

遵照三十年修正課程標準編著

新中國教科書

高級中學

化學

第一冊

(第二學年第一學期用)

編著者 張江樹
章濤



正中書局印行

國際原子量表

INTERNATIONAL ATOMIC WEIGHTS

1941

Atomic			Atomic		
Symbol	number	weight	Symbol	number	weight
鋁 Aluminium	Al	13 26.97	鉬 Molybdenum	Mo	42 95.95
銻 Antimony	Sb	51 121.76	釹 Neodymium	Nd	60 144.27
氬 Argon	A	18 39.944	氖 Neon	Ne	10 20.183
砷 Arsenic	As	33 74.91	鎳 Nickel	Ni	28 58.69
鋇 Barium	Ba	56 137.36	氮 Nitrogen	N	7 14.008
鋇 Beryllium	Be	4 9.02	銻 Osmium	Os	76 197.2
鉍 Bismuth	Bi	83 208.98	氧 Oxygen	O	8 16.000
硼 Boron	B	5 10.81	鈀 Palladium	Pd	46 106.7
溴 Bromine	Br	35 79.916	磷 Phosphorus	P	15 30.98
鎘 Cadmium	Cd	48 112.41	鉑 Platinum	Pt	78 197.23
鈣 Calcium	Ca	20 40.08	鉀 Potassium	K	19 39.098
碳 Carbon	C	6 12.010	鐳 Praseodymium	Pr	59 140.92
鈰 Cerium	Ce	58 140.13	錒 Protactinium	Pa	91 231
銫 Cesium	Cs	55 132.91	鐳 Radium	Ra	88 226.05
氯 Chlorine	Cl	17 35.457	釷 Rn	Rn	86 222
鉻 Chromium	Cr	24 52.01	銻 Rhenium	Re	75 187.31
鈷 Cobalt	Co	27 58.94	銲 Rhodium	Rh	45 102.91
錒 Columbian	Cb	41 92.91	銻 Rubidium	Rb	37 85.48
銅 Copper	Cu	29 63.7	鈳 Ruthenium	Ru	44 101.7
鐳 Dysprosium	Dy	66 162.46	釷 Samarium	Sm	62 150.43
銩 Erbium	Er	68 167.2	鈾 Scandium	Sc	21 45.10
鐳 Europium	Eu	63 152.0	碲 Selenium	Se	34 78.96
氟 Fluorine	F	9 19.00	矽 Silicon	Si	14 28.09
釷 Gadolinium	Gd	64 157.9	銀 Silver	Ag	47 107.880
鋅 Gallium	Ga	31 69.72	鈉 Sodium	Na	11 22.997
銲 Germanium	Ge	32 72.60	銻 Strontium	Sr	38 87.63
金 Gold	Au	79 197.2	硫 Sulfur	S	16 32.06
鈣 Hafnium	Hf	72 178.6	鉭 Tantalum	Ta	73 182.88
氦 Helium	He	2 4.003	碲 Tellurium	Te	52 127.51
釷 Holmium	Ho	67 164.94	鐳 Terbium	Tb	65 158.92
氫 Hydrogen	H	1 1.008	銲 Thallium	Tl	81 204.39
銲 Indium	In	49 114.76	釷 Thorium	Th	90 232.12
碘 Iodine	I	53 126.92	錒 Thulium	Tm	69 169.4
銲 Iridium	Ir	77 193.1	錫 Tin	Sn	50 118.70
鐵 Iron	Fe	26 55.85	鈦 Titanium	Ti	22 47.9
氪 Krypton	Kr	36 83.7	鎢 Tungsten	W	74 183.92
銲 Lanthanum	La	57 138.92	鈾 Uranium	U	92 238.07
鉛 Lead	Pb	82 207.21	鈾 Vanadium	V	23 50.95
鋰 Lithium	Li	3 6.940	氙 Xenon	Xe	54 131.3
銲 Lutetium	Lu	71 174.99	銲 Ytterbium	Yb	70 173.04
鎂 Magnesium	Mg	12 24.32	釷 Yttrium	Y	39 88.92
錳 Manganese	Mn	25 54.93	鋅 Zinc	Zn	30 65.38
汞 Mercury	Hg	80 200.61	鈷 Zirconium	Zr	40 91.23

MG
57634.8

編輯大意

1. 本書教材，完全根據教育部三十年所擬修正高級中學化學課程標準的規定。
2. 凡和本國有關的材料，儘量加入。國外材料於必要時亦加採用。
3. 本書小字和附註材料較多，備作教師調節時間和程度之用。
4. 高中化學是繼初中化學而教，故書中往往有敘述在後而引用在前的材料，並非編者前後不相呼應，實予學生以溫故的機會，並藉以銜接及打通高初中的教材。
5. 本書對化學譯名原則，有較詳的敘述和實例，並於每一譯名的初次應用處，將英文原字註出。
6. 本書習題較多，所以使學生解答時，得較為切實的科學訓練，希望教師予以特別注意。
7. 本書用章、節、段三項法編輯，如[1.5.3]即表示第一章第五節第三段，以便學生和教師之查閱。
8. 本書編輯，由中央大學師範學院理化系第一級，黃世明、黃榮顯、龔纘慶、許子衍、錢驥、陳爲忠諸君襄助，俾與實地教學經驗相合。

編者三十一年八月於重慶中央大學

(1)



3 1771 6367 6

目次

第一章	緒論	1
第二章	氧和臭氧	10
第三章	氫水和過氧化氫	20
第四章	原子和分子	34
第五章	空氣氮和稀有氣體	45
第六章	化學符號化學式和化學方程式	55
第七章	氣體通性和物質三態	69
第八章	溶液	80
第九章	食鹽鈉和氫氧化鈉	95
第十章	氯和鹽酸	102
第十一章	電離和電解	115
第十二章	酸鹼和鹽類	129
第十三章	鹵素及其主要化合物	139
第十四章	硫和硫酸	151
第十五章	氮和硝酸	166
第十六章	碳的氧化物和氮化物	182

第一章 緒 論

化學的起源和發展——化學的範圍和分類——物質的性質和變化
——物質的種類——能和能的轉變——能量不滅律和物質不滅律

[1.0.1] 化學的起源和發展

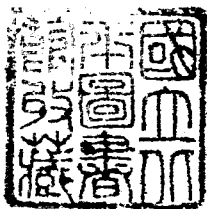
人類早就知道使用火燄，火燄實為一種化學現象，但起先僅知應用而不知研究，也不明瞭其中變化的意義，故不能稱為化學；自法人拉法西埃(Lavoisier)於1770年，以實驗否認燃素說* (phlogistic theory)後，始創立近代化學的基礎。

我國對於化學知識，開發很早。據史乘所載，如禹時(西曆紀元前二千年)已知道造酒；周秦的時候，冶金及鍊鋼術已甚發達；製革造紙，陶磁油漆，到了漢時，也相繼發明。魏晉以後，因煉丹術盛行，如鉛丹、硃砂、硫磺、水銀等的製備和提煉，逐漸成功，惟限於陰陽五行之說，迷信多而研究少，且嚴守祕密，所以後來很少進步，是很可惜的。

[1.0.2] 化學的範圍和分類

*燃素說原為培頓(Becker)於1668年間所創，後由斯塔爾(Stahl)加以擴大；燃素存在於能燃的物體中，一經燃燒，燃素就飛出。

(1)



化學是各門科學的基礎，如物理、天文、地質，以至於生物、藥物、農業，無一不與化學有密切的關係。故其範圍牽涉頗廣，綜其功用，可分以下三種：

(1) 藉各種特殊的性質，我們能夠將各種質* (substances) 各別認識。例如什麼是銅，什麼是鐵，什麼是羊毛，什麼是纖維等。

(2) 不論其為混合或結合的東西，利用各種質的性質，能夠設法使他們各別分開。例如煉糖、析皂，以至於自食鹽中取鈉和氯等。

(3) 尋求適當的條件，使質發生變化，或阻止其變化。例如混砂、石灰和鹼，熔化而成玻璃；煉鐵成鋼，就不易生銹等。

所以研究化學的方法，第一，要根據精密實驗的結果，明瞭各種變化的原理，和共同遵守的定律，使我們可以操縱各種變化的進行。第二，要熟悉各種質的組織和特性(見[1, 0, 3])，以便知道其製法和用途。近年來，化學上種種新發明，如各項器械、工業品、藥物、肥料和食品，無一不突飛猛進，有助於人生。為便於研究計，化學又可分為下列數類：

(1) 理論化學 (Theoretical Chemistry) 或稱 物理化學

*一切具有形體的東西，皆稱為物質(matter)；物質的某一部，如書，如瓶，則稱為質(substance)；造成質的原料，如紙可造書，玻璃可造瓶，則稱為材料(material)。

(Physical Chemistry) 研究化學變化的原理, 明瞭其間的相互關係; 發現其間所具的自然定律, 以支配一切的變化為目的。

(2) 無機化學 (Inorganic Chemistry) 研究各種元素及碳元素以外的各種化合物, 明瞭其性質、變化和功用。

(3) 有機化學 (Organic Chemistry) 研究含碳化合物的種類、構造、性質和功用。

(4) 分析化學 (Analytical Chemistry) 檢查質的成分, 測定質的組成, 以證明其相同, 或辨別其差異, 普通又分為二類: 用以檢驗成分的, 稱為定性分析 (qualitative analysis); 用以測定組成百分率的, 稱為定量分析 (quantitative analysis)。

他如工業化學 (industrial chemistry), 農業化學 (agricultural chemistry), 生物化學 (biological chemistry), 及藥物化學 (pharmaceutical chemistry), 則為專門研究化學工程、土壤肥料, 以及藥物的製造和提煉; 至混合各種化學於一書, 而以化學常識為主要材料的, 則稱為普通化學 (general chemistry)。

[10, 3] 物質的性質和變化

我們之所以能夠辨識各種質, 就是因為各種質有一定的特性, 此種特性可分為二種:

(1) 物理性質 (Physical Properties) 由感覺直接接觸或以物理方法度量所得的性量。如形態、顏色、光澤、氣味、硬度、密度、溶解度、熔點、沸點等, 稱為物理性質。

(2) 化學性質(Chemical Properties) 物質在某種情況下,發生某種組成 (composition) 上的變化,如某物質在空氣中能否燃燒,對於光、熱、電及藥劑,是否發生反應 (reaction) 等,稱為化學性質。

世上質類繁多,環境變換甚易,變化發生的情形,當然萬分複雜,但可總分為二大類:

(1) 物理變化 (Physical Change) 在物理變化中,形態雖變,但本質不變,如蛋白的凝固,巖石的風化,鉛絲因通電而白熱,液體的蒸發等,都是物理變化。

(2) 化學變化 (Chemical Change) 在化學變化中,不但各質的形態改變,就是內部的組成,也發生變化,如木材燃燒,放光發熱,最後僅留少許灰燼;澱粉發酵,變為糖和酒精;他如鐵的生鏽,食物的消化等,都是化學變化。

在化學變化中,吸熱或放光發熱,為常有的現象;一種或數種質的消失,以致另一種或數種新質的產生,亦為常有的結果。例如燃鐵一小段,就發生強光,燃後僅留白色粉末少許,這就是鐵和空氣中的氧,起化學變化,生成白色粉末的氧化鐵的緣故。

[1, 0, 4] 物質的種類

凡具有一定質量 (mass), 占有一定空間的, 都稱為物質。宇宙間的物質多至五十萬種以上, 按其組成, 可分為三類:

(1) 混合物 (Mixture) 試取河沙一撮, 細加考察, 其中除石英外, 尚有白色的長石, 閃光的雲母和少許泥土。普通造屋所

用的混凝土，即係水泥、沙粒和碎石所混成。這種混雜在一處的東西，稱為混合物。所以混合物的條件是：(1)成分多寡，可以任意變動，不必一定。(2)混合時並不吸收或發散光熱。(3)混合後各成分的原有性質，絲毫未變，往往能用機械的方法，將他分開。

(2) 化合物(Compound)

取硫粉一分和鐵粉(先用酒精洗淨)一又四分之三分，均勻混和，成一種灰色的粉末。取此粉末少許，置試管中，加數毫升(mi.)*二硫化碳，用力振盪，就見有黑色鐵粉沈留管底，再將上層液面輕輕倒出，瀝在鉢玻上(如圖 1)，蒸發後，就見

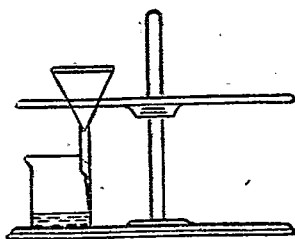


圖 1 用過濾法以分離硫和鐵

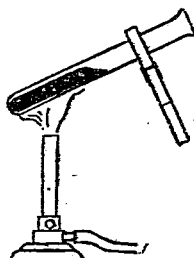


圖 2 加熱於硫和鐵的混合物

有硫磺分出。如另取此混合粉末少許，移近磁鐵，鐵粉就被磁鐵吸引，和硫磺分開，此時硫和鐵的混合，稱為混合物。將多餘的混合粉末，置試管中，在火燄上加熱(如圖 2 所示)，就見火光，由管底漸達全管，這時如將火燄移開，管內火光仍繼續不熄，冷後將管擊破，即得一種黑色固體，已不溶於二硫化碳，也不被磁鐵所吸

*一毫升 (milliliter) 為千分之一升，等於 1,000027 立方厘米 (c.c.) 故通常可認為即等於一立方厘米。

引，完全失去硫和鐵的特性，成爲一種新的化合物，稱爲硫化鐵(iron sulfide)。

如上述所得的硫化鐵，是一種化合物，其原因爲：(1)成分的特性完全消失，成爲一種新的產物。(2)成分的比例，必有一定。(3)化合時曾發散光熱，經過化學反應(chemical reaction)，不能再用機械的方法，使其成分分離。

(3) 元素(Element) 置紅色氧化汞(亦稱三仙丹)少許於試管中加熱，就有氧發生，管的冷壁上，又凝有微粒水銀，所以氧化汞爲氧和水銀的化合物。如將食鹽的溶液通電，電極的兩端，就有氯和鈉*放出，所以食鹽係由氯和鈉所構成。但是氧、汞、氯和鈉，我們不能再用目前的方法，使其分爲二種以上的不同的質，像這種構成宇宙的最簡單的質，就稱爲元素。世上所有的元素，共有九十二種，其中有二種尚待研究。地殼及天空中常見的元素，僅有十二種。現在根據克拉克(F. W. Clarke)所發表的數字如下：

氧	49.20%	鐵	1.93%
砂	25.67%	錳	0.87%
鉛	7.50%	鈦	0.58%
鐵	4.74%	氯	0.19%
鈣	3.39%	磷	0.11%
鈉	2.63%	其他(錳、矽、硫、氮等)	0.82%
鉀	2.40%		

*通常鈉又和水起作用，再放出氫。

元素的觀念，發生很早，紀元前六百年間（約在我國周代），小亞細亞的哲學家泰利斯（Thales）以為水是造成一切質類的東西，至亞理士多德（Aristotle, 384-322 B.C.）時，又假定火、水、空氣和土為造成萬物的元素。我國金、木、水、火、土五行學說，發源也很早，亦即元素的意思。

[1, 0, 5] 能和能的轉變

能（energy）和物質的關係，至為密切，如木炭燃燒，放出熱量，此熱能隨物質的變化而產生，是常見的例子。又如上述氧化汞加熱，即分解為氧和汞，可見‘能’改變時，質亦常隨之變化。所以研究化學變化時，‘能’的改變，是不可不詳加注意的。所謂‘能’，就是可以設法使他變成功（work）的‘量’。能有多種，最主要的如下：

(1) 動能（Kinetic Energy）物體因一種運動所具有的能，如飛彈墮石所具有的，稱為動能（熱能亦為動能的一種）。

(2) 位能（Potential Energy）物體因位置所具有的能，位置改變，能亦隨之吸進或放出，如重物升高需能，彈簧鬆弛放能等是。

(3) 化學能（Chemical Energy）凡蘊藏在質中的量，於適宜的條件下，能使他作功或發光生熱而放出的，統稱為化學能。如質燃燒時放光發熱，就是化學能一部分放出的現象。

能的種類雖多，常可互相轉變。例如高處流下的水，使他轉動機械，發生電流；電流通過電燈及電爐，又變為光和熱。將質電解時，又能將電能變為化學能；電池中發生化學變化，又將化

學能變為電能。凡此種種，都予工業上和學術上，無限的幫助或發展。

[1, 0, 6] 能量不滅律和物質不滅律

由上節可知，能的形態可以互相轉變，如加以詳細的研究，在轉變時，如絕對不受外界的影響，則轉變的前後，能的總量，仍一定不變。如燃煤發熱，由化學能變熱能，由熱力發動機械，產生電流，再將電流通入電爐，又變為熱。則前後所得的熱量，應無增減*。由此，可得一個結論：就是能的形態，可以互相轉變，能的總量，在獨立環境中，是不能增減的，這叫做能量不滅律(law of conservation of energy)。

同樣，在化學變化中，有時覺得物質的質量增加，如鐵粉在潮溼空氣中生鏽，就增加重量；有時又覺得物質的質量減小，如木炭燃燒，僅留少許的灰燼；殊不知鐵生鏽時的加重，是由於吸收空氣中的氧，變成了氧化鐵；木炭的燃燒，如將其燃燒時所放出的二氧化碳和水汽，一同秤量，那重量反要被原來增加，這種增加的重量，就等於燃燒時由空中所吸取之氧的重量。由此，可知在每一化學變化中，變化前後，其參加變化物的總重量，必一定不變，這叫做物質不滅律(law of conservation of matter)。

總上兩定律，我們可知宇宙間的物質和能量，不能創造，也

*事實上，因機械的摩擦等，電爐中所放出的熱，質或燃燒時為少，但若總計得失，仍屬相等。

不能消滅。*

習題

1. 試將下列各種變化，分別其屬於化學的或物理的：

水的結冰	牛奶變酸
鹽溶於水	鐵的磁化
鹽水的蒸發	木的朽爛
鐵溶於硫酸	粗糖的精煉
空氣的液化	豆的製成醬油

2. 將用何種性質，區別下列各質：

(a) 銅片和鐵片	(b) 木棍和鐵棍
(c) 白糖和麵粉	(d) 酒精和水

3. 比較化合物和混合物的不同。

4. 下列各物，何種是化合物，何種是混合物？什麼緣故？

(a) 牛奶	(b) 玻璃
(c) 黑藥(即火藥)	(d) 石灰石

5. 試舉元素的正確定義，並舉出日常生活中，由元素所造成的質。

6. 化學對於近代生活的應用，試舉出幾個實例來。

7. 何謂物質？何謂能？

8. 如在甲地燃煤，乙地煮飯，應用何種方法？

9. 如何利用太陽的能，作下列各種工作：

(a) 轉動水車	(b) 發動機器
(c) 點燈	(d) 使質發生化學變化

*物質和能量，在理論上，可以互相變換，但在目前尚不能由人完全控制。

10. 試述能量不滅律及物質不滅律。
11. 詳細說明物理變化及化學變化的意義，並舉出四個例。
12. 黑藥(即火藥)是硫、碳、和硝酸鉀所混成，試設法將他各別分開。
13. 試述(a)化合物(b)混合物的定義。
14. 一種質加熱後，不能產生二種以上的新質，得稱為元素嗎？
15. 用 55.8 克鐵，能造出 87.8 克硫化鐵，問需硫若干克？(不必用鐵和硫的原子量)
16. 人體中主要元素的含量如下，設人體平均的重量為 65 千克，試求人體中各元素的重量，並以克表示他：
- | | | |
|----------|----------|------------|
| 氧 65.00% | 碳 20.26% | 氫 10.00% |
| 氮 2.56% | 鈣 2.50% | 磷 1.14% |
| 硫 0.14% | 鉀 0.11% | 鈉 0.10% |
| 鐵 0.07% | 鎂 0.01% | 碘 0.00004% |
17. 試引舉我國古時，對於化學技術的應用。*

第二章 氧和臭氧

第一節 氧

氧的發見——製法——性質——氧化——自然——氧的用途

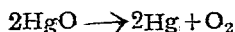
[2, 1; 1] 氧的發見

氧為產量最多，分布最廣的元素，約占空氣體積的五分之一，水中含有 89%，普通巖石泥沙中，約含有 50%，人體中含量

*此題材料，請教師指出參考書籍。

亦豐(見第一章, 習題 16). 除單獨存於空氣中外, 餘多存於化合物中.

1774 年, 英人普利斯特利 (Priestley), 在實驗熱對於質的效應時, 用大凸透鏡將日光聚射到置在試管中的氧化汞上, 氧化汞就分解而放出氧; 所以世人就稱普氏為氧的發見者. 這作用可用下式表示:



1775 年以前, 科學界對於燃燒現象的解釋, 多根據於燃素說(見[1, 0, 1]), 到了法人拉法西埃, 始由實驗證明, 燃燒為物質和氧的作用, 推翻燃素說, 而創立用實驗為根據的化學; 所以後世多稱拉氏為近世化學的鼻祖.

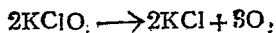
[2 1, 2] 氧的製法

氧的製法很多, 茲擇其重要的分述如下:

(1) 實驗室法

1. 由氧化物中製取 氧化汞加熱, 即分解為氧和汞, 這方法僅有歷史的意義, 在實際上沒有什麼價值. 其他如二氧化錫、二氧化鉛、二氧化銻等, 也同樣能夠放出氧, 不過比較困難.

2. 由氯酸鉀製取 氯酸鉀加熱 就有氧放出, 如再加二氧化錳或過鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)作催化劑(catalyst)時, 反應更可加快.



普通實驗室中製氧的方法，即將氯酸鉀四分與過錳酸鉀*（或二氧化錳）一分，混合後，放入硬試管中，如圖'3。在此種情況下，加熱至 200°C 氧即可放出，可用排水取氣法收集。

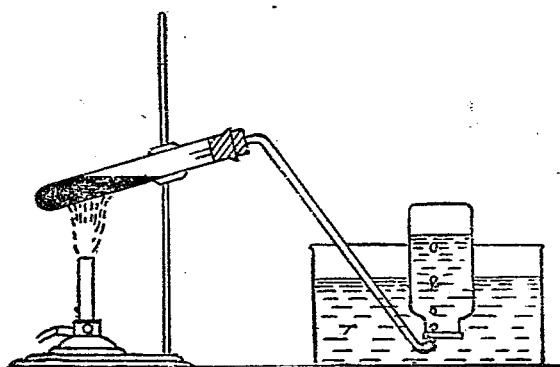
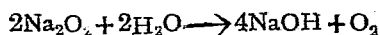


圖 3 由氯酸鉀製氧

如上反應中的過錳酸鉀或二氧化錳 能增加反應速度而本身並不發生變化的，稱為催化劑，此種作用稱為催化作用(catalysis)。如用二氧化錳為催化劑，作用後的儀器，不若用過錳酸鉀的容易洗淨。

3. 由過氧化鈉製取 過氧化鈉(sodium peroxide)和水起作用，即放出氧。他的反應速度很快，所以宜將水一滴一滴地緩緩加入。

*氯酸鉀中如含有有機物（如紙屑，稻草等）或二氧化錳內含有炭粉，就容易有爆炸的危險。



(2) 工業法

1. 由液體空氣以製取 液體空氣中，主要的成分是氧和氮。液體氮的沸點為 -195.5°C ，液體氧的沸點為 -183°C ，故當液體空氣蒸發時，氮先氣化放出，遺留下來的，幾乎是純氧（96%—99%），然後用高壓力壓入鋼匣中，以備應用。

2. 由電解水以製取* 加稀硫酸或稀氫氧化鈉溶液少許於水中，然後通入直電流，水即被分解，在正極上放出氧，負極上放出氫。

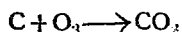
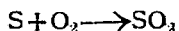
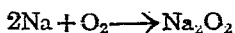
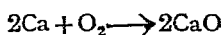
[2, 1, 3] 氧的性質

(1) 物理性質 氧是無色、無味、無臭的氣體，為空氣中主要的成分，其重量為空氣重量的 1.105 倍。在 -118°C ，或低於此溫度時，再加壓力，能變為液體；若溫度較此為高，即加任何壓力，也不能使他液化；此溫度就稱為臨界溫度（critical temperature）。氧在臨界溫度時，需加 50 氣壓，方能變為液體；此時的壓力稱為臨界壓力（critical pressure）。氧微溶於水，在 20°C 及一氣壓時，100 毫升水中，可容 3 毫升的氧。

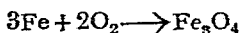
(2) 化學性質 在普通溫度時，氧和其他物質作用甚緩，但在高溫時，則甚快。有許多元素在空氣中雖可燃燒，但不及在氧中燃燒猛烈。當金屬鈣或鈉在氧中燃燒時，發熱而生固體氧

*凡以電力分解一種化合物，就稱為電解（electrolysis）。

化鈣 (calcium oxide, CaO) 或過氧化鈉。磷或硫在氧中燃燒，發生閃爍光輝，成五氧化二磷 (phosphorus pentoxide, P₂O₅) 或二氧化硫 (sulfur dioxide, SO₂)。燃燒後留有火星的木炭，放入氧中，能再猛烈發火。這類作用，可以下列各式表示：



在空氣中不易燃燒的元素，如鐵等在氧中也能燃燒。如取細鐵絲*數根，捲成螺旋形，持以坩堝鉗，一端先行燒紅，沾以硫磺少許，迅速放入貯氧的瓶中，立見鐵絲燃燒，火花四射，為避免玻璃的爆炸，可先置砂或水少許於瓶底。

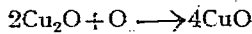
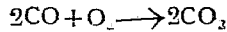


許多化合物也可和氧起作用。硫化氫在氧中燃燒，生成水和二氧化硫。



其他如一氧化碳 (carbon monoxide)，氧化亞銅 (cuprous oxide) 等，也能和氧作用，生成相當的氧化物。

*最好用鐵絲 (steel wool)，鐵絲網上的也可用。



質和氧化合時所起的變化，稱為氧化作用，簡稱氧化(oxidation)。氧化後的生成物，稱為氧化物(oxides)。如氧化鐵、氧化硫、氧化磷等都是。元素中除貴金屬、氮族、鹵素族等外，其他普通元素都能和氧化合而生成氧化物。

徐緩的氧化，在動物體中，經常不息，吸入空氣中的氧，和紅血球的血色素相化合，形成一種不穩固的化合物(氧化血色素，oxyhemoglobin)，循環周身，將體內在消化時所吸收的碳氫化合物氧化成二氧化碳和水。這種氧化作用進行很慢，能將熱量緩緩放出，以保持體溫。

劇烈氧化之能放光發熱的，稱為燃燒(combustion)。凡能燃燒的質，稱為可燃物(combustible substances)。不能燃燒的，稱為不燃物(incombustible substances)。質開始燃燒的溫度，稱為燃點(kindling point)。質類不同，燃點亦異。

氧同可燃物混合後，能產生一種具有爆炸性的混合物，塵埃的極小固體，也可發生同樣結果。麵粉廠，揚穀機等處，常有爆炸發生，就是這個緣故。

不燃物的應用甚廣，如氬代氫以充飛船，鉑在實驗室中的應用，及鋼、鐵、花崗石、磚、瓦等之用作建築物，均是利用其不燃性。

通常氧化時，每產生大量的熱，若此熱未曾散出，愈增愈高，反應也愈快，慢慢達到燃點而燃燒，這種現象，叫做自燃 (spontaneous combustion)。煤堆和存在不通風處的油布衣料，容易起火，都是這個緣故。

[2, 1, 4] 氧的用途

氧不但是最多的元素，而且是最有用的元素。生命的存在，熱和光的發生，都是靠他。氧對於處理污物和氧化廢物的能力也很強。又可用以製備氧乙炔燄 (oxyacetylene flame) 和氫氧燄 (oxyhydrogen flame)，其構造如圖 4 的表示，因其熱力很大，

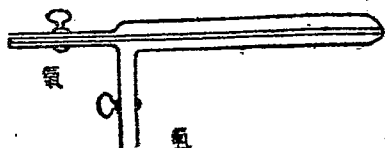


圖 4 氫氧吹管

能夠裁切金屬，銲接鋼鐵。近來航空上*，潛水艇內，以至於開鑿隧道，也無一不需要氧。醫藥上常用氧治肺炎及貧血等病患，又可以解救中毒[16, 2, 3]。

各種工業原料的製造，也多以氧為出發點，今用氧樹 (oxygen tree) 表明如下：

*凡飛行在 10,000 呎以上，都應有人造氧的設備。

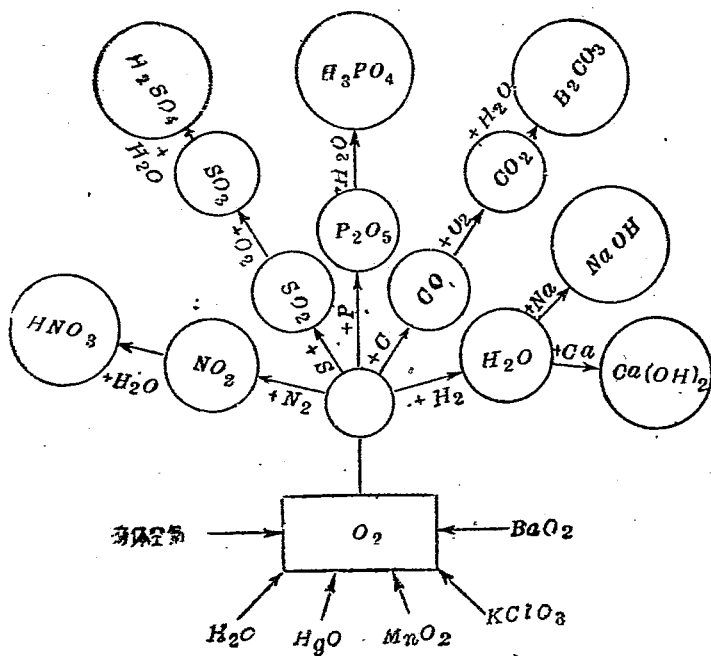


圖5 氧樹

第二節 臭 氧

臭氣的製法 — 性質 — 用途 — 同素異形物

[2, 2. 1] 臭氣的製法和用途

發電機放電時，能產生一種具有特別臭味的氣體，稱為臭氣(ozone)。所以雷雨時，空中常有臭氣存在。製造臭氣，祇要在

純氧或空氣中行無聲放電(大約百分之七的氧能變爲臭氧), 如圖 6 所示, 爲二同軸的玻璃管, 內管的內壁和外管的外壁, 均貼

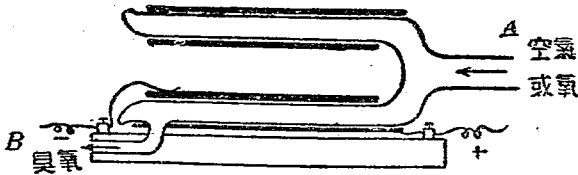
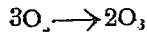
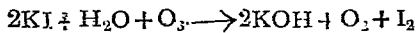


圖 1 臭氧發生器

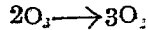
有鋁箔, 連鋁箔和感應圈, 使氧從 A 進入, 由 B 放出, 因電流所引起的化學作用, 可使氧變成臭氧。



若以沾有澱粉和碘化鉀的試紙 放在 B 處, 紙就變成深藍色。這就是有臭氧的證明。*



臭氧是一種無色的氣體, 具特臭, 略溶於水, 很易溶解在松節油裏, 爲氧重的 1.5 倍。加熱至 280°C 以上, 就分解爲氧:



臭氧的化學性質很活潑, 易把他多出的一個氧原子放出, 和其他的質類 發生變化, 自己成了氧元素。例如不易氧化的銀, 遇到臭氧, 即成暗黑色的過氧化銀。

*通氧(氫、 H_2O_2), 硝酸(HNO_3), 氯(Cl_2)等 也有同樣作用



凡是一種化合物，能將其分子中所含的氧放出，和另一種質，發生氧化作用的[2, 1, 3]，都叫做氧化劑 (oxidizing agent)，臭氧就是其中最好的一個。

臭氧的用途是漂白油、臘、澱粉等，又為飲料的殺菌劑。

[2 2, 2] 同素異形物

由一元素所成之二種或二種以上形性不同的單體，稱為同素異形物 (allotropic forms of matter)。氧和臭氧均同為氧元素所成的單體，僅在形性上不同，所以稱為同素異形物。

習 題

1. 塗油何故可以防止金屬的生銹?
2. 氧與臭氧，有何不同? 何謂同素異形物?
3. 試例舉製氧的四種方法。
4. 何謂催化劑? 氧化劑?
5. 自 KClO_3 中取氧時，(a)用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 MnO_2 以作催化劑，孰佳? 何故? (b) MnO_2 及 KClO_3 中，如含碳或木屑、乾草等物，有何危險? (c) 事前如何處置方可避免此種危險?
6. 以火點燈，燈着火而油仍不致燃燒，何故?
7. 試解釋木塊、木片、木屑燃燒速度不同的緣故。
8. 衣上着火，油着火，木材着火，用何法撲滅最為有效?
9. 吹燈火熄，搗爐使燃，有何不同?
10. 自 HgO ， KClO_3 ， Na_2O_2 三種方法取氧，何種最佳? 何故?

11. 氧在人體血液中，有何功用？
12. 空氣如為純氧，則對於人類的的生活，將發生何種影響？
13. 寫出下列各種作用的方程式：
 - (a) 氫酸鉀和二氧化錳加熱時所起的變化。
 - (b) 氧化汞加熱。
 - (c) 過氧化鈉加水。
 - (d) 鈉在氧中燃燒。
 - (e) 磷在氧中燃燒。

第三章 氫 水和過氧化氫

第一節 氫

氫的存在和製法——氫的性質和用途——還原作用——氫化作用
——重氫——同位素

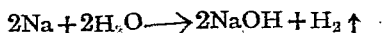
[3, 1, 1] 氫的存在和製法

(1) 氫的存在 1776年英國化學家卡文提什(Cavendish)，最先承認氫是一種元素，因其能着火燃燒，故又稱為可燃的空氣。至1783年，法國化學家拉法西埃以水汽通過灼熱的鐵屑而得到氫，就叫他為‘hydrogen’，是造水的意思。

遊離氫存在於空中的很少，僅占空氣體積的萬分之八。氫和他種元素化合，成各種化合物而存在地面的很多，水就是其中的一種。其他如有機物及酸等，也都含有氫。

(2) 氫的製法

1. 實驗室法 (a) 金屬中如鈉、鉀、鈣等元素，均能和水作用，而放出其中的一半氫元素，其方程式如下：



(b) 鋅、鐵、鋁等能代替酸中氫的位置，將氫放出，其裝置如圖 7。其反應可用下面的方程式表示：

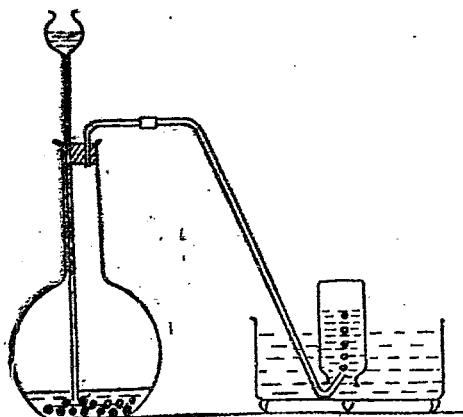


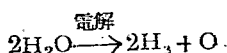
圖 7 製氫的裝置



這種化學變化，稱為置換作用 (displacement)。合前面所述鐵和硫的化合作用 (combination)，氧化汞加熱的分解作用 (decomposition)，都是化學中的重要變化。

氫比任何氣體都輕，不溶於水，可用排水法收集。

2. 工業法 (a) 電解水法* 理論上水經電解, 應如下式:



實際上, 因純水為不良導體, 故須加少量酸或鹼液, 始可電解, 普通多用硫酸。

電解時, 可用如圖 8 的裝置。A, B 是倒立水槽中並貯滿了水的二個集氣管, C, D 是連在正負極上的二鉑片。實驗時, 先在水內加硫酸數滴, 再通直流電, 即見正極的鉑片 C 上, 發生氧, 負極的鉑片 D 上, 發生倍量的氫。但實驗時, 氧的量總不及氫的一半, 因為氧較易溶於水的緣故。

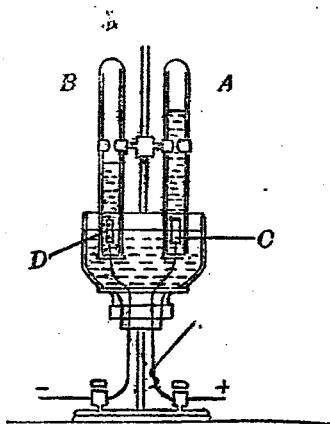
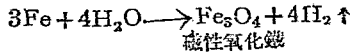


圖 8 水的電解

(b) 用紅熱鐵粉分解水蒸汽法 以水蒸汽通過紅熱的鐵粉, 就有氫放出, 此法所用的原料, 極為價廉, 故工業上常用以製氫。他的化學變化如下:

*當食鹽電解時 鈉在負極放出, 又和水起作用, 再產生多量的氫, 所以氫是他的副產物[1, 0, (2)]和[9, 2, 2]。

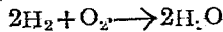


[3, 1, 2] 氫的性質和用途

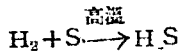
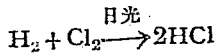
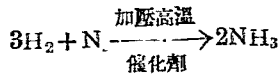
(1) 性質

1. 物理性質 氫是無色、無味、無臭的氣體，難溶於水，是質中的最輕者，較空氣輕 14.4 倍(密度為 0.08987)。極難液化。他的臨界溫度為 -234°C ，臨界壓力為 20 氣壓。液態氫(liquid hydrogen)無色透明，比重為 0.17，若減少壓力，使液體急激蒸發，那一部分液體就變成無色的固體，他的沸點為 -253°C 。氫尚有一種特性，即在適當情況下，能為體積僅八百分之一的鈀(palladium)粉所吸收。

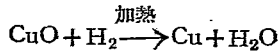
2. 化學性質 (a) 可燃而不助燃 氫燃燒時 和氧化合成為水。若氫和氧以 2 : 1 的體積混合，着火時，立即激烈爆發，稱為爆鳴氣(dettonating gas)。



(b) 氫在常溫時，極不活潑，但在適宜情況下，就能和其他元素直接化合，如：



(c) 還原作用 (reduction). 氫能奪取多種金屬氧化物中的氧以化合成水, 而將金屬游離, 如下式所示:



凡能奪取氧化物中的氧, 而和他化合的作用, 稱為還原作用。還原係和氧化相伴而生, 即在反應中有氧化, 必有還原; 反之, 有還原也必有氧化。如上式中 CuO 被還原成 Cu , 而氫則被氧化成水。

能自氧化物中奪取氧的, 不僅是氫, 他如活動性較大的金屬, 如鎂、鈣及非金屬碳等, 都具有這種還原作用, 統稱為還原劑 (reducing agent, 參考[2, 2, 1]氧化劑的作用)。

(2) 用途

1. 氫化作用 (hydrogenation) 植物油如菜油、豆油、花生油等, 都不易凝固, 如以化學沈澱法製成的細鎳粉, 懸浮在 200°C 的油內, 加以五氣壓的壓力, 併通入氫, 液態的植物油, 就會漸變為固態的脂肪, 既便於運輸, 又適合於食用, 近來市上出售的代奶油, 就依此法造成。又在適當的壓力和溫度下, 煤或石油經氫化後, 可得多量的汽油。歐洲產油不足的工業國, 如德意志等, 其大部分的汽油, 就靠此供給。

2. 作金屬氧化物的還原劑 如上節性質中所述, 多種金屬氧化物, 可用他作還原劑。

3. 用以作成氣球，上升空中，為軍事上作探望氣球及阻塞氣球等用。不過因氫在空中容易燃燒，頗為危險，所以近來常用氦(helium [5, 2, 3])代替。

4. 能直接和氮化合，以製造氮(詳見[15, 1, 1]和[15, 2, 4])。

[3, 1, 3] 重氫

近年來，因為研究方法的日趨精確，知道普通原子量約為1的氫原子，係由三種不同原子量的氫所組成。原子量等於1的，叫做氕(protium)，讀如撇。原子量等於2的，叫做氘(deuterium)，讀如刀，在普通氫中，只有五千分之一。原子量等於3的，叫做氚(tritium)讀如川，在普通氫中含量更微(十萬萬分之一)。後面的兩種，我們總稱為重氫(heavy hydrogen)。像這種性質相同，原子量各異的元素，又叫做同位元素(isotopes)。

通常以H或H¹代表氕，以D或H²代表氘，以T或H³代表氚。重氫的化合物，例如重水(heavy water)，他的性質，和普通氫和氧所成的水，略有不同(詳見[3, 2, 3])。

第二節 水和過氧化氫

水的分布和人生的關係 水的清潔法——水的組成——定比定律
——氣體反應定律——重水——過氧化氫——倍比定律

[3, 2, 1] 水的分布和人生的關係

整個地球表面，水占四分之三，雲、霧、雨、雪等，都是水的

變形；人體重的 70% 皆為水，就血液而論，其中水占 90%；平常食物，如米飯和麪包等，也含水甚多。多數礦物中，水也是他組成的一部分（結晶水）。所以水對人生的重要，僅次於空氣。無論直接（飲食用）或間接（如各種藥品的製造），都需消耗大量的水。至於滋育生物，洗濯污穢，負載舟楫，調節氣候，也沒一處不靠水，所以水和人生的關係，非常的大。

[8, 2, 2] 水的種類和清潔法

(1) 水的種類 存在於自然界中的水，統稱為天然水。以其存在的位置不同，有河水、湖水、井水、泉水等的分別。就其含鹽類的多少，又有鹹水、淡水的不同。在工業上，因為水中含有種類和多寡不同的礦物質，又分為硬水、軟水二種：硬水含有鈣、鎂的硫酸鹽或酸式碳酸鹽；不含此等鹽類的水，就稱為軟水。硬水又分為二種，凡含鈣、鎂的酸式碳酸鹽，可用煮沸沉澱法以除去的，叫做暫硬水（temporary hardness），含鈣、鎂的硫酸鹽，非經化學處理不能使他沈澱的，叫做永硬水（permanent hardness）。

(2) 水的清潔法 水有溶解各種物質的性質，所以天然水多不純潔。有些礦物原是人體組織所不可少的成分，但其中的有機物，因其常帶病原細菌，是傳染病的媒介，所以必須用下列的清潔方法處理。

1. 沈澱法 用明礬少許，溶在水中，就生一種膠狀氫氧化

鋁, $Al(OH)_3$, 能夠把水中的浮游物吸附而沉於水底, 使水澄清, 所以家庭中常用他. 加明礬的多少, 在能使混濁物質下沉為度, 少則不易使水澄清, 多則變味, 都不適於飲用. 必要時還需加石灰少許.

2. 過濾法 木炭和細砂都有吸附水中有機物的性質, 可採作家庭濾水器之用, 如圖 9 所示.

3. 煮沸法 我國從古就用沸水作飲料, 頗合衛生條件, 因為普通細菌, 煮沸至十五分鐘後, 即可殺死. 而且一部礦物質也可洗滌分出.

4. 蒸餾法 精製純粹的水, 須將普通水加熱使成蒸汽, 然後導入冷凝器中, 使蒸汽再凝為水. 此時水中不揮發性的雜質, 就完全殘留於容器內, 所得

的水, 很是純潔, 稱為蒸餾水. 常用於實驗及製藥.

5. 殺菌法 水中的細菌, 可用藥品殺滅, 如用漂白粉溶液, 置於水中, 經 15—30 分鐘, 細菌就可全部殺死; 或用適當的氯或臭氧通入, 也有同樣效力. 至於工業上常用的水, 須經軟化

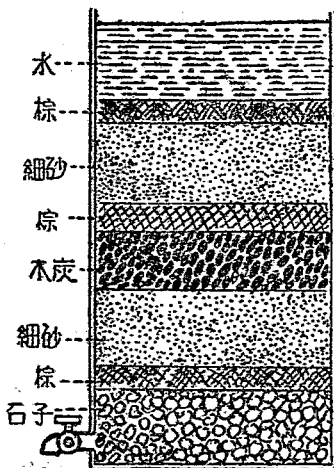


圖 9 家庭用濾水器剖面圖

[21, 1, 3].

[3, 2, 3] 水的組成

(1) 應用合成法證明水的組成

1. 水的體積組成 如圖 10, 用一有刻度的測氣管, 一端封閉, 近閉端處, 插鉑絲二條, 兩端相距二三厘米, 在管內裝滿水銀, 倒立水銀槽內, 再將定量的純氧通入管內, 測定其體積、溫度和壓力 (即當時的氣壓, 再加以校正), 換算至標準溫度及標準壓力時的體積。

同樣, 把氫通入, 比理論上需的分量稍多, 記明其體積。將二鉑絲連在感應圈上, 使管內放電, 則氫氧二氣化合成水蒸汽; 凝成水後, 體積縮小, 可略去不計, 只須留意多餘氣體的體積, 依此就可得二氣 (即氫和氧) 化合時體積的比例。

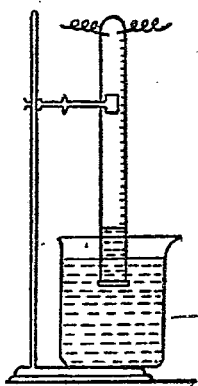


圖 10
水的體積組成實驗

今設氧的改正體積為 45.35 毫升,

氫的改正體積為 210.70 毫升,

化合後多餘氫的改正體積為 120.10 毫升,

則 $210.70 - 120.10 = 90.60$, 就是氫和 45.35 毫升體積的氧化合所需的體積。

所以氫氧兩氣化合成水時, 其體積的比例, 是:

$$\frac{\text{氫的體積}}{\text{氧的體積}} = \frac{90.60}{45.35} = 2 : 1 (\text{約數}).$$

2. 水的重量組成 如圖 11, 氫經硫酸的洗滌和氯化鈣的

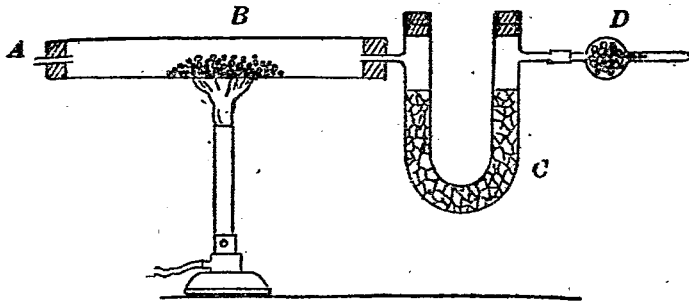


圖 11 水的重量組成實驗

吸水後, 由 A 通入盛有一定量氧化銅的 B 管內, 和氧化銅裏的氧化合成水蒸汽, 通入盛有氯化鈣的 C 管中, D 管中亦盛有氯化鈣, 以防止空中水汽的侵入。B, C 二管在實驗前後, 各稱一次重量, 後來氧化銅減少的重量, 就是所失去氧的重量, 也就是成爲水所需要氧的重量。D 管中增加的重量, 就是所成水的重量。水的重量減去氧的重量, 即得氫的重量。

杜馬 (Dumas) 經過十九次實驗, 得到結果如次:

生成水的重量	945.439
氧的重量	840.161
氫的重量	105.278

其中氫和氧的重量相比是 $105.278 : 840.161 = 1 : 8$ (約數)。

經精密的研究,水中氫和氧的重量比例為 $1 : 7.94$,和前面硫與鐵化合時,必須硫一分,鐵一又四分之三分,同樣是一定不變的。由是可知,每一種化合物,他的組成必有一定。這叫做定比定律(law of definite proportion),也稱定組成定律(law of definite composition)。

(2) 應用分解法證明水的組成 由[3, 1, 1]電解水製氫時的裝置,把水電解,負極所生的氫,約為正極所生氧的二倍*(實驗時不能恰好二倍,因電解時,常生少量的臭氧,致減少氧的體積,實則水的組成,確為二體積氫和一體積氧的比例)。

由上節知道,氫二體積和氧一體積化合,成二體積的水蒸汽(指在 100°C 時,氫、氧和水蒸汽間的體積比例為 $2 : 1 : 2$,可用下圖表明:



由實驗更知其他氣體和氣體化合時,在同溫同壓下,各種氣體的體積,都成一簡單的整數比。由此,可得到一個原則如下:在同溫同壓下,參與化學反應和反應後的產品,如為氣體時,其體積必成一簡單整數比。這原則是 1808 年,法國化學家給呂薩克所導出,所以叫做給呂薩克定律(Gay Lussac's law),也稱氣體

*放氫處的水,須先為氫所飽和,放氧處也須先為氧所飽和。

反應定律(law of gaseous reaction).

(3) 重水(Heavy Water) 上面說過,重氫氣或氘和氧所成的水,叫做重水(詳見[3, 1. 3]),他的性質,和通常水有很多地方不同. 由氘所成的水,因為含量過少,目前尚無真確的報告. 由氘所成的水,即 D_2O ,在通常的水中,也只含有 4,500 分之 1. 他的性質,與通常水相比較如下:

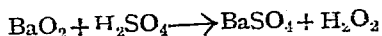
	H_2O	D_2O
冰點	0°C	3.8°C
沸點	100°C	101.4°C
比重(20°C)	0.9982	1.1

許多植物的種子,在重水 D_2O 中,不能發芽,許多小動物,如蝌蚪,也不能在其中生長. 電解普通水時,留下的殘水,含重水很多,1932年,烏萊(Urey)就由此而發現重水.

[3, 2. 4] 過氧化氫的製法、性質和用途

(1) 製法

於低溫時,用稀硫酸和過氧化鋇 (barium peroxide) 作用,就可製得過氧化氫 (hydrogen peroxide).



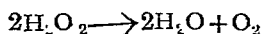
硫酸鋇不容於水. 過濾後即得過氧化氫的溶液.

(2) 性質

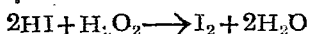
1. 物理性質 純粹的過氧化氫,是無色而略帶黏滯性的

液體，在 0°C 時，比重為 1.458，急冷即凝為固體，熔點 -2°C ，外觀和水差不多。

2. 化學性質 過氧化氫很不安定，容易分解：

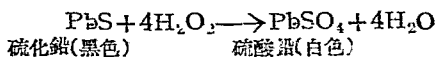


如有二氧化錳或金屬的粉末，或和粗糙的表面接觸，分解尤快。因其易於分解，把氧放出，所以是一種活潑的氧化劑，如下方程式：



用澱粉碘化物試驗，也可顯藍色；無其他氧化劑存在時，可利用澱粉碘化物反應 (starch iodide reaction)，以鑑定過氧化氫的存在[2, 2, 1]。

(3) 用途 過氧化氫可使已變黑的鉛白油漆恢復原來的顏色，其反應如下：



過氧化氫常用以漂白蠶絲、羽毛、頭髮等易被氯所損毀的物質，在醫藥上，又可供殺菌和消毒之用。通常市上出售的溶液，含過氧化氫為 3% 及 30% 兩種。實驗室中，常以 3% 的為試劑。

[3, 2, 5] 倍比定律

根據上述定比定律，知道一種化合物產生時，元素間重量

的比例，常一定不變。如過氧化氫含氫氧二元素的重量比例，一定是 1 : 16，水中所含氫氧二元素的重量比例是 1 : 8。在此二化合物中，氧以不同的比例和一定量的氫，成兩種不同的化合物。這二化合物中，所含氧元素的重量比例適為 2 : 1，成一簡單的整數比例。他如 FeS, FeS₂ 中的鐵，重量一定，而二化合物中硫的重量，則成 1 : 2 的簡單整數比例，從此可得一原則如下：*A* 元素和一定重量的 *B* 元素，化合成兩種或兩種以上的化合物時，*A* 元素重量的比例，常成簡單整數比例。這原則稱為倍比定律 (law of multiple proportion)。

習 題

1. 試述氫的製法。
2. 何謂還原作用，氫化作用，電解作用？並舉例說明。
3. 何謂定比定律，氣體反應定律？
4. 試述淨水的方法。
5. 為什麼不可從水田或水溝中取水飲？因為他含有礦物性的毒質嗎？
6. 久用去的水鍋，水壺，常生有水銹，是什麼緣故？
7. 化學變化是否因熱度增加而變慢或變快？試舉出二例以表明。
8. 實驗室中，由鋅與鹽酸起作用，所取得的氫，含雜質頗多，不能用以製造小規模的氫氣球，(a) 試想，以含何種雜質為最多？(b) 欲避免這種雜質，應用何法處理？
9. 據說在最高層氣流中，都是氫，我們如不受呼吸的限制，坐氫氣球能再向上升嗎？何故？

10. 泉水每可治皮膚病，何故？
11. 如長時間飲用大瓶的蒸餾水，於身體有無妨害？何故？
12. 如何檢驗氫中混有空氣？
13. 試比較氫和氧性質的不同。
14. 試將讀過的三種化學變化，舉例說明。
15. 如 100 毫升的氫和 74 毫升氧起化學反應，何種氣體有多？多若干？

第四章 原子和分子

第一節 原子說和分子說

道爾頓原子說——原子和分子——假說，理論及定律——原子說的價值

[4, 1, 1] 道爾頓原子說

距今二千四百年前，希臘哲學家，如提摩克利塔斯 (Democritus, 紀元前 460 年) 就主張一切的質都由極小的粒子所組成，這種粒子，獨立永存，不能再分，叫做原子 (atom)。同時亞里斯多德 則主張質能無窮分割。我國莊子 (距今二千二百年前) 有云：“有一物焉，日又其半，萬世不絕。”則其對於原子的觀念，和亞里斯多德 一派相同。

西歷 1803 年，英國化學家道爾頓 (John Dalton, 1766—1844) 想解釋化學之應上種種事實，創立原子說 (atomic theory)，也和提氏 的主張一樣，他的大意分為四點如下：

1. 質是由於極細微的，即為普通物理和化學方法所不能再分的小質點，組結

成功，這小質點叫做原子。

2. 同元素的原子，其質量的大小均相等，性質也相同。異元素的原子，彼此質量各異，性質也不同。原子不論經過何種變化，質量都不變。

3. 二個以上的異類原子，能結合成為‘化合原子’(compound atoms, 即今日所謂分子)。

4. 原子不能再分，所以異類原子互相化合時，彼此都以整個的原子相結合。

[4, 1, 2] 原子和分子

道爾頓原子說，對於原子和分子(當時稱為‘化合原子’)，仍混雜不清，無從分別。後學的人，就確實給以界說，即元素中參加化學反應的最小顆粒，稱為原子，兩個以上原子結合的顆粒，稱為分子(molecules)。分子由同類原子相結合成的，如 H_2 , O_2 等，稱為‘元素的分子’，由異類原子相結合成的，稱為‘化合物的分子’，如水(H_2O)，氨(NH_3)等是。由此，可知分子為組成質的單位，原子則為組成分子的單位。分子可以分為原子，原子就不能再分了。*

[4, 1, 3] 原子說的價值

對於某種事實，想下個合理的解釋，化學家往往先設一種假說(hypothesis)，以謀解決；如假說能夠合於事實，並無新事實和他抵觸，那麼，這假說就成為理論(theory)或學說。所以理論不能認為真確的事實，不過理論和事實愈符合，那真確的程

*據近年研究，原子由於四種更小的粒子所組成：(1)負電子(electron)簡稱電子，(2)正電子(positron)，(3)質子(proton)，(4)中子(neutron)。詳見第 21 章。

度也愈大。定律(law)就是以實驗為根據，綜合實驗的結果，由歸納所得到的一種法則。例如拉法西埃作多次的實驗，把各種的質燃燒，或者使在密閉器中起氧化作用，證明他變化時重量並無增減，由此所得到的結論，就是物質不滅律[1, 0, 5]，所以定律必須有理論來解釋，例如用道爾頓原子說，可以解釋物質不滅律，因為原子不能再分，一切化學變化，只是物質和物質間，原子的重行排列，造成新的結合而已。原子本身，實無增減，變化前後，重量自然無變更。

又如用他來解釋定比定律(即定組成定律[3, 2, 3])，因為化合物是由不同元素的原子所組成，同元素的原子，他的大小輕重都相等，那麼二原子氫和一原子氧，結合成水時，水分子中氫和氧的比，自然一定。

如用來解釋倍比定律，由二原子氫和二原子氧所造成的過氧化氫，及二原子氫和一原子氧所造成的水，其中氧原子的含量，是二和一；同元素的原子，重量相等，那麼他們重量的比，也是二和一，自然成一簡單的整數比[3, 2, 5]。

第二節 原子量和分子量

亞佛加德羅假說——原子量、分子量——克原子量、克分子量(摩爾)。

克分子體積——化合量 and 當量——原子量和分子量的測定

[4, 2, 1] 亞佛加德羅假說

原子說發表後之第三年，就是 1805 年間，給呂薩克 (Gay Lussac) 由實驗發見他的氣體反應定律，就是在同溫同壓下，任何化學變化中，所用和所產生的氣體，其體積都成一簡單整數的比例 [3, 2, 3]。這種事實，非道爾頓原子說所能解釋。到了 1811 年，意大利物理學家亞佛加德羅 (Avogadro) 創一假說。謂在同溫度和壓力下，同體積的一切氣體，其所含的分子數都相同。所以在同樣情況下，等體積的氫和氯能起完全作用，不過所造成的氯化氫是二體積。根據上述亞佛加德羅的假說，這二體積氯化氫分子，是化合前氯或氫分子的二倍，但每分子氯化氫中，至少必有一原子氫和一原子氯，這二倍氯化氫中之氫原子和氯原子，必由化合前一分子氫和一分子氯而來。由此，可知每個氫分子或氯分子，至少由兩個原子所組成，如 H_2 及 Cl_2 。這就是亞佛加德羅的假說，可以解釋氣體反應定律和原子說的關係。茲為更使明瞭起見，可以圖 12 表示：

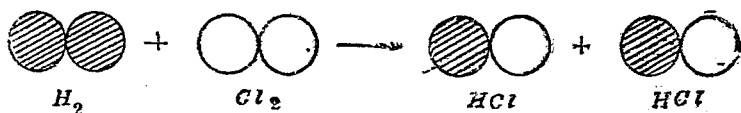


圖 12 氫和氯化合成氯化氫時的體積關係

就是： 1 體積 H_2 + 1 體積 Cl_2 \longrightarrow 2 體積 HCl

同樣，一體積氧和二體積氫，化合成二體積水，可以圖 13 表示：

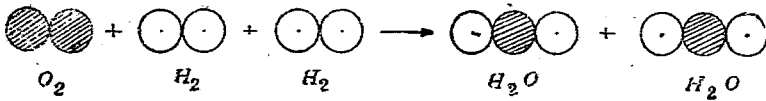


圖 13 氫和氧化合成水時的體積關係

就是：1 體積 O_2 + 2 體積 H_2 \rightarrow 2 體積 H_2O

由此，可知方程式中的係數，就是表示各種的質在氣體狀態時的相對體積。

[4, 2, 2] 原子量和分子量

原子和分子是參加化學變化的基本顆粒，微小過甚，其絕對重量不但不易求得，在實際上，也無多大用處。不過根據亞佛加德羅的假說，各氣體的分子和原子，其相對的重量，容易求得。這種分子的相對重量，就叫做分子量(molecular weight) 原子的相對重量，就叫做原子量(atomic weight)。因為此時分子的個數既同，單位體積重量的比，就等於其每個分子或原子重量的比。不易氣化的固體，則可用間接的方法求得，茲略舉數種氣體的密度，及其分子的相對值如下：

氣體	密度(標準情況下每升的克數)	分子的相對值
氫 H_2	0.09	1
氧 O_2	1.43	16
氮 N_2	1.25	14
氯化氫 HCl	1.64	18.2

如上所述，分子或原子的相對重量既不難求得；但比較應有一個標準，原子量或分子量應取那種元素的原子為標準，這不可不加以選擇。通常以氫原子為原子中最輕的一種，可定為 1.000。但是氫元素不及氧元素所成化合物多，為求其他元素之原子量時的方便起見，化學家都一致採用氧為標準，定其原子量為 16.000。這樣，則氫的原子量為 1.008，仍為最小的一個。氧的分子為 O_2 ，故其分子量為 32。氫的分子為 H_2 ，故其分子量為 2.016。水的分子為 H_2O ，故其分子量為 $2 \times 1.008 + 16$ ，即 18.016。其他元素的原子量，見書面內頁國際原子量表*，至於一般質的分子量，只要把分子中各原子量相加即得。例如硫酸的分子為 H_2SO_4 ，他的分子量是 $2.016 + 32 + 64 = 98.016$ 。

原子量和分子量既為相對的重量，所以沒有單位。但是為應用和計算上方便起見，常用克 (gram) 來表示，稱為克原子量 (gram atomic weight) 或克分子量 (gram molecular weight 即 G. M. W.)，也稱摩爾 (mole)。

如作進一步的討論，在標準情況下，每克分子量氣體的體積應有多少？如氧的克分子量為 32 克，在標準情況下，每升 (1,000 c.c.) 是 1.43 克 (即其密度)，則

$$\frac{32.0}{1.43} = 22.4 \text{ 升}$$

* 國際原子量表，為國際化學會議原子量委員會所決定公布的。

同樣,以其他氣體的密度除其克分子量,所求得的體積,都是 22.4 升,例如:

$$\text{氫 } \text{H}_2 \quad \frac{2.016}{0.0899} = 22.4 \text{ 升}$$

$$\text{二氧化碳 } \text{CO}_2 \quad \frac{44.0}{1.98} = 22.4 \text{ 升}$$

$$\text{氯化氫 } \text{HCl} \quad \frac{35.5}{1.64} = 22.4 \text{ 升}$$

$$\text{氨 } \text{NH}_3 \quad \frac{17.0}{0.771} = 22.4 \text{ 升}$$

由此,可知任何氣體的克分子量,在標準情況下,其所占的

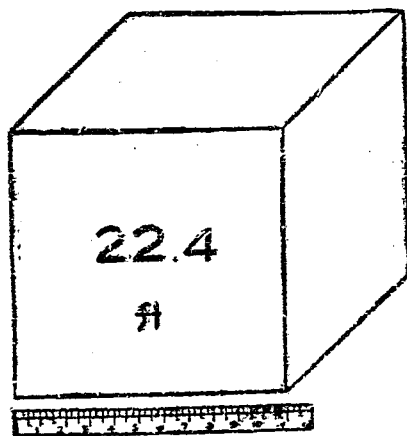


圖 14 克分子體積(G. M. V.)

體積，都約為 22.4 升，此體積稱為克分子體積(gram molecular volume. 即 G. M. V.). 換句話說，就是在標準情況下，22.4 升任何氣體的體積所有的重量，如以克來表示，他的數值，就是分子量。此數值對於學化學的人，異常重要。

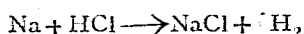
[4, 2, 3] 化合量和當量

元素化合時，其間重量的比，都有一定 [3, 2, 3]，所以元素不化合則已，如起化合作用，則欲表示其重量的比，每一元素必能指定一的確的數目，此數或為原子量的倍數，或等於原子量，或為原子量的整除數，叫做化合量(combining weight)。化合量常以氧 16(或 8, 24, 32 等)為標準，所以元素能和 8 分或 16 分氧起化作用的數，都叫做該元素的化合量。例如 2.016 分氫能和 16 分氧化合成水，則 2.016 (氫原子量的二倍)就是氫的化合量。同理，鈣 40.08 分，能和氧 16 分化合成石灰 (CaO)，那鈣的化合量是 40.08，也就是他的原子量。

凡質和 1.008 克氫，直接或間接起化學作用，或互相替代的量，稱為當量(equivalent weight)。所以元素的化合量，如以氧 8.00 為標準時，其數值恰和其當量的數值相等。例如 46 克鈉，能和 16.00 克氧起作用，此時鈉的化合量為 46，當量為 23.0 克。如以氧 8.00 為標準，那鈉的化合量為 23.0，和當量的數值相等。*

*當量和化合量同值時，為免去誤會計，不名數的當量，另以克來表示他，叫做克當量(gram equivalent)。

又如 23 克鈉能和 36.468 克氯化氫起完全作用：



那 36.468 克就是氯化氫的當量。同樣，40.008 克氫氧化鈉能和 36.468 克氯化氫起完全作用，則 40.008 克就是氫氧化鈉的當量，餘類推。

[4, 2, 4] 原子量和分子量的測定法

根據亞佛加德羅假說，從氣體元素的密度，求其原子量和分子量，或在標準情況下，自 22.4 升的重量，以測定其原子量和分子量，已如上述。這種測定的方法，限於氣體，且不甚正確，所以必須用他種比較精密的方法來求他。

(1) 由化合物的分子量以測定原子量法 首先測定該元素多種化合物的分子量，然後分析該元素，在各化合物一克分子量中所占有的重要，取其最大公約數*，就得到他的克原子，例如氯原子量的測定：

化 合 物	分 子 量	氯之百分數	每克分子量中氯的重量
氯 化 氫	35.4	97.3	15.3
三 氯 甲 烷	119.2	89.1	107.0
一 氯 甲 烷	50.8	70.3	35.7
一 氯 乙 烷	64.2	55.0	35.3
氯 化 汞	27.09	26.3	70.92

*根據原于說，此時最大公約數，即所以表示元素的基本質量，即原子量

氯在各化合物中，其最大的公約數為 35.4。這就是他的原子量。

(2) 比熱法 根據 1828 年丟隆格(DuLong)及柏提(Petit)的比熱(specific heat*)定律，謂在尋常情況下，金屬固體元素的比熱和其原子量的乘積，是一常數，約等於 6.4。

$$\text{原子量} \times \text{比熱} = 6.4 \text{ (近似值)}$$

例如鐵在 20°C 時的比熱為 0.107，其原子量為

$$6.4 \div 0.107 = 59.8$$

(3) 由化含量測定精確的原子量 一元素的精確原子量，必適等於化含量或化含量的小整數倍數或整數分數，所以先用精密的方法，求得正確的化含量，再用丟隆格和柏提的定律，去求其精確的原子量。例如由分析方法，求得硫酸鐵中鐵的化含量為 27.92；再由比熱法測定他的原子量約數為 56.6，故知鐵的精確原子量，必為

$$27.92 \times 2 = 55.84$$

習 題

1. 試申述理論、定律 假說的關係。
2. 略述道爾頓的原子說及其對於定律的解釋。
3. 試以原子說解釋物理變化和化學變化中分子情形的不同。

*比熱為「一克的質，提高 1°C 所需熱量的 (calorie) 數。」

4. 酒精(C_2H_5O)蒸汽在空氣中完全燃燒成二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)，問(a)燃燒 30 升酒精蒸汽須氧多少升?(b)發生二氧化碳氣多少升?(在標準情況時)。
5. 在同樣情況下，如 60 毫升氫和氧完全化合，能產生多少毫升的氫?
6. 在標準情況下，一仟克(1,000 克)的鋅和鹽酸起作用，能產生幾升氫?
7. 若用 H_2SO_4 以產生 10 升的氫(在 $0^\circ C$ 及 760 mm. 壓力下)，須用鋅若干克?
8. 電解 15 克水，可得氫及氧各若干升(在標準情況下)?
9. 某氣體在 $0^\circ C$, 760 mm. 壓力下，其密度為 1.27，求該氣體的分子量。
10. 從附錄中氣體密度表，求下列各氣體的分子量：(a) 氮，(b) 一氧化碳，(c) 硫化氫，(d) 二氧化硫。
11. 1.70 克銅能和 0.42 克氧化合，試述銅的化合量。
12. 氧化銀中含銀 93.1%，氧 6.9%，試求銀的化合量：(a) 以氧 8 為標準，(b) 以氧 16 為標準。
13. 如鈉 23 克和水起作用，能發生 0.504 克氫，試求鈉的化合量：(a) 以氧 8 為標準，(b) 以氧 16 為標準。
14. 求下列各化合物的當量：
- | | | |
|---------------|----------------|----------------|
| (a) $HgSO_4$ | (b) H_3PO_4 | (c) $Ca(OH)_2$ |
| (d) Al_2O_3 | (e) Na_2CO_3 | (f) $CuSO_4$ |
15. 求下列各金屬元素的當量：
- | | | |
|--------------|-------------|---------------|
| (a) Ca | (b) FeO | (c) Fe_2O_3 |
| (d) $AlCl_3$ | (e) MnO_2 | (f) Na_2S |
16. 分析一種硫的氧化物，知其含硫 50.56% 及 40.04%，試求(a)硫的正確化合量，(b)當量。

17. 分析一種硫和鐵的化合物，知道含硫為 26.49%，試求鐵的化合量和當量。
18. 一克分子（即 1 mol.）氫中，求得分子的個數為 6.06×10^{23} 顆，試求 (a) 每顆氫分子的質量，(b) 每顆氫原子的質量。
19. 設 3 克四氯化碳，在標準情況下，也是氣體時有若干毫升？
20. 某元素為一種固體，其比熱為 0.245，其氧化物中含氧 74.46%，求此元素的原子量。
21. 試述 (a) 分子量，(b) 原子量，(c) 化合量，(d) 當量的定義。
22. 在何種情形時 (a) 原子量等於分子量？(b) 原子量等於化合量？(c) 化合量等於當量？
23. 在標準情況下，欲得 12 升的二氧化碳，需用石灰石 (CaCO_3) 多少克？
24. 在標準情況下，10 升的氫能還原多少克的磁性氧化鐵 (Fe_3O_4)？
25. 今有鐵 3.34 克，生成 9.03 克的 Fe_3O_4 ，求鐵的當量。

第五章 空氣 氮和稀有氣體

第一節 空氣

空氣的組成和成分的測定——空氣的性質——空氣為混合物——液體空氣

[5, 1, 1] 空氣的組成和成分的測定

從前的科學家，都以為空氣是一單獨元素，至十八世紀末葉，始經社雷 (Scheele)，普里斯特利，卡文提什及拉法西埃等用實驗證明空氣為至少含有兩種氣體（氮及氧）的混合物。郊外空氣各種成分的含量，大概如下：

氮 100 體積乾燥空氣中含有 78 體積。

氧 100 體積乾燥空氣中含有 21 體積。

水汽 變動性很大。

氫 100 體積乾燥空氣中含有 0.94 體積。

二氧化碳 0.000 體積乾燥空氣中含有 3-4 體積。

氫、氫、氫、氫、氫 僅含少量。

其中對於人生最有關係的是氧、氮、水汽和二氧化碳等。我們靠呼吸氧以生存。氮則為植物的主要間接養料，而且能夠阻止燃燒，不使過快；因其存量的多，又能吸收多量的熱，不易使溫度增高。水汽可以阻止有機體中水分的蒸發，而且為雨、露、霜、雪的來源，關係氣候至大。二氧化碳為植物的主要食料。

卡文提什是設計測定空中氮氧含量的第一人，其法為通一氧化氮 (NO) 於一定體積的空氣中，則一氧化氮就和氧化合成二氧化氮 (NO_2)，而為水所吸收。因此縮減的體積，就是氧的體積，餘則為氮。後來科學家根據這個原理，又創立測定空氣成分的精確方法，茲述如下：

(1) 氧體積的測定 取一有刻度的玻璃鐘，滿盛以水，倒置於盛水的玻璃缸中，然後通入欲測定的空氣，使鐘內外水面等高，記錄空氣的體積。用一端附有磷片的鐵絲，伸入鐘內，使其漸漸氧化，此時鐘內水面漸漸升高，至鐘內的氧全部和磷化合為止，拿去鐵絲，再升降玻璃鐘，使鐘內外水面等高，然後記錄體

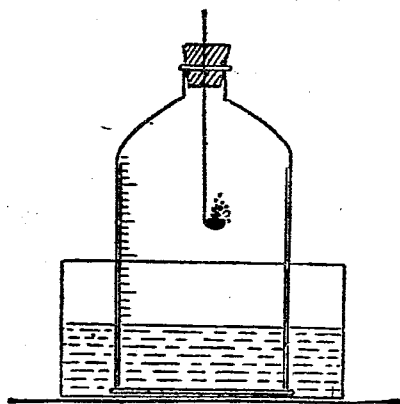


圖 10 用磷以測定空氣中氧的體積

積。前後體積的差，約為原體積的 21%，這就是原來氧所有的體積。

(2) 氮體積的測定 空氣中氧為磷除去後，再將所餘氣體，徐徐通過一儲鎂粉的熱管中，使所含的氮和鎂化成氮化鎂 (Mg_3N_2)。結果得 100 體積空氣中，除去 21 體積的氧後，含有 78 體積的氮；其餘則為氫。至其他稀有氣體，因含量過少，可以略去不計。

[5, 1, 2] 空氣的性質

空氣為無色、無味、無臭的氣體，在常溫常壓下，100 體積水可溶二體積的空氣，這就是水棲動物所賴以生存的。在標準情況時，每升空氣重 1.292 克，較氫重 14.4 倍，在低溫高壓下，

空氣可變為淡藍色的液體，其沸點為 -190°C ，其液化時的臨界溫度為 -140°C 。若將液體空氣再冷卻，就可變為無色的固體，其熔點為 -250°C 。

空氣的組成常一定，不因時因地而有所不同，但確是一種混合物而非化合物，其理由如下：

1. 溶於水的空氣，其氧和氮的比，就不是 21 : 79，而為 35 : 65；假使空氣是化合物，其組成就不應當因為溶解而不同。
2. 如將液態空氣蒸發，容易氣化的氮在先，比較不容易氣化的氧在後；空氣如為化合物，那氧和氮就應該照原來的比例 (21 : 79)，氣化到完了為止。
3. 將氧和氮以 21 : 79 的比例混合起來，不見發生任何化學現象 (如放熱、吸熱、體積變更等)；所混成的氣體，也和空氣一樣，並無分別。

空氣既為混合物，其組成何以不時常變化，可用下面數種事實以解釋：

1. 由呼吸、燃燒、腐爛所生的二氧化碳，因植物的光合作用 (photo synthesis)，再分解為氧 [16, 2, 1]；所以，空中的氧不因為呼吸、燃燒等而減少。
 2. 風力使空氣流動，各地組成自然趨於一致。
 3. 空氣的體積很大，稍有改變，為量極小，不易覺得。
- 在缺乏通風設備的防空洞裏，大講堂內，或密閉的室中，若

擁擠太甚，往往因為水汽太多，氧氣缺少，使人們的呼吸困難，甚且可以危及生命。所以空氣中應當有充分的氧，而且能夠保持飽和水汽的 50—70%，最為合宜。

室內通風的方法，最好在牆的頂處和底部各開小窗，使人體內呼出較熱的氣體可從頂窗逸出，新鮮的空氣從底窗流入。近年來調節空氣的設備，不僅用於戲院、會所、食堂和工廠，就是私人的住宅，以及火車中也有了。他的功用，能夠除淨空中塵埃，調節溫度(68°F, 20°C)，配合溼度 50%(relative humidity; 參考物理學)，使空氣能夠流動不息，適合於呼吸。

[5, 1, 3] 液體空氣

氣體分子間互有吸力，若施加壓力以減小其體積，則分子間距離減小，吸力增大，其所發生的熱量，可以設法移去。此時若使壓縮的氣體膨脹，因為他要克服吸引力，必須作功，氣體的溫度因此減低。如將此項步驟，反復施行，其溫度就可降至極低，終於液化。1895年，林德(Linde)根據這種原理，發明液化空氣的器械，如圖 16，用高壓力壓空氣入螺管中，所生的熱於通過螺管的冷卻部分以除去。壓縮空氣再出口時，立即膨脹，同時，吸收多量的熱，回返於空氣室中。此低溫空氣經同一步驟，再入膨脹室時，溫度一再降低；最後就變成液體，流入 *R* 器裏。

初製的液體空氣，常帶乳濁色的固體，因為含有凝固的二

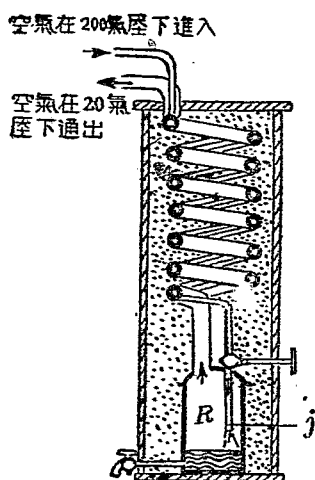


圖 16 製造液體空氣的裝置

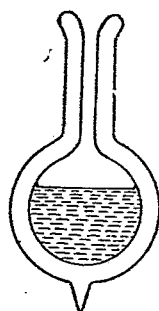


圖 17 杜瓦瓶

氧化鐵的緣故。純粹的液體空氣是淡藍色。

液體空氣約在 -190°C 沸騰，含氧甚多，占 54%（通常空氣中氧僅占 23. %），為製取氧時的唯一來源。液體空氣因易揮發，通常用杜瓦瓶(Dewar flask)保存。瓶由二層玻璃製成，兩層玻璃間為真空，能防熱量的傳導；外層的内壁塗銀，以反射輻射熱；這樣瓶內的溫度，就不致受外界的影響了。利用液體空氣的蒸發，又可以產生低溫，而且也是由空氣中取氮的一法。

第二節 氮和稀有氣體

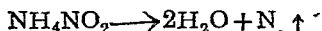
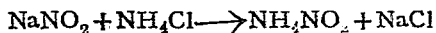
氮的製法和性質——氮的重要化合物——稀有氣體

[5, 2, 1] 氮的製法和性質

(1) 製法:

1. 由空氣中取氮法 上述空氣中成分的測定, 和液體空氣蒸發時, 均可將氮和氧分開. 氮就可憑這類方法, 以由空氣中取得(詳見[5, 1, 1]和[5, 1, 3]).

2. 由化合物中取氮法 由空氣中製取的氮, 往往混有氫和稀有氣體, 不易使他分離. 純粹的氮可由濃亞硝酸鈉(NaNO_2)和氯化銨(NH_4Cl)混合加熱以製得.



(2) 氮的性質 氮是無色、無臭、無味的氣體, 用空氣為標準, 他的比重是 0.97; 於 -146°C 和 33.5 氣壓下, 就可變為無色液體. 在常壓下, 液體氮於 -195°C 沸騰, 於 -214°C 凝固.

氮無毒, 不助燃, 常溫時, 不和其他元素起作用, 但於高溫和適當的情形下, 就和多數元素化合. 例如: 通過電花, 氮和氫化合成氨(NH_3); 和氧化合成氧化氮(NO); 又和鎂、鈣等構成氮化物.

[5, 2, 2] 氮的重要化合物

氮的存量至廣，他的化合物也很多；今擇其最爲重要的，先作簡略的介紹。

(1) 硝酸(HNO_3) 硝酸爲無色的液體，其水溶液有很強的酸性(詳見[12, 0, 1] 和 [15, 2, 1])，是化學實驗室中最重要的試藥。工業上用以製造染料和假象牙。其最主要的用途，是在國防上製造各種炸藥，如苦味酸(picric acid)，三硝基甲苯(trinitro toluene, T. N. T.)，硝化甘油(nitro glycerine)和硝化纖維素等；這種炸藥的爆炸力極大。其他的用途也很多，如硝酸鉀是製造火藥的主要成分，硝酸銀用於照像，硝酸鋇和硝酸鋇可用以製造燄火和信號彈。所以硝酸實在是近代工業上和國防上極重要的化合物(詳見[15, 2, 2—3])。

(2) 氨(NH_3) 氨也是工業上極重要的化合物；其主要用途是製造硝酸，並可製造碳酸鈉、人造冰和其他各種用途。氨的水溶液，也可用作潔淨劑和治療昆蟲的刺傷藥。銨的硫酸鹽也是主要的氮肥料(詳見[15, 1, 1(3)])。

(3) 蛋白質 蛋白質是形成細胞、肌肉、皮膚和器官的主要成分。消化時，蛋白質先分解成爲氨基酸(amino acid)，進入細胞，再組成各種所需的蛋白質。

[5, 2, 3] 稀有氣體

空氣和人生的關係，至爲密切。數世紀以來，化學家曾不惜以其最大努力，作各種精密的觀察，於是氩(argon)，氦(helium)，氖(neon)，氙(krypton)和氡(r-

non 等稀有氣體，相繼發現。這種氣體有特異的化學性質，不和其他元素化合，所以又有鈍氣(inert gas)的名稱。

氩(A): 1784年，伏打在研究空氣的組成時，用電花通過定量空氣，使氮和氧化合；再繼續加入氧，使氮全變成氧化物。用適當溶液除去此類化合物和剩餘的氧，進行多次，無論如何，總有相當於原來體積一百二十分之一的氣體存留着，不和氧化合；當時就推測他不是氮。後來累利(Rayleigh)和拉姆塞(Ramsay)繼續研究，纔證明其為一種新元素；因其性質不活潑，就命名為 argon(惰)，譯為氩。

氩的比重為 1.58(空氣 = 1)，溶解度為氮的 2.5 倍，100 體積的水，在 15°C 時，可溶 4.1 體積的氩。在 -12°C 和 48 氣壓下，可使氩液化。液體氩的沸點為 -187°C，再使冷卻，可變為固體。可用他裝入燈泡，以增加光亮而保護燈絲。

氦(He): 1869年，美國化學家 希雷布朗德(Hillebrand)，在某種含鉀礦中加熱，發見有種氣體放出，初以為是氮。後來拉姆塞再加研究，發見他的光譜，現特殊的橘紅色，和 1868年，登生(Janssen)所發見太陽周圍氣體中的光譜相同，和其他元素都不一樣；於是確定他是一種新元素，取名為氦(helium)，是太陽的意思。氦的沸點極低，為 -267.9°C，凝固點小於 -272.2°C，可惜尚未正確求得。氦的比重極小，對空氣為 0.1369，是一種很輕的氣體，僅次於氫，而且過火不燃，所以可用他來代替氫，作裝飛艇和氣球之用。其上升的力量也有氫的 92% 以上。見本章習題 11)。

氖(Ne) 氪(Kr) 氙(Xe): 自氫及氮發現後，化學家對氣體的研究，更感興趣。至 1898年，拉姆塞與 拉福爾(Travers)，將多量液態空氣，分別蒸餾，獲得三種新元素，即氖(neon)，氪(krypton)和氙(xenon)。

氖，氪，氙均不活潑，略溶於水，其對空氣的比重，各為 0.693， 2.87 和 4.525。

又廣告上所用的霓虹燈即氖燈(neon lamp)，係一條兩端接有導線的玻璃管，抽去空氣，裝入少許的氖；通以高壓電源(約 15,000 伏特)時，管中即生明艷橘紅色的光輝。其發藍色的，是加入氖、氬和汞的混合物；發綠色的，是同樣裝入發藍色的氣體，不過玻璃管是用琥珀色的玻璃造成。氖燈費電極少，所以用作廣告，十分經濟。

習 題

1. 試說明空氣是混合物。
2. 液體空氣的製法若何？有何用途？
3. 試述氮的用途，及其對於國防上和經濟上的重要性。
4. 用何種方法，可證明空氣中有二氧化碳、水汽及氮的存在？
5. 空氣既為混合物，他的組成何以常不變更？
6. 何謂純氧？並略述他的性質和用途。
7. 有史以來，動物呼吸，皆消耗氧而放出二氧化碳，為何不但氧不減少，而且二氧化碳不見增加？
8. 試繪一液化空氣的器具。
9. 試述發見氫、氮、氧、氬的歷史。
10. 用何法證明空氣是一種混合物？
11. 試解釋氣上升的力量為氫的 92% 以上。

第六章

化學符號 化學式和化學方程式

第一節 化學符號和化學式

元素符號——我國元素命名法——化學式——式中元素百分率
及分子式的求法——元素的原子價和根價——化學式的作法

[6, 1, 1] 元素符號

元素符號(symbol)不僅代表各種元素的名稱,也代表各元素的一個原子。符號應用,由來已久;煉金術家早已應用符號,以代表各種的質,如用太陽☉代表黃金,用太陰☾代表銀子。道爾頓不但用符號以分別元素,並進一步用以表示化學變化。至於由各元素的名稱,取出一二字母以為代表,則起自1811年,瑞典化學家柏齊利阿斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)。

元素的符號,普通用元素拉丁文原名的第一字母做代表。如硼(borcnium)為B,碳(carbonium)為C。如第一字母相同,則取頭二個字母,或第一字母及其他重音字母連用,如溴(bromine)為Br,鈷(cobalt)為Co;如金(aurum)為Au,氯(chlorine)為Cl,銀(argentum)為Ag等是。

我國譯名,金屬元素固體從金旁,如鈉、銅、鉛等;液體從水如汞是。非金屬元素,分為三類:在尋常溫度和壓力下為氣態的

從氣，如氫、氧；液態的從水旁(氵)，如溴；固體的從石旁，如碳、砷、硫等是。所以我們看見他的名稱，就可知道他的種類和狀態。

總之，每一元素的符號，含有三種意義：就是(1)代表元素的名稱；(2)代表元素的最小顆粒，即原子；(3)代表原子的相對重量，即其原子量。

[6, 1, 2] 化學式和分子式

化學式(chemical formula)簡稱爲式(formula)，即以元素符號，表示各種質的組成。如食鹽的成分是鈉和氯，其重量的比，是一個原子鈉和一個原子氯，則食鹽的最簡單寫法，就是NaCl，叫做食鹽的式。如水的成分爲兩原子氫和一原子氧的比例，在氫元素符號的右下角，再加一個數碼，其最簡單的寫法就是H₂O，叫做水的式。如果某種質的分子量爲已知，最簡式中的原子數所代表的重量，和分子量相等，這時候的式，叫做分子式(molecular formula)。所以不知道分子量的質，只有式而無分子式。凡是不知道分子式的質，他的式往往用其在氣態時的分子式來代表。如液體水的分子量，至今尙未清楚，但在化學上，就用H₂O來代表他；因爲水在氣態時，其分子量已確定爲18.0了。所以H₂O對水汽說爲分子式，對液體的水說，則僅爲式。

又幾個原子集合爲一團，他的作用和單獨的元素一樣，在化學上叫做根(radical)；寫式時，應當加上一個括弧，以表示區別。例如氫氧化鈣[Ca(OH)₂]中的氫氧根，硝酸鉛[Pb(NO₃)₂]

中的硝酸根。

所以每一分子式的含義有下列三點：

1. 表示化合物的每一分子和他的分子量；
2. 表示化合物係由何種元素所組成；
3. 各元素在化合物中所占有的分量。

而一個式的含義，則僅能有(2)、(3)兩項。

[6, 1, 3] 式中元素的百分率及式和分子式的求法

化學式既表示質的組成，則化合物中各元素所占有的百分率，就可藉已知式算出。例如已知硝酸為 HNO_3 ，則硝酸中之氫、氮和氧的百分率，可求得如下：

$$\text{因 } \text{HNO}_3 = 1.008 + 14.008 + 3 \times 16 = 63.016$$

$$\text{故 } \text{氫的百分率} = \frac{1.008}{63.016} = 0.0159 = 1.59\%$$

$$\text{氮的百分率} = \frac{14.008}{63.016} = 0.2222 = 22.22\%$$

$$\text{氧的百分率} = \frac{48}{63.016} = 0.7619 = 76.19\%$$

反過來說，如已知化合物中各個元素的百分率（可以由分析法測定之），則其化學式即可由此求得。例如某化合物含氫 5.927%，氧 94.073%，若先把各元素的百分率，除以元素的原子量，即得前一百克化合物中，各元素的克原子量數（number

of gram atomic weight)的比。

每百克化合物中 各元素的克數	各元素的克原子量	每一百克化合物中，各元素的 “克原子量數”的比
氫 5.927 克	1.008 克	$5.927 \div 1.008 = 5.879$
氧 94.073 克	16 克	$94.073 \div 16 = 5.879$

已求得每一百克化合物中，各元素的‘克原子量數’的比，為 $5.879 : 5.879 = 1 : 1$ ，則一克分子量中，其氫和氧的克原子量數的比，也一定為 $1 : 1$ ，或為這比數的倍數，故其式必為 HO 或 H_nO_n 。由此所求得的式，僅能代表各元素原子數的比，或其最簡式。不能代表原子的真確數目，所以叫做實驗式 (empirical formula)。如可再測得化合物的分子量 設為 34.016，則化合物的分子式，始得確定為 H_2O_2 ，即過氧化氫。至於分子量不易求得的化合物，祇能以其最簡式表示，所以稱為式。茲另舉一例如下：

某化合物經分析後，知其含碳、氫、氧三元素，其百分率為 $\text{C}=39.78\%$ ， $\text{H}=6.97\%$ ， $\text{O}=53.25\%$ ，其分子量為 60.02，求其分子式。

【解】 依上法先求其實驗式為 CH_2O ，因為：

$$\text{C} = 39.78 \div 12 = 3.315$$

$$\text{H} = 6.97 \div 1.008 = 6.90$$

$$\text{O} = 53.25 \div 16 = 3.33$$

所以他的分子式為 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 。

今已知分子量為 60.02，即可求 n 的值如下：

$$60.02 = (\text{CH}_2\text{O})_n = (12 + 2 \times 1.008 + 16)_n = (30.016)_n$$

$$\therefore n = 2$$

所以分子式為 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，即醋酸。

[6, 1, 4] 元素的原子價和根價

多種元素和氫化合時，氫原子的個數，隨元素的不同而異，例如：

HCl
氯化氫

H_2O
水

NH_3
氨

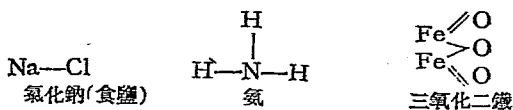
CH_4
甲烷(沼气)

氯一原子能和氫一原子化合，氧一原子能和氫兩原子化合；氮則為三，碳則為四；此種特性，各不相同，稱為元素的原子價 (valence)。原子價在寫化合物的化學式或方程式時，極為重要，務宜熟記。元素的原子價可說就是氫或氯和該元素一原子化合或置換時，所需要原子的個數。所以氫和氯為一價 (univalent) 元素，氧為二價 (bivalent) 元素，氮為三價 (trivalent)，碳為四價 (tetravalent)。不直接和氫或氯化合的元素，其原子價可由間接的方法求得。例如鐵元素，有時是以一原子和氧一原子化合成 FeO ，有時是以二原子和氧三原子化合成 Fe_2O_3 ；如已知氧的原子價為 2，鐵的原子價在 FeO 中為 2，在 Fe_2O_3 中為 3 (何故?)。所以元素的原子價，有時不僅為一種。原子價低的鐵稱為亞鐵 (ferrous)，所成的氧化物，稱為氧化亞鐵 (ferrous oxide)，氯化物稱為氯化亞鐵 (ferrous chloride, FeCl_2)；原子價高的鐵，

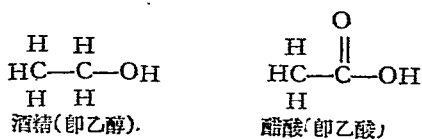
簡稱為鐵，或表以數字，如 Fe_2O 。簡稱為氧化鐵(ferric oxide)，或稱為三氧化二鐵，氯化鐵(ferric chloride, FeCl_3)或稱為三氯化鐵。

根的原子價簡稱根價(radical valence)，其求法和元素的原子價相同。例如銨根(NH_4)能成 NH_4Cl ，為一價根；硫酸根(SO_4)和二原子氫成硫酸(H_2SO_4)，為二價根；餘可類推。

元素(或根)的價，通常可用鍵(bond)就是一橫來表示，例如：

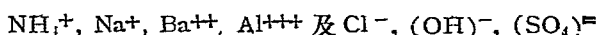


上式並可表示各種化合物的原子間的結合情形，所以叫做構造式(structure formula)。如酒精($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)和醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)，見[3.1, 3]節最後的(1)，其構造式為：



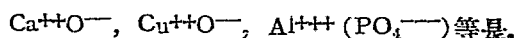
如簡單的寫，就是 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ 和 $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ，不但表示原子價和分子的構造，而且表示化合物的性質(如酒精分子中含 $-\text{OH}$ 根，醋酸分子中含 $-\text{COOH}$ 根，所以又叫示性式(rational formula)，其實，原子價的起源，是由於原子中電子排列

的不同(詳見後第二十一章): 金屬元素(或根)常帶陽電性, 他的原子價, 可以“+”號表示; 非金屬元素(或根)常帶陰電性, 他的原子價, 可以“-”號表示如下:

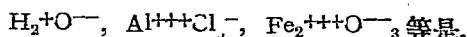


已知元素或根的原子價, 則一種化合物的式, 就不難立即寫出. 其法為:

1. 兩元素(或根)如為同價的, 則化合時, 原子的個數必相等; 如:



2. 兩元素(或根)的原子價不同時, 則一元素(或根)的總價數, 必和他一元素(或根)的總價數相等; 如:



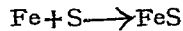
化合物中, 如磁性氧化鐵 Fe_3O_4 , 過氧化氫 H_2O_2 , 碳化鈣(即電石) CaC_2 等等, 其原子價似無規則. 實則 Fe_3O_4 係 FeO 和 Fe_2O_3 的混合物, 過氧化氫和碳化鈣, 因氧原子和碳原子的鍵, 自相絡合成 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 及 $\text{Ca} \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}$ 的構造式, 惟從表面不易讀出他的價數.

第二節 化學方程式

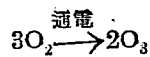
化學方程式的意義——化學方程式的作法——化學計算

[6, 2, 1] 化學方程式的意義

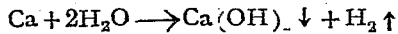
化學方程式 (chemical equation) 是利用符號和化學式, 以表示各種質實際所發生的變化, 若非確實, 就有錯誤, 不可全憑臆斷。例如硫和鐵加熱而生硫化鐵, 用方程式表示如下:



箭號(—>) 是表示反應或造成的意思; 變化前參加作用的質, 寫在式的左端, 變化後的生成物, 寫在式的右端。反應時的濃度、溫度, 以至於反應速度和加速變化的催化劑, 通常在方程式中, 均不必列入。如遇有特殊的條件, 於必要時, 可表示於箭號的上方。如[2, 2, 1]節中, 製備臭氧, 用通電的方法, 則方程式可寫為:



又在通常溫度、壓力下, 生成物如係一種氣體, 則用一向上的箭號表示; 如係不溶的固體, 則用一向下的箭號表示。如金屬鈣和水起作用, 能放出氫, 和不溶於水的氫氧化鈣, 其方程式為:



[6, 2, 2] 方程式的作法和應用——化學計算

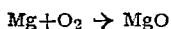
完全方程式的含義, 應有下列各點:

(1) 為一真確的化學反應。

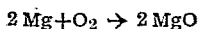
參加反應前後的質, 必須用其真實的化學式或分子式; 如係氣體元素, 如氫、氮、氧等, 則需用其分子式 H_2 , N_2 和 O_2 。

(2) 變化前和變化後, 質的總重必相等。

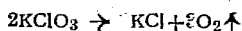
如鎂條在空中燃燒, 依第一條寫出其方程式應為:



式中左方一分子氧有二原子, 右方僅用去一個; 欲使此方程式平衡 (balance), 應改正如下:



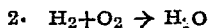
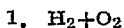
同樣, 氯酸鉀 加熱取氧, 其平衡方程式應為:



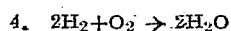
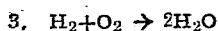
故初學者對於方程式的作法*, 可分五個步驟如下:

1. 把參加化學反應的各種質, 用其真確的式 (或分子式) 寫在左方。
2. 把已知的生成物的式 (或分子式) 寫在右方。
3. 注意右方 (有時為左方) 某化學式的數目, 務使其中一個元素的原子 (取其含原子數最多的) 完全用去。
4. 校正左方, 增加生成物所必需的分子數。
5. 核驗全式, 左方各元素的原子是否等於右方各元素的原子。

例 1. 氫燃於氧中而產生水, 試作其方程式:

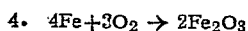
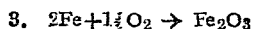
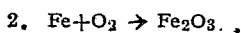
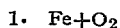


*此種基本的作法, 稱為代數平衡, 他如電子平衡法, 容後詳述。



5. 左方二分子氫，共有四個原子；右方二分子水，共有四原子氫，所以氫原子的數目無誤。又左方一分子氧有二原子，右方二分子水中也有二原子氧，所以左右兩方全相等。

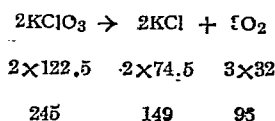
例 2. 鐵在空中生銹，試作其方程式：



5. 左方鐵原子和氧原子的數目，與右方的鐵原子和氧原子的數目全相等。

(3) 方程式中各質的重量的相對關係。

例如由氯酸鉀以取氧，其完全方程式為：



意即 245 分重的氯酸鉀能產生 149 分重的氯化鉀，及 96 分重的氧。反之，如欲得 149 分重的氯化鉀，或 96 分重的氧，必須用 245 分重的氯酸鉀。

演算時為免於錯誤起見，可分為幾個步驟：

1. 作一完全方程式。

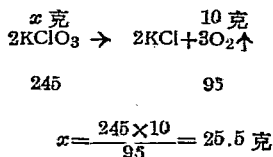
2. 在各式(或元素)下，註明其分子量(或原子量)；如式的係數大於一時，則應以其係數乘其分子量(或原子量)。

3. 將題中已知物的重量，寫在式的上方，用 x (克或其他單位) 代表所求的數，也寫在該物的上方。

4. 由比例方法求 x 的值。

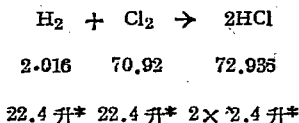
例：欲製取 10 克的氧，問需氯酸鉀若干克？

〔解〕 合 1., 2., 3. 步的結果，如：



(4) 方程式中，氣體體積或重量和氣體體積的相對關係。

例如氫和氯化合而成氯化氫，其方程式為：



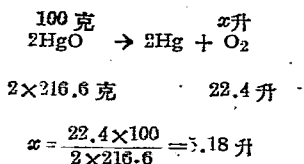
意即一體積氫和一體積氯，在同溫情況下，能產生二體積的氯化氫。亦即一克分子氫 (2.016 克) 或一克分子氯 (70.92 克)，在標準情況下，能產生 2×22.4 升的氯化氫。

演算時的步驟，與上(3)項完全相同，茲另舉一例如下：

例：由 100 克氧化汞加熱，能得若干體積氧(在標準情況下)？

〔解〕 合 1., 2., 3. 步的結果，得方程式：

*注意：在標準情況下的體積。



習 題

- 試列舉所熟知的元素符號。
- O, O₂ 及 O₂ 的意義有何不同?
- 試說明下列諸式所表示的意義:
(a) H₂O (b) 2H₂SO₄ (c) (NH₄)₂SO₄ (d) KMnO₄
- 試求 PbCrO₄ 中鉛的百分率。
- 試求硫酸(H₂SO₄)中, 氫、硫、氧的百分率。
- 有某碳氫化合物, 測得其分子量為 26.02, 其中含碳 92.31%, 求其分子式。
- 某氣體的組成為碳 73.8%; 氫 8.7%; 氮 17.5%, 其實驗式為何? 設其分子量為 150, 試求其分子式。
- 某化合物的百分組成為: Ba=58.847, S=13.735, O=27.418, 求其最簡式。
- 設碳和矽皆為四價元素, 試直接寫出其化合物: (a) 氧化矽(即石英), (b) 硫化矽, (c) 碳化矽(即金剛砂), (d) 氟化矽。
- 標明下列化合物的原子價和根價: KClO₃, Ag₂CO₃, Ca(HCO₃)₂, SiO₂, MnO₂, PbCrO₄, Ca₃(PO₄)₂, CO。
- 試用方程式表示下列反應:

- (a) 鋅在空氣中加熱時成氧化鋅(ZnO)。
- (b) 鋅和鹽酸起作用。
- (c) 氫和氧起爆炸。
- (d) 水蒸汽通過燒紅的鐵屑。

12. 平衡下列各方程式:

- (a) $C + O_2 \rightarrow CO$
- (b) $Na_2O_3 + H_2O \rightarrow NaOH + O_2 \uparrow$
- (c) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 \uparrow$
- (d) $P + O_2 \rightarrow P_2O_5$
- (e) $Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2 \uparrow$
- (f) $Al + HCl \rightarrow AlCl_3 + H_2 \uparrow$

13. 試完成下列化學方程式:

- (a) 拉法西埃試驗空中含氧的約數。
- (b) 普利斯特利對於氧的發明。
- (c) 氫氧吹管的燃燒作用。
- (d) 氧乙炔的化學反應。

14. 氯化鎂的結晶體為 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 試計算其中水的百分率。

15. 欲得氧 6 克, 需 $KClO_3$ 若干克?

16. 用鋅 6.5 克和鹽酸起作用, 可得氫若干克? 如和硫 起作用, 又可得若干克?

17. 有水蒸汽通過 100 克的鐵(燒紅), 設全部變成 Fe_3O_4 , (a) 能產生氫若干克? (b) 此氫在標準情況下其體積幾何?

18. 發 16 克, 須用氧若干升(標準情況下), 方可使他完全變成二氧化碳? 所成二氧化碳的體積有多少(標準情況下)?

19. 設有鋅 15 克, 和硫酸 30 克起作用, 能得氫若干? 此氫的體積若干(在標準情況下)?

20. 今有鐵 78.61 克, 在氧中燃燒: (a) 須用氧若干升(在標準情況下)? (b) 所成的氧化鐵重若干克?

21. 100 毫升氫和 75 毫升氧在器中爆炸, 有什麼氣體剩餘? 所餘的體積有多少?

22. 直接寫出下列各化合物的分子式: (a) 溴化銅, (b) 氧化亞銅, (c) 氮化鎂, (d) 硫酸鋁, (e) 硫化鉛, (f) 硝酸鉍, (g) 磷酸銨, (h) 氧化磷。

23. 將適當的化學式, 填入下表空格內:

	硫化物 S ²⁻	溴化物 Br ⁻	氧化物 O ²⁻	氫氧化物 OH ⁻	硫酸鹽 SO ₄ ²⁻	磷酸鹽 PO ₄ ³⁻
鈉 Na ⁺						
銨 NH ₄ ⁺						
鈣 Ca ²⁺						
鋁 Al ³⁺						
亞鐵 Fe ²⁺						
鐵 Fe ³⁺						
鋅 Zn ²⁺						
鉛 Pb ²⁺						
錫 Sn ⁴⁺						

24. 試說明: (a) 化學式和分子式, (b) 分子式和實驗式, (c) 分子式和構造式, 各有何不同?

25. 某化合物中, 含錫 26.68%, 銻 35.59%, 氧 38.02%, 求此化合物的最簡式。

26. 有二種碳氫化合物，皆含碳 82.31%，氫 7.69%，其中一種的分子數為 14.018；另一種在標準情況下，其蒸氣 314 毫升的重量為 1.1 克，試求二種化合物的分子式。

第七章 氣體通性和物質三態

氣體體積和壓力的關係 — 波義耳定律 — 氣體體積和溫度的關係
 — 查理定律 — 氣體體積與壓力和溫度的關係 — 氣體的分壓定律
 — 氣體分子運動論和他的應用 — 物質的三態

[7,0,1] 氣體體積和壓力的關係 — 波義耳定律 (Boyle's law)

打氣入球，多量的氣體能壓入體積並不相同的容器內，但壓縮的結果，器壁受有相當壓力。如進一步觀察，可發覺在一定溫度時，壓力加倍，可使一定量氣體的體積，縮成一半；反之，壓力減半，體積就較原有的加倍。

波義耳 (Boyle) 在 1660 年，首先發表如下的結論：若溫度不變時，一定量氣體的體積和所受的壓力成反比。這就是波義耳定律。

根據波義耳定律，設有一定量氣體，當壓力為 P_1 時，其體積為 V_1 ，如溫度不變，壓力為 nP 時，其體積就為 $\frac{V}{n}$ ，所以：

$$V_1 : \frac{V}{n} = nP : P_1$$

如以 P_2 代 nP , V_2 代 $\frac{V}{n}$ 就可得下式:

$$V_1 : V_2 = P_2 : P_1 \text{ 或 } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

壓力的單位, 通常以海面平均大氣壓作為標準, 稱為一氣壓, 相當 760 毫米 (mm.) 水銀柱的重量; 實驗室中常用的水銀氣壓計 (barometer), 即依此法造成。水銀柱隨氣壓的改變而升降, 有時相差, 可至 50 餘毫米。

例: 溫度不變, 在 740 毫米時, 空氣的體積為 400 毫升, 求 760 毫米時空氣的體積。

[解] 將各數代入 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ 式內,

$$P_1 = 740 \text{ 毫米} \qquad P_2 = 760 \text{ 毫米}$$

$$V_1 = 400 \text{ 毫升} \qquad V_2 = x \text{ 毫升}$$

可得

$$x = 400 \times \frac{740}{760} = 392 \text{ 毫升}$$

[7, 0, 2] 氣體體積和溫度的關係——查理定律 (Charles' law)

受熱膨脹, 遇冷收縮, 為一切物體的通性。氣體體積因熱冷不同而脹縮的現象, 較固體和液體更為顯著。且各種氣體皆具有同一的膨脹率, 即壓力不變時, 一定量的氣體, 其溫度每升降 1°C , 其體積就較 0°C 時增減 $\frac{1}{273}$, 此結論稱為查理定律。

設有一定量的氣體, 在 0°C 時所占的體積為 V_1 , 倘壓力不

變，當溫度增至 $t^{\circ}\text{C}$ 時，其體積為 V_2 。根據上述查理定律，可得

$$V_2 = V_1 + V_1 \times \frac{1}{273} \times t = V_1 \times \frac{273+t}{273} \quad (1)$$

今若壓力不變，根據上述關係，溫度降至 -273°C 時（即 $t = -273^{\circ}\text{C}$ ），氣體的體積 V_2 應等於零*，所以 -273°C 稱為絕對零度 (absolute zero)。

用絕對零度為起點，按攝氏計度數的大小，計算度數，就叫做絕對溫度 (absolute temperature)。

設 T 為絕對溫度的度數， t 為攝氏計度數，則

$$T = t + 273$$

若以 T_1 代表初時的絕對溫度，則式(1)可寫為：

$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

或
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

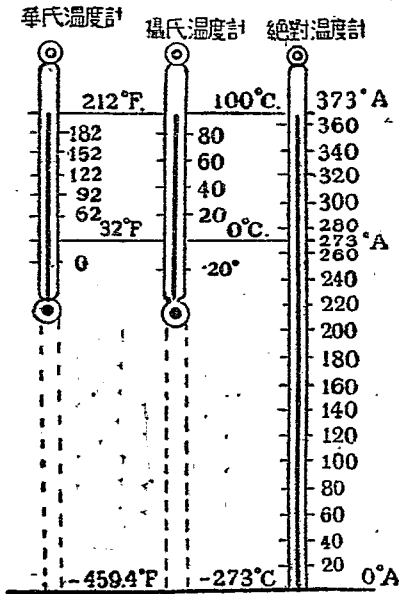


圖 18 三種溫度計的比較圖

*但實際上並無此事，因為任何氣體，在此溫度時，早已變成液體或固體，就不適應此項定律了。

所以查理定律，可另述如次：即壓力不變時，一定量氣體的體積，和絕對溫度成正比。

通常規定壓力為一氣壓，即 760 毫米水銀柱高的壓力，和溫度為攝氏 0° 時，為測量一切氣體體積的標準，稱為標準情況 (standard condition)。

例如：已知某氣體在 0°C 時，其體積為 43 毫升；若壓力不變，在 25°C 時其體積應有若干？

$$\begin{aligned} \text{[解]} \quad T_1 &= 273 & T_2 &= 273 + 25 = 298 \\ V_1 &= 43 & V_2 &= x \end{aligned}$$

代入上式，即得 $V_2 = 43 \times \frac{298}{273} = 59.1$ (* 毫升)

[7, 0, 3] 氣體體積與壓力和溫度的關係

合併上述兩定律，可得一定量氣體體積與溫度和壓力的關係。

設有一定量氣體，當壓力為 P_1 ，溫度為 T_1 時，其體積為 V_1 ；若溫度 T_1 不變，而壓力變為 P_2 時，其體積變為 V' 。由波義耳定律，可得：

$$P_1 V_1 = P_2 V' \quad \text{或} \quad V' = \frac{P_1 V_1}{P_2} \quad (1)$$

此時若壓力 P_2 不變，而溫度由 T_1 變為 T_2 ，他的體積由 V' 變為 V_2 。根據查理定律，可得：

$$\frac{V'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (2)$$

*解答此種問題，若用對數表，可省時間不少。所給各數，祇須二位已够。

將式(1)中 V' 值代入式(2), 得

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 T_1} = \frac{V_2}{T_1}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (3)$$

同理, 若設一定量氣體, 在標準情況下(壓力為 P , 溫度為 T_0), 其體積為 V ; 當壓力和溫度各變為 P 和 T 時, 其體積變為 V , 即得下式:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

$\frac{P_0 V_0}{T_0}$ 對於一定量氣體為一常數。若所取氣體的量為一克分子量, 則以 R 代表

$\frac{P_0 V_0}{T_0}$, 於是式(3)變為:

$$P\bar{V} = RT$$

式中的 \bar{V} 係為在壓力 P , 溫度 T 時, 一克分子量氣體的體積。 R 稱為分子氣體常數; 若以毫升為體積的單位, 氣壓為壓力的單位, 則 $R=8.13$ 毫升-氣壓。

如所取的氣體為 n 克分子量, 則 $PV=nRT$ 。此式可用於任何數量的氣體。

[7, 0, 4] 氣體的分壓定律

將數種氣體混合在一個容器內, 倘不起化學變化, 則每種氣體所有的壓力, 和他單獨占有該容器一樣。

如圖 10, 設有氧、氮、氫三氣, 容積相等, 溫度相同, 分貯於 A, B, C 三球內。 A, B 及 B, C 間各有導管聯接, 導管上各裝有活門 a, b 。倘活門未啟前, 三氣體的壓力皆為一氣壓, 若開啟 a , 將氧由 A 全部壓入 B 內, 則 B 內氮的壓力仍為

*此式稱為氣體方程式(gas equation)。

一氣壓，氧的壓力也是一氣壓， B 內的總壓力則為二氣壓。若再開 b 管，將氫由 C 全部壓入 B 內，則 B 球所受的總壓力為三氣壓，氧、氮、氫的壓力仍各為一氣壓。一若無其他氣壓存在。

所以同溫度的幾種氣體，混合在一起，而不起化學變化時，混合氣體的總壓力，等於各氣體所有分壓力的和；而各氣體的分壓力，則和此氣體單獨存在於此容器內時的壓力相同。這叫做道爾頓的氣體分壓定律(Dalton's law of partial pressure)。

在水面上收集的一切氣體，常為水汽所飽和，此種水汽的壓力，即總壓力的一部分。水汽壓在不同溫度時，均有一定的數值(見書後附錄一)；倘集氣瓶內外的水面高低相等，則瓶內的總壓力，必與當時的大氣壓相等，所收集氣體的壓力，應由當時的大氣壓減去水汽壓。

例如：設有某氣體在 20°C 及氣壓為 767.5 毫米時，在水面收集，得 150 毫升。求該氣體的乾燥體積。

【解】該氣體的分壓力與水汽分壓力的和應為 767.5 毫米，在 20°C 時的水汽壓為 17.5 毫米，故此時氣體的分壓力應為

$$767.5 - 17.5 = 750 \text{ 毫米}$$

所以此時氣體的乾燥體積為：

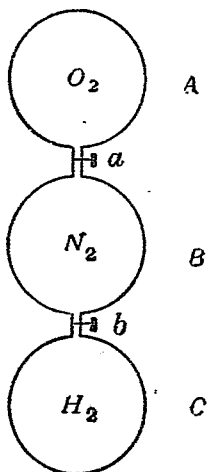


圖 氣體分壓定律的實驗

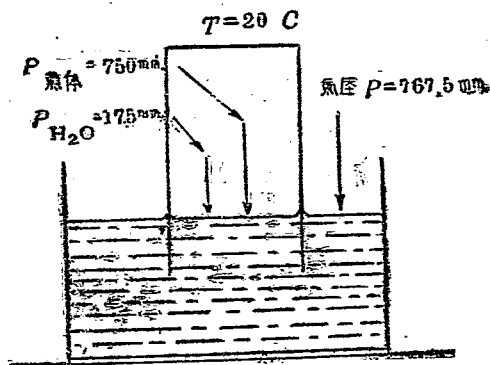


圖 20 水汽的分壓力

$$V = \frac{159 \times 767.5}{760} = 158.5 \text{ 毫升}$$

[7.0, 5] 氣體分子運動論

物體皆由極微小的顆粒所組成，此等微粒稱為分子，已見前[4, 1, 2]節中所述。氣體分子較固體和液體為稀疏，就是各個分子間的距離，比較分子半徑甚大。當氣體受壓力而縮小體積時，分子間的距離即縮短，不是分子本身有所改變。

因氣體分子常均勻分布於容器裏，並無沈積器底或其他部分的趨勢。要解釋這種現象，即假定氣體分子不斷以極大的速度，向各方運動，除彼此互相碰撞和衝擊器壁外，都取直線進行。氣體對器壁所施的壓力，即由於其分子衝擊所致。因器壁所受的壓力，歷久並不減少，所以可推想得氣體分子為一完全彈性體，經撞擊後，並不損失他的能量。這就是氣體分子運動論

(kinetic theory of gases).

氣體的壓力是分子撞擊器壁的力量。如溫度不變，氣體分子的能量也不變；此時如把一定量的氣體壓縮，氣體分子間的距離就會縮短，密度增大，衝擊的次數因此增多，所以壓力也加大了。反之，增大他的容積，密度即減小，衝擊的次數也減少，壓力也就減小。由此可以說明波義耳定律。

同樣，也能說明查理定律。氣體分子的動量，隨溫度而增加，分子運動的速度，也隨着增大；所以一定量氣體加熱後，如體積不變，壓力必將增大；若壓力不變，體積必將膨脹。反之，若溫度降低，結果一定相反了。

密度較小之氣體的分子，和等溫度、同體積、密度較大的氣體分子，具有相等的壓力；因此，可知在等溫及等壓的情況下，密度不同的二種氣體，其分子的平均動能應都相等。不過分子運動的平均速度，則與其密度的平方根成反比。又各種氣體的擴散 (diffusion)，也視分子運動的速度而定。故不同氣體的擴散速度，在等溫等壓下，和他的密度的平方根成反比，這叫做格累姆 (Graham) 的氣體擴散定律 (law of diffusion)。

如以 R_1, R_2 代表二種氣體擴散的速度， D_1, D_2 為其密度，即得：

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}}$$

[7, 0, 6] 物質的三態

在平常壓力和溫度下，各種質可為固體 (solid) 液體 (liquid) 或氣體 (gas)。如改變壓力和溫度，則可使一種質由其平常的狀態變成另一種狀態。例如水於室溫(25°C)時是液體，在一氣壓下，冷至 0°C，就凝成冰(ice)；熱至 100°C，則沸騰(boiling)而化為汽。惟其他的質，要使他如此改變，較為困難，但並非不可能。又有若干的質，在未達到變更狀態的情況，已經分解了，例如氯酸鉀熱至 357°C 時，不到沸騰，就分解了。

質之所以能有三態的改變，由於其分子間距離的不同。氣體分子間距離最大，吸引力最小，液體次之，固體又次之。無論固態、液態或氣態，我們可以想像其分子係不斷的運動。液體表面上，分子因其運動而有時脫離液面，變為氣態，如水的蒸發

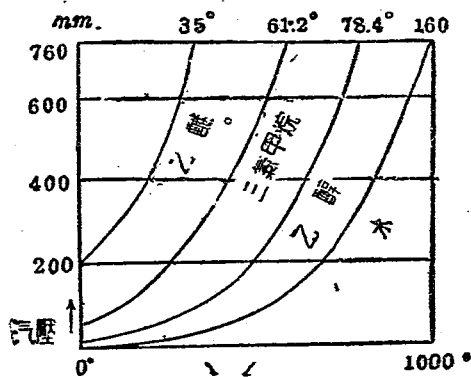


圖 21 氣壓曲線

(evaporation) 是。反之，氣態分子也能衝入液面，變成液態的分子。倘水在一密閉的容器內，氣態的分子起初漸增，衝入液面回復液態的分子也逐漸加多；最後由液態變成氣態和由氣態回復液態的速度相等時，水的蒸發成平衡 (equilibrium)，水面上的空間，就為蒸氣所飽和 (saturation) 了。一種液體的汽壓 (vapour pressure) 就是液體和他的蒸汽成平衡時所生的壓力。所以汽壓隨溫度的增高而增加。在同溫度時，各種液體的汽壓，隨其性質而不同。如在 20°C 時，水的汽壓為 17.5 mm. ，醋酸 (acetic acid, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) 的汽壓為 11.7 mm. ，苯 (benzene, C_6H_6) 的汽壓大至 74.7 mm. 。

多種固體在普通溫度也能發生汽壓；如雪和冰，雖在熔點以下，也能蒸發。其汽壓也隨溫度而增高，至熔點時，即和液態相等。有若干固體在普通溫度就有極高的汽壓，所以蒸發很快。加熱時，就不經過液態而全部氣化。此種現象，叫做昇華 (sublimation)。如氯化銨 (NH_4Cl ，見[15, 1, 2]) 和碘 (見[13, 1, 4]) 都有昇華的現象。

習 題

1. 在壓力 70 厘米下，取得氫 3 升，若將此氫壓入 2,100 毫升的瓶內，其壓力應為多少？
2. 由鋼瓶出售的氧，每平方厘米上的壓力為 50 仟克。瓶中氧用去後，壓力即漸減低，如壓力低至每平方厘米 10 仟克時，瓶中所剩的氧尚留原有幾分之幾？

3. 如壓力不變，將 2 升的氣體從 200°C 冷卻到 0°C 時，其體積當有若干升？
4. 某定量的氣體，在溫度為 -25°C 和壓力 760 毫米時，其體積為 250 毫升，問在標準情況下，其體積為若干？
5. 試將 30°C 和 740 毫米時 1 升的乾燥空氣，變為 -10°C 和 700 毫米時，其體積當縮小多少？
6. 在 15°C 及 745 毫米時，由水上集得一種氣體 150 毫升，如在標準情況下，其體積為若干毫升？
7. 氧的密度為 1.43，氮的密度為 0.898，求氮和氧擴散速度的比例。
8. 1,000 毫升氧，於 760 毫米的壓力時，打入容有 200 毫升氮的密器中，試求器內的總壓力和各氣的分壓力。
9. 蒸發和沸騰如何區別？
10. 何謂分子運動論？試以此論解釋(a)物質的三態，(b)波義耳定律，(c)查理定律，(d)絕對溫度。
11. 在氣壓計中，能以水代替水銀麼？
12. 如何能使一種氣體易於液化？
13. 在 752 毫米及 9°C 時，某氣體的體積為 50 毫升，如在 18°C 時，欲將此氣體的體積縮小為 20 毫升，問此時的壓力多少？
14. 在 800 毫米及 13°C 時，氣體的體積為 460 毫升，如壓力變為 700 毫米，而其體積仍不改變，此時的溫度幾何？
15. 在 -173°C 及二大氣壓下，氮的體積為 1 升，求其在標準情況下的體積。
16. 於 18°C 時，有容 20 升的鋼瓶一只，內貯氣，其壓力為 30 大氣壓，今忽於一氣壓及 36°C 時爆炸，問此時氣的體積應為幾升？
17. 室溫 23°C ，壓力 740 毫米時，以氣酸鉀 16 克，可於水上收集氧若干毫

升?

18. 以 20 毫升氫及 24 毫升氧，於倒置水銀上的玻管中通電，此時溫度為 115°C ，壓力僅為 0.9 大氣壓。試求管內水汽及餘留氣體的體積。

第八章 溶 液

第一節 真溶液

溶液概論——真溶液、懸濁液、乳濁液——溶解度——分布定律
 ——亨利定律——飽和溶液和過飽和溶液——濃度——結晶
 ——溶解時吸熱和放熱

[8,1,1] 溶液概論

不僅多種化學反應賴溶液 (solution) 以利進行，就是動植物的營養，也必先經消化，使成溶液，然後輸送到各部，以便生長，所以溶液對於一切事物，極關重要。普通溶液一名詞，多指各種的質溶解 (dissolve) 在液體中說的。其實固體和固體、氣體和固體、氣體和氣體，也未始不能成溶液，例如各種合金 (alloy)，就是固體和固體的溶合；在特殊情況下，鉀粉能溶解多量的氫 (見前[3,1,2])，就是氣體溶解於固體的例子；至於氣體和氣體相混，更是常見的事。一種液體將質溶解而成溶液時，此液體即稱為溶劑 (solvent)，被溶的質，稱為溶質 (solute)；如糖溶解於水後所成的液體，叫做溶液，糖為溶質，水為溶劑。*

*如均為液體，則量多的為溶劑，量少的為溶質。

糖溶水中，頃刻不見，此時糖的分子各自分離，和水的分子成均態* (homogeneous state) 的混合，雖在高倍顯微鏡下，也不能看見這種溶質的分子，稱為真溶液 (true solution)。如溶質的粒子，不能分離為分子或極簡單分子團，不過浮懸在溶劑中，例如泥水的，稱為懸濁液 (suspension)。和懸濁液相似，而由兩種不同的液體所混成的，稱為乳濁液 (emulsion)；動物的乳汁，就是一個例。

[8, 1, 2] 溶解度

水是一種極好的溶劑；但是多種的質，如脂肪、油、蠟不能溶解在水中的，卻能溶解在醚、四氯化碳和汽油中。油漆、橡皮也不溶於水，但是能溶於松節油及三氯甲烷 (chloroform) 中。其他如酒精、苯 (C_6H_6)、甲苯 ($C_6H_5 \cdot CH_3$) 及二硫化碳 (CS_2) 等，都是工業上重要的溶劑。所以一種固體能否和另一液體成溶液，要看其性質如何，沒有一定規律。

各種溶質在同一溶劑中容量的多寡，相差極大；普通以為不溶 (insoluble) 的質，其實也能溶解 (soluble) 少許，不過為量甚微，不易察覺而已。如大理石 (就是碳酸鈣， $CaCO_3$)，通常以為不溶於水的，實則在 $2^\circ C$ 時，每 100 克水中，也能溶 0.0013 克。

*均態就是物體各部分均相同。近數年來，研究的人多主張溶質和溶液間，有某種化學上的結合，並創溶液運動論 (kinetic theory of solution)，謂溶質和溶液的分子能結合成為極小的粒子，向四處運動，和氣體的分子相類似。

他如硝酸鈉 (NaNO_3) 則極易溶解, 於 20°C 時, 每 100 克水中, 可溶 88 克。一定溫度時 (20°C), 每 100 克水所能溶解之質的克數, 稱為該質的溶解度 (solubility)。

通常固體溶質的溶解度, 大都隨溫度而增加 (不過醋酸鈣 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 和氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等為例外), 如硝酸鉀在 0°C 時, 於 100 克水中, 僅能溶解 13 克, 在 15°C 時, 可溶解 26 克, 在 80°C 時, 則可增至 169 克。各種質在各溫度時的溶解度, 可

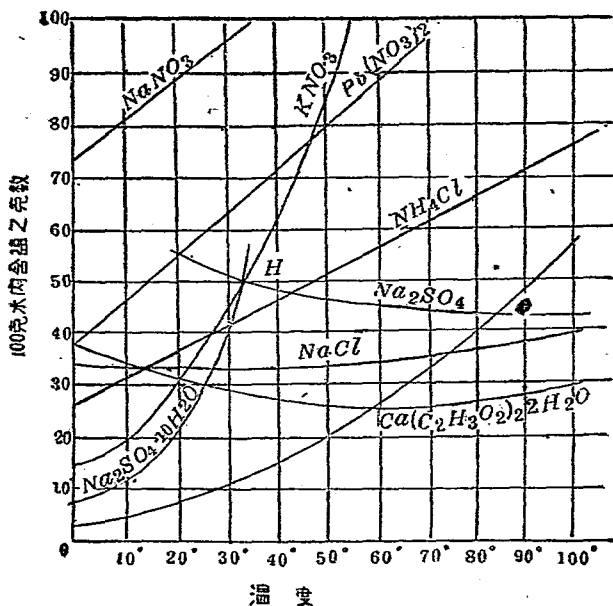


圖 22 溶解度曲線

以用曲線表示，見溶解度曲線圖(圖 22)。

液體和液體的溶解，如酒精和水，甘油和水，能成任何的比
例。醚和水混合後，雖分上下兩層，但仍有少量的醚溶於水中，
少量的水溶入醚內。所以液體和液體的溶解，可分為三種，就是
(1) 能完全混合的 (completely miscible)，(2) 能部分混合的
(partially miscible)，(3) 不能混合的 (immiscible)。

溶質在兩種不能混合的液體中，如溶液不過濃，其分布的
多寡，在一定溫度下，和其溶解度成正比，這叫做分布定律 (dis-
tribution law 或 partition law)。例如碘在水中的溶解度為 1，
在醚中為 200，那麼碘在水和醚的混合液中，其濃度的比，即為
1 : 200。

氣體在液體中的溶解度，因溫度的增高而減少，因壓力的
加大而增加。1803年，亨利發表其定律，謂在一定溫度時，不易
溶於液體中的氣體(就是不和液體發生化學作用的)，其溶解度
(依重量)和該氣體的分壓力 [7, 0, 4] 成正比，這就叫做亨利定
律 (Henry's law)。例如某氣體不和水起作用，其壓力為 1 時，
溶解度為 1；如該氣體的分壓力加大至 2 時，溶解度就增加為 2。

[8, 1, 3] 飽和溶液和過飽和溶液

溶液加熱後，溶質既達到其溶解度時，若使緩緩冷卻，所含
過多的溶質，並不立即析出。這種現象實在出於意料之外，如果
猛烈攪動，或投入一顆小晶體，就立見過多的溶質結晶分出。這

種暫時保持其溶質超出飽和量的溶液，稱為過飽和溶液 (super saturated solution).*

當溶質開始溶解時，溶質的分子，就向液體中四周散布；同時，已在溶液中之溶質的分子，又向溶質結合。此時分出的分子，較回來的多，所以溶質漸漸減少。等到分出的分子和回來的分子數量相等時，就不見增減而成平衡。如以食鹽為例，可用下面的方程式來表示：

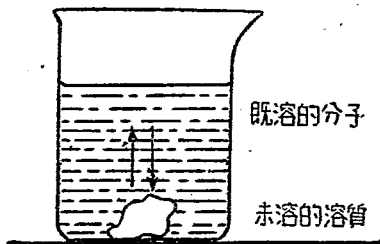
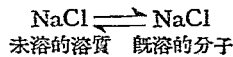


圖 飽和溶液中溶質分子的平衡

在過飽和溶液中，沒有多餘的晶體存在，如投入另一晶體，立見結晶，就是這個緣故。所以飽和溶液的定義，為避免和過飽和溶液相混，應當改為：飽和溶液 (saturated solution) 就是溶質已溶的分子和未溶的分子成平衡狀態時的溶液。

*此現象可用一燒瓶盛多量的硫代硫酸鈉，加熱使成溶液（不須加水），然後靜置使冷，再投入硫代硫酸鈉晶體一小顆，注意其結晶。

溶質溶解的速度，可因其面積的增多而更快，所以細碎顆粒的溶質，較整塊的容易溶化。又溶解的速度，也因震盪攪拌而加快，我們想要一種溶質溶解很快，可把他磨成細粒，並不時攪拌。

[8, 1, 4] 溶液的濃度

通常以含溶質多的為濃溶液 (concentrated solution)，少的為稀溶液 (diluted solution)。為確切起見，實驗室中的濃度有下列數種：

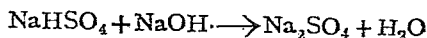
(1) 百分比濃度 (Percentage Concentration) 此中又可分為二種：(a) 依重量 (weight) 的，如 90 克水，加 10 克溶質所成的溶液 稱為百分之十 (10%) 濃度。(b) 依體積 (volume) 的，如 10 克的溶質加水成 100 毫升溶液。

(2) 克分子濃度 (Molar Concentration) 就是 1 升的溶液 (非溶劑) 中，含 1 克分子量 (mol.) 的溶質，簡稱為 M。例如 1 升的溶液中含硫酸 98 克，就叫做 1 M。如含 2×98 克時，就叫做 2 M。

(3) 標準濃度 (Normal Concentration; 或稱當量濃度) 就是 1 升的溶液 (非溶劑) 中，含一克當量的溶質，簡稱為 N。例如硫酸的當量為 $\frac{98}{2}$ (見前 [4 2 3])，則 1 升的溶液中含硫酸 98 克時，就是 2 N；含 9.8 克時，為 $\frac{1}{5}$ N (0.2 N)。所以二種標準濃度相同的溶液，如其體積相等時，一定能起完全反應 (何故?)。

所以克分子濃度是定值；標準濃度隨溶質的作用而不同。

例如酸式硫酸鈉(NaHSO_4)的分子量為 120.008, 當量為 60.004, 但是還能夠和一分子的 NaOH 起作用:



所以用 120.008 克的酸式硫酸鈉, 加水成一升溶液時, 如以其本身的當量說為 2 N, 如以其和氫氧化鈉的作用說(酸性), 那只有 1 N 了。

[8, 1, 5] 結晶

如將溶液中的溶劑蒸發除去, 溶質就成晶體(crystal)析出, 惟因質類不同, 形色各異(也有為非晶形的)。由海水或井水中, 煮鹽, 就用此法, 稱為結晶(crystallization)。晶體中往往含有一定比例的水分子, 稱為結晶水(water of crystallization), 例如藍色硫酸銅的每一分子中即含五分子的結晶水($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。此種晶體, 稱為水合物(hydrate)*。如將結晶水加熱除去, 則晶形即毀, 色澤也變了, 稱為脫水物(dehydrate), 亦稱無水物(anhydrous), 和由分子中縮去水分, 稱為酐(anhydrides)的不同。又結晶水也可分步除去, 如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在 100°C 時, 只脫去四分子水, 變成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 再加熱至 230°C , 才變為白色粉狀的無水硫酸銅。晶體中含水多時, 如碳酸鈉($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)及硫酸鈉($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)等, 在平時極易失去其結晶水, 而晶體就漸次崩毀, 這種現象, 稱為風化(efflorescence)。反之, 多種

*亦稱含水物。

的質，如氯化鎂($MgCl_2$)，氯化鋅($ZnCl_2$) 氯化鈣($CaCl_2$)等，能吸收四周的水分，甚或溶解於所吸收的水中，此種現象，稱為潮解 (deliquescence)。實驗室中，常利用其具有吸收水分的性質，作為各種乾燥劑 (dehydrating agent)。

[8, 1, 6] 溶解時的吸熱和放熱

溶質溶解時，如硫酸遇水，就放出熱量，係因溶質的分子和水分子結合成一種水化物($H_2SO_4 \cdot H_2O$)的緣故。如無水硫酸銅係一種白色的粉末，若加水成藍色晶體($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)時，也放出大量的熱。反之，如氯化銨、硝酸銨等當溶解時，則能吸收熱量。蓋因分子散布溶液間，體積加大，運動自由，如固體的熔化 (melt)，需要能量，所以要吸收四周的熱量。所謂寒劑或稱冷劑 (freezing mixture)，就是利用這種事實以製成。例如用 50 至 100 毫升小玻璃杯一只，內貯冰水 30 毫升，置於潮溼的小木塊上，加入硝酸銨 24 克，用力攪動；或用臨時配就的寒劑，如氯化銨 100 克，碳酸鈉晶體 150 克，和以 300 毫升的冰水；不久，杯即凍結於木塊上。

第二節 溶液的特性

溶液沸點的升高 - 凝固點的降低 - 拉烏爾定律 - 不易氣化
物質之分子量的測定 - 滲透作用 - 滲透壓力

[8, 2, 1] 溶液沸點的升高和凝固點的降低

溶液間溶劑的分子，因有溶質的存在，就較難逃出自體以外，其汽壓因之減小；此時如加熱使沸（即其汽壓力等於大氣壓力時，見前[7, 0, 6]節），所需要的溫度，也必較純水為高。1882年拉烏爾 (Raoult) 發見，如溶液不過濃時，用一相同克分子不易氣化的任何溶質（酸、鹼及鹽類除外，詳見[12, 0, 1]和[12, 0, 3]）溶解於100克的水中，其沸點的增加都相同（就是每克分子為一常數），而且所增高的度數和溶質的克分子數成正比。由此可知，溶液沸點的改變，並非由於溶質重量的關係，實溶質分子的數目，有以使然。如果所用的溶劑不同，則每克分子沸點升高的常數也各不同。

同樣，如果以0.1克分子的蔗糖(34.2克)溶解於1,000克的水中，以0.1克分子的甘油(9.2克)(glycerine, $C_3H_5(OH)_3$)溶解於另一1,000克的水中，就見兩溶液在同一溫度(-0.186°C)時凝固。此凝固點降低的常數，也和溶質的克分子數成正比。所以也可用這種方法來測定多種固體或液體的分子量。

冰廠製冰，即利用此種凝固點的降低，以氯化鈣的水溶液，圍繞於純水的四周；因溶液的凝固點遠較純水為低，所以容易導去水中的熱量，而使水凝固。冰淇淋的製造，周圍繞以冰和食鹽的混合物，也是應用這種原理；因食鹽在水中的飽和溶液，其凝固點為-21°C，鹽水和冰相混時，冰必須繼續溶化，至溫度達到-21°C時，始達平衡，於是不斷吸收水中的熱量，冰淇淋就因

此造成。

現在把 1,000 克溶劑中，含一克分子溶質時，其凝固點降低和沸點升高的常數，列表如下：

溶 劑	純溶劑的凝固點	克分子凝固點的降低(在 1,000 克溶劑中)	純溶劑的沸點	克分子沸點的升高(在 1,000 克溶劑中)
水	0°C	1.8 °C	+100°C	0.52°C
四氯化碳 CCl ₄	-24.7°C	2.58°C	+78.5°C	4.88°C
苯 C ₆ H ₆	+5.5°C	5.12°C	+89.2°C	2.57°C

所以欲求一種不易氣化物質的分子量，可將其已知的重量，溶解於一已知量之適當的溶劑中，然後測定其沸點或凝固點，再依下法推算出來。

例如：某質 42.75 克，溶解於 500 克水中，測得其沸點為 100.18°C，求該質的分子量。

【解】 1,000 克水中，溶質的重量為 $\frac{1,000}{500} \times 42.75 = 85.5$ 克。

溶液沸點的升高為 $100.18 - 100 = 0.18^\circ\text{C}$

水之克分子沸點的升高為 0.52°。

依拉烏爾定律：

$$0.18 : 0.52 = 85.5 : x \quad \therefore x = 942 \text{ (該質的分子量)}$$

[8, 2, 2] 滲透作用和滲透壓力

將黃豆一顆，投入水中，不久，豆即膨脹。這是因為豆外薄膜，為一種半透膜 (semipermeable membrane)，僅能使水的分子透過，不能使膜內的糖和蛋白質等分子較大的溶質向外擴散。

所以水不斷內侵，豆即膨脹。此種由溶劑或較稀溶液中的溶劑，向濃溶液內侵的傾向，稱為滲透作用 (osmosis)。阻止這種作用，在一定溫度下，一定濃的溶液上，須加一靜壓力，方足使濃溶液和稀溶液或溶劑達於平衡狀態；此種所加的壓力，就叫做該濃溶液的滲透壓力 (osmotic pressure)。

如以菌頭漏斗管一只，斗口縛以羊皮紙 (parchment paper)，用漆密封，以免漏氣。斗內貯以濃糖液，倒置純水中。如圖所示，即見溶液由管中上升，靜置數日，管內溶液能升至極顯著的高度。

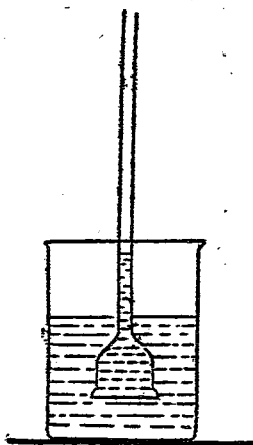


圖 24 滲透作用

第三節 膠狀溶液

膠體——丁達爾效應——膠體的成因——布朗運動——凝集作用

——膠體保護——吸附作用

[8, 3, 1] 膠狀溶液的狀態和種類

溶液之介於真溶液和懸濁液間，溶質的分子，目力不能察，顯微鏡也不能見，但是他的運動，能夠利用反射的光線，辨識出來。如墨水、動物膠和蛋白等，稱為膠狀溶液 (colloidal solution)，簡稱膠體 (colloids)。利用光線反射的方法，來識別一種溶液，

*羊皮紙可用乾燥的豬膀胱膜代替，不過須注意他有無空隙。

是否屬於膠體，是英國物理學家丁達爾(Tyndall)所發見，就叫做丁達爾效應。膠體對於動植物的生活和化學工業上的製造，都很重要。例如血液、樹漿、食品、染料、橡皮、製革以及人造絲等，沒有一樣不和他有關係。膠狀溶液的黏滯性(viscosity)甚大，像樹膠、漿糊、肥皂、蛋白、動物膠等不易於洗滌的，稱為乳膠(emulsoid state)。黏滯性較小，能成為稀薄的液體，比較容易洗滌的，如墨水、顏料水以及其他種種固體的膠狀溶液，稱為懸膠(suspensoid state)。如以少量的膠體原料，能使膠狀溶液凝結，成為不流動或半流動的固體，如冬天的肉凍，夏日的涼凍，培養細菌用的石花菜(agar)凍，及固體酒精* (solid alcohol)等，稱為凍膠(jelly 或 gel)。

[8, 3, 2] 膠體的成因和洗滌

黃金是比重極大的金屬，也能製成紅色或藍色的膠狀溶液，保存數年不變，其主要的成因有二：(1) 布朗運動(Brownian movement)，係約在百年前，由英人布朗(Brown)所發見，凡溶液的質點，其直徑不到萬分之一毫米，在超顯微鏡下，藉反射的光點，可以發見其作極快而不規則的運動，就是質點被溶劑的分子撞擊而生的運動。(2) 是膠體的質點，都帶有同性的電荷(charge)，或正或負，隨質類或情況而不同(大約硫化物帶負電，

*固體酒精的製法，以 85 體積的酒精(95%)和 15 體積的醋酸鈣飽和溶液相混合，即成。

氫氧化物帶正電), 互相排斥, 以致運行不息. 如插入兩電極 或加入相反電荷的溶質, 則膠體立被中和, 而沈澱析出, 這種作用, 稱為凝聚 (coagulation). 如豆漿原為一種膠體, 加入石膏或鹽滷, 則立即凝聚成為豆花; 乳中加酸, 即發生沈澱而將乾酪 (casein) 析出. 反之, 如將一種膠體加入另一種膠體中, 用以穩定其狀態的, 稱為膠體的保護 (protective colloids). 例如墨水中必須加入樹膠 以免沉澱; 照相片上用動物膠 以使溴化銀維持其極細粒的狀態. 又如冰淇淋中, 常常加入 0.4% 的動物膠, 則製成的膠體就更細膩適口.

[8, 3, 3] 吸附作用

微小粒子所成的固態或液態的膠體, 因為他的表面很大, 遇到極小的質點時, 就會把他吸引到表面上去, 成一層薄膜, 這種作用, 叫做吸附作用 (adsorption). 例如多孔的固體木炭, 能夠吸收大量氣體, 經特殊處理後 就成活性炭 (activated carbon), 吸收力更大, 為做防毒面具的主要原料 (詳見第二十

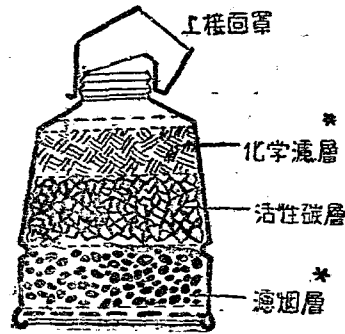


圖 23 防毒面具的濾毒層截面圖

* 濾煙層由毛氈絨布所製成; 化學濾層為由石灰, 水泥及氫氧化鈉所混成的鹼性氧化劑, 用以中和毒氣.

三章國防化學)。骨炭能使溶液除臭脫色 (decolorizing)，也是工業上重要的用品。肥皂的去垢，從前以為是因水解作用 (hydrolysis) 而呈鹼性的緣故，實則因為泡沫有大的表面，能夠吸收油漬和塵垢，就是起吸附作用的緣故。

習 題

- 如何除去衣服上的(a)油漬，(b)糖漬，(c)油漆漬，(d)橡皮漬？
- 何謂溶液？真溶液、懸濁液、乳濁液有什麼區別？
- 試由溶解度曲線圖，查出那種質的溶解度受溫度增加的影響最大？那種無若何影響？那種為例外（即溫度增加，溶解度反減少）？
- 置 8 克 KNO_3 於 100 克水中，在室溫（ 20°C ）時，其結果應如何？加熱至 40°C 時，其結果又如何？
- 汽水（蘇打水）為什麼要保存在冷水中或倒置在架上？
- 設氮的溶解度在 15°C 和一大氣壓下為 2.5 克；如根據亨利定律，則在二大氣壓時，溶解度就為 2×2.5 克，這種說法，至少有三點錯誤，試舉出而加以說明。
- 試說明飽和溶液和過飽和溶液的不同。
- 如何製成 500 毫升硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的克分子溶液？
- 如何製成下列各種質的標準溶液？
(a) HCl (b) H_3PO_4 (c) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (d) AlCl_3
- 欲製 $\frac{1}{5}\text{N}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液 800 毫升和 $\frac{1}{5}\text{N}$ 的 KOH 溶液 500 毫升，問需用各種溶質若干克？
- 50 克的蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶於 8,000 克的水中，所成溶液的沸點應該

多少?

12. 何謂吸附作用? 試各舉液體和氣體的實例以對。
13. 何謂滲透壓力和滲透作用? 黃豆在水中不久就膨脹, 再投入鹽水, 則又縮小, 是什麼緣故?
14. 植物施肥, 不可過濃, 濃則黃萎, 是什麼緣故?
15. 河水結冰早, 海濱結冰遲, 試說明其理由。
16. 北方天冷時, 路中凍結, 車不能行, 每以食鹽撒地, 藉以前進, 是什麼緣故?
17. 試述溶液的特性。
18. 如有一種溶液, 將用何種方法證明其為飽和溶液, 未飽和溶液或過飽和溶液?
19. 試述拉烏爾定律及其應用。
20. 為什麼多種堅硬光滑的巖石, 不久就告崩毀? 如何證明一種質含有結晶水或不含結晶水?
21. 某物 8 克, 溶於 1,000 克水中所成之溶液的凝固點為 -0.4°C , 求此物的分子量。
22. 某物 22.5 克, 溶於 500 克苯中所成之溶液的凝固點為 -1.2°C , 求該物的分子量。
23. 有一半透膜製成的薄囊, 中貯 2 M 的糖漿, 置於 $\frac{1}{2}$ M 的另一糖溶液中, 試想有何現象發生?
24. 何謂凍膠、懸膠和乳膠?

第九章 食鹽 鈉和氫氧化鈉

第一節 食鹽

我國產鹽概況——海鹽、池鹽、井鹽和巖鹽——食鹽的性質

——精鹽的製法——食鹽的功用

[9, 1, 1] 我國產鹽概況

食鹽就是氯化鈉(sodium chloride, NaCl), 存於自然界中的極多, 在食物和工業上, 都極重要。大約可分為三種: 濱海的地方築地成田, 引海水入內, 經太陽曬乾或用水煎熬, 所得的食鹽, 叫做海鹽。我國遼寧、河北、山東、江蘇、浙江、福建、廣東等省, 均屬海鹽區。現代鹽湖因蒸發日久, 鹽分漸富, 取以煎曬; 或鹽湖已乾涸的自結花鹽, 可以直接刮取; 也有保留在土中的, 可以刮土淋煎, 所得的鹽, 總稱池鹽。我國山西解池產量最多, 陝、甘、青等省也有。又天然含有鹽水的井, 汲取其水, 可煎出鹽來, 稱為井鹽。四川產量極多, 以自流井最為有名; 雲南次之。井鹽在地層中有堅如巖石的, 稱為巖鹽。

海鹽、池鹽常含有鈣、鎂的鹽類*, 味苦而易潮解, 其液稱

*池鹽中往往含有雜質氯化鎂 BaCl₂, 若含量過多, 吃了就會產生怕病。大約自鹽水中取鹽, 先行結晶而出的, 含 BaCl₂ 極少; 最後結晶的鹽中之 BaCl₂ 的含量極高。最近經黃海化學工業社研究結果, 知含 BaCl₂ 較多的鹽, 可用漂洗法減低其含量, 就可以吃了。

爲苦汁。精製的方法如下：先在苦汁中，加入石灰水和碳酸鈉，就得鹼式碳酸鎂和鹼式碳酸鈣的沈澱；除去沈澱後，再將溶液煎乾，就得精鹽。我國烹飪，向用粗鹽，自民國四年久大精鹽公司成立後，市上始有精鹽出售。

[9, 1, 2] 食鹽的性質和用途

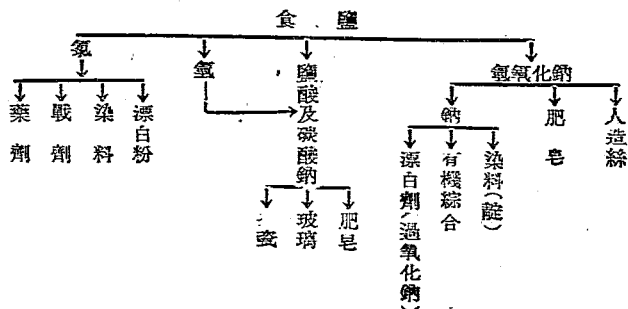
食鹽爲白色正方形的結晶，比重 2.13，熔點 815°C ，能溶於水，但溶解度不大，且溫度對其溶解度影響甚小。在通常氣壓下，不易潮解；易潮解的鹽是含有雜質氯化鎂的緣故。

食鹽是日常的主要調味品；每人每日的食鹽量實超過生理上所需要的量頗多。他也是食物的防腐劑，如醃肉、鹹菜等等，因其溶解後的濃溶液能夠使菌類體中的水分失去平衡，因此就不能生存了。

食鹽在工業上，爲用更廣。因其價廉，一切鈉和氯的化合物，無一不以此爲原料。如和硫酸起作用，能製鹽酸和碳酸鈉 [10, 2, 1]。如和氨水相混合，通入二氧化碳，卽爲製造碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 和碳酸鈉的惟一新法。我國塘沽永利化學工業公司所出的純鹼(卽碳酸鈉)：卽以此法造成，電解食鹽或食鹽的水溶液，可得金屬鈉和氯，或氫氧化鈉和氯(見下[9, 2, 1]和[9, 2, 2])。如將氯和氫化合，又可產生鹽酸。如把氯通過消石灰 [slaked lime, $\text{Ca}(\text{OH})_2$]，就成漂白粉。上海天原電化廠卽用此法以製氫氧化鈉和鹽酸或漂白粉；抗戰後該廠內遷入川，現

仍繼續開工，原料就來自自流井的井鹽。

茲將食鹽對於工業的應用，列表如下：



第二節 鈉 氫氧化鈉

鈉——鈉的製法和用途——氫氧化鈉的製法和用途——鹼

[9. 2, 1] 鈉

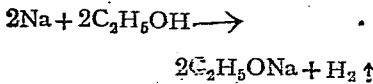
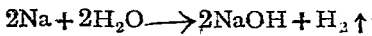
鈉(sodium)是一種極活潑金屬，天然間無游離存在的，1807年，始由得維(Davy)自熔融的氫氧化鈉中，電解取得。其主要化合物，除上節所述的食鹽外，有碳酸鈉(純鹼)，智利硝石(sodium nitrate, NaNO_3)和硫酸鈉(Na_2SO_4)等。

鈉至今仍採用得維電解熔融的氫氧化鈉，以使鈉和氫從負極放出的方法以製備。最近也有用食鹽代替氫氧化鈉的，但須加氯化鈣和氯化鋇或碳酸鈉少許，以降低其熔點。

如圖 26, A 是一個鐵片，通以正電，熔融的氫氧化鈉即導電而將氫放出。C

爲鋼製的質極，氫和鈉在此放出，集於 B 處，可以隨時措取。

鈉是柔軟銀白色的金屬，因性極活潑，和空氣及水分作用極快，通常應該保存在密閉的鐵罐或石油中。鈉較水爲輕，其熔點爲 97°C ，沸點爲 87.75°C ，其蒸氣現藍色。鈉和水起劇烈反應，惟和酒精的作用稍緩。



鈉在 180°C 時，和乾燥的空氣起作用，產生氧化鈉 (Na_2O)；在 40°C 或和純氧相接觸時，就生過氧化鈉 (Na_2O_2)。爲漂白毛髮、絲、羊毛等的重要原料。金屬鈉在有機藥品製造上，爲用較廣，常用以製造染料、藥劑、香料等等。近年來，其主要的用途，爲鈉蒸氣燈 (sodium vapour lamp)，用以照耀寬大馬路，較同樣大小的白熾電燈，效率約大三倍。

[9, 2, 2] 氫氧化鈉

純潔的氫氧化鈉 (sodium hydroxide, NaOH) 可由鈉和水起作用以製備：

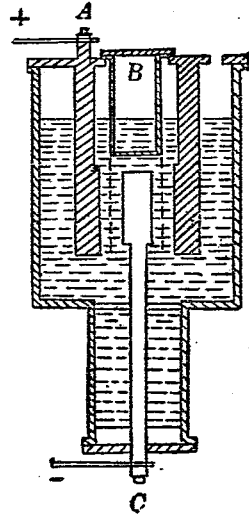
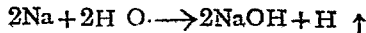
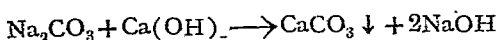


圖 6 裝鈉的電池

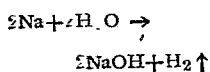
將溶液蒸發後，即得白色的固體。此作用非常劇烈，必須將鈉分次加入。

商業上也有以消石灰和煮沸的碳酸鈉溶液以製造的：

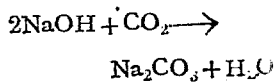


將沈澱的碳酸鈣濾去後即得氫氧化鈉溶液。大量的氫氧化鈉是由電解食鹽的方法以製備。

圖 27 為納爾遜 Nelsen 的電解器。正極係石墨所製，負極為多孔的銅筒，中間隔石棉一層；電解後，氫氧化鈉即由小孔流出，作用如下：



氫氧化鈉為白色固體也叫做苛性鈉 (caustic soda)，商業上名為燒碱，極易溶於水。置空氣中，就潮解；遇二氧化碳，即成碳酸鈉。



所以常用以吸收二氧化碳，

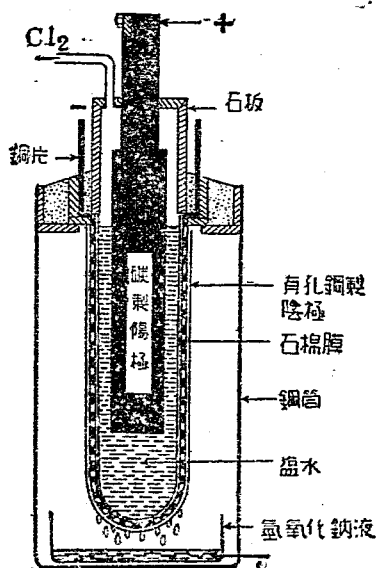


圖 27 納爾遜製氫氧化鈉的電解器

並用做乾燥劑。其熔點為 318.4°C ；其水溶液能使紅色石蕊試紙 (red litmus paper) 變藍，和鹽酸的性質適相反 [10, 2, 2]。又有強腐蝕性，苛性鈉的名稱就從此而來；為造紙、製肥皂、製人造絲及提煉石油的主要原料。

[9, 2, 3] 鹼類

和氫氧化鈉相似，如氫氧化鉀 (KOH)，或石灰和水起作用後所成的氫氧化鈣 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 等，其分子中都有氫氧根 (hydroxyl group, OH)，在水溶液中可遊離 (ionization, [11, 1, 1]) 而成氫氧離子 (hydroxyl ion, OH^-)；並有以下種種的共通性質，如能變紅色石蕊試紙為藍色，淡溶液均有特殊的澀味，以指試觸有滑膩如肥皂的感覺，都叫做鹼類 (bases)。強烈的鹼類，如氫氧化鈉和氫氧化鉀的，稱為強鹼類 (alkalies)；石灰水 (即氫氧化鈣) 和氨水 (即氫氧化銨, NH_3OH) 等，其鹼性較弱的，稱為弱鹼類 (詳見 [12, 0, 1])。

通常有一錯誤的觀念，以為凡質中含有氫氧根的，皆為鹼；其實不然。氫氧根和金屬元素或根相連接，始為鹼；如和非金屬元素或根相連接，就常顯酸性* (acidic) 了，如：

NaOH	鹼性甚強。
Ca(OH) ₂	鹼性較弱。
NH ₄ OH	鹼性甚弱。

*酸性溶液，如鹽酸、硫酸等，能將藍色石蕊試紙變紅，水溶液內有酸味，詳見 [1^o, 0, 1]。

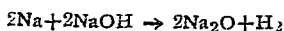
$Zn(OH)_2$	有時顯酸性，有時顯鹼性。
$B(OH)_3$	酸性甚弱(硼酸 H_3BO_3)。
$(NO_2)OH$	酸性甚強(硝酸 HNO_3)。

習 題

- 試述食鹽的種類及其精製法。
- 試述食鹽在工業上的功用。
- 鈉在自然界中，何以無游離狀態存在的？
- 如何保存實驗室中的金屬鈉？
- 試述氫氧化鈉的三種製法，並以方程式表示其變化。
- 設欲將 10 市斤的洗滌鹼 ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) 使和 9% 純度的消石灰 [$Ca(OH)_2$] 起作用，以製成氫氧化鈉，須用消石灰若干？
- 某工廠每日需食鹽 25 噸，電解後 (a) 能製成氫氧化鈉若干？ (b) 放出氫的體積若干(標準情況下)？
- 以食鹽做原料，用方程式來表示下列諸質的造成：
 (a) Cl_2 (b) $NaOH$ (c) HCl (d) H_2
 (e) 漂白粉 [$Ca(OCl)Cl$] (f) Na_2O_2
- 試調查本地食鹽的來源、產量及其製法。
- 為什麼粗鹽易潮解，而精鹽則不易潮解？
- 海水的比重為 1.02，內含食鹽約 2.8%，今有海水 50 升，問能製得食鹽若干？
- 電解 100 市斤的氫氧化鈉，可製得金屬鈉若干市斤？
- 由赫爾遜電解池滴下的溶液，內含氫氧化鈉約為 1%，食鹽約為 15%。
 (a) 問用何法能將食鹽分開？ (b) 如有此種溶液 1,500 市斤，其中含氫氧化鈉和

食鹽各重多少?

14. 電解熔化的氫氧化鈉以製造金屬鈉時，溫度以在 350°C 為最適宜；如在 350°C 以上，鈉就和多餘的氫氧化鈉起作用，



此時對於製造上有何妨害?

15. 在 25°C 及 740 mm. 時，由 500 克氫氧化鈉中，(a) 能製得鈉多少克？(b) 所放出氫的體積若干？

16. 欲製氫氧化鈉的克分子溶液各 500 毫升，問各須氫氧化鈉若干克？

17. 欲與 100 毫升的 10.5 N 硫酸起完全作用，問需氫氧化鈉若干克？

18. 電解食鹽時，為什麼正極須使氫和氯隔離？

19. 將氫氧化鈉露置空氣中，初則變成液體，若再久置，則變為白色的粉末，試說明變化的經過。

20. 使用金屬鈉時，切勿與水接觸，否則即起爆炸，是什麼緣故？

第十章 氯和鹽酸

第一節 氯

氯的存在、發見和製法——氯的性質和用途——漂白原理

——次氯酸——漂白粉——新生態——消毒防腐作用

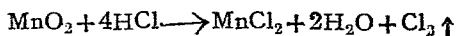
[10, 1, 1] 氯的製法

氯為極活潑的元素，天然界無游離存在，常和鉀、鈉、鈣、鎂等金屬成氯化物(chloride)而存在於海水、鹹湖及地殼中。1774年，首由瑞典舍雷(Scheele)以鹽酸和二氧化錳一同加熱而發

見。那時誤以為鹽酸和水的化合物，至 1810 年，得維始證明其為元素。上次大戰時，1915 年，德國首用以作戰劑。

氯的製法：(1) 在實驗室中，利用鹽酸和氧化劑反應而將氯放出，如：

1. 濃鹽酸和二氧化錳加熱：



2. 鹽酸和高錳酸鉀或過氯酸鉀起作用：

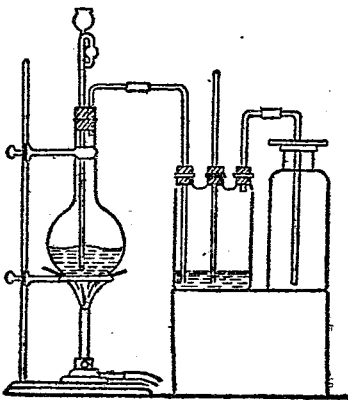
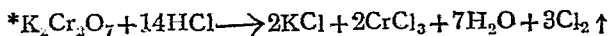
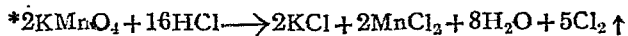
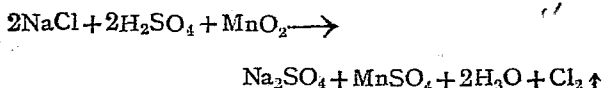


圖 28 氯的製法



3. 如用食鹽和硫酸以代替 HCl，則其作用和 1. 一樣：

*用溶液時，作用比較緩和，如用固體，須防爆炸。



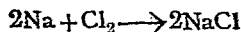
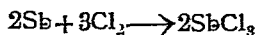
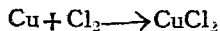
(2) 在工業上製造大量的氯，則採用電解食鹽溶液的方法(詳見[9, 1, 2])。外國大工廠中，每天有出氯達二百噸的。

氯是黃綠色的氣體，有刺鼻惡臭*，性毒，能溶於水，其重量為空氣的 2.5 倍，可用排空氣法以收集。通常溫度時，加以 6 至 7 氣壓的壓力，就能液化，所以液態氯已成為一種普通商品，裝在堅固的鋼瓶裏以出售。其臨界溫度為 146°C，沸點為 -33.6°C，凝固點為 -102°C。

[10, 1, 2] 氯的化學性質和用途

(1) 氯的化學性質 氯為極活潑的元素，能直接和多種金屬元素化合，同時發生火燄或強光，如：

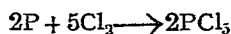
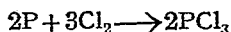
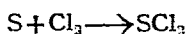
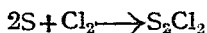
1. 新鮮的銅片，銻粉、或加熱的鉀、鈉等，都能直接和氯起作用，發生強光而成氯化物。檢查氯化物的方法，參考[10, 2, 2]，



2. 氯和非金屬元素的化合，也很劇烈，如硫及磷等，都能

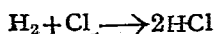
*實驗室中製備氯時 必須在通氣的氣櫃(hood)中舉行；如在大量氯中停留，肺部立即感覺不快，可嗅稀淡的氨水或酒精來解除。

在空氣中燃燒而成一氯化硫(S_2Cl_2)或氯化硫(sulfur chloride, SCl_2), 和三氯化磷(PCl_3)或五氯化磷(PCl_5)等:



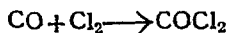
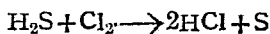
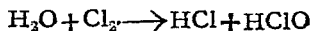
這類化合物都是近代製造毒氣、藥劑和染料的重要原料〔見本節(2)〕。

3. 氯和氫能直接化合, 而且能夠奪取多種含氫化合物中的氫原子, 所以氯或碳氫化合物, 如沼氣(即甲烷 CH_4 , methane)、蠟燭和松節油等, 均能繼續在氯中燃燒:



由此可知燃燒實在是化學反應中之一種能生光發熱的劇烈變化現象, 不僅限於通常的氧化作用〔2, 1, 1, (2)〕。

4. 氯和其他化合物如水、硫化氫、一氧化碳等, 也起作用。

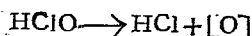


$HClO$ 名**次氯酸** (hypochlorous acid), 不很穩定, 易把氧

放出而成鹽酸，所以是一種極有用的漂白劑。COCl₂ 就是光氣 (phosgen)，是一種強烈的毒氣(窒息劑)。

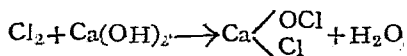
(2) 氯的用途

1. 漂白 氯的漂白，全靠他能和水起作用而產生次氯酸，然後緩緩的將氧放出，所以絕對乾燥的氯就沒有漂白能力；其作用如下：

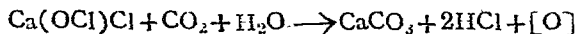


上方程式中，氧原子外加[]號，表示和分子氧有分別，這種原子的游離狀態 (free state) 時的氧原子，具有較大的能力，其氧化力極強，化學上特別叫做新生態 (nascent state)。

因為氯氣裝運不便，次氯酸又不甚穩定，所以把氯特別製成各種漂白劑。例如市上通行的漂白粉 (bleaching powder, Ca(OCl)Cl) 就是把氯通入消石灰裏以做成。



漂白粉遇酸，就立刻把氧放出，發生漂白作用，和上面說的次氯酸一樣。



所以家庭中的小規模漂白，只要把布疋浸過漂白粉的溶液，露置在空氣中，就會吸收空中的二氧化碳，發生上面的作用。如要漂白的作用較快，而且規模也大，那麼浸過漂白粉溶液後，再浸

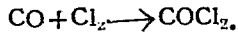
入稀硫酸溶液中，這樣交換二三次。然後通過亞硫酸鈉溶液，再加水洗淨；否則，漂白的棉、麻、紙等，容易被氯侵蝕變壞。

2. 消毒防腐 疾病流行，往往由於細菌傳染，此種細菌能藉次氯酸的氧化力以殺死，所以漂白粉可用作家庭和醫院中的消毒劑。水中若加百萬分之一的次氯酸，就能消滅其中的微生物。近在外科術方面用 1.2% 的漂白粉和硼酸(H_3BO_3) 溶液等量混和，就成一種殺菌力強大而極適於洗滌傷口的洗滌劑。

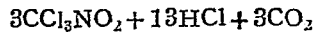
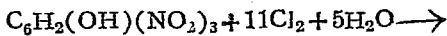
3. 製造毒氣 近年來戰劑中著名的糜爛劑，就是芥子氣 [mustard gas, $(C_2H_4Cl)_2S$]，係從一氯化硫或二氯化硫[10,1,2] 和乙烯(ethylene, C_2H_4)起作用以造成：



窒息劑中的光氣($COCl_2$) 即自乾燥的氯和一氧化碳，用活性碳作催化劑，以直接合成：



催淚劑中的氯化苦(chloropicrin, CCl_3NO_2)即自苦味酸(picric acid)和漂白粉以製成：



其他各種有機溶劑如三氯甲烷(chloroform, $CHCl_3$)、四氯化碳

等,也沒有一樣不以氯為主要的原料(詳見[17, 1, 1])。

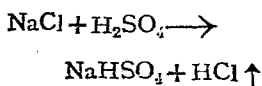
第二節 鹽酸

鹽酸和氯化氫——鹽酸的製造,性質和用途——王水——可逆反應
——化學平衡——平衡定律——平衡點的移動——質量作用定律
——雷沙特雷原理——複分解

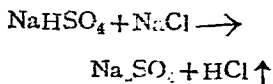
[10, 2, 1] 氯化氫和鹽酸(氫氯酸)

火山噴出的氣體中,常含有少量氯化氫(hydrogen chloride HCl)氣體,其水溶液,叫做鹽酸(hydrochloric acid)。動物胃液中也含有鹽酸少許。

氯化氫的製法 由沸點較高的濃硫酸和金屬氯化物,如食鹽,起作用,即得氯化氫:



因為氯化氫不溶於濃硫酸,就從管口放出,加熱後,上面的反應即可完成。若溫度增高,硫酸氫鈉又可和食鹽作進一步的作用:



工業上為節省硫酸,常使上面的

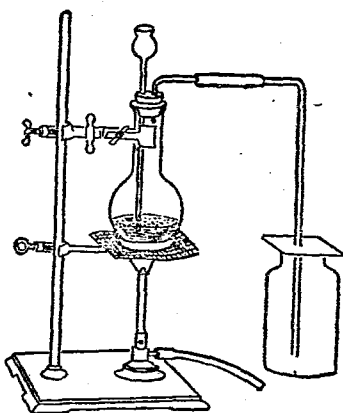
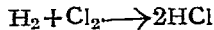


圖 20 氯化氫的製法

兩種反應同時進行，將所放出的氯化氫，通入一吸收塔裏，使他溶於水中，即得鹽酸。

氯化氫也可用合成法，由氯和氫直接化合以製備：



但須有低廉的氯和氫才好。電解食鹽以製氫氧化鈉時，就有氫和氯放出，所以鹽酸即為其副產物。

[10, 2, 2] 氯化氫和鹽酸的性質及用途

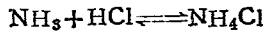
(1) 氯化氫 氯化氫是無色的氣體，比重為 1.271(空氣為 1)，有猛烈刺激的氣味，易溶於水而成鹽酸。

在 15°C 時，1 體積水能溶氯化氫 4.8 體積；在 0°C 時，加 28 氣壓，即液化成液體，此種液體於 -81°C 時沸騰，-113°C 時凝固，其臨界溫度為 52°C。乾燥的氯化氫的性質不活躍。

氯化氫能直接和鉀、鈉、鈣、鎂等金屬元素化合：



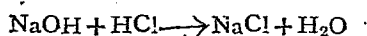
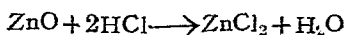
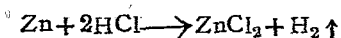
遇氨(NH₃) 即生白色的煙霧而成氯化銨；通常就用此法來檢查氯化氫。



(2) 鹽酸 純鹽酸為無色透明液體，市售的粗製品中，含有鐵和錒的化合物，常帶黃色。一氣壓下的飽和溶液含氯化氫 43%，比重為 1.2。其飽和溶液沸騰時，氯化氫易逃散，最後得沸點一定的溶液；這溶液在一氣壓下，含氯化氫 20.24%，其沸點

爲 108.58°C.

鹽酸是一種強酸，能使藍色石蕊試紙變紅。乾燥的氯化氫，就沒有這些作用 [11, 2, 1]。氯化氫也和多種金屬、金屬的氧化物及氫氧化物等起作用而成氯化物 [10, 1, 2]。



鹽酸能被多種氧化劑氧化，所以是一種還原劑。如和二氧化錳起作用，則錳就由四價變爲二價，而放出氯：



銀、鉛及亞汞的氯化物，均不溶於水，故銀、鉛和亞汞的水溶液內，如加入氯化物，就得不溶解的沉澱；通常即用此法以檢查氯根。

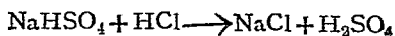


鹽酸的用途 鹽酸在實驗室中，常被用以製氯；商業上用以製造電池中的氯化銨，也有用以溶解骨炭 (bone black) 中的礦物質，清除金屬表面的銹，使容易銲接的。也是製造化學藥品、顏料、染料的必要原料。

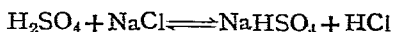
[10, 2, 3] 化學平衡

前節所述鹽酸的製法中，設硫酸濃度不夠，所生的氯化氫

就溶解在硫酸裏，而成鹽酸；至一定濃度後，反應似乎停止（實際不是的），此時若再加入氯化氫，就有食鹽分出。這種反應可以下式來表示：



可見在製鹽酸的反應過程中，生成物又有構成原物的趨勢；這種反應叫做可逆反應（reversible reaction），可用下式來表示：



反應剛起時，鹽酸的量少，作用向右繼續進行；至一定濃度後，鹽酸的產量不再增加，也不減少。這時若加多鹽酸，作用就反向進行（向左），到鹽酸再達適當的濃度，方纔停止，這叫做平衡（equilibrium）。此時作用並非停止，不過正反應所生成鹽酸的量和逆反應所消耗鹽酸的量剛好相等，所以‘平衡’就是正逆二反應的速度相等的意思。

加熱於硫酸和食鹽的混合物，氯化氫就逸出，能夠使食鹽或硫酸全部用完，正反應因此完成；反之，如不加熱，設法移去食鹽，則鹽酸或硫酸鈉就會完全變成食鹽，使逆反應因此完成，所以除去生成物，可以使化學反應達於完成。如上面所說，把他變成沈澱的固體或逸出的氣體，就是唯一的方法。

又如上述，增加硫酸的濃度，或加熱使氯化氫蒸發以放出，

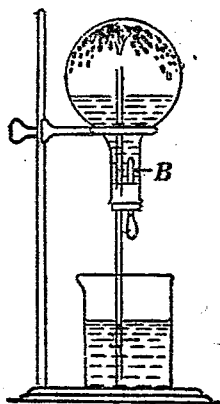
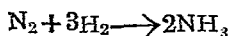


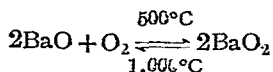
圖 3. 氯化氫噴泉

作用就向右方進行;反之,稀釋硫酸或增加鹽酸的濃度,作用就向左方進行。可見反應或作用的速度和參加反應的質的濃度有關。1864年,古爾德堡(Guldberg)和發格(Waage)研究結果,發見質量作用定律(mass action law);就是化學反應的速度和參加反應物的分子濃度成正比。所以也叫做分子濃度定律(the law of molecular concentration)。

反應速度除和參加反應物的濃度有關外,和壓力及溫度也極有關係。如反應前後均為氣體,而正反應生成物的體積較大,則增加壓力時,平衡點就向逆反應的方向移動;反之,減少壓力時,則平衡點就向正反應的方向移動。如由氮和氫以合成氨時,所需要的壓力應當大:



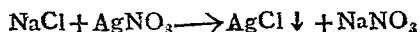
因為原來的體積,二倍於生成物的體積。又如正反應發生熱量時,加熱可使逆反應完成。如氧化鋇在 500°C 時,可和空中氧化合而成過氧化鋇,而在 $1,000^\circ\text{C}$ 時,就分解而放出氧。



由此種種,雷沙特雷(Le Chatelier)歸納得一個普通原則,他說若加應力(stress)於一平衡系,平衡點就向解除應力的方向移動。

又前面已經說過,化學反應的種類,有化合、分解與置換三

種[3, 1, 1]. 此處濃硫酸和食鹽作用以生成硫酸鈉和鹽酸, 就叫做複分解(double decomposition). 複分解就是參加反應的二種化合物分解而生成二種新的化合物的變化. 如上述氯根的檢驗[10, 2, 2]



也是複分解的例.

習 題

1. 試推測 PbO_2 及 PbO 能和 HCl 起作用而發生氯否? 爲什麼? 試用方程式來表示.

2. 何以氯不能用排水取氣法以收集?

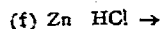
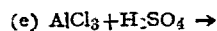
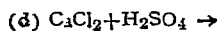
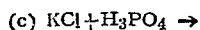
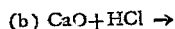
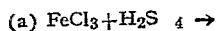
3. 氣體的液化以氯爲最早, 爲什麼?

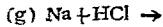
4. 試證明氯爲一種活潑的元素?

5. 試說明氯可漂白的原理. 含鐵的墨水, 含碳的墨汁能用漂白粉以漂白嗎? 爲什麼?

6. 漂白粉何以不適用於毛、絲、綢、緞的漂白?

7. 完成下列方程式:



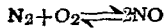
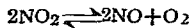


8. 圖 30 中, 上瓶盛乾燥的 HCl , 下杯中是水, 如由 B 處滴入水少許, 杯中的水就向上噴射, 是什麼緣故?

9. 試說明可逆反應, 化學平衡, 質量作用定律和度分解的意義。

10. 何謂雷沙特雷原則? 試舉例說明其應用。

11. 加壓力於下列各反應, 試說明其平衡點向那一方向移動。



12. 氯化氫和鹽酸有何分別?

13. 試以方程式表示氯化氫的四種製法。

14. 如何證明一種無色液體是鹽酸? 另一種無色液體是氯化物?

15. 錫匠銲接時, 何故須塗以鹽酸?

16. 吹氣於盛鹽酸的瓶口, 即生白霧, 是什麼緣故?

17. 欲得氯化氫 60 克, 需用食鹽和硫酸各重若干?

18. 使食鹽 15 克和濃硫酸 50 克起作用, 能得氯化氫幾克? 如在標準情況下, 其體積幾何?

19. 下列變化中, 在何種條件下是可逆反應? 在何種條件下, 就能完成?

(a) 硫酸鐵和鹽酸起作用而生成硫化氫 (H_2S);

(b) 石灰石加熱而成石灰;

(c) 水蒸汽通過燒紅的鐵屑以製取氫。

20. 試各舉例以說明四種主要的化學反應。

21. 舍雷製得的氯, 以為鹽酸可化合物, 四十年後始證明其為元素, 這種錯誤由何處發生?

22. 用方程式表出下列諸作用:

- (a) 氯和鈉 b) 氯和鐵 (c) 氯和磷
(d) 氯和松節油($C_{10}H_{16}$)

23. 乾燥的顏色布, 不能用漂白粉漂白, 是什麼緣故?

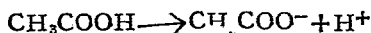
第十一章 電離和電解

第一節 電離

電離學說——阿累尼烏斯的游離學說——電離和導電——電離度
——電離平衡——同離子效應——電離的特性

[11, 1, 1] 電離學說

純淨的水似乎不能導電, 純濃的醋酸也是一樣, 但其水溶液就成導電體。1887年, 瑞典化學家阿累尼烏斯(Arrhenius)首創游離學說(theory of ionization)來解釋這種現象, 叫做電離學說(theory of electrolytic dissociation)。他說醋酸的分子 CH_3COOH , 在水溶液中, 能夠分裂為二部分, 各帶不同的電荷, 叫做離子(ion), 用方程式表示如下:



離子之帶正電, 如 H^+ 的, 叫做正離子; 其帶負電如 CH_3COO^- 的, 叫做負離子。因為離子帶電的不同, 能向不同的電極的端前進, 於是電路就通。各質中如氯化鈉(鹽類)等, 其所成的水溶液容易導電, 叫做強電離質(strong electrolytes); 如醋酸(酸類)、

氨水(鹼類)和氯化汞(鹽類)等,其所成的水溶液很難導電;叫做弱電離質(weak electrolytes)。多種有機化合物,如蔗糖、甘油等,在水溶液中,無導電現象的,叫做非電離質(non-electrolytes),就因為這些質類在水溶液中時,其分子不能分裂而成爲帶電的離子的緣故。

離子的性質和原子截然不同,例如食鹽電離所生的鈉離子(Na^+),在水溶液中極爲穩定,不再和水起作用而放出氫;氯離子(Cl^-)也不再具有惡臭和水起作用而發出氧了[10, 1, 2(d)]。

[11, 1, 2] 電離和導電

水溶液導電的能力,係隨溶質的不同而異,已如上面所說。

圖 31 杯中先後貯以不同的溶液,通電後,看燈光的明暗,就可以

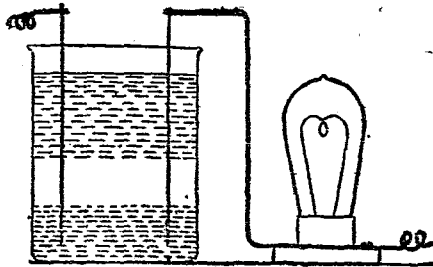


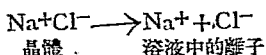
圖 31 導電能力的試驗

測得其導電能力的大小,這種導電能力的決定因素有二:即 1) 因離子組成部動度* (mobility) 的大小, (2) 因離子帶電的多寡。

*離子組成部 (ion-constituents) 就是將要產生離子的分子; 和平常的分子, 不能混爲一談, 所以另外給他一個名詞, 叫做分子組成部。

如鈉離子 (Na^+) 所帶的電量是一個正電單位, 鎂離子 (Ba^{++}), 是二個, 鋁離子 (Al^{+++}) 是三個; 如用標準溶液, 那麼所帶的電量相等, 看燈光的明暗, 就可以知道離子組成部動度的大小了。

強電離質, 如食鹽, 在晶體時, 就有帶正電的鈉離子和帶負電的氯離子。因離子和離子間相距極近, 互相吸引, 遂成爲晶體 (Na^+Cl^-), 所以離子的動度極小, 幾等於零, 沒有導電作用。當他溶於水中時, 不同電荷之離子的吸引力 * 忽然減少, 可以自由運動, 於是動度驟增。如再稀釋, 則離子的距離更大, 動度愈增, 就成了良導體。用方程式表示如下:



在強電離質中, 離子組成部的動度, 就是離子的動度, 又因離子在何種介質中和其自身距離的遠近, 決定其導電能力的大小。這就是近時所謂完全電離說 (complete ionization theory) 的意義。

又如圖 31, 杯中放置弱電離質, 像醋酸的濃溶液, 起初看見他並不導電, 如緩緩加水稀釋, 則溶液愈稀, 導電能力愈大。根據阿累尼烏斯的理論, 即醋酸的分子在濃溶液時, 並不電離, 加

*因爲水的比電容就是介質常數 (dielectric constant); 即在一定容器內, 用不同的介質通過, 看其分子極化 (polarization; 就是分子的一端顯正電性, 另一端顯負電性) 的大小, 通常假定空氣爲 1 要比空氣大八十倍, 也就是溶質在水蒸的時候, 其分子間正負離子的吸引力, 只有空氣中八十分之一了。

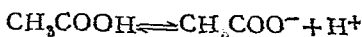
水稀釋後，才發生電離作用，所以叫做部分電離說，可用方程式表示如下：



而且測得濃度為 0.1N 的醋酸，在 18°C 時，其電離後所成的離子僅有 1.34%，叫做電離度 (degree of ionization)；這時離子和分子成立一個平衡點，叫做電離平衡 (ionization equilibrium)，就是分子離解成爲離子的速度，和離子合併又成爲分子的速度相等的時候，此時醋酸根離子 (CH_3COO^-) 的濃度和氫離子 (H^+) 濃度的相乘積爲一常數。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+] = K$$

當醋酸電離達到平衡的時候：



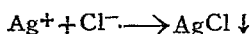
如加入多量的醋酸鈉 (CH_3COONa)，因其電離度較大，能夠產生多量的醋酸根離子，於是方程式

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+] = K$$

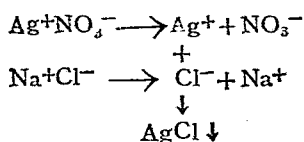
中， CH_3COO^- 的數值驟增，但常數不變，勢非減少 H^+ 的數值不可，所以氫離子就和醋酸根離子再行結合，上列電離方程式就左向進行，這叫做同離子效應 (common ion effect)。通常就用這個原理來節制溶液中 H^+ 的濃度。

一般水溶液中的反應，都非常迅速，因爲離子和離子起了

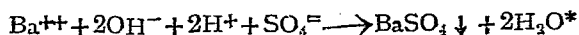
作用的緣故；例如在硝酸銀溶液中，加入氯化鈉，則氯化銀能立即沉澱分出。可用離子的方程式（亦稱電離方程式）來表示：



或為



像這種作用，就叫做電離反應（ionic reactions），又如硫酸和氫氧化鋇反應，先用安培計測定鋇溶液的導電度，然後緩緩加入硫酸，到反應完成，導電度即降為零，因為所產生的硫酸鋇不溶於水，既無離子產生，電路自然斷絕*。可用離子方程式表示如下：



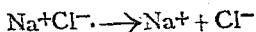
[11, 1, 3] 電離的其他特性

電離能使溶液導電，這是最顯著的特性；其他如溶液沸點和凝固點的特殊現象，溶液中離子的顏色和溶劑對於電離的影響等，茲分述如下：

(1) 電離質溶液的沸點和凝固點 溶液沸點的升高和凝固點的降低，直接有關於溶質分子的個數，前已詳細講述[8, 2, 1]。所以將一克分子的糖，或其他非電離質溶於 1,000 克水中，

*水的電離度極小，幾等於零，每升水中僅為 0.0000001 克分子。

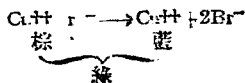
其沸點的升高(100.52°C)和凝固點的降低(-1.86°C)爲一常數。今若用一克分子的氯化鈉,或其他的強電離質代替,並設想每分子氯化鈉在水溶液中都完全電離,則所成離子的個數必爲分子個數的兩倍



而且離子的動度都極活潑,和分子完全一樣,那麼沸點升高和凝固點降低的克分子常數,應爲非電離質(如糖、甘油等)的兩倍,就是 $2 \times 0.52^\circ\text{C}$ 或 $2 \times (-1.86^\circ\text{C})$;事實的結果,實在驚人,由極稀的氯化鈉溶液所得的數值,確和此數值相近。由此可知電離的理論,實在不是出於偶然。

(2) 離子顏色 氯化鈉的濃溶液和稀溶液都沒有顏色,所以氯化鈉的分子和離子也是無色。硫酸銅的溶液呈藍色,但是硫酸根在硫酸中無色,由此可知,銅離子必呈藍色。如藍色屬於硫酸銅的分子,則硫酸銅的晶體加熱失去結晶水後,就不應無色。

在乾燥的溴化銅(CuBr_2)上,加水數滴,即見棕色,再加水少許成綠色;稀淡後,成藍色。因銅離子爲藍色,溴離子爲無色(可由溴化物中推知),所以稀溶液現藍色。棕色爲離子相距極近,就是分子的顏色;綠色是棕色的分子和藍色的銅離子混合時所表現的,如:



這綠色的溶液中，若加多量的溴化鉀，增加其溴離子的數目，則溴和銅再相接近而成棕色，若加亞鹽以洗滌溴離子，那麼溶液就變成藍色。

(3) 溶劑對於電離的影響 在甲溶液中能發生電離的溶質，在乙溶液中不一定有同樣的現象。例如氯化氫在水溶液中是一種強電離質；在苯(C_6H_6)或甲苯($C_6H_5CH_3$)中，就不起電離作用。其原因為水分子具有極性(polarity)，能吸引溶質間的離子，使他分離成爲一種含水物；苯和甲苯的分子就沒有這種性質，所以乾燥的氯化氫溶於苯和甲苯中，和糖或甘油的溶解於水中一樣，既不電離，也不導電。

第二節 電解

電解理論——電子——電解時的質和量——法拉第定律——電解的應用
——電鍍、電鍍和電冶——金屬的電動勢序

[11 2,1] 電解理論

電離質有二種事實值得注意：一種是發生離子，或使離子動度增加，而使水溶液導電，如上所述。一種是通電後，離子趨向兩極，被電流中和，於是電離質分解，此種藉電力以使質分解的作用，稱爲電解(electrolysis)。如圖 32 所示，杯中貯以鹽酸，插入電極，通電後，則帶正電荷的氫離子(H^+)就向負極移動，和負極接觸後，電荷就被中和，遂成尋常的氫而放出。同樣，帶負電荷的氯離子(Cl^-)在正極中和，遂成尋常的氯而放出。

從此離子脫離溶液，鹽酸就分解為氫和氯了。

至於離子的電荷如何構成？電極兩端如何中和？其變化都和電子(electron)有關，擬在後第二十章中詳加討論。現在暫將初步原理略述於下：根據近代的理論，一切的質都由元素所構成，元素中原子的構造，為一正電性的核(nucleus)，四周繞行適當的負電子，簡稱電子，以使原子成中

性。此種繞行的電子，能得能失，原子中失去一或一個以上的電子，就顯正電性，電離時即成正離子；如得一或一個以上額外的電子，就顯負電性，電離時即成負離子。氯化鈉中的氯即自鈉原子中奪取一個電子而成，所以鈉離子為正，氯離子為負。電流即為沿導體自負極向正極流動的一羣電子，電解時，負離子在正極失去電子，就成為元素而放出；正離子在負極得到電子，同樣的放出。電流就靠這樣通過，電解也同時進行，繼續不斷。

[11, 2. 2] 電解時的質和量

電解時產物的性質和電解後產物的重量，都有一定，茲分別討論如下：

(1) 電解時產物的性質 上例中，如電解鹽酸時，則氫離

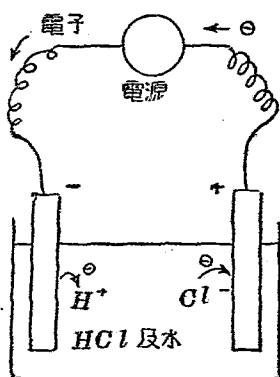
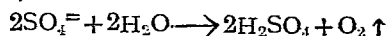


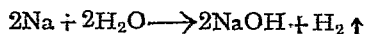
圖 32 鹽酸的電解

子移向負極，中和後，遂放出氫；氯離子移向正極，中和後，遂放出氯；產物和離子間的物質均未變，稱為初次產物 (primary product)。

硫酸電解時，氫由負極放出，屬於初次產物；硫酸根(SO_4^{2-}) 在正極中和後*，再和水分子起作用，以產生氧而從極端放出：



此種最後的產物和原來離子異質，稱為二次產物 (secondary products)。又如硫酸鈉電解時，硫酸根在正極再起作用，如上例所述，以放出氧；鈉離子在負極中和後，其所放出的金屬鈉，又和水起作用而放出氫：



所以正負二極，都是二次產物。

(2) 電解後產物的重量 英國電化學家法拉第 (Faraday) 由實驗試得電解一當量任何的金屬或氫自其化合物中放出，必須 96,500 庫侖** (coulombs) 的電量，於是在 1832—34 年，確定他的電解定律 (Faraday's law of electrolysis)，共分二條：

[法則一] 電解時，由電極上放出或用去的任何質的質量和所通過的電量成正比；

[法則二] 同一電量通過不同的電離質時，電極上放出或

*此種解說，為使初學的人易於明瞭而設，實際變化並不如如此簡單。

**庫侖為電量的單位，而安培則為每秒鐘能通過一庫侖電的強度。

用去的質的質量和其電化學當量成正比。

這個電解定律不受溫度、壓力等外界的影響，和其他有條件的定律不同。

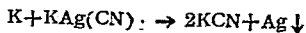
例：用同一電量能電解得 1.068 克的氫，也必能得 107.88 克的銀， $\frac{63.57}{2}$ 克的銅和 $\frac{27}{3}$ 克的鋁。

[11, 2, 3] 電解的應用

工業上常用的電鍍術 (electroplating)，電鑄術 (electrotyping) 和電冶術 (galvanoplasty)，就是利用電解作用以製造獎章、徽章、銅版以及提煉純度較高或不能用通常方法提取的金屬。

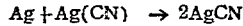
(1) 電鍍術 就是利用電解作用，將貴重金屬，沈積於其他金屬的表面，以使其美觀，或使其持久耐用。如裝飾品上的鍍金、鍍鉑，用器上的鍍鎳、鍍鉻。鍍鎳一項，近來更為發達普遍，因其甚為美觀，又復耐用的緣故。茲以鍍銀為例，略述其方法於下：

欲鍍的物件，須先用酸洗淨，作為負極，以純銀一片，作為正極，並懸於銀氰化鉀 $KAg(CN)_2$ 的溶液中*；通電後，銀即沈積於負極的物件上。如此鍍出的銀較簡單銀鹽所得的細密堅實。其原因係由於鉀離子在負極中和後，立即和溶液中的銀氰化鉀起作用，再將金屬銀在物體上沉積，作用如下：



鉀離子 K^+ 趨向正極，放電後，就和銀片起作用而成：

*其濃度以 0.1 克分子上下最為適宜。



正極所成的 AgCN 和負極所成的 KCN ，能再生 $\text{KAg}(\text{CN})$ ，所以繼續通電後，正極的銀逐漸消耗，而溶液中之銀氰化鉀的濃度仍保持不變。

(2) 電鑄術 電鑄的理論和電鍍的完全相同；用以製造獎章、徽章及印刷用的銅版。法先以石膏或蠟製成模型，再以石墨塗於表面上，使成導體，置於硫酸銅溶液中，以作為負極。銅作正極；通電後，銅即沈積於石墨表面，成字紋清楚的銅版或物件。

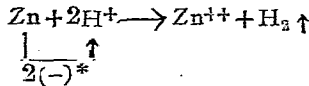
(3) 電冶術 電冶可分兩項：一為提純，二為製取。如純銅的提鍊，就是用電解法使銅由負極析出，純度可達 99.95%；通常電線內銅絲所用的銅*，就由此法鍊得。我國於抗戰期中，在陪都附近所建的小規模鍊銅廠，即用此法以鍊銅，每日約可鍊純銅二噸。此法也可用以鍊銀和金。

多種活潑的金屬，如鈉、鈣、鎂、鋁等的氧化物，從前在冶金術上，幾無法使他還原以鍊成金屬性的元素，現在已用電解法提取了。電解時雖不用水溶液，但其原理，則完全一樣。例如固體氯化鈉中，鈉和氯兩種離子，因距離過近，互相吸引，不能自由運行，也不導電。如若加熱熔化，則離子的動度增加，能夠導電，導電時，離子就向兩極移動，放電後，就成了游離的元素。

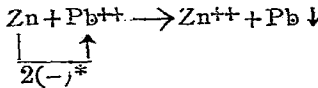
*鋼內含磷達 0.02%，足以減低其導電度約 14%；含矽達 0.01%，即減低至 2%。

[11 2.4] 金屬的電動序

鋅和鹽酸起作用，能代替酸中的氫離子而將氫放出：



和鉛鹽的溶液相混合，就能代替鉛離子而將金屬鉛放出：



這種生成離子的傾向，稱為金屬的離子化傾向 (ionization tendency)。這種傾向因金屬的不同，而有顯著的差異，輕金屬(如鉀、鈉)最強；鋅、鐵次之；鉑、金最弱。如按其傾向的大小順序排列 稱為金屬的電動序 (electromotive series of metals)，或稱為活動性序 (activity series)，如右表所示。茲再將其特性分述如下：

(1) 電動序愈上的原子，其離子化的傾向愈大(就是容易放出其電子)，所以反應力強，平時和水就起作用。

作用物	金屬電動序
水	{ K
	{ Na
	{ Ca
稀 酸	{ Mg
	{ Al
	{ Zn
	{ Fe
熱鹽酸	{ Sn
	{ Pb
硝酸或熱硫酸	H
	{ Cu
	{ g
	{ Ag
	{ Pt
硫酸加鹽 酸	{ Au

*表示由中性的鋅原子中，放出二電子，和氫或鉛離子中和，自己變成了離子。

(2) 鎂、鋁、鋅、鐵在熱水中，用蒸汽通過其紅熱的金屬上，也起作用，和稀酸的反應極快。錫、鉛則僅能在熱鹽酸中起反應。

(3) 氫的位置，極堪注意，在氫以上的金屬都能自酸中取代氫，在其下面的，就不能夠了*。

(4) 銅、汞、銀只能和硝酸或濃熱的硫酸起作用(係一種氧化作用；詳見[15, 2, 1, (2)]及[14, 2, 1, (2)]。鉑和金極不活潑，僅為王水所侵蝕[15, 2, 1, (3)]。

(5) 位置較上的金屬，在適當條件下(如溫度、濃度、同離子效應等)，都能自溶液中代替其以下的各金屬離子。所以電動序也可稱為取代序(replacement series)。

習 題

1. 試述阿累尼烏斯電離學說的大意。
2. 在甲苯($C_6H_5CH_3$, toluene) 中的氯化氫，不能導電，能和鉍及碳酸鈉起作用嗎？為什麼？
3. 將 35 克的硝酸鈉，溶於 1,000 克水中，此時硝酸鈉的電離度為 76%，試求其凝固點。
4. 如何測定某種質為強電離質？弱電離質？非電離質？
5. 加 $AgNO_3$ 於 NH_4Cl ，即有白色氯化銀的沉澱析出；加 $AgNO_3$ 於 $KClO_3$

*在適當條件下，銅、銀也能代替酸中的氫；如以空氣或氧通入，銅、銀即在稀酸中溶解。又如濃熱的氫碘酸(HI)，也能溶解鉍而放出氫。

- 或 CHCl_3 中，有同樣的沉澱發生嗎？爲什麼？
6. 通過 0.5 安培電流於硫酸銅溶液中，歷一小時，問能得金屬銅若干克？
 7. 電解硫酸銅 45 克，需電量若干庫侖？
 8. 何謂電動序？
 9. 在下列諸條件中，那一種有起作用的可能？那一種有放出氫的可能？

(a) 銅和稀硫酸；	(b) 鈉和醋酸；
(c) 錫和鹽酸；	(d) 銀和硝酸；
(e) 鋅和濃硫酸；	(f) 鎂和鹽酸；
 10. 如將金屬的電動序倒轉，可以代表人類的進化史，試說明其理由。
 11. 試述法拉第定律和其應用。
 12. 以電解法鍊銅，電冶法取鈣，其理由相同嗎？爲什麼？
 13. 如以同量的電流通過硝酸銀、硝酸鎂、硝酸銅和氯化鉛，試求其各種金屬重量的比例。
 14. 利用離子理論，能够解釋化學上那些現象？試分別寫出。
 15. 氯化銅 (CuCl_2) 的溶液常呈綠色，是什麼緣故？如何才能看到其藍色的銅離子？
 16. 硫酸鈉 (Na_2SO_4) 的溶液，愈淡則其克分子沸點的增高愈和 $2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$ 相近似，是什麼緣故？試用游離學說加以解釋。
 17. Na^+ 和 Na 有何區別？游離的 Na^+ 能存在否？爲什麼？除水溶液的鈉鹽外，什麼地方還有 Na^+ 存在？
 18. 試述下列諸名詞的定義，並舉例說明。

(a) 電離質，	(b) 電解，	(c) 電離化(離子化)，
(d) 離子，	(e) 電離反應。	
 19. 食鹽晶體溶化時，和在水中溶解有什麼相似的地方？在目前化學工業和

製造上有什麼功用？

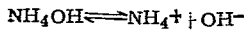
20. 試用離子方程式表明下列反應：

(a) 加硝酸鉀於硫酸鈉的溶液；

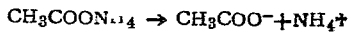
(b) 混合氯化鈉和硝酸銀的溶液；

(c) 混合氯化鋇和硫酸鉀的溶液。

21. 氨在水溶液中的電離為：



若加多量的醋酸鈉(為一種強電離質)；



對於上面的電離度發生什麼影響？

22. 在標準情況下，電解 HCl，取得氯 22.4 升所用的電流為 0.5 安培，問需時若干？同時所產生的氫有多少克？

第十二章 酸 鹼和鹽類

酸鹼的通性——酸鹼的定義——強酸和弱酸——酸鹼的一般製法和用途
——酸鹼的中和——鹽類的造成——鹽的種類和命名——滴定、中和點
和中和指示劑——反應的完成——水解作用

[12, 0, 1] 酸鹼的通性

(1) 酸鹼的定義 凡在水溶液內能游離而產生氫離子 (H⁺)* 的質，都叫做酸(acids)，如鹽酸(HCl)，硝酸(HNO₃)，硫

*最近有人主張水溶液中氫離子和水分子成 H₃O⁺，叫做銻離子 (oxonium ion)。

酸(H_2SO_4)等是。此外，如醋酸(CH_3COOH)存在於醋中(2-%)，檸檬酸(citric acid, $C_6H_7H(COOH)_4$)存在於橘子和檸檬中，乳酸(lactic acid, $C_3H_5(OH)COOH$)存在於動物的乳汁中。各種酸除氫根外，其餘的部分，叫做酸根(acid radicals)，例如 NO_3 為硝酸根， SO_4 為硫酸根， CO_3 為碳酸根等。

酸類除在水溶液中能產生氫離子外，又有下列一般的特性：

1. 他的水溶液都有酸味，
2. 他的水溶液能使石蕊試液變紅，
3. 和鹼類及鹼性氧化物起作用，以生成水和鹽類，
4. 和活動性金屬作用時，常放出氫。

凡在水溶液內能游離而發生氫氧離子(OH^- ，或稱氫氧根 hydroxyl radical)的質，都叫做鹼(bases)。金屬和銨的氫氧化物，如氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鈣、氫氧化銨等，都是鹼類。

鹼類除含有氫氧根外，其一般特性如下：

1. 和酸類及酸性氧化物作用，以生成水及鹽類，
2. 他的水溶液都有滑膩的感覺和鹼味，
3. 其水溶液能使石蕊試液變藍。

(2) 強酸和弱酸 酸類的特性由於氫離子的作用，所以在溶液中能產生多量氫離子，所呈現的酸性反應也很強的叫做強酸，如硝酸、鹽酸、硫酸等是。如在溶液中電離度很小，所呈現的

酸性反應也很微弱的，叫做弱酸，如碳酸、醋酸等是。

(3) 強鹼和弱鹼 鹼類的特性係由於氫氧離子的作用，所以在溶液中能產生多量氫氧離子，所呈現的鹼性反應也很強的，叫做強鹼，如氫氧化鈉、氫氧化鉀等是；如在溶液中的游離度很小，所呈現的鹼性反應也很微弱的，叫做弱鹼，如氫氧化銨、氫氧化鈣（即消石灰）等是。

(4) 酸的分類和命名 酸的分類法有數種：如上節所述，依其酸性的強弱，可分為強酸和弱酸。如依照分子內所含元素的種類而分，則有氫和其他一元素化合所成的酸，叫做二元酸 (binary acids)；氫和氧及其他一元素化合所成的酸，叫做三元酸 (ternary acids) 等。如依酸內可被置換的氫根數目而分，則有含一個可被置換氫根的酸，叫做一鹼酸 (monobasic acids)；含二個可被置換氫根的酸，叫做二鹼酸 (dibasic acids)；含三個可被置換氫根的酸，叫做三鹼酸 (tribasic acids) 等。

二元酸為氣態時，稱為某化氫，其水溶液稱為氫某酸。如氣態的 H_2S , HI ，叫做硫化氫、碘化氫；其水溶液叫做氫硫酸和氫碘酸。氯化氫 HCl 的水溶液，則通稱為鹽酸。

三元酸除去氫和氧外，尚有某種元素，就叫做某酸，如硫酸 H_2SO_4 ，磷酸 H_3PO_4 等。有時氫和氧可與一元素化合而成幾種酸，而其所含氧的數目不同；遇到這種情形，要用其最通常的一種，用上法命名。其他多合一原子氧的，叫做過某酸；少一原子

氧的,稱亞某酸;更少一原子氧的,叫做次某酸.例如:

HClO ……次氯酸(hypochlorous acid)

HClO_2 ……亞氯酸(chlorous acid)

HClO_3 ……氯酸(chloric acid)

HClO_4 ……過氯酸(perchloric acid)

(5) 鹼的分類和命名 鹼類都是金屬或銨的氫氧化物,所以看氫氧根同某種金屬化合,就叫做氫氧化某,如氫氧化鈉 NaOH , 氫氧化銨 NH_4OH 等.

鹼類也可仿照酸的分類法,視其含有可被置換氫氧根的數目,分稱爲一酸鹼和二酸鹼等.

[12, 0, 2] 酸鹼的一般製法和用途

酸的製法很多,普通有下列數種:

(1) 酸酐和水直接化合 非金屬的氧化物,溶於水中,常成爲酸,這類氧化物常叫做發性氧化物或酸酐(anhydride).酸酐和水作用,就得到酸,如二氧化硫(SO_2)和水作用,得亞硫酸(H_2SO_3);三氧化硫(SO_3)和水作用而成硫酸(H_2SO_4).酸酐不易製備,或極不穩定,或不和水起作用的,就不能由此法以製酸.

(2) 鹽和鹼的複分解作用 此法較上法爲普遍,其反應能否完成,要看反應進行中的情況而定.所製的酸,最好容易氣化而放出;加入作用的另一種酸的沸點要高;則加熱時,所生成的

酸就可以揮發放出。例如加硫酸於智利硝石或食鹽，以製硝酸或鹽酸。

有時也利用沉澱的方法，如加硫酸或鹽酸於硼酸鹽或矽酸鹽中，使硼酸或矽酸由溶液中沉澱而析出[23, 1 2]。

(3) 其他方法 如氯、溴、碘等非金屬，可和氫直接化合而成酸；若干種非金屬的鹵素化合物，如三溴化磷、三碘化磷，可直接和水起作用而成酸。

鹼類的製法要看他是否能溶於水。不溶的鹼類都可由能溶的鹼和適當的鹽類反應，使成沉澱以析出；可溶的鹼類，除氫氧化銨外，可由下列幾種方法以製備。

(1) 鹼性氧化物直接和水化合 金屬氧化物溶於水後，常成鹼類，此種氧化物叫做鹼性氧化物；如氧化鈣和水作用，就生氫氧化鈣。

(2) 活潑的金屬元素和水反應 如鈉和水可得氫氧化鈉，這類金屬，頗不易製得，用以製鹼，實不經濟。

(3) 在水溶液中電解活潑金屬所成的鹽 氫氧化鈉和氫氧化鉀多用這種方法製得[9, 2, 2]。

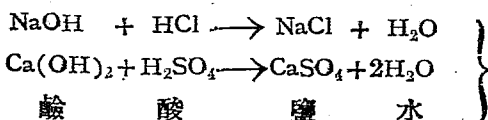
(4) 複分解作用 鈉或鉀的碳酸鹽和氫氧化鈣起作用，濾去沉澱的碳酸鈣，就得到氫氧化鈉或氫氧化鉀。又如銨鹽和氫氧化鈣起複分解作用，加熱後，就得氨(NH_3)。

酸鹼的用途極廣，硫酸、硝酸、鹽酸、醋酸以及氫氧化鈉和

石灰等，都是一切工業的基礎；對於人生，有密切關係，如肥皂、藥品、人造絲和染料的製造，也沒有一樣不需要酸。對於國防，尤為重要，詳細情形，當於以後各章分別討論。

[12, 0, 3] 酸鹼的中和

(1) 鹽類的造成 當酸和鹼起反應時，氫離子和氫氧根的特性，同趨消滅，而成中性的水分子；同時酸根和金屬根而成鹽，這種作用，叫做中和(neutralization)。



鹽的分類方法很多，如根據分子內所含的元素多少計。凡分子中含有二種元素的鹽，叫做二元鹽；其命名法規定根居前，陽性根在後，叫做某化某或某化亞某，如氯化鈉(NaCl)，氯化亞鐵(FeCl₂)等。凡分子中含有三種元素的鹽，叫做三元鹽；其命名法根據生成這鹽的酸，如硫酸鈣(CaSO₄)，亞硫酸鈉(Na₂SO₃)，硫酸亞鐵(FeSO₄)等是。

凡鹽類分子中不含可游離的氫或氫氧根的，叫做正鹽(normal salts)或稱中性鹽(neutral salts)，如硫酸鉀(K₂SO₄)，碳酸鈉(Na₂CO₃)等。凡尚含有可游離的氫或氫氧根的，稱為混和鹽(mixed salts)。如氫根未全被金屬根所取代的，叫做酸式鹽(acid salts)，如硫酸氫鈉(NaHSO₄)，磷酸二氫鉀(KH₂PO₄)。

如含有氫氧根的，叫做鹼式鹽 (basic salts)，如鹼式氯化鎂 $[Mg(OH)Cl]$ ，鹼式硝酸鉛 $[Pb(OH)NO_3]$ 等是。他如碳酸鈉鉀 $(NaKCO_3)$ ，也叫混鹽。

(2) 酸鹼測定法 酸和鹼的分量及濃度，可用實驗的方法以測定，叫做酸的定量法或鹼的定量法，這種方法即自精密量度中取出一定體積和已知濃度的酸或鹼溶液中和；利用中和指示劑 (indicator)，測定中和的終點 (end point) 或稱中和點 (neutral point)；然後計算未知溶液中的濃度或含量。這種手續，叫做滴定 (titration)。

中和指示劑在酸液或鹼液中，能夠呈現顯著不同的顏色。普通用的中和指示劑，其名稱和顏色列表如下：

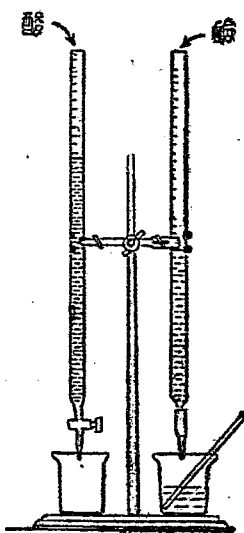


圖 33 滴定法

指示劑	石蕊	甲基橙 (methyl orange)	酚酞 (phenolphthalein)
在酸液中	紅	紅	無色
在鹼液中	藍	黃	紫色
在中性溶液中	紫	橙	極微淡的紫色

當量濃度相等的強酸和強鹼，才能完全中和，中和時所用酸鹼兩溶液的體積和濃度，有以下的關係：設酸鹼溶液的標準

濃度爲 N 和 N' , 中和時所用的體積爲 V 及 V' 毫升, 則

$$NV = N'V'$$

例如有不知濃度的 NaOH 溶液 50 毫升, 滴定時, 需 0.5 標準濃度的硫酸溶液 40 毫升, 方能中和. 由上式, 可得 NaOH 的濃度爲

$$N = \frac{N'V'}{V} = \frac{0.5 \times 40}{50} = 0.4 \text{ 標準濃度.}$$

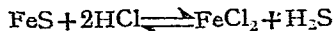
[12, 0 4] 反應的完成

複分解的化學變化, 大多是可逆反應; 不過下列三種 能夠達於完成 (complete reaction):

(1) 反應生成物中有一種是不溶於水的氣體, 如鹽酸和碳酸鈣的作用.



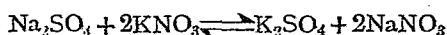
如鹽酸和硫化鐵作用, 以放出硫化氫, 因能稍溶於水, 則其方程式就是可逆反應.



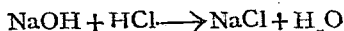
(2) 反應的生成物爲不溶於水的固體, 而能夠沉澱分出的, 也可使反應達於完成, 如氯根的檢查, 須加銀鹽 [10, 2, 2].



如硫酸鈉和硝酸鉀的溶液相混合，其生成物都溶於水，故應始終不能完成。



(3) 反應後的生成物，其中一種離子化的傾向極小的，反應也可達完成，最普通的例子，就是酸鹼的中和作用，因為中和後的生成物是電離度極小的水([11, 3; 1, 腳註]。



在中和作用中，如酸和鹼的強弱不等，則反應仍不能完成[12, 0, 5]。

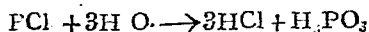
[12, 0, 5] 水解作用

若干化合物和水接觸後，多少能被水分解，這種作用，叫做水解作用 (hydrolysis)；所以水解作用是一種複分解作用，不過反應時，水是反應物之一。

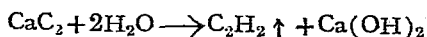
水的本身略能電離，不過其離子的濃度極低；惟如加入一種能夠移去氫離子及氫氧離子的質時，則可使水分子繼續電離而維持其平衡狀態，於是水解作用因此完成。

水解作用，可分數類：

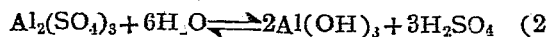
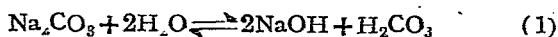
(1) 水解後的兩種生成物都是酸，如：



(2) 水解後的兩種生成物中，一種是鹼，一種是中性物，如



(3) 水解後的兩種生成物中，一種是酸，一種是鹼，這叫做鹽類的水解，也可稱為中和作用的逆反應。



水解後的溶液為酸性或為鹼性，要看鹽類性質的不同而異，如：

(1) 式中的鹽是強鹼和弱酸所生成的，經水解後所生成的鹼較酸為強，溶液就呈鹼性。

(2) 式中的鹽是強酸和弱鹼所生成的，經水解後生成強酸和弱鹼，故溶液就呈酸性。

上述三種水解作用，前二種的反應可達完成；而鹽類的水解，就是可逆反應了。

習 題

1. 試述鹼性的分別和強弱的不同。
2. 試述五種製造醋酸鈣的方法。
3. 用發酵的方法作麵包時，須加鹼少許，是什麼緣故？
4. 和 10 克 20% 的鹽酸起作用，需鋅幾克才可使反應完全？又可得氯化鋅若干克？所得的鋅在標準情況下，其體積有若干升？
5. 醋 40 克能和 96 毫升的 0.5N 氫氧化鈉中和，求醋中所含醋酸的百分率。

6. 胃痛作酸，可服碳酸氫鈉(NaHCO_3)，有何作用？
7. 被蟲咬後，塗擦氨水，能解痛癢，是什麼緣故？
8. 氫氧化銅 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 為極弱的鹼，問硫酸銅的水溶液顯酸性抑鹼性？
9. 試以方程式表示碳酸鈉及醋酸鉀的水解作用。
10. 中和 0.5N 的 KOH 溶液 40 毫升，須用 0.1N 的鹽酸若干體積？
11. 設 20 毫升未知濃度的硫酸可和 18 毫升標準濃度的氫氧化鉀中和，試求每升硫酸溶液中所含硫酸的重量及其濃度。
12. 寫出六種酸和五種鹼的名稱及其化學式。
13. 完成下列方程式：
 - (a) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
 - (c) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - (d) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
14. 試解釋：(a) 鹼式鹽，(b) 三元酸，(c) 滴定，(d) 中和點，(e) 水解作用，(f) 中和指示劑。
15. 欲使硫酸溶液 30 克中和，需 0.5 標準溶液的氫氧化鈉 48.6 毫升，問硫酸溶液中含有純硫酸百分之幾？

第十三章 鹵素及其主要化合物

第一節 鹵素

鹵素——氟和氫氟酸——氯和氫氯酸——溴和氫溴酸

——鹵素離子的檢查

[13, 1, 1] 鹵素

氟、氯、溴、碘四元素，不但性質相似，其化合物也多同樣的行為。如和氫化合極易，而且呈酸性；都是極活潑的非金屬，能夠直接或間接和各種金屬元素化合，自成一類，因為多數鹽類都由此類元素造成。按古義：‘天生曰鹵，人造曰鹽’，所以叫做鹵素(halogens)。除氟已在前第十章討論外，現在把氟、氯、溴、碘三元素分述於後：

元素	原子序數	原子量	密度	熔點	沸點	色澤及體態
氟 F	9	19.000	1.14 在 -200°C	-233°C	-187°C	淡黃色氣體
氯 Cl	17	35.457	1.42 在 18°C	-102°C	-34°C	黃綠色氣體
溴 Br	35	79.915	3.14 在 13°C	-7°C	49°C	紅棕色液體
碘 I	53	126.932	4.94 在 17°C	118°C	183°C	紫黑色固體

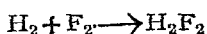
[13 1,2] 氟

氟 (fluorine) 是這族中最活潑的元素 故無游離存在的。其主要的化合物有氟石 (fluorspar, CaF_2)*, 冰晶石、cryolite, $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 等。動物毛、齒和骨骼中也含有他。

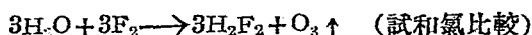
(1) 製法和性質 氟是極活潑的元素。製法極為困難。法國化學家摩桑 (Moissan) 於 1866 年，由鉚製的儀器中，用電力分解無水的氟化氫以製出。係一種淡黃色而有劇臭的氣體，除氮及數種不活潑的氣體如氫、氫等外，都能和他起猛烈作用。遇

*江浙一帶產氟石甚多。

氫，即起爆炸而成氟化氫：



能分解水而生臭氧：



遇氯、溴、碘的化合物，就置換而將氯等放出。



非金屬如磷、硫、砷、矽，都能和氟直接化合，發生燃燒現象而成氟化物(fluorides)。

(2) 氟化氫 氟的重要化合物為氟化氫，其溶液叫做氫氟酸(hydrofluoric acid)，係由氟化物和濃硫酸加熱以製得：



氟化氫為易溶於水的無色氣體，極為穩定，不易氧化(試與HCl比較)；有微臭，易液化，其沸點為19.4°C；性甚毒，遇皮膚，能產生灼痛。如和石英起作用，則生成氣體氟化矽(silicon fluoride)，能侵蝕磁器及玻璃，可供彫刻磁器和玻璃之用。普通係貯於硬橡皮或蠟製的瓶中。

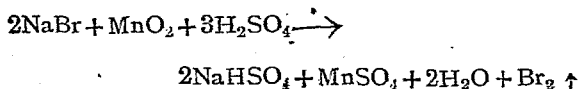


保護目力的毛玻璃燈泡，或稱砂磨泡，就是灌入氟化氫於泡內，搖盪片刻，使其內壁玻璃侵蝕而成。

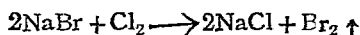
[13, 13] 溴

溴(bromine)是 1826 年,法國化學家巴拉德(Ballard),由海水提鹽後的剩餘母液中鍊得;因有惡臭,所以叫他做溴。英名 bromine,也是臭意。常和鉀、鈉、鎂等化合而存在於礦鹽和海水之中。

(1) 溴的製法 溴和氯相似,可用溴化物、二氧化錳和硫酸加熱以製得:



或通氯於溴化物的溶液內:



近年來,因溴的用途日廣,美國就用氯通入海水內,以直接製得溴元素,每 1,800 加侖海水,可得一磅,這也不可不算化學工業的進步。

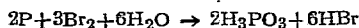
(2) 溴的性質和用途 在常溫時,溴是紅棕色的液體,約為水的重量的 3.19 倍;有強烈的窒息臭味,能傷灼皮膚,刺激眼睛,所以用時宜特別留意。其沸點為 58.8°C,凝固點為 7.3°C,略溶於水;這種溶有溴的水,就叫做溴水(bromine water),為一種和緩的氧化劑(試與氯比較)。若通氯於溴化物的溶液內,溴就被釋出;如加入銀鹽,即生微黃色的溴化銀沉澱,為照相中的主要材料。

近代戰爭中，曾以大量的溴製造‘催淚毒氣’*(tear gas)。

(3) 溴化氫 以鉑石綿為催化劑，可使溴和氫化合成溴化氫，其水溶液，叫做氫溴酸 (hydrobromic acid, HBr)。由溴化物和硫酸作用而製得的溴化氫，因其性質不穩定，能和硫酸再起作用而分解：



所以要用他法製造，就是滴入溴液於紅磷和水的混合物內，即有 HBr 放出。



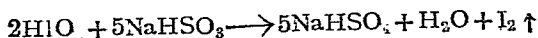
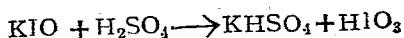
氫溴酸和鹽酸相似，是無色氣體，有劇臭，易溶於水，而呈較微弱的酸性反應；所成的鹽類，叫做溴化物 (bromides)。鉀或鈉的溴化物為藥用上的鎮痛劑；溴化銀為攝影上的感光劑。

[13, 1, 4] 碘

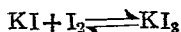
智利硝石中含有碘酸鉀 (KIO₃)，礦鹽中有碘化鉀 (KI)，海藻灰中有碘化鈉 (NaI)，都是碘 (iodine) 的主要來源。1812 年，法國庫爾特瓦 (Courtois) 首次發見其蒸氣現美麗的紫色，就叫他為 iodine (希臘字：紫色)。

(1) 碘的製法 實驗室中的製碘法和製溴完全相似，就是用碘化鉀、二氧化錳和硫酸加熱；或以氯通過碘化物的溶液中以製得 (方程式見上節)。如以碘酸鉀為原料，則可用稀硫酸和亞硫酸氫鈉來處理：

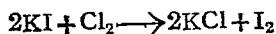
*用溴製成的催淚毒氣其種類甚多，有二溴二甲醚 [(CH₂Br)₂O]，溴甲基苯 (C₆H₅CH Br)，硝基溴甲基 [C₆H₄(NO₂)CH Br]，氫溴甲基苯 [C₆H₅CH (CN)Br]，苯溴乙酮 (C₆H₅COCH₂Br) 和溴化苦、C₁₃NO₂ 等。



(2) 碘的性質和用途 碘為紫黑色片狀固體，極易氯化，其蒸氣呈美麗的紫色，且能直接由固體變為氣體，這就是昇華作用的例子。碘微溶於水；但在醚、二硫化碳及苯中的溶解度較大，成紫色溶液。碘在碘化鉀的水溶液中，因為有下面的變化，其溶解度能增加很多，

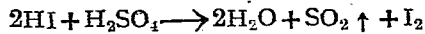


碘溶於酒精中，就叫做碘酊(tincture of iodine, 3%)，用以消毒和防腐。碘的活潑性遠遜於氯和溴，所以碘化物遇到氯或溴，就被驅出：

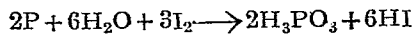


碘遇澱粉(starch)，即現藍色，加熱則褪，冷時復現（係澱粉的分子和碘生吸附作用〔8, 3, 3〕所致，不是一種反應），故常用以檢查澱粉。碘化物可供藥用及做攝影上的感光劑。碘離子遇銀離子，就生黃色的沉澱(AgI)。

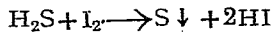
(3) 碘化氫 碘化氫(HI)的水溶液，叫做氫碘酸(hydroiodic acid)，其性質較HBr尤弱，所以不能用碘化物和硫酸作用以製得：



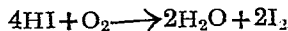
最好的方法，是由徐徐滴水於紅磷和碘的混合物中以製取：



或通硫化氫(H_2S)於碘水中，至碘色完全褪去即得：



氫碘酸極易氧化，換句話說，就是一種強的還原劑，在有機綜合上，時常採用。如和空氣接觸，即緩緩分解而把碘放出：



第二節 鹵素的含氧酸

次氯酸——亞氯酸——氯酸——過氯酸——自氧化——次溴酸
——溴酸——次碘酸——碘酸——過碘酸

[13, 2, 1] 氯的含氧酸

氯的含氧酸頗為整齊，溴、碘均各有缺，而氟則無含氧酸。

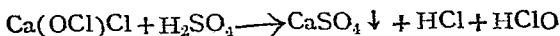
次氯酸	HClO
亞氯酸	HClO_2
氯酸	HClO_3
過氯酸	HClO_4

這些酸類的命名，已在第十二章中提及 [12 0, 1]，不再多述；其中以次氯酸及氯酸兩種較為重要，茲討論於下：

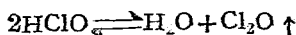
(1) 次氯酸 如以氯通入水裏，就成此酸。如用氯通入氫

氧化鈉溶液內，則成次氯酸鈉；通入消石灰，就成次氯酸鈣，即漂白粉[10, 1, 2, (2)]. 茲將其性質和化學變化分述於後。

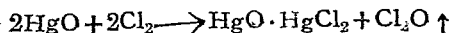
次氯酸因有強烈的氧化作用，漂白時，宜將漂白的物件先浸於漂白粉溶液中，再浸入稀硫酸，即產生次氯酸。



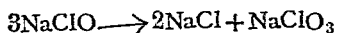
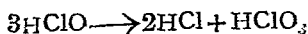
極濃的次氯酸溶液，能分解成一種無水物(anhydride)，叫做一氧化氯(chlorine monoxide, Cl_2O)。



一氧化氯是一種紅黃色的氣體，沸點為 5°C ，容易液化，可由乾燥的氯通過燒熱至 400°C ，再行冷卻後的氧化汞起作用，以製得：

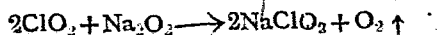


濃熱的次氯酸溶液或鈉鹽(略帶酸性時)，能分解成氯酸或氯酸鹽：



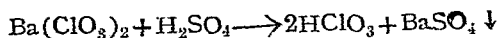
這種分子間自行氧化的作用，叫做自氧化(auto-oxidation)。

(2) 亞氯酸 游離的亞氯酸不易製取，其鈉鹽可用下法製得：

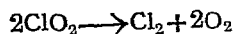
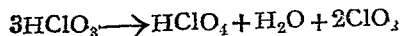


其漂白力較次氯酸為弱。

(3) 氯酸 這是鹵素含氧酸中最重要的一種，可自其鹽類和硫酸起作用以製得：

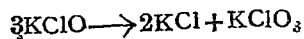
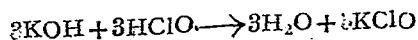
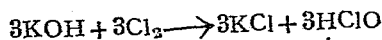


這是一種無色液體，其 40% 以下的水溶液很穩定；過此，就易分解而成二氧化氯 (chlorine dioxide, ClO_2) 和過氯酸：

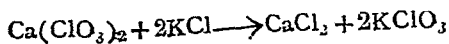
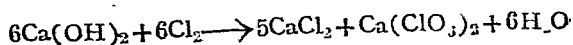


二氧化氯是黃色的氣體，易溶於水，不穩定而易分解為氯及氧（見上方程式）。當糖和氯酸鉀混合，加濃硫酸燃燒時，即生此物。

氯酸的重要，不在其本身，而在其鹽類。如氯酸鉀為化學室中取氧的唯一原料，也是製造炸藥、發火劑、火柴、顏料之不可缺少的原料；其製法即將氯通入濃熱的氫氧化鉀溶液中：



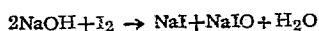
上式六分子的氫氧化鉀，僅能得一分子的氯酸鉀，很不經濟，所以通常用石灰水來代替氫氧化鉀。



這種溴酸鹽和氯酸鹽一樣[13, 2, 1], 都是有力的氧化劑。溴酸的水溶液也已製得, 不過純度不高, 成本太大, 用的人很少。

[13, 2, 3] 碘的含氧酸

碘的含氧酸有次碘酸(hypoiodous acid, HIO), 碘酸(iodic acid, HIO₃)和過碘酸(periodic acid, HIO₄)三種, 比較溴的含氧酸整齊。碘在水中的溶解度過小, 但在氫氧化鈉溶液裏, 就成次碘酸鈉:



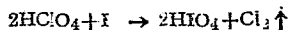
游離的次碘酸, 至今尚未製得, 他的鈉鹽則頗穩定。其鈉鹽溶液加熱, 也成碘酸鈉。

游離的碘酸可用碘和硝酸作用以製得:

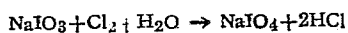


是一種白色的固體, 熱至 176°C 以上, 即失去水分而成碘酸酐(I₂O₅); 其氧化作用都不及氯酸和溴酸。

過氯酸的溶液和碘起作用, 可得過碘酸*:



是一種白色固體, 容易潮解, 他的鈉鹽可由通氯於碘酸鈉的熱溶液以製得:



習 題

1. 試比較氟、氯、溴、碘之物理性質的遞變(如性態、溶解度、比重、顏色、熔點和沸點等)。
2. 試比較氟、氯、溴、碘之化學性質的遞變(根據其和 H 的化合、替換, 和水的作用及氧化作用等)。

*見 Babor: 普通高等化學第 8 頁(1936)。

3. 試比較 H_2F_2 , HCl , HBr , HI 的物理性質和化學作用的不同。
4. 爲什麼不能以硫酸和溴化物或碘化物以製造氫溴酸或氫碘酸?
5. 試述下列各種質的檢驗法:
 - (a) 氯化物, (b) 溴化物, (c) 碘化物,
 - (d) 氟化物, (e) 澱粉, (f) 氫氟酸.
6. 智利硝石中約含碘酸鈉 0.2%, 人體甲狀腺內約含碘 0.605克(5 毫克), 試問需智利硝石若干克, 足供一人之用?
7. 試述次氯酸、氯酸與過氧氯酸的關係。
8. 氯酸鹽對於工業上有何重要?
9. 試述氯對於下列各項的作用, 並用方程式以表示:
 - (a) 水; (b) 稀冷的氫氧化鈉溶液;
 - (c) 濃熱的氫氧化鈉溶液; (d) 氧化汞(熱後冷卻, 否則極易爆炸).
10. 試述氯的氧化物和碘的氧化物, 並說明其原子價。
11. 如電解 70 克氯化鉀, 當正極放出的氯和負極所成的氫氧化鉀起完全作用時, 可得氯酸鉀若干克?
12. 通過多的氯於 400 毫升 6N 的 KOH 溶液中, 如作用僅爲 8.%, 問可得氯酸鉀若干克?
13. 加氫氧化鈉於溴水中, 紅色即消失, 是什麼緣故?
14. 爲什麼不直接通氯於氫氧化鉀溶液中, 以製造氯酸鉀?
15. 如僅有濃硫酸, 用何法來區別氯化物、溴化物及碘化物?
16. 10 斤克的溴化鈉和硫酸及二氧化錳起作用: (a) 能製得溴若干克? (b) 須用硫酸及二氧化錳若干克?
17. 將 20 毫升的液態溴, 於 $100^\circ C$ 及 760 mm. 時, 變成氣態, 他的體積若干毫升、溴的比重在 $20^\circ C$ 時爲 3.12?

18. 試述氫氟酸、溴化物和碘化物的用途。
19. 用何法證明實驗室的空氣中含有 HCl?
20. 如欲製 1,000 克濃度為 15% 的氫溴酸，需各項原料若干克?

第十四章 硫和硫酸

第一節 硫

硫的存在——硫的同素異形物——硫的用途
 ——硫的氧化物——硫化氫

[14, 1, 1] 硫

(1) 硫的存在 火山附近，常產游離的硫(sulfur)；意大利的西西里(Sicily)島，美國的路易斯安那(Louisiana)省及墨西哥、日本、爪哇，均是世界著名的游離硫產地。自然界中多量硫存在於硫化物和硫酸鹽中，最重要的如下所列：

硫 化 物	硫 酸 鹽
方鉛礦(galena, PbS)	石膏(gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
方閃錳礦(zinc blende, ZnS)	芒硝(Glauber's salt, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
黃銅礦(chalcopyrite, CuFeS_2)	苦鹽(epsom salt, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
黃鐵礦(pyrite, FeS_2)	

(2) 硫的提取 美國所產的硫，深藏地底。提取的方法，先鑽硫井，再打入過熱的水(170°C)，硫即熔化，隨水上升，所得的硫極為純粹。普通製硫的方法，係將天然硫熔化，除去土砂，在

鐵甌中蒸餾，導出其蒸氣於廣大的磚室內，冷後，就成粉末，叫做硫華 (flower of sulfur)。因壁受熱，融為液體，注在木製的模型中，就得硫棒 (stick of sulfur)。

我國除熱河的赤峯，安徽的貴池等地外，很少游離的硫。西康和四川的南川、奉節、江北、廣元各縣所產的硫，多自黃鐵礦中提取，每年的產量約一千五百噸。

(3) 硫的性質 硫在常溫時，為淡黃色的易脆結晶固體，不溶於水，易溶於二硫化碳。其形態常隨溫度而變化，可以下式表示：

114°C(熔點)	→	235°C	→	300°C	→	445°C(沸點)
黃色		濃褐色		黑褐色		橘紅色
易流動液體		黏滯性最大		易流動		氣化

硫有種種同素異形物 (allotropic forms)，茲舉其重要的如下：

1. 斜方晶硫 (Rhombi: Sulfur) 天然結晶的硫即屬此形；在實驗室中，此種晶體可自二硫化碳的硫溶液，慢慢蒸發以製得。在常溫時，形態最為安定。其比重為 2.06，熔點為 112.8°C，熱至 94.5°C 以上，就漸變為單斜晶硫。

2. 單斜晶硫 (Monoclinic Sulfur) 將硫熔融於坩堝內，靜置使冷；候表面凝為薄膜時，即傾出未凝固的硫，則坩堝內就結成透明的針狀結晶，就是單斜晶硫。這種晶體也能溶於二硫化碳，

其比重爲 1.96, 熔點爲 119.2°C, 在 96°C 和 119°C 間, 頗爲安定; 溫度降低, 就暫變爲斜方晶硫。

3. 彈性硫 (Elastic Sulfur) 強熱硫華使熔, 急傾於冷水中, 則得暗褐色的彈性硫。彈性硫不溶於二硫化碳, 其比重爲 1.95, 無一定的形狀; 在常溫時, 最不安定, 片刻間就變硬脆而成斜方晶硫。

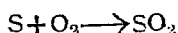
硫的化學性質頗和氧相似, 能與多種金屬化合, 生成硫化物 (sulfides)。在高溫時, 硫和氫、氧、碳及鹵素等非金屬直接化合, 而成硫化氫 (H_2S)、二氧化硫 (SO_2)、二硫化碳 (CS_2) 和一氯化硫 (S_2Cl_2) 及二氯化硫 (SCl_2) 等。

(4) 硫的用途 硫可用爲製備二氧化硫、二硫化碳及硫酸等的原料, 並廣用以製造火藥、火柴、橡皮; 和石灰相混, 則成殺蟲劑。將適量的硫加於橡皮樹膠中, 熱至一定溫度時, 可使橡皮硬化, 其彈性仍保存, 並增加強度; 我們所用的輪胎和膠鞋等, 都由此製成。這是 1839 年古德宜 (Goodyear) 所發明。

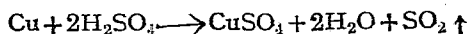
近年來, 美國有一種人造橡皮, 係以硫化鈣爲原料, 使所發生的乙炔 (acetylene, C_2H_2) 聚合 (polymerized) 後, 再經鹽酸的處理而成; 惟成本過高, 還不能和天然橡膠競爭。

[14 1, 2] 硫的氧化物、硫化氫和二硫化碳

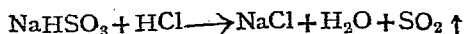
(1) 二氧化硫 (Sulfur Dioxide, SO_2) 硫在空氣中燃燒, 即生二氧化硫。



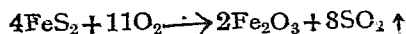
實驗室中，二氧化硫的製法，係加濃硫酸於銅，加熱即得：



也可用鹽酸於亞硫酸氫鈉中以製取：

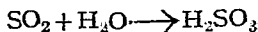


工業上，則多由燃黃鐵礦以製二氧化硫：

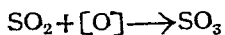


二氧化硫為具刺激性之無色氣體，約為空氣重量的二倍(2.2) 易於液化。液體二氧化硫的沸點為 $-8^\circ C$ ；冷至 $-73^\circ C$ ，即凝為無色固體。極易溶於水，在常壓下和 $0^\circ C$ 時，一體積水可溶解 80 體積的二氧化硫；但在 $20^\circ C$ 時，一體積水祇能溶解 40 體積的二氧化硫。

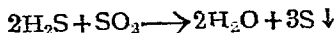
二氧化硫溶於水，即成亞硫酸 (sulfurous acid)，所以二氧化硫亦稱亞硫酸酐 (sulfurous anhydride)。



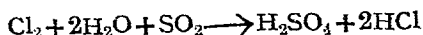
在適當情況下，二氧化硫能和氧化合而成三氧化硫，所以二氧化硫為一種還原劑：



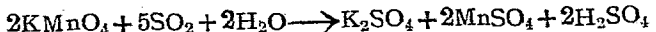
二氧化硫和硫化氫相遇，硫即游離分出，火山附近的硫就因此而成。



加氯(溴或碘亦可)水於二氧化硫,即生成硫酸:

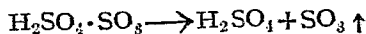


二氧化硫的水溶液中,如有可以還原的物質存在,即為一種有力的還原劑,如:

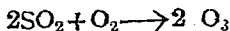


所以二氧化硫有漂白作用,但其原理和漂白粉相反,可用以漂白羊毛、麥桿、紙漿*等,又可作為消毒劑及殺菌劑。其最大用途為製造硫酸。

(2) 三氧化硫(Sulfur Trioxide, SO_3) 蒸餾發煙硫酸(fuming sulfuric acid)即得三氧化硫:



以鉑石綿為催化劑,使二氧化硫氧化,亦可生成三氧化硫:



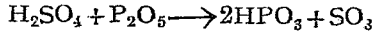
*如將二氧化硫氣體,通入石灰水溶液,即得亞硫酸鈣 [calcium bisulfite, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$]:



造紙時,先將切碎的木片和亞硫酸鈣溶液共煮,木材中的木膠質(lignin),即被溶去,留下純粹的纖維,即為造紙所需的原料。

亞硫酸鈉(sodium sulfite, Na_2SO_3)為一種白色固體,與草酸(oxalic acid, COOH_2)同溶解於水中,可用以漂白羊紙。

三氧化硫也可由五氧化二磷和硫酸作用以製得：

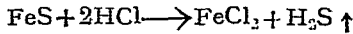


三氧化硫為無色液體，其凝固點在 17°C 左右，沸點為 43°C ；久露空氣中，就凝為白色絲狀的結晶，其熔點為 40°C 。這晶體的分子式為 $(\text{SO}_3)_2$ ，乃 SO_3 的聚合物。

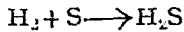
三氧化硫在空氣中能發濃烟，因吸收水分而變成 H_2SO_4 的緣故。如溶於濃硫酸中，即成發烟硫酸；溶於水時，則發烟發熱而成為硫酸，所以三氧化硫也叫做硫酸酐(sulfuric anhydride)。

(3) 硫化氫 硫化氫含於火山的噴泉及硫黃泉中。蛋白質腐敗時的特異臭味，就是有硫化氫存在。

實驗室中，通常用啓普裝置(Kipp's apparatus；如圖 34)，加稀硫酸或鹽酸於硫化鐵，即有硫化氫氣體發生：



也可通氫於沸騰的硫中以製得：



硫化氫為無色而有惡臭的氣體，約為空氣重量的 1.2 倍。常溫時，加 17 氣壓，就可液化，其沸點為 -60°C ；至 -86°C 時，則成無色晶體。在 0°C 時，每一體積水中可溶硫化氫 4.37 體積而成硫

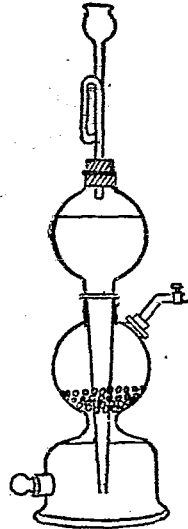
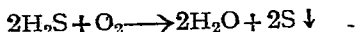
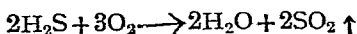


圖 34 啓普發生器

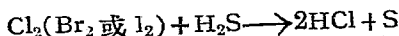
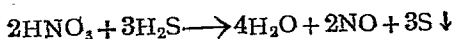
化氫水。硫化氫有毒，吸入易使頭昏。

硫化氫在高溫時，性不穩定，易分解為氫硫二元素。硫化氫水呈弱酸性，所以也叫氫硫酸(hydrosulfuric acid)。

硫化氫著火則燃，由氧的供給是否充足而生不同的反應：



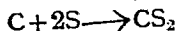
硫化氫能被氧化劑所氧化，故為一種還原劑，如：



所以中硫化氫毒時，可用極稀的氯去解救。

硫化氫能和多種金屬及金屬鹽類作用而生硫化物。各種金屬的硫化物不特顯有不同的顏色，而其溶解度也不相同，所以在陽離子的分析中，為一種重要的試藥。

(4) 二硫化碳(Carbon Disulfide) 二硫化碳的製法，係將硫的蒸氣，通過紅熱的木炭上，以製得：



為無色透明的液體，其折射率甚大，純粹的有芳香，但是粗製的有惡臭；其比重為 1.25，不溶於水，而極易揮發；其蒸氣有毒，容易引火，所以用時不可和火接近。

二硫化碳為良好的溶劑，能溶解硫、磷、碘、溴、脂肪、樹膠

及橡皮等,在工業上的用途很廣,又常作穀倉內殺菌之用。

通氯於二硫化碳中,並以五硫化二磷為催化劑,可製四氯化碳(carbon tetrachloride):



四氯化碳也是一種良好的溶劑,比重1.58,極易氣化。又因其不易燃燒,常用為輕便的滅火器;戰劑中即用以製煙幕(smoke screen)。

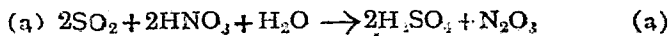
第二節 硫酸

硫酸的製法——鉛室法——接觸法——硫酸的性質——硫酸的用途
——亞硫酸——硫酸鹽——硫酸根的檢查

[14, 2, 1] 硫酸和亞硫酸

(1) 硫酸的製法 硫酸的製法普通有鉛室法和接觸法二種:

1. 鉛室法(Lead Chamber Process) 先燒黃鐵礦於爐中,以發生二氧化硫。混入空氣,除去塵埃,再和硝酸蒸氣相混,通入格拉弗塔(Glover tower; 見方程式(a))。塔中堆積焦炭、骨炭等物。自頂滴入由給呂薩克塔(Gay Lussac tower)導來的亞硝基硫酸[nitrosyl sulfuric acid, $\text{SO}_3\text{OH}(\text{ONO})$; 其作用見下方程式(d)],即起下列作用(b)。



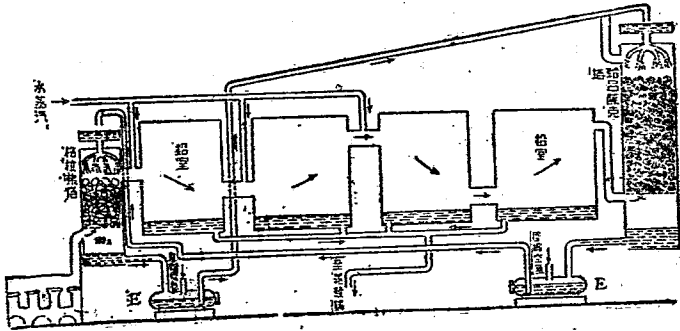
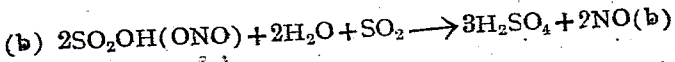
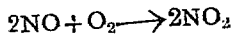
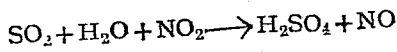
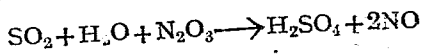


圖 35 製硫酸的鉛室法

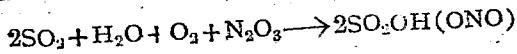


所產生的硫酸頗濃，積於塔底，再由壓縮空氣壓入給呂薩克塔。

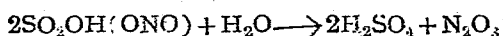
未經作用的大部分二氧化硫、空氣和氮的氧化物，送入鉛室後，即和由室頂噴下的水起複雜的反應，大略為：



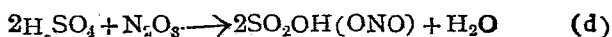
此時，如鉛室內水分不足，則成亞硝基硫酸，也稱鉛室晶體：



如水分充足，即變為硫酸：



總之，鉛室法的主要反應，不外利用 NO_2 和二氧化硫以製成三氧化硫，再與水作用而成硫酸。最後所產生的 N_2O_3 ，不能任其逸出，須使在給呂登克塔中，被自格拉弗塔中導入的濃硫酸所吸收而成亞硝基硫酸：



再送至格拉弗塔，循環利用。

鉛室硫酸約含有硫酸 65%；若在鉛鍋中蒸發，可得濃度約為 77% 的硫酸；更濃的硫酸，須在鉑鍋內蒸發，最高可達 98.5%。鉛室硫酸中常含有少量的硫酸鉛、氧化氮、砷化物等雜質，必要時須再精製。

2. 接觸法(Contact Process) 先於爐內燃燒黃鐵礦或硫，使生二氧化硫。和空氣混合後，通過除塵室(dust chamber)和洗滌塔(washing tower)，除去其中的塵埃和砷化物等雜質；通過乾燥塔(drying tower)，以除去水分；再送入接觸塔中(contact tower)，塔內溫度必須保持 400°C 左右，由鉑石綿*的催化作用，以生成三氧化硫。再將三氧化硫通入吸收塔(abstracting tower)中，被塔頂滴下的濃硫酸所吸收，即成發煙硫酸；再加入水，即可得任意濃度的硫酸。

*近來也有用氧化鐵等的氧化物的。

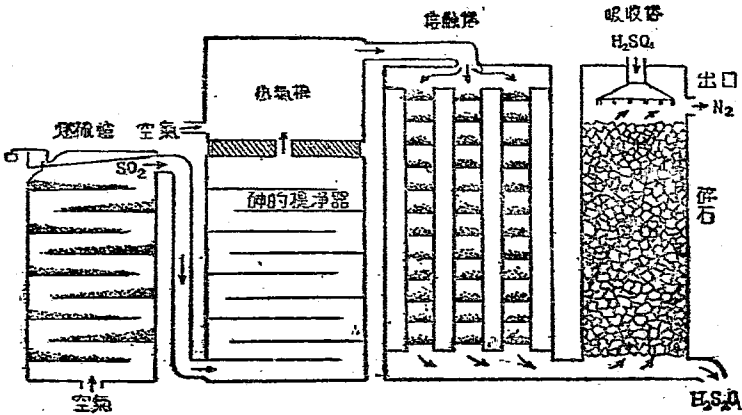
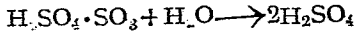


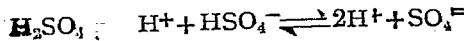
圖 36 製硫酸的接觸法



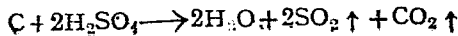
由接觸法製得的硫酸，極其純粹；也適於製造濃硫酸。

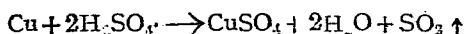
2) 硫酸的性質 純硫酸為無色油狀液體，從前係由蒸餾綠礬 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以製取，所以也稱礬油 (oil of vitriol)。在 15°C 時，比重為 1.85，凝固點為 10.4°C ，沸點甚高，為 338°C 。

硫酸為一種強酸，其在水溶液中電離的情形，可以下式來表示：



濃硫酸是一種強氧化劑，如和碳、硫或銅、鉛、銀、汞等金屬一同加熱時，都易被氧化，如：

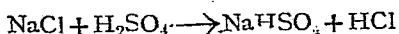
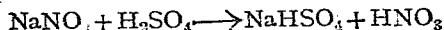




在常溫時，鋅、鉛、鐵和鎂等金屬都能和稀硫酸作用，生成酸鹽而放出氫。

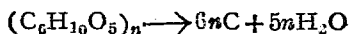
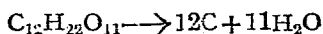


硫酸又為製造其他沸點較低的酸類時的主要原料，例如：



濃硫酸有極強的吸水性，可作乾燥劑；和水混合時，發生大量的熱，故稀釋硫酸時必須將硫酸緩緩注入水中，如將水加入硫酸，就有爆炸的危險。

濃硫酸不但能直接吸取水，且能自多種的有機物，如蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、纖維素或澱粉 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n、紙、布、羊毛等中，取出氫氧二元素；其成分的比例和水一樣，結果殘留黑色的碳元素。



(3) 硫酸的用途 硫酸不僅為實驗室中的重要藥劑，也是化學工業上的重要原料：利用其不揮發性，可製造鹽酸、硝酸、碳酸鈉、磷酸、肥料等；利用其吸水作用，可以精煉石油、油脂等有機物，以及製造炸藥、染料、醃 酯等；此外，又可製造各種硫酸鹽和塗料。

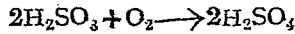
(4) 亞硫酸 通二氧化硫於水中, 就成亞硫酸[14, 1, 2]:



亞硫酸性不穩定, 易分解為二氧化硫和水, 所以祇能得到其稀溶液。亞硫酸是一種弱酸, 在水溶液中, 起下列的電離作用:



亞硫酸有極強的還原性, 能夠吸收室中的氧而變成硫酸:



亞硫酸有漂白作用 [14, 1, 2] 和強烈的毒性, 可作殺菌劑, 多用以保存水果。

[14, 2, 2] 硫酸鹽

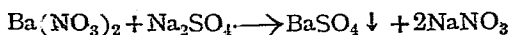
多種硫酸鹽在工業上的用途很大, 多半為結晶的固體; 除鋁、錳、鈣及鉛的硫酸鹽外, 均能溶於水。茲舉其重要的列表如下:

化學名稱	分子式	普通名稱
硫酸鈉	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	芒硝 (Glauber's salt)
硫酸鎂	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	滷鹽 (epsom salt)
硫酸鈣	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏 (gypsum)
硫酸銅	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	藍礬 (blue vitriol)
硫酸鐵	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	綠礬 (green vitriol or copperas)
硫酸鋅	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	皓礬 (white vitriol)

硫酸鉀鋁	$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	明礬(alum)
硫酸鋇	$BaSO_4$	重晶石(barites or heavy spar)
硫代硫酸鈉	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	大蘇打(hypo)

硫酸鹽可用硫酸和金屬、金屬氧化物、氫氧化物或其他的鹽類起作用以製得(參閱前[12, 9, 3]鹽的造成)。

硫酸和硫酸鹽的酸性溶液中, 如加入氯化鋇($BaCl_2$)或硝酸鋇($Ba(NO_3)_2$)溶液, 就生白色不溶的硫酸鋇沉澱。



這沉澱在水中的溶解度極小, 所以可用來檢驗硫酸根的存在。

習 題

- 試述游離硫的成因。
- 川, 康一帶製取硫時, 以二硫化鐵(FeS_2)為原料, 試述其製取時的化學反應。
- 二氧化硫的漂白和氯的漂白有何不同? 草蓆及報紙日久變黃, 是什麼緣故?
- 都市中銀器及鉛白製的油漆易變黑色, 試加解釋。
- 試寫出下列反應的方程式:
 - 硝酸鉍和硫化氫;
 - 氯化銻和硫化氫;
 - 硫化氫在空氣中燃燒
 - 高錳酸鉀加二氧化硫就褪色;
 - 硫化氫的溶液發生沉澱。
- 在標準情況下, 欲製得硫化氫 10 升, (a)需硫化鐵若干? b)需 98% 的

硫酸(比重為 1.84)若干?

7. 試以方程式表示下列反應:
 - (a) FeS 燃燒時的反應;
 - (b) 格拉弗塔中的化學變化;
 - (c) 鉛室中的化學反應;
 - (d) 給呂薩克塔中的化學反應.
8. 試比較鉛室法和接觸法製造硫酸的利弊.
9. 實驗室中一種黃色的粉末,何以能知其為硫?
10. 硫化氫和氫硫酸有什麼分別?怎麼知道他是弱酸?
11. 以鐵、鹽酸和硫為原料,設法區別銅鹽、鋅鹽和砷鹽.
12. 試述三種製造二氧化硫的方法和其三種不同的用途.
13. 製造 HCl 和 H_2S 時,何以能成完全反應?
14. 木材、紙或棉遇濃硫酸就變黑,是什麼緣故?
15. 試區別下列各組的化合物:
 - (a) 鹽酸和氫硫酸;
 - (b) 二氧化硫和三氧化硫;
 - (c) 芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和礬($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);
 - (d) 重鹽和食鹽.
16. 何以知道亞硫酸為還原劑,濃硫酸為氧化劑?
17. 粗硫酸常現黑色,是什麼緣故?有什麼方法可檢定其濃度?
18. 40 克純度為 65% 的硫化銻,能製成比重 1.8, 和純度為 9% 的硫酸若干克?
19. 由分析法知道某種化合物含有 23.7% 的硫, 23.7% 的氧及 52.5% 的氯,其分子量為 135.2, 求其分子式.

20. 今有氫、氧、鈉、鈣、碳、氯、硫和少許鉛，問能製成那幾種化合物？如何製法(水和熱可任意利用)？

第十五章 氮和硝酸

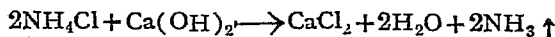
第一節 氮

氮的製法，性質和用途——氮氧化銨——銨鹽

[15.1, 1] 氮和氮氧化銨

動植物腐爛時，常發生氮 (ammonia, NH_3)；尿素 [urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 分解時，也產生氮，所以廁所附近，常覺氮臭。地面上製氮的最重要原料，為氯化銨(硝砂, NH_4Cl)，以前係由蒸餾獸類的蹄、皮、角等以製取，至 1775 年，普里斯特利始用氯化銨和石灰混合加熱，以製得純氮。

(1) 氮的製法 實驗室中製氮法：以氯化銨 (ammonium chloride, NH_4Cl) 和消石灰混合加熱，即有氮放出；其方程式如下：



如圖 37，混合 20 克的氯化銨和 15 克的消石灰，徐徐加熱，就有水汽及氮放出；使通過盛石灰*的乾燥塔，將水汽吸收而僅放出氮。因其較空氣為輕，故取氮時常以空瓶倒立在導管上以捕集，此法叫做向下排空氣法。

金屬的氮化物和水作用，也生氮，如：

*不能用氯化鈣為乾燥劑，因可成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 的緣故。

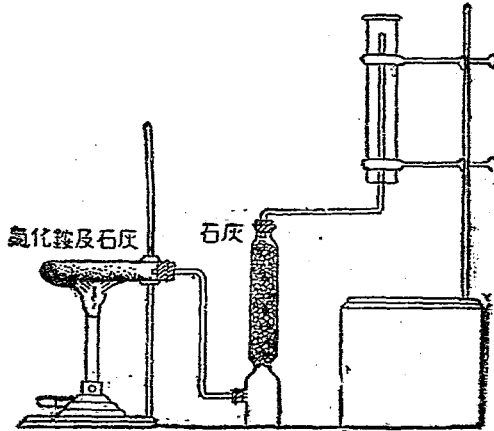
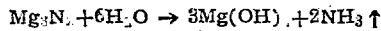
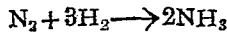


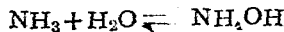
圖 37 由氯化銨以製氨



工業上製氨法——合成法：於 500 C 及 200 氣壓下，使氮與氫通過催化劑，就直接化合為氨。將氨液化或溶於水，再使剩餘的氣體通過催化劑；這樣反覆進行，就得多量的氨（詳見下 [15, 2, 4, (3)]）：



(2) 氨的性質 氨是無色而有特臭的氣體，極易溶於水，其中一部分和水化合成氫氧化銨 (ammonium hydroxide)：

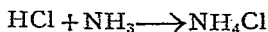


氫氧化銨的溶液能將紅色石蕊試紙變為藍色，呈鹼性反

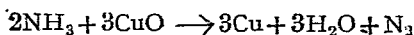
應:



氨的比重爲 0.59, 臨界溫度爲 130°C, 臨界壓力爲 115 氣壓。在 0°C 時, 加 4.2 氣壓的壓力就能使他液化。在 20°C 時, 1 體積的水能溶解 700 體積的 NH_3 , 在 0°C 時, 可增加到 1,300 體積, 所以第十章習題 8 的裝置, 也可以製成氨泉, 不過其上升的水, 由紅變藍。氨也溶於酒精和醚中, 其水溶液的比重也輕於水。氨能直接和氯化氫化合而成氯化銨, 呈現白霧[10, 2, 2, (a)].



氨能在氧中燃燒而產生氮和水; 如通過燒紅的氧化銅, 就被還原, 所以氨是一種還原劑。



(3) 氨的用途 人造冰 氨的用途, 除在 [5, 2, 2 (2)] 所述外, 並可用爲冰凍劑 (refrigerant)。因爲氨在低溫高壓下, 即變爲液體, 除去壓力, 就吸多量的熱, 再變爲氣體, 致使週圍的溫度降低, 人造冰就應用此理製成*。

如圖 38, 導氨於壓氣唧筒內, 以大壓力由活塞送氨入凝滯管中, 氨就放出熱量, 變爲液體, 所發出的熱, 爲流經管上的冷水移去。當膨脹活塞開啟時, 蒸發管內壓力減小, 液體氨復吸熱而變爲氣體, 再入壓氣唧筒內, 鹽水槽內鹽水的溫度

*利用氨以製人造冰或冷劑, 若管有漏孔, 則氣味極重, 頗不衛生, 所以最近多用二氟二氯甲烷 (CCl_2F_2) 及一氟二氯甲烷 (CHCl_2F) 來代替。

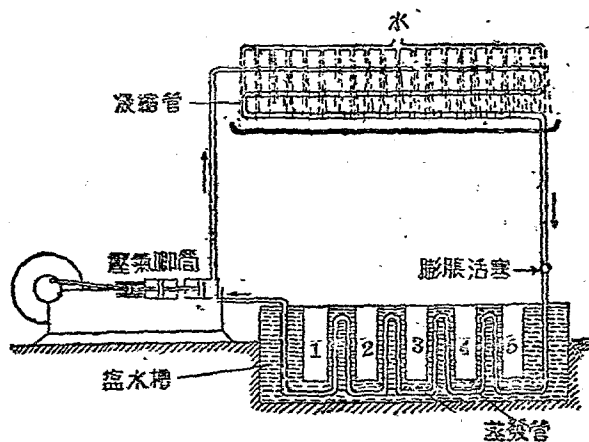


圖 58 冰的製造

因此降低；如此反覆進行，鹽水溫度可降至 1°C 以下，預貯槽內的水（如圖中 1, 2, 3, 4, 5）就凝結為冰，普通家用的冰箱，也依此原理造成。

近年來氨為製造硝酸的原料，炸藥、無烟火藥、肥料、人造象牙、賽璐珞等，沒有一樣不出於此，所以對於國防和工業的製造上，日益重要。

[15.1 2] 銨鹽

(1) 氯化銨 混合氨和氯化氫兩種氣體，就發生白霧而成氯化銨。通常則用鹽酸通入氨溶液中以製得，再用昇華的方法精製，就得純粹的氯化銨。

氯化銨俗稱鹼步 (sal ammonia)，為白色晶體，易溶於水，其溶液有鹹味。

氯化銨在高溫時，能分解為氯化氫和氨，冷時復合成氯化銨：



用昇華的方法來精製氯化銨，就根據這原理。

氯化銨為實驗室中製氨的原料，並用以製造乾電池。銲接金屬時，氯化銨常被用為除銹劑。

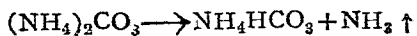
(2) 硫酸銨 (Ammonium Sulphate, 通氨於硫酸，就成稜柱狀的無色銨鹽，易溶於水。大量的硫酸銨，平時用作肥料，也可用作製造其他銨鹽的原料。

(3) 硝酸銨 (Ammonium Nitrate, NH_4NO_3) 加硝酸於氫氧化銨，就得無色的硝酸銨；易溶於水，受熱即分解：

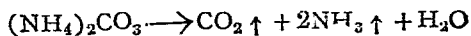


為軍事上重要炸藥的原料。

(4) 碳酸銨 (Ammonium Carbonate, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 將石灰石和氯化銨混合加熱，即得白色的碳酸鹽；易溶於水，平時有氨臭發出：

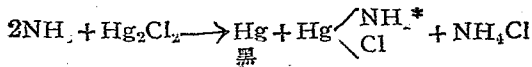


受熱到 60°C 以上，就分解為二氧化碳、氨和水：



所以銨有時用作焙粉 (baking powder)，俗稱發粉。

氮有特臭，能將紅色石蕊試紙變藍。欲檢驗溶液中有否銨根存在，可加氫氧化鈉，使呈顯著的鹼性，熱後看有無氮放出。或者和氯化亞汞相遇，就顯黑色：



第二節 硝酸

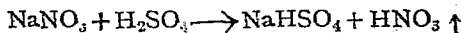
硝酸的製法和性質——王水——亞硝酸——氮的氧化物

——硝酸鹽——氮的固定——氮肥料

[15, 2, 1] 硝酸

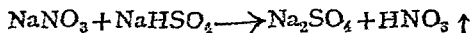
硝酸性極活潑，不能游離存在。他的鹽類很多，硝石(KNO_3)和智利硝石(NaNO_3)產量頗富，實驗室中常用以製備硝酸。

(1) 硝酸的製法 1. 由硝酸鈉製取 取智利硝石和硫酸混合加熱，硝酸即被蒸出。



取智利硝石 20 克 濃硫酸 15 毫升，放入蒸餾瓶中，攪勻加熱，用浸在冷水中的玻管收集，則硝酸即凝結成爲液體。

如加高熱，則

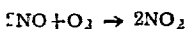
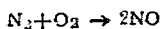
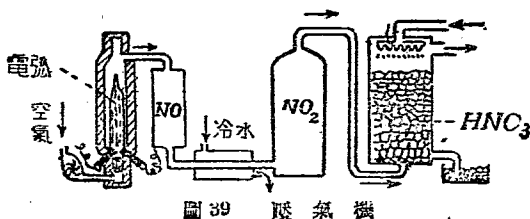


* $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 是一種白色固體，叫做氨基氯化汞(mercuric amidochloride)。

不過這時一部分硝酸分解成 NO_2 ，所以必須減低壓力。

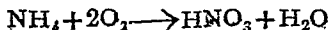
2. 由空氣製取 此法為柏克蘭(Birkland)和愛德(Edye)所發明，稱為柏克蘭·愛德法(Birkland-Edyè process)。如天然水力多，而水力發電工業很發達的國家，即多採用這種方法。

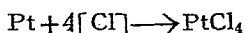
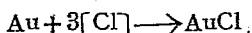
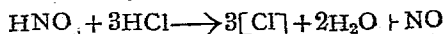
如圖 39 所示，由壓氣機使空氣以高速度通過電爐的電弧間，熱至 $3,000^\circ - 3,500^\circ\text{C}$ ，於是有 1.5—2% 成爲氧化氮 (NO)；導入冷凝管中冷卻後，通過熱管，導入氧化室，以氧化成過氧化氮；再導入吸收塔。塔中儲焦炭和石英塊，上端有水噴下，過氧化氮被水吸收，變成硝酸而收集於接收器內。



這個方法所費過大，目前已漸漸不用了。

3. 由氨製取 混合氨和空氣，熱至 300°C ，用每秒 1—5 公尺的速度，通過特製的鉑網，氨就被氧化而成硝酸。此法係德國俄斯特發爾特所發明，稱為俄斯特發爾特法(Ostward process)。

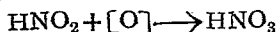




(4) 亞硝酸 Nitrous Acid, HNO_2) 亞硝酸可由亞硝酸鹽和硫酸作用以製得; 僅存於低溫的水溶液中, 加熱就分解:



所以亞硝酸是一種氧化劑。但是遇到較強的氧化劑時, 他又能奪取一個氧而成硝酸, 所以又是一種還原劑。

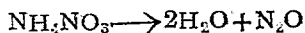


其鹽類很穩固, 普通以鉛或礬和硝酸鹽加熱以製得。



[15, 2, 2] 氮的氧化物

(1) 一氧化二氮 (Nitrous Oxide, N_2O) 將硝酸銨放入試管內, 加熱至 185°C , 所放出的熱氣體, 須用排溫水法以收集, 因為一氧化二氮略溶於冷水中的緣故。



一氧化二氮為良好的氧化劑。灼熱的礬、硫和磷等, 都能在一氧化二氮中繼續燃燒。鐵也能在此氣體中燃燒, 所以和氧很相似。

人吸入一氧化二氮後, 神經即被麻醉, 發生狂笑, 所以又名

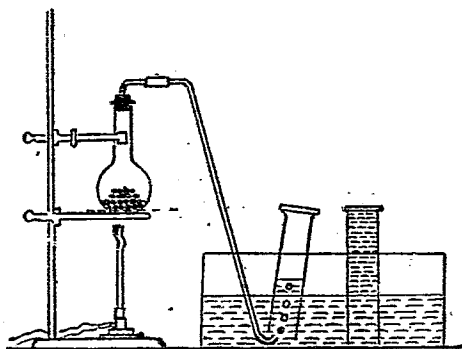
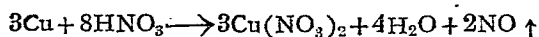


圖 40 一氧化二氮的製法

笑氣 (laughing gas), 從前醫藥上用作外科麻醉劑。

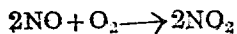
(2) 一氧化氮 (Nitric Oxide, NO) 銅和稀硝酸作用, 就放出一氧化氮:



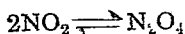
所放出的氣體, 可用排水法以收集。

一氧化氮極不穩定, 和空氣接觸, 就和氧化合成過氧化氮 (NO_2)。不能助燃, 如將燃着的硫黃木屑投入一氧化氮中, 即熄滅; 惟燃着的磷, 因其溫度高, 能夠使氧分出, 以助其繼續燃燒的緣故, 仍能在其中繼續燃燒。

(3) 過氧化氮 (Nitrogen Peroxide, NO_2) 混合氧和一氧化氮, 即得紅褐色過氧化氮氣體:

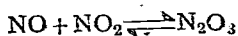


在常溫下，過氧化氮為二氧化氮和四氧化二氮的混合物。



在 140°C 以上，則只有二氧化氮存在。

(4) 三氧化二氮(Nitrogen Trioxide)及五氧化二氮(Nitrogen Pentoxide) 將一氧化氮和過氧化氮的混合物，冷卻至 -20°C 左右，就得藍綠色的液體，即三氧化二氮：



三氧化二氮溶於水中，即成亞硝酸，故為亞硝酸酐。

加硝酸於五氧化二磷，有白色固體的五氧化二氮產生：



故五氧化二氮為硝酸酐。

三氧化二氮和五氧化二氮都不穩定，稍熱就分解。

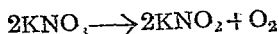
(15, 2, 3] 硝酸鹽

金屬中除金和鉍外，均能和硝酸作用而生成硝酸鹽。硝酸鹽都易溶於水，茲列舉其重要的於下：

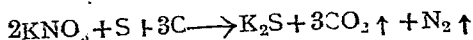
(1) 硝酸鈉(NaNO_3) 硝酸鈉大量產於智利(Chili)，所以有智利硝石的名稱。其結晶形為斜方六面體，含氧雖多，因易潮解，不宜於製造火藥。可用以製硝酸和各種硝酸鹽，也可直接用作肥料。

(2) 硝酸鉀(KNO_3) 硝酸鉀又名硝石，礦物中僅產有少

量；大量硝酸鉀係由智利硝石和氯化鉀以製得。硝酸鉀經熱熔化後，有氧放出，而成亞硝酸鉀：



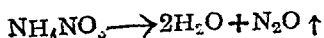
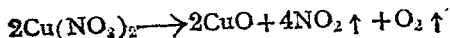
所以硝酸鉀有強氧化作用。混合木炭和硫黃的粉末於硝酸鉀中，即成黑火藥 (black gunpowder)。此物遇火即急燃以放出大量的氣體而爆發；在無烟火藥未發明以前，都用黑火藥以做槍砲的彈藥。

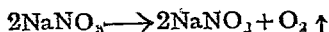


(3) 硝酸銀 (AgNO_3) 硝酸銀為發亮的結晶，由銀和硝酸作用以製得。易溶於水，有腐蝕性，常用以製氯化銀 (AgCl)、溴化銀 (AgBr)、碘化銀 (AgI) 及氰化銀 (AgCN) 等；為照像和鍍銀的原料。試驗室中用作試劑；醫藥上用作腐蝕劑及殺菌劑。此外，尚可用以製烏髮藥水及不變色墨水。

(4) 硝酸錒 [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] 和硝酸鉛 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] 這兩種都是白色的結晶。硝酸錒和碳或其他容易發火的東西一同燃燒，就發生美麗的紅色火燄；常用以製造烟火和信號彈等。硝酸鉛常用以製氧化鉛 (PbO)，為白色油漆的原料。

一般的說，硝酸鹽是不穩定化合物；加熱後，大都分解，如：

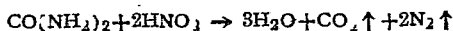




硝酸根的檢驗 取含有硝酸鹽的溶液 1—3 毫升，加入新製的硫酸亞鐵數滴，然後傾斜試管，緩緩加入 5 毫升的濃硫酸；因為構成 $\text{Fe}(\text{NO})^{++}$ 離子的緣故，遂在二層液體的中間，生一棕色圈。其反應如下：



這方法必須注意的，是亞硝酸根(NO_2^-)也有同樣的作用；溴根和碘根等對此試驗也有妨礙，必須預先除去。至於亞硝酸根的檢驗，如加入尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)於其酸性溶液中，就有氮發生：



[15, 2, 4] 氮的固定

含氮化合物對於工業上的需要和農業上的消耗，為數至鉅。戰爭時，各種炸藥的製造更一日不可或缺。若完全仰給於天然界的智利硝石，勢必至於竭盡。大氣中含氮很多，於是化學家就從事研究，想利用空中無窮盡的氮，設法化合。近三十年來，這種工業很是發達，大部分的炸藥、顏料、肥料、硝酸、人造象牙等，都間接或直接來自空天了，這叫做氮的固定 (nitrogen fixation)。其最主要的方法，約有三種：

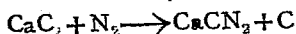
(1) **電弧法** 此法於 1905 年為挪威的化學家柏克蘭和愛德所創。將空氣通過電弧，使氧和氮化合成 NO_2 ，然後溶於水以成硝酸。因耗電過甚，產量有限，除水力發電很多的挪威等國外，

已不多採用了[15, 2, 1, (2)].

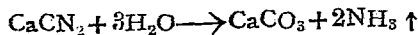
(2) 氰氨基法 1899年,德國佛朗克(Frank)和卡羅(Caro)發明在電爐內於 2,800°C 的高溫下,使焦炭和石灰作用而成碳化鈣(calcium carbide):



再把碳化鈣熱至 1,100°C,並通入純氮,就得氰氨基化鈣(calcium cyanamide, CaCN_2)



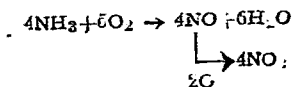
氰氨基化鈣在 11 氣壓和 130°C 時,通入水蒸汽,即放出氨。



使氨通入稀硫酸內,即得 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 可用做肥料。

(3) 合成法 1907年,德人哈柏(Haber)發見以鐵或鉑為催化劑,在 500°C 和 200 氣壓下,可使氮和氫直接化合成氨,其產量可達 15%。近來以鐵、鋁、鉀的氧化物做催化劑,由克勞德(Claude)改良,壓力加至 1,000 氣壓,則產量可達到 40%。

由(1)(2)兩法製得的氨,再依俄斯特爾得法,使氨和空氣於 600°C 時,通過鉑網,就被氧化而成氧化氮;再和空氣起作用,即成過氧化氮:



過氧化氮溶於水,就得硝酸。

自然界中,莖科植物根瘤中的菌類,也能固定氮以造成氮和硝酸鹽,所以莖

科植物如苜蓿、紫雲英、蠶豆等，可用作氮肥料(詳見[15, 2, 5])。

民國二十三年，天津成立永利化學工業公司，就利用水煤氣以製氫[17, 2, 3]，由發生爐煤氣以取氮[17, 2, 3]，用克勞德法以製成氨水、氯化銨、硝酸等。同年上海也成立天利氮氣製品廠，藉電力分解水以取氫，氫和空氣燃燒，除去氧以取氮；其出品是氨液和硝酸以及銨鹽和硝酸鹽。二十六年江蘇六合又設硫酸銨廠，規模更大，其主要出品為硫酸銨，用作肥料*，或將氨氧化後以製硝酸。因係採用新法，壓力增加至 1,000 大氣壓力，故製氮的效力，可達 50% 以上。抗戰後，僅一部分遷入內地，未能開工。

[15, 2, 5] 氮肥料

植物生長需要大量的氮元素；惟其自身不能直接自空中攝取，土壤裏也時常缺乏含氮的化合物，所以須賴人工加入氮肥料(nitrogen fertilizers)，(磷肥；見[24, 0, 3, (3)])。

從前所採用的氮肥料多為動物的尿、糞、皮、骨、血、毛或菜子餅、豆渣等物。自從工業發達，肥田粉就極盛行，戰前我國每年的輸入達千萬元以上；除含鉀、鈣、磷外，其主要的成分，就是硫酸銨。銨鹽不能直接被植物吸收，必須氧化後，變作硝酸鹽，所以硝酸鈣、硝酸鉀和含氮石灰(即氰氨基化鈣[15, 2, 4 (2)])等，都是很好的氮肥料。

*預計每年出硫酸銨肥料為五萬噸以上。

習 題

1. 試分述(a) 實驗室製氮法, (b) 工業上製氮法.
2. 何以近來氮在工業上和國防上, 日趨重要?
3. 試述以氮造冰的方法.
4. 由 40 克 NH_4Cl 可製得氮若干克? 在 20°C 及 747 mm. 壓力時, 其體積若干(試用 $PV=nRT$ 式, 見[7, 0, 3])?
 - (a) 集取氮時, 何故不能用 CaCl_2 為乾燥劑?
 - (b) 如何區別 (a) NH_4Cl 和 NH_4NO_3 ; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
7. 試舉固定氮的主要方法.
8. 試述人造冰的原理.
9. 暑中開啟氮瓶時, 須先使冷, 然後啟塞, 否則氮水外噴, 是什麼緣故?
10. 欲得 1.12 升的氧化氮(在標準情況下), 使銅和稀硝酸起作用, 問需銅若干克?
11. 試述硫酸和硝酸在工業上的用途.
12. 硝酸鈉 100 克(95%)可製得 80% 的硝酸若干克?
13. 試用方程式表出下列作用:
 - (a) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
(稀溶液)
 - (b) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
(稀溶液)
 - (c) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
(濃溶液)
 - (d) $\text{Au} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
(濃溶液)
14. 我國所用的氮化合物, 都靠國外供給, 將來有自製的必要否? 應從何處

着手

15. 何謂王水?
16. 爲什麼不能利用鋅、鐵等元素和硝酸作用以製得氫?
17. 純粹的濃硝酸原爲無色,久置則成棕色,是什麼緣故?
18. 將下列各物加熱,有何變化?
 - (a) HNO_3 , (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (c) KNO_3 , (d) NH_4NO_3 ,
 - (e) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
19. 鋅和錳或稀的硝酸,硫酸和鹽酸,都能起作用否?他的生成物是什麼?何故各不相同?
20. 何謂氮肥料?他對於植物有什麼重要關係?

第十六章

碳 碳的氧化物和氮化物

第一節 碳

碳的同素異形物——金剛石——石墨——無定形碳
——碳的性質——木材的乾餾

[16, 1, 1] 碳的同素異形物

碳所形成的化合物,較任何元素爲多;有機化學就可稱爲碳化合物的化學。碳是植物和動物體中的主要成分,例如糖、脂肪、澱粉、纖維、油類、蛋白質等,都是動植物組織中所不可缺少的含碳化合物。其他日常用品,如石油、煤氣、醇類等,也無一不

是碳和其他元素所構成。碳酸鹽中含碳也很多，如石灰石、大理石、白雲石等。

單體碳呈多種同素異形物，如金剛石、石墨和無定形碳等。

(1) 金剛石 (Diamond) 南非洲和巴西為金剛石的主要產地。莫桑(Moissan)於1894年，發明人造金剛石。他的方法為以純碳和鐵同置於坩堝中，在電爐內強熱至 $3,500^{\circ}\text{C}$ ，碳就熔於鐵內，然後將坩堝投入冷水中，使他驟然冷凝，碳受高壓後，就結晶成為金剛石。

金剛石是類似八面體的結晶，比重為3.5，是普通質類中最硬的。純金剛石無色，但天然產品多因含雜質而呈各種顏色；其折射率很大，能放出光輝，所以用作裝飾品；不完善的，則用作刻畫玻璃和鑽磨礦石。其化學性甚鈍，在氧中熱至 800°C ，就燃燒成 CO_2 。

(2) 石墨 (Graphite) 我國雲南、四川等省都產石墨；河南商城的產量更富。當碳或碳化合物在電爐中加熱，碳蒸氣凝聚後，即成石墨。石墨為片狀結晶體，色灰黑，具金屬光澤，質軟而滑膩，比重2.25，為電和熱的良好導體。不導電質類的表面，如塗以石墨，就可導電。其活潑性小

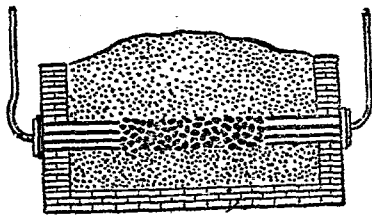


圖 41 製石墨之電爐

而耐火性甚強；如和黏土混合，即可製坩堝和電極等。也可用以製鉛筆心，或塗於金屬表面以防銹，或作滑潤劑以減少機械的摩擦。

(3) 無定形碳(Amorphous Carbon) 1. 煤(Coal) 太古植物經地殼變化，深埋地下，受地心熱力和壓力的作用，徐徐礦化；俟其中的水蒸汽、二氧化碳和沼氣等漸漸逸去後，剩下的殘渣，就是煤。煤因變化時間長短的不同，其含碳量和發熱量也各異，茲列表如下：

名稱	碳%	氫%	氧和氮%	每仟克所生的熱量(仟卡*)
木材	51	6	43	4,440—5,000
泥煤	58	6	36	3,610—5,280
褐煤	70	5	25	5,600—7,780
煙煤	81	5	—	5,110—8,660
無煙煤	94	3	—	8,060—8,780

2. 焦煤(Coke) 焦煤是把煤實行破壞，蒸餾以製得；他的副產品是水煤氣、氨和煤焦油(coal tar)。焦煤堅硬多孔，色灰黑，其重要用途是用作冶金術上的還原劑。

3. 木炭(Charcoal) 木炭通常係將木材放在蒸餾器內加熱以製得；熱時必須隔絕空氣，以免燃燒。製木炭可產生多種有

*仟卡就是每仟克水升高 1°C 時所需的熱量。

價值的副產品，如甲醇 (methyl alcohol, CH_3OH)；丙酮 (acetone, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) 和醋酸等。木炭粗鬆多孔，能吸收多量的氣體和水中不潔的東西，其主要的用途是作燃料。

4. 骨炭 (Bone Charcoal) 骨炭係將動物的骨骼，隔絕空氣高熱以製得。骨炭燃燒後，剩下來的是磷酸鈣。骨炭有吸收溶液中色素的能力；工業上常用做脫色劑。如有色的蔗糖，用骨炭濾過後，再將濾液蒸發，就成為潔白的精糖了。

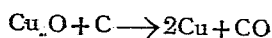
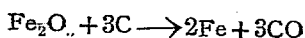
5. 活性碳 (Activated Carbon) 活性碳就是利用木炭能吸附多種氣體的特性 [8, 3, 3]，用以防禦毒氣。普通係先將椰子殼等製成鬆質的木炭，然後通過高熱的蒸汽，加以特殊的處理製成。

6. 油煙 (Lamp Black) 油煙也叫煙灰，如燈油、煤氣、松香、石油、油脂等燃燒不完全時，所生的黑色細末。通常和以膠質，以製造黑色顏料、油墨 (印刷用) 和寫字用的墨塊等物。

[16, 1, 2] 碳的性質

碳的各種同素異形物，在酸鹼中，都無反應；也不溶解於各種溶劑中。平時其化學性都不活潑；燃燒時，則和氧化合，繼續發生熱量而產生二氧化碳。凡反應時能放熱的叫做放熱反應 (exothermic reaction)；能吸熱的叫做吸熱反應 (endothermic reaction)。如氧供給不足，即成一氧化碳，所以在高溫時，碳是一種還原劑，常用以除去金屬化合物中的氧，這是冶金術中唯

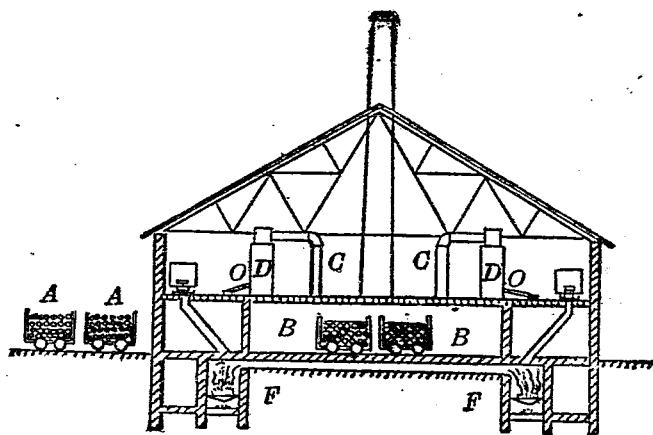
一的方法,如:



在電爐中,可和硫化合合成二硫化碳(CS_2);和氫化合合成乙炔(C_2H_2);和氮化合合成氰(C_2N_2).

[16, 1, 1] 木材的乾餾

由木材製木炭和由煤製焦煤的方法一樣,為收集多種有用的副產品起見,現在多採用如圖 42 的裝置,鐵車 A , A 載滿木材,駛入低而狹的鐵屋或蒸餾器 B 內,然後把鐵屋關閉,使不透氣。由火源 F , F' 徐徐加熱至二十四小時,揮發物質由管 C , C 逸出;通過冷凝器 D , D , 其中能成液體的甲醇、醋酸等,就凝結



(製木炭法的機械解剖圖)

而自 O, O' 管流出；其他氣體，再導至火源 F, F' 處以作為燃料。等到揮發物全部除去後，將鐵車駛入冷卻室，即得木炭。

現在木材的乾餾，多以木炭為副產品，反以從前所不重視的酸、醇、焦油等為主了。現在分條略述於下：

(1) 木氣 (Wood Gas) 如將木材在高溫時乾餾，而且急速加熱，可得多量的木氣。目前這種氣體多用作燃料。

(2) 酸液 (Pyroligneous Acid) 這種酸液除可直接用為木材防腐劑外，還可以提取粗製醋酸、甲醇和丙酮等。

純粹的濃醋酸為比重 1.06 的黑色液體，有刺鼻臭，能溶於水和酒精中，多用作溶劑和製造其他各種有機化合物。

甲醇 (methyl alcohol, CH_3OH) 為具有類似酒精氣味的液體，能溶於水，燃燒時發藍色火球。

丙酮 (acetone, CH_3COCH_3) 為無色的液體，有特別香氣，除溶於水、酒精和醚外，尚可溶解樹脂、脂肪、樟腦等，也是一種重要的溶劑。

木焦油 (wood tar) 可直接用為木材防腐劑，或為塗料；如再分餾，可製成油和木油等。

第二節 碳的氧化物和氮化物

· 二氧化碳的製法、性質和用途——一氧化碳的製法和性質

——中藥急救法——氮及其化合物

[16, 2, 1] 二氧化碳

燃燒、呼吸、發酵和動植物腐爛，都能發生二氧化碳 (carbon

dioxide).

(1) 製法 通常實驗室中製二氧化碳，係加鹽酸於大理石、石灰石等碳酸鹽以製備：

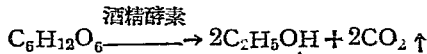
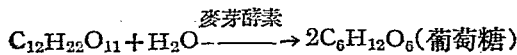
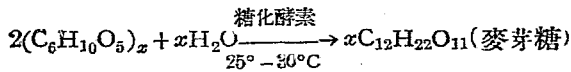


工業上的製法有下列數種：

1. 將石灰石在釜中加熱，以產生生石灰(CaO)時，有二氧化碳發生：



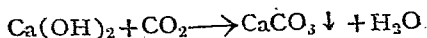
2. 澱粉經酵素作用，先變成麥芽糖，再變為葡萄糖，最後變成酒精，並放出二氧化碳：



(2) 性質 二氧化碳為無色無臭的氣體，俗稱碳酸氣，為空氣重量的 1.5 倍，可由一容器倒入另一容器內。能溶於水，其溶解度隨溫度而不同。在 0°C 和 35.5 氣壓下，可凝為無色液體，這種液體可貯於鋼匣中，以供運用。如將液態二氧化碳，傾入布袋中，因其本身的氣化，一部冷卻而凝成雪狀的結晶固體 (-79°C)，叫做碳酸雪也叫乾冰(dry ice)，較冰更冷；氣化後，成

不導熱的二氧化碳氣，圍繞物件的四周，便於冷藏，所以用的人很多。碳酸雪如觸傷皮膚，就起水泡；和醚混合氯化，能得極低的溫度，汞可在這冷劑中凝結。

二氧化碳不能燃燒，也不能助燃，入澄清石灰水 $[C \cdot (OH)_2]$ 中，即生混濁狀的碳酸鈣沉澱。



如繼續通入，沉澱又會溶解，而生成溶解度較大的碳酸氫鈣 $[Ca(HCO_3)_2]$ 。

二氧化碳和水形成一種極不穩定的化合物，稱為碳酸；能呈酸性作用：



(3) 用途 二氧化碳為植物的養料。植物自空氣中吸取二氧化碳，藉光合作用(photo synthesis)，以生成糖、澱粉和纖維素，供吾人食用和製造物品。

二氧化碳可製清涼飲料，如汽水，啤酒等。另一主要用途為製滅火器(fire extinguisher)如圖 43，器內儲以多量碳酸氫鈉液，上部置硫酸一瓶；遇火警時，將此器倒置，兩液混合，

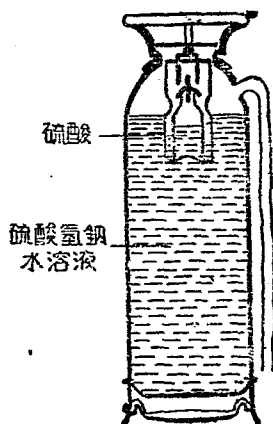
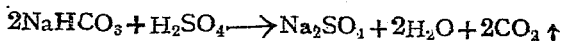


圖 43 滅火器

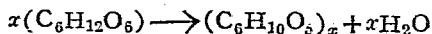
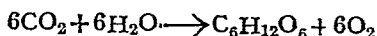
即起作用。因壓力甚大，所生的二氧化碳，即溶於水內，從管口射出。其化學作用如下：



所以工廠和公共場所，多用以防火。

單純的二氧化碳氣體，因擴散過快，滅火力有限；如在液體中混合甘草精(licorice)和硫酸鉛溶液，則射出時，能發生數寸厚的泡沫，而浮於燃燒體的表面以隔絕氧的供給，對於撲滅油類的失火，尤為有效。這種滅火器，稱為泡沫滅火器；在火勢尚未蔓延時，確有特殊的效力。

(4) 碳的循環 空氣中的二氧化碳，在植物的綠葉內，藉光合作用，和水形成葡萄糖和澱粉，有氧放出以供動物的呼吸；其作用如下：



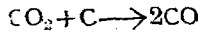
將綠色植物放在水中，用盛滿水的鐘罩蓋上，然後曬在太陽中，即有氧發生。

動物將食物如糖、澱粉等消化後，又由呼吸放出二氧化碳，再被植物吸收，如此循環不息。

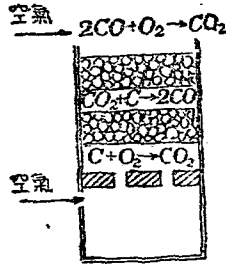
[16, 2, 2] 一氧化碳

碳在空氣不夠的時候燃燒，或將二氧化碳通過燒熱的焦煤

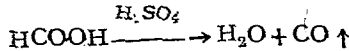
或碳上，即成一氧化碳(carbon monoxide)。



二氧化碳被碳還原成一氧化碳的反應，
可以說明火爐中一氧化碳的生成。見圖
44。

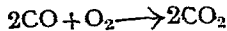


實驗室中製一氧化碳多將甲酸
(formic acid, HCOOH)和濃硫酸混合
後加熱，藉硫酸以吸去甲酸中的水分而成一氧化碳放出。



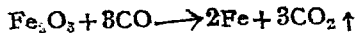
一氧化碳為無色、無臭、無味的氣體，較空氣略輕，微溶於
水，沸點為 -190°C ，很難溶化。

在空氣中燃一氧化碳，則發藍色火燄而成二氧化碳：

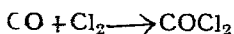


一氧化碳有劇毒，空氣中若含有 0.5%，就可使人昏眩，多
則致死。當吸入肺中時，即和血色素化合，形成比較穩定的化合
物，使氧的供給斷絕。戰時亦有用作毒氣的。

一氧化碳為一種還原劑，在鍊鐵用的鼓風爐內，能將氧化
鐵中的氧除去：



一氧化碳在日光中和氯直接化合，即成光氣 (phosgene, COCl_2)。歐戰時曾用為窒息性毒氣。



[16, 2, 3] 中毒急救法

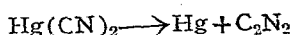
冬季集許多人於一室有煤爐的密閉小室內，或工人在修理工廠中，常有中一氧化碳毒的事件發生，因為爐中一氧化碳放出時，如通風不良，往往因此喪失生命。用‘水煤氣’取火的地方，尤宜小心，因一氧化碳無臭無味，混雜空氣中，無從辨識，最為危險。鳥類中的金絲雀 (canaries)，對於一氧化碳的感覺極敏，可用以探測一氧化碳的有無，以免危險。或戴‘霍普開來特’ (Hopcalite) 面罩，以防止吸入一氧化碳於體內，因為這種面罩的濾器中含有二氧化錳 50%，氧化銅 30%，氧化鈷 (Co_2O_3) 15%，氧化銀 5% 的混合物，能促進一氧化碳氧化成爲二氧化碳的緣故。

如已中毒，就快使病人離開毒區，靜臥勿動。解開衣扣，用含氧 98% 和二氧化碳 2% 的混合氣體，使病人呼吸。

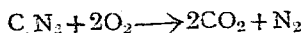
[16, 2, 4] 氰

在高熱的電弧間，氮和碳化合成一種氣體，叫做氰 (cyanogen, C_2N_2)，他的構造式是 $\text{N}:\text{C}-\text{C}:\text{N}$ 。和金屬元素化合，成負離子，如氰化鉀 (KCN)、氰化鈉 (NaCN) 等。氰的本身即爲一種化合物，同時又成負離子，這是一個很特殊的例子。

氰可由氰化汞加熱以製得



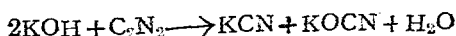
是一種具有桃仁臭的無色氣體，性極毒，其比重為 1.8 沸點為 -2.1°C ，燃燒後，即成二氧化碳和氮



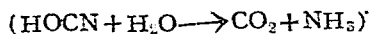
氰能直接和金屬元素化合而成各種氰化物 (cyanide，如氰化鉀、氰化鈉等。和鹵族元素十分相似，其主要的化合物如下：

(a) 氰化氫 (Hydrogen Cyanide) 氰化物和稀硫酸起作用，即生氰化氫 (HCN)；性極毒，其水溶液呈酸性，叫做氫氰酸 (hydrocyanic acid)，是毒氣中的窒息劑。

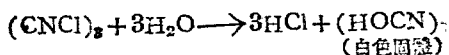
(b) 氰酸 (Cyanic Acid, HOCN) 當氰通入氫氧化鉀 (或鈉) 的水溶液，就有氰酸鉀 (或鈉) 產生：



不過氰酸極不穩定，在 0°C 以上就分解，所以不能用其鹽類加酸以製得。



通常只能用氯比聚氰酸 [cyanuric chloride, $(\text{CNCl})_3$] 和水起作用，以製三聚氰酸 [cyanuric acid, $(\text{HOCN})_3$]:



(c) 氰化物 (Cyanide) 主要的氰化物，如氰化鉀和氰化鈉 除常用於電鍍 [11, 2, 3, (1)] 和淘金外，也是有機綜合和毒氣製造的原料。此外，又有鐵氰化鉀 ($K_3Fe(CN)_6$) 和亞鐵氰化鉀 ($K_4Fe(CN)_6$) 等化合物，對於工業上的用處也不小，詳見後鐵鹽中。

習 題

1. 試舉各種無定形碳的名稱。
2. 何以證明金剛石是碳的晶體？
3. 骨炭，活性碳有何特殊用處？
4. 木材的蒸餾在工業上有何重要？
5. 今有黑色的二氧化錳、氧化銅、碳和鐵的粉末，試用化學方法予以各別的證明。
6. 家中每日燃煤，約 8 市斤 (4 仟克)，煤中含碳約為 83%，這樣 (a) 能發生二氧化碳若干克？(b) 在標準情況下，其體積為若干升？(c) 在 20°C 和 740 mm. 壓力時，其體積為若干升？
7. 試述碳在工業和冶金上的功用。
8. 何謂發熱反應，吸熱反應？試舉例以說明。
9. 試設法證明，我們呼出的氣體中含有二氧化碳。
10. 設製 45 克的 CO_2 ，(a) 需 6.5N 的鹽酸若干毫升，(b) 需 7% 純度的大理石若干克，方能起完全作用？
11. 某物內含碳 23.5%，氫 2.2%，氧 71.3%，試述其最簡式。
12. 加煤於紅熱的爐中，即見藍燄發生，是什麼緣故？
13. 石灰水表面常現一層硬膜，這是什麼？試說明其成因。

14. 以二氧化碳滅火是應用他的那種性質?
1. 今有碳酸鈉、硫酸鈉、氯化鈉各一包，試用何法以識別?
16. 埋入土中的木樁，如先用火燒焦，則比較的能防腐爛。是什麼緣故?
17. 試述自然界中碳的循環。
18. 成人每天(24 小時)呼出的氣體，約為一萬二千升，其中含 CO_2 5.6%，(a)試述二氧化碳的重量(標準情況時)，(b)如此碳完全來自澱粉 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n，則每人每日須吃澱粉若干克?

附 錄 一

水蒸汽壓力表

溫度(°C)	壓力(mm)	溫度(°)	壓力(mm)
0°	4.5	22°	19.6
5°	6.6	23°	20.9
10°	9.1	24°	22.2
12°	10.4	25°	23.5
15°	12.7	26°	25.0
16°	13.5	27°	26.5
17°	14.4	28°	28.1
18°	15.4	29°	29.7
19°	16.3	30°	31.5
20°	17.5	50°	92.5
21°	18.5	100°	760.0

附錄二

重要氣體的密度(一升氣體在標準情況下的重量約數)

空氣	1.293	氯化氫	1.6392
氮	0.7708	硫化氫	1.5392
氫	1.7858	甲烷	0.7168
二氧化碳	1.9768	二氧化氮	1.3402
一氧化碳	1.2507	氯	1.2507
氧	1.2140	一氧化氮	1.9777
氫	0.1785	氧	1.4290
氫	0.0898	二氧化硫	2.9267

附錄三

重要氣體在水中的溶解度*(在溫度 15°C 及壓力 760 mm 下)

氣體	一升水中所吸收的體積	氣體	一升水中所吸收的體積
(1) 極易溶解的		氯	2.63 升
氮	812 升	二氧化碳	1.02
氯化氫	458	(3) 略能溶解的	
二氧化硫	47.3	氧	0.034
(2) 尙易溶解的		氫	0.019
硫化氫	3.95	氯	0.018

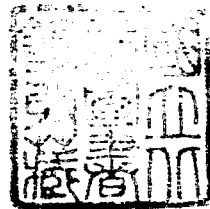
*依據 Kege 及 Laby 的 Physical and Chemical Constants.

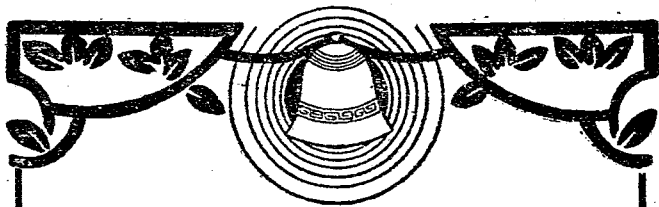
附 錄 四

重要氣體的性質

氣 體	熔 點	沸 點	臨界溫度	臨界壓力	主要化學特性
不易液化的氣體					
氫 A	-188°C	-8.0°C	-17.0°C	2.9	惰性氣體。
氦 He	-272°	-271°	-268°	2.3	惰性氣體。
氫 H ₂	-259°	-252.8°	-254.0°	20	高溫時為還原劑。
甲烷 CH ₄	-184°	-164°	-95.5°	50	可燃。
氮 N	-210.°	-185°	-146°	33	常溫時不活躍。
氧 O ₂	-218°	-8.7°	-118°	50	與金屬及非金屬均能直接化合。
一氧化碳	-207°	-9.°	-141.1°	35.9	有毒；可燃。
易液化的氣體					
乙炔 C ₂ H ₂	-81°	-85°	36.5°	61.6	不飽和；可燃。
氨 NH ₃	-77°	-38.5°	130°	115	赤熱時分解，與酸及水直接起作用。
二氧化碳 CO ₂	-57°	-79°	31.1°	73	為酸酐；被羰基原則成 CO。
氯 Cl ₂	-101.5°	-3.6°	143°	68.5	與金屬及非金屬能直接化合；為氧化劑。
乙烷 C ₂ H ₆	-172°	-86°	34°	50.2	
乙烯 C ₂ H ₄	-169°	-102.7°	10°	51.7	不飽和；可燃。
氯化氫 HCl	-112.5°	-83.1°	52.3°	86	易溶於水，為強酸。
硫化氫 H ₂ S	-85.5°	-61.8°	100°	88.7	還原劑，水溶液為弱酸。

過氧化氮 NO_2	-9.6°	-21.6°	171.2°	147	氧化劑。
氧化二氮 N_2O	-102.4°	-89.4°	38.8°	77.5	能助燃；可作麻醉劑。
丙烷 C_3H_8	-42°	—	—	—	—
二氧化硫 SO_2	-72.7°	-10°	155.4°	78.9	酸酐；為還原劑·漂白劑。





版權所有
翻印必究

中華民國三十三年二月初版
中華民國三十七年五月平一版

新中國 高中化學
教科書

第一冊 定價國幣一元三角

(外埠酌加運費匯費)

編	著	人	張	江	樹
發	行	人	章	志	濤
印	刷	所	蔣	正	澄
發	行	所	志	中	局
			正	書	
			中	局	

(1919)



1.30