

近世無機化學

鄭尊法 胡榮銓 編纂

鄭貞文 校訂

商務印書館發行

民國二十一年一月二十九日
 本公司突遭國難總務處印刷
 所編譯所書棧房均被炸燬附
 設之涵芬樓東方圖書館尙公
 小學亦遭殃及盡付焚如三十
 五載之經營墜於一旦迭蒙
 各界慰問督望速圖恢復詞意
 懇摯銜感何窮敝館雖處境艱
 困不敢不勉爲其難因將需用
 較切各書先行覆印其他各書
 亦將次第出版惟是圖版裝製
 不能盡如原式事勢所限想荷
 鑒原謹布下忱統祈垂督

上海商務印書館謹啓

版 權 所 有 翻 印 必 究

中華民國十八年九月初版
 中華民國二十二年六月國難後第一版

(一七九)

近世無機化學一册

每册定價大洋貳元貳角

外埠酌加運費函索

編 纂 者

鄭 榮 尊

法 銓

校 訂 者

鄭 貞 文

發 行 者 兼 印 刷 者

上海河南路
 商務印書館

發 行 所

上海及各埠
 商務印書館

目次
• 295+

第一章 概論	1
1. 自然科學 2. 化學 √ 3. 物理變化與化學變化 √ 4. 物理性質與化學性質 √ 5. 物質與能 √ 6. 物質不滅定律 7. 能常住定律 8. 能之變移定律 √ 9. 化學變化之種類 10. 物質分類 √ 11. 混合物 √ 12. 化合物 13. 元素 14. 元素之物理性質 15. 元素所在 16. 元素之名稱 17. 元素之符號 18. 親和力	
第二章 氧	12
19. 氧之所在 21. 氧之製法 21. 氧之物理性質 22. 氧之化學性質 √ 23. 氧化 24. 氧化物 25. 燃燒; 著火溫度 26. 燃燒所成之化合物 27. 燃燒之廣義 28. 氧之重要	
臭氧	19
29. 臭氧之製法 30. 臭氧之物理性質 31. 臭氧之化學性質 32. 物質之同素異性體	
第三章 氫	22
33. 氫之所在 34. 氫之製法 35. 氫之物理性質 36. 氫之化學性質 37. 氫氣吹管	

第四章 水	31
38. 水之所在 39. 水之組成 40. 水之化合量 41. 水之物理性質 42. 水之化學性質 43. 天然水 44. 飲料水 45. 水化物 46. 風化 47. 二氧化二氫 48. 二氧化二氫之製法 49. 二氧化二氫之性質 50. 二氧化二氫之用途	
第五章 <u>氣體之通性</u>	44
51. 氣體反應定律 52. 氣體之通性 53. 波義耳定律 54. 查理氏定律 55. 普爾之氣體律 56. 道爾頓之分壓定律 57. 朱爾湯姆生效果	
第六章 分子及原子說	51
√58. 物質之數種緊要定律 √59. 定律與假說 √60. 原子說 61. 分子與原子之區別 62. 分子量 63. 克分子量 64. 原子量 65. 分子中之原子數	
第七章 化學變化之簡明表示法	59
66. 式 √67. 方程式 68. 反應之種類 69. 化學方程式之計算 70. 化學方程式非代數方程式 71. 水化物之式	
第八章 氮	66
72. 氮之所在 73. 氮之製法 74. 氮之物理性質 75. 氮之化學性質 76. 空氣中之稀有元素	
第九章 大氣	71
77. 大氣與空氣 78. 空氣之歷史 79. 空氣之成分	

80.空氣係混合物而非化合物 81.空氣之性質 82.
 改變空氣成分之主因 83.空氣之成分不變

✓第十章 酸 鹽 基 鹽78

84.酸 85.酸之性質 86.界說 87.鹽基 88.鹽基之
 性質 89.界說 90.中和 91.鹽 92.中性鹽 93.酸
 性鹽 94.鹽基性鹽 95.根 96.酸性氧化物 97.鹽
 基性氧化物

第十一章 ✓溶液87

✓98.界說 99.溶液之種類 100.氣體之溶液 101.液
 體之溶液 102.溫度之關係 103.固體之溶液 104.
 濃度 105.稀釋度 106.飽和溶液 107.過飽和溶液
 108.溶解度

第十二章 熱化學96

109.吸熱反應與發熱反應 110.熱化學方程式 111.
 溶解熱 112.華氏之定律

第十三章 氮之化合物101

113.硝酸 114.硝酸之製法 115.硝酸之組成 116.硝
 酸之物理性質 117.硝酸之化學性質 118.氮氧化
 銨 119.銨鹽 120.人工製冰法 121.氮與氧之化
 合物 122.一氧化二氮 123.一氧化二氮之製法 124.
 一氧化二氮之性質 125.一氧化氮之製法 126.一
 氧化氮之性質 127.三氧化二氮即亞硝酸 128.二
 氧化氮或四氧化二氮 129.二氧化氮之性質 130.

五氧化二氮即硝酐	131, 氮與氧及氧之化合物
132, 硝酸	133, 硝酸之製法
	134, 硝酸之物理性質
135, 硝酸之化學性質	136, 硝酸之用途
	137, 王水
138, 硝酸鹽	139, 亞硝酸
第十四章 質量作用及化學平衡123
140, 化學反應之速度	141, 反應速度與溫度之關係
142, 可逆反應	143, 解離
144, 接觸作用	145, 質量作用
146, 化學平衡	147, 質量作用定律之例證
148, 氣體之解離度與壓力之關係	
第十五章 相律133
149, 單相系與多相系	150, 相
	151, 獨立成分
	152, 相律
	153, 勒沙忒雷之原理
	154, 化學平衡與溫度之關係
第十六章 造鹽元素族139
155, 造鹽元素	
氟141
156, 氟之所在	157, 氟之製法
	158, 氟之物理性質
159, 氟之化學性質	160, 氟化氫——氫氟酸
	161, 物理性質及化學性質
氯144
162, 氯之所在	163, 氯之製法
	164, 氯之物理性質
165, 氯之化學性質	166, 氯之用途
	167, 氯化氫——鹽酸
	168, 鹽酸之製法
	169, 氯化氫之性質
	170,

氯化氫之組成	171.	工業上製造鹽酸法	172.	鹽酸
中金屬之溶解	173.	氯與氧氫之化合物		
溴157			
174. 溴之所在	175. 溴之製法	176. 溴之物理性質		
177. 溴之化學性質	178. 溴之用途	179. 溴化氫——		
溴氫酸	180. 溴化氫之性質	181. 溴與氧氫之化合物		
碘164			
182. 碘之所在	183. 碘之製法	184. 碘之物理性質		
185. 碘之化學性質	186. 碘之精製法	187. 碘之用途		
188. 碘化氫——	碘氫酸	189. 碘化氫之製法	190.	
碘化氫之性質	191. 碘與氧氫之化合物	192. 造鹽		
素化合物檢定法				
第十七章 原子價173			
193. 原子價	194. 原子價之定法	195. 異原子價	196.	
原子價之化合比	197. 化學當量	198. 構造式	199.	
根亦有價	200. 鹽基度及酸度			
第十八章 溶液之滲透壓及其他現象181			
201. 滲透壓	202. 滲透壓與氣體律	203. 溶液之蒸		
氣壓	204. 溶液之沸點上昇及凝固點下降			
第十九章 電離及離子反應188			
205. 電解	206. 法刺對定律	207. 電離	208. 離子及	
離子價	209. 電解之說明	210. 電離度	211. 電離之	

平衡	212, 酸鹽基及中和	213, 酸及鹽基之強弱
214, 中和熱	215, 鹽類之離子反應	216, 加水分解
217, 共通離子之影響	218, 溶度積	
第二十章 元素之週期律及其他定律	206	
219, 週期律	220, 週期表	221, 週期表之缺點
222, 金屬與非金屬	223, 金屬活動性次序	224, 原子熱
225, 分子熱	226, 同式結晶定律	
第二十一章 鹼族	221	
227, 鹼族元素		
鈉	222	
228, 鈉之所在	229, 鈉之製法	230, 鈉之物理性質
231, 鈉之化學性質	232, 鈉之用途	233, 鈉之氧化物
234, 氫氧化鈉	235, 氫氧化鈉之性質及用途	236, 氯化鈉
237, 氯化鈉之性質	238, 一水硫酸鈉	239, 碳酸鈉
240, 硝酸鈉	241, 亞硝酸鈉	242, 碳酸鈉
243, 碳酸鈉之性質	244, 碳酸氫鈉	245, 三縮二原硅酸鈉
246, 鈉之磷酸鹽		
鉀	264	
247, 鉀之所在	248, 鉀之製法	249, 鉀之物理性質
250, 鉀之化學性質	251, 鉀之氧化物	252, 氫氧化鉀
253, 氫氧化鉀之性質	254, 氯化鉀	255, 鉀之他種
造鹽素化合物	256, 磷酸鉀	257, 氯酸鉀
258, 磷酸鉀	259, 硫酸鉀	260, 酸性硫酸鉀
261, 鉀之硫化物		

262.硝酸鉀 263.硝酸鉀之性質 264.碳酸鉀	
銨	243
265.銨 266.氯化銨 267.硝酸銨 268.碳酸銨 269.	
硫酸銨 270.硫化銨	
附此族之稀元素	247
271.銨 272.銨與銻	
第二十二章 景析術	250
273.景 274.分光鏡 275.日光之景	
第二十三章 銅族	256
276.銅族元素	
銅	258
277.銅之所在 278.銅之提取法 279.銅之物理性	
質 280.銅之化學性質 281.銅之用途 282.銅之化	
合物 283.氧化二銅 284.一氯化銅 285.硫酸亞銅	
286.硫化二銅 287.一氧化銅 288.二氫氧化銅 289.	
二氯化銅 290.硫酸銅 291.一硫化銅 292.其他銅	
鹽	
銀	265
293.銀之所在 294.銀之提取法 295.銀之精煉法	
296.銀之物理性質 297.銀之化學性質 298.銀之用	
途 299.氧化二銀及氫氧化銀 300.銀之造鹽元素	
化合物 - 301.銀增化鉀 302.攝影術 303.硝酸銀	

金	273
304.金之所在 305.金之提取法 306.金之物理性質 307.金之化學性質 308.金之用途 309.金之化合物 310.一氯化金 311.氧化二金 312.三氯化金 313.三氧化二金 314.其他化合物	
第二十四章 鹼土族	279
315.鹼土族元素	
鈣	280
316.鈣之所在 317.鈣之製法 318.鈣之物理性質 319.鈣之化學性質 320.氧化鈣 321.氫氧化鈣 322.三合土 323.漂白粉 324.二碳化鈣 325.硝酸化鈣 326.氯化鈣 327.碳酸鈣 328.磷酸鈣 329.碳酸鈣 330.硬水 331.硅酸鈣 332.玻璃 333.其他化合物	
鋇	289
334.鋇之所在及製法 335.鋇之性質 336.鋇之化合物 337.鋇之用途	
鋇	290
338.鋇之所在及製法 339.鋇之性質 340.鋇之氧化物及氫氧化物 341.氯化鋇 342.碳酸鋇 343.硝酸鋇	
鐳	292
344.鐳之歷史 345.鐳之所在及製法 346.鐳之性質 347.鐳之放射線 348.鐳之放熱 349.鐳元素放	

射能之感應作用	350.	鐳能變成多種他元素	351.
鐳之放射變移	352.	鐳之放射期	353.
放射性物質之化學影響	354.	鐳能使氣體電離	355.
放射性物質與週期律	356.	他元素之放射能	
附稀有土族之金屬元素303		
357.稀有土族之金屬元素	358.	此族元素之所在	
359.此族元素之提取法	360.	此族元素之性質	
第二十五章 鋅族306		
361.鋅族元素	362.	鎳	
鎳307		
363.鎳之所在	364.	鎳之製法	365.鎳之物理性質
366.鎳之化學性質	367.	鎳之用途	368.氧化鎳
369.氫氧化鎳	370.	氯化鎳	371.硫酸鎳
372.	其他化合物		
鋅310		
373.鋅之所在	374.	鋅之製法	375.鋅之物理性質
376.鋅之化學性質	377.	鋅之用途	378.鋅之氧化物
379.氫氧化鋅	380.	氯化鋅	381.硫化鋅
382.	硫酸鋅		
鎘315		
383.鎘之所在	384.	鎘之製法	385.鎘之性質
386.	鎘之用途		
387.	鎘之氧化物		
388.	二氫氧化鎘		
389.	鎘之氯化物		
390.	硫化鎘		
銻317		

391. 鋅之所在 392. 鋅之製法 393. 鋅之物理性質
 394. 鋅之化學性質 395. 鋅齊 396. 鋅之化合物
 397. 氧化二鋅 398. 一氧化鋅 399. 二氯化鋅 400.
 一氯化鋅 401. 鋅之硝酸鹽 402. 硫酸亞鋅及硫酸
 鋅 403. 鋅之硫化物

第二十六章 電化學325

404. 電池 405. 電離溶壓 406. 電池電動力之發生
 407. 電化次序 408. 濃淡電池 409. 氧化與還原 410.
 極化作用 411. 蓄電池 412. 電解壓 413. 電鍍 414.
 電鍍

第二十七章 硼族337

415. 硼族元素

硼337

416. 硼之所在 417. 硼之製法 418. 硼之性質 419.
 硼之化合物 420. 硼酸 421. 硼酸之性質 422. 硼砂
 423. 硼砂之性質 424. 硼砂之用途

鋁343

425. 鋁之所在 426. 鋁之製法 427. 鋁之物理性質
 428. 鋁之化學性質 429. 鋁齊 430. 鋁之用途 431.
 鋁之氫氧化物 432. 三氧化二鋁 433. 硫酸鋁 434.
 明礬 435. 鋁硅酸 436. 水泥 437. 羥青 438. 三硫化
 二鋁 439. 氯化鋁 440. 此族之稀元素 441. 此類甲
 族之稀元素

第二十八章 碳族.....	354
442.碳族元素	
○ 碳	355
443.碳之所在 444.碳之同素異性體 445.金剛石	
446.石墨 447.無定形碳 448.烟灰 449.木炭 450.	
骨炭 451.石炭 452.碳之性質 453.一氧化碳 454.	
一氧化碳之性質 455.二氧化碳 456.二氧化碳之	
性質 457.二硫化碳 458.四氯化碳 459.碳氟化合	
物 460.甲烷即沼氣 461.沼氣之性質 462.乙烷	
463.乙炔即電石氣 464.乙炔之性質 465.石油 466.	
煉油法 467.地蠟 468.土瀝青 469.含油泥板岩	
470.煤氣 471.水煤氣	
○ 燃燒與火焰	375
472.燃燒 473.燃燒之發光 474.火焰 475.火焰之	
構造 476.火焰之光亮 477.安全燈 478.本生燈	
479.氧化焰與還原焰 480.碳與動植物呼吸之關係	
○ 矽	382
481.矽 482.黃血鹽及赤血鹽 483.亞鐵矽化鐵	
○ 矽	384
484.矽之所在 485.矽之製法 486.矽之同素異性	
體及其性質 487.二氧化矽 488.矽酸 489.水玻璃	
490.矽與錳之化合物 491.四氯化矽	
○ 錫	389

492.錫之所在	493.錫之提取法	494.錫之物理性質
495.錫之化學性質	496.錫之用途	497.錫之化合物
498.一氧化錫	499.二氧化錫	500.二氫氧化錫
501.四氫氧化錫	502.二氯化錫	503.四氯化錫
504.錫酸	505.其他化合物	
鉛395		
506.鉛之所在	507.鉛之提取法	508.鉛之物理性質
509.鉛之化學性質	510.鉛之用途	511.一氧化鉛
512.三氧化二鉛	513.四氧化三鉛	514.二氧化鉛
515.硝酸鉛	516.醋酸鉛	517.氯化鉛
518.碳酸鉛	519.鉍酸鉛	520.砒酸鉛
521.此族之種元素	522.此類甲族之種元素	523.銻
524.銻	525.銻	526.銻
第二十九章 膠質化學405		
527.晶質及膠質	528.膠質溶液之製法	529.膠質溶液之性質
530.懸膠液及乳膠液	531.勃朗氏運動及電泳動	532.膠質溶液與電解質
533.吸着		
第三十章 氮族412		
534.氮族元素		
磷413		
535.磷之所在	536.磷之製法	537.磷之同素異性體
538.磷之性質	539.火柴	540.磷之造鹽元素化合物
541.磷化三氫	542.五氧化二磷	543.磷酸
544.三縮二原磷酸	545.二縮原磷酸	546.磷酸種類之鑑別

547.三氧化二磷	548.四氧化二磷	
砷		424
549.砷之所在	550.砷之製法	551.砷之物理性質
552.砷之化學性質	553.砷之同素異性體	554.砷之用途
555.砷化三氫	556.砷之造鹽元素化合物	
557.三氧化二砷	558.五氧化二砷	559.砷之酸類
560.砷之鹼化物		
銻		430
561.銻之所在	562.銻之製法	563.銻之物理性質
564.銻之化學性質	565.銻之同素異性體	566.銻化三氫
567.銻之造鹽元素化合物	568.三氧化二銻	
569.五氧化二銻	570.銻之酸類	571.銻之鹼化物
鉍		435
572.鉍之所在	573.鉍之製法	574.鉍之物理性質
575.鉍之化學性質	576.鉍之用途	577.鉍之化合物
578.鉍之造鹽元素化合物	579.三氧化二鉍	580.五氧化二鉍
581.此類甲族之種元素	582.鉍	583.銻及
銻		
第三十一章 鉻族		443
584.鉻族元素		
鉻		444
585.鉻之所在	586.鉻之製法	587.鉻之性質
588.鉻之用途	589.鉻之化合物	590.三氫氧化鉻
591.鉻		

酸鉻 592,一縮二鉻酸鉀及一縮二鉻酸鈉 593,一縮二鉻酸銨 594,鉻酸鉻 595,鉻酸鋇 596,二縮三鉻酸鉀 597,三氧化鉻或鉻酐 598,三氧化二鉻 599,氯化鉻基質或二氧二氯化鉻 600,鉬 601,三氧化鉬 602,四縮七鉬酸銨 603,鉬之用途 604,鎢 605,鎢酸鈉 606,鈾 607,鈾之化合物 608,鈾之用途 609,三元素之製法及性質	
第三十二章 氧族	454
610,氧族元素	
硫	455
611,硫之所在 612,硫之製法 613,硫之物理性質及化學性質 614,硫之用途, 615,硫之同素異性體 616,硫化二氫 617,硫化二氫之性質 618,硫之氧化物 619,二氧化硫 620,二氧化硫之性質 621,三氧化硫 622,三氧化硫之性質 623,亞硫酸 624,硫酸 625,硫酸之製法 626,硫酸之性質 627,硫酸對於金屬之作用 628,硫酸之用途 629,一硫硫酸 630,碲與硒 631,碲及硒之化合物	
第三十三章 錳	472
632,錳 633,錳之所在 634,錳之製法 635,錳之性質 636,錳之用途 637,錳之化合物 638,三氧化二錳 639,四氧化三錳 640,一氧化錳 641,錳酸鉀 642,高錳酸鉀 643,高錳酸鉀之性質 644,硫酸錳	

第三十四章 鐵族.....481

645.鐵族元素

鐵.....482

646.鐵之所在 647.鐵之採法 648.鐵之性質 649.

鐵之同素異性體 650.酸之作用 651.鐵之銹 652.

鐵之種類 653.鑄鐵 654.鍛鐵 655.鋼 656.合金鋼

657.鐵之化合物 658.一氧化鐵 659.三氧化二鐵

660.四氧化三鐵 661.二氯化鐵 662.三氯化鐵 663.

硫酸亞鐵 664.硫酸鐵 665.二氫氧化鐵 666.三氫

氧化鐵 667.一磷化鐵 668.二磷化鐵

鈷與鎳.....493

669.二元素之所在 670.二元素之製法 671.二元

素之性質 672.合金與用途 673.鈷與鎳之化合物

674.一氧化鈷 675.一氧化鎳 676.三氧化二鈷 677.

三氧化二鎳 678.二氫氧化鈷 679.二氫氧化鎳

680.元素之感磁性

鉑族金屬.....498

681.鉑族元素 682.鉑之提取法 683.鉑之性質 684.

鉑之用途 685.鉑之化合物

第三十五章 較近之原子構造說.....503

686.原子構造說之由來 687.電子 688.電子之本質

689.原子核 690.原子序數 691.原子之特性與原子

核之電荷	692	原子核之構造	693	原子量之根本
革命與原子核	694	氦核何於四氫核之說明	695	
原子之構造	696	元素之化學性質及原子價	697	
原子構造說與週期律				

序

自學制改革，中學分爲高初兩級，而課程亦因而變更。自然科學一門，在初級中學則混合與分科並用，而高級中學則專主分科。其程度在使略具科學基礎智識之初級中學畢業生，爲進一步之研究，俾得各該科之系統的概念，進可爲昇學專攻之準備，退亦可略供應用。雙方兼顧，職責綦重。余受商務印書館之托，曾編初級中學教科書兩種，正擬續編高級中學教科書，有志未逮。適胡榮銓君本其多年教授中學之經驗，以所著無機化學原稿見示，對於各元素之性質製法，敘述綦詳，恰合高級中學化學之教材；顧理論方面則微嫌不足，因商諸鄭尊法君酌加理論部分，俾合於新學制高級中學之標準，以成全璧。尤以原子之構造理論，爲晚近科學者之最新研究，坊間教科書所未經見，顏曰『近世無機化學』，蓋有以也。余曾參與商榷之役，爰紀其顛末於此。

中華民國十五年四月十五日，

鄭貞文識於涵芬齋樓。

例 言

(1) 本書編纂目的，專供高級中學及農業工業專門學校化學教科書之用，並可為中等學校教員及中學生之參考書，其範圍以無機化學及重要之理論為限。

(2) 本書用文言敘述一切，共分三十五章；第二十章以前，屬於理論方面者居多，可視為化學緒論；第二十一章至三十四章為元素各論；第三十五章則略述最近之原子構造說，以期說明各元素原子間之關係，作為本書之結論。

(3) 編者以元素之分為金屬與非金屬，實甚牽強，且因週期律對於元素有重大意義，故當敘述各元素時，其分類法一反其舊，率以週期表中之屬位為準。

(4) 本書說理，務求周到，凡化學上之高深原理及最新理論，如質量作用定律，相律，電化學，膠質化學，放射能以及原子構造說等，無不以淺顯之詞，簡括的敘述，又因欲引起一般讀者之興味，故凡日常習見之實例，無不盡量採入。

(5) 本書所用化學上術語，悉本鄭貞文先生所著

之『無機化學命名草案』一書，故極有系統，甚易記憶。

(6) 本書卷首附有最新萬國原子量表，卷末附有索引及譯名對照表各一，以便檢查。

(7) 本書所記溫度，凡未特別標明者，皆指攝氏而言。

(8) 新學制高級中學課程標準，尙未確定，編者學識簡陋，妄自揣擬，分量程度，是否適當，弗敢自信，且稿經數易，謬誤掛漏之處，知亦不免，尙望海內賢達有以教正之幸甚。

(9) 本書編訂之際，蒙鄭貞文先生供給不少緊要材料，且時與商榷訂正之勞；又借助於孫豫壽君之處亦多，謹此誌謝。

編者謹識。

近世無機化學

第一章 概論

1. 自然科學 (The natural sciences).

自然科學者，研究自然界上所有之事實與現象之學問也。顯事實甚繁，現象甚雜，若僅僅記述，而不能使成爲有組織有系統的知識時，仍不得稱爲科學；故自然科學者，系統的組織的自然之知識也。若天文學，地質學，植物學，動物學，化學，物理學等，皆爲自然科學；此種分科，乃各因其現象與事實之性質，由人爲的加以類別，在自然界上實無此種界限，故各科之中亦互有關係，學者宜注意及之。

2. 化學 (Chemistry).

化學爲自然科學之一分科，所以研究物質之特有性（亦名化學性）及其組成之科學也。化學與物理學甚相接近，而無明白界限；故化學之內容，鮮不涉及物理學。化

學又因種種性質及目的，更可分為無機化學，有機化學，理論化學，農藝化學，生物化學等。

3. 物理變化 (Physical change) 與 化學變化 (Chemical change).

液體之水，變為冰或蒸氣時，則其組合之成分，並未受變化，蓋因冰、蒸氣及水，為同一之物質，不過其形態上改變耳，此種事實，例證甚多，如物質可變其體積（如膨脹與縮小），可變其組織（如鬆質壓為堅質），可變其形式（如粗塊擊為粉末），可變為磁性（如軟鐵與磁鐵相擦，則軟鐵亦暫變為磁鐵）等是，凡物質所起之諸變化，並未損失或變更其特有性者，謂之物理變化。

煤炭燒過後，僅剩灰燼，及不能見之氣體，考其性質及組成分，與原煤不同；糖類灼之，使成黑色焦塊，不能溶解於水，又失甜味，與原糖之性質大異；又鐵條置於溼處，表面漸漸生鏽，考鏽與原來之鐵，性質全殊，凡物質所起之諸變化，而改變其特有性者，謂之化學變化。

4. 物理性質 (Physical property) 與 化學性質 (Chemical property).

凡物體之性質，未經化學變化而即可知者，謂之物理性質，亦稱體性；如形狀、顏色、臭味、大小、輕重等是也，其

他之性質，須經化學變化而後始可知者，謂之化學性質，亦稱化性，或特有性；如煤可燃於空氣中，火藥燃時則爆發，乳酪露於空氣中變酸等是也。

5. 物質與能 (Matter and energy).

能在天地間占一位置，而有重量者，統稱之曰物質，凡物質自身所有之力，而能施諸工作者曰能。例如水從高處流下，推動機輪；磁石之吸鐵；煤炭燃燒，加熱汽鍋，使水變為蒸氣，能令機器動作，物質含有此種力量，能顯種種工作者，謂之該物質之能。

6. 物質不滅定律 (Law of conservation of matter)

天地間之物質，生存死亡，新陳代謝，吾人自其變化之現象觀之，一若物質之死亡消滅，即歸於烏有者，然經化學家多方研究之後，始知天地間之物質，只有此數，既不增加，亦不減少，即物質之形狀雖可變化，然其原有之質量，仍存在天地間，未嘗消滅，此之謂物質不滅定律。

試驗 1.

用天平一架，如圖 1，左邊懸一兩端有孔之玻璃圓筒，筒中實以固體之氯化鈣 (Calcium chloride) 及苛性蘇打 (Caustic soda)，筒中置一小燭，適當玻璃筒之下；右邊盤中置法碼，令兩邊等重；然後將小燭燃着，少頃，則見天平漸失平衡，而燭燭一邊，反向下垂，由此試驗，如物質果有消滅，則該燭燃後分量已減，天平當向他邊下垂；今乃適得其反，可知該燭燃燒之後，非

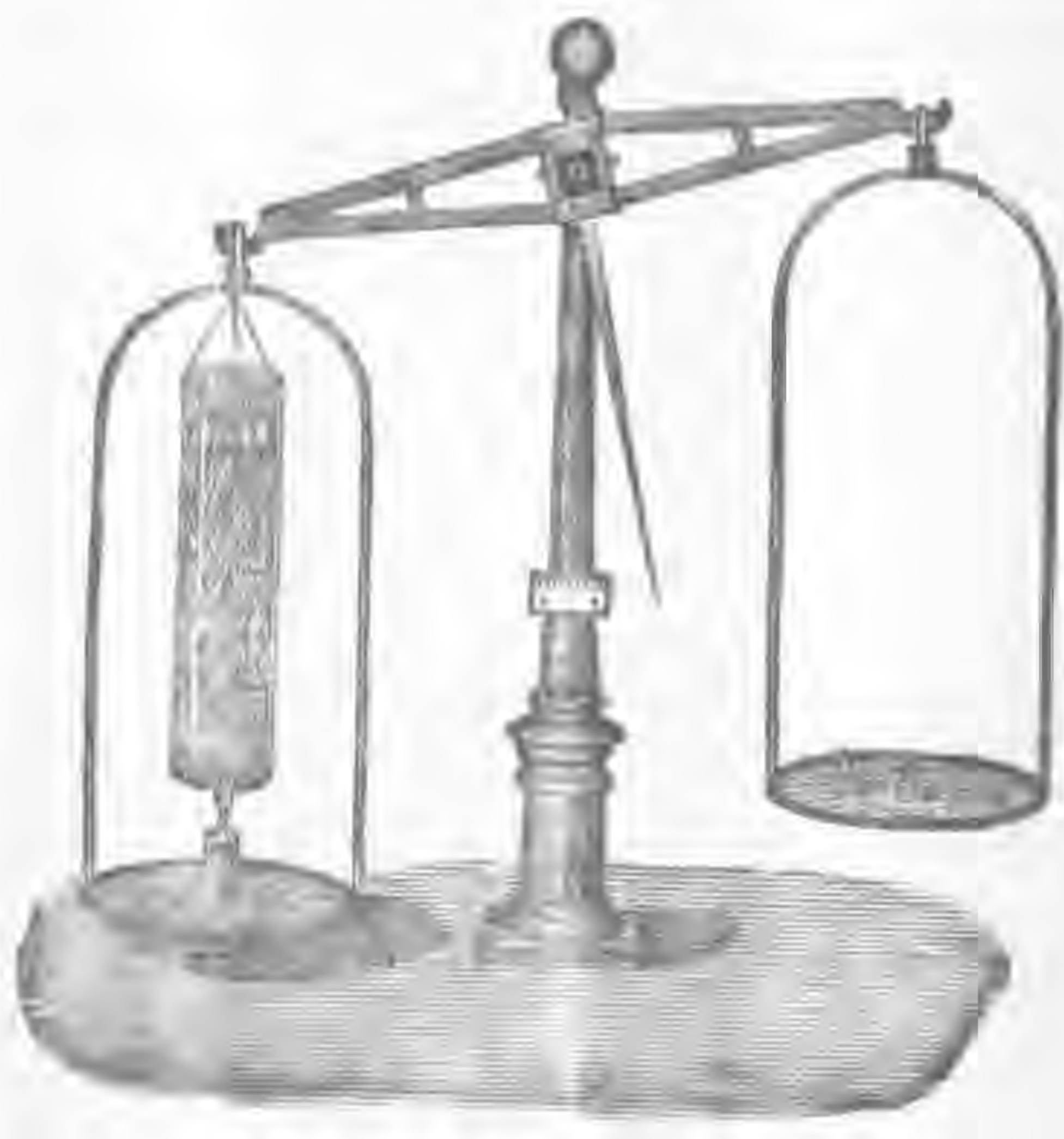


圖 1. 物質不滅定律之確證

但原來物質不滅，且必與他物質相化合，另成一種新物質，故較未燃時反重也。

註考蠟燭燃燒後，其中物質，已與空氣中之氧相化合，而成新物質，即水與二氧化碳是也。此種新物質，雖為人目所不能見，然氯化鈣能吸收水氣，而苛性蘇打能吸收二氧化碳氣，已經實驗證明之。

試驗 2.

取乾燥潔淨之玻璃瓶一個，約容 1000 C.C.；在水中切黃磷一小塊，如豌豆大，以濾紙揩乾，置於玻璃瓶中，瓶口塞以大小適合之橡皮塞，共權得其重量；於是將瓶浸入熱水中，少頃，則見瓶內固體之磷，受熱自行燃燒，盡化為白霧；然後將瓶取出，令冷，揩乾外面水滴，再權之，其重量乃毫無增減。

由上試驗，可知物質雖經種種化學變化後，其重量仍未減少，形雖消滅，而質仍存在，不過由此物變為他物

耳。

7. 能常住定律 (Law of conservation of energy).

甲物質將其所有之能傳達於乙物質時，則乙物質所得之能與甲物質所失之能恆相等；如從高處流下之水，可推動發電機而生電，電有運動機器，熔化物質，及發熱放光等等之功用，如以效率極良之機械，使此種能，彼此傳達，則可永存不滅。

8. 能之變移定律 (Law of transformation of energy).

能雖無增減，然能變移；如高處下流之水，轉動發電機而生電，則流水所耗之能，變為電能；而電能又可變為運動及發熱放光之能，又如煤炭之能，可使水變為蒸氣，蒸氣之能，可推動舟車而變為運動之能，凡此種種之變化，皆屬能之變移，故任何一種之能，均可直接或間接變為他種之能也。

9. 化學變化之種類。

化學變化之種類雖繁，然其作用，不外乎化合 (Chemical combination)，分解 (Chemical decomposition)，置換 (Substitution)，及複分解 (Double decomposition) 四種；如二種或二種以上之物質，互相化合，而成新物質時，謂之化合。反之，一物質經化學變化，而分為二種，或二種以上之

新物質時，謂之分解。化合、分解，均可謂之反應。至於置換及複分解二者，即化合與分解同時並起之化學變化也。

10. 物質分類。

物質之種類甚多，然可分之為三大類：即混合物、化合物及元素是也。

11. 混合物 (Mechanical mixtures).

以數種物質相混和，觀其形色，似曾另生一種新物質，然細察其原來各種物質之性質，則均未受變化；此種合成之物質，謂之混合物。

試驗 3.

取等量之食鹽及鐵屑，置乳鉢中攪勻，則見此二物相混和，另成一種灰黑色之物，似乎係一新物質者；然觀察之，則顯



圖 2. 鐵屑與食鹽之分離

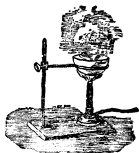


圖 3. 食鹽之分出

與鐵之性質，均未改變，鹽之鹹味，與鐵之微點，仍可辨認；如以磁鐵條在此混合物內攪撥之，則鐵屑即被吸出，考其性質，與原來之鐵屑，毫無差異，或將此混合物，置一玻璃杯中，加水重搖之，則食鹽溶化於水，而鐵屑不溶，可用濾紙置漏斗中濾之，如圖 2，食鹽之溶液，流過濾紙為濾液；而鐵屑則留於漏斗中，察之，與原用之鐵屑無異；若將該濾液，傾蒸發皿中蒸乾之，如圖 3，則食鹽可分出，察其性質，與原來之食鹽，亦全相同，鐵屑與食鹽，既均能由上法分出，顯見二者混和攪撥後，並未變成新物質，故名之曰混合物。

註 天然間之砂土，及礦石等，成此種混合者甚多，其混合之成分，既無一定之比例，亦未受化學變化，故可以機械的方法分之；如用篩，或磁鐵，或溶解，各因其性質之不同，而施以相當之方法，即可分開之。

12. 化合物 (Chemical compounds).

以數種物質混和後，使起化學變化，另成新物質，失去原有各物質之性；非經化學的方法，不能再由該新物質中，分出各種原來物質者，此種新物質，謂之化合物。

試驗 4.

以鐵屑與硫黃粉末相混和，置於試驗管中熱之，如圖 4，俟此物完全熔化後，冷之，將試管打碎，則得堅硬黑色脆性之物質，與原來之鐵屑及硫黃，全不相同；此新物質，名一硫化鐵，另含有新性質，雖經擊碎，亦不能以磁鐵吸出鐵屑，蓋已成一化合物也。



圖 4. 硫與鐵之化合

由上試驗，可見混合物

與化合物，截然不同；蓋混合物，乃二種或二種以上之物質，藉機械的作用，使之混和，其形色雖變，而性質未變，且其混合之成分，無一定之比例也。至化合物，乃二種或二種以上之物質混和後，復經化學變化，形色性質，與原來物質迥異，而其組合之成分，有一定之比例也。

13. 元素 (Elements).

一物質任以何法分析之，總不能得二種異性之物質者，該物質謂之元素，如上述之一硫化鐵，係鐵與硫之二元素合成，此二種物質（即鐵與硫），化學家曾用各種方法分解之，終不能得二種異性之物質，故稱此種不能再分解為二種異性之物質為元素也。天地間現已發見之元素，統計之有八十餘種，然其中大半為稀有元素；茲將緊要之元素，為構成地殼之要素者，舉之如下：

氧 (Oxygen)	49.85%	鎂 (Magnesium)	2.11%
硅 (Silicon)	26.03%	氫 (Hydrogen)	0.97%
鋁 (Aluminium)	7.28%	鈦 (Titanium)	0.41%
鐵 (Iron)	4.12%	氯 (Chlorine)	0.20%
鈣 (Calcium)	3.18%	碳 (Carbon)	0.19%
鈉 (Sodium)	2.33%	其他	1.00%
鉀 (Potassium)	2.33%		

14. 元素之物理性質.

已知之元素,在平常溫度及壓力時屬於氣體者有十一種;屬於液體者二種,即汞及溴是也;其他皆屬於固體.固體元素中熔點最低者為銻,約 26°C ;有幾種元素,其熔點極高,非藉極熱之電弧爐,幾不能使之熔化,如鉻及鈷等是也.

15. 元素所在.

一元素在天然間產出,不與他元素化合者,謂之自然元素 (Native element). 除金銀銅等有自然元素產出外,其他多數之元素,均與他元素互相化合,而成化合物;例如紅色似土之鐵礦,若不經化學分析後,安知其中之含有鐵質乎?凡此皆天然間之化合物也.

16. 元素之名稱.

元素西文之名稱,大都從其物理性質及化學性質之顯著者定之,或由其發見之地名國名以名之;吾國對於各元素定名之法,除金,銀,銅,錫,鐵,鉛之類,沿用舊有之名稱外;如鈣,鋇,鈷,錳,鎳等,皆依譯音;至於氫,氧,氯,溴等,則從各元素之物理性質,而定其名稱.

17. 元素之符號.

化學方程式中,常用各元素之名,如必書出其名之

完全一字，殊感不便；故泰西化學家，另造一簡單符號，以便書寫，吾國化學書亦從之。如H爲氫 (Hydrogen) 之符號；O爲氧 (Oxygen) 之符號；皆取其西名之首一字母也。然有時二種以上之元素，其西名之首一字母相同者，則併取其第二、第三個字母連寫之，以示區別。如C爲碳 (Carbon) 之符號；Ca爲鈣 (Calcium) 之符號；Cd爲鎘 (Cadmium) 之符號；Cl爲氯 (Chlorine) 之符號；Ce爲鈾 (Cerium) 之符號等是也。又有以拉丁原名之字母爲符號：如Fe爲鐵 (Ferrum) 之符號；Au及Ag爲金 (Aurum) 及銀 (Argentum) 之符號是也。

18. 親和力 (Chemical affinity).

二種不同之物質相遇時，有即能起化學變化者；有不能起化學變化者；亦有不即起變化，迨加以別種外力後，始能起化學變化者；此類物質之能起化合作用而不離散者，其中必有一種互相吸引之力。此種力，化學家謂之親和力。此親和力爲物質化合之原動力；然有時因別種障礙，使親和力不能發現者，必賴有外力以除去之，使其中親和力發現後，則該物質等，始能互相化合。外力之最著者，爲電、光、熱等；而溶媒亦能助二種物質起化學作用者。然有時此各種外力，勝過化合物內之親和力時，亦

能使該化合物起分解。

習題

1. 何謂物理變化及化學變化?下舉各例之中,何者係物理變化?又何者係化學變化乎?(a) 冰其淋 (ice cream) 之凍冰; (b) 牛乳之酸敗; (c) 蠟燭之燃燒; (d) 水之蒸餾; (e) 軟鐵之感磁性。
2. 化合物與混合物之區別何在?當數種物質相合時,或係化合,或僅係混合,究有何種方法以分別之?
3. 火藥未爆炸時,係化合物乎?抑係混合物乎?
4. 物質不滅之例證,及能變移之例證,試各舉數則。
5. 何謂化合及分解?凡物質之起化合作用,或分解作用,其主因何在?

第二章

氧

19. 氧之所在.

氧為諸元素中之最多者,俗名養氣空氣之中,約含有五分之一氧此係遊離質,未與他質化合者;其餘皆與他種元素化合而成氧化物 (Oxides), 散布於天然間極廣;例如水中,氧占九分之八 (見第35頁); 地殼構成分中,氧幾占二分之一 (見前); 他如動植物之筋肉纖維中,氧亦為主要成分;人類身軀之重量,氧居百分之六十六.

20. 氧之製法.

氧可從各氧化物中提取之;氧化物加熱,能放出氧者,種類甚多茲舉其最著者數種如下:

(1) 由水製氧.

水係氫氧之化合物,其中含有氧百分之88.82,故以電通過水中,則氧即遊離而出(詳第四章水之分解).

(2) 由一氧化錫製氧.

一氧化錫(Mercuric oxide HgO)中,含有氧百分之7.4,

故取此氧化物少許，置試驗管中灼熱之，氧即分解而出。



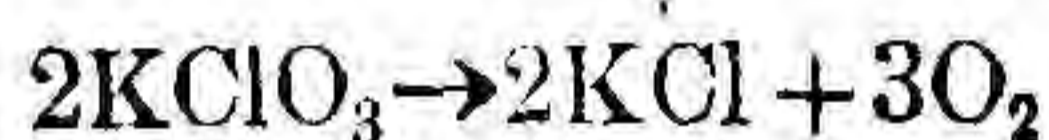
試驗5.

取一氧化汞少許，置試驗管中熱之，則氧與汞即分離；氧係氣體，由管口逃出，以一端帶有殘燼之火柴，擱近管口，則復燃燒，可見其有氧放出也（見試驗9及化學性質）。而汞則凝於管內近熱之部，顯有鏡狀銀白色。

註 氧化汞之價值甚昂，且放出氧之量亦不多，故平常試驗氧時，多用氯酸鉀以代之。

(3) 由氯酸鉀製氧。

氯酸鉀 (Potassium chlorate KClO_3) 係白色之固體，內含有氧百分之 39.2，加熱則分解，使氧全放出，而成一種鉀之化合物，名為氯化鉀 (Potassium chloride KCl):



試驗6.

以氯酸鉀四分，與二氧化錳 (Manganese dioxide MnO_2) 一分相



圖 5. 製氧之製法

混合，置於燒瓶中灼熱之，如圖5，該混合物受熱後，則有多量氧放出，由一細玻璃管導入水槽中；預以玻璃瓶數個，滿盛以水，倒立水槽內，將氧自下通入瓶口，則瓶中之水，即被壓下，俟瓶中之水排盡後，用毛玻璃片，在水中將瓶口蓋好，取出置棹上；此種取氣之法，謂之排水法 (By displacement of water)。如此取得數瓶，依照下列之法一一試驗之：

試驗7.

取硫黃少許，置燃燒匙 (Deflagrating spoon) 內，插入一盛有氧之瓶中，則毫無變化；今若先將硫黃，在空氣中以火點之，然後再插入瓶中，則見其燃燒甚猛，且發出美麗之火燄。

試驗8.

在水中切黃燐一小塊，置燃燒匙中，插入一盛有氧之瓶，如試驗7，見其無甚變化，不過稍生白霧，與在空氣中無異；若將此小塊之燐，先在空氣中，引以火種，速插入氧瓶中，則猛烈燃燒，且放眩目之光，如圖6所示者。



圖6. 燐在氧中之燃燒

試驗9.

取火柴一枝，用鐵箝夾住，先在空氣中燃着，將火燄吹滅，仍帶有殘燼時，速插入一蓄有氧之瓶中，則見該殘燼自行復燃。

試驗10.

另取一蓄有氧之瓶，細察之，見其係一種透明無色之物，以鼻嗅之則無臭，吸入口中則無味。

註 所用之氯酸鉀及二氧化錳，須極純粹；如不純粹，加熱時則爆裂極猛；質之純粹與否，可先用該混合物少許，置一小試驗管中熱之，若不發爆炸之聲，則純粹矣。

21. 氧之物理性質.

氧在平常之壓力及溫度中，爲無色無臭無味之氣體，較空氣微重，能微溶解於水內，若冷至極低之溫度，至 -180°C 時，雖在平常之壓力中，亦能變爲液體；若再冷至約 -250°C 時，則變爲一種透明青色之固體；然若在平常溫度時，雖加以極大之壓力，亦不能變爲液體，化學家已屢作試驗矣。

22. 氧之化學性質.

氧在平常溫度時，與他物化合之性，不甚活潑；然在高溫度時，則極爲猛烈，多數元素，均能直接與之起化合作用；如硫燃於空氣中，其燄極小，其光極暗，若置氧中燃之，其燄增大，光亦增亮；又如磷在空氣中燃之，發光雖亮，若燃之於氧中，發光更亮，可以眩目，凡物之不易燃於空氣中者，若在氧中，則燃燒極易，故知氧爲助燃體 (Supporter of combustion 見後)，物質在氧中所以易於燃燒者，因該物質之元素，與氧化合極速故也；例如硫燃於氧中，瞬即不見，另成一種硫氧化合物，具有特臭，即二氧化硫 (Sulphur dioxide) 也；又如磷燃於氧中，則成一種白色固體之五氧化二磷 (Phosphorus pentoxide)；若以鐵置氧中燃之，則成一種紅黑色之三氧化二鐵 (Ferric oxide)；

凡此種種變化，皆謂之氧化。

23. 氧化 (Oxidation).

凡物質與氧化合時所起之變化謂之氧化；氧化有遲速：如以磷在氧中燃之，則為急速之氧化；鐵置溼空氣中，漸漸生銹，則為遲緩之氧化。當氧化時，有熱放出：如以定量物質，與氧化合，無論氧化緩速，其所放之熱之總量，多寡恆等；氧化緩，則所放之熱，不易覺察；氧化速，則所放之熱，集於頃刻，能令該物發大熱，或燃燒。

24. 氧化物 (Oxides).

元素因氧化作用而成之化合物，謂之氧化物：如磷，硫，鐵等，在氧中燃燒後，其所成之化合物，即為磷之氧化物，硫之氧化物，及鐵之氧化物是也。此種化合物，已知者甚多，所有元素，除氫與溴外，均能與氧相化合，而成氧化物。

25. 燃燒 (Combustion)；著火溫度 (Kindling temperature)。

物質之燃燒，實因該物質與氧起猛烈之變化故耳。凡二物質，起極速之氧化作用，能發熱及放光者，化學家謂之燃燒，各物質起燃燒時之溫度，謂之著火溫度，不達

此着火溫度即不能燃燒也，此物質與彼物質之着火溫度，各不相同；然同物質之着火溫度，常有一定：如磷在空氣中，須熱至 60°C 始燃，而硫則非熱至 350°C ，不起燃燒也。若物質之一部分，加熱至燃燒時，其所生之熱，足使他部分熱至此度者，則他部分亦能自行燃燒；若其所生之熱，不足使他部分熱至此度者，則燃燒即熄。

凡物質之不可以燃燒者，謂之不燃體 (Incombustible substances)，如金屬之礦石等是；其可以燃燒者，謂之可燃體 (Combustible substances)，如油類及柴炭等是；其包圍於可燃體之周圍，而助其燃燒者，謂之助燃體，如氧及空氣等是也。

26. 燃燒所成之化合物。

物質燃燒後，其所成之氧化物，謂之該物質燃燒所成之化合物；此種化合物，有時係氣體，雖為人目所不能見，然考其分量，常較原用之物質稍重，此所增之重量，即等於燃燒時所用之氧之重量也。

試驗 11.

取空玻璃瓶一個，以蠟燭一段，置其中燃之，約五分鐘之久，將燭取出，而以透明清潔之石灰水 (Lime water, 以石灰投入一瓶清水中攪之，俟其未溶化之質沉下後，將上部清液傾出，即得)，傾入瓶中搖之，則見石灰水變為白濁色。

註 蠟燭在空氣中燃後，則成二氧化碳 (Carbon dioxide)，此氣

與石灰水相遇，即生白色之碳酸鈣 (Calcium carbonate) 沉澱，詳後。

27. 燃燒之廣義。

物質燃燒必須氧，已如上述；然燃燒之意義有時甚廣：凡物質起變化而能發熱放光者，均可謂之燃燒；不僅氧與他物質化合發熱放光者，始得謂之燃燒也；如鐵與硫，或氫與氧，有時化合極速，以致放光及熱，此種變化，亦可謂之燃燒，若專指氧與他物質化合之作用，化學家謂之氧化。

28. 氧之重要。

(1) 氧為生命之要素。——動物之生存，全賴氧，固盡人所知矣，空氣吸進肺部時，其中所含之氧，為血液所吸收，送至軀體各部，與廢物起氧化作用，另成一物，排洩於外，動物身軀之康健，均賴此種作用，又空氣中之氧，稍能溶化於水，使水族得賴以生活，亦至要也。

(2) 氧為物質腐爛之要素。——物質之腐爛，亦係一種氧化作用——腐爛時，更有一種微生物，能助氧化，——動植物體之死物質，散布於地面者，皆起氧化作用而變為無害，故氧亦為一種極有益之消毒劑。

(3) 氧可以療病。——病人呼吸新鮮之空氣，可令

身體復強；然有時空氣中之氧，不足以供其呼吸時，可選用氧治之。

臭氧

21. 臭氧之製法。

氧之大要，既如上述，此外尚有所謂一種氧之同素異性體名臭氧者，其製法如下：

化學家曾於三體積之純氧中，而行無聲放電，久之，則三體積之氧，變為二體積之新物質，與氧之性質，大相懸殊，且有一種特別之臭，此種新物質，顯係氧之變體，化學家謂之臭氧 (Ozone O_3)。若加熱至 $300^\circ C$ 時，則二體積之臭氧，復變為三體積之氧，當雷雨時，空氣中常發生一種特別之臭，即因有少許臭氧發生也。此外尚有一簡單方法，可供實驗室內之製備臭氧。

試驗 12.

取玻璃杯一個，以新由水中切下之黃磷二三小塊，置入其中；然後加水數滴，則見有白霧發生；杯口以一毛玻璃片蓋之，約五分鐘左右，即有臭氧發生，試之如下：以澱粉 (Starch 一名小粉) 少許，與碘化鉀 (Potassium iodide KI) 少許，同置一小玻璃杯中，加水稍熱，使之溶化；另用紙條之一端，浸入此液中，帶出，懸於有磷之玻璃杯中，不久，則見該紙條即變為紫色，即有臭氧發生之證也。

註 按碘 (Iodine) 元素遇澱粉即生深藍色，當碘化鉀被臭氧分解，而碘即分出，其變化如下：碘化鉀 + 水 + 臭氧 = 氫氧化鉀 + 氧 + 碘； $2KI + H_2O + O_3 \rightarrow 2KOH + O_2 + I_2$ 。

30. 臭氧之物理性質.

純粹之臭氧,有一種特臭,一分臭氧,在五十萬分之空氣中,尚可嗅出,加大壓力及低溫度,可變為一種藍色之液體,其沸點為 -110°C ,略能溶解於水.

31. 臭氧之化學性質.

臭氧在平常溫度時,極易起氧化作用,若未與他氣體相混合,則易爆裂,而復變為氧,且放熱,其化學性質,較氧更為活潑,此氣能去水中之臭腐及有機體等,故可為飲料之清淨劑.

臭氧分解時,一部分變為普通之氧,所餘三分之一體積之氧 ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$),極易與他物質化合,而成一安定之新物質,一般物質與他物質化合時,必先裂為游離之原子,因之需許多之能,然臭氧既極易分解,而生游離之氧原子,故其化學性質,自較氧更為活潑也.

32. 物質之同素異性體 (Allotropic state).

同一元素而顯有二種或二種以上之形狀,且其性質各不相同者,謂之同素異性體,但一般常以較不常見者,稱為較常見物質之同素異性體 (Allotropic modifications); 例如氧與臭氧,以臭氧較不常見,故謂臭氧為氧之同素異性體也.

習題.

1. 設熱122.6分之氯酸鉀,可得48分之氧;茲欲製養氣500克,問須氯酸鉀若干?(原子量:鉀=35.5, 鉀=39, 氧=16, 又假定 $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$)

2. 問須用氯酸鉀若干,然後其所放之氧,適與500克之氧化錫所放之氧量相等?(三分氧化錫中所含之氧,等於一分氯酸鉀中所含之氧;如 $3\text{HgO} \rightarrow 3\text{Hg} + 3\text{O}$; $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$)

3. 何謂氧化?又氧化與燃燒之區別何在?

4. 臭氧之化學性質,比氧更活潑,其原理若何?

第三章 氫

33. 氫之所在.

氫在天然間,未與他物化合者甚少,如火山之噴火,及動植物等起腐化作用時,常有少許之氫發生;然其與他種物質化合,而成氫之化合物者,則散布甚廣;即如吾人常見之水,亦係氫與氧之化合物,故日人稱氫曰水素,即此意也.

34. 氫之製法.

取氫之法,可從其各種化合物中析出之,茲舉其重要之製法如下:

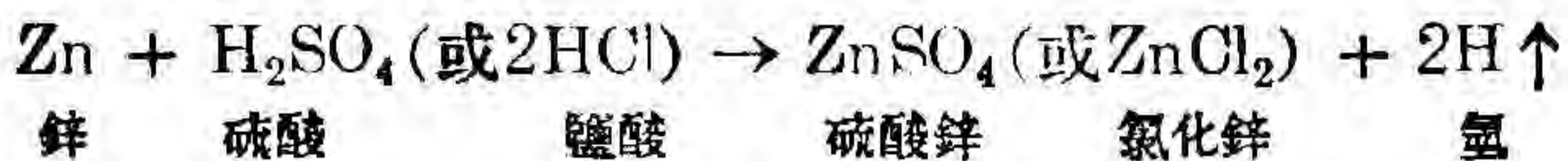
(1) 由水製氫.

水係氫氧二元素之化合物,早經證實;今試以電通過其中,則氫與氧,即被分解,而成氣體放出(詳第四章).

(2) 由鋅與硫酸或鹽酸製氫

硫酸 (Sulphuric acid H_2SO_4) 或鹽酸 (Hydrochloric acid HCl), 其中皆含有氫質,故與金屬元素之鋅 (Zinc)

相遇時，即起變化，使氫成氣體放出；其變化，可用方程式表之如下：



試驗 13.

以玻璃瓶一，盛鋅粒 (Granulated zinc) 及水少許，如圖 7；乃用硫酸或鹽酸，由漏斗注入瓶中，即有一種氣體發生，由彎曲玻璃管之一端，在水槽中放出，約待五分鐘後，可用排水法，收取二三瓶，以便試驗。



圖 7. 氫之製法

注意！瓶中初發出之氣體，與空氣混合，若遇火燄，即起極猛烈之爆炸，故初時放出之氫，萬不可用，必待五分鐘以後，俟瓶中初發生之混合氣體驅淨後，始可收取，以供試驗；或先以一小試管，收取氣體，攜近火燄試之；若無爆聲，則為純粹之氫矣。

試驗 14.

取得之氣體一瓶，用毛玻璃片一方，入水槽中，緊蓋其口，然後移出，倒置棹上（氫比空氣輕故須倒置之以防其逃逸也），於是將瓶徐徐提起，而以彎曲之銅絲一端，插一燃着之燭，導入瓶之下口，如圖 8，則見瓶口發生無色之火燄，自行燃燒，而

燭在瓶中，反即熄滅，由此可知氫係可燃體，非助燃體，與氧不同也。



圖 8. 氫非助燃體之證明



圖 9. 氫與空氣之置換

試驗 15.

取空玻璃瓶一，以火燃瓶口，並不見有別種火燄發生；乃取一盛有氫之瓶，直立棒上，將空瓶倒覆其口，而後抽去下瓶口之玻璃片，如圖 9，則下瓶中之氫，升入上瓶，將其中之空氣擠出，少頃，以火點上瓶之口，則發生爆聲；而以火燃下瓶口，則不復發生火燄，可知下瓶之氫，已升入上瓶矣。由此試驗，可知氫較空氣輕也。

註考發生爆聲之故，蓋由於氫升入空氣瓶中時，將其中之空氣擠出，然仍有少許之空氣，攪雜其中，故一遇火燄，即與空氣中之氧，迅速化合而為水蒸氣；因其所生之熱甚強，體積驟增，急出口外，故起爆音。

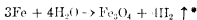
(3) 由水蒸氣與熱鐵屑製氫

以水蒸氣通過燒紅之乾淨鐵絲或鐵屑上，則鐵即將水蒸氣中之氧吸收，而成氧化鐵，使氫分離放出。此法

較省費，故工業上多用之，以製多量之氫。

試驗 16.

取水中瓶，以酒精燈熱之使沸；以導管使其與一大鐵管或硬質玻璃管連接，如圖 10；鐵管中預裝入潔淨之鐵屑，其他端以玻璃管導入水槽中，以備取氫；先用火爐，將鐵管之裝有鐵屑部，熱之使紅，乃令水蒸氣通過其中，即見有多量之氣體，由水槽中放出；依法取得數瓶，照上之試驗試之，則知其性質，與前製出之氫無異。蓋因水蒸氣通過燒紅之鐵屑時，即被分解，氫為其吸收，以成氧化鐵，而氫則放出也。



鐵 水蒸氣 四氧化三鐵 氫

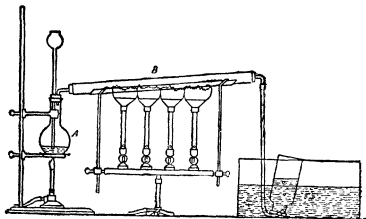


圖 10. 工業上製氫法

(4) 製氫別法.

* 凡下向之矢，指示此物質因沉澱而析出；上向之矢，則示物質成氣體或溶體而消散。

取鉀或鈉(鉀 Potassium K 與鈉 Sodium Na 係金屬元素,與水相遇,即能使水分解,發生劇烈之變化;故此種元素,不用時須放於火油中,以防變化。)一小塊,擲於水中,則起變化,遊走水面,且發微音,瞬



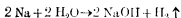
圖 11. 用鈉或鉀製氫法

即化盡。鉀性更猛,當遊走水面時,能自行燃燒,發紫色燄,因其起變化時,發生之熱,足達著火溫度也。至於鈉當遊走時,以火點之,始能發黃色之燄而燃(考此二元素,與水相遇時,能發燄燃燒者,即因水被分解,而放出氫故也,當燃燒時,有一部分之鉀,或鈉,受熱變為蒸氣,雜於氫中,故燃燒時,能生紫色與黃色之火燄也)。

水被鉀或鈉分解時,既能發生氫,故亦可設法收取之,以作試驗。

試驗 17.

如圖 11,以小玻璃管一個,滿貯以水,倒立水槽中,取鈉一小粒(因鉀性太猛用鈉為宜),投入水中,即將玻璃管之口,移置其上(或將鈉用紙包之以鐵鉗夾送管口亦可),則見管中有氣泡上升,將管中之水壓下,俟鈉化盡後,將管由水中徐徐取出,以火點管口,即發火燄燃燒,與氫無異,即水被鈉分解,而放出氫之明證也。



鈉 水 氫氧化鈉 氫

商業上氫之來源。

鉀每三十三分僅能製一分之氫，故商業上製多量時，用鉀實屬太費。

多量之氫，大都為製造苛性鈉（氫氧化鈉）時電解食鹽（NaCl）溶液所得之副產物，製成後，壓入鋼筒，以備用。有時亦用水汽導過熱鐵之法，又有由精製水煤氣而取得者。水煤氣為輕氣與一氧化碳之混合物，因氫蒸發較易，故分析甚便。其他製法尚有多種，然所用之物質及其作用，均尚未綱習，故不贅述於此。

35. 氫之物理性質。

氫在平常溫度及壓力時，係一種無色無臭之氣體，為各種已知元素中之最輕者，故俗名輕氣。空氣較氫重 14.4 倍，飛行家常用之以裝氣囊，使易上升空中。氫在平常溫度中，雖加以極大之壓力，亦不能使之變為液體；若將溫度減至 -242°C . 時，再加以大壓力，則可變為液體。在平常壓力中，液體氫之沸點，為 -252°C . 英國化學家德華氏 (Dewar)，曾設法使氫變為固體；係一種白色粉末，在平常壓力中，其融解度為 -253°C .

氣體之氫，溶解於水中之量甚微，在 0°C . 時，每 100 呎 (每呎 litre 等於 1000 c.c.) 之水，能溶 2.15 呎之氫，然在酒精中，其溶解量稍增。

36. 氫之化學性質。

氫在平常溫度中,不易與他物質化合,然其與氯混合,曝於日光中,即在平常溫度時,亦能起劇烈之化合而爆發;如置於光亮處,令其徐徐化合,則成氯化氫,氫能與氮化合,而成氨精 (Ammonia); 與硫化合,而成硫化二氫 (Hydrogen sulphide); 與氧之親和力更大,若令二氣混合後,加熱,或遇火燄,則爆發極猛,又氫氧之混合氣體內,有白金石綿存在時,即在常溫,亦能化合而爆發也,氫又有還原性,可試之如下:

試驗 18.

令氫先通過 U 形管,如圖 12,管中貯氯化鈣 (Calcium chloride), 以備吸收氫中之水氣, C 管貯氧化銅 (Cupric oxide), 灼熱之,則氫經過該管時,奪取氧化銅中之氧,變為水滴,凝於管之他端,

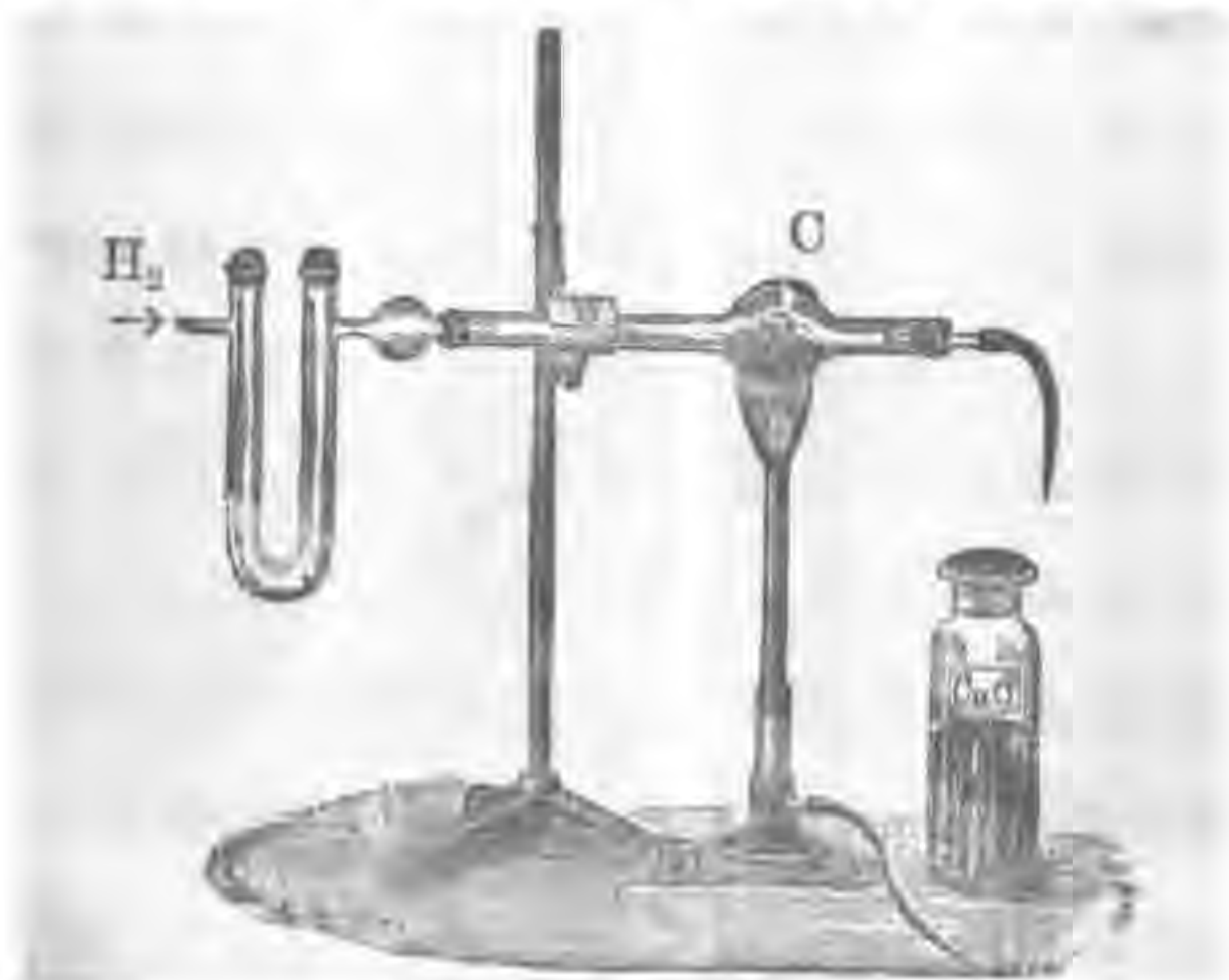
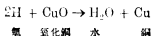


圖 12. 氧化銅之還原

而銅即因之還原：



37. 氫氧吹管 (The oxyhydrogen blowpipe).

氫能在空氣中與氧化合而燃燒，其火燄雖不甚光亮，然發熱甚大；若以氫與純氧混和，則其燃燒之熱當更大，此種大熱之火燄，化學中常用之以熔化不易熔之物質，即至難熔化之白金 (Platinum) 等，入此燄中，亦能熔化。但氫與氧若先行混和，一遇火種，即行爆烈；故化學家特製一種器具，使此二氣在未燃燒以前，不相混和，謂之氫氧吹管。如圖 13，以一大銅管，套於小銅管之外，先將多量之氫，送入大管中，即由管端放出，乃先燃之；然後將少量之氧，輸入小管中，此氣亦由管端放出，而混入已燃燒之氫燄中，並起燃燒。若欲其發極大之熱燄，則須依該二



圖 13. 氫氧吹管

氣一定之化合之比例，即一體積氧與二體積氫是也。此種火燄，雖極熱，然幾全無光亮。若使此燄射於不熔化之

物質如石灰 (Lime) 之上,即放強光,化學家謂之石灰光 (Lime light 又名 Drummond light).

習題.

1. 凡氣體變為液體或固體時,須加大壓力或低溫度,其理由何在?又此種變化,係物理變化乎?抑係化學變化乎?
2. 製氫之法,以何種為便宜?并言其理.
3. 氫與空氣混合,遇火則爆烈極猛,究起何種變化乎?又其變化後,有何種新物質變成?

第四章

水

38. 水之所在。

水占地面，約四分之三；即大氣之中，亦含有水分甚多，如以生石灰（Quick lime）或氯化鈣等置空氣中，不久即潮溼，蓋因此種物質能吸收水氣也。他如泥土，砂石，以及動植物之軀幹，人類之身體中，莫不含有水分。

39. 水之組成。

水能由氫氧二氣，直接化合而成；故令氫燃於空氣中，即能與其中之氧相化合而成水。

試驗 19.

以雙口玻璃瓶一個，中置鉍粒少許，用彎曲之細玻璃管，與U形管連接，管中裝氯化鈣，以備吸收水氣；將硫酸，或鹽酸，由漏斗注入瓶中，即發生氫，從他端之玻璃尖管放出，俟五分鐘後，以火點之，則氫即發熱燃燒；乃取一潔淨之冷玻璃鐘，斜覆於上，不久，即見有水滴附於鐘之內部，適時且可滴下，以玻璃杯受之，察其性質，與平常之水無異；可知氫燃燒時，與空氣中之氧化合而成水也。

水既由氫氧二氣化合而成，然則已成之水，亦可設法使分為氫氧二氣乎？多數元素與水相遇時，即能奪取

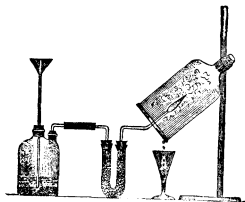


圖 14. 氫之燃燒所成之化合物

其中之氧，而成氧化物，同時使氫分離；如鉀、鈉，在平常溫度時，能使水分解（見前）；鐵、鋅等元素，在高溫度時，亦能使水分解，如試驗 16，其一例也。

40. 水之化合物。

欲知水之化合物分量若何，可用下述二法之一測定之：即分析法（Analysis）及合成法（Synthesis）是也。

A. 分析法。

此法又分為定性分析（Qualitative analysis），及定量分析（Quantitative analysis）二種；定性分析，只能測定一化合物中所含之元素，共有幾種；而定量分析，則更能測定一化合物中所含各種元素之分量之多寡也。

試驗 20.

水內加硫酸少許(約水十分硫酸一分),以電流通過之,則水即被分解,成氫氧二氣體,通常所用之器具,如圖 15,將白金線之一端,與管內之白金片相連接;先開管端之活栓,以水與硫酸之混合液,由漏斗形管注入,俟他二玻璃管充滿為度;而後將活栓關閉,令白金線與電池 (Electric cell) 連接,管內之白金片,即變為電極 (Pole);電流乃通過混合液,由此管流向彼管,而電極附近,即有氣泡放出,聚於各管之上端;俟該氣體聚集稍多時,取而試之,則知在陰電極方面之氣體係氫,在陽電極方面則係氧,且氫之體積,約倍於氧之體積。

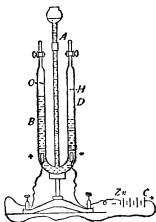


圖 15. 水之電解器 甲

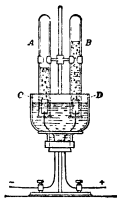


圖 16. 水之電解器 乙

氫氣較氧易溶於水,又有少許變為臭氧,及他種物質,故實際二氣體積之比,不能恰合於二與一之比例也。

又如圖 16,以玻璃管二枚,滿盛以水與硫酸之混合液,倒覆於白金片上;如前法以電流通過之,則水亦即分解。

B. 合成法.

此法亦分為二種:先以定性法,測定水確係氫氧二

氣之化合物；再以定量法，測定該二元素化合成水之比例，茲述之如下：

試驗 21.

取長 60 釐之測氣管 (Eudiometer) 一枝，管傍刻有度數，一端封閉，於其近頭處，鑄插白金線二條，該白金線之兩端，在管內相距約二釐許；將管滿盛水銀，倒立水銀槽中，先以純氫通入管內，使約占全管四分之一，於是將管降低，使管內外之水銀面同平，而視其度數，記明此氣之體積若干；再以約等體積之純氧導入，復依法視其度數，記明此氣之體積若干；此係氫氧二氣混合之總體積。(量此二氣之確實體積，須依標準溫度及壓力推算之，始可無誤。)於是將二白金線，連於感應圈，即有電火花放出，氫氧二氣，即化合成水，且發生微音，同時見管中之水銀，始而降下，因氣體受所發生之熱而漲大故也，旋即縮回，並占已化合成水之氫氧二氣之位置。(水於液態時之體積極小，算時可無須注意。)欲令該管中剩餘之氣，與水銀之溫度均等，須俟數分鐘以後，始可將該餘氣之體積若干，視明記下，並驗為氧抑為氫，因實驗上已證明決非二者之混合氣。

由上試驗結果所得之數，即可計算水之組成如下：
 氫之體積為 20.3 c.c.，氫氧二氣之總體積為 38.7 c.c.，氧之體積為 18.4 c.c.，化合後剩餘之氣體(驗得係氧)，其體積為 8.3 c.c.；可見 20.3 c.c. 之氫，與 18.4 c.c. - 8.3 c.c. 之氧相化合，約計之，即二體積之氫，與一體積之氧相化合也。氧既較氫重 15.88 倍，則二氣化合之比較重量，即 1 : 7.94 也。

試驗 22.

先將丁管并其中之一氧化銅，與戊管并其中之氯化鈣，各秤準其重若干，然後如圖 17 連接之；甲瓶發生之氫，通過乙

瓶之濃硫酸，復通過丙管之氯化鈣，其中所含之水氣及別種氣體，全被吸收；於是純潔之氫，經過丁管燒熱之氧化銅上，即與其中之氧化合（如試驗 18）。如此所成之水，經過戊管中之氯化鈣時，即被吸收；俟丁管中之銅還原後，乃將酒精燈移去，令冷，再秤之。

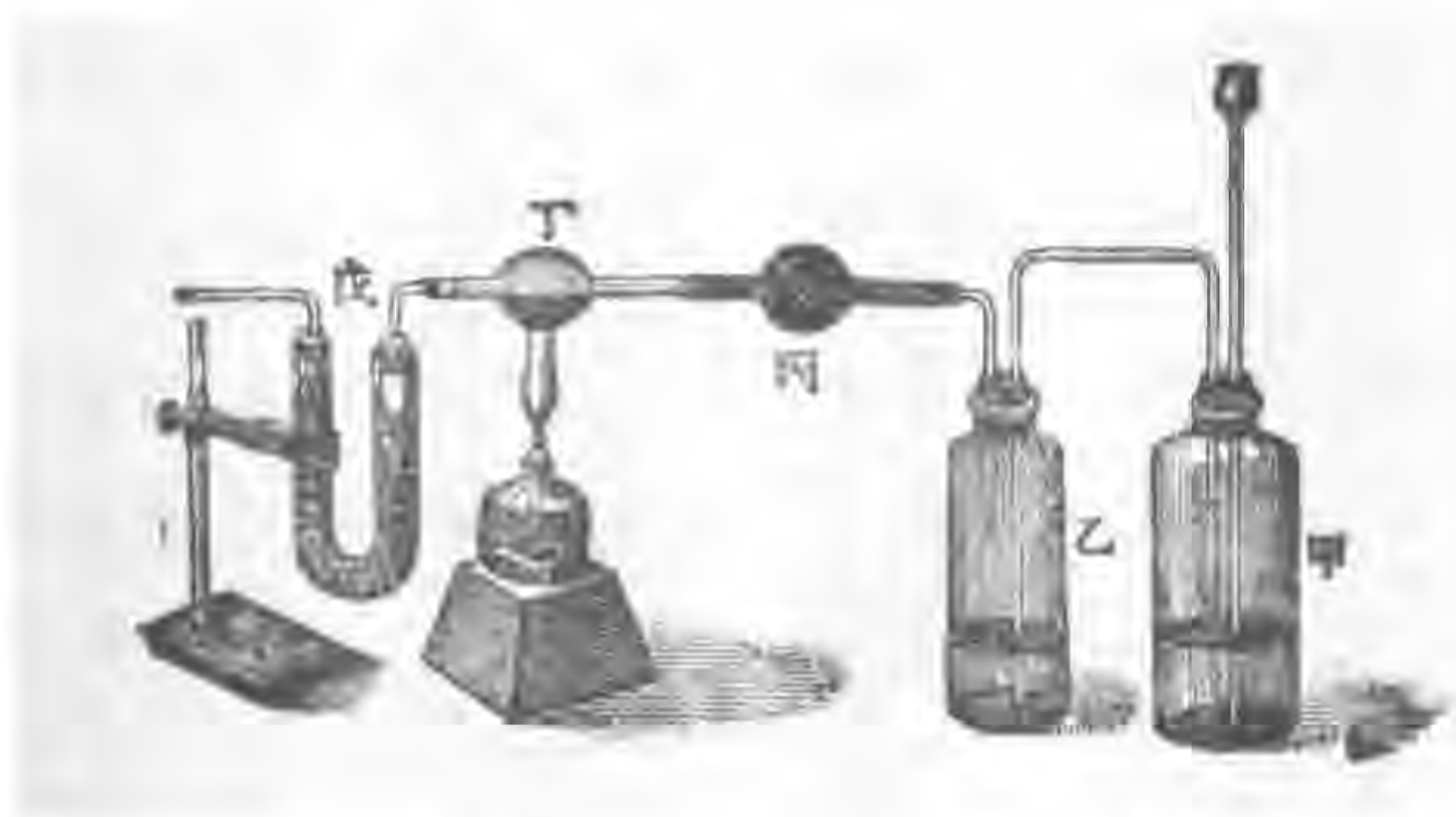


圖 17. 水中氫氧成分之定量法

秤得丁管，并其中之物質，比原來稍輕；又秤得戊管，并其中之物體，比原來稍重；丁管失去之重，當即為所失之氧之重，而戊管所增之重，即為所成水之重也；以水之重，減去氧之重，即氫之重。由此計算氫氧二氣化合成水之比例，恰為氫 1 氧 8 之比，即每九分重之水中，有氫之元素重一分，氧之元素重八分也。

41. 水之物理性質.

水在平常溫度時，係無味無臭之液體，淺水無色，若深至二十六呎，則呈蔚藍之色；在平常氣壓下，其冰點為

0°C,沸點爲100°C,若壓力增加,則沸點亦增;遇冷,則體積縮小,至4°C時爲最小,4°C以下,復漸漲大;在0°C時,一體積之水,能成1.09082體積之冰,故冰能浮於水面,水爲最良之溶媒 (Solvent);固體,液體,氣體,皆能溶解於其中;至其溶解量,則視物質之不同,壓力之大小,溫度之高低而異。

42. 水之化學性質.

水係極堅固之氫氧化合物,非加熱至極高之溫度,不易分解;即加熱至2500°C,亦僅有約10%之水起分解,故化學中,常藉電熱以分解之。

43. 天然水 (Natural water).

天然水多不純粹,常含有固體或氣體等質少許;茲將各種天然水分述於下:

(1) 雨水 (Rain water).

此係天然水中之最潔淨者;蓋雨點係地面之水,受日光之熱,蒸發上騰,遇冷空氣,則復凝結降下,實受天然之蒸餾者也,然其落下時,經過空中,常帶極細之塵埃,與各種氣體,故雨水亦不十分純潔也。

(2) 泉水及井水 (Spring- and well-water).

每10,000分之泉水,或井水中,約含1-20分之固體物質,其中大半爲鈣鹽類 (Calcium salts);水中含有多

量之鈣者，謂之硬水 (Hard water)；又含有二氧化碳及空氣等，此種氣體，皆能使井水發生新鮮之味。

(3) 礦水 (Mineral water)。

水中含有多量之物質，有療治皮膚病之效者，謂之礦水；其種類甚多，各因其所含之物質，而異其名稱：如含有食鹽者，曰鹹水 (Saline water)；含有鎂之鹽類者，曰苦水 (Bitter water)；含有硫化二氫者，曰硫水 (Sulphurous water)；含有碳酸者，曰碳酸水 (Carbonate water)；含有鐵質者，曰含鐵水 (Chalybeate water)。

(4) 海水 (Sea water)。

海水中百分之三為固體物質，就中百分之二·七為食鹽，溶於海水中之他種元素，已經發見者，有三十餘種之多，然為量皆極微耳。

44. 飲料水 (Drinking water)。

天然水多供飲料，然其流經溝渠時，被腐敗之有機質 (Organic matter) 所污染，大有害於衛生，蓋因其含有微生物，足為傳染疾病之媒介故也。故飲料水，必須設法清淨之，方可無礙。淨水之法，共有數端，述之如下：

A. 蒸餾 (Distillation)。

以天然水傾入玻璃燒瓶或曲頸甌中 (如圖 18)，約

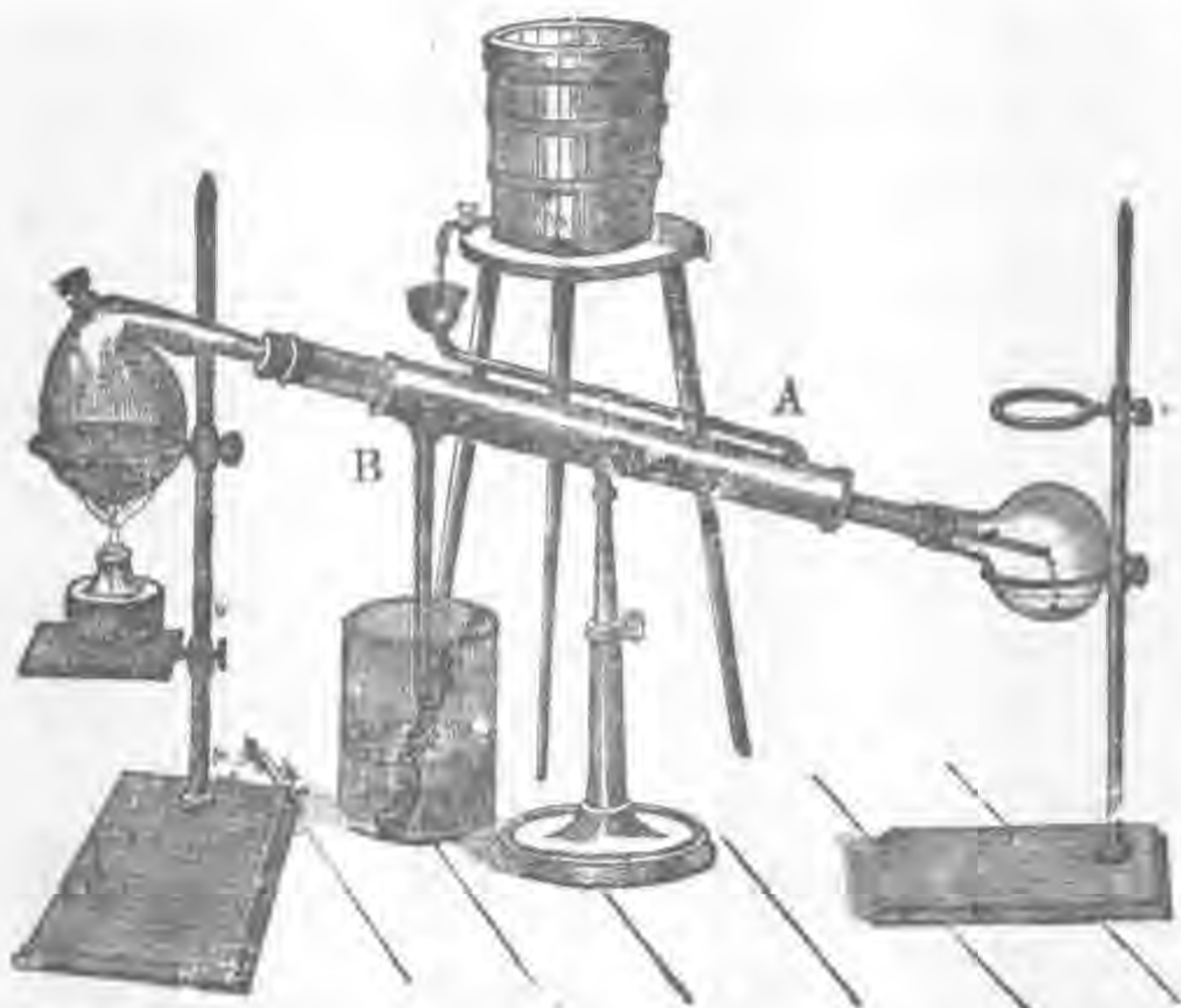


圖 18. 水之蒸餾法

半瓶許，然後加熱使沸，則沸蒸汽由瓶口逃出，經過冷卻器；該器係一金屬或玻璃製之小管，套於大管內，使冷水自大管之 A 口流入，滿充二管之隔層中，復由 B 口流出，水流即連續不斷，使小管內之蒸汽，冷凝為水，從管端滴入受器，即為蒸餾水；而天然水內之濁質等不能蒸發者，悉留於燒瓶中，故蒸餾水最為純潔也。

B. 過濾 (Filtration).

上述之蒸餾法，能使水內之礦物質，及微生物等除去；然尋常飲料水，祇須除去微生物即可，因許多礦物質，

皆有益養生，故無須除盡，至除去微生物，即可利用過濾法；法用木炭濾水，因木炭質鬆而多隙孔，能吸取水內之微生物，而使水潔淨；惟木炭須時常換之，否則其隙孔中塞滿微生物後，即失其效用。肯氏 (Pasteur Chamberlain's filter)



圖 19. 肯氏濾水器

所造之濾器，如圖 19，其效用甚廣，器為一筒形之長杯 A，水從此杯之隙孔流過時，所含之微生物即凝聚於其中。

C. 煮沸 (Boiling).

欲淨飲料水，除上述之過濾法外，另有一最簡單而有功效之法，即將水煮沸是也。水之所以有害於衛生者，因有微生物存於其中耳；若經煮沸，即死而無害矣。然此等生物須熱至沸度時，始可殺滅；若冷之，雖至零度以下，亦不能滅。德華氏試驗液體氫時，曾置些許微生物於內，乃冷至 -252°C 時，而該生物仍未死，故此種微生物，惟熱可以滅之。

45. 水化物 (Hydrates).

有許多物質溶在水中，因溶劑自然蒸發而復結晶時，常與水化合，此生成物為固體，謂之水化物，例如溶硫

酸銅於水中，而置溶液於一旁，即生出結晶形之水化物，商業上稱之為膽礬 (Blue vitriol)。如欲分別鹽類與其水化物，可稱鹽類為無水 (Anhydrous) 化合物，如 CuSO_4 ，稱為無水硫酸銅，水化物皆有一定之化學組成，由一定量之無水化合物與一定量之水相化合而成（不過有許多無水化合物，亦有與數種不同百分比之水化合而成不同之水化物）。其物理性質與生成此物之無水化合物之物理性質，全然不同，故水化物實確為一種化合物也。

試驗 23.

如以碳酸鈉 (Sodium carbonate Na_2CO_3)，或硫酸銅 (Copper sulphate CuSO_4) 之極乾燥結晶體，置試驗管中熱之，則見有水分出，其晶體即變為極細之粉末；若權其放出之水之重量，常等於碳酸鈉晶體重量之 45.9%，及硫酸銅晶體重量之 36.07%。可知結晶水，已與該二種化合物相化合也。

水化物大都不十分安定，易分解各成分，加熱時尤然，反之，許多無水鹽，如氯化鈣等，亦易由空氣中吸取水分而成水化物。

46. 風化 (Efflorescence).

許多水化物露於空氣中，即在室溫時，亦易失去水分，是謂風化。如洗濯蘇打 (碳酸鈉之水化物) 之結晶體，如不貯於封閉器中，即碎裂成粉 (風化物)。

結晶水 (Water of crystallization).

水化物中之水，稱曰結晶水。意以爲當水化物分解時，即碎裂而失原有之晶形，故此中之水，爲結晶之主因也。然此名實誤，有許多結晶物質，如硫黃，氫酸鉀等，皆並不含絲毫之水；且凡固體化合物，在安定之物理狀態時，皆爲結晶，初非僅水化物方然也。

外力關鎖之水。

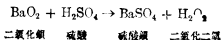
非水化物之結晶體中，亦有含有水分者，此種之水，不過因外力而關鎖於固體之內，並未與該物質化合，因其量無一定之比也。如食鹽燒熱，則其中所關鎖之水，變爲蒸氣，由晶體中發出，而發燥聲是也。

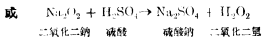
47. 二氧化二氫 (Hydrogen peroxide H_2O_2).

水之組成，係1分氫與7.94分氧相化合，前已述之，此外更有一種氫氧之第二化合物，所謂二氧化二氫者，即係1分氫，與15.88分氧相化合而成也。此種氫氧之化合物，在雨水及雪中，常有少量發生。

48. 二氧化二氫之製法。

二氧化二氫不能以氫氧二氣直接化合而成；平常製備此化合物之法，多於二氧化鋇 (Barium dioxide)，或二氧化二鈉 (Sodium dioxide) 中，加以稀硫酸，使在低溫度時，互起變化，則酸中之氫，與鋇或鈉，互相易位而成二氧化二氫：





使二氧化鈎與硫酸之稀溶液相作用，則所生之二氧化二氫，溶於水內，而成稀溶液，同時硫酸鈎沉澱而出；先將此物濾去，其濾液中大部分之水，可用分餾法^{*} (Fractional distillation) 蒸去之，然此製法甚難，因純粹之二氧化二氫，有爆發性，且分餾時，須減少氣壓，使沸點變低(約 75°C.)；否則，二氧化二氫即行分解矣。

又使二氧化二鈉與硫酸相混合，置真空器具中，直接蒸餾之，亦可得較濃之二氧化二氫。

49. 二氧化二氫之性質。

純粹無水之二氧化二氫，係無色而略帶黏性之液體；在 0°C. 時，其比重為 1.4584，在低溫度時，可變為固體；其融解點為 -2°C. 純粹之二氧化二氫頗不安定，極易分解為水及氧，而起猛烈之爆炸，其稀溶液較為安定，但亦須置於暗黑寒涼之處，如微有酸類存在時，則亦足以增其安定度，二氧化二氫極富氧化性，即因其中之氧，極易放出故也。

* 分餾法者，乃利用各物質沸點之高下而部分的分離蒸出之之法也；此法化學實驗上及工業上用之極廣。

50. 二氧化二氫之用途。

此化合物之用途頗廣：如陳舊之漆器，若以此化合物洗之，即煥然一新，蓋因漆料中之白色硫酸鉛 (Lead sulphate)，日久變為黑色之硫化鉛 (Lead sulphide)，一遇二氧化二氫，即被氧化，而復成白色之硫酸鉛也。此化合物又可作漂白象牙器具，及絲羽，毛織物等之用；醫術上所用之二氧化二氫，係稀溶液，只含3% H_2O_2 ，常作防腐劑。

習題。

1. 水受熱至沸，變為蒸氣時，其分為氫氧二成分元素逸出乎？抑係水之分子逸出乎？
2. 水受冷以至結冰，其中經過之變化若何？
3. 水之式 (Formula) 為 H_2O ，究以何法證明之？
4. 水受熱將近沸點時，見先有無數小氣泡上升，逸入空氣中，究係何種物質？
5. 海水中之雜質，對於人類，有何功用？
6. 結晶水與外力關鎖之水，區別何在？
7. 物質之風化或潮解，係物理變化乎？抑係化學變化乎？
8. 二氧化二氫之漂白作用，係何種變化乎？
9. 設以72克之水，以下列各法分解之：(a) 電，(b) 鈉或鉀，(c) 燒熱之鐵，問各得氣體之體積若干？(H = 1, O = 16; 每一分子之氣體在標準溫度及壓力時均等於22.41升；又等體積之氣體中所含之分子數均相等。)

第五 章

氣體之通性

51. 氣體反應定律 (Law of gaseous reaction).

互相反應之氣體之體積,及其所生之氣體之體積,必互成簡單的比;且為同一體積之整數倍,此定律謂之給呂薩克 (Gay-Lussac) 氏之氣體反應定律.

例如前章考究水之成分,知係氧與氫所化合,且其容積之比,為1:2;故如在 100°C .時,使氧與氫相化合,則所生之水蒸氣,不至凝結為水,即可知水蒸氣之體積,與其成分之氧及氫,互成簡單的比.詳言之,即1容積之氧,與2容積之氫相化合,而成2容積之水蒸氣是也.又如1容積之氯,與1容積之氫,互相化合,則成2容積之氯化氫(見後第16章試驗53),亦其例也.

52. 氣體之通性.

氣體無固有之形,又無固有之體積,常隨其容器之方圓,而充滿器內;又氣體之密度,一般小於液體或固體之密度遠甚;而其體積,則因壓力之大小,及溫度之高低,

而變化頗劇；故量氣體之密度時，溫度與壓力，必須有一定之標準；各國現時所公認之標準溫度為零度，壓力為每平方厘米1033.3克（即海面氣壓之平均數），如上所述之溫度及壓力，謂之標準溫度及標準壓力。

氣體之密度，一般雖小，然加以大壓力，則其體積減少，而密度大增；又如加大壓力時，同時溫度降低，則氣體當化為液體；又無論何種氣體，其體積、溫度、及壓力之間，常有下述之簡單關係焉。

53. 波義耳定律 (Law of Boyle).

溫度一定時，一定量之氣體之體積，必與其所受之壓力成反比例。

今設其氣體在壓力 P 時，其體積為 V ；今溫度不變，

壓力變為 $2P$ 時；則其體積當為 $\frac{V}{2}$

壓力變為 $3P$ 時；則其體積當為 $\frac{V}{3}$

⋮

壓力變為 nP 時；則其體積當為 $\frac{V}{n}$

$$\text{即 } V : \frac{V}{2} = 2P : P$$

⋮

$$V : \frac{V}{n} = nP : P$$

$$\therefore P \cdot V = 2P \cdot \frac{V}{2} = 3P \cdot \frac{V}{3} \cdots \cdots = nP \cdot \frac{V}{n}$$

故波義耳定律又得表示如次：

溫度一定時，氣體之體積與壓力之相乘積常不變，

即 $P \cdot V$ 爲定數。故一般在壓力 P 時，體積爲 V 之氣體，當其壓力變爲 P' 時，其體積若爲 V' ，則 $PV = P'V' \cdots \cdots (1)$ 。

例題 1.

設有一氣體，在實驗室內所佔之體積爲 500 c.c.，而室內之氣壓計指明大氣壓力爲 740 托；若其時壓力變爲 750 托，則其體積當爲若干？

代入公式，則得

$$500 \times 740 = V' \times 750 \quad \therefore V' = 493.3 \text{ c.c.}$$

54. 查理氏定律 (Law of Charles).

壓力一定時，氣體之溫度，每升高或減低一度時，則該氣體之體積，亦增加或減少其在零度時所佔體積之

$$\frac{1}{273}$$

故如 0°C . 時氣體之體積爲 V_0 ，熱至 $t^\circ \text{C}$. 時其體積爲 V_t ，則

$$V_t = V_0 + V_0 \times \frac{1}{273} \times t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \cdots \cdots (2).$$

今試應用上之公式，以求氣體在零下 273°C . 時之體積；即 $t = -273$ 則

$$V_{-273} = V_0 \left(1 - \frac{273}{273} \right) = 0$$

即氣體在零下 273°C . 時之體積爲零；此似與事實

相反；然實際氣體至如斯低溫度時，早變為液體或固體，而已在查理氏定律範圍之外也。

理化學上，屢以此 -273°C . 為基點（即零度），以測溫度，依此測法，攝氏零度則為 273 度，攝氏 t° 則為 $(273+t)$ 度，此種溫度，謂之絕對溫度 (Absolute temperature)，今以絕對溫度 T ，表 $t^{\circ}\text{C}$ ，則為 $273 + t^{\circ} = T$ ，故

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = \frac{V_0}{273} T \quad \text{即 } V_t \propto T$$

即查理氏定律，更得表示之如下：

壓力一定時，氣體之體積，與絕對溫度成正比例。

例題 2.

設有一氣體，在 20°C . 時，其體積為 750 c.c.，若壓力未改，而溫度改為 0°C . 時，則該氣體之體積當為若干？

$V_t = 750$ $t = 20^{\circ}\text{C}$. 代入公式(2).

$$750 = V_0 \left(1 + \frac{20}{273}\right) \therefore V_0 = \frac{750 \times 273}{273 + 20} = 698.9 \text{ c. c.}$$

例題 3

設有一氣體，在 0°C . 時，其體積為 10 c. c.，問在溫度 15°C . 時，其體積當為若干？

$$V_0 = 10 \text{ c. c. } t = 15^{\circ}\text{C}. \therefore V_{15} = 10 \left(1 + \frac{15}{273}\right) = 10.586 \text{ c. c.}$$

55. 普遍之氣體律 (The general gas law).

普遍之氣體律者，所以表氣體當溫度與壓力同時變化時之關係，而自前二定律誘導而得也。今溫度 0° ，壓力 P_0 時，體積為 V_0 之氣體，設溫度不變，而壓力變為 P 時，

其體積爲 V' ，則從波義耳定律；

$$PV' = P_0V_0 \therefore V' = \frac{P_0V_0}{P} \dots\dots (A).$$

又如壓力不變，而溫度則變爲 t° 時，其體積爲 V_t ，則從查理氏定律；

$$V_t = V' \left(1 + \frac{t}{273} \right) \dots\dots (B).$$

以 (A) 式之 V' 代入 (B) 式，則得

$$V_t = \frac{P_0V_0}{P} \left(1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{P_0V_0}{P} \times \frac{273+t}{273} \dots\dots (3).$$

然若以絕對溫度 (T) 表 t° ，則 $T = 273 + t^\circ$ ，故

$$V_t = \frac{V_0P_0}{P} \times \frac{T}{273}$$

$$\text{即 } PV_t = \frac{P_0V_0}{273} T.$$

然 $\frac{P_0V_0}{273}$ 對於一定量之氣體時爲不變數，故通常代以 R，

$$PV_t = RT$$

即一定質量之氣體之壓力與體積之相乘積，與絕對溫度成正比例也。

例題 4.

有一氣體，在溫度 20°C 及壓力 740 毫米時，其體積爲 500 c.c.，若在標準溫度及標準壓力時，其體積幾何？

$$P_0 = 760 \quad P' = 740 \quad t = 20^\circ\text{C} \quad V_t = 500$$

代入公式

$$500 = \frac{760 \times V_0}{740} \left(1 + \frac{20}{273} \right)$$

$$\text{即 } V_0 = \frac{500 \times 740 \times 273}{760 \times (273 + 25)} = 453.6 \text{ c.c.}$$

56. 道爾頓之分壓定律 (Dalton's law of partial pressure).

二種或二種以上之氣體互相混和時，若此等氣體不起化學變化，則必彌散而成均一性，然此際所生混合氣體之性質，與各氣體單獨存在時之所有性質之和相等，例如種種氣體入於同一器中，使之充分混和，則混合氣體之壓力，常等於在容器中之各氣體各自單獨存在時所有壓力之和，此混合氣體之壓力，謂之全壓，其成分各氣體之壓力，謂之分壓，故混合氣體之全壓，等於其成分各氣體之分壓之和，此定律謂之道爾頓之分壓定律。

57. 朱爾湯姆生效果 (Joule-Thomson effect).

氣體抗外壓而膨脹，則必為功；故與此功相當之能，勢必自氣體移於外界；因之氣體之溫度，遂至降下，然氣體若噴出於真空內而膨脹時，即氣體自由膨脹時，則對於外壓毫不為功，故當然不起溫度上之變化；然此事惟於理想氣體則然；蓋實在氣體以有分子間之引力存在，故當自由膨脹時，一般溫度亦稍降低，以其對於分子引力為功故也，氫則稍異其趣，當其自由膨脹時，溫度反少上昇，但在低溫度時，則亦與他氣體相同，此之謂朱爾湯

姆生效果。現今空氣、氧、氮等之能液化者，蓋即利用此種效果也。

習題。

1. 試述氣體反應之定律。
2. 今有一氣體，在壓力 765 耗時，其體積為 4.5 呎，若將壓力改為 760 耗，則該氣體之體積當為若干？
3. 在溫度 25°C . 時，體積為 300 c.c. 之氣體，若改算之為在標準溫度之體積，問應為若干 c.c.？
4. 設有一氣體，在壓力 770 耗及溫度 20°C . 時，其體積為 5 呎，若在壓力 750 耗，及溫度 5°C . 時，則該氣體之體積，當為若干？
5. 以 245.7 克之鋅，與硫酸相化合，則生 81.04 呎之氫（在標準溫度及標準壓力時），茲在製造場中，氣壓計所指之氣壓為 680 耗，而溫度為 27°C .，若欲製造氫 1000 呎，須用鋅若干克？
6. 試述道爾頓之分壓定律。

第六章

分子及原子說

58. 物質之數種緊要定律

A. 物質不滅之定律

此定律已於概論中述之，茲復申言之如下：即物質雖可變化其形狀，然不能生滅。

B. 定比定律 (Law of definite proportion).

如純冰融化之水，與水蒸氣遇冷凝結之水，以及氫氧二元素化合所成之水，其變成之法，雖各不同，而其重量組成之百分率，均為氧 88.81%，與氫 11.19%。又如氧化錒之重量組成之百分率，則為錒 92.6%，與氧 7.4%，無論以何法製成，其組成皆有一定之比，此之謂定比定律；約言之，即謂每種化合物組成之分量，皆有一定之比例也。

C. 倍比定律 (Law of multiple proportion).

有時二元素或數元數，互相化合，可成二種或數種不同之化合物，例如氫與氧化合，可成水，又可成二氧化二氫。水之組成，為氫 1 與氧 7.94 之比；二氧化二氫之組成，

爲氫1與氧15.88之比；此二種化合物中，氫之分量相同，而氧之分量，則爲7.94與15.88之比，簡單之，即1:2也。

又如鐵與氧化合，亦可成二種不同之化合物，即一爲紅色之氧化物，係鐵1與氧0.286之比；一爲黑色之氧化物，係鐵1與氧0.429之比；此二種不同之氧化物，鐵之分量相等，而氧之分量，則爲0.286與0.429之比，簡單之，即2:3也。此外如氮與氧化合，可成五種不同之化合物，其中之氮，均爲7分，而其中之氧，則爲1:2:3:4:5，亦成簡單之比。故甲乙二元素互相化合而成二種或數種不同之化合物時，則此多種化合物中之對於甲之同一量之乙之分量間，常成一極簡單之整數比，此之謂倍比定律。

59. 定律與假說。

自然科學，一切以事實爲本，前既已言之矣，然僅列記諸種事實，則仍不得謂之科學，故所謂自然科學者，除闡明此等之事實外，且能同時推得其事實間之關係也。凡將所推得之種種事實間之關係，而簡單明言之者，謂之定律，故定律亦一以事實爲本，然在自然科學上，因欲說明諸定律之所由來，故有時設爲假想以完其說，稱曰假說 (Hypothesis)，假說之根底全屬假定，故往往有不久即歸廢滅者，然假說之效力不僅能說明諸種事實，且有

時並可藉此而發見新現象，爲例頗多；故假說在理化學上實屬必要也。

60. 原子說

物質之三種緊要定律既如上述，此種定律，皆言明事實間確有之關係，至其所以然之故，實際不能知之，然若引用假說，則能說明之而毫無缺憾，茲將道爾頓 (Dalton) 氏之原子說 (Atomic theory) 述之如下：

(1) 各種元素，皆由極細微且能自立之顆粒構造而成，此種顆粒，道爾頓名之曰原子 (Atom)。

(2) 同元素之原子，其質量皆同，異元素之原子，其質量各異，原子無論受何種變化時，其質量均不變。

(3) 二種或二種以上之元素，互相化合而成一化合物時，各元素之原子，皆彼此互相化合，而成簡單之比，如 1:1, 1:2, 2:1 及 2:3 等。

(4) 各元素之結合量，即代表各原子之結合量也

上述之原子說，設無錯誤，則引用物質之數種緊要定律，而論原子，亦必相符合焉。

(1) 原子間之變化，既無關於質量，則物質之量，自不改變，此與物質不滅之定律相符。

(2) 原子之化合，有一定之比例，如鐵之一原子與

硫之一原子化合，而成一硫化鐵之一分子，故一硫化鐵之各分子中，均當含有等量之鐵，與等量之硫，即此化合物，雖分之極細，而其組成，亦仍一定不變也，此與定比之定律亦相符合。

(3) 原子之化合，可依倍數之比例，如上述之一硫化鐵，有時不僅為一原子鐵，與一原子硫相化合，即鐵之一原子，能與硫之二原子相化合，而成第二種化合物之一分子，此一分子中，鐵之原子數，與前等，而硫之原子數，則倍於前矣，此外尚有多種之化合物，其原子數之比例，為甲元素之二原子，與乙元素之三原子或五原子相化合者，然無論如何變化，均與倍比之定律相符。

61. 分子 (Molecule) 與原子 (Atom) 之區別。

物質至無可再分之一顆粒，謂之分子；此分子用化學的方法，再分至不能再分之一顆粒，謂之原子，換言之，分子為形成物質之理想的單位；原子為構成分子之理想的單位。

道爾頓氏曾以原子名化合物及元素之最小顆粒，但一種化合物之最小之顆粒，當然至少含有二種不同之原子；如水之顆粒，當並含有氫氧二種原子方能成立；若水之顆粒，及其成分氫，氧之顆粒，統名之曰原子，未免

混淆不明，故其後化學家，特以分子名化合物之最小顆粒。又由一個原子或數個同元素之原子結合而成之獨立的最小顆粒（即遊離單質之最小單位），亦皆名之曰分子。例如銅、銻等之一分子，係各由其一原子而成（即此等之一分子與其一原子相同者）；氫、氧、氮等之一分子，係各由其二原子結合而成者；磷、砷等之一分子，則各由其四原子結合而成者是也。故原子與分子之解說，更得說述之如下：

元素之最小單位，其為同元素者，其性質與質量全相同，且存在於化合物中（即造成分子），能由化學的變化分離之，此種單位謂之原子。物質之最小單位，由一個或數個原子造成，能獨立存在，仍保持其本物質之固有性質者，謂之分子。

62. 分子量 (Molecular weight).

分子及原子縱確實存在，然亦異常微小，其質量如何，不易知之。然取某元素之原子及分子，作為標準，以求他元素對之之比，固甚容易。據亞佛加德羅 (Avogadro) 氏之說，謂在同溫同壓之下，諸氣體在等體積內，有同數之分子存在，故在同溫同壓之下，以比較各氣體之密度，即可得分子之質量之比數。昔時嘗取密度最小之氫，作為

標準，然以種種不便，故改用爲氧，其分子之質量作爲 32，對此以比較他種物質，其所得之比數，即諸氣體之分子量也。例如在零度與一氣壓時，氫之密度爲 0.00008984，而氧之密度爲 0.0014285，則氫之分子量當如下：

$$\text{氫之分子量} = \frac{0.00008984}{0.0014285} \times 32 = 2.016.$$

63. 克分子量 (Gram molecular weight).

由上之例示，可知分子量不過爲比數，而非表克斤等之一定的質量也。然在化學計算上，屢將此分子量以克表之，稱之曰克分子量。例如氧之分子量爲 32，故氧 32 克，謂之氧之一克分子量；其 16 克，謂之二分之一之一克分子量。又氫 2.016 克，謂之氫之一克分子量；其 1.008 克，謂之二分之一之一克分子量。

但諸氣體之分子量，既爲其在定溫定壓之下之密度與氧之密度之比數，再乘以 32 後所得之積，故各氣體之一克分子量之體積，在同溫同壓之下，當然相同。今在標準狀況之下，氧 1 c.c. 有 0.0014285 克之質量，故其克分子量 (32 克) 之體積當爲

$$\frac{32}{0.0014285} = 22.4 \text{ 呎}$$

由此故凡氣體若在標準狀況之下，其一克分子量之體積皆當爲 22.4 呎也。

64. 原子量.

若既知諸物質之分子量,則可定諸元素之原子質量之比數,即先測定含有某一元素之許多物質之分子量,更將各物質之一分子量中所含該元素之量測出,此等諸量之最大公約數,即該元素之原子量也.換言之,即含有某一元素之諸種化合物,其一分子量中所含該元素之最小量,謂之該元素之原子量.例如含有氧之種種物質,其一分子量中所含之氧之量,常為16或16之整數倍,故氧之原子量當為16.又如含氫之種種物質,其一分子量中所含之氫之量,常為1.008或其整數倍,故氫之原子量當為1.008也.

65. 分子中之原子數.

若既知某元素之分子量與原子量,則其分子究由幾個原子構成,亦能知之.即以原子量除分子量,其所得之商,即所求之原子數也.由是可知氧與氫等之一分子,皆各由其二原子而成.又水銀蒸氣之一分子,由其一原子而成,磷之一分子由其四原子而成.

習題.

1. 試述定比定律,與倍比定律.
2. 設有二種氧化物,其中所含之金屬,假定均為M,而其中所含之氧,為22.53%及30.35%,倘若第一種氧化物之式為MO,

問其第二種氧化物之式如何？

3. 設有氮之甲乙丙三種氧化物，由化學分析之結果，得下列各數：

	甲	乙	丙
氮	63.65	46.68	25.94
氧	36.35	53.52	74.06

試指明其倍數之比如何？

4. 試述定律與假說之區別，及二者在理化學上之價值。
5. 原子與分子之區別何在？
6. 何謂克分子量？

第七章

化學變化之簡明表示法

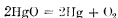
66. 式(Formula).

元素之符號 (Symbol), 非僅代表一元素之名稱, 且兼以表明該元素之原子量也。例如銅之原子量為 63.57, 氧之原子量為 16, 故 Cu 為銅之符號, 亦兼以表明其原子量為 63.57; O 為氧之符號, 亦兼以表明其原子量為 16。又如氧化銅, 每分子內所含銅氧之原子各一, 故可以 CuO 代表之, 亦兼可表明銅一原子之質量 63.57, 與氧一原子之質量 16 相化合, 而成氧化銅一分子之質量 79.57 也。

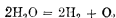
又如水, 每分子內含氧一原子, 氫二原子, 故以 H_2O 代表之, 且兼以表明其分子量為 18 也。更如硫酸, 每分子內含氫之原子二, 硫之原子一, 氧之原子四, 故以 H_2SO_4 代表之, 且兼以表明其分子量為 98 也。總之化合物之分子, 皆以定數之原子相化合, 若化合物不變, 則原子之數亦不變, 用數元素之符號相合併, 以代表一種化合物之分子者, 謂之該化合物之式。

67. 方程式 (Equation).

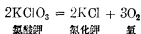
元素之名稱,及其原子之質量,以符號表之,化合物之分子,以式表之,且各兼表其量,既如上述矣;而物質起化學變化時,亦可以此二種簡單書寫法表示之,例如一氧化錫加熱,則分解為錫及氧二元素,可寫之如下:



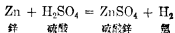
此種簡單表示物質起化學變化之式謂之化學方程式 (Chemical equation). 又如水以電流通過之,則分為氫及氧二元素,其化學方程式如下:



又如氯酸鉀及二氧化錳,同加熱,則氯酸鉀分解,變為氯化鉀及氧;二氧化錳不受變化,僅助氯酸鉀起分解作用,此種變化,謂之接觸作用 (Catalysis 見後);故此種化學變化,可只以氯酸鉀之變化表示之:



又加硫酸於鋅粒時,則發生氫氣及硫酸鋅,其化學方程式則如下:



注意! 在寫化學方程式之先,必須以實驗證明該物質起化學變化時,究係全體分解,或全不分解,或僅一部份分解;已確定後,然後以方程式表之,始無錯誤,例如一氧化錫加熱,

能全行分解為錒及氧，故以 $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$ 之方程式表之，錒毫不與，如氧化鐵之式為 FeO ，雖與一氧化錒相似，然氧化鐵加熱，全無改變，故不可以一氧化錒加熱時之情形表之，若寫 $\text{FeO} = \text{Fe} + \text{O}$ ，則誤矣。又如二氧化錒、 MnO_2 前製氧時曾用之，但僅作觸媒，不生變化，加熱，僅放出一部分之氧，另成一種錒之氧化物，含氧較少：



由上之事實觀之，可知在未寫方程式時，有應先注意者四事：(a) 當知該物質在未起化學變化以前，其組成如何；(b) 應在何種狀況之下，該物質始能起化學變化；(c) 該物質既經化學變化以後，應成何種新物質；(d) 變化前後，各物質之量當相等。

68. 反應之種類。

化學變化之種類，已於概論中述之；凡此種種變化，均謂之反應，茲復舉例以說明之如下：

(1) 化合。

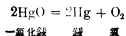
此乃化學作用之最簡單者，即二種或二種以上不同之物質，互相化合，而成一新物質是也。如鐵與硫化合，而成一硫化鐵，乃屬此類：



鐵 硫 一硫化鐵

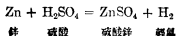
(2) 分解。

此乃與化合適相反，即一物質起變化而分解為二種或二種以上之新物質是也。如一氧化錒加熱，則分解為錒及氧即係此種作用：



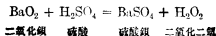
(3) 置換.

一元素與一化合物相遇時,此元素佔該化合物中之一元素之位置,另成一種新化合物,而放出其所置換之元素;此種作用,謂之置換,如製氫時,以硫酸加入鋅粒,則鋅即佔硫酸中氫之位置,而成硫酸鋅,使氫放出,即屬此種變化:



(4) 複分解.

二種化合物相遇,其中之各某元素,彼此互相易位,而成二種新化合物;此種變化,謂之複分解,如二氧化鋇與硫酸相混合,即起反應,而成硫酸鋇與二氧化氫之作用,乃屬於此類:



69. 化學方程式之計算.

前述一分子水分解之,則成二原子氫,與一原子氧:



然氫之原子量為 1.008,氧之原子量為 16,一分子之水,既

含二原子氫與一原子氧，其重量必為 $2.016 + 16 = 18.016$ ，即重量 18.016 份之水中，常有氫 2.016 份，氧 16 份，換言之，18.016 克之水中，常有氫 2.016 克，氧 16 克也，且無論若干量之水，其所含之氫與氧之比，始終不變（定比定律）；亦即氫與水或氧與水之量之比，一定不變也。故定量水中氫與氧之重，各得以比例式求得之，茲例示之如下：

設問 20 克水中，含氫若干克？又含氧若干克？

$$18.016 : 2.016 = 20 : x \quad (x \text{ 代 氫 之 重})$$

$$\therefore x = \frac{2.016}{18.016} \times 20 = 2.238 \text{ 克 (氫)}$$

$$\text{又 } 18.016 : 16 = 20 : y \quad (y \text{ 代 氧 之 重})$$

$$\therefore y = \frac{16}{18.016} \times 20 = 17.762 \text{ 克 (氧)}$$

凡欲計算一定分量化合物中所有成分元素之重量若干，必先寫其反應之方程式；蓋因化合物中之各元素之原子有一定之分量，且反應前後，其分量均等，故以已知之原子重量相加，以比例式推算之，即可得一定分量化合物中之各元素重量也。

70. 化學方程式非代數方程式

化學方程式，雖係計量，然與代數方程式，實不相同，茲舉二例以解釋之如下：



此二方程式，若論其原子數，則兩式相同；然以化學實驗論之，則氧化鐵，不能直接分解為鐵及氧之二原子，故第二個方程式，與事實不合，不能成立。故化學方程式，用以表物質之組成，及其所經之變化，必先以實驗考知該化學變化之內容情形若何，確實決定後，始可以方程式表之；並非以方程式而推測某種未知之化學變化也。

71. 水化物之式

水化物之組成已知者，亦可以式表之。如硫酸銅結晶係由硫酸銅一分子，水五分子化合而成，故其式，常以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 表之。又如晶形硫酸鈣 (Calcium sulphate 即石膏 Gypsum) 係由硫酸鈣一分子，水二分子化合而成，故可以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之式表之。

習題

1. 有二種不同之化合物，其最後之組成 (Ultimate composition) 相同，即碳 = 92.31%，氫 = 7.69%，然其密度 (Relative density)，一為 26，一為 78 ($\text{H}=2$)，問此二種不同化合物之式如何？

解。此時碳之原子量為 12，故其原子數為 $92.31 \div 12 = 7.7$ ；

又氫之原子量為 1，故其原子數為 $7.7 \div 1 = 7.7$ 。

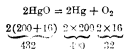
但式中之原子，俱為簡單之整數，故均以 7.7 除之，即得 1:1。茲先假定該化合物之式為 C_nH_n ，此二種化合物之分子量為 $(12+1)n$ ，或 $(13)n$ 。則 $26 \div 13 = 2$ ，故 $n = 2$ ，其式為 C_2H_2 。

又 $78 \div 13 = 6$ ，故 $n = 6$ ，其式為 C_6H_6 。

2. 以 10 克之錫，在空氣中加熱氧化後，而成 12.7 克之氧化物，問此氧化物之式如何？(原子量：錫 = 119，氧 = 16。)

3. 欲得 20 克之氧，須用一氧化錄幾何？

解，先寫其變化之方程式及分子量：(原子量：錄 = 200, 氧 = 16.)



(但此處之錄，與問題無關，故不必計其分子量。)

由此，則知 32 克之氧，可由 432 克之一氧化錄製出；故一克之氧，由 $\frac{432}{32} = 13.5$ 克之一氧化錄製出；由此可知欲得 20 克之氧，須用 $20 \times 13.5 = 270$ 克之一氧化錄也。

4. 問用 30 克之一氧化錄，可製氧若干克？

第 八 章

氮

72. 氮之所在。

氮一名淡氣，在空氣中係未化合體。其體積約佔空氣之百分之八十。其與他物化合，如硝酸鉀 (Potassium nitrate 又名 Saltpetre)，在天然間產出，為量甚多；他如硝酸鈉 (Sodium nitrate)，產量亦不少。氮在有機質中，亦為緊要之成分；人類身體，約含有氮 2.4%。

73. 氮之製法。

製氮之法，可從空氣中，或氮之化合物中，設法提取之，茲舉數則如下。

(1) 由空氣中取氮之法。

空氣中之氮，其量頗多，若以某種物質，移去其中之氧，則得不純粹之氮，如以黃磷在空氣中燃之，即與其中之氧相化合，而成一種化合物，名五氧二化磷 (Phosphorus pentoxide P_2O_5)，為白色固體，而氮即分出。

或以空氣通過灼熱之銅屑上，則其中之氧，亦被吸

收,而成氧化銅 (Copper oxide),氮即分出.但氮近時多由液化空氣法製取之.

試驗 24.

以黃磷一小塊,置於蠶杯中,使杯浮於水槽中之水面,以一大玻璃鐘罩之;然後取鐵絲一條,以一端燒紅,將磷點着,急將鐘口之木塞緊塞之,如圖 20. 時鐘內之空氣中之氧與磷相化合,而成五氧化二磷,初為白煙,滿布鐘中,旋即溶解於水,而成磷酸,故鐘內之氣體體積,因之減少,而見水即上升,以補其缺,約佔五分之一.其殘餘之五分之四氣體,若以燃着之燭,持入其中,即行熄滅;是即氮及微量之其他氣體(見後)也.



圖 20. 由空氣中取氮法

試驗 25.

以潔淨之銅屑,裝一硬質之玻璃管中,灼熱之,然後令空氣通過該管,則其中之氧,與銅化合,而成氧化銅,氮即分離而出,可用排水法,取而試之.

(2) 由氮之化合物中取氮之法.

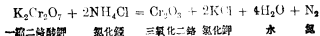
純粹之氮,可直接從其化合物中製取之,如取亞硝酸銨 (Ammonium nitrite NH_4NO_2) 加熱,則氮即分出:



亞硝酸銨 氮 水

此外尚有數種氮之化合物,如鉻酸銨 (Ammonium

chromate 卽以一縮二鉻酸鉀 Potassium dichromate 與氯化銨 Ammonium chloride (相和者) 加熱, 則氮亦放出:



74. 氮之物理性質.

氮係一種無色無臭無味之氣體, 不易溶解於水, 在標準氣壓及溫度時, 每坩之氮重 1.2521 克; 在溫度 -146°C . 時, 可變為液體, 其沸點為 -195°C .; 在平常之壓力下, 於 -214°C . 時, 可變為白色雪狀之固體.

75. 氮之化學性質.

氮在平常溫度中, 不易與他物化合, 即在高溫度中, 其與他物化合之力亦甚弱, 故其化學性質不甚活潑也. 如硼, 硅, 鋅, 鋁, 鈣, 鎂, 鉻等, 以及其他之稀元素, 在赤熱時, 均能直接與氮化合, 而成氮化物, 適與氧與他物化合而成氧化物者同.

氮與氧混合, 以電花通過之, 則徐徐化合, 而成紅櫻色之二氧化氮; 又與氫混合, 以電花通過之, 亦起同樣之變化, 而成鹵精 (Ammonia NH_3). 若在氮與氫之混合物中, 加以鹽酸數滴, 導入一盛有水銀之玻璃管中, 而後以電花通過之, 則成氯化銨 (Ammonium chloride NH_4Cl).

氮既不能自燃，亦不能助燃，動物入其中，即窒息而死，故又名之曰窒素 (Azote)，然供人呼吸之空氣既含有氮，可知其並不毒也；至生物所以不能生活於氮中者，蓋因無氧耳。

76. 空氣中之稀有元素。

空氣中之元素已經發見者，除氮氧外，有氦 (Helium He)，氖 (Neon Ne)，氬 (Argon A)，鉀 (Krypton Kr) 及氙 (Xenon X) 五種。

此五種元素，均存在空氣中，為量甚微，故屬於稀有元素。一八九四年，英國化學家累力 (Rayleigh) 氏，與拉姆則 (Ramsay) 氏，將從空氣中取出之氮，與從氮之化合物中取出之氮，比較其精確重量，測知從空氣中製取之氮，每磅之重為 1.2572 克；而從氮之化合物製取之氮，每磅之重為 1.2521 克；於是二氏以為空氣中之氮，必有別種較氮稍重之質，混在其中，厥後果然發見一種氣體，名氦者，其體積佔空氣中之 0.9%，其重量佔 1.2%。自此以後，拉氏與特累味斯 (Travers) 氏繼續發見其他四種氣體元素，即氦，氖，氬，氙是也。

此五種元素，其量既少，幾不能以平常之化學分析法分之，然可利用其沸點與冰點之不同，亦能逐一分開

之；茲略述其方法如下：

先以多量之空氣，設法將其中之氧及氮除去，法以氧攙入空氣中，用電花通過之，則氮與氧化合而成氧化氮，乃以氫氧化鉀吸收之，其餘之氧，則以焦性沒食子酸鉀 (Potassium pyrogallate) 吸收之，其殘餘之氣體，即係氫等，乃以極低之溫度 (可用液體之氫為寒劑)，使成固體；於是徐徐將溫度增高，至 -269°C . 時，則氫即變為氣體，首先飛散，與其餘四元素分離，可設法收取之；至 -243°C . 時，則氦亦變為氣體逃出；由此溫度再徐徐升高，至 -185°C . 時，氫變為氣體，可用抽氣筒抽出之；而其餘二元素，仍為固體，至 -152°C . 時，氮變為氣體；至 -109°C . 時，氬變為氣體。如此則數種稀有元素，乃能一一分出，茲將此五種元素在空氣中所佔之體積，表之如下：

氫	每 100 體積空氣中約有	0.937	體積
氮	„ „ „ „ „ „ „ „ „ „	0.601	„ „
氧	„ „ „ „ „ „ „ „ „ „	0.0701	„ „
氫	„ „ „ „ „ „ „ „ „ „	0.0001	„ „
氫	„ „ „ „ „ „ „ „ „ „	0.000005	„ „

習題.

1. 動物在氫中，即窒息而死，其故何在？
2. 空氣中之氫，約佔全體積五分之四，何以動物能在其中生活乎？
3. 動物呼吸，全賴氧，若在純粹之氫中，其亦能生活否？
4. 金屬元素，在空氣中熱之，多成氧化物，不生氮化物，其故何在？

第九章

大氣

77. 大氣與空氣.

包圍地球四周之氣，總名之曰大氣(Atmosphere)；空氣(Air)乃指大氣一部分而言，然有時大氣與空氣二名詞，可以互用，本編所述，統稱空氣，以便記憶。

78. 空氣之歷史.

十八世紀前之科學家，曾謂空氣係一元素；厥後普里斯特力 (Priestly) 氏，及拉瓦錫 (Lavoisier) 氏，始發表空氣係混合氣體。1774年，普氏發見氧係空氣之一部分，拉氏更以實驗證明其餘之氣體，無助燃性，謂之氮；於是始知空氣乃係氧氮二氣之混合物。

79. 空氣之成分.

空氣中除氧氮二氣外，尚含有他種氣體少許，除前述之數種稀有元素外，尚含有氫，水氣，二氧化碳，鹵精，臭氧，二氧化二氫等，就中氧，氮，二氧化碳，水氣四種，皆為動

植物生命所必需；至矽、精、臭、氧、二、氧化、二、氧、及、氫、氮、氛、氮、氫、等稀有元素，皆與動物生命，無甚關係。此外如火山鄰近之空氣，常帶二氧化硫 (Sulphur dioxide)；接近地面之空氣，時含極細之浮塵與微生物等。故空氣之成分，除氧、氮二要素外，尚有無數之他種氣體，特為量皆極微少，且皆係混合成分也。

試驗 26.

以水銀置曲頸瓶中，熱之使沸，一端導入水銀槽中，上覆玻璃鐘，如圖 21，鐘中含有定量之空氣；沸至數日後，則鐘內空氣中之氧，與水銀化合，成錄之氧化物；所餘之氣體，約占鐘內體積五分之四，即為氮也。當拉氏發見空氣之成分時，在實驗室中，首先作此試驗，但水銀係不易氧化之物，故須沸至數日後，鐘中之氧，始能化合淨盡。茲更有一簡單之試驗，述之如下：

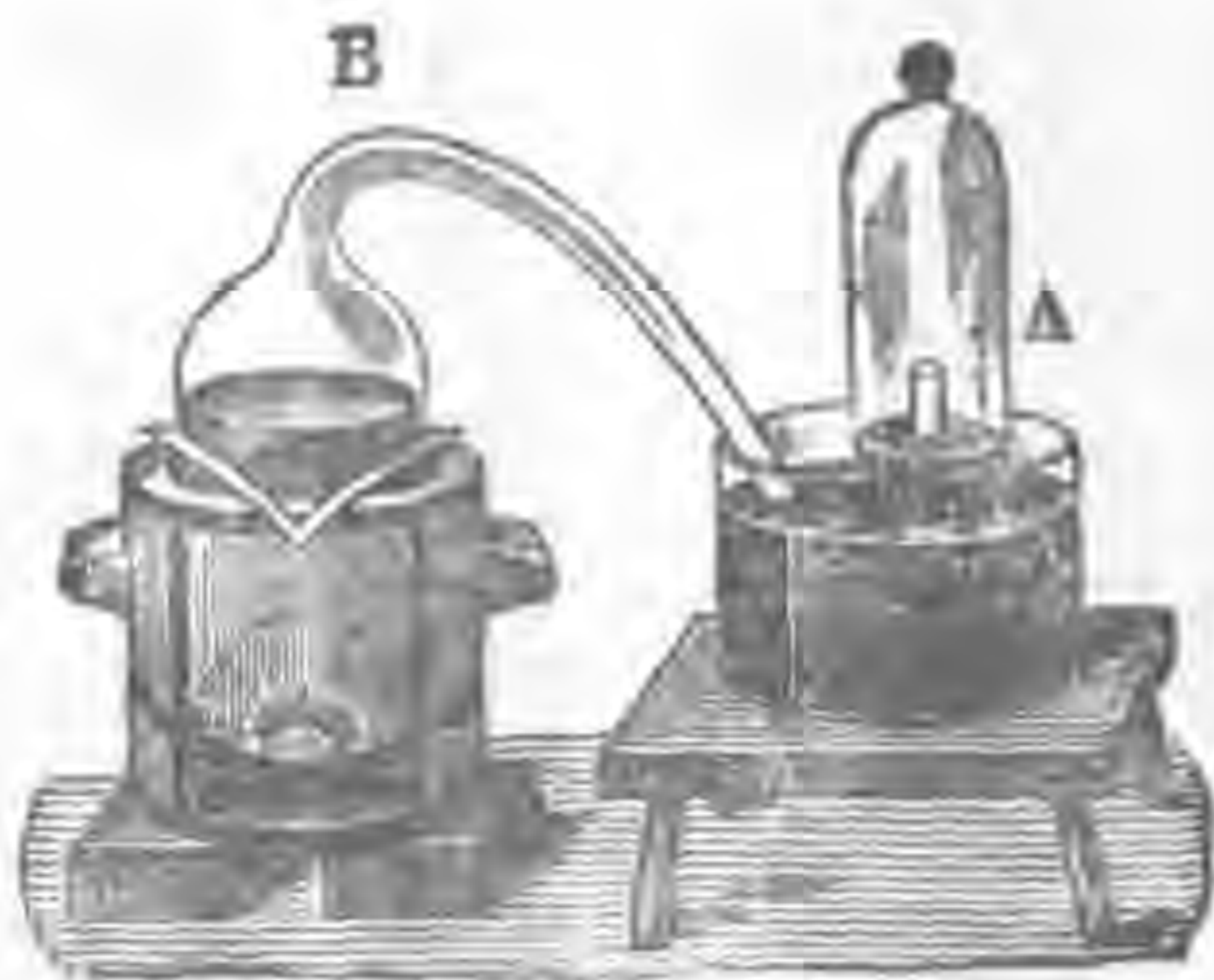


圖 21. 空氣成分之測定法

試驗 27.

取一刻有度數之玻璃管，滿盛清水，倒立於一盛水之高杯中，如圖 22，以空氣通入管中，使管之內外，水面等高，記明若干度數；而後以一端附有小燐片之彎鐵絲，伸入管中；次日，管

內空氣中之氧當盡與磷化合，成五氧化二磷，溶於水中，水即上昇，以代其位，取出鐵絲，再將管浸下，至其內外之水面等高時，復記明若干度數；以兩次記下之度數相比，則後者約少五分之一，剩餘之氣，約佔原體積五分之四，即為氮等是也。

上述之試驗，皆係測定空氣中氧與氮之成分，至於二氧化碳與水氣等，可用下之試驗證明之：

試驗 28.

以澄清之石灰水(Lime water)，盛於玻璃杯中，暴露於空氣內，至次日上課時視之，則透明無色之石灰水，變為白濁色，蓋已吸收空氣中之二氧化碳，而成白色固體之碳酸鈣(Calcium carbonate)矣。其反應以方程式表之如下：



石灰水 二氧化碳 碳酸鈣 水

試驗 29.

以極乾燥之氯化鈣少許，置一淺玻璃皿中，暴露空氣內，過二小時後觀之，則極乾之氯化鈣，變為潮濕矣，可見空氣中，必有水氣甚多也。

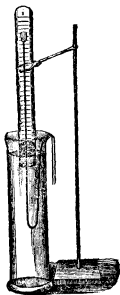


圖 22. 測定空氣成分之又一法

80. 空氣係混合物而非化合物。

化學家以種種實驗，證明空氣中之氧氮等元素，係

混合物，並非化合物，其理由如下：

(1) 凡甲乙二元素所成之化合物，其中甲元素，與乙元素，必各有定比之分量，或倍比之分量，絲毫不可變更，今空氣中之氧氮等元素，雖其分量之比，無甚差異，然常微有改變；可知空氣係氧氮等元素之混合物，而非化合物也。

(2) 物質化合後，其物理性質（熱及體積等），當與其僅相混合時不同，今試將空氣成分之各氣體，依比例混和之；此混合氣體之各種物理性質，與尋常空氣無異，故空氣當為一種混合物。

(3) 令空氣溶解於水，然後將水內空氣，用抽氣筒抽出考之，則氧與氮體積之比，非復 1 與 4 之比，乃 1 與 1.87 之比；故空氣若係氧氮之化合物，則其一定之比，必不因溶解於水而改變也。

(4) 凡液體之化合物，煮沸變為蒸氣時，其組成均不改變，如水煮沸變為水蒸氣，其組成與水無異，今若以液體之空氣，熱至沸點時，則氮先行逃散，故空氣中之氧氮二氣，必非化合物也。

81. 空氣之性質.

空氣係無色無臭無味之氣體，每斤重 1.2923 克，較

重14.38倍，海面空氣之壓力，其折衷數，每平方厘米上之強度，為1033.3克之重，謂之一氣壓(Atmospheric pressure即在 0°C .時可以支持水銀柱高760毫米之壓力)，空氣在低溫度，加大壓力，則可變為液體，初製出之液體空氣，常帶有曇濁色之固體，即二氧化碳及冰是也，然此種物質，可設法濾去之；至純粹之液體空氣，為淺藍色，富流動性，其沸點約在 -190°C .，沸時，氮氣先行逃散，最後所剩之氣體，幾為純氧，故氧亦有用此法製造之，液體之空氣，含氧甚富，約百分之五十，故以木片之殘燼，入此液體中，復行燃燒，且發大燄，此種液體，又可作寒劑，然極易蒸散，若藏於雙壁真空器具中，可保存稍久。

82. 改變空氣成分之主因。

(1) 呼吸。

空氣吸入生物之肺中，其中所含之氧，為血液吸取，輸至軀體各部，與筋肉中之腐敗物，起氧化作用，所成之化合物，復送至肺部呼出，大半係二氧化碳。

(2) 燃燒。

平常各種燃料，如柴煤等類，均含碳甚富，燃燒時，與空氣中之氧化合，而成二氧化碳，散布空氣中；故燃燒與呼吸，均減少空氣中之氧，而增加二氧化碳。

(3) 植物同化作用。

植物之葉，受日光作用，即有吸收空氣中二氧化碳之本能；其中之碳，即被吸收，而為生長莖幹之原料，至其中一部分之氧，復行放出，故此種作用，與動物呼吸，及柴煤燃燒適相反，而動植物互相生存之理，即在乎此。

83. 空氣之成分不變。

取曠野間之純潔空氣，而分析之，則知其中所含氧氮之成分，大約不變。然空氣係混合物，已經證明，又因呼吸燃燒等作用，使空氣中成分，常有改變；此言空氣之成分不變者，其原因約有四種，述之如下：

(1) 燃燒與呼吸所致之變化，與植物同化作用所致之變化，彼此相反，可即相消。

(2) 空氣易於流動，故藉風力作用，常使各處之空氣調和，而無特異變化。

(3) 空氣之體積極大，一部分所改變之空氣，若與全體空氣相比較，則極小，故其變化難以察出。

(4) 曠野間之空氣，始有此一定之成分，若於人烟稠密之處，或多人聚集之室中，則空氣之成分，常無定數，其改變非常之速。

習題。

1. 空氣之成分,以何法測定之乎?又空氣之組成,能以 N_2O 之式表之乎,抑能以 N_2+O 之式表之乎?試言其理。
2. 空氣中之氣體,約有幾種,究以何法測知之?
3. 空氣係混合物,而非化合物,究有何法以證明之乎?
4. 動植物互相生存之關係若何?
5. 空氣之成分不變,其故何在?倘使空氣之成分,時時改變,對於動植物之生存,有關係否?

第十 章

酸 鹽 基 鹽

84. 酸 (Acids).

酸之種類甚多,最強者如鹽酸 (Hydrochloric acid HCl),硝酸 (Nitric acid HNO_3),硫酸 (Sulphuric acid H_2SO_4) 等,謂之無機酸,亦稱礦酸 (Mineral acids). 其他如醋酸 (Acetic acid $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$),蟻酸 (Formic acid $\text{H}\cdot\text{CHO}_2$) 等,謂之有機酸 (Organic acids).

85. 酸之性質 (Properties of acids).

凡酸類,皆具有共同之性質,茲以實驗證之如下:

試驗 30.

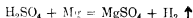
取玻璃試驗管二支,滿盛清水,其一管中,加稀鹽酸一滴,其他管中,加稀硫酸一滴;於是以前指掩管口,竭力搖盪後,取其溶液嘗之,俱有酸味。

再以藍色石蕊質溶液少許,加入各管中,則見其溶液,皆變為紅色。

試驗 31.

以試驗管一支,中盛稀硫酸,約三分之一,乃以一小片之鎂帶 (Magnesium ribbon),置入其中,則見其起劇烈之變化而發

誌，少頃，即有氣體放出，以火點之，發微音而燃燒，是即氫也。俟氣體發過後，則視管中之錳已溶解，且有無色結晶體分出(如當時不即分出者可將該溶液蒸乾冷之即生結晶體)，此係硫酸錳 (Magnesium sulphate $MgSO_4$)，蓋因錳之元素，已將酸中之氫置換，而成此新化合物也：



今將酸之一般性質，彙述如下：

- (1) 各種酸類，皆有酸味。
- (2) 凡屬酸類，皆能使藍色石蕊質液變紅。
- (3) 各種酸內，均含有氫元素，若與某種金屬元素，氧化物，氫氧化物，或碳酸鹽等相遇時，則氫之一部或全體，即與其金屬元素相置換。

86. 界說 (Definition of acids).

一種氫之化合物，其氫之一部或全部能為金屬元素所置換者，該化合物名之曰酸。故酸之有共通的性質，當係由其所含之氫元素所致。

87. 鹽基 (Bases).

鹽基類之最緊要者，為苛性鈉 (Caustic soda 又名氫氧化鈉 Sodium hydroxide)，工業上常用之為製造肥皂之原料，又苛性鉀 (Caustic potash 又名氫氧化鉀 Potassium hydroxide)，與苛性鈉之性質極相似，幾不可辨認。其他

如氫氧化鈣 (Calcium hydroxide), 氫氧化銨 (Ammonium hydroxide) 等, 亦為鹽基類中通常之物也。

88. 鹽基之性質 (Properties of bases).

凡屬鹽基類, 皆具有共同之性質, 可試之如下:

試驗 32.

取苛性鈉或苛性鉀一小塊置玻璃杯中, 加入清水, 則甚易溶解, 且放熱; 其所成之溶液, 以指抹之, 覺有膩滑性, 嘗之有澀味, 以紅色之石蕊質溶液加入, 即變為藍色。

又以苛性鈉與石灰少許, 置玻璃杯中, 加水澀之, 然後加以橄欖油 (Olive oil) 少許, 搖之, 則油漸溶化, 變成肥皂。

上節苛性鈉之藍色溶液中, 漸漸加入稀鹽酸, 視其溶液, 適變為紅色而止; 於是將該溶液蒸乾之, 則有固體分出, 細察之, 則見與苛性鈉不同, 而與食鹽無異; 蓋因酸中之氫, 已與鈉化代, 而成氯化鈉矣。

今將鹽基之一般性質, 彙述之如下:

- (1) 鹽基類之溶液, 皆有膩滑性, 及澀味。
- (2) 凡屬鹽基類之溶液, 皆能青變紅色石蕊質液。
- (3) 各種鹽基物, 均含有氫氧根 (Hydroxyl radica),

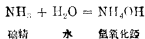
若與酸類中和後, 能成二種新物體, 即鹽類及水是也。

89. 界說 (Definition of bases).

一種氫氧化物, 即含有氫氧根 (OH) 之化合物, 而得與酸容易化合生鹽者, 該化合物, 名之曰鹽基。

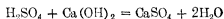
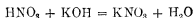
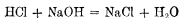
故鹽基類之具有共同性質, 必係氫氧根所致, 至氣

體之鹵精 (Ammonia NH_3), 並無氫氧根, 亦能使紅色石蕊質變藍, 因其中仍含有水氣也。化學家曾以實驗證明, 極乾燥之鹵精氣無此變化。



90. 中和 (Neutralization).

酸性之物質與鹽基性之物質, 適量混和時, 則皆失其特性; 又對於石蕊質試藥, 毫無作用; 此種反應謂之中和反應; 凡酸與鹽基相作用而呈中性反應者, 謂之中和; 換言之, 中和者, 即酸與鹽基相作用而生鹽與水之反應也, 茲舉二三之例如下:



由上各方程式觀之, 則知中和係一定之作用, 故作用之酸及鹽基, 亦必有一定之分量, 方可達中和點, 今以實驗證明之。

試驗 33.

以鹽酸之稀溶液, 及氫氧化鈉之稀溶液, 分盛於二滴管 (Burette) 中, 如圖 23; 然後取玻璃杯一只, 先將酸溶液量出, 約佔杯中三分之一, 加以石蕊質之溶液數滴; 於是將苛性鈉之溶

液徐徐加入，以玻璃棒時時攪之，俟該溶液恰變無色而止，是為中和點。若小心為之，則中和之溶液，以藍色試紙浸入，不能變紅；又以紅色試紙浸入，亦不變藍。二種溶液中和時，必有一定之分量，故定量分析化學中，常藉此種變化，以測定其某種未知物質之分量。

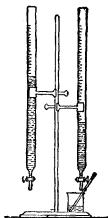
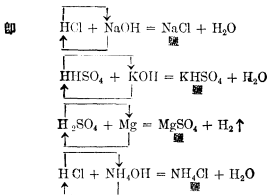


圖 25. 中和點之測定

91. 鹽 (Salts).

凡酸中之氫之一部或全部，與金屬原子或鹽基類中之金屬原子，以及類似金屬之元素團（如銨 NH_4 等），互相交換而成之新物質，皆名之曰鹽。如食鹽 NaCl ，硝石 KNO_3 ，硫酸氫鉀 KHSO_4 等皆是也。

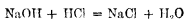


鹽類一般在常溫時，多為固體，且有一定之結晶形；又其水溶液雖多為中性，然其中亦有呈酸性或鹽基性

者。

92. 中性鹽 (Normal salts).

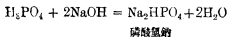
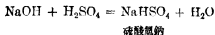
酸與鹽基中和後，如酸中之氫根，能全部為鹽基中之金屬根所置換者，則所成之鹽，必無酸性或鹽基性，謂之中性鹽。例如



上二方程式中之氯化鈉 (NaCl) 及硫酸鉀 (K₂SO₄)，皆屬中性鹽也。

93. 酸性鹽 (Acid salts).

若酸中之氫根，僅有一部分為鹽基中之金屬根所置換者，則所成之鹽，仍帶有酸之性質，謂之酸性鹽。例如硫酸氫鈉，及碳酸氫鈉(亦稱酸性硫酸鈉酸性碳酸鈉)等是也。

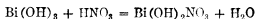


94. 鹽基性鹽 (Basic salts).

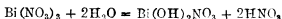
有時鹽基中之氫氧根，僅有一部分能與酸中之氫

化合而成水者，則所成之鹽，仍有氫氧根，而帶鹽基之性質，謂之鹽基性鹽。至其所以能成此種之鹽者，其原因有三，述之如下：

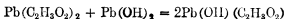
(1) 因酸分不足，不能完全與鹽基中之氫氧根，化合為水，如二氫氧硝酸鉍 $(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3)$ 亦稱鹽基性硝酸鉍是也：



(2) 以多量之水，加入中性鹽中，而即起加水分解 (Hydrolysis 另詳後章) 之作用者，如硝酸鉍加水，變為二氫氧硝酸鉍是也：



(3) 以中性鹽與鹽基混合而成者，如醋酸鉛 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 與氫氧化鉛 $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ 相混，即成鹽基性醋酸鉛 [Basic lead acetate $\text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$] 是也：



95. 根 (Radicals).

硫酸及其鹽均含有原子團 (SO_4) ，此原子團之作用，常如一個單位。同樣硝酸及其鹽類均合 (NO_3) 團，而各種鹽基類皆含有 (OH) 團。此種原子團於化學反應中之作用如一個單位者，謂之根。但根決非可游離而得之物，許

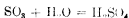
多根皆各有專名，例如(OH)根，稱曰氫氧根(Hydroxyl rad.)

陽根及陰根 (Positive and negative radicals)。

酸類電解時，氫為陰極所吸，而與氮化合之物質，則為陽極所吸，吾人謂前者為陽根，而後者為陰根。上述諸酸中之陰根為Cl, SO₄及CO₂·H₂，Cl為一單根，其他則為複根。許多作用中，此等複根之變動，亦恆如單根然。鹽類鹽基類之陽陰根，同樣亦可分別之。

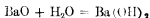
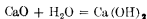
96. 酸性氧化物 (Acidic oxide)。

凡與水相化合而生酸，或與鹽基相中和而生鹽之氧化物，皆謂之酸性氧化物，或稱為酐 (Anhydride)，如亞硫酐SO₂，硫酐SO₃，炭酐CO₂等是也。



97. 鹽基性氧化物 (Basic oxide)。

凡與水相化合而生鹽基，或與酸相中和而生鹽之氧化物，皆謂之鹽基性氧化物，如氧化鈣CaO，氧化鎂MgO，氧化鋇BaO，氧化鋅ZnO等是也。



習題。

1. 試述酸, 鹽基, 鹽之界說, 並略述其特性。
2. 凡屬酸類, 或鹽基類, 均有共同之性質, 原因何在?
3. 鹼精何以亦有極基性?
4. 中性鹽, 酸性鹽及鹽基性鹽之區別若何? 試各舉一例。
5. 酸性鹽, 或鹽基性鹽之成因有幾。
6. 試述酸性氧化物與鹽基性氧化物之區別, 並各舉一例以明之。

第十一章

溶 液

93. 界說.

混合體之具均一性,且在一定範圍內可以變其成分者,曰溶體.其爲液體者,謂之溶液 (Solution).溶解他物質之液體,謂之溶媒 (Solvent).被溶解之物質,謂之溶質 (Solute).

99. 溶液之種類.

凡氣體,液體,固體之溶解於液體內,其所成之溶液,謂之氣體溶液,液體溶液,及固體溶液.茲分類述之如下:

100. 氣體之溶液.

前所述之氧,氫,氮等,皆略能溶解於水內;細考各種氣體,非但能溶於水,且能溶解於他種液體內者.至其溶解之量,各不相同,而其重要之原由,約有下述之四端:

A. 氣體之性 (Nature of the gases).

各種氣體,各具特有之溶解性;茲將各種氣體對於

水之溶解度列表如下：

每體積之水,在氣壓760托,及溫度0°C時,能溶解	
氨精 (Ammonia)	1298.9 體積
氯化氫 (Hydrogen chloride)	506.0 體積
二氧化硫 (Sulphur dioxide)	79.79 體積
硫化氫 (Sulphuretted hydrogen)	4.37 體積
二氧化碳 (Carbon dioxide)	1.71 體積
氧 (Oxygen)	0.049 體積
氫 (Hydrogen)	0.021 體積
氮 (Nitrogen)	0.023 體積

上表所列之首四種氣體,最能溶解於水,或者該氣體,一部分與水有化合作用也。

B. 液體之性 (Nature of the liquids).

液體之性,關係於氣體之溶解量殊大,各種液體如水,酒精 (Alcohol), 醇精 (Ether) 等,其溶解氣體之量,各各不同;故一種氣體溶解於水之溶解量,不能作為對於他種液體之溶解量之標準也。

C. 氣壓之關係 (The influence of pressure).

氣體溶解於液體內之溶解量,與其所受之壓力,成正比例,此即亨利 (Henry) 之定律也。蓋一般壓力增加一倍,則氣體之溶解量亦增加一倍;壓力減少一倍,則氣體之溶解量,亦減少一倍,例如二氧化碳,在一氣壓時,1 c.c. 之水中,可溶 1.8 c. c.; 在二氣壓時,可溶 3.6 c. c.; 若在 $\frac{1}{2}$ 氣壓時,只能溶 0.9 c. c.; 此時溫度俱為 0°C. 故增加壓力,則能溶

解多量之氣體於一種液體內；若將壓力除去，則氣體逃散，使液體放氣泡；如盛檸檬水 (Lemonade) 之瓶，一去其塞，則生氣泡致將液體噴出，此即氣體去壓逃散之證也。但易溶於水之氣體，如氯化氫等，則不從此定律。

D. 溫度之關係 (The influence of temperature).

氣體之溶解量，與溫度相反比；故液體之溫度愈低，則其溶解氣體之量愈大；溫度愈高，則其溶解量愈少；至於沸點時，則全不溶解，例如在氣壓 760 耗時，一體積之水，在 0°C . 時，能溶解 0.049 體積之氧；在 20°C . 時，可溶 0.033 體積；在 50°C . 時，只能溶 0.018 體積；至於 100°C . 時，則全不能溶解。故已成之氣體溶液，一經煮沸，則氣體即全行逃散，惟鹽酸加熱至沸，尚有一部分之氯化氫不能蒸散耳。

試驗 34.

取蘇打之冷液 (Soda water) 一瓶，去塞，則見有氣泡上升；稍停，搖之，復有氣泡上升；於是將瓶加熱，則放出氣泡更多；此即氣體受熱，由液體中逃出之證。該氣體即二氧化碳也。又如清水加熱，亦有氣泡放出，此因有空氣等溶解於其中耳。

101. 液體之溶液.

二種液體相混合，或全相溶解，或彼此互相溶解一部，其溶解度亦各有差異。例如水與酒精相混合，則二者全行溶解，不能辨認。如以多量之醇精與水相混合，而重搖之，俟其靜止後觀之，則顯分二層，然考水層中，實溶有

少許之醇精，而醇精層中，亦溶有少許之水，此二種液體，能彼此互相溶解，特其溶解度皆極少耳。

102. 溫度之關係。

液體之溶解於液體中，其溶解度與溫度成比例。若溫度高，其溶解度增，溫度低，其溶解度減，與固體甚相似。此種溶液，本編中甚少見之，故從略。

103. 固體之溶液。

固體溶解於液體中，此最為常見之事，至其溶解之量，亦視下列各端而異：

A. 固體之性 (Nature of the solid).

各種固體於液體內之溶解性，相差甚大，茲將在溫度 18°C . 時，每 100 c.c. 之水，能溶解之物質，列表如下：

氯化鈣 (Calcium chloride)	71.00 克
氯化鈉 (Sodium chloride)	35.90 克
硝酸鉀 (Potassium nitrate).....	29.10 克
硫酸銅 (Copper sulphate)	21.40 克
硫酸鈣 (Calcium sulphate)	0.207 克

固體在液體中，無絕對不溶解者，或因其為量過微，不易察出耳。例如硫酸鋇 (Barium sulphate)，乃物質中之極難溶解者，然每四十萬分之水，亦能溶解硫酸鋇一分。

B. 溶媒之性 (Nature of the solvent).

各種液體溶解固體之量，各不相同，所謂良溶媒者，以其能溶解多種物質，且為量甚多也；其溶解量少者則反是，水為最普通之溶媒；酒精次之；至其他之液體，唯於工業上用之，普通所謂某物質之溶液者，蓋即指某物質之水溶液也。

C. 溫度之關係。

固體溶解於液體中之量，大抵與溫度成比例；通常溫度增高，則溶解量亦增高，故熱液體溶解固體之量，自較冷液體為多；然亦有溫度改變，而其溶解量之改變甚微者，如食鹽（即氯化鈉）是也，又有數種物質，在某一定溫度內溶解度甚大，若將溫度再行增高，而其溶解量反減少者，如氫氧化鈣（Calcium hydroxide），硫酸鈣等是也，茲將每100 c.c. 之水，在溫度 0°C . 及 100°C . 時，能溶解各種物質之量，比較之如下：

在 0°C . 時	在 100°C . 時
氯化鈣 59.50 克	159.00 克
氯化鈉 36.70 克	39.80 克
硝酸鉀 13.30 克	246.00 克
磷酸銅 14.30 克	75.40 克
硫酸鈣 7.759 克	0.164 克
氫氧化鈣 0.185 克	0.077 克

註 固體之溶解量，因溫度升高而增加者，以其溶解時需吸收多量之熱也，至如氫氧化鈣等，反因溫度升高而減少其溶解量者，則因其溶解時放出多量之熱也。

又溶液常冠以溶媒之名以區別之；如溶媒為水，則稱此溶液為水溶液，溶媒為酒精，則稱為酒精溶液。然溶媒通常多用水，故水溶液常單稱為溶液。

104. 濃度 (Concentration).

溶液單位體積內所溶溶質之量，謂之該溶液之濃度。通常以溶液一呎中，含有一克分子量之溶質者，作為濃度之單位；此溶液之濃度稱之為 1。

例如溶食鹽 ($\text{NaCl} = 58.46$) 58.46 克於 1 呎之液中，則此食鹽溶液之濃度為 1；以同量食鹽溶於 $\frac{1}{2}$ 呎之液中，則此溶液之濃度為 2；又若以同量食鹽溶於 2 呎之液中，則其濃度為 $\frac{1}{2}$ 矣。氣體溶液之濃度亦然，如液 1 呎中，溶有氧 32 克者，其濃度為 1；溶有氧 16 克者，則其濃度為 $\frac{1}{2}$ 。

註 工業上所用表溶液之濃之法，稱曰百分比；即以溶液百分中，所含溶質之量，表其溶液之濃也。例如糖水 100 克中，含有砂糖 2 克時，此溶液之濃為 2%，含有 3 克時，則為 3% 也。

105. 稀釋度 (Dilution).

含有溶質 1 克分子量之溶液，而以呎表其體積之數者，此數謂之該溶液之稀釋度；換言之，稀釋度者，濃度之逆數也。

$$\frac{1}{\text{濃度}} = \text{稀釋度}.$$

如 2 呎之溶液中，含有溶質 1 克分子者之稀釋度為

2; 又同體積之溶液中,含有 $\frac{1}{2}$ 克分子者之稀釋度爲6。

103. 飽和溶液 (Saturated solution).

溶質溶解於溶媒中之量,常因溫度而異;然溶質在一定溫度時,其溶解於定量之溶媒中之量,必有一定界限;達此界限之溶液,謂之該溶質之飽和溶液。精言之,飽和溶液者,即溶質溶解於液中之量,與自溶液中析出之量相等時之溶液之謂也。又對於未達此一定界限之溶液,謂之不飽和溶液。

試驗 35.

取玻璃瓶一,盛清水 100 c.c., 加入硝酸鉀 (Nitro) 粉末少許, 搖之, 則見該固體, 盡行溶解; 於是再加少許, 再搖之, 如此逐漸將硝酸鉀加入, 最後雖猛搖之, 亦不能再行溶解, 則知硝酸鉀於水中之溶解量, 已達最高點, 而成飽和溶液矣。

107. 過飽和溶液 (Supersaturated solution).

溶液飽和後, 若將溫度增高, 復能溶解多量之固體, 然置之使冷, 有時並不將過餘之固體分出者; 此種溶液, 謂之過飽和溶液, 而稱此現象爲過飽和。

試驗 36.

以多量之固體硫酸鈉 (Sodium sulphate), 置一玻璃杯中, 加以清水, 約 200 c.c. 加熱溶解之, 然後將該杯中之溶液, 靜置之, 上蓋一紙片, 令其自冷, 不可攪動, 則見並無結晶體分出, 該溶液既經加熱, 則其所溶之固體, 必較在常溫飽和時爲多, 然冷後並不將其過餘之物質分出, 蓋能勉強含之, 而成過飽和

溶液，今若加一極小之結晶硫酸鈉於其中，則即見有固體分出，而該溶液，復達於飽和點矣。

103. 溶解度 (Solubility).

在飽和溶液，溶媒 100 分中所含溶質之量，謂之該溶質在某溫度時之溶解度。

例如 100 克之水，在 40°C . 時，能溶解硝石 60 克；故硝石之溶解度，在 40°C . 時為 60 也。

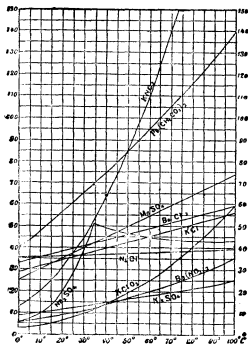


圖 21. 溶解曲線圖

由上所述,溶解度既因溫度而變化,故兩者之關係,可用座標以簡單表明之;即以橫線之長表溫度,以縱線之長表溶解度(水100克中所溶溶質之克數),如斯若知溶質在各溫度時之溶解度,則得以如圖24之曲線表示之,此曲線謂之溶解曲線。

習題.

1. 氣體溶解於液體中,其溶解量與壓力成正比,與溫度成反比,其理由若何?
2. 固體之溶解量,與溫度成正比,然有數種固體,如氫氧化鈣,磷酸鈣等,因溫度升高,其溶解量反減少,其故何在?
3. 物質之溶解於液體中,係化學變化乎?抑係物理變化乎?
4. 理化學上一般通用的濃度,與工業上所用的濃度,有何區別?
5. 何謂稀釋度?又溶液3新中,含有溶質1及 $\frac{1}{3}$ 克分子者之稀釋度各為幾?
6. 試述飽和溶液,不飽和溶液,過飽和溶液之區別。
7. 何謂溶解度?

第十二章

熱化學

109. 吸熱反應與發熱反應。

化學變化，必皆伴有能的變化，故當其起變化時，一般多發生熱或吸收熱；如氧與氫化合時，或燃炭於空氣中時，非惟物質改變，亦且發生多量之熱；又如使氧變為臭氧時，必須供給以能是也。一般發熱的化學變化，謂之發熱反應 (Exothermic reaction)；吸熱的化學變化，謂之吸熱反應 (Endothermic reaction)。

此種因化學變化而伴能的變化之事實，對於吾人之日常生活，極為重要，而對於生物的生存上，更有重大關係；以非在熱化學 (Thermochemistry) 所應論究的範圍之內，故不贅述，本章所論者，乃化學變化與其伴生的熱量之關係也。

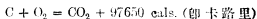
110. 熱化學方程式 (Thermochemical equation)。

通常在熱化學，因欲簡單表明化學變化與發熱及吸熱的關係，故更推廣化學方程式的意義，而將能的關

係，亦明白表出；例如普通的化學方程式，

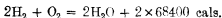


乃表示碳 12 克，與氧 32 克相化合，而生炭酐(二氧化碳)44 克的事實；但在熱化學，則更表明此時且發生 97650 卡路里(即一克重之水由 0° C. 熱至 1° C. 時所需之熱量謂之 1 卡路里 Calorie) 之熱；即

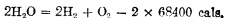


此種化學方程式謂之熱化學方程式；而此 97650 cal. 之熱量，謂之炭酐之生成熱 (Heat of formation)。

又如氧與氫相化合而生水 1 克分子量時，常發生 68400 cal. 之熱；故此關係，以熱化學方程式表之，則為



由能常住定律，可知氫與氧化合成水時所發之熱，與水分解為氫與氧時所吸之熱，當然相等，故表示水分解為氧及氫之方程式當如下：



註 熱化學方程式中，熱量之前，記有 + 者，表示發熱；記有 - 者，表示吸熱。此附有符號 (-) 之 68400 cal.，謂之水之分解熱 (Heat of decomposition)。

又碳與硫化合而成二硫化碳 (Carbon disulphide) 時，亦吸收多量之熱，故其方程式當為



111. 溶解熱 (Heat of solution).

溶解熱者，乃物質一克分子量，溶解於溶媒時所發生或吸收之熱也。一般氣體溶解於水時，皆發熱；液體溶解於水時，亦多發熱；惟固體則多吸熱，但亦有發熱者；例如氫氧化鈉或氫氧化鉀溶解於水時，發生多量之熱；食鹽或砂糖當溶解時，則吸收熱是也。

又物質溶解於水時，所發生或吸收之熱量，常因溶液之濃淡而異；如加水於濃硫酸時，則發生劇熱，然若減少硫酸液之濃度而加水時，則所發之熱，漸次減少；在熱化學所用Aq. (Aqua 水之意)之符號者，即表明其為稀薄水溶液之意也。

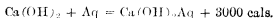
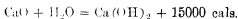
又在一定的溫度時，幾達飽和濃度之某溶液中，若再加以少許之溶質，則其發生或吸收之熱量，較溶解溶質於純粹的溶媒時之熱量，多少不同；時有發熱者反吸熱，亦有吸熱者反發熱。

112. 嘯氏之定律 (Hess' law).

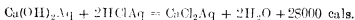
某物體系起化學變化時，所發生之熱，僅因其最初的狀態與最後的狀態而異其值，其中間的變化，無論如何，毫無關係；此定律謂之嘯氏之定律。今將由生石灰，稀

鹽酸及水三者所成之物體系，使變為氯化鈣之溶液時之情狀，說述如下，以為例證。

先加水於生石灰中，使成氫氧化鈣後，再將此生成物溶解於水時，則為



次將此石灰水以稀鹽酸中和時，則



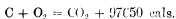
要之其所發生之總熱量為 46000 cal.; 然若變更上之方法，以稀鹽酸直接與生石灰相作用時，則為



即所生之熱量與前相同也。

此定律由能常住定律言之，自為當然的結果。

又利用此定律，凡化合物之生成熱難以測定者，亦得間接算出之，如一氧化碳之生成熱，可由次之二變化算出。



即 $(\text{C} + \text{O}_2) - (\text{CO} + \text{O}) = 97650 - 68000 = 29650$

故 $\text{C} + \text{O} = \text{CO} + 29650 \text{ cal.}$

習題.

1. 試述發熱反應,及吸熱反應,并舉例以明之。
2. 熱化學方程式與化學方程式有何不同,試舉例以明之。
3. 何謂生成熱?分解熱?溶解熱?試各舉例以明之。
4. 試說明赫氏之定律。

第十三章

氮之化合物

113. 鹵精.

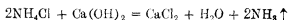
氮與氫之化合物,以鹵精(Ammonia NH_3)最爲普通. 前述有機體內,含有氮之元素甚多,此等生物死亡後,在空氣中腐爛,即起極複雜之變化,而發生鹵精. 又石炭燃燒時,亦發生此種氣體. 因煤亦爲有機體腐化而成也.

114. 鹵精之製法.

(1) 動植物體中,皆含有氮,若將此種有機體,與石灰或別種鹼性物混合,共置於不通空氣之甌中而灼熱之,即放出鹵精氣. 然欲得多量之鹵精,可由製造煤氣時提取之;平常所燃之煤氣,皆由石炭中蒸出,粗製煤氣中常含有鹵精,以水洗之,則此氣與他數種化合物即被水吸收,所成之溶液,稱爲鹵精液(Ammoniacal liquor). 加石灰於此液中,再蒸餾之,則其中他種物質,與石灰化合,而鹵精即放出,可使吸收於清水中(鹵精水, NH_3Aq), 或一

種酸類之稀溶液中。

(2) 化學室中製取鹵精之法，則為加熱於氯化銻 (Ammonium chloride)，與氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，即以石灰加水少許而成) 之混合物：



試驗 37.

取氯化銻約十克，與石灰二十克，研之於乳鉢中，使成極勻細之粉末；然後同置於燒瓶中，加水少許，徐徐熱之，則即發生鹵精氣，由玻璃管逸出，經過一 U 形玻璃管，管中預貯苛性鈉，或生石灰，如此製成之鹵精，極為乾燥，且比空氣輕，故可用下方排空氣法 (Downward displacement of air) 集取之，如圖 25 所示。

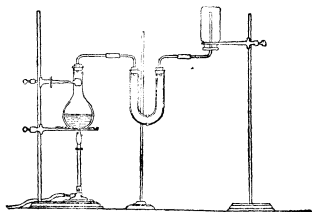


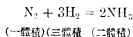
圖 25. 鹵精之製法

(3) 最新製鹵精之法，乃使輕氣與淡氣直接化合，然在 700° 時，鹵精幾乎完全分解，又若溫度過低，則二氣

體之化合極慢，故欲合成鹵精，必須行於較低之溫度，且用一種觸媒——如特製之鐵或鈾（哈盤氏法，Haber's process）——以促進之。又此時氣體之體積，因反應之進行而減少〔4體積（淡氣 + 輕氣） \rightarrow 2體積（鹵精）〕，故所用之淡氣及輕氣，須在185—200氣壓以下者，在500度時，照上述條件行此合成，則有8%之氣體化合，此時所生之鹵精可液化之，其未化合之氣體仍可反復使用。

115. 鹵精之組成。

鹵精係由一原子之氮，與三原子之氫相化合而成，以體積言，即一體積氮，與三體積氫化合，而成二體積鹵精也。茲以實驗證明如下：



試驗 38.

取測氣管一支，滿盛水銀，倒立於水銀槽中，然後以極乾燥之鹵精，導入管中，恰滿10 c.c. 而止；於是通以電流，即見有電花在管中放出，久之，則鹵精即被分解為氮、氫二氣體，此時管中之體積，由20 c.c. 而變為40 c.c.，乃將電流暫斷，另以20 c.c. 之純氧導入，此時管中氣體之總體積，為60 c.c. 再將電流通過，則管中之氮氧二氣，倏即化合成水，且微發爆聲，爆後，則水銀隨即升上，視殘餘之氣體，計15 c.c.，由此可知氮氧二氣體化合成水之體積，為45 c.c.（即60 c.c. - 15 c.c. = 45 c.c.），但前已證明氮氧化合成水之比例，為2:1，即二體積氮，對一體積氧；故此45 c.c. 之水氣中，氮當占 $\frac{2}{3}$ ，即30 c.c.，而氧為15 c.c.，然此30 c.c. 之氮，由

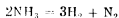
管中氮，氮二氣體之體積 40 c.c. 而來；此 40 c.c. 之體積，氮既占 30 c.c.，則其餘 10 c.c.，當然為氮矣。然而 30 c.c. 之氮，與 10 c.c. 之氮，皆由 20 c.c. 之硝精分解而生，可知每 20 c.c. 之硝精，能生 10 c.c. 之氮，及 30 c.c. 之氮；換言之，即二體積之硝精，係由一體積之氮，與三體積之氫所化合也。故以 NH_3 式表之，毫無疑義。

116. 硝精之物理性質。

硝精在平常之氣壓及溫度時，係一種無色氣體，有刺激寒悶之臭，若吸之過多，極有妨害。在 -24°C . 及 1 氣壓，或 0°C . 及 7 氣壓時，皆能凝結為無色之液體，在 38.5° 時沸騰。乾燥之硝精，比空氣約輕一半，極易溶解於水，在標準壓力及溫度時，一體積水，能溶 1050 體積硝精；在 15°C . 時，亦能溶解 727 體積，所成之溶液，比水稍輕；最濃厚時，其比重為 0.854（即與等體積之水之比）。若將溶液煮沸，則硝精全行逃散。

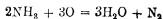
117. 硝精之化學性質。

硝精不甚安定，在 700° 以上，幾完全分解，通電時亦有同樣結果。故如用密閉管在水銀面上集此氣體，則可察見其分解時體積增加一倍，即由二分子之硝精生四體積之他種氣體：



硝精能燃燒於氧氣中；然除非不絕加熱，則不能於

空氣中燃燒，燃燒時生黃色焰，此時其中之氮與氧化合而成水，使淡氣遊離。



試驗 39.

以前法製取鹵精，由彎曲之玻璃管，導入一盛有淡氣之瓶中，如圖 26；然後以火點之，則見鹵精能在其中暫時燃燒，燃燒後，細察瓶之內面，見凝有水滴；又以燃着之燭，入此瓶中，則即行熄滅；此即鹵精中之氮，已與氧化合成水，而放出氮之證也。

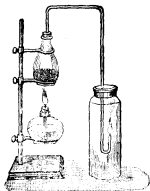
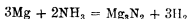
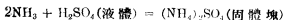


圖 26. 鹵精在淡氣中之燃燒

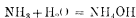
鹵精中之氮，能被金屬所置換而成氮化合物 (Nitrides)。如與鎂成白色固體之二氮化三鎂是：



最特殊之性質，即鹵精能與酸類直接化合，而生銨鹽 (Ammonium salts)。



在極低之溫度 (-98°) 時，鹵精能與水化合而生白色固體之氮氧化銨：



同時放大熱，使水之溫度增高，此固體在 -79.3° 以上即起解離，故此物質平常僅能成溶液而存在，此溶液呈鹽基性，通常所稱為鹵精水 (Aqua ammonia) 者，即含有氫氧化銨之水溶液也。

118. 氫氧化銨

氫氧化銨呈強鹼性反應，能變紅色試紙為藍色，觸之，狀如石鹼，與酸類中和而成鹽：



此鹽類可由蒸發而取得，與使鹵精與同種酸化合而生成者相同。

在常溫時，尙未能使氫氧化銨從其溶液中分離；若其溶液漸變濃時，則此化合物即分解成鹵精及水。

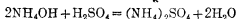
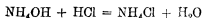
氫氧化銨通常亦稱揮發鹼，即因其有分解為各成分 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) 之性，而此各成分均為揮發性故也，然他種鹼類 (如 NaOH) 則不然，故實驗室中常利用此性質，由銨鹽 (見下節) 及他種鹼以製鹵精。

氫氧化銨溶液恆售作家用鹵精，洗濯時可用以軟化硬水。

119. 銨鹽 (Ammonium salts).

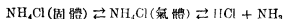
NH_4 之根，其作用頗似金屬元素，故稱爲銨 (Ammonium)，又因其成鹼性之鹽基，故歸入鹼金屬元素中。

加酸於鹵精水中，則其中之氫氧化銨卽爲酸中和：



而所得之鹽類，皆含有 NH_4 根，故總稱爲銨鹽。

銨鹽被強熱時皆分起解，大都生鹵精及酸(但不盡然)。若所成之酸爲揮發性，則鹽之全部均變爲氣體，然達管之冷部時，則復化合成固體鹽(昇華)。



銨鹽之鑑識法，卽將此鹽(或溶液)與一種鹽基同時加熱，而辨其曾否發生鹵精之臭味。

120. 人工製冰法。

加大壓力及低溫度於鹵精，能使變爲液體。若將所加壓力除去，則復立變爲氣體，此時需吸收多量之熱；故可藉此作用以製冰，茲畧述其方法如下：

如圖 27，在 X 冷却管 (Condenser) 中之氣體鹵精，受 Y 壓縮機 (Compressor) 之壓力，卽變爲液體，其凝結時所生之熱，爲淋於管上之冷水所移去，此冷却管導入於大鹽水池 (Brine tank) D，其縱斷面如圖所示，又於鹽水池中，

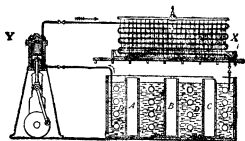


圖 27. 人工製冰之裝置

浸以A,B,C等結冰器,器中均滿盛純水,當液體礮精由冷却管經過活瓣,以入於鹽水池中時,則其壓力大減,遂致立時蒸發,此時吸收多量之熱,使鹽水之溫度,降至冰點以下,而A,B,C等器中之純水,即凝結成冰,而氣化之礮精,仍可循環使用,不至廢棄。

121. 氮與氧之化合物.

氮氧二元素之化合物,共有五種;茲將其式及名稱,列表如下:

- (1) 一氧化二氮 (Nitrous oxide) N_2O .
- (2) 二氧化二氮或一氧化氮 (Nitric oxide) N_2O_2 或 NO .
- (3) 三氧化二氮 (Nitrogen trioxide) 即亞硝酸酐 (Nitrous anhydride) N_2O_3 .
- (4) 四氧化二氮或二氧化氮 (Nitrogen peroxide) N_2O_4 或 NO_2 .

(5) 五氧化二氮(Nitrogen pentoxide)即硝酸酐(Nitric anhydride) N_2O_5 .

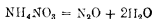
觀此五種之化合物中氮之分量俱同,而氧之分量,則成1:2:3:4:5之簡單比,即倍數比也。

122. 一氧化二氮(又名笑氣, Laughing gas N_2O).

此為一種氣體,稍吸之,即覺愉快而發笑.若吸之過多,則神經昏聩,而發狂笑,且失感覺;故外科術多以此為麻醉劑,然醒後其味極惡,故用之者甚少。

123. 一氧化二氮之製法.

以稀硝酸(比重1.1)加入鋅粒中,即起變化,而發生一氧化二氮.然最普通之製法,則為硝酸銨(Ammonium nitrate NH_4NO_3)加熱,即分解為水,及一氧化二氮:



試驗40.

取重約三十克之乾硝酸銨,置於燒瓶中,徐徐熱之,則一氧化二氮發生,由較粗之玻璃管透出,於溫水上取之.俟瓶中三分之二之硝酸銨分解後,即行停止加熱,以免爆裂,持入在空氣中燃着之硫於此氣中,則放極亮之光。

124. 一氧化二氮之性質.

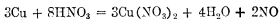
此係無色氣體,有微臭,稍能溶解於水,在15°C.及40

氣壓時，則凝為液體，此氣亦為一種極佳之氧化劑，有助燃性，故使炭、硫、鐵、磷等，在此氣中燃燒，則放光甚亮，與在氧中燃燒無異，然以二氧化二氮入氧中，能發生紅棕色氣體，若以之入一氧化二氮中，並不發生紅棕色氣體，此其異點耳。硫、磷等燃燒後，則成氧化物，而游離氮，可知一氧化二氮中之氧，並未與氮安定化合也。

凡氧化物起化學變化時，能將其中之氧放出，而令他物質氧化者，則該氧化物，稱為氧化劑；此種作用，稱為氧化作用 (Oxidation)。反之，凡一物質能將氧化物中之氧取出，而自與此氧化合者，該物質稱為還原劑 (Reducing agent)；此種作用，稱為還原作用 (Reduction)。如試驗 16，以水氣通入燒紅之鐵上，則其中之氧，即與鐵化合而成四氧化三鐵，使氮游離，故鐵亦為還原劑之一。

125. 一氧化氮之製法。

平常製取此氣之法，多用稀硝酸 (比重 1.2) 加入銅片中，使起變化，即有一氧化氮放出：



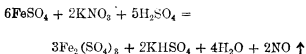
試驗 41.

以銅片數片，置於玻璃瓶中，約加入 50 c.c. 稀硝酸 (不用加熱)，少頃，即見有紅棕色之氣發生，俟此氣發過後，可用排水法取之。

按紅棕色之氣，係瓶內空氣中之氧，與一氧化氮化合，而成二氧化氮也。

令空氣或氧，通入盛有一氧化氮之瓶中，即見有紅棕色之氣發生，又以燃燒之燭，入該氣體中，即則行熄滅，然以硫或磷，先在空氣中燃着而後入此氣中，亦能燃燒。

如此製成之一氧化氮皆不純潔，其中常含有少量之硝酸，及一氧化二氮等，若欲得純粹之一氧化氮，則可以硫酸亞鐵 (Ferrous sulphate FeSO_4)，與硝酸鉀 (Potassium nitrate KNO_3) 混合，加硫酸少許，即得：



126. 一氧化氮之性質。

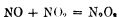
此為無色氣體，不易溶解於水，在 -11°C . 及 104 氣壓時，始能變為液體，與氧或空氣接觸，即在平常溫度，亦能與之化合，成紅棕色之氣體，是即二氧化氮也。



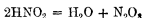
一氧化氮為氮之氧化物中最安定者，加熱至 600°C . 左右始行分解；無助燃性，故以已燃之物體，入此氣中，即熄，然在空氣中易燃之物質，如磷之類，在此氣中，亦能燃燒，與氧化合，使氮遊離。

127. 三氧化二氮 (N_2O_3) 即亞硝酸酐。

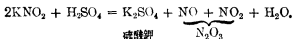
在 $-21^\circ C$. 時, 若令一氧化氮與二氧化氮相化合, 則成藍色之液體, 即三氧化二氮也:



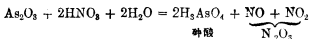
又亞硝酸失去水分, 亦能成三氧化二氮, 故有亞硝酸酐(酐即酸之縮去水分之物)之稱:



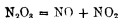
又以濃硫酸與亞硝酸鉀 (Potassium nitrite KNO_2) 作用, 即能發生一氧化氮, 同時有二氧化氮放出, 此二種氣體化合, 即成三氧化二氮, 其變化以方程式表之如下:



或以硝酸, 與砷酐 (Arsenic anhydride As_2O_3) 相化合, 亦能發生三氧化二氮:



三氧化二氮, 極不安定, 在 $-20^\circ C$. 時, 即分解為一氧化氮, 及二氧化氮:



128. 二氧化氮或四氧化二氮。

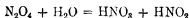
一氧化氮與氧直接化合, 即生二氧化氮, 前已述之,

或以硝酸鉛(Lead nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)加熱,亦能發生此氣:



129. 二氧化氮之性質.

此係紅棕色之氣體,極易辨認,有惡臭,性頗毒;在低溫度時,可變為無色液體,若使溫度極低,又可變為無色之固體,其融解點為 -10°C .,如令溫度增高,則漸變為黝色;至 22°C .時,即沸騰,發紅棕色氣,溫度更高,則變為黑色.此化合物,因溫度之高低,能使顏色改變,其組成亦生變化,如在 -10°C .時,為 N_2O_4 ,至於 140°C .時即變為 NO_2 .又此化合物,無助燃性,能溶解於水,而生硝酸與亞硝酸:



其最要之性質,即能分解為一氧化氮及氧,所放之氧能令他物氧化;而一氧化氮一遇空氣,復取其中之氧,而變為二氧化氮,故硫酸製造廠中,常利用此種作用,以吸取空氣中之養氣也(詳後).

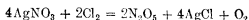
130. 五氧化二氮(N_2O_5) 即硝酐(Nitric anhydride).

五氧化二氮係白色結晶之固體,其製法,可用五氧化二磷(Phosphorus pentoxide)與等量之硝酸,置曲頸瓶中,徐徐熱之,則五氧化二氮即蒸出,導入冷却器內,即凝結而成固體:

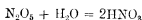


五氧化二磷 二縮原磷酸

又法,以乾燥之綠氣通入硝酸銀 (Silver nitrate AgNO_3) 溶液中,亦可得五氧化二氮:



此係極不安定之固體;加熱,則爆裂甚猛;若與水相合,即成硝酸,故謂之硝酐:



131. 氮與氧及氫之化合物 (Oxyacids of nitrogen).

氮與氫及氧生成許多化合物,其最重要者為二種酸類,即硝酸(HNO_3)及亞硝酸(HNO_2).

132. 硝酸(Nitric acid HNO_3).

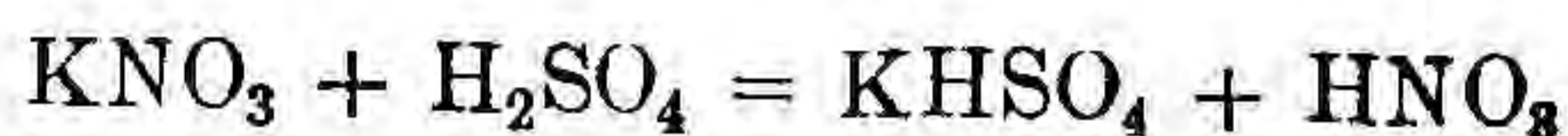
此為氮,氫,氧三元素化合而成,欲以此三元素直接化合而成硝酸則甚不易,故化學上常用硝酸鈉(NaNO_3)或硝酸鉀(KNO_3)等硝酸鹽,以為製造硝酸之原料,此種硝酸鹽類,自然界上產出之量甚多.

133. 硝酸之製法.

(1) 從硝酸鹽製造.

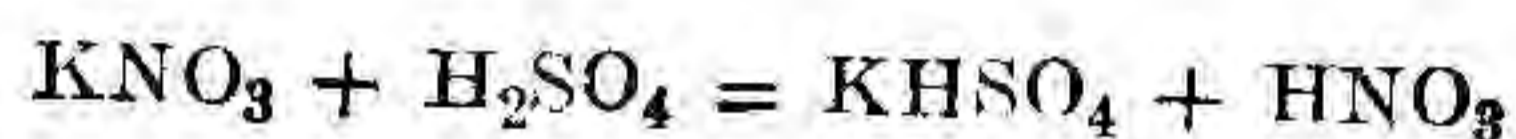
硝酸加熱,有揮發性,若將硝酸鹽類與別種不易揮發之酸類混合而熱之,則硝酸即被驅出,普通製法則以

硝酸鉀或硝酸鈉，與冷濃硫酸混合，一經加熱，則硝酸即蒸發而出：

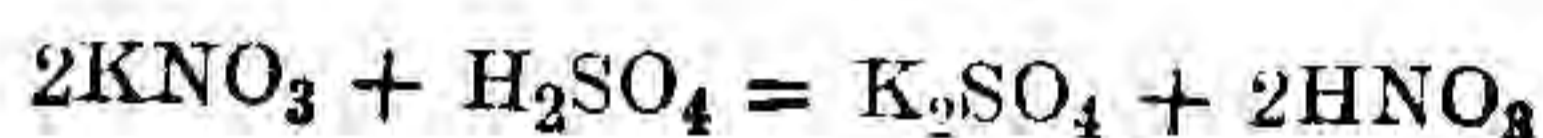


試驗 42.

約取 20 克之硝酸鉀，置曲頸甌中，加入濃硫酸，徐徐熱之，則硝酸即變成氣體，由瓶口逃出。接以玻璃瓶，浸入冷水中，則硝酸即凝成液體。俟甌中發生白色氣體，則硝酸已蒸盡矣。甌中所餘之液體，為硫酸氫鉀，若強熱之，可變為硫酸鉀，其反應以方程式表之如下：



硫酸氫鉀



硫酸鉀

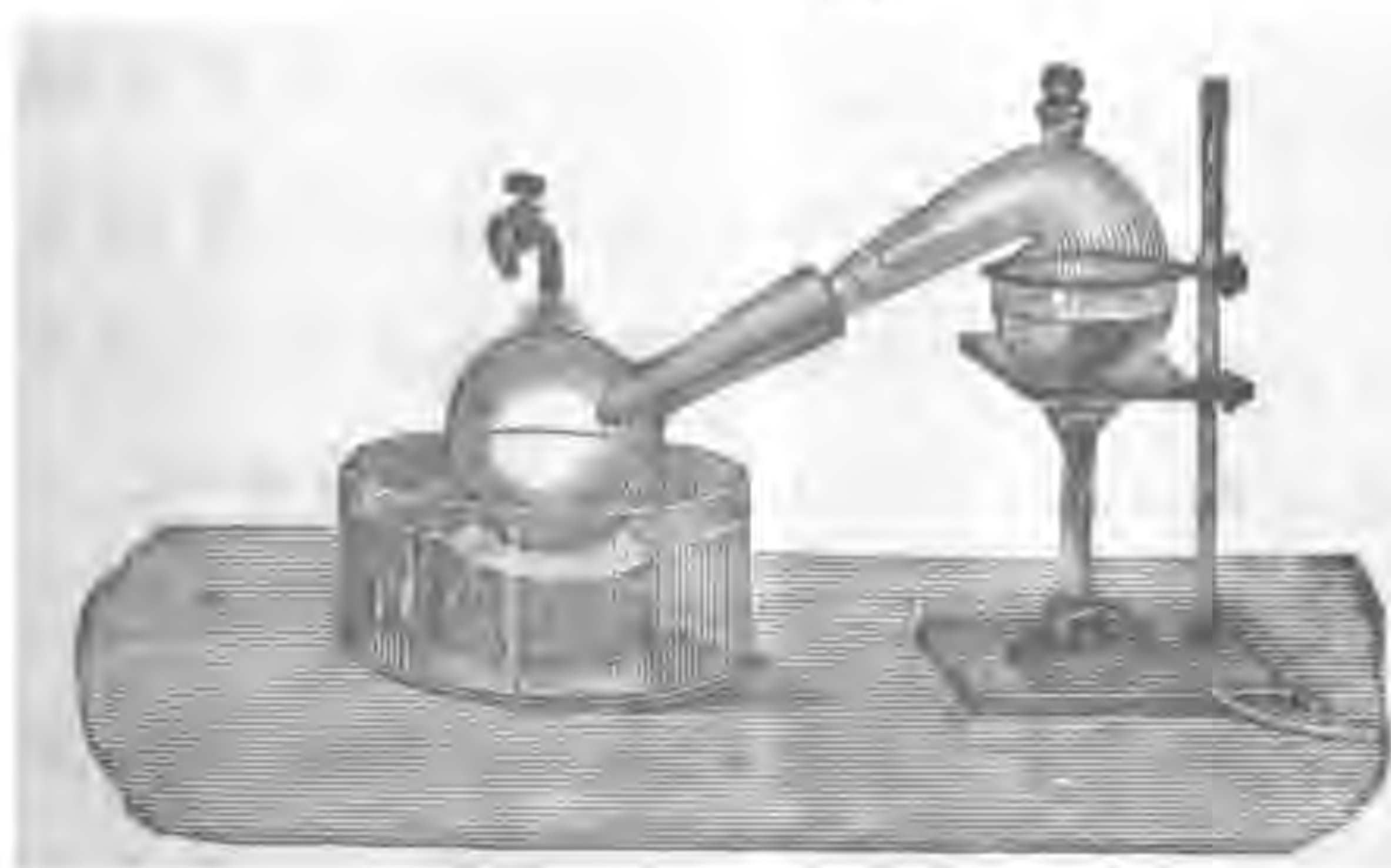


圖 28. 硝酸之製法

工業上製造多量之硝酸時，則為將硫酸與硝酸鈉置一鐵製之大甌 A 中，如圖 29 所示；所生蒸氣依矢形導入玻璃管 B，管上淋以冷水以冷却之，各管皆傾斜，使凝

成之液體流入C槽而集於D器中。

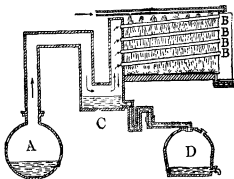


圖 29. 硝酸之工業蒸餾裝置

(2) 從空氣製造.

放電於空氣中時，常生成少量之氮之氧化物，如用強力之電磁石，放出大電弧，則其生成量可增加，如此製得之氧化物使與水化合，則得稀硝酸，若更以石灰水中和之，則得硝酸鈣 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ ，可用作一種肥料。

(3) 從鹼精製造.

熱鹼精與空氣之混合物，且使與白金相接觸時，則亦容易製得硝酸，目下由此法所製得之硝酸，其價雖較由第一法者為貴，然將來似大有發展之望，因第一法所用之原料硝酸鈉之產量有限故也。

134. 硝酸之物理性質.

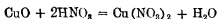
純粹之硝酸係無色液體，其比重為 1.53，沸點為 86°C，煮沸時，則一部份分解為氧化物及水與氧，市上所售之硝酸，每百分中只含 68 分純硝酸，其餘則為氯，碘，氫酸，硫酸鉀，及硫酸鐵等，蓋皆由製造時帶來也，欲得純粹之硝酸，可仍用圖 29 之器具，加硫酸，而再蒸餾之，濃硝酸在濕空氣中，則放白煙，稱為發煙硝酸 (Fuming nitric acid)，有劇烈塞悶之臭味。

135. 硝酸之化學性質。

其主要之化學性質可分述之如下：

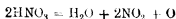
(1) 酸性。

取前製出之硝酸，以藍色石蕊質紙蘸之，立變紅色；又取其稀溶液嘗之，則有酸味，其溶液能中和鹽基類而生鹽類，又與許多金屬之氧化物作用，生成一種鹽類及水；如



(2) 熱分解。

以硝酸少許，漸漸滴於燒紅之木炭上，即行燃燒，蓋因硝酸被熱分解，而將其中之氧放出：



當時有紅棕色之氣體發生，即二氧化氮也，此氣易

溶於水及硝酸內，硝酸中常現黃色或紅色者，即有此種氣體溶解於其中也。

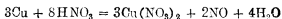
(3) 氧化作用。

硝酸內含氧頗多，受熱分解時，即放出氧，令他物氧化，故為極良之氧化劑，以濃硝酸滴於布、草木或皮膚上，即被蝕傷。



(4) 對於金屬之作用。

以銅圓或銅片一枚，置玻璃杯中，加入硝酸少許，即發生紅棕色之煙，而成硝酸銅 [Copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$] 及一氧化氮與水。



至其與各種金屬化合之結果，則視下列各種事實而異：(1) 金屬之性質，(2) 硝酸之強弱，(3) 溫度之高低，(4) 所成溶液之濃淡。

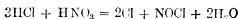
136. 硝酸之用途。

硝酸多量用以製炸藥，假象牙，染料，又為化學實驗室中極重要之藥品。

137. 王水 (Aqua regia).

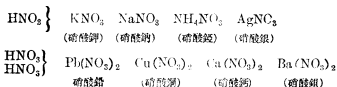
貴金屬中，如金、鉑等，皆不能溶解於硝酸中，而不論

其濃淡如何也；然遇硝酸與鹽酸之混合物，則極易溶解；此種混合酸類，謂之**王水**。蓋硝酸與鹽酸相合，即互起變化，使氯分離，如此初分出之氯，謂之發生機(Nascent state)氯，與平常綠氯之性質不同，貴金屬等，與此發生機之氯相觸，即行溶解。至硝酸與鹽酸混合之比為 1:3，其反應可以方程式表之如下：

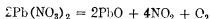


138. 硝酸鹽。

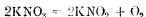
此種鹽類之式，與硝酸極相似，惟酸中之氮，與金屬置換而已。茲將各種普通之硝酸鹽，列舉如下：



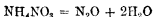
上列各化合物，皆可由硝酸與金屬，或金屬之氧化物，碳酸鹽及氮氧化物等製出之；皆能溶解於水，其中屬於鹼金屬(Alkali)者，頗為安定；屬於重金屬(Heavy metal)者，則不安定，強熱之，即分解；如硝酸鉛加熱，則分解為二氧化氮，氧及氧化物：



鹼金屬之硝酸鹽加熱，則發生氧及亞硝酸鹽：



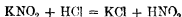
惟銨之硝酸鹽加熱，則成水及一氧化二氮，頗為特別，如



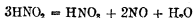
硝酸鹽類與別種物質相合，熱之，則有極大之氧化作用，故分析化學中，常用之以作氧化劑。

139. 亞硝酸 (Nitrous acid HNO_2).

此種酸類，僅在極稀之溶液中見之，其製取之法，常用亞硝酸鉀 (Potassium nitrite KNO_2) 與濃鹽酸相混合，使起反應：



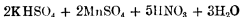
在平常溫度中，此極稀之溶液，即漸漸分解，若稍加熱，則分解甚速：



亞硝酸比硝酸少一個氧原子，既具有還原性，又有氧化性，若與氧化劑相遇，即起還原作用；與還原劑相遇，則起氧化作用。故於錳酸鉀 (Potassium manganate KMnO_4) 與硫酸之溶液中，以亞硝酸加入，則亞硝酸即變為硝酸，而錳酸鉀變為無色之硫酸亞錳 (Manganous sulphate MnSO_4):



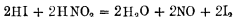
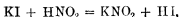
鉀酸鉀



硫酸鉀

硫酸亞錳

若碘化鉀(Potassium iodide KI)與亞硝酸相遇,則先成碘氫酸(Hydriodic acid HI);所成之碘氫酸,復與亞硝酸作用,使碘分離,其反應以方程式表之如下:



習題.

1. 試舉氮在無機化合物中之兩大來源。

2. 欲製乾燥之硝精,應用何種方法?又乾燥之硝精,其式如何?乾燥之硝精,能顯鹼基性否?試言其理。

3. 將硝酸銨(NH_4NO_3)加熱,則分解為一氧化二氮及水;今試將硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$),硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$),硝酸鈉(NaNO_3)等,各熱之,使起完全分解後,各有何種新物質生成?

4. 氧化作用與還原作用之區別如何?今將一氧化氮(NO)與氧或空氣接觸,則變為何種氮氧化合物?此種變化,係氧化作用乎?抑係還原作用乎?

5. 四氧化二氮(N_2O_4)之氧化作用如何?

6. 以30 c.c.之氮氧化合物與等體積氫氣,裝入潮氣管中,以電花爆之,則變為30 c.c.之純氮;問該氮氧化合物之組成如何?

解. 由題意,則氮氧化合物中之氧,與氫化合成水,使氮分離;但二體積氫與一體積氧化合,而成二體積之水:



可知與30 c.c.之氫相化合之氧為15 c.c.,此15 c.c.之氧,即含於30 c.c.之氮氧化合物中者,又由題意,可知30 c.c.氮氧化合物

中含有氮30 c.c.; 故構成氮氧化合物之元素氮及氧之體積之比, 當為30:15, 即2:1也, 由此可知此氮氧化合物為一氧化二氮無疑。



7. 若用淡氣24餅及輕氣40餅, 使之化合, 則成硝精若干餅? 又餘淡氣若干餅(應用之方程式為 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$)?

8. 硝酸之性質若何? 又濃硝酸對於鐵, 鋁, 錳及錫等, 有何作用?

第十四章

質量作用及化學平衡

140. 化學反應之速度 (Reaction velocity).

一般化學變化，其進行常有遲速，如空氣中鐵之氧化甚緩，而火藥之爆烈則極速，故以單位時間內所變化之物質之量，表此等化學變化的遲速者，稱為化學反應之速度。又起化學變化時，雖常有二種以上之物質存在，但若定其中之一之速度，則其餘自可由化學上之定律決定之。故以時間除受化學變化之一物質之量，其所得之商，即為其反應之速度。一般表示所變化之物質之量，不用重量，而多以其濃度表之。蓋用濃度代重量，可以闡明化學上之重要關係也。今如有某化學變化，在 t 時間內一物質之濃度改變 x ，則其反應之平均速度，為

$$V = \frac{x}{t}$$

141. 反應速度與溫度之關係。

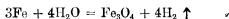
溫度對於反應速度極有影響；一般化學變化，常因溫度之升高而其速度益形增進；如黃磷在常溫時，與養

氣徐徐化合，而在 60°C . 以上時，則燃燒極烈；又如氫與氧在常溫時其化合之速度極小，殆不能認有變化，然熱至 600°C .，則即爆發，故化學實驗上加熱之目的，雖有為供給以能者，然亦有單為增進化學變化之速度者。

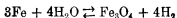
據測定多種化學反應之速度之結果，知溫度每升高 10°C .，其速度常增加 2 倍乃至 3 倍云。

142. 可逆反應 (Reversible reaction).

從前以為化學變化，僅能向一方進行，而不能逆行；自柏托雷(Birrhollot)氏唱導化學變化可以逆進以來，始行精密測定，而知化學變化之大部，皆為可逆的。例如前述通水蒸氣於赤熱的鐵片上時，則起下之變化：



然若赤熱磁性氧化鐵，而通以輕氣時，則可起與上相反之變化而生純鐵與水蒸氣，如斯得以逆行之化學反應，稱為可逆反應。凡可逆反應，可示之如下：



自方程式之左側向右側進行之變化，稱為正反應 (Direct reaction)；自右側向左側進行之變化稱為逆反應 (Reverse reaction)。

但如燃燒蠟燭使變為炭酐與水，或酸與鹽基相化

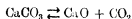
合而生鹽與水等之變化，則不能逆行，故稱為不可逆反應 (Irreversible reaction)。一般有機化合物之燃燒時之反應，多屬於不可逆反應。

143. 解離 (Dissociation).

置氯化銨 (Ammonium chloride NH_4Cl) 於空氣中熱之，則即分解為鹵精氣及氯化氫氣；若溫度降下，則鹵精氣與氯化氫氣仍復化合為氯化銨：



又熱碳酸鈣 (Calcium carbonate CaCO_3) 則分解為炭酐及氧化鈣；若再冷之，則復化合而成碳酸鈣：



又碘蒸氣 (iodine I_2) 之一分子，雖由二原子而成，但在非常高熱時，則分解而成簡單物；再冷之，則復還原：



如上述凡可逆反應，一種化合物或元素，因某種原因，分解而為簡單的組成物，今若將此原因取去時，則仍復化合而生原物質者，此物質之分解稱曰解離。若解離現象因熱而起時，則特稱之曰熱解離，或稱熱解。

144. 接觸作用 (Catalysis).

用氯酸鉀製氧時，常添加少許之二氧化錳，以促進

其分解速度，又氫與氧之化合，若有白金石綿存在時則反應瞬時即了，且此時所用之二氧化錳及白金石綿，均未受何等變化，不過各為其化學變化之媒助而已，此等作用稱為接觸作用，而媒助化學變化之物質則稱為觸媒 (Catalysers)。又觸媒不僅指能增加化學變化之速度者而言，凡能減少化學變化之速度者，亦得稱為觸媒，故常稱前者為加速觸媒 (Positive catalyser)，稱後者為減速觸媒 (Negative catalyser) 以區別之。

145. 質量作用 (Mass action).

反應之速度，常因反應物質之種類，及溫度之高低而有差異，又有時亦視觸媒之存否而生變化；雖然，不僅此也，凡實際參與其變化之物質之量，實與化學變化之速度，有密切之關係，例如可燃體在純氧中燃燒，較在空氣中為烈，雖因空氣中有淡氣吸收燃燒熱，然其主因，則為氧之濃度較純氧大減；即在 1 氣壓之下，純氧之濃度若為 1，則空氣中氧之濃度約為 0.2 也，此種因物質之濃度而影響於其反應速度者，稱為質量作用。據多數實驗之結果，反應之速度與濃度之關係，得簡單表示之如下。

在一定溫度，化學變化之速度常與實際參與該變化之各物質之濃度之積相比例。

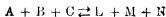
此定律稱為質量作用之定律 (Law of mass action), 但此處所應注意者, 當化學變化進行時, 物質之濃度時時變化, 因之反應速度自亦時時變化; 故即某瞬時之反應速度, 與在此瞬時之濃度之積成比例也。

146. 化學平衡 (Chemical equilibrium).

充水於密閉器中熱之, 初時水雖蒸發, 然在一定溫度, 達一定的蒸氣密度時, 則蒸發不復進行; 又溶食鹽於水中, 至達飽和狀態後, 則食鹽不能溶解; 凡此種可逆變化, 若變化進行至某程度時, 而進行即停止者, 謂之已達平衡狀態 (State of equilibrium), 此種狀態, 化學變化亦有之, 即在可逆反應, 因其正反應之進行, 而原物質漸次減少, 故從質量作用之定律, 其速度漸減; 反之, 因正反應之生成物漸次加增, 故逆反應之速度漸增; 故反應進行至某程度後, 正反應與逆反應之速度, 遂至相等; 此之謂化學平衡, 如此則反應之生成物, 若逐出至反應系外時, 化學平衡即不能成立, 自不待言。

今將化學平衡, 以數式簡單表之如下。

設有一化學反應於此, A, B, C 之各一克分子量, 互相反應, 而生 L, M, N 各一克分子量:



在此反應，正反應之速度由質量作用之定律，自不得不與 A, B, C 之濃度之積相比例，故設其速度為 V，而 A, B, C 之濃度各為 C_A, C_B, C_C ，則

$$V \propto C_A C_B C_C \text{ 即 } V = k C_A C_B C_C \dots\dots (1)$$

此處之 k 為比例常數，稱為速度常數 (Velocity constant)。更考其逆反應之速度，則自亦不得不與 L, M, N 之濃度之積相比例，故設其速度為 V'，而 L, M, N 之濃度各為 C_L, C_M, C_N ，則

$$V' \propto C_L C_M C_N \text{ 即 } V' = k' C_L C_M C_N \dots\dots (2)$$

然在平衡狀態，正逆兩反應之速度，互各相等；故若以 V, V' 及 $C_A, C_B, C_C, C_L, C_M, C_N$ ，各表平衡狀態時之速度及濃度，則 $V = V'$ ，因之

$$\frac{k}{k'} = \frac{C_L C_M C_N}{C_A C_B C_C} = K \dots\dots\dots (3)$$

此處之 K，稱為平衡常數 (Equilibrium constant)。又上之 k, k'，從 (1) (2) 式，知為各物質之濃度各為 1 時之特數；故在一定溫度，自有一定之值，而與最初之濃度無關；又 K 為 k 與 k' 之比，故其值亦與最初之濃度無關，因溫度而有變化者也。

又如 $B = C$ 及 $L = M = N$ 時，則化學方程式為



故其平衡式為

$$K = \frac{C_L^3}{C_A C_B^2} \dots\dots\dots (4)$$

即某物質之二克分子以上同時參與反應時，則某物質之濃度，在平衡式常為冪數也。

147. 質量作用定律之例證。

熱碘化氫 (Hydrogen iodide HI) 至 180° C, 則始分解為碘及氫;若溫度更高,則分解益盛;次將溫度徐徐降下,乃再化合而復原狀:



又在一定溫度時,其解離之比例常一定,如置碘化氫於密閉器中,而熱之至 445° C.時,則其解離者約為 22%,其餘 78% 仍保原狀(碘化氫);又如熱碘與氫之混合氣體至 445° C.,則其 78% 化合而為碘化氫氣,所餘 22% 不起變化;故此比例,即表示 445° 時之平衡狀態也。

如斯碘化氫一部分解離時,以其全量除其解離部分之量,所得之商,稱為解離度 (Degree of dissociation).

今適用質量作用定律,以示其平衡式,則為

$$K = \frac{CH_2 \times CI_2}{CHI^2} \dots\dots\dots (A)$$

但 CH_2, CI_2, CHI 各為氫,碘,碘化氫之濃度,設此系之體積為 V 呎,而於其中通碘化氫 100 克分子量,沸熱之,則

$$CHI = \frac{100 - 22}{V} = \frac{78}{V} \quad CH_2 = CI_2 = \frac{22}{2} \div V = \frac{11}{V}$$

$$\text{故 } \frac{k}{k'} = K = \frac{11 \times 11}{78^2} = \frac{1}{50}$$

即在 445°C. 時,單位濃度之碘與氫之化合速度,爲單位濃度之碘化氫之解離速度之 50 倍也。

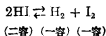
次如豫加碘(或氫)於碘化氫時,則碘化氫之解離度減少;此事實可由實驗上知之,且得由上式(A)證明之。今於在平衡狀態之氣體系內,自外部加之以碘,則此瞬間時,

$$K < \frac{C_{H_2}(C_{I_2} + x)}{C_{HI}^2}$$

x 爲所加之碘之濃度,然 K 既爲在一定溫度時之不變數,故不因碘之添加而變其值也明甚,欲達 K 不變之目的,故 C_{HI} 不得不增,而與之相應之 C_{H_2} 不得不減;換言之,即解離度減少,而取新平衡狀態之謂也。

148. 氣體之解離度與壓力之關係。

如上述,碘化氫之解離平衡式爲

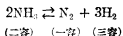


今若於碘化氫之解離系,加以壓力,則其體積雖變,而解離度則不變,此可由下式證明之;例如因加壓力而體積縮爲原有體積之 $\frac{1}{n}$,則各氣體之濃度各爲原有之 n 倍,然

$$\frac{n\text{CH}_2 \times n\text{Cl}_2}{n\text{CHI}^2} = \frac{\text{CH}_2 \times \text{Cl}_2}{\text{CHI}^2} \cdot K$$

故於其解離度毫無影響也。

又如通電火花於碘精氣，則其大部分解為氮與氫；反之，於氮、氫之混合氣體中通以電氣火花，則生少量之碘精氣；即



今適用質量作用定律於其平衡狀態，則

$$K = \frac{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3}{C_{\text{NH}_3}^2}$$

但 C_{N_2} , C_{H_2} , C_{NH_3} 各為氮、氫、碘精氣之濃度，若加壓力於此氣體系，則因體積之縮小，而各氣體之濃度為 n 倍；故

$$\frac{nC_{\text{N}_2} \times (nC_{\text{H}_2})^3}{(nC_{\text{NH}_3})^2} = \frac{n^2 C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3}{C_{\text{NH}_3}^2} > K$$

然 K 為常數，不因氣體濃度之增加而異其值，故欲使之一定；則 C_{NH_3} 不得不增，即因壓力之增加，解離度減少，而碘精之量乃增也。

由上之二例，可得下之關係，即

凡氣體起可逆反應時，其兩方之容積各不相同者，則壓力增加時，其變化常向容積之縮少方向進行；壓力減少時，其變化之方向常與上相反；又氣體起可逆反應時，而不生容積之變化者，則壓力對於其平衡狀態，毫無

影 響.

習 題.

1. 試述溫度與反應速度之關係。
2. 何謂可逆反應及不可逆反應?試舉例以明之。
3. 何謂解離及解離度?
4. 試述接觸作用及觸媒之種類。
5. 試述質量作用之定律。
6. 試述化學平衡之意義。
7. 無色之四氧化二氮,可分解為褐色之二氧化氮;又二氧化氮可化合而生四氧化二氮: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$;今設此系之反應,已達平衡狀態,若加以壓力,問其變化當向何方進行?并試以式證明之。

第十五章

相 律

149. 單相系與多相系.

如單一物質,混合氣體或溶液等,其各部分皆有一樣的物理性質,及一樣的化學組成時,此物體系稱為單相系 (Homogeneous system). 若一物體系由物理性質及化學性質各不相同的各部分集合而成時,則此物體系稱為多相系 (Heterogeneous system).

前章所述之質量作用定律,僅指單相系之化學平衡而言,故其適用之範圍有限,茲所論述者,乃一般的多相系之化學平衡也.

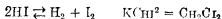
150. 相 (Phase).

多相系雖為不均一的數部分集合而成,然就其各個部分言之,各有一樣的性質;此各部分即所謂相也.例如食鹽與食鹽水溶液共存時,食鹽與其水溶液之物理性質,各不相同,而食鹽之部分,及食鹽溶液之部分,各皆一樣,故由食鹽及其水溶液所成之物體系為液相.食鹽

水)與固相(食鹽)之二相所成也,然此處所應注意者,則為相之數與物體之數不可混同,如水與油相振盪則油分為無數之小粒,故油粒(即物體之數)雖無數,然就其相言之,則僅為水與油之二相而已。

151. 獨立成分 (Independent component).

獨立成分之概念,與普通之所謂成分,其意味少異,故頗難定其簡單的定義,今就其實例言之,水與水蒸氣所成之物體系之成分為 1; 又食鹽,食鹽水及其蒸氣三相所成之物體系,其成分為 2; 蓋前者僅以水,後者以食鹽及水之二者,即得表全相之組成也,在此等之例,物質之數,與獨立成分之數,全相一致,然在碘化氫之解離系,雖有 I_2 , H_2 , HI 之三種物質,而其獨立成分則為 1; 蓋三者之間有



之二關係,其中一氣體之濃度若定,則其他二者亦自可一定,即三氣體中得以獨立變更者僅為 1,故其獨立成分亦為 1 也,然若自外部加碘或氫於此解離系內時,雖仍有平衡式之關係,然碘與氫已不如化學方程式之比例而存在,因之其關係減少一個,故獨立成分不得不增至為 2; 但究取何種物質為獨立成分,則屬於任意之事。

唯一般多選便於表示全相之組成者充之。

152. 相律 (Phase rule).

今水蒸氣獨立存在時，若溫度、壓力及體積之中，僅定其一，則水蒸氣之狀態，尚不能確定；例如溫度雖一定，然如變其體積，則蒸氣壓得以任意變更；又如蒸氣壓雖一定，然如變其溫度，則體積自因之變化也。但若確定其中之二，則水蒸氣之狀態必一定，故水蒸氣（水蒸氣單獨存在時）有二個自由度 (Degree of freedom)。然水蒸氣若與液狀之水互相接觸，而保平衡狀態時，則大異其趣，即溫度一定，蒸氣壓亦必一定，要之水蒸氣之狀態，可由溫度而決定也；故此時之水蒸氣，僅有一個自由度。如上所述，可知水蒸氣因加一液相，而其自由度乃減少一個，此種因加新相，而減其自由度之現象，實為一般的關係，得用下之數式表示之：

$$F = C + 2 - P$$

但 F 為自由度之數， C 為成分之數， P 為相之數，此即所謂相律也。

例 1. 水蒸氣單獨存在時，其成分為 1，相亦為 1，故

$$F = 1 + 2 - 1 = 2$$

即自由度為 2 也。若水與水蒸氣共存，而保平衡狀態時，則成分為 1，相為 2，故

$$F = 1 + 2 - 2 = 1$$

例 2. 溶解氣體於液體時，若達飽和狀態，則氣體不復溶解，而與液體保持平衡；此時之成分為 2 氣相與液體，相亦為 2（氣相與液相），故

$$F = 2 + 2 - 2 = 2$$

即其自由度為 2。換言之，溫度雖為一定，然若增減其壓力，則氣體在溶液中之溫度，亦因之而生變化也。

153. 勒沙忒雷 (La Chatélier) 之原理。

自外部加熱於水與水蒸氣所成之物體系，則該物體系常吸熱而變化，即水之一部分蒸發為水蒸氣，而吸收氣化熱也；反之，若冷卻該物體系，則常發熱而變化，即水蒸氣之一部分液化為水也。又若用適當方法，自外部加壓力於此物體系，以壓縮系內之水蒸氣，則此時器內之蒸氣密度較相當於其溫度之蒸氣密度為大，故水蒸氣不得不一部分凝縮為水；反之，若用適當方法，使容器之體積加增，而減其壓力，則器內之蒸氣密度，較相當於其溫度之蒸氣密度為小，故水之一部分變為蒸氣，以補足之。要之，水與水蒸氣所成平衡狀態之物體系，常因溫度或壓力或水蒸氣之濃度之變化，而不得不變，且常反抗外力之影響，而起變化。此種關係，非僅水與水蒸氣有之，一般凡加外部之能於已達物理的或化學的平衡之物體系，以攪亂其平衡狀態時，則該物體系之變移狀態常與外力之影響相反對。此即勒沙忒雷之原理也。此原理極為重要，茲揭二三之例如下：

例 1. 加壓力於平衡狀態之冰時，則由勒沙忒雷之原理，此物體系不得不向減少其體積之方向變化，以期減少壓力，即冰融解為水（液狀之水較同量之冰之體積為小）；反之，壓力取去時，則復凝固。

例 2. 投冰於水中時，則冰吸熱而漸次融解；至水之溫度為零時，則冰不復融解而與水共成平衡狀態，加熱於此平衡狀態之物體系，則從勒沙忒雷之原理，物體系不得不向吸熱之方向而變化，此推論與事實適相結合，即冰常吸熱而融解為水也。

例 3. 已達化學平衡之碘化氫解離系中，若加碘（或氫）時，則其解離度減小，此現象已於前章述之；今若從勒沙忒雷原理言之，則碘添加時，其解離系自不得不向減少碘之濃度之方向而變化，即碘與氫化合而成碘化氫，故解離度之減少自為當然之事也。

154. 化學平衡與溫度之關係。

加熱於已達平衡狀態之物體系，使其溫度增高，則物體系常向吸熱之方向而變動，此雖不過為勒沙忒雷原理之一部，然因在化學上極為重要，故特以在化學平衡狀態時之一例說明之。

今碘與氫化合時，在 320°C . 以下為吸熱反應； 320°C . 以上為發熱反應；故在 320°C . 以下，因溫度之上昇，而碘化氫之生成量益增；在 320°C . 以上，則反漸次減少。

溫度 290, 310, 320, 340, 350, 394, 448

碘化氫 (%) 83.6, (83.3), 84.0, 82.9, 82.4, 80.5, 78.6

由上之實例，故加熱於物體系，使增高其溫度時，則

反應向吸熱之方向進行，而取新平衡狀態也明甚。

習題。

1. 何謂單相系，多相系及相？
2. 何謂獨立成分？
3. 熱碳酸鈣，則解離如下：

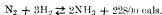


故碳酸鈣之解離系，有 CaCO_3 , CaO , CO_2 三種物質，問其獨立成分為幾？

4. 何謂自由度？
5. 試述相律，并舉例以明之。
6. 試述勒沙忒雷之原理。
7. 加壓或減壓於在平衡狀態之冰時，其變化之方向當如何？

8. 加壓力於碘化氮之解離系時，其體積雖變，而其解離度則不變，試以勒沙忒雷之原理說明之。

9. 氮與氫化合而生氨時，則發熱：



換言之，即氨之解離，為吸熱反應也。今一般用氮與氫合成氨時，常用觸媒與高壓，試以勒沙忒雷原理說明之。

10. 碳酸鈣之解離系，在一定溫度時，常有一定之解離壓（即所解離之 CO_2 常有一定之壓力也）：



問工業上製造石灰（ CaO ）時，何以常欲使 CO_2 急速逸出系外？

第十六章

造鹽元素族

155. 造鹽元素.

造鹽族 (Halogen family) 之元素共有四種,即氟 (Fluorine), 氯 (Chlorine), 溴 (Bromine), 碘 (Iodine) 是也。從各元素及其化合物之物理性質化學性質言之,則知其隨原子量之不同,而顯有一定遞變之次序,茲為比較之如下:

考此族各元素之原子量,氟最小(19),氯次之(35.46),溴更次之(79.92),碘最大(126.92),在平常之溫度及壓力時,氟係氣體,至 -187°C . 時,則變為淡黃色之液體;氯在平常之溫度及壓力時,雖亦係氣體,然至 0°C . 時,可使凝為黃色之液體;至於溴在平常之溫度及壓力時,為一種濃褐色之液體;碘則為一種黑紫色之結晶固體,其沸點為 184°C ., 沸時發生一種極美麗之紫色氣體,此四元素皆能溶解於水,其溶解量,亦隨原子量而遞變;氟能令水分解,氯之溶解量最大,溴次之,而碘僅稍能溶解,在 0°C . 時,氯在水中飽和後,有黃色之結晶體分出,加熱,即變為

氣體氯而逃散；溴在同樣狀況之下，亦有結晶體分出，故此族之物理性質，有一定遞變之次序也。

此族之四元素，均能直接與氫化合，而成氣體化合物，極易溶解於水，所成之溶液，均呈酸性反應，至其與氫化合之力，以原子量之漸增，反而漸減；氟最強，即在極低之溫度時，亦能與氫化合；其次為氯，須在平常之溫度，或日光明亮處，始能化合；至於溴及碘，與氫頗不易化合。如此所成之氟化氫，氯化氫，溴化氫，碘化氫等，亦以氟化氫為最安定，依次遞減，至碘化氫，則為極不安定之化合物矣。各化合物中之氫原子，均能與金屬如鉀，鈉等原子置換而成氟化鉀，氟化鈉，氯化鉀等，此種化合物與海水中之鹽分極相似，故有造鹽元素之名。又此四元素與氧化合之力，隨原子量漸大而漸增；故氟無與氧化合之物；氯能間接與氧化合，而成極不安定之氧化物；溴雖能與氧化合，然其化合物，極不規則，故現尚無一定之名；至碘能直接與硝酸化合，而成安定之氧化物。氟在平常溫度時，能分解水，生劇烈之變化，使養氣游離，發生臭氧；氯與溴在日光中，稍能令水分解，但無臭氧發生；至碘則全不能使水分解矣。

茲將此族四元素，一一述之如下：

氟 (Fluorine F)

156. 氟之所在

氟在天然間，常與他元素化合，其最著者，為氟化鈣 (Calcium fluoride CaF_2 ，又名螢石 Fluorspar)；其他礦物中，如冰晶石 (Cryolite Na_3AlF_6) 及一種磷灰石 (Apatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2$)，皆含有氟；又動物之血，骨，齒，腦中，亦含有氟之成分少許。

157. 氟之製法

氟與他元素化合之力甚強，故欲由其化合物中，提出此單物質，頗不容易。化學家莫瓦散 (Moissan)，曾發明一製氟之器，如圖 30，係銅製之 U 形管，兩傍附小管二，管口以氟化鈣製成之塞塞之，中插二電極，係鉑與鈹之合金製成，下端稍粗，可以耐久，管中盛滿三分之二之溶液，此溶液為一分之氟化氫鉀 (Potassium hydrogen fluoride) 與四分之無水液體氟化氫 (Anhydrous hydrogen fluoride) 之混合物。於是將該器浸入一氯甲烷 (Methyl chloride CH_3Cl ，此係有機化合物，其沸點為 -23.7°C .) 之沸鍋中，保持低

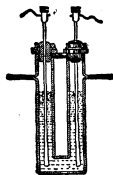


圖 30. 氟之製法

溫度 (-23°), 以防無水液體氟化氫之蒸發。然後以 25 個本生電池 (Bunsen cells) 之電流通過之, 則氟由陽極放出 (陰極放出為氫), 使先通過一白金製之器, 此器用酒精與固體二氧化碳之混合物冷卻之, 以除去同時帶出之氟化氫, 再通過盛有氟化鈉 (Sodium fluoride NaF) 之二白金器中, 則所有之氟化氫, 全被吸收淨盡, 而得純粹之氟。

158. 氟之物理性質。

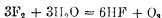
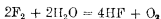
氟係一種淡黃綠色之氣體, 比氧之顏色稍淺, 有極強之刺激性, 比空氣略重, 在低溫度時, 可變為液體, 係深黃色, 其沸點為 -187°C 。在氣體時常以二原子結合而成一分子 (F_2), 分子量為 38。

159. 氟之化學性質。

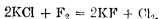
在已知之各元素中, 其與他元素化合力之最強者厥惟氟元素, 在平常溫度時, 易與氫化合, 即在黑暗之處, 亦能起猛烈之爆炸。除氧及氮, 氫, 并其他在空氣中新發現之氣體不能與之化合外, 其他各元素幾無一不能與之起劇烈之變化。惟銅, 鉑及金等, 抵抗力稍強, 考銅與氟相遇時, 其表面即生一層二氟化銅 (Copper fluoride CuF_2) 以包被之, 不能再行侵蝕, 故近世製氟之器, 多以銅為之, 可以省費。其他之元素如鉀, 鈉, 鈣, 鋁, 硫, 磷, 碳等, 即在平常

溫度，與氟相遇，起猛烈之變化而燃燒。

氟在平常溫度時，能令水分解，而生氧及臭氧，同時變為氟氫酸，其反應以方程式表之如下：

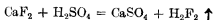


又氟與氯化鉀 (Potassium chloride KCl) 相遇，能使氯游離而出：



160. 氟化氫 (Hydrogen fluoride H_2F_2) —— 氟氫酸 (Hydrofluoric acid).

普通製造氟化氫之法，將氟化鈣與濃硫酸同置一鉛製或鉛製之曲頸瓶中，徐徐熱之，則氟化氫即蒸出：

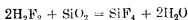


欲製純粹之氟化氫，則以氟化氫鉀 (Potassium hydrogen fluoride KHF_2) 置鉛器中蒸餾之，如此蒸出之氟化氫，導入一鉛製之器中，外圍以氯化鈣與冰之混合物，以冷凝之，所成液體之氟化氫，乃貯於一橡皮器或鉛器中，以防侵蝕。

氟化氫之水溶液即氟氫酸也。

161. 物理性質及化學性質。

氟化氫係一種無色液體，極易揮發，其沸點為 19.4°C ，在濕空氣中即發白煙，性甚毒，若與皮膚相觸，則感非常之痛，其蒸氣吸之有害，易溶於水，呈酸性反應，多種金屬與此酸起作用，而生各種之氟化物，惟鉑與鉛不能與之化合，與玻璃亦起作用，蓋因其甚易與玻璃中之硅化合而生氣體四氟化硅 (Silicon fluoride SiF_4)，使玻璃分解 (平常玻璃為各種硅酸鹽及二氧化硅之混合物)。



氟氫酸既能分解玻璃，故各種玻璃製之器具，常利用氟氫酸以刻度數及花樣商標等，其法有二：一用氟氫酸水溶液，其所刻之處，光亮透明；一用氟化氫氣，其刻處不甚透明而呈曇狀，茲畧述其刻法如下：

試驗 43.

取方玻璃片一塊，表面敷薄蠟一層，以刀尖刻成任何花紋或字樣 (但刻處須深透玻璃)，而後以氟化鈣之粉末，置一鉛皿中，加以濃硫酸少許，攪成漿狀，徐徐熱之，將刻成之玻璃片，置於皿上，刻處向下，約十分鐘左右，將玻璃上之蠟擦去，則所刻之花紋，已現於玻璃上矣。

又法以同樣之氟化鈣與濃硫酸之漿狀混合物，塗於刻過之玻璃片蠟面上，久之，玻璃上之蠟，以酒精洗去，亦得透明精晰之刻紋。

氯 (Chlorine Cl)

162. 氯之所在

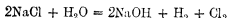
氯元素易與他元素化合，故天然間之氯，常與他元素化合，而成氯化物，在地面上產生者甚多，即吾人日常所用之食鹽，係氯與鈉 (sodium Na) 之化合物，化學上謂之氯化鈉 (sodium chloride NaCl)，故普通製氯之法，由食鹽中分取之。

163. 氯之製法.

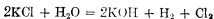
氯之用途頗廣，在工業上製造多量之氯時，皆直接由其化合物中製取之，茲述數則如下：

(1) 電解法 (Electrolytic process).

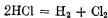
以電流通過食鹽，氯化鉀或鹽酸之稀溶液中，則此等氯化物，即被分解，氯由陽極放出，而氫由陰極放出：



食鹽 水 氫氧化鈉



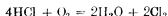
氯化鉀 氫氧化鉀



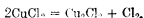
在食鹽與氯化鉀之第一次分解時，鈉或鉀附於陰極，即起第二次變化，令水分解，變為氫氧化鈉或氫氧化鉀，使氫由陰極放出。

(2) 第昆法 (The "Deacon" process).

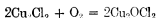
以鹽酸與氧，一同加大熱，即有一部分之氯放出：



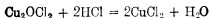
但此法須用一種氯之化合物，如二氯化銅 (Cupric chloride CuCl_2)，以作觸媒，始起變化，蓋以二分子之二氯化銅，強熱之，即有一部之氯放出，而變為二氯化二銅 (Cuprous chloride Cu_2Cl_2)：



同時二氯化二銅，與氧相遇，則變為一氧二氯化二銅 (Cu_2OCl_2)：



此一氧二氯化物與鹽酸起作用，復變為二氯化銅及水：



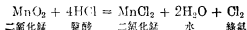
如此即成一循環作用，以少量之二氯化銅，可繼續用之不竭。

(3) 柏衛二氏法 (Pechiney-Weldon process).

以氧化鎂 (Magnesia MgO) 與氯化鎂 (Magnesium chloride MgCl_2) 之溶液，加大熱，則變為一氧二氯化二鎂 (Oxychloride of magnesium)；再熱之，即成鹽酸及氯，鹽酸中之氫從水中分出，氯則由空氣中之氧置換氯化鎂中之氯而來，此二種混合之氣，可通過水中，以除去鹽酸，則氯即放出，此中氧化鎂不受變化，仍可繼續使用，此法在

工業上極有價值。

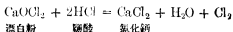
在化學室中製氯之法，則用二氧化錳與濃鹽酸一同加熱，即有綠氣放出：



或以食鹽及二氧化錳與稀硫酸熱之亦可，其反應則成二級，以方程式表之如下：

1. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
食鹽
硫酸
硫酸氫鈉
鹽酸
2. $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
鹽酸
二氧化錳
二氯化錳

或以稀鹽酸加入漂白粉(Bleaching powder CaOCl_2)中，不用加熱，即有綠氣放出：



試驗 44.

以等量之食鹽與二氧化錳，同置於燒瓶中，加入稀硫酸(約二分水與一分濃硫酸)，適將瓶中之混合物覆沒為度，以酒精燈徐徐熱之，即有綠色之氣體發生，由一長玻璃管，導入槽水洗瓶 C，及濃硫酸洗瓶 D (圖 31)，以

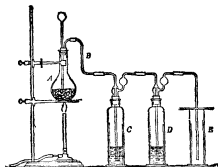


圖 31. 綠氣之製法

除去其帶出之酸類及水氣；於是再導入一圓柱形玻璃瓶。氯比空氣重，故此瓶不用倒轉，俟瓶中之綠色氣體將滿時，乃以一方玻璃片蓋之，以防氯之溢出。如此連取數瓶，以供實驗。

164. 氯之物理性質。

氯為一種黃綠色之氣體，故俗稱綠氣，有刺鼻之臭味，且有劇毒，少吸之，即起不愉快之感，若吸之過多，即有性命之虞。在平常之壓力及溫度 -34°C . 時，則變為黃色液體，在 -100.9°C . 時，即變為黃色結晶固體。易溶於水，在平常之溫度及壓力時，一體積之水，可溶解二體積半之氯，其溶液稱為氯水 (Chlorine water)，氯比空氣重二倍有半，與氟相似，常以二原子結合成一分子而存在。

165. 氯之化學性質。

氯雖不及氟之活動，然亦為元素中最活動者之一，其活動性分述如下：

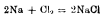
(1) 與金屬化合。

氯在平常溫度時，亦能與多數金屬或其化合物起作用，其化合物稱為氯化物 (Chlorides)。

試驗 45.

取鈉一小片置燃燒匙中，先在空氣中以火點之，俟燃燒甚盛時，即插於一盛有綠氣之瓶中，則見其發猛烈之火焰，且生白煙，燒過後，細察瓶之底邊，凝有白色固體，取而嘗之，覺有

鹹味，與普通之食鹽無異，可見鈉在綠氣中燃時，已與氯化合，而成氯化鈉：



試驗 46.

取銻之粉末少許，洒入盛有綠氣之瓶中，即發生白煙，且現火星，蓋一部分之銻，已直接與氯化合，而成銻之氯化物矣：



銻 三氯化銻 五氯化銻

(2) 與氫化合.

置綠氣與輕氣之混合物於直射日光下，則起猛烈之爆炸而成氯化氫，又伸入燃燭於此混合氣體中，亦有同樣之結果。

試驗 47.

以乾燥之輕氣，入綠氣瓶中燒之(圖 32)，則見其發青色之燄，燃燒甚盛，同時瓶口發生白煙，俟燒過後，則見瓶之內面，凝有水滴甚多。以藍色石蕊質溶液傾入搖之，則變紅色，可知氫已直接與氯化合，而成氯化氫矣。當時瓶口發生之氣，若以磷精氣與之接觸，則白煙更著，蓋因氯化氫與磷精化合，而成氯化銻也(見後)。

(3) 與含氫化合物之作用.

氯與氫之化合力甚強，故氯能奪取多種氫化

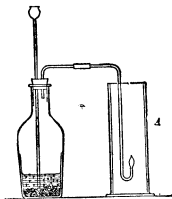
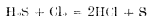


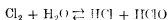
圖 32. 氫在綠氣中之燃燒

合物中之氫，如硫化二氫(H_2S)或鹵精，若遇綠氣，則其中所含之氫，即被奪去，而成氯化氫，同時使硫或淡氣游離：



(4) 與水之作用。

通綠氣於水中時，有兩種酸類生成，即鹽酸及次氯酸(HClO)：



然次氯酸極不安定，在日光中分解極速：



試驗 48.

取小玻璃筒一支，滿盛綠氣之飽和水溶液，倒立於盛有開溶液之杯中(圖 33)。置日光中曬之，即見有氣泡發生，聚於筒底，將水壓下，俟聚集稍多時，用帶有殘燼之火柴入此氣中，即復燃燒，可知集得之氣，係氧氣也。

(5) 漂白作用。

綠氣具有強力之漂白作用，濕潤之色布若與此氣相遇，則即褪色，然乾燥之色布，則並無何等變化，可試之如下：

試驗 49.

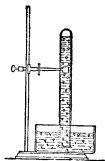


圖 33. 氯水在日光中之分解

取綠氣二瓶，其一瓶中，投入乾燥之顏色布一塊，其他瓶中，則投入一用水濕透之顏色布一塊，少頃，則見濕顏色布，即變為白色，而乾燥之布，其顏色仍未改變；可見綠氣有漂白作用，但須含有水時，其功效始著。

由上之試驗，可知氯之漂白作用，並非直接的，蓋氯先分解水使發生養氣，此新生之養氣，活動力極強，與色質相遇，即起氧化作用，而使之脫色。

(6) 與非金屬化合。

磷能燃於綠氣中，生三氯化磷 (PCl_3) 之蒸氣，硫加熱時亦能與之徐徐化合，生二氯化二硫 (S_2Cl_2)，可用以製含硫橡皮 (Vulcanized rubber)。氯雖不易與碳直接化合，然碳與氯之數種化合物，極為重要，如三氯甲烷 (Chloroform CHCl_3) 及四氯化碳 (CCl_4) 等是。

166. 氯之用途。

氯如上述可用以供漂白色質，又因其具有顯著之殺菌力，故用作消毒劑。氯供此二目的之用者為量極夥，然以攜帶不便，故商業上多製成漂白粉 (Bleaching powder, 見後)，以供使用。大戰時所用之毒氣彈皆含有氯。

167. 氯化氫 (Hydrogen chloride HCl) —— 鹽酸 (Hydrochloric acid).

火山噴出之氣體中，常含有氯化氫；其水溶液 (鹽酸)

則人類及其他動物之胃液 (Gastric juice) 中,皆含有之。

168. 鹽酸之製法.

氫能與氯直接化合而成氯化氫,已如前述.又氫在氯之化合物,如氯化銀 (Silver chloride AgCl), 二氯化鉛 (Lead chloride PbCl_2) 等中燒之,亦有氯化氫發生,其水溶液即鹽酸也。



然普通製造氯化氫之法,則用氯之化合物,如食鹽等,加濃硫酸熱之,即得:



試驗 50.

器具之裝置,如圖 34,先將食鹽置燒瓶中,然後以濃硫酸,由漏斗加入,並將食鹽淹沒為度,徐徐熱之,即有多量之氯化氫放出,此氣比空氣重,極易溶解於水,不可用排水法取之,俟取得數瓶後,將其餘放出之氯化氫,通入右邊雙口瓶之清水中,即得鹽酸。

169. 氯化氫之性質.

此係無色之氣體,在濕空氣中,即發白煙,有極強之刺激性,比空氣約重一倍半;在零度時,一體積之水,可溶五百體積之氯化氫,當溶解時,發生大熱,平常所用之鹽



圖 34. 氯化氫之製出

酸,即其水溶液,呈強酸性反應,最濃厚時,含有 42.9% 純氯化氫,其比重為 1.212。至商業上所售之純鹽酸,不過含氯化氫 37%,其比重為 1.19。

試驗 51.

取大玻璃瓶一只,滿盛純粹之氯化氫,瓶口塞以橡皮塞,中裝一具有活栓之玻璃管,倒浸入一杯之藍色石蕊質溶液中(圖 35)。開活栓,以醇精 (Ether) 少許,洒於瓶底,醇精氣化,吸收多量之熱,故瓶中之氣,忽受冷卻,因之體積縮小,而將杯中之溶液,吸入瓶中,瓶中之氣體,一遇水,即溶解,故將杯中之水溶液,繼續吸入,由管口噴出。且該溶液,即起酸性反應,而變為紅色。



圖 35. 氯化氫之溶解

氯化氫在空氣中,無自燃及助

燃性。其水溶液（鹽酸）能與多數金屬元素起變化，如前試驗輕氣時，以此酸加入鋅粒中，即發生輕氣及氯化鋅（ $ZnCl_2$ ）。又以氯化氫與礮精氣相遇，即成白色固體之氯化銨（ NH_4Cl ）：



試驗 52.

取乾燥之礮精氣一筒（法見前）及氯化氫一筒，對口相接，如圖 36，則此種氣體，即直接化合，發生白煙甚多。此種白煙，後即沉降筒底，為白色之固體，即氯化銨也。



圖 36. 礮精氣與氯化氫之化合

純粹之氯

化氫氣體，在 10°

C. 時，加以 40 氣

壓，可變為無色之液體。此種液體，其化合力甚弱，對於多種金屬如鋅，鎂等，及氧化物如石灰，二氧化碳等，均不起變化。在 $-113^\circ C.$ 時，可變為固體。

170. 氯化氫之組成。

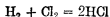
一體積之綠氣與一體積之輕氣互相化合時，常生

二體積之氯化氫，可試之如下：

試驗 53.

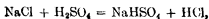
取氫氯合成管(係一厚玻璃管，分爲等體積之二段，中具活栓)一具，一端滿盛純粹之氫氣，而他端則滿盛綠氯，將兩端用塞塞緊，夾於挾臺上(盛氫氣一端向下)，然後開中間之活栓，移置日光明亮處，但不可運置日光中，以免強烈，至次日取下，立於水銀槽中，而閉一端之塞，則水銀全不上升；於是乃浸入藍色石蕊質水溶液中，則水即上升，滿充管內，而變爲紅色。

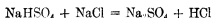
由上試驗，知氫已與氯直接化合，而成氯化氫，且知一體積之氫，與一體積之氯化合，恰成二體積之氯化氫，故置水銀中，水銀不上升，化學家曾試出此一體積氫(即一分子量之氫)與一體積氯(即一分子量之氯)重量之比爲 1:35.5；而氫與氯之原子量之比，亦爲 1:35.5；故知氯化氫爲氫一原子與氯一原子所化合，而以 HCl 之式表之：



171. 工業上製造鹽酸法.

工業上製造鹽酸，多爲製造硫酸鈉之副產物 (By-product)。以食鹽與濃硫酸熱之，初時發生一部分之氯化氫，而變爲硫酸氫鈉；迨熱度加高時，則硫酸氫鈉與其餘之食鹽起變化而成硫酸鈉，復有氯化氫放出：





此種放出之氣體，使通過一石塔內之粗焦炭(Lump of coke)層，以水流繼續洗之，則得鹽酸，而由塔底流出，此為不純粹之鹽酸，中含各種物質，如三氯化鐵及三氯化砷等，故市上出售之鹽酸，常呈黃色，即含有此種物質也。

172. 鹽酸中金屬之溶解。

鹽酸能與多數之金屬元素相作用，然其溶解之程度，乃視金屬之種類，鹽酸之濃度及溫度之高低等而定。茲列表如下：

元素之名	冷稀鹽酸	熱濃鹽酸
鋅 Zinc	易溶解	易溶解
鎂 Magnesium	易溶解	易溶解
鐵 Iron	易溶解	易溶解
鋁 Aluminium	溶解極緩	易溶解
錫 Tin	溶解緩	易溶解
銅 Copper	不溶解	溶解緩
鉛 Lead	不溶解	溶解極緩
汞 Mercury	不溶解	不溶解
銀 Silver	不溶解	不溶解
金 Gold	不溶解	不溶解
鉑 Platinum	不溶解	不溶解

173. 氯與氧氫之化合物。

氯能與氧化合，而成數種極不安定之氧化物；與水相遇，即成氯酸，茲將其式及名稱，列表如下：

次氯酸 HClO Hypochlorous acid

亞氯酸 HClO_2 Chlorous acid

氯酸 HClO_3 Chloric acid

過氯酸 HClO_4 Perchloric acid

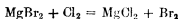
溴 (Bromine Br)

174. 溴之所在.

溴係液體之元素,其化合力甚強,故地面上無自然之溴,常與他元素化合,而成溴化物,存於海水鹽類中,又德國之斯塔斯佛特 (Stassfurt) 鹽礦 (Salt-mines), 及美國之密執安 (Michigan) 鹽井 (Salt wells) 等處,皆有多量之溴化物出產.

175. 溴之製法.

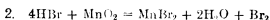
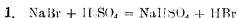
工業上製溴之法,以含有溴化物之溶液(此種溶液係製造他種鹽類時所遺下者,常含有溴化鎂 Magnesium bromide 等),使與氯相遇,則溴即被游離而出:



溴化鎂 氯化鎂 溴

由上方程式觀之,則知氯之化合力比溴強,故可利用之而製溴也.

其他製溴之法，則用蒸餾法，即以上述之溶液，或他種溴化物，如溴化鈉 (Sodium bromide NaBr) 或溴化鉀 (Potassium bromide) 等，與二氧化錳或氯酸鉀，加濃硫酸熱之，則溴即分出，與製造綠氣之法同：



試驗 54.

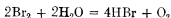
以溴化鈉 20 克，與等量之二氧化錳攪勻，置於曲頸瓶中，加以濃硫酸，適將瓶內混合物浸沒為度；然後以酒精燈徐徐熱之，則溴即蒸餾而出，導入一玻璃瓶中，瓶之外面，以冷水淋之，使之凝為液體（如圖 28 之裝置），考氣體之溴，性甚毒，故製造時，宜將器具置於空氣流通處，令該氣外洩，不致傷害呼吸。

176. 溴之物理性質.

溴在平常溫度時，為一種濃褐色之液體，元素中在常溫時係液體者，即此與銻是也，在 -73°C . 時，則變為固體，其沸點為 59°C . 在平常溫度時，甚易揮發，放出紅棕色之煙，有極強之刺激性及惡臭，故取名為溴，皮膚觸之，即起劇烈之變化，而變焦黃，比氯更猛，在水，酒精，醇精，醋酸，二硫化碳及迷蒙精（三氯甲烷 CHCl_3 ）等液體中溶解時，則成紅棕色之溶液，在 0°C . 時，水百分，能溶 3.5 分之溴。

177. 溴之化學性質.

此與氯之化學性質極相似，然不如氯之活潑，如氯在平常溫度時，置日光中，能與氫起猛烈之變化，而溴則否，溴能與多種金屬及非金屬之元素，起劇烈之化合，如以磷及砷、銻之粉末，投入溴中，即起變化，發生火燄，然以二種極相似之鉀與鈉元素，與溴相遇時，則鉀能生猛烈之變化，而鈉在平常溫度時，則與溴全無作用，溴亦與氯相似，常以二原子結合為一分子，故其式常以 Br_2 表之，液體之溴，溶於水中，而成溴水 (Bromine water)，若置日光中曝之，亦能將水分解，生養氣及溴氫酸 (HBr)：

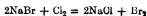


溴亦有漂白作用，但比氯稍弱，與有機物之澱粉等相遇，即起變化，而生黃色，其化性比氯稍弱，故以溴化物與綠相遇，則溴即被游離而出。

試驗 55.

以溴一滴，滴於澱粉漿中，攪勻之，即生黃色。

又於溴化鉀或溴化鈉之溶液中，加入氯水少許，即呈紫色，再熱之，即見有紅棕色之氣體放出；或於紫色之溶液中，加入二硫化碳少許搖之，則溴即溶解，而沉於瓶底：



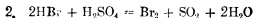
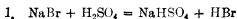
178. 溴之用途.

溴有強殺菌力，故醫藥上常用作防腐劑，實驗上溴

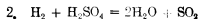
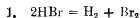
亦爲緊要之試藥，又爲製造溴化銀(AgBr)，溴化鉀(KBr)等之原料。

179. 溴化氫 (Hydrogen bromide HBr) —— 溴氫酸 (Hydrobromic acid).

溴化氫氣體，可用氫與溴之蒸氣，一同通過熱管中之白金網，即能直接化合。其他製法，則以氫與溴之化合物，或以溴與氫之化合物，使起變化，均能發生溴化氫。然有時以溴化鉀或溴化鈉與濃硫酸熱之，如製氯化氫然。但此時製出之溴化氫，能與硫酸起作用，使之分解，故極不純粹。溴化氫之水溶液，即溴氫酸也。

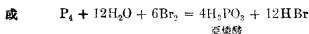
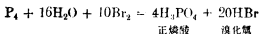


由第一式發生之溴化氫，係不安定之化合物，極易分解爲氫及溴，此發生機之氫，復與硫酸作用，而變爲二氧化硫及水，或亞硫酸，其反應以方程式表之如下：

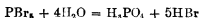
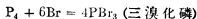
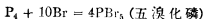


以此二式合併，即爲上列之第二方程式，故欲製造純粹之溴化氫，可加赤磷及水於溴中，即生磷酸(Acid of phosphorus)及溴化氫，而此二種酸類相遇時，不起變化，

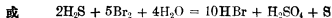
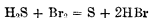
故可得純粹之溴化氫。



上二方程式之變化，一視乎所用之磷與溴之多寡而異，然此中反應，可假定為二級；最初磷與溴化合，而成五溴化磷，或三溴化磷，但此種化合物極不安定，遇水即起反應：



其他更有一簡便之法，則以硫化二氫氣 (Hydrogen sulphide H_2S) 通入溴水中，即可得溴氫酸：



此沉澱之硫可以濾去；將溶液蒸餾一次，則溴化氫即蒸出（溴氫酸比硫酸易蒸發，故先分餾而出，而硫酸殘存）。

試驗 56.

以赤磷 1 份，與水 10 份之混合物，置於燒瓶中，如圖 37；以

10 份之溴，由有活塞之漏斗中，徐徐加入，然後以酒精燈微微熱之，不可太猛，燒瓶中即有溴化氫發生，由玻璃管導入一 U 形管，其中預裝玻璃屑及赤磷之混合物，以備吸收氣體之溴，溴化氫亦如氯化氫，易溶於水，故不可用排水法取之；或用水銀代水，然不其便當；故不如以排空氣法取之為宜，緣該氣比空氣重，而蓄氣瓶不必倒置也。

若欲製溴氫酸，可將燒瓶發生之氣，導入於一玻璃杯之水中，如圖 38；因此氣易溶於水，故不必將玻璃管浸入水內，即用一漏斗與玻璃管連接，使氣體由漏斗放出，與水面接觸之面積加大，即可溶解，而無逸散之患矣。

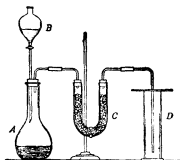


圖 37. 溴化氫之製法

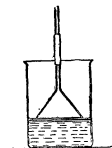


圖 38. 溴氫酸之製法

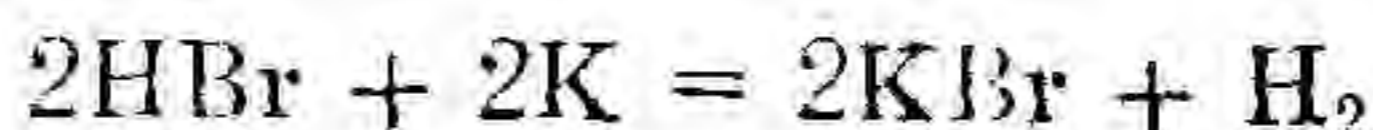
180. 溴化氫之性質。

此係無色之氣體，較空氣重，與氯化氫極相似；在濕空氣中，亦發煙，有辣性及酸味；極易溶解於水，在 10°C . 時，1 體積之水，能溶 600 體積之溴化氫，所成之溶液，即溴氫酸也，呈極強之酸性，多種金屬，如鋅、鎂等，均與之起作用，而游離輕氣，又溴化氫在高溫度時（在 126°C . 以上），

能解離為氫及溴，無自燃及助燃性，若與氯相遇，則成氯化氫而溴即被驅出：



溴化氫與鉀相遇，即變為溴化鉀，使氫游離：



溴氫酸與金屬元素起變化，而生溴化物，此種溴化物，皆能溶解於水；惟溴化銀，溴化銻，溴化鉛等，不能溶解於水耳。

溴化氫之組成，與氯化氫相仿，即一體積溴與一體積氫化合而成二體積溴化氫也：



試驗 57.

如圖 39，預於一彎曲之玻璃管中，置鈉一小片，然後將該管滿盛溴化氫，將管口浸入水銀槽中；以酒精燈徐徐熱之，則鈉即與溴化合，而成溴化鈉；俟變化停止後，將燈移去，冷之，則水銀即上升，恰佔管之體積一半，其剩餘之氣，亦佔一半，即輕氣也。由此試驗，可知二體積溴化氫，為一體積之溴，與一體積之氫所化合而成，故可以 HBr 之式表之。



圖 39. 溴化氫組成之測定

181. 溴與氧氫之化合物。

溴與氧之化合物，現尙未有發見，然溴與氧氣之化合物，共有二種，即次溴酸 (Hypobromous acid HBrO) 及溴酸 (Bromic acid HBrO_3) 是也。

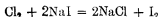
碘 (Iodine I)

182. 碘之所在。

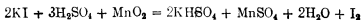
天然間之碘，常與鉀，鈉，鎂，鈣等化合，而成碘化物。無自然發生之碘，與氯及溴相似，其最大之來源，爲提煉智利硝石 (Chili saltpetre) 時所遺之溶液中，及海藻之灰 (The ash of seaweeds) 中，皆含多量此等碘化物。

183. 碘之製法。

使綠氣通過含有碘化物之溶液中，則碘即被驅出：



又如用碘化物與二氧化錳及硫酸，一同加熱蒸餾之，則碘即變爲氣體而出，與製氯及溴之法同，化學室中，常用此法以製碘：



試驗 58.

取二氧化錳 4 克，與碘化鈉 (Sodium iodide NaI) 或碘化鉀 (Potassium iodide KI) 2 克，同置曲頸瓶中，加濃硫酸熱之，即有紫色之氣體發生，由瓶頭逸出，不用冷水澆之，即能凝爲固

體之碘。(器具之裝置與前圖 28 同，惟不必沒入冷水中。)如瓶頸凝結甚多時，可用酒精燈在此處熱之，則碘即行放出。

工業上製造多量之碘，則用碘酸鈉 (Sodium iodate NaIO_3) 爲原料，此物在智利硝石中甚多，法將硝石擊碎，與水攪和，使大部分之硝酸鈉 (Sodium nitrate NaNO_3) 結晶分出，而碘酸鈉稍易溶解，仍存溶液中，以此種溶液，與亞硫酸氫鈉 (Sodium hydrogen sulphite NaHSO_3) 之溶液相合，則碘即沉澱而出：



俟沉澱完畢後，將水溶液濾去，製成塊狀，再蒸餾之，則純粹之碘可得矣。

184. 碘之物理性質。

碘爲一種黑紫色而有金屬光澤之結晶體，比重爲 4.948，融解點爲 114.2°C ，沸點爲 184.35°C ，沸時發生美麗深紫色之氣，在平常溫度時，亦能徐徐揮發，而成密度極大之蒸氣，100 克之水，僅能溶解 0.02 克之碘，而成黃色之溶液，碘在碘化鉀 (Potassium iodide KI) 之溶液及酒精，醇精等溶劑中，甚易溶解，而成紅棕色之溶液，蓋碘已與此等溶劑，變爲化合物也，然其在二硫化碳及迷蒙精，三氯甲烷 (Chloroform) 等液中，亦易溶解，成紫色之溶液，與碘蒸氣之色無異。

試驗 59.

取約 5 c. c. 之水,酒精,醇精,碘化鉀溶液,以及二硫化碳,迷蒙精,安息油(Benzene)等溶劑各一杯,而後各加以結晶體之碘少許,攪之,即變為不同顏色之溶液,如上所述者。

185. 碘之化學性質.

碘之化學性質,與氯及溴極相似,但其與他元素化合之親和力,比較的弱,碘能與鈾直接化合,而成二碘化鈾;與銻直接化合,而生火箴;與鉀一同熱之,則爆烈極猛;與磷相遇,先行溶解,而後起化合;至其與氫化合,比溴更難,且無漂白作用,故碘之化學活動性,比溴稍弱,比氯更弱,若其化合物與氯或溴相遇時,則碘即析出:



試驗 60.

於碘化鉀之溶液中,加以氯水少許,即變為紅棕色,若再加二硫化碳少許,搖之,則溶解分出之碘,成紫色之液,而集於杯底,另取碘化鉀溶液一杯,加以溴水少許,亦得同樣結果。

碘與澱粉(Starch)漿相遇,即呈深藍色,加熱,則顏色不見,冷則復現,凡被檢物中,僅含有些微之碘,亦能顯出藍色,此反應為鑑識碘及碘化物之最良方法也。

試驗 61.

澱粉少許,置玻璃杯中,加水攪勻,煮沸,使成漿狀溶液,

而後加以碘酒數滴，則該溶液即顯出深藍色；煮之，則顏色不見，冷則復現。至碘化物可加氯水等，使碘游離，以鑑識之。

186. 碘之精製法。

商業上售出之碘，常含有氯及溴等質少許，今將此種不純之碘，使溶於碘化鉀溶液中，而後傾入一大量之水中，則碘復沉澱而出，氯與溴仍存溶液中，將碘濾出，洗淨令乾，再蒸餾之，則碘即純粹矣。

試驗 62.

取碘少許，使溶於碘化鉀溶液中，然後傾入一杯之清水內，則碘即作黑色之沉澱而析出。

187. 碘之用途。

碘可作藥劑，以治腺脹病 (Glandular swellings)。平常多以碘溶解於酒精中之溶液，謂之碘酒者用之。近更以碘化鉀之溶液，代替酒精，更為便利，因搽抹後，不留痕跡於皮膚上也。碘大部分用以製碘化物及數種染料及有機藥料。碘之化合物如碘化鉀可作補劑 (Tonic)。其與碳氫之化合物如黃碘 (三碘甲烷, Iodoform CHI_3)，為普通之殺菌劑，外科術上多用之。

188. 碘化氫 (Hydrogen iodide HI) —— 碘氫酸 (Hydriodic acid)。

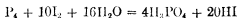
碘亦與氯及溴同，能與氫化合而成碘化氫，其水溶液即碘氫酸也，然不能由氫與碘直接合成之。

189. 碘化氫之製法。

碘化氫係一種極不安定之化合物，一遇硫酸，立即分解，故不能以製鹽酸之法製之：



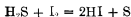
普通製法，亦用赤磷與水，以代硫酸，與製純粹溴化氫之法同：



試驗 63.

器具之裝置，如圖 37，先以固體之碘與赤磷之混合物，一同置於玻璃瓶中，然後以適量之水，由漏斗注入，不用加熱，則碘化氫即放出，經過 U 形管，可用排水銀法取之，俟水加完後，則以火酒燈徐徐熱之，以助其餘之氣放出，如欲製備碘氫酸，可用圖 38 之器具，因碘化氫亦易溶解於水也。

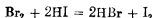
其他簡便製碘化氫之法，則用硫化二氫通過水中之碘屑，硫即析出，而得碘化氫之水溶液（碘氫酸）：



如此析出之硫，可以濾去，更將溶液蒸餾之，則可得純粹之碘化氫。

190. 碘化氫之性質。

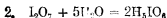
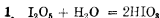
碘化氫係一種無色之氣體，比重 62.94，在濕空氣中，亦能發煙，有刺激性，與溴化氫甚相似，極易溶解於水，在 10°C. 時，1 體積之水，能溶解 425 體積碘化氫，其所成之溶液謂之碘氫酸，亦發強煙，有酸性作用，久之，則變為暗黃色，蓋因有碘分出也，此時分離之氫，能與空氣中之氧化合而成水，在光亮之處，則更易起變化，故碘氫酸有極強之還原作用，碘氫酸具有酸類之各性質，與金屬遇，則成該金屬之碘化物，使氫游離，所成之碘化物，除碘化銀 (Silver iodide AgI) 及二碘化銻 (Mercuric iodide HgI_2) 以外，均能溶解於水，碘氫酸與溴相遇，則碘即析出：



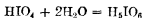
氣體之碘化氫，在 0°C. 及 4 氣壓時，即變為液體，沸點為 -34.14°，其固體之融解點，為 -50.8° C. 此化合物之組成，與溴化氫相似，可以同樣之試驗證明之，故其式當為 HI 也。

191. 碘與氧氫之化合物。

碘能與氧化合，而成五氧化二碘 (Iodine pentoxide I_2O_5) 及七氧化二碘 (Iodine heptoxide I_2O_7)，此種碘之氧化物一遇水，即變為碘酸 (Iodic acid HIO_3) 及一縮原過碘酸 (Para-periodic acid H_5IO_6):



但此種一縮原過碘酸雖與過碘酸 (HIO_3) 之組成不同,其實即等於過碘酸加二分子水而成,並無實在之 H_5IO_6 可得也:



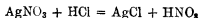
此外尚有次碘酸 (Hypoiodous acid HIO) 一種,然極不易成立。

192. 造鹽素化物檢定法.

此族四元素之性質之比較,前已述之,茲復將此族之酸,與其所成之鹽辨析如下:

(1) 以硝酸銀 (Silver nitrate AgNO_3) 之溶液,加入造鹽素化物(氫或金屬)中,則有下列各種之沉澱發生:

加入鹽酸中,則生白色之氯化銀 (Silver chloride AgCl) 沉澱,不溶解於硝酸,但能溶解於硃精液中:



加入溴氫酸中,則生淡黃色溴化銀 (Silver bromide AgBr) 沉澱,不溶解於硝酸,但能溶解於極強之硃精液中:



加入碘氫酸中，則生黃色之碘化銀 (Silver iodide AgI) 沉澱，不溶解於硝酸及碘精液中：



(2) 以鹽酸、溴氫酸或碘氫酸與二氧化錳共熱，或以造鹽素化物與二氧化錳及硫酸熱之，均各發生游離之氯、溴、碘，可由其顏色及臭味，或漂白性而區別之。

(3) 以氯水加入溴化物或碘化物中，則溴與碘即游離而出，若將此種溶液加入二硫化碳搖之，則溴之溶液變為紅色，而碘之溶液則變為紫色。

習題。

1. 氟之化學活動性，為各種元素中之最強者，然亦有幾種元素，與之無甚作用，試舉各該元素之名。

2. 試略述氯氫酸之製法，又此酸有極強之腐蝕性，在工業上有何功用？

3. 試述在化學實驗室中預備綠氣最相宜之法，又此氣體，應用何法使之乾燥，及以何法集取之？

4. 氯與下列各物，有何作用？(a) 錫，(b) 溴化鉀之溶液，(c) 氫氧化鉀之溶液。

5. 略述氯及鹽酸之製法，并比較其主要性質。

6. 漂白粉之漂白作用如何？

7. 茲欲以柏氏法製造綠氣 50 克，問當用二氧化錳若干克？(應用之方程式為 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ，原子量 $\text{Mn} = 55$.)

8. 試舉金屬元素四種，均能置換鹽酸中之氫者，並以方程式表之。

9. 問以 20 磅之輕氣，及 30 磅之綠氣，使之化合，可得氯化氫若干磅？又化合後，剩餘綠氣若干磅？(一克分子量之氣體體

積在標準溫度及壓力時均為 22.4 升，應用方程式為 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.)

10. 欲製純粹之溴化氫，應採用何種方法？並舉一例，以證明其還原作用。

11. 問何種手續，為使氫與氯、溴及碘化合之必要者？又氯化鈉、溴化鈉及碘化鈉等，各與濃硫酸熱之，有何種變化發生？

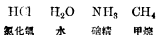
12. 以硝酸銀加入列下各化合物中，各起如何之變化？(a) 鹽酸，(b) 氫溴酸，(c) 碘化氫。

第十七章

原子價

193. 原子價 (Valence).

若比較氫之化合物之組成，則從其式上可得一極有趣味之事實，如



由上可知各種元素不同，則與之化合之氫之原子數亦因之而異；即氫一原子可與氯一原子相化合；氧一原子可與氫二原子相化合；氮一原子可與氫三原子相化合；碳一原子可與氫四原子相化合也。如此凡與某元素一原子相化合之氫原子之數，謂之某元素之原子價。

194. 原子價之定法。

定原子價之法，必先擇一適宜之元素為標準，然後以他元素之原子，與此標準元素之原子化合之數相比較，其比較所得之數，即為該元素之原子價。平常皆以氫為定原子價之標準，蓋因氫一原子，至多能與他元素一

原子相化合，從未有與他元素二原子或三原子相化合者，故名氫曰一價元素，其他元素之原子價，皆可由與氫或其他原子價已知之元素之化合物之式推得之。

凡元素之一原子，與氫之一原子相化合者，此種元素謂之一價 (Univalent) 元素；如氟，氯，碘，溴，鉀，鈉等是也。凡元素之一原子能與氫之二原子，或其他一價元素(如氟，氯等)之二原子相化合者，此種元素均謂之二價 (Bivalent) 元素；如鈣，鋅，鎂，氧等是也。此外尚有三價 (Trivalent)，四價 (Tetravalent)，五價 (Pentavalent)，六價 (Hexavalent) 等元素，然猶未見有過於八價 (Octavalent) 者。大多數之元素之原子皆未過於四價。

195. 異原子價 (Different valence).

有多種元素之原子，當化合時，因所受之狀況不同，能成數種原子價不同之化合物，同一元素有數種原子價者，謂之異原子價。例如銅，鐵，錳，錫等，皆能成二組化合物。如氧化二銅 (Cu_2O)，即一原子銅替代一原子氫，此處之銅係一價元素；一氧化銅 (CuO)，則一原子銅能替代二原子氫，故此處之銅係二價元素，又如二氯化鐵 (FeCl_2)，則一原子鐵能替代二原子氫，故此處之鐵係二價元素；三氯化鐵 FeCl_3 ，則一原子鐵能替代三原子氫，故此處之

鐵，係三價元素，以此類推，如一氯化錫 (HgCl) 及二氯化錫 (HgCl_2)，前者之錫係一價，而後者係二價；又如二氯化錫 (SnCl_2) 及四氯化錫 (SnCl_4) 中之錫，則各係二價與四價元素，凡此各種不同原子價之元素，皆有一正原子價；各原子若依正原子價之比例化合，則所成之化合物甚安定；若不依此正原子價化合，則所成之化合物，極易變為正原子價之化合物。

196. 原子價之化合比

化合物中各種原子之化合比因其原子價而一定，凡一價元素之原子，與二價或三價元素之原子化合，其原子價總數當彼此相等，如一價之原子與二價之原子化合，必須一價之二原子，與二價之一原子；又如二價之原子與三價元素之原子化合，必須二價元素之三原子，與三價元素之二原子；其數始各相等，其他各化合物，可依此類推，茲舉數例如下：

1. Na_2O , K_2O , Cl_2O , N_2O
2. CuO , MgO , CaO , ZnO , BaO , PbO , FeO
3. Al_2O_3 , N_2O_3
4. CO_2 , SO_2 , SiO_2
5. N_2O_5 , P_2O_5 , I_2O_5
6. SO_3

上列第一組，係一價之鈉、鉀等元素，與二價之氧化

合；第二組，係二價之銅、鎂等，與二價之氧化合；第三組，係三價之鋁等與二價之氧化合；第四組，係四價之碳等，與二價之氧化合；第五組，係五價之氮等，與二價之氧化合；第六組，係六價之硫，與二價之氧化合。若以附記之小數字與原子價相乘，則其總數，必均彼此相等。故已知各種化合物之變化，及各元素之原子價若何，則各化合物之式甚易書出。

茲將各普通元素之原子價列表如下：

一價元素	二價元素	三價元素	四價元素	五價元素	六價元素
氫 (H)	鋇 (Ba)	鋁 (Al)	錫 (Sn)	磷 (P)	硫 (S)
鈉 (Na)	銻 (Sr)	鉻 (Cr)	碳 (C)	氮 (N)	
鉀 (K)	鈣 (Ca)	鐵 (Fe)	硅 (Si)		
銀 (Ag)	鎂 (Mg)	砷 (As)	硫 (S)		
銻 (Hg)	鋅 (Zn)	銻 (Sb)			
銅 (Cu)	鎘 (Cd)	鉍 (Bi)			
氟 (F)	鈷 (Co)	硼 (B)			
氯 (Cl)	鎳 (Ni)	磷 (P)			
溴 (Br)	鉛 (Pb)	氮 (N)			
碘 (I)	銻 (Hg)				
	銅 (Cu)				
	鐵 (Fe)				
	錳 (Mn)				
	錫 (Sn)				
	氧 (O)				
	硫 (S)				

197. 化學當量 (Chemical equivalent).

凡與氫之一原子量 1.008 相化合之量或與之相當之量，謂之某元素之化學當量；換言之，當量者以其原子價除其原子量所得之商也，如氫與氯之化合比為氫 1.008 對氯 35.46，故氯之當量為 35.46；又鈉與氯之化合比為鈉 23 對氯 35.46，故鈉之當量為 23；又氧與氫之化合比為氫 1.008 對氧 8，故氧之當量為 8；然此當量與以其原子價除其原子量之商相等，即

$$\frac{16(\text{氧之原子量})}{2(\text{氧之原子價})} = 8(\text{氧之當量})$$

又鐵與氯成二種化合物（二氯化鐵 FeCl_2 與三氯化鐵 FeCl_3 ），其與氯之一當量相化合之鐵之量，在二氯化鐵為 27.9；在三氯化鐵為 18.6；故鐵有 27.9 及 18.6 之二當量，即

$$\text{二氯化鐵} \cdots \cdots \frac{55.9(\text{鐵之原子量})}{2(\text{鐵之原子價})} = 27.9$$

$$\text{三氯化鐵} \cdots \cdots \frac{55.9(\text{鐵之原子量})}{3(\text{鐵之原子價})} = 18.6$$

198. 構造式 (Constitutional formula).

物質中有同一的成分及同一的分子式，而其性質則各不相同者甚多，此種有同分子式而性質各異之物質，稱之曰異性體 (isomer)，化學家以為此種異性體，必係其分子中原子之配列，或其結合之狀態各不相同所致：

故將分子式中各元素之記號，種種配列結合，以區別之。此種之式，非惟其配列結合之狀態，能適合該物質之種種化學反應，且能表示原子價之關係，故名之曰構造式。

又一般為表各元素之原子價，多附記短線於其元素之符號，如氯為一價元素，故以 Cl— 表之；氧為二價元素，故以 O= 表之；然在構造式則此等之原子價，互相結合而不生過不足之虞，如養氣之構造式為 O=O；氯化氫之構造式為 H—Cl；硝酸之構造式為 N $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ - \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$ （氮之原子價為三）；水之構造式為 H—O—H；炭酐（二氧化碳）之構造式為 O=C=O（碳為四價元素）等是也。

199. 根亦有價。

前述之硫酸，硝酸及其鹽類，各含有原子團 SO_4 及 NO_3 ，且當其受化學變化時， SO_4 及 NO_3 始終結成一團，自一物質移至他物質，此種原子團一般稱之曰根。

根亦有價，如硫酸根（ SO_4 ）以得與氫之二原子量相化合，故稱為二價根，此外更有一價及三價等之根，今將數種之根及其價示之如下：

—OH 氫氧根（一價） = SO_4 硫酸根（二價）

— NO_3 硝酸根（一價） = SO_3 亞硫酸根（二價）

—NH₂ 銨根(一價) =CO₃ 碳酸根(二價)

200. 鹽基度(Basicity) 及 酸度(Acidity).

以硫酸與鹽酸相比較,知硫酸之一分子量中,含有得為金屬所置換之氫之二原子量,而鹽酸之一分子量中,則僅含有得為金屬所置換之氫之一原子量;化學上為欲區別此等,故稱硫酸為二鹽基酸,而稱鹽酸為一鹽基酸.又若某酸之一分子量中含有得為金屬所置換之氫甚多時,謂之多鹽基酸,而酸之一分子量中,得為金屬所置換之氫原子量之數,謂之酸之鹽基度.今將數種之酸之鹽基度示之如下:

一鹽基酸	二鹽基酸	三鹽基酸
鹽酸 HCl	亞硫酸 H ₂ SO ₃	磷酸 H ₃ PO ₄
氟氫酸 HF	硫酸 H ₂ SO ₄	硼酸 H ₃ BO ₃
硝酸 HNO ₃	碳酸 H ₂ CO ₃	

鹽基類皆含有氫氧根,故同樣亦得以鹽基一分子量中所含氫氧根之數區別之;即含有一氫氧根時謂之一酸鹽基;含有二氫氧根時,謂之二酸鹽基,而此氫氧根之數,謂之鹽基之酸度.今將數種鹽基之酸度示之如下:

一酸鹽基	二酸鹽基	三酸鹽基
氫氧化銨 NH ₄ OH	氫氧化鈣 Ca(OH) ₂	氫氧化鋁 Al(OH) ₃

氫氧化鈉 NaOH 氫氧化鋇 Ba(OH)₂

氫氧化鉀 KOH

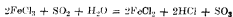
習題.

1. 何謂原子價? 假定氫之原子價爲一, 則氯與氫化合而成鹽酸時, 其分子式爲 HCl, 問氯之原子價爲幾何?

2. 元素之原子價, 常因氧化作用而增高, 又因還原作用而減少, 例如二氯化鐵與次氯酸及鹽酸相遇, 則被氧化, 而變爲三氯化鐵:



又三氯化鐵遇二氧化硫 (SO₂), 則變爲二氯化鐵:



問此二方程式中, 鐵之原子價各幾何?

3. 何謂化學當量?

4. 硫之原子價爲 6, 氧之原子價爲 2, 問 SO₃ 之構造式當如何?

第十八章

溶液之滲透壓及其他現象

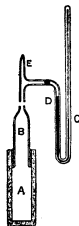
201. 滲透壓(Osmotic pressure).

今設取濃厚之食鹽水，而小心注加稍多量之水於其上，使靜置之，則食鹽漸移入上部之水中，終至溶液全體皆有一樣之濃度，如斯溶質常有均一的擴散於溶媒全體之特性，此與氣體之擴散性極相類似，又氣體因有擴散性而呈壓力，故在溶液，以溶質之有擴散性，亦生一種壓力，此壓力謂之溶液之滲透壓。

欲測定溶液之有滲透壓，及其壓力之大小，必須準備半透膜(Semipermeable membrane)；半透膜為具有溶媒得自由通過，而溶質則幾全不能通過之性之物質，凡在動植物界之種種薄膜，多具此性，又半透膜得以人工的製造之；法於素燒圓筒中容以硫酸銅溶液，而長時間浸漬之於黃血鹽溶液中，則兩物質在素燒壁內互相反應，而生不溶解性之亞鐵氰化銅：



待壁內充分生亞鐵靖化銅之沉澱後，乃取出水洗之，所得之物，即具有極良之半透性。如圖 40，A 爲上記之素燒筒，C，D 爲壓力計，壓力計之一端，與玻璃管 B 相接續；然密封之他一端，與 C 之間則貯有空氣，由 C，D 間之水銀使其與外界隔絕。次將玻璃管 B 與素燒筒密着，乃自 E 加入溶液，至充滿容器後，將 E 關閉，乃浸該裝置於純水中。



如此則水通過半透膜，而漸次滲入 A 內，因之壓迫水銀，使壓力計中之空氣壓縮。故若測定其縮少之程度，即可推得該溶液之滲透壓。

圖 40. 滲透壓之測法

最初直接測定溶液之滲透壓者，爲德之植物學者柏佛(Pfeffer)氏，該氏專就蔗糖之水溶液實驗，而測定其種種之滲透壓。

202. 滲透壓與氣體律

由柏佛氏所測定稀薄蔗糖液之滲透壓之結果，遂發見次之二種關係：

(1) 在一定溫度，溶液之滲透壓，與其濃度相比例。

今設溶液之滲透壓爲 P ，濃度爲 C ，則

$$P \propto C$$

然溶液之濃度，與體積 V 成反比例，故得改書之如下：

$$P \propto \frac{1}{V} \quad \text{即} \quad PV = C (\text{恒溫})$$

但 C 為比例常數，由此式所示，可知溶液之滲透壓，與濃度之間，實與氣體之波義爾定律，有同樣之關係也。

(2) 溶液之滲透壓與其絕對溫度成比例。

$$P \propto T$$

即此式與氣體之查理氏定律同形，故若溶液之濃度及溫度，同時變化時，則亦與氣體之情形同：

$$PV = R'T$$

且 R' 之值，與氣體之常數 R 相等，已由實驗上證明之，故在溶液中之溶質，當如氣體之狀態而存在也。

如斯溶液中之溶質，與氣體間既有密切之關係；故如應用亞佛加德羅氏之說（見第六章第62節）於溶液，則凡有同溫同滲透壓之種種溶液，其同體積中，當含有同數之溶質分子；換言之，種種溶液之同體積中，若含有同數之溶質分子時，則其滲透壓當相等，此推論與實驗上之事實常相一致，故認為正確。

· 203. 溶液之蒸氣壓。

某溶媒中溶有不揮發性物質時，則其溶液之蒸氣壓，常較純溶媒之蒸氣壓為小；溶液在一定溫度時，其蒸氣壓之減少，與其所含之溶質之量成比例。此種關係，雖由實驗所發見，然亦得由理論上演繹出之。

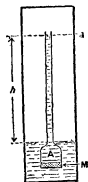


圖 41. 溶液之蒸氣壓

例如圖 41 所示，於密閉器中貯以純溶媒，更置貯有溶液之管 A 於其中，管底由半透膜 M 所成，故溶媒因滲透壓而漸次滲入管內，及達水平面 a，始保平衡狀態。今其高為 h，又管內溶液之蒸氣壓為 P，則 P 與在水平面 a 處之溶媒蒸氣壓相等（因在平衡狀態），又在水平面 b 處之蒸氣壓 P₀，自較 P 為大，且為純溶媒之蒸氣壓；然在水平 b 處與 a 處之蒸氣壓之差，不得不與介在其間之蒸氣柱之高相比例，即

$$P_0 - P \propto h$$

然液柱之高 h，與溶液之滲透壓相比例；滲透壓則與濃度相比例；故純溶媒與溶液之蒸氣壓差，自亦與溶液之濃度相比例；從此言之，可知溶液之蒸氣壓下降，與滲透壓間有密切之關係，固甚明瞭也。

且據勞特定律 (Raoult's law)，在一定溫度，同溶

媒之一定量中,若所含溶質之克分子量數相等時,則雖溶質(不揮發性)之種類不同,其蒸氣壓之下降度常相等。
此定律已由實驗上之結果證明之。

204. 溶液之沸點上昇 (Elevation of boiling point)
及凝固點下降 (Depression of freezing point).

純水常在 100°C . 沸騰,在 0°C . 結冰;但若純水中溶有不揮發性之溶質時,則其沸點常上昇;而凝固點常下降;據實驗之結果,可得下之二種關係:

(1) 在一定溫度時,溶液之沸點上昇,及凝固點下降,與溶質之量成比例。

(2) 同溶媒之一定量中,所含溶質之克分子數若相等時,則溶質之種類雖異,其沸點上昇,及凝固點下降必互相等。

今於某溶媒 100 克中,溶以分子量為 M 之某溶質 g 克,則其溶液中所含溶質之克分子數為 $\frac{g}{M}$; 然沸點上昇,及凝固點下降各與 $\frac{g}{M}$ 相比例,故沸點上昇設為 Δt , 則 Δt 等於以某常數乘 $\frac{g}{M}$ 所得之積,即

$$\Delta t = C \times \frac{g}{M}$$

同樣凝固點下降設為 Δt , 則

$$\Delta t = C' \times \frac{g}{M}$$

上二式之 C, C' 爲與溶質無關, 因溶媒之種類而異之常數; 例如

溶媒	沸點之常數 C	凝固點之常數 C'
水	5.2	18.5
二硫化碳	23.5	—
醋酸	25.3	39.0
燐(安息油)	27.0	50.0
燐醇(石炭酸)	—	73.0

然上之所列各常數, 卽爲 $g = M$ 時之沸點上昇 Δt , 及凝固點下降 $\Delta t'$; 換言之, 卽等於溶媒 100 克中, 溶有溶質一克分子量時, 所生之沸點上昇, 及凝固點下降也。故此等常數各謂之分子上昇 (Molecular elevation), 分子下降 (Molecular depression)。

上述凝固點下降, 及沸點上昇之關係, 化學上極爲重要, 蓋由此定律, 卽可測定溶質之分子量也。例如用既知分子量之一物質, 以求出某溶媒之分子下降, 或分子上昇; 則於此溶媒 100 克中, 秤入定量某物質, 以測定其凝固點下降, 或沸點上昇, 則卽由次式

$$\Delta t = C \frac{g}{M}$$

可算出其溶質之分子量 M 。

例. 水 770 克中, 溶以蔗糖 100 克, 其溶液之冰點下降為 0.7°C , 問蔗糖之分子量若干?

今水之分子下降為 18.5, 又水 100 克中所溶蔗糖之量為 $\frac{100}{7.7} = 13$ 克, 故應用上之公式, 則得

$$M = C \frac{g}{\Delta t} = 18.5 \times \frac{13}{0.7} = 344$$

此所得之數, 與蔗糖之分子量 342 極相近似。

習題.

1. 濃度相異之兩溶液相遇時, 則水自稀溶液方面向濃溶液移動, 而實現滲透壓。又植物之細胞之內部, 有許多為含有種種之鹽類溶液之原形質, 至原形質之外圍, 則有半透性。問施濃厚之肥料於植物時, 有枯死者, 其理安在?

2. 試述滲透壓與濃度及溫度之關係。

3. 試述勞特定律。

4. 酒精 250 克中, 溶有碘 ($I_2 = 254$) 10 克時, 其沸點之上昇為 0.18°C , 問酒精之分子上昇幾何?

5. 水 100 克溶有葡萄糖 0.356 克時, 其沸點為 100.0103°C , 問葡萄糖之分子量若干?

6. 1000 克之酒精中, 溶有樟腦 20 克之溶液, 其沸點之上昇為 0.155°C , 試求樟腦之分子量?

7. 溶硫黃 0.2098 克於二硫化碳 17.79 克中, 則所成溶液之沸點上昇為 0.107°C , 問硫黃之分子量幾何? 又其分子式當如何?

第十九章

電離及離子反應

205. 電解 (Electrolysis).

一般酸、鹽基及鹽之水溶液，以及熔融之鹽等，善能導電；且同時起分解作用；此種導電之物質，名曰電解質 (Electrolyte)；電解質因電流而被分解，謂之電解。

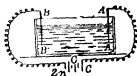


圖 42. 電 解

今於盛有電解質之器中，置白金片二 (A, B)，如圖 42，以銅絲二條使與電池聯結，即生電流。電流自 A 通入液中，更自 B 而出，而溶質乃受變化矣。此 A, B 二白金片，稱為電極 (Electrodes)。其與電池之鋅板 (Zn) 相接者，稱為陰電極 (Negative electrode)，簡稱陰極 (Cathode)；其與電池之炭條 (C) 相接者，稱為陽電極 (Positive electrode)，簡稱陽極 (Anode)。

206. 法刺對定律 (Faraday's law).

如上於電解質之溶液中，通以電流時，則電解質起

分解作用，且發生分解物於兩極；然則其分解物之量，與電流間有如何關係，自為當起之問題。據法刺對氏實驗之結果，乃得下之定律。

在兩極所游離之分解物之量，各與其電解質中所通過之電量相比例，又由一定量之電所分解之各物質之量，各與其化學當量相比例。

例如通電流於鹽酸時，若一極生氫 1 克，則他極必生氯 35.46 克。又如於一輪道中插入貯有鹽酸 (HCl)，氯化鈉 (NaCl)，三氯化銻 (SbCl₃) 及二氯化銅 (CuCl₂) 等溶液之四個電解槽，通以電流(據動電學之法則各槽所通過之電量必相等)，則測得各電極所游離之分解物之量，恒互與化學當量相比例；如自第一槽發生氫一克當量，則他槽所生之分解物亦各為一克當量；即氫 Cl = 35.46，鈉 Na = 23，銻 $\frac{1}{3}$ Sb = 40.1，及銅 $\frac{1}{2}$ Cu = 31.8，而與溶液之濃淡及其溫度毫無關係也。

又如通 1 庫 (Coulomb) 之電量(一安培之電流通過一秒時間之電量)於銀鹽，則可得銀 0.001118 克；如斯某物質對於 1 庫之游離量，稱為某物質之電化當量 (Electro-chemical equivalent)。且若知一元素之電化當量，則其他元素亦得推定之；例如氧與銀之化學當量為 8 對 107.88，故由法刺對定律，為同量之電所游離之氧與銀

之比,亦必爲 8 : 107.88, 故氧之電化當量爲

$$0.001118 \times \frac{8}{107.88} = 0.0000828$$

又 1 庫之電量,既能游離銀 0.001118 克,故欲得 1 克當量之銀,其所要之電量當爲

$$\frac{107.88}{0.001118} = 96540 \text{ 庫}$$

此 96540 庫稱爲 1 法 (Faraday), 通過 1 法之電量,恒可得諸元素之一克當量也。

207. 電離 (Electrolytic dissociation).

一般酸,鹽基,鹽等之電解質之水溶液,皆能傳導電流,反之,蔗糖,酒精等之非電解質之水溶液,則不能導電。又純粹之液體氯化氫,既不能使藍色石蕊紙變紅,又不能傳導電流,然若溶之於水,則即善能導電,故電解質溶解於水時,當非僅溶解而已,必且受有一種變化。

又一般電解質之水溶液,其滲透壓,沸點上昇,凝固點下降常較非電解質之水溶液爲大;故電解質溶解於水中時,其分子當分解爲兩種或兩種以上之獨立成分 (因滲透壓沸點上昇,凝固點下降皆與溶質之克分子數相比例)。

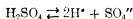
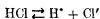
因綜合上述事實而解釋之,乃有所謂電離說者,據此說,電解質溶解於水時,其一部分分爲荷有陽電及荷

有陰電之兩種成分，而共存於溶液中；其一成分所荷陽電之總量，與他成分所荷陰電之總量相等；且因有兩者之相互反對作用，故溶液毫不呈帶電現象。

如斯溶質在水中一部分分解而為兩種成分，稱為電離。其荷有陽電之成分，謂之陽離子(Cation)；其荷有陰電之成分，謂之陰離子(Anion)；而總稱二者曰離子(Ion)。故電離說亦名離子說(ionization theory)。此說驟見之似甚奇異，以其能說明化學上諸種事實，故為一般所是認，且為重要之說焉。

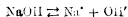
208. 離子及離子價。

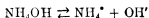
電解質溶解於水時，各電離而生陰陽之兩種離子，已如上述；今酸溶於水中時，其成分中之氫，常為陽離子，而他成分則為陰離子；例如鹽酸及硫酸電離如下：



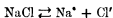
此處記號 \rightleftharpoons ，所以表電離之可逆變化；記號 (\bullet) 及 $(')$ ，所以表陽離子及陰離子也。

又氫氧化鈉及氫氧化鋁等鹽基之電離時，其成分中之原子團OH為陰離子，而其他成分則為陽離子：





又鹽電離時，其成分中之金屬或銨 (NH_4) 等之原子團為陽離子，而其他成分則為陰離子，如氯化鈉及氯化銨電離時，則



電離說乃由諸種事實想像而得，故離子與普通物質全異，不可混同；如氯為黃綠色氣體，有惡臭，且能漂白色質；然氯離子，則非氣體，無惡臭，又無漂白作用也。

又如上述，鹽酸電離時，則一方生氫之陽離子，他方生氯之陰離子，據電離說，此時氫離子所荷之陽電之總量，與氯離子所荷之陰電之總量相等；故氫一原子量成離子後所荷之電，與氯一原子量成離子後所荷之電，當然相等，今亦如定原子價時，以氫離子為標準，定其離子價為一；則氯離子亦為一價，明甚，此外更有二價三價等者，今例示之如下：

陽離子

陰離子

銨離子 NH_4^+ 一價

溴離子 Br' 一價

銀離子 Ag^+ 一價

氫氧離子 OH' 一價

鈉離子 Na^+ 一價

硝酸離子 NO_3' 一價

鈣離子 Ca^{++} 二價

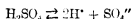
硫酸離子 SO_4'' 二價

鋅離子	Zn ⁺⁺	二價	碳酸離子	CO ₃ ^{''}	二價
亞鐵離子	Fe ^{''}	二價	亞硫酸離子	SO ₃ ^{''}	二價
鐵離子	Fe ⁺⁺⁺	三價	磷酸離子	PO ₄ ^{'''}	三價
鋁離子	Al ^{'''}	三價			

離子一般多為無色，然亦有有色者；如銅鹽皆為青色，銻鹽皆呈赤色者，蓋即銅離子及銻離子之色也。他如鎂離子有苦味，故鎂鹽多苦，水銀離子有毒，故水銀之化合物多為毒物。

209. 電解之說明。

從前學者，對於電解皆不能加以說明；自電離說起，乃得完全解釋；例如硫酸溶於水中時，則起電離作用：



故若於此液中，插入白金板二，使與電池之兩極相聯結，則其一方帶陽電，他方帶陰電；又據電學之原則，異性相引同性相斥，故液中氫離子，自被陰極所引，而硫酸離子則向陽極移動；如斯陰陽之離子向兩極間移動，稱為離子之移動 (Migration of ions)。一旦氫離子既達陰極，則其所荷之陽電，與白金極之陰電相中和，而游離氫元素；又硫酸離子既達陽極，則其所荷之陰電，自亦與白金板之陽電相中和，然 SO₄ 不能游離存在，故與水相作

用，而放養氣：



又白金板所消失之電，由電池直接補充；故液中之陰陽離子，各得不絕向反對之極移動而放電，由此可知液中之電流，為荷有陰陽兩電之離子之對流而成，與普通金屬等之傳導全異，至若蔗糖溶液之不能導電者，則以其不生離子也，從上述，亦可知溶液之電導度（抵抗之反數），自與溶液中之離子數相比例，即離子之數愈多，則溶液之電導度愈增也。

210. 電離度 (Degree of electrolytic dissociation).

電解質溶於水中時，雖其一部電離而為離子，然其餘部分，則不電離；此現象可由實驗的證明之，例如注水於食鹽濃溶液，則其電導度大增；然一旦注水至某極限時，則電導度不復增加，上述電導度既因離子之數而變化，故可知食鹽在其濃溶液中，必有一部分未曾電離；然當溶液稀薄時，乃更電離而為離子也，如斯電解質電離時，其已電離部分，對於溶質全量之比謂之電離度，換言之，電離度者，乃表溶質全量之幾部分，業已電離之分數也。

如含有食鹽一克分子量之溶液之體積為 V 呎，其

中 x 克分子已電離為離子，則此時 x 即為其電離度；又溶液之分子電導度（即電解液中含有一克分子量之溶質，且其兩極間之距離為一厘米之電導度）設為 λ_r ，則 λ_r 不得不與 x 相比例，故

$$\lambda_r = Kx \quad (K \text{ 為比例常數})$$

次如此溶液因加多量之水，而溶質乃皆電離；則此時 $x = 1$ ，設此稀薄溶液之分子電導度為 λ_∞ ，則

$$\lambda_\infty = K$$

從上之二式，可得

$$x = \frac{\lambda_r}{\lambda_\infty}$$

$$\text{即 電離度} = \frac{\text{已電離之分子數}}{\text{溶質之總分子數}} = \frac{\lambda_r}{\lambda_\infty}$$

一般鹽之電離度甚大，酸及鹽基則因種類而差異頗劇；且同一溶質，因水溶液之溫度之變化，而其電離度亦因之有異也。

又電離度更得由溶液之滲透壓，或其凝固點下降等計算之，因溶液中之離子，與普通分子相同，亦能起滲透壓，及凝固點下降等之現象也。今電解質 $m + n$ 分子溶於水中時，設其 n 分子電離，且各分子各分為 a 個離子，則其電離度 x 當為

$$x = \frac{n}{m+n}$$

今設溶質為非電解質時之凝固點下降，與此液質

測所得者之比為 Z ; 則

$$Z = \frac{m+an}{m+n} = \frac{m+n}{m+n} + \frac{(a-1)n}{m+n} = 1 + (a-1)x$$

$$\therefore x = \frac{Z-1}{a-1}$$

211. 電離之平衡 (Ionic equilibrium).

加水於電解質之溶液, 則電離益增; 反之, 若減少其水, 則電離益減; 要之電離亦為一可逆變化; 故水溶液中之陰陽離子, 與未解離部分間之平衡, 亦得成立. 如一鹽基酸溶解於水時, 則起電離而漸達於平衡:



奧司德華達 (Ostwald) 氏曾應用解離之質量作用定律於電離之平衡, 則得次之平衡方程式:

即水溶液中不電離 HA 之濃度為 a , 氫離子之濃度為 β_1 , 陰離子之濃度為 β_2 , 則

$$K = \frac{\beta_1 \beta_2}{a}$$

今若於 V 升之溶液中, 溶有酸一克分子量, 且其中之 a 克分子量, 設已電離; 則

$$a = \frac{1-a}{V} \quad \beta_1 = \frac{a}{V} \quad \beta_2 = \frac{a}{V}$$

$$\therefore K = \frac{\left(\frac{a}{V}\right)^2}{\frac{1-a}{V}} \quad K = \frac{a^2}{V(1-a)}$$

此稱為奧司德華達之稀釋律 (Ostwald's dilution law). 此處 K 為電離常數 (Ionization constant), 在一種之電離, 若其溫度一定, 則其值亦一定; 又電離度之大者, 則 K 之值亦愈大云。

又如加水於溶液, 而增其體積時, 則自上式即可知 α 之值不得不增; 換言之, 即稀釋溶液, 則溶質之電離度益形增加也。此等推論之結果, 實與事實相符合; 故質量作用之定律, 得適用於電解質之電離; 但如溶質之電離度極強, 又溶液之濃度甚大時, 則上式似不精確; 但亦無害於上記稀釋律之基本原理焉。

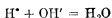
212. 酸, 鹽基及中和.

酸與鹽基雖已述之如前 (見第十章), 今根據於電離說, 更得說明之如下。蓋一般酸溶解於水時, 常電離而生氫離子; 此氫離子即具有酸性反應者也。又一般鹽基溶解於水時, 常電離而生氫氧離子; 此氫氧離子即具有鹽基性反應者也。故凡物質溶解於水而生氫離子者, 皆謂之酸。生氫氧離子者, 皆謂之鹽基。

又酸與鹽基適量混合時, 則起中和反應; 例如氫氧化鈉與鹽酸相遇時,



故中和反應，乃係氫離子與氫氧離子互相結合而生水之變化；至其他離子，則仍以離子狀態而殘留；故中和得以次式表之：



又酸與鹽基相中和時，常有一定比例，亦已述之於前；要之以鹽基度（見第十七章）除酸一分子量所得之量，與以酸度（見第十七章）除鹽基一分子量所得之量，互為關於中和之當量；此當量以克單位計算時，則其量稱為克當量（Gram equivalent），凡一坩之水溶液中，溶有溶質一克當量者，稱為規定溶液（Normal solution），分析化學上，用以檢定濃度未知之溶液中之酸或鹽基之量焉。

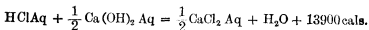
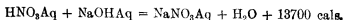
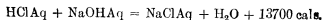
213. 酸及鹽基之強弱。

溶種種酸類之克當量於水，而稀釋之，使為同體積時，則此等溶液中所含酸中之氫之濃度，雖屬同一；然若於此等溶液中，加以同形同大之金屬鎂，則氫之發生速度各異；如鹽酸最速，硫酸次之，醋酸極緩是也。上述酸性反應，乃氫離子之作用所致，又一般反應速度，與反應物質之濃度相比例（質量作用）；故酸類反應之有遲速，實係於氫離子之多寡；換言之，即由電離度之大小而定也。吾人稱電離度大者之酸曰強酸（Strong acid）；電離度

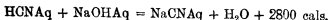
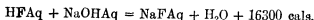
小者之酸曰弱酸 (Weak acid); 同樣, 鹽基性反應, 乃氫氧離子之作用所致, 故鹽基之強弱, 亦由其電離度之大小而定也明甚。

214. 中和熱 (Heat of neutralization).

酸與鹽基互相中和時, 常發生熱; 今若將強酸及強鹽基之稀薄溶液各一克當量, 使相中和時, 則不論酸及鹽基之種類如何, 其發生之熱常殆同量; 例如



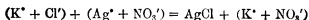
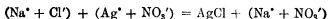
如斯酸與鹽基互相中和時所生之熱, 謂之中和熱。然如一方為弱酸或弱鹽基, 及兩方皆弱時, 則其中和熱之值各異; 例如



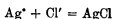
據電離說, 則謂此等之差異, 乃弱電解質之未電離部分, 因被中和而電離時之吸熱或發熱作用而起; 如斯當電離時所發生或吸收之熱, 稱為電離熱 (Heat of ionization).

215. 鹽類之離子反應.

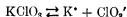
上述陰陽離子,常在溶液中共同存在;然各離子各有獨立的作用,與共存之他離子無關;例如生氫離子之物質必呈酸性反應,生氫氧離子之物質,必呈鹽基性反應是也,又如生氯離子物質之水溶液中,加以硝酸銀時,則不問其物質之種類,常生氯化銀之白色沉澱:



故此等反應,可表之如下:



由此種關係而推論之,凡含有氯而不生氯離子之物質,即加以硝酸銀,當亦不生氯化銀沉澱;此推測與事實善能一致,例如氯酸鉀不生氯離子:



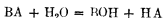
故加以硝酸銀,亦不生氯化銀之沉澱也.

一般化學分析上所用之反應,多起於水溶液中;故離子間之反應,凡學化學者,必須有相當的了解.

216. 加水分解.

一般鹽類溶解於水時,未必常生中性溶液;例如碳酸鈉等溶解於水時,則生鹽基性溶液,又硫酸銅之水溶

液，則呈酸性是也。由實驗之結果，知弱酸與強鹽基所生之鹽，常生鹽基性溶液，強酸與弱鹽基所生之鹽，常生酸性溶液；蓋此等之鹽，一部分起如下之加水分解故也。今以 BA 表某鹽，則

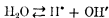


此際所生之物，若鹽基強，則溶液呈鹽基性；若酸強，則溶液呈酸性；茲更以電離說說明之。

一般鹽類善能電離，故碳酸鈉溶解於水時，殆全部電離而生多量之鈉離子與碳酸離子：



又水通常雖視為不電離物，但嚴密言之，其極小部分，常電離而為氫離子與氫氧離子：



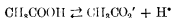
故溶液中有 Na^+ 、 OH' 、 H^+ 、 $CO_3^{''}$ 之四種離子，然碳酸 (H_2CO_3) 為極弱酸 (即電離度極小)，故碳酸離子與氫離子互相結合而成碳酸分子，因之水之電離平衡，遂被攪亂。其結果水更電離，而所生之氫離子，再被消費；然此時，他方之氫氧離子，益形增加，且仍以離子的狀態而殘存 (因此時所生之氫氧化鈉為強鹽基，善能電離)，故其溶液乃呈鹽基性反應焉。



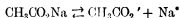
其他硫酸銅溶液之呈酸性，亦可同樣說明之。

217. 共通離子之影響。

於弱酸之溶液中，溶該酸所成之鹽，則酸之電離度大減，因之酸性亦弱；例如醋酸之溶液中加以多量之醋酸鈉，則其溶液殆不呈酸性反應；此等現象，可由電離說說明之。即醋酸溶解於水時，其一部分電離如次：



而溶液中則由氫離子，醋酸離子及未電離分子之三者，而成平衡狀態。故今若加以醋酸鈉，則醋酸鈉殆全部電離，而生多量之醋酸離子：

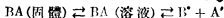


據質量作用之定律，則醋酸離子，自不得不與氫離子之一部結合而生不電離之醋酸；換言之，即溶液中之氫離子減少，而其酸性自亦減也。又於強酸中，加其鹽時，雖亦生同樣之變化，但其影響則不如弱酸之著。

又弱鹽基之溶液中，溶以該鹽基之鹽，則鹽基之電離度亦大減，而鹽基性變弱；例如硼精水中加以氯化銦，則其鹽基性大減，其理由亦如上同。此種關係，化學分析上多利用之。

218. 溶度積 (Solubility product).

溶某固體鹽之過量於水中時，初雖漸漸溶解，然達飽和溶液後，則不復溶解，蓋已達平衡狀態也。就該物體系言之，一方溶液中之該物質之不電離部，與其固體互相平衡；又在他方，則溶液中之不電離部，與其離子亦相平衡；今其鹽設為 BA，則



然在飽和溶液中，不電離部之濃度，雖該溶液中有共通離子之他電解質存在，亦不變化；換言之，此不電離部之濃度，與他物質之有無無關，在一定溫度常為一定也。又溶液中之電離為



設在平衡時，A, B 之兩離子，及其不電離部分之濃度，各為 C_1 , C_2 及 C ，則由質量作用之定律，

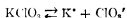
$$\frac{C_1 C_2}{C} = K \quad \text{即} \quad C_1 C_2 = CK$$

然 K 為電離常數，與各成分之濃度無關；又 C 之值，在飽和溶液中，若溫度一定，則亦一定；故其積 CK 之值，自必一定；今以 K' 表之：

$$C_1 C_2 = CK = K'$$

即飽和溶液中，兩離子之濃度之積，在溫度一定時，必一定也，此積 ($C_1 C_2$) 謂之溶度積，此原理應用極廣，分析上屢利用之，茲舉一例以明之：氯酸鉀之飽和溶液中，

加以氯化鉀時，則氯酸鉀之一部分沉澱，蓋溶液中氯酸鉀之一部電離如次：



今若鉀離子，氯酸離子及不電離部分之濃度，各為 $[\text{K}^+]$, $[\text{ClO}_3^-]$, $[\text{KClO}_3]$ ，則依溶度積之原理：

$$[\text{K}^+][\text{ClO}_3^-] = [\text{KClO}_3]K = K'$$

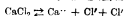
然若加以氯化鉀，則鉀離子之濃度大增；然鉀離子與氯酸離子之濃度之積，不得等於 K' ；又未電離之氯酸鉀之濃度一定；故鉀離子與氯酸離子之一部結合，而為氯酸鉀；而氯酸鉀之一部，又不得不沉澱而出也。

習題。

1. 試述法刺對定律。
2. 鋅之原子價為二，今欲得鋅 21.79 克，共需電若干庫？
3. 稀硫酸電解時，4 分鐘可得氫 50 c.c. (設在標準溫度標準壓力)，問此際所用電流之平均強若干？(氫 2 克之體積為 22.4 升。)

4. 試說明溶液電離之理由。

5. 氯化鈣溶解於水中時，常電離，而為



今若 1 升中，含有氯化鈣 1.9 克分子量之溶液，與同容積中含有葡萄糖 (非電解質) 4.05 克分子量之溶液之滲透壓相等；則試應用

$$Z = 1 + (n - 1)x \quad \text{或} \quad x = \frac{Z - 1}{n - 1}$$

之公式，求出氯化鈣之電離度。(此處 Z = 同量之電解質與非電解質滲透壓之比， n = 離子數。)

6. 水 100 克中, 溶有食鹽 (NaCl) 0.4388 克之溶液之沸點爲 100.74°C . 問食鹽之電離度如何?

7. 何謂稀釋律?

8. 吾人手觸濃硫酸, 則覺極痛, 又以濃硫酸灑於白紙或木材, 則紙與木皆焦; 鹽酸則否; 問何以反稱鹽酸爲強酸, 而硫酸次之?

9. 問強鹽基與強酸之中和熱, 何以相同? 又弱酸與弱鹽基之中和熱, 何以互有出入?

10. 鉀化鉀溶解於水時, 則電離如下:



又腈氫酸 HCN 之電離度極小, 問鉀化鉀之水溶液, 常帶鹽基性, 何故?

11. 硫化鉍能少溶於鹽酸中; 問通硫化二氣 (H_2S) 於氯化鉍 (BiCl_3) 溶液, 使其成硫化鉍而沉澱時, 何以常預加醋酸鈉少許? ($\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{HCl}$)

12. 何謂溶度積?

13. 通硫化氫於食鹽之飽和溶液時, 常得少許之食鹽沉澱, 何故?

第二十章

元素之週期律及其他定律

219. 週期律.

天地間之元素已經發見者，共有八十餘種，經學者多方研究之後，則知此八十餘種之元素中，各有數種，具天然相似之點，故可依此而分爲族類，如前章所述之氦，氫，溴，碘四元素是也，此外各元素，亦可照其天然相似之點而類分之，學者可於同類之元素中，研究其一，即可略知其餘，誠便利也。

在 1865 年，紐倫 (Newlands) 氏曾發明一八度律 (Law of octaves)，即將各元素依其原子量漸增而遞排之，則得每於第七位後之一元素，其性質即與第一位之元素同，例如第一，第八，第十五等之元素，皆具有相似之點。1869 年，俄國化學家門得雷業夫 (Mendelejeff) 氏發明週期律 (Periodic system)，此爲元素分類之最良法也，茲詳述之如下：

茲以十六種不同之元素，照其原子量之大小，依次

排之如下：

氦	鋰	鈹	硼	碳	氮	氧	氟	氖	鈉	鎂	鋁	矽	磷	硫	氯
4	6.94	9.1	10.9	12.005	14.008	16	19	20.28	23	24.32	27	28.1	31.04	32.06	35.46

氦與氯之性質，相似之處甚多，前已述之，由上排列，則此二元素之間，尚有氖等七元素，若以原子量之大小而論，則氦與氖，相差甚微，此二元素之性質，理應極相似也；然氦與氖之性質，全無相同之點，豈各元素性質之遞變，與原子量無關乎？門得雷業夫乃將氦後之八元素，移置氖等元素之下（元素中之氫姑且除外）：

氦	鋰	鈹	硼	碳	氮	氧	氟
氖	鈉	鎂	鋁	矽	磷	硫	氯

如此排列，則氯適在氖之下，硫適在氧之下，氦與氯之性質相似，而氧與硫之性質，亦相似也（如 H_2O 及 H_2S ）。其他氮與磷，碳與矽等，凡同在一直行中，皆具有相似之性質；故知元素性質之遞變，並非與原子量無關，不過每隔若干元素之後，即有若干元素之性質，與其初若干元素之性質，各各相似，此每若干元素，即謂之一週期（Period），如上列之氦，鋰，鈹，硼，碳，氮，氧，氟為一週期，而鈉，鎂，鋁，矽，磷，硫，氯為又一週期。考每週期中各元素，與氧化合之數，或原子價，亦隨原子量之漸大而遞增，即從原子價一（鋰與鈉），以至原子價二（鈹與鎂），三（硼與鋁），四（碳與

硅),五(氮與磷),六(硫)及七(氯,如 Cl_2O_7) 是也。至氫或氫族與各元素化合之數,或各元素之原子價,則由一(鋰)至四(碳),再降而至一(氟)。若論其物理性質,亦有同樣之變化,茲將其比重 (Specific gravity), 原子容積 (Atomic volume), 列表如下。

元素	鈉	鎂	鋁	硅	磷(紅)	硫	氯(液體)
比重	0.97	1.75	2.67	2.49	2.14	2.06	2.33
原子容積	24	14	10	11	14	16	27

註 元素之原子容積者,為其固態時之比重除其原子量所得之商也。

由上表觀之,則知每一週期中,其元素之比重,由鈉遞增至鋁,再由鋁遞降至氯。至其原子容積,則由鈉遞降至鋁,再由鋁遞增至氯。此種遞變之性質,即在每週期各元素之化合物中,亦有同樣之變化,茲以其氧化物之比重與容積,列表如下:

化合物	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
比重	2.8	3.7	4.0	2.6	2.7	1.9	(未定)
容積	22	22	25	45	55	82	(未定)

元素之性質,隨原子量之漸增,每一週期而一復;且每一期中;元素之性質,均有一定遞變之次序;因此事實,可下一定義曰:元素之物理性質及化學性質,均隨原子

量而遞變，但每到一期一復，其化合物之性質亦如之，此即元素之週期律(Periodic system of elements)也。

220. 週期表.

由上定義，吾人當更進而研究每週期之長短，換言之，即依原子量之大小而排列之元素，其每週期中應有若干元素也。

上述兩週期之元素，僅十六種，此外各元素，亦當照其原子量之大小，而排列之如下：

氫	鉀	鈣	鎳	鎳	鈷	鎳	錳	鐵
39.9	39.1	40.07	45.1	48.1	51.0	52.0	51.93	55.84
鈷	鎳	銅	鋅	銣	鎳	砷	硒	溴
58.97	58.6	63.57	65.37	70.1	72.5	74.96	79.2	79.92

考上列各元素中，惟溴之性質，與氟、氯相似，故宜置溴於氟、氯之下，但前述每週期中之元素，只有八種，而此則共有十八種，若欲一一移置於前期各元素之下，勢必有所不能也。門得雷業夫乃將此十八種元素，分為二股(Series)，且將其中之鐵、鈷、鎳三元素，另置一處，因其性質，與每期中其他元素，無有相同者，其排列之法如下：

第二期	氖	鈉	鎂	鋁	硅	磷	硫	氯
第一股	氫	鉀	鈣	鎳	鎳	鈷	鎳	錳
第二股		銅	鋅	銣	鎳	砷	硒	溴

鐵 鈷 鎳

此長週期 (Large period) 之十八種元素，既分爲二股，移置於前週期元素 (或稱短週期, Small period) 之下，其第一股共有八元素，謂之雙股 (Even series)；其第二股只有七元素，謂之單股 (Odd series)。至於鐵，鈷，鎳三元素，另歸一類，謂之過渡元素 (Transitional elements)。

其直行中之元素，如氯與溴，硫與硒等，其性質甚相似，固可置之一行，然錳與鎳，氮及銻與碲，硫等，其性質稍異，不能同置一直行，故將每行之元素，分爲甲乙二族，即每類復分爲二族也。於是每族中元素之性質，更形相似矣。

自溴以下之各元素，亦照其原子量之由小而大，依次列之，復得一長週期；即自溴後之氮元素起，至碘元素止，但前一長週期中 (可稱第一長週期)，共有元素十八種，而此一長週期中 (可稱第二長週期)，僅有元素十七種，蓋其中尚有未發見之一元素也。此週期亦分爲二股，有鈳，銻，鈾三過渡元素，其餘各元素，仍以同樣之方法排列之，復可得數長週期。至其中未經發見之元素，則以一短劃記之。茲將所有各元素，列一總表如下，即所謂門得雷葉夫氏表 (Mendelejef's table) 也。

週期表 (Table of the Periodic System)

週期	第一類 甲族	第二類 乙族	第三類 甲族	第四類 乙族	第五類 甲族	第六類 乙族	第七類 甲族	第八類 乙族	第九類 乙族	第十類 乙族	過渡元素
第一短期	氦 He	(氫)? H 鋰 Li	鈹 Be	硼 B	碳 C	氮 N	氧 O	(氫)? H	氟 F		
第二短期	氖 Ne	鈉 Na	鎂 Mg	鋁 Al	矽 Si	磷 P	硫 S	氯 Cl			
第一 長期	氫 A	鉀 K	鈣 Ca	鎳 Sc	鈦 Ti	鈾 V	鉻 Cr	錳 Mn	鐵 Fe	鈷 Co	鎳 Ni
		銅 Cu	鋅 Zn	鈾 Ga	鎳 Ge	砷 As	硒 Se	溴 Br			
第二 長期	氪 Kr	銣 Rb	鐳 Sr	鈾 Y	鈾 Zr	鈾 Nb	鈾 Mo		銣 Ru	銣 Rh	銣 Pd
		銀 Ag	鈾 Cd	鈾 In	錫 Sn	銻 Sb	碲 Te	碘 I			
第三 長期	氙 Xe	銻 Cs	銻 Ba	銻 La	銻 Ce	銻 Pr	銻 Nd	銻 Sm	銻 Eu	銻 Gd	銻 Tb
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
第四 長期	鐳 Dy	銻 Ho	銻 Er	銻 Tu	銻 Yb	銻 Lu	銻 Tu	銻 Hf	銻 Ta	銻 W	銻 Os
		銻 Au	銻 Hg	銻 Tl	銻 Pb	銻 Bi	銻 Po				
第五 長期	鐳 Rn	-	銻 Ra	銻 Ac	銻 Th	銻 Pa	銻 U				
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯化物 公式		M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ O ₅	MO ₃	M ₂ O ₇	MO ₄		
氯化物或 過渡族元 素 化合物之 公式		MX	MX ₂	MX ₃	MX ₄ MH ₄	MH ₃	MH ₂	MH			

註 上表中之 M, 即代表每類中各元素, 而 H, X, 則代表氫及造鹽元素, 即 氫, 氟, 溴, 碘 是也。

此表中氫之位置, 門得雷業夫 已將其置於第一類銦元素之上, 因其化學性質屬於金屬也, 但據 毛孫 (Orme Masson) 之意見, 氫應置於第七類, 如上表所列者, 其所據之理由如下:

(1) 氫常以二原子互相結合而成一分子, 與 氟, 氯, 溴, 碘 四元素極相似; 而鹼金屬 (Alkali metal) 元素之分子, 常係一原子所成如 鈉, 鉀 等。

(2) 氫之沸點極低, 與造鹽元素族各元素甚相似; 但鹼金屬各元素之沸點, 因原子量漸增而降低。

(3) 此平行股中各元素之原子量之公差數, 其不均為三; 故以氫置第七類之頂, 其隨後之元素為 氟, 此元素之原子量相差亦為三, 且每直行中首先相接之二元素, 其原子量之差為十六, 而氫與 氟 之差為十八; 但氫與 銦 之差為六。

(4) 液體與固體之氫, 均無金屬性質。

(5) 以氫置於第一類, 其最強之理由, 以為其能成酸類, 可視為一種金屬, 如鹽酸 (HCl) 與氯化鈉 (NaCl), 其式甚相似也, 殊不知在有機化合物中, 以氫代替其中之氫, 對於該化合物之性, 無甚改變, 如一氣甲烷 (Mono-

chloromethane), 即甲烷 (Methane) 中之一原子氫, 爲氯所置換者也

以上二說, 皆持之有故, 而言之成理, 故皆能成立。

第八類過渡元素, 已發見者共有九種, 各有相似之性質: (1) 此類各元素, 均帶灰色, 且極不易融解; (2) 此類各元素之原子容積, 比較其他元素爲小; (3) 此類各元素灼熱時, 有吸收輕氣之能力; (4) 此類元素有爲八價者, 如成 OsO_4 及 RuO_4 是也; (5) 此類元素, 能與腈化鉀化合, 而成堅固美麗之結晶鹽, 如鐵, 鈦, 錳可成 $\text{K}_4\text{R}(\text{CN})_6$, 鈷, 鎳, 鈹可成 $\text{K}_3\text{R}(\text{CN})_6$, 而鎳, 鈹, 鉑則成 $\text{K}_2\text{R}(\text{CN})_4$ 等化合物是也; (6) 此類各元素, 均生呈色之鹽; (7) 此類各元素, 能吸收氣體而凝聚之, 如鈹, 鉑之吸收一氧化碳是也。

表中每週期之元素, 從左至右, 其第一種元素能成極強之鹽基, 於是逐漸微弱, 至於中點, 酸性乃漸增, 及至末尾一元素, 則能與氫化合, 而成極強之酸矣 (第八類元素除外)。表中直行之元素, 由上至下, 隨原子量之漸增, 而漸顯金屬性。

門得雷業夫 詳細比較表中各元素後, 卽下一緊要結論曰: 一元素之顯著物理性質與化學性質, 可由其所佔之地位而決定之, 更可以其鄰接四圍之四元素而推定之, 至其原子量之測定法亦同, 雙股中一元素之原子

量，即為雙股四圍四原子量之平均數；單股亦如之。

門得雷業夫造此表時，其中銻與銻二元素，尚未發見，然曾經預言此二元素之性質及原子量，迨發見之後，果與其所預言之性質相似，茲特列表以比較之：

門得雷業夫預言之銻 (Germanium) 之性質	溫克勒 (Winkler) 發見之銻之性質
1. 其原子量應為銻、錫、碲四元素 原子量之平均數，即 $\frac{1}{4}(28.1+118.7+$ $65.37+79.2)=72.84$.	1. 原子量 = 72.5.
2. 其比重應為 5.5.	2. 比重 = 5.469, 在 20°C. 時.
3. 其原子容積，應在銻(13)與錫(16) 之間，約為 13.3.	3. 原子容積 = 13.3.
4. 此屬於單股元素，應成乙烷基之 化合物 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ，其沸點為 160°C., 其比重為 0.96.	4. 所成之 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ，其沸點為 160°C., 其比重略小於 1.
5. GeO_2 之酸性，比 SnO_2 強.	5. GeO_2 全無鹽基性.
6. GeO_2 之比重為 4.7.	6. GeO_2 之比重為 4.703, 在 18°C. 時.
7. GeO_2 亦如氧化銻及三氧化二砷 等，易於還原.	7. GeO_2 與碳或氫熱之，極易還原.
8. GeS_2 與 SnS_2 相似，或能溶解 於 NH_4HS .	8. GeS_2 易溶於 NH_4HS .
9. GeCl_4 為液體，沸點不到 100°C., 比重為 1.9.	9. GeCl_4 係液體，沸點 86°C., 比重為 1.887.
10. K_2SnF_6 比 K_2SiF_6 易溶解，而 K_2GeF_6 亦當比 K_2SiF_6 易溶於水.	10. K_2GeF_6 在 100 分沸水中，能溶 34 分，但 K_2SiF_6 幾全不溶解.

由上表比較之，則知預測銻元素之性質，與事實幾全相符合，故藉此表，可以推知未曾發見之元素，誠有價值之發明也。

週期表中之有第○類者，其原因有二：一因此類各元素，均不能與他元素化合，故無化合物；二因此類中各元素之發見，在門得雷業夫發明週期表之後；然考其性質，宜置於第一類之前，而當時第一，第二等類之元素，均已習稱，若再更動，恐亂記憶，故以第○類名之。

221. 週期表之缺點 (The objections to the periodic system).

元素分類之法，雖莫善於週期律，然亦不無缺點也。

(一) 關於位置者，有幾種元素，佔得表中之地位，若論其性質，實屬勉強，如金，銅之與銍鈉，為同類元素是也；其所成第一類之化合物(氧化二銅等)，固有相似之處，然其他不同之點亦甚多，又如鈾 (Cerium Ce)，釵 (Lanthanum La)，鏷 (Scandium Sc)，鈦 (Yttrium Y)，鏷 (Praseodymium Pr)，釵 (Neodymium Nd)，鏷 (Europium Eu)，釵 (Gadolinium Gd)，釵 (Terbium Tb)，鏷 (Dysprosium Dy)，鈦 (Holmium Ho)，釵 (Erbium Er)，鏷 (Thulium Tm) 及釵 (Ytterbium Yb)，鏷 (Lutecium Lu) 等稀元素，除其中之釵，鏷，鈦，鏷，鏷五元素，已列入表中外，其餘十元素，至今尚無相當之位罅，可以列入。近世化學家，雖有勉強將此種稀有元素，排列於週期表中，然考其性質，多與同族中其他元素之性質不符，

故不能稱為完善也。(二)關於不能妥納各元素於表中者,如第六類乙族之碲,論其物理性質與化學性質,可與硫同族無疑,若論其原子量,當在碲之後,緣碲之原子量為126.92,而碲之原子量為127.5,較碲稍大也。又鈷之原子量(59.97)比鎳之原子量(58.68)大,然不能置鈷於鎳之後,蓋以其性質之切近,遂不能不變通位置也。又如氫之原子量40,而鉀之原子量39,考其性質,亦不能置鉀於氫之前,此皆週期表之不十分完善處也。

222. 金屬 (Metals) 與非金屬 (Nonmetals).

昔時元素分類之法,常大別為金屬及非金屬二種。金屬者,即重而不透明之固體,能傳熱,傳電,有展開,延長,彎曲各性,新切斷之面,具有光澤,如金,銀,銅之類是也。若無上述各性質者,概謂之非金屬,此種分法,甚為牽強,故可存而不論,在週期表中之第一類元素,均有最強之金屬性,以其能成極強之鹽基類;而在第七類之元素,均有最強之非金屬性,以其能成極強之酸類也。至居中各類之元素,顯有遞變之性質,例如第二類元素,鹽基性稍弱,第三類更弱,至第四類,漸顯酸性,第五類酸性稍強,第六類更強,故其能成鹽基類之元素,可謂之金屬,而其能成酸類之元素,則謂之非金屬,且金屬元素,能替換酸中之

	比熱	原子量	原子熱
鋰	0.9408	6.94	6.53
銀	0.0559	107.88	6.03
銅	0.0923	63.57	5.88

但硅、硼及碳之原子熱各為4.8, 2.6, 1.35, 似相差太遠, 然若在高溫時, 則其值漸近於6, 此定律常用以測元素之原子量, 即先測其元素之比熱, 而以除原子熱6.4即得:

$$\text{原子量} = \frac{6.4}{\text{比熱}}$$

225. 分子熱 (Molecular heat).

分子熱者, 乃指化合物之比熱, 與其分子量之相乘積而言; 亦即一克分子量之熱容量也。1831年, 璦門 (Neumann) 氏首先唱導, 至高伯 (Kopp) 氏而集其成; 其量則有次之關係:

固體化合物之分子熱, 等於其中所含各固體元素之原子熱之和。

此謂之璦門及高伯氏定律; 從此定律, 以計算分子熱時, 大部元素之原子熱, 雖皆可作為6.4, 然次記之諸元素, 則不得不各易以特別之值:

碳	氮	硼	鋁	硅	氧	磷	硫	鎳
1.8	2.3	2.7	3.7	3.8	4.0	5.4	5.4	5.5

例如硫酸鈣(CaSO_4)之比熱爲0.2,其分子量爲136,故其分子熱爲

$$136 \times 0.2 = 27.2$$

從瑞門及高伯氏之定律計算之,則 $\text{Ca} = 6.4, \text{S} = 5.4, 4\text{O} = 4 \times 4.0 = 16$, 故其分子熱爲

$$6.4 + 5.4 + 16 = 27.8$$

即與前實際所測得之分子熱幾相一致也。

226. 同式結晶定律 (Law of isomorphism).

同式結晶定律爲1819年密拆力喜(Mitscherlich)氏所發見,故亦名密拆力喜氏定律。據此定律,謂組成相似之化合物,常有同一之結晶形。例如氯化鉀 KCl , 溴化鉀 KBr , 碘化鉀 KI 之組成相似,故皆作立方體之結晶。又諸種明礬,皆有 $\text{R}_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}'_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 之組成,故其結晶形皆爲八面體。又磷酸二氫鉀 KH_2PO_4 , 砷酸二氫鉀 KH_2AsO_4 , 磷酸二氫鈣等,皆有正方晶系之結晶是也。然此非嚴密之定律;有許多物質,不能適用。但從前對於原子量之確定上,曾與以有力之助焉。今就鈹之原子量之選定,而示其適用法如下:

高鈹酸鉀與高氯酸鉀,爲同屬於斜方晶系之結晶;從分析上所得兩者之組成如下:

	鉀	氧	錳	氯	分子式
高錳酸鉀	39	64	55		KMn_xO_4
高氯酸鉀	39	64		35.45	KClO_4

由上,高錳酸鉀之一分子中,所含之錳之原子數,即 x 之值若定,則錳之原子量,即可決定,故應用同式結晶定律,則可決定高錳酸鉀中之錳,亦與高氯酸鉀中之氯相同,僅含一原子,故可定其原子量為 55 也。

習題.

1. 設有一元素新發見,欲在週期表中,求其相當之位置,及其原子量,當用何種方法?
2. 化學家毛孫謂氫在週期表中之位置,應在第七類元素之上,其所持之理由有幾?
3. 門得雷業夫之週期律如何?又週期表在化學中之價值如何?又該表之缺點有幾?
4. 第八類過渡元素之相似點有幾?試詳比之。
5. 金屬元素與非金屬元素之區別何在?
6. 設氯化銀 AgCl 之比熱為 0.0911, 銀之比熱為 0.057, 則氯之比熱當如何?
7. 硫酸鉀 (K_2SO_4) 與硒酸鉀為同式結晶體,其分析之結果如下:

	試料之量	氧	鉀	硫	硒
硫酸鉀	100.00	36.78	44.83	18.39	
硒酸鉀	127.01	36.78	44.83		45.40

今硫之原子量為 32, 問硒之原子量當為若干?

第二十一章

鹼族

(即週期表第一類甲族元素)

227. 鹼族 (The alkali family) 元素.

此族之元素,共有五種,即鋰(Lithium Li),鈉(Sodium Na),鉀(Potassium K),銣(Rubidium Rb),鐳(Cesium Cs)是也,茲將其通性,比較之如下:

(1) 此族之元素,其原子價均爲一,能置換酸中之氫,而成正鹽及酸性鹽,其與鹽酸(HCl)所成之鹽,公式爲RCl;與硫酸(H₂SO₄)所成者,其公式爲R₂SO₄及RHSO₄;與磷酸(H₃PO₄)所成者,其公式爲R₃PO₄, R₂HPO₄及RH₂PO₄. 式中之R,即代表此族各元素.

(2) 此族五元素,均係軟金屬,在平常溫度時,均能將水分解,而生極強鹼基性之氫氧化物及氫:



(3) 此族各元素之性質,顯有一定次序之遞變,其融解點(Melting point)因原子量漸大而漸低;至其化學

活動性則隨原子量漸大而漸增，例如鋰在空氣中，久則變黑，鈉則稍速，鉀更速。至銣與鎢，若與空氣接觸，即自行燃燒。

(4) 此族各元素所成之碳酸鹽(Normal carbonates)，除碳酸鋰外，皆甚安定，即在高溫度時，亦不易起分解作用。

(5) 此族之氯化物(Chlorides)，能成許多複合氯化物(Double chlorides)，如砂金石(Carnallite: $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$)及鉑氯化鉀(Potassium platino-chloride $PtCl_4 \cdot 2KCl$)之類是也。又其硫酸鹽(Sulphates)，除鋰之外，能成各式明礬(Alums)，如 $R_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ；式中之R，指此族各元素，而M則係原子價為三之其他金屬，即鐵，鉻，鋁等是也。又能與鎂族(Magnesium group)各元素成明礬，如 $R_2SO_4 \cdot MSO_4 \cdot 6H_2O$ 。

週期表中每族之元素，其第一種，均顯有特別之性質，如造鹽元素族中之氟，及此族中之鋰是也。蓋鋰之氫氧化物，碳酸鹽及硫酸鹽，比較的不易溶解，而鋰元素之性質，亦與同族中其他元素不同也。此族五元素，其中緊要者，惟鈉及鉀，鋰次之，至銣與鎢，則甚稀少。

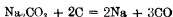
鈉(Sodium Na)

228. 鈉之所在.

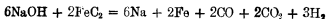
鈉在地面上其量甚多,散布甚廣,爲無數砂石之成分,此種砂石破壞後,成爲泥土,植物吸取上中養料,鈉亦隨同吸入;動物食植物,鈉復由植物而入動物體中,鈉之最大來源,爲智利硝石 (Chili saltpetre) 及海水中之食鹽 (Common salt),然均係化合物,而無游離狀態者.

229. 鈉之製法.

昔時製鈉之法,常用炭以還原碳酸鈉 (Sodium carbonate Na_2CO_3):



又以苛性鈉 (Caustic soda NaOH) 藉二碳化鐵 (Carbide of iron FeC_2) 之還原作用,則鈉亦可析出,法將二碳化鐵搗碎,與苛性鈉混和置一大鐵鍋中,放爐內熱之,至 1000°C . 左右,則鈉即蒸出,於重油中凝取之,此法爲 1888 年 卡斯忒涅 (Castner) 氏所發明.



其最便利之製法,爲電解法 (Electrolytic method),此法係德斐 (Davy) 所發明,即鈉之最初由其化合物中析出者,法將熔融氫氧化鈉 (Sodium hydroxide NaOH),置於電解槽,通以電流,則鈉由陰極析出,即以鐵網隔之,不

令走向陽極，同時氫氧根由陽極發生，即變為水及氧，氧即由此放出；而水移至陰極，與鈉相觸，即有一部分之鈉，復分解水，生氫氧化鈉及氫，氫亦即由陰極放出，鈉比水輕，故分出時浮於熔液表面，可掬之以杓，而貯於火油中，以防氧化，此法在近世工業上，用之極多。

230. 鈉之物理性質。

鈉為銀白色之金屬，質軟，可以刀切之，有展開性，其比重為0.974，融解點為 95.6°C ，沸點為 900°C ，沸時變為無色之氣，其一分子由一原子而成，故與造鹽族元素及氫，氧等不同，鈉能溶解於液體鹵精，當其初遇時，其表面變為靛藍色，繼即變為美麗的金屬紅色，而後乃溶解為棕色溶液，其稀溶液則為深藍色。

231. 鈉之化學性質。

新切下之鈉，置濕空氣中，不久即變黑，然在乾燥之空氣中，可保持其固有之光澤，經久不變，在空氣中熱之，至融解時，雖稍增其溫度，亦可不發生火像，在平常溫度時，能分解水，游離輕氣而生成氫氧化鈉，反應時所生之熱，不能使氫燃燒，然在溫水中或水中溶有膠糊以妨其運動時，則能使氫燃燒。

232. 鈉之用途.

鈉在化學實驗室中及工業上,均有用途,因其富有還原性,故可供作分析金屬之用,如鎂,鋁,硅,硼等氧化物,可用鈉以還原之,其化合物如氫氧化鈉,可作肥皂之原料.

233. 鈉之氧化物.

鈉之氧化物有二,即氧化二鈉(Sodium oxide Na_2O)及二氧化二鈉(Sodium peroxide Na_2O_2)是也,鈉在氧中徐徐氧化後,則有一部分變為氧化二鈉,將過剩之鈉蒸去之,則氧化二鈉即成白色之結晶而出,能溶解於水,成氫氧化鈉而發生熱.

二氧化二鈉則可將鈉在養氣之氣流中熱之,俟其不能再吸收時,即得二氧化二鈉,純粹之二氧化二鈉,係白色固體,然市上售出者,多係黃色,能令水分解,放出養氣,故為極良之氧化劑:



在低溫度時,能與水起作用,而成氫氧化鈉及二氧化二氫;與稀硫酸相遇,亦能成二氧化二氫及硫酸鈉:

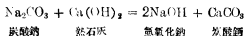


二氧化二氫

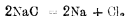


234. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide NaOH).

氫氧化鈉又名苛性鈉 (Caustic soda), 用途極廣, 故工業上製之甚多, 平常製法, 則以碳酸鈉與石灰, 加水煮沸, 所成之碳酸鈣 (Calcium carbonate CaCO_3), 不溶解於水, 即沉澱, 而氫氧化鈉則存於溶液中, 可分出之:



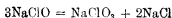
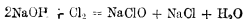
最新之製法, 則以電力直接將氯化鈉分解, 使變為氫氧化鈉, 其初步之作用, 即將氯化鈉分解為鈉及氯:



分出之鈉, 將水分解, 即成氫氧化鈉而放出氫:



最要之點, 即宜將所成之氫氧化鈉, 與氯隔離, 否則互相作用, 復變為氯化鈉, 其反應以方程式表之如下:



發生機氫

235. 氫氧化鈉之性質及用途.

將氫氧化鈉之溶液蒸乾之，然後傾入模型中，鑄成圓條，此係白色無定形之固體，對動植物之纖維筋肉，有腐蝕作用，極能吸收水及二氧化碳，甚易溶解於水，且放多量之熱，其溶液有極強之鹼基性。

此化合物在製造肥皂及紙等工業上，用之極廣，又可作為精煉油類及木綿纖維等之用。

236. 氯化鈉 (Sodium chloride NaCl).

此即通常之食鹽 (Common salt) 也，其來源有二，一為岩鹽 (Rock salt)，自礦中取出，一為由海水或井水養成，以海水製鹽之法，各處不同，大概先將海水，藉天然之蒸發作用，除去大部分之水，而後以濃溶液置大鑊中煮之，迨水分幾盡，則鹽即結晶而出，如此製成之鹽，多不純潔，常含有鎂鹽類 (Magnesium salts) 等，欲得潔淨之食鹽，須將粗鹽再溶解於水，而再結晶之。

試驗 64.

取普通之食鹽 (即平常市上售出之食鹽，常帶黑色或黃色)，漸漸溶解於一杯水中，熱之使沸，以成飽和溶液，而過濾之，將濾液 (Filtration) 加熱蒸發之，可得潔白之食鹽。

化學實驗上所用之食鹽，更須潔淨，其精製之法，乃以氯化氫氣通過食鹽之濃溶液中，或以濃鹽酸加入食鹽之溶液中，則食鹽沉澱而出，因其不易溶解於鹽酸也。

其他不潔之物，可藉鹽酸以除去之。

試驗 65.

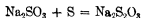
預備極濃之鹽水，以氯化氫氣通過之（氯化氫之製法已見試驗 50，發生之氯化氫，預先經過少許之水以洗濯之），不久，即見有結晶體之食鹽，由溶液中析出，俟有多量之食鹽聚集後，使之過濾，以少許濃鹽酸洗之，後以無水酒精（Absolute alcohol）洗之，乃置於氫氣乾燥箱中，除去水分，冷後，即為潔淨之氯化鈉矣。

237. 氯化鈉之性質.

食鹽係正方形之結晶體，其比重為 2.16，融解點為 776°C 。100 分水，在 0°C 。時，可溶 36 分之食鹽，在 100°C 。時，可溶 39 分，其濃溶液中，含有食鹽百分之二十六，其結晶體中，常含有母液（Mother-liquor），故熱之則發爆聲，食鹽之濃溶液，在 -10°C 。以下，則成含水之結晶體，其式為 $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，極純之食鹽，不含水分，無水酒精不能溶解之。

238. 一硫硫酸鈉(Sodium thiosulphate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

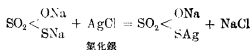
此化合物之製法，可將亞硫酸鈉（Sodium sulphite Na_2SO_3 ）之溶液，與硫華一同煮沸即得：



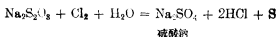
或以硫化二鈉（Sodium sulphide Na_2S ）之溶液，與二氧化硫（Sulphur dioxide SO_2 ）相合，亦起作用，而成一硫硫酸鈉及硫：



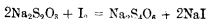
此化合物俗常誤稱為次硫酸鈉 (Sodium Hyposulphite)，故在攝影術上有簡稱之曰海波 (Hypo) 者。甚易溶解於水，其所成之溶液，有溶解造鹽元素化銀 (Silver halides) 之功用，故可用以洗去乾片上未受變化之部分，以定影像。其變化以方程式表之如次：



物體以漂白粉漂白後，常有氯含於其中，極有妨害，亦可以一硫硫酸鈉洗去之：



與碘相遇，亦有同樣之變化；故定量分析化學中，常用之以測碘化物中之碘也：



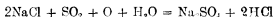
由上觀之，則知一硫硫酸鈉在各種用途上，需要頗廣，故為鈉之緊要化合物也。

239. 硫酸鈉 (Sodium sulphate $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

此化合物之製法共有數種：

(1) 以濃硫酸與食鹽共熱之。

(2) 哈格爾雷氏法 (Hargreave's method), 即以空氣, 二氧化硫及水蒸氣之混合物, 作用於氯化鈉之熱溶液而得:



(3) 以氯化鈉與硫酸鎂 (Magnesium sulphate MgSO_4) 在低溫度中起複分解而得:



在平常溫度時, 此化合物係結晶體, 含有十分子水, 置空氣中, 則失去水分, 而成不透明之白粉, 可作藥劑及製造蘇打 (Soda) 之用, 熱至 33°C . 時, 即失去水分, 而為無定形之鹽。

鈉之硫化物與鉀之硫化物相當, 製法亦同 (見後)。

240. 硝酸鈉 (Sodium nitrate NaNO_3).

此化合物又名智利硝石 (Chili saltpetre), 智利之著名出產也, 其結晶形係斜方六面體 (Rhombohedral), 融解點為 31.8°C ., 甚易溶解於水, 多量之硝酸鈉, 供肥料之用, 又製造硫酸, 硝酸及硝酸鉀 (Potash saltpetre KNO_3) 等, 用途甚大, 製造火藥, 常有用之以代硝酸鉀者, 然因其含有水分, 在空氣中, 極易潮解, 故極不相宜。

241. 亞硝酸鈉 (Sodium nitrite NaNO_2).

以硝酸鈉與鉛、鐵等之還原劑，一同熱之，則得亞硝酸鈉，極易溶解於水，與靛油(靛鹼, Aniline)之化合物，為工業上染料之大宗出品，謂之靛油染料(Aniline-dye)。

242. 碳酸鈉(Sodium carbonate Na_2CO_3).

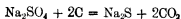
又名蘇打(Soda, sal-soda),除食鹽外,為鈉之鹽類之最緊要者,蓋製造玻璃之原料,及其他工業上,用之極廣,此物多含於海草中,故昔時以海草之灰製取之,近世用途既廣,製造之法日精,其最良之法有二,即路布蘭法及索爾未法(或稱鹼法)是也,茲分述之如下:

(1) 路布蘭法 (The Le Blanc process).

此法共分三步,先將食鹽與濃硫酸熱之,使成硫酸與硫酸鈉:



繼將所成糕狀(Salt cake)之硫酸鈉,與炭及石灰石共熱之,則成硫化二鈉及二氧化碳:

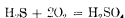
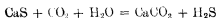


如此所成之硫化二鈉,即與碳酸鈣(即石灰石)起作用,而成碳酸鈉及硫化鈣(Calcium sulphide CaS):



然後以水洗之,則碳酸鈉即溶解於水,將硫化鈣濾

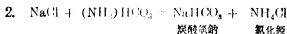
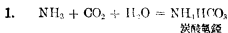
去，乃可蒸發之使結晶而出（結晶鹼或稱洗濯鹼）。硫化鈣為有價值之物，不可廢棄，可用水與二氧化碳處理之，使成碳酸鈣及硫化二氫（Hydrogen sulphide H_2S ），前者可以復用，而硫化二氫與氧化合，可變為硫酸，亦可復用：



上法在工業市場上，通行甚久，惟其製品之碳酸鈉，極不純淨，且其操作上多少有不經濟之點；現已為他法所壓倒矣。然路布蘭法所以至今尚未全廢者，則以有高價之鹽酸副產物也（然鹽酸之用途有限，故亦為阻此法發達之一因云）。

(2) 索爾未法 (The ammonia-soda process of Solvay).

此法現最通行，佔蘇打出產額全部百分之九十五，其優點即在品質純良，價格較廉也，其所用之原料，亦係食鹽之濃溶液，以壓力將二氧化碳與鹵精壓入，使成碳酸氫鈉 (Sodium bicarbonate $NaHCO_3$)。其變化亦可分作三步：



所成之氯化銨，易溶於水，而成濃溶液。碳酸氫鈉極

難溶解於此冷溶液中，濾出熱之，即分解為碳酸鈉及二氧化碳：



其所成之二氧化碳可以復用，而氯化鈣可加石炭熱之，使成鹵精，亦可復用。

243. 碳酸鈉之性質。

在平常溫度時，此化合物係一透明之結晶體，含有十分子結晶水，極易失去水分，而成白色固體。其融解點為 852°C 。100 分水，在 0°C 時，能溶解碳酸鈉 6.97 分，在 38°C 時，能溶 51.67 分。其所成之溶液，有極強之鹽基性，蓋因起加水分解 (Hydrolysis) 之作用也。

244. 碳酸氫鈉 (Acid sodium carbonate NaHCO_3)。

由索爾未法製鈉鹽時，其初步所成者，即此化合物，受熱即分解為碳酸鈉及水與二氧化碳。稍溶解於水，其溶液受熱，亦起分解，若以空氣通過之，則二氧化碳氣即逃去。

此化合物，可供焙粉 (Baking-powder) 及滅火劑 (Fire-extinguishers) 之用。

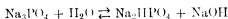
245. 三縮二原矽酸鈉 (Sodium disilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)。

以硫酸鈉與炭及砂一同熔融之，即成玻狀塊，以沸水溶解之，其濃溶液含有膠狀物體，謂之水玻璃（見後），可作接合裂縫及製造避火布等之用。

216. 鈉之磷酸鹽 (Phosphates of sodium).

普通之磷酸鈉實為第二—縮原磷酸鹽 (Secondary orthophosphate) 之十二水鹽 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)，此物由磷酸與碳酸鈉中和而得。

正磷酸鈉 (Normal phosphate Na_3PO_4) 極易溶解於水而成一強鹼性溶液，因其一部分起加水分解也：



除上述之緊要鈉鹽外，尚有氯酸鈉 (Sodium chlorate NaClO_3)，小天地鹽 (Microcosmic salt $\text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 及溴化鈉 (Sodium bromide NaBr)，碘化鈉 (Sodium iodide NaI) 等。

鉀 (Potassium K)

247. 鉀之所在。

鉀之化合物，在地面產生者甚多，然比鈉稍少；硅酸鹽如長石 (Felspar) 及雲母 (Mica) 等中，多含有鉀。鉀為植物營養上必不可少之物質，故此等岩石如變壞為泥

土，則極肥沃，海水中亦含有鉀之鹽類，其他鉀與鎂之複鹽，如砂金石 (Carnallite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) 及鉀瀉利鹽礦 (Kainite $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$) 等，亦為鉀之大來源。

248. 鉀之製法.

植物幹中，多含有鉀之化合物，故以植物之灰，加水浸之，則鉀化合物即溶解於水，可分出之。

試驗 66.

取木灰半玻璃杯，加水浸之，然後使之過濾，如圖 43，以紅色試紙一條，浸入濾液內，即變藍色，顯有鹽基類存於其中，即碳酸鉀 (Potassium carbonate K_2CO_3) 也。至其起鹽基性反應之理由，與碳酸鎂同，若將該濾液傾磁皿中蒸乾之，即有白色固體分出，即碳酸鉀也。

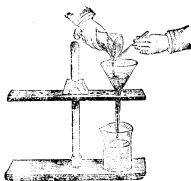
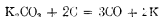


圖 43. 由木灰中取鉀鹽法

取鉀之法，即以碳酸鉀與炭混合，置鐵器中，加大火力熱之，則鉀可分出：



所得之鉀，須貯油中，因其與水易起作用也。近世製鉀之法，則多將氫氧化鉀 (Potassium hydroxide KOH) 熔融，通以電流，使之分出，其法與製鈉同。

249. 鉀之物理性質.

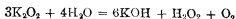
鉀為銀白色而具有光澤之金屬元素,在常溫時,柔軟如蠟,比重為0.859,融解點為62.5°C,沸點為720°C,沸時發青色之氣,其一分子亦由一原子所成,與鈉相同.

250. 鉀之化學性質.

新切斷之面,其色如鏡,若置空氣中,瞬即變為濁色,在空氣中燃之,發生深紫色之燄,在平常溫度時,能令水分解,其放出之熱,足使發生之氫自行燃燒.

251. 鉀之氧化物.

鉀之氧化物,亦有二種,即氧化二鉀 (Potassium oxide K_2O)及二氧化二鉀 (Potassium peroxide K_2O_2)是也.其製法與鈉之氧化物同.氧化二鉀係白色物,能與水化合而成氫氧化鉀.二氧化二鉀係焦黃色物,與水相遇,則成氫氧化鉀,二氧化二氫及氧:



252. 氫氧化鉀 (Potassium hydroxide KOH).

又名苛性鉀 (Caustic potash),其製法與製氫氧化鈉同,惟用碳酸鉀以代碳酸鈉耳.所用之器具,須用銀製或鐵製,取其不起變化也.

試驗 67.

以碳酸鉀之濃溶液，熱之使沸，將石灰漸漸加入，攪之，沸數分鐘後，使所成之碳酸鈣沉澱，其上層之清液，加以稀鹽酸少許，若見其不生氣泡，則變化已完全矣，乃將上澄液傾入銀器或鐵器中，蒸乾大部分之水，冷之，即有固體之物析出，如此所得之氫氧化鉀，常含有不純物，如碳酸鹽，磷酸鹽等，若加酒精以溶解之，則此等不純之物，因不溶解，可濾去之，再將溶液蒸乾，即得純粹之氫氧化鉀。

253. 氫氧化鉀之性質.

此為強鹼基類之一，其固體能吸收空氣中之水及二氧化碳，而潮解為極濃之碳酸鉀溶液，故化學實驗中，常用此物以除去二氧化碳（氫氧化鈉亦能吸收二氧化碳，但此物常妨礙器具）：



他種氣體，如二氧化硫，氯及硫化二氫等，亦能被氫氧化鉀吸收，故又可為除去此種氣體之用，其他性質，與氫氧化鈉同，此物可供製造軟石鹼（Soft soaps）之用。

254. 氯化鉀（Potassium chloride KCl）.

此化合物能直接由氯與鉀化合而成，又以鹽酸中和氫氧化鉀，亦可得之，此物係立方形結晶，融點為 730°C ，在高溫時極易揮發，100 分水在 0°C 時，溶解 27.5 分氯化鉀，在 100°C 時，能溶解其 57 分，其餘性質與氯化鈉相似。

255. 鉀之他種造鹽素化合物。

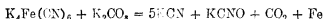
溴化鉀 (KBr) 由溴與氫氧化鉀熱溶液之作用而製得。其結晶形為立方體，用於攝影術及醫藥等。

加碘於氫氧化鉀之濃液中，加熱，即生碘化鉀 (KI) 及碘酸鉀 (KIO₃)。更用炭末還原碘酸鉀，而行再結晶法，則可得純淨之碘化鉀。此物為微不透明之大立方體，其水溶液能溶解多量之碘。

此外更有氟化鉀 (K₂F₂) 及氟化氫鉀 (KHF₂) 二種之鉀鹽。

256. 腈化鉀 (Potassium cyanide KCN)。

製造多量之腈化鉀，常使亞鐵腈化鉀 (Potassium ferrocyanide K₄Fe(CN)₆，又名黃血鹽 (Yellow prussiate of potash)) 與碳酸鉀 (Potash) 一同熔解，即起如下之反應：



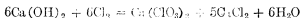
同時發生之腈酸鉀 (Cyanate of potassium KCNO)，被鐵還原，亦變為腈化鉀。此化合物甚易溶解於水，與水煮沸時，徐徐分解生鹵精及蟻酸鉀 (H·COO·K)。又能成複鹽。此物用於電冶金 (Electro-metallurgy)，電鍍，電鍍，攝影術中。此化合物本係結晶體，然因其溶解度甚大，故常失晶形，而為白色固體，性頗毒。

257. 氯酸鉀 (Potassium chlorate $KClO_3$).

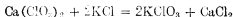
通過綠氣於氫氧化鉀之熱溶液，則氯酸鉀與氯化鉀同時生成：



用上法製造氯酸鉀，則費去多量之氫氧化鉀，太不經濟，現多用氫氧化鈣代之，法以綠氣通入氫氧化鈣（即熟石灰）之溶液中，先得氯酸鈣 (Calcium chlorate $Ca(ClO_3)_2$):



將上之溶液，蒸去大部分之水，乃得氯酸鈣與氯化鈣之濃液，而後加以適量之氯化鉀，即起複分解如下：



所成之氯酸鉀之溶解度僅為氯酸鈣之十分之一，且較其他二種氯化物 ($CaCl_2$, KCl)，不易溶解；故將該溶液蒸發之（不必至乾），使冷，即有氯酸鉀結晶析出，若欲得純粹之氯酸鉀，可用再結晶法得之（即將粗結晶物溶之於水，蒸發之使再結晶）。

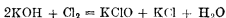
此化合物亦名鹽剝，係白色結晶體，可供製造養氣之用，又因其中所含之氧，極易放出，故又可作火柴及炸藥、發火等原料，亦可為含嗽劑，即市上所謂鹽剝水也。

此外尚有過氯酸鉀 (Potassium perchlorate $KClO_4$) 及次氯酸鉀 (Potassium hypochlorite $KClO$) 等，以氯酸鉀加

熱，至融解時，則生過氯酸鉀及氯化鉀：



過氯酸鉀為無色結晶，微溶於冷水，供製炸藥之用。若以綠氣通入稀而且冷之氫氧化鉀溶液中，則成次氯酸鉀：



試驗 68.

取氯酸鉀少許，與極少量之赤磷混和後，置鐵砧上，以錘擊之，則爆炸極猛。又若以硫黃少許與氯酸鉀混和製之，亦能炸裂。

258. 腈酸鉀 (Potassium cyanate, KCNO) 與一硫腈酸鉀 (Potassium thiocyanate KCNS)。

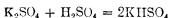
腈酸鉀為白色易溶之鹽類，一硫腈酸鉀則為白色易潮解之鹽類。前者由腈化鉀與易於還原之氧化物(如一氧化鉛)相熔和而攪拌之即得，後者由腈化鉀水溶液和硫或硫化物煮沸而得。

259. 硫酸鉀 (Potassium sulphate K_2SO_4)。

使氯化鉀與硫酸相作用，即成硫酸鉀，係美麗而有光澤之結晶體，能溶解於水，為製造碳酸鉀之用。

260. 酸性硫酸鉀 (Acid potassium sulphate KHSO_4)。

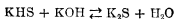
亦稱硫酸氫鉀(Potassium hydrogen sulphate), 乃由硫酸鉀與硫酸起作用而製得:



此係片狀結晶,極易溶解於水,熱至 200° C., 則融解,失去水分,而成一縮二硫酸鉀(Potassium pyrosulphate $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), 後乃變為硫酸鉀及三氧化硫。

231. 鉀之硫化物.

使氫氧化鉀與過量之硫化二氫起作用,即得硫化氫鉀(KHS)之溶液;更加入適量之氫氧化鉀而蒸發之,即得硫化二鉀(K_2S):



此等硫化物之溶液中,可溶多量之硫,將所得之黃色液體蒸發之,即得各種多硫化物(Polysulphides),大概為 K_2S_x 等與 K_2S 之混合物。

262. 硝酸鉀(Potassium nitrate KNO_3).

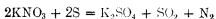
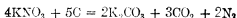
又名硝石(Nitre or saltpetre),天然產生者,皆由於含氮之有機體腐化後,與鉀之化合物變化而成,即昔日人工製造之硝石,亦基此種作用也,近世製法,則將氯化鉀與硝酸鈉(即智利硝石)共熱,使起複分解,即得硝酸鉀:



此種混合溶液，當煮沸時，硝酸鉀之溶解度大於氯化鈉，冷時則相反，故將其溶液蒸發後冷之，則硝酸鉀先行分出。

263. 硝酸鉀之性質。

此係無水之針狀結晶體，極易溶解於水，在 0° C. 時，100 分水，可溶 13.3 分，在 100° C. 時，可溶 247 分，其融解點為 346.3° C.，灼熱之，則放出養氣，而成亞硝酸鉀 (Potassium nitrite KNO_2)，若投入炭屑或硫黃粉少許，立起猛烈燃燒，其變化以方程式表之如下：



此化合物為極良之氧化劑，故熱時以炭或硫投入，即起燃燒；如同時以炭與硫加入，則燃燒更猛：



由上方程式，則變化後所成之二氧化碳及氮，俱係氣體，僅遺少許之硫化二鉀，但未變化時，三者均係固體，其體積甚小，一經變化後，則成氣體，其體積驟然增大；火藥等之爆炸，即由於此（考尋常火藥之爆發，其體積可增至 260 倍，至炸藥可增至 2000 倍以上，故猛烈異常也）。

多量之硝酸鉀供製造火藥(Gun powder)之用。

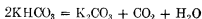
試驗 69.

以硝酸鉀 75%，硫 10%，木炭 15%，分別研細，混和之，取少許置地上，以火點之，即發猛烈之燃燒，僅遺少許黑色物，即硫化二鉀也。

264. 碳酸鉀 Potassium carbonate K_2CO_3 , 又名 Potash).

取植物燒後之灰，以水攪和，濾去渣滓，將濾液蒸乾，即有白色固體之碳酸鉀析出。近亦用路布蘭法，與製造碳酸鈉之法同。其他在甜菜糖漿(Molasses of the beet-sugar)製造廠中，亦有此種化合物產出，但其中多含有糖漿。

碳酸鉀係白色粉末，極易溶解於水，成極強鹼基性之溶液，其融解點為 $890^{\circ}C$ 。可作軟石鹼及硬玻璃等之用。此外尚有碳酸氫鉀(Potassium bicarbonate $KHCO_3$)一種，加大熱，則分解為碳酸鉀，二氧化碳及水：



鉀之鹽類，除上述各種外，尚有硅酸鉀 (Potassium silicate)，碘酸鉀，溴酸鉀等數種。

銨 (Ammonium NH_4)

265. 銨

銨精之製法及性質，已於第十三章中述之矣。此種

氣體，能與酸類直接化合而成鹽，其中所含之銨根(NH_4)，與此族中之元素甚相似，然此族之鈉，鉀等，不與他元素化合亦能獨存，而銨根則非與他物化合不能單獨存在，此其不同之點也，又此族化合物之溶液，如氫氧化鈉，氫氧化鉀等，善能導電，而如鹵精水，雖亦含有 NH_4 離子及 OH 離子，然不善導電，此又其不同之點也，至其所以不善導電之故，則因鹵精之水溶液中，含有四種物質：(1)游離鹵精(NH_3)，(2)水化鹵精($\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，(3)氫氧化銨(NH_4OH)，(4)銨離子(NH_4)及氫氧離子(OH)，其氫氧化銨，極易分解為鹵精及水，故其溶液顯出弱鹽基性而不善導電，其他之化學性質，與鈉，鉀等極相似。

266. 氯化銨 (Ammonium chloride NH_4Cl).

此化合物俗稱鹵砂 (Sal ammoniac)，可由鹵精直接與氯化氫化合而成，或以鹵精氣被鹽酸吸入後，將該溶液蒸乾，則所成之氯化銨，即起昇華作用 (Sublimation)，直接變為氣體，遇冷，則凝結為白色固體，由此所得之氯化銨，甚為純潔，易溶解於水，有鹹味。

凡物體遇熱，不先融為液體，而直接變為氣體者，謂之昇華，氯化銨即具有此種性質，可試之如下：

試驗 70.

取氯化銨少許，置試驗管中熱之，則見其直接變為白色氣體，遇管之上部冷處，復凝為白色固體，其組成不變。

氯化銨露置空氣中熱之，則逐漸揮發，變為鹵精氣及氯化氫（然其半仍為氯化銨），鹵精比氯化氫輕，故散布亦速，茲以實驗證明之：

試驗 71.

取硬玻璃管一支，一端封閉，以少量之氯化銨置於其中，近該化合物處，放藍色試紙一片，然後以石棉(Asbestos wool)一塊塞之，外口放紅色試紙一片；以酒精燈在氯化銨下熱之，不久，則見紅色試紙先變藍，而後藍色試紙變紅。

化學家曾證明乾燥之鹵精與氯化氫不能化合，必其中含有細微之水，始起化合作用，又極乾燥之氯化銨，亦不能分解。

氯化銨可製乾電池，及顏料，醫藥等之用，又化學實驗室中常用之。

267. 硝酸銨 (Ammonium nitrate NH_4NO_3).

以硝酸與鹵精水中和後，將其溶液蒸乾之，則硝酸銨即結晶而出。此化合物受熱，則分解為水及一氧化二氮（已見第十三章），製安全炸藥，多用此物。

268. 碳酸銨 (Ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

以含氮之有機物，如頭髮，指甲及皮等，乾蒸之，可得

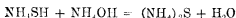
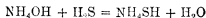
此化合物，但現時皆以碳酸鈣與氯化銨或硫酸銨 (Ammonium sulphate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 混合，乾蒸之，而得碳酸銨銨 (Ammonium bicarbonate NH_4HCO_3) 及鹵基碳酸銨 ($\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$) 之混合物，從其成分上觀之，則可謂之三鹵精二炭酐一水物 $(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也，於此濃溶液中，通以鹵精時，則可得其中性之鹽，即結晶體之碳酸銨也。

269. 硫酸銨 (Ammonium sulphate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

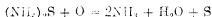
硫酸銨與氯化銨甚相類似，以其價較廉，常用作後者之代用品，又多量用作肥料。

270. 硫化銨 (Ammonium sulphide $(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

此化合物在分析化學中常用之，以硫化二氫通入氫氧化銨濃溶液中，即得氫硫化銨 (Ammonium hydro-sulphide NH_4SH)，若再加一分子之鹵精液，即成硫化銨：



硫化銨係無色液體，然不久即變為黃色，蓋為空氣中之氧所氧化，而將硫分出；此分出之硫，復與氫硫化銨化合，而成多硫化銨 [Ammonium polysulphides, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$] 之黃色化合物也，其變化以方程式表之如下：



銻之緊要鹽類，既已如上述，此外尚有一硫磺酸銻 (Ammonium thiocyanate NH_4CNS) 及燐酸銻 (Ammonium phosphate $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) 等。

由以上各種銻之鹽類觀之，則知銻與鈉、鉀等化學性質極相類似，其原子價亦為一，可視為一種金屬，故名之曰銻也。

附此族之稀元素

271. 銹。

銹在天然間，散布甚廣，但其量極少，其礦物如紅雲母石 (Lepidolite) 者，其中約含有 6% 氧化銹，其他如植物及乳血等之灰中，亦含有少量之銹。

銹之製法：先將礦石擊碎，與氯化銹及碳酸鈣共熱之，使之熔融，而後以水洗之，濾過，於濾液中加以鹽酸，蒸乾之，則成氯化銹 (Lithium chloride)，再用戊醇 (Amyl alcohol) 以溶出之，而金屬銹，可熔融氯化銹，藉電力以游離之。

銹之性質：與鉀及鈉甚相似，亦能令水分解，惟當時放出之氫，雖在沸水中，亦不能自燃，銹在空氣中熱之，則成氧化二銹 (Li_2O)，又能直接與氫及氮化合，而成氫化銹 (LiH) 及氮化三銹 (Li_3N)，其所成之碳酸銹 (此化合物可用氯化銹與碳酸銹作用而成) 及燐酸銹等，則與同族中其他之碳酸鹽及燐酸鹽不同，以其不易溶解也。

銹之鹽類，在醫術上，可作治療尿酸病之用。

272. 銹 銹。

此二元素，均發見於礦水 (Mineral water) 中，化學家曾用鉀

順之礦水蒸乾之，加碳酸鈣，以除去鹼土族 (Alkaline earths) 元素及氧化鋰 (Lithia) 等；而後將該溶液在分光鏡中察之，則見鉀、鈉等之景外，另有深藍色之景線二條，接近錫景線，後知即係此二元素也。

此二元素，亦可從紅雲母石礦中製出之，因其常伴生於此等礦石中也。其量雖極少，然分布極廣，故製造此二元素時，常與他元素一同製出，而後利用其溶解度，一一分離之也。

當製造鹼族元素，先將此種礦石擊碎，與碳酸鈣一同熱之，則變為各種碳酸鹽。除碳酸鉀、碳酸鈣及碳酸鈉外，尚有碳酸鈉，乃以鉍氯酸 (Hydrochloroplatinic acid) 使各變為鹼族之鉍氯化物 (Chloroplatinates of alkalis)；先將鈉之化合物，以酒精洗去之；而鉀、鈣及鈉各各所成之明礬，對於水之溶解度各異，故可利用此點以分開之。且鈣與鈉之錫氯酸鹽 (Chlorostannates) 較鉀之錫氯酸鹽難溶，故亦可與鉀分開，而鈣與鈉若以三氯化錫 (Antimony trichloride) 處理之，則鈣鹽如 $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{SbCl}_3$ 者，即沉澱而出；鈉鹽如 $2\text{RbCl} \cdot \text{SbCl}_3$ 者，則溶於水中，可分出之。

至此二元素，鈉可用其碳酸鹽與炭屑拌勻熱之，則鈉即還原；而鈣則用其氮氧化物與錫熱之而得；或用精化銀與鈣之化合物混合，加熱熔之，而後以電力分解之。

此二元素之性質，與鉀極相似，除分光鏡外，幾不能以平常之方法分別之。

習題。

1. 此族各元素，何以稱為鹼族？試比較此族各元素之通性及其異點。

2. 製鈉最便利之法，係用何種方法？並略述其經過之手續。又鈉之主要性質若何？

3. 試述氫氧化鈉之最新製造法。

4. 欲得純潔之食鹽，應用何種方法以精製之？普通食鹽之中含有何種雜質？又此種食鹽受熱，則生爆裂聲，何故？

5. 鈉之主要鹽類，約有幾種？一磅碳酸鈉，技術上有何功用？

6. 問用何法，可使氯化鉀變為氫氧化鉀或氯酸鉀？又氫

酸鉀加熱，生何種變化？

7. 製造火藥之原料有幾，硝酸鈉亦可作製造火藥之原料否？火藥爆發時，能生極大之力，其故何在？

8. 銦為氫之化合物，何以亦列於此族元素中？鉍之鹵精不能與氫化氫起作用，其理由何在？

9. 略述此族各元素之分析法，設在一種極複雜之礦石中，如紅雲母石等，問何以能發見其中之含有各種元素？

第二十二章

景析術

273. 景 (Spectrum).

以平常氣體燃燒所發之光,使之通過三稜鏡,即分爲各種有色之景,由紅而黃,而綠,而藍,及紫,連續不斷;此種現象,謂之連續景 (Continuous spectrum). 火焰之發光,因有固體顆粒之碳存於其中,已經證實,固體受熱燃燒而發白光者,其所成之景,均係連續景;茲以燭光或日光

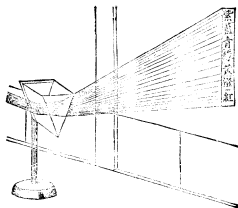


圖 41. 連續景

由壁縫射入，通過三稜鏡後，其光即屈折而分散，照於屏上顯出紅、橙、黃、綠、青、藍、紫各色，連續不斷，其屈折率最小者為紅色，而最大者為紫色，如圖44所示。

不同之物質，其所發之光之景亦不同；若為同樣之物質，則其燃燒時所發之光之景，顏色長度，絲毫無異。化學中藉此種特性，用以區別鑑定各種不同之物質，且藉此以發見他種物質。

有幾種物質，如鈉與鉀等，若在火焰中燃之，鈉之火焰為黃色，而鉀則發紫色之焰；故鈉與鉀之化合物，其性質甚似，而不易辨別者，即可藉鈉、鉀之焰色反應以鑑別之也。

試驗72.

取潔淨之白金線一條（已彎曲於玻璃棒之一端），置一無色之木生燈焰中燒之，則見該火焰並不發生何種顏色；於是將白金線蘸取鉀之化合物（如氯化鉀）少許，再置焰中燒之，即生美麗紫色之焰；然後將白金線洗淨（先置燈焰中燒紅，連入酸中洗之，如是反覆數次，見其不生顏色之火焰即可），蘸取鈉之化合物少許試之，則見其發極黃之火焰。

如一化合物中，含有鈉、鉀二元素時，則鉀之紫色燄被鈉之黃色焰所掩蔽，不可得見，然隔以藍色之玻璃片觀之，則紫色之焰，仍能辨認。可用白金線，蘸取二化合物，置焰中試之。又鈉同族中之銣，在燈中燒之則發深紅色火焰，如有銣之化合物，同時可取而試之。

274. 分光鏡 (Spectroscope).

鈉與鉀等所發之火焰,能以目力辨別者,誠為特別;其他各元素,燃燒所發之景,各各不同,然不能以目力辨認其焰色.化學家乃製一種特別之器具,謂之**分光鏡**,用以試驗各元素特有之景線,不差毫釐;即以鈉,鉀等化合物,置本生燈焰中燒之,使光線通過分光鏡時,則見僅有數條狹小之光線,顯出在一定之地位,其他各部皆黑暗無光,此種光線條,謂之景線 (Line spectrum),各元素均有其特有景線,故以數元素之混合焰,精細試之,各可辨認.

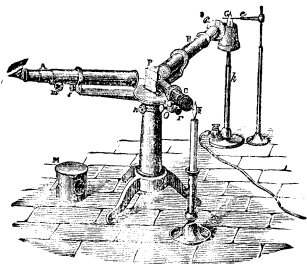


圖 45. 分光鏡

分光鏡之構造，如圖 45，其緊要各部分，為圓筒 B，一端有小裂縫，將欲試驗之火焰，置於其前，使射入圓筒中，照於三稜鏡 P 上，其屈折光乃入於視筒 A，以目在他端視之，對準視線，C 係一小圓筒，中置有度數線，試驗時，以小燭火置於其小孔前面，使光線全射入視筒中，可測量景之長短。故此小圓筒之準軸線，須傾向三稜鏡之一面，如圖 46 所示者，以此法測得各元素所發生之景線，各有一定之位置，無論其為一條或數條，然從未有二條景線，在同一地位上者，量此種景線長短之標準，則以百萬分

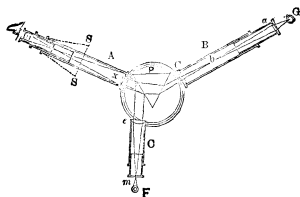


圖 46. 分光鏡之構造

之一耗為單位，即 $\frac{1 \text{ 呎}}{100000.00}$ 。下表為各元素景線之長度，乃由小圓筒 C 中度數線所得之景線長度，以標準度數換算而得者也。

(單位)

紅	鉀景	R1δ = 795.0
	銻景	Rbγ = 781.1
	鉀復景	Kα = $\begin{cases} 766.9 \\ 766.5 \end{cases}$
	鋰景	Liα = 670.8
	錳景	Cdγ = 643.9
橙	鋰景	Liβ = 610.3
黃	鈉景(複景之中)	Na = 589.3
綠	鈣景	Caβ = 554.4
	銻景	Tl = 535.0
	錳景	Cdα = 508.6
藍	錳景	Cdβ = 480.0
	錳景	Cdγ = 467.8
	銻景	Srδ = 461.7
	銻景	Caβ = 459.3
	銻景	Csa = 455.3
紫藍	銻景	Inα = 451.1
紫	銻景	Riβ = 421.5
	銻景	Rba = 420.2
	銻景	Inβ = 410.1
	鉀景	Kβ = 404.4
	氫景 (Fraunhofer L, C)	= 396.8

275. 日光之景。

藉分光鏡之力能測出天體 (Heavenly bodies) 間, 究有何種元素存在, 當日光通過三稜鏡時, 其發生之景線所佔之地位, 與地面上某幾種元素同, 故日光之組成若何? 學者可得研究也。日光之景中, 含有多數黑線, 謂之夫牢因和斐線 (Fraunhofer lines, 即發見者之名), 以此

種線與地面上物質之景相比較，則知日光周圍之大氣 (The sun's atmosphere)，實含有鐵，鈉，鎂，鈣，鉻，鎳，鋇，銅，鋅及氫等元素，又鐵之景線，有 450 條，皆與日光之景中之黑線相合，此外日光之景中尚有無數之線，為在地面上物質之景中所未曾發見者也。

習題

1. 何謂景 (Spectrum)? 以三稜鏡一枚置日光中，問其所分之景之現象如何?
2. 日光中既有許多不同顏色之景，何以平常視之，只見有光，不見有色?

第二十三章

銅 族

(即週期表第一類乙族元素)

276. 銅族 (The copper family) 元素.

此族共有三元素，即銅 (Copper)，銀 (Silver)，金 (Gold) 是也，其發現當在有史以前，爲人類最初使用之金屬元素也。

此族各元素，與鹼族各元素歸於一類，但其性質未必相似，又此族各元素，間於不易融解之鎳，鈮，鉑 (第八類) 與易融解之鋅，鎘，錐 (第二類乙族) 之間，故其融解點亦居於二者之中。

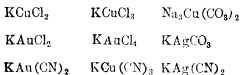
此族各元素之化學活動性，比鹼族各元素弱，故在天然間，能以遊離狀態存在；如自然銅，自然銀，自然金等是也。至其與氧或與造鹽元素族各元素化合時，在銅與金，能成二種化合物；如一氯化銅 (Cuprous chloride CuCl 或 Cu_2Cl_2)，一氯化金 (Aurous chloride AuCl)，及二氯化銅 (Cupric chloride CuCl_2)，三氯化金 (Auric chloride AuCl_3)，

等是也，在銀則只能成一種化合物，如氯化銀 (AgCl) 是。

銅與金之第一種氯化物及氯化銀均係白色固體，不溶解於水，與氯化鈉等不同。鹼族中之碳酸鋰與氫氧化鋰，其溶解度比碳酸鈉與氫氧化鈉稍小；而此族中之碳酸銅及氫氧化銅全不溶解；而碳酸銀及氫氧化銀，亦略能溶解於水也。

硫酸鈉含有十分子結晶水 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，而硫酸銅只含五分子結晶水 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，至於硫酸銀則係無水之結晶體矣。至氧化物在鹼族中之氧化鋰，氧化鈉等，不受高溫度之影響；而此族中之一氧化銅 (CuO) 受熱，則變為氧化二銅 (Cu_2O)，至於氧化銀及氧化金，即在比較的低溫度中，亦能分解也。

此族之氧化物，係弱鹽基性，其鹽基性，因原子量增加而反微。即在高溫度時，此族各元素，亦不能令水分解。此族之鹽，能與鹼族之鹽，共成錯鹽或複鹽，其式如下：



由上所述，則知此類甲乙二族各元素，其性質相似之處，比較其他各類中元素之性質相似之處，甚為微渺，此亦週期表缺點之一也。

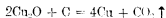
銅 (Copper Cu)

277. 銅之所在.

全世界銅之產額,以美國為最約佔全數百分之七十三,主要之銅礦,為自然銅礦 (Native copper), 赤銅礦 (Cuprite Cu_2O), 輝銅礦 (Chalcocite Cu_2S), 黃銅礦 (Chalcopyrite CuFeS_2), 藍銅礦 (Azurite $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 及孔雀石 (Malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等.

278. 銅之提取法.

從不含硫之銅礦中取銅,其法甚簡便;即先將礦石鎚碎,與焦炭混雜,同置大爐中熔之,則銅即還原而出,例如:



至於含硫之銅礦,如黃銅礦,須先將礦石鎚碎,在反射爐中熱之,使一部分之硫化銅,變為氧化銅;然後加硅化物之熔劑 (Siliceous fluxes) 與焦炭以熔之,則鐵之一部分變為硅酸鐵,其他一部分與硫化銅相合成銅曇金 (Copper matte), 更將熔融銅曇金於爐中強熱之,且通以空氣,則硫與鐵先被氧化,而成熔滓 (Slag), 待銅少被氧化時,乃將銅取出,更加熱於反射爐中,而以炭還原之,則得粗銅.



如此所得之銅係不純物，須再經精煉 (Refining)，而後可用。近世煉銅之法，俱藉電流之力；即以粗銅為陽極，純銅為陰極而電解含有少量硫酸之硫酸銅溶液，則粗銅中之純銅，不絕溶解而析出於陰極，其金銀等夾雜物，乃沉積於槽底，鋅與鐵等之不純物則仍溶於液中。

279. 銅之物理性質。

銅係一種紅棕色之金屬，質頗硬，然富於展性，延性及彎曲性，故可抽為細絲及鑄為薄片，善能導熱及電，比重為 8.94，融解點為 1083°C ，沸點為 2310°C 。

280. 銅之化學性質。

銅在乾燥之空氣中，不易起變化，然在濕空氣中，則表面生一層極薄之綠色物，蓋與空氣中之水氣及二氧化碳氣化合，而成鹽基性碳酸銅 [Copper basic carbonate $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$] 也，然生此一層銅綠後，則銅之內層，即不再起變化，故古代銅器，常發青色，而歷久不壞也。在空氣中熱之，則成一氧化銅 (CuO)。銅極易溶解於硝酸，然稀鹽酸則不能溶解之，至於冷硫酸，與銅全無作用，若加大熱，則生硫酸銅之溶液，而放出二氧化硫。銅鹽溶液中，若加以鐵、鎂等，則銅即沉澱而出。

281. 銅之用途.

銅齊 (Alloy, 亦稱合金) 可作各種器具之用, 其種類甚多: (1) 黃銅 (Brass), 係一分鋅與二分銅合成, 其性質比純銅硬; (2) 德銀 (German silver), 其成分為銅 50%, 鎳 25%, 鋅 25%, 其抵抗電熱甚強; (3) 青銅 (Bronze), 其成分一視用途之目的如何而異, 大約銅 65—84%, 鋅 11—21.5%, 錫 2.5—4%; (4) 砲銅 (Gun metal), 含錫 10%; (5) 鐘銅 (Bell metal), 含錫 20—24%. 齊之性質, 與化合物不同, 因其無一定之成分也, 然亦非混合物, 蓋以各種不同之金屬, 一同融解後, 則成一種均一體 (Homogeneous), 正與溶液相似, 不過溶液係液體, 此係固體耳, 合金比純粹之銅硬, 故理化儀器及他種裝飾器具, 用之極多, 即吾國通常之銅幣, 亦係一種銅齊也, 大約銅佔 94%, 鋅佔 6%. 至於純銅之用途最多者, 為電鑄 (Electrotyping) 及製電線之用.

282. 銅之化合物 (Compounds of copper).

銅之鹽類有二種, 均從氧化二銅及一氧化銅中變化而出, 前者為亞銅化合物 (Cuprous compounds), 後者為銅化合物 (Cupric compounds).

283. 氧化二銅 (Cuprous oxide Cu_2O).

將銅粉加熱使氧化即得此物, 又可從二價銅化合

物，在鹽基性之溶液中，以葡萄糖(Grape sugar)或亞砷酸(Arsenious acid)等還原之而得。此係紅黃色之結晶粉，在平常溫度時，置空氣中，不起變化。

此化合物溶解於砷精液中，其溶液不久即變為藍色，蓋已被空氣中養氣所氧化而變為二氫氧化銅也。

以硫酸加入此化合物中，則變為硫酸銅及銅與水，其變化以方程式表之如下：



284. 一氯化銅(Cuprous chloride Cu_2Cl_2).

一氯化銅亦稱二氯化二銅，於二氯化銅之溶液中，置入銅片沸之，則成此化合物；或以二氧化硫之氣體，通入氯化鈉及硫酸銅之混合液中，久之，將該溶液傾入水內，亦可得此化合物。此為白色結晶體，宜存於水中，否則即吸收養氣而變為青色之氫氧基氯化銅($\text{Cu}_2\text{Cl}\cdot\text{OH}$)矣。

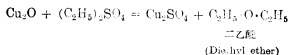
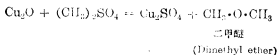
此化合物之融解點為 430°C ，熱至 1000°C 時，則蒸發，不能溶解於水；然濃鹽酸及砷精液，則均能溶解之，其溶液初為無色，瞬即吸收養氣，而變為藍色，有吸收一氧化碳之力，而成不安定無色結晶形之化合物($\text{Cu}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，故氣體分析中用之。

此外尚有一溴化銅(Cuprous bromide Cu_2Br_2)，一碘

化銅 (Cuprous iodide Cu_2I_2) 等,均不溶於水,又一硝化銅 (Cuprous cyanide $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$),以硝化鉀與硫酸銅製之,此物能溶解於多量之硝化鉀溶液中,以成錯鹽,如 $\text{KCu}(\text{CN})_2$.

285. 硫酸亞銅 (Cuprous sulphate Cu_2SO_4).

此化合物以硫酸甲烷或乙烷 (Methyl or ethyl sulphate $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$) 作用於氧化二銅而得,然須不含水,而溫度在 100°C .



286. 硫化二銅 (Cuprous sulphide Cu_2S).

此物產於天然界中,為灰色而似金屬狀之斜方形結晶,此為二元素直接化合而成之硫化物,又將一硫化銅 (CuS 見後) 加熱,即發出硫蒸氣而餘此物.

287. 一氧化銅 (Cupric oxide CuO).

以銅在空氣中灼熱之,則得此化合物;或以硝酸銅,二氫氧化銅,碳酸銅等,加高溫度熱之,亦可,以紅色之氧化二銅,在空氣中熱之,即變為黑色之一氧化銅,可從其

顏色而區別之：



試驗 73.

取硬玻璃管一支，中置紅色之氧化二銅少許，加大熱，則見管中之紅色物，漸漸變為黑色。

一氧化銅係黑色粉末，能吸收多量之蒸氣，在高溫度時，遇還原劑，則放出氧氣。在有機分析化學中常用之。

288. 二氫氧化銅 [Cupric hydroxide $\text{Cu}(\text{OH})_2$].

於銅化合物之溶液中，若加以苛性鉀或苛性鈉，則成藍色之沉澱，即二氫氧化銅也。例如：



加熱，則該沉澱即變為黑色，蓋失去水分而成一氧化銅也：



試驗 74.

以硫酸銅溶液少許，置於試驗管中，加多量之氫氣化鉀溶液，即見有藍色沉澱發生；乃將試驗管置酒精燈焰中熱之，則該沉澱即變為黑色。

289. 二氯化銅 (Cupric chloride $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

以一氧化銅或碳酸銅溶解於鹽酸中，即得此化合物。係藍色結晶之水化物，其無水物則係黃色。



此化合物易溶於水，其濃溶液為綠色，稀溶液為藍色。其濃溶液與氯化鉀相混，則成複鹽($2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

290. 硫酸銅(Copper sulphate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

又名膽礬(Blue vitriol)，係銅鹽中最緊要者，其大部分之來源，為金或銀之精煉廠中之副產物；或以銅溶解於硫酸中，亦可得此化合物，其結晶體係藍色，若熱至 200°C .時，則失去結晶水，而成白色粉末；然能吸收水分，復變為藍色。100分水，在 20°C .時，能溶解42.31分硫酸銅。此化合物之用途頗廣，如電鍍(Electroplating)液等多用之。

291. 一硫化銅(Copper sulphide CuS)。

以硫化二氫通入銅鹽溶液中，則生黑色沉澱，即一硫化銅也；在濕空氣中，漸變為硫酸銅。又銅之化合物，遇硫之化合物如硫化銦等，亦能成黑色之一硫化銅：



試驗 75.

取硫酸銅溶液少許，置試驗管中，而後加入硫化銦，即生黑色沉澱。分析化學中，常用此法，以分出混合液中之銅也。

以一硫化銅在輕氣氣流中熱之，則成硫化二銅及

硫化二氫。

292. 其他銅鹽。

此外尚有硝酸銅(Copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)係深藍色結晶,由一氧化銅或銅與硝酸作用而得。銅之碳酸鹽,其中性鹽現尚未製出,所已製出者為鹽基性鹽。醋酸銅(Cupric acetate $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)為綠色結晶,又有一種亞砷酸氫銅(Copper hydrogen arsenite CuHAsO_3),即社勒綠(Scheele's green)也。又社溫福爾斯綠(Schweinfurth green)或巴黎綠(Paris green),乃一縮亞砷酸銅與醋酸銅之複鹽。然此等顏料均甚毒,故在染布及紙上禁用之。又以精化鉀與一種二價銅鹽化合,則生二精化銅[Cupric cyanide $\text{Cu}(\text{CN})_2$]之沉澱,但此物不安定,常放出精而餘一精化銅。

銀 (Silver Ag)

293. 銀之所在。

自然銀 (Native silver) 塊,常有發現重至一百斤者;然多量之銀,皆由銀礦中提煉出,主要之銀礦,為硫銀礦 (Argentite Ag_2S),硫銅銀礦 (Stromeyerite $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$),硫銻銀礦 (Pyrargyrite $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$),脆銀礦 (Stephanite $\text{Ag}_5\text{S}_4\text{Sb}$) 等;其他則如角銀礦 (Corymbite or horn silver AgCl) 及方鉛礦 (Galenite);海水中亦含少量之銀;而方鉛礦中之銀,

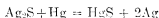
有時亦可提取者，世界產銀最富之國為墨西哥(Mexico)，幾佔全額三分之一有餘。

294. 銀之提取法。

工業中取銀之法甚多，茲略述數種如下：

(1) 混錄法 (Amalgamation process).

此法先將銀礦如硫銀礦等擊碎，而後加入水銀，攪勻之，則銀即被水銀驅出：



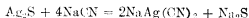
所成之錄齊 (Amalgam) 有二：一為固體，一為液體，俟完全沉降後，即可分出，固體之錄齊中，含銀甚多，將水銀蒸去，即得液體之錄齊，多屬水銀，即可復用。

又法，以銀礦先與食鹽一同熱之，使變為氯化銀（或原係角銀礦），再加鐵熱之，則銀即游離而出；如此游離出之銀，仍用混錄法以提取之。



(2) 靖化法 (Cyanide process).

將銀礦擊碎置於靖化鈉 (Sodium cyanide NaCN) 之稀溶液中，久之，則生銀靖化鈉之錯鹽：



所成之銀靖化鈉溶液，可用電解法以游離銀，或於

此溶液中，加入鋅粒，則銀即沉澱而出。

(3) 派克法 (Parke's process).

此法用以提取鉛中之銀，若鉛礦中含有銀質，則煉成之鉛，銀亦混於其中。欲取出之，先將鉛加熱熔之，然後加鋅，則銀與鋅成合金，質輕而浮於上部，少加冷，即結晶分出，取出，置爐中熱之，使附着之鉛融去，然後置黏土坩中將鋅蒸出，其餘存之鉛，可用灰吹法 (Cupellation) 除去之。即將融解之金屬強熱於空氣流中，鉛即被氧化而銀可得。

295. 銀之精煉法 (Refining).

以上法所取之銀，並不十分純粹，其中常含有少許他種物質；如欲得純粹之銀，須再經精煉方可；其方法甚多，茲述二種如下：

(1) 硝酸法 (Nitric acid method).

先將欲煉之銀，溶解於硝酸中，更加入鹽酸，使成氯化銀之沉澱。然後以氫氧化鉀之稀溶液與乳糖 (Milk sugar) 煮之，令其還原，後復置石灰坩中，以氫氧焰熱之，則純粹之銀可得。

(2) 電解法 (Electrolytic method).

近世煉製純銀，多用此法，以易起電解之銀鹽溶液。

如銀精化鉀等，為電解質。然後以生銀連於電池之陽極，其陰極另接一銅片。電流通過後，則陽極之銀，逐漸溶解，其所含雜質，遺於溶液中，而純銀即附於陰極上。俟附集稍多時，可取出洗淨，而後熔之，即得純粹之銀。此法可試之如下：

試驗 76.

作此試驗時，可分為二步：(1)預備銀精化鉀之溶液；於硝酸銀溶液中，漸漸加入精化鉀之濃溶液，即生精化銀之白色沉澱，但此沉澱，能溶解於多量之精化鉀溶液中，而成銀精化鉀，故俟所生之沉澱，復行溶解後，即可應用。(2)如圖 47，將銀精化鉀溶液，置電解槽中，然後以生銀一片(或吾國通用之銀角亦可)，懸於電池之陽極線端，另以一銅片，接於電池之陰極

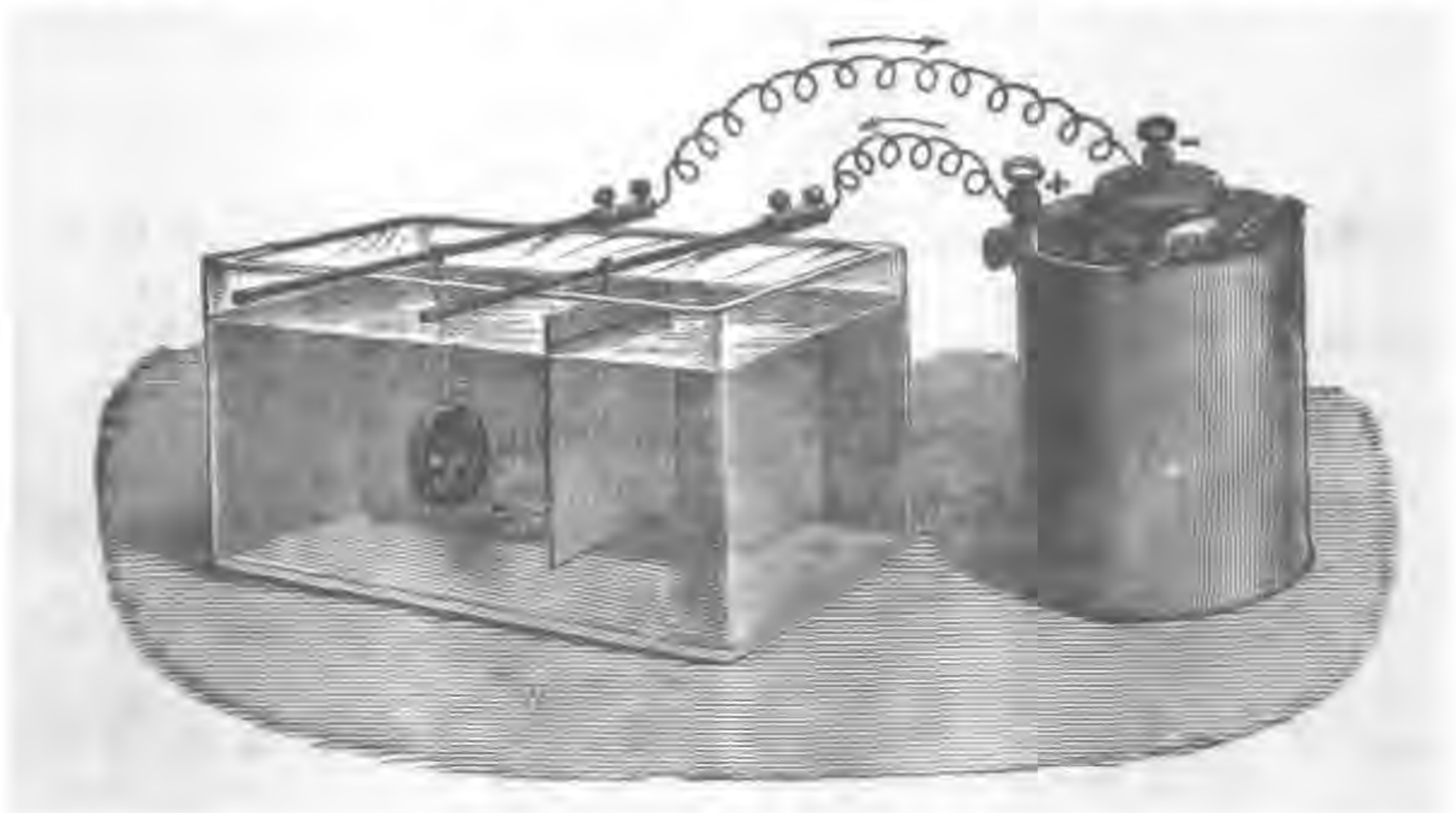


圖 47. 銀之電解精煉法

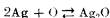
線端，均浸入溶液中，電流通過後，則銅片上附有白色純銀，久之，則所附之銀甚厚。故此法，亦可作鍍銀之用。

296. 銀之物理性質.

銀之結晶體，爲八面形，色白而具有光澤，善能導電及熱，富於展性及延性，故可鑄成極薄之片，抽成極細之絲，其比重爲 10.5，融解點爲 960°C ，沸點爲 1955°C ，沸時發生藍色蒸氣，已熔之銀，能吸收氧氣，然冷時則復放出。

297. 銀之化學性質.

此爲貴金屬之一，即在高溫度時，亦不與氧直接化合，然加以大壓力，亦能與氧化合：



在平常溫度時，極易溶解於硝酸；然在硫酸中，須將溫度加高，始能溶解；至與鹽酸之作用極微，銀與硫化物相遇，即變黑色，蓋成硫化銀也。

298. 銀之用途.

純粹之銀，其質甚軟，故製造銀之器具及貨幣等，須用合金，即加銅少許也，首飾之銀，約含銅 25%，至美國及歐洲大陸各國之銀幣，爲銀 90% 及銅 10% 之合金，英之先零，含銀 92.5%。

299. 氧化二銀及氫氧化銀 (Silver oxide and silver

hydroxide).

以氫氧化鈉水溶液或重土水 (Baryta-water, 氫氧化鋇之水溶液) 加入銀鹽溶液中, 即生黝赤色之氧化二銀 (Ag_2O) 沉澱, 但此物微溶於水, 變為氫氧化銀 (AgOH). 加熱至 100°C . 左右, 則氫氧化銀失去水分, 而成氧化二銀; 再熱至 250°C . 時, 則氧化二銀復分解為銀及氧.

300. 銀之造鹽元素化合物.

於銀鹽溶液中, 加入鹽酸, 即生白色沉澱之氯化銀 (Silver chloride AgCl). 不溶解於水, 然能溶解於碯精液, 晴化鉀, 一硫酸酸鈉等溶液中, 將所成之溶液, 置暗室中, 任其自行蒸發, 則有極細八面形結晶之氯化銀析出.

此外又有溴化銀 (Silver bromide AgBr), 係淺黃色物; 碘化銀 (Silver iodide AgI), 係黃色物; 及氟化銀 (Silver fluoride Ag_2F_2) 等; 皆可以氯化鈉, 碘化鈉等, 加入硝酸銀溶液中而得.

試驗 77.

取玻璃管三支, 各盛硝酸銀溶液少許, 而後分別加以氯化鈉, 溴化鈉, 碘化鈉等溶液, 則各生白色, 淺黃色, 黃色之沉澱, 即氯化銀, 溴化銀, 碘化銀也.

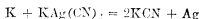
氯化銀易溶解於過量之氫氧化銨中, 生錯根陽離子 $\text{Ag}(\text{HN})_2^+$, 謂之二碯銀離子 (Ammonio-argentic ion).

溴化銀亦能生同樣之離子，惟較難溶解。

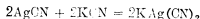
301. 銀腈化鉀 (Potassium argenticyanide $KAg(CN)_2$).

以腈化鉀溶液加入銀鹽溶液中即得，此錯鹽易溶解於水，常作銀之電鍍液，如試驗76所用者。

當電流通過時，則鉀離子先分出，而向陰極移動；銀腈離子 ($Ag(CN)_2^-$) 向陽極移動，然鉀與其近旁之銀腈化鉀中之銀易位，而成腈化鉀，使銀分出，即附於陰極上，其變化以方程式表之如下：



又銀腈離子走向陽極，作用於連陽極之銀片，復取一原子銀，而成腈化銀 ($AgCN$)；此腈化銀復與腈化鉀化合而生初之銀腈化鉀：



如此作用，循環不息，則陽極之銀，即能完全鍍於陰極上矣。

302. 攝影術 (Photography).

銀鹽感受日光或別種紫色光線時，即生特異變化，而氯化銀，溴化銀及碘化銀三者，尤為顯著，此種鹽類，被光分解，而令氯，溴，碘等放出，如氯化銀感光始則變為紫

色，終變為黑色；此黑色物，若加以氯水，則復變為白色，攝影術即藉此種作用而成，茲略述其原理如下：

以玻璃片之一面，塗以有感光性之藥膜如氯化銀等，將此片裝入照相器 (Camera) 中，使呈受光之影像 (Light-image)，即起化學變化，蓋氯化物起變化而成亞氯化物及氯；所生之氯，為膜片之膠質所吸收，不再使此亞鹽，復變為氯化銀，然此時片上尚無影像，須浸入一種具有還原性之溶液中洗之，則片上光暗各部，以次現出，或淺或深，各部不同，因游離之銀，有多有少也，此謂之顯影 (Developed)。其未受變化之氯化銀，洗時不受影響，然一見光，即全變黑，故必以一硫硫酸鈉之溶液洗之，使溶去未受變化之銀鹽，其影像始定，此謂之定影 (Fixing)。

如此所得之影像，謂之反影 (Negative)，另以一種塗有感光性藥膜之紙，置此影片之下，在日光或電光中曬之，則正像即感受於紙上，然此紙曬過後，仍須在暗室中，依前法顯影及定影，乃得像片。

303. 硝酸銀 (Silver nitrate AgNO_3)。

以銀溶解於硝酸中，即得此物，係美麗之結晶體，極易溶解於水，融解點為 218°C 。此物對於有機體之纖維及肌肉，起腐蝕作用，故皮膚與之接觸即變為黑色，可作

藥劑及製造墨水之用。

試驗 78.

以銀角一枚，溶解硝酸中，其溶液以水稀釋之，乃加鹽酸，使成白色之氯化銀沉澱，傾去上部清液，再加水洗之，反覆數次，使其中所含之銅及鹽酸去淨後，乃將該沉澱與氫氧化鉀及葡萄糖，或與鋅及稀硫酸之溶液熱之，使銀還原，如此所得之銀，係炭色粉末，極為純粹，故化學室中，欲取純銀，可用此法。

以所得之銀洗淨後，加純粹硝酸以溶解之，蒸乾後，乃加以水，則得結晶體之硝酸銀，又銀之化合物，與鋅或與碳酸鈉一同加熱，則銀分出，由此亦可製純粹之硝酸銀。

試驗 79.

以固體之氯化銀與鋅同置坩堝(Crucible)中，加大熱，則銀即分出，或以氯化銀與碳酸鈉一同置坩堝中，加大熱，則銀亦分出，如珠狀，沉於坩底。

金(Gold Au)

304. 金之所在。

金在天然間，常不與他物相化合，而混存於石英岩(Quartz)或沖積層之砂中(此係石英崩壞被水沖積而成者)，海水中亦含有極微量之金，已經察出，至於銅、鐵、鉛等硫化礦中，亦有含少量之金者，又有一種碲金礦(Sylvanite)，則為金與碲之化合物也。

305. 金之提取法.

沖積物中之金往往於淘金機中洗滌以分離之(因金之比重為 19.32, 砂岩為 2.6), 其他礦石中之金則應用下列三法:

(1) 混汞法 (Amalgamation process).

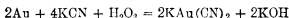
金為貴金屬之一, 其產量常甚少, 即在五十萬分礦石中, 而含有一分金者, 尚可提取, 法將石英擊碎, 與流水相混, 使流過一種塗有汞之銅片上, 因金之顆粒甚重, 即沉下, 與銅片上之汞相接觸, 而成汞齊, 將此合金取出, 將汞蒸去, 而金可得矣, 至當時隨水漂去之屑物 (Tailings), 仍含有極細之金, 可用靖化法以提取之.

(2) 靖化法 (Cyanide process).

將前法所遺之屑物, 置靖化鉀之稀溶液中, 約二三週之久, 給以充分之氧, 金即溶解於此液中, 而成錯根靖化物 $[KAu(CN)_2]$:



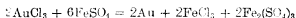
所成之二氧化二氫 (H_2O_2), 更能溶解一部分之金:



所得之亞金靖化鉀乃用電解法以分解之, 以鋼條為陽極, 而以鉛條為陰極, 電流通過後, 則陽極發生亞鐵靖化鉀 (Potassium ferro-cyanide), 金則附於陰極.

(3) 氯化法 (Chlorination process).

此法用以提取碲金礦或碲金礦中少量之金。先將礦石擊碎，在空氣中熱之，使成三氧化二金，然後再通以綠氣，使變為三氯化金，溶之於水，乃加硫酸亞鐵 (Ferrous sulphate FeSO_4) 等以還原之，則金即沉澱而出：



註。上述第二法，亦可作鍍金之用。若將化法中所成之亞金睛化鉀中加以銻屑，則金即游離而出：



306. 金之物理性質。

純粹之金，係紅黃色，質軟，富有展性及延性，極薄之金葉，顯綠色之透光，比重為 19.265，為電及熱之良導體。熱至 1071°C ，則融解為青色液體。

307. 金之化學性質。

金對於各種酸類，都無變化，然能溶解於氯水、王水及睛化鉀之溶液中。在空氣中熱之，無論至何種溫度，均不起氧化。至其化合物，俱極不安定，受熱即分解，而金游離，因其化學活動性極不發達也。

308. 金之用途。

純金質軟，不適工業上之用，故常與銅及銀相合而成合金，其合金之比例，則以純金作為 24 開 (Carats)，首飾金器等，常用 14 至 18 開，意即每 24 分中含有純金 14 至 18 分也。美國金幣，則以 1 分銅與 9 分金相合，而英國金磅，則含金 11 分而銅 1 分也。

309. 金之化合物 (Gold compounds).

金之化合力，甚不發達，然亦能成兩種化合物，即亞金化合物 (Aurous compounds) 及金化合物 (Auric compounds) 是也。

310. 一氯化金 (Aurous chloride AuCl).

以三氯化金熱至 180°C . 時，即成一氯化金，此係白色物，不溶解於水，然加水熱之，則分解為三氯化金及金。

311. 氧化二金 (Aurous oxide Au_2O).

將一氯化金與氫氧化鉀之稀溶液相混和，則得暗赤色之粉末，即氧化二金也，然極不安定，熱至 250°C . 時，即行分解。

使氧化二金或他種亞金化合物與腈化鉀相合，即溶解而為亞金腈化鉀 ($\text{KAu}(\text{CN})_2$)，此化合物可作鍍金液之用。

312. 三氯化金 (Auric chloride AuCl_3).

此化合物係暗紅色之結晶，以金溶解於王水中即得，極易分解，將其溶液蒸之，則分為氯及一氯化金。此物能溶解於酒精及醇精中。

313. 三氧化二金 (Auric oxide Au_2O_3).

加氫氧化鉀溶液於三氯化金之沸騰溶液中，棕色粉末之三氧化二金即沉澱而出，若溶液一冷，則有橙黃色之三氫氧化金 [Auric hydroxide $\text{Au}(\text{OH})_3$] 沉澱分出，此三氫氧化金在 100° 時脫水而成 $\text{AuO}\cdot\text{OH}$ ，在 160° 時，成暗棕色之一氧化金 (Auro-auric oxide AuO)，最後成三氧化二金，三氧化二金加熱至 250° 時，即分解而為金及氧。

314. 其他化合物.

金若與王水相作用，則生金氯氫酸 (Chlorauric acid HAuCl_4 或 $\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$)，此外尚有金酸鉀 (Potassium aurate KAuO_2)，金鍍化鉀等。

金之化合力甚弱，故於其化合物之溶液中，加入還原劑，如硫酸亞鐵 (FeSO_4)，草酸 (Oxalic acid $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 等，則金即被驅出，又金之鹽基性溶液，以二氧化二氫加入，則金即分出。

習題.

1. 試述此類中甲乙二族各元素異同之點，並此族中三元素之通性。
2. 於銅鹽溶液中，加以鐵或鎂等金屬元素，則生如何之變化？
3. 銅置濕空氣中久之，則表面生一薄層之銅綠，究係何種物質？又銅齊之種類有幾？
4. 以硫磺或硫磺加於氧化二銅中，有何變化發生？
5. 工業中製銀之法有幾？並略述其大要。
6. 銀之精煉法若何？又銀與硫或氧相遇，各起何種作用？
7. 氯化二銀遇水，及氫氧化銀加熱，問有何種變化？又銀鹽在攝影術上常用之，究係利用其何種特性？
8. 銀之提取法與金之提取法相似；試比較其同異之點。
9. 金能在王水中溶解，其故何在？

第二十四章

鹼土族

(即週期表第二類甲族元素)

315. 鹼土族 (The alkaline-earth family) 元素.

此族共有四種金屬元素，即鈣 (Calcium Ca)，鐳 (Strontium Sr)，鋇 (Barium Ba)，鐳 (Radium Ra) 是也。其中鈣，鐳，鋇三元素，其性質相似之點更多，故亦有以此三元素另立一族者。茲由此族元素之比重觀之，則鈣為 1.52，鐳為 2.55，鋇為 3.75，亦以鈣，鐳，鋇三元素，有一定顯著之遞加。

至論其化學活動性，雖不如鹼族各元素之活潑，然在天然間，多與他元素化合，無以游離狀態存在者。其原子價俱為二，故其所成之化合物，都有同樣之式，如 RCl_2 ， RSO_4 及 RCO_3 等。其氧化物均能溶解於水，然其溶解量，則因原子量之漸增，而反漸減少。其氫氧化物亦因原子量之漸增，而鹽基性漸弱，加熱，則分解為氧化物及水。此其與鹼族異也。

鈣，鐳，鋇三元素，亦可以火焰之顏色而識別之；即鈣

能發生紅黃色之焰，鋇能發生深紅色之焰，鉍能發生綠色之焰，均可以其化合物在無色之本生燈焰中試之。

此族各元素，最緊要者為鈣，至鐳則具有特異之性質，故亦與他種有放射能之元素，另歸一族，謂之放射性元素(Radio-active element)。

鈣 (Calcium Ca)

316. 鈣之所在。

鈣為構成地殼主要元素中之一，然均與他元素化合。其最著者為碳酸鈣，如石灰石 (Limestone CaCO_3)，方解石 (Calcite)，大理石 (Marble) 及白堊 (Chalk) 等皆是也。又許多硅化岩 (Siliceous rocks) 中，俱含有硅酸鈣 (Calcium silicate)；又石膏 (Gypsum CaSO_4) 為硫酸鈣。其他鈣之存於動物界者，其量甚多，如脊椎動物之骨骼 (Skeletons of vertebrates) 及蛤殼 (Shells of mollusks)，蛋殼 (Egg shells) 等，皆含有碳酸鈣及磷酸鈣。

317. 鈣之製法。

鈣元素可用氯化鈣與氟化鈣之混合物，以電流分解之而得。(以二種鈣之化合物混合，其融解點比單用一種低，故分出之鈣可免燃燒也。) 法將混合物在鐵坩

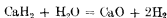
中加熱，熔為液體，以一鐵條作陰極，使與液體之表面稍離；電流通過，即有少許之鈣，附於陰極；於是將鐵條提高，則所附之鈣漸多，由是可得多量之鈣。

318. 鈣之物理性質。

鈣為銀白色金屬，熱至 800°C . 則融解，質甚軟，雖比鉀與鈉稍硬，然可以刀割之，有展性，比重為 1.52。

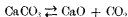
319. 鈣之化學性質。

鈣在高溫度時，亦能與氧，氯，溴，碘等起作用，在濕空氣中，表面生一層氫氧化鈣，平常之鈣，亦能令水分解，鈣與氫化合，則成鈣化二氫 (Calcium hydride CaH_2)，此物能與水起猛烈變化：



320. 氧化鈣 (Calcium oxide CaO)。

即生石灰 (quick-lime)，用途甚廣，可用碳酸鈣(即石灰石)或蛤殼等，置大罈中燒之，則石灰石等即分解為生石灰及二氧化碳：



所成之生石灰由罈底取出，又罈中所發生之二氧化碳，須隨時放去，否則此種氣體，又與生石灰化合，而復成炭

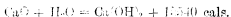
酸鈣，此可由前之勒沙忒雷原理說明之(參照第十五章習題10)。



氧化鈣為白色無定形粉末，融解點為 25.70°C 。以氫氧焰熱之則放極強之白光，窖中新燒出之石灰，為堅硬體，然置空氣中，能吸收水蒸氣及二氧化碳，漸漸疏鬆，變為白色粉末。

321. 氫氧化鈣 (Calcium Hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

即熟石灰 (Slaked lime)，以生石灰加水，即成此物，當時且發生多量之熱：



熟石灰稍溶於水，所成之溶液，謂之石灰水 (Lime water)，在冷水中之溶解量，比在溫水中大，氫氧化鈣加大熱，則變為氧化鈣。

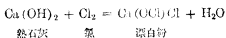
322. 三合土 (Mortar).

以生石灰與水及砂攪和，使成泥漿，謂之三合土，建築術上，用之極廣，即為黏合磚縫，久則變為石狀硬塊，因氫氧化鈣吸收空氣中之二氧化碳，而成碳酸鈣也，砂能使成粗塊，其細孔均能吸收二氧化碳，故牆愈久，而三合土愈堅也，生石灰中若含有氧化鎂，則不易變為熟石灰，

不適於建築之用。

323. 漂白粉(Bleaching powder $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$),

綠氣與熟石灰相遇,即起變化,而成漂白粉:



漂白粉爲白色極細之粉末,在常溫時,加以稀鹽酸,則即放出綠氣:



此時放出之氯,令水分解而生氧,即起漂白作用,故布類欲漂白時,可先浸入之於漂白粉之稀溶液中,取出後,以極稀之酸溶液洗之,即潔白矣。

324. 二碳化鈣 (Calcium carbide CaC_2),

將生石灰與焦炭在電爐中強熱,則得二碳化鈣:



純粹之二碳化鈣爲無色透明之固體,可供製造乙炔(Acetylene)及肥料之用,商用品爲一種暗灰色,多空質,含許多雜質,市上多置於不觸空氣之容器中出售。

325. 氰胺化鈣 (Calcium cyanamide CaCN_2),

二碳化鈣強熱時吸收淡氣,即生氰胺化鈣及碳之

混合物(含氮石灰 Nitro-lime):

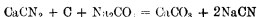


如與熱水相和,則生成物即分解成碳酸鈣及鹵精:



鹵精化鈣用作肥料,其在濕冷之土壤中作用,未必如上式所示之單簡,但化合之氮,能供植物之營養則一。

含氮石灰與碳酸鈉共融時,即生精化鈉,金之提取時用之:



326. 氯化鈣 (Calcium chloride CaCl_2).

此化合物可由氫氧化鈣或碳酸鈣溶解於鹽酸而成。其結晶體含有水分 ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。乾燥之氯化鈣,極能吸收空氣中水分,故化學試驗中,常用之以作氣體之乾燥劑。但能吸收鹵精,以成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 故製造鹵精氣時,不能用氯化鈣為乾燥劑也。

試驗 80.

取玻璃杯一只,中置碳酸鈣約一匙,然後加入鹽酸,以溶解之,將溶液傾入蒸發皿 (Evaporating dish) 中蒸乾之,則得白色固體物,即氯化鈣也。取此蒸乾之氯化鈣少許,置空氣中,則漸漸吸收空氣中之水氣而潮解。

結晶體之氯化鈣與冰混合,可作寒劑 (Cooling mix-

ture),其溫度可降至 -48.5°C .其他如食鹽與冰混合,其溫度可降至 -21°C .;又硝酸鈣加以等量之水,可得 -15.5°C .之低溫度.故化學試驗中欲得低溫度時,可用此種混合劑.

327. 硫酸鈣 (Calcium sulphate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

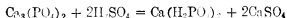
天然間產出者,即為石膏(Gypsum)及硬石膏(Anhydrite),不易溶解於水,用途頗廣,可作肥料及製造牆磚之用.又巴黎石膏(Plaster of Paris $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),可造各種模型,巴黎石膏之製法,則以石膏置窖中熱之,失去 $1\frac{1}{2}$ 分子之水,即成一種粉末.加水,則先成漿狀,久之,則變為堅硬之固體,故可作模型也:



328. 磷酸鈣 (Calcium phosphate).

此化合物共有三種,即磷酸四氫鈣亦名第一磷鹽(Primary salt $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$),磷酸氫鈣亦名第二磷鹽(Secondary salt $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$)及磷酸鈣亦名第三磷鹽(Tertiary salt $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)是也.其第一種鹽易溶於水,至第二,第三兩種鹽,則不溶於水.此物為極良之肥料,動物骨中,多含有之.又有一種礦石名磷灰石(Apatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$)者,加稀酸,使成易溶於水之第一磷酸鈣,由植物吸之,以

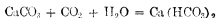
作主要之營養料：



如此製成之物，其中含有硫酸鈣，更為良好之肥料，此種混合物，稱為過磷酸石灰 (Super-phosphate of lime)。

329. 碳酸鈣 (Calcium carbonate CaCO_3).

此物在天然間產出甚多，如石灰石等是也。又鈣鹽溶液，與蘇打 (Soda，即碳酸鈉) 相混合，則碳酸鈣即結晶而出。又氫氧化鈣之溶液，通入二氧化碳，亦生此化合物。不易溶解於水，若水中含有碳酸，則稍易溶，因成碳酸二氫鈣 ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) 故也：



加熱，則所成之碳酸二氫鈣，復起分解：



330. 硬水 (Hard water).

河水及泉水中，均含有多少之石灰，以及硫酸鈣，碳酸二氫鈣及鎂之鹽類等。此種之水，謂之硬水。不含此種物質之水，謂之軟水 (Soft water)。

水中含有硫酸鈣等，煮沸以後，此種物質仍不沉澱者，謂之永久硬性 (Permanent hardness)；其他含有碳酸二氫鈣者，煮沸則分解，放去二氧化碳，而所成之碳酸鈣

即沉下，可除去之，此種之水，謂之暫時硬性 (Temporary hardness)。

硬水不宜供給汽鍋之用，因所成之碳酸鈣等，黏附汽鍋之邊緣，而成湯垢 (Boiler scale)，容易損壞也，又不宜於洗濯，因此等之鹽，能與石鹼作用，而成一種不溶解之鹽，使石鹼失效。

331. 矽酸鈣 (Calcium silicate).

此為鈣化合物中之最緊要者，各種玻璃，均以此為原料。

332. 玻璃 (Glass).

玻璃係矽酸鈉，矽酸鉀與矽酸鈣或矽酸鉛等混合而成，此混合物熔融凝固後，即成一種不溶解於水之透明無定形體，即玻璃也，其成分甚不一定，然大概則如下式：



式中之 R，表示鹼金屬元素，玻璃依此程式而成者，謂之標準玻璃 (Normal glass)；即以清砂與石灰及蘇打之混合物，熔之而得。

玻璃之性質，則視乎所用之材料及成分如何而異，

故其融解點，硬度，光澤，以及光線之屈折率等，均可依此二者，而計得若何之程度也。其種類甚多，茲述其緊要者如下：

A. 蘇打玻璃(Soda glass, 又名窗玻璃Window glass). 其成分即係鈣及鈉之硅酸鹽，此種玻璃，易於融解，多供窗戶之用。

B. 鉀玻璃(Potash glass, 又名冕玻璃Crown glass 或波希米亞玻璃Bohemian glass). 爲鈣及鉀之硅酸鹽之混合物，極不易熔融，故化學器具多用之，如試驗管，燒瓶等。

C. 鉛玻璃(Lead glass, 又名火石玻璃Flint glass). 係硅酸鉀及硅酸鉛之混合物，質軟易熔，有極大屈折率，可作透鏡等之用。此外有以鉛(Thallium)代一部分之鉛，則所成之玻璃，屈折率更大；或加以硼酸(Boric acid)亦可。又鉀玻璃中，加三氧化二鋁(Alumina Al_2O_3)少許，可增強韌性，不易破碎。

至玻璃之顏色，多以金屬氧化物少許加於其原料中而成；如氧化鈷成藍色，氧化鉻或一氧化銅皆成綠色，氧化鈾成黃色，氧化二銅(用一還原劑)及金之化合物則成深紅色等是。又有乳色不透明者，係加骨灰(Ca_3PO_4)₂或二氧化錫而得。茲將各種玻璃之成分，列表如下：

	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	PbO	Al ₂ O ₃ & Fe ₂ O ₃
標準玻璃 (Normal glass)	75.5	-	12.9	11.6	-	-
窗玻璃 (Window glass)	74.9	-	16.7	7.6	-	0.8
瓶玻璃 (Bottle glass)	66.0	2.8	2.8	22.9	-	5.5
冕玻璃 (Crown glass)	79.1	6.7	6.4	7.6	-	0.2
火石玻璃 (Flint glass)	56.1	12.1	0.6	-	31.2	-
板玻璃 (Plate glass)	73.0	-	11.5	15.5	-	-

333. 其他化合物.

鈣之化合物,除上述各種外,尚有氟化鈣 (Calcium fluoride CaF₂),硫化鈣 (Calcium sulphide CaS) 等,茲不備述.

鐳 (Strontium Sr)

334. 鐳之所在及製法.

此元素在天然間,與鈣及鎂同時並生,量雖甚少,而散布極廣.其主要之礦物,為碳酸鐳礦 (Strontianite SrCO₃) 及天青石 (Celestite SrSO₄), 其化合物亦與鈣甚相似.其製法則以其氧化物與鋁一同加熱,至 1000° C. 時,鐳可分出.

335. 鐳之性質.

此元素係銀白色之結晶體,比重為 2.6. 其他各性質,皆與鈣相似.

336. 鐳之化合物.

其化合物亦有氧化鐳 (Strontium oxide SrO), 氫氧化鐳 (Strontium hydroxide $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 等, 以碳酸鐳加大熱, 可得氧化鐳. 又氯化鐳 (Strontium chloride $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 硫酸鐳 (Strontium sulphate SrSO_4) 及硝酸鐳 (Strontium nitrate $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 等, 均與鈣鹽類相似, 故不贅述.

337. 鐳之用途.

鐳之化合物, 在火焰中燒之, 則生深紅色焰, 故製造煙火時常用之.

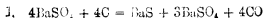
試驗 81.

以潔淨之白金線之一端, 蘸鐳化合物 (如硝酸鐳等) 在木生焰中燒之, 則焰成深紅色.

鋇 (Barium Ba)

338. 鋇之所在及製法.

此元素常含於重晶石 (Barite 或 Heavy spar BaSO_4) 及毒重石 (Witherite BaCO_3) 中, 其量頗多, 若將其礦石溶於酸類中, 可得鋇鹽. 至於重晶石, 須先與炭共熱, 使成硫化鋇及硫酸鋇, 而後以此二者, 在電爐中熱之, 即得一氧化鋇:





至鋇元素,亦可以氯化鋇藉電力以游離之;或以一氧化鋇與鎂熱之亦可。

339. 鋇之性質.

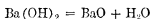
此元素即在平常溫度時,亦能使水分解,起猛烈之變化,比重為 3.75,其他性質,亦與鈣相似,又鋇之化合物,凡能溶解於水者皆有毒。

340. 鋇之氧化物及氫氧化物.

以硝酸鋇或氫氧化鋇灼熱之,則得一氧化鋇 (Barium oxide BaO),



硝酸鋇



氫氧化鋇

一氧化鋇在空氣中熱之,則能吸收氧以成二氧化鋇 (Barium peroxide BaO_2);若將熱度加高,則此二氧化鋇復放出氧而成一氧化鋇,故此反應為可逆的,工業中常有利用此性質,以吸取空氣中之氧者,其作用頗特別:



一氧化鋇與水相化合則成氫氧化鋇 (Barium hy-

dioxide $\text{Ba}(\text{OH})_2$); 二氧化鋇加稀硫酸, 則成二氧化二氫及硫酸鋇 (Barium sulphate BaSO_4):



所成之硫酸鋇, 係白色沉澱, 不溶解於水, 可分出之。

341. 氯化鋇 (Barium chloride $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

此物含水之量, 比氯化鈣及氯化鋇少, 若加硫酸, 則生硫酸鋇之沉澱。

342. 硫酸鋇 (Barium sulphate BaSO_4).

硫酸鋇為白色之粉末, 殆絕對不溶於水, 可作白色顏料 (Permanent white).

343. 硝酸鋇 (Barium nitrate $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

此物為一種氧化劑, 與易氧化之物質共燒時, 生亮綠色之光, 故可用以製煙火。

鐳 (Radium Ra)

344. 鐳之歷史.

自 1896 年, 柏克勒爾 (Becquerel) 發見鈾 (Uranium) 元素, 發出一種奇異之線 (Rays), 能作用於攝影板, 且能使空氣及他種氣體電離後, 至 1898 年, 居禮 夫婦 (M. and

Mme. Curie) 由一種瀝青鈾礦 (Pitchblende 或 uraninite) 中,發見一種新放射性物質,其放射力比單含鈾之礦石,強四倍半,即鐳之元素也,此種奇異事實之發見,在近世化學進步上關係甚鉅,即從前所定之種種原則,不能不因此而有多少變動也。

345. 鐳之所在及製法.

鐳在天然間,多含於他礦物中,如瀝青鈾礦及鈾鈳礦 (Carnotite, 此係一種含有鉀,鈾等元素之鈳鹽),海水,泉水等,常有含之者,然散布雖廣,其量極少,即以含鐳最多之瀝青鈾礦二萬斤中,僅能提取二克之氯化鐳 (Radium chloride)。

鐳化合物之製法,以瀝青鈾礦等擊碎,加以硝酸,則鐳等質即溶解;乃加氯化鋇及硫酸,使之沉澱而出,可與他質分開,如此分出之鐳鹽,再與炭熱之,使成硫化物,復使之變成氯化物;於是加碳酸鈉使成碳酸鹽之沉澱,以溴氫酸溶解之,即成鐳鋇之溴化物,此種之鹽,因其溶解度不同,可用分晶法 (Fractional crystallization) 使溴化鐳析出。

至於鐳元素,可用電解法以游離之,以電流通過鐳鹽溶液中,則鐳即分出,而附於陰極;此陰極以水銀製成,

故鐳與水銀相遇，即成鐳齊，取出以氫氧焰熱之，使水銀氣化而散去，鐳即可得。

346. 鐳之性質。

鐳為白色金屬，融解點 70°C ，在此溫度以下，亦易於揮發；與空氣起作用；能令水分解，而起猛烈之變化；原子量為 226.4。其他之化學性質，與鋇甚相似，故週期表中，列入第二類甲族，固確切不移也。其化合物，在火焰中試之，其反應為深紅色；在分光鏡中試之，則有極亮之藍紫色線三條。所有鐳之鹽類，均能使多數物質，發生螢光 (Fluorescence)；如亞鉑睛化鋇 (Barium platinumocyanide $\text{BaPt}(\text{CN})_4$)，硫酸鈾基質 (Uranyl sulphate) 及金剛石 (Diamond) 等。故金剛石之真偽，可藉此以區別之也。其化合物，亦有氯化鐳 (Radium chloride RaCl_2)，溴化鐳 (Radium bromide RaBr_2) 及硝酸鐳 (Radium nitrate $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$) 等，其性質與鋇之化合物頗相似。

347. 鐳之放射線。

鐳能發三種放射線，稱之曰 α 線， β 線及 γ 線。其量以第一種線 (即 α 線) 為最多；至論其透過之能力，及在磁場之感應力，各不相同。由化學家實驗之結果，知 α 線透過力極弱，可以一片 0.05 耗厚之鋁箔隔斷之；且其被磁

石吸引，僅能稍有彎折而已。 β 線之透過力極強，能透過 $\frac{1}{2}$ 厘米厚之鋅片；且其被磁石吸引，能起極大之彎折。至 γ 線之透過力最大，即以數厘米厚之鉛片，尚不能阻止其透過；然其對於磁石之吸引，毫無彎折。

又 α 線含有陽電性，其質量與氦元素相同，故透過力弱，即因其質量較大，而放射之速力減少也。 β 線與電子相同，可視為無有質量，或極小之質量，故其放射之速力大，而透過力強，然其被磁石吸引彎折之方向，與 α 線相反，故此線含有陰電性也。至 γ 線，不含有電性，蓋為陰電子放射之衝突所生之輻射波而已，其透過力甚強，頗與X光線相似。

348. 鐳之放熱。

有放射線之元素，因其原子內部之分裂，故能發生熱力。化學家考得一克之鐳，在一點鐘內，能放出118克卡路里之熱，故鐳元素或其化合物之溫度，比周圍其他物質之溫度常較高，且歷久不變，此種放熱作用，雖以液體之氫冷之（ -253°C .），亦不能阻止其放出。又考熱之發生，以 α 線為最多，蓋當放射時其周圍之分子，互相衝擊，致令運動能力變成熱力也。

349. 鐳元素放射能之感應作用。

以他種物質，置近鐳之化合物處，則該物質亦能放射，放出與鐳同樣之放射線，然不久即停止；故此種作用，謂之感應放射能 (induced activity)，蓋鐳之放射線放出時，若遇該物質，即附於其表面，故亦呈放射能作用，一至附着質放盡後，即行消滅，緣該物質之內部，並未受鐳之若何變化也。

350. 鐳能變成多種他元素。

當 1900 年，刺得福德 (Rutherford) 發見鐳元素除放射線以外，尚能放出一種鐳射氣 (Emanation)；如感應放射能之物質，其放出之放射線，與鐳相同，可視為鐳射氣之變移物 (Transformation products of the emanation of radium)，此種氣體，加高壓力及低溫度，亦可變為液體；然與強酸類及鹽基類均無作用；其他之性質，與氫族相似。後來經拉姆則試驗，定名為氮 (Niton 今改 Radon)，已證明其確為一種元素，其原子量為 222，比鐳少四單位，遇冷則成似水之液體，比重為 5，在平常之壓力下，其沸點為 -65°C ，置玻璃器中，能生極強之螢光。由此可知鐳元素放射後，而變為氮元素，即鐳元素失去一個 α 顆粒，而成氮也。

又氮(即鐳射氣)為鐳原子變壞之居中階級，蓋氮仍

可變爲他種元素也。1903年，拉姆則與索代(Soddy)以多量之鐳射氣，置一真空之玻璃管中(其空氣可變爲液體而後排去之，否則空氣中亦含氮質也)，管之二端，烙有電極，以電流通過後，置分光鏡中試之，則見其發生不認識之物；待四日後，再試之，即生氮元素之景線；如此屢試不誤，可知鐳元素，能變爲氮元素；此種變化之現象，謂之元素之變換 (Transmutation of elements)。

351. 鐳之放射變移。

鐳呈放射作用時，同時起分裂變化，謂之放射變移 (Radio-active transformation)。蓋放射性係原子之內部變化，原子內部，既起變化，即呈放射作用，而生不安定之新元素；此種新元素，既不安定，復生變化，故鐳之變爲釷，則因其放射 α 線所成；然釷若更放射 α 線，則變爲鐳-A (Ra-A)；鐳-A 放射 α 線，變爲鐳-B (Ra-B)；鐳-B 放射 β 線，變爲鐳-C (Ra-C)；此三種變質鐳，謂之析出物 (Active deposit)。其他元素有放射能者，如鈾，釷 (Thorium)，亦能生同樣之遞變現象也。

352. 鐳之放射期。

有放射能之元素，其原子漸漸崩壞，變爲他種元素；如此，則新元素發生，而舊元素當然消滅；至其消滅之時

期，雖不能單就一個原子，測出其自何時生，至何時死，然可由一種放射性物質，計算其原子平均的半死時期；換言之，即計算該物質由全量減至半量之時間也，此種半變期 (The period of half decay) 以高等物理學之方式，可以計算出之，例如氣質初成時，其放射作用頗大，其後逐漸減少，至過三日又十分之八時，業已失去其全量之半，蓋已變為他元素也，且此種遞變之元素，有僅放出 α 放射線者，有僅放出 β 放射線者，有放出 α 及 β 放射線者，有全無放射線者；而其壽命之長短，亦極不一致，有半變期間須五十億年者，如鈾元素；又有數十年或數日或數秒者；茲將鐳之半變時期，已經計算出者，列表如下：

放射性元素(鐳)之遞變表

鐳射氣之變移物	物理性質及化學性質	半變期	所放之放射線
Uranium 鈾	——	5×10^9 年	α 放射線
↓ Uranium-X 鈾-X	——	24.6日	β 放射線
↓ Ionium 釷	生鐳	$\pm 10^4$ 年	α 放射線
↓ Radium 鐳	連續生氡	1760 年	α 放射線
↓ Radon 氡	不活動質稠之氣	3.86日	α 放射線
↓ Radium-A 鐳-A	感應放射析出物	3 分鐘	α 放射線
↓ Radium-B 鐳-B	同上	26.7 分鐘	軟 β 放射線
↓ Radium-C 鐳-C	同上可電離	19.5 分鐘	α, β, γ 放射線
↓ Radium-D 鐳-D	與鐳質相似	16.5 年	軟 β 放射線
↓ Radium-E ₁ 鐳-E ₁	以電力由鐳-D分出	5日	β, γ 放射線

Radium-E ₂	鐳-E ₂	—	4.8日	β, γ 放射線
↓				
Radium-F or Polonium	鐳-F 或 鏷	{ 其硫化物不溶解於 酸液與銻及氯化 錫相合可沉澱而出	140日	α 放射線
↓				
Radium-G or Lead	鐳-G 或 鉛	—		

由上表觀之，則知鐳之半變時期，約 1760 年；然地球之生成，遠在幾兆年以前，假使鐳元素不能再生，則早已消滅矣；然經種種試驗後，乃知鐳實由鈾元素所生，至鈾之從何元素而來，尙未能知，但其半變之時期甚久，即其變移甚緩也。

且鐳非直接從鈾而生，尙有一居中之鏷，此與鈾之性質甚相似，而鐳即由此鏷所生也。

近年以來，化學家對於有放射能元素之研究，日見進步，現已發見者，計有三十餘種，可分為三系；即鈾系，釷系及錒系是也。其半變時期，自 0.002 秒鐘至億萬年不等，本篇所述者，多關於鐳元素之變移，即鈾系之放射性元素也。

353. 放射性物質之化學影響。

多種化學反應，常被放射能物質之影響，而起特異作用者，如氧之變為臭氧，黃磷之變為赤磷，碘酸 (Iodic acid) 及水之分解為元素等，均可視為受此影響也。例如

鐳鹽溶液所放之 α 線，有令他種物質顯出顏色之性質；如玻璃，磁料，鹽基性之溶液等是。又皮膚與此線，亦起作用。故鐳非但能自發光，而且能令他物發光也。

354. 鐳能使氣體電離。

平常空氣，係非導電體，固盡人所知矣。然空氣中若置有鐳元素或其他有放射能之元素時，即起電離，可以實驗證明之。以木箱一只，中置金屬板二，立於絕緣體上，其中離開約八釐許，外與電流計及電池連接；當電流通過時，因空氣不傳電，故電流計上之針不動；於是以鐳之化合物少許，置於金屬板上，則見電流計上之針即轉動；若將化合物加多，則電流計上之針，亦起大轉動；可見電流之強弱，與鐳之多寡成比例，亦即可測知鐳之放射能之強弱也。至鐳之放射線之透過力，亦可以此實驗測知之。

355. 放射性物質與週期律。

當放射性元素之原子，失去一 α 顆粒，而變為他元素時，其原子量常減少四單位；然變移質之由 β 線（即一個電子）所放射而成者，其原子量常不變。故由 α 線所生之新元素，在週期表中，應另置於其左二行；而由 β 線所生之元素，應置於其右一行。例如鐳屬於第二類，其 α

線所生之氦，宜置於第零類也。在通常週期表中，凡不同質量之元素，應佔不同之位置；自放射性元素發見後，有同質量而不同位置者，如鐳-B，鐳-C是；有異質量而同位置者，如釷(232)及鐳釷(228)是；又有近似質量而佔同位置者，如鐳鉛(鐳-G)，鐳-B，鐳-D，釷-B，釷-D₂及鉛是也。此種同位元素，其化學性質均相似，故其原子量雖不同，亦不能以通常之週期律而分之也。例如鐳-D之原子量為210，然經二次之 β 線，及一次之 α 線放射後，其變移質為鐳-G，原子量為206，與鉛同位也。

由此觀之，則知由放射性元素所生之新元素，係一混合之元素，故其化性相似，而原子量不同也。此理論可以事實證明之，如鉛之由各種不同之放射性礦物中析出者，其原子量常稍有差異，化學家理查(Richards)氏測定鉛之原子量如下：

元 素	礦 物	產 地	原 子 量
鉛 從	Uraninite	北加利福尼亞	206.40
鉛 從	Pitchblende	Joachimstal	206.57
鉛 從	Thorianite	錫蘭(Ceylon)	206.82
原鉛(即無放射能)	Ordinary	名處	207.15

原來三系放射性元素 α 線所變之新元素，其結局都到於鉛，其原子量，則變為較輕；至由 β 線所變之新元

素，其原子量與母質相同，然其化性則異矣。

356. 他元素之放射能。

自刺得福德及索代二氏倡原子分解說 (Disintegration theory) 以說明有放射性之元素以來，頗為化學界所公認，彼謂原子內部，生不平衡之現象，乃起放射作用，此全係原子內之作用，而非分子之作用，至原子內部，何以發生分解之現象？或因其原子內之質點太多，不克維持其平衡所致；故放射性元素，如鐳，釷，鈾等，其原子量均屬極大，此說亦非無理由也，如錒 (Actinium) 之原子量為最重 (238.5)，故其放射能或半變時期之速率，幾 5×10^{16} 倍於鈾矣，然則他種元素，其變壞之速率，將更緩於鈾乎？吾人以種種之推測，可知所有物質，不論其有放射能或無放射能，似皆受變壞作用；或因其變壞極緩，不易覺察耳，此理論可舉二種理由以證明之：(1) 許多元素，在天然間發生時，常聚集成對或成族；例如鈮 (Niobium) 之與鈮 (Tantalum)，硒 (Selenium) 之與碲 (Tellurium)，以及鉑與稀有土族元素等，考其後二種之元素，其性質與放射性元素所生之析出物，非常相似，能自成族，(2) 鉀與鈷能有細微之放射能，已經測出；由此可知他種物質，亦應有放射作用，特因其放射性太微弱，非經十分精細之測

驗,不能看出耳。

近世科學,日益精進,自放射能物質發見後,則從前各種原理及定義,應有多少變動,而天地間之神祕不可思議之事實,將悉數宣洩,謂非化學界中最有價值之發見哉!

附稀有土族之金屬元素

357. 稀有土族之金屬元素。

前週期表中,在鋁元素與銻元素之間,尚有十七種元素,不能一一排入,此種稀元素,謂之稀有土族(Rare earth),其性質如何,至今尚有不能盡知者,蓋因此種元素之性質,彼此均甚相似,不易分別故也。

358. 此族元素之所在。

在美洲有一種黃砂石(Monazite sand)中含有此族之元素頗多,其主要者,為磷酸鈣,磷酸鎂,磷酸鐵,磷酸鋅,磷酸鈦,磷酸鈹等與硅酸鈣及磷酸鈣,又瑞士及格林蘭等處,發現此種礦石甚多,無論何處之礦石,凡含有此族之元素者,常聚數種,伴生一處,此亦頗為特別。

359. 此族元素之提取法。

先將含有此族稀元素之礦石,擊成粉末,於是加進鹼酸以溶解之,在冷溶液中,將渣滓濾去,則此族之各元素,均成鹼酸鹽,於此溶液中,加以氯化二氮以取去銅鎳等後,乃加以草酸(Oxalic acid),使之沉澱而出;此種沉澱之草酸鹽,不溶解於水及稀酸中,故可使之與鐵及鈣等分開,而後使成鹼酸鉀之鹽類,可因其溶解度之不同,分為三類如下:

不溶解之草酸鹽 (Oxalates)

不溶解之草酸鹽

能溶解之草酸鹽

稍能溶解者

極易溶解者

鏷 (Scandium Sc 45.1)	鏷 (Europium Eu 152.0)	鈦 (Yttrium Y 88.9)
釵 (Lanthanum La 138.9)	釵 (Gadolinium Gd 157.26)	鏷 (Dysprosium Dy 162.54)
鈰 (Cerium Ce 140.25)	鈰 (Terbium Tb 159.2)	鈦 (Holmium Ho 163.2)
鏷 (Praseodymium Pr 140.92)		釵 (Erbium Er 167.7)
釵 (Neodymium Nd 144.27)		鈰 (Thulium Tm 169.4)
釵 (Samarium Sa 150.43)		鏷 (Ytterbium Yb 173.6)
		釵 (Lutecium Lu 175.0)

上表所列之三類元素，欲將彼此一一分開，極不易易，緣此種元素，相差之處，差僅幾希耳，化學家常藉此幾希之不同，設法將各元素分開之，謂之部分沉澱法 (Fractional precipitation)。例如二種稀元素，其鹽基性微有差異者，即用極稀之溶液中，加以極稀弱之鹼精液，則生混濁色之沉澱，即其中之一不易溶解者，先行沉降，乃過濾以分離之，然經一次之沉澱，極不完全，故須反復數次，最後乃可以他種物理的或化學的方法測得其概性。

390. 此族元素之性質。

此族之稀元素，其原子量愈大，而其質愈稀少，然其性質，均相差不遠，只能成一種氧化物，其程式為 M_2O_3 ，故知其原子價皆為三，所成之氧化物，均有鹼性，故又名為稀有鹼土金屬 (The rare alkaline earth metals)。

其中惟鈰，鏷，鈦三元素，可成高級之氧化物，其能成鹽類者，只有二氧化鈰 (CoO_2) 之一種，其氧化物之鹽基性甚強，因其所成之鹽與強酸類相合，不起加水分解之作用也。

習題。

1. 試述氯化鈣之用途，製造乾燥之鹼精，可用氯化鈣為乾燥劑乎？又氯化鈣之吸收水分，係何種變化？

2. 試述下列各種鈣鹽之用途：(a) 硫酸鈣，(b) 磷酸鈣，(c)

炭酸鈣, (d) 硅酸鈣,

3. 三合土之成分若何?並述其功用,又硬水與軟水之區別如何?

4. 一氧化鋇之特性若何?

5. 對索二氏之原子分解說若何?

第二十五章

鋅族

(即週期表第二類乙族元素)

361. 鋅族 (The zinc family) 元素.

此族元素,已發見者共有五種,即鈹 (Beryllium Be), 鎂 (Magnesium Mg), 鋅 (Zinc), 鎘 (Cadmium), 銻 (即水銀, Mercury) 是也.此族各元素與鹼土族各元素,頗有相關之處.

又此族元素之原子量,爲鈹 9.02, 鎂 24.32, 鋅 65.38, 鎘 112.41, 銻 200.61,均爲二價.鈹及鈹之化合物及其性狀有與鋅鎘相同,而銻則特異,茲舉其不同之點如下:(1)銻之鹽類,均能揮發;(2)銻不易與氧化合;(3)銻之氫氧化物不易製得;(4)黑色一硫化銻,不溶解於硝酸;(5)銻能成兩種氯化物,其中之一與氯化銀相似.

此五元素,均能與氧化合,然其化合力,則隨原子量之漸增而遞減.均能成氫氧化物,其鹽基性,亦隨原子量之漸增而遞減.在高溫度中,鋅,鎘,銻三元素,均能成氣體.

至其在蒸氣時之分子，俱為一原子所成。

註。前途之氫、氧、氮等氣體，常以兩原子互相結合而成 H_2 , O_2 , Cl_2 等分子，而組成氣體。此族各元素蒸氣之分子，則各為其一原子所構成。

362. 鉍。

鉍為稀有元素之一，多含於綠柱玉 (Beryl $3BeO \cdot Be_2O_3 \cdot 6SiO_2$) 中，其所成之鹽均有甜味，故亦名 Glucinum, Glucine 希臘文甘之意，性質與鎂極相似。

鎂 (Magnesium Mg)

363. 鎂之所在。

鎂在天然間產出之量甚多，然皆與他物化合，如菱鎂礦 (Magnesite $MgCO_3$)，滑石 (Talc $H_2Mg_3Si_4O_{14}$)，砂金石 (Carnallite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$)，滷石 (Kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$) 等。又泉水中亦常含有鎂之鹽類，鎂之硅酸鹽，被風霜腐蝕後，則鎂即入泥土中，為植物所吸收，終乃輸入動物體中。

364. 鎂之製法。

多量之鎂，均供攝影術及煙火術之用，因其燃時，能發極強之光也。工業上製造之法，以氯化鎂或砂金石，置鋼鍋中，藉電流之力，以分解之，即以鋼鍋為陰極，而以炭

作爲陽極；先將鋼鍋加大熱，約至 700°C . 時，然後以電流通之，鎂即分出，或以氯化鎂之複鹽 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$)，與鈉一同熱之，鎂亦分出。

365. 鎂之物理性質。

此係銀白色固體，而有強光澤，比重爲 1.74，有展性及延性，可製成鎂線或鎂帶及鎂粉；鎂帶之中，常含有銻，其融解點爲 651°C .，沸點 1120°C .

366. 鎂之化學性質。

鎂在空氣中，表面即生一層極薄之氧化鎂，以包被之，此後則歷久不變，以火點之，即燃燒而放閃目之光，故夜間攝影時多用之，燃後，變爲白色粉末，即氧化鎂也。鎂熱於淡氣中時，則生黃綠色之二氮化三鎂 (Magnesium nitride Mg_3N_2)。鎂有強還原性，甚易溶解於酸類，與鹽基類之溶液不起作用。

367. 鎂之用途。

鎂粉用以製造煙火，又和氯酸鉀 (10:17) 以製攝影用之閃光粉。

368. 氧化鎂 (Magnesium oxide MgO)。

鎂之氧化物，僅此一種，可用鎂在空氣中燃之而成，

或以氫氧化鎂或碳酸鎂等熱之亦可。此係質輕色白之粉，可作藥劑，及造火爐內層之用。

369. 氫氧化鎂 (Magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$).

氧化鎂與水相遇，即成此物；或以鎂鹽與鹽基類相合亦可。稍能溶解於水，顯弱鹽基性，有吸收空氣中二氧化碳之力，易溶於銻鹽類之溶液中。

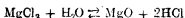
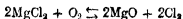
試驗 82.

取鎂帶二三寸，以火點之，乃放白光，而燃燒甚猛，燃後所成白色之粉末，即氧化鎂；以水溶之，則成氫氧化鎂，其溶液以紅色試紙浸入，即變為藍色。

370. 氯化鎂 (Magnesium chloride $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

此化合物含水分極多，平常食鹽之易於潮解者，即因有此物存於其中之故。其溶液被熱，則一部分加水分解而生氧化鎂及氯化氫。海水不能供汽鍋之用，即以其含有此化合物，而所成之鹽酸，足以腐蝕鐵鍍故也。

無水之氯化鎂，可從其複鹽 ($MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$) 中熱之而得。係片狀結晶，熱至 $708^\circ C$ 。乃融解；灼熱之，亦不分解，惟蒸餾而出。若與氧或水蒸氣同熱之，則起分解，以方程式表之如下：



371. 硫酸鎂 (Magnesium sulphate $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

此物可用氧化鎂溶解於硫酸中而得：



易溶於水，其結晶體與硫酸鋅 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及硫酸鈷 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 等同式，又能與硫酸鉀成複鹽 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，與硫酸銨亦然。

此化合物在天然間產出甚多，可作糞田之肥料，又醫藥中，用為瀉劑，故又名瀉利鹽 (Epsom salt)。

372. 其他化合物。

碳酸鎂 (Magnesium carbonate MgCO_3) 產於天然間者極多，不溶於水，可供製他種鎂鹽及牙粉之原料，硅酸鎂 (Magnesium silicate Mg_2SiO_4)，極能耐火，故可用以製造火磚 (Fire bricks)。又礦物中之石棉 (Asbestos)，其主成分亦係鎂與鈣之硅酸鹽，甚為有用。

鋅 (Zinc Zn)

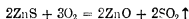
373. 鋅之所在。

在澳洲維多利亞地方之一種玄武岩 (Basaltic rock) 中，曾有自然鋅發見，然除此以外，皆與他種元素化合，例如與氧化合者，有紅鋅礦 (Zincite ZnO)；與硫化合者，有

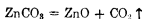
方鋅礦(Sphalerite ZnS);與碳氧化合者,有菱鋅礦(Smithsonite $ZnCO_3$);及與氫,氧,硅等化合者,有異極礬(Calamine $H_2Zn_2SiO_5$)之類。

374. 鋅之製法.

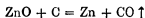
取鋅之法,因各種礦物而異,如爲方鋅礦,須先在空氣中焙燒之,使之變爲一氧化鋅:



若爲碳酸鹽,則加熱而失去二氧化碳,亦變爲一氧化鋅:



然後將一氧化鋅擊碎,與焦炭混和,置於泥坩或曲頸甌中熱之,則鋅即還原,變爲蒸氣,可導入冷卻器中,使之凝集,而後取之。



375. 鋅之物理性質.

鋅爲青白色之金屬,在平常溫度時,性甚脆;然熱至 $100^\circ - 150^\circ C.$ 間,亦可抽爲細絲,展成薄片,後雖再冷,仍不失其延展性;熱至 $400^\circ C.$ 時,性最脆,可製爲鋅粉。

376. 鋅之化學性質.

鋅在濕空氣中，漸漸變黑，在含有空氣之水或溶液中，則起氧化，而成鹽基性之碳酸鹽。鋅易溶解於稀鹽酸或硫酸及鹽基類之溶液中，而發生輕氣，故試驗輕氣時多用之。至與硝酸接觸，則發生一氧化氮。

377. 鋅之用途。

鋅齊如黃銅，青銅及德銀等，前已述之。其最要之用途，即為鋅被鐵 (Galvanized iron)；各種鐵製之器具，以鋅被之，不易生鏽，且光亮可觀。其被法有二：一以潔淨之鐵，浸入已融之鋅中數次，取出即可用；其他則用電鍍法，與前述之鍍金法同。其餘如電池中之陰極板，亦可用鋅製之。

378. 鋅之氧化物。

鋅與氧化合，能成二種化合物，即一氧化鋅 (Zinc monoxide ZnO) 與二氧化鋅 (Zinc peroxide ZnO_2) 是也。一氧化鋅以鋅在空氣中熱之即成：



此化合物商業上名曰鋅白 (Zinc white)，可作白色顏料之用。其製法，用鋅在空氣中熱之，使之揮發，變為白烟，然後導入凝冷器中收取之。此物熱時黃色，冷則變為白色，可試之如下：

試驗 83.

取木炭(Charcoal)一塊,一端鑽一淺小孔,置鋅一粒,以吹管(Blowpipe)入燈焰中吹之,如圖 48,則見鋅之一部分,變為白烟飛散(即一氧化鋅);一部分附於木炭小孔之周圍,成一層黃色之物,冷之則變為白色。

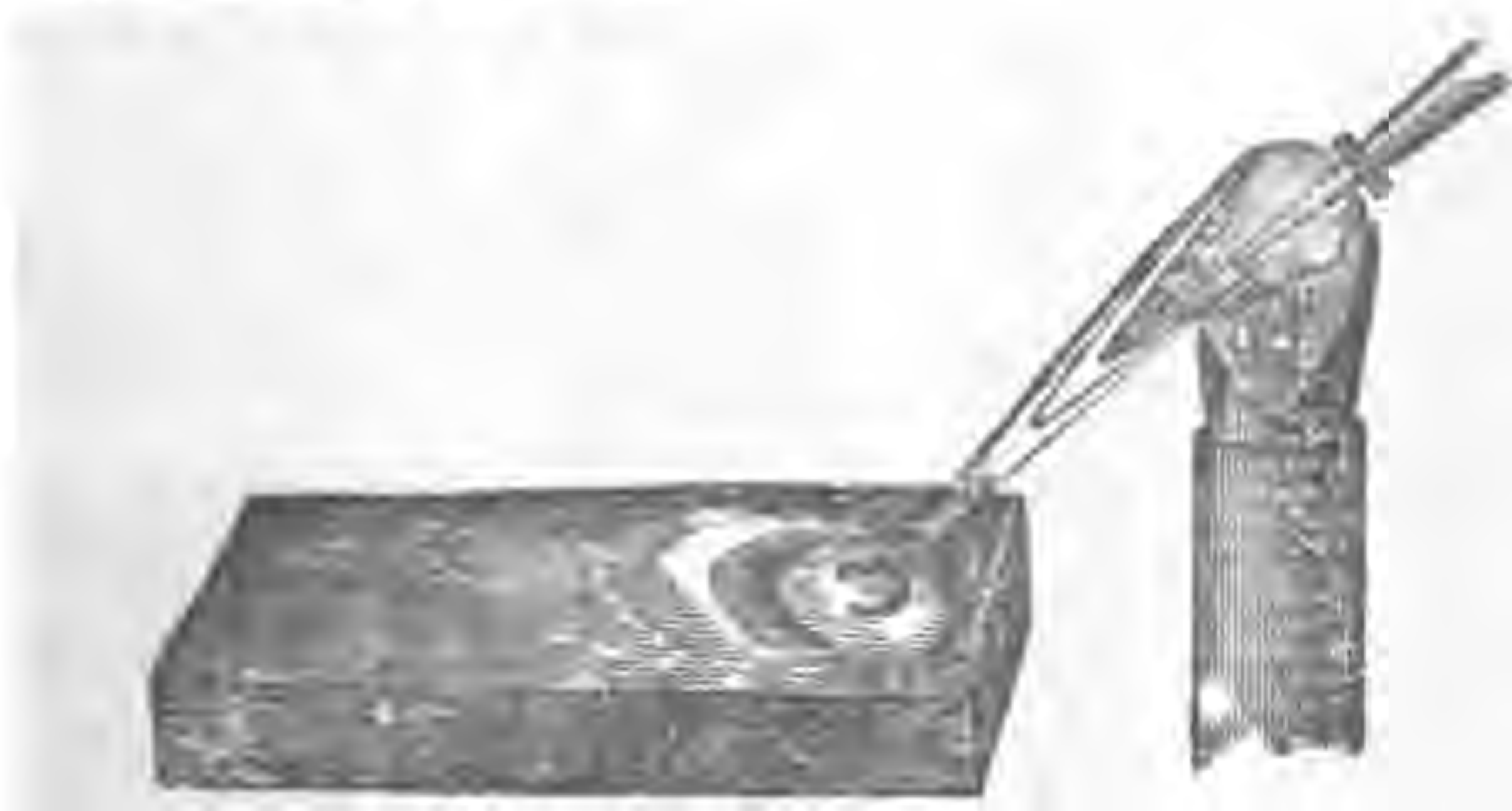


圖 48. 鋅 之 氧 化

此白色之一氧化鋅,在高溫度中熱之,則成六角形之晶體,然不熔融。若置於氫氧吹管中熱之,則生閃閃之螢光,與氧化鎂及石灰相似。

若將一氧化鋅浸於二氧化二氫之溶液,即成二氧化鋅。此物易被酸類分解,放出氧素,比鹼金屬之高級氧化物,為不安定。

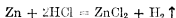
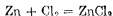
379. 氫氧化鋅 [Zn(OH)₂].

此物不能直接以水加入一氧化鋅而成,須將鋅鹽溶液中,加以氫氧化鉀或氫氧化鈉,始沉澱而出。此沉澱能再溶解於過量之氫氧化鉀中,而成鋅酸鉀[Potassium

zincate $Zn(OH)_2$ 。鋅溶解於氫氧化鉀，亦得此物。

380. 氯化鋅 (Zinc chloride $ZnCl_2$)

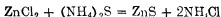
鋅能直接與氯作用，而成氯化鋅；又以鋅或鋅之化合物，與鹽酸作用亦可：



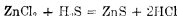
氯化鋅若與一氧化鋅相合，以水濕之，不久即成極堅硬之混合物，可供補齒之用。氯化鋅易溶於水，且有防腐性，故可作防腐劑。鐵道上所用之枕木，及礦山中之柱木等，常用此溶液浸過，而後用之，則可耐久不壞，其用途甚廣。

381. 硫化鋅 (Zinc sulphide ZnS)

此係白色沉澱，可用硫化銨 (Ammonium sulphide $(NH_4)_2S$) 加入鋅鹽溶液而得：



又以硫化二氫通入鹽基性之鋅鹽溶液中亦可，但該溶液須有鹽基性，否則不能沉澱，緣硫化鋅能溶解於酸類中也：



試驗 84.

取氯化鋅少許，置玻璃管中，加水溶之，而後加入硫化鉍。即生成硫化鋅之白色沉澱。若以稀鹽酸或稀硫酸加之，則所生之沉澱，即溶解，故預備硫化鋅，不可用酸性溶液也。

382. 硫酸鋅 (Zinc sulphate $ZnSO_4$).

此物與硫酸鎂甚相似，可用硫化鋅在空氣中焙燒而得。其結晶體常含有七分子結晶水，故其式為 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 。以鋅置稀硫酸中溶之，即成硫酸鋅。可作電池 (Voltaic cell) 中溶液之用，又可作點眼藥水。

鎘 (Cadmium Cd)**383. 鎘之所在.**

此元素在天然間，多伴生於鋅礦中，如異極礦等，至少含有 0.5% 之鎘。

384. 鎘之製法.

鎘既伴生於鋅礦中，故其製法，亦與製鋅時一同製出。鋅礦與炭還原，初蒸出者多含有鎘，因鎘易揮發也。如此蒸出之物，半係氧化物，必須與鋅屑同置鐵甌中蒸餾數次，則鎘還原而出。又製極純之鎘，可用電解法，即以粗鎘為陽極，純鎘為陰極，以氯化鎘或硫酸鎘為電解質，而通以電流，則純鎘即附於陰極矣。

385. 鎘之性質.

鎘與鋅頗相似,係白色金屬,在平常溫度中,富有展性,融解點約 320°C ., 在空氣中,漸變黑色,能溶解於稀鹽酸及稀硫酸中,其活動性較鋅稍弱,故其化合物若加以鋅,則鎘即被驅出.

386. 鎘之用途.

鎘可製造易融之合金,其硫化物可作黃色顏料.

試驗 85.

取氯化鎘少許置試管中,加硫化銻,即生黃色沉澱,再加稀鹽酸或稀硫酸等,不能使之溶解,故與硫化鋅不同,分析化學,常藉此反應,以鑑別鋅與鎘.

387. 鎘之氧化物.

鎘能成三種氧化物,與鋅不同,即一氧化二鎘 (Cadmous oxide Cd_2O), 一氧化鎘 (Cadmium oxide CdO) 及二氧化鎘 (Cadmium peroxide CdO_2) 是也. 一氧化二鎘可用二氯化鎘和鎘一同熱之,使成一氯化鎘,加水,則成一氫氧化鎘 (Cadmous hydroxide CdOH), 再徐徐熱之,即成一氧化二鎘. 一氧化鎘可由熱鎘於空氣中得之,此氧化物係紅棕色,與鋅不同. 二氧化鎘之性質與氧化鋅相同,其製法亦同.

388. 二氫氧化鎘 (Cadmium hydroxide $\text{Cd}(\text{OH})_2$).

二氫氧化鎘之製法，與製氫氧化鋅同，但此物不溶解於過量之氫氧化鉀溶液中，此化合物具有鹽基性，加酸類均能成鹽。

389. 鎘之氯化物。

此化合物亦有二種，即一氯化鎘 (Cadmous chloride CdCl) 與二氯化鎘 (Cadmium chloride CdCl_2) 是也，鎘之氯化物不能直接以鎘與氯作用而成，故其活動性較鋅為弱，一氯化鎘可用鎘和二氯化鎘熱之而得；至二氯化鎘，則由鎘溶解於稀鹽酸中得之。

390. 硫化鎘 (Cadmium sulphide CdS)。

此係黃色之物，以硫化二氫通入二氯化鎘之溶液中，先成橘紅色之沉澱，再繼續將硫化二氫通之，即變為深黃色之硫化鎘：



此物與硫化砷，顏色極相似，但此物不溶解於硫化銻中，而硫化砷能溶，故可識別之，硫化鎘可作油漆用顏料。

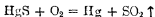
錄 (Mercury Hg)

391. 錄之所在

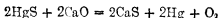
銻之發見甚久，當時以爲是流質之銀，故拉丁文以 Hydrargyrum 稱之，卽符號 Hg 之所由來也。銻之礦物中，常有少許之自然銻，其主要礦石爲辰砂 (Cinnabar HgS)，卽一硫化銻，其產地如西班牙，美國，比魯，我國等處多有之。

392. 銻之製法。

銻多從辰砂取之，其法有二：一以該礦石擊碎，在空氣中焙燒之，以去其中之硫，則銻卽游離而出：



或用該礦石與石灰混和，置曲頸甌中蒸餾之，則銻亦可蒸出：



上第一法，更爲通用。如此製出之銻，可裝入瓶中出售。至純粹之銻，須先將粗銻過濾，而後再置甌中蒸餾之，卽得。

393. 銻之物理性質。

銻爲銀白色之金屬，質甚重，在平常溫度中，係液體，其薄層在透光器中視之，呈紫色膜。在 -38° 至 -39°C . 時，則變爲固體，有晶形，并可展爲薄片。熱至 356° 時，則氣化。

394. 銻之化學性質。

銻在平常溫度中，不為空氣氧化，不作用於鹽酸。冷濃硫酸，雖與之起變化，然甚緩，若加熱，則成硫酸銻 (Mercuric sulphate HgSO_4)，二氧化硫及少許之硫化二銻 (Mercurous sulphide Hg_2S)。惟易溶解於濃硝酸而成硝酸銻 (Mercuric nitrate $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) 及一氧化氮。然與稀硝酸之作用甚緩，生硝酸亞銻 (Mercurous nitrate HgNO_3)。銻與鹽基類之溶液，不起作用。

395. 銻齊 (Amalgams).

銻為一種良溶劑，有溶解多種金屬之性質，其所成之溶液，謂之銻齊。以鉀或鈉溶於銻中，則放出多量之熱。金與銀均易溶於銻中，故工業上提取金銀，多利用之，即所謂混銻法 (見第二十三章) 也。錫與銻混合，則成一種軟膏，可作被鏡之用。若與鋅銅之合金，可作補牙之用。單質之銻，供製造溫度計及氣壓計等之材料，用途甚大。

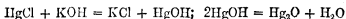
又各種氣體，都不溶解於銻，故化學試驗中某種氣體，若易溶於水者，可在銻上收取之。

396. 銻之化合物。

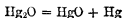
銻與他種元素化合時，常能成二種化合物，例如氧化二銻 (Mercurous oxide Hg_2O) 及一氧化銻 (Mercuric oxide HgO) 是也。

397. 氧化二錄.

此可用一氯化錄 (Mercurous chloride HgCl) 與鹽基類溶液相合而成:

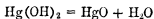
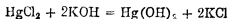


此係暗棕色粉末,極不安定,加熱或置光中,即行分解爲一氧化錄及錄:



398. 一氧化錄.

此物能成兩種不同形體,一係紅色物,一係黃色物. 以多量之鹽基類溶液加於二氯化錄 (Mercuric chloride HgCl_2) 中,則先成二氫氧化錄,然立即分爲黃色之一氧化錄;加熱,則變橘紅色:



結晶體之一氧化錄,可用錄或硝酸錄在空氣中熱之而成.此種黃色之物,若熱至 400°C . 時,則變爲紅色,再熱之,變爲黑色,冷時則復變爲紅色物.熱至黑色時,若再加熱,即起分解作用,使錄析出.

黃色之一氧化錄,稍能溶解於水,其溶液顯鹼基性. 此物爲極良之氧化劑,可用以預備一氧化氯 (Chlorine

monoxide) 與次氯酸 (Hypochlorous acid).

氯化物亦有二種,即一氯化銻 (Mercurous chloride HgCl 或 Hg_2Cl_2) 及二氯化銻 (Mercuric chloride HgCl_2).

399. 二氯化銻.

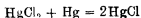
又名昇汞 (Corrosive sublimate), 可用硫酸銻與氯化鈉混和後, 熱之而得:



混合物中須加二氧化錳少許, 以防止其變為低級氯化物. 二氯化銻係白色半透明之塊, 若將此鹽之飽和溶液冷之, 則得針狀斜方柱形之晶體. 此物與氯化鎂及氯化鋅相似, 極易變成複鹽, 如 $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$; $\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等, 此種複鹽, 比單純之二氯化銻易溶於水, 其溶液可作防腐及殺菌之用. 二氯化銻之稀溶液, 外科術上用以洗濯傷口, 然其性甚毒, 用蛋白可以解之, 因能與蛋白凝為不溶解之固體, 而失其毒性故也.

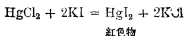
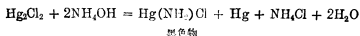
400. 一氯化銻.

又名甘汞 (Calomel), 以二氯化銻與銻熱之, 則白色粉狀之一氯化銻, 昇華而出. 又於製備二氯化銻用之混合物 (省去二氧化錳) 中, 加以銻, 熱之, 亦可製出一氯化銻:



一氯化銻又可用銻與氯直接化合而成，此物不溶於水，與二氯化銻異，露置光處，則漸漸變黑，若與鹽類或鹵精水相合，亦變黑色，故名 Calomel，即希臘譯文黑之意也，此種黑色粉末，謂之鹵根鹽基性氯化銻 [Ammonio-basic mercuric chloride $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$]。

一氯化銻吸收乾燥鹵精，變成黑色之 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ，然二氯化銻，遇鹵精並不變黑，而與碘化鉀相遇，則先成黃色沉澱，終變為鮮紅色，故可藉此以辨認二種不同之化合物也：



試驗 86.

取一氯化銻少許（此物可照上法隨時製用，或以硝酸亞銻之溶液少許加以食鹽，即得 Hg_2Cl_2 之沉澱，可供試驗），置試管中，加鹵精液，即得黑色沉澱。

又以另一試管，置二氯化銻之溶液，加碘化鉀，即生鮮紅美麗之沉澱。

401. 銻之硝酸鹽.

亦有硝酸亞銻 (Mercurous nitrate HgNO_2) 與硝酸銻 (Mercuric nitrate $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$) 兩種。

以冷稀硝酸加於銻中，則得無色單斜晶體，即硝酸

亞銻也，此物能溶解於水，若加多量之水，則分解而成鹽基性鹽 ($\text{HgOH} \cdot \text{HgNO}_3$)。又其水溶液易受空氣之氧化作用，而變為硝酸銻，故常加水銀數粒以保存之。

以銻與多量之硝酸煮之使沸，則生硝酸銻，此物若加多量之冷水，亦能變為鹽基性鹽 (Basic mercuric nitrate $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

402. 硫酸亞銻 (Mercurous sulphate Hg_2SO_4) 及硫酸銻 (Mercuric sulphate HgSO_4)。

此二種化合物，均可用銻與硫酸熱之而成，銻多則成第一種，酸多則成第二種。又硫酸銻受熱，則分解而成硫酸亞銻，以硫酸銻和水煮沸，則生黃色粉末之鹽基性鹽，如 $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ 。

403. 銻之硫化物。

銻之硫化物有硫化二銻 (Mercurous sulphide Hg_2S) 及一硫化銻 (Mercuric sulphide HgS) 二種，硫化二銻不甚安定，易分解而為銻及一硫化銻。

一硫化銻之天然產者，即為辰砂，為紅色晶體。通硫化二氫於銻鹽之溶液中時，即有一硫化銻之沉澱析出，色黑不溶於水，由他種方法製出者，呈亮紅色，是即銀珠 (Vermilion)，用作上等顏料。

其他尚有一碘化銻,二碘化銻,爆酸銻 (Mercuric fulminate $\text{Hg}(\text{ONC})_2$) 等,實驗室中亦有用之。

習題.

1. 製造輕氣時,嘗以硫酸或鹽酸加入鋅粒中,試述其變化,並寫方程式以表之。

2. 何謂鋅被鐵?並述其功用。

3. 鋅與錫之性質甚相似,試比較其異同之點,又碘化鋅與碘化錫之異點若何?

4. 何謂銻膏?金與銀等元素,能溶解於銻中,係何種變化?又其溶解之後,能生何種新物質?

5. 以下列各化合物之溶液,加於二氯化銻之溶液中,有何作用?(a)碘化鉀, (b)酒精液, (c)氫氧化鉀。

第二十六章

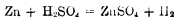
電化學

404. 電池 (Cell).

電池者，乃利用某種化學變化而使起電流之裝置也，常由兩個之電極，與電解質而成；其裝置之種類甚多，茲舉二三之例如下：

(1) 弗打電池 (Volta's cell).

弗打電池由銅、鋅及稀硫酸而成；即於玻璃皿中注加稀硫酸，而後插入銅與鋅之兩極，使之對立於液中者也。在此裝置，銅板帶陽電，鋅板帶陰電；若以導線連結此兩極，則電流經液外之導線，自銅極流向鋅極；故稱銅為陽極，鋅為陰極。此際鋅與稀硫酸相作用，而溶為硫酸鋅：

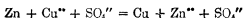


同時氫由陽極發生。

(2) 丹氏電池 (Daniell's cell).

置素燒筒於玻璃皿中，於素燒筒中注加硫酸鋅之稀溶液，且插入一枚之鋅棒；素燒筒與玻璃皿之中間，則

加入濃厚之硫酸銅液，并立一圓筒形之銅板。若銅板與鋅棒以導線連絡之，則銅板為陽極，鋅棒為陰極，而電流自銅板經導線，流向鋅棒。此際鋅溶於溶液中，而成鋅離子，且同時硫酸銅液中之銅離子，變為金屬銅，而沉澱於銅極面；其變化之方程式示之如下：



此裝置之多孔質素燒筒，能使電流通過，而不許硫酸銅與硫酸鋅相混合。此電池之電動力為 1.08 弗，其電流雖不強，然常一定不變。

(3) 本生電池 (Bunsen's cell).

內瓶為素燒筒，盛濃硝酸，中立碳棒為陽極；外瓶盛稀硫酸，中立鋅板為陰極；若以導線聯接此兩極，則電流由碳棒經導線，而流向於鋅板。在此電池，鋅為硫酸所作用，而生硫酸鋅，同時且發生氫，此氫至素燒筒內之碳極，則為硝酸所氧化而成水。此電池之電動力為 1.9 弗，放需強電流時常用之。

405. 電離溶壓 (Electrolytic solution pressure).

電池之發明雖甚早，然能以理論的說明其化學變化與電流現象間之關係者，則為 1889 年奈氏 (Nernst) 之電離溶壓說。今試投鹽類於水中，則因其漸次溶解，而溶

液之滲透壓乃漸次增加；待至溶液之滲透壓與鹽類之溶壓相等時，則不能溶解矣。據奈氏之說，謂一金屬浸於水中時，與上相同，亦有欲變為離子狀態而溶於水中之傾向；然金屬變為離子而移於水中時，則才帶陽電，而金屬帶陰電，故溶液與金屬間乃生電勢差，互相吸引，而反對離子化傾向，故金屬之微量化為離子時，即為反對力而達平衡狀態；因之移於水中之金屬離子量極微，為普通方法所不能檢出，如斯金屬化為離子，而移於水中之傾向，謂之電離溶壓。

今更就一金屬浸於其鹽類之溶液中時言之；此時溶液中既有其金屬離子，因之與上稍異其趣。若金屬之電離溶壓，較金屬離子之滲透壓為大，則金屬之微量，變為離子而移於溶液中；不過此時金屬與溶液間之電勢差，較金屬浸於純水中時之電勢差為小而已。若溶液之滲透壓，與金屬之電離溶壓相等時，則兩反對作用相等；故金屬與溶液間，無離子之出入；因之不生電勢差。若金屬離子之滲透壓，較金屬之電離溶壓為大，則金屬離子所荷之陽電授於金屬，而一部分乃游離沉澱；因之此時金屬帶陽電，溶液帶陰電，而金屬與溶液之間，生方向與前者相反之電勢差。又此時金屬離子之成游離狀態之量，亦為極微云。

403. 電池電動力之發生。

今試用電離溶壓之觀念，以說明電池電動力之發生。例如丹氏電池之陰極為鋅，其電離溶壓甚大，且其周圍為硫酸鋅之稀薄溶液，故鋅離子之滲透壓甚小，因之金屬鋅生鋅離子；同時鋅帶陰電，而溶液帶陽電。反之，其陽極為銅，銅之電離溶壓較鋅遙小，且其周圍有濃厚之硫酸銅溶液，即銅離子之滲透壓大；因之此時銅離子成游離狀，而沉澱於銅面，其結果銅帶陽電，而溶液帶陰電。故以導線連接此兩極，則陰陽兩電因欲中和而移動；如斯金屬與溶液間之力之平衡既破，而金屬乃繼續起上述之作用，以生新電荷；即自銅極經導線而向鋅極之電流，可得繼續不絕。其電流之能之源，則基於電池內之化學變化也明甚。

407. 電化次序 (Electrochemical series).

如上述，金屬置於水中時，則有欲變為離子狀態之傾向；然其離子化傾向（即電離溶壓），則因金屬之種類而異其度。今將普通之金屬，以其電離溶壓之大小，順次排列之：

鉀 K, 鈉 Na, 鎂 Mg, 鋁 Al, 鋅 Zn, 鐵 Fe, 鈷 Co, 鎳 Ni, 錫 Sn, 鉛 Pb, 氫 H, 銻 Sb, 鋅 Zn, 銻 Hg, 銀 Ag, 鉑 Pt, 金 Au.

此稱為電化次序，在此列之下位之金屬鹽溶液中，若浸以上位之金屬時，則上位之金屬常溶為離子，而溶液中之下位金屬離子，常成游離狀而沉澱。

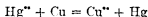
例如於二氯化汞之水溶液中，浸銅一片，則銅之表面，為汞所蔽，同時銅之一部分，溶解而為二氯化銅，蓋銅之離子化傾向，較汞為大也，今以化學方程式示之如下：



若以離子式表之則為：



此際汞離子始終不變，故實際所起之反應，為汞離子將其陽電荷與銅而游離，及銅受其陽電而成離子狀態也：



酸類亦可作為氫之鹽類，故金屬溶解於酸類之現象，亦可同樣說明之。即如前表，較氫上位之金屬，溶於酸之水溶液時，則金屬溶解而氫乃遊離；然在氫之下位之金屬，自不能逐出酸中之氫也明甚。至若銅能溶於硝酸或熱濃硫酸中者，則因此種酸類，同時有氧化作用故也。

408. 濃淡電池 (Concentration cell).

今置二鋅棒於氯化鋅之一溶液中，則各鋅棒與溶

液之間，雖各生電勢差，然若以導線連絡此兩極，則不生電流；蓋各極所有之電勢差之量相同，且電之移動方向相反故也。

然如圖 49，將濃度各異之二溶液分別盛於 A, B 器中，且浸以鋅棒時，則各極所有之電勢差不得不異。蓋溶液之濃度互異，則鋅離子之滲透壓亦異，因之與鋅之電離溶壓之差，亦自不同也，故 A, B 兩器間，若以貯有同溶液之曲管 S 聯絡之，且以導線聯絡兩鋅棒，則於液外生自濃厚溶液流向稀薄溶液之電流，此時液內之化學變化，為濃淡兩溶液，漸次平均

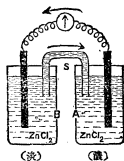


圖 49. 濃淡電池

而為同濃度也。蓋在右側陽極之鋅離子，漸次沉澱於其極，而溶液變稀；反之，在左側陰極之鋅棒，漸次溶解為鋅離子，而溶液變濃；又同時氯離子自 A 移至於 B，自不待言。

409. 氧化與還原。

氧化與還原之意義，前雖已述之；但在電化學上，電荷之增減時，亦屢用此語。即凡化合物之根，失陽電或減

陽電時，謂之還原，得陽電或增陽電時，謂之氧化；反之，化合物之根，失陰電或減陰電時，謂之氧化，得陰電或增陰電時，謂之還原，次就溶液之電解言之，其在兩極之變化，亦屬於氧化與還原，即在陽極，陰離子常放電而遊離，故其變化為氧化；同時在陰極，有陽離子之放電，故為還原，至若電池之變化，則與前相反；一般陽極起還原作用，陰極起氧化作用，例如丹氏電池之陽極，有銅析出，故為還原作用；反之，其陰極鋅棒溶解，而成鋅離子，故為氧化作用。

410. 極化作用 (Polarization).

今試於濃鹽酸中，插入兩枚白金極，而通以電流，使約生 1 弗之電勢差，則最初雖見其電流完全通過，然不久即漸次減少，最後遂至不能通過，此現象乃因最初電流之通過，而陰極附近，積集氫素；陽極附近，積集氯素；其結果遂成 $\text{Cl}_2|\text{HCl}|\text{H}_2$ 式之電池，而生與外部電流相反之逆電動力故也。如斯電極改變其性質，而生逆電動力之現象，謂之極化作用。因極化作用而生之電流，謂之極化電流 (Polarization current)，諸種電池皆有極化作用；例如弗打電池，因化學變化所生之氫，其一部分附着於銅板面，故最初雖有頗強之電流，然不久即變衰弱，欲防此害，

乃有將附着於電池之陽極之氫，氧化之而變為水之法。前述本生電池中之硝酸，即所以氧化氫素者也。如斯防止極化電流之發生，謂之消極作用 (Depolarization)。

極化電流發生之原因，蓋陰極所生之氫，因電離溶壓而為氫離子，移於液中，使極荷陰電；又陽極所生之氯，成氯離子而溶，使極荷陽電；故連接此兩極，則生與所通電流方向相反之電流。

411. 蓄電池 (Accumulator).

蓄電池乃利用極化作用而製者也。其構造如圖 50，充稀硫酸於玻璃器，而浸以由鉛板組合而成之格子狀物於其中，作為電極，其表面填以由硫酸煉成之一氧化鉛。如欲使之蓄電時，則將起電機之兩極，各連結於各鉛板，而送強電流可也。此際作為陽極之鉛板，變為二氧化鉛；作為陰極之鉛板，則變為

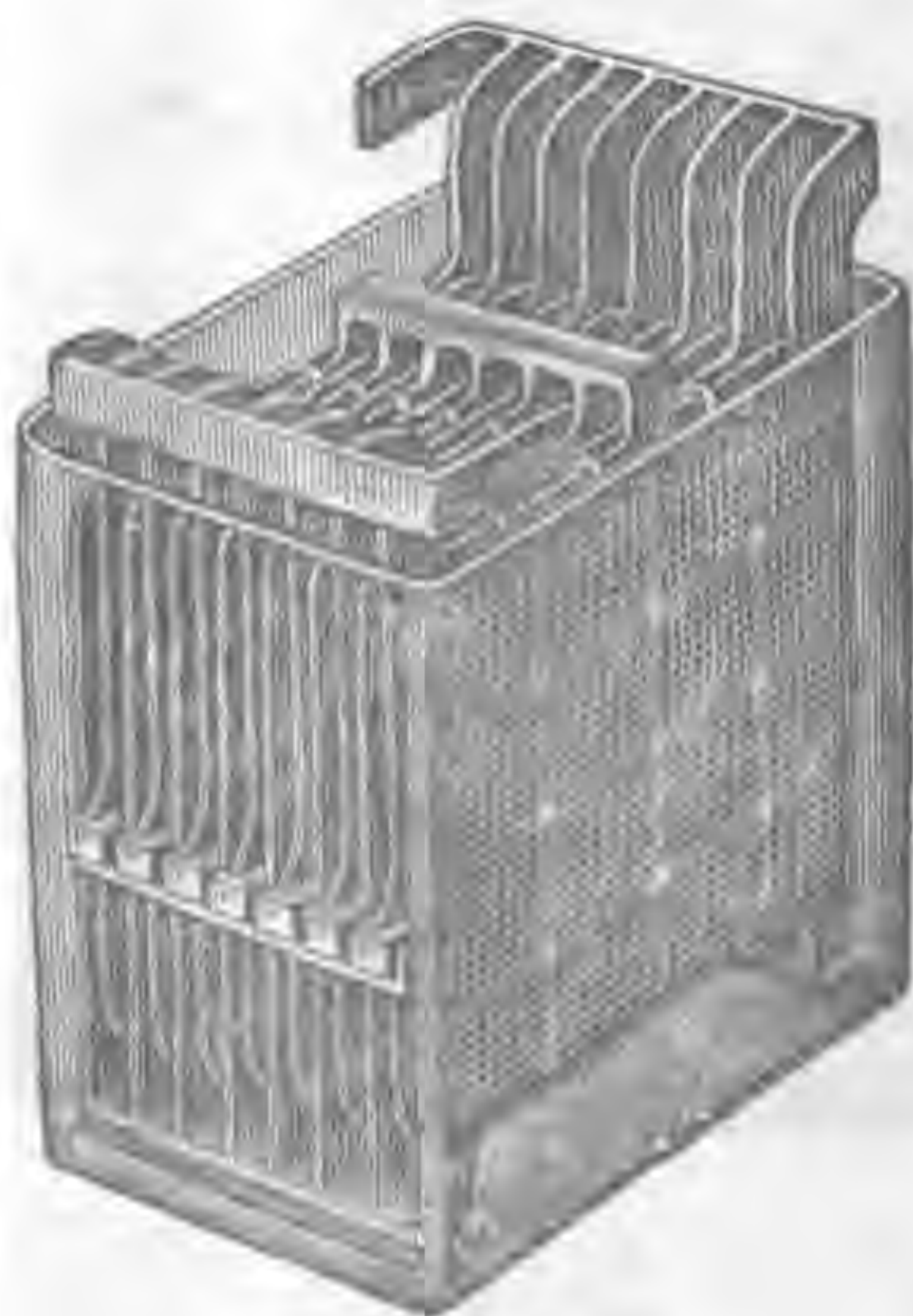
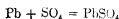


圖 50. 蓄電池

海棉狀鉛，若以導線連絡此兩極，則前者為陽極，後者為陰極，而生與最初所通之電流方向相反之電流，此放電之際之化學變化，在陰極為：



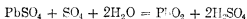
在陽極為：



要之放電之結果，兩極皆生硫酸鉛，如斯放電後，若再欲使之蓄電，則亦如前，更從外部通以反對方向之電流即得，此時在陰極，生



在陽極，生



之變化，而復舊狀，故此電池內放電及蓄電時之變化，為可逆的，今以一方程式表之如下：



鉛蓄電池之電動力約 2 弗，內抵抗小，故欲得強電流甚便。

412. 電解壓 (Decomposition voltage).

今浸兩白金板於硫酸之一規定溶液(即溶液一研中溶有硫酸 49 克)中，而自外部通以 $\frac{1}{2}$ 弗之電流，則不久

兩極各生氫與氧，而起約 $\frac{1}{2}$ 弗之極化電流，因之電流即行中絕。次若將外部電流之電壓，漸次增高，則氧與氫之析出量加增，因之極化電流之反對作用亦強。但若增高至 1.7 弗，則極化作用達於最高限，而極化電流之電動力，亦達最大。故若更將外部電流之電壓增高，則電流不絕流通，而電解亦始得繼續不息；即 1.7 弗，為此時電解所要之最小限之電壓也。此最小電動力，謂之此溶液之電解壓。故電解時所用之電流，必須有電解壓以上之電壓也。

又電解壓因物質之種類而異，今就數種之酸、鹽基及鹽之一規定溶液所測定者，列之如下：

電解質	電解壓	電解質	電解壓
硫酸鋅	2.35 弗	硝酸	1.96 弗
硫酸鎳 (NiSO_4)	2.09 „	鹽酸	1.31 „
硝酸鉛	1.52 „	磷酸	1.70 „
硝酸銀	0.70 „	氫氧化鈉	1.69 „
溴化鋅 (ZnBr_2)	1.80 „	氫氧化鉀	1.67 „
硫酸	1.67 „	氫氧化銻	1.74 „

又當電解二種金屬之鹽類溶液時，若加減電流之電壓，則可僅使一種金屬沉澱。例如於硫酸銅與硫酸鎳之混合溶液中，通以 1.29 弗之電流，則鎳仍溶解而銅沉

澱；蓋欲使鎳沉澱，需有 2.09 弗之電解壓也，此原理屢應用於工業上，如前用電解法以精煉粗銅（見第二十三章），即其一例也。蓋此時陽極之銅，及少量之鋅及鐵，溶於液中，而液中之銅離子，更成遊離狀態，而析出於陰極之表面；以所用電流之電壓，較鋅、鐵所需之電解壓為低，故此等金屬，仍存液中，不能析出。

413. 電鍍 (Electroplating).

電鍍術自昔即有之，即以電力，於金屬等之表面，鍍以他種金屬之薄層，使其外觀美麗，或防水及空氣等之侵蝕也。其方法以被鍍物為陰極，以與電鍍液中之金屬同種之純粹金屬為陽極，而行電解即得。此時電鍍液中之金屬，析出於陰極，而蔽其器物之表面；同時陽極之金屬，乃溶解補充之；故電鍍液之濃度，得以一定不變。電鍍之種類甚多，例如鍍銅、鍍鎳、鍍銀及鍍金等是也。鍍銅時所用之電鍍液，為醋酸銅與精化鉀，亞硫酸鈉 (Na_2SO_3) 及碳酸鈉之混合溶液。鎳之電鍍液，為硫酸鎳與檸檬酸 (Citric acid) 及氫氧化鈉之混合溶液。銀之電鍍液，為硝酸銀與過量之精化鉀液。金之電鍍液，則為金與精化鉀之錯鹽溶液。至各電鍍槽之陽極，則各為純粹之銅、鎳、銀及金也。

414. 電鑄 (Electrotyping).

電鑄者，用融點較低之合金，製成器具之模型，浸於電槽中，作為陰極；乃用電鍍之同樣方法，以電解硫酸銅，使銅附着於陰極之表面，至適宜之厚；乃取出陰極，熱之，使內部之合金流出後，所得之物也。前述硫酸銅電解時，金屬銅常緻密附着於陰極面，故用此方法，可於常溫時得銅之鑄物 (Casting)。又印刷用銅版之製法，為於導電性物質之板面，彫以文字或繪畫，作為陰極；乃用與前同法電鍍，至適宜之厚時，可由陰極之表面剝落之，即得銅版。

習題。

1. 何謂電離溶解？
2. 浸銅片於硝酸銀之水溶液中，則有何種變化？并詳述其理由。
3. 試解釋下式之意義(即為何種作用)：

$$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cu} = (\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-) + \text{Hg}$$

$$2(\text{K}^+ + \text{I}^-) + \text{Cl}_2 = 2(\text{K}^+ + \text{Cl}^-) + \text{I}_2$$

$$2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^+ + \text{Sn}^{4+}$$
4. 何謂極化作用，消極作用及電解離？

第二十七章

硼族

(即週期表第三類乙族元素)

415. 硼族(The boron family)元素.

此類中甲族之元素已發見者,有鎢,鈦,鎳,鐮四種,然皆屬稀有之元素,前已略述之矣,茲將乙族中之主要元素如硼(Boron B),鋁(Aluminium Al)二者,詳細研究之;並略述其餘鎵(Gallium Ga),銦(Indium In),鉍(Thallium Tl)三種稀元素.

此族各元素之性質,因原子量之漸增,顯有一定遞變之次序,如硼係非金屬,酸性頗強,依此遞減至鉍,則無酸性矣,至其鹽基性,則隨原子量之漸重而遞增,此族元素,除硼外,均係金屬,可見週期表各類之第一個元素,顯有特點也.

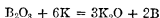
硼(Boron B)

416. 硼之所在.

此元素無自然產出者，常與他元素化合，如方硼酸礦 (Boracite) 等。又海水中及其他泥土植物之灰中，均含有少量之硼。每一立方呎之海水，約有硼 0.2 克。

417. 硼之製法。

以三氧化二硼與鈉，或鉀，鎂，或鋁置於有蓋之坩堝中熱之，使之融解，然後以稀鹽酸煮之，即得棕黑色粉狀之硼：



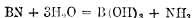
至結晶體之硼，可將粉狀硼於高溫度溶於鋁中，冷之，則硼即結晶。乃用氫氧化鈉將鋁溶去，則晶體析出，係黃色或黃棕色物；然其中含有少量之鋁與碳。

418. 硼之性質。

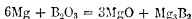
無定形硼，即在電弧中熱之，亦不融解，惟稍揮發耳。與一氧化碳或二氧化硅相作用，則氧化為三氧化二硼；與水蒸氣及含氧酸 (Oxy-acids) 亦有作用。稍能溶解於水，而成棕色之溶液，加以酸類或鹽類，則生沉澱。至結晶體之硼，與濃硝酸無作用，即與王水，其作用亦甚緩。熔融之氫氧化鈉徐徐溶解之，而成硼酸鈉 (Sodium borate) 及氫。

419. 硼之化合物。

硼在空氣中熱至700°C時，則成三氧化二硼(Boron trioxide)。若在氮或硝精中熱之，則生氮化硼(Boron nitride BN)。此物與水蒸氣相接觸，即分解為硼酸及硝精，故火山口常有此二種化合物也：



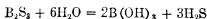
硼與碳及硅等，在電爐中熱之，則成六硼化碳(Carbon boride CB_6)及硼化硅(Silicon borides SiB_3 與 SiB_6)；此係極硬之物，與金剛石及結晶形硼，結晶形硅相似，不受化學上藥劑之侵蝕。硼在高溫度中，亦能直接與鉛及銀等金屬化合。三氧化二硼與鎂粉灼熱之，則成二硼化三鎂(Magnesium boride Mg_3B_2)：



二硼化三鈣(Calcium boride Ca_3B_2)與水相合，則生硼化氫(Hydrogen boride HB)及氫，與二硫化鈣與水相遇時，而生電石氣(Acetylene C_2H_2)者不同。硼亦能與硫化合，而成三硫化二硼(Boron sulphide B_2S_3)，可用二硫化碳之蒸氣通過灼熱之碳與三氧化二硼之混合物而得：



此物係黃色結晶固體，有不愉快之臭，其蒸氣與眼相觸，為害甚劇，加水則立起分解，而成硼酸及硫化二氫：



此外尚有氯化硼,溴化硼,碘化硼,氟化硼等,以不甚緊要,故從略。

420. 硼酸 (Boric acid H_3BO_3).

上述火山口旁,常有硼酸發生,此係天然之硼酸,質粗而帶暗黃色,約有 82.5% 之純硼酸,將此物溶於熱水中,以木炭洗過,使之結晶,即得純粹之硼酸。

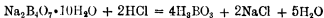
421. 硼酸之性質。

純粹之硼酸,為白色而有光澤之結晶體,能溶解於水及酒精中,其溶液以火燃之,則呈青色之焰,頗為特別,即極少量之硼酸,亦可察出,故藉此可以辨別化合物中之有無硼酸,其水溶液,能令藍色試紙變紅,故有酸性,乃三鹽基酸(Tribasic acid $B(OH)_3$)也。

試驗 87.

取硼酸少許,置磁皿中,加酒精溶之,而點以火,則見發青色之焰而燃。

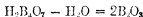
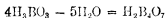
以硼砂在水中溶之,而後加硫酸或鹽酸,即變為硼酸,可用上法試之:



試驗 88.

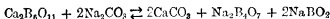
取重約 30 克之硼砂,加水溶之,煮熱,乃加 10 克許之磷酸(或鹽酸),置之使冷,則硼酸即結晶而出。

硼酸加熱至 100°C . 時,則縮去一分子水,而成一維原硼酸 (Metaboric acid HBO_2 或 $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$);再熱至 140°C . 時,則變為五維四原硼酸 (Tetraboric acid $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$);更熱之,則成三氧化二硼,冷時凝為固體,能吸收空氣中之水氣,復成硼酸。

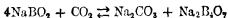


422. 硼砂 ($\text{Borax } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

硼砂產於美國加利福尼亞,我國西藏及印度等處之湖沼,而成礦床,約含百分之五十五硼砂,其製法,則將礦石用水洗之,取上部之清溶液煮乾,則硼砂即結晶而出,或取礦石如鈣硼鹽 (Native calcium borate $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$) 鎚碎,和碳酸鈉煮之,將泥狀之碳酸鈣濾去,取清溶液煮乾亦可:



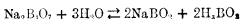
再以二氧化碳吹入母液中,則鈉硼鹽 (NaBO_2) 亦變為硼砂,而碳酸鈉分出:



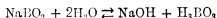
423. 硼砂之性質.

硼砂溶解於水，其溶液起弱鹼基性之反應，即起加水分解之作用也。

在濃溶液中：



在稀溶液中：



硼砂受熱，失去水分而熔融，初則忽然膨大，成白色多孔之塊，繼乃熔為玻璃狀小球，此種無色之硼砂球，能溶各種氧化物，在火焰中燒後，能呈各種不同之色，化學上多應用之以識別物質，謂之硼砂球試法 (Borax bead test)，茲將各種物質之色，列表如下，以資鑑別：

金屬氧化物	在氧化焰中	在還原焰中
銅	青(熱) 藍(冷)	無色或紅
鈷	藍	藍
鉻	青	青
鐵	棕(熱) 黃(冷)	污青或橄欖青
鎳	紫(熱) 黃棕(冷)	灰或濁
錳	紫	灰或濁

試驗 89.

取白金絲一條，一端熔入玻璃棒，他端作成一小圈，蘸取硼砂少許，在燈焰中燒之，忽然膨脹，再熱之，即成無色小球，乃照上表，蘸取各化合物少許試之(量須極少，多則暗黑不易辨別)。

424. 硼砂之用途.

多量之硼砂，可供製造琺瑯，釉藥，光學玻璃等之用，其他如溫和性之防腐劑軟膏藥，潤膚油，肥皂，乾性油及洗衣劑，油漆試料等多用之，又硼砂能令洋燭芯變硬；又可作金屬之銲接劑。

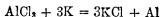
鋁 (Aluminium Al)

425. 鋁之所在。

此元素在天然間散布甚廣，為構成地殼之主要元素，然皆與他元素化合，其礦物中，如剛玉 (Corundum)，藍寶石 (Sapphire)，紅寶石 (Ruby) 等，係頗純粹之三氧化二鋁 (Al_2O_3)，又有數種氫氧化鋁之礦石，如水礬土礦 (Bauxite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及熱散石 [Diaspore $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{AlO}(\text{OH})$] 等，其餘如冰晶石 (Cryolite $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$) 及長石 (Felspars) 等，皆為鋁之主要礦物。

426. 鋁之製法。

昔時製鋁之法，則用鉀或鈉與氯化鋁熱之，使鋁還原：



但此法現已不適用，近世製鋁之法，多用電解法，以三氧化二鋁溶於熔融之冰晶石中，電流通過，則三氧化

二鋁電解，鋁附於陰極，而氧由陽極放出，此法成本較輕，且能得極純粹之鋁，為工業界中製鋁之最良方法。

427. 鋁之物理性質。

鋁係帶淺藍之白色金屬，光澤甚亮，若其表面顯有混濁者，則因生一層三氧化二鋁之薄膜也。質比他種金屬輕，比重2.6，與玻璃相差不多。熱至 100°C .至 150°C .間，性最強韌，可抽為絲，展為片；然熱至 530°C .時，性轉脆，可錘為粉末。鋁係熱及電之極良導體，其融解點為 657°C .，沸點為 1800°C .

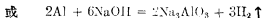
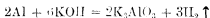
428. 鋁之化學性質。

鋁在乾空氣中，不生變化；在濕空氣或沸水中，則表面生一層三氧化二鋁之薄膜後，即不再起變化；雖熱至 700°C .至 800°C .時，其氧化性亦甚鈍；若加以高熱度，則放亮光而燃，同時發生大熱。鋁為極佳之還原劑，故其粉末與多種金屬之硫化物或氧化物混和後熱之，則該種金屬即還原（如錳，鉻，鎢，鈾，鐵之類）。其變化時發生之熱，可至 3000°C .乃至 3500°C .，故可利用之，以銲接鋼軌等之用。

鋁稍能溶解於冷稀鹽酸中，加熱，則溶解甚速，又能溶解於濃鹽酸而成氯化鋁之溶液及氫；稀硝酸或濃硝酸，均與鋁無作用；至稀硫酸冷時，與鋁無甚作用，惟熱濃

硫酸，則能溶解鋁，而成硫酸鋁及二氧化硫。

鋁能溶解於氫氧化鉀或氫氧化鈉，而生氫與鋁酸鹽 (Potassium or sodium aluminate):



鋁能與造鹽元素及氮，在高熱時生各種鋁化物，至他種有機酸類，與鋁均不起作用，惟海水稍能侵蝕之，蓋因含有氯化鈉也。

429. 鋁齊。

鋁銅合金，前已述之，至鋁與鎂之合金 (鋁 90%，鎂 2-10%)，商業上謂之鎂鋁齊 (Magnalium)，富有張力，故可作為帶條等之用，比鋁銅，黃銅等不易腐蝕。

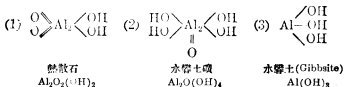
430. 鋁之用途。

鋁之粉末，與油混合，可漆蒸汽管及其他金屬表面，以其與熱相觸，或露於空氣中不易受氧化也。又廚房及行軍時所用之器皿，多由鋁製成，又因其質輕，故可供製造飛船等用。其他如外科器具，裝飾品，電線等，用鋁之處甚多。

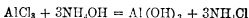
鋁富還原性，故許多金屬熔融時，加鋁少許，可阻止其起氧化作用，製鋼時多用之。

431. 鋁之氫氧化物.

在天然間產出者,共有三種,以圖解表之如下:

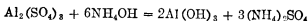


其由鋁鹽與鹼精液所成者,係膠狀之氫氧化鋁沉澱:



此物新沉澱出時,易溶解於酸類或鹽基類之溶液中,若在含有某種色質之溶液中沉澱出時,則該色質亦同時隨之沉澱而出,蓋因其有吸收色質之能力也,故染色術上多用之以作媒染劑(Mordant).

氫氧化鋁亦可用明礬(Alum)或硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)加氫氧化鈣而成,然能溶解於多量之氫氧化鈣中,可試之如下:



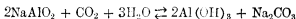
試驗 90.

取明礬少許,置試管中,以水溶之,而後加氫氧化鈣,即見有膠狀物發生,即氫氧化鋁也,如一時不即生沉澱,可用玻璃棒攪之,或加熱亦可,若再加氫氧化鈣,則該沉澱復行溶解。

氫氧化鋁既具有弱鹽基性,亦具有弱酸性,甚為特別,惟其鹽基性極弱,因其與碳酸或亞硫酸所成之鹽,不

能存在於溶液中也，至其弱酸性，則可由其對於鹼液之溶解度，及由其與強鹽基化合而成鋁酸鹽之作用，以證明之。

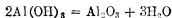
鋁鹽均不安定，蓋因其溶液易起加水分解 (Hydrolysis) 作用也。例如鋁酸鈉 (Sodium aluminate NaAlO_2) 一遇二氧化碳，則生沉澱，即氫氧化鋁也：



與氯化鋁相遇，亦得同樣之結果，如此製成之氫氧化鋁，為粉狀，不為膠狀，且不易溶於酸類中。

432. 三氧化二鋁 (Aluminium oxide Al_2O_3 , 又名 Alumina).

此物在天然間產出者，有剛玉 (Corundum)，其他含有各種顏色者，為紅寶石 (Ruby)，藍寶石 (Sapphire)，紫玉 (Emerald) 等，質甚堅硬，可供摩擦玉器及寶石等之用，此物亦可用氫氧化鋁，硝酸鋁等熱之而成：



至結晶體之三氧化二鋁，可用氯化鋁與三氧化二硼，一同加大熱而得：

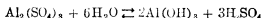


三氧化二鋁與三氧化二銻及三氧化二硼一同加

熱，則三氧化二硼徐徐揮發，其餘二者，則成結晶體之人造寶石(Gem)，其功用亦與剛玉等同。

433. 硫酸鋁 (Aluminium sulphate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

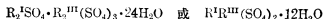
此物可用含水三氧化二鋁溶於硫酸中而成；其多量亦自水礬土礦或較純粹之各種黏土溶於同酸中製得。粗製者質皆不純；其中含有多量鐵質者，可供清潔陰溝之用。硫酸鋁加水即起分解：



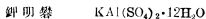
434. 明礬 (Alum).

以硫酸鋁之熱溶液，與硫酸鉀 (Potassium sulphate K_2SO_4) 混合，冷之，則正八面體之複鹽，結晶而出，如 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

凡硫酸鋁與鹼金屬之硫酸鹽相合，皆能得同形晶體，統稱之曰明礬，故可以公式表之如下：



式中之 R^{I} 代表一價金屬之原子或根，如鉀，鈉，銦，銹，銨，銀，鉛等； R^{III} 代表三價金屬之原子，如鋁，鐵，鉻，錳，鉛等。故明礬之種類甚多，舉例如下：



鐵明礬 $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

鉻明礬 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

明礬含有十二個分子之結晶水，晶形爲正八面體，甚爲完美(圖 51)。

試驗 91.

取玻璃杯一只，中盛清水，在酒精燈上熱之使沸，以多量之明礬，溶於其中，使成飽和溶液。取苧線一條，懸於其中，令其自冷，次日，則見線上附有明礬之晶體甚多，且甚完美。



圖 51. 結晶之明礬

此外又有一種所謂羅馬明礬 (Roman alum) 者，蓋用明礬石 [Alumstone $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$] 煅燒後，浸入水中，則其中之鉀明礬，溶解於水，將渣滓濾去，此爲最純潔之明礬，可供染色之用。

435. 鋁硅酸 (The aluminosilicates).

硅酸 (Silicic acids) 之種類甚多，故鋁硅酸亦能成多種之化合物，茲舉其大要如下：

1:1:n 鋁硅酸 (Alumino-monosilicic acid) $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$

1:2:n 鋁硅酸 (Alumino-disilicic acid) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$

1:3:n 鋁硅酸 (Alumino-trisilicic acid) $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$

1:4:n 鋁硅酸 (Alumino-tetrasilicic acid) $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$

1:5:n 鋁硅酸 (Alumino-pentasilicic acid) $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$

1:6:n 鋁硅酸(Alumino-hexasilicic acid) $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot nH_2O$

此種鋁硅酸或其中所含之氫，爲或種金屬所替換，則成各種岩石，如陶土 (Kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，即第二種鋁硅酸)，鈣長石 (Anorthite $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)，鈉沸石 (Natrolite $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$)，白榴石 (Leucite $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)，鉀長石或名正長石 (Potash felspar or orthoclase $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)，翡翠 (Emerald $Be_3O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) 等。

此各種之岩石，受大氣作用 (Weathering)，漸漸風化，變成泥土，其純粹者，謂之陶土 (Kaoline)，無一定之成分，大概爲 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，可製各種磁器，此種陶土，具有數特點：(1) 質柔韌，加水濕之，可作種種模型；(2) 模型作成後，乾之，雖稍有縮小，然並不變形；(3) 乾燥之模型，在極高之溫度中燒之，能結成堅硬體，並不失原形。

鋁硅酸中，含有砂質者，謂之黏土 (Clay)，可製造火磚，坩堝等粗磁器，若以石灰石及砂與鋁硅酸之黏土混合後，燒之，可成水泥 (Cement)，在建築術上極有用。

438. 水泥 (Cement).

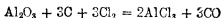
此爲由石灰 (Lime) 50—60%，二氧化硅 (Silica SiO_2) 24% 及三氧化二鋁 (Alumina Al_2O_3) 8% 之三者合成，即以石灰石與泥及砂混合後，燒之而成，所成之水泥，以水和

之，不久，即凝為極堅固之物。因鋁酸鈣(Calcium aluminate)已溶解，其溶液即漸變為含水鋁酸鹽(Hydrous aluminate)，此物不易溶於水，即成水泥。

437. 羣青(Ultramarine).

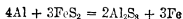
此物在天然間產出者，有藍、青或紫色之結晶礦物，粗成分無一定，約為鈉沸石而含有硫等質者。人造之羣青，為藍色顏料，蓋用陶土(China clay)，碳酸鈉、木炭及硫之混合物，在不通空氣處燒之而成。糖及棉等物中之黃斑，可用此物以漂去之。

此外鋁之化合物，如氯化鋁(Aluminium chloride $AlCl_3$)，可用鋁溶於鹽酸中，或以氯通於三氧化二鋁與碳之混合物中灼熱之而成：



438. 三硫化二鋁(Aluminium sulphide Al_2S_3).

以鋁粉與硫鐵礦(Iron pyrite)熱之而成，係灰黑色物：



439. 氟化鋁(Aluminium fluoride AlF_3).

以氣體氯化氫，三氧化二鋁及氟化鈣(Calcium fluor-

ide CaF_2) 之混合物在石墨製管中,灼至白熱時互相作用而得,氟化鋁氟化逸出,而氟化鈣殘留:



440. 此族之稀元素.

鈾與鈾二元素,發見至今,有四十餘年,俱藉分光鏡之力而發明,蓋鈾之景線,有紫色線二條;而鈾則有一極亮之靛藍色線條也,此二元素均能與水起作用,又能與硝酸起作用,與鈾不同,鈾在平常溫度中,能令水分解,其氧化物及氫氧化物,與鉛相似,均屬三價元素,鈾與氮能成三種化合物,如 InCl , InCl_2 , InCl_3 等是.

鈾之發明,與鈾相差不遠,蓋從製造硫酸室之煙塵中發見者,此元素常與硫鐵礦伴生於鉍礦中;又從礬銅礦 (Crookesite) 中亦含有 16—18% 之鈾,其發見亦藉分光鏡之力,蓋鈾有綠色線一條,其物理性質與鉛甚相似,至其化合物,均與此族之鈾,鈾,鈾相似.

441. 此類甲族之稀元素.

此族之元素有四,即鈾 (Scandium Sc), 鈾 (Yttrium Y), 鈾 (Lanthanum La), 鈾 (Ytterbium Yb) 是也,此四元素之原子價均為三,與鉛族甚相似,其氧化物,可用公式 R_2O_3 表之;其與鹼鹽元素之化合物,以 RCl_3 表之,至此族所成之氫氧化物,均有鹽基性,且隨原子量之漸大而遞增;如鈾之鹽基性甚弱,至鈾之氧化物,能直接與水化合,發生大熱,而成鹽基.

此族各元素,均能成極安定之碳酸鹽,其氯化物等,均不易揮發,微有加水分解作用,與鹼金屬碳酸鹽亦能成複碳酸鹽,如 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, 但此種化合物皆非明礬.

近世化學家,發見鈾非單獨元素,蓋係二種元素之混合物也,其新元素從鈾分出者曰鈾 (Lutecium Lu), 其原子量為 174.

習題.

1. 試述硝酸之特性及其用途,將晶體之硝酸,徐徐加熱

至 140°C . 以上,能起如何之變化?

2. 硼砂之組成如何?其溶液對於石蕊質試紙生何種反應?

3. 何謂硼砂珠試法?又此種試驗,在化學上之功用如何?

4. 茲以鋁元素製造純粹之三氧化二鋁,其中經過之變化如何?又在氯化鋁及硫酸鋁中,各加以氫氧化鈉,則生何種新物質?

5. 硼或鋁之元素,各在空氣中熱之,其結果能得三氧化二硼及三氧化二鋁乎?

6. 氫氧化鋁之特性若何?定以何法能證明其特性?

7. 茲在標準溫度及壓力時,欲製168呎之氫,問須鋁重若干?(應用之方程式為 $2\text{Al} + 6\text{KOH} = 2\text{Al}(\text{OK})_3 + 3\text{H}_2$, 原子量鋁 = 27, 又每體積之氣體 = 22.32 呎.)

8. 試寫主要明礬之式。

第二十八章

碳族

(即週期表第四類乙族元素)

443. 碳族 (The carbon family) 元素.

此類甲族中之元素,如鐳,錳,鈾,釷,均極稀少,茲先將乙族中各元素述之,此族之元素,除銻 (Germanium Ge) 亦極稀少外,其餘如碳 (Carbon C), 硅 (Silicon Si), 錫 (Tin Sn), 鉛 (Lead Pb) 四元素,均屬緊要.

此族之碳與硅二元素,均係最著之非金屬,具有酸性,其性質極相似,茲舉其要點如次: (1) 此二元素均極不融解, (2) 均能成同素異性體, (3) 其氧化物均極安定, (4) 均能與氫化合而成氣體(如 CH_4 及 SiH_4 , 但後者易分解), 與皆能直接與氟化合而成 CF_4 及 SiF_4 , 然與其他之造鹽元素,不能直接化合,惟能間接與氯化合,成不安定之 CCl_4 及 SiCl_4 .

錫之金屬性漸著,然仍稍帶非金屬之酸性;至鉛則金屬性更著;銻則界乎非金屬與金屬之中,故其性質似

係中性，因其氧化物既能與酸類化合，又能與鹽基類化合也。故此族元素之性質，隨原子量之漸增，而有遞變之次序也。

碳 (Carbon C)

443. 碳之所在。

金剛石與石墨，幾為純粹之碳所構成，然其產出量不多。多量之碳，皆存於石炭及植物質中，有機體中之碳，皆與氫氧化合。氣體之二氧化碳，存於空氣中，又礦物如石灰岩，碳酸鎂等，亦含有多量之碳。

444. 碳之同素異性體 (Allotropic form)。

同一物質，而能成各種不同之形體者，謂之同素異性體。碳能成三種同素異性體，即金剛石（係一種結晶體），石墨（係另一種結晶體）及無定形碳是也。

445. 金剛石 (Diamond)。

此物係純粹之碳精，常作稜體或立方體。天然產出者，甚為寶貴，質硬而有美麗之光澤，與平常之溶劑均無作用。在高熱度中燒之，則全化為二氧化碳；化學家曾用12分之金剛石，在養氣中燒之，則生44分二氧化碳，可證明其係純碳也：



人造金剛石，則用碳與鐵同置坩堝中，以電力強熱之，則鐵先融解，而多量之碳即溶於鐵中；乃將坩堝放入冷水中，則鐵之外層，因驟冷而先行凝固，其體積縮小，與內部熔質以巨大之壓力，使碳結晶；於是將鐵置酸中溶去，而得黑色結晶體之金剛石及石墨，此法係法國化學家謨瓦散(Moissan)所發明

446. 石墨 (Graphite).

此物亦係純碳，在天然間產出者，多生於古代之結晶岩層中，又鑄鐵之新劈開面，及鼓風爐 (Blast furnace, 係製鐵時所用之爐，詳後) 之底，均生有此物，質軟而帶灰色，有金屬光澤，常作塊狀，間有六邊形之晶體，劃於紙上，即留黑痕，故可用以製造鉛筆，又供摩擦物件，作機械減摩劑與作坩堝等之用。

石墨在空氣或氧中熱之，則生二氧化碳氣；但在無空氣或氧中熱之，則不生變化，與氯酸鉀或硝酸熱之，亦起氧化，而金剛石則否，人造之石墨，則用碳精或焦炭，與多量之鐵，置電爐中熱之即得。

447. 無定形碳 (Amorphous carbon).

此係非結晶體，無一定之形狀，如平常之烟灰，木炭，

石炭等多屬之，今分述之如下。

448. 烟炭 (Lampblack).

以松香 (Resin), 松節油 (Turpentine), 石油 (Petroleum) 等燃之, 節制空氣之供給, 使其多烟之焰, 與一冷磁面接觸, 不久, 則烟炭即厚附於磁面, 此物可供印刷及其他黑色顏料之用, 此為無定形碳之較純者。

449. 木炭 (Wood charcoal).

以木材置一不通空氣之瓶中熱之, 或以濃硫酸加於木材, 均能得木炭, 蓋硫酸能吸去木中之水分也, 多量之木炭, 皆以木材堆於窰中, 上覆泥土, 燒之, 僅通入少量之空氣, 則木材即徐徐燃燒, 而成木炭。

試驗 92.

取紅糖少許, 置試管中, 加熱水, 攪成漿糊狀, 而後加以濃硫酸, 即得焦黑色之炭。

木炭質粗, 有吸收各種氣體之功用, 故陰溝中之穢水, 可用此物淨之, 蓋木炭質鬆而多孔, 能吸惡氣, 且多數之裂殖菌類亦附着其上。

試驗 93.

取試管一支, 滿貯乾燥之磷精氣 (製法見前), 以小磁皿一個, 內放已燒紅之木炭一小塊, 浮於水銀槽中, 即將試管移置木炭之上, 不久, 則管中之氣, 被木炭吸收, 而見水銀上升管中

(圖 52)。

又以木炭屑與水攪和，傾入漏斗中之濾紙上，再以硫化二氫之溶液注入，乃取其濾液，以醋酸鉛加之，則無黑色之沉澱發生，可知硫化二氫已被炭屑吸收矣。

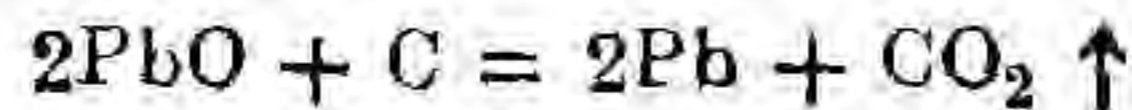
木炭在高溫度中，有還原作用，蓋因其與氧化合，而成氧化物也，故由金屬之氧化物中游離金屬元素時，多用之為還原劑。



圖 52. 木炭吸收氣體

試驗 94.

以重約 1 克之一氧化鉛(即密陀僧)，與十分之一之木炭，一同研細，置於硬玻璃管中灼熱之，約五分鐘後，傾入乳鉢中，加水少許，杵之，而後將炭屑用水洗去，即得鉛球：



450. 骨炭 (Bone charcoal).

以動物之骨，密置鐵甌中熱之，即成骨炭。此係極鬆之炭與磷酸鈣之混合物，可作為漂白糖類之用，因其有吸收色質之功用也。

試驗 95.

以骨炭和藍澱液或石蕊質溶液，同置玻璃瓶中搖之，而後傾於漏斗中之濾紙上，則濾液即不見顏色，已為骨炭所吸收矣(如一次不能盡去顏色，可再將濾液傾入漏斗中濾之)。此顏色並非為濾紙所吸收，可另用一漏斗，不加骨炭試之，即可明瞭。

451. 石炭 (Coal).

古代植物埋沒地中，又因空氣缺乏，不能腐爛，歷時既久，則成石炭，俗稱為煤，其質之良否，視年代之長短而異，故可分為數種，其變化之程序，可作圖表之(圖 53)。

自植物纖維

(Vegetable tissue)

變為泥炭 (Peat)，

此為植物變為石炭之第一步；由此

而褐炭 (Lignite)，

瀝青炭 (Bituminous coal)，無烟炭 (Anthracite)，以至石墨；其揮發質 (Volatile matter) 逐漸減少，而固定碳 (Fixed carbon) 逐漸增加，故歷時愈久，其質愈佳。

焦炭 (Coke) 係強熱石炭於密閉之窯中，以去其揮發質而成者，質硬而帶灰黑色，可供煉鐵及鋼之用。

硬黑炭 (Cannel coal) 之程度，在瀝青炭與無烟炭之間，燃之發生烟焰，而有爆聲，可供製造煤氣之用。

452. 碳之性質。

各種碳之同素體，性質互相不同，尤以色及硬度為甚，但均係無臭無味之固體，不溶於水，僅在電弧之極高

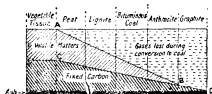


圖 53. 石炭之生成

溫度時能揮發，直接由固態變成蒸氣，不經液化之階級。骨炭、木炭能吸着極多量之氣體及多種有機質，故溶液經木炭層後，可除去惡臭及色質。

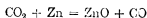
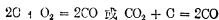
在常溫時，碳極安定；但在高溫度時，能與多種元素直接化合。又此時與氧化合之力甚強，故為一種極良之還原劑。碳能直接與多種金屬化合成碳化物(Carbides)，如溶碳於熔鐵中，即成碳化三鐵(Iron carbide Fe_3C)。

碳與氫化合通常甚緩，若將炭與鎳粉(觸媒)混合，在 250° 時通以輕氣，則成甲烷(CH_4 約99%)。在較高溫度，此化合較不完全，在 850° 時僅1.5%而已。然在電弧中，則直接化合成乙炔(C_2H_2)。

碳之原子價通常為四，在極少數之化合物中，碳有為二價者，其中CO為最著之例。

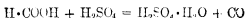
453. 一氧化碳(Carbon monoxide).

炭受不完全燃燒，或二氧化碳被還原時，常生一氧化碳：



化學實驗室中製備一氧化碳之法，則加蟻酸(Formic acid $H \cdot COOH$)於熱濃硫酸中，使起變化，即放出一氣

化碳:



試驗 96.

以濃硫酸置玻璃瓶中，熱至 100°C . 左右，然後將蟻酸由漏斗中徐徐滴入，每滴入一點，即見有氣泡發生，從導管逸出，可以排水取氣法集取之，如圖 54. (此法甚妥便，蟻酸從具有活塞之漏斗中滴入，可隨時開閉，使所生之氣體無過多過少之慮，且不生泡沫，誠實驗室中預備一氧化碳最良之法也.)

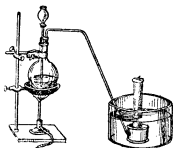
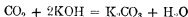
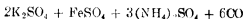
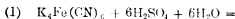


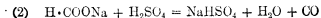
圖 54. 一氧化碳之製法

一氧化碳亦可由草酸 (Oxalic acid $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 與濃硫酸製之，但同時有二氧化碳發生，須將該混合氣體，先通過一組盛有氫氧化鉀溶液之燒瓶中，以除去二氧化碳，始可得純粹之一氧化碳，此法亦便利可用：



又結晶之黃血鹽 (Potassium ferrocyanide $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) 或蟻酸鈉 (Sodium formate $\text{H}\cdot\text{COONa}$)，與濃硫酸徐徐共熱，均可得一氧化碳：





454. 一氧化碳之性質.

一氧化碳係無色無臭之氣體，微能溶解於水，極不易使之液化，在空氣中燃之，發生美麗青色之焰（可取一瓶試之），故此氣可作燃料。

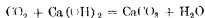
以燃着之燭，插入盛有一氧化碳之瓶中，燭焰即滅，此可見該氣體無助燃性也。

若將一氧化碳先與空氣混合，而後燃之，則爆裂極猛，此亦可取一瓶試之，此時一氧化碳之二容積與氧之一容積互相化合，而生二容積之二氧化碳；故與氣體反應定律適合，然極乾燥之氣體，不易與氧起化合作用，此亦化學變化必須濕氣為助之證也。

一氧化碳既易與氧化合，故為極良之還原劑，其性質甚毒，空氣中含有萬分之五之一氧化碳，即足有害於人體云。

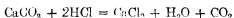
455. 二氧化碳 (Carbon dioxide).

以碳或碳之化合物，在空氣或氧中燒之，即生二氧化碳，簡單證明之法，可取玻璃筒一只，置燭焰上，數分鐘後取下，注以澄清之石灰水 [Lime water $\text{Ca}(\text{OH})_2$] 搖之，即生白濁色，其變化如下：



空氣中亦含有少量之二氧化碳，至古井、深谷及石灰窖附近，聚集更多，因此氣比空氣重也。礦泉中，亦溶有此種氣體。

化學室中預備二氧化碳之法，多注加鹽酸於碳酸鈣或大理石 (Marble)，石灰石 (Limestone)，白堊 (Chalk) 等，即能發生此氣：



此氣比空氣重，故可用排空氣法 (Displacement of air) 取之。

試驗 97.

以粗粒之石灰石置一玻璃瓶中，先以水濕之，而後將稀鹽酸由漏斗加入，即有二氧化碳發生，但同時有氯化氫氣發生，可使之先通過洗瓶，則氯化氫即溶解於水中，而後以空瓶收取之，以供下列之試驗。(瓶中二氧化碳已否盛滿，可用燭火在瓶口旁試之，如已充滿，則溢出之氣能將燭火撲滅。)

456. 二氧化碳之性質。

此係無色氣體，吸入鼻竅，有刺激性，比空氣重，故可由此瓶傾入彼瓶，又能溶解於水，其溶液稍帶酸性。茲將此氣之特性，一一試之如下：

(A) 取大玻璃杯一只，中盛二氧化碳約半杯，而後以肥皂泡吹入杯中，則見其能浮於該氣之表面。

(B) 以燃着之燭插入一盛有二氧化碳之瓶中，則燭火即滅，若以燭火置入另一空瓶中，則見其仍能燃燒，然若將二氧化碳徐徐傾入該空瓶（圖 55），則燭火亦即熄滅。



圖 55. 二氧化碳之不助燃性

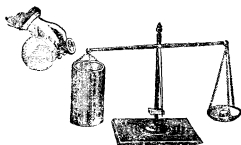


圖 56. 二氧化碳之重量

(C) 以二氧化碳通入藍色石蕊質溶液中，則該溶液即變為紅色；加熱，則復為藍色，可見二氧化碳溶液係一種不安定之弱酸 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$)。

(D) 取靈敏之天平一架，如圖 56，先令其平衡，而後將二氧化碳徐徐傾入一端之空瓶中，則見此端漸漸下墜，故知此氣比空氣重（約重一倍半）。

(E) 以長短不等之洋燭數段，排列於一玻璃筒中，燃之，而後將二氧化碳徐徐傾入，則見最短之燭先滅，稍長者次之，最長者最後滅，一如水之傾入者然，此亦可以證明二氧化碳無助燃性且比空氣重也。

動物在二氧化碳中，即窒息而死（可用小鼠一頭試之），此非因該氣有毒所致，蓋因缺乏養氣使然也。空氣中若含百分之二之二氧化碳，尚未十分有害；若至百分之十，即覺呼吸喘急；至百分之二十五時，不數小時，即可致命。

在 0°C . 時，若加以大壓力，則二氧化碳可變為液體。驟將壓力除去，則氣化甚速，同時吸收多量之熱，以致溫度忽低，有一部分之二氧化碳，變成固體，狀如白雪。

此氣無自燃及助燃性，故可作消火劑 (Extincture)。製法以碳酸鈉與鹽酸，分別裝置，同密封於鐵筒中，若遇火警，則使二者相混（平常為轉倒法或打擊法），而二氧化碳放出，如火勢不大，可撲滅也。

二氧化碳能溶於水，在平常之壓力及溫度 15°C . 時，一容積水，能溶等容積之二氧化碳。若將溫度減低或壓力增加，其溶解量亦增。市上所售之蘇打水 (Soda water)，即用此氣，加大壓力使之溶於水中而成者也。一去其壓力，則溶液沸騰而成泡沫溢出，蓋因二氧化碳逃散之故。皮酒等發酵時，有此氣發生，故將瓶塞打開，亦有此氣逸出。又此氣溶解於水而成碳酸，遇熱即分解。

457. 二硫化碳 (Carbon disulphide CS_2).

以硫之蒸氣，通過燒紅之木炭上，則硫與碳即化合而成二硫化碳，可導至冷器中，使凝集為液體：



純粹之二硫化碳，係無色液體，極易揮發，有折光性。但市上所售之二硫化碳，極不純粹，有惡臭，不可多吸，沸點為46°C。係一優良之溶劑，如硫，磷，碘，溴，樟腦，樹脂，松香，蠟，脂肪，及印度橡皮等，在平常溶劑不能溶解者，能在此液中溶解，工業上用途甚大。

458. 四氯化碳 (Carbon tetrachloride CCl_4).

通乾燥綠氣於溶有少量碘(觸媒)之二硫化碳中，則生四氯化碳：



將此混合物蒸餾，即放出四氯化碳(沸點77°)，可加冷凝縮之，而二氯化二硫(沸點136°)仍留存液中。

四氯化碳為無色之液體，能溶解脂肪，焦油及其他有機化合物，以其有不燃性，故用以除去毛，絨，麻，骨等之油漬，較氣油(Gasoline)等尤佳，又以其吸收蒸發熱量甚大，有數種消火器中均利用之。

459. 碳氫化合物 (Hydrocarbons).

碳與氫化合時，能成多種之有機物，當在有機化學

(Organic chemistry)中專論之。茲將其有關於燃料者，附述於此。

460. 甲烷即沼氣 (Methane or marsh gas CH_4).

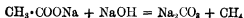
池沼中之泥以棒攪之，則見有氣泡上升者，即此物也(此種氣體可設法收取，如圖 57)。蓋植物埋沒泥中，缺乏空氣漸漸腐敗，發生此氣，故名沼氣。又煤層中，亦有此種氣體，時起爆發，有時自



圖 57. 沼氣之收取

石炭中逃出，發出嘶聲，煤礦中遇有此種情形，勢甚危險。

實驗室中預備沼氣之法，則用醋酸鈉 (Sodium acetate CH_3COONa) 與蘇打石灰 (Soda lime, 此物即氫氧化鈣與氫氧化鈉之混合物) 熱之即得：



試驗 98.

以 10 克已熔過之醋酸鈉，與三倍其量之蘇打石灰，置乳鉢中，研之極勻；於是裝入玻璃瓶中，灼熱之，如圖 58，俟瓶中之空氣驅盡後，乃用排水取氣法取之。

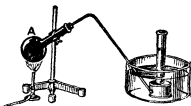


圖 58. 甲烷之製法

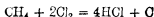
401. 沼氣之性質.

純粹之沼氣，無色無臭，但平常製成之沼氣，多帶微臭，蓋因其不潔也。此氣比空氣輕，在溫度 0°C . 及壓力 140 氣壓時，可變為液體，其沸點為 -164°C .，至 -184°C . 時，則變為固體，此氣無毒性。

此氣係自燃體，非助燃體，與氫之性質甚相似。純粹之沼氣，燃之生淺藍色焰，燃後，變為二氧化碳及水：



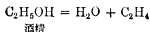
若燃時不給以充分之空氣，則有氫及一氧化碳發生。若預先與空氣混合，遇火即起猛烈之爆炸，煤礦中之爆發氣 (Fire dam) 即此也。若與多量之氯混合，逕置日光中，亦起劇烈之變化而爆發，其結果生成氯化氫與碳：

432. 乙烷 (Ethylene C_2H_4).

此物亦屬天然之氣體，若取煤井 (Coal pit) 中之空氣分析之，有含此氣 6% 者。又以石炭或木材乾餾之，亦可得此種氣體。煤氣中，約含有此氣 4—10%。

此種氣體，可用脫水劑 (Dehydrating agent) 如硫酸，氯化鋅，磷酸之類，作用於酒精中而得。法以 50 c.c. 之油狀磷酸，置於一玻璃瓶中 (可用如圖 54 之器具，惟導管

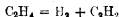
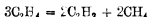
中間須連接空瓶一只，使溫度低降時，水槽中之水不致吸入燒瓶中，以免意外。熱至 200°C . 左右，酒精從漏斗中徐徐注入，即有氣體發生，由導管引入水槽中取之：



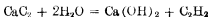
此係無色而有特臭之氣體，其密度約與空氣等，能溶於水，易溶於酒精中，在 0°C . 時，再加以大壓力，可變為液體，其沸點為 103°C .，在 -163°C . 時，則變為固體，此物亦係燃體，燃時發生光亮有烟之焰，在高溫度中則分解，若先與空氣混合，遇火亦起爆炸。

463. 乙炔即電石氣 (Acetylene C_2H_2).

此物可由純氫與碳熱至 1100°C . 時直接化合而成，若熱度再加高，同時亦有甲烷生成，或用乙烯通過極熱之玻璃管中，亦得此種氣體：



以煤氣與空氣燃之，亦能得此氣，其他製法甚多，茲不具述，最簡便之法，則加水於二碳化鈣中，即有此氣發生；可用試管一支，中置二碳化鈣，加水數滴，即有氣體放出，以火在管口點之，即行燃燒：



464. 乙炔之性質.

此係無色而帶有蒜臭或醇精 (Ether) 臭之氣體,吸之,即覺頭痛,然不如一氧化碳之有害,以其一嗅即知,易於防避也,比空氣實稍輕,能溶於水及酒精中。

此氣燃時,則生光亮有烟之焰,然自尖管中放出點之,其烟可免去,且發光更亮,工業上特製一種燈,以二尖管之口相對,使氣由此放出,點之,則生扁平之焰,同時以空氣從旁孔輸入,可作腳踏車等之燈,其原料即用二硫化鈣,若以此氣先與氧混合,遇火亦爆,蓋起猛烈之變化也,但氧炔吹管 (Oxy-acetylene blowpipes) 則用於穿鐵軌切斷鋼板等之工程,蓋其火焰之溫度極高也;將氧炔二氣各輸送於特製之吹管而點火之,則焰之尖端之溫度可至 3000° , 此焰謂之氧炔焰 (Oxy-acetylene flame), 乙炔在三十磅壓力之下,一遇振動,即行爆裂,儲藏之法,於高壓下使溶於丙酮 (Acetone) 中,可免危險。

465. 石油 (Petroleum).

粗油或名石油,係濃厚而能流動之液體,其色澤自黃至青黑不等,又有折光性,此物係一種碳氫化合物之複雜混合體,在有機化學中,屬於烷屬,並含有硫,氮等之

化合物。

其產地如美，俄，坎那大，墨西哥，印度，埃及，南及西亞非利加洲，秘魯，及澳洲，紐斯蘭等處多有之。此油在地下存在，有時僅將地層鑿開一孔，

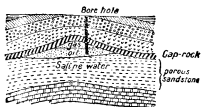


圖 59. 石油之採取

不藉人力，自能噴出者（圖 59），其後壓力減少，須用抽油機吸出之。

油之來源，或謂係動植物質受高溫或低溫之遲緩的蒸餾而成，與製造煤氣時之情形相似。或謂係地中之水受熱，與金屬之碳化物，互相作用而成。二說均有理由，然比較的以第一說為可信。

463. 煉油法。

粗油可作燃料，供給冶金，自動車及汽船等之發動機等之用。然其大部分，均經煉淨，而為一大工業。法將石油置蒸餾器中蒸之，初時溫度不高，則易於揮發之油先蒸出，謂之輕油；而後溫度逐步增高，則蒸出之油，亦由輕油而至重油。故可得各種不同之油；茲將其種類及用途，

列表如下：

類別	主要成分	沸點	用途
最輕油(Cymogene)	C_4H_{10}	0°	人造冷劑
立哥林(Rhigolene)	$C_4H_{10}-C_5H_{12}$	16°	局部冷劑
石油醚(Petroleum ether)	$C_5H_{12}-C_6H_{14}$	50-60°	溶劑, 燃料
氣油; 石油精(Gasoline; Petrol)	$C_6H_{14}-C_7H_{16}$	70-90°	溶劑, 燃料
輕散油; 石腦油(Ligroin; Naphtha)	$C_7H_{16}-C_8H_{18}$	90-120°	溶劑, 燃料
本品(Benzine)	$C_8H_{18}-C_9H_{20}$	110-140°	溶劑, 假漆
燈用石油; 福托金; 石蠟油(Kerosene; Photogene; Paraffin oil)	$C_9H_{20}-C_{17}H_{34}$	150-300°	燃料, 燈燭

乃取出其渣滓,另置一蒸餾器中,加高溫度蒸之,其蒸出之油,為機械油,石油脂(Vaseline)及石蠟(Paraffin)等,俟器中僅遺焦炭而止。

生成物須再經精煉,始可應用。如上述之燈用石油,須先以硫酸洗之,再用氫氧化鈉或碳酸鈉和水洗之,以去其中之焦油質(Tarry matter),及半固體之碳氫化合物,因此種物質能使燈芯室塞也。又其中之引火點(Flash-point)甚低之油,亦須蒸出之,否則燃時易起爆炸。至其中之硫化化合物,可用二氧化銅以除去之。

467. 地蠟(Ozokerite).

係蠟狀而帶有暗黃色或棕色之自然產生之石蠟,常與石油同生於洪積期之砂岩中,採出漂淨,可作洋蠟及製造盛氫氫酸用之瓶。

438. 土瀝青(Asphaltum).

常生於瀝青礦石中，或為棕黑色之軟性物質，或為黑色之固體，乃各種碳氫化合物之混合物，與自煤焦油(Coal tar)中蒸出之人造土瀝青相似，可作修鋪馬路及防濕布，以供建築術上之用。

469. 含油泥板岩(Oil shales).

此物在蘇格蘭，常有發見於砂岩，黏土及石灰岩中，其質佳者，可以燃點，其光如燭，將此物置直甌中蒸之，至高溫度，則變為液體，顯分兩層，下層係水溶液而含有銨鹽等質，上層則係棕青色之油及焦油(Tar)，其質與石油相似，經分餾後，亦可得同樣之生成物。

470. 煤氣(Coal gas).

石炭置於密閉之器中，熱之至 400°C . 左右，即起分解作用，而生少量之氣體及較多量之液體，其氣體大部分即屬於上述之烷屬及烯屬中各物質，其餘如氫，乙炔，苯(Benzene)等，亦同時發生，若將溫度增高，則蒸出之物，氣體增多而液體減少，換言之，即煤氣多而煤焦油少也。在高溫度中蒸出之氣體，其光度減少，蓋因其中之碳氫化合物受熱分解而成氫及碳也。

煤氣之組成，視其所用之石炭之性質，及蒸餾時溫

度之高低而異。若將蒸餾時發生之煤焦油，二氧化碳，硫及矽精化合物等，與煤氣分離，則於溫度 1000°C . 左右時所蒸得之純粹煤氣，其組成如下：

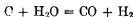
氫	甲烷	乙烯	一氧化碳	二氧化碳	氮	氧
49%	35%	4%	4%	$\frac{1}{2}\%$	4%	$\frac{1}{2}\%$

同時發生之副產物，在每一噸石炭中，其百分比如下：

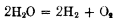
煤氣 (10,000 立方呎)	380 磅	17.0 %
焦油	115 磅	5.1 %
煤氣液(無水)	117 磅	7.9 %
焦炭	1568 磅	70.0 %

471 水煤氣 (Water gas).

以水蒸氣通過白熱之焦炭上，則二者互相作用，而生輕氣與一氧化碳：



輕氣與一氧化碳，均為燃體，且二者混合燃之，更能發生大熱，故工業上常有製之以作燃料者，謂之水煤氣。其變化之程序，可分為二步：水受熱分解為氫及氧；氧與碳起氧化，而生一氧化碳：





燃燒與火焰(Combustion and Flame)

472. 燃燒.

燃燒二字,以普通之意義言之,即凡物質在空氣中着火而發光者,謂之燃燒,然以化學上之意義言之,則凡二物質間互起變化,而能發光及熱者,均可謂之燃燒,又如鐵之生鏽,係氧化作用,雖不發光,但能生熱,特進行甚緩,不能即見耳.

燃燒與氧之關係,已於第二章中述之矣,茲將燃燒之發光,與火燄之構成等,略述之如下.

473. 燃燒之發光(Luminous).

物質受外界熱力,或摩擦等之作用,以及其內部起變化生熱,達到該物質之某種一定熱度時,即行發光.

試以白金絲,鐵絲,鎂帶,黑鉛,木炭及鐵屑等,各各在本生燈之焰中燒之,則見其各能放出亮光,但白金絲,鐵絲,黑鉛等,冷時仍復原狀;而鎂帶,木炭及鐵屑等,則變為氧化物,可見物質之發光,有因外界之熱,及自身內部同時發生變化而起者.

474. 火焰(Flame).

氣體與蒸氣等能在空氣中起化學變化時，其發生之熱力，足令該氣體等發光者，常生火焰。凡物質在空氣中燃燒時，若係氣體，始能發生火焰（固體或液體之燃燒，必先受熱而變為氣體，然後始有火焰）；若二者有一不能變為氣體時，則燃燒時僅發光，而無火焰。例如煤氣在空氣中燃之，則生火焰，緣二者均屬氣體也。蠟燭煤油等受熱，均能變氣體，故燃時亦均能生火焰，至以鐵在爐中熱之，雖能發光，而無火焰，蓋因其不能變為氣體也。

475. 火焰之構造.

燭中易燃之物，係白蠟、脂肪，因其內含碳氫化合物也。白蠟受熱融解，經過燭心，發生可燃性碳化物之蒸氣，包圍燭心之周圍，其外部與空氣接觸處，則燃燒甚熱而發光，內部則係未燃之氣體，可試之如下：

試驗 99.

取厚白紙一張，作水平狀，速壓入火焰中，靜置一分鐘許，取出視之，則見紙面，附一圓形之小環，中心一點，空白無垢。

或取細玻璃管一支，插入火焰之中部，如圖 60，見有黃棕色之氣體，從管端透出，以火點之，亦能燃燒。

因此燭焰可分數部（圖 61）：(1)裏層 (Inner zone)，包圍燭心，為未燃之碳化物蒸氣；(2)底層，或稱藍層 (Bottom zone or blue zone)，為未發光之藍色層；(3)光層 (Luminous

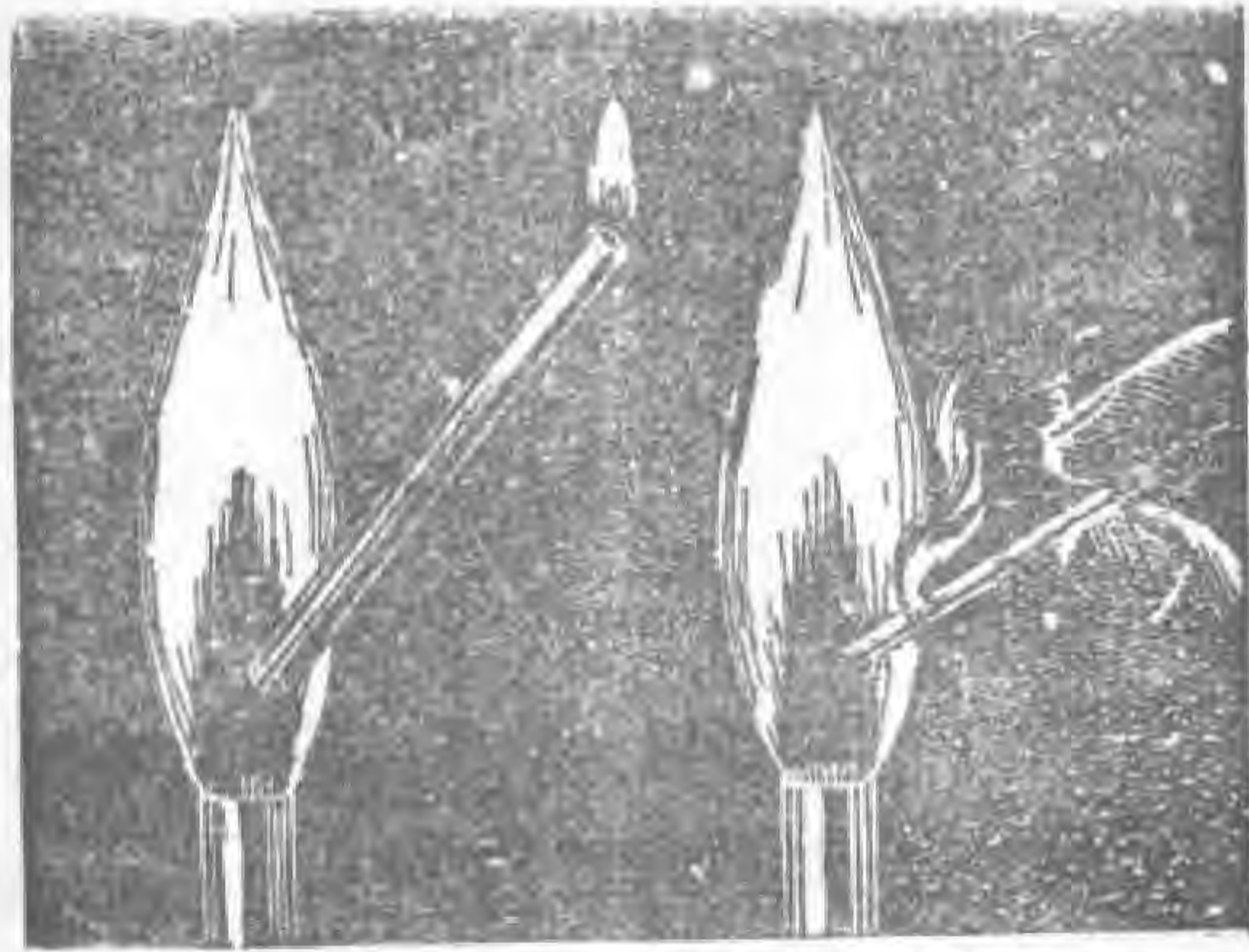


圖 60. 燈焰內部未燃氣體之試驗

mantle), 爲極亮之層, 包被裏層之周圍; (4) 外層, 即弱光層 (Non-luminous mantle), 此層之光極弱, 平常不易看出, 然若以食鹽灑入焰中, 則焰之頂端, 呈金黃色, 頗明瞭。茲再將各層之變化述之。

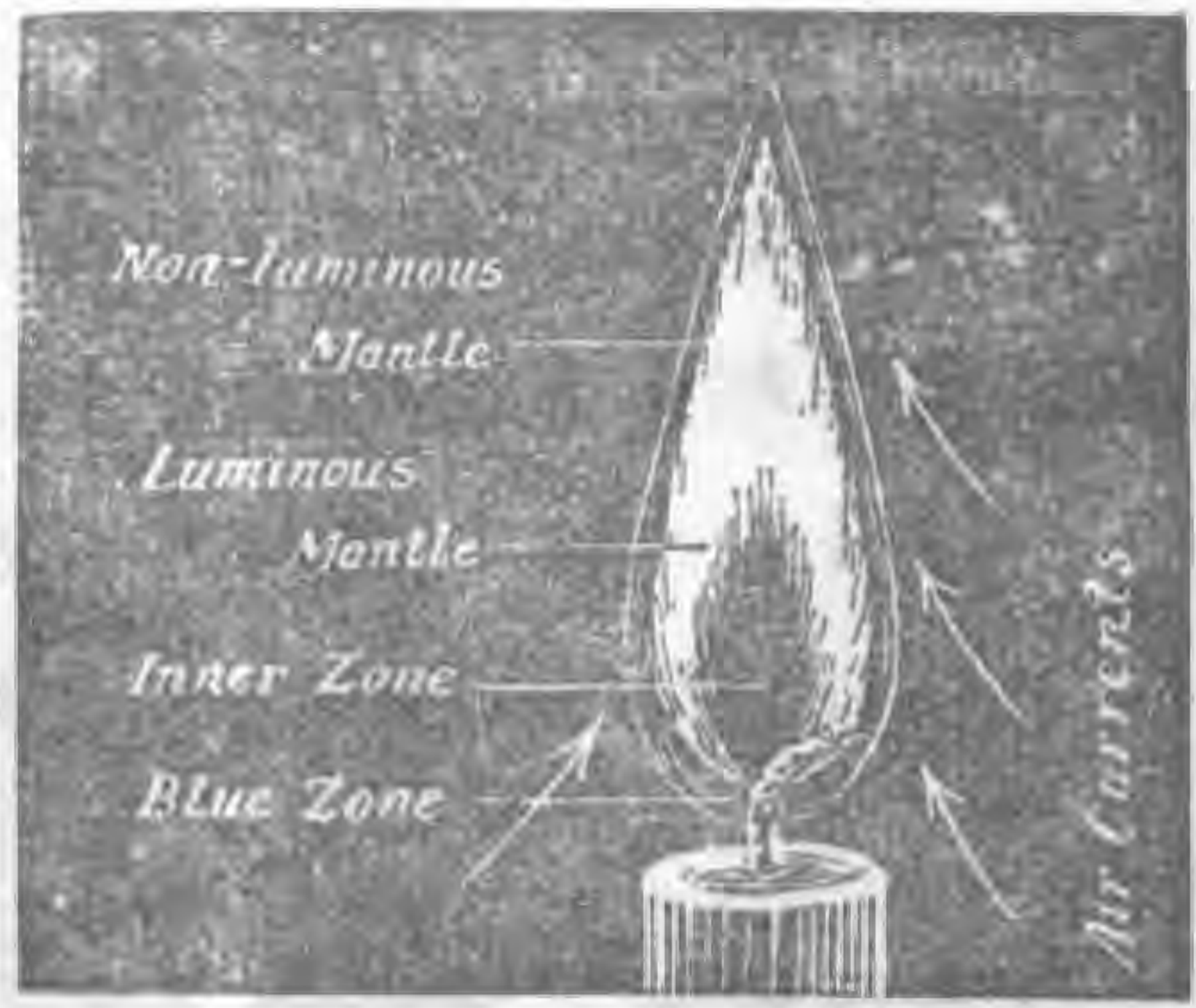
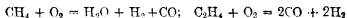


圖 61. 火焰之構造

裏層爲碳化物受熱蒸發, 初行分解, 變爲乙炔及游離之碳粒與其他稠密之碳化氫等。底層爲一部分之碳化氫燃燒, 而生成一氧化碳及水等:



光層之變化極爲複雜，稠密之碳化氫，繼續分解，而成一氧化碳，二氧化碳，氫及水等，又有固體之碳粒，故能發強光也。至外層則與多量之空氣混合，氧化完全，而生二氧化碳，故溫度最高而光極弱。

476. 火燄之光亮 (The luminosity of flame).

關於火焰增亮之原因，約有三端：(1) 焰中存有固體之質點；(2) 氣體之密度；(3) 火焰之溫度。

關於固體之質點者，可證明如下：

多種火焰，因無固體之質點，雖發高熱，而光則微弱；如氫之燃於氧中，僅發弱光是也。

此種發弱光之火焰，若加以固體之質點，則光即增亮；如以極細之炭屑或石灰，吹入氫氧焰中，即發極強之光。

以玻璃棒插入燭焰中，久之，取出視之，則見棒之下端，附有黑痕，此即焰中存有固體碳粒之證。又如煤氣燈罩以氧化鈦製之紗罩而放強光，亦以是故。

關於氣體之密度者，最爲易見。如燭在高山上燃之，其光不及在平地上燃時之亮；即因高山之空氣，較平地稀薄，壓力減少，而火焰之密度亦減少也。

關於溫度者,如以煤氣,通過冷鐵中點之,則其光稍弱;又以銅絲網作成五六層之筒形,套入火焰中,則火焰即發烟,而其光忽滅,此因銅能傳熱,減少火焰之溫度,故光亮亦因之而減弱也。

物質之燃燒,須達一定之燃燒溫度,若將溫度減低,即行熄滅,此理可以試驗證明之:

試驗 100.

取銅絲網一片,平置於火焰中(圖 62),約高燈口一寸許,初時網之上面,不見火燄,若以火點之,則見火燄只在上面,而網之下面無之。

由此可知火焰之溫度,被銅絲網傳散,不能維持其燃度再加以外界之熱,始能燃燒。至在銅絲網之下面者,因熱為網所傳散,故不再燃。



圖 62. 物體之燃燒溫度

477. 安全燈(Safety lamp).

此種燈即應用上述之理製成。如圖 63 A. 為德斐氏 (Davy) 所發明,其構造甚簡單,有時銅網之熱度增高,足令

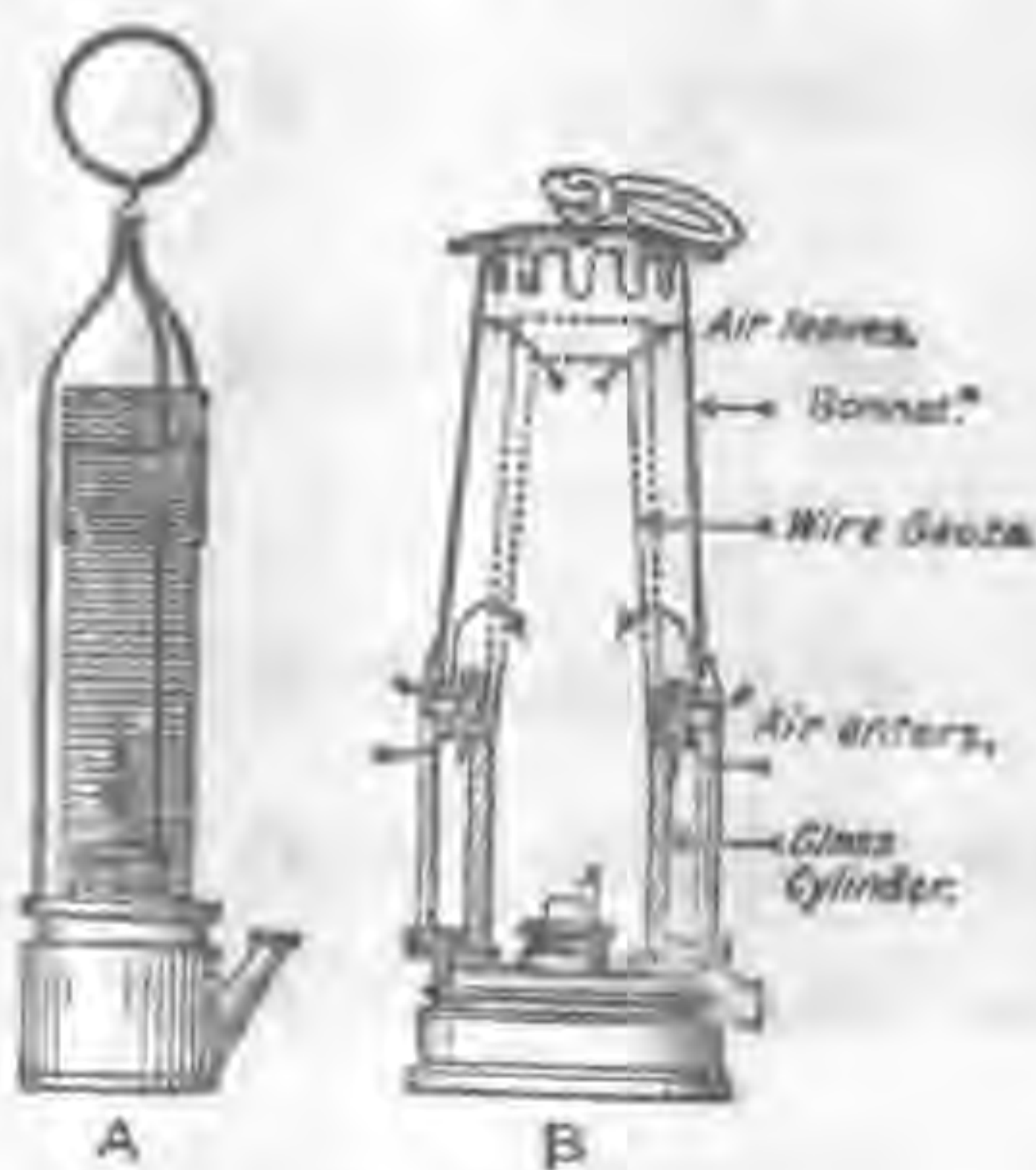


圖 63. 安全燈

外面之氣體燃燒者，故現時已不用。B圖為近世最新式之安全燈，銅網之外，加一金屬外殼 (Bonnet)，使空氣流通，減少火焰與銅網之溫度，其為安妥。

上述甲烷與空氣混合，遇火即爆，煤礦中常有此種氣體發生，若用安全燈，則危險可免。

478. 本生燈 (The Bunsen's burner).

此種燈在實驗室中常用之，其構造如圖 64。A 為底，氣體由頂端之小孔噴出，燃之作細長之焰；

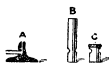


圖 64. 本生燈之構造

B 為燈管，近下端處有小孔一個，可任意開閉，或半開半閉，以調節空氣；C 為空氣調節器，套入 B 管，其開口處適合。此三部合成一燈，氣體由蓄氣箱內，以橡皮管連接通入，實驗室中多使用之。

479. 氧化焰與還原焰 (Oxidizing flame and reducing flame).

火焰之構造，簡單可分為二層 (圖 65)。內層之焰 b，係可燃體之碳化氫，熱至高溫度時，有吸收氧氣之作用，以成一氧化碳，二氧化碳及水蒸氣等。若以固體之氧化物入此層中熱之，則氧被吸收，故曰還原焰。

外層之 a 焰已從空氣中吸收多量之氧，若以物質

置此層中燃之，即被氧化，故曰氧化焰。

試驗 101.

以白金絲作一小圈，蘸碳酸鋇少許，置還原焰中，以吹管吹之（圖 65），約二、三分鐘後，則此物已被還原。置鹽酸中，能起變化；可知所含之氧，已被吸收矣。以方程式示之如下：

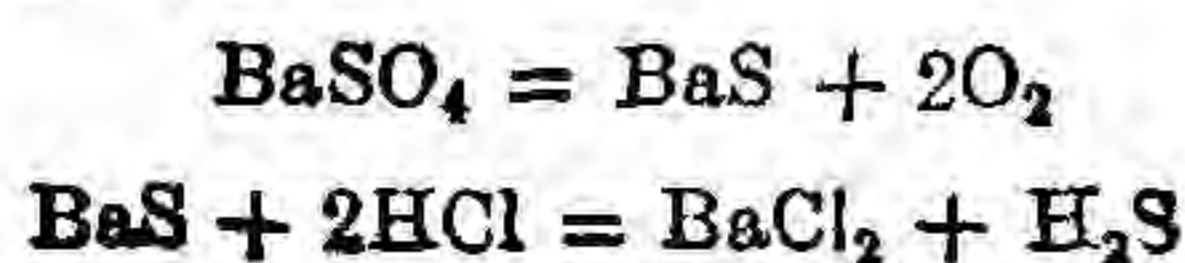


圖 65. 氧化焰與還原焰

480. 碳與動植物呼吸之關係。

動物吸入養氣，以氧化其體中之廢物，變為二氧化碳呼出，此種事實，前已述之，茲更以實驗證明之：

試驗 102.

取玻璃杯一只，中盛澄清之石灰水，以小玻璃管一段插入液中吹之，不久，即見該液變為白濁色。蓋因二氧化碳與氫氧化鈣作用，而成碳酸鈣之沉澱也。

至植物則在日光之下，能吸入二氧化碳，留存碳素，而將氧呼出。蓋動物之生活，全賴養氣，而植物之生長，則賴碳素；故動植二界，有互相倚



圖 66. 植物之呼出養氣

賴之勢，至植物之同化作用，可以試驗證明如下：

試驗 103.

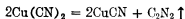
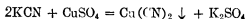
取新鮮植物之葉一把，裝入大玻璃瓶中，滿盛以水，上覆玻璃管一只，中亦滿盛以水，如圖 63，裝畢，移置日光中曬之，則見有氣泡上升至玻璃管中，將水壓下，俟聚集既多，取下試之，則知其性質，與氧無異（可用帶有火星之木片插入此器中，即能復燃），可見植物呼出養氣也。

然植物亦如動物，有吸收養氣而放出碳酐之作用；不過此作用，遙較同化作用為緩而已。

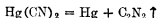
靖 (Cyanogen C_2N_2)

481. 靖.

用硫酸銅溶液滴入靖化鉀之熱溶液中，則先起二靖化銅之沉澱，立即分解生一靖化銅及靖：



又用二靖化錄 [Mercuric cyanide $Hg(CN)_2$] 或靖化銀 (Silver cyanide $AgCN$) 在硬玻璃管中熱之，亦可製得：



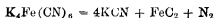
此為無色有毒之氣體，燃之，作紫色焰，而成二氧化碳與氮，能直接與鹼金屬化合，而成靖化物，性質與氯頗有相似之處。

482. 黃血鹽及赤血鹽 (Potassium ferrocyanide and Potassium ferricyanide).

黃血鹽之製法,可用含氮之物,如動物之血,骨,皮,毛等燒之,將所剩之黑塊,與鐵屑及鉀同熱之,而後用水濾去其渣滓,將濾液蒸乾,則得黃色結晶體之亞鐵腈化鉀 $K_4Fe(CN)_6$,即俗所謂黃血鹽也。

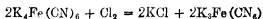
又製煤氣時之清潔器(Purifiers)中之廢氧化物亦含有腈化物,取出,與石灰共煮,則生亞鐵腈化鈣,再與碳酸鉀熱之,即成黃血鹽。

此物係黃色晶體,含有三分子結晶水,易溶解於水,所成之溶液,具有辣味,然不十分毒,熱之,即失去結晶水,變為白色粉末;再熱之,即分解為腈化鉀(Potassium cyanide KCN)及不純粹之二碳化鐵(Iron carbide)等:



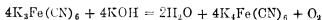
若加稀硫酸熱之,則生腈化氫(Hydrogen cyanide HCN);若加濃硫酸熱之,則生一氧化碳,故製造一氧化碳多用之(見前)。

於黃血鹽之溶液,加以氧化劑,如氯,硝酸等,即生暗紅色之溶液,蒸乾,則得結晶體之鐵腈化鉀,即赤血鹽也:



同時發生之氯化鉀,可使之再結晶,以分出之,赤血

鹽之鹼性溶液，能將一硫硫酸鈉，硫化二氫等還原劑氧化，而赤血鹽同時還原為黃血鹽：



此二種鹽，在定性分析化學中常用之，以其與他物化合，能生種種不同之顏色也，茲舉一表如下：

	加黃血鹽	加赤血鹽
三氯化鐵	深藍色之普魯士藍沉澱，不溶於氫酸，能溶於草酸。	在中性溶液中無沉澱，但液呈綠或藍色
二氯化鐵	淺藍色沉澱，露空氣中或加淡水一滴，即變黑色。	深藍色之滕氏藍沉澱。
硫酸銅	紅棕色沉澱。	黃綠色沉澱。
硫酸錳	白色沉澱。	橙黃色沉澱。
硝酸銀	白色沉澱。	紅棕色沉澱。

483. 亞鐵靖化鐵(Ferric ferro-cyanide $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$).

即普魯士藍(Prussian blue)，以黃血鹽加入鐵鹽之溶液中，即生此種沉澱，如上表所示。此反應甚敏銳，化學分析上多利用之，用作貴重之顏料。

硅 (Silicon Si)

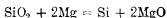
484. 硅之所在。

此物無遊離存在者，常與氧化合，為各種岩石之成分，散布極廣，如前所述之鋁硅酸等為地球上最多之物

質。又石英(Quartz)係二氧化硅,成六角形之晶體(有重至一噸左右者),到處皆有。

485. 硅之製法.

將硅之化合物如石英等鎚碎,與鎂粉拌勻後熱之,則硅即還原而出:



486. 硅之同素異性體及其性質.

硅成二種形體,即結晶形硅與無定形硅是也。

無定形硅,可用上述之鎂與石英,加熱製之,或以硅之化合物如四氫化硅,四氯化硅等,與鉀或鈉熱之亦可:



如此製成之硅,係棕黑色粉末融解點為 1500°C .在空氣中熱之,自表面生一層氧化物後,即不再受變化,除氫氟酸外,其餘各種酸類,均不能溶解之。

結晶形硅,可用無定形硅,溶於熔融之鋅中,冷後,則鋅塊中即含有晶形之硅,其中之鋅,可由稀酸之作用以除去之,硅不受影響。

結晶形硅係深灰色之針狀晶體,甚硬,可劃玻璃,除硝酸與氫氟酸之混合物外,其餘各酸,均不能溶解之,融解點亦為 1500°C .,略能導電,可供製合金之用。

487. 二氧化硅 (Silicon dioxide or Silica SiO_2).

天然間產出之二氧化硅，有結晶體及非晶體二種。其結晶體之最主要形式有三，即**石英**（其晶形為六角棱體，兩端作六角尖錐，純粹者曰**水晶** Rock crystals），**三斜晶** (Tridymite)，**八面晶** (Cristobalite) 是也。至非晶體，如**蛋白石** (Opal)，**燧石** (Flint)，**玉髓** (Chalcedony) 等。

此物熱至 1600°C . 以上，則熔為無色透明之玻璃（**石英玻璃**）。若與碳共熱於電爐中，則還原而成非晶體之**金剛砂** (Carborundum SiC)，二氧化硅除氫氟酸外，所有溶劑，均不能溶解之。已熔後，與磷酸或鹼類，易起作用。又稍能溶解於高熱之水，故溫泉噴口之旁，常有膠狀之硅化物，即二氧化硅被地中之熱水所溶，而帶出地面者也。

石英玻璃，可作細絲，為電裝置之精微部分之懸線，又可製瓶碟等。其他砂岩等，可供建築之材料，用途甚廣。

488. 硅酸 (Silicic acids).

以酸類加入硅酸鈉中，即得硅酸。係一種膠狀物質，稍能溶解於水及酸，然易溶於鹼及碳酸鹽之稀溶液中。在空氣中乾燥，漸漸失去水分，其脫水似無一定階程以表示有多種之酸存在，乾燥而得之最後生成物即二氧化硅也。

自構成礦物之種種不同之硅酸鹽類，例如硅鎢石 (Zircon $ZrSiO_4$)，硅灰石 (Wollastonite $CaSiO_3$)，蛇紋石 (Serpentine $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$)，長石 (Felspar $KAlSi_3O_8$) 等之分子式，可假定有種種硅酸，此等酸類可想像為原硅酸之不同縮水物，今示之如下：

原硅酸 (Orthosilicic acid) H_4SiO_4

一縮原硅酸 (Metasilicic acid) $H_2SiO_3 (= H_4SiO_4 - H_2O)$

一縮二原硅酸 (Ortho-disilicic acid) $H_6Si_2O_7 (= 2H_4SiO_4 - H_2O)$

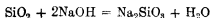
三縮二原硅酸 (Meta-disilicic acid) $H_4Si_2O_6 (= 2H_4SiO_4 - 3H_2O)$

四縮三原硅酸 (Trisilicic acid) $H_2Si_3O_8 (= 3H_4SiO_4 - 4H_2O)$

事實上硅酸祇原硅酸一種，未有製成他種硅酸，硅酸鹽種類甚多，如上所示，茲不詳述。

489. 水玻璃 (Water glass).

加苛性鈉或苛性鉀於二氧化硅，熱之使融解，則得玻璃狀物，其主要反應例示如下：



此時加水久熱之，則得黏稠性液，此黏稠性液，謂之水玻璃，其含有硅酸鉀者，曰鉀水玻璃；含有硅酸鈉者，曰鈉水玻璃。水玻璃為無色透明之黏液，溶於水中時，生強鹼基性之溶液，故有作為肥皂之填充料；又塗於壁面，可防

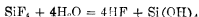
火災；塗於卵面，可防腐敗。

490. 硅與氟之化合物。

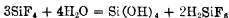
四氟化硅(Silicon tetrafluoride SiF_4) 可使無定形硅直接與氟化合而成；或以氟氫酸作用於二氧化硅或硅酸鹽(如玻璃)而成：



此係無色而帶鹽酸臭之氣體，遇水則生膠狀之硅酸沉澱及氟化氫：



但所生之氟化氫立即與一分子之四氟化硅化合，而生硅氟氫酸(Hydrofluosilicic acid H_2SiF_6)，其完全之反應如下：



試驗 104.

取氟化鈣(Calcium fluoride CaF_2)及砂之混合物少許，放玻璃管中，加濃硫酸數滴，徐徐熱之，即有四氟化硅之氣放出($\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$ ，此HF乃與砂化合而成四氟化硅： $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)。以玻璃棒之一端，蘸有水滴，插入管中(乾燥之氣與玻璃無作用，不與硫酸及管之周圍接觸，須與取出視之，則見棒端附白色膠狀之物，即硅氟氫酸也，分析化學上，常用此法，以鑑別氟氫酸。

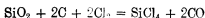
硅氟氫酸能令藍色試紙變紅，且能中和鹽基類而生鹽，例如加氫氧化鉀，則生硅氟化鉀(Potassium fluosilicate K_2SiF_6) 及水：



此酸用以使木頭表面變為石狀(須先浸木於石灰水中，然後以硅氟氫酸處理之)，又造紙業及醫藥上之殺菌劑多用之。

491. 四氯化硅 (Silicon tetrachloride $SiCl_4$).

以炭與二氧化硅混和後，通以綠氣，即得四氯化硅(或用硅在綠氣中熱之亦可)：



此係無色液體，在濕空氣中，能發烟，其沸點為 $58.3^\circ C$ 。能被水分解，而生硅酸及鹽酸：



錫 (Tin Sn)

492. 錫之所在。

錫有自然產出者，其主要之來源，則由其氧化物之錫石(Tinstone or cassiterite)中提出之。此礦石為二氧化錫，中混砷碲鐵礦及種種之硫化金屬礦。此種礦脈，常發

見於初生期及第二期沖積層之礦牀中，錫石係棕色或黑色之四角形結晶，黑色者因其混鐵所致，產地以馬來半島為最著，約佔全世界產額之三分之一。

493. 錫之提取法。

將錫礦磨碎，先以水洗去其泥土，而後在空氣中焙燒之，以除去砷、硫等物，焙燒後尚殘留鐵、鎢等物，可將焙燒過之礦石通過電磁分礦機(Electro-magnetic separator)，之強磁場以分出之。於是置所得之錫礦於反射爐或鼓風爐中，用石炭還原之：



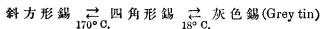
如此所得之錫，約含純錫 99.5%，其餘不純之物，可再熔之，使純錫由爐底流出，不純之物即遺下，可除去之。

494. 錫之物理性質。

錫為青白色而有光澤之金屬，質軟可用刀割，然比鉛則較硬，而比鋅則又較軟也，性強韌，可展為片(錫箔)，抽為絲，其韌性以在 100° C. 時為最大，在 200° C. 時質變脆，可研磨為粉末，融解點為 231° C. 凝固時，呈顯著之結晶傾向，若將錫棒彎曲，則發緩緩裂聲，蓋因其結晶面互相摩擦所致也。若錫塊之表面以溫稀王水處理之，則立即顯出晶形。

電解錫鹽所得之錫，爲四角形 (Tetragonal) 晶體；而脆性之錫，則爲斜方形 (Rhombic)，由四角形變爲斜方形，可將溫度由 170°C . 熱至 200°C . 之間即得。若熱至 1200°C . 則揮發；至 1500°C . 與 1600°C . 之間，則生白色之焰而燃，蓋變爲二氧化錫也。

錫在低溫度時，碎裂爲灰色脆性之粉末，故寒冬時之錫管，常有碎裂爲粉末者，平常謂之錫病 (Tin pest)。錫因溫度之變遷，而生各種同素體，頗爲特別，其進行如次：



比重	7.25	6.55	5.8
----	------	------	-----

故平常之錫，除在熱天外，常處於不安定之狀態中，惟進行甚緩耳。其速度在 -48°C . 爲最大，尤以與粉紅鹽 (Pink salt $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HN}_4\text{Cl}$) 之酒精溶液相遇時爲甚，溫度更低則變態復緩矣。

495. 錫之化學性質。

錫在稀鹽酸中，溶解甚緩，然易溶於濃鹽酸中，而生二氯化錫 (Stannous chloride SnCl_2) 及氫 ($\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$)。錫與冷硫酸之作用亦甚緩，加熱，即溶解而生硫酸亞錫 (Stannous sulphate SnSO_4) 及二氧化硫與水 ($\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)。錫與硝酸之作用，

因硝酸之溫度及濃度之不同而異，如遇冷稀硝酸，則生硝酸亞錫 (Stannous nitrate $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$; $4\text{Sn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$) 及少許之硝酸錫 (Stannic nitrate $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$); 加濃硝酸，則生五聚一縮原錫酸 (Metastannic acid); 至純粹之硝酸，與錫無作用。

又錫與鹽基類共煮，則生一縮原錫酸鹽及氫，例如：



496. 錫之用途

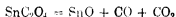
錫在平常溫度中，不易變化，故以鐵片或鋼、銅等片，浸入已熔之錫液，表面即鍍有薄層之錫，可作錫罐及烹飪用之器具等，錫可製合金，前已述之，其與錒相合之錫錒齊，供塗鏡面之用，平常錫器，即錫與銅等之合金，純粹之錫，質軟而不合用。

497. 錫之化合物

錫能成二種化合物，即二價及四價，前者為亞錫鹽而後者為錫鹽。

498. 一氧化錫 (Stannous oxide SnO).

將草酸亞錫 (Stannous oxalate SnC_2O_4) 不與空氣接觸而熱之，則生一氧化錫，係黑色物：



499. 二氧化錫 (Stannic oxide SnO_2).

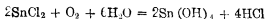
以錫或一氧化錫在空氣中燒之，即生白色粉末之二氧化錫，熱時稍變黃色。此物有自然產出者，為四方形之晶體，多帶黑色，蓋含不純物也。

500. 二氫氧化錫 (Stannous hydroxide $\text{Sn}(\text{OH})_2$).

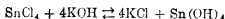
使二氧化錫與鹼類（如氫氧化鈉）相作用，則生二氫氧化錫之沉澱。此物有鹽基性，亦有酸性；例如加以氫氧化鉀，則生亞錫酸鉀 [Potassium stannite $\text{Sn}(\text{OK})_2$]；若加以酸類，則生亞錫鹽 (Stannous salt)。

501. 四氫氧化錫 (Stannic hydroxide $\text{Sn}(\text{OH})_4$).

以二氧化錫之酸性溶液，露於空氣中，則吸收氧，而生四氫氧化錫之沉澱：



或以四氯化錫 (Stannic chloride SnCl_4) 加鹽基類溶液，亦生四氫氧化錫之沉澱：

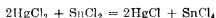


502. 二氯化錫 (Stannous chloride SnCl_2).

溶錫於濃鹽酸中，則生二氯化錫，將溶液蒸乾，此物

即結晶分出。

二氯化錫能吸收他種氯化物中之氯而使之還原；例如遇二氯化汞 (Mercuric chloride HgCl_2)，則先成一氯化汞 (Mercurous chloride HgCl) 之白色沉澱，加熱，則錫即還原而出：

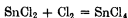


試驗 105.

取錫少許，置試管中，加濃鹽酸溶之，使成二氯化錫，以水稀釋之，而後加二氯化汞，則生白色之沉澱，熱之，則見有黑色物發現，即錫也。

503. 四氯化錫 (Stannic chloride SnCl_4).

此物不能直接由溶錫於鹽酸而得，須將錫置器中，加熱熔之，而後通以綠氣，則生一種無色之四氯化錫溶液；或以二氯化錫置王水中，亦可得此物：



504. 錫酸 (Stannic acid $5\text{H}_2\text{SnO}_3$).

四氫氧化錫在空氣中乾之，則成原錫酸 (H_4SnO_4 即 $\text{Sn}(\text{OH})_4$)；若在硫酸中乾之，則成一縮原錫酸 (Metastannic acid H_2SnO_3 或 $\text{SnO}(\text{OH})_2$)，或稱錫酸，由此可知錫酸乃四氫氧化錫縮去水分而成者也。又錫酸從四氯化

錫之溶液與鹼類之作用而成者，謂之 α -錫酸；其由錫與硝酸之作用而成者，謂之 β -錫酸。兩種酸不同之點，可列表如下，以資比較：

α -一縮原錫酸 (α -Metastannic acid)	β -一縮原錫酸 (β -Metastannic acid)
所成之鹽，易溶於水，且不起分解。其鹽基性比 β -錫酸強。	所成之鹽，難溶於水，而成不可溶性之鹽基性鹽及游離之錫酸。其鹽基性比 α -錫酸弱。
遇濕，則易溶於硝酸。	不溶解於硝酸。
能溶解於稀硫酸，其溶液煮時不作膠狀。	不溶解於硫酸或濃硫酸。
易溶解於鹽酸，溶液煮沸，澄清無滓。	與鹽酸化合，成一種不溶於鹽酸而溶於水之物。其水溶液煮沸，則成膠狀。

試驗 106.

β -錫酸可用錫與濃硝酸作用而成，可試之如下：取錫少許，置試管中，加濃硝酸熱之，則生白色一凝，即 β -錫酸也：



505. 其他化合物.

此外尚有一硫化錫 (Stannous sulphide SnS)，可用錫與硫熱之而成；二硫化錫 (Stannic sulphide SnS_2)，可用錫銻齊 (Tin amalgam) 與氯化銻及硫在曲頸甌中熱之而得，此物黃色，可作顏料，謂之彩色金 (Mosaic gold)。

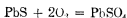
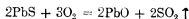
鉛 (Lead Pb)

503. 鉛之所在.

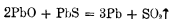
鉛在天然間，亦有自然產出者，然其量極少，多量之鉛，皆自其硫化物之方鉛礦(Galena)中煉出，他如白鉛礦(Cerussite PbCO_3)及硫酸鉛礦(Anglesite PbSO_4)等，其量甚少。

507. 鉛之提取法。

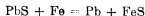
先將方鉛礦擊碎，置反射爐中，通入空氣流，用低溫度焙燒之，使一部分之硫化物，氧化為一氧化鉛，其他部分，則氧化為硫酸鉛：



於是將一硫化鉛，一氧化鉛及硫酸鉛之混合物，斷絕空氣，用較高之溫度熱之，則互相作用而得金屬鉛：



又如將方鉛礦和鐵及焦炭熱之，則鉛即還原而出：



如此煉出之鉛，多含有銻，錫，銅等，故其質脆而硬，欲得純粹之鉛，須再置於淺底之反射爐內熔之，則此種雜質氧化而浮於上面，可除去之。

508. 鉛之物理性質。

鉛係灰色而有光澤之金屬。純粹之鉛，質軟，可以刀割，或以指甲刮之，畫於白紙上，則留黑痕。若含錫，砷，鋅，銅等雜質少許，可使之變硬，不能展為極薄之片，或抽為細絲，但可壓為鉛管，或軋為鉛板（製硫酸之鉛室用之）。比重為 11.25 至 11.4，融解點為 326°C ，沸點為 1525°C 。已熔之鉛，徐徐冷之，可成立方體之結晶。

509. 鉛之化學性質。

鉛在乾燥之空氣中，不起變化，然在濕空氣中或浸入水內，則表面生一層暗色薄膜之氧化二鉛，後再變為鹽基性碳酸鉛。鉛在冷稀鹽酸或稀硫酸中，作用極微；然易溶解於硝酸中。有機酸如醋酸之類，亦與鉛有作用。故食皿以錫製成，而其中含有鉛者，不宜使用，以其能生鉛之化合物，有害於衛生也。水中含有銣鹽或二氧化碳者，與鉛亦起作用；若含二氧化碳，即生可溶性之酸性碳酸鹽。凡鉛鹽均有毒，故自來水管以鉛製者，其水宜以石灰石等濾過，蓋濾後之水含有充分之碳酸鹽，即在鉛管之內壁成一薄膜，保護鉛質，使之以後不再起作用。

510. 鉛之用途。

鉛在各種工業上，用途甚廣，蓋因其質軟易於工作，且與水及多種之酸，無甚作用也。如自來水管，電線，水溝

等,多用鉛製之,又可供製造硫酸用之鉛室,及實驗上所用之蒸發皿,以及子彈,蓄電板,各種錫藥,合金等,故係極有用之金屬。

511. 一氧化鉛 (Lead monoxide PbO).

鉛在低溫度中融解時,則表面生一層泥灰色之被,此係氧化二鉛 (Lead suboxide Pb_2O),將此層除去,再徐徐熱之,則生黃色粉末,即一氧化鉛也。若將此氧化物熔融,冷後即成淺黃色結晶性之一氧化鉛,俗稱密陀僧 (Litharge)。一氧化鉛有二種變體,即熔融後徐徐冷之,則成紅色;驟冷之,則成黃色是也。一氧化鉛多量供油漆及製造火石玻璃之用。

一氧化鉛加熱至 $877^{\circ}C$. 則融解,再熱之,即揮發,略能溶解於水,而成氫氧化鉛 (Lead hydroxide $Pb(OH)_2$). 此物熱至 $145^{\circ}C$. 時,復變為一氧化鉛,二者均能溶於酸類而成鹽,故一氧化鉛具有鹽基性。

512. 三氧化二鉛 (Lead sesquioxide Pb_2O_3).

係橙黃色之粉末,可用氫氧化鉛在鹼性溶液中,加氧化劑,如氯,溴,二氧化二氫等而成,加熱,復變為一氧化鉛:



513. 四氧化三鉛 (Lead tetroxide Pb_3O_4).

一名鉛丹 (Minium or red lead), 以鉛白或一氧化鉛在空氣中熱至 $470^\circ C.$ 至 $480^\circ C.$ 時, 可變為猩紅色之粉末, 即鉛丹也 (初熱時為深紅色, 繼而紫色, 終乃黑色, 及冷, 復為猩紅色), 或謂此種鉛丹, 係一氧化鉛 (PbO) 與二氧化鉛 (PbO_2) 之混合物, 現已證明此說不確, 蓋因此化合物自能成立也。

鉛丹可製塗料, 火石玻璃, 及瓷器釉藥, 火漆等之用。

514. 二氧化鉛 (~~Lead peroxide~~ PbO_2).

係一種棕色固體, 於一氧化鉛之鹼性溶液中, 加氧化劑即得。又當電解鉛鹽之溶液時, 陽極上亦附有此物。

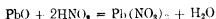
此係極強之氧化劑, 若與硫混合, 在溫熱之表面上輕擦之, 即能起火。

試驗 107.

取紅色鉛丹少許, 置試管中, 加以硝酸, 則紅色之鉛丹, 變為棕色之二氧化鉛:

515. 硝酸鉛 (Lead nitrate $Pb(NO_3)_2$).

此化合物由鉛丹與硝酸作用而成, 或使一氧化鉛與硝酸化合亦可, 能溶解於水:



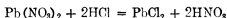
516. 醋酸鉛 (Lead acetate $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$).

此物由一氧化鉛溶於醋酸 (Acetic acid $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 中而成，係淺綠色之針狀晶體，易溶於水：



517. 氯化鉛 (Lead chloride PbCl_2).

此化合物可用能溶於水之鉛鹽，如硝酸鉛等，與鹽酸作用而成：



此係白色沉澱，稍能溶解於熱水，然冷水則幾不能溶解之。在空氣中熱之，則變為一氧二氯化二鉛 (Lead oxychloride Pb_2OCl_2 或 $\text{PbCl}_2\cdot\text{PbO}$)，此物可作黃色顏料，名曰鉛黃 (Cassel's yellow)。

試驗 108.

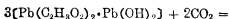
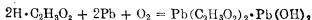
取硝酸鉛之溶液少許，置試管中，加以鹽酸，即生白色沉澱，加熱則溶解，冷則復生沉澱。

518. 碳酸鉛 (Lead carbonate PbCO_3).

於能溶解於水之鉛鹽中，加以鹼金屬之碳酸鹽，即得碳酸鉛之沉澱；例如加碳酸銨 (Ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 於硝酸鉛之溶液中，則起反應如下：

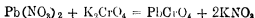


此外尚有一種鹽基性碳酸鉛(Basic lead carbonate $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$),俗稱鉛白(White lead),可作白色顏料,以供製造瓷器之釉面,工業上之用途甚大;可使鉛與醋酸及水蒸氣等,互相作用而成:



519. 鉻酸鉛(Lead chromate PbCrO_4).

此係深黃色物,以鉻酸鉀(Potassium chromate K_2CrO_4)加於鉛鹽溶液中,則得黃色沉澱,即此物也:



試驗 109.

取硝酸鉛之溶液少許,置試管中,加少許鉻酸鉀之溶液,即得黃色沉澱。

此物可作黃色顏料,謂之鉻黃(Chrome yellow);又有一種鹽基性鉻酸鉛(Basic lead chromate $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCrO}_4$),謂之鉻紅(Chrome red)者,亦可作顏料之用。

520. 硫酸鉛(Lead sulphate PbSO_4).

此係白色化合物,亦可作顏料之用,以硫酸加於鉛

鹽溶液中即得。

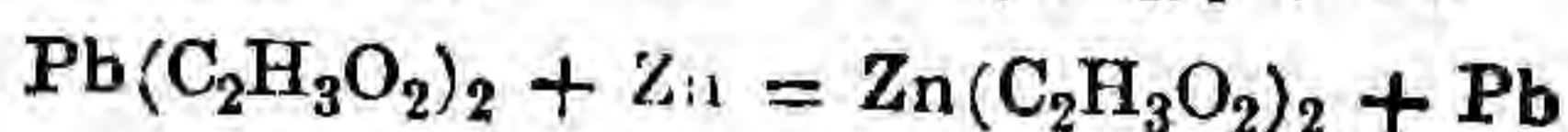
鉛鹽溶液中，若加以鋅，則鉛即游離而出，可試之如下：

試驗 110.

取硝酸鉛或醋酸鉛溶於水內，使之飽和，乃以線一條，懸一鋅粒於其中，如圖 67。至次日視之，則見線端附鉛甚多，狀如樹枝，故名鉛樹 (Lead tree)。蓋即由其溶液中與鋅置換而成者：



圖 67. 鉛鹽中鉛之析出



521. 此族之稀元素。

銻 (Germanium Ge). 1885 年，溫克勒 (Winkler) 氏分析 福雷堡 (Freiberg) 產之一種銀礦 (Argyrodite)，其結果少百分之七。後氏將該礦仔細分析之，得到 6.93% 之新物質，可用硫化二氫使之沉澱，且有二種原子價。其原子價為二之化合物，與碳、硅化物相似；原子價為四之化合物，與錫鹽相似。故列入此類乙族中。因其性質亦介乎碳、硅與錫、鉛之間也。

522. 此類甲族之稀元素。

此族之元素共有四種，即 鈦 (Titanium Ti)，鋯 (Zirconium Zr)，釷 (Cerium Ce) 及 釷 (Thorium Th) 是也。

523. 銻。

1791 年，葛里哥 (W. Gregor) 在鐵砂礦內發見此質，至 1825 年，柏濟力 (J. J. Berzelius) 氏始將此質分出。此物在天然間，多與他質化合，其量極少，然散布甚廣，平常許多泥土、砂土以及花崗

岩(Granite)中,均含有此質少許,其主要之礦石,爲金紅石(Rutile TiO_2)等。

將氧化鋳礦擊碎,與炭置電爐中熱之,鋳卽還原而出,其融解點約 $1850^{\circ}C$,在空氣中熱之,則成二氧化鋳,此化合物具酸與鹽基之二性,與硅甚相似。

與鐵相合,則成一種鐵鋳(Ferro-titanium)之合金(鋳10-15%),可用以精煉柏塞麥(Bessemer)爐及開爐(Open-hearth)所煉之鋼,鋼中含有少量之鋳(約0.5-0.2%),其性增韌,至碳化鋳(Titanium carbide)可作弧燈之陰極,其陽極可用銅或碳條。

524. 鋳。

1788年,克蘭博羅(M. H. Klaproth)氏分析鋳礦,得有百分之六十八新土族(New earth)。此物不能溶解於鹽基類中,至1824年,柏濟力氏始分出之,當時多數化學家,皆以爲此分出之物必不僅爲一鋳元素,後果分出係鋳與鎢(Uranium U)二元素之混合物也。

鋳能成二種氧化物,卽二氧化鋳(ZrO_2)及五氧化二鋳(Zr_2O_5)是也,其元素亦可以此種氧化物於電爐中用炭使之還原而出。

氧化鋳之用途甚廣,可代石灰而作鎢燈(Zircon lamp)。又與鎂,鈣等之氧化物混合,可作奈氏燈(Nernst's lamp)之白熱棒;此種混合物之融點,約 $2200^{\circ}C$ 左右,氧化鋳又爲製造白熱網罩及耐火坩堝等之用。

525. 鈾。

在1803年,亦爲克氏分析礦物時所發見,此物係棕色而有光澤之元素,爲毛省諾(Mosander)分出,其所成之氧化物及鹽,各有二種,而氧化物具酸性與鹽基性,其由第一氧化物所成之鹽,係白色,如硝酸亞鈾($Ce(NO_3)_3$);由第二氧化物所成者,係橙紅色,如硝酸鈾($Ce(NO_3)_4$)。

526. 鈷。

此元素亦爲柏氏在1818年所發見者,其性質與鋳及鎢

甚相似，亦供製白熱網罩之用。

習題

1. 碳之形體有幾？木炭之表面作用及其還原作用若何？試舉例以證明之。

2. 金剛石為各種物質中之最硬者，然係由純粹之碳所成，可用何法以證明之？

3. 試比較一氧化碳與二氧化碳之性質，又二氧化碳與二硫化碳之主要性質若何？

4. 以水加入二氯化鈣中，問起何種變化？

5. 何謂燃燒？又火焰發光之原因有幾？試詳述之，火焰之構造如何？何謂還原焰及氧化焰？

6. 製造安全燈之原理如何？

7. 碳與動植物之關係若何？空氣中之二氧化碳，何以能保持其平衡點？

8. 四氯化硅或四氯化錫加水，各起何種變化？氫氟酸何以不能以玻璃瓶盛之？

9. 錫之受熱或遇冷，能生何種變化？氫氧化錫既有鹼基性，又有酸性，究用何法以證明之？

10. 試述鉛之氧化物及其式，若以此各種鉛之氧化物在坩堝中熱之，各生何種變化？

11. 將錫在下列各種溶劑中溶解之，問各成何種新物質？并寫其反應之方程式：(a) 濃鹽酸，(b) 熱硫酸，(c) 冷稀硝酸，(d) 濃硝酸。

12. 試述鋅族各元素之來源，製法及性質，並述其用途。

第二十九章

膠質化學

527. 晶質及膠質 (Crystalloid and colloid).

加鹽酸於水玻璃之水溶液時，則生硅酸之白色膠狀沉澱；然此時若加以過量之濃鹽酸，則不生沉澱，且所得之物，與普通之溶液性質稍異。蓋將此混合液貯於具有硫酸紙或膀胱膜之底之器，而浸於純水中時，則混合液中之食鹽，及過剩之鹽酸，通過隔膜，而入於純水中，然硅酸則不能通過，仍殘留於器內；且以其係非結晶質，故名之曰膠質。反之，食鹽及鹽酸等易於通過之物質，則稱曰晶質。此種之例甚多，如澱粉、膠、蛋白質等，皆為膠質；無機酸、鹽基及普通之鹽等，皆為晶質。然普通所稱為晶質，例如氯化銀、氯化鈉等，若用適當方法調製，亦得為膠質溶液。故晶狀或膠狀云者，非某物質固有之特性，不過表示物質狀態之區別而已。

528. 膠質溶液之製法。

膠質溶液之製法,因其種類而異;今分述之如下:

(A) 最簡單方法,將膠質溶於水中即得;例如以膠(Gelatin)或石花菜與水共熱之,則即得膠質溶液。

(B) 如上記製硅酸之法;用此方法,可製氫氧化鐵或氫氧化鋁等之膠質溶液。

(C) 以金或白金為兩極,而沒於水中,於其兩極間,使起約 110 弗之放電;此時金屬之一部分,變為微粒,溶於水中,而生膠質溶液。

(D) 通硫化二氫(H_2S)氣於某種金屬化合物之稀薄溶液,則可得該金屬之硫化物之膠質溶液。

(E) 三氯化金之稀薄溶液,以還原劑處理之,則可得金之膠質溶液。

529. 膠質溶液之性質。

膠質溶液之外觀,與普通溶液無異,且亦能自由通過濾紙(Filter paper);但對於硫酸紙或膀胱膜之關係,則大異;蓋晶質能通過,而膠質則否,即使稍能通過,其擴散速度亦極遲耳。故化學上常利用此性質,以精製蛋白質等。此種方法,名曰隔膜分析法(Dialysis)。又膠質溶液之滲透壓,一般極小,尤以擴散速度之小者為更甚;因之從滲透壓以計算其膠質之分子量,則其值極大。又膠質溶

液，即以強度的顯微鏡檢之，亦全為均一性；惟以微分子顯微鏡 (Ultramicroscope) 視之，則多為不均一性，且能確認各微粒子之存在，如金之膠質溶液其一例也。由此可知膠質溶液非真正的溶液，至少為由二相所成之不均一系也。

註 吾人不能直接見浮游於空氣中之塵埃，然導日光於暗室，而從傍橫視之，則可確認其通路及粒子。微分子顯微鏡即應用此理而製成者；即於暗室內由弧燈所發之光線，使與膠質溶液相當，而自光線之直角方向，用普通顯微鏡視之可也。

530. 懸膠液及乳膠液。

在不均一系，其一相分為許多粒子，而浮游於他媒質中時，謂之散布系 (Dispersion system)，其分散為許多粒子之物質，謂之散布質 (Dispersed substance)，包容散布質之物質，謂之散布媒。散布系因散布媒及散布質之為氣體或液體，或固體，而情狀各異，但普通以液體中散布固體或液體者為最多，其散布質為固體者，謂之懸狀體 (Suspension)；散布質為液體者，謂之乳狀體 (Emulsion)，前述膠質溶液，自微分子顯微鏡視之，為不均一性，故亦為散布系，不過其散布質之粒子極小而已。

膠質溶液自其性質上言之，可分為懸膠液 (Suspensoid) 及乳膠液 (Emulsoid) 兩種，懸膠液當其稀薄時之黏

度，與純水無異；加以某種電解質，則其粒子即行沉澱；又液全體膠化時，不能凝為一體；例如諸種金屬金屬硫化物及金屬氫氧化物之膠質溶液，皆屬此種，反之，乳膠液之黏度，則較水為大；加以電解質，亦難生沉澱；又冷卻其稍濃厚之溶液，則液全體膠化，而生凝膠質(Gel)；例如硅酸，膠及蛋白質等，皆屬此種，而膠質溶液，一般稱為液膠質(Sol)；若散布系為水，則謂之水液膠質(Hydrosol)；散布系為酒精，則謂之酒精液膠質(Alcosol)。

531. 勃朗氏運動及電泳動。

1827年，植物學者勃朗(Robert Brown)氏曾用顯微鏡檢查混有花粉之水，則見其微粒子不絕起一種運動；其後用微分子顯微鏡觀察金之膠質溶液，知其粒子亦同樣運動，一般浮游於某液體中之微粒子，皆不絕起如斯運動，謂之勃朗氏運動(Brownian movement)，此種運動，現皆認為基於液體之分子運動，故對於物質之分子運動說，實與以有力之實驗的證明焉。

又在液體中之粒子，各荷有電；例如置兩枚極板於膠質溶液，使各極與電源之兩極相連絡，則粒子向電極移動；此時粒子若荷陽電，則向陰極進行，若荷陰電，則向陽極進行；此之謂電泳動(Cataphoresis)，如金，銀，硫化砷，

硫化銻等之液膠質，皆荷陰電，故向陽極移動；反之氫氧化鐵，氫氧化鋁及氫氧化鉻等之液膠質，皆荷陽電，故向陰極移動也。但有種膠質，有因加酸或加鹽基，而變其電荷之種類者，例如卵白，在酸性溶液向陰極移動；而在鹽基性溶液，則向陽極移動是也。

532. 膠質溶液與電解質。

前述懸膠液中，若加電解質，則其粒子凝結沉澱；但欲使其如斯凝結沉澱，電解質必須加至一定濃度以上；若在此濃度以下，則不凝結；此最小濃度，謂之電解質之界限值 (Threshold value)。

當電解質加入於荷有陰電之膠質，如硫化銻等時，則其作用，主為陽離子，且其離子價大者，則凝結力愈大；例如所用電解質為氯化鋁 AlCl_3 ，氯化鋇 BaCl_2 及氯化鉀 KCl 時，則鋁離子之濃度雖甚小，亦有極良之凝結作用，鋇離子次之，鉀離子則最弱，即其界限值最大也。又電解質對於荷有陽電之膠質（如氫氧化鐵等）之作用，主為陰離子，且其離子價大者，則凝結力亦愈大；例如硫酸鉀之硫酸離子之凝結作用，較氯化鉀之氯離子遙大是也。要之，能使懸膠液之凝結之最有效者，為荷有與其粒子相反之電之離子，且其離子價之大者，其凝結力亦愈大；此

謂之哈對氏定律 (Hardy's law)。

又懸膠液雖因電解質而生沉澱，然若於溶液中豫加膠(Gelatin)液(即乳膠液)，則即加電解質，亦難生沉澱；即此時之膠，有保護散布系之作用，故謂之保護膠質。其理由雖尚未明，但似因膠包圍懸膠液之粒子，而能防電解質之影響所致。

533. 吸着(Adsorption)。

一般在不均一系之二相之接觸面，起物質之濃度變化之現象者，謂之吸着。如置木炭於某氣體內，則其表面能凝縮多量之氣體，而使在接觸面之氣相之濃度加增；又投骨炭於含有色質之溶液而行脫色等，皆其例也。而如木炭及骨炭等之有吸着性表面者，則謂之吸着媒(Adsorbent)。

吸着現象，由於兩相之界面間之分子引力所致；故吸着媒之表面愈大，則其作用亦愈著。在散布系之膠質，其界面甚大，故其吸着作用亦極著。實際懸膠液中加以電解質而起沉澱者，似因其粒子吸着荷有反對電之離子而中和其電荷，致散布系不能保其安定故也。

習題。

1. 試述晶質與膠質之區別。

2. 試述懸膠液與乳膠液之區別。
3. 何謂保護膠質?試舉例以明之。
4. 污水中所含之不潔物,爲荷有陰電之膠質,問一般清滌污水,多用明礬,何故?

第三十章

氮族

(即週期表第五類乙族元素)

534. 氮族 (The nitrogen family) 元素.

此族之元素,除氮及其化合物,前已述之外,尚有磷 (Phosphorus P), 砷 (Arsenic As), 銻 (Antimony Sb) 及鉍 (Bismuth Bi) 四種,此族元素之性質,由非金屬之氮起,逐一隨其原子量之遞增而漸顯金屬性,至鉍則純為金屬矣,其酸性隨原子量之增加而遞減,鹽基性則隨之而遞增,至其他物理性質,亦成極有規則之遞變,觀下表即明:

	氮	磷	砷	銻	鉍
原子量	14.01	31.0	75.0	121.77	209
比重	1.026	1.82-2.31	4.69-5.73	6.62	9.78
原子容積	13.7	15(約)	13-16	18	21.3
融解點	-214°	44°	48°	629.2°	270°
沸點	-196°	287°	450°	1443°	1423°

表中之融解點與沸點之遞變,不似其他性質之有次序,似因磷,砷,銻三元素之分子含有四個原子,而鉍則

含有二個原子所致也。

此族各元素，除銻以外，均能與氫化合，且其化合熱亦有一定遞變之次序；如 $\text{NH}_3 + 12 \text{ cal.}$, $\text{PH}_3 + 111.6 \text{ cal.}$, $\text{AsH}_3 - 36.7 \text{ cal.}$, $\text{SbH}_3 - 81.8 \text{ cal.}$ 。又此族各元素，均能與氯化合，其化合物之沸點，隨原子量之遞重而遞增；如 NCl_3 為 71°C. ， PCl_3 為 78°C. ， AsCl_3 為 130.2°C. ， SbCl_3 為 200°C. ，而 BiCl_3 為 447°C. 。三氯化氮 (NCl_3) 極不安定，至三氯化銻 (BiCl_3) 則極為安定。此族中之氮為氣體，其他均為固體，可見週期表中每類之第一個元素，均顯有特別之處也。

磷 (Phosphorus P)

535. 磷之所在。

磷在礦物界中，恆與他物化合而成磷酸鹽 (Phosphates)，如第二十四章所述之磷酸鈣 (Calcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 之類，常存泥土中，可作肥料。至動物界中之磷，多存於骨中，人類之骨，含磷最多，每百斤約有磷酸鈣六十斤。故製磷時，多用動物之骨炭為原料。

536. 磷之製法。

以擊碎之骨炭，與適量之硫酸混合，則生白色硫酸鈣與磷酸，將不可溶性之硫酸鈣濾去，而將濾液蒸乾，使

成油狀體，乃用四分之一量之焦炭，與之混和，置鐵鍋中熱之，使乾，而後放於曲頸甌內，置爐中灼熱之，令甌之頸口浸入水中，則蒸出之磷，凝結於水底，同時有一氧化碳與氫逃出(圖 68)。茲將其變化之方程式書之如下：

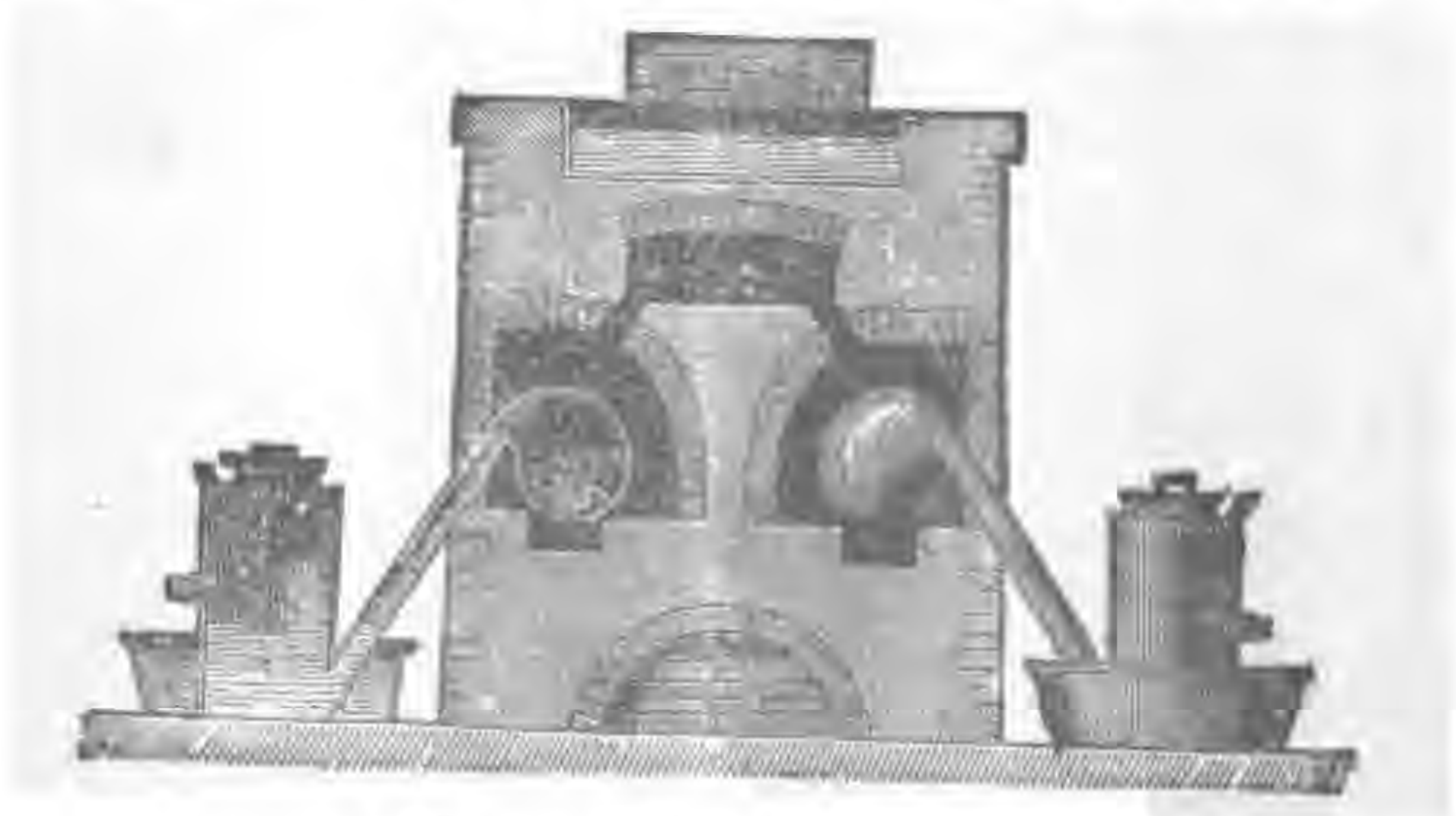
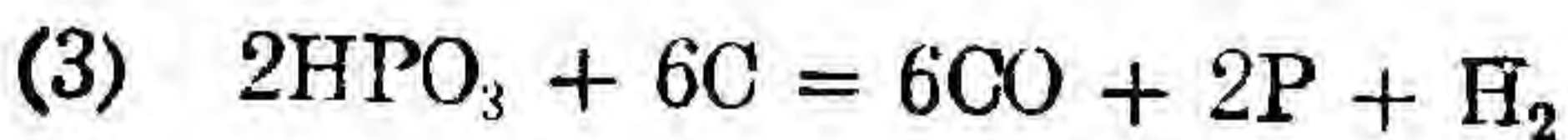
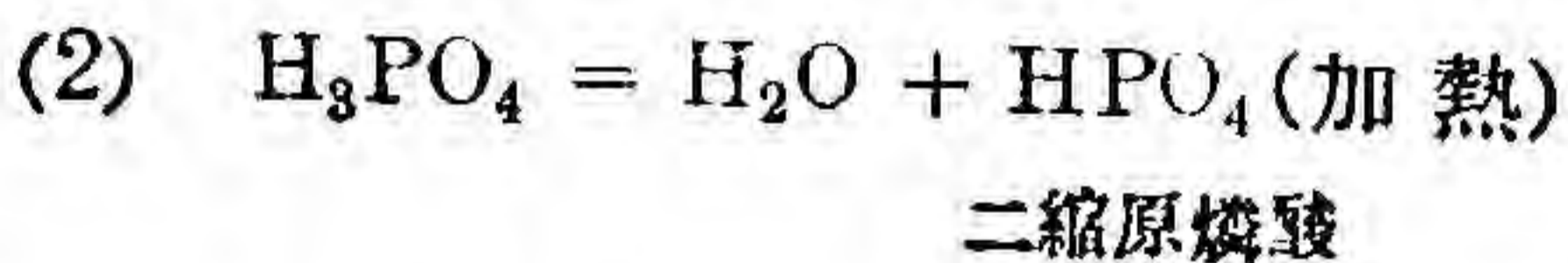
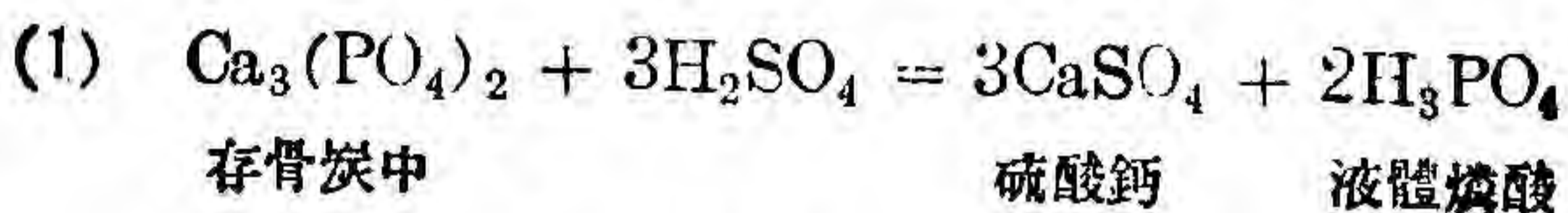


圖 68. 磷之製法



至大規模的製磷法，則用電爐，如圖 69，以骨炭與二氧化硅及焦炭混合，置電爐中，以高溫度灼熱之，則得粗磷，熔滓從底口流出，磷則蒸出。其變化與前法稍異，以方程式表之

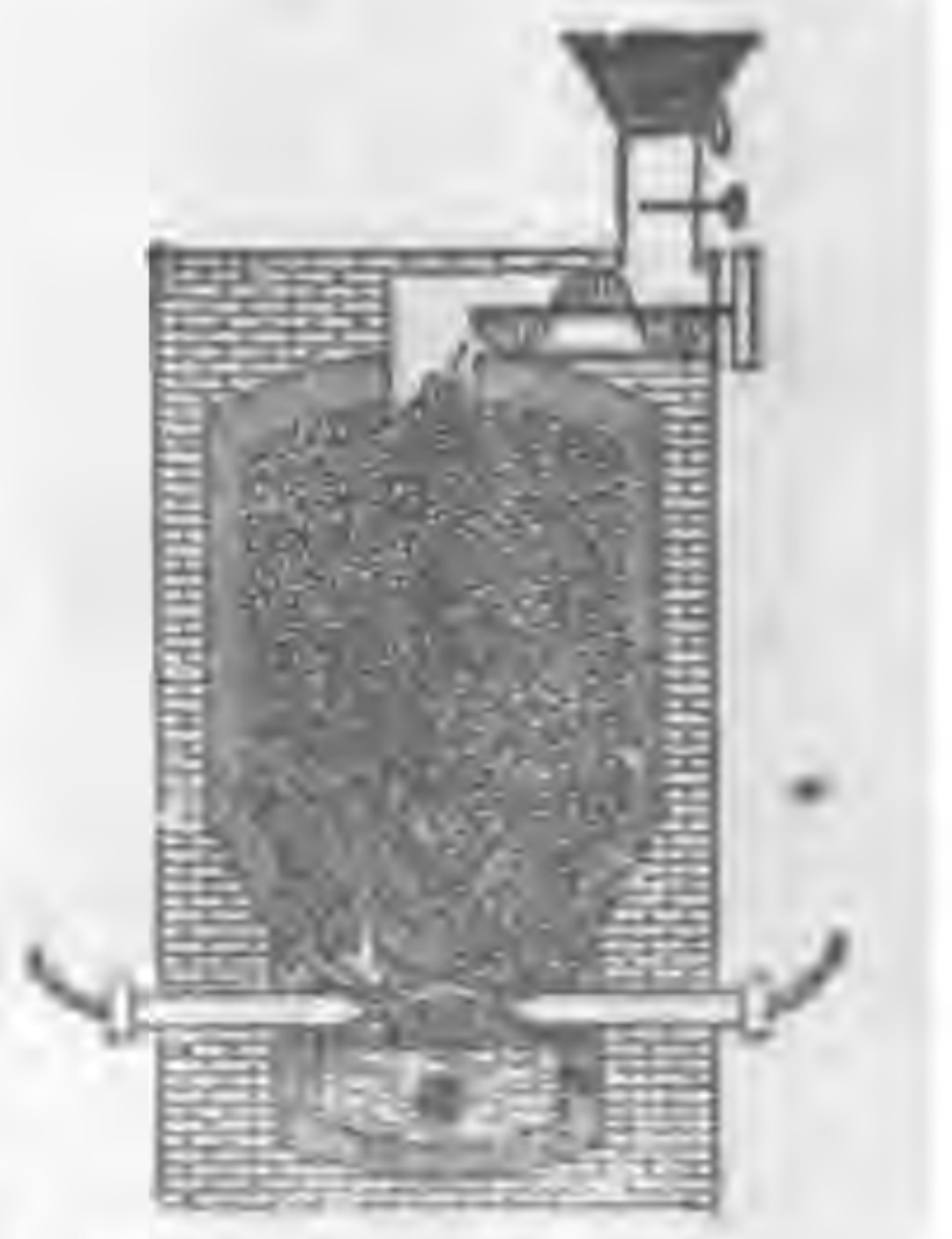
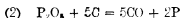
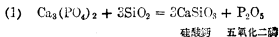


圖 69. 磷之大規模的製法

如下：



以磷之礦石如磷灰石等代骨炭，亦可。

如此製出之磷，混有碳等雜質，須再經精煉。精煉之法，用硫酸及一縮二鉻酸鉀之混合物，與粗磷一同在鐵鍋內熱之，以氧化有幾部分之雜質，其他雜質則浮於上面，可除去之，而純粹之磷，集於鍋底，使流入模型中，作成各種形狀出售。

537. 磷之同素異性體。

磷有兩種不同之形態，即黃磷 (Yellow phosphorus) 及紅磷 (Red phosphorus) 是也。

尋常製出之磷，稍帶黃色，故稱為黃磷。紅磷可將黃磷在不通空氣之器中熱之，至 250°C . 時，即可得紅色之物，有時且呈鐵灰色之光澤，謂之紅磷。再熱之至 260°C . 以上，復變為黃磷。至 290°C . 時，則變為氣體之磷。

538. 磷之性質。

黃磷係半透明之固體，質軟如蠟，表面常生一層白皮。在空氣中熱至 30°C .，即燃燒，發生白烟，而成五氧化

二磷，故須儲於水中，用時以刀切之，不可與手指相觸，否則發生劇痛，不易治愈，性甚毒，置暗處，則發磷光，不溶於水，但溶於二硫化碳，其溶液澆於紙上，頃即燃燒，蓋因其易起氧化也。

紅磷之化性，比黃磷弱，在空氣中熱至 260°C . 時，則燃燒，不溶於水及二硫化碳，但能溶解於三溴化磷(Phosphorus tribromide PBr_3) 及鉀酒精 (Alcoholic potash) 中。茲將黃磷與紅磷不同之點，比較之如下：

性質	紅磷	黃磷
顏色	紫紅色	幾無色
晶形	斜方六面體	立方形體
臭味	無	有蒜韭臭
露於空氣中	不發磷光，不起氧化	發磷光，易起氧化
融解點	$500^{\circ}\text{C}.$ - $630^{\circ}\text{C}.$	$44^{\circ}\text{C}.$
關於衛生上	無毒	極毒(0.1克可以致命)
比重	2.05 - 2.39	1.83 - 1.85
比熱	0.170	0.189
與二硫化碳相遇	不溶解	易溶解
燃度	$26^{\circ}\text{C}.$	$30^{\circ}\text{C}.$
電流	微能傳導	極弱傳導
熱氫氧化鈉	無作用	有作用
綠氣	若熱之則發火	自燃
燃燒熱(cal.)	363.4	370.8

539. 火柴 (Matches).

火柴之種類甚多，大別之可分為三種，茲略述其性質及成分如下：

(1) 普通摩擦火柴 (Common friction matches).

用機器將鬆軟之木切成適宜形狀，先將一端浸入可燃性之物質如石蠟 (Paraffin) 或硫中，然後再浸入黃磷、二氧化錳、膠及色質所混合成之糊狀物中（或以他種氧化劑如氯酸鉀、硝石等代二氧化錳亦可）。取出乾之，則黃磷為膠所保護，故置空氣中，不起氧化作用；但將此端在粗糙之面上一擦，則摩擦所生之熱，足使與氧化劑接觸之黃磷燃燒，燃燒之磷，使硫或石蠟着火，而傳之木柴，亦起燃燒。此種火柴，在濕空氣中，能發白烟，性頗毒。

(2) 安全火柴 (Safety matches).

用黃磷製造火柴時，雖極注意，亦不易防備磷毒之傳佈，對於工人衛生上，大有妨害；故用紅磷代之，可減少危險。此種火柴之原料，用三硫化二銻 (Antimony sulphide Sb_2S_3)，氯酸鉀與膠合成，其他氧化劑用鉛丹、一縮二鉻酸鉀 (Potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$) 等。如此製成之火柴，須在塗有紅磷與玻璃粉及膠之混合物之表面上擦之，始起燃燒，或在平滑不傳熱之玻璃面或石板上速擦之，亦能燃着。此種火柴，不因意外之摩擦而有發火之虞，故稱安全火柴。

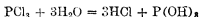
(3) 安全摩擦火柴 (Safety friction matches).

此種火柴，用紅磷或三硫化四磷 (Phosphorus sesqui-

sulphide P_4S_3) 以代黃磷而成者。此種火柴既能免普通黃磷火柴之種種危險，且能補安全火柴之缺點。

540. 磷之造鹽元素化合物。

三氯化磷(Phosphorus trichloride PCl_3)。此物可用乾燥綠氣通過溶融之黃磷中而得。係有惡臭之液體，沸點為 $14^\circ C$ ，在空氣中生烟，遇水即分解為鹽酸及亞磷酸：



三溴化磷(Phosphorus tribromide PBr_3)。使溴溶於二硫化碳，將其溶液徐徐加入於乾燥之紅磷中即得(二硫化碳之目的則在緩和其變化)。其性質與三氯化磷相似。

三碘化磷(Phosphorus triiodide PI_3)。以 10 克之磷溶於二硫化碳中，將此溶液徐徐加入於含碘 123 克之二硫化碳溶液中即得。蒸去溶劑，則殘留紅色結晶體之三碘化磷。

三氟化磷(Phosphorus trifluoride PF_3)。使磷化銅與氟化鉛相作用而得。在平常壓力時，係一種無色之氣體。

此外猶有五氯化磷，五溴化磷等，茲不具述。

541. 磷化三氫(Phosphine PH_3)。

以黃磷置氫氧化鉀之溶液中或石灰乳中熱之，則

生一種氣體，遇空氣即能自行燃燒，此種氣體，即磷化三氫也：



試驗 111.

如圖 70，以黃磷數小片與氫氧化鉀之溶液，同置燒瓶中熱之，瓶口塞以橡皮塞，連接二曲玻璃管，一管之他端，浸入溫水中，他管則與橡皮管相接，先將煤氣或輕氣等，由此通入，以驅除瓶中之空氣（簡便之法即於瓶中預加醇精 (Ether) 少許，此物受熱先行揮發，能將瓶中之空氣驅出），而後加大熱，則磷與氫磷化鉀相作用，而生次磷酸二氫鉀 (Potassium hypophosphite KH_2PO_2) 及氣體之磷化三氫，此氣體由玻璃管口經水中逃出，一至水面，即自行燃燒，發生極美麗之環狀白煙，此白煙即五氧化二磷也（此氣一遇空氣即行燃燒，故瓶中之空氣須先驅淨，以免發生危險）。

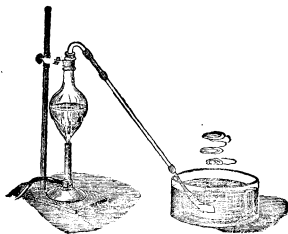
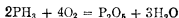


圖 70. 磷化三氫之製法

化學家考得純粹之磷化三氫在空氣中不能燃燒，所以燃燒者，蓋因其中含有雜質，如 P_2H_4 等所致也。若將雜質在冷卻管中移去，則磷化三氫與空氣相觸，即不能自燃。

此氣無色而有惡臭，在空氣中燃後，則生五氧化二磷及水，若預先與氧混合，遇火即爆裂極猛：



542. 五氧化二磷 (Phosphorus pentoxide P_2O_5).

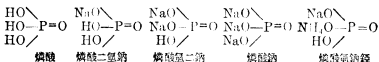
又名磷酐 (Phosphoric anhydride)，磷在空氣中燃燒時所生之白烟，即此物也。同時發生少許他種之磷之氧化物，故有蒜臭；純粹之五氧化二磷，則毫無臭味。此物善能吸收水分，可用作乾燥劑。擲入水中，則發生嘶聲，一如赤熱之鐵之入水者然，蓋與水化合而成二縮原磷酸 (Metaphosphoric acid, $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$) 也。因其與水之愛力甚大，故多種有機體或無機體與之相遇，即被吸去水分。例如硝酸遇之，則變為硝酐。五氧化二磷與五氧化二氮之組成甚相似；但前者能成 P_4O_{10} 之分子，而後者不能。

543. 磷酸 (Orthophosphoric acid H_3PO_4).

亦稱一縮原磷酸，可用五氧化二磷溶解於水，煮沸

而成。或用紅磷 1 分與比重 1.20 之硝酸 16 分同煮，俟磷皆氧化後，將溶液蒸乾，而後再置白金皿中，熱至 180° C. 左右，以除去硝酸，即可得純粹之磷酸。又使硫酸與骨炭相作用，亦可製得磷酸。

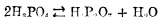
將磷酸之溶液蒸乾（在真空中），則呈六邊形之晶體，此酸之融解點為 42.3° C.，易溶於水，因係三鹽基酸，故能成三種鹽，茲舉例如下：



上列之磷酸鈉呈鹼性反應，磷酸氫二鈉為中性，磷酸二氫鈉為酸性。又磷酸中之氫原子，可以各種之根置換之；如上列之磷酸氫鈉銨（Ammonium sodium hydrogen phosphate，亦稱小天地鹽（Microcosmic salt）），即以銨置換磷酸中之一原子氫而成者也。

544. 三縮二原磷酸 (Pyrophosphoric acid $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

此酸乃以二分子之磷酸，熱至 250° C. 時，縮去一分子水而成：



但所成之酸若加水煮沸則復變為磷酸。此酸亦能與鈉、鎂等金屬及根成相當之鹽，茲不具述。

545. 二縮原磷酸 (Metaphosphoric acid HPO_3).

此係膠狀固體，將五氧化二磷露置濕空氣中，即成此物，或將一縮原磷酸灼熱之亦可。在 0°C . 時，即融解，易溶於水，而漸成一縮原磷酸，此物係一鹽基酸，能生三種複合體，例如 HPO_3 , $(\text{HPO}_3)_2$, $(\text{HPO}_3)_3$ 等，與他種金屬能成三種相當之鹽，然在理論上，尚不止此數，例如：

HPO_3	二縮原磷酸	} 酸	NaPO_3	二縮原磷酸鈉	} 鹽
$(\text{HPO}_3)_2$	四縮二原磷酸		$\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$	四縮二原磷酸鉀	
$(\text{HPO}_3)_3$	六縮三原磷酸		$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	六縮三原磷酸鈉	
$(\text{HPO}_3)_4$	八縮四原磷酸		$\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	八縮四原磷酸鉛	
$(\text{HPO}_3)_5$	十縮五原磷酸		$(\text{NH}_4)_5\text{P}_5\text{O}_{15}$	十縮五原磷酸銨	
$(\text{HPO}_3)_6$	十二縮六原磷酸		$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	十二縮六原磷酸鈉	

546. 磷酸種類之鑑別。

如上所述之三種磷酸，其不同之點，可從其對於硝酸銀，硝酸鉍及蛋白質等之作用，而鑑別之：

	磷 酸	三縮二原磷酸	二縮原磷酸
硝酸銀	黃色沉澱	白色結晶沉澱	白色膠狀
硝酸鉍	無沉澱 (若為鹼性，則生白色沉澱)	無沉澱 (若為鹼性，則生白色沉澱)	白色沉澱
蛋白質	無作用	無作用	膠結
醋酸鈣	無作用	不可溶性之沉澱	無作用

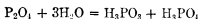
各種之磷酸，若與過量之沸騰的鉬酸銨 (Ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) 之硝酸溶液作用，均能生黃色沉澱。

547. 三氧化二磷 (Phosphorous oxide or phosphorus trioxide P_2O_3).

以磷與多量之五氧化二磷相混合,在有限之空氣中燒之,則成三氧化二磷.係斜形柱體,熱至 $22.5^\circ C$.則融解而為蠟狀固體,至 $173^\circ C$.則沸.有蒜臭,甚毒.置空氣中,則逐漸氧化為五氧化二磷;在熱養氣中則燃燒與冷水作用,而成亞磷酸 (Phosphorous acid H_3PO_3); 遇熱水,則變為紅磷及較低級之氧化物與磷化三氫.

548. 四氧化二磷 (Phosphorus tetroxide P_2O_4).

此物以三氧化二磷 (P_2O_3) 置密閉器中,熱至 $440^\circ C$.時而成.所得之物,係結晶性之昇華體.與水相遇,則成亞磷酸及磷酸:



磷之氧化物及磷酸之種類甚多,不能詳述,茲彙為一表如下:

氧 化 物	酸
.....	次磷酸 (H_3PO_2)
三氧化二磷 (P_2O_3)	亞磷酸 (H_3PO_3)
四氧化二磷 (P_2O_4)
.....	低磷酸 (H_2PO_3)
五氧化二磷 (P_2O_5)	磷酸 (H_3PO_4)
.....	三縮二原磷酸 ($H_4P_2O_7$)
.....	二縮原磷酸 ($H_2P_2O_7$)

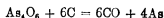
砷(Arsenic As)

549. 砷之所在.

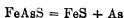
此元素有游離產出者,亦有與他元素化合而成多種礦物.其與氧化合者,如砷石(即砷霜, Arsenolite As_4O_6); 其與硫化合者如雌黃(又名雞冠石, Realgar As_2S_2)及雄黃(Orpiment As_2S_3). 此外尚有砷鐵礦(又名毒砂,蓋係砷與硫鐵礦相合者, Arsenopyrite $FeAsS$)等.硫酸中常含有砷者,即由此而來也.戈替耶(A. Gautier)氏曾發見人類身體中,亦含有少量之砷.

550. 砷之製法.

以三氧化二砷與木炭屑之混合物,置泥坩堝中熱之,則砷即還原而出:



坩堝蓋係鐵製,形如圓錐,砷受熱昇華,即附於蓋中.市上出售之砷,或為自然產,或由加熱砷鐵礦而得:



551. 砷之物理性質.

砷係六面斜形之結晶,色鋼灰,而具有金屬光澤,質脆,為熱之良導體,比重為 5.727,較其他之非金屬重,以

其通常之物理性質觀之，與金屬相似；然自他方面言之，與磷同屬於非金屬中，熱至 100°C . 即昇華，熱度增高，則昇華甚速，並不融解，可試之如下：

試驗 112.

取三氧化二砷少許，與炭屑混勻，置一硬質之小玻璃管中熱之，則砷即分出，凝於管中之上部較冷處，呈灰色光澤，將此砷再熱之，復昇華而集於較遠之處，並不融解。

552. 砷之化學性質.

砷在高壓力之下，熱至 817°C . 時，亦能融解，而發生檸檬色之烟，有蒜臭，在乾空氣中，不生變化；但在濕空氣中，則表面生一層氧化物之薄膜，極易為濃硝酸所氧化，溶解於濃硫酸中，則生極不安定之硫酸砷 (Arsenic sulphate $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$)，然立即變為氧化砷，加熱之稀硝酸，則易能溶解之，而成砷酸 (Arsenic acid H_3AsO_4)，砷與鹽酸不起作用，砷能直接與氯化合，而生三氯化砷 (Arsenic trichloride AsCl_3)，又能與各種金屬化合，而成砷化物。

553. 砷之同素異性體.

砷能成三種同素體，亦隨溫度之變遷而異，平常灰色之砷，係六方斜形晶體，比重為 5.727，謂之“ γ 砷” (γ -arsenic)；將此灰色砷在輕氣中驟然熱之，則生黑色光輝

晶體，附於較近熱部，比重為 4.7，謂之“β 砷” (β -arsenic)；其較冷之部，附有黃色斜方晶體，比重為 3.7，謂之“α 砷” (α -arsenic)。黃色之砷，蓋因砷之蒸氣驟然被冷而成，露置日光中，忽復變為灰色砷；至黑色砷，係砷之蒸氣徐徐凝集而成，此砷熱至 300°C ，亦變為灰色砷。

554. 砷之用途。

砷供製造砷之化合物，如三氧化二砷，及合金之用。鉛中含有少許之砷，其質變硬，然其融解點變低，而表面張力變大，可供製造發彈之用。

555. 砷化三氫 (Arsine AsH_3)。

此物之性質，與磷化三氫及砷精頗有相似之處，可用砷化物溶液，加於鋅或鎂與硫酸之混合物中，當時所生之發生機氫，即與砷化合，而成砷化三氫。此氣極毒，吸入一泡，即可致命。若令此氣通過熱管中，即行分解，而將其金屬薄膜，附於管中，燃之，作藍色焰，使此焰觸於冷瓷面上，則瓷面即附黑褐色斑點，故化學上常利用此性以檢物質中砷之有無。此種試法，稱為馬氏試砷法 (Marsh's test)。

試驗 113.

取鋅約 3 克，置 A 瓶中，於是加以 20 c. c. 之硫酸 (酸 1 : 水 8)；於

導氣管 E 中，裝入氯化鈣，以吸收水氣；俟瓶中之空氣驅淨後，乃以火在管端 B 處點之，在玻管 C 處，以木生燈熱之，管中若無黑色物附着，則知 A 瓶中並無砷、銻等存在，而後將含砷之溶液，由漏斗徐徐加入，過十餘分鐘，則玻管 C 處，即顯出黑色物，於是將火熄滅，拆下玻管，以黑處斜置酒精燈上熱之，如有極少量之砷，亦能發出蒜臭之氣；且管之上部較冷處，有八面晶體之三氧化二砷。

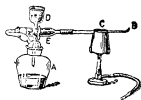
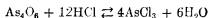


圖 71. 馬氏試砷法

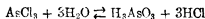
其他更簡便之法，不必在玻管 C 處加熱，即在 B 處放出之氣，以火燃之，乃用一冷白瓷面，與焰相接觸，亦有黑色物附着。若化合物中有銻，則呈紫色棉絨狀，或以次氯酸鈉 (Sodium hypochlorite) 之溶液洗之，則砷溶解，而銻則不溶解，可鑑別之。

556. 砷之造鹽元素化物。

三氯化砷 (AsCl_3) 可使砷直接與氯化合而成，或蒸餾三氧化二砷與鹽酸之混合物亦可：



如此所得之三氯化砷，係重而無色之黏液，沸點為 132°C ，至 -18°C 時，則凝為針狀晶體，加以沸水，則成砷酸：



五氯化砷 (AsCl_5) 極易分解，其餘如氟、溴、碘三元素，亦均能直接與砷化合，而成三氟化砷，三溴化砷，三碘化砷等。三氟化砷係易揮發有烟之液體，遇水，即分解而為

砷酸。

557. 三氧化二砷 (Arsenic trioxide As_2O_3).

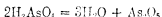
此為砷之最主要化合物，商業上謂之白砷 (White arsenic)，砷在空氣中燃燒，或在硝酸中氧化，均能成三氧化二砷，此物亦能成三種變體：(1)無定形體，以三氧化二砷之蒸氣徐徐凝集而成，係無色透光之玻璃狀物；(2)八面晶體，以無定形之三氧化二砷久露於空氣中而成；(3)棱形晶體，以三氧化二砷在 $200^{\circ}C$. 下久熱之使熔後而成。

三氧化二砷性極毒，俗稱砒霜者，即此物也。常人若服用 0.06 克，即足以斃命，但時常服用者，即超過此量，尚不致中毒。砷之解毒劑，為三氫氧化鐵之新鮮沉澱，蓋能與砷成不溶性之物也。三氧化二砷可製造顏料，如社勒綠 (Scheele's green，即係亞砷酸氫銅 (Copper hydrogen arsenite $CuHAsO_3$))，巴黎綠 (Paris green，係醋酸銅與一縮亞砷酸銅之複鹽 $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$) 等是，其他如毒鼠藥，珐瑯，玻璃，動物皮膚之防護劑等，多用之。

558. 五氧化二砷 (Arsenic pentoxide As_2O_5).

此物不能以砷在空氣中加熱得之，乃用砷酸熱至 $155^{\circ}C$. 至十四日之久，或熱至 $170^{\circ}C$. 至四日而成，但若熱

至 210° C. 時,僅須二小時半,即可得五氧化二砷:



此物為白色玻璃狀固體,若熱至 440° C. 以上,則變為三氧化二砷:



559. 砷之酸類 (Acids of arsenic).

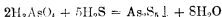
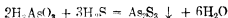
此與磷酸相似,亦能成多種砷酸,但其性比磷酸稍弱.以三氧化二砷與硝酸起作用,則成砷酸(Orthoarsenic acid H_3AsO_4);如 $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$. 但在濃溶液中,常含有結晶水,故為棱形晶體;如 $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;熱至 100° C.後,失去結晶水,始成砷酸.

砷酸熱至 140° C. 至 180° C. 時,則失一分子水變為三縮二原砷酸 (Pyroarsenic acid $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$); 如 $2\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$. 再熱至 200° C. 時,又失去一分子水,而變為二縮原砷酸 (Metarsenic acid HAsO_3), 此種情形,與磷酸甚相似:



560. 砷之硫化物.

通硫化二氫於砷之化合物之酸性溶液中,砷即成亮黃色硫化物而沉澱:



前者稱為三硫化二砷，其天然產者稱為雄黃；後者稱為五硫化二砷。此外尚有二硫化二砷 (As_2S_2)，其天然產者稱為雞冠石，亦稱雌黃，皆可用作黃色顏料。

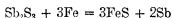
銻 (Antimony Sb)

561. 銻之所在。

銻亦有少量自然產出者，其他幾全與砷礦一同產出。就中最重要之銻礦，為輝銻礦 (Stibnite or grey antimony ore Sb_2S_3)，餘如氧銻礦 (Antimony bloom Sb_2O_3 及 Antimony ochre Sb_2O_4)，赤銻礦 (Antimony blende or red antimony $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) 等，產量不多。我國之湖南省，為世界著名之產銻區域。

562. 銻之製法。

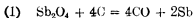
將輝銻礦擊碎，雜以鐵皮，置黑鉛製之坩 (Plumbaga crucible) 中熱之，則硫與鐵化合成一硫化鐵，銻即分出：



或以輝銻礦焙之，以去其大部分之砂石等物，於是將較純之硫化物，與半量之木炭混合，在空氣中焙燒之，使變為氧化物：



此時一部分之三氧化二銻凝結於烟孔而沉積之 Sb_2O_3 與未經變化之硫化銻合成渣滓，可再用木炭與碳酸鈉混之，置坩堝中熔融後，則銻分出：



如此煉出之銻，亦不純粹，須加氧化劑如硝石之類，一同熔融，使其中之砷、鉛、硫等質氧化而去方可。

563. 銻之物理性質.

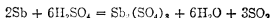
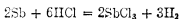
銻為銀白色之固體，有極著之金屬光澤與結晶形之組織，質甚脆，可鎚為粉末，係熱之不良導體，與非金屬之性頗相似，但比重甚大，自 6.7 乃至 6.8。其金屬性，比砷較強，融點為 629.2°C ，沸點為 1440°C ，在坩堝中熔之，稍冷，傾去其中部之流質，則見坩堝內壁，附有棱形晶體，與砷相似。

一般金屬如鉛等，凝固時體積常縮小；惟銻則反是，凝固時其體積稍能脹大，故他種金屬入鑄時，若預加銻少許，則鑄出之模型，格外明顯，例如活字金 (Type metal)，即係鉛 75，錫 5，銻 20 之合金。

564. 銻之化學性質.

銻在乾燥之空氣中，不易變黑，惟在濕空氣中，則漸漸氧化，故鉛之合金及黃銅等，多以銻包之。銻黑（銻之細粉）可塗鑄型，使金屬入鑄，密切無罅。銻在空氣或氧中燒之，則發極光亮之藍色焰，而成三氧化二銻。能與造鹽元素直接化合（見前氯之試驗），其作用甚猛。

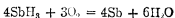
稀鹽酸與稀硫酸，與銻均無作用；惟濃鹽酸或濃硫酸，與之起作用，而成三氯化銻或硫酸銻：



稀硝酸與銻之作用甚微，或變為不安定之硝酸銻〔Antimony nitrate $\text{Sb}_2(\text{NO}_3)_3$ 〕；至濃硝酸，不能使之溶解，惟起氧化作用，而生三氧化二銻（ Sb_2O_3 ），或五氧化二銻（ Sb_2O_5 ）。

565. 銻之同素異性體。

銻與磷及砷相似，亦有同素體，大別之為二種，即普通銻及黃色銻是也。黃色銻由通空氣於液狀銻化三氫而使其冷卻至 -90°C . 時即得：



若置日光中，即變為黑色。若以電流通過含有鹽酸之三氯化銻溶液中（以銻為陽極，白金為陰極），即有無

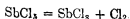
定形銻附於陰極上，呈有石墨色之光澤，此物似為三氯化銻與銻之固態溶體，若擦之，或刮之，即爆發，此因銻之形狀起變化且同時熱度升至 250°C 。故也，此時三氯化銻變為雲狀揮散，故含有三氯化銻之黃色銻固態溶體，稱之曰炸銻 (Explosive antimony)。

566. 銻化三氫 (Stibine SbH_3)。

此物與砷精，磷化三氫，砷化三氫等之性質甚相似，亦可由銻與氫直接化合而成。

567. 銻之造鹽元素化物。

三氯化銻 (Antimony trichloride SbCl_3) 由銻與氯直接化合而成，前已述之；亦可用輝銻礦與二氯化錒拌勻，蒸餾之而得，此係無色晶體，融解點 73°C ，沸點 223°C 。以綠氣通過已融解之三氯化銻，則可得五氯化銻 (Antimony pentachloride SbCl_5)。此係無色或微黃色液體，在 -6°C 時則結晶，在空氣中發烟，煮沸至 140°C 則起分解，而成三氯化銻及氯，與五氯化磷相似：



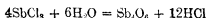
三氯化銻加水，則分解而成氧氯化銻 (Antimony oxychloride) 之白色沉澱，其化合之成分，因溫度之高低與水之多少而異；例如1分三氯化銻與1.7分之水，在平

常溫度中，則成 SbOCl 之沉澱；若加 5 至 50 倍之水，則成 $2\text{SbOCl} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ；以多量之水煮之，則成 Sb_2O_3 之沉澱。此種氧氟化物，可作藥劑，如亞爾加洛氏粉 (Powder of Algarot.)。

銻亦能與其他造鹽元素化合，而成銻之氟化物，溴化物，碘化物等，茲不具述。

568. 三氧化二銻 (Antimony trioxide Sb_2O_3 or Sb_4O_6).

三氧化二銻可用銻在空氣中燃之，或以熱水加於三氯化銻或硫酸銻之溶液中而成：



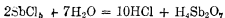
此係白色粉末，熱至 1500°C . 時則揮發，其蒸氣凝集後，則生二種不同形體 (柱狀針形之結晶及正八面體之結晶)。不易溶於水，其溶液亦無酸性。不溶於硝酸或硫酸，惟能溶解於鹽酸，而成三氯化銻。

569. 五氧化二銻 (Antimony pentoxide $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

此物可用銻酸熱至 300°C . 左右而成，再熱至 440°C . 時，則開始分解，而先成四氧化二銻 (Antimony tetroxide Sb_2O_4)，在 750°C . 至 800°C . 時，則完全分解。五氧化二銻係稻草黃色之粉末，不溶於水，以水濕之，能令藍色試紙變紅，故知其帶酸性也。

570. 銻之酸類.

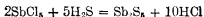
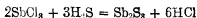
銻之酸類亦有多種,即銻酸或一縮原銻酸 (Ortho-antimonic acid H_3SbO_4),三縮二原銻酸 (Pyroantimonic acid $H_4Sb_2O_7$),二縮原銻酸 (Metantimonic acid $HSbO_3$)等.三氯化銻為濃硝酸氧化而加以水,則成白色粉末,先係 $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$,繼變為 H_3SbO_4 .若熱至 $200^\circ C$.,則失去一分子水,而成三縮二原銻酸.該酸亦可由五氯化銻加熱水而成:



若以三縮二原銻酸熱至 $100^\circ C$.,則失去水分,而成二縮原銻酸.

571. 銻之硫化物.

通硫化二氫於銻化合物之酸性溶液中時,銻亦成硫化物而沉澱,與砷相似:



前者稱為三硫化二銻,係橘紅色沉澱;後者稱為五硫化二銻,係紅黃色沉澱.用於製造火柴及紅橡皮.

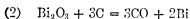
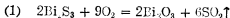
銻 (Bismuth Bi)

572. 銻之所在.

在天然間，有自然銻(Native bismuth)產出，質頗純粹，此外有輝銻礦(Bismuth glance Bi_2S_3)，碲銻礦(Tetradymite Bi_2Te_3)及氧銻礦(Bismite, bismuth ochre Bi_2O_3)等。

573. 銻之製法.

自然銻只須熔去其泥土等，則銻即分出。至輝銻礦，須先擊碎，在空氣中煅之，使成三氧化二銻，而後與木炭共熱之，銻即還原而出：



如此製出之銻，須再經精煉，方得純粹物。

574. 銻之物理性質.

銻為灰白色之固體，與銻甚相似；然亦有係淺紅色者，係有光澤之晶體，質硬而脆，其從液體凝固時，體積亦稍膨脹。融解點為 269°C ，沸點為 1420°C 。在坩堝中熔之，稍冷，傾去其中之流質，坩堝內周圍，亦附有斜方晶體。在輕氣中熱至 1100°C 時，則蒸出。

575. 銻之化學性質.

銻置空氣中，則表面起氧化熱之能燃燒，而成三氧化二銻。在乾冷之空氣中，不生變化。稍能與鹽酸起作用。

微溶解於硫酸，而成硫酸銻(Bismuth sulphate $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$)及二氧化硫，易受濃硝酸及稀硝酸之作用，而成硝酸銻(Bismuth nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)；此物溶於王水中，則成三氯化銻。

576. 銻之用途.

銻為製造合金之用，此種合金，質硬而易熔，有能在熱水中融解者；如牛頓合金(Newton's metal)；錫3，鉛5，銻8)，武德合金(錫1，鉛1，錫1，銻4)等，其融解點甚低，此種熔金(Fusible alloys)，可作汽鍋之安全塞及房屋中自來水管之保險塞用，若遇火警或熱度增高，則該塞即熔，使管中之水，自行將火撲滅，又聯於電線間，更可為電裝置之保險。

577. 銻之化合物.

銻不能與氫化合，與砷，銻不同，其他所成之化合物，與砷及銻皆甚相似，茲擇其要者，述之如次：

578. 銻之造鹽元素化物.

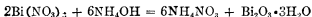
三氯化銻乃由銻直接與氯化合而成；或以銻與二氯化銻熱之亦可；又溶銻於王水中，亦成此物。

此係白色晶體，置空氣中，則潮解，融點 227°C ，沸點

428° C. 三氯化銻與過量之水相遇，則生沉澱，係氧氯化銻 (Bismuth oxychloride BiOCl)，此物不因水而分解，乾後，謂之珠白粉 (Pearl white)，可作顏料，銻亦能與其他造鹽元素化合，而成三氟化銻，三溴化銻，三碘化銻等。

579. 三氧化二銻 (Bismuth trioxide Bi_2O_3).

銻在空氣中被熱，則成三氧化二銻，上已述之；或以含水氧化銻 (Hydrated oxide)，碳酸銻 [Bismuth carbonate $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$]，硝酸銻等，在高熱度中灼之，亦能得三氧化二銻。此物係乳紅色粉末，不溶解於水，在空氣中熱之，亦成三種變體，與砷及銻甚相似，三氧化二銻能成三種水化物，即 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。此種化合物，不能與鹽基化合成鹽，可見銻有顯著之金屬性也。其三水物，可用硝酸銻與鹵精水相作用而成；熱至 100° C，則變為一水物：



三氧化二銻之有鹽基性，可加硝酸使成硝酸銻，加硫酸使成硫酸銻等證明之。又加鹽酸少許，則生氧氯化銻，加多，則成三氯化銻。如此所成之鹽，加水，均能使之變為不可溶性之鹽基性鹽及游離之酸。此時所成之少量之酸，不起可逆反應，而使沉澱完全：

紅色之第三種變體。五氧化二鉍為一種不安定之棕色粉末，此外尚有三硫化二鉍(Bismuth trisulphide Bi_2S_3)等。

581. 此類甲族之補元素。

此族之元素已發見者，共有三種，即鈮(Vanadium V)，錳(Niobium Nb)，鎢(Tantalum Ta)是也，其性質與鉍族類似之處甚多。

此族各元素之性質，亦如其他各族之元素，隨原子量之漸大，而有一定次序之遞變；其物理性，彙成一表如下，以便比較：

	鈮	錳	鎢
原子量	51.08	93.5	181
色	銀色	鋼灰色	鐵灰色
比重	5.6	7.06	8
原子容積	9.3	13.3	23
融解點	1730° C.	1950° C.	2850° C.

582. 鈮。

鈮之礦物甚少，其與鉛伴生者，如鈮鉛礦 [Vanadinite $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}$]，然亦甚少，有許多鐵礦中，亦含有少量之鈮。

以此種含鈮之礦石，與硝酸鈉一同熔之，則生成鈮酸鈉(Sodium vanadate)；以水溶之，加以銨鹽，則成橘色之二縮原鈮酸銨(Ammonium metavanadate NH_4VO_3)；熱之，即成不純粹之五氧化二鈮(Vanadium pentoxide V_2O_5)。

鈮能成多種氧化物，與鉍甚相似，其鹽基性隨氧之增加而減少，至高級氧化鈮，則顯酸性。至其氧化物所成之鹽，顏色不相同，茲舉一表如下：

鹽類由來	V_2O	V_2O_2 或 VO	V_2O_3	V_2O_4 或 VO_2	V_2O_5
顏色	-	香草藍	綠	藍	橙或黃

鈮亦能與氯化合，惟五氯化鈮 (Vanadium pentachloride VCl_5) 尙未完全實見，其餘如 VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$ 等，均能製出。鈮蓋屬於金屬元素無疑。

鈮可製造特別鋼 (Special steel) 之用，鋼中含有少許之鈮，則其硬度與展性均增加，例如加 0.5% 之鈮於鋼中，每一立方吋，可增其張力自 7.5 噸至 13 噸，又有一種特別合金，謂之鈮鐵者，含鈮較多。

583. 鈮及鎢。

鈮與鎢同生於同式晶形之鎢鐵礦 (Tantalite $Fe(TaO_3)_2$) 及鈮鐵礦 (Niobite $Fe(NbO_3)_2$) 中，又有與稀有土族各元素同時產出者，其他如瀝青礦及錫石中亦有之。

鎢之氧化物有二，即二氧化鎢及五氧化二鎢；鈮與氧化合，則成一氧化鈮，二氧化鈮及五氧化二鈮。鎢與氯化合，只成五氯化鎢；而鈮與氯化合，則成三氯化鈮及五氯化鈮。

此二元素，均顯有弱鹼基性，其元素，可用氫還原其氯化物而得。鎢能與鹼金屬之氟化物 (Alkaline fluoride) 成多級之複鹽；例如 K_2TaF_7 ，係一斜方針形晶體，以鎢酸在氫氟酸中與氫化鉀之溶液相作用而成者，此物不溶於氫氟酸，故可使鎢與鈮分開。其融點，鈮約為 1950° ，鎢約為 2300° 。

鎢可作自然電燈絲之用。

又有二種稀有土族元素鈾 (Praseodymium Pr) 及鈺 (Neodymium Nd)，成應在此族之鈮與鎢間，茲不具述。

習題。

1. 略述由骨炭製磷之法，並寫其變化之方程式。
2. 如何可使黃磷變為赤磷，及赤磷復變為黃磷？又磷在空氣中或硝酸中熱之，則各有何種新物質發生？
3. 試述磷酸之製法，又此酸係三鹽基酸，試各舉一例以證明之。
4. 黃磷製之火藥與赤磷製之火藥，其成分及性質之異同，試詳述之。
5. 磷白之主要來源何在？又以磷白製下列各化合物，當

用何種方法? (a) 砷酸, (b) 砷酸銨, (c) 砷化三氯。

6. 試比較砷化三氯與磷化三氯等之性質。

7. 在三氯化磷, 三氯化砷及三氯化銻各化合物中, 各加以少量之水, 有何變化發生? 又若加多量之水, 則起若何之變化?

8. 磷, 砷及銻之元素, 在何種狀況之下, 能生同業異性體? 並比較其性質及形狀。

9. 銻與銨之特性若何?

10. 三氧化二銻之鹽基性, 以何法可以證明之? 又銻之鹽類加水, 則生如何之變化?

11. 試述五氧化二銻之製法及性質。

第三十一章

鉻族

(即週期表第六類甲族元素)

584. 鉻族 (The chromium family) 元素.

此族元素有鉻 (Chromium Cr), 鉬 (Molybdenum Mo), 鎢 (Tungsten W) 及鈾 (Uranium U) 四種, 就中以鉻為最主要, 餘三者均甚稀少.

此族四元素, 俱不易融解, 其性質亦隨原子量之增加, 而漸次遞變. 在氧, 硫, 氮, 及造鹽元素之氣流中熱之, 均能直接與之化合, 其氧化物, 極不易還原, 所成之三氧化物; 如 CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , UO_3 等, 均具有酸性, 且照 K_2RO_4 式而成鹽 (R 代本族中各元素).

此族與氧族相關之處, 可視右邊之圖解. 而此二族所生之鹽, 其性質甚屬相似; 例如鉻酸鉀之與硫酸鉀, 鉻酸鈉之與硫酸鈉, 以及氯化鉻基質 (Chromyl chloride CrO_2Cl_2), 氯化硫基質 (Sulphuryl chloride SO_2Cl_2) 等, 以後論及



時，當詳為比較之。

鉻 (Chromium Cr)

585. 鉻之所在。

此元素與氧之化合力甚強，故在天然間，無單獨產出者；常與氧化合，而成氧化鉻礦 (Chrome ochre Cr_2O_3)。其最要之礦物，為鉻鐵礦 (Chromite $\text{Fe}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$)；其他如紅鉛礦 (Crocoisite PbCrO_4) 中亦含有之。

586. 鉻之製法。

將氧化鉻礦擊碎，與炭混合，置電爐中熱之，則鉻還原而出。或用鋁融劑法 (Alumino-thermic process)，以三氧化二鉻和鋁之粉末，極力拌勻，如圖 72，置於一泥坩堝 A 中，約及三分之二；再用二氧化二鈉，或二氧化

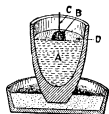
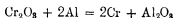


圖 72. 鉻之製法

鈦和鋁粉拌勻蓋其上，如 B；而後插一鎂條 C，上再鋪螢石一層，如 D；於是將坩堝置一砂皿中，以火將鎂條燃之，及燃至二氧化二鈉等之混合物 (B) 時，則鋁即起猛烈之氧化 (此時火花飛濺，手及面部須留心防護)，其所生之熱，能令下層鉻之混合物起變化，而鉻即還原而出：



此法每次能出鉻 100 尅，費時只半點鐘，誠製鉻之最良法也。其他元素錳及鐵鎳齊 (Ferro-titanium)，均可用此法製之。

587. 鉻之性質。

鉻係鋼灰色金屬，質極硬，融點 1520°C ，沸點 2200°C 。在平常空氣中，不易氧化，然熱至高溫度時，則變為三氧化二鉻。易溶於稀鹽酸及硫酸，而生氯化鉻及硫酸鉻，使氫遊離，遇硝酸不起變化。

588. 鉻之用途。

鉻與鋼之合金，其質硬而韌，且有極大之張力，若其中再加碳少許，則其硬度遠非尋常之鋼可比，故所有機械中之旋動易壞之部，以及碎礦機之臼等，皆用鉻鋼製之。又戰艦之甲，以鎳鐵鉻之合金造成，其性既硬又韌，雖砲彈亦不能穿破之。

鉻鐵礦可供建築煉鋼爐之用，雖時冷時熱，亦不易破裂。其化合物如鉻酸鉀，鉻酸鈉等，用於染色術及製造顏料如鉻黃 (Chrome yellow)，鉻紅 (Chrome red) 等。

589. 鉻之化合物。

鉻之化合物有三大類如下：

亞鉻鹽 (Chromous salts) $\text{CrCl}_3, \text{CrSO}_4, \text{Cr}$ 二價。

鉻化合物 (Chromic compounds) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及鹽類, Cr 三價。

鉻酸鹽 (Chromates) $\text{K}_2\text{CrO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (及 CrO_3), Cr 六價。

590. 三氫氧化鉻 [Chromic hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3$].

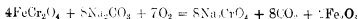
加氫氧化鈣於鉻鹽之溶液中, 則生淡青色之三氫氧化鉻沉澱, 此物與酸類作用, 即生鉻鹽, 又能溶解於鹼類中, 用作一種媒染劑。

591. 硫酸鉻 [Chromic sulphate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$].

此物為紫色之固體, 溶於水中, 成同色之溶液, 然加熱時, 即變成綠色, 因生成鹽基性物故也, 硫酸鉻與硫酸鋁及硫酸鐵相似, 能與鹼金屬之硫酸鹽結合而成明礬, 最著者為鉻鉀明礬 (略稱鉻明礬 Chrome alum) 及鉻鈣明礬, 皆為美麗暗紫色之結晶, 於鞣革工業及攝影術上頗有用。

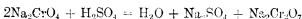
592. 一縮二鉻酸鉀及一縮二鉻酸鈉 (Potassium and sodium dichromates $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

將鉻鐵礦擊碎, 和碳酸鈉及石灰拌勻, 在空氣中熱之, 即生變化如下:



石灰之作用，欲防止化合物融解，且使之變成多孔質，便於氧化；其結果有鉻酸鈣變成，可用水洗去之，加蘇打石灰亦使之變為鉻酸鈉 (Sodium chromate Na_2CrO_4)。

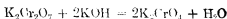
鉻酸鈉溶解於水，取其清溶液，加硫酸以中和之，鉻酸鈉即變為一縮二鉻酸鈉，亦稱重鉻酸鈉：



加氯化鉀於一縮二鉻酸鈉中，則鈉為鉀置換，而變為一縮二鉻酸鉀，亦稱重鉻酸鉀：



又一縮二鉻酸鉀中，若加以氫氧化鉀等鹽基類，則復變為鉻酸鉀 (Potassium chromate K_2CrO_4)；加酸類又復原；故此二化合物，能互相變換也：



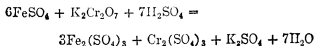
此種變化，可從其顏色之改變看出，蓋一縮二鉻酸鉀係紅色物，而鉻酸鉀則為黃色也。

試驗 115.

取鉻酸鉀少許置試管中，加水溶之，得黃色溶液；乃加硝酸少許，則溶液即變為紅色，蓋因鉻酸鉀變為一縮二鉻酸鉀也。若再加以氫氧化鉀之溶液，則管中之溶液，復變為黃色，可知一縮二鉻酸鉀又變為鉻酸鉀也。

一縮二鉻酸鉀係鮮紅色之三斜晶，易溶於水，為極良之氧化劑，分析化學中常用之。例如硫酸亞鐵 (Ferrous

sulphate FeSO_4) 中若加以此物,則被氧化而變為硫酸鐵 [Ferric sulphate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] (須同時加以硫酸):



593. 一縮二鉻酸銨 (Ammonium dichromate $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

此物加熱,則分解為三氧化二鉻及氮與水:



594. 鉻酸鉛 (Lead chromate PbCrO_4).

此係極黃之沉澱,以鉻酸鉀加入鉛鹽之溶液中而得,可作黃色顏料,即鉻黃是也(見第 519 節)。

其鹽基性鹽,如 $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCrO}_4$ 者,謂之鉻紅,或稱澳辰砂 (Austrian cinnabar)。

595. 鉻酸鋇 (Barium chromate BaCrO_4).

此物亦可作顏料,此外尚有鉻酸鈣 (Calcium chromate CaCrO_4), 鉻酸銀 (Silver chromate Ag_2CrO_4) 等,茲不備述。

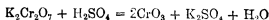
596. 二縮三鉻酸鉀 (Potassium trichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 或 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$).

以一縮二鉻酸鉀與三氧化二鉻或硝酸煮之而成。三縮四鉻酸鉀 (Potassium tetrachromate $K_2Cr_4O_{11}$ 或 $K_2O \cdot 4CrO_3$) 以二縮三鉻酸鉀加濃硝酸而成。

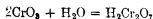
此種多鉻酸鹽與一縮二硫酸 (Disulphuric acid) 鹽或五縮二原硫酸 (Pyrosulphuric acid) 鹽甚相似,此亦可見鉻族與硫族相似之處也。

597. 三氧化鉻或鉻酐 (Chromium trioxide or Chromic anhydride Cr_2O_3),

以濃硫酸加於一縮二鉻酸鉀之濃溶液中,冷時,則有長針形之紅色結晶發見,即鉻酐也:



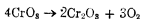
此物易溶於水,而成紅色溶液,即一縮二鉻酸 (Dichromic acid $H_2Cr_2O_7$),故稱 CrO_3 為鉻酐也:



此物有極強之氧化性,加酒精則發火,加鹵精水即被分解,紙遇之即焦,碳化物與之相觸則變為二氧化碳。

598. 三氧化二鉻 (Chromic oxide Cr_2O_3),

鉻酐熱至 250° , 則分解為三氧化二鉻及氧:

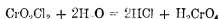


此物可作綠色顏料,即用一縮二鉻酸鉀,氯化銦,硫,

澱粉和硼酸之類，拌勻煨之，即得極細之三氧化二銻。

599. 氯化鉻基質或二氧二氯化鉻 (Chromyl chloride or Chromic oxychloride CrO_2Cl_2).

此物以一縮二銻酸鉀與可溶性之氯化物及硫酸，在曲頸甌中熱之而成，係紅棕色之液體，遇水即變為鹽酸及鉻酸：



除碘與溴外，氟亦能成同樣之氟化鉻基質 (Chromyl fluoride CrO_2F_2).

600. 鉬 (Molybdenum).

鉬之原名，為希臘文，蓋含有鉛礦之意，以此物與鉛相彷彿也。十七世紀中葉，尚以為鉬礦與石墨同；至 1778 年，社勒氏 (K. W. Scheele) 始發見鉬係另一種物質，與黑鉛或石墨全不相同，加硝酸則生一特別白色物；1790 年，赫姆氏 (Hjelm) 以鉬酸 (Molybdic acid H_2MoO_4) 與炭熱之，始將鉬分出。

601. 三氧化鉬 (Molybdic trioxide MoO_3).

為鉬之緊要化合物，亦與三氧化銻相似，可稱為鉬酐，蓋加水即成鉬酸 (H_2MoO_4) 也。此物與鹽基類相合，則成鹽。

602. 四縮七鉬酸銨 [Ammonium molybdate (NH_4)₆Mo₇O₂₄·4H₂O].

在多量之硝酸中，可作試驗磷酸鹽 (Phosphate) 之用，蓋因其能生一種黃色之磷鉬酸銨 (Ammonium phosphomolybdate) 沉澱也。與砷鹽相遇，亦得同一之結果，蓋鉬能生多種 $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{MoO}_3$ 式之複鹽也。

鉬之氧化物，種類極多；有 MoO ， Mo_2O_3 ， MoO_2 ， MoO_3 及其他

更複雜之 Mo_2O_5 ，或 $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3$ ； Mo_3O_8 ，或 $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ ； Mo_3O_{12} ，或 $3\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ 等，鉬與氯化合，亦能成數種氯化物；如 MoCl_2 ， MoCl_3 ， MoCl_4 ， MoCl_5 及 MoCl_6 等，故鉬有二，三，四，五，六等之異原子價也。

603. 鉬之用途。

鉬鋼 (Molybdenum steel) 之硬度，比鎢鋼 (Tungsten steel) 強，而韌性亦比鎢鋼大，故此物更爲有用，可造來福鎗及其他機械中旋轉之軸，因此鋼雖熱至通紅，其性質尙無變動，其化合物可製藍色顏料，以染磁器，絲毛等物之用。

604. 鎢 (Tungsten W)。

在十八世紀中葉，業經發見，當時以爲是錳礦，後經化學家杜氏將礦石分析，知其中含有一種特別之酸，能與石灰相合而成鹽，其同時有柏格曼 (T. Bergmann) 氏以爲此種酸，係一種新氧化物，而伊爾露 (J. J. y Don Fausto d'Elhuyar) 氏始將鎢之元素分出。

鎢之融點 (3540°) 較其他任何金屬爲高，又較硬不易揮發，故今用以製電燈泡中之燈絲。

鎢之化合物與鉬相似，其與氯之化合物有 WCl_2 ， WCl_4 ， WCl_5 及 WCl_6 等，可見鎢之原子價，亦有二，四，五，六等數種。

605. 鎢酸鈉 (Sodium tungstate)。

可供製造法蘭絨 (Flamelette) 及染色用之媒染劑，其他如鎢酸鉛 (Lead tungstate) 可作鉛白之代用品；三氧化鎢可製金絲黃色之顏料；其金屬可製鎢鋼，以造高速度之旋轉輪軸。

606. 鈾 (Uranium U)。

鈾之礦石，如瀝青鈾礦 (Pitchblende) 者，初發見時，多誤爲一種銻礦或鐵礦，1789年，克羅博羅 (M. H. Klaproth) 氏始證明其中含有一種半金屬，與前三者不同，乃名之曰鈾，厥後柏里哥 (E. M. Péligot) 氏證實此種物質，確係氧化鈾，在1842年，始將元素分出。

607. 鈾之化合物。

鈾亦能成五種氧化物，例如 U_2O_3 , UO_2 , U_3O_8 , UO_3 及 UO_4 等。其氯化物有 UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 及 UO_2Cl_2 四種。氟化物有 UF_6 一種。可見此元素之原子價，亦有三、四、五、六等數種。

鈾鹽 (Uranic salts) 由原子價六之鈾而成；亞鈾鹽 (Uranous salts) 由原子價四之鈾所成；鈾基質鹽係由鈾酸 [Uranic acid $UO_2(OH)_2$] 誘導而成，如硝酸鈾基質 (Uranyl nitrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 及氯化鈾基質 (Uranyl chloride UO_2Cl_2) 等是也。

一縮二鈾酸鈉 (Sodium diuranate $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$) 係黃色，可作玻璃及磁器等之顏料。

此外如硝酸鈾基質 (Uranyl nitrate)，醋酸鈾基質 (Uranyl acetate) 等，在定量分析化學中常用之；例如以硝酸鈾基質加於磷酸鹽之溶液中，即生綠黃色沉澱 [Uranyl ammonium phosphate $UO_2(NH_4)PO_4$]，待沉澱完全後，若加多量之硝酸鈾基質，則溶液變為褐色，以此溶液滴於黃血鹽之溶液中，生白色沉澱。

603. 鈾之用途。

鈾之元素，可供製鋼之用，能令其質變硬，而增其韌性，鈾又可製造白熱燈罩。

609. 三元素之製法及性質。

上述三種元素，可從其鹽及氧化物中加以還原劑分出之。例如鉬礦中之硫鉬礦 (Wulfenite MoS_2) 及鉬鉛礦 ($PbMoO_4$)，藍青鈾礦 (Pitchblende or Uraninite U_3O_8)，錳鐵礦 (Wolfram $FeWO_4$) 及錳鈣礦 (Scheelite $CaWO_4$) 等之礦石擊碎後，與碳、氫、鎢、鉛或錳化鉀等混合，以高溫度熱之，則各還原而出。

又此族之物理性質，隨原子量之次序而遞變，其中惟鈾之比重及融點，似屬例外，茲彙為一表如下：

	鉻	鉬	錳	鈾
原子量	52.1	96	184	238.5
比重	6.7	9.01	19.13	18.7
原子容積	7.7	10.6	9.6	12.7
融解點	1500°	2450°	3267°±30°	1500°

習題.

1. 茲以鉻鐵礦製成一鉻二鉻酸鉀,其間經過之手續及變化如何?又以一鉻二鉻酸鉀變為鉻酸鉀,及鉻酸鉀再變為一鉻二鉻酸鉀,應用何種方法?
2. 試述鉻研之性質及製法.

第三十二章

氧族

(即週期表第六類乙族元素)

610. 氧族(The oxygen famly) 元素.

氧 (Oxygen O), 硫 (Sulphur S), 硒 (Selenium Se), 碲 (Tellurium Te) 四元素, 成一特別之族, 並不如造鹽族各元素, 彼此相似; 例如氧與碲, 其性質大相懸殊, 然族中每二相接之元素間, 亦有甚相似之處, 茲將其異同之點, 略述於下:

	氧	硫	硒	碲
原子量	16	32.064	79.2	127.5
融解點	-227°	114°-11	170°-217°	452°-454°
沸點	-183°	448°	685°	1390°
比重(固體)	1.43	1.96-2.06]	4.28-4.80	5.93-6.4
原子容積(近似數)	11	16	18	21
固體顏色	淺藍	黃	紅棕	黑
其氫之化合熱(cal.)	9.0	4.8	-25.1	-34.9

由上表觀之, 則知此族元素之物理性質, 隨原子量而遞變, 硒與碲, 在金屬與非金屬之間, 此族均係二價元

素,均能成同素異性體,天然間氧最多,硫次之,碲最少,均能與氫相化合,而成同式之化合物,如 H_2O , H_2S , H_2Se 及 H_2Te ;但水係無色無臭中性之液體,餘三者均有惡臭,而為帶酸性之氣體,其酸性亦隨原子量之漸大而遞增,且氧能成二氧化二氫(H_2O_2),硫亦能成二硫化二氫(H_2S_2),餘則不能。

硫,硒,碲三元素,均能與氧化合,而成 SO_2 , SeO_2 , TeO_2 等,臭氧亦可視為同式之氧化物(如 CO_2),而硫,硒,碲亦均能成三氧化物,如 SO_3 , SeO_3 及 TeO_3 是也。

此族之元素,均能與造鹽元素化合,雖其間不甚完全,然已發見者,有 OCl_2 , S_2Cl_2 , $SeCl_4$, $TeCl_4$ 等,此四元素又均能成硫化物式之化合物,如 Ag_2O , Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te 等是。

硫(Sulphur S)

611. 硫之所在

硫在天然間常有單獨產出,存於火山隣近之區域,如意大利之西西里島,為自然產地之最著名者,其他如北美洲及挨斯蘭,日本,墨西哥等處,其產出之量亦不少。

硫與他元素化合而成硫化物者,如硫鐵礦,方鉛礦,方鋅礦,輝銻礦及雄黃等,散布極廣,此外如特種蛋白質內,亦含有硫。

612. 硫之製法.

天然產出之硫,常雜有泥土等物,必須精煉之,始可得純粹之硫,先將不純之硫,熱之使焙,則泥土等浮於上面,而硫由下層流出,再置曲頸瓶中熱之,使之蒸發,導入一大磚房中,則硫即凝集,初時蒸出之硫,係質輕之黃色粉末,附於房內之牆名硫華 (Flowers of sulphur);繼因房中溫度增高,而硫則融成液體,可使流入圓筒,鑄成棒硫 (Roll sulphur).

613. 硫之物理性質及化學性質.

硫在常溫,係一種黃色結晶體,融解點為 114°C . 溫度稍高,變為黃色流動液體;熱至 160°C ., 變成黑色,極富黏性;至 300°C ., 復變為黑色流動體;至 445°C ., 則沸,發生橘紅色蒸氣;至 500°C ., 變為紅色氣體;再熱之,又成黃色氣體. 若由此將溫度逐漸減低,復經同樣之變化,以至於原狀.

硫不溶於水,即在酒精及醇精 (Ether) 中,亦不易溶解;惟在二硫化碳中,則溶解甚易. 在 12°C . 時, 100 份之二硫化碳,可溶 46 份之硫.

硫能與金屬元素及非金屬元素化合. 在空氣或氧中燃之,則生藍色微,與鐵屑混和後熱之,則起化合,而生

大熱，銅在硫之沸蒸氣中，能燃燒，若以錫與硫置乳鉢中研之，則成黑色之一硫化錫。

614. 硫之用途.

粗硫可供製造二氧化硫，為漂白毛，棉，稻草等之用；又可製造硫酸及二硫化碳，純粹之硫，供製造火藥，火柴，顏料，含硫橡皮及醫藥劑之用，硫華可作殺菌劑。

615. 硫之同素異性體.

硫有兩種不同之液態物及兩種固態物。

(1) 菱形硫 (Rhombic sulphur).

置硫之二硫化碳溶液或迷蒙精 (Chloroform) 溶液於空氣中，待其自行蒸發，則成極美麗之結晶，係菱形硫。

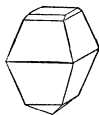


圖 73. 菱形硫

試驗 116.

取棒硫約 23 克，使溶於約 10 c. c. 之二硫化碳中，靜置之，任其自行蒸發，則次日液底有菱形硫，如圖 73。

(2) 單斜硫 (Prismatic sulphur).

硫在坩堝中熔後，待其自冷，則成半透明之單斜硫。

試驗 117.

將硫置坩堝中熔之，稍冷，則表面生一層硬殼，將此殼搗

破,傾去其內部之流質,則塌之內壁,生無數針狀硫(圖74),即單斜硫之結晶體也。

此種硫之結晶體,不若菱形硫之安定,置空氣中一二日,即變為不透明體,質甚脆,稍動之,即成粉末狀,然細察之,仍係菱形硫。



圖74. 單斜硫

(3) 液態無定形硫。

硫融解後更加熱至 160° , 則先成淡黃色流動性液體 (S_{λ}), 溫度更高, 即變成深褐色之黏着性物 (S_{μ}), 又在適宜之溫度, 則可得 S_{λ} 及 S_{μ} 之混合液體。若熱此液態硫至沸, 注入冷水中, 使之急冷以防其黏性液 (S_{μ}) 之結晶, 則可得無定形麵筋狀之物。此物不溶於二硫化碳中, 即稱為彈性硫 (Plastic sulphur) 者是也。彈性硫為過冷之液態硫, 在常溫時放置之, 則其一部分變為菱形硫, 可用二硫化碳溶之, 所餘之物, 為無定形硫 (Amorphous sulphur), 甚耐久。

試驗 118.

取硫約 10 克(棒硫或硫華均可), 置燒瓶中, 熱之使熔, 而後徐徐傾入一杯冷水中, 如圖 75, 杯中置漏斗一個, 將硫旋轉傾下, 成帶形, 於是取出視之, 則質軟而富有彈性, 狀如橡皮。



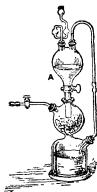
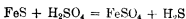
圖75. 彈性硫

(4) 白硫 (White amorphous sulphur).

硫華係極細之菱形硫與無定形硫之混合物，但菱形硫能溶於二硫化碳中，而白硫則否，故將硫華加入二硫化碳中，則非結晶形硫不溶解遺下，而成白色固體，故稱之曰白硫。

616. 硫化二氫 (Hydrogen sulphide H_2S).

硫之蒸氣與氫通入一熱管中，則此二物直接相化合，而成硫化二氫。或以硫酸或鹽酸加入一硫化鐵 (Ferrous sulphide FeS)，亦生此種氣體，其變化以方程式表之如下：



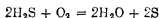
617. 硫化二氫之性質。

圖 76. 硫化二氫之製法

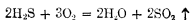
硫化二氫在分析化學上常用之，係無色氣體，有特別之臭，性頗毒，故實驗室中製備此氣時，常用一種特製之器具，如圖 76，中部之球，裝入一硫化鐵，硫酸或鹽酸由上球加入，即有氣體發生，用時，則將中球邊旁之活栓一開，氣即由此逃出；不用則關閉之，此時球內所生之氣，將下球之酸，由虹吸管壓入上球，而氣即藏於中部，密閉不

洩，用時再開之。

此氣善能溶解於水，在 0°C. 時，100 體積之水，能溶 437 體積之氣，煮沸，則全行驅出，其水溶液置空氣中，則漸行分解，蓋吸收空氣中之氧而成水，使硫析出也：



硫化二氫之水溶液，亦有臭味，且有酸性，此氣在空氣中或氧中燃之，則生藍色焰，而生水及二氧化硫：

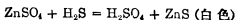
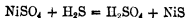
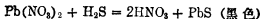
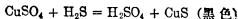


由此觀之，則知硫化二氫極易分解，且能與多種金屬化合，使氫遊離，又係一種極佳之還原劑，能奪取氧化物中之氧。

試驗 119.

通硫化二氫於一杯清水中，即能溶解，以藍試紙浸入，稍變紅色，可見該氣有弱酸性。

又將此氣之水溶液，加入一中性之硫酸銅或硝酸鉛，硫酸鎳，硫酸鋅及氯化鈣，氯化鈉等溶液中，則生下列各硫化物：



或直接以硫化二氫氣通入上列各種鹽類之溶液

中亦可，惟氯化鈣及氯化鈉，無沉澱發生，因此二種之硫化物極易溶解於水也。

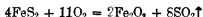
以鹽酸加於此種硫化物中，則硫化鎳與硫化鋅溶解，餘無作用，故分析化學上，常藉此法，以分開各族之元素。

618. 硫之氧化物。

硫與氧化合，則成二氧化硫 (Sulphur dioxide SO_2) 及三氧化硫 (Sulphur trioxide SO_3)，此二種化合物若與水相遇，則前者成亞硫酸，而後者成硫酸，故又稱之曰亞硫酐及硫酐，此外尚有數種氧化物，不甚緊要，故不概述。

619. 二氧化硫。

以固體之硫，在空氣中或氧中燒之，即成，然工業上製造多量此種氣體，則用硫鐵礦 (Pyrite FeS_2) 在空氣中熱之而得：

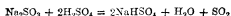
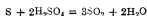


若欲得純粹之二氧化硫，可用硫酸與銅以製之。

試驗 120.

取約 20 克之銅片，置於玻璃瓶中，由漏斗加入約 50 c. c. 之濃硫酸，置砂皿上，徐徐熱之，則二氧化硫即放出，或以鐵，或鎳等代銅亦可，其反應以方程式表之如下：



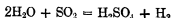


取上法所得之二氧化硫二瓶，以供試驗：(1)以燃着之燭，插入此氣中，即行熄滅，然以鉀點着，入此氣中，仍能燃燒；(2)使此氣與水相遇，則即溶解，所得之溶液呈酸性反應，且有特別之臭。

620. 二氧化硫之性質。

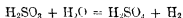
此氣易溶於水，在尋常之壓力及溫度零度時，每 1 體積之水，能溶 80 體積之二氧化硫，比空氣約重二倍餘。在平常壓力及溫度 -10°C . 時，則凝為液體。

此氣有極強之還原性，能令多種顏色物漂白，例如以帶濕之紅玫瑰花瓣，或他種染色布等，入此氣中，不久，即被漂白。考其漂白之原因，則由於二氧化硫與水相遇，而變為硫酸及氫，此新生之氫，即與色質起作用，使之還原也：



故二氧化硫可作漂白麥桿及絲與毛織物等之用。被漂白之物，露置空氣中，則漸漸氧化而回復原色；故知二氧化硫之漂白能力，由於其還原作用也（前述綠氣亦有漂白物質之功用，但係氧化作用，與此適相反）。

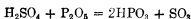
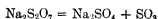
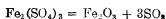




由此知二氧化硫之漂白作用，全賴乎水，乾燥之物，不起變化，故所常用者為亞硫酸（ H_2SO_3 ，即二氧化硫溶解於水而成），此氣又有殺菌消毒之能力，故可用作消毒劑。

621. 三氧化硫。

可用硫酸鐵 [Ferric sulphate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]，一縮二硫酸鈉 (Sodium pyrosulphate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) 或濃硫酸與五氧化二磷等熱之而得，其變化各以方程式表之如下：



硫在空氣或氧中燒之，亦有少量此氣發生。又以二氧化硫與氧之混合氣體，通過裝有白金石棉 (Platinized asbestos) 之玻璃管中，熱至 400°C . 左右，則此二種氣體，幾能完全化合，而成三氧化硫；蓋即所謂接觸法也。

白金石棉可用石棉浸入四氯化鉑 (Platinic chloride) 之溶液中，取出置瓷皿中燒紅，即得鬆細如棉之鉑絲。

試驗 121.

如圖 77，使空氣或氧與二氧化硫，先經過洗瓶 A，內盛濃

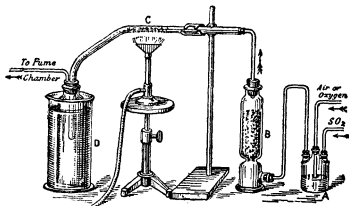


圖 77. 三氧化硫之製法

成酸；再經過 B，內裝已飽吸濃硫酸之浮石 (Pumice stone)；如此，則該二種氣體，變成極乾燥；於是通過玻璃管 C (內塞白金石棉)，熱之至 400° C. 時，即行化合，而凝集於管端及 D 瓶中，D 瓶之周圍，裝有寒劑，以便凝結。

622. 三氧化硫之性質。

平常蒸餾所得之三氧化硫，係無色發烟之液體。在溫度 16° C. 至 17° C. 之間，則結晶，而成針形之固體，狀如石棉；至 25° C. 即融解。易溶於水，且生多量之熱，而成硫酸，故稱之曰硫酐：

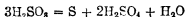


三氧化硫能直接與他種金屬氧化物作用，而成相當之硫酸鹽；如一氧化鋇與之相遇，即成硫酸鋇 (Barium sulphate BaSO_4)，發生大熱：



623. 亞硫酸 (Sulphurous acid H_2SO_3).

此酸即以二氧化硫溶解於水而成。極不安定，煮沸則變為二氧化硫逃去，置日光中，則分解而成硫酸及水，同時有硫分出：



624. 硫酸 (Sulphuric acid H_2SO_4).

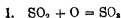
上述三氧化硫遇水，即成硫酸。又亞硫酸置日光中，亦變為硫酸。然欲製造多量之硫酸，不能以此法製之。

625. 硫酸之製法。

硫酸之用途甚廣，故工業上對於此酸之製法，亦特別注意，茲舉二法如下，即接觸法 (Contact process) 及鉛室法 (Chamber process) 是也。

(1) 接觸法。

此法與上述三氧化硫之製法相同，藉白金石棉之接觸作用，使二氧化硫與氧化合而成三氧化硫，加水或水蒸氣即成硫酸：



(2) 鉛室法.

此法在工業上多用之,即以硝酸使二氧化硫起氧化作用,而成三氧化硫,其中經過之階段,略述之如下:

茲以化學實驗室中之器具,說明工業上鉛室法之理,如圖 78, A 代表燃礦爐 (Burners), 硫或硫鐵礦在此中加熱,使生二氧化硫, B 為洗瓶,中盛硝酸,即與工業製造廠中之葛羅浮氏塔 (Glover's tower) 相當,所以發生二氧化氮以促進二氧化硫之氧化,使氣體變冷,酸類變濃,且令二氧化硫之局部氧化, C 瓶發生蒸氣,同時由外部和以適量之空氣, D 代表鉛室,硫酸凝集於此, E 與給呂薩克氏塔 (Gay Lussac's tower) 相當,中塞焦炭,濕以濃硫酸,以吸收紅色之氮之氧化物,若將由此所得之混合

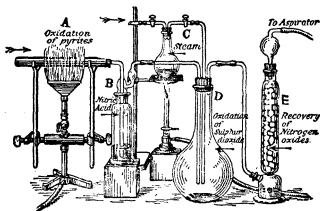
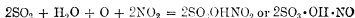


圖 78. 硫酸之製法

液輸入葛氏塔，而稀釋之，則分解為硫酸及二氧化氮。此二氧化氮循環變化，可反復使用，故亦一觸媒 (Catalytic agent) 也。至其全體之變化，可分為二步：(1) 二氧化硫與水蒸氣，二氧化氮及氧，先成一複雜之化合物：



(2) 此複雜之化合物，一遇水汽，即自行分解：



同時發生一氧化氮及二氧化氮，但此一氧化氮一遇氧，亦成二氧化氮；此二氧化氮與氧，二氧化硫及水化合，即復起第一步之變化。

鉛室中之硫酸，不甚濃厚，除一部分由給氏塔送入葛氏塔使之變濃外，其餘須再蒸餾之，方可應用。

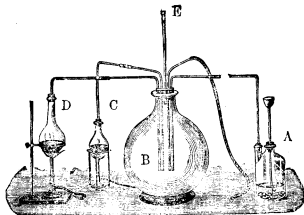


圖 79. 試驗室中硫酸之製法

試驗 122.

在化學室中，亦可應用上述之理，預備硫酸器具裝置，如圖 79，A 瓶中置銅片，加入硝酸，即生一氧化氮 (NO)，此氣與氧相遇即變為 NO_2 ，D 瓶亦置銅片，加入硫酸，即有 SO_2 氣放出，C 為發生水蒸氣之瓶，於是將三個瓶中發生之 NO_2 ， SO_2 ， H_2O ，導入一大玻璃瓶 B 中，久之，即有硫酸凝集，取出，加硝酸銀試之，即生白色沉澱，其性質與平常硫酸無異。

626. 硫酸之性質.

純粹之硫酸，係油狀液體，故又稱之曰礬油 (Oil of vitriol)，冷時可以固化，沸點約 270°C 。比重在 15°C 。時 (液狀) 為 1.85。在平常溫度時，紙及木材等遇之，即變焦黑，而他種有機物遇之亦然，蓋因此酸有吸取水分之力也。又將濃硫酸置於空氣中，能吸收其濕氣，故為極良之乾燥劑。

硫酸與水相合，則生大熱，且富氧化性，雖不如硝酸之烈，若加以高熱，令其分解，則氧即放出。

注意！將濃硫酸以水攪稀時，須將酸加入於水，不可以水加入於酸，且須以棒攪之。

627. 硫酸對於金屬之作用.

熱濃硫酸能與銅，碳，硫等起變化；而冷濃硫酸則與銅，錳，銻，錫，鉛及銀等無作用；金，鉑，銻及銻等，均不溶於硫酸。

鎂,鋅,鐵,鈷,鎳等能溶解於稀硫酸中,但濃硫酸反不能溶解之,僅生氫之氣泡,旋即停止。

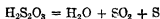
硫酸既與多種金屬有作用,故其所成之硫酸鹽,亦甚繁多;觀前各章中,則此等硫酸鹽之性質均有述及,茲不再贅。

628. 硫酸之用途.

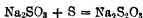
全世界每年消費硫酸之量,共計有 4,000,000 噸,為酸類中之最有用者;如製造鹽酸及硝酸,碳酸鈉等,消耗最多;又能使磷酸鈣 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 變為能溶之磷酸四氫鈣 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 以作含磷肥料;其他如化學實驗室中,用途甚多。

629. 一硫硫酸 (Thiosulphuric acid $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

此物可由酸類與一硫硫酸鹽 (Thiosulphate) 相作用而成,然極易分解:



一硫硫酸鹽(如一硫硫酸鈉)可由亞硫酸鈉(Na_2SO_3)與硫化合而成,前已述之:



硫之氧化物及硫之酸類,除上述之緊要幾種外,尚甚繁雜,茲彙為一表如下:

氧 化 物		酸 類	
一氧化硫	SO	次硫酸	H ₂ SO ₂
三氧化二硫	S ₂ O ₃	低亞硫酸	H ₂ S ₂ O ₄
二氧化硫	SO ₂	亞硫酸	H ₂ SO ₃
三氧化硫	SO ₃	硫酸	H ₂ SO ₄
—	—	一縮二硫酸	H ₂ S ₂ O ₇
七氧化二硫(Sulphur heptoxide) S ₂ O ₇		高硫酸	H ₂ S ₂ O ₈
—	—	過硫酸(Caro's acid)	H ₂ SO ₅
—	—	一硫磺酸	H ₂ S ₂ O ₃
—	—	二硫磺酸	H ₂ S ₂ O ₆
—	—	三硫磺酸	H ₂ S ₃ O ₆
—	—	四硫磺酸	H ₂ S ₄ O ₆
—	—	五硫磺酸	H ₂ S ₅ O ₆
—	—	六硫磺酸	H ₂ S ₆ O ₆

630. 碲與碲 (Selenium and Tellurium).

在所有元素之中，此二元素為最不易分開者，其產量極少，碲在硫或硫鐵礦(Pyrite)中，間有少許伴生，故製造硫酸之燃硫爐之灰塵中，常發現此物；而碲則有少量含於金、銀及鉍等礦物中，碲為克爾博羅氏所發見；而碲則為柏濟力氏所發見。

碲係銀灰色而有金屬光澤之固體；碲為紅棕色之粉末。此二元素亦能成各種形體，與硫相似，且均係電導體，能與氫化合，而成H₂Te及H₂Se，與硫化二氫相似，但碲化二氫極不安定，在零度時即分解；碲化二氫稍為安定，置日光中，始行分解。

631. 碲及碲之化合物。

此二元素在空氣中燒之，則生藍色之燭，而成氧化物；如SeO₂及TeO₂，與二氧化硫相似，溶解於水，亦能成亞碲酸及亞碲酸，其三氧化物，能成碲酸(Selenic acid)及碲酸(Telluric acid)。此種酸類，亦能成碲酸鹽(Selenates)及碲酸鹽(Tellurates)，總之與硫之性質，甚相近也，碲酸之性，比硫酸弱，而碲酸比硫酸又弱，此二元素，又均能與鹼金屬化合，而成氯化物及溴化物。

等。

硒可為紫色或紅色之玻璃及玻璃之染料；玻璃中之黑點，可用此物以漂白之。

硒之最緊要之性，即在強光中則電導力增加是也。又其中若含有銀、鉛等物時，其變移更速云。

α -硒 (α -selenium) 之 β -硒 (β -selenium)

光 \rightarrow \leftarrow 暗

此種特性，在無線電話 (Wireless telephony)，自動浮燈 (Automatic control of the supply of gas in illuminated buoys) 等，多應用之。

習題。

1. 碲之物理性質若何？
2. 試述碲之同素異性體。
3. 以硫化二氫加入下列各化合物中，各有何種新物質發生？(A) 碲酸銅，(B) 碲酸鉀，(C) 碲酸鉛。
4. 試述製造碲酸之鉛室法，並述二氧化氮之循環變化。
5. 亞碲酸之漂白作用如何？試與氯之漂白作用比較之。

第三十三章

錳

(即週期表第七類甲族元素)

632. 錳 (Manganese Mn).

此類乙族元素,即氟,氯,溴,碘四種,已於第十六章述之,至甲族中已發見之元素,僅有錳一種而已。

633. 錳之所在。

此元素在天然間,恒與他物化合,無有單獨產出者。其主要之礦物,如軟錳礦 (Pyrolusite MnO_2) 等。錳土 (Wad) 係不純粹之氧化錳,多產於低窪之處,或係錳礦分解,被水沖積而成。此外又有水錳礦 (Manganite $Mn_2O_3 \cdot H_2O$), 紅錳礦 (Rhodochrosite $MnCO_3$) 等。

634. 錳之製法。

將氧化錳礦擊碎,與炭混合,在極高之熱度時熱之,則錳可還原分出。最良之法,則以二氧化錳與鋁粉混和熱之(與製鉻之法同),錳即分出:



635. 錳之性質.

錳係灰色金屬，帶紅色，與鋇相似，質脆而硬，融解點 1245°C ，沸點 1800°C ，在電爐中熱之，可令其揮發。

錳在空氣中，表面即起氧化作用；與水相遇，即生猛烈之變化，使水分解，而放出氫。錳極易溶於酸類而成亞錳鹽。此元素有 2, 4, 5, 6, 7 等原子價，能生不常見之氧化物，舉之如下：

一氧化錳 (Manganous oxide MnO)，鹽基性，能成亞錳鹽。

四氧化三錳 (Mangano-manganic oxide Mn_3O_4)，中性，混合氧化物。

三氧化二錳 (Manganese sesquioxide Mn_2O_3)，鹽基性，能成錳鹽。

二氧化錳 (Manganese dioxide MnO_2)，兩性，能成亞錳酸鹽 (Manganite)。

三氧化錳 (Manganese trioxide MnO_3)，酸性，能成錳酸鹽 (Manganate)。

七氧化二錳 (Manganese heptoxide Mn_2O_7)，酸性，能成高錳酸鹽 (Permanganate)。

636. 錳之用途.

錳可製錳鋼及錳青銅(Manganese bronze)之合金。錳鋼質硬，不受空氣之侵蝕，其用途與錫鋼同。其化合物如二氧化錳，可作氧化劑，製氯、溴等常用之；又可供玻璃褪色之用（玻璃中若含硅酸鐵即生黃色，加二氧化錳少許即去）；其他如乾電池，油漆之乾燥劑，以及瓷器之顏料等，多用二氧化錳。又錳酸鈉與高錳酸鈉之混合物，可製防腐劑，以其有氧化性，名曰康達氏液 (Condy's fluid)。

637. 錳之化合物.

錳與氧之化合物甚多，已如上述，其中最緊要者，惟二氧化錳(Manganese dioxide MnO_2)一種，軟錳礦中約含有70%至90%二氧化錳，其餘係鐵、鋁、硅等質。

二氧化錳被熱，則失去一原子氧，而成三氧化二錳(Mn_2O_3)，再變為四氧化三錳(Mn_3O_4)。加濃鹽酸，則生暗棕色液，且有少量之氯放出，蓋成為三氯化錳(Manganese trichloride $MnCl_3$)及少許之四氯化錳(Manganese tetrachloride $MnCl_4$)；加熱，則放出多量之氯而變為二氯化錳(Manganous chloride $MnCl_2$)，故製造綠氣，多用此法。

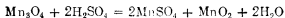
638. 三氧化二錳 (Manganese sesquioxide Mn_2O_3).

或稱紅錳，在天然間產出者，為 $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_2$ 。用他

種氧化錳，在氧中熱至 900°C . 時所成之黑色粉末，即此物也。加稀硫酸熱之，則生硫酸錳。

639. 四氧化三錳 (Manganic oxide Mn_3O_4).

此物在天然間產出者，係紅棕色之粉末，以錳之氧化物在空氣中熱之即得。此化合物非簡單之鹽基性氧化物，因其與酸相遇，能成可溶性之亞錳鹽，及不溶性之二氧化錳也：



故此化合物之式，可寫之如次： $2\text{MnO}\cdot\text{MnO}_2$ ，或 $\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ ，或 Mn_2MnO_4 。

640. 一氧化錳 (Manganous oxide MnO).

以氫氧化鈉在缺乏空氣處處理二氧化錳，則生無色沉澱，即二氫氧化錳 (Manganous hydroxide $\text{Mn}(\text{OH})_2$) 也。此物立即變為青色之三氫氧化錳 (Manganic hydroxide $\text{Mn}(\text{OH})_3$)。在輕氣中熱之，先成 Mn_2O_3 ，熱至 280°C . 則成 Mn_3O_4 ，最後則變為青色粉末之 MnO 。

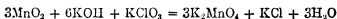
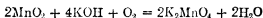
641. 錳酸鉀 (Potassium manganate K_2MnO_4).

以二氧化錳與氫氧化鉀或氫氧化鈉在缺乏空氣處熱之，則其中有一部分之二氧化錳，變為錳酸鉀或錳

酸鈉:



如空氣充分,或另加以氧化劑,如氯酸鉀之類,則全部之二氧化錳,均變為錳酸鉀或錳酸鈉:

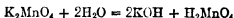


642. 高錳酸鉀 (Potassium permanganate KMnO_4).

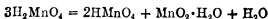
如上所得之錳酸鉀,係綠色塊,能溶於水,取其濃溶液徐徐熱之,或加多量之水,則綠色溶液變為粉紅色,蓋因錳酸鉀變為高錳酸鉀也,同時有二氧化錳之沉澱發生:



此種變化,可假定錳酸鉀先起加水分解作用,變為錳酸 (Manganic acid H_2MnO_4):

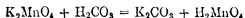


此錳酸係極不安定之物,立即分解:



或者此物一時不即變成,可通入二氧化碳,因錳酸鉀在純粹之水或鹼性之溶液中,不能起加水分解作用,

其溶液必須含有微量之酸，如炭酸之類，始起變化故也：



此錳酸立即變為高錳酸，或以氯，臭氧，二氧化二氮等之氧化劑，加入錳酸鉀之溶液中，亦可得同樣之結果。

試驗 123.

取二氧化錳，氫氧化鉀及氯酸鉀之混合物，置一瓷坩堝(Porcelain crucible)中，先徐徐熱之，繼加大熱，使之融解，如圖 80，則見坩堝中呈有綠色物質，乃將火熄滅，待其冷後，取出此物少許，放入試管或玻璃杯中，加多量之水以溶之，即得綠色溶液。

將溶液分盛二試管中，以一管通入二氧化碳(製法見前)，即變為紫色或粉紅色溶液(如不即變，可稍熱之)，蓋因錳酸鉀變為高錳酸鉀也。其他管中之溶液，以水稀之，亦變為紫色。

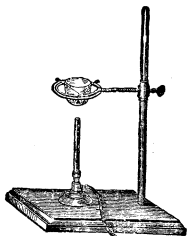
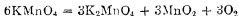


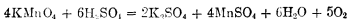
圖 80. 錳酸鉀之製法

643. 高錳酸鉀之性質.

高錳酸鉀係紫黑色之晶體，有綠色光澤，其晶形與高氯酸鉀相似，能溶解於水，將其溶液熱至 240°C . 以上，則變為錳酸鉀，有氧放出：



加濃硫酸，則起猛烈之分解，亦有氧放出；然與稀硫酸無作用：



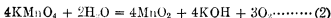
由此可見高錳酸鉀係一極佳之氧化劑，又若使其與鹽基類共熱，則生錳酸鉀，使氧分出：



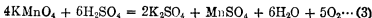
試驗 124.

取高錳酸鉀之溶液少許，置試管中，乃加氫氧化鉀之溶液熱之，則見管中紫色之溶液，忽變為綠色，此即高錳酸鉀變為錳酸鉀之證也。

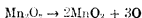
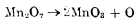
如遇有還原劑，則高錳酸鉀更進而變為二氧化錳：



若在酸性溶液中，則可更使之變為亞錳鹽，而生多量之氧：

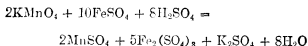


從上之三式觀之，則知二分子之高錳酸鉀，能各分出氧 1, 3, 5 原子，其分解生成物各為錳酸鉀，二氧化錳及亞錳鹽，此三步變化經過之階段，可彙書之如下：



其一,在鹽基類溶液中所生之變化;其二,在鹽基和還原劑之溶液中所生之變化;其三,則在酸溶液中所生之變化也。

又以高錳酸鉀之溶液,加入硫酸亞鐵 (Ferrous sulphate FeSO_4) 與硫酸之混合物中,亦起氧化作用,使成無色之物質:



試驗 125.

以硫酸亞鐵之溶液,置試管中,加硫酸少許,於是以紫色之高錳酸鉀溶液滴入,每滴一點,以棒攪之,至溶液變為無色而止。

644. 硫酸錳 [Manganic sulphate $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$].

以二氧化錳與硫酸徐徐熱之,即成暗綠色之硫酸錳,遇水即起分解,加以硫酸鉀等,則成一級之明礬,與鋁明礬係同晶形,如錳鉀明礬 [Manganic potassium alum $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$], 其晶體係紫色八面體,此外尚有硫酸亞錳等,茲不概述。

習題.

1. 以二氧化錳與氫氧化鉀混合,不與空氣接觸而熱之,則生如何之變化?又若在充分之空氣中熱之,則有何種變化

發生?

2. 茲有高錳酸鉀之溶液, 究用何法, 可得下列各物質? (a) 二氧化錳, (b) 硫酸錳, (c) 氯, (d) 氧。

第三十四章

鐵族

(即週期表第八類過渡元素)

645. 鐵族 (The iron family) 元素.

此類元素,在週期表中,位於每長期雙股及單股之間,故稱為過渡元素.現已發見者,共有三族,即鐵 (Iron), 鈷 (Cobalt), 鎳 (Nickel) 為一族,鈳 (Ruthenium), 銑 (Rhodium), 鈳 (Palladium) 為一族,而銻 (Osmium), 銱 (Iridium), 鉑 (Platinum) 為又一族.此三族中,以鐵,鈷,鎳,鉑四元素為最緊要,餘均屬稀有之元素.

鐵族三元素,其原子量均相差不遠,其性質相似之處,亦顯有一定次序之遞變;如其融解點,鐵為 1530°C ., 鈷為 1467°C ., 鎳為 1435°C .; 其比重,鐵為 7.8, 鈷為 8.5, 而鎳為 8.8 是也.

此族元素在天然間,常生在一處,均可被磁石所吸引,均殆為白色金屬,質硬難熔.其化性亦顯有遞變之次序,如鐵能成二種強鹽基性之氧化物;鈷雖能成二種鹽

基性之氧化物，然其中只有一種稍安定；至鎳僅能成一種鹽基性之氧化物，即一氧化鎳(Nickel monoxide)是也。故以原子量言，則鎳雖稍小於鈷；而以其物理性質及化學性質言之，則自鐵而鈷而鎳，顯有一定之遞變也。

鐵能成安定之三氯化鐵；三氯化鈷僅能存在於溶液中；三氯化鎳則尚未發見。然此三元素，均能與碘化合，而成多碘化物(Polyiodides $MI_2 \cdot I_2$ 或 MI_4)。

此三元素中，鐵與鋁、錳、鉻；及鎳與銅；各互有關係，此非但以其晶形之相同而且在礦物中各質之置換，有一定之位次也。例如 $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (Nontronite) 與 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (Kaolinite)，及 $FeO \cdot Cr_2O_3$ (鉻鐵礦) 與 $FeO \cdot Fe_2O_3$ (磁鐵礦) 等是。至鎳與銅，其所生之鹽，有相似之色，而其硫酸鹽，如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 與 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ，則有同形之晶體。

鐵 (Iron Fe)

646. 鐵之所在。

有少量之金屬鐵，發生於玄武岩 (Basaltic rocks) 中，亦有塊重 25 噸者，曾發見於格林蘭島中。又隕石中，亦含有鐵。其他如鐵之氧化物等，則散布甚廣；如磁鐵礦 (Magnetite $Fe_3O_4 (= FeO + Fe_2O_3)$)，赤鐵礦 (Hæmatite Fe_2O_3)，褐鐵礦 (Limonite $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) 及沼鐵礦 (Bog iron ore)

等是。又菱鐵礦(Siderite FeCO_3)，硫鐵礦(Pyrite FeS_2)及黃銅礦(Chalcopyrite CuFeS_2)等，亦屬主要之礦物。高等動植物之體中，亦以鐵為要素。

647. 鐵之煉法。

將氧化鐵礦擊碎(若為硫鐵礦，須先擊碎，在空氣中煅之，使變為氧化鐵，蓋欲其易於還原也)，加炭及石灰，置鼓風爐中熱之，則鐵即還原而出。

如圖 81，即煉鐵廠中之鼓風爐(Blast furnace)。高約

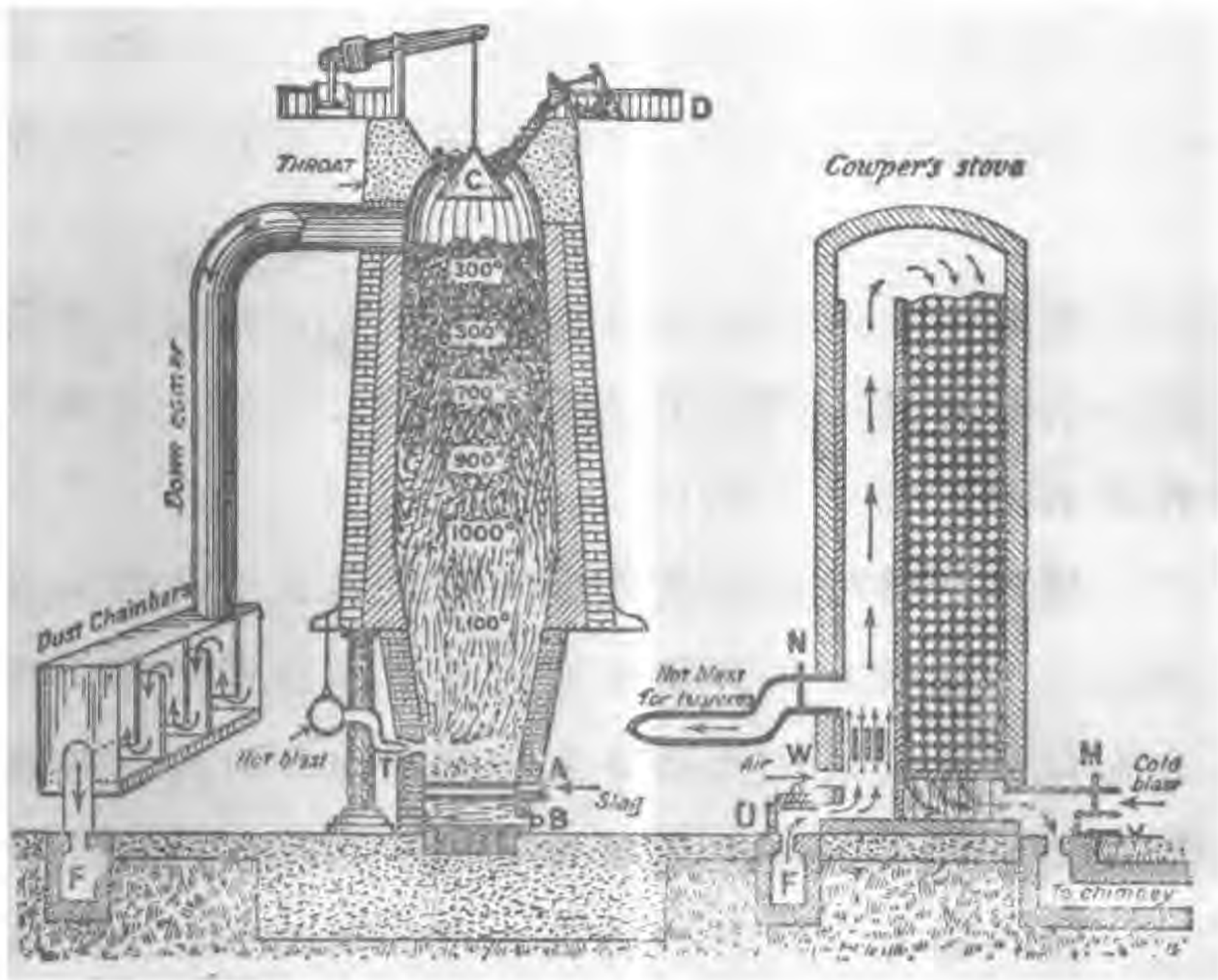


圖 81. 鐵 之 煉 法

80英尺，其式各處不同，然其理則一。爐之外殼，係鐵皮造成，中層砌磚，內層以火磚砌成，厚約 $1\frac{1}{2}$ 英尺，下部與上部截開，可隨時修理，其內最闊之處，約 20 英尺。圖中：

A 爲去渣口 (Slag tapping)。

B 爲出鐵口 (Iron tapping)。

D 爲運礦石及燃料之橋 (Charging gallery)。

C 爲圓錐形蓋，可隨時開閉，將礦石等加入爐中 (Cup-and-cone feeder)。

T 爲風口 (Tuyeres)。

F 爲烟道 (Flue)，將爐中發生之烟，由地下引入高伯氏爐，燃之，以熱空氣(因烟中以一氧化碳爲多，故可作燃料)。

W 爲空氣進路，以供給此爐之燃燒；若此爐之熱度充分高時，可將 U 門閉住，而開放 N, M 二門，使冷空氣入內，成爲熱風，而通至風口。

爐內之熱度，以近風口處爲最高，鐵質至此，熔爲液體，流入爐底；而石灰與礦中其他各質相合，浮於熔鐵之表面，以防止其氧化，俟鐵聚集稍多，卽由 B 口流出，而礦石與燃料，可不時由上方加入。

爐內礦石等受熱時之變化，可分爲二步，以方程式表之如下：

1. $3C + 3O = 3CO$
2. $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

648. 鐵之性質.

平常市上出售之鐵,多含有碳,磷,硅,錳等物,故其性質,亦不一律.純粹之鐵,可藉電解硫酸鐵等而得,或以草酸鐵,氯化鐵等,在輕氣中熱之,使之還原,亦可得之.此係立方晶系,灰色而有光澤之金屬,故將鐵條之截斷面,在顯微鏡下察之,則見不規則之界線甚多(圖 82),蓋因晶體受擠極緊,顯出特殊之形狀耳.

649. 鐵之同素異性體.

純粹之鐵,又名鐵清 (Ferrite); 因溫度之改變,而成同素體,其性質亦隨之而異.將鐵加熱至 $680^{\circ}C.$,則生 α -鐵清 (α -ferrite); 在 $750^{\circ}C.$ 至 $860^{\circ}C.$ 之間,則成 β -鐵清 (β -ferrite); 至 $860^{\circ}C.$ 以上,則變為 γ -鐵清 (γ -ferrite). 反之,由高溫度降至低溫度時,亦經過同樣之變化.



圖 82. 鐵之特殊形狀

650. 酸之作用.

鐵能溶解於稀硫酸及鹽酸而生硫酸亞鐵及二價

化鐵，使氫遊離。冷稀硝酸與鐵相遇，則酸被還原而生硝酸精，更與酸作用，終成硝酸銨(Ammonium nitrate)。加熱，則溶解而生硝酸亞鐵與氮之氧化物。鐵遇濃硝酸毫不溶解，而性質上則起變化，化學家謂之受動(Passive)。蓋平常之鐵，在硫酸銅，硝酸鉛及硝酸銀等溶液中，能使銅，鉛及銀等沉澱而出；至已經受動之鐵，則無此作用矣。他種氧化劑，如鉻酸，二氧化二氯等，亦能使鐵受動。或謂此種作用，蓋因鐵之表面，與氧化劑相遇，即生一層氧化物之薄膜，以包覆之，不令其再生變化；若將此層刮去，或與鋅同置酸中，均可移去受動性。他元素如鈷，鎳，鉻，鉍等，均亦能起受動之現象。

651. 鐵之銹。

鐵置濕空氣中，不久，表面即生一層紅色物，謂之鐵銹(Iron rust)。係一種氧化鐵等之混合物，其性質因時期之長短而異；若取鐵銹分析之，則知其含有一氧化鐵，三氧化二鐵，二氧化碳及水分等，愈久，則三氧化二鐵愈多。

乾燥空氣，不易使鐵生銹；濕空氣中含有二氧化碳時，則生銹甚易。故鐵銹與酸類，大有關係。鐵遇炭酸，先成炭酸二氫亞鐵 [Acid ferrous carbonate $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$]，或一氫氧炭酸氫亞鐵 [Basic ferrous carbonate $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$];

此物與氧相遇，即被氧化，而生二氫氧碳酸氫鐵 (Basic ferric carbonate $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)_2$) 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3)_2$ ；此物又被水分解，而成三氫氧化鐵 (Ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$)；最後此三氫氧化鐵，脫水而成三氧化二鐵，此即鐵之生銹之原因也。

652. 鐵之種類.

鐵因所含碳，硅，磷等質之多少，而分為三種，即鑄鐵 (Cast iron)，鍛鐵 (Wrought iron) 及鋼 (Steel) 是也。

653. 鑄鐵.

如上述鼓風爐中所出之鐵，約含碳自 1.5% 至 4.5%，故性硬而脆，不能展為薄片及抽為鐵絲，其融點約 1100°C ，熔後，可使之流入模型，鑄成各種笨重器具及機械，故謂之鑄鐵。

654. 鍛鐵.

將鑄鐵置攪煉爐 (Puddling furnace) 中，爐底鋪氧化鐵礦 (Fe_2O_3)，以火燄射入，使之融解，如圖 83，則鑄鐵中之雜質，如碳，磷等物，大部分被氧化而去 (即被爐底之氧化鐵所氧化)，於是即變為鍛鐵，此鐵性韌，可展為薄片，且能彎折，故不必傾入模型，亦可鑄成各種器具，如鐵絲，釘，

鏈，鑄，馬蹄鐵以及農具等，
俱用此製成。

655. 鋼。

鋼中所含碳之分量，

居於鑄鐵及鍛鐵之間，故

製鋼時，或用鑄鐵而去其碳之一部分，或用鍛鐵而加入若干之碳，皆可。製鋼之方法甚多，用鑄鐵煉鋼者，有柏塞麥法 (Bessemer's process) 及西門子馬丁法 (Siemens and Martin's open hearth process)，即將鑄鐵置爐中熱之，以氧化其一部分之碳等，即變為鋼。用鍛鐵煉鋼者，有滲碳法 (Cementation process)，坩堝法 (Crucible process) 及電法 (Electric process)，將鍛鐵置炭中熱之，約 1000°C ，自八日至十日，則變為鋼，性硬而有展性，如前所述之鉻鋼，錳鋼，鎢鋼等，即於鋼中加入各質，使適合各種器械之用。

茲將三種鐵中所含之雜質，列表如下，以資比較：

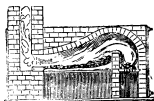


圖 83. 煉鋼爐

所含雜質之名	鑄鐵所含雜質(%)	鍛鐵所含雜質(%)	鋼所含雜質(%)
碳	3.81	0.065	0.10
硅	1.68	0.07	0.05
磷	0.70	0.03	0.15
硫	0.60	0.02	0.05
錳	0.41	0.40	0.07

656. 合金鋼.

錳鋼(Manganese steel)由加錳鐵(含有錳20%之鐵)於鋼中而得,質甚堅硬,用以製保險箱等.

鉻釩鋼(Chromium-vanadium steel)具極大之張力,冷時能屈曲,且對於應力之變遷及扭力,具極大之抵抗,用以製自動車之機框及軸.

鎢鋼(Tungsten steel)用以製高速度之器械.

鎳鋼(Nickel steel)能抵抗腐蝕,富彈性,硬度亦高,用以製鐵甲板,海底電線及推進機.

657. 鐵之化合物.

鐵能成二種化合物,其一種原子價二者,謂之亞鐵化合物,又一種原子價三者,謂之鐵化合物.

658. 一氧化鐵 (Ferrous oxide FeO).

此物可用草酸亞鐵 (Ferrous oxalate) 在缺乏空氣之器中熱之而成;或以鐵與二氧化碳熱之亦可.此係黑色晶體,能被磁石所吸.

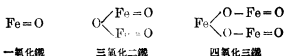
659. 三氧化二鐵 (Ferric oxide Fe_2O_3).

此物有自然產者,係有黑色光澤之晶體;其紅棕色之塊狀體,與剛玉同形.其由鐵之鹽類在空氣中熱之而

成者，係紅棕色粉末。

660. 四氧化三鐵 (Ferrosferric oxide Fe_3O_4).

此物在天然間產出者為磁鐵礦 (Magnetite)，有吸鐵之性，係黑色八面體結晶，或以此物為 FeO 及 Fe_2O_3 之混合物，與 Mn_3O_4 及鉛丹 (Pb_3O_4) 同，此三種氧化鐵，可以構造式示之如下：

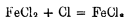


661. 二氯化鐵 (Ferrous chloride FeCl_2).

以鐵溶於鹽酸中而得，係青色之結晶體。

662. 三氯化鐵 (Ferric chloride FeCl_3).

此物可由加王水於二氯化鐵之溶液中而成：

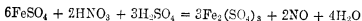


663. 硫酸亞鐵 (Ferrous sulphate FeSO_4).

此物可以鐵溶於硫酸中而得，通常含有七分子結晶水 (即綠礬)，用於製造藍色顏料，媒染劑及洋墨水等。

664. 硫酸鐵 (Ferric sulphate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

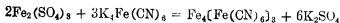
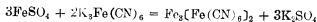
以硝酸加入硫酸亞鐵中，即得硫酸鐵：



亞鐵鹽類常帶綠色，而且結晶甚完美；至鐵鹽類，其色或黃或紫，不能得完美之結晶。上述亞鐵鹽類加氧化劑，則變為鐵鹽類；故鐵鹽類加還原劑，亦可變為亞鐵鹽類，如三氯化鐵遇輕氣即變為二氯化鐵是也：



此二種鹽類，除其顏色與結晶不同外，尚可用黃血鹽或赤血鹽以識別之；例如亞鐵鹽類遇赤血鹽，則得深藍色沉澱；鐵鹽類須遇黃血鹽，始得藍色沉澱。茲以硫酸亞鐵與硫酸鐵，試之如下：



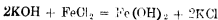
試驗 126.

取試驗管二只，其一置硫酸亞鐵，而後加以赤血鹽（即鐵氰化鉀）之溶液少許，即得深藍色沉澱。其他管中，置硫酸鐵，乃加黃血鹽（即亞鐵氰化鉀）之溶液少許，亦得深藍色沉澱。

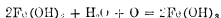
以二氯化鐵及三氯化鐵照上法試之，亦可得同一之結果。

665. 二氫氧化鐵 (Ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$).

此物可用鹽基類如氫氧化鉀，氫氧化鈉或氫氧化銨等)加入亞鐵鹽溶液中而得，其反應方程式如下：

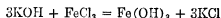


此係白色沉澱，置空氣中，不久即變青色，繼乃變為紅棕色，蓋吸收空氣中水分及氧，而變為三氫氧化鐵也：



666. 三氫氧化鐵 (Ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

此物之生成除上述者外，亦可由加鐵鹽溶液於氫氧化鉀而成：



試驗 127.

取二氯化鐵之溶液少許，置試驗管中，而後加入氫氧化鉀，即得白色沉澱，即二氫氧化鐵也。此沉澱旋即變為青色，久而變黃色，即三氫氧化鐵也。

另以一試驗管中，置三氯化鐵之溶液少許，乃加氫氧化鉀溶液，則得紅棕色沉澱，即三氫氧化鐵也。

三氯化鐵可用鐵絲溶於鹽酸中，熱之，加入硝酸數滴，俟溶液由淡青色而變為黃色即得。

667. 一硫化鐵 (Ferrous sulphide FeS).

一硫化鐵產於天然界中者為一種金黃色結晶之礦物，名曰磁黃鐵礦 (Pyrrhotite)。當一種可溶性之硫化物與一種亞鐵鹽相和於溶液中時，此物即成黑色沉澱而出：

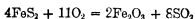


此物亦可由將適量之硫與鐵一同融解而製得之，

爲一種質重之暗褐色固體，實驗室中用以製硫化二氫。

668. 二硫化鐵 (Iron disulphide or pyrite FeS_2).

此物天然界中產出甚多，爲黃銅色之立方形結晶，質甚堅實，多量用作製造硫酸（精言之爲二氧化硫）之原料，以其極易燃於空氣中而生三氧化二鐵及二氧化硫也：



鈷與鎳 (Cobalt and Nickel)

669. 二元素之所在。

鈷 (Co) 與鎳 (Ni)，在天然間，常同生一處，其自然產出者，在隕石中含有少許，其與他物化合者，常有極少之量，存於他種礦物中，如砷鈷礦 (Smaltite CoAs_2)，紅砷鎳礦 (Niccolite NiAs) 及針形鎳礦 (Millerite NiS) 等。

670. 二元素之製法。

鈷礦常供製造鈷鹽之用，不必提取元素，即將礦石擊碎，在空氣中熱之，以去其中所含之硫，砷等質；其氧化物以鹽酸溶之，再用硫化二氫，以去鉛，銅，錒等質；加適量之漂白粉，白堊，使鐵沉澱；其清液中，再加漂白粉，使氧化鈷分出，鈷之元素，可用氧化鈷，在氫中熱之，使之還原而

得。

鎳常於煉銅時，與銅成合金，可用電解法使之分出。

671. 二元素之性質。

鈷與鎳為白色之金屬，質硬，鈷之光澤，比鎳稍強，均富有展性及延性，能被磁石所吸，在空氣中不易變化，加熱，則成氧化物，稀鹽酸與硫酸，能溶解之，然甚緩，與鐵不同，溶於硝酸中，而成硝酸鈷及硝酸鎳。

672. 合金與用途。

鎳有銀白色，且不易變黑，故各種之金屬器具，多塗以鎳，德銀 (German silver) 係鎳之合金，前已述之，此合金甚有用，鎳鋼質硬而性韌，可供製鐵甲及易於損壞之機器之用。

鈷之氧化物及硅酸鹽，可製顏色玻璃及磁器釉藥。又氧化鈷與氧化鋁相合熱之，可製藍色顏料。

673. 鈷與鎳之化合物。

此二元素，亦各能成二種化合物，其亞鹽類，較為重要。

674. 一氧化鈷 (Cobaltous oxide CoO)。

此物可用二氫氧化鈷 [Cobaltous hydroxide $\text{Co}(\text{OH})_2$]，

炭酸鈷 (Cobalt carbonate) 及硝酸鈷 (Cobalt nitrate) 等,在缺乏空氣處熱之而成,係黝棕色粉末,在空氣中熱之,即吸收空氣中之氧,而成三氧化二鈷 (Cobaltic oxide Co_2O_3)。溶解於酸類中,即生亞鈷鹽 (Cobaltous salts)。

675. 一氧化鎳 (Nickelous oxide NiO)。

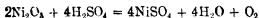
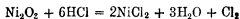
此化合物亦可用二氫氧化鎳 (Nickelous hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$) 等,在密閉之器中熱之而得。若在空氣中熱之,則成三氧化二鎳 (Nickelic oxide Ni_2O_3)。溶解於酸類中,則生亞鎳鹽。又一氧化鎳係綠色粉末,與一氧化鈷不同。

676. 三氧化二鈷。

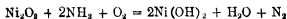
此物係灰色粉末,製法見上,若熱至高溫度時,則生四氧化三鈷 (Cobalto-cobaltic oxide Co_3O_4)。

677. 三氧化二鎳。

此物係黑色粉末,加酸類,則生亞鎳鹽類,且使氧及其他相當之物放出,與二氧化錳相似:



又與鹵精相作用,則生二氫氧化鎳,使氮放出:



678. 二氫氧化鈷 (Cobaltous hydroxide $\text{Co}(\text{OH})_2$).

以氫氧化鉀加於二氯化鈷 (Cobaltous chloride), 先成藍色之一氫氧一氯化鈷 [$\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$] 沉澱, 置空氣中, 則漸漸變為玫瑰紅色之 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 終乃變為棕色, 蓋吸收養氣也。

679. 二氫氧化鎳 (Nickelous hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

此物係淺綠色沉澱, 以氫氧化鉀加於鎳鹽之溶液中而得, 此物在空氣中, 不被氧化, 與二氫氧化鐵及二氫氧化鈷不同。

由上各化合物觀之, 則鎳顯綠色, 鈷以紅色為多, 或藍色, 化學家考得鈷之鹽類, 含有結晶水時為紅色, 失去結晶水, 則變為藍色, 可試之如下:

試驗 128.

以二氯化鈷之溶液 (Cobaltous chloride $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 此溶液係紅色) 或他種鈷之鹽類, 書任何文字或花樣於白紙上, 不見有明顯顏色, 於是將該紙移近火上烘之, 忽然顯出藍色文字或花樣, 若再濕之, 則藍色復褪, 所謂顯隱墨 (Sympathetic ink) 者, 即以此法製之。

鈷與鎳之化合物, 可用硼砂球試法試之, 即因其顏色之不同, 而得識別之: 如鈷之鹽類, 在氧化焰中熱之, 則生藍色, 而鎳則生紅棕色。

試驗 129.

以附於白金絲一端之磁砂球(作法見前),蘸銻之化合物少許,置氧化焰中熱之(氧化焰見前),則得藍色之珠;再以另一種砂球,蘸鎳之化合物少許,亦置氧化焰中熱之,則得紅棕色之珠。

此外尚有硝酸亞銻,一硫化銻;硫酸亞鎳,鎳化炭基質(Nickel carbonyl NiCO_3),亦均甚普通。

680. 元素之感磁性

此族元素之特性,均能被磁石所吸引,以前學者,以此為鐵,銻,鎳三元素所獨有,他種元素或金屬,全無此種感磁性,但法刺對(Faraday)與戴特爾(Tyndall)二氏以為他種金屬未必全無感磁性;蓋此族元素具此特性較著,而自成一族,雖屬確切無疑;然他種元素不過因感磁性極微,或極難感應,故不之覺察耳。許士德(A. Schuster)亦贊成其說,彼以為凡物質所有之物理性,應為各元素所共有,不過有強弱之不同耳,如銻,鎳,鐵及歐士拉合金(Heusler's alloy, 係銅,鋁,錳之合金),能為磁極所吸引;石墨,鈹及其他物體,則為磁極所排斥;法刺對氏稱前者為平行磁性體(Paramagnetic bodies),後者為交互磁性體(Diamagnetic bodies)。如以金屬條懸於磁極間試之,則屬於前者,與兩極之連結線相平行;屬於後者,與連結線成直角,故元素可分為二類如下:

平行磁性之元素：鉀，鐵，鈣，氮，氧，鋅，鈷，銻，鎳，鈷，鎳，銻，鉍，銻，鉍，鉍。

交互磁性之元素：氫，鎢，銅，銀，金，銻，錳，鈷，銻，銻，錳，鎢，鎢，鎢，錳，錳，錳，錳，錳，錳，錳。

觀上表之排列，則知有幾種元素，其化學性質甚相似，而其磁性適相反；如鉀與鈉，氧與硫，氮與磷，鋅與鎂等。又鐵，鈷，鎳之平行磁性，因原子量之漸增而遞減；至磷，錳，銻；銅，銀，金等，則隨原子量而遞增。

鉑族金屬 (Platinum metals)

681. 鉑族元素.

此族包括鉑 (Platinum Pt), 銻 (Iridium Ir), 銻 (Osmium Os), 鈀 (Palladium Pd), 銻 (Rhodium Rh), 鈳 (Ruthenium Ru) 六元素，常伴生於鐵，金等礦中，鉑砂 (Platiniferous sands) 可用淘金砂之法，以去大部分之雜質，其較佳之鉑，係圓形之粒，或扁形之鱗，分析之，則得下列各物(均以百分法計算)：

鉑	銻	銻	鈀	金	銅	鐵	銻	砂
76.4	4.3	0.3	1.4	0.4	4.1	11.7	0.5	1.4

銻銻 (Osmiridium) 為天然間產出之合金，其中成分約含下列各質：

鉑	銻	銻	銻	鈳	鈳銅鐵
10.1	52.5	1.5	27.2	5.9	微量

此種金屬，均係灰白色而有光澤，其融點均甚高，在平常空氣中，不起變化，惟銻被強熱，則成四氧化銻 (Osmium tetroxide OsO_4)。鈳能溶解於熱硝酸中，餘則與酸類無甚作用，銻與王水作用，而成四氧化銻；鉑在王水中溶解，則生四氯化鉑 (Platinum tetrachloride PtCl_4)；鈳則溶解甚慢；而銻與銻，則與王水無作用，故可利用此性質，而將鉑從其他各質中分出之。

此六元素，可因其原子量之相似，分為二族，即鈳，銻，鈳為一族，與銀有相關之處；銻，銻，鉑為又一族，與金有相關之處，又稱鈳族為輕鉑族，稱鉑族為重鉑族，茲列一表如下，以比較其性質：

	輕 鉑 屬				重 鉑 屬			
	鈳	銻	鈳	銀	銻	銻	鉑	金
原子量	101.7	103.0	106.0	107.88	191.0	193.0	194.8	195.7
比重	12.1	12.1	11.9	10.6	22.47	22.38	21.45	19.31
原子容積	8.5	8.5	8.9	10.1	8.5	8.6	9.1	10.1
融點	2000°	1650°	1549°	952°	2300°	2000°	1755°	1064°
沸點	2780°	2750°	2820°	1955°	2950°	2850°	2650°	2210°
原子價	3, 8	2, 3, 4	2, 4	1, 2, 3	2, 3, 4, 8	2, 3, 4	2, 4	1, 3

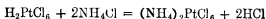
682. 鉑之提取法。

先將其中之金，用混銻法 (Amalgamation process) 移去，於是王水使鉑溶解，其渣滓中，含有砂及銻銻合金

等，即可分開。至銻與鈺，在溶液中，則成易於揮發之氧化物，可用蒸餾法，以蒸去之。

時溶液中所有之粗鉑，可加以氯化銻，使之沉澱，乃得鉑及銻之化合物，燃燒此化合物，乃得其粗金屬。如欲得純粹之鉑，則操作複雜，殊非易事也。

鉑在王水中溶解後，加多量之鹽酸，以蒸乾之，則生紅棕色含水之晶體，名曰鉑氯氫酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)。加氯化銻，即生黃色結晶之鉑氯化銻：



將此結晶取出，而加以大熱，則氯與氯化銻失去，而鉑可得。或電解之，則鉑附於陰極而出。

或以鉑氯氫酸 (Hydrochloroplatinic acid H_2PtCl_6) 加熱，至 $300^\circ C$. 左右，則變為二氯化鉑 (Platinum dichloride $PtCl_2$)，此物不溶於水，若在高溫度中熱之，則氯失去，而鉑分出。

683. 鉑之性質。

鉑係灰白色金屬，俗稱白金，有極強之光澤，質比金，銀，銅等硬，可展為薄片，抽為細絲。已熔之鉑，能吸收養氣，冷則復放去。各種酸類，均與之無作用，惟王水能溶之。但鉑與銀，銅等之合金，略能溶於硝酸，而成硝酸鉑 (Plati-

num nitrate).

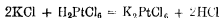
684. 鉑之用途.

鉑之融點甚高,與空氣無作用,與酸類不起作用,故可製造化學上之器具,如碟,坩堝,絲棒之類,甚為有用.然能直接與鉛,銀,鋅等成合金,故此種元素,不宜在白金坩堝中熱之.惟錳不能與之成合金,此其與金異也.碳亦能與之起作用,而成碳化鉑(Platinum carbide),故白金坩堝亦不能在有烟之焰中熱之也.

鉑善於導電,其絲可作電燈絲.其他如科學上,外科術上,攝影術上之器具,多用之.係一種最有用之金屬,惜產量不多,價值甚貴耳.

685. 鉑之化合物.

上述之鉑氯氫酸 (H_2PtCl_6), 能與鉀之化合物如氯化鉀相合,而成一種黃色沉澱,謂之鉑氯化鉀 (Potassium chloroplatinate K_2PtCl_6), 故可作為鑑識鉀之化合物之用:



又二氯化鉑 ($PtCl_2$) 與鹽酸混和後,則生紅棕色液,謂之亞鉑氯氫酸 (Hydrochloroplatinous acid H_2PtCl_4). 此物加氯化鉀,則生亞鉑氯化鉀 (Potassium chloroplatinite K_2PtCl_4), 可作攝影術上白金紙之用.

鉑與鹵精，有特別之作用，而生鉑銨化合物，謂之鉑亞明 (Platinum amines)，此物顯分爲二系，由四氯化鉑而成者，爲一系，如 $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ；由二氯化鉑而成者，爲又一系，如 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 是也。

此外尚有二氫氧化鉑 (Platinous hydroxide $\text{Pt}(\text{OH})_2$)，四氫氧化鉑 (Platinic hydroxide $\text{Pt}(\text{OH})_4$) 及氧化鉑等，至銻、鉍等元素，除合金外，在化學上不甚緊要，故畧之。

習題

1. 試述以鼓風爐煉鐵時所起之主要變化。
2. 鐵之生鏽，其原因若何？鐵之種類有幾？並略述各種鐵中之主要成分。
3. 如何可使二氯化鐵變爲三氯化鐵；又使三氯化鐵變爲二氯化鐵？
4. 在何種狀況之下，可使下列各物，與鐵起作用？水，銅，硫酸鹽，硫酸，王水，氯。
5. 錳之主要來源，爲何種礦石？又錳與鈷，究以何法使之分離？錳之用途若何？
6. 試述鉑之攝取法及其要性，又鉑之用途若何？

第三十五章

輓近之原子構造說

688. 原子構造說之由來.

從前科學家謂形成物質之基素爲分子，而構成分子之基素則爲原子，原子爲不變且不可分之物，故吾人所經驗之一切物，不過由八十餘種互相獨立之原子組合以成而已（參照第五章）。此說在十九世紀認爲化學上基本之理論，牢不可破，然因輓近二十年來放射性元素（參照第二十四章鐳）之研究及物理學猛進之結果，始知其不盡然。

據湯姆生 (Thomson) 等研究之結果，知氣體分子當普通狀態時爲中性，然若受鐳線或 X 線（或紫外線）之作用，則氣體分子之一部分，電離（參照 354 節）而爲帶陽電之部與帶陰電之部，即生與電解質之離子相當之氣體離子，如就氫、氮等分子爲一原子所成之氣體實驗之，則其分子常分解爲二，一部分帶陽電，一部分帶陰電，即原子可分爲各帶陰陽兩電之二部分也，又據刺得福德之

研究,知鐳,鈾等放射性元素不絕蛻變而成爲其他之新元素(參照第二十四章鐳),即原子可以蛻變爲其他之原子也。

由氣體之電離與放射性之變遷二事,可知原子必有複雜之構造,且其成分中必有帶電者,故原子不變不可分之說,已根本打破,而原子構造之研究,遂發軔於此。

687. 電子 (Electron).

上述氣體爲 X 線或鐳線所作用時,則電離而生陰陽二種之氣體離子,故氣體離子乃原子之成分。由多數學者之實測,知氣體陰離子之電荷,與氣體種類及電離方法無關,恒爲一定,且其值與電解時一價離子之電荷同一。又陰離子之比荷,即以其質量除離子電荷所得之量 $\frac{e}{m}$ (e 離子電荷, m 離子質量),任何氣體,亦皆相同。故離子必皆有同一之質量,由此可知氣體原子之一成分,爲各氣體所共有。

又放射性物質自一元素變爲他元素時,中途放出 β 線(參照 347 節),故 β 線亦爲原子中之一成分。然 β 線之比荷,與氣體陰離子相同,故知放射性物質原子中,含有與氣體原子同一之成分,此外普通之固體原子及液體原子,亦可用人工的方法,使其表面飛出同樣之成分。

由上所述,可知原子無三態之別,皆有一共通成分,此成分普通稱為電子,電子之電荷為 4.774×10^{-10} 靜電單位,其質量為 9.0×10^{-28} 克,即約為氫原子質量之 1800 分之 1。

688. 電子之本質。

據最近電磁學之研究,知不僅普通之物質,始有質量,即運動中之電,亦有質量。然普通物質之質量(機械的質量),與物質之速度無關;運動中之電,其質量(電的質量)因速度而生種種變化。考富曼 (Kaufman) 氏對於 β 粒子曾行精巧之實驗,其結果確定電子之質量,全部為電的質量。故電子非為普通之物質而為電之自身,換言之,離電則無電子之存在矣。

電子之本質,既已決定為電,故其大小,亦可算出,其半徑約為 1.87×10^{-13} 浬。

689. 原子核 (Nucleus)。

吾人既知電子為組成原子之一成分,然電子帶陰電,揆以同性相斥之理,如僅有若干電子,勢不能結合而成堅牢之原子,故推知原子之中心,必有帶陽電之部分存在。據輓近多數學者公認之假說,以為原子之構造,亦如一極小之太陽系,有一帶陽電之核,位於中心,若干電

子各從其一定之軌道而運行於其周圍，核猶太陽，而電子則猶行星也。此種帶陽電之核，稱為原子核。原子核極小，而其質量則與原子之質量幾全相等。

690. 原子序數 (Atomic number).

以 X 線照於某元素之板，則自該元素放射其特有振動數之 X 線。此線表示元素之特性，故特稱為示性 X 線 (Characteristic X-rays)。即示性 X 線，乃元素之特有現象之一。據摩茲力 (Mosley) 氏精密之研究，知一元素所發出示性 X 線之振動數，為週期表中表示元素位次順序之號數。整數所支配。此種號數，稱為原子序數。故原子序數亦為元素固有性質之一。即氫為 1，氦為 2 而鈾為 92 是也。又據種種推論，知原子序數與原子核中所帶之淨陽電荷之量相等。故如以氫原子核之電荷為陽電荷之單位，即 1；則氦原子核之淨電荷為 2；而鈾為 92。

原子之太陽系，既由陰性之電子運行於陽性之原子核之周圍而成，故周圍電子所帶陰電荷之總量，當與原子核中所帶之淨陽電荷之總量相等。一電子所帶之電荷，既為陰電荷之單位，故知周圍電子之數，當與原子序數相等。即氫之原子核周圍有一電子，氦有二電子，而鈾有九十二電子也。

691. 原子之特性與原子核之電荷.

由原子核與電子圍集而成之原子,並非絕對安定,如用適當方法,能自其中逐出或自外加入一二電子,原子本為中性,故當逐出電子,則帶陽電,加入電子,則帶陰電,此即普通所謂陽離子與陰離子是也,故離子與中性原子之相差,為電子之數,其原子核之淨電荷,兩者當皆相等.

然離子仍保持其原有原子之特性,如氧離子仍具有氧之特性,氮離子仍具其氮之特性,故可得下之重要結論,即:

原子之特性,為原子核電荷所支配,與電子之數無直接關係.

此結果已因放射性元素中有同位元素(Isotope 即化學的及景析術的性質相同,而原子量相異之元素,如鐳-鉛鐳-D與鐳-B等是)及同量異質體(Isobare 即原子量相等,而性質相異之元素,如鐳-B與鐳-C是,參照 355 節),而確證其不誣.

原子之特性既為原子核電荷所左右,則一原子蛻變而成新原子時,其原子核必蛻變而成為帶有相異電荷之他原子核,自為當然之結果也.

692. 原子核之構造

按放射性元素蛻變時所放射之 α 線，乃帶陽電荷二個之氦原子， β 線乃帶陰電荷一個之電子，然如上述，原子蛻變而成他原子時，原子核亦變成相異之原子核，與原子核周圍之電子數無直接關係，故此等微粒子，不得不自原子核內部發出，即原子核決非單純之物，而有複雜之構造可知。

由 α 線與 β 線之變遷，吾人知放射性元素之原子核中，含有氦原子核及電子，故電子可分為二種，即運行於原子之周圍，如太陽系中之行星者，曰遊電子(Planetary electron)；存於原子核之內部，而為原子核之成分者，曰核電子(Nucleus electron)，故氦原子核與電子，為構成原子之要素無疑。

然一般原子核，若皆由氦原子核與核電子組成，因氦原子核之質量為4，電子之質量可略去不論，則各元素之原子量(元素之原子量與原子核之質量相等)，不得不為之整數倍，此與事實不合，且據刺得福德之實驗，若使某種元素，如氮(原子序數7)，受 α 微粒子之猛烈衝擊，則有線射出，研究此線，知為氫原子核，故氫原子核，當亦為構成原子之一要素。

氫原子核為陽電之單位，故稱之為陽電子，亦稱為

質子 (Proton), 質子帶有一單位之質量(約等於電子之 1800 倍)及一單位之陽電荷, 氦原子核之質量為 4, 帶有二個陽電荷, 故氦核當由四個質子與二個核電子而成(因電子甚輕可視為無質量), 然氦核之組織, 甚為堅牢, 不能自其中驅出氦核, 故常自成一團, 存於核中, 據一般之推測, 一切原子核均由最大限度之氦核組成, 以四除原子量之餘數, 始為氦核, 例如氮之原子量 14, 則當有氦核 3, 氫核 2; 而磷之原子量 31, 則當有氦核 7, 氫核 3 是也, 由此觀之, 核之構造, 殊不簡單, 亦由若干質子與若干核電子而成, 特質子之數, 必超過於電子, 其差恰與核外之遊電子相等已耳, 例如鈾一原子為含有 238 個之質子與 146 個之電子之原子核與 92 個之遊電子所組成是也。

693. 原子量之根本革命與原子核.

上述一切原子核皆自氦原子核與核電子而成, 若此說果確, 則各元素之原子量皆非為整數不可(因氦核之質量約為 1), 此與吾人所測得之原子量事實不符, 然據 阿斯吞 (Aston) 氏之研究, 知各種元素多由若干異量之同位素混合而成, 且其原子量均為整數。

元素與同位元素之表

元 素	原子序數	原 子 量	同位元素 之最小數	同位元素之質量
H	1	1.008	1	1.008
He	2	4.000	1	4.00
Li	3	6.94	2	7,6
Be	4	9.02	1	9
B	5	10.82	2	11,10
C	6	12.000	1	12
N	7	14.008	1	14
O	8	16.000	1	16
F	9	19.0	1	19
Ne	10	20.2	2	10,22, (21)
Na	11	23.00	1	23
Mg	12	24.32	3	24,25,26
Si	14	28.1	2	28,29, (30)
P	15	31.04	1	31
S	16	32.06	1	32
Cl	17	35.46	2	35,37, (39)
Ar	18	39.9	2	40,36
K	19	39.10	2	39,41
Ni	28	58.68	2	58,60
As	33	74.96	1	75
Br	35	79.92	2	79,81
Kr	36	82.92	6	82,83,84,86,78,80
Rb	37	85.45	2	85,87
I	53	126.92	1	127
Xe	54	130.2	5(7)	129,131,132,134,136, (128,1307)
Cs	55	132.81	1	133
Hg	80	200.6	(6)	(197-200),202,204
Ca	20	40.07	(2)	(40,447)
Zn	30	65.37	(4)	(64,66,68,70)

依氏之說，以為原子量本為整數，而實用上所測定之原子量，則為同位素混合之結果。例如鋰之同位素有

原子量爲 7 者，有爲 6 者，故吾人實際所測得原子量爲 6.94 之鋰，乃其兩種同位素之適量混合物耳。

由上所述，原子量既確爲整數，則各原子核均爲氫原子核與核電子集成之說，其根本障害已可除去，故現今皆認此說爲確實。

694. 氦核輕於四氫核之說明。

上述氦核（即氦原子核）由四個質子（即氫原子核）與二個核電子而成，則氦之質量，應爲氫之四倍（ 4.032 ），而不應爲四，又據刺得福德之實驗，知由 α 粒子之衝擊，不能使氦核中飛出質子，此種疑問，亦可說明之如下：

依愛因斯坦之研究，以爲質量亦能之一種，一物體之質量，決非一定不變，若干電子與若干氫核所成之體系，由排列不同，而能之分量亦異，自儲能較多之體系而成較少之體系時所失之能，常輻射於周圍之媒質中，一體系之能既失，則質量亦減，非由外界供給相當之能，則不能恢復原狀，故含有極少之能之狀態，亦最爲穩定，由此可以想像四氫核與二電子而成一氦核時，其所儲之能由輻射而減少，故質量亦因之減少，此氦核之所以較輕於四氫核且極爲穩定也。

695. 原子之構造。

由上所述，可知原子核由氫核，氦核與核電子，實言之，即質子與電子而成，而原子則由遊電子與原子核而成，遊電子之數，與原子核之淨電荷，即元素之原子序數相同，原子核在原子之中央，而電子則成若干之輪，繞核運動不絕，至其配列之位置，則可由元素特有之景及示性 X 線之研究而知之，據波耳 (Bohr) 之說，謂遊電子常取與某整數 n, k 相當之軌道 ($n=k$ 時為圓， $n \neq k$ 時為橢圓) 而運行，因 n 之為 1, 2, 3, ……，而稱之為 1, 2, 3, …… 量子軌道，其中 k 之值不同時，則稱為 nk 軌道，凡原子除氫與氦外，皆有二種以上之軌道，茲將各原子中電子配置之概略，彙為一表如下 (513 頁)，其數字表各軌道所保持之電子之數，其附有括弧者，乃由理論上所推定，而其直接證據之景，則尚未明瞭云。

686. 元素之化學性質及原子價。

一元素之化學性質，幾全定於電子之最外軌道，元素之有週期性，亦即此故，又觀上表，可知除氫，氦外，當原子之最外軌道完成時，常保持八個電子，此八個之數，實為原子最外軌道所能保持之電子之極限值，凡元素最外軌道含有極限值之電子時，常為不活潑 (即穩定) 之氣體，即不能與任何物起化學作用也，然一切原子，有欲使

最外軌道之電子達極限值，而為穩定之傾向，故最外軌道有一個電子之鹼金屬(如 Na)，常易失去此一個電子，

元 素	原子 序數	n ₁ 軌道上電子之數													
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f
第一週期	1 H	2	1												
	2 He	2	2												
第二週期	3 Li	2	1												
	4 Be	2	2												
	5 B	2	2	1											
	6 C	2	2	2											
	7 N	2	2	2	1										
	8 O	2	2	2	2										
	9 F	2	2	2	2	1									
	10 Ne	2	2	4	4										
第三週期	11 Na	2	2	4	4	1									
	12 Mg	2	2	4	4	2									
	13 Al	2	2	4	4	2	1								
	14 Si	2	2	4	4	2	1								
	15 P	2	2	4	4	2	2								
	16 S	2	2	4	4	2	2								
	17 Cl	2	2	4	4	2	2	1							
	18 Ar	2	2	4	4	4	4								
第四週期	19 K	2	2	4	4	4	4	1							
	20 Ca	2	2	4	4	4	4	2							
	21 Sc	2	2	4	4	4	4	1							
	22 Ti	2	2	4	4	4	4	2							
	23 V	2	2	4	4	4	4	1							
	24 Cr	2	2	4	4	4	4	2							
	25 Mn	2	2	4	4	4	4	1							
	26 Fe	2	2	4	4	4	4	2							
	27 Co	2	2	4	4	4	4	1							
	28 Ni	2	2	4	4	4	4	2							
	29 Cu	2	2	4	4	4	4	1							
	30 Zn	2	2	4	4	4	4	2							
	31 Ga	2	2	4	4	4	4	2	1						
	32 Ge	2	2	4	4	4	4	2	1						
	33 As	2	2	4	4	4	4	2	2						
	34 Se	2	2	4	4	4	4	2	2						
	35 Br	2	2	4	4	4	4	2	2	1					
	36 Kr	2	2	4	4	4	4	4	4						
第五週期	37 Rb	2	2	4	4	4	4	4	1						
	38 Sr	2	2	4	4	4	4	4	2						
	39 Y	2	2	4	4	4	4	4	1						
	40 Zr	2	2	4	4	4	4	4	2						
	41 Nb	2	2	4	4	4	4	4	1						
	42 Mo	2	2	4	4	4	4	2							
	43 Tc	2	2	4	4	4	4	2	1						
	44 Ru	2	2	4	4	4	4	2	2						
	45 Rh	2	2	4	4	4	4	2	1						
	46 Pd	2	2	4	4	4	4	2	2						
	47 Ag	2	2	4	4	4	4	2	1						
	48 Cd	2	2	4	4	4	4	2	2						
	49 In	2	2	4	4	4	4	2	2	1					
	50 Sn	2	2	4	4	4	4	2	2	1					
	51 Sb	2	2	4	4	4	4	2	2	2					
	52 Te	2	2	4	4	4	4	2	2	2					
	53 I	2	2	4	4	4	4	2	2	2					
	54 Xe	2	2	4	4	4	4	4	4	4					
第六週期	55 Cs	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	56 Ba	2	2	4	4	4	4	4	4	2					
	57 La	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	58 Ce	2	2	4	4	4	4	4	4	2					
	59 Pr	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	60 Nd	2	2	4	4	4	4	4	4	2					
	61 Pm	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	62 Sm	2	2	4	4	4	4	4	4	2					
	63 Eu	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	64 Gd	2	2	4	4	4	4	4	2						
	65 Tb	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	66 Dy	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	67 Ho	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	68 Er	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	69 Tm	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	70 Yb	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	71 Lu	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	72 Hf	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	73 Ta	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	74 W	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	75 Re	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	76 Os	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	77 Ir	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	78 Pt	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	79 Au	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	80 Hg	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	81 Tl	2	2	4	4	4	4	4	2	2	1				
	82 Pb	2	2	4	4	4	4	4	2	2	1				
	83 Bi	2	2	4	4	4	4	4	2	2	1				
	84 Po	2	2	4	4	4	4	4	2	2	1				
	85 At	2	2	4	4	4	4	4	2	2	1				
	86 Rn	2	2	4	4	4	4	4	2	2	1				
第七週期	87 Fr	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	88 Ra	2	2	4	4	4	4	4	4	2					
	89 Ac	2	2	4	4	4	4	4	4	1					
	90 Th	2	2	4	4	4	4	4	4	2					
	91 Pa	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	92 U	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	93 Np	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	94 Pu	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	95 Am	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	96 Cm	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	97 Bk	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	98 Cf	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	99 Es	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	100 Fm	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	101 Md	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	102 No	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	103 Lr	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	104 Rf	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	105 Db	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	106 Sg	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	107 Bh	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	108 Hs	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	109 Mt	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	110 Ds	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	111 Rg	2	2	4	4	4	4	4	2	1					
	112 Uu	2	2	4	4	4	4	4	2	2					
	113 Uub	2	2	4	4	4	4</								

或吸收七個電子；又最外軌道有七個電子之造鹽元素（如 Cl），則易吸收一個電子，或失去此七個電子，而成穩定之電子團也。

吾人所知元素之原子價，即由元素之易於失去或吸收電子之數而定，故鈉之原子價應有 +1 與 -7 兩種，氯之原子價應有 -1 與 +7 兩種，然此二者中，以數之小者為常遇，稱為順常原子價 (Normal valency)；其不常遇者，稱為附加原子價 (Contra or additional valency)，如就 P 之原子價言之，當其成 PH_3 時為三價，而成 PCl_5 時則為五價，即前者為順常原子價，而後者則為附加原子價是也，今將各元素在週期表中之屬位與其原子價示之如下：

屬位	I	II	III	IV	V	VI	VII
順常原子價	+1	+2	+3	±4	-3	-2	-1
附加原子價	-7	-6	-5		+5	+6	+7

697. 原子構造說與週期律。

原子之構造，既已大體明瞭，則嚮所視為不可思議之週期律，及週期表之缺點，亦得與以明確之說明。

按元素之特性，均各繫於原子序數（原子核之淨電荷），即軌道上遊電子之總數，原子序數為各元素所特

有，然吾人實用上之原子量，實為其同位素之混合質量，而非元素之固有性質。故元素之性質，當以原子序數為週期函數。如是，則前述週期表中碲與碘，鈷與鎳，及氫與鉀等之位置顛倒（見221節），自不成問題。

週期表中元素之屬位，因各元素原子之最外軌道上之電子數而定，其數自1個起至8個止，故週期表中之屬位數亦應有8。如鹼金屬之Na，其最外軌道上僅有一個電子，故在第I屬；鎂有二電子，故在第II屬；氫有八電子，故應在第VIII屬是也。

氫與氦之原子核為組成各原子之基礎，與他原子殊，故應獨為一列。又遊電子軌道之數，所以代表週期，即有一層軌道者，為第一週期，有二層者，為第二週期，有七層者為第七週期是也。第一週期僅有二元素，即氫與氦是。第二週期自鋰起至氖止，共有八元素。第三週期自鈉起至氬止，亦有八元素。第四週期自鉀起至氬止，有十八元素。第五週期自鈷起至氬止，亦有十八元素。第六週期自鋅起至氬止，共有三十二元素。第七週期自87位以下之元素均屬之。據理論上之推測，第七週期亦應有32元素。然實際上所知者則僅6個，故近世科學者皆歸因於鈾以上之元素極不穩定，易於崩壞，即有微量存在，亦難察覺所致。茲將最近所修正之週期表，列之於下，以資

考、

總之元素之有週期性及週期表之排列,全因元素原子中所有遊電子之數,及其排列狀態(參照 513 頁之表而定,故凡週期表中同屬元素性質之異同,氫及稀土金屬之位置及週期有長短之區分等之種種疑點,亦皆由此得而解決矣。

註 關於原子構造之理論,可參閱下列兩書:

1. 原子構造概論 竹內潤著 陸志鴻譯 (中華學藝社出版)
2. 原子說發凡 羅素著 鄭貞文譯 (商務印書館出版)

索引

(排列依畫數次序,數字表頁數)

一畫

一價, 174
 一氧二氯化二鉛, 400
 一氯化氮, 110
 一氧化二氮, 109
 一氯化金, 277
 一氯化鈷, 494
 一氯化鉛, 398
 一氧化鐵, 360
 一氯化銅, 262
 一氯化銻, 312
 一氯化錒, 320
 一氯化錳, 475
 一氯化錫, 392
 一氯化銀, 291
 一氯化鎳, 316
 一氧化二錳, 316
 一氯化錳, 495
 一氯化鐵, 489
 一氫氣碳酸氫亞鐵, 486
 一氫氯化鎳, 316
 一氯化金, 276
 一氯化銅, 261
 一氯化錒, 321
 一氯化錳, 317
 一氯化錫, 264
 一氯化錒, 323
 一氯化錫, 395
 一氯化鐵, 492
 一氯化鐵, 469
 一氯化錒, 469
 一氯化錒, 228
 一氯化錒, 240
 一氯化錒, 247

一氯化銅, 261
 一氯化錒, 322
 一氯化錒, 324
 一氯化錒, 262
 一縮二鈷酸鈉, 452
 一縮二錒酸, 449
 一縮二錒酸鈉, 446
 一縮二錒酸鈉, 446
 一縮二錒酸鈉, 448
 一縮二錒酸鈉, 463
 一縮二錒酸鈉, 241
 一縮二原硅酸, 387
 一縮原過錒酸, 169
 一縮原錒酸, 387
 一縮原錒酸, 341
 一縮原錒酸, 435
 一縮原錒酸, 394
 一縮原錒酸, 421
 乙炔, 369
 乙烯, 368

二畫

二價, 174
 二氧二氯化錒, 450
 二氯化二氮, 41
 二氯化二氮, 110
 二氯化二鈉, 225
 二氯化二錒, 236
 二氯化錒, 336
 二氯化氮, 112
 二氯化錒, 461
 二氯化錒, 369
 二氯化錒, 362
 二氯化錒, 312

二氯化錒, 474
 二氯化錒, 393
 二氯化錒, 291
 二氯化錒, 316
 二氯化錒, 496
 二氯化錒, 502
 二氯化錒, 263
 二氯化錒, 475
 二氯化錒, 393
 二氯化錒, 316
 二氯化錒, 496
 二氯化錒, 491
 二氯化錒, 487
 二氯化錒, 270
 二氯化錒, 496
 二氯化錒, 501
 二氯化錒, 263
 二氯化錒, 321
 二氯化錒, 474
 二氯化錒, 393
 二氯化錒, 317
 二氯化錒, 400
 二氯化錒, 430
 二氯化錒, 365
 二氯化錒, 395
 二氯化錒, 403
 二氯化錒, 308
 二氯化錒, 339
 二氯化錒, 339
 二氯化錒, 324
 二氯化錒, 265
 二氯化錒, 382
 二氯化錒, 283
 二縮三錒酸鈉, 448
 二縮原錒酸, 429

二縮原鉍酸鈣, 440
 二縮原鉍酸, 439
 二縮原鉍酸鉀, 439
 二縮原鉍酸, 435
 二縮原鉍酸, 422
 七氧化二碘, 169
 七氧化二錳, 473
 八面晶, 386
 八律律, 206
 八價, 174

三畫

三合土, 282
 三斜晶, 336
 三價, 174
 三羧基酸, 340
 三氧化二金, 277
 三氧化二砷, 428
 三氧化二氮, 112
 三氧化二鉛, 398
 三氧化二鈷, 495
 三氧化二錳, 438
 三氧化二硼, 339
 三氧化二錳, 449
 三氧化二鉛, 347
 三氧化二錳, 434
 三氧化二錳, 474
 三氧化二磷, 423
 三氧化二錳, 405
 三氧化二鐵, 489
 三氧化硫, 463
 三氧化鉍, 450
 三氧化鉻, 449
 三氧化錳, 473
 三氯化砷, 427
 三氯化錳, 438
 三氯化磷, 418
 三氯化金, 277
 三氯化鉻, 446
 三氯化錳, 475
 三氯化鐵, 492
 三氯化金, 277

三氯化砷, 427
 三氯化錳, 437
 三氯化錳, 433
 三氯化錳, 474
 三氯化磷, 418
 三氯化鐵, 490
 三硫化二砷, 430
 三硫化二錳, 440
 三硫化二硼, 339
 三硫化二鉛, 351
 三硫化二錳, 435
 三硫化四磷, 417
 三溴化砷, 427
 三溴化錳, 438
 三溴化磷, 418
 三碘化砷, 427
 三碘化錳, 438
 三碘化磷, 418
 三縮二原砷酸, 429
 三縮二原硅酸, 387
 三縮二原硅酸鈉, 233
 三縮二原錳酸, 435
 三縮二原鉍酸, 421
 三縮四鉍酸鈉, 449
 大氣, 71
 大氣作用, 350
 大理石, 280
 小天地鹽, 234, 421
 土氈青, 273

四畫

五價, 174
 五氧化二砷, 428
 五氧化二鉍, 440
 五氧化二氮, 113
 五氧化二碘, 169
 五氧化二錳, 439
 五氧化二錳, 434
 五氧化二砷, 420
 五氯化砷, 427
 五氯化鉍, 441
 五氯化磷, 418

五氯化磷, 418
 五硫化二砷, 430
 五硫化二錳, 435
 五溴化磷, 418
 五縮四原砷酸, 341
 六價, 174
 六硫化砷, 339
 化合, 5, 61
 化合物, 7
 化學, 1
 化學方程式, 60
 化學反應之速度, 123
 化學平衡, 127
 化學性質, 2
 化學當量, 176
 化學變化, 2
 元素, 8
 元素之週期律, 209
 元素之變換, 297
 中和, 81
 中和熱, 199
 方程式, 60
 方鉛礦, 265, 306
 方碲酸礦, 338
 方鉛礦, 311
 方解石, 280
 水, 31; 天然水, 36; 雨水, 36; 泉水, 36; 井水, 36; 硬水, 37, 286; 礦水, 37; 鹹水, 37; 苦水, 37; 碱水, 37; 炭酸水, 37; 含鐵水, 37; 海水, 37; 飲料水, 37; 軟水, 286
 水化物, 39
 水泥, 350
 水玻璃, 387; 鉀水玻璃, 387; 鈉水玻璃, 387
 水晶, 386
 水煤氣, 374
 水錳礦, 472
 水礬土, 346
 水礬土礦, 343

火柴, 416; 普通摩擦火柴, 417; 安全火柴, 417; 安全摩擦火柴, 417
 火鋸, 375
 火鋸之光亮, 378
 火柴, 243
 分子, 54
 分子上昇, 186
 分子下降, 186
 分子量, 55
 分子熱, 218
 分光鏡, 252
 分析法, 32; 定性分析, 32; 定量分析, 32
 分晶法, 243
 分解, 5, 61
 分縮法, 41
 不可逆反應, 125
 不燃體, 17
 巴黎石膏, 285
 巴黎綠, 265, 428
 天青石, 289
 比重, 238
 反影, 272
 王水, 118
 木炭, 357
 夫宰因和斐線, 254
 引火點, 372
 孔雀石, 258
 牛欄合金, 437

五畫

四價, 174
 四氧化二氮, 112
 四氧化二鎢, 439
 四氧化二錳, 434
 四氧化二磷, 423
 四氧化三錳, 495
 四氧化三鉛, 399
 四氧化三錒, 475
 四氧化三鐵, 490

四氯化錒, 495
 四氯化鎢, 592
 四氯化錫, 393
 四氯化硅, 388
 四氯化砷, 389
 四氯化鉛, 512
 四氯化碳, 366
 四氯化錒, 394
 四氯化銻, 474
 四縮七甲銻鏟, 459
 四縮三原銻酸, 387
 石灰水, 282
 石灰石, 230
 石灰光, 39
 石油, 370
 石油脂, 372
 石油燭, 372
 石油磁, 372
 石炭, 359
 石英, 385
 石棉, 245, 310
 石腦油, 372
 石膏, 280, 285
 石墨, 376
 石蠟, 372
 石蠟油, 372
 白金石棉, 463
 白糖, 428
 白堊, 280
 白鉛礦, 396
 白榴石, 350
 平行磁性體, 497
 平衡狀態, 127
 平衡常數, 128
 本生燈, 389
 本品, 372
 生石灰, 281
 生成熱, 97
 可逆反應, 124
 可燃體, 17
 正反應, 124
 正長石, 350
 半透膜, 181

半變期, 298
 甘肅, 321
 加水分解, 81, 290
 立得林, 372
 永久硬性, 286
 母液, 238
 玉髓, 286
 甲烷, 367
 丙酮, 370
 示性X線, 596

六畫

次氯酸, 157
 次氯酸鉀, 239
 次硫酸鈉, 239
 次溴酸, 164
 次碘酸, 170
 次磷酸二鉀, 419
 自由度, 135
 自然元素, 9
 自然科學, 1
 自然磁, 436
 自然顯磁, 258
 自然銀, 265
 多相系, 123
 多硫化物, 241
 多硫化銻, 246
 同式結晶定律, 219
 同位元素, 507
 同素異性體, 20, 356
 同量異質體, 507
 合成法, 32
 合金, 260
 灰色錒, 391
 灰吹法, 267
 煑, 69
 式, 59
 光管, 376
 地蠟, 372
 安全燈, 379
 冰晶石, 141, 343
 交互磁性體, 497

西門子馬丁法, 488
朱爾湯姆生效果, 49

七畫

赤血鹽, 383
赤銅礦, 258
赤錒礦, 430
赤鐵礦, 482
含水鋁酸鹽, 351
含油泥板岩, 373
含氮石灰, 284
含硫橡皮, 151
吸着, 410
吸着膜, 410
吸熱反應, 96
克分子量, 56
克當量, 198
均一體, 260
辰砂, 318
角銀礦, 265
助燃體, 15, 17

八畫

金, 273
金化合物, 276
金紅石, 403
金剛石, 355
金剛砂, 386
金氯氫酸, 277
金靖化鉀, 277
金酸鉀, 277
金屬, 216
亞金化合物, 276
亞神酸氫銅, 265, 428
亞氯酸, 157
亞碲酸, 465
亞硝酰, 112
亞硝酸, 120
亞硝鎂鈉, 230
亞硝酸鉀, 242

亞硝酸銨, 67
亞鉛鹽, 452
亞鉛鹽, 495
亞鉛氯化鉀, 501
亞鉛氯氫酸, 501
亞鉛鹽, 416
亞期化合物, 260
亞錫銨鈉, 303
亞爾加洛氏粉, 434
亞磷酸, 423
亞鐵堊化鉀, 383
亞鐵硝化鐵, 384
物理性質, 2
物理變化, 2
物質, 3
物質不滅定律, 3, 51
定比定律, 51
定律, 52
定影, 272
明礬, 348; 羅馬明礬, 349; 錒明礬, 445; 錒明礬, 445; 錒明礬, 445; 錒明礬, 479
明礬石, 349
沼氣, 237
沼鐵礦, 482
法, 190
法刺對定律, 188
昇汞, 321
昇華作用, 244
社勒綠, 265, 428
社溫福爾斯綠, 265
乳狀體, 407
乳膠液, 407
放射性元素, 230
放射變移, 297
股, 209; 雙股, 210; 單股, 210
空氣, 71
岩鹽, 227
膏劑, 260
長石, 234, 343
泥炭, 359

底層, 376
受動, 486
非金屬, 216
析出物, 297
固定礦, 359
花崗岩, 402
奈氏燈, 403
堆積法, 488
沸點上昇, 185
波義耳定律, 45
附加原子價, 514
門得雷葉夫氏表, 210

九畫

鉍, 141
鉍化氫, 143
鉍化鉀, 238
鉍化鈣, 141, 289
鉍化磷, 340
鉍化鉍基質, 450
鉍化鉍, 270
鉍化鎢, 351
鉍氫酸, 143
炭酸二氫亞鐵, 486
炭酸氫鈉, 232
炭酸氫鉀, 243
炭酸氫銨, 246
炭酸鈉, 231
炭酸鉀, 243
炭酸鉛, 400
炭酸鋅, 495
炭酸鈣, 286
炭酸鎂, 438
炭酸銨, 245
炭酸銨, 310
炭酸鐵礦, 289
紅砂鐵礦, 493
紅雲母石, 247
紅鉛礦, 444
紅錒礦, 310
紅錒礦, 472
紅磷, 415

紅寶石, 343
 重土水, 270
 重油, 371
 重晶石, 290
 哈格里甫氏法, 230
 哈對氏定律, 410
 哈設氏法, 103
 相, 133; 液相, 133; 固相, 134
 相律, 135
 苛性鈉, 226
 苛性鉀, 236
 毒砂, 424
 毒重石, 290
 柏塞麥法, 488
 柏衛二氏法, 146
 玻璃, 287; 標準玻璃, 287; 蘇打玻璃, 288; 窗玻璃, 288; 鉀玻璃, 288; 冕玻璃, 288; 波希米亞玻璃, 288; 鉛玻璃, 288; 火石玻璃, 288
 鉍, 304
 風化, 40
 食鹽, 227
 炸藥, 433
 派克法, 267
 砂金石, 235, 307
 界限值, 409
 活字金, 431
 保護膠質, 410
 查理氏定律, 46
 勃朗氏運動, 408
 皮隆及佩魯氏定律, 217

十畫

氧, 12
 氧族, 454
 氧化, 16, 330
 氧化作用, 110
 氧化物, 16; 酸性氧化物, 85; 鹽基性氧化物, 85

氯化鋁, 380
 氯化鉍, 110
 氯化二金, 276
 氯化二鈉, 225
 氯化二鉀, 236
 氯化二鉛, 308
 氯化二銀, 269
 氯化二銅, 260
 氯化二錫, 320
 氯化鉍, 502
 氯化鈣, 281
 氯化鉻酸, 444
 氯化鋁, 248
 氯化鎂, 308
 氯化錫, 290
 氣球吹管, 370
 氣球玻璃, 370
 氣氯化銻, 438
 氣氯化錫, 433
 氣鉍礦, 436
 原子, 53
 原子分解說, 302
 原子序數, 503
 原子核, 505
 原子容積, 208
 原子量, 57
 原子說, 53
 原子價, 178
 原子熱, 217
 原硅酸, 387
 砷, 424; α -砷, 426; β -砷, 426; γ -砷, 425
 砷化三氮, 426
 砷石, 424
 砷鉍礦, 403
 砷酸, 429
 能, 3
 能之變移定律, 5
 能常E定律, 5
 氣油, 372
 氣壓, 75
 氣體反應定律, 44
 草酸亞錫, 392

草酸亞鐵, 489
 龍磷銅礦, 352
 龍銀礦, 205
 消火劑, 365
 消極作用, 332
 根, 84; 陽根, 85; 陰根, 85; 氮氧根, 80, 85
 氮, 69
 酞, 85
 庫, 189
 鈺, 498
 臭氧, 19
 笑氣, 109
 海泡, 229
 砲銅, 260
 脣油, 274
 剛玉, 343
 骨炭, 358
 逆反應, 124
 弱光層, 377
 粉紅鹽, 391
 珠白粉, 438
 倍比定律, 51
 索爾未法, 232
 高錳酸鉀, 476
 針形鐵礦, 493
 馬氏試驗法, 428

十一畫

氫, 22
 氫氧化鈉, 226
 氫氧化鈣, 282
 氫氧化鉀, 236
 氫氧化鉛, 308
 氫氧化錒, 313
 氫氧化鋁, 270
 氫氧化鎂, 291
 氫氧化錫, 309
 氫氧化錳, 290
 氫氧化銻, 106
 氫氣吹管, 29
 氫硫化銻, 246

硅, 384
 硅灰石, 387
 硅氟化鉀, 339
 硅氫氫酸, 388
 硅結石, 387
 硅矽, 386
 硅酸鈣, 287
 硅酸鉀, 241
 硅酸鎂, 310
 硅砂, 244
 硅以鹽基性氯化錳, 322
 硅硝化鈣, 283
 硅精, 101
 硅精水, 106
 硅精液, 101
 矽, 470; α -矽, 471; β -矽, 471
 矽酸, 470
 矽酸鹽, 470
 異性體, 177
 異原子價, 174
 異極礦, 311
 鈳, 440
 鈳鉛礦, 440
 鈳酸鈉, 440
 混合物, 6
 混鍊法, 266, 274
 這種元素化銀, 229
 暹羅炭, 139
 軟石鹼, 237
 軟氫礦, 472
 排水法, 14
 排空氣法, 363
 密陀僧, 398
 密拆力韋定律, 219
 液膠質, 438; 水液膠質, 438
 酒精液膠質, 438
 接觸作用, 60, 125
 接觸法, 465
 鈇, 394, 352
 鈇, 403
 假說, 52
 氫, 69

符號, 59
 空素, 69
 雷母, 204
 紫玉, 347
 陶土, 359
 第凡法, 145
 連續量, 250
 脫水劑, 368
 蛋白石, 386
 蛇紋石, 387
 彩色金, 395
 速度常數, 128
 規定溶液, 198
 庫達氏液, 474
 部分沉澱法, 304
 勃沙坎雷之原理, 136

十二畫

碓, 455; 碓華, 456; 碓
 碓, 456; 菱形碓, 457;
 單斜碓, 457; 彈性碓,
 458; 無定形碓, 458;
 白碓, 459
 碓化二氫, 459
 碓化二銅, 262
 碓化二錳, 323
 碓化鈣, 289
 碓化鋅, 314
 碓化銻, 246
 碓化鎳, 317
 碓酸, 465
 碓酸亞銅, 262
 碓酸亞錳, 323
 碓酸亞錫, 391
 碓酸亞鐵, 490
 碓酸鉀, 425
 碓酸氫鉀, 241
 碓酸鈉, 229
 碓酸鈣, 285
 碓酸鉀, 240
 碓酸鈉, 156
 碓酸鎳, 491

碓酸鉛礦, 396
 碓酸鎳, 437
 碓酸銅, 264
 碓酸錳, 323
 碓酸鋅, 315
 碓酸鉍, 348
 碓酸鉬, 292
 碓酸銻, 246
 碓酸銻, 479
 碓酸鐵, 310
 碓酸錳, 290
 碓酸鐵, 490
 碓沖鐵礦, 424
 碓銀礦, 265
 碓銀礦, 265
 碓鉍礦, 452
 碓錳銀礦, 265
 碓鐵礦, 461, 488
 碓石, 241
 碓酞, 113
 碓酸, 114; 發煙碓酸, 117
 碓酸法, 267
 碓酸亞錳, 322
 碓酸亞錫, 392
 碓酸鈉, 230
 碓酸鉀, 241
 碓酸鉛, 399
 碓酸鎳, 437
 碓酸鈷基質, 452
 碓酸鈷, 495
 碓酸鉍, 500
 碓酸銀, 272
 碓酸錳, 265
 碓酸錳, 322
 碓酸錳, 432
 碓酸鉍, 292
 碓酸錫, 392
 碓酸銻, 245
 碓酸錳, 290
 碓酸鎳, 294
 氮, 144
 氮水, 148
 氮化法, 275

氯化物, 148
 氯化氫, 151
 氯化鈉, 227
 氯化鈣, 284
 氯化鉀, 237
 氯化鉛, 400
 氯化硼, 340
 氯化鈉基質, 452
 氯化鎂基質, 450
 氯化鋁, 270
 氯化鋅, 314
 氯化鋇, 247
 氯化鋅, 351
 氯化鉍, 292
 氯化鎳, 309
 氯化銻, 244
 氯化錫, 290
 氯化銻, 294
 氯酸, 157
 氯酸鈉, 284
 氯酸鉀, 239
 週期, 207; 長週期, 210;
 短週期, 210
 週期表, 211.
 週期表之缺點, 215
 週期律, 205
 黃血鹽, 238, 382
 黃砂石, 303
 黃銅, 260
 黃銅礦, 258, 483
 黃燐, 415
 銻, 66
 氮化合物, 105
 氮化硼, 339
 氮族, 412
 鈣, 280
 鈣化二氫, 281
 鈣長石, 350
 鈣矽酸, 341
 魚性沒食子酸鉀, 70
 魚油, 373
 魚油質, 372
 魚炭, 359

稀有土族, 303
 稀有鹼土金屬, 304
 稀釋度, 92
 鈉, 222
 鈉之構性鹽, 284
 鈉沸石, 350
 無水酒精, 228
 無定形碳, 356
 無煙炭, 359
 菱鐵礦, 311
 菱錳礦, 307
 菱鐵礦, 483
 散布系, 497
 散布煤, 407
 散布質, 407
 發生機, 119
 發光, 375
 發熱反應, 96
 普遍之氣體律, 47
 普魯士藍, 384
 硬石膏, 285
 硬黑炭, 359
 揮發質, 359
 揮發酸, 106
 極化作用, 331
 極化電流, 331
 景, 250
 景綫, 252
 氫, 69
 關, 276
 寬, 296
 銹, 304
 烱, 373
 鉍, 498
 矽粉, 233
 寒劑, 234
 馮垢, 287
 晶質, 105
 雄黃, 424
 結晶水, 41
 單相系, 133
 媒染劑, 346
 最輕油, 372

絕對溫度, 47
 勞特定律, 184
 智利硝石, 230
 平常原子價, 514
 微分子顯微鏡, 407
 給呂薩克氏塔, 466
 奧司德華達之稀釋律, 197

十三畫

電子, 504; 陽電子, 508;
 遊電子, 508; 核電子,
 508
 電化次序, 328
 電化當量, 189
 電石氣, 369
 電池, 325; 弗打電池, 325;
 丹氏電池, 325; 本生電
 池, 326; 濃淡電池, 329
 電泳動, 408
 電法, 488
 電極, 188; 陽電極, 188;
 陽極, 188; 陰電極, 188;
 陰極, 188
 電解, 188
 電解法, 145, 223, 267
 電解質, 188
 電解器, 333
 電磁分噴機, 390
 電鍍, 335
 電鍍, 190
 電鍍之平衡, 190
 電熱度, 194
 電離常數, 197
 電離溶劑, 326
 電離說, 190
 電離熱, 190
 電路, 336
 溶度積, 202
 溶液, 87; 飽和溶液, 93;
 不飽和溶液, 93; 過飽
 和溶液, 93
 溶媒, 87

溶解曲線, 95
 溶解度, 94
 溶解熱, 98
 溶質, 87
 溶體, 87
 溴, 157
 溴水, 159
 溴化氫, 160
 溴化鈉, 234
 溴化鉀, 238
 溴化硼, 340
 溴化銀, 270
 溴化鐵, 294
 溴氫酸, 160
 溴酸, 164
 碘, 164
 碘化氫, 167
 碘化鈉, 234
 碘化鉀, 238
 碘化硼, 340
 碘化銀, 270
 碘氫酸, 167
 碘酸, 169
 碲, 337
 碲化氫, 339
 碲化砷, 339
 碲砂, 341
 碲砂球試法, 342
 碲族, 337
 碲酸, 340
 碲酸鈉, 340
 鉛, 395
 鉛丹, 399
 鉛白, 401
 鉛室法, 466
 鉛黃, 400
 鉛樹, 402
 鎘, 382
 鎘化法, 296, 274
 鎘化氫, 383
 鎘化鉀, 238
 鎘化銀, 382
 鎘酸鉀, 240

鉑, 498
 鉑亞明, 502
 鉑砂, 498
 鉑族金屬, 498
 鉑氯化鉀, 501
 鉑氫氨酸, 500
 過氫酸, 157
 過氫酸鉀, 239
 過渡元素, 210
 過磷酸石灰, 286
 過濾, 38
 鈾, 451
 鈾氫酸, 293
 鈾酸, 452
 鈾鹽, 452
 鉀, 234
 鉀長石, 350
 鉀高利鹽礦, 235
 鉀, 450
 鉀酸, 450
 鉀鋼, 451
 煤井, 368
 煤氣, 373
 煤焦油, 373
 解離, 125
 解離度, 129
 鉍, 441
 鉍鐵礦, 441
 鉍, 69
 鉍, 304, 403
 鉍, 307
 鉍, 352
 鉍, 352
 鉍, 435
 鉍, 493
 置換, 5, 62
 煮沸, 39
 滑石, 307
 羣青, 351
 煙灰, 357
 裏辰, 376
 雌黃, 424
 滅火劑, 233

照相器, 272
 新土族, 403
 鼓風爐, 483
 著火溫度, 16
 路布蘭法, 231
 感應放射能, 296
 隔膜分析法, 406
 葛羅浮氏塔, 466
 道萊頓之分壓定律, 49
 瑞門及高伯氏定律, 218

十四畫

鎳, 444
 鎳化合物, 446
 鎳酐, 449
 鎳族, 443
 鎳紅, 401, 448
 鎳黃, 401, 448
 鎳鋼, 489
 鎳酸鈉, 447
 鎳酸鈣, 448
 鎳酸鉀, 447
 鎳酸鉛, 401, 448
 鎳酸銀, 448
 鎳酸鋁, 448
 鎳酸銨, 67
 鎳酸鹽, 446
 鎳鐵礦, 444
 鎳, 355
 碳化物, 360
 碳化鉑, 501
 碳化鐵, 403
 碳氫化合物, 366
 碳族, 354
 錳, 258
 錳化合物, 260
 錳族, 256
 錳基金, 268
 酸, 78; 有機酸, 78; 礦
 酸, 78; 強酸, 198; 弱
 酸, 199
 酸性硫酸鉀, 240

陸度, 179
 銀, 205
 銀綠, 323
 銀精化鉀, 271
 硝, 470
 硝金礦, 273
 硝鎂礦, 436
 硝鹼, 470
 硝鹼罐, 470
 銖, 498
 銖錠, 498
 熔金, 437
 熔滓, 258
 輕油, 371
 輕散油, 372
 滲透壓, 181
 滲碳法, 488
 幽, 247
 齊, 260
 鉬, 304
 銻, 304
 銻, 352
 銻, 498
 銻, 498
 燕窩, 37
 瀘石, 307
 鸚鵡, 350
 精煉, 259
 漂白粉, 151, 283
 構造式, 177
 綠柱玉, 307
 蓄電池, 332
 福托金, 372

十五畫

鉀, 310
 鉀白, 312
 鉀族, 306
 鉀玻璃, 312
 鉀酸鉀, 313
 鉍, 343
 鉍硅酸, 349; 1:1:n

鉍硅酸, 349; 1:2:n
 鉍硅酸, 349; 1:3:n
 鉍硅酸, 349; 1:4:n
 鉍硅酸, 349; 1:5:n
 鉍硅酸, 349; 1:6:n
 鉍硅酸, 350

鉍酸鈉, 347
 鉍酸鈣, 351
 鉍鹼劑法, 444
 熱化學, 96
 熱化學方程式, 96
 熱散石, 343
 熱解, 125
 熱解劑, 125
 醋酸, 78, 100
 醋酸鉛, 490
 醋酸鉍基質, 452
 醋酸銅, 265
 鉍鎳礦, 436
 鉍銅礦, 258
 鉍錳礦, 430
 質子, 509
 質量作用, 126
 質量作用之定律, 127
 銻, 317
 銻齊, 266, 319
 銻, 403
 銻燈, 403
 銻, 439
 銻化三氧, 433
 褐炭, 359
 褐鐵礦, 482
 磁黃鐵礦, 482
 磁鐵礦, 482
 鏈, 247
 銀, 290
 銀, 304, 352
 銀, 304, 441
 銀, 304
 德銀, 260, 331
 影像, 272
 膠質, 405
 複分解, 5, 62

十六畫

煇灰石, 141, 285
 煇酞, 420
 煇鉍酸銻, 450
 煇酸, 421
 煇酸鉍鈉銻, 421
 煇酸鈣, 285
 煇酸銻, 247
 煇酸釷, 413
 錫, 389
 錫石, 389
 錫病, 391
 錫錳齊, 395
 錫酸, 394
 錳, 472
 錳土, 472
 錳青劑, 474
 錳酸, 476
 錳酸鉀, 475
 錳鋼, 480
 銻, 107, 243
 銻鹽, 106
 螢石, 141
 螢光, 294
 燃燒, 16, 375
 燃燒爐, 463
 凝向點下降, 185
 凝膠質, 408
 鋼, 302
 鎢, 304, 352
 鎢, 488
 濃度, 92
 視和力, 10
 機械油, 372
 獨立成分, 134
 輪油染料, 231
 燈用石油, 372

歐上拉合金, 407

十七畫

還原, 110, 330
還原劑, 389
還原劑, 110
銹, 307
銹銹膏, 345
磷, 413
磷化三氫, 418
錫, 289
銻, 402
脂礬, 264
黏土, 350
燧石, 386
鋼鐵, 487
赫氏之定律, 98

十八畫

錳, 451
錳鈣礦, 452
錳酸鈉, 451
錳酸鉛, 451
錳鋼, 451, 489
錳鐵礦, 452
離子, 191; 陽離子, 191;
陰離子, 191
離子之移動, 193
離子說, 191
鎳, 493
鎳化炭基質, 497
鎳鋼, 489
藍銅礦, 258
藍層, 378
藍寶石, 343

鎳, 247
鎳, 304, 352
鎳, 315
濾紙, 406
瑪利鐵, 316
瑪瑙石, 424

十九畫

瀝青炭, 350
瀝青鈉礦, 293, 451
爆發氣, 268
碳酸錳, 324
鎳, 304
鎳, 304
硫酸, 78

二十畫

蘇打, 231
蘇打水, 365
懸狀體, 407
懸膠液, 407
觸媒, 126, 407; 加速觸
媒, 126; 減速觸媒, 126
鎳, 304, 441
鎳, 402
鎳鈣, 260
煤油, 468

二十一畫

鐵, 482
鐵族, 481
鐵精, 485; α -鐵精, 485;
 β -鐵精, 485; γ 鐵精,
485

鐵精化弊, 389
鐵精, 486
鐵精, 403
鎳, 292
鎳射氣, 296
鎳射氣之變移物, 296
鎳, 441
鎳鐵礦, 441
鎳, 304, 352

二十二畫

鎳物, 336
鎳鐵, 487

二十三畫

顯影, 272
顯隱墨, 496
鎳, 304
液煉爐, 487

二十四畫

鹽, 82; 酸性鹽, 83; 鹽基
性鹽, 83; 中性鹽, 83
鹽基, 79
鹽基度, 179
鹽基性炭酸鎳, 401
鹽基性炭酸銅, 259
鹽基性鎳酸鎳, 401
鹽基性鎳酸鉛, 84
鹽酸, 151
鎳土族, 279
鎳族, 221

英 漢 譯 名 對 照 表

A

- Absolute alcohol**, 無水酒精.
 — temperature, 絕對溫度.
Accumulator, 蓄電池.
Acetic acid, 醋酸.
Acetone, 丙酮.
Acetylene, 乙炔, 電石氣.
Acidity, 酸度.
Acids, 酸.
 —, mineral, 礦酸.
 —, organic, 有機酸.
 —, strong, 強酸.
 —, weak, 弱酸.
Actinium, 錒.
Active deposit, 析出物.
Adsorbent, 吸着媒.
Adsorption, 吸着.
Air, 空氣.
Alcohol, 酒精.
Alkali family, 鹼族.
Alkaline-earth family, 鹼土族.
Allotropic form, 同素異性體.
 — modifications, 同素異性體.
 — state, 同素異性體.
Alloy, 齊, 合金.
Alum, 明礬.
 —, chrome, 鉻明礬.
 —, manganic potassium, 錳鉀明礬.
 —, Roman, 羅馬明礬.
Alumina, 三氧化二鋁.
Aluminium, 鋁.
 — chloride, 氯化鋁.
Aluminium fluoride, 氟化鋁.
 — oxide, 三氧化二鋁.
 — sulphate, 硫酸鋁.
 — sulphide, 三硫化二鋁.
Alumino-disilicic acid, 1:2:n 鋁硅酸.
Alumino-hexasilicic acid, 1:6:n 鋁硅酸.
Alumino-monosilicic acid, 1:1:n 鋁硅酸.
Alumino-pentasilicic acid, 1:5:n 鋁硅酸.
Alumino-tetrasilicic acid, 1:4:n 鋁硅酸.
Alumino-thermic process, 鋁鹼劑法.
Alumino-trisilicic acid, 1:3:n 鋁硅酸.
Aluminosilicates, 鋁硅酸.
Alumstone, 明礬石.
Amalgam, 銻膏.
Amalgamation process, 濕銻法.
Ammonia, 氨精.
Ammoniacal liquor, 氨精液.
Ammonia-soda process of Solvay, 索爾未法.
Ammonio-argentic ion, 二硫銀離子.
Ammonium, 銨.
 — bicarbonate, 碳酸銨.
 — carbonate, 碳酸銨.
 — chloride, 氯化銨.
 — chromate, 鉻酸銨.
 — dichromate, 一銨二鉻酸銨.
 — hydroxide, 氫氧化銨.
 — hydrosulphide, 氫硫化銨.

- Ammonium metavanadate, 二縮原銻酸銻。
 — molybdate, 四縮七鉬酸銻。
 — nitrate, 硝酸銻。
 — nitrite, 亞硝酸銻。
 — phosphate, 磷酸銻。
 — phosphomolybdate, 磷鉬酸銻。
 — polysulphides, 多硫化銻。
 — salts, 銻鹽。
 — sodium hydrogen phosphate, 磷酸氫鈉銻。
 — sulphate, 硫酸銻。
 — sulphide, 硫化銻。
 — thiocyanate, 一硫脲銻。
 Analysis, 分析法。
 —, qualitative, 定性分析。
 —, quantitative, 定量分析。
 Anglesite, 硫酸鉛礦。
 Anhydride, 酐。
 Anhydrite, 硬石膏。
 Aniline-dye, 鹼油染料。
 Anion, 陰離子。
 Anode, 陽極。
 Anorthite, 鈣長石。
 Anthracite, 無煙炭。
 Antimony, 銻。
 — blende, 赤銻礦。
 —, explosive, 炸銻。
 — nitrate, 硝酸銻。
 — oxychloride, 氧氯化銻。
 — pentachloride, 五氯化銻。
 — pentoxide, 五氧化二銻。
 — tetroxide, 四氧化二銻。
 — trichloride, 三氯化銻。
 — trioxide, 三氧化二銻。
 Apatite, 磷灰石。
 Aqua ammonia, 濃糖水。
 — regia, 王水。
 Argentite, 碲銀礦。
 Argon, 氬。
 Arsenic, 砷。
 —, α -, α -砷。
 —, β -, β -砷。
 —, γ -, γ -砷。
 — pentoxide, 五氧化二砷。
 — sulphate, 硫酸砷。
 — trichloride, 三氯化砷。
 — trioxide, 三氧化二砷。
 —, white, 白砷。
 Arsenolite, 砷石。
 Arsenopyrite, 砷砷鐵礦, 毒砷。
 Arsine, 砷化三氫。
 Asbestos, 石棉。
 — wool, 石棉。
 Asphaltum, 土瀝青。
 Atmosphere, 大氣。
 Atmospheric pressure, 氣壓。
 Atom, 原子。
 Atomic heat, 原子熱。
 — number, 原子序數。
 — theory, 原子說。
 — volume, 原子容積。
 Auric chloride, 三氯化金。
 — compounds, 金化合物。
 — hydroxide, 三氫氧化金。
 — oxide, 三氧化二金。
 Auro-auric oxide, 一氧化金。
 Aurous chloride, 一氯化金。
 — compounds, 亞金化合物。
 — oxide, 氧化二金。
 Austrian cinnabar, 漢辰砂。
 Azote, 窒素。
 Azurite, 藍銅礦。
- B**
- Baking-powder, 焙粉。
 Barite, 重晶石。
 Barium, 鋇。

Barium chloride, 氯化鋇。
 —— chromate, 鉻酸鋇。
 —— hydroxide, 氫氧化鋇。
 —— nitrate, 硝酸鋇。
 —— oxide, 一氧化鋇。
 —— peroxide, 二氧化鋇。
 —— sulphate, 硫酸鋇。
 Bases, 鹽基。
 Basicity, 鹽基度。
 Bauxite, 水礬土礦。
 Bell metal, 鐘錫。
 Benzene, 烷。
 Benzine, 本品。
 Beryl, 綠柱玉。
 Beryllium, 鈹。
 Bessemer's process, 柏塞麥法。
 Bismite, 氧銻礦。
 Bismuth, 銻。
 —— carbonate, 碳酸銻。
 —— glance, 輝銻礦。
 ——, native, 自然銻。
 —— nitrate, 硝酸銻。
 —— ochre, 氧銻礦。
 —— oxychloride, 氧氯化銻。
 —— pentoxide, 五氧化二銻。
 —— sulphate, 硫酸銻。
 —— tetroxide, 四氧化二銻。
 —— trioxide, 三氧化二銻。
 —— trisulphide, 三硫化二銻。
 Bivalent, 二價。
 Blast furnace, 鼓風爐。
 Bleaching powder, 漂白粉。
 Blue vitriol, 膽礬。
 —— zone, 藍層。
 Bog iron ore, 沼鐵礦。
 Boiler scale, 湯垢。
 Boiling, 煮沸。
 Boracite, 方硼酸礦。
 Borax, 硼砂。

Borax bead test, 硼砂球試法。
 Boric acid, 硼酸。
 Boron, 硼。
 —— family, 硼族。
 —— nitride, 氮化硼。
 —— sulphide, 三硫化二硼。
 —— trioxide, 三氧化二硼。
 Bottom zone, 底層。
 Brass, 黃銅。
 Bromic acid, 溴酸。
 Bromine, 溴。
 —— water, 溴水。
 Bronze, 青銅。
 Brownian movement, 勃朗氏運動。
 Bunsen's burner, 本生燈。
 Burners, 燃燒爐。

C

Cadmium, 鎘。
 —— chloride, 二氯化鎘。
 —— hydroxide, 二氫氧化鎘。
 —— oxide, 一氧化鎘。
 —— peroxide, 二氧化鎘。
 —— sulphide, 硫化鎘。
 Cadmous chloride, 一氯化鎘。
 —— hydroxide, 一氫氧化鎘。
 —— oxide, 一氧化二鎘。
 Caesium, 鐳。
 Calamine, 異極礦。
 Calcite, 方解石。
 Calcium, 鈣。
 —— aluminate, 鋁酸鈣。
 —— boride, 二硼化三鈣。
 —— carbide, 二碳化鈣。
 —— carbonate, 碳酸鈣。
 —— chloride, 氯化鈣。
 —— chromate, 鉻酸鈣。
 —— cyanamide, 腈基化鈣。
 —— fluoride, 氟化鈣。

Calcium hydride, 鈣化二氫。

— hydroxide, 氫氧化鈣。

— oxide, 氧化鈣。

— phosphate, 磷酸鈣。

— silicate, 矽酸鈣。

— sulphate, 硫酸鈣。

— sulphide, 硫化鈣。

Calomel, 甘汞。

Camera, 照相機。

Carats, 開。

Carbides, 碳化物。

Carbon, 碳。

—, amorphous, 無定形碳。

— boride, 六硼化碳。

— dioxide, 二氧化碳。

— disulphide, 二硫化碳。

— family, 碳族。

—, fixed, 固定碳。

— monoxide, 一氧化碳。

— tetrachloride, 四氯化碳。

Carborundum, 金剛砂。

Carnallite, 砂金石。

Carnotite, 鈾礦。

Cassell's yellow, 鉛黃。

Cassiterite, 錫石。

Casting, 鑄物。

Catalysers, 觸媒。

—, negative, 減速觸媒。

—, positive, 加速觸媒。

Catalysis, 接觸作用。

Catalytic agent, 觸媒。

Cataphoresis, 電泳動。

Cation, 陽離子。

Cathode, 陰極。

Caustic potash, 苛性鉀。

— soda, 苛性鈉。

Celestite, 天青石。

Cell, 電池。

—, Bunsen's, 本生電池。

Cell, concentration, 濃淡電池。

—, Daniell's, 丹氏電池。

—, Voltaic, 弗打電池。

Cement, 水泥。

Cementation process, 滲碳法。

Cerargyrite, 角銀礦。

Cerium, 鈰。

Cerussite, 白鉛礦。

Chalcedony, 玉髓。

Chalcoite, 輝銅礦。

Chalcopyrite, 黃銅礦。

Chalk, 白堊。

Chamber process, 鉛室法。

Characteristic X-rays, 示性 X 線。

Charcoal, bone, 骨炭。

—, wood, 木炭。

Chemical affinity, 親和力。

— change, 化學變化。

— combination, 化合。

— compounds, 化合物。

— decomposition, 分解。

— equilibrium, 化學平衡。

— equivalent, 化學當量。

— property, 化學性質。

Chemistry, 化學。

Chili saltpetre, 智利硝石。

Chlorauric acid, 金氯氫酸。

Chloric acid, 氯酸。

Chlorides, 氯化物。

Chlorination process, 氯化法。

Chlorine, 氯。

— water, 氯水。

Chlorous acid, 亞氯酸。

Chromates, 鉻酸鹽。

Chrome ochre, 氧化鉻礦。

— red, 鉻紅。

— yellow, 鉻黃。

Chromic anhydride, 鉻酐。

— compounds, 鉻化合物。

Chromic hydroxide, 三氫氧化鉻。
 — oxide, 三氧化二鉻。
 — oxychloride, 二氧二氯化鉻。
 — sulphate, 硫酸鉻。
Chromite, 鉻鐵礦。
Chromium, 鉻。
 — family, 鉻族。
 — trioxide, 三氧化鉻。
Chromium-vanadium steel, 鉻錒鋼。
Chromous salts, 亞鉻鹽。
Chromyl chloride, 氯化鉻基質。
 — fluoride, 氟化鉻基質。
Cinnabar, 辰砂。
Clay, 黏土。
Coal, 石炭。
 —, bituminous, 瀝青炭。
 —, cannel, 硬黑炭。
 — gas, 煤氣。
 — pit, 煤井。
 — tar, 煤焦油。
Cobalt, 鈷。
 — carbonate, 碳酸鈷。
 — nitrate, 硝酸鈷。
Cobaltic oxide, 三氧化二鈷。
Cobalto-cobaltic oxide, 四氧化三鈷。
Cobaltous chloride, 二氯化鈷。
 — hydroxide, 二氫氧化鈷。
 — oxide, 一氧化鈷。
 — salts, 亞鈷鹽。
Coke, 焦炭。
Colloid, 膠質。
Combustible substances, 可燃體。
Combustion, 燃燒。
 —, supporter of, 助燃體。
Common salt, 食鹽。
Concentration, 濃度。
Condy's fluid, 康達氏液。
Contact process, 接觸法。
Contra or additional valency, 附加
 原子價。

Cooling mixture, 寒劑。
Copper, 銅。
 — basic carbonate, 鹽基性碳酸銅。
 — family, 銅族。
 — hydrogen arsenite, 亞砷酸銅
 銅。
 — matte, 銅墨金。
 —, native, 自然銅礦。
 — nitrate, 硝酸銅。
 — sulphate, 硫酸銅。
 — sulphide, 一硫化銅。
Corrosive sublimate, 昇汞。
Corundum, 剛玉。
Coulomb, 庫。
Cristobalite, 八面晶。
Crocoisite, 紅鉛礦。
Crooksite, 脆硝酸礦。
Crucible process, 坩堝法。
Cryolite, 冰晶石。
Crystalloid, 晶質。
Cupellation, 灰吹法。
Cupric acetate, 醋酸銅。
 — chloride, 二氯化銅。
 — compounds, 銅化合物。
 — cyanide, 二碇化銅。
 — hydroxide, 二氫氧化銅。
 — oxide, 一氧化銅。
Cuprite, 赤銅礦。
Cuprous bromide, 一溴化銅。
 — chloride, 一氯化銅。
 — compounds, 亞銅化合物。
 — cyanide, 一碇化銅。
 — iodide, 一碘化銅。
 — oxide, 氧化二銅。
 — sulphate, 硫酸亞銅。
 — sulphide, 硫化二銅。
Cyanide process, 碇化法。
Cyanogen, 碇。
Cymogene, 最輕油。

D

- Deacon process, 第見法。
 Decomposition voltage, 電解壓。
 Degree of freedom, 自由度。
 Dehydrating agent, 脫水劑。
 Depolarization, 消極作用。
 Depression of freezing point, 凝固點下降。
 Developed, 顯影。
 Dialysis, 隔膜分析法。
 Diamagnetic bodies, 交互磁性體。
 Diamond, 金剛石。
 Diaspore, 熱散石。
 Dichromic acid, 一縮二鉻酸。
 Dilution, 稀釋度。
 Disintegration theory, 原子分解說。
 Dispersed substance, 散布質。
 Dispersion system, 散布系。
 Displacement of air, 排空氣法
 —— water, 排水法。
 Dissociation, 解離。
 ——, degree of, 解離度。
 Distillation, 蒸餾。
 ——, fractional, 分餾法。
 Double decomposition, 複分解。
 Dysprosium, 鐳。

E

- Efflorescence, 風化。
 Electric process, 電法。
 Electrochemical equivalent, 電化當量。
 —— series, 電化次序。
 Electrode, negative, 陰電極。
 ——, positive, 陽電極。
 Electrodes, 電極。
 Electrolysis, 電解。
 Electrolyte, 電解質。

- Electrolytic dissociation, 電離。
 ——, degree of, 電離度。
 —— method, 電解法。
 —— process, 電解法。
 —— solution pressure, 電離溶解。
 Electro-magnetic separator, 電磁分離機。
 Electron, 電子。
 ——, planetary, 遊電子。
 ——, nucleus, 核電子。
 Electroplating, 電鍍。
 Electrotyping, 電鐫。
 Elements, 元素。
 ——, radio-active, 放射性元素。
 ——, transitional, 過渡元素。
 Elevation of boiling point, 沸點上昇。
 Emanation, 鐳射氣。
 Emerald, 翡翠。
 Emery, 紫玉。
 Emulsion, 乳狀體。
 Emulsoid, 乳膠液。
 Energy, 能。
 Epsom salt, 瀉利鹽。
 Equation, 方程式。
 ——, chemical, 化學方程式。
 ——, thermochemical, 熱化學方程式。

- Equilibrium constant, 平衡常數。
 Erbium, 銻。
 Ethylene, 乙烯。
 Europium, 鏷。
 Extincture, 消火劑。

F

- Faraday, 法。
 Felspar, 長石。
 Ferric carbonate, basic, 二氧碳酸銹。
 氫鐵。

Ferric chloride, 三氯化鐵。
 — ferrocyanide, 亞鐵氰化鐵。
 — hydroxide, 三氫氧化鐵。
 — oxide, 三氧化二鐵。
 — sulphate, 硫酸鐵。
 Ferrite, 鐵精。
 —, α -, α -鐵精。
 —, β -, β -鐵精。
 —, γ -, γ -鐵精。
 Ferrosuferric oxide, 四氧化三鐵。
 Ferro-titanium, 鐵鈦。
 Ferrous carbonate, acid, 碳酸二氣亞鐵。
 — —, basic, 一氣氧碳酸氣亞鐵。
 — chloride, 二氯化鐵。
 — hydroxide, 二氫氧化鐵。
 — oxalate, 草酸亞鐵。
 — oxide, 一氧化鐵。
 — sulphate, 硫酸亞鐵。
 — sulphide, 一硫化鐵。
 Filter paper, 濾紙。
 Filtration, 過濾。
 Fire damp, 爆發氣。
 — extinguishers, 滅火劑。
 Fixing, 定影。
 Flame, 火焰。
 —, luminosity of, 火焰之光亮。
 —, oxidizing, 氧化焰。
 —, reducing, 還原焰。
 Flash-point, 引火點。
 Flint, 燧石。
 Fluorescence, 螢光。
 Fluorine, 氟。
 Fluorspar, 螢石。
 Formic acid, 蟻酸。
 Formula, 式。
 —, constitutional, 構造式。
 Fractional crystallization, 分晶法。
 — precipitation, 部分沈澱法

Fraunhofer lines, 夫牢因和斐線。
 Fusible alloys, 熔金。

G

Gadolinium, 釷。
 Galena, 方鉛礦。
 Galenite, 方鉛礦。
 Gallium, 銻。
 Galvanized iron, 鋅被鐵。
 Gasoline, 氣油。
 Gay Lussac's tower, 給呂薩克氏塔。
 Gel, 凝膠質。
 Germanium, 鍮。
 German silver, 德銀。
 Gibbsite, 水礬土。
 Glass, 玻璃。
 —, Bohemian, 波希米亞玻璃。
 —, crown, 冕玻璃。
 —, flint, 火石玻璃。
 —, lead, 鉛玻璃。
 —, normal, 標準玻璃。
 —, potash, 鉀玻璃。
 —, soda, 蘇打玻璃。
 —, window, 窗玻璃。
 Glover's tower, 葛羅浮氏塔。
 Gold, 金。
 Gram equivalent, 克當量。
 Granite, 花崗岩。
 Graphite, 石墨。
 Grey antimony, 輝銻礦。
 — tin, 灰色錫。
 Gun metal, 砲銅。
 — powder, 火藥。
 Gypsum, 石膏。

H

Haber's process, 哈爾氏法。
 Haematite, 赤鐵礦。
 Halogen family, 造鹽族。

Hargreave's method, 哈格里甫氏法。

Heat of formation, 生成熱。

—— ionization, 電離熱。

—— solution, 溶解熱。

Heavy spar, 重晶石。

Helium, 氦。

Heterogeneous system, 多相系。

Heusler's alloy, 歐士拉合金。

Hexavalent, 六價。

Holmium, 鈦。

Homogeneous, 均一體。

—— system, 單相系。

Horn silver, 角銀礦。

Hydrates, 水化物。

Hydriodic acid, 碘氫酸。

Hydrobromic acid, 溴氫酸。

Hydrocarbons, 碳氫化合物。

Hydrochloric acid, 鹽酸。

Hydrochloroplatinic acid, 鉑鉑氯酸。

Hydrochloroplatinous acid, 亞鉑鉑氯酸。

Hydrofluoric acid, 氟氫酸。

Hydrofluosilicic acid, 硅鉑氯酸。

Hydrogen, 氫。

—— boride, 硼化氫。

—— bromide, 溴化氫。

—— chloride, 氯化氫。

—— cyanide, 鉍化氫。

—— fluoride, 鉑化氫。

—— iodide, 碘化氫。

—— peroxide, 二氧化二氫。

—— sulphide, 硫化二氫。

Hydrolysis, 加水分解。

Hydrosol, 水液膠質。

Hydrous aluminate, 含水鉑酸鹽。

Hypo, 海泡。

Hypobromous acid, 次溴酸。

Hypochlorous acid, 次氯酸。

Hypoiodous acid, 次碘酸。

Hypothesis, 假說。

I

Incombustible substance, 不燃體。

Independent component, 獨立成分。

Indium, 錫。

Induced activity, 感應放射能。

Inner zone, 裏層。

Iodic acid, 碘酸。

Iodine, 碘。

—— heptoxide, 七氧化二碘。

—— pentoxide, 五氧化二碘。

Ion, 離子。

Ionic equilibrium, 電離之平衡。

Ionization constant, 電離常數。

—— theory, 電離說。

Iridium, 鉑。

Iron, 鐵。

—— cast, 鑄鐵。

—— disulphide, 二硫化鐵。

—— family, 鐵族。

—— rust, 鐵銹。

——, wrought, 鍛鐵。

Isobare, 同量異質體。

Isomer, 異性體。

Isotope, 同位元素。

J

Joule-Thomson effect, 朱爾湯姆生效果。

K

Kainite, 鉑富利鹽礦。

Kaoline, 陶土。

Kaolinite, 陶土。

Kerosene, 燈用石油。

Kieserite, 鎊石。

Kindling temperature, 着火溫度。
Krypton, 氩。

L

Lampblack, 煙灰。
Lanthanum, 鎔。
Laughing gas, 笑氣。
Law, 定律。
——, Dalton's of partial pressure, 道爾頓之分壓定律。
——, Faraday's, 法刺對定律。
——, general gas, 普通之氣體律。
——, Hardy's, 哈對氏定律。
——, Hess', 赫氏之定律。
—— of Boyle, 波義耳定律。
—— — Charles, 查理氏定律。
—— — conservation of energy, 能
 常住定律。
—— — — — — matter, 物質不滅
 定律。
—— — definite proportion, 定比
 定律。
—— — gaseous reaction, 氣體反應
 定律。
—— — isomorphism, 同式結晶定
 律。
—— — mass action, 質量作用定律。
—— — multiple proportion, 倍比
 定律。
—— — octaves, 八度律。
—— — transformation of energy,
 能之變移定律。
——, Ostwald's dilution, 奧司德華達
 之稀釋律。
——, Raoult's, 勞特定律。
Lead, 鉛。
—— acetate, 醋酸鉛。
—— —, basic, 鹽基性醋酸鉛。
—— carbonate, 碳酸鉛。

Lead carbonate, basic, 鹽基性碳酸鉛。
—— chloride, 氯化鉛。
—— chromate, 鉻酸鉛。
—— —, basic, 鹽基性鉻酸鉛。
—— hydroxide, 氫氧化鉛。
—— monoxide, 一氧化鉛。
—— nitrate, 硝酸鉛。
—— oxychloride, 一氧二氯化二鉛
—— peroxide, 二氧化鉛。
—— sesquioxide, 三氧化二鉛。
—— suboxide, 氧化二鉛。
—— sulphate, 硫酸鉛。
—— tetroxide, 四氧化三鉛。
—— tree, 鉛樹。
—— tungstate, 鎢酸鉛。
——, white, 鉛白。

Le Blanc process, 路布蘭法。

Lepidolite, 紅雲母石。

Leucite, 白榴石。

Light image, 影像。

Lignite, 褐炭。

Ligroin, 輕散油。

Lime light, 石灰光。

—— water, 石灰水。

Limestone, 石灰石。

Limonite, 褐鐵礦。

Litharge, 密陀僧。

Lithia, 氧化鋰。

Lithium, 鋰。

—— chloride, 氯化鋰。

Luminous, 發光。

—— mantle, 光層。

Latexium, 錳。

M

Magnalium, 鎂鋁齊。

Magnesite, 菱錳礦。

Magnesium, 鎂。

—— boride, 二硼化三鎂。

Magnesium carbonate, 碳酸鎂。
 — chloride, 氯化鎂。
 — hydroxide, 氫氧化鎂。
 — nitride, 二氮化三鎂。
 — oxide, 氧化鎂。
 — silicate, 矽酸鎂。
 — sulphate, 硫酸鎂。
Magnetite, 磁鐵礦。
Malachite, 孔雀石。
Manganese, 錳。
 — bronze, 錳青銅。
 — dioxide, 二氧化錳。
 — heptoxide, 七氧化二錳。
 — sesquioxide, 三氧化二錳。
 — steel, 錳鋼。
 — tetrachloride, 四氯化錳。
 — trichloride, 三氯化錳。
 — trioxide, 三氧化錳。
Manganic acid, 錳酸。
 — hydroxide, 三氫氧化錳。
 — sulphate, 硫酸錳。
Manganite, 水錳礦。
Mangano-manganic oxide, 四氧化三錳。
Manganous chloride, 二氯化錳。
 — hydroxide, 二氫氧化錳。
 — oxide, 一氧化錳。
Marble, 大理石。
Marsh's test, 馬氏試砷法。
Mash gas, 沼氣。
Mass action, 質量作用。
Matches, 火柴。
 —, common friction, 普通摩擦火柴。
 —, safety, 安全火柴。
 —, — friction, 安全摩擦火柴。
Matter, 物質。
Mechanical mixture, 混合物。
Mendelejeff's table, 門得雷葉夫氏表。

Mercuric chloride, 二氯化錒。
 — —, ammono-basic, 硝酸錒基性氯化錒。
 — cyanide, 二腈化錒。
 — fulminate, 爆酸錒。
 — nitrate, 硝酸錒。
 — oxide, 一氧化錒。
 — sulphate, 硫酸錒。
 — sulphide, 一硫化錒。
Mercurous chloride, 一氯化錒。
 — nitrate, 硝酸亞錒。
 — oxide, 氧化二錒。
 — sulphate, 硫酸亞錒。
 — sulphide, 硫化二錒。
Mercury, 錒。
Metabismuthic acid, 二縮原鉍酸。
Metaboric acid, 一縮原硼酸。
Meta-disilicic acid, 三縮二原矽酸。
Metals, 金屬。
Metantimonic acid, 二縮原錒酸。
Metaphosphoric acid, 二縮原磷酸。
Metarsenic acid, 二縮原砷酸。
Metasilicic acid, 一縮原矽酸。
Metastannic acid, 一縮原錒酸。
Methane, 甲烷。
Mica, 雲母。
Microcosmic salt, 小天地鹽。
Migration of ions, 離子之移動。
Millerite, 針形錒礦。
Minium, 鉛丹。
Molecular depression, 分子下降。
 — elevation, 分子上昇。
 — heat, 分子熱。
 — weight, 分子量。
 — —, gram, 克分子量。
Molecule, 分子。
Molybdenum, 鉬。
 — steel, 鉬鋼。
Molybdic acid, 鉬酸。

Molybdic trioxide, 三氧化鉬.
 Monazite sand, 黃砂石.
 Mordant, 媒染劑.
 Mortar, 三合土.
 Mosaic gold, 彩色金.
 Mother liquor, 母液.

N

Naphtha, 石腦油.
 Nascent state, 發生機.
 Native calcium borate, 鈣硼鹽.
 — element, 自然元素.
 Natural sciences, 自然科學.
 Natrolite, 鈉沸石.
 Negative, 反影.
 Neodymium, 鐳.
 Neon, 氖.
 Nernst's lamp, 奈氏燈.
 Neutralization, 中和.
 —, heat of, 中和熱.
 New earth, 新土族.
 Newton's metal, 牛頓合金.
 Niccolite, 紅神鐵礦.
 Nickel, 鎳.
 — carbonyl, 鎳化炭基質.
 — steel, 鎳鋼.
 Nickelic oxide, 三氧化二鎳.
 Nickelous hydroxide, 二氫氧化鎳.
 — oxide, 一氧化鎳.
 Niobite, 鉍鐵礦.
 Niobium, 鉍.
 Niton, 氡.
 Nitre, 硝石.
 Nitric acid, 硝酸.
 — —, fuming, 發煙硝酸.
 — — method, 硝酸法.
 — anhydride, 硝酸酐.
 — oxide, 二氧化二氮, 一氧化氮.
 Nitrides, 氮化合物.

Nitrogen, 氮.
 — family, 氮族.
 — pentoxide, 五氧化二氮.
 — peroxide, 四氧化二氮, 二氧化氮.
 — trioxide, 三氧化二氮.
 Nitro-lime, 含氮石灰.
 Nitrous acid, 亞硝酸.
 — anhydride, 亞硝酸酐.
 — oxide, 一氧化二氮.
 Non-luminous mantle, 弱光層.
 Nonmetals, 非金屬.
 Normal valency, 平常原子價.
 Nucleus, 原子核.

O

Octavalent, 八價.
 Oil of vitriol, 礬油.
 — shales, 含油泥板岩.
 Opal, 蛋白石.
 Orpiment, 雄黃.
 Orthoantimonic acid, 一縮原錳酸.
 Orthoarsenic acid, 砷酸.
 Orthoclase, 正長石.
 Ortho-disilicic acid, 一縮二原硅酸.
 Orthophosphoric acid, 磷酸, 一縮原
 磷酸.
 Orthosilicic acid, 原硅酸.
 Osmiridium, 銻.
 Osmium, 銻.
 — tetroxide, 四氧化銻.
 Osmotic pressure, 滲透壓.
 Oxidation, 氧化, 氧化作用.
 Oxides, 氧化物.
 —, acidic, 酸性氧化物.
 —, basic, 鹼基性氧化物.
 Oxy-acetylene blowpipes, 氧炔吹管.
 — flame, 氧炔焰.
 Oxygen, 氧.
 — family, 氧族.

Oxyhydrogen blowpipe, 氫氧吹管。
 Ozokerite, 地蠟。
 Ozone, 臭氣。

P

Palladium, 鈀。
 Paraffin, 石蠟。
 — oil, 石蠟油。
 Paramagnetic bodies, 平行磁性體。
 Para-periodic acid, 一鉛原過硫酸。
 Paris green, 巴黎綠。
 Parke's process, 派克法。
 Passive, 受動。
 Pearl white, 珠白粉。
 Peat, 泥炭。
 Pechiney-Weldon process, 柏衛二氏法。
 Pentavalent, 五價。
 Perchloric acid, 過氯酸。
 Period, 週期。
 —, large, 長週期。
 — of half decay, 半變期。
 —, small, 短週期。
 Periodic system, 週期律。
 — —, objections to, 週期表之缺點。
 — — of elements, 元素之週期律。
 — —, table of, 週期表。
 Permanent hardness, 永久硬性。
 Petrol, 石油。
 Petroleum, 石油。
 — ether, 石油醚。
 Phase, 相。
 — rule, 相律。
 Phosphates, 磷酸鹽。
 — of sodium, 鈉之磷酸鹽。
 Phosphine, 磷化三氫。
 Phosphoric anhydride, 磷酸。
 Phosphorous acid, 亞磷酸。

Phosphorous oxide, 三氧化二磷。
 Phosphorus, 磷。
 — pentoxide, 五氧化二磷。
 —, red, 紅磷。
 — sesquisulphide, 三硫化四磷。
 — tetroxide, 四氧化二磷。
 — tribromide, 三溴化磷。
 — trichloride, 三氯化磷。
 — trifluoride, 三氟化磷。
 — triiodide, 三碘化磷。
 — trioxide, 三氧化二磷。
 —, yellow, 黃磷。
 Photogene, 相托金。
 Photography, 攝影術。
 Physical change, 物理變化。
 — property, 物理性質。
 Pink salt, 粉紅鹽。
 Pitchblende, 瀝青鉍礦。
 Plaster of Paris, 巴黎石膏。
 Platinic hydroxide, 四氫氧化鉑。
 Platiniferous sands, 鉑砂。
 Platinized asbestos, 白金石棉。
 Platinous hydroxide, 二氫氧化鉑。
 Platinum, 鉑。
 — amines, 鉑亞明。
 — carbide, 碳化鉑。
 — dichloride, 二氯化鉑。
 — metals, 鉑族金屬。
 — nitrate, 硝酸鉑。
 — tetrachloride, 四氯化鉑。
 Polarization, 極化作用。
 — current, 極化電流。
 Polysulphides, 多硫化物。
 Potash felspar, 鉀長石。
 Potassium, 鉀。
 — argenticyanide, 銀鉀化鉀。
 — aurate, 金酸鉀。
 — bicarbonate, 碳酸鉀。
 — bromide, 溴化鉀。

Potassium carbonate, 碳酸鉀。
 — chlorate, 氯酸鉀。
 — chloride, 氯化鉀。
 — chloroplatinate, 鉑氯化鉀。
 — chloroplatinite, 亞鉑氯化鉀。
 — chromate, 鉻酸鉀。
 — cyanate, 腈酸鉀。
 — cyanide, 腈化鉀。
 — dichromate, 一縮二鉻酸鉀。
 — ferricyanide, 鐵腈化鉀, 赤血鹽。
 — ferrocyanide, 亞鐵腈化鉀, 黃血鹽。
 — fluoride, 氟化鉀。
 — fluosilicate, 硅氟化鉀。
 — hydrogen sulphate, 硫酸鉀。
 — hydroxide, 氫氧化鉀。
 — hypochlorite, 次氯酸鉀。
 — hypophosphite, 次磷酸二氫鉀。
 — iodide, 碘化鉀。
 — manganate, 錳酸鉀。
 — metabisulphate, 二縮原硫酸鉀。
 — nitrate, 硝酸鉀。
 — nitrite, 亞硝酸鉀。
 — oxide, 氧化二鉀。
 — perchlorate, 過氯酸鉀。
 — permanganate, 高錳酸鉀。
 — peroxide, 二氧化二鉀。
 — pyrogallate, 焦性沒食子酸鉀。
 — pyrosulphate, 一縮二硫酸鉀。
 — silicate, 硅酸鉀。
 — stannite, 亞錫酸鉀。
 — sulphate, 硫酸鉀。
 — —, acid, 酸性硫酸鉀。
 — tetrachromate, 三縮四鉻酸鉀。
 — thiocyanate, 一硫腈酸鉀。
 — trichromate, 二縮三鉻酸鉀。
 — zincate, 鋅酸鉀。
 Powder of Algaroth, 亞爾加洛氏粉。

Praseodymium, 鐳。
 Proton, 質子。
 Prussian blue, 普魯士藍。
 Puddling furnace, 撥煉爐。
 Pyrargyrite, 碲銻銀礦。
 Pyrite, 硫鐵礦。
 Pyroantimonic acid, 三縮二原砷酸。
 Pyroarsenic acid, 三縮二原砷酸。
 Pyrolusite, 軟錳礦。
 Pyrophosphoric acid, 三縮二原磷酸。
 Pyrrhotite, 磁黃鐵礦。

Q

Quartz, 石英。
 Quick-lime, 生石灰。

R

Radical, 根。
 —, hydroxyl, 氫氧根。
 —, negative, 陰根。
 —, positive, 陽根。
 Radio-active transformation, 放射變移。
 Radium, 鐳。
 — bromide, 溴化鐳。
 — chloride, 氯化鐳。
 — nitrate, 硝酸鐳。
 Radon (舊作 Niton), 氣。
 Rare alkaline earth metals, 稀有鹼土金屬。
 — earth, 稀有土族。
 Reaction, direct, 正反應。
 —, endothermic, 吸熱反應。
 —, exothermic, 發熱反應。
 —, irreversible, 不可逆反應。
 —, reverse, 逆反應。
 —, reversible, 可逆反應。
 — velocity, 化學反應之速度。

Realgar, 雌黃, 鵝冠石。
 Red antimony, 赤錫礦。
 — lead, 鉛丹。
 Reducing agent, 還原劑。
 Reduction, 還原。
 Refining, 精煉。
 Rhigolene, 立哥林。
 Rhodium, 銻。
 Rhodochrosite, 紅錳礦。
 Rock crystal, 水晶。
 — salt, 岩鹽。
 Rubidium, 鉀。
 Ruby, 紅寶石。
 Ruthenium, 鈳。
 Rutile, 金紅石。

S

Safety lamp, 安全燈。
 Sal ammoniac, 鹼砂。
 Sal-soda, 蘇打。
 Saltpetre, 硝石。
 Salts, 鹽。
 —, acid, 酸性鹽。
 —, basic, 鹼基性鹽。
 —, normal, 中性鹽。
 Samarium, 銻。
 Sapphire, 藍寶石。
 Scandium, 鈾。
 Scheele's green, 社勒綠。
 Scheelite, 錳鈣礦。
 Schweinfurth green, 社溫福爾斯綠。
 Selenates, 硒酸鹽。
 Selenic acid, 硒酸。
 Selenium, 硒。
 —, α -, α - 硒。
 —, β -, β - 硒。
 Semipermeable membrane, 半透膜。
 Series, 級。
 —, even, 雙級。

Series, odd, 單級。
 Serpentine, 蛇紋石。
 Siderite, 菱鐵礦。
 Siemens and Martin's open hearth process, 西門子馬丁法。
 Silica, 二氧化矽。
 Silicic acids, 硅酸。
 Silicon, 矽。
 — borides, 硼化矽。
 — dioxide, 二氧化矽。
 — tetrachloride, 四氯化矽。
 — tetrafluoride, 四氟化矽。
 Silver, 銀。
 — bromide, 溴化銀。
 — chloride, 氯化銀。
 — chromate, 鉻酸銀。
 — cyanide, 腈化銀。
 — fluoride, 氟化銀。
 — halides, 造鹽元素化銀。
 — hydroxide, 氫氧化銀。
 — iodide, 碘化銀。
 —, native, 自然銀。
 — nitrate, 硝酸銀。
 — oxide, 氧化二銀。
 Slag, 熔滓。
 Slaked lime, 熟石灰。
 Smaltite, 砷鈷礦。
 Smithsonite, 菱鋅礦。
 Soda, 蘇打。
 — water, 蘇打水。
 Sodium, 鈉。
 — aluminate, 鋁酸鈉。
 — borate, 硼酸鈉。
 — bromide, 溴化鈉。
 — carbonate, 碳酸鈉。
 — —, acid, 炭酸鈉。
 — chlorate, 氯酸鈉。
 — chloride, 氯化鈉。
 — chromate, 鉻酸鈉。
 — dichromate, 一鉻二鉻酸鈉。

- Sodium disilicate, 三縮二原硅酸鈉.
 ---- diuranate, 一縮二鎢酸鈉.
 ---- hydroxide, 氫氧化鈉.
 ---- hyposulphate, 次硫酸鈉.
 ---- iodide, 碘化鈉.
 ---- nitrate, 硝酸鈉.
 ---- nitrite, 亞硝酸鈉.
 ---- oxide, 氧化二鈉.
 ---- peroxide, 二氧化二鈉.
 ---- pyrosulphate, 一縮二硫酸鈉.
 ---- sulphate, 硫酸鈉.
 ---- thiosulphate, 一硫硫酸鈉.
 ---- tungstate, 鎢酸鈉.
 ---- vanadate, 鉬酸鈉.
- Soft soaps, 軟石鹼.
- Sol, 液膠質.
- Solubility, 溶解度.
 ---- product, 溶度積.
- Solute, 溶質.
- Solution, 溶液.
 ----, normal, 規定溶液.
 ----, saturated, 飽和溶液.
 ----, supersaturated, 過飽和溶液.
- Solvent, 溶媒.
- Specific gravity, 比重.
- Spectroscope, 分光鏡.
- Spectrum, 景.
 ----, continuous, 連續景.
 ----, line, 景線.
- Sphalerite, 方鉛礦.
- Stannic acid, 錫酸.
 ---- chloride, 四氯化錫.
 ---- hydroxide, 四氫氧化錫.
 ---- nitrate, 硝酸錫.
 ---- oxide, 二氧化錫.
 ---- sulphide, 二硫化錫.
- Stannous chloride, 二氯化錫.
 ---- hydroxide, 二氫氧化錫.
 ---- nitrate, 硝酸亞錫.
- Stannous oxalate, 草酸亞錫.
 ---- oxide, 一氧化錫.
 ---- sulphate, 硫酸亞錫.
 ---- sulphide, 一硫化錫.
- State of equilibrium, 平衡狀態.
- Steel, 鋼.
- Stephanite, 脆銀礦.
- Stibine, 錒化三氫.
- Stibnite, 輝錒礦.
- Stromeyerite, 碲銅銀礦.
- Strontianite, 碳酸錒礦.
- Strontium, 錒.
 ---- chloride, 氯化錒.
 ---- hydroxide, 氫氧化錒.
 ---- nitrate, 硝酸錒.
 ---- oxide, 氧化錒.
 ---- sulphate, 硫酸錒.
- Sublimation, 昇華作用.
- Substitution, 置換.
- Sulphur, 硫.
 ----, amorphous, 無定形硫.
 ---- dioxide, 二氧化硫.
 ----, flowers of, 硫華.
 ----, plastic, 彈性硫.
 ----, prismatic, 單斜硫.
 ----, rhombic, 菱形硫.
 ----, roll, 棒硫.
 ---- trioxide, 三氧化硫.
 ----, white amorphous, 白硫.
- Sulphuric acid, 硫酸.
- Sulphurous acid, 亞硫酸.
- Super-phosphate of lime, 過磷酸石灰.
- Suspension, 懸狀體.
- Suspensoid, 懸膠液.
- Sylvanite, 碲金礦.
- Symbol, 符號.
- Sympathetic ink, 顯隱墨.
- Synthesis, 合成法.

T

- Tailings, 屑物。
 Talc, 滑石。
 Tantalite, 錳鐵礦。
 Tantalum, 錳。
 Tar, 焦油。
 Tarry matter, 焦油質。
 Tellurates, 碲酸鹽。
 Telluric acid, 碲酸。
 Tellurium, 碲。
 Temporary hardness, 暫時硬性。
 Terbium, 鉍。
 Tetraboric acid, 五縮四原硼酸。
 Tetradymite, 碲鐵礦。
 Tetravalent, 四價。
 Thallium, 鉍。
 Thermochemistry, 熱化學。
 Thiosulphate, 一硫磺酸鹽。
 Thiosulphuric acid, 一硫磺酸。
 Thorium, 鈷。
 Threshold value, 界限值。
 Thulium, 鉍。
 Tin, 錫。
 — amalgam, 錫銀膏。
 —, grey, 灰色錫。
 — pest, 錫病。
 Tinstone, 錫石。
 Titanium, 鈦。
 — carbide, 碳化鈦。
 Transformation products of the emanation of radium, 鐳射氣之變移物。
 Transmutation of elements, 元素之變換。
 Tribasic acid, 三鹽基酸。
 Tridymite, 三斜晶。
 Trisilicic acid, 四縮三原硅酸。
 Trivalent, 三價。

- Tungsten, 鎢。
 — steel, 鎢鋼。
 Type metal, 活字金。

U

- Ultramarine, 羣青。
 Ultramicroscope, 微分子顯微鏡。
 Univalent, 一價。
 Uranic acid, 鈾酸。
 — salts, 鈾鹽。
 Uraninite, 瀝青鈾礦。
 Uranium, 鈾。
 Uranous salts, 亞鈾鹽。
 Uranyl acetate, 醋酸鈾基質。
 — chloride, 氯化鈾基質。
 — nitrate, 硝酸鈾基質。

V

- Valence, 原子價。
 —, different, 異原子價。
 Vanadinite, 鈳鉛礦。
 Vanadium, 鈳。
 — pentachloride, 五氯化鈳。
 — pentoxide, 五氧化二鈳。
 Vaseline, 石油脂。
 Velocity constant, 速度常數。
 Vermilion, 銀硃。
 Volatile matter, 揮發質。
 Vulcanized rubber, 含硫橡皮。

W

- Wad, 錳土。
 Water, baryta, 重土水。
 —, bitter, 苦水。
 —, carbonate, 碳酸水。
 —, chalybeate, 含鐵水。
 —, drinking, 飲料水。
 — gas, 水煤氣。
 — glass, 水玻璃。

Water, hard, 硬水.
 ——, mineral, 礦水.
 ——, natural, 天然水.
 —— of crystallization, 結晶水.
 ——, rain, 雨水.
 ——, saline, 鹹水.
 ——, sea, 海水.
 ——, soft, 軟水.
 ——, spring, 泉水.
 ——, sulphurous, 硫水.
 ——, well, 井水.
 Weathering, 大氣作用.
 Witherite, 毒重石.
 Wolfram, 鎢鐵礦.
 Wollastonite, 硅灰石.
 Wulfenite, 碲鉛礦。

X

Xenon, 氙。

Y

Yellow prussiate of potash, 黃血鹽。
 Ytterbium, 鐳。
 Yttrium, 鈦。

Z

Zinc, 鋅。
 —— chloride, 氯化鋅。
 —— family, 鋅族。
 —— monoxide, 一氧化鋅。
 —— peroxide, 二氧化鋅。
 —— sulphate, 硫酸鋅。
 —— sulphide, 硫化鋅。
 —— white, 鋅白。
 Zincite, 紅鋅礦。
 Zircon, 硅鉛石。
 —— lamp, 鎢燈。
 Zirconium, 鈷。