹽	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂

138 酸與鹽基之當量

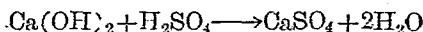
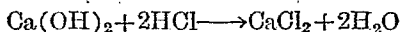
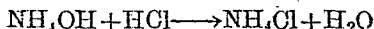
一分子之鹽酸，其中和時，需要一分子之氫氧化鈉。然一分子之硫酸，則其中和時，需要二分子之氫氧化鈉。



故鹽酸之一分子量，或氫氧化鈉之一分子量，均得稱之為一當量(Equivalent)。而硫酸則半分子量為一當量。

又氫氧化鈉之一分子，其中和時，需要一分子之鹽酸。而氫氧

化鈣之一分子之中和，則需要二分子之鹽酸，或一分子之硫酸。



故氫氧化銨之一分子量為一當量，而氫氧化鈣則半分子量為一當量。

故凡一鹽基度酸或一酸度鹽基，其一分子量，即為一當量。而二鹽基度酸或二酸度鹽基，則其半分子量為一當量。餘可類推。當量之以克表之者，曰克當量(Gram equivalent)。

	物質名稱	分子式	分子量(略數)	一當量(略數)	一克當量(略數)
酸	鹽酸	HCl	36.5	36.5	36.5克
	硫酸	H ₂ SO ₄	98	49	49克
	醋酸	CH ₃ COOH	60	60	60克
鹽基	氫氧化鈉	NaOH	40	40	40克
	氫氧化銨	NH ₄ OH	35	35	35克
	氫氧化鈣	Ca(OH) ₂	74	37	37克

139 規定液

酸及鹽基之濃度，常以其溶液一升中所含有溶質之克當量表示之。其一升之溶液中，含有酸或鹽基之一克當量者，稱為其酸或鹽基之1規定液(Normal solution)，作為酸或鹽基之濃度單位。其含有酸或鹽基N克當量者，稱為N規定液。

物 質 名 稱	溶液 1 升中 溶質之量(g)	溶 液 之 濃 度	
		分子 濃 度	規 定 液
鹽 酸 (HCl)	36.5	1	1
	73	2	2
	18.3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
硫 酸 (H ₂ SO ₄)	49	$\frac{1}{2}$	1
	98	1	2
	23.5	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
氫 氧 化 鈉 (NaOH)	40	1	1
	80	2	2
	20	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
氫 氧 化 鈣 (Ca(OH) ₂)	37	$\frac{1}{2}$	1
	74	1	2
	18.5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

問 題

1. 何謂酸性鹽?何謂鹽基性鹽?試舉例說明之。
2. 鹽酸之 $\frac{1}{10}$ 規定液 50cc. 中,含有氯化氫幾克?
3. 取某種濃度之苛性鉀溶液 10cc.,以 1 規定之鹽酸溶液中和之需 12.5cc.,問此苛性鉀溶液之濃度。
4. 酸與鹽基中和時所生成之化合物,常為何種物質?

第十五章 鹵素及其化合物

140 鹵素

氟、氯、溴、碘四元素，皆為一價元素，其化學上之諸性質，互相近似，皆與金屬化合而生成鹽類，故常總稱之為鹵素(Halogens)，

鹵素中最重要者為氯，鹵素化合物中最重要者為氯化氫，此二者已詳述於前章。本章特就溴、碘、氟三元素及其化合物之製法與性質，分別討論之。

(一) 溴(Bromine Br_2)

141 溴之發見及其所在

1826年法人巴拉(Balard)氏於蒸發海水時，自食鹽之母液(Mother liquor)中發見之。因其有異臭，故稱之為“Bromine”，今我國稱之為溴。天然之溴，常成溴化鎂或溴化鈉等之化合物，散在於海水，岩鹽，及鑛泉之中。

實驗室中之製溴法

(1) 使溴化物分解製溴法

【實驗45】 溴化鈉之分解

裝置如圖62，將溴化鈉(Sodium bromide NaBr)與二氧化錳之混合物攪勻，裝入硬試管中，注入稀硫酸，以浸沒管中之混合物為度。次徐徐加熱，即有赤褐色之汽發生，凝聚於

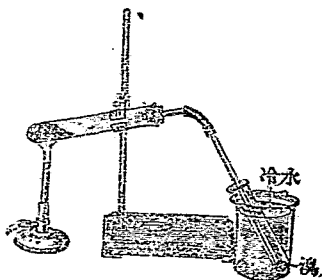
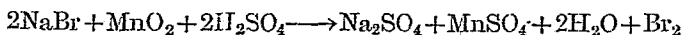


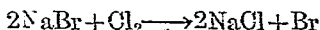
圖 62. 溴之製法

下方之試管中成赤褐色液體。

在上述之實驗中，溴化鈉與二氧化錳及硫酸共熱時，溴化鈉先與硫酸作用而生成溴化氫(HBr)。二氧化錳為氧化劑，故溴化氫生成後即被氧化，而溴即游離。



(2) 用取代法製溴 溴與金屬之化合力較氯為低，故通氯於溴化物之溶液時，溴化物中之溴即被氯取代而游離。



【實驗46】 試驗溴之性質

a. 注溴一滴於試管中，加水10cc. 而振盪之，即成溴水。將此溴水分盛於三個試管中，分別加入 (1) 醚(Ether), (2) 二硫化碳, (3) 三氯甲烷(Chloroform CHCl_3), 而試其溶解度。

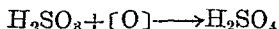
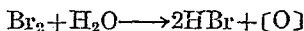
b. 以一試管取溴化鉀之水溶液少許，注入二硫化碳數滴，次再加入少量之氯水，而振盪之，溴即游離，溶於二硫化碳中，故二硫化碳成赤褐色。

c. 以一試管取少量之溴水，投入鎂粉少許，則溴水即褪色，因溴已與鎂化合而生成無色之溴化鎂，溶於水中也。次注加氯水於此試管，則溶液又呈赤色，因溴化鎂之溴，又已被氯逐出之故。

142 溴之性質

溴在常溫為比重 3.1 之赤褐色液體，有惡臭，熱至 95°C 即沸騰而成紅棕色之汽，冷至 -7.3°C 以下即凝固成赤褐色之片狀結晶。溴在常溫亦甚易汽化，毒性甚大，有害於呼吸器及皮膚，對於眼之刺激性為尤大，觸之即疼痛流淚。略能溶解於水，成紅棕色溶液，即所謂溴水(Bromine water)。易溶於二硫化碳、醚及三氯甲烷中。

溴之化學的性質與氯極相似，惟活動力則較小。故凡能與氯化物之諸元素，亦均能與溴化合，而成溴化物(Bromide)，但不如氯化物之安定。故溴化物之溶液中如通入氯氣，則溴即游離。溴亦有漂白作用，但亦不如氯之顯著。溴水之性質亦與氯水相似。溴亦能使水分解而放出初生之氧，故可用為氧化劑。例如加溴水於亞硫酸(H_2SO_3)，即氧化而成硫酸。



143 溴之工業的製法

由食鹽母液取溴法 普通海水中，雖只含有 0.007% 上下之溴，但由蒸發海水而製鹽時，除去食鹽結晶後，其母液中常含有大量之溴化鎂(Magnesium bromide MgBr_2)，通以氯氣，溴即游離。



144 溴之用途

溴之主要用途為製造溴化鉀、溴化鈉、溴化銀等之溴化物，以供醫藥及照相材料之用。又可供製造染料及有機藥品之用。在軍事上則可利用溴以製造催淚性之毒氣。

(二) 碘(Iodine I_2)

145 碘之發見及所在

碘為1812年法人庫脫瓦(Courtois)氏由海藻灰中發見之元素。因其汽為紫色，故名之曰'Iodine'，希臘文'紫'之意也。凡海產動植物，均含有極少量之碘，故分佈頗廣，海藻中含碘特多。其存在於礦物界者為智利硝石中之碘酸鈉(NaIO_3)。

146 碘之製法

將海藻灰浸於水中，浸出其可溶性物，然後將灰汁濾過蒸發之，除去食鹽、硫酸鹽、氯化鉀等之結晶，殘液中即含有多量之碘化鈉。將此殘液蒸乾後，混以二氧化錳及硫酸，放入蒸餾釜中蒸餾之，碘即游離。可將碘之汽導入陶製之冷凝器中，即得碘之結晶。

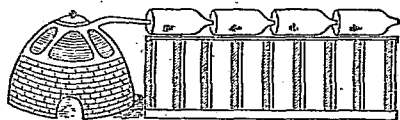
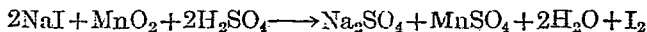


圖 63. 碘之工業製法



若在實驗室中製少量之碘，可取碘化鈉或碘化鉀，混以二氧化錳及硫酸，放入蒸發皿中，覆以玻璃漏斗而徐徐熱之，碘即游離昇華，凝聚於漏斗壁上。

【實驗47】 試驗碘之性質

a. 取二試管，(甲)以一試管盛水，(乙)他試管盛碘化鉀溶液，各投入碘一小片而振盪之，觀察其溶解度。

b. 以上述之(甲)試管中之碘之稀薄溶液，分注於三試管中，分別加入(1)二硫化碳，(2)醚，及(3)三氯甲烷，而振盪之，以比較其溶解度。

c. 另用一試管，取碘之稀薄水溶液少許，加入澱粉溶液，即呈濃藍色。但加熱即褪色，冷即又呈藍色。

d. 以一試管取少量之酒精，投入碘一小片而振盪之，碘即溶解而成褐色溶液。

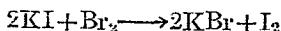
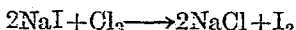
e. 用一試管取碘化鉀或碘化鈉之水溶液少許，注加少量之澱粉溶液，則毫無變化。然如添注氯水或溴水於此試管中而振盪之，即變為藍色。

147 碘之性質

碘為黑紫色而有金屬光澤之板狀結晶，有特殊之臭味。在常溫亦漸漸揮發，遇熱即化為紫色之汽，遇冷即又結晶，此種由固體直接變成氣體之現象，謂之昇華(Sublimation)。碘於 4°C 時，其比重為4.934；融點為 116.1°C ，沸點為 184.35°C 。

碘不易溶於水，在 15°C 時，100cc. 之水，僅能溶碘0.0274g.。但碘在碘化鉀之水溶液中，則易於溶解。碘易溶於有機溶劑中，在酒精及醚中溶解而呈褐色，在二硫化碳及三氯甲烷中溶解而呈紫色。其酒精溶液，俗稱碘酒，在醫藥上常用為消腫劑。碘遇澱粉溶液即呈濃藍色，為碘或澱粉之銳敏檢驗法。

碘之化學的性質與溴相似，但較溴為弱。故氯與溴均能由碘化物之溶液中將碘逐出。



148 碘之用途

碘可供製造碘化鉀、碘化鈉之用。又可用為製造碘酒，碘仿(Iodoform CHI_3)及其他醫藥品之原料。

(三) 氟(Fluorine F_2)

149 氟之發見及所在

氟之化合物雖知之已久，但氟元素之分離，則久未成功。至1891年法人摩阿桑(Moissan)氏始由氟化氫之電解而得之。天產之含氟化合物為螢石(Fluorite CaF_2)，冰晶石(Cryolite Na_2AlF_6)及螢磷灰石(Fluorapatite $\frac{2}{3}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$)。骨及齒之琺瑯質中，

亦含有微量之氟化合物。

150 摩阿桑氏製氟法

氟之化學性極活潑，故不能用普通鹵族元素之製法分離之。摩阿桑氏始由液體氟化氫之電解而得之。氟化氫在低溫時為液體，但純氟化氫之性質與水相似，為非電解質，不能導電，故摩阿桑氏用固體之氟化氫鉀 (KHF_2) 溶解於其中，即成電解質溶液。其裝置如圖 64，將氟化氫鉀之氟化氫溶液放入鉑製或鋼製之 U 字形管中，配以鉑鈹合金所製之電極，及氟化鈣製成之塞。將此 U 字形管放於低溫之冷卻槽中，通以電流，則氟化氫即被電解，陽極發生氟，陰極發生氫，各由測管放出。

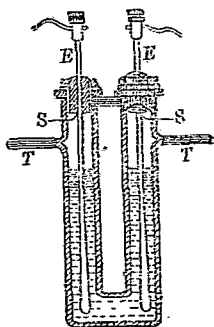
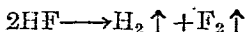


圖 64. 製氟之裝置



151 氟之性質

氟為略帶黃綠色之氣體，性毒，有刺激性臭，皮膚觸之即成火傷。對於空氣之比重為 1.3。在低溫能液化為黃色液體，再冷能結為固體，其沸點為 -187°C ，融點為 -223°C 。氟之化學的性質極活潑，為已知元素中之化合力最大者。一切元素除氧、氮、氯及稀有氣體外，均能與氟直接化合。鉀鈉鈣鋇等之金屬，雖在常溫，遇氟亦立即燃燒。但鉑銅金鎂等在常溫遇氟，則表面生成氟化物之薄膜，而使氟之侵蝕作用變為遲緩，故製氟所用之裝置，宜用銅鎂等金屬製之。氟與氫之化合作用極猛烈，能奪取一切含氫化合物中之氫，而生成氟化氫。水遇氟即分解為氟化氫、氧及臭氧。



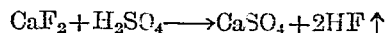


氟之性質多與氯相似，而其作用之強烈，則遠過之。故能由氯溴碘之化合物中，將氯溴碘逐出，而成氟之化合物。

(四) 鹵素化合物

152 氟化氫及氫氟酸

用鉛製之曲頸甌，放入螢石(CaF₂)粉末及少量之硫酸，調成糊狀，自甌底徐徐加熱，即生成氟化氫(Hydrogen fluoride HF)之汽。



氟化氫易溶於水，故將此汽導入水中，即成爲氟化氫之水溶液，通稱爲氫氟酸(Hydrofluoric acid)。

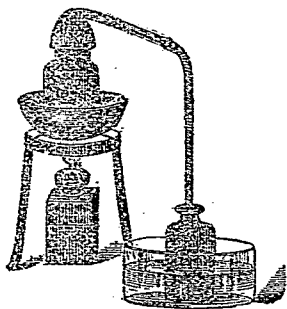


圖 65. 氫氟酸之製造

153 氟化氫及氫氟酸之性質

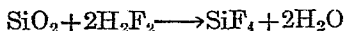
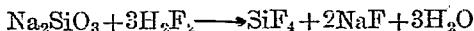
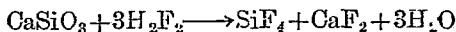
質

氟化氫爲無色發烟性之有毒氣體。但在冬季冷時則爲無色液體，其沸點爲 19.4°C，比重爲 0.98，融點爲 -92.5°C。氟化氫爲吸濕性氣體，故逸散於空氣中時，即吸收空氣中之水分而發白烟。氟化氫性毒而猛，凡有機性物質遇之，立即變焦，皮膚觸之亦成火傷。

氟化氫在高溫度時，其分子式爲 HF，在 30°C 以下之溫度時爲 H₂F₂，在沸點以下之溫度時爲 H₂F₃。

氫氟酸爲弱酸性酸，其毒性較氟化氫略爲和緩。金屬除鉑，金，及鉛外，皆易溶解於氫氟酸而生成氟化物。氫氟酸之特性，在能侵蝕玻璃。故常用於雕刻玻璃。其作用係因玻璃中之矽成氟化矽

(Silicon fluoride SiF_4)而逸散。 Ca , Na 等金屬則成氟化物而殘留之故。



故氫氟酸不能貯於玻璃瓶，普通以 Guttapovcha (一種硬橡膠) 製成之瓶保存之。

雕刻玻璃法 將欲雕刻之玻璃面，塗以白蠟，用鋼筆刻劃之，以毛刷除去蠟屑，乃取毛筆蘸氫氟酸，塗於凹紋之上，逾十餘分鐘，用熱水洗去白蠟，玻璃面即現出所刻之文字或花紋。

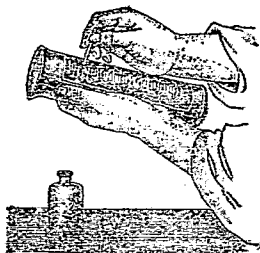


圖 66. 雕刻玻璃法

154 溴化氫及氫溴酸

【實驗48】製溴化氫 如圖 67,

於燒瓶 A 中放入紅磷，混以少量細砂，並和以少量之水，覆以有導管及分液漏斗之軟木塞，於 U 字形管 C 中，放入浸過濕紅磷之碎玻璃而連結於導管。由分液漏斗徐徐滴入溴素，即有溴化氫發生，經過 U 字形管除去溴氣後，即可用向下置換法收集之。

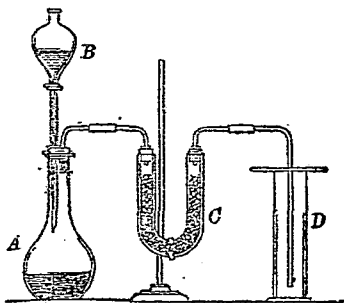
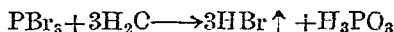
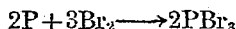


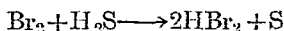
圖 67. 製溴化氫之裝置

在上述實驗中，溴遇磷即化合而生成三溴化磷 (Phosphorus tribromide PBr_3)，三溴化磷立即與水作用，而發生溴化氫 Hydrogen bromide HBr 。



將溴化氫導入水中，即成爲溴化氫之水溶液，稱爲氫溴酸 (Hydrogen bromic acid)。

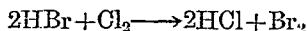
製氫溴酸之簡便方法爲通入硫化氫 (H_2S) 於溴水中，此時硫黃游離而沉澱，濾過之，即得稀薄之氫溴酸。



將此稀薄之氫溴酸蒸餾之，即得純氫溴酸。

155 溴化氫及氫溴酸之性質

溴化氫爲無色帶酸味有刺激性之氣體。有吸濕性，故遇空氣即發烟，比空氣重 2.5 倍，冷之則易液化，其沸點爲 $-68^\circ C$ ，更冷之即凝固爲無色之結晶，其融點爲 $-87^\circ C$ ，極易溶於水， $10^\circ C$ 時，1 體積之水，能溶解溴化氫 600 體積。溴化氫性不安定，遇強酸即分解，遇氧亦分解而生成氯化氫。

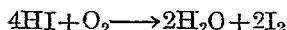


氫溴酸之性質與鹽酸相似，能與多種金屬或金屬氧化物化合而生成鹽類，稱爲溴化物 (Bromides)。此種鹽類多能溶解於水，惟溴化銀不溶於水，溴化鉛亦爲難溶之鹽。

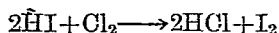
156 碘化氫及氫碘酸

使水滴下於碘與紅磷之混合物中，即生成碘化氫 (Hydrogen iodide HI)。爲無色而有刺激性之氣體。其吸濕性較溴化氫爲尤強，遇空氣即發烟。於 $0^\circ C$ 時，加以 4 氣壓之壓力即液化，沸點爲 $-36^\circ C$ ；冷之即凝固，其融點爲 $-52^\circ C$ 。極易溶解於水， $10^\circ C$ 時，1 體積之水，可溶碘化氫 425 體積。其水溶液稱爲氫碘酸 (Hydroiodic acid)。

氫碘酸之性質，亦與氫溴酸及鹽酸之性質相似，能與多種金屬化合而生成鹽類，稱為碘化物(Iodides)。惟氫碘酸極不安定，曝露於空氣中即漸成棕色，因已有一部分為空氣中之氧氣所氧化而生成水及碘也。

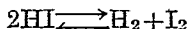


氫碘酸中如注入氯水或溴水，則碘被逐出。



因氫碘酸極不安定，故遇熱與光即分解。

將碘化氫導入一玻璃瓶中，密閉之加熱，則一部分分解為氫與碘之汽，呈美麗之紫色。冷之則又化合而成無色之碘化氫。



157 鹵素概觀

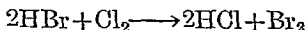
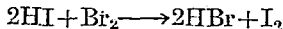
鹵族四元素之化學的性質，均互相近似。例如四元素均能與氫化合而成鹵化氫(Hydrogen halides)。鹵化氫均易溶解於水，而成為鹵酸(Halogen acids)，以鹼類中和之，即生成鹵化物(Halides)即鹵鹽(Haloid salts)。鹵鹽之性質亦大多相似。

然仔細考察之，則鹵族四元素之物理的及化學的性質，均隨原子量之增加，而漸次變化。試觀下表即可瞭然。

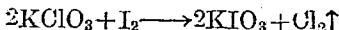
元素	原子量	狀態	顏色	沸點	融點	活動力
氟	19.00	氣	淡黃	-187°C	-233°	大 ↓
氯	35.46	氣	黃綠	-33.6°	-102°	
溴	79.92	液	紅棕	57°	-7.3°	
碘	126.93	固	紫黑	184.4°	1.3°	

由上表觀之，可知鹵族元素，隨原子量之增大，而漸趨於安定。

反之,其活動力即化合力則隨原子量之增大而漸次減小,同時其鹵化氫及鹵鹽,即漸趨於不安定。因此,次位元素之化合物,常被上位元素所驅逐,而成立如下之反應:



反之鹵族之氧化物則原子量愈大者愈為安定,其含氧酸及含氧酸之鹽類亦然。故氯酸鉀之水溶液中,如投入碘,則氯被驅出如下式:



問 題

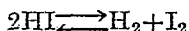
1. 問鹵素族各元素有何共同之性質?
2. 氯化物、溴化物、碘化物之三者,用何法檢驗之?
3. 溶液中如有游離之碘,如何檢驗之?
4. 試計算下列各物中之鹵素含量百分率:
 CaF_2 , NaCl , MgBr , KI 。
5. 如有鐵粉與碘之混合物,問用何法可以使之分離?

第十六章 化學平衡 電離說

(一) 可逆反應與化學平衡

158 可逆反應與分離

如前章所述，碘化氫遇熱，一部分即分解為氫與碘，冷之則又完全化合為碘化氫，即



此種反應，稱為可逆反應 (Reversible reaction)，吾人常以 \rightleftharpoons 之記號表示之。可逆反應常因狀況之不同，而易其化學反應之方向。

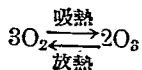
如碘化氫等物質由一分子可逆的分解為數分子之變化，稱為分離 (Dissociation)。由熱而發生之分離，特稱之為熱分離 (Thermodyssociation)。

159 化學平衡

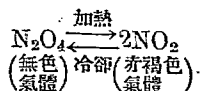
一定量之碘化氫，在一定溫度及一定壓力之下，加熱分解時，碘化氫之量漸次減少，同時分解生成物之氫及碘之量即漸次增多。但因其為可逆反應，故一方碘化氫之分解，因質量之減少而漸次減小其分解速度，同時他方氫與碘，則因質量之增加而漸次增大其化合速度。如此，至分解速度與化合速度相等時，則正逆兩反應之生成物無增無減，恰如正逆兩反應均已停止進行，此種狀態稱為化學平衡 (Chemical equilibrium)。

160 勒俠特黎葉氏定則與平衡狀態之移動

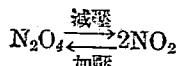
化學平衡常因狀況(溫度、壓力、濃度等)之不同而變更其狀態,稱為平衡之移動(Displacement of equilibrium)。能一般地說明外界影響對於平衡之關係者,為1887年法人勒俠特黎葉氏所首倡之定理,世稱為勒俠特黎葉氏定則(Le Chatelier's rule)。此定則之宗旨為:決定平衡狀態之外界的條件如發生變化,平衡即向打消此變化之方向而移動。譬如假定某化學變化在某種條件之下,已達於平衡狀態;今如加熱,則當然吸熱反應速度增加,而平衡遂向吸熱之化學變化方面而移動;反之,如冷卻之,則發熱反應之速度增加,而平衡當然向發熱化學變化方面而移動也。例如臭氧之生成為吸熱反應,故在高溫時較為安定,由電波而生成之臭氧,在低溫時即漸次分解而為氧。



又如將赤褐色之二氧化氮放入玻璃瓶中,密閉而冷卻之,則氣體之色漸次變淡,加熱即又變為赤褐色,此亦平衡狀態因溫度而移動之一例。



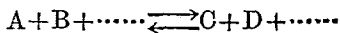
又一分子之 N_2O_4 ,分離後即生成二分子之 NO_2 ,即體積較前增加一倍;反之, NO_2 變為 N_2O_4 時,則體積減少至二分之一。故如在一定溫度,對於已達平衡狀態之 NO_2 及 N_2O_4 之混合氣體,加以壓力時,則其平衡當然向減少壓力之反應方面移動,使一部分 NO_2 漸次變為 N_2O_4 ,而混合氣體之顏色亦遂變淡也。



161 質量作用之定律

濃度可以影響化學反應之速度，早為熟知之事實，此不論其為可逆反應或不可逆反應，莫不皆然。反應物質之濃度，實即反應物質之分子數，亦即反應物質之質量也。能以數量，用定律之形式說明反應物質之質量與反應速度之關係者，即所謂質量作用之定律 (The law of mass action)。

今假定有 A, B 等物質，互相反應而生成 C, D 等物質，則其化學變化，可表示之如下：



在未發生化學變化之前，A, B 等諸物質之分子，必須互相接觸，乃能發生化學反應。因此在一定容積中 A 分子對於 B 一分子接觸之度數，當與 A 之分子數成正比例，即與 A 之濃度成正比例。依同理，B 分子對於 A 一分子接觸之度數亦與 B 之濃度成正比例。故 A, B 等物質分子接觸之總度數，即反應之速度與諸物質濃度之相乘積成正比例。

今如以 [A] 表示 A 物質之濃度，以 [B] 表示 B 物質之濃度，更以 V_1 表示 A, B 等之反應速度，則可以下式表示之：

$$V_1 = K_1 [A][B] \dots \quad (K_1 \text{ 爲正反應之速度常數})$$

但 A, B 等物質變為 C, D 等物質之化學變化，如為可逆反應時，則 C, D 等分子相遇時，亦生成 A, B 等分子。其反應速度亦當然與 C, D 等分子之互相接觸之度數為比例，即與 C, D 等物質濃度之相乘積為比例。今以此反應 (即前式之逆反應) 之速度為 V_2 ，則

$$V_2 = K_2 [C][D] \dots \quad (K_2 \text{ 爲逆反應之速度常數})$$

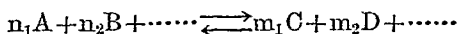
今假定上述之正逆二反應已達平衡狀態，則 $V_1 = V_2$ ，

$$\therefore K_1[A][B]\cdots = K_2[C][D]\cdots \text{即 } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]\cdots}{[A][B]\cdots}$$

今更以常數 K 代表常數 $\frac{K_1}{K_2}$ 之值,則

$$K = \frac{[C][D]\cdots}{[A][B]\cdots}$$

以上之說明,係就 A, B, C, D 等之各物質,皆為一分子之反應而言,今如就一般之關係言之,則凡化學平衡均可以下式表之:



式中之 $n_1, n_2, m_1, m_2, \cdots$ 等均為整數,如此則依上述之說明,以正反應之速度為 V_1 , 逆反應之速度為 V_2 , 則

$$V_1 = K_1[A]^{n_1}[B]^{n_2}\cdots$$

$$V_2 = K_2[C]^{m_1}[D]^{m_2}\cdots$$

使 $\frac{K_1}{K_2} = K$, 則在平衡狀態時之關係如次:

$$K = \frac{[C]^{m_1}[D]^{m_2}\cdots}{[A]^{n_1}[B]^{n_2}\cdots}$$

K 稱為平衡常數 (Equilibrium constant), 溫度一定時 K 之值亦一定不變, 故約言之即: 某種化學反應, 於一定之溫度, 已達平衡時, 其原系諸物質之各克分子濃度之相乘積, 與生成系諸物質之各克分子濃度之相乘積之比, 為常數。更簡單言之, 即化學反應之速度當與參與此反應之物質之濃度成比例, 而濃度者即同容積中之各物質之質量之謂也, 故稱為質量作用之定律。參與化學反應之物質之濃度, 又稱為活動量 (Active mass) 故又得稱為活動量之定律 (Law of active mass)。

(二) 電離說

162 電解質與非電解質

【實驗49】 電解質溶液之導電

性實驗 裝置如圖(8, 用一玻璃管, 中插二銅片, 以導線連結於電池及電鈴。此時若不使空杯中之二銅片互相接觸, 則電流當然不能通過, 故電鈴不鳴。次以水注入杯中, 則電鈴仍不鳴, 可知水亦無導電性。次以蔗糖液代替清水, 注入杯中, 則電鈴仍不鳴, 可知蔗糖液亦無導電性。然如以食鹽水代替蔗糖液, 注入杯中, 則電鈴長鳴不已。

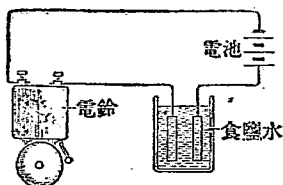


圖 68

電解質溶液之導電性

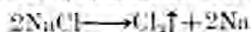
由以上實驗, 可知蔗糖液與食鹽水雖同為無色透明之水溶液, 而其物理的性質大異, 即蔗糖液無導電性, 而食鹽水則有導電性也。凡有導電性之溶質, 均稱為電解質 (Electrolytes), 如酸, 鹼, 及鹽類皆是也。凡無導電性之溶質, 皆為非電解質 (Non-electrolytes), 蔗糖、酒精等之有機物質是也。

163 電解質之特性及電解

電解質之特性有三:

- (1) 電解質溶液能導電 (已述於前節)。
- (2) 電解質溶液, 不能用普通之沸點法及冰點法, 以測定電解質之分子量。其理由因凡電解質溶質, 其沸點之分子上升及冰點之分子降下 (參看溶液章), 均較非電解質溶液為大。故測得之分子量, 常較真實之分子量為小。例如前述之食鹽溶液, 其冰點之分子降下為 3.546, 較蔗糖等之非電解質之冰點降下 (1.85) 大至二倍。故吾人雖確知食鹽之分子量約為 58.8, 而用冰點法測得之結果, 則僅得半數也。
- (3) 通電流於電解質溶液時, 常發生化學變化, 例如在前節所述之實驗中, 食鹽水通以電流時, 兩銅片電極表面即同時發生氣

泡，吾人如注意考察兩電極所發生氣體之性質，即可知一極所發生者為氯，而他極所發生者為氫。此因食鹽已被電流所分解而生成氯與鈉，而鈉又與水作用而生成氫氧化鈉及氫故也。



電解質溶液之因電流而發生之化學變化，稱為電解 (Electrolysis)。

164 電離說

電解質之特性已如上述，但吾人應如何解釋之，實為一困難之問題。1884年瑞典化學家阿萊牛斯 (August Arrhenius) 氏始創電離說 (Theory of electrolytic dissociation) 以說明之。其說謂當電解質溶於水中時，一部分常分離為兩種性質不同之原子或原子團 (即基 Radicals)；一種原子或原子團帶有陰電，他種原子或原子團帶有陽電。此種分離稱為電離 (Electrolytic dissociation)，而溶液中帶電之原子或原子團稱為游子 (Ions)，其帶有陽電者，稱陽游子 (Cation)，帶有陰電者稱為陰游子 (Anion)。例如食鹽在水溶液中電離為 Na 及 Cl 之兩種游子，Na 帶有陽電，為陽游子，Cl 帶有陰電，為陰游子。



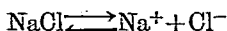
圖 69. 阿萊牛斯氏

自電離說確立後，吾人對於電解質溶液之異常的諸現象，乃能有明確之解釋。例如電解質溶液，因常有帶電之游子泳動其中，故能導電。帶電之游子遇異性電極即放電而游離，故有化學反應發生。又電解質在溶液中，一部分之分子分離為兩種游子，故溶液沸

點之分子上昇，及冰點之分子降下，均較非電解質爲大，故分子量則較真實分子量爲小也。

165 游子之帶電量

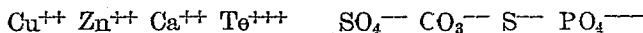
游子之帶電量，常與其原子價爲正比例。故普通按照原子價之多寡，以游子之帶電記號記於原子或原子團之右肩以表示之。陽游子可用(+)或(·)，陰游子可用(-)或(,)表示之，以資識別。例如，食鹽或硫酸銅溶於水中時之電離，可表示如下：



酸之氫基及鹼與鹽類中之金屬爲陽游子，而酸基及氫氧基常爲陰游子。今各舉數例如下：

陽游子

陰游子



H, Ag, NH₄ 等之原子或原子團，雖性質不同，質量互異，而均帶有同量之陽電，反之，Cl, I, OH 等，則帶有同量之陰電。又 Cu, Zn, Ca 等二價原子之游子，均帶有二倍於 H 游子之陽電，而 SO₄⁻, S⁻ CO₃⁻ 等則均帶有二倍於 OH 游子之陰電也。

166 電離度

電解質在溶劑中之電離，爲可逆變化，非全部電離也。故在電解質溶液中，一部分之電解質已電離而成游子；同時另一部分之電解質，則仍保留其未電離之原狀，二者成爲平衡狀態。此時溶液中已電離之溶質，與溶質全量之比率，即稱爲溶質之電離度 (Degree of electrolytic dissociation)。

電離度之大小，因物質之種類而異；即同一電解質，亦因溶液

之濃度而異。例如，弱酸、弱鹼，及有機酸之電離度頗小，而強酸、強鹼，及大多數鹽類之電離度則極大（參看附表）。又同一電解質溶液，濃度愈小，則電離度愈大。

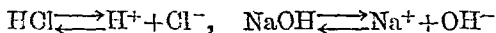
電離度(18°C, 0.1 規定液)

酸		鹽 基		鹽 類	
HCl	0.92	KOH	0.91	CH ₃ COOK	0.33
HNO ₃	0.92	NaOH	0.91	CH ₃ COONa	0.79
H ₂ SO ₄	0.61	BaOH	0.77	K ₂ SO ₄	0.72
CH ₃ COOH	0.013	NH ₄ OH	0.013	ZnCl ₂	0.73
H ₂ CO ₃	0.0017			ZnSO ₄	0.39

凡無機酸、鹼，及鹽類等電離度大者，稱為強電解質(Strong electrolytes)，弱酸、弱鹼等電離度小者，稱弱電解質(Weak electrolytes)。

167 酸與鹼之強弱

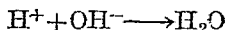
酸之水溶液常呈酸性反應，蓋因於溶液中有 H⁺ 游子存在之故。鹼之水溶液常呈鹼性反應，亦由於溶液中有 OH⁻ 游子存在之故。故所謂酸者，即在其溶劑中能生成 H⁺ 之物質。所謂鹼者，即在其溶劑中能生成 OH⁻ 之物質也。如以鹽酸與氫氧化鈉之水溶液為例，則



故酸與鹼之強弱，與溶液中所存在之 H⁺ 或 OH⁻ 之多寡為正比例。換言之，即與電離度之大小為正比例也。同一濃度之酸，在同一容積中，H⁺ 愈多，則酸性愈強。同一濃度之鹼，在同一容積中，OH⁻ 愈多，則鹼性亦愈強。試閱前節之電離度表，鹽酸與硝酸之電離度極大，故鹽酸硝酸同為最強之酸。又氫氧化鉀與氫氧化鈉之電離度亦極大，故二者均為強鹼。

168 中和作用

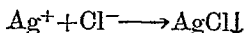
酸與鹼之水溶液互相混合時，酸中之 H^+ 與鹼中之 OH^- 立即結合，而生成極難電解之水，



故即失去其酸鹼之特性，此種作用，即稱為中和 (Neutralization)。

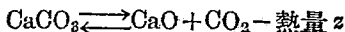
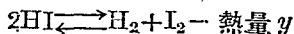
169 游子反應

電解質溶液中所發生之反應，均為游子與游子之反應。如上述之中和作用，即為 H^+ 與 OH^- 之反應。又如鹽酸或食鹽水等之氯化物溶液中，如注加硝酸銀則立即生成氯化銀 ($AgCl$) 之白色沉澱，此亦因氯化物溶液中，均有 Cl^- 存在，而硝酸銀溶液中則有 Ag^+ 存在，而 Cl^- 與 Ag^+ 之化合力極強之故也。



問 題

1. 試說明熱分離與電離之意義。
2. 何謂可逆反應？何謂化學平衡？
3. 物質之為電解質或非電解質，宜如何識別？
4. 酸與鹽基之強弱，宜如何說明之？
5. 試說明溫度及壓力，對於下列各反應之化學平衡狀態之影響：



第十七章 硫 硫化氫 二硫化碳

(一) 硫(Sulphur S)

170 硫之所在

硫俗名硫黃，爲人類自古即已熟知之元素，在自然界中分佈極廣，凡火山區域，均產單質之硫，尤以新西蘭產之硫爲最著名，此外日本，美國，西班牙等國無不產之。其以化合物狀態而存在者，爲硫化物及硫酸鹽，亦廣存於礦物界中。硫又爲蛋白質中之一要素，故動植物體中亦莫不含硫，惟其量不多耳。

171 硫之製鍊法

天產之硫多含土砂，其精製之法，如圖 70，將硫與土砂之混合物放入鐵製之甌 B 中而蒸餾之，將硫汽導入磚造之冷凝室 D 中，即得純硫。惟當蒸餾初期，冷凝室之溫度尙未達硫之融點以前，硫汽與四壁接觸，即凝固成粉狀，即所謂硫黃華 (Flower of sulphur) 也。但不久硫汽通入漸多，室溫漸高，硫汽遂凝爲液體而集於室底，使此液體硫流入圓筒狀木製模型中，即凝固而成棒狀硫 (Roll sulphur)。

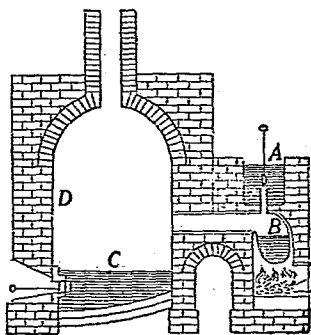
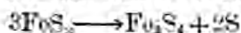


圖 70. 硫之製鍊

吾國無火山，故天然硫甚少，惟可由硫鐵礦等之含硫較多之硫化物礦石中提取之。其法將礦石搗碎，投入燃燒爐中加熱，硫化鐵即分解，而硫游離，凝固之，即得硫。



172 硫之同素異形物

固體硫有種種之同素異形物，就大體言之，可分為三種。即（1）斜方晶硫（Rhombic sulphur），（2）單斜晶硫（Monoclinic sulphur），（3）彈性硫（Plastic sulphur）。

（1）斜方晶硫 天然硫多屬於此種。如欲在實驗室中製之，可將硫溶於二硫化碳中，徐徐蒸發二硫化碳，即可得完全之斜方晶，如圖 71，其比重為 2.06，融點為 114.5°C。

（2）單斜晶硫 將硫加熱使熔，徐徐放冷，即得針狀之結晶，此即單斜晶系之硫，如圖 72，亦能溶於二硫化碳，其比重為 1.96，融點為 119°C。

（3）彈性硫 將硫加熱至沸騰，急注入冷水中，即得褐色之固體硫，有彈性，頗似橡膠，故稱為彈性硫。此因液態硫之過冷而生成之變態硫，將此物溶於二硫化碳時，一部分能溶解，殘餘之一部分即不能溶解，此不溶之硫稱為無定形硫（Amorphous sulphur）。彈性硫性不安



圖 71. 斜方晶硫



圖 72. 單斜晶硫



圖 73. 彈性硫

定，放置之即變硬而成爲斜方晶硫。

173 斜方晶硫與單斜晶硫之關係

單斜晶硫在空氣中放置數日後，即漸變爲細小之斜方晶。其理由因單斜晶硫在 95.5°C 至 119°C 之間最爲安定，在 95.5°C 以下則斜方晶硫最爲安定之故。故斜方晶硫如熱至 95.5°C 以上，亦即變爲單斜晶硫。故 95.5°C 稱爲斜方晶硫與單斜晶硫之轉移點(Transition point)。

174 硫之物理的性質

硫之同素異形物間之變化，隨溫度爲轉移，故亦可視爲物理性之一端。天然硫除大部分爲斜方晶硫外，尚混有一部分無定形硫。硫爲淡黃色固體，不溶於水，但能溶於二硫化碳。加熱至 114°C ，則融爲流動性之淡黃色液體。及溫度漸高，色即漸濃，黏稠性亦漸增，至 2.35°C 附近時，即呈暗褐色而變爲不流動性之黏稠物。然如繼續加熱，使溫度繼增，則又變爲流動體，熱至 445°C 時，即沸騰而汽化。冷卻時之變化，亦一如前述，惟次序相反而已。

175 硫之化學的性質

硫之化學的性質頗與氧相似，能與多數金屬元素及非金屬元素化合而成種種之化合物。

(1) 硫之分子式 將硫溶解於二硫化碳中，由溶液之沸點上昇法，而測定其分子量時，相當於 S_8 之分子式。

(2) 硫對於非金屬之作用 硫在適當溫度能與種種非金屬直接化合。例如燃硫於空氣中，即發藍色火焰而生成二氧化硫(SO_2)；燃硫於氫氣中即生成硫化氫(H_2S)；硫加熱後，遇氯氣即生成一氯化硫(Sulphur monochloride S_2Cl_2)；使硫汽通過赤熱之木炭，即

生成二硫化碳(Carbon disulphide CS_2)。

(3) 硫對於金屬之作用 硫於高溫，能與多種金屬化合而生成金屬之硫化物(Sulphides)。例如硫與鐵粉混合加熱，即發強光而化合成硫化鐵(FeS)；與鋅粉混合加熱，則化合而生成硫化鋅(ZnS)；懸細銅絲於硫汽中，則燃燒而生成硫化銅(CuS)。

(4) 硫之溶解性 硫除能溶於二硫化碳外，在種種之硫化物及亞硫酸鹽之水溶液中，亦能溶解而生成多硫化物(Poly sulphides)及硫代硫酸鹽(Thiosulphates)。例如，硫能在硫化鈉(Na_2S)或亞硫酸鈉(Na_2SO_3)之水溶液中溶解而生成多硫化鈉(Sodium polysulphide)及硫代硫酸鈉(Sodium thiosulphates)



176 硫之用途

硫為製造硫酸、火藥、火柴、二硫化碳、橡膠等之原料，又可用為醫藥及果樹殺蟲劑。

(二) 硫化氫(Hydrogen sulphide H_2S)

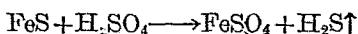
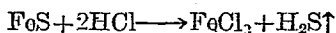
在火山噴口及硫黃礦泉附近，常有一種類似臭蛋之氣體存在，此即硫化氫也。又有機物體中，常含有硫，故腐敗後亦常發生此種臭氣。

177 硫化氫之製法

【實驗50】製造硫化氫 可用圖 36 所示之裝置，或用如右圖之啓普氏裝置(Kipp's apparatus)，則尤為便利。將硫化亞鐵之碎塊放入瓶中，注入稀鹽酸或稀硫酸，即發生硫化氫。可用向下置換法收集數瓶，以供下述實驗之用。並可用一試管盛水，通

入此氣，製成硫化氫之水溶液，而驗其性質。

在上述實驗中，硫化鐵遇稀酸即分解而發生硫化氫，其變化略如下式：



【實驗51】 試驗硫化氫之性質

(a) 取硫化氫一瓶，點火試之，則發生青色火焰而燃燒，同時發生有刺激性之氣體。

(b) 以小銀幣一枚，投入硫化氫瓶中，則不久即變為黑色。

(c) 以一試管盛溴水，通入硫化氫，不久溴水即脫色，同時生成硫黃之沉澱。

(d) 以藍色試紙試硫化氫之水溶液時，即變為紅色，可知其為酸性。

(e) 取清潔試管五個，分盛下列各物質之水溶液各約 2cc.，而加水 10cc. 稀釋之，然後通入硫化氫飽和之，觀察其結果。(甲) 硫酸銅，(乙) 硝酸銀，(丙) 硫酸鎘，(丁) 醋酸鋅，(戊) 氫氧化鈉。硫化氫通入之結果，(甲)，(乙) 兩試管發生黑色之沉澱，為硫化銅 (CuS) 及硫化銀 (Ag₂S)；(丙) 管生成黃色沉澱為硫化鎘 (CdS)；(丁) 管中生成白色沉澱，為硫化鋅 (ZnS)；(戊) 管中無沉澱，因硫化鈉生成後即溶於水中故也。

178 硫化氫之物理的性質

硫化氫為無色有毒之氣體，有惡臭。對於空氣之比重為 1.18。易於液化，在常溫加以 17 氣壓之壓力，即液化而成無色液體，其臨

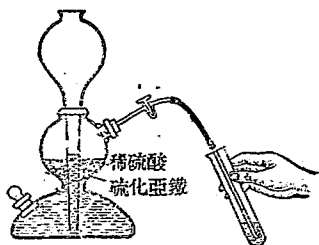


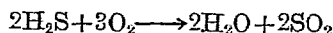
圖 74. 硫化氫之製法

界溫度為 100.4°C 臨界壓力為 88.9 ，沸點為 -60.2°C ，融點為 -83°C ，略能溶解於水，在常溫時，一體積之水，約可溶解三體積之硫化氫，其水溶液稱為硫化氫水。

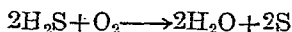
179 硫化氫之化學的性質

(1) 酸性 硫化氫水為弱酸性溶液，能與鹼類中和而生成硫化物，故又稱為硫氫酸 (Hydrogen sulphuric acid)。

(2) 對於氧之作用 硫化氫在空氣中點火，即燃燒而發青色火焰，其反應如下：

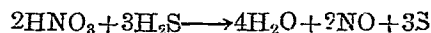
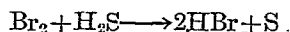


但燃燒時，如氧氣之供給不充分時，即不能完全氧化，而硫游離：

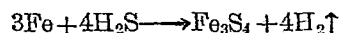
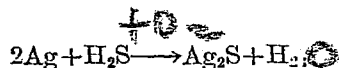


硫化氫之水溶液曝露於空氣中，亦易氧化而分解，因空氣中之氧能奪取水中硫化氫中之氫而化合成水，使硫游離。

(3) 還原作用 硫化氫為有力之還原劑，故通入溴水時，溴水即脫色而硫游離。通入硝酸時硝酸即分解。

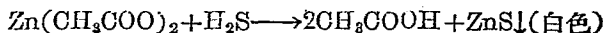
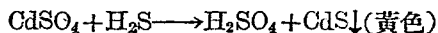
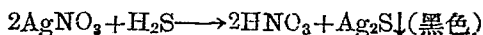
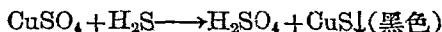


(4) 對於金屬之作用 硫化氫能與數種金屬直接化合，而成硫化物。例如銀與硫化氫相遇，表面即生成黑色之硫化銀；使硫化氫通過赤熱之鐵屑，即生成四硫化三鐵 (Ferrso-ferric sulphide Fe_3S_4)。

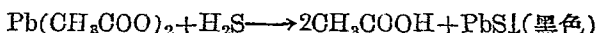


(5) 對於金屬鹽之作用 有許多金屬鹽之水溶液，如通入硫化氫即生成金屬之硫化物。此等硫化物大半不溶於水，且其顏色又多因金屬之種類而異，故在分析術上常用之，以檢驗或分離種種之

金屬。



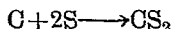
(6) 硫化氫之檢驗 鉛鹽之酸性溶液，遇硫化氫即生成黑色之硫化鉛，其反應極為靈敏。故在實驗室中，常以此作為硫化氫之檢驗法。普通以濾紙蘸醋酸鉛之水溶液試之，無不立驗。



(三) 二硫化碳(Carbon disulphide CS_2)

180 二硫化碳之製法

使硫汽通過熾熱($800^\circ - 900^\circ\text{C}$)之木炭上，即生成二硫化碳之汽，冷凝之即得液體之二硫化碳：



在工業上製造二硫化碳之法，如圖 75，用電爐加熱，使硫汽化而上昇，與熾熱之碳相接觸，即生成二硫化碳之汽，由爐頂之側管中逸出，導入冷凝器中，即得液體之二硫化碳。

181 二硫化碳之性質及用途

二硫化碳為無色液體，對於光之折射率極大，純粹者有類似三氯甲烷之香氣，市售品常含有無機或有機之硫化物，故有臭氣。其比重為 1.26，沸點為 46.25°C ，融點

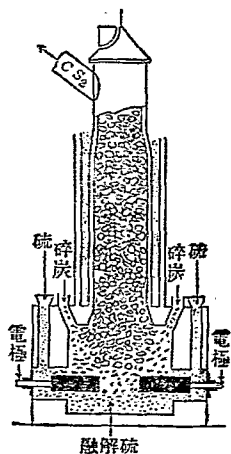
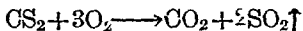


圖 75. 製二硫化碳之電爐

爲 -112.8°C 。

性易揮發，難溶於水。二硫化碳之汽，在空氣中易於引火，燃之即生成二氧化硫。燃燒不完全時，則有硫游離。



二硫化碳爲著名溶劑之一，能溶解硫、磷、碘等無機物，並能溶解油脂、橡膠、樹脂等之有機物。用之於穀倉，則爲有力之殺蟲劑殺鼠劑。然二硫化碳在現代之最大用途，則爲於維斯膠法 (Viscose process) 製人造絲時，充作溶劑之用。

問 題

1. 硫與氧之性質有何異同，試詳述之。
2. 硫化鐵 (FeS_2) 與稀鹽酸相作用即發生硫化氫，今於 15°C ，600mm 時，欲製硫化氫 5 升，問需用硫化鐵若干克？
3. 試完成下列各方程式：
 - a. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
 - b. $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
 - c. $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
 - d. $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
4. 二硫化碳於空氣中燃燒時，如生成二氧化碳一升，則同時應生成二氧化硫若干升？

第十八章 硫之氧化物及硫酸

(一) 二氧化硫(Sulphur dioxide SO_2)

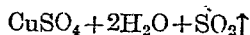
182 實驗室內之二氧化硫製法

實驗室內之製法有二：

(1) 銅屑與硫酸共熱法

【實驗52】 二氧化硫之製造

裝置如圖 76, 以銅片約 20 克, 放入燒瓶 A 中, 由漏斗注加濃硫酸, 在瓶底加熱, 即發生二氧化硫, 可用向下置換法收集之。



如使此氣體通過寒劑(圖 77), 即凝成無色透明之液體。

(2) 亞硫酸鹽分解法

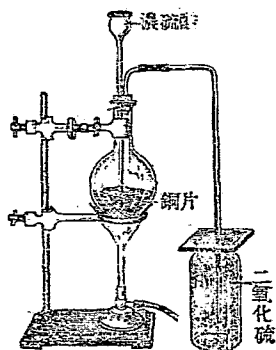


圖 76. 二氧化硫之製法

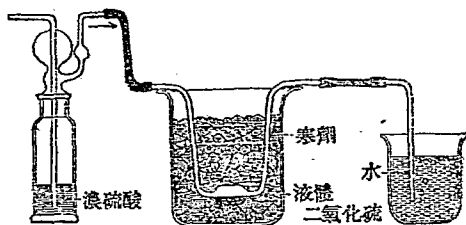
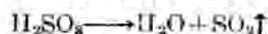


圖 77. 二氧化硫之液化

注加強酸類於亞硫酸鹽，即生成亞硫酸（Sulphurous acid H_2SO_3 ）。亞硫酸性不安定，故立即分解而生成二氧化硫。例如，注加鹽酸於亞硫酸氫鈉（ NaHSO_3 ），即起如下之反應：



〔實驗53〕 試驗二氧化硫之性質

(a) 將蠟燭點火，插入 SO_2 瓶中，則燭火立熄。

(b) 使 SO_2 瓶倒立於水槽中，則水即上昇。

(c) 以藍色濕石蕊試紙，放入 SO_2 瓶中，則變為紅色，但不久即又脫色。

(d) 以濕潤之紅色鮮花一朵，投入 SO_2 瓶中而密閉之，少時，花即變為白色。又或將鮮花放入一大玻璃鐘內，將硫黃點火放入鐘內，花亦褪色。



圖 78. 二氧化硫之漂白作用

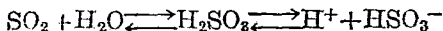
183 二氧化硫之物理的性質

二氧化硫為無色有毒之氣體，有惡臭。重為空氣之 2.2 倍，無自燃性及助燃性，為一切氣體中之最易液化者，故以普通之寒劑冷之，即成無色液體，其沸點為 -10°C 。更冷之則固結如雪，其融點為 -73°C 。易溶於水， 20°C 時，一體積之水，能溶此氣 39.37 體積。

184 二氧化硫之化學的性質

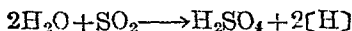
二氧化硫之水溶液呈酸性反應，因一部分已與水結合，而生成

亞硫酸也。但加熱則又完全分解，而 SO_2 逸出。



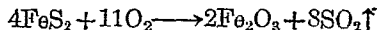
因此二氧化硫又稱為亞硫酸酐(Sulphurous anhydride)。

二氧化硫有漂白作用，能使濕潤之有色物質脫色。其理由因有還原性物質存在時，二氧化硫與水作用，即生成還原力極強之初生態氫而使有色物質還原之故。



185 工業上之二氧化硫製造法

在工業上大量製造二氧化硫之法，為燃燒硫黃，或焙燒黃鐵礦(Pyrite FeS_2)等之金屬硫化物而得之。

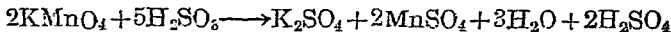


186 二氧化硫之用途

二氧化硫為優良之漂白劑。其作用不如氯之劇烈，故絲毛織品及麥稈等之漂白常用之。又可用為消毒殺菌劑。

187 亞硫酸

將二氧化硫導入水中，則生成亞硫酸之水溶液，已如前述。亞硫酸受空氣中氧氣之氧化作用，即易生成硫酸。故亞硫酸極易氧化，換言之即亞硫酸有極強之還原作用，故為有力之還原劑，能奪取他種含氧物質中之氧，而使之還原。例如，赤色之高錳酸鉀(KMnO_4)溶液中，如注入亞硫酸水，則脫色而還原。



亞硫酸水呈酸性反應，已述於前，亞硫酸為一弱酸，以鹼類中和之，即生成亞硫酸鹽(Sulphites)或酸性亞硫酸鹽(Bisulphites)。

(二) 三氧化硫(Sulphur trioxide SO_3)

188 三氧化硫之製法

硫在空氣中燃燒時所生成之二氧化硫中，即常含有少量之三氧化硫。二氧化硫與氧氣混合加熱時，亦能生成極少量之三氧化硫，惟反應過於遲緩。然如利用適當之觸媒，以促進其氧化，則反應速度大增而可得多量之三氧化硫。此種方法，稱為接觸法(Contact process)。

【實驗54】 用接觸法製三氧化硫 裝置如圖 79，用一硬玻璃管 A，裝入鉑石棉(Platinized asbestos)，作為觸媒。洗瓶 B 及 C 中裝入濃硫酸。另以一大試管 D 為受器，插入冰鹽寒劑中。裝置既妥，先將 A 管加熱至 400°C 左右，然後由二氧化硫發生瓶將二氧化硫導入 B 瓶，以濃硫酸吸去水分後，通入反應管 A 中；同時導氧氣或空氣通過 C 瓶，吸去其水分，而通入於 A 管。當混合氣體通過鉑石棉時，一部分即化合而生成三氧化硫，導入 D 管而冷卻之，即得固體之三氧化硫。

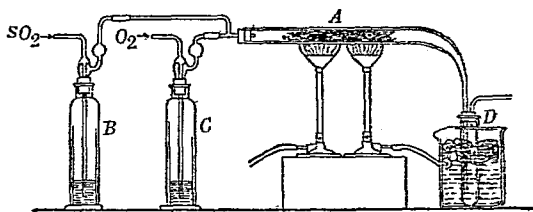
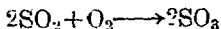


圖 79. 以接觸法製三氧化硫

【註】 鉑石棉之製法，係以純淨之石棉浸鉑氯氫酸(H_2PtCl_6) 溶液後，用微火烘乾，鉑即成黃白色之粉狀，附著於石棉之上。

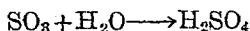
由以上實驗，可知二氧化硫與氧氣或空氣之混合物，與已加熱

之鉛粉接觸，即易生成三氧化硫。



189 三氧化硫之性質及用途

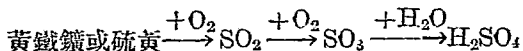
三氧化硫在其沸點以上之溫度，為無色而有發烟性之氣體。冷之，則先凝為無色液體，過冷則凝固為冰狀之結晶，其分子式為 SO_3 ，融點為 17°C ，沸點為 46.2°C 。但平常在實驗室中製造三氧化硫時，往往不能完全與濕氣隔絕，因此冷卻時常凝固為無色而有光澤之石棉狀結晶，其分子式為 $(\text{SO}_3)_2$ ，熱之則昇華，其昇華點為 50°C 。三氧化硫揮發性頗大，吸濕性亦強，故遇空氣即吸收空氣中之濕氣而發烟，遇水即發熱而化合成硫酸，故三氧化硫又可稱為硫酸酐(Sulphuric anhydride)。在工業上即利用製三氧化硫之法，以製硫酸。



(三) 硫酸(Sulphuric acid H_2SO_4)

190 硫酸之製法

硫酸為無機強酸之一，在工業上之消費量極大，工業上製造硫酸之法，皆以黃鐵礦或硫黃為原料，焙燒之即得大量之二氧化硫，次再使之氧化，即得三氧化硫，液於水中，即得硫酸。



然欲使 SO_2 氧化為 SO_3 ，需適當之觸媒以促進其反應速度。所用之觸媒不同，方法即因之而異，其用鉛等之固體金屬為觸媒者，稱為接觸法，其用氮之高級氧化物之氣體為觸媒者，稱為鉛室法(Lead chamber process)。

(1) 接觸法 用接觸法製造硫酸之工程，大致如下圖。

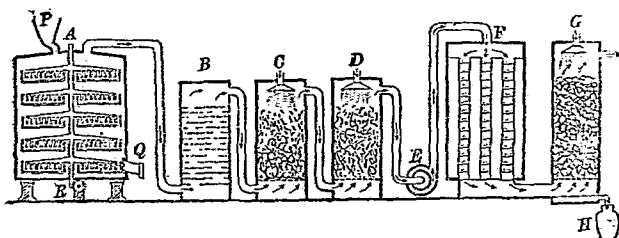


圖 80. 硫酸之工業的製法 I (接觸法)

- A. 為焙鑛爐，碎鑛石由 P 裝入，燒滓由 Q 放出。
- B. 為除塵室，用以除去氣體中之塵埃。
- C. 為洗滌塔，由塔頂注水以洗滌之。
- D. 為乾燥塔，由塔頂注入濃硫酸，以除去 SO_2 中之水汽。
- E. 為壓縮唧筒，將清潔之 SO_2 壓至反應室之頂上，與空氣混合後通入反應室中。
- F. 為反應室，室中有反應管，管內裝觸媒，為全工程中之最重要部分，須加熱至 400°C 左右。 SO_2 與空氣中之氧在此室中化合而成為 SO_3 ，由室底逸出，而流入於吸收塔中。
- G. 為吸收塔，由塔頂噴入硫酸，即吸收 SO_3 而成濃硫酸。
- H. 為濃硫酸之貯藏器。

經過以上之工程，吾人即可由原料鑛石製得純淨之濃硫酸，觸媒除可用鉑石棉外，並可用三氧化二鐵(Fe_2O_3)。

(2) 鉛室法 所謂鉛室法者，乃於鉛室中，以氮之氧化物為觸媒，使二氧化硫氧化而生成三氧化硫，立即溶於水中，而製成硫酸之法也。然鉛室內之變化至為複雜，實際之反應如何，迄今仍無定說，惟就其成酸之過程言之，則與接觸法殊無二致也。

用鉛室法製造硫酸之工程，大致如下圖：

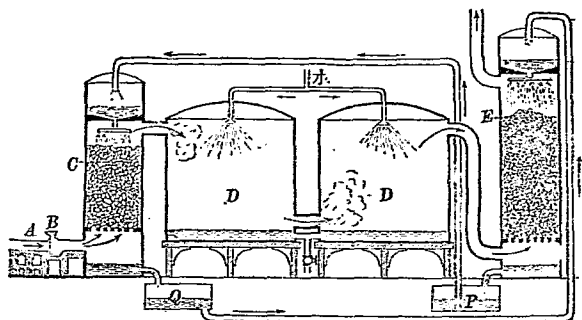


圖 81. 硫酸之工業的製法II(鉛室法)

- A. 為燒鑛爐。
- B. 為氧化氮發生器，投入智利硝石，注入硫酸，即發生氧化氮。
- C. 為滿填焦煤之郭拉衛塔(Glover tower)，由塔頂噴入含有氧化氮之硫酸，遇由塔底上升之高熱氣體(空氣+ SO_2)，即放出氧化氮，此混合氣體乃同流入於鉛室中。
- D. 為鉛室，由室頂噴入之水汽以吸收在此室中生成之 SO_3 ，即成硫酸。其未反應之氣體及空氣中之氮氣等，即流入於E塔中。
- E. 為給呂薩克塔(Gay-Lussac tower)，塔中滿填石英石，由塔頂噴入硫酸以吸收廢氣中之氧化氮。此含有氧化氮之硫酸乃導入於 Glover 塔中，以供循環反應之用。

由上述之工程而製得之硫酸，稱為鉛室硫酸(Lead chamber acid)。鉛室硫酸約含有 35% 之水，欲得更濃之酸，須用耐酸性鐵釜蒸發之。鉛室硫酸常含有若干不純物，其濃度亦不如接觸硫酸，惟價格較低，故今日工業上仍多用之。

191 硫酸之性質

【實驗55】 試驗硫酸之性質

a. 以一玻璃杯盛水半杯，注入濃硫酸少許，即發熱，以藍色石蕊紙試之，則呈酸性反應。

b. 用一蒸發皿取少許濃硫酸，放入一棉布條，即見其漸被腐蝕。

c. 以玻璃棒蘸稀硫酸，在白紙上寫字，次將此紙在火上烘之，則紙上現出黑字。

d. 用一玻璃杯盛蔗糖，注加濃硫酸，以玻璃棒攪成泥狀，不久即發熱而生泡沫湧出杯外，蔗糖即碳化。

e. 用一試管盛少許濃硫酸，投入硫黃一小塊而加熱，則發生臭氣。

f. 用一試管取少許稀硫酸，注入少許之氯化鋇溶液，則有白色沉澱發生。

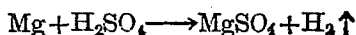
純硫酸為無色油狀之液體。市售之濃硫酸約含有 98.5% 之酸。硫酸之沸點頗高，98.3% 之硫酸，於氣壓 750mm. 時，其沸點為 317°C。但硫酸之比重及沸點，均因濃度而異。其吸濕性極強，溶於水中時，即發大熱。

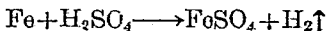
硫酸遇有機物質，即能按水之組成，以奪取有機物質中之氫及氧，故蔗糖、木材、紙、木棉等遇硫酸即成碳化。

硫酸之濃水溶液，一部分電離而生 H^+ 及 HSO_4^- 游子，稀釋之而成稀酸時，則更電離而生 H^+ 及 SO_4^{2-} 游子，故稀酸之酸性反比濃酸為強。

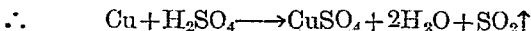
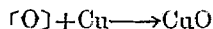
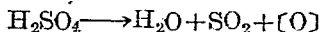


硫酸對於金屬之作用，因硫酸之濃度及金屬之種類而異。稀硫酸能溶解鋅鎂鐵等金屬，而發生氫，生成硫酸鹽(Sulphates)，對於銀銅鉛等則幾無作用。





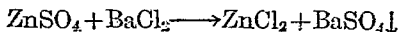
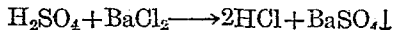
濃硫酸之酸性雖弱，而氧化作用甚強，在高溫時能溶解銅銀鉛等金屬，生成硫酸鹽，同時一部分之硫酸即還原而發生二氧化硫。例如銅在濃硫酸中溶解時，吾人可推定其作用如次：



硫酸對於金及鉑（白金）等均無作用。

192 硫酸及硫酸鹽之檢驗法

硫酸游子 SO_4^{2-} 與鉍之游子 Ba^{2+} 相遇即生成白色之硫酸鉍 (BaSO_4) 沉澱，不溶解於酸或水中，故凡硫酸及硫酸鹽之溶液，均可利用此種反應以檢驗之。



193 硫酸之用途

濃硫酸可供製造染料及炸藥之用，在實驗室中可用為乾燥劑。鉛室硫酸可供製造磷酸肥料及各種硫酸鹽之用。硫酸在工業上之用途至為廣汎，故可由硫酸消費量之大小，以觀一國化學工業之盛衰焉。

問 題

1. 純硫化鐵 (FeS_2) 100 克，燃燒後能生成二氧化硫若干升？
2. 何謂酸酐？試舉例說明之。
3. 亞硫酸與硫酸，何者較為安定？試言其理。

4. 由純銅 20 克，問可製得硫酸銅之結晶 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 幾何？
5. 二氧化硫之漂白作用與氯之漂白作用有何不同？試詳言之。
6. 在工業上製硫酸之法，有接觸法及鉛室法之二種，其原理有何不同？
7. 亞硫酸鹽與硫酸鹽，宜如何檢別之？

第十九章 氮之化合物 空中氮之固定法

氮為最重要之氮化合物，但已述於前，故本章特就氮之氧化物，及氮之含氧酸等，分別討論之。

(一) 氮之氧化物(Nitrogen oxides)

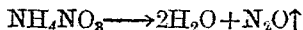
194 氮之氧化物種類

氮之氧化物計有六種：

1. 氧化亞氮(Nitrous oxide N_2O)一名一氧化二氮
2. 氧化氮(Nitrogen oxide NO)
3. 三氧化二氮(Nitrogen trioxide N_2O_3)
4. 過氧化氮(Nitrogen peroxide NO_2)
5. 四氧化二氮(Nitrogen tetroxide N_2O_4)
6. 五氧化二氮(Nitrogen pentoxide N_2O_5)

195 氧化亞氮

取硝酸銨少許，加熱至 $200^{\circ}C$ 即發生氧化亞氮。



氧化亞氮為無色氣體，對於空氣之比重為 1.53，其沸點為 $-98.8^{\circ}C$ 。略能溶解於水， $0^{\circ}C$ 之水可溶 1.305 倍之氧化亞氮。

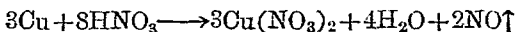
氧化亞氮易分解為氧與氮，故為氧化劑。有助燃性，硫、磷、碳等點火後投入此氣中，均能繼續燃燒。氧化亞氮雖為非金屬之氧化物，但無酸性。

氧化亞氮有特性，且有麻醉作用，人吸之則發笑，故又名笑氣

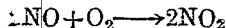
(Laughing gas)。吸之稍多，則麻醉而失知覺，故可用作麻醉劑 (Anaesthetic)。

196 氧化氮

製氧化氮之裝置如下圖，浸銅片於稀硝酸中，則發生氧化氮。



氧化氮亦為無色氣體，但與空氣接觸，則能立即與氧化合而生成紅棕色之過氧化氮 (NO_2)。



比空氣略重，不易溶於水。較氧化亞氮安定，故助燃性極小，硫黃與炭在此氣中不能燃燒，但以點火之磷入之，則仍能繼續燃燒。

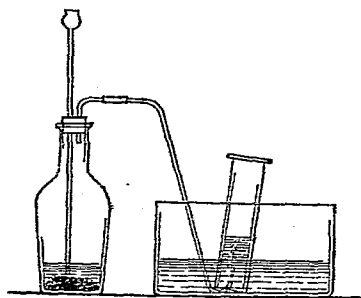
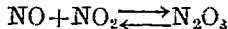


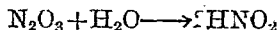
圖 82. 氧化氮之製法

197 三氧化二氮

將等體積之氧化氮及過氧化氮，混合而冷卻之，即得一青色之液體，其沸點為 3.5°C ，即三氧化氮也。



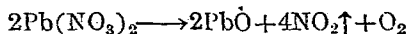
在常溫時極不安定，幾全分解為 NO 及 NO_2 ，液於水中，即生成亞硝酸 (Nitrous acid HNO_2)。



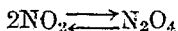
故三氧化氮又可稱亞硝酸酐 (Nitrous anhydride)。

198 過氧化氮及四氧化二氮

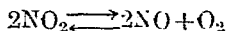
如前所述，氧化氮遇氧即化合而成過氧化氮。在實驗室中製過氧化氮，可取硝酸鉛或硝酸銅等硝酸鹽加熱，硝酸鹽即分解而生成過氧化氮。



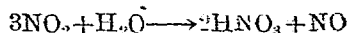
過氧化氮為紅棕色之有毒性氣體，以寒劑冷卻之，則色漸次變淡，繼即液化而成淡黃色之液體，實即過氧化氮(NO_2)與四氧化二氮(N_2O_4)之混合物，至過冷而成為無色結晶時，則已完全成為四氧化二氮矣。但如加熱，則仍漸次變為紅棕色之過氧化氮。



NO_2 在高溫易分解而放出氧氣，故為強氧化劑。

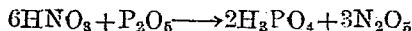


NO_2 溶於水中則成硝酸。

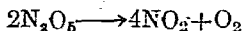


199 五氧化二氮

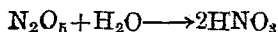
純硝酸冷卻後，加五氧化磷等之強脫水劑而蒸餾之，即得五氧化二氮。



五氧化二氮在常溫為無色之結晶，易分解為過氧化氮及氧熱至 30°C 即熔解， 47°C 即沸騰，故加熱即爆發而完全分解。



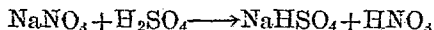
五氧化二氮溶於水中則成硝酸，故又稱為硝酸酐(Nitric anhydride)。



(二) 硝酸及亞硝酸

200 實驗室中之硝酸製法

取硝酸鈉或硝酸鉀等之硝酸鹽，加硫酸而蒸餾之，即得硝酸。



【實驗56】 硝酸之製造 裝置如圖 83，將硝酸鈉納入曲頸甌中，注入適量之濃硫酸，自甌底徐徐加熱，即有硝酸之汽餾出，可導入浸於冷水中之玻璃管中，使凝為液體。

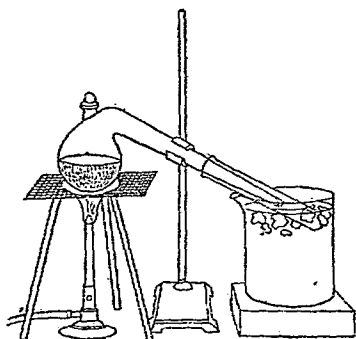


圖 83. 硝酸之製法

【實驗57】 試驗硝酸之性質：

a. 取製得之硝酸少許，加水稀釋之，用藍色試紙試之，即知其呈酸性反應。

b. 滴濃硝酸於布片之上，布即焦爛。

c. 用稀硝酸寫字或畫圖於藍布之上，用火烘之，即漸呈黃白色，用水洗之，即現出白色之字跡或圖畫。

d. 取一蒸發皿，放入少許鋸屑而燒熱之，注加濃硝酸，鋸屑即發火而燃燒。

e. 取一試管，放入一二銅片，注加濃硝酸，不久即發生紅棕色之氣體，而管中殘留藍色之硝酸銅溶液。

201 硝酸之性質

純硝酸為無色液體，有揮發性，其沸點為 86°C ， 0°C 時之比重為 1.519，融點為 -40° 。易溶於水，市售之濃硝酸，約為 86% 硝酸之水溶液，其比重為 1.41，沸點為 120.5°C 。

硝酸如加熱或受日光之作用，一部分即分解而生成過氧化氮，

故平常之濃硝酸常略帶黃色或褐色，因有過氧化氮溶解於其中也。

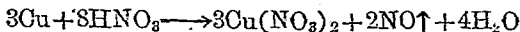


硝酸含氧甚富而易於分解，故為強氧化劑，靛藍遇之即脫色，有還原劑存在時，即放出氧而氧化之。

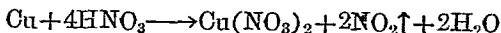


故灼熱之鋸屑木炭等遇硝酸即發火。

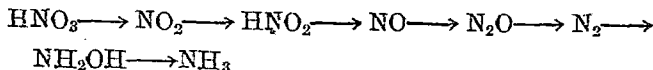
硝酸為強酸之一，在水中之電離度甚大。普通之金屬除金及鉑外，均能在此酸中溶解。故除錫銻外，各種金屬在硝酸中溶解後，均生成可溶性之硝酸鹽。銅、銀、水銀等在稀硝酸中溶解時，其主反應如下式：



但在濃硝酸中溶解時，則以下述之反應為主：

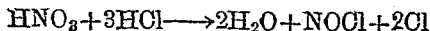


硝酸為氧化劑，同時又為氮之最高級氧化物，故當鋅鐵等還原力甚大之賤金屬溶於硝酸中時，其反應甚為複雜。硝酸分解後，生成各種之氮化合物，立即為分解生成物之氫所還原，其還原產物之生成程序，略如下式：



202 王水

1 容積之濃硝酸，與 3 容積之濃鹽酸之混合溶液，稱為王水 (Aqua regia)。金、鉑、銥 (Iridium Ir)、銻 (Rhodium Rh) 四金屬在硝酸、鹽酸或硫酸中均不溶解，但用王水則能使之溶解。蓋因王水能發生初生態之氯也。其反應如次：



NOCl 爲紅黃色之氣體，稱爲氯化亞硝醯 (Nitrosyl chloride)。金在王水中溶解後，蒸發之即得黃色之潮解性結晶，其分子式爲 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，稱爲氫氯化金酸 (Aurichloro hydric acid)。

203 硝酸之工業的製法

(1) 由硝酸鈉製硝酸法

裝置略如圖 84，將智利硝石及硫酸放入大鐵甌 A 中加熱，則發生硝酸之汽，導之入冷卻裝置，即凝成液體，聚於 C 槽，而流入於容器 D 中。

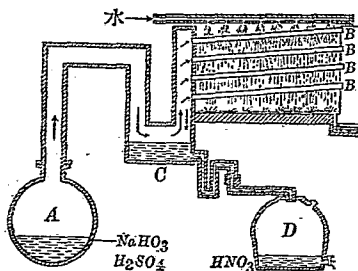
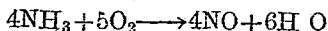


圖 84. 工業上用硝酸鈉製硝酸之法

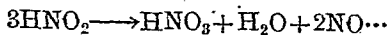
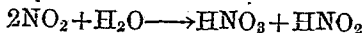
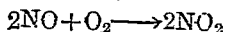
(2) 由氮之氧化製硝酸法 使用適當之觸媒，以促進物質氧化之法，稱爲接觸

的氧化 (Catalytic oxidation)。氮之接觸的氧化，在工業上最初之成功，爲德人奧斯特瓦德氏法 (Ostwald process)。

此法之原理，係使氮與氧之混合氣體，迅速通過於已加熱至 500°C 左右之鉑網，氮即因鉑之接觸作用而氧化，生成氧化氮。



氧化氮遇過剩之氧，立即氧化而生成過氧化氮 (NO_2)，溶於水中即成硝酸。



204 硝酸之用途

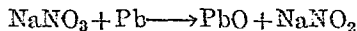
硝酸可供製造硝酸棉，染料及炸藥之用。

205 亞硝酸及亞硝酸鹽

亞硝酸為極不安定之弱酸，故吾人無法可以製得純亞硝酸。當三氧化二氮通入冷水中時，即成稀薄之亞硝酸水溶液，惟性不安定，不久即分解為硝酸。



亞硝酸鹽 (Nitrites) 較為安定，製亞硝酸鹽之法，可使硝酸鹽與鉛銅等緩和還原劑共熱即得。例如硝酸鈉與鉛共熱，即起如下之反應：



硝酸鈉易溶於水，故反應完結後，加水攪拌而濾過之，除去不溶性之氧化鉛，蒸發濾液，即得白色固體之亞硝酸鈉 (Sodium nitrite)。

亞硝酸鈉及亞硝酸鉀，均為白色潮解性之固體，其水溶液中，如注加少許之稀硫酸，亞硝酸即游離而水溶液略呈青色，但旋即分解。

亞硝酸遇硫酸亞鐵等還原劑，即還原而放出氧化氮 (NO)，遇高錳酸鉀等氧化劑即氧化而生成硝酸。

(三) 空中氮之固定法

由大氣中之游離氮氣，直接製成氮之化合物，稱為空中氮之固定法 (The fixation of atmospheric nitrogen)。

氮為製造肥料之重要肥料，又鉍鹽在工業上之用途亦頗廣，硝酸則為製造染料及炸藥等之重要原料。氮與硝酸同為氮之化合物。以前氮之來源，專仰給於煤氣廠之副產；硝酸之來源，則為智利硝石。但煤與硝石均非無盡藏之物，且近年來氮與硝酸之需要量逐年增加，在歐戰前即有供不應求之勢。空中氮之固定法，即應時勢之

需要，應用最新學理，以解決此等問題者也。

大氣原以氮為主要成分，地面上每一平方英里之空氣，約含氮氣 2×10^7 噸，且又不需採掘，取用至便。今將最重要之空中氮之固定法，講述於下。

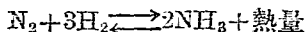
206 氮之合成

由氮與氫直接化合成氮之法，即稱為氮之合成 (Synthesis of ammonia)。關於氮與氫之直接化合，自十九世紀初葉以來，即有多數學者熱心研究，然在工業上之成功，則以德人哈勃 (Haber) 氏之方法為嚆矢，故世多稱為哈勃氏法 (Haber process)。

氮之人工的合成，為化學平衡論之應用，亦即理論化學研究之成果也。吾人試使氮與氫混合而檢查之，決無氮之生成，即使通以電氣火花，亦僅能生成少量之氮，可知氮與氫化合之不易。

氮合成法之成功，觸媒研究之發達實有以促成之，蓋氮既為氮氫之化合物，決無不能合成之理，然而不易直接化合者，無非化合速度與化合條件之關係而已，故必先有適當之觸媒，乃能促進其化合速度。

經若干學者研究之結果，知氮與氫之化合成氮，為可逆反應，且為發熱反應，如用方程式表之，則略如下式：



即 1 體積之氮氣與 3 體積之氫氣化合，可以生成 2 體積之氮，同時發生若干熱量。前於討論勒挾特黎葉氏定理時，吾人知“決定平衡狀態之外界的條件如發生變化，則平衡即向打消此變化之方向移動”。今氮之合成既為減少體積之反應，故如反應進行中加以高壓，則大足以促進氮氫化合之速度，其理甚明。

又氮與氫在低溫時，雖不易發生化合反應，然既為發熱反應，如溫度太高，必反足以促進氮之分解，此又由勒挾特黎葉氏定理可

以知之。

因此哈勃氏法，於觸媒、高壓及適宜之溫度三問題，均特別注意。

哈勃氏法係使氮與氫之混合氣體，於 200 氣壓及 500°C 之條件下，經過鐵等之觸媒，一部分之氣體即化成氨。於是使混合氣體與氨分離，而循環反應，即可得大量之氨。其工程概要略如下圖。

哈勃氏法概要：

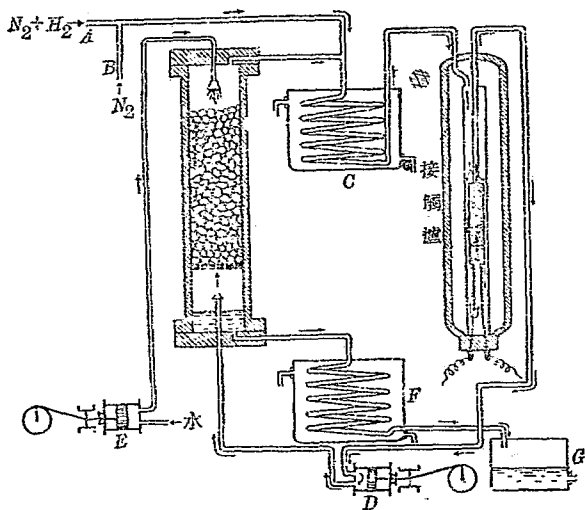


圖 85. 氨之合成法

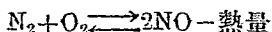
- A. 用 200 氣壓之高壓，以 1:3 之體積比率，將氮與氫由 A 導入裝置中。
- B. 由 B 導入由液體空氣分出之氮氣，加入於混合氣體中，以調節氮氫之比率，使之正確。
- C. 使混合氣體先經過凝縮器 C，乃導入於接觸爐中。
接觸爐 用電熱接觸爐中之觸媒至 500°C ，混合氣體通過觸媒

時，一部分即化合成氨。

氨吸收塔 用壓縮唧筒 D，將氨與混合氣體壓入吸收塔中。另用壓縮唧筒 E，將清水由塔頂噴入塔中，氨即被吸收而成氨水，經過凝縮器 F 而導入於貯藏器 G 中。混合氣體則由塔頂流出，仍得循環利用。

207 氮之直接氧化法

氮與氧之混合氣體，在常溫亦並無反應，故氮氣不易直接氧化。然吾人如就平衡之理論觀之，則亦非絕對不可能。經多數學者之研究，知氮之氧化為吸熱性之可逆反應，如以方程式表示之，則略如下式：



由上式觀之，可知反應之前後，氣體之體積並無增減，故吾人不能以壓力變更其平衡。其惟一之可能性，只在熱量一項。氮與氧之化合為吸熱反應，故吾人可用高熱以促進之。但在非常高溫生成之氧化氮，缺乏安定性，故必須有適當之方法以處理之。

關於氮之直接氧化，其理論的研究，及工業的裝置，歐美學者發明甚多。但在工業上已成功之方法，則以挪威之貝克蘭(Birkland)氏與愛迭(Eyde)氏所發明之方法為最著名，世稱為貝克蘭愛迭氏法(Birkland-Eyde process)。

貝克蘭愛迭氏法，係使空氣急速通過強烈之電弧(溫度在 3200°C 以上)加熱，空氣中一部分之氮與氧即化合而生成氧化氮(NO)，乃將混合氣體導出而急冷之至 500°C 以

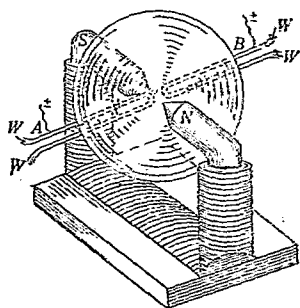
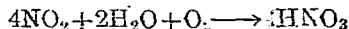
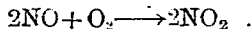
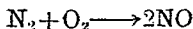


圖 86. 氮之直接氧化法

下。如是，氧化氮即無分解之餘暇，且更被空氣中之氧所氧化，而成過氧化氮 (N_2O_2)，乃導入噴水之吸收塔，而使之溶於水中，即成硝酸之水溶液。



貝克蘭愛迭氏法工程概要

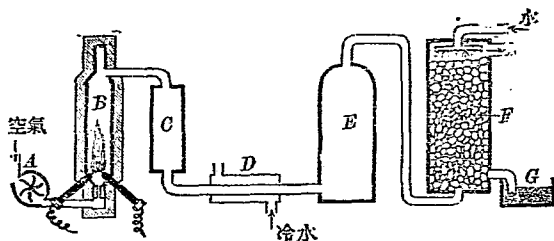


圖 S7 用貝克蘭愛迭氏法製硝酸之裝置。

- A. 為送風機，將空氣送入電爐中。
- B. 為電爐，電爐之內容略如圖 S7，電極 A, B 為二銅管，管中通入冷水以冷卻之而免損壞。N, S 為強力之電磁石，可將電弧展開成圓盤狀，以擴大反應之面積。
- C, D. 為冷卻裝置，防止 NO 之分解。
- E. 為氧化室，NO 入此室中，即與空氣中過剩之氧化合成 NO_2 。
- F. 為吸收塔，清水由塔頂噴入，以吸收由 E 導入之 NO_2 使成硝酸。
- G. 為硝酸貯藏器。

問 題

1. 雨水中常含有微量之硝酸，問其生成之理由如何？

2. 氧化亞氮之製法如何?氧化亞氮與氧氣如何鑑別?
3. 由 10 克之智利硝石,可製得若干硝酸?
4. 試由氧化氮之分子式,計算其對於氧氣之比重。
5. 氧化氮與空氣接觸,則變爲過氧化氮,問一升之氧化氮,全變爲過氧化氮時,約需要空氣若干升?
6. 空中氮之固定法如何?試略述之。

第二十章 磷砒銻鉍及其化合物

(一) 磷及其化合物

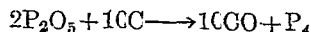
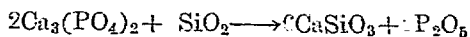
208 磷之發見及所在

磷(Phosphorus P_4) 爲 1669 年德人布藍德(Brand)氏於蒸發尿時之殘渣中發見之。1770 年錫烈(Scheele)氏等又於脊椎動物之骨中發見之。

天產之磷礦石多爲鈣鋁鐵等之磷酸鹽。脊椎動物之骨，約含有 1% 之磷。腦與神經系統中亦含有之。

209 磷之製法

工業上製磷之法，係將磷酸鈣礦石與砂(二氧化矽 SiO_2)及焦煤放入特製之電爐中，加熱至 $1300^\circ - 1400^\circ C$ ，磷即游離而揮發，導入水中凝固之即得固體之黃磷(Yellow phosphorus)



工程概要：

A. 磷酸鈣與砂及焦煤之混合物由爐頂之漏斗放入，

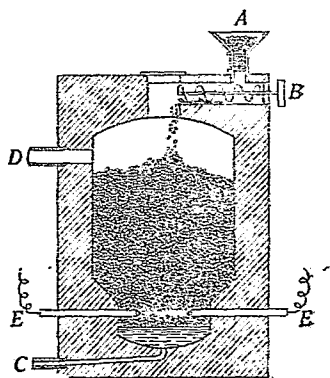


圖 88. 工業製磷法

- B. 混合原料再由螺旋器 B, 推入爐中。
 C. 磷汽及一氧化碳由 C 孔放出, 導入水中, 磷即凝固。
 D. 爲爐渣之取出口, 矽酸鈣(CaSiO_3) 卽由此取出。

黃磷之性質 黃磷爲淡黃色半透明之蠟狀固體。其融點爲 44.1°C , 沸點爲 280.5°C , 比重爲 1.83。放置於空氣中則發類似大蒜之臭氣。不溶於水, 而能溶於二硫化碳中。在空氣中之發火點, 僅 60°C 左右, 能由緩慢之氧化而自然發火, 故須放入水中以保存之。黃磷性甚毒, 而在常溫亦能發生少量之汽, 人如吸之過多, 往往陷於不治之症, 火柴工人常患之; 重 0.15 克之磷, 卽能使人喪失生命, 故不可不慎也。

黃磷之化學的性質極活潑, 能與鹵族各元素直接化合。在空氣中點火, 卽與氧化合而生成五氧化二磷。黃磷在常溫之空氣中, 常不斷發生青色之磷光 (Phosphorescence), 在暗處視之頗屬明瞭, 此爲磷在空氣中緩慢氧化之一種現象。磷在常溫時之分子式爲 P_4 。

210 赤磷

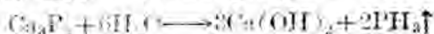
黃磷如與空氣隔絕而加熱至 $250^\circ\text{—}300^\circ\text{C}$ 而徐冷之, 卽變爲赤色粉末, 稱爲赤磷 (Red phosphorus)。

赤磷爲黃磷之同素異形物。其性質與黃磷大異。化學性不活潑, 故在空氣中無自然發火之慮, 但能點火, 其發火點爲 265°C , 其比重約爲 2.1—2.3, 其融點在 $500^\circ\text{—}600^\circ\text{C}$ 之間, 無臭無毒, 不溶於二硫化碳, 而能溶於三溴化磷 (PBr_3) 中。赤磷不發磷光。如加熱至 300°C 以上, 使之蒸發成氣體而急冷之, 卽成黃磷。

211 磷化氫

磷與氫之化合物, 最普通者爲氣態磷化氫 (Gaseous hydrogen phosphide PH_3), 又稱爲磷氫或磷毒氣 (Phosphine)。其製法有二:

(1) 加水於磷化鈣 (Calcium phosphide, Ca_3P_2) 以製之。



(2) 加黃磷於氫氧化鉀之濃溶液，加熱以製之。



次磷酸鉀

【實驗58】磷毒氣之製造 裝置如圖 89 取黃磷數片，與氫氧化鉀之濃溶液放入小燒瓶中，以配有二導管之橡膠塞緊閉瓶口，以一導管連結於氫氣發生瓶，通入氫氣，以驅盡燒瓶中之空氣，另一導管則插入水槽中。然後將通氫氣之導管緊閉，將燒瓶徐徐加熱，即發生磷毒氣，自水槽逸出，至水面上與空氣接觸，即發火而生成白烟環。

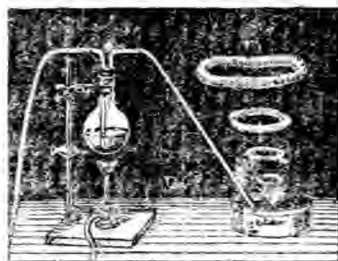


圖 89 磷毒氣之製法

【注意】實驗完畢後，仍須將瓶內氣體用氫氣通過，以免開瓶時發火。

磷毒氣為無色而有異臭之猛毒性氣體。製時因有二磷化四氫，一名液態磷化氫 (Liquid hydrogen phosphide P_2H_4) 之汽同時發生，故遇空氣即發火。磷毒氣不溶於水，在空氣中燃燒即生成五氧化二磷。

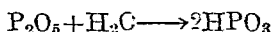


212 五氧化二磷

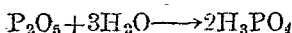
磷在空氣中燃燒即生成五氧化二磷 (Phosphorus pentoxide P_2O_5)。



五氧化二磷為白色粉末狀物質，吸濕性極強。溶於水中，即成磷酸，故又稱為磷酸酐(Phosphoric anhydride)。五氧化二磷與水構成之磷酸有數種，使五氧化二磷溶於冷水時即生成偏磷酸(Metaphosphoric acid HPO_3)。



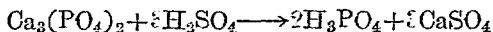
溶於沸水中即生成正磷酸(Ortho-phosphoric acid H_3PO_4)。



213 磷酸

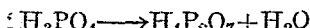
磷有三價與五價之兩種原子價；又因與水分子結合之多寡，而能構成多種之磷酸。其最重要者為正磷酸，偏磷酸及焦磷酸(Pyrophosphoric acid, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。

(1) 正磷酸 普通所謂磷酸，均指正磷酸而言。將五氧化二磷通入於沸水中而成。又骨灰或磷灰石等之磷酸鈣與適量之硫酸混合攪拌之，濾去不溶性之硫酸鈣，亦得磷酸。



普通市售之磷酸，為磷酸之水溶液。如以鉑質皿盛磷酸之水溶液，在 150°C 以下，減壓蒸發之，即得無色透明之結晶，此即純磷酸也。純磷酸之融點為 41°C ，有潮解性，易溶於水，其電離度較小，故非強酸。

(2) 焦磷酸 正磷酸加熱至 213°C ，由二分子之正磷酸失去一分子之水，即成此酸。亦為無色透明之固體。



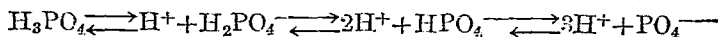
(3) 偏磷酸 將正磷酸或焦磷酸強熱之，可得此酸。將偏磷酸加熱則熔而可伸為絲狀，冷則凝成冰狀，故亦稱冰磷酸(Glacial phosphoric acid)。普通則由第二磷酸銨加熱製之。



偏磷酸亦為無色透明之固體。

214 磷酸鹽

正磷酸為三鹽基度酸，其在水中之電離狀態，略如下式：

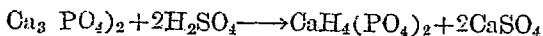


因此磷酸能構成三種鹽類如下：

- (1) 第一磷酸鹽 $\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等，
- (2) 第二磷酸鹽 $\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 等，
- (3) 第三磷酸鹽 $\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 等。

215 磷酸肥料

磷為構成動植物等有機體之重要成分。故耕作之土壤，必須施以磷肥，以補充土壤中營養分之不足。天然產之磷灰石以磷酸鈣 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 為主成分，雖含磷甚富，但不易溶於水，不能直接充肥料之用，惟如混以適量之硫酸而攪拌之，則可製成可溶性之磷酸氫鈣，可充肥料之用。



磷酸氫鈣 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 與硫酸鈣之混合物，即可作為肥料而販賣之，稱為過磷酸鈣 (Calcium superphosphate)，為現今重要人造肥料之一。

(二) 砷及其化合物

216 砷

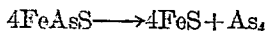
砷 (Arsenic As) 之化合物，吾國自古代即已知之，本草綱目載有砒石與雄黃，砒石又稱信石，產於信州故名。其純者稱為砒霜，實即三氧化二砷 (As_2O_3) 也。雄黃又稱石黃，吾國自古即用為醫藥，並

用爲驅蟲劑，其組成爲三硫化二砷(As_2S_3)。

天產之純砷爲灰色結晶，或爲黑色玻璃狀物，但不多見。常見者多爲砷之硫化物如雞冠石 (Realgar As_2S_2)，雄黃 (Orpiment As_2S_3) 及硫砷鐵礦 (Arsenopyrite, $FeAsS$) 等是也。產於我國者以雞冠石及雄黃爲多，雲南之大理及蒙化兩縣均產之。

217 砷之製法

製砷之法，可將硫砷鐵礦放入密閉器中，隔絕空氣加熱，砷即昇華。



或用砷石與炭末混合加熱，砷即還原而昇華。

218 砷之性質

由上述方法製成之砷爲灰黑色結晶，性脆而有金屬光澤，其比重爲 5.727 ($14^\circ C$)，稱爲金屬砷。金屬砷如隔絕光線，用液體空氣冷卻之即變爲黃色，其比重爲 2.3 ($18^\circ C$)，稱爲黃色砷，黃色砷如加熱至 360° 以上，即仍變爲金屬砷。故金屬砷與黃色砷爲同素異形物，正如磷有黃磷、赤磷之別也。砷在常壓加熱即易化爲黃色之汽，由汽密度而測定其分子量時，其分子式應爲 As_4 。在空氣中加熱，則燃燒而生成三氧化二砷，有大蒜之臭氣。砷與砷之化合物均有毒。砷能與他種金屬製成合金，鉛中混以少量之砷而製成合金，即可減低其融點，而增加其硬度。普通槍彈即由此種合金製成者也。

219 砷化氫

砷之化合物，遇初生態之氫，即還原而生成砷化氫。

【實驗59】 砷化氫之生成及砷之檢驗法 裝置如圖 90，瓶中放入少許鋅粒，由漏斗注入稀硫酸即發生氫氣，使之經過氯化

鈣之U字形管以乾燥之，待空氣排盡後，即可在導管之尖嘴上點火，此時可取少量之氧化砷，先使之溶於極少量之鹽酸中，然後由漏斗傾入瓶中，尖嘴之火焰即立變青白色，此時可取冷磁皿接近火焰試之，則磁皿底上有灰黑色

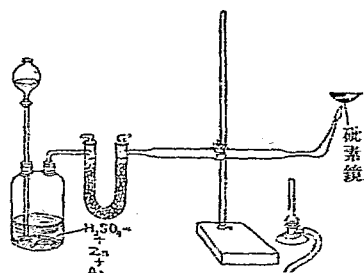
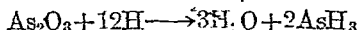


圖 90. 砷之檢驗法

物質附着，稱為砷鏡。又在玻管之細處加熱，亦生成灰黑色砷鏡，附而細管內面。此均為砷存在之明證。

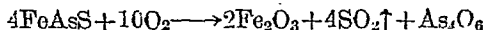
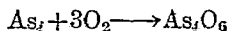
以上之實驗，稱為馬許氏驗砷法 (Marsh's test)，砷之化合物先被氫還原而生成砷化氫。



砷化氫自玻管細狹處受熱即分解，而砷游離，故生砷鏡。砷化氫在空氣中能燃燒而生成三氧化二砷，但如遇冷而燃燒不完全時，砷亦游離而生成砷鏡。砷化氫為猛毒性之氣體。

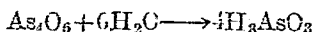
220 三氧化二砷及亞砷酸

砷及含砷化合物，在空氣中燃之即生成白色結晶狀之粉末，即為三氧化二砷 (Arsenic trioxide As_2O_3)，又稱白砷 (White arsenic)，我國稱為砒霜。砒霜在常溫時，其分子式為 As_4O_6 ，在高溫時為 As_2O_3 。

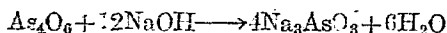
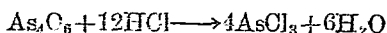


亦有天然產出之三氧化二砷，即本草綱目所稱之砒石也。砒霜性甚毒，僅稍溶於水，呈弱酸性，因有亞砷酸 (Arsenous acid H_3AsO_2)

生成也。故三氧化二砷，又可稱為亞砷酸酐(Arsenious acid anhydride)。



砷霜遇強酸，則其作用頗似金屬氧化物，能構成砷之鹽類；但遇強鹼類，則其作用又與非金屬氧化物無異，能生成亞砷酸鹽。例如，砷霜溶於濃鹽酸，即生成三氯化砷(Arsenic trichloride AsCl_3)；但如溶於氫氧化鈉之溶液中，則生成亞砷酸鈉(Sodium arsenite Na_3AsO_3)。



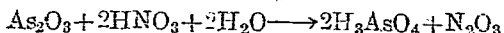
故砷霜實兼有金屬氧化物及非金屬氧化物之兩種性質。此種化合物，吾人特稱之為兩性化合物(Amphoterie compounds)。

亞砷酸鹽之酸性溶液中，如通以硫化氫，即生成三硫化二砷(As_2S_3)之黃色沉澱。

砷霜可用為驅蟲劑及防腐劑。

221 砷酸

砷霜與硝酸共熱，即生成砷酸(Arsenic acid H_3AsO_4)。



砷酸亦如亞砷酸，雖為酸而亦略帶鹼性。其性質與磷酸相似，加熱至 180°C 即脫水而生成焦砷酸(Pyroarsenic acid $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$)；更強熱則又脫水而生成偏砷酸(Metarsenic acid HAsO_3)；更強熱之，則生成白色固體之五氧化二砷(Arsenic pentoxide As_2O_5)，即砷酸酐(Arsenic acid anhydride)也。

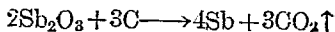
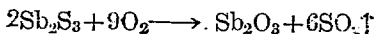
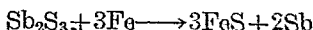
(三) 銻及其化合物

222 銻(Antimony Sb)

我國為世界著名之產銻國。且自古代即知用銻，自漢以降，凡銅製武器如劍，戈，簇等物中，大多含銻。又鑄造之鐘鼎及貨幣中亦往往含銻。天產之銻礦，最重要者為輝銻礦(Stibnit Sb_2S_3)，湖南長沙、寶慶、岳州所產最富，冠於世界。

223 銻之製法及性質

輝銻礦混以鐵屑，加熱使溶解，銻即游離，或先取銻礦在空氣中焙之，使成氧化銻，然後混以炭末加熱，銻即還原。



銻為灰白色金屬，性脆有金屬光澤，比重為 6.71—6.86，融點為 629.2°C ，沸點為 1437°C 。

銻在常溫甚安定，與空氣無反應，惟在空氣中加熱，則燃燒而生成三氧化二銻(Sb_2O_3)。燃銻於氯氣中，則生成五氯化銻(SbCl_5)；溶銻於濃鹽酸中，則生成三氯化銻(SbCl_3)。

銻與他種金屬，可製成種種之合金。已熔之銻，凝固時其體積常略膨脹，故印刷用之鉛字，常用銻錫鉛之合金以製之，即得鮮明之鉛字。普通鉛字合金約含銻 15—25%，錫 10—21%，鉛 75—55%，稱為活字金(Type metal)。

224 銻之化合物

銻亦有三價及五價兩種化合物。銻化氫(Hydrogen antimonide SbH_3)之製法與砷化氫同，性質亦相近似，亦為有毒而有特臭之氣體。銻化氫對於馬許氏試驗，其作用亦如砷化氫，能生成灰黑色之銻鏡，但銻鏡少光輝，且不能溶於次氯酸鈉(NaClO)之溶液中，而砷鏡則能溶於次氯酸鈉溶液中，故能互相識別。

銻之氧化物有三氧化二銻(Sb_4O_6)，四氧化二銻(Sb_2O_3)及五氧化二銻(Sb_2O_5)之三種，均為固體，前二者色白，後者色黃。

(四) 鉍及其化合物

225 鉍 (Bismuth Bi)

鉍為稀有之金屬，故古代無人注意及之。在十五世紀已有關於鉍之記載；但鉍之冶金，則始於十九世紀之初。天產者有單質之自然鉍，含鉍鑛石則有輝鉍鑛 (Bismuth glance Bi_2S_3) 及鉍氧鑛 (Bismuth ochre Bi_2O_3) 等。

鉍性易融，故含有鉍之鑛石，如加熱而傾斜之，則熔解之鉍即流出而與土石分離。但自鉍鑛取鉍，則須先焙鉍鑛，使鉍成氧化物，然後與木炭共熱使之還原。

鉍為銀白色固體，微帶紅色，性脆而有光澤，比重為 9.823，融點為 $286.3^{\circ}C$ ，沸點為 $1420^{\circ}C$ 。

鉍不能與氫化合。鉍之氯化物只有三氯化鉍 ($BiCl_3$) 一種，使鉍溶於王水中即可生成，為白色之結晶。鉍為金屬性元素，故除氧化物及硫化物外，能與酸構成鹽類，如硝酸鉍 (Bismuth nitrate $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) 之類。

鉍與他種金屬能製成易於熔解之合金，其鹽類可供醫藥之用。

(五) 氮族元素概觀

氮、磷、砷、銻、鉍其性質互相類似之點頗多，故總稱為氮族元素。但此族元素隨原子量之增加，(參看原子量表) 而性質漸由非金屬性遞變為金屬性。例如，氮為無色氣體，磷為蠟狀固體，砷為有金屬光澤之固體，銻鉍則在外觀上純然為金屬。又就其化學的性質言之，氮與磷純然為非金屬性元素，其氧化物與水結合即成酸類，

而磷酸之酸性較硝酸爲弱；砷銻二元素則兼有非金屬與金屬之性質，其氧化物與水結合時，兼有酸鹼之兩性；至於鉍元素則全然爲一金屬性物，其氧化物已不能構成酸類矣。

問 題

1. 赤磷與黃磷互相變易之法如何？
2. 鈉之貯藏須用石油，磷之貯藏則用水，其理由何在？
3. 砷之特性如何？與磷比較之，其性質有何異同？
4. 試計算磷酸鈣($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)中之磷含量。
5. 何謂兩性化合物？試舉例說明之。
6. 有砒霜 10 克溶於稀鹽酸中，通以硫化氫，使完全成爲硫化砷，試計算其重量若干？

版權所有
翻印必究

中華民國卅十五年七月四版

高中·新化學 (全二冊)

上冊實價國幣

外埠酌加運費匯費

編者	魏福嘉
著者	李煜瀛
發行人	世界書局
出版者	世界書局
發行所	世界書局

發行所 上海及各省 世界書局

