

# 工程化學

(工學院普通化學)

陳嗣虞 金松壽 合著

李 壽 恆 審訂

中國科學圖書儀器公司

出版

# 工 程 化 學

(工學院普通化學)

陳嗣虞 金松壽 合著

李 壽 恆 審 訂

中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

出 版

## 前 言

工程化學爲工學院的基本課程，目的要使工學院的學生在一學期中修畢，而能得到工程方面的化學基本知識，並能施諸實用。還要充實工程材料學的理论基礎，以便對物質的構造，性質與變化能充分瞭解。

工程化學的內容，當然要敘述工程方面所接觸到的問題，如水之處理，金屬之腐蝕及防止等等。工程方面所常用的材料如金屬，合金，橡皮，燃料，潤滑劑，絕緣體，及水泥……等等，亦均應論及。但決不是工業化學或工程材料學。工程化學既是一種基本課程，應該敘述各種物質爲何有這種性質與發生變化的原理；使學者以後對於工程材料學內所提及的，及將來工作時所遇到的問題不僅知其然並可知其所以然。到了工作崗位後，爲精選及改善各種材料，或解決實際工程問題時，可有充分把握。

本書編著的方針，是以理論爲經，實用爲緯。第一，第二，兩章解釋物質之構造，物理性質與構造之關係，物質化學變化之類別與途徑。第三章簡述化學反應之速率及化學平衡。第六章釋明物質之溶解度及溶液與膠體溶液之性質。第七章爲電與物質變化之關係。第十章在合金通論內敘述混合物之性質，及各種平衡相圖。這幾章爲基本理論的骨幹。物體與構造關係的理論如何施諸實用詳見於第五章(水)，第九章(純金屬及晶體性質)，第十三章(矽的化學，包括非金屬建築材料)及第十四章(有機化學，包括潤滑劑，

有機塑料，橡皮)等各章中。至於各類化學變化之途徑，速率，及平衡等理論的實際應用，分別詳論於第四章(燃燒)，第五章(水之處理—游子反應)，第八章(金屬之腐蝕及防止)，第十一章，第十二章(金屬及合金分論)及第十四章(有機化學——各類型分子反應)等各章中。

這樣安排教材的意義，是將理論與實際互相配合，並可成一較完整的系統，使不致為碎片的常識而成爲一貫的有用知識。

本書與一般普通化學不同：第一，盡量利用學生已有的高中化學基礎，內容避免重複，用綜合敘述，理論連繫實用的方式，使學生將原有的化學知識融會與鞏固起來；這樣方可在一學期中學畢。因爲工學院專業課程很繁重，要費較多時間於化學課程是不可能亦是不需要的。第二，本書各章所述的事項，所舉的例題，甚至每章的習題，均與工程有關。即闡釋反應速率及化學平衡與理論所需舉的例子亦是工程上的問題。這樣可使學生集中注意力於實際問題，不致學了化學有茫然無用之感。

本書原係編著者在浙大講授工程化學時的講義，經同事及同學之慫恿，並承工學院院長李壽恆教授代爲審訂，始敢問世。不敢說是我們在這一方面努力的成績，實在有拋磚引玉的意思。限於我們二人的學識與經驗不足，漏誤之處不免很多，希望教師專家們對於本書多多指正，以便改善。

最後希望教師及同學們在不斷的教學經驗中，工程師們在實際的工作中，所發現或遇到的有關工程方面的化學問題多多賜教，以便再版時加以補充及修正。

# 目 錄

第一章 元素及週期表.....	I
物質的基本構造.....	1
原子核與同位素.....	2
原子量.....	3
阿佛加德羅氏數.....	4
元素性質的週期性.....	4
元素的分類及週期表.....	5
週期表的應用.....	9
第二章 純物的性質與結構.....	13
化學鍵.....	13
(1) 合價鍵.....	13
(2) 游子鍵.....	14
(3) 金屬鍵.....	15
分子間的力.....	16
純物的性質與構造.....	17
固體之性質.....	19
(1) 硬度.....	19
(2) 強度.....	20
(3) 彈性.....	21
(4) 熱膨脹.....	21
液體之性質.....	22
黏度.....	22
表面張力.....	23
濕潤力.....	24
比熱.....	24
氣體之性質.....	25
完全氣體方程式.....	25
真實氣體.....	27
純物的化學性質.....	27
第三章 反應速度及化學平衡.....	35
影響反應速率的因素.....	35
(1) 濃度與接觸面.....	35
(2) 溫度的影響.....	38
(3) 觸媒.....	40
(4) 物質之本性.....	41
(5) 其他因素之影響.....	42
化學平衡定律.....	43
安定平衡與准安定平衡.....	44
不均態物系中的平衡.....	45
影響化學平衡之因素.....	48
(1) 濃度的影響.....	48
(2) 壓力的影響.....	48
(3) 溫度的影響.....	48
勒沙特利爾原理.....	49
第四章 熱化學與燃燒.....	52
(一) 熱化學.....	
化學變化與熱量的關係.....	52
熱學原理.....	53
(二) 燃 燒.....	

碳的燃燒.....54	火燄的溫度與性質.....61
完全的燃燒.....55	燃燒的防止與消滅.....63
過量的空氣及熱量的損失.....56	(三)燃料
燃燒的速度與產生之溫度.....57	固體燃料.....64
氣體之燃燒.....58	液體燃料.....67
燃燒的速度與爆炸.....59	氣體燃料.....71

## 第五章 水及水的處理.....76

水之組成及重要性.....76	水的雜質與工程上的關係.....84
水的物理性質：沸點及冰點.....76	水中雜質對鍋爐的影響.....85
水的化學作用.....80	水之處理.....87
pH 值對鍋垢形成之影響.....83	阻止腐蝕的處理.....90

## 第六章 溶液及膠體溶液.....93

### (一)溶液

混合物，溶液及膠體溶液.....93
溶液的種類.....94
溶液濃度之表示法.....94
溶解度.....95
溶解度與壓力的關係.....100
溶解度與溫度.....101
其他溶質對溶解度的影響.....103
一種溶質在二種溶劑間的分配.....104
溶液之性質及變化.....104
(1) 溶液之蒸汽壓.....105
(2) 溶液之沸點.....106

(3) 溶液之凝固點.....106
(4) 溶液之滲透壓.....108

### (二)膠體溶液

膠體溶液與膠體.....108
膠體溶液的種類.....109
膠體溶液之性質.....110
(1) 吸着性.....110
(2) 化學性.....111
(3) 帶電性.....111
(4) 光學性.....112
膠體溶液之製備.....112
膠體溶液之凝結及分離.....113

## 第七章 電化學.....115

電化學原理.....115	蓄電池.....120
標準電位.....116	電解.....121
化學變化的當量與電量之關係.....118	分解電位.....123
電池.....118	電煉及電鍍.....125
乾電池.....119	電解整流器.....126

## 第八章 金屬之腐蝕及防止..... 130

(一)金屬腐蝕之原因	隔離金屬與侵蝕物的接觸..... 141
直接的化學腐蝕..... 130	(1) 阻止劑的應用..... 142
(1) 化學藥劑的侵蝕..... 130	(2) 層膜的被覆..... 143
(2) 大氣之腐蝕..... 132	氧化物膜層法..... 143
間接的電化侵蝕..... 137	表面磷化法..... 144
(1) 簡單的代替作用..... 137	表面氮化法..... 144
(2) 金屬在中性鹽類及酸性溶液	油漆法..... 145
中的腐蝕作用..... 137	油漆的種類及性質..... 146
(二)金屬腐蝕的防止	金屬蔽覆法..... 148
金屬本性的改善..... 140	電化屏保護法..... 159

## 第九章 純金屬通論..... 151

晶體系統..... 151	金屬之冶鍊..... 159
金屬晶體構造..... 151	(1) 礦石之濃集..... 159
金屬之機械性與構造關係..... 154	(2) 金屬之還原..... 160
同素異晶體..... 157	(3) 金屬之精煉..... 163
金屬之存在..... 158	

## 第十章 合金通論..... 166

固體溶液..... 166	二相及多相合金..... 175
(1) 固體溶液之型式..... 166	合金之組織..... 176
(2) 固體溶液之性質..... 167	合金相圖..... 177
金屬間化合物..... 172	

## 第十一章 金屬及合金分論(一)..... 182

(一)鋼及鐵	矽..... 188
純鐵之性質..... 182	錳..... 189
生鐵及鍊鐵..... 184	鎳..... 189
鋼..... 186	鈷..... 190
熱處理..... 187	鉻..... 190
(二)用來製造合金鋼之元素及性質	

鉍.....	190	氫.....	191
鎊.....	191		
<b>第十二章 金屬及合金分論(二)</b> .....	<b>193</b>		
銅.....	193	錫.....	198
黃銅.....	194	鉛.....	199
青銅.....	194	銻及銻.....	199
鉛青銅.....	195	鋁.....	200
含鉛青銅.....	195	鎂.....	201
銀及金.....	196	鉍.....	202
鋅.....	196	鹼土金屬.....	203
鎳.....	197	鹼金屬.....	203
汞.....	197		
<b>第十三章 矽的化學</b> .....	<b>204</b>		
矽化物.....	204	陶瓷類.....	211
二氧化矽.....	205	玻璃.....	214
矽酸鹽與矽酸鹽礦物.....	206	搪瓷.....	215
架橋礦物類.....	207	水泥.....	216
層片礦物類.....	208	水泥之侵蝕及防止.....	218
纖維礦物類.....	209	混凝土.....	219
矽酸鹽之應用及製造.....	209	特種水泥.....	219
<b>第十四章 有機化學</b> .....	<b>221</b>		
有機化合物.....	221	醇類及醚類.....	230
烴類.....	223	鹵代烴類.....	232
潤滑油.....	224	胺類.....	233
未飽和烴類.....	226	醛類與酮類.....	233
橡膠.....	227	塑料.....	235
合成橡膠.....	228	酸類及脂類.....	238
芳烴.....	229	纖維.....	240
<b>附錄 表一 國際原子量</b> .....	<b>243</b>		
<b>表二 原子內電子之分佈</b> .....	<b>244</b>		



## 第一章

# 元素及週期表

1-1 物質的基本構造 精密地去觀察各種物質，無論是無機的抑或有機的，可知牠們都是許多純物<sup>(1)</sup>構成，或者是若干純物的混合物<sup>(2)</sup>，這些純物在一定的狀況下有一定的性質。再精密地去分析千萬種不同的純物，得知牠們都是由 96 種不同性質的基本粒子——稱爲原子<sup>(3)</sup>——中的任何幾種，按照不同的比例化合而成。由某一種原子所代表的純物即稱爲元素<sup>(4)</sup>，所以亦可以說世界上的物質皆由 96 種不同的元素所構成。

依近代物理及化學方面研究的結果，知道各種原子皆有一個原子核<sup>(5)</sup>，是帶正電荷的。原子的質量差不多全集中在核內。在核的周圍繞轉着一層層的電子，好像太陽系由許多行星繞行着太陽一樣。外面電子的總數等於核內的正電荷。依現在所知，不同的原子有不同的原子核。96 種原子核含有不同整數的單位電荷(自 1 至 96)。各該原子核所含的電荷數即稱爲該元素之原子序數<sup>(6)</sup>。

電子在核外的繞行依能量的不同，自內向外可看作一層層的排列，這些層列可稱之爲 K, L, M, N, O, P, Q 等。各層能容的最多電子數爲  $2 \times 1^2$  (K 層),  $2 \times 2^2$  (L),  $2 \times 3^2$  (M),  $2 \times 4^2$  (N) ... 等。每一大層的電子按照牠們能量的稍微差異，又可分爲若干小層<sup>(7)</sup>，

(1) substances (2) mixtures (3) atoms (4) elements

(5) nuclei (6) atomic number (7) sub-shells

稱爲 s, p, d, f 等。今將各種原子之電子排列<sup>(1)</sup>，列於附錄表二，以供參攷。元素的性質與牠們原子的構造有着密切關連。

原子最外層的能量比較少，最容易受到外界的影響而產生變動。幾乎一切的化學變化都是這些最外層(有時亦可以是次外層)電子移動的變化，所以這些電子可說是最重要的，牠們稱爲價電子<sup>(2)</sup>。

**1-2 原子核與同位素** 原子核是否可分爲更小的質點呢？現在已知原子核是可以分裂的，若干種大而不穩定的原子核如鈾，釷，鏷，鈾等且能自動分裂成較小的質點。有時此種分裂且有一部份物質轉變爲能<sup>(3)</sup>，其數量之巨大，遠非平常化學變化所放能量可比擬。像高爾夫球那麼大的一磅鈾，如果發生分裂，所放出的能量可以和 200,000 加侖汽油相等。科學界與工程界若能對這種原子能<sup>(4)</sup>善加利用與控制，對人類的供獻將是極端的偉大。迄今爲止，已知的物質最基本質點<sup>(5)</sup>有下列七種：

質子 <sup>(6)</sup>	帶單位正電荷	質量* 1.00758
中子 <sup>(7)</sup>	中 性	1.00897
正介子 <sup>(8)</sup>	單位正電荷	0.1
負介子 <sup>(9)</sup>	單位負電荷	0.1
正電子 <sup>(10)</sup>	單位正電荷	0.000548
負電子 <sup>(11)</sup>	單位負電荷	0.000548
微中子 <sup>(12)</sup>	中 性	0.0005

\* 質子即平常的氫原子核。上面質量係以  $O^{16}$  的質量爲 16.0000 時的相對量。

- (1) electronic configuration      (2) valence electrons  
 (3) energy      (4) atomic energy      (5) elementary particles  
 (6) proton      (7) neutron      (8) positive meson  
 (9) negative meson      (10) positron      (11) electron  
 (12) neutrino

雖然如此，目前大家認為原子核為質子與中子組成，這種觀點亦尚無多大錯誤。牠們怎樣構成原子核迄今尚不明瞭。96種元素有不同的原子序數即由於有不同的質子數所致。每種由相同質子數及不同的中子數（數目相差不大）所構成的原子核，雖然有不同的質量，但因為有相同的原子序數，因而所構成的原子有相同的核外電子及化學性質，這些屬於同一元素而有不同質量的原子稱為同位素<sup>(1)</sup>。平常無論在何處找到的某一元素，其所含各同位素的成分比例均相同。

**1-3 原子量**<sup>(2)</sup> 不同原子有不同的質量，一種元素雖常含有幾種不同質量的同位素，但因為同位素的成份比例差不多不變，所以亦有一定的平均質量。若以氧元素的平均質量定為 16，則其他各元素的相對質量（如氫為 1.008，氯為 35.5）即稱為元素的化學原子量。此種相對質量，單位當然是任意規定的。若以氧的原子量為 16 克，則氫原子量為 1.008 克。此種以克為單位的原子量稱為克原子量<sup>(3)</sup>。化學變化（核變化除外）都是整個原子參與變化的，故變化前後的重量關係常可應用原子量來計算，所以原子量是很重要的，今附列書後。在平常化學變化，原子核是不會破裂的，故原子量亦不會有任何變化，因而變化前後的物質質量並不減少，這稱為物質不滅定律。產生或反應的化合物均含有一定數目的整個原子，故有一定的重量比例，這便是定比定律<sup>(4)</sup>。

(1) isotopes

(2) atomic weights

(3) gram atomic weights

(4) Law of definite proportion

1-4 阿佛加德羅<sup>(1)</sup>氏數 各元素之絕對原子量究為多重？或 1 個克原子量內含有多少的原子呢？既然原子量為相對的重量，則同為 1 個克原子量之任何元素應含有相同數字的原子。由各種實驗測定，知道每個克原子量重的任何元素所含的原子數  $N$  等於  $0.6023 \times 10^{24}$  此稱為阿佛加德羅氏數。因此只要各元素的克原子量除以  $N$ ，即可得到各該元素之絕對原子量。

1-5 元素性質的週期性 各種物質既為元素所構成，欲預測及瞭解物質的性質與變化，必須先明瞭各元素的性質。元素雖有 96 種，但若以牠們的原子序數大小而推進，則每間隔若干原子序數（如 2, 8, 18 等）後必遇到一個有類似性質的元素，此種間隔稱為週期<sup>(2)</sup>。因此可說元素的性質（如化學性、熔點、密度、膨脹係數等）為原子序數的週期性函數。此即為有名的週期律<sup>(3)</sup>。例如原子序數為 2 之氦，為惰性氣體，不能起化學變化，因為這樣鎂常在氫中銲接，牠又可用來充填氣球，與氧混合而供潛水者呼吸之用，以避免氮溶解於人體之血液（氮溶解度較少）內所引起之沉箱病，或供病人急救時深呼吸之用，可以減少病人肌肉之努力（因為氫有大的擴散性）。循原子序數前進，間隔 8 個元素後又遇到一惰性氣體氖<sup>(4)</sup>，用來製造氖虹燈（氖的導電性比空氣大 75 倍，氖燈光為橘紅色，與小量汞汽混合時光呈藍色）。因為氖虹燈的光線能透過重霧，所以用來指明路標及試驗摩托車內電火花塞。再間隔 8 個元素，又遇到一種惰性氣體，氬<sup>(5)</sup>，因為牠的不活潑與低的導熱性，所以用於填充燈泡，減低燈絲氧化速率，延長燈絲耐用時間，可使燈絲熱至較高

(1) Avagadro (2) periods (3) periodic law (4) neon (5) argon

溫度而有較白亮的光線。自氫以下，每間隔 18 個元素又有惰性元素氦<sup>(1)</sup>，氙<sup>(2)</sup>，再間隔 32 個元素又有一惰性氣體稱氡<sup>(3)</sup>。其性質均相類似。

由附錄表二上所示各元素的電子排列中，可以知道這些惰性氣體元素的電子排列很相類似，最外層均有 8 個電子，所以牠們的性質異常相像，均無與他物化合能力。從附錄表二又可明瞭每隔 2, 8, 8, 18, 18, 32 等原子序數後，終可遇到一些電子排列(外層及次外層)相像之元素，這便說明為什麼元素性質是原子序數的週期性函數。

**1-6 元素的分類及週期表** 依據週期律將類似的元素排列成組別<sup>(4)</sup>，則可得到各種週期表<sup>(5)</sup>，對工程化學上應用最方便的為下面長週期表<sup>(6)</sup>。

元素可按照牠們的類似性分為  $O, I_A, I_B, II_A, II_B, III_A, III_B, IV_A, IV_B, V_A, V_B, VI_A, VI_B, VII_A, VII_B, VIII$  等各族。同族的元素列在週期表的同一縱列內，牠們及牠們的相當化合物均有類似的性質，知道其中的一個即可約略推測同族中其他元素的性質。例如  $I_A$  族  $Li, Na, K, Rb, Cs, Fr$  等各元素中，我們熟知  $Na$  是極活潑的輕而軟的金屬，氧化物溶於水則成為強鹼性之  $NaOH$ ，因此亦可推知鉍( $Cs$ )鉀( $Rb$ )亦為活潑的輕金屬，牠們的氫氧化物  $CsOH, RbOH$  亦為強鹼。所以  $I_A$  族又稱為[鹼金屬]<sup>(7)</sup>。 $II_A$  族稱為[鹼土金屬]<sup>(8)</sup>，牠們的氧化物如  $MgO, CaO$  等的融點很高，均為極佳之

(1) krypton

(2) xenon

(3) radon

(4) groups

(5) periodic tables

(6) long periodic table

(7) alkali metals

(8) alkaline earth metals

週期表

化學

第一冊

週期數	金屬										非金屬																																												
	過渡金屬										鑿金屬																																												
	VIIA					VIII					IIB					III <sub>B</sub>					IV <sub>B</sub>					V <sub>B</sub>					VI <sub>B</sub>					VII <sub>B</sub>					VIII <sub>B</sub>														
1	Gp <sub>1A</sub> II <sub>A</sub> III <sub>A</sub> IV <sub>A</sub> V <sub>A</sub> VI <sub>A</sub> VII <sub>A</sub>										I <sub>B</sub>										III <sub>B</sub>					IV <sub>B</sub>					V <sub>B</sub>					VI <sub>B</sub>					VII <sub>B</sub>					VIII <sub>B</sub>									
2	Li <sub>3</sub> Be <sub>4</sub>																				B <sub>5</sub>					C <sub>6</sub>					N <sub>7</sub>					O <sub>8</sub>					F <sub>9</sub>					Ne <sub>10</sub>									
3	Na Mg																				Al <sub>13</sub>					Si <sub>14</sub>					P <sub>15</sub>					S <sub>16</sub>					Cl <sub>17</sub>					Ar <sub>18</sub>									
4	K Ca										Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu										Zn					Ga					Ge					As					Se					Br					Kr				
5	Rb Sr										Yt Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag										Cd					In					Sn					Sb					Te					I					Xe				
6	Cs Ba										* Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg										Tl					Pb					Bi					Po					At					Rn									
7	Fr Ra										Ac Th Pa U Np Pu Am Cm																																												

\* 位置為 15 個稀土元素 La(57) Ce(58) Pr(59) Nd(60) II(61) Sa(62) Eu(63) Gd(64) Tb(65) Dy(66) Ho(67) Er(68) Tm(69) Yb(70) Lu(71)

耐火材料，溶於水中亦有鹼性。III<sub>A</sub>, IV<sub>A</sub>, V<sub>A</sub>, VI<sub>A</sub>, VII<sub>A</sub>, VIII 及 I<sub>B</sub> 各族元素可稱為[過渡金屬]<sup>(1)</sup>，牠們都有很高的熔點，許多有很大的強度與硬度，其中 IV<sub>A</sub>, V<sub>A</sub>, VI<sub>A</sub>, VII<sub>A</sub> 各族均為很硬的金屬，與鐵所成的合金，硬而堅強（如鎔鋼，鈳鋼，鉻鋼，鉬鋼，鎢鋼，錳鋼等）且能忍受高溫度。VIII 與 I<sub>B</sub> 族金屬却有很大的強度與延展性，為最基本的金屬工程材料，過渡金屬元素的次外層電子有時亦常參與化學反應，因此牠們與另一元素或原子團結合時常可以產生幾種型式的化合物。牠們的化合物許多是有顏色的。

在週期表中佔有斜線區域內的若干金屬元素如 Zn, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi 等之氧化物可以與酸中和產生鹽類，但又能與鹼作用產生鋁酸鈉，鋅酸鈉等。這些金屬可被鹼類侵蝕，正如許多非金屬與鹼類作用相像。但牠們本身確有金屬的一切特性，因此牠們稱為[二性金屬]<sup>(2)</sup>。鹼金屬，鹼土金屬，過渡金屬，二性金屬均有金屬之通性，有金屬光澤，為熱與電的良導體，例如銅用為導電線，鈉置於飛機引擎的閥桿<sup>(3)</sup>的中空部份內，以傳熱牠去使閥冷卻。金屬均有相當的延展性。雖然自牠們移去外層電子的難易各不一致，但金屬終比非金屬（H 除外）容易失去外層電子。例如銫（Cs）及銣（Rb）在平常光線照射下即可放射電子，幾原子厚的銫鈷薄層蓋覆在另幾種金屬表面常用於光電管<sup>(4)</sup>及雷達接受器上。其他鹼金屬及若干重金屬當受紫外線時亦能夠放射電子。

週期表右上角 23 個元素為非金屬。O 族為惰性氣體。VII<sub>B</sub> 族（H 除外）為鹵族元素<sup>(5)</sup>，都是很活潑的，幾乎能侵蝕一切金屬與之

(1) transition metals      (2) amphoteric metals      (3) valve stem

(4) photoelectric cells      (5) halogens

化合而成鹵化物<sup>(1)</sup>，牠們的含氧酸鹽均有類似的結構，並為極強的氧化劑。這些元素都有顏色並有刺鼻的氣味。VI<sub>B</sub> 族為氧族或硫族元素，V<sub>B</sub> 為氮族或磷族元素。每族元素的相當化合物大致都有些相像，例如 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te 間與 NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> (均有氣味) 間均頗類似。在斜線區域內之非金屬如 B, Si, As, Se, Te, Po 等為半導體<sup>(2)</sup>，亦帶點金屬光澤，性質有點接近金屬，因此亦稱為賽金屬<sup>(3)</sup>，例如鉛灰色結晶之硒 (Se)，牠的導電性可因曝露光中而增加，因此可用來測量光之強度或製光電池。這些半導體常用製電的整流器(見第七章)。

從週期表中可知 96 種元素性質的遞變可分為七個週期，表中每一橫行代表一個週期。

第 1 週期	祇含 2 個元素	-----	最短週期
第 2 週期	含 8 個元素	} -----	短週期
第 3 週期	含 8 個元素		
第 4 週期	含 18 個元素	} -----	長週期
第 5 週期	含 18 個元素		
第 6 週期	含 32 個元素	-----	最長週期
第 7 週期	含 10 個元素	-----	不完全週期

每週期中，元素的性質隨原子序數的增加自左向右漸漸自金屬轉變為非金屬。週期表中部有着二性金屬及賽金屬即表示着這種轉變的過程。不僅元素的性質如此，便是牠們化合物的性質亦是如此轉變着，例如由左方鹼性的氧化物轉變為右方酸性氧化物。

元素不僅在每一週期中有這樣性質的轉變，便使自一週期進入

(1) halides

(2) semi-conductors

(3) metalloid



次一週期時亦有漸漸的轉變。例如 F, Cl, Br, I 同為 VII<sub>B</sub> 族元素，顏色却自氟的淡黃色，轉變為氯的黃綠色，溴的紅色及至碘的紫色。活潑性亦自氟至碘而漸減低。同樣氧族元素，自無色活潑之非金屬氧，至第 3 週期之硫則為黃色，第 4 週期之硒為暗紅色（無定形固體）及至第 5 週期之碲則為灰黑色金屬光澤之賽金屬。由此可知元素隨週期之推進增加其金屬性。此實因元素隨電子層的增加有着較大的原子半徑，其外層電子比較自由的緣故。

**1-7 週期表的應用** 週期表不僅對元素原子的本質及構造的研究與認識上充當着強固的事實基礎，不僅對未知元素的發現作過科學的預測，牠並關連着無數化合物的性質與構造，而供我們對未知化合物的研究與掘發，原料的搜尋等作着有系統研究的指南。以後在工程化學及工程材料的研究上亦常藉週期表為指針，例如汽油抗爆擊劑<sup>(1)</sup>，四乙基鉛  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  及致冷劑<sup>(2)</sup>，二氯二氟甲烷  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (Freon) 之發現，據發現者機械工程師密得雷<sup>(3)</sup>氏自述皆歸功於週期表之指示。

在當時化學知識只知道碘元素及油溶性碘化物，苯胺  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  與若干乙烷基代替的氨 ( $\text{NH}_3$ ) 化合物如  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  等加入汽油中可以增加抗爆擊性，在後面三種中  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  的效率要比  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$  及  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  為佳。他因而由週期表上預測界於第 V<sub>B</sub> (氮族) 及 VII<sub>B</sub> 族 (鹵素族) 之間的 VI<sub>B</sub> 族的  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  及  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  可能有這種性質，結果由實驗證實確為如此，並且  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的效率較  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  為大，那即說明下面

(1) antiknocking agents

(2) refrigerants

(3) Midgley

元素的化合物比上面元素化合物之抗爆性為強，他們又試驗得知  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  比  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  及  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  為有效， $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  比  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  及  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  為更好，但  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  的效率不如  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  的效率不如  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。那便說明二點，即雙數乙烷基代替物之抗爆性比單數乙烷基代替物為強，左方元素之化合物較右方為強。因此就很快預測到錫(Sn)及鉛的化合物一定有更好的抗爆擊性。經過有系統的製備及比較  $\text{IV}_B$ ,  $\text{V}_B$ ,  $\text{VI}_B$ ,  $\text{VII}_B$  各族元素的乙烷基化合物及效率後，就確定四乙基鉛<sup>(1)</sup>  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  為目下最佳的抗爆劑，其效率比以前所用的要大百餘倍。現在廣泛應用在各種汽油中。這樣可以增高汽油機之壓縮率<sup>(2)</sup>而避免爆擊，如此大大提高了汽油之燃燒效率。

[二氯二氟化碳之發明] 欲使製冰機能夠便利應用於各種處所，必定要有一種既不燃燒又無毒臭的致冷劑。當時沒有一種已知致冷劑能同時符合這二種條件。密得雷氏等想解決這個問題。

			H
C	N	O	F
		S	Cl
			Br

但致冷劑尚須另具二種性質，即必須有相當的穩定性而氣態液態二相是容易互相變換的，亦即沸點必須在  $0^\circ$  與  $-40^\circ\text{C}$  之間。那只有週期表右角非金屬元素的化合物方有足夠的揮發性適合後一條件。次之，B, Si, P, As, Sb,

Se, Te, I 等的揮發性化合物都是不穩定而有毒性的，故不值得考慮。惰性氣體的沸點則太低，所以有希望的祇有左圖各元素。有趣的是一切已知的致冷劑都是這幾種元素互相化合的產物（如  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  等），又可從週期表上知道元素的可燃性自右向

(1) tetraethyl lead

(2) compression ratio

左而減少，毒性自下而上而減低，於是他們便想到 F 的化合物可能滿足致冷劑之條件。再考慮了 C 與鹵素各元素化合物的生成熱氟化合物之穩定性是毫無疑問的。但因為四氟甲烷  $\text{CF}_4$  的沸點太低 ( $-126^\circ\text{C}$ )，於是就着手製造含氟又含氯的  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ，沸點為  $-30^\circ\text{C}$ ，試用結果知道確無毒性又無臭味，不着火又無腐蝕性，因此二氯二氟甲烷 (亦稱 Freon) 就成為現今所知的最佳致冷劑。

因為週期表指明那些元素及化合物是類似的，那些是相異的，牠指示我們推測物質變化的可能性，創造及改良物質的途徑，所以在工程化學上的應用極大。例如橡膠加硫，硫可使橡膠硬化 (熱天時不致過軟，冷天不致過硬)，使彈性耐久，現在已知少量與硫類似的硒亦可使橡膠性質大加改善，牠能使橡膠更耐磨耗，大大減少因重複伸張與彎曲而引致之開裂。少量硒在不銹鋼中可以改善牠的機械加工性同時並不減少耐蝕性。碲 (Te) 亦有相同的效果。碲並且可以使鑄鐵加深表面硬化之深度。

### 習 題 一

1. 100 磅炭要完全燃燒成  $\text{CO}_2$  時需空氣 (含氧 23.1%) 若干磅？
2. 普通化學變化與原子核反應有何不同？
3. 致冷劑需有那些條件？
4. 試從原子內的電子分佈說明鉀、鈉、鈷、鎳與銅、銀、金之異同。
5. 試從原子內的電子分佈，預測鹼土金屬 Mg, Ca, Sr, Ba 各元素原子半徑的順序。
6. 有一化合物 FeSi (耐酸材料)，計算 Fe 及 Si 的百分率含量。
7. 寫出第三週期內各元素之氧化物，從週期律預測牠們的酸鹼性，若為酸性，牠們應與 KOH 等鹼作用，若為鹼性，牠們應與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等酸作用，這些氧化物對 KOH 及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之作用能否預測？

8. F, Ne (氖), Na, 爲三個相隣元素, F 爲活潑之非金屬, Na 爲活潑之金屬, 而 Ne 爲惰性氣體。同樣 Cl, Ar (氬), K 三個相隣元素, Cl 與 K 極端活潑而 Ar 爲惰性元素, 試從原子內的電子分佈歸納出一規律可以說明

(a) 那種原子構造爲活潑的, 那一種構造爲不活潑的。

(b) 金屬與非金屬元素的原子構造有何差異?

9. 同族元素如 N, P, As, Sb, Bi 之性質亦隨週期之推進而漸變。NH<sub>3</sub> 爲鹼性, 試推測 PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> 之鹼性強度。

10. 有一元素原子序數爲 34, 試寫出牠的電子結構, 並從電子結構判斷牠是那族元素?

11. 一個電子之電荷爲  $1.5921 \times 10^{-19}$  庫倫<sup>(1)</sup>, 1 克分子的 Ca<sup>++</sup> Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> 總共 Ca<sup>++</sup> 游子所帶之正電荷爲若干庫倫。Cl<sup>-</sup> 游子所帶之負電荷爲若干庫倫?

---

(1) coulomb

## 第二章

### 純物的性質與結構

純物<sup>(1)</sup>是有一定成份及一定性質的均勻物質。各種組織的混合物(如工程上應用的木材,水泥,岩石及金屬材料)均由純物組成。因此純物性質及構造之研究為首要問題。純物可以分為二類(一)素質<sup>(2)</sup>是由同種類原子所構成的物質;(二)化合物<sup>(3)</sup>是由相異原子或元素所構成的。牠的性質已與牠的成份元素完全不同。

**2-1 化學鍵**<sup>(4)</sup> 不論在素質及化合物中,將那些相同或相異的原子緊密連繫(連合時放出大量的能<sup>(5)</sup>)在一塊的化學力稱為化學鍵。按照原子連合的方式,化學鍵可以分為三大類:

(1) 合價鍵<sup>(6)</sup> 自上一章已知各種原子(惰性氣體除外)最外層電子數是1~7個。這些外層電子趨向配成四對(八個電子)方滿足,這稱為八偶體規律<sup>(7)</sup>。二個原子若不能有決定性的趨勢自對方攫取電子以滿足牠本身時,則往往二個原子各供給若干電子配成若干對共有電子,使各自皆能滿足八偶體規律,稱為[電子之共有]<sup>(8)</sup>,此種共有的電子對即繞行二個原子核的周圍而使二原子緊連一起,成爲一個較大的粒子單位。此即稱為分子<sup>(9)</sup>,此種化合物

- 
- |                   |                           |                   |
|-------------------|---------------------------|-------------------|
| (1) substances    | (2) elementary substances | (3) compound      |
| (4) chemical bond | (5) energy                | (6) covalent bond |
| (7) octet rule    | (8) sharing of electrons  | (9) molecules     |



時，金屬原子常失去價電子而成帶正電荷的正游子<sup>(1)</sup>。非金屬原子則自金屬原子獲得電子而成爲負游子<sup>(2)</sup>。這些正負游子異性電荷間的吸力，即爲維繫牠們在一起的化學力，稱爲游子鍵<sup>(3)</sup>。游子所帶的電荷數(即得失的電子數)即爲該游子的電子價<sup>(4)</sup>。

異性電荷間的吸力是沒有方向的，散佈在游子的四周，所以正游子的四周常包圍着若干負游子，而負游子的四周常包圍着若干正游子，如此即形成一巨大的結構。亦分不出那一個正游子是屬於那個負游子，亦即在游子化合物中找不出分子的存在。在溫度低時，游子的排列很規則，有一定的平衡位置，不能移動，如此形成的晶體稱爲游子晶體<sup>(5)</sup>是不能導電的。但在熔化爲液體後，帶電的游子可以自由移動所以就變爲導電體。食鹽(NaCl)的構造如圖(2-1)。

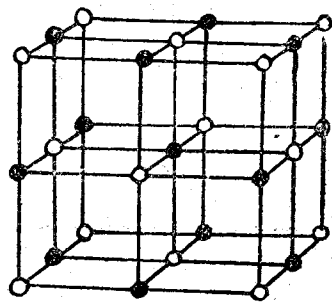


圖 2-1 NaCl 之晶體構造

●代表  $\text{Cl}^-$  游子 ○代表  $\text{Na}^+$  游子

(3) 金屬鍵<sup>(6)</sup> 金屬內的原子(價電子數很少)互相連繫在一塊的情形與上述二種皆有不同，不過比較接近後面一種，金屬晶體亦是由金屬游子排疊而成，(大多數爲緊密排列)。原子外層的少數電子構成一種可以自由移動的電子雲<sup>(7)</sup>，存在金屬游子的中間，電子雲與游子間的吸力即爲連繫同性游子在一塊的化學力，稱爲金屬鍵。若二種金屬原子性質相差頗大，則所成之電子雲亦有若干

(1) cations

(2) anions

(3) ionic bond

(4) electrovalence

(5) ionic crystal

(6) metallic bond

(7) electric atmosphere

拘束。這類化合物稱為金屬間化合物<sup>(1)</sup>。牠們的化學鍵既非合價鍵又非游子鍵，所以牠們的化合價不與平常的相同，牠們的化學式如  $\text{Cu}_5\text{Zn}$  亦不能用平常原子價去推測。（參見第九章）

由於自由電子之存在，金屬與大多數金屬間化合物均為電的良導體。

**2-2 分子間的力**<sup>(2)</sup> 上述三種化學鍵中只有合價鍵產生分子（在高溫度時當然均可成為原子或游子）分子可以分為二類：（一）簡單的分子即集合少數原子而成的獨立單位，例如  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等。分子與分子間沒有化學鍵，而只賴分子間的引力維繫着。這種力亦稱為凡氏引力<sup>(3)</sup>。分子間的凡氏引力\*隨每分子中電子數的增加而加大，亦即隨分子量的加大而增強。重的分子互相間的引力較輕分子間的引力為大。凡氏引力亦與分子間的距離有關。在高溫度，低壓力之氣體中，凡氏引力可說很小，但當溫度低下時，亦可藉凡氏引力使各種分子如  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  等凝合成液體或固體結晶。此等由簡單分子所構成之晶式即稱為分子晶架<sup>(4)</sup>。無論如何，分子間的力要比上述三種化學力遠為微少。（二）巨大分子<sup>(5)</sup>若干種元素（如 C, Si 等）的原子頗易與同種或異種的原子結合成很長或很大的分子（合價化合物）如金剛石（ $\text{C}_\infty$ ）、石墨、橡皮（ $\text{C}_5\text{H}_8$ ）<sub>n</sub>、纖維（ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ）<sub>n</sub>、二氧化矽（ $\text{SiO}_2$ ）<sub>∞</sub>。此等分子化合物往往為無機

(1) intermetallic compounds

(2) molecular force

(3) Van der Waal's force

(4) molecular lattice

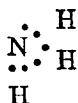
(5) giant molecules

\* 凡氏引力 由於分子的諸核對另一分子的諸電子的靜電引力，為電子與電子間的核與核間的斥力所大部抵銷而未完全抵銷所剩餘的微力。



界及有機界之構成骨骼。金剛石，石墨的構造見圖 2-2 及圖 2-3。

分子雖為原子互相間共有電子對而成，但若二種原子吸引電子趨勢不同，亦即電陰性<sup>(1)</sup>不同，這對共有電子比較靠近陰性較大的原子而非平均分佈在二原子之正中。如氨的構造為



電子對比較靠近 N 原子（電陰性較大）而遠離 H 原子，因而 N 原子的一端即稍帶負電荷，而 H 原子一端稍帶正電荷。如此即形成二個極<sup>(2)</sup>，這種分子即稱為極性分子<sup>(3)</sup>。由於一分子的正極與其他分子的負極間有靜電的吸引力，故極性分子間的吸力，雖比平常化學鍵為小，但比平常非極性化合物（如  $\text{CCl}_4$  等）間的凡氏引力要大得多。一克分子液體氨蒸發為氣體時所需吸收的蒸發熱要比一克分子  $\text{CCl}_4$  的蒸發熱為大。因此液體氨為有效的吸熱劑。製冰機中用氨為冷卻劑，此亦為一個原因。

**2-3 純物的性質與構造** 純物的性質可從牠的結構方面加以研究及了解。但純物的結構與溫度及壓力有着密切的關係，尤以溫度的影響最大。當溫度減低至某點時，分子或游子即作着有規則有秩序的排列，而形成結晶固體。結晶固體是有一定外形的（參見第九章）亦有一定的性質，如熔點等。若分子或游子的密集是無規則無次序的，則形成的固體無一定的形狀與熔點如玻璃、無定形炭、松香、橡膠等物。但固體有一共通的性質，即牠們內部的分子

(1) electronegativity

(2) poles

(3) polar molecules

與游子是密集的，是不能自由移動的，因此牠們有相當的硬度、強度與彈性。當溫度升高，分子或游子的振動加劇，無定形固體當漸漸軟化而成爲可流動之液體。但結晶固體必須待溫度升高至某點後，粒子運動才能不被約束，自由移動，亦即固體轉變爲液體。極大多數之固體轉變爲液體時，體積均爲之膨脹。〔各種液體的共同表現在流動性、黏度、表面張力及有較大的蒸汽壓力各方面。各種不同液體個別間的差別(指物理性質)已比固體爲小。當溫度繼續升高，液體又轉變爲氣體，在大氣壓力下，液體轉變爲氣體的平衡溫度稱爲沸點。各種氣體在低壓力高溫度下，分子間的引力很小，牠們表現的力學性質可說完全相同。〕

簡單分子構成之物質，熔點與沸點一定不會很高，因維繫牠們間的分子引力頗弱的緣故。因爲分子引力隨分子量而增大，故牠們的熔點與沸點亦隨分子量的加大而增高。例如分子量小的物質如  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HCl}$  等均爲氣體。(  $\text{H}_2\text{O}$  爲液體之原因詳見第五章)。分子量稍大的物質如  $\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  等爲液體。分子量大的物質如  $\text{I}_2$ , 脂肪  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_8\text{H}_5$ , 瀝青<sup>(1)</sup>, 石蠟<sup>(2)</sup>等則爲易熔的固體。用作內燃機之燃料應爲容易氣化之液體燃料，如汽油、苯、酒精等均屬此類化合物。而汽油之沸點須在  $45^\circ\text{C}$  至  $198^\circ\text{C}$  之間，不宜過低與過高。潤滑油則不宜有易氣化之性質，故應用沸點稍高之油類。

巨大分子組織之純物(除近似游子化合物之矽化合物等外)受熱往往分解或升華爲較簡單的分子，如樹脂、纖維、砷、三氧化二砷、

(1) asphalt

(2) waxes

固體三氧化硫(SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>等。

游子化合物的熔點與沸點往往很高。若游子價愈大,游子半徑愈小,則游子間的引力愈大,熔點與沸點因此亦愈高。例如

	KCl	NaCl	CaO	MgO
熔點	776°C	801°C	2572°C	2800°C
沸點	—	1413°C	2850°C	—

MgO, CaO 有極高的熔點,故可用作耐火材料。

金屬的熔點與沸點決定於金屬鍵之強弱,亦即與原子半徑及價電子有關。

### 2-4 固體之性質

(1) 硬度<sup>(1)</sup> 分子晶架之固體,從牠們間引力的微弱可以斷定牠們的硬度不大。所以脂肪、石蠟、硬脂酸及各種固體有機化合物都是比較軟的。若巨大分子構造之純物為半徑較小之原子以緊密的型式構成時,往往可以有很大的硬度,例如金剛石, SiC, B<sub>4</sub>C, SiO<sub>2</sub>等均為極硬的,此類物質用為鑽子、模子<sup>(2)</sup>及磨砂<sup>(3)</sup>。分子構造不同時,性質亦便改變,例如石

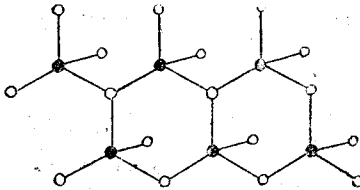


圖 2-2 金剛石之晶架

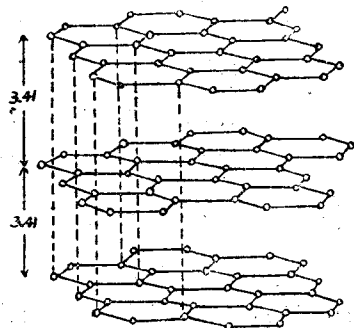


圖 2-3 石墨之晶架

(1) hardness

(2) wire-die

(3) abrasives

墨與金剛石同為碳原子所構成，但結構完全不同（見圖 2-2, 2-3）。金剛石中的碳原子為四面體結構而石墨則為層狀結構<sup>(1)</sup>。層與層間的連繫可說全由凡氏引力，因而很易分離及滑動，所以石墨的硬度很小且可用作潤滑劑。又從石墨的結構式中可以看出雙鍵的位置時時在變換，即電子可以移動。因此石墨是導電體，而金剛石則不能導電。這種由同一元素所構成而有不同之結構與性質的物質稱為同素異形體<sup>(2)</sup>，如白磷(P<sub>4</sub>)與紅磷(P<sub>∞</sub>)，灰錫與白錫等亦然。（化合物亦可以有異構體的）

游子化合物的硬度亦隨游子價的增高、半徑的減小而變大，下列二表即可表示這一點

	NaF	MgO	ScN	TiC
原子中心距離	2.31	2.10	2.23	2.23 × 10 <sup>-8</sup> 浬
硬 度	3.2	6.5	7~8	8~9

上述化合物，游子半徑的和幾乎相等，電子價愈大則硬度愈大。下面化合物的電子價相同，游子半徑之和愈大則硬度愈小。

	BeS	BeSe	ZnS	BeTe	ZnSe	CdS	HgS	HgTe
原子中心距離	2.10	2.22	2.35	2.45	2.48	2.53	2.53	2.79 × 10 <sup>-8</sup> 浬
硬 度	7.5	5.5	4	3.8	3.3	3.2	3	2.6

同樣理由，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 亦是極硬的物質，故用作磨砂，並且亦是寶石的主要成份，用製鐘錶承軸。

(2) 強度<sup>(3)</sup> 決定強度的因素與影響硬度的因子類似，因此強度大的物質往往有大的硬度（參見第九章）。分子晶架之固體當然不會有大的強度。游子化合物及巨大分子固體則可能有大的強度。

(1) layer structure

(2) allotropic form

(3) strength

岩石，動物的骨骼，植物的枝幹均為  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  木質素，纖維等巨大分子所構成。但強度是有方向性的。游子鍵及巨大分子合價鍵之晶體，因粒子互相間需有固定的位置與關係，不易變形。故對張力<sup>(1)</sup>及切力<sup>(2)</sup>的忍受比較弱。但牠們對壓力均有巨大的抵抗力。因此由  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  等所構成的岩石材料常用製柱石而不宜用於受張力的場所如樑等物。例如最強固的厚約 2.5 吋之矽玻璃 ( $\text{SiO}_2$ ) 能在水底下 925 公尺深度 (每平方吋約受 90 大氣壓) 而不碎裂。物質之強度又與牠的均勻性，粗細大小有關。例如平常認為玻璃為脆弱易斷之物質，但若將玻璃抽拉成比蠶絲尚細二倍之細絲後，其強度要比植物或動物纖維為大，可以編織成布，不會折斷。

金屬因為金屬鍵的緣故，金屬原子間的位置比較容易變形，亦可承受較大的張力與壓力，故最佳的建築材料為各種金屬。(參見第九章)

(3) 彈性<sup>(3)</sup> 物質要有大的彈性，牠受外力所起的變形必須能完全恢復原來形狀。因此原子間必須有較大的化學力，物質必須為巨大分子或游子構造。要有大的彈性限度<sup>(4)</sup>，原子間須有容易彎曲伸縮的化學鍵。因此若干碳原子構成的長鏈巨大分子，如橡皮等物即能滿足上述條件而為有甚大彈性限度之物質。彈性硫等亦有類似的結構。石英  $\text{SiO}_2$  等物彈性限度雖不甚大，但因能夠完全恢復變形，故彈性倒是很完全的。在若干儀器中頗有用途。

(4) 熱膨脹<sup>(5)</sup> 物質之熱膨脹係數無疑與分子或游子間的力有

(1) tensile force

(2) shearing

(3) elasticity

(4) elastic limit

(5) thermal expansion

關。固體之體積熱膨脹係數( $2\sim 200 \times 10^{-6}$ )較液體( $2\sim 20 \times 10^{-2}$ )與氣體( $1/273$ )為小。固體之膨脹係數對工程構造上甚有關係。分子晶體物質有頗大之膨脹係數,例如硫,碘之線膨脹係數各為  $64 \times 10^{-6}$  與  $84 \times 10^{-6}$ 。緊密巨大分子構造之金剛石與石英則有甚小之膨脹係數,(金剛石為  $1.18 \times 10^{-6}$ ,石英為  $0.5 \times 10^{-6}$ )鹽類之(線)\*膨脹係數則較大,可自  $10 \times 10^{-6}$  至  $50 \times 10^{-6}$ 。含矽酸鹽之玻璃,水泥磚瓦之膨脹係數約為  $10 \times 10^{-6}$ ,而陶瓷類為  $2\sim 5 \times 10^{-6}$ 。膨脹係數與粒子間力之大小的關係可由下表看出。

化 合 物	NaCl	NaBr	NaI
原子中心距離	2.79	2.94	$3.18 \times 10^{-8}$ 厘米
線膨脹係數( $\alpha$ )	$40 \times 10^{-6}$	$43 \times 10^{-6}$	$48 \times 10^{-6}$

金屬之膨脹係數隨融點之升高而減小,這或許亦由於相同的原因。

	Na	Pb	Zn	Cu	Fe	W
$\alpha \times 10^6$	62.2	29	26	16	10	4.3
融點 $^{\circ}\text{C}$	97.5	327	419	1083	1535	3370

**2-5 液體之性質** 液體是可以流動的。表示流動性的性質稱為黏度<sup>(1)</sup>。黏度與純物之本性、構造及溫度有關。分子愈大、構造與形狀愈複雜則黏度愈大。分子的極性亦可以增加牠的黏度。例如甘油  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  的黏度較酒精  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  與水為大。長鏈構造的炭氫化合物,如潤滑油較短鏈之炭氫化合物如汽油等的黏度為大。植物油的黏度較相等分子量之礦物油為大。物質之黏度隨溫

(1) viscosity

\* 線膨脹係數,即每升高  $1^{\circ}\text{C}$ ,單位長度內增加之長度

度升高而減小。因為在較高的溫度下，其分子受到較強的熱力激動後，彼此間的滑動當較容易。因為植物油中極性酸根存在的緣故，故溫度對牠的影響不如對礦物油的大。用作潤滑劑時，這點是植物油的優點。最近發現了一種特殊的潤滑油，稱為矽酮油<sup>(1)</sup>，在熱天不因稀薄而失效，冷天不因稠厚而黏滯，即其黏度對溫度的變化很小，自 100°F 冷至 -35°F 時，黏度僅增加七倍，而礦物油在 100°F 有相同之黏度者，冷卻至 -35°F 時，則約增 1800 倍。矽酮油便有一種長鏈分子的構造（圖 2-4），每個分子平均約含有 10

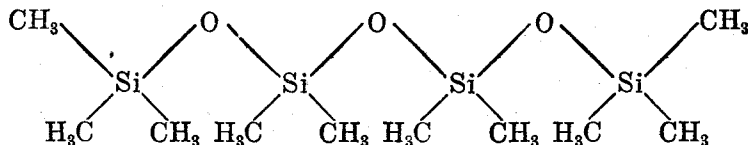


圖 2-4 矽酮之構造

個矽原子。這種分子長薄而柔順，在低溫時，牠們會自動卷起，好像一個緻密小球，彼此滾過相當容易。故溫度低下，亦不黏滯。隨着溫度升高卷着的分子便漸放鬆伸長，並且互相糾結，這樣正好阻滯相互滾滑的運動，足使隨溫度升高而起的較強烈之分子激動失却效應，因此油的黏度減小有限。

液體由於分子間引力的緣故，表面有收縮至最小的趨勢。這就是表面張力<sup>(2)</sup>。平常用每厘米長度內的達因<sup>(3)</sup>數代表牠的大小。平常液體如 CCl<sub>4</sub>，苯等液體之表面張力為 20~30 達因/厘米，熔融之游離化合物表面張力約為 100 達因/厘米左右。易熔金屬在熔點時之表面張力約為 400~500 達因/厘米。熔化金屬自高處滴下，容易凝固成球形（如鉛彈之製造），即為金屬液體有甚大之表面張力的緣

(1) silicone oil

(2) surface tension

(3) dynes

故。鑄造金屬時，鑄品不會黏合在鑄模上，亦由於大的表面張力及鑄模表面有着一層極薄的空氣所致。用汞代替水應用於蒸汽機輪上的困難之一，即汞不能濕潤鍋爐，而存在汞液與鐵鍋爐中間的空氣是必須設法趕去的，否則會引起嚴重的腐蝕。油墨之不易調製亦由於碳粉表面太大，吸着多量空氣。油因表面張力而不易濕潤碳粉。液體的表面張力隨溫度之升高而減小，一方面因為液體分子的引力減小，另一方面為液面上部蒸汽分子對液體有較大的引力。

液體對牠物的濕潤力<sup>(1)</sup>亦與表面張力有關。固體容易被一種與牠本身化學構造類似的液體潤濕。例如金屬表面若有一層氧化物膜，欲在牠們上面滴塗熔融金屬焊接時，則不能潤濕及黏合。這因氧化物性質完全與金屬焊藥<sup>(2)</sup>不同。所以常在焊接時加一些無水硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )或  $\text{ZnCl}_2$  與  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之水溶液等物質，稱為助熔劑<sup>(3)</sup>，用來溶解及清除氧化物(金屬氧化物)。氧化物的融點很高，與助熔劑作用後即成為容易融熔之物質(如硼酸鹽，鋅酸鹽)脫離金屬表面而浮於焊藥上面，這樣使焊藥能夠潤濕被焊接的金屬，同時遮護焊藥以免氧化。將金屬導線封入玻璃燈泡內時，同樣理由，常預先將金屬引線浸過硼砂溶液，藉以增加玻璃對金屬之潤濕力。肥皂( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ )與硫酸脂類如  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$  能夠使水潤濕油脂，亦由於牠們分子的一端為極性，與水性質類似，能夠被水潤濕，而他端則為炭氫化合物，與油相似，能夠被油潤濕，這樣便作了水與油的媒介。

液體的比熱亦隨分子量及分子構造的複雜性而加大。液體的比熱較氣體為大。亦即液體升高一度吸收的熱較等重量之氣體為

(1) wetting ability

(2) solder

(3) flux



大。因此冷凝管內之冷卻劑常用液體充任。

**2-6 氣體之性質** 氣體狀態是物質分子以疏散狀態存在之狀態。各種物質在適當溫度下，均可成為氣體。物質在氣體狀態時，分子的熱運動實居於重要的地位，許多重要的物理性質如壓縮性、膨脹性、黏度、擴散性等均與分子的熱運動有關。

[體積、壓力與溫度間之關係]——完全氣體方程式

各種物質之化學性質可以差異很大，但牠們在氣態狀態時因分子間相距甚遠，吸力甚微，主要的表現是分子在空間中的運動與碰撞，分子本身的大小與運動的空間比較則甚渺小，所以在若干物理性方面各種不同分子個別間的差異倒不顯著，亦可說各種氣體的若干物理性質均相類似。因此各種氣體之體積、壓力與溫度間之關係可用一普遍方程式表示之。

$$PV = nRT$$

$P$  = 氣體之壓力

$V$  = 氣體之體積

$T$  = 氣體之絕對溫度

$n$  = 氣體之克分子數

$R$  = 氣體常數，若  $P$  用[大氣壓]<sup>(1)</sup>單位， $V$  用[呎]

單位， $T$  用 $^{\circ}\text{K}$ 單位(即  $273 + t^{\circ}\text{C}$ )， $R = 0.0820$ 。

(a) 若  $n, T$  為一定，則  $P$  與  $V$  成反比，意即一定量之氣體在一定溫度下，體積與壓力成反比，此即所謂波義耳<sup>(2)</sup>氏定律。亦即表示氣體有甚大之壓縮性。壓縮後之氣體當有巨大能量(能量與體

(1) atm.

(2) Boyle

積及壓力之乘積成正比) 含蓄其內, 膨脹時即可放出作功, 因此工程師試驗桶槽<sup>(1)</sup> 等之強度時, 常使牠裝滿水(不用空氣), 然後加壓力。若用空氣時, 萬一桶槽破裂, 含蓄於壓縮空氣內之額外能量常可使碎片飛裂而引致危險。亦因如此, 壓縮空氣常用作動力, 如應用於空氣制動機、排字機、氣體鑽孔器、塵末分離器、油漆噴霧器、氣體起重機等中。

在相同溫度下, 壓縮前後之  $PV$  乘積固為相等, 即

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

但在絕熱方法<sup>(2)</sup> 下壓縮氣體, 因熱量不能傳出, 故溫度自動升高, 亦可由上面氣體方程式及能量不滅原理導出下列關係式:

$$P_1 V_1^r = P_2 V_2^r$$

$r = C_p/C_v$ ,  $C_p$ ,  $C_v$  為定壓及定容下之氣體比熱。在蒸汽機及內燃機中之氣體, 因壓縮甚快, 均接近絕熱壓縮狀態。

(b) 若氣體方程式中,  $n$ ,  $P$  為一定, 則  $V$  與  $T$  成正比。意即一定量之氣體在一定壓力下, 體積與絕對溫度成正比。同樣一定量之氣體, 在恆容積下, 壓力與絕對溫度成正比。此即所謂查利士<sup>(3)</sup> 氏及蓋羅薩克<sup>(4)</sup> 氏定律, 亦即氣體之熱膨脹性。此種性質實為內燃機內的燃燒產物能夠推動活塞, 子彈之拋射, 炸彈之炸裂的原因。

(c) 氣體方程式中, 若  $T$  與  $P$  為一定,  $V$  與  $n$  成正比, 不論何種氣體, 若  $n$  相同, 則  $V$  亦相同, 意即 1 克分子之氣體, 在同溫與同壓下, 有相同之體積。此即所謂阿佛加德羅氏定律, 據實驗已知 1 克分子在標準狀況(即  $0^\circ\text{C}$  及 760 托壓力)下之體積為 22.4 升, 利用此關係, 可以計算各種氣體之密度。若  $T$  與  $V$  為一定, 則  $P$  與

(1) tank (2) adiabatic process (3) Charles (4) Gay-Lussac

$n$  成正比。意即恆容恆溫下，壓力與克分子數成正比，此即氣體壓縮器如輪胎之打氣及真空抽氣機之原理。

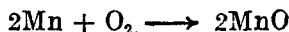
### 【真實氣體】<sup>(1)</sup>

平常在工程上，用上面氣體方程式計算真實氣體時已經足夠準確。但當溫度與壓力距液化點不遠時，牠常較波義耳氏定律容易壓縮。此因分子間已相當靠攏，分子間引力更屬顯著的緣故。同理，那些易液化之蒸汽或氣體如  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  等之克分子之體積亦較 22.4 蚘稍小。（ $\text{NH}_3$  為 22.1,  $\text{SO}_2$  為 21.9 蚘）

**2-7 純物的化學性質** 一種物質的本身或數種物質在一塊，因環境（溫度與壓力）的改變或外力的影響，其中原子游子的結合或電子的分佈，常由原來的狀態趨變為較穩固的狀態，因此就產生化學變化。化學變化亦即是物質內化學鍵的形成與改變，因而引致性質的改變與新物質的產生。按照牠們特性的不同，化學變化可作如下的分類：

(1) 氧化還原反應 即反應中包含電子之轉移或得失，失電子之物質稱為被氧化，得電子之物質稱為被還原。

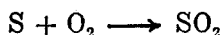
(a) 化合<sup>(2)</sup> 非金屬元素常可與金屬元素直接化合產生游子化合物如氧化物、氯化物、硫化物、氮化物。或者由電陰性甚大的非金屬元素與電陰性較小的非金屬元素化合。例如柏塞麥<sup>(3)</sup>煉鋼爐中  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$  的燃燒、二氧化硫之製造、氮之合成等。



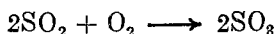
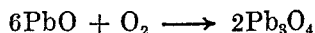
(1) real gases

(2) combination

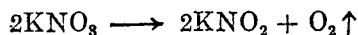
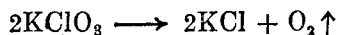
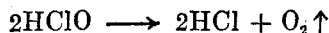
(3) Bessemer



化合或由於低級的氧化物被氧化成高級的氧化物，例如做塗料用的鉛丹( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )之製造、硫酸之製造等



(b) 化離<sup>(1)</sup> 由化合物化分爲元素，由複雜的分子化分爲簡單的分  
子或原子而引起氧化值改變的反應。例如氨的分解(鋼在氨中的表面氮化處理)，次氯酸( $\text{HClO}$ )的分解(漂白作用)， $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 之受熱分解(製造火柴與火藥)等



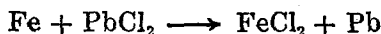
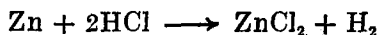
物質的穩定性與構成原子的電陰性差別、原子半徑、分子構造的複雜性與新生物質的穩定性有關。例如鹵素氫化物的穩定性爲



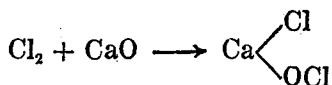
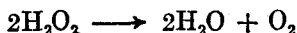
即因H與F原子的電陰性差別爲最大而原子中心間距離又爲最小的緣故，同理水( $\text{H}_2\text{O}$ )是極穩定的，而 $\text{H}_2\text{S}$ 則易分解。氮的化合物因爲容易轉變爲極穩定之 $\text{N}_2$ ，故一切氮的合價化合物如 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NCl}_3$ 、 $\text{NI}_3$ 及硝酸脂、硝化甘油、硝化纖維等均不穩定。其中許多是有爆炸性的(如 $\text{NCl}_3$ 、 $\text{NI}_3$ 等)，硝化甘油、硝化纖維及三硝化甲苯等均是著名的炸藥。

(1) dissociation

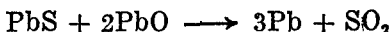
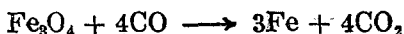
(c) 置換<sup>(1)</sup> 如金屬置換酸中之氫。鐵置換  $\text{PbCl}_2$  中之鉛。這為金屬電化腐蝕之原因(參見第八章)



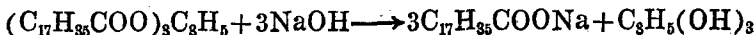
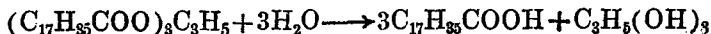
(d) 自身氧化與還原<sup>(2)</sup> 物質本身一部份被氧化,另一部份被還原。例如過氧化氫之漂白作用,漂白粉、碳化鈣(電氣石)之製造等



(e) 代替<sup>(3)</sup>與復原<sup>(4)</sup> 一元素或一化合物中的某原子團<sup>(5)</sup>代替另一化合物中的元素或化學團而成爲新的物質。復原爲代替之逆作用。氧化還原作用比較顯著的如鐵礦( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )之冶煉,鉛礦( $\text{PbS}$ )之煨燒<sup>(6)</sup>,錳在鋼中的去氧作用



氧化還原作用並不顯著,因此亦可歸入非氧化還原作用一類的如油類的皂化及水解作用,纖維及甘油的硝化作用<sup>(7)</sup>



(1) displacement

(2) auto-oxidation and reduction

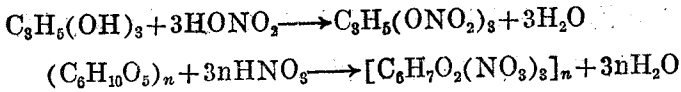
(3) substitution

(4) restitution

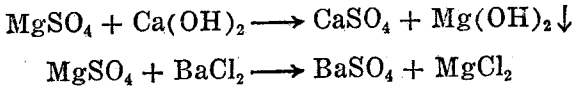
(5) group

(6) roasting

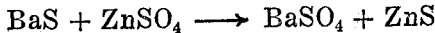
(7) nitration



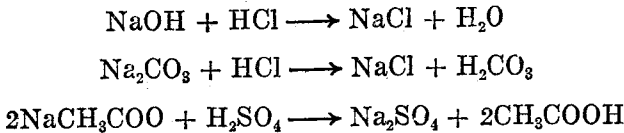
## (2) 非氧化還原反應

(a) 游子交換反應<sup>(1)</sup>如

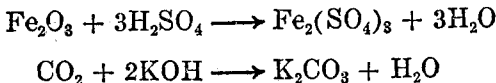
上一反應為海水腐蝕水泥之主要原因。海水中之  $\text{MgSO}_4$  與水泥中之游離石灰起游子交換反應，引致膨脹與龜裂。下一反應即為防止的方法，即在水泥中摻加  $\text{BaCl}_2$  消除  $\text{MgSO}_4$  的作用。鋅銀白 ( $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ) 的製造亦是相同原理，如



(b) 中和作用<sup>(2)</sup> 二種異性游子結合成不易電離的物質都稱為中和作用。例如酸同鹼的中和產生不易電離的水。酸與碳酸鈉，醋酸鈉的中和產生不易電離的碳酸及醋酸等



金屬氧化物溶於酸中，(如鐵皮鍍鋅前的浸酸去銹作用)，非金屬氧化物溶於鹼液中亦是中和作用。

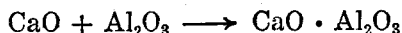
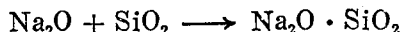
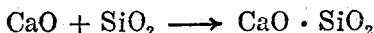


KOH 常用來吸收碳酸氣。石灰的硬化與 KOH 作用相同。金屬氧化物與非金屬氧化物的加合實際上亦是中和反應。玻璃與水泥

(1) exchange of ions

(2) neutralization

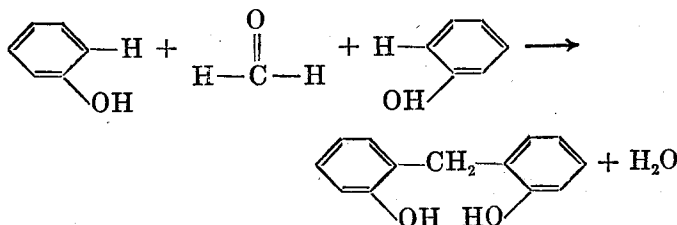
的製造亦便是  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (有非金屬氧化物性質) 與  $\text{Na}_2\text{O}$  (水泥中不用)  $\text{CaO}$  的反應為



(c) 加化<sup>(1)</sup> 異種分子相合成為一種較複雜之分子。例如水化物<sup>(2)</sup>、氨的複化物等之產生，苦土水泥之硬化都屬此類作用。

$\text{MgCl}_2 + 2\text{MgO} + 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (極硬物質)  
有機化合物中含有若干雙鍵之碳原子者 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 如乾性油等, 常能加合或吸收氧及碘。碘值<sup>(3)</sup> (即百克油吸收碘的克數) 愈大, 則油愈易乾燥。橡膠之加硫亦屬同理, 為加化反應之應用。

(d) 縮化<sup>(4)</sup> 相同或相異的分子互相化合而縮出一個或多個簡單的分子, 如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  等的反應。例如電木<sup>(5)</sup>, 即由蟻醛  $\text{HCHO}$  分子與酚  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  分子縮合而成



如此重複進行即可縮合成巨大的分子。偏磷酸鹽如  $(\text{NaPO}_3)_6$  (用作水的軟化劑), 焦磷酸  $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ , 硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 均為正

(1) addition

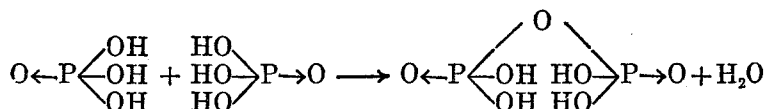
(2) hydrates

(3) iodine value

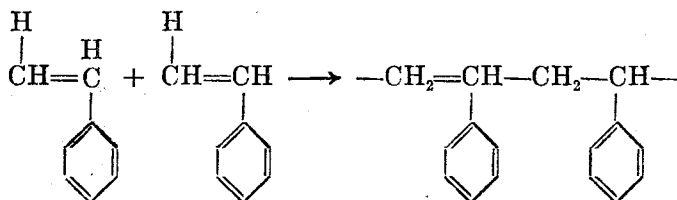
(4) condensation

(5) bakelite

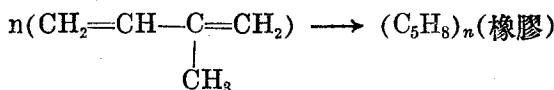
磷酸  $H_3PO_4$  及正硼酸  $H_3BO_3$  之縮合物。



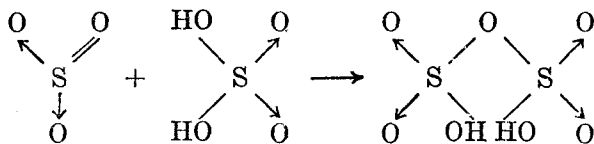
(e) 聚化<sup>(1)</sup> 相同的分子聚集化合成大而複雜的分子。例如重  
合蘇合香精<sup>(2)</sup>(一種絕緣體)即由蘇合香精分子聚化而成



橡膠亦可認為是 2- 甲基丁烯<sup>(3)</sup>聚合而成



濃硫酸之能夠吸收  $SO_3$  亦為聚化的緣故。



聚化反應大多數由於分子中含有活潑的雙鍵(容易展開)。人工製  
造巨大分子構造之物質往往藉縮化或聚化二種方法去達到目的。

(f) 分解<sup>(4)</sup> 即由複雜分子分解為較簡單分子的反應。實為加  
化<sup>(5)</sup>、縮化<sup>(6)</sup>、聚化<sup>(7)</sup>的相反反應。例如在鼓風爐中,玻璃及水泥製

(1) polymerization

(2) polystyrene

(3) isoprene

(4) decomposition

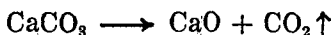
(5) addition

(6) condensation

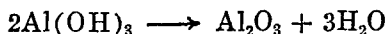
(7) polymerization



## 中碳酸鈣之分解

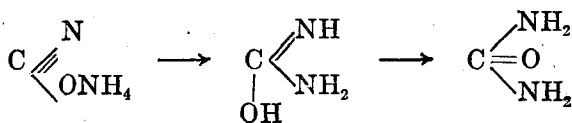


磚瓦，陶瓷製造過程中，欲使各成份有充分之化合黏結，首先必須將結晶水分解趕離，破壞其個別的結晶。用水礬土製  $\text{Al}_2\text{O}_3$  時亦為分解作用



聚化及縮化而成之巨大分子加熱時，亦往往分解，不過聚化物受熱時若干化學鍵斷裂而變為較簡單的分子後，在冷卻時，常常能重行聚化成原狀。縮合物則不易有如此性質，常常分解為更簡單與縮合前不同的分子。這因為在縮合時已有若干物質縮合消去的緣故。因此大多數聚化的人造樹脂如重合蘇合香精等為熱塑體<sup>(1)</sup>（即受熱後有可塑性，冷後可以硬化）。而多數縮合樹脂如電木等則為熱定體<sup>(2)</sup>（製造成形後，不能受熱重塑）。

(g) 內化<sup>(3)</sup> 即分子內原子重行排列而成異種構造的物質（異構體）。例如加熱氰酸銨而成尿素<sup>(4)</sup>



## 習 題 二

1. 從  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$  之分子量計算牠們在標準狀況中之比重或密度，在烟鹼內溫度為  $50^\circ\text{C}$ ，牠們的密度為多少？

(1) thermoplastics

(2) thermo-hardening plastic

(3) inter-rearrangement

(4) urea

2. 用表格方式比較各種化學鍵及分子間引力之性質，起因，存在的場所及異同。

3. 用八偶體規律為幫助，寫出下列各物之電子結構式：

(a)  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaO}_2$  (含有  $\text{O}_2^{--}$ )

(b)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$

(c)  $\text{K}^+\text{NO}_2^-$ ,  $\text{K}^+\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{++}\text{C}_2^{--}$

4. 從第(3)題中說明下列各項之原因：

(a)  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  均為氧化劑。

(b)  $\text{HNO}_3$  及  $\text{HClO}_4$  不能再被氧化成更高級的酸。

(c) 二種原子成合價鍵時的化合物種類常較成游子鍵時為多。

5. 在一鋼筒內貯有壓縮之氧(壓力為 50 大氣壓)，鋼筒之容積為 40 呎，溫度為  $20^\circ\text{C}$ ，計算鋼筒內所含氧之重量。用牠來燃燒乙炔  $\text{C}_2\text{H}_2$  時需要多少重量之乙炔？

6. 週期表中各元素自左向右，及自上向下，電陰性作如何變化？因此電陰性最大的元素集中於何處？是那幾個？電陰性最小的元素集中於何處？是那些？

7. 常用於工程上之膠合劑水玻璃黏度很大，這樣簡單的分子式  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  是否適當？

8. 樟腦塊甚易升華變成氣體，推測牠應為那一種晶體構造？

9. 一個商品的氧筒，在 2000 [磅/吋<sup>2</sup>] 的絕對壓力下容裝氣體，在 1 大氣壓下提用 5  $\text{ft}^3$  氧氣後，筒中壓力降低至 1934 [磅/吋<sup>2</sup>]，假定氣體的溫度並無變化，試計算筒中氧氣之容積。

10. 載荷甚重之汽車以高速前進時，輪胎內之氣壓有何影響？

11. 為何一塊砷燃燒時產生白色濃烟  $\text{As}_4\text{O}_6$ ，而一塊鋁燃燒成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  時則不見濃烟產生？

12. 怎樣去判斷一物質熔點及沸點之高低？

13. 為什麼  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  可作氧化劑？而  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  可作還原劑？在高溫度時  $\text{CO}_2$  對  $\text{Fe}$  有何作用？

14. 為什麼從金屬氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  不能用碳還原溶製金屬鋁及鈣，而可用碳還原法製鐵及鉛？

## 第三章

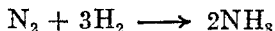
# 反應速度及化學平衡

在上面一章中我們知道物質的性質決定於牠們的成份及構造，而物質的成份與構造又隨化學變化及物理變化的經過而不同。接着要研究的有三個問題(1)物質在某種情形下會起怎樣的化學及物理的變化？(2)所起化學變化的程度如何？(3)化學反應的速度怎樣？這些問題是互相關連的，要從全面去考慮去研究，方能得到正確的解答。化學反應的方式與途徑在上章內已經稍加討論，詳情將見以後各章。本章主要討論有關第二，第三兩個問題的原則。

**3-1 影響反應速率的因素** 反應速率意指單位時間內在單位體積中產生化學變化之分子數。有許多化學反應之速率極大，如重數克的高效炸藥，可使在一百萬分之一[秒]內完全分解，數仟克之  $U^{235}$  或  $Pu^{239}$  之核的裂變可於幾百萬分之一[秒]內即行發生。有許多化學反應之速率則極端緩慢。例如完全乾燥之氫氧混合物在黑暗中可以放置數年而不見化合。對我們有利的反應，如燃燒等，我們希望牠迅速完成，對我們有害的反應，如金屬之腐蝕等則進行愈慢愈佳或者絕對阻止牠的發生，如煤礦內氣體之爆炸等。換言之，我們希望隨我們需要的程度去改變化學反應的快慢。影響反應速率的因素有下列幾種：

(1) 濃度與接觸面 無論分子或游子間的反應，作用前必須要

有碰撞與接觸。雖然並非每次碰撞均能引起變化，但可想像碰撞的次數愈多，產生變化的分子數愈多，亦即反應速率愈大。因此瞬間反應速率應與在此瞬間中各反應物的濃度成正比。要注意的有三點：（一）各瞬間的反應速率是不同的，因為反應物逐漸減小，反應速率亦漸減低。（二）反應物的濃度係指與碰撞機會成正比的[有效濃度]<sup>(1)</sup>，因為碰撞次數除與代表分子多少的真正濃度有關外，亦受分子間的引力與黏度的影響。因此有效濃度為真正濃度乘以校正係數（稱為活動性係數）而得。（三）所謂各反應物係指直接參與那一步驟反應的分子而言。例如



反應，並非一定是 1 個  $\text{N}_2$  分子同時與 3 個  $\text{H}_2$  分子碰撞而產生  $\text{NH}_3$ 。實際上可能是 1 個  $\text{N}_2$  分子先與 1 個  $\text{H}_2$  碰撞產生一種中間物，中間物再與  $\text{H}_2$  分子碰撞變化，如此一步一步連續反應着，最後生成  $\text{NH}_3$ ，方程式所表示的不過是反應的最後結果而已。因此每一變化步驟，均有一個瞬間速度，牠們的瞬間速度各與牠們自己的反應物之有效濃度成正比。自原始反應物變至最後產物的瞬間速度無疑決定於那些連續反應中最慢的一種。我們已知同一反應中各瞬間的速度因反應物濃度的改變，亦在那裏改變。但當反應即將終止前（快到平衡時）一瞬間來看，反應物的濃度不再改變，亦即各步驟變化的反應物濃度亦不改變，各步驟的反應速率亦都統一相等。在這時候我們便認  $\text{NH}_3$  是直接由 1 分子  $\text{N}_2$  及 3 個分子  $\text{H}_2$  碰撞，變化而生亦無不可。因此亦可用簡單式子來代表牠的瞬時速度。

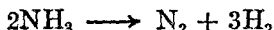
(1) effective concentration

$$\text{瞬間速度} \propto [\text{N}_2][\text{H}_2][\text{H}_2][\text{H}_2]$$

(平衡時)

亦即  $\text{瞬間速度 } V_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$

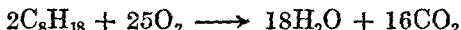
若將  $\text{NH}_3$  分解為  $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2$ ，即在如下的反應中



分解的速率當亦決定於  $\text{NH}_3$  與  $\text{NH}_3$  分子間碰撞的機會。分解快接近完成時的瞬間速率亦可用同法表示。

$$\text{瞬間速率} = k_2[\text{NH}_3][\text{NH}_3] = k_2[\text{NH}_3]^2$$

所以無論何種反應，反應速率終隨反應物濃度的增高而加速。例如純氧比空氣中氧的濃度要大 5 倍。在純氧中的燃燒要比在空氣中遠為迅速與劇烈。氫氧燄、乙炔燄的能夠產生高溫度，此為主要的原因。在內燃機中將汽油與空氣的混合物，壓縮至較高濃度後，再加點燃使之迅速燃燒。[壓縮比]<sup>(1)</sup>愈大，作用愈快，效力愈高。



同樣理由，在[均態物系]<sup>(2)</sup>(即各反應物均勻混合的狀態)中的反應速率通常終較[不均態物系]<sup>(3)</sup>中的為大，所以在氣相或液相溶液中的反應比較容易迅速完全。因此汽油在燃燒前必須化成氣體與空氣充分混合均勻。

在不均勻的物系中，只在反應物接觸的界面有着化學反應。反應速率除與反應物及生成物之擴散有關外，當與接觸面成正比。固體與固體的接觸面是很小的。固體與液體或者固體與氣體間的接觸面則比較大些。因此欲使反應迅速進行，若不能使牠們成為均

(1) compression ratio

(2) homogeneous system

(3) heterogeneous system

態時，亦希望其中一種反應物為氣體或液體。例如 C, CO 同為還原劑，均可以還原  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，但用 CO 氣體時，則因氣體能與  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  充份接觸而有較大的反應速率，因此在鼓風爐煉鐵時，必須有充份的 CO 存在。反應物中包含固體或液體時，在可能範圍內可以將牠們粉碎，愈細接觸面愈大，反應速率亦愈大。例如細碎物質溶解速度當較粗大的為大。水泥及玻璃的原料在製造前必須充份細碎及混和均勻。用氧除去水中臭味時須將水噴成霧滴使與空氣有充份接觸的機會。

須要減低反應速率的場所，若不能應用其他的方法（如溫度改變等）時，亦可藉減低牠們的接觸面，或減去反應中任何一步驟的反應物，而達到目的。例如光滑金屬面之面積要比粗糙金屬面之真實面積少好幾倍，前者的腐蝕速度要比後者為小。又如原子動力主要是利用鈾 235 原子核受中子打擊而碎裂成二片時所放出之原子能，在分裂的過程中，又發生新的中子，新發生的中子又能打擊別個鈾原子引起分裂。這樣一連串的原子核連鎖反應的速率是不能由溫度去改變的。要減低牠們分裂的速率，需要在原子核反應器中放置 Cd 或 B- 等良好的中子吸收劑所製的控制棒。吸收了一部份中子後便能使分裂反應適當的減低。

(2) 溫度的影響 分子碰撞時並非每次均能發生變化。只有那些特別[活性分子]<sup>(1)</sup>（即牠含有比平均能量為大的分子）的碰撞才有這種機會。分子可經過若干次的碰撞或其他原因而變為活性（活性分子的碰撞次數僅為總碰撞次數的一小部份）。溫度的升高可以增加活性分子的數目，因而增加反應的速率。大多數反應，溫

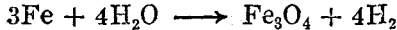
(1) activated molecules

度升高  $10^{\circ}\text{C}$  反應速率大概加倍(自 1.5~3.5 倍)。許多物質的氧化作用在平常溫度進行緩慢,但溫度升高至某一程度即迅速燃燒,這個溫度稱為[燃點]<sup>(1)</sup>。內燃機中汽油的迅速燃燒亦由於電火花的點燃使附近氣體溫度升至燃點而燃燒,如此便產生一個很快的火燄。火燄推進的速率極大時,便形成爆炸。若干種爆炸性氣體混合物,在壓縮時所引起的爆炸,主要由於壓縮時所產生的熱量,使溫度升高至燃點的緣故。在不通風的煤倉或擦油棉紗堆積的處所,因緩慢氧化所放的熱不易散去,可能漸使牠本身溫度升至燃點而自動燃燒。

金屬腐蝕之速率亦隨溫度之升高而加劇,例如鐵與銅加熱到  $250^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$  時,在表面上已經顯示出看得見的氧化物的薄膜,達到  $600^{\circ}\text{C}$  的溫度時,鋼和鐵的表面很快地罩上一層皮滓,至  $700^{\circ}\text{C}$ ~ $800^{\circ}\text{C}$  時,這層皮滓稍起了一點保護作用,但到  $800^{\circ}\text{C}$  以上後,氧化速度又加快起來。鋼鑄件在鍛鍛或壓延前往往加熱到  $1200^{\circ}\text{C}$ ~ $1300^{\circ}\text{C}$ , 氧化速率無疑很大,大件鑄鋼加熱時,其皮滓厚度可至 1 公分。由此可知金屬加熱處理與焊接時不可疏忽作用甚速之氧化作用。所以焊接時(溫度可甚高)常須用溶劑<sup>(2)</sup>保護之。許多現代的機器與器械都要在高溫下運轉,發動機的排氣閥應受熱達  $800^{\circ}\text{C}$ ~ $900^{\circ}\text{C}$ 。化學器械的某些零件要在  $500^{\circ}\text{C}$ ~ $600^{\circ}\text{C}$  的溫度下運用。因此在高溫下的腐蝕作用與速率是須特別注意的。又例如常溫時,鐵與水並無顯著作用。但在生有爐垢之鍋爐中,因爐垢不易導熱之結果,使鍋爐鐵管溫度升達相當高度,爐垢破裂,水與鐵管突然接觸,下列作用即可迅速進行

(1) ignition point

(2) flux



因而使鐵管銹蝕，減低強度，如此反覆進行，有時則可形成爆炸。

此外如油脂的皂化水解，油漆之乾燥，橡膠之加硫（ $110^\circ \sim 140^\circ \text{C}$ ）均隨溫度之升高而加速。提高溫度是促進反應速率最有效的方法，所以在多數工業製造中往往應用之。溫度對游子交換反應的影響較小，對分子反應的影響較大。

(3) 觸媒<sup>(1)</sup> 有許多物質，牠們能使其他物質活性化，因而促進了牠物化學反應之速率而牠本身的性質與構造並無改變。這種物質稱為[觸媒]。催促氯酸鉀之分解，油漆快速乾燥之  $\text{MnO}_2$  便是觸媒。用縮合法<sup>(2)</sup>製造電木需加少量酸或鹼作觸媒。煤的氫化製造人造汽油(用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  為觸媒)，氮的合成(用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )，不飽和油脂的氫化製造潤滑油(用  $\text{Ni}$ )，硫酸之製造(用  $\text{Pt}$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )，氮的氧化成硝酸(用  $\text{Pt}$ ) 等常用觸媒增加反應之速率。在無機反應中，觸媒主要是過渡元素或牠們的氧化物。在有機反應中，尚有各種酵素<sup>(3)</sup>。  $\text{H}^+\text{OH}^-$  及水有時亦為活潑的觸媒，例如完全乾燥之  $\text{CO}$  及  $\text{O}_2$  混合物，只能燃燒而不會爆炸，若有些微水汽存在時則可引致爆炸。嚴格的說，許多固體多少均有[表面接觸作用]<sup>(4)</sup>，因為牠們表面吸附氣體分子時，可使一部份分子變為活性。所以在若干場所，容器器壁的性質亦可影響反應的速率。

觸媒不僅可以影響反應速率，有時甚至可以改變化學變化的途徑。例如氮的氧化平常產生氮及水；但用鉑為觸媒在  $750^\circ \sim 800^\circ \text{C}$  氧化時，則可產生  $\text{NO}$ ，此為肥料工廠( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  製造)轉變為國

(1) catalyst

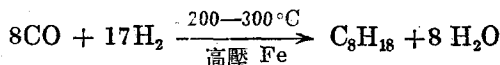
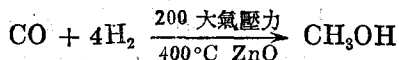
(2) condensation

(3) enzymes

(4) surface catalysis



防工廠(製造  $\text{HNO}_3$ )之方法。又如水煤氣用  $\text{ZnO}$  為觸媒時則合成甲醇(溶劑),用  $\text{Fe}$  為觸媒則可合成人造汽油。



觸媒不僅可以增加反應速率,有些觸媒可以減低反應速率,這些觸媒稱為[負觸媒]<sup>(1)</sup>。因此亦可藉觸媒來穩定若干有用物質,例如氧化作用常使橡膠及絲類腐蝕,我們常加硫脲素<sup>(2)</sup>  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  等負觸媒來阻止牠,若干炸藥如硝化纖維(無烟火藥)放置久時易起分解,常用少量二苯胺<sup>(3)</sup>使牠穩定。

觸媒的份量對反應物的份量而說是很微量的,但牠們對反應速率的增加是非常巨大,因此對物質除須重視其主要成份外,對少量物質之存在亦絕對不能隨便忽視。例如煤氣燈之絲罩係 99%  $\text{ThO}_2$  及 1%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  組成。這 1% 之鈾土粒點能催促燃燒在鈾土表面劇烈進行,因而使粒點之溫度升高至絲罩平均溫度以上 ( $\text{ThO}_2$  為熱的不良導體)使光輝增加甚多。

(4) 物質之本性 反應速率除與上述因素有關外,亦決定於反應物之本性。雖然反應的快慢並不一定能表示反應的趨勢,但常常反應趨勢大的反應物,作用時有較大的速率。例如溶解度大的物質往往溶解得快。

物質的構造與流動性當亦影響反應的速率。例如白磷與紅磷同為磷素質,簡單分子構造之白磷容易燃燒(燃點為  $40^\circ\text{C}$ ),而有巨

(1) negative catalyst

(2) thiourea

(3) diphenylamine

大分子構造之紅磷，則有較高之燃點(大於  $240^{\circ}\text{C}$ )。凡包括堅強巨大分子構造之  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等物的反應常需在高溫度下進行，這亦是個原因。物質分子已賦有若干活性時亦比較有大的速率。許多極性分子的反應常較非極性分子的反應為快。包含多價鍵的分子反應(氮氧除外)常較飽和鍵的分子反應為速。例如飽和碳化氫要在極高溫下方能分解。而乙炔不用點燃，在二氣壓以上即行分解而爆炸。雷酸汞  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ (含  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  基)，三氮化鈉  $\text{NaN}_3$  [含  $(-\text{N}=\text{N}=\text{N})$ -游子]受撞擊即生爆炸，故用為起爆藥。

(5) 其他因素之影響 壓力可以縮小反應物之體積，因而增加了分子間的吸力和黏度，改變了分子的活動性或活動性係數，這樣便使反應物之有效濃度變化，間接影響了反應速率。同樣道理，不參加反應之物質的存在亦影響反應速率之大小。例如工業上應用之乙炔氣體，通常溶解於乙酮<sup>(1)</sup>中，雖至 12~15 氣壓亦無爆炸危險。若這些不反應物再能吸收一部份反應能量時，則反應速率更將有大的改變。

物質之分子又可因吸收光量子或其他能量而賦有活性，因而增加反應速率。例如氫氣的混合物遇光而爆炸， $\text{CO}_2$  與水於日光下在植物中轉變為醣與氧(係以葉綠素為觸媒)，無聲放電時氧之變為臭氧等。光對化學反應發生影響，祇有那些被吸收的光(不是那些反射或穿過的光)才是有效的。因此發生光化學<sup>(2)</sup>的物系中，必須有有色之物質存於其間。在天然的光合成過程中，有色質是葉綠素，而在氫-氧爆炸中有色質是氧。藍印紙<sup>(3)</sup>為應用光化學之另一例子，這是用高鐵氰化鉀與檸檬酸高鐵的溶液塗布於紙張而成的。

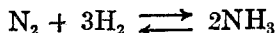
(1) acetone (2) photochemical reaction (3) blue-print paper

在光的作用下檸檬酸高鐵分解為檸檬酸低鐵（檸檬酸離子使鐵游子還原為低鐵游子），低鐵游子乃與鐵氰根結合以形成藍色的不溶性化合物  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ （滕氏藍）。未起反應之物質須用水自紙上滌除。

## 化 學 平 衡

物質發生化學變化時，變化的程度是怎樣呢？是否至反應物完全變化後才停止？假使這種反應在反應物未耗盡前即已停止，有何方法可使其繼續進行？這是現在要討論的。

3-2 化學平衡定律<sup>(1)</sup> 任何化學變化與物理變化，嚴格講來，均有[可逆]<sup>(2)</sup>的可能。例如氫氧趨向化合成水，食鹽溶解於水中；但我們電解水時仍可得到氫與氧，蒸發水後仍可得到固體的食鹽。不過物質自動變化的過程中，在一定的環境下，二種相反方向的反應之趨勢或進行速率是不同的。因而便有了變化的結果。自動變化的趨勢是與反應物之有效濃度，溫度等因素有關。濃度溫度等隨變化而改變後，變化的趨勢亦就改變。等待相反反應的趨勢或速率相等時，自動變化即停止進行，而達到平衡狀態。例如下列化學反應是可逆的



氮與氫的有效濃度極大而  $\text{NH}_3$  的有效濃度很小時，則向右反應的速率比向左反應為大。結果生成  $\text{NH}_3$ ，而氮、氫濃度減小，向右的速率減低。同時向左的速率則漸增加。等待二方向反應之速率相

(1) Law of chemical equilibrium

(2) reversible

等時，則達到[動的平衡]<sup>(1)</sup>(即分子雖繼續不斷在變化，但並不改變總成分之比例)。

從反應速率討論中，已知接近平衡時之反應速率如下

$$\text{右向速率 } v_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

$$\text{左向速率 } v_2 = k_2[\text{NH}_3]^2$$

在平衡時，二相反速率是相等的，亦即  $v_1 = v_2$

$$k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = k_2[\text{NH}_3]^2$$

或

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{k_1}{k_2} = K \text{ (常數)}$$

即在一定溫度下，生成物濃度方次(按照反應式項中的係數)的乘積與反應物濃度方次的乘積之比等於一定常數時則抵達化學平衡狀態。此稱為[化學平衡定律]<sup>(2)</sup>

反過來說，要使各種物質保持平衡狀態，反應物濃度、生成物濃度必須滿足這種關係式。若不能滿足時，自動變化即將發生。例如鋼在 480~540°C 的氨內行表面氮化時<sup>(3)</sup>，氨所解離之氮與 Fe 及鋼內所含之 Al, Cr, Si, Mn, Mo (行表面氮化之鋼常含這些元素)化合成  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{CrN}$  等氮化物(極硬)，氮的濃度減低，氨即迅速解離而補充被消耗的氮。

**3-3 安定平衡與准安定平衡** 自然界中許多物質不發生變化，並不一定是已達到真正的平衡狀態。例如煤、炸藥、金剛石、橡膠及各種材料均可貯藏若干年而無顯著變化，均因氧化反應速率在

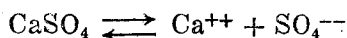
(1) dynamic equilibrium

(2) Law of chemical equilibrium

(3) nitriding

平常溫度極端緩慢而已，亦可說作用趨勢暫被各種阻力所平衡。這種平衡是不安定的，稱為[淮安定平衡]<sup>(1)</sup>，並非真正的[安定平衡]<sup>(2)</sup>，因阻力一旦消除(例如用觸媒等)，作用立刻發生。又一個複雜的物系中，對某種變化說是安定的平衡，對另一種變化可能是淮安定平衡。例如鍋爐中有鍋垢(如為  $\text{CaSO}_4$ )，新加入了水和水蒸汽。水同水蒸汽間很快達到安定的平衡，但  $\text{CaSO}_4$  與水間却可能為淮安定的平衡。又如高山上的石塊對支持牠的山頂而言是安定的平衡，但對地面而言却為淮安定平衡。

**3-4 不均態物系中的平衡** 反應物或生成物中包含純粹之固體或液體物質時，反應只在界面發生，這些界面是二種相反方向反應所共有的，對二種速率的影響相同。因此在平衡關係式中可以不必加入，或者當牠們的有效濃度為 1。例如固體  $\text{CaSO}_4$  (爐垢之主要成份) 在水中，在平衡時，溶解速度只與  $\text{CaSO}_4$  之面積  $A$  成正比。而水中  $\text{Ca}^{++}$  與  $\text{SO}_4^{--}$  游子澱積在固體上之速率除與面積成正比外，尚與  $\text{Ca}^{++}$  及  $\text{SO}_4^{--}$  之有效濃度成正比，即



$$\text{溶解速率 } v_1 = k_1 A$$

$$\text{沉積速率 } v_2 = k_2 A [\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}]$$

因在平衡時  $v_1 = v_2$

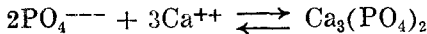
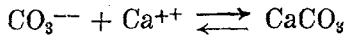
$$\text{故 } k_1 A = k_2 A [\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}]$$

$$\text{即 } [\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] = \frac{k_1}{k_2} = K \text{ (常數)}$$

(1) metastable equilibrium

(2) stable equilibrium

在此處的平衡常數  $K$  即稱為物質之 [溶度積]<sup>(1)</sup>。與物質之本性與溫度有關。溶度積  $K$  很小，即表示游子的濃度稍微增大即可達到平衡，因此亦便表示該物有甚小的溶解度。CaSO<sub>4</sub> 的溶度積為  $6.1 \times 10^{-5}$ ，因此在水中只稍微溶解一點。當初加入鍋爐之水雖含少量溶解之 CaSO<sub>4</sub>，在鍋爐中因水分蒸發 [Ca<sup>++</sup>] 與 [SO<sub>4</sub><sup>--</sup>] 逐漸變大，待牠們乘積超過溶度積時則開始沉澱。因為 CaSO<sub>4</sub> 之溶度積在較高溫度時為更小，所以在較高溫度之鍋管上首先達到，因而 CaSO<sub>4</sub> 即沉澱在鍋管上而成鍋垢<sup>(2)</sup>。在鍋爐中產生泥渣沒有多大害處，但鍋垢非常有害，因此非設法限制牠的產生不可。研究上述化學平衡，可知相當的 CO<sub>3</sub><sup>--</sup> 及 PO<sub>4</sub><sup>---</sup> 等可以阻止 CaSO<sub>4</sub> 之產生，因為



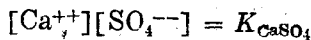
上面二式反應只要 CO<sub>3</sub><sup>--</sup> 或 PO<sub>4</sub><sup>---</sup> 的濃度大，牠與 [Ca<sup>++</sup>] 的乘積超過 CaCO<sub>3</sub> 或 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之溶度積時即可產生 CaCO<sub>3</sub> 及 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之沉澱（為泥渣）。而 Ca<sup>++</sup> 之濃度即可大為減低，使 [Ca<sup>++</sup>] 與 [SO<sub>4</sub><sup>--</sup>]<sub>2</sub> 之乘積無法達到 CaSO<sub>4</sub> 之溶度積。結果爐垢 CaSO<sub>4</sub> 便不會形成。因此亦可說 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（供給 CO<sub>3</sub><sup>--</sup>）與 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（可供給 PO<sub>4</sub><sup>---</sup>）增加了 CaSO<sub>4</sub> 之溶解度，牠們是時常被加入鍋爐中的防垢藥劑。

多少濃度的 CO<sub>3</sub><sup>--</sup> 及 PO<sub>4</sub><sup>---</sup> 方可防止 CaSO<sub>4</sub> 之沉澱？這亦可由平衡關係式計算得到。要 CaSO<sub>4</sub> 與 CaCO<sub>3</sub> 同時沉澱必須

$$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = K_{\text{CaCO}_3}$$

(1) solubility product

(2) boiler scale



亦即

$$\frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{SO}_4^{--}]} = \frac{K_{\text{CaCO}_3}}{K_{\text{CaSO}_4}}$$

或

$$[\text{CO}_3^{--}] = [\text{SO}_4^{--}] \times \frac{K_{\text{CaCO}_3}}{K_{\text{CaSO}_4}}$$

欲  $\text{CaCO}_3$  沉澱,  $\text{CaSO}_4$  溶解, 則  $[\text{CO}_3^{--}]$  必須大於  $[\text{SO}_4^{--}] \times \frac{K_{\text{CaCO}_3}}{K_{\text{CaSO}_4}}$ .

同樣原理,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  與  $\text{CaSO}_4$  同時沉澱時, 必須滿足

$$[\text{Ca}^{++}]^3[\text{PO}_4^{--}]^2 = K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$$

$$[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = K_{\text{CaSO}_4}$$

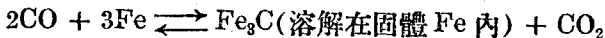
即

$$\frac{[\text{PO}_4^{--}]^{2/3}}{[\text{SO}_4^{--}]} = \frac{\sqrt[3]{K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}}{K_{\text{CaCO}_3}}$$

當  $[\text{PO}_4^{--}]^{2/3}$  大於  $[\text{SO}_4^{--}] \times \frac{\sqrt[3]{K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}}{K_{\text{CaSO}_4}}$  時則只有  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  單獨沉澱。

由上述可知對工程材料的研究與處理均須從動的、變化的、平衡的、不平衡的觀點出發, 那才是全面性的、科學的、唯物辯證法的。

又例如鋼在  $\text{CO}-\text{CO}_2$  混合物中舉行表面碳化法<sup>(1)</sup>時, 其作用為下列的平衡



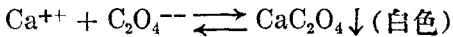
在  $900^\circ\text{C}$ , 1 個大氣壓力下, 鋼含 0.4% C 之濃度時,  $\text{CO}$  為 91%、 $\text{CO}_2$  為 9% 即達平衡狀態。若用於碳化之氣體含  $\text{CO}$  超過 91% 時, 則向右反應發生而有碳化作用。若所用氣體少於 91% 時, 則向左反應發生, 不僅不能得到碳化目的, 反將使鋼發生去碳作用<sup>(2)</sup> 而變軟。

(1) gas carburizing

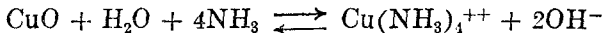
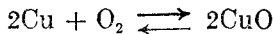
(2) decarburizing

### 3-5 影響化學平衡之因素

(1) 濃度的影響 上面例中均表明增加反應物之濃度及減少生成物之濃度均能使反應趨於完全。生成物之濃度可因不易解離物之產生、氣體之逸散、沉澱之形成而減低。例如試驗水經軟化後有否  $\text{Ca}^{++}$  存在，可取出樣品稍加過量之  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，如有鈣游子存在，則有白色沉澱產生。欲試驗有否  $\text{Mg}^{++}$  殘留在水中，則可加  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液



又例如銅及銅合金絕對不能用於與氨接觸之製冰機零件之原因，亦由於 Cu 表面氧化生成之 CuO 迅速與  $\text{NH}_3$  生成不易解離之  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$  游子而溶於水中的緣故



(2) 壓力的影響 生成物之體積若較反應物之體積為小時，增加壓力可使反應趨向完全。反之則得相反的結果。例如氨的合成(用 200~1000 氣壓)，煤之氫化(150 氣壓)均因生成物氣體之分子數(每克分子有相同體積)較反應物氣體之分子數為小，故常藉高壓促使反應較趨完全。

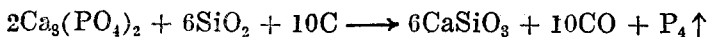
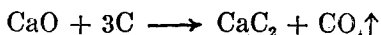
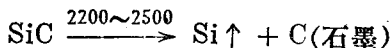
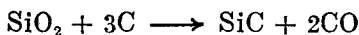
(3) 溫度的影響 上述濃度與壓力的改變雖能影響反應進行的程度，但並不顯著改變平衡常數，唯溫度直接與反應速率常數<sup>(1)</sup>有關。溫度的改變常常改變平衡常數的大小，因而亦影響了反應進行的完全性。有許多反應是放出熱量的，稱為放熱反應。溫度升

(1) rate constant



高將使放熱反應趨向不完全(即增大K值)。有許多反應是吸收熱量的,稱為吸熱反應,溫度的升高可使吸熱反應趨向完全。有時同一個反應在某溫度範圍內是吸熱反應,在另一溫度範圍內是放熱反應。那末在某溫度範圍內時,升高溫度是有利於反應的,在另一溫度範圍內却是不利的。

在上面已述及溫度升高終可使反應增快,那末為什麼不將溫度無限制的升高使反應片刻完成呢? 那不外乎三個原因,一個是這種反應是放熱的,溫度升得太高會影響牠們進行的程度,例如氮的合成,  $H_2SO_4$  的接觸製造約在  $500\sim 600^\circ C$  左右。一個原因是溫度過高會發生其他不需要的反應與產物。例如生油製熟油時溫度過高即產樹脂狀物質,水泥煨燒時溫度過高,則一部份融化結成硬塊,以後不易水化。合金淬火溫度過高,一部份晶粒破壞,引起脆裂。另一原因即為工程技術上控制管理時的困難。在高溫下反應須有耐熱耐蝕之建築材料,選擇頗不容易。SiC、石墨、碳化鈣、磷之製造均為吸熱反應,均需高溫促其完成,所以採用電爐,亦因電爐能自內生熱,並且電力較易集中,易得極高溫度。



**3-6 勒沙特利爾原理** [勒沙特利爾<sup>(1)</sup>原理]為敘述影響平衡關係的一個普偏性原理即平衡系統,當環境或條件改變時,平衡

(1) Le Chatelier

將向恢復原狀的方向而移動。 例如增加反應物的濃度，反應將向消耗反應物濃度的方向進行。增加壓力，反應將向減少壓力的方向進行，升高溫度（即供給熱）反應將向消耗熱量之方向進行。因此濃度，壓力，溫度的影響均可由此原理推測得到。

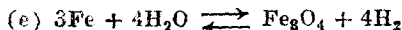
### 習 題 三

1. 影響反應速率的因素有那些？
2. 影響化學平衡的因素有那些？
3. 有一反應  $A + 2B \rightarrow AB_2$ 
  - (a) 假若反應產物實際上是由一個 A 分子與 2 個 B 分子同時碰撞而生的（稱為三級反應）<sup>(1)</sup>，牠的瞬間速率與濃度的數學關係怎樣？
  - (b) 假若反應產物是由於一連串連續反應的結果，實際的速率決定於其中最慢一種：即由一個 A 分子碰撞一個 B 分子而起的中間反應（稱為二級反應）<sup>(2)</sup>，則瞬間速率與濃度的關係式如何？
  - (c) 不論牠是何級反應，在平衡時瞬間速率與濃度之關係如何？
4. 爲什麼水泥的品質不僅決定於牠的成份，且與水泥粉末的細小度有關？
5. 汽車胎在儲藏時，因橡膠的氧化及其他反應而陳化。如將儲藏室中的溫度減低  $10^\circ\text{C}$ ，可將儲藏的安全期增加多少倍？
6. 鐳及其他放射性元素的各個核會獨立地分解，與其他原子的存在無關，因此爲一級反應<sup>(3)</sup>即  $-d[A]/dt = k[A]$ ，今已知鐳的半衰期（使樣品的一半分解所需的時間）爲 1783 年，此反應的反常率常數  $k$  若何？每日有若干百分率起分解？
7. 試就下列各反應，記述其平衡關係式：
  - (a)  $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--}$
  - (b)  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$
  - (c)  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$
  - (d)  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

(1) third order reaction

(2) Second-order reaction

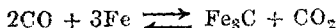
(3) first-order reaction



(反應中包含氣體時，氣體之濃度常用牠的分壓  $P_{\text{gas}}$  表示之)

8. 硫酸鈣之溶度積  $K_{s.p.} = 2.4 \times 10^{-5}$ 。鍋爐水中的  $\text{CaSO}_4$  須至若何濃度方生沉澱？ $\text{CaCO}_3$  之溶度積為  $4.8 \times 10^{-9}$ ，試計算鍋爐水中須含多少濃度之  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ，方可避免  $\text{CaSO}_4$  之沉澱？

9. 下列表面碳化法反應



在  $900^\circ\text{C}$ ，1 個大氣壓下， $\text{CO}$  為 91%， $\text{CO}_2$  為 9% 時，達到平衡狀態。問在 2 大氣壓及同溫度下， $\text{CO}$  須達若何濃度方有碳化作用？

10. 無水氯化鈣常用作乾燥劑，其反應為



在平衡時，水蒸汽壓力為 0.00045 [大氣壓]，在  $20^\circ\text{C}$  的飽和空氣中的水蒸汽若何分率，不會給無水氯化鈣所攝取？( $20^\circ\text{C}$  時的水蒸氣壓 = 17.54 托)

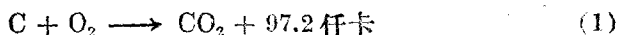
11. 有許多藥品常吸熱分解而產生氣體，應用勒沙特利爾原理，如何將牠妥加保存使牠不生變化？

## 第四章

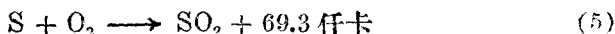
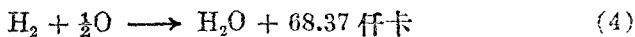
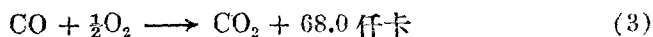
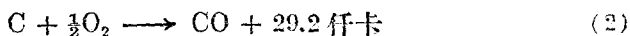
# 熱化學與燃燒

### (一) 熱化學

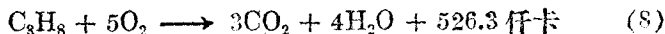
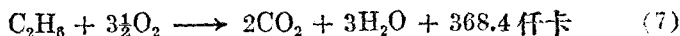
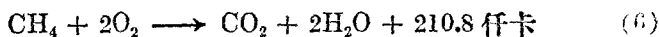
4-1 化學變化與熱量的關係 化學變化除物質變化外，同時尚有能量變化。這些能量常以熱量能形態表現(或放熱或吸熱)。我們有時爲着要利用它們的能量而使一些物質產生化學變化。利用電能時則把它們構成電池(7-4)，利用熱能時常使物質直接燃燒或氧化。放熱的反應雖然很多，例如酸鹼的中和，若干物質的溶解，硫酸及石灰等之水化等；但若干物質的氧化作用常能放出大量的熱能，利用時亦比較經濟與方便，例如：



(即每克 C 產生 8,100 卡)



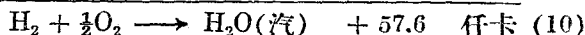
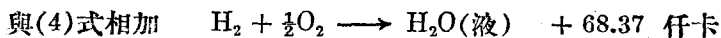
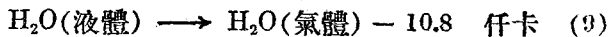
(每克 S 產生 2,200 卡)



化學反應之反應熱與物質之狀態(即物態,溫度,壓力)有關,上述熱化學方程式<sup>(1)</sup>中所示之反應熱,皆指反應物及產生物在18°C,分壓力為一大氣壓力之下,物態除特別指明外皆為該物最穩定之態狀。物質之狀態改變,反應熱亦隨之改變。一克分子物質燃燒時反應熱之大小,當與該物質及產物之本性有關。最有趣的為現在所利用的一切燃料,均為碳氫二種非金屬元素及它們的化合物,這與它們在週期表中的位置有着密切的關係,他們有相當大的燃燒值。原料相當的豐富,燃燒產物又是氣體。

**4-2 熱學原理** 拉弗挨西<sup>(2)</sup>及拉潑來斯<sup>(3)</sup>定律:凡二元素化合時所放出的熱量等於其化合物分解時所吸收的熱量。即上述反應式中右方各物要變為左方各物時亦須吸收相等熱量。

Hess 熱量總和不變定律 任何化學變化不論一次完成或經數次階段完成,其熱能發生之總和相等。例如碳之燃燒時,當其直接燃燒為CO<sub>2</sub>時(1式),發生97.2仟卡之熱。若先燒成CO,再行燃燒為CO<sub>2</sub>(3式),2式與3式所放熱的總和亦為97.2仟卡。又如1個克分子水(18°C)蒸發變為水汽時,須吸收10.8仟卡熱(即1克水須吸收600卡)



即一克分子氫燃燒成水汽時放出57.6仟卡之熱量(一克氫產生28,800卡)。

(1) thermal chemical equations

(2) Lavoisier

(3) Lapalace

煤的主要成份為碳，並含有若干氫(大部份以碳化氫存在，一部份以碳氫化合物存在)，間或含有若干硫與水分。燃燒時 C 與 H、S 氧化而成  $\text{CO}_2$ 、水及  $\text{SO}_2$ ，放出熱量，但其中水份則吸收熱量。故若知煤中 C、H、S、O 的含量，則可利用上述熱學原理計算煤之燃燒值<sup>(1)</sup>。燃燒值亦稱熱值，即單位重量之物質於完全燃燒時所放出的熱量。今若由分析結果知道煤中所含 C 的百分率為 C，氫之百分率為 H，氧之百分率為 O，硫之百分率為 S，水分百分率為 W，則一克煤燃燒時所放出之熱量為

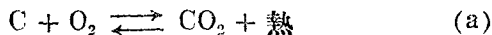
$$\text{熱值} = 81.0C + 288(H - \frac{1}{8}O) + 22S - 6W \text{ 卡.}$$

此為寶氏公式<sup>(2)</sup>，算得之值與實際測得者相差在 3% 以下。雖然此式包含二個假定，即與氧結合之氫不能再燃燒，故可以燃燒之 H 僅為  $(H - \frac{1}{8}O)$ ；第二個假定即其他的氫以元素形態存在於煤中(雖實際上以碳化氫的形態存在)，但仔細觀察(6)(7)(8)三式中碳化氫的燃燒熱量(假若產生物為  $\text{CO}_2$  及水汽)，適等於相當量之碳及氫元素燃燒熱之總和，所以頗為合理。

## (二) 燃 燒

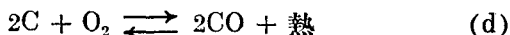
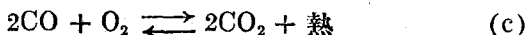
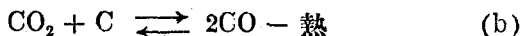
上面已經說過現在所用之一切燃料均不外碳氫二元素及它們的化合物，碳化氫及 CO 等物，碳為固體，CO、氫為氣體，碳化氫則可能為氣體、液體及固體。

### 4-3 碳的燃燒 碳的燃燒之主要化學反應為



(1) heating value

(2) Dulong's Formula



這些反應都是可逆反應，利用勒沙特利爾<sup>(1)</sup>原理，可以預測溫度愈高，愈利於吸熱反應(b)的向右進行。因此碳的燃燒產物雖有CO<sub>2</sub>與CO二種，在高溫度時却利於CO之產生[例如在1,000°C (b)式的向右反應約較向左的反應大170倍]，在低溫度時則利於CO<sub>2</sub>之形成。

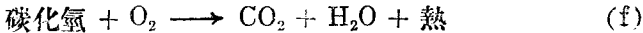
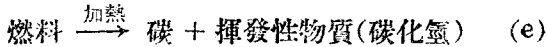
實際上碳在爐中燃燒時，先按照(a)式產生CO<sub>2</sub>，向上逸升的CO<sub>2</sub>遇到上層熾熱的碳，則按(b)式有一部分還原而成CO，CO再與空氣相遇又可按照(c)式而燃燒，結果再成為CO<sub>2</sub>。

**4-4 完全的燃燒** 燃燒的目的不外乎(一)利用燃燒放出的熱量，(二)利用燃燒後所達到的溫度。這二種都需要燃料能放出它能放出的最大熱量，就是需要完全的燃燒。碳燃燒成CO<sub>2</sub>時放出巨熱，但按(b)式CO<sub>2</sub>還原為CO時，反吸收了一部熱量，所以要使吸收的熱量重新放出，必須使中途產生的CO再燃燒而為CO<sub>2</sub>，故平常燃燒爐的構造，在柵爐下面有一灰門，用來供給初燃燒時之空氣(a式)，這部份空氣稱為初次空氣<sup>(2)</sup>。爐柵上面有爐門，不僅用來添加燃料，並且由此處供給(c)式所需空氣，用來燃燒CO及燃料因受熱而放出的許多可燃性揮發物質。這部份進入的空氣稱為二次空氣<sup>(3)</sup>。要注意的是我們所用的燃料沒有一種是純粹的碳，它們如受熱燃燒時，上述(a)(b)(c)(d)四式的作用必定發生外，還有

(1) Le-Chatelier

(2) primary air

(3) secondary air



(e)(f)二式作用差不多與(c)式同時及相同部位進行。例如含固定碳 70%，揮發物 25% 之煤燃燒時，有 50~60% 之熱量是由(c)及(f)式釋放的。因此要使燃料全部被利用，不僅要有充分的二次空氣，並且必須使空氣與揮發性物質 CO 有充分的混合機會和燃燒空間。但太過量的二次空氣亦有害處，它不僅會帶走一部份的熱量，甚至可使燃燒氣體(包括 CO 及揮發性物質)冷卻至燃點以下，這樣反而會使燃燒更不完全。

烟<sup>(1)</sup>是揮發性物質不完全燃燒的產物，主要含有焦油性粒質，碳粒，鉍鹽等物。烟的產生由於二次空氣之不足或空氣與揮發性物質沒有充分混合。或由於太過量的冷空氣使燃燒氣體冷卻至燃點以下所形成。所以要有完全的燃燒，二次空氣的調節是很重要的。初次空氣與二次空氣之比例，決定於(一)燃料所含揮發性物質的多少；(二)燃料層的深淺疏密，燃料層較厚較密時，燃燒時易生成 CO，故二次空氣亦需較多；(三)溫度，爐內溫度影響上述各式的速度因而間接影響初次及二次空氣的份量。

4-5 過量的空氣<sup>(2)</sup>及熱量的損失<sup>(3)</sup> 燃燒所需之理論空氣雖可由燃料之成份及反應式計算之。但為着避免烟的發生及保證完全燃燒起見，常用稍過量之空氣。空氣是否足量適宜，可以分析氣體產物(即排出氣體)之性質判別之，若其中含有 CO、H<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 等物，即為不完全燃燒之結果。

(1) smoke

(2) excess of air

(3) heat loss



燃料燃燒所放出之熱常不能完全被吸收或變成工作。燃燒爐內熱量之損失，包括排出氣體與灰分所帶之顯熱<sup>(1)</sup>（即排出氣體及灰分之溫度較室溫為高），輻射損失，不完全燃燒之損失（包括可燃物殘留灰分中）。最適宜之空氣份量須使熱損失減低至最低程度。

**4-6 燃燒的速度與產生之溫度** 燃燒不僅要取得熱量之最大利用，有時且須使其達到需要的燃燒速度，即在短時間內供給大量的熱量而使爐子升高至需要的溫度。因為溫度愈高處的熱量愈容易作有效的利用。

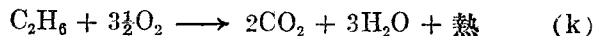
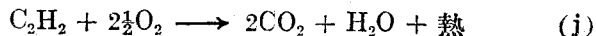
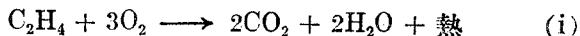
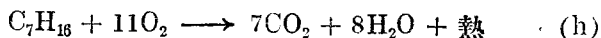
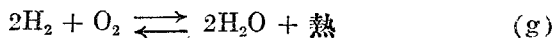
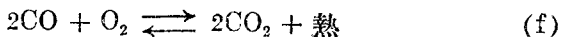
增加燃燒速度的方法有三。（一）增快空氣的供給，可以增加燃料與空氣接觸的機會，又可以迅速除去產生之  $\text{CO}_2$ ，這樣可使氧化作用迅速進行，爐子的鼓風（尤其當爐中阻力大時），烟囱的設立（比重較輕的受熱氣體自烟囱上升時對自灰門進入的空氣有吸引作用）即屬此理。（二）控制燃料的大小，燃料有較大的面積（即塊粒不宜太大）時，與空氣接觸的機會愈多，燃燒的速度當然加快；但燃料過小時則往往易使爐柵空隙閉塞，反而減小空氣之供給速度。（三）提高溫度將使燃燒速度大大增快，並可使燃料加速分解成碳和揮發性物質。

至於燃燒所產生的溫度當須考慮下列各方面。（一）所需要之溫度，若欲爐中溫度升至很高，必須維持頗高的燃燒速度，儘量減低熱量的損失（熱傳導及輻射損失，不作用氣體帶走的熱損失）；有時加入空氣須先預熱，例如平爐煉鋼法中若不將空氣及燃氣預熱，則不能達到使鋼溶化的溫度。（二）溫度之分佈與調整：爐中的溫度

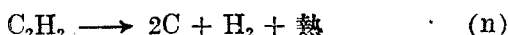
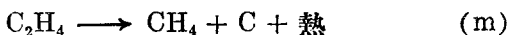
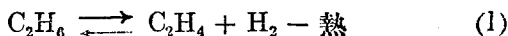
(1) Sensible heat

各處並不完全相同，需視爐灶的構造，燃料的性質，燃燒的情形而定，例如含揮發物較少的煤炭，若在爐柵上堆得不很厚，那末產生的 CO 及揮發氣體均小，在這種情況燃燒時，大部份熱量都在爐柵上煤層處放出。所以此處溫度最高而爐子上部則較冷。蒸汽鍋爐之受熱主要是由高溫煤層輻射而來(佔 65%)，由傳導及對流而來者只佔 35%，鍋爐附近之溫度雖不易調節，但因受熱物為水，其本身溫度能自動調節。至於化學用爐(如反射爐等)，則受熱物質千差萬殊，其化學反應尚須在高溫下進行，並須注意溫度之調節，所以常壓制初次燃燒而鼓勵其二次燃燒，即常用含很多揮發性物質之燃料或使產生很多的 CO，這樣可產生高長的火燄，在火燄近處有較高的溫度，並且溫度均勻而易於調節。如能適當調節燃燒之方法及空氣之多寡，可使燃燒發生之火燄成為還原性，中性或氧化性以迎合相當需要。(三)溫度之穩定：即有些情況下，熱量之供給必須穩定而不變化，不可時高時低，故燃料床必須厚薄均勻而使燃燒所生之熱量均勻穩定，機器加煤法即有此種優點。

**4-7 氣體之燃燒** 平常遇到的可燃性氣體為 CO、H<sub>2</sub> 及碳氫化合物，它們完全燃燒的產物為 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O。



不過(f')(g)二式是可逆的,在高溫時向左反應變為顯著,即燃燒不能臻於完全。碳化氫在氧供給不足情況下,不完全燃燒的結果可以產生 CO 及 H<sub>2</sub> 及 C。此外碳化氫在各種受熱情況下,亦可引起分解,如



由 (l)(m)(n) 等式,可知碳化氫等物受熱時,容易產生碳及氫,不完全燃燒時易生濃烟,即使完全燃燒,這些碳粒亦受熾熱而發強光。所以碳化氫燃燒時常生有光的火燄,(火燄即氣體燃燒時的火帶),而 CO 及 H<sub>2</sub> 燃燒時往往為無光的火燄。同樣亦可了解碳化氫的火燄很顯明的可分為三層,內層為無色或暗淡的不燃氣體,中層為光亮的受熱或部份燃燒的氣體(含有碳粒),外層為無火的完全燃燒氣層。

**4-8 燃燒的速度與爆炸** 氣體燃燒的方式有二個極端,一種為燃料氣體只有外層與氧接觸燃燒,這樣即形成標準的燄。火燄的長短,可由燃氣與空氣的供給情況而決定。增加燃氣噴出的速度和壓力,或者使空氣與燃氣平行引入爐內,即可得到較長的火燄。為增加燃燒的速率和火燄的溫度,實際上常在燃氣內層亦引入一股氧流,例如氫氧吹管燄及氧乙炔燄均為如此構造,或者預先將一部份空氣與燃氣混合,如本生燈,噴燈的構造,這樣均可使燃燒速率加快而得較高的火燄溫度。

第二種即將足量的空氣與燃氣充分混和。當一部份的氣體開始

燃燒後，所放出的熱量，足使鄰近氣層的溫度升高至燃點以上，發生燃燒，如此層層傳遞，則可產生很大的燃燒速度。速度極大時則為爆炸。內燃機內汽油之燃燒即以此種接近爆炸的燃燒速率進行。但若速率過快，則發生爆炸巨聲，此種由爆炸而產生之衝擊能力不能應用，故為內燃機內之切忌。側鏈碳化氫之燃燒速率較直鏈碳化氫稍慢，所以汽油以含前種構造之成份為佳。不飽和烴類成份亦有減少汽油燃燒時發生爆擊的趨勢。在汽油中加少量四乙基鉛，由於它的分解與吸收一部份能量，可使燃燒速率稍微減低，避免爆擊<sup>(1)</sup>。

要使產生很快的燃燒與爆炸，燃氣與空氣的混合氣體必須在一定的成份範圍以內。即一定體積的混合氣體燃燒所放出之熱，必須足使相等體積的氣體升高至燃點以上，若燃氣甚豐而氧甚少則一定體積內放出之熱甚少，而熱多被無作用之燃氣部份吸收，致鄰近氣層不能升高至燃點以上，若燃氣少而氧過多，同理亦不能爆炸。與一定量空氣或氧混合爆炸所需最少量之燃氣成份（以體積百分率計）稱為低限度<sup>(2)</sup>，所需最高量之燃氣成份稱為高限度<sup>(3)</sup>。這些當然與氣體之燃度、燃氣之熱值<sup>(4)</sup>、氣體的比值與壓力有關。今將各種燃氣爆炸之低限度與高限度列示（表 4-1），不過要注意，成份在這二限度內的氣體並不一定完全燃燒；而可以完全燃燒之成份往往在此二限度之內。內燃機內汽油約需 7 至 20 倍其本身重量之空氣與其混合。其成份足使汽油完全燃燒並且亦約在這二種限度之內，燃燒的速度當與壓力有關。內燃機之壓縮率<sup>(5)</sup>愈高，機械的效

(1) knocking

(2) lower limit

(3) upper limit

(4) heating value

(5) compression ratio

率愈大,但因燃燒速率的增加,爆擊性的趨勢亦愈大。

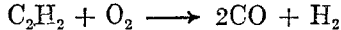
表 4-1 常溫與大氣壓力下氣體之着火限度

燃 氣	低 限 度 %	高 限 度 %
一氧化碳 CO	16.3	71.2
氫 H <sub>2</sub>	6.2	71.4
甲烷 CH <sub>4</sub>	5.8	13.3
乙烷 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.3	10.6
乙稀 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.4	14.1
戊烷 C <sub>2</sub> H <sub>12</sub>	1.3	4.9
乙醇 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.7	13.7
乙醚 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1.6	7.7
苯 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.4	5.5
煤氣	7.0	21.0
純水煤氣	12.0	67.0
鼓風爐氣	36.0	65.0

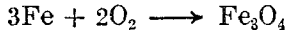
**4-9 火焰的溫度與性質** 假如完全燃燒發生於瞬息間而無熱量損失於周圍時,則所產生之熱完全用來升高產物之溫度,例如每克氫與當量氧燃燒時,可生 28,700 卡之熱同時生 9 克之水,設水汽之平均比熱為 1.09,即理論的火燄溫度為  $\frac{28,700}{9 \times 1.09}$  約為 2800°C,實際上因高溫度下氧化並不完全,且有熱的輻射及傳導等損失,故氫氧燄的溫度約為 2,000°C 左右,用於焊接鉗、鐵、銅、鉛等金屬及熔化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 製造人造寶石。若 1 體積氧與 2 體積氫混合,則火燄為中性。平常焊熔金屬時,1 體積之氧需用 3-4 體積之氫,其火燄為還原性,在焊接時可以防止金屬之氧化。

乙炔與氧燃燒時,可得到更高的溫度(火燄內層可至 3,500°C 左右),足以熔融除石墨以外的耐火物,除鎢以外之一切金屬。在工

業上只有電弧溫度(最高溫度可自 3,800°C 至 5,300°C, 按照電弧長短與電極石墨之成份而不同)超過乙炔燄。乙炔燄之所以有如此高溫,實由乙炔含有較多能量所致。它所含能量較相當量的氧與碳多 20%, 應用時若用等體積之乙炔與氧, 平常稱為中性火燄。



由於 CO 及 H<sub>2</sub> 的產生及燃燒, 故火燄很長, 內層發火帶(由於乙炔之分解)很短。當用過量之氧時, 則無 CO 及氫等產物, 火燄很短, 稱為氧化火燄, 用來切斷鋼板。先將鋼板預熱至 900°C, 然後用氧化燄使鋼板與火燄相接觸部份燃燒, 並有部份熔化。



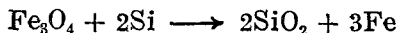
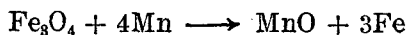
氧化物熔化(1565°C)後, 即被氧流吹走, 如此便使鋼板割斷。所用之氧必須非常純粹, 因為鐵燃燒所放之熱量與使鄰近部份鐵塊升至燃點所需之熱相較僅稍多而已。氧的純度若自 99.5% 減至 98.5%, 可使氧的消耗增加 25%。不銹鋼含鉻 10% 以上者, 很難用乙炔燄切斷, 因所生之 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔點過高(1990°C)所致。鑄鐵則因熔點過低而在石墨片塊有阻止鐵之燃燒的趨勢, 故切割亦甚困難。

含氧較中性火燄稍過量之乙炔燄常用於青銅焊接<sup>(1)</sup>。將欲焊接之鐵或銅的表面擦淨, 先用氧乙炔燄燒至紅熱後, 在二塊銅板中間塗敷幾層熔融的 Muntz 合金(60% Cu, 40% Zn)或特種青銅。可用硼砂為溶劑。這樣的焊接非常堅強且便宜。並且韌鐵<sup>(2)</sup>之焊接除此以外別無他法。不過焊接處在 500°C 以上即行軟弱, 並受鹼類之侵蝕。

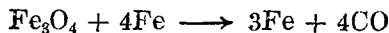
(1) bronze welding or brazing

(2) malleable iron

乙炔焰所用之氧若較中性者為少，即為還原焰<sup>(1)</sup>，因有大量乙炔之分解故火焰長而發亮，用於鋼件之熔化焊接<sup>(2)</sup>，即持鋼之焊接棒於欲焊鋼板中間之隙縫上面。乙炔焰使焊棒<sup>(3)</sup>熔化流於隙縫中間，冷後二塊即合成一塊。過量乙炔所分解之碳可以防止鋼件表面碳份之損失而減少強度。焊棒須用鋼，並含適量之矽與錳，不能用煉鐵。因鋼較煉鐵有較低之熔點，易於流動。而矽與錳為有力的還原劑，可使表面氧化鐵皮渣還原。



$\text{SiO}_2$  再與  $\text{MnO}$  化合而成熔渣 ( $\text{MnSiO}_3$ ) 浮於鐵表面可防止鐵之再被氧化。若沒有矽與錳存在時，氧化鐵即被  $\text{C}$  所還原而生成  $\text{CO}$ ，使焊接處發生氣孔。



**4-10 燃燒的防止與消滅** 欲防止燃燒，最好選用耐火或防火材料。若干貴金屬如金、鉑等在純氧中加熱亦不會化合。而鋼、鐵、銅等在平常火焰溫度亦不會有很快的氧化速度(除非它們為細粒狀態)，石棉、石英、磚、各種建築石塊均有防火性質。水泥並不能耐火，因為受熱即失去結晶水而分解，若內含鋼筋等物時則因後者膨脹，更易裂開。混凝土則比較耐火一些。木材若在高壓力下浸以明礬及磷酸銨等混合物溶液，漸漸乾燥幾星期後，火焰只能使它們變焦而不會燃着，因自  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  分解而出之  $\text{NH}_3$  可使空氣沖稀，同時明礬蓋覆焦物表面，防止氧化。織物或紙張浸過

(1) reducing flame

(2) fusion welding

(3) welding rod

$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$  溶液者，亦只能碳化而不易發生火燄。

在燃物表面蓋覆一層較空氣為重而不燃燒之氣體，如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$  等常可使火熄滅。滅火時並不需要將空氣完全隔絕，將空氣中氧之含量（平常空氣含氧 21%）減至 17% 左右，即可使木材火燄消滅。熄滅燃着的汽油則須將氧氣減低至 14~15%，熄滅燃着之乙炔及其他氣體常須將氧含量更為減低。水之滅火作用，不僅由於冷卻作用，亦由空氣被水沖淡所致。但水不能用於着火之油類因油將浮在水之上面，可使火燄伸延至更大區域。這種情形最好用  $\text{CO}_2$  氣體或含  $\text{CO}_2$  之泡沫，用少量甘草液及類似的有機化學物（穩定的）。燃燒的氣體亦可用水汽熄滅之。電開關板及汽車飛機之車棚着火時，最好用  $\text{CO}_2$  氣流迅速消滅之。不過燃着之鎂不能用  $\text{CO}_2$  及  $\text{CCl}_4$  熄滅，因鎂能在  $\text{CO}_2$  及  $\text{CCl}_4$  中燃燒產生氧化物及氯化物。

### （三）燃 料

**4-11 固體燃料** 固體燃料包括各種煤類、焦煤<sup>(1)</sup>、木材及木炭。間接或直接均來自木材。新鮮的木材約含 30~50% 之水份。空氣曝乾者亦含 20~25% 之水。熱至 100° 至 105°C 以上若干小時後，吸收水分即可全部趕出。除去水分後的木材，主要成分為纖維質<sup>(2)</sup>及木質素<sup>(3)</sup>。以元素論約含 50% C, 6% H, 43% O, 0.5% N, 及 0.5% 之灰分。因含氧甚多，故燃燒熱值頗低。木材在無氧或缺氧情況（或在人工的爐中，或埋於地層底下）及高熱高壓下，則漸漸分解氧份，揮發物逐漸減低，炭之百分率（或  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  等物）及熱值增加，即形成各種煤類和木炭。炭化最完全的為石墨及無

(1) coke

(2) cellulose

(3) ligno cellulose



烟煤，因煤在高壓下形成，故質較硬，而木炭則鬆軟多孔。由表 4-2 即可見碳化之過程，及熱值之大小。煤受熱時，當有一部份成碳化氫等揮發物逸出，到 500~700°C 時，逸出已經很快，至 950°C 左右，揮發性物質幾乎可以全部放出。故平常置一克樣品於鉑坩鍋

表 4-2

	C %	H %	O %	N %	熱值(卡)	揮發物 %	固定碳 %
木 材	50	6	44	0.3	4,500		
泥 煤	55~60	5.5~6.5	30~40	1~1.5	5,000~5,400	70	30
褐 煤	60~70	5~6	20~30	0.5~1.5	6,000~7,000	53	49
烟 煤	75~90	4.5~5.5	5~15	1.0~1.5	7,500~8,500	10~40	60~90
無烟煤	90~95	2~3	2~3	0.1~0.5	8,500	6~10	90~94

內，在 950°C 下加熱 5~10 分鐘以後，所損失之重減去水分之重量即為揮發性物質之重。總重量減去水分、灰分及揮發性物質重量後即為固定碳<sup>(1)</sup>之重。固定碳與揮發性物質之多少用作煤的分類及選用之參考標準。揮發性物質多，燃燒時火燄長，破壞蒸餾<sup>(2)</sup>時可生多量之煤氣(18~30%)。故含揮發物較多的烟煤<sup>(3)</sup>適用於倒餾爐及製煤氣。揮發性較少的一種適於鍋爐發生蒸氣之用。含揮發物更少的烟煤，火燄甚短，蒸餾後剩餘結塊之焦煤<sup>(4)</sup>，宜於煉焦以供煉鋼鐵之用，至於含揮發物甚少的無烟煤(或稱硬煤)<sup>(5)</sup>，及次無烟煤或稱白煤<sup>(6)</sup>，燒時烟少無燄，最適於家庭中生火之用。至於粉煤<sup>(7)</sup>為各種煤質之煤屑或研磨甚細之粉末，可與適量之空氣混合噴入爐中燃燒，用於水泥等廠中之旋轉爐，少量空氣即可使燃燒完

(1) fixed carbon

(2) destruction distillation

(3) bituminous coal

(4) coke

(5) anthracite

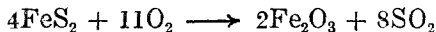
(6) semianthracite

(7) powdered coal

全、迅速，且易於控制。

煤受熱時揮發性物質之變化頗為複雜，煤中之揮發烴屬物於乾餾時分解成飽和烴及炭，或成不飽烴如  $\text{CH}_2=$  或  $\text{CH}-$ ，此種不飽和物質，或互相化合而成芳香族物質如  $\text{C}_6\text{H}_6$  (500~800°C 間趨向最大)，在 800°C 以上更可分解成氫及碳元素。此種分出之碳質常充填於焦炭之空隙中而增加其堅固性。故製焦炭<sup>(1)</sup>之煤必須含相當份量的揮發物，無烟煤製出之焦炭，成碎末砂礫狀不適宜於冶金用途。若用揮發性過多的長烟煤製造時，則煤氣較多，焦炭較少，並且因發生氣體過多，焦炭亦粉碎成礫狀。又因為揮發性物質在 800°C 以上分解劇烈，故高溫蒸餾所得 (900~1100°C) 之焦煤含揮發物少 (1~3%)，最適於冶金用途。而低溫炭化 (500~700°C) 所得之焦煤含揮發物較多，(5~15%)，且脆弱多孔應用較少，但低溫炭化時能得多量之煤膏<sup>(2)</sup>與輕油 (可供內燃機之用)。在乾餾時，煤中一部份氮化物及硫化物變為氮及硫的揮發性有機物 (亦為煤膏中一成份) 及  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{N}_2$  等。在 700~850°C 間氮之生成最多，溫度再高氮本身又分解成氮及氫。煤膏內含有許多極有價值的有機化學工業原料，用以製造染料等物。

煤中的硫及灰分的性質，對煤的用途亦有大的影響。煤約含 S 量 0.5~3%，主要是黃鐵礦及有機硫化物。燃燒時產生  $\text{SO}_2$ ，可以腐蝕鐵管。

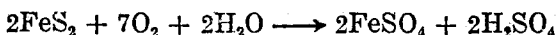


焙焦時亦僅能除去 20%，80% 的硫仍存留於焦煤中，冶金時帶入鐵中使金屬變脆。硫化鐵在室溫下留置空氣中，氧化同時放熱，

(1) coke

(2) coal tar

亦為煤堆自燃原因之一。



煤灰之主要成份為  $\text{SiO}_2$  (約 25~50%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20~40%),  $\text{CaO}$  (1~10%),  $\text{SO}_2$  (1~12%), 此外如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0~30%),  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{K}_2\text{O}$  (1~6%)。假如灰分熔點太低過多熔塊可發現於爐柵上, 包裹若干燃料而不能氧化, 並阻止灰份自柵格落下, 普通煤塊軟化溫度<sup>(1)</sup>為 1900~3100°F。

煤中所含的水分可分游離水分<sup>(2)</sup> (即表面吸附之水分) 與固着水分<sup>(3)</sup> (即煤經空氣乾燥後的水分), 通常褐煤約佔 20%, 烟煤含 12%, 無烟煤 < 1%, 因此亦可由固着水分的含量約略判斷煤之等級, 並可指示煤自燃之難易。水份的存在當使煤的熱值減低, 但有時游離水份在許多地方亦有顯著益處, 鍋爐用煤最好用含 5~12% 之游離水份, 燃燒時燃料層更易均勻, 同時亦可減少焦煤與灰份之飛揚量。

**4-12 液體燃料** 液體燃料較固體燃料有許多優點: (1) 熱值常較固體燃料為高, (2) 燃燒均勻迅速, 可得較高溫度, 且易於調節, (3) 無烟份, (4) 佔空間小, 機件輕便。缺點唯產量少, 價格高。液體燃料主要為天然石油, 及人工製煉之產物, 苯油<sup>(4)</sup> 及酒精等。苯油之主要成份為苯<sup>(6)</sup> 熱值幾與汽油相等, (10,000 卡/克), 燃燒時須多量空氣, 較易調節, 苯及其與汽油的混合物均可代汽油。酒精雖因發熱量太低 (6,000 卡/克) 不能單獨代替汽油, 但可混入汽油中以為發動機之燃料。唯苯及酒精之價格均較汽油為高, 故祇適用

(1) softening temperature

(2) free moisture

(3) inherent moisture

(4) benzol

(5) benzene

於汽油缺乏之時。

選用液體燃料時除須注意它的熱值外，尚須注意它們的氯化能力、粘度、凍凝溫度、比重、腐蝕性等等。因為一切液體燃料均在適當環境及機件內化為蒸汽而燃燒，氯化過易或過難均非所宜，汽油、燈油、柴油均屬如此。氯化能力可藉沸點、蒸餾範圍<sup>(1)</sup>、閃點<sup>(2)</sup>或着火點<sup>(3)</sup>等不同方式測定與判斷。液體燃料用油管輸入機器內燃燒，若因室溫低下而粘稠或凍凝，勢將阻礙油質之輸送，故粘度及凍凝點<sup>(4)</sup>等亦須合於規定。含硫量太多，燃燒產物對機件即有較大的腐蝕作用。

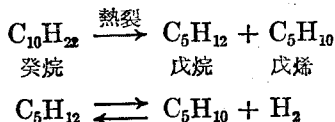
**石油及石油之產物** 石油為一種複雜之混合物(氣體烴及固體烴屬包含在液體烴屬內)含有少量的硫、氮及氧，其中硫量通常少於1%，很少超過3%，N及O含量極少。石油以它所含烴類的性質可分為石臘基原油<sup>(5)</sup>，主要為烷屬烴，蒸餾殘餘物為石臘；瀝青基原油<sup>(6)</sup>含有較多的環烴，蒸餾後殘餘物為深黑色瀝青質(可鋪砌路面)。在少數產地則為芳香基原油<sup>(7)</sup>含芳香烴相當高。各種原油顏色可自淡黃色直至深棕色粘性厚液成份。這樣複雜的原油很難直接利用，故常須蒸餾及精煉成比較純粹的部份以便應用。蒸餾及精煉的方法亦按照原油之成份與所需產物之份量而決定，用破壞蒸餾法<sup>(8)</sup>即可得到較多的汽油，用蒸氣蒸餾法<sup>(9)</sup>之目的在得到較多優良的潤滑油(如軸油及汽缸油等)。平常則用連續蒸餾法，按照蒸餾範圍，主要可得到下列各項產品：

- |                                       |                          |                        |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| (1) distillation range                | (2) flash point          | (3) fire point         |
| (4) congealing point                  | (5) paraffin base crudes |                        |
| (6) naphthenes or asphalt base crudes |                          |                        |
| (7) aromatic base crudes              | (8) cracking             | (9) steam distillation |

表 4-3

名 稱	煙中 C 原子數	沸點範圍	用 途
石油醚(petroleum ether)	5~6	40~70°C	用為化學洗滌劑及溶劑
輕汽油(light gasoline)	6~7	70~100°C	汽車及飛機等之燃料
重汽油(heavy gasoline)	8~9	100~150°C	用於運貨汽車及其他發動機
石油精	7~10	100~180°C	作松節油之代替品,用於油漆
燈油(kerosene)	10~15	150~300°C	點燈
柴油或氣油(gas oil)	15~18	250~300°C	用於柴油機或破壞分餾。
潤滑油	16~20	350~500°C	
潤滑油	16~20	350~500°C	
凡士林(vaseline)	18~22		
石臘	20~24		

近年僅藉原油直餾所得汽油(約為原油之 20%)不敷應用,常使不易揮發之原油部份如氣油<sup>(1)</sup>柴油等加熱裂化<sup>(2)</sup>成分子較小之汽油,現在平均可從原油得到 45%之汽油。大分子的飽和烴裂化為小分子的化合物時,體積當然增大,同時產生若干不飽和烴及氫。



在高溫高壓下的裂化(850~1,000°F, 200~900 磅/方吋)稱為液相裂化<sup>(3)</sup>,產品約含飽和烴 90%,不飽和烴 10%。在低壓高溫下(1,000°F, 25~50 磅/方吋)之氣相裂化<sup>(4)</sup>當有利於不飽和烴之產生,產品約含飽和烴 53%,不飽和烴 47%。不飽和烴並非全為烯屬,有若干已聚化成芳香族。此種芳香族,不飽和烴類,更可藉觸媒而增加其份量。

(1) gas oil

(2) thermal cracking

(3) liquid phase cracking

(4) vapor phase cracking

汽油及燈油必須經化學精製後方能應用，加濃硫酸 66° Be" (普通每 42 加侖油加 3 磅硫酸) 藉硫酸化及氧化作用，除去一部份過份活潑之不飽和烴，及有氣味顏色之物，使成黑色膏質而下沉，然後用 NaOH 洗滌乾淨，後重行蒸餾。含硫頗多時，則需除硫處理 (見 14 章)

汽油 優良的汽油必須具有下列特性：(1) 有足夠的揮發性，(2) 無聚合成膠之趨勢，能穩固的貯藏而不變質，(3) 不含硫及其他腐蝕物，(4) 必須富有抗震性<sup>(1)</sup>。抗震性可由汽油之辛烷值<sup>(2)</sup>表示之。異辛烷<sup>(3)</sup>在內燃機內燃燒時，抗震性極佳，故以它為標準，它的辛烷值定為 100。正庚烷<sup>(4)</sup>的抗震性極少，可認為 0。將欲試的汽油與正庚烷及異辛烷<sup>(3)</sup>的已知比例混合物，分別在標準單圓柱形機內在不同的壓縮率下燃燒時，比較二者之震擊性。若兩者相同，則已知混合物內之異辛烷體積百分率，即為欲試汽油之辛烷值。

由環烴基或瀝青基粗油所得之汽油，氫對碳的比率低，有高的辛烷值及低的揮發性。石臘基粗油中所得之汽油却相反。同一粗油原料由熱裂法所得之汽油比直餾汽油之辛烷值為高。熱裂溫度愈高，辛烷值亦隨之增高。這與烴屬的類型有關，側鏈烴如異辛烷等的震擊性還較直鏈烴為小，長鏈烴又較短鏈烴為小。雙鏈及環狀結構均有減少震擊性之趨向，芳香族烴類又比環烴類<sup>(6)</sup>為有效，唯烯屬及丙烯屬烴類為不穩固易成膠狀而凝結。若所得汽油沒有達到所需的辛烷值時，即可加入少量四乙鉛及二溴乙烷  $C_2H_4Br_2$ ，亦

(1) anti-knocking properties

(2) octane number

(3) iso-octane

(4) n-heptane

(5) 2,2,4-trimethyl pentane

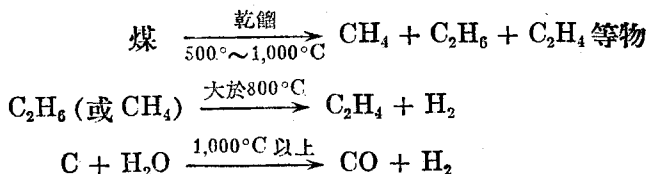
(6) Naphthenes

可得到抗震性質。Fe(CO)<sub>5</sub>亦有同樣抗震效力，可以應用。

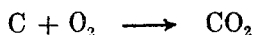
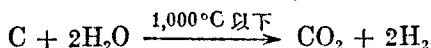
植物油為高級酯及少量游酯酸所組成。在高溫下能分解成低分子之烴屬，此項烴之性質與天然石油相似，可代石油之用。植物油亦可藉氣相或液相分解蒸餾，或接觸加熱分解(用 AlCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、陶土等為接觸劑)，或先製成鈣皂、鎂皂然後再行分解蒸餾等法得到不同量之可燃氣體、輕油、燈油及重油等。

**4-13 氣體燃料** 氣體燃料有若干優點為其他燃料所不及：(1)無烟氣及灰燼，(2)易與空氣混合，如用四分之一的過量空氣，可以得到完全燃燒，(3)溫度可以特別高，且易於調節，熱量之分佈均勻，(4)可用間斷復熱法及繼續復熱法<sup>(1)</sup>以提高熱效率及溫度，(5)調節空氣量可隨意得還原、中性或氧化火燄，(6)可利用賤價之煤以製各種煤氣，如煤氣、爐煤氣、水煤氣等。因此氣體燃料常應用於需清潔、高溫、受熱均勻等工業中，如煉鋼、製鋅、玻璃、瓷氣、煉焦等工業。

氣體燃料中主要可燃成份為 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 幾種，其中熱值(氣體之熱值為每單體積燃燒時所放之熱量)以 CO 為最低。不飽和烴 CH<sub>4</sub> 為最高。氣體燃料除天然燃料(含有多量 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等)純氫外，均為煤或焦炭、木炭等製成。所含成份亦因製造方法而不同。主要反應為：

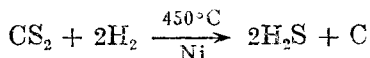


(1) regeneration and recuperation

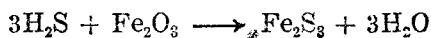


(1) 煤氣<sup>(1)</sup> 煤氣為煤置於甌<sup>(2)</sup>內隔絕空氣乾餾之氣體，在  $800^\circ \sim 1,000^\circ\text{C}$  高溫乾餾時，雖然煤膏(因大部份分解)分量減少，但煤氣產量較多(每噸煤可產生  $10,000 \sim 13,000$  立方呎煤氣) 其中  $\text{H}_2$  含量很高。低溫乾餾時 ( $550 \sim 700^\circ\text{C}$ ) 氫及煤氣之產量(每噸煤可生  $4,000 \sim 6,000$  立方呎之煤氣)均較低，但含多量之甲烷及不飽和，故熱值較高。

粗製煤氣中主要雜質為焦油<sup>(3)</sup>、氨、硫化物及  $\text{HCN}$  等，焦油與氨等可由冷凝及吸收法除去之。 $\text{CS}_2$  可在  $450^\circ\text{C}$  通過  $\text{Ni}$  粉使其變為  $\text{H}_2\text{S}$ ，



$\text{H}_2\text{S}$  可用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  除去之，



煤氣及其他燃氣之成份及熱值列於表 4-4 以便比較。

表 4-4 氣體燃料之成份及熱值

氣體燃料	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	(不能和煙) $\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	熱值 $\frac{\text{英熱單位}}{\text{立方呎}}$
煤氣(低溫)	49.8		11.5	5.0	15.7	5.4	10.8	700~900
煤氣(高溫)	29.1		2.2	7.4	52.0	0.8	7.95	530~600
發生爐煤氣	2.6		0.4	22.0	10.5	5.7	58.8	128
水煤氣				43.4	51.8	3.5	1.3	285
鼓風爐氣				26.2	3.2	13.0	57.6	92
天然燃氣	83.5	12.5				0.2	3.8	946

(1) coal gas

(2) retort

(3) coal tar



(2) 發生爐煤氣<sup>(1)</sup> 發生爐煤氣為空氣與水蒸汽或含飽和水蒸汽之空氣使煤或炭不完全燃燒之產物，含有 CO 及 H<sub>2</sub> 及大量之氮。其在爐中之作用見圖。

爐中之熱與溫度升高全由底部 C 之氧化而來，欲使產物為 CO 而非 CO<sub>2</sub>，煤層必須厚，溫度必須高。C 與水汽的作用亦是如此，溫度在 900°C 以上，主要產物為 CO，在 600°C 以下即為 CO<sub>2</sub>。

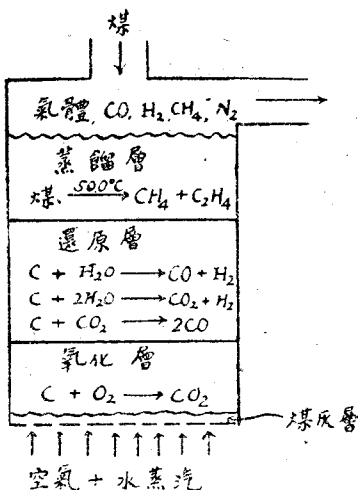
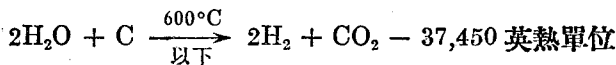
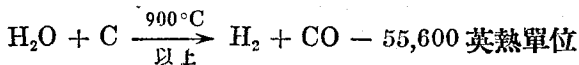


圖 4-1



但溫度過高，則易生成礦渣<sup>(2)</sup>，故水汽之加入不僅可以增加氣體之熱值，且可使發生爐不致過熱，故蒸汽量必須足以保持爐內溫度在灰分熔點以下。用煤的另一好處在於它在爐中上部預熱至 500°C 以上時，揮發性氣體亦可蒸餾而出。爐煤氣因含有大量的氮，正與煉鋼鼓風爐氣相似(H<sub>2</sub> 較少，CO 較多)為各種氣體燃料中熱值之最低者，應用時加入苯之蒸汽，或其他可燃氣體，以增加其熱值。

(3) 水煤氣<sup>(3)</sup> 欲簡便地得熱值較高之氣體，可讓水蒸汽與焦炭在高溫(約 1,400°C 左右)作用，產生 CO 及 H<sub>2</sub>



(1) producer gas

(2) clinker of slag

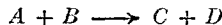
(3) water gas

其原理與爐煤氣相同，不過可以避免含有大量之  $N_2$ 。不過上述為吸熱反應故在未通蒸氣前，爐子先用空氣燒熱。因此爐子須交替吹入空氣與水汽。爐內溫度若降低至  $1,000^\circ C$  以下，水汽即與焦炭產生  $CO_2$  及  $H_2$ ，減低氣體之熱值。1kg 焦炭可製水煤氣 1.8 立方公尺製造方便，停止容易，故城市煤氣廠中多用之以備不時之需。

### 習 題 四

1. 由幾種元素化合而成化合物，若元素及化合物均為標準狀態（即  $18^\circ C$ ，一大氣壓下的安定狀態），該反應的反應熱亦稱為該化合物之形成熱<sup>(1)</sup>，元素的形成熱假定為零：

(a) 用 Hess 定律證任何反應之反應熱（在標準狀態下）：



反應熱 = (C 化合物之形成熱 + D 之形成熱)

- (A 之形成熱 + B 之形成熱)

(b)  $3Al + 3Fe_3O_4 \longrightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe + \Delta H$  (反應熱)。從文獻中查出<sup>(2)</sup>  $Fe_3O_4$  之形成熱為 266.91 大卡， $Al_2O_3$  之形成熱為 389.5 大卡，計算反應熱  $\Delta H$ 。

(c) 假設  $Al_2O_3$  之比熱為 0.2 卡/克，Fe 之比熱為 0.16 卡/克，反應熱可使產生物之溫度升高若干  $^\circ C$ ？

2. 1 英熱單位 = 252 Cal. 1 磅 = 453.6 克。

(a) 1 卡/克 = 多少英熱單位/磅？

(b) 改用英熱單位/磅為單位，寫出寶氏<sup>(3)</sup>關於熱值之計算公式。

3. 1 立方呎 = 28.32 升，1 立方公尺氣體燃燒能生大卡多少？計算 1 立方呎所生之英熱單位為多少？

4. 為什麼液體燃料與氣體燃料燃燒時常不需二次空氣？

5. 為欲得到完全的燃燒，常須稍過量之空氣，何故？太過量之空氣有何害處？應該怎樣燃燒，熱的利用最為經濟？

(1) heat of formation

(2) Handbook of Chemistry & physics 29 版 p. 1943

(3) Dulong

6. 怎樣去增高燃燒爐中的溫度？爲什麼氣體燃料燃燒時，容易得到較高的溫度？
7. 怎樣選用煤？
8. 爲什麼內燃機之壓縮率愈高，燃料的爆擊的趨勢亦愈大？
9. 所用之乙炔燄究爲“中性火焰”“氧化火焰”或“還原火焰”，外觀上怎樣判別它們？爲什麼外觀上有所不同？它們各應用於那些場合？
10. 爲什麼油類燃燒時不能用水撲滅之？汽油桶內汽油燃燒時，能否用沙來撲滅？
11. 爲什麼煤乾餾時有  $C_6H_6$  等芳香族物質及煤焦油產生？是什麼反應的結果？爲什麼低溫乾餾 ( $550-700^{\circ}C$ ) 之煤氣熱值高，同樣焦油之產量高而煤氣之產量低所得之焦炭不適用於冶金？
12. 以壓力對化學平衡的影響，說明低溫高壓之氣相裂化所得的汽油，含有較多的不飽和烴，而高溫高壓之液相裂化汽油，大部均屬飽和烴。
13. 汽油中那類不飽和烴是好的成份？那類不飽和烴是不需要的？何故？
14. 氣體燃料之主要成份爲那些？從煤、煤氣、水煤氣、發生爐煤氣之成份，解釋它們熱值之高低。

## 第五章

# 水及水的處理

**5-1 水之組成及重要性** 水是非金屬元素氫與氧的合價化合物。因為氫及氧均為地殼上極豐富的元素，故水為地殼上最豐富物質之一，不論無機物或有機物的變化，直接或間接均受其影響，人類不能脫離水而生活，幾乎一切工程均用到水。

水為液體，本章討論了水的性質後，亦可以明瞭許多液體的性質。水為合價化合物之一，知道了水的化學反應後，亦可類推若干合價化合物的反應。H 同氧二元素的電陰性<sup>(1)</sup>相差很大，所以二對共有電子的分佈均與氧原子較為靠近而與氫原子距離較遠。而氫原子與氧原子亦並不在一直線上。所以水分子的構造如：



氧原子這一端略帶負電而氫原子一端略帶正電，結果使水分子賦有二極。這類化合物亦稱為極性合價化合物<sup>(2)</sup>。水便是它們的代表，極性分子與極性分子間的吸引力特別強大，這樣使水賦有若干特異的性質。在應用時均甚重要。

**5-2 水的物理性質：沸點與冰點** 水雖是由二種甚輕的元素

(1) electronegativity

(2) polar covalent compound

組成的合價化合物，但因極性分子間有強的吸力，在平常溫度却凝合為液體。比較下列各物的沸點與冰點，即可知道水性質之特異。

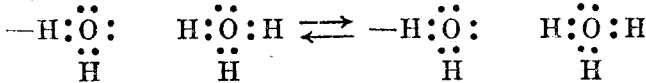
	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
	氣體	液體	氣體
沸點	-33.4°C	100°C	19.4°C
冰點	-77.7°C	0°C	-92.3°C
	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
沸點	-87.4°C	-61.8°C	-83.7°C
冰點	-133.5°C	-82.9°C	-112°C

它的沸點與冰點遠較從類似化合物中預測的為高。又因為它的沸點較平常溫度稍高，它是一種容易氣化又容易液化的物質，工程上常應用它的蒸汽來做工開動蒸汽機。液體氣化的趨勢隨溫度升高而增加，即溫度愈高，蒸汽壓力愈大。溫度升高至某一點時，任何大壓力亦不能維持分子於液體狀態。此時溫度即稱為臨界溫度<sup>(1)</sup>。水的臨界溫度為365°C，已比平常液體為高。亦因為水分子是極性的，它的蒸發熱(參見第二章)亦較普通液體為大。因此水亦為有效的吸熱劑之一。液體的導熱性普通是小的，(不過比氣體為大)除汞以外，水的導熱性却比其他一切液體為大。因此水常用作散熱和導熱的媒介。例如紅熱的鋼浸在水內(稱為水淬<sup>(2)</sup>)要比在油內(油淬<sup>(3)</sup>)冷卻為快。水為液體，容易流動，為輸送物質必要之媒介。無論自然或人工製造的變化系統，均需有靈便的運輸，方能迅速而易成功。因此若干無機或有機物質的化學變化，常用水為溶媒。液體是不容易壓縮的(與氣體不同)，又容易將壓力迅速傳

(1) critical temperature (2) water quenching (3) Oil quenching

送至各方向(與固體不同),壓力在液體中傳遞的速率,與音波在該液體中的速率相等。因此水常用於水壓機或其他遠距離控制的機械中。

水的極性分子間之吸引,在溫度低下時,則更趨強有力,又因為氧原子很小,因此分子與分子間可以形成氫鍵<sup>(1)</sup>,即氧原子在二個靠近的氧原子中間來回振動,這樣就使許多水分子連繫在一塊。



一個氧原子可以產生四個氫鍵。在 $0^{\circ}\text{C}$ 時便可這樣連繫無窮的分子而成巨塊結晶,即所謂冰。故水的凝固成冰與其他普通液體性質完全不同。平常液體凝固時,不過分子運動因溫度的降低受到限制,分子均固定在一定規則的位置上,只能作有限度的振動而已,所以它們的構造,要比液體時為緊湊,亦即固體的密度要比液體為大。但冰則不同,它們是用氫鍵聯繫疏鬆開放性的結構,因而體積反較液體水為大。這種性質亦為岩石風化的主要原因之一。岩石空隙中含有水份時,冷卻成冰,體積膨脹,將岩石壓碎,(要注意的是水的冰點可因壓力增大而減低)。因此水若非以極分散狀態存在固體中時,它的結晶會使固體脆弱,如水泥硬化時暴露在結冰的空氣中,常會因此裂縫,故必須加以遮蓋保護。

普通液體之體積總隨溫度增高而加大。因分子運動加劇,所佔空間必定增大。但水之體積,與溫度關係如下圖,在 $4^{\circ}\text{C}$ 時為最小。此因為它的體積不僅決定於分子熱運動,亦與氫鍵有關。溫度愈

(1) hydrogen bond

低氫鍵存在愈多，氫鍵促使水的體積因溫度減低而增大。二種相反的趨勢平衡結果使水的體積在  $4^{\circ}\text{C}$  時最小。

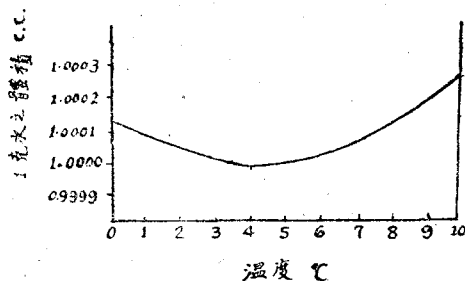


圖 5-1

極性分子的液體有較大的表面張力，水亦是如此。表面張力與泡沫及其他膠體溶液之產生與穩定性極有關係(參見溶液一章)。

水由於極性分子與氫鍵的緣故，有甚大的介電係數<sup>(1)</sup>。它能使游子化合物正負游子間的吸力減弱與分離。因此大多數無機物質都能多少溶解於水內。此種溶解力<sup>(2)</sup>對自然界及工程上之影響可以想像得到。不僅各種物質受其侵蝕而溶解，例如岩石風化後即被其溶解一部份帶入海中或沉澱他處；並且因為溶解力大，自然界的水很難得純粹，總含有若干雜質，有許多水不宜用於鍋爐中，有許多水不宜飲用或洗濯。有些雜質(如  $\text{MgSO}_4$  等)可以使水泥腐蝕。

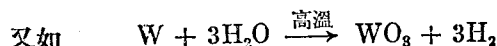
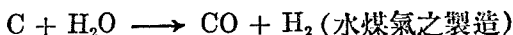
許多有巨大分子的物質，如金屬、木材、玻璃、纖維等，雖在水中為不溶解，但表面或微細孔內常能吸收一層空氣或水分，此亦因水的極分子對它們有很大的溼潤力<sup>(3)</sup>的緣故。木材吸收水分後由膨脹產生的壓力，常可使岩石為之裂開。固體物質的化學變化常決

(1) dielectric constant      (2) solving power      (3) wetting ability

定於表面性質，吸附水分後表面性質當然隨之改變，因此金屬、木材之腐蝕均與水分之吸着作用，有甚大的關係。

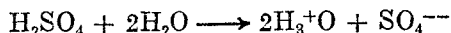
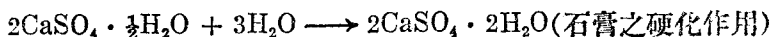
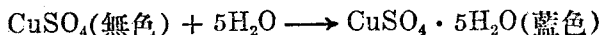
**5-3 水的化學作用** 水的本身雖極穩定，在  $2,000^{\circ}\text{C}$  時亦只有 1.8% 分解為  $\text{H}_2$  及  $\text{O}_2$ ，但水與他物却易發生各種反應。水為極性合價化合物。它的反應可以代表許多合價分子所能發生的作用，又可表示若干游子反應。

(1) 氧化還原作用 水本身雖甚穩定，但能與若干活潑還原劑作用而被還原，例如



故在鎢絲燈泡中，若有水汽存在，即可使鎢絲轉變為黃色粉末  $\text{WO}_3$  而碎斷。

(2) 水化作用<sup>(1)</sup> 水能與許多游子或分子化合物化合成水化物<sup>(2)</sup>如



因此無水  $\text{CuSO}_4$  可用來鑑別水分之存在， $\text{CaCl}_2$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可用作去水劑或乾燥劑。有水分產生之許多有機化學反應，常加入

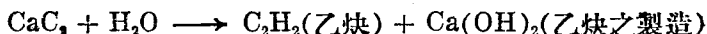
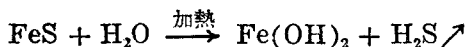
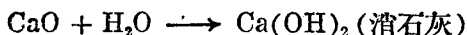
(1) hydration

(2) hydrate



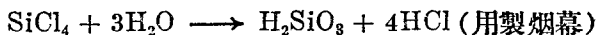
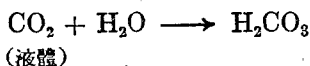
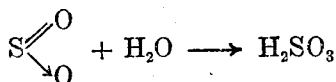
濃硫酸以除去水分，藉此幫助反應之順利進行（如硝棉之製造中  $(C_6H_{10}O_5)_2 + 6HNO_3 \rightarrow C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 + 6H_2O$  等）。此等水化物所含之水分稱為結晶水，常需較高溫度方能除去，（去結晶水溫度，各種物質不同），例如將高嶺土  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  煨燒磚瓦時，在  $450^\circ C$  以上，方能將結晶水趕出。

(3) 與金屬氧化物、硫化物、氮化物、碳化物作用——產生氫氧化物。如



鋼鐵中含有  $FeS$  時容易腐蝕，此亦為原因之一。

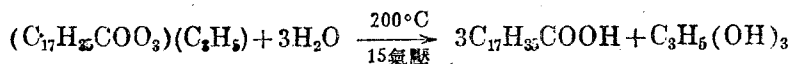
(4) 與許多非金屬氧化物、鹵化物作用——產生酸，如：



因此用  $SO_2$  為冷却劑時，不許有水分之存在，否則會使機件嚴重腐蝕。有許多氧化物如  $SiO_2$  等，在平常溫度雖與水無作用，但在高壓及高溫下（如在鍋爐中），亦可產生  $H_2SiO_3$ 。 $H_2SiO_3$  可使  $Na_2SO_4$  等分解為硫酸而腐蝕鍋爐。它本身與  $Ca^{++}$  及  $Mg^{++}$  化合，可成鍋垢。

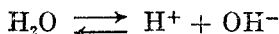
(5) 對無機鹽類及有機脂類的水解作用，如





若水中含  $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $Ca(NO_3)_2$  等，水解而成之酸性，亦足以銹蝕銅管，減少用器之壽命。植物油在較高溫度與壓力下，亦可產生脂肪酸。為防止發動機內另件的腐蝕，只能使用中性和不含水分的潤滑油。

(6) 水的電離 純水內亦含有極微的  $H^+$  與  $OH^-$  游子，它們的濃度各為  $1 \times 10^{-7}$  克分子/呎。它們是由水分子電離而成



在  $25^\circ\text{C}$  時，平衡常數  $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ 。

當水中溶有酸時（即有較多之  $H^+$ ）， $OH^-$  游子濃度即減少。因此只要知道  $[H^+]$  的數值， $[OH^-]$  之數亦隨即知道。 $H^+$  是正游子中最活潑的一個。 $OH^-$  根離子是最活潑的負離子。所以它們存在的處所，幾乎直接或間接（充當觸媒）參與一切化學反應。它影響金屬之腐蝕，菌類之生長及膠體的性質。因此與染色、漂白、造紙、製革、發酵等工業及農業、醫藥，均有密切關係。酸與鹼亦如此，是二類最重要的化學藥劑。

為着應用方便起見，常用 pH 值<sup>(1)</sup>，來表示氫游子的濃度：

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

純水內  $[H^+] = 10^{-7}$ ，即  $pH = 7$ 。若 0.1 克分子濃度的 HCl 溶液完全電離時， $[H^+] = 0.1$ ，即  $pH = 1$ 。0.1M 的 NaOH 溶液其  $[H^+]$  為  $\frac{1 \times 10^{-14}}{0.1} = 10^{-13}$  即  $pH = 13$ 。各種鹽類溶液之 pH

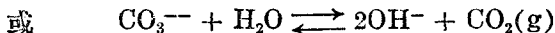
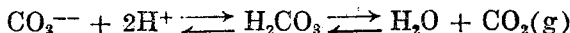
(1) pH value

值必須視它的濃度及水解的產物與程度而不同，今將若干普通常見溶液的 pH 值，列表如下：

各種溶液之 pH 值

物 質	pH	物 質	pH	物 質	pH
鹽酸(0.1M)	1.0	NaOH(0.1N)	13.0	CaCO <sub>3</sub> (飽和)	9.4
硫酸(0.1M)	1.2	KOH(0.1N)	13.0	硼砂(0.1N)	9.2
正磷酸(0.1N)	1.5	Ca(OH) <sub>2</sub> (飽和)	12.4	NaHCO <sub>3</sub> (0.1N)	8.4
亞硫酸(0.1N)	1.5	氨水(0.1N)	11.1	牛乳	6.8
醋酸(0.1N)	2.9	MgO(飽和)	10.5	海水	8.2
碳酸(飽和)	3.8	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.1N)	12.0	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (0.1N)	12.6
硫化氫(0.1N)	4.1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1N)	11.6	明礬(0.1N)	3.2
硼酸(0.1N)	5.2	Fe(OH) <sub>2</sub> (飽和)	9.5		

5-4 pH 值對鍋垢<sup>(1)</sup> 形成之影響 在化學平衡一章中已述及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，水中含有適量之 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 與 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度可以防止鍋垢之生成，但它們的濃度深受 [H<sup>+</sup>] 或 [OH<sup>-</sup>] 之影響。因為 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 與 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 有下列的作用：



增加 OH<sup>-</sup> 之濃度到 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> 克分子/呎，大多數的 CO<sub>2</sub> 均可轉變為 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，因而增高了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 之濃度。若 [OH<sup>-</sup>] < 10<sup>-4</sup> (pH = 10) 以下時，則多數 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 均成 CO<sub>2</sub> 氣體而逸出。不能有足夠濃度沉澱 CaCO<sub>3</sub>，所以鍋爐用水之 pH 值必須在 10 以上。但於鍋爐壓力大於 150 psi 時之溫度，CO<sub>2</sub> 之分壓力常較 CaCO<sub>3</sub> 飽和溶液之 CO<sub>2</sub> 壓力為小，雖增加 [OH<sup>-</sup>]，亦不能防止 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 之迅速分解。故

(1) boiler scale

於高壓力 ( $> 100$  psi) 鍋爐中只可用  $\text{PO}_4^{--}$  來防止鍋垢之生成,  $\text{PO}_4^{--}$  之濃度亦當受  $[\text{H}^+]$  之影響, 根據經驗, 鍋爐用水維持 pH 在 10.5 左右, 結果已甚佳良。

註: psi = 磅/平方吋。

5-5 水的雜質與工程上的關係 蒸汽不僅應用於動力方面, 且亦為低溫度加熱之介質, 故在各種工程上廣泛用到。水的雜質, 不僅影響鍋爐的維護, 若雜質被蒸汽帶出, 沉澱於其他機件上則可能形成嚴重之礙障與腐蝕。水中的雜質因水之來源而不同, 對工程上亦有不同的影響, 處理時亦須按照水的分析結果、所需條件而選擇方法。天然水中的雜質, 可以分為下列四類:

(一) 懸浮物質<sup>(1)</sup> 無機物如粘土、砂等細粒, 有機物如植物的碎片、微生物等。

(二) 膠體雜質<sup>(2)</sup> 如極細的粘土、二氧化矽、鋁及鐵之氫氧化物、有機腐產品、腐植酸及有色物質等。

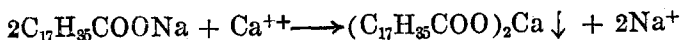
(三) 細菌及其他有生命的動植物。

(四) 溶解的物質 大概為無機鹽類與氣體、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等, 無機鹽類如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$  及  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{--}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等。其中與工程及工業上有關係者為  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$  等鹽類, 含有這些鹽類的水稱為硬水。它們的含量平常不用百分率表示, 因為雜質含量只有 0.03% 或 0.04% 時, 含水已達 99.97%。初視似乎已很純粹, 但這點雜質很可能對飲用或各種工業不利。在鍋爐上應用時, 因為水份不斷蒸

(1) suspended matter

(2) colloidal impurities

發，新水源加入，溶解之物質繼續累積增加，最後終至飽和而析出。所以水中雜質含量絕不能以平常物質之純度去衡量。它們的含量常以硬度表示之。硬度<sup>(1)</sup>意指每百萬分水中，含有  $\text{CaCO}_3$  或與  $\text{CaCO}_3$  相當量的份數（即 p.p.m.） $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  之各種鹽類均可自它們的當量折算為  $\text{CaCO}_3$ 。水的硬度在 50 p.p.m. 以下的可稱為軟水，150 p.p.m. 以下的可認為是好的品質，在 150~350 p.p.m. 間的尚可，在 350 p.p.m. 以上的應認為品質惡劣。硬度之測定以水對肥皂之消耗量而計算之，因為硬水中的  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$  均能與肥皂產生沉澱。



它們存在時，肥皂水加入，雖經振盪，亦不會形成穩固的氣泡沫。等待  $\text{Ca}^{++}$  等用完後，肥皂水才開始產生泡沫。此時以前所用肥皂水之份量當與硬度相當。

### 5-6 水中雜質對鍋爐的影響

(1) 鍋垢之生成 上面已經述及即使水已軟化過，水中之雜質可在鍋爐中迅速蒸濃（近代鍋爐可於 15 分鐘內蒸發與鍋爐中水量相等的蒸汽）而達到飽和點，而開始從水中析出。溶解度隨溫度之升高而減少之物質如  $\text{CaSO}_4$  等即澱積在鍋爐受熱部份，而成鍋垢<sup>(2)</sup>。溶解度隨溫度升高而增大的物質如  $\text{CaCO}_3$  等，即在鍋爐較冷部份澱積為鍋垢。懸浮鍋內而不粘附在鍋爐表面的稱為淤渣<sup>(3)</sup>，淤渣容易清除，無多大害處。鍋垢緊附在鍋爐或爐管內層，不僅不易清除，並且為熱的不良導體，消耗燃料殊多。通常鍋爐垢厚

(1) hardness of water

(2) boiler scale

(3) sluges

達  $1/32''$ ，燃料約損失 9%；厚  $1/16$  吋時，約損失 12~16%；厚  $1/8$  吋損失 20~40%；厚達  $1/4''$  甚至可以損失 60%。鍋垢之存在且使鍋爐金屬過熱，腐蝕加速，強度減小，鍋爐垢破裂，突然增加之水汽壓力，有引起鍋爐炸裂之虞。鍋垢之害處，對高壓力鍋爐尤大。在 1300 psi 以上，鍋爐鍋垢達  $1/32''$ ，即可很快損壞。因此非絕對限制它的形成不可。方法除將水軟化外（見下節），並用鍋爐內部處理法，即使水中含有適量的  $\text{CO}_3^{--}$  及  $\text{PO}_4^{--}$  以免硫酸鈣之形成，（見第三章），加入之磷酸鹽可用磷酸鈉、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_1\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  或  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 。如鍋爐水太酸則應用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  處理，太鹼則應用  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ，水近中性時可用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。處理目的，在於調節 pH 值至 10 左右。鍋垢之主要成份為  $\text{CaSO}_4$  或矽酸鈣。結成硬層時很難清除。因此在低壓力，鍋爐中常加些丹寧或澱粉，使鍋垢較軟。

(2) 銹蝕 溶解之氣體如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等之存在，為腐蝕之最大原因，其他若因鹽類（ $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$  等）水解而成之酸性有機物所成之酸類，亦足以腐蝕鍋管，減少用具之壽命。

(3) 飛沫及發泡<sup>(1)</sup> 飛沫及發泡均使一部份水分及雜質隨同蒸汽而出。水分可以減少過熱器之效率，雜質與淤滓澱積在過熱器或汽輪機葉中，或蒸汽機活塞上時，不僅引起嚴重腐蝕，且大大減低了汽機的工作效率。發沫之原因可由於水面上沫層之增厚升高，鍋水的突然沸騰<sup>(2)</sup> 產生大量水滴與水汽的混合物，或由於蒸汽速率過高，使水滴帶出。不過鍋爐中的鹽類與懸浮物（它們增加表面張力）均有增加發泡之傾向，物質之減低薄膜之粘度與表面張力者，如肥皂，均可阻止飛沫及發泡。在設計適當之鍋爐中，減低水

(1) priming and foaming

(2) ebullition

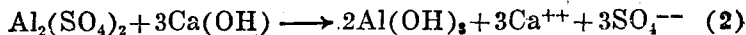
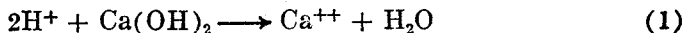
面與蒸汽速率，已足防止發泡現象。

**5-7 水之處理** 處理方法應按照水之特性及其應用與經濟核算而定。處理之原理與一切化學藥品之提純法相同，即利用混合物各成份之不同性質，如大小、比重、揮發性及溶解度等，用過濾、澄清，或蒸餾、揮發等法，將彼等分離。有時在機械分離<sup>(1)</sup>前，須使類似之成份產生選擇的化學變化。而使這些類似成份的新化合物，有不同之性質，以便利用機械將彼等順利分開。海水用於工程上只有蒸餾提純一法。優良蒸餾器如留心操作，產生蒸餾液所含溶解之固體，可少於 5 p.p.m.。飲料用水只須用澄清過濾法，消除懸浮物質後再加消毒即可。而一般工業及鍋爐用水，却須除去溶解其中的  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$  等游子。因此須讓它們產生化學作用，先產生不溶性物質，然後用澄清、過濾等法除去。這種手續稱為水的軟化法。最常用的軟化法為石灰蘇打法，與泡沸石交換法。

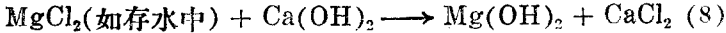
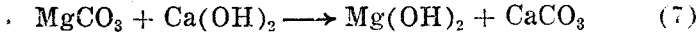
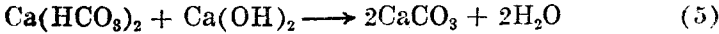
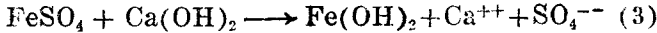
[1] 石灰蘇打法<sup>(2)</sup> 其步驟如下：

(1) 先計算石灰與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (蘇打) 所需要之份量 (從水之分析結果)，分別配成石灰乳及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，先後或同時加入水中，攪拌片刻，則有如下反應產生。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  之作用：(中和游離酸凝結  $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、鹽類除去暫硬度)



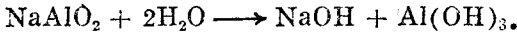
(1) mechanical separation      (2) lime-soda process



$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之作用(除去永久硬度,  $\text{CaSO}_4, \text{CaCl}_2$ 等)



(2) 沉澱細小(冷處理時常如此)不易沉積者須加凝結劑如明礬、硫酸鋁、硫酸鐵或鋁酸鈉等加速之。



因水解後生成物  $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3$  為膠狀沉澱, 可使其他懸浮物凝結下沉, 若用  $\text{NaAlO}_2$  為凝結劑時, 可以酌量減少  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之份量。

(3) 最後澄清再經過砂濾而得到所需的軟水。

軟化水所引起之反應是在極稀溶液中(約為 0.001M)進行, 作用往往很慢, 平常溫度時約需 2~3 時方能完全與凝結。增高溫度不僅可以增加反應速率, 並可使沉澱有較大的粒點, 迅速下沉, (減少澄清池的容量), 若將水加熱至近沸點時, 作用可於 15 分鐘內完全, 並且亦不需要凝結劑。

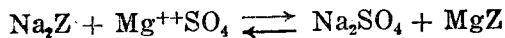
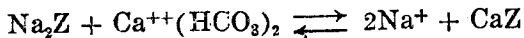
用石灰蘇打軟化後之水, 通常只有 15 p.p.m. 殘餘硬度。若欲得更小之硬度, 可用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  處理。

[2] 泡沸石或鹼交換法<sup>(1)</sup> 泡沸石是一種矽鋁酸鹽, 其式如

(1) zeolite or base-exchange process



$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ，它成自鋁矽氧諸原子所形成的堅強架構，如由迴廊所組成的蜂巢狀諸鈉離子均定位於迴廊中，此等鈉游子均有若干的運動自由度。硬水流過泡沸石粒時，若干鈉游子從迴廊中進入溶液中，而其位置則為  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  或  $\text{Fe}^{+++}$  的游子所替代，水中的硬度即循此途徑而除去。其反應可用下式表示

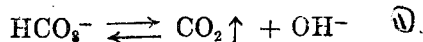


式中  $\text{Na}_2\text{Z}$  代表泡沸石

這種游子的交換與石灰蘇打法中的(9)式反應完全類似。不過(9)式中產生  $\text{CaCO}_3$  沉澱以後，須經砂濾除去，而此處無需砂濾手續。

等到其中的鈉游子大部份經取代時（約可用 6~8 小時），可用 7~14% 鹽水（或者飽和鹽水）逆向洗滌。過量的鈉游子又可促使上述平衡向左移動。即 Na 代替泡沸石迴廊中的  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$  及  $\text{Mg}^{++}$ ，使泡沸石完全恢復原狀。

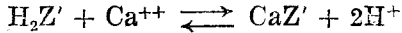
由上述泡沸石之構造及反應，可知泡沸石僅能用於 pH 值在 7 以上的硬水。酸性的水可使一部份泡沸石分解與損失。泡沸石反應不能除去一切負游子（包括  $\text{HCO}_3^-$ ），若水中含有多量的  $\text{HCO}_3^-$  時，則不適用於泡沸石處理。因在高汽壓鍋爐中，



所生水汽，酸性較大，易侵蝕鍋爐。若必須用泡沸石處理時，亦須預先加石灰，消除暫硬度。若水中懸濁質頗多亦必須事先清除，否則將被填塞失效。

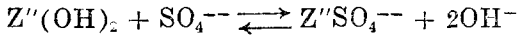
泡沸石軟化之水較石灰蘇打法處理者為軟，鹼性亦較弱。

此外又可用一種碳質泡沸石<sup>(1)</sup>來軟化水。它為一種有機的巨大分子，含有可以代替的  $H^+$  游子（正如無機泡沸石中的  $Na^+$ ），亦有多孔的架構，硬水流過時， $Ca^{++}$  與  $Mg^{++}$  即代替碳質泡沸石中的  $H^+$  而變為軟水，其作用如：（用  $H_2Z'$  代表碳質泡沸石）



用後只須 0.5~4% 之  $H_2SO_4$  即可使其重行復原。無疑的，這種泡沸石能夠耐酸，並且能除去  $Na^+$ ，故可用為海水的處理。

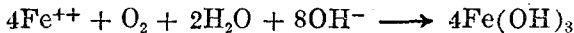
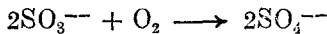
另一種碳質泡沸石含有一種可以交換的  $OH^-$  游子，可以除去水中的負游子，例如：



牠們能用  $NaOH$  液使其復原，有機正游子交換泡沸石與負游子交換泡沸石聯合應用，則產生水的純度趨近於蒸餾水。

**5-8 阻止腐蝕的處理** 防止鍋爐用水腐蝕的處理，通常為除去水中的氧或加入若干阻止劑（見第八章）。

水經預熱器加熱後， $O_2$ 、 $CO_2$  及其他腐蝕性氣體大部均可揮發趕出。平常預熱器可使氧減少至 0.7 p.p.m.，特別設計之去氣預熱器，可使氧減低至 0.05 p.p.m. 以下。一般工廠無須另加化學處理。若在去氣<sup>(2)</sup>不完全時，則可加各種還原劑，如  $Na_2SO_3$ 、 $FeSO_4$  清除剩餘的氧。



(1) carbonaceous zeolites

(2) deaeration

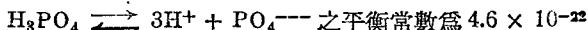
## 習 題 五

1. 在平常溫度下,  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  均為氣體, 為何水獨為液體? 平常液體的密度均隨溫度的升高而減低, 為何水之密度在  $4^\circ\text{C}$  時為最大?

2.  $\text{pH} = 10$  時,  $[\text{OH}^-]$  之濃度等於若干?

3. 從  $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{OH}^-$  反應

(a) 計算牠的水解反應平衡常數  $K$ , 已知



(b) 當  $\text{pH} = 10$  時,  $0.1\text{N}$  之磷酸鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 溶液中有多少  $[\text{PO}_4^{3-}]$ ? 及多少  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ ?

(c) 若  $\text{pH} = 8$ , 則  $[\text{PO}_4^{3-}]$  為多少?

4. 若水之分析結果為:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	50 p.p.m.	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	150 p.p.m.
$\text{MgCl}_2$	50 p.p.m.	$\text{CaSO}_4$	50 p.p.m.

用石灰蘇打軟化法時, 需加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  若干?  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  若干?

5. 第 4 題中之水總硬度為多少? 軟化後的硬度為多少?  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之溶解度極小, 假定為零.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之溶解度積為  $6 \times 10^{-12}$ ,  $\text{CaCO}_3$  之溶解度積為  $4.8 \times 10^{-9}$ .

6. 第四題之水軟化後,  $[\text{Ca}^{++}]$  及  $[\text{SO}_4^{--}]$  之濃度各為多少? 幾次鍋爐的水蒸發後,  $\text{CaSO}_4$  即開始沉澱 (若  $\text{CaSO}_4$  之溶解度積為  $2.4 \times 10^{-5}$ ), 若每次鍋爐的水蒸發完需時 30 分鐘, 則經若干時後,  $\text{CaSO}_4$  即行沉澱?

7. 在石灰蘇打軟化水時, 在  $25^\circ\text{C}$  反應需 3 小時方能完全, 若將水加熱至  $85^\circ\text{C}$  時, 假定 15 分鐘內反應趨於完全, 約略計算反應速率與溫度之關係.

8. 什麼情形下應選用泡沸石軟化法? 什麼情形下採用石灰蘇打法?

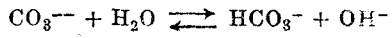
9. 應用化學平衡觀點, 說明泡沸石之軟化與復原作用.

10. 寫出  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  之水解作用反應式, 解釋牠們對鍋爐腐蝕的影響.

11. 有什麼方法可以鑑別潤滑油中水分之存在否?

12.  $250 \text{ p.p.m.}$  硬度之水, 每呎中含有多少 [毫克當量] 之  $\text{Ca}^{++}$ ? 令通過一碳質泡沸石後,  $\text{Ca}^{++}$  均被  $\text{H}^+$  所代替, 水之  $\text{pH}$  值為多少? (假定  $\text{H}^+$  成完全游離).

13. 下列反應之平衡常數  $K_c = 1.7 \times 10^{-4}$ ,



計算使水之 pH 值為 10 時之  $\text{CO}_3^{--}$  濃度。

# 第六章

## 溶液及膠體溶液

### (一) 溶液

**6-1 混合物溶液及膠體溶液** 上面幾章討論的大部為元素及化合物的性質，但工程上應用的物質，許多是由二種以上的元素或化合物混合而成的，這些可以通稱為混合的物質，它們的性質亦是非常重要的。按照混合成份的大小及混合的均勻度，混合的物質可以分為三類：

**混合物<sup>(1)</sup>** 由二種或二種以上的純物質，不均勻地互集在一起而成。通常可由肉眼或擴大鏡分別認出它們的成份。例如由水泥、砂、礫混合而成的混凝土，由石英、雲母、長石組成的花崗岩，由純鐵與石墨組成的灰鑄鐵等均是。

**溶液<sup>(2)</sup>** 二種或二種以上的純物，以分子、原子、游子等分散狀態，互相均勻混和在一塊的物質。例如鹽類的水溶液，汽油為各種碳化氫混合溶液，不銹鋼是 Fe, Cr, Ni 三元素的固體溶液。

**膠體溶液<sup>(3)</sup>** 由二種或二種以上之極細純物顆粒比較均勻地混和在一塊。它們的成份僅能藉顯微鏡覺察，顆粒之大小及均勻度界於溶液與混合物之間。例如若干潤滑油、泥漿、烟霧等是。

溶液、膠體溶液及混合物的性質將於下列各節分別討論。

(1) mixture

(2) solution

(3) colloidal solution

**6-2 溶液的種類** 物態對於溶液的形成及性質有很大的關係。按照成份物態的不同，溶液可以分成如下七類：

- (1) 固體在液體中的溶液——如石灰溶於水中，橡膠溶於  $CS_2$  中等。
- (2) 液體在液體中的溶液——如酒精溶於水中，苯之溶於酒精中等。
- (3) 氣體在液體中的溶液——如空氣溶於水中，乙炔( $C_2H_2$ )之溶於丙酮<sup>(1)</sup>中等。
- (4) 固體在固體中的溶液——如炭溶於鐵中，銅與鎳的合金等。
- (5) 液體在固體中的溶液——如銻齊<sup>(2)</sup>等。
- (6) 氣體在固體中的溶液——如氧溶於銅中，氫溶於銀、鈹中等。
- (7) 氣體在氣體中的溶液——各種氣體的混合，如空氣等。

**6-3 溶液濃度之表示法** 溶液中含量較多的一成份，稱為溶劑，含量較少的其他物質稱為溶質<sup>(3)</sup>。在一定份量之溶劑內含有多少溶質，即表示溶液的濃度<sup>(4)</sup>，按照應用時的方便，有下列各種表示法：

[重量百分率濃度]——100 克溶液中含有若干克溶質。

[摩爾分率濃度]<sup>(5)</sup>——亦稱分子百分率，在溶液總共克分子數中，溶質和溶劑各佔百分之幾，與此相仿的有原子百分率<sup>(6)</sup>濃度單位，常用來表示金屬固體溶液的濃度，即在溶液所含克原子數為一百，溶質溶劑各佔的克原子數。

(1) acetone

(2) amalgam

(3) solute

(4) concentration

(5) Mole fraction

(6) atomic percentage

[重量克分子濃度]<sup>(1)</sup>——即在 1,000 克溶劑中，所含有溶質的克分子數。

[體積克分子濃度]<sup>(2)</sup>——即在 1,000 cc. 的溶液中所含溶質的克分子數。

[當量濃度]<sup>(3)</sup>——即是 1,000 cc. 的溶液中，所含溶質的克當量數<sup>(4)</sup>。

6-4 溶解度<sup>(5)</sup> 一種物質能否溶解在某一種溶劑中構成溶液是極重要的問題。在一定份量的溶劑中，在一定溫度下，溶質能夠溶入的份量有一定的限度和數值，此限度即稱為該物質在某溶劑中某溫度時的溶解度，有此限值濃度的溶液稱為飽和溶液。溶質含量未到此限值的溶液稱為未飽和溶液，溶質尚能繼續溶解，使溶液漸漸變濃達到飽和為止。若溶液內溶質含量超過此限值時(例如由溫度的減低)，即稱為過飽和溶液，那是一種不穩定的溶液，溶質終將析出使溶液漸漸稀淡，直達飽和濃度為止。

溶解作用的原因非常複雜，約略言之，不過由於溶質分子或游子與溶液分子間之吸力的一種對抗與平衡而已。例如食鹽之溶於水中，實為食鹽是  $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$  的游子結構，維持它們在固體中的力為異性電間的引力。水為極性化合物，維持水分子在一塊的亦是些正負極性間的引力。今讓食鹽與水接觸，二種同性質的引力自然可以交換一部份，即  $\text{Na}^+$  與  $\text{O}^{--}$  吸引， $\text{Cl}^-$  與  $\text{H}^+$  吸引，如此即導致部份食鹽溶於水中。若與水接觸的不是食鹽而是

然可以交換一部份，即  $\text{Na}^+$  與  $\text{O}^{--}$  吸引， $\text{Cl}^-$  與  $\text{H}^+$  吸引，如此即導致部份食鹽溶於水中。若與水接觸的不是食鹽而是

(1) weight molality

(2) molarity

(3) normality

(4) gm-equivalent

(5) solubility

油脂[含  $(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5$ ]，苯  $(C_6H_6)$  等有機物，則因它們的分子都是非極性<sup>(1)</sup>的，牠們間的吸力純為凡氏引力<sup>(2)</sup>，牠們對水分子的引力遠較食鹽為小，如此二種不同性質的吸引很難得交換的效益。結果牠們分子被水分子排擠在外，不能溶解。若水用汽油代替則因汽油的分子亦為非極性的，因此又可和苯、油脂等分子互相交換而溶解。機器內沉積之髒渣，為燃料及潤滑油等分解而成之有機物，故宜用汽油等溶劑洗滌清除之。

關於物質溶解度之大小，迄今尚無正確之定律可循，不過在前人研究下，已發現一個定性的普遍規律：即一種物質趨於溶解在與它本身類似的溶劑內。今將牠在各種溶液中的應用分述如下：

(1) 氣體溶液 各種氣體均為分子的稀疏構成體，分子運動的速度很大，分子間的凡氏吸力很小。分子與分子間的力主要決定於運動與碰撞，因此各種氣體的性質均相類似。牠們服從波義耳定律<sup>(3)</sup>、查利士定律<sup>(4)</sup>及阿佛加德羅定律<sup>(5)</sup>，即牠們均可用完全氣體方程式  $PV = nRT$  來代表。因為各種氣體的性質如此類似，所以互相間可以完全混合或溶解而成為氣體溶液，沒有二種氣體不能互相溶解的。

(2) 液體溶液 上面已經說過，非極性物質溶於非極性液體中而不易溶於極性溶劑中，如  $I_2$  (合價化合物) 易溶於  $CCl_4$  中， $S_8$  易溶於  $CS_2$  中，樹脂<sup>(6)</sup> 溶於酒精石油醚<sup>(7)</sup>、松節油<sup>(8)</sup> 中(用製清漆<sup>(9)</sup>)，硝酸纖維易溶於乙醚、丙酮<sup>(10)</sup> 中(用以製賽璐珞<sup>(11)</sup>)，鈣肥皂易溶於

(1) non-polar (2) Van der Waal's force (3) Boyle's law

(4) Charles' law (5) Avagadro's law (6) rosin

(7) petroleum ether (8) turpentine (9) varnish

(10) acetone (11) celluloid



油中(用製潤滑油)。這些物質都不溶於水的。同為非極性化合物時，牠們內壓力<sup>(1)</sup>(即分子間的凝聚力)的差別愈小，溶解度愈大。極性與非極性亦非完全絕對的，如比較水(H—O—H)、酒精(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—OH)、乙醚(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—O—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)三物，極性逐漸減少，因此水與乙醚相互間的溶解度很小，但介乎其間的酒精，却既能溶於水中，又能完全溶於乙醚中。

✓ 無機鹽類及氫氧化物在水中的溶解度 (包括 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, Co<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>, Hg<sup>++</sup> 及 Pb<sup>++</sup> 等游子化合物)亦可按照上述規律加以約略預算。即那些純粹游子鍵<sup>(2)</sup>結合的化合物在水中往往是易溶解的(溶解度大於 3% 時稱為可溶<sup>(3)</sup>)，例如：

1. 一切硝酸鹽類<sup>(4)</sup>、氯酸鹽類<sup>(5)</sup>、醋酸鹽類<sup>(6)</sup>都是可溶的。
2. 一切氯化物、溴化物、碘化物均是可溶的，Ag<sup>+</sup>、Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>、Pb<sup>+</sup> 的化合物例外。
3. 一切硫酸鹽、鉻酸鹽均是可溶的，Ba<sup>++</sup>、Sr<sup>++</sup>、Ca<sup>++</sup>、Pb<sup>++</sup> 的鹽類為例外。
4. 一切 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的鹽類均是可溶的，除 NaSb(OH)<sub>6</sub>, K<sub>9</sub>CO(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 等為例外。

✓ 不溶於水的鹽類 (溶解度少於 0.1%) 大都由於游子的若干變形<sup>(7)</sup>(即化合鍵多少帶點非極性的性質)，例如

- 
- |                         |                |             |
|-------------------------|----------------|-------------|
| (1) Internal pressure   | (2) ionic bond | (3) Soluble |
| (4) Nitrate             | (5) Chlorate   | (6) Acetate |
| (7) Deformation of ions |                |             |

5. 一切氫氧化物 (Na、K、 $\text{NH}_4$ 、Ba 除外) 都是不溶的,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  為微溶。

6. 一切正碳酸鹽、正磷酸鹽(鹼金屬銨鹽除外)都是不溶的,許多碳酸氫鹽與磷酸氫鹽如  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  等是可溶的。

7. 一切硫化物(除鹼金屬、銨鹽,鹼土金屬)都是不溶的。

(3) 固體溶液<sup>(1)</sup> 固體溶液能否形成,對岩石生長及合金製造上均極重要。攷驗各種固體金屬的構造,往往保持溶劑之原來晶體架式<sup>(2)</sup>,不過晶體架上的一些溶劑原子或游子被溶質原子或游子所取代而已。因此亦可想像溶質原子或游子應與溶劑相當類似;方能產生固體溶液。亦即原子的大小,價電子的數目,原子的電陰性<sup>(3)</sup>等愈相類似時,溶解度愈大。例如  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{NiSO}_4$  等之成份非常類似,故它為類質同像體<sup>(4)</sup>,它們互相可以產生固體溶液。今將在工程上最有用的金屬固體溶液之形成稍加討論:

[a. 原子半徑之影響] 假若溶質與溶劑原子半徑相差不大 (< 14%) 而其他性質又類似時,則有頗大的溶解度。半徑相差超過 14% 時,固體溶液之產生則頗受限制(參見表 6-1)。

[b. 價電子之影響] 當大小因子<sup>(5)</sup>有利時,溶質原子的價電子數愈與溶劑原子的相近時,愈有較大的溶解度。此關係可由表 6-1 看出。

不過當溶質的價電子數少於溶劑時,即表示溶劑的晶架將因溶質之加入而感覺電子的缺乏這與金屬本性相反,因而牠們的溶解

(1) solid solution

(2) crystal lattice

(3) electronegativity

(4) isomorphism

(5) size factor

度將受極大限制。例如 Cu 內溶解 38.4% 之 Zn, 而 Zn 僅能溶解 2.3% 之 Cu。同樣 Ag 能溶解 12.2% Sn, Sn 僅能溶解 0.1% Ag。

表 6-1

元 素	價電子數	原子直徑	最大溶解度(原子百分率)
Cu (溶劑).....	1	2.55	—
Zn (溶質).....	2	2.75	38.4
Ga (溶質).....	3	2.70	20.3
Ge (溶質).....	4	2.79	12.0
As (溶質).....	5	—	6.9
Cd (溶質).....	2	3.04	1.7
Be (溶質).....	2	2.25	16.6
Si (溶質).....	4	2.35	14.0
Ag (溶劑).....	1	2.88	—
Cd (溶質).....	2	3.04	42.5
In (溶質).....	3	3.14	20.0
Sn (溶質).....	4	3.16	12.2
Sb (溶質).....	5	3.23	7.2
Zn (溶質).....	2	2.75	40.2
Mg (溶質).....	2	3.20	30.0
Be (溶質).....	2	2.25	3.5

[c. 電化學因子<sup>(1)</sup>之影響] 溶質原子與溶劑原子的電化性相差愈大時,牠們的溶解度愈受限制。例如不用 Ag 為溶劑而用電化陽性較大的 Mg 為溶劑時, Cd、In、Sn、Sb 之溶解度各為 100%、20%、5%、0%。這由於 Cd 之電化性與 Mg 相近而 Sn 及 Sb 較為電化陰性的緣故。

總之二金屬元素性質愈相類似,溶解度亦往往愈大。能夠產生連續固體溶液之金屬成份都是非常類似的(參見表 6-2)

(1) electrochemical factor

表 6-2

合 金	原子直徑的差率%	平 衡 系 統 之 形 式
K—Pb	5.8	連續固體溶液(即 100% 溶解度)
Ag—Cu	0.1	”
Mg—Cd	8.0	”
As—Sb	12.2	”
Sb—Bi	7.3	”
Mo—W	0.4	”
Ni—Pt	10.0	”
Ni—Pa	10.0	”
Pt—Pd	0.1	”
Fe—Cr		”
Ni—Cu		”
Cu—Pt		”

**6-5 溶解度與壓力的關係** 當溶質為液體或固體時，壓力對它們本身的影響很小，同時對牠們的溶解度影響亦很小。但溶質為氣體時，牠們的溶解度隨壓力而變易。氣體在液體中的溶解度與壓力的關係有亨利和道爾頓定律<sup>(1)</sup>：即在恆定溫度下，一種混合氣體與液體液溶成平衡時，則氣體中任何一成份溶入溶劑中的重量與液面上該種成份的氣體分壓力成正比（易溶氣體例外）。例如在深水下工作人員的血液中，往往溶解更多的空氣，若突然升至水面，壓力驟然減低，溶解於血中的空氣將突然放出，有時可使血管破裂。又由上定律可知如在液中或液面通以其他氣體之氣流時則因分壓減低，溶解度小，因而溶解於液中的氣體亦被外帶而出。有時常利用此原理用空氣或水汽通入溶液中來除去溶解於其中的其他氣體，如  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  等。

(1) Henry-Dalton's law

**6-6 溶解度與溫度** 溶質之溶解度隨溫度的改變而不同，氣體溶質之溶解度隨溫度之升高而減小。鍋爐用水去氧防銹之原理，即為將水預熱使溶解其中的氧趕出，以免鍋爐之腐蝕。大多數固體溶質則隨溫度之遞增而增大其溶解度，少數物質如  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{CaSO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等亦可因溫度之增高而減低其溶解度，這些物質游子的水化力<sup>(1)</sup>往往很大，溶解時放出熱量，因此亦符合 Le-chatelier 氏原理。

溫度對無機鹽類之溶解度影響，可以從溫度與粒子的熱運動，游子間的引力及游子間的水化力間加以研究。粒子與晶架的構造愈複雜，溫度升高所引起之加劇熱運動使游子不易維持在晶體架上，亦即溫度增高很易使構造複雜之鹽類遞增其溶解度。例如溫度對  $\text{NaNO}_3$  之影響遠較  $\text{NaCl}$  為顯著。游子水化力較大之鹽類，溫度對溶解度之影響，上面已說過，常有使它減少的趨勢。游子水化力之大小與游子之電荷、游子半徑之大小、結晶水之多少有關。全面考慮了這些因素，可以得到下列幾個規律：

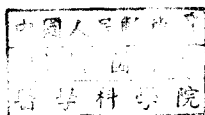
(1) 其他因素相同時，結晶水愈多的，溶解度的溫度係數( $dc/dt$ )愈大，例如  $\text{NaBr}$  之溫度係數少於  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  之溫度係數大於  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 其他因數相同時，游子的構造愈複雜，溶解度之溫度係數愈大。例如  $\text{NaNO}_3$  之溫度係數大於  $\text{NaCl}$ 。

(3) 其他因數相同時，2-2 價式<sup>(2)</sup>鹽類如  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  之溫度係數小於 1-2 價鹽類如  $\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，同樣 1-2 價式鹽類小於 1-1 價式鹽類如  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等。

(1) hydrating force

(2) 2-2 valence type



(4) 其他因素相同時，游子半徑小或水化力強的鹽類，其溫度係數常較小，例如  $\text{NaNO}_3$  之溫度係數小於  $\text{KNO}_3$ ， $\text{NaCl}$  之溫度係數小於  $\text{KCl}$ 。

若二種鹽類之上述各種因數均相類似時，則可稱為類似，牠們的溫度係數無疑應該相同或非常接近。因此可以歸納得到一普遍規律所謂金氏溶解度規律<sup>(1)</sup>：即二種類似鹽類：在牠們穩定之溫度範

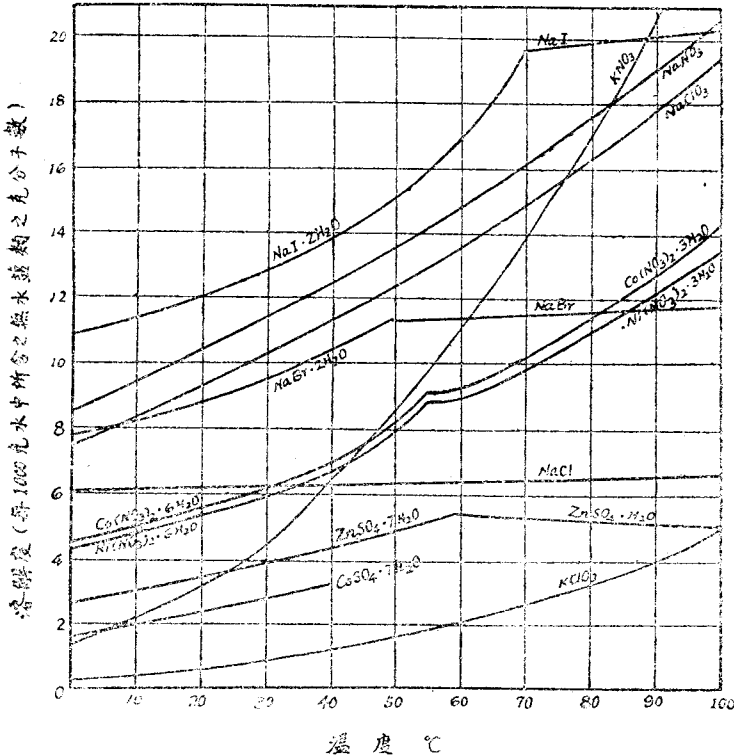
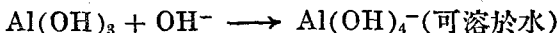


圖 6-1 溶解度與溫度之關係

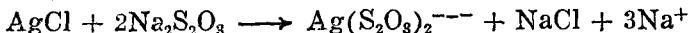
(1) С. С. Чин, Журнал Физической Химии, (960—968): 7, 1952.

圍內其溶解度之溫度係數相同。溶解度當以一定之水中(如 1,000 克)所含無水鹽類之克分子數計算。若  $C_x, C_y$  為二類似鹽類之溶解度, 則在穩定範圍內之任何溫度,  $C_x = C_y + K$ ,  $K$  為常數。此種關係可由圖 6-1 中  $\text{NaNO}_3, \text{NaClO}_3, \text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots$  等中看出。利用上述數規律, 可以預測並計算無機鹽類之溫度係數。

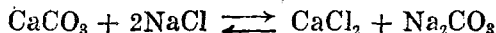
**6-7 其他溶質對溶解度的影響** 在化學平衡一章中已述及對於物質之溶解度應從溶解度積方面去考慮。其他溶質若能與彼化合減低其游子之濃度者, 均能增加此物之溶解度。  $\text{CaCO}_3$  不溶於水而溶於酸中,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  不溶於水但溶於  $\text{NaOH}$  溶液中



$\text{AgCl}$  不溶於  $\text{H}_2\text{O}$  而溶於大蘇打( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )溶液中



嚴格地說, 上面所述物質溶解後的有效濃度<sup>(1)</sup>不僅可因與其他溶質化合而減少, 並且可因其他異性游子存在的靜電效應<sup>(2)</sup>而減弱。所以石灰岩碳酸鈣不僅在含  $\text{CO}_2$  之水中溶解度遠較純水中為大, 並在  $\text{NaCl}$  水溶液中亦有較大的溶解度。靜電效應或可用下面作用解釋之: 即



向右反應雖弱, 至少總是存在的。相同理由,  $\text{Al}$  表面在空氣中產生的膜層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在純水中是不溶解的, 對  $\text{Al}$  有保護作用, 但在海水中却易被溶去, 形成  $\text{Al}$  嚴重的腐蝕。

(1) effective concentration

(2) electrostatic effect

當其他溶質含有與該物質相同的游子時，則因同游子效應<sup>(1)</sup>使該物的溶解度減小，例如 NaCl 是可溶於水的物質，但在 HCl 水溶液中，溶解度便相當的小，這由於 Cl<sup>-</sup> 有效濃度 [Cl<sup>-</sup>] 增加結果使 [Na<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 乘積很容易達到溶解度積的緣故。

金屬在溶劑金屬中的溶解度亦受另一種金屬溶質存在的影響。通常當另一種金屬溶質與溶劑金屬類似時，牠的存在便似增加溶劑一樣，可使其他金屬的溶解度增加，否則牠的存在將減少其他金屬的溶解度。例如 Mn、Ni 與 Cu 相似，牠們的存在能使 Zn、Al、Sn、Cd、Sb、As 等在 Cu 中的溶解度加大。但若 Al 存在 Cu 中時，牠將使 Zn 等之溶解度減少。

**6-8 一種溶質在二種溶劑間的分配** 若將碘的水溶液與四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 共搖，則大部的碘移入四氯化碳中，碘在二相(水與四氯化碳)的濃度比，稱為分配比<sup>(2)</sup>。據柏斯洛特<sup>(3)</sup>等研究結果知此種溶質溶於二種互不混和的溶劑中之分配比即等於溶質在二溶劑中之溶解度比例，故為一常數。例如水於碘中的溶解度為 0.0516 克/呎，碘在 CCl<sub>4</sub> 中之溶度為 4.412 克/呎 (25°F 成平衡時) 則分配比 =  $4.412/0.0516 = 85.5$ 。一種氣體溶質在二種溶劑間的分配比亦等於二個亨利定律常數 (亦即在二溶劑中之溶度) 之比。分配定律只在小濃度的範圍內方為準確。將一種溶液與另一種不相溶和的溶劑共搖，藉以萃取數種溶質之一種 (稱為萃取法) 為有機化學中常用的方法。

**6-9 溶液之性質及變化** 溶液既為一種分子或游子狀態分佈

(1) common ion effect

(2) distribution ratio

(3) Berthelot



的均勻混合物，故成份的化學性質，並不嚴重改變。但因分子或游離子間力的重行交換結果，物理性質有時甚至化學性質亦有若干改變。溶液的性質主要決定於成份的性質。理想的溶液<sup>(1)</sup>之一切性質應為成份性質混合之總和，意即指牠的總蒸氣壓力、沸點、表面張力、密度、粘度等均介於二成份之間。例如欲配製一種粘度適中的潤滑油，常可在粘度較小的油中加入一種粘稠的溶質，所以溶液之粘度，常可介於二成份之間。例如清油漆<sup>(2)</sup>為松脂溶於亞麻仁油中之粘厚溶液，為塗敷時容易均勻起見，常加入粘度甚小之松節油以為稀釋劑。水的表面張力頗大，酒精、甘油、醋酸等有機物之表面張力頗小，牠們水溶液的表面張力往往比水小，而比牠們本身為大。無機鹽類(在液體狀態時)之表面張力大多較水為大，牠們的水溶液往往比水有較大的表面張力。溶質為非電解質時，牠們的水溶液稱為非電解質溶液，亦是不導電的。溶質為電解質<sup>(3)</sup>時，在熔融狀態可以導電，牠們的水溶液稱為電解質溶液，亦是可以導電的。非電解質溶液與電解質溶液的性質在其他方面亦有若干不同。

溶劑含有溶質分子時，溶劑分子的運動當受若干限制。由此可以想像液體溶劑之蒸汽壓力必然減小，沸點一定升高(若溶質為固體時)，凝固點亦一定減低(若溶質不能與溶劑成固體溶液時)，今約略分述如下：

(1) 溶液之蒸汽壓 (Raoult 氏定律) 非電解質稀溶液之性質常與理想溶液接近。按 Raoult 氏研究察知溶劑之蒸汽壓(即與溶液平衡時之分壓)與溶劑在溶液中之摩爾分率成正比例。這可用下列方程式表示：

(1) ideal solution

(2) oil varnish

(3) electrolytes

$$P = P_0x$$

$P$  為溶液之上溶媒之分壓， $P_0$  為純溶媒之蒸汽壓， $x$  為溶媒在溶液中的摩爾分率。由此可知溶媒之蒸汽分壓已因溶質之存在而減小，若溶質本身之蒸汽分壓又很小時（如固體），則蒸汽總壓力亦定較純溶媒為低。從此原理，我們可知一物質之揮發性可因溶質之存在而減低。

(2) 溶液之沸點 由上已知溶質為非揮發性物質時，溶質與溶劑蒸汽分壓之總和亦較純溶劑為低。欲使總壓力達到大氣壓力而沸騰時，必須較高的溫度，這就是溶液沸點升高之原因。升高之度數與溶質之重量克分子濃度成正比。若溶質亦為揮發的物質，則溶液之沸點並不一定升高。

(3) 溶液之凝固點 若溶液冷却凝固時，只有純溶劑結晶出（溶質不溶入固體時）則溶液的凝固點均較溶劑為低。在非電解質稀溶液中，減低之度數且與溶質之克分子濃度成正比，與溶質之種類無關。極稀強電解質溶液減低之度數，與 1,000 克溶劑中所含的克游子數成正比。此亦為強電解質在水中全部電離為游子證據之一。一克分子濃度之非電解質水溶液之冰點減低  $1.86^{\circ}\text{C}$ 。溶質使非極性溶劑凝固點減低要遠較對極性溶劑如水等為大。

溶質使溶劑之凝固點減低（亦即融點減低）在各處應用極大。例如在冷天常在汽車散熱器水中加入酒精，甘油等溶質以免冰凍。在製冰廠中尚用鹽水作為冷却的媒劑<sup>(1)</sup>。又如純石英的熔點為  $1,700\sim 1,800^{\circ}\text{C}$ ，加入 10% 之  $\text{Na}_2\text{O}$  後，熔點即可減低至  $800^{\circ}\text{C}$  左右，易熔合金製造的原理亦即因  $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Cd}$  等金屬溶液的凝固點

(1) cooling medium

較各元素本身為低。

至於二種物質(不論是揮發的與不揮發的)構成的溶液,在溫度變化時(升高至沸點以上或下降到凝固點以下),有何相態<sup>(1)</sup>產生,溶液成份有何變化,則須分析牠的相圖<sup>(2)</sup>方可完全知道。例如由 A, B 二種液體構成連續性溶液,如右示之相圖, E 為 A 液之沸點, G 為 A 液之冰點; F 為 B 液之沸點, H 為 B 液之冰點, ENF 線為實驗求出各成份溶液之沸點線, EMF 為各成份氣體溶液之液化線。GIH 為各成份液體溶液之凝固線。由上述各線,可知 ENFGIH 面積內為液體溶液,任何溫度變化並不產生成份變化。EMF 以上面內為氣體, EMNF 面表示在從 E 到 F 溫度範圍內有二

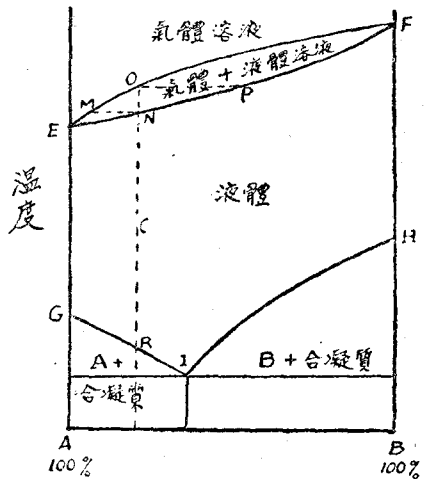


圖 6-2 平衡相圖

個相共存,一個為氣體,一個為液體溶液。在 GIH 以下為固體相態。今假定有一成份為 C 之液體溶液。溫度升高至 N 點時,蒸汽總壓力已達大氣壓力而沸騰,即有氣相產生。與液體平衡時的氣體必須與液體有相同的溫度,那末,所產生氣體溶液的成份定為 M,即氣體內含較多的 A 成份(容易揮發性)。沸騰結果,液體內 B 成份逐漸增多,因此沸點逐漸升高,氣體含 B 量亦隨之增加,直到沸

(1) phase

(2) phase diagram

點升至  $P$  時，與之平衡的氣體成份已到  $C$ ，即液體已全部變為氣體。溫度再升高，氣體成份亦不再變化。

若將  $C$  成份液體逐漸冷却至  $R$  時，則有  $A$  結晶析出，溶液內  $B$  溶質量增加，因此凝固線沿  $RI$  而減低，直至  $I$  點時，溶液內的  $B$  亦達飽和狀態。結果  $A$  與  $B$  二種結晶同時析出，直至完全凝固而止。這時析出的混合物，稱為合凝質<sup>(1)</sup>。溫度繼續減低時，固體亦不再有何變化。故  $GISA$  面內為  $A$  結晶與合凝質的混合物， $HISB$  面內為  $B$  結晶與合凝質之混合物。

溶液之相圖有各種形狀。上面不過一例而已，相圖對工程合金研究上極關重要，故略加以討論。（參見第十章）

(4) 溶液之滲透壓<sup>(2)</sup> 若將溶液以半透膜<sup>(3)</sup>與清水相隔，則因半透膜上小孔只許較小體積之水分子透過而不能使溶質分子透過，而溶液內因溶質之存在，影響水分子的運動與滲出結果只有外方水分子源源滲入。欲阻止膜外分子之滲入，在溶液上加一壓力與之平衡即可。所需的壓力即為溶液的滲透壓。據實驗知道稀溶液之滲透壓  $\pi = nRT/V$ ， $n$  為溶質在  $V$  體積溶液內之克分子數， $R$  為氣體常數， $T$  為絕對溫度。換言之，滲透壓即等於溶質在理想氣體狀態時撞擊膜上之壓力。

## (二) 膠 體 溶 液

### 6-10 膠體溶液<sup>(4)</sup>與膠體<sup>(5)</sup> 膠體溶液是一種細小的物質質點

(1) eutectic mixture

(2) osmotic pressure

(3) semi-permeable membrane

(4) colloidal solution

(5) colloids

(不過遠比簡單分子為大),分散在一種媒劑中的混合物。這種分散存在的物質,稱為分散相<sup>(1)</sup>。連續存在的媒劑稱為分散媒質<sup>(2)</sup>。這些遠比簡單分子為大的細小物質質點,或者由於若干不溶解的簡單分子或游子化合物集合而成,如 S 的膠體溶液、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  膠體溶液等;或由於若干巨大分子化合物(沒有一定結晶形,溶點等)分散而成。這類物質如丹寧<sup>(3)</sup>、樹脂<sup>(4)</sup>、動物膠<sup>(5)</sup>、蛋白質等,與平常晶體<sup>(6)</sup>截然不同,稱為膠體<sup>(7)</sup>。牠們在媒劑中有形成膠體溶液的極大趨勢。並且牠們產生的膠體溶液比較穩定,在蒸發除去溶劑後,需要時仍能在媒劑中形成膠體溶液。這種亦稱為可逆的膠體溶液<sup>(8)</sup>。

**6-11 膠體溶液的種類** 按照分散相與分散媒介的不同,膠溶液可分為下列各種:

1. 固體分散在液體中的膠溶液,稱為懸濁物<sup>(9)</sup>,如樹膠溶液、泥水、硫膠體及膠體燃料(煤粉懸浮在油中)。
2. 液體分散在液體中的膠溶液,稱為乳濁物<sup>(10)</sup>,如牛奶油在水中的乳濁物等。
3. 固體在氣體中的膠體溶液,如烟、烟幕、大氣中的塵埃等。
4. 液體在氣體中的膠溶液,如霧、雲、用噴射器噴出的硝棉漆及清漆等。
5. 液體在固體中的膠溶液,如石臘中的水、礦石中包含的水分、水在凝膠<sup>(11)</sup>中等。

(1) disperse phase

(2) dispersion medium

(3) tannin

(4) resin

(5) gelatin

(6) crystalloid

(7) colloid

(8) reversible sols

(9) suspensoid

(10) emulsoid

(11) gel

6. 氣體在固體中的膠溶液，如浮石、鐵中的氫、銀中的氧、活性炭砂藻土等。

7. 氣體在液體中的膠溶液，如泡沫等。

**6-12 膠體溶液之性質** 膠體溶液既為極細小的物質分散在媒劑中而成，故這些分散相有着極大的表面（亦即膠溶體內存在着巨大的界面），因此表現出若干特別的性質，如很大的吸着性，活潑的化學性等。膠體溶液之質點大小，可以相差很大，若分散質點很小時（ $1\mu\mu - 1\mu$ ），牠們不會自液中沉澱或分離而出，牠們有很快的勃朗運動<sup>(1)</sup>，並且能夠穿過濾紙（但不能透過羊皮膜等半透膜），但因為牠們的質點總比簡單分子為大，所以牠們的擴散速度<sup>(2)</sup>遠比晶體質點<sup>(3)</sup>為小，同時光學性質亦與真溶液不同。

(1) 吸着性<sup>(4)</sup> 一種相和另一相共存時，總希望牠們間的界面儘可能縮小，縮小的趨勢與牠們的界面張力及分散程度有關。界面張力愈大，分散質點愈小，縮小的趨勢愈大。若分散質點受限制不能聚集而界面張力有法減小時亦能得到部份的滿足。例如油分散存在水中是很不容易的。因為油與水的界面張力比較大，但若在水中溶解蓖麻油肥皂時，肥皂與油的界面張力較小，因此肥皂便吸附在油的表面，結果使油滴的乳濁液比較穩定，亦即容易乳化。若干散熱性大的潤滑油常為油與水的乳濁液另加肥皂、動物膠<sup>(5)</sup>等乳化劑製成。骨炭用來除去蔗糖溶液之顏色，砂藻土<sup>(6)</sup>用來漂白油類，活性炭用來吸附毒氣，均是利用牠們巨大表面的吸着性。

(1) Brownian movement

(2) diffusion rate

(3) crystalloid

(4) adsorbility

(5) glue

(6) fuller earth

泡沫選礦法<sup>(1)</sup>亦是相同原理。極細的硫化物礦分散在水中，表面可以吸附一油層，空氣泡分散在水中時，氣泡表面亦吸附一油層，吸附着油的硫化物即好像油一樣吸附在氣泡表面，隨同氣泡浮至液面。纖維的染色，皮革的鞣製都是相同的膠體吸附作用。例如石墨對油的界面張力較鐵對油為小，因此石墨粉加入油中作為潤滑劑時，在鐵軸的表面吸附一層膠體石墨，石墨表面再吸附一層油，如此結合更為堅強能夠忍受較大壓力與速度。

(2) 化學性 膠體分散狀態的物質有比平常遠為活潑的化學性，例如平常硫粉在沸水中亦不易與銀化合，但膠體硫（如存在於若干有機腐敗物中）却能立即產生  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。接觸劑<sup>(2)</sup>如鉑黑、酵素<sup>(3)</sup>，普通均為膠體，鉑黑能使  $\text{H}_2$  與  $\text{O}_2$  在常溫中化合成水。

(3) 帶電性<sup>(4)</sup> 實際上一切膠體溶液之質點均帶有電荷，普通二種物質接觸時，介電常數<sup>(5)</sup>大的物質變帶正電，另一物質則帶負電。有電解質存在時，膠體即吸着一種游子而帶着該游子之電荷。

各種膠體所帶電荷，如下表所示：

帶 正 電 荷 之 膠 體	帶 負 電 荷 之 膠 體
Fe, Cu, Cd, Al, Zr, Ce, Th 之氫氧化物 膠體 Bi, Pb, Fe 及 Cu 蛋白質紅血球 鹽基性染料	As, Sb, Cu, Pb, Cd 之硫化物 Ag 之鹵素化物 膠體 Pt, Au, Ag, Hg, I, S, Se 阿刺伯樹膠，澱粉 酸性染料

(1) floatation method

(2) catalyzers

(3) enzymes

(4) electric properties of colloid

(5) dielectric constant

這些質點上的同性電荷幫助阻止質點的聚合與凝結，水泥中含 2~3% 之  $\text{CaSO}_4$  可以限制水泥硬化之速度，亦即由於牠們賦予膠體相當的電荷。

(4) 光學性<sup>(1)</sup> 由於膠體質點細小，對於光線有強烈散射性<sup>(2)</sup>，故在強光下常呈混濁狀態，此外膠體質點能吸收、反射及透過白光中的某一部份使牠們顯示鮮明的色彩。普通質點漸大，吸收光譜漸移至黃色一端。換言之，質點愈小，顯示顏色鮮明近於黃色。許多有機構造之顏色均由於牠們膠體之性質，如魚鱗、珍珠、羽毛等之藍色光線反射非由於藍色顏料之存在。膠體金在玻璃中的顏色，亦隨質點的大小而不同，可以從玫瑰紅、藍、紫直至棕色或黑色。

**6-13 膠體溶液之製備** 除上述本性為膠體之物質如動物膠<sup>(3)</sup>、阿刺伯膠<sup>(4)</sup>、蛋白等甚易產生水的膠溶體外，其他物質亦可設法製備膠體溶液，其法有二：

(1) 凝聚法<sup>(5)</sup> 即將分子狀分散之物質質點凝聚成較大之質點。例如將亞砷酸水溶液與  $\text{H}_2\text{S}$  飽和溶液相混合，即得  $\text{As}_2\text{S}_3$  之膠體溶液。又如將松脂或油等先溶於酒精中，然後用水稀釋使分子凝聚成膠體溶液。

(2) 分散法<sup>(6)</sup> 即將大的質點藉研磨或電弧或化學法分散成膠體大小質點，如墨的研磨，油膏的調和，泥漿之拌打等。

(1) optical properties of colloids

(2) scattering properties

(3) gelatine

(4) gum arabic

(5) condensation method

(6) dispersion method



製備膠體溶液時常可加入保護膠體<sup>(1)</sup>或乳化劑等物以增加膠體溶液之穩固性。保護膠體常為一些可逆性膠體，如動物膠等類，牠們之存在亦能使不可逆性膠體變成可逆性，並且可以防止後者被電解質沉澱而出。

6-14 膠體溶液之凝結及分離 膠體溶液有時為我們所需要，如水泥之硬化，烟幕之製造等等；但有時膠體狀態却非有益。例如開採油礦時原油中常含有水分成乳膠狀分散，工廠廢液中常含有若干有害懸膠體亟須分離。硫酸，水泥，冶煉廠中產生的烟霧，可以引致傷害，必須消除等等。

欲破壞一種膠體溶液，必須先將它的性質研究清楚。牠含有什麼成份，那一種成份是分散相（可在顯微鏡下觀察），若有保護膠體存在，必須首先用物理方法（如加熱等）或化學方法將其破壞。分散相帶何種電荷，則可加有效的電解質中和之，電解質雖含有正負二種游子，但膠體質點只吸着與牠本身相反電荷的游子，到同電位點<sup>(2)</sup>時，（即當質點上之電荷變為零或平衡時），凝結即行發生。但若過量之電解質一次加入時，同電位點可以在凝結前迅速過去而質點又得到原來相反之電荷，結果又阻礙了膠質的凝結。電解質的份量亦甚有關係，極少量之電解質常能使膠體溶液穩定，亦由於牠們被膠體吸着後，使膠體質點帶電的緣故。電解質沉澱膠體的效率以多價電子為最有效。例如許多平常的廢液多含帶負電荷之懸濁物，因此常可用  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  加以沉澱。相反電荷之膠體溶液混和後，亦可因電荷之互相中和而使二者均沉澱而出。

(1) protective colloid

(2) isoelectric point

廢液之生物處理法即利用細菌作用產生與原來有機懸浮體所帶電荷相反之膠體，與之中和，將其沉澱。

膠體凝結時有能量放出，除熱以外，亦常以其他形式放出，例如神經之衝動，肌肉收縮之機械能，均為身體內膠質分散程度改變之結果。電魚<sup>(1)</sup>所放之電能及螢火蟲之光亮或許由於相同原因。

### 習 題 六

1. Sn 及 Al 在銅內之最大溶解度各為 14% 及 9.6%，牠們的原子百分率各為多少？
2. 固體溶液的結構是怎樣的？
3. 二種物質能否互相溶解成溶液，有何規律約略判斷之？試舉例說明之。
4. 金屬固體溶液有許多優異的性質，為許多合金中之重要成份，怎樣去預測二金屬元素互相間的溶解度？
5. 壓力對物質之溶解度，在什麼情形下有顯著之影響；在高溫高壓下， $H_2$ 、 $N_2$  等氣體溶入金屬材料中之可能性怎樣？
6. 試計算散熱器的每加侖水中，約須加入多少乙醇 ( $C_2H_5OH$ ) 使在水的凝固點以下  $10^\circ F$  溫度時保持不凍。
7. 為什麼氣體溶質在液體中之溶解度隨溫度之升高而減少？但多數液體及固體溶質往往隨溫度之升高而增加其溶解度？
8. 試預測溫度對  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  溶解度之影響。
9. 要破壞一不需要的膠體溶液，方法步驟怎樣？
10. 電鍍時，為使金屬光滑，鍍面不生成小粒晶體，常在溶液中加入少量明膠<sup>(2)</sup> 試釋其理。
11.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  在  $0^\circ C$  時之溶解度為 1.03 (無水克分子數/呎水)，從圖 6-1 預測  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  在  $30^\circ C$  時之溶解度。

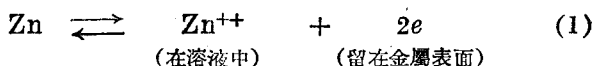
(1) electric fish

(2) gelatin

# 第七 章

## 電 化 學

**7-1 電化學原理** 任何金屬在水或水溶液中均有失去電子轉變為游子的趨勢，例如

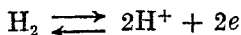


這種化學反應（亦是氧化還原反應之一種）是可逆的，Zn 向右產生一定份量（濃度） $\text{Zn}^{++}$  及電子後，作用就達到化學平衡狀態而停止，亦即

$$\frac{[\text{Zn}^{++}][e]^2}{[\text{Zn}]} = k \text{ (常數)} \quad \text{或} \quad [\text{Zn}^{++}][e]^2 = K$$

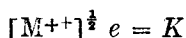
一式滿足後，作用即行停止。

倘我們隨時移走電子或游子，向右的作用就繼續進行而源源產生電子及游子，這樣就是由化學變化而發生電能<sup>(1)</sup>與電流。這為電化學的一面（電池，蓄電池）。倘我們相反地供給以電子（即通以電流）作用即將向左方進行，即金屬游子將繼續變為金屬，如此用電能來產生化學變化（如電解、電鍍、電煉等）為電化學之另一方面。實際上述的電化反應並不限於金屬，非金屬元素及若干得失電子的游子變化均有如此性質，如

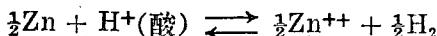


(1) electric energy

7-2 標準電位<sup>(1)</sup> 各種元素得失電子的趨勢各不相同，即下列平衡關係



之平衡常數  $K$ ，大小各不相同。 $K$  愈大即失電子的趨勢愈大。若將上面原理加以應用，必須先知各種元素  $K$  的數值。按照它們失電子趨勢的大小排列之，則得下頁的電化動力次序表<sup>(2)</sup> (表 7-1)。鋅、鐵等金屬能夠與酸作用產生氫，即由於鋅、鐵失電子之趨勢較  $H_2$  為大，將牠們之價電子轉移給  $H^+$  而已。



二式之和，

$$\begin{aligned} K (\text{平衡常數}) &= \frac{[Zn^{++}]^{\frac{1}{2}} [H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]} = [Zn^{++}]^{\frac{1}{2}} [e] \times \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+] [e]} \\ &= K_1 \times \frac{1}{K_2} = 6.5 \times 10^{12} \times 1 = 6.5 \times 10^{12} \end{aligned}$$

由此可知上面置代作用進行極為完全。

在  $[Zn^{++}]^{\frac{1}{2}} [e] = K$  式中，若  $[Zn^{++}]$  的濃度為一定 (例如為一克分子濃度)，則  $K$  值可由電極上所疊積之電量  $e$  來決定，所積電量愈多，電極之電位愈高。但電位計<sup>(3)</sup> 只能測量兩極之電位差，而不能測定單極之電位，因此必須要另一電極供作參攷標準。

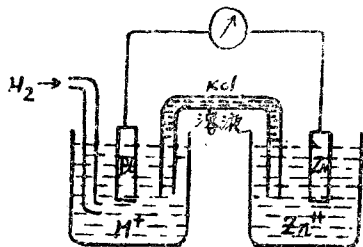


圖 7-1

(1) normal potential (2) electromotive series (3) voltmeter

表 7-1

		$E^\circ$ (伏特)	$K$
Li	$\text{Li} = \text{Li}^+ + e$	3.02	$4 \times 10^{50}$
K	$\text{K} = \text{K}^+ + e$	2.92	$1 \times 10^{49}$
Ba	$\frac{1}{2}\text{Ba} = \frac{1}{2}\text{Ba}^{++} + e$	2.90	$5 \times 10^{48}$
Ca	$\frac{1}{2}\text{Ca} = \frac{1}{2}\text{Ca}^{++} + e$	2.87	$2 \times 10^{48}$
Na	$\text{Na} = \text{Na}^+ + e$	2.71	$4 \times 10^{45}$
Mg	$\frac{1}{2}\text{Mg} = \frac{1}{2}\text{Mg}^{++} + e$	2.34	$2 \times 10^{39}$
Be	$\frac{1}{2}\text{Be} = \frac{1}{2}\text{Be}^{++} + e$	1.70	$4 \times 10^{28}$
Al	$\frac{1}{3}\text{Al} = \frac{1}{3}\text{Al}^{+++} + e$	1.67	$1 \times 10^{28}$
Mn	$\frac{1}{2}\text{Mn} = \frac{1}{2}\text{Mn}^{++} + e$	1.05	$4 \times 10^{17}$
Zn	$\frac{1}{2}\text{Zn} = \frac{1}{2}\text{Zn}^{++} + e$	0.762	$6.5 \times 10^{12}$
Fe	$\frac{1}{2}\text{Fe} = \frac{1}{2}\text{Fe}^{++} + e$	0.44	$2.5 \times 10^7$
Cd	$\frac{1}{2}\text{Cd} = \frac{1}{2}\text{Cd}^{++} + e$	0.40	$5.7 \times 10^6$
Ni	$\frac{1}{2}\text{Ni} = \frac{1}{2}\text{Ni}^{++} + e$	0.25	$1.6 \times 10^4$
Sn	$\frac{1}{2}\text{Sn} = \frac{1}{2}\text{Sn}^{++} + e$	0.14	$1.9 \times 10^2$
Pb	$\frac{1}{2}\text{Pb} = \frac{1}{2}\text{Pb}^{++} + e$	0.13	$1.3 \times 10^2$
$\text{H}_2$	$\frac{1}{2}\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{H}_2^+ + e$	0	1
Sb	$\frac{1}{3}\text{Sb} = \frac{1}{3}\text{Sb}^{+++} + e$	-0.21	$2.8 \times 10^{-4}$
As	$\frac{1}{3}\text{As} = \frac{1}{3}\text{As}^{+++} + e$	-0.25	$6.0 \times 10^{-5}$
Bi	$\frac{1}{3}\text{Bi} = \frac{1}{3}\text{Bi}^{+++} + e$	-0.32	$4.0 \times 10^{-6}$
Cu	$\frac{1}{2}\text{Cu} = \frac{1}{2}\text{Cu}^{++} + e$	-0.35	$1.6 \times 10^{-6}$
Ag	$\frac{1}{2}\text{Ag} = \frac{1}{2}\text{Ag}^+ + e$	-0.80	$3.7 \times 10^{-14}$
Hg	$\frac{1}{2}\text{Hg} = \frac{1}{2}\text{Hg}^{++} + e$	-0.85	$4.5 \times 10^{-15}$
Au	$\frac{1}{3}\text{Au} = \frac{1}{3}\text{Au}^{+++} + e$	-1.42	$1 \times 10^{-24}$
I	$\text{I}^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + e$	-0.53	$1 \times 10^{-9}$
Br	$\text{Br}^- = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + e$	-1.07	$1.3 \times 10^{-18}$
Cl	$\text{Cl}^- = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e$	-1.36	$1.5 \times 10^{-23}$
F	$\text{F}^- = \frac{1}{2}\text{F}_2 + e$	-2.85	$1 \times 10^{-48}$

平常即用氫極<sup>(4)</sup>(圖 7-1)為參攷標準,即假定  $\frac{1}{2}\text{H}_2$ (一個大氣壓力,  $25^\circ\text{C}$ )  $\rightleftharpoons \text{H}^+(1\text{M}) + e$  的電位為零,則所量出之電位差即認為

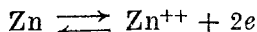
(1) hydrogen electrode

該金屬在 1M 金屬游子溶液中之電位 (用  $E^\circ$  表示之),  $E^\circ$  即稱為標準電位<sup>(1)</sup>。平衡常數  $K$  與  $E^\circ$  間有下列關係 (從物理化學中求出茲不詳論)

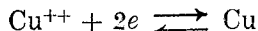
$$\log K = 16.9E^\circ$$

**7-3 化學變化的當量與電量之關係** 從(1)式可知一個當量金屬( $\frac{1}{2}\text{Zn}$ )的化學變化產生一個克分子數的電子。一個克分子數的電量等於 96500 庫倫 (1 庫倫 = 1 安培-秒<sup>(2)</sup>) 稱為一個法拉第<sup>(3)</sup>。即一個法拉第電量產生一個化學當量物質的變化。此為法拉第定律<sup>(4)</sup>。知道電量數值可以用牠來計算所需或產生變化之物質重量。

**7-4 電池<sup>(5)</sup>** 欲使物質自動變化產生電流, 必需二個電極<sup>(6)</sup>, 例如欲使



繼續向右進行放出電子(負極), 所放電子必須另有電極吸收之(正極)。電化次序表上較鋅為低之物質均可充當。例如  $\text{Cu}^{++}$  即可用來吸收電子而自身變化為 Cu



但若 Zn 所放電子直接轉移給  $\text{Cu}^{++}$  則電流發生短路<sup>(7)</sup>不能應用, 結果僅使 Zn 腐蝕而已。因此二極必須隔離, Zn 不與  $\text{Cu}^{++}$  接觸, 而用電線與銅片相連圖(7-2), 使電子經過導線流入正極銅片, 再交

(1) standard potential 或 normal potential

(2) ampere-second

(3) farady

(4) Faraday's law

(5) cells

(6) electrode

(7) short circuited

給  $\text{Cu}^{++}$ 。若  $\text{CuSO}_4$  與  $\text{ZnSO}_4$  均為 1M 濃度之溶液，則所產生之電動勢為二極之電位差  $E = E_1^\circ - E_2^\circ = 1.1$  伏特<sup>(1)</sup>。不過作用後， $\text{ZnSO}_4$  液變濃， $\text{CuSO}_4$  液變稀，電池之電位差當逐漸下降。若

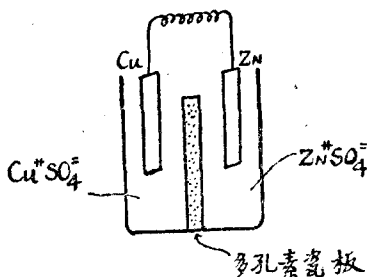
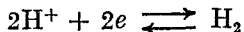


圖 7-2

與 Cu, Zn 二極接觸的不是  $\text{CuSO}_4$  與  $\text{ZnSO}_4$  溶液而為  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(含有  $\text{H}^+$  離子)，電池依舊存在，不過吸收電子的為  $\text{H}^+$  而不是  $\text{Cu}^{++}$



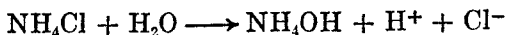
氫在銅極表面釋放而已。由上可知任何二種標準電位不同之金屬(一種在氫以上)與任何電解液<sup>(2)</sup>(內含正負游子可以傳導電流)接觸均可形成電池。兩極相遇時為看不見的電池，電流不能應用僅使負極腐蝕(詳見下章)。二極隔離時則電流可以導出應用。不過欲使電池有高的效率，適合於各種應用的條件，則必須加以精密設計。

**7-5 乾電池<sup>(3)</sup>** 工程上需攜帶方便的電池時常用乾電池，以鋅筒為負極，所放電子用  $\text{H}^+$  來吸收。不過  $\text{H}^+$  不由  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{HCl}$  等溶液來供給，而取之於  $\text{NH}_4\text{Cl}$  厚漿液，因  $\text{NH}_4\text{Cl}$  與水有下列作用。

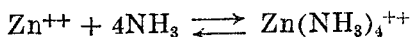
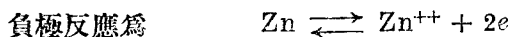
(1) volt

(2) electrolytes

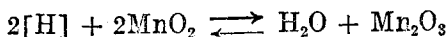
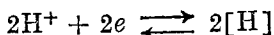
(3) dry cell



可以產生  $\text{H}^+$ ，並且  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在水內溶解度很大，可以製成半固體狀的厚漿，裝於鋅筒內不會流動溢出。由水解產生之  $\text{NH}_4\text{OH}$  又能與  $\text{Zn}^{++}$  化合成  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  等物，使  $\text{Zn}^{++}$  濃度不致顯著增高。故



乾電池通常以碳棒為陽極。鋅極所放電子經導線流入碳棒，再由碳棒轉移給  $\text{H}^+$ 。 $\text{H}^+$  獲得電子後勢將變成  $\text{H}_2$ 。 $\text{H}_2$  在鉑黑<sup>(1)</sup>表面雖易逸出，但在碳棒上逸出較難（參見下章）。若附在碳極表面，則將使陽極作用迅速降低。欲使電池維持一定電壓，即  $\text{H}^+$  之順利接受電子，必須用各種有效氧化劑如  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$  等將  $\text{H}_2$  迅速除去。所以乾電池內除  $\text{NH}_4\text{Cl}$  外，尚有  $\text{MnO}_2$ 、石墨粉（減少電池之內電阻）澱粉及矽藻土等填料，其陽極反應為



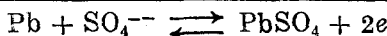
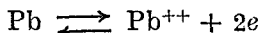
**7-6 蓄電池<sup>(2)</sup>** 電池經化學變化，倘通以電後，能否使產物重行復原，使電池重可應用？自上面各種電化反應均是可逆的一點而言，應該是可以的；但必須有一條件，即正負極反應產物必須保留在電極附近，順利接受電子或放出電子，以便恢復之原料重歸原來之位置。各種蓄電池即為針對這點而設計之電池。普通正負極的產物均為不溶於水的。例如最普通的為鉛蓄電池<sup>(3)</sup>，以鉛代替鋅為負

(1) platinum black (2) storage battery (3) lead storage batteries

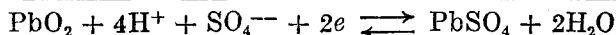
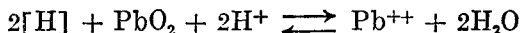
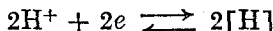


極，以  $\text{PbO}_2$  代替乾電池中之  $\text{MnO}_2$  爲正極，兼充氧化劑，以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  爲電解液，二極反應產物  $\text{Pb}^{++}$  能與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中之  $\text{SO}_4^{--}$  生成不溶解的  $\text{PbSO}_4$  緊附二極表面而不剝落。以後充電時，即能使二極反應逆向而行，重新產生  $\text{Pb}$  及  $\text{PbO}_2$ 。鉛蓄電池之二極反應如下：

負極反應(放電時向右，充電時向左)

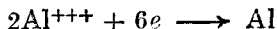


正極反應(放電時向右，充電時向左)



7-7 電解<sup>(1)</sup> 用電流來產生化學變化的情形常遇見的有兩種，即電解及金屬之電處理(包括電煉、電鍍等)。無論那一種均需要兩個極(負極引入電子，正極送出電子)，及一種電解質(含有正負游子可以導電、可以接受或送出電子而起化學變化)。在電解中，二極不參與作用，目的只使電解質分解，電煉及電鍍除電解質變化外，正極亦起氧化作用。

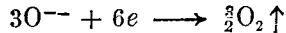
負極供給電子，故在負極附近產生得電子的還原反應<sup>(2)</sup>。例如電解熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  時，帶正荷的  $\text{Al}^{+++}$  趨向負極而被還原爲金屬鋁



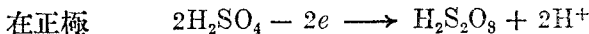
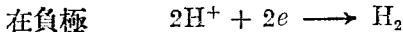
(1) electrolysis

(2) reduction

正極拉走電子，故在正極附近產生失電子的氧化作用<sup>(1)</sup>，如



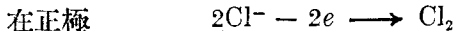
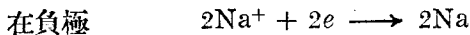
因為供給及拉走電子的能力可因調節電壓而改變，亦即我們可藉提高電壓產生強烈的氧化或還原作用，使平常不易被還原的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$  等還原，不易被氧化的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{O}^{--}$  等氧化。因此電流為最大的氧化及還原劑，用來製造鹼金屬  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ ，鹼土金屬  $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mg}$  及鋁，又用來製造過硫酸 ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、高錳酸鉀、氯酸鉀、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$  等氧化劑。例如電解濃硫酸液，



此外又可藉調節電壓或氧化還原能力，使二種金屬同時電解還原而出，即可形成合金，這為合金製法之一種。

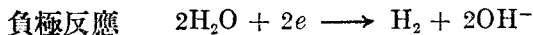
二極反應與電解產物亦按電解質的性質而不同，例如電解 (a) 熔融  $\text{NaCl}$  (b) 濃的  $\text{NaCl}$  水溶液 (c) 稀的  $\text{NaCl}$  水溶液三種電解質時，則有如下變化。

(a) 熔融  $\text{NaCl}$  之電解 熔融  $\text{NaCl}$  內只含  $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$ ，電解時

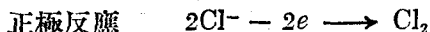


故產物為金屬鈉及氯氣

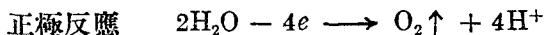
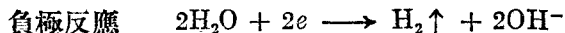
(b) 濃  $\text{NaCl}$  液之電解 溶液內除含有多量的  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  外，尚含有水分子。因為  $\text{Na}$  與水的化合力極大，不會被還原放在負極上只有水份子還原而產生  $\text{H}_2$ ，



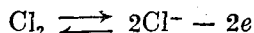
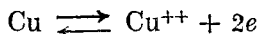
(1) oxidation



(c) 稀 NaCl 液之電解 稀 NaCl 液中大部份為水份子，故起氧化還原作用的均為水分子， $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$  不過作導電的媒介，電解產物為  $\text{H}_2$  及  $\text{O}_2$



7-8 分解電位<sup>(1)</sup> 欲使電解質分解，必須加以一定的電壓，方能使電流通入。例如電解 1M 之  $\text{CuCl}_2$  溶液，二極表面稍產生一點 Cu 及 Cl 後則形成一銅氯電池。



產生之電位為  $1.36 - 0.35 = 1.01$  伏特。欲使上述反應逆向而行，即產生電解，加入電壓至少須較 1.01 伏特為稍大。這種能使電解繼續進行的最低電位稱為分解電位。分解電壓隨溶液濃度、溫度等而改變，並受電極性質之影響。例如上述情形電解  $\text{CuCl}_2$  1M 溶液用鉛黑為電極時，分解電壓當可由標準電位計算之。若  $\text{CuCl}_2$  濃度不為 1M，電極為其他物質，則不能從標準電位計算。理論的分解電壓約略可由化學反應的形成熱<sup>(2)</sup>  $E = \frac{H \times 4.2}{nF}$  計算。H 為生成熱(卡)，n 為化合物的電子價，F 為法拉第 = 96500 庫倫，實際上的分解電壓常較上述理論量(基於可逆電極<sup>(3)</sup>)為大，超過的電位稱為

(1) decomposition potential

(2) heat of formation

(3) reversible electrode

過電壓<sup>(1)</sup>。過電壓的原因很多由於氣體附着極面，或在極面產生一層不溶解的產物等等。電解水時理論上只需 1.22 伏特分解電壓，但工業上電解法當然不能用鉛黑做電極，由氫氣及氧氣而產生的過電壓約為 1.8 伏特，故實際電解時電壓約為 3 伏特左右。若用鋅為負極電解酸液， $H^+$  的標準電位較 Zn 為低，依理應該  $H_2$  先出來，便因為氫在鋅極上的過電位很大，使牠的分解電壓超過 Zn，結果反而 Zn 先變成游子而溶解。過電壓的大小隨電流密度（單位面積電極上通入之電流）而改變。氫氧等過電位通常隨電流密度之加大而增高。

電解時所選擇之電壓，不僅有決定電解質內何種物質分解及產物之純度，並且決定電流之大小及電能之消耗。電解池<sup>(2)</sup>內之電流為有效電壓（即加入電壓減去分解電壓之差）除以電池內阻力之商，電池之內阻力決定於電極面積、二極距離、溫度濃度及游子活動速度<sup>(3)</sup>。電極面積愈大，距離愈短，內阻力愈小。電解製鋁時，除原料  $Al_2O_3$  外，尚加入  $Na_3AlF_6$  為溶劑，使  $Al_2O_3$  溶於熔融的  $Na_3AlF_6$  中，以便  $Al_2O_3$  的移動，並可減低所需的溫度而達到減少電解池內阻力之目的。

電解所耗之電能為電壓與電量之乘積，其單位如下：

$$1 \text{ 伏特} \times 1 \text{ 庫倫} = 1 \text{ 朱爾}^{(4)}$$

$$1 \text{ 朱爾} = 0.239 \text{ 卡}$$

每秒鐘所耗電能為電壓與電流之乘積。其單為為

$$1 \text{ 伏特} \times 1 \text{ 安培} = 1 \text{ watt}$$

(1) over voltage

(2) electrolytic cell

(3) migration rate

(4) joule

電解時所用電量不會全部產生所需要之物質。一部份常消耗於不需要物質之分解，因此多消耗了電能，並影響了產物的純度。因此用於電解的一切原料，必須非常純粹。就因這樣，電解製鋁之原料  $Al_2O_3$  需要經過各種手續提純。

各種工業上的成功的電解法均是詳密考慮了產品純度，電能消耗，手續方便等因素，對電解池構造等加以特別設計而成。

**7-9 電煉<sup>(1)</sup>及電鍍<sup>(2)</sup>** 工業上常需應用極純的金屬，例如電機上即需高純度的銅(99.95%)，少至 0.01% 之 As 可使銅的導電性減少 5%，0.01% 的 P 可使它減低 20%。金屬最有效率的提純方法之一即為電煉。工程上常需在若干機件表面被覆一層有耐蝕性或高硬度的金屬以免磨耗，常用方法之一為電鍍。電煉與電鍍原理與電解相同，藉電能產生化學變化。不過正極用一種通電後可以溶解的原料，溶入溶液後可以補充電解質之消耗。例如電煉銅時即以粗銅(含有 Au, Ag, Fe, Zn 等雜質)為正極，極薄純銅為負極，浸於  $CuSO_4$  溶液中，通電後，正極粗銅上之銅及 Zn, Fe 等標準電位較高之雜質即被氧化而溶解。



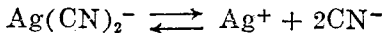
銀、金等比較不活潑之雜質雖不氧化成游子，但亦隨銅極之化蝕而掉落入電池之底部。在負極處則因  $Cu^{++}$  較  $Zn^{++}$ 、 $Fe^{++}$  等游子易被還原，故先沉澱在負極純銅表面，而使  $Zn^{++}$ 、 $Fe^{++}$  仍保留在溶液中，如此負極逐漸長大而得到需要之純銅。由上可知整個電

(1) electrolytic refining

(2) electro-plating

煉手續中最重要的為選擇適當的電壓與電流密度。電壓要足夠使銅氧化及還原，而不使 Au、Ag 氧化及 Zn、Fe 等物還原。電煉電壓比電解時少得多，通常少於 0.5 伏特已夠。鉛、鎳、鈷等之電煉法與銅類似。

電鍍原理及方法與電煉相同。例如欲在銅器表面電鍍一層銀，則以純銀為正極，銅器為負極，浸在  $\text{Ag}^+$  溶液中。通電後則  $\text{Ag}^+$  在負極還原，沉澱在銅器表面，而正極純銀氧化成  $\text{Ag}^+$  溶入液中以補充溶液中之  $\text{Ag}^+$  之消耗。但所用銀溶液若為  $\text{AgNO}_3$ ，則在銅器上澱覆的銀為粗的結晶，不能緊附銅器表面。為避免這種金屬過快與不均勻的澱覆，金屬游子如  $\text{Ag}^+$  的濃度必需很小，通入的電流密度不能過大。因此鍍銀的電解液常用  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  溶液。銀大部份以  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的複游子形態存於溶液中，僅有少量的  $\text{Ag}^+$  從  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  分解出來。



若在負極沉澱後，上述複游子分解反應即可繼續進行而維持少量  $\text{Ag}^+$  的濃度而不變。氰化物複游子常用於 Au、Ag、Zn、Cd、Ni 等金屬的電鍍，其他複游子溶液（如酒石酸、檸檬酸、氰化物、氫氧化物）在電鍍中亦有時用到。

若電鍍液內含有二種金屬游子，有時只要調節牠們相對的濃度與所用電壓，亦可以將牠們同時澱積出來而成為合金電鍍。

**7-10 電解整流器<sup>(1)</sup>** 若干物質通以一定方向之電流後，在它表面生成一層不導電的膜層阻止電流繼續通過。若改變電流方

(1) electrolytic rectifiers

向，此種膜層又即消失而讓此方向之電流通過無阻。此種物系<sup>(1)</sup>可以用來改變交流電源為直流電源，稱為電解整流器，在工程上用處頗大。例如鋁整流器<sup>(2)</sup>便是一極為鉛板，一極為矽鐵合金板<sup>(3)</sup>，浸於磷酸鹽(或硼砂溶液中)(圖 7-3)。

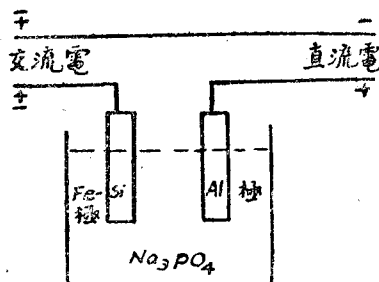
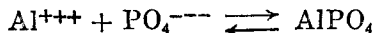


圖 7-3 電解整流器

當電勢傾向於自鉛極拉走電子時(即鉛為正極)，便在鉛極表面生成若干  $\text{Al}^{+++}$ ，與電解液  $\text{PO}_4^{---}$  接觸，生成一層不溶解的絕緣體  $\text{AlPO}_4$  被覆鉛極表面，因而遮斷電流之通過，其作用為



瞬刻後，交流電勢逆轉傾向自 Al 極送入電子(鋁極為負極)，則上述作用逆轉， $\text{AlPO}_4$  消失重新變為 Al，而應允電流通過。因此 Al 極上，永久為電子流入的一方向，所以通入電流雖為交流，出來電流已變為直流。此種整流器製造簡單應用方便，可以耐幾百伏特之電源。另一電極不用矽鐵合金而用鉛、或石墨，電解質亦可用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、硼砂或碳酸鈉，均可得到相同之整流效果。

(1) system

(2) aluminum rectifier

(3) ferro-silicon

以鉍<sup>(1)</sup>及鉛(或石墨)為二極、稀硫酸為電解質時,則為更有效之電解整流器。當電流方向使鉍為正極時,則在鉍極表面產生一層氧化物阻止電流之通過;當電流方向向反時,氧化膜層隨之消失,電流即可繼續流過,如此亦達到整流之目的。

與此有關的現象,是電流祇循一個方向通過金屬線與半導體晶體如矽、鍺、硒、方鉛礦(PbS)的接觸點。此等物系的整流作用,亦可假定為電流開始循一方向流動時,有一層非導電膜形成,所施電壓逆轉時,膜即破壞的結果。一薄層硒與塗有一薄層低熔點合金之金屬接觸時,只許電子自硒流向金屬,這樣整流器能受 16~30 伏特(Cu<sub>2</sub>O 整流器只能忍受 6 伏特左右),甚宜於蓄電池充電時應用。鍺與金屬銻接觸製成的整流器,其整流本領勝過其他晶體,在近年雷達<sup>(2)</sup>等特種儀器中應用甚廣。

### 習 題 七

1. 一種含有 Cu<sup>++</sup>、Cd<sup>++</sup>、Zn<sup>++</sup> 及 Ag<sup>+</sup> 鹽之溶液,當加於電池之電壓逐漸增大時,指出這些金屬濃積在負極上之次序。
2. 在黃銅電鍍中,欲使銅與鋅同時濃積於負極上並避免一金屬單獨先行濃出,有何方法?
3. 當 2.5 安培通過二塊 5 cm<sup>2</sup> 之平行電極時,電流密度為多少?
4. 粗銅中含有雜質銻、鉛,當電煉時,銻、鉛將起何作用?
5. 有一機件外表面積為 250 cm<sup>2</sup>,欲在上面電鍍一層鉻,厚度為 0.00025 cm,若用 2 安培電流,需時若干?(鉻之密度為 6.92 g/cc)
6. 試以[安培-小時/克 MnO<sub>2</sub>]為單位,計算乾電池的壽命,假定其他的反應物都以過剩之量而存在。
7. 試用反應式表示下列各溶液電解之產物:
  - (a) 稀硫酸,用鉛為電極。

(1) tantalium

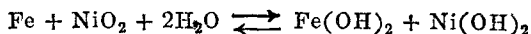
(2) radar



(b) 硫酸銅液，用二銅板為電極。

(c) 氫氧化鈉液，用鐵為電極。

8. 安迪生<sup>(1)</sup>氏蓄電池之反應為



牠的電解液為 NaOH 溶液，試說明

(a) 用何種材料充任正負二極？

(b) 二極反應為何？

(c) 與鉛蓄電池比較，說明其構造原理。

9. 使鋁機件防止腐蝕，常用正極氧化法在鋁表面產生一層  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。其方法為將鋁機件浸於稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，使機件充當正極電解之。寫出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成之反應式。

---

(1) Edison

## 第八章

# 金屬之腐蝕及防止

### (一)金屬腐蝕之原因

金屬之腐蝕現象，非常複雜，某種防止方法常在某情形下有效而在另外情況下則甚少效力。欲在工程設計上對金屬之腐蝕作有效而經濟的防止，勢須全面把握牠的理論與實踐經驗。

金屬腐蝕之原因衆多，學說紛繁，綜合來講主要可以分爲二大類，即直接的化學腐蝕<sup>(1)</sup>與間接的電化侵蝕<sup>(2)</sup>。

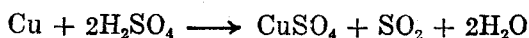
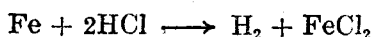
**8-1 直接的化學腐蝕** 金屬除少數的貴金屬如金、鉑等外，多少能與許多活潑的化學藥劑與非金屬元素作用而被腐蝕，常遇見的情形有二種：

(1) 化學藥劑的侵蝕 活潑的化學藥劑如鹵素( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )、酸類( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  等)、酸酐(如  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  等)及鹼類( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等)與許多金屬接觸時常起劇烈的腐蝕作用。例如電解廠內逸出的氣體常很快的腐蝕附近銅鐵裝置。



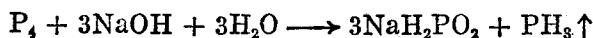
(1) direct chemical attack      (2) indirect electrochemical attack

酸類的運輸與貯藏，必須避用金屬的管子與容器。金屬與酸作用的程度，可以從電化次序表內加以判別，在氫以下金屬亦能與氧化酸

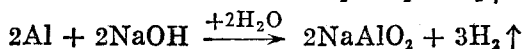
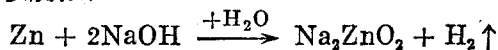


(如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  等) 作用。研究酸對金屬之腐蝕同時須考慮產物之溶解度。例如  $\text{Pb}$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用之產物  $\text{PbSO}_4$  是不溶解的，被覆在  $\text{Pb}$  的表面，即可防止內部繼續侵蝕，所以  $\text{Pb}$  仍為耐稀硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80% 以下) 之最佳材料，乃被用為製造硫酸之鉛室。

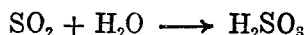
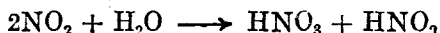
活潑金屬能與酸作用產生  $\text{H}_2$ ，活潑非金屬元素却能與鹼作用，不過產生之  $\text{H}$  即與牠本身化合為氫化物，例如



在週期表中的二性金屬如  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$  等亦有非金屬性質能與鹼類作用而被腐蝕，



至於酸酐對金屬之作用正與酸類相同，因酸酐遇空氣中之水汽時即可形成酸



因此工廠中逸出之酸酐如  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  對金屬機件之腐蝕尤須注意。溫度對化學藥劑侵蝕作用的影響在工程設計上不能忽視，例如平常溫度時硫與鐵無作用，但在高溫度時如液態硫、氣態硫對鐵即有嚴重的腐蝕作用。



(2) 大氣之腐蝕<sup>(1)</sup> 大氣內含有活潑的元素氧,除金鉑外幾乎一切金屬都能與氧作用,但氧化作用的進行與程度與大氣內所含微量的水蒸汽、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、Carboxylic acid 及固體塵埃有密切的關係,所以這一種腐蝕是比較難於把握的,又却是最重要的。依照氧化情形,金屬首先在表面產生氧化物層,然後看氧化物層是否碎裂或緊密完整而決定氧化作用之繼續進行或被阻止。

氧化物層之形成非如想像那樣的簡單。主要步驟可說是先由金屬表面迅速吸附一層氣體,再由於氣體中的活潑成份如 O<sub>2</sub> 之活性化<sup>(2)</sup> 與分解為原子後透入金屬之晶體架內而產生氧化物。有時此等氧化物或能溶解在金屬內,那末要在金屬表面層達到飽和時方能產生獨立的氧化物層。又若有其他原子或分子(如 CO<sub>2</sub>)同時透入時,則可產生其他化合物層(如鹽基性碳酸鹽)。又此等原子之透入不僅限於晶體架<sup>(3)</sup>,並且常由金屬結晶之隙邊鑽入,故金屬腐蝕之速度與金屬表面性質亦甚有關係。

氧化物層產生後,能否阻止腐蝕之繼續作用,須視氧化物層是否多孔、堅強與厚薄而定。有些氧化物膜層雖為連續性而無孔,腐蝕作用暫緩進行,但待膜層緩緩增厚,至某程度後所受到側面壓力愈大,裂縫勢將產生,而暫時緩下之氧化作用,又必重趨劇烈,所以膜層愈厚,碎裂趨勢愈大。

金屬能否產生一層堅固的氧化物膜層以保護其本身,與下列各項因素有關。

1. [金屬本性] 依氧化情形,金屬可以分為二類,(a) 鹼金屬、鹼

(1) atmospheric corrosion (2) activated (3) crystal lattice

土金屬等輕金屬，如 Na、K、Ca、Mg 等 (Al 不在內)。這些金屬所產生的氧化物之體積較金屬本身為小，因此氧化物層有形成多孔性及開放性之趨勢，而對氧的透入毫無阻力；故腐蝕作用並不因氧化物的產生而有多大妨礙，而將依一定的速度繼續進行。(b) 重金屬及鉛等所產生之氧化物的體積較金屬本身為大，這些金屬有產生一層連續性氧化物膜層的趨勢，而氧氣之透過膜層則較困難，故腐蝕作用或氧化膜層之增厚愈趨緩慢，其速度減少為拋物線型，結果金屬表面暫被保護而停止腐蝕。

至於重金屬產生之膜層能否達到足夠厚度或堅強程度，各種金屬亦屬不同。例如銅在乾燥空氣中能產生一薄層可見的、堅固的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜層，可以防止腐蝕的繼續進行。鋅則不能產生一層有足夠厚度可以防止腐蝕的連續膜層 ( $\text{ZnO}$ )，當膜層增長時，外層則變成粒狀而不連續，因此對氧的繼續透入鮮有抵抗作用。鐵之氧化情形稍較複雜，在平常溫度，先產生一連續性的膜，其成份式為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，當膜層增厚到某點時，外層碎裂成粒狀。銻及鋁則能產生一層非常堅固而有保護性的氧化薄膜，溶解牠們在易受侵蝕的金屬內時，亦常可大大增進其他金屬的耐蝕性。加 20% 的 Al 於 70:30 黃銅<sup>(1)</sup>內，可使原來合金的氧化速度減少 14 倍。大多數的耐熱合金皆含有 Cr，電爐中用的鎳鉻絲<sup>(2)</sup>含 Cr 20%，熱至  $800^\circ$  以上仍不生銹之耐熱鋼，含 Cr 均在 20% 以上。在這些合金表面上產生之氧化物含 Cr 量常較原合金為多。不過鉛及鋁合金有時可受着嚴重的結晶間腐蝕<sup>(3)</sup>，腐蝕沿晶體邊隙<sup>(4)</sup>進行，而在金

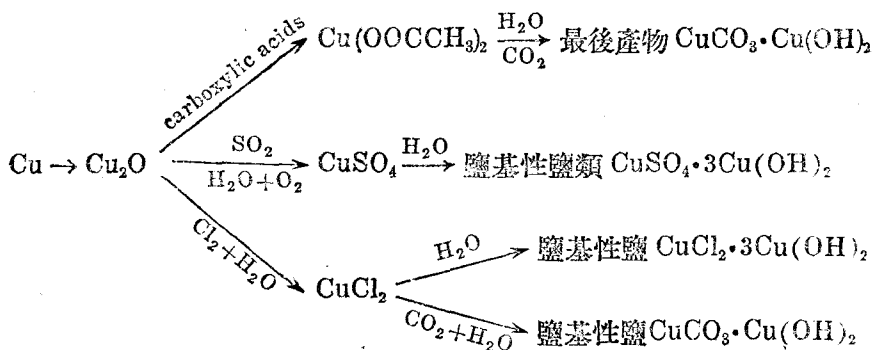
(1) brass                      (2) nichrome                      (3) intercrystalline

(4) boundaries between the crystal grains

屬表面則無顯著作用。錫及鎳在普通大氣中幾乎不受侵蝕，亦係產生堅固而有保護性的薄膜所致。

2. [溫度的變異] 氧化物薄膜的增長當然隨溫度之增加而加速。溫度的不時變遷<sup>(1)</sup>當然不利於連續性堅固薄膜的形成。不時的收縮與膨脹將使膜層趨於碎裂。

3. [濕度的影響]<sup>(2)</sup> 濕度將影響所產生氧化物的性質。在 60% 相對濕度<sup>(3)</sup>以下，鐵不易生鏽而趨於連續薄膜的形成與生長。在 60%~80% R.H. 之間，則將開始鏽蝕，當相對濕度大於 80% 時，若已有鏽處存在腐蝕則將很快的蔓延與加大。據巴特生等<sup>(4)</sup>的研究，不僅是鐵，即 Cu 及許多其他金屬，牠們的臨界濕度<sup>(5)</sup>都約在 60% R.H. 左右。銅在較高濕度下，再受大氣中雜質如 SO<sub>2</sub>、carboxylic acids、Cl<sub>2</sub> 等的影響，很易產生各種成份的銅綠，可用下列各式簡單表示之：



(1) temperature fluctuation

(2) effect of humidity

(3) relative humidity (R.H.)

(4) Patterson &amp; Hebbs

(5) critical humidity

4. [SO<sub>2</sub> 的影響] SO<sub>2</sub> 為工廠附近常有的氣體，燃料燃燒時的產生物，對金屬的腐蝕影響甚大，牠對銅的影響已可於上式中見之。在潮濕空氣中，0.01% SO<sub>2</sub> 對鐵的腐蝕已有很大的加速作用，加速程度隨濕度之增高而加大。在 90% R.H. 0.01% SO<sub>2</sub> 能使已有銹點之鐵器在一天內完全佈滿鐵銹。SO<sub>2</sub>、濕度等對鐵的交互影響可由下圖見之。在低濕度時 (60% R.H. 以下) 0.01% SO<sub>2</sub> 之存在對鐵之腐蝕甚少影響。

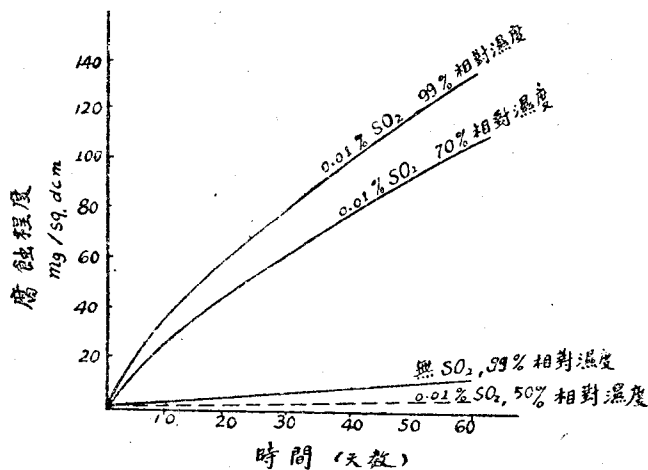


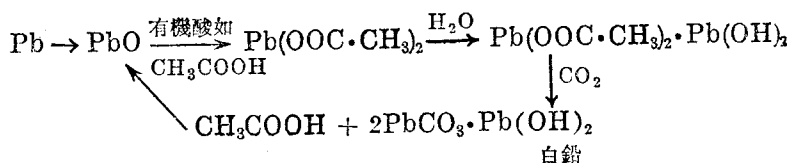
圖 8-1

5. [固體粒質的影響]<sup>(1)</sup> 當金屬表面，如 Fe 等，被固體粒質附着時，腐蝕作用則深受其影響。如硫酸銨等粒質則可引起水解，如碳粒煤屑等則因善於吸着 SO<sub>2</sub>、水蒸汽等而大大促進局部的腐蝕作用。中性不活潑的固體如 SiO<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub> 等則影響較少。若金屬本身含有雜質而組織不勻，如有時鋼內含有 FeS、MnS 等粒點，亦

(1) effect of solid partical

可因為牠們的多孔性及吸着性，加速鋼的腐蝕。

6. [CO<sub>2</sub> 的影響] CO<sub>2</sub> 的存在對腐蝕並不如想像中的一定有害。無疑的牠將與其他雜質交互影響而改變膜層的性質。例如鐵在含 CO<sub>2</sub> 的大氣中生鏽的速度反比不含 CO<sub>2</sub> 時要慢得多。這或許由於產生的鹽基質碳酸鹽比 hydrated oxide 有較大之保護性質。鋅、鎂亦同，所產生的鹽基性碳酸鹽層要比原來的氧化物有較大的保護作用，鉛在潮濕空氣(含 CO<sub>2</sub> 及 SO<sub>2</sub>)所產生的鹽基性碳酸鉛或硫酸鉛膜層亦是非常有保護性的。但鉛若在含有微量 CO<sub>2</sub> 及有機酸的大氣中，則因產生無保護性的白鉛(另外一種鹽基性碳酸鉛)而引致嚴厲的腐蝕。其作用如下：



所以 CO<sub>2</sub> 之增進(如對銅)抑減低腐蝕作用要視其產生的鹽基性碳酸鹽的保護性而定。

7. [其他因素的影響] 例如鉛在平時雖能產生一堅固的氧化物層，但若常與 NaCl 溶液接觸(例如在船內的裝置)，則因鹽溶液對氧化物的散帶作用而使薄膜不能形成，因此引起強烈之腐蝕，又如鉛與木材接觸處，常因木材所放出之微量有機酸而產生，如上述反應的腐蝕。又如鉛管與水泥接觸處可以漸漸腐蝕變成 PbO (亦有 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)，此因大氣中的 CO<sub>2</sub> 透入時全被水泥中的游離石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)所吸收而不能形成有保護性之鹽基性碳酸鉛。在此種場合或可選用含鋁份(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)較高的水泥或有耐蝕性的錫鉛合金。



**8-2 間接的電化侵蝕** 這一類的侵蝕主要見於金屬與鹽類溶液接觸的各種處所。在電化學一章內已述及，大多數金屬(鹼金屬鹼土金屬除外)在水內雖亦多少有些變為游子的趨勢，但那是很小的。但有一另物存在可以吸收所放的電子時，金屬即將迅速變為游子而被腐蝕。換言之，有二種電位不同的金屬相遇而與電解質溶液接觸時即形成看不見的電池。電化次序較高的金屬即充當負極而加速腐蝕。按照金屬所接觸溶液之性質及接受電子之物質不同，可分此類腐蝕為二種。

(1) 簡單的代替作用 當金屬與電化次序較低之金屬鹽類溶液接觸時，牠將使溶液中之金屬元素置換出來充當正極而本身充當負極，繼續腐蝕與溶解。例如 Fe 與  $\text{CuSO}_4$  或  $\text{SnCl}_2$  等溶液接觸，Fe 即腐蝕成  $\text{Fe}^{++}$  而使  $\text{Cu}^{++}$  或  $\text{Sn}^{++}$  等變成 Cu, Sn 等沉澱而出。此種腐蝕較為簡單，在工程設計上容易注意到而可加以避免。

(2) 金屬在中性鹽類(電化次序較高)及酸性溶液中的腐蝕作用 無論酸性或中性溶液中都有  $\text{H}^+$  游子之存在(水可因電離而供給  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ )，二種相異的連在一塊的金屬與之接觸時則較活潑的那種金屬趨於腐蝕而成游子。因為牠所放的電子可因二金屬電極之電位差源源流入較不活潑之金屬而再轉移給  $\text{H}^+$ ，結果使  $\text{H}^+$  變成氫成為氣體而逸出，或與水中所溶解的氧或氧化劑化合成水分子，則腐蝕作用將繼續不已。

腐蝕的速率主要決定於二電極之電位差及除去  $[\text{H}]$  之速率。

在酸性溶液中，金屬腐蝕時往往發生氫氣，但亦非必然， $\text{H}$  在電極上逸出之難易，須視該金屬之過電位<sup>(1)</sup>而定。氫過電位愈低，氫氣

(1) hydrogen over-voltage

愈易散逸，負極之腐蝕亦愈容易。若正極氫過電壓反較負極金屬之電位為高，則負極金屬雖較正極金屬電化次序為高，腐蝕亦必減低。

### 氫過電壓表

Pt (黑鉑)	0.00 伏特	Fe(鹼內)	0.05
Pt (光滑片)	0.10	Cu	0.25
Au	0.02	Cd	0.50
Ag	0.10	Sn	0.50
Ni	0.15	Pb	0.60
C	0.14-0.33	Zn	0.70
Fe(酸內)	0.20	Hg	0.80

在那些貴重金屬而氫的過電位甚低者如 Pt、Au、Ag、Cu 等物的極上， $H_2$  很易逸出，而使與牠們接觸的較活潑的金屬（如 Fe、Zn）很快腐蝕，相反地汞(Hg)雖遠較 Zn 為貴重，但因有較 Zn 高的氫過電位，氫在 Hg 上逸出較在 Zn 上為難，所以汞之存在（如汞齊內）反使 Zn 在酸內的侵蝕速度減低。

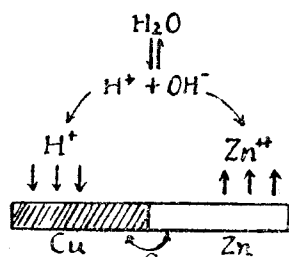
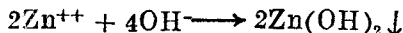
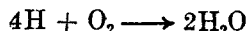
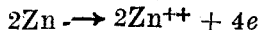
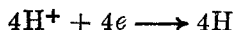


圖 8-2

在中性溶液中，所生之 H 常因與水中溶解的氧化合成水而除去，而不生成氫氣。故腐蝕的速度主要決定於氧透入水中的速度及水中含氧量的多少。此種腐蝕可由左圖簡單表示之：



這類的腐蝕相當普遍。(1)常發生於二塊不同金屬互相接觸，經常

浸沒在溶液中或經常打濕的各種處所，如鋁製機器常沿銅及黃銅之螺釘、帽釘四周腐蝕。焊接鋁之主要困難不在製備焊藥，而在找尋一種在焊接處不易腐蝕的焊藥。又如鋅鐵板製的容器與銅接觸處亦常產生這類的腐蝕。(2) 金屬含有雜質時，亦常有此類腐蝕，不過雜質存在的狀態有二 (a) 成爲均勻的固體溶液，較貴重金屬反可增加較活潑金屬的耐蝕性；(b) 成爲不均勻的構造，如合金內含有不溶解的其他固體，含有合凝質<sup>(1)</sup>，或二種固體溶液，即可引起此類腐蝕。如 60:40  $\alpha\beta$  黃銅，含有  $\alpha$  及  $\beta$  兩種鋅銅固體溶液， $\beta$  內含鋅較多，故較活潑。結果  $\beta$  腐蝕要較  $\alpha$  爲快(參見第十二章)。(3) 同一金屬之二部份接觸空氣情形相異時<sup>(2)</sup> 亦可有此種腐蝕。據依凡氏<sup>(3)</sup> 研究，氧的附着可使金屬較不活潑，而與缺氧的金屬接觸即成二極，缺氧的這部份必先腐蝕。所以一件經常浸在溶液中的金屬器具，常常在水面下的一部份(因爲缺氧)較他處有更大的腐蝕。同樣置在地上的金屬容器，底部(因爲缺氧)的腐蝕常較嚴重。同理可以解釋爲何沿裂縫及銹壳下面的腐蝕往往較他處爲厲害。

由上面已知金屬之腐蝕與氧或氧化劑的存在，兩極金屬的性質有密切關係。不僅如此，尙有其他二種因素對腐蝕亦有甚大的影響，即由電化作用，在極上所產生的膜層之性質及分佈情況。例如軟鋼在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中腐蝕較在  $\text{NaCl}$  中爲速，這或許由於在  $\text{NaCl}$  中，鐵的表面易生一層有保護性的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中則因  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  之溶解而不能形成，(據 Bengough & Wormwell 之研究)，鐵在含氧甚富的溶液中所生之  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  亦往往先被氧化成

(1) entactic mixture (2) differential aeration (3) U. R. Evans

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，最後成爲 hydrated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  而剝落，因而被腐蝕加劇。

漏電對腐蝕亦有極嚴重的影響，並且常會被疏忽的。在回去的電路上，不妥的接觸，不好的絕緣，皆可使電流通過埋藏地下的導體（如水管、電纜、或鋼骨水泥），金屬導體在電流離去的那部即形成嚴重腐蝕。在船上的黃銅冷凝器<sup>(1)</sup>，鋅的蝕去作用普通皆歸之於船內電機的漏電。

## (二) 金屬腐蝕的防止

腐蝕的防止必須依據不同處所，實際情形，充分了解腐蝕及可能發生腐蝕的原因，而選擇適宜的防止方法，才能收到良好的效率。

無論那種腐蝕皆由於金屬與侵蝕物的接觸及金屬有腐蝕的本性，所以防止的原理不外乎三種：(I)改善金屬的本性，使金屬有較大的耐蝕性，(II)隔離金屬和侵蝕物的接觸，即在金屬的表面設法生成或蓋覆一層有保護性的物質，(III)或者另加一種金屬裝置，使此裝置成爲電化偶的陽極先行腐蝕，而被保護的金屬則成電化偶的陰極可無損傷。

### 8-3 金屬本性的改善

金屬本性的改善，可由下列途徑去做：[1]除去金屬中或金屬表面有害的雜質：即(1)消除電化次序較該金屬爲低（較陰性）的雜質，例如純鋁要比硬鋁（因爲含有鋁化銅  $\text{CuAl}_2$ ）有較佳的耐蝕性，因此飛機材料硬鋁的表面常包裹一層純鋁；(2)消除能吸蓄潮濕的塵埃、銹物；(3)消除易使保護膜層破裂的雜質等。

(1) condenser

這些在前節均曾討論茲不多贅。

[2] 加入有益的成份：即研究及製造有耐蝕性的合金。另外元素的加入有時常能增加金屬的耐蝕性，其作用或由於(a)增高第一次氧化物膜層的穩定性，若欲藉此種原因而增加耐蝕性，則加入的物質必須相當大量，如製備真能耐蝕的鋼必需 18% 的 Cr 及 8% 的 Ni。金銅的合金，含金量必須大於 40% 方能使銅在空氣中永不變色。要製耐酸性的砂鋼，必須在鋼內加入大量的砂。含 12~15% Si 的鋼幾乎全不被硫酸、硝酸、醋酸、磷酸及冷鹽酸所侵蝕，(b)改善第二次銹<sup>(1)</sup>的性質，若由此種原因而增加耐蝕性，加入的物質往往只需少量。彼等主要作用是在改善金屬銹的吸水性<sup>(2)</sup>。例如鋼含有 0.05% 的銅則較平常軟鋼有較佳的耐蝕性。加入 0.5% 的砷於銅內亦能顯著增高銅的耐蝕性。

[3] 適當的熱處理：因為金屬若與另一較高耐蝕性的金屬成為固體溶液狀態的合金時，則可增高其本身的耐蝕性，因此耐蝕性的鉻鋼非但含 Cr 必須超過 11%，而且必須熱處理使鉻在鋼中成固體溶液。這類的例子極多，如 Ni-Cu 合金，Ni-Cu-Zn 合金，Cu-Sn 合金，Co-Cr-W 合金，鋁黃銅等均是，又如淬火後的硬鋁（含銅 3.8~4.8%）的防腐性比煙火<sup>(3)</sup>硬鋁強，而煙火硬鋁的防腐性又較優於冷卻硬化之硬鋁。因為硬鋁加熱後，游離的  $\text{CuAl}_2$  即完全轉變為固液體，在急速冷卻時（淬火） $\text{CuAl}_2$  來不及由固體溶液中完全分解出來，因而提高了硬鋁的耐蝕性。

#### 8-4 隔離金屬與侵蝕物的接觸

(1) secondary rust      (2) hygroscopic properties      (3) annealed

其法有二：

[1] 阻止劑<sup>(1)</sup>的應用 簡接電化侵蝕常較直接腐蝕更為嚴重，因為腐蝕產物常是溶解的，間或產生不溶性的產物，但亦很少能作連續性的膜層緊附金屬面上，事實上在腐蝕過程中若能形成一層有保護性的堅強膜物，腐蝕即將停止或大減。因此我們可以選擇並加入另外一種藥劑，促使此類膜層之形成因而減低腐蝕作用。這些藥劑即稱為阻止劑。例如鉻酸鹽<sup>(2)</sup>對鐵及鋼為極佳之阻止劑。在中性或鹼性溶液中，能促使鐵之腐蝕產物完全成為  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  而緊附鐵面。如減少水冷式發動機汽缸視筒外部表面受水的腐蝕，可經常在一公升水內摻入 2~3 克的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。不過要注意在酸性溶液中鉻酸鹽却是有效的去氫劑，反可促進腐蝕作用。

在酸性溶液中，則可選擇有機物阻止劑<sup>(3)</sup>，例如氮阻止劑是各種脂肪族或芳香族胺類<sup>(4)</sup> 化合物，在溶液內產生  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ ， $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+$  等正游子，牠們即可吸附在負極表面，阻止  $\text{H}^+$  自負極接受電子，因而減低腐蝕作用。在鐵及鋼的浸酸去銹處理作用中，常在酸液中加入此等阻止劑減低鐵及鋼的腐蝕，有時只要加入萬分之幾的阻止劑就可使金屬在酸中銹蝕速率延緩好幾百倍。現在蘇聯已廣泛應用阻止劑，近來並用化學方法製成大批新的高效阻止劑，具有高度的化學積極性，因此在除銹工作上，化學清洗鍋爐爐垢上以及油井的酸處理上已獲得普遍應用。蘇聯學者在這方面的最大成就是：現在利用這類阻止劑，可以使用鋼皮車載運鹽酸等物，根本改變了從前用陶瓷玻璃容器或價值昂貴的特製大

(1) inhibitors

(2) chromates

(3) organic inhibitors

(4) amines

### 容器運輸酸的方式。

應用阻止劑必須謹慎從事，方能有效，否則反可引致有害結果，其應注意者為：

(1) 在遇到的腐蝕作用中，首先知道控制腐蝕速度的是正極抑是負極反應，藉以選擇有效的阻止劑。

(2) 必須充分了解各種阻止劑的性能，因為有的是正極阻止劑，有的是負極阻止劑。有的是安全阻止劑，有的是較危險的阻止劑（即應用稍有差錯時即可引起更嚴重腐蝕的阻止劑）。

(3) 阻止劑加入的份量及濃度必須適當。假定阻止劑的份量不足，則應被保護的金屬極面只被遮蓋一部，那沒有被保護而曝露的一部份必產生更利害的腐蝕，甚至形成洞穴。這是可以了解的。

[2] 層膜的被覆 依層膜的性質不同，可分為下列各種：

1. [氧化物膜層法]<sup>(1)</sup> 許多金屬在大氣中能自己產生有保護性的氧化膜層。但若用人工方法，例如利用陽極氧化法、加熱法等使金屬表面氧化，則可在短時間內，並不受自然環境的影響，迅速獲得更好、更均勻而較厚的膜層。此種方法迄今為保護鋁合金、鎂合金的最佳方法之一。通常只要使欲處理的金屬充當陽極，浸入 3% 鉻酸（處理鋁製零件可用鉻酸鹽及硫酸、鎂合金可用鉻酸鹽及硝酸的混合物）或者硼酸鹽、草酸鹽及硫酸等溶液中，通以直流電於 1 小時內逐漸使電位自 0 升至 50 伏特即可。此法尤適用於有不規則形體之金屬零件，使能產生一層均勻的氧化物充當油漆很適宜的底子。飛機上的鋁製零件常用此陽極氧化物得到厚度約為 0.002 至 0.005 公厘的氧化膜。為使薄膜更加緊密，在上面再塗抹一薄

(1) oxide film

層熱亞麻油，然後在  $50\sim 60^{\circ}\text{F}$  下將零件烘乾即可。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  又能充當茜素染料<sup>(1)</sup>的媒染劑。若將陽極氧化後的鋁製品浸入適當染料內且可得到各種色彩。用氧化膜層法來防護鋼件，並不可靠，因為氧化鐵性脆容易發生裂紋。但有時亦應用之，如軍械零件等，例如用 Bower-Barff 法即將零件加熱至  $900^{\circ}\text{C}$ ，然後曝露在過熱蒸氣中，使生氧化物，然後置於煤氣中使氧化鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )全成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜，金屬表面因而呈現暗藍色，這就叫做表面暗藍化<sup>(2)</sup>，然後在此膜層上用拭擦方法滲入油質即成。

要注意氧化膜層法對海水的浸蝕沒有效力，因為氧化物易被鹽類的帶散作用<sup>(3)</sup>除去，故在船上應用甚受限制。

2. [表面磷化法] 即在金屬表面產生一層保護的磷酸鹽之膜層<sup>(4)</sup>。

保護鋼件此為常用而有效的方法，即預先將欲處理的零件細心清除污垢後，放在煮沸的飽和磷酸鐵(或錳)的磷酸溶液中數小時或者煮沸一小時，處理後的金屬面上即掩蓋一層磷酸鐵  $\text{FePO}_4$ ，而呈現天鵝絨色，磷化後再以機器油拭揩之，在普通的大氣內有堅強的抗蝕性能。

此法對鎂及鎂合金的處理亦為最新而最有效方法之一，先將金屬零件浸以碳酸鈉及磷酸鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )溶液，然後在 10%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液(含有 2.5%  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )中，加以陽極的氧化，如此在鎂製零件的表面即形成一層堅固的磷酸鹽及氧化物的混合層。

3. [表面氮化法] 即將金屬在氮氣內加熱使表面生成一層氮

(1) alizarine dyes

(2) blueing

(3) dispersion

(4) phosphate film



化物，如  $\text{Fe}_3\text{N}$ ，此即為表面硬化法，不僅使金屬表面硬化且亦增加耐蝕性。

4. [油漆法]<sup>(1)</sup> 油漆法的主要作用有二：(a) 物理的保護作用，即形成一層防水而對氣體不可滲透的膜層；(b) 化學的阻止作用，許多油漆內常加入阻止劑<sup>(2)</sup> 如  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (又兼催乾劑)、 $\text{PbCrO}_4$ 、 $\text{ZnCrO}_4$  等促使金屬表面保持一薄層的氧化物，即當油漆部份剝落時亦有相當的耐蝕性。

油漆法的主要原則為產生保護膜層，能符合下列條件：

- (1) 相當厚度不透氣及水；
- (2) 能緊附金屬表面而不易剝落；
- (3) 堅韌不裂而有彈性，當金屬器械有伸縮、彎曲變形時，亦能適應而不破裂；
- (4) 能抵抗摩擦；
- (5) 耐久不變能常久保持優良的性能；
- (6) 表面光滑；
- (7) 外觀美麗，而對光線有選擇作用；
- (8) 形成膜層迅速，應用方便；
- (9) 價值便宜。

上述理想的條件，僅供研究的基礎，選擇時的準繩，並非每種油漆同時都能滿足。在各種實際處所，常常某些條件是重要的，其他條件即為次要。例如飛機上應用的油漆，(1)(2)(3)(5) 必須滿足外，(6) 項表面光滑亦是很重要的，因為可提高飛機的順流性而減少空氣的阻力，(9) 項油漆價值方面則比較不重要。為適合各種需

(1) painting

(2) inhibitors

要的條件，油漆的配合可由各種原料各種方法製成，變化很多，應用的方法亦各不同。例如要使油漆堅韌不裂而又需相當厚度使不透氣及水時則應將油漆一薄層一薄層的塗敷，即待第一層乾後再塗第二層。又如要使油漆能緊附金屬表面而不易剝落，能抵抗摩擦而又需表面光滑、不透氣及水時，則可分底漆與面漆兩次加工，底漆與面漆不同，底漆需符合條件(2)及(4)，面漆則需符合條件(1)及(6)。

〔油漆的種類及性質〕 油漆可分為漆油<sup>(1)</sup>、清漆<sup>(2)</sup>、磁漆<sup>(3)</sup>及硝棉漆<sup>(4)</sup>等類。主要由於三類成份組成。(1)薄膜形成物——如乾性油(亞麻仁油、桐油等)樹脂<sup>(5)</sup>、硝酸纖維等物。硝酸纖維膜的優點在於薄膜的形成很快且有較大的防水性，缺點是它對金屬和木質的黏着性較遜。樹脂形成的膜層光澤遠較乾性油為佳，乾性油的膜層則比較有彈性。薄膜的佳良否與他們所含的雜質(如水份、蛋白質等)很有關係。故乾性油、樹脂等物均須精製或加熱處理。(2)塗料<sup>(6)</sup>——塗料不僅賦予油漆必要的顏色，且使薄膜堅強、耐摩擦，應用於木料表面時可藉以填滿木材氣孔，並使下次所施的油漆層能堅固黏附於粗糙表面。白色塗料普通為鉛粉、ZnO、鋅銀白<sup>(7)</sup>、鋁粉，鋁粉並能提高油漆的防水性。紅色塗料最常用的為鉛丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)，牠是耐水最好和防止大氣作用最好的保護材料。價廉的紅顏料可用氧化鐵，黃色塗料常用的為赭石(含氧化鐵之矽酸鋁)，綠色塗料如鉻綠(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)有耐火性，黑色塗料常用的為煤烟，天然土瀝青等。(3)溶劑或稀釋劑如松節油、石油精(沸點在 100-180°C)

(1) paint

(2) varnish

(3) enamel

(4) lacquer

(5) resins

(6) pigment

(7) lithopone

等，用來溶解松脂及乾性油，丙酮用來溶解硝棉，酒精等則用為稀釋劑，牠們的作用在促進薄膜迅速而均勻地形成。

(a) 漆油<sup>(1)</sup> 亦稱假漆，係乾性油(如亞麻仁油、桐油)、塗料及少量催乾劑之混合物。乾性油內含有多量不和飽鍵之成份，如 linoleic acid  $C_{18}H_{32}O_2$ ，在空氣中可以吸收氧氣而生成硬而透明的樹脂體產物(生油需要 2~7 日)。為加速氧化作用的進行，常須將生油加熱至  $120\sim 250^{\circ}C$ ，並加入鉛、錳、鈷之氧化物或脂酸鹽 2~3% 作為觸媒。漆油所含油量多因塗料而變，白鉛漆油僅含熟油<sup>(2)</sup> 8~10%，黑色漆油則含 30~40%，通常均在使用前混和。

(b) 清漆<sup>(3)</sup> 清漆係樹脂溶液，按溶劑之性質，清漆可分為二種。  
 (1) 清油漆<sup>(4)</sup> 為樹脂和乾性油混合物溶解於松節油或石油精中並加催乾劑而成。乾燥後即成堅硬光亮且不透水及空氣之膜，常用樹脂為精製松香、土瀝青、石化脂<sup>(5)</sup>、琥珀<sup>(6)</sup>。每磅樹脂攪油  $1/10\sim 1/2$  加侖，溶劑 0.3~1 加侖。  
 (2) 酒精漆<sup>(7)</sup> 係將樹脂溶於油精、石油醚、丙酮中而成，不過光亮之薄膜易於破裂。  
 (3) 松油漆<sup>(8)</sup> 較酒精漆堅韌，惟乾燥較緩，係將樹脂溶於熱松節油中而成。

(c) 瓷漆<sup>(9)</sup> 為含有塗料之清油漆，先將油與塗料密切混和後然後加入清漆中。

(d) 硝棉漆<sup>(10)</sup> 為硝酸纖維及樹脂等在丙酮、乙酸丙脂<sup>(11)</sup> 等中之溶液，再加稀釋劑如甲苯、二甲苯<sup>(12)</sup> 等使達相當之黏度，有時亦加蓖麻油，diethyl-phthalate 等柔韌劑使薄膜有相當伸縮性與彈性。

- |                    |                        |               |
|--------------------|------------------------|---------------|
| (1) paint          | (2) boiled oil         | (3) varnishes |
| (4) oil varnish    | (5) copal gum          | (6) amber     |
| (7) spirit varnish | (8) turpentine varnish | (9) enamels   |
| (10) lacquer       | (11) propyl acetate    | (12) xylene   |

硝棉漆乾燥純為溶劑及稀釋劑之蒸發作用，剩下物質即組成有保護性薄膜，其重量僅佔所消耗之硝棉漆的 10%~15%。硝棉漆普通均用噴散法塗於器物表面，乾燥甚速，乾後必經磨擦始可光亮，其耐久性較清漆為佳。

要注意用油漆法防止金屬腐蝕，並不十分可靠，不過因為使用方便，並且用油漆保護法較用金屬膜保護法便宜數倍，故通常廣泛採用。

5. [金屬蔽覆法]<sup>(1)</sup> 實際上金屬表面只要蓋一層連續無孔的貴金屬即可達到完全的保護作用。但因太貴的緣故，在大規模的製造上只利用半貴金屬<sup>(2)</sup>及自身有保護作用的金屬，如 Cu、Ni、Zn、Cd、Sn、Pb 及 Cr 等。蓋覆方法可採用下列諸法中的任何一種：

(a) 碾壓法 即碾壓二種金屬板而成，廣泛應用在航空上的硬鋁，即用碾壓法使硬鋁表面包附一層純鋁，有時亦常在鋼片外面碾壓包附一層鍍片。

(b) 噴射法<sup>(3)</sup>即利用壓縮空氣將融熔成液體的金屬(如 Al、Zn、Cd)噴射在金屬零件(如鋼)上，即能成為均勻的一層，構造複雜的結構部份常用之。不過用作防腐的金屬只能限於熔點頗低的金屬。

(c) 浸附法<sup>(4)</sup>將預先擦磨過並用化學劑腐蝕後之鐵及鋼裝入有融熔金屬的槽內，取出後表面即粘附一層保護金屬。保護金屬主要使用鋅和錫(因熔點較低)。鋅的耐蝕性雖較錫為差，但鋅價廉又在電化次序中較鐵為陽性，因此保護層損壞時，鋅即以電化方式保護

(1) metallic coating

(2) semi-noble metal

(3) spraying

(4) dipping

鐵不使生銹。一般鐵板要包附厚的鋅皮時常用浸沒法。鐵表面之蓋錫層者，主要用於食品工業中的器皿、鐵盒，因為純錫耐蝕而又無毒性。普通錫厚度僅為 0.00008 吋左右。

(d) 電鍍法<sup>(1)</sup> 不易熔融的金屬如銀、銅、鎳、鉻等因熔點很高，甚難應用噴射法、浸附法，但可藉電鍍法澱覆在其他金屬表面。但鋅與錫亦廣泛用來電鍍鋼製零件。因為用電鍍法比前二法所消耗的金屬少，並且保護層的厚度可任意確定，同時不必包附零件的全部而只在必須保護之處即可。但電鍍法的應用亦有缺點：(1) 形狀複雜的零件，包附保護層不易均勻 (2) 大的零件不易處理 (3) 電澱的金屬多少有些多孔性，因此過薄的電鍍不能有完全的保護性。但能否製成足夠厚度而又堅韌不裂的電鍍層，須看金屬的本性而定。例如鉻，硬而耐久，為極宜的電鍍物（如精確的測量儀器表面就使用鍍鉻），但只能電鍍一薄層，若厚度超過 1/10000 吋，則將碎裂而剝落。因此常在金屬物件表面先鍍一層比較厚的鎳，然後再在鎳上鍍以鉻層。保護層的能否緊密堅固，均勻美觀，又與所用電鍍溶液之性質、濃度、操作時的電流密度<sup>(2)</sup> 有着密切關係。

(e) 擴散滲金法<sup>(3)</sup> 近年來關於鋼製品和生鐵製品防銹的實際生產中更普遍地採用擴散滲金法。這是把要加工的製品長時間地放置在 Al、Zn、Cr 等金屬粉末中加熱，於是製品表面，由擴散而發生化學作用，形成鐵及所加金屬的化合物，因而使它表面的抗蝕性能著顯地提高。滲鋁的製品具有高度的耐蝕性，對抗硫化物相當有效，因此用於高溫中的機器零件（各種高溫爐的機件及化學機械等）往往用擴散法滲上一層鋁。

(1) electroplating (2) current density (3) diffusion method

**8-5 電化屏保護** 此即在被保護的金屬體上，固定一小塊電化次序較陽性的金屬板充當電化偶的陽極，使牠被接觸的電解液所侵蝕，而保持被保護金屬體於不變。德非博士<sup>(1)</sup>首先應用此法來保護船身，即將鋅板固定在銅製或鐵製船身的吃水部份。電化陽性的鋅板即被海水所浸蝕而大大減低了船身的腐蝕。此法迄今尚廣泛應用以保護船身及水上飛機的浮筒。

防止金屬腐蝕，除正確應用上述主要原則外，效率的大小尚決定於人力的維護，即應隨時檢查腐蝕之有否發生，精密考慮腐蝕發生的原因，及時選擇有效的方法以防止之。

## 習 題 八

- 怎樣情況下金屬表面生長的氧化物膜比較有連續性與穩固性？人為氧化物膜（例如陽極氧化法）有何優點？
- 寫出酸性溶液中  $K_2Cr_2O_7$  氧化  $[H_2]$  之反應式，說明  $K_2Cr_2O_7$  這種阻止劑不能應用於酸性溶液中之原因。
- 寫出  $K_2CrO_4$  氧化  $Fe(OH)_2$  成  $Fe(OH)_3$  之反應式。
- 為什麼鉛器械常在黃銅鉚釘附近先行腐蝕？金屬在銲接處先腐蝕？
- 為什麼鍋爐用水經去氧後可以減少鍋爐之腐蝕？
- 試用表格說明各種金屬被覆法之優缺點及應用場所。
- 試從腐蝕原因推求乾電池之合理維護法（解答可參攷科學畫報 17 卷 12 期 P 409）
- 從元素週期表中推測錫對  $NaOH$  液之耐蝕性。
- 那些雜質對金屬之耐蝕性有害？那些成份却能增加金屬之耐蝕性？
- 鋼件的防腐法有那幾種？比較其優缺點及應用條件。
- 用表格比較各種油漆的種類，成份與性質，怎樣選用合理的油漆。

(1) Davy

# 第九章

## 純金屬通論

9-1 晶體系統 大多數金屬通常均為結晶固體，在適宜環境下，每顆生長完美的晶體均由若干有規則的平面與直線構成，面與面間有一定不變的角度，各種不同的晶體有各種不同的對稱面、對稱軸及對稱中心。按對稱性的不同，晶體可分為下列六類

立方晶體<sup>(1)</sup>有許多三重性及四重性之對稱軸

四方晶體<sup>(2)</sup>有一個四重性對稱軸。

六方晶體<sup>(3)</sup>有一個六重性或三重性之對稱軸。

斜方晶體<sup>(4)</sup>有二個或三個對稱面或互相垂直之二重性對稱軸。

單斜晶體<sup>(5)</sup>有一個對稱面或一個二重性對稱軸或二者均有之。

三斜晶體<sup>(6)</sup>只有一個對稱中心

9-2 金屬晶體構造 各種金屬晶體當然不出上述六類晶體之外。

晶體在外表所顯示之有規則的形狀，表明晶體內部原子或游子或分子實按照次序作着有規則之排列。此點已由 X 光分析晶體而得到證明。金屬晶體為金屬原子所構成，牠們的大小、形狀、排

(1) cubic crystals

(2) tetragonal crystals

(3) hexagonal crystals

(4) orthorhombic crystals

(5) monoclinic crystals

(6) triclinic crystals

列不僅與顯示的晶體外形有關，亦與金屬的機械性有着密切關係。

金屬原子實際上雖然並非全球形，但在組合排列成晶體時亦可認牠們為千萬小球。金屬晶體即由無數小小圓球疊堆而成，堆疊方式主要有下列三種：

(1) 六方形最緊密排列<sup>(1)</sup> 第一、第二兩層原子排列如圖(9-1)

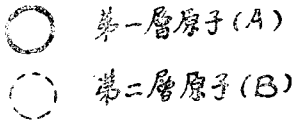
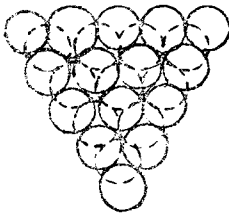


圖 9-1

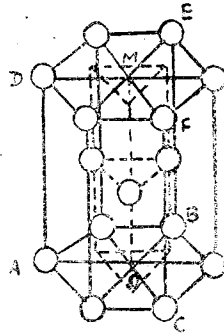


圖 9-2

第三層(C)原子再重疊在 A 球上面的位置。取出左上角(除去左上角頂端一球)一塊來看，將原子距離拉開些便成圖(9-2)的一個單位晶體，包含十二個完整的原子。巨大的晶體即可認為由無數此種單位晶體重疊而成。此單位晶體可假想含有  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$  及  $OM$  四個結晶軸，一切原子不過在四軸的上下四周作有規則的排列而已。因此一切的原子位置或結晶面均可賦予一定的座標符號，例如  $D$ 、 $E$ 、 $F$  平面與四軸相交於  $\infty$ 、 $\infty$ 、 $\infty$ 、 $1$  的位置，通常即用牠們座標的倒數  $(0, 0, 0, 1)$  來表示  $DEF$  面及與  $DEF$  面平行的無數結晶面。

(1) hexagonal closest packing



賦有此種晶體架子之金屬有 Mg, Zn, Cd, Ti, Be, Zr 等金屬。

(2) 面心立方體最緊密排列<sup>(1)</sup> 若原子第一、第二兩層按圖(9-1)的排列，而第三層的 C 原子疊在那些由第一、第二兩層原子所共同構成的空洞上面，即形成此種面心體緊密排列，若將如此疊成之球堆，由另一方向觀察之即如圖(9-3)或圖(9-4)所示。

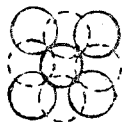


圖 9-3

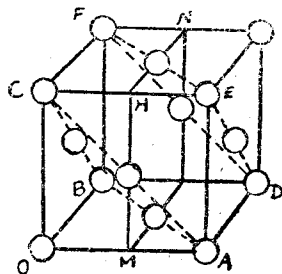


圖 9-4

按照此種方法排列之金屬有  $\gamma$ -Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Ir, Pd, Rh, Ca, Sr, Ba, Al 及 Pb 等。

此等立方形單位晶體可假想含有  $OA$  (稱爲  $X$  軸)、 $OB$  ( $Y$  軸)、 $OC$  ( $Z$  軸) 三軸，一切結晶面均可以牠們與三軸相交之坐標倒數表明之。例如  $ADE$  平面相交  $X, Y, Z$  三軸於  $1, \infty, \infty$ ，則稱呼  $ADE$  及與  $ADE$  平行而相似之各面爲  $(1, 0, 0)$  結晶面。同理，稱  $ABC$  面爲  $(1, 1, 1)$  結晶面， $HMN$  面相交  $X, Y, Z$  三軸於  $\frac{1}{2}, \infty, \infty$ ，故  $HMN$  結晶面之座標符號爲  $(2, 0, 0)$ 。

上述二種均爲最緊密之排列，每個原子四周有十二箇原子與之接觸，即[配位數]<sup>(2)</sup>各爲十二。

(1) face-centred cubic closest packing

(2) coordination number

[3] 體心立方形排列<sup>(1)</sup> 圖(9-5)表示第一第二兩層原子排列, 第三層原子重疊在第一層上部位置, 圖(9-6)表示單位晶體, 若以  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$  為  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  軸, 則  $ABC$  面稱為  $(1, 1, 1)$  結晶面。

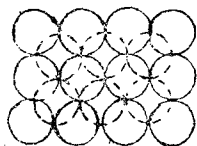


圖 9-5

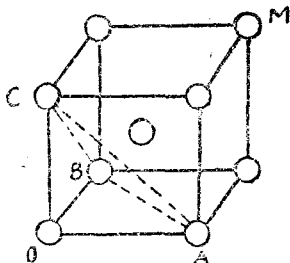


圖 9-6

按照此法排列之晶體有 V, Mo, Ta, W, Li, Na, K, Rb, Cs 等金屬。

9-3 金屬之機械性與構造關係 當熔融金屬冷卻凝固時, 即產生無數之金屬晶體, 此等晶體生長變大, 等到與相隣晶體碰接為止。故事實上, 一塊金屬通常均為許多晶體疊接而成, 而每個晶體並無

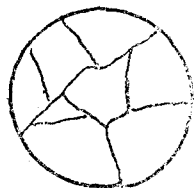


圖 9-7

機會發展生長其完全的結晶外形。金屬塊經酸類侵蝕後, 在顯微鏡下觀察即如圖(9-7)所示。顯露線紋即為晶體與晶體間之界面<sup>(2)</sup>, 晶體界面處為結晶最後生長之地方, 故為若干易融之雜質最後聚集之處所。金屬之強度不僅決定於每個晶體內部之強度, 亦與晶體界面間之結合力有着密切關係。通常金屬因疲勞、拉壓等產生之斷裂, 均發生於晶體內部; 而因震動<sup>(3)</sup>

個晶體內部之強度, 亦與晶體界面間之結合力有着密切關係。通常金屬因疲勞、拉壓等產生之斷裂, 均發生於晶體內部; 而因震動<sup>(3)</sup>

(1) body-centred cubic packing (2) crystal boundary (3) shock

等產生之突然破裂均發生於界面。微量雜質常能影響金屬之強度，此亦為一個重要原因。

一塊金屬內形成晶體之數目與結晶生長之環境及結晶核數目有關，迅速凝固冷却之金屬往往有較多而小形之晶體。

在金屬晶體架子內，原子並非固定不動，所謂原子的位置僅為原子振動時的平衡位置。晶體若受拉力，使二原子間的距離大於平衡位置時，原子間的吸力則大於斥力，即產生一種恢復原狀的力，即平常所謂應力<sup>(1)</sup>。若拉開不遠時，應力與應變成正比、晶體若受壓力，使二原子間距離小於平衡位置時，則斥力大於吸力，亦產生一種恢復的應力，此種應力亦與應變成正比。在一定限度內，晶體有此種恢復原狀的應力，即足說明金屬之彈性<sup>(2)</sup>。

若晶體所受外力繼續增大，超過原子間的恢復力時，內部結晶面間即開始滑動<sup>(3)</sup>而產生永久變形，此即為金屬之可塑性<sup>(4)</sup>。若繼續增加外力，最後金屬卒至斷裂。

晶面的滑動，通常發生在原子排列最密的二結晶面間，而沿着原子排列最密之方向。例如面心立方體之結晶通常於二個(1,1,1)結晶面間，而沿着 AB 或 AC 或 BC 方向滑動，由圖 9-4 所示可知。

(甲)面心立方晶體金屬內有四組(1,1,1)晶面，而每一(1,1,1)晶面有三個原子最密集的方向，AB、AC 及 BC，故滑動的機會極多，有面心立方體構造之金屬如 Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pb, Al 等因此甚富於延展性。

(乙)六方形晶體金屬有一組原子密集 (0, 0, 0, 1) 晶面，每一

(1) stress

(2) elasticity

(3) slipping

(4) plasticity

(0, 0, 0, 1)晶面上有三個原子密集方向  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$ ，故此類金屬  $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Cd$  等之延展性較差。

(丙)體心立方體金屬  $W$ 、 $Mo$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $K$ 、 $Na$ 、 $\alpha$ - $Fe$  等在晶體結構上沒有一組原子最密集的晶面，故延展性為最小( $\alpha$ - $Fe$  為例外)，假使滑動時當亦沿着比較密集之方向  $OM$ 。

單位面積上金屬抵抗外力不使斷裂的最大能力，通常稱為抗拉強度<sup>(1)</sup>，當然與原子半徑，振動、外層電子及晶體構造等有關，迄今此等關係尚未十分明瞭，不過由下表中可以微窺其意義。

表 9-1 純金屬之抗拉強度

金 屬	抗拉強度(噸/平方吋)	原子中心距離( $10^{-8}$ cm)	外層電子數
Fe	18	2.48( $\alpha$ ), 2.52( $\gamma$ )	—
Cu	15	2.55	1
Mg	11	3.19	2
Zn	6	2.69~2.91	2
Al	4	2.86	3
Sn	1.3	3.18( $\beta$ )	4
Pb	0.7	3.49	4

決定金屬硬度之函數，雖與強度並不完全相同，但在純金屬或合金，大多數情形，硬度與強度二者常平行增減，實可注意。

金屬(包括合金)之機械性並與牠本身先前經受之機械處理情況有關。金屬經軋壓等處理後，晶面間已發生過滑動，原子排列已稍變形，抵抗外力之能力增大，即抗拉強度與硬度往往增加，而延展性、韌性等則反而減低。純金屬經熱處理後性質無大改變，此點與合金顯然不同。

(1) tensile strength

**9-4 同素異晶體<sup>(1)</sup>** 迄今已知有七種金屬元素即 Fe, Co, Mn, Cr, Sn, Ce, Tl 可以有數種結晶構造。晶體構造不同時,性質亦隨之而變。例如從表 9-2 可知錫有三種同素異晶體,在平常溫度穩定的為白錫<sup>(2)</sup>,當溫度低至 18°C 以下時,則漸漸趨變為非金屬性之灰錫<sup>(3)</sup>,故白錫製器皿在嚴寒下常易碎裂即因此故。錫在 200°C 時有最大之延展性,亦因  $\gamma$ -錫有六方形緊密排列晶架所致。

表 9-2

元 素	同 素 異 晶 體 構 造	穩 定 溫 度
Fe	$\alpha$ -Fe 體心立方體	906°C 以下
	$\gamma$ -Fe 面心立方體	906~1403°C
	$\delta$ -Fe 體心立方體	1403°C 以上
Co	面心立方體	403~477°C 以上
	六角形緊密晶體	403~477°C 以下
Mn	$\alpha$ -Mn 立方體(單位晶體內有58原子)	742°C 以下
	$\beta$ -Mn 立方體(單位晶體內有20原子)	742~1191°C
	$\gamma$ -Mn 面心四方體	1191°C 以上
Sn	$\alpha$ -Sn 金剛石立方體	18°C 以下
	$\beta$ -Sn 面心四方體	18~160°C
	$\gamma$ -Sn 六角形緊密晶體	160°C 以上

**異晶構造的變化<sup>(4)</sup>** 在工程化學上至屬重要。因為不僅密度熱量等產生變化,並且與其他金屬的溶解度亦顯然變異,因此牠們的合金結構亦因異晶變化而起劇變。例如 C 在  $\gamma$ -Fe 中有相當份量的溶解度,而在  $\alpha$ -Fe 中則很難溶解。由此可知鋼的結構必因不同的熱處理而不同。

異晶結構變化的速率當隨溫度的增高而加快。因為溫度增高,

(1) polymorphic forms

(2) white tin  $\beta$ (3) gray tin  $\alpha$ 

(4) polymorphic change

原子的重行排列亦必較易。此種變化亦往往因其他元素的存在而受影響。例如在 Sn 內加入 0.1% 之 Bi, 即可防止白錫之變為灰錫, 而使錫器的應用加廣。對 Fe 的異晶變化亦是如此, 當 C, Ni, Mn, Cu, Co 等元素加入鐵中時可以增加  $\gamma$ -Fe 的穩定性並增加  $\gamma$ -Fe 的穩定範圍。而 Cr, Si, P, W, Mo, V 及 Al 等元素則相反地可增加  $\alpha$ -Fe 之穩定性, 同時  $\gamma$ -Fe 變成不穩定。在生鐵中, 多量的 Si, P 等存在, 易使鐵中 C 份析出, 此當亦為一個原因。

9-5 金屬之存在<sup>(1)</sup> 大多數金屬均以不溶解及較穩定之狀態如以硫化物, 氧化物, 碳酸鹽, 硫酸物, 氟化物等存在於自然界中。

鐵	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤鐵礦), $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (褐鐵礦) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (磁鐵礦), $\text{FeS}_2$ (黃鐵礦不適於煉鐵)
鋅	$\text{ZnS}$ (閃鋅礦), $\text{ZnCO}_3$ (菱鋅礦)
鎳	常包含在鋅礦中
錫	$\text{SnO}_2$ (錫石)
鉻	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (鉻鐵礦)
錳	$\text{MnO}_2$ (軟錳礦)
鈾	$\text{U}_3\text{O}_8$ (瀝青鈾礦)
鈷	$\text{CoAs}_2$ (砷鈷礦), $\text{CoAsS}$ (輝砷鈷礦)
鎳	$\text{NiAs}$ (紅鎳礦), $\text{NiAsS}$
汞	$\text{HgS}$ (辰砂)
銅	$\text{Cu}_2\text{S}$ (輝銅礦), $\text{CuFeS}_2$ (黃銅礦) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (孔雀石) $\text{Cu}_2\text{O}$ (赤銅礦)

(1) occurrence

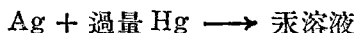
銀	$\text{Ag}_2\text{S}$ (輝銀礦), $\text{AgCl}$ (角銀礦) 自然銀
鉬	$\text{MoS}_2$ (輝鉬礦)
鎢	$[\text{Fe}, \text{Mn}]\text{WO}_4$ (鎢錳鐵礦), $\text{CaWO}_4$ (鎢酸鈣礦)
鉛	$\text{PbS}$ (方鉛礦), $\text{PbCO}_3$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{PbCrO}_4$
鋁	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (長石), $\text{KAlSiO}_4$ (鉀霞石) $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (冰晶石), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (水礬土), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (明礬), $\text{Al}_2\text{O}_3$ (剛玉) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (高嶺土)
鎂	$\text{MgCO}_3$ , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
鈣	$\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏), $\text{CaF}_2$ (螢石), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
鋇	$\text{SrCO}_3$ , $\text{SrSO}_4$
鋇	$\text{BaSO}_4$ (重晶石)
鉍	$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
鈉	$\text{NaCl}$
鉀	$\text{KCl}$ , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

9-6 金屬之冶鍊 金屬礦物在自然界中並非單純地存在,常有類似金屬礦物,及其他礦岩如石英  $\text{SiO}_2$ 、石灰岩  $\text{CaCO}_3$  等伴同產生。有些礦物成份含量甚高,有些含量甚低,金屬冶鍊之步驟大約可分為三。

(1) 礦石之濃集<sup>(1)</sup> 若礦石伴有大量之礦岩而其本身含量頗小時,須利用各種物理方法盡可能將大部份礦岩分離除去。例如利

(1) concentration of the ores

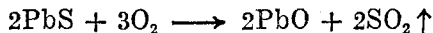
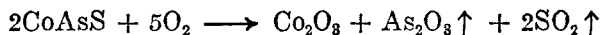
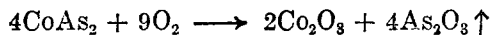
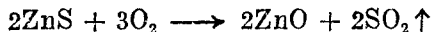
用礦物與礦岩之不同比重，用流水沖洗法將比重較輕之石英沖去而留下較重之錫石  $\text{SnO}_2$ 、砂金等。此種方法常應用於錫礦及金礦之濃集。又如利用溶解度及化學性之不同，應用汞齊法使金（自然金）或  $\text{AgCl}$  溶於汞內而與石英等分開。



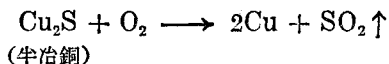
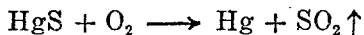
又如利用硫化礦與  $\text{SiO}_2$  對油之濕潤力之不同，可用油沫選礦法<sup>(1)</sup>（參見第五章）使  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{ZnS}$  等礦石與大量之礦岩分離。礦石之濃集法，可按照各種礦石及成份而不同。有些礦物之冶煉並不需要此一步驟。

(2) 金屬之還原 金屬礦物除少數為自然元素（如自然金、鉍等）外，通常為各種化合物。此一步驟即將金屬自化合物中還原出來，同時將各種雜質分離除去。

硫化物礦在還原之前通常經過 [煅燒]<sup>(2)</sup>，使硫化物、砷化物全部或大部轉變為氧化物，如



有時硫化物經煅燒後即可直接得到金屬，如

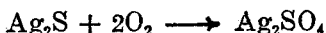
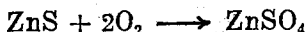


(1) oil-flotation method

(2) Roasting

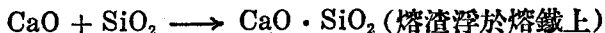
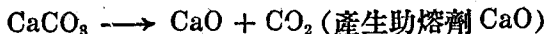
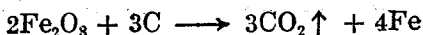
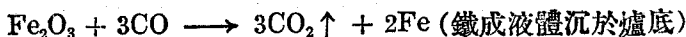
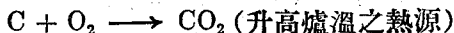


有時將硫化礦在較低溫度煨燒，使硫化物氧化成可溶解的硫酸鹽，然後用水將其浸取。

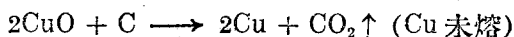
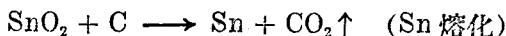


使金屬元素自氧化物或鹽類中游離出來（即使金屬游子還原成金屬原子）可應用各種還原劑及還原方法，須按照各金屬之氧化還原本性、還原劑之能力與價值、產品之純度及條件而分別應用之。還原方法主要有下列四種：

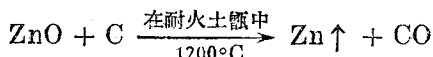
a. [碳還原法] 在電化次序表上位置不甚高之元素常可用通常還原劑 C、CO 及  $\text{H}_2$  使彼等還原，包含 Fe, Zn, Cd, Sn, Cr, V, U 等金屬之冶鍊。用碳還原法時，若不與空氣隔絕則往往包含 CO 之還原作用，因 CO 為氣體，與礦石有充分之接觸面，其還原效率可以甚大。金屬之冶鍊不僅要使金屬由還原產生，並需將礦岩及其他雜質除去。故在爐中常需適當之溫度使產生之金屬熔成液體，及加入若干熔劑使礦岩及其他雜質化合成易熔之熔渣，浮於金屬表面，而不滲入金屬內部。例如鐵礦中往往包含甚多之酸性物質  $\text{SiO}_2$ ，冶鍊時則需加入  $\text{CaCO}_3$  為助熔劑，因此[鼓風爐中之煉鐵作用]為：



在錫礦之冶煉中，則利用錫之易熔(M.P. 232°C)成液體而與不易熔化之 Bi、Zn、Cu、Fe 等雜質分離。

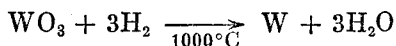
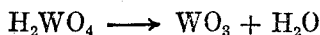
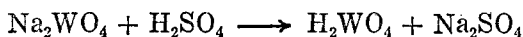
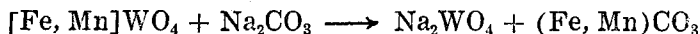


在鋅的冶煉中，則利用鋅之揮發性(B.P. 925°C)與雜質分離。

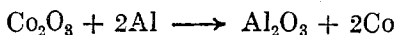
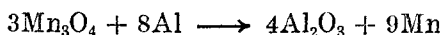


對銻、錳、鈾等氧化物之還原則需用高溫在電爐中還原之，鉛銻等礦亦可將還原與煨燒二步驟同時進行。

b. [氫還原法] 在電化次序表上鐵以下之金屬氧化物均可用氫還原之，但不適於大規模之冶煉，故除氧化鎢外，在工業生產上罕用此法。用氫還原法當可避免碳化物合金之形成。



c. [鋁熱劑]<sup>(1)</sup> 欲製備不含碳雜質之金屬如 Mn、Co、Ni，常用鋁為還原劑，如

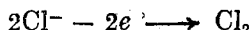
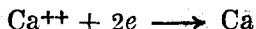


鋁與氧之化合力極大，反應時有巨大熱量放出，常可使產生之金屬熔融分離，但鋁熱法不能應用於電化次序表上鎂以上之金屬。

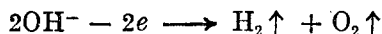
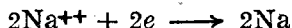
d. [電解法]<sup>(1)</sup> 在電化次序表上位置甚高之元素如 Na, K, Ca,

(1) thermite process

Sr, Ba, Mg, Al, Be, 不能用通常之還原劑如 C, CO, H<sub>2</sub>, Al 等使彼等還原。因此只能用負極電還原法使彼游離。通常電解此等金屬之氯化物(鋁用氧化鋁), 因氯化物之熔點較低, 易於熔融導電的緣故



製備鈉、鉀時亦可電解 NaOH 及 KOH。因為此等氫氧化物之熔點亦頗低



氧化鋁之熔點雖高, 但可溶解於易熔之  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  液體中, 如此亦可在適當之溫度下電解之。

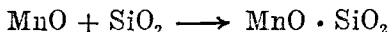
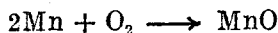
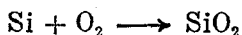
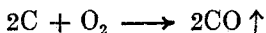
(3) 金屬之精鍊 由碳還原法所得之金屬常須經過精鍊手續除去不需要之雜質, 例如粗製銅及鋅板常用電煉(參見第七章)精製純銅及純鋅。粗製之鉛常用氧化法使 Sb, As, Bi 及 Cu 等雜質氧化浮於熔鉛之面上而除去之。然後再將鉛製成板狀放入  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  及  $\text{PbSiF}_6$  溶液中電煉之。

實際上, 由鑄鐵煉鋼亦為精鍊步驟, 即將鑄鐵中所含過量之碳及 Si, Mn, S, P 等雜質除去, 主要原理亦為此等元素較鐵容易氧化, 酸性氧化物與鹼性氧化物化合成熔渣而除去, 碳則成  $\text{CO}_2$  而逸去。

在柏塞麥<sup>(2)</sup>鍊鋼法中氧化劑為空氣, 即將空氣通入熔融之鑄鐵中, 將大部份 C, Si, Mn 等燃去, 因為燃燒時放出大量的熱, 能使爐溫自動維持於鋼溶點之溫度, 毋需另外加熱。

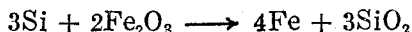
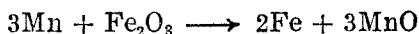
(1) electrolysis

(2) Bessemer



反應迅速(通常僅需 15 分鐘)是其特點,不過鋼之成份較難控制,組織亦欠均勻,故鋼之品質稍差為其缺點,欲除 S、P 等酸性物質,爐內砌磚需用鹼性磚如  $\text{MgO}$ , 使可吸收  $\text{SO}_2$  及  $\text{P}_2\text{O}_5$  等產物,即所謂鹽基性柏塞麥法。

在平爐<sup>(1)</sup>鍊鋼法中,氧化劑為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (赤鐵礦)與爐氣中的過剩空氣。



因為上述這些反應之反應熱甚小,故必需另用燃料,通常引入預熱過之燃氣與空氣直接在爐中內容物附近燃燒,如此可以得到  $1500^\circ$  以上之高溫使爐中鋼料熔化。欲除去過多之硫及磷亦須應用鹽基性平爐。平爐鋼之品質甚佳可製高強度之機件。

## 習 題 九

1. 解釋金屬之彈性及延展性。
2. 金屬晶體之構造主要有那幾種?  $\alpha$ -Fe 與  $\gamma$ -Fe, 白錫與灰錫之構造有何不同?
3. 為什麼 Cu、Al 有較大之延展性,而 W 及 Mo 則甚少?
4. 金屬之強度與硬度間有何關係?

(1) open-hearth

5. 爲什麼金屬經機械處理後可以增加其強度與硬度？
6. 爲什麼銅、銀、金、鉑在自然界中有游離元素狀態存在而大多數金屬則以化合物存在？
7. 金屬之冶煉有那幾個步驟？
8. 柏塞麥鋼與平爐鋼有那些不同？
9. 試述自鐵礦冶煉鑄鐵之原理，錳、矽、硫、磷等雜質來自何處？

# 第十 章

## 合 金 通 論

工程上,常需要較純金屬有更大強度或硬度之材料。有時欲使牠結合數種特別之性能,或者需要藉熱處理而改變其組織與性質以適應特別場所之應用,則需配合含有二種以上成份(亦可包含非金屬元素)之金屬即所謂合金<sup>(1)</sup>。二種金屬成份在熔融狀態時大多數均能互相溶合成均勻的固體溶液,但在凝固後,其最後產物往往有下列各種:

**10-1 固體溶液<sup>(2)</sup>** 於第六章中已述及在一定範圍內二種金屬可以互相溶合而產生固體溶液,二種元素性質愈相類似,相互間的溶解度亦愈大。

(1) 固體溶液之型式 金屬固體溶液有二種型式,即無次序固體溶液<sup>(3)</sup>與有次序固體溶液<sup>(4)</sup>。二種型式性質顯有差異,不過二種型式有時常可互相轉換。無次序固體溶液中,溶質的原子取代了一部份溶劑原子後,即在溶劑之晶體架上作無次序而任意的排列。在有次序固體液溶中,溶質原子則完全有規則有次序的排列在溶劑晶體架上,好像溶質原子本身間亦存有一種晶架,所以這種溶液之晶架亦稱為重疊晶架<sup>(5)</sup>。因為溶質與溶劑原子間排列如此有規

---

(1) alloy            (2) solid solution            (3) disordered solid solution  
(4) ordered solid solution            (5) superlattice

則，與金屬間化合物相像，所以牠們的性質亦與金屬化合物接近。通常所謂固體溶液均指無次序固體溶液而言。

(2) 固體溶液之性質 金屬固體溶液中，一部份溶劑原子既被溶質原子所代替，而溶質原子之性質(如大小、價電子數)與溶劑原子終有若干差別，故溶劑保有之晶架不免多少改形，溶劑晶體之性質乃受影響而稍改變。因為晶體已經變形，抵抗外力變形的性能增高，故固體溶液之[抗張強度]與[硬度]均比純金屬為大。此可由表 10-1 看到。抗張強度與硬度增加之程度須視溶質與溶劑之性質與差別而定。例如少量 Si、W、Mo 對  $\alpha$ -Fe 之這些性能增加很大，而 V 則較小。Al 及 Sn 溶入 Cu 中使 Cu 之強度與硬度顯著增加而 Zn 則少效。當加入溶質之原子百分率一定時，若溶質包含數種元素(即產生多成份固體溶液)時，所增加之強度往往大於由單種溶質所構成之合金。因此需要高强度之合金往往採用多成份之複雜合金。

表 10-1 溶質對  $\alpha$ -Fe 機械性之影響

合 金	抗 張 強 度 (噸/平方吋)	伸 長 百 分 率 (2 吋樣品)	硬 度 (勃林奈爾單位)
純 Fe	18	48	67
2.2% Si	33.6	38	164
4.7% Si	40.5	6	218
6.5% W	29.4	37	145
10.1% W	30.8	36	149
3.95% Mo	30.8	34	154
6.0% Mo	31.2	28	158
2.9% V	20.8	48	101
6.0% V	22.8	10	132

此外，固體溶液經機械處理後，所增加強度與硬度之程度(又叫[應變硬化]<sup>(1)</sup>)常比純金屬為大。例如純銅抗拉強度為 15 噸/平方吋。抽拉成線斷面減少 95% 後，強度可增至 30 噸/平方吋。但 2 黃銅(含 33% Zn)在同樣處理後，抗拉強度可由原來之 23 噸/平方吋，增高至 62 噸/平方吋。此亦為金屬固體溶液之一個重要性質。

金屬之[延展性]、[韌性]等與[延伸率](即伸長百分率，伸長度指樣品經拉斷後的長度較原來長度之伸長)有關，脆性金屬就不會有很大之延伸率。固體溶液之延伸率比純金屬或大或小，並不一定。例如在表 10-2 內所示，牠們比純金屬為小，但在表 10-2 內所示，牠們有時可比純金屬為大。

表 10-2 Cu-Zn 合金之機械性

合 金	抗拉強度(噸/平方吋)	延伸率%(2 吋斷面樣品)
純 Cu	15	46.3
95% Cu, 5% Zn	16.3	44.3
70% Cu, 30% Zn	20.9	67.1
64% Cu, 36% Zn	21.2	65.3

[重結晶溫度]<sup>(2)</sup> 重結晶溫度即金屬內部晶體能重新生長(即重結晶)所需之最低溫度，因此亦稱界點溫度。使金屬改變其性質之熱處理<sup>(3)</sup>必須在重結晶溫度以上進行。欲使金屬保持其特有之性能亦必須保持在重結晶溫度以下。固體溶液之重結晶溫度較純金屬為高。少量溶質的加入，妨礙了溶劑原子之擴散性，因而提高了溶劑的重結晶溫度。純 Al 之重結晶溫度約為 100°C，而普通

(1) strain-hardening

(2) recrystallization temperature

(3) heat treatment



商業鉛(含少量雜質)則為  $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$  左右。一個極佳之應用例子是常加少量  $\text{Te} (< 0.06\%)$  於  $\text{Pb}$  中,防止  $\text{Pb}$  在室溫下之重結晶,如此改善了鉛之機械性質。

**[導電性與導熱性]** 金屬固體溶液之電阻性要比純金屬成份為高,由此原因少量雜質的存在可使銅之導電性減低甚大,故電機上常須應用高度純粹之銅。在小量溶質的範圍內,可說電阻之增加與溶質百分率成正比。對銅而言,各元素的影響頗有規律,同一週期的元素,價電子愈多的影響愈大,如  $\text{P} > \text{Si} > \text{Al}$ ,同一族內,週期表上部元素較下部的為大,如  $\text{Zn} > \text{Cd}$ ,  $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$  等。對銀電阻之影響,亦有相似規則。此外,有次序固體溶液(可由緩慢冷卻液體金屬製成)之電阻較無次序固體溶液(迅速冷卻製成)

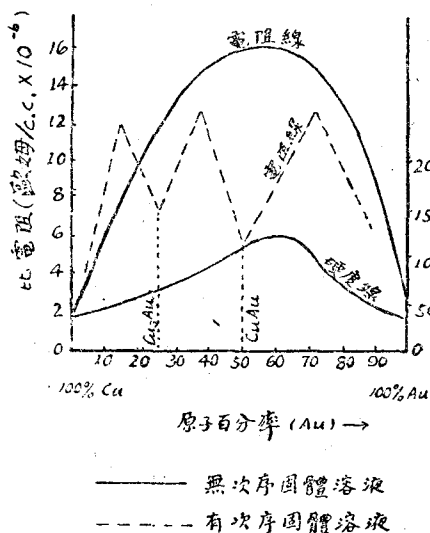


圖 10-1

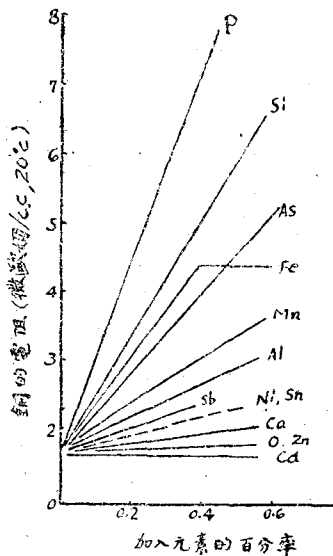


圖 10-2

為小。這二種型式既可因熱處理而轉換，故合金之導電性等有時亦可用熱處理改變之。導熱性之關係與導電性類同。

〔電化性〕 溶質原子的加入亦多少影響了溶劑的電化性，貴金屬溶質如 Au, Ag, Cu 等與較活潑金屬合成固體溶液時常能使溶劑金屬之活潑性減低。

〔融點及凝固點之降低〕 金屬固體溶液之融點與同成份液體溶液之凝固點並不相同，凝固點比融點為高。在部份溶解<sup>(1)</sup>情形，凝固點與融點均較純金屬的為低，並且溶質對溶劑融點之減低影響較凝固點為大。據研究許多銅合金及銀合金之結果，知道被一個原子百分率溶質所減低之融點與溶質電子價之平方成正比，而所減低之凝固點與溶質電子價成正比。此等影響可因溶質溶劑二種原子大小的差別而更為顯著。因此，當溶質性質(包括電子價原子大小)與溶劑相差頗大時，凝固線<sup>(2)</sup>與融化線<sup>(3)</sup>間有一較大的間隙，亦即該合金有一較大之凝結範圍<sup>(4)</sup>，這對鑄造頗為不利，因在固體化時，易引致分凝作用<sup>(5)</sup>。所以在二元金屬固體溶液合金內，若因溶質原子大於溶劑而使凝結範圍過大時，不妨另外加入一種有相同價式而有較小原子之溶質補償之，在相反情形，則不妨加入有較大原子之溶質補償牠，如此亦可減少鑄造時之分凝作用。

由於固體溶液賦有許多優良而非純金屬所及之性質，如大的強度、硬度與有時表現的特大耐蝕性等，大多數重要合金均為金屬固體溶液，或含有一種固體溶液之成份。從表 10-3 可見許多合金之成份比例差不多均在那些成份互相溶解的最大溶解度範圍內（在

(1) partially solubility

(2) liquidus

(3) solidus

(4) freezing range

(5) segregation

表 10-3

合金名稱	成份 (%)				成份(2)在(1)內之最大溶解度 (%)	用途
	(1)	(2)	(3)	(4)		
鋼(steel)	Fe	C			1.7%	鋼板,管,橋樑結構工具
黃銅(brass)	Cu	Zn			37%	管子,板,彈藥筒
青銅(bronze)	Cu	Sn	Zn	Pb	14%	堅強活瓣,零件
鋁青銅(aluminum bronze)	Cu	Al			9.6%	硬而不銹器皿,裝飾品
硬鋁(duralumin)	Al	Cu	Mn	Mg	5.65%	最堅強之鋁合金用製飛機各部
鎂鋁合金(Magnalium)	Al	Mg			14.9%	科學儀器,天秤樑架
琥珀金	Mg	Al	Mn	Zn	12.1%	飛機上零件
螺旋合金(screw alloy)	Al	Cu	Pb	Bi	5.65%	鋁螺旋
蒙耐合金(Monel metal)	Ni	Cu	Fe	Mn	100%	幾乎不銹蝕,用製推進器,葉片
鉻齊(Chromel)	Ni	Cr			47%	電熱絲
14開金(Gold 14-carat)	Au	Cu	Ag		100%	
斯忒來脫(Stellite)	Co	Cr	W		46%	不銹蝕,用製外科器械,高速工具,刀劍
日耳曼銀(German silver)	Cu	Ni	Zn		100%	皿,便宜首飾
活字金(Type metal)	Pb	Sn	Sb		19.5%	鉛字
英幣銀(sterling silver)	Ag	Cu			8.8%	貨幣
因鋼(invar)	Ni	Fe			68%	低膨脹係數,用製正確儀器,鐘錶
高鎳鋼(platinite)	Ni	Fe	C		68%	膨脹係數與玻璃同,可以代替鉑絲用作燈泡中之引線

共凝點時之溶解度)。雖然在室溫時，二成份之溶解度往往要比最大溶解度少得多，但用急速冷卻方法，可以將在高溫度所產生之固體溶液，一部份或全部保留不變。

**10-2 金屬間化合物<sup>(1)</sup>** 二種金屬，有時可以化合成化合物，因為牠們大多數是極端的硬與脆，純粹之金屬間化合物在工程上罕有用處。但以少量與其他成份共同存在時，例如在鋼、硬鋁<sup>(2)</sup>、減磨合金<sup>(3)</sup>中，彼等賦予合金某些特異性質故甚重要。

金屬間化合物可以分為三類，即正規原子價化合物與反常原子價化合物，及間隙化合物，三類性質各異而生成之條件亦有區別。

(1) 正常原子價金屬間化合物<sup>(4)</sup> 此類化合物，如  $Mg_2Sn$ ， $Mg_3Sb_2$ ， $Mg_3Bi_2$  等，其原子價與平常游子化合物<sup>(5)</sup> 相同，其構造、性質亦與游子化合物接近而不類似金屬。例如  $MgSe$ ， $CaTe$  之晶架與  $NaCl$  相同， $Mg_2Si$ ， $Mg_2Sn$ ， $Mg_2Pb$  與  $CaF_2$  晶架相似。牠們的熔點亦比較高，如  $Mg_2Sn$  為  $780^\circ C$ ， $Mg_3Sb_2$  ( $1228^\circ C$ )， $Mg_3Bi_2$  ( $823^\circ C$ )， $Zn_3Sb_2$  ( $570^\circ C$ )。因為自由電子的缺乏，牠們的導電性與導熱性亦相對的減低。

此類化合物通常由價電子缺乏元素<sup>(6)</sup>如 IV 族之  $Si$ ， $Ge$ ，V 族之  $As$ ， $Sb$ ， $Bi$ ，IV 族之  $Se$ ， $Te$  與電子過剩<sup>(7)</sup>之 Gp I、Gp II 金屬元素所化合而成。化合物之二成份電正性<sup>(8)</sup>或電負性<sup>(9)</sup>相差愈大，化合之趨勢愈大，產生之化合物亦愈穩定而熔點亦最大。例如在

- |   |                       |                   |
|---|-----------------------|-------------------|
| (1) intermetallic compounds               | (2) duralumin         | (3) bearing metal |
| (4) normal valency intermetallic compound | (5) ionic compound    |                   |
| (6) electron-deficient                    | (7) electron-excess   |                   |
| (8) electropositivity                     | (9) electronegativity |                   |

(a)  $Mg_3P_2$ ,  $Mg_3As_2$ ,  $Mg_3Sb_2$ ,  $Mg_3Bi_2$ , (b)  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$  二組化合物中，穩定性與熔點以前面的為最高，後面為最低。

有許多正常原子價金屬間化合物，其晶架結構類似合價化合物，如  $AlAs$ ,  $AlSb$  之晶架與  $ZnS$  相同。許多過渡元素  $XY$  型化合物如  $FeSn$ ,  $CuSn$ ,  $NiSn$ ,  $MnAs$ ,  $NiAs$  則有層型<sup>(1)</sup>構造。結合方法介於游子鍵與合價鍵之間，彼等性質亦可由構造約略推知。

(2) 反常原子價金屬間化合物<sup>(2)</sup> 此類化合物之構造與游子化合物及合價化合物均不相同而與金屬類似。牠們中間有可以移動之電子雲，因此難望牠們有正常原子價之化學式，如  $CuAl_2$ ,  $CuZn(\beta)$ ,  $Cu_5Zn_6(\gamma)$ ,  $Cu_5Sn(\beta)$ ,  $Cu_6Sn_5(\eta)$ ,  $SnSb$  等。表現在合金相圖<sup>(3)</sup>上之  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  …… 等成份的此類化合物之化學式，大多數可由亨姆-羅斯<sup>(4)</sup>規律推算。他指出構成此類化合物原子之價電子數總和與原子數之比例，對  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  等成份均為一定（過渡元素之價電子數認作沒有），此可由表 10-4 清楚表明。

上述規律並不完全適用於一切二元此類化合物，因為有時須受原子大小等因素之影響。

二金屬元素能否產生此類化合物或固體溶液，須視二種原子之性質而定。普通當二種原子之大小相差不大，而原子價不同時，最易產生此類化合物，並且最常見於 Gp I, Gp II, Gp III, (有時 Gp IV) 及過渡元素等互相化合情形下。

此類金屬化合物之性質差異亦很大例如：

- 
- (1) layered type      (2) abnormal valency intermetallic compound  
 (3) phase diagram    (4) Hume-Rothery

表 10-4 反常原子價金屬間化合物之化學式及構造

金屬相成份	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon$
價電子數與原子數比例	3:2	21:13	7:4
構造	b.c.c. B-Mn	$\gamma$ -黃銅	c.p.h.
Cu-Zn	$\text{Cu}_2\text{Zn}$	$\text{Cu}_5\text{Zn}_3$	$\text{CuZn}_3$
Cu-Sn	$\text{Cu}_5\text{Sn}$	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
Cu-Al	$\text{Cu}_3\text{Al}$	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	
Cu-Si	$\text{Cu}_5\text{Si}$	$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	$\text{Cu}_3\text{Si}$
Fe-Al	FeAl		
Ni-Al	NiAl		
Ni-Zn		$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	
Co-Zn		$\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$	

b.c.c. = 體心立方體晶架

c.p.h. = 六角形緊密排列

(甲)  $\text{CuZn}$ ,  $\text{AuZn}$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$  等為一極端：

- (1) 牠們的機械性質類似二成份之固體溶液；
- (2) 牠們的結晶構造近似元素晶架演化而成；
- (3) 能夠有顯著份量溶解在元素成份內。

(乙)  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}$ ,  $\text{FeAl}_3$  等為另一極端：

- (1) 牠們極硬而脆；
- (2) 牠們的晶體有比較複雜之構造；
- (3) 牠們並不溶解元素成份。

許多此類金屬化合物却在此二極端之間。因此近代合金中若干重要性質亦由此類化合物存在所致。巴比特<sup>(1)</sup>合金內之耐磨成份即為較硬之  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{SnSb}$  二化合物。

此類化合物所共有的性質即牠們有比較高的導電性。

(1) Babbitt

(3) 間隙化合物<sup>(1)</sup> 第三類金屬間化合物為間隙化合物。當溶質原子遠小於溶劑原子時，溶質原子即可充填在溶劑原子所疊積之間隙中而產生此類化合物。最普通之溶質原子為 H, B, C, N 等。產生此類化合物時，溶劑之晶體構造如立心體、面心體及六角形緊密構造等，基本上應為不變。而所能容納之溶質原子大小，與溶劑原子大小之比例應有一定之限度。有時溶質原子過大，或溶質原子團（如  $\text{CaC}_2$  內之  $\text{C}_2^{--}$ ）過於複雜時，則溶劑晶架當受變形而有較複雜之構造。

此類化合物主要可以分為二種：

(甲) 似鹽間隙化合物<sup>(2)</sup> 如  $\text{LiH}$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  等，牠們的結構近於游子晶架而不近於金屬晶架，牠們的性質亦與鹽類相似。牠們為非導電體，很易受水及酸之分解。

(乙) 似金屬間隙化合物<sup>(3)</sup> 如  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ，牠們的導電性很大，導電性隨溫度而減低。有極高的熔點（例如  $\text{WC}$  之熔點為  $3000^\circ\text{C}$ ）與硬度（ $\text{WC}$  之硬度接近金剛石）。這些化合物甚至能與金屬產生合金。例如碳化鎢與鈷之合金在近代高速切削工具上應用日見重要。

$\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$  等之性質則介於上述二種之間。

**10-3 二相及多相合金** 在工程上應用之合金很少為純粹之固體溶液或純粹之金屬間化合物。實際上，或多或少含有二種以上之固體相態<sup>(4)</sup>，即或為二種純粹金屬之混合物，或為一種金屬及一

(1) interstitial compound

(2) salt-like interstitial compound

(3) metal-like interstitial compound

(4) solid phases

種固體溶液組成的，或為一種金屬及一種化合物組成的，或為一種固體溶液及一種化合物組成的混合物。牠們亦可由二種以上的純金屬，固體溶液及化合物等組成。

既然合金大多數為混合物，此種混合物之性質主要決定於(1)構成混合物之各種固相物質的性質，這些固相物質若是堅強的，由牠們組成的合金亦容易獲得堅強的性質。(2)混合物的組織，即在合金內，這些固相物質的相對份量與分佈情形對合金之性質亦有決定性的影響。

**10-4 合金之組織** 藉金相學可以獲得每種合金組織之主要知識。合金之組織約略可分為二部份。(1)不連續部份(圖 10-3 之黑塊，圖 10-4 之白塊)，普通為金屬凝固時最先結晶而出之各種固



圖 10-3

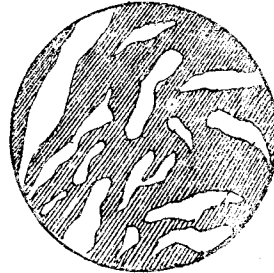


圖 10-4

相物質(並非一定如此)。(2)連續部份(圖 10-3 之白塊，圖 10-4 黑塊)。通常為最後析出之共凝質<sup>(1)</sup>(並非一定如此)。合金之機械性質如抗拉強度、延伸率及導電性等主要決定於連續部份之物質。而硬度普通決定於最硬部份之硬度，或為連續部份，或為不連續部

(1) Eutectic mixture



份。許多合金既以共凝質為連續部份，故共凝質之結構與性質實佔極大的重要性。共凝質可有不同組成，或由二種金屬元素，或由一種元素與一種固溶體，或由一種固溶體與化合物，或由一種元素與化合物等晶體同時析出，相間混合而成一比較密緻之組織。純金屬、固溶體、金屬間化合物三者中以固溶體為最堅強，因此在需要高強度合金的場所，組成共凝質的一成份普通均為固體溶液。共凝質之結構如成份的比例、晶粒的大小、形狀、組織的細密性等對共凝質性質的影響當然很大，而這些又與合金之熱處理及機械處理有莫大之關係。

有許多多相合金是由固體溶液分解而成，連續部份大多為殘留之固溶體，有時亦可為與共凝質<sup>(1)</sup>相似之共析晶<sup>(2)</sup>，例如鋼內之珠光體<sup>(3)</sup>即為C在 $\gamma$ -Fe內之固溶體分解時最後析出之共析晶。

此外，不連續部份之晶體大小多寡、在連續部份內之分佈情形、最後決定合金之整個結構與性質，而此等關係又與熱處理與機械處理不能分開。

當融熔合金凝固冷卻時，最先析出晶體為何物（元素或固溶體，或化合物）最後析出之物質為何，牠們的成份怎樣，混合物間比例怎樣等等，均可以平衡相圖<sup>(4)</sup>（從熱分析<sup>(5)</sup>繪製）中察出或計算而得。

**10-5 合金相圖** 本節討論僅限於較簡單的二元合金。以前曾經述及按照二種金屬性質的差異，可以大概推測牠們能否互相溶解產生固體溶液，或者不溶解，或者產生金屬間化合物。換言之，

(1) eutectic mixture      (2) eutectoid      (3) pearlite

(4) equilibrium phase diagrams      (5) thermal analysis

按照二種金屬成份之差異，可以有各種型式之相圖。

(1) 二種金屬不論在液態，在固態均為完全溶解者 如 Fe-Cr, Fe-V, Cu-Ni, Ni-Co, Cu-Au。

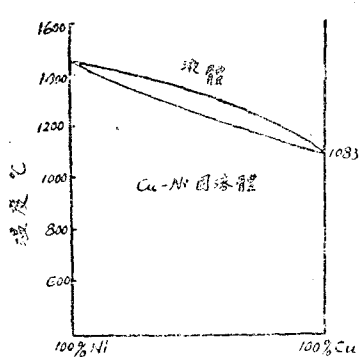


圖 10-5

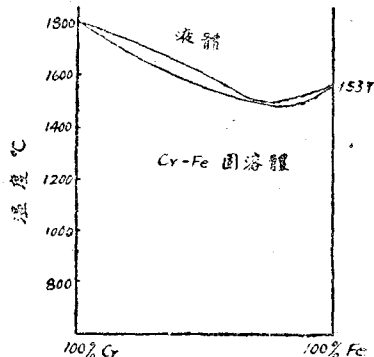


圖 10-6

(2) 二種金屬在液態時完全溶解而在固態時僅部份溶解者 如 Cu-Ag, Pb-Sb, Pb-Bi, Pb-Cd, Pb-Sn, Ni-Cr, Sn-Bi, Sn-Cd

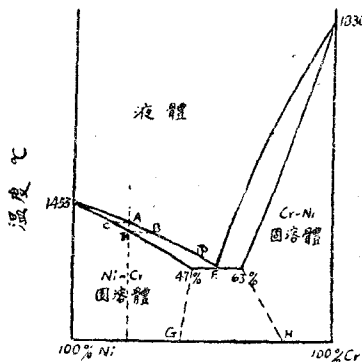


圖 10-7

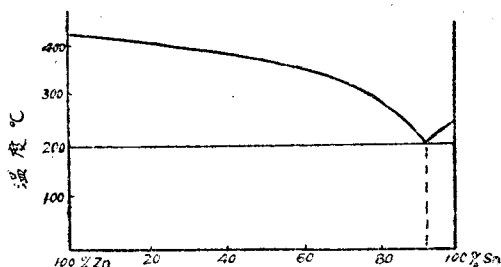


圖 10-8

(3) 二種金屬在固態時完全不溶解者如 Cu-Bi, Zn-Sn 等(圖 10-8)。

(4) 二種金屬產生金屬間化合物 如 Mg-Cu (圖10-9), Al-Cu, Al-Fe, Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg<sub>2</sub>Si, Al-Ni, Cu-P, Cu-O, Cu-As, Cu-Sb, Cu-Ti, Fe-C, Fe-Mo, Fe-Si, Fe-W, Mg-Al, Mg-Zn, Ni-Al, Zn-Al 等。

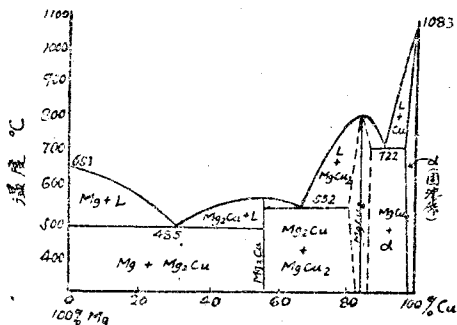


圖 10-9

(5) 二種金屬在液態時亦只部份溶解者如 Cu-Pb, Pb-Zn, Al-Pb, Cu-Co 等(圖 10-10)。

上面相圖所示不過數種極端類型而已。實際上，許多二元合金

之相圖或是介於二種極端類型之中間，或是數種類型之混合。例如 Al-Si 相圖介於(2)(3)之間，Fe-Co, Fe-Ni 相圖即為(1)(2)之

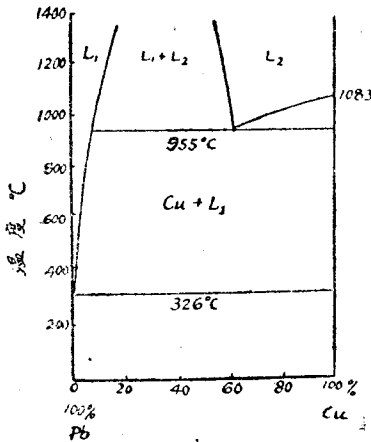


圖 10-10

混合。有許多金屬間化合物未到熔點即行分解，或者能夠溶入其他固體成份內，因此使合金相圖更為複雜。

不過，無論合金相圖如何複雜，牠們既是代表各種成份之合金在各種溫度下各種相態能夠維持穩定之狀況，因此只要知道合金之成份，在某溫度時，即可知道牠們所能包含的各種固相物質。例如有一 Ni-Cr 合金成份

為 20% Cr、80% Ni，自液態冷卻時至 A 點(圖 10-7)，一部份即開始凝固，所析出之晶體，為成份等於 C 之固溶體，液體之成份當較富於 Cr，因此熔點更低，繼續冷卻時，液體必沿 AB 線繼續凝固，即繼續析出含 Ni 較多之固溶體。此時析出之固溶體與先前析出之固溶體之成份亦經擴散而使成份趨於一致，待到 B 點之溫度時，全部合金已經凝固為固溶體(含 Cr 20%)。再冷卻時成份不再變化。因此可以知道此種合金在常溫時為單相固溶體組織。

若合金成份為 48% Ni、52% Cr，自液態冷卻時，必沿 PE 線漸漸凝固。至 E 點時，已析出之固溶體成份必等於 M (即含 47% Ni)，但合金成份原含 Ni 48%，故此時必繼續同時析出含 Ni 47% 及含 Ni 63% 之二種固溶體之混合晶體，及至全部凝結為止。因

此在  $E$  溫度時(稱爲共凝溫度<sup>(1)</sup>), 合金內含有二種組織, 一種爲先析出之含 Ni 47% 固溶體, 另一種即爲共凝質(爲含 Ni 47% 及含 Ni 63% 二種固溶體之相間混合物)。當此合金再繼續冷卻至常溫時, 第一種固溶體則沿  $MG$  而析出 Cr, 而第二種固溶體則沿  $NH$  線而析出 Ni。給以充份時間的擴散, 析出之 Ni, Cr 當可重新生成 G 及 H 成份之固溶體。所以在平衡狀態下, 上述合金在常溫時應只含有二種固溶體, 一種含 Ni 47%, 一種含 Ni 36%。

### 習 題 十

1. 鋁之熔點爲  $660^{\circ}\text{C}$ , 錒之熔點爲  $630^{\circ}\text{C}$ , 但一種鋁與錒的合金熔點爲  $1066^{\circ}\text{C}$ , 能猜測其原因否?
2. 有一 Ni-Cu 合金 (Ni 50%, Cu 50%), 試從平衡相圖中說明牠自  $1500^{\circ}\text{C}$  冷卻至室溫所起之組織變化。
3. 試從相圖中指出室溫時下列各合金之組織及成份
 

(a) Ni-Cr 合金, 含 Cr 20%,	(b) Ni-Cr 合金, 含 Cr 50%,
(c) Mg-Cu 合金, 含 20% Cu,	(d) Mg-Cu 合金, 含 30% Cu,
(e) Mg-Cu 合金, 含 40% Cu.	
4. 一二成份合金若成爲單相合金時, 二成份可能發生那幾種作用?
5. 二成份金屬若產生二相合金時可能發生的組織與成份有那幾種? (例如一種可能爲 A 成份與 A, B 之共凝物)。
6. 多相合金與組織的關係如何? 爲什麼許多合金中, 共凝物的性質甚屬重要?
7. 欲使合金的強度增大, 你希望牠包含怎樣的成份?
8. 合金經熱處理後常能改變牠的性質, 而純金屬則不能, 何故?
9. 爲什麼少量碲(Te)可以增高鉛之重結晶溫度? 能否猜想 Te 與鉛間發生之作用?
10. 欲使合金增加耐蝕性, 希望牠有何組織與成份?
11. 金屬間化合物有那幾種? 試比較其異同點。

(1) eutectic temperature

## 第十一章

### 金屬及合金分論(一)

#### (一) 鐵 及 鋼

**11-1 純鐵之性質** 純鐵為銀白色金屬，熔點為  $1535^{\circ}\text{C}$ ，有極佳之延展性。有數種同素異晶體  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\delta\text{-Fe}$  (見第九章)。 $\gamma\text{-Fe}$  密度較  $\alpha\text{-Fe}$  為大，硬度亦較大，無磁性，在  $906^{\circ}$  至  $1400^{\circ}\text{C}$  間穩定。 $\alpha\text{-Fe}$  在  $906^{\circ}\text{C}$  以下穩定，質軟。在  $770^{\circ}\text{C}$  以下有磁性，在  $770\sim 906^{\circ}\text{C}$  範圍內無磁性 (雖然在晶體構造上並無變化)。因此有時亦稱此範圍內之無磁性純鐵為  $\beta\text{-Fe}$ 。 $\alpha\text{-Fe}$  (含微量碳時) 亦稱為 [淨鐵]<sup>(1)</sup>。

碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的溶解度 (最大溶解度為 1.7%) 遠大於在  $\alpha\text{-Fe}$  中 (最大溶解度為 0.04%，常溫溶解度為 0.006%)。碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的固體溶液稱為 [奧斯敦固體]<sup>(2)</sup>，堅強而硬。碳在  $\alpha\text{-Fe}$  中的不穩定之固體溶液 (由奧斯敦以極快速度過冷而成) 稱為 [蘇田體]<sup>(3)</sup>，有細密組織，較奧斯敦體<sup>(4)</sup> 尤為硬而堅強 (或許由於固溶體內晶架變形所致)。奧斯敦、蘇田體及下面所說的珠光體是使鋼特別堅強的幾個重要成份。

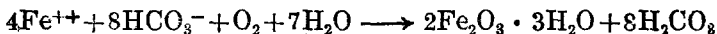
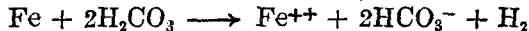
除 C 以外，Ni、Mn、Cu、CO 等元素在  $\gamma\text{-Fe}$  中亦比在  $\alpha\text{-Fe}$  中為易溶，而 Si、P、Cr、W、Mo、V 及 Al 則在  $\alpha\text{-Fe}$  中有較大之溶解度。

(1) ferrite    (2) Austenite    (3) Martensite    (4) Pearlite

表 11-1

	在淨鐵內最大溶解度	共凝溫度	常溫下溶解度	固溶體性質
P	2.8%	1050°C	1%	硬度大, 延展性小
N	0.4—0.5%	590°—620°C	0.001—0.015	,,
S	極少(0—0.035%)	985°C		,,
Si	18%	1195°C	14%	鐵的延展性減少不多
W	33%	1525°C	9%	,,
Mo	35%	1440°C	7%	,,
Al	35%	1103°C	33%	,,

純鐵的化學性是比較活潑的, 可以自酸中很快的代替氧, 在水中漸漸生銹 (置換氫), 水中存在着  $\text{CO}_2$  及其他有機酸時, 作用即可加快。因此鹽基性物質可以阻止銹蝕, 鐵的容器亦常用來裝置  $\text{NaOH}$  等物。鐵在空氣中腐蝕, 常生成  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 其作用可用下式表示之



在高溫度時, 鐵能與許多元素 O, S, N, P, C, Si, W, Mo, Al 等直接化合成化合物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{W}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ ,  $\text{FeAl}_2$ 。這些物質大多數極硬而脆, 其中  $[\text{Fe}_3\text{C}]$  為生鐵及鋼中一個重要成份, 亦是使鋼、生鐵有高硬度的一個因素。而  $[\text{FeS}]$  則屬有害, 因為牠的低熔點或者低的共凝溫度,  $\text{FeS}$  在鐵中為最後析出之晶體, 分佈在其他晶粒之界面而成為連續部份, 加熱機械處理時則碎裂, 稱為熱脆<sup>(1)</sup>。

在何種條件下, 鐵與其他元素產生化合物抑生成固溶體, 須視牠

(1) hot-shortness

們的相圖而定。通常其他元素含量超過牠們的最大溶解度時則可產生化合物。

**11-2 生鐵<sup>(1)</sup>及鍊鐵<sup>(2)</sup>** 鍊鐵含 C 0.1~0.2%，其他雜質少於 0.5%，幾乎為純粹之淨鐵，由生鐵加氧化鐵在反射爐內熔煉除去雜質後而成。性質強而韌，容易焊接與鍛鍊，用於製造鐵鏈及鐵絲。

生鐵<sup>(3)</sup>或稱鑄鐵，由鼓風爐冶煉而得之熔鐵凝固而成，約含有 3~4% C 及少量 Si、Mn、S、P 等元素，這些雜質使鐵的熔點自 1535°C 減低至 1200°C 左右(參見圖 11-1)。

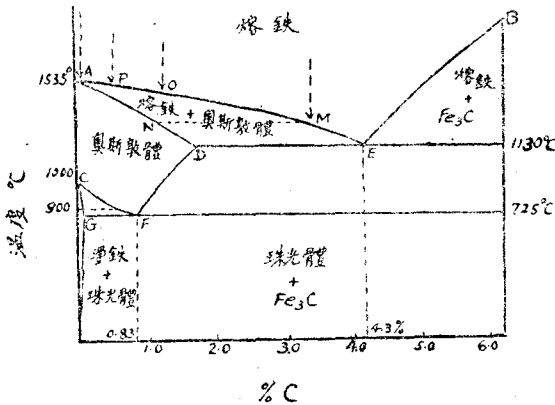


圖 11-1 鐵—碳合金相圖

**鑄鐵可分為四種**

(一)[白鑄鐵]<sup>(4)</sup>: 白色，硬而脆，由熔鐵急速冷卻而成，由圖 11-1 可知熔鐵(假定含 3.5% C)冷至 M 點時則開始凝固，析出奧斯敦固溶體<sup>(5)</sup>(成份為 N)，冷卻至 E 點時(1130°C)，便同時析出 Fe<sub>3</sub>C 及

- (1) cast iron
- (2) wrought iron
- (3) cast iron
- (4) white cast iron
- (5) Austenite



D 點成份之奧斯敦體及至全部凝固為止。奧斯敦體雖在  $725^{\circ}\text{C}$  以下為不穩定，但若以急速冷卻方法，仍能使牠們在常溫保持不變。如此得到之鑄鐵顯然含有奧斯敦體及  $\text{Fe}_3\text{C}$ ，二者均為白色硬性。白鑄鐵的性質即由此而來。

(二)[灰鑄鐵]<sup>(1)</sup>：灰色，由熔鐵緩緩冷卻而成。上述之奧斯敦固溶體在  $725^{\circ}\text{C}$  以下即分解，因有相當份量 Si 的存在，分解產物往往為淨鐵與石墨<sup>(2)</sup>片，因此鑄鐵成灰色。雖然淨鐵比較堅韌，但因其間分佈着石墨軟片，所以灰鑄鐵並不堅強。

(三)[韌鑄鐵]：若將適當成份之灰鑄鐵加以熱處理使片狀石墨凝聚成球形，則因接觸面積縮小，對淨鐵強度之妨礙減少，可使鑄鐵比較堅韌而少脆性。此種鑄鐵稱為韌鑄鐵<sup>(3)</sup>。

(四)[球墨鑄鐵]：球墨鑄鐵是這次反法西斯戰爭後重要的新工程材料之一，即利用 Mg, Ce, Li, Ca, Sr, Ba, Ti, Te 等之球化作用，使鑄鐵中之石墨完全作球形均勻分佈，因而使鑄鐵有佳良之性質。牠有大的抗張強度、減震性、耐磨性。並且價格便宜，鑄造簡單。上述金屬常與 Cu, Ni, Si 等合成合金後加入熔鐵中。這些合金稱為球化劑。加入球化劑同時須加入墨化劑 Si-Fe, Si-Ca 促使石墨之分離。

鑄鐵的熔點低，又因凝固時有碳份析出，使整個體積膨脹可充滿模型，故甚宜於鑄造複雜構造之機件。

鑄鐵又為鐵中最便宜之一種，為鍊鋼及製鍊鐵之原料，其所含雜質當有一定限量，否則將影響鋼之製造手續及出品之性質。

(1) gray cast iron

(2) graphite

(3) malleable cast iron

**11-3 鋼<sup>(1)</sup>** 鋼是一種淨化過的鐵、碳及其他元素之合金。大多數鋼幾乎不含 P, S, Si 等雜質, 含碳量約為 0.1% 至 1.7%。鋼的組織與性質可因 C 量的多少及其他元素的存在而有顯著變化。碳份對鋼組織的影響可由 Fe-C 相圖中(圖 11-1)看出。由前述已知鑄鐵之脆弱是含有太多的  $Fe_3C$ , 欲避免這個缺點, 圖 11-1 告訴我們, 鋼的含炭量最大應該不超過 1.7% (即限於固溶體範圍內)。

不同含炭量的鋼可以有不同的組織與性質, 按照相圖所示, 可以分為二類:

(1) [次易融鋼]<sup>(2)</sup> 含 C 0~0.83%。又可約略分為二種:

(a) 軟鋼<sup>(3)</sup> 含 C 少於 0.2%, 亦稱為低碳鋼<sup>(4)</sup>。自圖 11-1 可知含碳量少於 G 點的鋼冷卻時, 先凝固成奧斯敦固溶體, 繼續冷卻至 800°C 左右(實際上為 786°C)時,  $\gamma$ -Fe 雖已轉變為  $\alpha$ -Fe, 但炭份仍溶解在  $\alpha$ -Fe 中而成固溶體, 並無  $Fe_3C$  析出。牠的組織並不因溫度的改變(即熱處理)而不同, 故此類鋼並不能用熱處理來改變硬度與強度。牠們的性質比較柔韌、有延展性, 可以代替鍊鐵<sup>(5)</sup>。牠們宜於製造鋼板<sup>(6)</sup>、鋼管、鉚釘等用。

(b) 中碳鋼<sup>(7)</sup> 含 C 0.2~0.6%。此種成份之液態鋼冷卻至 P 點後(圖 11-1), 則沿 AE 線漸漸凝固成奧斯敦固溶體。待溫度減低至與 CF 線相遇時, 即有淨鐵<sup>(8)</sup>析出。殘餘之奧斯敦體則繼續沿 CF 線而分解, 至 F 點時(725°C), 奧斯敦固溶體則分解為淨鐵及  $Fe_3C$ , 二種細小晶體同時迅速析出, 相間排列成層狀的極細密組

- 
- |                     |                         |                 |
|---------------------|-------------------------|-----------------|
| (1) steel           | (2) hypoeutectoid steel | (3) mild steel  |
| (4) lowcarbon steel | (5) wrought iron        | (6) sheet steel |
| (7) medium steel    | (8) ferrite             |                 |

織，有珍珠光澤，此種共析晶<sup>(1)</sup>特稱為[珠光體]<sup>(2)</sup>。由此可知，中碳鋼在緩緩冷卻下，是由淨鐵及珠光體二種組織構成的。珠光體又由極細淨鐵片層與  $\text{Fe}_3\text{C}$  片層交錯構成，性質非常堅強，所以此類鋼有很大強度韌性，甚宜於製造結構鋼件<sup>(3)</sup>、鋼軌、橋梁及高強度之鑄件<sup>(4)</sup>。

若將有此組織之中碳鋼重行加熱至  $CF$  線以上，則又重新產生奧斯敦固溶體。此時如將牠放在水中或油中驟冷(即所謂淬火<sup>(5)</sup>)，則奧斯敦固溶體不及分解為珠光體，可以一部份或全部份保持不變。有時  $\gamma\text{-Fe}$  雖轉變為  $\alpha\text{-Fe}$ ，碳份亦仍保留在  $\alpha\text{-Fe}$  中而成不穩定之蘇田體<sup>(6)</sup>而已。此二種固體均甚強硬(尤以蘇田體為最硬)，因此使鋼有極大硬度，所以中碳鋼是可以用熱處理來硬化的，這點與軟鋼不同。

(2) [超易熔鋼]<sup>(7)</sup>含  $\text{C}$  0.83~1.5%，因為含碳量甚高，亦稱高碳鋼<sup>(8)</sup>，因為高硬度適於製造各種工具(如刀、銼、鋸等)亦稱為工具鋼<sup>(9)</sup>。此種鋼自液態冷卻時先成奧斯敦固溶體，然後沿  $DF$  線而分解析出  $\text{Fe}_3\text{C}$ ，最後析出珠光體。故在緩緩冷卻時，高碳鋼為  $\text{Fe}_3\text{C}$  與珠光體構成。迅速冷卻時(淬火)亦可保留奧斯敦固溶體組織，所以亦可以加熱硬化的。高碳鋼的結構是極硬的  $\text{Fe}_3\text{C}$ ，包含在堅韌的珠光體組織中，很適合於切削工具所需之條件。不過含炭量較多，很難熔焊。

[熱處理]對炭鋼組織之影響很大，除上述之淬火外，熱處理尚有

- 
- |                          |                       |                        |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| (1) eutectoid            | (2) pearlite          | (3) structural element |
| (4) steel casting        | (5) quenching         | (6) martensite         |
| (7) hypereutectoid steel | (8) high carbon steel | (9) tool steel         |

回火<sup>(1)</sup>即將淬火硬化後之鋼件重行加熱至一定溫度(普通 $200^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ )後再讓牠冷卻,目的使一部份奧斯敦或蘇田體<sup>(2)</sup>分解為晶粒較細之淨鐵、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 及珠光體而得到所需要的強度與硬度。此外又有燻火<sup>(3)</sup>,即將加工或淬火後之鋼件加熱至比回火較高之溫度,再讓牠緩緩冷卻,目的是改善晶粒大小,消除內應力<sup>(4)</sup>等。

其他元素對炭鋼性質之影響亦極大。S對鋼鐵之害處 11-1 節已經述及。P溶解在鋼中使鋼的硬度大增而韌性減低,故P含量不能過大,否則P會使軟鋼失去延展性,使高碳鋼過於硬脆而碎裂。此外P過多而析出時往往聚集幾處而不均勻,亦可使製品發生重大缺點。其他金屬元素存在時則成為合金鋼<sup>(5)</sup>,牠們的組織與性質可從此種合金元素<sup>(6)</sup>對鐵的影響、與炭的化合力及牠對Fe-C關係的影響三方面加以研究而得到約略結果。通常用來製造合金鋼之元素為與鐵性質相近之過渡元素如Mn, Ni, Co, Cr, Mo, W, V及矽等。

## (二)用來製造合金鋼之元素及性質

11-4 矽<sup>(7)</sup> 矽與碳同族,有金剛石結構,易受鹵素<sup>(8)</sup>侵蝕而產生氣體鹵化物。與氧化合力極強產生 $\text{SiO}_2$ 。鐵及鋼內含有少量Si時,可以除去溶解其中的氧。矽完全不受酸的侵蝕,如溶解在鐵內亦增加鐵的耐酸性。含有12~15% Si之鑄鐵,稱為耐鐵<sup>(9)</sup>,為最耐酸之材料,能抵抗硫酸、硝酸、醋酸、磷酸及冷鹽酸,不過很硬而脆。

(1) tempering

(2) martensite

(3) annealing

(4) internal stress

(5) alloy steel

(6) alloy element

(7) silicon

(8) halogens

(9) duriron

Si-Fe 的固溶體是很硬的，而 Si 與 C 又可化合為極硬的 CSi，這或許是耐鐵硬而脆的原因。矽能與熱的 NaOH 溶液作用產生氫。Si (約百分之幾) 能增加鋼的導磁性<sup>(1)</sup>，減少滲流<sup>(2)</sup> 及磁滯性<sup>(3)</sup>，甚宜於製造變壓器之鐵心<sup>(4)</sup>。

**11-5 錳**<sup>(5)</sup> 錳為銀灰色金屬，微帶淡紅色，熔點 1260°C，化學性活潑，能自冷水中置換氫。與氯及硫的化合力均比鐵強，常用為鋼的除氧劑及去硫劑<sup>(6)</sup>。能與炭化合成極硬的 Mn<sub>3</sub>C。Mn 在  $\gamma$ -Fe 中的溶解度約為 65% (很少隨溫度變化)。固溶體的強度很大，而延展性減少有限。Mn 能增加奧斯敦體的穩定性，故含 Mn-12~14% 之錳鋼<sup>(7)</sup> 為堅硬之奧斯敦式鋼 (含 C 1~1.4%)，與硬物磨擦時表層轉變為極硬之蘇田體。由於外硬而內韌，極宜於製造研磨及壓碎之機件。

**11-6 鎳**<sup>(8)</sup> 鎳為白色金屬，熔點 1452°C，比重為 8.9，硬而有延展性。在空氣不易變色。與 Fe、Co 為同族。能與 Fe、Cu 完全溶解為固溶體。鎳能增加鋼之強度及硬度而不顯著減少鋼之延展性，故為鋼的最理想之合金元素，可惜價太昂貴而已。鎳的合金都有很高的耐蝕性，例如不銹鋼<sup>(9)</sup> 通常含 Ni 8%，Cr 18%，Monel metal (含 Ni 67%，Cu 30%) 用於製造抗蝕之化工機械。含 Ni 25% 之鋼可製鎳幣。鎳鉻合金<sup>(10)</sup> (含 60% Ni, 12% Cr,

(1) magnetic permeability

(2) eddycurrent

(3) hysteresis (4) cores

(5) manganese

(6) desulfurizing agent

(7) manganese steel

(8) nickel

(9) stainless steel

(10) nichrome

26% Fe, 2% Mn) 在高溫度亦可防止氧化, 用製電熱絲, Ni-Mn 合金用於火花塞<sup>(1)</sup>。鎳合金之另一特點為膨脹係數小。含 Ni 30%, Fe 70% 之因凡<sup>(2)</sup>, 熱膨脹係數很小, 用製量尺及鐘錶零件。含 Ni 36~46% 之 Fe-Ni 合金之膨脹係數與玻璃相仿, 用製真空管內之引線。此外 80% Ni 之 Ni-Fe 合金則有極高的導磁性。

**11-7 鈷<sup>(3)</sup>** 鈷為有延展性, 硬而白色的金屬。性質與 Ni、Fe 相似, 不過比較稀貴。化學性比鐵不活潑。與許多元素產生耐酸耐蝕之合金。斯忒來脫<sup>(4)</sup> 為一種 Co-Cr 合金, 硬而耐蝕, 用製醫療外科儀器及切削工具。一種 Al-Co 合金(含 Co 12%) 比鋁堅強一倍。鈷亦為製造強大永久磁石的一種成份。

**11-8 鉻<sup>(5)</sup>** 鉻為銀白色金屬, 比鐵屬元素為硬, 有脆性, 熔點甚高 (1830°C), 是一種極重要的合金元素。鉻在合金鋼內增加強度與硬度而不減鋼之韌度與延展性。幾乎一切合金鋼內均含 1~2% 之鉻。含 Cr 2~4% 之鉻鋼用製裝甲板。牠雖然比鐵為電陽性<sup>(6)</sup>, 但在空氣中很易產生一薄層有保護性之氧化物 ( $Cr_2O_3$ ), 使牠內部不受腐蝕。因此鉻為不銹鋼及電熱絲之一個重要成份。再加着牠的高硬度, 鉻為極佳之電鍍物。

**11-9 鉬<sup>(7)</sup>** 鉻、鉬、鎢為同族元素, 性質類似。鉬亦為銀白色金屬, 有高熔點 (2625°C)。因為在高溫度尚能不被軟化, 再加着牠的高強度, 鉬常用製燈泡內燈絲之支柱。牠增加鋼的耐蝕性, 能力

(1) sparkplug

(2) invar

(3) cobalt

(4) stellite

(5) chromium

(6) electropositive

(7) molybdenum

與鉻相似或更有效。含 Mo 1% 之鉬鋼用於高壓力高溫之化工機械中，可防止硫對鋼之侵蝕。鉻鉬鋼有極大的強度與硬度，用製鋼甲。在高速度工具鋼中，鉬亦可代替一部份鎢。在鑄鐵中，鉬之應用亦日見廣闊，牠可使灰鑄鐵內石墨之分佈均勻，因而增加鑄鐵之強韌度。

11-10 鎢<sup>(1)</sup> 鎢之熔點 3370°C，為金屬中最高者，鋼灰色，極硬極重，比重為 18.64。純金屬有延展性可以抽拉成絲。不會生鏽，不被冷酸侵蝕。在高溫度時可與氧化合成白色之  $WO_3$ ，與碳化合合成  $W_2C$  (為最硬材料之一)。鎢用處很大，燈絲火花塞<sup>(2)</sup>之電接觸點<sup>(3)</sup>及高速工具鋼均為必需。高速工具鋼(含 W 15~20%，Cr 4%，V 1%)無需淬火即可硬化。牠的構造與含 C 大於 1.7% 之鐵碳合金類似，是奧斯敦固溶體(包含其他元素)與  $Fe_4W_2C$  的混合物。經燜火後即使硬的  $Fe_4W_2C$  成球形均勻分佈在堅強的奧斯敦固體內。冷卻後奧斯敦體大部份轉變為蘇田體而組織更形堅強，故宜為切削工具。並且因鎢的存在，此種蘇田體特別穩定，非熱至 600°C 以上不會分解軟化(平常碳工具鋼內之蘇田體在 200°C 時即已軟化)，故能夠應用於高速切削。

11-11 鈮<sup>(4)</sup> 鈮為銀白色很硬而脆之金屬。鈮鋼(0.1~0.2% V 及 1% Cr)為能耐最大震擊<sup>(5)</sup>及振動<sup>(6)</sup>之合金。鋼受長期繼續之應變<sup>(4)</sup>會使晶體破碎，即所謂因疲勞<sup>(2)</sup>而脆弱。少量鈮即可阻止

(1) tungsten

(2) spark plug

(3) electric contacts

(4) vanadium

(5) shocks

(6) vibrations

此種碎裂。故鈮鋼用於製造發動機之曲軸、活塞之連桿。鈮又能阻止鐵化氫之生成，在高溫高壓下氫的合成時鉻鈮鋼為必需之材料。

### 習 題 十 一

1. 用表格比較  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe 之一切性質。
2. 試說明下列各項。
  - (a) 奧斯敦體
  - (b) 蘇田體
  - (c) 珍珠體
3. 從 Fe-C 平衡相圖中指出下列合金之組織：
  - (a) 0.5% C 之鋼緩緩冷却而成者
  - (b) 0.5% C 之鋼以極快速度冷却而成者
  - (c) 1.0% C 之鋼以極快速度冷却而成者
  - (d) 1.0% C 之鋼緩緩冷却而成者
  - (e) 2.0% C 之鐵緩緩冷却而成者
  - (f) 2.0% C 之鐵急速冷却而成者
  - (g) 4.3% C 之鐵急速冷却而成者
4. 試從平衡相圖中說明鑄鐵、鍛鐵、鋼之區別。
5. 試說明炭鋼之性質與其成份組織之關係。
6. 試比較 Ni, Cr, Mn, W, Mo 等合金元素對炭鋼之影響，而歸納說明合金鋼勝過炭鋼之優點。
7. S 與 P 二元素對鋼性質之影響怎樣？
8. 何以鑄鐵容易鑄造，而鍛鐵等則比較不易？
9. 為何鋼鐵中常含有 S, P, Si 等雜質，與製造過程有何關係？
10. 生鐵之所以硬，鋼在表面氮化後亦能增加硬度，是由於什麼成份？
11. 在高溫(500°C)高壓(> 500 atm)下，氫能與鋼中之碳化合成碳化氫，那末在氫之合成法中，機件應該用什麼材料製成？

(1) strain

(2) fatigued



## 第十二章

### 金屬及合金分論(二)

12-1 銅<sup>(1)</sup> 銅爲紫紅色韌性之金屬，延展性甚佳，熔點爲 $1083^{\circ}\text{C}$ ，熱時頗軟，可以抽拉成線或錘打成各種形狀。冷作<sup>(2)</sup>時，則可變硬，因其晶粒已碎成更小的顆粒，而晶粒的界面已隨着變形的過程而發生交錯，因而提高金屬的強度。硬化的金屬得藉加熱而重行軟化(煨火)，因煨火使晶粒癒合爲較大顆粒之故。

純銅爲熱及電的良導體，廣泛應用於電機工程上。少量雜質可使銅的導電性減低很多，因此做導體用的銅必需爲純度極高的電煉銅。(參見第七章及第十章)

若干可以溶解在 Cu 中的元素如 P、As，少量時(如 0.02% P，0.25~0.5% As)可以增加 Cu 之硬度與強度，使適於機械製造。不溶解於 Cu 中的元素 S、Pb、Bi 則屬有害而無益。0.01% 之 Bi 即足使銅發脆，因易融之 Bi 最後在銅晶粒之界面上析出的緣故。

銅化學性不活潑，比較耐蝕，在空氣中可生一薄層有保護性之  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。不過易受有氧化性的酸及醋酸等之侵蝕。

銅之合金用途甚廣，牠能保留銅元素若干優點，有時且更爲堅強。銅合金之所以重要基於下列各種原因：(1)有較大的延展性如黃銅<sup>(3)</sup>等。(2)有較大的抗蝕性，如黃銅，青銅<sup>(4)</sup>等均不易生銹，銅合

(1) copper

(2) cold work

(3) brass

(4) bronze

金鋼亦比碳鋼有較大的耐蝕性。(3)融點較低,凝固時收縮較小便於鑄造。(4)有高的導電性、導熱性,例如黃銅的導電導熱性幾與純銅相等,用製各種散熱器結構。(5)有美麗之顏色,例如含 Zn 10~20% 之金色黃銅其色如金。平常所見凡是有顏色的合金一定含有銅或金的元素。

**12-2 黃銅** 鋅在銅內的溶解度為 37% 左右,在此限度內生成固溶體,稱為  $\alpha$ -黃銅。較銅為硬,有較大的延展性(含 Zn 30% 者有最大延伸率),但強度增加甚小,有較大之抗蝕性。適宜於鑄造及冷作加工之機件(熱時變脆)。含 Zn 10% 之黃銅用製散熱器,含 20% Zn 之黃銅用製器皿。含 Zn 30% 者用製彈壳。海用合金<sup>(1)</sup> 含 Zn 29%, Sn 1% 用製耐海水侵蝕之蒸發器及冷凝管。黃銅中含 Zn 量在 37~46% 範圍時,含有  $\beta$  成份(較  $\alpha$  成份為硬),不過必須熱作<sup>(2)</sup>製造成形,因此亦稱熱作黃銅(通常含 Zn 38~44%)。因牠為  $\beta$  與  $\alpha$  兩成份之混合物,故硬度與強度亦較大,用製水管及開管等物。

黃銅內常加少量其他元素以改善其性質。1~2% Sn 及 Al 能增加其強度及對鹽水之抗蝕性。Fe、Mn 能增加其強度並保持其展性及韌性,因 Pb 完全不溶於銅內,少量時(2%)常以孤離球形狀態分佈 Cu 內,能使黃銅易於切削。

### 12-3 青銅

[青銅] 為銅與錫之合金。錫在銅內之最大溶解度為 14%(生

(1) admiralty metal

(2) hot-work

成  $\alpha$ -固溶體), 超過時則為  $\alpha + \delta$  組織(實際上含 Sn 7% 之青銅亦有少許  $\delta$  型存在)。Sn 對 Cu 強度的增加與同份量之 Zn 相近, 硬度的增加則較同份量之 Zn 為大。延展性不及黃銅。故青銅不宜製造需要冷作之機件。青銅的特點是強度大, 硬度高(為極硬材料之一, 非常耐磨), 優良的鑄造性(能完美充填模子)與抗蝕性。最佳的青銅鑄品含 Sn 10%, Zn 2%。炮銅<sup>(1)</sup>含 9~11% Sn, 1~1.5% Zn 用鑄炮身。含 Sn 20~25% 之鐘銅<sup>(2)</sup>用鑄鐘等。像銅<sup>(3)</sup>含 Zn 5%, Pb 2%, Sn 10%。

少量其他元素亦常加入青銅內改善牠的性質, 如鋅能改善青銅的鑄造性, Pb 能提高青銅的減磨性。P 能與 Cu 化合成極硬之  $\text{Cu}_3\text{P}$ , 因而增加強度與硬度。磷青銅<sup>(4)</sup>含 Sn 12%, P 0.1~1% 較平常青銅為硬, 宜製齒輪及受拉力場所之電纜等物。

[鋁青銅](Cu-Al 合金) Al 在 Cu 內之溶解度為 9.6%, 普通含鋁青銅含 Al 9~11%, Mg 2~4%, Cu 80~85% 左右。含鋁青銅所具有的機械性質均較高於含錫青銅。Al 對 Cu 之強度硬度及延伸率均增加甚快, 有中炭鋼之性質, 可製發動機上重要零件, 如軸承、襯筒等物, 不過不易鑄造。

[含鉛青銅] 含鉛青銅為 Cu-Pb 合金, 普通含 Pb 30% 左右, 為一種重要的減磨合金。Pb 不溶於 Cu 內, 故此種合金的組織為軟的鉛晶攙入較硬之 Cu 內而成。軟的鉛粒磨耗後則形成小溝, 可以保留潤滑油及磨耗產物而不致將軸劃傷。此種合金比錫基減磨合金為硬, 並有較高熔點, 即在溫度增高時尚能保持硬度, 故可支

(1) gun metal

(2) bell metal

(3) statuary bronze

(4) phosphorus bronze

持較大負荷。缺點在於鑄造凝結時 Pb 易發生分佈不均現象。

**12-4 銀<sup>(1)</sup>及金<sup>(2)</sup>** 銀與金之最大特點為不銹，有光澤與大的延展性，再加着對多數酸之耐蝕性，廣泛用製貨幣、首飾及美術品。牠們與別種金屬之合金亦常有較大之耐蝕性，含銀不銹鋼<sup>(3)</sup>含有 7.25% Ag，能耐海水之腐蝕。包銀之承軸可以忍受飛機馬達之高速與大負荷。15% Ag、80% Cu、5% P 之合金用來焊接發電機上刷持<sup>(4)</sup>與銅引線之連接處，船上之管子亦用銀合金焊接。97.5% Pb、2.5% Ag，可用來焊封錫罐，比平常焊藥（40% Sn、60% Pb）更為經濟，在銀鉛焊藥中若加入 2% 銻（In），更可增加接合強度。富延展性之含銀黃銅焊藥（熔點 670~725°C）常用於焊接銅與銅件，及銅與黃銅。此外銀又常用於電線路之接觸器，火車頭燈之電鍍，製造銀鏡及照相底片中。

**12-5 鋅<sup>(5)</sup>** 鋅是藍白色有相當硬度之金屬，熔點 419°C，有六角形緊密結晶構造。常溫時鑄鋅<sup>(5)</sup>因有粗大柱形晶粒<sup>(7)</sup>與比較少的滑動平面，故有脆性。但加熱至 100~150°C 時變為可展可延，柔軟可輾壓成薄片。150°C 以上則因重結晶性又變脆。少量雜質對鋅性質的影響很大。鐵含量超過 0.008% 時，產生之 FeZn<sub>7</sub>（很硬）可使鋅之延性大為減少。

鋅是比較價賤的最活潑金屬之一，可以與酸及鹽基溶液作用置

- 
- |                      |          |                            |
|----------------------|----------|----------------------------|
| (1) silver           | (2) gold | (3) silver stainless steel |
| (4) brushholder      | (5) zinc | (6) cast zinc              |
| (7) columnar crystal |          |                            |

換氫，常用作電池之陰極。鋅條或鋅板亦常用作各種器械之保護電極。在潮濕空氣中鋅受氧化表面生成一層韌的鹽基性碳酸鋅薄膜  $Zn_2CO_3(OH)_2$  可保護下層鋅之侵蝕。因此廣泛應用於蓋覆鐵板及鐵絲，常見之白鐵<sup>(1)</sup>即由鐵皮浸沒在熔鋅中使一層鋅黏附鐵面而成。鋅能夠緊附鐵面之原因主要由於生成  $FeZn_7$  的緣故。

鋅的合金主要為黃銅。普通鋅基合金<sup>(2)</sup>含 Cu、Al、Sn 等元素。如 Zn-Cu 減磨合金(含 Zn 85%、Cu 10%、Al 5%)有極大的硬度用於高速車床。

**12-6 鎳<sup>(3)</sup>** 鎳為藍白色金屬，熔點  $321^\circ C$ ，化學性質與鋅類似，不過價昂用途頗受限制，主要用於低熔點合金<sup>(4)</sup>，如武德<sup>(5)</sup>氏合金含 50% Bi、25% Pb、12.5% Sn、12.5% Cd 在  $65.5^\circ C$  即行熔融，在自動滅火裝置中應用甚大。近日鎳基減磨合金(有較高強度，耐較高壓力)如 Cd-Ag-Cu 合金、Cd-Zn 合金、Cd-Ni 合金 (0.8~3.0% Ni)，在高速、高壓力之發動機上日見重要。

**12-7 汞<sup>(6)</sup>** 汞是在常溫時為液體之唯一金屬(鉅在  $28.5^\circ C$  熔融，鐳在  $29.8^\circ C$  熔融)。在  $-39.9^\circ C$  凝固， $357^\circ C$  時沸騰。在平常溫度有相當高的蒸氣壓力。在沸點以上，汞蒸汽容易導電並能輻射富於紫外線的藍綠色光線。

汞的化學性不活潑，在  $300^\circ C$  以上方被氧化，但頗易與硫及氟素化合。汞僅被氧化酸如硝酸及熱的濃硫酸所侵蝕。因為牠的不活

(1) galvanized iron      (2) zinc base alloy      (3) cadmium  
(4) low melting alloys      (5) Wood's      (6) mercury

潑性、流動性及高的導電能力，汞廣泛應用在溫度計、壓力計及各種科學儀器上。

汞除與 Fe 及 Pt 外，幾乎能與一切金屬生成合金，汞的合金稱為汞齊<sup>(1)</sup>。汞與 Sn 的合金用於製鏡。Ag-Hg, Au-Hg 合金用於補齒。Hg-Na, Hg-Zn 等合金用作製造有機物品時之還原劑。汞平常對玻璃無濕潤力，但玻璃表面氣體若完全除去時，汞亦容易與玻璃黏合。

**12-8 錫<sup>(2)</sup>** 錫為白色金屬，熔點甚低為(231.85°C)，沸點很高為 2275°C。有很大的延展性(100°C 時為最大)。在 18°C 以下則有變為灰錫<sup>(3)</sup>之趨勢。在 -48°C 時變化甚速。變為灰錫後則脆弱而體積增大，稱為錫疾<sup>(4)</sup>。錫在 200°C 以上時又轉變為另一很脆之異晶體，可以研成碎末。

錫的化學性並不十分活潑。不受潮濕空氣及空氣中碳酸氣之侵蝕，因此常用來蓋覆鐵或鋼板(1.5% 之 Sn 已足產生一無孔堅強之覆層)，用於罐頭及廚房用具，無水氣氣侵蝕 Sn 却較鐵為易。濃硝酸能使錫變為不溶解的 SnO<sub>2</sub>。

錫的合金主要為青銅減磨合金<sup>(5)</sup>及低熔點合金(包括焊藥<sup>(6)</sup>)。巴比特合金<sup>(7)</sup>含 Sb 7~15%，Cu 4~10%。Sb 在 Sn 內之溶解度為 7% (常溫)，超過時則生 SnSb (β 成份)。Cu 在 Sn 內溶解度僅為 0.23%，超過時則生 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (η 成份)。故巴比特合金為硬的 SnSb 及 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 分佈在軟的固溶體中之組織，宜製承軸等物。錫

(1) amalgam      (2) tin      (3) gray tin      (4) tin disease  
(5) bearing alloys      (6) solder      (7) Babbitt

爲低熔點合金之一成份。Sn 與 Pb 之共凝點爲  $183^{\circ}\text{C}$ ，共凝物成份爲 62% Sn, 38% Pb。軟焊錫<sup>(1)</sup>即含 50% Sn 及 50% Pb。鉛工焊藥<sup>(2)</sup>則含 38% Sn, 62% Pb。

**12-9 鉛<sup>(3)</sup>** 鉛爲比重很大(11.4)而軟的金屬，熔點  $327.5^{\circ}\text{C}$ ，沸點  $1525^{\circ}\text{C}$ 。用刀新切開時發亮，在空氣中迅速變黯乃由於表面生成一層有保護性之氧化物及鹽基性碳酸鉛，冷鹽酸很難侵蝕鉛，因在表面生成保護性之  $\text{PbCl}_2$  (不溶於冷水)。  $\text{PbSO}_4$  亦是不溶解的而有保護作用，不過在 80% 以上之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  則能溶解  $\text{PbSO}_4$  而使 Pb 被腐蝕。硝酸及醋酸能與 Pb 作用產生可溶性鹽類。鉛受鹽基溶液侵蝕，可加少量  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  保護之。鉛對軟水之耐蝕性較硬水爲差，因與前者產生  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  比較易溶；而與後者却產生難溶之鹽基性碳酸鉛。

鉛在近熔點時可以軋擠成水管。少量其他元素的加入可以增加其強度與硬度，例如鉛彈即含有 1% As。少量碲可以增高鉛之重結晶溫度。銻及錫亦爲鉛常用的合金元素(Sb 的最大溶解度爲 2.45%，錫的最大溶解度爲 19.5%)。含 Sb 1% 之 Pb 用製電話纜壳<sup>(4)</sup>，含 Sb 6~10% 之 Pb 用製蓄電池極板，含 Sb 10~20%，Sn 0~10% 則用作減磨合金，Pb-Ca 合金極硬亦可用製減磨合金。鉛及鉛合金之主要優點爲鉛是 Fe 以外最便宜之金屬。

**12-10 銻<sup>(5)</sup>及鉍<sup>(6)</sup>** 銻及鉍均爲硬而脆之銀白色金屬。從結

(1) soft solder

(2) plumber's solder

(3) lead

(4) telephone cable sheath

(5) antimony

(6) bismuth

晶構造上看，每原子周圍有六個相鄰原子，其中三個距離比較近而另三個則比較遠，因此原子排列為不對稱及不緊密之結構，故當液態凝固時，體積反稍膨脹。銻熔點為  $680^{\circ}\text{C}$ ，鉍熔點為  $271^{\circ}\text{C}$ 。導熱導電性幾乎比一切金屬為低，這些元素本身很少用處。主要價值在於製造合金。如低熔點合金，鉛字<sup>(1)</sup>，減磨合金等。鉛字合金，通常含 Sb 10~20%、Sn 2~10%，其餘為鉛。低熔點合金之主要成份為鉍（約 50%），並差不多均有極良的鑄造性質，因為鉍賦予牠們在凝固時能稍膨脹之性質。少量鉍並能減低鉛及錫之表面張力因得改善牠們的鑄品。焊藥之錫有時亦用 Bi 代替一部份，如此可以濕潤銅及黃銅之製品。

**12-11 鋁<sup>(2)</sup>** 鋁為平常金屬中之最輕者，比重為 2.6 只有鐵的  $\frac{1}{3}$  重。顏色似銀。熔點  $660^{\circ}\text{C}$  沸點  $1800^{\circ}\text{C}$ 。在  $100\sim 150^{\circ}\text{C}$  最易輾壓錘打，近沸點時則性很脆能研成粉。鋁為熱及電的良導體。相同粗細及長短之鋁絲導電性為銅之  $\frac{2}{3}$ ，但以重量比較則超過銅，因此亦用製電纜。以強度論，純金屬中只有 Fe 及 Cu 比 Al 為強。不過純鋁製品不易機械切削。

鋁的化學性雖很活潑，牠易與酸鹼作用產生  $\text{H}_2$ ，但在大氣中却有極佳之耐蝕性，因在表面生成一層堅強  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜保護牠本身的緣故。光滑發亮之鋁表面為熱的極良反射體，因此用作機車、牛奶罐等熱之絕緣體<sup>(3)</sup>。同時鋁粉及油的混合物用作油漆塗於貯油筒的表面藉以反射陽光之輻射熱，避免汽油等物之揮發。

若干其他元素，如 Fe、Si、Mn、Cu、Mg 等之存在，常能改善 Al 之

(1) type metal

(2) aluminium

(3) heat insulator



性質以適應特種需要。如商品鋁只 99.2% 純度 (其他為 Fe, Si) 比純鋁堅強  $\frac{1}{2}$ 。廚房用具之 Al 含有 1.25% Mn (有高度的抗蝕性, 受範性適於熔接)。含 Mg 10~6% 之鎂鋁合金<sup>(1)</sup>比鋁堅強, 且易機械加工。硬鋁<sup>(2)</sup>(含 Cu 3%, Mn 1%, Mg 0.5%) 為航空上最重之鋁合金, 有鋼的強度却只有鋼重量的  $\frac{1}{3}$  (組織為硬的  $\text{CuAl}_2$  分佈在 Al-Cu 固溶體中), 用來製造飛機之樑架、蒙皮、及鉚釘。不過硬鋁之耐蝕性較純鋁為差。故航空上常在硬鋁之表面再覆蓋一層純鋁。

Al-Fe 合金(5~6% Fe, 0.3~0.6% Mg)則可用製承軸。各合金元素在 Al 中之溶解度可見表 12-1。

表 12-1

合金元素	Fe	Ni	Mn	Si	Cu	Mg
共凝溫度.....	655°C	640°	658°	577°	548°	451°
共凝溫度時之溶解度....	0	0.05%	1.82%	1.65%	5.65%	14.9%
常溫時之溶解度.....	0	0.005%	0.30%	0.05%	0.5%	2.9%
共凝點之成份.....	1.7%	5.7%	1.95%	11.6%	33%	33%
共凝物之另一成份.....	$\text{FeAl}_3$	$\text{NiAl}_3$	$\text{MnAl}_6$	Si	$\text{CuAl}_2$	$\beta$ 成份

由於 Al 對氧的極大化合力, 牠常用作去氧劑。鋁熱法<sup>(3)</sup>中利用牠還原  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的熱量來熔接鋼軌。

**12-12 鎂<sup>(4)</sup>** 鎂為銀白色金屬, 熔點 651°C。因為牠的比重輕 (1.74), 在工程上頗為重要。鎂的化學性極活潑, 能自沸水中置換氫, 能被弱酸侵蝕, 但並不與強鹽基作用。鎂能與大多數非金屬元

(1) magnalium

(2) duralumin

(3) thermite process

(4) magnesium

素化合，與  $O_2$  化合為  $MgO$  與氮化合為  $Mg_3N_2$ ，因此鎂亦常用來除去真空管中剩餘氣體。在常溫下，鎂在乾燥空氣中並不生鏽，在潮濕空氣中則先形成一層氫氧化物，然後轉變為鹽基性碳酸鹽，對內層金屬亦有保護作用。

航空上鎂合金用途很大，除上述鎂鋁合金外尚有若干鎂基合金，比重只有鋁基合金之  $\frac{3}{4}$ 。含  $Mn$  1.5% 鎂合金用製飛機上之汽油缸 ( $Mn$  能增加鎂的強度與耐蝕性)。含  $Al$  5~11%， $Zn$  3.5% 之鎂合金有高强度與硬度，用製航空上之齒輪 ( $Al$  在  $Mg$  中溶解度為 12.1%， $Zn$  為 8.4%， $Mn$  為 3.3%)。

12-13 鈹<sup>(1)</sup> 鈹為輕的灰色極硬而脆之金屬，硬度足以割傷玻璃。彈性<sup>(2)</sup>與鋼相近，比  $Al$  大四倍，比重 1.84，熔點  $1285^\circ C$ 。近熔點時在空氣中頗易氧化。

鈹能產生許多極有價值之合金，惜鈹價貴昂為其缺點。鈹合金之特點為高的導電性、耐蝕性、非磁性、無火花性<sup>(3)</sup>、延展性。經燻火後，有甚佳的機械加工性<sup>(4)</sup>，熱處理後則有大的硬度與強度。加入  $Al$  內可增加  $Al$  之強度及耐蝕性，加入  $Fe$  與  $Cu$  內可增加牠們的強度、硬度及彈性，尤其對於  $Cu$  極有益。鈹之於銅，猶礫之於鐵。Be-Cu 合金對鹽水侵蝕的抵抗較不銹鋼為佳。含 2% Be 之鎳合金強度與鋼相等。鋼製彈簧回跳二百萬次或將斷裂，Bi-Ni 或 Be-Cu 彈簧却可忍受二十億次。

(1) beryllium

(2) elasticity

(3) non-sparking quality

(4) machinability

**12-14 鹼土金屬<sup>(1)</sup>** 鹼土金屬 Ca, Sr, Ba 均甚柔軟。金屬鎂有時用來潤滑高度真空抽氣機之旋轉子<sup>(2)</sup>。這些金屬之化學性均極端活潑能置代水中之氫。能與氧氮等化合,因此鈣鎂常用於真空管中作為去氣劑,吸收真空管中剩留氣體,因而可達到高度真空。鈣亦漸用為鋼及銅中之除氧劑,煉油<sup>(3)</sup>中之去硫劑及還原鍍及鉻之氧化物。鈣又能使鋼增加硬度,在蓄電池中 Pb-Ca 電極比平常 Pb-Sb 電極更能耐用。用熔鉛為負極電解熔融  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  所得之 Ca-Ba-Pb 合金用作減磨合金。

**12-15 鹼金屬<sup>(4)</sup>** 鹼金屬包含鋰 (Li), 鈉 (Na), 鉀 (K), 銣 (Rb), 銫 (Cs) 等金屬,均甚柔軟,熔點甚低,化學性極端活潑,能與氧、氫、鹵素及其他非金屬元素直接化合。Li, Na, K 在  $400^\circ\text{C}$  左右且能與氫化合產生穩固之氫化物 LiH, NaH, KH 等。鋰用為銅之除氧劑、鉛及鋁合金之硬化劑。

## 習 題 十 二

1. 銅的合金元素,主要為那幾種?牠們合金的組織與性質怎樣?
2. 比較鐵合金、鋼合金及鋁合金之性質及用途。
3. 比較錫基合金與鉛基合金之異同。
4. 試舉減磨合金應具備之條件及組織。
5. 試猜測易熔合金之組織與成份。
6. 鍍合金之特點與用途怎樣?
7. 為何鎂合金凝固時體積稍稍膨脹?
8. Al-Fe 合金為何只宜製承軸,而硬鋁(Al-Ca 合金)則可用製樑架?二種合金中之成份組織及性質有何不同?

(1) alkaline-earth metals

(2) rotors

(3) oil refining

(4) alkali metals

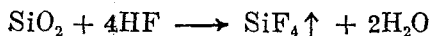
## 第十三章

# 矽的化學

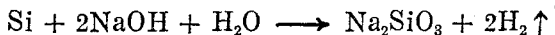
矽與碳為週期表中IV屬的元素，矽在無機世界中擔當重要的任務，與碳在有機世界所擔當者相似。組成地殼的岩石，大多數係由矽酸鹽礦物類所構成，乃因矽的四個價鍵可藉氧原子連結成堅強的巨大分子。人類亦利用矽的這些特性來製造水泥、磚瓦、陶瓷，玻璃等極有用處的材料。

**13-1 矽化物** 多種金屬能與矽形成化合物稱為矽化物<sup>(1)</sup>，此等化合物，包括  $Mg_2Si$ ,  $Fe_2Si$ ,  $FeSi$ ,  $CoSi$ ,  $NiSi$ ,  $CaSi_2$ ,  $CoSi_2$  等。耐鐵大部成自化合物  $FeSi$  用於製造耐酸機件，矽化鈣  $CaSi_2$  是由石灰  $SiO_2$  與碳的混合物在電爐中加熱而製成。牠是強力的還原劑，用於製鋼過程中，祛除熔態鋼中的氧。

矽與若干非金屬亦能化合，例如  $SiF_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiC$  等。氟對矽的化合力特大。所以在平常溫度  $HF$  能破壞  $SiO_2$  之結構而產生氣體之  $SiF_4$



因此凡含  $Si$  之各種材料均可為  $HF$  所侵蝕，而  $HF$  亦常用來刻劃玻璃。矽又可與  $NaOH$  等物作用產生氫



(1) silicide

**13-2 二氧化矽** 二氧化矽即矽氧<sup>(1)</sup>，在自然界中存有三種不同的晶品，即石英<sup>(2)</sup>六方晶體柱狀結晶(比重 2.63)，白矽石<sup>(3)</sup>立方晶體針狀結晶(比重 2.318)，鱗石英<sup>(4)</sup>六方晶體，片狀結晶(比重 2.323)，牠們為矽氧的三種主要同素異晶體。石英是此三礦物中分佈最廣者，又為多種岩石(如花崗岩之類)的結晶成份。石英質堅硬而無色，當受熱至 870°C 即開始轉變為鱗石英，溫度升高變化漸速，至 1470°C 又開始轉變為白矽石。至 1670°C 即熔融。因為矽氧有甚高熔點與強度，高溫時的膨脹係數很小，所以用來製造矽磚<sup>(5)</sup>及其他物件。不過製造矽磚必須將大部份石英轉變為鱗石英，或白矽石，使磚之體積膨脹至最大限度，以後應用時即不至有異晶體之轉變而發生體積巨變。加速矽磚內晶體之轉變，須加溫至 1400-1500°C 並加少量氧化鐵與石灰為觸媒。

若將熔融矽氧冷卻，通常在原熔點並不結晶。惟熔液隨了溫度的降低而愈加黏滯，直至 1500°C 左右時，變成挺硬，不會流動，如此所得的便為石英玻璃<sup>(6)</sup>。石英玻璃的熱膨脹係數很小，以此質料所製的容器，驟冷、驟熱均不易破裂，並且是最耐蝕的。矽氧對於紫外光線是透明的，因為此種性質，故矽氧玻璃用於製造汞蒸汽紫外線燈<sup>(7)</sup>及利用紫外線的光學儀器。

石英的結構與矽酸<sup>(8)</sup>  $H_4SiO_4$  密切相關。矽酸中的矽之配位值為四。矽原子四周連有四個氧原子(成四面體)，且各個氧原子上聯有一個氫原子。矽酸，是極弱的酸有很易縮水而結合的性質，每個

(1) silica

(2) quartz

(3) cristobalite

(4) tridymite

(5) silica brick

(6) fused quartz

(7) mercury-vapor ultraviolet lamp

(8) silicic acid

矽酸分子的四個氫氧基，若各與比鄰的一個矽酸分子上的氫氧基縮水而結合，便得到一種結構，其中每個矽原子均藉矽氧鍵以與其四周的四個矽原子相鍵合。此項過程所導成的熔合物，合乎  $\text{SiO}_2$  之式，因為每個矽原子，圍有四個氧原子，而每個氧原子又充二個矽原子的鄰伴之故。石英之結構與其他品種的結構，均可謂成自  $\text{SiO}_4$  四面體，每個氧原子均充二個這樣四面體的一隅。白矽石與磷石英所異於石英者，不過此等四面體在空間中的配置不同而已。

**13-3 矽酸鹽與矽酸鹽礦物** 矽酸鹽中只有鉀鈉的鹽類溶解於水，大多數的矽酸鹽均不溶解，即使矽酸鈉<sup>(1)</sup>亦不是簡單的分子構造，而為種種縮水矽酸如  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ， $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$  及  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$  之類的鈉鹽混合物。所以水玻璃黏度很大，可以用作黏合劑。

組成岩石與土壤的礦物，大多是矽酸鹽類。且多種均具有錯雜之經驗式。牠們均可認為是矽酸縮合的鹽類。矽酸縮合的方式應該可有三種。(一)如石英的構造一樣，矽酸分子的四個氫氧基均與四周的矽酸分子縮合而成為空間架構，有如此構造的礦物稱為架構礦物<sup>(2)</sup>。(二)矽酸分子的四個氫氧基中之三個與隣近分子縮合而成一層面狀的構造，其組成為  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_\infty$ 。此類礦物稱為層片礦物<sup>(3)</sup>如雲母之類。(三)矽酸分子四個氫氧基中只有二個與隣近矽酸縮合而成鏈狀構造，其組成如  $(\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6)_x$ ，此類礦物稱為纖維礦物<sup>(4)</sup>如石棉之類。各種矽酸鹽均可認為縮合矽酸中之  $\text{H}^+$  用  $\text{Ca}^{++}$ ， $\text{Mg}^{++}$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$  或  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ ， $\text{Al}(\text{OH})^{++}$ ， $\text{Al}(\text{OH})^+_2$  等代替。

(1) water glass

(2) frame work minerals

(3) layer minerals

(4) fibrous minerals

矽酸中之 $\text{Si}^{++++}$ 用其他正游子 $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Be}^{++}$ 等代替而成。

**13-4 架構礦物類** 矽酸鹽可說均由 $\text{SiO}_4$ 四面體所構成。四面體在空間中亦有多種排列方式。矽酸鹽礦物中有許多均具與 $\text{SiO}_2$ 相似的架構(四面體型),若一個矽酸基四面體中央的矽游子 $\text{Si}^{++++}$ 為一個鋁游子所代替,則此四面體型的架構大體仍舊相同,但此晶體中須再另有一陽游子存在,以使其保持電的中性。牠們的結構與石英類似,祇是有些四面體為 $\text{AlO}_4$ 而非完全為 $\text{SiO}_4$ ,其架構上有較大的孔口,添上了另外的離子如 $\text{Na}^+\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}\text{Mg}^{++}$ 等。因此牠們的熔點均高,而硬度接近石英。此等礦物之特徵在乎其氧原子數恰為鋁原子數與矽原子數之和之二倍,如

長石或正長石 <sup>(1)</sup>	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
霞石 <sup>(2)</sup>	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
白榴子石 <sup>(3)</sup>	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6$
鈉沸石 <sup>(4)</sup>	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

長石為大多數岩石中之成份,在製造搪瓷、磚瓦、玻璃時,原料中常加入適量之長石。

此等礦物中有若干種的架構是開敞的,似有迴廊通過其中,其大足以容讓游子出入運動。使水軟化的泡沸石<sup>(6)</sup>便有此種本性。含 $\text{Ca}^{++}$ 及 $\text{Fe}^{+++}$ 等游子之硬水,通過此種礦物晶粒四周時,此等正游子即進入礦物內取代個數相當的鈉游子。

架構礦物中亦有其他種類為 $\text{SiO}_4$ 四面體與 $\text{AlO}_6$ 及其他正游子

(1) feldspar or orthoclase

(2) nepheline

(3) leucite

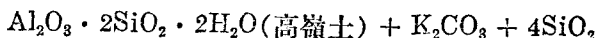
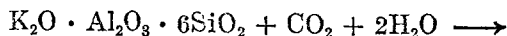
(4) natrolite

(5) zeolite

所成八面體縮合而成。

**13-5 層片礦物類** 若每個矽酸分子與隣近分子縮合三個氫氧基即可成爲層片構造。層片礦物可說是從這樣結構的  $\text{SiO}_4$  四面體，或牠們與  $\text{AlO}_4$  或  $\text{AlO}_6$  等縮合組織所導出，例如滑石<sup>(1)</sup>  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ，高嶺土<sup>(2)</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，雲母<sup>(3)</sup>  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  均有此種結構。其中的層片均爲電的中性。牠們且均彼此疏鬆地疊合以形成晶態質料。此等層片很易互相滑動。因而此等礦物質輒而易於解開，膩滑如皂，滑石與高嶺土常用來磨光金屬表面。

[高嶺土]爲長石風化之產物。其反應可以下式代表之



純粹之高嶺土應含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37%  $\text{SiO}_2$  43% 揮發物(水) 13%。若含有矽氧、氧化鐵等不純物時則爲平常之黏土，爲土壤中之主要成份。可製磚瓦。高嶺土融點甚高(1850°C)，在 1750°C 左右始行軟化，再加着牠的可塑性，所以用製各種耐火物料。因爲不純物可以減低物質之融點，故用製耐火磚之耐火土<sup>(4)</sup> 爲相當純粹之高嶺土，不過稍含鐵質，顏色帶黃，其成份應在 43~47%  $\text{SiO}_2$ ，37~39%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，12~15% 水，1~1.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，0.2~0.8%  $\text{CaO}$ ，0.4~0.7%  $\text{K}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_2\text{O}$ 。

[雲母] $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 中的鋁矽酸鹽層均荷負電，正游子存於其層片之間，使此礦物爲電的中性。正游子與負電荷層間之靜電

(1) talc

(2) kaolinite

(3) mica

(4) fire clay



力，使雲母比高嶺土及滑石為硬，硬度為2~3(Mohr度)。雲母能裂分為很薄的葉片，透明如玻璃，可彎曲如紙。能耐酸耐熱(在吹管火燄中方融化)，又為熱與電的良好絕緣體，所以在工程上的用途很大，可以用製火爐之爐門，化學工廠工作者之安全眼鏡，電機上之絕緣體。因雲母之硬度與銅幾乎相等，故廣泛用來絕緣發電機上之整流條磨耗之速率可與銅相等。

滑石為皂石<sup>(1)</sup>之主要成份，皂石耐熱，不受酸的侵蝕，用製實驗室內之水槽與桌板，又為電的絕緣體，常用作電開關板<sup>(2)</sup>。

**13-6 纖維礦物類** 纖維礦物含有很長的由矽酸根游子之四面體縮合而成鏈形的品種，此等晶體依着平行於其矽酸鹽鏈的方向，易於解開，依着截斷此鏈的方向則不容易。透輝石<sup>(3)</sup>  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ，鉀輝石<sup>(4)</sup>  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ，矽灰石<sup>(5)</sup>  $\text{CaSiO}_3$ ，斜方角閃石<sup>(6)</sup>  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ，透閃石<sup>(7)</sup>  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  及貴欖橄石<sup>(8)</sup>  $\text{Mg}_8\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，均為此類礦物，後二種都稱為石棉<sup>(9)</sup>。纖維短的這種石棉非常耐熱耐酸為良好的熱絕緣體，用來包紮蒸汽管，塞緊火爐孔隙，過濾酸類。纖維較長一種，耐熱性稍差，可以紡織成耐火布，石棉與水玻璃及其他黏滯性物質混合可以用作膠泥<sup>(10)</sup>。蛇紋石<sup>(11)</sup>  $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  亦有石棉構造。

### 13-7 矽酸鹽之應用及製造 二氧化矽， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ 等酸性氧

- |               |                  |                   |
|---------------|------------------|-------------------|
| (1) soapstone | (2) switch board | (3) diopside      |
| (4) spodumene | (5) wollastonite | (6) anthophyllite |
| (7) tremolite | (8) chryolite    | (9) asbestos      |
| (10) lute     | (11) serpentine  |                   |

化物能與  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  等鹽基性氧化物合成各種鹽類如矽酸鹽、鋁酸鹽,或混合鹽類似矽鋁酸鹽、矽硼酸鹽等。這些氧化物的熔點(除鹼金屬外)甚高,例如  $\text{SiO}_2$  為  $1670^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $2050^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaO}$  為  $2572^\circ\text{C}$ ,  $\text{MgO}$   $2800^\circ\text{C}$ 。牠們化合而成之鹽類的熔點則往往比牠們本身稍低,例如  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  為  $1540^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  為  $1600^\circ\text{C}$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  為  $2135^\circ\text{C}$ 。軟化點亦是如此。因此最耐火材料為那些較純粹的氧化物。例如鎂磚、矽磚均各含  $\text{MgO}$  及  $\text{SiO}_2$  92% 以上。不過這些氧化物的可塑性<sup>(1)</sup>往往不及牠們的鹽類,因此製造時,常需加入少量泥土作為黏合劑或加高壓力以塑形。

若干矽酸鹽、鋁酸鹽均有水化能力,能與水化合而成晶質。有許多為不穩定的,能被水分解而成新鹽類,水泥的製造與應用便是利用此種特性。

純粹的矽酸鹽、矽鋁酸鹽之溶點還是很高的。因而那些可塑性的鹽類,如高嶺土之類,是製造又耐火又堅強的磚瓦陶瓷的最佳材料。矽酸鹽或矽鋁酸鹽類的混合物,或者牠們與氧化物的混合物往往較純粹鹽類之熔點還要低些。因此欲製造熔點較低之物料如瓷釉、玻璃、搪瓷、鼓風爐內之熔滓,均需調配多種純物而成,使牠們有較低的熔點。

此外要注意的,  $\text{SiO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在液態時能完全混合。牠們的共凝成份為 95%  $\text{SiO}_2$ 、5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 共凝溫度為  $1545^\circ\text{C}$ 。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 5% 以內時,增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之份量可以減低  $\text{SiO}_2$  之熔點。超過 5% 時,增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 熔點却漸漸升高,因此在耐火磚中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成份愈

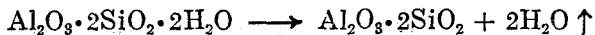
(1) plasticity

多耐久性愈大，對化學的耐蝕性亦愈大。CaO, MgO, FeO, MnO 等少量存在時，對 SiO<sub>2</sub> 的熔點可說並無多大影響。但 CaO·SiO<sub>2</sub>, 2FeO·SiO<sub>2</sub>, MnO·SiO<sub>2</sub> 等鹽類與 SiO<sub>2</sub> 在液態時是能互相融合的，故 CaO, FeO 的含量均須接近 CaO·SiO<sub>2</sub> 等鹽類時方能產生液體溶液或均勻之過冷液體(玻璃)之屬。Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 能增加 CaO 與 SiO<sub>2</sub> 間的融合性。故玻璃中必須含有這些成份。

製造矽酸鹽類或矽鋁酸鹽類物件時，SiO<sub>2</sub> 可由石英或淨砂供給，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可用高嶺土及黏土供給，CaO 可用 CaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 可用牠們的碳酸鹽供給。

含 SiO<sub>2</sub> 較多之材料如玻璃、砂磚、半砂、磚等易受鹽基性物質如 NaOH 等之侵蝕，對酸性物質抗蝕性很大。含鹽基性物質 CaO 等較多之材料如水泥鎂磚易受酸類及酸酐之侵蝕，對鹽基却有很大的抗蝕性。陶瓷磚瓦的成份介於這二極端之間，且含較多之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。故性質接近中性，對酸與鹽基均有頗大的抗蝕性。但在高溫度時，對酸類的抗蝕性不如砂磚，對鹽基的抗蝕性則不如鎂磚。

**13-8 陶瓷類** 陶瓷類主要原料為純粹或不純之高嶺土 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O。與水調和，塑成形象，待其乾燥後再加煨燒。開始時溫度頗低，乾燥時未去盡之水先行蒸發。溫度逐漸升高至 450°C 左右，結晶水亦漸放出



去水後之物件即賦有多孔性。此時各質點之結合甚鬆，性脆弱，待溫度繼續升高一部份礦物質熔化而為玻璃狀流質，在冷卻後即行膠結未經熔化者而成堅固之整體，物體之形狀縮小，孔隙漸被填塞，

此時稱為瓷化<sup>(1)</sup>。磚瓦、陶器即僅為小部份瓷化之物品，多孔性，表面粗糙。瓷器為完全瓷化之產品，光滑無孔而更堅強。瓷化溫度因各種原料而異，純粹之高嶺土瓷化(即融化)溫度約為 1850°C。含有 SiO<sub>2</sub> 或長石及其他雜質時，瓷化溫度即可減低。

(1) 磚 磚可分為[建築磚][耐火磚]二種。建築磚通常為含有細砂及細小 CaCO<sub>3</sub> 之黏土煨燒而成。因為含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 較少故成瓷溫度頗低，煨燒溫度在 1000°C 以下已夠。細砂雖減低土質的可塑性，但減低收縮扭曲裂開之趨勢。磚之紅色由於鐵質 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可達 4~8%)，藍色由於鐵質在還原狀態。磚霜係磚上發白色霜斑之謂，其原因為土中含有可溶性鹽類，當水份蒸發時鹽粉即積留於表面。

耐火磚用耐火土(成份較接近高嶺土，石英含量較多，其他雜質如 CaCO<sub>3</sub> 等較少)攪入 30~70% 之煨燒土製成，有時加入鐵礬土，以增進其耐火性。有時加入人造鋼沙碎粉，以增加磨擦性及耐壓力。如製輕磚，可加入鋸屑或藻硅土。最好耐火磚用 45% 燧土<sup>(2)</sup> 45% 煨燒土<sup>(3)</sup> 10% 黏土。能耐極強熱度，如砌鼓風爐鍊鋼爐之最熱部份。次等耐火土用 50% 黏土，20% 煨燒土，30% 燧土，應用於普通爐灶。煨燒土即已燒過之耐火土，可以減少燒時之收縮性。

耐火磚之成瓷溫度較高，故通常須燒至 1200~1500°C

(2) 陶器<sup>(4)</sup>與上釉陶器<sup>(5)</sup> [陶器]係精細的瓦器。坯多孔而能透水及空氣。剖面如泥土狀，與磚類似，不過用較純之黏土製成。[上釉陶器]是在陶器表面覆蓋一層低熔點玻璃粉末及白鉛，燧石

(1) vitrification

(2) flintclay

(3) grog

(4) pottery

(5) earthenware

重燒而成。

(3) 缸瓷器<sup>(1)</sup> [缸瓷器]屬於無孔類陶器，其質地較瓷器為粗，無瓷器之半透明性，燒時溫度亦低。主要成份為耐火土，加適量之助熔劑<sup>(2)</sup>如長石等，高溫度時孔隙即為熔融之流體填滿，故質地甚硬抵抗化學力極強。用製接受酸類或輸送酸液之容器及管子。在缸瓷器表面亦常上釉。當缸瓷器煨燒將完成時，表面灑以濕鹽即可產生一層熔化之矽鋁酸鈉，稱為鹽釉。

(4) 瓷器<sup>(3)</sup> [瓷器]為純高嶺土(25~55%)石英(22~37%)長石(22~37%)之混合物在高溫度煨燒而成，其胎為無孔之半透明體。因當煨燒時，一部熔化之矽酸鹽，充於未熔之胚架間，而成有光澤之半透明體。帶釉之瓷器須燒二次。第一次燒至 900°C 左右得多孔瓷坯，易於吸收瓷釉。瓷釉原料為含  $Al_2O_3$  之矽酸鹽玻璃，或一種鉛玻璃，先經磨細，加水調成厚漿，上於坯面，乾燥後第二次燒至 1300~1500°C 左右。瓷質能耐溫度之變化及化學作用，其抵抗機械力亦大。不透水，不導電，故可用製高壓下的電絕緣體。作電絕緣體之瓷器約含土質 53%、石英 29%、長石 18%，燒時溫度須高，約在 1450°C 以上，使其完全瓷化<sup>(4)</sup>，質地緻密，中間無氣泡，絕緣電壓愈大，燒煨溫度亦須愈高。一種硬瓷(含土質多的稱硬瓷)長石含量很低，在高溫度下有高的介電係數(平常瓷器為 4.4~6)，抵抗熱的震動性<sup>(5)</sup>很大，在 1465°C 左右煨燒而成，用製電火花塞子<sup>(6)</sup>。耐高溫度及低電壓之一種瓷器常用皂石<sup>(7)</sup>或  $MgO$  製成，無須完全瓷化。事實上因為牠們沒有完全瓷化因而更能抵抗熱之震動。

(1) stoneware      (2) flux      (3) porcelain      (4) vitrify  
(5) thermal shock      (6) spark plugs      (7) soap stone

**13-9 玻璃** 玻璃是一種過冷的矽酸鹽溶液。爲着融點不宜過高及各成份能完全熔合一塊，故除  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  外必含有若干鹼金屬氧化物。含有  $\text{Na}_2\text{O}$  的稱爲鈉玻璃，其成份接近  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  (6~8)  $\text{SiO}_2$ ，由碳酸鈉(或硫酸鈉)石灰石與純砂的混合物熔融而製成。鈉玻璃在水內的耐溶性並不很大。玻璃中的  $\text{Na}_2\text{O}$  可用  $\text{K}_2\text{O}$  代替， $\text{CaO}$  亦可用  $\text{PbO}$ 、 $\text{BaO}$  等代替。 $\text{SiO}_2$  的一部亦可用  $\text{B}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等頂代。此種混合矽酸鹽的熔融溶液，其結晶速率極爲緩滯，速冷時並無晶形折出，故硬化能成透明體。惟如久置於開始軟化之溫度，雖最佳之玻璃亦可折出晶體，失其透明性。含  $\text{Na}_2\text{O}$  在 18% 以上之玻璃在空氣中不久即失去透明。氧化鉛在玻璃中能增加玻璃之折光率適於製造光學玻璃及人造寶石。 $\text{Fe}$  在玻璃中能阻止紫外線之穿過。 $\text{Fe}$  若以低價存在即可產生綠色之矽酸鐵使玻璃微帶綠色。若用氧化劑氧化成高鐵鹽類則可成淡黃色而不顯著。至於硬度，鉀玻璃較鈉玻璃爲硬，鉛玻璃較鈣玻璃爲軟。含矽較多之玻璃亦較硬。熔化之玻璃急冷之，則其硬度、抗張力，耐壓力等均增大，鋼玻璃即用此原理製成，不過脆性同時並增。鈉玻璃之膨脹係數大，但  $\text{B}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能減低玻璃之膨脹係數，增加玻璃在溫度驟變時之抵抗力，並增加玻璃之韌性。普通鈉玻璃於  $400^\circ\text{C}$  時即開始變軟可以流動。鈣玻璃雖在高溫時易於流動，然其軟化期較多鈉者爲短，稍冷即硬化，故適於手工製造而不宜機器製造。

冷水與玻璃之作用甚微，然接觸過久，能溶解少量之鹼金屬化合物，溫度較高時其作用亦愈顯著。過熱之水(如在高壓鍋中)，侵蝕性更大，故鍋爐之水準管須以耐熱耐蝕而堅固之玻璃爲之。含鹼性之水，對於玻璃之侵蝕性較純水爲烈，鈣質玻璃抵抗藥品及機械

力較強，但少量硼存在時更能抵抗水之侵蝕。

由上述可知玻璃可因各種成份之變換、熱處理之不同，而賦有不同之性質。其種類與複雜性正如金屬類之合金相似，對於工程上最有用途的為耐熱玻璃如 Jena 及 Pyrex 二種是很有名的。牠們均含有 12% 左右之  $B_2O_3$ ，2~5% 之  $Al_2O_3$ ，CaO 含量很小。這種硼矽酸鈉玻璃不僅可以耐受溫度之突變，並且極端堅強，又耐酸之侵蝕。牠們可以用製水準管、玻璃磚、絕緣體、強酸的輸送管、化學儀器及廚房用具。另一種耐熱玻璃為  $ZrO_2$  代替一部份  $SiO_2$  而成。

[玻璃纖維]<sup>(1)</sup> 玻璃絲是熔化玻璃從鉑合金製成的紡紗器小孔中噴射出來製成，可以比蠶絲還要細二倍，有很大的強度與彎曲性。常編織成帶來包裹馬達及發電機之電動子<sup>(2)</sup>，包紮後之電動子浸以電木清漆<sup>(3)</sup>，受熱至相當溫度。使清漆硬化後即可形成一層極佳之電絕緣膜，不透水又能忍受高溫度而不損壞。如此可使馬達減少體積與重量，而能在較高溫度下安全工作。

玻璃絲亦用於飛機及房屋牆壁內充當熱的絕緣體。與塑造體<sup>(4)</sup> 連合時可為飛機骨架及機翼最理想之包覆物。

**13-10 搪瓷** 搪瓷為一種易熔化之不透明玻璃，緊附於金屬器皿而成。搪磁須均勻熔化於金屬表面，故玻璃質之熔點須較金屬之軟化點為低。鈉鈣玻璃鉀鈣玻璃，或二種之混合玻璃，或與矽酸鉛之混合物均可應用，不過常須加入  $SnO_2$  及骨灰等乳白劑，使玻璃質成不透明。優良之搪瓷玻璃質須能緊附在金屬表面並且膨脹係數應與底面之金屬相同。實際上所配製之搪瓷其膨脹係數較底

(1) fiber glass (2) armature (3) Bakelite varnish (4) plastics

面金屬略低，庶冷卻之後磁層僅微受壓緊。搪瓷通常分二次上在金屬表面。底層磁質熔點應高，上磁時僅半熔化，質地粗糙不平，當金屬膨脹之際不易剝落，原料為燧石<sup>(1)</sup>，或石英長石，氧化鉛（可使熔化點降低）及助熔劑硼砂（能熔解鐵皮上之鐵銹）。使與鐵附合緊密，可加少量之硫酸鎂。表層磁質應易熔化與流動，能勻舖於底層之上。原料為碎玻璃或碎磁，硼砂氧化錫，硝酸鈉及若干鉛粉與燧石。上磁方法係將磁質研細，浮於水中，使牠均勻流動舖於金屬面上，烘乾，燒成。搪磁器皿、水管、水槽應用於食物、藥物發酵等工業，可避免極微量之金屬攙帶其間。

**13-11 水泥** 除鋼鐵以外，水泥為最重要之建築材料。普通水泥即波特蘭水泥<sup>(2)</sup>為一種含 CaO 很多之鹽基性矽鋁酸鹽。水泥可說是約略相等克分子數的  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  及  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的混合物（尚含有少量  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）。因而 CaO 的克分子數與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{SiO}_2$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的分子數的和之比例亦在 2~3 左右。  $\text{SiO}_2$  分子數與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子數之比例亦在 2 左右。其中  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  是穩定的成份。不過能水化而成結晶， $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  與  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  都是不穩定的，遇水則可分解為  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。分解速率以  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  為較快。

水泥與水混合後首先有下列作用



生成之水化物初為膠體，黏合周圍未作用之質粒形成硬塊，此為水泥的初期硬化作用，約需 2~4 小時。若有游離 CaO 存在亦於此

(1) flint

(2) Portland cement



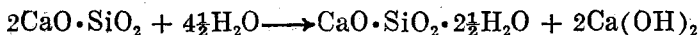
## 期水化



其次起作用之化合物為  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。水解作用在 24 小時內開始，普通在 7 天內完成，水泥之強度亦漸增加



在第 7 天至 28 天內無定形之鋁酸鈣膠體，漸漸結晶。同時  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  亦水解，強度增高至最大點。



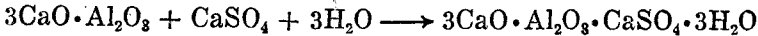
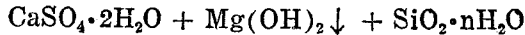
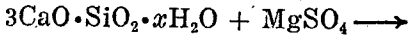
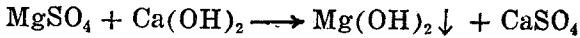
上述各反應產生之  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，亦有一部份可與  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  化合成  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。由於各個反應中，均需用水份，故水泥共能吸收 13~15% 水。

為防止初期硬化過速不適於應用，時常在水泥內加入 2~3%  $\text{CaSO}_4$ ，使有一部份  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  變為  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ，此物水化成  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  之速率較慢。並且電解質  $\text{CaSO}_4$  對  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  之膠體質點凝聚可有若干限制作用，而減低初期硬化之速率。

水泥可用灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 與黏土煨燒製成。灰石供給  $\text{CaO}$ 。適當比例之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SiO}_2$  來自黏土。為要這些固體間產生作用牠們必須非常細碎(應該有 80% 穿過 200 篩孔)混合均勻。煨燒溫度亦須甚高約至半熔狀態 ( $1200^\circ\text{C}$  左右)。燒成產物需重研細如前程度，因為應用時水化水解等作用，亦只發生在固體表面。煨燒溫度對水泥之品質大有影響，溫度過低作用不完全， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等物沒有全部形成，影響水泥硬化後之強度。溫度過高則熔成硬塊，雖經研碎後，對水的作用仍大減弱，如此亦減低水泥之強度。原料

成份的影響亦很重要。MgO (最多為 5%) 的矽酸鹽類水化極慢，過多時則減低水泥之強度，故 MgO 是不能代替 CaO 的。少量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以減低煨燒時溫度，對水泥之品質並無害處。

**13-12 水泥之侵蝕與防止** 水泥不易受平常淡水的侵蝕。但在海水中因為 MgSO<sub>4</sub> 的存在常可引致嚴重的蝕裂。因為 MgSO<sub>4</sub> 可與水泥中之 Ca(OH)<sub>2</sub> 及矽酸三鈣產生下面作用。



這些產物的形成均使體積膨脹因而引致龜裂。在水線上的水泥這種侵蝕尤為嚴重，因為水因表面張力上升水面以上，旋又蒸發而去，剩下鹽類留於水泥中的緣故。水泥與含硫酸鹽或石膏甚富之土壤接觸時亦因 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O 等之形成而產生蝕裂。在此種情形可以改用鋁質水泥<sup>(1)</sup>或者在水泥中預加少量 BaCl<sub>2</sub> 用來消除外來之 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。暫時的表面保護可以在乾燥水泥表面塗敷水玻璃、氟矽酸鋅、瀝青或者氯化橡膠等物。欲抵抗高壓力下水之透入時，可以用噴射法在水泥表面加蓋一層金屬鋅或鉛。

水泥硬化時放出相當的熱量，在巨大硬塊內部有時溫度可以升高 40°C。在以後冷卻期間的收縮常可引起龜裂。因此在製造巨塊水泥製品時常由小塊併合而成或者用特別冷卻裝置，或改用低熱水泥(如普澤蘭水泥<sup>(2)</sup>)。

(1) aluminous cement

(2) Pozzolan cement

**13-13 混凝土<sup>(1)</sup>** 純粹水泥在空氣中雖能硬化，但水份蒸發後體積縮小，有時不免裂罅，且含若干孔隙，硬度亦差，經久易因風化作用而碎散。因此水泥常攙入沙粒碎石而後使用。砂、石、為堅硬無孔之物料，而水泥為黏結劑，如此的混合物稱為混凝土<sup>(2)</sup>。這樣不僅可以節省較貴的水泥份量並可使產物更為堅強。水泥與砂與碎石的比例可按情形而不同，普通為 1:2:3 或 2:3:5，要使砂粒填入碎石孔隙而水泥均勻分佈在沙石之間。調配時水的份量非常重要，加入的水量遠多於實際化合時所需的水份。普通 94 lb. 水泥需水 5.5 加侖左右。因為欲使水泥在應用時有相當的可塑性，非有適當水份的調和不可。但水份過多時沙石容易沉積而不能在周圍黏有水泥，且乾燥後收縮過多。

混凝土之抗張力不及抗壓力。因此在受張力之處，須用鋼筋水泥，混凝土之膨脹係數與鋼相同，故牠們之間並無脫離之虞。

**13-14 特種水泥** [速硬水泥]<sup>(3)</sup> 硬化甚速(2-6 小時)，24 小時後耐壓力比平常水泥大 2.5 倍。水泥初期硬化是由於鋁酸三鈣之水化，矽酸三鈣之水解，故速硬水泥內之  $\text{CaO}$  成份必須維持最大限度(亦即減低矽酸二鈣成份)。水泥質點愈細，硬化愈速，故速硬水泥之粒點較平常水泥為更細小。

[高鋁水泥]<sup>(4)</sup> 高鋁水泥為石灰石與鐵礬土<sup>(5)</sup> ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 煨燒而成。燒後成份主要為  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  與  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 。加水後

(1) concrete

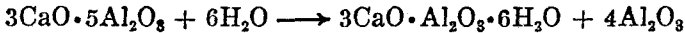
(2) concrete

(3) rapid-hardening cement

(4) high-alumina cement

(5) bauxite

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  水化而成膠體，黏合由  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  水解產生之結晶而成硬塊。



水化與水解而成之產物比較不受鹽水及  $\text{MgSO}_4$  等之分解，故耐蝕性較大。

[普澤蘭水泥]<sup>(1)</sup> 水泥中之游離石灰(水泥水解後產物)並不增強水泥之強度。若活潑性之含矽物質如火山灰，鼓風爐之礦滓等加入時，水解產生之石灰即可與彼等化合成不溶性之矽酸鈣，如此可以增高水泥之強度。用普澤蘭水泥製混凝土，新混合時有比平常水泥較大的可塑性，並且牠們的水化熱較低，更能耐硫酸鹽水的侵蝕。

### 習 題 十 三

1. (a) 試比較並說明酸類或酸性物質對水泥、陶瓷、玻璃之侵蝕性。  
(b) 鹼類或鹼性物質對水泥、陶瓷、玻璃之侵蝕性。
2. 欲增高耐火磚之熔點，須增高什麼成份？
3. 耐熱玻璃之成份與平常玻璃有何不同？
4. 光學玻璃之成份與平常玻璃有何不同？
5. 水泥之硬化作用怎樣？欲增加硬化速度有何辦法？
6. 鎂磚、矽磚、鋁土磚( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，性質有何不同？
7. 電絕緣用之瓷器可用陶器代替否？
8. 石棉爲何是纖維結構？而雲母爲何是片狀結構？
9. 假若工程設計上創造一種方便的爐子，很易得到  $2000^\circ\text{C}$  之高溫，則以後佳良的透明材料不是玻璃而是那些？
10. 寫出可約略代表下列各物成份之分子式：  
(a) 高嶺土                      (b) 平常鈉玻璃                      (c) 水泥

(1) Pozzolan cement

## 第十四章

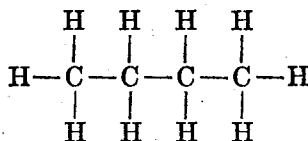
# 有機化學

14-1 有機化合物 有機化學為碳化合物之化學，迄今已知的有機化合物為數已達五十萬左右。其中無數均與工程有關，例如石油、橡膠等初雖為天然產物，但經過有機化學之研究與進展，現在均可人工合成，並且對牠們的性質明確後，應用方面更臻完美。碳化合物之種類及變化如此廣泛，因此不斷創造着新的物質充任新的工程材料，例如塑料絕緣體、潤滑油、腐蝕阻止劑、防氧化劑及去污劑等均屬此範疇。

碳化合物之衆多與複雜，實由於碳原子可有四個合價鍵，碳原子與碳原子或與氫原子間形成相當穩定之化學鍵，因而可使分子綿延成各種鏈狀或環狀之碳氫化合物；鏈狀或環狀化合物中之某部且可包含各種不同之原子團即所謂基<sup>(1)</sup>如  $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{CHO}$ ……等，結果使化合物構造更趨複雜，種類更為衆多。按照結構與基的不同有機化合物可作如下分類：

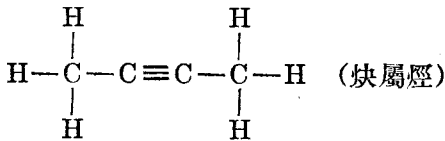
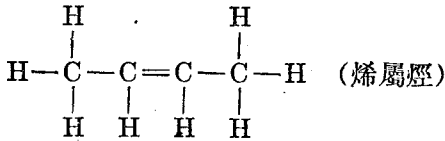
### 1. 烴類(碳氫化合物)

#### (a) 烷屬烴如

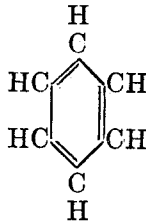


(1) radical

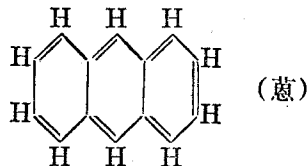
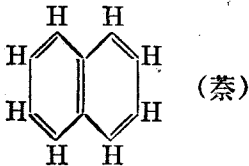
(b) 未飽和烴如



(c) 芳烴類如



(d) 多核芳烴類如



2. 醇類 含  $-\text{OH}$  基(羥基)如  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (乙醇)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$   
(芳醇類)

3. 醚類 含  $-\text{OC}_m\text{H}_n$  如  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (乙醚)

4. 鹵代烴類 含  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  等, 如  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (鹵代烷類)  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (鹵代芳烴類)

5. 胺類 含  $-\text{NH}_2$ (胺基), 如  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

6. 醛類及酮類 含  $\text{>C=O}$  (羰基), 如  $\text{CH}_3\text{CHO}$   $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

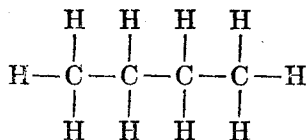
7. 有機酸類 含  $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$  (羧基), 如  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

8. 脂類 含  $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OR} \end{matrix}$  如  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{烴基}$ )

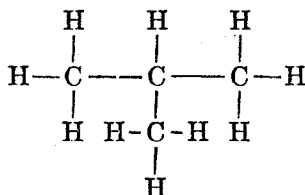
上述分類,並非完全,尚有許多化合物,如雜環型化合物,環型烴等均未列舉。並且許多高級化合物及天然產物常包含幾個或幾種不同之基。例如蛋白質即為含有胺基及羧基之化合物,醣類即含有氫氧基與羰基。今將與工程化學上較有關係之化合物簡述於下面各節。

**14-2 烴類<sup>(1)</sup>** 烷屬烴<sup>(2)</sup>通式為  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , 為飽和的烴類,化學反應性不強,不易受酸、鹼的侵蝕,不過易與鹵素(如  $\text{Cl}_2$ )作用產生鹵代烴。受高熱時會分解而成不飽和烴與氫。天然燃氣之主要成分為甲烷  $\text{CH}_4$  即烷屬烴中之最簡單者。天然石油即為各種大小分子烷屬烴之混合物。利用各成份沸點之不同,可用分餾法,分成石油醚( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ — $\text{C}_7\text{H}_{16}$ )、汽油( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ — $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ )、燈油( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ )、潤滑油及半固體或固體之石蠟、瀝青等物。同一分子式之烷烴如丁烷  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 亦可有[直鏈]<sup>(3)</sup>及[支鏈]<sup>(4)</sup>之不同構造,稱為同分異構<sup>(5)</sup>現象。丁烷即有正丁烷<sup>(6)</sup>及異丁烷<sup>(7)</sup>二種[異構物]<sup>(8)</sup>。

- |                    |                     |                    |
|--------------------|---------------------|--------------------|
| (1) hydrocarbons   | (2) paraffin series | (3) straight chain |
| (4) branched chain | (5) isomerism       | (6) normal butane  |
| (7) isobutane      | (8) isomers         |                    |



(正丁烷)



(異丁烷)

汽油中支鏈化合物成份愈多，減震性愈佳，第四章中已經述及。

**14-3 潤滑油<sup>(1)</sup>** 潤滑油在工程上之重要性不言而喻。每消耗 30 加侖之馬達燃油即須供給 1 加侖之潤滑油。自石油中分出之潤滑油不僅價格便宜，且因烷屬烴的化學不活躍性，比較不易分解、氧化產生碳渣及腐蝕機件，故應用比動植物油脂為廣。雖然後者的油性<sup>(2)</sup>（即潤滑性）較礦物潤滑油稍佳，但因價格貴，與潮濕空氣及水質接觸易有水解傾向，亦易氧化變厚，在受熱場所易成碳渣。

優良之潤滑油必須有足夠之黏度<sup>(3)</sup>，以免被受壓力之金屬潤滑面所擠出，但黏度過大則增加消耗馬力，故在各種不同機件中應用不同黏度之潤滑油。礦物潤滑油為非極性化合物，緊附金屬表面之能力常較動植物油脂為差，此亦為油性較遜之一原因。但可加入少量高分子量之極性有機化合物如油脂等改進之。黏度隨溫度之升高而減低，減低少的稱為[黏度指數]<sup>(4)</sup>高。採用潤滑油應盡可能要有高的黏度指數。[傾點]<sup>(5)</sup>為油在標準容器內用標準速率冷卻至停止流動時之溫度。[霧點]<sup>(6)</sup>為油在標準化試驗時由於石臘析

(1) lubricating oils

(2) oiliness

(3) viscosity

(4) viscosity index

(5) pour point

(6) cloud point



出發生混濁時之溫度(粗製潤滑油常有石臘溶解其中,精製後,石臘已大部份除去)。各種場合應用之潤滑油,其傾點與霧點當有一定之限制規格。此外潤滑油之酸值與鹼值對金屬之腐蝕有直接之關係。氧化性與穩定性則有關於碳渣之形成,醇類酸類及脂類之產生。潤滑油之氧化作用常因鐵及銅等金屬粉屑包含其中充任觸媒而促進,應用時維持油類之清潔實屬重要。礦物潤滑油之性質均可藉加入其他物質改進之(詳見下面各節)。礦物潤滑油為石油中沸點超過  $350^{\circ}\text{C}$  之部份,在真空中(壓力少於 40 托)用蒸汽蒸餾而得。用石腦油<sup>(1)</sup>稀釋後冷卻,讓溶於其中之石臘分出,用漂土濾去。蒸去石腦油後即為粗製潤滑油,其中之雜質及少量臘質再用酸處理法或溶劑精製法除去,即得精製潤滑油。

過去用過之潤滑油,因含雜質過多不能再用即行拋棄。實際上,若加適當處理,亦可再生重用。處理前當先分析油中雜質之成份,如帶入油中之塵土灰份、殘碳、金屬雜質、受熱分解而生之不飽和化合物及經氧化而生之氧化物及有機酸。根據具體情況決定方法、步驟、加熱溫度及須加入白土之份量。多量固體雜質可用離心機離去,或可用白土吸附脫色、脫硫、脫膠作用除去一部份雜質。若油內含有大量氧化物及有機酸則可將廢油加熱  $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ ,然後加入  $5\sim 6\%$  濃度之氫氧化鈉液處理,再用水洗滌,白土過濾之。若含不飽和成份則可用硫酸洗滌法除去。

在重壓及慢速之機件,常用潤滑脂<sup>(2)</sup>,即潤滑油與各種肥皂(鈣皂,鈉皂,鉛皂)水液之混合物。石墨、水及油之膠體溶液(用單寧<sup>(3)</sup>或肥皂為保護膠)常用作車床、鑽孔機<sup>(4)</sup>等機械之潤滑劑。

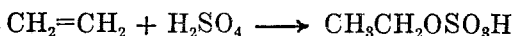
(1) naphtha

(2) lubricating grease

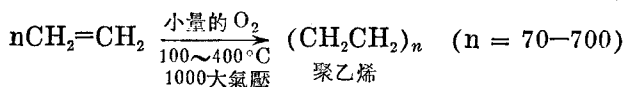
(3) tannin

(4) drilling

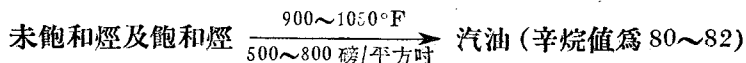
**14-4 未飽和烴類** 未飽和烴類可分為[烯屬烴]<sup>(1)</sup>，例如乙炔  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，及[炔屬烴]<sup>(2)</sup>例如乙炔  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 。未飽和烴之化學性頗為活潑，能與酸類、鹵素等發生加合反應<sup>(3)</sup>。



此為用冷硫酸(80%)處理粗製汽油，除去未飽和烴之原理。因烷屬烴、芳烴、瀝青烴等均較穩定，不與冷硫酸(80%)作用。未飽和烴經硫酸作用後可成醇類、酯類，或聚合而成焦油除去。將硫酸液層分開後，汽油再用 NaOH 液及水洗滌後重行蒸餾即可。未飽和烴之另一特性即易起聚合作用<sup>(4)</sup>例如



這項產品係韌性固體，在  $118^\circ\text{C}$  熔解，用作絕緣體有種種可貴的性質，最近在雷達<sup>(5)</sup>上大見重用。現在由不飽和烴聚合而成之一種分子量高而穩固之化合物，稱為“Exanol”，僅需 0.5% 份量成膠體狀態散佈潤滑油內可使油之黏度指數升高一倍。利用烯屬烴之聚合作用亦可產生合成汽油與合成潤滑油。



若用觸媒時，溫度可低至  $300^\circ\text{F}$ 。合成汽油之支鏈化合物成份甚高，若經氫化後可得抗震性極高之超等汽油<sup>(6)</sup>。熱裂汽油比直餾汽油不穩定易成膠體，事實上亦由於含有較多之不飽和烴的緣故，所以更需用酸處理除去之。

(1) olefin series

(2) acetylenic hydrocarbons

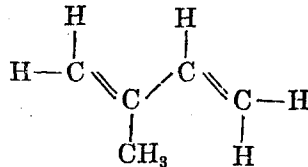
(3) addition reaction

(4) polymerization

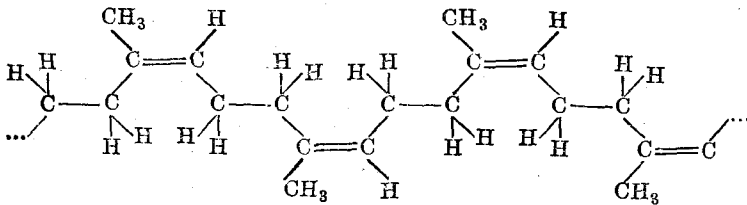
(5) radar

(6) super gasoline

14-5 橡膠<sup>(1)</sup> 橡膠是一種未飽和烴，異戊二烯<sup>(2)</sup>  $C_5H_8$  聚合而成之長鏈分子化合物， $(C_5H_8)_n$   $n = 200 \sim 4000$



由巴西橡樹<sup>(3)</sup>的漿汁中取得。



橡膠的特性，乃由此等長分子的集團，彼此雜亂地交織着而來。尋常未和硫的<sup>(4)</sup>橡膠，有黏性，因其分子有彼此相互牽引的傾向，是以橡膠的部份會黏着於其所接觸的任何質料。生橡膠在熱天時軟而有黏性，在冷天却硬結如鐵皮，並因含有多量太活潑的雙鍵，放置稍久即變質，脆弱而喪失彈性。現在已知這些缺點得藉和硫<sup>(5)</sup>的過程，即將橡膠與硫共熱而消除。硫分子 $(S_8)$ 在此過程中，會裂開而與橡膠分子的雙鍵結合，形成從甲橡膠分子至乙橡膠分子的硫鍵之橋。此等硫橋結合橡膠分子的集團，成爲一個大的架構，擴布至橡膠的全部樣品。用小量的硫來和硫，造成軟產品用製橡膠輪胎等物品。若和入多量的硫，則可製出格外硬的質料，稱做硬橡膠<sup>(6)</sup>。橡膠製品又可因各種不同物質之加入而改變其性質。例

(1) rubber

(2) isoprene

(3) Hevea brasiliensis

(4) unvulcanized

(5) vulcanization

(6) vulcanite

如加入碳黑、氧化鋅、碳酸鎂等填料<sup>(1)</sup>可增加牠的抗拉強度與耐磨性，加入少量硒時，會減少因重複拉伸彎曲而起之裂開趨勢。加入少量之石臘時<sup>(2)</sup>，可減少在陽光下之變壞性。又可加入少量氧化阻止劑，防止在空氣中之氧化。

製造輪胎或類似的橡膠物件時，先將生橡膠在溫熱的輥筒間軋磨過。這項過程製出了受範性的質塊，其中再和入硫及氧化鋅、碳黑等物。然後將此混合物置於模型中熱至  $100\sim 150^{\circ}\text{C}$  的溫度，於是發生和硫作用。作用中可加入少量加速劑<sup>(3)</sup>（有的是有機氮化合物如  $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  之衍生物等，有些是有機硫化物）得大大減短“矯正”<sup>(4)</sup>的時間。生橡膠在磨中能碎裂為受範性的質塊，後來在模型中受熱，又能凝成堅固的物形，為一重要的性質，藉此可使橡膠物品作種種形象之製造。

**14-6 合成橡膠** 天然橡膠之性質與構造既經明確，其他性質構造相仿的人造橡膠亦可用各種未飽和烴類簡單化合物合成之。原料可用丁二烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，苯乙烯<sup>(5)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ ，或異戊二烯  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ，2-氯丁二烯  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  等物。

聚合時可由同一種的小分子所構成，稱為聚合物<sup>(6)</sup>，亦可由二種或多種不同種類的小分子聚合而成，產物稱為協聚合物<sup>(7)</sup>。

丁二烯與苯乙烯的協聚合<sup>(8)</sup>如下：先靠少許肥皂狀物質所謂乳

(1) fillers

(2) paraffin

(3) accelerators

(4) cure

(5) styrene

(6) polymer

(7) copolymer

(8) copolymerization

化劑<sup>(1)</sup>的幫助，製出此二烯在水中的乳濁液，再加觸媒如過氧化物等，將全體於壓力下加熱，以防止揮發性的丁二烯逸散。如此便形成人造橡漿。於是再用汽蒸餾<sup>(2)</sup>除去未經聚合的脛。然後與酸共熱，使橡膠自膠體溶液中凝析而出。分離後乾燥成薄片質料。以後和硫處理與天然橡膠相同。

異戊二烯或丁二烯均可自我聚成人造橡膠。氯丁二烯聚合為橡膠質時，比丁二烯或異戊二烯的聚合更為迅速；在室溫時，其聚合不消片刻即可完成。若將產品在微高於 100°C 的溫度暫熱片刻，則聚合再進一步，產生具有和硫橡膠諸性質的質料。

合成橡膠比天然橡膠通常有較高的耐磨性，對於各種溶劑（如油類汽油等）及其他化學藥品有較大的抵抗性，所以儘管價值較高，仍有廣泛的工業用途。但牠們的彈力及黏附性往往較天然橡膠為遜。在低溫度下彈性之保持及加工塑造之容易亦不及天然橡膠。

**14-7 芳烴** 苯<sup>(3)</sup>是一種重要的烴，其式為  $C_6H_6$ 。牠是揮發性液體（沸點 80°C）其臭芳香，苯及苯的衍生物如甲苯<sup>(4)</sup>  $C_6H_5CH_3$ ，二甲苯<sup>(5)</sup>  $C_6H_4(CH_3)_2$ ，統稱做芳烴<sup>(6)</sup>。煤焦油<sup>(7)</sup>及石油中均富含芳烴族化合物。芳烴族化合物的構造式中雖含有雙鍵構造，但較上面所說之未飽和烴類遠為穩定。不過在適當條件下亦可與鹵素、濃硝酸、濃硫酸等作用產生鹵化芳烴、硝基苯烴、芳磺酸等類化合物。如

(1) emulsifying agent

(2) steam distillation

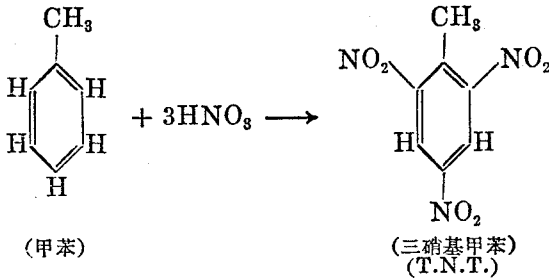
(3) benzene

(4) toluene

(5) xylene

(6) aromatic hydrocarbons

(7) coal tar



苯及其衍生物為製造炸藥如三硝基甲苯、藥物、染料、香料、塑料、顯影劑等之原料，亦為重要之溶劑，例如苯在汽車輪胎及橡膠織物製造上用作橡膠的溶劑。

多核芳香烴如萘<sup>(1)</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  為有特臭之固態質，為去蛾丸<sup>(2)</sup>（俗稱洋樟腦丸）的成份，並用於染料及其他有機化合物的製造。蒽<sup>(3)</sup>  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  與菲<sup>(4)</sup> 用於染料之製造。

松節油為松樹所產烴類的混合物，其主要的烴為烯蒎<sup>(5)</sup>  $(\text{C}_5\text{H}_8)_2$ 。係割取活樹之汁而獲得。用汽蒸餾而精製之。殘渣為松香，松香為不純之松香酸<sup>(6)</sup>  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ ，用於油漆、肥皂、造紙等工業。松節油用作油漆之溶媒。

**14-8 醇類及醚類** 所謂醇<sup>(7)</sup>是烴類的衍生物，含有一個或數個羟基（-OH）的化合物。例如甲醇<sup>(8)</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  為重要之溶媒（油漆中）。乙醇，俗稱酒精  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  可用作馬達燃料，熱值較汽油稍差（12800 英熱單位/磅）。乙醇又為製造無烟火藥時之溶媒及許多

(1) naphthalene

(2) moth balls

(3) anthracene

(4) phenanthrene

(5) pinene

(6) abietic acid

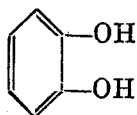
(7) alcohol

(8) methyl alcohol

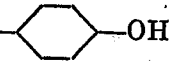
有機化合物之原料。乙二醇<sup>(1)</sup>  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ ，用作溶媒及汽車散熱器中的防凍劑。丙三醇<sup>(2)</sup> 又名甘油  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 。與氧化鉛 (PbO) 粉末研磨均勻後，用作膠合劑能夠硬化黏合金屬與金屬或金屬與玻璃。油脂即為各種有機酸與甘油之化合物。

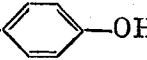
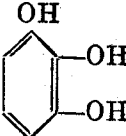
芳烴圓上的氫為羥基所取代而成的化合物，總稱做酚類<sup>(3)</sup>，例如苯酚<sup>(4)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  俗稱石炭酸<sup>(5)</sup>與甲酚<sup>(6)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{OH})$  為重要之殺菌劑及消毒劑。用來浸滲木材，作為防止腐蝕及保護蟲蝕。

酚類及胺基酚以其易被氧化，故常用於油類中防止油類之被空氣氧化而成膠狀物質 (即充任氧化防止劑)。例如僅需加入鄰苯二



酚 0.025% 於汽油中，即可阻止汽油於十八個月內無

成膠現象。若用苯甲基對氨基酚， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$ ——OH，則需 0.001%~0.003% 已夠。此等氧化阻止劑亦應用於潤滑油及

橡膠中。對一苯二酚  $\text{HO}$ ——OH 及焦沒食子酚 

之還原力更強，可用作顯影劑。

醚類<sup>(7)</sup> 是由醇類縮水而製得的化合物，如二乙醚<sup>(8)</sup>  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  用作全身麻醉劑及溶媒。

硫醇類<sup>(9)</sup> 之構造與醇類相同，含有一-SH 基，如  $\text{CH}_3\text{SH}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

(1) diethylene glycol

(2) glycerol

(3) phenols

(4) phenol

(5) carboric acid

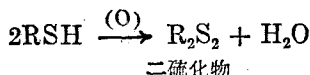
(6) cresol

(7) ethers

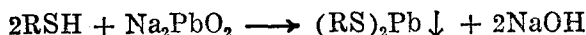
(8) diethyl ether

(9) mercaptans

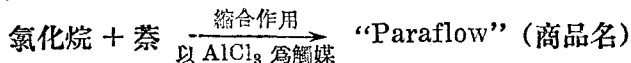
均有惡臭。若干汽油有不愉快氣味，即因牠們存在的緣故。汽油中含有少量硫醇時可用濃硫酸處理，利用濃硫酸之氧化作用除去之，含硫頗多時更可利用較強之氧化劑如次亞氯酸鈉<sup>(1)</sup>。



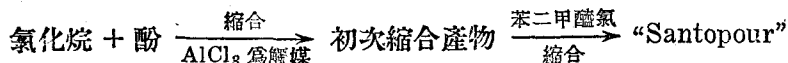
二硫化物  $\text{R}_2\text{S}_2$  溶於汽油，但較有不愉快氣味。有時亦可加入  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  使產生不溶解之硫醇鉛<sup>(2)</sup>而除去



**14-9 鹵代烴類** 凡醇類的羟基被鹵素原子所取代而成的化合物，即為鹵代烴類，例如用作冷却劑之氯乙烷  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ，麻醉劑之氯仿  $\text{CHCl}_3$ ，用作溶媒及滅火機之四氯化碳  $\text{CCl}_4$ 。少量氯化乙炔<sup>(3)</sup>  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  或溴化乙炔  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  常與止震劑四乙鉛  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  同時加入汽油中，使產生之鉛成揮發性之氯化鉛或溴化鉛排洩於汽缸外面，藉此避免金屬鉛末積滯汽缸或火花塞上。鹵代烴類化學性亦頗活潑，常用來合成各種有機化合物。例如潤滑油之傾點降低劑<sup>(4)</sup>常用氯化烷與萘或酚合成。



馬達油中加 1% “Paraflow” 可使傾點從  $+30^\circ\text{F}$  降低到  $-10^\circ\text{F}$ 。



加 0.16% “Santopour” 於油內，可使油的傾點從  $+20^\circ\text{F}$  降低到  $-15^\circ\text{F}$

(1) sodium hypochlorite

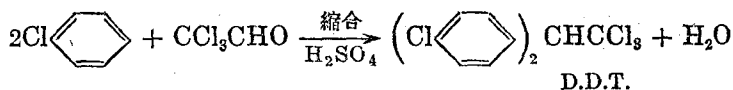
(2) lead mercaptide

(3) ethylene dichloride

(4) pour-point depressants



殺蟲劑 D.D.T. 亦為氯苯<sup>(1)</sup>與三氯乙醛  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  縮合而成之氯化氫化合物。



**14-10 胺類** 胺類<sup>(2)</sup>為氨 ( $\text{NH}_3$ ) 的衍生物，係種種有機基取代氨中的一個或多個氫原子時所得。幾乎全部胺類都有不快之臭氣。胺類化合物常用作油類的氧化阻止劑。如苯二胺<sup>(3)</sup>，三戊烷基胺<sup>(4)</sup> ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ )<sub>3</sub>N 等。後者僅需 0.004% 即可阻止汽油因貯藏而變色。許多胺類均呈微鹼性能與鹽酸等化合成鹽類如  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  等，這些鹽類能防止金屬在酸性溶液中的腐蝕作用，應用甚大（參見第八章）。

**14-11 醛類與酮類** 醛類<sup>(5)</sup>中含有一  $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  基，酮類<sup>(6)</sup>中含

有 羰基<sup>(7)</sup>  $\text{>C=O}$ ，醛類可從醇類經緩和氧化而產生。牠本身繼續氧化時則可成為酸類。例如甲醛可由甲醇氧化而得。

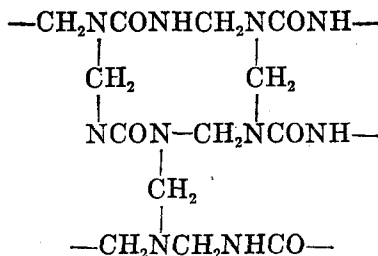


甲醛<sup>(8)</sup>  $\text{HCHO}$  用作防腐劑並供其他有機化合物的製造及人造樹脂的製造原料。丙酮<sup>(9)</sup> ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CO 為常見的酮，是硝化纖維素<sup>(10)</sup>的良好溶媒。

- |                     |                  |                       |
|---------------------|------------------|-----------------------|
| (1) Chloro-benzene  | (2) amines       | (3) phenylene diamine |
| (4) triamylamine    | (5) aldehydes    | (6) ketones           |
| (7) carbonyl group  | (8) formaldehyde | (9) acetone           |
| (10) nitrocellulose |                  |                       |



不易溶於各種溶劑又不易熔解。



此種塑料常為透明體，可以着色，且具有高的抗張強度，不易擦損，如用棉絨或純木漿作填料則可製無線電匣、鐘殼、傘柄、瓶蓋等物。

**14-12 塑料<sup>(1)</sup>** 有機塑料為各種小分子的化合物經縮合或聚合反應而成大分子並有交叉鏈合<sup>(2)</sup>構造之化合物，可藉熱與壓力製成各種形象之物品，性質可隨各種原料而不同。其共通之特性為比重低，對溶劑之抵抗性，及有低的導熱導電性，並且在稍高於水的沸點溫度（125°~200°C），牠們全有受範可塑的性質，只要將熱的受範物壓入模型中（普通用 4 噸/吋<sup>2</sup> 的壓力），然後冷卻，取出後即成製品。有幾種塑料再加熱時往往會重行軟化。這些統稱為熱範性塑料<sup>(3)</sup>。還有幾種一經固定即不會再熔（即行分解），這些統稱為熱固性塑料<sup>(4)</sup>。茲將一些常見的塑料列舉如下：

(1) 熱範性塑料類

1. 纖維性乙酸脂<sup>(5)</sup> 是將原為大分子結構之纖維素與乙酐作用

(1) plastics

(2) cross links

(3) thermoplastics

(4) thermosetting, plastics

(5) cellulose acetate

而成，分子式為  $[C_{12}H_{14}O_4(OCOCH_3)_6]_n$ 。為塑料中有大強度、硬度及耐水透性之一種，不會缺齒，不會腐蝕，用製安全玻璃、駕駛輪、槍柄、電影底片、玩具等物。

2. 乙烯型塑料類<sup>(1)</sup>，由上面所述之未飽和烴類或衍生物聚合而成。

(a) 聚乙烯<sup>(2)</sup> (見 14-4)

(b) 聚苯乙烯<sup>(3)</sup> 由苯乙烯  $C_6H_5CH=CH$  聚合而成，耐酸耐鹼可製碗碟等物。

(c) 聚乙烯基化合物<sup>(4)</sup> 由氯乙烯  $CH_2=CHCl$  乙烯醇  $CH_2=CHOH$ ，乙酸乙烯酯<sup>(5)</sup>等合成。此類塑料黏着性、抗震性甚高，可以用來連接金屬板代替銲接。又可塗覆金屬、紙張表面作為防水保護膜。上有此類塑質膜層之鋼板可以切割、穿孔而無損膜層，並且當溫度濕度變化時，亦不發生扭捲縮彎等變形。用於噴漆時可為電線塗上一層絕緣體。不加柔韌劑<sup>(6)</sup>單獨塑成時，可較一切熱範性塑料為硬，用製水槽、箱子、杯等物。加入相等柔韌劑後可製耐水耐油耐酸之電絕緣體。

由二氯乙烯<sup>(7)</sup>  $CH_2=CCl_2$  聚合而成之塑料更可耐濃酸及濃鹼 (除  $NH_4OH$  外) 且有高韌度與彎曲性，可以代替橡膠及銅等製造管子。

(d) 聚丙烯酸脂類<sup>(8)</sup> 由丙烯酸之脂類如丙烯酸甲脂<sup>(9)</sup>  $CH=CHCOOCH_3$  藉熱與過氧化物等聚合而成，為清明無色之樹脂，有高的折光率。可以模製透鏡稜鏡等物。

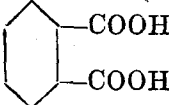
- 
- |                         |                        |                    |
|-------------------------|------------------------|--------------------|
| (1) ethenoid plastics   | (2) polythene          | (3) polystyrene    |
| (4) polyvinyl compound  | (5) vinyl acetate      | (6) plasticizers   |
| (7) vinylidene chloride | (8) polyacrylic esters | (9) methylacrylate |

## (2) 熱固性塑料

1. 酚—甲醛樹脂<sup>(1)</sup>2. 尿素甲醛樹脂<sup>(2)</sup>3. 酪質塑料<sup>(3)</sup> 酪素為一種蛋白質，含有  $\text{RCH} \begin{cases} \text{NH-} \\ \text{CO-} \end{cases}$  基。當

乳酪或黃豆之蛋白質與甲醛共熱時，可使蛋白質分子間發生交叉鏈合，因而產生角質物料，可以壓成板、管及鈕扣等物。為便宜而堅強之塑料。不過不易模造，僅用製無需精確尺度之小型物品。

4. 酸醇縮合樹脂<sup>(4)</sup> 由多羥基醇如甘油與多質子有機酸如苯二

甲酸<sup>(6)</sup>  等縮合而成。由牠們所製之噴漆比平常硝

棉<sup>(6)</sup>為經久。汽車之漆彩可經 15 年保持光亮如新。

沸點高的液體，所謂增韌劑<sup>(7)</sup>者，通常均屬入熱範性樹脂類中，鄰一苯二甲酸丁脂<sup>(8)</sup>，磷酸丁脂，都是這類型的增韌劑，彼等能使塑料在較低的溫度或壓力下受範。並可增進製品之抗水性、韌度撓性之類的性質。

此外，塑料中亦常加入填充料及染料，一方面可以使成品得到各種不同需要的性質，二方面或可減低成本。例如用酪質甲醛樹脂製造電木時，常加入木粉(可高至 40%)減低其成本並增大其抗張強度。有時用石棉或雲母代替木粉則可增加其耐熱性。用玻璃纖

(1) phenol formaldehyde resin.

(2) urea-formaldehyde resins

(3) casein plastics

(4) glyptal resins

(5) phthalic acid

(6) nitrocellulose

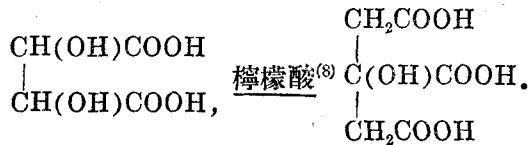
(7) plasticizers

(8) butyl phthalate

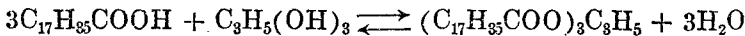
維作填料則可增加抗震性。如用石墨作填料則可製低摩擦的轆轤或脚輪。其他可作填料者有黏土，浮石，金屬氧化物，木漿等物。

**14-13 酸類及脂類** [有機酸類]<sup>(1)</sup> 比醛類及酮類，表示烴類的更高一級的氧化，即氧化至其分子之中含有一COOH 羧基。牠有弱酸的性質，可與 NaOH 等鹼類中和產生有機酸鹽。

最常見的酸如蟻酸<sup>(2)</sup> HCOOH，乙酸俗名醋酸<sup>(3)</sup> CH<sub>3</sub>COOH。天然產物中重要的有機酸如軟脂酸<sup>(4)</sup> C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH，硬脂酸<sup>(5)</sup> C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH，油酸<sup>(6)</sup> C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH，草酸 (COOH)<sub>2</sub>，酒石酸<sup>(7)</sup>



酸類與醇類在觸媒(如稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等)影響下，可以化合成[脂類]<sup>(9)</sup> 例如：

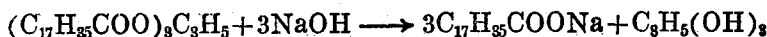


天然的脂肪<sup>(10)</sup> 與油類<sup>(11)</sup> 主要為軟脂酸、硬脂酸、油酸等與丙三醇 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub> 化合之酯類混合物。上述反應為可逆反應。故潤滑油為動植物油脂者常可因受熱及雜質觸媒之影響，水解<sup>(12)</sup> 而生成有機酸，對金屬有較大之腐蝕作用。酸類與酯類却因含有極性的基，

- |                   |                  |                 |
|-------------------|------------------|-----------------|
| (1) organic acids | (2) formic acid  | (3) acetic acid |
| (4) palmitic acid | (5) stearic acid | (6) oleic acid  |
| (7) tartaric acid | (8) citric acid  | (9) esters      |
| (10) fats         | (11) oils        | (12) hydrolysis |

對金屬表面有較大之濕潤力及黏附力，所以牠們的潤滑油却有較高的油性。因此有時常將礦物油攪加豬油、牛脚油<sup>(1)</sup>、磺化油等混合應用，或者在礦物潤滑油中加入少量極性分子化合物如油酸等改善其油性。

酯類與氫氧化鈉等強鹼溶液共熱時，因為產生的有機酸即被氫氧化鈉所中和，更可促使酯類之水解作用



此為各種肥皂製成之原理。若用 KOH 水解時產生的為酯酸鉀，稱為鉀肥皂，比較軟，在水中有較大的溶解度。若用  $Ca(OH)_2$  水解時即生成鈣肥皂。鈉肥皂、鈣肥皂等與其他金屬鹽類作用時亦可產生其他金屬之脂酸鹽如鉛肥皂等。他們亦常加入潤滑油中改變潤滑劑之性質。不溶性之鋁肥皂勻敷在織物上即成防雨布。肥皂分子之構造，一端為非極性之烴鏈，能濕潤油滴或與油類混合，另一端為極性之羧酸基，可與極性化合物如水等混和。此為肥皂溶液有清洗去污作用之原因。

近來發展之各種去污劑，皆利用此種原理而製成。例如各種烴類之磺酸鈉  $ROSO_2ONa$  即 [磺酸類]<sup>(2)</sup>之鈉鹽。用作去污劑之磺酸類的一端為長鏈烴類 R，不溶於水，另一端磺酸基  $-SO_3H$  或  $-SO_3Na$ ，(可溶於水)。0.2% 之濃度已有高效之去污作用，用於纖維工業及金屬去污過程中。

**14-14 乾性油** 桐油及亞麻仁油<sup>(3)</sup>為乾性油，以其大部份為未飽和酯類，碳鏈中含有許多雙鍵與三鍵。牠們能與氫氧起加合反

(1) neats foot

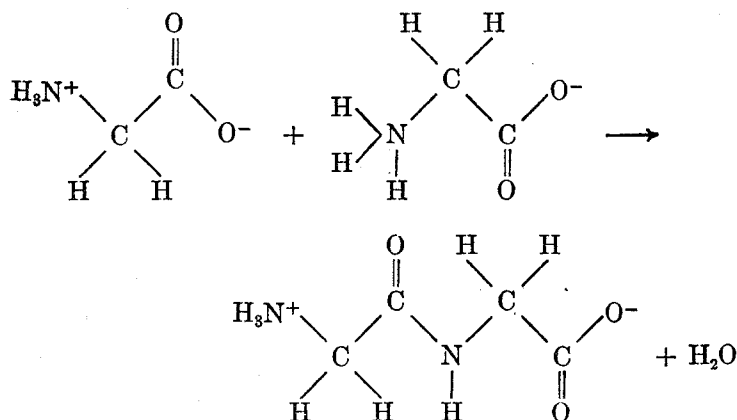
(2) sulfonic acid

(3) linseed oil

應，同分子間並可聚合成樹脂體。此為乾性油在空氣中乾燥成硬膜之原因，因而牠們廣泛用於油漆。

**14-15 纖維<sup>(1)</sup>** 絲與毛都是蛋白質纖維，成自縮多氨酸的長鏈，棉與麻則有  $(C_6H_{10}O_5)_x$  組成的多醣類，其纖維成自碳、氫氧等原子的長鏈，其中沒有氮原子存在。

氨基酸<sup>(2)</sup>即分子中既含有微鹼性之氨基  $-NH_2$ ，又含有酸性之酸基  $-COOH$ ，例如甘氨酸<sup>(3)</sup>  $CH_2(NH_2)COOH$ 。多數天然產物的有機化合物常常如此，含有多樣的基，因此化合物的性質更趨複雜。蛋白質可認為由若干氨基酸縮合而成



如此繼續縮合的結果則可得長鏈的蛋白質纖維，絲、毛均為類似此等結構之物質。生皮內主要成份亦為此等蛋白質纖維。既已了解此等結構，實驗室內已能製造與絲質類似的合成纖維<sup>(4)</sup>，耐綸<sup>(5)</sup>即

(1) fibers

(2) amino acid

(3) glycine

(4) synthetic fibers

(5) Nylon



為其中之一種為己二酸<sup>(1)</sup>  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  及二氨基己烷<sup>(2)</sup>  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  之縮合產物。

植物中的纖維質<sup>(3)</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$   $n$  為 100~200 的長鏈分子，為植物的主要結構質料。木材纖維中的纖維質集合體，均與分子量高的無定形質料所謂木質素<sup>(4)</sup> 相締合，而使木材有相當的強度與硬度，可供建築材料之用。木質素亦為長鏈構造的物質，可假想為松

柏醇<sup>(5)</sup>  $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  縮合(一分子的羟基與另分子的

酚基縮合)再經水化後的產物(未飽和鍵消除)。纖維素自木材中分出後為紙漿，無煙火藥及人造絲之原料。

纖維素內含有許多羟基  $-\text{OH}$ 。羟基可與不同的酸類作用產生酯。例如用硝酸及硫酸之混合物處理時，約  $\frac{2}{3} \sim \frac{3}{4}$  之羟基被  $-\text{ONO}_2$  基所代替時，則成為硝化纖維<sup>(6)</sup>，雖仍為纖維構造但可溶於酒精及醚之混合液中，用於噴漆<sup>(7)</sup>。若硝化<sup>(8)</sup>更甚時(約  $\frac{5}{6}$  羟基被  $-\text{ONO}_2$  代替)則產物不再溶於醚及酒精混合液中，稱為火棉<sup>(9)</sup> 用於炸藥。纖維素之羟基中之氫亦可用醋酸酐之乙酰基  $-\text{CH}_3\text{CO}-$  (或丁酰基  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-$ ) 代替，即所謂醋酸纖維(14-12)等物。纖維素中羟基之氫原子亦可用其他羟基(如乙基  $\text{C}_2\text{H}_5-$ ) 代替，如此則產生醚類化合物。乙基纖維<sup>(10)</sup> 即為此種產物，為透明、防水、高韌度及高電阻之質料，並且有易彎曲之特性。當熱至  $80 \sim 135^\circ\text{C}$  使質稍軟

(1) hexane-dioic acid

(2) diamino-hexane

(3) cellulose

(4) lignin

(5) coniferyl alcohol

(6) nitrocellulose

(7) lacquers

(8) nitration

(9) guncotton

(10) ethyl cellulose

時,可以摺疊而不碎裂,可以如金屬板一樣拉引成形,甚至可以自孔中連續擠出蓋覆電線,使電線表面覆有一層防水之電絕緣體。

### 習 題 十 四

1. 你以為軟脂酸鈉與軟脂酸乙酯<sup>(1)</sup>,那一種較能溶於水? 那一種較能溶於苯?
2. 為什麼羊毛、絲燃燒時會發生臭味?而棉麻燃燒時則沒有?
3. 寫出醇類,醚類,硫醇類,醛類,酸類及脂類所含之基<sup>(2)</sup>。
4. 醇類與醚類的化學性那一種活潑?
5. 分別寫出醛類,酸類及醇類之重要反應。
6. 怎樣判別潤滑油之品質?
7. 那幾類塑料由聚合反應而成? 那幾類為縮合反應而成?
8. 纖維結構與塑料結構之不同點在何處?
9. 現在所用之氧化阻止劑是那類物質?
10. 直餾汽油或熱裂汽油為何須經硫酸處理?
11. 去污劑或乳化劑應有怎樣構造?
12. 和硫橡膠有那些優點?何故?

---

(1) ethyl palmitate

(2) radicals

表一 國際原子量

1947 年

名	稱	符號	原子序數	原子量	名	稱	符號	原子序數	原子量
鋁	Aluminum	Al	13	26.97	鉬	Molybdenum	Mo	42	95.95
銻	Antimony	Sb	51	121.76	釷	Neodymium	Nd	60	144.27
氬	Argon	A	18	39.944	氖	Neon	Ne	10	20.183
砷	Arsenic	As	33	74.91	鎳	Nickel	Ni	28	58.69
鋇	Barium	Ba	56	137.36	氮	Nitrogen	N	7	14.008
鈹	Beryllium	Be	4	9.02	銻	Osmium	Os	76	190.2
鉍	Bismuth	Bi	83	209.00	氧	Oxygen	O	8	16.0000
硼	Boron	B	5	10.82	鈦	Palladium	Pd	46	106.7
溴	Bromine	Br	35	79.916	磷	Phosphorus	P	15	30.98
鐳	Cadmium	Cd	48	112.41	鉑	Platinum	Pt	78	195.23
鈣	Calcium	Ca	20	40.08	鉀	Potassium	K	19	39.096
碳	Carbon	C	6	12.010	釷	Praseodymium	Pr	59	140.92
鈦	Cerium	Ce	58	140.13	錒	Protactinium	Pa	91	231
銫	Cesium	Cs	55	132.91	鐳	Radium	Ra	88	226.05
氯	Chlorine	Cl	17	35.457	鐳	Radon	Rn	86	222
鉻	Chromium	Cr	24	52.01	銲	Rhenium	Re	75	186.31
鈷	Cobalt	Co	27	58.94	銲	Rhodium	Rh	45	102.91
鈾	Columbium	Cb	41	92.91	銲	Rubidium	Rb	37	85.48
銅	Copper	Cu	29	63.54	銲	Ruthenium	Ru	42	101.7
鐳	Dysprosium	Dy	66	162.45	銲	Samarium	Sm	62	150.43
鉕	Erbium	Er	68	167.2	釷	Scandium	Sc	21	45.10
銻	Europium	Eu	63	152.0	銲	Selenium	Se	34	78.96
氟	Fluorine	F	9	19.00	矽	Silicon	Si	14	28.06
鐳	Gadolinium	Gd	64	156.9	銀	Silver	Ag	47	107.880
銲	Gallium	Ga	31	69.72	鈉	Sodium	Na	11	22.997
銲	Germanium	Ge	32	72.60	銲	Stronthium	Sr	38	87.63
金	Gold	Au	79	197.2	銲	Sulfur	S	16	32.066
銲	Hafnium	Hf	72	178.6	銲	Tantalum	Ta	73	180.88
氦	Helium	He	2	4.003	銲	Tellurium	Te	52	127.61
銲	Holmium	Ho	67	164.94	銲	Terbium	Tb	65	159.2
氫	Hydrogen	H	1	1.0080	銲	Thallium	Tl	81	204.39
銲	Indium	In	49	114.76	銲	Thorium	Th	90	232.12
銲	Iodine	I	53	126.92	銲	Thulium	Tm	69	169.4
銲	Iridium	Ir	77	193.1	銲	Tin	Sn	50	118.70
鐵	Iron	Fe	26	55.85	銲	Titanium	Ti	22	47.90
銲	Krypton	Kr	36	83.7	銲	Tungsten	W	74	183.92
銲	Lanthanum	La	57	138.92	銲	Uranium	U	92	238.07
銲	Lead	Pb	82	207.21	銲	Vanadium	V	23	50.95
銲	Lithium	Li	3	6.940	銲	Xenon	Xe	54	131.3
銲	Lutecium	Lu	71	174.99	銲	Ytterbium	Yb	70	173.04
銲	Magnesium	Mg	12	24.32	銲	Yttrium	Y	39	88.92
銲	Manganese	Mn	25	54.93	銲	Zinc	Zn	40	65.38
銲	Mercury	Hg	80	200.61	銲	Zirconium	Zr	30	91.22



