

五早道元置于大同
1936年

近世無機化學

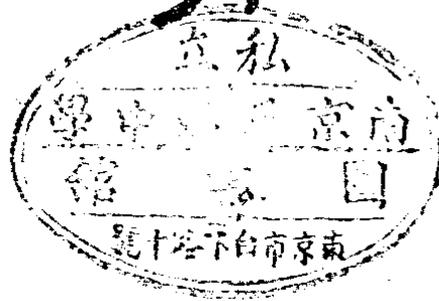
賈維廉
曹惠序

合編



近世無機化學

寶維廉
曾惠序
合編



A TEXT-BOOK OF GENERAL CHEMISTRY

BY

HUI C. TSAO, B.A, B.Sc. (Birmingham)

Professor of Chemistry, Tatung University

AND

WILLIAM H. ADOLPH, Ph.D. (Pennsylvania)

Professor of Chemistry, Yenching University

Second Edition

PUBLICATION COMMITTEE

TATUNG UNIVERSITY

SHANGHAI

1932

PREFACE TO THE SECOND EDITION.

This book is planned to meet the growing demand for a chemistry text in Chinese of distinctly university grade. The first edition was based upon *A Course in General Chemistry* by McPherson and Henderson, a text widely used in America, but much material was added from other sources particularly in the theoretical sections. The order and method of treatment of the American text, however, were preserved with the thought that the Chinese and American texts might be used together.

The first edition exhausted, it has been decided to print this second edition promptly with only such changes as are required to bring the text up-to-date. The sections on Atomic Structure and Radioactivity have been rewritten, and a new chapter on the Chemistry of Food and Nutrition has been added. The Table of Chemical Elements has been revised to include newly discovered elements and the 1932 values for atomic weights. Numerous verbal changes have been made to secure greater clarity and simplicity, and typographical errors in the earlier edition have been corrected. The problems and exercises are for the most part unchanged.

The chemical terms employed are those adopted by the General Committee on Scientific Terminology and authorized by the Ministry of Education. These terms have already come into general use. The index at the end of this volume has been so arranged that it may serve the student as an English-Chinese dictionary of chemical terms.

The authors, as teachers of chemistry over a considerable number of years, have endeavored to use chemistry as a means of leading students to a grasp of the scientific method rather than to teach chemistry as a reservoir of facts. We believe that the student should learn the principles of chemistry as a science by way of the laboratory as far as possible, using the text as a guide and for reference study. The authors will welcome suggestions and criticisms from teachers of chemistry to the end that this textbook may more adequately meet teaching needs.

We are indebted to Ginn and Company and to Professors McPherson and Henderson for permission to make use of material in the American text. We are grateful to the Publication Committee of the Chinese Medical Association for placing at our disposal the shells used in the first edition.

H. C. T.

W. H. A.

October, 1932.

原 質 表

附 原 子 量 (1932)

	原子號數	西文名	符號	原子量
氫	1	Hydrogen	H	1.0078
氦	2	Helium	He	4.002
鋰	3	Lithium	Li	6.940
銻	4	Glucinum	Gl	9.02
		Beryllium	Be	
硼	5	Boron	B	10.82
炭	6	Carbon	C	12.00
氮	7	Nitrogen	N	14.008
氧	8	Oxygen	O	16.0000
氟	9	Fluorine	F	19.00
氖	10	Neon	Ne	20.183
鈉	11	Sodium	Na	22.997
鎂	12	Magnesium	Mg	24.32
鋁	13	Aluminium	Al	26.97
矽	14	Silicon	Si	28.06
磷	15	Phosphorus	P	31.02
硫	16	Sulphur	S	32.06
氯	17	Chlorine	Cl	35.457
氬	18	Argon	A	39.944
鉀	19	Potassium	K	39.10
鈣	20	Calcium	Ca	40.08
釵	21	Scandium	Sc	45.10
鈦	22	Titanium	Ti	47.90
釩	23	Vanadium	V	50.95
鉻	24	Chromium	Cr	52.01
錳	25	Manganese	Mn	54.93
鐵	26	Iron	Fe	55.84
鈷	27	Cobalt	Co	58.94

	原子號數	西文名	符號	原子量
鎳	28	Nickel	Ni	58.69
銅	29	Copper	Cu	63.57
鋅	30	Zinc	Zn	65.38
鎳	31	Gallium	Ga	69.72
級	32	Germanium	Ge	72.60
砒	33	Arsenic	As	74.93
硒	34	Selenium	Se	79.2
溴	35	Bromine	Br	79.916
氙	36	Krypton	Kr	83.7
銣	37	Rubidium	Rb	85.44
銣	38	Strontium	Sr	87.63
鈾	39	Yttrium	Y	88.92
鈳	40	Zirconium	Zr	91.22
鈳	41	Columbium	Cb	93.3
		Niobium	Nb	
鉬	42	Molybdenum	Mo	96.0
錳	43	(Masurium)	(Ma)	
鈳	44	Ruthenium	Ru	101.7
銻	45	Rhodium	Rh	102.91
鈳	46	Palladium	Pd	106.7
銀	47	Silver	Ag	107.880
鎘	48	Cadmium	Cd	112.41
銻	49	Indium	In	114.8
錫	50	Tin	Sn	118.70
銻	51	Antimony	Sb	121.76
碲	52	Tellurium	Te	127.5
碘	53	Iodine	I	126.932
氙	54	Xenon	Xe	131.3
銣	55	Cæsium	Cs	132.81
銣	56	Barium	Ba	137.36
釷	57	Lanthanum	La	138.90

	原子號數	西文名	符號	原子量
鈰	58	Cerium	Ce	140.13
鐳	59	Praseodymium	Pr	140.92
鈳	60	Neodymium	Nd	144.27
鐳	61	(Illinium)	(Il)	
鐳	62	Samarium	Sm	150.43
鐳	63	Europium	Eu	152.0
釷	64	Gadolinium	Gd	157.3
釷	65	Terbium	Tb	159.2
釷	66	Dysprosium	Dy	162.46
釷	67	Holmium	Ho	163.5
釷	68	Erbium	Er	167.64
釷	69	Thulium	Tm	169.4
釷	70	Ytterbium	Yb	173.5
		Neoytterbium		
鐳	71	Lutecium	Lu	175.0
鐳	72	Hafnium	Hf	178.6
鐳	73	Tantalum	Ta	181.4
鐳	74	Tungsten	W	184.0
鐳	75	Rhenium	Re	186.31
鐳	76	Osmium	Os	190.8
鐳	77	Iridium	Ir	193.1
鐳	78	Platinum	Pt	195.23
金	79	Gold	Au	197.2
汞	80	Mercury	Hg	200.61
錫	81	Thallium	Tl	204.39
鉛	82	Lead	Pb	207.22
鉍	83	Bismuth	Bi	209.00
釷	84	(Polonium)	(Po)	
	85	——		
氣	86	Radon	Rn	222.
	87	——		

	原子號數	西文名	符號	原子量
銣	88	Radium	Ra	225.97
	89	(Actinium)	(Ac)	
釷	90	Thorium	Th	232.12
	91	(Brevium)	(Bv)	
		(Uranium X ₂)	}	
鈾	92	Uranium	U	238.14

目 錄

原質表

第 一 章	質與能.....	1
第 二 章	氮.....	15
第 三 章	氫.....	41
第 四 章	氣體之性.....	53
第 五 章	水;二氮化氫.....	68
第 六 章	質之狀態.....	85
第 七 章	化合律;原子論.....	99
第 八 章	方程式;原子價.....	115
第 九 章	炭;二氮化炭.....	127
第 十 章	氫及諸稀少原質.....	140
第 十 一 章	空氣.....	151
第 十 二 章	溶液.....	159
第 十 三 章	氫,氫化氫;酸類;鹽類.....	176
第 十 四 章	鈉;氫氮化鈉;鹽基.....	193
第 十 五 章	游子化.....	203
第 十 六 章	游子化論之應用.....	213
第 十 七 章	氫之化合物.....	227
第 十 八 章	平衡.....	253
第 十 九 章	硫;碲;碲.....	268
第 二 十 章	週期律;原子之構造.....	297
第 二 十 一 章	氫族.....	319
第 二 十 二 章	炭之化合物.....	338

第二十三章	分子量	347
第二十四章	炭氫族;煤膠化合物	351
第二十五章	焰;燃料氣;炸爆	359
第二十六章	熱化學	381
第二十七章	炭水化物;醇;有機酸	391
第二十八章	磷族	402
第二十九章	矽族與硼	428
第三十章	膠體物	442
第三十一章	金屬	452
第三十二章	鹼族金屬	468
第三十三章	鹼土族金屬	481
第三十四章	鎂鋅族	497
第三十五章	鋁類	507
第三十六章	矽酸鹽工業	522
第三十七章	鐵族	527
第三十八章	銅銀汞	551
第三十九章	錫與鉛	576
第四十章	錳及鉻族	591
第四十一章	鈳族;金及鉑族	607
第四十二章	銑與放射性	617
第四十三章	食物化學與營養	627
附 錄	636
英漢名詞索引	641

近世無機化學

第一章

質與能

MATTER AND ENERGY

緒論 吾人日常所觀之事物，生化殆無涯畔。四季相變，晝夜相循，天然之景物莫不隨時而異。至若金石之品，吾人所視為經久不變者也；然而年代既久，亦未嘗無變。如金類之生鏽，岩石之消蝕，垣墉之頹敗，凡此種種，皆變化於天然。其種類雖萬殊，而以吾人觀察所及，約可分為二端：其一，物之質。其二，物之能。

物經變化，即成新物。其彰明較著者，如鐵之變鏽，鐵與鏽為二物，木炭經燃，則變為無形之氣與少許之燼，此皆人所共知，即此尋常之事物，而窮其所以變化之理；察其同時發生之種種變化，與辨其新舊二物之何以異，則化學一科尚矣。萬物之變，既不外質與能；故化學即為研究質與能之一種科學。姑就二者之要義，述其梗概以作發端。

〔治化學之主旨〕 人類所享物質上之幸福，稍有智識者類能言之。然人類之生活不僅求軀體上之安樂而已。智識上與精神上之愉快尤為不可少者也。故凡增進人類智慧之經營，實較徒保軀體之安樂為尤要。格物致知不必有所為而為。蓋世界受科學之賜不徒在



秘耳。西人謂科學中自有福澤，即此意也。化學一科中有無限之寶藏，研究者自能於精神上得之，不僅期物質上之報酬也。）

質 MATTER

凡質皆有重量或質量而佔空間之位置，此即質之公性而吾人藉以別之於能者也。

質量(Mass) 以定力施之於一種物體，即使之有加速率，願同一力也，施之於二不同之物體，加速率乃有不同。例如相同之力，加於一立方寸之鉛與加於一立方寸之木，則木之有加速率，自較鉛為大。故質量者，即物體之性藉以決其受力後所得之加速率者也。

重量(Weight) 欲知一物之輕重，莫便於舉之以手。實即以一己之力，測其反抗地心引力之大小也。如彈條秤或簧秤等同是理也。惟引力之大小，視與地心之距離而異。故同一物也，以地位之不同，而重量遂異。重量者，即一物所受地心引力之量也。

今若取天秤權物，以法碼量其輕重，則不論何處，其量不變，以地心引力所及之兩端相等也。以天秤權得之物量，可曰質量。惟同在地面之一點，則質量與重量成適當之比例，故尋常化學中，此二名詞每可混用。

質量之單位 科學中最通用質量之單位為克(Gram)或公分。在巴黎(Paris)左近Sèvres地方，有鉑塊一，存於萬國

度量衡公所中。保護周至，不易損益。其重為一千克。今取其一千分之一為標準。其意欲使一克之重，等於一耗或公撮之純水，在百度表四度時之質量，惟不能十分適合耳。

質量不變 質之狀態既常變，則其質量容或亦有增減，如木炭經燃燒後，其餘燼所占原有之重，至多不過什一。其質量似乎大變矣。然苟聚其所成之氣體而求其質量，以與燃燒前所用物之質量相較，即知質量之總數，未嘗或變。凡一切變化，歷經試驗，莫不如是。其結果乃得質量不變之定律曰：在一系物質中，無論起何種變化其質量永不變。

密度 (Density) 物體之密度，即其單位體積一耗中所含之質量是也。單位體積之水，幾等於一克。故物體之密度，同時亦可表明比水重之倍數(比重)。

氣體甚輕，其密度過小，不便於用；如氫之密度僅 0.001429 而已。故常用者為與一種氣體之比重；蓋即取氣體之一為標準，而以同體積之氣與之相比而得之數是也。最初以空氣為標準；繼而以氫 = 1 為標準；近年則以氫 = 16 為標準；亦有以氫 = 32 為標準者；而本書以氫 = 16 為主。氣體之密度時用一耗之重量以表之。附錄中列有數種重要氣體之密度以資參考。

物質之性 萬物莫不各有其性，是謂物性。即一切特異之點，屬於各物，而吾人據以辨別其不同也。物性之最尋常者：為色，硬度，光澤，透明度，溶解度，烱點，沸點，物理的形態(固體液體或氣體)是也。不定之特狀，如溫度，壓力，感電等類，不為

一物所常賦者是爲境遇。境遇可盡變而物不必變，此與物性有不同。

物性之中有可直接觀察而得者：色與光澤之類是也。硫之色黃一觸于目則知之矣。有必經試驗而後得者，如密度，屈光度，晶形，傳電傳熱之能力等是也。投硫於水，察其浮沈，可知其重於水，若欲知其比例之若何，必加以定量之試驗方可。境遇不同，物性亦隨之而異。如尋常之氯化高汞，其色爲紅。經熱則黑，既冷則又復舊色。又如液體之密度，隨溫度之高下而減增，故水之溫者恆上浮也。一切氣體，可經高壓低溫，而變爲液體，是以沸點與烱點均與壓力有直接之關係。

能 ENERGY

物之質變，其能亦同時而變，今於研究各種質變之前，試略述能之特點。

能之定義 欲知能之意義，必先言功(work)與力(force)。功者，欲使物體動移一定之位置，所需相當之工作是也。舉物離地：舉愈高則功愈大，且距離與重量相乘之結果，即與功成適等之比例(功 = 重 × 距)。使物體動移者，或使有動移之傾向者曰力。順力而行其工作曰功。逆力而行其工作亦曰功。如上舉之例，則重即地心引力也。故功 = 力 × 距，此力與功之關係也。欲舉千鈞之重，必先有相當之膂力。凡一切工作運動，必先有“精神”精神，俗語也。在科學上則名

曰能。費幾何能，成幾何功；兩兩相合，不爽累黍。故有時以具有成“功”之能度爲能之定義。Ostwald氏曰，能乃功及一切之可成於功而可復變爲功者也。

能之種類 功爲能之顯著者。其可成於功而可復變爲功者，不止一種：如熱能、電能、物體動時所賦之動能、物體處特異之地位所賦之靜能，皆是也。

能量不變 經百餘年實驗之功，乃得證明在一系物體之內能量永無增減。如有增則必於系外加入；如有減則必於系內放出，是爲能量不變之律。世界上之機器，無論其構造之何若，萬不能有真正之自動。所成之功與“預支”之能，必完全相等；故能量不變之律，實卽爲熱力學中第一律。

使能量散佈於不動物體之上，不爲難事。如投熱銅片於水，銅退冷而水加熱，是則銅失其一部分之熱能，而水得之。故在一種物體上，能量可有增減也。

能之變形 能之各形，可互相轉變，不拘於一種。如煤火之熱能可變而爲機器之動能；瀑布之動能可使變爲電能；電車線上之電能可使變爲電車之動能，或電燈之光能；摩擦之動能可變爲熱能。能之形在宇宙間之轉變，不可勝數。若以量言，莫不合於上節所言明之律。其一種之能量轉變爲他種之能量，必有定則，可以例明之如下：假令千克之水，受地心吸力，自空中下落（在真空中）428 呎，卽賦有 428 呎之機械能（動能）。當其動作中止，則動能卽轉爲熱能；其熱足使水溫昇一度。熱量之小單位，卽以熱量之足使水一克（在零度

與百度之間溫起一度者為準。其名曰加路烈 (calorie)。故上例所言之熱量,即為一千小熱量 (cal)。其實物重有千克者,其熱量亦相同,不必其為水也。惟物之比熱有不同,則其溫度高起之度數,亦不能相同耳。茲所言者,其主力為地心吸力。故以絕對單位論,凡重一克之物,下落 $\frac{1}{100}$ 呎所具之能有 981 歐克 (erg) 之多。今千克下落 428 公呎,則所生之能為

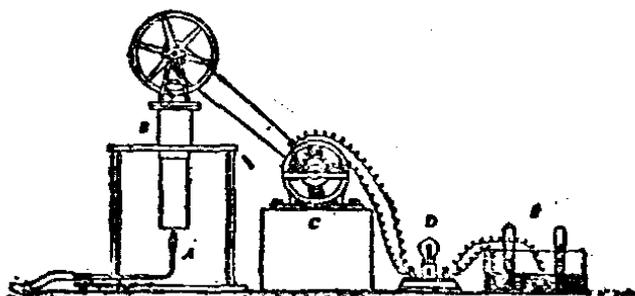
$$1000 \times 42800 \times 981 = 42,000,000,000 \text{ erg} = 4200 \text{ joule.}$$

因 erg 單位太小,故常用之單位為喬兒 (joule = 10,000,000 erg)

同質量之物體,不問其動力之為何力,運動時前後之速率同,則必有相同之能量;可發 1000 熱單量之熱,其最後之速率為 $\sqrt{2gs} = \sqrt{2 \times 981 \times 428} = 9,164$ 公分/秒。其動能 ($\frac{1}{2} m v^2$) 為 $\frac{1}{2} \times 1000 \times (9164)^2 = 4200 \text{ j}$; 其結果如前。假令其發此機械能者為一馬力之引擎,則在 5 秒中可得 4200 j 之能;以一馬力每秒可發 746 j 之能也。

如不使此動能變為熱能,而變為電能,則其電量,可使十六枝燭光之電燈,發光 84 秒鐘;以此種燈,每秒須費 50 j 之電也。

第一圖



能之變形可以實驗說明之(第一圖)。火熱(A)之熱在熱引擎(B)中,變為機械能。引擎與達那摩(C)接連,動能又由此變為磁能與電能。

在電燈(D)中,電能又變為熱與光。在水盂(E)中使溶液分解,電能又變為化能矣。

化能或內能 物在空氣中燃燒,其作用係與氫氣化合。如鎂帶燃於空氣中,即生炙手之熱與眩目之光,及其燃竟,則成白灰一撮而已。若以能量不變律究之,則此熱能與光能果何自而來;似乎此律不可應用於化學矣。其實不然,鎂與氫均各有其能,與靜能相似。二者相化,其能亦有轉變。苟欲使餘燼分為鎂與氫,則必加相當之能量,等於相化時轉變之能量乃可。故知鎂與氫本有其能,相化時始表而出之。吾人之於上述諸種能之外,再立化能 (Chemical energy) 之名;以示物內之能或化學變化不可少之能,至其性質若何,尚無從探其奧也。

單位 茲取尋常所用之各種單位列表如下:

種類	單位名	符號
時間	秒	sec.
長度	大 公尺,呎	m.
	小 公分,寸	cm.
質量(重量)	大 公分,克	g.
	小 公斤,尅	kg
能量	愛爾格	E.
熱量	加路里	Cal.
	小 (= 4.186 joules)	cal.
溫度	百度表一度	°C.
容量	大 公升,新	L.
	小 公撮,毫	cc.

化能尙未能直接計量,無單位,故恆至變為熱能,或電能時,

始得量之。至於熱能及電能之量法，詳尋常物理教科書中，茲不贅焉。

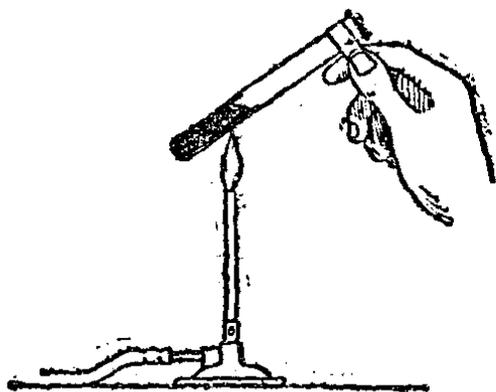
質之種類 VARIETIES OF MATTER

質在宇宙間所成之物，殆無量數。類別之法，亦隨目的之所在而異。若化學家所最爲注意者，成物之質，與化能，以及所起之變化而已。故分物爲三類，化合物、原質物、混合物是也。實止二類。其相異之點，試以實驗說明之。

實驗一 鐵與硫，皆人所熟知之物也。鐵屑爲重而黑之粉，能被磁石吸引。和以鹽酸，鐵可溶解，同時有無色之氫氣發生，且生熱矣。硫亦有爲黃色之粉末者，不爲磁石所吸引；亦不爲鹽酸所溶解；別有一種液體名二硫化炭者，可溶解之（鐵不受其溶解）。溶液蒸乾後，硫即成黃色之晶粒。

取此二種粉末而混合之，即成一種灰綠色之粉。外狀迥異於未混和之時。惟以硫與鐵之特性試之，即可證其仍爲鐵與硫，未嘗變也。蓋磁石可以引出其中之鐵，二硫化炭可以溶出其中之硫。鐵與硫雖經混合，其中之化能，則絲毫未變。

第二圖



以溶出其中之硫。鐵與硫雖經混合，其中之化能，則絲毫未變。

今試取此混合之粉末，置於試驗管中熱之（第二圖）。所熱之處，粉末自燃。雖移管於火燄之外，火星自能傳達，漸及全部。

即此可見粉末已能自發甚多之熱量也。待其冷後，細察其餘燼，則非復當初之硫與鐵。磁石不能引，二硫化炭亦不能溶，一切鐵與硫之特性，隨之俱去。此最後之物名曰硫化鐵。

實驗二 熱糖少許於試驗管中，始而烱，繼而變深黃色，發出如霧之煙，終則乾為黑色之殘體；可證其為炭質也。聚所發之氣而驗之，則大半為水氣。若於試驗時，移管於火燄之外，其變化即中止。故必繼續加熱，變化始能進行。所用之糖為一物，經熱乃化為二種以上之物。凡變化如此類者，可曰分解變化 (decomposition)。

化學變化 以實驗一與實驗二相較，其不同之處固甚多。然相同之點，亦屬不少。物之性質，判然不同。得明辨其所成者為新物，此其一。試驗前所用之物，與試驗後所得之物，其所含之化能，又各不同，此其二。鐵與硫之變化一起，即發多量之熱能，此即化能之所變。硫化鐵中之化能，已較鐵與硫各有之化能為少。故欲硫化鐵分解而為硫與鐵，必須加以外能。

且硫化鐵與他物化合之能力，較硫鐵為弱。糖之分解，非加熱不可。所用之熱，不盡散失，其一部分即變為化能。使試驗後諸物所含化能之量，較原用之糖為多。凡物質變化，或分或合而化能同時亦變者，曰化學變化，或簡稱曰化變。

化合物之定義 凡物為二質或二種以上之質所成，而其化成時，或分解時，必有化能之轉變者，曰化合物。如硫化鐵，即化合物也。所謂化能之轉變，大都表示熱能，或電能，或光

能之現象是也。尋常取一物而分析之，知其組成(組成指物體所含何質，與每質重量上之比例若何；百分組成，即其比例以百分計算是也)為二種以上之質所成，與每種之比例，則此物之為化合物與否，大致已可決定；其理詳後。

化能之轉變 化學變化時，必有化能之轉變。故物之能起化變者，謂之具有化能，以其能成化功也。物起變化，其化能即轉變為能之他種，或吸收能之他種以為化能；常見者為熱能，如上述硫鐵之變化，發生熱能之類。其專究熱能與化能之關係之學，成為化學中重要專科之一，曰熱化學(Thermochemistry)。

如以不純之鋅片，置於稀硫酸中，即發生氣體。以寒暑表量其溫度，見其增高，此亦發生熱能之作用也。若所用為純鋅片，則發氣絕少。再取鉑片，同置硫酸中，不使與鋅相觸毫無變狀。如以銅絲一條，接於兩片；即見鉑片之上，氣泡填起。鋅片之上，亦微有氣泡。鋅為硫酸所溶，鉑則否。今如以電量計(Voltmeter)試之，可知電流自鉑片向鋅片而流。推求其故，鋅與硫酸起化學變化，其化能不變熱而變電。化學中之一門，研究電能與化能之關係者，曰電化學(Electro-chemistry)。植物之滋長，有賴乎光。此即化學變化之有關於光能者，化學中研究此類之一科，曰光化學(Photo chemistry)。

影響於化學變化之境遇 境遇有促進化學變化者，有抑止化學變化者。高溫度大抵促迫化學變化之進行，如硫與鐵變化之前，必先加熱者，使處適當之境遇耳。分解作用，亦

常因高溫度之影響而起。其餘如壓力，如震激，如電，如光，均可影響於化學變化。或於物之化合時，去其障礙；或於物之分解時，助其離析。

物之化性 物性為辨認各物之標識，前已言之。惟物尚有他種特性焉。物與物相觸有變有不變；處不同之境遇；或分或合。如在空氣中，有可以燃燒者；有化合時生光與熱者；有受熱而變者；有為電分解者；有在尋常溫度不起變化，至溫度一高即與他物相化合者；亦有不論溫度之若何，始終不變者。凡此種種不同之性，名曰化性 (Chemical conduct)。

原質 鐵，硫，與硫化鐵，三物也。其性各不同。化學家謂此三物者，僅含質二種。以硫化鐵一物，即為鐵與硫所成。世界上之物雖為無量數，然質之種類，則有限。點鐵成金，化學家信為決無其事；以鐵中無金質也。即此一端，乃以數百年之經驗換得之。法人 Lavoisier 氏化學論 (Traite de Chimie) 中，始言之成理：謂物之分解，必有定限，如硫化鐵含硫鐵二質，若硫則窮吾人之力，不復可分為二質；鐵亦然。故硫與鐵之質，皆為原質。原質者，質之至今未能分解，吾人信為獨成一種者是也。曰至今未能分解者，不過吾人為知識所限，不敢信其必無分解之方也。故凡物之為一原質所成者皆曰原質物，今日所知之原質，約八十餘(參看卷首原質表)。

原質之觀念由來已久，東西洋哲學家各有所創，且其學說可互相比附。如吾國古時陰陽五行之說，即為推究物質原始意想之發軔。其後遂成吾國學術上之一大質幹。金木水

火土,相生相尅之理,應用於醫卜占候之術者二千餘年,勢力亦雄厚矣。其在印度則地質等變化外道分立地水火風等論,以爲萬有物之本源。達佛氏綜合之而有四大之概念。

或又於四大之外,益之以空,故有五大無常之說。其在希臘則有水論空氣論四元論。思想發達之級序,東西何其若斯之同揆耶! 要之,古人對於原質之觀念,多就觀察所得爲理論之推斷,而觀察之效果,每爲詖謬,且常偏而不全。若附會陽氣爲今之氫氣,陰氣卽爲今之氫氣,未免崇拜古人太甚矣。

分解之原質 有窮吾人之力無可復分,不得不認爲原質物者,然竟能自行徐變他種原質物。其變也,亦非人力所能阻滯之,或促進之。夫既能自行分解爲他原質,則似可視爲化合物,而非原質物矣。是又不然,其理由詳於後章。

原質之分佈 入地至深,不過數英里;故吾人於地球內部之智識,甚爲有限。僅就吾人智識所及而言,則原質之發見於世界,或多或少,大有不齊。Clarke氏取各種岩石礦質分析之結果而比較之,約計地殼半英里之百分組成,列爲一表(見下頁)。由此可見百分之99.5,爲二十原質所成,其餘六十餘原質,合成百分之0.5而已。原質之罕見者,至今不過得數克而已。

生物必需之原質 人生所不可缺之原質,爲數不多,可就人身內部所有之質以推得之。下舉 Sherman氏之人身平均組成表,可得其大概矣。此外或尙有他種原質,亦爲吾人所必需。惟就已知之質而言,則表中所列,已盡舉無遺矣。

氫之總量 840.161 g.

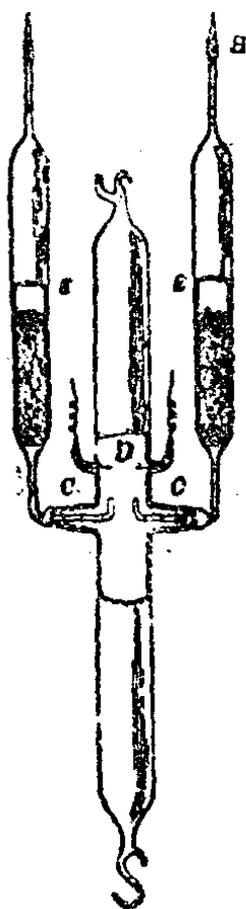
氧之總量 105.278 g.

故其比例為 105.278: 840.161, 即 1 氧 7.98 之比例是也。

(c) Morley 氏所用之法 Morley 氏第一步製純氫與純氧。其次則不特求二氣之重量,且求所成水之重量。

第三十圖

(實驗說明 第三十圖示 Morley 氏



所用之器具,所用之物質,非常注意於其純粹。凡可起謬誤之處,盡力免去。空氣先排去於器外,然後取器密封而秤之。一管盛吸收氫氣之鈹,秤其重。然後與器在 A 處相接。在 B 處,則接有盛氧氣之大球,亦預經秤過。此二氣於是自 C C 兩管流入。其化合即於 D 處之電極,通過電星而後發動之。欲使所成之水氣,隨生隨凝,故試驗時置器於冷水中;至 30-35 g. 之水既得,即去氫氧之器而分秤之,以求通入器中氫氧二氣之重量。然器中尚有少許未變之氫與氧,須求其重量。乃浸器

於冰結混合物中,使所成之水盡凍。其未化之氣,然後由 AB 二處導出。如雜有水氣,則為 EE 二管所吸收,管儲五氧化磷,為最能收水之物也。導出之氫氧二氣,再以化學法求其重量。最後則秤試驗之器。其所增

之重量,即為試驗所得之水.)

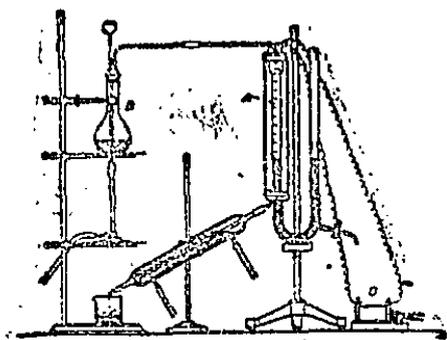
Morley 氏試驗十二次所得之平均結果如下:

	計重	計積
氫	1.0	2.0024
氧	7.94	1.0

比較所得之效果 由此可見化合物之組成,含實驗外未由定也. 方法不同結果或略有出入. 所用之方法愈精妙,試驗之手續愈巧捷,則所得之結果愈可信. 故 Morley 氏驗水之結果,為今日最可信之結果也.

水汽與成水之氫氧二氣體積上之關係 定量綜合法,定水之組成,在尋常溫度中為之,則二氣化合所成之水汽,隨成隨凝. 其液體之體積絕小,故在計算中所不及. 苟於一百度或百度以上時為試驗,則水汽不凝,即可得其體積以與所用氫氧二氣之體積比較,如是得證二體積之氫,與一體積之氧化合,恰成二體積之水汽. 體積均以等溫等壓時計之. 所最引人注意者,為其體積之比例,均可以整數表之. 其意義當詳後章.

第三十一圖



(第三十一圖示器具之裝置,為決定氫氧化合體積,與所生水汽體積關係之用. 刻度炸氣管 A,即為氫氧二氣化合之處. 外罩一管,可通入水汽,或他

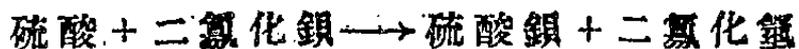
種沸點在百度以上之液體之蒸氣，(常用者為澱粉醇 Amyl alcohol) 由 B 瓶中加熱蒸出。A 管中先以氫二體積，氧一體積，混合於中；A 外蒸氣通過，使溫度常在百度以上，有定點。其凝結之液，可以冷凝管接之，如示於圖。待至 A 中氣體膨脹，至一定體積，不復變動時，即知 A 中之氣與 A 外之蒸氣，同一溫度。然後使兩管中水銀同平，齊其氣壓，計其體積；通電，促二氣化合。再齊其氣壓，至水汽之體積居一定點時，計其數。如是則所成之水汽，與氫氧二氣體積上之關係，可直接而知之矣。

二 氟 化 氫 Hydrogen Peroxide

組成 法國化學家 Thenard 氏於 1818 年，研究酸類與氫化物之作用時，發見二氟化氫一物。此化合物為液體，亦為氫氧二質所成，與水相類。惟其中氫氧二質之比例與水中不同，乃為： 水 1:7.94； 二氟化氫 1:15.88

蓋二氟化氫中氫與氧化合之重量比例，適倍於其在水中之比例即 $7.94:15.88=1:2$ 。

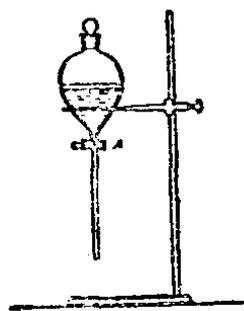
製法 二氟化氫，易於分解成水及氧氣，故純品極難製備，惟溶於水中之稀液，頗易得。法以酸類與一種氫化物相化，同時亦須有水。常用之氫化物為二氟化鋇則或為硫酸，或為磷酸，與相當之水量相攪。其用硫酸之化變如下：



說明 在此化變中，可見鋇與酸中之氫，互相更代。

硫酸鋇不溶於水，而二氯化氫溶於水，故可濾去硫酸鋇。磷酸之作用，與此相類。以此法得水中二氯化氫之稀

第三十二圖



液頗易。欲使之成濃液，須置於分液漏斗，(第三十二圖)加醚(ether)而搖之。二氯化氫溶於醚較溶於水易，故強半為醚所溶解。安置之不動，醚浮水面，二氯化氫亦隨之而起。然後令下層之水，由活塞 A 流下，以

與醚分。醚之沸點為 34.6° ；故在不甚高之溫度，即可蒸發，與二氯化氫分，使之不多分解。如在低壓力下蒸發，則更可在較低之溫度分之。如是以適當之戒備，可得二氯化氫九成(90%)之溶液，置此溶液於冰結混和劑中，純二氯化氫之透明晶體，自能分出(熔點在 -2°)。惟純品亦如臭氫，不常製；以其炸爆甚猛烈也。]

性質 二氯化氫為一透明厚滯之液體。密度為 1.458。在尋常空氣壓力下，不可蒸餾；以其未達沸點時，即分解為水與氫；性炸爆，可虞也。在低壓力下，可蒸餾之而分解者有限。在壓力 29 mm 時，其沸點為 69° 。與醇醚相和，無限量。每克分解時發熱多至 676 cal。

二氯化氫既易於分解而生氫。故其極稀之溶液，亦為甚強之氯化劑。易受氯化之質如羊毛絨之類，加數點純液於其上，即能自燃。其分解之速度，隨種種影響而定。在稀溶液與低溫度時，速度甚小。溫度若高，溶液若濃，則分解之速

度增速,可使起猛烈之炸爆。分解之速度,且為接觸媒所改變;如鉑粉,或二氫化氫加入其濃液中,亦可使分解,起炸爆。有機物亦有具此能力者。接觸媒有可增進化變速度者,亦有可減退之者;如尋常藥劑中所用之二氫化氫溶液中,每含有此類物品。常用者為酸類,加入後可以保存溶液之濃度,不起分解。

例 二氫化氫之氫化性,可以其對於硫化鉛之作用而說明之。硫化鉛為黑色物,經二氫化氫之氫化後,即可成白色之硫酸鉛。

用途 二氫化氫為有用之商品者,以其氫化性甚強故也。尋常藥劑所用之二氫化氫,為含有二氫化氫 3% 之水。其所以為滅微生物之良劑者,亦由於其所發之氫,可毀滅生物也。與臭氫相同,亦可使顏料及天然色料如髮色漂白。故有時亦用為漂白劑。化學家在分析時,亦常用為氫化之劑。故市上亦有濃至三成(30%)之溶液,備化學分析中之用也。

問 題

1. 詳舉以水為化合物而非原質非混合物之理由。
2. 明辨(a)氫化與還原(b)氫化劑與還原劑(c)分析與綜合
3. 決定水之組成,一為 Berzelius 氏法,一為 Morley 氏法,論其優劣
4. 以何法可知一種水之為純水(蒸餾水)抑為礦水?
5. 水之密度若在 0° 時為最大,於人類之利害當何若?
6. 舉以下諸名之定義(a)無水物(b)水化物(c)蒸餾(d)化合物(e)接觸媒(f)電解。

7. 有物於此,加熱而水見,何由知此水之在物中,本爲化合物,抑本爲非化合物?

算 題

1. 由下列各項決定水之組成,量積積時之溫壓境遇均相同

氫之體積在炸氣管中	19.84 cc.
氫氣體積	48.23 cc
氣炸後餘氫之體積	19.23 cc.

2. Morley 氏測定化合成水之氫氮重量而得水之組成,其四次之結果如下:

	(1)	(2)	(3)	(4)
氫	3.2645 g.	3.2559 g.	3.8193 g.	3.8450 g.
氮	25.9176 g.	25.8531 g.	30.3210 g.	30.5294 g.

計算氫氮之比例而求其平均數.

3. Dumas 氏實驗之結果摘舉四種如下:

	(1)	(2)	(3)	(4)
用氮	19.179 g.	76.364 g.	60.031 g.	20.362 g.
成水	14.827 g.	85.960 g.	67.586 g.	22,905 g

由各數計算成水之氫氮比例

4. 在 20° 時量 1 L 之水可成氮若干, 溫 20° 壓 760 mm?
5. 水與二氮化氫各 100 g. 求其能溫(以熱量計)之差.
6. (a) 尋常藥品中用之二氮化氫 1 kg. 分解後, 可發氮若干體積, 溫 20° 壓 740 mm? (b) 發熱若干?

第 六 章

質之狀態

THE STATES OF MATTER

緒論 驗水之性,知其有三態,固體液體氣體是也。統而言之,氣體爲物質之勻佈於空間,而無定形者。液體則異於是,不能勻佈於空間;隨所置之器具,而變其形。固體則塊然永保其形,與所置之器具無關。世界物質,幾盡有此三態,不獨水爲然。故了然於三態之不同,與如何而可互相爲變,殊爲有益也。

1. 液體與氣體之關係

蒸發 液體露於空氣中,漸變爲氣,是爲蒸發(Evaporation)。若置液體於密封之器具中,使僅佔器具之一部分,如置水瓶中加塞,則蒸發進行,至於水面之空氣含有定量之水氣爲止,於是蒸發停止。於是謂此中空氣爲飽充水氣。自分子運動論而言,可假定液體之分子,行動不已。惟其速率,較氣體爲小;亦時相擊撞;亦互有絕大之吸力;再液體之面上,速率較大之質點,時離液外逸,不爲液體吸力所束縛。於是在液面自由行動,成氣體之質點。且復時時返歸液體。當質點逸出之速率,與返歸之速率相等時,即液體中逸出之分子,與返歸液體之分子數,適相等時,則已達平衡之點,不復蒸發矣。

熱之影響於蒸發 溫度增高,分子動率亦增,故蒸發亦愈

遠。在更高之溫度時，液體之面上空氣中，氣體分子數較前增多之後，又達新平衡之點，而蒸發又停止矣。是以密封器中，水面之水氣約隨溫度之高下而減增，惟實驗之結果，證明事實與此略有出入。故欲得甚精確之數，非考查由實驗所得之表，或由實驗勘定之曲線不可。

蒸氣壓力 在空氣中之水氣，表其量之法不一。有所謂比較溼度，即空氣中現有之水氣，與在同一溫度時飽充應需之水氣相比之百分數，此一法也。定空氣 1 L 中，含有水氣若干 g. 又一法也。最適當之法，為以其為氣體時所生之壓力，而表其量。水面所受空氣之總壓力，一部分為氮氣之壓力，一部分為水氣之壓力，一部分為氧氣之壓力。故表空氣總壓力中，若干部分為水氣所生之壓力，自為可能之事。即此為表明無限量之空氣中，含有若干水氣之良法已。在一定溫度所得之數，表明水氣之壓力，即名曰蒸氣壓力 (Vapor pressure) 或水氣張力 (aqueous tension) 故液體蒸氣壓力之定義，即為液體面上本身蒸氣所生之壓力 (水之蒸氣壓力表見附錄中)。

(實例 空氣在 20°, 密封於水面，可容受水氣至有蒸氣壓等於 17.51 mm. 若空氣之總壓力，為 760 mm, 其中由於水氣之壓力者 17.51 mm. 故其餘之氣所生之壓力為 742.49 mm. 故空氣總體積之 $\frac{17.51}{760}$ 為水氣。若體積為 1000 c.c. 則 $\frac{17.51}{760} \times 1000 = 23$ c.c. 乃水氣在壓 760 mm 與溫 20° 時所佔之體積。

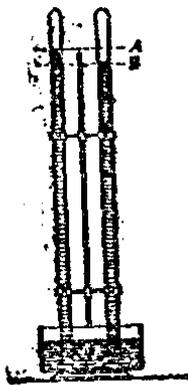
定氣體體積時氣壓之校正 若氣體聚於水面上,所測之體積,不僅為氣之體積,并有水氣之體積. 其體積可如上節所述而計算之.即由測定氣體之體積而除去之. 尤簡便之方法,為記其溫度,於量氣時之壓力中,減去蒸氣壓力之數. 如氣體體積,欲改定至標準境遇之下,尤以此法為便. 其公式如下:

$$P = p - a, \quad V_0 = \frac{(p - a) \times V \times 273}{760 \times T}$$

a即水氣壓力在實驗時溫度之數量.

(蒸氣壓力之決定法 在各溫度水氣壓力之數,可以實驗決定之如下: 盛二長氣壓表管以水銀, 倒置於

第三十三圖



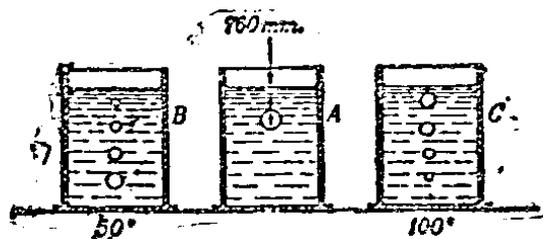
水銀盂中(第三十三圖). 所須實驗之液體置數點於管之下口. 如是則液體即浮起於管中之水銀面上. 液體立即蒸發,水銀隨氣體所生氣壓之大小而下落. 當平衡點達到時,兩管中水銀高低之差,以(水銀)mm.表之,即為液體之氣壓. 管外若以熱液圍繞之,即可得必須之溫度.)

沸點 熱液之時所用之熱能,一部分令溫度增高,一部分使面上液體化為蒸氣. 至蒸氣之壓力,適足抵抗空氣之壓力後,則熱能盡用以變液為氣,而為反抗空氣壓力之功. 溫度則定於一點,此即為液體在其時壓力下之沸點. 沸點之定義可為液體蒸氣壓適等於反抗大氣壓時之溫度. 夫沸點既隨氣壓而異,則必須定一標準壓力,以量沸點. 此標準

壓力，即為水銀柱高 760 mm. 之壓力。

氣泡之發生 尋常斷定液體騰沸，每以氣泡自液體自由發出時為準，此實為甚確之斷定法。試以圖明之。

第三十四圖



第三十四圖表在壓力 760 mm 時煮水之器。假令水氣之泡，成於 A 點，則其所受之壓力，即為不外乎

760 mm. 及其上水之重量。欲使氣泡不滅，必其所有之蒸氣壓，超過其上層水之壓力。在 50° 時，(如 B 狀) 器底所成之氣泡上升，入較冷之水。至氣壓漸低，不足抵外來之壓力，終而消滅矣。在 100° 時，(C 狀) 氣泡之氣壓，超過外壓，上升時溫度不落，外壓漸小，則氣泡愈益張大。終而在液面逸出。液體中蒸氣之生成與逸出，皆足吸收所加之熱能而無餘，故在此壓力時溫度不復能升起也。

蒸發熱與冷凝熱 使 1 g. 之液體，在沸點時變為 1 g. 同溫之氣體，所吸收之熱量，名曰蒸發熱 (Heat of vaporization)。水之蒸發熱甚大，有 539 cal. 之多。氣體在 760 mm. 壓力時冷之，令其凝為液體，溫度雖不變，亦有定量之熱散出，是為冷凝熱 (Heat of condensation)。液體之冷凝熱與蒸發熱量必相等。

臨界點 溫度過高，壓力雖大不能使氣體液化。水汽在 365° 上，幾千空氣壓，尚不能使凝為水。此一定溫度適足使

氣體受壓成液體者，曰臨界溫度 (Critical temperature)。在臨界溫度之壓力曰臨界壓力 (Critical pressure.)

	沸點	臨界溫度	臨界壓力
氫	-252.7°	-24.1°	15 氣壓
氫	-195.7°	-146°	33 氣壓
氫	-182.9°	-118°	50 氣壓
二氯化硫	- 8°	+157°	78 氣壓
水	+100.0°	+360°	195 氣壓

臨界壓力大致不逾60氣壓。若100氣壓不能使氣體成液則雖有巨壓，恐亦無效；低溫度殆在所必需。臨界溫度與壓力之關係為Andrews氏(1869)研究二氯化炭時所發明。以前曾有以氫氣加壓，至數千氣壓，使之液化，然終不得效果；以其在臨界溫度之上也。

液體之表面張力 液體蒸發吸收熱量，可知其間有能之消費以與力抗。故設想液體之分子間互有引力使之團結成液，以抗其散成氣體之傾向。在液體之表面有一種特殊之情態；因分子受前後左右及下方各分子之吸引，而在上方則絕少吸引之分子，故逗留於表面不去。此類吸引力有使液體成爲最小體積(即球體)之傾向。欲使表面張大，以與此力相抗，非有能爲之代價不可。力之與表面取平行向而有減小表面之傾向者曰表面張力 (Surface tension)。

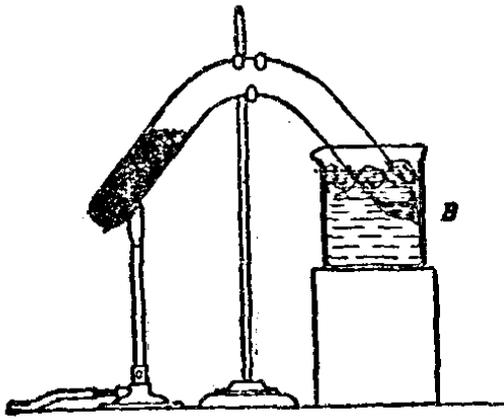
表面張力與臨界點 液體經熱，其質點之動爲之大進而互相吸引之力未變也。及其動能增至完全超過吸引力時，

表面張力即消而液體全部即為氣體。此即在臨界溫度時之實在情形，亦即為壓力雖大不能變氣體為液體之理由也。

液體之滯性 液體有自由流動可自細口管成微滴落下者。有流動甚緩以聚成大滴為其傾向者。其對抗流動之性曰滯性(Viscosity)，與之相反之性曰流性(Fluidity)。謂不甚流動之液體為有滯性，或凝滯之液體。

使氣成液之方法 最初從事於變氣體為液體者，乃英國科學家 Faraday 氏，(約 1823 年)。其所取之方法，為用壓力之影響，同時使溫度略低。其大多數之試驗，取法如下：於曲管之一端，置固體若干。此固體加熱後，即可發大宗氣體，為欲使成液體者。其管之他端，密封後，置於冰水中。第三十五

第三十五圖



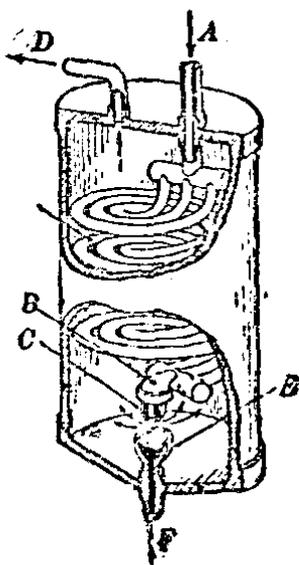
圖示其裝置。A 為固體，B 為盛冰水器。加熱之後，氣體發出。以氣不能散，壓力增大之故，漸於管之冷處成液。Faraday 氏以此法，得使多數氣體如氫，二氯化炭等氣成液。

後人之試驗者，更利用較低之溫度，為低沸點液體蒸發時收熱之作用所得者。取氣體如二氯化硫，以壓力低溫使成液體。然後令於空氣中，或在抽空之地位中蒸發。液體之溫度即下落，至其沸點。此極冷而騰沸之液體，可用以圍繞他種氣體，使達臨界溫度。然後乃可以加壓力，使成液體。

在 1877 年, Cailletet 氏即取此法, 始使氮氣成液。

自 1895 年之後, 純以機械方法, 使氣體如空氣類成液。其機械上之優點, 在使受重壓之氣體, 自由膨脹, 生溫度低落之結果。氣體受壓放熱, 張散收熱, 惟吸收之熱, 略較發出之熱為多; 以氣體不盡如氣體定例之所規定也。令一種氣體, 忽張忽縮, 同時周圍繞以低溫度之物, 使盡收其壓縮熱, 則溫度漸漸下落, 終達其凝液點。

第三十六圖

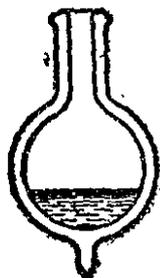


(Hampson 氏製液空氣器 此器之主要部分示於第三十六圖。空氣為壓迫引擎所壓迫至 200 氣壓, 為冷水所冷却後, 在 A 管入器。A 管分成三或四小銅管, 繞成螺旋多轉, 以使管內盛滿此類銅管, 有極大之面積。諸管在 B 管會合; B 管上有一針孔 C, 受壓迫之空氣由此處逸出, 膨脹至空氣壓力下, 因是變冷。上升經螺旋管外乃使螺旋管與其中受壓迫之空氣冷却。

最後由 D 口散出仍令入壓迫器, 再受壓迫。如是循環, 多次, 使小管中之空氣愈變愈冷, 終至自針孔滴出為液體, 聚於承受器 E 中; 由此可隨時自 F 管中流出。)

複壁瓶 (Dewar 氏瓶) 欲盛此類之液, 或暫時保存此類液體, Dewar 氏始創一種玻璃瓶, 成於二層, 或三層, 如第三十七圖。二瓶之相接處, 在其口邊。兩層之間, 以抽空機排去其空氣

第三十七圖



而密封之。真空為最良之阻止導熱法。外瓶之內層可使成鏡，使其外來之熱盡反射而無吸收。液體空氣可置其中數小時不變。瓶之仿此構造者，現已通行於市上；用以保存熱液，或冷液，至為便利，可名為保溫瓶（俗名熱水瓶）。

2. 液體與固體之關係

固體 大多數之液體，冷至一定溫度，忽然變化，漸結為晶，溫度則不變。此在水即為零度。液體亦有如臘，玻璃，樹膠之類，僅漸就堅凝，而無一定之固結點。最後始成為類固體之物。歷經試驗，知有晶形 (crystalline) 之體，必有一定之固結點。至無晶形 (amorphous) 之物，漸自液體變為外表堅實之固體，而無轉變之定點。是以此種物體，實可謂為液體，惟其凝滯至於堅挺不動耳。固體之名，則限於晶體物之有一定固結點者。

烱點 當一品狀固體，徐徐加熱，溫度漸高，至一定點為止。再加熱，則溫度不復增高。固體漸烱為液體。固體不盡烱，則溫度不復增高。至固體盡烱後，溫度始能升起。熱烱時所用之熱能，於溫度毫無影響。惟使物質變其體態而已。固體 1g. 在烱點時變為同溫之液體 1g. 所吸收之熱量，名曰烱化熱 (Heat of fusion)。水之烱化熱為 79 cal.

冰點 液體冷下，有達烱點而不凝固者。雖在烱點下數

度而不變。於是則謂爲過冷 (supercooled)。有時淺池中之水,在無風之寒夜,亦有此種現象。如以固體之品少許,加入過冷之液體,或震盪之,則立即凝固。溫度亦隨升至其烱點而不復變。故最確當之冰點定義,爲物質之液體與固體相接觸不變時之溫度。在冰點時,最凝滯之液體,最易起過冷之現象。至極凝滯之液體,竟永無凝固之時,有如前述者。

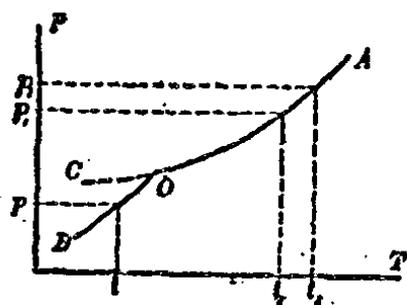
凝固時有熱發出,等於烱化熱。無論液體化爲固體,或固體化爲液體,所可注意者,爲能之變化,乃反抗能之變化。凝固時發熱,則令凝固稽遲。其凝固能進行者,賴熱以放射而散失耳。苟不有此稽遲之現象,則冬季池沼之水,冷至冰點,即堅凝甚速矣。無品形之物,均無此發熱收熱之現象。是又爲表面雖似固體,其實仍可作爲液體之理由可也。

固體之蒸氣壓力 多數固體在尋常溫度時,亦與液體同,有蒸氣發出。此事於固體如辟瘟腦 (naphthalene) 之類,有臭味而知之。溫度加高,則蒸氣壓力亦增大。若大至超過空氣壓力時,則固體直接變爲氣體,不烱亦不沸。有多數固體如是;例如砒及氫化銦,其最著者也。固體二氟化炭在 -78.5° 有蒸氣壓力 760 mm; 惟其烱點則爲 -56° 在此點之蒸氣壓力乃在五氣壓以上矣。此類蒸氣冷下,直接變爲固體。此固體直接變爲氣體,又變爲固體之作用,名曰昇華 (Sublimation)。凡固體之蒸氣壓力大,而可昇華者,即以是爲製純之法,使與他種雜質相離。

平衡圖解 由上所論種種,知在一物之各種體狀之間,可

有多數不同之平衡狀況。故如水則有蒸汽與液體之平衡，蒸汽與固體之平衡，液體與固體之平衡。在不同之溫度，蒸汽加於液體或固體之壓力有不同。其種種關係可以圖表之。

第三十八圖



溫度與壓力分表於縱橫線上，例如第三十八圖，曲線 OA 表蒸汽壓力，隨溫度而增加。 p_1 即 t_1 溫度時之壓力。 p_2 即 t_2 溫度時之壓力。此曲線之終點在 A ，是為臨界溫度，即液體與氣體之辨別忽消之點。 OB

曲線表固體之蒸汽壓力，常名曰昇華線 (Sublimation curve)。

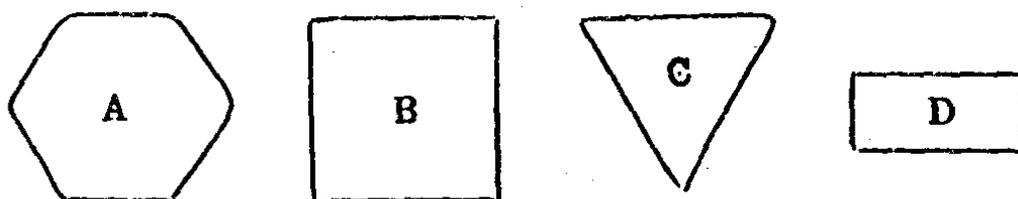
p 即為溫度 t 時之壓力。 O 點即兩曲線之交點，為液體之冰點。固體與液體之蒸汽壓力適相等。兩曲線在此點相交，故液體與固體可同時存在於此境遇（溫度與壓力）別無他點可如是也。故曰轉變點 (Transition point)。若在冰點而固體不現，則液體之蒸汽壓力，可以曲線 OA 向 C 點之延長線表之。可知過冷之液體，其蒸汽壓較在同溫（如在 t ）之固體蒸汽壓力為大。固體之可熱過烱點而不變液體者甚少。故曲線 OB 過轉移點而伸長者，殆罕有也。

晶 勻一之物，昇華後，或燒烱後凝固，其質點即集成有定對稱之形，為平面所包，是謂晶 (Crystal)。其作用即為結晶。有時溶液中沈下，亦成晶形。成晶之物為有一定組成者，各有其特殊之晶形。晶之各面，其大小形狀或不一致。惟同一組成，在同一溫度時，其晶面間之角，度數必相同；或曰：

同是一物之晶體其類似面間之角度必相同；即為是物特殊之點。量晶角之器，名量晶角表(Goniometer)。

晶系 各種物質所成之晶體，其形雖萬殊，要可分為六系。每系有其特點：如對稱面，每類各殊。所謂對稱面 (Plane of symmetry) 者，意想中之平面，取以分晶體為兩部，其一部即為其他一部之倒影或鏡像。形相似而位置不同，故對稱面適如明鏡。例如食鹽之晶，有對稱面九，石膏止有一面，白礬(即硫酸鋅)有三面。晶體可循一定軸旋轉，經若干角度，使其晶面晶邊與晶隅仍居相似之位置，與未旋轉時表面相同。此旋轉之軸名曰對稱軸，(Axis of symmetry)。旋轉一週，其可得對稱之地位有二次者，有三次者，有六次者，隨物而異。故有二價對稱軸，三價對稱軸，種種名稱，如第三十九圖 A 為六價軸，B 為四價軸，C 為三價軸，D 為二價軸。分類之法，即以此對稱面與對稱軸為本。

第 三 十 九 圖



1. 三斜晶系 (Triclinic system) (第四十圖) 此系無對稱面與對稱軸。例如重鉻酸鉀，膽礬，硼酸，高錒矽酸鉀。

2. 單斜晶系 (Monoclinic system) (第四十一圖) 此系有對稱面一，二價對稱軸一。例如硼砂，石膏，綠礬，蔗糖，氫酸鉀。

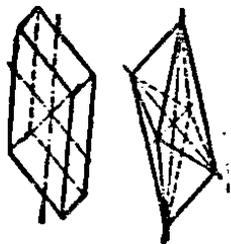
3. 斜方晶系 (Rhombic system) (第四十二圖) 此系有對稱面三,二價對稱軸三。例如水化硫酸鋅,碘,硝,過錳酸鉀。

4. 四角晶系 (Tetragonal system) (第四十三圖) 此系有對稱面五,四價對稱軸一,或二價對稱軸四。例如錫,黃血鹽。

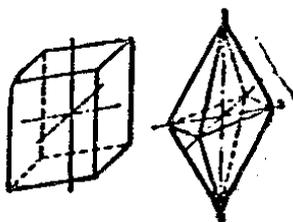
5. 六角晶系 (Hexagonal system) (第四十四圖) 此系有對稱面七,六價對稱軸一,或二價對稱軸六。例如鎂,硫化銅,銻。
尚有所謂三角晶系 (Trigonal system) 者,有對稱面三,三價對稱軸一,或二價對稱軸三。微同斜方晶系,例如水晶,冰,石墨,砒,碲,亦屬之此系(第四十五圖)。

6. 等軸或立方晶系 (Regular, or cubic system) (第四十六圖)

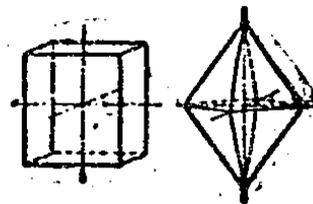
第四十圖



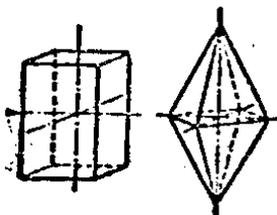
第四十一圖



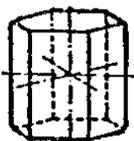
第四十二圖



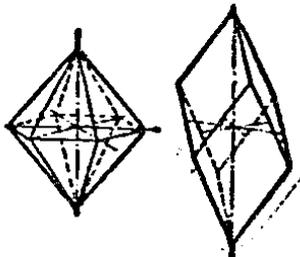
第四十三圖



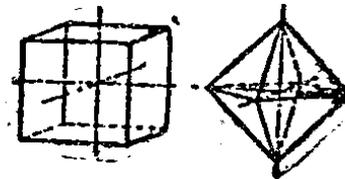
第四十四圖



第四十五圖



第四十六圖



此系有對稱面九,二價對稱軸六,四價對稱軸三,三價對稱軸四。例如金剛石,食鹽,明礬,鉛,金,銅,銀。

晶體不特外形有定為可異,且有一定內部之構造。晶體

之外形，顯而易見，故最足引人注意。物不同，晶形可不同。物同，結晶時之境遇同，則晶形必同。惟境遇不同，則同物未必得相同之晶形。凡一物具二種晶形者，名曰同質二晶物 (dimorphous) 尚有同質三晶者。總名曰同質多晶 (polymorphous) 其數物之同屬一品系者，名曰異質同晶 (isomorphous)

晶之構造 自 X 射線發明之後，於晶體之內構可得而直接偵察之。首用此法者為瑞士人 Laue 氏。X 射線性質與尋常光線相同，惟波徑小一千倍而已。光線可由格片之作用 (grating) 而成光系。格片即玻璃片上畫有極細之等距平行線，其相距與光之波徑相近。X 射線則可由晶體之作用而成 X 光系。因晶體中之質點排列成行，每行相距與 X 射線之波徑相近也。Laue 氏使 X 射線經過晶體，取向與對稱軸平行，落照相片上。由是得晶體架格 (lattice) 之圖形，對於晶體之內構有如按圖索驥焉。

其後 Bragg 氏變換上法，使一定波徑之 X 射線在晶體面上反射。注意其反射線之強弱與反射角，亦可探測晶體中質點之地位。厥後 Hull 氏又有用品粉法，蓋因晶體有時不能成大粒，則此法尚矣。以上三種方法，均恃 X 射線為研究之利器。所得結果，皆證明晶體中之質點，每按幾何形對稱分佈。其最簡單之數種，可約略述之如下：

1. 立方架格 (cubic lattice) 質點佔立方之八角地位。例如尋常岩鹽或氯化鈉即屬此類。

2. 面心立方架格 質點所佔之地位，在立方之八角及其

六面之中心。例如貴金屬及善傳電與熱者皆屬此類。

3. 體心立方架格 質點所佔之地位，在立方之八角及體之中心。例如鈉鉀之晶構皆屬此類。

以上所論架格，乃指結構之個體(unit cell)而言。晶體為無數個體積累而成，且質點相接亦甚密也。

問 題

1. 謂液體之沸點為液體化氣之溫度可乎？
2. 於水面吹氣可使水冷却，何故？
3. Faraday 氏之使氣體液化法中，壓力由何而生？
4. 氣體之質點互相吸引乎？試說明之。
5. 保溫瓶可保熱液體久熱冷者久冷，試說明其理由。
6. 空氣之溫度雖遠在冰點之上而冰之烱化仍緩，何故？

算 題

1. 有容 10 L 之瓶中盛水至半滿，溫 30° 壓 760 mm, (a) 在水面上水蒸氣之部分壓若干？ (b) 假令此水蒸氣可在此溫壓中聚在一處，應佔容量若干？
2. 在 100° 之水汽 100 g. 通入溫 20° 之水 1000 g. 而冷凝之，結果應得何溫度？
3. 在冰箱中假使有發酵作用生熱 100,000 cal, 可烱冰若干？
4. 有在 0° 之冰塊至 100° 變為水汽需熱 100,000 cal, 問其重量
5. 在水上量空氣 2000 c.c. 溫 20° 壓 760 mm. (a) 求水蒸氣之體積而減去之，以計算在同壓之乾空氣之體積 (b) 壓力中減去水氣張力而計算在 760 mm 時乾空氣之體積。兩得數相合否？
6. 在 30° 之水 1 L 加入在 0° 之冰 200 g. 以冷却之，假令熱無由輻射外洩者，結果應得何溫度？

第七章

化合律;原子論

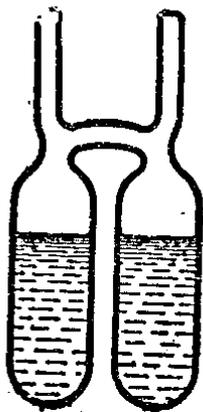
LAWS OF CHEMICAL COMBINATION; ATOMIC THEORY

主要化合律 前數章於兩種重要原質及其化合物,已言其梗概。化學變化之大意,即可於是略窺一斑。今進言化學作用之公例,與夫理論上之成就,誠不容緩矣。舍能而言質,關於化學作用之公例,可得四則焉:

1. **質量不變律** (Law of Conservation of Mass). 在化學歷史之初期,人之注意於起變化各物之重量者絕少;大致以爲重量總數不變。獨是熱光諸能及燃素,均視爲質之一種;而變化時又須逸出,則表面上重量之減輕,爲意中之事。

Lavoisier 氏於 1785 年,始明言質量不變之理。自是而後,科學家咸以爲金科玉律,不復加以實驗上之證明。惟有他種試驗之結果,可得舉爲斯律之證:如 Stas 氏(1895)指出在數種化變中重量之得失,十萬分中不至有 2-4 以上之出入也。

第四十七圖



在 1906 年 Landolt 氏揭露其在柏林試驗,專重證明此律之結果。其試驗之方法,大致取起變化之二物,分置於比連坡管(第四十七圖)之支管中,密封其口而秤之隨即倒置之。物既相接觸,乃起變化。變化告終,乃復秤之。多數試驗,曾以極良之技能,最佳之器械而爲之。其結果則兩次所秤之數,相差極小,不過

出.00003g. 是殆爲試驗上不可得免之差異矣。故此律可表之如下：起化學變化時，各物質之重量，除爲試驗準確度所限外，無差異也。

2. 恆定組成律 (Law of definite composition) 往古化學家由經驗上頗信純化合物之組成不變，惟在當時不以爲重要。及至 1802 年 1808 年之間，此問題遂爲人所注意。蓋法人 Berthollet 氏獨以理論爲根據，創言物質組成可微有出入，視其化成時各種物質比例之多寡爲斷。例如由實驗知硫化鐵之組成約爲鐵 63.55%，硫 36.45%，氏以爲此類數目僅爲約數；且以爲與鐵共熱之硫量若過多，則所成之化合物含硫之百分比亦必較大。

同時 Proust 氏起而反對之，以爲純化合物之組成，完全恆定不變。即當兩原質化合成化合物多於一種時，則每種亦必有一定之組成，非漫無限制也。氏且以爲組成之似有差異者，由於所試驗之物質未必甚純之故。其實驗上之分析研究，在當時雖已甚爲精密，然其差誤尙在百分之一二。其後實驗之方法器械愈精，所得結果愈足以證明其所見之不謬。於 1860 年及 1866 年 Stas 氏又於組成恆定之律，深加研究，所得結果之準確度，亦在十萬分之二。其後 Richards 氏之試驗（詳見後章）更足以證明斯律，故在今日分析方法之限度之內，組成恆定律可述如下：純化合物之組成永不變

3. 倍數比例律 (Law of multiple proportions) Proust 氏舉同是二原質所成化合物在兩種以上者頗多。試舉例以明之。

錫化錫	(1) 錫	78.4 %	(2) 87.0 %
	錫	21.6 %	13.0 %
錫化銅	(1) 銅	80 %	(2) 86.2 %
	錫	20 %	13.8 %

Proust 氏對於此中關係,毫無所表見. 卽就其所得之結果而言,亦不示何等之關係. 其後英人 Dalton (1805)及Wollaston 氏(1808)瑞典人 Berzelius 氏(1811)三人,各不相謀,同時發見其中特殊之關係. Dalton 氏始定律文,而又反覆致意於證明此律之研究. 因得倍數比例律之名. 蓋謂分析之結果,若不以百分數表之,而取其中一原質與其他原質之定量化合,重量相差,(在二化合物中)必爲成整數之比例. 如一錫化錫則爲錫 1 與錫 1.648 化合. 二錫化錫,則爲錫 1 與錫 0.798 化合. 錫質重量之比例,故爲 1.648 : 0.798, 卽 2.06 : 1. 若去實驗上不可免之差誤,則必爲 2 : 1 之比例矣.

以錫與炭之化合物而論, Dalton 氏取沼氣或一炭烷(四錫化炭)與油氣或二炭烯(四錫化二炭)二物而研究之. 其結果爲炭 4.3 : 錫 2 及炭 4.3 : 錫 1 之比例. 氏又取 Proust 氏之結果而計算之,亦合於所得公例. 惟結果相差,有至百分之五者.

Berzelius 氏所得之結果所以證明此律者,亦差百分之 .3. 近年對於此律,雖未有特加研究者;然就他方面化合物之精確分析,加以計算而證此律;則除不可免之實驗上差誤外,均足以證明此律之無訛. 水與二錫化錫兩物,亦足爲斯律之明證. 今舉其律文如下: 當甲乙兩原質化合成兩種以上

之化合物時，甲原質與一定重量之乙原質化合之重量均互成整數比例。其最尋常之比例為1:1, 1:2, 1:3……等。

4. 化合量律 (Law of combining weights) 或交互比例律 (Law of reciprocal proportions) 綜觀各種原質互相化合之重量比例，可知其間有特異之點，試舉例以明之：

例一 鎂鈣銅硫等原質與氫化合成氫化物。由實驗得其重量上之比例如下：

氫化鎂……氫 1g; 鎂 1.52g. 氫化鈣……氫 1g; 鈣 2.50g.

氫化銅……氫 1g; 銅 3.97g. 氫化硫……氫 1g; 硫 1.00g.

同是四原質與氫相化之比例如下：

氫化鎂……鎂 1.52g; 氫 4.43g. 氫化鈣……鈣 2.50g; 氫 4.43g.

氫化銅……銅 3.97g; 氫 4.43g. 氫化硫……硫 1.00g; 氫 11.08g.

試挾其特異之點以言之，鎂鈣銅與氫相化之重量，即為與氫 1g. 相化之重量，而氫之重量則相同。惟與硫之比例為 1:10.8，然亦適等於 4.43 之 $\frac{1}{4}$ 也。

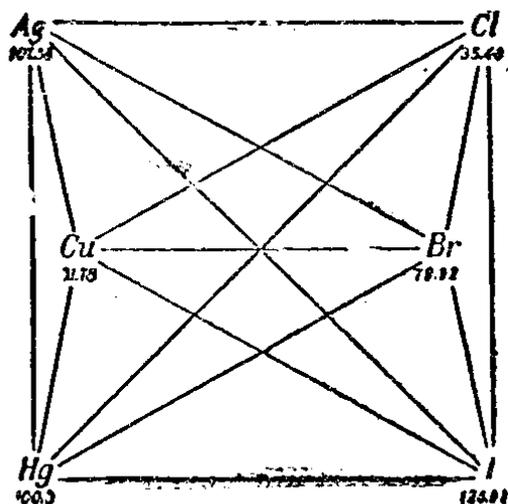
例二

氫化氫(水)……氫 1g; 氫 7.94 g 硫化氫……氫 1g; 硫 15.90 g.

氫化鈣……氫 1g; 鈣 19.88 g.

惟硫化鈣為硫 15.90g; 鈣 19.88 g. 硫化硫:為硫 15.90 g; 氫 15.88 g. (2×7.94). 舉一切化合物中原質之比例而研究之，皆可得與上舉各例中相同之關係。每原質於化合時之重量，皆與一種特殊之重量或其倍數成比例。此特殊之重量名曰化合量 (Combining weight)。繫之以律曰，每原質可繫以一數，使與

第 四 十 八 圖

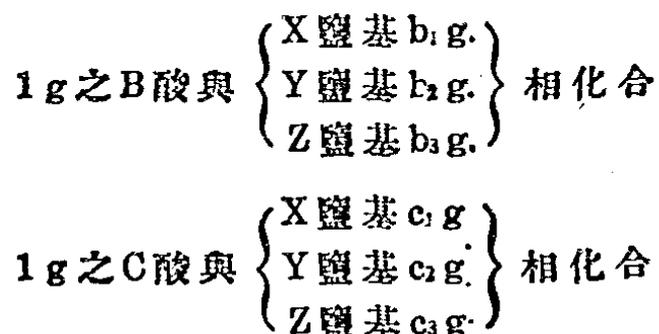


化 合 時 所 用 之 重 量 成 比 例。
 欲 明 斯 義，試 取 圖 以 言 之（第
 四 十 八 圖）六 原 質 之 符 號，下
 附 以 由 實 驗 所 定 之 各 化 合
 量。 視 其 兩 原 質 間 之 直 線，
 即 知 此 原 質 與 彼 原 質 化 合
 時 之 重 量 比 例。 故 107.88 g.
 之 銀 與 35.46 g. 之 氯，與 79.92
 g. 之 溴，或 與 126.92 g. 之 碘

相 化 合。 100.3 g. 之 汞 與 79.92 g. 之 溴，或 與 35.46 g. 之 氯，或 與
 126.92 g. 之 碘 相 化 合。 有 時 一 原 質 可 於 一 化 合 物 中，代 出
 他 原 質。 如 銅 於 氯 酸 銀 中，代 出 銀；其 交 換 之 數 量，為 31.78 g
 之 銅 代 107.88 g. 之 銀。

（歷 史 此 律 在 1792 與 1799 年 之 間，為 德 人 Richter 氏
 所 發 明。 氏 性 嗜 數 理，而 有 意 於 研 究 物 體 化 合 時 重 量
 上 之 關 係。 其 所 研 究 之 物，強 半 為 酸 類 與 鹽 基 類 物。
 斯 二 者 易 於 相 變 也。 氏 發 見 如 以 酸 數 種，假 定 為 A B
 C...，與 鹽 基 數 種，假 定 為 X Y Z...，逐 一 相 化 合，則 其 中
 有 極 簡 單 之 關 係 存 焉。 假 令 A 酸 B 酸 C 酸 各 取 1 g 依
 次 與 鹽 基 X Y Z 相 化 合，則

$$1 \text{ g 之 A 酸 與 } \left\{ \begin{array}{l} \text{X 鹽基 } a_1 \text{ g.} \\ \text{Y 鹽基 } a_2 \text{ g.} \\ \text{Z 鹽基 } a_3 \text{ g.} \end{array} \right\} \text{ 相 化 合}$$



從而證明 $a_1 : a_2 : a_3 = b_1 : b_2 : b_3 = c_1 : c_2 : c_3$. 此即指鹽基 XYZ 與 A 酸化合, 重量上之比例, 即與不論何酸化合之比例相同. XYZ 三鹽基之比例若為 2.2 : 4.3 : 6.8, 則 Richter 氏之例, 即謂此三鹽基不論與何種酸化合, 必仍為 2.2 : 4.3 : 6.8 之比例. 申言之, 則 2.2 g. 之鹽基 X 與酸化合即有鹽基 Y 4.3 g, 或鹽基 Z 6.8 g. 之價值. 故如有 D 酸 1g. 與鹽基 X 5.3 g. 相化合, 則其與鹽基 Y 化合, 當需若干重量, 可以相同之比例計算之, 即 2.2 : 4.3 :: 5.3 : X 是也.

Richter 氏之發見, 於當時未見有若何之影響者, 厥有數因: 其所用之文字甚晦, 而表出之意見又半依燃素舊說, 半依氫氣新說, 而立論. 兩派學者, 均無取焉. 其思路又偏於數理, 故不能循事實之正軌. 強謂鹽基類化合數之比例為等差級數, 酸類化合數之比例為等比級數. 是則與事實相去遠矣.

Richter 氏之理想, 復經他人發見而闡揚之. 最著者為 Berzelius 氏 (1811). 蓋不特酸類與鹽基類可以一定之數, 表其化合時重量上相比之值. 凡物皆然. 欲以實

驗直接求每物之化合數,顯然爲絕鉅之事業。惟應用 Richter 氏之理想於原質,則不難著手矣。)

原質化合量之決定法 原質之化合量,有時亦稱當量 (Equivalent weight)。既見其爲自然之恆數,則求其精確之數,甚要事也。

1. 決定化合量之基礎法 決定化合量之問題,自表面視之,殊爲簡易。先必取一原質以爲標準。然後求其餘各原質與此標準原質之定量化合。任何原質,均可爲標準。前後所取之標準亦不一。要以利便爲本旨。最後乃決以氫爲主。標準原質既定,其量當取何數,即爲第二問題。以各原質之化合量,即爲其與標準原質之規定量化合之比例。標準原質之特量,亦不拘何數。化學家前後所取之數不一;或爲氫 = 100,或 = 10,或 = 16,或 = 8;各有其便利之所在。夫數必求其整,是爲自然之理;而 8 爲最小又便利之數;蓋數之小於 8 者,均使氫之化合量小於一矣。此雖無關緊要,然使數之最小者不在一之下,實至便也。故原質之化合量,或當量,定義可爲其量之與氫 8 g. 化合者是也。

2. 化合量之實驗決定法 欲得精確之數量,在實驗上最爲困難。困難之大端爲所聚而秤之物質,各賦其特異之物理性與化性。甚純之物不易得,而實驗時有不可免之喪失。原質之中有不能直接與氫化合者,則其化合量必須由計算得之:如溴則先決其與銀之化比例,而後求銀與氫化之比例,由此二者,計算溴與氫之比例。惟定此兩比例,實驗時

之差誤,均歸入於計算之結果中。故所得之值,較之以直接法所能定者,差誤尤大。

Berzelius 氏盡力於規定原質化合物之研究者,為時甚久。氏開其先河。嗣後每代有著名之化學家,從學於此。Stas 氏之事業,曾為精確之表率。約在 1860-1870 年間,決定十餘最尋常原質之化合物。其所得之當量,可決其為精確至於百分之一之數百分之一。於 1895 Morley 氏發表其殫精竭慮之結果:即氫與氧之化合比例。其準確度達第三位小數。今日從事此方研究者,尚不乏其人。原質中化合物之不確知者尚居多數。其可謂為有最精確無上之化合物之原質,殆寥寥可僕指也。

Richards 氏乃以求原質化合物著名之士,曾重定普通原質之化合物甚多。其精細之處殆為前人所未及。且證明 Stas 氏之結果,尚多可議之處,須用新方法以研究之。

8. 原子量 自一種理論上之推究,(當詳於後)知化合物之一種倍數,尤較化合物本數用處為多。此種倍數名曰原子量 (Atomic weight), 列舉於附錄原質表中。按倍數比例律,指明一物之組成,時須用最簡單化合物之倍數以表明之;故原子量雖為化合物之倍數者甚多,然未或稍變其實驗之性質,改其基礎之意義也。原子量乃為倍數之最便利,而得一致之結果者是已。

III. 用原子量以表明事實 在化學變化中,各原質自有其特異之數值;而此值又可以實驗得之。由此可見表明化

變時應用原子量便利之處必甚多。茲列舉其應用於下:

1. 符號 在原質表中各原質名之後,皆附有一種特殊之符號。符號之由來,大都本於西洋現行文字,與古文如拉丁之類。今以萬國通行之便利,吾國不別立符號。

符號量 符號不特可以為代表原質之簡號,且可表其一定之量,即與原子量成比例之量。尋常所用之重量單位為克。故Na即代表23.00 g.之鈉;Sb即表120.2 g.之銻。凡以克表明原質之定量,即名曰原質之符號量(Symbol weight)。

2. 公式 欲表明一化合物之組成,固可不問各符號所表之量,而僅取以標原質之名,如用Fe 63.52%, S 36.48%亦足以表明硫化鐵之組成。然究屬不便。何如改百分組成,而為各原質符號量比例之組成之尤為簡捷而便利也。例如用Fe S二者並列以表一符號量之鐵與一符號量之硫相化合;即55.84 g.之鐵,與32.06 g.之硫相化合,而成總量87.90 g.之硫化鐵。其實無論幾許硫化鐵中,鐵與硫化合之比例,必不出於55.84:32.06也。苟欲變此數為百分數,則以簡單之比例法求之可已。

$$87.90 : 100 :: 55.84 : x = 63.52 \% \text{ 鐵}$$

$$87.90 : 100 :: 32.06 : y = 36.48 \% \text{ 硫}$$

以符號量分除原質之百分數可得符號量之比例,如

$$\frac{63.52}{55.84} = 1.137; \frac{36.48}{32.06} = 1.137; \text{即為} 1:1 \text{ 之比例。由是得Fe S為}$$

硫化鐵之公式。

公式量 化合物公式中之符號,既各表一原質之定量;則

公式爲表化合物之定量。此量即等於化合物公式中各原質符號量之和；名曰公式量 (Formula weight)。故硫化鐵之公式量，即爲 $55.84 + 32.06 = 87.90$ g。

3. 從百分數計算公式 新發見之化合物，經分析後以百分數表其組成，自此百分數，即可以計算其公式，試以例明之：

例一 假定一化合物之百分組成：31.91% 爲 K, 28.93% 爲 Cl, 39.16% 爲 O, 試各以其原子量除之，即得化合物之百分中每原質符號量之分數。

$$\frac{31.91}{39.10} = 0.8161 \quad \frac{28.93}{35.46} = 0.8159 \quad \frac{39.16}{16.0} = 2.447$$

此三分數者，必成符號量整數之比例。故如以最小之數，除此三數，必可得各原質符號量之比例，

$$\text{最近之整數} \quad \frac{.8161}{.8159} = 1 \quad \frac{.8159}{.8159} = 1 \quad \frac{2.447}{.8159} = 3$$

故公式即爲 KClO_3 。分析之方法，不能完全精確，故不能得恰合之整數。惟其數必與整數相差絕小，可使人無疑於其當爲整數也。 KClO_3 之公式，即代表此三原質在總量 122.56 分中之比例，爲 39.1 : 35.46 : 48 是也。若以百分計，則其比例，爲 31.91 : 28.93 : 39.16。其實二者之結果，雖異而實同也。

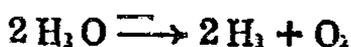
例二 前言水爲 11.19% H 及 88.81% O 所成。

$$\frac{11.19}{1.008} = 11.10 \quad \frac{88.81}{16} = 5.55$$

11.10 與 5.55 之比例，實與水中 H 與 O 符號量之比例無異；即二與一是也。故其公式爲 H_2O 。

4. 方程式 不特化合物之組成，可以公式表之。即化學上種種變化，可以方程式表之。例如電流分水爲氫氣，可以

方程式表之如下:



欲完全證明此方程式確能表明事實,必須證明於氫氧之外不得第三原質。且自 $2 \times 18.016 \text{ g.}$ 之水,可得 $2 \times 2.016 \text{ g.}$ 之氫與 $2 \times 16 \text{ g.}$ 之氧,如方程式所表明者。於此可見化學方程式之異於代數式。如 $2\text{HgO} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$ 表氧化汞加熱後分解之作用。然 $2\text{CaO} \longrightarrow 2\text{Ca} + \text{O}_2$ 為同似之代數式。而於化學上則未能適用。蓋氧化鈣無此相同之分解作用也。

5. 表明能之變化 首章曾言每化變,必有能量之變化;如熱之吸收與放出是也。今亦可設法以表能量之變化;即於方程式中附熱量(以+表放,以-表收)之數於後。其起化變之物量,仍按式中所定之數。如 $\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + 71080 \text{ cal}$ 即表硫 32.06 g. 與氧 32 g. 化合時,成 64.06 g. 之二氧化硫,同時即發有 $71,080 \text{ cal}$ 之熱。又如 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI} - 12,072 \text{ cal}$ 即指氫 2.02 g. 與碘(固體) 253.84 g. 化合,成 255.86 g. 之碘化氫,同時須吸收 $12,072 \text{ cal}$ 之熱是也。

總之,此類方程式並不示明化變時之境遇,如



由方程式而言,並不知此作用之不起於尋常溫度中,而起於加熱之後也。所得而知者,即為所發熱量甚多,作用開始之後,即能自然進行也。又如 $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 138,000 \text{ cal}$ 亦不示明水之如何可使分解,但知其分解時需熱必甚多而已。以實驗上言,水以熱能分解之,不如以電能分解之之為

便易也。

原子論 就物質上化學變化而論，上述四律實為一切變化之定則。前論氣體之定律時曾取分子之觀念而說明之。今茲四律亦有其特異之所在，則欲於理論上求與事實相符之意象，亦為自然之趨勢。百餘年來公認為最適宜之論，即原子論是也。原子論之大凡創自 Dalton 氏，即首先說明倍數比例律之人也。

原子論之要點 今日原子論之大意，與實驗所認為相合之理由，可略述之如下：

(1) 原質姑度為一種小莫能破之微粒所成。Dalton 氏名此微粒曰 Atom，漢文定曰原子。

(2) 物質起變化質量不變，如第一律所指，可知各原子之質量亦必不變；以物質為原子相聚而成也。

(3) 化合物之組成永不變，乃實驗所得之結果。欲使理論之原子，合於事實，則必假定同一原質之原子為有相同之重量。原質不同，則原子之量亦異。原質與原質相化合時，必為其各原質之原子相結合。結合時原子之數亦必有定。故化合物之組成，莫不有定也。

(4) 倍數比例律使吾人知二原質化合，可有二種以上之比例，成不同之化合物，各有一定之組成。就原子言，則必為二種原子相結合，可有多於一種之比例。如一時 A 原質之原子與 B 原質之原子等數相結合，而在他時 A 原質之一原子與 B 原質之二原子相結合。如是化合物即有 AB 與 A₂B₂

兩種矣。各原子之質量不變，故A量相同，B量即為1:2之比例。此則與倍數比例律若合符節也。

(5) 化合量律云，每原質可取一定數以表明其化合之價值。今假定各原子皆有特量，不稍變。且化合時又為定數之原子結合，則所謂化合量者，即為其原子比較之質量矣。至於化合量之不止一數，而其一必為其他之倍數，亦得以原子化合時可有數種比例之意說明之。

綱要 對於物質之觀念，與化學變化之真性所探討而得之原子論，可大略述之如次：一切物質均為微粒之原子所成。每原質之原子同其質量。異原質之原子異其質量。原質相化合時，即為不同之原子相結合，各有定數之比例。

原子之大小 Dalton氏雖立原子之名，然於其大小之何若，未嘗攷及也。近世科學進步，已於此問題有甚多之發見。肥皂泡之薄層，曾經量得其度。濃色之顏料，加入水中，淡至幾何度而尚有可見之顏色，均足使人想見原子可有之至大度矣。Lord Kelvin曾計算若以氫原子排列成行，須有四百萬始能成1 mm之長。色濃之顏料，以一分置於一萬萬分之水中，尚有可辨之顏色。

原子之變 原子論絕不言原子之不可變，學者宜注意及之。原子論所指，乃原子苟有變，必非化學作用之所能為力。至於原子之如何變其質量及性質之理由，當於後章詳之。

不同類之原子質量不同 實驗上不常見有二原質同化合量者。鎳(58.68)與鈷(58.97)之原子量雖甚相近，然究不一致。

是以每種原子，可度其為各有特量。惟兩原質之原子，亦或能有相同之量，僅於他種性質上表其相異之點，固無足異也。

分子與原子 Dalton 氏創原子論時，未為原質與化合物之別。統指為原子所成而已。惟化合物之至小微粒，必為數原子所成。若氣體原質如氫類，其微粒或為單箇之原子，或為數原子之結合物。至於化合物，則必為數箇不同之原子結合而成。故原質與化合物自當有別。至今日則以分子表化合物，或原質物之至小微粒。物之成積於分子；分裂物質為分子，非化學分解也。原子之名，則用以表原質之至小單體於化學變化時顯其作用而已。

原子量與分子量 每種原子之質量既不變，則擇一數以表其每原子之交互比例，事屬可能。且其數必或為化合量本數，或化合量之簡單倍數。自多數化合量中，擇一真正之原子比例數，歷來視為難事。惟在今日，幸有導徑之南鍼，以決定其數矣。姑俟後章詳論之。今假定原質表中所列之數，為真正之原子比例，故可名曰原子量。取原子論說明化學上之事實時，原質之符號，自即表其原子；公式自即表其原質物或化合物之分子矣。

原質如氫，其分子式為 O_2 。此由種種理由而得。故前述水之分解方程式中，必作 O_2 與 H_2 而不作 O 與 H 。以方程式所表之事實，為水之一物分解而成氫氧二物。上言物之至小微粒為分子， O_2 既為氫之分子，故於方程式中必以此表之。當其化變之際，每分子之水，雖必先分為氫與氧之原子；然實

驗所得之二氣,必已爲分子矣。餘如水銀及他種金屬,在氣體狀況時,其原子似不結合,故其分子式即爲 Hg 而非 Hg_2 也。

克原子量與克分子量 前言之符號量,就原子論而言,故常有克原子量之名。公式量亦有克分子量之名。名異而實則同。

分子式 假使公式之用,不僅取以表明化合物之組成,且欲表明其分子中各原子之數,則以理論推算所得之最簡式,每不能與事實相符合。故如二氫化氫之最簡式,足以表明其組成者爲 HO;然有種種理由,可信其分子中含二原子之氫與二原子之氧,故爲 H_2O_2 。至求分子式之方法當於後章詳之。

(水之公式常爲 H_2O ,其實單以其液體而論,其分子尙較爲複雜。研究之後,曾有水含三種分子之說,均自 n 數之簡單 H_2O ,合成 $(H_2O)_n$ 。 n 之數量尙多疑問。惟複雜分子之存在,已無疑義。最簡之擬議爲 $n=1,2$,與 3。故其三種分子式爲 H_2O , H_4O_2 , 及 H_6O_3 也。)

原子論之效果 其始原子論亦如其他良好之學說,其用之大端在能構成一種摹擬物質之意象,以說明諸化合律而闢研究之思路。及知識日擴,原子之存在,至近日而大明;不復爲理論上之名詞,且於其內部之構造,亦漸見端倪矣。考原子論創立以來,觸啓後學研究之途徑,功效卓著,今果由理想而成事實,使 Dalton 氏復生,亦將曰,此非吾始願之所及也。

問 題

1. 於 BaO 及 BaO_2 二化合物中, 前者含氧倍於前者然乎?
2. 倍數比例律如下文論其當否: 當原質 A 與原質 B 化合成二種不同之化合物時, 二者中 A 之百分數將有整數之比例.
3. 試述公式 H_2O , KClO_3 , H_2SO_4 所表之種種事實.
4. 辨化學方程式與代數方程式之異同.
5. 除本章外 Berzelius 氏之名見於何處?
6. 試辨別化合量, 原子量與分子量.

算 題

1. 計算兩種氯化銅中氯之比例, 與兩種氯化錫中氯之比例, 以證明其各為倍數比例.
2. 銅與氯, 碘與氯均有化合, 計算各化合物之百分組成 (參看第 16 圖)
3. 若以氯 = 100 為原子量之標準, 計算銀與銅之原子量.
4. 計算化合物 CuSO_4 之百分組成 (參看附錄原質表)
5. 一化合物有以下之百分組成: Cu, 26.3%; S, 42.1%; O, 81.6%. 求其公式.
6. 燃燒 500 g. 之硫, 發熱若干?

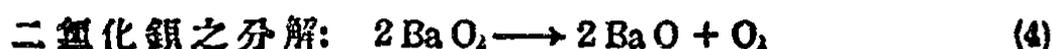
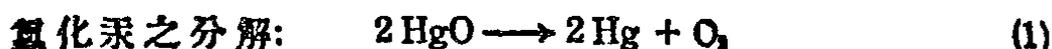
第 八 章

方程式;原子價

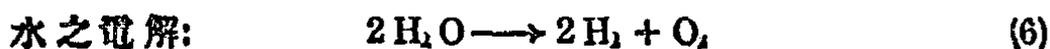
EQUATIONS; VALENCE

前論氫氧水各章中所見之化合作用,今以方程式表出之。學者可藉以溫故,且知方程式之之用焉。

1. 製氧法:

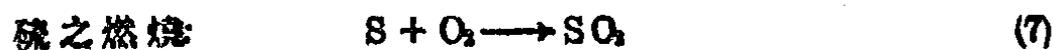


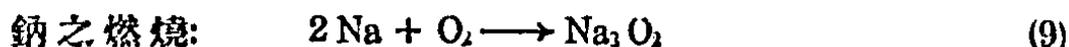
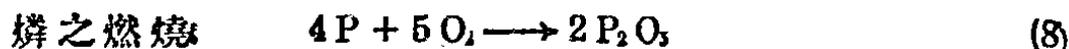
二氧化鈉與水之作用:



要之,方程式之用,甚為簡便,可表其分子與原子之變化,又可表其變化時物量上之比例。惟於每一變化之何以起,以及同時有若何之現象,非方程式所能盡舉;宜於方程式之外,分別注意及之。如第二方程式,表明在適當之境遇時,二分子之氯酸鉀,可成二分子之氯化鉀,與三分子之氧。此就原子論而立說也。若以物量言,則二公式量之氯酸鉀,可成二公式量之氯化鉀,與三公式量之氧是已。

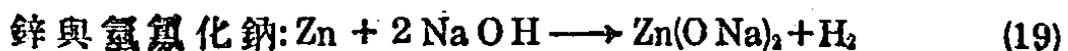
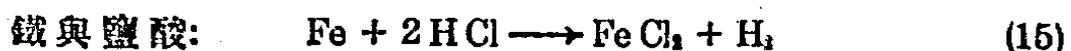
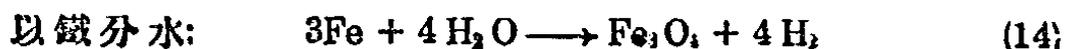
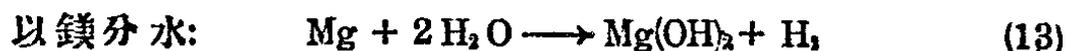
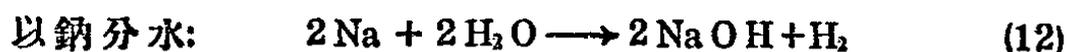
2. 氧與他原質之作用:



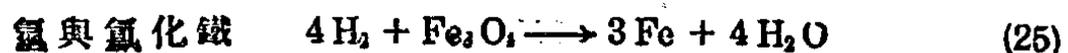
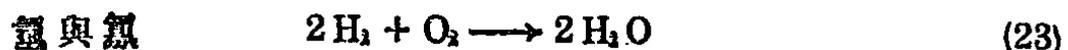
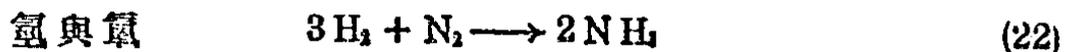
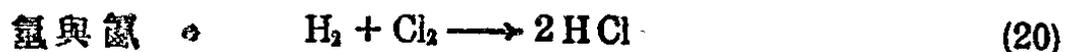


以上四式中原質之公式,均以原子表之。一若其分子即為一原子所成者。其實不必盡然。惟以固體原質物之分子究為幾何原子所成,不易決定,姑以最簡單之公式表之而已。

3. 製氫法:



4. 氫與他物之作用:



5. 化合水 水化物中之化合水,亦成一定之比例. 故水化物亦有一定之公式. 如膽礬或水化硫酸銅中之化合水,佔百分之36.07. 此與五公式量之水,及一公式量之硫酸銅無異. 以組成論,硫酸銅之公式爲 CuSO_4 , 水化硫酸銅之公式爲 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 惟尋常每以原來之化合物,分立而表之. 如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 故分解時之方程式,即爲

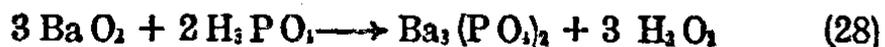


公式之所以分立者,爲便利而已;非謂水化物中,本有五分子之水也.

6. 二氯化錫之製法:



二氯化錫與磷酸:

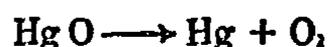


立方程式之法 化學方程式之立,純爲表明種種事實之簡法;然非久於練習,不能得心應手. 試舉一二例以說明之

例一 氯化汞在適當之境遇時(高溫)分解爲汞與氯. 此爲實驗上所得之事實. 先由實驗得氯化汞公式爲 HgO , 於是試立爲式如下:



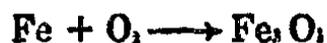
惟氯之分子式爲 O_2 ,而汞之原子無須結合以成分子. 於是再試立式如下:



惟欲得二原子之氯,必須有二分子之 HgO 乃可. 於是終得



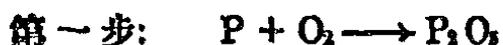
例二 氫氣(O_2)通過熱鐵之上成氧化鐵之一,公式爲 Fe_3O_4 於是立下式:



惟兩邊必須相等,即使箭號之左所有之原子,必與其右所有之原子相等;否則不合於質量不變律矣。欲得 Fe_3 必先有 3Fe 欲得 O_4 必先有 2O_2 故



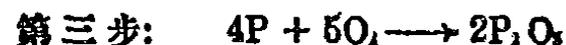
撮要 先以起化變各物(原質或化合物)之公式書於方程式之左方;次以化變產物之公式書於右方;後於公式前加系數以使方程式兩邊相等。例如前方程式(8)



惟 P_2O_5 中之 O_5 必由 O_2 而成,乃用五倍之 O_2 而得 $2\text{P}_2\text{O}_5$ 。



磷數不合須有四原子乃可。



化變之種類 就以上種種變化而言,化學變化要可分爲四類:

1. 化合 二原質或化合物化合而成一物是也。如氮中燃燒諸原質,及氫與諸原質變化之類。

2. 分解 一化合物分爲數物。如氧化汞,氫酸鉀受熱所起之化變之類。

3. 更代 化合物中原質之一,以他原質代之是也。

如金屬與酸類變化而得氫之類。

4. 複分解 此為化學變化中之最常有者，凡兩種不同之化合物，交換其中之原質而別成兩種新化合物。例如製二氯化氫法之作用，蓋二氯化鉍中之鉍與酸中之氫，互換而成兩種新化合物也。

原子之價 試觀前列方程式中各種化合物之公式，可知每原質之原子顯然賦有一種特性；即與他種原子化合，計數各有不同也。專就公式之含兩種原子者而言，可見氫，氫，鉀之原子不能配合他種原子至一數以上。由 HCl 與 KCl 之公式可知。然一原子之氮或硫可與二原子之氫化合 (H_2O , H_2S) 一原子之鐵或鋅可與二原子之氯化合 ($FeCl_2$, $ZnCl_2$)。又當鈉與水化，每一原子之鈉代一原子之氫，而鐵或鋅與硫酸或鹽酸相化，可代二原子之氫。

由上種種觀察見原子各有其與若干他種原子結合或交換之計，名曰原子價 (Valence)，實即原子相配之數也。

原子價之標準 氫原子與氟原子均不與他種原子相結，多於一數(或僅含兩種原子之化合物)故取氫，氟之原子定為一價 (univalent) 為決定他種原子價之標準。凡原子或原子團之僅與一氫原子相結合者亦為一價。其原子之與兩原子之氫或氟結合者為二價 (bivalent)，如氮，硫，鐵，鋅是也。此外有三價者，有四價者。就已知者而言，原子價無逾八數者。其在七以上者，已寥寥無幾矣。

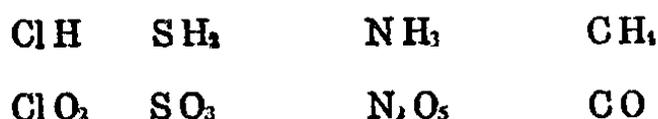
就氯化物言，可知在 CuO 中一銅原子與一氧原子結合，數

相等。氫爲二價，故銅爲二價。凡自氫化物而求一原質之原子價，常記氫爲二價，庶幾無誤矣。

變價 (Variable valence) 原質或原子團之價曾以爲永定不變；今乃知原質幾盡有不同之價。

1. 對於同一原質之變價 倍數比例律曾言一原質可與第二原質化合，多於一種比例，此實即指每原質可有數價也。如 CO 及 CO₂ 二物中，C 爲二價原質，又爲四價原質。如 SO₂ 及 SO₃ 中，S 爲四價，又爲六價。有時金屬原質可成氫氫化物，不止一種，如 Fe(OH)₂ 及 Fe(OH)₃；每種均成其相類之鹽。大致其一種較其他爲安定，可證其原子價中之一，必爲正價。

2. 對於不同原質之變價 若以氫與氫爲價之標準，自化合物之公式而決定其餘各原質之價；則所得之結果將與自氫之化合物所推得者，互有出入。舉例如下：



大致原質，各有特性；所化合之原質因而變其原子價，如響斯應。故遇氫與氫，每表最低之原子價；遇氫則每表其最高之原子價。於是有氫價與氫價之名，亦以見原子價之爲對待名詞而已。

表原子價法 表一原質於化合物中之原子價，其法甚多。最普通者爲於符號間綴以一線，即爲原子價之符號。每線表一價，如 HCl 則作爲 H—Cl。其中之線即示二原質均爲一價。若水之公式，則爲 H—O—H 或 O $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{<} \\ \text{H} \end{matrix}$ 即指氫爲二價，氫

爲一價。若氯化鋁 Al_2O_3 , 可作爲 $\begin{matrix} \text{Al} < \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Al} < \text{O} \end{matrix}$ 或 $\text{O} = \text{Al} - \text{O} - \text{Al} = \text{O}$,
即指鋁爲三價, 氧爲二價。

〔此種方法表原子價, 固甚便利; 惟有種種易起誤會之點, 不可不明辨之。有時謂兩原質以若干原子價化合; 此僅指二原質之比例如是而已。非謂二原質之化合, 因其有原子價之關係也。〕

以線表原子價, 僅爲便於記憶; 有時名此類線爲練束; 人每因之而誤會, 以爲原子之間, 若真有練束爲聯合之具者。其實原子之間, 決不能有此, 既無實驗上之證據, 又無理論上之解釋可言也。分子中之原子, 殆如太陽系中之行星, 各保其定序, 而無直接之牽連也。)

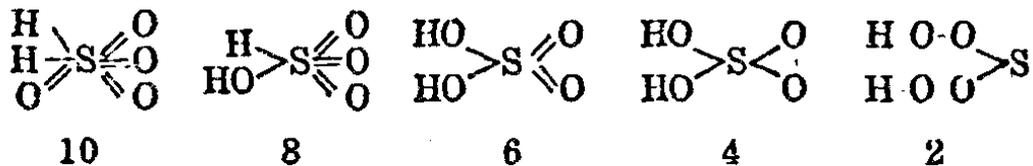
構造式 (Structural formula) 如上節所舉之公式, 以線表其原子價者, 名曰構造式。所以表分子中各原子分佈之大概, 即根據是物之性質與化變行爲而定。惟時遇困難, 端賴理想以求釋解, 不能確斷其真相。故多數化合物之構造式, 尙不之知。且有暫定構造式而未得確切之證明者。雖然, 構造式足以助研究, 誠大有益也。

原子價之推測 原質之原子價, 可自其與氫氫氫所成化合物之公式而推定, 亦可自其一原子所能更置化合物中氫原子之數而推得之。例如鈉與硫酸相化成 Na_2SO_4 :

$2\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ 故 Na 爲一價。自 ZnSO_4 而知 Zn 爲二價。自 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 而知 Al 爲三價。自 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 知 Sn 爲四價。

然亦有就公式而不得定其原子價者; 如 S 之在 H_2SO_4 中,

苟不明其在分子中有若何之構造,即不能言其價數。以氫爲一價,氧爲二價,則其分子之構造,可有以下數種;S之價數注於每式之下:



然以實驗所考得之性質而言,以 $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 一式,最足表其分子中原子之佈置,無瑕可擊。故定硫酸氫中之硫爲六價。

化合物之雖僅爲二原質所成者,亦不易自其公式而推知其價數。如鐵之化合物中有 Fe_3O_4 名磁鐵石者;苟以氧爲二價,則共爲八價;而鐵原子僅爲三,是每鐵原子當得 $\frac{8}{3}$ 之分數價矣。實驗證明磁鐵石實爲兩種氧化鐵 Fe_2O_3 與 FeO 所結合,半爲三價,半爲二價,故有時亦作 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ 以表 Fe_3O_4 。其構造式當爲 $\begin{array}{c} \text{O}=\text{Fe}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}=\text{Fe}-\text{O} \end{array} \text{Fe}$

又如二氯化氫中,氫果爲何價亦殊不易言。及其構造式決定爲 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 之後,氫之仍爲二價明矣。

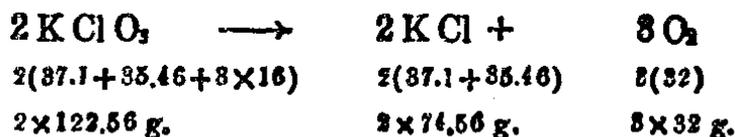
化學計算法 方程式既爲表明化學變實驗之結果之簡法,故必根據實驗始能成立。方程既立,其中物量上之種種關係亦同時確定。故化學方程式亦可用以解一切關於物量變化之問題。茲舉數例以明計算之法。

例題一 氫酸鉀 20 g. 加熱可得氧若干?

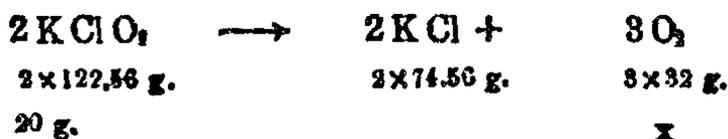
計算時所應注意之次序,不可不熟知之。



2. 以各物之公式量記其下方,如



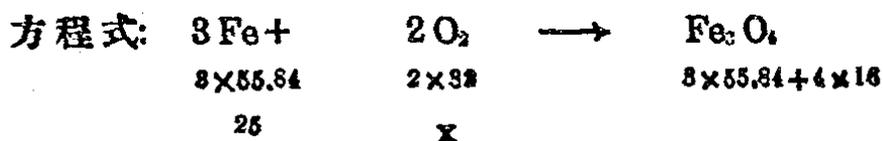
8. 細察題中所問爲何事;此則爲由氯酸鉀可得氯若干. 然後以題中已知數(20 g. 之氯酸鉀)與所求之未知數(x)分寫其公式之下如:



4. 默讀方程式,即由 $2 \times 122.56 \text{ g.}$ 氯酸鉀可得 $3 \times 32 \text{ g.}$ 氯故 20 g. 氯酸鉀即得 $x \text{ g.}$ 氯

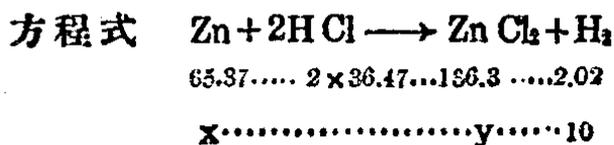
5. 立比例式: $2 \times 122.56 : 20 :: 3 \times 32 : x (=7.83 \text{ g.})$

例題二 欲令 25 g. 之鐵,燃燒淨盡,需氯若干?



或 $3 \times 55.84 : 25 :: 2 \times 32 : x \quad x = 7.55 \text{ g.}$

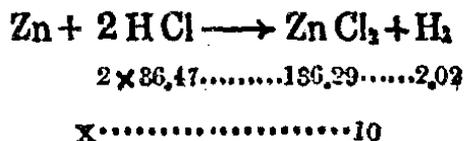
例題三 欲發 10 g. 之氫需鋅若干與鹽酸化合,同時成氫化鋅若干?



(1) $65.37 : x :: 2.02 : 10 \quad x = 323.6 \text{ g.}$

(2) $136.3 : y :: 2.02 : 10 \quad y = 674.3 \text{ g.}$

尋常自市上購得之酸，實為一甚濃之溶液。每於名紙上註明溶液之密度，與百分中所含之酸。如市上鹽酸，其密度常為 1.20，含 40% 之氫化氫。假令本題中欲求用酸之體積，則必先求氫化氫之重量，再求其溶液之重量，而除以密度之數，即得溶液之體積。蓋凡溶液之重，必為密度與體積之積 ($V \times D = wt$)。

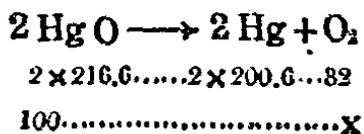


$$2.02 : 72.94 :: 10 : x \quad x = 361. \text{ g HCl}$$

四成之溶液中可有 361g 之 HCl 者，必為 $361 \times \frac{100}{40}$ 即 902.5 g。除以密度，則得 $\frac{902.5}{1.2} = 752.08 \text{ c.c.}$

計算氣體體積之問題 有時須求化學變化時氣體之體積。如在尋常實驗室中，欲得若干體積之氣，需用若干體積之氣，需用若干重量之物品是也。惟化學方程，止就重量而言，未嘗及體積也。故必先求氣體之重量，而後求其體積。但氣體體積隨溫度與壓力而變。故計算時必依 Boyle 氏與 Charles 氏律，使體積合於同一之標準境遇時，始易於著手。

例題四 加熱於 100 g. 之氧化汞，可得若干體積之氧？
室中溫度為 20° 壓力為 750 mm.



$$433.2 : 100 :: 32 : x \quad x = 7.4 \text{ g.}$$

1L之氫在標準境遇時重1.429 g.

$$7.4 \div 1.429 = 5.18 \text{ L (標準境遇)}$$

若在 20° 與 750 mm 時則 $\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$

$$\frac{760 \times 5.18}{273} = \frac{750 \times V_1}{293} \quad V_1 = 5.63 \text{ L}$$

例題五 欲在尋常試驗室中,溫度與壓力同前題,得10L之氫,應用氫酸鉀若干?

欲知在尋常試驗室氫10L之重量,必先核至標準境遇,始易於計算.

$$V_s = \frac{750 \times 273 \times 10}{760 \times 293} = 9.19 \text{ L (標準境遇)}$$

$$9.19 \times 1.429 = 13.13 \text{ g}$$



$$245.12 \dots\dots\dots 2 \times 74.56 \dots 96$$

$$x \dots\dots\dots 13.13$$

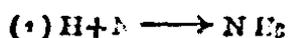
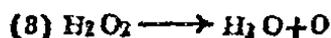
$$245.12 : x :: 96 : 13.13$$

$$x = 33.53 \text{ g KClO}_3$$

計算所得之結果,學者每可以常識斷其當否. 苟結果與事理不相合,則演算時必有錯誤,可以復按而校正之.)

問 題

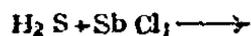
1. 假定氫常爲一價,氧常爲二價,試說明以下化合物中各原質之價:
NH₃, CH₄, CO, CO₂, Al₂O₃, N₂O₅, P₂O₅.
2. 鉛與炭成化合物,鉛三價,炭四價,應作何公式?
3. 核等以下不完之方程式:
(1) $\text{PbO}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn} + \text{O}_2 + \text{O}$



4. 鋁與氫氯酸接觸,代酸中之氫而排出之,列完下方程式而核等之:



5. 列完下方程式表明氫化合物 H_2S 中之氫與化合物 SbCl_3 中之錫(Sb)相更代:



6. 說明下方程式所表之種種事實:



7. 汞化汞分解之方程式何以不作 $\text{HgO} \longrightarrow \text{Hg} + \text{O}$ 而作 2HgO

$\longrightarrow 2 \text{Hg} + \text{O}_2$? 作此分解之問題時,用較簡之方程式以求化變各物之互比重量,可乎?

算 題

- 以鐵 100 g. 與硫酸相化可得氫之重量若干? 得氫在正溫壓之體積若干? 若在溫 20° 壓 740 mm 於水上量之,又應若干?
- 200 g. 之硫酸加入盛鐵 50 g. 之瓶中發氫若干體積? 作用停止後瓶中所餘何物?
- 以氫酸鉀製氫 100 L, 同時成氫化鉀若干?
- 從 200 g. 之二氯化錫製二氯化氫,若實驗所得有理論上之八成(80%),可製尋常藥品中之二氯化氫若干? 化變時需硫酸若干?
- 鐵與錳各 200 g. 與硫酸相化,發氫孰多?
- 有飛行之氣球一,容量 30,000 立方碼,今欲於 20° 及 740 mm 時,以氫盛滿之,氫乃得諸鐵與水汽相化者,應需鐵若干(1 碼 = 0.9144 m)?

第 九 章

炭; 二氯化炭

CARBON; CARBON DIOXIDE

炭 Carbon.

符號 C, 原子量 12.00, 原子價 4 (有時 2).

所在 天然發見之炭質物有數種。如金剛石 (Diamond) 殆為純炭, 石炭 (煤 Coal) 及石墨 (Graphite) 亦為炭惟均含雜質。炭之化合物發見於天然者亦不少。有為氣體者, 如二氯化炭, 乃常見之氣體也。有為液體者, 如石油, 強半為炭與氫之化合物也。有為固體者, 如碳酸鹽等, 岩石中皆有之。生物強半皆炭之化合物所成。天然所產之炭化合物, 種類極多, 實難枚舉。總之, 炭原質與生物實至有關係也。

炭之種類 炭有三種單質異形物, 二為有晶形者, 一為無晶形者。

有晶形之炭 天然有晶形者二種; 一為金剛石, 一為石墨。

金剛石 金剛石久為人所知, 視為寶石。散見地球各處, 以南斐州東印度海島及巴西國等處為尤著。其晶體屬等軸晶系。惟天然之晶體不甚完美。發見時常蓋有薄膜, 故狀頗似臘塊; 須經琢磨, 使光線屈折極多, 始露寶光。

純金剛石十分透明, 且無色。其有色者乃含少許雜質之故。無色者最貴。然亦時因帶色而價益重者, 如最著名之希望石 (Hope), 即金剛石帶美麗之藍色者也。

世界上最大之金剛石，乃1905年在南斐洲 Transvaal 井所獲者。其重量為3024 1/2 開(carat)(每開重 = 0.2g.)。貢諸英王，琢成九大粒及數十小粒。其最大者重516.5及309 $\frac{3}{16}$ 開。此外有數種著名金剛石，如 Kohinoor (106 1/2 開), Nizam (277 開), Victoria (180 開), Jubilee (239 開)等是也。

金鋼石之組成及性質 金剛石之密度為 3.52，其質雖脆而為萬物中最硬之物。天然亦有黑色者，其性質及組成與普通之金剛石相同。惟因色黑，故不以寶石視之。化學試藥無與金剛石相化者。在純氧或空氣中熱之，其色變黑而燃燒成二氯化炭。Lavoisier 氏首先發明此事。厥後 Davy 氏(1814)證明除二氯化炭外，不成他物；且測定所燒之金剛石及所成之二氯化炭之重量，而得二者之關係；乃斷金剛石為純炭。

人造金鋼石 金剛石之欲以人工製之者屢矣。然均無成效。至1893年 Moissan 氏始告成功。且所造之金剛石與天產之石無異。其法即將純炭溶於烱化之鐵內，使其所成之溶液速冷而固結，即以坩堝驟置冷水中而為之。蓋欲令炭之一部分結為晶體。然後以酸溶蝕，而餘金剛石。惟其所得之金剛石晶粒甚小。其最大者直徑僅 0.5 mm 而已，故不足貴也。

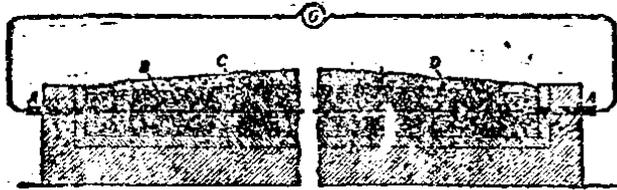
石墨 天然產石墨甚富。錫蘭島 (Ceylon)，西伯利亞，美國，及加拿大等處所出最多。中國北方諸省，於結晶岩中產之。直蘇湘皖等省，於水成岩中產之。石墨為六角晶系結

晶之炭。其質閃爍而黑。其性軟而滑。其密度為2.3。各處所出之石墨，性質不甚相同。無論何種炭質物置於電爐中熱之至 3500°，即氣化。其氣凝縮，即為石墨。今日工業上乃以此法製之。

工業製造石墨法 法為 Acheson 氏所發明。其大意

第四十九圖

如下：用大電爐



長約四十英尺。

第四十九圖示其縱形之剖面。其

電極 A A 為石墨。爐壁為炭矽 (Carborundum) 及混凝土 (Concrete) 所築。爐中滿盛炭質物，如無煙煤之粗塊 B，因無煙煤為不善傳電物，爐之中心置炭粒一條 G。使二電極連接以傳導電流。粗炭之上面，蓋有砂與炭之混合物 D 一層，以防與空氣接觸。發電機 G 供交流電 (40,000 amperes 200 volts)，此電流能生極大之熱，使炭變為石墨。如是所得之石墨，甚勻淨，不含粗物，故較天然者為佳。

石墨之用，為製造坩堝；為擦機器粉使輪軸靈滑；為塗料以保護鐵器；為製造鉛筆之原料，故石墨亦稱筆鉛，其實非鉛也。

無晶形之炭 無晶形之炭有多種。如石炭為天然所產，木炭及焦煤為人工所製。各種之區別，僅在純雜之不等及其外狀之不同而已。因在日用上，工業上，用處甚多，故最為重要。

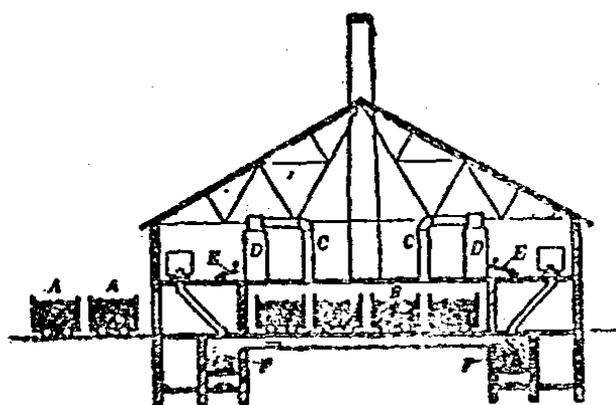
1. 純炭 無晶形純炭之製法,以炙糖使焦爲最易。糖之式爲 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。熱至高溫度,即分解,除純炭。如是製得之炭爲軟而黑之粉末。Moissan 氏製人造金剛石,所用之炭亦先以此法得之。

2. 石炭及焦煤(Coke) 各種石炭爲往古植物聚積,始爲水土所掩,使之不朽;再經種種地質上之影響,歷數千萬年,徐徐化成今狀。無煙煤(Anthracite coal)最古,故種種變化亦較爲完全;其中之炭多半爲原質物。軟(瀝青)煤(Bituminous coal)則含化合之炭較多。石炭若與空氣隔絕,在乾甌中蒸之,如製造煤氣,則所含之炭化合物,即起複雜之變化,而成種種化合物發爲氣體。其餘礦質及炭質留甌內,爲焦煤,於後章論燃料氣時詳及之。

3. 木炭(Charcoal) 木炭自古已爲燃料。並爲冶金時所用之還原劑。製法乃以木與空氣隔絕熱之,與以石炭製焦煤理相同。舊法浪費甚多。即以木薪一推,掩以土,用火燃之,薪之一部分燒燼,其餘被熱分解成木炭。木受蒸,有不少可貴而能揮發之物質散出。惟用舊法時,此種副產物完全消失。新法則置木薪於大甌中熱之。所有揮發之物質,可使凝縮成液體;內含木醇(Wood alcohol)醋酸(Acetic acid)三烷酮(Acetone)及種種化合物。木內之礦質仍留木炭內。茲將石炭,焦煤,木薪,木炭之成分,列表比較之於下:

	全炭	氫	氮	氧	硫	灰	完全揮發之質
石炭(無煙煤)	82.04%	2.70%	3.50%	0.77%	0.74%	10.25%	5至8%
石炭(半瀝青煤)	82.71%	4.43%	3.93%	1.33%	0.63%	6.87%	18至20%
石炭(瀝青煤)	78.03%	4.99%	6.11%	1.53%	1.05%	8.29%	30至35%
木薪	40.00%	7.20%	50.70%	0.80%	甚微	1.30%	80至90%
焦煤	89.00%	甚微	甚微	甚微	0.80%	10.20%	甚微
木炭	97.00%	甚微	甚微	甚微	甚微	3.00%	甚微

第 五 十 圖



製造木炭新法

第五十圖表明近時製炭廠之大略。以鐵車 A A 裝滿木薪入甌 B 內。緊閉甌門，不通空氣。

氣。徐熱之，至一晝夜之久。熱發於爐 F F。其能揮發之物質，從管 C C 放出，經過凝縮器 D D。其能成液體者即凝縮，自管 E E 流出。其不凝縮之氣體，即以管導至爐中燒之。至木內可揮發之物質排盡後，令甌稍冷；換入新裝之車，而令備木炭之車，入他室完全冷卻。

4. 骨炭 (Bone black) 骨含有機物質約 40%，其餘為無機物質，幾盡為磷酸鈣。骨與空氣隔絕熱之，有機物質乃分解；能揮發之物則散出；其餘為原質炭與礦質相混合；是為骨炭，一名獸炭 (Animal charcoal)。若欲由是得純炭，可加氫氰酸使

磷酸鈣溶解 炭不起作用,餘留為純物。惟骨炭雖含磷酸鈣,為普通之用,無妨礙也。

骨油 (Bone oil) 炙骨時所放之揮發物,凝縮成深棕色異臭之液體,名曰骨油。中含多種化合物;其最重要者為吡啶 (Pyridine) C_5H_5N , 有時加醇中,以使不可飲。

破壞蒸餾 (Destructive distillation) 將石炭,木薪,或獸骨與空氣隔絕加熱,使之分解,此法每名曰破壞蒸餾。

5. 煙炭 (Lamp black 或 Carbon black) 將冷磁面觸燈燭之焰,不數秒鐘,焰之溫度即減,致使其中之炭不能燃燼,乃有黑色之物,積於磁面上;是為煙炭。幾為純炭,略含氫化合物。工業上製黑墨,亦取此法。其重要用途,即為製造印刷墨及自動車輪帶等。

炭之性質 各種炭皆為無味無臭之固體。色,密度,硬度等各不相同。炭在普通溶媒內不溶,而可溶於數種烱化之金屬如鐵,金,銀等,成溶液。然仍能分出不改。烱化之鐵為最善之溶媒;每百分,能溶炭一分。骨炭木炭均能吸收氣體中數種至甚多。且能吸收溶液內有機物質數種;如水含石蕊,加骨炭熱之濾過後,色盡去。

炭之特性為遇熱不變體態。僅在高溫度略有可覺之蒸氣壓。在電弧之溫度(約3500°),炭之蒸氣壓大於空氣壓,以致炭能氣化頗速,自固體直接變為氣體。

特製木炭 一切木炭皆能吸收氣體;量之多寡視木炭單位體積中所露出之面積之大小而異。歐戰期內,

因防氣面具中盛木炭爲吸收毒氣之用；故以製成吸氣最完全者爲主。研究之後，知於製備木炭時，須用一極有定之熱製法。然後以製成之品，略與空氣（或水汽）共熱，而使益易吸氣。此類特製之木炭，英文名曰 activated charcoal，取其受製後，性益敏活；爲多孔而能吸收多量氣體之物。製時所用之原料，以極堅密之物爲最佳，如椰子殼及桃核之類。

在歐戰末期，德人製成一種防氣面具中用之上品木炭，蓋先以木薪浸入氫氰酸溶液之含少許氰化鋅者，然後焦炙之而成。

化性 炭在平常溫度，爲不活動之物。在高溫度時，能與數種原質直接化合，如氫，氮，硫，氧，矽，硼，及鹵質等。炭與氫之親和力大，故爲極良之還原劑。炭與金屬亦直接化合，成碳化物 (Carbide)。其重要者爲碳化鈣 CaC_2 ，用以製二炭炔 (Acetylene)。炭在氫內熱之，卽燃成二氫化炭。

炭之用途 無品形炭之主要用途爲作燃料，以發熱及動力。甚多之石炭，焦煤，及木炭用作還原劑，以煉取金屬。煙食用作墨，印刷墨，黑漆及造自動車輪帶。骨炭及木炭用於濾水器中。煉糖時不純之有色溶液，經過幾層骨炭後，其色盡去；蒸發後，可得潔白之糖。防氣面具中用木炭以吸毒氣，前已述及之。此類面具今日亦於有毒氣發生之製造工業中，用以保護工人，使免於危險。

二氟化炭 CO_2

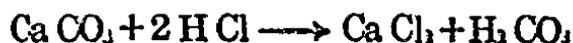
烱點 -57° 沸點 -79° 臨界溫度 31.9° 固體比重在 $-79^\circ = 1.56$

在正溫時氣 1 L 重 1.977 g

炭之氟化物以二氟化炭為最著，舊亦名炭酸氣 (Carbonic acid gas)。其他氟化物，名一氟化炭者，當於後章論之。

所在 二氟化炭在曠野空氣中，有萬分之三四而已。然已與萬物關係甚鉅。在空氣中所含之百分數雖甚小，然在全部大氣中之總量已甚大，估計約有 2,200,000,000,000 噸。有數處地中放出甚多。泉水中有為二氟化炭之溶液者，及露出地面，壓力減少，所含之氣發泡放出。凡有機物質氟化，則生二氟化炭。故腐敗與燃燒皆發之。動物肺中吐出之氣，皆含二氟化炭。酵釀作用如釀酒亦生之。

製法 實驗室中製二氟化炭之法，為使酸如氫氟酸或硫酸與炭酸鹽 (carbonate) 之一種，起作用。常用者為炭酸鈣 Ca CO_3 。天然產者為石灰岩 (Limestone)，大理岩 (Marble)。炭酸鹽遇酸，按常例成炭酸，惟炭酸立即分解為水與二氟化炭。二氟化炭僅微溶於水，故可以置代空氣，或代水法聚集之。化變之方程式如下：



在實驗室中之器具，裝置如第十三圖(見 42 頁)。在 A 瓶內置大理岩數塊。稀氫氟酸(濃酸與水對沖)徐自分液

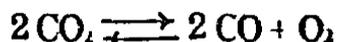
漏斗B注下。二氟化炭氣即由C管放出。可用圓筒聚集之。用三球器(Kipp氏器)製之尤便。

性質 二氟化炭為無色無臭之氣體。比空氣重1.5倍。故可視如液體而傾注之。在15°與平常壓力時可溶於等體積之水中。所成溶液之味辛辣。在平常溫度(20°)用56.3氣壓可使二氟化炭凝為無色之液體，微輕於水。能溶解數種有機物質，如萘(Anthracene)及樟腦(Camphor)之類。所能溶解之無機物質甚少。市上之二氟化炭，貯鋼筒內售之。因筒內之壓力大，所貯氣體大半液化。及壓力減小，氣體速漲，溫度因而低落，致使二氟化炭之一部分結為似雪之固體。

固體二氟化炭 溫度之低，可使汞結為固體。試驗之法，至為簡易。橫置盛二氟化炭之鋼筒於架。使其有口之端落低數寸。用布袋緊套筒口。迨筒口之塞轉開，其中有液體噴出。一部分立即蒸發。同時吸收熱能甚多，致使液體一部分結為固體。因有布袋聚罩，二氟化炭之氣體外散。其似雪之固體留於中，漸積漸多，可使汞凝固。法以濾紙一方，鋪於小磁皿之內；傾汞少許於紙上；用鐵鉗一條；其一端曲成平圈，插入汞內。將二氟化炭固體置汞上面，而後傾入醚約10 c.c. 其溫度低落至-50°，汞立即凝固。汞結鐵鉗之上，可提而出之。二氟化炭固體雖甚冷，然手可持之無傷。因其上有薄層之氣體，能保護皮膚故也。加酸之用意，在使固體二

氟化炭與汞可密接也。

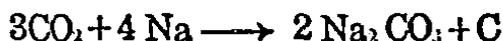
化性 二氟化炭甚為安定。惟在高溫度始略有分解：



在2000°及6氣壓時，分解者約有5%。二氟化炭既不復能與氟化合故不能燃燒。他物在其內亦不燃燒；因其含氟雖多而炭與之堅合不解，故異於二氟化氫等能助燃燒之氣體。有數強還原劑能提出其氟之一部分，如二氟化炭通過熱至千度以上之炭，能成一氟化炭：



在高溫度時鈉亦能使二氟化炭還原成炭：

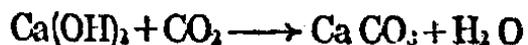


二氟化炭所起重要之化變，當以其經過數種金屬之氫氟化物溶液為最。即以氫氟化鈉為例，其作用如下式：



Na_2CO_3 名碳酸鈉，仍溶於水中。若以氫氟化鈉溶液，於試驗前秤其重量；及二氟化炭通過後，再秤其重量；則所增之重量必為吸收之二氟化炭重量無疑。此法即常用以決定氣體中含有二氟化炭之重量。氫氟化鈉與碳酸鈉均為白色之固體，易溶於水；放在二氟化炭吸收之際，溶液外狀無可見之變化也。

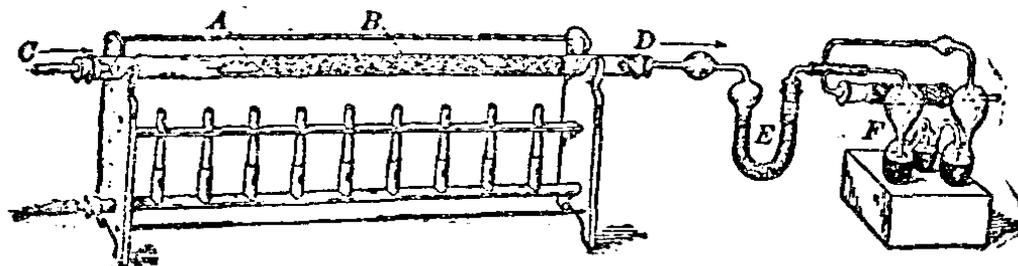
所用之溶液若為石灰水，即氫氟化鈣，則其作用亦復相同：



所成之碳酸鈣 CaCO_3 與碳酸鈉不同，以其不溶於水也。既

不溶於水而又爲白色之固體，故欲試知二氫化炭之存在與否，但須令氣體通過氫氫化鈣之溶液，而察其清濁，可立辨矣。氫氫化鋇亦有相同之作用。取以試知二氫化炭，或亦較善。

第 五 十 一 圖

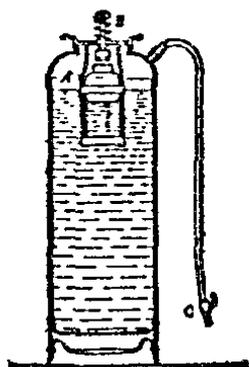


炭與氫之定量實驗 第五十一圖示化學家所用決定炭與氫之量(如在煤樣中)之方法。取樣品少許，秤之。置於狹長之磁皿A中。移入玻管B之一端。管之他部盛氫化劑，常爲氫化銅。玻管B徐徐受熱，至紅熱爲度。同時去淨二氫化炭之乾空氣流，徐由C管口通入。如是則煤中之炭與氫均漸燃燒而成二氫化炭與水。此燃燒產物經狹管D，入E管。管盛滿氫化鈣碎塊以吸收氣中之水。二氫化炭則前進入F，中盛氫氫化鉀(或氫氫化鈉)之溶液，於是爲之吸去。E管所增之重量，卽爲所吸水之重量，F管所增之重量，卽爲二氫化炭之重量。由此炭與氫之百分數，可計算而得矣。

二氫化炭之用途 二氫化炭爲數種工業如釀酒造醇等之副產物。取以壓入鋼筒，成市上之商品。用製救火器，製汽水。平常汽水爲二氫化炭受壓之水溶液。瓶塞去則壓力減，氣體乃成氣泡而放出。尋常小救火器，實卽發生二氫

化炭器。火之熄滅，不必氫之盡去；蓋空氣若含二氫化炭至 2.5% 燭火即自滅矣。

第五十二圖



救火器 常用之輕便救火器構造如第五十二圖。液體為碳酸氫鈉之水溶液。小瓶 A 盛濃硫酸，能與碳酸氫鈉起作用。遇火起時，按 B 塞使下，壓破小瓶，硫酸流出，與碳酸鹽起作用，而發二氫化炭。少許雖溶於水中，大部分則使溶液自橡皮管 C 口噴出。所

壓出之水實不多，而所含之二氫化炭不少，已足以滅火也。

問 題

1. 各種炭燃燒後所發熱量不同，試說明其理由
2. 今欲決定一種煤或木薪中之炭量，策劃進行方法，并說明所舉方法能定其炭為原質物或化合物與否？
3. 二氫化炭之溶度在受巨壓時大逾常例，試舉其理由？
4. 在第五十一圖中 E 管與 F 管互易其地位，有妨害於實驗之目的否？
5. 在平常溫度(20°)兩品之二氫化炭筒中之氣壓如何？

算 題

1. 欲在 20° 與 750 mm 時製二氫化炭 100 L，需純炭若干？需純大理石若干？
2. 每年世界所用之煤約計 1,000,000,000,000 噸，假定平均每噸含炭八

成(80%),則此巨量之煤燃燒後,空氣中增加二氮化炭若干? 此與大氣中本有之總量相比若何?

3. 假定在 20° 與 760 mm 時, 1L 之水溶 1L 之二氮化炭, 以 4 氣壓可使 10L 之水溶氣若干體積? 應需若干大理石以製之?
4. 由下列條件求一種燃料中之炭氮百分數: 1.5236 g. 之燃料如在第五十一圖中燒之, E 管加重 .4012 g, F 管加重 3.9182 g.
5. 一輕便救火器(第五十二圖)盛碳酸鈉 5 Kg, 應需硫酸若干, 以與此碳酸鹽相化? 在 18° 與 752 mm. 時量所發之二氮化炭應有體積若干?
6. 以炭供二氮化炭還原成一氮化炭, 兩氣體體積上之比例何若?

第 十 章

氮及諸稀少原質

NITROGEN AND THE RARE ELEMENTS: HELIUM,
NEON, ARGON, KRYPTON, XENON.

氮 Nitrogen

符號 N (法文 Azote, Az). 原子量 14.01 在 760mm. 沸點 -193.7° 臨界壓力 33 氣壓, 臨界溫度 -145° . 液體在沸點比重 0.791, 在 -200° 比重 0.86. 熔點 -210° . 固體在 252.50° 比重 1.0265. 氣體比重 1.2503g.

歷史 發明二氮化炭而研究其性質之英人 Joseph Black 氏, 始注意於氣體之研究. 其後有 Priestley 氏 Cavendish 氏 Scheele 氏 Lavoisier 氏 諸人. 其結果即發明氫氮二氣, 與攷定水之組成. 同時植物學家 Rutherford 氏即製得氮氣. 知其為一種新見之物, 惟疑其為空氣與燃素所化合者. 未幾, Scheele 氏證明其為空氣中固有之物. Lavoisier 氏始決其為原質, 名之曰 Azote, 取其不足養生之意. 其後又知此質為硝(硝酸鉀)中所有 Chaptal 氏名之曰 Nitrogen, 即成硝之意. 今吾國名之曰氮.

所在 氮氣在空氣中甚多; 與氫及少數之他種氣體相混和. 在 100 體積之乾空氣中, 約有 78 體積之氮, 21 體積之氧, 1 體積之他種氣體. 在化合物中, 如硝類(硝酸鉀與硝酸鈉), 均含有此質. 尚有生物中之蛋白質類物, 亦含有此質. 人身約有百分之三為氮質. 各種有機物之所以可為肥料者,

都因其含有氫質故也。

製法 氫可自空氣中，或自其化合物中製得之：

1. 得諸空氣之法 氫氣尋常自空氣得之。取一種可與氮化合而不與氧化合之物，使與空氣相接觸，則氫可與氮分。普通所用之物為磷或銅。蓋不特因此二物可與氮化合，且其所成之氮化物，均固體，易於分出也。

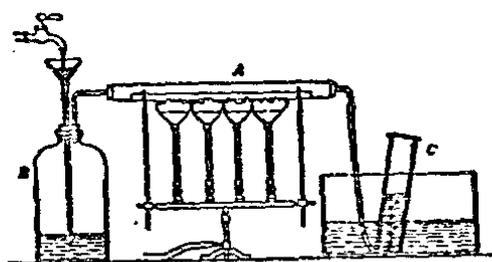
(實驗法 以磷在空氣中化合而得氫，其法大致如下：
取磷一小片，置小磁盂中。盂置軟木塞上，浮於水面。



第五十三圖 (第五十三圖)以一熱鐵鉗與之觸，使燃。立即罩以玻璃罩。使一部分之空氣，閉入其中。磷與氮化合而成五氮化磷。此為白色之固體。迷漫於罩中，漸為水所吸收。氫則獨存。氮之減少，即自水之升起而知之。惟有時氮不能盡去，不如用銅法之為得也。

第五十四圖

用銅吸氮法如下：



置銅少許於A管中，(第五十四圖)加熱至高溫度。空氣自B瓶中徐徐流過。B瓶加水，空

氣自然逼入A管中(如圖)氮與熱銅化合，成氮化銅(CuO)為固體。留A管中。氫則不起變化，仍向前進，可於C瓶中聚集之。)

空氣含氫與氮外，尚有少許他種氣體。而磷或銅止能去

氮。故如此製備之氮不能甚純明矣。其中約百分之一爲他種氣體，與氮相和。惟此種氣體之存在，毫無妨礙於氮之性質。故取此不純之氮爲尋常之研究，亦可知其性質之大概矣。若欲得甚純之氮，以自其化合物製之爲最便。

2. 製自氮化合物之法 最常用之化合物爲亞硝酸銨。此化合物加熱後，即分解爲水與氮：

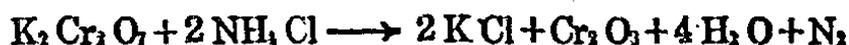


亞硝酸銨之純品不易得。故不如用亞硝酸鈉 (NaNO_2) 與氯化銨之混合物爲便。以二者相化而成亞硝酸鈉與氯化銨：



同時亞硝酸銨經熱，即分解爲氮與水。

氮亦可自氯化銨製備之。以此物與重鉻酸鉀相和而加熱，即起變化如下列方程式：



基 Radical 銨之名如用於氮化銨中，實以指 NH_4 之原子團。其在此類化合物中作用一如個體，故有氮化銨之名，與氮化鈉之名相類。此類原子團有個體如原質之作用者，名曰基。其與化合物不同之點，即在其不能獨立存在也。基亦如原質可有定價，與原子價相同。銨爲一價，以其與一價之氮相配合也 (NH_4Cl)。

工業製造法 前於氮章中，言液體空氣蒸發可得氮，則同時可得氧，自不待言。以銅與空氣中之氮化合而得氮，亦爲製造中之一法。其作用與上製法節中所言相同。氮化銅

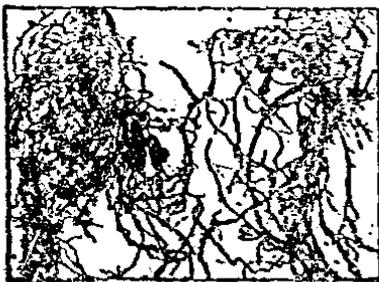
仍可使變為銅而復用之(參觀氮章)。

物性 氮如氫與氫同為無色無臭無味之氣體。較氮略輕。1L重1.2508 g.其溶度與氫頗似。水100 c.c.在標準境遇約溶2.33 c.c.在臨界溫度時 -146° 可以33空氣壓,使凝為液體。液體氮無色。沸點 -195.7° 。在更低之溫度,可變為似冰之固體。

化性 氮遠不如氫之活動。在尋常溫度,絕不顯與他原質有化合之傾向。惟在高溫度及適當之境遇時,可與多數原質化合。如受電火之影響,氮與氫化合而成銻(NH_3)。與氧化合而成二氧化氮(NO)。氮又與矽硼砷化合,且與多數之金屬如鋰鎂鈣類相化合。氮與他原質所成之化合物,名為氮化物。

植物資氮以養生 氮雖為動植物必需之原質。然除少數屬於莢殼類之植物外,均無直接取氮於空氣之能力。蓋必藉已經化合之氮以養生,莢殼類植物,如豌豆黃豆扁豆之類,不特可長於礫土中;且可變礫土使肥,此事知之已久。經研究之後,始知此類植物,至少可取一部分之氮於空氣中。此吸取氮質之作用,皆出於一種特殊之微生物之主動。

第五十五圖



生物集於植物之根上成球。第五十五圖示一種豆根上之小球。此種微生物有變空氣中自由氮為化合氮之能力。植物於是資以為養,而所餘者留泥土中,使泥

土加肥矣。

氫之用途 氫原質除爲製造其化合物以爲肥料外，用途尙不廣。量溫度之水銀表以測 300—500°者，其水銀上之地位，卽以受壓之氫氣充之。如此則水銀不易沸，可達其尋常沸點之上百餘度，而不沸。氫氣亦可直接爲製溫度表之用，以量非水銀溫度表所可測之高溫。氫亦有時用以盛電燈泡。

空氣中稀少之原質

氦(Helium)He, 氖(Neon)Ne, 氬(Argon)A, 氪(Krypton)Kr, 氙(Xenon)Xe.

凡此諸原質在大氣中有之，惟量甚微，而性與氫相似，故至近年始發見。其與氫相同之點，卽在其爲無色無臭無味之氣體，難於液化。諸原質之特性爲其完全無化學上之活動，雖窮種種使與他原質化合之方法，而終不得一化合物焉。

氫 氫與氫受電火之影響，可化合成氫化氫；久曾注意及之。Cavendish 氏於 1785 年研究空氣時，以定量之空氣封置一定容量之器具中，使電火通過，再漸次加氫。其意欲使足量之氫與氫化合而無餘。電火屢通之後，再以適當之液體，吸收所成之氫化氫與餘下之氫。Cavendish 氏爲此試驗者不止一次。其結果均爲猶有餘氣，不能盡去。餘氣約佔空氣原體積之 $\frac{1}{120}$ ，不與氫化合，故決非氫也。然竟無人注意及之者百餘年。及 1894 Lord Rayleigh 察及空氣中所得之氫較之由氫化合物所製之氫，比重相差約千分之五。屢加

實驗結果相同。遂決其相差之理由，必為空氣中尚有較氫重之氣體，雜於其中。於是復念及 Cavendish 氏之實驗，疑其所得之餘氣，或即為使空氣中氫氣加重之原因。據此理想，Lord Rayleigh 乃與 Ramsay 氏致力於取得此未知之氣。前氏即用 Cavendish 氏之法，Ramsay 氏則用空氣中所得之氫，流過熱鎂者多次；以鎂易與氫化故也。其結果乃證明空氣中所得之氫，確含有少許之氣，與氫不同。其比重較氫為大；且不與他原質相化合。此氣果為一種新原質，名之曰 Argon 氫。欲製多量之氫，去氫之物以鈣，或以鎂，鈉，氫化鈣（焦石灰）三者之混合物代鎂尤佳。自液體空氣所製之氫，每含氫有 8 % 之多。故自此製多量之氫，亦至便也。

由實驗證明百體積之空氣，約含 .94 體積之氫。1L 之氫重 1.7809 g，故確較氫為重。此氣之特點，即在絕無化性之可言。其性若此，故西文取名之義，即為慵惰。曾設法凝之為液體，沸點 -186° 。在更低之溫度可成如冰之固體。烱點 -188° 。今日製造此氣之量頗多，用以盛電燈泡也。

氦 美國化學家 Hillebrand 氏於 1869，覺察含鈉之礦物中有加熱後而發氣者。約略研究後臆斷此氣為氫。在 1895 年，即在氫質發明之後，Ramsay 氏疑及 Hillebrand 氏所得之氣，或竟為氫。於是復加試驗，取其氣而研究之。始知其光系中有一橘黃色之線，與 1868 年 Janssen 氏所發見於太陽氣體之光系中者相同。Lockyer 氏當時以為必係日中特有之原質，非人世所知，故名之曰 Helium。氦，其義蓋指日也。Ramsay

氏果證明含鈾礦質所發之氣，即此原質與少許之氫，氫相混合。自是而後，氫又從甚多礦質中取得之。且自礦泉中所得之氣，亦有含之者。天然煤氣之取自美國各處者，經試驗後，亦得有氫氣，自甚微至 1.84 % 不等。歐戰期內瞭望用之氣球，每取質輕可燃之氣盛之，故多危險。惟氫不能燃，實抵氫之上升力 92.6 %。以是由天然煤氣製取巨量貯鋼筒中，致送前敵；由化學室試驗品，一變而為軍用品矣。氫每與氫及氫為伍。欲使與氫分，先以其混合物經過熱鎂或鈣，再以擴散法使與氫分（法見前）。尚有用低溫度法，即取氣冷之至 -200° 左右。於是他氣均成液體，乃與氫分。蓋氫在此時尚為氣體也。

氫在大氣中尤較氫為少，除氫以外，此為最輕之氣。1L 重 0.1782 g。液體氫沸點 -268.7° 。比重為 0.15。氫為一切氣體中之最難液化者。使液體氫在低壓力下蒸發可使溫度低至 -271° 下，此為今日所可得之最低溫度，與絕對零度相去不遠矣。

氫，氫，氫：氫氫發明之後，化學家益窮攷各種氣體；凡自礦質所得者尤為人所注意，冀復有所獲也。然卒徒勞而無功。厥後注意於搜索液體空氣；以為此中或尚有新原質之存在。乃取多量之液體空氣，用分餾法，小心處置之；考察分餾所得之各部分；以光系器之考察為尤重要，專事探索未經發見之原質。Ramsay 氏與 Travers 氏果於 1899 年，以此法發明氫氫氫諸原質。氫者，漸之謂也。氫者，隱之謂也。氫者，異之謂也。

也。凡此諸原質均證為與氦氫同性，絕無化學變化之能力。

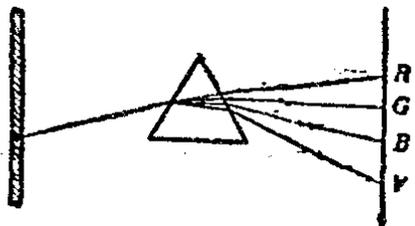
Moore 氏欲更於空氣中，求他種原質，悉心研究其較重之氣體。先則用十九噸之液空氣，繼又加至一百噸；然不復有新原質之跡象。今取此諸原質之要點列為表如下：

	氦 He	氖 Ne	氫 A	氬 Kr	氙 Xe
1L 之重(按 Watson 氏)	0.1782	.9002	1.7809	3.768	5.851
1L 之水在 20° 所溶之氣 (按 Antropoff 氏)	13.8 c.c.	14.7 c.c.	37.9 cc.	73 c.c.	110.9 c.c.
液體之沸點	-268.7°	-239°	-186	-151.7	-109°
固體之熔點	< -271°	-253°	-188	-163°	-140°
一兆磅空氣中所含 之體積數(按 Ramsay 氏)	4.00	12.3	9400	.5	.06

分光器(Spectroscope) 分光器為 Bunsen 氏與 Kirchoff 氏於 1860 年所創製。在化學研究上曾為極有用之器。如氦類諸氣之發明與分出，實有賴乎此。故略述其構造與用法於此，當不為辭費也。

光線經過三稜鏡之後，即屈折；而重行射出後所取之徑，與

第五十六圖

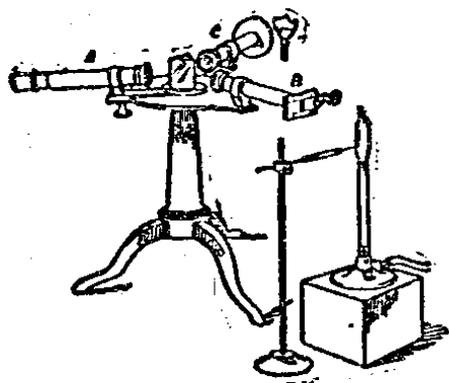


原行之徑，成一定之角度如第五十六圖。尋常白光為長度不等之浪所成。其屈折之度亦各不同，以致散成諸色。紅者受折最少。紫者

受折最多。白色一線乃散成接續之色帶。其一端為紅，間以橘黃，黃綠，藍各色，終則為紫。此色帶名曰接續光系。至有色之光所成光系，即不連續。但見其成此光之色而已。

欲使各色分明,不相掩蓋,必使白光自狹罅射出,而所成之光系,映於一屏上。屏之置法,以與稜鏡之軸相平行為當。如是則各色綴成色線一排。每線為罅之映影,互相平行。用以察光系之器具,名曰分光器。其要部為三稜鏡一,屏一。

第五十七圖



屏上有狹罅。靈視數枚為聚光及視察光系之用。第五十七圖即普通分光器之佈置。B為有罅之屏;A為望遠鏡,就中視之,則火焰之光系可見為一排之明線。C管中有刻度,自接物鏡中望之亦可見。凡發光之固體,如白熱

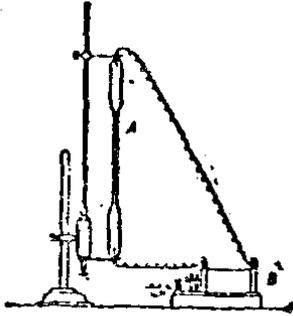
之鉑鉍或炭或尋常電燈,皆成接續光系;具有一切光浪。氣化之鹽類及發光之氣體,所生之光則不然。但成間斷光系,或線光系 (Line spectrum)。且隨物而異。故原質物以及多種安定之化合物,得以其光系之狀而探測之也。

應用各法 就上言原理而應用之,其法甚多。視研究時使物發光之方法為斷。

1. 火焰光系 最簡單之方法,即以鉑鉍蘸入所考驗之物或其濃溶液,而後在 Bunsen 火焰中熱之。火焰乃顯其物氣化後發光之色,可於分光器中察見其特殊之光系矣。如甚高之溫度在所必需,則在電弧燈之炭精棒上,穴一小凹,置固體於其中。電弧之熱,即漸能使之氣化。

2. 真空管光系 有電極之管名 Plücker 管者(如第五十八

第五十八圖



圖可取氣體封固其中，如封固時氣體之壓力甚小，約數 mm 之汞，則當電火通過時，此稀薄之氣體即發巨光。管腰(即管之最狹部分)所來之光，可以分光器察之。於以知氣體各有其特殊之光系；而各光系之性質，與電之狀況，氣之壓力，至有

關係。其所從生之變態，大可為探測氣體物質之助。譬如氫即有甚複雜之線系。若試驗之以斷續之放電，管中之光色紅，而光系中之紅線亦殊鮮明。若以擺蕩之放電，則其光為鮮藍，前見之紅光系線則強半不顯，而有多數綠線及藍線出現焉。再如氮，壓力為 7-8 mm 時，其所發之光為鮮黃色；壓力減至 1-2 mm 時，則變而為綠色矣。

3. 吸收光系 前不謂發光之固體生接續之光系乎？然苟使一氣體，間乎固體與稜鏡之中，則接續光系，即變為不接續。以氣體吸收其本體發光時所能放射之諸浪，而使光系中諸線黝黑也。太陽光系中頗多此類黑線，名曰 Fraunhofer 氏線為 Fraunhofer 氏所發見也。黑線之存在，即為圍繞太陽必有此種氣體之明證。凡含有黑線之光系，名曰吸收光系 (Absorption spectrum)。以研究吸收光系而得察知太陽中各原質之狀況，所成就蓋已多矣。

問 題

1. 人咸稱 Lavoisire 氏為近世化學之始祖，所發明者何事而成此盛

名?

2. 列舉已論述之各原質而辨其相異之點。
3. 雷雨交作時,合成大氣各物間其起化學變化乎? 論其可有之化變。
4. 何種原質乃自液體空氣製備之。
5. 方程式(1)與(2)所表之化變(14頁)屬於何種?

算 題

1. 10 L之乾空氣徐徐通過於熱銅之上,(1)銅之重量加增若干? (2)餘氣之體積若干?
2. 今欲製 100 L 之氫在水面上集之,溫 20° 壓 750 mm,計算必需氫鹽鈉及氯化銨之重量。
3. 求 1 L 之純氫與 1 L 之氫含氮 1% 者重量上之差。
4. 在製實氣電燈泡廠中每日需用氫約 1000 立方英尺,應用空氣體積若干,假定其中之氫可全行提出?

第十一章

空氣

大氣與空氣 大氣指地球面上之氣層而言,空氣指其一部分而言,惟二名每混用可不必細分也。前數章已於空氣之組成及性質略言之矣。茲聚而詳論之。

歷史 往古曾以空氣為原質。及至十八世紀之末期, Scheele 氏 Priestley 氏 Cavendish 氏 Lavoisier 氏先後以實驗證明空氣為混合物;至少成於二氣。即今日所謂氮與氧是也。Cavendish 氏以法吸收空氣中之氮,而誌其體積上之收縮;乃能精確考定氮氧二氣體積上之比例。

空氣之混成分 普通空氣,即在曠野所集取者,其組成分及每種之約量如下表:

100 體積乾空氣中含氮	21 體積
氧	78 體積
氫	0.94 體積
二氧化炭03-.04 體積

水氣隨時而異。 氫 氫 氫 氫 絕微

此外尚有少許之二氯化氫,氫酸銻,各種塵點,微生物,或尚有幾微之氮與臭氮。在城市中則於此數者外,尚有多寡不定之物質,如硫化氫 H₂S, 二氧化硫 SO₂, 及一氯化炭 CO。或則為物質腐敗所生。或則為工業製造所產。

茲就其為生物所必需,與所不需,分為兩類,逐一論之:

爲生物所必需者 空氣中混成分之爲生物所必需者；爲氧，氫，水氣，及二氯化炭。

氧在空氣中，直接供生物之呼吸。氫可以沖淡氧之化力，不使過於劇烈，而又爲數種植物所資生。至於水氣則使生物中之水，減緩其蒸發率。二氯化炭則爲植物主要之食物。

爲生物所不需者 此類物質既與生物無關，自可無詳論。其中有常存於空氣中者，即前章所述諸稀少氣體是也。亦有發見於一定地點，而可作爲偶然之混成分者，如二氯化硫與硫化氫之類是也。

二氯化氮有於數種氮化作用中，產出少許者。空氣中偶有此物，殆以此也。氮酸銻之成，由於銻 NH_3 與硝酸 HNO_3 之作用。銻爲氣體含氮之物，腐敗時所發生者。硝酸則爲雷電感起氮氧化合時所成之氮化氮，與水氣化合而成。塵點之性質則萬殊。以物之成碎末者，皆得浮空氣中。此類塵點，實與雨露之降，至有關係。因溼氣藉其爲凝聚之中心點，或核點也。

一切天然水均含微生物。空氣亦含微生物，傳染病之散佈，大都由空氣爲媒。然亦不能因之而謂空氣含微生物，即爲有礙衛生之證據。腐敗發酵諸作用，盡由微生物爲主動。故欲防物之腐敗或發酵，但須排除一切微生物可已。如尋常裝罐食品之防腐法，即加熱使無噍類；然後固封之，不復令空氣透入是已。防腐劑亦爲妨害微生物生長之藥品而已。

決定空氣中氧，氫，水蒸氣，二氯化炭百分數之法 最初決

定氮與氧之比例，爲Cavendish氏(1783)。其法卽以二氮化氧NO吸收定量空氣中之氮。蓋NO可與氮化合，而成重氮化氮NO₂，亦爲氣體；惟易溶於水。空氣減少之體積卽氮之體積。惟此法之結果，不甚精確，別有較善於此者以決定之。

其最重要者如下：

1. 測氮法 通用之法爲排去定量空氣中之氮，而察其減少之體積。去氮之物，常爲磷。銅與錫亦間或用之。苟欲得精確之結果，則試驗之空氣，必先以法去其中之二氮化炭。皆通用氫氮化鉀以吸收之。

實驗說明 用磷吸氮之法如下(見第九圖)一管盛水，倒置於水盂中，引試驗之空氣入管，至於幾滿。計其體積，核至標準境遇。取磷一片，插於鉗尖，使矗立管中。氮與磷化合，水卽高起以代之。至管中氣之體積不復減小，卽爲氮告盡之時。於是取磷出管。記其餘氣之體積，核至標準境遇。苟欲省時間，則多用磷片與用特備之器具，使空氣流動於磷面可已。

較精確之法爲以氫移氮。取一炸氣管，盛以水銀，倒置於水銀盂上。引空氣入管而誌其體積。再加逾量之氫，而誌其體積。使電火通過，氫氮卽炸合而成水。於是記其體積，然後求其減少之數，卽爲氫氮化合後之縮減。至所成之水體積甚小，可置不計。氮與氫化合體積上之比例爲1:2，則其所減少者，三之一必爲原有之氮體積明矣。可舉下例以明之：

管中空氣之體積·····	50.0 c.c.
加入氫後之體積·····	80.0 c.c.
氫氮化合後之體積·····	48.5 c.c.
減少之體積·····	$(80-48.5)=31.5$ c.c.
在 50 c.c. 空氣中氮之體積($\frac{1}{4} \times 31.5$)·····	10.5 c.c.

一切方法所得之結果,均為百體積之乾空氣,含 21 體積之氮;相差至多不過百分之 0.2 而已。

2. 測氮法 於試驗之空氣中,氮去盡之後,再令經過熱鎂,氮即化去。氫及其餘稀少原質則餘留無變。如是試驗,乃知百體積之空氣,去氮後所餘之 79 體積,約 78 體積為氫,1 體積為氮。其他諸原質絕少,可不計。

3. 測二氧化碳法 常用之法為以定量之空氣,與氫氧化鎂 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 之溶液相接觸。二氧化碳與氫氧化鎂,合成碳酸鎂 BaCO_3 , 不溶於水。故可濾出而求其重量。既知碳酸鎂之重量則二氧化碳之重量,可計算而得之矣。

4. 測水氣法 空氣中之水氣,可以定量之空氣,經過氫化鈣 CaCl_2 , 或他種易吸水氣之物,而決定之。氫化鈣所增之重量,即為水氣之重量。空氣中水氣之百分數,隨地而異,且隨時而異。天氣有冷煖。雨暘有不同故也。

作用之有影響於空氣組成者 最要之諸端可列舉如下:

1. 呼吸 呼吸時入肺之空氣,其氮之一部分為血液所吸收,運行於全體,與廢敗之纖維質中之炭氫化合物;其氮化之產物,仍運入肺部,而後排出為水氣與二氧化碳。每人平均每

小時所呼出之二氮化炭,約 20 L. 故不甚通風之室,聚人一多,二氮化炭之增亦甚驟. 雖此氣並無毒性,然空氣含有千分之 1.5,即不宜於呼吸矣.

2. 燃燒 一切普通燃料均含炭質甚多. 燃燒後炭與氮化合而成二氮化炭.

3. 有機物之腐敗 有機物腐敗,大都為微生物之作用,使能氮化. 炭與氮要皆變為二氮化炭與水. 如有氫質,則或即分離而散出,或成餽氣,或成各種氮化氫,視當時之情形而定. 要之腐敗之作用,影響於空氣組成,一如呼吸與燃燒二事,均使氮減少而增多二氮化炭是也.

4. 植物之作用 植物藉日光之助,可有吸收空氣中二氮化炭之能力. 留其炭而還其氮之一部分於空氣. 此種變化,適與前三種相反.

5. 岩石之剝蝕 空氣中多量之二氮化炭,常與岩石共化而為所吸去.

空氣組成之不變 以上種種變化,均有影響於空氣之組成而使之變. 然取近海平面曠野之空氣而分析之,結果幾為常定,即氮氣及二氮化炭之百分數,幾盡相同. 以筆証論,

Clarke 氏列分析之結果,為表如下:

地點	分析次數	氮體積之百分數		平均
		最小	最大	
巴黎	100	20.913	20.999	20.96
Heideiberg	28	20.840	20.970	20.91
Manchester	82	20.780	21.020	21.90
Dresden	46	20.877	20.971	20.92
Cape Horn	20	20.72	20.970	20.85
Cleveland, Ohio	45	20.900	20.950	20.98

氮與氧之百分數，既不見其有變，則其在空氣中，究為化合物與否之疑問，因之而起。今有種種理由，證其為混合而非化合。約略舉之如下：

1. 空氣溶於水中，其氮氧二氣之比例，不復為 21:78，乃為 35:65。氮氧苟已成為化合物，不當以溶解而變其比例也。
2. 化合物之為液體者，必有一定之沸點。若水則為百度。且沸後之水氣組成上仍與水無異也。液體空氣則不然。既無一定之沸騰溫度，蓋隨沸而隨升；又無氣液一致之組成。蓋氧先而氮後，苟為化合物，不當如是也。
3. 取氮與氧，按空氣中之比例而配合之。無熱能之變化所成之混合物，亦與空氣無稍異也。

以上種種理由，雖均不能完全確證空氣為混合物，而非化合物。然彙聚而觀之，可斷定其為混合物矣。

空氣組成不變之理由 空氣既為混合物，而又有種種作用使之變其組成。然則分析之結果，何以不見其組成之有變耶？其理由可分述之如次：(1)呼吸燃燒腐敗諸作用，與植物之作用適相反，足以相抵。(2)風常鼓動空氣，流轉不息，故不致有偏於一隅之變化。(3)氮與二氧化碳在空氣中之總量甚大。天然之種種變化，相形之下，僅變其滄海一粟而已；不能生若何之影響也。

濁空氣 室中空氣不流通之惡果，似非因氮之缺乏，亦非因二氧化碳之過多。殆因室中溫度過高，或水氣過多之故。此在人乘室密之時，每有此種情形。蓋水氣過多，使人身皮

府上之蒸發遲緩,而生不舒暢之感覺也。

呼出與吸入之氣息不同之點可比較之如下:

	入氣	出息
氧	21.00 %	16.00 %
二氧化碳	.04 %	4.38 %
水氣	不定	飽和

世界上炭質之循環 受日光之助力,植物自空氣中吸收之二氧化碳與水,及自泥土中吸起之少許物質,相化而成複雜之炭化合物,即造成植物纖維質之主要部分。同時發出氧氣,散空氣中。凡此變化所成之化合物,含能較未化諸物為多。故成物時必吸收若干能量,此即自日光取得之。

植物燃燒後,或腐敗後,其變化適與造成所含化合物時之作用相反。炭氫均與空氣中之氧化合,而成二氧化碳與水。其自日光所得之能,亦發出為熱能矣。如以植物為食物,則所含之化合物,用為組成身體之纖維質,及生熱之要品。及其究竟,炭氫二質均與氧化合而成二氧化碳及水,以散出體外。凡食物所含之能之一部分,化而為熱以保體溫。一部分發為筋力以成工作。炭質本由空氣中為植物所吸取者,終則仍返諸空氣。變化如是,循環不已。

問 題

1. Cavendish 氏於化學上有何功業?
2. 燃料消費冬季較夏季為多而冬季又少綠葉以吸收二氧化碳。

- 。然則大氣之成分將顯二氟化炭冬季較夏季為多乎？
3. 假使在第九圖所示之試驗燃燒代燭可得相同之效燭乎？
 4. 立方程式表 Ca(OH)_2 除去空氣中之 CO_2
 5. 世界上水量既若是其多，何以大氣不永為水蒸氣所飽和？

算 題

1. 在純氧中水所溶之氧量與在尋常大氣中水所吸收之氧量，相較何若？
2. 計算普通空氣中氧與氮重量上之百分數。
3. 在 18° 與 750 mm 水面上集有空氣 10 L，又使通過氫氧化鈣之溶液，得炭酸鈣 0.0211 g. (a) 用上第 4 問題之方程式計算所聚空氣中之二氟化炭量 (b) 在聚集時之境遇下應佔若干體積？ (c) 比較此二氟化炭之體積與原有之空氣體積。
4. 今有氧與氮之混合物，貯於刻度之玻璃管中，倒置水盆中如第九圖，管入水面，內外均平，溫 16° 壓 752 mm，氣之體積為 82 cc. 插入燭一片如圖所示，管中水漸升高至管內液體之平面比管外高出 253 mm. 管中餘氣之體積乃為 63 cc. 由上列各端計算原有氣中氧與氮體積上之百分數。

第十二章

溶 液

SOLUTIONS

緒論 首章曾述混合物與化合物之辨別：化合物皆勻一，混合物不皆勻一。化合物之組成分有定，混合物之混成分不定。物體中尚有成分不定，顯然為混合物，而就尋常之觀察仍勻一不駁。此類物體，名曰溶液。其最普通者為固體溶於液體之溶液。其實物質三態，各能互成溶液，共應九種。惟其中有數種不甚重要，可略而不論。茲僅就五種分論之。

氣體與氣體之溶液 氣體與氣體相混，尋常不以溶液視之。然就上述溶液之定義而言，其為合於溶液之範圍，無疑義也。且與液體之溶於液體，大有相似之點。一切氣體相混，均成勻一之物體，不必論其混成分之為何氣也。且除顯有特異之化學作用者外，氣體相混，不現變象。苟兩氣之壓力體積在未和之先均相等。則既混之後，壓力若仍不變，體積適等於其和。每氣之壓力，即為其總壓力之半；使每氣所生之壓力，一若在此倍體積中，僅有此氣而無他氣之存在者。是以就氣體溶液言，壓力之總數，為各種氣體壓力之和。每種氣體之壓力，名曰部分壓力 (Partial pressure)。至氣體之集於水面者，當去水氣之壓力。如在 20° 時 17.4 mm，即水氣之部分壓力也。氣體相和，不張不縮。故混合物之比重，可按其百分數而計算之，如前章所述。

氣體溶於液體之溶液 以下所論各種溶液,以其混合分之一,為有溶解物質之作用者,曰溶媒 (Solvent). 其他則為被溶之物體,曰溶質 (Solute) 氣體相和,融合無間. 液體則吸收氣體有限量. 氣體發泡,經過液體至不復能溶,即謂為飽和 (Saturated). 氣體溶質與液體溶媒重量上之比例,即為此氣體之溶度 (Solubility). 此可以種種方法表出之. 其最通行之法為以一體積溶媒中所溶氣體之體積數. 下表即為1L可溶各種氣體之量:

氣體溶於水之溶度

氣名	在標準境遇 所吸收之量	氣名	在標準境遇 所吸收之量
銻 NH_3	1298.9 L	二氯化炭 CO_2 ...	1.713 L
氫化氫 HCl	506.0 L	氧 O_2	0.0489 L
二氯化硫 SO_2 ...	79.79 L	氫 H_2	0.0233 L
硫化氫 H_2S	4.87 L	氮 N_2	0.0214 L

就溶度而論,氣體大致可分為小溶與大溶二種,當分別論之.

關於小溶氣體溶度之境遇 境遇之影響於氣體溶度者,約有數端:

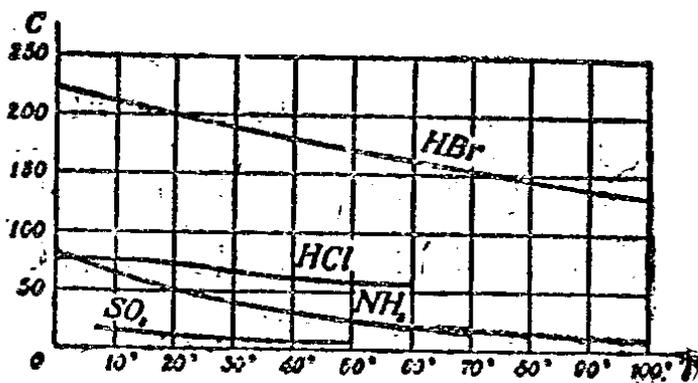
1. 特別性質之影響 氣體及溶媒各具特性. 故溶度即隨物而異. 一切溶媒,均能溶解氣體,或多或少. 惟境遇經完全相同,兩種氣體於同一溶媒中,能有相同之溶度者,未之見也.

2. 壓力之影響; Henry 氏律 壓力增,氣體溶於液體之溶

度亦增。其增加之量與壓力之增適成正比例。此即 Henry 氏律(1803)。如 1 g. 之氣體,溶於 100 c.c. 之水中,若自尋常空氣壓,而改至二空氣壓;即壓力加倍而溫度不變,即有 2 g. 之氣體溶於水矣。

3. 溫度之影響 溫度升高,則氣體減其溶度。在液體沸點時,氣體強半不能溶。此或非由於真正之不溶,其理俟詳論之。氣體之溶度,不與溫度恰成反比例。故不能由計算

第 五 十 九 圖



而得其值。非以實驗決定之不可。其結果可以曲線表明之。第五十九圖橫軸表溫度,縱軸表濃度(即每 100 c.c. 水中之重

量)。一切曲線起於 0° 惟溶度不同;溫度漸高,溶度減小。溶度苟與溫度確成反比例,則溶度線,當為直線而非曲線矣。

關於大溶氣體溶度之境遇 以性言,大溶氣體受壓力及溫度之影響,與小溶氣體同。惟以量言,則 Henry 氏律不適用於大溶氣體。以其溶度不與壓力成反比例也。氣體與溶媒,以各有特性而異其溶度,可於前表見之。溶媒吸收氣體甚多之後,體積上亦大有變動。故欲計算其溶液之比重,不可得也。或以實驗求得比重,而計算其吸收之氣體重量,亦不可得也。如 1L 之水在 14° 吸收氫氣至飽和,體積即增

至 1.580 L, 其比重則為 0.8814.

此類溶液, 常賦特殊之性, 非液體與氣體所固有. 如銻與水, 對於紅色石蕊(有機染料)均無作用, 而其溶液則使之變藍色. 二氯化硫不變藍色石蕊, 而其水溶液則使之變紅色. 有此種種原因, 乃疑及氣體與溶媒間, 或起化學變化, 因以說明其易溶之事實, 亦至順也. 所不可解者, 上述二種溶液, 暴露於空氣中, 銻與二氯化硫均自溶液中逸出, 一如尋常氣體之與溶媒毫無化合者無以異.

溶液中之化變平衡 試以化變平衡之意說明上節銻之結果, 銻與水相化之方程式為 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$. 銻與水化合成氫氫化銻 NH_4OH . 而同時氫氫化銻, 亦可分為銻與水. 此與氫及臭氫, 水及其組成之原質氫氫, 同其關係, 為平衡之理一也. 至平衡之情形, 俟後章詳論之.

混合氣體之溶度; Dalton 氏律 數氣相和, 同在一種液體之面上, 則氣體各按其固有之部分壓力而溶解, 不相妨礙, 此為 Dalton 氏律 (1803). 試舉例以明之. 當空氣封置水上, 在標準壓力之下 (760 mm), 壓力之五之一即 152 mm 為氮之壓力. 其五之四即 608 mm, 為氫及其餘氣體之壓力. 依律則氮量溶於暴露之水者, 當與在 152 mm 壓力下水置純氮中所溶之氮量相同. 除氮氫外, 他種氣體之溶液, 暴露空氣中, 大都氣體外逸. 以其無相抗之部分壓力, 以阻其散出也.

當一種氣體發泡, 經過第二種氣體之溶液稍久, 則第二種氣體, 即為所驅出溶液, 亦以液體面上之氣層, 不生相抗之壓

力也。氣體溶液煮沸時，水氣驅出所溶之氣。蓋水氣發洩逸出液面，使面上成一種水氣之氣層；所溶之氣，因而失其相抗之壓力。此即氣體大都不溶於煮沸液體中之理由也。

然遇大溶氣體之溶液煮沸時，液面之氣層含氣體與水氣：重量上之比例，竟有時能與溶液中氣體與水之比例相同。則氣體之部分壓力可長保不變。溶液因之蒸沸而不改其濃度。此類溶液頗常見。例如氫化氫溶液，含氣20.24%時，即有一定之沸點 110° 而濃度不復變。故欲以煮沸法，使此類氣體與液體分離，不可得也。

液體溶於液體之溶液 兩種液體相遇，其情形不外二種：

1. 完全交融。
2. 有一定之飽和限。

完全交融之液體 尋常液體之與水交融者頗多。如醇酒甘油及多數酸類若硝酸硫酸醋酸等類。多數油脂亦可互相交融，無若何之定限。有時每種液體交融後，仍保存其特殊之化性，如水與醇酒是也。有時於固有之性質外，別有新得之性質，尤以酸類溶於水中為最著。其作用頗似前述銜與水之溶液時所論者。殆亦為一種化變平衡。液體溶液之性質，關重要者，厥有數端：

1. 蒸氣壓力 未混和之先，每種液體各有其特殊之蒸氣壓力，隨溫度而定。既混和之後，則互減其蒸氣壓力，以致溶液之蒸氣壓力，每小於原液蒸氣壓力之和；或則大於每液各自之蒸氣壓力，或則小於其各自之蒸氣壓力，或則在二者之間。且視其二液之比較濃度而定。要之，在一定溫度，每液

苟有可測之蒸氣壓力，則其溶液之蒸氣，必為每液蒸氣之混合物。

2. 沸點 加熱於液體之溶液，其總蒸氣壓力增高。若至超過空氣壓力時，溶液即騰沸。溶液之蒸氣壓力，既如上節所言，毫無定則。故其沸點，亦必不能就每液之沸點而推知之。溶液之沸點，或高於各純液之沸點，或低於各純液之沸點，最常見者乃在其間。蒸氣自溶液逸出之混成分之比例，不與溶液配合之比例同。故騰沸之時，溶液漸變其成分，蒸氣亦因而時變其成分；溶液之沸點即漸漸改變，此其所以無一定之沸點也。

3. 分餾 (Fractional distillation) 大凡液體之蒸氣壓力較大者，與溶液分離，較之蒸氣壓力較小者(高沸點)為速。其蒸氣若令凝縮，如製蒸餾水法，所成之液體，可分數次集於不同之器具中。其最初蒸餾之一部，必含易騰散物質最多。其沸點較高之物，必在其後來之部分中。若更以第一次所得之部分，經相類之手續，則兩液終有互相分離之時。此種方法，名曰分餾。工業上恆取用之。如製煉純石油，製造醇精與甘油等。製自液體空氣之法，亦本此意也。

4. 恆定沸點之溶液 有時溶液之蒸氣壓力，在一種特殊之濃度時，較之在他種濃度時為低。或且較每純液之蒸氣壓力為低。當此類溶液蒸餾時，其成分中之一，先氣化而逸出；濃度即漸變，趨於蒸氣壓力最低之一種。及既達此濃度，溶液騰沸，即有一定之沸點，一如純物。蒸餾之物與所蒸之

溶液同其成分。此類溶液非可以蒸餾改其成分也。試以硝酸溶液為例。溶液含硝酸68%水32%即有一定之沸點。硫酸溶液則為含硫酸98.23%者。

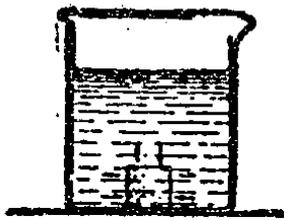
(不甚融洽之液體 如置水與醚或哥羅芳於一器,如分液漏斗中,而搖盪之者數分鐘。再置一旁不動。未幾此混濁之混合液,漸漸變清,而成二層。液體輕者浮於上,重者沈於下,而每層均為飽和溶液。如醚與水,則上層為水飽和之醚溶液。下層為醚飽和之水溶液。有時兩液相和,其分層之作用亦殊遲緩。以比重不甚相差者為尤顯。液體久顯混濁之狀者,可名曰乳狀液(Emulsion)。其最著之例為牛乳。久而久之,分層作用,終於不免;較輕之液體,必浮於上。)

固體溶於液體之溶液 固體溶於液體,為溶液中最普通之一種。以下所論,當專就真正之溶液而言。至於有時謂鋅溶於硫酸,實為先有化學變化之作用,成硫酸鋅,故其溶液蒸乾之後,所餘者為一化合物,而不復為鋅。此不得為真正鋅之溶液。茲所論者,當於其溶液蒸乾後,仍不變其溶質固有之狀態。

克分子溶液 (Molar solutions) 以百分法表溶液之濃度,固為至便。有時言定量溶液中,含溶質若干公式量或克分子量,亦殊為扼要。於是規定 1L 之溶液中,含溶質一公式量或一克分子量者,曰克分子溶液。氫氫化鈉之克分子溶液為其 40.01 g. 溶於 1L 之水中所成者。硝酸之克分子溶液

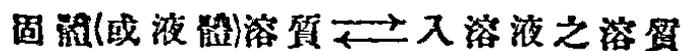
則為 63.02 g 之氫酸氫。如 15 g. 之 NaOH 溶於 1L 之水中, 則其分子濃度即為 0.375 ($= 15 \div 40.02$).

第六十圖



飽和溶液 取糖一方, 置小杯中, 浸以水如第六十圖。糖即漸漸變小而受溶化。糖點離塊而去, 散佈於溶媒中。糖苟甚多, 久而久之, 溶液中糖之濃度乃達極點。於是謂糖為不復溶。此種溶液, 即為飽和溶液。

惟推度其實況, 或亦為平衡之作用。糖之質點, 有繼續離去其整塊入溶液者; 有脫離溶液而回復固體狀態者。二者各進, 達於平衡之點; 即入液質點之速度, 與出液質點之速度相等是也。故飽和溶液之定義, 可為未溶之固體, 與溶液成平衡時之溶液。其平衡作用以方程表之, 則為



若僅取固體與液體相觸, 以求溶液之飽和, 需時甚久。如取濃色物如過錳酸鉀晶粒數枚, 置深筒之底, 徐加水至滿, 不使晶粒攪動。筒置靜處, 不令搖盪。如是者數月, 始得成色勻之溶液。若於溶解時, 攪動溶媒甚烈, 則飽和瞬息可致。物質溶解及達飽和點之速度, 隨物而大異。溶質溶媒各有特性。溶質各有擴散率。顆粒有大小, 境遇有不同。凡此皆足為改變速度之主因, 惟與最後之溶解量, 則絕無關係也。飽和溶液之濃度隨溫度而定。試以尋常得飽和溶液之方法而證明之。熱液溶多數固體較冷液為易。如在高溫度時, 使物質溶解, 至於飽和; 然後冷卻至試驗所求之一定溫

度。同時令固體溶質與溶液相觸。於是在高溫度時已溶之物；至斯以超過溶度，乃出液成品。溶液則達一定之濃度，即爲此溫度之飽和溶液。

過飽溶液 (Supersaturated solutions) 如在高溫度溶解後，冷卻時無固體與溶液相觸，則每至飽和，溶解之固體已過定限，而仍不出液成品。此溶液即含較飽和猶多之溶質，於是謂爲過飽溶液。凡大溶之固體尤易有此現象；而以含化合水之鹽類爲最著。例如水化硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，水化磷磷酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，水化氰酸高鐵 $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等。要之，凡溶液之變爲凝滯狀者，皆屬此。夫飽和本爲平衡之作用；若平衡中之一部去而不存，結果軼出常軌，亦自然之理。故於過飽溶液中，加固體溶質，雖極微秒，已足使溶質之溢量，出液成品。成品若甚速，即得極細之粉末，名曰沈澱 (Precipitate)。

固體之溶度 在一定溫度飽和溶液之濃度既確定不移，則不難以實驗測定之。溶解之固體與溶媒重量上之比例，即爲固體之溶度。每以溶媒 100 c.c. 中所溶若干克固體；或以溶液飽和時 100 c.c. (或 g.) 中固體之重量表之。

決定溶度法 就上所述種種，可得決定固體溶度之法。即取製備飽和溶液之法，而求其於指定之溫度，溶質在定量溶液中之重量是也。

溫度與溶度之關係 溫度變則溶質之溶度常隨之而變。大凡固體在熱液中，較在冷液中所溶爲多。偶亦遇有與之適相反者。鈣之化合物，氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 亦在其列，強半屬

於此種。若尋常食鹽則又不以溫度而大變其溶度者。下表即取常見之物以爲例。示其溶度之變移：

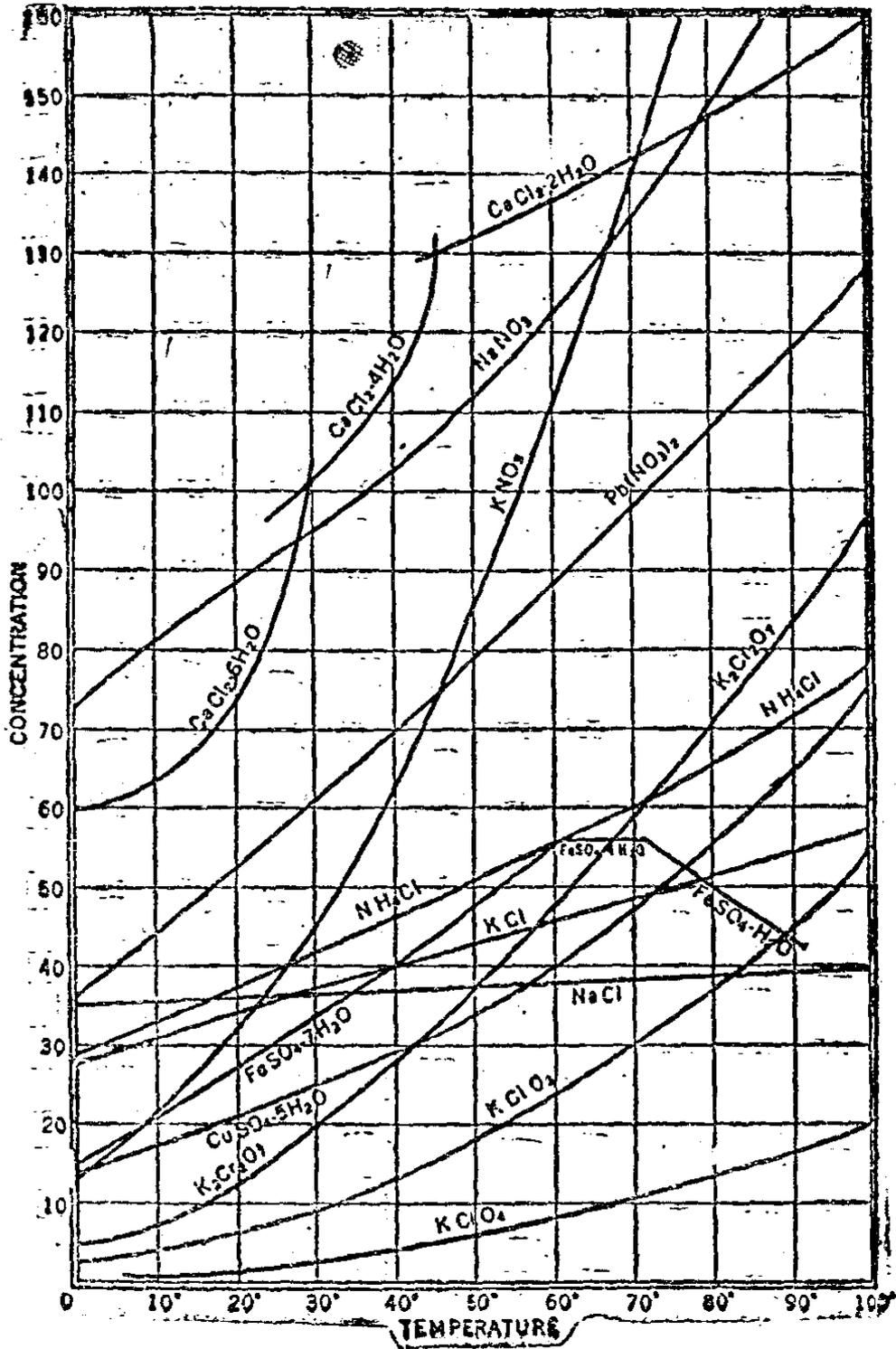
固體溶度表

物名	公式	溶於100 c.c. 水中之重量		
		0°	20°	100°
氯化鈣	CaCl ₂	59.5 g.	74.5 g.	154.0 g.
氯化鈉	NaCl	35.70 g.	36.0 g.	39.80 g.
硝酸鉀	KNO ₃	13.30 g.	31.6 g.	246.0 g.
硫酸銅	CuSO ₄	14.30 g.	21.7 g.	75.4 g.
硫酸鈣	CaSO ₄	0.759 g.	0.203 g.	0.162 g.
氫氧化鈣	Ca(OH) ₂	0.185 g.	0.165 g.	0.077 g.

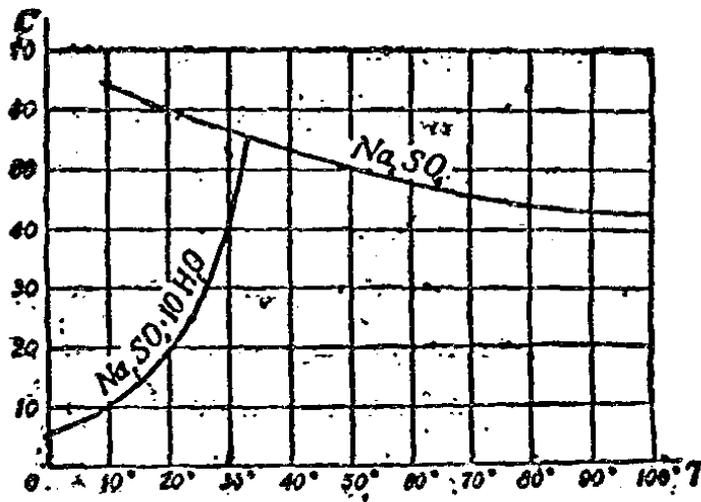
溶度線 (Solubility curves) 溶質之溶度,大致與溫度無一定之比例。如以曲線表之,尤爲明顯。取溫度爲橫軸,濃度爲縱軸,第六十一圖即示數種標選之線。其濃度即在100 c.c. 之水中溶質飽和之重量。即此可知物質之溶解,難易相差不一。且或則隨溫度之升高而速進,或則否。

溶度線之中斷 水化硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之溶度線,有特殊之形狀(第六十二圖)。其始溶度亦循常軌,隨溫度而增進。至32.4°而後忽變爲溫度升高,溶度縮減。取此溫度以上及以下之物而研究之,乃知其非一物。在32.4°以下,其固體爲 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 在此點以上,則爲失水之鹽 Na_2SO_4 。故此點爲兩鹽分解之點。如液體之冰點然。名之曰**轉變點 (Transition point)**。凡溶度線之有中斷狀者,必爲溶質起

第 六 十 一 圖



第六十二圖



化學變化之故而無疑。故研究此類溶度曲線，實為考求溶液中所起之變化，甚重要之事也。

固體溶於固體之溶液 固體徐

徐擴散固體中，類糖之擴散於水者，亦數數觀。金片與鉛片相并而緊軋之，金即漸擴散於鉛中。鍍銅之鋅片，色漸改淺，亦由二金屬交互擴散之故。如此類之物，即名為固體溶液。固體溶液，可以兩種金屬同煇一器而製之。若金屬在液體狀態時，能成真正之溶液，則堅凝後亦成勻一之固體性質亦絕似真正之溶液。若金屬在液體狀態，不成真正之溶液，則堅凝時或各自分離，或成化合物。

無晶形物之溶液 在第六章中，曾言無晶形之固體，如玻璃，蠟，膠之類，與其謂為固體，毋甯謂為液體。其最堪注意者，大都無一定之溶度。蓋與溶媒相混和，無定限；膠即若是。其溶液至溶媒蒸發漸乾後即成半固體狀。故與其謂為固體溶於液體毋甯謂為液體溶於液體也。物體之成此類溶液者，名曰膠體物 (Colloid)。其溶液即名膠體溶液。膠水，漿糊，牛膠均屬之(詳第三十章)。

關於溶液所考得之常則 科學家悉心研究溶液之物件，

尤注意於固體溶於液體之溶液，乃得多數定則。由是發生種種關於溶液真相之理論。凡此定則，均限於稀淡之溶液，且不適用於導電液(即酸、鹽、鹽基三類化合物之溶液)也。其理由於後章詳論之。

1. 溶液之冰點 溶液之冰點較之純溶媒為低，知之久矣。最初之觀察，必為淡水與鹹水不同時冰結之事實。自 Cavendish 氏記室 Blagden 氏而後，皆知溶液冰點之低落，與其濃度成正比例。如溶液含糖 2% 者，其冰點低落之度，必較含糖 1% 者倍之。其含 3% 者，必較含 1% 者低落三倍之。

不以百分數計濃度，而以公式量計濃度，所得之結果，更可注意。蓋溶媒如水，不問其定量中所溶為一公式量之糖，或一公式量之甘油，其冰點低落之度則相同。一切物質(除導電液外)之等克分子量，不問其化性之何若，可於定量之溶媒中，使冰點有相等之低落，以實驗上之準確度為限。此定則為 Raoult 氏律(1883)。下列之表足以證此律之不謬。

水 之 冰 點 低 降 度

溶質	公式	一克分子在 1L 水中使冰點降落之度
木醇	C_3H_8O	1.90°
酒醇	C_2H_6O	1.87°
蔗糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	2.02°
乳糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	2.06°
醋酮	C_6H_8O	1.92°

2. 蒸氣壓力之低降 Raoult 氏更發見溶媒之蒸氣壓力

低落,亦有與上律相似之定則。凡一克分子量之溶質,除導電物及液體之有顯著蒸氣壓力者外,溶於定量之溶媒中,使溶媒之蒸氣壓力低落度均等。此蒸氣壓力之低落,亦與物質之化性無關,惟隨其溶液中二種分子數之比例而定。

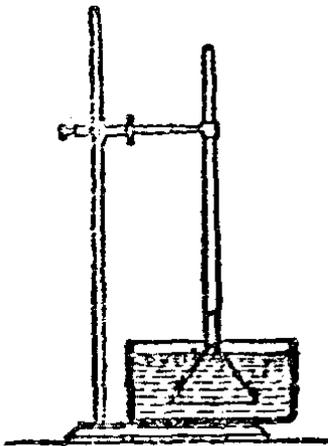
潮解 不少固體暴露空氣中,漸吸收水氣,甚至變成溶液。此種作用名曰潮解 (Deliquescence)。應用上節所言以說明之如下: 其始固體面上凝有薄層之水氣,繼因溶解成飽和溶液。遇易溶之固體,則所成溶液必甚濃,蒸氣壓力必甚小;甚至小於空氣中尋常所有水氣之部分壓力(約12 mm)。於是溶液不能蒸發,且更吸收水氣而變稀。繼續溶解固體至盡溶乃止。

3. **沸點之升高** 液體在沸點時,其蒸氣壓力適足與空氣壓力相抵。故凡可使蒸氣壓力降低之作用,即使沸點升高,蓋必溫度加高,至其蒸氣壓力能與空氣壓力相抵,然後騰沸。是則蒸氣壓力之低落,與沸點之升高成比例。故無論何物每克分子量溶於定量之溶媒中,皆可使溶液之沸點,高至相同之度。導電物與本有顯著蒸氣壓力之物,又當別論。

4. **滲透壓力** 溶液中之物質,有分佈全部至於勻一之傾向。其主動之力名曰滲透壓力 (Osmotic pressure)。此力之存在與其大小,大致不顯。蓋惟至擴散進行有阻礙時,始能覺察。如以薄膜分隔溶液與溶媒,使溶媒可以通過,而溶解之分子則為所阻。此種薄膜名曰半透膜。多數動物膜及植物膜屬此類。故滲透壓力,於生理上至關重要。

滲透壓力之定量實驗 以繩及火漆緊縛羊皮紙於長頸

第六十三圖



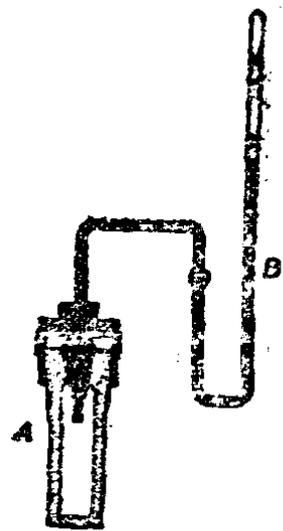
漏斗之球口(第六十三圖),注糖汁於其中,浸球於純水. 於是糖不能透過皮紙分佈水中,而球外之純水,得透入漏斗管中;液體乃高起,至滲透壓力與高起液體之水壓相抵而止.

定量之量法 上述器具中所用之薄膜,不勝高壓,不能取以高濃液試驗. 較良之法乃以毛磁筒(如用於電池中

者)設法令低鐵精酸銅沈澱於其細孔中,成一薄層. 此沈澱物非晶體,亦一半透膜也. Morse氏曾能以電解法,製成一種甚完美之低鐵精酸銅沈澱膜之磁筒,可受壓一百氣壓焉.

溶液之滲透壓力,需決定者,取置於此類磁筒中. 筒密接於壓力表. 再浸純水中. 純水入筒之力,即等於滲透壓力. 在壓力表上得其度數第六十四圖即示Morse氏所用之器:A為磁筒,B為壓力表.

第六十四圖



滲透壓力律 滲透壓力之定量量法,創始於德國植物學家Pfeffer氏(1877).

惟近年美國之Morse氏,英國之Berkeley,子爵研究更精. 其結果證明在實驗限

內,滲透壓力與溶液之分子濃度成正比例;與溶質之性質無關;但須非電解物. 滲透壓力且與絕對溫度成比例. 以致

一物在溶液中所生之滲透壓力，乃等於其苟為氣體佔與溶媒相同之體積時之氣壓。下表即 Morse 氏之結果，末項即示滲透壓力與計算所得氣壓之比例，可謂若合符節也已。

蔗糖之滲透壓力

克分子濃度 在 20°	滲透壓力 (空氣壓單位)	計算所得氣壓 (空氣壓單位)	前兩項 之比例
0.1	2.590	2.390	1.084
0.2	5.064	4.78	1.062
0.3	7.605	7.17	1.060
0.4	10.137	9.56	1.060
0.5	12.748	11.95	1.067
0.6	15.388	14.339	1.073
0.7	18.127	16.729	1.084
0.8	20.905	19.119	1.093
0.9	23.717	21.509	1.103
1.0	26.638	23.899	1.115

摘要 由本章所論觀之，溶媒之三種重要物理恆性，即沸點、冰點與蒸氣壓力三者，皆隨溶質之克分子量而變。且變之範圍，又按分子數之比例而定。與分子之性質無關。加以溶液之滲透壓力，亦同有此種之關係。

氣體運動論中之意象，於此又得相類之事實。各種分子之分佈於溶媒，頗如氣體分佈於容器之空間。且所生之滲透壓力，又與氣體之壓力有類似之處。其餘他種影響，亦均視定量溶液中分子之多寡而定，恰如氣體所生之影響，視局限一部之分子數而定也。

問 題

1. 煮水乍溫, 氣泡集於釜底而溫度適在沸點之下也, 試詳說其理由.
2. 有恆沸點之溶液與化合物何以辨別之?
3. 謂飽和溶液為溶液之在一種溫度含有充分之溶質者, 然乎?
4. 如溶解之鹽與水成化學平衡, 何以溶液中之鹽可以煮沸而登析出之?
5. 果膠雖不蒸發而常結出結晶甚多, 試說明其故?

算 題

1. 在 100° 時 150 c.c. 之水為硝酸鉀 KNO_3 所飽和, 冷卻至 20° , 有若干鹽分出?
2. 在 20° 時 190 c.c. 之水為硫酸銅 $CuSO_4$ 所飽和, 又與固體硫酸銅加熱至 100° , 溶解之鹽若干?
3. 水 15 L 中加酒精 4 Kg 冰點應低降若干度?
4. 甘油之公式為 $C_3H_8O_3$, 與水完全交配. 如欲使 5L 之水沸點升高至 10° 之多, 應加甘油若干?

第十三章

氯; 氯化氫; 酸類; 鹽類.

CHLORINE; HYDROGEN CHLORIDE; ACIDS; SALTS.

氯 Chlorine

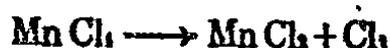
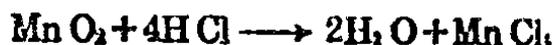
符號 Cl; 原子量 35.46. 原子價 1, 5, 7. 沸點 -93.6° 熔點 -101.5° 臨界溫度 141° 臨界壓力 84 氣壓 液體比重在 $0^{\circ}=1.469$. 氣體在正溫壓比重 3.2 g.

歷史與所在 發見純氯之 Scheele 氏最初(1774)分出純氯, 即以氫氯酸與二氧化錳之作用而得一綠色之氣體. 曾有以此為氫氯酸與氯之化合物者. 及 1810 年英人 Davy 氏始證明其為原質. 因氯色綠, 乃名為 Chlorine, 取義自希臘文, 綠黃色也. 華名氯, 取其為鹵中之要質也.

氯甚活動, 極易與他物相化, 故天然界無原質物. 其化合物之最豐富者, 為氯化鈉即食鹽. 產處多在海水中, 或成礦層所謂石鹽或岩鹽是也. 氯在天然間, 恆與鉀, 鎂, 鈣等化合. 其與他種金屬化合者, 亦稍有之. 氯化鈉為食物中必需之成分. 胃液中之酸, 強半為氫氯酸.

實驗室之法 製氯之法常用者二:

1. 氫氯酸與二氧化錳之作用 以氯化氫溶液(氫氯酸)與二氧化錳徐徐共熱; 即成四氯化錳 $MnCl_4$, 性不安定, 分解成氯氣. 方程式如下:

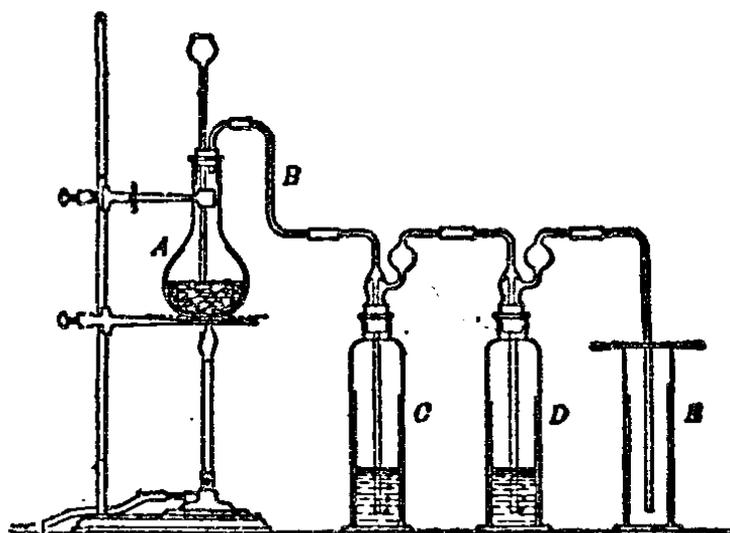


氯化鈉與硫酸互化成氫氯酸, 故用氯化鈉與硫酸之混合物以代重氫酸亦便。方程式如下:



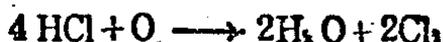
實驗說明 將二氯化錳與重氫酸盛燒瓶 A 中(第六十五圖)完全混和之。徐徐加熱, 氯即自 B 管逃出。其氣泡經過 C 瓶中水, 洗去其所帶之氯化氫。復經

第 六 十 五 圖



硫酸瓶 D, 以排去其中之水氣。因氯溶於水, 故以代空氣法, 貯圓筒 E 中。氯性甚毒, 須於通風櫥中製備之。

2. 氯化劑與氯化氫之作用 以適宜之方法使氯化氫起氯化, 亦得氯。方程式如下:

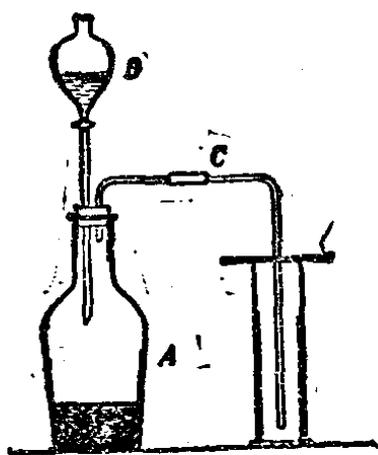


氯氣與氯化氫之化變, 速度甚緩。惟加合宜之接觸劑, 如氯化銅或硫酸銅之類, 可大增其速度。如英國通用之 Deacon 氏製氯法, 即以多孔之物體, 浸銅化合物之溶液, 取出, 令氯化氫與空氣之混合物過其上。在實驗室中, 以過錳酸鈉為氯化劑, 最為便利。因其與重氫酸相化, 即發出氯氣。其完全之化變如下方程式:



實驗說明 置過錳酸鉀於燒瓶 A 中(第六十六圖)。將濃氫氯酸與等體積之水混合,由分液漏斗 B 徐徐滴下,即起作用。放出之氯,可用代空氣法收聚之。苟欲得極純之氯,須

第六十六圖 令經過硫酸如上所述。



工業製造法 若取水之電解器或相類之器,以氫化鈉溶液盛其有電極管。使電流通過溶液後,氫化鈉即分解成氯(在正電極名陽極放出)與鈉(在負電極名陰極發生)。惟鈉一發生後,即與水起化合而成氫(在陰極放出)與氫氫化鈉(仍溶水中)。故此化變之產

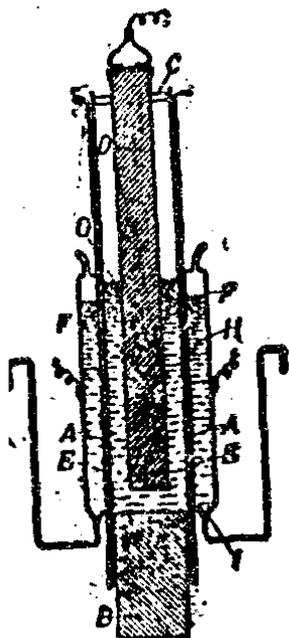
物為氯、氫,與氫氫化鈉三物。

美國工業上製造之法,即以此化變為本。所用之器具名曰電解池(Cell)。自較試驗室中電解器為大,亦以較為堅實之材料所製。電極以炭代鉛為之。

以此法製氯之困難在使氯與氫氫化鈉隔分。以二者相接觸則互相化,於是氯仍化合矣。欲免此種困難,常以有孔之膜層隔分陰陽二極。電極池之種類不一。常取其創製人名以名之,如 Nelson 氏池, Allen Moore 氏池, Townsend 氏池是也。下舉一例詳言之以概其餘。

以 Townsend 氏池製氯法 池之橫切面如第六十七圖。陽極部分為膜層 A A, 不傳電之底 B, 與蓋 C 所成。

第六十七圖



膜層乃石棉布塗有氫化鐵與石棉絲之混合物所製。穿過 C 蓋為石墨陽極 D。膜層係定於陰極鐵片 EE。鐵片又為鐵壁 FF 所鑿定。鐵片與鐵壁間之部分為陰極部分。陽極部分盛鹽之飽和溶液 G 至半滿。陰極部分盛火油 H。因鹽溶液之面高於火油之面，故溶液由膜層滲透。鹽之與陰極接觸者，即變為氫氫化鈉。於是溶液中乃有氫化物與氫氫化物。比火油重，故沈至底，於旁管 I 使之流出。氫化鈉遠不及氫氫化鈉之易溶，故可以溶液部分蒸發，而分出之。然後再得氫氫化鈉。至放出之氫與氫，可分別由管通出之。

氫有時亦用以製氫氫酸，惟消失者甚多。氫或直接用以漂白，或製漂白粉，或壓入鐵筒中售於市。美國之製氫廠，每日可出貨約四百噸。大部分直接用以使木質漂白。

電解法之優長處列舉如下：(1) 氫化鈉價廉，(2) 氫之外得氫氫化鈉，亦為重要工業品也。發生電能，實為是法之首要。故欲求成本輕，製氫工廠自宜設於有水力之地，如美國 Niagara 大瀑布等處。

物性 氫為淡綠色之氣體，並有窒息之臭。毒不可吸。

比空氣重2.49倍。在平常境遇下一體積水能溶氯氣2.5體積。在平常溫度(18°)以16.5氣壓可使凝為液體。商品氯貯鋼筒中,受壓較巨,故為液體無疑。液體氯色淡黃。與空氣混和,略吸之,口鼻之內膜浮腫,似傷風。多吸則甚為危險,有性命之虞。

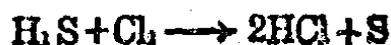
化性 在尋常溫度,氯為化性最活潑之原質之一。其與他原質化合而成之化合物,名為氯化物 (Chloride)。

1. 對於金屬之作用 一切金屬幾莫不與氯直接化合,以熱時尤著。如熱銅箔至紅,立即擲入氯氣,則燃燒放光。鈉置溼氯氣中,加巨熱,亦燃燒放光。氯能使金銀之面立變闇昧,且與鉑亦易化。

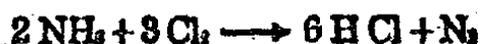
2. 對於非金屬之作用 氯與多數非金屬,亦有極大之親和力。如磷,硫可燃於其中。餘砒之粉遇之立即燃燒放光,而成氯化物。

3. 對於氫之作用 氯極易與氫化合而成氯化氫。氫氣焰燃於空氣中,若移入氯氣,繼續燃燒;發焰亦較明。氯與氫混和,以火熱之,或曝於日光中,立即化合,爆裂殊猛。

4. 對於氫化合物之作用 氯不特能與氫直接化合,且能於數種氫化合物中吸取之。例如通氯於硫化氫之溶液中,硫即沈澱,並成氫氯酸,如下方程式:



與氮之作用亦相似:



放出之氯有時即與氫化合物而成炸性似油之液體,名三氯化氮。氯與氫之親和力可以其與松節油 (Turpentine) 之作用示明之。松節油為炭與氫之化合物。取紙一條,蘸熱油置入氯氣瓶中;氫與氯化合而放光,成氯化氫,餘炭為黑澱。

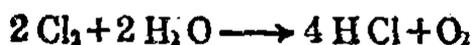
5. 對於水之作用 通氯氣於水中,所成之液體,常以為氯之水溶液,名曰氯水 (Chlorine water)。但氯與水實有作用,成氫氯酸與次氯酸 (HClO) 之混合物。平衡如下式:



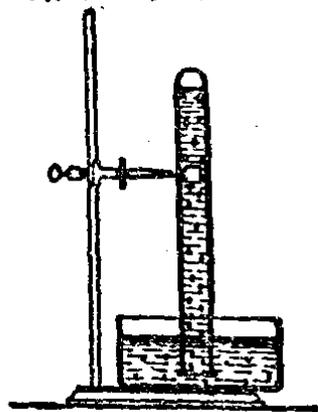
次氯酸不甚安定,易分解為氫氯酸與氧。其分解之速度,在暗中較緩,在日光中則甚速也。



次氯酸分解後,則改變方程式(1)之平衡。故氯與水彼此之作用,仍進行不止,直至氯盡而後已。終則成為氫氯酸之稀溶液。如(1)與(2)二方程式,相合即成下式:



第六十八圖



日光助氯與水相化之作用,可示之如下。取徑大之長管,滿盛以飽和氯之水溶液,倒置之於盛相同溶液之器中(第六十八圖)。然後置日光下,即見氣泡上升,聚於管內,細察此氣,可知其為氧氣。氯使水分解,亦可用極易與氯化合之物質加增其速度。故氯之水溶液,為甚善之

氯化劑且亦常用之

6. 水化物之組成 氯氣溶液之溫度降至將達冰點時，即分出有晶狀之水化物。組成為 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。溫度漸高，此水化物即漸離析。1823年 Faraday 氏始自水化物中，得氯之液體。所用之儀器，如第三十五圖（見 90 頁）

7. 漂白之作用 氯有甚強之漂白作用。如以鮮色之溼布條，置於氯氣筒中，顏色褪去甚速，水之存在為所必要。置乾布條於乾氯氣中，色不改也。氯之漂白作用殆以其與水化合，成次氯酸為第一步。此酸旋即分解，放出之氯，即與有顏色之物質化合，而成無色之化合物。故凡有顏色之物質，必須因此作用而能變為無色之化合物者，氯始能漂白之。色黑之炭，氯不能漂之使白也。中國墨，含炭質，故氯無以變之。絲及草類物質，不可用氯漂白，以其能損害其纖維也。

8. 滅菌之作用 氯有特別滅菌之能力，故氯氣及易於放氯之化合物，均可用為消毒劑 (Disinfectant)。

氯之用途 氯之最大用途乃為漂白劑，以用於漂白製紙之木質為尤多。植物纖維如棉麻之類所織之布，常含天然色質，故欲其變白，必須漂白之。昔時藉日光及空氣併合之作用，而晒白之。惟需時甚久，始有成效。今日乃用氯於短時期內，即可得相同之效果矣。氯之用於製潔水如市濾水廠中者亦日增。漂白粉 (Bleaching powder) 為化合物之易於發氯者，家常用為消毒劑。多量之氯用於製造其化合物，如四氯化炭 CCl_4 與哥羅芳 CHCl_3 之類。

歐戰中之氯 戰時所用之毒氣，大都不為氯，即為其

化合物。德人於1915年四月二十二日始開始用毒氣為殺人之具；即以巨量之氫貯鋼筒中，藏戰壕內，去塵令逸。氣重故沈於地面，隨風而前進。其後則用氫之化合物。以其毒性較原質物為甚；且以隨風飛散為不可恃，乃製成砲彈，放入敵營。軍用既亟，所需氫量甚巨。各國臨時增設之製氫廠，蓋甚多也。

初發機 (Nascent state) 前論製氫言氫氣與氫化氫之化變速度甚緩，故不合於實用以製氫。然若使氫化劑所發之氫直接與氫化氫相接觸，則化變進行乃速。化變之類此者不一而足。皆顯原質於其化合物中始發出時，最為活動。原質之在此種境遇中者，謂為在初發機中。解釋此特殊活動之說不一。其最為足採者有三說焉：(1) 原子說。大意謂原質於初發之時，殆尚為原子。蓋原子尚未及結合成分子之時，必較已成分子後為易起變化也。(2) 能說。大意謂此種變化每為放熱變化，或放能變化；可用之能既多，原質自因而奮發矣。(3) 電游子說。茲不具論。

氫化氫 Hydrogen chloride

沸點 -83.7° 熔點 -111.0 。臨界溫度 52.36 ，臨界壓力 88 氣壓。液體氫化氫比重在 $0^{\circ} = 0.908$ 。氣體在正溫壓比重大 1.428 g. 比空氣重 1.269 倍。

氫化氫與氫氫酸兩名之別。氫氫酸為氫化氫之水溶液。氫化氫 HCl 乃一氣體化合物，氫氫酸乃指其溶液，惟俗用二名每相混，殊失正確之意。

製法 製法不一，舉其三要法如下：

1. 氫與氫直接化合之法 氫與氫可直接化合成氫化氫於電解氫化鈉溶液時，得此二原質甚多。故工業上近亦有用此法以製氫化氫者矣。

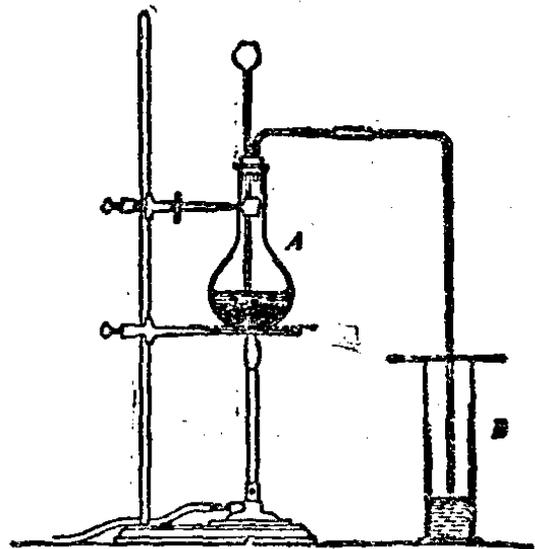
2. 濃硫酸與金屬氫化物相化之法 因氫化鈉之價廉，故常用之，其化變如下式：



由此可知同時且得硫酸鈉。而硫酸鈉大宗用於製造碳酸鈉與玻璃等工業中，故製硫酸鈉時，同時即有多量之氫化氫生出。此質為其重要之來源。於實驗室中製氫化氫，此法亦甚為便利。

實驗室製法 置氫化鈉於燒瓶 A 中(第六十九圖)瓶裝漏斗管與出氣管。加硫酸徐徐熱之。氫化氫即放出。以代空氣法收聚之，一如前收聚氫氣之法。欲得此氣之溶液時，令出氣管之末端，接近 B 筒中之水面。此氣易溶於水，自管口放出，隨即為所吸收，切勿使出氣管之末端，浸入水面下，因此氣之溶解度極大，易使筒中之水，反吸入發氣瓶中也。若所用之氫化鈉為溶液而非固體，加

第六十九圖



入硫酸時,不顯作用,所成之氫化氫即溶於水中。方程式中所表之四物質,不久即達平衡。苟不加熱不得氣也。

3. 氫化鈉與硫酸氫鈉相化之法 製硝酸時,得硫酸氫鈉為副產物以與氫化鈉共熱,即放出氫化氫如下式:

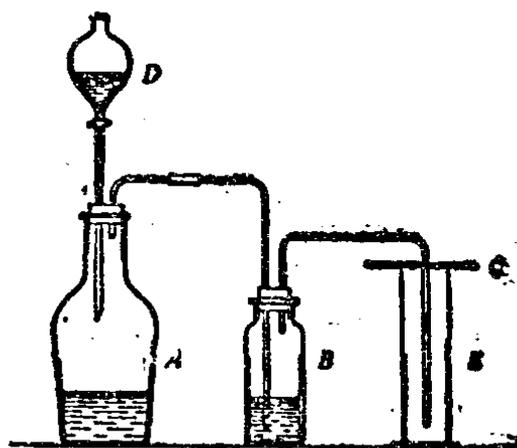


工業上亦用此法製氫化氫;每使成水溶液,即平常之氫氫酸。如原料純淨,則此溶液無色。但平常之酸,因含有雜質常顯黃色,俗名鹽酸(Muriatic acid)。

自氫化氫溶液得氫化氫之法 純氫化氫亦可自氫氫酸中加硫酸而得,因硫酸減小氫化氫之溶度也。實驗室中須用純氫化氫時,此法極為便利,即置濃氫氫酸於A瓶(第七十圖)。與盛硫酸之B瓶相接,

第七十圖

以備使氣體變乾。B瓶配有塞,塞有二孔,其一通入氣之玻管,其他裝一玻管自B瓶引至E玻璃之底,上蓋有孔之紙片或玻片。硫酸自分液漏斗D滴入A瓶,氫化氫即放出。泡過B瓶之硫酸,水氣全吸後,聚管中,如E圖所示。



(副產物 (By-product) 每造一物同時乃得他物,實為常有之事。此他物者,可名曰副產物。如氫氫酸為製造硫酸鈉時之副產物。故製造一種物品之成本,恆以所得副產物之

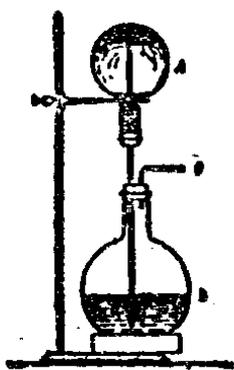
價值而減輕。有時副產物且因銷路之極廣，一變而為正產物，於此可見工業製造之成敗，要視乎所得副產物價值之有無矣。

性質 氫化氫為無色之氣體。吸入則刺喉窒息。在 0° 加28氣壓即凝為液體。液體無色，不傳電，與金屬無作用。要為極不活動之物。氫化氫極易溶於水。一體積水在正溫壓時能溶此氣506體積。其水溶液之密度，依其所溶之氣量而加增，示如下表。其百分數乃表在15時各種密度之溶液所含氫化氫之重量。

HCl之百分數	密度	HCl之百分數	密度	HCl之百分數	密度
5.96	1.0284	20.04	1.1006	35.02	1.1779
10.17	1.0507	25.06	1.1265	40.09	1.2013
15.22	1.0761	30.00	1.1526	45.40	1.2134

氫化氫之水溶液，含此氣20.21%時，有恆定沸點 10° 。溶液之較濃者於蒸沸時失氫化氫，較淡者則失水分，至濃度適合上數，於是蒸餾如純液，濃度不復變矣。

第七十一圖



氫化氫之溶度 氫化氫在水中溶度之六，可試驗之如下。取乾燒瓶A(第七十一圖)，滿盛以氫化氫，用一玻管，將此接連於一相似之燒瓶B。盛水至半滿，如圖所示。其插入A瓶內玻管之末端，成尖口。自C管吹之，即有水少許，壓入A瓶。氫化氫即溶解水中，減小A瓶內之

壓力。於是水繼續自 B 瓶噴入 A 瓶。至氯化氫盡溶而止。此器具接連之處，必須緘密不透氣始可。

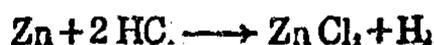
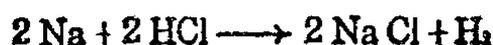
組成 氯化氫之組成，可以電解其水溶液而證明之。當電解時氫放於陰極，氯放於陽極。因氯在水中之溶度頗大，故必用特別之器具。經實驗後，察知所放出之氫與氯，體積實相等也。且亦可以綜合法證明氫與氯化合，常按體積上相等之比例即一體積之氯與一體積之氫化合。且必成二體積之氯化氫。其關係可以圖示明之如下。



因氯較氫重 35.18 倍。故以重量計，一份氫須與 35.18 份氯相化合，而成 36.18 份氯化氫也。

氫氯酸之性質 氯化氫本體絕少化性可言。惟其水溶液即氫氯酸，有顯著之化性。其最重要之性質列舉於下：

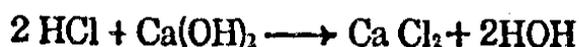
1. 味 味酸似醋。
2. 對於有色物之作用 氫氯酸與多種有色物相化而變色。紅色為常見，可使石蕊由藍變紅。
3. 對於金屬之作用 多數金屬如鈉，鐵，鋅，錫，溶於氫氯酸中，成氯化物而放氫。



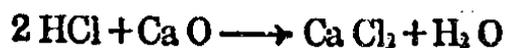
此均為製氫法之化變，已見前章。

4. 對於氫氟化物之作用 當氫氯酸與金屬之氫氟化物

相類,酸中之氫與氫氧化物中之金屬交換成之氯化物與水:



酸與金屬之氧化物,亦有相類之作用:



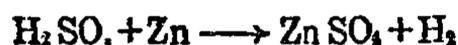
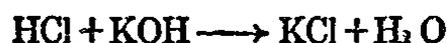
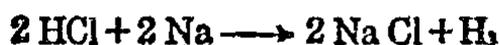
酸 氫氧酸為化合物中總名曰酸類 (Acids) 者之一。若硫酸為硫酸氫 (H_2SO_4) 之水溶液。若硝酸為硝酸氫 (HNO_3) 之水溶液。若二炭烷酸(醋酸)在醋中有之。酸類之性質,大部即如上述氫氧酸之性質。故凡化合物之溶於水成水溶液,(1)有酸味,(2)使石蕊由藍變紅,(3)使金屬溶解而放氫,(4)與金屬之氫氧化物相化,金屬以其氫易之,皆名曰酸。於石蕊外,酸可使多數色質變色。此類物質之可用以試酸而特用之者曰標示劑 (Indicator)。

於上列種種公性外,酸尚有他種性質隨物而異。如氫氧酸硫酸之稀者,尚有毒性。而醋酸枸橼酸(檸檬酸)蘋果酸則否。

酸之鹽基度 (Basicity) 試觀氫氯酸 HCl 硫酸 H_2SO_4 磷酸 H_3PO_4 三式,則知一分子酸,可含氫數原子。由實驗知其中氫原子皆可為金屬所更置。所謂酸之鹽基度者,即指一分子酸所含可更置之氫原子數也。如氫氧酸為單鹽基 (Mono-basic) 酸,硫酸為雙鹽基 (Dibasic) 酸,磷酸為三鹽基 (Tribasic) 酸。至如醋酸 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 及酒石酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 初視其式,鹽基度似甚高;實則氫原子之可為金屬所代者,醋酸僅有一,酒石酸僅有二故

其式每書為 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

鹽 上述酸與金屬或其氫氫化物相化, 金屬即代去酸中之氫; 所得之化合物在組成上與酸不同者, 含金屬與含氫之別耳. 此類化合物名曰鹽 (Salt). 下舉數方程式以明鹽之化成而示其組成:



NaCl 與 KCl 二者與氫氫酸之不同, 即在其含金屬鈉與鉀而非氫, 故為鹽. ZnSO_4 與 CaSO_4 則為鹽之自硫酸而來者.

鹽者, 化合物之由金屬代酸中之氫而成者也. 是為鹽之定義.

由是可知每酸可成鹽甚多. 以理論言, 每酸所成鹽之數, 當等於凡有金屬之總數. 其實則不然, 蓋以化合物中有不安定而無從製備者. 雖然, 鹽之數已甚大矣.

酸式鹽 (Acid salt) 與 **正式鹽 (Normal salt)** 酸分子若含氫不止一數, 則金屬可代氫之一部分, 或代其全數, 如下式所示:



NaHSO_4 與 Na_2SO_4 均為鹽, 以其均自硫酸中代氫而成也. 惟在 NaHSO_4 中, 金屬僅代去酸中一部分之氫, 而在 Na_2SO_4 中, 則酸中之氫完全代去矣. 欲有以別此二鹽故一名曰酸式

鹽，一名曰正式鹽。酸式鹽之定義為凡酸中之氫為金屬所代去其一部分而成之鹽。正式鹽之定義為凡酸中之氫為金屬所盡代而成之鹽。

酸式鹽之製法 此類鹽可以上方程式(1)所示之法製之；亦可以正式鹽與其同一之酸相化而製之如下式：



鹽之公式 知金屬之原子價與酸之公式即易得鹽之公式。假定欲知鈣與 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 三酸所成之鹽之公式，須先以鈣之符號代酸中氫之符號： CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，然後於原質或基符號上各以價數註明如 $\overset{2}{\text{Ca}}\overset{1}{\text{Cl}}_2$, $\overset{2}{\text{Ca}}\overset{2}{\text{SO}}_4$, $\overset{2}{\text{Ca}}_3(\overset{3}{\text{PO}}_4)_2$ ，次則使價數配合，至達相等： CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

酸之命名法 凡二原質所成之化合物，總名為二原化合物 (Binary compound)。凡酸之僅含二原質者，名為二原酸。酸之命名分含氫與不含氫者二種。不含氫之酸總名氫酸。各名即並舉二原質；氫名在前，下加酸字以名之。例如氫化氫之酸，曰氫氫酸。溴化氫之酸，曰氫溴酸。硫化氫之酸，曰氫硫酸。

含氫之酸大都為三原質所成。總名為三原酸，或氫酸。氫酸之名則於氫外所含之原質名後加酸字以名之。如硫酸 H_2SO_4 ，磷酸 H_3PO_4 ，氯酸 HClO_3 是也。同原質之氫酸，不止一種時，取其中最常見者，以上法名之。若遇罕見之原質，則取熟知之酸以為命名之準則。其含氫較普通為多者，則冠過字。較少者則冠亞字。更少者則冠次字。過酸如過

氯酸 HClO_3 . 亞酸如亞氯酸 HNO_2 , 亞硫酸 H_2SO_3 . 次酸如次氯酸 HClO 是也.

鹽之命名法 凡氯酸所成之鹽, 於其兩部分名之中加一化字, 金屬名在後. 如氯化鈉 NaCl . 溴化鉀 KBr 是也. 凡二原化合物, 皆按此法名之. 二原鹽不止一種時, 則按其中金屬原子價之高低, 而以高低二字冠於金屬名上以別之. 如氯化高汞 HgCl_2 , 氯化低汞 HgCl 是也.

氯酸或三原酸所成之鹽, 名中不加化字, 但連綴酸名與金屬名而已. 如氯酸鈉 NaNO_3 , 硫酸鉀 K_2SO_4 , 亞硫酸鈣 CaSO_3 , 次氯酸鉀 KClO 是也. 以例列下表明之.

酸	鈉鹽
次氯酸 Hypochlorous acid HClO	次氯酸鈉 Sodium hypochlorite NaClO
亞氯酸 Chlorous acid HClO_2	亞氯酸鈉 Sodium chlorite NaClO_2
氯酸 Chloric acid HClO_3	氯酸鈉 Sodium chlorate NaClO_3
過氯酸 Perchloric acid HClO_4	過氯酸鈉 Sodium perchlorate NaClO_4

酸式鹽之命名法與正式鹽同. 惟氫名與金屬並舉而已.

如硫酸氫鈉 NaHSO_4 是也.

氫氯酸之鹽氯化物 氫氯酸之鹽即氯化物, 為化合物中重要之一類. 有發見於天然界者, 如氯化鈉與氯化鉀是也. 有多數金屬與氯化合, 有兩種比例, 成二種氯化物. 例如銅, 汞, 錫等是也. 金屬之氯化物, 幾盡為固體. 除鐵, 低汞, 鉛外,

一切普通金屬之氯化物皆溶於水。

重要之氯化物列舉於下：氯化鈉(食鹽) NaCl ; 氯化鉀 KCl ; 氯化低汞(甘汞) Hg_2Cl_2 ; 氯化高汞(昇汞) HgCl_2 ; 氯化高鐵 FeCl_3 ; 氯化鋇 BaCl_2 ; 氯化鈣 CaCl_2 。

問題

1. 比較以上所論種種原質之物性。
2. 辨接觸作用與電解二名。
3. 氯與銻(Ni_3S_2)相化成氯化銻與氯。立此化變之方程式揭明核等法之次序。
4. 試舉氯不能漂白印刷墨之理。
5. 詳辨以下化合物之各類, 且舉一二例以說明之。 酸, 鹽, 酸式鹽, 正式鹽, 單鹽基酸, 三鹽基酸。
6. 類分下列各物且舉其名: CaCl_2 , KClO_3 , $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_7$, H_2CO_3 , NaHCO_3 , KHSO_4 。
7. 鉀爲一價, 鈉爲二價, 鎂爲三價。分舉其與以下各酸所成正鹽之式: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 。

算題

1. 二氯化錳與過氯酸鉀各 10 g 與氯磺酸共熱何者發氯較多?
2. 有製氯機每日造氣 10 噸計算每日所用氯化鈉之量與電解後所成各物之量。
3. 商品過氯酸密度約 1.80 含氯化錳 0% 欲製酸 100 Kg 應需原料若干?
4. 計算第二題中副產物之重量。
5. 化合物經分析後得以下之組成: Mn 68.38%, Cl 21.28%, O 42.89%。求其公式。

第十四章

鈉; 氫氧化鈉; 鹽基

SODIUM; SODIUM HYDROXIDE; BASES

緒論 以前所論諸原質,皆為非金屬,今取一金屬之代表而詳言之,誠不容緩矣。金屬之最相當者殆莫鈉若矣。前於製氫法中已見鈉之用處,其化合物如氫化鈉亦屢言之矣。

鈉 Sodium

符號 Na 原子量 23. 原子價 1. 熔點 97.80, 沸點 877.0, 比重 0.971 (在20°), 1.007 (在187°)

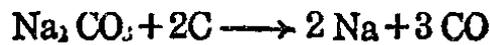
歷史 在1807年以前,氫氧化鈉與氫氧化鉀二者已為常見之物,有定鹼 (Fixed alkalies) 之名,惟視為原質物耳。及英人 Davy 氏 (1807) 研究電流對於各種物質之影響,乃能分解定鹼而得鈉鉀二金屬。

氏曾致書友人述其發明之事,其文如下: “定鹼一物經余分而復合,發見其本質為兩種易燃之物。與金屬絕相似。其一較醚猶輕,乃最易燃燒之物質。是故二物分解而二新原質物出現矣。”

所在 鈉甚活動,見水為尤甚,故天然界無原質物。惟其化合物則甚富。其與矽化合物名為矽酸鹽者在多數火成岩 (Igneous rock) 中有之,如鈉長石 (Albite) 其尤著者也。此等

岩石經風雨之侵蝕崩裂粉碎；鈉之化合物即散入土壤，植物由是吸取之。惟所吸之量不及鉀化合物之多耳。鈉化合物之最常見者為氫化鈉。一切鹹水礦泉及各處之岩鹽中皆含之。他種鈉化合物之在天然間發見者，有硼酸鈉、智利鹼、碳酸鈉、硫酸鈉、硼酸鈉(硼砂)等。

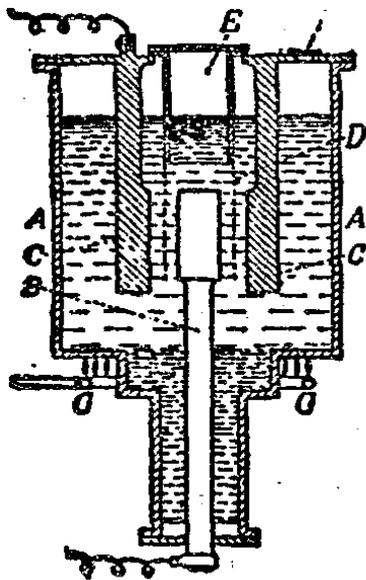
製法 舊法製鈉之最經濟者，蓋以炭令碳酸鈉還原：



今日皆用電解法由烱化之氫氫化鈉或氫化鈉製之。此法中不宜有水；蓋以放出之鈉必與水相化而復成氫氫化鈉也。

Castner 氏法 在美國 Niagara 瀑布之製鈉廠，乃用此

第七十二圖



法，即電解氫氫化鈉是也。器之外殼為圓鐵筒 A A (第七十二圖)。筒底穿插鐵棒為陰極。懸於陰極周圍者為鐵製陽極條 C C。中隔鐵網之筒 D，以防與陰極相觸。鐵網筒半接於鐵筒 E 之上。鐵筒 A A 之下部先盛烱化之氫氫化鈉，候冷卻凝結後，使陰極得以堅定不移。再加氫氫化鈉於其上，

滿至筒口。電流通過後所生之熱足令上層之氫氫化鈉烱化。惟器具之頸每設煤氣燈一排 G G，以備電流之熱不足時，可燃以助熱。電通時鈉與氫由陰極放出，

上升液面,聚鉄筒E中;氫充滿之,可使鈉不遇空氣. 積量過多則銜開筒蓋而外散. 鈉則由筒中隨時取出. 其自陽極所發之氫氣可由F門外逸,不使與鈉氫遇也.

性質及用途. 鈉爲色白如銀柔軟之金屬,微輕於水. 具極活動之化性,甚易與多數非金屬如氯,硫等相化合. 能使水分解;亦能與酸化合,放氫而成鹽. 鈉溶於汞成鈉汞合金(Sodium amalgam),爲強性之還原劑. 在Bunsen燈焰中加熱鈉及其化合物之多數,皆能揮發,使焰呈黃色. 在分析上每利用此性,以爲辨驗鈉質之法.

鈉用以製精化鈉,二氫化鈉;又用爲還原劑;鈉用於製著名之顏料靛青.

鈉之化合物 鈉成有用之化合物甚多. 其一即爲氫氫化鈉可爲化合物中鹽基類之代表,略論於後. 其餘鈉之化合物,當俟後章述之.

氫 氫 化 鈉(苛性鈉 Caustic soda) NaOH

製法 此在工業上製造之法有二:

1. 氫氫化鈣與碳酸鈉相化法 此法乃使氫氫化鈣混懸水中,加碳酸鈉令起作用;所成之碳酸鈣不溶於水,故成沈澱.



將全液過濾,分出其中之碳酸鈣,再將濾液蒸發至乾,即得氫氫化鈉矣.

此法雖舊,然至今仍沿用之. 碳酸鈉廠亦有時用其

所造碳酸鈉之一部分，製氫氟化鈉；故二物於同一工廠中造成之。

2. 電解法 論製氫之電解法時，曾述電流通過氫化鈉溶液之際，氫與氫氟化鈉同時產生；氫成氣外逸，氫化鈉不盡分解，故溶液中含氫化鈉與氫氟化鈉二物。前者較後者難溶，故當溶液略經蒸發，氫化鈉即分出；餘液中幾盡為氫氟化鈉。繼續蒸發至乾，且使氫氟化鈉烱化，以盡去其中之水。冷卻後即凝結成白色固體以售諸市。

用上二法所製之品，均不能純。欲求純物，須以酒精製純之。以醇可溶氫氟化鈉而不溶其所含之雜質也。

氫氟化鈉之最純者，可以鈉化於水，蒸發其所成之溶液而製之。

性質 氫氟化鈉為性脆色白之晶狀固體。實驗室中所用常製為棒狀。由空氣中吸收水及二氟化炭而變為碳酸鈉 Na_2CO_3 。其性殊猛烈，能使動植物之纖維分裂。其溶液觸膚，滑膩如皂；有甚強之去垢作用。

氫氟化鈉之性質有與他金屬之氫氟化物公有者，列舉如下：

1. 對於色質之作用 其與色質之作用適反於酸；例如石蕊遇之由紅變藍。

2. 對於酸之作用 與酸相化成鹽與水，已見前章。

用途 氫氟化鈉用於多數化學工業中。製造一切尋常肥皂（即硬皂）皆須用之；即此一端，可見其重要矣。有云，一國

之文明程度，可以其國民所消費之肥皂量而測知之。如其然也，則以氫 氫 化 鈉之量亦可以測一國之文明程度矣。製純火油及他種油亦用之；製紙工業中亦用之。

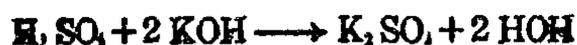
鹽基 (Base)；鹼 (Alkali) 金屬與氫 氫 化 合 所 成 之 物 成 一 大 類。氫 氫 化 鈉 其 一 也。此外如氫 氫 化 鉀 KOH, 氫 氫 化 鈣 Ca(OH), 氫 氫 化 鋁 Al(OH), 等 皆 是。此 種 化 合 物 中 之 OH 團 作 用 為 基, 名 曰 氫 基。此 等 化 合 物 總 名 曰 鹽 基 故 鹽 基 之 定 義 可 為 化 合 物 之 含 有 一 金 屬 與 氫 基 者。與 酸 相 似, 有 水 始 見 鹽 基 性。所 謂 鹽 基 性 者, 即 使 石 蕊 由 紅 變 藍; 與 酸 相 化 成 鹽 及 水 是 也。

氫 氫 化 物 之 顯 鹽 基 性 最 強 者, 亦 常 名 鹼。最 常 見 之 鹼 為 鈉 鉀 鈣 三 者 之 氫 氫 化 物。

鹽 基 之 酸 度 (Acidity) 觀 氫 氫 化 鉀 氫 氫 化 鈣 氫 氫 化 鋁 三 者 之 式, 可 知 鹽 基 一 分 子, 含 氫 基 多 少 不 等。其 每 分 子 之 含 一 氫 基 者, 謂 之 單 酸 (Monacid) 鹽 基。含 二 氫 基 者, 謂 之 雙 酸 (Diacid) 鹽 基。含 三 氫 基 者, 謂 之 三 酸 (Triacid) 鹽 基。至 於 四 酸 (Tetracid) 鹽 基 絕 少, 例 如 氫 氫 化 高 錫 Sn(OH)₄。惟 此 類 鹽 基, 每 失 一 分 子 之 水, 而 為 雙 酸 鹽 基。



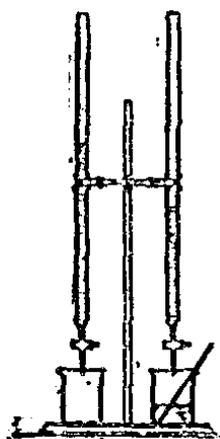
中 和 (Neutralization) 當 酸 與 鹽 基 相 遇, 酸 中 之 氫 與 鹽 基 中 之 金 屬 交 換 成 鹽 及 水。



此種作用名曰中和，即酸與鹽基互相中和而失其本性。所成爲鹽及水；經蒸發後，鹽即餘留爲純物，故中和爲製鹽之普通方法。

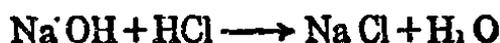
中和爲有定之作用 試取兩種溶液，一爲酸，一爲鹽基。

第七十三圖



實驗之後，證明欲使定穆量之酸液中和，所需鹽基液之積量，恆爲一定。若有滴定管如第七十三圖，作此實驗最易。此管上刻分度，下有活塞。先注酸液於一管，滿及零度。其他管注以鹽基液，置小玻璃杯於管下；使液下注，誌其量。加適宜之標示劑數滴，旋置於他管之下。令其中之液，徐徐流下，屢調和之，直至標示劑變色爲止。此法名曰滴定法 (Titration)。

若酸液與鹽基液之濃度已確知之，則自中和時所用之體積，可計算其重量上相化之比例。且由實驗而知其常與二物分子量之比例，有簡單之關係焉。下式所表之化變：

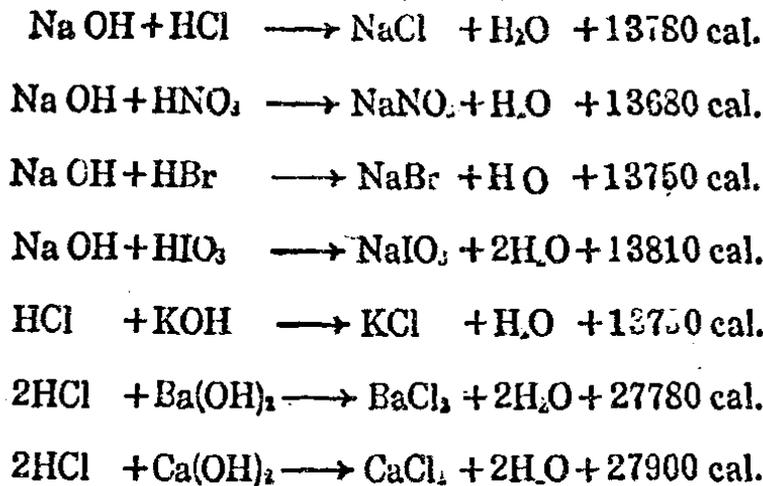


乃十分確定，大致無中止之事。若知所用酸之量，則所需與酸中和之鹽基重量及所成鹽之重量，可計算而得也。

中和所生之熱 自化變熱既可推知物質之間，吸引力之大小；多數化學家曾就各種鹽基與酸類化合所生之化變熱，屢加實驗；其中尤當推丹麥國人 Julius Thomsen 氏爲巨擘。所得結果，證明在稀溶液中，酸與鹽基之數種中和所生之化變熱，大致相同。其平均數爲 13,670 cal 左右。今擇其結果列

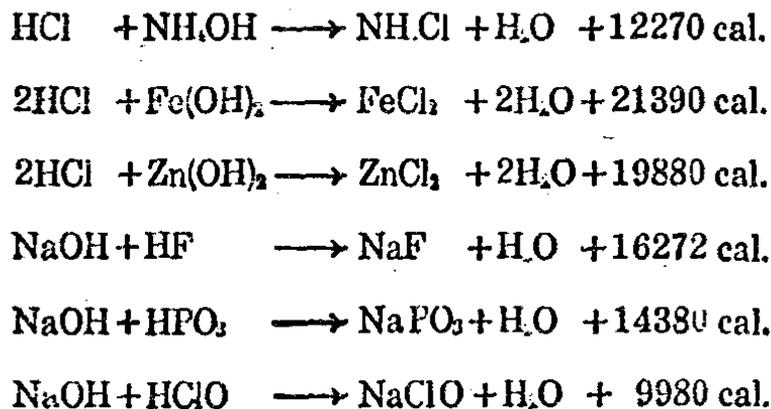
方程式如下:

中 和 熱 表 (1)



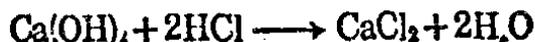
在上列諸化變中相同之點即在酸中之氫與沅基相合成水, 而每成一分子之水, 所發熱量亦恰相同. 其中必有關係存焉. 然中和熱之量亦有與此定數不合者; 或則大, 或則小, 隨所用之酸或鹽基而不同. 舉例列表如下:

中 和 熱 表 (2)



其所以同與所以不同之理由, 於後章說明之.

鹽基式鹽 (Basic salt) 鹽基之含有沅基至一數以上者, 與一鹽基酸相化, 可有數種比例; 以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 爲例, 可有兩種比例:



觀 Ca(OH)Cl 一物，含 Ca 與 OH 鹽基之成分也。又含 Ca 與 Cl 鹽之成分也。兩者之特性為所兼有，遂名為鹽基式鹽。凡化... 此之含在鹽基而含之成分者曰鹽基式鹽。

標準溶液 (Standard solution) 無論工業上分析，或科學上研究，每遇酸或鹽基之溶液，欲定其單位體量中所含酸或鹽基之重量，如求醋中之酸，石灰水中之鹼，乃取濃度確定之酸液，或鹽基液為標準溶液，用滴定法以決其濃度。至於標準液之濃度，可隨所試驗之溶液而定。如標準液之每呎含酸或鹽基之一克當量者為法液 (Normal solution) (簡作 N 液)。其濃度之半於此者為半法液 ($\frac{N}{2}$ 液)。十分之一者為成法液 ($\frac{N}{10}$ 液)。百分之一者為分法液 ($\frac{N}{100}$ 液)。鹽基之當量即為與一分子量之一鹽基酸中和所必需之鹽基量。酸之當量即為含可代氫單位重量之酸量。故如氫氯酸每呎須含 36.468 g (1.008 g H + 35.46 g Cl) 之氫化氫為法液。硫酸須含硫酸氫 49.038g. 為法液。欲求酸之當量可按定義列下式：
$$\text{當量} = \frac{\text{分子量}}{\text{酸之鹽基度}}$$
 硫酸之分子量為 98.076，鹽基度為 2，故其當量為 $98.076 \div 2 = 49.038$ 。氫氧化鈉之法液每呎含 NaOH 40.01 g。無論何酸之法液適與無論何鹽基之法液，以相等之體積中和。

設有 NaOH 溶液，不知其濃度，驗以氫氯酸之法液，由滴定法乃知其 50 c.c. 需酸 20 c.c. 始中和。於是得此 50 c.c.

中含 Na OH $\frac{20}{1000} \times 40.01 = 0.8002$ g. 之結果。

標示劑 滴定法中常需用標示劑。化合物中合此用者甚多；為天然之產品者不少。有色之花葉如紫羅蘭，紅苋菜等以及數種菓汁，均可用。以實驗室中最常用者，列表於下：

標 示 劑 表

標 示 劑 名	英 名	酸 溶 液 色	鹽 基 溶 液 色
石 蕊	Litmus	紅	藍
擘 哪 塔 林	Phenolphthalein	無 色	紅
烷 橘 紅	Methyl orange	紅	黃
茶 紅	Congo red	藍	紅
呀 蘭 紅	Cochineal	黃 紅	紫

以上種種標示劑變色之點不同。有需酸略多而變者，有需鹽基略多而變者。惟石蕊變色最近中和之點。

問 題

1. 由製備之方法擬斷商品之氫 氫 化 鈉 應 含 有 何 種 雜 質？
2. 類分下列各物且舉其名： $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CuCl_2 , SnCl_4 , PbBr_2 , H_2SiO_3 , KClO_4
3. 比較酸與鹽基之組成與性質。
4. 酸類顯顏色者每變其色，應取何法以使回復其本色？
5. 氫 氫 化 鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 與以下各酸中和： HCl , H_2SO_4 , HNO_3 立各化變之方程式且舉所成各物之名。
6. 以中和法製下列各鹽：氫酸鋁 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ，硫酸鎂 MgSO_4 ，硫酸鉻 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ，氯化鋅 ZnCl_2 立各化變之方程式。

算題

1. 如欲以中和法製硫酸鋁 100 kg. 應需何物及每種重量若干?
2. 有製氫酸每日製成 100 噸其每日氫氧化鈉之出品若干?
3. 氫氰酸與氫氰化鈉相和須以何種比例始能完全中和?
4. 下列諸物各需若干以製 1L 之法液 KOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
5. 氫氧化鈉法液 25 cc. 與一種硫酸溶液 5 cc 適中和. 問此酸 1L 之溫度.

第十五章

游 子 化

IONIZATION

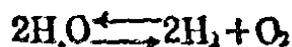
結論 前於第十二章中述關於溶液之性質，如沸點，冰點，蒸氣壓力，及滲透壓力，所有效變，乃賴液內二種成分(溶媒與溶質)分子之比例而異，與各物之化性無關。一如氣體壓力之視乎氣體分子之多寡，而不在分子之種別也。惟酸，鹽基，及鹽三種物質之溶液，則不守常而顯變，已重言以申明之矣。

電解物溶液之變例 當酸，鹽基，或鹽，溶於水時，其對於水之冰點，沸點，或蒸氣壓力以及溶液之滲透壓力所生之效果，恆大於按非電解物所守之律所推算者。所差之大小亦物各不同；或則甚微，或則二三倍。且差數之多寡，亦隨溶液之濃度而變，稀液之差恆大於濃液。試取數種習見之酸，鹽基，鹽，與非電解物之醇對於水之冰點，所生之效果，而比較之。

水 之 冰 點 降 低

物 質	性 質	公 式	一克分子物質在11,水內使冰點降低之數
醇	非電解物	C_2H_5O	1.872
氫化氫	酸	HCl	3.806
硝酸氫	酸	HNO_3	4.100
氫氫化鉀	鹽基	KOH	3.773
氫氫化鈉	鹽基	NaOH	3.465
氫化鈉	鹽	NaCl	3.546
硝酸鉀	鹽	KNO_3	2.729

研究非電解物之結果，——即種種效變之不關溶質本性，而關於液內溶質分子數之多寡者，——若果合於真理，則推測電解物反常之理由，其為電解物溶於水中有解離為較分子尤小之單體之事乎？是則溶液內獨立之質點乃增多，自生逾常之效變矣。物質經熱而起解離，乃為熟知之事實；如水在高溫度，略有解離而達平衡，以方程式表之：

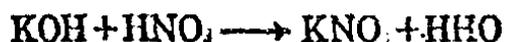
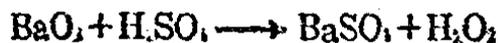


解離進行，獨立單體即分子之數，由二而三。氣壓亦隨之而增。欲斷電解物在溶液內，是否有類似之解離，先須搜求確鑿之證據；然後進而創立學說以討論之。

電解物溶液之物性恆數 證明電解物在溶液內解離之事實頗多，試約舉之：

1. 電解物溶液之物性恆數 電解物能令冰點，及蒸氣壓力降低，沸點升高，滲透壓力加大。有此種種逾越常例之事實，以研究非電解物之結果與論斷為根據，自足以證明電解物溶液內，獨立單體之數增加也。

2. 電解物溶液之化變 電解物在溶液內，所起之化變，常甚單簡，亦可謂為有解離作用之結果。其習見之變化，可以方程式表之如下：



觀諸方程式，可知此等變化，均表其為簡單之交換；即金屬互

換,或與氫交換是也。變化時 SO_4 與 NO_3 諸基一如單體。此類變化,進行極速,可知其各部分必先已離解,且耗能決不多。非電解物在溶液內之化變大都進行遲緩,故與之迥不相同。又物質受熱變化,如氫酸鉀分解之類,進行乃漫無定則,無可預測,亦與之絕異也。

電解物之分子似本有薄弱之點。如硫酸在溶液內,甚易解離為 H 與 SO_4 基。 SO_4 基之動作,與一單體相同。據此揣想硫酸在溶液中,或竟如下平衡方程式所表之情形:



3. 熱量均等律 (The law of thermal neutrality) 當混和二種鹽之稀溶液,時不甚見或竟絕無熱能之變化,此為久知之事實。Hess 氏於 1841 年發表之,名為熱量均等之律。夫化學作用常輔有熱能之變化;今二鹽相混和,化學作用必起無疑,而熱量竟不變,甚可異也。故如氫酸鈉 (NaNO_3) 之稀溶液,與溫度相同之氯化鉀 (KCl) 稀溶液混和,溫度不變如故。然蒸發後,可得氫酸鉀 (KNO_3) 與氯化鈉 (NaCl)。可見其已起下列之化變:

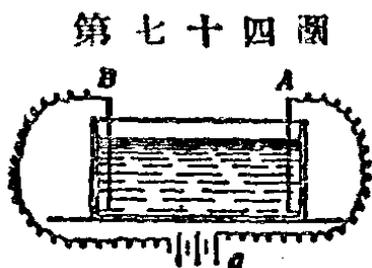


設想方程式中所表各分子,在稀溶液內盡分為 K , Na , Cl , NO_3 獨立之單體。在濃溶液內,始成有分子。其在稀液相和時,無化變之現象,而在濃液中始見作用伴有熱能之變化者,此中理由不難明矣。

4. 電解之事實 去今百年前英人 Faraday 氏對於電解種

種問題竭其才智，腦發精微，遂為後來學者之寶筏。

物之溶液能導電流者，謂之電解物 (Electrolyte)。當電流由溶液經過時，電解物恆被分解此等分解，謂之電解 (Electro-



lysis)。懸入溶液之片，為電極 (Electrodes) (見第七十四圖)。A為正片，電流由之而入，是為陽極 (Anode)。B為負片，電流由之而出，是為陰極 (Cathode)。C為電池。電流通過時，溶

液內之質點，即在溶媒中行動，達於二極。電流亦即藉此流通。此行動之質點，名曰電游子 (Ion) (本希臘文之意)，其向陽極行者，謂之陰游子 (Anion)。向陰極行者，謂之陽游子 (Cation)。當電解之際，電解物分解所生之物，即附於二極，或凝聚於二極之近旁。譬如氫化銅電解之時，銅積附於陰極，氫由陽極放出，二者發現之處，相距可甚遠也。

Faraday氏考知金屬(或氫)之由陰極放出者如為一克原子量，則由溶液傳過之電，亦有定量，即 1 farad (法拉特) 或 96,540 Coulomb。是為Faraday氏律。故電量惟與一價游子之數有關，而與其種類性質無關也。在二價金屬之一克原子量積下時，必有 2 farad 之電量經過溶液矣。

且於適當境遇下，使鹽電解可知其吸收電能，以供分解之所需者甚微也。

分解之產物發現於遠分之電極也，每金屬之當量傳遞等量之電也；電解物分解時，在相當之境遇下無收能之事實也；

凡此種種，皆足以引起物質溶解時分離之觀念，如下平衡方程式所表者：



且電流之通過，亦由於物質之分解而非分解之主動也。

游子化學說 (Theory of Ionization) 1887年瑞典化學家 Arrhenius 氏，根據電解物溶液，與電解諸律獨創關於電解物溶液之學說曰游子化論或曰電離論 (Theory of Electrolytic dissociation)。其要端列下：

1. 電解物在溶液內成電游子 電解物溶於水時，其分子析為二種原子，或原子團。Faraday 氏稱之為游子 (ion) 惟對於溶液內，導電質之本性，未加臆斷。Arrhenius 氏，襲用游子之名擬定攜電荷之質與分子不同，乃由分子分解所成。

2. 電解物之游子化亦達平衡 電解物諸分子，非盡分離成游子。惟諸分子之離析為游子者，與游子之復組合為分子者，漸趨相等，即達平衡。如氫化鈉，或硫酸在溶液內之情形，可以平衡方程式表明之。



3. 影響於平衡各節 定平衡點之所在者，要有三端：

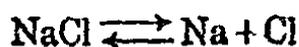
(a) 電解物之本性 電解物使溶液物性反常，或傳導電流能力大有不同，或則甚大，或則甚小；殆即為游子化之多寡（即百分數）有不同也。

(b) 溶媒之本性 此於游子化影響最大。有多種溶媒如

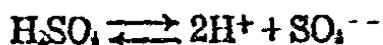
醌,本浸 (Benzene),絕不產生游子。而他種液體,如液體氫與液體二氯化硫,與水相同;惟游子化之多寡不同耳。

(c) 稀釋 溶液愈稀,溶質之化游子者愈多,即百分數愈高。就質點自動不息而論,此乃當然之事。蓋游子散佈於液內者愈遠,其復成分子之機會即愈少。故溶液改稀,平衡即向游子較多之邊進行也。

4. 游子載電荷 此乃解明游子與尋常分子或原子之所以異。尋常鈉原子與氫原子決不能並存於



所表之平衡因鈉使水分解,甚為猛烈,而氫又為微溶於水之氣體,且有惡臭。然氫化鈉則成一無臭而極安定之溶液。Arrhenius 氏揣想游子性質,與尋常分子或原子不同之處,即在含電荷與不含電荷。游子化時,每分子成二種游子,電性各異而量等,如下方程式所表:



因所含之正負二種電荷恆等,故就溶液全體而論,電性上仍守中和。以其行動質點有電荷,故電解物能傳導電流通過溶液也。

5. 化合物不盡游子化 惟化合物之溶液為電解物者,乃能游子化。故如食鹽溶於水中起游子化之作用,而其溶液則為電解物也。糖則不然;無游子化之作用,其溶液則不傳導電流也。

實驗 欲定一種溶液之導電與不導電，盛溶液於一瓶中，取兩電極浸其中。電極之一接於電燈線之一端，其他極通於尋常電燈可完成回線。若溶液為導電物，則電流能通過電燈而使之光明矣。

游子上電荷之所從聚 電學知識近年進步，一日千里；因之對於游子載電荷之觀念，亦漸微明確。諸原質之原子，殆非勻一之體，而為實有組織之系，各含若干較小之體，名曰電子 (Electron)。電子盡相同，其重量約抵氫原子重量之 $\frac{1}{1845}$ 。可由尋常物質分出，獨立自存。且有事實可證其為陰電，故陰電亦為物質。物體之含電子超過其常數者，謂為具負電荷。其含電子不及常數者，謂為具正電荷。電能實即無數運動甚速之電子所含之能也。

對於游子之賦電，即可以此等觀念付度之。鈉與氫之原子未化合之先，各有其定數之電子。至化合成氫化鈉時，電子之如何紛紜配列於各原子中，則未得其詳。惟當氫化鈉溶於水時，電子之分配，殆為之一變。鈉原子失一電子，氫原子得一電子；故鈉原子有正電荷，而氫原子有負電荷。如是鈉與氫，乃能互相分離，成獨立之游子。當其復化合時，二原子仍復原狀。故分子電性亦仍中和，游子與原子顯為絕然不同之物，且其重量亦當不同；惟此則不能以實驗證明之耳。

(謂原子之失去電子者為具正電荷，學者殆將以為異。蓋就代數學言，有所失固為負而非正也。考正負電定名之始，本未明電性之何若，姑以正負別之而已。沿用

既久,不便更改,故與代數學之文義不合。)

游子化百分數之計算 前述非電解物之克分子濃度,對於沸點,冰點,蒸氣壓力,常有十分確定之變化;且有一定之滲透壓,均與溶質之性無關。若為電解物,則一切效變在每一濃度必大逾常度。今若舉同一克分子濃度之電解物所生之效變,與非電解物所生之效果互相比較,即可計算而知游子化之百分數。蓋必有游子化而後生較大之效變也。

溶液之導電度乃視傳遞電流之游子數而定。故由溶液之導電度,可知游子化之百分數,因而得計算之方法矣。用一切計算方法所得之結果,若果在定限中相合,是尤足以證明學說之非出於武斷矣。下表略舉數例以示兩種方法所得結果之印合。

由兩法所得之游子化度

化合物	濃度 (克分子)	由冰點法 計算之數	由導電度 計算之數
HCl	0.01	98.9	95.8
HCl	0.1	95.9	88.6
H ₂ SO ₄	0.05	62.3	60.7
H ₂ SO ₄	0.005	85.4	83.8
KOH	0.1	92.8	83.1
KOH	0.01	99.2	93.7
NaCl	0.1	84.1	84.1
NaCl	0.01	93.5	90.5
BaCl ₂	0.05	75.3	77.7
BaCl ₂	0.005	87.9	87.6
K ₂ CO ₃	0.05	71.9	77.5
K ₂ CO ₃	0.005	88.6	96.0

評論結果 各種方法所得結果不能完全相合，固無可諱。然亦於事實上有難於求全之所在。如實驗之境遇參差不齊；有在冰點者，有在沸點者，有在尋常室溫者，其不能恰合實無足異。況於溶媒溶質間，尙起有化學變化以錯亂之，更使吾人末由測其所止乎。總之，於此類橫生枝節之情事中，吾人所知者半，所不知者亦半；故雖謂結果之已相符合如所期者不爲過也。

原子之實現與游子化論 往者原子論僅爲摹擬物質結構之一種學說，今乃知所說明者確合事物之真象矣。再進而求知原子之內構，則游子化論必爲進行之一途。至此論之摹象果能確合事實與否，今尙不之知；自其初創至今，屢經刪改已非舊觀；今後尙須更改，自無疑義。其啓發衆多之研究，擴大智識之範圍，實與吾人以今日最稱圓滿之溶液論解。以之解釋多數事實，淺顯易喻，已大有足多者矣。夫善用理想之學說者，不盲從，不受蔽，理論乃爲治學之利器矣。

問 題

1. 立以下諸名之定義：電解物，法拉特，電游子，陽極，陰極。
2. 電解與電極之名於前數章中曾於何種作用中見之？
3. 假定兩溶液相和後得有沈澱熱量均等律能仍有效乎？
4. Faraday 氏律何以使人退想倍數比例律？
5. Faraday 氏律對於電之真性有何意義？
6. Na 與 Na^+ 性質上有何不同？
7. 自 FeCl_2 與 FeCl_3 所成之鐵游子，不同之點何在？

8. 立以下各鹽游于化之方程式: NaNO_3 , CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
9. 不假定分子在溶液中解離而假定溶媒之分子增倍,亦足以說明電解物反常之行爲乎?

算 題

1. 1000 Coulomb 之電若通過一種銀鹽之溶液,沈下之銀應重若干?
2. 500 Coulomb 之電若通過硫酸銅之溶液,銅下沈者若干?
3. 欲自氯化銅溶液沈下 10 g. 之銅,應需電若干? 自硫酸銅溶液得之,應需電若干?
4. 單以電流之價值而言,銀 1 g 與鍍銀 1 g. 比較價值若何?

第十六章

游子化論之應用

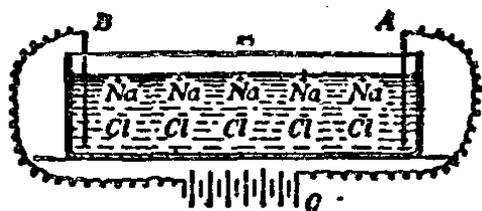
APPLICATIONS OF THE THEORY OF IONIZATION

緒論 對於電解物溶液所現之變狀,既創游子化論以解之;次須深察此論與大多數已知之事實涉於電解物溶液之化性者,果能相合與否;且推勘此論之摹象,果能為解釋各種事實之助與否.

I. 游子化論與電解之事實 試先舉熟知之電解物溶液電解之事實數則,以見游子化論之適合於應用.

例1. 氫化鈉之電解 由試驗知電流經過氫化鈉溶液時,氫氣發於陰極,氯氣發於陽極,或逸出,或旋與溶液中之物質化合,依試驗之情形而定. 試按游子化論解釋之如下.

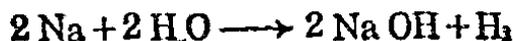
第七十五圖



第七十五圖為氫化鈉溶液,浸電極 A B 於內. 電池 C 之陽極具陽電,陰極具陰電. 換言之,即電池 C 使電子由鉉上從

A 至 B, 聚於陰極,則電子之遺於陽極者減少矣. 氫化鈉在溶液內,按平衡方程式游子化. $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+, \text{Cl}^-$

具正電之鈉游子 Na^+ , 即為陰極 B 所吸引而前進;及達陰極時,則回復其原有電子之數,成為鈉原子,乃使水分解如下式:

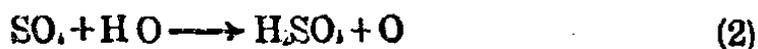


具負電之氫游子 Cl^- ，與其額外之電子，即為陽極 A 吸引；既抵陽極，則放棄其額外之電子，成氯原子，或為氣體逸出，或與溶液內物質化合。

例 2. 硫酸之電解 硫酸溶於水，經電解後，氫由陰極放出，氧由陽極放出（見 21 頁）。就游子化論言之，此等變化，可說明之如下。硫酸在稀水溶液中，游子化之方程式為

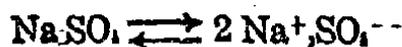


具正電之氫游子，為具陰電之陰極吸引；既至陰極，回復其原有之電子數，終成氫分子 (H_2)，而為氣體逸出。 SO_4^{--} 游子，則被吸引而趨向陽極；既至陽極之後，即放棄其額外之電子，旋即與水起變化，成硫酸與氧。



氧原子旋成分子 (O_2)，而為氣體逸散。將 (1) (2) 兩方程式相比，則知 (1) 中，所分解之硫酸，與 (2) 中所成之硫酸，物量相等，毫無變更。故但須有水，電解作用即可繼續進行不已也。氫與氧乃間接由水分出，且其分出之比例，適與化合成水之比例相同，硫酸對於水之電解法，所奏之功效，於是乎明了矣。

例 3. 硫酸鈉 Na_2SO_4 之電解 硫酸鈉在溶液內，游子化如下：

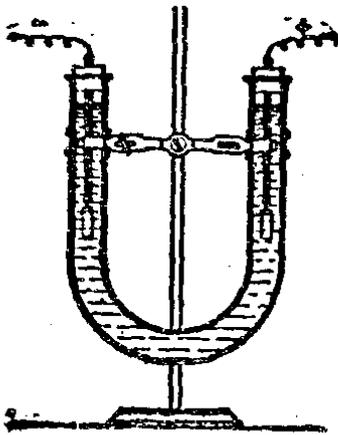


按游子化論言之，此等溶液之電解，在陽極應得硫酸與氧，在陰極應得氫氫化鈉與氫（見氫化鈉之電解）。證之實驗，果然

相符。關於電解之事，他種金屬之硫酸鹽，電解後均現相同之效果。硫酸與氫成於陽極，金屬成於陰極，或積其上，或即與水起化合，視金屬之性質而定。

(硫酸鈉電解之時，有氫氫化鈉鹽基環繞陰極，及硫酸環繞陽極，可證明之如下：

第七十六圖



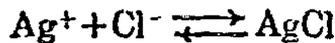
取U形管(第七十六圖)盛硫酸鈉溶液加紅石蕊於左管，加藍石蕊於右管。通電流使電解進行可見左管紅石蕊色變藍，證明其成有鹽基。右管藍石蕊色變紅，證明其成有酸也。

由游子化論之推論 電解物溶液所有之狀態，得此理論，真相瞭然，執因

實果，厥有數端：

1. 此等溶液，具二種不相關之性質。一則起於溶液內之分子，一則起於游子。溶液之同含一種游子如 Cl^- 者，應賦相同之性質，與游子之來源無關也。微之實驗，果屬真確。

譬如一切氫化物之為電解物者，加入氫酸銀 AgNO_3 溶液時，即有不溶之氫化銀 AgCl 沉澱。蓋銀游子及氫游子，與氫化銀之平衡，為



氫化銀不溶於水，一有少許構成，溶液即為之過飽和，而生沉澱矣。

2. 游子化進行於極稀溶液中，幾達圓滿。由此推想，溶液

之顏色當屬於游子，不屬於分子。其在較濃之溶液，顏色之屬於分子者，當佔優勢矣。徵諸事實，鹽類之濃溶液，含相同之金屬，顏色不盡相同；而其稀液之顏色，則盡相似。例如各種銅鹽之濃液，顏色有藍黃綠之不同；其稀液含 Cu^{++} 游子，皆具淡藍色，永無變異：

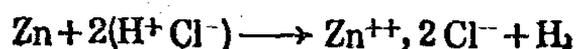
8. 在極稀溶液中，游子化之作用，始信為完成。是電解物之影響於溶媒之沸點，冰點，以及溶液之傳電度，與滲透壓力，當有一最高之點。故氯化鈉 NaCl 在液內完全游子化後，所生之效果，當有定限，即倍於等量之非電解物如糖所生之效果。至於氯化鋇 BaCl_2 之溶液，所生最大之值，應三倍於糖；因每分子能成三游子也。定量試驗，雖不能常得預期之效果，然大致可謂事實固如是也。

II. 游子化論與酸類。在第十三章中曾述酸類為化合物之(1)含氫，(2)有酸味，(3)變標示劑之色，(4)與鹽基相化成鹽者；共有數百種，皆賦上舉之公性。其於分子上之構造，殆有相同之點而致此。察其公式，莫不含氫。惟含氫之物不盡為酸，如糖類油類脂類臘類皆是。故分子中之有氫，決不足以為酸性之完美解釋也。

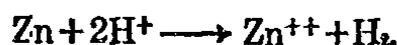
就游子化論而討求之，乃知酸皆為電解物，故在溶液中必生游子。且見酸之游子化常成氫游子，有正電荷(缺失電子)，故為陽游子。物之含氫而在溶液中不生氫游子者，皆非酸也。以游子化論之辭，立酸之定義，乃為化合物之在溶液中生氫游子者是也。 諸定義之中，以此為最善。蓋酸之所以

爲酸，不待鹽基而定也。

酸與金屬之作用 前見酸之特性爲與多數金屬相化而發氫。故製備氫氣以 $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ 之作用而得之。若就游子化論而立言，則爲



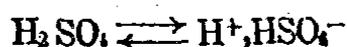
方程式之兩端皆有 Cl^- ，故化變之主要部分實卽爲



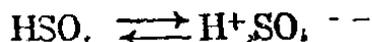
鋅本非游子而變爲游子，氫本爲游子而變爲非游子。交易而各得其所。夫符號上之有正(+)號者指其原子之缺失電子者也。故亦可曰氫原子之保持其電子較鋅原子爲力。是以氫游子復自鋅得其已失之電子，而鋅原子轉變爲游子入溶液矣。

酸之強度 (Strength) 同爲酸也，強度各有不同；略有經驗者，已能知之。夫酸性由於氫游子，據此以推，酸溶液同含定量之氫，其所生氫游子爲數最多者，必爲最強之酸。故酸之強弱，不能由式而定。蓋游子化恆達平衡，而氫游子之濃度，不特視其液中所含氫之重量，且視平衡時液內分子之游子化者之百分數。試觀 221 頁之表，普通酸之強度，卽以游子化之百分數表明之。

雙鹽基酸及三鹽基酸之游子化 實驗上證明雙鹽基酸如硫酸之類，在不甚濃之溶液中，游子化大都如下式：



若在稀溶液中，則進爲第二步之游子化如下：



故溶液略濃時，硫酸一之氫游子，按百分數比較，尚不及單鹽基酸之強者，如氫氰酸之類，此表所以列為較弱之酸也。

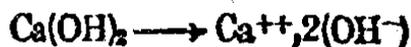
至三鹽基酸中之磷酸，游子化分三步，隨稀和而進如下式：



惟游子化達第三步者，為數甚微。

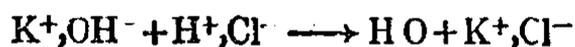
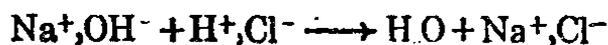
不起游子化之溶媒 多種溶媒雖溶有酸類，而不能使之起游子化之作用。此種溶液若不含絲毫水分，即不顯酸性也。例如乾 HCl 氣溶本浸 (Benzene) 中不變標示劑之色而為非電解物溶液也。

III. 游子化論與鹽基類 在第十四章中曾述鹽基類為化合物之(1)由金屬原質與氫氟化合而成，(2)變標示劑之色適與酸相反，(3)毀酸之特質而成鹽及水者也。察可溶之鹽基，皆為電解物，故在溶液中亦必生游子。且見鹽基游子化時常成氫基游子 OH^- ，帶一負電荷，即所帶電子之數，較其成游子之兩原子本有之電子溢出一數。以游子化論之辭，立鹽基之定義，乃為化合物之在溶液中生氫基游子者是也。



鹽基之強度 鹽基之游子化與酸相似，為可逆行之化變，終達於平衡。平衡時不同之鹽基各有其游子化之百分數，大不一致。其游子化大者鹽基性亦強；游子化小者鹽基性亦弱。221 頁之表列數種最普通之鹽基游子化之百分數。

水之生成爲中和之主要效果 就游子化論而言,中和之主要事實爲水之生成而非鹽之生成也. 酸之氫游子(H^+)與鹽基之沉基游子(OH^-)按定量相化合而成水. 水實爲不游子化之化合物. 酸之陰游子與鹽基之陽游子不受化變之影響;因其仍在溶液中爲電荷相反荷量相當之游子也. 故中和方程式以游子式表之,乃如



氫游子與沉基游子不能並存於溶液中,必相合爲水至一種化盡而止. 惟兩者盡去乃得中和.

中和熱 中和之作用既不外乎 $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$, 則一切游子化完足之電解物中和,生熱因應相同也. 由第十四章中和熱表(1)中可見強酸與強鹽基成一分子之水,中和之熱確有定數(=13790 cal),則是中和之作用,可以

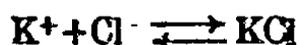


表之矣.

惟遇弱酸或弱鹽基則異是. 中和熱之數乃參差不齊(見中和熱表2). 以游子化論解之,謂酸與鹽基之強者游子化乃極大;其弱者雖在極稀之溶液中,游子化亦偏而不全. 中和進行時分子始逐漸化爲游子,同時必有熱能之變隨之,或收或放,以致所得中和熱之量較13,790 cal. 或大或小也.

IV. 游子化論與正式鹽 中和作用完成之時,溶液中所餘之游子爲酸之陰游子與鹽基之陽游子. 溶液若甚稀則兩

種游子不甚化合。溶液若較濃則大部分之游子將聯合成分子，終成平衡：



平衡中分子一部(於此為KCl)，或因溶度有限，或因溶媒蒸發，在溶液飽和後，超過溶度定限者，成固體分出為鹽。

就游子化論立言，正式鹽之定義可為酸之陰游子與鹽基之陽游子相合而成之化合物。

正式鹽之公性 鹽類既無一種游子為所特有者，故舍同為電解物外，亦無一種同具之公性可言。論其溶度，物各不同，相差甚遠：1L 之水溶不及1 mg. 者有之；可溶於水量，小於其本物之重者亦有之。論其游子化率，衆鹽幾為一致，不似酸或鹽基各物相差之甚。要之，一切鹽皆善能游子化，與酸及鹽基二類中之強者相較，約為同等。惟鹽之屬於鎂鋅汞者，不在此例，以其與他鹽較，游子化頗小故也。221頁之表列最著之鹽數種與其游子化百分數之比較。今後所論之鹽，幾皆為固體，強半無色。鹽為酸與鹽基所成，故其色亦與二者之色有關。如二者均無色(酸類鹽基類物強半無色)則其鹽亦必無色，或近於無色。如二者中有可辨之色，則其鹽亦必不免有相似之色矣。是故銅鹽之色，常見者或藍，或綠；帶紅色之鉻酸所成鹽之色，常為黃，或橘黃。

由氫化物製鹽 凡金屬之氫氫化物，加熱後易成氫化物；如氫氫化鈣，則變化如下式：



不少氫化物可與水化合而成氫氫化物,氫化鈣即其一也。故水,金屬之氫化物,與其氫氫化物似恆成平衡。是則氫化物混懸於水,與酸可化合為鹽無殊氫氫化物,誠無足異也。例如氫化高銅,化於氫氫酸,成氫化高銅:



因一種金屬之氫化物,較其氫氫化物為易得;故以此法製鹽,常為最便也。

電解物之游子化相較 夫法液在化學上既盡屬互等,則表明電解物之游子化率,莫便於示其法液中游子化之百分數。下表所列之數,雖不精確,然足資參攷也。

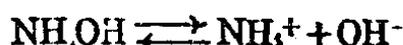
法液之游子化表

酸	百分數	鹽	百分數
硝酸	85.0	氫化鉀	75.5
氫氫酸	79.0	氫化鈉	68.6
硫酸	51.0	氫化鋁	74.0
醋酸	0.3	氫酸鉀	63.5
		醋酸鉀	63.5
鹽基		氫酸銀	58.5
氫氫化鉀	76.0	硫酸鉀	54.7
氫氫化鈉	72.0	碳酸鈣	49.0
氫氫化銀	69.0	硫酸鈉	46.0
氫氫化鋁	0.3	硫酸鋅	23.0
氫氫化鈣 (N/64)	90.0	硫酸銅	22.5
(溶解度甚小故也)		汞鹽	甚小

在他種濃度液內之游子化表

N/10 液內之酸	百分數	濃液內之酸	百分數
醋酸	1.1	氫氫酸(35%)	13.6
炭酸	0.17	硝酸(62%)	9.6
氫硫酸	0.07	硫酸(95%)	0.7
氫精酸	0.01		

論游子化表 學者每易誤解游子化度之小者(即弱酸或弱鹽基)達中和點所需之量較之游子化度之大者為少。如表中所示氫氫化銻之溶液解離僅0.3%而已;人將以為當此鹽基之0.3%與酸相化後,即達中和之點。其實不然,蓋指示劑之色,必在鹽基與酸相化已盡之後始變也。欲明此理,宜知氫氫化銻在溶液中之情形為平衡:

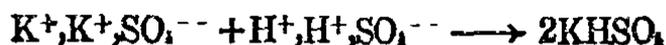


其 OH^- 之游子,一經中和而滅絕。然別有由鹽基 NH_4OH 游子化而生者,故隨滅隨生,卒至鹽基盡化而止。

V. 游子化論與鹽之各種 前見增進電解物溶液之濃度(如以蒸發之法)乃所以促迫陽游子與陰游子化合以成鹽分子。若在溶液中有多於一種陽游子或陰游子時,顯然可有種種配合之法;而游子之結合,端由所帶電荷之正負相反,無所競亦無所擇。惟數有不均,斯結合有不同耳。於正式鹽之外,尚得有酸式鹽,鹽基式鹽,及雜鹽等種種。

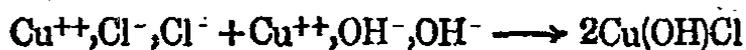
1. 酸式鹽 (Acid salt) 在一種溶液中若有氫游子(H^+)二價陰游子如 SO_4^{--} ,與一種金屬游子如 K^+ ,則其合成為電荷相

等之化合物 KHSO_4 , 自無不可之理。故若令硫酸鉀溶液與硫酸按當量相和, 即合於必需之境遇:



以此鹽乃成於酸及鹽之游子, 而溶解後復得諸游子, 故名之曰酸式鹽。就游子論而言, 酸式鹽之定義可為鹽之成於酸及正式鹽之游子者。

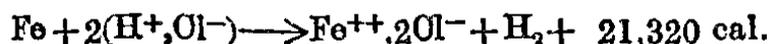
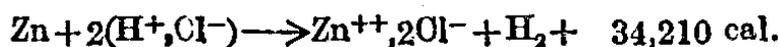
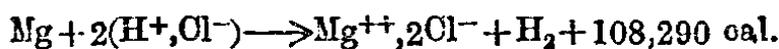
2. 鹽基式鹽 (Basic salt) 在一種溶液中若有二價陽游子如 Cu^{++} , 沉基游子, 及一價陰游子如 Cl^- 之類, 則三者合成電荷相等之化合物 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, 自無不可也。故若令氯化銅 (CuCl_2) 與氫氧化銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 相和, 即合於此種境遇:



以此鹽乃成於鹽基及鹽之游子, 而溶解後復得諸游子, 故名之曰鹽基式鹽。就游子論而言, 鹽基式鹽之定義可為鹽之成於鹽基及正式鹽之游子者。

3. 雜鹽 (Mixed salt) 鹽更有如 KNaSO_4 及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)\text{Cl}$ 者, 其中一陰游子與二種金屬陽游子相合, 或一陽游子與二種陰游子相合, 此類名為雜鹽。

VI. 電化序列 (Electrochemical series) 前曾言及數種金屬置入酸液, 氫游子得卸脫而逸出, 金屬則按當量化入溶液而為游子。氫游子自金屬原子復得其已失之電子, 金屬原子似不甚惜其電子也者; 且同時發熱甚多。由實驗知各種金屬所生之化變熱, 相差懸殊。Thomsen 氏驗得鎂鋅鐵三金屬之結果如下:



108,290 - 34,210 = 74,080 cal 表鎂與鋅各一符號量或克原子量,溶化時所發能量之差。若置鎂於鋅鹽之溶液中,鋅為鎂所更置,當生熱 74,080 cal. $\text{Zn}^{++} + \text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{++} + \text{Zn} + 74,080 \text{ cal.}$ 實驗證為相合。相類之實驗,如撒鋅末於硫酸銅之溶液中,原液即失藍色。灰色之鋅漸失踪跡,而深絳色之銅乃成沈澱。以寒暑表,可測知此液之溫度,同時增高。就金屬更置之次序列為下表,名此序列法為金屬之電化序列。

電化序列表

1.	Os	11.	Cr	19.	Cu
2.	Rb	12.	Fe	20.	Sb
3.	Li	13.	Cd	21.	Bi
4.	K	14.	Co	22.	As
5.	Na	15.	Ni	23.	Hg
6.	Ca	16.	Pb	24.	Ag
7.	Mg	17.	Sn	25.	Pa
8.	Al	———		26.	Pt
9.	Mn	18.	H	27.	Au
10.	Zn	———		28.	Os

在此電化序列中,任取其一;凡在前列者皆可於其溶液中更置之;凡在後列者皆可為所更置;或曰凡電極電位 (Electrode

potential) 之較高者,皆可更置之,較低者皆可為所更置。按此更置之事,與鹽之性質無關,純然為游子之作用而已。至序列中最可注意之點,為氫之位置。凡金屬之在其前者,皆可由稀酸中代而出之;其在後者則否。

各種金屬原子缺失電子而成陽游子之難易,即於此序列表而見之。鋁乃金屬化入溶液之最易者,其缺失一電子亦最易。至於金鉑等金屬,保持其固有之電子最力,不易缺失也。非金屬亦可以同法列為表以示其增得電子而成陰游子之難易。

金屬化性活潑之比較 金屬成游子難易之次序,既得表如上所述,則考其在一切化變中化性活潑之次序是否與此表相同,亦理之當然。例如金屬幾盡與氫直接化合,其化變所生之熱,不難量而得之。由實驗證明按燃燒熱量之次序,列金屬為一表,以與電化序列表相對照,竟能印合。故電化序列表亦常名為活潑性序列(Activity series)表也。學者須知序列表乃指其原質物之作用,而非其化合物所可互起之作用也。

問 題

1. 硫酸鈉電解時,陰極成氫氣化鈉,陽極成硫酸,理度其然,何故?
2. 除費用不計外以此法製硫酸有何不價之處?
3. 詳說氫化鈣 CaCl_2 之電解。
4. (a) 鋁之可溶鹽在溶液中均有相同之淡紅色何故? (b) 過錳

鉀 KMnO_4 成深紫色溶液。錳在此化合物中之狀況可由是而知之歟?

5. 硫酸, 氫錫化鈉, 氫化鉀 各物之法液傳導電流當以何為最善?
6. 在電化序列中, 銅與氫較, 所處之地位若何? 硫酸銅溶液電解時應有何種作用?
7. 以鎂使鋅由鋅鹽溶液中沈澱, 用不同種之鋅鹽所發熱量亦有不同乎?
8. 在稀溶液中正游子與負游子之間何以不甚有重合之事?

算 題

1. 硫酸銅溶液中加鋅 10 g 沈下之銅可有若干?
2. 鋁與鋅若同價, 今以二者由硫酸銅溶液各使銅下沈, 價值上之比例何若?
3. 氫錫化鈉 100 g 在溶液中與稀硫酸中和發熱若干?
4. 一種酸與一種鹽基以法液相中和發熱 1000 cal, 所用溶液各若干體積?

第十七章

氮之化合物

COMPOUNDS OF NITROGEN

所在 氮在空氣中雖甚多,然除少數化合物如體,氮化氫等(及與此二者相關之化合物)外,均為原質物也。至若地殼中礦藏,有氮化合物之特產者,固亦不少。以硝酸鈉 NaNO_3 與硝酸鉀 KNO_3 為最著。且一切肥沃之田土中,亦略含此類化合物。植物即於是吸收氮質,而成複雜之化合物。動物則取給此種含氮之物於植物,而成動物纖維之主要部分。動植物中之氮質,強半入蛋白質類之範圍。蛋白質類物為甚複雜之化合物,含炭氮氫諸原質,有時亦含硫與磷。

氮化合物之不安定 實驗證明氮之分子式為 N_2 。其性甚孤獨,在尋常溫度不甚與他物相化合。其故殆由 N_2 之分子甚堅定,非有多量之能不能使分離而成原子。蓋必先成原子,而後可與他種原子相化合也。且當氮已成化合物之後,其原子頗有離化合物而成安定氮分子之傾向;以有此傾向,故氮化合物每不甚安定。多數不安定之氮化合物,常用為炸藥之成分。

氮之化合物雖甚多,然今茲所述者,當以其最簡單者為限(即與氫及氫化合物)。

氮與氫之化合物

氮與氫成三種化合物,銜(NH_3) 聯銜(N_2H_4) 及氮酸(HN_3) 是

也。今就其重要之等第而為詳略以論之。

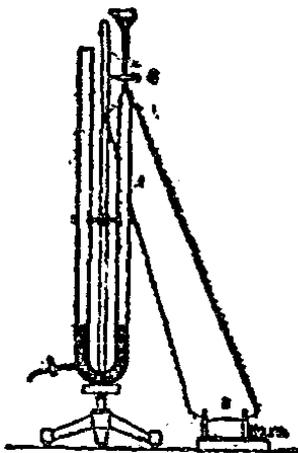
銻 NH_3 (Ammonia)

沸點 -33.35° 凝點 -78° 至 -77° , 臨界溫度 200° 臨界壓力 113 氣壓, 液體在 0° 比重 0.6864, 氣體 1L 重 0.771 g.

日常所見之天然變化, 如含氮質物腐敗之類, 每有銻之產生, 此其所以為化學中久知之物也。最初以動物之蹄角等加熱而製得之。Priestley 氏 (1774) 始製純銻氣。未幾法人 Berthollet 氏決定其組成。

製法 製銻之法甚多。茲舉其重要者如下:

1. 綜合法 電星通過氫氮二氣之混合物時, 兩原質之一部分可直接化合。銻成有百分之二, 其餘之氣體不復化合。若取銻氣以電星通過分解之, 至百分之九十八時, 每餘二分之銻不變。故化變為可逆行者: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 12,200 \text{ cal.}$ 如有水或酸以吸收所成之銻, 則化變可進行, 無平衡, 至氫氮第七十七圖 盡化而止。



酸吸收銻氣, 可測定其體積。

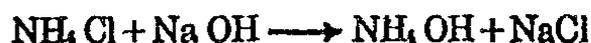
證驗 氮與氫成銻之為可逆化變, 可證驗之如下: 約取氫三體積, 氮一體積, 置入刻度炸氣管 A 中 (第七十七圖) 水銀之上。電星由接於感電圈 B 而得, 使經過混合之氣體略久, 其始體積略有縮減, 繼而不見變動。於是自活塞 C 略注硫酸下流至水銀上; 硫

若以銻氣另置一刻度炸氣管中,令電星通過略久,即見體積漸縮;由於銻分解成氫與氫之故。至體積不變時,如前法加硫酸而定其剩餘之體積,可知所餘之銻與上述試驗所成之銻,體積上之百分數相同矣。

若於第一試驗中,開始時即加硫酸;令電星繼續通過,體積亦繼續縮減;以所成之銻隨生隨被吸收之故也。

氫與氮遇鐵錳鈾等粉末為接觸劑,同時加熱,亦能化合。惟溫度若過高,所成之銻又復分解。若同時加壓,可增進銻之化成。Haber氏製銻法,即在600°用二百氣壓左右,以鐵為接觸劑,使氫氮化合,近今法人Claude氏改用2000氣壓,結果尤佳。

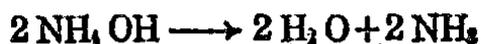
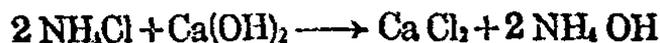
2. 實驗室製法 在實驗室中,經常製自氫化銻 NH_4Cl (白色之固體,常得諸煤氣製造廠)。在此化合物中, NH_4 為一價原子團,名曰銻;取其與金屬原質相似之故。以氫化銻與氫氯化鈉混合加水少許熱之,銻根即與鈉互換如下式:



所成之 NH_4OH 不安定,旋即分解而成水與氨。

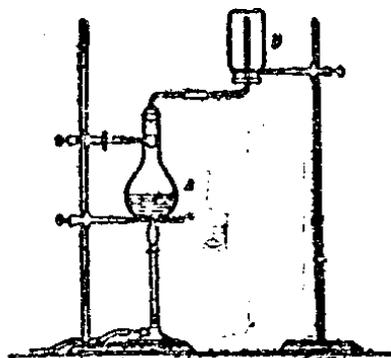


尋常用價廉之氫氯化鈣(水化石灰)以代價昂之氫氯化鈉。



(實驗說明 混合氫化銻與氫氯化鈣於瓶,略加水而微熱之。銻即發出,可使其向上行而聚集之(如第七十

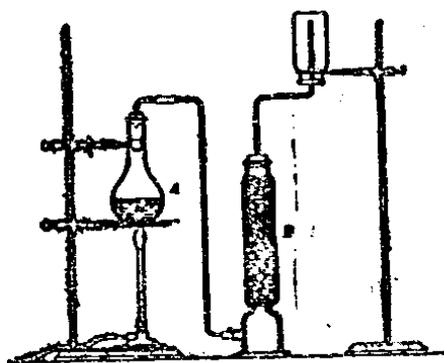
第七十八圖



八圖). 氣輕於空氣,漸集於瓶之上部,空氣為所擠出. 其所以不似氫氣之集於水上者,以易溶故也. 液體之不溶體如水銀之類,固亦可用;惟尋常以置代空氣法如上述者,為最便.)

銻之溶液為普通商品,俗名為阿摩尼亞水. 取溶液置瓶中,(如第七十九圖)微加熱,銻即發出. 使經過乾燥塔B,中貯無性石灰,塔中所出之氣,可仍以置代空氣法聚集之.

第七十九圖



工業製造法 歐戰前工業製造上銻幾盡為煤氣廠之副產物. 褐煤或軟煤中,有數種合於製造煤氣之用. 此類煤於炭質外,尚含氫百分之一,氮百分之七,以及少許他種原質. 置之乾甑中,不與空氣接觸而加熱,乃起甚複雜之變化. 不特生成可燃之煤氣,且成銻及多種有用之物. 煤中氫質十至七,變入銻. 凡受蒸變氣之物,由水中經過,銻及他化合物為所吸收. 成一極混濁不潔之溶液. 取與石灰共熱之銻,即發出,可通入純水中,成市上之阿摩尼亞水;或通入鹽酸或硫酸之稀溶液,成氫化銻或硫酸銻. 此種化變當詳於後.

歐戰後綜合法即 Haber 氏法大行. 製銻工業,實為近今化學上重要問題之一也.

物性 氫為無色之氣。有甚強刺鼻之臭。在標準境遇下1L重0.7708 g. 比空氣重.59. 液體氫無色。其性質曾經E. C. Franklin氏研究,證明液體氫不特為良好之溶媒,與水相似;且為起電游子化之液體也。在更低之溫度,氫可變為似雪之固體。

氫為大溶之氣體。在一空氣壓及0°,1L之水可溶 1298 L之氣。在20°可溶 710 L。水溶氫而膨脹,故溶液之密度小於水,自下表可見:

密度	1.00	.995	.990	.980	0.970	.950	.930	.880
氫重之百分數	0.00	1.14	2.31	4.80	7.31	12.74	18.64	35.6

化性 試分別論之如下:

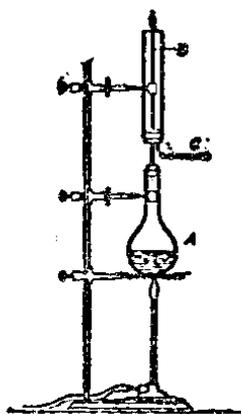
1. 氫之解離 在尋常溫度,氫為安定之化合物。熱至高溫度時,或受電暈之作用,可解離分成原質物。此化變可逆行(參看綜合法)。

2. 氫之還原作用 氫加熱為強有力之還原劑,以受熱之影響而發氫之故。欲證明之,可使氫與金屬氫化物(如氫化銅類)相接觸於一管;加熱至高溫度,氫化物即還原成金屬。



3. 與燃燒之關係 因氫中有氫又因其不甚安定,故在純氫中可自燃,成氫水,及少許之氫酸氫與二氫化氫。惟在空氣中非加熱不能燃燒。

第八十圖



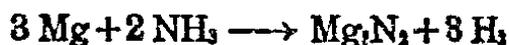
銨之燃燒 實驗如下：置銨溶液於 A 瓶中(第八十圖)徐熱之。持火焰於氣出之管(B)口,銨即燃;火焰離開,氣即停燃。若以氣自 C 管通入,銨自 B 管逸出,周圍繞有氫氣,引火即自燃不熄。焰色黃。

4. 銨與氮之化變 銨如與空氣混合,通過貯熱鉑棉之管,可成硝酸,歐戰期內德人曾利用此法以製硝酸,(參看硝酸製法)。

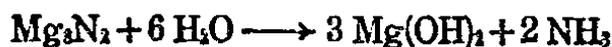
銨與氮混合着火,可起炸裂:



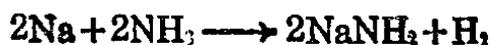
5. 與金屬之作用 在高溫度時,金屬與銨相化者頗多,如鎂鋰之類,代出其中之氫而成氮化物:



此類金屬氮化物,均為固體,與水化而成銨。



金屬如鉀鈉之類僅代其一部分之氫。



NH_2 可名為銨基, (Amino 或 amido) 故 NaNH_2 可名曰銨基化鈉 (Sodamide), 為黃色固體,亦如他氮化物,與水化而成銨。

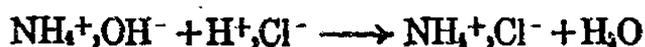
6. 與鹽類之作用 銨與多種鹽類直接化合,成複雜化合物。其作用頗似水化物中水之作用。例如 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 是也。

7. 與水之作用 前言銨大溶於水,且其所成之溶液為鹽基性。其故蓋由銨與水合成化合物,名氫氮化銨 NH_4OH 。

電游子化成兩種一價之游子, NH_4^+ 與 OH^- . 以有 OH^- 游子, 是以有鹽基性. 此溶液中, 不特 NH_4OH 與 NH_3 及水成平衡, 且與 NH_4^+ 及 OH^- 成平衡如下式:



溫度升高, 以上種種平衡即為之大變. 結果為所成之氫增多. 溫度愈進, 氫成愈多, 終至於盡分. 然若與酸類相和, 則又全似氫氟化氫, 為所中和. 苟液中餘氫, 更生氫氟化氫, 與之中和, 必至氫盡而止. 以氫氟酸為例, 則成氫化氫如下式:



溶液蒸發後, 氫化氫即留下, 成白色之固體. 至硝酸與硫酸, 均有相同之作用; 一成氫酸氫, NH_4NO_3 , 一成硫酸氫 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

氫之組成 氫之為氫氟化合物, 自綜合法之製備已可見. 其初決定組成之法, 即以電星通過定量之氫氣. 結果乃得體積幾至加倍. 再加足量之氟與之混和, 通電星以炸爆之, 使氫氟成水, 體積因而縮減, 舉例如下:

氫之體積.....	10.0 c.c.
通電星後體積.....	19.9 c.c.
加入氟氣後體積.....	72.3 c.c.
炸爆後體積.....	49.9 c.c.
體積縮減即水體積.....	22.4 c.c.
氫之體積..... = $\frac{1}{2} \times 22.4$	14.9 c.c.
氟之體積..... = $19.9 - 14.9$	5.0 c.c.

故 10 c.c. 之氫為 14.9 c.c. 之氫與 5 c.c. 之氟所成. 除去實驗

上之差誤，氫與氮之比例實為3:1。

取濃銨溶液而電解之。氫氮分於二極發出，其比例亦同前。故體積上之變化，可表之如下：



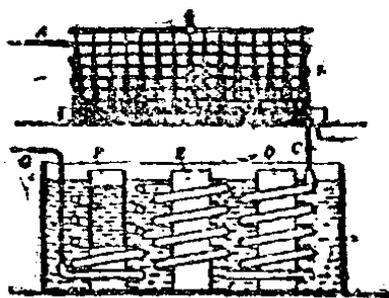
分解之比例如是，化合之比例亦同；即三體積之氫與一體積之氮，成二體積之銨是也。

重量上之組成，更可以重量分析法決定之。令銨氣經過貯熱氮化銅 CuO 之管，結果成水與氮氣。求水之重量與氮之體積，因而計氮之重量。銨中氫氮二質重量上之比例即可得矣。所得結果，與 NH_3 公式所表相符，即 14.01 分之氮與 3.024 分之氫，合成 17.034 分之銨是已。

銨中三氫原子與氮原子之關係，莫不相同如構造式 $\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ 氮在此中為三價。銨與酸類化合成鹽，氮為五價，如 NH_4Cl



第八十一圖



銨之用途 銨之大宗，用於製成銨溶液及銨化合物如氫化銨硫酸銨之類。液體銨則用於人造冰工業，以其易於液化，而其液體實又有高蒸發熱故也。

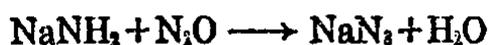
（人造冰之製造法 觀第八十一圖可明其大意。以唧筒壓銨氣，使成液體流過 A B 管，其凝縮之熱為流於管外之冷水所吸收。末後管接通螺旋形管，浸於盛

鹽滷之方池。以活門 C 爲出入之總關。液體經一入螺旋管，壓力頓減，旋即蒸發。所需之熱，即自鹽滷中吸收而得。鹽滷之溫度，因之低落，可至 0° 下。另以金屬箱盛純水，浸入冷鹽滷中，水結爲冰。蒸發後之氣體，仍由 G 管迴入加壓之唧筒，復壓成液體，可令循環不已。

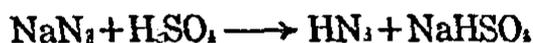
聯脛 N_2H_4 (Hydrazine) 此物可視爲脛中一氫原子，爲脛基所代。其構造式爲 $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} > N - N < \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$ 次氯酸 $H_2N_2O_2$ 受還原作用即成此物。惟最便之製法，乃自有機化合物經複雜之變化而成。其水溶液蒸餾後，即得其水化物 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 。由此再加化合物之善與水合者，如氯化銀之類，而在低壓力下蒸餾之，乃可得其純物。

聯脛爲無色之液體，沸點 113.5°。亦類脛，與水化成鹽基。由是可得鹽類如 $N_2H_4 \cdot HCl$ 。

氫氮酸 N_3H (Hydronitric acid) 此酸始爲 Curtius 氏所製，(1890) 其性質與其所成之鹽，曾經 Dennis 氏詳加研究。其鈉鹽之製法，乃以 N_2O 與脛基化鈉相化：



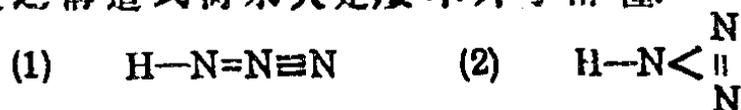
此鈉鹽加稀硫酸而蒸餾之，即得氫氮酸。



氫氮酸爲無色奇臭之液體。沸點 37°。有甚猛烈之炸性，故試驗時殊多危險。分裂爲原質，發熱甚多，酸性與普通弱酸相似，可溶化金屬如鐵與鋅，成鐵鹽或鋅鹽，及氫。氫氮酸之鹽均固體，大都無色。中有數種爲

甚猛烈之炸藥。凡氮酸之鹽均經熱分解成原質物。

氮酸之構造式尙未大定，要不外乎兩種：



氮與氮之化合物

最重要者列下：

次氮酸(氮) Hyponitrous acid $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	無色易解之固體
亞氮酸(氮) Nitrous acid HNO_2	僅見於稀溶液中
氮酸(氮) Nitric acid HNO_3	無色之液體
氮脒 Oxyammonia NH_2O	白色晶體

前三者為酸，最後者為鹽基。氮酸氮最為重要，今先述之。

氮酸氮 Hydrogen nitrate

沸點 86° 。 凝點 -41.3° 。 比重在 $0^\circ=1.56$ 。

氮酸氮溶液或硝酸 硝酸為古時術士所熟知，始製者為埃及人。在第九世紀 Geber 氏自硝 KNO_3 製之。故德人至今猶用 Salpetersäure (硝酸) 之名，其法與今日所用者頗相似。Lavoisier 氏及 Priestley 氏決定其組成。

硝酸之性甚活動，故天然界無此物。其所成之鹽類則甚多。最著者為氮酸鈉 NaNO_3 ，又名智利硝，以大宗產於南美洲智利故也。

製法 重要之製法如下：

1. 自氮酸鈉製之 以硫酸與氮酸之鹽相化即得氮酸

試驗室與工廠同取此法製之。常用之鹽為氫酸鈉，以其價廉也。其化變如下式：



兩化變逆行，在尋常溫度易達平衡之點。若稍加熱，所成之氫酸可藉以蒸出。以其沸點低(86°)故也。冷凝之後，即成液體。如是逆行變化不起，可至氫酸鈉與硫酸化盡而止。

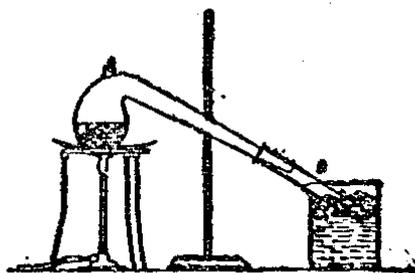
若用氫酸鈉，按上式所需之量而倍之，再加熱至高溫度，則始成之 NaHSO_4 ，復與氫酸鈉化合而成硫酸鈉與氫酸：



故硫酸不必加多，而可多得氫酸，似為得計。惟溫度一高，氫酸即易於分解，得失不相償也。

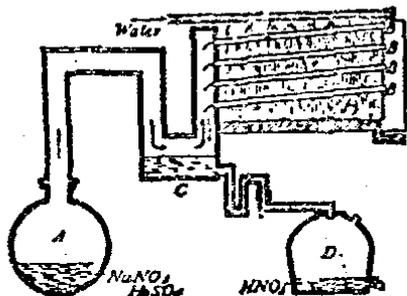
試驗室製法 取氫酸鈉置曲頸瓶中(第八十二圖)加硫酸漸熱之。所成氫酸，蒸餾出瓶凝於浸冷水中之B管。

第八十二圖



工業製造法 第八十三圖

第八十三圖

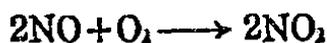


示製造氫酸之器具。氫酸鈉及硫酸置鐵瓶A中熱之。所成之氣體氫酸氮，即經箭標之路由，而凝於玻管B。管外包冷水流溼之布。管均傾斜，使冷凝之液體，流入C再聚流容

納器 D 中。

以鼠酸鼠之性不安定,在尋常壓力下蒸餾,必多分解,惟減少壓力以蒸餾之可免分解。

2. 自空氣製之 電星通過空氣時,一部分之鼠與鼠化合成一無色之氣體 NO, 名曰二氮化一鼠;可與鼠再行化合成重鼠化鼠 NO₂, 為紅色之氣體;此與水合,即成鼠酸鼠, 其化變之式如下:

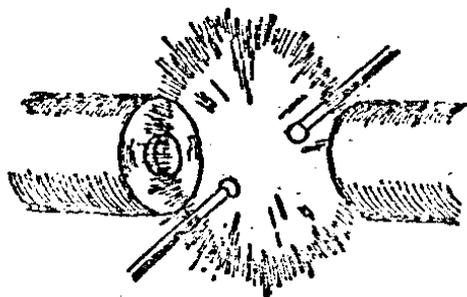


既得鼠酸鼠,則其種種鹽類,可以相當之鹽基,用中和法而製得之。大宗鼠酸之鹽,為製造肥料所必需;而天然產本屬有限,故研求利用上述之變化,即於取之不盡之空氣中,以得鼠鼠而製鼠酸及其鹽類者,不乏其人。獨推 Birkeland 氏及 Eyde 氏為最有成就。二氏之法,久行於哪威;以其地多瀑布,發電之費省也。

第八十四圖

(Birkeland 氏及 Eyde 氏法)

其法大致使極有力之交流電,通過二銅電極之間,成電弧。電弧適處電磁鐵兩極之間(第八十四圖)因而鋪散



狀如盤,徑 2m 許。金器置大管中,使空氣通過,適受放電之作用, 是法之優點,即在電弧鋪散成盤;同時可有多

量之空氣受其影響。至化成之 NO_2 ，即令通入水中，乃得硝酸之稀溶液。欲得濃酸，蒸餾之費絕鉅，不當於工業製造。惟此稀溶液足以用為製成硝酸鹽之原料。

3. 自氫製之 氫與空氣之混合物以鉑為接觸媒而加熱，可以製硝酸。此法前途希望甚大，雖在今日尚較硝酸鈉法為費鉅；惟硝酸鈉產額有限，恐不能持久多年也。

歐戰期內德人以硝酸鈉之來源既絕，故不得不取此法以製硝酸。所需原料為(1)氫，(2)氫，製氫用，(3)氮，(空氣)用以使氫氮化成酸。除氮氣直接由空氣取得外，氫則以水汽與炭在適當之境遇時相化而得之(參看水煤氣)。

德人若於硝酸鈉法之外，別無製硝酸之法以為製造軍火之用，則其不敢貿然宣戰，可斷言也。蓋德人稔知戰釁一開，硝酸鈉之由智利運往者，必中斷也。

純硝酸之製法 硝酸 HNO_3 易於分解成 NO_2 ，水，及氧。其變化如下式：



所成之 NO_2 為紅色氣，溶於本液中，使成黃色之液體。硝酸既不安定，純物甚不易製。其自硝酸鈉與硫酸製得者，每有分解之產物。惟以低壓力蒸餾之，幾可得純酸；再以此溶液冷之至低溫度，硝酸即結晶，成如雪之固體。烱點 -41.3° ，及溫度漸高，固體即烱成無色之液體。久置即略有分解，故最後仍得一含 98% 硝酸及 2% 水之溶液。此即所謂純硝酸也。

物性 氮酸氫為無色之液體。沸點 86° 。沸時微有分解。溶液含 HNO_3 68%者，有一定沸點，可蒸過不變濃度。密度1.4，即市上所售之濃硝酸。

化性 可分述之如次：

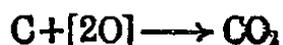
1. 酸性 氮酸氫溶水中，即成 H^+ 與 NO_3^- 兩種電游子。其溶液使藍石蕊變紅，與鹽基中和成鹽，為強酸之一。

2. 不安定性 已見前。

3. 氮化性 氮酸含氮甚多，且甚易分解而發氮，故為氮化劑之強者。在尋常境遇，與可受氮化之物接觸，氮酸即按下式分解：



此氮並不發而為氣，乃直接與受氮化之物化合。如以炭與氮酸同熱，即成二氮化炭如下式：

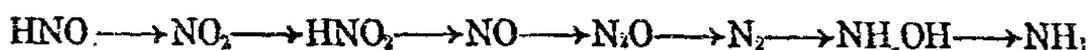


4. 與有機物之作用 氮酸可與多種有機物起變化，成甚重要之化合物。如與尋常甘油(Glycerine)即成硝酸甘油，為炸藥(Dynamite)之主要成分。如與木質(Cellulose)即成硝酸木質，為造無煙火藥之原料。如與蛋白相化，即成一黃色化合物名Xantho protein，此即硝酸與皮膚接觸，所以顯黃色也。

5. 與金屬之作用 一切金屬除金鉑及少數罕見金屬外，皆與硝酸起作用，可分二類述之：

(a) 金屬之在電化序列中位置在氮上者 前言金屬之位置在氮上者，或其電極電位之較氮高者，能於稀酸中代去其

氮。硝酸似當無異於此。然硝酸為氮化劑，而氮則為還原劑。是硝酸遇氮，或當為所還原，結果成還原產物矣。實驗證明事實確與此合。產物則隨金屬之性，酸之濃度，及化變時之情形而異。下列各物即為還原產物之次第：



擇不同之金屬而變更其與硝酸相化時之境遇，即可得上列各還原產物。惟在尋常境遇時所得，要為NO與NO₂，或二者之混合物。試取一實例以示化變之程序。鋅與中度（即不濃不稀）之硝酸起作用時，第一步實為成氮酸鋅與氮。

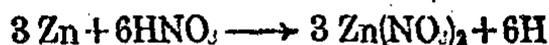


氮不發出，仍與硝酸化合：



故鋅與硝酸變化之產物，為氮酸鋅，水與二氧化氮也。

（合立方程式 有時以一式表上述之化變尤便，即合(1)與(2)而列式可已。惟於方程式未合之先，必使兩式中之氮質相等。故須以三乘(1)，以二乘(2)，使成



兩式相加，去其兩邊相同之氮，乃得

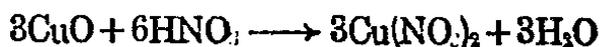


此式之優點，在一望而知其最後之結果，與所成之產物。惟其弱點亦即在此。蓋不能知其化變之程序；如氮之始成與終化為水，均不得而知之。學者與其記臆完全

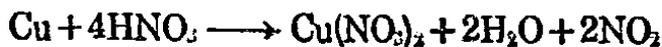
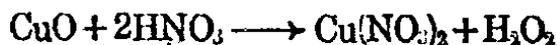
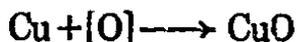
之式,不如詳誌化變次第之爲愈也。)

(b) 金屬之在電化序列中位置在氫下者 金屬之電極電位較氫低者,與硝酸相化,先受氫化,成其氫化物。酸則由此分解,而成含氫較少之化合物,如亞硝酸,或次硝酸,或竟成水與一種或數種氫之氫化物。其金屬之氫化物,除一二有特性者外(參看錫),盡溶於酸,成硝酸鹽與水。

試舉實例以示化變之程序。銅與略稀之硝酸(密度 1.2)起作用如下式:



如用濃硝酸則發 NO_2 , 其化變如下式:

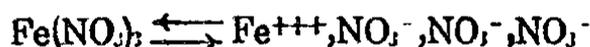
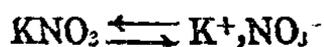


硝酸氫之構造式 硝酸氫在水溶液中,電游子化之度甚大。故在溶液中所當注意者,不在其本體,而在其所成之電游子,即 H^+ 與 NO_3^- 是也。其純物之變化,證明其分子中原子之佈置,當如下式:

$$\text{H}-\text{O}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$$

硝酸之鹽 製硝酸鹽之法,無殊普通應用之製鹽類法,即以硝酸與金屬直接相化,或其氫化物或氫氟化物相化是也。

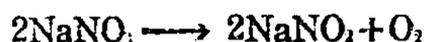
氮酸鹽有數種發見於天然者；尤以氮酸鉀，氮酸鈉為著。氮酸之鹽強半為白色固體。惟氮酸銅為青色，氮酸鎳為綠色，氮酸鈷為櫻桃色。氮酸之正鹽，均可溶於水而成 M^+ 及 NO_3^- 兩種電游子。M 即與相化之金屬也。如氮酸鉀等游子化如下式：



氮酸鹽受熱均分解。常見者為金屬成氮化物，同時發出氮氣與氮之氮化物。如青色之氮酸銅受熱，即變黑色之氮化銅，同時所發之氣為紅色重氮化氮。

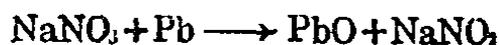


氮酸鹽亦有受熱僅發氮氣者。如氮酸鈉之成亞氮酸鈉與氮是也：



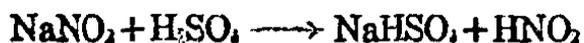
氮酸鹽之用途甚廣。大宗氮酸鈉，自智利運輸世界各國，為製氮酸與肥料等之用。在歐洲各國，今亦漸用氮酸鈣為肥料，即從 Birkeland 氏及 Eyde 氏法所製硝酸，而以石灰中和所成。故有空氣硝 Air saltpetre 之名。

亞氮酸 HNO_2 (Nitrous acid) 欲使氮酸鈉變為亞氮酸鈉，但加熱能，非至高溫度不可；若於加熱前，略和一種緩和之還原劑如鉛，則成亞氮酸鈉之變化較易起。

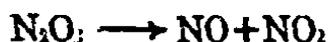


變化後加水亞氮酸鈉溶解。經濾，以與不溶之氮化鉛分。

蒸發溶液,即可得一白色固體,是為亞氮酸之鹽。若更加硫酸,當有變化如下式:



然所得者非亞氮酸,而為NO與NO₂之混合物也。或者亞氮酸鹽始成,旋即分解為水與N₂O;而N₂O,又分裂為NO與NO₂:



由此可知亞氮酸鹽之不固矣。當NO與NO₂通入冷水時,其所成之溶液,即略含亞氮酸鹽。惟不久即分解成氮酸鹽如下式:

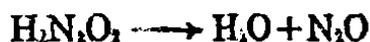


亞氮酸既可與氮化合而成氮酸。故與易發氮之物相觸,為還原劑。然與善於氮化之物相觸,則又為氮化劑。分解如下式:



亞氮酸之鹽 亞氮酸雖為甚不安定之物,然所成之鹽類尚為安定。強半似氮酸鹽,為固體,可溶於水。亞氮酸鉀與亞氮酸鈉均為實驗時常用之品。

次氮酸鹽 H₂N₂O₂ (Hypocnitrous acid) 氮酸受還原作用,去氮成亞氮酸鹽,於是更受還原作用,失氮而成次氮酸鹽。組成上分析所得之式為HNO。惟其分子量經決定後,乃知其分子式當為H₂N₂O₂。此酸雖甚易分解,然曾得有白色晶體。溶於水成溶液,旋即分解如下式:



其鹽類頗不少。次氮酸銀Ag₂N₂O₂為黃色固體,在水中

不甚溶解,故易製之。

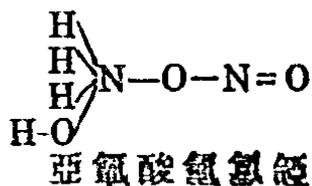
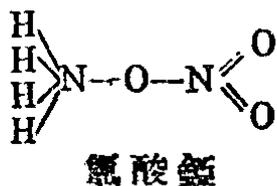
氫脛 NH_2O 氫脛之稀溶液,在1865年已得。及 de Bruyn 氏(1891)始製得純物。狀如白鉞。熔點 33° ,乃以氫與氫酸之作用所成:



氫脛之性質與脛相類似,可溶於水,亦成鹽基 $(\text{NH}_2\text{O})\text{OH}$ 。惟較氫氮化銻尤弱。與強酸化,可成鹽如氫化氫氮脛 $\text{NH}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$, 硫酸氫氮脛 $(\text{NH}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ 等物。氫脛在尋常溫度,已漸起分解。溫度一高,可起炸裂之分解。其鹽類較安定,尚可用為分析中之試藥。大都為還原劑。氮脛之還原性,較脛為顯著。

氫脛之構造式可有二種: 其一可作為脛中氮原子之一,為氫氮團所代 $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{N}-\text{OH}$, 故成鹽如 NH_2ONa (脛銨鈉)。其二可作為 $\text{H}_2\text{N}=\text{O}$ 。

同質異性 (Isomerism) 亞氮酸氫氮脛之公式為 $\text{NH}_2\text{O}\cdot\text{HNO}_2$ 。此與氮酸銻 NH_4NO_2 有相同之百分組成,有相同之分子量。然迥為二物,性質絕不相同也。昔嘗以為物質含同種類同比例之原子,必賦相同之化性。今乃知其不然。每一物之分子構造,皆秩然有定序。原子之位置不同,物性亦變,又別為一物矣。亞氮酸氫氮脛與氮酸銻之不同,即在其分子構造之各異。試觀下式:



可見其中各原子之位置不同矣。凡物之究極分析所得組成相同，而性質不同者，名曰異性物 (Isomers)。此指化合物而言。其在原質物如氫與臭氫，則又定異形質之名以別之。故同質異性 (Isomerism) 表化合物之同含數質而物性各異。單質異形 (Allotropism) 表原質物之同含一質而物形各異。其事則相類也。異性物可分兩類：一分子量相同者，如上舉之例可名曰變構異性 (Metamerism)。一分子量不相同者，例於後章屢見之，可名曰疊合異性 (Polymerism)。變構異性中又有互變異性 (Tautomerism) 與鏡像異性 (Enantiomorphic isomerism, 或 Stereoisomerism) 兩種。互變異性者，分子中之基或原子，活動變移其位置也。鏡像異性者，分子中之基或原子，所取位置，就幾何形上言，確有不同也。

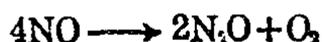
氮與氧之化合物

試總舉其名與式：

一氮化氧	N_2O	無色之氣體
二氮化氧	$NO(N_2O)$	無色之氣體
三氮化氧	N_2O_3	有液體與固體僅見於低溫度時
四氮化氧	N_2O_4	低沸點幾無色之液體
重氮化氧	NO_2	紅色之氣體
五氮化氧	N_2O_5	白色晶狀固體
六氮化氧	N_2O_6	不安定之綠色固體

一氮化氮(N₂O) (Nitrous oxide) 此氣始為 Priestley 氏 (1772) 所製得。其後 Davy 氏 (1800) 定其組成,且指明此氣若吸入肺管可令人一時失其知覺。

製法 以相當之還原劑,與硝酸或二氧化氮相化,可得一氮化氮。 Priestley 氏初製此物,即以鐵使二氧化氮還原



最便之法為取硝酸銨加熱,其作用頗類亞硝酸銨之分解。以式比較之如下:



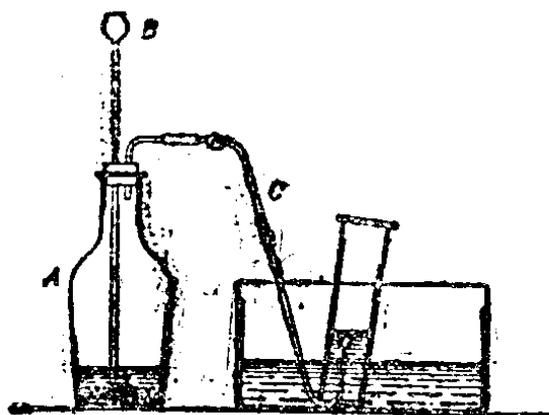
製備所用之器具,與製氮(第四圖第22頁)相同。氣發出時,可以代水法聚集之。溫水尤宜。以其略可溶於冷水也。

性質 一氮化氮為無色之氣體。微有臭。其溶液味微甘。氣較空氣重1.53倍。1L重1.9777g。臨界溫度為388°。臨界壓力為7.5氣壓。液體無色。沸點-89.4°。

一氮化氮之特異化性,即易於分解成氮與氧,故為氮化劑。鐵炭燐等物燃著後,置入盛此氣之瓶,可繼續燃。然而益盛,成氮化物與氧氣。略呼吸之,即使人神經替亂,不能自主(故又名笑氣)。多則昏暈失知覺,久為醫科施手術時所用之麻醉劑(如拔牙之類)。

二氮化氮(NO) (Nitric oxide) 此氣為 Van Helmout 氏所始製。 Priestley 氏曾用以分析空氣。此氣所含之氮,適倍於一氮化氮所含之氮。故有二氮化氮之名,其分子式實為NO而非N₂O₂也。

第八十五圖



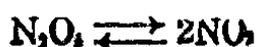
製法 最便之製法為取硝酸與金屬如銅相化。置金屬於 A 瓶中(第八十五圖)硝酸徐徐自漏斗管注下,氣自 C 管出,可集於水上。始發之氣有空氣與之混和。成紅色之氣 NO_2 。惟經過

水中,即為所吸收。

性質 二氧化氮為無色之氣體。微重於空氣。較一氧化氮為不易液化。臨界溫度為 -93.5° 。臨界壓力為 71.2 氣壓。液體沸點 -153° 。此氣較一氧化氮為安定。然亦可得而分為原質物。磷略燃而入此氣即滅,苟盛燃後置此氣中,則繼續燃燒,發光亦巨。

其特殊之化性,為與氮或空氣接觸,即成 NO_2 。

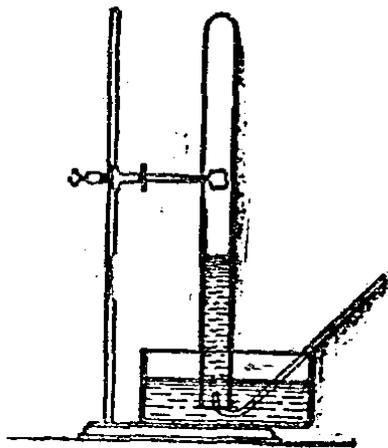
四氯化氮 (N_2O_4) (Nitrogen tetroxide) 重氯化氮 (NO_2) (Nitrogen dioxide) 二者關係密切,可併論之。氮酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 加熱,可得重氯化氮。一氧化氮與氮直接化合,亦得此氣,已見前。此紅色之氣漸冷卻,色亦漸淡,至成一黃色之液體。沸點約 26° 。更冷卻之,液體即凝結為幾無色之固體。熔點 -10° 。此固體為純四氯化氮。溫度若增高,色即變深,漸復原狀,仍為 NO_2 。在 150° 時,則盡變為重氯化氮矣。其在 150° 與 -10° 之間,二者混合,互相平衡。



若溫度更高，則重氮化氮又分裂為二氮化氮與氮。由此可知尋常所製之氣，始發時或為 N_2O_4 ，或為 NO_2 ，然終必為二者之混合物。 NO 與 N_2O_4 即為疊合異性物。

(實驗說明 二氮化氮與氮，成重氮化氮，及其遇水之

第八十六圖

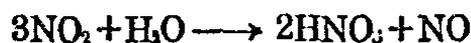


化變，可以實驗明之如下：取管盛水，倒置水中(第八十六圖)令二氮化氮入管幾滿；繼以氮氣徐徐加入。每一氣泡入管，即顯紅色之氣(重氮化氮)。少頃，色即漸淡，水亦上升。以 NO_2 與水化合，為所收故也。 Priestley 氏即利用之以定空氣中之氮量。)

重氮化氮與水之作用，隨溫度而異。在冷水中氮酸與亞氮酸同時產生：



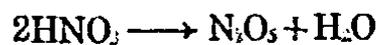
溫度高，則亞氮酸隨即分解，故變化如下式：



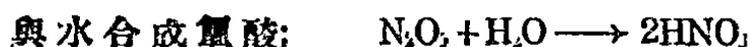
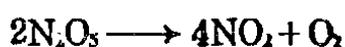
三氮化氮 (N_2O_3) (Nitrogen trioxide) 以等體積之二氮化氮與重氮化氮混合，而冷卻之，先得一青色之液體。更冷則凝為固體。此液體與固體，均為三氮化氮：



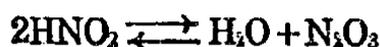
五氮化氮 (N_2O_5) (Nitrogen pentoxide) 硝酸與甚強之去水物如五氮化磷相化，即得此物：



五氮化氮為白色晶體。熔點 29.5° 。易分為重氮化氮與氮：



酸乾(Anhydride) 自氮所成之含氮酸,可知每酸分解成水與氮化物。舉式以明之: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$



就前二者而言,均自能分解,無待外助。惟氮酸則非有去水物之助不可。凡含氮之酸,幾盡有此種化變。此類氮化物,有時名曰酸乾。故 N_2O_3 即為氮酸乾, N_2O_5 即為亞氮酸乾, N_2O 即為次氮酸乾。酸乾與水化合,可成酸,實亦為可逆行之化變

含氮有機物之分解 蛋白質類(Protein)物發見於動植物中者,可有種種起分解變化之法。擇其重要者列舉於下:

1. 微生物之作用 實驗證明有機物分解,實藉微生物之力為多。其變化時,一部分之氮發為原質物。餘則為銜,為氮酸鹽,或亞氮酸鹽。

2. 熱之作用 不接觸空氣而受熱,蛋白質類物起複雜之變化。其氮之一部分,即變為銜。

3. 酸與鹽基之作用 有機物與硫酸,熱至高溫度時,其中之氮質即變為銜。如是所成之銜,易於測定。故有機物如食物及肥料中之氮,每利用此化變而定之(著名之 Kjeldahl 氏法)。強鹼亦與含氮物有相類之作用,氮亦成銜而發出。

氮質之循環 泥土中之氮質為氮酸鹽者,乃為植物所吸

收而成蛋白質類物。前言泥土中有一種微菌，可名為定氮微菌 (nitrogen-fixing bacteria)，取空氣中之氮氣，化為氮酸鹽。惟尚有一種微菌，名曰硝化微菌 (nitrifying bacteria)。分解泥土中之有機物質，使成亞氮酸鹽更進而成氮酸鹽。於是使有機質可為植物所用矣。不甚鬆透之泥土中又生一種微菌，可名曰反硝化微菌 (denitrifying bacteria)，其作用與前者適相反；乃使氮酸鹽成亞氮酸鹽，繼成銨或自由氮。

泥土中氮酸鹽入植物成蛋白質 動物取為食物轉成動物中之蛋白質。此經消化後或朽腐後，成尿質或成複雜之有機酸名為銨基酸 (amino-acid) 類。若再遇硝化微菌則可成銨，再成亞氮酸鹽，再成氮酸鹽，仍可為植物之食物。若遇反硝化微菌則可化為氮氣。然又可因定氮微菌或因雷電之作用化無用為有用。此類變化在天然界循環不已。因是大地之上芸芸生物亦得生生不已矣。

水中含有有機物分解之產物，若銨，若氮酸鹽，若亞氮酸鹽，用精良之方法求其百分之量，則不難斷一種水之純潔度為何如矣。蓋水若不含有機物，決不能有此類氮化合物之存在也。

問 題

1. 彙述以前所見各化變之用有接觸媒者。
2. 比較製硝酸各法之優劣。
3. (a)何為基？ (b)舉本章所見之例。 (c)何由知基之配價？
4. 濃硫酸與水有強親和力如第七十九圖製銨時何不以硫酸代石灰而使之乾燥？

5. 比較銻溶液及氫化銻溶液加熱後之影響。
6. 述普通製氫化物之二法。二法中有可以為自空氣中之氫製銻之法乎?
7. 在銻溶液中有何種混成分?
8. 製氫通入硝酸不見有何作用;然若使氫發生時即與硝酸相觸,酸即為之分解。試說明其故。
9. 炭在一氫化氫氣中燃燒所發之熱較在純氫中燃燒時為多,何故?

算 題

1. 製氫氫化銻法液 1L,應需銻若干重量?
2. 製銻氣使溶於 10 L 之水中至飽和(在 0° 及 760 mm) 應需氫化銻及氫氫化銻各若干克?
3. 氫氫化銻法液 1L 加入硝酸法液亦 1L,蒸乾後餘物重若干克?
4. 以智利硝製硝酸,假定實際所得為理論所計之九成(90%),今欲製商品濃硝酸 100 Kg,應需原料各若干?
5. 商品濃硝酸 100 c.c. 加銅 30 g,化盡後蒸乾,(a)問餘物之組成,(b)計其重量。
6. 氫之氫化物中何者含氫有最大之百分數? 計其百分數?
7. 尋常藥品中之銻溶液含 NH_3 不可多於 10.5% 不可少於 9.5% (以重量計)。今有藥品一種 4.75 g 需硫酸法液 28 c.c. 以中和之,果合於上舉之規定成分否?

第十八章

平 衡

EQUILIBRIUM

緒論 平衡爲兩逆行化變，進行速率適足相抵之意，已於前章約略言之。今當彙而論之，且及關於平衡之種種原理。

物理平衡 物理平衡之例已屢見：如冰點爲液體與固體同存之溫度，乃固體烱化之率與液體固凝之率相等也；在一定溫度之蒸氣壓力，乃分子離液速率與返液速率適相平衡之價值也；飽和則爲固體溶解之率與沈下之率相平衡，或氣體溶解之率與逸散之率相平衡也。

在平衡時之狀況，非靜定無爲，乃運動不息之狀況。蓋惟分子由一方進行之數，適與彼方進行之數相等耳。

化學平衡 二物起化學作用，有時變不能盡，似餘一部分不起變化者。然由實驗證明此亦爲平衡之狀況，類於所言之物理平衡也。欲知平衡之情形，不可不先就種種影響之有關完全化變速率者而論述之。

影響完全化變速率之主因 化變速率者，即物質在單位時間中所變化之量。凡可以影響此速率者，厥有數端，列舉於下：

1. **親和力 (Affinity)** 不同之物相聚，或變或否。其所以變者，殆由其間有特殊之引力，名之曰親和力。如氮與氫絕不相合，謂爲無親和力。有時氮與氫化合甚易，可謂爲親和

力最強之時。要之親和力與化變速率，有直接之關係；前者愈大，後者亦愈大。故以化變速率為測親和力之標準，亦未始不可。

2. 溫度 溫度增高，每使一化變增其速率。Ostwald 氏曾估計之謂溫度每加十度，化變速率約增倍；故如有化變在 0° 時進行者，改至 10° 時速率加倍；至 20° 時速率即增至四倍；至 100° 其速率當較在 0° 時大 1024 倍矣。故在尋常溫度所不及覺察之化變，至 Bunsen 燈焰所達之溫度中，即進行甚速矣。

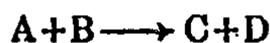
3. 接觸作用 化變速率因接觸媒而變之事實已屢見。如氫酸鉀之分解，須有少許之二氯化錳是也。大多數化變速率，可以相當之接觸媒而變之，或加速，或減緩。其接觸媒所生之加速影響，與加高溫度無異。故有時取用接觸媒較之保持高溫度為合算也。接觸媒僅能改動化變速率，而不能於變化之物中增加能量；故非藉外助不起之作用，接觸媒不能使之進行；例如收熱化變，接觸媒無從為力也。

4. 濃度 (Concentration) 化變之起，其必為各分子之作用。分子既不能隔離而起化變，則凡可以使分子易於接觸之方法，均可增進化變速率矣。在定積量中，分子數愈多，變化必愈速；故分子濃度與化變速率最有關係。若在起變化之物質中，其一為氣體，則所受壓力之大小，與化變速率大有影響；非以其物理方面之効力，乃以壓力與氣體濃度，有直接之關係；如 Boyle 氏律所言壓力增倍，等數之分子即擠聚於原有體積之半是也。

5. 溶液 溶液之足以增進化變速率,別有所在;固體分子之團結,蓋有凝集力 (Cohesive force) 甚大之故。溶媒與此力相抗,使分子解放有溢出之能以起化變。分子既經離放,則在溶媒中行動自由,與其他溶解之分子相遇之次數,必較留固體面上時為多矣。有時謂溶媒造成與固體凝集力相抗之力之外界 (External field of force) 以為簡要之說明焉。

濃度作用律(活動質量作用律 The law of mass action) 上述五端中,惟濃度於速率之影響最為易定。在十九世紀之初, Berthollet 氏致力於此。惟至 1876 年濃度及化變速率間之關係,始有定論。是年 Guldberg 氏與 Waage 氏發布其研究之結果,成活動質量作用律。律意謂化變速率與變化物質之分子濃度或活動質量成正比例。所謂分子濃度或活動質量者,試以氣體為言,即在定體積中氣體分子之數;若取最常用之單位,即每斤中克分子量之數是也。

試舉一簡單化變之範式以說明之:假令氣體 A 與 B 各一分子相化,成 C 與 D,其化變之式當如下:



A 與 B 之濃度,或以 C_A 與 C_B 表之,或加括弧於每物之符號以表之亦可 —— [A], [B]。A 與 B 相化之速率,與其濃度之積 $[A] \times [B]$ 或 $C_A \times C_B$ 成比例。至獨取其積而不取他種數量上之關係者,其理可以例說明之。

假令等積之氫與氧相混和,每秒時中氫分子與氧分子相觸,必有定數。相觸之後始有化合。苟使氫之濃度增倍,則

每秒時中將有加倍之氫分子與氯分子相觸。於是所成之 HCl 分子亦加倍矣。不增氫之濃度，而倍氯之濃度，結果亦復相同。然若同時令兩者之濃度均增倍，譬如收縮體積至其原有之半，則在單位體積中單位時間中，分子相觸之次數，必四倍於前；化變速率自亦為四倍矣。是以化變速率與濃度之積成正比例也。

化變速率固隨溫度之高下，接觸媒之存亡，變化物間親和力之厚薄，與所用之單位而不同。惟在一定溫度，取定一種單位，凡此諸影響皆為恆值，可以 K 表其彙合各影響之定值，名之曰在該溫度之親和恆數 (Affinity constant)。於是速率即等於 $K C_A \times C_B$ 或 $K[A] \times [B]$ ，是即 A 與 B 二者相化，失其本性之速度。

如起化變之物中，分子數不相同，假令 A 須有二分子，乃可與 B 一分子相化，則有甚簡單之方法以處置之：即仍分 A 為二項， $A + A + B$ ，於是化變速率乃等於 $K C_A \times C_A \times C_B$ 或 $K C_A^2 C_B$ 。依此類推，雖較此尤為複雜之化變，亦可得而理矣。

舉例如 $N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$ ，其化變速率即等於 $K C_{N_2} \times C_{O_2}$ 或 $K[N_2] \times [O_2]$ 。

如 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ ，其化變速率等於 $K C_{N_2} \times C_{H_2} \times C_{H_2} \times C_{H_2}$ 或 $K C_{N_2} \times C_{H_2}^3$ 或 $K[N_2] \times [H_2]^3$ 。

勻一化變與駁雜化變 化變有勻一與駁雜之分。如變化諸物或盡為氣體混和，或盡為溶液，其濃度因而易定，是為勻一化變。如變化諸物，狀態各有不同，或固體與氣體，或固

體與液體之類,是為駁雜化變;以物質相混,濃度不均故也。

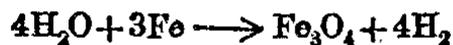
例如:
$$4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$$

欲規定水氣之濃度甚易,且無一分子不可為用。若鐵則不然,惟面上之固體分子,或氣化之分子,在當時可有影響於化變速率。其影響亦幾乎恆定不變。此在一定時物質可用以起化變之部分即為活動質量,故但須有固體之存在,其活動質量或濃度為恆數。上列化變之速率,即等於 $[\text{H}_2\text{O}]^4 \times k^1 \times k$ 。 k^1 為固體鐵之恆有影響, k 為親和力與溫度等之恆有影響,由是可得
$$\text{速率} = [\text{H}_2\text{O}]^4 \times K$$

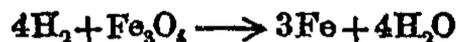
K 為兩恆數相乘之積自亦為恆數。故化變速率,僅依水氣濃度而定,如水氣濃度增培則 2^4 為其速率增進之倍數。

不可逆行之化變 化變有徐徐進行至終了者,如氫酸鉀之分解。其分解後所成之物,不復能化為原物。糖之分解亦如此。大多數炸藥,均屬此類。

可逆化變 多數化變可擇相當之境遇而使之逆行。如水氣繼續流過熱鐵之上,可令鐵盡化為氯化鐵。



然以氫通過熱氯化鐵,亦可得原質鐵:

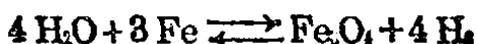


與此相同之化變,不勝枚舉,前數章已曾略舉數端,如氫與氫相化成氫之類。

平衡 有時境遇相合,兩種化變同時並進;其速率之相差,又不甚相遠。若當化變進行時,專就其一方之化變速率而

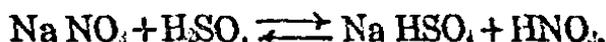
注意之似覺其漸進漸減終至全停不復進，雖可變之物質所餘尚多而中止矣。其實乃逆行化變，漸以相化所成物之濃度增加而進其化變之速率，卒至與原起之化變同其速率，得平衡之結果。故此貌似中止之情形實即為平衡也。

下列方程式表明此種平衡之情形者曰平衡式：



I. 濃度對於平衡之影響 化變速率既均隨起化變各物之濃度而定，則化變速率亦必隨順行逆行兩化變中各物之濃度而定。

以製氫酸之化變為例；假定氫酸鈉，硫酸氫，硫酸氫鈉，氫酸四物混和於溶液中，其平衡時必為



自左至右，化變速率為 $k [\text{NaNO}_3] \times [\text{H}_2\text{SO}_4]$ 自右至左，化變速率為 $k' [\text{HNO}_3] \times [\text{NaHSO}_4]$

在平衡點，二者速率相等，故

$$k [\text{H}_2\text{SO}_4] \times [\text{NaNO}_3] = k' [\text{HNO}_3] \times [\text{NaHSO}_4]$$

$$\text{或} \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4] \times [\text{NaNO}_3]}{[\text{HNO}_3] \times [\text{NaHSO}_4]} = \frac{k'}{k} = K$$

K 為二親和力恆數 k 與 k' 之比率，故名為平衡恆數 (Equilibrium constant)。

平衡恆數 每一化變中不論變化各物之濃度何若，平衡恆數在一定溫度時，永不變其數值。如有法可量平衡式中

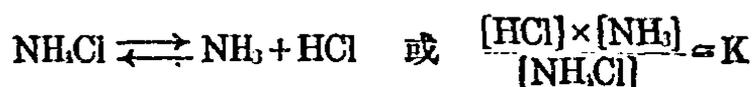
各濃度,則此恆數可即由計算而得. 例如在平衡時在 20° 以每蚘中克分子數表之,得濃度之值如下: $[\text{Na NO}_3]=0.6, [\text{H}_2\text{SO}_4]=0.8, [\text{HNO}_3]=1.1, [\text{Na HSO}_4]=0.9$ 一一代入平衡式中,乃得

$$\frac{[0.6] \times [0.8]}{[0.9] \times [1.1]} = K = 0.485$$

濃度改變與平衡之關係 四物相聚,若不合於平衡恆數所需之比例,則化變自然進行,或取 \rightarrow 向,或取 \leftarrow 向,至四種濃度調節至復使 $K=0.485$ 而止.

四者中有一改增其濃度(假定為硫酸)則其餘各物之濃度亦變;可知 Na NO_3 之濃度必減小,而 Na HSO_4 與 HNO_3 之濃度必增大,以回復 K 之舊值 0.485 為歸;即使平衡改向右行是已. 故欲使化變向一方進行,至近於完成,常加起化變物質之一至於過量也.

在平衡境遇時之化合物,自不必常有四種. 化變之如下式所表者亦為常見:



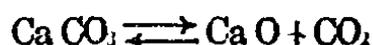
又如 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, 得濃度方程式: $\frac{[\text{SO}_3]^2 \times [\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]^2} = K$

以上所舉種種原理,可應用於此類化變,不生困難,且大有益焉.

II. 壓力對於平衡之影響 化變中之有氣體者,常同時有體積上之改變. 例如上節所述二氯化硫與氫之化變,體積上減縮之比例為 3:2;又如鈣分解為氫與氫體積增大之比例為 1:2. 在此類化變已入平衡狀況之後,壓力一變,於平

衡點大有影響。壓力增加，恆致平衡點移向體積減縮之化變；壓力減小，恆致平衡點移向體積張大之化變 (Robin 氏 1879)。在上舉之第二例中，壓力增大宜於使氫氫混合物化合成銜；Haber 氏法之原理即此是也。

解離之化變 固體分解或解離 (dissociate) 為他種固體與一氣體，亦為習見之一種化變。如碳酸鹽受熱後之成金屬氫化物與二氧化碳：

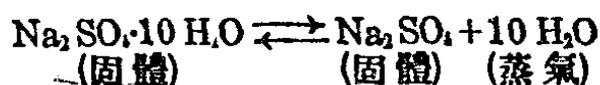


以濃度式表之，乃為 $\frac{[\text{CaO}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} = k$

惟 CaO 與 CaCO₃ 均為固體，其濃度不變，可以 k' 與 k'' 表之，乃得 $\frac{k' \times [\text{CO}_2]}{k''} = k$ 或 $[\text{CO}_2] = \frac{k \times k''}{k'} = K$

在一定溫度，CO₂ 之濃度與 CaO 及 CaCO₃ 成平衡者恆定不變。惟氣體之濃度與壓力成正比例，故可謂在一定溫度，與 CaO 及 CaCO₃ 相觸之 CO₂ 壓力不變。此恆定壓力之由所成氣體而起者，名為發氣化合物之解離壓力 (Dissociation pressure)。

水化物之風化 水化鹽之趨於失水而成含水較少之水化物，或竟成無水鹽，亦為相類之事，如

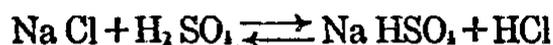


在一定溫度，此鹽發出水蒸氣至與兩固體達平衡而後止。在空氣中，水氣可繼續四散，則不能達平衡；除非空氣中水蒸氣之部分壓與水化物之解離壓力相等，乃能得平衡。此部分壓力若等於(或大於)解離壓力，則不起解離之作用；若小於解離壓力，則水化物漸失其水氣於空氣中，而化為粉末即無

水鹽或含水較少之鹽所成。此種失水之作用，乃名曰風化 (Efflorescence)。

III. 溫度對於平衡之影響。平衡中兩化變既為相逆之作用，則其一為收熱化變，其他必為放熱化變；且熱量亦必相等。在平衡點，即其所放之熱適等於其他所收之熱也。若於是時自外加入熱則可助進收熱之化變；是以溫度之改變大可改移平衡點，而平衡恆數亦每溫度各有其值也。此即為 Van't Hoff 氏平衡律之大意 (1884)。

例證 以上所言可以下式所表之實驗證明之：



當氫化鈉加略濃之硫酸時，開始即發熱甚多，可以溫度計浸溶液中驗知之。然若以硫酸氫鈉加濃氫氫酸，則溶液必有相同之退冷，竟足以使盛液之杯凍結於潮木塊之上也。

Le Chatelier 氏定理 影響化學平衡者不僅為溫度與壓力之改變而已；Le Chatelier 氏定理實能概舉一切影響各種平衡之事。定理謂平衡之改動，恆以減消外施之力為主。故如增壓力則平衡移向體積較小之一途以減消壓力之勢。如加熱量則平衡傾向於收熱作用以吸收此熱。以普通之辭，舉 Le Chatelier 氏定理，可曰：加力於一種平衡時其平衡點之方向乃就減削所用力之勢而移動焉，或曰：平衡境遇苟有變更必同時自生阻撓變更之作用以回復原狀為趨向。

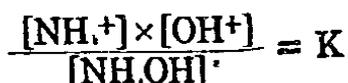
合併影響之例證 於後章論製造硫酸法，可知其端賴下列平衡式所表之化變： $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 2 \times 22,600 \text{ cal.}$

工業上以成 SO_3 多而所費少為要旨，故必須有以下種種條件之研究：(1) 由分子濃度律知增加 O_2 量，必須遠過方程式中所需者；既乃得諸空氣，故甚廉。(2) 化變後體積有減縮，故以能增加壓力為宜。(3) 化變發熱，如進行甚速則溫度升高，足以激起逆行化變而使產物減少。故應設法令起化變之混合物常冷。(4) 獨是溫度低則化變緩而需時久，故必求一接觸媒，使加進在低溫度之化變乃可見前接觸作用。

平衡與游子化 電解物在溶液中與游子成平衡為平衡作用中之最常見者。以硝酸為例，其游子化如下式：



相同之例，如氫氫化銻之游子化： $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 或



在濃度方程式中常使游子之濃度為分子。電解物之平衡恆數 K 亦常名為游子化恆數 (Ionization constant)。於游子化度高之物質如強酸與強鹽基以及一切鹽類， K 之數值甚大。以在法液中，尙有大部分化為電游子也。於游子化度低之物質如 NH_4OH 之類， K 值僅為甚小之分數。

稀釋與電游子化之關係 研究前列之方程式，可知稀釋之影響，當為使游子化率增進也。假定其始溶液 1L 含有 A、B 電解物一克分子，而化為電游子者 20%，則未化游子之分子濃度為 0.8 餘 0.2 克分子分成兩游子，每種之克分子濃度為 0.2 故 $\frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = K$ 或 $\frac{[0.2] \times [0.2]}{[0.8]} = K = 0.05$ 。

今試加水 1L，即使每游子以及分子之濃度減至原值之半，

於是方程式即為 $\frac{[0.1] \times [0.1]}{[0.4]} = K = 0.025$.

是使 K 之值亦減至原值之半,惟在一種溫度 K 為恆值不變故必分子增大,分母減小,至回復原值而止. 此即電游子化必增進,使 K 仍為 0.05 之謂也.

就運動說而推測事實,確相符合. 蓋溶液之或濃或稀,雖與分子解離為游子之速度無關,然游子之合成分子,端賴其相遇機會之多少. 在互量之溶媒中,游子愈四散則愈不易相遇矣.

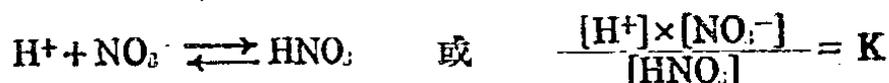
強電解物與濃度作用律 傳電液之弱者,如氫氫化銻之類,所有平衡恆數,不甚因濃稀而變. 故濃度作用律之應用,甚為完美. 惟強傳電液則不然. 平衡恆數每隨濃稀而大變. 其理由果何在,尙不之知. 要之,如氫酸類之平衡式,不能適用於各種濃度;故不能據以求精確之計算. 惟如僅為定性之用,尙可適用無訛,此所以在思考上,尙須利用之也.

溶液中化變完成之條件 製造化學物品,無論其在工廠中,抑在實驗室中,必求知如何可使化變達於完成,不生逆行之作用;而化變之中,多數為在溶液中發生者;故考知關於電游子之化變可使完成之條件,實為至要之事. 其最普通之條件凡三:

1. 產生不溶之氣體 氫酸鈉與硫酸在溶液中相化,有以下兩種平衡:

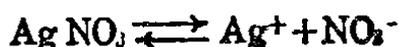
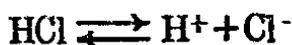


惟陽游子可與陰游子相合,漫無限制,故 H^+ 與 NO_3^- 亦達平衡:

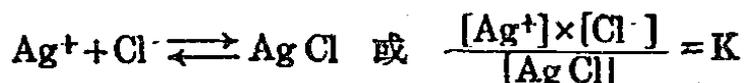


若溶液甚濃，如製硝酸時所用者，則當強半游子合成 HNO_3 分子時，始達平衡。若更加熱於溶液，至溫度在硝酸沸點之上，則硝酸蒸餾而逸離。於是 H^+ 與 NO_3^- 兩種游子，繼續合成 HNO_3 分子，以保持平衡恆數 K 之值。此作用如是進行，至所成之 HNO_3 ，蒸餾而盡，僅餘 Na^+ 與 HSO_4^- 游子而已。

2. 產生小溶之固體 鹽酸與硝酸銀溶液相和，有以下兩種平衡：



惟 Ag^+ 與 Cl^- 亦成平衡：

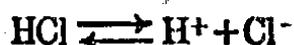
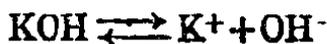


AgCl 之溶度甚小，水 1L 僅溶 0.0016 g 左右，而 K 之值則甚大；以一切鹽類皆然也。在平衡時所成氯化銀，頃刻間使溶液飽和；其溢出之量，即生沈澱。如是繼續進行，至各物之濃度，自合於恆數 K 所需之值而止。是即當 Ag^+ 與 Cl^- 兩種游子之濃度甚小，所有銀鹽，幾盡成爲 AgCl 沈澱之時也。溶液中所餘者，惟 H^+ 與 NO_3^- 兩種游子亦成平衡之狀；以致下式所表之化變：

$$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$$

實際上幾趨於完成；以可成平衡之物中其一不能溶於水也。

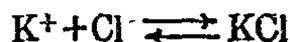
3. 產生電游子化甚微之分子 當鹽基 KOH 與酸 HCl 在溶液中相和，即有兩種平衡：



惟 H^+ 與 OH^- 相遇即，成合 H_2O 分子，成平衡如下：



而水分子之電游子化甚緩，不能追踵兩種游子復合之速度；以致平衡恆數之值甚小，幾至電游子盡成水分子之後，始達平衡。故溶液中所餘之游子，僅為 K^+ 與 Cl^- ，亦成平衡如下。



若令溶液蒸發， KCl 分子愈成愈多；終至達飽和之點， KCl 乃結晶而出。此類化變亦趨於完成，以可成平衡之物中，其一之電游子化甚微；以致溶液中，幾不復有其成分中之游子之存在。雖然，此少數之 H^+ 與 OH^- ，有時亦極關緊要，俟論水解時詳言之。

(相則 (Phase rule) 於各種平衡之狀況，加以研究，融會貫通之後，Gibbs 氏 (1774) 得有定則。其應用甚廣；於物質體狀之關係，與駁雜化變之進退，尤切實用。試舉最著之例以說明此則。凡在不均一之物系中，各部體狀之一種，名之曰相 (Phase)。其成物系而不起分解之各物，名之曰物分 (Component)。如液體水為水之一相，冰為水之一相，水氣為水之一相。前於第 94 頁表蒸氣壓力與溫度之圖中，在 OB 曲線上，冰與水氣可同時並存。

在 OA 曲線上，水與水氣可同時並存。在 O 點上，冰水與水氣三相並現，而成平衡；是將焯之冰與將凍之水同其蒸氣壓力也。然若考察壓力於冰點之影響而決定之，可得一曲線，自 O 點上行，幾與 P 軸平行。在此線上，冰與水同時並存。由是可知此系共有三相。物分則

止一種(H₂O);蓋水分子雖有(H₂O)₂(H₂O)₃……等,然均由簡單分子合成也。試綜舉各平衡之情形如次: 1. 三相共存,止有一點。在此時溫度壓力均不可變,變則必去一相;故無變動之餘地,或自由度(Degree of freedom)。 2. 其在OA,OB諸線上,二相可共存,故溫度可變,壓力可變,而二者不可同變;同變則必去一相,故止有一度自由也。 3. 於僅有一相時,溫度壓力始可同變,故有二度自由。立下表以明之:

	物分	相數	自由度
1.	1	3	0
2.	1	2	1
3.	1	1	2

由此得: 物分 + 2 = 相數 + 自由度,或 $C + 2 = P + F$

蓋謂一系之自由度等於物分加二而減去相數時則成平衡,此即所謂相則是也。

就前舉各化變中取例而言,則如鐵與水氣在密封器中之平衡,物分凡三,鐵氫氫是也。相數凡四, H₂, H₂O, Fe, Fe₃O₄是也。其自由度為一。如碳酸鈣之解離平衡,物分凡二, CaO與CO₂是也,相數凡三, CaO, CO₂, CaCO₃是也,其自由度為一。又如水化硫酸鈉之風化平衡,其未風化時物分凡二, Na₂SO₄與H₂O是也。相數凡二, Na₂SO₄·10H₂O與H₂O是也。其自由度為二。及既起風化,則相數增至三而自由度乃為一,故平衡時在每一溫度,止有一種蒸氣壓力也。)

問 題

1. 以前各章中所見之平衡作用可歷舉之否?
2. 可舉似不進行之化變否?
3. 如何可使 $\text{NH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$ 之平衡 (a) 向右方進行, (b) 向左方進行?
4. 如欲使 $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ 化變逆行常用何法?
5. 在平衡化變中例如 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 之化變, 開始時所用分子之種別於最後之平衡有影響乎?
6. 硫酸鋅 ZnSO_4 與硫化鋇 BaS 在溶液中起復分解. (a) 就濃度立平衡方程式以表之 (b) BaSO_4 乃不溶之固體, 於所立方程式有何變動? (c) ZnS 亦為不溶之固體, 於所立方程式更有何變動? (d) 最後之平衡依何者而定?
7. (a) 立鐵與水汽平衡之濃度方程式, (d) 鐵為固體於方程式有何影響? (c) 氫化鐵亦為固體於方程式更有何影響? (d) 最後之平衡依何者而定?
8. 氯化鉛 PbCl_2 與硫酸鉛 PbSO_4 均為不溶之固體, 策舉方法以製備之.
9. 以 Le Chatelier 氏原理說明空氣受壓則發熱放散則變冷之理由.

第十九章

硫; 硒; 碲.

SULFUR; SELENIUM; TELLURIUM.

硫 Sulfur

歷史與所在 硫在古代所知之原質中,頗占重要之地位. 古人每以硫爲於物質之構成至有關係. 硫發見於天然界, 有原質物,有化合物.

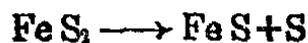
1. 原質物 火山區域多產原質硫以錫西蘭爲尤著,實爲以硫供給世界之國. 其餘產地在日本,美國,西班牙,墨西哥等.

2. 化合物 多量之硫成硫化物,或硫酸鹽,發見於天然界. 其重要之礦質列表如下:

硫化物			硫酸鹽		
Galena	方鉛礦	PbS	Gypsum	石膏	Ca SO ₄ ·2H ₂ O
Zinc blende	鋅礦	ZnS	Barite.	鋇礦	Ba SO ₄
Chalcopyrite	黃銅礦	Cu Fe S ₂	Calestite	錫礦	Sr SO ₄
Pyrites	黃鐵礦	Fe S ₂	Epsom Salt	瀉鹽	Mg SO ₄ ·7H ₂ O

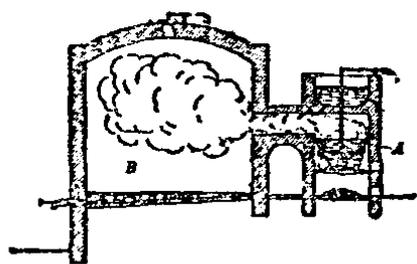
硫爲蛋白質中之主要原質,故動植物亦大部含硫,惟不甚多. 食物中如蛋黃之類,含硫頗多.

硫之製鍊法 中國火山少,天然硫甚稀見,所用之硫多自黃鐵礦燒鍊而得,其作用如下:



火山區域中之天然硫與泥土相混雜;如錫西蘭所產,多至全部四分之三為泥土。硫之烱點不甚高,故自泥土中分出,尚非難事;即加熱於此混合物可已。硫烱則流,與泥土離。所

第八十八圖



得之粗硫,可置鐵甌(第八十八圖)中蒸餾。其出口通入一磚造之屋(B),名冷凝室。當硫之蒸氣始入冷凝室時,結成一種粉末,其名為硫霜或硫華。及磚室漸熱;蒸

氣先凝為液體,可令流入模筒中,堅凝後即成市上之硫棒。

物性 硫為淡黃色之固體,無一定之臭味可言。不溶於水。加熱則始烱為流動色淡黃之液體。及溫度漸高液體之色亦漸變深,狀亦漸變凝滯。至 235° 色近黑,狀似固凝;雖顛倒容器,不復流下。在更高之溫度,又變流動。至 444.6° 即蒸沸成黃色之蒸氣。冷卻時經過之現象,一如前述。惟前後次序顛倒而已。

硫有數種異形物,要分為兩類言之:

晶形硫 硫為賦二形之原質;成晶形,或屬單斜晶系,或屬斜方晶系,二者均不溶於水而溶於二硫化炭中。

1. 斜方晶硫 (Rhombic sulfur) 硫有時亦成晶形發見於天然界,常屬斜方晶系一種。在實驗室中取得之法,乃以硫溶於二硫化炭中,徐令蒸發是已。尋常硫棒,雖大部為斜方晶硫所成;然其中部經折斷後,每顯鉞狀之晶,與斜方晶形迥乎不同,實即單斜晶系之晶體,故名曰單斜晶硫。

2. 單斜晶硫 (Monoclinic sulfur) 欲得此種晶狀之硫,須以乍煇之硫,徐徐冷卻之,而令凝結。若於適當之器中煇之,當其一部分凝結後,傾去其餘未凝之液體,可更得較大之晶體。此晶體粘於器上者,即屬單斜晶系。此不特與斜方晶形狀不同,密度與煇點亦各異;比較之如下:

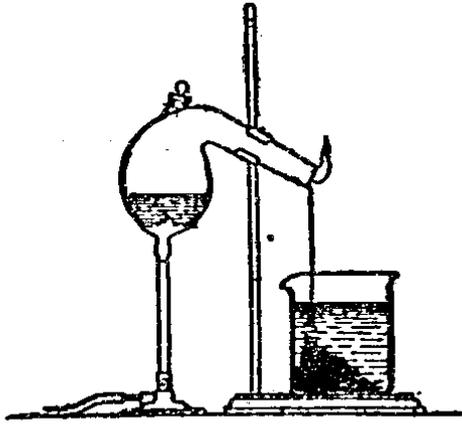
晶形	密度	煇點
斜方晶硫	2.06	112.8°
單斜晶硫	1.96	119.25°

斜方晶硫與單斜晶硫之關係 由實驗知在尋常溫度,硫所結之晶常為斜方晶;在高溫度時結晶,如煇後復冷,即得單斜晶。且有一定溫度點,在其上結單斜晶,在其下結斜方晶。此轉變點在 95.5°。兩晶形惟在此點可並存不變。若加熱使溫度高於 95.5°,斜方晶即變為單斜晶;若冷至 95.5°下,則單斜晶漸變為斜方晶。其自此形變成彼形之作用,每甚遲緩,頗需數日始得盡變。知此溫度之關係,可以明發見之天然硫,所以常為斜方晶形之故矣。

無晶形硫 (Amorphous sulfur) 論硫之物性時,曾述硫煇後炒,一淡黃色而流動之液體。及至溫度加高,即變成黝黑而凝滯之物。Smith 氏曾證明在此兩溫度間之液體,即為流動與凝滯兩種之混合物,互相平衡。且定 S_{λ} 為流動一種之符號, S_{μ} 為凝滯一種之符號,以辨別之。如以蒸沸時之硫,傾入冷水中,因溫度驟降,凝滯之液體不及結晶,致成一無晶形

如錫之物;不溶於二硫化炭中,名曰軟硫 (Plastic sulfur). 其製

第八十九圖



法可如第八十九圖之裝置,以硫置小曲頸瓶中蒸餾之,令流入冷水中得之。

軟硫置尋常溫度中,一部分漸變為斜方晶硫,可以二硫化炭溶出之;所餘之硫無晶形,似永久不變。在硫霜中亦有此

種硫。當硫霜溶二硫化炭中,所餘沈澱即屬此。

硫乳 (Milk of sulfur) 加酸於含硫多之化合物之溶液,一部分之硫每以不溶而分出,成粉狀,散佈液中,使呈乳白狀,故名曰硫乳。此形大都為斜方晶所成;亦與他種由沈澱所成之物相同,分粒甚細,故易起化學變化。硫乳為醫藥中常用之品。

化性 硫可與多數原質直接化合,有金屬,有非金屬,其與第二原質所成之化合物,名硫化物。

1. **與金屬之變化** 強半金屬與硫相和加熱,可直接化合成金屬之硫化物。有時作用甚烈,致全部發光,如鐵與硫是也。此頗似氮與金屬之作用。凡與氮易起變化之金屬,亦與硫易起變化。

2. **與非金屬之變化** 在適當之境遇時,硫與多數非金屬原質化合;如氫則合為硫化氫之氣;與炭合為二硫化炭,重而無色之液體;與氯合而為 S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 等液體氯化物。在

尋常溫度與濕氣中，硫與氫漸起變化，成硫酸。在高溫度，則燃燒，成二氫化硫，有奇臭之氣體。

3. 與氫化劑之變化 硫受氫化劑之作用，加以水之存在，可成硫酸。以硫酸定量法頗有甚精確者，故測定物質中含硫之百分數，每取法於是也。

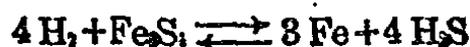
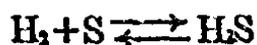
硫之用途 多量之硫，用以製造其化合物；如硫酸及二硫化炭之類。在製造火藥，燐寸，橡皮及滅蟲藥等品，硫之用亦甚廣。在歐戰期內，大宗用於製造“芥氣 (Mustard gas),” 一性毒之液體也。

硫與氫之化合物

硫與氫之化合物，有硫化氫 H_2S 奇臭之氣體，及過硫化氫或即 H_2S_1 與 H_2S_2 之混合物，為液體。

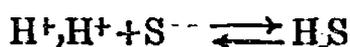
硫化氫 H_2S (Hydrogen sulfide) 硫化氫發見於火山所發之氣中，即在所謂硫泉中亦有此氣。有機物質中含硫者，腐敗後即成此氣。腐敗時所有惡臭，一部分亦常因此氣之存在。

製法 1. 綜合法 氫氣通過於熱沸之硫，有一部分即與硫直接化合，成硫化氫。有數種硫化物加熱，至一定之溫度時，以氫氣通過其上，亦可得硫化氫；但此二種化變，均可逆行：

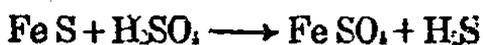
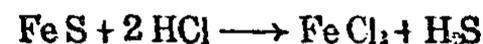


2. 實驗室法 硫化氫之製法以此為最便。稀硫酸或氫氯酸加於金屬之硫化物，可得硫化氫。硫化物中以硫化鐵

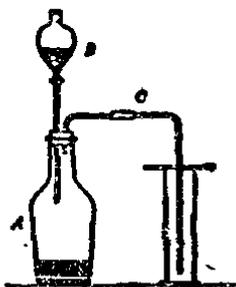
FeS 爲最常用者。惟所製之硫化氫不甚純。如必欲得純氣，可用硫化錳，天然之礦質甚純；或硫化鈉，在實驗室特別製成以備取用。酸加於硫化物時，酸中之氫游子 H^+ 與硫化物之硫游子 S^{2-} 漸與所成之硫化氫成平衡：



未達平衡時，水中已飽和此氣，故化成後即逸出，以致化變進行，至酸或硫化物變盡爲止。下式即示酸與硫化物相化之比例，及其產物：



第九十圖



(器具 裝置如第九十圖。硫化鐵置 A 瓶中，稀酸自漏斗管 B 注下。所成之硫化氫，自 C 管中逸出，可聚於他器中。再三球製氣器即 Kipp 氏器，亦可爲製是氣之用。發氣瓶中之液蒸乾後，可得氯化鐵 $FeCl_3$ ，或硫酸鐵 $FeSO_4$ ，視所用酸定。)

物性 硫化氫爲無色之氣體。有惡味異臭。較空氣重 1.18 倍，可凝爲液體。沸點 -61.8° 凝固點 -86° 。一體積之水在 15° 可溶 3.05 體積之氣。溶液煮沸，氣即盡去。純氣甚毒。即與空氣混和後嗅之，可致頭痛眩暈惡心等症，幸其臭易於覺察，可避免也。

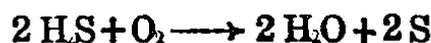
化性 1. 酸性 在水溶液中，硫化氫略有解離，成氫游子；故其溶液爲弱酸，可名爲氫硫酸。賦有酸之公性，如使藍石蕊變紅，及與鹽基中和而成硫化物是也。

2. 熱之作用 硫化氫受熱至高溫度,即分解為原質物。其分解之速度,在 500° 時為最顯著。

3. 氧之作用 硫化氫之水溶液,暴露空氣中,其氫原質即與氧化合成水;硫即分出沈下。硫泉之所以常見有硫沈澱者,職是故也。在高溫度時,硫化氫可於空氣或氧氣中燃燒,如右式之變化:

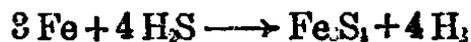


如氧量不足令兩原質完全氧化,則僅氫與氧化而餘硫。



4. 還原作用 硫化氫與氧化劑易起化變,故為甚強之還原劑。當此氣通過濃硫酸,或硝酸時,其氫質即與酸中之氧化合成水。酸即因之而還原焉。

5. 與金屬之作用 硫化氫與數種金屬之作用,頗似水,即金屬代出其所含之氫是也。故硫化氫通過熱管中,貯鐵屑者,即起化變:

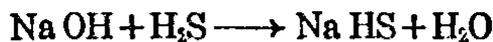


試取水之作用一比較之:

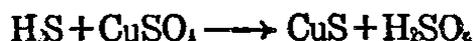


硫化氫之鹽:硫化物 金屬硫化物為化合物中重要之一類,均為固體。強半不溶於水。且有不溶於酸者。在實驗室中所得,如銅銀等之硫化物,色黑。鎘砒之硫化物色黃。鋅之硫化物色白。硫化物之發見於天然界者甚多。其中有多種為提鍊金屬所用之礦質。當於諸金屬章分別述之。

硫化物之製法 可溶之硫化物,如硫化鈉及硫化鉀,即以中和法得之;乃取各鹽基與氫硫酸化合是也。

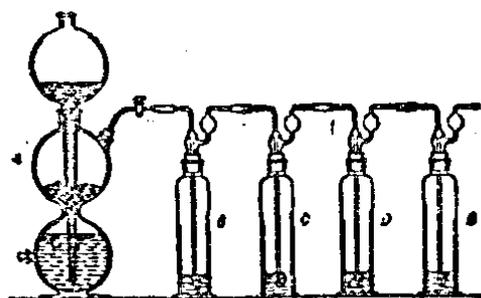


其難溶之硫化物,可以金屬與硫同熱而得。惟以硫化氫通過金屬化合物之溶液,尤為常用而便利。故硫化銅製法,即為硫酸銅溶液中通過硫化氫;以硫化銅不溶於水,故化成後即沈下,可以濾出之。其化變如下式:



製備硫化物之方法,可於實驗室中指示之如下: (第九十一圖)由三球製氣器A,製成之硫化氫繼續通過 B C D E 諸瓶。瓶中分盛硝酸銀,硫酸錳,醋酸鋅,氫氯化鈉等溶液。當

第九十一圖



氣泡渡過液體時, B 中成有黑色之硫化銀; C 中成有黃色之硫化錳; D 中成有白色之硫化鋅; E 中無沈澱,因硫化鈉產成後,仍溶於水也。

過硫化物 (Persulfide) 於尋常硫化物之外,金屬有成過硫化物者。此類化合物中所含之硫,較尋常硫化物為多。鈉鉀鈣等之過硫化物,成於此類金屬之氫氯化物溶液與硫同熱。其組成尚未確定。均不安定,易分為尋常硫化物及硫。以此之故,過硫化物中有數種,用為滅蟲之藥品;以硫實為滅蟲妙品也。

酸類如氫氰酸加於過硫化物之溶液,一部分之硫與氫合,

成硫化氫逸出；其餘硫質即分出(硫乳)。若變換手續，使過硫化物徐徐加入酸液則一種黃色之重油分出；每名為過硫化氫，殆為 HS_2 與 HS 之混合物，性不安定，易分為硫化氫與硫。

硫之氟化物與含氟酸

硫與氟成以下諸化合物：

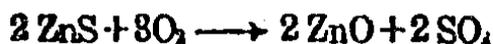
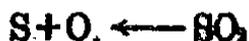
- | | |
|----------------------------------|---------------------|
| (1) 二氟化硫 SO_2 | 無色之氣體 |
| (2) 三氟化硫 SO_3 | 無色之液體，沸點 46° |
| (3) 三氟化二硫 S_2O_3 | 青色之晶體 |
| (4) 六氟化二硫 S_2O_6 | 白色之固體，熔點 50° |
| (5) 七氟化二硫 S_2O_7 | 凝滯之液體 |

於諸氟化物中，一二兩種為最重要而著名，均為酸乾。與水合，一成亞硫酸氫，一成硫酸氫。

二氟化硫(亞硫酸乾) SO_2 此即硫燃燒後所成之氣。最初在 1775 年為 Priestley 氏所得，而決為化合物。自火山所發之氣，含有此氣。有時礦泉中亦溶有此氣。

製法 製法共有三種：

1. 硫或金屬之硫化物燃燒



工業上所用之二氟化硫，均以此法得之。

2. 硫酸之還原 當濃硫酸與金屬如銅之類共熱，則其一部分之酸即成亞硫酸，隨變為二氟化硫與水。其化變如下：



其他種複雜之化變,同時並進者,姑置不論. 炭與硫酸共熱,亦得相類之結果.



3. 酸類與亞硫酸鹽之作用 酸類如鹽酸加於亞硫酸鹽,即成亞硫酸氫,旋即分解成二氯化硫及水. 其化變如下式:



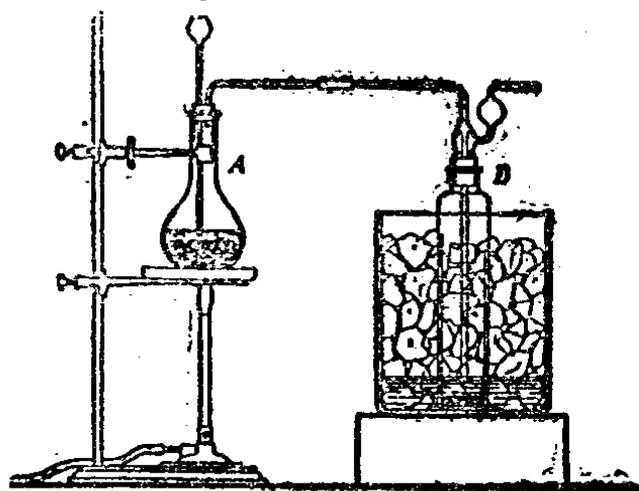
就式(1)而言,化變似可達平衡;以無難溶之物,或化氣之物使趨於完成也. 惟亞硫酸隨成隨分,如式(2)所表. 所成之二氯化硫氣逸出,化變不復能逆行,故進行至於亞硫酸鈉用盡而止. 但二氯化硫易溶於水,故用水不宜過多,恐因溶解而妨礙化變之進行也.

物性 二氯化硫為無色之氣體. 有殊臭. 每於硫燃燒時嗅得之. 氣重於空氣2.2倍. 在標準境遇,一體積之水約溶氣79.79體積. 此氣易於液化;冰鹽劑已足令在尋常壓力下凝為液體. 沸點

可固結為似雪之固體. 烱點 -76° . 液體二氯化硫為商品;盛貯厚玻璃之虹吸瓶,或鋼筒中.

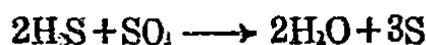
二氯化硫之凝結,可以下法試驗之:

第九十二圖



純二氯化硫自 A 瓶中(第九十二圖)發出,引入一空瓶中(B). 外繞以冰三分鹽一分之混合劑. 此種冰鹽劑之低溫,已足使氣體之一部分凝為液體,積 B 瓶之底.

化性 二氯化硫與多種物質起變化. 如與氫則成氯化硫氫 SO_2Cl_2 . 與氫則成三氯化硫. 且與硫化氫相化而成水與硫:



火山所發之氣,含有硫化氫與二氯化硫,二者相遇則相化:是或為火山近處有大宗硫礦之主因. 二氯化硫既為還原劑,又為氧化劑;隨境遇而不同,正復與硝酸相似也.

二氯化硫最特異之性為與水相遇,合成亞硫酸.

亞硫酸氫 HSO_3 當二氯化硫通入水中時,一部分與水合而成亞硫酸氫,其餘則溶解水中成溶液. 亞硫酸氫一方面與水及溶解之二氯化硫成平衡,一方面與 H^+ 及 HSO_3^- 成平衡:



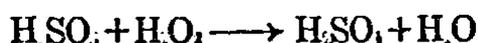
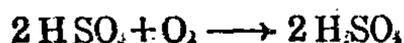
液體加熱後仍如尋常二氯化硫之水溶液,不復餘留硫之化合物;蓋盡成二氯化硫氣逸出矣. 液體與鹽基遇,一如亞硫酸氫之溶液(與銻溶液一比較之).

亞硫酸氫之性不安定,故僅可得其稀溶液. 試列舉其性質:

1. **酸性** 在水溶液中,有 H^+ 與 HSO_3 游子之化成. 若溶液極稀,則 HSO_3 更進而解離,成 H^+ 及 SO_3^{--} 游子. 溶液賦有一切弱酸之性.

2. **還原性** 亞硫酸為甚佳之還原劑,可自空氣或物質之

富於氫者之中,吸取氫質,變成硫酸如下式:

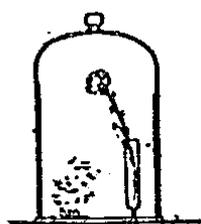


此頗與其酸乾 SO_2 相類似。

以亞硫酸氫易與氫化合,故其溶液苟非新製,每含少許之硫酸氫。惟液中若預置糖,或甘油,則變成硫酸氫之速度大減。糖與甘油之作用無他,接觸媒之作用而已。普通所用接觸媒,每以促進化變,然亦有反是者,如糖與甘油之阻止亞硫酸氫變化是也。

3. 漂白性 亞硫酸可與多數之有機色料相化,成無色之物質;故用為漂白劑。紙及草製物之類,常用此以使漂白;蓋其他較強之漂白劑如氯氣等,每有損害於物之本質也。

第九十三圖



亞硫酸之漂白性,可以實驗證明之。於一鐘罩下,置一小盂,燃硫其中,旁置色濃之花朶,預溼以水(第九十三圖)。二氫化硫與水相遇,成亞硫酸,漸使花色褪去。其化變之究竟若何,尚不甚明。有時亞硫酸與花中之色料化合,成一不甚安定之無色化合物。惟其不安定,故漸復為原來之物。此即物質之為亞硫酸所漂白者,所以每能復顯其原有之色也。有時則漂白之作用,純乎為還原作用;水中之氫為所提吸,而分出之;氫即與色料化合,成無色物。

4. 消毒及防腐性 亞硫酸有毀滅多數微生物之能力,故可用為消毒劑及防腐劑。

亞硫酸之構造式 下列兩式均可代表其構造,而化變上不能證明何者為其應有之式:



亞硫酸之用途 亞硫酸大都用以製亞硫酸鹽類,漂白劑,防腐劑等。昔曾用以辟治疫室,今則以蟻醛代之,蓋蟻醛較為有效也。罐頭食物亦有用之者;此不特以之防腐,且以之去色焉。至於食物中宜用之與否,尚為疑問。

亞硫酸之鹽 亞硫酸乃雙鹽基酸,故成兩種鹽類,酸式鹽與正鹽是也。如與鈉則成 HNaSO_3 及 Na_2SO_3 。金屬之大多數成亞硫酸鹽。惟不盡有純物。除鉀鹽與鈉鹽外,亞硫酸正鹽或不溶,或僅微溶於水。惟酸式鹽則可溶於水。正鹽之製法,或以亞硫酸與金屬之氫氟化物相化,或以普通製不溶化合物之沈澱法,均可。亞硫酸鹽均為固體。並與亞硫酸有相同之還原性,化成硫酸鹽,故均為良好之還原劑。以是之故,亞硫酸鹽苟非新製,均含有硫酸鹽多少不等。造紙工業中用亞硫酸鈣甚多,以其能溶去木中無益之成分 Lignin,使純木質餘留,為造紙之原料。

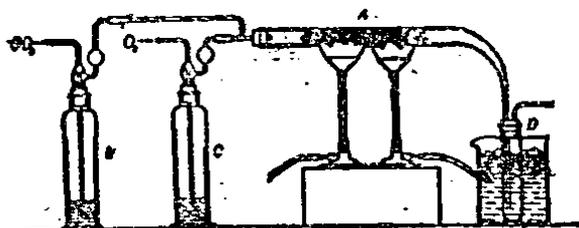
三氯化硫(硫酸乾) SO_2 當硫燃氯中所成之二氯化硫,有少許三氯化硫混和其中;又當二氯化硫與氯同熱,亦起化合,惟變化甚遲緩,所成三氯化硫甚有限。苟取用一相當之接觸媒,如鉑粉之類,速率可大增,而得多量之三氯化硫。其化變可逆行如下式:



在溫度 400° 左右時,得 SO₃ 最多,約有 SO₃ 98% 與 矽 化合。

實驗室中取此法製三矽化硫,可說明如下:所用為接觸媒之 鉑,可以石棉絲浸 矽 鉑酸之溶液中,再取出以火焰燒之,於是 鉑 化合物分解成原質 鉑。棉上即有 鉑 之細粉。置之硬

第九十四圖



玻璃管 A 中(第九十四圖),加熱至 400° 左右,以等量之二矽化硫與 矽(曾通過 B 及 C 瓶中貯硫酸以乾燥之)通入管中,此混合物

與接觸媒相遇,即起化合。所成之 SO₃ 即在管端之尖口逸出,而凝結於 D 管中。管浸冰鹽混合劑中。

性質 三矽化硫為無色之液體。在 15° 左右堅結。沸點 46°。成疊合異性物 S₂O₃ 甚易。以有水氣為尤易。S₂O₃ 為白色晶體,狀似石棉。三矽化硫對於需 矽 之物為 矽 化劑。矽去三之一而成二矽化硫。其特性為善與水合,成硫酸 矽。

硫酸 矽 H₂SO₄ (溶液名硫酸) 硫酸一物,知之已久,曾為丹術士所用重要藥品之一。在一切酸類中其用確為最廣。蓋不特在實驗室中常用之,即在工業上亦有大宗用處。以製肥料製純石油,及鋼鐵去斑(Scale)等用為尤著。

硫酸之製造 製造硫酸之法,最普通者有兩種。一為接觸法,一為鉛廠法。

1. 接觸法 所起化變可立式如下:



二氯化硫之製法，即取硫或硫化物，如硫化鐵（黃鐵礦）於空氣中燃燒之。所成之二氯化硫，與足量之空氣相混和，通入鐵管中。管盛鬆透有孔之物，如石棉或硫酸鈉，其相當之接觸媒如鉑或氯化鐵，即散佈孔中。溫度高至400°左右，即得三氯化硫，如式(2)。再與水接觸，即化成硫酸氫，如式(3)。

在工業製造上，最難處理之事為造三氯化硫。蓋以鉑為接觸媒，成本甚大。且所成三氯化硫，又不甚多。故不適於實用。幾經研究之後，德人 Knutsch 氏 (1901) 始得解除種種困難，以致工業上製造濃而純之硫酸，果有實效。在接觸媒中，鉑固最為有效，然價甚昂，較金猶過之；不得已而求其次，氯化鐵亦殊有效也。

接觸法製造硫酸，所當注意之要點如下：(1) 所用之二氯化硫，決不可含塵點，與他種雜質，如氯化砒之類。蓋硫化物每含砒質，燃燒後即成氯化物，可使接觸媒失其效用。(2) 氫量必超過按式(2)計算所需者。(3) 溫度必須400°左右。(4) 欲使所成之三氯化硫吸收淨盡，必須經過硫酸之含有水2-3%者；一面吸收，一面加水，使有一定之濃度。

2. 鉛廠法 此法之所以名鉛廠者，乃以種種化變，均在鉛廠中進行。以下物質，均為各化變中所必需：(1) 二氯化硫，得之之法亦如上述。(2) 二氯化氮 NO 與重氯化氮 NO₂ 之混

合物,自硝酸加熱而得. (3)熱水汽. (4)氮(空氣).

金屬如鋅鉛銅之硫化物,大都爲此類金屬所自出之礦物. 鍊冶時每於空氣中燃燒之,使硫化物成氮化物. 同時所成之二氮化硫,即可利用以造硫酸. 故硫酸工廠每與鍊冶此類金屬之事業並舉.

前舉四種物質,按相當之比例,引入鉛壁廠屋中. 處適當之境遇,即化成硫酸. 所起化變甚爲複雜. 且未能盡明.

大致以兩種變化爲主: (1)引入鉛廠各物質,先變成一種硫酸之關係物,名氮氮基硫酸 (Nitrosyl-sulfuric acid) 其式與硫酸式比較如右:



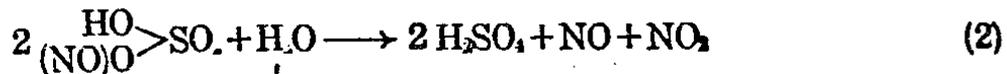
可見二者之不同,即在硫酸中氮之一,爲氮氮基NO所代也.

其化變方程式如下:



此酸爲白色晶體,故一名廠晶 (Chamber crystal).

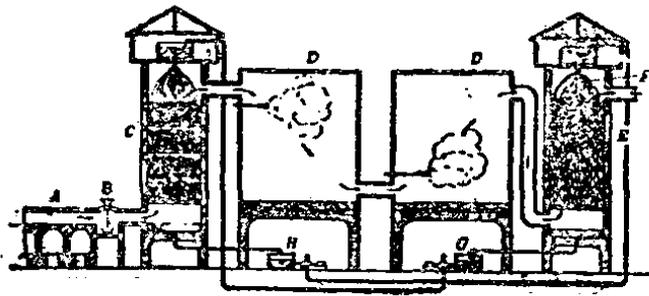
(2)在製硫酸工業中,此酸並不分出,以常有足量之水,使所成之氮氮基硫酸立變爲硫酸:



此化變中所成之NO與NO₂,與前化變中所用之量相等;故理論上此類氮化合物,不必甚多,即可助製無限之硫酸. 惟實際上不能無散失減少,故必繼續補足之. 所成硫酸,積於廠底,爲水溶液之含硫酸氮 62—80%,者名爲廠酸,甚不純. 惟如用以製肥料之類,可不復製煉矣. 欲使加濃則先在鉛鍋中蒸發,至含酸80%. 再在鉑鍋中蒸發,可達94%. 再在鐵

鍋中蒸發，可達98%。尋常所購得之濃硫酸，則常含水5%及少許雜質。以自壁上溶下之鉛為尤多。亦常含砒質，蓋所用製二氯化硫之硫化物中，每含此質也。在多種用處，尚無損害。若欲得化學上純酸，須取商品酸置玻璃器，或磁器中，蒸餾之。蒸餾物約含酸98%水2%。

第九十五圖



硫酸工廠之概要

第九十五圖示最簡單之佈置。硫或硫化物如 FeS_2 燒於爐 A。

所成之二氯化硫與必需之空氣，導入建築物

C 名 Glover 氏塔。在此塔中，氫之氯化物，即發散，與二氯化硫及空氣混合，一併流入鉛壁廠 D D。水或汽在適當之入口，通入廠內，化變即起而成硫酸。空氣失氫後之餘氣，經過建築物 E，名 Gay-Lussac 氏塔逸出。此塔中儲焦煤塊，濃硫酸自頂上噴射下注 (F)，滴流焦煤塊間，所以吸收復成之 NO_2 ，不使逸出。惟 NO 不為所吸收，仍可與氫一同逸出。自上下注之酸，至塔底聚於器具 G 中，仍可令升入 Glover 氏塔頂匱中，與少許稀酸相和，在塔頂下噴。塔中本貯遇酸不化之岩石。酸下流時，遇自熱爐中來之氣。於是 NO_2 又與酸分，流入鉛壁廠 D 中，復起化變。稀酸經熱塔後，已變濃，可仍用吸收 NO_2 ；故在塔底令流入器具 H 中，用壓力升入 E 頂匱中。製造時，氫之氯化物因散失而減少，不得不補足之；可以硫酸與氫酸

納之作用,在器具 B 中製之。造成之硫酸,積聚廠底,可時時取出之。

歷史 鉛廠製法,由來已久。在 1746 年以前,硫酸之製法,乃以硫與氫酸鉀相和,在玻璃大圓瓶中燃之。惟此類圓瓶易碎;又以鉛與稀硫酸之變化甚微;英人 Roebuck 氏始創議用鉛壁之廠,以代玻璃。至以上述製法造硫酸,於 1746 年始設廠於英國 Birmingham 地方。原造之廠甚小,僅容二百立方英尺。今日所用者,大可容七萬五千立方英尺。

接觸法與鉛廠法之比較 接觸法所造之酸,濃稀可隨所欲。以鉛廠法造稀酸,成本甚輕。惟製成濃酸及煉純之,手續既繁,費用亦大。以是之故,接觸法之可與鉛廠法相競爭者,即在易製濃而且純之酸也。接觸法更可造發煙硫酸。

性質 硫酸氫為一無色似油之液體。以其似油,且自綠礬蒸餾可得,故舊名為綠礬油。密度在 15° 時,為 1.838。沸點 338°, 其一部分即分解為三氟化硫與水。惟三氟化硫逸出,較水為速。故最後所得之液體,含水 1.67%; 再經蒸餾,成分不復變。在低溫度時硫酸氫結成晶體。烱點 10.5°

化性 分論之如下:

1. **酸性** 硫酸氫在水溶液中,濃則成 H^+ 及 HSO_4^- 游子。稀則 HSO_4^- 更裂為 H^+ 及 SO_4^{2-} 游子。尋常所謂硫酸,即指其溶液也。在濃溶液中游子化度甚小,故酸性亦微。

2. **熱離** 熱至 100° 以上,分解成三氟化硫與水之作用漸顯。隨溫度而增進。及達 450° 盡行解化。此亦為可逆行

之化變。溫度一落，水與三氯化硫仍復化合：



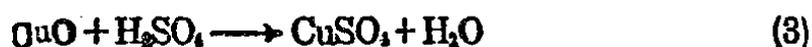
3. 氧化性 硫酸氫為強氧化劑，頗與氯酸氫相似。若與需氫之物，如炭、硫，及數種金屬等共熱，硫酸即失其一部分之氫，而成亞硫酸氫：



此即為製備二氯化硫法之一。硫酸氫之氧化性強，故在工業上，用以製造物料，如靛青之類。更以分解後所得之二氯化硫，仍可用接觸法造成硫酸，故可循環使用也。

硫酸氫與其酸乾三氯化硫相似，為強氧化劑；亦如亞硫酸氫之似其酸乾二氯化硫為還原劑，酸與酸乾之性質，或同為氧化劑；或同為還原劑，幾成常例；印證當於後章中屢得之。

4. 與金屬之作用 硫酸氫與多種金屬起變化，以接觸加熱為尤易。其作用與氯酸氫之作用相類。金屬先受氧化，其所成之氧化物乃與酸成鹽。故如銅與硫酸氫之主要化變如下：



三式相加，即得右式： $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

硫酸氫之稀溶液，對於金屬之作用迥與濃液不同。其遇電化序列中在氫下之金屬，毫無變化。遇在氫上之金屬，則多少必有變化，發氫成硫酸鹽。是為實驗常用之製氫法。

與硫酸氫完全不起作用之金屬甚少。鉑與金在金屬中

雖為最能抵抗酸類之作用,然與濃硫酸共熱,亦略有溶解。

鐵與硫酸氫作用甚微。此鐵器之所以可用以蒸濃硫酸也。

5. 與鹽類之作用 凡酸之沸點低於硫酸氫者,其鹽必為硫酸所化;可以硫酸氫與氫酸鈉之作用代表之。其理已於前章詳論之。

6. 與水之作用 硫酸氫與水相混和時,體積積有減小。且同時有多量之熱發出,甚至可使混合物騰沸。每98 g. 之酸稀釋時發熱 18,000 cal. 故取硫酸與水相混和,必須非常謹慎,務使溶液全部攪動;且必以硫酸徐注於水,切不可水傾入硫酸也。

硫酸氫與水按分子量混和,即硫酸氫98水18之比例,令冷卻,二者即合成水化物 $H_2SO_4 \cdot H_2O$; 為白色晶體,熔點 8.5° 。

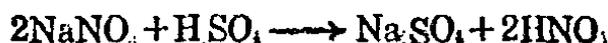
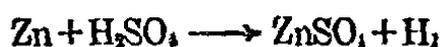
7. 與有機化合物之作用 硫酸氫不特可直接吸取水分,且可使化合物之含氫與氫者分解,化成水分,為所吸取。例如多數有機化合物,若糖,木棉,毛絨等物,以及肌肉(於炭質外皆含氫氫)均為硫酸所變焦。其所以然者,氫與氫提去故也。

硫酸氫之構造式 假定硫酸氫分子中含有二氫氫基,則其一切化性最易了解。其硫為六價,直接與二氫氫基與二氫相聯,如下式: $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ 或簡寫為 $SO_2(OH)_2$

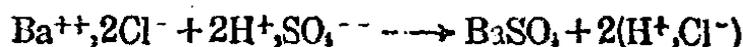
硫酸之鹽 硫酸鹽在化合物中為甚重要之一類。多數用於工商業中甚廣。其正鹽均為固體。除鉍銀鉛之鹽外,均可溶於水。鈣與銀之鹽,溶度亦甚小。多數硫酸鹽之水化物,較之無水物,應用較多。其重要者列下表:

公式	學名	普通名
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	硫酸鈉水化物	Glauber's salt
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硫酸鎂水化物	Epsom salt 瀉鹽
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	硫酸鈣水化物	Gypsum 石膏
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	硫酸銅水化物	Blue vitriol 膽礬
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硫酸鐵水化物	Green vitriol 綠礬
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硫酸鋅水化物	White vitriol
BaSO_4	硫酸鋇	Barite, heavy spar

硫酸鹽可以硫酸與金屬，或與其氫化物，或氫氟化物，或其鹽類之作用而製備之。舉例如下：



不溶之硫酸鹽，可以普通製備不溶解物之法得之。譬如氫化鋇與硫酸，在溶液中相化如下：



所成之硫酸鋇，成白色固體分出。以在化合物中，惟硫酸鹽及硫酸，在溶液中乃生 SO_4^{--} 游子。故上述作用，即為試驗此類化合物之良法。

其他硫之含氧酸 於硫酸及亞硫酸外，硫尚成含氧酸數種；或發見為氫鹽，或發見為金屬鹽。其公式及西名如下：

積硫酸 Thiosulfuric acid $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 二硫酸 Dithionic acid $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

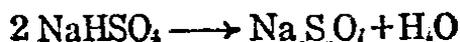
次硫酸 Hyposulfuric acid $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 三硫酸 Trithionic acid $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$

焦硫酸 Pyrosulfuric acid $H_2S_2O_7$. 四硫酸 Tetrathionic acid HS_4O_6 .
 過硫酸 Persulfuric acid $H_2S_2O_8$. 五硫酸 Pentathionic acid $H_2S_5O_{10}$.
 除焦硫酸一種外,餘均不安定,僅得諸稀溶液中,或僅得其金屬之鹽. 今於焦硫酸與過硫酸略加論述. 此外諸酸將於言金屬時次第及之.

焦硫酸 $H_2S_2O_7$ 當硫酸與三氯化硫,按分子比例相和時,即得一品形固體,是為焦硫酸.

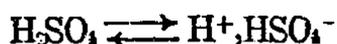


此酸之用為甚強之氯化劑. 其鹽可自酸式硫酸鹽製之. 鹽中之氫發而為水,餘焦硫酸鹽.

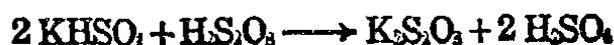


市上之發煙硫酸,即為硫酸中含無定量之焦硫酸.

過硫酸 $H_2S_2O_8$ 前曾論及濃硫酸之電游子化平衡,如下式:



當此種溶液電解時,氫發於陰極. 其在陽極則 HSO_4^- 游子卸去電荷,自行結合成 $(HSO_4)_2$ 或 $H_2S_2O_8$, 溶解於陽極附近之液體中. 此化合物即名過硫酸. 性不安定,僅見於稀液中. 惟其金屬之鹽頗多純物. 大都以硫酸酸式鹽之濃溶液,經電解而製得之. 例如 $KHSO_4$ 之濃溶液,電解後在陽極成過硫酸,一如濃硫酸之電解. 惟其酸生成後,即與 $KHSO_4$ 相化,成過硫酸鉀.



鉀鹽不甚溶,故結晶成白色之固體.

過硫酸與其鹽類,均為強氧化劑。遇還原劑即分解如下式:



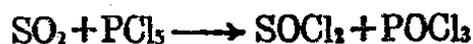
過硫酸鹽在工業上已取用為氧化劑;例如過硫酸銨是也。

含硫與氯之化合物: 1. 氯化硫 S_2Cl_2 當氯氣通過熱硫時,有黃色似油之液體化成,即氯化硫 S_2Cl_2 。沸點 13° 。有惡臭。為甚佳之溶硫劑。故常用於製堅橡皮工業。

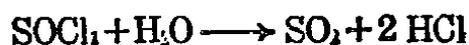
2. 二氯化硫 SCl_2 綠色液體,沸點 64° 。氯化硫與氯所化成。

3. 四氯化硫 SCl_4 在低溫度時,氯化硫可再與氯化合,成深紅色之液體,即四氯化硫。僅在 -20° 下為安定之物。溫度一高,即漸分為氯化硫與氯。

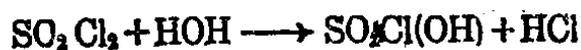
4. 氯化氯硫 SOCl_2 二氯化硫與五氯化磷相遇,起作用後,成氯氯化磷與氯化氯硫:



此為無色之液體。沸點 28° 。遇水即分解:



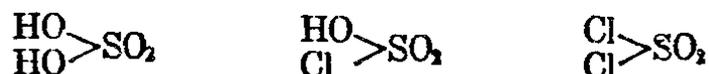
5. 雙氯氯化硫 SO_2Cl_2 在適當之境遇下,二氯化硫可與氯直接化合,成雙氯氯化硫。如以樟腦為接觸媒,化變進行尤速。雙氯氯化硫為無色之液體。有強臭。密度 1.67。沸點 69° 。一遇水,其氯原子之一,即為OH所代,成 $\text{SO}_2\text{Cl}(\text{OH})$,名為 Chlorosulphonic acid 氯代硫酸。



水若甚多,氯原子盡為OH所代,成硫酸。



硫酸,氫代硫酸,雙氯氫化硫,三者構造上之關係,比較如下:



硫之原子價 硫之原子價隨化合物而異。在 H_2S 中顯為二價,而在 H_2SO_4 中為六價,在 H_2SO_3 中為四價為六價未定。若二氯化硫與三氯化硫中之氯,均直接與硫相聯;其一必為四價,其他必為六價。其在較複雜之酸類與鹽類中,硫為何價,更不之知。以其構造式尙未盡經確定也。

硒 Selenium 與碲 Tellurium

此二原質與硫有密切之關係,故最宜並論於此。硒之物性化性與硫類似之處甚多。碲雖不然,而其化合物組成亦類硫之化合物。

碲為 Reichenstein 氏及 Klaproth 氏在十八世紀末所發明, Klaproth 氏定其名為 Tellurium, 取義為地球。數年後(1817) Berzelius 氏分得新原質,定其名為 Selenium, 取義為月。此二原質在天然界有原質物,有化合物;惟均甚少,遠不如硫之多。

硒 Se 原質物常與硫同產一處。其與金屬之化合物亦常與硫化物同產一處。黃鐵礦尤常含之。當含硒之硫或硫化物,用為製硫酸之原料,則突灰中,及鉛廠地上所聚之泥滓中,均有硒質。 Berzelius 氏即由此中發見之。

性質 硒似硫,亦有數種單質異形物,惟未若硫之經詳細研究耳。其重要之形約如下述: (1)紅色無晶形之固體,不

甚溶於二硫化炭中。(2)紅色晶形固體,亦不甚溶於二硫化炭中。(3)灰色似金屬之晶體,不溶於二硫化炭中。為傳導體;所可異者,傳導之能力,隨所受之光而異。光強則進,光弱則退。在空氣中熱之,成二氯化硒 SeO_2 。

硒之化合物 其組成與性質,大致與硫之化合物,甚相類似。其最重要者如下: (1) H_2Se 硒化氫,奇臭不可聞之氣體。(2) SeO_2 二氯化硒,白色晶體,自空氣中燃硒而得之。(3) H_2SeO_4 硒酸氫,固體,烱點 58° 。其溶液之性頗似硫酸。(4) H_2SeO_3 亞硒酸氫,不固之白色晶體,由二氯化硒與水合成。(5)鹽類之成於上列硒酸者,大致似硫之相同酸所成之鹽。

碲Te 碲在天然界為原質物者不多。其金屬之化合物頗常見,以與金銀鉛鋇為尤著。故於鍊冶此種金屬時,亦可同時得碲,惟無實用耳。純碲狀似金屬,耀光,可傳電。比重6.2。烱點 452° 。在空氣中熱之,即燃成二氯化碲 TeO_2 。

碲之化合物 其重要者如下: (1) H_2Te 碲化氫,惡臭之氣體,性質類硫化氫。(2) TeO_2 二氯化碲,白色固體,由碲燃燒而成。(3) TeO_3 三氯化碲,橘黃色固體,熱碲酸氫得之。(4) HTeO_3 亞碲酸氫,白粉,以氫酸使碲氫化而成。(5) H_2TeO_4 碲酸氫,固體,由強氫化劑與碲相化而成。其水溶液有弱酸性。諸酸均成鹽類。

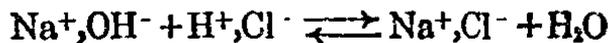
水解 Hydrolysis

尋常假定水爲不游子化之物,雖不確當,然無害也。然有不少化變常顯水之最純者,亦略有可量之游子化度。在純水中 H^+ 與 OH^- 之克分子溶度爲 1.1×10^{-7} 或每噸約 $H \cdot 1 \text{ mg}$ 與 $OH \cdot 1.7 \text{ mg}$ 。以重量論,數值固甚小,然每1 c.c.中每種游子之數尙在百萬以上,且常保持平衡:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+, OH^-$$

以有此顯然(雖小)之游子化,水在多數化變屬交互分解一類者,均有參入之作用,皆以溶液中有游子之故也。凡交互分解化變之類有由水所成之游子者名曰水解。

水解與中和 水既起微而恆定之游子化,則中和之作用永無完成之時,終達於平衡亦甚明:

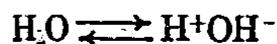


水之游子化雖甚微,然不無逆行之化變,則中和所成之鹽亦必略起水解也。故可知水解卽爲中和之相反作用矣。

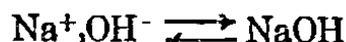
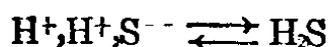
有時在溶液中之鹽大顯水解之作用。硫成各酸之鹽大足證此原理,故於此略論鹽類之水解甚相宜也。

鹽之水解 可別爲四類:依次論之。

1. 弱酸與強鹽基所成之鹽 凡鹽之屬此類者,皆顯鹽基性。取硫化鈉,卽氫氟化鈉與硫化氫所成之鹽,以爲例,當置水中,其變化如下:

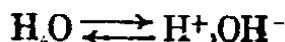
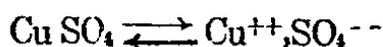


惟每正游子,必與每負游子相平衡;故有以下兩種平衡:

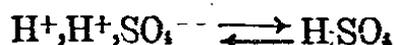
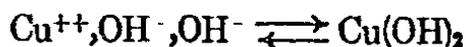


在第一平衡中,所成 H_2S 爲甚弱之酸. 故游子化絕微,非至 H^+ 游子幾變盡,不達平衡點. 在第二平衡中,所成 NaOH 爲甚強之鹽基. 故游子化甚大. 有此不同,以致 H^+ 游子在第一平衡中所去者,較 OH^- 游子在第三平衡中所去者爲多. 於是溶液以 OH^- 游子贏溢之故,而顯強鹽基性矣.

2. 強酸與弱鹽基所成之鹽 凡鹽之屬於此類者,成酸性溶液. 舉硫酸銅以爲例,當溶水中,其平衡如下式:



惟此外尚有兩種平衡:

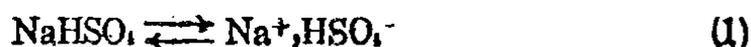


前者所成之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 爲甚弱之鹽基;游子化微,須至大部分 OH^- 游子喪失後,方達平衡. 後者所成之 H_2SO_4 爲強酸;游子化大. 兩相差異,結果卽爲 OH^- 游子之去者較 H^+ 游子爲多. 故其溶液乃得酸性.

3. 強酸與強鹽基所成之鹽 凡此種鹽,皆成中和性溶液. 以其在溶液中,水之 H^+ 游子與 OH^- 游子二者均無所失,卽水之游子化不改常度也.

4. 弱酸與弱鹽基所成之鹽 此類鹽大都遇水卽完全分解.

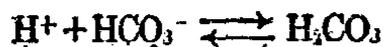
水與酸式鹽之作用 強酸之酸式鹽在水溶液中,每易游子化,生 H^+ 游子,故 $NaHSO_4$ 游子化如下式:



在稀液中,(1)(2)所表之化變,進行至於完全. 此類溶液,因有 H^+ 游子,故顯酸性. 惟弱酸之酸式鹽則異於是. 以其溶解水中時所含之氫,不甚游子化也. 試以氫硫化鈉為例:



式(2)所表之游子化,雖有亦甚微. 故此類溶液含 H^+ 游子甚少,以致僅顯中和性,或微有酸性而已. 至酸式鹽之由強鹽基與甚弱之酸所成者,水解作用甚至令其有鹽基性. 例如碳酸氫鈉 $NaHCO_3$,即碳酸之酸式鹽,溶於水中,成 Na^+ 及 HCO_3^- 游子. 以碳酸為甚弱之酸,在溶液中幾無游子化,故 HCO_3^- 游子與水中之 H^+ 游子相合,而成碳酸分子.



水中之 H^+ 游子,既為所奪,則 OH^- 游子漸積漸多,於是成鹽基性溶液.

問 題

1. 濃硝酸可用以使乾燥硫化氫乎?
2. (a)以下諸酸各自其鹽製得之: 氫氯酸,硝酸,亞氯酸,氯磺酸,亞硫酸,立方程式以表之. (b)指出其方法相同之所在. (c)硫酸可以相同之方法製之乎?

3. 硫酸以具有何種性質乃合於製他酸時之用?
4. 銻溶於濃硫酸溶液,亦溶於稀硫酸溶液,分立方程式以表其化學變而比較其所成之產物.
5. 策舉由硫化氫中發硫之方法.
6. 水加入硫酸氫時發熱甚多,試舉其理由.
7. 列舉(a)在硫酸之濃溶液中各成分.(b)在稀溶液中各成分.
8. 如欲設硫酸工廠,選擇地點時應以何者為主旨?
9. 商品硫酸中殆含何種雜質?
10. 醋酸鈉溶液能使石蕊變色乎?

算 題

1. 製硫酸所用之二氧化硫多自黃鐵礦燃燒而得之. 有一硫酸廠每日出酸100噸,酸含 H_2SO_4 65%. 假定黃鐵礦中之硫10%為製造時所損失,每日應需黃鐵礦若干?
2. 一硫化合物經分析後得以下之結果: 硫 89.07%, 氫 8.49%, 氧 2.44%, 求其公式.
3. 計算硫酸氫之百分組成.
4. 假使有硫及食鹽為原料,欲製亞硫酸鈉每日出品100 kg. (a) 應需原料各若干? (b) 於所用之製法中成有何種副產物?
5. 硫酸一種10 g. 需氫氧化鈉法液15 c.c. 與之中和. 計算溶液中 H_2SO_4 之百分數.

第 二 十 章

週期律; 原子之構造

THE PERIODIC LAW; THE STRUCTURE OF ATOMS

週期律

緒論 原子論成立之後,乃於各種原子中,度其必有互相類似者,而聚其有相似性之原質以類分之;如空氣成分中諸不活動之氣體,自成一類也;硫砷碲,亦自成一類也。及發明之原質愈多,分類之事亦愈見其有益。就天然之關係以遺意,求分類之方法者,先後奚止一二人哉。

就化性分類 酸與鹽基之分別辨明以後,即分原質為兩大類:曰成酸原質,曰成鹽基原質;就其氫化物與水相合所成之物,為酸抑為鹽基而定。如此廣義之分類,猶不能無困難,以諸原質中有成數種氫化物者,每每既能成酸,又能成鹽基,如鉻與錳是也。

金屬;非金屬;類金屬 成鹽基原質每賦金屬之性質。所謂金屬之性質者,質頗重,能閃光,可抽成鉸,可捶成片,善傳熱與電也。成酸原質則反是;密度頗小,不甚閃光,性脆,傳熱與電均微。惟金屬亦有不顯此類性質者,如鈉與鉀為金屬而質甚輕,矽雖非金屬而頗重有金屬之光彩。厥後金屬之名漸與成鹽基原質同其意義;非金屬之名與成酸原質同其意義。原質中尚有物性如金屬,而化性似非金屬者,名之曰類金屬 (Metalloid), 例如砷銻碲等是也。

就原子量分類 就原子量類分各原質,事實至順,故研究此中關係者,已非一人一日矣。

Döbereiner 氏之三原質類 在 1829 年 Dobereiner 氏察知多種原質之原子量,顯有一定之關係,取三種相類之原質聚為一類,其原子量之差幾為恆數;其中間原質之原子量,每等於上下兩質原子量之平均數。試舉例以明之:

原質	原子量	數差	
鋰.....	7.0	} 16.0 16.1	$\frac{7+39.1}{2} = 23$
鈉.....	23.0		
鉀.....	39.1		
鈣.....	40.1	} 47.5 49.8	$\frac{40.1+137.4}{2} = 88$
鎢.....	87.6		
銀.....	137.4		
硫.....	32.1	} 47.1 48.3	$\frac{32.1+127.4}{2} = 79$
碲.....	79.2		
碲.....	127.5		
氟.....	35.5	} 44.5 47.0	$\frac{35.5+127}{2} = 81$
溴.....	80.0		
碘.....	127.0		

他種相同之關係陸續發見者尚多,於是化學家漸信原質之原子量,與其性質,殆確有關係存乎其間矣。

Mendeleeff 氏及 Meyer 氏分類法 在 1869 年俄人 Mendeleeff 氏與德人 Lothar Meyer 氏同時發見原質之性與其原子量有一種特殊之關係,其後即名為週期律。Mendeleeff 氏

之旨曰：“方余按原質之原子量，由小而大以排列之，覺其性質方面即有一種週期之定則。”其意即謂若按原質原子量大小之次序，依數排列之，各原質性質遷變自有定序。惟在定點即回復相似之性質，如週期然。此週期性乃包舉一切原質而言為前此所未聞。其最初之表固不完備，屢經後人之考求勘校，始成今式(全表見下頁)。

排列之方法 原子量之最小者為氦，姑令獨立；其次則為

He Li Be B C N O F

八原質。性質各異，無十分類似之點。然其種種性質，自氦至氟，頗顯一種漸移默轉之現象。其次則為氖Ne，性似氦He，於是重排一行，亦得八原質如下：

Ne Na Mg Al Si P S Cl

此八原質更各具特性，惟相鄰之原質不似前行八原質之逐漸相差異矣。其次乃為氫A，又與氦氖相似，乃排第三行如下：

A K Ca Sc Ti V Cr Mn

名橫行曰列(Series)，縱行曰類(Group)。每縱行中之原質，均有密近相似之所在。氦氖氫，相似也。鋰鈉鉀，相似也。推而至於氟氯鎂，莫不皆然。

其下即為鐵鈷鎳三原質，互相類似；惟與第一縱行中各原質絕不相類，不能列於第四行。故在第三行尾加此三原質，其下為銅，成第四行，置第二縱行下。如是排列，即得全表。表中空格，填有短畫者，留待未經發見之原質也。

原質週期表

類	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0		1 H 1.0078							
I	2 He 4.002	3 Li 6.940	4 Be 9.02	5 B 10.82	6 C 12.000	7 N 14.008	8 O 16.0000	9 F 19.00	
II	10 Ne 20.183	11 Na 22.997	12 Mg 24.32	13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 31.02	16 S 32.06	17 Cl 35.457	
III	18 A 39.944	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.10	22 Ti 47.90	23 V 50.95	24 Cr 52.01	25 Mn 54.93	26 Fe 27 Co 28 Ni 55.84 58.91 58.67
		29 Cu 63.57	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.93	34 Se 79.2	35 Br 79.916	
IV	36 Kr 83.7	37 Rb 85.44	38 Sr 87.63	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 93.3	42 Mo 96.0	43 Ma ?	44 Ru 45 Rh 46 Pd 101.7 102.91 106.7
		47 Ag 107.880	48 Cd 112.41	49 In 114.8	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.5	53 I 126.932	
V	54 Xe 131.3	55 Cs 132.81	56 Ba 137.36	57-71 *	72 Hf 178.6	73 Ta 181.4	74 W 184.0	75 Re 186.31	76 Os 77 Ir 78 Pt 190.8 193.1 195.23
		79 Au 197.2	80 Hg 200.61	81 Tl 204.39	82 Pb 207.22	83 Bi 209.00	84 Po 210.0	85	
VI	86 Rn 222	87	88 Ra 226.97	89 Ac ?	90 Th 232.12	91 Bv ?	92 U 238.14		

●自世以下有十五原質其原子號數乃自57-71號名曰罕土金屬(詳見519頁)

原子量與性質之關係 原質之性質與其原子量，頗有關係，可斷言也。今試以第二列各原質為每類之說明。第一原質為氫，毫無化合之作用，原子價為零。第二為鋰，乃成鹽基性甚強之金屬，原子價為一。第三為鈹，亦為金屬，惟成鹽基性稍弱，原子價為二。第四為硼，乃類金屬，成酸性較成鹽基性為強，原子價為三。第五為炭，乃成酸原質，有四價。以下氫、氮、氟諸原質，均為非金屬，成酸性逐漸加強。原子價則漸降至於一，氫價則漸升至於七。其物性之變遷亦復相同。如傳導熱與電之多少，以及密度、烱點、種種，大致自列首至列尾，循序而變，不亂其次也。此列原質有時名曰分類原質 (Group elements) 或銜接原質 (Bridge elements)，以其為各類之銜接也。其次列各原質，雖按其類與上列各原質相同。惟與其橫行中前後之原質相差頗多，似各各獨立，不甚銜接，得特顯其所屬類之特性。故亦可名曰顯類原質 (Typical elements。) 以上兩列各成短週期。每類中在顯類原質下諸原質，即按其所屬列之奇偶數而分兩族 (Family)。每類在奇數列中各原質，自有相同之點，在偶數列中各原質亦然。惟同是一類，奇列原質與偶列原質又各有特性。如第四列第六列同為偶數，其互相類似之點與第五列第七列之為奇數者確有不同。在第二短週期以下之二列，合為長週期。在此二列之間，連綴三原質鐵、鎳、鈷，名曰轉移原質 (Transition elements)，是為第八類。表中共九類。最初未知空氣中諸稀少原質，故止得八類。及氫、氫等發明之後，不欲更改他類

之定次。於是以前號表此一類。且以其化性實等於無，名實亦足相副也。諸稀少氣體所處之地位，在成酸原質與成鹽基原質之間，承上接下，亦為一種轉移原質也。

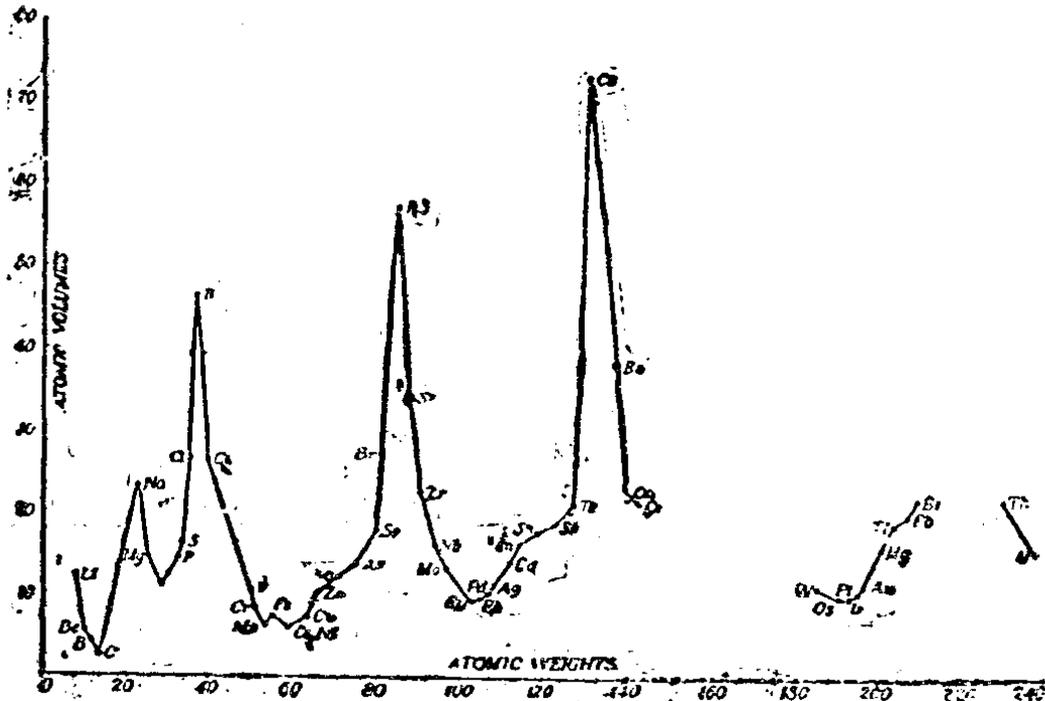
週期律 原質之原子量與其性質之關係既如上述，週期律之意義自不難明。律曰：原質之性質隨其原子量為週期性之回復。

原子號數 表中原質符號後括弧中所附之數，名曰原子號數 (Atomic number)；實即原質次序之名次如 $H=1$, $He=2$ 等。惟有三號次序顛倒而已。

類與族 同類之原質有相同之原子價，故有同公式之氮化物，氫氮化物等化合物。每類之上端，注明 R 與 H 及 R 與 O 之公式，均指其最大之原子價而已。同族之原質，互相類似，更為明顯。蓋不特化性有相似也，物性亦然。大抵一種性質之相差，亦按原子量之大小，循序漸異。在中間之原質，賦性恆為同類前後兩原質之中庸。起化變之難易如是。其他性質如烱點，沸點，密度，顏色等，亦莫不如是。於分論各族時，當次第及之。

物性恒數之曲線 原質之物性如烱點，密度，原子積 (密度除原子量而得)，壓縮性等任取其一，按其數量以為縱軸。取原子量或原子號數為橫軸。標定各點。如是所得之曲線，益顯週期之性。蓋曲線成浪狀，有陵有谷；如第九十六圖即原子積與原子量之曲線。可見凡屬於同族之原質，在曲線之浪上，處相類之地位矣。

第九十六圖



週期表中不規則點 週期分類方法雖純乎自然,不由造作;然尚多缺點,不可不知也。

(1)就數量而言,原質之週期排列,未見有一定之關係;如銻與鏷之原子量相差甚小,鈣鏷(Sc)之間相差甚大。其餘種種性質之數量,參差不齊,竟無定例,得以按圖索驥由已知而推算未知之數也。

(2)最可異者,氫為最重要之原質,而在表中,不得相當之位置;超然獨立,不與他原質為伍。化性極為活動,決不與零(0)類各原質相合。在溶液中雖成正電游子,然此外即與金屬無相肖之處,是則與第一(I)類各原質亦不甚相合也。其原子價為一,舍第一(I)與第七(VII)類外,無他類可入。其與第七類即鹼類原質,亦不無類似之處;如在有機化合物中可以互

相更代,及與金屬可成氫化物是也。故至今尙無定論。有謂宇宙間或尙有與之相近之輕原質。以分光鏡研究星辰所得之結果,謂星雲中似有此類質輕之氣體也。

(3)表中原質有不按其今日已知之原子量而排列者;如氫與鉀即前後倒置,蓋就性而定,非易位不可也。碲與碘亦然,鏷與鈷亦然。其始成疑原子量或有錯誤,然經多人多次之研求,至今尙未決其疑網也。

(4)第八類各原質尙無確切之意義可言。

(5)鈉銅銀金,同屬一類,而其化性相似之點甚少;且銅與金之原子價,均不止於一也。又有化性甚相類似之原質,而不屬於同類者;如銅與汞,鋇與鉛等是也。

(6)尤不可解者,爲罕土各原質之位置。蓋自La至Lu原子量相差至35。其間已知之原質,至少已有十五種,可自成一列而有餘。然均有三原子價,而又互相類似,幾難分辨,似同屬一族,不能按序散佈。其中惟Ce一種,尙可入IV類而已。全部十五原質,原子量之增加,化性上不顯若何之遞變。至自Ta以下,始恢復原有之週期秩序焉。

缺點之解釋 週期排列法,可信爲與自然之原理相關,決非出於偶合。其不規則之處,殆由吾人智識不足,尙未能達至善之域。故真正之關係,或較現有之排列法,更爲複雜也。

種種改良週期排列之方法,時有所聞;且亦各有其可採之特異點。如螺旋圈 (Helix) 之排列法,爲近世最著名者。其中Harkins氏及Hall氏之模型爲尤著

週期表之功用 Mendeleeff 氏曾指明週期用處有四大端：
(1)原質之分類，(2)估計原質之原子量，(3)預料未經發明之原質之各種性質，(4)校正已定之原子量。

(1)原質之分類 語曰，物以類聚，修治科學之方法，亦以取相類者而聚之，不同類者而分之爲主，使吾人之知可致也。各物類分之後，則綱領可得。利省察而便記憶。週期律之優點，此其一也。

(2)估計原質之原子量 有時原質之原子量，以實驗之困難，甚難確定。如錫之當量爲 37.8，其原子量必爲其倍數，其始以爲二倍，得 75.6 爲原子量；其地位當在硫與碲之間，不相合也。厥後 Mendeleeff 氏指爲有三原子價，原子量當爲 113.4；地位即在鏷與錫之間，果甚相合。其後得他方面之印證，錫之原子量果爲 113.4。

(3)預料未發明各原質之性質 Mendeleeff 氏曾預言原質如鐳，鐳，錒等性質之何似。蓋就表中位置之所在，即可推測其應有之性質，甚至可逆臆其產於何種礦質。故自週期表出現之後，空白之地位，陸續填滿者已不少。據最近研究之結果，謂未經發見之原質，尚有五種而已。

(4)校正已定之原子量 週期表始立時，見多種原質不合所處之地位，或其物性恆數爲所不當有；疑其原子量或物性恆數恐有差誤。及細加研究之後，果有出入。校正之值，即與表中地位相合。如鎊之密度，始定爲 2.4，然自鉀與鈉之價值而測算之，大小甚懸殊。復加考定，果得值 1.87 矣。

有時化合物以無法分解誤認為原質，及列入週期表，不得相當之地位，引起人之疑慮，乃研究其果為原質與否，卒能以實驗證明其非原質。表之用亦大矣哉。

以原子量與週期表有密切之關係，故求精定原子量之方法不遺餘力，要以得較完全之原理為歸。故今日之原子量，年有國際審定會，集世界有名之化學家以討論之。其餘物性恆數，如烱點，沸點，密度等亦時加校正焉。

I	II	III	IV	V	VI	VII
H	Li	Na	K	Rb	Cs	?
He	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
	B	Al	Sc	Y	La	Ac
	C	Si	Ti	Zr	Ce	Th
	N	P	V	Cb	Pr	U-X ₃
	O	S	Cr	Mo	Nd	U
	F	Cl	Mn	Ma	Sm	
	Ne	A	Fe	Ru	Eu	
			Co	Rh	Gd	
			Ni	Pd	Tb	
			Cu	Ag	Ds	
			Zn	Cd	Ho	
			Ga	In	Er	
			Ge	Sn	Tm	
			As	Sb	Yb	
			Se	Te	Lu	
			Br	I	Hf	
			Kr	Xe	Ta	
					W	
					Re	
					Os	
					Ir	
					Pt	
					Au	
					Hg	
					Tl	
					Pb	
					Bi	
					Po	
					?	
					Rd	
2	8	8	18	18	32	?
2×1^2	2×2^2	2×2^2	2×3^2	2×3^2	2×4^2	?

第九十七圖 原質新週期表 (Thomson)

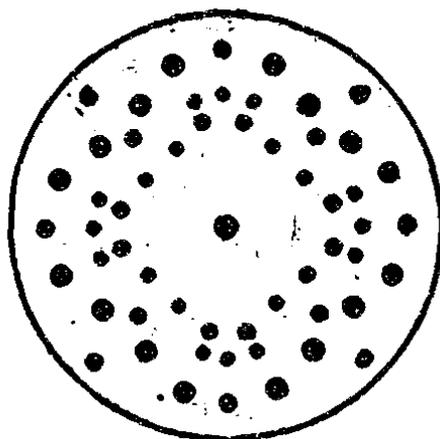
原子之構造

關於原子構造之發明 Davy氏所研究之電解事實,以及 Berzelius氏之電化學說(以電爲原子間之結合力由是互吸而成分子),Faraday氏所成立之電解定律, Arrhenius氏之電離論均與原子之構造有密切之關係。惟東鱗西爪未能融會一貫,直窺真際。故 Kelvin爵士於 1917 年尙言從事科學研究五十餘年,仍茫然於化學作用之原因,深引以爲憾也。近三十年來始對於晶體之內構,即原子在晶體中分佈之狀態,漸見端倪,乃由於 X 射線照相術之發明。如第九十八圖爲 Laue 氏所得岩鹽晶體照相之摹圖。第九十九圖爲金紅石晶體照相之摹圖。圖中每黑點爲品中原子返射 X 射線之結果也。

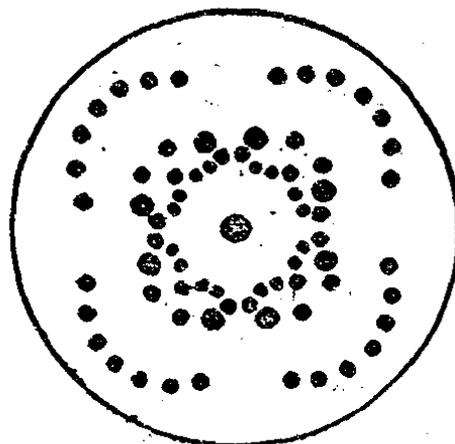
至言原子之內容與構造,要有兩大明顯之證據,今試約略述之:

1. 空管放電 (Vacuum-tube discharge) 玻管盛稀薄氣體,通過高壓之電流時,發見三事最堪注意者:

第九十八圖



第九十九圖



(a) 自陰極射出秒小之質點，若槍彈然，名曰陰極射線。荷負電，速率甚大。質量及電荷均一致，不以管中之氣體或電極之物質而異。其質量等於氫原子質量之 $\frac{1}{1845}$ 。

(b) 較大之質點名正電射線或電游子，在氣體中向陰極而行。然非發於陽極，為電子與氣體分子相撞所成。與尋常原子或分子等重，惟荷正電。其質量視管中之氣體而異。

(c) 當陰極射線觸擊管端之玻璃，即起一種綠色磷光之現象。自此發散甚強之輻射於四周。此種輻射即 X 射線。

2. 放射性 (radioactivity 詳見後章) Becquerel 氏發見鈾能放射有電性之質點。其徒 Curie 夫人在鈾鏷中又發見一新原質，名為銑，能繼續放射負電質點及其他兩種射線。銑原子自行徐徐分解，所成產物之一為氦原子。多數科學家繼續研究，斷定原子純為陰陽電所成。因放射性原質屬鈾系者放射氦原子至八次，屬釷系者六次，屬 Actinium 系者五次。且原質之原子量相差四單位者甚多，大抵氦原子不僅為放射性原質中所含，即其他原質中亦常見也。

原子核論 Rutherford 氏首創原子有核，為質子 (proton) 即陽電子所成，甚堅密。雜以電子 (陰電)。惟質子數恆超出電子數。核外有電子，其數適配核中溢出之質子數。故全部原子陰陽性相等。原子之重量為核之特性。氫原子在一切原質中最為單簡，核中有一質子，核外配一電子，故列第一號。氦之原子核中，溢出二質子，核外配以二電子，故列第二號。鋰之核中，溢出三質子，核外配以三電子，故列第三號。依

此推進,每原質得有一號,即原子號數。故原子號數即為原子核外電子之數,亦為核中溢出質子之數也。核外電子繞核而行,有似行星之繞日。每一原子擬之太陽系頗相似也。核之對徑,約居全部原子之對徑約一萬分之一而已。故若以小豆比氦原子核,則其核外之兩電子,須為更小之豆,約在 $\frac{1}{4}$ 哩以外,繞之而旋轉矣(Aston)。

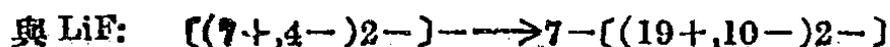
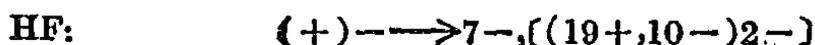
原子號數之由來 X射線之起,由於陰極射線(即電子)觸擊與陰極相對之物質。英人 Moseley 氏(歐戰從戎歿於軍中)曾用一種特殊之光系器,分析 X射線,成明晰之光系線,一如分光器之分析尋常白光(148頁)。所得結果可列舉之如下:
(1) X射線光系視所觸擊之物質而異;每原質發生特殊浪徑之 X射線。
(2) 每原質各有其特別之光系。每光系中有兩線最明顯。線之地位隨原質而異。
(3) 原質按原子量大小之次序而排列成號,(以氫為第一號),則其 X射線光系中之線,漸次依號移向短浪徑之部位。故原子號數乃由原質之 X射線光系而定。

氣體與液體原質不能應用此種方法。但可取含有此類原質之固體化合物,為 X射線觸擊之鵠。效用正復相同。諸罕有氣體雖不成化合物,然其性質可昭示其地位而無疑義也。

原子號數與原子量所排之次序,除三對原質外,均相符合。此三對原質即氫與鉀,碘與碲,鎳與鈷,次序適與原子量之次序顛倒。前論週期表曾論此三對原質之化性,固應倒置,以

是可知原子號數之表原質性，實較原子量為可恃矣。

核外電子與化性 核外之電子循一定之軌道，繞原子核而旋轉；且相聚有定序，成羣或成環。電子之數如為一或二則成第一環。再增一電子，即開始有第二環。至第二環中有八電子時，則完成第二環。再有八電子則完成第三環。至第三環以上，情形較為複雜，大要原質之化性，即隨外環之虛實而變。如氫之核為一質子所成，表以(+)。外環僅有一電子配之，如(+)-。氦之核有四質子及二電子(4+, 2-)。外環則更有兩電子如(4+, 2-)2-。此二原質之化性，即因以大異。氫易與其他原質化合，而氦則絕不起化合。因氫之外環留有電子之虛缺，而氦之外環則已補實也。銦於核外，較之氫又多一電子，入第三環，如((7+, 4-)2-)-，故似氫為活潑原質。氟之原子號數為9，原子量為19，故((19+, 10-)2-)-7-為其電子分佈之情形；即外環已有七電子，尚缺一電子以完成之。以是氟亦為活潑之原質，可與氫銦成化合物如



鈉之原子號數為11，原子量為23，構造為((23+, 12-), 8-)-。就外環而論，鈉與銦相似，徵之事實，確相符合。銦之原子號數為17，原子量約為35，其構造為((35+, 18-)2-, 8-)-7-。外環尚餘一缺，與氟相似，故銦之化性應似氟也。

金屬與非金屬 銦鈉相似而與氟銦絕不相似。就原子外環言，一則開始有一電子，一則再補一電子已成環矣。鈣

之原子號數爲20。其外環有二電子,爲數尙少,故似鋰鈉應較似氬爲多。氬之原子號數爲8,其外環已有六電子,故似氬應較似鋰爲多,以其外環亦近於完成也。總之,外環之電子數少者爲金屬,將滿八數者爲非金屬。且也在外環之電子數少者易於活動,故金屬善傳電。蓋電流卽電子之流動也。大抵金屬原子遷移其電子甚速,故易於傳電。

原子之讓借 氫之所以易與氬氦氖等原質化合,金屬之所以易與非金屬化合,自有其故。蓋氫之外環僅有一電子而不全。氬之外環尙缺一電子,若由氬讓與一電子則成全環。是以氬與氫易於化合。鋰之與氬氦亦復類是。氦需二電子以完成其第二環,故必需兩氫原子讓與二電子乃可。鈣之外環餘二電子,若讓與氦原子,則適合所需,故成 CaO 。

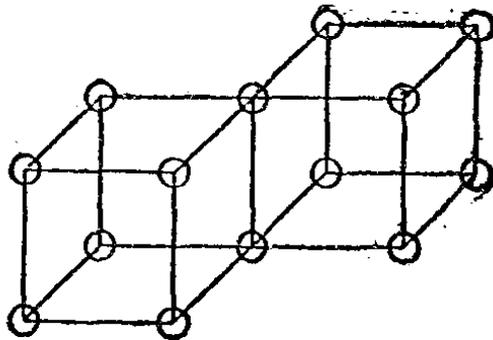
原質化合時原子配合之數(卽原子價)各有不同,其多少視電子讓借之數而定。若知一原質之原子號數,卽約略可定其原子價,尤以開始二十餘號之原質爲明顯可借。例如鋁原子號數爲13,構造爲 $((27+,14-)^2-,8-)^3-$ 。外環電子不及八數之半,故爲三價之金屬。硫之原子號數爲16,構造則爲 $((32+,16-)^2-,8-)^6-$ 。外環電子已過八數之半,尙需借二電子以完成其外環,故爲二價之非金屬。原子價可稱爲金屬所可讓出之電子數,或非金屬所需借入之電子數。讓出爲正價,借入爲負價。

原質如氬氦氖不與他原質化合者,無原子價;以其外環電子已完全無缺也。

炭之原子號數爲六，外環有四電子，適得八之半數。其原子價正負各爲四。故與金屬及非金屬均可相化合。氮之原子號數爲七，外環有五電子，可出讓，故成 N_2O_5 。亦可借入三電子，故成 NH_3 。其實大多數原質，均有此電子讓出借入之兩種可能性，如硫之正價爲六，負價爲二，又爲一例也。

電子之公用 (Sharing) 當一原子未得與他原子有借貸電子之機會以完成其外環時，則可與相當之他原子互輸電子而公用之。例如氮氮之外環，均需借一電子以完成其外環。當其不與他原質化合時，則兩氮原子即公用兩電子如第一百圖之兩立方體，以一邊爲樞紐。於是氮分子之所以爲兩原子所成，可得而明矣。惟

第一百圖



此種結合不及每原子貸借電子所成之環爲固定。以是易與他原質起化合作用。故就原子之性質而論，殆以貸借電子爲最宜。不得已而求其次，則爲公用電子矣。

氮分子之結合，亦復如是。或立式如： $\ddot{O}::\ddot{O}$ ：以表明之。

電子公用之配合，不僅見於同種之原子也。即對於不同種之原子亦屬可能。例如炭與氮成 CCl_4 ，炭與氮成 CO_2 ；一則公用兩電子，一則公用四電子也。

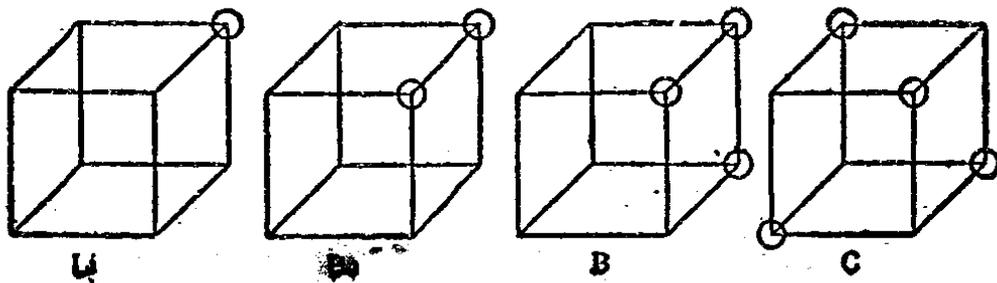
有極化合物與無極化合物 由原子間電子之借貸所成之化合物，因電力之互吸而得安定。極易爲電流所分解，如

NaCl 之類，是爲有極化合物 (polar compound)。化合物之由原子公用電子而結合者，不傳電亦不爲電流所分解，如 CCl_4 之類，是爲無極化合物 (non-polar compound)。惟化合物中亦有既爲無極，又爲有極者焉。

核外之電子狀態 原子核中之電子恆與質子爲伍，可名爲侍從電子，不甚明其狀態之何似。至對於核外拱衛電子 (Satellite electron) 之狀態，則有二說焉。一說主動；一說主靜。後者應用於化學上尤爲中肯，故從先說明之：

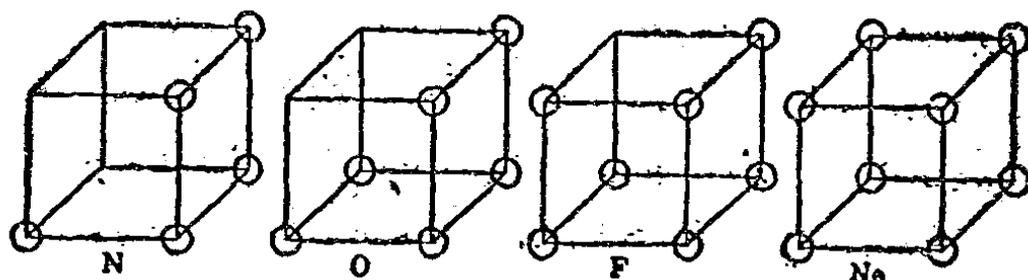
1. 主靜說 美國化學家 Lewis 氏及 Langmuir 氏爲主唱。其觀念爲靜原子型；於解釋原子化合之事實多所印證。大要略如前數節所論者。謂電子須處一定之位置，縱不至於堅定不移，要亦必不變其相對之地位，且恆取對稱之結構。如氦原子之二電子，即處核之兩極，成一完全對稱之團結。故不復有化學上之活動。此二電子雖非侍從電子，然與原子核尙爲接近。其拱衛之電子數至二個以上者，則取立方形八角之地位，距核較遠，而成對稱之分配。至多以八數爲限。以是 Lewis 氏名其學說曰立方論 (Cubical theory)；Langmuir 氏名之曰八合論 (Octet theory)。原子如鋰，於氦原子之構造外，僅

第 一 百 二 圖



增一電子，實無八合佈置之可言(第一百二圖中Li)，然此可助人想像八合之有間架，而角位之有虛實也。自鋰至氦，角位漸由虛而實(第一百三圖)，故氦原子亦似氫，不復能與其

第 一 百 三 圖



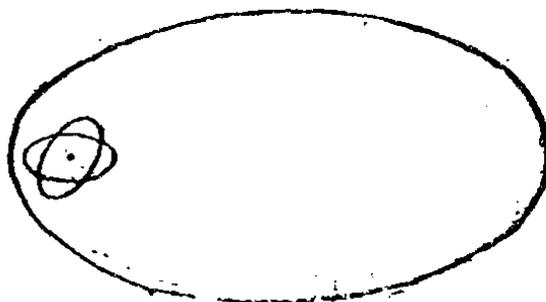
他原質化合也。更進則為鈉，擴為第二殼(Shell)之八合，其狀態無異於鋰。此八合之角位至氫而全實。自氫以上，構造更為複雜，茲姑不具論。

6. 主動說 Rutherford氏與Bohr氏為主張動原子型之重要人物。其說謂電子各循定軌，繞核而行。其軌形為圓與橢圓，離核各有定距，其半徑依整數平方即 $1^2, 2^2, 3^2, 4^2$ 等之比例。電子數愈大，軌道亦愈為複雜。氫原子中電子所行之軌為

第 一 百 四 圖



第 一 百 五 圖

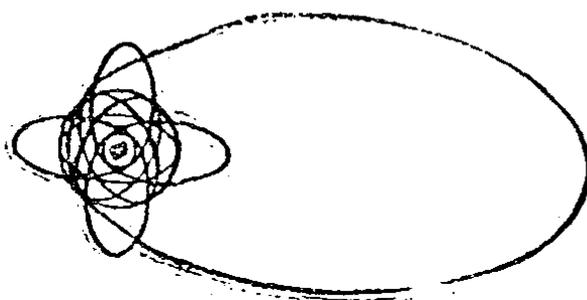
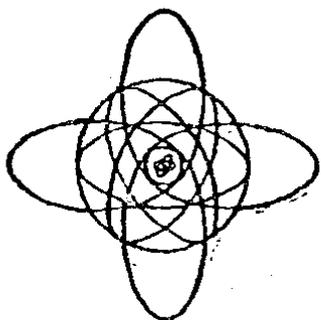


圓形。第一百四圖代表氫原子中兩電子之軌道，可見其甚為安定。鋰原子則不然(第一百五圖)。外圈一電子獨行

踴躍頗似氫原子也。氫中外圈之八電子,軌跡完全對稱。

第一百六圖

第一百七圖



如第一百六圖。鈉原子之狀態如第一百七圖,與鋰相較如出一轍也。總之,軌道可分為數類,略如八合論中之電子環。每類中有最高之電子數。第一類 2 電子。第二類 8 電子。第三類 18 電子。第四類 32 電子。假定類數為 n , 則電子之最大數為 $2n^2$ 。惟最外圈之軌無有電子逾八數者。在外圈之次層則無有電子逾十八之數者。其分配略如下表:

每 期 最後原質	每類軌道中之電子數					
	一	二	三	四	五	六
1 He(2)	2×1^2
2 Ne(10)	2×1^2	2×2^2
3 A(18)	2×1^2	2×2^2	2×2^2
4 Kr(36)	2×1^2	2×2^2	2×3^2	2×2^2
5 Xe(54)	2×1^2	2×2^2	2×3^2	2×3^2	2×2^2	..
6 Rn(86)	2×1^2	2×2^2	2×3^2	2×4^2	2×3^2	2×2^2

括弧中為原子號數,亦可以下式表之:

$$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3 + 3^2 + 4^2 \dots \dots \dots)$$

每期中之原質數又為 $2 \times 1^2; 2 \times 2^2; 2 \times 2^2; 2 \times 3^2; 2 \times 3^2; 2 \times 4^2 \dots$

(參看第九十八圖) 凡以上兩表所舉之關係,亦可適用於八合論;惟對於電子狀態各執一詞而已。

同一原質之電子分配法,不限於一種,故原子價因之而變,在第三期以下之原質,均能有此種傾向。例如銅可有兩種分配法,一: 2, 8, 17, 2 (二價); 二: 2, 8, 18, 1 (一價) 硫與硒甚似,其電子分配為 2, 8, 6 與 2, 8, 18, 6 也。應用此理,以推及其他有變價之原質與同價原質之性質,大可助吾人明瞭化變之實情也。

問 題

1. 謂週期表之關係,但指性而不指量,其義何在?
2. 85號與87號兩原質尚未發見,臆測其性質應何似?
3. 能舉天然事物中或人工機械中之有週期性者乎?
4. 辨長列與短列。
5. 自鈉至氫共八原質,各種原子之構造何如?
6. 試繪一鉛原子之八合圖。

第二十一章

鹵族

THE CHLORINE FAMILY

	原子量	熔點	沸點	顏色	狀態
氟 Fluorine (F)	19.00	-223°	-187°	淡黃	氣體
氯 Chlorine (Cl)	35.46	-101.5°	-33.6°	綠黃	氣體
溴 Bromine (Br)	79.92	-7.8°	63°	紅	液體
碘 Iodine (I)	126.92	113.5°	184.4°	紫黑	固體

註：氟已於第十三章中論述之，學者讀本章時應溫習前章，因是於論及性質時，仍須覆述氟之要性以資比較。

此族之特性 上表所列四種原質，鹵族性最著。可舉以說明週期表中同族原質之相似點與不相似點，故於分論本族各原質之先，綱舉全族，指出各原質彼此之關係，並比較其數種化合物之性質不為無益也。

(1) **所在** 各原質均甚活動，故天然界無原質物，其化合物則發見於天然者甚多。海水含氯溴碘之化合物特多，以氯化鈉(食鹽)為尤多。氯溴碘所成之化合物又均與食鹽相似，故鹵族原質之總名亦為鹵質(Halogens)意即造鹽之質也。

(2) **性質** 同族原質之性質，大致按原子量大小之次序而遞變，試比較上表所舉本族各原質之性質：熔點，沸點均與其原子量同增。顏色與狀態，亦有等序：如氟與氯為氣體而氯

較氟易於凝縮，色亦較深，溴為橘紅色之液體，碘為紫黑色之固體。至其化性之級序，亦與其物性之級序相同。境遇相同時對氫或金屬之親和力，次序與其原子量相反。氟最大，碘最小。故氟與氫或金屬之化合物，為最安定。碘化合物為最易分解。諸原質與氫之親和力甚小。所成之氫化物最安定者為五氟化碘 (I_2O_5)。然其分解亦易。氫與氫成三種氫化物， Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_7 ，皆極不安定。至於氟溴二者尚無已知之氫化物。

(3) 與氫之化合物 氫與本族各原質化合成以下重要之化合物：

氟化氫 H_2F_2	無色液體，沸點在 19.4°
氯化氫 HCl	無色氣體，在 -83.1° 凝成液體
溴化氫 HBr	無色氣體，在 -69.0° 凝成液體
碘化氫 HI	無色氣體在 -34.1° 凝成液體

諸化合物若完全不含水，大概不活動；無酸性亦無鹽基性。溶於水，即成酸性溶液。氟化氫之酸性較弱，其餘三者均為強酸。

諸原質與氫及金屬化合為一價。與氫化合則氫與碘之原子價甚高。氫在其氫化物 Cl_2O_7 中，似為七價。

氟 Fluorine

符號 F ，原子量 19.0 ，原子價 1 。氣體比空氣重 1.3 倍。液體（黃色）在 -200° ，比重 1.14 。

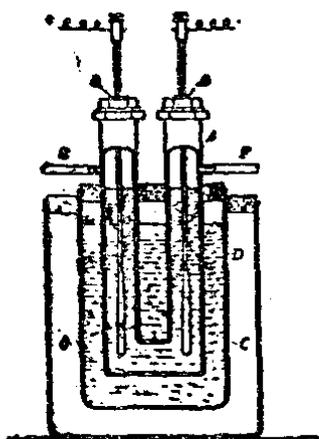
歷史與所在 氫於天然界中,常見於螢石(Fluorite 或 Fluor spar), 冰晶石(Cryolite), 及螢磷灰石(Fluorapatite) 諸礦物中。

螢石為氟化鈣 CaF_2 , 產地甚廣; 冰晶石為氟化鋁鈉 Na_3AlF_6 , 產於圭尼蘭(Greenland) 及哀司蘭(Iceland)。三者之中產額以螢磷灰石為最豐, 其式為 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, 似為氟化鈣與磷酸鈣化合而成。海水, 礦物, 骨及齒磁, 亦均微含氫之化合物。

氫之化合物, 雖知之已久, 然以種種方法求得其原質卒無成效, 至1886年 Moissan 氏始分出純氫, 乃得細考其性質。

製法 氫最活動, 故不能用製其他氫族各原質之常法, 以得之。Moissan 氏始以電解氟化氫之法而得氫。純氟化氫與純水相似, 為非電解物。非有合宜之化合物溶解其中, 不能為電解物, 故 Moissan 氏試用易製之純固體氟化氫鉀 KHF_2 , 加於其中。氟化氫之沸點為 19.4° , 故須用低溫度, 以免液體氫化。當電流經過此溶液時, 氫散於陰極, 氟散於陽極。

Moissan 氏法 取含氟化氫鉀之氟化氫溶液, 盛於鉛製之U形管 A 內, (第一百八圖) 此管配有氟化鈣所製之塞 B B。以鉍穿過, 接於二電極 C, C。電極為鉍銻合金所製, 與試藥不起作用。將此盛液之管, 置盛有低沸點溶液之器 D 內。藉其氣化, 而減少管內之溫度, 以免氟化氫氣化。電解溶液時, 氫在陽極分出, 自 E 管外散, 同時



氫在陰極分出，自 F 管發出。其後 Moissan 氏察知銅與氟，不甚相化，故亦可用銅管以代價昂之鉑管。

由氟化氫鉀亦可直接製氟；但須煏之於一種特製之銅器中，再經電解可矣。

性質 氟為微黃色之氣體，在原質中，為一最活動者。多半金屬及許多非金屬，與氟相遇，立即化合，甚至發光。氟與氫化合，尤為猛烈，且能自氫之化合物中，吸取其氫。如氟分解水甚猛，成氟化氫及氧：

$$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HF_2 + O_2$$
所放之氟，有 10—24%，同時變為臭氟。遇氯、溴、碘三原質與氫或金屬所成之化合物，氟皆能吸取其氫或金屬，而代出氯、溴、碘三原質。氟不能與氮化合，與金、鉑、銅三金屬微有作用而已。

氟化氫 H_2F_2 製純氟化氫法，以加熱於無水之氟化氫鉀為最便：

$$2KHF_2 \longrightarrow 2KF + H_2F_2$$

是法須用鉑製之器。加硫酸於金屬之氟化物亦可製之。

氟化鈣最廉，故常用之：

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2F_2$$

是法須用鉑或鉛製之器。普通所用氟化氫之水溶液，常以此法得之。

性質 氟化氫為無色之液體，沸點 19.4° ，較水微輕。氟化氫於低溫度，即成一白色固體，煏點 -92.3° 。水溶液含氟化氫 35%，有恆定沸點為 120° 。觀酸式鹽如 KHF_2 ，之組成，其式殆為 H_2F_2 ，惟在各種溫度式亦各異，如 HF ， H_2F_2 ， H_3F_3 等。

氫氟酸 純氟化氫不傳電，性亦中和。溶於水中，游子化

如下：
$$\text{H}_2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+, \text{H}^+ + \text{F}^-, \text{F}^-.$$

所成之溶液為酸性，因其有氫游子，亦名氫氟酸。平常商品之氫氟酸，所含之氟化氫，約為50%。因此溶液與玻璃易起作用，故常貯一種蠟製之瓶中。

氫氟酸可謂為弱酸，有一切酸之特性。氫氟酸與數種金屬，以及其氟化物及氫氟化物可有作用，而成各種鹽。氫氟酸之特性，在能與玻璃相化。平常玻璃所含之質，主要者為矽酸鈉 Na_2SiO_3 與矽酸鈣 CaSiO_3 。氫氟酸與矽酸之鹽相化，成氟化鈉及氟化鈣。同時矽與氟化合而成四氟化矽 SiF_4 。

氣體：
$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{F}_2 + \text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CaSiO}_3 + 3\text{H}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{CaF}_2 + \text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

因此刻溫度計，量管等之度數，以及鏤刻玻璃，均賴此作用。

氫氟酸甚易侵蝕物質，如有一滴與皮膚相遇，即起甚痛之傷泡，不易療治。其氣亦萬不可吸。

鏤刻玻璃 鏤刻玻璃之性，可實驗之如下。取玻璃一方，面敷以蠟，即如以地蠟 (Paraffin) 烱於玻璃上，傾側之，使完全蓋覆成一薄層。蠟冷後，用一細針，刺字花等於其上。乃使氫氟酸之煙，觸於蠟面。凡玻璃露出之處，即起作用，失其光澤，遺痕迹於所繪之面。

氫氟酸之鹽：氟化物 大多數金屬之氟化物已經發見，可用平常製鹽法得之。即以酸與金屬或其氟化物或其氫氟化物直接相化是也。氟化物中之最重要者，為氟化鈣，或螢石。不少金屬與之成酸式鹽，如 KHF_2 之類。

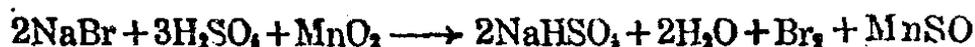
溴 Bromine

符號 Br. 原子量 79.92 原子價 1,5. 液體在 0° 比重 3.19

歷史與所在 溴於天然間，常與金屬如鈉，鉀，鈣，鎂等化合物成溴化物 (Bromide)。德國 Stassfurt 著名之鉀礦石中，產溴化物極夥。許多泉水及深井中，亦有溴化物與多量之氫化鈉混合。當此種泉水蒸發時，氫化鈉必先分出。因氫化鈉特多，易於飽和；且其溶度較小於溴化物也。氫化鈉分出之後，餘液名曰母液 (Mother liquor)，含有溴化物。德國 Liebig 氏始自此種溶液中分出溴。惟以為所得之紅色液體，乃一氫與碘之化合物。數月後(1826)，法國 Ballard 氏亦自此種溶液中取得溴，始決其為原質。因其有惡臭，故名之為 Bromine，取義自希臘文，即惡臭之意也。

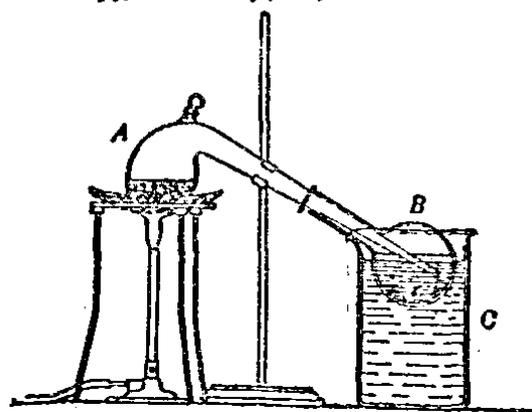
製法 平常所用製氫之法，(第 176 頁) 亦可用以製溴。最常用之實驗室製法與工業製造法如下。

(1) 實驗室製法 實驗室中，常藉氫化劑與溴化氫之作用以製溴。因溴化氫不安定，故用溴化鈉與硫酸之混合物甚為便利，至氫化劑則常用二氧化錳。化變實與製氫無異，方程式如下：

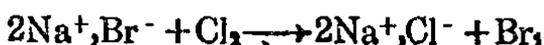


將溴化物與二氧化錳完全調和，置曲頸瓶 A 內(第一百九圖)。瓶之末端，浸 B 瓶中水面之下，然後加入硫酸，微加熱於曲頸瓶，溴即放出，蒸餾積聚於 B 瓶之底；B 瓶須浸冰水中以冷之。

第一百九圖

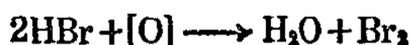


此外尚有製溴之法；即自金屬之溴化物中以氫代溴而排出之是也。



(1) 工業製造法 美國取溴多自鹽水或深井之鹽水中取之。其法有二：1. 電

解法：鹽水電解之後即有氫生出，在溶液中與溴化物相化，成氫化物而放溴；此理前已說明。溴量甚少，故仍留溶液中；令空氣泡過吹出以法製備之。2. 氫化法：取食鹽移去後之母液，加硫酸與氫酸鈉，硫酸與溴化物相化成溴化氫。旋為氫酸鈉所發之氫而氫化，溴即分出，其方程式如下：



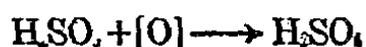
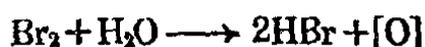
歐洲取溴，多自Stassfurt鹽之母液中得之。其法亦如上所述。

歐戰中之溴 戰爭所用毒氣中有數種化合物，總名為流淚氣者，以其可使雙目紅腫而下淚也。溴為其中主要之原質，故在歐戰期內，溴之用於製造流淚氣者頗多。

性質 溴為深紅色之液體。其蒸氣有惡臭，且刺激眼喉甚烈。在平常溫度，甚易蒸發，故化散極速，成紅棕色氣體，類似二氯化氫。水一百體積在20°時，溶溴一體積，成紅色溶液，即稱為溴水。溴亦易溶於二硫化炭，成紅色溶液。

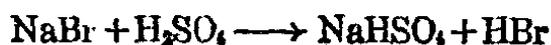
化性 溴之化性除活動力較小外，皆與氫相似。凡與氫

化合之原質，大半亦與溴直接化合，但其親和力較微。溴能與氫化合，亦能自含氫之化合物中吸取之；但不及氫之易。其漂白作用亦不及氫之顯著。溴之水溶液，常用為氯化劑，例如亞硫酸中加溴水，即易氯化而成硫酸是也。

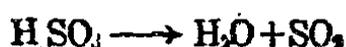
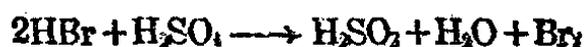


用途 大宗之溴用以製溴化物。溴化物於照像術中用之，亦為藥劑。溴亦用以製有機藥料與顏料。

溴化氫 溴化氫可以製氟化氫及氫化氫相同之法得之，即以硫酸與溴化物，如 NaBr 或 KBr，相化是也。



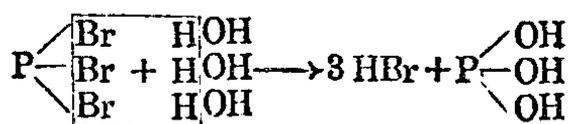
此種作用起時，溴化氫成無色之氣體。放出似煙之霧在空氣中甚顯明；惟同時亦成有溴，由其所成之紅色蒸氣而知之。且有二氯化硫之臭味。硫酸與氟化物氯化物之作用，異於與溴化物之作用者，乃以溴化氫不安定，且有還原之性質也。濃硫酸為氯化劑，故令溴化氫之一部分解。溴放出；氫則氟化成水。同時硫酸還原成亞硫酸。



故此法不能用以製純溴化氫。

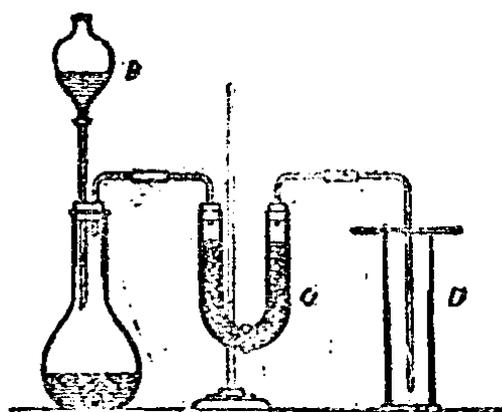
平常製溴化氫之法，乃以水與三溴化磷 PBr_3 相化。三溴化磷為一無色之液體，乃磷與溴化合而成；與水相遇，即完全水解而成溴化氫與亞磷酸 H_3PO_3 或 $\text{P}(\text{OH})_3$ 。試以構造式顯

示之,必更明瞭也.



實驗說明 純溴化氫之製法如下. 以紅磷少許,置燒瓶 A 中(第一百十圖). 加水以沒之,溴自分液漏斗 B 中分滴流入. 溴與磷相遇,即與之化合,成三溴化磷. 然後三溴化磷與水化. U 形管中,盛有玻璃珠. 此珠曾被水溼過,並擦以紅磷. 若有未化合之溴,自瓶中放出,亦必為 U 形管中之磷所化. 溴化氫可以代空氣法聚集於 D 瓶. 此氣之水溶液,亦可以製氫化氫水溶液之法以得之.

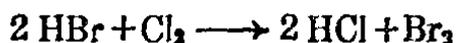
第 一 百 十 圖



性質 溴化氫極似氫化氫,為無色如煙之氣體. 可凝為無色之液體,沸點 -69° . 極易溶於水,在正溫壓時,水一體積,能溶此氣 612 體積. 所成之溶液,密度為 1.5,含氣 88%. 其含溴化氫 48% 之水溶液,沸點 126° ,蒸餾之,濃度不復變.

化性 溴化氫與氫化氫相似,不甚活潑. 溶於水中,即解離為 H^+ 與 Br^- 二種游子. 故其溶液之酸性甚強,亦名氫溴酸,極似氫氫酸. 與金屬並其氫化物或氫氫化物相化,成各種之溴化物. 氫溴酸與氫氫酸不同之點,即在其較易氯化,溴自氫溴酸中分出,較易於氫自氫氫酸中分出. 故氫溴酸

爲還原劑。 氫氣遇氫溴酸即將溴排出如下式所示：



氫溴酸之鹽溴化物 溴化物之性質，約與氫化物相似，製法亦相同。 除溴化銀，溴化低汞，及溴化鉛外，其餘溴化物，皆能溶解（與氫化物比較之，見191頁）。 溴化銀用於照像術中，溴化鈉及溴化鉀於藥劑中用之。

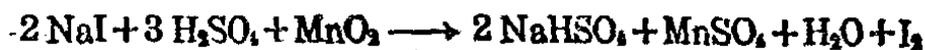
碘 Iodine

符號 I, 原子量 126.9, 原子價 1, 3, 5, 7. 固體在 40 時比重 4.93.

歷史與所在 海水含碘，惟不甚多。 海草中有數種吸取水中之碘，厚集於其組織之內。 法國 Courtois 氏，於 1812 年始自一種海草灰內，發見此原質。 因其蒸氣爲紫色，遂名之爲 Iodine，取義自希臘文，意即紫色也。 又數種海中動物，如海絨，蠟，及數種魚類中，亦發見有碘。 智利硝石 (Chile saltpeter) (氫酸鈉) 礦中，亦含有碘，爲近世取碘之最大來源也。 尤奇者，人身甲狀腺 (Thyroid gland) 中，亦有少許之碘。

製法 碘之製法，最常用者如下。

(1) 實驗室製法 藉硫酸與二氧化錳之作用，可自碘化物中得碘。 此與自氫化物中取氫，自溴化物中取溴之作用相同，其方程式如下：



實驗說明 此法用於實驗室中，至爲便利。 其器具與製溴所用者相同（見第一百九圖 323 頁）。 將二氧化錳與碘化鈉

或碘化鉀之混合物,置於曲頸瓶A內。加入硫酸後,徐熱之,碘即放出,為紫色之蒸氣,於曲頸瓶較冷之處,凝縮為紫黑色之晶體。設法以熱使蒸,凝縮於B瓶,瓶須浸冰水中使常冷。

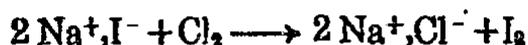
(2) 工業製造法 工業製造之法不外兩種,一自海草中取之,一自粗智利硝石 NaNO_3 西名為 Caliche (生硝) 中取之。

(a) 自粗智利硝石取碘 散佈於此類硝石中者為碘酸鈉 Na IO_3 。先將氫酸鹽提淨之後,自其母液中,即可取碘酸鈉。再以亞硫酸鈉之作用使碘分出,



將所得之碘濾出,令乾,再以昇華法精製之。

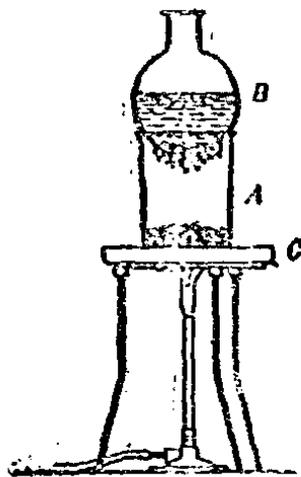
(b) 自海草取碘 智利硝石中取碘法未發明以前,碘鹽自海草製得之。此類海草名為 Kelp, 於蘇格蘭,愛爾蘭,日本及法國之海岸搜集之,晒乾而焚之。其灰亦名 Kelp, 內含數種鈉之化合物。最要者為碳酸鈉及氫化鈉,並有碘化鈉 0.3%。提出碳酸物與氫化物後之母液,即含碘化鈉。藉二氯化錳與硫酸之作用即可得碘,如上所述。或藉氫之作用亦可。



以自智利硝石提碘法發明之後,碘價較廉,故自海草造碘之法,曾中止多年。迨後海草中取碘法改良,仍復採用。惟因碘之供多求少,近年別求用碘之途者不乏其人也。

碘之精製法 精製法之最便利者如下。將雜有少許碘化鉀之粗碘,置於玻杯A中(第一百十一圖)。杯上覆圓底之燒瓶B,中盛冷水。取置沙釜C上,徐徐熱之。碘即蒸發,凝

第一百十一圖



結於燒瓶較冷之面，成耀光之晶體。

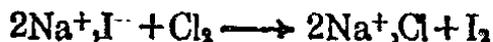
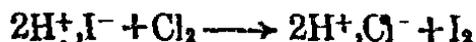
粗礬中常含少許氫與溴，乃與碘化鉀相化，成氫化鉀與溴化鉀，溴即排出。

如是碘自與一切不揮發物質分離矣。

性質 碘為紫黑色而耀光之固體。昇華後，即結為耀光之晶片，屬斜方晶系。有一種極刺鼻之臭，惟不及氫或溴之甚。於平常溫度，碘能發出美觀

紫色之蒸氣，熱度增高則蒸氣亦加多。碘微溶於水。於 15° 時，一體積須水3750體積始能溶之。於碘化鉀或碘化氫之溶液中，則較易溶，成深棕色之液體。溶於二硫化炭中，成紫色之液體。其在酒精中之溶液，名曰碘酒 (Tincture of iodine)。用為藥劑；擦於皮膚上，則留棕色之跡。

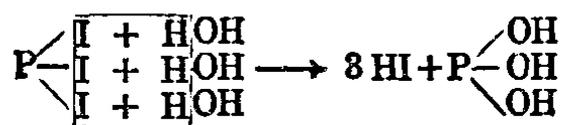
化性 碘之化性，頗與氫溴相似，惟活潑不及之。氫溴二原質，能自碘與氫或金屬之化合物中，將碘排出。



碘亦如氫溴，能與多數之金屬及非金屬直接化合。有水之助，則為平和之氫化劑。碘之特性即在能使澱粉溶液之色變藍。顯效極靈，試加碘之水溶液數滴於澱粉溶液中可知矣。溶液加熱，藍色即消。迨溶液一冷藍色復現。藉此藍色之變化，以試碘或澱粉，甚為靈便。碘之化合物則無此作用也。

用途 碘於醫藥中,用途極夥,以碘酒爲尤多,碘亦用以製其化合物,及數種有機染料與藥料。平常之消毒劑爲碘芳(Iodoform) CHI₃。

碘化氫 平常所用製碘化氫之法,與製溴化氫之法相似即三碘化磷與水相化是也。



碘化氫放出,爲重而無色之氣。可以代空氣法收集之。製其水溶液之法,即以混懸水中之細碘,令硫化氫通過相化而得之。



作用告終後,下沉之硫可濾去,如是所得最濃之溶液,可含碘化氫50%。前論溴化氫性質不安定,故易氫化,不能藉硫酸與溴化物之作用而製之。碘化氫較溴化氫更不安定,可知更不宜以此法製之矣。

性質 碘化氫之物性,與氫化氫及溴化氫之物性相似。亦爲無色似煙之氣。較空氣重4.37倍。於0°時可以四氣壓使凝爲無色之液體。於10°時,水一體積約能溶碘化氫450體積。含57%碘化氫之溶液沸點127°;蒸餾之濃度不改。因此氣易於分解爲原質,故與氫相似之處頗多;一卽爲甚強之還原劑。碘化氫爲收熱化合物,故易於分解。



此氣在氫氣中燃燒,成水與碘。純碘化氫不論其爲氣體,爲

液體,要爲中和性。溶於水中游子化如右: $\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$

此溶液中,因有氫游子,故有強酸性,亦名氫碘酸。

化性 氫碘酸與氫氟酸氫溴酸之相異處,即在易於氫化。新製之氫碘酸溶液無色,但不久即變爲棕色,因空氣內之氫,與之化合,而放出碘也: $4\text{HI} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$

作用進行,碘即分出爲晶形。故此酸及碘化氫爲甚強之還原劑。

氫碘酸與許多金屬及其氫化物或氫氟化物相化而成鹽。

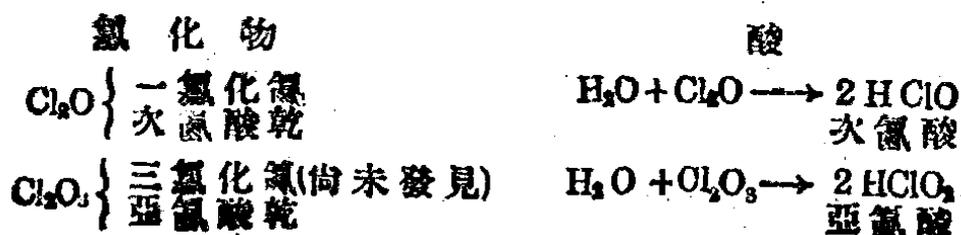
氫碘酸之鹽:碘化物 碘化物與氟化物及溴化物相似。惟遇熱則不如其安定而已。碘化物除銀,汞,鉛三者之碘化物外,皆能溶於水。碘化銀於照像術中用之。碘化鉀於藥劑中用之。

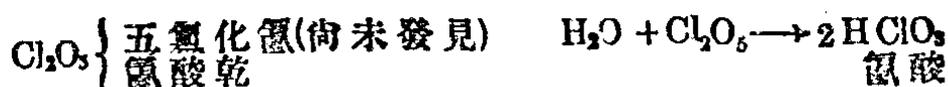
鹵質之氟化合物

Oxygen compound of the Halogens

氯及碘均不能與氟直接化合,然二者皆有氟化物,由間接而成如下所述。至於氟溴則無氟化物。除氟外,鹵質均能成含氟酸。諸酸之鹽頗有數種重要者。

氟之氟化物及含氟酸 下表列氟之氟化物並含氟酸之名及式,並表明氟化物與所成之酸互有之關係。

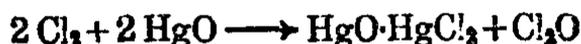




ClO_2 過氯化氯

氯之氯化物 氯有三種常見之氯化物,即 Cl_2O , Cl_2O_7 , ClO_2 是也. 三者皆不安定,略述如下:

1. 一氯化氯 Cl_2O 此以氯氣經過盛氯化汞之試管而得:



氯化氯為易炸之黃色氣. 於 5° 凝為液體,遇水成次氯酸.

2. 七氯化氯 Cl_2O_7 此氯化物乃由極強之去水劑如五氯化磷 P_2O_5 與過氯酸之作用而成:



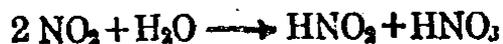
七氯化氯為無色似油之液體,並於燃燒或震激時起有猛烈之炸爆. 遇水成過氯酸.

3. 過氯化氯 ClO_2 此物可由氯酸分解而成:



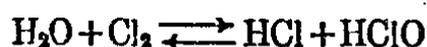
加硫酸於氯酸鉀,先得氯酸,隨即分解如上式. 試驗時須十分謹慎,否則有炸發之危險. 欲小試其炸力,可以玻璃棒蘸濃硫酸與氯酸鉀之小晶粒相觸而見之.

過氯化氯乃黃色氣,可凝為液體,沸點 10° . 頗似四氯化氮 NO_2 之遇水成氯酸及亞氯酸,二氯化氯遇水亦成氯酸及亞氯酸:



次氯酸與其鹽 次氯酸與其鹽不安定,故僅可製得其稀液,一濃即倏忽分解。

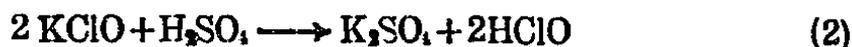
1. 製法 氯氣通入水中,次氯酸為平衡化變中之一物:



惟與氫氯酸混合又易為日光所分解。純次氯酸最易自其鹽類得之。當氯氣通過鈉鉀鈣三者之氫氧化物冷溶液。

各成其次氯酸鹽之溶液,同時並得其氯化物。以氫氧化物鉀為例,其作用如右式: $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{KClO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1)

自此次氯酸鹽加適量之稀硫酸,即可得次氯酸之水溶液:



蒸餾之以分出次氯酸,成水溶液。一氯化氯與水之作用,亦可成次氯酸之溶液。

2. 性質 次氯酸及其鹽皆為甚良之氯化劑。若遇欲與氯化合之物即分解如下式:



然若加熱於次氯酸或其鹽之溶液,則得氯酸或其鹽:



由此此知欲得次氯酸鹽溶液,必不可熱,熱則成氯酸鹽矣。

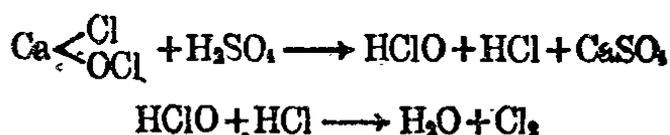
用途 次氯酸與其鹽皆可用為氯化劑;以用於漂白為尤多。

漂白粉 (Bleaching powder) Ca OCl_2 氯氣經過氫氧化物鈣之冷液,即成氯化鈣及次氯酸鈣之混合物(如上方程式1)。若

使氯氣經過乾氫氯化鈣即成白色固體化合物商品名為漂白粉：

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

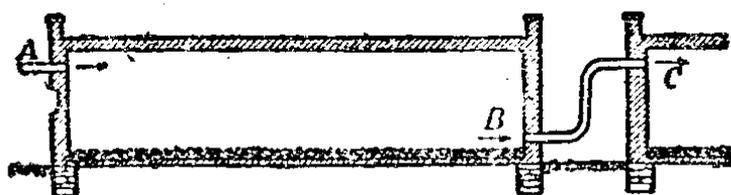
以構造式 $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 表之，最與其化性相合，故可作為一種雜鹽。即次氯酸與氫氯酸成之鈣鹽，由酸一分子中之氫原子為二價之鈣原子所代而成。加酸如硫酸於漂白粉，氫氯酸及次氯酸即同時產出，並互起作用而成氯及水：



漂白粉暴露空氣中，次氯酸即放出，由於水蒸氣及二氯化炭之作用也。

漂白粉之製造及用途 大宗製造時乃令氯氣通入巨屋

第 百 十 二 圖

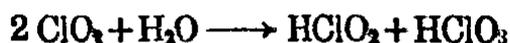


A(第百十二圖)地上鋪氫氯化鈣一層。溢餘之氯在B處出，另入一相同之屋C。

造成之漂白粉為工商業中所用氯之來源，以其易製，且便於運輸，而隨時可得氯以備用。商品漂白粉約含35—37%可用之氯。惟失氯頗易，以在夏季溫度為尤甚。

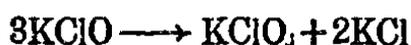
恆裝置密封之鐵罐中，免與空氣接觸而分解。

亞氯酸及其鹽 過氯化氯溶於水中，略有亞氯酸之化成



加氫氯化鉀而中和之，即成鉀鹽。此外尚有數金屬，亦成亞氯酸鹽，惟皆甚易分解耳。

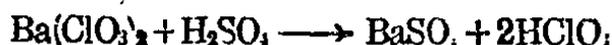
氯酸及其鹽 各金屬之氯氯化物，可溶於水者，其氯酸鹽即可以氯通入其氯氯化物之熱溶液而製之，(見 332 頁) 以氯氯化鉀溶液為例，其作用如下：



併二式為一，則得 $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \longrightarrow \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

溶液蒸發後氯酸鉀因溶度小於氯化鉀，故先結晶而分出，再用反復結晶法，乃得氯酸鉀之純品。

自氯酸鹽可製氯酸 最便之法，為加硫酸於氯酸鉀之水溶液：



硫酸鉀為不溶之白澱，可濾去之。氯酸溶液濃度可至 40%，若再加濃，即起分解成過氯酸及水並二氯化氯。此酸之濃水溶液為無色之液體，具甚強之氯化性。

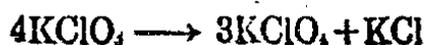
氯酸鹽類之純物不難製，皆可溶於水而游子化如下：



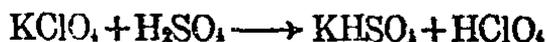
氯酸鉀殆為其中最重要者，可用以製氯及為氯化劑，

以電解法製次氯酸鹽與氯酸鹽 氯化鈉或氯化鉀之溶液，經電解後成氯，與金屬之氯氯化物，亦有法可使氯不逸出，與氯氯化物同存溶液中，以起交互作用，成氯酸鹽與次氯酸鹽，如上所述者。此為較進通行製備諸鹽之法。當電解時，取相當之境遇可隨意得次氯酸鹽或氯酸鹽。

過氯酸及其鹽 加熱於氯酸鉀，一部分即變成過氯酸鉀：

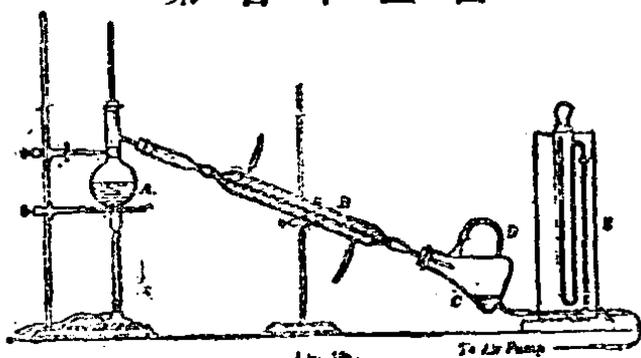


此為製過氯酸鹽之便法。若更加硫酸則過氯酸自分出矣：



過氯酸可由蒸餾分出，惟不能於尋常氣壓下為之，因在通常之沸點足以使此酸分解。若使壓力減小，沸點隨而低降，始能蒸出而不分解。

第 百 十 三 圖



若用小於尋常氣壓之蒸餾法可用第一百十三圖所示之器具。傾液體於蒸餾瓶 A，其出氣管與冷凝器 B 相連接。此

器 B 用橡皮塞與堅實之接受瓶 C 相連接，瓶頸有支管 D 與唧氣筒相接。接受瓶與唧氣筒之間，有壓力表 E，以示器內之壓力。器內空氣抽出至所需之壓力，然後徐徐加熱於蒸餾瓶 A。其中液體自可蒸餾至接受瓶中。

純過氯酸為無色之液體，不安定，有時自然分解，炸爆甚烈。與氯之其他含氯酸相似，為甚良之氯化劑。過氯酸鹽可得純物，實為氯之含氯酸鹽之最安定者。可溶於水，化成 ClO_4^- 游子與金屬游子。遇高溫度乃分解成氯及氯化物。

溴之含氯酸及其鹽 溴之氯化物有無尚未確知。次溴酸 HBrO 亞溴酸 HBrO_2 溴酸 HBrO_3 曾於稀溶液中得之。次溴酸鹽，溴酸鹽與次氯酸鹽、氯酸鹽相似，製法亦復相類，且由諸溴酸鹽而得，諸酸亦與氯之化合物相同。次溴酸鹽亦有時

用爲氟化劑分解成溴化物與氫。

五氟化碘 I_2O_5 碘酸熱至 200° 則成白色之固體，是爲五氟化碘：

$$2HIO_3 \rightleftharpoons H_2O + I_2O_5$$

此爲可逆化變，蓋此氟化物在平常溫度與水化合成碘酸也。此物在高溫度分解成兩原質，故爲氟化劑。

碘酸 HIO_3 ：此可加硫酸於碘酸鹽而製之，惟不若加氫酸於碘使直接氟化更爲便利。碘酸成白色之晶體，爲強氟化劑。

碘酸鹽及次碘酸鹽 此類化合物在化性上均與氟之化合物甚相似，製法亦相類。智利硝礦石含有碘酸鈉。

過碘酸鹽及過碘酸 普通稱爲過碘酸者，乃有公式 H_5IO_6 ，其鹽乃使碘酸鹽氟化而製之。其中最易得者，爲一酸式鹽，即 $Na_2H_3IO_6$ 是也。由此可製得過碘酸爲白色固體；加熱分解成水、氟及五氟化碘三物。

問 題

1. 比較製氫氟酸之法與製氫氯酸及硝酸之法。何以不取同法製氫溴酸與氫碘酸？
2. 氟化氫公式作 H_2F_2 而氫化氫公式則作 HCl ，何故？
3. 以電解法製溴，優點何在？
4. 辨別液體溴化氫與氫溴酸之性質。
5. 大略比較氟化物、氯化物、溴化物、碘化物之性質。
6. 何氣色似溴氣？以何法辨別之？
7. 氟化鈉、氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉均爲白色晶形固體，以何法辨別？

之?

8. 鋅溶於以下諸酸:(a)氫氟酸,(b)硝酸,(c)溫硫酸,(d)稀硫酸,(e)王酸
分別舉其化變之產物.
9. 自氫酸鉀製氮起有兩化變. 立方程式以表之.
- 10 氫溴酸與鹼質如 KOH 均起相同之化變. 舉鉀所成各化合物之
名與式.

算 題

1. 計算製造 100 kg 氫氟酸之含氟化氫 50% 者所必需之原料量.
2. 一種鹽水密度 1.22 含溴 0.12%, 製溴 10 kg 應需此水若干體積?
3. 計算在標準境遇製溴化氫之飽和溶液 20 L 所必需之原料量.
4. 計算製碘化氫之恆沸點溶液 10 kg 所需之原料量.
5. 藥品中之稀氫溴酸含 HBr 至少須有 2.5%, 至多限於 10.5%. 今有
一種氫溴酸 10 g. 備氫氟化鉀之法液 12 c.c. 以中和之, 果合於以
上之規定否?
- 6 漂白粉若有 $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 之組成, 百分中應含氯若干? 比較商品
所含氯之百分數如何?
7. 有漂白粉廠平均每日製粉 60 噸, 計算其每日所需之原料量,
(NaCl 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$.)
8. 欲製氫酸鈉 100 kg 應需氫化鈉若干?

第二十二章

炭之化合物

SOME COMPOUNDS OF CARBON

緒論 炭化合物爲數之多，遠出他原質上，今所知者約有二十萬種之多。而新發明者，尙隨時增加不已。其所以然之故，乃因炭原子能自相結合，構成種種複雜之化合物也。物數既衆而性又殊特，爲研究便利之目的，化學每分立一部，專論炭之化合物，普通名之曰有機化學(Organic chemistry)。其實即炭化合物之化學也。

歷史 有機化學之名，由來已久。其始僅舉生物中所有之炭化合物屬之；故僅以爲此類化合物非由動植物之生機不能成，要非人力所能造作者也。至1828年德國化學家 Wöhler 氏始在試驗室中以綜合法製成久著爲有機物之尿質(Urea)。於是往時謬見得以破除。獨有機化學之名仍沿用之，取其便也。生物中之化合物大都皆見有機化學中；惟僅炭化合物總數之一小部分而已。茲舉炭化合之重要者，數種略論之，學者求其詳於專書可也。

炭之氟化物及炭酸

炭成三種氟化物，即一氟化炭 CO 二氟化炭 CO_2 二氟化三炭 C_3O_2 ；皆爲無色之氣體。二氟化三炭不多見，可置不論。二氟化炭已論述於前，茲則溫故可也。

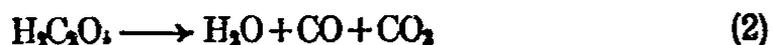
一氧化炭CO 發於火山之氣含有一氧化炭。在各種冶金作用中亦生此物，以含炭之物質在空氣不足時加熱為尤易發生。其製法頗多，舉最要者如下：

1. 通氫氣於熱炭上 炭熱至其燃燒溫度之上，而令氫氣經其上，始則成二氧化碳： $C+O_2 \longrightarrow CO_2+97,000 \text{ cal.}$ (1)
炭若過多，或氫若不足，則所成之二氧化碳復為熱炭所還原為一氧化炭： $C+CO_2 \longrightarrow 2CO-89,000 \text{ cal.}$ (2)

合(1)與(2)而為一： $2C+O_2 \longrightarrow 2CO+58,000 \text{ cal.}$ (3)

硬煤在火爐中燃燒時，亦起上列之化變。空氣觸熱煤，先成二氧化碳；及上升經過上層之熾煤，還原為一氧化炭；再後上升遇面上空氣，乃燃燒成藍火焰於爐上。空氣若不足，則隨他種氣體散出爐外。

2. 由蟻酸或草酸之分解 實驗室內製一氧化炭之法有二：(一)將蟻酸(Formic acid)或蟻酸鈉熱之(方程式 1)，(二)將草酸(Oxalic acid)熱之(方程式 2)。



若加硫酸分解較易，因硫酸能吸收所生之水而助其分解也。用草酸時，可使所發之氣從氫氫化鈉溶液中經過，以吸收同時發出之二氧化碳。聚集一氧化炭可取代水法。

純一氧化炭製造法 歐戰期內製毒氣名Phosgene(光氣)即氧化炭氫基氣時，需純一氧化炭甚多。以氫氣與二氧化碳按一定比例混合，通過熱炭，各成一氧化炭，而溫度不至過高；以一為放熱化變，一為收熱化變也。若專用氫則純為放熱

變,即有不少困難之處矣。

性質 一氟化炭為無色無臭之氣體。比空氣重 0.967 倍。液化甚難。臨界溫度約 -141° 。臨界壓力 36 氣壓。在水內幾不溶。有數種液體可吸收之,以含氫氫酸或銻之氫化低銅溶液為尤著。一氟化炭極活動,能與不少物質直接化合。與氫之親和力甚大,燃燒時有藍色之火焰:

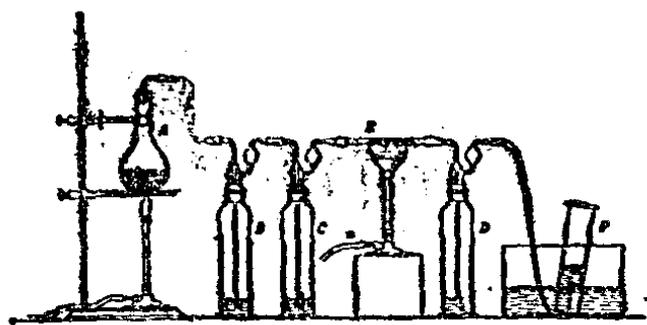


故為強還原劑。例如氫化銅在管中熱之,令氣通過,化合之銅即還原成金屬:



一氟化炭亦與氫硫及數種金屬如鎳與鐵化合。其氣入肺甚毒。室內煤爐或炭盆,每因通風法之不良,致空氣不足。石炭不能完全氫化成二氟化炭。於是成一氟化炭散入室內,人呼吸之常至死於非命。一氟化炭危險之處,即在其無臭味,不易覺察,使人疏於防範也。開放大砲時,此氣發生甚多。歐戰期內為防護戰士受此毒氣之害,曾以錳銅鈷銀等之氫化物混合為吸收劑;商品西名 Hopcalite, 甚有效也。

第 百 十 四 圖



盛氫氫化鈉溶液,以吸收二氟化炭,

一氟化炭之還原力

第百十四圖示明試驗

一氟化炭之還原力。

一氟化炭從燒瓶 A 發生。瓶內有草酸與硫酸混合而熱之。瓶 B

C 瓶盛氫氫化鈣溶液

以證明氣體中二氯化炭之已否吸盡。若氣體仍含二氯化炭則經 C 瓶後即有白澱下沉。E 為硬玻璃管盛氯化銅，下以火熱之。黑色之氯化銅遇一氯化炭即變為紅色之金屬銅，同時一氯化炭變為二氯化炭，可使通過 D 瓶內之氫氯化鈉以證明之，其餘未變之一氯化炭則以代水法集於 F 之內。

兩種氯化炭之構造式 二氯化炭為 $O=C=O$ ，一氯化炭為 $C=O$ ，可知二氯化炭內之炭為四價，一氯化炭內之炭為二價。普通炭成化合物時皆為四價。化合物含低價之炭者雖亦有之，如一氯化炭之類。惟此等化合物易與二價之團或原質等化合，以充其價量；是以含低價炭之炭化合物易於起化變也。

炭酸 (H_2CO_3) (Carbonic acid) 炭酸甚不安定，惟在稀溶液內有之。製法即使二氯化炭入水： $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3$ (1) 純水所吸二氯化炭之體積頗小。若水含鹽基如氫氯化鈉則按上式(1)所成之炭酸與鹽基直接化合成炭酸鹽：

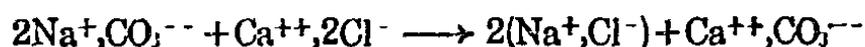


炭酸既以與鹽基中和而盡，於是更有二氯化炭與水化合以充補之；如是進行，二氯化炭繼續為溶液所吸收，至液內鹽基盡變為炭酸鹽而止。炭酸之構造式殆為 $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > C=O$

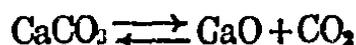
炭酸之鹽 炭酸為二鹽基酸，能成二種鹽即正鹽與酸式鹽也。

1. 正式炭酸鹽 天然間之正式炭酸鹽甚富，化學工業中亦常用之。如石灰岩即不純之炭酸鈣。大理岩為頗純之

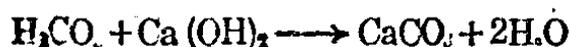
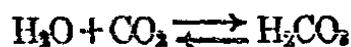
晶形碳酸鈣。正式碳酸鈉 Na_2CO_3 西名 Soda-ash 製造肥皂與玻璃之工廠常用之。正式碳酸鹽惟鈉鉀銻三種能溶於水。可以二氯化炭通入各鹽基溶液內製之。其餘不溶之碳酸鹽可以尋常沈澱法製之。即如碳酸鈣，乃以碳酸鈉之溶液與鈣鹽如氫化鈣之溶液相和而得：



碳酸為甚弱之酸，且易分解。因此無論何酸遇碳酸之鹽均能起作用使二氯化炭放出： $\text{CO}_3^{--} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 此為驗碳酸鹽之一法。因其所發之二氯化炭易於察出也。碳酸鹽類大半為熱所分解。如碳酸鈣加熱即得石灰：



2. 酸式碳酸鹽 酸式碳酸鹽之製法即於正式碳酸鹽加溢量之碳酸得之。最要者即酸式碳酸鈉 NaHCO_3 一名 Baking soda。酸式碳酸鹽大半極不安定，熱則分解，雖在溶液中亦然。酸式碳酸鹽類之性質及製法可舉一例以概之。二氯化炭通入氫化鈣之溶液(石灰水)時碳酸鈣即沉澱：



繼續通入二氯化炭，沉澱立溶；因其成可溶之碳酸氫鈣也：



加熱於此溶液，酸式碳酸鈣即復分解而成碳酸鈣，沉澱復見：

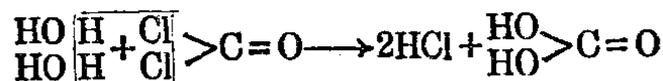


氫化炭氫基 一氯化炭與氫混合通過鬆透之木炭，即得

此化合物。木炭乃為接觸媒。化合時且發熱甚多：



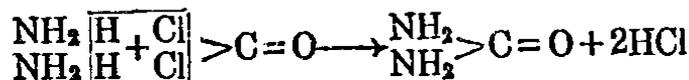
日光亦能助二氣化合甚速。氯化炭氯基為無色之氣體易凝為液體，沸點8°。遇水分解成炭酸與氫氰酸。



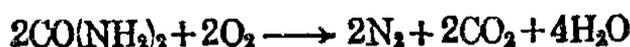
歐戰以前德人用氯化炭氯基為製造數種顏料主要之藥品。戰時則以之為殺敵之利器矣。

氯化炭氯基與炭酸之關係，同於雙氫氯化硫與硫酸之關係（見291頁）。此二種化合物皆屬酸氫化物一類也。

尿質 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 尿質 (Urea) 由氯化炭氯基與氫之作用而成。



此為白色晶體，可溶於水。人身中含氫之廢物大半變為尿質而排泄之。尿質遇氯化劑則分解成水，二氯化炭，及氫。



二硫化炭及硫炭酸

Carbon disulfide and thiocarbonic acid

此等化合物與二氯化炭及炭酸之區別，即在組成中以硫易氯而已。

二硫化炭 CS_2 硫之蒸氣通過在高溫度之熱炭，炭與硫即化合成二硫化炭，一如炭與氯化合而成二氯化炭也。此化變為收熱化變：



二硫化炭為重而無色之液體。其屈折光率甚高。沸點46°。

純者頗香。惟因漸漸分解，一變而為奇臭之物。二硫化炭

通過熱管即分解：
$$\text{CS}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{S}_2$$

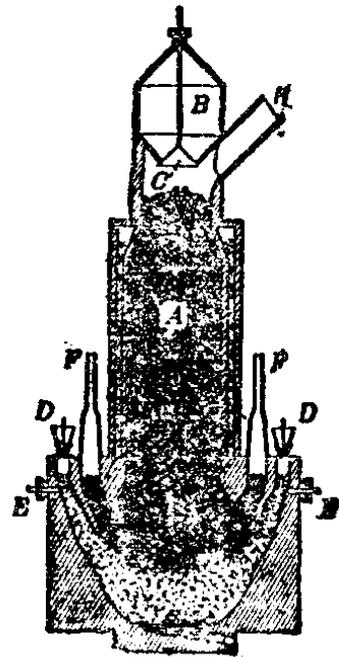
二硫化炭之蒸氣易燃。在空氣中燃燒成二氧化碳與二氧化硫：



二硫化炭為良美之溶媒，可溶膠類松香類蠟類等物質，皆非普通溶媒所能溶解者也。亦用為殺虫劑。二硫化炭之蒸氣不但易燃而且有毒。所以用之之時，務須格外注意。

製造二硫化炭之工業 今日製造二硫化炭之法，即使電流通過木炭與硫磺之混合物。電流所生之熱可使其中之炭與硫化合。第百十五圖可表明普通爐式。爐中裝滿木炭(A)。由漏斗口(B)加入。C為漏斗蓋。硫即從漏斗D D加入。發電機之電線接於E E由F F管置炭條使引電流至爐底。在此點生熱使炭與硫化合。所成之二硫化炭蒸氣即從管H放出，而引至凝縮器中凝縮。

第百十五圖



硫炭酸(Thiocarbonic acid) H_2CS_3 此與炭酸相似，其鹽如 Ca CS_3 亦與炭酸鹽相似。所起化變且大致相同。

精及其化合物

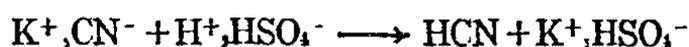
精(Cyanogen) C_2N_2 電星在氫氣中通過二炭電極間，炭與

氰即化合成無色之氣體，名曰腈。其式爲 $(CN)_2$ 或 C_2N_2 。尙有一法製之較易，即熱腈化高汞 $Hg(CN)_2$ 令其分解，此頗似氯化汞之分解。並列方程式於下，以示其類似之點：



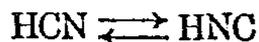
腈爲無色之氣體，其臭味與桃仁相似。極毒，易燃燒成二氯化炭及氮，在高溫度時能與鉀化合而成腈化鉀 KCN 。此即氫腈酸之鉀鹽也。

腈化氫 HCN Scheele 氏首先發明此物。其毒性甚著。製法即以硫酸與金屬之腈化合物相化：



腈化氫爲輕而無色之液體。沸點 26.1° 。其臭味亦與桃仁相似。與水可完全交融成溶液爲氫腈酸 (Hydrocyanic acid) 俗名普魯士酸 (Prussic acid)。酸類中以此爲最弱。故其毒性不由於其酸性也。其鹽名爲腈化物。腈化鉀 KCN 與腈化鈉 $NaCN$ 最爲常見，皆爲白色之固體，且極毒。

腈化氫之構造式 腈化氫所起化變中，確顯其中之炭爲四價，其式可爲 $H-C \equiv N$ 。然尙有他種化變又確顯其中之炭爲二價，則其式可爲 $H-N=C$ 。兩者柄鑿不相入，欲說明之，莫若擬斷腈化氫一物質爲 HCN 與 HNC 之混合物，且互相平衡：

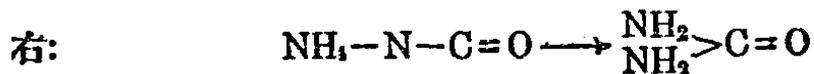


所用與相化之物質若僅與 HNC 相化，則此混合物即無異於單含 HNC 一物；蓋 HNC 一部既經化去則上列平衡之勢破，而本爲 HCN 者亦轉變爲 HNC 矣。若所用之物僅與 HCN 相

化作用亦復相同；蓋此混合物似又為 HCN 所成矣。化合物之互相轉變亦常互相平衡如 HCN 與 HNC 者，即所謂互變異性物也（見氫之化合物章）。

脲酸及脲酸鹽 脲化鉀若與氫化劑共熱，即得白色固體名脲酸鉀 KNCN 此為不安定脲酸之鉀鹽。脲酸銨之式為 NH_4NCO 或 NH_4OCN 。在水中溶解後熱之即成尿質 (Urea)。

Wöhler 氏即以此法製得之。脲酸銨加熱後之化變可示於右：



脲酸銨與尿質為同質異性之化合物（見氫之化合物章）。

問 題

1. 列舉以前所見之重要還原劑。
2. 水之「硬度」常由於碳酸鈣之存在，當取何法以去之？
3. 比較碳酸與亞硫酸之化性。
4. 如何辨別碳酸鈉與亞硫酸鈉？ CO 與 NO ？
5. 何以知一種岩石為石灰岩，抑為螢石？
6. 電流之用於分解水者與用於製造二硫化炭者為相同之作用乎？

算 題

1. 欲製一氯化炭使氯化銅 100 g 還原者，應需草酸若干？
2. 比較一氯化炭之體積與其燃燒所成之二氯化炭體積。
3. 欲使氫氯化鈉法液 10 L 中和須通入二氯化炭若干？
4. 計算製造氯化炭氫基 1000 kg 所需之炭與氫。
5. 欲使水 100 kg 在 20° 變為在 100° 之水汽應燃炭若干以得此熱？
6. 欲製二硫化炭 100 kg 應需一氯化炭若干以供熱？

第二十三章

分子量

MOLECULAR WEIGHTS

緒論 前於第七章中曾言分析化合物所得之百分數，即用為計算公式之根據。然必須先假定各原質之原子量，已有定值乃可；且計算所得之公式，實僅為最簡單之式，所謂經驗式而已；不能必其為代表分子之組成也。故如二氟化氫之經驗式為HO，而其分子之組成則信為 H_2O_2 。本章即事討論種種方法，(1)可以測定化合物之真正分子量，(2)推定原質之原子量。

I. 決定分子量之法 欲決原子量與分子量似須先得正確之原子量而後可定分子量；孰知其不然，蓋必先定分子量而後可得原子量也；茲先就解決求分子量之問題一討論之。

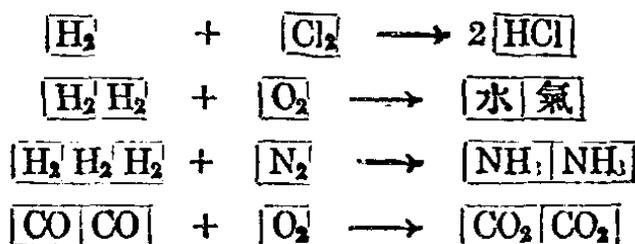
求等數分子之法 假令分子而歷歷可數也，則取各物之定數分子，逐一衡量之；則每分子之個體重量，自不難得矣。然使聚 n 數之A分子，而衡之，再聚 n 數之B分子而衡之，兩種重量之比例，必與一A分子與一B分子之比例，無以異也。故若取一種物質之分子為標準，而以其餘物質之分子與之比重，即得各種分子與標準分子之比量矣。

分子甚小，難於直接計數。然欲間接以得相同之結果，亦未始無術。蓋物質之性質中，曾經發見有隨分子數之多寡而變者。不必問分子之為何種也。因是可間接定分子數

之等否,而求其比量. 試分述物性之與分子數有關者如下:

1. 氣體之體積與其中之分子數成正比例 此雖不能得直接觀察實驗之印證,然有種種理由,可爲之佐證,謂與真理相符. 就其所從來之歷史而言,實胚胎於 Gay-Lussac 氏律與 Avogadro 氏學說.

Gay Lussac 氏律 在十九世紀初期 Gay-Lussac 氏曾研究氣體化合物體積上之比例,並及化合前與化合後種種氣體積量交互之關係. 其所得之結果如下:



(每格表一單位體積)

由此得律如下: 當二氣化合,其體積之比例爲整數. 其一氣之體積與產物(若爲氣體)之體積比例,亦爲整數.

Avogadro 氏律 Avogadro 氏卽創其著名之學說,謂等體積之氣體含等數之分子;雖不能加以實證,然與種種氣體公例殊爲切合.

此說成立,則欲得各種氣體分子數相等,信非難事. 因任擇一定體積以量之,均含等數之分子也. 是則各種氣體每一卬之重量間所有之比例,卽爲其各分子重量間之比例矣.

2. 溶媒冰點低降度與溶質之分子濃度成正比例 前論溶液時,曾指明溶液冰點之低降,(除電解物溶液外)不關於分子之種類,而關於分子之多寡(Raoult 氏律). 反之,卽定量溶

媒之冰點，爲不同溶質所降低至等度時，即溶媒中溶有之溶質分子等數。故如取溶媒之定量，假定爲1L，以各種物質分溶之，而求其可使冰點降至一相等之度數，假定爲1°，應需各物之重量，是卽爲含等數分子之量。其互相比例卽與分子各個之互相比例無異也。

3. 沸點與蒸氣壓力之改變 溶液之沸點及蒸氣壓力，亦隨溶解分子之數而變。故量其變數，卽可求致變分子之互比量矣。

分子量之標準 分子互比量既有決定之法，其次卽爲選定標準之問題；卽欲使一切分子量，可以取與標準分子相較之倍數表之也。夫分子量常由衡氣體之一定體積而定，故標準莫若取一氣體之爲原質者。自古及今，所選氣體，不止一種。要以便利與否爲取舍。氫爲最輕之氣體，若取以爲標準則其餘物質之分子量必盡大於單數。今日所通行之標準，則以氮爲最便。故決定各物(以氮爲單位)之分子量，止須求知每氣1L之重量，而得其較1L之氮重幾倍可也。

氮之量定爲32 若以氮爲單位，則輕於氮之氣體，將有小於單數之分子量，事殊不便，所應避免者也。氫爲最輕，與氮等體積之比例爲1:15.87。故氮若以整數16爲量，氫卽爲一數有奇矣。

選定分子量時，亦當注意於原子量；必使分子量與原子量有同一之制度。如氫之分子爲二原子所成，則氮之量當定一較16更大之數，庶使氫原子量可爲整數。至氫分子至少

爲二原子所成之理由，可從下述事實而推得之。當氫與氮化合時，其體積上之關係已述於前。按 Avogadro 氏律而言，二體積之氮化氫所含分子，必倍於一體積之氫，或一體積之氮。惟每氮化氫分子，必含一氫原子，故二體積之氮化氫，所含氫原子必倍於一體積之氫分子；是非假定氫分子中，至少含有二原子，不能合於前說也。

上舉理由，但能指明氫分子所含之氫原子數，乃倍於氮化氫分子所含之氮原子數。惟氫分子可含四氫原子，而氮化氫分子可含二氮原子，比例仍不變也。此種證據，尙未實現，故可暫定爲最簡之數，而指氫分子爲二原子所成。

因欲使氫之原子量不小於一數，而一分子又爲二原子所成，必令氮之分子量增倍乃可；是由 16 而爲 32 也。於是氫分子量爲 2.016，原子量爲 1.008。

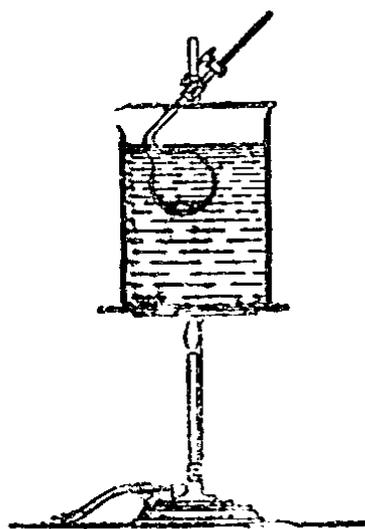
克分子體積 Avogadro 氏律謂等體積之氣體，含等數之分子。若求得氫 32 g. 所佔之體積，則佔同體積之他種氣體之重量，即爲其分子量。1 L. 之氫精定爲重 1.429 g.，故 32 g. 佔 $32 \div 1.429 = 22.38$ 或約 22.4 L. 若製一器容 22.4 L.，則所可容種種氣體在標準境遇之重量，即爲其分子量（以氫 = 32）。故 22.4 L 稱爲克分子體積。於是得一通例焉：凡氣體之分子量須決定者，求其克分子體積（即 22.4 L）之重量可已；是即所謂蒸氣比重法是也。常以 $O = 32$ 爲單位。

分子量實驗測定法 在實驗上不必定取 22.4 L 之體積，但擇一便當之體積，在便當之境遇，精定其重量；然後計算其在

標準境遇時 22.4 L 之重量可矣。通用之法有二：

1. Dumas 氏法 是法行用最早，於 1827 年為 Dumas 氏所創，甚合於用。取一大約 100 c.c. 之玻璃瓶(球形)與唧氣筒相連接。抽去空氣而衡得空瓶之重量。或先定其體積，衡於空氣中，如是所得之重量減去所容空氣之重量，即得全空球之真重量。於是以前所研究之氣盛入而衡之。既知玻璃瓶之重量，所盛氣體之重量，與盛氣時之溫度及壓力，自不難求其在標準境遇時 22.4 L 之氣體之重量矣。是法不特可用於氣體，

第百十六圖



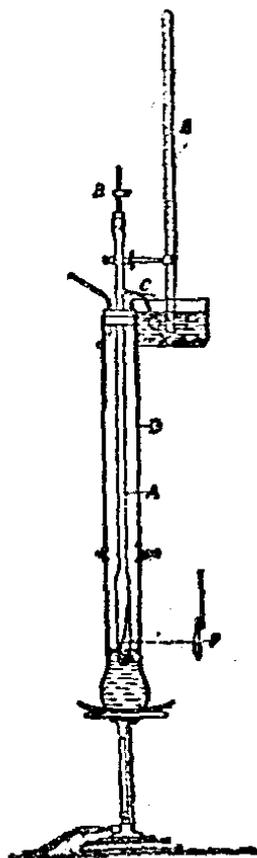
蓋凡易於騰散之液體，亦可適用之。

惟必取盛所試驗之液體之玻璃瓶，浸一種液體內，令溫度常在所試驗液體之沸點之上(第百十六圖)。液體受蒸，在空氣壓力下即氣化；充塞玻璃瓶，密封時記其溫度；然後衡得其重量。由是即可計算液體為蒸氣時之分子量矣。

2. Victor Meyer 氏法 於 1878 年 V.

Meyer 氏首創一種新法，以定蒸氣比重；雖不甚精密，然殊便利。其理亦略異。所用之器具如第百十七圖所示。內管 A 為長而瘦之管，下端擴大成球。上端 B 有口，配塞。近 B 處有一小枝管 C。外管 D 圍裹 A 管；中盛液體，常為水，煮沸時可使溫度達一定點。別盛水於刻度集氣管 E 而倒置之。使 C 管接出之通氣管，對其下口如圖。衡少許液體之分子量須考定者於細瓶 F 中。此瓶

第百十七圖



自 B 處擲下 A 管，立即塞固。外管所盛之液體，沸度必須高於所試驗之液體沸點。瓶中液體入 A 管中，立變為蒸氣，而等體積之空氣，即自 A 之上端，逼入刻度管 E，可以測定而計算至標準境遇應有之體積。溫度壓力既變之後，氣體之體積改變均一致。故計算所得之結果，即等於所衡液體在標準境遇所應有之蒸氣體積。自其重量與蒸氣體積即可得其 22.4 L 之重量矣。

冰點法 物質之蒸氣比重，無自而測定者頗多。或則氣化之溫度(沸點)過高，不能得相當之器具以耐此巨熱。或則氣化之前已開始分解，如大多數之金屬鹽，與多數有機物如糖之類。遇此種物質則宜以溶媒冰點降低之法，求其分子量矣。先須以分子量已知之物一克分子量溶於 100 g. 之溶媒中。求溶媒冰點因而降低之度數，此常稱為凝固恆數 (Freezing constant)。例如酒精之公式為 C_2H_5O ，分子量為 46，若以 46 g. 之酒精，溶於 100 g. 之水中，其冰點降低為 18.6° 。按 Raoult 氏律而言，任何物質之一克分子量，溶於一定量之水中，可使冰點降低至相同之度數。但物質須不起游子化，及溶解後不起化變始合。凝固恆數自隨溶媒而異。水為 18.6° ，醋酸為 38.88° ，水銀為 425° ，炭因 (Benzene) 為 49° ，辟瘟腦為 69° 。

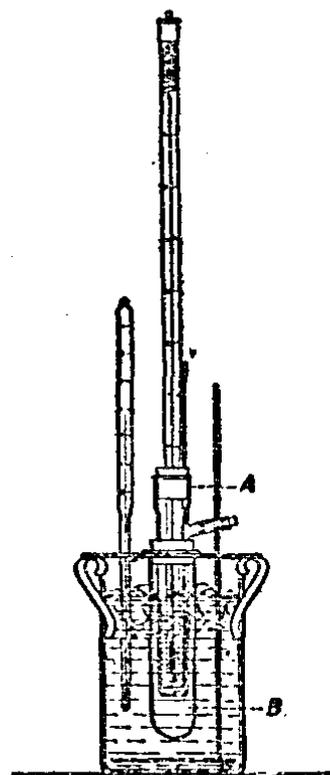
假定物質溶於100 g. 溶媒之重量為 w g., 使冰點降低 f , 求其分子量 M . 若溶媒為水, 比例如右, $w:M::f:18.6$ 或 $M=18.6 \frac{w}{f}$ 若為他種溶媒, 則以其結冰恆數代18.6可矣. 例如糖0.46 g 溶於20.25 g. 水中, 冰點降低 0.126° ; 若在100 g. 水中, 比例當為 $20.25:100::0.46:x$ $x=2,2604$

故 $M=18.6 \times \frac{2,2604}{0.126} = 335.4$ (確數為342)

常用定冰點降低之器, 名曰 Beckmann 氏器, 如第百十八圖. 衡定之溶媒置於內管 A 中, 以 Beckmann 氏溫度計浸其內. 配有相當之攪動器.

A 管懸空管 B 中. 其外更繞以冰鹽混和劑, 使 B 中空氣冷至冰點以下, 以致 A 中液體之一部分可結冰. Beckmann 氏溫度計為一種特製之品, 可量溫度相差僅為 0.001° 者. 先測定純水之冰點. 然後加入衡定之試驗物而精測冰點降低度. 所應注意者, 溶液恆有過冷之現象, 不可不加以校正也.

第百十八圖



沸點法 此法之大意, 與冰點法相同. 惟以應用上較難措手, 故用時較冰點法為少. 所用器具, 常為 Beckmann 氏沸點器(參考物理學教本). 先定溶媒之沸點. 再求其沸騰恆數 (Boiling constant), 理與定結冰恆數同. 水之沸騰恆數為5.2. 計算分子量之公式如右: $M=5.2 \frac{w}{f}$

w 爲分子量待定之物質溶於 100 g. 水中之重量, f 爲沸點升高之度數.

自分子量計算公式 分子量既有方法可以確定,則其確數不難得矣. 故如氮化硫經分析後,知其組成可以經驗式 SCl 表之. 公式重爲 67.53, 量其蒸氣比重 ($\text{O}=32$) 爲 133.2, 卽爲其分子量之倍數;可知其分子式當爲經驗式之倍數,故其式爲 S_2Cl_2 , 分子量確數爲 135.06 也.

綱要 求分子量之手續可綱舉之如下: (1) 從分析得化合物之最簡式卽經驗式, (2) 測定其分子量之約數, (3) 以整數乘經驗式,使其分子量之值,最近實驗所得分子量之約數.

II. 原子量之選定 前言由分析化合物,可得決定原質之化合量,惟不能知原子之互比重量,究爲化合量之何種倍數耳. 今既有善法定化合物之分子量,則欲定原子量爲化合量之幾何倍,自不難矣.

自分子量得原子量之約數 法之運用,莫若舉例以明之. 下頁之表首行列化合物之名. 次行爲用種種方法決定之分子量. 惟不甚精確,最大之差誤可至 3-5%. 其下六行卽爲分子量中各原質所佔之部分;由分析化合物所得之百分組成而計算之,卽以各種原質之百分數乘分子量是也,故如一羰化炭 CO 之分子量爲 27,分析結果得炭佔百分之 42.96,則分子量 27 分中,炭應佔 $27 \times \frac{42.96}{100} = 11.6$ 分.

名	分子量	O	H	C	N	Cl	S	公式
一 氮 化 炭	27	15.4		11.6				CO
二 氮 化 炭	44.4	32.2		12.2				CO ₂
一 炭 烷	16.5		4.1	12.4				CH ₄
二 炭 炔	25.8		2.2	23.6				C ₂ H ₂
六 炭 困	77.6		5.8	71.8				C ₆ H ₆
酒 醇	46.6	16.1	6.3	24.2				C ₂ H ₅ O
糖	340.0	174.7	22.2	143.1				C ₆ H ₁₂ O ₁₁
氫 化 氫	36.7		1.1			35.6		HCl
四 氮 化 炭	153.0			11.9		142.1		CCl ₄
哥 羅 芳	121.0		1.1	12.1		107.7		CHCl ₃
氮 化 硫	133.2					70.1	63.1	S ₂ C ₂
雙 氮 氮 化 硫	136.2	32.4				71.5	32.5	SO ₂ Cl ₂
二 氮 化 硫	64.15	32.85					31.3	SO ₂
二 硫 化 炭	76.9			12.3			64.7	CS ₂
銜	17.3		3.1		14.2			NH ₃
一 氮 化 氮	43.5	15.9			27.6			N ₂ O
五 氮 化 氮	107.1	79.3			27.8			N ₂ O ₅
硝 酸	63.75	48.4	1.05		14.3			HNO ₃
水	17.9	15.9	2.0					H ₂ O
原 子 量 約 數		16.0	1.0	12.0	14.0	35.5	32.0	

每分子乃由定數之各種原子相聚而成，是以在化合物分子量中，各原質所佔之部分，必為其原子之總量。若原子之數為一，則此即為其比量。若原子不止一數，則此必為原子量之倍數。然在千百合同原質之化合物中，殆必遇有僅含一原子之時。於是其部分量，即為其原子量，而在其餘化合物中所有之部分量，亦當為此最小量之倍數。一察上表，立

知確有其事。蓋每行中之數，約皆為最小數之倍數也。最小數之整數，列每行之末，以資比較。此種數值，僅為約數；以取定之分子量不甚精確，由此所得之量更不能期其精確矣。

綱要 求原子量之手續大概如下：(1)定其化合物十數種之分子量，(2)分析其化合物，(3)以各化合物中原質之百分數，各乘其分子量。所有得數中之最小數，即為原子量之約數。

精定原子量之法 欲精定原子量，當先求化合量，或當量而此則以分析相當之化合物測定之。化合量或即為原子量，或為其倍數。自上表可知硫之原子量約數為32，由分析二氯化硫，得其當量為8.015；欲得數量近於32，當以四乘之，故硫之原子量應為 $4 \times 8.015 = 32.06$ 也。

原質之分子量 原質之分子量常以蒸氣比重法測定之。擇數種重要原質列表如下：

原質		溫度	分子量	公式
金屬	鈉	紅熱	25.4	Na 23.0
	鉀	紅熱	37.6	K 39.1
	鋅	1740°	76.4	Zn 65.37
	鎘	1040°	114.0	Cd 112.4
	汞	448°	198.5	Hg 200.6
非金屬	氧	至 1690°	32	O ₂ 32
	氮	至 1690°	28.08	N ₂ 28.02
	氫	至 1690°	2.005	H ₂ 2.016
	氯	200°	70.9	Cl ₂ 70.92
	溴	448°	254.8	I ₂ 253.84
	碘	1700°	127.0	I 126.92
	錫	1730°	412.4	Tl ₂ 408.0

臭 氫	0°	47.9	O ₃ 48
磷	313°	128.0	P ₄ 124.16
磷	1700°	91.2	P ₄ + P ₂
硫	193°	251.0	S ₈ 256.56
硫	1719°	63.6	S ₂ 64.14

自上表可見金屬原質所有之分子量與其原子量自各化合物所測定者相同。一切金屬除錫外，均有單原子之分子，其量均由蒸氣比重法而定。週期表O類各原質，即稀有諸氣體，亦有單原子之分子。由特別方法而定得其量。此外氣體原質，大都分子量為原子量之倍；即其分子為二原子所成也。溫度增高，分子有解離為單原子之傾向，在分子與原子間成一種平衡狀況，如碘是也。臭氫之分子為三原子之氫所成。磷及砷在平常溫度分子中，有四原子；惟至高溫度時，仍變為雙原子之分子。硫之分子在低溫度有八原子（在低壓力時所測定）惟在高溫度，則解離為雙原子之分子；若在高低兩溫度之間，即為兩種分子之平衡。

Dulong 氏及 Petit 氏律 於1819年Dulong 氏及 Petit 氏發見固體原質之原子量，與其比熱 (Specific heat) 為有特別之關係。於是由此化合量而推定倍數；求原子量之法，又獨闢一途矣。且當在高溫度之蒸氣比重，尚無術測定之際，斯律尤為有用也。

二氏指明原子量乘比熱，約等於一恆數，是為 6.25，名之曰原質之原子熱 (Atomic Heat)。至比熱之定義，為欲使 1 g. 之

物升高 1° 所必需之熱量也。原子量之約數可用下列公式而計算之：

$$\text{原子量} = \frac{6.25}{\text{比熱}}$$

近世在此方面鑽研者，實繁有徒。Regnault氏其尤著者也。

下表所列之結果，為今日所公認者：

比 熱 表

原子量	鋰	鈉	鎂	鋁	磷	硫	鉀	鐵	銅	鋅	銀	鉑	金	汞	鉛
	6.94	23.00	24.32	27.1	31.04	32.07	39.10	55.84	63.57	65.37	107.88	195.20	19.72	200.6	207.1
比熱	0.941	0.293	0.245	0.214	0.202	0.203	0.166	0.112	0.095	0.093	0.057	0.0325	0.0324	0.0333	0.0315
原子熱	6.53	6.74	5.95	5.80	6.26	6.51	6.49	6.26	6.04	6.07	6.15	6.34	6.40	6.66	6.52

原質中如矽、炭、砂、鋅所得之原子熱，去恆數較遠；惟在高溫度，亦漸與之接近矣。

III. 計算氣體積量問題之應用 以上所論種種關於氣體體積之原理，大可應用於計算法。

1. 化變中體積上之改變 凡有氣體生成之化變，體積上苟有改變，可由方程式而知之。舉例以明之；當一氫化炭燃燒時，其化變式如下：

$$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$$

等體積既含等數分子，則等數分子必佔等體積無疑。兩CO分子所佔之體積必與兩CO₂分子相等；而各倍於一CO分子所佔之體積。按克分子體積言， $2 \times 22.4\text{L}$ 之CO + 22.4L 之O₂，

成 2×22.4 L 之 CO_2 故在體積上有三分之一之減縮也。

又如 CH_4 之燃燒化變式如右： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

分子數兩邊相等，假令水氣不凝，則體積亦前後相等；故燃燒後體積無改。再如 C_2H_6 之燃燒，則略有擴大。化變式如下：



此即十七體積變為十八體積，若 C_2H_6 與水均為液體則十五體積成十二體積；因液體體積甚小，可以不計也。

溫度之影響 上節所論，乃假定境遇不變而立言，其實燃燒化變起時，莫不有發熱之事，而氣體之比熱又甚小；故溫度必大為增高。如作用初起時，溫度為 0° ，每加 273° ，氣體積量即增倍；溫度每能高至 1500° ，則實驗時體積必較計算之體積，暫時大至五六倍矣。

2. 自固體發生之氣體積量 有時直接計算氣體積量，而無須先求其重量。例如 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 可見 CaCO_3 一克分子量，可成 CO_2 一克分子量。故 CaCO_3 100 g. (其分子量之整數) 可成 22.4 L 之 CO_2 。其餘種種比例相同。蓋用此法計算，不必先知氣體 1 L 之重量也。

3. 氣體之重量 尋常欲知氣體之重量，非查表不可；有時甚感不便。如但須知其約數，則根據克分子量恆佔 22.4 L 之事實，而計算之可矣。由氣體之分子式，得分子量，除以 22.4，即可得 1 L 之重量。惟所得之數，僅為約數；因氣體之行爲，非盡與定律相合，故根據定律而成立之 Avogadro 氏學說，自不能引為鑿證也。

問 題

1. 氫與NO相化體積上有何改變?
2. 兩固體各10 g. 溶於100 c.c. 之水中, 察其冰固點之低降度, 對於二者分子量之比例作何論斷? 如均為電解物, 又當加以如何之論斷?
3. 欲使6 L之CO完全燃燒, 應需氫若干體積(均在同一之境遇)? 成CO₂若干體積?
4. 如以氫為分子量與原子量之標準, O=100, 氣體之克分子體積應為何數?
5. 在Victor Meyer氏法中蒸氣所達之溫度必須知之乎?
6. 氫與氧各1 g. 所佔體積孰大?
7. 比較一炭烷CH₄ 1 L在氫中與在臭氣中燃燒體積上之變動

算 題

1. 以Victor Meyer氏法試驗得下舉之結果:
小球盛哥羅芳0.11 g. 空氣體積在20°及755 mm所集=32.6 c.c. 計算哥羅芳之分子量.
2. 以冰點法得下舉之結果: 蔗糖2.2315 g 溶於100 g 之水中使冰點低降0.122° 算計算糖之分子量.
3. 由下列之數:

	比熱	化合量
Fe	0.112	27.92
Al	0.20	9.033
Ag	0.056	107.88

 求各原質之原子量.
4. 化合量: C=6, N=7, Cl=35.45, 由前表(855頁)求其準確之原子量.
5. 計算FeS₂ 15 g 燃燒所成之SO₂之體積.
6. 以HCl與亞硫酸鈉Na₂SO₃ 20 g. 相化可發SO₂若干體積?
7. 熱KClO₃ 50 g. 可得氧若干體積?
8. 欲使Cu₂S 20 g 自CuSO₄ 洗滌應需H₂S若干體積?

第二十四章

炭氫族;煤膠化合物

THE HYDROCARBONS; COAL-TAR COMPOUNDS

緒論 炭與氫所成之化合物甚夥,總名為炭氫族(Hydrocarbons). 就其性質之同異,分為數類或列. 每類各有其名,大都取其一種之名以名之. 下表列四類為其最重要者;每類中僅舉數種之名及式,以含炭原子數之多寡為先後之次序. 每類之公式中以 n 代炭原子之數. 烷類為諸類中之最廣大者自 C_2H_6 以下諸物皆已經發見.

烷類

CH_4 (Methane) 一炭烷

C_2H_6 (Ethane) 二炭烷

C_3H_8 (Propane) 三炭烷

C_4H_{10} (Butane) 四炭烷

C_5H_{12} (Pentane) 五炭烷

C_6H_{14} (Hexane) 六炭烷

公式 C_nH_{2n+2}

烯類

C_2H_4 (Ethylene) 二炭烯

C_3H_6 (Propylene) 三炭烯

C_4H_8 (Butylene) 四炭烯

公式 C_nH_{2n}

炔類

C_2H_2 (Acetylene) 二炭炔

C_3H_4 (Allylene) 三炭炔

公式 C_nH_{2n-2}

芳類

C_6H_6 (Benzene) 六炭芳

C_7H_8 (Toluene) 七炭芳

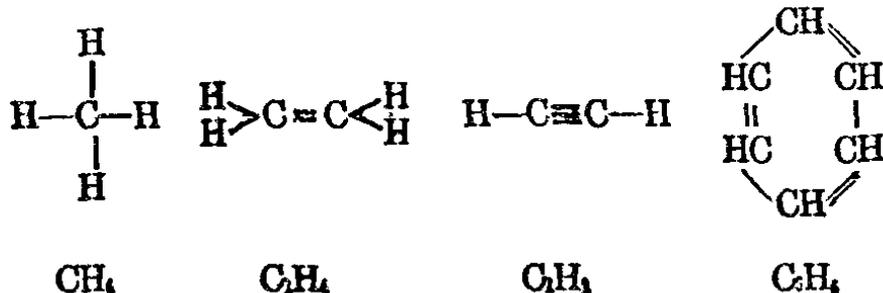
C_8H_{10} (Xylene) 八炭芳

公式 C_nH_{2n-6}

(同基列 (Homologous Series)) 以上所舉每類中各物前後相差一 CH_2 基. 此等類名曰同基列. 物之屬於同基列者化性大致相同. 物性雖不同而有整齊之等差次序;例如沸點即隨炭原子數而增高. 故在烷列中各物

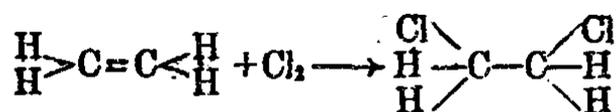
其系列首四物在平常溫度與壓力皆為氣體。其含炭原子五與十六之間者為液體。其沸點亦隨炭原子數而漸增。其含十六炭原子以上者，皆為固體。）

炭氫族之構造式 上述諸類中第一化合物之構造式如下：



屬烷類之炭氫化合物，與其餘諸類相異，即在其不能與他原質(或他基)直接化合。以一炭烷論，上列構造式中一炭原子與四氫原子相化合，已可表明其性質。蓋炭價無大於四數者，故一炭烷決不復能與他原質直接化合。此等化合物謂之飽和(Saturated)化合物。惟是他原質雖不能直接與飽和化合物相加合，然可以更代其與炭已經化合之原質。如氫與一炭烷能起作用，原子之一為氫原子所更代而成 CH_3Cl 。此類產物總名之曰代成物(Substitution product) 烯類中各化合物則異是，乃名為未飽和(Unsaturated)化合物因其尚能與他原質直接化合也。如二炭烯直接與氫化合加成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，此類產物總名曰加成物(Addition product) 二炭烯似有構造式： $\begin{array}{c} \text{H} > \text{C} - \text{C} < \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ 其中之炭原子假定為三價。獨是炭原子恆為四價，自能直接加二氫原子，於是每炭原子皆變為四價，如下式： $\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ / & & \backslash \\ \text{H} - \text{C} & - & \text{C} - \text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ 此種解釋似最為明瞭。其實炭在二炭烯中或仍為四價，惟其中二價在炭原子之間，恆以雙

價標 (Double bond) 表明之即置雙線於二炭原子之間是也。故氫之加合作用，可以下式表明之：



在二炭炔則置三價標 (Triple bond) 於二炭原子之間以表之。其有三價標之化合物，可加合一價原質二原子或四原子。

石油 (Petroleum) 石油含烷類炭氫族甚多，產油井中，美國產石油之地甚多，俄國亦產不少。天然石油大部分為液體之炭氫族，其為氣體與固體者則溶其內。石油須先經製煉始可用。製煉之法即使石油流入鐵製之大蒸餾器中，用分餾法蒸之。種種炭氫化合物，各按其沸點之高下而依次餾過。其蒸餾之液就其溫度之界限，分別接受以供各種用處。每種常須再加以製純，大致先洗以硫酸，再洗以鹼，終洗以水。石油蒸餾後所得之產物，按其沸點之次第列舉於後：五炭烷，六炭烷，石油精 (Naphtha)，火油 (Kerosene)，機器油 (Lubricating oil)，石油脂 (Vaseline)，石蠟 (Paraffin)。五炭烷用以測定發光物光焰之明度。六炭烷恆用為溶媒。各種石油精沸點與密度各異，有各種用途。輕油精 (Benzine) 與氣油 (Gasoline) 為石油精中之成分。以上各物除五炭烷與六炭烷外，皆非一定化合物之一種，實各為炭氫族數種之混合物。

炭氫族之性質 炭氫化合物皆易燃燒，其炭及氫均與氫化合成二氯化炭與水。烷類中之化合物為最安定，遇強性試藥除氫外，概無作用。其餘諸類中之化合物皆較易起化

變。茲僅就各炭氫族之一二種而述其梗概如下：

一 炭烷(沼氣 Marsh gas) CH_4 天然煤氣中約有 90—95% 爲此物。沼澤中之植物腐敗亦成此物，故攪動沼底之腐敗樹葉時，恆見有此種氣之泡沫浮出，又於礦井中亦時發見之。若與空氣混合易於引火，故礦工稱之爲“火氣”(Fire damp)。有機物質若煤或木料，燒於封閉之器，即發生此氣，故煤氣中常含之。

一 炭烷於化學實驗室中之製法，以醋酸鈉與蘇打石灰(Soda lime 即氫氟化鈉與氫氟化鈣之混合物)，加熱而得。所起之作用示如右式：

$$\text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{Na OH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$$

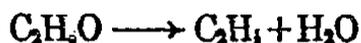
一 炭烷爲無色無臭之氣體。比空氣重 0.55 倍。幾不溶於水。能凝縮爲無色之液體，沸點在一氣壓下爲 -164° 。燃時有淺藍色火焰，發熱甚多。 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 192,160 \text{ cal.}$

二 炭烷(Ethane) C_2H_6 此物之製法，乃先以一氫原子代一炭烷內之一氫原子；如是所得之化合物，名一氫烷 CH_3Cl ，與鈉相化而得二炭烷：

$$2 \text{CH}_3\text{Cl} + 2 \text{Na} \longrightarrow 2 \text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_6$$

其性質似一炭烷

二 炭烯(Ethylene) C_2H_4 煤氣中含有少量之二炭烯。製法乃用硫酸或磷酸與酒精起作用而得；酸僅以使醇去水而已：



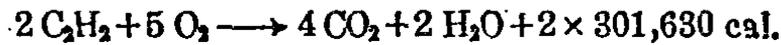
二 炭炔(Acetylene 電石氣) C_2H_2 炭與氫在極高之溫度直接化合成無色之氣體，即此物也。炭氫化合物中有數種，燃燒時無充足之空氣，亦成此物。本生燈焰倒退時即在管之

之下端燃燒時,因空氣不充足,亦成此物. 最便利之製法,為加水於炭化鈣(電石):

$$\text{Ca C}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca O} + \text{C}_2\text{H}_2$$

二炭炔之純者乃無色無臭之氣體. 但平常預備者,因含有雜質,有惡臭. 比空氣重0.92倍. 於0°加26.05氣壓,則凝縮為無色之液體. 若溫度再低可成固體,烱點-81°. 若氫氣不足如在空氣中,燃燒時放多量之濃黑煙. 若燈頭之形式,能供足量之空氣燃燒則放極明亮之白光. 此為收熱化合物,成氣一克分子量需熱 49,300 cal. 分解時亦放等量之熱:

$\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{C} + \text{H}_2 + 49,300 \text{ cal.}$ 當燃燒時,須於分解熱外加炭與氫之燃燒熱:

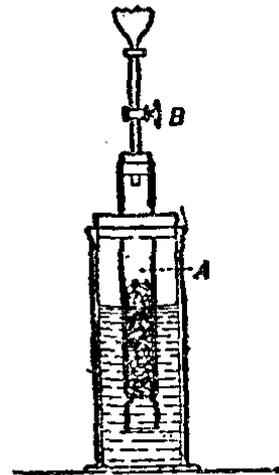


二炭炔受壓再受電暈之作用即分解成炭與氫,德人曾取此法製氫以登飛艇.

二炭炔之製法及燃燒法 此氣可於第百十九圖器中製之. 內管A盛炭化鈣之碎塊,管外盛水. 活塞B關閉時,水即不能上升入內管. 活塞開則水上升,與炭化鈣相遇而產成二炭炔,自活塞放出. 至管中空氣盡經排出,即可以火燃之.

二炭炔受壓後炸性甚烈. 惟有一法可壓之不生危險,即在低溫度壓入盛滿鬆透物質(若石棉與棉花)之鋼筒中,又加醋酮 (Acetone) 以吸多量之氣. 商品之二炭炔即以此法收貯之.

第百十九圖



二炭炔之用途 二炭炔可為發光料,用於窮鄉僻壤無電燈之處。今日之主要用途為焊接或切斷金屬,與燒盡機器中之積炭。法以炔氣吹管(Oxyacetylene blowpipe)一種類似氫氣吹管之器燃二炭炔於純氧中,得溫度約高至 2700° 。此可用以拆毀鐵建築物。

煤膠化合物 當煤與空氣隔絕而加熱,如製造煤氣或焦煤之類,則於煤氣焦煤等物外,尚得有濃滯之黑油,名曰煤膠(Coal-tar)。實為數十種物質混合而成。其中在工商業上屬重要者約十餘種,均由分餾法自此分出一如鍊石油法所分得各物又為製造他種重要物品之原料;此類物品約有數千種,或則直接得諸煤膠,或則間接得之,總名曰煤膠化合物。茲舉其最重要之數種,述其梗概如下:

1. **六炭困**(Benzene 安息香油) C_6H_6 。音譯為本浸,液體,沸點 80.2° 。為溶多數有機化合物之良好溶媒,故於實驗室中殊為有用。液體與其氣均為極易引火之物,其異於上述種種炭氫化合物之所在,即為易與硝酸起作用而成硝基炭困(Nitrobenzene) $C_6H_5NO_2$,淺黃色液體也。 $C_6H_6 + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$ 硝基炭困以氫還原成液體名經基炭困(Aniline) $C_6H_5NH_2$ 。多數染料自此製成。

2. **一烷基炭困**(Toluene 妥流精) C_7H_8 。液體,沸點 110° ,性似六炭困。氫化則成炭困酸(Benzoic acid),其鈉鹽為常用之食物防腐劑。與硝酸化則成三硝基一烷基炭困, $C_7H_5(NO_2)_3$,白色晶體為有名之炸藥成分(T. N. T)。又可用以製甜味精

(Saccharine) 較糖甜五百餘倍。

3. 萘炭因 (Naphthalene 辟瘟腦) $C_{10}H_8$ 辟瘟球俗名洋樟腦球純爲此物所製。又製人造靛亦以此爲原料。

4. 叅炭因 (Anthracene 石炭腦) $C_{14}H_{10}$ 白色固體,可以製茜根素 (Alizarin) 染料也。

5. 炭因醇 (Phenol 石炭酸) C_6H_5OH 白色晶體,性猛而毒。爲製柳酸 (Salicylic acid) 之原料。

炭氫化合物之代成物 如 $CH_3Cl, CH_2Cl_2, CHCl_3, CCl_4$ 等化合物皆可以一炭烷與氫相化而得。茲於代成物中舉其三種重要者於下。

1. 三氯代一烷 (Chloroform 哥羅芳) $CHCl_3$ 無色之重液體。沸點 61° 。恆用爲麻醉藥。

2. 三碘代一烷 (Iodoform 碘芳) CHI_3 黃色之晶體,恆用爲防腐藥。

3. 四氯化炭 (Carbon tetrachloride) CCl_4 重而無色之油狀液體。沸點 76.7° 。爲多數有機化合物若油脂類之溶媒。故可用以去衣物上之油漬。亦可用以滅火。

問 題

1. 試立二炭炔與氫之加成物之公式。
2. 舉各種炭氫族不同之點與相同之點。
3. 一炭烷乃由植物質在水下朽腐所成,水之作用若何?
4. 何以六炭因不可用於石油精機器中?

算題

1. 比較氫氣、一炭烷、二炭炔各 100 L 燃燒所生之熱；又各 100 g 燃燒所生之熱。
2. 欲使水 1 kg 在 200 變為在 100 之水汽，應需一炭烷若干以供給此熱？
3. 使 100 L 之一炭烷燃燒需氧若干？所成之二氧化碳之體積與一炭烷之體積相比何似？
4. 假定石油精為等量之七炭烷 C_7H_{16} 與八炭烷 C_8H_{18} ，欲使此石油精 10 kg 燃燒應需氧若干？
5. 欲製鉅基炭因 100 kg 需六炭因若干重量？

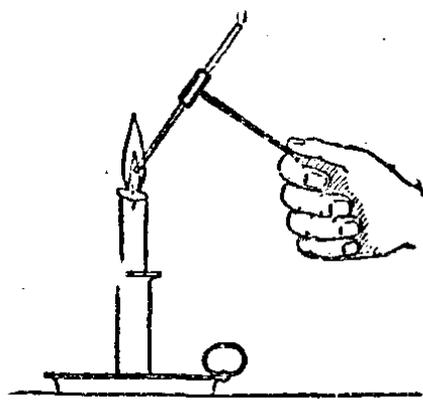
第二十五章

焰;燃料氣;炸爆

FLAMES; FUEL GASES; EXPLOSIONS.

可見之燃燒 燃燒進行速時,所發之熱易於覺察,同時且有光。燃燒之產物或為固體金屬如鐵之燃燒是也;或為液體,氫之燃燒是也;或為氣體,硫與炭之燃燒是也。若在燃燒溫度時所焚之物為固體,則發白熱而無焰。純炭與多種金屬燃燒時,皆有此現象。若燃質與助燃質均為氣體,則二者相遇之處即成焰;不盡發光而常為有光。至於尋常固體如煤木燭等之燃,液體如油類之燃,皆成焰者,以其先在高溫度

第一百二十圖



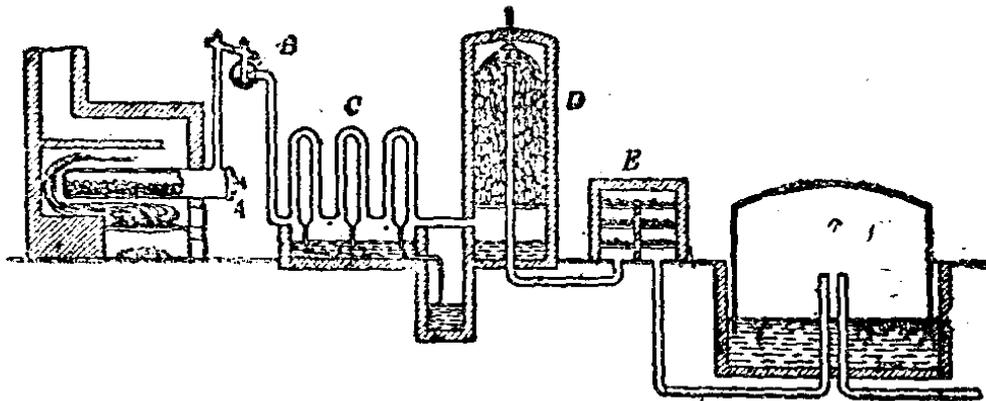
化成氣體而後燃燒之故也。試以細玻璃管插入燭焰之下端,如第一百二十圖,即見有白烟冒出管口,可以火燃之。於以見氣體為燭中自行產生者矣。焚煤或炭之爐火上,每顯藍色焰者,炭焚成一氧化碳所成之焰也。

燃料氣 於論火焰之前,且取種種燃燒發焰之氣,述其普通化性,至為有益;氣體之用以發光取熱與生力者,種類頗多。

1. 煤氣 當軟煤即烟煤與空氣隔離而蒸之,則成可燃之氣。此為世人所知,已數百年於茲矣。此種煤氣在倫敦巴黎之街衢中,燃為路燈,亦百有餘年矣。

煤氣製造法 大略以圖表之,如第百二十一圖。A爲瓦甌之一。煤置其中,堅閉甌口,下蒸以火。數甌並列,每甌有升氣管接出。氣通入B管,名曰 Hydraulic main。管盛水及凝縮之煤膠至半滿。蒸出之固體及液體,以溫度降而凝縮,乃成凝滯之煤膠,留B管中。其熱而濁之氣,經過冷凝管;管係鐵製,長數百尺,上下曲折。氣更冷却,與黑油全離;銻及銻鹽亦同時成溶液流下,輕而上浮,可與油分,所謂煤氣液 (Gas liquor) 是也。於是再使氣經過噴水塔D,中盛焦煤甚鬆;水自上噴下,氣更復冷却。其一部分可溶之氣,如二硫化氫與銻等亦經溶去。氣中尚餘硫之化合物,須令經過鐵匣E,名曰製純器,E中鋪石灰或氫化鐵數層。煤氣由是入貯氣罩F而後分佈於用戶。

第 百 二 十 一 圖



煤氣爲正產物外,其副產物可列舉於下: (1) 焦煤留甌中爲甚有價值之燃料。 (2) 甌炭爲凝積甌壁之堅炭層,幾爲純炭。善傳電,取製電弧燈之炭精棒與電池中之電極。 (3) 煤氣石灰用於農田。 (4) 煤膠有塗木鋪地等種種用處。蒸餾

之,可得不少有用之物,已見前章。蒸餾之剩油,名 Pitch,可製地瀝青。(5) 氫及其化合物用處已見前章。

煤氣之組成與副產物之產額,均隨情形而異。所用之煤有等差。所用之溫度有高下。蒸燒之速度有大小。種種不一。大致溫度愈高,氣量愈增,而光力愈減,副產物亦愈少。

2. 水煤氣 水煤氣之主要部分,實為一氫化炭與氫之混合物。製造之法,乃以高熱之水汽,經過極熱(在 1000° 以上)之硬煤,或焦煤而成。其作用要可以下式表之:



(工業上所用之法為變換的。先以燃料置特造之爐中,鼓風使燃,至盛熾乃停止鼓風,易以水汽鼓入。至溫度降至 1000° ,再復鼓風。如是相間變換。溫度下降頗速,約四五分鐘。其原因固在熱之散射,與水汽之收熱;然大端由於所起化變為收熱作用也。如是所得之氣,且含水汽加入前爐中本有之氫氣)

水煤氣燃時成藍色無光之焰,性甚毒,無臭味。如欲在尋常燈頭使燃而發光,且令有臭味以免危險,則須用炭氫化合物,通名為添光物(Illuminant)以調劑之。即使氣經過一爐,中盛熱火磚,磚上灑有粗石油。石油以熱而分解,成各種氣體,其中最主要者為 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 等氣。煤氣有時亦用石油與煤同置甌中,以調劑之。

以綜合法製氫時所用之氫,即於適當之境遇下,使水汽與

炭相化而得之。如水煤氣中之氫，亦有法以分出之，即用吸收劑以去炭之氫化物是也。

3. 發生爐煤氣 此氣用於冶金鑪作用者甚多，並為氣動機器之燃料。製法以煤燃燒使成一氫化炭。以用空氣之故，氣常為氫60%與一氫化炭40%所成。用為燃料之煤質不必佳，即泥煤亦可用。因是用於氣動機器，實為劣煤生力最經濟之方法也。

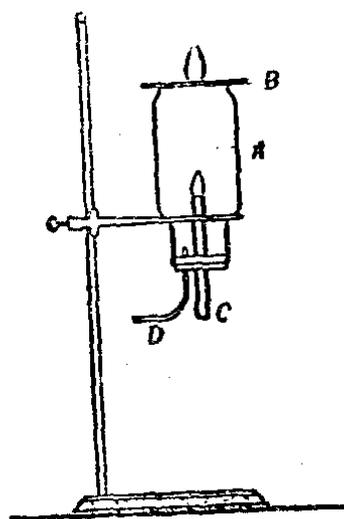
4. 天然煤氣 有時地中藏有煤氣，大部分為一炭烷所成。燃料氣成分之比較 燃料氣種類不一，成分各異。即一種中亦參差不齊。茲取其大概列表如下。

各燃料氣成分表

	OHIO 天然煤氣	煤氣	水煤氣	添光水 煤氣	發生爐 煤氣
H ₂	0.0	41.3	52.88	37.96	10.90
CH ₄	89.5	43.6	2.16	7.09	
C ₂ H ₆	9.3			2.01	
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	0.3	3.9		9.40	0.60
CO	0.4	6.4	36.80	32.25	20.10
CO ₂	0.3	2.0	3.47	4.73	8.50
N ₂	0.2	1.2	4.69	3.96	59.90
O ₂	0.0	0.3		0.60	
其他炭氫族	0.0	1.5		1.80	

氣體與焰之關係 發於燈管之氣，尋常謂為起燃之氣。其圍繞火焰之氣，謂為助燃之氣。其實此類名詞相沿為用，無確定之意義。蓋兩種氣體若相易其地位，於火焰之外觀無改也。

第百二十二圖



(第百二十三圖示起燃助燃氣體可互換之器具。A為玻璃燈罩,下配塞,通管二,C與D。上蓋石棉板B。板中有小孔。C管直,粗約1 cm。煤氣自D管中流入A;石棉板之孔,須先蓋沒。煤氣自C管向下出,可於下端燃著之。然後開板孔,煤氣上升,火焰即自C管上升入A。斯時之火焰,由

空氣升入而成,即為空氣在煤氣中燃燒之焰。最後可取火燃B板孔中散出之氣,成煤氣在空氣中燃燒之焰。此兩種火焰甚相類似。)

白光網罩 燃料氣若與空氣混合後燃燒即成無光焰。取相當之網罩籠焰上,可使發光。最良之網罩為氫化鈣99%與氫化鈣1%之混合物所成。製法乃以棉紗織成疏網圓筒;浸鈣鈣之氫酸鹽溶液中,乾後燃之;紗成燼而鈣鈣則成氫化物,仍保原形;惟甚脆弱,不可移動。

尋常燃料之燃燒產物 尋常種種燃料均為炭與氫或其化合物,故燃燒產物大致為二氫化炭與水;此外尚有少許之他種產物如CO與SO₂之類。

冬季用炭爐或油爐取暖,每有不注意於移去燃燒產物者,是大不合於衛生。蓋空中空氣為此類產物所攪入,甚不宜於呼吸。所成水蒸氣甚多,每凝於窗上玻璃如汗水然,俗名

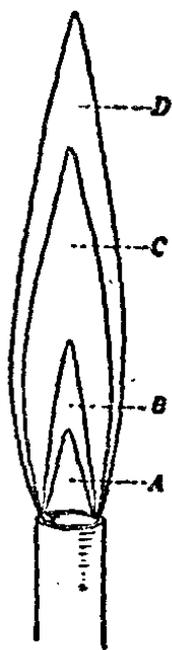
爲“氣汗水”。

火焰之構造 研究火焰之方法，莫便於使起燃之氣發於一圓管，而入於周圍之助燃氣中(常爲空氣)如尋常之本生燈是也。由此所得之焰爲圓錐形(第百二十三圖)

單焰 當兩氣化合而致燃燒，如氫或一氫化炭之與氧，或氫之與氧，所成之焰，構造殊單簡，似爲二層所成。其內層可證其爲未燃之氣，實非焰之本體；中可預插火柴之頭，氣燃後不致引火也。

複焰 各種燃料氣之燃也，所成之焰，每甚

百二十四圖



復雜，可分爲四層(第百二十四圖)。其內心實爲未燃之氣，故非真焰，可置不論。用本生燈時，大開其下端通空氣之孔，即得碧綠色之中層(B)。如燈管甚粗，或空氣加入過多，則氣燃之速度，可超過氣流之速度，焰即倒退，縮至管底。若將空氣孔完全閉去，則B層之上尖，漸生發光點，終成一黃色之發光層(C)，包圍內層，全部發光。在此層之外，更有第四層(D)，僅有微光，須以物遮眼，避去C層之光，始易見之。

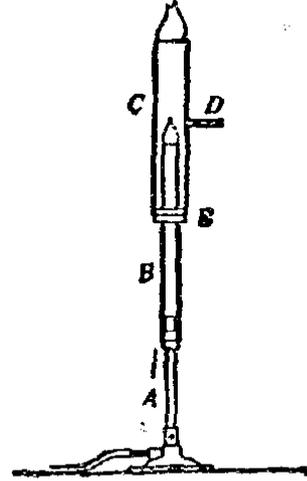
分層之原因 燃燒時分層之氣，大都爲炭氫化合物。燃燒時之化變甚繁複，不得詳知。其分層之故，要爲在各點所起化變相殊，而顯不同之現象無疑

第百二十三圖



也 Smethell 氏 (1891) 曾創一簡便之方法, 使兩層分離而考察其每層中燃燒之性質。所用器具大概如第二十五圖。

第二十五圖



焰之分析 A 即平常本生燈管, 上接一略大之玻管 B, 更套一較大之玻管 C, 經約 2 cm, 旁有枝管。兩管相接之處, 有橡皮帶 E, 可上下移。C 管較 B 管略短。將 C 管移下至與 B 管之下端齊平。開放煤氣, 於上端燃之, 即分兩層。乃通空氣孔, 使內層益加分明而有碧綠色。於是將外管推起, 同時焰之外層, 隨之俱起其內層仍留內管之口, 如圖所示。其內外層得由是而分。外管與內管之間, 為內層焰燃燒生成之氣所充塞, 可由枝管 D 抽出而分析之。

焰中之化變 Smethell 氏乃得證明在內層中, 煤氣所含炭氫化合物, 大都燃分為一氫化炭與氫, 以及少許未飽和炭氫化合物, 如 C_2H_2 及 C_2H_4 之類。在外層即發光層中, 氫與一氫化炭一部分為自空氣中來之氧所焚, 而其添光物如 C_2H_2 及 C_2H_4 , 分解為炭與氫; 分出之炭, 變白熱而放光, 隨即焚去。在發光層之外, 不復有炭質矣。其微有光之最外層, 即為一氫化炭與氫完全燃燒之點也。

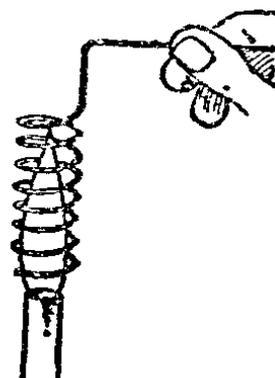
與光度有關之各因 由上節所言, 固可略知火焰發光之大意。然尚有種種原因, 不可不知也。火焰如燄之燃燒者亦有光。是燃燒時並無固體生成, 而可變白熱也。此殆因

收熱化成物,在高溫度時分解成原質,一部分之能量直接發而為光而不為熱歟。

燃燒前氣體之溫度,與光度至有關係。

本生燈焰無光,加強熱於燈管,可使發微光也。大凡焰之溫度低降,光度亦減。如以金屬片如鎳片或鐵片,接近有光之焰試之,即可知矣。以粗銅絲繞成螺旋圈,籠罩有光之焰,亦得相同之結果,如第百二十六圖。

第百二十六圖



氣體之濃度,亦與光度有影響。光度蓋

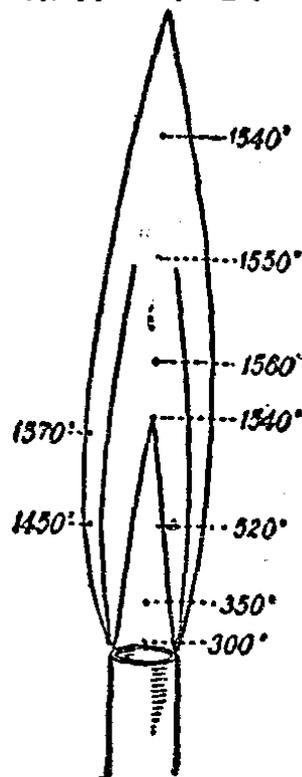
隨濃度而增進。故加壓力可增進光度;如氫加壓在氫中燃燒,即成有光之焰矣。以不起化變之氣體與燃燒之氣體相和,可使光度大減,以冷者為尤甚。二氟化炭或氫甚或空氣,在有光焰之下部加入,可使之無光。此種氣體加入,顯為減小燃燒之速度,即減其單位時間中所生之熱;而又能收熱以使溫度降落也。

焰之溫度。尋常火焰所可達到之溫度,視種種境遇而不同;如燃氣之成分,氣流之速度,壓力,溫度,以及供給空氣之方法等等。即以尋常本生燈而論,果在適當之境遇下燃燒,其可達之最高溫度,亦殊難測度。且熱之最盛所在,甚為有限;因燃燒層固極薄也。焰中溫度各部不同。測溫度所用之物,置火焰內,同時必橫過不同之點,受熱因以不均。且固體之比熱,較氣體之比熱相差甚巨,故所測得之溫度,可知其必較真正之溫度為低也。在特別情形時,極細之鉑絲,可焯於

本生焰中;是確有 1755° 之溫度矣。 第百二十七圖示無光本生焰中各部之溫度,亦僅舉其約略而已。

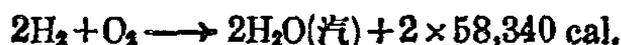
還原焰及氫化焰 在本生焰或吹管焰之內層,含有還原性之氣體,如氫與一氫化炭;故物質如金屬之氫化物可爲此類熱氣所還原者,置其中即起還原作用。此部分即名爲還原焰。此焰之外層成尖點之部分,溫度甚高而空氣甚足;故易起氫化之物質,若在此處加熱,即起氫化作用。此部分即名爲氫化焰。

第百二十七圖



炸爆 炸爆之起也,或則由於化變後氣體體積之忽變;或則由於固體或液體之頓化成氣體。體積上之改變愈大,則炸爆愈猛烈。

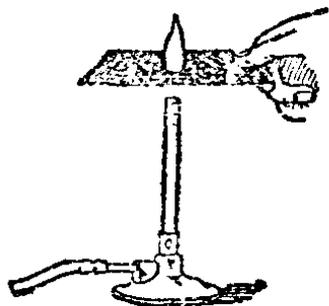
化變方程式不常能預示有無炸爆之現象。如氫與氧按1:2之比例混和而燃之,成水汽二體積而已;在體積上並無大變。然若併其所發之熱而付量之,則



况氣體熱漲之大,比熱之小,加以化變所發之熱,使積量之張大可至五六倍許乎;以化變甚速時爲尤顯。

炸爆混合物 炸爆混合物之成分有一定之限制,逾此則不炸。是又非方程式所能表出者。如氫與空氣混和,若氫之體積佔全體積9.45%以下,或66.40%以上,即不能炸。此

第二百二十八圖



種混合物化合頗緩;所發之熱又大部分爲多量之氣體所吸收;而其體積上之改變,亦甚徐緩;且爲總體積之一小部分,宜其不炸也。下表列各種氣體與空氣混合成炸爆物之上限與下限,以百分體積表之 (Bunte 氏及 Eicher 氏 1904)。

取其約數可已。

氣體與空氣混合成炸爆物之百分體積表

氣	下限	上限	兩限間之範圍
CO	16.50	74.95	58.45
H ₂	9.45	66.40	57.95
水煤氣	12.40	66.75	54.35
C ₂ H ₂	3.35	52.30	48.95
煤氣	7.90	19.10	11.20
C ₂ H ₄	4.10	14.60	10.50
CH ₄	6.10	12.80	6.70

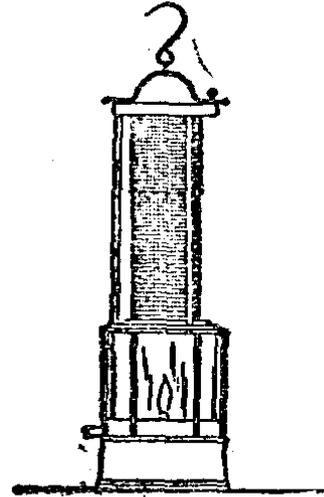
煤礦炸爆 煤礦中常遇有沼氣 CH₄ 聚集,與空氣混合至其百分體積在 6.10 以上,即成炸爆物,遇火即炸。

化變之後,空氣中之氧爲之減少,而二氫化炭爲之大增,以致空氣不復合於養生,礦工常因之氣閉而死。

安全燈 沼氣之發火點幸而頗高。其焰每可以冷却,而熄滅。於 1815 年, Davy 氏創製礦工用之安全燈。燈以鉍網爲外籠,四周上下無與籠外空氣相通之巨孔。苟有炸爆,必在燈心近處。然鉍網傳熱甚速,以是易冷而溫度不易升

高。炸爆乃僅限於燈籠之內。此理可由試驗證明之。取銅鉸網一片，平置本生燈上寸許，如圖(第百二十九圖)。及氣開放，燬火於網之上部；焰即繼續留網上，而不延及下方矣。

第百二十九圖



炸爆速度 炸爆速度即由起火點發始燃燒進行經過混合物之速度。自研究之結果，乃知氣體混合物之炸爆，有下舉之特點：炸爆之速度，自起火點繼長增高，終達一最高之速度；自是而後，炸爆之速度不復變。炸爆混合物各有在一定境遇之最高速度。其數即名曰炸爆浪速度。炸爆浪在最高速度時進行之速，每超過在同一氣體中進行之聲浪者七八倍。Dixon 氏所得之結果如下：

	$2H_2+O_2$	$2CO+O_2$	CH_4+3O_2
炸爆浪(每秒)	2810 m	1089 m	2287 m
聲浪	514 m	328 m	345 m

塵炸 在乾燥之鑛中，聚有煤塵甚多之時；若不灑水，使之常溼；有時煤塵可飄散空氣中，得炸爆之結果。是由炭氫之化合也：
 $2C+O_2 \rightarrow 2CO+58,000 \text{ cal.}$

所成之CO與空氣混合，亦為炸爆物，且性甚毒。遇此氣時，救護人每攜一種小鳥；以其感覺甚靈，易斃，可令人知而避免也。

粉廠及鋸木廠亦每有炸爆之事。其原因亦復相同。故新式之廠，恆注意於通風之事也。

電爐 最熱之氫氣焰所達溫度,高不過二千度. 近年創用電爐,高至三千五百度之溫度不難得矣. 電爐之構造有兩種: 一取電弧之熱故名電弧爐 (Arc furnace). 需加熱之物質常置石墨坩堝中. 爐以難煇之物料如氫化鎂之類為壁. 一取電阻力所生之熱,故可名電阻爐 (Resistance furnace). 爐為長方形匣,以疏磚砌成. 電極各為炭棒一束所成,透壁入爐. 於兩電極間散碎焦煤塊,與需加熱之物質相和. 溫度可調節如意之所欲,乃其優點也.

問 題

1. 由水汽製造氫氣,應用何物為吸收劑以去炭之氫化物?
2. 用何法可使窗上玻璃不至成“氣汗水”?
3. 驗用水煤氣為發光料之利害.
4. 比較各種燃料氣所含之氫與一炭烷之量,孰有最小之發熱值?
5. 在安全燈中因金屬絛網有何種性質而用之?

算 題

1. $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ 由此計算一氫化炭與氫之互比體積 所得結果與第372頁表中水煤氣之成分比較相合否? 試說明之.
2. 假定水煤氣果為等體積之CO與氫所成,在20^o及760 mm 時燃燒1000 L之氣發熱若干?
3. 假定水煤氣如前題所指而天然煤氣為純CH₄所成.比較二氣等體積之發熱量.
4. 5×6×3 m之室以每小時燃氣十立方英尺之氣煨熱之. (a)氣若為純CH₄,五小時內應成燃燒產物若干? (b)在20^o及740 mm 時所成之二氫化炭體積若干? (c)此與室中空氣本有之CO₂體積相比何似?
5. (a)CH₄ 100 L 燃燒需氧若干體積? (b)比較在同境遇之各氣體積與燃燒所成之各氣體積

第二十六章

熱化學

THERMOCHEMISTRY

於第一章中曾言專治熱能與化能之關係之學曰熱化學茲就其要理一討論之。

化變熱之所自來 當二種原子起化合或化分之時，其構造上必有改變。此種變化或發能或收能，隨其所成之產物原子構造上團結更爲鞏固或更爲不鞏固而異。又每種原子繞有電力之界，故使二種原子相化，必有能之變化以與此電力相抗。分子亦然；其互相化也，構造上必有變而能之收發隨之矣。至於能之收發，顯形固不拘於一種，要常爲熱能而已。

每化變之熱量不同 構造上無兩化變有相同之物變，故亦無兩化變產生同量之能。是以每化變各有其熱能之變量也。

各原子似可有定量之熱能，於起化學作用時發出之；且若經測定似可作爲原子之一種恆數，一如由測定原子之質量而得原子量爲恆數也。略加思索，即知其大謬不然。蓋在一切變化中，熱能必至少自二原子而來，是各有所施與也。化變所生原子中之變化各有不同，而各原子所起內部構造上之變化，實亦不止一種也。

原質如炭，賦能若何，不可得而知；惟當其與他原質相化之

時,始可言其能量. 故在今日就每化變而測其熱量之改變, 卽以之爲此化變之實驗恆數,則能事畢矣.

化變之熱不與親和力成正比例 就化變中熱量之大小, 常可知起化變各物間親和力之厚薄,惟不盡然. 譬諸地心引力之大小可以墜落之物及地時所生之震擊而量知之;以引力與質量固成正比例也. 惟墜落之物若爲炸藥,則於質量之大小不可得而知之矣.

親和力與發熱之量不成比例,可自收熱化合物而見之.

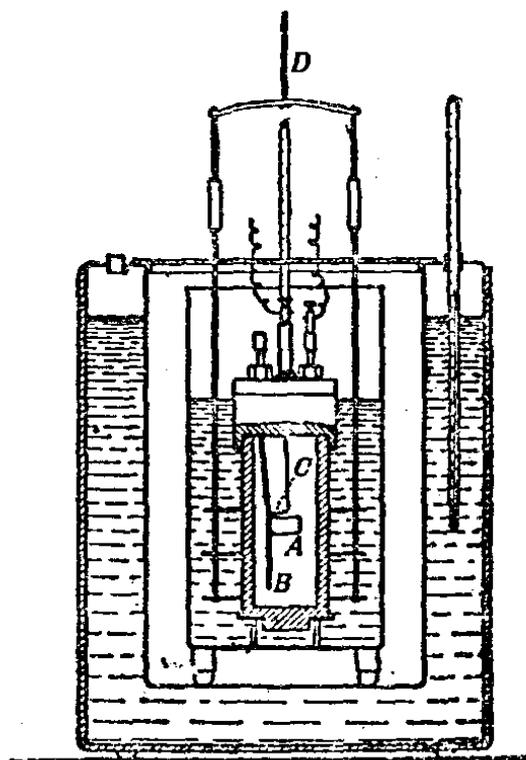
試取化變如 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI - 2 \times 6026 \text{ cal.}$ 而言之,

若以化成時之熱爲親和力之表量,則化合物HI中各原質間之親和力當爲負數,卽無力使之團結矣. 然不少收熱化合物如 CS_2 與 C_2H_2 等,在尋常境

遇下尙屬安定也.

量化變熱之方法 熱量計之用量化變熱者約可分爲兩種. 尋常熱量計用以量溶液中各化變熱殊適宜. 若量燃燒熱之類,同時需氣體助燃者,則宜用彈膽熱量計(Bomb calorimeter). 第一百三十圖中 A B C 盛各部分之筒卽爲彈膽,表鋼裏鉑,有螺旋蓋. A 爲盛所燃物之

第 百 三 十 圖



Ⅲ. B 爲壓入氮氣之管. C 爲導火細鐵線. 燃燒後之熱爲彈膽外之水所吸收,同時拽 D 以攪動之. 量定溫度升高之數而計算熱量,加以校正.

熱化學中諸律:

1. Lavoisier 氏律 Laplace 氏律 由實驗知每一化合物自原質化合而成之時,必有一定之熱量,或放或收. 如以克分子量爲物質之單位,此化合時之熱量即名曰生成熱 (Heat of formation). 其分解時之熱量,即名曰分解熱. 生成熱與分解熱數量相等,惟正負不同耳. 蓋若不相等,則化合物經一合一分之後,熱能可有贏絀,是與能量不變之律有牴牾矣. 除少數簡單物質之生成熱可直接測定外,其餘非用間接法不可;即以種種方法,使之分解,而定其熱量上之變化,因以計算其生成熱是也.

2. 生成熱量不變律或 Hess 氏律 於 1840 年, Hess 氏以各種不同之方法,造成一種化合物而每次測量其熱之變化;乃得以下之結論:謂每化合物各有生成熱,量永不變;無論其爲直接化成,抑爲間接化成者也. 例如炭可先焚成一氫化炭,一氫化炭再焚成二氫化炭. 其兩次所發熱量之總數,即無異於炭直接焚成二氫化炭所發之熱也.

以斯律爲根據,多數不易直接測量之化變熱,不難由計算而定. 如一氫化炭之生成熱,未能直接測定;惟既知

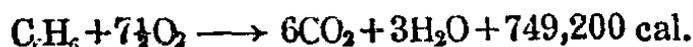
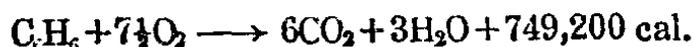


則自其相差而得 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 29,000 \text{ cal.}$

此律質亦為能量不變律特別應用之一種也。

量熱之種類 舉其重要者分論於下：

1. 燃燒熱 燃燒熱者，物質焚至最後之氧化物所發之熱也。此種熱量之測定不特有理論上之價值，且與實業至有關係也。舉例如下：



燃料 各種燃料焚燒時發熱之多寡，各有不同。夫燃料價值之所由定者，雖不止一端；然以燃燒熱或火力最為重要。火力 (Calorific value) 者，單位重量 (常為 1 g.) 之燃料，焚燒所發之熱。例如炭 (木炭) 之燃燒熱為 97,000 cal，即 12 g. 之炭焚成二氧化碳時所發之熱。故 1g. 之炭乃發 $97000 \div 12 = 8080 \text{ cal}$ ，此即炭之火力也。燃料所含重要成分之火力，大致如下：

C \longrightarrow CO ₂	8080 cal.
C \longrightarrow CO	2400 cal.
CO	2400 cal.
H ₂	29300 cal.
CH ₄	11850 cal.
C ₂ H ₄	10450 cal.
C ₂ H ₂	11500 cal.

煤之火力以彈筒熱量計測定者，與自成分計算而得者，相去不遠。計算中須假定煤中所含氫量，使其 $\frac{1}{2}$ 之氫無發熱之價值。例如某種煤分析之結果為 C 73%，H 6%，O 16%。其餘 5% 為不可燃之成分。故 1 g. 之煤，即含 C 0.73 g，可發熱 $0.73 \times 8080 = 5898 \text{ cal}$ ；又含 H 0.06 g，除 .02 為氫 ($\frac{1}{2} \times .16 = .02$) 所

變去外,餘 0.04 g. 可發熱 $.04 \times 29300 = 1172 \text{ cal}$; 故此煤之火
力為 7070 cal.

用煤甚多之時,論價之法不僅以煤質之適用與否為準,且
以其火力之大小為準也. 下表列普通燃料之火
力約數:

乾木	約 3800—4000 cal.
黃煤(灰 8%, 溼氣 12%)	約 5400 cal.
煙煤	約 8500 cal.
焦煤	約 7300 cal.

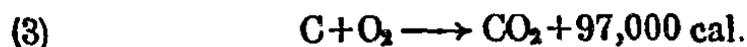
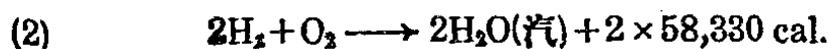
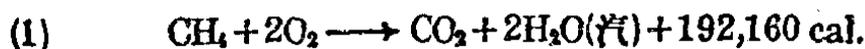
食物 人身之有精力,端賴食物之滋養. 食物中除所含
礦質及水分外,其大部分於消化後,在體中起氧化作用. 炭
與氫大都變成二氧化碳與水. 身體之得保常溫者,即在此
氧化作用. 故食物實為人身之燃料,其火力之大小與養生,
至有關係也. Sherman 氏約計凡身中之人,有一定職業而
不勞力者,每日約需二百萬 cal 之能量.

平均食物中三大類之火
力,由熱量計所測定者,與在人身
中實在氧化者,略有不同. 比較之如下:

	熱量計	體中氧化
糖類	4100 cal.	4000 cal.
脂肪類	9450 cal.	9000 cal.
蛋白類	5650 cal.	4000 cal.

2. 生成熱 知物質之生成熱,每可推測其化變行為之大
略;如生成熱甚大,則其分解也難;不常為他物所析分,或僅在
高溫度能之. 如二氧化碳之生成熱為 97,000 cal, 其數甚大,
可知僅有與氫親和力甚強之物,可以使之還原也.

物質之生成熱如二氧化炭與二氧化硫皆可直接測定。惟大多數化合物之生成熱須先測定其燃燒熱之數值，而後計算之。如 CH_4 即無從由其原質直接化合而量其生成熱，故必由下法計算之：



(2) 與 (3) 中之熱量相加，得 213,660 cal，為 H_2O 與 CO_2 化成時所發之熱；而 CH_4 燃燒時發熱為 192,160 cal，故 $213,660 - 192,160 = 21,500$ ；此為 CH_4 分解時所收之熱，故其化成時必放熱 21,500 cal 也。

3. 溶解熱 物質溶解於水時，溫度常有改變，可見其溶解之作用，起收熱或放熱之變化。此變化乃種種效果加和之總數也。

固體或氣體溶解後，物態亦變，故亦應有與烱解熱氣化熱等相類之熱變。體積上又時有改變，更有機械漲縮之關係。溶質若為電解物，則又有電游子化之作用，亦生熱量變化，或正或負。溶質且時有確與水相化合，成水化物者。凡此種種，各有影響，不能一一分割。惟其彙合之效果，甚為重要。若於量熱時遇有溶液中變化，不可不加以校正也。

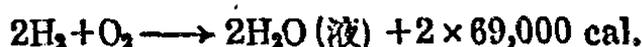
物質在溶解時，熱量之變化，於方程式中，每加 Aq 為符號以表明之。如氫與碘化合成氫體碘化氫，則



若成溶液,則
$$\text{H}_2 + \text{I}_2 + \text{Aq} \longrightarrow 2\text{HI}_{\text{aq}} + 26,342 \text{ cal.}$$

與化變熱相混之種種熱量變化 於考定熱量變化時,不可不辨其確為化變熱,抑雜有他種變化所收所放之熱. 其重要熱量變化之與有關係者,分述如下:

物態變時,每有能量之變化,如所謂氣化熱烱解熱(Heat of fusion)等. 故化變時物態之實況,不可不加之意,例如氫氣化合成在 100° 之水汽:則有 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{汽}) + 2 \times 58,330 \text{ cal}$ 若得水為在 20° 之液體,則有



二者熱量之差數,即水汽凝成液體所發之熱也. 又如硫之燃燒,若為斜方晶硫則 $\text{S}(\text{斜方晶}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + 71,080.$

若為液體硫則 $\text{S}(\text{液}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + 71,380,$

二者之差數,即為硫之烱解熱也.

化變中若成有氣體,而令膨脹入空氣中,則將與空氣壓力對抗,必須用能. 於是化變中一部分之熱量,即為所吸用. 一切氣體之一克分子量,在空氣壓下佔相同之體積(22.4 L); 故其自由膨脹時所吸收之熱,亦每一克分子量有等數,此在室溫(27°)時為600 cal也.

例如炭燃於空氣中,則為 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 97,000 \text{ cal.}$

若燃於彈筒中則為 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 97,600 \text{ cal.}$

燃燒所得之溫度 物質之燃燒熱雖各有定量,然其燒燃時可達之最高溫度,則隨種種事物而異. 前述1 g之炭,焚成 $\frac{12}{44}$ g之 CO_2 時,發熱8080 cal,而 CO_2 之比熱為0.216. 知熱量

為等於受熱物之重量乘其比熱，再乘升高之溫度，乃得

$$8080 = \frac{44}{12} \times 0.216 \times t \quad \therefore t = 10,180^\circ$$

即 CO_2 之溫度可達 $10,180^\circ$ 。然炭必在純氧中燃燒，而所發之熱又必盡用以使 CO_2 之溫度升高；是為理想上之結果也。

如在空氣中燃燒，則所需 $\frac{32}{12}$ g. 之氧，乃有 8.9 g. 之氧與之混和；於是一部分之熱，用以使氧之溫度升起；氧之比熱為 0.244，故

$$8080 = \left(\frac{44}{12} \times 0.216 + 8.9 \times 0.244 \right) \times t \quad t = 2733^\circ$$

如空氣過多，則溫度尚須減低也。燃燒如徐緩，一部分之熱有傳導而去者，有放射而去者，散失之途不一。且氣體之比熱隨溫度而加增；故在 100° 時測定之氣體比熱，又與在 1000° 時不同。兼之，多數化變在高溫度，即逆行，起收熱作用，使溫度不復能上升，如氫之燃燒是也。故燃燒所得之溫度，不易由理論上之計算而預知之。

氫在適宜境遇燃燒，可達溫度，高足以烱鉑，甚至有 2400° 。鋁之燃燒，可得更高之溫度，約 4000° 。其不同之原因，殆由一起逆行之化變，一則否。

收熱化合物與放熱化合物之安定情形 最安定之化合物大都為有最大之生成熱者。惟溫度愈高，放熱化合物大概愈不安定，收熱化合物愈安定。發熱所成之化合物以加熱而分解；收熱所成之化合物以吸其熱而分解。此與前述 Le Chatelier 氏之原理實相合也。Ostwald 氏曰：(1891) 人皆信一切化合物，在高溫度如在電弧爐及太陽中，將盡分為原質而孰知其不盡然。蓋收熱所成之化合物，確知其溫度愈

高則愈安定。知大多數化合物自其原質化成時之放熱，溫度愈高，愈不安定；於是漸為通例，未免所見不全。須知 C_2H_2 與 C_2N_2 ，均為收熱化合物；至高溫度，即易於化成；可見在高溫度時之光系，殆為化合物之在高溫度所化成者之光系已。

其實收熱化合物，有數種至高溫度時可變為放熱化合物，如碘化氫，硫化氫之類。放熱化合物，在高溫度亦有變為收熱化合物，如六氫化矽是也。

問 題

1. 燃酒精於彈筒熱量計中，在 20° 時量其熱，於是欲計算其在空氣中燃燒之熱量，所成之氣體終達溫度 2000° ，應加以何種校正？
2. C_2H_2 之燃燒熱為 $301,630 \text{ cal}$ 何以如此之大？此外尚有何種化合物應有大燃燒熱？
3. 硝酸甘油之性絕炸藥，其生成熱應何似？
4. 炭變為二氯化炭時，除化變之熱外尚有何種收熱或放熱之變動？
5. 氣體炭氫族之生成熱小而為安定之化合物，可說明其理由歟？
6. 氣體酒精 C_2H_5OH 之燃燒熱為 $305,400 \text{ cal}$ ，大於為液體時之燃燒熱，其故何在？又何以較氣體二炭烷 C_2H_6 之燃燒熱 ($340,800 \text{ cal}$) 為小？
7. 保溫瓶可為熱量計乎？

算 題

1. 計算錳與氫(每克)之火力。
2. 由方程式 $2C + O_2 \longrightarrow 2CO + 2 \times 29300 \text{ cal}$ 及 $CO_2 + C \longrightarrow 2CO - 69,300 \text{ cal}$ 推算 CO_2 與 C_2 體積應以何種比例通過熱炭上庶可免熱量之虧耗。

3. 計算硝酸 CH_2N_2 自其原質化成之生成熱其燃燒熱為 65,900 cal.

4. 自方程式 $\text{C} + 2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 133,900 \text{ cal.}$

$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 97,000 \text{ cal.}$ 計算 N_2O 之生成熱

5. 應下列各方程式

(1) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{氣}) + 44,000 \text{ cal.}$

(2) $\text{HCl} + \text{Aq} \longrightarrow \text{HCl aq} + 17,815 \text{ cal.}$

(3) $\text{Mg} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Mg Cl}_2 + 151,010 \text{ cal.}$

(4) $\text{MgCl}_2 + \text{Aq} \longrightarrow \text{Mg Cl}_2\text{aq} + 35,920 \text{ cal.}$

計算 $\text{Mg} + 2\text{HCl} + \text{Aq} \longrightarrow \text{Mg Cl}_2\text{aq} + \text{H}_2$ 之化變熱

第二十七章

炭水化物; 醇; 有機酸.

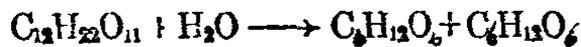
CARBOHYDRATES; ALCOHOLS; ORGANIC ACIDS.

炭水化物 此指炭之化合物,如糖澱粉及相聯之物含炭氫三原質,而氫氫之比例每與水中所有之比例相同. 此等化合物中之最要者列下:

蔗糖 (Sucrose, cane sugar).....	$C_{12}H_{22}O_{11}$
乳糖 (Lactose, milk sugar).....	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
麥芽糖 (Maltose)	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
葡萄糖 (Dextrose, grape sugar)	$C_6H_{12}O_6$
果糖 (Levulose, fruit sugar)	$C_6H_{12}O_6$
澱粉 (Starch).....	$(C_6H_{10}O_5)_x$
植物纖維素 (Cellulose)	$(C_6H_{10}O_5)_x$

澱粉與植物纖維素之分子式至今尚未確定,但知為 $C_6H_{10}O_5$ 式之倍數而已,故作式 $(C_6H_{10}O_5)_x$ 以表之.

蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 此即尋常食品中之糖 多數植物中有之. 以甘蔗與甜菜根 (Sugar beet) 中所含尤多. 蔗糖溶液與 HCl 加熱至約 70° , 得二種同質異性之糖,即葡萄糖與果糖,其方程式如下:



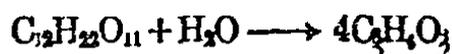
加熱至 160° 蔗糖烱化. 至 200° , 一部份分解成棕色物質,名為焦糖 (Caramel), 色料之一種也.

乳糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 此與蔗糖同質異性. 哺乳動物之乳皆含之. 牛乳之平均成分列下:

鑷質	0.76%
乳糖	4.88%
水	87.17%
乾酪素 (Casein 含氮物質)	3.56%
酪油脂 (Butter fat)	3.64%

若將鑷胃中所得之鑷胃素 (Rennin) 加於乳中, 乾酪素乃分出, 於製造乳餅 (Cheese) 中用之。所餘液體內含乳糖, 蒸發之可使分出。乳糖狀與蔗糖相似, 惟其甜味與溶度不及之。

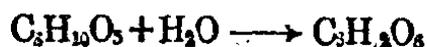
乳之變酸者乃以其內之乳糖變為乳酸 (Lactic acid) $C_3H_5O_3$ 之故:



空氣中有一種微生物(下等植物)可起此種變化, 其作用即名曰乳酵 (Lactic fermentation)。

麥芽糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 此糖之性質與蔗糖乳糖相類。由麥芽 (Malt) 與澱粉之作用而得, 故名麥芽糖。麥芽乃小麥經水溼後, 放於溫暖之處令其發芽, 於是加熱滅其生機。在此發芽進行中即得一物名酵素 (Diastase) 者, 能使麥芽中之澱粉起變麥芽糖之作用。

葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 此糖為多種果類中所有, 恆以葡萄糖名之者以葡萄汁中含此頗多也。蔗糖與酸類加熱即成果糖與葡萄糖。工業上乃以澱粉與稀鹽酸加熱而製之。酸之作用為接觸劑而已。澱粉先變為味甘之固體, 名糊精 (Dextrin) 者。然後變為葡萄糖:



純葡萄糖為白色晶形之固體。易溶於水。其味甘不及蔗糖。工業上製造此糖頗多。以其價較賤, 故製造果醬, 糖醬。

等多以此代蔗糖。市上所售者多半為濃而無色之糖漿,含葡萄糖40%—50%,糊精30%—40%,餘為水。

果糖 $C_6H_{12}O_6$ 此為白色之固體,果類及蜜糖中與葡萄糖同見。味甘,有糖之公性。

澱粉 $C_6H_{10}O_5$ 在天然中此為炭水化物中之最豐富者。於種籽及塊根中特多。美國多半取諸玉蜀黍,因其所含約有60%以

第 百 三 十 一 圖
蜀玉黍澱粉 麥澱粉



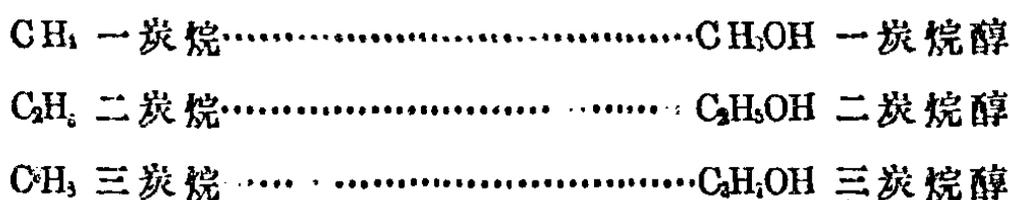
放大徑260

上。在歐洲多取自薯蕷。澱粉為細粒所成。細粒有植物纖維素之薄膜為外皮,中盛一物名澱精(Granulose)。遇熱水則薄膜破裂成糊。澱粉粒子之狀視其來源而異,可於顯微鏡下辨別之。第百三十一圖乃於顯微鏡下鑑定得自玉蜀黍及麥之澱粉粒子。

植物纖維素(簡稱木質) $C_6H_{10}O_5$ 此為植物纖維質之基本。棉與麻幾為純植物纖維素。不溶於水,醇,或稀酸。與硝酸起作用而成能炸之氫酸鹽如硝酸木質(Nitrocellulose),與棉花火藥(Guncotton)等。以易燃無煙,故用製無烟火藥。哥路第恩(Collodion)為氫酸木質加於醇醚混合之溶液。賽牙料(Celluloid)為氫酸木質與樟腦(Camphor)之混合物。紙料之主要成分亦為植維素,優良者為棉麻所製,其次則為草與

木所製。醋酸木質為照像乾片之原料。

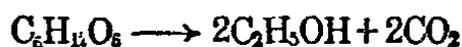
醇 (Alcohols) 醇類可作為炭氫族中之氫原子為氫氧團所代而成之衍化物，亦如炭氫族可分為數列。一炭烷列中炭氫族與其醇之關係，列表表示之如下：



一炭醇 (Methyl alcohol 木醇) CH_3OH 此化合物乃自乾蒸木薪而得之，故有木醇之名，為無色之液體，密度 0.79，沸點 66° 。燃燒時成無色之火焰。有時用以為燃料以代昂貴之酒醇。木醇亦為溶有機物質良佳之溶媒，油漆製造廠中用之特多。性頗毒，對於目神經有特別之作用。故誤飲此液者或屢吸其蒸氣者每致目盲。

二炭醇 (Ethyl alcohol 酒醇) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 此即普通所稱之酒精。

1. 製法 以普通之釀母 (Yeast) 與數種糖如麥芽糖及葡萄糖之類而釀成之。葡萄糖所起之作用示如下式：

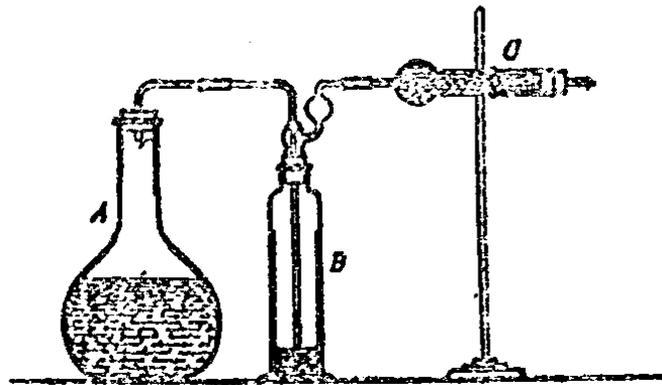


此種以釀母使糖釀醇分出二氫化炭之作用名曰醇酵。釀母為下等植物之一種，在糖溶液中，逢合宜之境遇，乃發育而生長。生長時分泌一種物質名醱素 (Zymase)，為醇酵之主因。蔗糖雖不能直接發酵，但加釀母於其水溶液之後，即先分解成葡萄糖與果糖，而後各自發酵。

(實驗室中製醇法 醇與二氫化炭或葡萄糖發酵可

第 百 三 十 二 圖

證明如下: 100 g. 葡萄糖溶於燒瓶中 1 L 之水(第百三十二圖). 燒瓶 A 與盛石灰水之 B 瓶相連, C 管中盛氫氫化鈉之固



體. 加釀藥少許於 A 瓶之溶液中,諸器裝配如圖. 若溫度在 30° 左右作用不久即起. 氣泡放出經過 B 瓶中石灰水後碳酸鈣之白澱下沈,可知其氣為二氫化炭.

C 管中之氫氫化鈉乃用以防空氣中之二氫化炭與石灰水起作用也. 醇留 A 瓶中,可以分餾法提出之.)

美國商品醇製自玉蜀黍及薯蕷中所得之澱粉,先因麥芽變為麥芽糖,再由釀母變之為醇與二氫化炭. 如是可得一水溶液含醇 15-20%,以分餾法使變濃至含醇 96%. 若將石灰(CaO)加入,而熱之,所餘之水乃與石灰化合成氫氫化鈣. 於是復蒸餾之,蒸過之純液至多含水 1%. 此即所謂純醇(Absolute alcohol)是也,普通藥品中醇約含醇 95%(以體積計).

2. 性質 二烷醇為無色而芳香之液體. 在 20° 時密度為 0.789. 沸點 78.3° . 冰點 -112.3° . 其普通性質與木醇同. 有時用為燃料以其焰極熱,且不似油燈焰之有黑煙也. 飲醇少則致醉,多則有毒. 若啤酒(Beer),葡萄酒(Wine),及穀酒(Whiskey)等之能致醉者,皆因含醇故也. 若醇與硫酸共

熱至 140°, 則去水而成醚見下式: $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5$

醚沸點 35°. 外科手術上恆用之為麻醉藥。

(變性醇 (Denatured alcohol) 泰西各國酒稅甚重, 於是
有變性醇即醇之含有雜質不可飲者得以免稅。

醇酒 (Alcoholic liquors) 醇酒皆以釀法製成。葡
萄酒以葡萄汁內之葡萄糖釀成, 內含醇 5-15%。啤
酒為自種種穀類(常為小麥)內之澱粉, 成麥芽糖所製, 內
含醇 3-5%。高粱酒約含醇 50%, 秫米所製。含糖之
液體若果汁等露空氣中, 大抵因空氣中之釀母落入釀
釀而成醇。

醛 (Aldehydes) 醇遇合宜之氯化劑乃失氫而變成一類化
合物, 名曰醛。醛中之最重要者為一烷醛 (Formaldehyde), 乃
木醇氯化所成: $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

此為氣體, 常用為消毒劑。其水溶液含此氣 40% 為藥品名
Formalin。一烷醛氯化乃成一烷酸或蟻酸 (Formic acid) (CH_2O_2)。

有機酸 (Organic acids) 有機酸類亦如他種有機化合物能
有同基列。其中最重要者為脂酸列 (Fatty acids), 因諸化合
物有為脂肪中之成分者故名曰脂酸。舉其最重要者列表
於下。諸物皆為一鹽基酸, 公式中特將氫原子之一分出以
表明之:

公式: $\text{H} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2$

一烷酸 $\text{H} \cdot \text{CHO}_2$ 蟻酸 (Formic acid) 液體, 沸點 100-101

二烷酸 $\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 醋酸 (Acetic acid) 液體, 沸點 118°

三烷酸 $H \cdot C_3H_5O_2$ 初油酸(Propionic acid) 液體,沸點 140°

四烷酸 $H \cdot C_4H_7O_2$ 酪酸(Butyric acid) 液體,沸點 163°

十六烷酸 $H \cdot C_{15}H_{31}O_2$ 軟脂酸(Palmitic acid) 固體,烱點 62°

十八烷酸 $H \cdot C_{17}H_{35}O_2$ 硬脂酸(Stearic acid) 固體,烱點 69°

一烷酸(蟻酸) $H \cdot CHO_2$ 無色液體,多數植物中有之,啟種蟻類中亦有之,故普通名蟻酸。

二烷酸(醋酸) $H \cdot C_2H_3O_2$ 此為醋內所含之酸。商業上自木薪破壞蒸餾而得,為無色液體。其臭刺鼻。無水醋酸結為白色晶體,烱點 18° ,與冰甚相似,故名冰醋酸 (Glacial acetic acid)。有多數醋酸鹽為普通化合物。如醋酸鉛 $Pb (C_2H_3O_2)_2$ 為白色固體,一名鉛糖 (Sugar of lead)。

(醋 醋類皆為微生植物名 *Mycoderma aceti* 者與含醇之液體起作用而製之。凡此種以微生物使醇變醋酸之作用名曰醋酵,如下式: $C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow H \cdot C_2H_3O_2 + H_2O$ 除含醇之液體外,含澱粉或糖之物,如大麥蘋果汁或糖汁亦可用之。蓋澱粉與糖可先變為醇也(見上製醇法)。

酪酸 惡臭之液體,酪油之有特味,因含此酸之衍化物也。

軟脂酸及硬脂酸 皆為白色固體,不溶於水,得自脂肪。

炭氫族醇,醛,酸之關係 炭氫族中之氫原子為氫氫團所代乃成醇類;醇類氫化去氫乃成醛類,再復氫化成酸類。其關係見諸下式,取一炭烷及二炭烷與其醇醛酸為例:

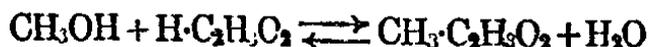
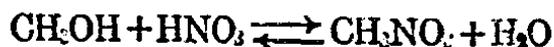
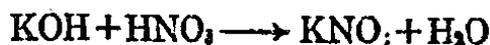
一炭烷 CH_4 一炭醇 CH_3OH 一炭醛 CH_2O 一炭酸 CH_2O_2

二炭烷 C_2H_6 二炭醇 C_2H_5OH 二炭醛 C_2H_4O 二炭酸 $C_2H_4O_2$

屬於他列之酸 於上述諸種外,尚有下述諸酸亦宜略及,其首四種爲白色固體.

1. 草酸 (Oxalic acid) $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 多數植物中有之.
2. 蘋果酸 (Malic acid) $(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 蘋果,梨等果類中含之.
3. 酒石酸 (Tartaric acid) $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 果類中有之,以葡萄爲尤著,其中含有此酸或其鹽類. 其鹽類中有爲常見之化合物. 如酸式酒石酸鉀 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 卽普通之酒石 (Cream of tartar). 爲白色固體,從製酒之葡萄汁中得之. 酒石酸鈉鉀 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用爲藥劑,名曰 Rochelle salt.
4. 枸橼酸 (Citric acid) $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 枸橼中有之.
5. 乳酸 $\text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 液體,爲牛乳變酸時乳糖所成.
6. 液脂酸 (Oleic acid) $\text{H}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ 油狀液體. 爲油類與脂肪類之主要成分.

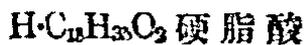
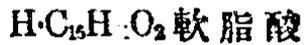
酯,油脂, 在合宜之境遇時,酸與醇混和,所起作用亦如酸與鹽基,下列諸方程式可表明之:



如是所得化合物,如醋酸一烷基 $(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 總名爲酯 (Ester) 使與鹽類有別,以其含炭氫團若 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 等而不含金屬故也.

脂類爲數種酯混和而成. 脂中約含三種酯,卽液脂 (Olein), 軟脂 (Palmitin), 硬脂 (Stearin), 是也. 此三種實爲液脂酸,軟脂酸,硬脂酸等各與甘油基 C_3H_5 代酸內之氫是也. 此基爲三

價,而上述三酸皆爲一鹽基酸,故各須有三分子始能成鹽一分子. 此三酸與其鹽之式,列表於下:



液脂爲液體,軟脂與硬脂爲固體. 油類之主要成分爲液脂. 脂類之主要成分爲軟脂與硬脂.

鹼化:肥皂 鹽中如硝酸二烷基 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) 與鹼共熱,起作用如下:



此等作用名爲鹼化 (Saponification), 肥皂卽由此法而得. 普通肥皂乃以脂類與氫氧化鈉之溶液共熱而成. 軟脂與氫氧化鈉之作用示如下式:



此卽脂或油中之鹽變爲甘油與其鈉鹽. 此鈉鹽分出卽爲普通之肥皂. 此等鹽類能溶於水. 若加於含鈣鹽之水中, 不溶之軟脂酸鈣與硬脂酸鈣乃沈澱. 含鎂鹽之水有相同之變化. 故於“硬水”中耗費肥皂甚多. 製肥皂時得甘油爲副產物,此亦爲商品甘油之來源.

甘油 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (Glycerine) 此可作爲三炭烷中之三氫原子爲三沅基所代,故爲醇. 無色似油之液體,味甘. 用爲藥劑與製硝酸甘油及炸藥.

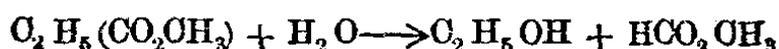
蛋白類 (Proteins) 蛋白類爲含氮之炭化合物中之一大類,在動植物中最豐富,爲細胞中纖維主要成分. 乳中之乾

酪素,麵粉中之麩素,卵中之蛋白皆屬此類;皆含氫炭氮磷諸原質,間有含硫與磷者。

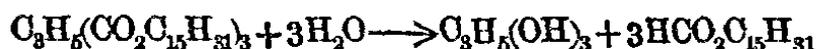
油之硬化 固體脂肪在市上之價格較之液體油為高。天然油類中有特異之色香味,不合於服食者甚多,然可使之變成可食之脂肪。其法名曰硬化 (Hydrogenation) 此類不飽和之化合物(油)熱至 200° ,可與氫相化合而成飽和之化合物。以鎳粉為接觸媒,油即變為脂肪而化硬矣。

多數廢油以前無適當之用途,如棉子油之類,今日用以為硬化之用者為量甚巨。製成之品大半為烹飪中豬脂之代用品。其他廢油之粗劣者,亦可硬化之,以供製造肥皂及蠟燭之用。

油脂之水解 油脂均能起水解作用成醇及酸。醋酸二烷基與水共煮,即徐分為酒醇及醋酸:



以油脂而論,則與水共煮時,且須加高壓,始可使溫度增高約至 200° 。



此軟脂酸與甘油之混合物冷卻後,酸不溶於水分出成餅,甘油則溶於水中。

單獨用水以致水解則作用遲緩,需用高溫,每易起脂肪質之分解。若取稀硫酸為接觸媒,則作用較速,在 100° 已能進行。若用 Twitchell 氏法,以脂肪酸之硫酸基衍化物為接觸媒,則尤為有效,以其能助油與水之交融也。

問 題

1. 於炭水化物中舉同質異性物之例。
2. (a) 列舉本章所論各種發酵, 且舉其中所成之產物與其作用之主動. (b) 策舉方法以阻止發酵。
3. 自玉蜀黍製純醇試言其所有之變化。
4. 策舉自木屑製醇之法。
5. 如何可辨酒醇與木醇? 澱粉與植物纖維素? 蔗糖與麥煎糖?
6. 舉下列各物之公式: 羧酸鈉, 醋酸鈣, 硬脂酸鋁, 草酸鈣, 枸橼酸鎂, 油酸鈉。
7. 酒醇(二燒醇)與醋酸(四燒酸)相化成鹽試舉其公式。
8. 假定肥皂為硬脂酸鈉與含硫酸鈣之水相遇立其化學之方程式。

算 題

1. 以葡萄糖製純醇(C_2H_5OH 99%) 100kg, 假定糖之發酵者 95% 酒精若干?
2. 比較等量之六炭因與酒精燃燒所發之熱量。
3. 欲製一燒醛溶液(Formalin) 1 kg 應需一燒醇若干(假定實際所得為理論上之九成)?
4. 美國食品藥劑法中限定凡醋 100 g, 含醋酸不得多於 4 g, 計算一種果汁內糖之百分數, 使化醋酸後適合於法定之品。
5. 一種醋 5 g, 中含醋酸需氫氯化鈉之成法液 $\left(\frac{N}{10}\right)$ 40 c.c. 以中和之. 此亦合於美國法律所規定之品乎?

第二十八章

磷族

PHOSPHORUS FAMILY

	原子量	固體密度	熔點	沸點	氯化物公式
氮	14.008	1.0265	-210	-195.7	—
磷(黃)	31.04	1.83	44	287.0	$\text{PCl}_3, \text{PCl}_5$
砷(灰)	74.96	5.73	850		$\text{AsCl}_3, \text{AsCl}_5$
銻	120.2	6.70	630	1440.0	$\text{SbCl}_3, \text{SbCl}_5$
鉍	208.0	9.80	271	1420.0	$\text{BiCl}_3, \text{BiCl}_5$

總論 第五類原質之原子價最大者為五。合原質氮及磷砷銻鉍成一族。此族之成酸性以氮磷為最強。原子量愈增，成酸性愈減。至鉍則幾無成酸性顯金屬之性質。其化性與物性均依次漸變，如表所列。其他一族，為錒鐳錒等原質均不甚著名，俟與他罕見原質共論之。

磷 Phosphorus, P.

歷史 磷於1669年，為德國術士Brandt氏所分出。氏蒸尿滓得磷，法秘不傳甚久，故磷價殊昂。及1770年Scheele氏與Gahn氏始發見骨灰含磷質。於是以為原料而製磷焉。

所在 磷在天然間無原質物。在太古岩石中所發見者惟磷灰石(Apatite)一種。其他磷酸鹽有自動植物化石遺體而來者，如磷酸鹽之岩石名磷灰土(Phosphorite)者，礦層廣袤，

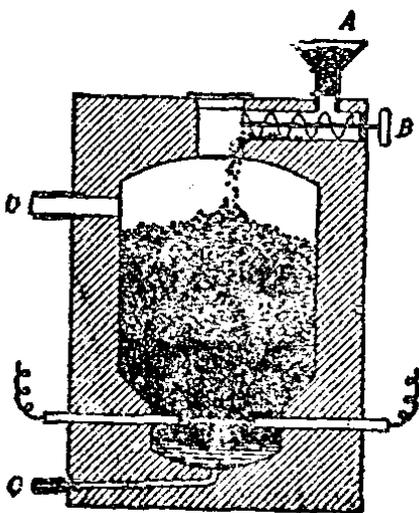
分佈亦廣。磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 有屬於水成岩一類者，如於沼鐵礦 (Bog iron ore) 中遇有磷酸鐵是也。磷酸鈣為沃土中之一物。骸骨之礦質部分亦大半為此物，故骨灰幾為純磷酸鈣。

製法 今日製磷之法大概以磷酸鹽礦石或骨灰，與焦煤及沙，在特造之電爐內熱之。爐形如第三百三十三圖。砂土在所用之溫度中，尚不能揮發，而磷酸乾 P_2O_5 則能之。故為砂土所代出：



於是炭使五氧化磷還原：
$$2\text{P}_2\text{O}_5 + 10\text{C} \longrightarrow 10\text{CO} + \text{P}_4$$

第三百三十三圖



以螺釘 B，將磷酸鈣，焦煤與沙，自斗形器 A 轉入爐內。砂酸鈣液體狀似金洋或玻璃，自 C 處流出。磷成氣與一氟化炭一同由 D 逸出。用冷水凝縮器，凝磷氣為液體。再以鹿皮或有孔石濾之。最後令流入浸冷水內之模型中，結為條形。一氟化炭曾於歐戰期內用製“光氣”。

白磷(又名黃磷) 上法所製之磷

名曰白磷或黃磷，乃無色透明之蠟狀固體。烱點 44.1° ，沸點 287° ，在平常溫度，密度 1.83。不溶於水，惟可溶於他種溶媒，如二硫化炭及松節油 (Turpentine) 等，在此等溶媒中，結晶屬等軸晶系。磷性異常活潑，能與多種原質直接化合，以與氟為尤甚。在空氣中微熱之，即燃燒，發噴射燄；在氟內燃燒，火

燄尤閃爍奪目。燃燒後成氟化物： $4P+5O_2 \longrightarrow P_2O_5$ (固體)
 $+360,000 \text{ cal.}$ 人之體溫，足使磷達發火點。故拈取時，務宜
 格外謹慎。磷常保存於水下，用時必於水內切取之。磷為
 極猛烈之毒品。由其蒸氣密度定得蒸氣之式為 P_4 。

磷之慢燃 磷在空氣中氟化有臭氟化成(第36頁)蓋因空
 氣中之氟半供磷之氟化，半與氟分子合成臭氟分子。所需
 之能，殆自磷之慢燃而來。

磷之徐徐氟化，溫度過低，不能生白熱之光，惟亦發光(在暗
 室中可顯)。因有此奇異之現象，故西名 Phosphorus。即孕光
 之意也。其他物體亦顯與此相同之現象，是為磷光 (Phos-
 phorescence)。磷在空氣內氟化如不使臭氟生存即無磷光；
 在純氟內無磷光(在 15° 下)惟氟之部分壓力在 0° 降低至 320
 mm. 時始復顯。

紅磷 白磷與氟隔絕，經熱則變為一種絕異之物體，名為
 紅磷。在尋常溫度，此轉變之進行甚緩。約至 250° 時始極
 顯，至 300° 則極速。用接觸媒，如碘或碲，可使之加速。紅磷
 化氣後所成之蒸氣與白磷所成之蒸氣相同。蒸氣凝縮常
 成白磷。此實為通例：蓋物質之有數種異形物者，於其自氣
 體凝縮時或自液體結晶時必先成其最不安定之一種；歷久
 始徐徐變為安定之一形也。

紅磷為砂小晶體。無溶媒可溶解之。性不毒。燃燒熱
 較白磷為小惟無定量。在尋常溫度，不能與氟化合，持之以
 手，無害也。其物性無恆。色自硃紅色至絳色不等。密度

2.10—2.30. 故紅磷實非勻一之物。

磷之異形物 尋常所見之磷，止有紅白兩種，實則可有四種之真正異形物：(1)尋常等軸晶系白磷；(2)白磷冷至 -80° 以下所得第二種白磷；(3)紫磷，由白磷或紅磷熱至 450° 以上者數日所成；(4)黑磷，由白磷受巨壓(12,500 氣壓)熱至 200° 所成。赤磷實為白磷變紫磷未成之形也。

磷之用途 磷之用為鼠毒，用於化學實驗室中，用於製純磷酸者量不甚鉅，其最大之用途在製火柴或磷寸。在歐戰期內曾用磷燃燒以成障霧而蔽敵軍之目。

火柴 磨擦火柴，於1820年始見於世。今日之火柴，有二種。其最普通者(俗名紅頭火柴)之製法，即先以火柴梗蘸易燃之物質，如烱化之石蠟；再蘸以膠漿，中含三硫化四磷 P_4S_3 (2) 氫化劑如二氫化錳或鉛丹 (Red lead) 或氫酸鉀之類，(3) 粘合物如膠或糊精，三種物質。磨擦之際，磷即著火；氫化劑助之燃燒。石蠟既燃，木梗亦因之而燃。在硫磺火柴中，則以硫磺代石蠟。安全火柴(俗名黑頭火柴)之製法，則用紅磷，氫化劑，及粗質，如玻璃粉三者與膠調和敷於盒面。用氫化劑與易燃之物如硫化錫黏於火柴頭上。此等火柴，非在此特備之盒面上擦之，不易著火也。

大凡久於操持白磷之人，面骨常患毒瘡。又尋常火柴每易致火災。因是有數國以製造白磷火柴懸為厲禁。美國則重征白磷火柴稅，亦同一用意。惟近來製造火柴者可以 P_4S_3 代白磷矣。

磷化物 磷與大多數原質直接化合而成磷化物。不少金屬磷化物，可以炭使其磷酸鹽還原而得：



鐵礦中常含磷酸鐵，以褐鐵礦 (Limonite) 爲尤著。此種礦石還原之際，每成磷化鐵，不宜於製鋼，因其易於溶留鋼內也。

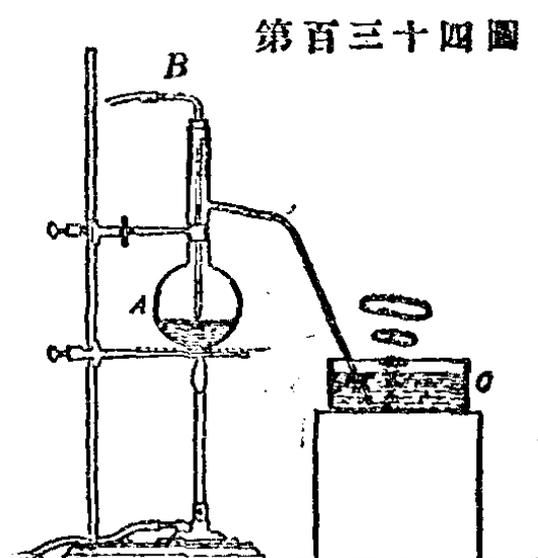
氫之磷化物：磷 (Phosphine) 磷化氫有三種， PH_3 爲氣體， P_2H_4 爲無色液體， P_2H_6 爲黃色絮狀固體。氣體磷化氫乃三者中之最常見者，故磷 (Phosphine) 之名專屬之，此亦如強半非金屬與氫之化合物，可以水或酸分解金屬之磷化物而得之：



通常乃以白磷與強鹼基如氫氫化鉀之濃液煮沸而製之。化變頗複雜，方程式如下：



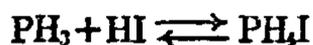
磷之製法 第三百十四圖所示之器具，用製磷化氫甚爲便利。取容 200 cc. 之燒瓶 A，盛氫氫化鉀之濃溶液至半滿，投入碎磷數塊。加醚少許或令煤氣從 B 球吹入，以排除瓶中之空氣。加熱後磷



化氫即發生，經過出氣管，在水面下 C 處放出。當氣泡散入空氣之際，輒自行燃燒，成五氫化磷之白煙環；室中空氣若不

流動,甚為美觀。此氣有惡臭,性極毒。沸點 - 86.2。易燃,但不能自燃。製氣時因混和有液體磷化氫,故能自燃,液體磷化氫可溶於醇,故令磷化氫氣泡經過酒醇後,即不能自燃;或導過結冰劑,使高沸點之液體磷化氫凝為液體,亦不復自燃。

磷之式與銨相同,惟在水內,不顯鹽基性。乾者能與鹵質之氫化物結合。所成化合物,與銨鹽相類。故亦可稱為磷(Phosphonium)之化合物。碘化磷乃其最著者,可昇華為無色之燦爛晶體。



此作用可逆行,且在空氣內解離甚速。氫化磷與溴化磷僅在高壓力下可成。鹵質化銨受熱,亦有相似之解離,詳見後章。惟銨鹽解離所需之溫度較高而已。液體磷化氫 P_2H_4 無色,極能折光。沸點 57° 。密度約與水等。式同聯銨 N_2H_4 。雖無鹽基性,然似聯銨有相同之衍化物。

鹵質化合物 磷極易與鹵質直接化合,成兩種化合物。在其一種中,磷為三價;在其他種中,除碘化磷外,磷為五價。下列之表,示其特性。

磷之鹵質化合物

		熔點	沸點	生成熱 cal.
三氟化磷	PF_3	-160.0	-95	108,000
五氟化磷	PF_5	-88.0	-75	——
三氯化磷	PCl_3	-115.0	76	76,000
五氯化磷	PCl_5	148.0	140	107,000
三溴化磷	PBr_3	41.5	175	44,800
五溴化磷	PBr_5	分解	分解	83,000
四碘化磷	PI_4	110.0	分解	19,800
三碘化磷	PI_3	61.0	分解	10,900

磷與氯之化合物最為著名，用途亦重要，故取以為說明可已。其餘各物有相類之製法及化性，無須專論也。

三氯化磷 PCl_3 三氯化磷之製法，乃以乾氯經過白磷上而得。



此為無色之液體，密度1.6，在空氣中，因有水氣與之相化，故成霧。



五氯化磷 PCl_5 令氯經過三氯化磷，可得五氯化磷為黃色固體。化變起時發熱甚多： $PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5 + 31,000 \text{ cal.}$ 將五氯化磷之固體加熱，至略高之溫度，作用乃逆行而起解離，一如氯化銻之受熱。欲定其烱點，須先以固體置於封固之管中而後測定之，蓋以阻其蒸氣散逸也。五氯化磷遇水及他種含沅基之化合物亦起作用。水量若多，變化如下：



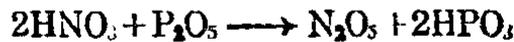
水量若不足，則成液體之氯化磷氯基 $POCl_3$ 。



磷之氯化物 磷之氯化物共三種， P_2O_3 ， P_2O_4 ， P_4O_6 是也。由蒸氣密度，測定第三種之分子式為 P_4O_6 。然普通亦用單式 P_2O_3 者為其便利也。故亦名曰三氯化磷。且其為固體時之分子量，亦未經測知也。

五氯化磷 P_2O_5 磷完全燃燒後成五氯化磷，形似雪。須在白熱之溫度，可化氣。生成熱極大，為396,900 cal. 故極安定，幾無氯化性。其特性即在善與水化，作用甚劇烈。因是為極劇之乾燥劑，遠勝氯化鈣及硫酸。且能從含沅基之化合

物中,吸取成水之原質。例如使酸變為酸乾是也。



三氯化磷 P_2O_3 或 P_4O_6 氯氣若不足,磷燃燒成三氯化磷,有時即在五氯化磷中為雜質;此亦為似雪之固體,烱點 22.5° ,沸點 173.1° ,故可以蒸餾法使與五氯化磷分。四氯化磷為無色之晶形固體,由熱三氯化磷而成: $8\text{P}_2\text{O}_3 \longrightarrow 6\text{P}_2\text{O}_4 + \text{P}_4$

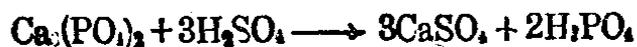
磷之酸 五氯化磷與三氯化磷,皆為酸乾。與水直接化合,每種氯化物能成不同之酸數種,磷之原子價不變,惟氯化物與水之比例不同耳。下表示各酸之式及其關係:

磷酸	亞磷酸
偏磷酸 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HPO}_3$	偏亞磷酸 $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HPO}_2$
焦磷酸 $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	焦亞磷酸 $\text{P}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
正磷酸 $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$	正亞磷酸 $\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_3$

附註 凡酸性氯化物,成酸數種時,英文名之為 Meta 者曰偏,為 Pyro 者曰焦,為 Ortho 者曰正。

磷酸 三種磷酸既均自安定之五氯化磷而來,其對於還原作用表示相同之安定性,無足異也。

1. **正磷酸** H_3PO_4 此為五氯化磷與水分子化最多所成之酸。一切其餘之磷酸,在溶液內皆有變正磷酸之趨向。然白磷於空氣中再用硝酸使氯化至完足,即得純磷酸氫。無色晶體,烱點 40° 。市上一種磷酸之製法,即加濃硫酸於磷酸鈣,而後濾出不溶之硫酸鈣以得之。

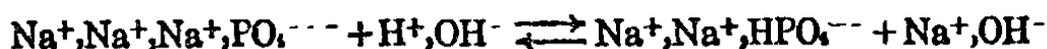


磷酸氫在溶液中賦中等之酸度,為三鹽基酸。故能成三種

鹽類。其鈉鹽之組成及命名法詳見下表。

公式	名
Na_3PO_4	磷酸三鈉;或第三鹽
Na_2HPO_4	磷酸二鈉;或第二鹽
NaH_2PO_4	磷酸一鈉;或第一鹽

重金屬如銀與汞,但成磷酸正鹽一種即第三鹽。雜鹽(Mixed salt)之最熟知者,為磷酸氫鈉銨 $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 與磷酸鈣鎂 MgNH_4PO_4 。鉀與鈉之正磷酸第三鹽,在溶液內,極易水解。

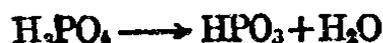


即其第二鹽 Na_2HPO_4 (尋常之磷酸鈉)在溶液內,亦確具鹽基性。

2. 焦磷酸 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正磷酸熱至 213° ,可得此酸。為無色玻璃狀體,熔點約 61° 。平常磷酸鈉加熱,可製焦磷酸之鈉鹽,由此亦易得他種焦磷酸鹽。

$$2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$$

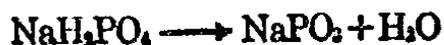
3. 偏磷酸 HPO_3 將正磷酸或焦磷酸強熱之,即得偏磷酸



五氯化磷與水相化始成之物,即此酸也:

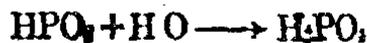


此酸在高溫度即熔,冷後成一種玻璃,名冰磷酸,在極高溫度時能揮發。其鈉鹽可加熱於磷酸一鈉以得之:



其最簡單之式雖為 HPO_3 ,然偏磷酸及其鹽均有疊合異性物(Polymers)。可以總式 $(\text{HPO}_3)_n$ 表之, n 為一整數。

偏磷酸作流物(Flux)之用 偏磷酸溶於水,即徐徐與之化合,成正磷酸:



偏磷酸鈉與金屬氧化物亦有相同之作用,成正磷酸之雜鹽



所成之鹽,仍溶於過量之偏磷酸鹽內,冷後變硬為玻璃,時有特殊之色,乃所溶氧化物之特性,故可取為考驗金屬之法。

以磷酸鈉鈣之晶粒置鉑絲圈上,在本生燈焰內灼之:



先成一偏磷酸鹽珠;再將此珠蘸於所考驗物質之粉內,復灼之。察珠冷後所現之色,得以證明考驗之物質含有金屬,如鐵,銅,鈷,鎳等矣。其理同硼砂珠(詳見後章)。

亞磷酸 亞磷酸三種中惟正亞磷酸 H_2PO_3 為最著,即常稱為亞磷酸。製取此酸最佳之法,即將三氯化磷與水之作用以得之:



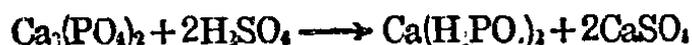
由溶液結晶成透明之大晶粒。熔點 71° 。其分子雖含氫三原子,然為二鹽基酸,故其式有時作 H_2HPO_3 或 $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2$ 。似其酸乾三氯化磷,易與氯相化故為強還原劑。將此酸單獨加熱,起甚異之變化,一部分氯化成磷酸,餘則還原成磷化氫:



次磷酸(H_2PO_2) 磷酸尚有數種,非由已知之氯化物而來,其最要者為次磷酸。白磷與濃氫氟化鈉溶液共煮(見製磷化氫),即得 KH_2PO_2 次磷酸及其他種鹽,可由此鹽得之。酸為透明美麗之晶體,熔點 17.4° 。其分子雖含氫三原子,然為一鹽

基酸。故其式有時作 $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ 或 $\text{O}=\text{PH}_2(\text{OH})$ 。此酸與其鹽均溶於水。且為強還原劑。次磷酸鹽恆於醫藥中用之。

肥料 (Fertilizer) 磷在動植物有機體中甚為重要。故沃壤中皆含磷。穀實常由土中吸取之，而土中之磷化合物，本不甚富，故土壤中之磷，漸見短絀，非設法添補之不可。動物之排泄物大有肥料之價值，其中蓋不特含磷，且含氮之化合物，惟供常不足以應求耳。磷酸岩礦產頗廣，足以應用，有時將礦石搗碎直接用之，惟普通先以硫酸製之。作用如下式：



磷酸岩經製煉後，其為肥料之價值因而增高。其故大半由於磷化合物之溶度增進。蓋磷酸正鹽不溶於水，其第一鹽 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 則易溶，第二鹽 CaHPO_4 雖不溶於水而能溶於植物根所含性弱之有機酸中也。

當此種化合物散鋪土壤面上時，因土壤常含鹽基性之氫化物，及碳酸鹽，磷酸正鹽重復化成。此種作用或在土壤中或在積貯之肥料中發現，名曰返本 (Reversion)。舉其與石灰岩之作用，以為例： $2\text{CaHPO}_4 + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

返本之際，磷酸正鹽沉為極細粉末。於是散佈土壤中之勻透，遠出用機械法之上。此亦略可解明用酸製法之價值，況硫酸鈣亦有裨益於土壤，製磷酸岩用硫酸不宜過多，因有害於多種土壤也。土壤之變磷瘠，原因不一。且有雖加磷酸鹽肥料，而毫無效果者。土各有其宜，因材善用斯可已。

砒 Arsenic, As.

歷史與所在 砒之化合物,古時已知之。天然硫化物之有濃色者,如鷄冠石 (Realgar) As_2S_3 及雄黃 (Orpiment) As_2S_3 等,在 Aristotle 氏時代已用為顏料。鐵砒硫礦 (Arsenopyrite) $FeAsS$ (Mispickel 毒砂,) 極富之含砒礦物;鈷砒硫礦 (Cobaltite) $CoAsS$ 亦屬不少。砒有時發見為原質物,亦有為氯化物 As_2O_3 者名信石 (Arsenolite)。在多種金屬之硫礦,皆微含砒。故自此種礦石所鍊之金屬,與物質之用此種礦石內硫礦所製成者,如硫酸之類每含砒質也。

製法 製砒之法,或取天然砒昇華,或將鐵砒硫礦灼之:



用炭使砒之氯化物還原,可得純砒,因砒易揮發而於冷面上凝固也。砒有異形物數種,與磷相同。其中最重要者為:

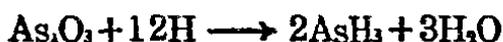
灰色砒或金屬砒 當砒之蒸氣徐徐冷卻時,即成灰色晶狀物質,頗似焦煤。加熱後蒸氣壓力增加甚驟,在其沸點下即達 760 mm. 故甚易昇華。性甚脆。各種砒皆成相同之黃色蒸氣。就其蒸氣密度,定分子式為 As_4 。在高溫度時則為 As_2 。在空氣中熱之成三氯化砒;與氫化合成三氫化砒。砒與金屬中數種可成合金;與鉛劑合,成製彈之合金,較純鉛為堅硬,且易製圓。

砒化物 砒與強半原質直接化合成砒化物。與非金屬所成之砒化物,大部分為水所分解。含砒之金屬礦,還原之

時，恆成金屬之砷化物。砷化物大都為安定化合物，狀似金屬。能溶於多種金屬中。砷化物多種可由金屬與砷共熱，或砷酸鹽還原以得之。

$$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{C} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{As}_2 + 8\text{CO}$$

砷化氫(Arsine 砷) AsH_3 砷成氫化物一種，為無色之氣體亦名砷。氫初發即與砷之化合物接觸，乃成砷化氫：



由鹽酸與砷化鈉之作用，可製不與氫混合之砷化氫：

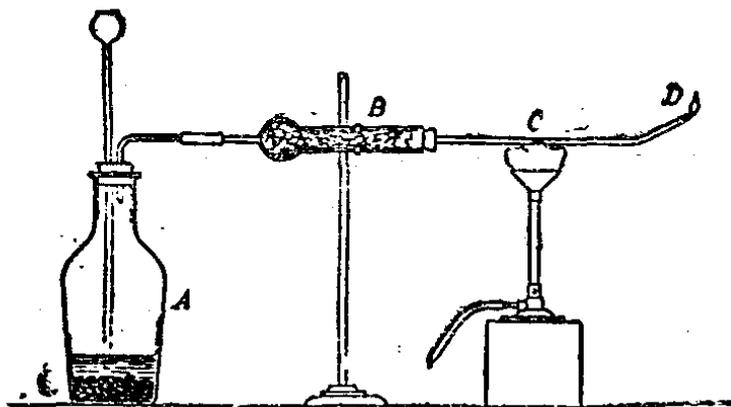


沸點 -55° ，烱點 -119° 。臭如蒜，性甚毒，甚不安定。在空氣內燃之，顯淡藍色焰，成三氧化砷(As_2O_3)與水。略受熱即分解成氫與砷，故為還原劑。導此氣經過玻璃管；管之一部分炙熱，可證明之。蓋離熱處稍遠，砷即集成一黑鏡也。砷量雖極微，亦易察之。

Marsh 氏驗

第 百 三 十 五 圖

砷法。砷化氫有此特性，故可利用之以驗砷，是即 Marsh 氏驗砷法之原理也。燒瓶 A



(第百三十五圖)中，藉氫氰酸與鋅之作用以製氫。令放出之氫經過B管中氰化鈣以乾燥之。於C處加熱，當氫氣經過時，其近熱處如不成鏡形，則試場中無砷質。受驗之物質，須設

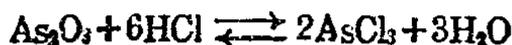
法使成溶液;然後自漏斗管加入 A 瓶中. 如有砒質,立顯鏡形;若不於 C 處加熱,而以一冷磁皿觸火焰 D. 砒積於上,成一黑點. 此鏡形有極閃爍之黑色,緣以棕色,遇熱極易揮發. 並能溶於次氯酸鈉溶液中. 導硫化氫過其上即變為黃色. 以上各特性為辨別砒鏡與錫鏡最良之法. 善用此法驗砒,量雖小至 0.1 mg. 亦可得而試出也. 惟製氫所需之純鋅與酸,不含砒者,甚難得也.

鹵質化合物 砒之鹵質化合物,熟知者為自三價砒而成. 其重要物性之恆數列下表. 五氟化砒 AsF_5 知有其物,五氯化砒 $AsCl_5$, 亦或有之.

砒之鹵質化合物

	密度	烱點	沸點	色
三氟化砒..... AsF_3	2.7 液體	-8.3	63.3	無色
三氯化砒..... $AsCl_3$	2.2 液體	-18.0	130.2	無色
三溴化砒..... $AsBr_3$	3.7 固體	31.0	221.0	無色
三碘化砒..... AsI_3	4.4 固體	146.0	400.0	紅色

上列化合物,為水所分解,但不及其相當之磷化合物之易,是可由三氟化砒 As_2O_3 溶於濃氫氟酸而不甚溶於水之事實而知之矣. 當此種溶液煮沸時,砒質隨蒸氣一同揮發. 至於氯化砒之水溶液煮沸時,無此事也. 故三氯化砒在溶液中有之;



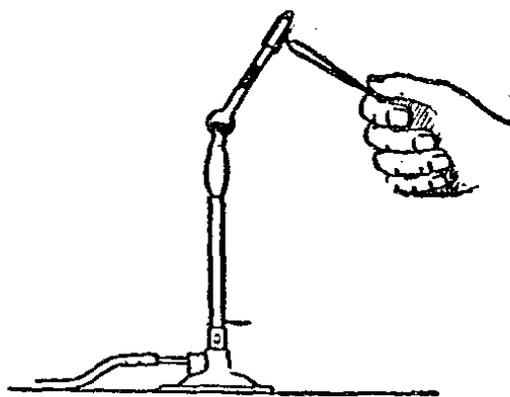
砒之氯化物 共有二種,三氯化砒 As_2O_3 或 As_4O_6 , 與五氯化砒 As_2O_5 是也. 皆為酸乾.

三氯化砒(砒霜) As_2O_3 或 As_4O_6 按其蒸氣密度分子式當為 As_4O_6 , 然以便利之故, 常作 As_2O_3 . 天然間有數種, 其鑛石本名砒石, 一名信石, 煉銅礦時得之為副產物. 蓋砒變氯化物, 易於揮發與焙礦時所成之氣體俱出, 遇冷凝結為細粉. 再藉昇華法自此製取純氯化砒. 昇華時, 使其緩冷, 結果為透明無晶形之玻璃. 漸漸結晶變不透明似白砒, 如使速冷, 則凝成特異之晶形細粉.

此晶形之易成, 在實用上即以為試氯化砒之法. 將試驗之物質置於小硬質試管中

第 百 三 十 六 圖

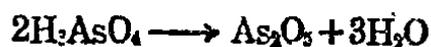
(第百三十六圖)以本生燈加熱; 如其中含有氯化砒, 則必於冷處積下特異之白色晶體. 三氯化砒不甚溶於水. 於平常溫度, 1 L 水能溶 36g. 其味微甘, 性極毒. 一劑有



0.06 g. 即足以絕命. 然若初服極微之量, 漸次增加至一劑以上, 亦自成習慣. 山民每嗜之以增其登山耐久之力.

用途 砒霜用途頗廣, 以其為製他種砒化合物之原料, 殺蟲藥中用之最多, 此外如皮革之防腐藥, 及醫藥中亦略用之.

五氯化砒 (As_2O_5) 此為白色無晶形之固體不能自砒或三氯化砒直接製之. 須加熱於砒酸而成:



五氯化砒遇熱不甚安定, 溫度一高即解離為三氯化砒與氯.

故其分子量尙未確知。其爲氫化劑之性頗強。

砷成之酸 砷自其兩種氫化物成兩種含氫酸其式與磷成之酸甚相類似,列於下表:

亞砷酸	砷酸
正亞砷酸..... H_3AsO_3	正砷酸..... H_3AsO_4
焦亞砷酸..... $H_4As_2O_5$	焦砷酸..... $H_4As_2O_7$
偏亞砷酸..... $HAsO_2$	偏砷酸..... $HAsO_3$

亞砷酸 三氫化砷溶於水,成數種酸。其純者皆不能得,且性皆極弱。諸酸之鹽有法可製。鈉鹽與鉀鹽爲自偏亞砷酸 $HAsO_2$ 而得。其他金屬之鹽,大半自正亞砷酸而得。如鉀鹽爲 $KAsO_2$,及銀鹽爲 Ag_2AsO_2 。焦亞砷酸之鹽亦有之,以其銅鹽爲最要。Scheele氏綠 $CuHAsO_2$ 爲顏料;巴黎綠(Paris green)爲殺蟲藥,式爲 $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$ 一複鹽也。諸酸遇新沉澱之氫氫化高鐵,成無毒而不溶之化合物。此爲解砷毒最有效之藥。

砷酸 三氫化砷與硝酸共煮,令溶液蒸發,至稠厚如餡,正砷酸之晶體即分出,式爲 $2HAsO_4 \cdot H_2O$ 。晶體加熱至 $140^\circ-180^\circ$ 即失水成焦砷酸若加熱至 200° ,則成偏砷酸諸酸溶於水,復變爲正砷酸。正砷酸之鹽,爲天然間所常見,於實驗室中亦可製之。如紅棕色之銀鹽 Ag_3AsH_4 及鎂鹽 $MgNH_4AsO_4$ 在分析化學中,均甚重要。砷之各種鹽皆與各種磷酸鹽相似,惟砷酸爲氫化劑,磷酸則否。此自其酸乾之不安定,可推測而得也。

砷之硫化物 砷之硫化物最常見者有三種，即 As_2S_2 , As_2S_3 , As_2S_5 是也。

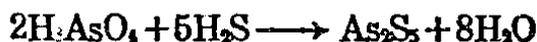
二硫化砷(雞冠石) As_2S_2 天然之雞冠石 (Realgar), 為極美麗之紅色晶體。人工所製乃加熱於比例適當之砷與硫, 以得之。昔時用為顏料。

三硫化砷(雄黃) As_2S_3 天然之雄黃 (Orpiment) 為黃色晶體。人工所製乃加熱於砷與硫之混合物以得之。在實驗室中, 硫化氫通過低砷化合物之酸溶液時有無晶形之黃色沈澱亦即此物也:



如溶液為中和性或鹽基性, 但變黃色而無沈澱。說明詳膠體物章。

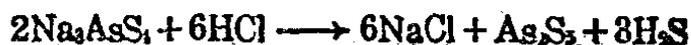
五硫化砷 (As_2S_5) 硫化氫通過含氫氫酸之砷酸溶液時, 五硫化砷即徐成沉澱, 為乳狀之黃色澱:



砷之硫代鹽 (Thio salt) 三硫化砷或五硫化砷, 與可溶硫化物, 如硫化鈉 (Na_2S) 之溶液相遇, 硫化砷即溶解。若將此溶液蒸發, 即得硫代鹽之晶體:



由此可見各種正砷硫酸之鹽, 皆自各種含氫鹽中以硫代氫而成。且有焦砷硫酸與偏砷硫酸之鹽。其各種鹽常較含氫鹽易於結晶。遇酸即分解成硫化物:



凡此作用, 實為使硫化砷與他種硫化物相分之根本, 因他種

硫化物均不溶於硫化鈉或硫化銻也。

銻 Antimony, Sb.

歷史 銻及其化合物,上古時即已發見。古時 Chaldeans 似曾用以造妝飾器具。中國人則用以預備藥料。

所在與冶法 銻之重要礦石為硫銻礦 (Stibnite)。湖南寶慶長沙岳州所產最富,冠於世界。民國二年吾國產額一萬三千噸,至民國六年驟增至三萬五千噸,製法乃先取礦石焙之,使成氯化物 Sb_2O_3 ; 然後以炭使之還原。含銻多之礦石常與鐵共煇而得之:

$$3Fe + Sb_2S_3 \longrightarrow 3FeS + 2Sb$$

所製之銻,幾常含銅砒鐵三者,可加少許硫化銻復煇以去之。

物性 銻與磷砒相似,亦有數形,常見者為平常灰色形之銻,乃如銀之耀光金屬,性極脆,所成晶形似灰色砒,屬六角晶系。由蒸氣密度知其蒸氣為 Sb_2 及 Sb_4 兩種分子混合而成。

化性 銻在其化合物中,或為二價或為三價,或為五價。三價銻為金屬,五價銻與砒相似,為非金屬。銻之化性間於成酸之砒與成鹽基之鉍,與稀酸無作用,以在電位序列中置下也。濃硫酸能使銻變為硫酸鹽 $Sb_2(SO_4)_3$, 而放二氯化硫。硝酸氯化之使為五價原質,成固體 H_3SbO_4 。於平常溫度,銻與氫幾無作用,但其粉末易於燃燒。銻與水蒸氣相化而放氫:

$$2Sb + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 3H_2$$

用途 銻之主要用途在製合金。多數銻之合金亦似銻之冷則膨脹,故用以鑄模之有細線者甚為相宜。戰時於製

Shrapnel 子彈用之。

錫化氫 (Stibine 錒) SbH_3 錒成氫化物 SbH_3 一種。與磷砷相似。製法與製砷化氫之法相似，即以酸與金屬如鋅或鎂之錒化物相化而得；亦可藉初發氫與錒化合物之作用而得之。錒化氫為氣體，沸點 -18° ，烱點 -91.5° ，其臭頗與硫化氫相似。化性似砷化氫，但遇熱（自 $150^\circ-200^\circ$ ）則分解較易。其在冷玻璃管中所成之鏡，與砷鏡易於分辨，其理已見前 416 頁。

鹵質化合物。除五溴化錒未知外，錒之三價五價之鹵質化合物，皆已有之。可使各原質直接化合以製之。有時亦可使鹵質酸與錒或其氫化物相化而得之。

錒之鹵質化合物

		烱點	沸點	色
三氟化錒	SbF_3	292.0		無色晶體
五氟化錒	SbF_5	7.0	149.0	似油液體
三氯化錒	$SbCl_3$	73.2	223.0	無色晶體
五氯化錒	$SbCl_5$	-6.0	140.0 分解	無色液體
三溴化錒	$SbBr_3$	90.0	275.4	無色晶體
三碘化錒	SbI_3	167.0	401.0	深紅色晶體
五碘化錒	SbI_5	78.0	分解	深棕色固體

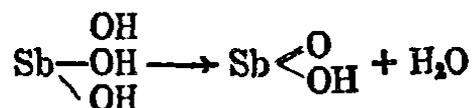
此類化合物強半遇水分解，不能完全。因於完全水解之前，即達平衡。氯化錒水解所成之物以氯化錒氧基 $SbOCl$ 為主品：

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

錒氧化物 共有三種， Sb_2O_3 白色固體， Sb_2O_4 白色細粉， Sb_2O_5 黃色細粉。

三氯化銻(銻白 Antimony white) Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 。三氯化銻有時發見於天然間;亦可於空氣中燃銻再昇華以製之。其晶體為小立方體。自蒸氣密度得式為 Sb_2O_5 , 冷時色白, 熱時色黃, 不溶於水及強半之稀酸, 惟能溶於鹵質之酸; 其用為塗料。

雙性氫氧化物 氫氯化銻 $Sb(OH)_3$ 為白色無晶形之澱, 漸失水而成氧化物。若氫氯化銻混懸於水中, 酸或鹽基皆能溶之。由此可見其既具弱鹽基性, 又具弱酸性矣。氫氧化物之類此者, 謂為雙性 (Amphoteric)。其在極強之鹽基中所成之鹽, 與偏砷酸鹽相似, 乃 $HSbO_3$ 酸之鹽。如鈉鹽 $NaSbO_3 \cdot 3H_2O$, 其例也。因氫氯化銻之關係, 可推知其酸之構造。



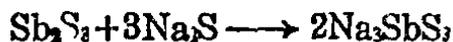
加酸於此半去水之物, 即得鹽如 $Sb \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ 或 $Sb \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$ 。於此等鹽中, SbO 為一價之基, 故名之為銻氧基 (Antimonyl)。於是有所謂銻氧基及氧銻氧基之名。氫氯化銻亦有時為三酸鹽基, 成鹽如鹵質鹽及硫酸銻 $Sb_2(SO_4)_3$ 是也。

五氯化銻 (Sb_2O_5) 徐加熱於氫酸銻可得五氯化銻為無晶形之黃色細粉。在 400° 以上, 即分解為四氯化銻 Sb_2O_4 與氫。五氯化銻能成三種酸, 似磷及砷所成之酸:

正銻酸 H_5SbO_6 , 焦銻酸 $H_4Sb_2O_7$, 偏銻酸 $HSbO_4$, 均不溶之白色粉也。諸酸之鹽有多種為已知。其鈉鹽不易溶於水, 實為鈉鹽中之特異者, 由其氯化物之易於分解, 則其酸與鹽之皆有氯化性, 意中事也。

硫化物 共有三種，即 Sb_2S_3 , Sb_2S_4 , Sb_2S_5 是也。第二種不甚重要。

三硫化銻(砷銻礦) Sb_2S_3 天然之硫銻礦 (Stibnite) 乃燦爛黑色之稜柱體。硫化氫通過銻鹽之溶液所成之硫化銻則為橘紅色澱。商品名銻硃，較三硫化砷易溶於濃酸中。其溶於鹼族硫化物而成硫代鹽則與三硫化砷相同。



硫代鹽為酸所分解，三硫化銻復沈澱。三硫化銻易於燃燒，故用以製造火柴。製堅橡皮 (Vulcanizing) 及著色皆用之，有時且用作塗料。

五硫化銻 Sb_2S_5 令硫化氫通過高銻化合物之溶液即得五硫化銻：
 $2SbCl_5 + 5H_2S \longrightarrow Sb_2S_5 + 10HCl$

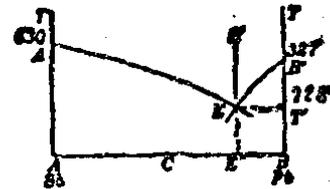
此為深橘紅色無晶形之物，在多數液體中皆不溶。甚易分解為三硫化銻與硫。溶於鹼族硫化物中，亦成硫代鹽。鈉鹽 $Na_3SbS_5 \cdot H_2O$ 亦稱為 Schlippe 氏鹽，甚易得為晶體。

合金 合數原質於一爐而煇之，每能互相溶解，以金屬與類金屬為尤然，冷却則凝結為勻一之固體，名曰合金 (Alloy)。於凝固時之情形不外三種，要隨其成分而不同。(1) 其中各原質分出為極小之晶體，而共成紋細之固體。(2) 此數原質所成之晶體，可為固溶體；其中每晶體皆含諸原質。(3) 自溶液中可有化合物結晶與各原質之晶體同時分出。故各種合金性質各殊。於茲三種之最簡單者，細加討論甚有意趣也。

易烱物 (Eutectic) 前言溶媒之冰點每隨溶質之分子濃度而降低 (Raoult 氏律 171 頁). 徵之金屬互溶之時亦然. 故不純之金屬較純金屬為易烱.

兩金屬以各種比例共烱, 則孰為溶媒, 孰為溶質, 本無一定之理; 惟常以比例之較大者為溶媒而已, 金屬大抵互使其冰點降低 (惟不盡然). 第百三十五圖 第百三十五圖
之 AB 線分為百格, 表合金之成分.

假定 A = 100% 鎢, B = 100% 鉛, C 點即表每金屬各居其半. E' 點表鉛 80%



鎢 20%. 垂直線 AT 與 BT 表溫度, A' 為鎢之烱點, B' 為鉛之烱點. 純鉛中略加鎢, 烱點即降低; 加鎢愈多, 烱點愈降以斜線 B'E 表之. 純鎢中加鉛, 烱點之降低亦復如是, 以斜線 A'E 表之. E 點 (228°) 為鎢鉛混合物中最低之烱點名之曰 易烱溫度 (Eutectic temperature). 在 F' 點所表之成分, 即為易烱成分. 若按此成分配合烱化, 而冷却至 E 點, 則二金屬共同結晶, 成細紋之固體, 是為 易烱物. 此物烱化凝固不復變其成分, 然又為混合物而非化合物也. 其按他種成分混合烱化, 則冷却時非純鎢即純鉛單獨結晶; 然至液體成分達易烱成分之後, 則又成易烱物之晶體矣. 故易烱物者, 二原質混合物中烱點最低之一種也. 強半低烱點之合金即為二種或數種金屬所成之易烱物. 此外鹽類或氫化物均可共烱成易烱物; 甚至鹽與冰亦成相同之固體, 即所謂鹽冰劑 (Cryo-hydrate) 是也.

鉍 Bismuth, Bi.

歷史 十五世紀之書中,已有論及鉍者。但與他金屬,如錫,鎢,鉛,銻等恆相混不易辨。至十八世紀中期鉍性始大明於世,

所在及製法 鉍雖為罕見之原質,於美國,歐洲,南美洲,及澳洲等處,散布頗廣。在天然間常見為原質物。惟有多數罕見礦物中乃含有鉍之化合物。最簡單者,為鉍硫礦 (Bismuth glance) Bi_2S_3 及鉍氧礦 (Bismuth ochre) Bi_2O_3 。加熱於天然鉍礦石,而令液體鉍流出,此為製鉍之常法。其自鉍化合物製鉍之法頗複雜,大致為焙鉍之礦石而得氧鉍,再以炭及合宜之流物,與此氧鉍同熱而得之。鉍亦為精鍊鉛時之副產物。

性質 鉍為似銀之金屬,帶微紅色。顯然為晶體,性脆而有光彩。鉍之純者甚難製,故其物性之恆數尚未確知。

於平常溫度,鉍與空氣不起作用,但加熱即燃燒,成三氧鉍 Bi_2O_3 。鉍與鎢相同,可令汽分解。鉍溶於熱濃硫酸及硝酸中,而成鉍鹽。惟在空氣中,與氫氟酸之作用甚緩。鹵質原質能直接與鉍化合,但化合力不甚強。

用途 鉍之主用,為合金之成分。鉍及其合金皆與鎢相同,熱縮而冷漲,且其合金之熔點均甚低。下表示鉍與鎢重要合金之成分。

鎋 與 銻 之 合 金

	鉛	錫	銻	鎋	銅	鎊
活字金 (Type metal) 舊	50.	25.	25.			
活字金 (Type metal) 新	60.	10.	30.			
白鐵 (Pewter)	20.		80.			
英國合金 (Britannia metal)		90.	7.		3.	
阻止摩擦之合金 (Babbitt 氏合金)	66.	17.	17.			
易烱合金類:						
Rose 氏合金 烱點 93.8	25.	25.		50.		
Wood 氏合金 烱點 60.5	25.	12.5		50.		12.5
Newton 氏合金 烱點 94.5	31.75	18.75		50.		

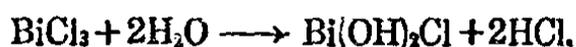
此類合金用以製造家用器具(如英國合金)活字,支持輪軸之機件,(如 Babbitt 氏合金),汽鍋之安全塞(如 Wood 氏合金)。

化合物 鎋在其化合物中為三價金屬,其鹽強半無色。鎋不能成酸,故不與此族之他原質相同。此合於金屬性隨週期族中原子量而加增之公例。鎋無氫化物。

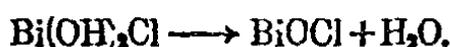
鎋之氟化物 共有數種 BiO , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 等是也。惟三氟化物最為著知,其他化合物亦多半自三氟化鎋而來。

三氟化鎋 Bi_2O_3 燃鎋或加熱於氫氟化鎋或碳酸鎋,即得三氟化鎋為淡黃色之晶形細粉。烱點約 820° , 於極高溫度揮發。三氟化鎋溶於酸中,即成各種鹽,如氫化物 $\text{BiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 及氟酸鹽 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是也。二者皆為無色之固體。

鉍鹽之水解 鉍之正鹽在含酸過度之溶液中尚為安定，惟在水中或稀酸中即水解。水解後成鹽基式鹽，而非氫鉍化物。如氫化鉍之水解如下：



此類鹽基式鹽皆不溶，大都失水成他種鹽：



BiOCl 可視之為鹽基 $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ 之氫化物。其式中之 BiO 為一價基，名曰鉍氧基 (Bismuthyl)，正如其相類之錫氧基故鉍鹽有兩種即正鉍鹽，如 BiCl_3 及 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 是也。鉍氧基鹽如 BiOCl ， $\text{BiO}\cdot\text{NO}_2$ 及 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 是也。鉍氧基鹽之用為藥劑者頗多，以硝酸鹽(常名 Subnitrate) 與碳酸鹽為尤常用。

硫化鉍 Bi_2S_3 此為鉍之重要硫化物，可令鉍與硫直接化合，或令硫化氫通過鉍鹽之溶液中以製之。



如是所得之硫化鉍為黑色無晶形之澱，不溶於水、稀酸、硫化鈉或硫化銨中。

問題

1. 以前所論諸原質中何者成數種單質異形物？
2. 三氯化磷與水所起之化變屬於何種化變？
3. 立五氯化磷之構造式假定磷原子均與磷直接結合而不互相連接。
4. 磷酸一分子與氫氯化銅一分子，或二分子，或三分子起化變，立各方程式。

5. 磷酸二鈣雖為酸式鹽而其水溶液使紅石蕊變藍，試說明其故。
6. 三溴化磷與水及三碘化磷與水所起之化變應用於何處？立其方程式。
7. 銻在電化序列中位居氫下，然銻又能於水汽中代氫而出之，如何可解此矛盾之事實？

算 題

1. 一種磷酸岩石用為製磷之原料含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 80% 假定磷 10% 不能取出，每月製磷 50 噸之廠需石若干？
2. 製酸磷 100 kg 需磷若干？
3. 磷酸岩石之含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 80% 者用製肥料所起化變如為

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$$
 每噸需 50% 之硫酸若干？
4. 一種化合物經分析後得以下之結果：Ca 38.74%，P 20.01%，O 41.21%
 求其公式。
5. 欲得 Babbitt 氏合金 100 kg，需若干磅鎊以製錫而劑合之？
6. 自銻 100 g，可製氫酸銻基若干？
7. 使 100 g 之 PCl_3 變為 PCl_5 發熱若干？
8. 計算 Wood 氏合金中各原質之原子比例。

第二十九章

矽族與硼

THE SILICON FAMILY AND BORON

總論 週期表第四類中各原質原子量較小者，具有成酸之性與炭相同之處頗多；及原子量加增，金屬之性質亦因之而見。本章先就成酸原質矽、銻、鈦論之，其性質與金屬酷似之諸原質俟後章詳論之。硼與矽相提並論最為相宜，因亦具有成酸之性與第三類其餘金屬之原質不同也。

矽 Silicon, Si.

所在 原質中除氫外矽為最多。矽及其化合物，在空氣中固絕無，即在水內亦僅有微量而已。惟地殼含矽有 27.74%。花剛岩花剛片岩(Gneiss)沙岩(Sandstone)泥板岩(Shale)粘土(Clay)灰泥石(Marl)均含矽甚多，惟石灰岩與白雲石(Dolomite)在成地層之岩石中不含矽耳，矽在無機物質中為主要原質一如炭之在有機物質中為主要原質也。植物略能吸取矽化合物。多數水族貝殼為矽化合物所構成。

製法 在實驗室內製得晶形矽最佳之法，即以鋁粉使二矽化矽還原以得之：
$$8\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \longrightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$$

煏化之鋁過多，矽溶其中。溶液冷凝為固體後，以鹽酸溶鋁而遺矽為光亮似金屬之針形。炭亦可使二矽化矽還原。純矽藉此可大宗製造矣。二矽化矽與二矽化鐵之混合物

用炭使之還原，即得鐵與矽之合金，名曰鐵矽合金 (Ferro-silicon) 此合金及較純之矽，於鐵之冶金術中頗有要用。

物性 矽與炭相似可得之為無晶形及等軸晶系之晶粒與金剛石相似。晶粒極硬，易割玻璃。密度 2.35。熔點 1420°。矽塊甚脆，破裂成晶形之裂面紋 (Fracture)，有似金屬銀光之外形。

化性 矽易為鹵質所化成，氣體化合物。氣體之氫化鹵質紅熱時能與矽相化而放氫。鹼類亦溶解之而放氫，成可溶之矽酸鹽：



微含鹼之水亦有相同之作用，惟甚緩耳。以矽之氯化物還原之難而推想之，矽與氯應易化合而孰知其不然。深考其故，蓋因熔點過高，且因其於面上結成一層不揮發之氯化物而阻作用之進行也。矽在高溫度能與原質之大多數化合而成矽化物 (Silicide)，如矽化鎂 Mg_2Si 與矽化炭 CSi 是也。

矽之鹵質化合物及氫化合物 矽與鹵質及氫之化合物已經製得者甚多，足供甚有趣味之研究，因由此可證明矽與炭有密切之關係也。酸或水與合宜之矽化物相化即成矽之氫化物，與炭之氫化物 C_2H_2 及硫之氫化物 H_2S ，製法相同：



矽與鹵質直接化合即得鹵質化物，或導鹵質蒸氣經過加熱之炭及氯化矽之混合物亦可：



下表所列，顯示矽化物與炭化物性質上之比較：

炭及矽之化合物表

式	烱點	沸點	式	烱點	沸點
CH ₄	-184.0	-164.0	SiH ₄	-200.0	
C ₂ H ₆	-171.4	-85.4	Si ₂ H ₆	-138.0	52.0
CCl ₄	-23.8	76.7	SiCl ₄	-102.0	59.0
C ₂ Cl ₂	187.0		Si ₂ Cl ₆	-1.0	146.0
C.Cl ₃	160.0	268.0	SiCl ₃	-12.0	210.0
CBr ₄	92.5	189.5	SiBr ₄	-12.0	153.0
Cl ₄	分解		SiL ₄	120.5	290±
CF ₄		-15.0	SiF ₄	-102.0	昇華
CHF ₃		20.0	SiHF ₃	-110.0	30.2
CHCl ₃	-60.3	61.3	SiHCl ₃	-134.0	33.0
CHBr ₃	9.0	146.0	SiHBr ₃	-60.0	115.0
CH ₂	119.0	分解	SiH ₃	8.0	分解

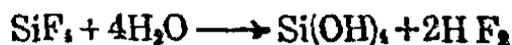
四氫化矽 SiCl₄ 無色液體與空氣遇，即水解成氫氟酸與矽之氟化物或氫氟化物。製法如上所述，歐戰時曾由氫與炭化矽之作用製之，備為遇敵障霧之用；與銻並用尤佳。

氟化矽 SiF₄ 在尋常溫度為氣體。以氫氟酸與二氫化矽之作用，得之頗易：

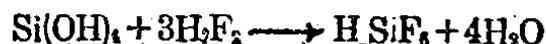
$$\text{SiO}_2 + 2\text{HF}_2 \longrightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

氫氟酸與諸矽酸鹽，亦有相類之作用使矽與金屬，均變為氟化物。

氟矽酸 H₂SiF₆ 導氟化矽入水中，即按下式分解：



氫氟化矽之一部分溶於氫氟酸中：

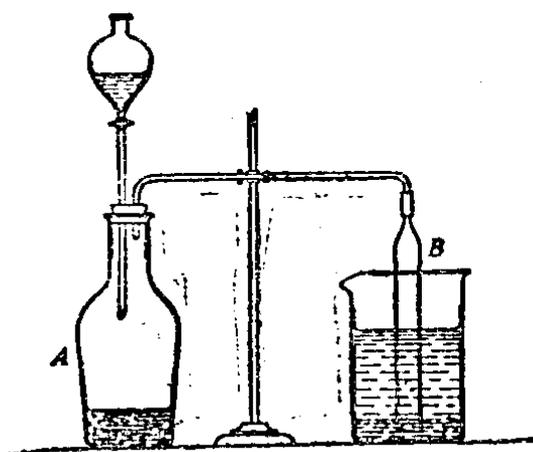


此 H₂SiF₆ 之溶液即名氟矽酸。酸性頗強與強半金屬成可

溶之晶體鹽，氟矽酸鉀僅能微溶，故恆以此為試鉀法之一，原質之形似金屬而其化性為非金屬者，強半能成此類氟代鹽，第四類中除炭外，各原質即其例也。

氟矽酸之製法 用第百三十六圖所示之器具，而製氟矽酸之稀溶液甚為便利。取沙 (SiO_2) 與螢石粉之混合物，置燒瓶 A 中，加濃硫酸。放出之氫氟酸，即與沙化成四氟化矽；由粗玻璃管 B 引入玻璃杯之汞層內，汞上為水管

第 百 三 十 六 圖

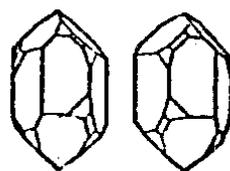


插汞內者，防所成之固體矽酸堵塞此管也。實驗之終，濾出矽酸。濾液即含氟矽酸。

二氟化矽，(矽土 Silica) SiO_2 矽之氟化物雖有數種，惟二氟化矽，又名矽土最為確知。凡矽之發見於天然者不為此氟化物，即為其衍化物，故矽土為極重要之物質。天然矽土常為有晶形，所謂石英 (Quartz) 即成美麗無色之晶，屬於六角晶系，有時甚大。在舊金山 (California) 曾得一晶體重逾一噸。

此類晶體恆為雜質所染，成墨石英 (Smoky quartz) 乳石英 (Milky quartz) 及紫石英 (Amethyst) 等。察其完美之晶體可知其為非相稱體，乃左右相對，如手套然。第百三十七圖所示者，即此種晶體之一對也。溫度超過 800° 時石英變

第 百 三 十 七 圖



爲兩種形式：鱗石英 (Tridymite) 及燬石英 (Cristobalite) 是也，此外尙有已知之晶體數種。石英乃多種礫岩 (Conglomerate) 中之成分，如沙岩是也。砂土亦有不成晶形者，大致不純並常爲部分水化物，其中如燧石 (Flint) 及蛋白石 (Opal) 卽無晶形也。砂土亦具有黏合物質之能力如花剛岩及花剛片岩中礦物卽由此黏合也。石英之密度爲 2.66。硬度足以剝割玻璃及強半金屬。故用以製磨石及粉末以爲碾磨切礪之用。砂土極難烱但在氫氫焰之溫度卽漸變軟而成凝滯之液體，與熱融之玻璃相同；可抽成絲，或造成實驗室各種器具如坩堝或燒瓶之類，試藥之可與相化者絕少，砂土受熱之體脹係數極小，故此種器具雖紅熱時投水中無碎裂之患也。

晶形砂土之烱點 砂土之爲晶形物質無疑，然其烱點無定，惟徐烱成黏液。冷後卽漸堅硬不成晶體。此種現象與晶體烱點之通例似不相符 (見 92 頁)，惟解釋亦殊單簡。已烱之砂土甚凝滯，得保其固體之原形，將此無晶形之液體加熱卽漸次變軟。冷時卽成恆久之過冷狀態，大抵不復結晶矣。自光學法之觀察，確定其烱點約爲 1600°。

砂成之酸 砂土與二氫化炭相似，亦爲酸乾。其與氫氫酸之作用同爲其最有趣味之化性。砂土與水結合不僅成酸一種惟成多種之酸。

正矽酸 (Orthosilicic acid) H_2SiO_4 矽既爲四價，故其氫氫化物之式當爲 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。此似爲四鹽基酸，因鹽類如 Ca_2SiO_4 及 K_2SiO_4 爲常見之鹽也。此氫氫化物名曰正矽酸；其鹽爲正

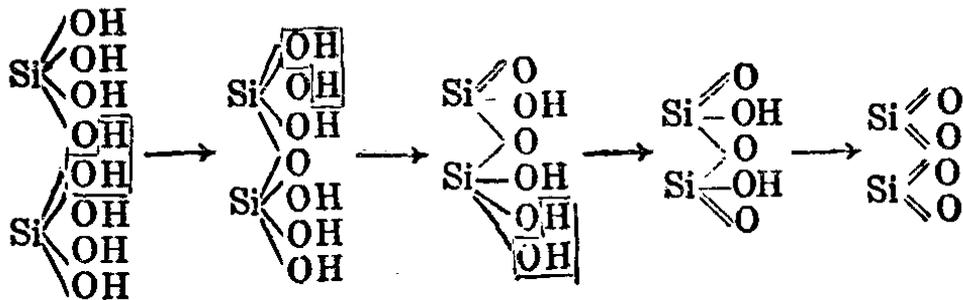
矽酸鹽.

偏矽酸 (Metasilicic acid) H_2SiO_3 正矽酸易失一分子之水:



所成之酸與炭酸 (H_2CO_3) 相似,名曰偏矽酸. 鈉與鈣之偏矽酸鹽式爲 Na_2SiO_3 及 $CaSiO_3$.

縮合酸 (Condensed acid) 正矽酸不定於一分子中失去其水,即數分子中可合去其水也. 一觀下列之構造式自明:



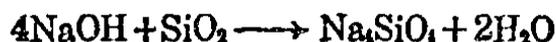
三分子,則有:



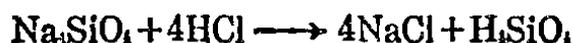
酸之數分子如此縮合時所成之酸,總名曰縮合酸或多酸 (Polyacid), 以上所述者多矽酸也. 凡含氫之酸大抵俱有成縮合酸之勢,惟多寡不等耳,如前言之焦硫酸 $H_2S_2O_7$ 實即為多硫酸也. 矽成多酸之勢極屬顯著. 天然界之矽酸鹽大半為多酸之鹽. 此等多酸雖信其必有,惟純者尙未能製之; 即純正矽酸與偏矽酸猶不能得也. 一切矽酸皆漸次失水, 終成二氧化矽.

矽酸鹽 (Silicates) 除鈉鹽及鉀鹽外,矽酸鹽無論為簡單

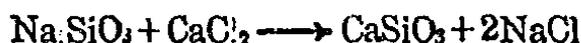
酸之鹽爲縮合酸之鹽，幾皆不溶於水。矽酸鈉之製法即將純砂土與氫氟化鈉或碳酸鈉同煇之而得。



煇後產物之水溶液，俗名水玻璃 (Water glass)。水玻璃乃數種矽酸鈉或矽酸鉀之混合物。溶液蒸發成一稠液，漸次變堅成玻璃，用爲黏合料或膠。矽酸鈉之濃溶液加酸如氫氟酸則矽酸分出爲似膠之物質詳論於後章：



各種金屬之鹽加於矽酸鈉溶液中，不溶之矽酸鹽皆沉澱：



天然矽酸鹽與碳酸鈉同煇大半即分解成矽酸鈉。



已煇之碳酸鈉爲液體，矽酸鹽能溶其中，碳酸鹽則否。故不溶之碳酸鹽即沈澱矣。冷後浸水中矽酸鈉即溶解，其餘他金屬之碳酸鹽或氟化物因不溶而留遺，可濾出而以酸溶之。此法於分析化學恆用爲分解矽酸鹽，使各成分入溶液之法；因矽酸鹽中有多種，不能與酸相化也。

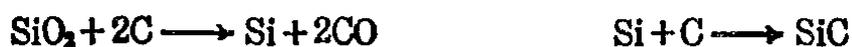
天然矽酸鹽之種類 天然矽酸鹽中數種爲偏矽酸鹽，數種爲正矽酸鹽。但大半爲不同之多矽酸鹽。此等鹽可按正矽酸分子縮合之數，冠數字以表之如二矽酸 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 及三矽酸 $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_{11}$ 乃其常見者。矽酸之含四氫原子者恆爲二種或數種金屬代氫而成雜鹽，如 KAlSiO_4 (雲母石)， KAlSiO_5 (長石)

是也。矽酸鹽之種類如下表所列。

種類	酸	鹽	礦物
偏矽酸鹽	H_2SiO_3	$CaSiO_3$	鈣矽石 (Wollastonite)
正矽酸鹽	H_4SiO_4	Mg_2SiO_4 Zn_2SiO_4	橄欖石 (Olivine) 鎳矽石 (Willemite)
二矽酸鹽	$H_6Si_2O_7$ $H_4Si_2O_6$	$Mg_3Si_2O_7$ $KAlSi_2O_6$	蛇紋岩 (Serpentine) 白榴石 (Leucite)
三矽酸鹽	$H_8Si_3O_{10}$	$KAlSi_3O_8$ $NaAlSi_3O_8$	正長石 (Orthoclase) 鈉長石 (Albite)

矽酸鹽之烱化 矽酸鹽有數種，有定烱點，冷後即復結晶。亦有烱點低者，與砂土相似，烱成黏液，冷後變堅不復成晶。數種矽酸鹽若同烱可混成勻一之液體。冷後有定成分之晶體分出，但常為液體溶液愈變愈滯，終至硬如固體。如此所成之物名曰玻璃，故玻璃可視為一種矽酸鹽烱於他種矽酸鹽中極稠之溶液。製玻璃法於後章論之。

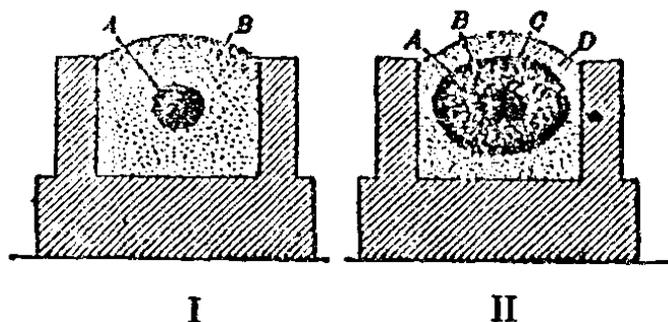
炭化矽 (炭矽 Carborundum) SiC 沙，焦煤，及少許氫化鈉，同置電爐中灼之，砂土即還原為矽，與炭化合，而成炭化矽。



所得之炭化矽，狀為美麗之晶片，純者無色，但常顯燦爛之紫彩者大都由於光而不由於化變。其堅如金剛石，多用以代金剛沙作磨石及礮光粉。其燃燒熱雖甚大，有 283,900 cal. 之多，然不至極高溫度不易起化變也。在高溫度時為強還原劑，炭矽二原質皆變為氫化物。

炭矽製造法 製造炭矽之爐，酷似石墨廠所用之爐(見130頁)。乃以散磚築成，盛以材料至半滿。兩電極間鋪炭塊一

第百三十八圖



層,再將材料填滿至頂. 如是裝成之爐剖面形如第百三十八圖 I 所表. A 爲炭心, B 爲材料之混合物. 碎炭之電阻甚

大,故沿炭心之熱極烈. 於是作用由炭心起,而延及外部所得之效果,如上圖 II 所表. A 爲炭心,爲一層晶形炭頓 B 所圍繞. B 外則爲一層無晶形之炭頓 C,及半還原之物質,此可用以砌爐之內部及造火磚. 其外層物質 D 未變.

矽酸鹽之工業 不少重要工業以矽酸鹽及其所生之化變爲本. 其中最古者,爲窯業 (Ceramic industries), 卽製造磚瓦陶器,瓷器,及玻璃等工業;自化學方面言,玻璃工業實與瓷器製造並陶器上釉密切相關. 水泥 (Cement) 工業所用學理亦復相同. 此三重要工業,有時總稱爲窯業. 凡此諸工業皆以金屬矽酸鹽之性質爲本,故莫若於討論重要金屬如鈣鈉鋁等之後說明之爲適宜也.

鈦 Titanium, Ti.

原子量 47.9 原子價 4, 3, 2. 熔點 1800—1860° 在 17° 時比重 = 4.5

所在 鈦在天然間量極多,分佈亦廣,惟無厚集之礦藏耳. 其主要鑛石爲金紅石 (Rutile) TiO_2 及鐵鈦石 (Ilmenite) $FeTiO_3$, 亦爲數種鐵礦之成分.

製法及性質 以炭使二氯化鈦在電爐中還原,可得鈦但如此製得者恆含炭且常含鐵。在密封之鋼管內以鈉與氯化鈦相化可得極純之標本: $\text{TiCl}_4 + 4\text{Na} \longrightarrow 4\text{NaCl} + \text{Ti}$

含炭之鈦,硬而極脆,純者冷時性脆,熱至低紅溫度則可煨煉之。煨點在鉑之上。

化合物 二氯化鈦為酸乾,與二氯化矽相同,且能成種種之酸,與各矽酸酷似,惟性較弱耳。至其鹽類亦更易水解。氟鈦酸 H_2TiF_6 及其鹽甚為著知。鈦與矽不同,可為三價原質,似金屬而成鹽,如硫酸鈦 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 及氫化鈦 $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是也。此等鹽之色或綠或紫。

鈦在高溫度極易與氮直接化合,成氮化鈦 TiN , 故製鈦之器內苟有空氣恆成此氮化物,不可得免也。昔嘗以此氮化鈦為原質。含鈦之鐵礦煨煉時,在金滓中,或黏於爐壁上,見有類似結晶銅之物質,昔時亦疑為金屬鈦;今乃知其為鈦炭氮之化合物矣。氮化鈦為液體,沸點 138° , 亦如四氯化矽,曾於戰時用為製障霧之物。

銻 Zirconium, Zr.

所在及製法 此為罕有原質,天然發見大都為氟化物 ZrO_2 或為銻矽石 (Zircon) ZrSiO_4 後者之晶體完美,有純白者,有帶黃紅等色者,亦用為一種寶石,名風信子石 (Hyacinth)。銻之氟化物在巴西國發見者不少。製法與製鈦同。

化合物 銻雖成酸與鈦矽相同,尤以氟銻酸 H_2ZrF_6 為著,

而銻之金屬性質更為彰著，成鹽類為四價之金屬如錫。惟 $Zr(OH)_4$ 有弱酸性，而其部分失水物 $ZrO(OH)_2$ 則為鹽基，成鹽甚多如氫化銻氫基 $ZrOCl_2$ 其一也。故銻為此族成酸原質與金屬原質之中間原質。其最要之化合物為二氫化銻 ZrO_2 ，此為最難煇之物，約在 3000° 始煇。可以製高溫度用之器具及爐磚，亦用於製玻璃及料器中。

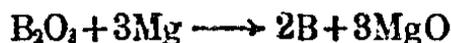
硼 Boron, B.

原子量 11.0 原子價 3,4. 在 18° 晶體比重 = 2.554.

緒言 硼為三價原質，位於週期表第三類之首。惟其性質及其化合物之性質，與矽之關係較與其餘三價諸原質為密切。硼既為三價，故其化合物之式與矽之化合物不同。

所在 硼之氫氫化物 $B(OH)_3$ ，如硼酸，在多數溫泉中，以在義大利國者為尤多，此在昔時為硼化合物之主要產源也。美國及西藏產硼砂 (Borax) $Na_2B_4O_7$ 頗多；此外礦物有鈣硼石 (Colemanite) $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 與鈣硼砂 (Boronatrocalcite) $Na_2B_4O_7 \cdot 2CaB_4O_7 \cdot 18H_2O$ 等。

製法及性質 硼與氫之親和力甚強，故其氫化物極難還原。硼之氫化物與鎂粉同熱之，可得不純之硼常含有鎂或氫為雜質：



Weintraub 氏以電弧之溫度使氫與氫化硼之作用而得極純之硼：

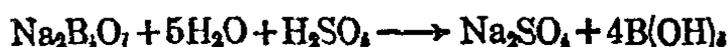


所得之硼乃灰色，無晶形。煇點約在 2000° 以上，但在 1600°

時則蒸氣壓力頗大。其硬度幾如金剛石。其最特異之性為溫度增高，其電阻降低異常之速。

氟化硼 B_2O_3 硼之化合物，雖多數已製出，而以氟化物與其衍化物為最要。氟化物之最詳知者為三氟化硼 B_2O_3 。烱硼之氫氟化物，即可得之，狀如透明玻璃。令三氟化硼半還原，即得一種物質，名曰亞氟化硼 (Boron suboxide)。鑄銅恆用之，蓋於烱銅中加入此質，可防冷卻後生氣孔也。

硼酸 H_3BO_3 溫泉中間有此物，以與水汽共同揮發，故可由蒸發凝縮而得之。又常加硫酸於硼砂之熱溶液；冷卻後硼酸即結為閃光之晶體，觸手膩滑如脂：



硼酸之酸性甚弱。有防腐性，故外科藥劑中常用之，又用以保存食物。

偏硼酸及多硼酸 取硼酸徐熱之，初成為偏硼酸：



溫度漸高，即成四硼酸： $4HBO_2 \longrightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$

硼砂 $Na_2B_4O_7$ 偏硼酸鹽，雖有其物，然硼酸鹽強半為自縮合酸而來，例如硼砂等是也。硼砂之學名實為四硼酸鈉。中國所用硼砂即西藏之天然產。美國商品硼砂乃以鈣硼石與碳酸鈉相化而製之：



硼酸加氫氟化鈉亦成硼砂：



在平常溫度硼砂自水中結出稜柱晶體屬單斜晶系其式爲 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 卽常見之一種。若在 60° 以上結晶則爲八面晶體, 式爲 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。在溶液內易於水解, 顯鹽基性。家常取以代肥皂爲澆澆之用, 及消除水之剛性。

硼砂加熱後卽膨脹成泡, 漸失去其化合水, 再後煏成透明玻璃。各金屬之氟化物, 溶解其中, 而顯特殊之色。因此在定性分析中每用以爲試驗金屬之法。又於鈎銅時, 用以爲流物。蓋硼砂能溶一切金屬之氟化物黏著於金屬面上者, 乃使金屬有鮮潔之面, 鈎料與之黏連矣。

若硼砂作爲含酸乾過多之鹽, 立式如 $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, 則其溶解金屬氟化物之作用, 不難明矣。金屬氟化物蓋與此過多之酸乾化合, 舉例如下:



多砂酸鹽之煏點太高, 故不顯此類作用。按上法所成之玻璃, 於鐵器上釉(或瑤瑯質)法中用之, 因此等玻璃, 易與瓷釉結合, 而塗附於鐵。又恆用爲瓷釉之成分, 此亦爲硼砂主要用途之一也。

問 題

1. 長石爲何酸之鹽? 證明此酸亦可作爲自正砂酸而來
2. 四硼酸之鹽料其果起水解作用乎? 試說明之。
3. 立四氟化砂水解之方程式以與三氟化磷水解之方程式比較之。
4. 鈣硼石爲何酸之鹽。指明此酸與硼酸之關係。

5. 何以炭與砂土共熱有時成砂,有時成炭化砂?

算 題

1. 霞母石與長石孰含砂之百分數最大?
2. 製炭化砂一噸需炭若干與砂土相化?
3. 欲製尋常礬砂 100 kg 應需鈣礬石若干?
4. 計算在平常溫度由無水四礬酸鈉 100 kg 結晶所得礬砂之重量.

第三十章

膠體物

COLLOIDS

緒論 取水與粗沙搖盪於一器，然後置不令動，沙乃沈下，積澱甚速。沙粒愈細則沈愈緩。若能研沙粒細至為分子，則與水攪和後，將因分子自行運動之故，不復下沈；於是即得真正之溶液矣。

質點細不如分子時與水攪和之混合物，賦性既異於尋常混懸，又異於真正溶液，是殆有之。此種混合物實介乎混懸與溶液之間，名曰膠體混懸 (Colloidal suspension) 或名膠懸 (Suspensoid)。其播散之固體物質即稱為膠體又稱膠體播散 (Dispersoid) 也。

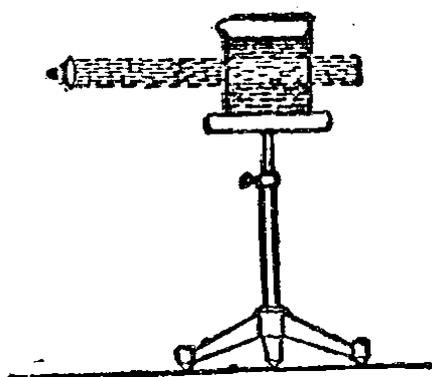
物質之膠體狀態 前言無論何物皆有氣體液體固體等狀態，其後見溶解物質之狀態與此三種各不相同，可視為物質之第四狀態。今又有膠體播散之狀態，可作為第五狀態。凡物之膠體狀態，皆可以適當之方法而致之。是以膠體確似液體固體等同為物態之一，而非物質之一類也。

Brown 氏動作現象 於1827年英國植物學家Brown氏以顯微鏡研究花粉混懸於水中之微粒，察見微粒顫動不已；後人即名此種顫動之現象曰 Brownian movement (動作)。其所以然之故，經五十年而未明。繼以分子運動論之理解釋之，認為溶液中分子運動有高速度，與甚細之質點相擊撞，乃使

此種重雖逾分子或竟數倍之質點,上下四方擺動無定向。此種現象永不休止;此即膠體溶液之所以不能似混懸之下沈也。

Tyndall 氏光學試驗 室內空氣中之塵點等,常不可得見也;若令日光一線射入暗室,則空中塵點之飛舞,歷歷目前矣。

第百三十九圖



今若令強光一道射入純水或鹽溶液中,光徑不可得見;液中若有混懸之物則立使光徑明顯(第百三十九圖)一如暗室中之日光。

固體質點之小雖以顯微鏡察之無可分辨,惟以能播散光線而顯

Tyndall 氏始創此探測液體中混懸質點之法,故名曰 Tyndall 氏光學試驗 (Optical test).

限外顯微鏡 德人 Zsigmondy 氏即以上述原理為根據,造意製成限外顯微鏡 (Ultramicroscope), 考察液體,擴大視力。尋常顯微鏡所用之光乃自下而上,直透液體入鏡管;此則改用側面射入液體之光,與鏡管成直角。取純水驗之則虛黑若無物;液中苟有混懸質點,則光因是播散,乃得見閃閃之光如秋夜之流星矣。

膠體質點之大小 混懸質點之大小甚相懸殊,固不待言。其小至一定之度量則賦性由尋常混懸而為膠體;再小至若干度量則又為溶體矣。以耗(mm)為單位表此度量,尚嫌其過大;故以耗之千分之一為單位曰苗,符號為 μ 。更以苗之

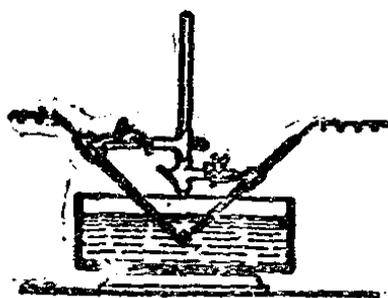
千分之一為小單位曰微米 (Milimu 或 Millimicron), 符號為 $m\mu$. 大致質點之直徑在 $100 m\mu$ 與 $1 m\mu$ 之間者為有膠體性, 惟此種限度亦屬強定而已. 以限外顯微鏡所可見之最小質點, 殆至少尚含 $(60)^3$ 或 $(70)^3$ 分子也.

播散系 播散系之分類亦如溶液, 以體狀為根據. 惟溶液為勻一混合, 播散為駁雜混合. 混合之成分亦如溶媒溶質之分, 有播散媒播散質之別. 氣體為播散媒, 則播散止有二種: 以氣體與氣體均成勻一之混合物也, 其一遇液體為播散質, 於是有雲霧; 其二遇固體為播散質, 於是有煙塵. 液體為播散媒即有三種播散, 若播散質為 (a) 氣體, 乃成泡沫; (b) 液體, 乃成乳狀液; (c) 固體, 乃成混懸. 固體為播散媒, 亦有三種, 茲不具論. 上舉之 (b) (c) 二種, 膠體之物屬之.

製法 得膠體之方法頗多, 惟均不外乎兩種原理.

1. **播散法** 使固體微分至成為膠體度之質點, 是為播散 (Dispersion). 於金屬中有數種, 取其粗鉍二條在水中相對, 使

第百四十圖



成電弧狀, 通電流 (第百四十圖).

金屬之質點自鉍上剝落, 或揮發復凝為煙; 固體質點即混懸為膠體, 使液體有特殊之色. 電化序列中在氫上之金屬, 不能以水為播散之媒; 惟可用他種溶媒代之.

2. **凝縮法** 以溶液中之物質或氣體物質, 使成細碎之固體微粒, 亦成膠體. 例如鎳之化合物在中性溶液中, 與硫化

氫相化,即成膠體硫化錒 Sb_2S_3 ;又如磺硫酸鈉 $Na_2S_2O_3$ 之稀溶液中,加酸即成膠體硫;又如氫化金之極稀溶液中,加還原劑如硫酸低鐵 $FeSO_4$ 之類,即成膠體金。

凡此種種作用皆以使質點聚成膠體度之塊粒為主。然作用必須及時中止,否則塊粒將過大而成沈澱。有謂膠體之成,乃生沈澱前必經之階級;有謂晶體乃由膠體所成者。

見光之性質 膠體液自表面視之常清明,即有濃色亦然。惟當強光射入則不透明。若使光自溶液折射而入眼簾,則此種液每現螢光燦爛,或竟似混濁,惟在穿透之光中視之,仍清明似水也。

顯色不定為物質存在之表示,以色恆隨質點之大小與勻一而異也。金之膠體液所顯之色亦無定;其最小之質點發紅色,較粗之質點發紫色,在其間者則綠青之色不等。固體雖非常之小而色每甚濃;以致色深之溶液尚不得化學分析之方法以決其中之色質也。不少有色玻璃如銅金硃等所着色之紅玻璃,以有此類原質或其氫化物播散其中,而有甚深之色。不少寶石之色或亦因含有膠體物質也。

透析法 以膠體液過濾,雖用最佳製之濾紙,紙上不留固體。然若用羊皮紙或動物膜濾之,則膠體不透。應用此理以析分溶液中之膠體與非膠體,其法名曰透析法 (Dialysis)。

第 百 四 十 一 圖



張膜於架,形似鞞鼓,即為透析器 (Dialyser) (第百四十一圖)。

膠體液 A 置其中,半沒於純水 B 下;真正溶解之物可滲透此膜,膠體則否。

電荷 膠體液有極小之滲透壓力,冰點沸點亦與純溶媒無異。凡此皆顯膠體質點中之分子均攢聚成羣。至於膠體液之傳電度,則又較所預期者為大;惟較相等濃度之真正溶液尚甚小也。

膠體質點似不解離為兩種游子,惟全部移向電極之一而已。或則荷正電,強半金屬之氫氟化物屬之;或則荷負電,多數金屬之硫化物,金,鉑,銀,矽酸皆屬之。膠體質點上電荷之來,殆由吸收溶液中已有之游子(恆為 H^+ 或 OH^- 游子),頗似木塞中之刺入鐵鍼。在電界中,此被吸之游子受攝至電極,與膠體塊粒備;亦如木塞中鐵鍼之可為磁鐵所攝引而木塞隨之也。

膠體之凝澱 膠體質點繼續聚合,至較大之塊粒終成沈澱。此種作用名曰凝澱 (Coagulation)。上節言膠體之有電荷由於包有游子,恆為 H^+ 或 OH^- ;因一種膠體包入同性之電荷,故互相拒而使塊粒離。若於液中加入電解物,則兩種游子數大增而減其拒力。被包者為陽游子,則將引溶液中之陰游子以與塊粒相合,使成中性;於是塊粒不復相拒,繼續聚合成團而成沈澱。以是膠體液中加電解物,易使膠體沈澱也。二價之游子較一價之游子有效,三價之游子則尤有效也。膠體播散於液中不分出時,常名曰膠溶 (Sol)。及其成為似膠無晶形之沈澱,名曰膠滯 (Gel)。膠滯之下沈可帶有沾

染之電解物，是為必然之事；此於分析化學中殊關重要。膠滯沖洗之後，電解物固有隨水而移去者；惟膠滯亦有復變膠溶之傾向。膠體之類此者謂可復原 (Reversible) 之膠體。其他膠體如膠體金屬，一旦沈澱，不復回復膠體之狀態，是為不可復原之膠體。

電性不同之膠體如 Fe_2O_3 (陽) 與 Sb_2S_3 (陰) 等量相混和，則其質點互相攝引而成中性之粒，結果為凝澱。電性相同之膠體無此互相凝澱之效果也。

保護膠體 有時天然不安定之膠體，可加他種電性相同之膠體而使之更為安定。此種加入之膠體，名曰保護膠體 (Protecting colloid)。例如製膠體金，細粒之紅色狀變為粗粒之紫色狀甚速；若先加鞣酸 (Tannic acid) 少許，然後加還原劑，則得永久之紅色膠體金。製照相乾片時，膠體銀鹽乃與牛膠混和以使之安定。

天然現象中亦有此保護膠體之作用及遇電解物成沈澱之作用。世界大河如黃河，米西西比，尼羅之水流常帶污泥，甚為肥沃；而他種江河水流速率或有較大者，如美國倭海河 (Ohio)，除春漲外，常甚澄清。其故蓋由前者含不少膠體物質，使粘土泥土保持混懸狀態；獨至流入海中遇鹹水後，混懸物質始沈澱而成海礁或三角洲。至於後者則因水中含石灰及他種鹽類，而不含膠體物質也。

表面凝合 物質如木炭之類能吸巨量之氣體或液體；其實無晶形之物幾盡能吸收大多數氣體，多少不等。此被吸

之氣體竟有確爲真正之化合，在暴露之表面上成薄層，厚不逾一分子。當此作用僅限於表面，是爲表面凝合 (Adsorption)。惟常不易斷其作用之限於表面與否。要之，表面凝合較之吸收當爲常見。

表面凝合依固體蒸氣面積之大小而異；面積愈大，凝合亦愈多。一立方呎之固體分成每邊長一苗 (1μ) 之立方體，將有六方呎 (km) 之面積。膠體質點小，面積自廣，故大有凝合之作用；於多數工業中至爲重要也。

乳狀液 前言不融洽之二液體混和，成乳狀液；實爲一種液體之小滴（名爲內相）播散於他種液體（名爲外相）之中也。若於此種乳狀液中，加入物質之成膠體播散者如肥皂牛膠蛋白之類而震蕩之，則得更爲永久之乳狀液，即更不易有分層之現象。加入之膠體，名爲乳融劑 (Emulsifying agent) 牛乳乃水（外相）與酪脂（內相）之乳狀液，以酪素爲乳融劑。牛酪中亦爲水與酪脂之乳狀液，惟內外相有不同耳。至於液體之孰爲內相，孰爲外相，要依所用之乳融劑而定，殊不在兩液體比例之多少也。

乳洽膠體 前於質之狀態章中，言無晶形之物與其視爲固體，毋甯視爲凝滯之液體。不少金屬之氫氧化物如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 與數種非金屬之氫氧化物如 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，以及多數鹽類如低鐵精化銅之類，均不甚易結晶，常存爲無晶形物；然又常有與水結合之傾向，甯變爲液體，不爲固體。此類物體爲兩液體相之播散系，名曰乳洽膠體 (Emulsion colloid) 或與膠懸對待之。

名可曰膠洽 (Emulsoid)。其凝滯時常成薄膜或細網而非尋常之沈澱。

鹽之水解 鹽類中有不少起水解作用，成酸與鹽基者；其中以銅鐵鋁之鹽為著知。然此類金屬之氫氧化物大抵不溶，而其鹽類之溶液則又清明，似無生沈澱之傾向。事實既矛盾若此，非加以解釋不可。其不溶之氫氧化物或氫化物，蓋在溶液中為膠體，大致不成沈澱。試取 FeCl_3 溶液數 c. c. 加入沸水 500 c. c. 中，即見溶液顯深絳色，迥與原溶液之淡黃色不同，而與沈澱之 Fe_2O_3 色正相同也。以 Tyndall 氏光學試驗法察此絳色溶液，中有膠體質點；且加含 SO_4^{--} 游子之溶液一滴，已足使鐵盡成氫化物之沈澱矣。

膠凍 上言膠洽凝滯時成薄膜；若此種薄膜內裹液體之小滴，情形亦近於乳狀液。小滴數若甚多，膜層拓出若甚薄，又以液體之表面張力以致小滴相擠軋，則小滴必因互相排擠而揉曲其形；結果乃成似蜂窩之構造，窩壁之中貯有液體，全體可略有彈性或竟甚堅。普通即名為膠凍 (Jelly)。物質如牛膠水膠矽酸之類，成極堅之膠凍。重質金屬之氫化物強半亦會製成膠凍。

膠凍有經熱則變流動，冷則凝堅者。有一經凝堅，不復再變流動者。膠凍如矽酸所成者，徐徐乾燥則其窩房變成毛髮管狀，可有甚強之表面凝合力，與接觸劑之能力。由是亦可見乾水膠之何以能隨空氣之溼度忽而表面凝合水氣，忽而乾燥矣。

至於乳狀液與膠洽之如何而能有蜂窩之構造,以致結成膠凍之情形,今日尙未能明瞭也。

煙與霧 煙霧之成每於化學工業上爲可異之問題。當乾燥之固體在空氣中燃燒成固體產物,在當時之高溫度中可爲氣體;惟冷凝時不成液體而成固體(如磷)。或當蒸氣驟凝至其烺點之下(如蒸餾銻或硫)結果常成粉細之煙。再當乾燥氣體化合物成固體,亦常成煙(如化學實驗室中銻鹽之煙)過飽和之蒸氣遇塵點亦常成霧。每固體顆粒乃爲蒸氣凝縮之核點。

此種質點亦如膠體,有電荷。Cottrell 氏曾創一種煙霧消沈法;即令含煙之空氣,經過電位相差甚遠之二片間。其作用實如電極,有電荷之質點爲電性相異之片所攝引,因而失其電荷,即團聚成塵而降落甚速。此法已大見實用。

膠體學識之應用 近年於膠體之研究日見進步,所得學識與其應用駸駸乎已成專科。茲不及詳論,但於其重要之應用略言其梗概可已。

成動植物之有機構造之質料,強半爲膠體性。一切生理作用如滋養,消化,排泄等,皆與膠體之性質有關。土壤爲軟性之膠凍,大有表面凝合之作用;其肥沃大有賴於膠體作用。一切軟性之物質如膠皮,水泥,粘土,水膠,漿糊等,皆爲膠體;其凝堅之作用大抵似成膠凍。製革染色要亦有表面凝合與不同電性之膠體互相沈澱之作用。一切照像片之物料爲膠體性。一切活動影戲片皆爲膠體物質所製。松香,假

澱粉,膠質等物,皆為膠體,實不勝枚舉也。

問 題

1. 膠體質點之大者吸收紅色光線,小者吸收紫色光線,就光學中原理以說明之。
2. 指出電解物中與膠體播散中傳導電流之不同點。
3. 舉以前所見製純法中應用之表面凝合劑。
4. 明礬何以用於製純飲料水?
5. 澱粉與碘生青色,在膠體化學方面有何解釋?
6. 羌蘭之莖中有乳汁應屬何種物質?
7. 立播散系表,能一一舉例否?
8. 硝酸鈉 NaNO_3 為易溶之物,然用作肥料,何以經雨不即化盡?
9. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 久用為解砒毒之藥,皆以此為由於 FeAs_2O_3 沈澱之作用? 總否($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 為甚弱之鹽基)? 能舉較美善之說明否?
10. 雞卵經煮則變堅硬,在化學上屬何種變化?

第三十一章

金屬

THE METALS

定義 本章以下所論之原質總稱為金屬。多半為常見者，如五金之屬自古已知之矣。論其化性，金屬之氫氧化物大半為鹽基。以其原子價之低者為尤著，故在化學上每稱之曰成鹽基原質。金屬之化合物溶於水中時，大半游子化使金屬成陽游子，其餘部分成陰游子。由此可得金屬之定義曰，凡原質之能於其化合物溶於水中時成單體之陽游子者曰金屬。

此兩種定義皆未能盡善。第二定義為根據理想上之游子而成立，未免偏於理想；且須強以氫為金屬，而氫之物性無與金屬相似之點。金屬中有數種無在三價以下者。惟據前章所論，三價原質之氫氧化物大半為雙性。況金屬大半能成氫氧化物二種或二種以上，其原子價高者時為酸，是金屬之氫氧化物不盡為鹽基也。有機化合物暫置不計，則惟金屬原質乃能成鹽基性之氫氧化物。故成鹽基原質之名為金屬之定義不為不當也。

金屬之性質 金屬有數種特殊之性質，凡磋磨之面能返射光線起閃爍之光澤(Luster)。金屬除數種如金銅外，皆無特殊之色，惟均狀似銀而已。大半賦展性(Malleability)，可得而捶成薄片也，亦可引長成鉉，名為延性(Ductility)。對於

電及熱之傳導度甚高。大多數之密度較成酸原質為大。

金屬若含有雜質，或受特殊之鍛鍊，其性質亦因之而變。凡由液體在適宜之境遇下冷卻，皆成晶形。其晶形大半屬等軸晶系。其晶體頗脆而韌性 (Tenacity) 甚小。惟由他法製鍊者即無晶形，以經捶鍊或冷卻時軋薄 (此法名捶煉 Annealing) 者為尤然。由此知金屬性質之有恆數者不能得其確度，所常用者大概為平均數而已。

自然界金屬之所在 金屬有在自然界中為獨立之原質者，如金、鉑、銅、鋇以及凡在電位序列之末尾者是也。普通發見之金屬常與成酸原質化合，如氫化物、氫氧化物及各種鹽類。最富之鹽為矽酸鹽、碳酸鹽、硫化物，及硫酸鹽等。此種天產物，無論其合金屬與否，皆曰礦物 (Minerals)。其礦物之可為提鍊或製物造料者皆曰礦石 (Ore)。

冶金術 (Metallurgy) 由礦石煉取金屬謂之冶金；研究自礦石提鍊金屬之學曰冶金學。每種金屬賦性不同，以烱點為尤著，所用礦石性質亦各不同。故冶金之術隨金屬而定；應用原理化學物理各居其半。欲得大宗金屬而不甚含雜質者製鍊時常須用在其烱點以上之溫度，使成液體自爐中流出，且須令泥土等雜質與礦石同時入爐者，亦成液體，庶易分出。其法以物質之可與此類雜質相化而成液體者與礦石相攪而入爐。此種攪入之物質名曰流物 (Flux)。所成之液體名曰金滓 (Slag)。金滓大概為矽酸鹽類之混合物，頗與玻璃相似。因金滓為液體時能助烱化析散之金屬聚滴成

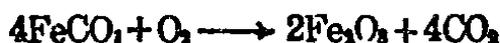
體;且又能覆蓋金屬,爲其上層,以免金屬爲空氣所氧化。

冶金之原理 冶金之術雖各懸殊,然所用原理頗有數端可以綱舉者:

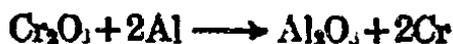
1. 以炭使氧化物還原 金屬之本爲氧化物者頗多,取其氧化物與炭共熱之,大都得還原之結果。舉例如下:



炭或成二氯化炭或成一氯化炭視所用之溫度而定。其本非氧化物之礦石有不少可使先爲氧化物而後還原之,法以礦石與充足之空氣共熱,謂之焙煉法 (Roasting)。由是炭酸鹽,氮氧化物,及多數硫化物,均可變爲氧化物如下:



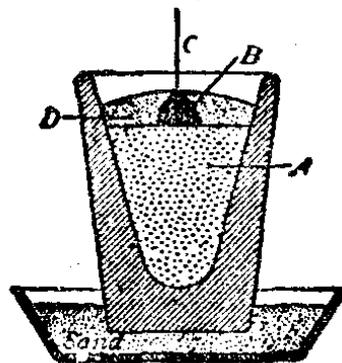
2. 以鋁使氧化物還原 氧化物不盡易以上法使之還原,有時雖可還原而金屬又與其餘之炭相化成炭化物,故所鍊不純;於是以前代炭,時或甚便,舉鍊鉻法爲例如下:



因鋁值不昂,故工業上行用此法,名 Goldschmidt 氏法。其法如下。

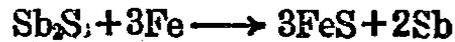
Goldschmidt 氏鍊鉻法 氧化物與鋁粉混合置於坩堝 A 內(第百四十二圖)此混合物之上,可置少許過氯化鈉與鋁之混合物(B)。於此中插鎂帶一

百四十二圖



條 C. 圍繞 B 爲螢石粉 D, 然後置坩堝於盛沙之盤內, 燃鎂帶. 及火觸過氯化鈉混合物時, 鋁即猛烈燃燒(作此試驗時務須注意). 所生之熱極大能促氯化鉻之混合物起作用. 氯化鉻遂還原成金屬鉻聚坩堝之底.

3. 以金屬使硫化物還原 一如氫化物內之氫, 可以鋁取出, 硫化物內之硫, 亦可以鋁或鐵取出之; 如銻與鉛之硫化物即可由是而分:



4. 用電法 冶金術中用電能之法有二. (一)用電生熱, 以炭爲還原劑. 電爐之優點即在能生極高之溫度, 且易於節制. 炭既爲還原劑, 而不同時爲燃料, 故可按化變中所必需之量而供給之, 常用之電爐已見論製造炭噸節中(見 437 頁).

(二)用電使化合物分解, 且不待還原劑之助, 而使金屬分出, 是爲電解法. 常在液體中起作用. 若所成之金屬遇水不起作用, 可用水溶液起電解. 金屬直接鍍爲固體, 且在平常溫度絕不費保持溫度之能. 若金屬遇水有作用, 則煏其合宜之鹽使成電解物, 而電解之. 各種鹽皆可用, 惟其因熱分解者, 或其煏點過高者不可用耳. 工業上常用者爲氫化物或氫氧化物:

凡用電流甚多之製造廠, 自以建設於天然水力可以利用發電之處爲最有利益也.

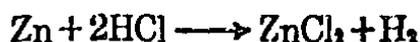
金屬化合物之製法 金屬化合物之製法甚多, 化合物中有氫化物氫氧化物, 及各種鹽類, 爲數甚多, 且各有其特性, 故製法亦因而不同. 有時因可用之天然礦物性質特異, 或因

利用他種工業之副產物,不得不取軼常之方法。且試驗室內之製法與工業上所用者每有出入,蓋工業上須以本輕價廉為首要也。茲取普通方法之原理,提綱絜要而論之於此,亦以免疊言而贅述也。

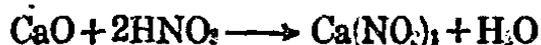
1. 二種原質直接化合 將金屬與相當之非金屬共熱,可得不少之二原化合物,如氯化物,硫化物,或氫化物之類。如是所得之物自可無水分,故欲得無水而非水化之物,常用此法。製無水之鹵質化物尤常用之,如氫化鋁是也:



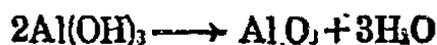
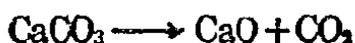
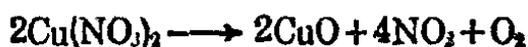
2. 加酸於金屬或其氫化物或其氫氯化物 工業上所得之金屬大都甚純,故在試驗室中小製金屬之化合物自以其原質金屬為最便之起點,如鋅與銅之鹽常以下法製之:



工業中所以常用氫氯化物或氯化物者,以其或為天然產物或為易於製取之物也。如鈣鹽即常製自石灰(CaO),以硝酸鹽為例可也:



3. 化合物之分解 化合物單獨加熱或與還原劑共熱而分解,常得成簡單之化合物。如硝酸鹽,碳酸鹽,與氫氯化物受熱,每得氯化物:



含硝酸之各鹽與炭共熱,常還原成二原化合物,含金屬與成

液原質。如由硫酸鹽可得硫化物，由磷酸鹽可得磷化物。

卽其例也。 $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \longrightarrow \text{BaS} + 2\text{CO}_2$



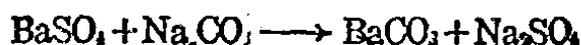
4. 更替揮發之酸 按平衡之理，凡不揮發酸與揮發酸之鹽起作用時，揮發酸卽爲不揮發酸所更替，惟須無溶解揮發酸之液體同在一處乃可。如硫酸之與氫化鈉相化，所用之硫酸若甚濃，氫化氫卽不甚溶而作用可達於完成如下式：



若用稀酸液則不然，結果乃成平衡，因氫化氫可自由溶解也。

5. 沈澱法 二電解物在溶液內相遇可成沈澱，理見第十八章中電游子平衡論。要之，二種鹽，或一強酸與一鹽在溶液內相遇，乃起交互分解。若有二種游子能結合成不溶之鹽，乃生沈澱。惟若鹽與弱酸相遇，雖能起交互分解或不溶之鹽，而仍不生沈澱也。又強酸之鹽如硫酸鹽或氫化物，若不溶於水卽不溶於稀酸。至於弱酸之鹽如碳酸鹽，亞硫酸鹽及硫化物，雖不溶於水而溶於強酸，是皆可得而證明者也。製備化合物之時每切用之。

6. 烱化之法 有時二化合物在溶液內相遇，不起交互分解，而共熱之則起交互分解矣。在此種烱化作用中，烱化鹽之一可視爲溶媒，其他鹽爲溶質；其溶度自與其在水中溶度不同。如硫酸鋇在水內不溶，故遇碳酸鈉之水溶液不復變。然在烱化之碳酸鈉內硫酸鋇易溶，而碳酸鋇不能溶，故硫酸鋇與碳酸鈉共烱，所起之交互分解如下：



此混合物冷卻後，加水熱之，除碳酸鋇外餘皆能溶。可將此碳酸鋇濾出，以製其他鋇之化合物。此為由不溶之強酸鹽製同金屬之弱酸鹽最便之法。天然矽酸鹽在實驗室內之分解亦即此法也。

沈澱之理論 就上述之大綱略加討論，殊為切要。一切鹽(除少數特別者外)在溶液內皆易游子化。惟酸類則各有差異；有易游子化者，有不易者，已於前章詳言之矣。茲分三大項討論之。

1. 二鹽之交互分解 舉二鹽如 CuSO_4 與 BaCl_2 為例。二者在溶液內相遇，有四種游子 Cu^{++} , SO_4^{--} , Ba^{++} , Cl^- ，成平衡，且有四種分子各與其所生之游子成平衡。其中之一為硫酸鋇，其平衡式為 $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{++}, \text{SO}_4^{--}$ 。在平常濃度之溶液中則鹽之半應為分子，半應為游子。其濃度方程式為：

$$\frac{[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}]}{[\text{BaSO}_4]} = k, \quad \text{或} \quad [\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}] = k [\text{BaSO}_4]$$

k之數值去0.5不遠。

溶度積數 自上式可知 Ba^{++} 與 SO_4^{--} 游子入溶液者愈多，則 BaSO_4 之化成而致平衡者亦愈多。惟鹽之溶度有限，及達飽和限則溢出者成沈澱。既達飽和狀況後，則無論加幾許 Ba^{++} 與 SO_4^{--} ，而 BaSO_4 之濃度不復變；以凡超過此恆定之飽和量者皆將沈出也。

在飽和時，此 BaSO_4 分子之一定濃度，可以恆數 k' (溶度恆數) 表之。其時之方程式即為 $[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}] = kk' = K$ 。K為

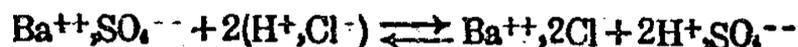
溶度積數 (Solubility product), 乃等於飽和時二種游子之濃度之積; 而此兩濃度大抵不互等, 以二種游子由不同之鹽而來, 相聚之比例本無一定也。

溶度積數 K 之數值亦等於其他兩恆數之積; 一即平衡恆數, 大抵約等於 0.5; 一即鹽之溶度, 為每呎中克分子數所表者, 數值大小相差可甚多。其在尋常所謂“不溶”之鹽, 數值甚小。硫酸鋇之溶度僅為每呎溶 0.0023 g, 其克分子濃度約為 0.00001 而已。故硫酸鋇之溶度積數為:

$$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}] = K = 0.5 \times 0.00001 = 0.000005.$$

Ba^{++} 與 SO_4^{--} 游子在溶液內一相遇, 即成不溶之 BaSO_4 沈澱; 迨其二種游子留於溶液中之濃度積數減小至此值而止。夫鹽皆有一定之溶度, 或甚大, 或甚小, 故可知沈澱無十分完全者矣。

2. 鹽與強酸之交互分解 加強酸如硫酸氫於一種鹽如氫化鋇, 其平衡亦無異於二鹽; 以二者皆充分游子化, 而一切游子均自由成新平衡也。硫酸鋇將沈澱, 及 Ba^{++} 與 SO_4^{--} 游子減少至合於溶度積數而止。然若加強酸如氫氫酸於此不溶之硫酸鋇, 亦不能使之溶; 以若按下式溶解:



則 Ba^{++} 與 SO_4^{--} 游子濃度, 立即超過溶度積數:

$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}] > K$ 於是溢出之游子仍復結合沈澱。強酸之不溶鹽, 不溶於水, 亦不溶於酸。

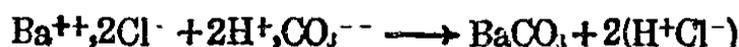
3. 鹽與弱酸之交互分解 使鹽與弱酸相遇, 結果適與前

二者不同。鹽能充分游子化，而弱酸則成游子甚少；例如 BaCO_3 與 BaSO_4 之溶度約相同，故其溶度積數亦約略相等。

$$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K \quad (\text{極小之恆數})$$

然當 BaCl_2 與 H_2CO_3 相遇不生沈澱，是由 H_2CO_3 成 CO_3^{--} 游子甚有限； Ba^{++} 之濃度雖大，而 CO_3^{--} 之濃度則太小，致使二者之積數永不能超過其溶度積數 K 也。

化變確略有進行，在溶液中成 BaCO_3 ：



惟所成之 HCl 充分游子化；其 H^+ 游子旋即使 H_2CO_3 之游子化益減而尤小，由下方程式可見：
$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k \quad (\text{極小})$$
無論 H^+ 游子自何而來，要使方程式中之 H^+ 增加，致使 H^+ 與 CO_3^{--} 化合以恢復平衡，而 CO_3^{--} 之濃度減小矣。

然不溶之 BaCO_3 若令受強酸如氫氫酸之作用，則將溶解。以此鹽成飽和溶液如溶度方程式： $[\text{Ba}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K$ 則加入之酸所有之游子，旋即與平衡中之 CO_3^{--} 游子化合，以成不游子化之 H_2CO_3 。於是 BaCO_3 更化入溶液，如是進行，至鹽盡溶而止。弱酸之不溶鹽將溶於強酸。

4. 極難溶解之化合物之沈澱 自以上所論可知鹽之有甚小溶度者，即弱酸亦能使之沈澱。例如金屬之硫化物，強半不溶於水，惟不溶之度尚有相差。以是弱酸如 H_2S 雖在強酸之中亦可使其最難溶者沈澱；而游子化過小尙致較易溶者雖在中性溶液中不能沈澱。分析化學中所用之化變，大都有賴於此不溶鹽溶度之微差也。

不溶之化合物 由以上論列知研究化合物之溶度,爲化學上訓練之要事。蓋有化合物溶度之知識,每可預斷物質相化之效果。且可發明化合物之製法焉。欲知溶度之詳細,固非參攷專書不可。惟就普通鹽類之溶度,可設大綱數條,以備學者記憶。以下所舉僅及正鹽,且於罕有原質亦不及焉。酸式鹽溶度多半較正鹽爲大,鹽基式鹽則較小。

1. 氫氟化物 氫氟化物除銦鉀鈉鈣鎂鋇六種外,皆不溶。

2. 氫酸鹽 皆能溶。

3. 氫化物 氫化物除銀及低汞二種外,皆能溶(氫化鉛微溶)。

4. 硫酸鹽 硫酸鹽除鋇鎂鉛三種外,皆能溶(銀及鈣之硫酸鹽微溶)。

5. 硫化物 除銦鈉鉀三種外,硫化物皆不能溶。鈣鎂鋇鎂四種之硫化物在水內雖不溶,但遇水即水解成酸式硫化物而溶解,故不能以沈澱法製備之。

6. 碳酸鹽,亞硫酸鹽,磷酸鹽,及矽酸鹽 除銦鈉鉀之鹽外,諸正鹽皆不溶。

方程式說明 在以下各章中,於製諸鹽所用之法僅言其約略。強半化變爲游子作用,而有比較不溶之化合物沈澱,或成有不甚游子化之化合物或不溶之氣體。其屬簡單交互分解之化變,無需乎一一以游子式之方程示之。惟當游子論之應用不甚明顯時則仍於方程式中示明其化變中之各游子。

問題

1. 以炭使一氯化物還原如何可決所成者為 CO_2 抑為 CO 乎?
2. 何以鋁為有效之還原劑 鈣或鎂亦有相等之效用乎?
3. 硫酸鹽可以炭使還原至成金屬乎? 其還原產物為何物?
4. 何種金屬可由電解其鹽之水溶液而得之?
5. 硫酸鹽與磷酸鹽何者較易還原? 何故?
6. 策舉二法以製無水硫化鋁 Al_2S_3 .
7. 矽酸鈣 CaSiO_3 與炭酸鈉 Na_2CO_3 共煅立所起化變之方程式
8. 有硫酸鹽, 氯化物, 炭酸鹽, 硫化物, 亞硫酸鹽, 磷酸鹽為不溶之物. 何種當溶於硝酸中(除去氫化之化變)?
9. 策舉製以下各鹽之方法: (a) 硫酸鎂 MgSO_4 (b) 硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (c) 氯化鐵 Fe^{3+} (d) 氯化鋅 ZnCl_2
10. 金屬之何種化合物大抵最宜用以製其他種化合物?

算題

1. 硫酸銀之溶度在平常溫度為每坩 0.0028g, 計算其克分子濃度.
2. 硫酸鈣在 20° 每坩溶 2.042 g, 其飽和溶液游于化至 52.4%.
(a) 表其克分子濃度. (b) 計算其每種游子及其不游于化之鹽之克分子濃度. (c) 計算其溶度積數之值. (d) 計算其平衡恆數之值.

第三十二章

鹼族金屬

THE ALKALI METALS

	原子量	密度	熔點	沸點	發見人之名
鋰 (Li)	6.94	0.534	186.0	1400 ⁺	Arfvedson 1817
鈉 (Na)	23.00	0.917	97.5	877	Davy 1807
鉀 (K)	39.10	0.862	62.3	758	Davy 1807
銣 (Rb)	85.45	1.532	38.0	696	Bunsen 1861
鐳 (Cs)	132.81	1.870	26.0	670	Bunsen 1861

總論 上表所列諸原質為週期表內第一類中之一族。名為鹼族者，以其中之鈉鉀二者為成鹼之原質也。

本族原質均為熔點低而質輕之金屬，甚柔軟，純時有鮮明光澤。其在電化序列中地位在列首，可知其性質甚活潑；均為一價原質。化合物大都為易溶之白色固體。鈉鉀二者為本族中最重要之原質。

鋰 Lithium, Li.

原質物 鋰為 Arfvedson 氏所發見，惟未能得原質物；及 Bunsen 氏 (1855) 始得之。鋰之化合物散佈頗廣，其量不多。多數礦泉中及火成岩中皆有之；以是土壤亦含少許，植物如糖萊、蕪荳等即可由是吸收之。及此等植物焚燒後，灰燼即含碳酸鋰。鋰之重要礦物為紅雲母 (Lepidolite)，黝輝石

(Spodumene), 燐礬石 (Amblygonite) 等, 含鋰 4-10% 不等。

取烱化之氫化鋰而電解之, 或以適宜之溶媒如抱鼠炭因 (Pyridine) 等與鋰無作用者, 溶氫化鋰而電解之, 皆可製鋰。鋰在平常溫度為固體原質中之最輕者; 與氧直接化合。其價甚昂, 且無實用。

化合物 鋰之化合物雖多, 然在實用上視為重要者甚有限也。其物強半能在本生燈焰中揮發, 使焰顯殊紅色; 用分光鏡察之, 尤易辨也。鋰之化合物可自其礦物製之。先溶礦物於酸, 由此使碳酸鋰沈澱。然後可與他種酸相化而成各鹽。其重要之化合物如下:

氫化鋰 LiCl 可直接自含鋰之礦物而製之, 可用以製他種鋰之化合物。**溴化鋰** LiBr 與**碳酸鋰** Li_2CO_3 皆用於藥劑中。後者不甚溶於水, 且溫度愈高, 溶度愈減。如在 20° 時水 100 g 溶 1.33 g, 而在 100° 時則僅溶 0.73 g 矣。**磷酸鋰** Li_3PO_4 似碳酸鋰僅微溶於水。此二者溶度之小頗堪注意。蓋以一切鹼族之普通化合物, 均為易溶者也。

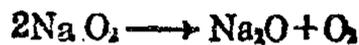
鈉之化合物 Compounds of Sodium

鈉與其氫化物已於第十五章中論之。學者須溫習之, 庶可與本族他原質相比較也。

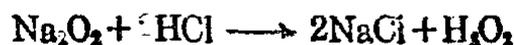
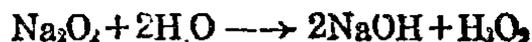
總論 鈉成化合物甚多。除氫酸鹽外, 均自氫化鈉製之; 以其量多而價廉也。鈉之化合物均易溶, 故不能用沈澱法; 且氫化物又為強酸之鹽, 不易與他酸相化。製備之法每甚

複雜。實驗之後，知最便之法為先使氫化物溶液電解成氫
 氫化鈉，或先使變成碳酸鹽：蓋氫氫化鈉為鹽基，而碳酸鈉為
 弱酸之鹽，均易變成他種化合物也。

鈉之氫化物 鈉之氫化物有二，即氫化鈉 Na_2O 與二氫化
 鈉 Na_2O_2 是也。燒鈉時空氣若不足，則得氫化鈉，雜有二氫化
 鈉。純二氫化鈉較易得，且較氫化鈉為重要，以其為強氫化
 劑也。此物為淡黃色粉，製法即置鈉於鐵管中，加熱至 300° ，
 令不含二氫化炭之乾空氣通過而得。純二氫化鈉遇熱頗
 安定，若遇可氫化之物，則放出所含氫之半：



二氫化鈉亦易與水及酸相化：



所成之二氫化氫，溫度若不甚低，即分解為水及氫。其與水
 之化變即為製氫法之一也。

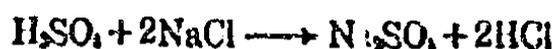
氫化鈉(食鹽) NaCl 天然間氫化鈉散布極廣。其顯由鹹
 水蒸發而淤積之厚鹽層見於多處。中國產鹽最要之區域
 為四川及沿海一帶。有時鹽由礦中直接開出，尤以純淨之
 岩鹽 (Rock salt) 為多。有時掘深井入鹽層，以機器將鹽水汲
 出；然後以大鍋蒸發之，至鹽晶結成而取出之。其晶粒係立
 方形，中無化合物。熱至 801° ，鹽即烊化，再熱則漸漸揮發矣。

含鈉或氫之物質，大概皆製自食鹽。其重要者，如肥料，玻
 璃，鹽酸，晶鹼 (Soda)，漂白粉等，皆與人生有極大之關係。以

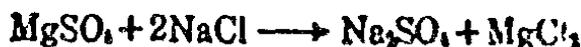
是之故，每年所出之食鹽計量甚鉅。動物亦需少許以資養生，食鹽之純者並不吸收水氣，平常鹽於空氣中常變潮濕者，因含有雜質如氯化鈣氯化鎂等潮解化合物之故也。

溴化鈉 NaBr；碘化鈉 NaI 二者之物性似氯化鈉，可直接令溴或碘入氫氯化鈉之溶液製成之（見 332 I）。二物均用為照像藥品。

硫酸鈉 Na_2SO_4 硫酸鈉之用於玻璃及碳酸鈉工業者量甚鉅 製法乃以硫酸與氯化鈉之作用而得之：



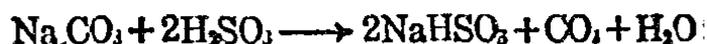
此即為氫氯化鈉之主要製法（見 184 I）。硫酸鈉亦可以氯化鈉與硫酸鎂之作用而得之，硫酸鎂在氯化鉀工業中為副產物，可取以為用也。



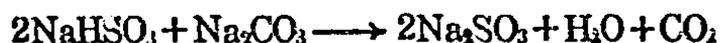
上列四物中以硫酸鈉之溶度為最小，故若以硫酸鎂及氯化鈉之飽和熱溶液相攪和，硫酸鈉自行分出矣。

硫酸鈉結晶時成十水化物， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，舊名芒硝 (Glauber's salt)。在礦石中發見者極多。其過飽溶液冷卻時則分出七水化物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。十水化物與無水硫酸鈉 Na_2SO_4 之轉變點為 82.384° ，此點甚精確，故 Richards 氏與 Wells 氏常用以檢定溫度計之刻度最為相宜。硫酸鈉若再與硫酸相化則成硫酸氫鈉 NaHSO_4 (Sodium bisulfate)。

鈉之亞硫酸鹽 亞硫酸氫鈉，乃以二氯化硫溶於碳酸鈉溶液中至飽和而得。蓋二氯化硫先與水合為亞硫酸，再與碳酸鈉起作用使之分解：



加碳酸鈉於亞硫酸氫鈉之飽和溶液可製亞硫酸鈉：



以上二種亞硫酸鹽，均易吸收氧氣而成硫酸鹽故皆為還原劑。有時亦用為漂白劑與防腐劑。

磺硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 此鹽之製法乃加硫於亞硫酸鈉溶液中，加熱而得：



蒸發後得五水化物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 西名 Hypo. (由 Hyposulfite 之俗名而來)。此亦可由碳酸鈉工業中之副產物硫化鈣製之硫化鈣暴露於空氣中即漸漸氧化為磺硫酸鈣，然後與碳酸鈉相化如下：



濾去不溶之碳酸鈣，將濾液蒸發，即得固體之磺硫酸鈉。

磺硫酸鈉極易溶於水。且易成為過飽和之溶液。與酸類相化，硫即分出如下：



其稀溶液露於空氣中，由於碳酸之作用，亦起相同之變化。

磺硫酸鈉可與碘相化成碘化鈉，與四硫酸鈉：



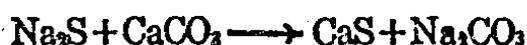
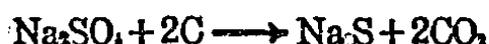
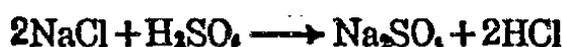
(此乃測定液中所含碘量之法。先加澱粉液數滴於含碘之液體，使顯深藍色。然後將已知濃度之磺硫酸鈉溶液，由滴定管徐徐加入，至藍色消滅為度。其時碘已全化合。由所用磺硫酸鈉之量而計算碘量，甚易事也。)

此鹽於照像術中用途極大，以其為銀鹽類之溶媒(見照像

術)又爲除氯劑 (Antichlor), 已漂白之物, 若仍沾留可以此物去淨之。

碳酸鈉(燥鹼) Na_2CO_3 此重要化合物在天然間產於乾燥亢旱之區, 惟不甚多。多數海草富於鈉之化合物皆由水中吸收者, 及焚燒後碳酸鈉與他種鈉鹽即留灰中, 故亦名燥灰 (Soda ash)。今日之製法皆以用氯化鈉爲原料, 常用之法有二:

1, Leblanc 氏法 此法較舊, 美國不復用, 歐洲則仍用之。其中化變可明分數節, 以下列方程式表明之:



(在工業製造中末後二化變可并一處行之。硫酸鈉, 煤, 石灰岩粉同置一處加熱至高溫度。炭則使硫酸鈉還原成硫化鈉。硫化鈉乃與碳酸鈣起作用。一部分之石灰岩已因熱分解爲氯化鈣。加以水則氯化鈣即變爲氫氯化鈣, 可使不溶之硫化鈣不致水解成能溶之硫化氫鈣 $\text{Ca}(\text{HS})_2$, 否則後者可與碳酸鈉相化而成不溶之碳酸鈣也。

此法初出之品爲黑色硬餅, 名曰黑灰 (Black ash)。以此黑灰浸水中, 碳酸鈉即成溶液。蒸發此液, 即得純淨之碳酸鈉, 結爲水化物之晶體, 其式爲 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。此鹽之 60% 有奇爲化合水, 常加熱而排出, 使成無水碳酸

鈉名曰鹼灰)

2. Solvay 氏法 此法較新,將濃氫化鈉溶液與碳酸氫鈉溶液相攪和,則溶度最小之碳酸氫鈉沈澱.



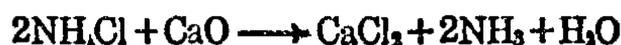
或 $\text{Na}^+ \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{NaHCO}_3$ (不甚溶) 此澱加熱即變為碳酸鈉



(按 Solvay 氏之法先令氫氣溶於極濃之鹽液中至飽和. 然後通入二氫化炭如是即得碳酸氫鈉:



此物與食鹽起交互分解如上方程式(1). 碳酸氫鈉沈澱之後,其含氫化鈉之母液使與石灰相遇:



石灰乃由石灰岩加熱而得: $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

以上二化變中所發之氫氣及二氫化炭可復用,故氫之用周而復始,並無損失. 所消費之材料,惟食鹽與石灰而已,其副產物惟氫化鈣而已.

歷史 往昔碳酸鈉皆得諸植物之灰. 法國革命之際,來源斷絕, Leblanc 氏代法國政府研究造意自食鹽中直接製碳酸鈉,終見成效. 其法風行於世,久稱便利. 洵良法也. 及 Solvay 氏法發明,起而代之,所用之原料為食鹽與石灰,價值廉平,而所需之碳酸氫鈉,無事外求,即由產物中得之,且需熱少則燃料省,而第一產物之碳酸氫鈉為商業中之要品. 故 Leblanc 氏法相形見絀,不

待言矣,然其在今日猶得在工業中有立足地者,則其副產物鹽酸之力也.)

碳酸鈉之性質及用途 碳酸鈉之水溶液有鹽基性。此鹽與水成水化物數種,最常見者為十水化物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。此可使其熱溶液冷卻而得之,成透明之大晶粒屬單斜晶系,平常名曰白碱,西名 Washing soda。露於乾空氣中則風化成一水化物。由十水化物變為七水化物之轉變點為 32° ,由七水化物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 變為一水化物之轉變點為 35.38° 。其無水鹽之熔點為 853° ,與碳酸鉀混合,每用以分解矽酸鹽類(見 434 頁)。由碳酸鈉之廣用於玻璃,肥皂以及多種化學工業,可知其為工業中甚要之物矣。

碳酸氫鈉 NaHCO_3 此鹽可由 Solvay 氏法得之如上所述,或令二氟化炭經過碳酸鈉飽和溶液而製之:



碳酸氫鈉不易溶故沈澱。此鹽加熱仍變為碳酸鈉而放二氟化炭。製麵包時可用此鹽與他物如酸乳或酒石精等相攪,使起作用放二氟化炭,如平常之麵酵:

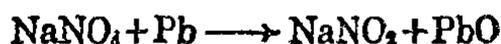


硝酸鈉(智利硝) NaNO_3 此物產於乾燥亢旱之地。大抵由有機物質於空氣中腐敗,又與鈉鹽類化合而成。世界最大之硝礦在南美洲之智利 (Chile) 故運銷各國已久。天然之硝酸鈉名為生硝 (Caliche)。商品之鹽乃加水於生硝,令其中不溶之物質沈下。然後蒸發其清液至結晶而得之。其

能溶於水之雜質大半留母液中。

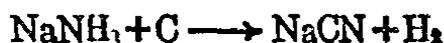
天然之氰酸鹽中，以此鹽為最富。故製一切他種氰酸鹽以及硝酸皆以此為原料。硫酸及氰酸鉀工業中用之尤多，且有大宗用為肥料。

亞氰酸鈉 NaNO_2 氰酸鈉與鉛共熱即成此物：



大宗用於製炭之化合物數種(染料為尤著)

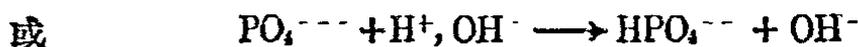
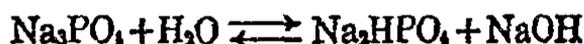
腈化鈉 NaCN 腈化鈉能溶金，故與腈化鉀同用於採金事業中，以提出散佈泥土中之金。製法乃使鈉成 NaNH_2 經基化鈉再與炭混合共熱而成：



其水溶液有甚強之鹽基性。其性極毒，用以製氫腈酸及用於電鍍池。近亦以食鹽與 CaCN_2 及炭混合而製之。

磷酸鈉 磷既成酸多種，而其酸之大半又為多鹽基酸，其鈉鹽種類之多，固無足異也。正磷酸之鈉鹽前已舉其名與式(見410頁)，今特就此一述之。

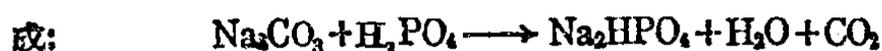
1. 正式磷酸鈉 Na_3PO_4 此雖為正鹽，然溶於水中，因有一部分水解之作用，故其溶液有強鹽基性：



製法即加氫氫化鈉於磷酸氫二鈉之溶液，蒸發之使其結晶而得。其溢量之氫氫化鈉可變轉水解作用，使正鹽之晶粒分出。式為 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 有時洗衣作中用之，因其可使

水中之鈣鹽及鎂鹽沈澱,同時使水略有鹽基性。

2. 磷酸氫二鈉 Na_2HPO_4 此為鈉之磷酸鹽中之最常見者,普通稱之曰磷酸鈉。血及便溺中皆含之。其始即由此等物中所取得者也。今之製法乃以磷酸與碳酸鈉之作用而成:



此鹽由液中結晶成 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 為能溶之磷酸鹽中之常用者,用處頗多。

3. 磷酸氫一鈉 NaH_2PO_4 此鹽可由磷酸與磷酸氫二鈉之作用得之:



焦錳酸鈉 $\text{NaHSb}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加焦錳酸鉀於鈉化合物之濃溶液中,所得沈澱即為是物;乃鈉化合物中之最為難溶者也。

鉀 Potassium, K.

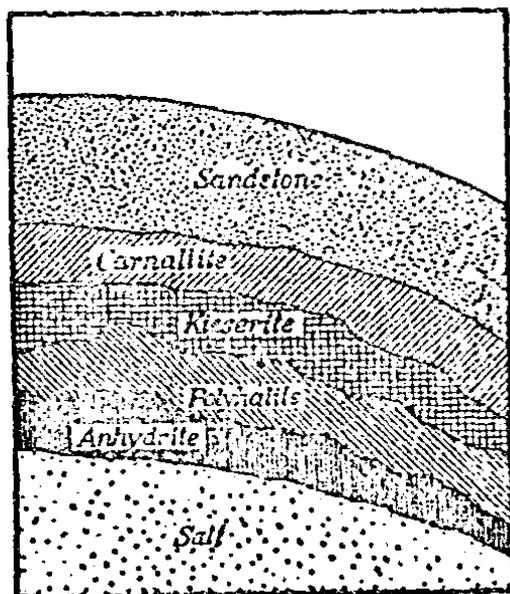
所在 鉀產頗富,火成岩含此質,以長石及雲母為尤富。海水及多數礦泉中,亦略含鉀化合物。極大之氫化鉀及硫酸鉀礦,見於德國之 Stassfurt, 每與鈣鎂等化合物相聚一處。尚有少量之鉀發見為氫酸鹽(硝)或他種化合物者。

含鉀之山石崩裂分解,變為土壤,故一切沃土中皆含鉀之化合物。陸地植物生長時由土中吸取之而成其本體之成分。此與海中植物之含鈉同一特點也。有時海藻亦含鉀。陸地植物中之鉀大都為有機酸之鹽。此等植物焚燒之後鉀留灰中為碳酸鹽。昔時取鉀化合物悉自此。今則幾全以 Stassfurt 礦鹽為原料矣。

(Stassfurt 礦鹽 此類礦鹽顯由海水遇有地質上之變更淤積所成,廣見於德國之中部與北部。其開採最多而著者,首推 Stassfurt 之鹽礦。此處之積層極厚,其底層為食鹽厚層,上疊數層,每層大都含一種礦鹽。共計礦物約三十餘種,其中

第百四十三圖

有數種產量甚少。第百四十三圖乃表其礦層之剖面。就化學而論,各層皆為鹽質,其實皆堅硬與石無異,而開採之法,亦與開煤礦法相同。因各層顯然不同故可分別開採,採出之後,乃因材而施製煉之法。今舉積層中之



主要礦物於工業上有用者列於下:]

加里鹽石 Sylvite KCl

鉀鎂鹽石 Kainite $Mg^{2+}O_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$

無水石膏 Anhydrite $CaSO_4$

瀉鹽石 Kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$

沙金石 Canallite $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 鉀鎂鹽石 Schonite $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$

製法及性質 鈉之製法亦可用以製鉀,惟較難運用耳。鉀無重要用途,故所造亦不多。鉀之性質與鈉極相似,所不同者惟化性較鈉尤為活潑而已。令水分解性殊猛烈,所生之熱,足令放出之氫燃燒也。

化合物 鉀之化合物大致皆與鈉之化合物相似,故可不

必詳加論述。多數鉀化合物於本生燈焰中加熱則氣化而揮發，令火焰顯淺紫色，是為鉀之特性；由此可辨驗含鉀之物。若雜有他種化合物之色焰時（如鈉之化合物）可以分光鏡辨其特別之色系。

氫氫化鉀苛性鉀 (Caustic potash) KOH 製法同氫氫化鈉。極易溶於水，溶液有強鹼基性。其固體露空氣中吸收水氣甚速，為優良之去水劑。在實驗室中，常用以除去氣體中之水及二氯化炭。以其價較之氫氫化鈉為高，故工業上常用氫氫化鈉以代之。

鉀之鹵質化合物 氫化鉀 KCl 為其中最常見者，Stassfurt 之礦鹽中甚多。氫化鉀與氫化鈉性質上大致相同，可用以製一切鉀鹽，並可用為肥料。溴化鉀 KBr 可以溴與氫氫化鉀之熱溶液相化而得之（見 332 頁）。

碘化鉀 KI 製法與溴化鉀相同。且二者皆用於照像術中及為藥材。氟化鉀已見氟之製法中。

氯酸鉀 KClO₃ 氯與氫氫化鉀之溫溶液相化，則成氯酸鉀（見 334 頁）。

$$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \longrightarrow 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

由是可知所成之氯酸鹽極少。六分子氫氫化鉀僅成一分子氯酸鉀。工業製造中設法改良，令氯化鉀經電解，成氯與氫氫化鉀，再使按上式化成氯酸鉀。如是繼續進行至氯化鉀盡變為氯酸鉀而止。

（製造法中尚有令氯化鉀與氯酸鈣相化得之者，氯酸鈣乃由氫氫化鈣所製，價值甚廉。

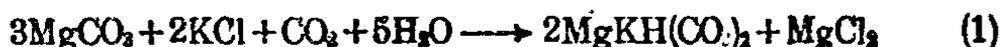


由此知所用鉀質可全變為氯酸鉀矣。加熱蒸發，氯酸鉀與氯化鈣即分離，以氯酸鹽較氯化物為難溶，故先分出也。）

氯酸鉀烱點為 370°。溫度更高，則半變為氯化鉀與氯氣，半變為氯化鉀與過氯酸鉀。若氯酸鉀與氫氯酸相遇則鹽中之氯與酸中之氫化合而放氯。可用作溶媒。氯酸鉀之主要用途，為製火柴、火藥、炸藥等工業中之氯化劑。此外亦可用為藥材並用以製氯。

硫酸鉀 K_2SO_4 以硫酸與氫化鉀相化成此鹽。工業中以 Stassfurt 礦鹽與氫化鉀共化而取之。礦鹽中以鉀鎂礬石為最合用。其化變如下： $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 2\text{KCl} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ 硫酸鉀較氯化鎂難溶，故將溶液蒸發，硫酸鉀即先分出。硫酸鉀可用為肥料，亦可用以製造硫酸鋁鉀（明礬）。若使與硫酸混合而加熱則變而為硫酸氫鉀 KHSO_4 。

碳酸鉀 K_2CO_3 此可仿由食鹽製碳酸鈉之 Leblanc 氏法，自氫化鉀製之。工業中之主要製法，表於下式：



此碳酸鹽加熱則分解：



所成之碳酸鎂與二氯化炭，可復與氫化鉀相化如(1)，繼續如是進行，其總式如下： $\text{MgCO}_3 + 2\text{KCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$

可知用盡之物質，惟碳酸鎂與氫化鉀二者而已。

碳酸鉀用於玻璃工業中，亦略用以製他種鉀化合物。若令二氫化炭經過碳酸鉀之飽和溶液，則成碳酸氫鉀 KHCO_3 。

氫酸鉀 (硝石) KNO_3 古時術士曾以此為重要藥丹。凡含氫之有機物腐敗常成此物(見 250 頁)，故常聚積於氣候乾熱之地。舊屋牆壁及陰溼之地面亦常有之，近以氫酸鈉與氫化鉀之作用而製之：

$$\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{KNO}_3$$

氫酸鈉得自智利國之硝石礦，氫化鉀則得自德國之 Stassfurt 鹽礦。作用之起全在氫化鈉之溶度在冷水與在熱水中無大差異。式中四物均易溶於冷水，獨在熱水中氫化鈉遠不如其餘三物之易溶。故置氫化鉀於氫酸鈉之飽和熱液中，氫化鈉即沈澱，可濾而分出，餘氫酸鉀及少許氫化鈉於溶液。冷卻後氫酸鉀結晶分出，略餘他鹽於溶液中。

氫酸鉀溶解時，吸熱甚為顯明。能由水中結成斜方晶系之大晶粒。烱點 345° 。單獨加熱即放氫氣而成為亞氫酸鹽。Scheele 氏之發見氫氣即由此也。此物乃甚優之氫化劑。其主要用途在製造火藥。其所以較氫酸鈉更為適用者，因氫酸鈉易於潮解，所造之火藥露空氣中即失效用，而氫酸鉀則不潮解也。氫酸鉀略用為藥材及防腐劑以醃肉類。

腈化鉀 KCN 腈化鉀之性質與腈化鈉之性質相似。製法即將低鐵腈化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，加熱至紅，分解而成腈化鉀，炭化鐵與氫氣：

$$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \longrightarrow 4\text{KCN} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$$

今法又加改良，即加熱於低鐵腈化鉀及原質鉀之混合物，所得之腈化鉀較為純淨：

$$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{K} \longrightarrow 6\text{KCN} + \text{Fe}$$

因鈉價較鉀為低,故常以鈉代鉀而得一腈化鈉與腈化鉀之混合物:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2Na \longrightarrow 4KCN + 2NaCN + Fe$$

此混合物即商品亦稱腈化鉀,普通適用無異純腈化鉀。腈化鉀性甚毒。

腈化鉀遇相當之氯化劑,則成腈酸鉀 KCNO。遇硫則成硫腈酸鉀 KCNS。硫腈酸鉀與數種鐵化合物相化成深紅色之硫腈酸鐵 Fe(CNS)₂。故硫腈酸鉀為驗鐵試藥之一也。

不溶之鉀化合物

(1) 過氯酸鉀 KClO₄, 白色晶體; (2) 高鉑酸鉀 K₂PtCl₆, 黃色晶體; (3) 高鈷亞氯酸鉀鈉 K₂NaCo(NO₂)₆, 黃色晶體; (4) 氟矽酸鉀 K₂SiF₆, 白色固體。以上諸物均不甚溶於水,故可以沈澱法得之;加醇則尤使其溶度減小。

銣 Rubidium 與銣 Caesium 此二原質乃 Bunsen 氏以分光鏡考驗數種礦泉之餘滓所察出者。其在色系中所有之特殊線,銣為紅色,銣為藍色。銣銣之化合物與鉀之化合物絕相似。除以分光鏡辨驗外,別無善法。發見時亦常在一處,惟量殊微少耳。植物中有數種能吸收土壤所含之銣,以糖菜蕓與菸草為尤著。

銣銣之原質物極難製取。其最要之性質已列章首表中。其化合物之式及性大概與鈉鉀之化合物相似。惟因價昂,故原質與化合物皆無實用。

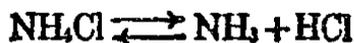
銨之化合物 Compounds of Ammonium

總論 第十七章中曾述令銨經過水中,溶液中成有氫銨化銨鹽基;與酸中和成銨鹽. 因銨為一價之團,故銨之鹽與鏷金之鹽式應相同. 且其化性亦頗相似,故銨鹽於此論述之最為適當. 銨鹽加熱均能揮發,強半因而分解. 銨鹽與氫氰化鈉共熱則放銨(見229頁). 因銨有特臭,甚易辨別,故凡銨之化合物,皆可取此法以試驗之.

所在 土壤略含銨鹽,永為滋生之植物所吸收;及植物既死而腐敗,復歸土壤. 海水及火山區域亦有銨鹽. Stassfurt 礦鹽中所含甚富. 市上之銨鹽皆得諸煤氣廠所出之銨液.

氫化銨鹵砂 (Sal ammoniac) NH_4Cl 此化合物古時已知其用,乃由燃燒動物之排泄物而得. 今日工業製法係加石灰於煤氣廠之銨液,令放出之銨溶於氫氰酸;蒸發溶液,而得不純之鹽. 再令昇華而製純之.

氫化銨加熱所成之蒸氣密度僅為由分子量核算所得密度之半. 繼由實驗證明氫化銨在高溫度時,實已解離為銨與氫化氫故有此異常之事,及溫度下降則復成為氫化銨矣.

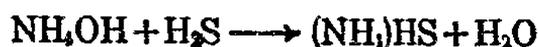
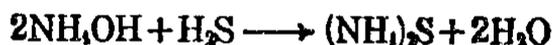


此鹽於銑接金類時用之,因所放之氫化氫能除去金類面上之銹也. 此外可用作藥材,用以製銨氣,製造乾電池,及為化學試藥.

銨之他種鹵質化合物 諸物之性質均與氫化銨相似.

其碘化物 NH_4I 露空氣中易於吸收水氣而分解,因碘而有色. 其氟化物 $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ 能侵蝕矽酸鹽類,可用以刻畫玻璃. 溴化銨與碘化銨均用於照像術.

硫化銨 正式硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 與硫化氫銨 $(\text{NH}_4)\text{HS}$ 之製法即以硫化氫與銨,按適當之比例混合,使在零度下相化而得,均為無色之晶體,溫度漸高則解離為銨與硫化氫. 苟欲得其溶液,通硫化氫入銨水中可已.



硫化銨在溶液中幾完全水解為硫化氫銨與氫化銨.

硫化氫溶於銨水中之溶液,常稱為硫化銨. 實驗室中用之甚廣,為令數種金屬沈澱之試藥. 此液若露空氣中,即漸漸分解,其因水解而生成之硫化氫漸氫化為水及純硫. 硫不分出又與液中之物化合,成他種硫化物,如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ 等是也. 此新液為黃色,名多硫化銨或黃硫化銨. 在實驗室中用為溶媒以溶砒,銻,錫之硫化物. 加硫於平常之硫化銨溶液中亦能得之. 多硫化物已有數種曾經得為純淨之晶體,性頗安定.

硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 硫酸銨乃銨鹽中之價最廉而用最廣者. 通銨於硫酸中可得之;大宗用為肥料. 硫酸銨因硫酸之作用可變為硫酸氫銨 NH_4HSO_4 . 溶液再經電解則成過硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. 用作氧化劑.

碳酸銨 加熱於石灰岩 (CaCO_3) ,及氫化銨之混合物,則得

昇華物，即碳酸氫銨與銨基碳酸銨 (Ammonium carbamate) $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 。此即市上所售之碳酸銨也。通銨入其濃溶液中則得碳酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 結出為白色之晶體，因其不甚溶於濃銨液也：
 $\text{NH}_4\text{HCO}_2 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \longrightarrow 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

正式碳酸銨不安定，雖在平常溫度亦能分解而放銨：



碳酸氫銨 NH_4HCO_3 較正式碳酸銨為安定。通二氯化炭於銨液中即得。加熱可分解成水與銨及二氯化炭。故有時用為造餅食之鬆發劑。實驗室中亦用碳酸銨之溶液為試藥。

硝酸銨 NH_4NO_3 此可以硝酸與氫氯化銨或碳酸銨相化而得；用以製一氯化氮（見247頁），以及數種炸藥。

問 題

1. (a) 立銨與水相化之方程式。 (b) 如何可由氫化銨製其銨鹽？
2. 以下各物之溶液與石蕊試紙有何變化： NaCl , K_2CO_3 , Na_2PO_4 , Na_2S
3. 立製溴化鉀與碘化鉀之方程式。
4. (a) 如何可由硫酸鉀製氫化鉀？ (b) 由氫化鉀製碘化鉀？
5. 列舉以下各物所製之物：（散見以前各章） NH_4NO_3 , NH_4NO_2 , NH_4Cl , KClO_3 , KOH , NaCl 。
6. 假令氫化鉀與氫酸鉀價值相等，發氫之難易亦相等，孰為最合算之氫化劑？

算 題

1. 1 kg 之二氯化銨與水相化在 20° 與 70 mm 時可得氫若干體積？
2. 欲製碘化鉀 1.0 kg 應需何種原料各若干？
3. 每日造鹹灰十頓之廠應用食鹽若干；假定有理論所計算之 95%。
4. 製 KOH 10 kg 應需 KCl 若干？
5. 碳酸氫鈉 5 kg 應成鹹灰若干？
6. 鹹灰 100 磅應成十水碳酸鈉若干？

第三十三章

鹼土族金屬

THE ALKALINE EARTH METALS

	原子量	密度	熔點	氯化物之公式
鈣 (Ca)	40.07	1.55	810°	CaCl ₂
鎊 (Sr)	87.63	2.54		SrCl ₂
鋇 (Ba)	137.37	3.75	850°	BaCl ₂

總論 鈣,鎊,鋇三者名爲鹼土族金屬,在週期表中與鎂爲第二類中之一族。鎂與鋇雖相似,然以其與鈉有特別之關係,故與鈉並論,較爲便利。鹼土 (Alkaline earths) 乃指此族金屬之氯化物而言,因其與鹼類及土類均有相似之點也,土類實指鐵鋁等之氯化物。昔人嘗以鹼土爲原質,迨1807年 Davy 氏始分解之,乃知其非原質。鹼土金屬皆爲質輕而性活潑之原質,成鹽時爲二價。其正式碳酸鹽,磷酸鹽,及矽酸鹽等皆不溶於水,此其異於鹼金之處也。硫酸鎊不溶於水,即硫酸鈣,硫酸鎂亦不過微溶於水而已。

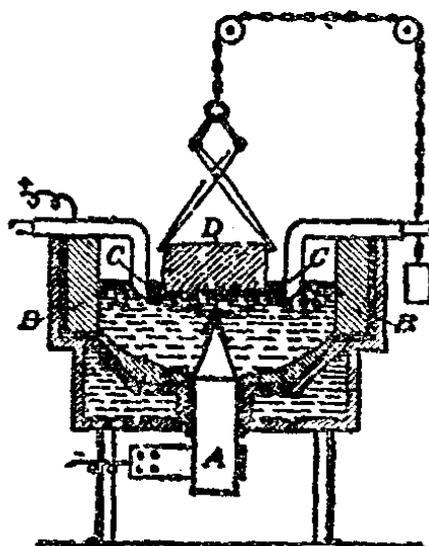
鈣 Calcium, Ca.

所在 天然產之鈣化合物,散見各處甚多,以碳酸鈣爲尤富,形式不一,如大理岩石灰岩是也。其他含鈣之礦物有以下諸種: 螢磷灰石 (Fluorapatite) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, 氫磷灰石

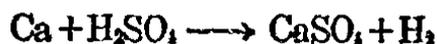
(Chlorapatite), $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$, 螢石 CaF_2 , 鈣矽石 CaSiO_3 , 石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 無水石膏 (Anhydrite) CaSO_4 , 磷灰土 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

製法 Davy 氏始電解氫氟化鈣而得鈣。今日則電解其烱化之氫化物而製。所用電池種類頗多。

Seward 氏與 von Kugelgen 氏之法 工業製鈣法所用之一種電池式如第百四十四圖, 其外殼為鐵筒, 筒底穿插鐵製之陰極 A. 陽極 B, B 數條環列鐵筒之邊。固體之鈣塊 D 懸浮於陰極之上; 其由陰極分出烱化之鈣成滴, 上升至鈣塊之底面。此處繞有冷水管 C, C 使之冷凝黏着於鈣塊, 鈣塊漸漸加長, 則漸漸提舉之, 使升起。



性質 鈣之為物色白如銀, 露空氣中與氫化合, 微現淡黃色。易與多數之非金屬化合, 且化合時常能發光。如硫族, 氫族, 氫族(除鈹外)諸原質皆能與之化合。在氫氣中燃燒, 發耀目之光。在空氣中燃燒, 成氫化鈣與氮化鈣二物。其與水及稀酸之作用示如下式:



$\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2$

鈣之用途尙不廣, 惟將來必為有用之金屬。鈣為強有力之還原劑, 其產價若能低廉, 則令數種金屬之氫化物還原, 當以此為合宜之用品也。

化合物 製鈣化合物易,非若製鈉化合物之難. 此因天然間鈣之化合物最富者為碳酸鈣,乃易與酸類化合之物,故易令其變為他種化合物;且碳酸鈣又不難加熱分解,製成其氫化物(石灰)也.

氫化鈣(生石灰 Quicklime) CaO 氫化鈣可於空氣中焚鈣,或加熱於氫酸鈣或碳酸鈣而得之. 工業製造每於大爐即石灰窖中加熱於石灰岩而製之. $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

此化變為可逆行. 若在封閉之器中使之分解,則在一定溫度兩化變必達平衡,所發二氫化炭有一定壓力隨溫度而定(見260頁). 平衡時溫度愈高,則壓力愈大. 以汞柱m.m.之數表壓力,列表如下:

溫度:	547°	610°	625°	740°	745°	810°	812°	865°
壓力:	27	46	56	225	289	678	753	1333

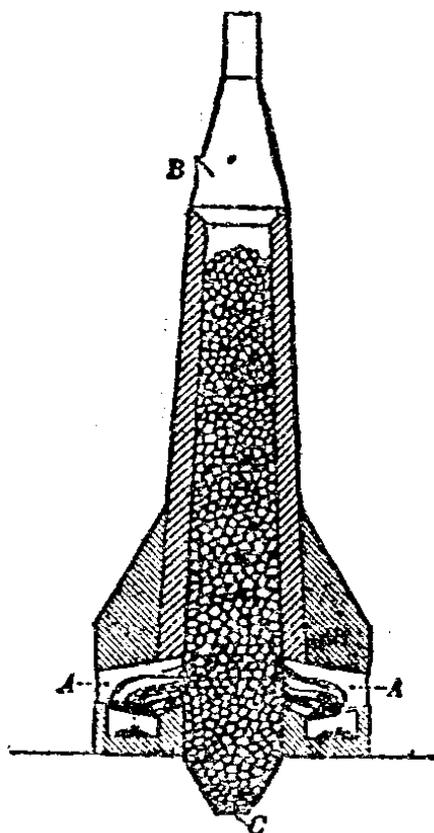
然若令二氫化炭旋發旋散,則分解作用進行至於終極矣. 製石灰時取石灰岩通風加熱吹散二氫化炭者,即此理也.

純氫化鈣為白色無晶形之固體,密度由3至3.3不等. 以氫氣吹管燒之至極熱,則發巨光,石灰雖極難融化,然以電爐之溫度(約3500°)熱之,則不特融化,且沸騰焉. 石灰與水相化放熱甚多,此名曰消化法(Slaking): $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ 石灰露空氣中,則漸變為氫氫化鈣及碳酸鈣不復能與水相化,此為空氣消化(Air-slaked)之石灰. 每年石灰產額絕鉅,常用以製氫氫化鈣.

製石灰工業法 舊式石灰窖今仍沿用,其式為圓形大煙

突，將石灰岩鬆置其中。 燃火於窯底，至石灰岩完全分解，則滅火取出石灰。 新式石灰窯之縱剖面如第一百四十五圖，高約50英尺。 火箱或火爐數具A, A, 圍繞於窯底之周圍，均通窯中。 石灰岩由B門加入。 火爐中所生之熱氣，由窯中上升經過石灰岩，令漸變為石灰。 空氣流由爐底C門通入，能令爐下部之石灰冷卻並供給氫氣。 造成之石灰由爐底以車運出。 石灰岩由窯頂隨時加添，繼續燒製，不必停火，較舊法為便利矣。

第一百四十五圖



氫氧化鈣 (消石灰 Slaked lime)

Ca(OH)_2 加水於氫化鈣，即得氫氧化鈣。 同時放熱極多，表如下式：

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 15,300 \text{ cal}$$

此為可逆行之化變，氫氧化鈣熱至 450° 以上分解頗速。 純氫氧化鈣為白色粉末，密度約為 2。 微溶於水，其溶度隨溫度之上升而漸減。 例如 1 L 水在 10° 時溶 1.76 g，在 50° 時溶 1.28 g，而在 100° 時則僅溶 0.77 g 而已。 其水溶液名曰石灰水 (Lime water)。 因其具有鹽基性，故時用於藥劑中。 氫氧化鈣為中等之強鹽基，又因其價廉，故工業上需鹹時，每用此物。 其用途甚廣，前已述及者，如製漂白粉，鈉鉀之氫氧化物，及用

於煤氣製純(見 370 頁) 去獸皮之毛,又用以製革皮以及三合土(Mortar)灰泥(Plaster)等物。

三合土 此乃氫氧化鈣與沙之混合物。若露空氣中,或塗透孔之物質上,則水氣漸去,半由蒸發,半由收吸。三合土遂凝堅,同時徐由空氣中吸收二氯化炭遂成堅硬之碳酸鈣;



有此兩種作用,三合土乃變極堅而緊附於所塗之面。

鈣之硫化物 正式硫化鈣 CaS , 可以炭令硫酸鈣還原而製之。用 Leblanc 氏法製造碳酸鈉時,亦得此為副產物。雖不能溶於水而能漸漸水解成可溶之酸式硫化鈣 Ca(HS)_2 。工業上所製之正式硫化鈣,有時用作發光塗油 (Luminous paint) 中之顏料。因其暴露於巨光之後能於暗中發光也。純硫化鈣則無此性質殊為可異,須攪以他種金屬如錳,鋁,銻之硫化物始有此性。

氟化鈣 CaF_2 天然發見者甚富,名為螢石,結為立方體或八面體之晶粒。大晶粒亦常見,每帶美麗之顏色,或綠或藍。徐熱之則發螢光。植物灰中亦有時含氟化鈣,純者為白色固體,不溶於水。熱至 1330° 則烊化。螢石礦之開掘者漸多。冶金術中用以為流物者,日漸增多。又用以製造料器白瓷釉,及他種氟化合物,如氫氟酸之類。

氯化鈣 CaCl_2 海水中微含氯化鈣,礦物中如 Stassfurt 礦亦含少許。用 Solvay 氏法製碳酸鈉,及由氫酸鈣製氫酸鈉時,均得多量之氯化鈣為副產物。製鹽廠之母液中含氯化

鈣類多。來源既如此其多，故在今日供已遠過乎求。碳酸鈣溶鹽酸中，蒸發其溶液至結晶，則得純氫化鈣。在平常溫度，自飽和溶液中分出，成六角晶系之晶體，為六水化物。一水化物，二水化物，及四水化物均曾製得之。其水化物加熱至 260° 以上，則得無水鹽，乃白色有孔之物體，此物若復與水相化，則成氫化鈣與鹽酸：

$$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaO} + 2\text{HCl}$$

其無水鹽之溶液大抵有鹽基性者，以含有氫化鈣之故也。

無水氫化鈣最易吸收水汽，故常用為乾燥劑。烱點 780° 。溶於水中時，放熱頗多，惟其六水化物則溶解時收熱。其溶度甚大，100 g. 水在 0° 時溶 59.5 g.; 20° 時溶 84.5 g.; 100° 時溶 159 g. 惟其溶度大，故其濃液之沸點高。例如 100 g. 水含鹽 101 g. 至 130° 始沸。其六水化物與冰相攪，成一種冰凝混合物，其溫度可低至 -50° 。製冰工廠，大都用氫化鈣之溶液，為冷液（見 235 頁），又因其有潮解性，故可用以清除道路之揚塵。礦穴中亦灑此物之溶液，以防塵土之飛揚爆裂（見 379 頁）。

碳酸鈣 CaCO_3 天然產之碳酸鈣極多，以石灰岩為最富，石為淡灰色，常見為硬層，山嶺有時全為此質所成。然常含雜質，如碳酸鎂陶土砂土。鐵與鋁之化合物，及種種矽石，泥灰石 (Marl) 即陶土與石灰岩之混合物。珍珠，珊瑚，各種甲殼如蛋殼，蠟殼，及天然堊（非黑板粉筆）等皆含碳酸鈣為主要成份。

碳酸鈣為同質二晶之物。其常有之晶粒，屬六角晶系，方解石 (Calcite) 乃此類中之純品。在哀斯蘭 (Ireland) 所得者為美麗之透明晶體，故有 Iceland spar 之名。墨西哥之碧玉

(Onyx), 亦屬此類, 為帶有斑紋之巨塊, 其有顏色者, 以其中有雜質也。大理岩乃秒小而雪白之方解石晶粒所成, 大約由烱化之岩石, 受巨壓而結成。石洞中有時見有長圓形之石鐘乳 (Stalactites) 及石筍 (Stalagmites) 等。

天然之碳酸鈣亦有晶粒, 屬於斜方晶系者霞石 (Aragonite) 其著例也。加熱即變為方解石晶體。此種變化在平常溫度時殆亦有之, 惟進行殊緩, 不之覺耳。此霞石類之所以不常見也。

碳酸鈣之製法及用途 實驗室中, 製純碳酸鈣, 即以碳酸鹽溶液, 加於鈣鹽, 如氫化鈣之溶液中而得:



不溶之碳酸鈣沉澱可以濾分之。在平常溫度沉澱, 為無晶形之粉末, 旋變成方解石之晶體。若在熱而稀之溶液中沈澱, 則得霞石之晶體, 終亦漸變為方解石之晶體。

純碳酸鈣微溶於水, 水 1 L 在 15° 時, 僅溶 13 mg。若為霞石晶, 可溶 15 mg。其與酸類之作用及加熱之效果前已論及, 茲不復贅。各種天然碳酸鈣用途甚多, 如製石灰, 水泥 (Cement), 及二氫化炭。在冶金術中; 在石碱及玻璃工廠中, 用之亦多。此外如建屋築路, 皆其重要之用途也。

碳酸氫鈣 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 碳酸鈣雖極難溶於純水, 然水中若含有二氫化炭則頗易溶。此乃因其變為易溶之碳酸氫鈣之故, 若將溶液加熱, 正鹽仍復沈澱 (見 342 頁)。



天然水常含二氫化炭。地下陰泉有時因受壓之故含二氫化炭頗多。此種水流溶解石灰岩之力特著，能溶鈣、鎂二金之炭酸鹽。有數處石灰岩之磐石，因經千百年之溶解作用，致成巨穴如美國 Mammoth Cav^y 是也。

硫酸鈣 CaSO_4 天然產之無水化物為無水石膏，其較常見者為二水化物即石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是也。其他種礦石如透明石膏 (Selenite)，雪花石膏 (Alabaster) 錦石膏 (Satin spar) 等亦為二水化物。加熱後成半水化物， $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，因其所含化合水之分子數適為硫酸鈣分子數之半故名。

於此種種硫酸鈣中，以石膏為最切實用，故開掘者亦甚多。其品粒為六面稜體屬於單斜晶系。其於水中之溶度甚小，由 0° 至 35° 溶度漸增，再熱則減。石膏加熱可製煨石膏 (Plaster of Paris)，又用於造紙工業為充補物 (Filler)，又可為塗油顏料，及肥料。其可用為肥料者，以土中之炭酸鈣可與相化而成硫酸鈣，乃不易揮發，可存留土中，為植物所吸收。

煨石膏 此物乃石膏加熱所成之白粉。即其半水化物 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。加水之後，即成黏塊，不久即變硬，或堅凝復其晶狀。故為塑像製型之妙品。黏玻璃於金屬，粉刷牆壁皆用之。製造時，溫度不可高於 125° ，否則成為無水化物以致與水化合遲緩，失其效用矣。

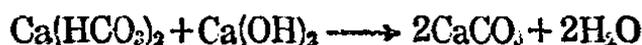
剛水 水合鈣化合物及鎂化合物者名為剛水，乃以其與肥皂相遇，不易起泡沫之故。前述肥皂為脂肪酸之鈉鹽，一遇鈣鎂之鹽，即為所分解而成不溶之粉狀沉澱，(見 399 頁) 至

水中之鈣鎂鹽化盡而後肥皂可起泡沫方合洗濯之用。水之剛度每以一定濃度之肥皂溶液測定之。常表以每十萬分之水所含鈣鹽或鎂鹽之分數。剛性共分二種：

1. 暫剛性 含二氫化炭之水與石灰岩相遇，石灰岩即被溶解，因其成可溶之炭酸氫鈣也。此等水之剛性經煮沸而失。因炭酸氫鈣可因是變為不溶之正式炭酸鈣而沈澱也，



此等水加石灰，或氫氧化鈣亦使炭酸氫鈣變為正式炭酸鈣而使水失其剛性：



2. 恆剛性 水有含鈣鎂之硫酸鹽，或氫化物者，煮沸之不失其剛性，故此等水謂為有恆剛性。若加炭酸鈉則不溶之鈣鎂炭酸鹽沈澱，而水失其剛性矣：

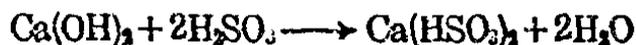


治天然水中鈣鎂鹽之法 大凡天然之水，不但含鈣鎂等之酸式炭酸鹽，且含其硫酸鹽及氫化物以及他種鹽類。每加入適量之氫氧化鈣與炭酸鈉以除去之；氫氧化鈣令酸式炭酸鹽類沈澱，炭酸鈉令其他可溶之鈣鹽與鎂鹽沈澱。至所需氫氧化鈣及炭酸鈉之量，可先分析其水而後計算之。水中鈣鎂鹽雖經此化治而去，然尚含硫酸鈉及氫化鈉等物，惟此等鹽類之存在於實際上毫無損害也。

亞硫酸鈣 正式亞硫酸鈣僅微溶於水，故將亞硫酸鈉之溶液，加於鈣鹽之溶液，即得其白澱。當其混懸水中時，導入二氫化硫則溶解，以其成為能溶之亞硫酸氫鈣 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 也。

此溶液用爲防腐劑,造紙工廠用之尤多,(見280頁)製法有二:

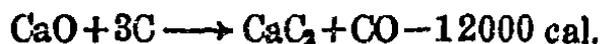
1. 直接將二氯化硫於氫氧化鈣溶液中而製之:



2. 巨塔中貯石灰岩,令水由上灑下,使二氯化硫氣上升而製之:



碳化鈣 CaC_2 製造碳化鈣工業在今日甚爲重要,產額亦巨,爲製二炭炔(見365頁)之用,及爲肥料。Davy氏於1836年始得此物,Wöhler氏於1863年亦得之。其後Borchers氏及Moissan氏始得其純品。及1893年Wilson氏發明工業製造之新法。其法即將焦煤與石灰混合置於電爐中熱之。



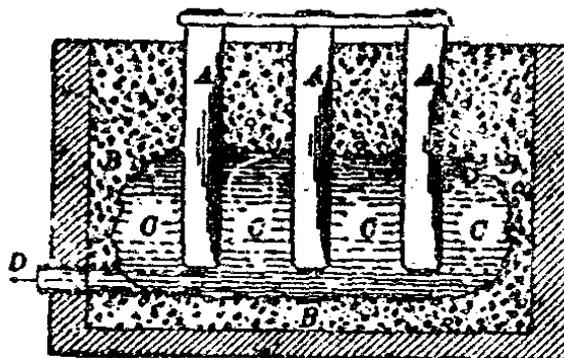
純碳化鈣爲無色透明之晶體,一切已知之溶媒皆不能溶之。在高溫度時此爲有力之還原劑。在實用上即使與水相化而生二炭炔;與氫相化成腈代銨基鈣(Cyanamide) CaCN_2 。商品之碳化鈣爲暗灰色透孔之物,內含雜質頗多。以之製成之二炭炔有惡臭者,乃因其中含磷化氫及其他雜質之故。

(工業製造碳化鈣之

法 所用之電爐式如磚屋,可以第百四十六圖表明之,爐底及壁爲磚所砌。炭製電極A A A 插入爐中爐裝焦

煤石灰之混合物BB幾滿,通電流,調節溫度約至2000°。

第百四十六圖

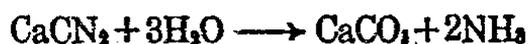


所成之炭化鈣在此溫度為液體(C),漸沈爐底,令由D管流出。一面再加原料入爐,如是繼續製造,不須停頓.)

腓代脛基鈣(Calcium cyanamide) CaCN_2 炭化鈣在氮氣中,加熱約至 1200° 即成此物: $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$

其式為 $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$. 即以鈣一原子,代 H_2NCN 中之二氫原子也。商品之售為肥料者含雜質有四成之多。其為肥料之價值,即以所含之氮均可供植物之滋養料也。

腓代脛基鈣於製造脛及腓化鈉漸見重要,以其可起以下之化變:



製腓代脛基鈣時所用之氮,得諸液體空氣,故利用此法以使空氣中之氮化定成化合物,未始非計也。

氮之化定 利用空氣中之氮,以製有用之化合物,方法已散見各章;綜計之共得五法:

1. 電弧法 (238頁) 以成硝酸為結果。
 2. 腓代脛基鈣法 (上節) 先製腓代脛基鈣,再製脛及金屬之腓化物。
 3. 氮氮綜合法 (Haber氏法 229頁) 直接綜合成脛,現今製造之人造脛大宗均從此法
 4. 氮化物法 (513頁) 以金屬如鋁與氮共熱,所成之氮化物加水而得脛。
 5. Bucher氏法 以氮炭及碳酸鈉共熱成腓化鈉為結果。
- (1)(2)(3)三法已通用為工業製造之法。將來推行漸廣,終

至所造之品日多，則製造硝酸與肥料，可不復仰給於天然產之硝石與銨鹽矣。

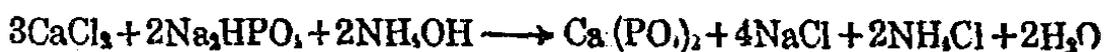
磷酸鈣 鈣與磷酸生成三種鹽類，其式及名如下：

正式磷酸鈣 (Normal calcium phosphate) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

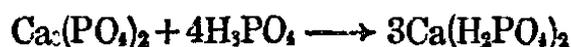
第二磷酸鈣 (Secondary calcium phosphate) CaHPO_4

第一磷酸鈣 (Primary calcium phosphate) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

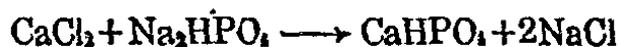
正式磷酸鈣，平常簡稱為磷酸鈣，天然產者不少，多半為磷灰土又為骨之主要成分，骨灰中含此物約80%。製法即加氫氯化銨於鈣鹽之溶液中至鹽基性極強，再加磷酸氫二鈉使之沈澱：



此物幾不溶於水，而易溶於酸，甚至極弱之酸，如醋酸亦能溶之。至重要之處，已見前章，(見412頁)。將正式磷酸鈣溶液，與磷酸共熱而蒸發之，即結成第一磷酸鈣之白晶體：



加磷酸氫二鈉之溶液，於鈣鹽之溶液中，即得第二磷酸鈣：



硫酸與磷酸鈣相化，兩種酸式磷酸鈣俱與硫酸鈣同時生成(見412頁)。

矽酸鈣 此類鹽之發見者已有多種。天然之純矽酸鈣 CaSiO_3 為鈣矽石，其與他金屬之矽酸鹽化合者；散布極廣。令石灰與砂土(沙)一同融化，即得此種鹽類。其重要用處即以其為水泥及玻璃之主要成分也。

草酸鈣 CaC_2O_4 此為鈣化合物中之最難溶者，若於中性之鈣化合物溶液中，加能溶之草酸鹽如草酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，則草酸鈣沈澱為極細之白粉，故草酸銨溶液為驗鈣之試藥

銣 Strontium, Sr.

原質物 銣散布雖廣，然為鹼土族中最少之金屬。其主要之礦石，為天青石 (Celestite) SrSO_4 及銣礦石 (Strontianite) SrCO_3 。前者較後者為多。

Davy 氏首先分出銣為原質物 (1807)，惟不甚純。平常製法與鈣相同，惟較難耳。其普通之性質，亦酷似鈣。

化合物 銣之化合物與鈣之化合物甚相似，於此約略一述之可已。

氫化銣 SrO ；氫氧化銣 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 碳酸銣加熱，即得氫化銣與水化合即成氫氧化物，為中等性之鹽基。氫氧化銣易溶於熱水，並由液中結出八水化物 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 之晶。氫化銣與蔗糖結合，成一不溶之化合物，此物甚易分解復原，故常用於製糖廠，由不能結晶之糖餉中分出糖晶也。

硝酸銣 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 此鹽於熱水溶液中，分出為無水化物，於冷水溶液中分出，則為四水化物 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。若與能燃之物料混同燃燒，則於火焰中顯殊紅色，故用以造發紅光之物。

他種化合物 其餘銣之化合物略舉如下：氯化銣 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，溴化銣 SrBr_2 ，與碘化銣 SrI_2 ，皆為白色固體，易溶於水；硫化銣 SrS 之燐光性較硫化鈣尤大；碳酸銣 SrCO_3 為天然產，

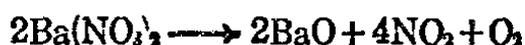
因其不溶於水，故能以碳酸銨由氫化銨或硝酸銨中以沈澱法製備之。

銨 Barium, Ba.

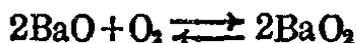
原質物 銨為火成岩中之成分，散佈之廣與鈣銨相同。其最富之礦物為重晶石 (Barite) $BaSO_4$ 與碳酸銨石 (Witherite) $BaCO_3$ 。二者中硫酸銨較富，採掘頗多，用為塗油顏料。銨之製法及性質亦與鈣相似。

化合物 銨之化合物與鈣銨之化合物甚相似。其製法或直接或間接，皆可由重晶石得之；先令變為硫化物，或碳酸鹽，乃加他種酸以製各鹽。一切能溶之銨化物皆有毒。

氫化銨 BaO ；**二氫化銨** BaO_2 因碳酸銨難於分解，故製氫化銨之法莫善於加熱硝酸銨以製之：



在空氣中加熱至低紅度，氫化銨與氧化合，成二氫化銨 BaO_2 。



此為由空氣中分出氧氣之法 (見 21 頁) 以其為可逆行之化變也。

二氫化銨為白色之固體，不溶於水。能與水化合，成十水化物 $BaO_2 \cdot 10H_2O$ 。與酸相遇，則成二氫化銨 (見 81 頁)。市上多用此法製之。鈣銨均能成相同之二氫化物，惟不如此之易得耳。

氫氫化銨 $Ba(OH)_2$ 氫化銨亦如鈣銨之氫化物。易與水

化合，成氫氧化物。有數種水化物，最常見者，即為其八水化物 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。能在平常溫度由溶液中結晶。此較鈣與鎂之氫氧化物，易溶於水。其溶液能與二氟化炭，生成難溶之炭酸鋇。故常用為試藥。其溶液有強鹼基性。

氯化鋇 BaCl_2 以鹽酸與炭酸鋇或硫化鋇相化即得此物。甚易溶於水，由飽和液中，結出白色之晶體 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。常用以為試溶液中 SO_4^{--} 之試藥。以其能成不溶之硫酸鋇也。

硫酸鋇 BaSO_4 鋇化合物中以此鹽為久著而為用最廣者。天然之礦物，名重晶石，質殊重。加硫酸鹽之溶液（或硫酸）於鋇鹽之溶液中，即得之為沈澱。強酸所不能溶，實為硫酸鹽中之最難溶者。天然產及按沈澱法所製者，多用為塗料。

他種化合物 炭酸鋇 BaCO_3 ，有時與陶土相摻，用於陶器工業中。氮酸鋇 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，為氮化劑。煖於能燃之物料中，燃燒時焰顯綠色，用造發綠光之物。硫化鋇 BaS ，有磷光性。入水則水解，成氫氧化物與酸式硫化物。鉻酸鋇 BaCrO_4 黃色之固體，不溶於水。

問題

1. 比較鹼金屬與鹼土金屬，(a)原子價，(b)製法，(c)密度，(d)與水之作用，(e)化合物之溶度。
2. 舉簡單方法以辨別(a) K_2CO_3 與 CaCO_3 ，(b)螢石與石膏 (c) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 與 NaNO_3 ，(d)方解石與天青石。
3. 如何可由空氣與氫製氫鈣？
4. 在泥土中常有吸氫氣化合之事乎？

5. 在酸性土壤中,可用空氣消化之石灰以中和其酸性乎?
6. 何以鈣與鎂之鹽使水有剛性而鈉鹽則否?
7. 立(a)自硫酸銀製氫化銀, (b)自碳酸錫製碘化錫之方程式

算 題

1. 欲製水化石灰十噸,應需石灰岩之含碳酸鈣九成者若干?
2. 製造煨石膏100 kg 應需石膏若干?
3. 某城中每日用水一千萬斗。水每斗含碳酸氫鈣 1.2 g, 硫酸鈣 0.2 g. 欲去其剛性,每日應需氫氧化鈣與碳酸鈣若干?
4. 一紙廠每日需硫酸氫鈣1000 kg. 計算製此紙所需之原料.

第三十四章

鎂鋅族

MAGNESIUM-ZINC FAMILY

	原子量	密度	熔點	沸點	氧化物
鈹 (Be)	9.10	1.93	1280.0		BeO
鎂 (Mg)	24.32	1.74	651.0	920 ³	MgO
鋅 (Zn)	65.37	7.10	419.4	950 ³	ZnO
鎘 (Cd)	112.40	8.64	320.9	778 ³	CdO



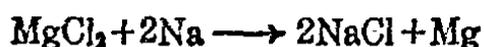
總論 鎂鋅族中五原質鈹鎂鋅鎘汞皆互有關係，而與鹼土族原質亦有相關之點，鈹鎂二質與鋅鎘汞三質又可判分為二系；蓋鈹鎂似為鹼土族與鋅鎘汞三者間之銜接原質。其關係可由上族系表明之。惟汞與銅相同之處甚多，故與銅共論之。

鎂 Magnesium, Mg.

所在 天然間無不化合之鎂，其化合物則甚多，惟略次於鈣耳；為平常岩石之成分，見海水，數種礦泉中，常與鈣之化合物在一處。動植物亦皆含有之。葉綠質 (Chlorophyll) 常略含鎂質。菱苦土 (Magnesite) $MgCO_3$ 及白雲石 (Dolomite) $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ 為含鎂之礦物。時為石灰岩之成分。天然之矽酸鹽為石棉 (Asbestos) $CaMg_3(SiO_3)_2$ ，滑石 (Talc) $Mg_3H_2(SiO_3)_2$ ，蛇紋岩

(Serpentine) $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ 海泡石 (Meerschaum) $Mg_3H_2Si_2O_{10}$ 等物。

原質物 Davy 氏 (1807) 始製得原質鎂，法與其分出鹼金族及鹼土金族者相同。舊法曾以無水之氫化鎂與鈉共熱而得之。蓋強半金屬之氫化物不易為炭所還原者，概用此法以製之：



今日製法則電解無水之氫化鎂而得之，先以氫化物在鐵鍋內煏化；以鐵盆為陰極，以炭棒插於煏化之鹽內為陽極。鎂之為物色白如銀。遇空氣變化不速，惟其表面成薄層之氫化鎂，故失其光澤。鎂與強半之非金屬常直接化合。與氫亦直接化合；Ramsay 氏曾利用之以去空氣中之氫而取氫。鎂為強還原劑。於空氣中熱之易燃；且燃燒時發巨光，成氫化鎂與少許之氮化鎂。所發光線可使照像片起變化。故鎂粉，或鎂粉與氫酸鉀之混合物用為照相中人造光及製烟火。又用造鎂鋁合金 (Magnalium)，性極堅韌。

化合物 鎂化合物之製法不出常規；蓋天然之碳酸鎂易與酸起作用可成他種鎂鹽，又氫化鎂為由沙金石製氫化鉀之副產物，易溶於水，可用以製不溶之鎂鹽也。

氫化鎂 MgO 氫氫化鎂 $Mg(OH)_2$ 氫化鎂亦可按常法製之。工業用法，即加熱於碳酸鎂。此較碳酸鈣尤易於分解。氫化鎂為白色之粉末，質軟而輕。商品名為苦土 (Magnesia 或 Magnesia usta)。與氫化鈣相似之處頗多，惟更難煏，但於電爐中可煏之。氫化鎂遇水成氫氫化鎂，惟化合作用猶較氫化鈣與水之化合為遲緩，而所生之熱亦較小。因其難煏，故可

用以造火磚及冶金爐中之裏層及一切受高溫度之建築物。

氫氧化鎂為無晶形之物；微溶於水，加熱則易分解成氫化鎂與水。鎂鹽大致無害於人身，故遇人誤服毒酸之時，可用氫化鎂或氫氧化鎂為解毒劑。因其鹽基性能使酸中和而氫化鎂或所成之鎂鹽，雖食過量無傷也。

氫氧化鎂之沉澱 氫氧化鎂不溶故氫氧化鈉或氫氧化鉀加於鎂鹽之溶液中，氫氧化鎂即沈澱，惟氫氧化銻則僅使鎂之一部分沈澱；以氫氧化銻游子化本甚微，而化變後所成之銻鹽尤使氫氧化銻游子化減小。由於溶液中銻游子增加之故， OH^- 游子之濃度更為小，乃其自然之結果，以致氫氧化鎂之溶度積數不復能超過矣。

氯化鎂 MgCl_2 氯化鎂在天然水中及岩鹽中有之，滷品含此物甚多，水化物雖有多種，而在平常境遇結晶則為六水化物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。加熱成氯化鎂： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ 因氯化鎂之產額甚巨，故每以之製氫化鎂與氫氧化鎂。

先製複鹽 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，然後徐徐加熱乃得無水之氫化鎂。其始化合水排出，及溫度漸高，氫化銻亦揮發，即餘無水之氫化鎂。

碳酸鎂 正式碳酸鎂 MgCO_3 在天然間為菱苦土；其與碳酸鈣結合者為白雲石。碳酸鎂與碳酸鈣甚相似，惟溶度較大，受熱分解較易耳。含二氧化碳之水可溶碳酸鎂而使成酸式碳酸鹽 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。鎂鹽溶液加碳酸鈉或碳酸鉀即成白澱，惟非意中應有之正式碳酸鎂，乃為鹽基式鹽。其組成

無定，隨試驗時之境遇而變。平常所得者為 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，名曰鎂白 (Magnesia alba)，用為藥料及化粧粉。

硫酸鎂 MgSO_4 硫酸鎂亦如氯化鎂在岩鹽中有之。純硫酸鎂礦物亦常見。水化物有數種，最常見之硫酸鎂為七水化物 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，名瀉鹽。西名 Epsom salt 者，以在英國 Epsom 地方礦泉中發見故也。其製法即於平常溫度使自硫酸鎂溶液中結晶而得。一切硫酸鎂之水化物加熱至 200° 成無水硫酸鎂。硫酸鎂焙至白熱，即分解成氯化鎂。

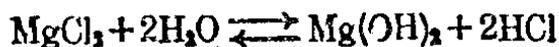
工業上硫酸鎂之用途甚多。染業，製革，製造塗油肥皂等皆用之。一小部分用以製硫酸鈉與硫酸鉀及為藥料。

(汽鍋渣皮 (Boiler scale) 數種用於汽鍋之水若含鹽類，蒸發之後，即有堅硬不溶之質沉著於鍋之內層如殼，名曰渣皮。其生成之原因有數種：

1. 硫酸鈣之沈澱 硫酸鈣在冷水內僅微溶，而在過熱之水內竟不能溶，是故水之含硫酸鈣者在汽鍋中熱之，硫酸鈣即沈澱。

2. 酸式碳酸鹽之分解 鈣鎂之酸式碳酸鹽經熱則分解成不溶之正式碳酸鹽： $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

3. 鎂鹽之水解 氯化鎂在溶液中經熱即水解。硫酸鎂亦略有此種作用。水解成氫氧化鎂而沈澱。



此渣皮密附汽鍋內層，成層甚堅，不傳熱故費燃料。且堅硬而不易為試藥所化，甚難除去，其厚者時忽拆裂，使鍋中之水

忽遇甚熱之鐵而致炸裂。况水解時所成之酸又能剝蝕鐵管使之損壞甚速。有此種種原因，汽鍋中若用性剛之水不免成渣皮而起困難。故含此等鹽之水必須先經化治而後可用於汽鍋中也。）

他種化合物 硫化鎂 MgS 自鎂粉與硫混合加熱而得，為黃灰色之固體，其與水相化似硫化鈣。氮化鎂 Mg_3N_2 可使鎂與氮在高溫度直接化合而得。其與水起作用成氫氮化鎂與銨。磷酸鎂之組成與性質亦似磷酸鈣。磷酸二鈉溶液加入含氫氮化銨之鎂鹽溶液，即有磷酸銨鎂沈澱。



此化合物結晶成六水化物。不甚安定。濾出後加熱至紅熱度即變為甚安定之焦磷酸鎂 $Mg_2P_2O_7$ 。



按焦磷酸鎂之重量可計算其液內原有之鎂量。此為定量分析中驗鎂或磷酸之法。

鋅 Zinc, Zn.

所在與冶術 天然無不化合之鋅。其化合物為普通岩石中所無，惟限於數處。其主要之礦石如下：閃鋅石 (Sphalerite) ZnS ；紅鋅石 (Zincite) ZnO ；菱鋅石 (Smithsonite) $ZnCO_3$ ；鋅矽石 (Willemite) Zn_2SiO_4 ；異極石 (Calamine) $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ ；鋅鐵石 (Franklinite) $ZnFe_2O_4$ ；

冶鋅之術乃先以礦石在空氣中焙之，使其變為氧化物，然

後用炭使之還原。

氫化鋅與煤混合置於陶甌中加熱，氫化鋅即還原，鋅以在高溫度即揮發而蒸餾，聚集於相當之接受器。其始則為粉末名曰鋅粉 (Zinc dust)，中含少許氫化鋅；及接受器漸熱，鋅即凝縮為液體，可流入模，成為不純之生鋅 (Spelter)。

市上之鋅大抵皆含雜質如炭砒錳鐵等。蒸餾後雜質大半可去。其由電解鋅之純鹽復於壓力減小之器內蒸餾，所得之鋅至多含雜質不過萬分之一耳。

性質 純鋅為藍白色之金屬。日本名亞鉛。其物性隨溫度之高低，及經受之鍛鍊而變。液體鋅凝固時，所成者為有晶形質，硬而脆；在 100° 至 150° 之間有展性可軋成薄片；在平常溫度保持其展性與軟性弗失，在 150° 以上即復變脆。煇化後徐徐傾入水內即成薄脆之小片。是為碎鋅 (Granulated zinc 或 Mossy zinc)。

鋅在溼空氣內表面變鏽成有鹽基式碳酸鋅。水雖熱沸不為所分解，惟在高溫度時鋅與水汽起作用成氫化鋅與氫。鋅於空氣或氫氣中熱之，即燃燒顯藍焰。純鋅與稀酸類之作用甚微。蓋以始發之氫先附鋅面成薄層，作用因是停止矣。若在電位序列中列鋅下之金屬如鐵銅鎳等，或為雜質或取與鋅相觸，則氫從此種電極電位較低之金屬面上放出，鋅即速溶矣。鋅亦溶於氫氫化鈉及氫氫化鉀而放氫氣：



用途 鋅大都用以製造白鐵 (Galvanized iron)。此為鐵片

面上塗有最薄之鋅層,以防空氣或水與鐵起作用。以鋅製造合金用量亦巨(見554頁之表)。造電池鋪屋頂亦用之。實驗室內則以製氫及爲還原劑。

化合物 鋅化合物之式及狀,大致與鎂化合物相似,惟化性則大有不同。鋅之化合物皆可製自鋅之原質或其氫化物或天然之碳酸鋅或硫化鋅。

氫化鋅(鋅白) ZnO 氫化鋅爲白粉。取其礦石在空氣中熱之而得。或使鋅氫化而得其純氫物。熱則黃,冷則復白。在塗油中用爲白色之料名曰鋅白(Zinc white)。遇空氣中有硫化物,色不變黑。製造橡皮貨廠中用氫化鋅亦甚多。

氫氧化鋅 Zn(OH)₂ 加鹼於鋅鹽之溶液中得白色沈澱,卽此物也;爲雙性之氫氧化物,在酸中鹼中皆可溶。其在溶液中游子化如次: $H^+, HZnO^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++}, OH^-, OH^-$

可溶之鹽 可溶之鋅鹽,以鋅或其氫化物溶於相當之酸中而得之。氫化鋅及硫酸鋅爲最常見者。

氫化鋅 ZnCl₂ 此鹽易溶於水及醇。氫化鋅在水中水解極易,並於其溶液蒸發後得鹽基式氫化物ZnOHCl及氫化鋅。氫化鋅烱化復冷卽成硬塊,與水之親和力極強,並爲苛性。氫化鋅最大之用途爲保護木材,使不朽腐。

硫酸鋅 ZnSO₄ 此鹽在平常境遇自水中結晶爲七水化物,式爲ZnSO₄·7H₂O。常名曰白礬(White vitriol)。工業上由烱閱鋅石而得之。硫酸鋅用於醫藥中,及染印布料中。

不溶之鹽 此類鹽可以平常沈澱法製之。最重要者爲

硫化物及碳酸鹽。加碳酸氫鈉於鋅鹽溶液中，碳酸鋅 $ZnCO_3$ 即沈澱。碳酸鈉則成鹽基式碳酸鋅；沈澱與鎂相同。

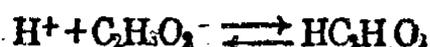
硫化鋅 ZnS 天然之硫化鋅(閃鋅石 Sphalerite, 或方鋅礦 Zinc blende, 或 Blackjack) 外狀不一, 多半以所含之雜質而異, 自淡黃色透明似膠之固體, 至黑色物體不等。在實驗室中按沈澱法所得之硫化鋅, 為白色之固體。普通金屬中能成白色不溶之硫化物者, 惟鋅而已。

按沈澱法成硫化鋅 硫化鋅不溶於水。當硫化氫加入鋅鹽之溶液時即沈而為澱： $ZnCl_2 + (NH_4)_2S \rightarrow ZnS + 2NH_4Cl$ 惟當硫化氫通入此種溶液, 硫化鋅沈澱之事不久即停, 而達平衡, 如下式： $ZnCl_2 + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2HCl$

按之沈澱之理論(見 558 頁), 此成平衡之理由可述如下:

硫化鋅甚難溶, 故平常謂為不溶, 其實溶度尚不為甚小。故必鋅游子及硫游子之濃度至大於硫化鋅之溶度積數, 而後始起沈澱, 表如下式： $[Zn^{++}] \times [S^{--}] > K$

自鋅鹽所化鋅游子之濃度極大, 且在化變之初, 自硫化氫所得硫游子之濃度亦頗不小。故能超過硫化鋅之溶度積數, 而沈澱以起。及化變繼續進行, 則所成氫化氫之量漸增, 而自此所生之氫游子乃使硫化氫游子化減小。故硫游子之濃度漸次減小, 以致不能超過硫化鋅之溶度積數, 沈澱即停止。若加一弱酸之鹽如醋酸鈉 $NaC_2H_3O_2$ 於鋅鹽溶液中而後通入硫化氫, 則硫化鋅繼續沈澱以至完成。以氫游子產生後, 立與弱酸之陰游子, 共達平衡也, 表如下式:



於是氫游子之濃度常過小，不至影響於硫游子之濃度，故沈澱繼續進行以至於完成。凡遇欲使氫游子之濃度減小而溶液仍不改其酸性時，每以加醋酸鈉於酸溶液中為方法也。

鎘 Cadmium, Cd.

原質物 鎘在天然間無原質物，常與鋅同見於多數含鋅礦石中，惟量甚少，冶鋅時，鎘化合物經烘焙變為氧化鎘，後經炭還原為金屬。鎘與鋅蒸而共餾。惟鎘較鋅易於揮發，故蒸餾之初，蒸出之鎘較多。自先餾之部分中，以分餾法得純鎘。鎘之形狀似鋅。其主要用途為製易烱之合金。

化合物 鎘化合物中之最重要者有數種列舉如下：

氧化鎘 CdO，棕色粉，熱鎘於空氣或氮中而得之，可與水化合成氫氧化鎘 Cd(OH)₂，白色不溶之固體也。**氯化鎘** CdCl₂，自水中結晶為二水化物，然不能如氯化鋅之水解也。**溴化鎘** CdBr₂及**碘化鎘** CdI₂，與氯化物相似，有時照像術用之。**硫酸鎘**自水中結晶為水化物，其式為3CdSO₄·8H₂O。**硝酸鎘**在相類之情形中，亦成水化物Cd(NO₃)₂·4H₂O。市上之**硫化鎘** CdS在鎘化合物中最為重要。硫化鎘在天然間有礦石 (Greenockite)。實驗室中通硫化氫於鎘鹽之溶液中製之為鮮黃色，用為顏料。

鋇 Beryllium, Glucinum, Be 或 Gl.

原質物 鋅為希少之金屬，Wöhler 氏(1828)將氫化鋅與鉀共熱，始分得之。鋅為硬金屬，有閃爍之光澤，以電解法製者為晶體。鋅與空氣及酸之作用，似此族之其他金屬；其易溶於鹼則似鋅。

化合物 鋅成化合物時亦為二價之原質。其氫氧基化鋅 Zn(OH)_2 似氫氧基化鋁不溶於水而溶於酸及鹼。鋅鹽易水解成鹽基式化合物。可溶之鋅化合物，味俱微甘，故法國名以 Glucinum 取義自希臘文味甘之意也。

問 題

1. 觀鋅族各原質與鹼金族鹼土金族有何相似之點。
2. 比較鎂鈣鎂之氫氧化物之鹽基性與其用處。
3. 水中含碳酸氫鎂應用何法以去之？
4. 如何可由磷酸鎂製氫化鎂？
5. 何以辨(a)氫化鋅與氫化鎂(b)十水磷酸鈉與七水磷酸鎂？
6. 以何法由鋅製其(a)氫化物(b)氫化物(c)磷酸鹽(d)碳酸鹽(e)氫氧化物(f)氫酸鹽(g)磷化物？

算 題

1. 製鎂 100 kg 應需沙金石若干，假定石中之鎂有九成可分出？
2. 白雲石中碳酸鈣與碳酸鎂之比例何似？
3. 製澆鹽 100 kg 應用九五成純之菱苦土若干？
4. 含碳酸鎂之一種岩石 1 g 溶於酸中，再以磷酸二鈉加氫氧化鎂使生沈澱，烘焙後得焦磷酸鎂 0.45 g，計算岩石中碳酸鎂之百分數。
5. 100 噸鋅鐵石可製鋅若干？
6. 鋅礦 1 g 溶解後以硫化氫使生沈澱得硫化鋅 0.41 g，計算此礦中鋅之百分數。
7. 欲知定置焦磷酸鎂中之鎂量應以何數乘之。

第三十五章

鋁類

THE ALUMINIUM GROUP

總論 於週期表第三類中,除鋁與硼為最常見而熟知者外,其餘原質皆甚為稀少。硼已經詳論,茲不復述。其餘原質可分為二族。鋁,鎂,銦,錫,為一族,鐳,鈾,及多種原質,名為罕土類(Rare earths)者為一族。

鋁類原質之成化合物也均為三價,其中罕有原質,亦有較低之原子價者以鐳為著;其鹽大半無色。所成之鹽基性均甚弱,故其鹽多有水解作用。諸希罕原質,於論鋁後略及之。

鋁 Aluminium, Al.

原子量 27.1, 原子價 3. 熔點 658.7 比重在 20°C = 2.70

所在 天然間原質分佈之廣而多者除矽砂外,首推鋁質;原質物雖不之見,而其化合物,以矽酸鹽為尤然,分佈甚廣而多,為一切土壤岩石(除石灰岩及砂岩外)之主要成分。長石類為地殼中礦物之最豐富者。其成分皆為矽酸鋁與鈉,或鉀,或鈣,之矽酸鹽。土壤乃由此等石類崩解而成,故亦富於矽酸鋁類,大半為陶土(Clay)。今舉其餘天然含鋁之礦物數種於後: 鋼玉(Corundum) Al_2O_3 , 金剛砂(Emery) Al_2O_3 (因含氫化鐵而變黑色); 冰晶石(Cryolite) Na_3AlF_6 ; 鐵礬土(Bauxite) 乃氫化鐵與含水氫化鋁 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 及 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 之混合物。即

爲冶鋁用之礦石。

製法 Wöhler 氏(1827)始以無水之氯化鋁,與鉀共熱而得鋁:

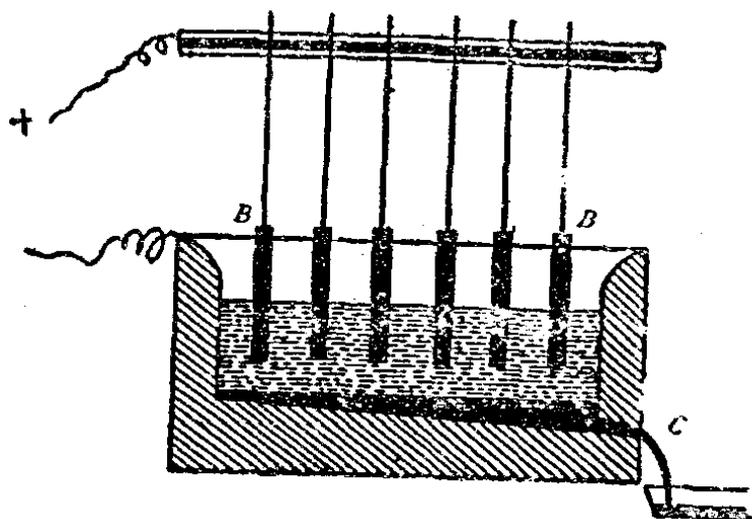


鋁在天然間雖多化合物,其本質雖賦種種善性,然用舊法製取,成本過重;故於新法未行以前,罕合實用,常視爲奇珍。近年來製法改良,始大見應用。乃以氟化鋁 Al_2O_3 溶解於烱化之冰晶石中,而以電解法製取之。此爲 Hall 氏(1886)造意之法。鋁之產量繼長增高至歐戰期而極旺;其在今日世界金屬產額中列第五種(其次序爲鐵,銅,鋅,鉛,鋁)。美國產全額之半。在二十年中,鋁價低落至二十倍。卽此可見物品市價之高下,亦繫乎製造方法之難易已。

工業上製鋁法 鐵箱 A(第百四十七圖)約八英尺長,六英尺闊,內層爲炭。

第百四十七圖

與極有力之發電機相連,使箱爲陰極,內懸三四行炭棒 B(約五十枝)爲陽極。此箱半盛冰晶石,電流通過後所生之熱,



須足以融化之。次加氟化鋁或純製鐵礬土因電分解成鋁與氟。溫度須高於鋁之烱點。液體鋁較冰晶石爲重,故下

沈箱底,自 C 口時時外流。其氫半為氣體而散,半與陽極之炭相化合。

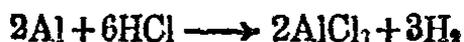
以是法製鋁之費用除電費外,以得純氫化鋁為最鉅。蓋天然之氫化鋁含雜質太多,非經製煉不可用。鐵礬土為常用之礦石,因其易成純氫化鋁也。普通之陶土為鋁之矽酸鹽所成,遍地皆有,若以為取鋁之礦石豈不甚善,惟以自矽酸鹽製鋁,事至困難耳。

性質 鋁之外狀頗似錫。具延性展性,在 100° 與 150° 度之間可錘為最薄之片。在較高之溫度,近其烊點時,即為脆而易碎之物質。鋁性堅硬,強半金屬除鋼外皆不及也,鋁亦善傳熱與電。

鋁與水無甚作用,溼空氣僅能損其光澤。作用不深入以表面成有薄層之氫化鋁故也。鋁與多數非金屬化合,以與鹵質硫族原質為尤然。在高溫度與氫化合放巨熱,故為有力之還原劑:



硝酸及稀硫酸與之微有作用,惟濃硫酸能溶之,成硫酸鋁而放二氫化硫。氫氫酸乃其最佳之溶媒:



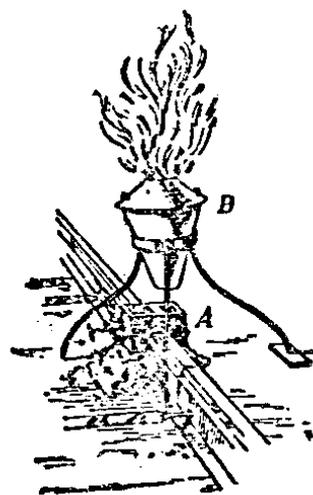
鋁又如鋅,能溶於強鹽基中,成鋁酸鹽而放氫。鋁與氫化鈉起作用,以有氫及稀酸如醋酸之存在時為尤顯。

用途 鋁堅而輕,又與空氣及水無甚作用,故有種種之應用。造汽車及飛機用之甚多,此外可資建築,可為炊具。其粉與一種液體混合,可為像銀之塗油。為傳電之用,以剖面

爲準，則鋁次於銅，以重量爲準，則銅不及鋁。故今於電政上，特用爲長距離之電線。鋁之用爲還原劑者亦不少，如在 Goldschmidt 氏還原法中即用之。鋁最大之用處即在製造鋼及合金。融化之鋼，加鋁少許使與氫化合，則鋼冷後無泡隙。鋁銅合金 (Aluminium bronze) 約含銅 90% 鋁 10% 色如黃金，堅而能展，易於鑄造，且在空氣中永無改變。鎂鋁合金 (見 493 頁) 色白如銀而甚輕。

(Goldschmidt 氏焊接法 鋁能使氫化物還原而放巨熱，故可利用此性以爲焊接金屬之法，爲德國 Goldschmidt 氏所發明。電車之軌道恆以此法使之焊接而得完善之導電物。法須先使二軌之端列接爲直線，且使潔淨。沙模 A (見第四百四十八圖) 緊軋車軌相接之二端，留空地以使烱化之金屬流入。使氣油爐之火焰，由模口直接射入，燒車軌之端至於紅度。模口上有圓錐形搨 B，內盛鐵、金屬氫化物、鋁三者之混合物。車軌加熱至紅度時將搨內之混合物燃着。數秒鐘後開搨之底，烱化之金乃流入模中。於是包圍車軌之二端，冷後相接十分堅牢。鋁與金屬氫化物之混合物，市上出售特爲此用者，名曰 Thermite。)

第四百四十八圖



化合物 鋁成化合物爲三價之金屬，氫氫化鋁似氫氫化鎂亦爲雙性，與強鹽基化合成鋁酸鹽，如鋁酸鈉 $Al(O\text{Na})_3$ 或

NaAlO₂ 是也。又與酸類化合，成鹽類，如氫化鋁 AlCl₃，硫酸鋁 Al₂(SO₄)₃ 等是也。諸鹽之特性皆易起水解。氫化鋁及硫酸鋁之水溶液，俱有酸性，碳酸鋁及硫化鋁則完全為水所分解。

氫化鋁 Al₂O₃ 天然之鋁化合物為鋼玉及金剛砂者已經述及。其透明之晶體含雜質，若錳鉻等化合物而帶色彩者皆為寶石，如青寶玉 (Sapphire) 紅玉 (Ruby) 紫石英 (Oriental amethyst) 黃玉 (Oriental topaz) 等是也。均甚堅硬，幾似金剛石。其尋常者(鋼玉，金剛砂)恆用為磋磨料。氫化鋁熱灼後以純氫化鋁為無晶形之白粉。

$$2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

加熱至 1900° 乃烱化，冷後成晶，如天然之鋼玉。今有多種化學上應用之儀器，若坩堝等為氫化鋁所製者。此種氫化鋁名為鋁頓 (Alundum)。

人造寶石 寶石之製自烱化之氫化鋁者種類頗多。如白色之賽鑽石，即純氫化鋁；略加數種金屬之氫化物，與之混和，而烱化即得種種不同之色彩。可以製成寶石，其成分及性質與天然之石無異。

氫化鋁 Al₂(OH)₃ 或氫酸 H₂AlO₂ 此以氫化鋁加入鋁鹽之溶液中而得。

$$\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}(\text{OH})_3$$

所得之白澱常以 Al(OH)₃ 表之，其實為氫化鋁之膠滯，含水多寡不等亦為變性。溶於酸中成鹽如 AlCl₃ 溶於鹼中成鹽如 NaAlO₂ 後者實為鋁酸 HAlO₂ 或 AlO·OH 之鹽，此膠滯大致成



以加適當之試藥可得 Al⁺⁺⁺ 與 AlO₂⁻ 之衍化物也。當氫化

鋁溶於鹼中加水至起水解，氫氫化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可達恆定之組成。不少礦物為鋁酸之鹽如 $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ (Spinel) 之類是也。

氫氫化鋁之用途 多數可溶之染料，為氫氫化鋁所吸收或表面凝合，乃成不溶之物質。氫氫化鋁有此媒染之性質，故於染業中為用甚廣。天然纖維質有不易染色，或染而不“牢”，如棉類者，所織之布然亦有法可染。先將布浸於鋁鹽如醋酸鋁之溶液中，(醋酸鋁易於水解)。再入汽籠蒸之，使鋁鹽完全水解而成氫氫化鋁與布之纖維相雜糅。然後將布浸入染液中，布內之氫氫化鋁與染質化合成表面凝合染質，而牢着於纖維之上，入水而色不褪。物之如氫氫化鋁專供此用者，名曰媒染劑 (Mordant)。

氫氫化鋁猶有製潔用水之價值，大都由於其初沈之澱，為正性膠體之故，與水攪和後徐徐凝滯，並帶混懸物質及微生物等同沈。有色質亦即為所凝合。加易起水解之鋁鹽如硫酸鋁於水，使其自然水解，法尤便利：

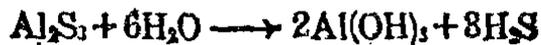


所成之硫酸則與水中礦質相化。

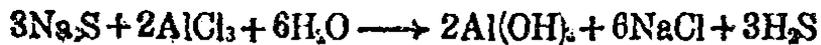
氫化鋁 AlCl_3 此鹽乃以乾燥之氫或氫化氫通過盛鋁而加熱之玻管得之為晶形之鹽。在尋常氣壓中加熱，昇華而烱化。在壓力較大時，烱點 193° 。甚易潮解，暴露空氣中即發煙，因溼氣之作用變成氫氫酸故也。溶氫氫化鋁於氫氫酸中蒸發後結晶成六水氫化鋁 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加熱即分解成氫化鋁及水。故自此水化物不能直接得其無水之鹽。其無

水鹽恆用於有機化學綜合法中。

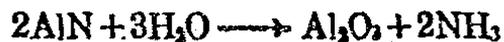
硫化鋁 Al_2S_3 加大熱於硫及鋁之混合物，得硫化鋁為黑色或黃色之晶形固體。遇水乃完全水解：



以可溶之硫化物，如硫化鈉或硫化銻，加入鋁鹽之溶液中，其始殆有硫化鋁生成，但立即水解沈澱氫氧化鋁之澱，作用如下式：



氮化鋁 AlN 此在高溫度由鋁與氮直接化合而成。與水汽相化而成銹：



硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3$ 此化合物之工業製法，乃以硫酸加於鐵礬土 (Bauxite) 或瓷土 (Kaolin) 而成。二者均為最富之矽酸鋁。惟遇不純之礦物，製法即因而就繁。硫酸鋁自水中結晶，成種種水化物。最普通者為 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ，乃可溶之鋁鹽中之價最廉者，故恆用之。其主要用途為造明礬及造紙廠之材料，用於製潔水，又用為媒染劑。

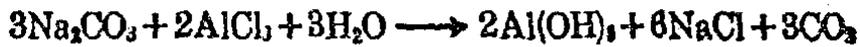
紙之調料 (The sizing of paper) 紙面之為書寫或印刷用者，必須先調以一種物料始能使墨汁斂而不散；此法名曰調料法 (Size)。其法不一，舉其普通者而言，取造紙之木漿 (Pulp) 與一肥皂混和。此肥皂為松香及氫氫化鈉加熱所製成者。然後加硫酸鋁之溶液。俾與肥皂起作用成硫酸鈉及松香化鋁。後者旋復水解成松香及氫氫化鋁。由是松香與紙漿完全調和。造用紙漿造成紙料時，經過熱輾軋機，松香融化。而冷後成為不透水之薄層敷於紙面。

明礬類 將硫酸鋁及硫酸鉀之熱溶液相混合，冷卻後結出之晶體為八面形。其成分如 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 式。此為明礬類之範式。通名為明礬 (Alum)，公式為 $M'_2SO_4 \cdot M''_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 或作簡式為 $M'M''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 。M' 乃代一價金屬之一原子，M'' 代三價金屬之一原子；一價者恆為鹼金屬，鋰不在內；銻，銀，銅亦可，三價者恆為鋁鐵鉻以及數種三價之金屬。明礬之含鋁者，多為白色之固體，含鉻者或紅或紫，含鐵者為淡紫色。皆易結成美麗之八面晶體均為異質同晶物。化合物經熱發散，時與三氧化硫一同逸出。其殘餘之物為煨明礬 (Burnt alum)。

鉀明礬 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 之用最廣，銻明礬 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 次之。鉀明礬即普通之明礬，有時自明礬石 (Alunite) $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ 與硫酸鉀製之。天然產亦有之，浙江福建安徽所產最多。亦吾國之特產也。

明礬類易於結晶，故易製其純者。因是凡用硫酸鋁之處久以鋁明礬代之，蓋硫酸鋁價值雖較廉而純者實難製也。惟製硫酸鋁法近已改良。故在工業上不少用途，今復含明礬而用硫酸鋁矣。明礬用於造紙廠中，用以製潔水，在染業中用為媒染劑。又有小量用以製代酵粉 (Baking powder)。

碳酸鋁 正式碳酸鋁尚不能製，其理甚顯，蓋因其為最弱之酸之鹽，且為最弱而不溶之鹽基之鹽，故遇水必然完全水解。如碳酸鈉之溶液，加於鋁鹽之溶液中，即有二氟化炭發出，並有氫氟化鋁與少許鹽基式碳酸鹽之沈澱。見下式：



因是明礬常用爲代酵粉成分之一。

炭化鋁 Al_4C_3 以氯化鋁與炭在電爐中共熱得炭化鋁。其最足令人注意之點卽在其能與水化合而成一炭烷：



因天然煤氣含有一炭烷90%故有謂此爲自地殼初凝固時所成之炭化物，遇水化合而成。

矽酸鋁 論天然之鋁化合物時曾言鋁之矽酸鹽分佈廣而豐。在地球初成形之際其表面必爲火成岩，由地殼冷後所結成。此火成岩多半爲鋁之矽酸鹽類所成。最要者爲長石類如正長石 (Orthoclase) KAlSi_3O_8 鈉長石 (Albite) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 微斜長石 (Microcline) (與正長石成分同，晶狀不同)。此等岩石漸因氣候風水所侵蝕而崩解，致成土壤中之礦質成分。變化錯綜，未易深知也。如長石經風霜侵蝕崩解之後，其中之鉀及砂土之一部分因而分去，其餘則與水相化，以成膠黏之礦石，如瓷土石 (Kaolinite) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 恆作 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。此礦物每有大宗發見成層，頗純粹；又常爲流水所捲而與種種崩解粉裂之石質相混和，以砂土(沙)與鐵、鈣、鎂之化合物爲尤多。如是所成之物是爲陶土 (Clay)。瓷土亦陶土之一種用製磁器，其主要成分似爲瓷土石，惟無一定成分可言。

紺青 (Ultramarine) 礦石中之久著爲瑠璃 (Lapis lazuli) 者因有美麗之藍色，每重視之。古人用其粉末爲顏料，名曰紺青今日有人造之品，以瓷土石，木炭，碳酸鈉，硫，共熱而製之。

其成分及性質與天然者甚相同而價位則相差甚多矣。苟改變其成分與製法，可得種種藍色，深淺不同，此為甚複雜之物質，成分尚未確知。大宗用為顏料。

複鹽及錯鹽 Double and Complex Salts

鹽之由一酸與一鹽基中和而得者曰單鹽(Simple salt)。單鹽有正式、酸式、鹽基式、雜鹽等種，已於前章詳言之矣。有時單鹽二種或二種以上，可結合成較繁之鹽：姑名之曰化合鹽 Compound salt 有時亦名為分子化合物 (Molecular compound)，此等化合物，可別為二類：分論於下：

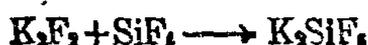
複鹽 (Double salts) 試舉沙金石礦 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 以為複鹽之例。此物若溶解於水，溶液所起作用無異於氫化鉀與氫化鎂之混合溶液，均各充分游離也。氫酸銀能使其中之鎂完全沈澱為氫化銀；磷酸銻能使其中之鉀沈澱為磷酸銻鎂， $MgNH_4PO_4$ 。其與尋常兩鹽之混合物不同之所在，即其分子中之比例恆為一定可表以公式也。

Stassfurt 礦鹽之強半如是。凡此類之鹽為單鹽相化合而成有一定之組成，而在水溶液中分顯其所含單鹽之特性者曰複鹽。就游離理論而言，複鹽所成之游離質同於其各單鹽原有之游離也。

(混晶 (Mixed crystals)) 過氯酸鉀 $KClO_4$ 與過錳酸鉀 $KMnO_4$ 為異質同晶之物；混合成各種有色之晶，深淺不同，隨兩者之比例而定；所成之混晶，物性亦隨混合之比例

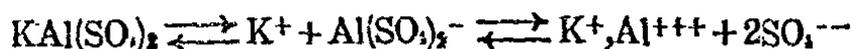
而加定。其溶液所起之化變，一部分為過氫酸鉀，一部分為過錳酸鉀；完全為混合物，相和之比例可隨意改變。）

錯鹽 (Complex salts) 試舉矽氟酸鉀 K_2SiF_6 以為錯鹽之例。此以氟化鉀與氟化矽之溶液相加而得：



所成之矽氟酸鹽，不能視為複鹽，以其全失氟化物之特性也。如氟化鈣遇氟化鉀，沈澱者為氟化鈣，今遇矽氟酸鹽則起交互分解，沈澱者為矽氟酸鈣： $CaCl_2 + K_2SiF_6 \longrightarrow CaSiF_6 + 2KCl$ 矽氟酸鹽起作用時，以錯游子 SiF_6^{--} 為之基。且其為物也甚安定。甯可視為矽氟酸 H_2SiF_6 之鹽，不必視為二種氟化物相合之複鹽也。凡此類之鹽為單鹽化合而成有一定之組成，在水溶液中不顯單鹽之化性者曰錯鹽。就游子化理論而言，錯鹽所成之游子異於其各單鹽原有之游子。

兩可之鹽 複鹽在溶液中之物性，或與其單鹽之混合物相同，或不相同。其相同之甚者，即為其各單鹽之物性所加合。有時在一種溫度，示複鹽之性；在他種溫度，示單鹽混合物之性。錯鹽雖係較為安定之化合物，然有時在一種境遇之下為錯鹽，在他種境遇，又為複鹽。以明礬為例，當其在濃溶液中，有錯鹽之性。及溶液漸稀釋，錯鹽之分離為複鹽者漸多。以游子化而言，可表其平衡如下式：



錯游子 $Al(SO_4)_2^-$ 似在稀溶液中，易於分離為單游子也。

鎳 Gallium, 銦 Indium, 錫 Thallium,

	原子量	原子價	比重	熔點	發明人之名
鎳 (Ga)	70.10	3,2	5.95	30.2	Lecoq de Boisbaudran (1875)
銦 (In)	114.80	3,2,1	約7.12	155	Reich 及 Richter (1863)
錫 (Tl)	204.00	3,1	11.9	302	Crookes (1861)

鋁族中尚有鎳,銦,錫三種原質,乃天然中所罕見者。其始由取分光鏡研究各種礦物而發明。在色系圖中均有鮮明之特別線,因是知在數種礦物中散佈頗廣。除含錫之罕見礦石一種外,未見有含此三原質過於0.1%之礦物。三金屬皆易自其氯化物還原而得之,頗似鋅鉛。其成化合物也尋常為三價之原質似鋁。惟每原質有時為一價或二價以成鹽類。其為三價時均能成明礬類。

鎳 鎳,鉛,鐵之礦石中含有之。英國 Cleveland 所出之鐵,約含鎳 0.003%,此為含鎳最富之來源。鎳為耀光白色之金屬。

銦 礦石含之最多者不過0.1%;且除鋅礦外,餘礦所含,均無可測之量。銦為白色之金屬,較銀色微帶灰,軟如蠟。

錫 於此三者中,此為最多,常與重金屬如銅,鉛,鐵,鋅等之硫化物同在一處,故煉此類硫化物時,突灰中有之。有時與鉀同見,即在沙金石中有之。錫為滯重之金屬,狀頗似鉛,惟質較軟。錫之化性,頗饒興味。當其成化合物為三價原質時,其鹽大致似鋁鹽,惟其氫氯化物,則為銹紅色似鉍氯化鐵。

其硫化物 Tl_2S_3 則可溶於硫化銻似砒銻之硫化物。錫又爲一價原質，成氫氯化物 $TlOH$ ，爲可溶之強鹽基，似氫氯化鉀。且所成之鹽亦甚似鉀鹽，其氫化物與鹽化物，不溶於水及酸，又似銀之化合物。錫亦成多數複鹽與錯鹽。

罕土類 The Rare Earths

歷史 於 1794 年 Gadolin 氏在瑞典京城左近 Ytterby 之礦中，發見一新礦物。今名 Gadolinite，測知其中含有氫化物爲前此所未見者名爲 Yttria。數年後又得他種礦物，亦含此氫化物。嗣後繼續加入者亦復不少，總稱罕土 (Rare earth)。當時以爲罕，其實天然產頗多。Yttria 久視爲錯雜之物質，自發見以後，有多數化學家潛心考其組成，至今尙未竟功。

今日確知之原質共十八種。除鑷鎳入週期表外，餘十六種總名曰罕土金屬。

57. 鋱 Lanthanum La.....139.0	65. 鐳 Terbium Tb.....159.2
58. 鈾 Cerium Ce.....140.13	66. 鉺 Dysprosium Dy... 162.5
59. 鐳 Praseodymium Pr.....140.92	67. 釷 Holmium Ho 163.5
60. 鈳 Neodymium Nd..... 144.27	68. 鐳 Erbium Er167.7
61. 鐳 Illinium Il.....(?)	69. 鐳 Thulium Tm..... 169.4
62. 鐳 Samarium Sm 150.43	70. 鐳 Ytterbium Yb.....173.5
63. 鐳 Europium Eu 152.0	71. 鐳 Lutecium Lu 175.0
64. 鈳 Gadolinium Gd.....157.3	72. 鐳 Hafnium Hf.....178.6

所在 含罕土之礦物，曾散見各處，由分光鏡測知含此諸質之礦石，為數甚多。惟其中所含諸質之量極少。就今日所知者而言，凡礦石之含一種罕土者，其他各罕土亦必皆存其中。鉾鑛 (Monazite) 為此類礦石之一，在美之 North Carolina 省及巴西 (Brazil) 者率含氟化鉾 1-8%。此罕而可貴之物經提出後，所得副產物大可供化學家研究罕土金屬之用也。

公性 罕土屬原質大都互相類似不易分辨。其化合物與其餘原質之化合物相分，尚不甚難；惟欲其各自析分，殊費事也。先取含罕土之礦物浸漬於濃硫酸中，濾清後通硫化氫以去銅錫等金屬；再濾之後，加草酸溶液；所得之沈澱含罕土之草酸鹽。然後再由各原質化性之微異，用沈澱法反復至數百次，甚至數千次；手續之繁，不言而喻矣。

諸原質皆為三價，惟鈾間為四價。大致性均似鋁，惟其氫氟化物之鹽基性較強，鹽類亦不易水解，不成明礬類。其鹽強半無色。惟鈳之化合物具淺紅色，鐳之化合物具綠色，高鈾之化合物具黃色或紅色而已。

與週期律之關係 論諸原質之原子量，除鐳鈾之數較小外，餘皆在 139 (鐳) 至 174 (鐳) 之間。若按律排列之於週期表中，則必散於各族，惟因諸原質互相類似，暫列第三類中，或自鈾起佔一原質之位置，以待將來研究之結果。

應用 罕土金屬中有數種，已應用於世。電解其化合物數種之混合物得其金屬之合金，名曰混金 (Mixed metal) 此合金之燃燒熱較鋁為大，且為更強之還原劑，在 Goldschmidt 法

中(見510頁)恆用以代鋁。鐵與銻之合金,名Auer氏金(燧金)磨擦於粗面之物,則放火星,可利用之以造引火之具。煤氣燈紗罩亦須含少許之氫化銻。數種銻鹽亦用為藥材。然以供多求少之故,罕土用途之研究正方興未艾也。

問 題

1. 以前所論金屬中何者在工業上以電解法製之?
2. Wohler氏於製得鋁外尙有何種發明?
3. 銻鹽大致有鹽基性作用,鋁鹽有酸性作用,何故?
4. 舉以前所論各金屬之原子價。
5. 立自鐵礬土製成硫酸鋁之方程式。
6. 以強鹽基性之肥皂洗濯鋁製之器具有何影響?
7. 硫化銻,溶液與硫酸鋁溶液相和所成之沈澱為何物?
8. 鋁與以下各物之溶液有何作用: (a)KOH, (b)CaCl₂, (c)H₂SO₄, (d)FeSO₄?

算 題

1. 一種鐵礬土含氯化鐵10% $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 90%自此礬石一噸中可得鋁若干?
2. 自礬土石100 kg可得硫酸鋁若干?
3. 求鉀明礬中化合水之百分數。
4. 氯化鋁100 kg可成銻若干?
5. 製一炭烷10 L在水面上20°及760mm聚集之,應需氯化鋁若干?

第三十六章

矽酸鹽工業

THE SILICATE INDUSTRIES

窯業(The ceramic industries) 有不少工業,以用砂,陶土,長石,石灰岩,為基礎,惟所用原料,純雜不同,以化學變化而論,均相關密切,皆以就上舉數種原料造成矽酸鹽為主旨。鹽基部分大都為鈉,鉀,鈣,鎂,鋁,鐵等之氫化物。此類工業常總稱為窯業。就所製造之物與玻璃,水泥,或瓦品之關係,約分為三類。

玻璃 玻璃之為物,乃自其凝滯液體冷卻時,不結晶而堅結,實為數種矽酸鹽之過冷變固溶液也。純石英煇化而冷卻,為玻璃中之最簡單者。市上各種普通玻璃,為各種矽酸鹽及砂土之混合物。當一同煇化後,合成勻一之液體,冷卻漸就堅凝成玻璃矣。

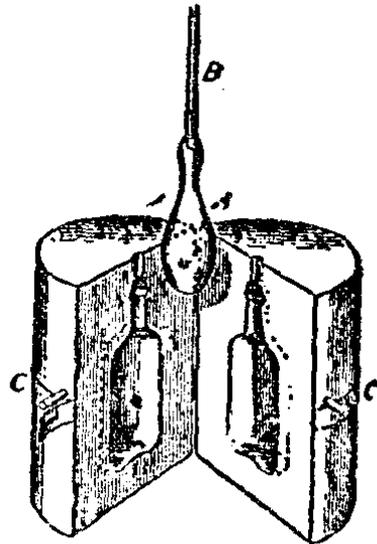
1. 製玻璃之原料 平常所用製造玻璃之原料為沙,石灰岩,碳酸鈉或硫酸鈉。按適宜之比例混合,熱至煇化揮發之酸乾為砂土所排出(見434頁),餘者為矽酸鹽。製造細玻璃所用原料須純。製造普通之瓶料玻璃,即用平常之沙,石灰岩,及鹼灰可矣。用硫酸鈉代碳酸鈉時,須加炭使硫酸鹽變為亞硫酸鹽,因亞硫酸鹽較易為砂土所分解也。有時亦加三氯化砒(信石)以為氫化劑或還原劑視情形而定;且當揮發時,可成氣泡,亦助攪動之作用,亦聚集煇化時本有之小氣泡

而排除之。

2. 玻璃之種類 玻璃各隨所用原料,及其配合之比例而異。平常之窗料玻璃,大致為鈉鈣鎂玻璃,其成分頗合此式 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ 。尋常石灰岩恆含鎂,故此種玻璃必有一部分為 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 6\text{SiO}_2$ 。製化學器具之玻璃須不為水及試藥所侵化。此類玻璃每以氫化硼5-10%與砂土同加,所成之物要為砂土與各種金屬之硼矽酸鹽之混合物。或則為硼矽酸鋁鎂鈉(Non-sol); 或則為硼矽酸鋁鈉(Pyrex); 或則為硼矽酸鋁鈉鈣(Jena)。用氯化鉛製成之品為軟玻璃,極閃光,有高折光度(Index of refraction); 宜於製造光學鏡料。

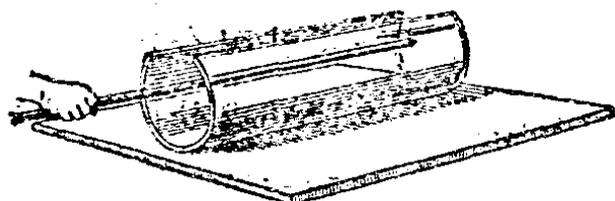
玻璃之模製及吹鑿 煏化玻璃之工作法,隨所製之器皿而異。器皿如瓶,乃以軟玻璃吹於模內而製之。模先放開如第百四十九圖。取柔軟之玻璃 A 一塊粘於管棍 B 上,置於模內,模以 C 柄閉合。吹氣入管,玻璃即漲大,合於模形。開模取出後,截去多餘之頸,截斷處甚粗利,可置火焰內燒煏之使細滑。

第百四十九圖



器皿如燈罩乃以柔軟之玻璃,黏於鐵管之一端,不必用模隨意吹成一定形式。窗料玻璃之製法,先用吹法製成大管,然後直截之,置爐內蒸熱,軟則攤開,成玻片,如第百五十圖。鏡面玻璃乃以玻璃先鑄成平片,然後將其面

第 百 五 十 圖



磨光而製成。

3. 玻璃之顏色 玻璃之顏色常由含有色之矽酸鹽所致。如矽

酸低鐵使玻璃現綠色，矽酸高鐵使現黃色或棕色。綠色者加氟化錳，可消其色，而變為淡黃，由於氟化錳之作用為氟化劑，能變低鐵化合物為高鐵也。鈷化合物成深藍色之矽酸鹽，他種金屬之能使現特殊之色者尚多。有時即以金屬加入成膠體混懸。加銅與金使玻璃成深紅色。硒使玻璃現美麗之紅色，又使矽酸低鐵消其綠色。料器或乳白玻璃之製法，乃加質料於烱化之玻璃中，或為混懸之固體，或共烱而不相混合，成乳狀液，冷卻後即不透明。螢石，冰晶石，骨灰，氟化錫皆為此法中所用。

水泥 (Cement) 水泥之名常用以指三和土之在水中及在空氣中均能變硬者。此類水泥為矽酸鹽物，常甚有鹽基性。研細和水起複雜之變化，終成堅硬似石之物體。水泥之種類頗多，其最重要者名曰 Portland 水泥以其堅結後成形如其地所產之石也。

Portland 水泥成分表

質 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O
至小數%	19	4	2	58	0	0	0
至大數%	26	11	5	67	5	2.5	3

水泥製造法 最常用之物料，為石灰岩，或泥灰石，及陶土，

或泥板石。其實凡物質之含有上表所列之質料者，皆可用之。如鼓風爐金滓(Blast-furnace slag)為不純之矽酸鈣鋁亦可用。先取所用物料搗碎，然後按適宜之比例混合之，研成粉末。置此混合物於爐內燒之，至溫度適在其烱化之下，乃得淡灰色物質，名曰烱滓(Clinker)。其成矽酸鹽之作用，不及製造玻璃之完全，所成種種化合物，可以 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 諸式表之。再後將烱滓研為細末。有時再加石膏，以使不易堅結。

水泥之凝堅 水泥加水成硬如岩石之物質，其變化之究竟尚不甚明晰。當其遇水時，似起水解作用，所成之化合物與水相化合，成晶形之水化物變硬而堅結。此凝堅之作用，在空氣中最佳；以後可置水中，因其中化合物皆不溶也。

瓦品 陶土物產之粗者，如磚瓦等，製造時應用化學原理甚少。法即以天然之陶土，入模成坯，曬乾，入窯燒之。但溫度不可過高至令變軟。陶土中之無色低鐵化合物，因而變為高鐵化合物，乃現常見之紅色。製磁磚(Vitrified brick)時，溫度高至使之開始烱化，故磚之一部分實變為一種玻璃。

白瓷器 製造白瓷器皿，取法雖有不同，其理則一，可分三部言之，(1)造坯法(2)敷釉法(3)彩飾法。

1. 白泥坯 所用原料為人工之陶泥，由瓷土，粘性陶土，及研碎之長石所製。此混合物有粘性，造成泥坯令乾，入窯燒煉成瓷是為素磁(Bisque)。常有隙孔，必須敷釉，使無吸收性。

2. 釉料(Glaze) 釉藥為烱化坯面成一種可烱之玻璃。其

成分爲石英、長石及數種金屬氟化物。常加少許氟化硼研細調水成漿。有時先煇化爲玻璃，然後搗碎製成釉漿；塗素瓷上令乾，入窯燒至釉質煇化，流散全面極勻。釉質必須選其與將後所接觸之物質不起變化者，且須與坯質有同一之漲率，否則當溫度改變時必起裂紋。故選釉料時，於製坯所用陶土之物性，及釉內每種質料之性質，不可不知也。

3. 彩飾法 器皿之須有花彩者可於敷釉前畫坯上，大致以金屬氟化物爲色料，或畫於釉質上，常以有色玻璃爲畫料，乃入窯燒之，顏料煇化入釉質中矣。

問 題

1. 論自純砂土所製之玻璃之優劣。
2. 窗料玻璃與鏡面玻璃製法何以不同？
3. 辨瓷土、石、瓷土、陶土之不同。
4. 窗料玻璃似無色，如何可證其有色？
5. 辨三合土、灰泥 (Plaster)，水泥之不同。
6. 何以不用窗料玻璃製化學器具？
7. 矽酸鈉何以不用爲玻璃？
8. 何以亞硫酸鹽較之硫酸鹽易爲砂土所分解？

算 題

1. 計算瓷土、石之百分組成。
2. 原料應如何配合而成玻璃之有 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 之組成，假定石灰岩中含 CaCO_3 98%？

第三十七章

鐵族

THE IRON FAMILY

	原子量	密度	熔點	原子價
鐵 (Fe)	55.84	7.86	1530	2,3
鈷 (Co)	58.97	8.60	1480	2,3
鎳 (Ni)	58.68	8.90	1452	2,4

總論 鐵,鈷,鎳三原質互有之關係,與前論諸族迥乎不同,其原子量皆甚密近,在週期表中聚成一族,不由排列而來乃因其極相類似天然成一族也。

鐵有二不同之原子價,而成兩種鹽。其一為二價。成低鐵之鹽與鎳之鹽類相似。是以此章論鐵甚為相宜,且以下所述之金屬,皆自其氫化物還原或硫化物化冶而得,不用電解法矣。

鐵 Iron, Fe.

所在 鐵為古時五金之一,礦石極夥,又不難煉冶,中國秦漢時已有以冶鐵致富者矣。鐵之氫化物,硫化物,碳酸鹽皆富而廣。多數他種礦物亦含少許;岩石泥土之不含鐵者,不多見。動植物吸取之鐵要為葉綠質及血紅質 (Haemoglobin) 之主要成分。中國東部可採鑛量在四百兆噸以上。

純鐵之製法 純鐵之細粉,可熱氫化鐵於氫氣流中以得

之溫度若不甚高，所成之鐵，每合表面凝合之氫氣。純鐵亦可電解硫酸低鐵，以得其黏合成塊者，於鐵電極之間欲阻氫之吸凝於鐵，須在 100° 左右電解，並略加氫化鈣於電解物溶液中，否則鐵性硬而脆也；最純之鐵，曾經製得者為 99.98 %

純鐵之性質 純鐵為似銀之金屬，其密度為 7.86，其熔點為 1550° 。純鐵有延性及展性，其柔軟幾與鋁相等。與空氣無甚作用。純鐵之得失磁性較常鐵為易，故於製造電磁鐵 (Electromagnets) 最為合用。

(鐵之單質異形物 甚純之鐵，橫燒熱令其冷卻時，每半分鐘以測溫度器量其溫度，即可知其冷卻之行爲，不循常軌。因其冷至 860° 左右，忽而發熱，然後再冷至 750° 左右，又復如是；推測其原因，似為鐵有各異形物之故。蓋不特溫度上顯此異狀，即其種種機械性物性，亦每經一轉變溫度而一變。於是定鐵為共有三種異形物，在 680° 以下者為 α 鐵 (Alpha)，在 750° 與 860° 之間者為 β 鐵 (Beta)，在 860° 以上者為 γ 鐵 (Gamma).)

市鐵 鐵之異於尋常所用之他種金屬者，在其純者用處有限，且不常製也。其含少許他種原質者，顯性蕃多，最為重要。鐵中常含炭量，自極微至 7 %。或為石墨，散佈鐵中，或在鐵中為炭之固體溶液，或與鐵化合成炭化物，視製冶時之情形而定。其炭化物中之最重要者，式為 Fe_3C ，(Cementite)，乃硬而脆之物質。鐵中亦含錳與矽，並微量之磷與硫。

鐵性依所含他原質之多寡，及其在鐵中化合之情形與煉

冶之方法而定。因是市鐵之種類甚多，其最要者，為鑄鐵、鍛鐵、鋼三種。

冶鐵術 製造市鐵之主旨，在得一種成分適當物性優良之合金，且須可製得巨量。近世所用冶爐規模之大，出品之精，非善於應用化學智識，與運使工程技能，曷克臻此。蓋配合成分之精確固不可忽，而造成量又須其多而速也。

冶鐵所用之材料 共分四種言之：

1. **鐵礦** 常用之礦石為赤鐵礦 Fe_2O_3 (Hematite)，菱鐵礦 FeCO_3 (Siderite)，褐鐵礦 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Limonite)，磁鐵礦 Fe_3O_4 (Magnetite)。開採之礦石皆含泥土，常有硫化物及磷酸鹽。

2. **炭** 炭之用為燃料及還原劑。昔時曾用木炭，今則幾盡用焦煤(熟煤)矣。

3. **熱空氣** 欲保持冶鐵必需之高溫度，必須使燃料燒足，故在還原作用中，以熱空氣由爐之下部用壓鼓入以助燃。

4. **流物** 一切材料入爐後，必須使成氣體或成液體而出爐。鐵於還原後成液體可流出；本與化合之氫則成氫化炭而散出。與礦石同入爐之泥土，乃取一種物質之可與泥土化合而成液體者一同加入而移去之。此種物質名曰流物，其與泥土化成之液體名曰金滓。

金滓 金滓為一種雜烱之玻璃，要為矽酸鈣鋁。礦石若含砂土多則加石灰岩為流物；若含石灰岩多則加長石為流物；若甚純亦必須加二者以為流物。

成金滓之作用乃使礦石所含鈣鎂鋁矽等之氫化物變液

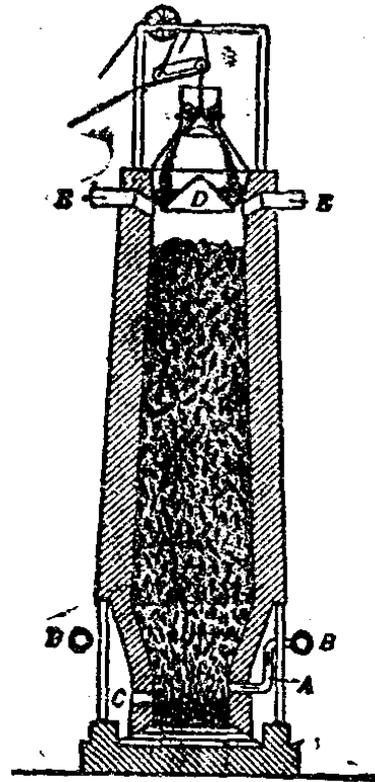
體;如是不特易於流出,且亦在所必需. 鐵成碎粒因是易於聚合;爐中物質常烱不易壅塞;鐵面掩有金滓則不易氮化. 金滓之不可或缺,於斯可見.

鑄鐵 (Cast iron) 平常自鑛石最初冶成之鐵為鑄鐵. 鑛石與合宜之流物混合,再與焦煤共熱,使之還原而成.

鼓風爐法 冶鐵之爐形如巨塔,名曰鼓風爐 (Blast-furnace)

第一百五十一圖. 塔高約80呎. 其內部最闊處之直徑,約20呎. 由至闊處之上下,均漸收窄. 牆為鑄造,內砌火磚. 爐底裝有數管,A名噴氣管 (Tuyere), 熱空氣即可由此管鼓入爐內. 噴氣管之空氣,來自大管B. 大管圍繞爐底如腰帶然. 液體鐵即由爐底旁口隨時流出. 其上則有C口備金滓由此流出. 爐頂有活動之鐘蓋D,一切材料,自此加入. 炭質燃燒與鐵礦還原所生之氣,以及由噴氣管鼓入之天然

第一百五十一圖



氣. 皆自E管散出. 氣皆極熱,並含有可燃之一氧化炭,故每利用之,以熱自噴氣管所鼓入之氣,並於機器中,用為燃料.

焦煤,鐵礦及流物按合宜之比例,自爐上鐘蓋隨時加入爐中. 焦煤在鼓入之熱風中燃燒極烈,所成二氧化碳因經過極熱之炭,立即還原為一氧化碳. 爐之溫度,在熱空氣鼓入

之處，約為 1600° ，漸向上至爐頂溫度亦漸減至三四百度之間。礦在爐頂受一氫化炭之作用，開始還原。及漸漸下沉完全還原，而成烱化之鐵，為液體聚於爐底。金滓較輕，浮於其上。聚鐵漸多之後，令金滓自C處流出。烱化之鐵，則可流入勺鍋轉入斜口轉化爐 (Converter)，以造鋼，或流入沙型內，鑄成長條，名曰生鐵 (Pig)。約每六小時取鐵一次。煉冶之事可進行不止，少則數月，多則數年，工作無須停止也。

鑄鐵之性質 鼓風爐所製成之鐵，名曰鑄鐵。其成分大不一致，惟常含炭至2%以上，矽量無定，磷與硫則微有而已。鑄鐵可分灰鐵 (Gray iron)，皓鐵 (White iron)，斑鐵 (Mottled iron) 等三種。在灰鐵中，一部分炭為與鐵化合成炭化鐵，一部分為石墨，鐵之有灰色，即因石墨散佈其中之故。在皓鐵中，炭皆與鐵化合，故其性較灰鐵硬而脆。在此二者之間，不同種之鐵尚多，總名之曰斑鐵。鑄鐵之性硬而脆，在 1100° 左右烱化。不可煨，不能錘煉，惟就型易鑄成形 (即俗稱翻沙)。鑄鐵堅硬而無彈性，且其張力亦小。鑄鐵用以作模型及造他種之鐵。鑄鐵 (含砂土多者尤然) 不似較純之鐵之具與酸類相化，故可以為盛濃酸之器。

鍛鐵 (Wrought iron) 鍛鐵製自鑄鐵，將所含炭矽磷硫等質，大半全行煉出。冶法用鑄煉爐 (Puddling furnace)。爐底敷氫化鐵一層，置鑄鐵及少許合宜之流物 (常為石灰岩)。燃料在爐旁火箱內燃燒。火焰導觸鑄鐵上，弧形之爐脊使熱反射，鐵即烱化。硫、磷、矽等則為氫化鐵所氫化，而成酸乾。

酸乾復與流物或氫化鐵化合而成金滓。炭亦氫化爲二氫化炭而散出。鐵與他原質漸分即漸變爲凝滯因純鐵之烱點較高故也。此時鐵成小塊，再刮聚小塊成一大塊，自爐內移出，捲(或槌)成長條，金滓多半因之而壓出。

鍛鐵之性質 鍛鐵有條紋之構形，實爲純鐵(Ferrite)之纖維，中隔金滓含炭少於0.3%。他種原質則甚微。鍛鐵性軟，具展性延性。其抗張力較鑄鐵爲大，較鋼爲小。其烱點較鑄鐵爲高。近時以軟鋼本輕易製，而有與鍛鐵相同之性質，故鍛鐵製造不如昔時之多矣。

鋼(Steel) 鋼亦與鍛鐵相似，大致以鍊出鑄鐵所含之炭矽磷硫等質爲主。所用方法與製造鍛鐵者不同，可總分爲五法。(1) 膠化法(Cementation process)。乃以鍛鐵與炭共熱，爲製器械鋼及純鋼之舊法。今日已不通用，因有他法成本較之爲輕也。(2) 坩堝法(Crucible process)。乃以鍛鐵與定量之炭，置火泥坩堝中共烱，鐵漸吸收炭質而成鋼。專造特種之鋼；如上等之器械鋼，即以此法造之。(3) 電爐法(Electric process)。製鋼之電爐種類不一，大都以電弧間之熱，烱化鍛鐵，或不純之鋼，配以相當之質料，鍊至適宜之成分爲止。此法宜於造低炭成分之合金鋼，近年日見推廣。(4) Bessemer氏法。以造爐所用之材料，而分酸法與鹽基法。酸法(Acid-process)者，爐之裏層爲砂土所砌，所造之鋼中炭矽可鍊出。惟若有磷硫等，因無適宜之流物與之化合，故仍存其中。鑄鐵之含磷硫等本甚少者，可用此法。鹽基法者，(Basic process)

爐之裏層爲石灰岩或白雲石所砌。冶鍊時磷硫等與炭砂等俱去；故鑄鐵之含磷硫等多者，宜用此法。爐形如卵。口斜向一面，可名曰斜口轉化爐 (Converter)。故此法亦名曰轉化爐法。法詳於下。(5) 露底法 (Open-hearth process) 亦因爐底所用材料之不同，而分酸法與鹽基法。理與上法同。惟出品之質地較良耳。法詳於下。

轉化爐法(酸法) 於1856年，Bessemer氏造意製成轉化爐，使空氣歷經煏化之生鐵，而去其中損害鐵性之雜質。爐實如細口之坩堝(第百五十二圖)

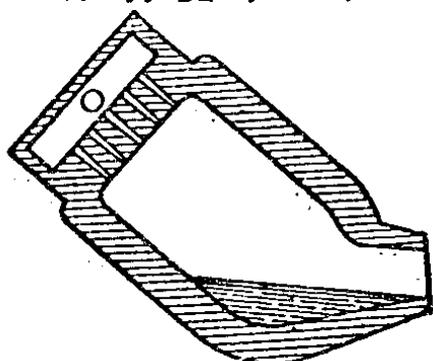
第百五十二圖

能盛一二十噸。外包鋼皮，內敷砂土。全部架礮耳之上，可令轉動，以便加入質料及傾出造成之鋼。礮耳之一中空，與空氣房A相連。空氣可由礮耳之管壓入爐底，使由爐之假底上衝。極熱之生鐵液體由鼓風爐取出，流入爐內。開始鼓風，鐵內之炭砂即氫化燃燒(砂先而炭後)。其熱甚巨，可保



持高溫度不變。爐口有火焰，且噴射火星。有經驗之工人，望火焰之外形而知氫化之程度，及時停風。再加所需之炭(平常爲炭鐵之合金)使合所求之成分；略鼓風，使混和。然後傾入模型(第百五十三圖)。鑄成鋼塊，或錘成鋼條。此法需

第百五十三圖



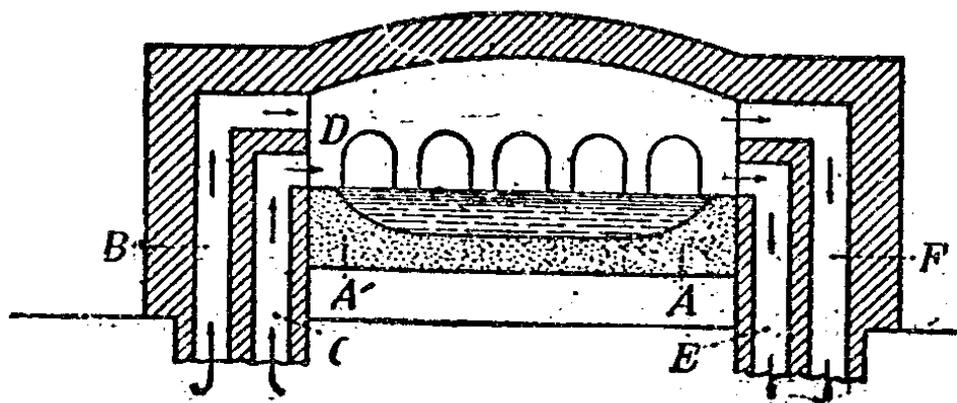
時,約自八至二十分鐘. 成本輕, 時間省,出品多. 製鋼之法因是大有進步;近世工程之發達,實大有賴於此也.

露底法 (Open-hearth process)

此法所用之爐,(第百五十四圖)

長約40呎,寬約12呎,高約2呎,爐底所敷材料隨所用酸法或鹽基法而異,以煤氣或油為燃料. 爐下鋪磚一層,每二磚之間,留一空處. 使燃燒所生之熱,自爐內放出經過其中. 因是磚能熱至高溫度. 燃燒時所需之空氣及煤氣,二者皆因先經熱磚而溫度增高. 故當燃燒時,溫度益增. 此法名曰先熱法 (Preheating). 自C入之煤氣,與自B入之熱空氣,在D相遇,燃燒甚烈. 火焰觸鑄鐵及石灰之上. 燃燒所成之物,自E及F二處逸散. 鑄鐵中之炭,於是即成氯化炭散出. 故使烱化之鐵,有沸騰狀. 矽磷硫等皆與氯化合,以成酸乾. 即與石灰化合,以成金滓,浮於烱化物體之上,易於取出. 先

第百五十四圖



取少許鐵試之,如所含炭之成分相合,則用勺將烱化之鋼取出,置模型內。此爐每次所鍊之鋼平均約五十頓。每次歷時近八小時。

鋼之性質 鋼含炭自微量至 2%,含砂少於 0.1%,含磷硫,則僅微量。鋼可隨意製為極純者,甚至其中僅含微量之炭。今日以露底法可製鋼,含鐵至 99.85%。如此之鋼乃極軟,炭量加多,鋼亦較硬,其延性變小;抗張力亦漸增,至含炭約 1.1% 而止。此後再加炭,其抗張力即漸減小矣。

三種鐵之相關 鍛鐵幾為純鐵之纖維所成,中雜金滓。鋼強半含混合質(如炭)。鑄鐵則含混合質尤多。然單就化學之組成,決不能辨此三種鐵也。例如鋼有含炭,較鍛鐵所含猶少者。市上之鐵約按其製造之法,分為鑄鐵,鍛鐵,鋼鐵,三類。鼓風爐所成者為鑄鐵,鑄煉爐所成者為鍛鐵,轉化爐法及露底法等所成者為鋼。

鋼之鍛鍊 鋼含炭自 0.5% 至 1.5% 者熱至高溫度,擲入冷水或油驟冷之,則極硬而脆。如復漸熱之,於是使之漸冷,則此硬鋼變較軟而不甚脆。此法名為烙(Tempering)。

烙鋼時,若限制其所經之溫度,則鋼之性質,可以隨意烙成,以應各種用處,如製造鑽條或刀斧等。鋼隨溫度而顯不同之色,故工人即本其經驗,可知其所需之溫度矣。茲將各種器具烙鋼之溫度,故舉如下。

220°—紙刀,彫木之器具。	275°—斧,鑽條。	240°—刀刃,石鑽
290°—針,	260°—鉋條	300°—鋸

鋼之合金 有數種原質若加少許於鋼中，鋼性化良，可為特別之用。常用之原質，為錳、矽、鎳、鉻、鎢、鉬、鈮、鈦等。其作用可分二種。其一如鋁、鎢、鈮之作用，大半為移去溶於鐵中之氣體（大都為氫與氮）。其二如鎳、鉻則與鋼成合金，其性質則依所摻原質之多寡而異。如鎳則使鋼變硬，並增其抗張力及彈力，如鉻與鎢、鉬與鈦則使鋼在高溫度保其熔性。

數種鋼合金之用處，及其成分之約數如下：

鎳 3.5% …… 鐵甲板 鈦 0.1% …… 車軌及鋼模

鎳 3.5%，鉻 3.5% …… 鐵甲板及鎗彈 鈮 0.1% …… 汽車各件

錳 12% …… 保險箱 矽 12—15% …… 蒸酸鍋

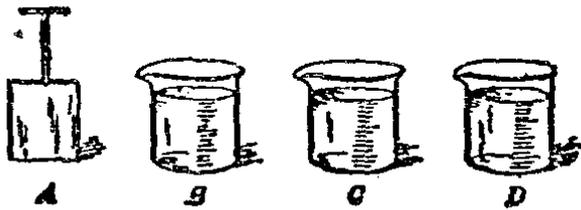
鈦 70% …… 燧鋼

鉻 5%，鎢 8—24% (或鉬 10%) …… 高速度旋轉器

鈮 0.2%，鎳 3.5%，鉻 0.75% 錳 0.4% …… 汽車輪軸

惰性鐵 鐵易溶於硝酸中不論濃稀；惟與發煙硝酸（即含重氮化氫之硝酸）相遇時，鐵即大失其特性，於是名之曰惰性鐵 (Passive iron) 此種鐵遇稀硝酸不起作用，亦不能在銅銀鹽之溶液中使銅銀沈澱。當其受磨擦或刻劃，或經猛擊，或與數種他金屬相觸時，則失其惰性。尚有數種金屬，如鈷、鎳、鉻有時亦似此。其理尚未全明。有謂硝酸在金屬之外面成氮化金屬之薄膜。故用他種氮化劑以代硝酸，亦能起相同之作用，使鐵變惰也。鐵之惰性，可試驗之如下：鐵片 A (第百五十五圖) 浸入 B 杯之發煙硝酸中者數分鐘，再置 C 杯之純水中，以洗去黏附其上之酸，然後浸 D 杯之硫酸銅溶液中

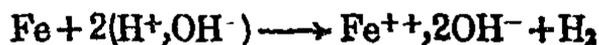
第百五十五圖



略久，並不顯有改變之作用。於是取出重擊之，其惰性立即失去，復現其自硫酸銅溶液中代銅之性，

一視鐵面全裹薄膜之銅可知矣。

鐵之生銹 理論之解釋鐵質生銹之變化者頗多。其中以電解論為最著。謂鐵生銹之始，化變起於鐵水之間：

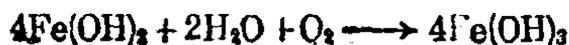


繼而 Fe^{++} 游子與 2OH^- 游子化合，成氫氧化低鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。進而與氫及溼氣起作用，成複雜之物，是謂鐵銹。由此可見鐵銹之成分，乃隨其化成之情形而異矣。

鐵之化合物 鐵之化合物較前述各金屬之化合物為多，此不特因其能成單鹽兩類，且因其為多數錯鹽之成分也。僅就每類略述數種，以為說明可也。

低鐵化合物 低鐵之鹽似鎂鹽。以沉澱法所製之鹽，幾盡為白色，惟結晶時所成者，現淺綠色或黃色。氫氧化低鐵之鹽基性與氫氧化鎂，或氫氧化鋅等強，故鹽類在溶液中不甚易水解。惟頗易氧化，理詳於後。可溶之鹽，以鐵溶於酸中製之最易。其不溶之鹽，可以沈澱法製備之。

氫氧化低鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ；氧化低鐵 FeO 低鐵鹽之溶液，與可溶之鹽基相遇，即成白色氫氧化低鐵之沈澱。露空氣及溼氣中，旋即氧化為氫氧化高鐵：



氯化低鐵 FeO 由氫氯化低鐵與空氣隔絕加熱而得；惟加熱於草酸低鐵，得之尤易，為色黑而可燃之細粉：



氯化低鐵 FeCl_2 無水氯化低鐵即以鐵在氯化氫氣流中加大熱製之。此鹽凝於管之冷處為白色透明之鱗片。氯化低鐵於水中溶解時，發巨熱，結晶為綠色之四水化物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。此水化物之製法最易者，即溶鐵於氫氯酸使溶液不遇空氣，蒸發而得之。

硫酸低鐵 FeSO_4 硫酸低鐵為低鐵鹽中之最常見者，用途亦甚為重要。製法即溶鐵於稀硫酸中，蒸發至結晶而得成 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為大單斜晶體。名曰綠礬 (Green vitriol) 一名皂礬 (Copperas)。工業上則自洗鋼(預備塗錫或鋅之時)之硫酸中取得之。硫酸低鐵亦可以極富之黃鐵礦 FeS_2 為原料以製之，即以黃鐵礦徐焙之，使變為硫化低鐵 FeS ，然後氯化：



硫酸低鐵用為防腐劑，除莠劑。於染業中亦用之。製潔水時亦可用以代硫酸鋁(見513頁)。又用以製造黑墨水。

墨水 平常之黑墨水，大半為五倍子 (Nutmalls)，煎湯與硫酸低鐵相化而成。五倍子含鞣酸 (Tannic acid) 極富，此酸與硫酸低鐵化合，即成黑色之澱。遇空氣後色變永久。若加膠體物如阿拉伯樹膠 (Gum arabic) 或糊精之類於其中，立現極黑之色，而沈澱甚緩。此外復加少許防腐劑以免霉敗。

礬類 礬 (Vitriol) 之名，用以指數種二價金屬之硫酸鹽水

化物。共分二類。一類成單斜晶，含七分子之化合物。一類成三斜晶，含五分子之化合物。在同類之鹽，均為異質同晶。礬有多種，且為同質二晶，能結成兩種之晶形。硫酸鐵，硫酸鋅，硫酸鎂，為礬之屬單斜晶系之最要者。硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 為三斜晶系之最常見者。

硫酸銨低鐵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 將硫酸銨與硫酸低鐵溶液，按分子比例混合後令結晶，即得一複鹽名 Mohr 氏鹽，此鹽在空氣中，較他種低鐵鹽為難於氧化。故在分析時常用之。凡成礬之硫酸鹽，皆成類此之複鹽，不惟與硫酸銨能成複鹽，即與硫酸鉀，硫酸鈉，及硫酸鏷皆能成複鹽。複鹽之可表以 $\text{M}'_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}''\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 者，包括甚多之化合物，均為異質同晶。

硫化低鐵 FeS 硫化低鐵在天然間所發見者為黃棕色之磁黃鐵礦 (Pyrrhotite)。幾常含有過度之硫多至 6.5%，為固溶體。硫化低鐵之製法，即以鐵與硫共熱，或使低鐵鹽之溶液，與可溶之硫化物相化：
$$\text{FeCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \longrightarrow \text{FeS} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$$
以後法所得之硫化低鐵，為黑色之固體，不溶於水，但易溶於極弱之酸。烱點約 1175° 在冶金術中 (見 419 頁) 有時得之為液體流物。在實驗室內用以製硫化氫。

二硫化鐵 FeS_2 此物在天然間，所產極豐，中國所產甚富。煤層中，亦時見之，常成植物之化石 (Fossil)。尋常見者為黃鐵礦 (Pyrites 或 Fool's gold)，乃黃銅色之礦物，結等軸系之晶體。在不甚高之溫度中頗安定，成分與之相同者名白鐵礦 (Marcasite) 為似銀之礦物，在 450° 以上不安定。二硫化鐵在

工業上為重要之礦物，開採之量甚巨。

碳酸低鐵 FeCO_3 碳酸低鐵在天然間甚多，如菱鐵礦與方解石異質同晶，常見有大晶塊。以沈澱法所製者，為白色晶末；溶於含二氧化碳之水，所謂 Chalybeate 礦水者，即其溶液也。

高鐵化合物 在高鐵化合物中，鐵為三價金屬，故此類化合物式似鋁化合物。氫氫化高鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 為極弱之鹽基，高鐵單鹽皆易水解，此其溶液所以有氫氫化高鐵之紅棕色也。其鹽結晶不如低鐵鹽之完美，各顯數色。

氫氫化高鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 將可溶之鹽基，加入高鐵鹽之熱溶液中，得紅棕色之沈澱。常以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之式表之，為其便利也。其實亦似相類之氫氫化鋁為膠滯，成分隨製備時之情形而變。作為氫化物與無定量之水化合者可也。鐵銹殆亦為此類化合物之混合物。氫氫化高鐵似不能溶於鹽基。

氫化高鐵 Fe_2O_3 氫氫化高鐵受強熱，即變為氫化鐵，乃天然間一種不溶之土質，名曰赤鐵礦，其色紅黑不等。燃燒黃鐵礦亦得之。精製者可成赤色之顏料。因其色可永久不變，故多用以塗暴露之物，如橋及火車等。此氫化鐵在天然間，亦有與氫化低鐵化合者，如磁鐵礦（式似為 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeO}$ ）是也。

氫化高鐵 FeCl_3 鐵於氫氣流中加熱，即成無水之氫化高鐵，為昇華物。其在溶液中之物，可以常法得之。結晶成水化物多種，其常見者為 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。極易溶於水，略溶於他種溶媒如酒與醚之類；其在酒中之溶液，即藥品中之鐵酒。

其他可溶之高鐵鹽 硫酸鹽 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 可由綠礬氫化而得

之，爲白色不易結晶之物。與蘇金之硫酸鹽，成紫色明礬。因其結晶頗全善，故爲最常用之高鐵鹽，熟知者爲高鐵銨明礬 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。硝酸高鐵自濃溶液中結潮解性之全晶，式爲 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，亦有與明礬類相同之紫色。其在稀硝酸中頗能溶，惟易於成過飽溶液耳。硫脲酸高鐵 $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ 爲血紅色可溶之鹽。故於分析時溶液中，苟加硫脲酸鹽而顯此紅色者，其爲含高鐵游子無疑矣。

不溶之高鐵化合物 除天然產之正式磷酸高鐵 FePO_4 外，強半爲鹽基式鹽。硫化物與碳酸鹽皆完全水解，故不能以沈澱法得之。

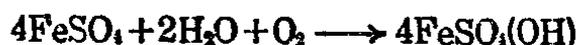
低鐵鹽之氧化 低鐵化合物遇氧化劑時，極易氧化，以有水爲尤甚，成高鐵化合物。其氧化劑及氧化作用如下：



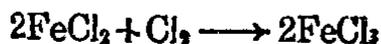
與此相似者，如硫酸低鐵在硫酸中，爲氧化劑如硝酸所氧化：



在溼空氣中之氧化作用如下：

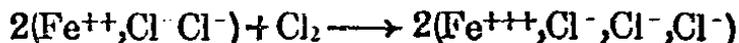


氧化者原子價之增高 就上舉各化變而言，鐵固用盡，鐵之原子價亦自二價增至三價。凡化變之加增鹽中金屬之原子價者，雖無氧之關係，亦曰氧化。如氧化低鐵可謂爲氧化成氧化高鐵如下式：



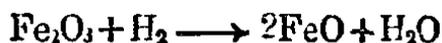
於此謂氯能爲氧化劑，以其使鐵之原子價增高也。

游子氫化 就游子理論而言氫化,又必別標新義,列式如下:



由此可見鐵游子(陽游子)之電荷增加自二而三。同時氫游子(陰游子)之數亦並進,由氫分子而來。自是而言,氫化之定義可為陽游子電荷加增之化變矣。

高鐵化合物之還原 與上述氫化作用相反之變化,即高鐵化合物,還原為低鐵化合物是已。以氫化物為例如下:

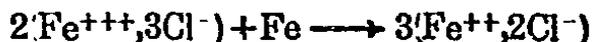


在溶液中多數之高鐵鹽可以初發氫還原之:



於此則鐵之原子價乃自三而二。可不必有氫氣之關係,而謂高鐵化合物為以此而還原。鐵之原子價,亦可因金屬對於高鐵化合物之作用,而減低也。 $2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} \longrightarrow 3\text{FeCl}_2$ 故大概金屬之原子價減小之化變,亦名還原。

游子還原 以上二方程式,列成游子式如下:



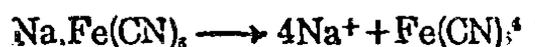
由此可見在諸變化中鐵陽游子電荷減少,自三而二,故電解物之還原可以陽游子電荷減少之化變為定義也。

鐵之錯鹽 鐵成錯鹽甚多,今僅述其精化物可已。鐵不成簡單之精化物,而成不少錯雜之精化物。最要者為低鐵精化鉀及高鐵精化鉀。

低鐵精化鈉 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 低鐵精化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 此等化合

物爲不安定之低鐵精酸 $H_2Fe(CN)_6$ 之鹽。在製焦煤廠中得之爲副產物。煤與空氣隔離乾蒸時，其中之炭，氫，氮，諸質一部分成精化氫與煤氣一同發出。煤氣製純時爲氫氯化鈣及氫化鐵所吸收，終變爲低鐵精化鈣。再加鈉鹽或鉀鹽，則此低鐵精化鈣即變爲低鐵精化鈉或低鐵精化鉀。此中變化甚爲複雜。

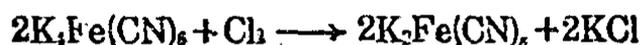
低鐵精化鈉及低鐵精化鉀皆爲黃色易溶於水。低鐵精化鉀常稱爲黃血鹽 (Yellow prussiate)。鈉鹽自水中結晶所成之水化物爲 $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ 。鉀鹽結晶所成之水化物爲 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 。其在溶液中游子化如下：



所可注意者即游子化不生鐵之游子，亦不生精之游子；故此鹽不顯平常鐵鹽之性，亦無精化物之性，故不毒。

高鐵精化鉀 $K_3Fe(CN)_6$ 。低鐵精化鉀溶液，加氫化劑，如氫溴，硝酸等即成淡綠色之溶液，由此結出深紅色之晶體。其式爲 $K_3Fe(CN)_6$ ，常名赤血鹽 (Red prussiate)，或高鐵精化鉀。

若用氫爲氫化劑，其方程式如下：

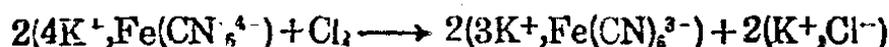


此化合物在溶液中，游子化成 $3K^+$ 及 $Fe(CN)_6^{3-}$ 兩種游子，而無鐵游子；加鹽酸於高鐵精化鉀可得高鐵精酸 $H_2Fe(CN)_6$ 。

鐵精酸鹽之氫化與還原 氫化與還原時陽游子上電荷不變而陰游子上電荷改變之例，莫善於高鐵精酸鹽與低鐵

脩酸鹽之交變矣。

1. 低鐵脩酸鉀之氧化 以游子式表其變化如下：



K⁺游子之數未變，所變者實為：

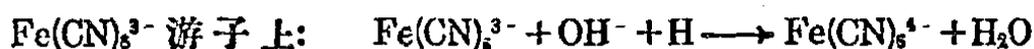


故陰游子 $Fe(CN)_6^{4-}$ 為還原劑而本身則氧化矣。

2. 高鐵脩酸鉀之還原 與上相反之化變可表如下：



K⁺游子數仍如上不變，所變實為一負電子由 OH⁻ 游子移至



故陰游子 $Fe(CN)_6^{3-}$ 為氧化劑而本身則還原矣。

他種錯脩化物 低鐵脩酸鉀與高鐵脩酸鉀中之鉀自可為他種金屬所代，起交互分解之作用。如是所得之低鐵脩酸鹽及高鐵脩酸鹽強半為膠體，不溶於水及稀酸。低鐵脩化銅，前章曾言為滲透膜之用處（見 173 頁）。各種低鐵脩酸鹽，與高鐵脩酸鹽有特殊之顏色，故在定性分析中，每用此種鉀鹽為試藥。立表於下頁。

〔藍晒圖法 (Blue printing) 高鐵鹽與高鐵脩化鉀在溶液中相遇，雖無沈澱。然曝日光中，高鐵鹽一部分還原為低鐵鹽，成藍色之澱。藍晒圖法之原理即本於此。所用高鐵鹽常為枸橼酸高鐵銨。〕

	加低鐵精化鉀	加高鐵精化鉀
氫化高鐵 $FeCl_3$	成深藍之沈澱 $Fe_3(Fe(CN)_6)_3$ 即普魯士藍不 即溶於鹽酸,溶於 草酸。	中和性溶液無 沈澱,惟變綠色 或青色。
氫化低鐵 $FeCl_2$	淡藍色沈澱。 露空氣中即變 深藍色。	深藍色沈澱 $Fe(Fe(CN)_6)_2$ 即Turnbull氏藍
硫酸銅 $CuSO_4$	紅棕色沈澱。	黃綠色沈澱。
硫酸鋅	白色沈澱。	橘黃色沈澱。
氫酸銀	白色沈澱。	紅棕色沈澱。

鈷 Cobalt, Co.

所在 含鈷之礦物大都易於推知其含一種重金,惟古人無術提煉,故曾有怪物之名。1735年瑞典 Brandt 氏始煉得此金屬。鈷在天然間常與砒及硫化合,並含銀鐵鎳銅。其最簡單之礦石,為硫砒鈷礦(Cobaltite) $CoAsS$ 。惟在各地所發見者量甚少,其最富之礦石,在堪拿大之 Ontario 省。此中含銀多,得鈷鎳與三氫化砒為副產物。

冶術及性質 冶鈷之術甚為複雜,因鈷鎳甚難提分也。最善之法為 Goldschmidt 氏法。鈷為似銀之金屬。有展性與磁性,露空氣中立顯淡紅色。用為合金,如鈷鋼是也。鈷可鍍他種金屬上極似鎳。

化合物 鈷之化合物常見者為黑色之氫化低鈷 CoO 。此外尚有兩種氫化物與鐵之氫化物相類, Co_2O_3 與 Co_3O_4 , 是也。

氫化低鈷為黑色粉末用製他種鈷化合物, 造藍玻璃, 及作磁器上之藍彩。若用為玻璃, 釉藥, 及瓷油中之成分, 即成藍色之矽酸鈷, 有濃色。藍玻璃粉(名洋青 Smalt) 有時用代鐵化鈷, 又為顏料。

氫化低鈷能成二價鹽, 式與低鐵鹽相似。無水之二價鈷鹽色藍, 而含水者色紅。三價鈷鹽性極不安定, 不多見, 惟成錯鹽甚多。

含水之氫酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及氯化鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為實驗室中常見之鹽, 皆有櫻紅色。鈷鹽與硫化銻相化成硫化鈷 CoS 為黑澱, 溶於稀酸甚緩, 於濃酸較速。

(Fischer 氏分離鈷鎳法 亞氫酸鈉, 氫化鉀, 及鈷鹽, 在溶液中相遇, 並加入稀醋酸, 即起一複雜之變化。此中所成亞氫酸使二價之鈷氫化為三價, 成不溶之黃色沈澱 $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 。此名高鈷亞氫酸鉀, 或 Fischer 氏鹽。與之相同之鎳鹽乃溶於水中, 故由是可分鎳於鈷。)

(鈷銜錯根物 (Cobaltamines) 加銜於鈷鹽溶液, 淡藍色之氫氫化鈷 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 先沈澱。再加銜則此澱復溶解, 且自空氣中吸氮, 而氫化為三價。如是所得之溶液中, 有深色之錯鹽, 其成分乃依所用之鈷鹽與試驗時之情形而定。此類化合物名曰鈷銜錯根物, 為數甚多, 已知者有二千餘種, 可總分為七類。立表於下, 表中 A 代 NH_3 , H_2O 等團, R 代鹵質, NO_2 等基, M 代一價之正基如 K, Na 等。在括弧外之基可獨立成游子。)

公式	例
1. $[\text{CoA}_3]\text{R}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
2. $[\text{CoA}_3\text{R}]\text{R}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$
3. $[\text{CoA}_2\text{R}_2]\text{R}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$
4. $[\text{CoA}_3\text{R}_3]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$
5. $[\text{CoA}_2\text{R}_4]\text{M}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{K}$
6. $[\text{CoAR}_3]\text{M}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NC}_2)_3]\text{K}_2$
7. $[\text{CoR}_6]\text{M}_3$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$

其第一種可名曰氫化六銜高鈷。第七種可名曰六亞硝基鈷酸鉀 (Potassium hexanitritocobaltate.)

同根數 由上表可見在括弧以內之錯根 (Complex) 中，與鈷相配之團基總數均為六。此類構成錯根之團或基與中央金屬原子相配之數，名曰同根數 (Coordination number)。所可異者數常為六，其次為四。與銜成錯根之金屬於鈷外尚有鉑銜等。

正價與次價 此類錯根物之多既如上述，則非有一貫之解釋，無以明其性質。其在今日之學說中最足稱道者，當推 Werner 氏之擬說。茲撮舉其大意如次。前言一種原子與他種原子相配合，有一定數量，以鎳原子為單位，即所謂原質之原子價。原子按其定價與他原子配合充足，成簡單分子之後，尚有餘力足以使分子互相配合，亦有定價。於是分立正價 (Chief valence) 與次價 (Auxiliary valence) 之名以辨之。正價者，原質互相化合成簡單分子之價也。次價者，分子互相化合成複雜之安定化合物之價也。同根數即表正價與次價合成之結果。例如氧與氫化合為銜乃三價，尚有餘力與

氫化氮分子結合成氫化銨。以虛線表次價，立式如：



在化變中錯根之作用一如單基。遇錯根之外無與相聯之基，(如上表4)，則其物爲非電解物，即在溶液中不生游子也。

錯根有時成陽游子，有時成陰游子，視錯根之內構而定。如錯根中與金屬接合之負基(R)數小於金屬之原子價，則錯根成陽游子(上表1, 2, 3)；大於金屬之原子價，則錯根成陰游子(上表5, 6, 7)。其在錯根中之負基，不單獨化爲游子也。

上說不特於鈷鉑等與銨所成之錯根物有所發明，且於錯鹽複鹽水化物等皆可一致應用；惟創發未久，推勘不全，尙有待於琢磨也。

鎳 Nickel, Ni.

所在及冶術 十八世紀之末，瑞典 Cronstedt 氏與 Bergman 氏始得鎳而證其與鈷不同。

鎳在天然間幾常與鈷同見；亦似鈷，常與硫砒化合及與銅銀鐵同在一處。其鑛石多極複雜。昔於冶銅銀時得之爲副產物。今日鎳鑛之開採者在 New Caledonia 島及加拿大之 Ontario 省。

自鑛石中冶鎳之法至爲複雜；大致先置鑛石於鼓風爐中煏之，成鐵銅鎳之硫化物。以此混合物與砂土同置轉化爐中熱之，使鐵與砂土化成金滓。餘物再加硫化鈉共煏，以溶解銅鐵之硫化物；餘硫化鎳，然後烘焙之而以炭使之還原。

性質及用途 爲似銀之金屬，其表面經磨可極光明。性極硬，展性甚大。可接合於鐵，共捲成片，以作炊具。鎳與鐵鈷相似，有磁性。不能爲烱化之鹼所侵蝕。在實驗室中，常取鎳坩堝，爲烱鹼之用。無氫化性之酸與鎳相化，放氫甚緩，惟硝酸溶之甚易。鎳之最大用處爲合金之成分，例如鎳鋼及貨幣金屬等是。並用以鍍他種金屬之上。

化合物 鎳之氫化物有三。NiO, Ni₂O₃, Ni₃O₄，是也。此外尚有數種成分無定之氫化鎳。鎳之單鹽與低鐵鹽相類者皆由氫化低鎳 NiO 而來，此類鹽無水色常黃，含水色綠。

硫化鎳 NiS 之以沈澱法所製者爲黑色無晶形之粉末，在水中及稀酸中皆不溶，在濃酸中則易溶。**氫化鎳** NiCl₂·6H₂O **鉍酸鎳** Ni(NO₃)₂·6H₂O **硫酸鎳** NiSO₄·7H₂O 等爲最常見之鎳鹽。自硫酸鎳可製品體之 (NH₄)₂SO₄·NiSO₄·6H₂O 與 Mohr 氏鹽相類。此鹽於鍍鎳時，可用爲電解物，法即以純鎳一塊爲陽極，所欲鍍之物爲陰極。此外鎳尙成錯鹽甚多。

炭氫基鎳 Ni(CO)₄ 一氫化炭於 39° 及 50° 之間，經過金屬之鎳，即相化合，成所謂炭氫基鎳 (Nickel carbonyl)，無色之液體，沸點 43·2°，烱點 -28°。結晶成無色針形。其蒸氣經過熱至 100° 以上之管，即解離爲鎳及一氫化炭。在 Mond 氏法中利用之以煉純鎳。

他種金屬之炭氫基化合物 鈷成兩種炭氫基化合物，Co(CO)₈ 與 Co(CO)₄，是也。二者皆爲固體，惟非用壓力不能成。鐵共成三種炭氫基化合物，Fe(CO)₅，Fe(CO)₄，

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 是也。五炭氫基鐵為黃色液體，沸點 103° 有時成於煤氣管中。）

問 題

1. 以前所論各金屬何以在天然間不見有原質物？
2. 如何可辨一種鐵之為鑄鐵、鍛鐵或鋼鐵？
3. 自綠礬如何可製氯化鐵？
4. 自低鐵精化鉀製高鐵精化鉀之化變為氯化乎為還原乎？
5. 立方程式示由鐵製以下各物：硫酸低鐵、二氯化鐵、硫酸高鐵、三氯化鐵。
6. 說明用鐵之化合物 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 與 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 以驗化合物之含鐵者之理。
7. 硫酸低鐵之溶液推度其顯酸性乎、顯基性乎、中和性乎？
8. 苟欲使三氯化鐵還原至二氯化鐵如何可知其作用之完成與否？

算 題

1. 何種鑛石含鐵最多？
2. 一種磁鐵鑛純九成用一千噸製煉含炭 1% 之鋼可得若干，假鑛石中之鐵於製煉時失去一成？
3. 一硫酸廠每日出含硫酸氫五成之品 100 噸，應需黃鐵鑛若干以得必須之二氯化硫，假定鑛石純 95% 而燒煉時失去硫 5%？
4. 欲製氯化高鐵 1000 kg，應需黃鐵鑛若干？
5. 黃血鹽 10 kg 可成赤血鹽若干？
6. 欲製水化氫酸鐵 100 g，應需鐵若干？

第三十八章

銅銀汞

COPPER; MERCURY; AND SILVER.

	原子量	密度	熔點	沸點	傳導度
銅 (Cu)	63.57	8.93	1083.00	2310	0.561
銀 (Ag)	107.88	10.50	960.50	1955	0.614
汞 (Hg)	200.60	13.56	-38.87	357	0.104

總論 在週期表中銅銀本屬於一族汞則別屬鎂鋅族。惟因與二者類似之點甚多，故於本章併論之。在電化序列中，位置均在氫下，故不能與酸及水代出氫質。其與以前所論各金屬之不同，即在其於天然界中發見有原質物。銀為一價成鹽一類；銅汞各成鹽二類，其為一價時所成之鹽，名曰低銅及低汞類，其為二價所成之鹽名曰高銅及高汞類。

銅 Copper Cu.

所在 金屬之銅為古時五金之一。人類之用金屬，以此為最古。實由其本見於天然，而其氯化物又易於還原故也。天然之銅，發見於美國 Michigan 省者頗多且純。此外小宗之散見各處者，亦不少。天然間銅之化合物種類甚多。有硫化物，有氯化物，有碳酸鹽，有矽酸鹽。多數硫化銅礦石之組成，甚為錯雜。植物之產生於出銅之地者，亦略能吸取銅

質。動物中亦有能之者，自墨魚 (Cuttlefish) 血之含銅可見矣。飛禽之羽毛中亦有含銅質者。

鑛石 下表所列為最重要之鑛石。黃銅鑛與天然銅為最有價值。

含硫之鑛石	含氧之鑛石
黃銅鑛 (Chalcopyrite) CuFeS_2	赤銅鑛 (Cuprite) Cu_2O
輝銅鑛 (Chalcocite) Cu_2S	方黑銅鑛 (Melanconite) CuO
斑銅鑛 (Bornite) Cu_5FeS_4	孔雀石 (Malachite) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

美國產銅最多，故世界所用之銅，大半為美國所供給。

冶術 冶銅之術，視所用鑛石與地方情形而不同。其含硫甚少，或絕不含硫之鑛石，皆甚易還原。即以鑛石與焦煤梳物置於冶爐中，共熱之可已。或以一種溶銅之藥品如稀硫酸，氫氟化銻之類浸漬鑛石，而後電解其溶液以分得銅亦可。含硫之鑛石常含雜質如鐵之類；有時且略合金銀，利於提分；並以所得之銅，以純為貴；故冶煉之法，以下法為切要。

1. 厚集鑛石 最新之方法為以鑛石搗碎至粉末，置大槽中，加水及松油少許攪和之，或壓空氣入槽底使泡湧。油裹鑛石粉，不裹雜質，浮起水面；於是取分之。他種金屬之鑛石亦可取此法以厚集之。

2. 煏成銅滓 取鑛石與焦煤混和。鑛石中若本無砂土，應加入少許，共入鼓風爐加熱。氧化銅之一部分由炭及其燃燒所成之一氧化碳之作用，還原成銅。鐵化合物之一部分，與砂土化合成金滓；一部分還原為硫化鐵；與硫化銅等混

合，是爲銅滓 (Matte)。銅滓約含銅50%。本合之金銀以及砒銻等，亦在其中。金滓輕而上浮，銅滓重而下沈，可入另器使分之。

3. 銅滓變泡面銅 傾熱銅滓入斜口轉化爐，與煉銀中所用者相同，約盛有六噸至十噸。加適量之砂土，鼓空氣入此液體。硫化物燃燒成二氯化硫。同時所成之氯化鐵成硫酸鹽爲金滓。其餘雜質亦強半氯化。視爐口火焰之色，而定鼓風之久暫。金滓浮銅之面上，可取去仍入鼓風爐。銅則傾入模型。冷卻時銅中本溶之二氯化硫乃排出，令銅面起泡，故名曰泡面銅 (Blister copper)，含銅可至98%。

4. 泡面銅變生銅 泡面銅煅於迴熱爐。其經銅溶解之氯化銅，則以綠木 (Green wood) 插入，使之還原。然後將銅取出，鑄成方板，以備煉純之用。

煉純法 銅有多種用處以純爲貴，故必煉生銅成純銅；常用爲電解法。生銅板重約三百磅，懸於盛硫酸銅溶液之池中，爲陽極。以純銅片爲陰極，與陽極相間，同懸池中。電流經過時，陽極之銅溶解，而純銅積於陰極之上。生銅中雜質，或則溶解；或則沈下爲泥，名曰陰極泥；中含金銀，可另用他法提出之。此外尚有他物如碲，無提分之價值矣。陰極之銅最純可有99.8% 惟有隙孔，須復鑄鑄之成長條。

性質 銅爲重金屬，色赤，故古人名之爲赤金。柔韌而甚有展性延性，易於屈曲，然極韌而堅實。其傳電度甚大，僅亞於銀。微量之雜質，即足以大改其性，以氯化物及硫化物爲

尤甚,故導電之銅,非極純不可。無氯化性之酸,不能溶銅;必有氫之助始能之。烱化之鹼亦不能溶銅。惟有氫化性之酸能溶之成鹽。強半之酸在空氣中,皆與銅徐化;雖二氯化炭在溼空氣中,亦漸與之成鹽基式炭酸銅,覆蓋其面上,即俗所謂銅綠或銅青是也。銅在空氣中加熱,即氯化為黑色之氯化銅 CuO 。硫及鹵質侵蝕銅,較氫為易。

用途 銅在電工業中之用極廣;可為合金之成分;可為屋頂船底之材料,可為貨幣以及種種器用,不勝枚舉。茲將其最重要之合金成分之約數及其名,列表於下:

鋁青銅 Aluminium bronze	銅 90-98%, 鋁 2-10%
黃銅 Brass	銅 63-73%, 鋅 27-37%
青銅 Bronze	銅 70-95%, 鋅 1-25%, 錫 1-18%
銀白銅 German Silver	銅 50-60%, 鋅 20%, 鎳 20-30%
砲金 Gunmetal	銅 90%, 錫 10%
金幣	銅 8-10%, 金 90-92%
銀幣	銅 10%, 銀 90%
鎳幣(美與德)	銅 75%, 鎳 25%

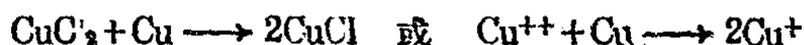
(銅版 新式印刷術之電鍍銅版,即先將活版等敷蠟重壓之使臘現版形為模;再敷石墨於蠟面以為陰極。置盛銅鹽溶液之電解池內,使銅鍍於蠟面之上成薄層。移去蠟模成凸版,於其背面灌鉛以實之,即為良好之印刷版矣。)

化合物 銅之氯化物有二種:一價者為氯化低銅 Cu_2O , 二

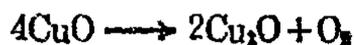
價者爲氧化高銅 CuO 。其單鹽亦同是有兩種。在平常境遇，與溼空氣相觸，高銅鹽較爲安定。在高溫度中，低銅鹽爲安定。在水溶液中，高銅化合物色青，低銅化合物無色。其氫氧化物皆爲弱鹽基。其鹽在溶液中亦略起水解，使溶液顯酸性。其鹽基式鹽頗多，皆不易溶。銅鹽皆甚毒，對於下等生物尤甚，故銅鹽之用爲殺蟲劑者頗多。銅及其化合物對於多數化變，有接觸作用。

低銅化合物 低銅之單鹽自含氫酸而成者極少。常見者如氫化物，硫化物，鹵質化物，及腓化物是也。其普通製法有二：

1. 高銅鹽溶液與還原劑共熱 其最簡單者，即以銅爲還原劑。氫化低銅之製法，即其例也。

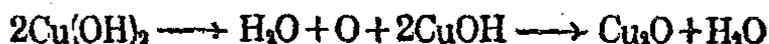


2. 高銅化合物之解離 強半高銅之偶質物，在高溫度即解離爲低銅化合物。



低銅化合物幾盡不易溶於水，皆爲強還原劑，有變爲高銅化合物之趨勢。

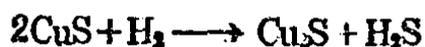
氫化低銅 Cu_2O 天然產者爲赤色之礦物，名曰赤銅礦 (Cuprite)。高銅化合物與還原劑，在鹼性溶液中加熱，即成氫化低銅爲沈澱；乃先成氫化高銅而後還原，如下式：



有數種糖在溶液中亦可起此還原作用，故時以氫化低銅之

化成爲驗糖之一法。

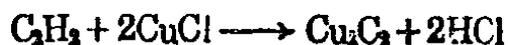
硫化低銅 Cu_2S 天然產者爲深灰色之礦石，即輝銅鏡。硫化高銅與空氣隔絕，或在氫氣流中加熱，即成硫化低銅。



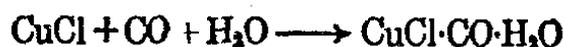
氫化低銅 CuCl 此爲雪白色之晶體，不甚溶於水。其最便之製法，爲以氫化高銅之溶液與銅末共熱，或通二硫化硫於高銅鹽及鹽酸之熱溶液中。



不溶於水而溶於濃鹽酸，或氫氟化銦液中，成錯鹽。此種溶液吸收多種氣體，以氫氣，一氯化炭，二炭炔爲尤甚。吸收二炭炔則沈二炭化低銅（炭炔化銅 Cuprous acetylide）深棕色之澱。

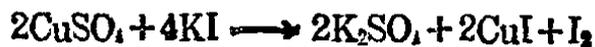


吸收一氯化炭，所成之物爲加成物。



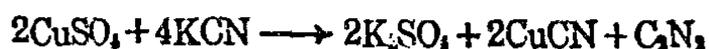
在氣體混合物中，測定此二種氣體之法，即本於此。

溴化低銅 CuBr 、**碘化低銅** CuI 。此二者之性質，似氫化物，惟自其高銅鹽化成較易耳。碘化物之溶液中，加高銅之單鹽，即沈碘化低銅之澱，無需乎還原劑；因其能自行分解爲低銅鹽與碘也。



因碘可以碘硫酸鈉定其量，（見467頁）故溶液中之銅量，亦可因所放之碘量而測定之。是法頗多應用之處。

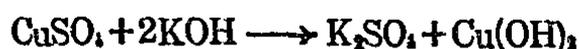
碲化低銅 CuCN 此白色不溶之鹽，製法與碘化低銅之製法類似。因碲化高銅亦能自行分解爲低銅鹽及碲也。



高銅化合物 平常之銅鹽即高銅鹽。故常略去高字以名之；大都可以常法製得之。其種類亦不少，有正式鹽，有鹽基式鹽。其為固體時，色常或青，或綠，或黃。惟在稀溶液中，皆為藍色。中有數種可用為緩和之氧化劑，由高銅鹽變為低銅鹽。

氧化高銅 CuO 黑色之氧化銅，可熱銅屑於空氣中而得之。不溶於水而溶於酸成鹽。因其易於發氧，故為善氧化劑。在實驗室中應用甚廣；如測定炭化合物中之炭量，即以是為氧化劑。在工業上煉石油時，用以提出油中之硫；再於空氣中烘焙之，可復原物而繼續用之。

氫氧化高銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 高銅鹽與金屬之鹽基溶液相遇時，即成不溶之氫氧化銅，為淡藍色膠體之沈澱。



當此混合物加熱後，氫氧化銅即成氧化銅：



硫化高銅 CuS 高銅鹽之溶液中通入硫化氫時，成黑棕色之澱，即硫化銅： $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4$

此澱不溶於水，稀酸，及硫化銨溶液，此其異於他種硫化物也。

硫酸高銅 CuSO_4 此在工業上為最重要之銅鹽。自溶液中結晶成極大之青色三斜晶，即 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 名青礬 (Blue vitriol 或膽礬 blue-tone)。此外尚有水化物多種。熱灼則盡成白色之無水鹽。在工業上，硫酸高銅得諸鍊銀之時 (見 563

頁). 又法令含銅之硫鐵礦氧化以得之: $\text{CuS} + 2\text{O}_2 \leftarrow \text{CuSO}_4$ 是法所得之物, 含少許硫酸低鐵為雜質. 硫酸高銅為製造他種銅鹽之原料. 鍊純銅, 製銅版, 造電池, 皆以為電解物. 又用治蹄病 (Hoof disease), 及為藥劑. 硫酸高銅, 果酸鈉鉀, 氫釷化鈉, 三者混合所成之溶液, 名曰 Fehling 氏溶液, 為測驗數種糖類之用 (見 555 頁). 殺蟲劑之名 Bordeaux 混合物者, 乃加氫釷化鈣於硫酸銅之冷溶液中所製成. 多數下等生物如海藻之類, 為微量之銅鹽所除滅. 硫酸銅有時亦加入市瀝水中, 以滅水藻而去其臭味.

炭酸高銅 正式炭酸銅今尚未見. 鹽基式炭酸銅則有數種. 其最要者為 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (即天然間之孔雀石 Malachite) 及 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (即藍銅礦 Azurite).

他種高銅鹽 在實驗室中常用者如下: 強半能成他種水化物, 茲不盡舉.

氫酸高銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	藍色易潮解之晶.
氯化高銅 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	淺藍色之透明鱗片, 或針形.
溴化高銅 CuBr_2	棕紫色之晶似碘.
醋酸高銅 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	藍色易結晶之鹽.

銅之錯鹽 銅似一切重金屬, 能成複鹽及錯鹽甚多, 不及縷述, 惟舉最要之二類而論之.

1. **銻化合物** 銻水與硫酸高銅相化, 其結果沈氫釷化銅之澱, 續加銻水, 此澱即溶解, 成青色之溶液. 遇適宜之情形, 可自此溶液中得濃青色之晶體, 式為 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 強半

高銅鹽皆可如法化成相類之化合物；色亦青，迥異於平常銅鹽之淡藍色。銅蓋與銻化合成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 錯游子。以硫酸為例，其游子化如下：
$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++} + \text{SO}_4^{-}$$

凡加試藥過量，而沈澱溶解之作用，常因有此類錯游子之化成。銻化四銻高銅 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 即以同法，自銻化銅所成。

在相類之情形，低銅化合物亦成無色之錯鹽。其中有二銻團，如銻化二銻高銅式為 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 。

2. 錯銻化物 高銅鹽與可溶之銻化物，在溶液中相遇，即成不溶之銻化低銅 CuCN 。若加銻化物過量，此澱即溶解，成無色之溶液；不復與普通驗銅之試藥（如硫化氫）相化而生沈澱；亦不復與銻水相遇而變青紫色。由此可知溶液中或含錯游子矣。自實驗乃證明其果含錯銻化物。惟所成之種類不一，隨情形而定。其中之一為有 $\text{KCu}(\text{CN})_2$ 之式，其游子化如下式：
$$\text{KCu}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cu}(\text{CN})_2^-$$

銅乃為錯陰游子之一部，其經第二步游子化成單銅游子者，甚有限也：
$$\text{Cu}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$$

電池 電池者，直接使化能變為電能之器也。化變之切於此類實用者甚多。在電位序列中，除最後一金屬外，餘皆可依次代換；均有化為游子之傾向。此傾向名曰溶液壓力 (Solution pressure)，即壓迫金屬之游子入溶液之壓力也。在電位序列中，居前列之金屬，溶液壓力亦大；居後列者溶液壓力亦小。然金屬陽游子在陰極沈澱之傾向，則居列首者小，居列尾者大。就游子理論而言，此倒行之壓力，或凝沉壓力

(Deposition pressure), 即為游子之滲透壓力。

鋅浸稀鹽酸中,其 H^+ 游子與鋅片相觸者,失其電荷,而荷正電之鋅游子,即投入溶液。如以鋅片浸硫酸鋅之飽和溶液中,則溶液壓力與凝沈壓力適相平均,而作用不起。如硫酸鋅之溶液為稀淡者,溶液壓力乃較凝沈壓力為大;於是荷正電之鋅游子,由鋅片投入溶液矣。以是之故,鋅片應得負電荷,而溶液應得正電荷。證之事實,確然相符。凡電位序列上半之金屬皆然也。若溶液壓力小於游子之凝沈壓力,如銅片之浸硫酸銅溶液中,殆近於此。故銅之游子沈附於銅片上,溶液乃得負電荷,銅片得正電荷。凡電位序列下半之金屬皆然也。各種金屬浸於其硫酸鹽之法液中,所起電壓,即金屬與溶液間電位之差,曾經逐一測定,略舉數例如下:

P. D. (Volts)

鎂.....	+1.214	鋅.....	+0.493
鎳.....	+0.141	錳.....	0
銅.....	-0.606	銀.....	-1.048

表中鋅右之數為 +0.493, 即當鋅浸硫酸鋅溶液中, 溶液得荷正電, 鋅片得荷負電, 二者間電位之差, 等於 0.493 volt.

溶液之濃度, 與電位差度頗有關係。大致溶液愈稀, 所差愈大。有時即利用不同濃度之鹽溶液, 與同金屬之電極相觸; 因兩極間電位之差, 而起電流, 以製成電池, 是為濃度電池 (Concentration cell).

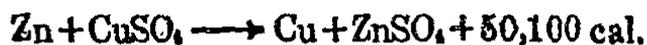
如以銅片一, 浸入硫酸銅之法液, 以鋅片一, 浸入硫酸鋅之

法液。同置一器中，隔透隙之膜。再以鉸接連銻銅二片，銻片即得負電荷，由於荷正電之游子離去之故。銅片即得正電荷，由於荷負電之游子離去之故。於是電流由銅片經鉸上，流至銻片。在溶液中，則由銻片流至銅片，直至銻溶盡，或銅沈盡而止。其電動力(電流)之大小，即由兩金屬相比之溶液壓力而定。故以銻與銅論，其差為 $+0.493 - (-0.606) = 1.099$ volt，是即 Daniell 氏電池之原理。

第百五十六圖

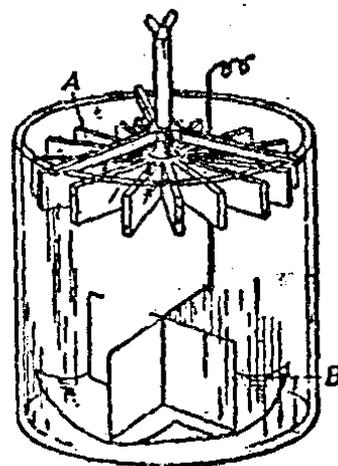
器之形式佈置，大有不同，理則一致。

其化學作用，表如下式：



在電池中，此熱能皆變為電能矣。

第百五十六圖為 Daniell 電池之一式，附近銻片 A 為硫酸銻之溶液，附近銅片 B 為硫酸銅之溶液；片式如是，取其面積廣大也。



銀 Silver, Ag.

歷史與所產 銀亦為古時五金之一。爾雅曰，白金謂之銀。羅馬人名為 Argentum。銀與金自古已視為貴重之金屬。寶藏論曰，銀有十七種，天生牙出銀坑內石縫中，狀如亂絲。又曰，銀出石鑛中，成片塊，大小不定。此均皆天然銀發見之狀也。銀之化合物發見於多款礦物中。其合於煉冶之重要礦石，可略舉如下：角銀礦 (Cerargyrite 或 Horn Silver)

AgCl 輝銀礦 (Argentite) Ag_2S , 砒銀礦 (Proustite) Ag_2AsS_3 , 紅銀礦 (Pyrargyrite) Ag_3SbS_3 , 脆銀礦 (Stephanite) $5 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$. 銅與鉛之礦石中,亦常含銀質少許. 今日所採之銀,由是而來者,蓋甚多也.

冶術 冶銀之術不止一種. 僅就舉舉大端而言,分三法以述之.

1. **煅化法** 此法最通行於美國. 以使銀與鉛先成合金爲主旨. 置礦石(如含鉛質不多,須加含鉛之礦石,與之混合),與焦煤,及石灰岩,於小鼓風爐中熱之. 其還原後之金屬,由爐底隨時流出. 鉛錠中之銀,再以法提分之;法詳於鉛章中.

2. **汞膏法** 此法通行於墨西哥等處,省燃料也. 天然銀礦,或其礦石之易於還原者,與汞及試藥等混和. 所成汞膏即含銀與金. 用水沖洗後,分出而蒸餾之. 汞化氣蒸出,所餘爲不淨之銀.

3. **浸漬法** 歷來所用之方法,試藥各有不同. 其最新之法爲精化物法. 即將銀礦搗碎,浸漬於精化鈉之溶液中,同時暴露空氣內. 於是銀成可溶之錯鹽,留溶液中. 可加鋅令銀沈出. 舊法中有烤硫化銀之礦石,使成硫酸銀而溶解之. 又有與食鹽同烤,使成氫化銀而以磺硫酸鈉溶液溶解之. 其使銀沉澱之法,有用銅片者,有用硫化鈉使硫化銀沉澱,而後煉冶者. 總之,精化法實爲今日出類拔萃之法也.

煉銀 製煉純銀之法頗多,舉二法如下:

1. 灰吹(Cupellation)及硫酸分金法(Parting with sulfuric acid)

置不純之金屬於露底爐中，爐常為骨灰所製。下燃煤氣加熱。吹風入爐使金屬如鉛銅等氯化，成灰浮出，或為爐身所吸收。餘銀與甚少之金銅等為合金。取出鑄成錠條。

加濃硫酸與錠條共煮。一切金屬除金外，皆化為硫酸鹽。加水則銅銀鐵之硫酸鹽皆溶解，而金與硫酸鉛以及其他未化之物質，皆下沈如泥。金可取他法提分之。於硫酸鹽之溶液中，若懸一純銅片，銀即為所代而沈出，為晶狀之物。並可得硫酸銅為副產物，即為商品之青礬。

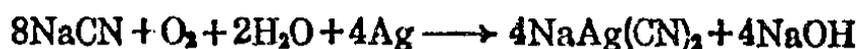
2. 電解法 此法大意與煉銅之電解法相同。今日推行甚廣。所用電解物為氰酸銀在硝酸中之溶液。以純銀板為陰極。以不純銀板為陽極。電流通時，銀即鍍於陰極之上為晶體，隨時刷下，煏為銀條。

美國所產之銀，約佔世界三之一。以全美洲而言，約佔十之八也。

物性 銀為色白有光澤之金屬。富延展性。於一切金屬中，傳電最良。其硬度在金銅之間。銀箔透有藍光。銀與多種金屬成合金。易溶於汞成汞膏。煏化之銀，能溶解氫氣。凝固時復放出，作噴射狀。1g.可放1 c.c.之氫。銀結晶為八面體。天然之銀無晶形者居多。膠狀混懸之銀，可以銀錠在水中通電星，或加(數種)還原劑於銀鹽溶液中而得之。銀之用途甚廣；為裝飾品；為器具；為貨幣；又用以製鏡。

化性 銀性頗惰。原質與之直接化合者甚少。鹵質侵蝕之甚緩，且不深入；以所成之鹵質化物阻其進行也。臭氣

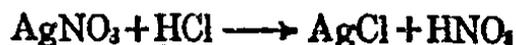
侵蝕之，成黑色之過氧化銀。硫及其強半化合物能使銀變黑，蓋成硫化銀也(古名烏銀，西名 Oxidized silver)。稀酸及烱化之蘇，不侵蝕之。有氫化性之酸，溶解之成鹽；如氫酸銀硫酸銀是也。精化鈉合以空氣及水之作用，溶解之，如下式：



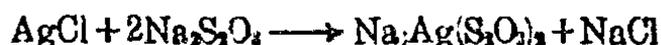
化合物 銀有一價成鹽一系。鹽大都無色，或有淡黃色。在溶液中不甚水解。成鹽基式鹽甚少。均易還原為銀，故為溫和之氫化劑。銀成錯鹽頗多。有時似成化合物為二價與三價者。銀鹽之特性，即其成水化物者寥寥無幾也。

氫化銀 Ag_2O 可溶之氫氫化物，加入銀鹽之溶液，先成氫氫化銀；隨即分解為水及氫化銀。此為深棕色無晶形之澱，微溶於水；可使紅石蕊變藍，必有氫氫化物生成無疑。其作用如一易游子化之強鹽基。所成之鹽均為中和性。氫化銀在略高之溫度，即分解為二原質，至 250° 時進行甚速。

銀之鹵質化物 氫化銀 Ag_2F_2 之製法，即以氫化銀與氫氫酸相化而得。此為易溶之鹽。結晶成水化物 $\text{Ag}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{Ag}_2\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。其餘三種鹵質化銀，皆不溶。以碘化銀為尤然。製法則皆於可溶之銀鹽中，加可溶之鹵質化物(鹵質化氫自亦在內)而得。



皆成無晶形乳狀之沈澱。氫化銀色白，溴化銀色淡黃，碘化銀色鮮黃。三者且亦有晶形物。分析時試銀游子與鹵質游子，皆用此法。鹵質在多種正式鹽中，可溶解成錯鹽。此於冶金術及照相術中，頗為重要。以氫化銀為例，列式如下：



氯化銀亦溶於氫氰化氫成錯鹽 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ，可結出燦爛無色之針形。氯化銀與碘化銀皆與氫成加合物 $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ，又 $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ，及 $\text{AgI} \cdot 2\text{NH}_3$ 。

此三種不溶之鹵質化銀，受陽光皆易變色。乃其鹵質原質一部分分出之結果。在無光處，則此化變可逆行。其所以變之故尚未明徹，大約為分解作用： $2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cl}_2$ 。其金屬銀成膠體播散，留於未變之膠體氯化銀中。鹵質具此特性，即照相術之所由來也。

照相術 就化學論，照相術可總分為二步： 1. 製乾片
2. 製印紙

1. 製乾片 玻璃片或軟片上，敷膠質一薄層，不令見光。膠質內混懸以膠狀之溴化銀（有時亦加碘化銀）。陰乾後，即成乾片。取置照相具內，攝取物影，落於片上。銀鹽即起一種變化，隨受光之濃淡而為深淺。惟物像雖已入片，而不外顯，是為隱像 (Latent image)。此可以顯像藥令其出現。

顯像之法，即以乾片浸入一種還原劑之溶液，名曰顯像藥 (Developer)。顯像藥乃使銀鹽還原。其已受光之銀鹽，起變較速，故使乾片與顯像藥相觸，以像盡現為度。還原後之銀為黑膜，黏附片上。

次將乾片浸入磺硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，名曰定像藥 (Fixing agent)，以化去未變之銀鹽。待銀鹽盡溶，取片入水洗之，乾

後即成所謂陰片(Negative);以在片上之物像,與原物之光相反,如陰之與陽也。

2. 製印紙 造印紙之法與造乾片同。將印紙襯陰片之下,晒陽光中,使光線經過陰片達紙上。陰片透光之處,使紙上銀鹽起變;不透光之處,紙上銀鹽亦不變。故印紙上所得之像為陽像,適與所照之物像相符合也。印紙分兩種,其面上敷氫化銀者,得光即顯陽像,不必用顯像藥,晒至深淺合度,取出,浸定像藥中,以溶去未變之氫化銀。惟銀色不甚美觀,常須再浸印紙於金鹽,或鉑鹽之溶液中,使金鉑代印紙上之銀。金能令現紅棕色,鉑能令現黝灰色也。其印紙面上敷溴化銀者,受光而像不顯亦為隱像。須先洗以顯像藥,再洗以定像藥,與洗乾片相同。溴化銀之感光性較氫化銀為強。故此類印紙,可於燈光中印之。

氫酸銀 AgNO_3 氫酸銀英俗名為 Lunar caustic,乃以硝酸與銀相化而得之。實驗室中所用之銀鹽,以此為最多。氫酸銀極易溶於水。水100 g在 20° 可溶215 g,在 100° 可溶910g。結出之晶為無色斜方晶片。在 208.6° 烱化,不起分解。常鑄為條形。在外科中用為腐蝕藥。因其為強氧化劑,遇皮膚即變金屬銀,留黑跡。物質如布,遇之亦留類似之黑跡,因此可用以製造不可消滅之墨水。氫酸銀溶於水中,成錯鹽 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 。

他種可溶之鹽 最重要者為硫酸銀 Ag_2SO_4 ,僅微溶於水。醋酸銀 $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$,結晶為閃爍之針形。亞氫酸銀 AgNO_2 ,可

溶於熱水中。

不溶之鹽 除已述之鹵質化銀外,不溶之銀鹽尚多;且有特殊之狀或色者,足以供分析時,考驗各陰游子之利用。略舉數種如下:

硫化銀 Ag_2S 天然間為輝銀礦。沉澱所得者為黑色之無晶形固體。此在銀化合物中為最不溶於水及酸者。

腈化銀 $AgCN$ 以可溶之腈化物,加入銀鹽之溶液中,即得腈化銀為乳狀之白澱。溶於過量之沉澱劑中,成錯腈化物:



以下各化合物亦可略及之:

碳酸銀 Ag_2CO_3 淡黃粉。

鉻酸銀 Ag_2CrO_4 磚紅色之無晶形固體。

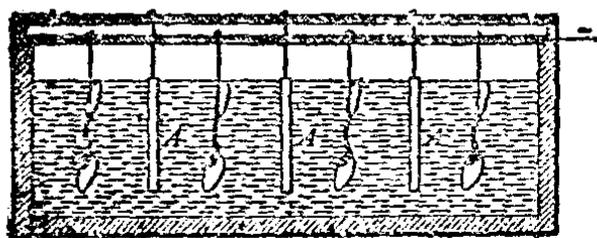
磷酸銀 Ag_3PO_4 透明之黃色固體。

焦磷酸銀 $Ag_4P_2O_7$ 細粒狀之白粉。

電鍍 水及空氣既不侵蝕銀,而銀之色又美;故常用以鍍各種器具上。器坯每為價廉之金屬所製。電鍍之法如下:以銅鉗繫受鍍之物,懸於銀鹽之溶液中為陰極。取銀一條分懸於溶液中為陽極

第 百 五 十 七 圖

(第百五十七圖)。電流通,銀自陽極溶解而積於陰極,敷受鍍之物面。鍍金及他種金屬

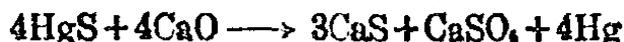


法亦相同,惟改用電解物,及陽極之金屬而已。

汞 Mercury, Hg.

歷史與所產 汞亦稱水銀 (Quicksilver). 古時道家用以製煉丹藥,故其術名曰鉛汞之術. 天然產之汞如滴水,散嵌礦中,惟量甚少. 其天然之礦石,為紅色之硫化汞,名曰硃砂或丹砂 (Cinnabar). 產汞最多之國,為西班牙,中國,奧,美等國. 中國以貴州省所產為最多. 次則湘蜀滇等省.

冶術 冶汞之術甚為簡單,因其化合物易於分解,而汞又易於揮發也. 法即以硫化汞於空氣中烤之,或加石灰於乾餾中共熱而得之.

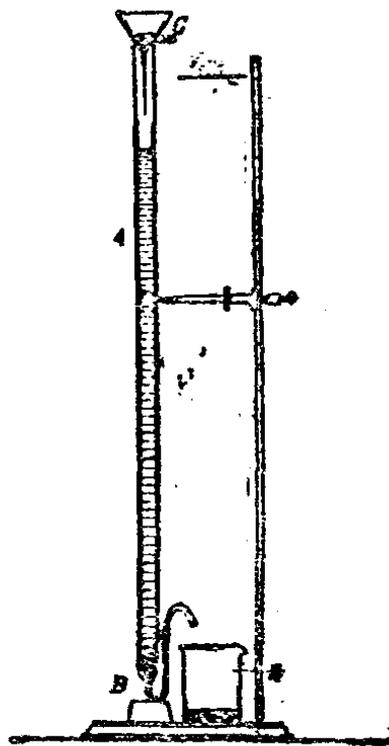


所成之汞蒸氣,易凝為液體.

第百五十八圖

製純法 與汞混合之固體物質,可用軟羊皮濾過而去之. 經濾之液體,再治以蒸餾法. 雜質大都為溶解之他種金屬,而強半較汞易於氯化,故可用氯化劑如硝酸或氫化高鐵之溶液,加入使之溶解,以與汞提分也.

(實驗室製純法) 器具之最便者如第百五十八圖所示. 長玻璃管 A 之下端,彎曲成 S 形 (B). 盛汞少許,以閉曲部. 其上盛氯化高鐵之溶



液至滿。取末端尖小之漏斗 C 蓋其上。濁汞自其中流入
氫化高鐵之溶液，成極細之汞珠，至底溢出，流入杯 (D) 中。在
真空中蒸餾，得汞尤純。蒸餾時略有氫氣以使雜質氫化，不
與汞同餾，尤為完善云。

物性 純汞在平常溫度為液體。色白如銀，故有水銀之
名。密度在 15° 為 13.56。其種種性質使之在科學試驗中為
要品。用以收聚水中可溶之氣體，至為便利。體漲係數頗
大，加以冰點頗低，沸點頗高，宜於製寒暑表。密度大而蒸氣
壓力小，宜於製風雨表，頗善於傳電，宜於為液體之接電線。

汞與一切金屬能成合金(名汞膏 Amalgam)。工業上常利
用之，如自礦石提煉金銀是也。汞膏若含他種金屬，量少則
仍為液體，惟凝滯而不似純汞之流動。汞膏中有數種應用
於工業。鈉汞膏為強還原劑，已見前章。

化性 汞為金屬，化性頗惰。在電化序列中，位置甚低。
強半他種金屬能排出已化合之汞。汞亦不能代出酸中之
氫。其化合物在高溫度皆能分解，而成自由之汞。汞在空
氣中加熱，溫度不高達沸點，即徐徐氫化成紅色之氫化汞。
此在高溫度復易分解，故為可逆化變： $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HgO}$
有氫化性之酸，能化汞成鹽。汞與硫及鹵質之親和力，較與
氫為強，此其似銅也。

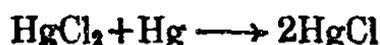
化合物 汞亦似銅，能成高低二系化合物。惟皆一致固
定，不似高低銅鹽之有差異也。含氫酸之鹽，以及其餘一切
酸之鹽，皆有高汞與低汞二系。汞鹽異於他種鹽類之處，頗

堪注意：蓋在溶液中，不甚游子化，例如氫化高汞之法液，在平常溫度，游子化不達萬分之一也。汞鹽且溶於有機溶媒，如酒精及醚中，較之他金屬之鹽為易。汞及其鹽類，均有毒性。

低汞鹽 普通之製法有二種：

1. 沉澱法 其不溶之鹽藉可溶之低汞鹽，與相當之試藥，起交互分解而得之，例如： $\text{HgNO}_3 + \text{NaBr} \longrightarrow \text{HgBr} + \text{NaNO}_3$

2. 高汞鹽還原法 最便利之法，即以汞為還原劑，使高汞鹽還原。如以汞與氫化高汞共熱，即成氫化低汞：



過量之汞與冷而稀之含氫酸相化，即成低汞鹽；因始成之高汞鹽，為汞所還原也。

氫化低汞 Hg_2O ，氫氫化低汞 HgOH ，硫化低汞 Hg_2S ；諸不溶化合物，似由普通製法，或有化成，惟極不安定，立即分解為較安定之高汞化合物；以受日光為尤易。以硫化物為例，表如下式： $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}_2\text{S} \longrightarrow \text{HgS} + \text{Hg}$

低汞之鹵質化物 鹵質化低汞平均尚安定，有強鑿之性，均不溶於水。其氫化物俗名輕粉 (Calomel 甘汞)，乃以氫化高汞，與汞共熱，昇華而得之。 $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} \longrightarrow 2\text{HgCl}$

亦可以硫酸低汞與食鹽昇華以製之。為白色晶體，易於揮發。為藥材中要品。在日光中略起逆行化變，故變黑，由於汞之分出也。且同時所成之氫化高汞為極毒之物，故輕粉須藏暗色瓶中。溴化汞 HgBr 及碘化汞 HgI 之性質相似，皆易分解。碘化物恆有黃綠諸色者，殆以其經分解故也。

氮酸低汞 HgNO_2 冷而稀之硝酸與汞相化，即成氮酸低汞。可溶於水，成水化物 $\text{HgNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之針形單斜晶。在稀溶液中水解，成鹽基式鹽。

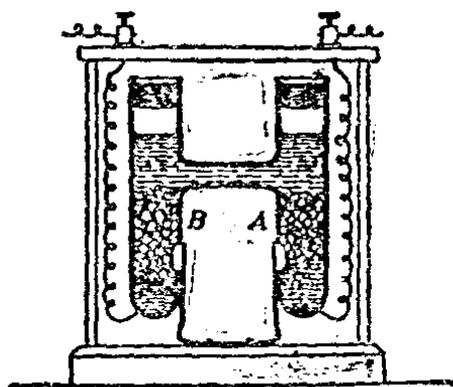
硫酸低汞 HgSO_4 此由硫酸與汞相化而成。欲製極純者，須置汞於玻璃杯中，注硫酸沒之；浸鉍一條入汞為陽極，分浸鉛一小片入酸為陰極。當電流通過，汞即溶於酸，成硫酸低汞。同時微攪動之，以免其成高汞鹽。硫酸低汞過水，略起水解作用。

〔標準電池 硫酸低汞常用以製標準電池，即小電池之能發生恆定之電動力者，可為檢定他種電池之標準。

其構造常如第百五十九圖所示，名曰 Weston 氏電池。

器為二小玻璃筒，中部橫貫一枝管以接通之，成 H 形。每筒之底，穿釘鉍鉍。A 筒中盛汞與調水之硫酸低汞相觸。B 筒中盛鎘汞膏與硫

第百五十九圖



酸鎘之飽和溶液相觸。其橫管中亦盛硫酸鎘溶液。每筒中皆加硫酸鎘之晶粒，以使溶液常飽和。此種電池在 20° ，有電動力 1.0186 volt.]

高汞鹽 高汞鹽或由低汞鹽氮化，或由氮化高汞溶化，或由汞與適當之酸相化而得。大致較其同類之低汞鹽為易溶。在溶液中亦較易水解，而成每帶黃色之鹽基式鹽。高

汞鹽成錯化合物亦多。

氯化高汞 HgO 此由徐熱氫酸高汞而得。為鮮紅色之晶末。若以可溶之冷鹽基溶液，加入高汞鹽之溶液中，所得氯化高汞為黃色之澱。其始成之氫氯化高汞，自然分解為氧化物也。



黃色之氯化高汞，在高溫度變為紅色，是或判然別成一物，或仍同為一物，惟因分粒之有大小而變其色歟。氯化高汞受熱分解為汞及氫，此即 Priestley 氏發見氫氣之作用也。

硫化高汞(一名丹砂) HgS 天然產之紅礦石，名硃砂者，即硫化高汞，實為汞礦石之最要者。以沈澱法所得者，為黑色無晶形之物。舉例如下式： $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HgS} + 2\text{HNO}_3$ 此極不易溶於水及酸中。若將硫與汞調和研細(成黑色無晶形之硫化高汞)再與硫化鉀之溶液共熱(硫化高汞微溶其中)則得鮮紅色之物，名為銀硃，乃有價值之塗料。

氯化高汞(一名白降) HgCl₂ 以普通方法製得之氯化高汞為白色之晶形固體，名曰白降，又名昇汞 (Corrosive sublimate) 頗能溶於水。工業製造乃以食鹽與硫酸高汞混合共熱，而凝縮其揮發之氯化高汞。此亦可溶於酒醇及醚，在外科中常用為防腐劑。性極毒，可與多種物質如蛋白質等直接化合。故蛋白質可用為白降之解藥。氯化高汞遇還原劑易還原為氯化低汞；甚至為自由之汞。以與氯化低錫為例，化變如下式：





碘化高汞 HgI_2 此鹽有兩種不同之色。其在平常溫度安定者為鮮紅色，在 126.5° 以上，即變黃色。黃色者在 223° 煇化，冷至 126.5° 以下，復變紅色一種。碘化高汞不甚溶於水，而易溶於碘化鉀或氫碘化鉀之溶液，成錯鹽 K_2HgI_4 。所謂 Nessler 氏試藥者，即此與氫碘化鉀相合之溶液也。用以檢驗微含銻之飲水，詳見後節。

他種高汞鹽 高汞鹽尚有數種，應略述之。

精化高汞 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 白色之晶體。受熱分解為汞及精。

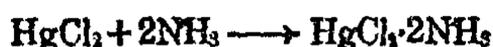
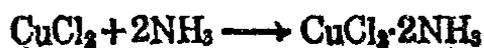
氮酸高汞 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 此自稀硝酸中結晶成八水化物 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。在水中水解，可成鹽基式鹽數種。

硫酸高汞 HgSO_4 有無水鹽及水化物 $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 二種，皆為白色之晶體。遇水若多，即水解成黃色之鹽基式鹽 $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ ，名 Turpeth。

精酸高汞 (Mercuric fulminate) $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ 炸藥。

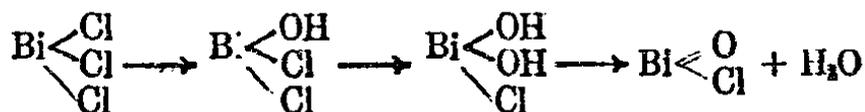
汞之銻化合物 汞成錯化合物甚多。其中有一類為汞鹽遇銻所成之物。此類化合物發見者共已有百餘種，悉經 Franklin 氏詳細研究。欲明其性質，莫若以水之作用為比喻。蓋液體銻與水皆為溶媒，而多相似之處。其與鹽類所起化變，亦極類似也。此類化合物乃可分為三種。

1. 類似水化物者 鹽類與水化，成水化物；亦與銻化，成銻化物 (Ammoniate):

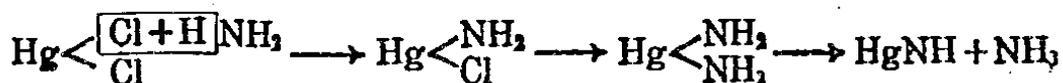


氫化鈣之銨化物 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 已見前(232頁)。

2. 類似鹽基式鹽者 鹽之水解作用,屢經論及。如氫化鉍之水解。



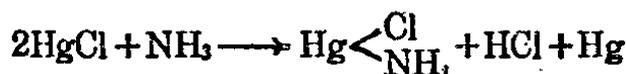
高汞鹽亦有相同之作用;可名曰銨解 (Ammonolysis)。以氫化高汞為例:



3. 混合作用 銨之水溶液可視為一種混合溶媒,含水及銨。故遇汞鹽時,水解與銨解同時並進。如氫化高汞與銨之水溶液所起作用,可表如下式:



強半高汞鹽起此類作用,低汞鹽則同時分解成高汞鹽與自由汞,而起此類作用。以輕粉為例:



所成之 $\text{Hg} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 本為白色之物,惟因同時與極細之汞澱相混,故顯黑色。此類化合物之夙知者有多種。因不明其真性,每與以特異之名。略舉著名之數種如下:

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 可煇化之白澱(第一種)

$\text{NH}_2\text{-Hg-Cl}$ 不可煇化之白澱(第二種)。

HO-Hg-NH-Hg-OH 名 Millon 氏鹽基(第三種)

HO-Hg-NH-Hg-I 即 Nessler 氏沉澱。

最後一物即 Millon 氏鹽基之碘化物。為氫化高汞,碘化鉀,及銨,同加鹼性溶液中,所成之深棕色沈澱。銨量若甚微,亦

顯黃色(即 Nessler 氏試藥之原理)。

問 題

1. 以前所論金屬中何者在天然間發見為原質物? 就金屬一類而論,何者應有原質物發見?
2. 如何可自銅製以下高銅化合物: 氫酸銅,青礬,氫氯化銅,碘化銅?
3. 於碘酸銅溶液中滴加氫氯化銻,詳言所起之作用。
4. (a) 氫氣通過熱氫化銅起何化變? (b) 舉化變以實證下列各術語之意義: 氫化,還原,分析,綜合。
5. 汞溶於濃硝酸成氫酸高汞,立方程式以表之。
6. 如何可辨, (a) 青礬與綠礬, (d) 昇汞與甘汞, (c) 銀珠與赤鐵礬, (d) 氫酸銀與鉀明礬, (e) 銀與鐵。
7. 如何可自銀製以下各物: 氫酸銀,碘化銀,氫化銀,碘化銀?
8. 分溶銅汞於硝酸中,蒸乾溶液而熱灼餘滓,各成何物?
9. 氫化銅與氫化銀孰易還原?

算 題

1. 何種銅礬石含銅最多?
2. 欲製美金幣 100 kg 應需輝銅礬若干以得銅而摻合之? 又製銀幣 100 kg 應需此礬若干?
3. 銀幣一枚重 26.5 g, 可製氫酸銀若干?
4. 斑銅礬一噸可製青礬若干, (所得為理論上之九成)?
5. 製白降 100 kg 應需汞若干 (汞在製造時失去 3%)?
6. 製氫化銀 10000 kg 應需銀若干?
7. 一種銀礬 1g 溶於硝酸,再以氫氫酸使成洗滌氫化銀,重 0.85g, 計算此礬中銀之百分數。

第三十九章

錫與鉛

TIN AND LEAD

	原子量	密度	熔點	沸點	原子價
錫 (Sn)	118.70	7.30	231.9	2270	2,4
鉛 (Pb)	207.20	11.37	327.4	1525	2,4

總論 週期表第四類中,原子量較小之原質,如炭,矽,鈦,鎢,爲成酸原質,已於前章述之。其原子量較大之原質爲金屬,錫,鉛,其顯著者也。鋳之性質,介乎二者之間,且係罕見者,無須詳論。鉍爲金屬,較爲豐富。此四原質之關係,不若釷族之密切,各有其特異之處。錫與鉛爲最常見,可先述之。

錫 Tin, Sn.

歷史與所在 錫爲古時五金之一。其名見於禹貢,可知其發見之古矣。惟古人每於錫鉛之區別,不甚明辨。純錫之分出,果在何時,蓋不可考矣。錫爲天然所產,曾有其說。惟在實用上所得之錫,皆由其天然產之氧化物 SnO_2 , (名錫石 Cassiterite) 而來。雲南個舊,東印度波里維亞,英國,產量最多。

冶術 天然之氫化錫,無他種金屬或其化合物混雜其間,故其冶術極爲簡單;即以炭令其礦石還原而已。有時須先烘焙其礦石,令硫砒等化去

物性 錫有數種單質異形物。在一定之轉變溫度,由此變彼,可表以式如下:

	18°	161°	231°
	←→	←→	←→
	灰色錫	四方形	斜方形
			液體錫
密度	灰色錫 7.25	四方形 6.55	斜方形 5.8
比熱	0.0525	—	0.0510

平常之錫即四方形錫,或軟錫,色白似銀。硬於鉛而軟於鋅。富展性。可擦成箔。錫條彎曲時,發輾軋聲(英名 Tin cry),謂由其晶體相擦之故。平常錫熱至 160°—200° 之間,即變脆,可研為粉;因成斜方形錫,或脆錫之故也。白錫在平常溫度(10°—20° 之間),已為不安定之形,有變為灰色錫之傾向;惟進行尚緩,溫度若再低落,轉變之速度亦增,白色錫全失其金屬形而碎為灰色之粉末矣。

“錫疫” 白錫之變為灰色錫也,有時大有損害。錫製之琴管,損壞時先生小孔,繼則全化為粉。某冬俄國稅關所儲錫條,曾有化粉之事。此種變化,在 18° 以下,一經開始,即繼續傳染,不可收拾,故有“錫疫”之名。錫與 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 之醇溶液相觸,尤易“起病”。

化性 錫在空氣中不變其光澤,亦不為空氣及水之和合作用所侵蝕。在略高之溫度,表面成氟化錫之薄膜。錫與稀酸相化極緩,成低錫鹽而放氫。濃鹽酸之作用較速。有氟化性之酸如硝酸,可與成氟化錫之水化物。有時錫有惰性,亦與鐵相似。

用途 工業上錫有二要用;即製造馬口鐵及合金也。馬

口鐵之製法，乃以鐵片，或銅片浸焯化之錫液中，且轉動之，使其表面成勻薄層之錫而成。有時銅片上，亦敷有相同之錫皮。馬口鐵製之廢物，每年利用以採分其錫質者，殊不少也。錫成合金甚多，其重要數種之成分，已見前 425 頁。鉛錫等為錫鉛之合金。

化合物 錫成化合物，或為四價，或為二價，故成高錫及低錫二類化合物。其為二價時，大致性屬成鹽基原質。其鹽頗似鋅鹽。其為四價時，大致性屬成酸原質。其鹽乃似矽鹽，惟亦有鹽數種，如硫酸高錫之類，以及多種複鹽錯鹽中，錫亦為金屬原質也。

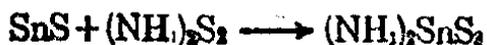
低錫化合物 低錫鹽甚多，可以酸溶解金屬錫，或氫化低錫而製之。大半為可溶而無色之鹽，能成數種水化物，亦能水解成鹽基式鹽。

氫化低錫 SnO 此為黑粉，製法乃以氫化低錫 SnCl_2 與碳酸鈉共熱，再用熱水洗淨而得。蓋氫化低錫純者尚未見；但知其成失水物，式為 $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，此又易失其水而成氫化低錫。其沈澱之氫化低錫，可溶於鹼中，成亞錫酸鹽，如下式：

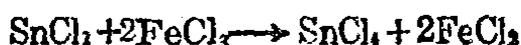


硫化低錫 SnS 以硫化氫與可溶之低錫鹽相化而沉澱之硫化低錫，為深棕色之粉末： $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{SnS} + 2\text{HCl}$

此不溶於水及酸及平常硫化銻，惟溶於黃色之多硫化銻，成硫錫酸銻：



鹵質化低錫 鹵質化低錫皆可以常法製之。鹵化低錫 SnCl_2 爲最常見者。導鹵化氫氣流經過熱錫，即得無水之鹵化低錫，爲白色之晶形物。烱點 249° 。沸點 620° 。其常見之水化物，即 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，名曰錫鹽 (Tin salt)。在染業中用爲媒染劑，亦用爲還原劑；以其易變爲四價錫之鹽也。舉與鹵化高汞之作用爲例，表如下式： $\text{SnCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{HgCl}$



高錫化合物 錫有四價時，大致爲成酸原質。鹵化高錫 SnO_2 似二氯化矽(砂土)爲酸乾。高錫化合物大都無色，且易水解。

鹵質化高錫 鹵質化高錫除氟化物外，皆有低沸點，而易於烱化；具成酸原質之鹵質化物所有之普通物性。最便之製法，爲以錫與過量之鹵質相化而成。試言鹵化高錫以概其餘。此爲無色之液體。沸點 114.1° 。烱點 -33° 。溶於水時，發多量之熱，且縮其體積。由溶液可得五種水化物；最普通者爲五水化物 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。鹵化高錫可與多種物質如醇及鹼等直接化合。其溶於鹽酸也，成氫錫酸 H_2SnCl_6 。尙有氫錫酸 H_2SnF_6 亦甚著。此二酸各成鹽甚多；其最著者爲氫錫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ (Pink salt)。在染業中廣用之爲媒染劑。

硫化高錫 SnS_2 硫化氫通入高錫化合物之溶液，硫化高錫即沉澱爲鮮黃色無晶形之粉末。不溶於水及酸而溶於硫化銨，或硫錫酸銨： $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$

硫化低錫，氯化銨，硫三者混合共熱，亦成硫化高錫爲金黃色

之鱗片。觸之生膩，與石墨相同。昔曾用以為顏料，名彩金 (Mosaic gold)。

氯化高錫 SnO_2 天然產之錫礦大都為此氯化物。錫在空氣中燃燒，得灰為無晶形之粉，(Flowers of tin)。藥品之能與之化者頗少。

氯化高錫之水化物 氯化低錫在水溶液中，微起水解，成氫氯化高錫；或氯化高錫與可溶之氫氯化物相化，而成膠滯之沈澱：



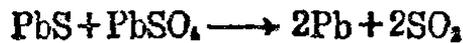
以濃硫酸為乾燥劑而收其水，即得失水物約為 $\text{SnO}(\text{OH})_2$ ；可成鹽類，與碳酸鹽相類。如以 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 為正錫酸，(Ortho-stannic acid)，則此失水物當名偏錫酸 (Meta-stannic acid)。惟以熱硝酸令錫氯化，得一白色不溶之固體，經濃硫酸乾燥後，又得一失水物，式亦為 $\text{SnO}(\text{OH})_2$ 。

鉛 Lead, Pb.

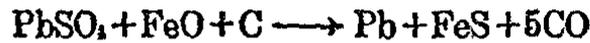
歷史與所在 鉛之發明，必在遠古。其名見於禹貢。古人亦名曰黑錫。曾用為筆以書字，故近世之以石墨製者，亦沿用鉛筆之名。埃及古物中亦發見有鉛製之器皿。羅馬人曾用以製水管。天然產之鉛甚少。其與硫化合之礦物，最富而最要，名方鉛礦 PbS (Galenite)。其次則為白鉛礦 PbCO_3 (Cerussite)，及鉛礬礦 PbSO_4 (Anglesite)。美國產鉛，佔全世界三分之一。其餘產鉛之國為西班牙，墨西哥，及德國。

冶術 多數鉛礦石亦含金銀少許，故恆以銀礦石與之攪

和而鎔冶之 其不含金銀之礦石,則置露底爐中焙之,至一
 部分氫化爲度,乃成硫化鉛,硫酸鉛,氫化鉛之混和物. 然後
 與空氣隔絕加熱,所起變化,可表以下式:



含銀之礦石則先取礦石焙之,然後加焦煤及石灰岩與鐵
 礦石之流物,同入小鼓風爐熱之. 爐底爲火磚所造之火掛
 榻. 爐中之作用,要可表以下式:



鉛液及溶於其中之金,銀,錫,砒,鉍等聚於坩鍋中. 如是所得
 之鉛,名曰硬鉛;以此等雜質,使鉛性硬而脆也. 再用軟化法
 以煉之.

煉純法 軟化之法,即以硬鉛置迴熱爐中煏化之,使與空
 氣接觸,至銅砒錫及少量之鉛氫化而止. 撇去其浮起之氫
 化物. 如是所得軟鉛,尙含金銀鉍等,再以分銀法或電解法
 治之.

1. 分銀法或 Parkes 氏法 置鉛液於能容三十噸之釜中,
 加鋅約 1%. 完全攪勻. 兩金屬既不交融,而金,銀,銅,溶於
 鋅中,較溶於鉛爲易;故停攪則鋅帶強半之金銀上浮. 冷卻
 時成硬皮,可取分之. 如是反復多次,可以使鉛中含銀少至
 0.0005%. 其鋅之留於鉛中者,可以氫化法,或軟化法提分之.
 較次所聚之鋅滓硬皮,可置甌中蒸餾之. 餾過之純鋅,仍可

取用。殘滓則以灰吹法，提分銀質。

2. 電解法或Betts氏法 此法大意與煉銅之電解法相同，以純鉛板為陰極，以不純鉛板為陽極。用氟矽酸鉛為電解物 (PbSiF_6)。和以一種膠狀物質，如膠。電流通時，鉛即鍍於陰極，鐵則留於電解物中，金，銀，銅，錫，鎳，砒，皆不溶，留於陽極。由此且可得多量之錫也。

物性 純鉛為青灰色之金屬，新斷之面有光澤如銀。有二種晶形：一屬等軸晶系，一屬單斜晶系。重金屬中以鉛為最軟，可切以刀；置於紙上留黑痕。富展性而不堅韌。傳電尚佳。

化性 鉛尚為活動之金屬。在電位序列中，位置適居氫上。其活動性之不顯明者，以其化合物多數不溶，覆掩其面上，為護甲也。鉛在空氣中，速失其光澤；因成青灰色之氫化物 (Pb_2O) 故也。氟侵蝕鉛甚速；他種鹵質較緩。鉛與酸化，放氫甚緩。與水似微有作用，不久即止。有氫化性之酸，侵蝕之甚易。

用途 工業之需鉛者甚多。其最要者為製造水管，蓄電池，以及建造遇酸之建築，如硫酸廠之鉛室等。含鉛之合金甚多，如潛字金，各種抵抗摩擦之合金，彈丸，錫鑼，白鑼等（見425頁）。其用以製造塗油者，佔每年產額三之一焉。

化合物 鉛成化合物大都為二價，或四價。其二價之氫氫化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 為鹽基，成鹽一系。強半無色，而在溶液中微起水解，成多種鹽基式鹽。其四價之氫氫化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_4$ 為酸。

其衍化物不多。凡可溶之鉛化合物，皆有毒性；故鉛工易受鉛毒致病也。

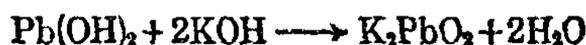
鉛之氯化物 鉛之氯化物有五種；其三種為簡單者， Pb_2O ， PbO ， PbO_2 是也。餘二種為錯雜者， Pb_2O_3 及 Pb_3O_4 是也。

氯化二鉛 Pb_2O 此由草酸鉛徐熱而得，為灰黑色之粉末。



鉛之表面所顯特殊之色；即由露空氣中，成有氯化二鉛之故。

一氯化鉛(密陀僧 Litharge) PbO 此氯化物似有數形，色亦自黃而紅不等；故商品每不一致。此化合物甚易結晶，惟商品由各種製造中取得為副產物者，每為粉末。微溶於水，成氫氧化鉛 $Pb(OH)_2$ ，有鹽基性。其由沈澱法所得之氫氧化鉛，為白色固體，組成隨沈澱之情形而異。已知者共有二種， $2PbO \cdot H_2O$ 與 $PbO \cdot H_2O$ 是也。可溶於酸成鉛鹽，亦可溶於強鹽基，成所謂亞鉛酸鹽；故一氯化鉛為雙性。

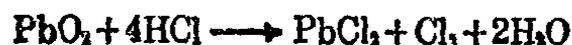


二氯化鉛 PbO_2 此常以次氯酸鈣與鉛鹽之鹼溶液相化而得： $2PbCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O \longrightarrow CaCl_2 + 2PbO_2 + 4HCl$

又以硝酸與鉛丹 Pb_3O_4 相化而成：



於電解鉛鹽之溶液時，在陽極面上得之。此為棕色粉末。乃良好之氯化劑。與鹽酸相化則放氯，作用同二氯化錳。



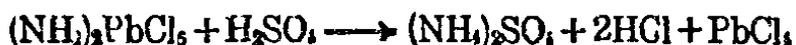
在蓄電池中之化變，二氯化鉛為重要之物(見586頁)。

硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 溶鉛或密陀僧於硝酸，即得此物。結晶爲八面晶體，易溶於水。

醋酸鉛 $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 以密陀僧溶於濃醋酸中製之，爲白色之單斜晶體，式爲 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ 。略有甜味，故又稱 Sugar of lead 鉛糖。有可溶之鹽基式鹽多種；其最常見者爲 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot OH$ 。醋酸鉛與氯酸鉛，皆爲可溶之重要鉛鹽。

硫化鉛 PbS 天然產之硫化鉛，即方鉛礦。形狀差似金屬鉛；惟益顯其爲晶體耳。由沈澱法所製者爲黑色無晶形之固體，不溶於水及酸中。

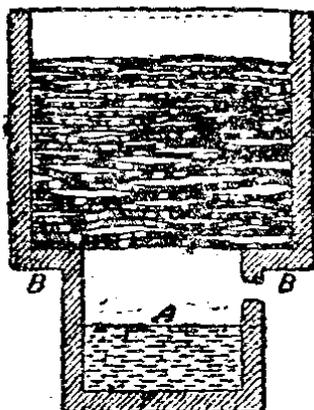
鉛之鹵化物 可溶之鉛鹽溶液，加可溶之鹵化物，即得鹵化鉛 $PbCl_2$ 沈澱，爲白色之晶形粉。不甚溶於冷水及酸，惟頗易溶於熱水。溴化鉛 $PbBr_2$ ，及碘化鉛 PbI_2 ，酷似氯化鉛；惟碘化鉛有金黃色而已。四鹵化鉛 $PbCl_4$ 乃以氯化鉛溶於鹽酸，導鹵入此冷溶液中；再加鹵化銦，先得晶物 $(NH_4)_2PbCl_6$ ；再加濃硫酸，即得四鹵化鉛，爲質重而色黃之液體，似鹵化高錫。



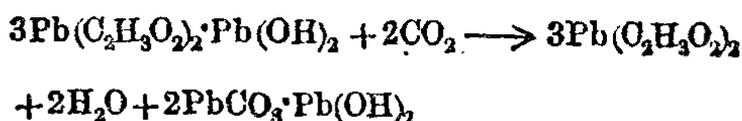
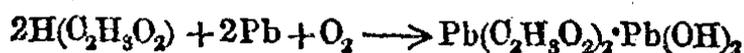
碳酸鉛 $PbCO_3$ 天然產之碳酸鉛爲白鉛礦。以鉛鹽之溶液與碳酸鈉相化，亦得之爲白色晶形粉之沈澱。有鹽基式鹽多種。其在工藝上稱重要者，式爲 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ，名曰鉛白，一名鉛粉。爲多數塗油之原料。

鉛白製造法 製法不止一種。以沿用數世紀之荷蘭法爲最佳；法與中國古法相似。鑄鉛成片，穿小孔，疊置甕中甚鬆，如第百六十圖。下置稀醋酸。甕上覆樹皮 (Tanbark)。

第百六十圖



有時相累至數層,藏密室中. 溫度漸高樹皮發酵,放二氧化碳,遇醋酸與鉛,遂起下列作用:



如是繼續進行,鉛盡為度.

他種製法亦曾試用,其中以電解法獨為有效.

塗油 塗油要含三種混成分:

1. 油料 用油必須易於在空氣中氯化,即俗所謂易乾之油.乾後須成柔軟似角之體. 可用之油甚多. 以胡麻子油為最普通. 常加錳,鉛,或鈷之氯化物,與油共煮,使其易於氯化. 近今製塗油,常用中國桐油. 故輸出國外之量甚巨.

2. 底料 底料須用固體,混懸油中,於塗油乾後,留平滑之面,而具有掩塗之力者. 鉛白甚為合宜. 惟價昂,且遇硫化氫即變黑. 其代用品,有氯化鋅,硫酸鋇,瓷土等.

3. 顏料 塗油之須有色者,則加著色之材料. 強半為金屬之氯化物,或鹽類;且常為天然產者. 須入水油皆不溶,而有掩塗之力者.

硫酸鉛 PbSO_4 此為白色晶形之固體. 不溶於水及稀酸. 凡 Pb^{++} 游子遇 SO_4^{--} 游子,即成硫酸鉛為沈澱. 可溶於濃硫酸,稀淡後即復成澱.

鉻酸鉛(鉻黃) PbCrO_4 可溶之鉛鹽與可溶之

鉻酸鹽相化，即得之為深黃色之沉澱。



以鉻酸鉛與鹼溶液共煮，即可得紅色之鹽基式鹽，名曰鉻丹 (Chrome red)，式為 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ 。鉻黃與鉻丹，皆用為塗油之顏料。

砒酸鉛 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ 此為白色難溶之粉末。以醋酸鉛與砒酸鈉相化製之。用為殺蟲劑。

鉛酸 鉛之二種氫氧化物，皆有弱酸性，溶於鹼溶液成鹽。

亞鉛酸鹽 氫氧化低鉛與鹼相化，成亞鉛酸鹽，已見前

鉛酸鹽 氫氧化高鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 可作為正鉛酸，以二氫化鉛為酸乾。正鉛酸去水則為偏鉛酸 $\text{PbO}(\text{OH})_2$ ；故鉛酸鹽確有兩系也。橘黃色之氫化物 Pb_2O_3 實即偏鉛酸鉛 PbPbO_3 也。

正鉛酸鉛 (鉛丹 Red lead) Pb_2PbO_4 或 Pb_3O_4 此為鮮紅色之粉末 (一名 Minium)。以密陀僧在空氣中加熱至 450° 左右而得之。用為塗油之顏料，及陶器之釉藥。遇硝酸則鉛之二分入溶液，一分留為不溶之二氫化鉛：



正鉛酸銣 Ca_2PbO_4 可以二氫化鉛，與氫化鈣共熱而得之。

蓄電池 Storage cell 蓄電池 (亦名 Accumulator) 之創用，於近世電學之發達，至有關係。其特點在應用可逆行之化變。蓋電池發電時所起之化變，可用外來之電流，由反向通入，使之逆行。於是可蓄電能於池中為化能，隨時取用之為電能。此類之化變甚多。前言之 Daniell 電池 (見 561 頁) 中所起之

化變,即其一也。惟以事實上機械上之困難,不易措置;故切於實用者,僅兩種而已。如以兩凹凸形之鉛片,塗以一氯化鉛,分浸入20%之硫酸溶液中,則片上一氯化鉛變為硫酸鉛 $PbSO_4$ 。通電流入此池,陰極放氫,陽極放氧;蓋使硫酸鉛還原,成鬆散之金屬鉛: $PbSO_4 + H_2 \longrightarrow H_2SO_4 + Pb$

蓋使硫酸鉛變為過硫酸鉛:



過硫酸鉛旋即水解,成二氯化鉛與硫酸:



故鉛片上或有棕色之二氯化鉛一層。於是停止電流。

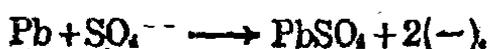
以鉗接連兩片,電池即放電。陽極之二氯化鉛漸行消失,白色之硫酸鉛起而代之。其作用為:



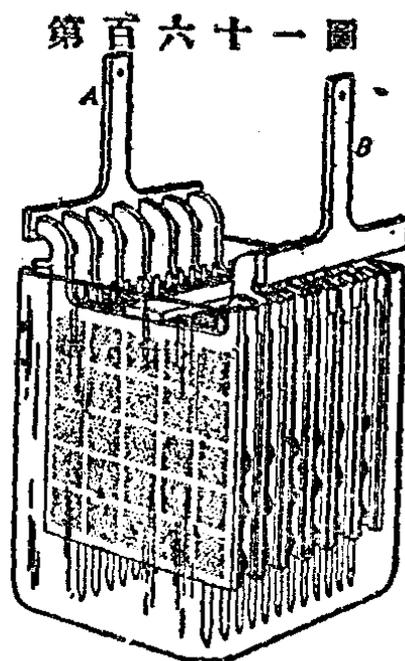
收電 \longrightarrow

\longleftarrow 放電

片上有二氯化鉛,電動力恆持不變;及二氯化鉛全失,電動力即驟落;惟不待此時,須復令收電矣。此即蓄電池中化變之大意。其製以鉛片能多容一氯化鉛為主如第一百六十一圖。就游子理論言,放電時陰極之作用為:

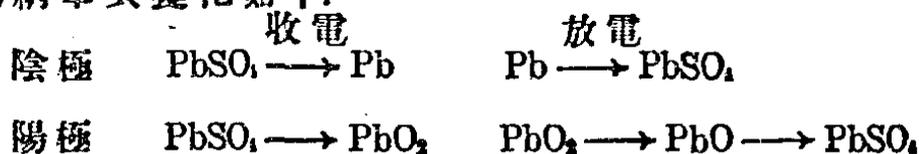


陽極之作用為:





試綱舉其變化如下:



在 Edison 電池中,一極爲鋅片,一極爲敷氯化高錳之片。電解物爲氫氯化鉀溶液。其所起化變,尙未全明;大致爲下式所表之可逆化變: $\text{Fe} + \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$

鋁 Germanium, Ge.

於1886年 Winkler 氏分析罕見之富銀礦(Argyrodite),細審所得之結果,反覆考究,始發見鋁爲新原質,正與 Mendeleeff 氏預言之 Eka-silicon(臆解矽)性質相合。蓋 Mendeleeff 氏曾逆料週期表第四類中,在矽下應有一原質,且臆斷其種種性質。

鋁爲柔輓有晶形之金屬原質。密度5.47。烱點958°。成兩種氯化物,GeO及GeO₂是也。每種各成化合物一類。其爲四價之化合物,似炭矽等之化合物。其爲二價之化合物,尙未經深考也。

鈾 Thorium, Th.

鈾爲 Berzelius 氏於1828年所發見。在數種礦物如鈾矽鑛(Thorite) ThSiO₄中,爲主要之成分。惟在各種礦物中,亦有少量。以含罕土之礦物爲尤著(見519頁)。工業上鈾之化合物,常得諸罕土沙(Monazite sand)。此中強半爲罕土之磷酸鹽,含氯化鈾多少不等。

鈾之純者不易製。最便之製法，即以混金 (Mixed metal) (見 520 頁) 使其氟化物還原而得之。鈾為重金屬，光澤硬延性等略似鉑。烱點較鐵為高。成化合物常為四價。成單鹽複鹽甚多。商品中鈾鹽之最要者，為氫酸鈾。其平常水化物之式為 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。其主要用途為製造 Welsbach 氏白光網罩 (見 373 頁)

鈾之放射性 Radioactivity of Thorium 如以煤氣燈網罩置於暗室中，未用之照相乾片上壓扁之，藏暗處一週後，用顯像藥洗之，片上即成有壓扁燈罩之影。此種變化甚為奇異。以未受光之乾片而顯影像，必其物放射一種光線，可使銀鹽起變。故古人有以黑光 *Lumiere noire* 名之者。凡含鈾之物質，表現此性尤著，名此性曰放射性 (Radioactivity)，當於後章詳論之。尤可異者，在已知之原質中，以鈾與錒之原子量為最大， $\text{Th } 232.2$, $\text{U } 238.2$ 。

問 題

1. 比較氫氟酸與錫汞銻鉛各金屬之作用。
2. 舉重要銻之合金
3. (a) 如何可辨鉛與錫？錫與銻？
4. 比較氫氟酸與 PbO_2 , MnO_2 , BaO_2 各物之作用。
5. 如何可辨鉛丹，丹砂，赤鐵砂，銀砂？
6. 指出鉛與錫性質相同之所在。
7. 舉金屬之 (a) 成不溶之硫酸鹽者，(b) 不溶之氟化物者，(c) 不溶之氫酸鹽者。
8. 鉛白之用為塗油者常含重晶石，當以何法驗之？

算 題

1. 欲製 Rabbitt 氏合金 100 kg 應需錫石若干?
2. 錫 100 kg 化爲鉛糖,再化爲鉛黃,應得若干(假定實際可得 95%)?
3. 鉛一噸可造鉛粉若干?
4. 一種純鉛粉 100 g 與酸相化可得二氯化炭若干體積(在 20° 及 760 mm)?
6. 計算(a)錫石中錫之百分數, (b)方鉛礦中鉛之百分數。

第四十章

錳及鉻族

MANGANESE AND CHROMIUM FAMILY

	原子量	密度	熔點	原子價
錳 (Mn)	54.93	7.39	1245	2,3,4,6,7
鉻 (Cr)	52.00	6.5	約1520	2,3,6,7
鉬 (Mo)	96.00	8.6	2890	2-7
鎢 (W)	184.00	18.71	3000	2-6
鈾 (U)	238.20	18.7	約1850	3,4,6

總論 錳在週期表中,本列第七類,與鹵質同類,雖與鹵質不無相同之點,然其關係不如其與鉻之密切,故舉以與鉻並論,殊可以資比較也。鉻在週期表中,與鉬鎢共列第六類為一族。故於論鉻之後,略及其餘三原質可也。鉬鈾鉛鎢均為密度大熔點高之金屬,均可直接與氫硫氫鹵質等化合,其氫化物均不易還原。成化合物均有原子價多種;低者成鹽基;高者成酸;錳亦然。

以化性論,錳與鉻在原質中,除炭外最為繁雜。原子價既高低不一;各價成化合物一類,由氧化或還原之作用,可高低互變,故變化之種類繁多。於論述其化合物時,僅能舉例一二以概其餘而已。

錳 Manganese, Mn.

歷史與所在 古時埃及人及羅馬人似已知用錳為玻璃

銷色之物。准前代化學家每誤認錳之礦物爲鐵礦。至 Pott 氏(1740)始證明軟錳礦(Pyrolusite)中無鐵質。後 Scheele 氏(1774)大加研究,復經 Bergmann 氏指明其中含有新原質。至 1807 年, John 氏始得錳爲原質。天然間之錳無不化合者。強半爲二氧化錳 MnO_2 , 卽軟錳礦之主要成分。錳礦最多之國,爲印度,巴西。吾國湘粵等省產量頗多。天然產氯化錳類,及其水化物,尚有多種。故分佈極廣;在多數礦物及土壤中含有少許。植物亦略吸取之。

冶術 錳與普通之還原劑如炭,易於化合。故極純者甚難製。其不甚純者,可以鋁使氯化錳還原(Goldschmidt 氏還原法)而得之;或以炭與氯化錳在電爐中還原亦可。工業上常以氯化錳與鐵或銅之氯化物混合,還原而成錳之合金。尋常鐵錳合金(Ferromanganese)含錳約 80% 炭 4—6%。

性質 錳爲硬而脆之金屬,狀頗似鐵,微帶紅色。化性極似鐵。純錳在空氣中極易氧化,含炭時較緩。錳溶於酸而放氫。

用途 用途之最大者爲鋼中合金之成分。有時在鼓風爐中,將錳礦加入,與鐵礦同時還原。不少鐵礦本亦含錳。有時先製含錳甚富之合金,隨時加入鋼中。錳青銅含錳及銅,用製輪船之螺旋葉等;錳金(Manganin)含銅 84% 鎳 4% 錳 12%,用製電學中之標準阻鉢。

化合物 錳成化合物有二三四六七原子價五種。低者以金屬性成鹽如 $MnCl_2$ 與 $MnCl_3$ 似鐵鹽。高者有成酸性,最著

之酸為 H_2MnO_4 與 $HMnO_4$ 其氯化物甚多,實為一切原質中之僅見者,列表如下:

- 一氯化錳 MnO 鹽基性,成低錳鹽.
- 二氯化錳 MnO_2 雙性
- 三氯化錳 MnO_3 酸性.
- 三氯化二錳 Mn_2O_3 ,或亞錳酸錳,.....鹽基性.
- 七氯化二錳 Mn_2O_7 ,或過錳酸乾,.....酸性,
- 氯化高低錳 Mn_3O_4 ,或正錳酸錳中和性.

錳之化合物受氯化與還原之作用,變化較之鐵鹽氯化與還原時尤為複雜;蓋鐵之變化尚限於金屬性,而錳鹽氯化後乃可變為酸也. 欲明其紛紜之變化,莫如以二氯化錳為起點,從而研究其與他種物質之效變也.

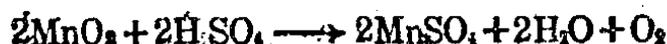
二氯化錳 MnO_2 ; 亞錳酸鹽 天然產二氯化錳不止軟錳礦一種,且有數種為水化物及與他種氯化物結合者,如赤錳礦 $MnO_2 \cdot 2MnO$ (Hausmannite) 是也. 因軟錳礦易發其氯,所以在礦物中不多見;故常為工業中之氯化劑,以製氫所用為尤多. 製造玻璃亦須用之(見 524 頁). 實驗室中所製之二氯化錳為深棕色至黑色之粉末. 電解錳鹽時於陽極得之,亦如相類之二氯化鉛.

二氯化錳作用似二氯化鉛,為弱酸之酸乾. 其與鉛酸鹽及錫酸鹽相似之鹽,可以二氯化錳與鹽基性原質之氯化物,如氯化鈣等而得之. 此類鹽名曰亞錳酸鹽 (Manganite). 亞錳酸鈣之式為 $CaMnO_3$ 或 $CaO \cdot MnO_2$. 亞錳酸錳亦天然產之

脆錳礦(Braunite). 二氯化錳亦有弱鹽基性成鹽如 $MnCl_2$.

亞錳酸鹽與二氯化錳中之錳均為四價.

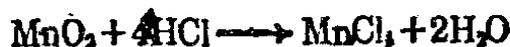
還原劑與二氯化錳 二氯化錳遇還原劑,錳價即減低自四而二(或三,還原劑若甚弱). 於是即為二價或三價之金屬似鐵,成陽游子;故在酸溶液中最易還原,以其供給陰游子也. 例如與硫酸共熱,即成酸硫錳而放氯:



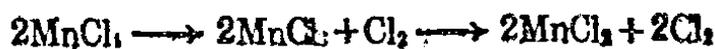
HI為強還原劑又為酸,與之相化則



與弱還原劑HCl相化,第一作用似為交互分解:



惟錳價向低,故四氯化物逐漸分解:



故可立通例如次:在還原境遇中而又有酸之存在時,一切錳化合物皆趨於成低錳(二價)鹽.

低錳鹽 低錳鹽皆為安定之晶體化合物. 可溶之鹽為淡紅色,其由沈澱法所得者,如硫化錳 MnS , 碳酸錳 $MnCO_3$ 幾為白色. 此類鹽皆有成水化物之傾向. 所得之種類要隨結晶時之溫度而異. 氯化錳之水化物最常見者為 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. 在平常溫度(18°)結晶之硫酸錳為 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$; 在略低之溫度可得 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 及 $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. 以低錳鹽之溶液與可溶之鹽基,不接觸空氣相化,成氫氧化低錳 $Mn(OH)_2$, 為白澱. 暴露空氣中又與鹽基相觸,立即氯化,變為高價氯化物之水

化物。

高錳鹽 此即三價錳之化合物，發見者雖多而確定者甚少。氯化高錳 $MnCl_3$ ，硫酸高錳 $Mn_2(SO_4)_3$ ，及他種三價錳之鹽，似亦有之。此類鹽強半有櫻紅色，均不甚重要。

氟化劑與二氟化錳 當強氟化劑與二氟化錳相遇錳價增高至六價或七價。所成之物如 $HMnO_4$ 與 $HMnO_7$ 為酸性，錳在陰游子中。所成者既為酸，故有鹽基之存在與之中和，大可以助化變之進行。鹽基之量若甚多，則得錳酸之鹽：



在氟化境遇中而又有鹽基之存在時，一切錳之化合物趨於成錳酸鹽，錳有六價。

錳酸鹽；錳酸 H_2MnO_4 按上節所論之原理，錳族之錳酸鹽可由二氟化錳在空氣中與鹼共煇而得之。所得深綠色之物可溶於水。自其溶液中可分出 K_2MnO_4 與 Na_2MnO_4 之綠色晶體。錳酸與其鹽均甚不安定，從未製得純物為商品也。錳酸鹽與硫酸鹽及鉻酸鹽式既相似，且常成異質同晶物。

過錳酸鉀 $KMnO_4$ 錳酸鉀溶於水中，起水解作用，錳價因而又變，此為可逆化變，亦為自行氟化之化變：



以 CO_2 或 HNO_3 中和其中之 KOH ，則化變乃完成。所產之物要為過錳酸鉀 $KMnO_4$ 。溶液蒸發，結出深紫色之晶。惟由上方程式可知僅得錳之 $\frac{2}{3}$ 成過錳酸鹽也。

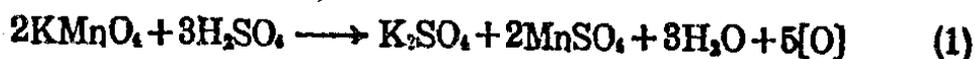
錳酸鹽溶液電解時，陽極所發之氧可使錳酸鹽氧化成過錳酸鹽，是亦為製法之一也。

過錳酸鉀為強氧化劑，在化學分析中為甚有用之試藥。用為消毒劑者亦甚多，且無需純鹽；消毒藥中名Condy's Fluid者，即鈉鉀之過錳酸鹽之混合物也。

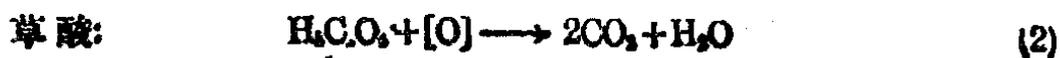
其他過錳酸鹽 一切過錳酸鹽皆易溶，惟銀鹽之溶度最小而已。大都由電解過錳酸鉀溶液得過錳酸 HMnO_4 而製得之。過錳酸及其鹽皆有相同之深紫色，大抵與相類之過鐵酸鹽為異質同品。

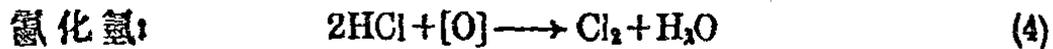
過錳酸鉀之氧化作用 過錳酸鉀在工業上及實驗室中，常用為氧化劑。其所以有氧化作用者，以錳既能為七價之成酸原質，而又為二價或四價之成鹽基原質也。過錳酸鉀分解時，依所用溶液之性為酸性，抑為中和性，或鹽基性而不同。試分述於下：

1. 酸性溶液中之氧化 當過錳酸鉀置入酸溶液中，鉀錳二者各有與酸相化成鹽之傾向，酸中之氫則氧化成鹽；於是使本有之成分，完全改組而放氧：

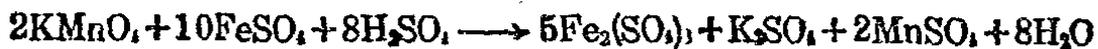


惟無還原劑以吸用其氧，則此作用不顯。一有還原劑，雖在平常溫度，作用立起。因過錳酸鉀有濃色，且氧化後所成之物，大抵無色，故易於確定其作用之終止點；以是在化學分析中，甚為切用也。下式即表過錳酸鉀氧化之功用：





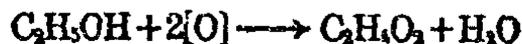
欲得總方程式,即以上列各方程式與上方程式(1)合併可已以硫酸低鐵之作用爲例,合併(1)與(3)如下:



2. 中和性或鹽基性溶液中之氫化 在中和性或鹽基性溶液中錳有變四價之傾向,成四氫氫化錳 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 。作用於有還原劑時始易起,可表以下式:



若加二炭醇於其中,則被氫化爲二烷酸:



其總方程式爲:



鉻 Chromium, Cr.

歷史與所在 法人 Vauquelin 氏於 1797 年研究稀少之鉻丹礦 (Crocoite) PbCrO_4 時,始發明鉻爲原質。天然產之鉻鐵礦 (Chromite) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, 爲其主要之礦物。微量之散佈各礦物中者頗廣。多數礦物如綠柱玉 (Emerald) 之類,現有綠色者,似因含鉻化合物之故。鉻之礦石產斐洲之 Rhodesia, New Caledonia 島及希臘最多。

製法及性質 純鉻之製法以 Goldschmidt 氏法爲最便。不純之鉻可以炭在電爐中使氫化鉻還原而得之;惟用炭不

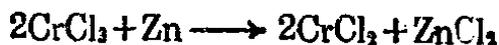
宜過多。鉻為晶形燦爛似銀之金屬，極硬而脆。含炭少許之鉻，較純鉻尤硬。

鉻於平常溫度在空氣中不氧化。搗碎後加熱，可燃燒發巨光。鉻溶於稀酸，代氫而成低鉻鹽。不為有氧化性之酸如硝酸等所侵蝕；惟生惰性，與鐵相似。

用途 鉻與鐵之合金極硬，有特別用途，放在造鋼中用之最多；大致先以炭使鉻鐵礦還原，製成鉻鐵合金 (Ferrochromium)，含鉻 60—70% 炭 1—8%。鉻與鎳鈷銅之合金亦極堅硬，用製刀劍之屬，甚為合宜。

化合物 鉻有數種原子價。其重要化合物自三種氧化鉻而成。氧化低鉻 CrO 為鹽基性。氧化高鉻 Cr_2O_3 似氧化鋁為雙性。三氧化鉻 CrO_3 為酸性。鉻之化合物幾皆有色，藍綠紫紅黃不等(西名即有色金之意)。

低鉻化合物 此即二價鉻之鹽。最易之製法，即溶鉻於適宜之酸中，同時所放之氫，可阻鉻鹽氧化也。低鉻鹽之溶液，亦可以金屬如鋅，使高鉻鹽還原而得之：



如加醋酸鈉於此溶液中，即得難溶之醋酸低鉻 $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，為深紅色之晶體，乃低鉻鹽中之最熟知者。氫氧化低鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 為黃澱，氧化極易，甚至使水漸分解而放氫：

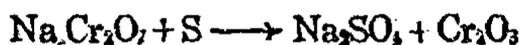


低鉻鹽作用亦與此相同：



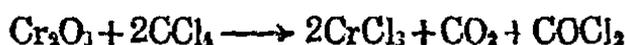
高鉻化合物 鉻鹽以含三價鉻者為最安定，皆與鋁鹽及高鐵鹽相似。在溶液中亦極易水解。普通之酸大都皆成高鉻鹽；強半具一種特性，為他種鹽類所無（除致罕見原質外）蓋每化合物能有兩種同質異性物也。詳於論氫化鉻節。

氫化高鉻 Cr_2O_3 此可以平常種種製備氫化物之法得之，為綠色粉末，深淺隨情狀而異。其晶形物為鮮綠色，性似鋼玉石；亦常用為顏料，乃以重鉻酸鈉與還原劑如硫等，共熱而製造之：



由沈澱法所得之氫氫化高鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，為深綠色無晶形之固體，去水能成數種化合物。

氫化高鉻 CrCl_3 說明高鉻鹽之成同質異性之水化物，莫若舉此以為例。無水之氫化高鉻，乃由氫化高鉻熱於四氫化炭之蒸氣中而得之，為美麗之紫色鱗片。作用表以下式：



氫化高鉻似不溶於水，惟歷久則溶，或以少許之低鉻鹽為接觸劑則尤易；成綠溶液，結晶成綠色晶體，式為 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。加氫酸銀於其溶液中，三氫之二即沈澱；即證其三氫原子中，二為游子，一為非游子也。尚有一種，同一組成，同有綠色，惟遇氫酸銀僅沈澱其三氫之一而已。氫化高鉻冷溶液，久置之後，變紫色，結晶為暗藍(青)色。同一組成，惟遇氫酸銀，三氫可完全沈澱耳。

(以 Werner 氏所創之式表之則暗藍色一種，式為 $[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{Cl}$ 。綠色二種，則一為 $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。一為



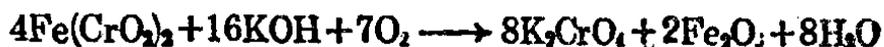
他種高鉻鹽亦有類此之同質異性物者，大致欲成紫色一種，以久藏與低溫度為宜；綠色諸種，以速成與熱溶液為宜。高鉻鹽之由水解作用而成綠色之鹽者，固不乏其例；惟其成錯鹽之事實，亦彰彰甚明也。

他種高鉻鹽 其餘高鉻鹽中，硫酸高鉻為最常見。紫色者之組成為 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 。此外復有多種之綠色硫酸鉻，組成各異。硫酸高鉻在硫酸鉀或硫酸銨溶液中，結晶成一種明礬，名曰鉻明礬；為紫色之八面大晶體。尚有鉀鉻明礬 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在製革工業中，為用甚廣；以在溶液中水解，成氫氫化高鉻，便於製革也。

鉻似鋁及高鐵，其碳酸鹽與硫化物皆不能由沈澱法得之；以其水解成氫氫化物也。

亞鉻酸鹽 氫氫化高鉻亦似氫氫化鋁，可溶於過量之鹼中，然似不由於成亞鉻酸鹽；而由於膠體播散也。溶液煮沸後氫氫化物仍復沈澱。亞鉻酸鹽可以煏化法得之。天然產之亞鉻酸鹽有數種，最要者為低鐵鹽，即鉻鐵礦 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 。

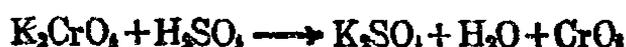
鉻酸 H_2CrO_4 及其鹽 前見各種鉻化合物與鹼(或鹼族之碳酸鹽)共熱，皆能自空氣中收氫，成鉻酸之鹽；鉻則變為六價，以亞鉻酸鐵為例，作用表以下式：



此類鹽之式似硫酸鹽及錳酸鹽，且與之異質同品。強半為黃色。其可溶之鹽，以鉀鹽 K_2CrO_4 及鈉鹽 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 為最

常見者。不溶之鉻酸鉛為顏料，名鉻黃；不溶之鉻鹽 BaCrO_4 為淡黃色，亦用為顏料。

鉻酸之純者不能得，因其易於失水而成各種可溶之縮合酸。其中最要者為重鉻酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。此酸亦易失水，成三氧化鉻 CrO_3 ；為深紅色之針狀晶體，易溶於水，不易溶於硫酸；故加濃硫酸於鉻酸鹽，不得鉻酸之一，乃得此酸乾也：



重鉻酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及其鹽 鉻酸與硫酸不同，不能成酸式鹽。凡可製酸式鹽之化變，皆使縮合為他種鉻酸，如重鉻酸之鹽。如以硫酸適合之量，加入鉻酸鉀之溶液，即得重鉻酸鉀。結晶為橘紅色之三斜晶體，式與焦硫酸鉀 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 類似：



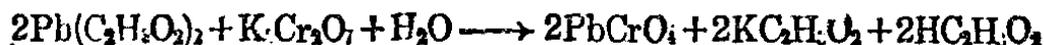
此鹽極易溶於熱水，而略溶於冷水。因其溶度之相差，故可以結晶法易精製之也。此鹽為可溶之鉻酸鹽之最常用者。重鉻酸鈉亦極易溶，有潮解性，價值較鉀鹽為廉；且於製造時，必先用鉻鐵礦與碳酸鈉（加石灰）混和烘焙，而得鉻酸鈉；再由鉻酸鈉與硫酸化成重鉻酸鈉；於是製成重鉻酸鉀焉。

若加過量之鹼於重鉻酸鹽之溶液，即得正式鉻酸鹽。若加過量之酸於鉻酸鹽，即得重鉻酸鹽。故二者在溶液中為平衡，表以下式：

$$2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH}$$

鉻酸鹽及重鉻酸鹽二者之陰游子，在溶液中同時皆有之；故各種鹽加入時沈澱之物或為鉻酸鹽，或為重鉻酸鹽，依其溶度之大小而定。例如鉛鹽加入重鉻酸鹽溶液時，正式鉻酸

鉛即沈澱:



鉻酸鹽之氧化作用 鉻亦似錳,易減低其原子價,為成鹽基原質. 故鉻酸鹽及重鉻酸鹽皆為良氧化劑. 在酸性溶液中,氧化之作用表以下式:



若無還原劑之存在以收其氧,則此作用不顯. 例如氫化氫,則氧化成水及氫. 如二烷醇則氧化成二烷酸. 如低鐵鹽則氧化成高鐵鹽. 舉氫化氫之作用,表以下式:



如在中和性或鹽基性之溶液中,鉻酸鹽之作用為氧化劑時,則鉀及鉻均成氫氧化物. 以重鉻酸鉀為例,表以方程式如下:



鉬 Molybdenum, Mo.

原質物 昔人誤認輝鉬礦(Molybdenite)為石墨或黑鉛. 至1778年 Scheele 氏始指明其非石墨而為硫化鉬;且由此得一新物質,有酸性,即名之曰鉬酸. 天然產之鉬礦,大要為輝鉬礦 MoS_2 鉛鉬礦(Wulfenite) PbMoO_4 . 及鐵鉬礦(Molybdic ochre), 一種含水之鉬酸鐵;皆不多見. 常於煉冶之前,須以方法使之厚集. 閩浙等省產地頗多.

以氫使三氧化鉬 MoO_3 還原,可得鉬為金屬粉末. 欲得其

塊形，須用鋁或混金為還原劑。鉬為似銀之金屬。質頗重。在白熱始能烱化。不能用為電燈泡中之絲，以其能揮發也。惟用以支持其中之鎢絲則可；鉬又用製與鋼之合金，有特性。

化合物 鉬能成氧化物甚多：自一氧化物 MoO 至三氧化物 MoO_3 種種。三氧化物為最要者，乃白色之晶體，易於揮發；俗名鉬酸，其實為酸酐，似三氧化物鉻，成鉬酸 H_2MoO_4 。其單鹽亦似鉻酸鹽，例如鉬酸鉀為 K_2MoO_4 。惟常成縮合酸之鹽，例如鉬酸銻為 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

錯鹽 鉬酸與可溶之磷酸鹽相觸，能成種種錯鹽為沉澱，以有硝酸之助為尤易。組成甚為複雜。大致可以下式表之： $\text{M}_x\text{O}\cdot n\text{MoO}_3$ ，其中 M 為一價之金屬或團， n 為兩種氧化物之比例數，例如七鉬酸銻為 $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{MoO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。其與五氧化磷結合者，成磷鉬酸銻，為 $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot \text{P}_2\text{O}_5\cdot 24\text{MoO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。其可代 P_2O_5 者，有 As_2O_5 ， I_2O_5 ， Ta_2O_5 ， V_2O_5 等。其可代 MoO_3 者，有 WO_3 ， UO_3 等。比例甚繁，構造亦未得其詳，常為美麗之晶體：如磷鉬酸銻為黃色之晶形澱，不溶於硝酸。故在實驗室中，以此為分析及測定磷酸之法也。

鵝 Wolfram, Tungsten, W.

原質物 天然產之鎢礦不甚少，而古人誤以為錫礦。至 Scheele 氏始指明其誤，謂中含鎢酸與石灰化合。鎢礦要為鎢重石 (Scheelite 舊名 Tungsten) CaWO_4 ，及鎢鐵礦 (Wolframite) FeWO_4 。中國採鎢工業，近年頗見發達，輸出國外者不少。

湘贛粵直等省產地甚多。鎢之化合物易自礫石中提出，使氫化鎢還原而得鎢為金屬亦不甚難。惟欲煇化所成之粉末為錠，不可得也。須以粉末溶於汞鎢合金，成汞膏，抽成絲以電熱使他種金屬排去，餘純固之鎢；或以粉末壓成線狀，在電熱之高溫度，錘之或捲之亦可。鎢為極硬之金屬，惟有法可使變軟而有展性似鉑。傳電亦良。在空氣中不易氫化鎢用為汽車上之發電點，用為大電流之接觸點，用為電燈泡中之絲。鎢與鋼之合金名鎢鋼，可製鐵甲及鑽鑿之屬。

(鎢絲電燈泡 電燈泡中之絲，優劣視物質之傳電性與煇點而定。在相同之情形，強半物質達一種溫度，即發白光。溫度愈高發光愈巨。鎢在一切金屬中，不特煇點最高，且在白熱之時，毫無蒸氣壓力。惟為良傳電體，故須用細長之絲，以增其阻電力。炭在高溫度雖不煇化，惟易於揮發，故不能使受過高之溫度也。比較各種電燈泡如下：)

	每枝燭力費電之Watt數
炭絲	3.25 Watts
石墨絲	2.50 "
鉬絲	2.00 "
鎢絲	1.30 "
盛氫泡(鎢)	0.75 "

化合物 鎢之化合物大致似鉬之化合物，有用為顏料者。鎢酸鈉 Na_2WO_4 用為防火布之塗料；在染業中，用為媒染劑。

磷鎊酸(似磷鉍酸)用為驗有機礫質 (Alkaloid) 中數種之試藥。

鈾 Uranium.

鈾為Klaproth氏於1789年在瀝青礦 (Pitchblende) U_3O_8 中所發見。在多種錯礦物中,與鉛,釷,鈾,罕土等結合。瀝青礦(一名 Uraninite) 為其中之常見者,有時約含鈾質 75-85%。在 Czecho Slavokia 之 Joachimstal 地方產此最多。

鈾為微有展性之金屬,形狀似錳。在空氣中氧化徐緩。能溶於酸成鹽。鈾為成酸原質時,似鉻,所成之鹽式為 M_4UO_6 及 M_2UO_7 。普通為成鹽基原質,成鹽頗多。最常見者以鈾氧基 UO_2 為根,似二價之金屬;例如硫酸鈾氧基 $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, 硝酸鈾氧基 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 醋酸鈾氧基 $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ 。

鈾之化合物於製玻璃時用之,造黃綠色之螢光玻璃;又用於磁器塗油,以得如絲絨之黑色。鈾化合物之放射性,詳見後章。

問 題

1. 列舉原質之成酸又成鹽基者。
2. 就廣義辨氧化與還原。
3. 二氧化錳有何用處? 如何可由此製以下各物: $MnCl_2$, $MnSO_4$, MnS , K_2MnO_4 , $KMnO_4$?
4. 如何可由鉻製以下各物並舉其名: $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $K_2Cr_2O_7 \cdot 12H_2O$?
5. 如何可使鉻酸鉀變為重鉻酸鉀又重鉻酸鉀變為鉻酸鉀?
6. 在硫酸溶液中以重鉻酸鉀使硫酸低鐵氧化成硫酸高鐵立其方

題式

7. 實驗室中所用洗淨玻璃器具之液體爲重鉻酸鈉與硫酸之混合物其效用何在?
8. 立以氫酸與過錳酸鉀製氫之方程式。
9. 鉀鈉之重鉻酸鹽各 100 g. 氧化力孰爲最大?

算 題

1. 計算(a)軟錳礦中錳之百分數, (b) 鉻鐵礦中鉻之百分數。
2. 製過錳酸鉀 1 kg 需二氧化錳若干?
3. 計算過錳酸鉀中可致氧化之氧之百分數。
4. 製含鉻 8% 之鉻鋼一噸須用含鉻 40% 之鉻鐵合金若干加入鋼中?
5. 一種鐵礦 0.2 g. 溶硫酸中再以過錳酸鉀溶液 2) c.c 溫度 1 L 中 8.16 g. 使所成之硫酸低鐵盡氧化成硫酸高鐵, 計算礦中鐵之百分數

第四十一章

釩族;金及鉑族.

THE VANADIUM FAMILY;

GOLD AND PLATINUM FAMILY.

總論 金屬原質中有數種,如錫,如鉻,如錳,原子價高則為成酸原質;低則為成鹽基原質. 其原質物確為金屬無疑. 此外不常見之原質中,如前章所論鉻族諸原質,及第五類中釩屬諸原質,第八類中鉑族諸原質,皆有類此之性質. 凡此種種原質,有時亦總稱為成酸金屬原質 (Metallo-acid element)

釩族中有三原質,曰釩,曰鈮,曰鉭;在週期表第五類氮磷之下,與砒銻錒對立為一族. 鉑族中有六原質,鈳銻鈹鎳鉍鉑是也;與鐵鎳鈷皆在週期表第八類中. 惟因此六原質關係甚為密切;故總名之曰鉑金屬. 其原子量在一百左右者,為鈳銻鈹,曰輕鉑金屬. 其原子量在二百左右者,為鎳鉍鉑,曰重鉑金屬. 金本與銅銀並列週期表第一類中為一族;惟因其與鉑有密切之關係,故改入本章一併論之.

釩鈮鉭

Vanadium, Niobium 一名 Columbium, Tantalum.

	原子量	密度	熔點	外狀
釩 (V)	51.06	5.5	1730	似銀之金屬
鈮 (Nb) (Cb)	93.5	12.75	1950	鋼灰色金屬
鉭 (Ta)	181.5	16.6	2900	鐵灰色金屬

總論 鈳鈳鈳三原質與釷族諸原質頗多相同之點，茲不具論。鈳爲Sefstrom氏(1830)所發明。鈳爲Hatchett氏(1801)所發見其始名曰Columbium，繼又名之曰Niobium，故西文中二名並用。鈳爲Ekeberg氏(1802)所發見。三原質之西文原名均從神話中來。天然產之礦物，三者中以鈳爲最富，微量分佈極廣；惟無大宗之礦石耳。其最富之礦物爲鉛鈳礦(Vanadinite) $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ ，成他種礦物之外殼，色淡紅，有晶形。鈳鈳之礦物時在一處，爲鈳酸鹽及鈳酸鹽之混合物。產量少而限於一地，以美國所產爲最多。美鈳礦(Columbite)強半爲二酸之鐵鹽與錳鹽，鈳多鈳少。鈳礦(Tantalite)爲鐵鹽 $\text{Fe}(\text{TaO}_4)_2$ 。

製法 鈳鈳鈳三原質之純者均不易製；因其化合物須在高溫度始可還原，而同時易與釷及強半還原劑化合。製法之最善者爲以混金使其釷化物還原。

性質 鈳爲似銀之金屬，結晶屬六角晶系，性極硬而脆。鈳與鈳均爲灰色之金屬，硬度約如鍛鐵，均有延展性；鈳較鈳爲大，可拉成細絲，徑僅0.03 mm。在空氣中鈳頗易釷化，鈳熱則釷化，鈳至紅熱則燃燒。鈳溶於濃酸中成鹽。鈳與酸類不甚起作用。鈳則除釷酸外，不與酸類相化，亦不與鹼類相化。鈳爲烱化之釷所侵蝕。

用途 釷化鐵與釷化鈳混合同時還原，得鈳鐵合金；用以製造鈳鋼，增加鋼之硬度及展性。此爲鈳之主要用途。鈳有延性及高烱點，故用爲電燈泡中之絲，惟鈳絲頗脆，質重易

變,近以鎢代之矣.

化合物 釩之礦石與碳酸鈉及一氯化劑共煇,即得釩酸鈉 Na_2VO_4 , 可溶於水. 其溶液中若加以銨鹽,即得偏釩酸銨 NH_4VO_3 , 爲橘黃色之沈澱:



五氯化釩 V_2O_5 即以偏釩酸銨加熱得之,在溶液中爲弱酸,成鹽多種:有正偏焦四六等釩酸鹽. 釩與鈷相同,成五種釩化物,式與氧之釩化物相似. 釩之化合物強半有色,紫藍紅綠黃不等. 大多數爲錯鹽,組成有時甚爲複雜.

銨成三種釩化物;鉍成二種. 所成之鹽常甚複雜,強半爲縮合酸,所成錯鹽如與氟化物相合者,有 K_2NbF_6 及 K_2TaF_7 , 後者之溶度較前者爲小,鉍與銨即由是而分.

金及鉑族 Gold and Platinum Family.

	原子量	密度	煇點	原子價
鈳 (Ru)	101.7	12.30	2450(?)	3,8
鎊 (Rh)	102.9	12.44	1950	2,3,4
鈳 (Pd)	106.7	11.40	1550	2,4,
鏷 (Os)	190.9	22.50	2700(?)	2,3,4,8
銥 (Ir)	193.1	22.41	2350(?)	2,3,4
鉑 (Pt)	195.2	21.50	1755	2,4
金 (Au)	197.2	19.32	1063	1,3

總論 上表所列諸原質,以物性論,確皆有金屬之特性,強半富延展性,爲良傳電體,結晶屬立方晶系,煇點甚高. 以化

性論，則與他原質之親和力甚小；其化合物加熱，易於分解，留純金屬為滓。雖各成數種氟化物，然均不安定。其含氫之化合物莫不如是。其氫氟化物為雙性；為鹽基時，成含氟酸之鹽極少；為酸時，成鹽亦極易水解。其最安定之化合物為鹵質化物，腓化物，及與銻所成之錯物。

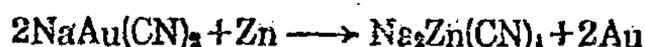
金 Gold, Au.

所在 金即黃金，古時謂為五金之長，故獨得金名。金產天然間，大都不與他質化合；其雜於石英礦脈間者曰山金，狀如塊或如粒；含金之岩石，崩而為沙，隨水流去，曰砂金，常與少許他種金屬如銀，錫，鉛等相攪和，成合金。其化合者見於不少礦物中，常與碲及銀銅為伍。大抵銅，銀，鉛，鐵等之硫化物，有時含碲化金少許；故煉冶此類金屬時，得金為副產物。南斐洲之 Transvaal 產金最多。中國黑龍江產砂金最多。

採煉法 採金之法不一，隨所用之礦石而定。

1. 淘沙法 即以水流衝洗金沙，將輕物質淘去，餘質重之金下沈而得之。 2. 水壓法 (Hydraulic mining) 即以受高壓之水流，沖淘含金之沙土。 3. 石英法 (Quartz mining) 或 汞膏法 即以含金之石英搗碎為粉，於塗汞之銅片上洗之；金粒黏於汞上或溶於其中，刮取而蒸餾之，金餘蒸餾中。以上為採天然金之簡法。如金為化合物，或過於細碎，則化學方法尚已。 4. 腓化物法 (亦常於汞膏法之後用之) 與論煉銀時之法相同 (見 562 頁)。金溶於腓化鈉溶液中，成錯腓化物。然後以

銻代出之，或用電解鍍出之：

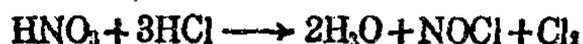


5. 氫化法 乃使合金之礦石，與氫氣相接觸，使金變為氫化金 AuCl_3 ；再以相宜之試藥使金沈澱。其合金之銀鉛礦石冶法，及分金法已詳見前章矣（見 562 頁）。

物性 金之成塊者為黃色。惟光在金面迴折多次之後，即顯赤色。金葉透光視之為綠色，或青色。沉澱為粉狀時，色自紅赤至深棕不等。極薄之箔，透光視之為朱色，或紫色。硬度約似銀，為良傳導體，乃金屬中之最富延展性者，可捶至厚僅 0.0000004 英寸。能與強半之金屬成合金。其主要用途為人所共知，不待詳言。用為貨幣者，恆含銅。純金為二十四金度（Carat 俗名開），英國金幣金居 22，銅居其二也。

化性 金不為普通酸類所侵蝕；易溶於氫或溴之溶液中，及露空氣內之精化鉀之溶液中；可為烱化之鹼所侵蝕，成金酸鹽，如 KAuO_2 之類。最著名溶金之藥為氫氫酸與硝酸之混合物，舊名王水（Aqua regia）；蓋以氫氫酸三體積與硝酸一體積相和所成。昔時以黃金貴為金屬之王，而此液體乃能溶之，故得王水之名。

王水溶解金鉑之作用，由於氫化氫為硝酸所氫化而放氫：



同時成有氫化氫基 NOCl ，一橘黃色之氣體。初發之氫化合力甚強，故能與金鉑相化也。

化合物 金成化合物幾常為三價。氫氯化高金 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 為雙性；或與酸成鹽如三氯化金 AuCl_3 ；或與鹼成鹽如金酸鉀 KAuO_2 。兩種硫化金 Au_2S_3 與 Au_2S_5 可溶於多硫化銻成硫代鹽。

錯化合物 金之化合物大多數為錯物，其最重要者如氯金酸 HAuCl_4 ，由金溶王水中得之。其鈉鹽 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用於照相術中，為調色藥。兩種錯金酸鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 及 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ ，用於鍍金術中，為電解物。

膠體金 溶液之含氫化金 0.01—0.001% 者，若加氯化鎂，略使有鹽基性；再加還原劑少許，溶液即變玫瑰色，中含金粉甚細，歷久混懸不沈，經濾不變。惟以氫氯化鋁等沈澱，可澄之使清。種種事實，證其為膠體金。氫化低錫及氫化高錫之混合溶液，加入甚稀之氫化金溶液，共熱，金鹽還原為膠體金，與膠體錫酸同時沈澱；有種種特殊之色，紅紫不等。

鉑族

所產及性質 鉑族金屬產於天然間，雜沙石中，互相混合；且與金銅鐵等為合金。俄國之烏拉嶺產之最多。小礦散見美洲各處者，亦不少。含鉑之沙石，用水淘之，所得鉑滓及天然產鎳鈹合金，約有以下之百分組成：

	鉑	鈹	鎳	鎳	鈳	鈳	金	銅	鐵	沙
鉑滓	76.4	4.3	0.3	0.5	1.4		0.4	4.1	11.7	1.4
鎳鈹合金	10.1	52.5	1.5	27.2	微	5.9	—	微	微	—

此外尚有一種化合之礦物，名砒鉑礦 (Sperrylite) $PtAs_2$ 。今自煉金銀之泥中，亦得鉑金屬少許。

鉑族金屬均為色灰白有光澤之金屬。烱點均極高。在平常溫度，不為空氣或氫所侵蝕。惟鎳受巨熱，可燃燒成四氫化鎳 OsO_4 ，餘則無論在何種溫度不變也。鈳可溶於熱硝酸中，其餘則與熱酸無作用也。王水溶鎳成四氫化鎳；溶鉑成四氫化鉑 $PtCl_4$ ；略溶鈳而不溶鈹銻。其化合物均易還原；此其諸金屬之所以產於天然間為原質物歟。

採煉法 鉑滓中之金，可以汞膏法提分之。凡含鉑之滓，今日皆以溼法煉之；其詳不得而知，蓋以採煉者尚守為祕密也。其大意為以鉑滓治以王水，所餘不溶之物為沙及鎳鈹合金，鎳與鈳成揮發之氫化物，可以蒸餾法提分之。所餘之溶液，加以氫化鈹鉑鈹之化合物即沈澱，取出灼之，即得金屬鉑鈹。原液中尚有鈹銻之化合物。以後各金屬再須提分，手續繁重，殊為困難；以各金屬之性質甚相類似之故也。

化合物 鉑族金屬均與氫成兩類化合物：一為四價者，有 MCl_4 之公式；一為二價者，有 MCl_2 之公式，均與氫成錯化合物。

鉑 (Platinum) 俗名白金，為灰白色之金屬，極富延展性。純者不甚軟，烱化之前先變硬，如鐵之性。烱化之後可吸收氫氣，冷時噴發，如銀之性。與氫或王水相化，成氫化物 $PtCl_4$ ，或氫鉑酸 H_2PtCl_6 。與銀、銅、鉛、鋅等為合金時，可溶於硝酸中，殆成氫酸鉑。烱化之磷氧酸鹽、矽化物、磷酸鹽在還原境遇中，可煉鉑。多種金屬如鉛、銀、錫，等與鉑直接成合金；惟汞

則否，故鉑器不宜與此類金屬共熱。鉑與炭亦成合金，甚脆，故鉑器不宜在煙焰中加熱。

鉑爲接觸劑 鉑在多數化變中用爲接觸劑。其用製造硫酸新法中，前已論之。當四氫化鉑之溶液，遇還原劑時，鉑即沈澱爲黑粉，名曰鉑墨(Platinum black)。當氫鉑酸銨乾焙後，鉑即餘留爲鬆透之物，名鉑鬆(Spongyplatinum)。石棉浸入氫鉑酸溶液，取出灼之，鉑即凝棉上爲細粉，名此類石棉曰鉑製石棉。其所以有接觸作用者，殆爲吸收氣體，使之變爲初發狀態之故。鈀及其他數種金屬，亦有相同之作用。

用途 鉑之爲物極有用處。惟供少求多，價值昂貴，近年尤甚，五六倍於黃金，故難於推用也。烱點高而不易起化學作用，宜於用製化學試驗之器具。在電位序列中，位置甚低，宜於用爲電極。傳電良而體漲係數約與玻璃等，宜於烱封玻璃中爲傳電體，如在電燈泡中。色白似銀，用久不變，宜於鑲嵌寶石等爲粧飾品。然以大有用之金屬，而消耗之於珍飾，甚無謂也。

今日世界中鉑之總量約在五百萬英兩以上。其用爲接觸媒，用於電器料，及用爲粧飾品，各居十之一。其用爲化學儀器及用爲牙科材料各居五之一。鉑之短絀既若是，不得不設法求其代用品，今日市上所見種類頗多，隨用處而不同。

鉑之化合物 鉑成化合物常爲二價，或四價，亦有數種三價之化合物。所成錯酸如氫鉑酸，爲紅色潮解之晶體，式爲 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 。氫鉑酸鉀 K_2PtCl_6 ，及氫鉑酸銨 $(NH_4)_2PtCl_6$ 均不

溶於80%之醇中；由是可與能溶之氫鉑酸鈉分矣。鉑為二價時，成錯酸如氫低鉑酸 H_2PtCl_4 。其鹽頗有著名者，如氫低鉑酸鉀 K_2PtCl_6 ，此外最重要者，為與銨所成之錯根物，茲不具論。

鈳(Palladium) 鈳狀似鉑；其鹽基性較著。氫酸鈳 $Pd(NO_3)_2$ ，硫酸鈳 $PdSO_4$ 均安定。鈳之特性為能表面凝合多量之氫。鈳在平常壓力溫度，可凝氫氣850體積。若以覆電極上，作為陰極，在稀酸中電解，凝氫之量更巨。氫經凝合之後，性變活動，可顯其在電位序列中，位置應有之性；如含氫之電極，浸入銅鹽溶液，立使銅沈澱是也。

鈳用於製尺規；用於首飾中為鉑之代用品。價值雖與鉑等，然比重僅及鉑之半，故以體積論，實止鉑之半價也。鈳在工業中，亦用為接觸劑。

銻(Rhodium) 銻狀似鋁，於鉑族中，此為最易與氫相化者。

鈳(Ruthenium) 鈳成含氫化合物甚多，頗可與錳相比較；例如 RuO_2 ， K_2RuO_4 及 $KRuO_4$ 等。鈳為王水所氫化，或在空氣中加熱，殆成 RuO_3 ，為黃色能揮發之物；烱點約 26° ，沸點約 100° 可與汽共餾。

鎳(Osmium) 鎳為一切物質中之最重者。極硬而甚難烱化。四氫化鎳亦能與汽揮發，用於生物學中使有機纖維變硬及染色。

銥(Iridium) 色白似銀之金屬，硬而脆。鎳與銥之合金，用製金筆頭之尖。銥與鉑之合金，為萬國度量衡公所中之衡標，銥鉑合金，較純鉑尤硬而難化。

問 題

1. 立成酸金屬之定義。
2. 天然間成酸金屬發見為氯化狀乎，抑為還原狀乎？如何斷定此等礦物生成時之情形？
3. 一種礦物若含三價之鉍，試推度其為原始礦物，抑為經第二變化所成者。
4. 何以天然間不常見金鉍之化合物？
5. 金價廉於鉍，何不用以代鉍為實驗室器具？
6. 用鉍坩堝時應有何種注意之處？
7. 王水與銻、鐵、鉛、金、鉍各金屬相化，各成何物？
8. 鉍在何種化變中用為接觸媒？
9. 金屬中何者最輕？何者最重？
10. 十八開之金約指可為硝酸所化乎？

算 題

1. 由十八開金 5 g 可由製取金酸若干？
2. 純鉍箔一片重 3 g，溶王水中蒸乾計算餘淨之重量。
3. 灼取鉍酸鉍 100 g 至成鉍鹽可得鉍若干？

第四十二章

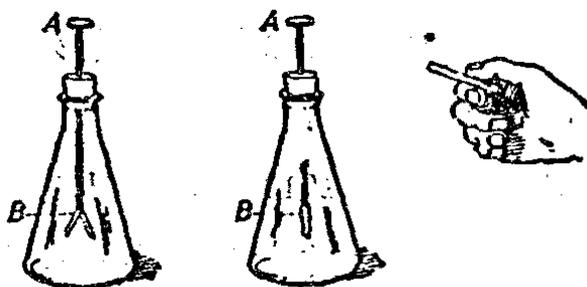
放射性

RADIOACTIVITY

放射性之發見 放電抽空管中之陰極，放電時發出之陰極射線（見308頁）於觸擊固體物質，如管端之玻璃，即起一種綠色熾光之現象；由是發散X射線，或 Röntgen 氏射線，能透過普通光線所不能透之物；如筋肉，皮革，木竹之類；且能使周圍之空氣，由不良之傳電體，而變為良傳電體。此種射線之研究，始於1895年之秋。Becquerel 氏乃疑及一切熾光或螢光之物，或亦發有相類之射線，於是發見鈾化合物之晶體裹黑紙中，亦能改變照相乾片，作用頗似X射線。其始尚以鈾鹽曝日光，而後裹黑紙，蓋以鉛片，與乾片相觸；繼知不曝亦可；乃明乾片之改變，與熾光無關。且熾光在 $\frac{1}{100}$ 秒後，已不復可辨；其必為一種射線之作用無疑，即名曰 Becquerel 氏射線。此種射線亦如X射線，放射取直徑，可透過木紙及質輕之金屬等；亦可使周圍之空氣成傳電體。凡感電之物接近之，即放電。以金箔量電器為

第一百六十二圖

試驗（如第一百六十二圖）當量電器感電之後，金箔舒張相離如雨翼，平時在空氣中，電荷須歷久始能走漏，而使金箔垂落相合。



惟以鈾鹽置左近時，箔落較速。其速度可由垂落時間與器上刻度而測知之。鈾及其化合物，均有此種射線。未幾，知釷亦有相同之性質。自是以來，各種原質之具有相同之性而經發見者，踵相接。其中以銻為最著要。此類性質，即名曰放射性。

銻之發見 含鈾釷之礦物之放射性視所含鈾質之多寡而相差。惟 Curie 夫人研究此類礦物時，發見數種。其放射性之強，迥出意外；如瀝青礦之放射性，大於鈾四倍許；鈾銅礦（為鈾銅之磷酸複鹽）大於鈾二倍許；而人造之鈾銅礦，乃小於鈾二倍有半。由是推斷天然之鈾銅礦，必尚含有放射性較鈾更強之物矣。

Curie 氏夫婦乃從事於提分此中之新物質。瀝青礦甚為錯雜，分析信非易事，大致以普通方法分析之，後有一新物質，與鋇為伍，從而分之，始得一新原質，是為 Polonium。繼於釷土類中，與鋇為伍，又得一新原質，是為銻 Radium。經種種繁重之手續，製成溴化鋇與溴化銻之混合物；然後以分部結晶法，或分部沈澱法提分之。銻鹽與鋇鹽相似之點甚多。其初製之氫化物似氫化鋇；惟歷久則漸變色，黃紅不等。銻之放射性約大於鈾二百萬倍。

Curie 夫人於 1910 年，始得銻為原質物。銻為似銀之金屬。露空氣中，面即變黑；遇水，作用甚劇烈，成氫化物而放氫。銻落紙上，紙即變黑。銻之原子量為 226.0，列週期表第二類中，與鋇同類。

瀝青礦7000 kg中,僅有銻1g. 全世界今日製得之銻,不過百餘克而已. 礦物中之銻質與鈾,恆有一定之比例,每一千萬分之鈾,約配銻4.2分. 氫化銻現價,每g.約值美金九萬圓.

其他放射原質 在瀝青礦中分析時,與鐵類為伍者,又得一新原質,曰鐳(Ac'tinium). 其後在瀝青礦,及其他含鈾之礦物中,又得一與鋇相似,惟放射性較強之新原質,曰鐳(Ionium). 鉀鈷似亦均有放射性.

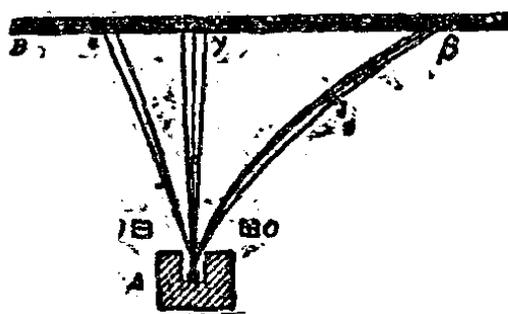
放射物質之分出者,約有三十種;其性質均尙在研究中. 所謂放射原質(Radioelement)者,皆為鈾或鐳之苗裔也.

研究放射性之方法 普通研究之法分三種: 一即放射線對於照相乾片所起之作用. 一即放射線之使空氣傳電,以金箔量電器量其性之強弱. 一即放射線所起之磷光作用. 前二種已於前節約略言之矣. 今且言第三種. 物質如天然之硫鋅礦即硫化鋅,或碲鉍酸鉍等,置近有放射性之物質時,即顯磷光. 如以放大鏡細察硫化鋅塗抹之屏面,可見其所發磷光,為無數明星所成. 銻近則愈密,遠則漸稀,如天際之晨星,寥寥可數也. Crookes氏造意製成一器,名曰銻星器(Spintharoscope),為觀察此種現象之用. 礦物中如方解石,螢石,金剛石等,受陰極射線之影響,而顯磷光者,亦為銻之放射線所刺激,而有相同之結果. 若置方解石,或螢光石之晶粒於銻質左近者數日,取而在黑暗中視之,即發磷光,以熱至 100° 左右為尤顯. 溴化銻本體亦在暗中顯磷光;此即其發自內部之放射線之作用也.

放射線之分析 用以上所論方法但能察放射性之強弱；於放射線之為純為雜未明也。辨之之法不外二種。或以一種物質，裹有放射性之物，察其能否濾去一部分之射線。或使放射線入磁力界 (Magnetic field)，察其是否一致屈曲。前法即以銦鹽少許，先置近量電器；假定金箔於十秒鐘中垂落而合；然後裹銦鹽以錫箔或鉛片，再置近量電器，金箔即需一百秒鐘始垂合；可知放射線之一部分，已經濾去。若放射線僅為一種，則加裹錫箔一層當令金箔垂落之時間，緩至一千秒鐘；而竟不然，雖加裹錫箔不變也。是則放射線中，有一種為錫箔所吸去矣。其餘若以鉛片裹之，又可隔去一部分。此又為一種射線。尚有一種，雖隔 15 cm 厚之鉛片，猶能透過。Rutherford 氏以希臘字母 α (Alpha) β (Beta) γ (Gamma) 辨別此三種射線。其以磁力

界試驗之法，所得結果，示如第百六十三圖。CC 為電磁鐵其間成磁力界，A 為鉛塊，中鑿小孔，置銦鹽其中。

第百六十三圖



(1) α 射線 荷二正電之

氦原子。射出速度為 1.5×10^9 cm/sec，即每秒行 15,000 km。夫既為物質，故易於為物所隔住，此其所以絕少透過力也。空氣層厚 33 mm，在 15° 及 760 mm，即能完全吸去之。玻璃及金屬片厚約 0.1 mm，已足吸去之。陳舊之銦鹽所發之總放射中， α 射線約居 94%。其動能或變為熱，或變為光，或變為

空氣分子之靜能,使成電游子。

(2) β 射線 此即電子;亦即陰極射線,惟行動較速,幾達光之速度。可透過空氣及物質。受磁力界之影響而屈折。如圖中之 B 爲照相乾片, β 射線所觸之處,顯像後爲斑點。

(3) γ 射線 此與 X 射線同,由電子觸擊固體所成,爲一種浪動,無實質也。不爲磁力界所屈折。

凡有放射性之物質,不以外境之改變而增減其放射。如熱至 2000° ,或冷至 -200° ,其放射如故也。且其化合物放射時之量,隨原質之重量而爲多寡,與其化合之狀況無關。故放射性屬於原子,而不屬於分子,明矣。

一切銻之化合物均繼續放射無已時,而放射時發熱甚多。由其溫度之常較周圍空氣爲高(約 15°)可知矣。約計 1g 之銻,每小時所發之能,約有 120 cal 之多;每年乃有一百萬 cal 而 1g 之銻可繼續放射至 2500 年之久,故所發能量已較之等量之炭燃燒所發熱能,大二十五萬倍矣。

放射線之效能 物質如硫化銻,金鋼石,多數寶石,與銻接觸,均顯螢光。玻璃則變色。水則因之分解,氯則因之變臭,氫,氫與氫則因之化合。下等生物微菌等遇之則死。皮膚與接,雖僅數分鐘,可致潰爛,惟爲隱傷,久而始顯。故以之治內癰結核,大有效驗。今日以比屬孔谷 (Congo) 產量爲最富,其次則爲美國。

銻之裂解 尋常銻及其鹽類之不含銻者,亦放射氦原子及電子。如氟酸銻之晶體 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 與水及醚攪和,

及漸分兩層,下層之鈾可放射氦原子及電子兩種;上層之鈾僅放射氦原子而已。前者乃名以 X 鈾而辨別之,其後證明 X 鈾乃繼續裂解為 X₁鈾與鈾。鈾更放射氦原子而成鐳 (Ionium),鐳改放電子及 γ 射線而成銻。故銻實為鈾之五世苗裔也。銻於放射氦原子及電子之後,所餘之物歷經考驗,知其亦為一種有放射性之原質,且為氣體,化性與氦族諸稀有氣體相似。其原子量為 222。列週期表 0 類中,名曰氡 (Radon 始名 Niton)。氡與諸稀有氣體相異之點,即為其不安定,漸漸自行裂解,於四日之內失其半矣。

茲就鈾銻之裂解列表如下

原質	原子量	半壽期	射線	週期族
鈾	238	4.67×10^9 年	α	VI(A)
X ₁ 鈾	234	24.6日	β	IV(A)
X ₂ 鈾	234	1.15分	$\beta(\gamma)$	V(A)
鈾	234	2×10^6 年	α	VI(A)
鐳	230	6.9×10^4 年	α	IV(A)
銻	226	1690年	$\alpha(\beta+\gamma)$	II(A)
氡	222	3.85日	α	0
A 銻	218	3分	α	VI(B)
B 銻	214	26.8分	$\beta(\gamma)$	IV(B)
C 銻	214	19.5分	$\beta(\gamma)$	V(B)
C ₁ 銻	214	10^{-6} 秒	α	VI(B)
D 銻	210	16.5年	β	IV(B)
E 銻	210	5日	β	V(B)
F 銻	210	136日	$\alpha(\gamma)$	VI(B)
↓鉛(最後物質)	206	∞	—	IV(B)

半壽期 (Half-life 或 Half period) 亦名平均壽限 (Average life), 指放射原質之半, 裂解所需之時期, 即失去一半放射性之時期。

釷放射之後成變釷 (Mesothorium), 其效能與銻相似, 故可用為銻之代用品。釷之有放射性, 早經發見。研究結果知其亦能繼續裂解, 成一系之原質, 最終亦殿以鉛。

鉛之得自鈾礦, 與得自釷礦者, 均與尋常鉛無異, 性質相同, 惟密度不同。Richards 氏研究鉛之原子量, 得結果如下表:

	原子量	密 度	原子積	
鈾中鉛	206.08	11.213	18.28	} 相差甚微
釷中鉛	207.77	11.376	18.26	
尋常鉛	207.20	11.352	18.25	

鈾之原子量為 238.17, 裂解時放射氦原子者凡八次。氦之原子量為 4, 故 $238.17 - 32 = 206.17$ 應為鉛之原子量也。

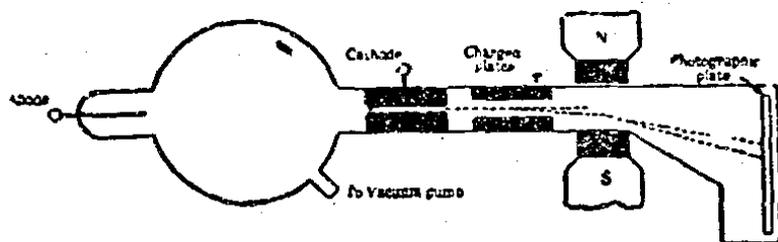
同號原質與同量原質 鉛之原子量不一致, 實與其原子核有密切之關係。由上節所言放射原質裂解之結果, 不外二種: 一射氦裂解, 結果為減少一氦原子。每遇此種變化, 所成新原質之原子量, 必較舊原質少四, 同時原子號數則減二 ($N-2$), 在週期表中, 倒退二類。例如銻之原子量為 226, 在週期表 II 類, 放射氦原子後, 即變釷, 原子量為 222, 在週期表列 0 類。一即射電子裂解, 結果為成一新原質, 其原子量不變, 惟化性不同, 應在週期表列進一類 ($N+1$)。例如 B 銻與 O 銻由 IV 類而進為 V 類, 是故有同量異性之原質矣。簡名之曰同量原質 (Isobares)。惟若裂解時, 繼續射電子二次, 再

繼以射氮者一次，則原質之地位復歸原類；且同屬一類之原質，非化學方法及光系分析所能剖分，而原子量則絕異也。於是有異量同類同性之原質矣。此類原質之原子號數必相同，故可名之曰同號原質 (Isotopes)。

質量光系分析 於 1888 年，Crookes 氏曾言尋常原質之原子量，殆為各個不同量原子之平均值；苟能設法分析之，即可知其與平均值相差之幾何矣。及 1912 年，Thomson 氏開始研究空管放電時之正電射線（見前）亦名質量射線。結果分離氦原子為兩種：其一有原子量 20，佔氦氣之什九；其二有原子量 22 居其什一而已。故尋常氦原子量為 20.2。

歐戰以後，Aston 氏繼續研究造意製成質量光系器如下：

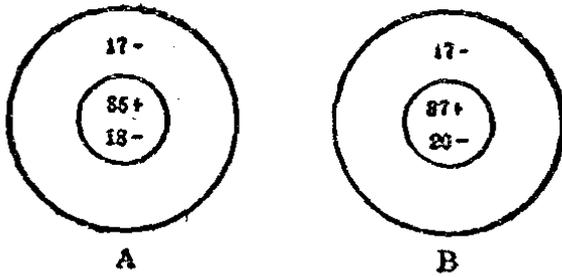
第百六十四圖



氣體之正電質點，以甚高之速度向陰極前進，陰極穿有一小孔。質點直由孔中經過，至陰極之背後。於是用甚強之電力界及電磁鐵 (NS)，使之屈折。其屈折之度視其電荷與質量而定。電荷易於計算。量得其屈折度即可知其相比質量。此器可使質點按其質量之大小而分散之，等量之質點落於一直線上，一如分光器之分散波徑不同之光波而成光系。故名質量光系分析 (Mass spectrum analysis)。質點落照相乾片上，即得似光系之線影。由線影之地位可測知原子

之質量。自此法所定之原子量，準確度可至千分之一。曾證明氫之原子有兩種，一為 35，一為 37。兩種混合成尋常氫氣，比例恆定不變，故其結果為 35.46。兩種之化性相同，因其

第 百 六 十 五 圖



原子號數同為 17，即核外電子數相同；所不同者在其核中電子數不相等耳。第六百十五圖即示此意。凡原質之原子量為整數

者，在質量光系中均示一線，即為一種原子所成。其原子量之有零數者，除氫外均為同號原質所成。每同號原質之質量為整數而無零數也。

放射原質射出氦原子而變其量，可見原子量為四之倍數者，殆為氦原子所結合而成。所可異者，無放射氫原子之事實耳。故對於原子量不為四之倍數之原質，頗難索解。惟以 α 射線衝破 B, N, F, Na, Al, P, No, Mg, Si, S, Cl, A, K 等原質之原子，Rutherford 氏果得氫原子核與氦原子核。是則 $N=14=3\text{He}+H$, $F=19=4\text{He}+3\text{H}$ 殆非無理之謬想矣。一切物質似為質子與電子所成，故曾擬議氫原子為氫原子核凝合所成，其原子量應為 4.032。然其確數則為 4，其故安在？Harkins 氏說明氫原子核凝合成氫時，以緊聚而耗失質量，所謂排緊結果 (Packing effect) 是也。各種原質產生之第一步，殆為氫先成氦。排緊結果為一部分之質因是轉變為能。太陽發射之能，亦即由是而來；每秒估計有四百萬噸質量之耗失焉。

原子裂解與原質之定義 首章所舉原質之定義，為質之未能分解者。今茲所見各放射原質，均自行裂解，且證明不少原質為數種同號原質之混合物，則前後似自相矛盾矣。其實未能分解之意義，即謂以平常化學方法吾人無復能使之分解成較簡者，固未嘗限原質之可自裂為數質，抑本為數質所成也。蓋原質定義之較完全者，可增補之如下：原質者，乃質之一種，有一定之(a)原子量，即各同號原質之平均質量；(b)光系；(c)原子號數；(d)化性；且拒絕化學方法之分解。凡物質之合於此定義者，要可信為化學上之原質矣。

以近年來各方面之攻研，於原子之結構已得窺其大要；且原子裂解論，亦確有實驗上之佐證。夫原子論為化學之礎石，一有搖動，棟折榑崩矣。惟就吾人今日知識所及，原子確在化學變化中尚為物質相化之單位。所謂“小莫能破”者，乃僅就其起化變而言，於原子之內構何若無關。故不得以原子之可自裂，而謂原子論之不成立也。

問 題

1. 列舉原子量為整數之原質，其有零數在 0.06 以下者亦作整數論。於九十原質中，共佔百分之幾？
2. 在同號原質表(附錄)中，能檢出同量之原質否？
3. 汞之同號原質中，有與金同量者，若欲點汞成金，應從何方設法？
4. 同號原質之外環電子，分佈相同否？
5. RaCl_2 0.60385g 中之氯相當於 AgCl 0.58316g 中之氯，求銻之原子量。
6. 計算食鹽之百分組成，及兩種 Cl 所成之 NaCl 之百分組成而比較之。

第四十三章

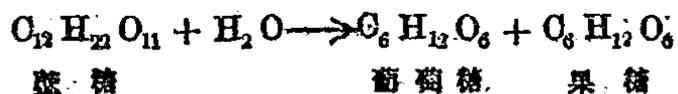
食物化學與營養

THE CHEMISTRY OF FOOD AND NUTRITION

食物之功用 食物之主要功用,不外以下三端: (1)供給生命所需之能, (2)供給建設身體中纖維之質; (3)供給調劑生命所不可缺之物。

各種食物對於此三種功用,不盡具有相同之價值。例如炭水化物及脂肪富於供給能量;蛋白類則富於為補充體素 (Tissue) 之用;礦鹽及數種有機物質名維他命 (Vitamin) 者則為生命所必需之調劑品也。然其間並無劃然之界限,實各有其特殊之功用而相助為理,相資為用也。

炭水化物之消化與吸收 炭水化物之可溶於水者即糖類,實為有機食物之最簡單,而又最易消化者,故先及之。簡單之糖如葡萄糖果糖之類,皆直接為腸膜所吸收,轉入血液而不變。蔗糖先因胃中氫氫酸及腸腺所排出之液體,含有酵素亦觸媒之一種名糖酵 (Invertase) 之故,而起水解作用。



乳糖亦起相似之作用,惟化成之糖為葡萄糖與小乳糖 (Galactose) 而已。小乳糖與含氫質之原料相化合,實為腦及神經體素之成分。乳糖之為哺乳動物幼時之主要食品,殆即

以此。

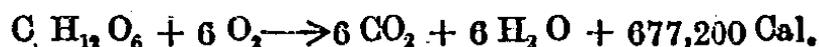
澱粉與糊精由唾液中酵素,津醇(Ptyalin)之作用變為麥芽糖:



此作用起於咀嚼之時,繼續至於胃之上端。是處之消化液為中和性,或微鹽基性。最後麥芽糖經水解而成葡萄糖,亦以腸中粘液含有酵素麥芽醇(Maltase),為之助也:



身體保持常溫及運動工作所需之能,強半自血液中葡萄糖氧化而來。其作用尙未詳究,惟最後成 CO_2 及 H_2O 。每分子所發熱量甚鉅:



此即為身體所可得之能量也。靜脈中血液所積之 CO_2 至肺中而排出。動脈血液中之葡萄糖乃有肝及肌中所儲之動物澱粉(Glycogen)供其缺乏。炭水化物經消化及吸收之後有餘即成動物澱粉,更有餘則積為脂肪。

脂肪之消化與吸收 脂肪及油皆為脂肪酸與甘油所成之體。其消化之第一步,即在胃之下端。因胃汁之作用,合之劇烈之攪動,脂肪即裂為極小之微粒,播散成乳狀液,或膠體溶液。如是在小腸中,因胰分泌液中含酵素脂醇(Lipase)之作用而起化變;是亦為水解作用,成脂肪酸與甘油。二者似均為腸膜所吸收,復合而為脂肪,直接流入血液。可消化之脂肪與食物相和,進食多量之後,一部分可仍為原物,入血

液而循環，或竟至積於組織之中。是以胡麻子油經半食後，可於乳酪中發見之依然未變。惟若經時略久，則可消化之脂肪似亦起化變。每一種動物可產生其特種之脂肪，不問其所食究為何物也。

蛋白質類 生活體素之大部分為蛋白類所成。於炭、氫、氮三質外，每含氧及極微量之硫。蛋白類有數種亦含磷最著者為腦中及神經體素中之磷蛋白 (Phosphoproteins)。蛋白類成精肉之固體部分，以及穀類之硬殼部分。角與毛髮之主要成分，則為類似蛋白之物質名曰 Keratins，含硫甚富。

蛋白類為白粉。構造甚複雜。至今可結為晶體者為數殊有限。真正之蛋白類亦與多數膠體相同，易吸水。有數種播散水中，成膠體溶液。強半蛋白類含氮 16%，即每蛋白 6.25 分含氮一分。故食物中蛋白類之定量分析，可先求其中氮之百分數，而以 6.25 乘之，即可定也。

蛋白類消化之後，或與稀酸煮沸之後，即分解成構造較簡單之物。其最後所成者為胺基酸皆晶形物，與簡單之有機酸同系；惟有胺基之存在而已。例如胺基二烷酸 $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ (Glycine)，胺基三烷酸 $\text{CH}_3\text{OHNH}_2\text{COOH}$ (Alanine)，因醇基胺基三烷酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OHCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ ，共有十八種左右之胺基酸為蛋白類之基本成分。

蛋白類之消化始於胃中，受一種酵素名胃醇 (Pepsin) 之影響而起水解。酵素之作用，因有氫氫酸而進行；氫氫酸即由胃膜中泌出也。

水解始於胃而別受合於微鹼性之酵素之作用完成於腸中。水解所成之氨基酸，即為腸膜所直接吸收；由血液運輸全身，而為肌肉體素所吸收，復化為蛋白質類；最後又於生命進程中或運動工作時，分解其氧質化入尿腎而排泄之。

食物之組成 中國普通食物之化學組成列表於下：

中國普通食物之百分組成

	水	蛋白質類	脂肪類	炭水化物	灰	每百克之 熱 量 價
• 牛肉	73.8	22.1	2.9	—	1.2	114
• 豬肉	50.7	16.4	32.0	—	0.9	350
• 雞	74.8	21.9	2.4	—	0.9	109
• 魚	79.0	17.8	2.0	—	1.2	89
• 雞蛋	73.7	14.8	10.5	—	1.0	153
牛乳	87.0	3.3	4.0	5.0	0.7	69
大米	12.3	8.0	0.3	79.0	0.4	351
麥麵	11.9	13.3	1.5	72.7	0.6	357
麵包	39.5	8.3	0.7	50.5	1.0	241
黃豆	6.4	39.3	18.7	30.6	5.0	446
豆腐	80.9	10.2	3.7	4.1	1.1	90
地瓜	69.1	1.7	0.7	27.4	1.1	123
• 橘	87.1	0.8	0.2	11.6	0.3	51
白菜	93.2	1.6	0.4	4.2	0.6	27
西瓜	92.4	0.4	0.2	6.7	0.3	30
• 桃	89.5	0.7	0.1	9.4	0.3	41
掛麵	13.6	11.2	1.3	69.8	4.1	335
豆汁	94.3	3.7	1.6	—	0.4	29
豆油	—	—	100	—	—	890

• 表中數量均指食物中之可食部份。

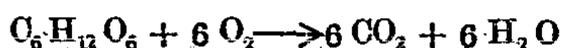
一切食物均含水分,多少不等;此與其為食物之用,無直接之關係。礦鹽在表中均入灰分項下,其功用詳於後節。

人身所需之能量 人類及動物所需食物之總量,要以其所需之能量而定。食物在體內氧化,功用實為燃料,一如汽鍋下之煤炭,所發出之能取形為熱。

欲謀食物之經濟,必須確知身體休息時或運動時所必需之能量,是乃量出為入之法。於實際上至關重要。其法有四:

1. 有一定事業之人,經一定之時期(數週),進食適合使體量不變之食物;記其種類,定其總量;取置熱量計中燃燒之,求此食物之能量。蓋食物在體中消化及氧化,成二氧化碳及水(指脂肪及炭水化物)發生之熱與燃燒所發之量相同也。

2. 測定在一定時期中,呼吸所取之氧與所排出之二氧化碳。此二者體積上有一定之比例,是為呼吸商數 (Respiratory quotient)。炭水化物在熱量計中燃燒,或在體中氧化,二氧化碳之體積等於所用氧之體積,其商數為 1。



脂肪與蛋白類則需氧較多,其呼吸商數較低,約為 0.7。呼吸商數若為 0.85,而所食蛋白類若甚少,則可知炭水化物與脂肪中之炭,在體中氧化量約相等矣。

是故分析出入之氣息,先由排泌尿質之量,算除氧化之蛋白類,可知體中氧化之燃料為何種及其重量。既知三種食物主要成分之重量,及其燃料價,即可按照運動之多少,估計

身體所需之能量矣。

3. 閉一人於呼吸熱量計(即四壁不傳熱之小室)中,數時後量其體中發出之熱量。

4. 比較所進食物與排泄物(便溺及氣息)之組成分,可量得確實氮化而轉變為能之食物。

以上四種不同之方法,均得相近之結果。證明平體重之人(70kg)完全睡眠休息,不進食物,每時約需85 Cal(85,000 cal)。此能量完全為呼吸血液循環,以及其他生命作用之工作,消費於體內,發出為熱。惟若直立不動,或有飯後消化工作,費能較多。有劇烈之動作者費能自更須增數倍也。

歷經試驗,方知普通人每日需能2000-3000 cal。依其運動之多少而異。虛弱有病之人或運動不多之人所需尚少。勞動之人所需尤多。平均中國學生每日約需2400 cal。由下列之表可約略計算每人之日糧得合其所需之能量。

普通食物之能價表

(以一百加路里為準)

食物	牛乳	雞蛋(中)	香油	魚	豬肉	橘子(大)	桃(中)	蘋果(大)	白薯(中)	菠菜(鮮)	白菜(鮮)	黃豆芽(生)	豆腐	掛麵	饅頭(小)	小麥(全粒)	大米飯	大米
量	半杯	一個半			一片 20 cc	一個	三個	一個	半個				一片 103 cc		一個	1/6碗	半碗	1/6碗
華兩 克數	4 150	2 75	0.3 11	2.8 110	1 40	7.3 275	8 300	5.3 200	3.2 120	17 650	20 750	5.6 210	2.7 110	.8 30	1.1 41	.7 28	2.1 80	.7 28

食物之含脂肪多而含水少者,具有能價(energy value)遠過於含水多而含脂肪少者;是以豆油一兩,以能價論,實與白菜二斤相等。

食物中之礦質 碳氮氫氧四原質,在人體中為量最多,以其為炭水化物,脂肪,蛋白類之主要成分也。此外約有十餘種礦物原質,共佔人體4.4%。茲依其量之多寡為次序,列舉於下: Ca, P, K, S, Cl, Na, Mg, Fe, I, F, Si 以及微量之 Se, Mn, As, Ni, Cu, Sn.

食物或動物體素燃燒後,所餘之灰為此類礦物原質之鹽所成。骨灰約佔六之五,大部分為磷酸鈣。其餘六分之一,約平均分佈於筋肉及血液,體素汁,機官之間。在營養及代謝機能中,礦質之重要至近今始能發見;尚有多數功用未詳,尤以微量諸質為甚。大多數之食物所含礦質,已足供給身體之需要而有餘;惟磷鈣鐵諸質常有缺乏之虞。故於計畫食物之際,須特別注意於三質之量。平均成人每日約需磷1.5 g,鈣0.8 g。牛乳,豆,麥,糙米均富於鈣磷二質。肉類中甚乏鈣質。血液中紅血球之色料含鐵質為主要成分,故鐵亦甚為重要也。

維他命 (Vitamins) 關於維他命一類物質之化學知識,尚屬幼稚。此類物質為身體發育所需之量甚微。在乳酪及綠色菜蔬中尤為常見。維他命之存在與其營養價值之證據完全由間接而得。有數種性質不明之病,如壞血病 (Scurvy) 及脚氣病,常由患者因情勢所迫,經久無變換之食物所

致。然察其食物中所含之炭水化物、蛋白類、及脂肪，均甚富足。此類患者每以換進微量之新食物，其病霍然而愈。航海甚久之航員，有時即患壞血症，然略食生薯或檸檬汁，即有神效。此類物質雖極微，即足治愈此種病症，可知其供身體上需要之功用，與食物不同。維他命顯為有機物質，似能助他種食物之同化力，可謂為一營養之接觸媒。用一切方法提出維他命，至今尚未完全成功。

無論維他命之性質若何，取動物實驗後，研究之結果證明其在各種溶媒中各有其溶度。對於熱或鹼質之作用亦不同；其他尚有種種不同之處。最先辨出之三種A、B、C，均與發育生殖，有重要之關係。綠色菜蔬中之維他命B，尤有增進胃納之功用。缺維他命C，即致壞血病，惟食含此物之食物可治。此物受熱較其他維他命易變，故裝罐牛乳，或經煮沸之乳於小兒不宜；非佐以橘汁，或其他質料之富於維他命C者不可。

近今又發見維他命D，與佝僂病有關，維他命E與生殖功能有關。維他命B曾經證明其為二種物質所成，即維他命F與維他命G是也。身體似無自造維他命之能力，故必須得之天然食物中。衛生之飲食，種類殊異，有鮮果，有菜蔬，有乳酪，有五穀，均足以供給此類物質。

衛生飲食 飲食之衛生與否，不當以適口腹為鑒別；胃納表示身體之需能而已。然胃納有時每致食過其量，故不甚運動之人，每因多食而致臃腫。燃料過多，不能逐日燒盡，反

致增加多量無用之脂肪,而增體素之擔負也。

成人所需之能與蛋白類,可自前節所論而計算之,頗準確。體重中等之人不甚運動,每日約需 2500—3000 cal, 及蛋白類 75g。兒童需能及蛋白類比較成人為多。十歲之兒約需成人日糧三分之二。需礦質如磷鈣鐵亦較多。

附 錄 一

同 號 原 質 表

號	原 質	原子量	質量(按光系強度之次序)
3	Li	6.940	7;6
5	B	10.82	11;10
10	Ne	20.183	20;22
12	Mg	24.32	24;25;26
14	Si	28.06	28;29;30
17	Cl	35.457	35;37
18	A	39.944	40;36
19	K	39.10	39;41
20	Ca	40.08	40;44
26	Fe	55.84	56;54
28	Ni	58.69	58;60
29	Cu	63.57	63;65
30	Zn	65.38	64;66;68;70
31	Ga	69.72	69;71
32	Ge	72.60	74;72;70
34	Se	79.2	80;78;76;82;77;74
35	Br	79.916	79;81
36	Kr	83.7	84;86;82;83;80;78
37	Rb	85.44	85;87
38	Sr	87.63	88;86
40	Zr	91.22	90;94;92;(96)
47	Ag	107.880	107;109
48	Cd	112.41	114;112;110;113;111;116
50	Sn	118.70	120;118;116;124;119;117;122;(121)
51	Sb	121.76	121;123
52	Te	127.5	128;130;126
54	Xe	131.3	129;132;131;134;136;128;130;(126)(124)
56	Ba	137.36	138;(136)
58	Ce	140.13	140;142
60	Nd	144.27	142;144;146;(145)
80	Hg	200.61	(197);202;204;198;199;200

附 錄 二

氫游子指數——pH 值

Hydrogen Ion Exponent——pH Value

用法液數(200頁)或克分子濃度數,以表明酸或鹽之濃度,均於 H^+ 或 OH^- 兩種游子之爲實數,抑爲應有之數,不加辨別。丹麥人 Sørensen 氏之氫游子指數即 pH 值,乃表氫游子濃度 $[H^+]$ 之實數至爲便利。是法乃取 $[H^+]$ 之逆數對數,名曰 pH 表之:

$$pH = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} = -\log_{10} [H^+]$$

水之游子化度甚微(265頁),其不游子化之分子濃度可作爲恆定,即 $[H^+] \times [OH^-] = K$ 。從電導量法得 $K = 1 \times 10^{-14}$,溫度在 22° 。在純水中 H^+ 與 OH^- 數相等,故每種各爲 1×10^{-7} 其 pH 即爲 $\log \frac{1}{10^{-7}} = 7$,此即爲中和點。此值在七以下者爲酸性溶液,在七以上者爲鹽基性溶液。其數值爲六者較之數值爲七者,有十倍之 H^+ 數。在鹽基性溶液中 H^+ 減少則 OH^- 增多。故 pH=8 之溶液較之 pH=7 之溶液,即含 OH^- 多逾十倍。

求 pH 值之法,試舉例以明之: 一種溶液假定其 $[H^+]$ 爲

$$\frac{2N}{1,000,000} \text{ 或 } 2 \times 10^{-6} N,$$

$$\log(2 \times 10^{-6}) = 6.301 = 0.301 - 6 = -5.699$$

$$= \log [H^+] = -\log (2 \times 10^{-6}) = 5.699 = pH$$

$$\begin{aligned} \text{或 } \text{pH} &= -\log(\text{H}^+) = -\left\{\log(2 \times 10^{-6})\right\} \\ &= -\left\{0.301 - 6\right\} = -\left\{-5.699\right\} = 5.699 \end{aligned}$$

若一種溶液之 $\text{pH} = 6.495$, 求其 $[\text{H}^+]$ 之值.

$-\log(\text{H}^+) = 6.495$ 故 $\log(\text{H}^+) = -6.495 = .505 - 7$ 由對數表
 $0.505 = \log 3.2$, 故 $0.505 - 7 = \log(3.2 \times 10^{-7})$. $\therefore [\text{H}^+] = 3.2 \times 10^{-7}$

物 質	pH
HCl	1.0
H ₂ SO ₄	1.2
H ₃ PO ₄	1.5
HC ₂ H ₃ O ₂	2.9
H ₂ CO ₃	3.8
H ₃ BO ₃	5.2
NaHCO ₃	8.4
硼 砂	9.2
NH ₄ OH	11.1
Na ₂ CO ₃	11.6
Na ₃ PO ₄	12.0
NaOH	13.0

pH n = 整數	氫游子濃度 每妍之克當量
n.0	1.00 × 10 ⁻ⁿ
n.1	7.94 × 10 ⁻⁽ⁿ⁺¹⁾
n.2	6.31 ,,
n.3	5.02 ,,
n.4	3.98 ,,
n.5	3.16 ,,
n.6	2.51 ,,
n.7	2.00 ,,
n.8	1.59 ,,
n.9	1.26 ,,

水 蒸 氣 壓

以水銀柱之mm表之

溫度	壓力	溫度	壓力	溫度	壓力
10.....	9.29	21.....	18.62	32.....	35.53
11.....	9.84	22.....	19.79	33.....	37.59
12.....	10.51	23.....	21.02	34.....	39.75
13.....	11.23	24.....	22.33	35.....	42.02
14.....	11.93	25.....	23.69	36.....	44.40
15.....	12.78	26.....	25.13	37.....	46.90
16.....	13.62	27.....	26.65	38.....	49.51
17.....	14.52	28.....	28.25	40.....	55.13
18.....	15.46	29.....	29.94	50.....	92.30
19.....	16.56	30.....	31.74	100.....	760.00
20.....	17.51	31.....	33.57		

各種氣體每磅在標準境遇之重量及沸點

重量	沸點	重量	沸點		
二炭決.....	1.1621	-83.8	氮化氫.....	1.6398	-83.1
空氣.....	1.2928		氬化氫.....	0.893	19.4
氫.....	0.7703	-33.5	硫化氫.....	1.5393	-61.6
氫.....	1.7809	-186.0	一炭烷.....	0.7168	-164.0
二氫化炭.....	1.9768	-78.2	二氫化氫.....	1.3402	-153.0
一氫化炭.....	1.2504	-190.0	氫.....	1.2507	-195.7
氫.....	3.2140	-33.6	一氫化氫.....	1.9777	-89.8
氫.....	0.1782	-268.7	氫.....	1.4290	-183.0
氫.....	0.08987	-252.7	二氫化硫.....	2.9266	-8.0

電 化 序 列

1. 銅	8. 鋁	15. 鎳	22. 鎳
2. 鉀	9. 錳	16. 錫	23. 汞
3. 鉀	10. 銻	17. 鉛	24. 銀
4. 鈉	11. 鎘	18. 氫	25. 鈹
5. 鋇	12. 鎘	19. 銅	26. 鉛
6. 鈣	13. 鐵	20. 砒	27. 金
7. 鎂	14. 銻	21. 鉍	28. 鐵

英漢名詞索引

INDEX AND GLOSSARY OF TERMS.

- Absorption 吸收 46
 Accumulator 蓄電池 587
 Acetaldehyde 二烷醛(醇醛) 397
 Acetates 醋酸盐 397
 Acetone 二烷酮(醇酮) 130, 365
 Acetylene 二炭炔(電石氣), 364
 Acetylide 炭炔化物 557
 Acid 酸 188
 acetic 二烷酸(醋酸) 397
 glacial 冰醋酸 397
 aluminic 鋁酸 511
 antimonic 銻酸 423
 arsenic (正)砒酸 418
 arsenious 亞砒酸 418
 benzoic 炭因酸 366
 boric (boracic) 硼酸 440
 bromic 溴酸 335
 butyric 四烷酸(醇酸) 397
 carbamic 脛基炭酸
 carbolic 石炭酸 367
 carbonic 炭酸 341
 chlorauric 氯金酸 612
 chloric 氯酸 334
 chloroplatinic 氯鉑酸 613
 chlorostannic 氯錫酸 579
 chlorosulfonic 氯代硫酸 290
 chlorous 亞氯酸 333
 chromic 鉻酸 600
 citric 枸橼酸 393
 cyanic 腈酸 346
 dichromic 重鉻酸 601
 disilicic 二矽酸 435
 dithionic 二硫酸 288
 ferric 鐵酸
 ferricyanic 高鐵腈酸 543
 ferrocyanic 低鐵腈酸 543
 fluosilicic 氟矽酸 431
 fluotitanic 氟鈦酸 433
 formic 一烷酸(蟻酸) 397
 hydriodic 氫碘酸 329
 hydrobromic 氫溴酸 324
 hydrochloric 氫氯酸 183
 hydrocyanic 氫腈酸 345
 hydrofluoric 氫氟酸 320
 hydronitric, hydrazoic 氫氮酸 235
 hydrosulfuric 氫硫酸 272
 hypobromous 次溴酸 335
 hypochlorous 次氯酸 332
 hyponitrous 次氮酸 244
 hypophosphorous 次磷酸 411
 hyposulfurous 次硫酸 283
 iodic 碘酸 336
 lactic 乳酸 392
 malic 蘋果酸 392
 manganic 錳酸 398
 metaphosphoric 偏磷酸 410
 metasilicic 偏矽酸 433
 metastannic 偏錫酸 580
 molybdic 鉬酸 603
 muriatic 鹽酸 185
 nitric 氮酸, 硝酸 236
 fuming 發烟硝酸 236
 nitrous 亞氮酸 243
 oleic 液脂酸 393
 orthophosphoric 正磷酸 409
 orthosilicic 正矽酸 432
 oxalic 草酸 98
 palmitic 十六烷酸(軟脂酸) 397
 pentathionic 五硫酸 289
 perchloric 過氯酸 334
 periodic 過碘酸 336
 permanganic 過錳酸 595
 persulfuric 過硫酸 289
 phosphomolybdic 磷鉬酸 603
 phosphoric 磷酸 409
 phosphorous 亞磷酸 409
 plumbic 鉛酸 586
 plumbous 亞鉛酸 583
 polysilicic 多矽酸 433
 propionic 三烷酸(初油酸) 397

- pyrophosphoric 焦磷酸 409
 pyrosulfuric 焦硫酸 269
 salicylic 樹酸 367
 selenic 硒酸 292
 silicic 矽酸 432
 stannic (正)錫酸 580
 stearic 十八烷酸(硬脂酸) 397
 sulfuric 硫酸 281
 sulfurous 亞硫酸 276
 tannic 鞣酸 538
 tartaric 酒石酸 398
 telluric 碲酸 292
 tetrathionic 四硫酸 289
 thiocarbonic 硫炭酸 344
 thiocyanic 硫氰酸 541
 thiosulfuric 硫硫酸 288
 trisilicic 三矽酸 434
 trithionic 三硫酸 238
 Acid anhydride 酸乾 250
 —chloride 酸氯化物 343
 Acids, basicity of 酸之鹽基度 188
 binary 二元酸 190
 complex 錯酸
 condensed 縮合酸 433
 dibasic 雙鹽基酸 188
 fatty 脂酸 396
 meta 偏酸 409
 monobasic 單鹽基酸 188
 nomenclature of 酸之命名法 190
 organic 有機酸 396
 ortho 正酸 409
 oxygen 氧酸(含氧酸)
 poly 多酸 433
 pyro 焦酸 409
 strength of 酸之強度 217
 ternary 三元酸 190
 thionic 含硫酸 288
 tribasic 三鹽基酸 188
 Acidimetry 酸定基法 193
 Actinium 鐳 619
 Active mass 活動質量 255
 Activity series 活潑性序列 225
 Addition 加合 362
 —product 加成物 362
 Adsorption 表面凝合 448
 Affinity 親和力 253
 residual 親和餘力 547
 Agent, catalytic 接觸媒 31
 dehydrating 去水劑
 drying 乾燥劑
 oxidizing 氧化劑 25
 reducing 還原劑 50
 Air 空氣 151
 constituents of 空氣之混成分 151
 impure 濁空氣 156
 —displacement method 置代空氣法 134
 —pump 唧氣筒
 —salt peter 空氣硝 243
 Alabaster 雪花石膏 488
 Albite 鈉長石 193, 435
 Albumin 蛋白 227, 399,
 Alchemy 丹術
 Alchemists 術士 236
 Alcohol 醇 394
 absolute 純醇 395
 denatured 變性醇 396
 ethyl (grain) 二烷醇(酒醇) 394
 methyl (wood) 一烷醇(木醇) 394
 Alcoholic liquors 醴酒 396
 Aldehydes 醛 396
 Alizarin 茜根素 367
 Alkali 鹼 197
 fixed 定鹼 198
 Alkali family 鹼族 463
 Alkalimetry 鹼定基法 198
 Alkaline earth family 鹼土族 481
 Alkaloids 有機鹼質, 植物鹼質(甙類)
 Allotropic forms 單質異形 39
 Alloy 合金 422
 antifriction 阻礙合金 426
 eutectic 易焊合金(共融合金) 423
 Allylene 三炭炔 361
 Alternating current 交流電 129, 233
 Alum 明礬 514
 burnt 煨明礬 514
 chrome 鎘明礬 600
 Aluminates 鋁酸鹽 511
 Aluminium 鋁 507

- bronze 鋅銅合金 510
 —compounds 鋅化合物 510
 —group 鋅類 507
 Alundum 鋅礦 511
 Alunite 明礬石 514
 Amalgam 汞合金, 汞膏 569
 sodium 鈉汞膏, 鈉汞合金 195
 Amblygonite 燐礬石 464
 Amethyst 紫石英 431
 oriental 紫玉 511
 Amino radical 氨基 232
 Amido radical 同上
 Amines 胺基化合物 232, 366
 Ammino salts 含胺鎂根鹽 546
 Ammonia 銨 228
 —water, aqua ammonia, 銨水 239
 Ammoniacal liquor 含銨液
 Ammoniates 銨化物 573
 Ammonio-copper salts, 銨銅鹽 538
 Ammonium 銨 142, 229
 —compounds 銨化合物 478
 Ammonium carbamate 銨基碳酸銨 480
 Ammonium phosphomolybdate 磷鉬酸銨 603
 Ammonium polysulfides 多硫化銨 479
 Ammonolysis 銨解 574
 Amorphous bodies 無晶形體 92
 Amphoteric hydroxides 變性氫氧化物 421
 Analysis 分析 76
 gravimetric 重量分析
 proximate 近成分析
 qualitative 定性分析
 quantitative 定量分析
 ultimate 究極分析
 volumetric 容量分析
 Anglesite 鉛礬礦 580
 Anhydride, carbonic 碳酸乾
 chromic 鉻酸乾 598
 perchloric 過氯酸乾 331
 sulfuric 硫酸乾 280
 sulfurous 亞硫酸乾 276
 Anhydrite 無水石膏 482
 Anhydrous substance 無水物
 Aniline 銨基炭固 366
 Aniline dyes 煤膠染料
 Anion 陰游子 206
 Annealing 緩冷, 播煉 453
 Anode 陽極 296
 Anthracite 硬煤
 Anthracene 參炭固, 石炭層 367
 Antichlor 除氯劑 469
 Antimony 銻 419
 —compounds 銻化合物 421
 —white 銻白 421
 Antimonyl compounds 銻基化合物 421
 Antiseptic 防腐劑 279
 Apatite 磷灰石 402
 Aqua regia 王水 611
 Aqueous tension, vapor pressure 水蒸氣壓
 Aragonite 霏石 487
 Argentite 輝銀礦 562
 Argon 氬 144
 Argyrodite 富銀礦 588
 Arsenates 砒酸鹽
 Arsenic 砒 413
 white 砒霜 416
 Arsenic hydride, arsine 氫化砒(銻) 414
 Arsenides 砒化物 413
 Arsenites 亞砒酸鹽
 Arsenolite 信石 413
 Arsenopyrite 鐵砒精礦 413
 Asbestos 石棉 497
 Atmosphere 大氣 181 氣壓 55
 Atmospheric pressure 大氣壓力 55
 Atom 原子 110
 Atomic heat 原子熱 357
 —nucleus 原子核 311
 —number 原子號數 392
 —refraction 原子屈折
 —structure 原子之構造 307
 —theory 原子論 110
 —volume 原子積 392
 —weight 原子量 106
 Auer metal 鐵鈾合金(鐵金) 521
 Aurates 金酸鹽 611
 Auric compounds 高金化合物 612
 Aurous compounds 低金化合物
 Average life 平均壽命 625
 Avogadro's hypothesis 阿伏迦陀氏學說 64

- Azote 氮 140
 Azurite 藍銅礦 558
 Babbitt metal 白別脫氏合金 425
 Bacteria 細菌 69
 Baking powders 代醇粉 514
 Barite, baryta 重晶石, 鋇礦 268, 494
 Barium 鋇 494
 —compounds 鋇化合物 494
 —platinocyanide 低鉑結化鋇
 Bases 鹽基 197
 acidity of 鹽基之酸度 197
 diacid 雙酸鹽基 197
 monacid 單酸鹽基 197
 strength of 鹽基之強度 218
 tetracid 四酸鹽基 197
 triacid 三酸鹽基 197
 Battery, storage 蓄電池組
 Bauxite 鐵礬土 507
 Beer 啤酒(麥酒) 395
 Benzene 六炭因(本浸) 366
 Benzine 輕油精 363
 Beryllium 鈹 505
 Bessemer converter 斜口轉化爐 533
 Binary compound 二元化合物 190
 Bismuth 銻 424
 —glance 輝銻硫礦 424
 —ochre 銻黑礦 424
 Bismuthyl compounds 銻基化合物 264
 Bisque 素磁 525
 Black jack 黑錳礦 504
 Black lead 黑鉛, 擊鉛 129
 Bleaching 漂白 182
 Bleaching powder 漂白粉 182, 332
 Blowpipe 吹管
 oxyacetylene 炔氣吹管 366
 oxyhydrogen 氫氣吹管 48
 Blue, Prussian 普魯士藍 545
 Turnbull's 吞蒲爾藍 545
 Blue printing 藍晒圖法 544
 Bluestone 礬礬 557
 Body 物體 15
 Bog iron ore 沼鐵礦 498
 Boiler scale 汽鍋渣皮 500
 Boiling point 沸點 87
 Bonds, valence 價標 120
 double 雙價標 363
 triple 三價標 363
 Bone black 骨炭 131
 —oil 骨油 132
 Borates 硼酸鹽 489
 Borax 硼砂 438
 —bead 硼砂珠
 Bornite 斑銅礦 559
 Boron 硼 438
 —suboxide 亞氯化硼 439
 Boronatrocalcite 鈣硼砂 438
 Brass 黃銅 554
 Braunitz 脆錳礦 594
 Brimstone, roll sulfur 硫棒 269
 Britannia metal 英國合金 429
 Bromates 溴酸鹽 335
 Bromides 溴化物 322
 Bromine, 溴 322
 Bronze, 青銅 554
 aluminium, 鋁青銅 554
 Brownian movement, 勃勞恩氏動作現象 448
 Butane 四炭烷 361
 Butylene 四炭烯 361
 Burette 滴定管 198
 Burner 燈頭
 Bunsen 本生燈
 By-product 副產物 185
 Cadmium, 鎘 505
 —compounds 鎘化合物 505
 Caesium, cesium 銻 463
 Calamine 異極石 501
 Calcination 烘焙
 Calcite 方解石 486
 Calcium, 鈣 481
 —compounds 鈣化合物 483
 —cyanamide 精代銻基鈣 491
 Caliche 生硝 470
 Calomel 甘汞 570
 Calorie 加路烈 6
 Calorific value 火力 384
 Calorimeter, 量熱器 382

bomb 彈筒熱量計 382
 Camphor 樟腦 135
 Caramel 烏糖 391
 Carat 閃(金剛石) 128 金度 611
 Carbides 炭化物 183
 Carbohydrates 炭水化合物 391
 Carboric acid 石炭酸 367
 Carbon 炭 127
 amorphous 無晶形炭 129
 crystalline 有晶形炭 128
 pure 純炭 130
 -dioxide 二氧化炭 134
 -disulfide 二硫化炭 343
 -monoxide 一氧化炭 339
 -tetrachloride 四氯化炭 367
 Carbonates 炭酸鹽 343
 acid 酸式炭酸鹽 342
 normal 正式炭酸鹽 341
 Carbonic acid gas 炭酸氣 185
 Carbonyl chloride 氯化炭基 342
 Carbonyls 炭基 509
 Cartorundum 炭矽 129, 735
 Carnallite 砂金石 473
 Casein 乾酪素 392
 Cassiterite 錫石 576
 Catalysis 接觸作用 31
 Catalyzer, catalytic agent 接觸媒 31
 Cathode 陰極 206
 Cation 陽游子 206
 Caustic potash 苛性鉀 474
 -soda 苛性鈉 195
 Celestite 天青石 268, 483
 Cell 電池
 concentration 濃度電池 560
 Daniel 丹尼爾氏電池 561
 Edison 愛迪生氏電池 588
 standard 標準電池 571
 storage 蓄電池 586
 Townsend 湯生特氏電池 173
 Weston 威新頓氏電池 571
 Celluloid 賽牙料 393
 Cellulose 植物纖維素 393
 --acetate 醋酸木質
 Cement 水泥 426 437

Cementite 炭化鐵 528
 Ceramic industries 窯業 436
 Cerargyrite, horn silver 角銀鏡 561
 Cerium 鈰(音市) 519
 Cerussite 白鉛礦 530
 Cesium 鋯(音開) 477
 Chalcocite 輝銅礦 552
 Chalcopyrite 黃銅礦 268, 552
 Chalk 天然堊 486
 Chamber acid 廠酸 283
 --crystals 廠晶 283
 Charcoal 木炭 130
 activated 特製木炭 133
 animal 獸炭 131
 Cheese 乳餅(乾酪) 392
 Chemical action 化學作用
 --activity 化學活潑性
 --calculations 化學計算法 122
 --change 化學變化 9
 velocity of 化變速率
 --conduct 化性
 --energy 化能 7
 --equations 化學方程式 115
 Chile saltpeter 智利硝 470
 Chinaware 瓷器 525
 Chlorapatite 氯磷灰石 462
 Chlorates 氯酸鹽
 Chloride of lime 即 Bleaching powder
 Chlorides 氯化物 180
 Chlorine 氯(音綠) 176, 317
 Chlorine family 氯族 317
 --hydrate 水化氯 182
 --oxides 氯化氯 331
 --water 氯水 181
 Chlorites 亞氯酸鹽 333
 Chloroform 三氯代一烷, 哥羅芳 369
 Chlorophyll 葉綠質 097
 Chromates 鉻酸鹽 600
 Chrome iron ore 鉻鐵礦 597
 --red 丹 586
 --yellow 鉻黃 585
 Chronic compounds 高鉻化合物 599
 Chromite 鉻鐵礦 597
 Chromites 亞鉻酸鹽 600

- Chromium 鉻 597
 Chromous compounds 低鉻化合物 593
 Cinnabar 硃砂,辰砂 568
 Clay 粘土,陶土 428
 Clay products 粘土物產,瓦品 523
 Clinker 煇渣 525
 Coagulation 凝澱 446
 Coal 煤,石炭 130
 —tar 煤膠 366
 Cobalt 鈷 515
 —carbonyl 炭羰基鈷 549
 —compounds 鈷化合物 575
 Cobaltamines 鈷銻錯根物 546
 Cobaltite 鈷砒礦 413,545
 Cochineal 呀蘭紅 201
 Coconut shell 椰子殼 133
 Coefficient of Expansion 熱漲係數 56
 Cohesive force 凝集力 255
 Coke 焦炭(熱煤) 130
 Colemanite 鈣礫(堊青)石 438
 Collodion (火棉膠)哥路第恩 393
 Colloidal state 膠體狀態 442
 —dispersion 膠體播散 442
 —solution 膠溶 446
 —suspension 膠體混懸 442
 Colloid 膠體物 170
 emulsion 乳油膠體 448
 irreversible 不可復原膠體 447
 protective 保護膠體 447
 reversible 可復原膠體 447
 Columbite 鈳礦 603
 Columbium 鈳 607
 Combination 化合 118
 Combining weights 化合量 102
 Combustion 燃燒 23
 spontaneous 自燃 23
 visible 可見之燃燒 366
 Complex 錯根 517
 Component 物分 265
 Composition 組成 10
 Compounds 化合物 9
 binary 偶質物
 endothermic 收熱化合物 388
 exothermic 放熱化合物 388
 saturated 飽和化合物 362
 unsaturated 未飽和化合物 362
 Compressibility 壓縮性 54
 Concentrate 厚集礦石 552
 Concentration 濃度 165,257
 Concrete 混凝土 129
 Condensation 凝縮,縮合
 Condenser 冷凝器
 Conductivity 傳導度 453
 Conductor 傳導體 206
 Condy's fluid 596
 Cones in flames 火焰中之層 374
 Conglomerate 礫岩,燧石 432
 Congo red 茶紅 201
 Constant 恆數
 affinity 親和恆數 256
 boiling 沸騰恆數 353
 freezing 凝固恆數 352
 equilibrium 平衡恆數 258
 ionization 游子化恆數 262
 Constant-boiling solutions 恆沸點溶液 168
 Constituent 成分 13
 Constitution 構造 121
 Coordination number 同根數 547
 Copper 銅 551
 ammino salts of 銻銅鹽
 —matte 銅渣 553
 Copperas 皂礬 539
 Cordite 無煙藥
 Corrosive sublimate 昇汞 572
 Corundum 鋼玉 507
 Cream of tartar 酒石 398
 Cristobalite 煨石英 432
 Critical point 臨界點 24
 Crocoite 鎂丹礦 597
 Cryohydrate 鹽冰劑 428
 Cryolite 冰晶石 507
 Crystal 晶 94-97
 —system 結晶系 95-96
 cubic 立方晶系
 hexagonal 六角晶系
 monoclinic 單斜晶系
 regular 等軸晶系
 rhombic 斜方晶系

- tetragonal 四角晶系
 triclinic 三斜晶系
 trigonal 三角晶系
 Crystalline body 結晶體 93
 Crystallization 結晶 94
 fractional 分次結晶
 water of 結晶水 75
 Crystalloid 晶體物
 Crystals, axis of 晶軸 94
 structure of 晶之構造 309
 Cubical theory of atoms 立方論 314
 Cupellation 灰吹法 562
 Cupric compounds 高銅化合物 557
 Cuprite 赤銅礦 552
 Cuprous acetylide 炭炔化銅, 二炭化低銅 556
 —compounds 低銅化合物 555
 Cuttle fish 墨魚 552
 Cyanamide 精代脛基物 491
 Cyanates 精酸鹽 346
 Cyanides 精化物 345
 Cyanogen 精 (音借) 344
- Decantation 傾瀉
 Decomposition 分解 9
 Degree of freedom 自由度 266
 Dehydration 去水
 Deliquescence 潮解 172
 Delivery tube 出氣管
 Density 密度 3
 Derivative 衍化物
 Developer, photographic 照相顯像藥 565
 Dextrin 糊精 392
 Dextrose 葡萄糖 392
 Dialysis 透析法 445
 Dialyzer 透析器 445
 Diamond 金剛石 127
 Diastase 酵素 392
 Dichromates 重鉻酸鹽 601
 Diffraction 散射 309
 —grating 散射格片 310
 Diffusion 擴散 53
 velocity of 擴散速率 59
 Digestion 浸漬 208
 Dilution 稀釋 262
- Dimorphism 同質二晶 97
 Dimorphous substances 同質二晶物 91
 Disinfectant 消毒劑 182
 Disintegration 裂解 522
 Dispersed systems 播散系 444
 Dispersion 播散 444
 Dispersoid 膠體播散 442
 Displacement 更代 118
 Dissociation by heat 熱解離 269
 —of electrolytes 電解物之解離 207
 Distillation, 蒸餾
 destructive 破壞蒸餾 183
 c. 乾蒸餾 132
 fractional 分餾 164
 Dolomite 白雲石 428
 Dore bars 金條
 Double decomposition 交互分解 119
 Double salt 複鹽 516
 Ductility 延性 452
 Dyeing 染術
 Dynamite 炸藥 240
 Dysprosium 鉬 519
- Earth's crust 地殼 12
 Effervescence 發泡 134
 Efflorescence 風化 261
 Eka-silicon 臆解砂 588
 Electric arc 電弧 380
 —charge 電荷 208
 —discharge 放電
 —silent discharge 無聲放電 35
 —spark 電星, 電火 77
 Electrochemical series 電化序列 223
 Electrochemistry 電化學 10
 Electrode 電極 206
 negative, cathode 陰極 206
 positive, anode 陽極 206
 Electrode potential 電極電位 224
 Electrolysis 電解 206
 Electrolytes 傳電液 206
 Electrolytic dissociation 電離 207
 Electromagnet 電磁鐵 528
 Electrometer 量電器
 Electromotive force 電動力

- Electrons 電子 209
- Electroplating 電鍍 567
- Electroscope 驗電器 617
- Electrotyping 電鍍銅版術
- Element, elementary substance 原質物 11
- Elements, acid-forming 成酸原質 453
 base-forming 成鹼基原質 453
 bivalent, divalent 二價原質 119
 bridge 銜接原質 301
 group 分類原質 301
 isotopic 同號原質 627
 metallo-acid 成酸金屬原質 607
 monovalent, univalent 一價原質 119
 quadrivalent, tetravalent 四價原質 119
 transition 轉移原質 301
 trivalent 三價原質 110
 typical 顯類原質 301
- Emanation 放射物 624
- Emerald 綠柱玉 597
- Emery 金剛砂 507
- Emulsifying agent 乳融劑 448
- Emulsion 乳狀液 165
- Emulsoid 膠洽 449
- Enamel 瑤瑯質 440
- End-product 最後物質 626
- Endothermic changes 收熱化變 27
- Energy 能 4
 chemical 化能或內能 7
 conservation of 能量不變 5
 electric 電能
 transformation of 能之變形 5
 varieties of 能之種類 5
- Enzyme 酵素, 酶
- Epsom-salt 瀉鹽 268, 500
- Equations 方程式 100
 combining of 合立方程式 241
- Equilibrium 平衡 253
 chemical 化學平衡 253
 physical 物理平衡 253
 -point 平衡點 260
- Erbium 銲 519
- Esters 酯 398
- Etching glass 鐫刻玻璃 321
- Ethane 二炭烷 (音完) 364
- Ether 醚, 以太 308
- Ethylene 二炭烯 364
- Endiometer 刻度炸氣管 76
- Eutectics 易熔物 423
- Europium 銻 519
- Evaporation 蒸發 85
- Expansibility 擴張性 53
- Exothermic change 放熱化變 28
- Explosions 炸爆 377
 dust 塵炸 379
- Explosive mixtures 炸爆混合物 377
- Explosives 爆藥
- External field of force 力之外界 253
- Extraction 浸漬
- Family, periodic 族 301
- Faraday 法拉特 (單位名) 205
- Fats 脂肪
- Feldspar 長石 14, 44
- Fermentation 發酵 394
 acetic 醋醇 397
 alcoholic 醇醇 394
 lactic 乳醇 392
- Ferric compounds 高鐵化合物 540
- Ferricyanides 高鐵羧酸鹽 543
- Ferrite 即純鐵
- Ferromagnesium 鐵鎂合金 593
- Ferrocyanides 低鐵羧酸鹽 542
- Ferromanganese 鐵錳合金 592
- Ferrosilicon 鐵矽合金 429
- Ferrous compounds 低鐵化合物 537
- Ferrovandium 鐵鈎合金 608
- Ferrozirconium 鐵鋯合金
- Fertilizers 肥料 412
- Filler 充補物 468
- Filtrate 濾液
- Filtration 濾
- Fire brick 火磚
 -damp 火氣 364
 -extinguishers 救火器 138
- Fixation of nitrogen 氮之化定 491
- Fixing agent, photographic 照相定像藥 565
- Flames 焰 374
 Bunsen 本生燈焰 195

complex 複焰 374
 oxidizing 氧化焰 377
 reducing 還原焰 377
 simple 單焰 374
 Flashing point 引火點 376
 Flask 燒瓶
 Dewar's 杜瓦氏瓶或複壁瓶 91
 Flint 燧石 437
 Flotation 浮泡
 Fluid 流體
 Fluidity 流性 90
 Fluorapatite 螢磷灰石 319, 481
 Fluorescence 螢光
 Fluorides 氟化物 321
 Fluorine 氟 318
 Fluorite 螢石 319
 Fluorspar 同 fluorite
 Fluosilicates 氟矽酸鹽 432
 Flux 流物 453
 Foods 食物 400
 Fool's gold 黃鐵礦
 Force 力 †
 Formaldehyde 一烷(蟻)醛 396
 Formalin 福馬林 396
 Formula 公式 107
 empirical 經驗式
 molecular 分子式 113
 structural, graphic 構造式 121
 Fossils 化石
 Fracture 裂面 429
 Franklinite 鉍鐵石 501
 Fraunhofer lines 方雷甫氏線 149
 Freezing mixture 冰鹽混合劑 281
 Freezing point 冰點 92
 Fuels 燃料 334
 Furnace 爐
 arc 電弧爐
 blast 鼓風爐 530
 electric 電爐
 open hearth 露底爐 534
 puddling 鑄煉爐 531
 resistance 電阻爐 380
 reverberatory 迴熱爐 553
 Fusibility 可熔性

Fusion 熔解
 Gadolinite 釷鐵 519
 Gadolinium 釷 519
 Galena, galenite 方鉛礦 263, 580
 Gallium 銻 518
 Galvanized iron 塗錫鐵, 白鐵 592
 Gas 氣體 53
 coal 煤氣 369
 fuel 燃料氣 369
 natural 天然煤氣 373
 producer 發生爐煤氣 373
 water 水煤氣 372
 Gas laws 氣體律 54
 —liquor 煤氣液 370
 Gas mantles 白光網罩 378
 Gasoline 汽油 363
 Gels 膠滯 446
 Gelatine 動物膠
 Gems, artificial 人造寶石
 German silver 日耳曼銀, 銀白銅 554
 Germanium 鍇 588
 Glass 玻璃 522
 Jena 523
 Non sol 523
 Glauber's salt 芒硝 466
 Glaze 磁釉料 525
 Glucinum 錒 506
 Glucose 葡萄糖 392
 Glycerine 甘油 399
 Gold 金 610
 colloidal 膠體金 612
 —compounds 金化合物 613
 Gram 克
 Gram-molecule 克分子
 Granite 花崗岩 14
 Granulose 糖精 494
 Grape sugar 葡萄糖 392
 Graphite 石墨 728
 Greenockite 硫鎘礦 505
 Group, periodic 類 293
 Guncotton 棉花火藥 399
 Gunmetal 砲銅 554
 Gunpowder 火藥 476

- smokeless 無烟火藥
 Gypsum 石膏 268
 Haemoglobin 血紅質 527
 Halogens 鹵質 317
 Hampson liquefier 哈潑生氏製液空氣器
 Hard soldering 白銀
 Hard water 硬水或剛水 488
 Hardness, permanent 恆剛性 489
 temporary 暫剛性 489
 Hausmannite 赤錳鐵 593
 Heat, 熱
 atomic 原子熱 357
 law of summation of, 計算總熱律
 specific 比熱 357
 —of chemical changes 化學變熱
 —of combustion 燃燒熱 384
 —of condensation 冷凝熱 88
 —of decomposition 分解熱 383
 —of dilution 稀釋熱
 —of dissociation 解離熱
 —of formation 生成熱 385
 —of fusion 熔解熱(鎔熱) 92, 887
 —of neutralization 中和熱 199
 —of physical changes 物理變化熱
 —of solidification 凝固熱
 —of solution 溶解熱 386
 —of vaporization 蒸發熱 88
 Heavy spar 重晶石
 Helium 氦 144
 Hemoglobin 血紅質
 Hematite 赤鐵礦 592
 Hessian crucible 海司氏坩堝
 Hexane 六炭烷 361
 Holmium 釹 519
 Homologous series 同基列 361
 Hyacinth 風信子石 437
 Hydrates 水化物 75
 Hydration 水化作用 75
 water of 化合物 75
 Hydrazine 聯氨 235
 Hydrocarbons 炭氫族 361
 Hydrogels 水膠滯
 Hydrogen 氫(音起) 41, 51
 atomic 原子氫
 nascent 初發氫
 —bromide 溴化氫 324
 —chloride 氯化氫 187
 —cyanide 腈化氫 345
 —fluoride 氟化氫 329
 —iodide 碘化氫 329
 —nitrate 硝酸氫 236
 —nitrite 亞硝酸氫 243
 —peroxide 二氧氫 81-83
 —persulfide 過硫氫 272
 —phosphides 磷化氫
 —selenate 硒酸氫 292
 —selenide 硒化氫 292
 —sulfate 硫酸氫 281
 —sulfid 硫氫 272
 —tellurate 碲酸氫 292
 —telluride 碲化氫 292
 —tellurite 亞碲酸氫 292
 Hydrolysis 水解 298
 Hydrosols 水膠溶
 Hydroxides 氫氧化物 461
 Hydroxyl radical 沉基 397
 Hydroxylamine 氫胺(氫氮化銀) 245
 Hyposulfite 467
 Hypobromites 次溴酸鹽 335
 Hypochlorites 次氯酸鹽 332
 Hypiodites 次碘酸鹽 336
 Hypothesis, 假說 61
 of Avogadro 阿扶迦陀氏假說 64
 Hypo 定像藥 467
 Iceland spar 透方解石 486
 Igneous rock 火成岩 193
 Ignition 灼熱
 Ignition point 發火點
 Ilmenite 鐵鈦石 436
 Illuminant 添光物 371
 Incombustible substance 不可燃之物質 26
 Indelible ink 不可消除之墨水 566
 Index of refraction 折光度 523
 Indicator 標示劑 183
 Indigo 靛青 195
 Indian 鋼 518

Initial velocity 發始速度 521
 Insecticide 殺蟲劑
 Iodates 碘酸鹽 336
 Iodides 碘化物 330
 Iodine 碘 326
 tincture of 碘酒 328
 Iodine pentoxide 五碘化碘 336
 Iodoform 三碘代一烷, 碘芳 367
 Ion 電游子 206
 negative, anion 陰游子 206
 positive, cation 陽游子 206
 Ionium 鎰 (音游) 519
 Ionization 游子化 203
 theory of 游子化論 207
 Iridium 銻 615
 Iridosmine 銻換鐵
 Iron 鐵 527
 cast 鑄鐵 530
 gray 灰鐵 531
 mottled 斑鐵 531
 passive 惰性鐵 536
 pig (同 cast iron) 生鐵
 pure 純鐵 528
 tincture of 鐵酒 540
 white 結鐵 531
 wrought 鍛鐵 531
 --carbonyls 炭基化鐵 549
 --compounds 鐵之化合物 537
 Iron family 鐵族 527
 Isobares 同量原質 623
 Isomeric compounds 同質異性物 245
 Isomerism 同質異性 245
 Isomers 同質異性物 245
 Isomorphous substances 異質同晶物 97
 Isotopes 同量原質 627

 Jelly 膠凍 449

 Kainite 鉀鎂鹽石 473
 Kaolin 黏土 513
 Kaolinite 黏土石, 高嶺土 515
 Kelp 生藻 327
 Kerosene 火油 863
 Kieserite 瀉鹽石 473

Kilogram 鈺
 Kindling temperature 燃燒溫度
 Kinetic theory of gases 分子運動論 62
 Kipp generator 漆液氏 (三球) 發氣瓶 43
 Krypton 氬 144
 Kupfernickel 紅銀鐵

 Lachrymator 流淚氣 328
 Lactose 乳糖 391
 Lakes 顏色
 Lampblack 烟炭 132
 Lanthanum 鎳 519
 Lapis lazuli 璽瑤 515
 Latent heat 潛熱
 Latent image 隱像 565
 Laughing gas 笑氣 247
 Law 律 60
 periodic 週期律 802
 --of Boyle 波以兒氏律 54
 --of Charles 查耳士氏律 56
 --of chemical combination 化合之律 99
 --of combining weights 化合量律 102
 --of conservation of energy 能量不變律 7
 --of conservation of mass 質量不變律 995
 --of Dalton 台耳頓氏律 162
 --of definite composition 恆定組成律 100
 --of Dulong and Petit 士龍氏及伯低氏律 35
 --of Faraday 法拉台氏律 206
 --of Gay-Lussac 該露撒氏律 348
 --of Graham 葛蘭哈氏律 59
 --of heat summation 計算總熱律 383
 --of Henry 亨利氏律
 --of Hess 海司氏律 383
 --of Lavoisier-Laplace 賴福爾氏律 383
 --of Le Chatelier 黎夏德離氏律 261
 --of mass action 活動質量作用律 255
 --of multiple proportions 倍數比例律 100
 --of osmotic pressure 滲透壓力律 173
 --of Raoult 來烏耳氏律 171
 --of reciprocal proportions 交互比例律 103
 --of thermoneutrality 熱量均等律 203
 --of Van't Hoff 平衡律 261
 Lead 鉛 560
 --compounds 鉛化合物 582

- Lepidolite 紅雲母 463
 Leucite 白榴石 435
 Levulose 果糖 391
 Lifting power 上升力 146
 Lime 石灰 483
 air-slaked 空氣消化石灰 483
 slaked 消石灰 484
 slaking 消化法 484
 Limekiln 石灰窯 483
 Limestone 石灰岩 134
 Limewater 石灰水 484
 Limonite 褐鐵礦 529
 Liquefaction of gases 氣體之液化 80
 —of air 空氣之液化 91
 Liquids 液體 85
 miscible 交融之液體
 undercooled 過冷之液體
 Litharge 密陀僧 583
 Lithium 鋰 463
 Litmus 石蕊 201
 Loadstone 磁石
 Lubricating oil 機器油 363
 Lumiere noire 黑光 589
 Lunar caustic 焙製氯酸銀 566
 Luster 光澤 452
 Lutecium 鐳 519

 Madder plant 茜草
 Magnalium 鎂鋁合金 498
 Magnesia alba 鎂白 500
 —usta 菱苦土 497
 Magnesium 鎂 497
 —compounds 鎂化合物 498
 Magnesium-zinc family 鎂鋅族 497
 Magnetic field 磁力界 620
 Magnetite 磁鐵礦 529
 Malachite 孔雀石 552
 Malleability 展性 452
 Malt 麥糖 392
 Maltose 麥糖 392
 Manganates 錳酸鹽 595
 Manganese 錳 591
 —compounds 錳化合物 592
 Manganic compounds 高錳化合物 595
 Manganin 錳金 592
 Manganites 亞錳酸鹽 593
 Manganous compounds 低錳化合物 594
 Mantles, incandescent 白光網罩 373
 Marble 大理石 134
 Marcasite 白鐵礦 539
 Marl 泥灰石 486, 426
 Marsh gas 沼氣 364
 Marsh's test 馬瑟氏驗砒法 414
 Mass 質量 2
 active 活動質量 233
 Matches 火柴 405
 Matte 銅滓 553
 Matter 質 2
 inorganic 無機物質
 organic 有機物質
 states of 質之態狀 85
 varieties of 質之種類 8
 Meerschaum 海泡石 498
 Melaconite 方黑銅礦 552
 Melting point 熔點 92
 Mercaptan 硫醇
 Mercuric compounds 高汞化合物 578
 —fulminate 硝酸高汞 573
 Mercurous compounds 低汞化合物 569
 Mercury 汞 (音貢) 568
 Mesothorium 變鈾 624
 Metalloids 類金屬 297
 Metallurgy 冶金學 453
 Metals 金屬 452
 Metamerism 變構異性 246
 Metaphosphates 偏磷酸鹽 410
 Metasilicates 偏矽酸鹽 433
 Metastable 暫定
 Metastannates 偏錫酸鹽 580
 Methane 一炭烷 (音完) 364
 Methyl orange 燒橘紅 201
 Mica 雲母石 14, 434
 Microcline 微斜長石 515
 Microcosmic salt 磷酸銨鎂 410
 Micro-organism 微生物
 Migration of ions 游子移動
 Milk of sulfur 硫乳 271
 Milk sugar 乳糖 391

- Millimicron, millimicron 精 444
 Millon's base 米龍氏鹽基 574
 Minerals 礦物 453
 Minium 鉛丹 586
 Mispickel 礬砂 413
 Mixed crystals 混晶 516
 —metal (mischmetall) 混金 520
 —salt 雜鹽
 Mixture 混合物 14
 heterogeneous 不均 — 14
 homogeneous 均 — 14
 Mol 克分子 113
 Molar concentration 克分子濃度 254
 Molar solutions 克分子溶液 165
 Molasses 糖餈
 Molecular heat 分子熱
 —refraction 分子屈折
 —volume 分子積
 —weight 分子量 347
 standard for 分子量標準 349
 Molecule 分子 62
 Molybdenite 輝鉬礦 502
 Molybdenum 鉬 602
 Molybdic ochre 鐵鉬礦 602
 Monazite 鈾礦 520
 —sand 罕土砂 588
 Mordant 媒染劑 512
 Mortar 三合土 485
 Mosaic gold 彩金 530
 Moth balls 辟瘟球
 Mother liquor 母液
 Multiple proportions 倍數比例 109
 Mustard gas 芥氣

 Naphtha 石油精 363
 Naphthalene 萘炭固體瀝腦 367
 Nascent state 初發機 183
 Negative, photographic 照相陰片 565
 Neodymium 鈰 519
 Neon 氖 144
 Neoytterbium 鐳 519
 Nessler's precipitate 內司婁氏液 574
 —reagent 內司婁氏試藥 575
 Neutralization 中和 197
 Nickel 鎳 548
 —carbonyl 炭基鎳 549
 —cobalt separation 分離鈷鎳法 549
 —compounds 鎳化合物 549
 Niobium 鈮 607
 Niton 氡 623
 Nitrates 硝酸鹽 242
 Nitric oxide 二氮化氫 247
 Nitrifying bacteria 氮變菌
 Nitrites 亞硝酸鹽 244
 Nitrobenzene 硝基炭因
 Nitrocellulose 硝酸木質 393
 Nitrogen 氮 (音淡) 140
 —dioxide 二氮化氫 246
 —hexoxide 六氮化氫 246
 —pentoxide 五氮化氫 246
 —peroxide 重氮化氫 246
 —tetroxide 四氮化氫 248
 —trioxide 三氮化氫 249
 Nitroglycerin 硝酸甘油 240, 399
 Nitrous oxide 一氮化氫 247
 Nitrosyl chloride 氮化氫氮基 611
 Noble metals 貴金屬
 Nonelectrolyte 非電解物 293
 Nonmetals 非金屬 297
 Nucleus 核

 Occlusion 吸滲
 Octet theory of atoms 八合論 314
 Oil of vitriol 同 sulfuric acid (礬油)
 Olein 液脂 398
 Oleomargarine 人造牛酪
 Olivine 橄欖石 435
 Onyx 碧玉 487
 Opal 蛋白石 332
 Optical activity 旋光性
 — isomerism 旋光異性
 —test, Tyndall 丁特兒氏光學試驗 443
 Ores 礦石 453
 Organic chemistry 有機化學 338
 Orpiment 雄黃 413
 Orthoclase 正長石 435
 Orthophosphates 正磷酸鹽 409
 Ortho-silicates 正矽酸鹽 432
 Osmium 鎢 615
 Osmosis 滲透 172

- Osmotic membrane 滲透膜 172
 Oxidation 氧化 25
 Oxides 氧化物
 Oxygen 氧 (音陽) 18-34
 Ozone 臭氣 35-38
 Ozonizer 製臭器 35
- Packing effect 排緊結果 625
 Paint 油漆料, 塗油
 luminous 發光塗油 485
 Palladium 鈷 615
 Palmitin 軟脂 393
 Paper 紙
 sizing of 紙之調料 513
 Paraffin 石蠟 363
 Paris green 巴黎綠 417
 Passive state 惰性狀態 530
 Passivity 惰性 536
 Pentane 五碳烷 361
 Perchlorates 過氯酸鹽 334
 Periodates 過碘酸鹽 336
 Periodic families 週期族 301
 —grouping 週期類 299
 —law 週期律 297
 —table 週期表 300
 —of Harkins and Hall (表圖在卷末)
 —of Thomsen 湯姆生氏週期表 306
 Permanganates 過錳酸鹽 595
 Peroxides 過氧化物
 Persulfates 過硫酸鹽 289
 Persulfides 過硫化物 275
 Petroleum 石油 363
 Pewter 鎔錫合金, 白鐵 425
 Phase 相 265
 —rule 相則 265
 Phenol 炭因醇, 石炭酸 367
 Phenolphthalein 辨哪塔林 201
 Phlogiston 燐素 32
 Phosgene 氯化炭基 (光氣) 339
 Phosphates, normal 正磷酸鹽 409
 primary 第一磷酸鹽 410
 secondary 第二磷酸鹽 410
 tertiary 第三磷酸鹽 410
 Phosphides 磷化物 406
 Phosphine 磷化氫, 磷 406
 Phosphonium salts 磷鹽 497
 Phosphorescence 磷光 404
 Phosphorite 磷灰土 492
 Phosphorus 磷 492
 metallic 金屬磷
 red 紅磷 404
 violet 紫磷 495
 white 白磷 403
 yellow 黃磷, 即白磷
 Phosphorus halides 鹵質化磷 407
 Photochemistry 光化學 10
 Photography 照相術 565
 Physical change 物理變化
 —chemistry 物理化學
 —property 物性 24
 Physiological chemistry 生理化學
 Pigment 顏料
 Pink salt 579
 Pitchblende 瀝青礦 605
 Plaster 灰泥 485
 —of Paris 假石膏 488
 Platinates 鉑酸鹽
 Platinum 鉑 613
 spongy 鉑絲 614
 —black 鉑墨 614
 —compounds 鉑化合物 614
 —concentrates 鉑淨 612
 —metals 鉑族金屬 612
 Plumbates 鉛酸鹽 586
 Plumbites 亞鉛酸鹽 586
 Polarization 分極
 Pollucite 鐳礦
 Polonium (鉈) 618
 Polymerism 疊合異性
 Polymers 疊合異性物 246
 Polymorphous 同質多晶 97
 Porcelain 瓷器 505
 Portland cement 橫德蘭水泥 524
 Potassium 鉀 472
 —bicarbonate 碳酸鉀 476
 —chloroplatinate 氯高鉑酸鉀 477
 —compounds 鉀之化合物 473
 —ferricyanide 高鐵培化鉀 543

--ferrocyanide 低鐵情化鉀 542
 --fluosilicate 氟矽酸鉀 477
 --hexanitritocobaltate 六亞硝基鉻酸鉀 547
 --permanganate 過錳酸鉀 593
 --sodium cobaltinitrite 高鉻亞錳酸鉀 477
 --sulfocyanate 硫情酸鉀 477
 --tartrate 酒石酸鉀
 Potential difference (P.D) 電位差 560
 Pottery 瓷器 525
 body of 泥坯 525
 decoration of 彩飾法 526
 glaze of 釉料 525
 Praseodymium 鐳 519
 Precipitant 生澱劑
 Precipitate (沈) 澱 167
 Precipitation, 沈澱 (作用)
 theory of 沈澱之理論 458
 Preheating 先熱法 534
 Preservative 防腐劑
 Pressure 壓力
 critical 臨界壓力 89
 deposition 凝沈壓力 659
 dissociation 解離壓力 200
 osmotic 滲透壓力 172
 partial 部分壓力 159
 solution 溶液壓力 559
 standard 標準壓力 55
 Primitive rock 原石
 Principle of Le Chatelier 莫夏特離氏原理 201
 Process, amalgamation 汞膏冶銀法 562
 Bessemer 卑斯荷氏製鋼法 532
 Betts 倍次氏 (電解) 煉鉛法 532
 Birkeland and Eyde 伯克蘭氏製硝酸法 230
 Brin 勃林氏製鈉法 21
 Castner 塞司內氏製鈉法 194
 cementation 膠化法 532
 chamber 鉛廠製硫酸法 282
 contact 接觸製硫酸法 281
 crucible 坩堝製鋼法 532
 Deacon 第更氏製氫法 177
 Goldschmidt 各耳許密氏鍊鎢法 454
 Haber 海倍氏製氫法 229
 Leblanc 莫勃龍氏製鹼法 468
 open hearth 露底爐製鋼法 638

Parkes 柏克司氏分銀法 581
 Solvay 叔而佛氏製鹼法 469
 Product 產物 25
 --of combustion 燃燒產物
 Propane 三炭烷 361
 Propylene 三炭烯 361
 Protein 蛋白質類 399
 Proustite 砒銀礦 562
 Prussiate of potash, yellow 黃血鹽 343
 red 赤血鹽 343
 Pulp 木漿 513
 Purification 製純
 Purple of cassius 紫金粉
 Pyrargyrite 紅銀礦 562
 Pyrene 532
 Pyridine 吡啶 132
 Pyrites 黃鐵礦 268
 Pyrolusite 軟錳礦 592
 Pyroxylin 火棉
 Pyrrhotite 磁黃鐵礦 539

 Quartz 石英 431
 milky 乳石英 431
 smoky 墨石英 431
 Quartzite 石英岩
 Quicklime 生石灰 483
 Quicksilver 水銀 568

 Radiation 放射 (輻射)
 Radical 基 142
 acid 酸基
 basic 金屬 (鹽基) 基
 negative 陰基
 positive 陽基
 Radioactive constant 放射恆數 625
 --emanation 放射物質
 --transformation 放射變移
 Radioactivity 放射性 617
 Radionuclides 放射原質 619
 Radiochemistry 放射化學 617
 Radiothorium 放射鈾
 Radium 鈾 618
 disintegration of 鈾之分解 622
 emanation of 鈾之放射物 (即氫)

- Rare earths 罕土類 507
- Rays 射線
 alpha α 射線 311
 Becquerel 俾格萊氏射線 303
 beta β 射線 617
 canal 同 cathode ray
 cathode 陰極射線 303
 gamma γ 射線 311
 positive 正電射線
 Rontgen 羅根氏射線 617
 X- 愛克司射線 309
- Reaction 化變 (反應)
 complete 完成化變
 reversible 可逆化變 27, 257
- Realgar 雞冠石 413
- Reduction 還原 59
- Refining 精製
- Refractive index 屈折率 (折光度) 523
- Rennin 凝胃酵素 392
- Retort carbon 甌炭
- Reversion of phosphates 磷酸鹽之返本 412
- Rhodium 銻 615
- Roast 焙煉 454
- Rochelle salts 酒石鈉鹽 398
- Rockcrystal 石英
- Rocksalt 岩鹽 465
- Rubber 橡皮
- Rubidium 銻 477
- Ruby 紅玉 511
- Ruthenium 銻 616
- Rutile 金紅石 486
- Saccharides 糖類
- Saccharine 甜味精 266
- Safety lamp 安全燈 378
- Sal ammoniac 硝砂 478
- Sal soda 同 soda
- Salt 鹽 189
- Salt peter 硝石 476
- Salts 鹽類 189
 acid 酸式鹽 189
 basic 鹽基式鹽 229
 complex 錯鹽 516
 compound 化合鹽 516
 double 複鹽 516
 mixed 雜鹽 229
 normal 正式鹽 169
- Samarium 鈳 519
- Samarskite 鈳鑛
- Sandstone 沙岩
- Saponification 鹼化 399
- Sapphire 青寶玉 511
- Satin spar 錦石膏 483
- Saturation 飽和
- Scandium 釷 519
- Scheele's green 薛婁氏綠
- Scheelite 鈳重石 603
- Schlippe's salt 薛立設氏鹽 422
- Schonite 鉀錳礬石, 473
- Selenite 透明石膏 488
- Selenium 硒 291
- Semipermeable membrane 半透膜 171
- Separatory funnel 分液漏斗
- Series 列 299
- Serpentine 蛇紋岩 235, 498
- Shale 頁岩 (泥板岩) 428
- Siderite 菱鐵礦 529
- Silica 砂土 431
- Silicate industries 矽酸鹽工業 522
- Silicates 矽酸鹽 433
- Silicides 矽化物 429
- Silicon 矽 423
 —compounds 矽之化合物 429
- Silver 銀 561
 oxidized 烏銀 564
 —compounds 銀之化合物 564
- Slag 金渣 453
- Smalt 洋青 546
- Smithsonite 菱錳石 501
- Soap 肥皂 399
- Soda 晶鹼, 465
 Soda ash 燥鹼, 燥灰 463
 —lime 鹼石灰 364
- Sodamide 銻基化銻 232
- Sodium 鈉 193
 —acetate 醋酸鈉
 —bicarbonate (重碳酸鈉) 炭酸氫鈉 470
 —bisulfate 硫酸氫鈉 466

—bromide 溴化鈉 466
 —carbonate 碳酸鈉 468
 —chloride 氯化鈉 465
 —chromate 鉻酸鈉 600
 —compounds 鈉之化合物 464
 —cyanide 腈化鈉 471
 —dichromate 重鉻酸鈉 601
 —hydride 氫化鈉
 —hydrogen carbonate 碳酸氫鈉 470
 —hydroxide 氫氧化鈉 195
 —iodate 碘酸鈉
 —iodide 碘化鈉 466
 —nitrate 硝酸鈉 470
 —nitrite 亞硝酸鈉
 —oxide 氧化鈉 465
 —peroxide 二氧化鈉 465
 —phosphate 磷酸鈉 471
 —polysulfide 多硫化鈉
 —pyroantimonate 焦銻酸鈉 472
 —sulfides 硫化鈉
 —sulfites 亞硫酸鈉 466
 —thioantimonate 硫銻酸鈉
 —thioarsenate 硫砷酸鈉
 —thiosulfate 硫硫酸鈉 467
 —tungstate 錳酸鈉
 —vanadate 釩酸鈉
 Soils 土壤
 Sol 膠溶 446
 Solder 錫
 Solid 固體
 Solid solution 固溶體
 Solubility 溶度 160
 —constant 溶度恆數 453
 —curves 溶度線 161
 —product 溶度積數 459
 Solute 溶質 160
 Solution 溶液, 溶體 159
 colloidal 膠體溶液 446
 constant-boiling 恆沸溶液
 molar 克分子溶液 165
 normal 法液 200
 saturated 飽和溶液 166
 standard 標準溶液 200
 supersaturated 過飽溶液 167

unsaturated 未飽溶液
 Solvent 溶媒 160
 Specific gravity 比重
 Specific heat 比熱 357
 Specific volume 比積
 Spectroscope 分光器 147
 Spectrum 光系(色系) 147
 absorption 吸收光系 149
 band 帶狀光系
 continuous 連續光系 147
 emission 發射光系
 line 間斷(或線)光系 148
 vacuum-tube 真空管光系 1
 Spectrum analysis 光系分析
 Spelter 生銻 502
 Sperrylite 砒銻礦 613
 Sphalerite 閃鋅石 510
 Spiegel iron 鏡鐵
 Spinel 尖晶石 512
 —minerals 銅玉礦
 Spintharoscope 斡星器 619
 Spirits of hartshorn 角精
 Spodumene 豨輝石 464
 Stable 安定
 Stalactites 石鐘乳 487
 Stalagmites 石筍 487
 Standard conditions 標準境遇
 Stannates 錫酸鹽 530
 Stannic compounds 高錫化合物 579
 Stannites 亞錫酸鹽 578
 Stannous compounds 低錫化合物 578
 Starch 澱粉 391
 Stassfurt salts 司坦福礦鹽 473
 State of equilibrium 平衡狀態 258
 States of matter 質之狀態 85-93
 Stearin 硬脂 393
 Steel 鋼 532
 alloys of 鋼之合金 536
 tempering of 煅鋼 535
 Stellite 鈷鉻合金
 Stephanite 砷銀礦 562
 Stereochemistry 立體化學
 Stereo isomerism 立體異性 246
 Stoichiometry 化學量論

- Stibine 錫化氫, 錫 420
 Stibnite 碲錫礦 419
 Stopcock 活塞
 Strontianite 錫礦石 493
 Strontium 錫 493
 —compounds 錫化合物 493
 Structure of the atoms 原子構造 307
 Sublimation 昇華
 Substitution 更代 118
 —product 代成物 362
 Sucrose 蔗糖 391
 Sugar 糖 391
 cane 蔗糖 391
 fruit 果糖 393
 grape 葡萄糖 392
 invert 轉化混糖
 milk 乳糖 391
 sugar beet 甜菜糖 391
 sugar cane 甘蔗 391
 sugar of lead 鉛糖 397
 Sulfates 硫酸鹽 237
 Sulfides 硫化物 274
 Sulfites 亞硫酸鹽 260
 Sulfur 硫 263
 amorphous 無晶形硫 270
 flowers of 硫華(霜) 269
 milk of 硫乳 271
 monoclinic 單斜晶硫 270
 plastic 軟硫 271
 rhombic 斜方晶硫 269
 Sulfur dioxide 二氯化硫 276
 Sulfur lac 硫乳, 同 milk of sulfur 271
 Sulfur waters 硫泉 274
 Sulfuryl chloride 氯化亞硫 290
 Supercooling 過冷
 Superheated steam 過熱水汽
 Supersaturation 過飽和 167
 Surface tension 表面張力 39
 Suspension 混懸 52
 Suspensoid 膠懸 44
 Sylvite 加里鹽石 473
 Symbol 符號 107
 Symmetry 對稱 95
 axis of 對稱軸 95
 plane of 對稱面 95
 Synthesis 綜合 26
 System 系
 Talc 滑石 497
 Tantalates 鉭酸鹽 608
 Tantalite 鉭礦 608
 Tantalum 鉭 607
 —compounds 鉭化合物 609
 Tautomerism 互變異性 246
 Tautomers 互變異性物 246
 Tellurides 碲化物 292
 Tellurium 碲 291
 Tempering 緩冷, 烙 335
 Temperature 溫度 27
 absolute 絕對溫度 57
 centigrade 百度溫度
 critical 臨界溫度 89
 eutectic 易熔溫度 423
 kindling 燃燒溫度
 normal 正溫度 53
 standard 標準溫度 53
 Tenacity 韌性 453
 Terbium 鉕 519
 Thallium 鎊 518
 Theory 理論 60
 atomic 原子論 110
 ionic 電游子論 206
 kinetic 分子運動論 62
 molecular 分子論 61
 Thermal unit 熱單位
 Thermite 鐵鋁密土 310
 Thermochemistry 熱化學 10, 831-390
 Thermos bottle 保溫瓶 92
 Thio salts 硫代鹽 418
 Thiocarbonates 硫碳酸鹽 344
 Thiocyanates 硫脲酸鹽 477
 Thiourea 硫尿素
 Thorite 鉭礦 588
 Thorium 鉭 588
 Thorium series 鉭系 624
 Thulium 鉕 519
 Tin 錫 576
 flowers of 錫灰 580

- grey 灰色錫 577
 rhombic 斜方錫 577
 tetragonal 四方錫 577
 —compounds 錫之化合物 578
 —cry 錫軋壓 577
 —foil 錫箔
 —plague 錫疫 577
 —plate 馬口鐵 577
 —salt 錫鹽 579
 —stone 錫石 576
 Titanium 鈦 436
 —compounds 鈦化合物 437
 Titration 滴定法 198
 Toluene (安流精) 一烷基炭因 366
 Transition point 轉變點 (轉移點) 162
 Triads of Dobereiner 賈倍拉納氏三質類 268
 Tridymite 鱗石英 432
 Trimorphous substance 同質三形物
 Trinitrotoluene (T.N.T.) 三硝基一烷基因
 Tungsten 鎢 603
 —compounds 鎢之化合物 604
 Turpentine 松節油 403
 Turpeth 黃磷酸汞 573
 Tuyeres 噴氣管 530
 Tyndall's effect 丁特氏光變作用
 Type metal 活字金 425

 Ultramarine 紺青 515
 Ultramicroscope 限外顯微鏡 443
 Uraninite 瀝青礦 605
 Uranium 鈾 605
 —compounds 鈾化合物 605
 —series 鈾系 624
 Uranyl salts 鈾基鹽 605
 Urea 尿質 343 333

 Vacuum 真空
 —tube 真空管 308
 Valency 原子價 119
 auxiliary 次價 547
 chief 正價 547
 variable 原子變價 120
 Vanadinite 鉛錳礦 608
 Vanadium 鈮 607

 —compounds 鈮化合物 609
 Vapor 蒸氣
 —density 蒸氣密度
 —pressure 蒸氣壓力 89
 —tension 蒸氣張力
 Vaporization 氣化
 Vaseline 石油脂 363
 Venetian red 赤鐵砂
 Vermillion 銀硃 572
 Vinegar 醋 397
 Viscosity 滯性 90
 Vitrified brick 磁磚 525
 Vitriol, blue 青礬 557
 green 綠礬 533
 white 白礬 503
 Vitriols 礬類 533
 Volatility 揮發性
 Voltmeter 電量計
 Volume 體積容量
 gram-molecular 克分子體積 360
 Vulcanize 製堅橡皮 (綑硫)

 Washing soda 白碱 470
 Water 水 63 81
 city filtration 市濾水 71
 distilled 蒸餾水 70
 hard 剛水 69
 mineral 礦泉 (水) 69
 natural 天然水 68
 soft 軟水
 —gas 水煤氣 371
 —glass 水玻璃 43
 —of crystallization 結晶水 75
 —of hydration 化合水 75
 —vapor 水氣 154
 Weathering of rocks 岩石之剝蝕
 Weight 重量 2, 砵碼
 Weights, atomic 原子量 106
 combining 化合量 102
 equivalent 當量 105
 formula 公式量 103
 gram-atomic 克原子量 107
 gram-molecular 克分子量 113
 molecular 分子量 112

symbol 符號量 107
 Welding 焊接 510
 Whiskey 威士忌酒 395
 White lead 鉛白 584
 Wire 鐵
 —gauze 鐵網
 Willemite 鉍矽石 435, 504
 Witherite 碳酸鋇石 (毒重石) 494
 Wolfram 鎢 603
 Wolframite 鉍鐵礦 603
 Wollastonite 鈣矽石 435
 Wood distillation 木蒸餾
 Wood's metal 伍特氏合金 425
 Work 功 4
 Wulfenite 鉛鉍礦 602
 X-ray tube 愛克司射線管 309
 Xanthoprotein 黃蛋白類
 Xenon 氙 144
 Xylene 八炭因 361
 Yeast 酵母 (麴母) 397
 Yttria 釷土 519
 Yttrium 釷 519
 Zinc 鋅 501
 granulated 碎鋅 502
 mossy 碎鋅 502
 —blende 方鋅礦 504
 —compounds 鋅化合物 503
 —dust 鋅粉 502
 —white 鋅白 503
 Zincite 紅鋅石 501
 Zircon 鋯矽石 437
 Zirconium 鋯 437
 Zymase 醱素, 糖酵酶 394

補遺

Alanine 氨基三烷酸, 初油氨基酸 629
 Attendant electrons 侍從電子 313
 Amino acid 氨基酸 251
 Crystal analysis 晶體分析
 Crystal lattice 晶體架格 97

body-centered cubic 體心立方架格 93
 face-centered cubic 面心立方架格 97
 Dynamic atomic model 動原子型 314
 Energy value 能價 633
 Ethanol 二燒醇 394
 Fructose 果糖 393
 Galactose 小乳糖 627
 Glycine 氨基二烷酸, 甘氨酸 629
 Glycol 三元基三烷醇, 甘醇
 Glycogen 動物澱粉 628
 Hafnium 鈦
 Half-life, Half period 半衰期 623
 Hydrogenation of oils 油之硬化 400
 Hydrogen ion exponent (pH value)
 氫游子指數 637
 Ilnium 銻
 Invertase 糖醇, 蔗糖酶 627
 Keratin 角素 629
 Ketone 酮類
 Lipase 脂醇, 脂酶 623
 Maltase 麥芽醇, 麥芽酶 623
 Mass spectrum analysis 質量光系分析 62
 Molar volume 克分子體積 350
 Masurium 錳
 Non-polar compounds 無極化合物 313
 Pepsin 胃醇, 胃酶 629
 Phospho-protein 磷蛋白 629
 Photo-synthesis 光化綜合
 Polar compounds 有極化合物 313
 Proton 質子 393
 Ptyalin 津醇, 津酶 623
 Radon 即 Niton 氣 622
 Refrigeration 致冷法
 Respiratory quotient 呼吸商數 631
 Rhenium 錳
 Satellite electrons 拱衛電子 313
 Shale oil 泥板岩油
 Static atomic model 靜原子型 313
 Sharing of electrons 電子之公用 313
 Vitamine 維他命 627

