

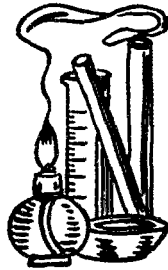
#3

362332

# 化學基礎

永海佐一郎著

郭輝南譯



# 化 學 基 礎

永海佐一郎著  
郭輝南譯  
王若瑤校訂

商務印書館發行

## 原 序

化學向被認為暗誦式之學問，而以暗誦式之方法學習之，故學生對此不能感覺趣味，致所學之印像淺薄而教育之效果亦非常減少，誠屬當然無足怪也。目前一般中等學校，幾全部猶以為化學非暗誦式學習不可；若任此種觀念繼續存在，則今日教育之弊害，決難免除，將不知伊於胡底矣。對青年諸君，曷勝抱歉也。

化學果係暗誦式之學問歟？抑舉一知十以推理之法亦可學習者乎？余對於此題之答案，曾欲向一般中等學校之全部學生諸君，試一述化學之真象，俾諸君自行判斷之可耳。

昨年冬受東京知友之託，在豫備學校講述化學三日，彼時聽講諸君莫不謂化學乃如是有趣味之學問乃迄今毫不得知者，其後此等對化學已感興趣之諸君，賜以無數極熱烈之書函，此本書公佈於世之動機也。

一九三一年四月三日著者識

## 譯 序

化學爲重要基本科學之一。於中學課程雖列必修科目，然迄今猶爲多數學生視若畏途。嘗聞攻讀於中學校之諸君云，每值化學之課，教者以照本宣誦爲教學方法，學者不能不以暗記教科書相尙，對於化學反應之真象則往往不明究竟，致感物類繁夥反應複雜之苦。此殆學習之態度與方法乏乎良善之指導所致也。

著者日本東京工業大學理學博士永海氏，洞悉上述癥結，乃在暗誦式學習法之害，特就門得雷業夫 (Mendeleeff) 氏週期表，將重要元素，化合物及其化學反應之真象，作此精明懇切而有系統之講述，學習者由此可以養成趣味的態度與推理之學習法，藉補教科書之不足，而收事半功倍之效。用意取材，咸極精采，誠深造是科之津梁也。

促成本書遙譯與印行者爲王若瑤，趙涵川，馬哲民熱心科學教育三先生，襄助校稿爲杜君燕孫，謹誌感謝於此。元素譯名悉遵教育部公佈化學命名原則訂正。本書雖已

盡力校閱,遺誤仍恐不免,尙祈讀者匡正焉.

一九三四,一二,二五 譯者謹識.

# 目 錄

## 第一編 化合物 化學式之推定法

### 第一章 分子量與原子量

1. 元素與化合物 .....1
2. 分子,原子之意義.....4
3. 分子量,原子量之意義.....6

### 第二章 元素與化合物之符號

4. 元素之化學符號 .....10
5. 化合物之化學符號 .....14

### 第三章 原子價

6. 原子價 .....18
7. 元素與元素化合之法則 .....4
8. 原子價必須有陰陽之區別 .....25
9. 元素有二種以上原子價之情形 .....26

### 第四章 元素之週期表 化合物化學式之推定法

10. 元素之週期表 .....28

466280

---

11. 氧化物之化學式 .....	31
12. 週期表與元素原子價之關係 .....	39
13. 何以有知元素原子價之必要 .....	41
14. 氧化物化學式之推定法 .....	41
15. 再論週期表與元素原子價之關係 .....	43
16. 一般化合物化學式之推定法 .....	47
17. 週期表上金屬與非金屬元素之分佈 .....	48
18. 金屬及非金屬與原子價之關係 .....	51
19. 金屬元素原子價之變化 .....	54
第五章 氧化物、酸、鹽基與鹽之關係	
20. 元素之氧化物與氫氧化物 .....	60
21. 含氧鹽之成分 .....	65
22. 重要酸類之化學式 .....	66
23. 含氧酸與酸酐之關係 .....	72
24. 重要之鹽基 .....	73
25. 金屬氫氧化物(即鹽基)對於水之溶解度 .....	76
26. 鹽基與其氧化物之關係 .....	76
第六章 化合物化學式之推定	
27. 二元化合物 .....	80

---

28. 氧化物之化學式 .....	82
29. 硫化物之化學式 .....	84
30. 鹵素化合物之化學式 .....	86
31. 由三種以上元素而成之化合物之化學式 (鹽類之化學式) .....	91
32. 酸性鹽,正鹽,二鹽基酸 .....	95
33. 磷酸鹽之化學式 .....	96
34. 金屬鹽類化學式之總結 .....	97
第七章 化合物之性質	
35. 化合物之狀態 .....	98
36. 酸,鹽基及鹽之狀態 .....	101
37. 關於化合物溶解度之常識 .....	102

## 第 二 編

### 化學反應之意義 化學方程式之解法

#### 第一章 置換反應

1. 有無化學反應之推定法 .....	105
2. 發生氯化氫之反應 .....	111
3. 發生 $H_2S$ 之反應 .....	116



- 4. 製硝酸之反應 .....119
- 5. 發生  $\text{CO}_2$  之反應 .....121
- 6. 難溶性化合物之製法 .....123

### 第二章 電離,中和及加水分解之反應

- 7. 電離 .....128
- 8. 電解質之水溶液電解時之反應 .....130
- 9. 電離度與酸及鹽基強弱程度之關係 .....134
- 10. 中和反應 .....138
- 11. 加水分解反應 .....140

### 第三章 氧化與還元反應

- 12. 氧化反應與還元反應 .....146
- 13. 發生氯之反應 .....147
- 14. 發生氯之反應(續) .....149
- 15. 高錳酸鉀與鹽酸之反應 .....150
- 16. 發生二氧化硫之化學反應(金屬與濃硫酸  
之作用) .....153
- 17. 金屬與硝酸之化學反應 .....158
- 18. 氮之氧化物與水之反應 .....185
- 19. 氮之氧化物之要性 .....160

- 
20. 金屬與硝酸之反應 .....163
21. 金屬之離子化傾向 .....167
22. 金屬離子化傾向之大小與還元力強弱之關係 .....170
23. 金屬與酸之作用 .....170
24. 金屬與酸之作用(續) .....172
25. 冶金術原理 .....174

#### 第四章 熱分解反應

26. 熱分解反應 .....176
27. 硝酸鹽之分解 .....176
28. 碳酸鹽之分解 .....179
29. 氯酸鹽之分解 .....179
30. 銨鹽之分解 .....180

#### 第五章 雜反應

31. 氯與水之反應 .....181
32. 製漂白粉之反應 .....183

### 第三編 化合物之製法

1. 氧化物之製法(非金屬) .....186
2. 氧化物之製法(金屬) .....190

- 3. 硫化物之製法 .....192
- 4. 金屬氯化物之製法 .....196
- 5. 硝酸鹽,硫酸鹽之製法.....198
- 6. 難溶性化合物之製法 .....199

### 第四編 化學計算問題

- 1. 化合物之組成 .....205
- 2. 食鹽與濃硫酸之作用 .....209
- 3. 氣體之體積與其重量之關係 .....213
- 4. 氣體之體積與溫度及壓力之關係 .....217
- 5. 發生氣體之反應 .....221

### 附 錄

- 1. 元素之週期表 .....225
- 2. 元素之原子量表 .....226
- 3. 化學命名原則摘要 .....231
- 4. A. 度量衡標準制簡表 .....239
- B. 攝氏(C.)與華氏(F<sup>o</sup>)溫度表之換算式 ....240
- C. 水蒸氣之壓力表 .....240

趣味推理學習法

# 化學基礎

## 第一編

### 化合物 化學式之推定法

#### 第一章

##### 分子量與原子量

###### 1. 元素與化合物.

諸君在中學校時，諒已看過若干重要化學現象之實驗，茲進而討論化學反應之真象，必易了解，可斷言也。

吾人先須考察存在於宇宙間之物質，究由何而成立？物質之種類究有幾十萬種？其數殆難窮計，然據化學者研究之結果，知物質雖繁，終不外屬於九十餘種元素之一，或為其中數種化合而成者。例如水由氫及氧二種元素化合而成；蔗糖由碳、氧及氫三元素而成立；人類之身體亦

僅由十餘種元素成立而已。凡如鐵，不能分解為鐵以外之物質者，稱為元素；多數金屬悉為元素，如金，銀，銅，鉛，錫，鋰，鐵及水銀等皆是。在空氣中佔五分之一容積，為吾人呼吸所不可缺少之氧氣亦元素也；用作燃料之炭，其大部分為碳元素所構成。元素之種類，共約九十餘，然與吾人生活，直接間有密切關係者不過二十餘種。諸君既知凡水皆由氫與氧二元素而成立，且水中此二元素之重量比一定不變，是為化合物。故化合物者，成分元素之重量比一定之物質也。實際地上任何處之水，凡純粹者莫不依下列之重量比而成立：

$$\text{氫} \quad \frac{2.016 \times 100}{18.016} \% \quad \text{氧} \quad \frac{16 \times 100}{18.016} \%$$

酒精亦為化合物一種，因係由氫，氧，碳三種元素結合而成。據化學者之實驗證明，此等元素結合成為酒精之重量比值如下：

$$\text{碳} \quad \frac{(12 \times 2) \times 100}{(12 \times 2) + (1.008 \times 6) + 16} \%$$

$$\text{氧} \quad \frac{16 \times 100}{(12 \times 2) + (1.008 \times 6) + 16} \%$$

$$\text{氫} \quad \frac{(1.008 \times 6) \times 100}{(12 \times 2) + (1.008 \times 6) + 16} \%$$

故成分元素之重量比有一定，實為化合物之特徵。再就與吾人日常生活有密切關係之化合物，略舉一二種如下：一食鹽由鈉元素與氯元素化合而成；砂糖為碳，氫，氧三元素結合而成，亦為化合物之一種。

宇宙間之物質大約可分為三類，即：(1) 元素，(2) 化合物，(3) 數種化合物之集合體，如木，石，土壤等是也。由此諸君對於元素及化合物之意義，諒已明白。

茲將地球表面（即地殼）之成分，依化學者實驗之結果錄出如下：

#### 地殼之成分

元素之種類	成分元素之百分率
氧	44—48%
矽	22—36%
鋁	6—10%
鐵	2—10%
鈣	1—7%
鎂	0.1—3%
鈉	2—3%
鉀	1.5—3%

## 2. 分子,原子之意義.

如上節所述,水係化合物;將水漸漸分開,可成一種極細之微粒,——過此限度再分之,即喪失水固有之性質,——此種微粒,稱為水之分子. 砂糖亦為化合物,細分之亦可得砂糖之分子,此即砂糖之最小微粒,過此若再分,縱可得更渺小之質點,而砂糖原有之性質已喪失無存. 氧為一種元素,漸分之亦可達氧之最小微粒,是為氧之分子. 同理,水銀(在化學上命名為汞)之分子為水銀之最小微粒,其具有之性質仍為通常水銀之性質. 分子為物質極細之微粒,可想見其量之微,但應用化學方法尚能將分子細分之,所得更小之微粒稱為原子. 例如氧之分子以化學方法分開,可得二個微粒,——至於二個以上仍用化學方法即不能再分,——此即氧之原子也. 按原子之希臘語名為 atom, 即不可再分之意. 故氧一分子由二原子而成立. 通常之氧與氧分子之性質相同,氧原子彼此亦同,然氧原子與氧分子之性質則迥異矣. 氫一分子由二原子而成立,亦已由化學方法證明之;同樣,空氣中之氮元素,由實驗亦曾證明其分子由二原子而成立. 是則氣體之分子似悉由二原子而成者,實則不然,各種氣體一分子所含之原子數不

一,除上舉數種含二原子外,有一分子含三原子者,亦有分子與原子全然一致者,後者之一分子即為一原子. 諸君必知有名為臭氧之物質,乃電機在空氣中轉動時所生之一種臭氣. 其分子即由三原子而成立. 換言之,其所含氧原子之數較氧所含者多二分之一,此二物同由氧原子結合而成,惟因所含原子數有 2 與 3 之差,其物質之性質遂大異,誠不可思議也. 空氣中除氧氮外尚有種種氣體,含量均甚微,如氦 (helium), 氬 (argon), 氪 (krypton) 及氙 (xenon) 等. 此等氣體約在 30 年前為英國化學者雷賽 (Ramsay) 氏發見. 其中以氬元素在空氣中所佔之量略多,約合空氣百分之一,已由實驗證明. 並曾證明此等氣體之分子與原子全然一致,換言之,用今日之化學方法其分子尚不能分為更細之微粒,故認其分子係由一原子而成立,或云其分子與原子全然一致亦無不可. 金屬元素之分子亦為今日任何化學方法不能分為更細之物質,故多數金屬之分子與原子亦悉為一致,如水銀即其一例. 以上說明元素之分子與原子間之關係,為明瞭計,再舉數例如下:水之存在中最小者為水分子,其性質與水相同. 水分子用化學方法更可分為氧一原子與氫二原子. 砂糖之分子由碳



原子 12, 氫原子 22 及氧原子 11 而成立。酒精一分子則由碳原子 2, 氫原子 6 與氧原子 1 組成。

### 3. 分子量, 原子量之意義。

分子原子雖皆極細小之物質, 然必具有一定之重量, 不容疑義。惟事實上因分子及原子之絕對重量太微小, 測定困難, 且吾人通常亦殊無知其真正重量之必要。——世界上一切現象皆為比較的與相對的, 事實上只須知其比較重量已足。——化學上表分子與原子之比較重量之數稱曰分子量與原子量。分子量與原子量所表之數, 既屬相互比較之重量, 故僅記某元素之分子量或原子量為若干, 實無何種意義, 如僅書氧之分子量 32, 毫無意義可言, 必須二個或二個以上實行比較, 如謂氧之分子量為 32, 氫之分子量為 2.016, 方有明瞭之意義, 即氧一分子與氫一分子重量之比為 32:2.016。故設氧一分子之實際重量為  $a$  克, [註]則氫一分子之真實重量為  $a \times \frac{2.016}{32}$  克, 換言之, 氧一分子之重量為氫一分子重量之  $32 \div 2.016$  倍。氧之分子量為 32, 其原子量為 16, 意即氧一分子之重量

[註] 克即公分 (gramme), 請參看附錄 (4) 之 A 項“度量衡標準制簡表。”

與其一原子重量之比爲 32:16, 故氧之分子量爲其原子量之  $32 \div 16 = 2$  倍, 證之氧一分子由二原子而成立之事實, 其分子量當然應爲其原子量之二倍也. 茲將普通物質之分子量及原子量列舉如下, 當更爲明顯:

物質	分子量	原子量
氧	32	16
氫	2.016	1.008
水	18.016	
氮	28.016	14.008
氦	17.032	
鐵		55.84
金		197.2
氫	39.9	39.9
氦	4.0	4.0
氯	70.92	35.46
氯化氫	36.468	

氫之分子量爲 2.016, 鐵之分子量爲 55.84, 卽氫一分子重量與鐵一原子重量之比爲 2.016:55.84, 亦卽表示鐵一原子之重量爲氫一分子重量之  $\frac{55.84}{2.016}$  倍. 設氫一分子之真

實重量為  $a$  克，則鐵一原子之真實重量當為  $a \times \frac{55.84}{2.016}$  克。

**【問題】** 氮 1 分子之重量為鐵 1 原子重量之若干倍？

**【解】** 氮之分子量為 17.032，鐵之原子量為 55.84，故氮一分子之重量為鐵一原子重量之  $\frac{17.032}{55.84}$  倍。（答）

**【問題】** 金原子之重量為氯原子之幾倍？

**【解】**  $197.2 \div 35.46$ ，即  $4\frac{2768}{1773}$  倍。（答）

由以上說明，諸君對於分子量與原子量之意義，當可明白；為更清晰起見，再舉數例如下：諸君在中學時，諒已習過所謂亞福加德羅之臆說 (Avogadro's hypothesis)，“凡氣體在同溫同壓時，同容積中所含氣體分子之數相等，與氣體之種類無關”。設此容器中有氧，彼容器中有氮，兩容積同為 1000 c.c.，其溫度與壓力亦各相等，則容器中氧分子之數與氮分子之數必相等，是即亞氏之臆說。

**【問題】** 氧與氮何者為重？

**【解】** 欲比較氣體之重量，須就同容積行之。然氣體之溫度壓力若變，雖為同一重量之氣體，其容積仍因之而變，故比較時雙方之溫度與壓力必須相等。依亞氏之臆說，

凡氣體在溫壓均一定時，同容積中含有同數之分子，則同數分子間重量之比即等於一分子與一分子重量之比，各氣體一分子間重量之比，亦即氣體分子量之比。若某氣體之分子量較大則該氣體必較重，設分子量加大  $n$  倍，氣體之重亦增大  $n$  倍。氧之分子量為 32，氮之分子量為 17.032，即云氧一分子與氮一分子之重量比為 32:17.032，故氧為氮之  $32 \div 17.032$  倍。

總之，氣體之分子量為表氣體一分子重量之比值。自另方面觀之，各種氣體（與其種類無關）於同溫同壓且其容積相等之情形下，其中所容氣體之分子數恆相等，故明白氣體之分子量為若干，則不論單質或化合物之比較重量，立可求出。因氣體之分子量愈大，則其重量愈增加，各氣體之重與其分子量蓋成正比例之關係也。

## 第二章

### 元素與化合物之符號

#### 4. 元素之化學符號.

凡物質各有名稱以資識別。如有氧其物，則有“氧”其名。然世界各國命名各異，交換知識，殊感不便，而學術研究原為國際性質之事業，一國學者研究之結果，立即為他國學者所採用，共謀人類文化之進步，若所用符號彼此不同，則交換時何等不便，可以想知。世界學者，有見於此，乃決定公同採用一種符號，即以元素之拉丁首位字母為該元素之化學符號，若元素拉丁名之首位字母有雷同時，並用次位字母聯綴其後。例如，氧之拉丁名為 Oxygenium，(英名 oxygen) 則以其首位字母“O”作氧之化學符號，氫之拉丁名為 Hydrogenium (英名 Hydrogen)，故以“H”為氫之化學符號。在化學上，凡書 O 之處即表示氧原子，書 H 之處即表示氫原子，如此記氧為 O，記氫為 H，皆較

爲便利甚明。水銀之化學符號係“Hg”，此則因水銀之拉丁語名爲 Hydrargyrum (英名 mercury)，與氫之拉丁原名首字母相同，故採其首位字母“H”及中央之“g”字母聯綴而爲 Hg 也。鐵之拉丁語名爲 Ferrum (英名爲 Iron)，採其首兩位字母聯綴之，故鐵之化學符號爲“Fe”。有名銻之一種金屬元素，其形狀似鐵或鉛，拉丁名爲 Bismuthum (英語稱爲 Bismuth)，又有名硼之一種元素，拉丁名爲 Borium (英語稱爲 Boron)。此二元素之拉丁名首位字母皆爲 B。既以“B”表硼而欲與之區別，故銻之化學符號則用“Bi”。有稱爲鈣之一種元素，拉丁名爲 Calcium (英名同)，碳之拉丁名爲 Carbonium (英名 carbon)，此二者之首位字母皆爲 C，爲彼此區別，故記碳爲“C”，鈣則以“Ca”表之。以下爲各種主要元素之名稱及其化學符號，原子量亦順便記出，在中等學校化學科所學習者，不過此三十餘種元素〔註〕及其化合物之反應而已。

中名	英名	化學符號	原子量
鋁	Aluminium	Al	26.97
銻	Antimony	Sb	121.77

〔註〕 參看前錄 (2)。

中名	英名	化學符號	原子量
氬	Argon	A	39.944
砷	Arsenic	As	74.91
鋇	Barium	Ba	137.36
鉍	Bismuth	Bi	209.00
硼	Boron	B	10.82
溴	Bromine	Br	79.916
鎘	Cadmium	Cd	112.41
鈣	Calcium	Ca	40.08
碳	Carbon	C	12.00
氯	Chlorine	Cl	35.457
鉻	Chromium	Cr	52.01
鈷	Cobalt	Co	58.94
銅	Copper	Cu	63.57
氟	Fluorine	F	19.00
金	Gold	Au	197.2
氦	Helium	He	4.002
氫	Hydrogen	H	1.0078
碘	Iodine	I	126.92

---

中名	英名	化學符號	原子量
鐵	Iron	Fe	55.84
鉛	Lead	Pb	207.22
鎂	Magnesium	Mg	24.32
錳	Manganese	Mn	54.93
汞	Mercury	Hg	200.61
鎳	Nickel	Ni	58.69
氮	Nitrogen	N	14.008
氧	Oxygen	O	16.000
磷	Phosphorus	P	31.02
鉑	Platinum	Pt	195.23
鉀	Potassium	K	39.096
矽	Silicon	Si	28.06
銀	Silver	Ag	107.880
鈉	Sodium	Na	22.997
鐳	Strontium	Sr	87.63
硫	Sulphur	S	32.06
錫	Tin	Sn	118.70
鋅	Zinc	Zn	65.38



## 5. 化合物之化學符號.

水一分子由二原子氫及一原子氧組成, 已由實驗證明. 此種事實常以化學式  $H_2O$  表示之, 一方面可以表出水由氧與氫二元素而成立, 另一方面並暗示出水一分子之成分元素間重量比之關係, 即水由 H 原子二與 O 原子一之比例關係化合而成, O 字母旁不寫任何數字, 係將數字“1”省略. 氫之原子量為 1.008, 氧之原子量為 16, 故水之分子量為 18.016.

$$\begin{array}{r}
 H_2 \cdots \cdots \cdots 2 \times 1.008 \\
 +) O_1 \cdots \cdots \cdots 16 \\
 \hline
 H_2O \cdots \cdots \cdots 18.016
 \end{array}$$

由此知化學式“ $H_2O$ ”係暗示由氫 2.016 量與氧 16 量之比例化合則生水 18.016 量之事實. 試解釋下列問題, 則此式之意義, 更為明瞭.

【問題】試計算水百克中所含氫與氧之重量各若干.

【解】氫之重量:

$$100 \text{ 克} \times \frac{\overbrace{1.008 \times 2}^{H_2}}{\underbrace{1.008 \times 2}_{H_2} + \underbrace{16 \times 1}_O} = 11.19 \text{ 克}$$

氧之重量：

$$100 \text{ 克} \times \frac{\overset{\text{O}}{\overline{16}}}{\underbrace{1.008 \times 2}_{\text{H}_2} + \underbrace{16 \times 1}_{\text{O}}} = 88.81 \text{ 克}$$

元素之化學符號用元素名之首數位字母記之，已如前述，至於化合物之符號，則以成分元素之符號與其一分子內所含各元素之原子數字連寫而表之。例如硫酸由氫，氧及硫三元素成立，而硫酸一分子含有氫二原子，硫一原子及氧四原子，曾經實驗證明，故硫酸之化學式書為  $\text{H}_2\text{S}_1\text{O}_4$ ，S 之原子數字 1 可略去不寫，遂成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，化合物之化學式既明，則其成分元素之重量比即可得知，以硫酸為例：由硫酸之化學式，知其由 H, S, O 等三元素而成立，而此等元素間之重量比（或云定比關係）可由各元素之原子量乘其原子數表出，其和即為硫酸之分子量，計算如次：

$$\begin{array}{r} \text{H}_2 \cdots \cdots \cdots 1.008 \times 2 \\ \text{O}_4 \cdots \cdots \cdots 16 \quad \times 4 \\ +) \text{S} \quad \quad \quad 32.06 \times 1 \\ \hline \text{H}_2\text{SO}_4 \cdots \cdots 98.076 \end{array}$$

即硫酸 98.076 量，由氫 2.016 量，硫 32.06 量，及氧 64

量所組成。若於以上說明尚有疑惑，可解答下列問題自明：

**【問題】** (1) 以百分率表出硫酸成分元素之重量比  
(即於硫酸 100 量中，氫、氧及硫各含若干量。)

**【解】**

$$\text{氫: } \frac{\text{H}_2 \times 100}{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1.008 \times 2 \times 100}{\underbrace{1.008 \times 2}_{\text{H}_2} + \underbrace{32.06}_{\text{S}} + \underbrace{16 \times 4}_{\text{O}_4}} = 2.06$$

$$\text{硫: } \frac{\text{S} \times 100}{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{32.06}{98.076} \times 100 = 32.69$$

$$\text{氧: } \frac{\text{O}_4 \times 100}{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{16 \times 4}{98.076} \times 100 = 65.25$$

**【問題】** (2) 試計算硫酸 25 克中含有硫及氧各若干克。

**【解】** 硫酸一分子量即 98.076 量中，含有硫一原子量即 32.06，氧四原子量即  $16 \times 4 = 64$ ，此由硫酸之化學式中已暗示而出，由簡單正比例式，即可得其解答：

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : 25 \text{ 克} = \text{S} : x$$

$$x = \frac{\text{S} \times 25}{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{32.06 \times 25}{98.076} = 8.17$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : 25 \text{ 克} = (4 \times \text{O}) : x$$

$$x = \frac{4 \times \text{O} \times 25}{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{4 \times 16 \times 25}{98.076} = 16.32$$

【問題】 (3) 硫 15 克, 試用適當之化學變化, 使全部用作製造硫酸之原料, 問可得硫酸若干克?

【解】 硫對於硫酸有定比之關係, 由硫酸之化學式即暗示出 硫酸一分子量 (98.076) 中含有硫一分子量 (32.06); 反之, 亦暗示硫 32.06 量全部用為製造硫酸之原料, 可得硫酸 98.076 克, 故依下列正比例式可求出之:

$$\text{S}:15 \text{ 克} = \text{H}_2\text{SO}_4:x$$

$$\text{即 } 32.06:15 \text{ 克} = 98.076:x$$

$$x = \frac{15 \times \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{S}} = \frac{15 \times 98.076}{32.06} = 45.9 \text{ 克 (答)}$$

總之, 已知化合物之化學式, 其成分元素之重量比, 即可簡單求出. 即化合物之重量與其成分元素之重量間所存一定比值之關係, 可由化合物之化學式及其原子量計算而出, 此乃學習化學者必先深切了解之點, 須特別注意之.

## 第三章

### 原子價

#### 6. 原子價.

元素共有九十餘種，其中任意數種結合，可造成極多數之化合物，但元素與元素化合時，不能以任意之重量比結合，其間存有一定之重量比例，已如上述。故元素與元素究以如何重量比結合而生化合物一事，若能用簡單方法規定，則於學習化學時得便甚多。茲先舉貨幣為例以說明之：吾人日常所使用之貨幣，有百元，五十元，十元，五元，一元，半元，一角，五分，二分及一分等十餘種，其中價值最低者為一分銅幣。試問諸君甲種貨幣與乙種貨幣交換時之情形如何？即甲種之總價值須與乙種之總價值相等，方能實行交換，理甚簡單。然所謂甲種貨幣之總價值又將如何決定？即甲貨幣之單價 $\times$ 其個數；同樣，乙貨幣之總價值 $=$ 乙貨幣之單價 $\times$ 其個數。故凡

$$\text{甲貨幣之單價} \times \text{個數} = \text{乙貨幣之單價} \times \text{個數}$$

之情形成立時，甲貨幣即可與乙貨幣交換。此事雖小學生亦能知之，例如半元銀幣一枚與二分銅幣幾枚可以交換，

$$\begin{array}{ccc} 50 \text{ 分} & \times 1 = & 2 \text{ 分} \times x \\ \text{(甲貨幣之單價)} & & \text{(乙貨幣之單價)} \end{array}$$

$$x = 50 \text{ 分} \div 2 \text{ 分} = 25 \text{ 枚}$$

故二分銅幣 25 枚可與半元銅幣一枚交換。凡半元銀幣  $n$  枚可與一分銅幣  $m$  枚交換，則有下列之關係：

$$\begin{array}{ccc} 50 \text{ 分} \times n = 1 \text{ 分} \times m \\ \text{(甲貨幣之單價} \times \text{個數)} & \text{(乙貨幣之單價} \times \text{個數)} \end{array}$$

$$m = \frac{50 \text{ 分} \times n}{1 \text{ 分}}$$

依上式 1 分貨幣之個數  $m$  立可求出。

假如有數種貨幣兩兩交換時，貨幣個數之需要最多者，其單價最小，個數之需要最小者，其單價必大；二種貨幣交換時，甲貨幣數與乙貨幣數成正比，甲貨幣之單價與乙貨幣之單價則成反比。譬如價值高三倍之貨幣，其數只須三分之一。就吾人經驗得知，凡貨幣之單價最小者，交換時所需要之數最多，如一分之銅幣為現行通用貨幣之最小單位，故與他種貨幣交換需數最多。化學上元素與元素

相結合時，其原子數間之關係，亦有與此類似之情形。今有元素九十餘種，試就其中任意二種化合時之狀況考察之。化合時需要原子數最多之元素，其原子之單價最小。化學上即以單價最小之元素作為單位，稱為原子價 1（或簡稱為1價）之元素。然謂元素之原子而有價值，理似欠通，不過為諸君對於化合物之成分元素間原子數之關係，容易明白起見，特以貨幣譬之而有所謂原子之單價（即原子價）之假說耳。凡任意二元素相結合時，原子數需要最少者，其原子之單價最大，即原子價最大。例如甲元素一原子與乙元素二原子化合時，甲元素之原子價即為乙元素原子價之二倍。

凡元素與元素結合，其原子價與原子數，恆有如次之關係，與二種貨幣交換時之情形頗相似。

甲元素之原子價 × 原子數 = 乙元素之原子價 × 原子數

今設甲元素之原子價為  $n$ ，其原子數為  $N$ ，乙元素之原子價為  $n'$ ，其原子數為  $N'$ ，則有下列之關係：

$$n \times N = n' \times N'$$

以下用實例說明元素有種種相異之原子價。據化學實驗之結果，知氧能與如次諸元素各依一定之比化合而成種

種化合物：

(1)氫 (2)鈣 (3)鋁 (4)碳 (5)磷 (6)硫 (7)氯

(a) 氫與氧化合而成水，其化學式為  $H_2O$ ，由氫二原子與氧一原子之重量比結合。

(b) 鈣與氧化合生氧化鈣，其化學式為  $CaO$ ，由鈣一原子與氧一原子之比結合。

(c) 鋁與氧化合而生氧化鋁，化學式為  $Al_2O_3$ ，由鋁二原子與氧三原子之比結合。

(d) 碳與氧化合而生二氧化碳（俗稱碳酸氣），由氧二原子與碳一原子之比而結合。

(e) 磷在空氣中燃燒所生白煙，為磷與氧之化合物，稱為磷酐，其化學式為  $P_2O_5$ ，由磷二原子與氧五原子化合而成。

(f) 硫與氧之化合物稱為硫酐，其化學式為  $SO_2$ ，由硫一原子與氧二原子之比化合而成。

(g) 氯與氧僅限於某種特別狀態時，能化合而生化學式為  $ClO_7$  之物質。即由氯二原子與氧七原子之比結合而成。

總結以上所述，可列成一表如下：



	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
元素名稱	氫	鈣	鋁	碳	磷	硫	氯
氧化物之化學式	H <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
與氧一原子結合時其他元素所需之原子數	2	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{7}$

試就上述七種氧化物，而比較其成分元素之原子數，則知

(a) 與各元素一原子化合之氧之原子數各異。

(b) 就與氧一原子結合之其他元素之原子數比較，則氫原子之數最多，鈣原子數與氧原子數相等，以下漸依 Al → C → P → S → Cl 之順序而原子數遞減。此七種氧化物中，氯僅  $\frac{1}{7}$  原子，為與氧一原子結合各元素需數最少者。

其次，試考查此等元素之原子價。上列氧化物中，需要原子數最多者為氫，故化學上以氫之原子價為單位，意即假定氫之原子價為 1。既有單位，則其他元素之原子價自易求出矣。只須依“甲元素之原子價 × 原子數 = 乙元素之原子價 × 原子數”之關係，一切元素之原子價皆可計算而得。例如問氧之原子價為若干？可就化合物 (1) 水 H<sub>2</sub>O 考察之，設氧之原子價為  $x$ ，則其關係如下：

氫之原子價  $\times$  原子數 = 氧之原子價  $\times$  原子數

則 氫之原子價  $\times$  原子數 =  $x \times 1$

即  $1 \times 2 = x \times 1$

$$\therefore x = 2$$

故氧之原子價為 2.

(2) 鈣之原子價與氧之原子價相等. 因就氧化鈣觀察, 氧之原子數與鈣之原子數相等, 故二者之原子價亦不能不相等.

(3) 鋁之原子價為若干? 可由氧化鋁之化學式計算之.

$$x \times 2 = 2 \times 3$$

$$\therefore x = \frac{2 \times 3}{2} = 3$$

即鋁之原子價為 3. 凡元素之原子價為  $n$  時, 稱為  $n$  價, 故鋁之原子價稱為 3 價.

(4) 碳為 4 價甚明.

$$x \times 1 = 2 \times 2$$

$$\therefore x = 4$$

同理, 磷之原子價為 5, 硫之原子價為 6, 氯之原子價為 7, 皆可類推而得.

## 7. 元素與元素化合之法則。

兩元素化合時有“ $n \times N = n' \times N'$ ”之關係，已屢述之，故兩元素化合而生新物質各需若干個原子，可以一望而知，又因元素之原子量各有一定，由上述之關係，便可間接將此兩元素化合時之重量比計算而得，此即吾人在本章開始時所希望之簡單方法，由此可知任二種元素化合時彼此重量比之關係矣。惟此二元素實際能否化合又另屬一問題。茲申述此一有趣之問題。一般言之，化學變化起於陽性物質與陰性物質之間者也。陰陽兩性互相吸引而結合乃宇宙間之真理，元素與元素何獨不然。同性之物質則難起化學變化，縱即有之，其生成物並不安定，遇熱即行分解。關於此種同性物質之化合物，著者以為由於其中之一元素對他元素呈異性之作用。現稱為陽性物質者大抵為金屬，陰性元素大抵為非金屬。如硫與氧皆為非金屬即同屬陰性，而兩者能化合成稱為  $\text{SO}_2$  之物質者，由於其中氧較硫之陰性為強，硫雖屬陰性元素，此時依著者之解釋，則係呈陽性而作用。碳本為非金屬（即陰性元素），然亦能與陰性之氧，化合而生  $\text{CO}_2$ ，此時氧較碳之陰性甚強，故碳對於氧亦成陽性物質而作用也。

依著者之意，任一化合物皆可分爲陰性與陽性兩部。例如水  $H_2O$ ，H 之部分爲陽性，O 之部分爲陰性。氫爲非金屬，然在化學上呈金屬狀之陽性而作用。如氧化鈣，鈣爲金屬乃陽性部分，氧則爲陰性部分。又如氧化鋁  $Al_2O_3$ ，鋁爲陽性而氧爲陰性。如前述之  $CO_2$ ，碳爲非金屬，本爲陰性部分，對於氧則成陽性。再如  $Cl_2O_7$ ，氯係非金屬，本爲陰性，然在此情形對氧則呈陽性，此皆著者推理之解釋也。

#### 8. 原子價必須有陰陽之區別。

凡元素化合時，不惟甲元素原子價乘原子數之積須等於乙元素原子價乘原子數之積，且一部分必須爲陽性而他部分須爲陰性，始能化合，既如上述。以水爲例，氧爲陰性部分，其原子價爲 2，氫爲陽性部分，其原子價爲 1，故氧之原子價不僅稱爲 2 價，應稱爲陰性 2 價，氫之原子價應稱爲陽性 1 價。通常以“+”與“-”爲表示陰陽之略號，故可書氫爲“+”原子價 1，氧爲“-”原子價 2。如氧化鈣，氧之部分屬陰性，鈣之部分屬陽性，即鈣之原子價爲陽性 2 價。故任何化合物，其一方元素之原子價與原子數之乘積與他方元素之原子價與原子數之乘積必須相等之關係外，且一方爲陰性一方爲陽性始能化合。此種現

象愈研究而愈覺妙趣橫生也。

以下試就陰陽性之概念，說明數種元素之原子價：氫爲陽性 1 價，鈣爲陽性 2 價，鋁爲陽性 3 價，碳爲陽性 4 價，磷爲陽性 5 價，硫爲陽性 6 價，氯爲陽性 7 價，氧則爲陰性 2 價。

### 9. 元素有二種以上原子價之情形。

氯與氫之化合物稱爲氯化氫，其化學式爲  $\text{HCl}$ ，氯與氫化合時之原子數彼此相等（各爲 1 原子），故氫之原子價與氯之原子價亦須相等甚明。氫之原子價爲 1，故氯之原子價不能不爲 1，即陰性 1 價；是則氯有兩種原子價，一爲陽性 7 價，一爲陰性 1 價。有此種情形者不僅氯，他種元素亦多有之。

一種元素有數種原子價，致化學成繁複之學問，然其有趣亦正在此，若使一切化合物之成分元素悉以一比一之原子數關係而化合，對於學習及研究上固屬簡便，然將無多樣變化之興趣可尋，幸事實不然，蓋宇宙現象本極複雜也。元素既因時間與空間不同有種種原子價，則九十餘種中任意之元素與元素化合，可得種種化合物，其彼此間重量關係之複雜，可以想見。然幸先輩學者懇切努力研究

---

之結果，得知化合物種類雖繁，其間關係仍有一定方針可循，吾輩後學，據此可收事半功倍之效，詳情下章再申述之。由此以後所討論，化學愈成爲富有趣味之學問矣。

## 第四章

### 元素之週期表 化合物化學式之推定法

#### 10. 元素之週期表.

研究存在於宇宙間物質之真象,進而尋出與人生幸福之關係,此為化學科之根本任務.然查此多數之元素,若視為各自孤立存在而彼此毫無關係,則化學將成極枯燥無味之學問;反之,若能理解一種事實作為基礎,其他事實即可據此推究而得,則學習自覺簡易而有興味.過去多數化學者曾覺化學決非以斷片的暗記的不相連貫的方法可以學習,且認為非用推理方法學習不可,因此煞費苦心以研究之,其努力之結晶,即為下文所述之元素之週期表也.

距今約六十年前,俄國化學者門德雷業夫 (Mendeleeff)暨德國化學者邁爾 (Meyer)曾各作如下之試驗,將當時所知之元素,自原子量最小者,順次排列以迄最大,發見每經七位元素而至第八位時,該元素與第一位元素之

性質相似。恰如自日曜日經過月，火，水，木，金及土等曜日而到第八日又值日曜日同樣之情形。“七”此數字與吾人日常生活有密切之關係，如一週由七日而成，音樂之樂譜分爲七格，皆其例也。每經七位元素後必逢性質相似之元素，此種週期之關係，化學者稱爲元素之週期律，試舉實例說明如下：元素依原子量爲準，自小迄大順次排列之，至第八位元素即折轉而書於第一位元素之下，同樣，第九位元素書於第二位元素之下，第十五位元素又書於第一位元素之下，則其情狀如次：

	I	II	III	IV	V	VI	VII
元素名稱	鋰	鈹	硼	碳	氮	氧	氟
原子量	6.9 → 9.1 → 10.9 → 12.0 → 14.0 → 16 → 19						
元素名稱	鈉	鎂	鋁	矽	磷	硫	氯
→ 原子量	23.0 → 24.3 → 27 → 28.3 → 31.03 → 32.06 → 35.46						
元素名稱	鉀	鈣					
→ 原子量	39.10 → 40.07						

觀察上表，在第一行下所列之鈉與鉀之性質頗相類似，鈉爲金屬，置於水中能分解水而生氫；鉀亦爲金屬，亦能分解水而生氫。同樣，表內其他各縱行之元素之性質亦均相似。由此推論，鈉之性質若經加意研究，則與鈉同一縱



行之鉀元素之性質，即可預測至某程度。如是化學可以應用推理之法學習，故此種依元素之週期律而製成之表（元素之週期表）對於化學學習上極為重要，至今幾成爲研究化學者不可或缺之工具矣。茲將迄今已知各元素，依週期律之關係列出，表中用黑體字排印者，爲普通教育上最重要之元素，須特別注意之。

此表零族所記之元素，即氦 (He)，氖 (Ne)，氬 (A)，氪 (Kr) 及氙 (X) 等，爲門德雷業夫發現週期律時尙未得知者。距今約三十年前爲英國化學者雷賽 (Ramsay) 氏由空氣中發現之，其量皆甚微。此等元素最顯著之性質，爲其分子與原子相同，換言之，即用化學方法，不能將其分子分爲更小，非若氮氧等普通氣體，一分子由二原子而組成也。其化學性質亦皆不活潑，至今尙未聞有此等元素之化合物存在。若按其原子量之大小，順次排列之適成一縱行；且因被發現皆較遲，爲門德雷業夫所未知，故特另立爲一族，稱爲零族。然門氏之研究，可謂已捉着宇宙之真理，其功亦云偉矣。表中同縱行安排之元素性質皆相類似，就其尤爲相近者，復分爲 A, B, 二類，於學習上尤覺便利。略有例外者惟第八族，此族元素之原子量極相近，宜插入第一至

第七之間，然就性質類似之關係言，則又未能確切，無已，另歸併為一族，而以第八族稱之。

元素之週期表

族號	零	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	He	Li	Be	B	C	N	O	F	
	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
	A	K Cu	Ca Zn	Sc Ga	Ti Ge	V As	Cr Se	Mn Br	Fe Co Ni
	Kr	Rb Ag	Sr Cd	Y In	Zr Sn	Nb Sb	Mo Te		Ru Rh Pd
	X	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		Os Ir Pt
		Au Ra	Hg	Tl Th	Pb	Bi	U		
氧化物 之化學 式		$R_2O$	$RO$	$R_2O_3$	$RO_2$ $RO$	$R_2O_5$ $R_2O_3$	$RO_3$ $RO_2$	$R_2O_7$ $R_2O_5$	
氯化物 之化學 式		$RCl$	$RCl_2$	$RCl_3$	$RCl_4$	$RCl_5$			
氮化合物 之化學 式					$RH_4$	$RH_3$	$H_2R$	$HR$	
原子 價	陽+	1	2	3	4 2	5 3	6 4	7 5	
	陰-				4	3	2	1	

11. 氯化物之化學式.

學習化合物化學式之法，今日中學生幾概用片斷

誦，甚至專科以上學校之學生亦然，事倍而功半莫此爲甚。可憾者，數學與物理學，早被認爲推理研究之學問，惟化學尙被視爲暗誦式之學科，誠不可解也。果化學爲暗誦式之學問乎，抑亦推理之學問乎？今與諸君就此研究而請自行正確判斷之可耳。

化學上常有某化物之稱如氧化物，硫化物等，均指由二種異元素成立之化合物而言，若含三種以上元素時，即不能以某化物稱之。例如氧與其他任一元素之化合物稱爲氧化物，硫與其他一元素之化合物稱爲硫化物，而硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )即不能稱爲氧化物或硫化物也。以下就種種元素氧化物之化學式與諸君討論之。

週期表上凡位於同縱行之元素，有若同一家族之關係。九十餘種元素分配於週期表之 I 至 VIII 及 0 共九族中，適如九十餘人分爲九家；同族元素之性質相似，適如家人弟兄姊妹之相似。故元素之性質不必一一暗記，但就各族代表元素深切研究而熟悉之，則與其同族各元素之性質，即可推究而得。如是化學可由片段的變爲系統的學問，由繁複者化爲簡單，由枯燥而變爲有趣也。

根據上述之理由，各種元素之氧化物之化學式，可就

週期表研究得之。今述之如下：凡屬週期表第一族之元素，其氧化物之化學式悉成  $R_2O$  之型。例如以 R 代表第一族元素，如氫 (H)，鈉 (Na)，鉀 (K)，銅 (Cu) 及銀 (Ag) 等，則各元素氧化物之化學式與本族氧化物之一般式如下：

物質名	化學式	一般式
氫之氧化物 (水)	$H_2O$	$R_2O$
鈉之氧化物	$Na_2O$	
鉀之氧化物	$K_2O$	
銅之氧化物	$Cu_2O$	
銀之氧化物	$Ag_2O$	

試觀以上各化學式蓋有共同之點，若不加以歸納而一一分別暗記，必費力多而遺忘易。今由全族元素氧化物之化學式比較，得知其各式悉由本族元素二原子與氧一原子化合而成，故由此可得第一族元素氧化物之一般式為  $R_2O$ 。本族元素在普通中學程度勿須講受者尚有三種，即鋰 (Li)，鉀 (Rb) 及鈉 (Cs)。然諸君應用推理之方法並依據一般式，固不難將此三元素氧化物之化學式誘導而出也。即

物質名	化學式	一般式
氧化鋰	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{R}_2\text{O}$
氧化鉀	$\text{Rb}_2\text{O}$	
氧化銣	$\text{Cs}_2\text{O}$	

如上依推理所得之化學式，證之實驗結果實與實際存在之物質相符。如此學習化學始感覺其趣味也。

週期表第二族元素與氧化合亦悉得氧化物，其化學式可用一般式  $\text{RO}$  表之（ $\text{R}$  代表此族中之任一元素）。

物質名	化學式	一般式
鈣之氧化物	$\text{CaO}$	$\text{RO}$
鐳之氧化物	$\text{SrO}$	
鎂之氧化物	$\text{MgO}$	
鋅之氧化物	$\text{ZnO}$	
鎘之氧化物	$\text{CdO}$	
汞之氧化物	$\text{HgO}$	

專攻化學者尚須研究本族中名鈹（beryllium）之一種元素，其氧化物之化學式當然為  $\text{BeO}$ 。此種推想亦與事實相符。

週期表第三族中之元素若以  $\text{R}$  表之，則其氧化物之

一般式爲  $R_2O_3$ 。惟中學程度必須學習者僅有二種，卽硼 (B) 與鋁 (Al)。化學科之專門學校課程中則尚有鎵 (gallium Ga)，銦 (indium In)，鉍 (thallium Tl)，釷 (scandium Sc)，鈮 (yttrium Y) 及鏷 (lanthanum La) 等六種元素須加研究。其氧化物悉具同一型式，頗易記憶。只須認清本族元素之名稱，則其氧化物之化學式立可安心誘導而出。

物質名	化學式	一般式
硼之氧化物	$B_2O_3$	$R_2O_3$
鋁之氧化物	$Al_2O_3$	
鎵之氧化物	$Ga_2O_3$	
銦之氧化物	$In_2O_3$	
鉍之氧化物	$Tl_2O_3$	
釷之氧化物	$Sc_2O_3$	
鈮之氧化物	$Yt_2O_3$	
鏷之氧化物	$La_2O_3$	

然如此誘導而得之化學式與實驗結果是否一致，亦有檢察之必要。據實驗結果，知第三族元素之氧化物實與以上所推想之結果相符，殊覺可異而有趣也。

週期表第四族之元素與氧化合悉能生成如  $RO_2$  一般式之氧化物。此族元素在中學程度應學習者有四種，為碳 (C)，矽 (Si)，錫 (Sn) 及鉛 (Pb)。若在化學科之專門學校或大學理學院化學系，此外應學者尚有鍺 (germanium Ge)，鈦 (titanium Ti)，鋯 (zirconium Zr)，鈷 (hafnium Hf) 及釷 (thorium Th) 等種元素。且此等元素之氧化物皆係同型，故學習時甚為方便。

物 質 名	化學式	一般式
碳之氧化物	$CO_2$	$RO_2$
矽之氧化物	$SiO_2$	
錫之氧化物	$SnO_2$	
鉛之氧化物	$PbO_2$	
鍺之氧化物	$GeO_2$	
鈦之氧化物	$TiO_2$	
鋯之氧化物	$ZrO_2$	
鈷之氧化物	$HfO_2$	
釷之氧化物	$ThO_2$	

以上所述第一、二及三族元素之氧化物，皆只有一種，自第四族以後則各有兩種，如第四族，除  $RO_2$  一型之外，尚

有與第二族元素同型之另一種氧化物。

物質名	化學式	一般式
碳之氧化物	CO	RO
錫之氧化物	SnO	
鉛之氧化物	PbO	

週期表第五族所屬元素之氧化物，除  $R_2O_5$  型之外，亦尚有與第三族元素同型之另一種氧化物，其一般式爲  $R_2O_3$ 。下表記有星點之三種元素釩 (vanadium V)，鈾 (columbium Cb)，及鉭 (tantalum Ta)，均於大學理學院化學系方研究之。

物質名	化學式	
	$R_2O_5$	$R_2O_3$
氮之氧化物	$N_2O_5$	$N_2O_3$
磷之氧化物	$P_2O_5$	$P_2O_3$
砷之氧化物	$As_2O_5$	$As_2O_3$
銻之氧化物	$Sb_2O_5$	$Sb_2O_3$
鉍之氧化物		$Bi_2O_3$
*釩之氧化物	$V_2O_5$	$V_2O_3$
*鈾之氧化物	$Cb_2O_5$	



\*鉬之氧化物  $Ta_2O_5$

週期表第六族元素之氧化物,除生成  $RO_3$  一型之物質外,尚有與第四族元素同型 ( $RO_2$ ) 之另一種.下表中附記星點者亦為中學時無須講授之元素,共有五種即硒 (selenium Se), 碲 (tellurium Te), 鉬 (molybdenum Mo), 鎢 (tungsten W) 及鈾 (uranium U).

物 質 名	化 學 式	
	$RO_3$	$RO_2$
硫之氧化物	$SO_3$	$SO_2$
* 硒之氧化物		$SeO_2$
* 碲之氧化物	$TeO_3$	$TeO_2$
鉻之氧化物	$CrO_3$	
* 鉬之氧化物	$MoO_3$	
* 鎢之氧化物	$WO_3$	
* 鈾之氧化物	$UO_3$	

週期表第七族元素之氧化物亦有兩型,如  $R_2O_7$  及  $R_2O_5$ , 亦悉可由實驗證明其物質之存在.

物 質 名	化 學 式	
	$R_2O_7$	$R_2O_5$
氯之氧化物	$Cl_2O_7$	$Cl_2O_5$



以上各族元素之氧化物均已述及。諸君對於一般氧化物之化學式，不難系統的誘導之而勿庸疑惑矣。總之，欲求某元素氧化物之化學式，須先知該元素在週期表上屬於何族。例如第三族元素所屬氧化物之一般式為  $R_2O_3$ ，只須將該元素之化學符號代入式中之  $R$ ，即得其氧化物之化學式。著者專研化學迄今二十五年，若一旦問及某元素氧化物之化學式如何，仍須先查該元素在週期表上之位置，然後方能誘導而出也。

## 12. 週期表與元素原子價之關係。

元素之原子價已於第三章述之。凡由二元素生成之化合物，若既知其中一元素之原子價時，則依“一元素原子價 × 原子數等於他元素之原子價 × 原子數”之關係，他元素之原子價立可求出。惟須特別注意者，所成之化合物中必有一種為陽性而他種為陰性。就常識言，陽性者大抵為金屬元素，陰性者大抵為非金屬元素。凡化合物皆由陰性物質與陽性物質化合而成，若兩種元素俱為陰性時，著者以為其中某一元素可視為呈陽性之性質而作用也。

如二氧化碳  $\text{CO}_2$ ，氧與碳皆為非金屬，即均為陰性元素，其中何者呈陽性，何者呈陰性似難區分，惟就實驗觀察，氧在任何情形均呈陰性而作用，故在此亦視之為陰性，則碳當然為陽性。更就其本身之性質比較，兩者雖同為非金屬，而碳之陰性較氧甚弱，故化合時可視碳為陽性物質。如此解說著者深信並不牽強。又如氯與氧化合而成之  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ，此 Cl 呈陽性而作用，其理由與上述之  $\text{CO}_2$  相同。前節已將各族元素氧化物之化學式詳加講述，既知氧為 2 價，由是其他各種元素之原子價皆可以推知，且氧為陰性，則與氧化合之其他各種元素皆為陽性無疑。茲更與諸君討論如次一有趣之問題：即試求週期表自第一族至第七族各族元素之原子價為若干？其答案如次：

第一族元素之原子價為 1，第二族元素之原子價為 2，第三族元素之原子價為 3，第四族元素之原子價為 4，第五族元素之原子價為 5，第六族元素之原子價為 6，及第七族元素之原子價為 7。細察週期表則各族之號數與元素之陽性原子價完全相同，此種有系統之關係不惟使吾人容易記憶，實覺奇妙可貴。例如屬於第五族之元素，其陽性原子價為 5，屬於第  $n$  族之元素，則其陽性原子價

必爲  $n$ 。反之如有某種元素，已知其陽性原子價爲若干，則此元素屬於週期表何族，立可得知。若屬第二族，則其原子價爲 2，屬第六族，則其原子價爲 6。總之，元素屬於  $n$  族，則其陽性原子價爲  $n$ ，頗有趣味也。

### 13. 何以有知元素原子價之必要。

元素之原子價在化學基礎教育中爲最重要事項之一，諸君非澈底理解不可。蓋若已知元素之原子價，則任何二元化合物之化學式，可安心推定之。化學之目的在充分理解化學變化之真象，苟於化合物之化學式模糊，不能自行判定其正誤，而欲理解化學變化之真象，殊屬困難也。化學易被誤認爲片段暗記枯燥乏味之學科，殆亦因此。今諸君欲達學習化學之目的，必須充分理解化學變化之真象，然則先明化合物化學式之關係甚爲必要也。

### 14. 氧化物化學式之推定法。

元素原子價之重要既如上述，試以推理方法並舉實例就氧化物之化學式說明之。

譬如欲推定鋁之氧化物之化學式。第一，須明瞭鋁之原子價爲幾何。第二，鋁之原子價與原子數之相乘積應等於氧原子價與原子數之相乘積。第三，應注意此兩元素之

陰陽屬性。而第三點尤為重要。若不考察成分元素陰陽屬性之差別，僅就原子價乘原子數之關係決定化合物之化學式，常發生顯著之錯誤。有時雖忽略屬性關係，其結果亦有與事實相符者，殊屬偶然，為慎重計，仍須注意及之。鋁屬於週期表第三族，其原子價為 3，氧為 2 價，依原子價乘原子數之關係，Al 與 O 兩方之相乘積須相等，將 3 價方面 2 倍而 2 價方面 3 倍之，則雙方之原子價乘原子數之積各為 6，而彼此相等，故得氧化鋁之化學式為 “ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”。至於此化合物之陰陽屬性，則氧屬陰性，鋁為金屬必屬陽性。

試問週期表第五族元素氧化物之化學式如何？週期表第五族元素之陽性原子價有 5 與 3 二種。5 價時，其氧化物之化學式又如何？氧為 2 價，第五族元素之原子價為 5，因原子價與原子數之相乘積須相等，故應將 2 價者 5 倍之，5 價者 2 倍之，所得化學式為  $\text{R}_2\text{O}_5$ 。此即第五族元素氧化物之一般式。若元素原子價為 3 時，則與週期表第三族如鋁之氧化物同型，其化學式當作  $\text{R}_2\text{O}_3$ 。故若已知元素在週期表上之族數，則其陽性原子價得知，原子價既知，其氧化物之化學式，不難立明矣。茲將各族氧化物之一

般式列舉如下：

週期表上族之號數	陽性原子價	氧化物之化學式
I	1	$R_2O$
II	2	$RO$
III	3	$R_2O_3$
IV	4, 2	$RO_2, RO$
V	5, 3	$R_2O_5, R_2O_3$
VI	6, 4	$RO_3, RO_2$
VII	7, 5	$R_2O_7, R_2O_5$

依上述方法所推得之氧化物化學式，悉與實驗之結果相符。

### 15. 再論週期表與元素原子價之關係。

以上就氧化物之化學式推出他元素原子價之法曾加研究，但氧無論何時，皆屬陰性，則依據氧化物化學式以求出之其他元素之原子價，當然皆屬陽性。若再反覆申述之，則週期表第一族元素之原子價為陽性 1 價——僅云其原子價為 1 而不及其性屬，尙嫌意義不全，必須標明為“陽性”原子價 1 方可。——由此類推，週期表第二族元素之原子價為陽性 2 價，第三族為陽性 3 價，即週期表上屬於

第  $n$  族之元素，其陽性原子價為  $n$ 。似此對於元素之原子價標明屬性，若無意而徒增文字上之麻煩，殊屬蛇足；誠以原子價若不區別陰陽，則於決定化合物之化學式將感極大困難也。以上所討論者皆元素之陽性原子價，以下更就陰性原子價討論之。

週期表第七族元素與氫化合，所生化合物之化學式，悉成  $HR$  之型。

週期表第七族之元素 氫之化合物之化學式 物質名

F	HF	氟之氫化物
Cl	HCl	氯之氫化物
Br	HBr	溴之氫化物
I	HI	碘之氫化物

關於  $HCl$  之命名，可分兩方面言之，以氯化物為主時，可稱之為氯化氫，以氫化物為主時，則稱之為氫化氯亦無不可。今依民國二十一年教育部公佈之化學命名原則 [註]，應以氯化氫名之。同樣， $HF$  稱為氟化氫， $HBr$  稱為溴化氫， $HI$  稱為碘化氫。

$HCl$  一分子中  $H$  與  $Cl$  之分子數皆為 1，即由一

[註] 請參閱附錄 (3)。

原子氫與一原子氯化合而成，其化學式本應寫作  $H_1Cl_1$ ，但通常將 1 字省略遂成  $HCl$ 。——凡化合物之化學式中元素記號下若不寫任何數字者，即係已將 1 字省略。——就此式觀察，氫之原子價為 1，氯之原子價不能不為 1，因由二元素成立之化合物，其一元素之原子價乘原子數與他元素之原子價乘原子數之積恆有相等之關係也。氫為非金屬，然在化學上呈陽性而作用（此理以後尚有說明之機會）。 $HCl$  之  $H$  既為陽性，故  $Cl$  為陰性，氯原為非金屬，由常識上亦可判斷其為陰性，故此處之  $Cl$  應為陰性 1 價。

屬於週期表第六族之元素與氫之化合物列舉如下：

週期表第六族之元素	氫之化合物之化學式	物質名
O	$H_2O$	水
S	$H_2S$	硫之氫化物
Se	$H_2Se$	硒之氫化物
Te	$H_2Te$	碲之氫化物

$H_2S$  之命名法，依二十一年教育部公佈之化學命名原則“凡簡基之化合物，僅以一種之化合價結合者，稱為某化某，陰性之名居前，陽性居後，不記分子數。”故  $H_2S$  應命



名爲“硫化氫”而不稱“硫化二氫”，須注意之。此數種氫之化合物之一般式爲  $H_2R$ ， $R$  表第六族任一種元素，其原子價皆爲 2。且因  $H$  爲陽性，故  $R$  所表之元素必屬陰性。即此等元素之原子價爲陰性 2 價也。

週期表第五族之元素與氫之化合物如下次：

週期表第五族之元素	氫之化合物化學式	物 質 名
N	$NH_3$	氨
P	$PH_3$	磷之氫化物
As	$AsH_3$	砷之氫化物
Sb	$SbH_3$	銻之氫化物

由上之化學式觀察，知氮，磷，砷及銻等元素之原子價皆爲 3 且屬陰性甚明，即此等原子皆爲陰性 3 價。

週期表第四族元素與氫之化合物列表如下次：

週期表第四族之元素	氫之化合物化學式	物 質 名
C	$CH_4$	碳之氫化物
Si	$SiH_4$	矽之氫化物

此二種元素之原子價均爲 4，氫既屬陽性，故此等元素悉爲陰性 4 價。前述之  $CO_2$ ，碳爲陽性 4 價，而於  $CH_4$  則爲陰性 4 價，價數雖同而性質相反，須特別注意也。

總括以上所述，元素之原子價應依週期表之位置，作規律之變化，可說明如下：吾人已知元素陽性原子價與族之號數共同增加。表示族之號次之數字與表示陽性原子價之數字完全相同，此為最有趣之一點。然更不可思議者，就陽原子價言，自第四族開始，另有一種原子價，亦為與族之號數共變，即第四族元素之另一種陽性原子價為 2，第五族為 3，第六族為 4，第七族為 5，秩序井然。茲將週期表上氧化物與氫化物之化學式及陰陽原子價之數字列表如下，則以上所述者更為明瞭。

	I	II	III	IV	V	VI	VII		
氧化物之化學式	$R_2O$	$RO$	$R_2O_3$	$RO$ $RO$	$R_2O_5$ $R_2O_3$	$RO_3$ $RO_2$	$R_2O_7$ $R_2O_5$		
氫之化合物之化學式				$RH_4$	$RH_3$	$H_2R$	$HR$		
原子價	{	陽	1	2	3	4	5	6	7
		陰				2	3	4	5
						4	3	2	1

### 16. 一般化合物化學式之推定法

推定化合物之化學式，於具兩種原子價之元素，最感困難，因此類元素有陰陽兩性，推定時究採用何種原子價不免難於判斷。今就此點論之，舉氮與鎂之化合物化學式

爲例。鎂爲金屬，當然屬於陽性，故氮可採用陰性原子價。鎂屬週期表第二族，其陽性原子價爲 2，且氮屬週期表第五族，其陰性原子價爲 3，2 價者取 3 原子，3 價者應取 2 原子，故氮與鎂之化合物之化學式，當以  $Mg_3N_2$  表示之，如此所推定之化學式與實驗之結果全相符。

硫與金屬元素化合時之原子價爲幾何？此處硫成陰性物質而作用，當然可用陰性原子價。硫與氧在週期表上屬於同族，故可採用與氧相同之原子價，即陰性 2 價。1 價之金屬硫化物之化學式爲  $R_2S$ ，2 價之金屬硫化物之化學式爲  $RS$ ，3 價之金屬硫化物之化學式爲  $R_2S_3$ 。茲將氧化物之化學式與硫化物之化學式，列舉於下以比較之，甚覺有趣：

金屬之原子價	氧化物之化學式	硫化物之化學式
1	$R_2O$	$R_2S$
2	$RO$	$RS$
3	$R_2O_3$	$R_2S_3$

### 17. 週期表上金屬與非金屬元素之分佈

吾人於未習化學之前，已能由常識判斷金、銀、鉛、銅等爲金屬，氧、氫、氮等爲非金屬。今研究元素週期表時，則察

出金屬元素與非金屬元素在表上有顯然一定之分佈狀態。諸君試細心觀察，凡在週期表上同一橫列之元素，自左而右移動時則原子量之數值漸增，而元素之性質則漸由金屬移往非金屬。位於左方者顯然悉為金屬，位於右方者顯然悉為非金屬，位於中間者則為具有金屬與非金屬兩重性質之元素。例如與 Na 同橫列之各元素分佈於左方者有鈉，鎂等金屬，分佈於右方者有硫，氯等非金屬，居於中央之鋁則帶有金屬與非金屬兩重性質。再就各族縱行元素而言，位於上方者為非金屬，反之位於下方者則其金屬性漸增加。例如週期表第五族之氮，磷，砷，銻及鉍等元素，位於上方之氮，磷為非金屬，位於下方之鉍為金屬，居中之砷，銻等，則有金屬與非金屬兩重性質。適如高等動物與高等植物之區別雖甚顯明，而下等動植物間之區別則模糊也。元素中金，銀等金屬與氧，氯等非金屬，絕無人將其混同，至於具有兩重性質之元素，同時為金屬又為非金屬者，欲明白區別之則甚為難。雖然，元素之金屬性與非金屬性並非絕對者，僅含有多少之分而已，換言之，即金屬元素多少亦含有極微之非金屬性質。反之，非金屬元素亦必含有些微之金屬性質也。週期表中第一族之鈉之金屬性設有

99.9999%，非金屬性僅有 0.0001%，表中第七族之氯之非金屬性有 99.9999%，金屬性仍有 0.0001%，若沿 Cl→Br→I 之順序下移，則金屬性質漸次增加，設 Cl 含有 99.9999% 之非金屬性，則 I 約有 99.9% 之非金屬性。換言之，氯約有 0.0001% 之金屬性，碘則僅有 0.1% 之金屬性矣。更就週期表第五族之元素而言，沿 N→P→As→Sb→Bi 之順序下移，非金屬性漸減而金屬性則漸增。惟 Bi 雖位於最下，其金屬性並不能謂為 100%，即非金屬之性質亦相當存在，蓋在週期表上，自左向右移動，則元素漸由金屬移往非金屬，而第五族元素已位於中央之右，故非金屬之性質較多。自另一方面觀之，同縱行位於上方者之非金屬性多，位於下方者之金屬性多。故鉍在第五族，雖屬非金屬元素，仍含有多量金屬性質者，因其位於極下端故也。Bi 與同縱行之 Sb 比較，Sb 位於 Bi 之上，故較 Bi 多有非金屬性，而 As 更位於其上，故較 Bi 之非金屬性尤多。較 As 更位於上方之 P，殆完全為非金屬矣。茲就 P, As, Sb, Bi 四元素比較，假定其所含金屬性與非金屬性分量之多寡如下表，則諸君對於凡元素均含有金屬與非金屬之兩性及位於週期表下方者金屬性多之事實更易理解。

	非金屬性之%	金屬性之%
P	99.99	0.01
As	90.00	10.00
Sb	40.00	60.00
Bi	5.00	95.00

據實驗之結果, Bi 亦含有微量非金屬性, 因化合物中有所謂三氫氧化鉍  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  者能溶解於酸, 此為有金屬性之證, 又能溶解微量於較濃厚之  $\text{NaOH}$  溶液中, 即表示此物亦微帶非金屬性. 惟  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  幾不溶解於稀薄(如一規定溶液)之氫氧化鈉, 而  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  則能相當溶解, 可見 Sb 較 Bi 非金屬性更多, 然由  $\text{NaOH}$  之濃溶液中能溶少量  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  之事實, 已足證 Bi 仍含有少量之非金屬性矣.

#### 18. 金屬及非金屬與原子價之關係.

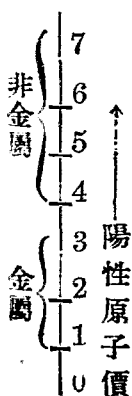
元素為金屬抑為非金屬以及該元素究含若干金屬性, 須明確理解, 蓋此點對於化學研究及實驗上頗為重要. 欲精確以數字表示金屬性與非金屬性之程度, 固屬困難, 然大體上金屬性與非金屬性含有之多寡, 實有充分理解之必要也. 如前節所述, 在週期表同族之元素, 上方者非金屬性較強, 下方者金屬性較強; 故欲知元素為金屬抑為非

金屬以及其金屬性與非金屬性程度之大概，不可不參酌該元素在週期表上之位置。其次，元素之金屬性與原子價亦有密切之關係。陽性原子價由 1 至 3 之元素，可視為金屬；原子價 5 以上者可視為非金屬，4 價之元素則具金屬與非金屬之兩重性質。故判斷元素金屬性程度之法，一面根據元素之陽性原子價，一面參酌該元素在週期表上縱行之位置，即可決定其大概，此著者平素研究之心得也。元素之陽性原子價增加，則金屬性減少而非金屬性漸增加。例如陽性 2 價之元素較之 1 價者，其金屬性即減弱，3 價元素較 2 價者之金屬性更弱，蓋 3 價元素已接近非金屬矣。原子價之數愈增加，金屬性必愈減，反之，非金屬性則愈增，至 5 價時幾全為非金屬矣。鈉為陽性 1 價，當然為金屬，鈣為陽性 2 價，亦為金屬，然鈣較鈉之金屬性已減少若干，換言之，其金屬性已變弱。——所謂金屬性增加，即金屬性質加強之意。——試觀察  $\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Al}$  三者，Al 為陽性 3 價，屬於金屬，但較鈣之金屬性則減少，即表示鋁較鈣之非金屬性增加，亦暗示鋁有金屬與非金屬兩性。至於硼與鋁同族，為陽性 3 價，然係非金屬，則因其位置居於鋁之上方也。同理，鋁之下方有名銦 (Sc) 之元素，其金屬性

必較鉛為多，由實驗證明果然。

元素有二種原子價之時，其元素之金屬性與非金屬性究有何差異，亦須考察及之。凡原子價低者，其金屬性增強，原子價高者非金屬性增強。例如第四族之鉛 (Pb) 有 4 價與 2 價兩種；其金屬性則以 2 價時為強。又如鐵亦有 2 價與 3 價兩種，其金屬性以 2 價時較 3 價為強。

週期表第四族之元素，自上而下為碳→矽→錫→鉛，其陽性原子價均為 4，碳與矽為非金屬，錫與鉛為金屬，不難由常識判斷而知。——然考察化學反應與根據常識觀察所得者不盡適合，須注意。——錫有 4 價與 2 價兩種，即  $\text{SnCl}_2$  與  $\text{SnCl}_4$ ，此二者中以何種之非金屬性為多？以 4 價時為多。鉛亦有 4 價與 2 價兩種，亦以 4 價時較 2 價



時之非金屬性較強。至於同為 2 價之錫與鉛相比較，以何者之金屬性為多，則因鉛在週期表居於錫之下方，其金屬性當然較多也。

考察元素金屬性與非金屬性之強弱，對於研究金屬元素化合物水溶液之加水分解反應時，關係甚大，故為化學上基礎事項，深盼諸君反覆研究，務須充分理解之。



### 19. 金屬元素原子價之變化.

決定由二種元素所成化合物化學式之方法，如前節反覆申述，諸君諒已充分理解。然其他一般化合物之化學式，亦須依陽性部分之原子價乘原子數等於陰性部分之原子價乘原子數之關係以決定之也。化合物中以“鹽類”為最多。鹽者以金屬置換酸中之氫而得之物。海水中所含約2-3%之食鹽亦為鹽類之一種，可視為HCl之H以金屬Na置換而成之物質。南美洲智利國天然出產之一種硝石，亦可視為以金屬Na置換硝酸(HNO<sub>3</sub>)中之H所成之鹽。凡如此以金屬置換酸中之氫而成之鹽，存在於自然界中者甚多。無機化學藥品中，鹽類佔其大半。鹽既為以金屬置換酸中之氫而成，故欲推定鹽之化學式，對於金屬原子價及酸之化學式，非充分明瞭不可。本節特就金屬原子價討論之。按多數中等學生諸君對於金屬元素之原子價，僅能個別記憶，事倍功半，至為可憾。

利用週期表以記憶金屬元素之原子價則甚簡易。惟須注意者，有數種金屬除在週期表上該族應有之原子價外，尚有其他之原子價，幸此種元素為數無多，特別記之可也。

週期表第一族之原子價爲陽性 1 價，其中惟銅有 1 價及 2 價兩種。2 價之銅與第二族元素有相似之性質，例如氧與銅化合生成之氧化銅共有二種，1 價者名爲一氧化二銅（或稱氧化亞銅） $\text{Cu}_2\text{O}$ ，2 價者名爲一氧化銅（或稱氧化銅） $\text{CuO}$ 。

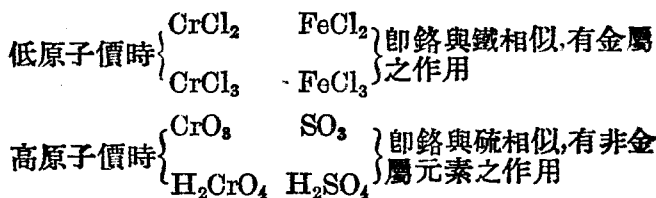
週期表第二族之元素之陽性原子價爲 2，惟汞 (Hg) 爲例外。本族元素共有八種，即鈹 (Be)，鎂 (Mg)，鋅 (Zn)，鎘 (Cd)，汞 (Hg)，鈣 (Ca)，鋇 (Sr) 及鋇 (Ba)。此八種元素之原子價，若認爲彼此無關而片段記憶之，甚爲困難且感枯燥，今由週期表之賜，但知此等元素皆屬第二族，則其原子價爲 2 不言可知。惟汞除 2 價外，尚有 1 價之一種。1 價時其作用相似第一族之元素，如氯與汞之化合物共有二種，1 價時爲  $\text{HgCl}$ ，2 價時爲  $\text{HgCl}_2$ ，前者稱爲一氯化汞（或甘汞），後者稱爲二氯化汞（或昇汞）。汞與氧之化合物亦有二種：1 價時之氧化汞之化學式爲  $\text{Hg}_2\text{O}$ ，2 價時之氧化汞之化學式爲  $\text{HgO}$ ，前者稱爲一氧化二汞（或氧化亞汞），後者稱 氧化汞。

週期表第三族元素之陽性原子價皆爲 3，並無例外，故便於記憶。在中等學校學習者不過二種，即硼 (B) 與鋁

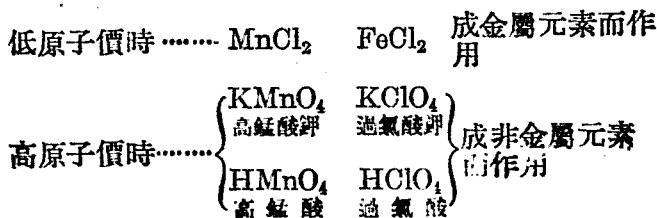
(Al). B 爲非金屬,故金屬惟鋁一種而已. 專修化學者在本族中尚須研究六種元素,爲鎵 (Ga), 銦 (In), 銻 (Tl), 鈾 (Sc), 釷 (Y) 及鏷 (La). 其原子價當然皆爲 3, 故研究其化學反應時得便不少, 惟 Tl 尚有 1 價之化合物, 須至高級學校方有研究之必要, 從略不論.

週期表第四族以上之元素其陽性原子價之變化共有二種, 已於第 13 節中述之. 本族元素可列爲金屬者僅有二種即錫與鉛, 均位於縱行之下方, 故金屬性甚強. 其原子價當然有 2 與 4 兩種. 第五族之金屬元素, 有位於縱行下方之銻與鉍, 其原子價各有 3 與 5 兩種. 由以上所述, 可知金屬元素之原子價俱在 3 價以下, 5 價以上者雖係金屬, 其化學性質亦呈非金屬性, 其化合物之性質亦然. 故金屬元素之原子價最高不過 3 價. 3 價以上者竟可視爲非金屬性質之元素也. 由是第六族元素之原子價有 6 與 4 兩種, 均不爲金屬元素不難推知, 略有例外者惟鉻 (Cr) 元素. 將鉻列於週期表第六族並非恰當, 但列於他族則尤不適宜. 鉻爲金屬, 就其化合物觀察, 知其陽性原子價有 2, 3 及 6 等三種, 2 價與 3 價時, 其性質與鐵相似, 換言之成金屬而作用, 6 價時與硫相似, 成非金屬元素而作用. 試就其

化合物比較而觀察之：



週期表位於左方之元素為金屬，位於右方者為非金屬，第七族應為非金屬元素，其中惟錳為例外，錳與鉻同樣為金屬元素。關於錳在週期表上之位置，化學者亦殊感困難，列入第七族非即適當。錳之形狀似鐵，依其化合物所示之種種原子價，主要者有陽性 2 價，4 價及 7 價三種，2 價時成金屬元素而作用，7 價時似氯成非金屬元素而作用，4 價時則有金屬與非金屬之兩重性質。將錳與酸混合，則其原子價下降而成金屬鹽，若與鹼及氧化劑混合，則其原子價上昇，可生酸性物質。故低原子價時，其化合物與鐵之化合物相似，高原子價時，其化合物與氯化合物相似。此即錳被列入週期表第七族之原因也。



上述之銻與錳皆為金屬，就其化合物言，2 價或 3 價時成金屬而作用，若價數升高，即成非金屬元素而作用。故化學上，往往將此等元素之原子價升高，使其由金屬變為非金屬，亦可使其原子價下降而使其由非金屬變為金屬，由原子價之昇降，能使元素如金屬 $\leftrightarrow$ 非金屬之方向任意轉變，豈非極有趣味之事乎？

週期表第八族為例外之元素。吾人固不可因其列在第七族之右，即認之為非金屬，亦不必因其列入第八族即謂其陽性原子價為 8。第八族元素在中等教育必要者共有三種，為鐵 (Fe)，鈷 (Co) 及鎳 (Ni)。鐵有 2 價與 3 價，鈷及鎳皆為 2 價，列表如下：

原子價	氧化物	氯化物
2	FeO 氧化亞鐵 (或一氧化鐵)	FeCl <sub>2</sub> 氯化亞鐵 (或二氯化鐵)
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 氧化鐵 (或三氧化二鐵)	FeCl <sub>3</sub> 氯化鐵 (或三氯化鐵)

以上已就週期表第一族至第八族之金屬元素，順次考察而研究其原子價，於化學上為極重要之事項，因鹽類佔無機化合物之最多數，欲推定鹽類之化學式，則各種金

屬原子價之知識不可或缺也。

總括以上所述，凡週期表第一族之金屬元素（除 Cu 爲例外），皆爲 1 價；Fe, Cr, Al, Sb. 及 Bi 等元素爲 3 價，此外其餘之金屬元素（除 Hg 爲例外），概爲 2 價。茲列成一表如下：

原子價	1	2	3
金屬名	Na, K, *Cu, Ag, *Hg	Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Fe, Ni, Co, Cu	Al, Sb, Bi, Cr, Fe

記有 \* 者爲例外之元素

## 第五章

### 氧化物,酸,鹽基與鹽之關係

酸與鹽基為化學上常見之物質,二者互有密切之關係. 蓋此等化合物乃由元素原子價之差異而生成性質相反之兩類物質,或為酸或為鹽基也.

#### 20. 元素之氧化物與氫氧化物.

週期表第一族元素之氧化物之化學式為  $R_2O$ , 若使其作用於水則得該族元素之氫氧化物.



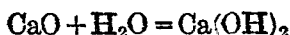
例如使氧化鈉作用於水則生氫氧化鈉, 以下列反應式表之:



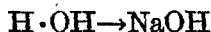
第二族元素之氧化物之化學式為  $RO$ , 使其作用於水亦得該族元素之氫氧化物:



例如加水於鈣之氧化物，氧化鈣立即與水反應而生氫氧化鈣：

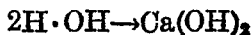


$\text{NaOH}$  即氫氧化鈉，由以鈉置換水中之氫一原子而成：



氫氧化鈉與他種物質起化學反應時， $\text{NaOH}$  中之  $\text{OH}$  聚為一團，恰如單體元素而起作用。吾人雖不能將  $\text{OH}$  由  $\text{NaOH}$  中單獨取出，然當化學變化時，氧與氫各一原子恆結合成  $\text{OH}$  而作用，已由實驗證明。凡如  $\text{OH}$  由二種或二種以上元素結合成為一團，於化學變化中如單體元素而作用之物質，稱為複基 [註] 亦稱原子團，帶電之複基則稱為複根。原子團可視如元素而定其原子價。如  $\text{NaOH}$  之  $\text{Na}$  為陽性部分，則  $\text{OH}$  為陰性部分， $\text{Na}$  為陽性 1 價，故  $\text{OH}$  應為陰性 1 價甚明。

凡以他種元素置換水分子中之一氫原子而得之物質稱為氫氧化物。 $\text{NaOH}$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  皆為氫氧化物之例。



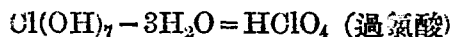
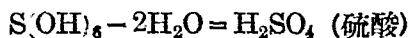
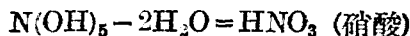
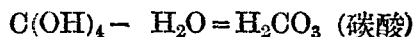
[註] 請參閱附錄 (3)



週期表第一族元素爲陽性1價,其氫氧化物之化學式成 ROH 之型;第二族元素爲陽性2價,其氫氧化物之化學式成  $R(OH)_2$  之型. 由此類推,第  $n$  族氫氧化物之化學式之型爲  $R(OH)_n$  ( $n$  代表由1至7族之號數). 然由元素原子價推想而得之氫氧化物實際上存在與否,或此種推想之氫氧化物與實際之物質有何關係,此即本節所欲討論者. 茲將週期表各族之號數與各元素氫氧化物之化學式(但係根據推理而得)列舉如下:

族之號數	I	II	III	IV	V	VI	VII
氫氧化物之化學式	ROH	$R(OH)_2$	$R(OH)_3$	$R(OH)_4$	$R(OH)_5$	$R(OH)_6$	$R(OH)_7$
原子價	1	2	3	4	5	6	7
代表元素	Na	Ca	Al	C	N	S	Cl
氫氧化物之化學式	Na(OH)	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$C(OH)_4$	$N(OH)_5$	$S(OH)_6$	$Cl(OH)_7$

按上表中 Na(OH),  $Ca(OH)_2$  及  $Al(OH)_3$  三種化合物,皆爲吾人所熟知之鹽基,第四族以上之氫氧化物,如上列所舉之  $C(OH)_4$ ……等則似覺與吾人所知化合物無關,然試就此等氫氧化物減去適當之水而考察之.



觀察以上各式，得一極有趣味之關係。即由氫氧化物脫去適量之水可得吾人所熟知之酸類。總括上述，凡如 Na, Ca, Al 等 3 價以下金屬元素之氫氧化物悉為鹽基；而如 C, N, S, 及 Cl 等 4 價以上元素之氫氧化物，悉成酸類；且此等元素悉為非金屬，換言之，非金屬元素之氫氧化物悉成酸類。故凡氧化物作用於水生氫氧化物，金屬氧化物作用於水生鹽基，非金屬氧化物作用於水則生酸類。——通常金屬氧化物亦稱鹽基性氧化物，即因其為生鹽基性物質之氧化物，非金屬氧化物亦稱酸性氧化物，即因其為生酸性物質之氧化物故也。

金屬氧化物與其氫氧化物有如下之關係。設 R 代表金屬元素，1 價金屬氧化物之化學式為  $R_2O$ ，其氫氧化物之化學式為 ROH；同樣，2 價金屬氧化物之化學式為 RO，其氫氧化物之化學式為  $R(OH)_2$ ；3 價金屬氧化物之化學式為  $R_2O_3$ ，其氫氧化物為  $R(OH)_3$ 。

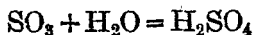


非金屬氧化物與酸之關係，亦可依週期表之順序述之：第四族 C 之氧化物為  $CO_2$ ，作用於水則生碳酸，其同族元素 Si 之氧化物為  $SiO_2$ ，相當於此之酸為  $H_2SiO_3$ （矽

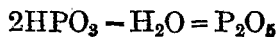
酸)。第五族 N 之氧化物爲  $N_2O_5$ ，溶於水則生  $HNO_3$  (硝酸)；P 之氧化物爲  $P_2O_5$ ，溶於水則生  $H_3PO_4$  (磷酸)。



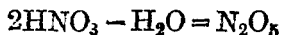
第六族 S 之氧化物爲  $SO_3$ ，溶於水則生  $H_2SO_4$  (硫酸)：



由上述觀之，凡含氧之酸，皆爲非金屬氧化物與水作用而生成。故若已知酸之化學式，則非金屬氧化物之化學式可由酸之化學式減去  $H_2O$  即得。例如磷酸之化學式爲  $H_3PO_4$ ，與此相當之非金屬氧化物爲  $P_2O_5$ ，即  $2H_3PO_4 - 3H_2O = P_2O_5$ ；或由  $H_3PO_4$  脫去一分子水成  $HPO_3$ ，將此式 2 倍之，再減去 1 分子水亦得  $P_2O_5$ ：



欲求相當於硝酸之非金屬氧化物，可由硝酸之化學式減去相當之水，但須先將  $HNO_3$  2 倍之，如下列所示：

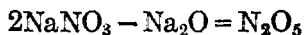


同理，相當於  $HClO_4$  之非金屬氧化物之化學式爲  $Cl_2O_7$ ，即  $2HClO_4 - H_2O = Cl_2O_7$ 。故凡含氧之酸，概由非金屬氧化物與水作用而成；反之，由酸之化學式亦可將相當於該

酸之非金屬氧化物誘導而出，此理甚為顯然而有趣味，諸君諒已明白。

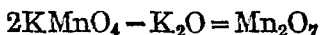
### 21. 含氧鹽之成分.

如前所述，鹽為酸與鹽基中和而生之物質。酸（含氧酸）由非金屬元素之氧化物作用於水而成，鹽基則由金屬氧化物作用於水而生。故酸與鹽基中和而成之鹽實由非金屬氧化物與金屬氧化物相作用而生者。舉實例以明之。今欲知硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_3$ ) 從何種金屬氧化物與何種非金屬氧化物而生成，觀察其中主要之成分元素，Na 為金屬，N 為非金屬，不難立知為鈉之氧化物與氮之氧化物二者化合而成；且鈉為 1 價，故其氧化物之化學式為  $\text{Na}_2\text{O}$ ，將此物由  $\text{NaNO}_3$  二分子中脫去之，

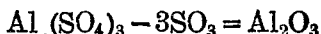


所餘之  $\text{N}_2\text{O}_5$  即氮之氧化物之化學式，前已述及茲不贅。由是可知  $\text{NaNO}_3$  乃  $\text{Na}_2\text{O}$  與  $\text{N}_2\text{O}_5$  二種氧化物化合而成。又如將高錳酸鉀 ( $\text{KMnO}_4$ ) 分為金屬氧化物與非金屬氧化物二部，其成分元素中之 K 既為金屬元素，則 Mn 當為非金屬元素。K 為陽性 1 價，Mn 之價數為若干，雖一時遺忘，仍可由化學式誘導而出。因凡含氧之鹽皆由金

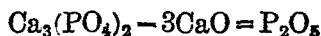
屬氧化物與非金屬氧化物二部而成立。故由鹽之化學式脫去其中一種氧化物，則他種氧化物之化學式自得。



即高錳酸鉀乃由  $\text{K}_2\text{O}$  與  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  兩種氧化物成立。試將硫酸鋁分作金屬與非金屬兩種氧化物。觀察化學式  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，先知此物由 Al 之氧化物與 S 之氧化物而成立，若 Al 之氧化物化學式忘却，可就  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  式先脫去 S 之氧化物，則 Al 之氧化物之化學式即得。由  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  中可脫之  $\text{SO}_3$  共三分子，其式如下：



故知硫酸鋁由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SO}_3$  化合而成。磷酸鈣之化學式為  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，蓋由 Ca 之氧化物  $\text{CaO}$  與磷之氧化物  $\text{P}_2\text{O}_5$  成立，試由  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  式中脫去三分子  $\text{CaO}$  即可得知，如下所示：



## 22. 重要酸類之化學式。

茲將各種重要酸類之化學式錄出如次：

第七族 HF, HCl, HBr, HI, HClO,

HClO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>

第六族  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

第五族  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$

第四族  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$

第三族  $\text{H}_3\text{BO}_3$

$\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

以上 22 種酸中不含氧者有七種，其餘悉爲含氧之酸。故各酸類中含氧者實佔多數。酸之作用因種類而異，鹽酸 ( $\text{HCl}$ ) 與硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 作用最強，碳酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )，硫化氫 ( $\text{H}_2\text{S}$ )，氫氰酸 ( $\text{HCN}$ )，及矽酸 ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) 等作用最弱。亞硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) 與亞硝酸 ( $\text{HNO}_2$ ) 等，爲中等強度之酸。茲將各重要酸類依其作用之大小，略分爲強，中等及弱三類如下：

強 酸  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

中等酸  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$

弱 酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

考察上表，知酸之強弱，與各酸所含主要元素在週期表上之位置及其原子價有最密切最有趣之關係。即酸中主要元素之陽性原子價愈大而同時其原子量愈小者（意即位

於週期表縱行之上方者)，其氫氧化物必成強酸。（參看本章第 20 節）凡非金屬性強之元素之氫氧化物成強酸，非金屬性弱者，其氫氧化物則成弱酸。如前所述，元素金屬性質及非金屬性質之強弱，依該元素在週期表上縱行之位置與其原子價二者參酌而定，若位置相同，則以高原子價者之非金屬性較大，——所謂非金屬性大，即非金屬性多，亦即非金屬性強，無論“大”，“多”，“強”皆表同一意義；反之，所謂“小”，“少”，“弱”等亦屬同一意味，請注意之。——且金屬性與非金屬性正相反對，謂某元素之金屬性大，即同時暗示其非金屬性小。例如第六族之硫，其非金屬性甚強，與氧之化合物有  $\text{SO}_2$  與  $\text{SO}_3$  二種，於  $\text{SO}_2$  之 S 為陽性 4 價， $\text{SO}_3$  中之 S 為陽性 6 價，由是 S 之原子價有 4 與 6 二種，以 6 價時之非金屬性較強。氮之氧化物如  $\text{N}_2\text{O}_3$  與  $\text{N}_2\text{O}_5$ ， $\text{N}_2\text{O}_3$  之 N 為 3 價， $\text{N}_2\text{O}_5$  之 N 為 5 價，5 價時之非金屬性則較 3 價時為強，此皆著者之解釋也。

若有陽性原子價相等之甲乙二元素，欲決定其非金屬性之強弱，則須參酌該二元素在週期表縱行上之位置。例如 N（原子量 14），P（原子量 31）及 As（原子量 75）等三元素同屬週期表第五族，然 N 與 P 二者相較，N

之非金屬性較大，P 與 As 相較，則 P 之非金屬性為大，其理甚明。凡位於週期表同縱行上方者為原子量小之元素，故原子量小者，非金屬性大。總之，元素陽性原子價大而原子量小者非金屬性大；非金屬性大者，其氫氧化物成強酸。豈非有趣之關係乎？

酸類中多種皆含氧，試將此等含氧酸就由強至弱之順序列舉如下：（所謂強酸者，酸之作用劇烈之意，至酸分強弱之理，由於酸在溶液中電離度之大小所致，此事今且不論。）

強 酸…… $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$

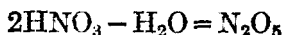
中等酸…… $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

$\text{H}_3\text{AsO}_4$

弱 酸…… $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$

硝酸較亞硝酸為強。  $\text{HNO}_3$  中之 N 為陽性 5 價， $\text{HNO}_2$  中之 N 則為陽性 3 價。因高原子價之氫氧化物為強酸，故硝酸為較強也。欲定硝酸中 N 之原子價，可由其分子式中減去  $\text{H}_2\text{O}$ ，使成氫氧化物之形而求之。 凡不能由 1 分子酸中減去 1 分子水者，須由 2 分子中減之，如磷酸即是，

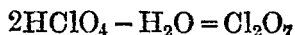




所得之化合物爲  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。依推定化合物化學式之理，由  $\text{N}_2\text{O}_5$  可知 N 爲陽性 5 價。同理亞硝酸中 N 之原子價則爲陽性 3 價，由觀下式而知，

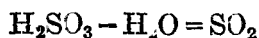


過氯酸雖爲中等學校勿須學習之酸，試就其化學式練習推定其主要元素原子價之法。由  $\text{HClO}_4$  脫水使成簡單氧化物之形，



故知  $\text{HClO}_4$  中 Cl 之原子價爲陽性 7 價。

含硫及氧者有硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 與亞硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) 二種。  $\text{H}_2\text{SO}_4$  較  $\text{H}_2\text{SO}_3$  爲強。  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之 S 爲陽性 6 價，  $\text{H}_2\text{SO}_3$  之 S 則爲陽性 4 價。



若就硫酸與鉻酸比較，硫酸較強。雖  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中之 S 與  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  中之 Cr 同爲陽性 6 價，但 S 之原子量小，換言之即 S 位於 Cr 同縱行之上方，故其酸性較強。

硝酸，磷酸及砷酸三者比較，硝酸最強，磷酸其次，砷

酸最弱。HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 爲同屬週期表第五族之元素 N, P 及 As 所成之酸。三者雖均爲陽性 5 價，然在同縱行所處之位置則異，N 居最上，砷居最下，故硝酸最強而砷酸最弱也。

酸	氧化物	陽性原子價
2HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O =	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5
2H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 3H <sub>2</sub> O =	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5
2H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> - 3H <sub>2</sub> O =	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5

至於碳酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 矽酸 (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 及硼酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 等酸性之強弱，因元素原子價大而位於週期表縱行位置上方者爲強酸；反之，原子價小且位於週期表下方者悉成弱酸。元素之非金屬性與金屬性之強弱，既依 (1) 陽性原子價 (2) 週期表之縱行位置二者而定，故 (1) 或 (2) 於決定元素之金屬性及非金屬性，均有影響，而著者認爲第 (1) 條件 (即原子價之大小) 其關係尤巨。依據此理觀察碳酸，矽酸及硼酸之主要元素之陽性原子價，大體即可判斷其強弱如下：

酸	氧化物	陽性原子價
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O =	CO <sub>2</sub>	4
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O =	SiO <sub>2</sub>	4
2H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 3H <sub>2</sub> O =	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3

由上列各式而觀，知 C, Si 或 B 之原子價皆小，故  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  及  $\text{H}_3\text{BO}_3$  皆非強酸而係弱酸，可立知其大概也。

### 23. 含氧酸與酸酐之關係.

使水作用於  $\text{CO}_2$ ，則化合而生碳酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )，其反應式如下：



故  $\text{CO}_2$  為製酸之要素，凡如  $\text{CO}_2$  為製酸之要素者名為酸性氧化物，或稱酸酐。

酸性氧化物或酸酐，同物而異名，惟前者含有“為製酸要素之氧化物”之意，後者則有“加水即可成酸”之意味而已。

含氧酸與酸酐之關係，可就下表觀察之：

含氧酸之化學式	酸酐之化學式	含氧酸之化學式	酸酐之化學式
$\text{HNO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{HClO}_4$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
$\text{HClO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_3$
$\text{HMnO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{CrO}_3$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{HNO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_3$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{As}_2\text{O}_5$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{SiO}_2$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$		

上列各種酸性氧化物皆具有能溶解於水之性質，且溶解後立即與水化合生成相當之酸。又任何酸性氧化物悉為非金屬氧化物，此諸點皆為其顯著之特徵也。

#### 24. 重要之鹽基。

試研究下列各種主要鹽基之化學式：

第一族  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$

第二族  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

氫氧化鈉與氫氧化鉀，均易溶解於水，氫氧化鋇少量能溶於水，氫氧化鋇及氫氧化鈣則溶解頗難。每千克水中能溶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  僅約二克。

前節所論酸之強弱與酸中主要元素原子價之大小，及其在週期表上之位置，有密切之關係。本節擬討論之鹽基亦有強弱之分，且決定其強弱亦與酸類有類似之情形。鹽基之主要元素大抵為金屬——如  $\text{NaOH}$  中之  $\text{Na}$ ——，若其中主要元素之金屬性強者，其氫氧化物成強鹽基；反之，主要元素之金屬性弱，則其氫氧化物成弱鹽基。且元素金屬性之強弱與非金屬性之強弱相似，乃基於元素在週期表縱行之位置與其原子價二者之關係而定，——原子價之大小，影響於元素金屬性之強度尤巨。凡陽性原子價

小且列於週期表縱行下方位置之元素，其金屬性強，若陽性原子價增加且位於縱行之上方，則元素之金屬性減少，或云變弱。總之，元素合乎(1)陽性原子價小，(2)在週期表縱行之下方兩原則者，則其氫氧化物成強鹽基，與酸類之情形適相反，殊有趣也。NaOH 與 KOH 為陽性 1 價之氫氧化物，故為強鹽基。K 較 Na 處於週期表之下方，其金屬性較強，故 KOH 較 NaOH 之鹽基性為強。此兩種物質，由實驗結果觀之，其鹽基性之強度雖略有高下，然就大體上言殆屬相等。NaOH 與  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  相較，NaOH 較強不難推知，因 Na 為 1 價，Ba 為 2 價也。考實驗之結果，確與此種推想一致。試比較  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  二鹽基何者為強？Ba 與 Ca 同屬週期表第二族，當然均為陽性 2 價，今欲定其鹽基性之強弱自須就週期表縱行之位置觀察，Ba 位於 Ca 之下，其金屬性較強，故  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  較  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  為強鹽基。前已言之，關於週期表縱行位置之高下與元素原子量之大小有同一意義，居下方者其原子量大，故就同族元素而論（原子價當然相同），原子量大者其元素之金屬性亦大。

陽性 1 價，2 價及 3 價之元素皆為金屬，故此等元素

之氫氧化物悉爲鹽基。如  $\text{Al}(\text{OH})_3$  乃第三族元素之氫氧化物，當然爲鹽基，惟其鹽基性之強度則較  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  爲弱甚明。就一般情形觀之，金屬氫氧化物  $\text{R}(\text{OH})$ ， $\text{R}(\text{OH})_2$  及  $\text{R}(\text{OH})_3$  三者鹽基性之強度，以原子價小者較強，故  $\text{R}(\text{OH})$  爲最強， $\text{R}(\text{OH})_2$  其次，而  $\text{R}(\text{OH})_3$  爲最弱。R 若指同族元素，則居下方之氫氧化物之鹽基性較強。例如  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  與  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ，Bi 與 Sb 屬於同縱行而 Bi 處於下方，故  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  之鹽基性較強。就同一元素之氫氧化物而言，則原子價大者，其氫氧化物之鹽基性弱。例如  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  與  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  比較， $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之鹽基性較弱。凡此悉與實驗之結果相符。至於原子價相同之元素，若其所屬族之號數不同而欲定其鹽基性之強弱，則殊爲困難，即著者迄今亦未能明瞭。惟可作如下之推測，細按週期表，凡元素在同高之橫列而原子價相等時，在左方者之金屬性較強，又處於縱行上方者之金屬性較弱。例如鉛與錫同爲 2 價時，鉛之金屬性較強，故  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  與  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  相較，則  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  爲強鹽基。Pb 與 Hg 同爲 2 價時，Hg 處於同橫行之左方，其金屬性較強，故  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  與  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  相較， $\text{Pb}(\text{OH})_2$  爲較弱之鹽基。以 Zn 與 Hg 相較，位於下方之 Hg 金屬

性較大，故  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  較  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  之鹽基性為強。由此推理，不難辨其大概也。惟比較 Zn 與 Pb 二元素，欲用推理方法決定其金屬性之強度則頗為難。因由 Zn 較 Pb 位於右方之點觀之，Zn 之金屬性較強，由其較 Pb 處於上位之點觀之，則 Zn 之金屬性又應為弱也。

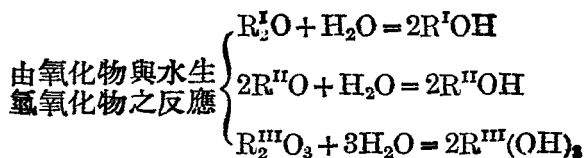
### 25. 金屬氫氧化物 (即鹽基) 對於水之溶解度。

除週期表第一族之 Na, K, 及第二族之 Ca, Sr, Ba 等金屬之氫氧化物外，其他一切金屬之氫氧化物皆以難溶於水為特徵。即除上舉各元素外，其餘各金屬所成之鹽基，概難溶解，頗便於記憶。若諸君將來專攻化學，則應知除上列數種金屬外，尚有鉀 Rb 銻 Cs 及鋰 Li 等之氫氧化物亦能溶於水，蓋此三種皆第一族之元素也。

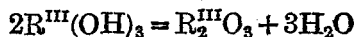
### 26. 鹽基與其氧化物之關係。

若以  $\text{R}^{\text{I}}$  代表 1 價金屬， $\text{R}^{\text{II}}$  代表 2 價金屬， $\text{R}^{\text{III}}$  代表 3 價金屬，則此等金屬氧化物之化學式可書如次： $\text{R}_2^{\text{I}}\text{O}$ ， $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$ ， $\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ 。其氫氧化物之化學式可書如次： $\text{R}^{\text{I}}(\text{OH})$ ， $\text{R}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ， $\text{R}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ ，諒諸君已熟知之。若令此等氧化物作用於水則生氫氧化物；反之加熱於氫氧化物可得氧化物，惟 Na, K 等之氫氧化物雖加熱亦不能立即

獲得其氧化物,是爲例外.



加熱於氫氧化物使成氧化物之反應:



上列各式之應用甚廣,凡  $R^I$  可代用任何 1 價金屬,如將 Na, K, Cu, Ag, 及第二族之 Hg 等代入時均可成立. 3 價金屬僅有 Fe, Al, Cr, Sb 及 Bi 等數種;此外之十餘種金屬悉爲 2 價,已如前述.

原子價	I	II	III
氧化物	$R_2O$	RO	$R_2O_3$
氫氧化物	ROH	$R(OH)_2$	$R(OH)_3$



## 第六章

### 化合物化學式之推定

諸君在中學時，殆將全部化合物之化學式機械的暗記之。凡暗記者甚易忘却，故中學校課程中，化學為學生所厭惡之科學，然非化學自身之枯燥無味有以致之，實學習之不得其法也。

大抵中學校化學課程開始之時，學生視實驗如戲法，故尚覺有趣，迨學業稍進而片段暗記之事項漸多，化學即漸變為可厭惡之學科。至由閱讀化學教科書感覺趣味而肯努力研究者實為數極少；多數學生因應付上級學校之入學試驗，以求得入學試驗及格為滿足，因此片段暗記以學習化學之習慣，在今日之中等學校，殆為普遍之現狀也。著者於十七歲立志苦學，至東京入東京高等工業學校應用化學科為見習職工，於十八歲之秋季充該校化學教室助手（即為加藤與五郎教授之助手），隨先生與工校同學

共同學習化學。每聆加藤先生之化學講演則興趣橫生，乃改變初志專攻化學。加藤先生之化學講演，即全部推理教授，而不用暗記之法。迄今已二十五年矣，環觀一般中等學校教授是科之情形，似仍然普遍誤解化學之性質為非暗記式不可，誠不可思議矣。然學生於化學既浪費光陰而收效極微，為文化前途計，深堪憂慮。著者今懇切對諸君以上所講，相信化學絕非暗誦之學科，乃可用推理方法學習之一種極有趣味之學問，應用此法可以知其一而推知其十，而全部化學之底蘊，諸君悉不難獲得。

茲先與諸君複習元素之週期表：

週期表第一族 氫 H 鈉 Na 鉀 K

週期表第二族 鎂 Mg 鈣 Ca 鋇 Sr 鋇 Ba

週期表第三族 硼 B 鋁 Al

週期表第四族 碳 C 矽 Si 錫 Sn 鉛 Pb

週期表第五族 氮 N 磷 P 砷 As 銻 Sb

週期表第六族 氧 O 硫 S

週期表第七族 氟 F 氯 Cl 溴 Br 碘 I

化合物為二種或二種以上元素化合而成之物質，今先就二元化合物之化學式研究之，則由二種以上而成者

自易推出。

## 27. 二元化合物.\*

(著者) 諸君, 化合物由何種部分而成立? (答) 由陽性部分與陰性部分而成立. (著者) 陽性部分之物質為金屬抑為非金屬? (答) 金屬元素為陽性, 非金屬為陰性. (著者) 就氧化銅而論, 孰為陽性, 孰為陰性? (答) 銅乃金屬當然為陽性部分, 氧為非金屬當然為陰性部分. (著者) 非金屬與非金屬化合而成之物質, 有無陰陽性之區別? (答) 有, 世界上一切現象皆為比較的, 同為非金屬亦有強弱之分. 譬如氧之非金屬性最強, 碳與磷之非金屬性則較氧弱, 故同為非金屬之化合物, 其非金屬性弱者可視為陽性, 非金屬性強者可視為陰性, 依此即可推理研究一切由非金屬成立之化合物. (著者)  $\text{CO}_2$  之成分元素孰為陰性, 孰為陽性? (答) C 與 O 皆為非金屬元素, 而 C 之非金屬性較 O 為弱, 故 C 為陽性部分, O 為陰性部分. (著者) 諸君, 然則非金屬性相近之兩性元素化合時如何? (答) 此則較難化合, 即化合亦不安定, 往往受熱即自行分解. (著者) 此理諸君明白矣. 氯與氧非金屬性甚相近, 其化合物有  $\text{Cl}_2\text{O}$  及  $\text{Cl}_2\text{O}_7$

\* 參看附錄 (3).

二種，何種較安定乎？此理於中學程度尚難區別，因教學此等化合物尚非必要。週期表第七族有元素若干？（答）F, Cl, Br, I.（著者）此等皆為非金屬性，以何種為強？（答）氟之非金屬性最強。（著者）何故？（答）氟在其同族中居於最上位，其原子量最小。（著者）是。但氟若與氧化合如何？（答）兩者皆為非金屬性最強之元素，不能化合，故由氟與氧無化合物產生。（著者）諸君明此理矣。再者，吾人大體上判斷化合物安定與否之方法如何？（答）陰陽性差別大之化合物較為安定。恰如水與電流之情形，水位之差大者其流較易，電之勢差大者，電流亦較易，化合物亦然。（著者）是。二種元素化合之難易，以及大體上其化合物安定否，皆由此二種元素金屬性與非金屬性強弱之程度而定，第四章 18 節中曾詳細述及，今再溫習之。

（著者）海水中含有天然存在之 NaCl 約 2%。鈉屬週期表第一族，氯屬第七族，鈉為強金屬，氯為強非金屬，故此二元素之化合物甚為安定。就磷與氯之化合物  $\text{PCl}_3$  與 NaCl 比較，孰為安定乎？（答）P 為非金屬，Cl 亦為非金屬，同為非金屬之化合物，較諸非金屬與金屬化合之 NaCl，當然為不安定。（著者）是。諸君之推想與實際情形完全相

符。

諸君，K 與 Na 化合乎？(答) 兩種皆為強金屬，不能化合。(著者) 是。金屬與金屬難化合，非金屬與非金屬亦難化合；金屬與非金屬則容易化合。磷，碳及硫皆非金屬也，然於空氣中加熱皆立即生成氧化物，何故？(答) 因氧為非金屬性最強之元素，能與除氟外之一切元素化合。(著者) 氯，溴，碘等與氧化合否？(答) 難化合。此等皆非金屬極強之元素也。(著者) 是。此等元素除利用某種特殊元素能使其與氧化合外，直接極難化合。

依以上之討論，元素間能否化合及化合物安定否，諸君皆已明白，再就“甲元素之原子價  $\times$  原子數 = 乙元素之原子價  $\times$  原子數”之關係推知化合物成分元素原子數之比例(甲為陽性部分，乙為陰性部分)，則凡為二元化合物之化學式，諸君概能安心推出。諸君，二元化合物中種類最多者為何物？(答) 氧化物。

## 28. 氧化物之化學式

第四章已述及，今與諸君擇要復習之。以  $R^I$  代表陽性 1 價之元素；週期表第一族元素皆為陽性 1 價，如 Na, K, H, Cu, Ag 等，此外惟 Hg 亦為陽性 1 價。以  $R^{II}$  代

表陽性 2 價；第二族元素全為陽性 2 價，即 Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, 及 Hg. Cu 雖屬第一族，有時亦為 2 價而作用。第四族之 Sn, Pb 及第八族之 Fe, Co, Ni 等有時亦為 2 價之金屬。化學上屬於陽性 2 價之金屬元素為數最多，若須一一記憶，殊屬苦事。蓋金屬之陽性原子價有 1, 2 及 3 三種，今用推理之法，僅就 1 價及 3 價者記憶之，其餘皆為 2 價，如此則事半功倍而記憶確實。3 價金屬有 Fe, Al, Cr 三種及第五族之 Sb 與 Bi 二種，此外則全數為 2 價之金屬。今以  $R^{III}$  代表 3 價金屬元素，同理，以  $R^{IV}$ ,  $R^V$ ,  $R^{VI}$  及  $R^{VII}$  等號代表陽性 4, 5, 6 及 7 價之金屬元素。則一切氧化物之化學式可以下列一般式表出之：

陽性原子價	1	2	3	4	5	6	7
氧化物之 化學式	$R_2^I O$	$R^{II} O$	$R_2^{III} O_3$	$R^{IV} O_2$	$R_2^V O_5$	$R^{VI} O_3$	$R_2^{VII} O_7$

由上列一般式觀察，氧化物之化學式蓋極簡單也。所感困難者在於記憶各種元素之原子價耳。然若應用元素週期表，亦甚方便，關於表上元素之位置，只學習時取表參考，日久自然皆能記熟。試以實例就氧化物之化學式與諸君複習之：

(問) 氧化銻之化學式如何? (答) 第五族之陽性原子價有 5 價及 3 價二種, 故銻之氧化物亦有  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  與  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  二種. (問) 氧化鋁之化學式如何? (答) Al 屬第三族, 陽性原子價為 3, 故其氧化物之化學式為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (問) 磷之氧化物有幾種? (答) 磷屬第五族, 其原子價有 5 價與 3 價二種, 故其氧化物亦有二種, 即  $\text{P}_2\text{O}_5$  及  $\text{P}_2\text{O}_3$  是也. (問) 硫之氧化物化學式如何? (答) 硫屬第六族, 有 6 價與 4 價二種, 故其氧化物亦有二種, 即  $\text{SO}_3$  及  $\text{SO}_2$  是也.

### 29. 硫化物之化學式.

何謂硫化物? 硫化物亦如氧化物係指含硫及其他一種元素之化合物. 硫與氧在週期表上同屬第六族, 硫對於多種元素成陰性而作用, 頗與氧相似 (但與氧化合則作陽性), 氧為陰性 2 價, 故硫亦為陰性 2 價也. 此種推想與事實全相符. 故硫化物之化學式與氧化物之化學式亦相似, 試比較如下:

陽性原子價	1	2	3	4	5
氧化物化學式	$\text{R}_2^{\text{I}}\text{O}$	$\text{R}^{\text{II}}\text{O}$	$\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$	$\text{R}^{\text{IV}}\text{O}_2$	$\text{R}_2^{\text{V}}\text{O}_5$
硫化物化學式	$\text{R}_2^{\text{I}}\text{S}$	$\text{R}^{\text{II}}\text{S}$	$\text{R}_2^{\text{III}}\text{S}_3$	$\text{R}^{\text{IV}}\text{S}_2$	$\text{R}_2^{\text{V}}\text{S}_5$

凡硫與他種元素化合, 其化合物之化學式視該元素

原子價之數而相當於上列一般式之一。例如 5 價元素與 S 化合，其化學式為  $R_2S_5$ 。然不可謂凡 5 價元素必能與硫化合，因硫較氧之陰性小而硫化物之種類較氧化物甚少。能生成硫化物之元素如次，就常識觀察，無論何種金屬皆生硫化物，此外與硫化合者為碳及砷，頗易記憶。就週期表觀之，第一，第二，第三（除硼外）及第四族之 C, Sn, Pb；第五族之 As, Sb, Bi 及第六族之 Cr；第七族之錳 (Mn)；及第八族之 Fe, Co, Ni 等皆能與硫化合。茲將各種硫化物與氧化物之化學式比較如下：

<u>1 價金屬</u>	H	Na	K	Cu	Ag	Hg
$R_2O$	$H_2O$	$Na_2O$	$K_2O$	$Cu_2O$	$Ag_2O$	$Hg_2O$
$R_2S$	$H_2S$	$Na_2S$	$K_2S$	$Cu_2S$	$Ag_2S$	$Hg_2S$
<u>2 價金屬</u>	Ca	Sr	Ba			
RO	CaO	SrO	BaO			
RS	CaS	SrS	BaS			

由上式觀之，硫化物之化學式與氧化物之化學式為同型甚明。(問) Sn 之硫化物之化學式如何？(答) Sn 屬第四族，其陽性原子價有 2 價與 4 價二種，查 Sn 之氧化物有 SnO 及  $SnO_2$  二種，同樣，其硫化物亦應有二種，化學



式爲  $\text{SnS}$  及  $\text{SnS}_2$ , 前者應稱爲硫化亞錫 (或一硫化錫), 後者應稱爲硫化錫 (或二硫化錫). (問) 鐵之硫化物其化學式如何? (答) 鐵有陽性 2 價與 3 價二種, 故其硫化物亦應有二種,  $\text{FeS}$  (硫化亞鐵或一硫化鐵) 及  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  (硫化鐵或三硫化二鐵). (問)  $\text{As}$  之硫化物之化學式如何? (答)  $\text{As}$  與  $\text{N}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Sb}$  及  $\text{Bi}$  等元素皆屬週期表第五族, 有陽性 3 價與 5 價兩種, 故得兩種化合物:

氧化物	硫化物
$\text{As}_2\text{O}_3$ (氧化亞砷或 三氧化二砷)	$\text{As}_2\text{S}_3$ (硫化亞砷或 三硫化二砷)
$\text{As}_2\text{O}_5$ (氧化砷或五 氧化二砷)	$\text{As}_2\text{S}_5$ (硫化砷或五 硫化二砷)

### 30. 鹵素化合物之化學式.

週期表第七族之  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  及  $\text{I}$  等四元素總稱曰鹵素 (halogens) [註]. 此等元素與其他某一元素所生成之化合物總稱爲鹵素化合物. 其中  $\text{Cl}$  元素足以代表此族之特性, 故若知氯化物之化學式, 則其他鹵素化合物立可誘導而出. 例如氯化鈉之化學式爲  $\text{NaCl}$ , 則氟化鈉爲  $\text{NaF}$ , 溴化鈉爲  $\text{NaBr}$  及碘化鈉爲  $\text{NaI}$ , 皆可推得. 即將他種鹵素

[註] 請參看附錄 (3).

之記號代入 NaCl 中 Cl 之位置，即得他種鹵素與鈉化合物之化學式。

氯化物可大別為金屬氯化物與非金屬氯化物二類。NaCl 屬於前者， $\text{PCl}_5$  屬於後者，視與氯化合之元素為金屬或非金屬而別；然含有金屬及非金屬兩性之元素，欲明判其屬於何種氯化物，則甚困難，此時惟求熟知其為兩性元素之氯化物可也。

試考察金屬氯化物究為何種物質？金屬氯化物乃金屬元素置換 HCl 中之 H 而成之物質。——金屬可置換酸中之氫，非金屬則不可。例如使 Fe 作用於 HCl 可生  $\text{FeCl}_2$ ，若用磷 (P) 與 HCl 作用，則不能起何種之變化。至於 Cl 與 P 之化合物中有  $\text{PCl}_3$  其物者，非由 P 置換 HC 中之 H 而得，乃此二物質直接作用所生也。

以 R 代表陽性  $n$  價之元素，因氯為陰性 1 價，其氯化物之化學式可書作  $\text{RCl}_n$ 。茲依族之號數將各種氯化物之化學式列舉如下：

週期表族之號數	I	II	III	IV	V
陽性原子價	1	2	3	4 2	5 3
氯化物之化學式	$\text{RCl}$	$\text{RCl}_2$	$\text{RCl}_3$	$\text{RCl}_4$ $\text{RCl}_2$	$\text{RCl}_5$ $\text{RCl}_3$

故氯化物之化學式可由元素之原子價簡便推知，至氯與此等元素能成化合物與否，又屬另外之問題也。(問)吾人已知氧幾能與任何元素化合(因其非金屬性甚強)，觀氯在週期表之位置，可推知其非金屬性亦甚強，然氯亦能與任何元素化合否？諸君試研究之。(答)與氧同樣氯與任何元素殆能化合，譬如多種之金屬與 Cl 接觸時，立即生成氯化物，對於非金屬元素雖有困難化合者，但用間接方法亦能使之化合。如週期表第五族之氮與磷二元素，P 與氯甚易化合，N 不能直接與之化合者，因 N 較 P 居於上位，故其非金屬性較強，此種推理與實驗之結果相符。

週期表第一族元素之氯化物之化學式，悉可以一般式 RCl 表示之，列舉如下：

元 素	H	*Li	Na	K	*Rb	*Cs	Cu	Ag
氯化物	HCl	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	CuCl	AgCl

第二族元素之氯化物之化學式，悉可以  $RCl_2$  表示之：

元 素	Ca	Sr	Ba	Mg	Zn	Cd	Hg
氯化物	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>

上表中 Cu 及 Hg 有 1 價與 2 價二種，故各得二種氯化物：即 CuCl (一氯化銅或氯化亞銅)，CuCl<sub>2</sub> (二氯化

銅或氯化銅)； $\text{HgCl}$  (一氯化汞或氯化亞汞)， $\text{HgCl}_2$  (二氯化汞或氯化汞)。

第三族元素之氯化物之化學式，悉可以  $\text{RCl}_3$  式表示之：

元 素	B	Al	*Ga	*In	*Tl	*Sc	*Y	*La
氯化物	$\text{BCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{GaCl}_3$	$\text{InCl}_3$	$\text{TlCl}_3$	$\text{ScCl}_3$	$\text{YCl}_3$	$\text{LaCl}_3$

第四族元素之氯化物之化學式，有  $\text{RCl}_4$  及  $\text{RCl}_2$  兩型，列舉如下：

元 素	C	Si	Sn	Pb	*Ti	*Zr	*Hf	*Th
氯化物	$\text{CCl}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\text{PbCl}_4$	$\text{TiCl}_4$	$\text{ZrCl}_4$	$\text{HfCl}_4$	$\text{ThCl}_4$
			$\text{SnCl}_2$	$\text{PbCl}_2$				

第五族元素之氯化物之化學式，悉可以  $\text{RCl}_5$  及  $\text{RCl}_3$  兩式表示之：

元 素	N	P	As	Sb	Bi
氯化物		$\text{PCl}_5$	$\text{AsCl}_5$	$\text{SbCl}_5$	
		$\text{PCl}_3$	$\text{AsCl}_3$	$\text{SbCl}_3$	$\text{BiCl}_3$

關於此等化合物之命名法，據民國二十一年教育部公佈化學命名原則 [註]， $\text{CCl}_4$  含有四原子氯應命名為四氯化碳； $\text{PCl}_5$  含有五原子氯，故命名為五氯化磷， $\text{PCl}_3$  則

[註] 請參看書末附錄 (3)。

稱爲三氯化磷。同理，

$\text{AsCl}_5$  稱爲 五氯化砷

$\text{AsCl}_3$  稱爲 三氯化砷

上表中附記 \* 號者，於大學化學系方有學習之必要。由上列而觀，若先知元素所屬週期表之族數，則其氯化物之化學式自易決定也。

依據週期表不難推知金屬元素之原子價，前已述之。至同元素有二種以上原子價者，或週期表族之號數與元素原子價不相同時，亦有簡便記憶之法。即第一族元素皆爲 1 價，Al, Cr, Fe, Sb 及 Bi 等數元素爲 3 價，此外之金屬則悉爲 2 價。如下表所示，甚便記憶。其餘金屬元素之原子價可參酌週期表而推定之。

原子價	1	2	3
金屬名	Na, K, *Cu, Ag, *Hg	Ca, Sr, Ba Mg, Zn, Cd, Hg, *Sn, Pb, Mn, *Fe, Ni, Co, Cu	Al, Fe, Cr, Sb, Bi

惟須注意者，Cu 與 Hg 有 1 價與 2 價二種，Sn 有 2 價與 4 價二種，Fe 亦有 2 價與 3 價二種。(問) 鈣之氟

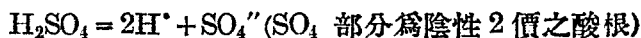
化物之化學式如何？(答) Ca 屬第二族，爲陽性 2 價，鈣之氟化物之化學式爲  $\text{CaF}_2$ 。(問) 鋁之氯化物之化學式如何？(答) Al 爲 3 價 故其氯化物之化學式爲  $\text{AlCl}_3$ 。(問) 鉛之碘化物如何？(答) 鉛爲 2 價，故應作  $\text{PbI}_2$ 。(問) 銅之碘化物之化學式如何？(答)  $\text{CuI}$ 。(問) 銀之溴化物之化學式如何？(答)  $\text{AgBr}$ 。

上述二元化合物爲第七族之 F, Cl, Br, I 及第六族之 O, S 等與他種元素之化合物。其次就第五族之 N 與 P 一述。N 在常溫與任何元素難化合，在高溫能與 Mg, B, Al 化合，呈陰性而作用，因 N 爲非金屬也（惟對氧則呈陽性）。此種成陰性作用之 N 元素，其原子價爲 3，由  $\text{NH}_3$  式思之不難立明。Mg 爲 2 價元素，與 3 價之 N 結合時其式當爲  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ 。B 與 Al 在週期表第三族同爲陽性 3 價，故與陰性 3 價之 N 1 原子恰能結合而成 BN（氮化硼）及  $\text{AlN}$ （氮化鋁），此種推想與實驗之結果亦全然相符。Si 爲 4 價，與 N 化合可生  $\text{Si}_3\text{N}_4$ （氮化矽）。

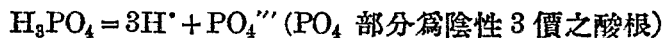
### 31. 由三種以上元素而成之化合物之化學式（鹽類之化學式）。

無機化合物中最多者爲鹽類，所謂鹽乃酸中之 H 爲

金屬置換所得之物，NaCl 與  $\text{CuSO}_4$  皆其例也。吾人欲以推理之法誘導鹽類之化學式，必須先明酸類之分子中，何者為陽性部分，何者為陰性部分，以及陰性部分之原子價為若干等事項。例如硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之 H 為陽性部分， $\text{SO}_4$  為陰性部分，原子價為 2。硫酸在水溶液中能如下式而電離：



磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 之酸根  $\text{PO}_4$  為陰性，其原子價則為 3，其電離式如下：



至於硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 之陰性部分  $\text{NO}_3$  則為 1 價之酸根，此理諸君諒已明白，其根本說明姑從略。茲為討論鹽類化學式方便計，再將重要各酸之化學式錄出，連其陰性根之原子價列成一表如下：

第 七 族	HF (氟化氫), HI (碘化氫), HMnO <sub>4</sub> (高錳酸)	HCl (鹽酸), HClO (次氯酸),	HBr (溴化氫), HClO <sub>3</sub> (氯酸),
第 六 族	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (硫酸), H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (鉻酸)	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (亞硫酸),	H <sub>2</sub> S (氫硫酸),
第 五 族	HN <sub>3</sub> (硝酸), H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (砷酸)	HNO <sub>2</sub> (亞硝酸),	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (磷酸),

第四族	$H_2CO_3$ (碳酸) $H_2SiO_3$ (矽酸)
第三族	$H_3BO_3$ (硼酸)
	$HCN$ (氫氰酸) $H_2Fe(CN)_6$ (氫鐵氰酸) $H_4Fe(CN)_6$ (氫亞鐵氰酸)

## 陰根之原子價表

1 價之陰根	$F'$ , $Cl'$ , $Br'$ , $I'$ , $ClO'$ , $ClO_2'$ , $NO_2'$ , $NO_3'$ , $CN'$ , $MnO_4'$
2 價之陰根	$SO_4''$ , $SO_3''$ , $S''$ , $CrO_4''$ , $CO_3''$ , $SiO_3''$
3 價之陰根	$PO_4'''$ , $AsO_4'''$ , $BO_3'''$ , $Fe(CN)_6'''$
4 價之陰根	$Fe(CN)_6''''$

硝酸鹽之化學式  $NO_3$  為陰性 1 價，故硝酸鹽之化學式最易推出。

1 價金屬硝酸鹽 之一般化學式為  $R^I NO_3$  ( $R^I$  代表 1 價金屬)。

2 價金屬硝酸鹽 之化學式為  $R^{II} (NO_3)_2$  ( $R^{II}$  代表 2 價金屬)。

3 價金屬硝酸鹽 之化學式為  $R^{III} (NO_3)_3$  ( $R^{III}$  代表 3 價金屬)。

舉實例說明之：硝酸銀為  $HNO_3$  中之  $H$  為  $Ag$  所置換而成，故其化學式為  $AgNO_3$ 。(問 硝酸汞之化學式如何?)



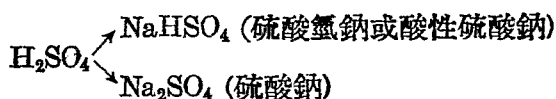
(答) 汞能生 1 價與 2 價兩種化合物, 1 價時為  $\text{HgNO}_3$  (硝酸亞汞), 2 價時為  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (硝酸汞). (問) 硝酸鉛之化學式如何? (答)  $\text{Pb}$  為 2 價, 故其化學式為  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . (問) 硝酸鐵之化學式如何? (答) 鐵之化合物亦有 2 價及 3 價二種, 2 價之鐵鹽為  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  (硝酸亞鐵), 3 價之鐵鹽為  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (硝酸鐵). (問) 硝酸鋁之化學式如何? (答)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . 凡含 1 價陰根之酸, 其鹽類之化學式必與硝酸鹽同型. (問) 高錳酸鉍之化學式如何? (答) 鉍為 2 價, 故其化學式為  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ . (問) 次氯酸鋁之化學式如何? (答)  $\text{Al}$  為 3 價, 故得  $\text{Al}(\text{ClO})_3$ .

硫酸鹽之化學式 1 價金屬硫酸鹽之化學式為  $\text{R}_2^I\text{SO}_4$ , 即與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  同型. 2 價金屬硫酸鹽之化學式為  $\text{R}^{II}\text{SO}_4$ , 然則 3 價金屬之硫酸鹽之化學式如何? (答)  $\text{R}_2^{III}(\text{SO}_4)_3$ . (問) 硫酸鐵及硫酸亞鐵之化學式如何? (答) 硫酸亞鐵為  $\text{FeSO}_4$ , 硫酸鐵為  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . (問) 硫酸鋁之化學式如何? (答)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

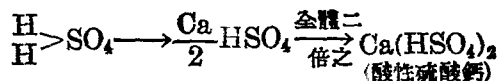
由 2 價陰根所成之酸, 其鹽類之化學式概與硫酸鹽之化學式同型. (問) 矽酸鋁之化學式如何? (答)  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ . (問) 矽酸鈣之化學式如何? (答)  $\text{CaSiO}_3$ .

## 32. 酸性鹽, 正鹽, 二鹽基酸.

鹽酸或硝酸等酸類每 1 分子中可為金屬所置換之 H 只有一原子, 所成各金屬之硝酸鹽僅各有一種. 例如  $\text{HNO}_3$  之 H 以 Na 置換之得  $\text{NaNO}_3$ , 此外即無他種之硝酸鈉存在; 然硫酸中可供金屬置換之 H 則有二原子, 故硫酸鈉可得二種.



此種含有兩原子氫供金屬置換之酸, 如硫酸, 通常稱為二鹽基酸. 只含有一原子氫之酸, 如鹽酸, 硝酸, 則稱為一鹽基酸. 由此推之, 故磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 稱為三鹽基酸, 因其一分子中有 3 氫原子可供金屬置換也. 依前之討論, 1 價金屬硫酸鹽之化學式固易書出, 設遇酸中 1 氫原子須以 2 價金屬如 Ca 者置換之, 其所成之鹽之化學式又如何? 則可依下式推之:



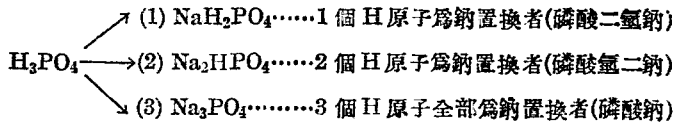
凡二鹽基酸, 三鹽基酸中可供置換之氫原子有殘留時, 所成之鹽稱為酸性鹽.  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  等皆為酸

性鹽之例。若酸中之氫全部被置換者，則稱為正鹽。

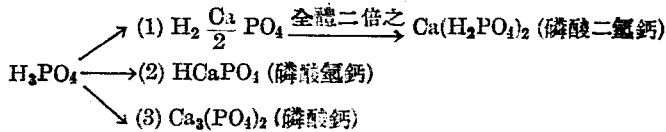
(問) 酸性碳酸鈣之化學式如何？(答) 此為  $\text{H}_2\text{CO}_3$  之 1 H 原子為 Ca 所置換而生之鹽，即  $\frac{\text{Ca}}{2}\text{HCO}_3$ ，將全部二倍之，則為  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  之式。

### 33. 磷酸鹽之化學式。

1 價金屬之磷酸鹽有如下三種：



(1) 及 (2) 為酸性鹽，(3) 為正鹽。通常所稱之磷酸鹽係指正鹽。2 價金屬之磷酸鹽之化學式如次：



故鈣之磷酸鹽共有正鹽  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  及酸性鹽  $\text{CaHPO}_4$  與  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  等三種。

3 價金屬之磷酸鹽之化學式成  $\text{R}^{\text{III}}\text{PO}_4$  之型，但此係正鹽。(問) 磷酸鋁之化學式如何？(答) Al 為 3 價， $\text{PO}_4$  亦為 3 價，故磷酸鋁之化學式應為  $\text{AlPO}_4$ 。(問) 磷酸鐵之化學式如何？(答) 共有二種，2 價鐵之磷酸鹽為  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ，

3價者爲  $\text{FePO}_4$ .

### 34. 金屬鹽類化學式之總結.

1 價陰根之酸 ( $\text{HNO}_3, \text{HNO}_2, \text{HCl} \dots\dots$ ), 其金屬鹽之化學式與硝酸鹽之化學式同型.

2 價陰根之酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{CO}_3 \dots\dots$ ), 其金屬鹽之化學式與硫酸鹽之化學式同型.

3 價陰根之酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \dots\dots$ ), 其金屬鹽之化學式與磷酸鹽之化學式同型

4 價陰根之酸 ( $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), 其金屬鹽之化學式如何, 則請諸君試研究之.

原子價	化學式
1	$\text{R}_4^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CN})_6$
2	$\text{R}_2^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$
3	$\text{R}_4^{\text{III}}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$

(問) 設以  $\text{R}^n$  表原子價爲  $n$  之金屬, 以  $\text{X}^m$  表原子價爲  $m$  之酸根, 則鹽類之一般式爲何? (答) 酸根之原子價乘原子數之積應與金屬原子價乘原子數之積相等, 故鹽類之一般式當如下:



## 第七章

### 化合物之性質

化合物之性質中，最先應注意者爲化合物能溶解於水否？若爲難溶性，則如何能使其易於溶解？其次須注意者爲化合物之狀態，即化合物在通常溫度狀況之下，爲氣體或固體乎？抑爲液體乎？關於此等情形若不知其大概，則研究化合物之性質及化學反應時甚感困難。茲沿週期表之順序，分述一般化合物之狀態如下。

#### 35. 化合物之狀態。

自第七族始，氟與氯皆爲氣體，然本族元素之密度隨原子量而增加，故溴爲液體而碘爲固體。諸君試設想此等元素與氣體中最輕之氫結合而成之物質爲氣體乎？液體乎？氣體較液體固體爲輕，則與輕如氫之物質結合而成者亦爲氣體，理甚顯然。實際情形與此推想相符，HF, HCl, HBr, 及 HI 悉爲氣體也，而 I 本屬固體，與氫結合則成

氣體，豈非趣事？ $\text{HCl}$  最易溶解於水而成所謂“鹽酸”，此人所共知者；若將  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  溶解於水，則亦得似鹽酸之強酸。稍有異者惟  $\text{HF}$ ，此物在常溫狀況成液體，是為週期表之特例，即首位元素不能代表該族元素之性質者也。

金屬為固體，氯與金屬結合之生成物（即金屬氯化物）悉為固體，非金屬氯化物則以氣體及液體為多。至如第三族之  $\text{AlCl}_3$  成固體而  $\text{BCl}_3$  則成液體；第四族之  $\text{SnCl}_2$  為固體而  $\text{SnCl}_4$  則為液體，乃因元素之陽性原子價增加，其非金屬性亦增加所致。由此諸君試推想  $\text{SiCl}_4$  與  $\text{CCl}_4$  之狀態為何？ $\text{SnCl}_4$  既為液體， $\text{Si}$  與  $\text{C}$  皆較  $\text{Sn}$  之原子量小，則其氯化物  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  皆不能為固體，實際上兩者悉為液體。至於第五族之  $\text{PCl}_3$  與  $\text{PCl}_5$  二化合物，前者為液體，後者為固體。查液體之  $\text{PCl}_3$  再與  $\text{Cl}$  結合而生之  $\text{PCl}_5$  反為固體，此則著者亦不知其理由，是為例外。以上關於氯化物之狀態概括述之如此。

其次考察第六族元素之化合物。金屬為固體，故金屬氧化物應為固體，此推想與實際相符。第三族之  $\text{B}$  與  $\text{Cl}$  化合而成之  $\text{BCl}_3$  為液體，然較  $\text{Cl}$  原子量小之  $\text{O}$  與  $\text{B}$  結合而成之化合物  $\text{B}_2\text{O}_3$  反為固體，此亦為例外。第四族

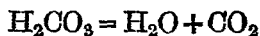
之  $\text{SiO}_2$  當然爲固體,天然所產之水晶即純粹之  $\text{SiO}_2$  也。 $\text{CO}$  與  $\text{CO}_2$  乃諸君所熟知均爲氣體。第五族氮之氧化物中  $\text{NO}$  (氧化氮) 及  $\text{NO}_2$  (過氧化氮) 二種,由其成分元素皆爲氣體之點推想,應悉爲氣體,實際與此推想相符。此外尚有一種氮之氧化物即  $\text{N}_2\text{O}_5$  則爲固體,著者研究化學二十五年,尙未曾見固體之  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,惟據此以推定  $\text{P}_2\text{O}_5$  則當然亦爲固體,此預想與事實仍一致也。第六族  $\text{S}$  與  $\text{O}$  之化合物,  $\text{SO}_2$  爲氣體,然  $\text{SO}_3$  則爲固體,氧原子之數僅增 1,其生成物即由氣體變爲固體,真不可思議矣。第七族鹵素之氧化物爲何種狀態現無學習之必要,以下就硫化物論之。金屬硫化物當然爲固體。第四族之  $\text{C}$  與  $\text{S}$  化合而成之  $\text{CS}_2$  (二硫化碳) 爲液體 因  $\text{CO}_2$  爲氣體,以較  $\text{O}$  原子量大之  $\text{S}$  置換之,其密度當然增大也。此外  $\text{S}$  之非金屬化合物尙有  $\text{H}_2\text{S}$  一種爲氣體,乃化學上甚重要之化合物。——1 c.c. 水中約能溶解 2 至 3 倍之  $\text{H}_2\text{S}$ 。

第五族元素與  $\text{H}$  之化合物  $\text{NH}_3$  (氨),  $\text{PH}_3$  (磷化氫),  $\text{AsH}_3$  (砷化氫), 請諸君預想其狀態爲何? 據上所述,以碘原子量之大,其氫化物尙成氣體,則此等化合物亦必爲氣體,此推想與實驗結果相符。以上係就二元化合物之

狀態而言，諸君試按週期表玩索而研究之。

### 36. 酸，鹽基及鹽之狀態。

以下沿週期表之順序討論酸之狀態。第七族除 HF 爲同族中之例外——在常溫狀況 HF 爲液體——，其他鹵素與氫之化合物悉爲氣體，並易溶解於水而成強酸。至次氯酸 HClO 與氯酸 HClO<sub>3</sub>，據實驗之結果，僅能於水溶液之狀態少量存在而已。第六族之硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，諸君熟知其爲液體。亞硫酸爲 SO<sub>2</sub> 氣體之水溶液。鉻酸 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 亦爲液體。第五族之 HNO<sub>3</sub> 爲有揮發性之液體，亞硝酸 HNO<sub>2</sub> 乃含有極少量 (0.5%) HNO<sub>2</sub> 之水溶液，非如 HNO<sub>3</sub> 與 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 全部液體爲酸者。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 與 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 皆成水溶液之狀態。第四族之碳酸爲 CO<sub>2</sub> 氣體之水溶液，在常溫時水中約能溶存 2—3 倍之體積。若將此種水溶液加熱，H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 立即分解而生 CO<sub>2</sub>，



第三族之硼酸爲白色固體，諸君所熟知者也。由上而觀，酸爲液體者居多數。

金屬之氫氧化物稱爲鹽基，前已述之。然金屬氫氧化物成何狀態，諸君能預想之乎？鹽基皆爲固體，惟氫氧化鈹



( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 乃溶氨 ( $\text{NH}_3$ ) 於水而成,故為液體。

無機化合物中種類最多者為鹽類,其中如食鹽( $\text{NaCl}$ ) 為吾人常用之調味料,故談鹽立即令人憶及食鹽,食鹽既為固體,其他各種亦皆類似食鹽,全屬固體,豈非趣事? 凡合金屬之化合物殆全數與金屬同樣為固體,由非金屬而成之化合物,則以氣態及液態為多. 總之,金屬較非金屬為重,含有重物質之化合物多為固體,含有輕物質如非金屬者,則多成氣體或液體。

其次,無機化合物中佔最多數之鹽類能溶於水否,以及難溶性者如何可使其變易等點,亦頗重要,則於下節述之。

### 37. 關於化合物溶解度之常識。

(1) 鈉或鉀之化合物悉易溶於水. 此項簡單性質之應用甚廣,蓋普通酸類共有二十餘種,凡其中之氫以鈉,鉀置換所成之鹽,悉易溶解於水。

(2) 強酸之鹽類易溶於水者居多數. 硝酸鹽與氯酸鹽悉易溶解於水,一無例外。

(3)  $\text{HCl}$  之  $\text{H}$  以金屬置換所生之氯化物,多易溶解於水;其中難溶性者僅有三種:即  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HgCl}$  及  $\text{PbCl}_2$ , 又  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  及  $\text{Bi}$  之氯化物,在水中呈不透明之濁狀,但加

入 HCl 立即溶解而透明。

(4) 硫酸鹽中難溶於水者僅有如次四種： $\text{CaSO}_4$ ， $\text{SrSO}_4$ ， $\text{BaSO}_4$ （此等元素皆同屬第二族，甚便記憶）及  $\text{PbSO}_4$ 。此外之硫酸鹽悉能溶於水。

(5) 第五章 21 節所述之酸除 HX (X = Cl, Br, I),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等強酸及  $\text{HNO}_2$  之外，其餘各酸之鹽類雖多，概難溶解於水（但 Na, K 之鹽不在內），若欲令其溶解，只須滴加 HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，或  $\text{HNO}_3$  任何一種即可。（金屬硫化物中有難溶於 HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等酸者，但於 HCl 與  $\text{HNO}_3$  之混合物中則易溶之。）

$\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  之 H 為金屬所置換者（除 Na 與 K 之鹽外）難溶於水，亦不溶於酸中。

(6) 氧化物及氫氧化物之溶解度，前已論及，即金屬氧化物作用於水，則生金屬氫氧化物。其中除 Na, K, Ba (Sr, Ca 少量能溶) 外，其餘之氧化物殆悉為不溶性。例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  即頗難溶解於水，其少量溶解者則成氫氧化物  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之狀；其他各種金屬之氧化物皆頗似此，僅能極微量溶解於水中而成氫氧化物。

總之，金屬氧化物難溶於水者甚多，反之，非金屬氧化物則多數為易溶性，豈非極有趣味之現象乎？



## 第二編

# 化學反應之意義 化學方程式之解法

## 第一章

### 置換反應

#### 1. 有無化學反應之推定法.

中等學生對於化學最感困難者，莫過於化學方程式之解法；然化學最有趣味處亦即在此，解化學方程式果如諸君用段片暗記之法，誠屬苦事。本編即擬與諸君研究此一問題。今日一般中學之化學教科書或所謂升學指南關於化學之書籍內，有多數化學之方程式分條羅列而互無關聯，故學者覺其繁雜；然化學方程式之作用在表明化學變化，化學變化之種類是否多數皆孤立存在，而無互相之關係可尋乎？抑或如前編所討論者，依門德雷業夫氏之週期表，將 90 餘種元素就各族之代表者研究之，即可推知其他元素之性質到某程度，由是化學之學習甚為簡易，已

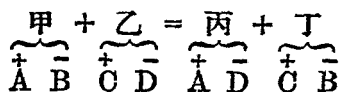
爲吾人所體驗者。故關於化學變化之種類，自外表而觀雖屬極夥，然大體分爲若干簡單種類以研究之可能乎？此卽問題之所在也。著者擬將一般化學變化大別爲如下之數類：

- (1) 置換反應；
- (2) 氧化及還原反應；
- (3) 熱分解反應；
- (4) 雜反應。

此四類反應中，以第一及第二兩類反應之數爲最多。

先就第一類置換反應討論之。化合物乃由二種或二種以上異元素而成立，故現所論者設僅由一種元素成立之物質自不在內。前已反覆申述，凡化合物必須由陰性（以 $-$ 表之）部分與陽性（ $+$ ）部分組合方能成立。設有化合物甲乙二種，欲使其發生化學變化，二種物質內部究起如何之反應狀態乎？試簡釋如下：

凡甲乙二種化合物反應時，甲化合物中之陽性部分與乙化合物中之陰性部分結合，同時甲化合物中之陰性部分與乙化合物中之陽性部分結合，由是生成兩種新物質，可用下式表之：



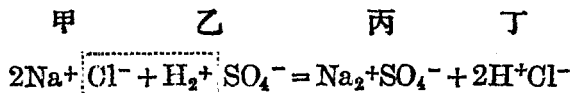
A 表甲化合物中之陽性部分，B 表其中陰性部分，C 表乙化合物中陽性部分，D 表其中陰性部分。甲與乙若起反應則得右端丙與丁二種新物質，否則不過混合一處而已。雖然，甲與乙究竟發生反應否，亦為吾人應加研究者，要之，甲與乙反應否，如何可以決定或判斷而預測之，此實為一極有趣之問題也。

據研究之結果，吾人得知在上式中之丙或丁，若適合於下列條件之一，甲與乙即能實際起化學反應，而生丙與丁，其條件有三：

- (1) 揮發性物質或氣體；
- (2) 難溶於水之物質；
- (3) 難於電離之物質（電離之理將於後章述之）。

今舉若干實例由諸君自行判斷之：

I. 【問】 加濃硫酸於氯化鈉之固體起反應否？



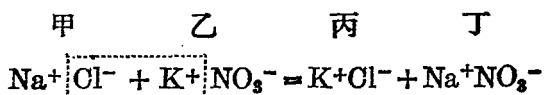
【答】 由上式而觀， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  為固體（凡鹽皆為固體，

已於第一編中述之), HCl 則為氣體, 合於第一條件, 故此反應實際能發生也。

【問】 溶解氯化鈉於水, 於溶液中加稀硫酸起反應否?

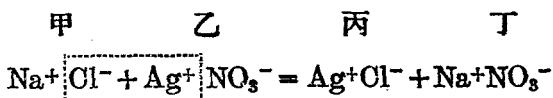
【答】 混合之溶液中既有水分, 所生之氯化氫得溶解於水而成稀鹽酸, 稀鹽酸並非氣體, 又無揮發性, 可斷定此時不能起反應。(問) 然若加熱於此種溶液, 且繼續加熱若干時間, 能生反應否, 又判斷之。(答) 稀鹽酸無揮發性, 雖熱之亦不起反應, 但若繼續加熱, 則混合溶液中之水分逐漸蒸發, 致稀鹽酸漸變為濃鹽酸, 此時若再受熱即成氯化氫氣體而揮發, 故惟達此狀況時則反應發生矣。豈非甚有趣之事。(問) 加濃鹽酸於硫酸鈉之固體時起反應乎? 又熱此混合物如何? (答) 考反應生成物  $\text{NaCl}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  二者均無揮發性, 故不起反應。若加熱於混合物則鹽酸首先揮發, 繼續加熱增高溫度, 可使  $\text{H}_2\text{SO}_4$  亦達揮發之狀, 然此時溶液中已毫無鹽酸存留 (因鹽酸較硫酸之揮發性甚大), 故 HCl 與  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  絕不能起反應也。

II. 【問】 加  $\text{KNO}_3$  之溶液於  $\text{NaCl}$  水溶液中起化學反應否?



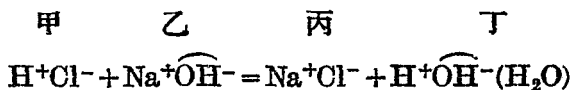
【答】 依第二條件考反應之生成物，若有一種為難溶性者，則起化學反應。今 KCl 與 NaNO<sub>3</sub> 均易溶解於水，故可斷本題不能起反應。

【問】 加 AgNO<sub>3</sub> 於 NaCl 之水溶液中起反應否？



【答】 生成物之一如 AgCl 難溶於水，可斷定本反應能發生。

III. 【問】 加氫氧化鈉溶液於鹽酸中起反應否？



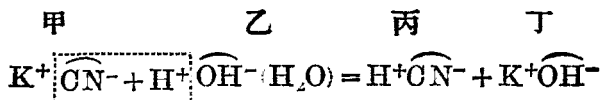
關於電離之理（即化合物之水溶液中其分子解離為離子之現象）將於後章討論，現且不提。然因諸君在中學已大體知其意義，茲為證明置換反應，特舉一例述之。

【答】 考反應之生成物中，NaCl 易於電離，但水為不易電離之物質，故可斷定本題能起反應。

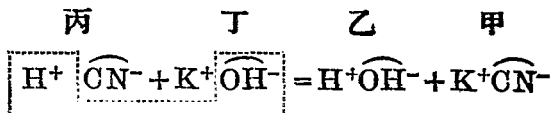
【問】 將氰化鉀 (KCN) 之固體溶解於水，能稍稍起



化學反應乎？



【答】 本題稍難判斷。俟電離之章討論後，諸君即毫無困難而明。查 KCN 與 KOH 二物於水溶液中均易電離，HOH(H<sub>2</sub>O) 微能電離，HCN 為電離度甚小之酸，故甲與乙能稍起反應。何以僅稍起反應而不能全部反應，須補充說明如下：凡酸之強弱與其能電離之程度有密切之關係，電離度大者為強酸，電離度小者為弱酸，電離度之大小雖相差極微，對於酸之強弱亦有影響，換言之，甲酸之電離度若較乙酸微大，該方即成較強之酸，反之亦然。依此觀察，HCN 之電離度甚小，當為弱酸，然水之電離度則尤小，僅略有電離之痕跡而直可視為不電離，水與 HCN 比較當然為更難電離之物質。故上舉之方程式可逆轉而進行即



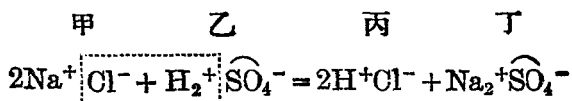
換言之，因 H<sub>2</sub>O 較 HCN 之電離度甚小，丙與丁混合時可生甲與乙。此兩種反應究向何方進行較多（甲+乙→丙

+丁或丙+丁→甲+乙), 乃視  $H_2O$  與  $HCN$  二化合物電離之難易爲斷, 若雙方之電離度相等, 則兩反應進行之程度亦相等, 由是則本反應向丙+丁→甲+乙之方進行較多. 要之, 吾人若依電離之條件判斷化學反應, 須知何方發生較難電離之物質, 則反應即向該方多進行也.

由上述而觀, 凡混合二種化合物而判斷其能起化學變化否, 以熟知化合物之性質爲要, 尤以關於化合物之有無揮發性? 是氣體否? 難溶解於水否? 以及電離之難易等數項, 若能於先明白, 則判斷反應實非難事. 判斷化學反應之有無, 既視對於化合物性質之知識而定, 故前編之末特與諸君討論此事以爲本章之基礎也.

## 2. 發生氯化氫之反應.

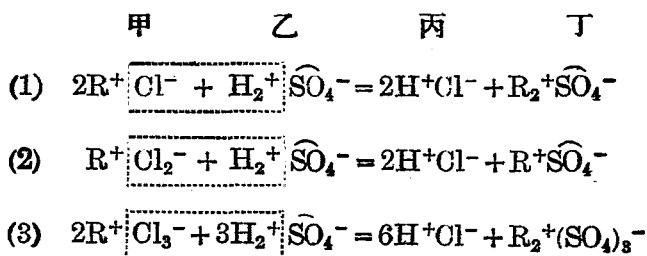
今再依下列之反應式與諸君進而討論之.



由前節之討論, 關於兩種化合物起化學反應之條件既明. 所餘之問題即反應物質間之數量關係如何? 關於此事則化學方程式爲不可少. 試就發生氯化氫之反應與諸君練習方程式之寫法. 製取  $HCl$  時, 因 1 分子  $H_2SO_4$  中

之  $H_2$  須與  $Cl$  二原子結合，故  $NaCl$  須 2 倍之， $2NaCl$  爲  $\frac{NaCl}{NaCl}$  之簡寫，非  $Na$  二原子與  $Cl$  一原子也。  $SO_4^-$  與  $Na^+$  結合， $SO_4$  爲陰性 2 價，可與  $Na$  (陽性 1 價) 二原子結合，故生成  $Na_2SO_4$ 。由此觀之，欲充分理解化學方程式，須先將反應物質及生成物質之化學式之寫法充分練習至書出時能毫不感受困難爲佳，故本書以過半篇幅與諸君討論化合物及一般化學式之推定法，蓋化學方程式爲化學變化之骨子，而一般化學式又爲化學方程式之前提也。

加濃硫酸於各種金屬之氯化物，悉可發生氯化氫。金屬氯化物之化學式 1 價時爲  $RCl$ ，2 價時爲  $RCl_2$ ，3 價時爲  $RCl_3$ 。此三種情形之反應可以下列三方程式表示之：



第(3)式係數之配合法，因  $RCl_3$  之  $Cl_3$  與  $H_2SO_4$  之  $H_2$  須結合恰成  $HCl$  之狀，故  $H_2$  之方應 3 倍之， $Cl$  之方應 2 倍之，則雙方各成 6 而相等，其方程式即可安心書出。或

依甲化合物之陽性部分 R 與乙化合物之陰性部分  $\text{SO}_4$  配合時之情形，以定其係數亦無不可。因 R 爲 3 價，與 2 價之  $\text{SO}_4$  結合而成  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ，R 方面須二原子， $\text{SO}_4$  根須三個，故 RCl 之方須 2 倍而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之方須 3 倍也。

【問】諸君，1 價金屬共若干種？（答）Na, K, Cu, Ag, Rb\*, 及 Cs\* 等六種。

【問】3 價金屬共若干種？（答）Fe, Al, Cr, Sb, 及 Bi 等共五種。

【問】2 價金屬如何？金屬中 2 價者最多，除上舉 1 價及 3 價之各種外，其餘幾悉爲 2 價之金屬：即第二族之 Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg 及 Cu；第四族之 Sn 與 Pb；第七族之 Mn 及第八族之 Fe, Co, Ni 等十三種。依此計之，則金屬氯化物共有 24 種。1 價者 6 種，2 價者 13 種，3 價者 5 種（即  $6+13+5=24$  種）。加濃硫酸於此 24 種金屬之氯化物，悉與加於 NaCl 時相似能發生 HCl，由是而推之，諸君不難將此 24 種化學變化以方程式安心書出矣。吾人如此學習化學，則化學爲暗誦式之學問乎？抑亦可用推理方法研究者乎？

工業上製造氯化氫常以 NaCl 爲原料，因金屬氯化物

中以 NaCl 之價最廉。於實驗室則可不拘，凡金屬之氯化物悉可用之。

【問】 加濃硫酸於氯化鎂時之反應如何？

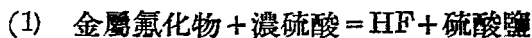
【答】  $MgCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + MgSO_4$

【問】 加濃硫酸於氯化鋁時之變化如何？

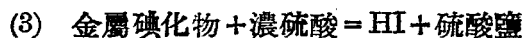
【答】  $2AlCl_3 + 3H_2SO_4 = 6HCl + Al_2(SO_4)_3$

諸君，關於發生 HCl 之反應，再作進一步之研究如何。使含氯之化合物與含氫之化合物作用，必發生 HCl，惟須注意者，宜用無揮發性之酸，無揮發性之酸除  $H_2SO_4$  外，有第五族之磷酸  $H_3PO_4$ 。故凡使無揮發性之酸作用於金屬氯化物，悉可製得氯化氫。

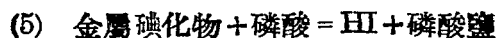
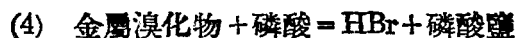
由此進而討論生 HF, HBr, 及 HI 之反應。依諸君從來暗誦式之學習法，欲述 HF 之製法，不無困難。實則關於此等酸類之製法，若不能藉已有知識推究而得，不可謂爲澈底明瞭也。試細心觀察，F, Cl, Br 及 I 皆週期表第七族之元素，是族元素之代表即上述之 Cl。HCl 之製法既明，則凡鹵素與氫之化合物之製法，不難由其代表元素之製法推出。換言之，凡金屬氯化物加濃硫酸必得 HCl，則下列之關係當亦可成立。



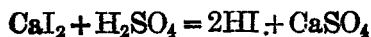
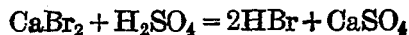
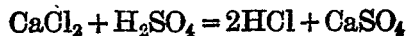
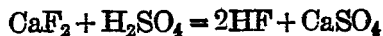
金屬氟化物亦如氯化物，已知者共有二十餘種。其中任一  
種與濃硫酸作用，悉發生 HF，豈非有趣味之現象乎？工業  
上製造氟化氫因力求經濟，故常以  $\text{CaF}_2$  為原料。同理



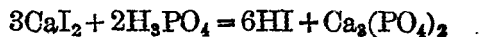
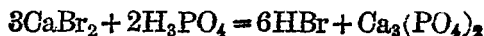
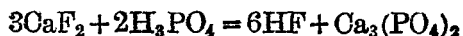
此二反應亦可成立，并與實驗之結果相符。且諸君升入高  
級學校繼續深造化學時，由實際製造 HBr 及 HI，將知  
使用無揮發性之酸以磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  為最佳，因硫酸與生成  
之 HBr 及 HI 能復起其他作用也。



茲將 HF, HCl, HBr, HI 之鈣鹽與濃硫酸之作用，用方  
程式表示如下：



若以磷酸代上式中之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，復得四種變化如下：

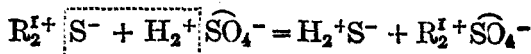


上式依化合物陰陽性兩部之原子價與其數之乘積須相當之理，故將  $\text{CaF}_2$  3 倍之， $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 倍之，則  $\text{Ca}$  與  $\text{PO}_4$  恰能成完全結合之狀而生  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  也。

故諸君欲製  $\text{HF}$ ，只須如上述以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作用於金屬之氟化物即得。氟化物共有二十餘種，故反應可得四十種以上。其他各種鹵素之酸亦可由同理甚易推出。由是諸君共得  $40 \times 4 = 160$  種化學變化，悉如製  $\text{HCl}$  時加濃硫酸於食鹽之簡單，然此乃受門得雷業夫週期表之所賜也。

### 3. 發生 $\text{H}_2\text{S}$ 之反應。

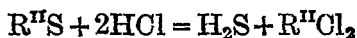
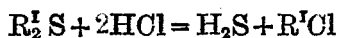
$\text{H}_2\text{S}$  為諸君所熟知之氣體。用製  $\text{HCl}$  同型之反應使金屬硫化物作用於酸，即可得之。仍以  $\text{R}^{\text{I}}$  代表 1 價之金屬，則



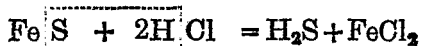
以  $R^{II}$  代表 2 價之金屬，則得



使用  $H_2SO_4$  之目的乃供給 H，以 HCl 代之，可推知有如下之變化：



本反應之用途甚廣，須注意。而金屬硫化物中價最廉者為鐵之硫化物，故需用多量  $H_2S$  之實驗室中，悉以 HCl 或  $H_2SO_4$  處理 FeS 而製之。



金屬硫化物中凡能溶解於鹽酸與硫酸者，悉依上述之反應而發生  $H_2S$ ，其難溶於酸者及因發之稀濃而結果異者，亦有數種，列舉如下以供參考。

$As_2S_3$  (硫化砷)， $HgS$  (硫化汞)， $PbS$  (硫化鉛)，

$Ag_2S$  (硫化銀)， $CuS$  (硫化銅)， $Sb_2S_3$  (硫化銻)，

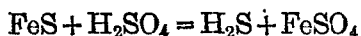
$Bi_2S_3$  (硫化鉍)， $SnS$  (硫化錫)， $CdS$  (硫化鎘)。

除上列九種外，其餘之硫化物悉能溶解於酸。例如 FeS。



MnS, ZnS, Na<sub>2</sub>S 等,置入稀酸時悉立即溶解而發生 H<sub>2</sub>S.

【問】由上之討論中,得知製 HCl 時須用濃硫酸於金屬氯化物,若用稀酸則不可,而製 H<sub>2</sub>S 時適反,須用稀硫酸,若用濃硫酸則 H<sub>2</sub>S 之發生極遲緩,此皆由實驗所得之結果也,諸君,其故安在乎?(答)試就 FeS 溶解於 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之情形而研究之,



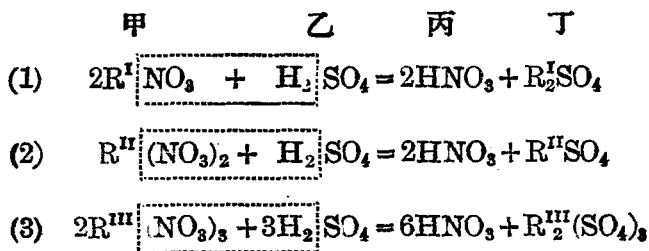
本反應中最先發生者為 FeSO<sub>4</sub>, 此物掩蓋於 FeS 之表面而隨即為水溶解而除出,於以造成 FeS 之新表面,再依上述之反應進行而發生 H<sub>2</sub>S. 考此反應之過程,其要件為最初由反應所生之 FeSO<sub>4</sub> 須由 FeS 之表面除去. 濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 甚難溶解 FeSO<sub>4</sub>, 稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中因含甚多之水分, FeSO<sub>4</sub> 極易溶解. 故以金屬硫化物為原料製造 H<sub>2</sub>S 時,必須使用稀硫酸者即由於此也.

以稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作用於鋅, 鋅溶解而生氫 (Zn + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = H<sub>2</sub> + ZnSO<sub>4</sub>), 若以濃硫酸則 Zn 不能溶而 H<sub>2</sub> 亦不發生, 與上述之反應同理. 蓋濃硫酸不能溶解 ZnSO<sub>4</sub>, 稀硫酸中含有水分則能使 ZnSO<sub>4</sub> 溶解而露出 Zn 之新表面, 反應遂得以進行.

要之，凡金屬硫化物與稀酸作用（但難溶於稀酸之硫化物除外），必生  $H_2S$ ，惟所用之酸限於  $HCl$  與  $H_2SO_4$  二種， $HNO_3$  復能與  $H_2S$  起反應，則不能用。

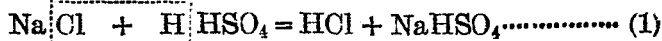
#### 4. 製硝酸之反應.

最濃之鹽酸每 100 克中約含  $HCl$  40 克，含水約 60 克。濃  $H_2SO_4$  與濃  $HNO_3$  幾全部皆為酸。 $HNO_3$  在  $150^\circ$  以下沸騰，故為揮發性酸之一種。諸君對於  $HNO_3$  之製法，諒已能自行推知。即將含  $NO_3$  根之化合物（硝酸鹽）作用於含  $H$  之化合物（酸）則得硝酸。吾人已知凡無揮發性之酸（ $H_2SO_4$  或  $H_3PO_4$ ）作用於金屬氯化物，悉可得  $HCl$ ；與此同理，使此等酸類作用於硝酸鹽，亦悉可得  $HNO_3$ ，證之實驗之結果誠與此種推想相符。

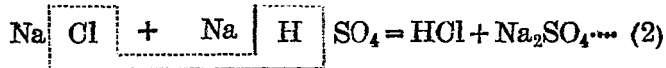


$R^I, R^{II}, R^{III}$  表 1, 2 及 3 價之金屬； $R^I(NO_3)$ ,  $R^{II}(NO_3)_2$  及  $R^{III}(NO_3)_3$  為 1, 2 及 3 價金屬硝酸鹽之化學式。

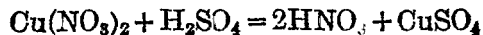
前述用濃  $H_2SO_4$  與金屬氯化物作用而發生  $HCl$  之反應，不必一定加熱，據實驗之結果，於常溫使濃硫酸作用於  $NaCl$  可生下列之反應：



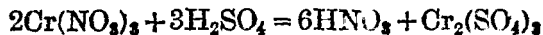
即硫酸中之  $H$  用於反應者僅其一半，若溫度升高（至  $500^\circ$  以上）則  $H$  之全部起作用，此時之反應如下式：



其詳細說明於中學尚非必要，今姑從略。至於硝酸則異於氯化氫；在常溫時難揮發，若不使其成易揮發之狀，則反應難進行，故硝酸鹽與濃  $H_2SO_4$  作用時有加熱之必要。工業上製硝酸限於用廉價原料，智利出產多量之  $NaNO_3$ ，稱為智利硝石，遂成最普通之造  $HNO_3$  原料，加濃硫酸於智利硝石熱之，即為工業上製  $HNO_3$  之普通方法。學術上則凡置濃硫酸於硝酸鹽加熱，必可得  $HNO_3$ ，例如置  $H_2SO_4$  於硝酸銅，加熱，則起下列之反應：



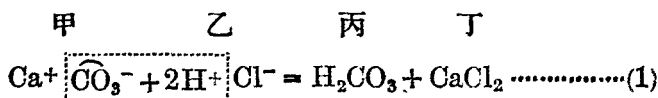
置  $H_2SO_4$  於硝酸鉻，加熱，則起下列之反應：



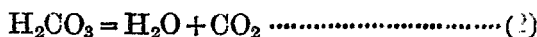
### 5. 發生 $\text{CO}_2$ 之反應.

發生  $\text{CO}_2$  之反應,望諸君立用推理之法推出,不免稍感困難,若僅暗記其製法,反非真正之化學知識矣.

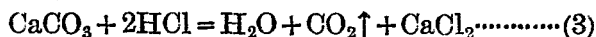
吾人熟知  $\text{CO}_2$  能溶解於水而成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ ),此化合物稱爲碳酸.碳酸不甚安定,且溶解於水或其他強酸之量甚少,極易如下式而分解:  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . 基於此種性質,故吾人只須研究發生  $\text{H}_2\text{CO}_3$  之反應,則  $\text{CO}_2$  之製法自明. 凡使含 H 之化合物(酸)作用於含  $\text{CO}_3$  根之化合物,必得  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . 含  $\text{CO}_3$  根之化合物爲碳酸鹽,即以金屬置換  $\text{H}_2\text{CO}_3$  中之 H 而成之物質. 碳酸鹽最廉者爲大理石(碳酸鈣),故於化學實驗室中,常以大理石爲製  $\text{H}_2\text{CO}_3$  之原料. 酸類  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  可任用一種,惟  $\text{H}_2\text{SO}_4$  不宜. 因  $\text{H}_2\text{SO}_4$  與  $\text{CaCO}_3$  作用則生  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4$ ),爲難溶於水及稀硫酸之一種物質. 此物既難溶解於水,乃成一包殼之狀覆蓋於  $\text{CaCO}_3$  之表面,致內部之  $\text{CaCO}_3$  不能接觸於酸,反應遂不能進行. 譬如砂糖雖易溶於水,若包以玻璃之薄膜,又安能溶解乎?故製  $\text{H}_2\text{CO}_3$  宜用  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$ ,而硝酸較鹽酸價昂,故實驗室中常用  $\text{HCl}$ . 其反應式如下:



於是  $\text{H}_2\text{CO}_3$  立即分解：

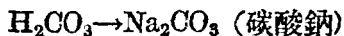
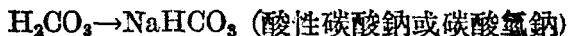


將(1)與(2)兩方程式合併之得：

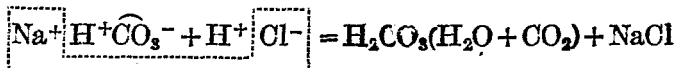
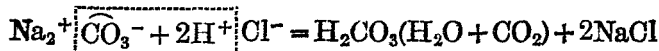


如上用(1),(2)兩方程式將加鹽酸於碳酸鹽所起之變化表  
出,較之僅書(3)式以表其反應者,對於化學變化之真象,  
學者當較為明白.關於碳酸鹽,尚有一趣事,諸君以為任何  
金屬之碳酸鹽均存在乎?其實不然.1價與2價金屬之碳  
酸鹽甚易製造,3價金屬之碳酸鹽僅限於特殊狀況有之,  
通常並不存在也.

碳酸一分子中含有二原子氫,故用金屬置換之可得  
兩種鹽,置換全部 H 者得正鹽(或中性鹽),置換一半氫  
者得酸性鹽.例如:



酸性鹽與正鹽同,遇酸則生  $\text{CO}_2$ ,如下式所示:



總結以上各節所述，關於第一類發生揮發性物質或氣體之置換反應，已討論完畢。以下則就生成難溶性物質之置換反應研究之。

### 6. 難溶性化合物之製法。

第一編第七章曾述及關於化合物溶解度之常識，若無該章之基礎，本節將不易理解，望諸君先溫習之。茲討論下之數點：化合物能溶解於水與否？若為難溶性者，如何可使之溶解？

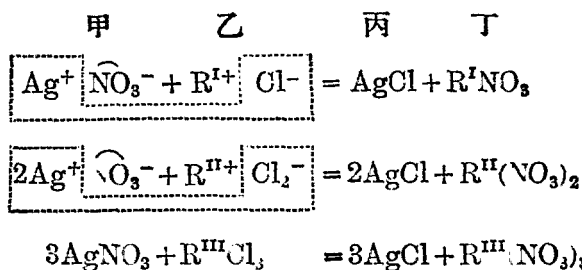
(1) Na, K, 及  $\text{NH}_4$  之化合物，悉易溶解於水。

(2) 強酸之鹽類易溶性者甚多。硝酸氯酸之鹽類悉溶解於水。氯化物中難溶於水及稀鹽酸者惟  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HgCl}$  及  $\text{PbCl}_2$  等數種。硫酸鹽中難溶於水及稀硫酸者為 Ca, Sr, Ba 及 Pb 之硫酸鹽。

(3) 強酸以外各酸之鹽類難溶性者較多，但此等物質必易溶解於強酸。

(4) Sn, Sb, Bi 之化合物難溶於水，但加鹽酸皆溶解。

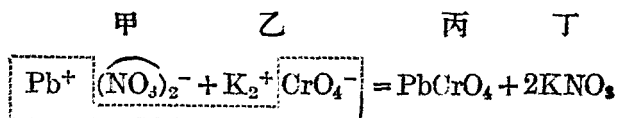
舉實例說明如下：製造 AgCl 用何種反應？凡銀之化合物易溶於水者與 Cl 之化合物易溶於水者相作用，必得 AgCl。何者為易溶性之銀鹽，諸君依據化合物溶解度之常識，諒能憶及硝酸鹽悉易溶於水，故可用硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) 金屬氯化物易溶於水者甚多，除 AgCl, HgCl, PbCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub> 等外，其餘悉為易溶性。NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl……, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>……, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> 等皆為易溶性，故以 AgNO<sub>3</sub> 之水溶液用於此等金屬氯化物之水溶液，必得 AgCl 之沈澱。



R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, 代表 1, 2 及 3 價之金屬；R<sup>I</sup>Cl, R<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>, R<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub> 等代表 1, 2 及 3 價之金屬氯化物。

【問】 試推想製造 PbCrO<sub>4</sub> (鉻酸鉛) 之方法如何。Cr 屬於週期表第六族，與 S 同屬，故 PbCrO<sub>4</sub> 與 PbSO<sub>4</sub> 之性質有相似之點。PbSO<sub>4</sub> (硫酸鉛) 為不溶性，PbCrO<sub>4</sub> 亦

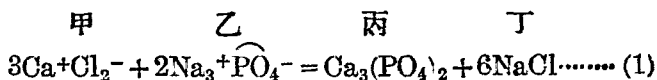
爲不溶性。(答)用易溶性含 Pb 之化合物之水溶液與易溶性含 CrO<sub>4</sub> 根之化合物之水溶液相作用,鉻酸鉛即沈澱而出。金屬硝酸鹽既無例外悉能溶解於水,故凡需要能溶性金屬化合物時,可用其硝酸鹽。鈉,鉀之鹽類,亦均爲易溶性,故需要某種酸根時,即用 K, Na, 與該酸根之化合物 爲便。準此推想製造 PbCrO<sub>4</sub> 之法,可加鉻酸鉀 (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) 於硝酸鉛 (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 水溶液中, PbCrO<sub>4</sub> 應即沈澱而出:



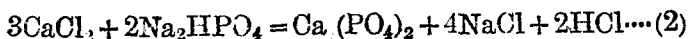
實驗之結果與吾人之推理全然相符。

【問】試推定製造 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (磷酸鈣) 之反應。先查 Ca 之化合物易溶性者爲何, 將其水溶液與含 PO<sub>4</sub> 根而易溶於水之化合物相作用, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 爲不溶性, 立即沈澱而出。CaCl<sub>2</sub> 及 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等均爲易溶性之鈣鹽, 又鈉之磷酸鹽亦易溶於水。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 爲三鹽基酸, 故可生 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 及 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 三種鹽, 後二者含有 H 原子爲酸性鹽, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 爲正鹽。此三種磷酸鹽, 任加其一於鈣鹽之水溶液, 則生下列之反應:



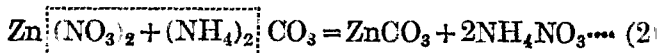
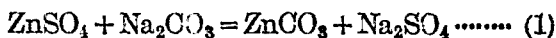


Ca 爲 2 價, PO<sub>4</sub> 爲 3 價, 故將 2 價之方三倍, 3 價之方二倍之.



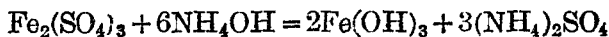
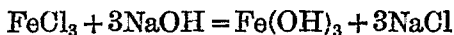
觀察上式知有 HCl 同時生出. 前已言之, 強酸以外各酸之鹽, 悉溶於強酸, 此乃一般之通則, 由是可斷定 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 必溶解於 HCl, 實際與此推想完全相符, 頗覺有趣也. 磷酸鈣既溶解於由反應生出之 HCl, 故無沈澱發生, 磷酸鈣即不能製得矣. 諸君, 然則須如何方可? (答: 在此混合之溶液中加入 NH<sub>4</sub>OH 或 NaOH, 使與 HCl 相中和, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 即沈澱而出. 事實與此預想亦完全相符也.

【問】 試研究 ZnCO<sub>3</sub> 之製法如何? ZnCl<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及 ZnSO<sub>4</sub> 皆易溶於水, 此由溶解度之常識而知. 含 CO<sub>3</sub> 根而溶解於水之物質爲 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 及 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等, 故可使用此等物質起化學反應而製之:



【問】 試研究 Fe(OH)<sub>3</sub> 之製法如何? Fe 之化合物

易溶於水者爲何物，諸君若僅就暗記所得答出，則毫無趣味可言。若由化合物溶解度之常識而推想不難立知。強酸之鹽類多數能溶於水，故  $\text{FeCl}_3$ ， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  及  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  皆爲易溶性（事實上誠如是）。含 OH 基之化合物易溶於水者如  $\text{NaOH}$ ， $\text{KOH}$ ， $\text{NH}_4\text{OH}$ ， $\text{Ba}(\text{OH})_2$  等皆是。故  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  可由種種方法製之，如



Fe 爲 3 價須二原子，OH 根須用六個，故將  $\text{NH}_4$  六倍之。

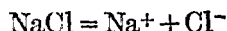
無機化合物之種類甚多，多數悉難溶於水。且必由陽性部分（金屬）與陰性部分（酸根）而成立。金屬鹽之能溶於水者爲何，吾人既知；所需之酸根之鈉鹽或鉀鹽則悉爲易溶性；故若使此二者作用，則所求之化合物必沈澱而出。是則多數之化學變化，總括之不外簡單之置換反應而已。

## 第二章

### 電離,中和及加水分解之反應

#### 7. 電離.

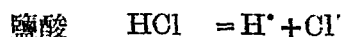
食鹽水溶液中之 NaCl 分子能解離爲二部, Na 原子帶陽電, Cl 原子帶陰電,已由實驗證明. 以電離式表之如下:



此時 Na 原子所帶陽電爲陽電量中最小者, Cl 原子所帶爲陰電量中最小者. 據物理學上研究之結果,電量雖可細分,然不能無限度,換言之以達某一定限度即止. 氯化鈉一分子爲具有氯及鈉之一切物質中之最小者, 同樣則陽電 (+電) 之最小量, 當與 NaCl 水溶液中鈉原子所帶 + 電之電量相當,陰電亦然. 分子在水溶液中解離爲帶有陰陽電之微粒,此種現象稱爲電離. 帶陽電之微粒,稱曰陽性離子,帶陰電者稱曰陰性離子,故食鹽水溶液中之 Na 爲陽

性離子，Cl 之部分則為陰性離子。鈉離子書為  $\text{Na}^+$  或  $\text{Na}^{\cdot}$ ，氯離子書為  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Cl}^{\cdot}$ 。(+) 或 (·) 為表陽電最小量之記號，(-) 或 (˙) 為表陰電最小量之記號。

能生電離現象之物質不限於  $\text{NaCl}$ ，凡上述之酸，鹽基及鹽能溶解於水者，無例外悉能於水溶液中分為二部，即帶陽電之微粒與帶陰電之微粒。此理於四十年前為瑞典物理學家亞累尼亞斯 (Arrhenius) 氏所發見。



硝酸之水溶液中，N 一原子與 O 三原子合成一原子團 ( $\text{NO}_3$ )，所帶之電與  $\text{NaCl}$  水溶液中氯原子之陰電同量。於硫酸之水溶液中，S 一原子與 O 四原子亦合成一團 ( $\text{SO}_4$ )，帶有二單位之陰電。(著者以 Cl 離子一個所帶之陰電量作為一單位之陰電，以 Na 離子一個所帶之陽電量作為一單位之陽電。)

酸，鹽基及鹽等之水溶液悉為電之良導物質，砂糖，酒精之水溶液則否。據實驗證明，後者之溶液中並無離子存在。故物質之水溶液導電與否，與其中有無離子存在一事

有極密切之關係。凡如酸、鹽基及鹽等於水溶液中能電離成離子之物質，稱為電解質。

氯化鈉之水溶液中，Na<sup>+</sup>離子所帶之電量與Cl<sup>-</sup>離子所帶之電量相等，電性符號則相反，故由電學之觀點而言，其溶液為電的中性溶液。凡電解質之水溶液，陽離子所帶之陽電量與陰離子所帶之陰電量恆相等，符號則相反。今於氯化鈉溶液中以二條白金線接於電池之兩極，Na<sup>+</sup>（即Na<sup>+</sup>離子）即被引向陰極；於陰極之表面，Na<sup>+</sup>所帶之陽電與陰極所帶之陰電相中和，Na<sup>+</sup>失陽電後變為金屬狀之Na，並立即與水反應（ $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ ）而生氫氧化鈉與氫。於是由陰極發生氫氣，於其附近則生NaOH。Cl<sup>-</sup>（即Cl<sup>-</sup>離子）被引向陽極之表面，所帶之陰電與陽極之陽電相中和，遂失去陰電變為氯之原子，隨即兩原子結合為氯之分子，成通常之氯氣而發生。故電解NaCl水溶液之結果，由陰極發生氫氣，由陽極發生氯氣，並於陰極附近生成NaOH，此即工業上製造多量NaOH應用之方法也。

#### 8. 電解質之水溶液電解時之反應。

茲就酸、鹽基及鹽三種物質分別研究之。

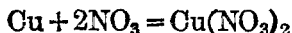
(a) 凡酸之水溶液中皆含有  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$  以外之部分則為陰性離子.

酸	電離之狀態
鹽 酸	$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
硝 酸	$\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
硫 酸	$\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
亞硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$
碳 酸	$\text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

電解酸之水溶液必於陰極生氫，酸中之陰離子如  $\text{Cl}^-$  為單一元素者，則於陽極放電成元素狀態而析出；惟此時電極之性質亦有關係，設為試藥不能侵犯之物質如白金或碳等，則氯放電後即成氯氣由陽極發生，若電極能被試藥侵犯如為銅等物質，則放電後之氯立即與銅化合而生氯化銅  $\text{CuCl}_2$ ，陰性離子由二種元素（如  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ）而成者，於陽極放電後生遊離之酸及氧，但若電極為能被酸類侵犯之物質，則此種物質溶解於酸，生成其酸之鹽而無氧發生。

例如電解硝酸之水溶液， $\text{NO}_3^-$  根在陽極放電而成  $\text{NO}_3^-$  基，此物立即與水反應： $2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{O}_2$ ，

此式係電極不被酸侵犯者之反應，如以銅為電極，則放電後之  $\text{NO}_3^-$  立與  $\text{Cu}$  結合而成硝酸銅，其反應式如下：

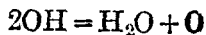


陰性離子	放電後之狀態	電極上之反應
$\text{SO}_4^{--}$	$\text{SO}_4$	$\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$
$\text{CO}_3^{--}$	$\text{CO}_3$	$\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{O}$

(b) 鹽基 鹽基之水溶液必含  $\text{OH}'$ 。下列數種均為鹽基中之電解質，悉能於陰極生氫而於陽極生氧。

鹽基	電離之狀態
氫氧化鈉	$\text{NaOH} = \text{Na}' + \text{OH}'$
氫氧化鉀	$\text{KOH} = \text{K}' + \text{OH}'$
氫氧化銨	$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4' + \text{OH}'$
氫氧化鋇	$\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}'' + 2\text{OH}'$

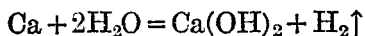
例如電解  $\text{NaOH}$  之水溶液時， $\text{Na}'$  在陰極放電後成  $\text{Na}$ ，立與水作用而生  $\text{H}_2$ 。 $\text{OH}'$  在陽極放電而成  $\text{OH}$ ，立即分解為水與氧：



(c) 其次就鹽類水溶液之電離狀態而觀察之：

鹽 名	電離之狀態
碳酸鈉	$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{''}$
氯化鋁	$\text{AlCl}_3 = \text{Al}^{+++} + 3\text{Cl}'$
硝酸鎳	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}^{++} + 2\text{NO}_3'$
硫酸亞鐵	$\text{FeSO}_4 = \text{Fe}^{++} + \text{SO}_4^{''}$
亞鐵氰化鉀	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 4\text{K}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$
鐵氰化鉀	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 3\text{K}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$

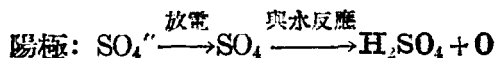
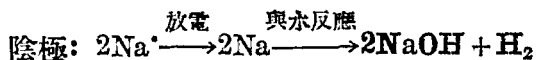
電解鹽類時於陰極所起之化學反應如次：鹼金屬 (Na, K) 及鹼土金屬 (Ca, Sr, Ba) 之鹽，生成氫與鹽基。例如  $\text{Ca}^{++}$  放電後成 Ca，立與水反應生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  與氫。



其他金屬之離子放電後則在陰極成金屬狀而析出，鍍金之理即基於此。至陽極之變化則與電解酸類時陽極所起之反應相同。

【問】 電解硫酸鈉，於兩極所生之反應如何？

【解】 硫酸鈉如下式而電離： $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{''}$





於兩極所生酸與鹼之量適爲二者反應時之當量<sup>[註]</sup>，氫與氧亦有同樣情形。故處理電解質之水溶液時，由兩極所析出或生成之物質之量，常成此等物質化合時所需之比，實極有趣味之現象也。

### 9. 電離度與酸及鹽基強弱程度之關係。

將酸，鹽基或鹽類溶解於水，則電離爲陰陽離子之二部，已如前述，今作進一步之研究。以鹽酸爲例。HCl 水溶液中氯化氫之分子，似應全部皆可電離爲下列二部：



但據實驗之結果知此項分子尙有小部並不電離，而仍成氯化氫分子存在於水溶液中。若加水稀釋之，則此小部之分子能繼續化爲離子，加水至非常稀薄，則溶液中 HCl 之分子幾全部化爲離子矣。不僅鹽酸如此，其他各種酸類，鹽基及鹽類悉有同樣之情形。

前述之各種酸如 (1) 鹽酸，硝酸，硫酸；(2) 亞硫酸，亞硝酸，氫氟酸，磷酸及 (3) 碳酸，氫氰酸等，其水溶液中酸之分子能化爲同量之離子否？抑有何種差異？據實驗之結

---

[註] 生正鹽所要之酸之量與鹽基之量互稱爲當量，通常取一鹽基酸之一分子量爲當量之單位，稱爲一當量；以克表示之時稱爲克當量。

果，知各種酸電離之程度有顯著之差異。(1) 鹽酸，硝酸等分子之大部能電離，(2) 碳酸及氫氰酸等僅有小部能電離。試就各酸  $\frac{1}{10} N$  [註] 溶液 (即  $\frac{1}{10}$  規定溶液) 列表比較其電離度如下：

酸	電離度
HCl, HBr, HI, HNO <sub>3</sub>	0.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2H' + SO <sub>4</sub> ''	0.6
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> = 2H' + SO <sub>3</sub> ''	0.2
HF = H' + F'	0.09
HNO <sub>2</sub> = H' + NO <sub>2</sub> '	0.07
CH <sub>3</sub> COOH (乙酸) = H' + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> '	0.01
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 2H' + CO <sub>3</sub> ''	0.0014
H <sub>2</sub> S = 2H' + S''	0.0005
HCN = H' + CN'	0.0001

何謂電離度？電離度者溶液中因電離而生之總離子量，對於溶解於水中物質之分子全量之比，表示電離之程度時之謂也。設全部分子能離子化 (ionization) 時稱為電

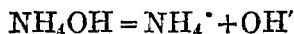
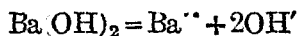
[註] 取酸或鹽基之 1 克 1 當量加水溶解之使合成一升，所得之液稱為 1 規定 (用  $N$  表之) 溶液。

電離度 = 1，則全分子之  $\frac{1}{10}$  離子化時稱爲電離度 = 0.1，全分子之  $\frac{1}{100}$  離子化時稱爲電離度 = 0.01。鹽酸之  $\frac{1}{10}$  規定溶液中，約全分子數之九成能離子化（即化爲下列之離子： $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ），尚有  $\frac{1}{10}$  仍爲  $\text{HCl}$  分子存於液中。氫氰酸之溶液中，約有全分子數  $\times 0.0001$  之分子能如下式離子化： $\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^-$ ；反之，有全分子數  $\times 0.9999$  之分子，仍成  $\text{HCN}$  之分子狀態而存液中。

鹽酸、硝酸及硫酸等之水溶液悉呈酸味，“酸”之得名，殆亦由此。凡酸之水溶液必能將藍色石蕊試紙 (litmus paper) 變爲赤色，此爲共知之現象。既有此種共通反應，當係由於各酸中有某種共通物質所致。遍審各酸之化學式，則知其中均含有氫原子，由是知酸之反應實由其中之  $\text{H}$  所致。然酒精之化學式  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中亦含有氫，但不呈酸性。故酸中之氫必另有特性，經學者之研究，酒精與酸雖均爲含氫之化合物，後者能電離而前者則否，然則酸性反應之原因不難確矣，即酸性反應由於酸類之水溶液能電離而生氫離子 ( $\text{H}^+$ ) 所致，質言之，各酸類具酸性之故爲其中含有  $\text{H}^+$ 。故酸之反應即其中  $\text{H}^+$  之反應，且酸中含  $\text{H}^+$ 。

愈多則酸性愈強，含  $H^+$  之數少則酸性弱。  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  等酸之電離度大，即其所含之  $H^+$  多，故其酸性強；反之， $HCN$  及  $H_2S$  等之電離度甚小，則其所含之  $H^+$  甚少，故其酸之性甚弱。要之，電離度大者成強酸，電離度小者則成弱酸，其理明甚。

氫氧化鉀，氫氧化鈉，氫氧化鋇及氫氧化銨等之水溶液，皆能使赤色石蕊試紙變為藍色，依上述酸之原理而推之，凡鹽基亦必含有某種共通之物質。上舉各物之水溶液，電離如下：



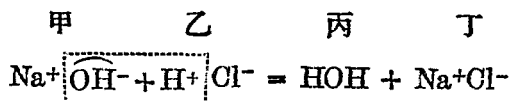
觀上列四式中所含共通之物質為  $OH^-$ ，可知鹼性反應即由此種  $OH^-$  所致。且各種鹽基之水溶液亦以含  $OH^-$  愈多而鹼性愈強，反之含  $OH^-$  少者則鹼性弱。故鹼與酸同樣，電離度大者為強鹼，電離度小者為弱鹼。今就數種鹽基之  $\frac{1}{10}$  規定溶液比較其電離度如下：

鹽基	電離度
KOH, NaOH	0.86
Ba(OH) <sub>2</sub>	0.75
NH <sub>4</sub> OH	0.014

故 NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> 等爲強鹽基, NH<sub>4</sub>OH 則爲弱鹽基也。

### 10. 中和反應.

如諸君所熟知, 酸與鹽基化合而生鹽之反應, 謂之中和反應, 亦爲置換反應之一種, 加鹽基於酸, 酸中之陽性部分 H 與鹽基中之 OH (陰性部分) 結合而成 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O 殆全然不電離者, 故反應得以進行, 例如加 HCl 於 NaOH 之水溶液中, 則生下式之反應:

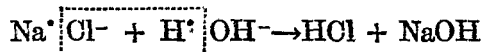


不論所成之鹽爲何, 常伴生難於電離之 H<sub>2</sub>O, 故中和反應實係置換反應之一類也。

【問】 溶解氯化鈉於水, 起何反應?

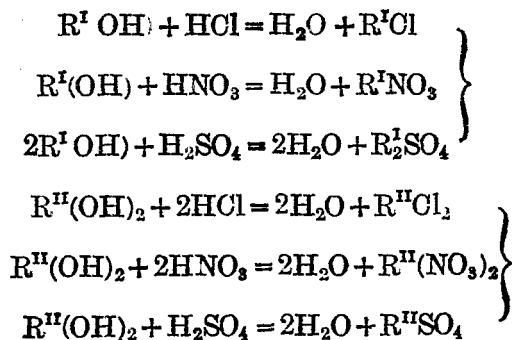
【著者】 諸君, 此時竟究能起化學變化否? 試略加研究而判斷之。

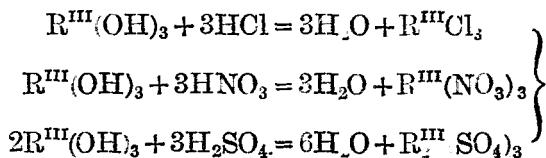
【答】混合甲乙二種化合物使起化學反應時，須甲方之陽性部分（或陰性部分）與乙方之陰性部分（或陽性部分）所組成者為難於電離之物質，然則本題（甲 = NaCl, 乙 = H<sub>2</sub>O）必不起反應可斷言也。



HCl 與 NaOH 二物質於水溶液中悉易電離，本反應自不能起，證以實驗之結果，與所推想完全相符。

前述之二十餘種金屬，氫氧化物悉為鹽基，加強酸（如 HCl, HNO<sub>3</sub> 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）於其中，必反應而生水與鹽。今以 R<sup>I</sup>(OH), R<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub>, R<sup>III</sup>(OH)<sub>3</sub> 等代表 1 價, 2 價及 3 價金屬之氫氧化物，則加強酸後之反應，可用下列方程式表示之：





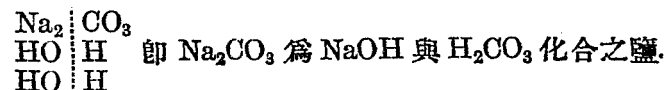
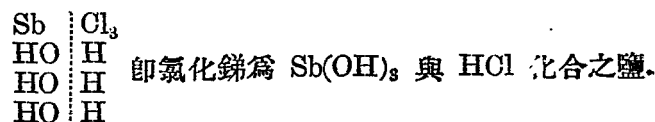
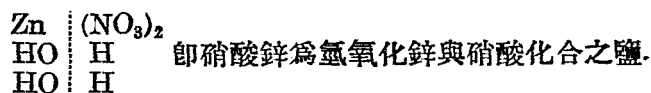
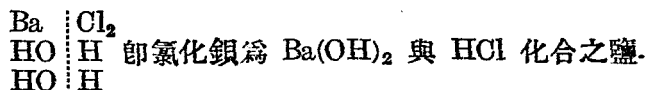
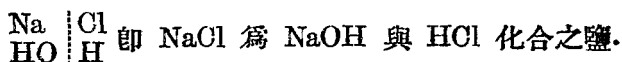
由上列而觀，多數中和反應亦悉為簡單之置換反應而已。

### 11. 加水分解反應。

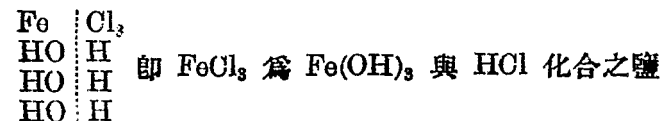
酸與鹽基化合而生鹽與水之化學反應，稱為中和，諸君既明；反之，加水於鹽，鹽與水起化學反應而分解為酸與鹽基，稱為加水分解反應。故加水分解適為中和反應之逆。如前所述，酸之強弱視其水溶液之電離度為斷，HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等之水溶液易電離，故為強酸；H<sub>2</sub>S, HCN, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等之水溶液僅能微量電離，故為弱酸。鹽基亦然。NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> 為強鹽基，因其水溶液為易電離之物質；NH<sub>4</sub>OH 水溶液之電離度甚小，則為弱鹽基。要之，3 價金屬之氫氧化物如 Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Bi(OH)<sub>3</sub>, ……等，概為最弱之鹽基；2 價者較強，1 價者最強。

由強酸與強鹽基合成之鹽，不起加水分解反應。如 NaCl, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等鹽雖能溶解於水，但不起何種化學變化，即不生加水分解反應也。大抵推究加水分解反應之法，只須先查鹽之化學式究由何種酸與何種鹽基而成，

即可一目了然。其法將鹽中陰陽兩部用線劃開，分  $H_2O$  爲二部，以  $OH$  書於鹽之陽性部分之下， $H$  書於陰性部分之下，則其原來之酸與鹽基，立即得知也。例如：



鹽類之加水分解反應說明如下。以氯化鐵  $FeCl_3$  爲例：溶氯化鐵於水，以藍色石蕊試紙試之，變爲赤色，即呈酸性反應。試研究其故。



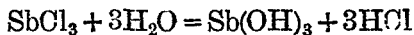
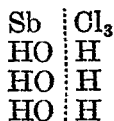


加水於  $\text{FeCl}_3$  時，此鹽之一部分與水作用而分解：



$\text{Fe}(\text{OH})_3$  乃弱鹽基， $\text{HCl}$  則為強酸，弱鹽基之電離度小，換言之即  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  電離時所生之  $\text{OH}'$  甚少，反之， $\text{HCl}$  之電離度則甚大，即所生之  $\text{H}'$  甚多， $\text{H}'$  較  $\text{OH}'$  之量既多，故此種水溶液呈酸性。

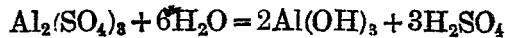
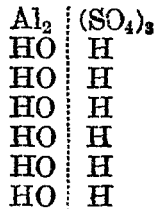
凡弱鹽基與強酸化合之鹽（如上述之  $\text{FeCl}_3$ ）起加水分解反應，其溶液呈酸性，再以  $\text{SbCl}_3$  為例說明之  $\text{SbCl}_3$  溶於水，則如下式而分解：



生成之物質為  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  與  $\text{HCl}$ ， $\text{Sb}(\text{OH})_3$  為弱鹽基， $\text{HCl}$  為強酸，故溶液呈酸性反應。

既如前述，3 價金屬之氫氧化物概為最弱之鹽基，故由此等化合物與強酸化合之鹽，一部分能加水分解而生酸與金屬氫氧化物，溶液則呈酸性反應。諸君，3 價之金屬為何？（答） $\text{Fe}$ ， $\text{Al}$ ， $\text{Cr}$ ， $\text{Sb}$ ， $\text{Bi}$  等即是。此等元素之氯化物

$\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ , 硝酸鹽  $\text{R}(\text{NO}_3)_3$  及硫酸鹽  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  等溶解於水, 則鹽之一部分與水反應而生  $\text{R}(\text{OH})_3$  與酸. 例如硫酸鋁溶於水中,



即此鹽之一部分如上式而分解.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  爲弱鹽基,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  爲強酸, 故溶液呈酸性反應.

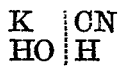
今以  $\text{HCl}$  爲強酸之代表, 以 1 價金屬置換其酸中之  $\text{H}$  所成之鹽爲  $\text{R}^{\text{I}}\text{Cl}$ , 2 價金屬之鹽爲  $\text{R}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ , 3 價金屬之鹽爲  $\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ . 若溶此等鹽類於水, 試就其加水分解之程度討論之.  $\text{R}^{\text{I}}\text{Cl}$  不能加水分解,  $\text{R}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  稍能加水分解,  $\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  加水分解之程度甚大, 要之, 即金屬氯化物加水分解之程度與金屬之原子價並增. 原子價相同之金屬鹽則位於週期表上方者, 其加水分解之程度大.

試問  $\text{SnCl}_2$  與  $\text{PbCl}_2$  二化合物, 何者之加水分解程度大?  $\text{SnCl}_2$  爲大, 因  $\text{Sn}$  位於週期表之較上方也 不僅

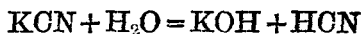
氯化物如此，硝酸鹽與硫酸鹽亦悉有同樣之情形。

凡強鹽基與弱酸化合之鹽溶解於水，則其一部分因水而分解，生成某種酸與鹽基，溶液呈鹼性反應。

例如溶解 KCN 於水，則由

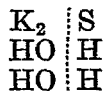


之關係，如下式而反應：

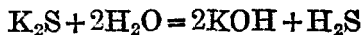


即 KCN 之一部分加水分解而成 KOH 與 HCN，KOH 爲強鹽基，HCN 爲弱酸，強鹽基善電離，故溶液中之 OH' 多，弱酸之電離度小則 H' 少，溶液中因有多數之 OH' 遂呈鹼性。

弱酸 H<sub>2</sub>S，H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等之鹽類，其水溶液能加水分解一部分，生成酸與鹽基。例如溶 K<sub>2</sub>S 於水，則由

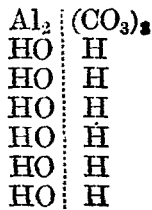


之關係，如下式而反應：

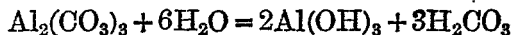


KOH 爲強鹽基，H<sub>2</sub>S 爲弱酸，故溶液呈鹼性。

凡弱酸與弱鹽基化合之鹽，其水溶液能大部加水分解而生酸與鹽基。且鹽基與酸之性愈弱，則加水分解之程度愈增。例如溶碳酸鋁於水，則由



之關係，如下式而反應：



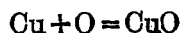
$\text{Al}(\text{OH})_3$  爲諸君所熟知之弱鹽基， $\text{H}_2\text{CO}_3$  爲極弱之酸，故溶  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  於水，幾全部分解爲  $\text{Al}(\text{OH})_3$  與  $\text{H}_2\text{CO}_3$  也。諸君細思以上所討論者，其趣味爲何如乎？

## 第三章

### 氧化反應與還原反應

#### 12. 氧化反應與還原反應.

元素或根之原子價上昇, 稱爲氧化 (oxidation); 反之, 原子價下降, 稱曰還原 (reduction). 舉實例說明之. 熱銅於空氣中可得氧化銅:



銅與氧尙未化合 (即成元素狀態) 時, 其原子價均爲零. 迨化合而成氧化銅後, Cu 爲陽性 2 價 (正 2 價), 即經變化之後銅由

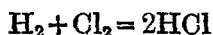
原子價零  $\rightarrow$  (+) 陽性原子價 2,

故 Cu 之原子價上昇, 依上述定義是爲氧化; 反之, 氧由

(-) 陰性原子價 2  $\leftarrow$  原子價零,

即 O 之原子價由零下降至負 2 價 (-2), 故爲還原. 由上而觀, 氧化反應與還原反應必同時發生.

將氫與氯混合置於直射日光之下，立即化合而生氯化氫之氣體：



就 HCl 而言，H 為陽性部分，原子價為 +1，Cl 為陰性部分，原子價為 -1，故本反應之氫由

原子價零 → 陽性(+) 1 價

換言之，上昇 1 價，是為氧化；氯由

陰性(-) 1 價 ← 原子價零

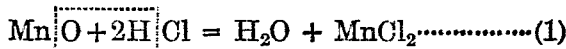
即下降 1 價，是為還原。故謂氫為氯所氧化，氯為氫所還原。廣義言之，凡能使他種物質之陽性原子價上昇（或陰性原子價下降）者，謂之氧化劑，氯能使氫氧化故為氧化劑。上例中之銅為氧所氧化，氧能使銅氧化，故為氧化劑之一種。反之，凡能使他物生氧化相反之還原作用者，稱為還原劑，銅與氫均能使氧還原，氫又能使氯還原，故銅與氫均為還原劑。

氧化反應與還原反應在化學上頗為重要，其實例甚多，今由週期表第七族起擇重要者研究之。

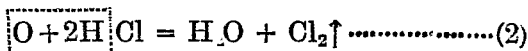
### 13. 發生氯之反應。

加 HCl 於二氧化錳而微溫，則生氣，諸君諒已由實驗

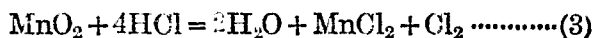
得知。據學者研究之結果，二氧化錳由錳一原子與氧二原子結合而成，此二原子之氧其一與 Mn 原子之結合至為緊密，其他則甚疏鬆，故可分為二部： $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO} | \text{O}$ ，此即表示於 MnO 方面之氧與錳緊密結合，點線右側之 O 則僅疏鬆而結合於分子中。試以 HCl 作用於  $\text{MnO}_2$ ，就其對此兩部分所起之變化，分別觀察之，則 MnO 為金屬氧化物，與酸作用可起中和反應：



至於疏鬆結合之 O，遇有機會即脫離奔出，具強烈之氧化作用。他種物質易於被其氧化者，即由於此。此種 O 氧化 HCl 則生氣氣：



於 (2) 之反應，HCl 之 H 於反應前後均為陽性 1 價（即原子價無變化）；Cl 則由原子價 (-1)  $\rightarrow$  原子價零，其原子價上昇 1，故為“被氧化”。氧則 (-) 原子價 2  $\leftarrow$  原子價零，即由原子價零至 (-) 原子價 2，是為下降，故 O 被還原。將 (1) 與 (2) 二式合併之，得



此方程式於一般化學教科書中常見之，初習化學者於上

逆反應之真象，往往模糊不明，故惟有暗記而已。依吾人之學習方法，本反應當分爲(1)與(2)二段討論，然後合併爲(3)，則其變化之真象甚爲顯然也。凡試驗管中有一種化學變化，必須以一方程式表出，有 $n$ 種變比則應有 $n$ 個方程式，今變化既有三種，自應有三個方程式表出之，不宜無理的僅用一式也。現中等化學教育界常有此不良之習，不論試管中實察起若干種化學變化，僅用唯一之方程式無理的表出，實屬不當，吾人早將此種習慣改除，甚爲必要也。試就上述製氯之反應而言，僅機械的暗誦其方程式者，與深切探討其反應之真象者比較之，於化學教育之實際效果誠判若天壤。故吾人用推理之法可使學習者收事半功倍之效。苟學者將一種化學變化之真象已充分理解，其後對於他種類似之反應，即可應用自己之能力推究而得。似此由確實理解少量之教材，而能推理誘導多量之知識，實爲吾輩學習化學者亟應養成之一種能力也。

#### 14. 發生氯之反應(續)。

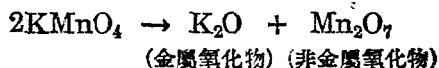
氯氣之製法如何？一言以蔽之，將鹽酸氧化必可得氯，亦可不直接使用鹽酸，而就製鹽酸之過程中加入氧化劑。例如加濃硫酸於金屬氯化物(即發生HCl之反應)，並投



入二氧化錳熱之，亦可得氯。且以  $\text{PbO}_2$  代  $\text{MnO}_2$  亦可，凡氧化劑均無不可。故何者為氧化劑或還原劑，諸君須充分明白也。

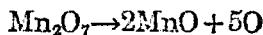
### 15. 高錳酸鉀與鹽酸之反應。

$\text{KMnO}_4$  或  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  悉氧化劑也。茲舉一例研究之。以鹽酸處理固體之  $\text{KMnO}_4$  起何種反應？吾人知凡含氧之鹽類悉由金屬氧化物與非金屬氧化物化合而成， $\text{KMnO}_4$  為含氧鹽之一種，自可分為下之二部：

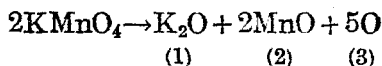


由鹼  $\text{KOH}$  脫水可得  $\text{K}_2\text{O}$  (即  $2\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ )，故  $\text{K}_2\text{O}$  為無水之鹼。同樣，由酸  $\text{HMnO}_4$  脫水亦可得無水之酸  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (即  $2\text{HMnO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ )。酸與鹼中和則生水與鹽，故鹽類實由無水之鹼與無水之酸反應而生也。

錳之化合物在酸性溶液中，以 2 價者為最安定，可由實驗證明之，故  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  常有如下分解為 2 價氧化物之傾向：



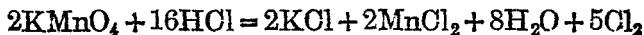
上式表示每 2 分子  $\text{KMnO}_4$  中，蓋有 5 原子之氧 可供氧化他物之用。總括以上兩式如下：



試加 HCl 於  $\text{KMnO}_4$ ，上式中 (1)  $\text{K}_2\text{O}$ ，(2)  $\text{MnO}$  及 (3)  $\text{O}$  三部各別發生反應。  $\text{K}_2\text{O}$  與  $\text{MnO}$  均為金屬氧化物，故與 HCl 起中和反應。（此為第一章及第二章置換反應之一例。）至 (3) 之  $5\text{O}$  將 HCl 氧化，則為製氯之根本反應也。故加 HCl 於  $\text{KMnO}_4$  共有二種變化，即 (I) 中和反應——(1) 與 (2) 二種——與 (II) 氧化反應——(3) 之反應。諸君將此事充分理解，則本反應之大部知識已得。試以方程式表之如下：



將以上 (1)，(2) 及 (3) 各式等號兩方合併，左右有相同之項消去之，則得下式：



由上述而觀，可知  $\text{KMnO}_4$  二分子中共有八原子之氧，其一原子與 K 緊密結合，二原子與  $2\text{MnO}$  之 Mn 緊密結合，其餘之五原子則疎鬆結合於分子中，待機奔出，有氧化

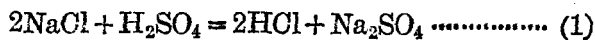
他物之作用.  $\text{MnO}_2$  中有一氧原子亦然.

【問】 發生碘及溴之反應如何，諸君試自行誘導之，並用方程式表示其所起之變化。

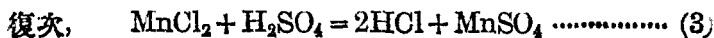
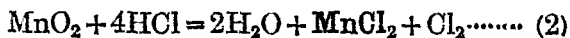
【解】 碘、溴在週期表上與氯同屬第七族。製氯之反應既明，則製其同族元素之反應，當已不言而喻。若申述之，即於製  $\text{HBr}$  或  $\text{HI}$  之反應中加入氧化劑即得溴或碘。例如混濃硫酸於金屬溴化物或碘化物 ( $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$  或  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$  任一種均可)，即生  $\text{HBr}$  或  $\text{HI}$ ，此時再加入氧化劑 ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  或其他任一種氧化劑均可。) 立即發生溴或碘。——實驗之結果當與諸君之推想相符也。——至各反應之方程式，諒亦能毫無困難書出矣。

【問】 將食鹽，濃硫酸及二氧化錳三物混合而溫之，所起之變化如何？試解釋之。

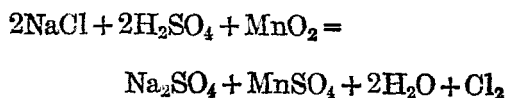
【解】 先由  $\text{NaCl}$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用而生  $\text{HCl}$ ：



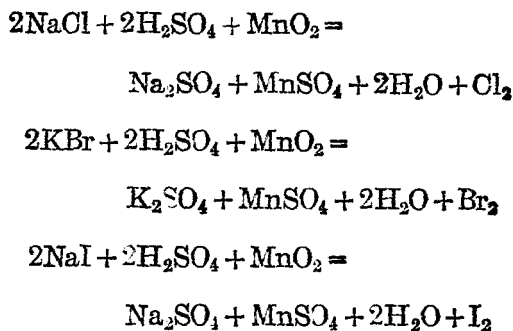
上式之  $\text{HCl}$  復與  $\text{MnO}_2$  作用而生氯：



本題所起之化學變化，如上解釋已足，要之，即至少由三種反應而成立，故以三個方程式表示之。茲歸併爲一式，將各式等號左右兩方合併，消去其相同之項，則得



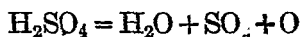
同理發生碘與溴之反應均可安心誘導之，如混  $\text{MnO}_2$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於  $\text{KBr}$ ，或混  $\text{MnO}_2$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於  $\text{NaI}$ ，所生反應如次：



由以上各節之討論，關於製氯及其同族元素之反應，諸君諒已充分明白。逆料諸君以前學習此等化學反應時，大抵皆一段暗暗記誦，誠苦事也。

#### 16. 發生二氧化硫之化學反應（金屬與濃硫酸之作用）。

今與諸君研究發生  $\text{SO}_2$  之反應如何。濃硫酸在高溫度能分解為  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{SO}_2$  與  $\text{O}$  二種氣體。但究於若干溫度而分解，著者現已忘之，然亦無記憶之必要。今設其分解時之溫度為  $800^\circ$ ，若由此使溫度緩緩降低，而每次所降甚微（設每次約降  $0.0001^\circ$ ），直達  $20^\circ$  時。此時其分解雖微，仍可視為繼續如下式而進行，



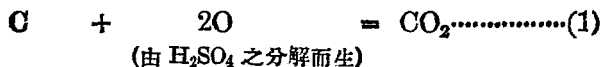
惟因分解之程度過微，不能由實驗證明之。然此種不能由實驗證明之極微量之分解，固不能即認為於  $200^\circ$  時全然不能分解，二者迥異，須注意也。今設於此種  $200^\circ$  時之濃硫酸中，加入某種極易與氧結合之物質，能將  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中微量分解所生出之  $\text{O}$  除去，則  $\text{H}_2\text{SO}_4$  得繼續其微量之分解，使  $\text{O}$  之生出反覆不絕。此時其中之他種分解生成物  $\text{SO}_2$  遂聚集為氣體而發生，此即吾人現欲討論之物質也。諸君，此種情形何等有趣！

故以濃硫酸為原料製造  $\text{SO}_2$ ，可將易於氧化之物質混入硫酸，加熱即得例如：

(I) 用木炭（其主要成分為  $\text{C}$ ），依



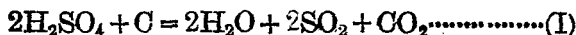
之反應所生之 O, 與 C 化合而成  $\text{CO}_2$ , 則硫酸之分解反應被促進而生  $\text{SO}_2$ .



上述硫酸分解之反應式之各項須 2 倍之, 方能供給 (1) 式中之 2O.

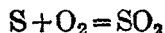
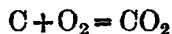


將上述 (1) 與 (2) 二方程式合併之, 得

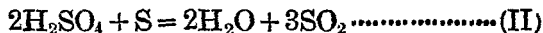


此即所求之化學方程式.

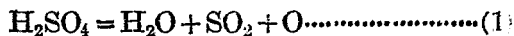
(II) 若用硫如何? 硫在某種溫度以上, 即能如碳之易於與氧結合:



故於濃硫酸中加硫而熱之, 亦可得  $\text{SO}_2$ , 此時反應之真象與上述全同, 諸君當立可推知也.



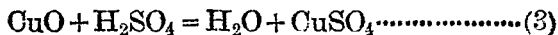
(III) 碳, 硫以外任何易與氧化合之物質, 混於濃硫酸加熱必得  $\text{SO}_2$ , 如銅亦可.



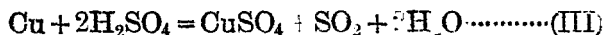
所發生之 O 立與 Cu 化合而成 CuO:



CuO 爲金屬氧化物,故與酸類共存能續起中和反應,溶解於  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中而生硫酸鹽:

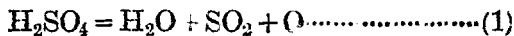


將(1),(2)及(3)三方程式等號兩方合併,消去左右相同之項,則得下式:



試混濃硫酸與銅片於試管中加熱,而察其所起之變化.初,銅片表面如(2)式變化而生氧化銅;其次,此種氧化銅與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用而被除去,於是露出銅之新表面繼續上之反應,如此反覆多次,遂完全溶解於硫酸中.

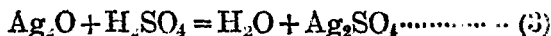
若以銀代銅,先起如下之反應:



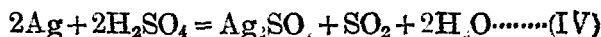
銀爲(1)式之 O 氧化:



所生氧化銀溶解於硫酸中:



合併 (1), (2) 及 (3) 於是得下式:



要之,以濃硫酸爲原料使生  $\text{SO}_2$ , 凡金屬氧化物能溶於酸者悉可用之, 鉛, 金及鉑之氧化物難溶於硫酸, 則不生  $\text{SO}_2$ . 須注意者, 使用較氫離子化傾向大之金屬 (Al, Zn, Fe) 於本反應時, 其中伴生微量之氫氣. 用較氫離子化傾向小者則否. 較氫離子化傾向小之金屬如 Bi, Sb, Cu, Ag 及 Hg 等, 以 Cu 之價值最廉, 故實驗室中常用之. 由上所述, 關於金屬與濃硫酸混合加熱而發生  $\text{SO}_2$  之反應, 諸君諒可充分明白. 要之, 加濃硫酸於金屬而熱時, 其初所起之反應爲 (1) 金屬被  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中之 O 氧化而生金屬氧化物, 其次 (2) 此種氧化物溶解於酸而生該金屬之硫酸鹽, 於是  $\text{SO}_2$  相伴而發生, 其理至明. 今勸告諸君, 學習化學方程式凡感困難時, 對以下二點須三致意焉:

- (1) 化學變化之真象不能不充分了解.
- (2) 參與化學變化之物質之化學式須能熟練書出明確無誤.

第一編中曾盡力與諸君用推理之法講述化學式之推定, 本編則關於化學反應之真象之研究, 蓋希望諸君充分理



解化學變化起於何種情形，以及其元素間結合之真象，方能解化學方程式而達本書與諸君討論之目的也。

### 17. 金屬與硝酸之化學反應。

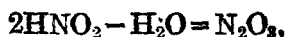
欲充分理解硝酸之性質，當先略述氮之氧化物。氮之氧化物有下列數種：

名稱	化學式	原子價
(1) 硝酸酐(或五氧化二氮)	$N_2O_5$	5
(2) 過氧化氮	$NO_2$	4
(3) 亞硝酸酐(或三氧化二氮)	$N_2O_3$	3
(4) 氧化氮	$NO$	2
(5) 氧化亞氮	$N_2O$	1

吾人知非金屬氧化物原子價大者悉為易溶性。例如上述之五種氧化物，最易溶解於水者為  $N_2O_5$ ，次為  $NO_2$ ，再為  $NO_3$ ，至  $NO$  則難溶於水， $N_2O$  更難——氧化物溶解於水之難易，由原子價之大小可大體推知，甚為有趣。諸君，試比較  $CO$  與  $CO_2$ ，何者易溶於水？(答) 高原子價之氧化物易溶於水，故  $CO_2$  易溶。 $SO_3$  與  $SO_2$  比較，何者多溶水乎？(答)  $SO_3$  溶解較多。

### 18. 氮之氧化物與水之反應。

含氮之酸重要者爲硝酸  $\text{HNO}_3$  與亞硝酸  $\text{HNO}_2$  兩種。由  $\text{HNO}_3$  縮水得  $2\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_5$ ，故  $\text{N}_2\text{O}_5$  爲硝酸之無水物，稱曰硝酸酐，意即加水即可成硝酸之物。 $(\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3)$  亞硝酸酐之化學式如何？由亞硝酸縮水即得：

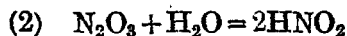
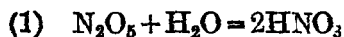


故  $\text{N}_2\text{O}_3$  稱爲亞硝酸酐，加水於亞硝酸酐即得亞硝酸  $(\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2)$ 。以上之推想悉與實際情形相符。

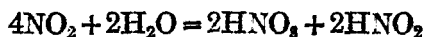
$\text{NO}_2$  乃位於  $\text{N}_2\text{O}_5$  與  $\text{N}_2\text{O}_3$  中間之氮氧化物。 $\text{NO}_2$  之 N 爲 4 價， $\text{N}_2\text{O}_5$  之 N 爲 5 價， $\text{N}_2\text{O}_3$  之 N 爲 3 價，故此三種氧化物有如下有趣之關係：



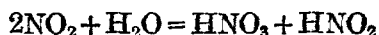
但溶  $\text{N}_2\text{O}_5$  與  $\text{N}_2\text{O}_3$  於水時各能生成硝酸與亞硝酸：



故若加水於  $\text{NO}_2$ ，或可由如次之變化而生硝酸與亞硝酸：



吾人此種推想與實驗之結果全然相符。惟上式各項均含二倍之量，故以 2 除之，可簡書爲：



### 19. 氮之氧化物之要性.

上述五種氮之氧化物中,惟  $\text{N}_2\text{O}$  在化學上非重要之物質,然中等化學教科書中幾悉有之,著者實不明其故也.著者認爲此物縱在高級中學亦非必要之教材,令人記憶非必要之物質殊無意味.

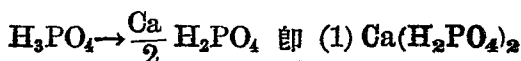
$\text{NO}$  則爲氮之氧化物中最重要之化合物,其  $\text{N}$  較  $\text{N}_2\text{O}$  之  $\text{N}$  僅增加 1 價,而在化學上之重要性則判若天壤,誠不可思議;適如  $\text{CO}$  與  $\text{CO}_2$  之一爲有毒而一爲無毒也.

$\text{NO}$  何以爲重要之化合物? 蓋此物有一特性,由其化學變化所造成之物對於人生有極大裨益,詳述如下:

人造肥料 植物之生長需要 (1) 氮, (2) 磷及 (3) 鉀三種物質之供給,如人生之必需碳水化合物,蛋白質及脂肪等以資營養. 人類生活須攝取食物中之養分,農作物之生長則賴 (1) 氮, (2) 磷, (3) 鉀, (4) 碳, (5) 氫及 (6) 氧等物質之吸收. 植物由空氣中吸收  $\text{CO}_2$ , 由葉綠素藉日光而起同化作用,分解  $\text{CO}_2$  而攝取其  $\text{C}$ ; 其根能吸收水分. 故上述六種元素中之  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  及  $\text{O}$  三者均由自然界供給,毫無困

難。惟 P, K 及 N 三元素於土壤中常感缺乏, 欲促進植物之生長則當由人工供給之; 由是將此等元素製成易為植物吸收之狀, 俾由外部可充分供給於植物, 此即人造肥料之原理也。磷之化合物有天然存在之磷酸鈣即俗稱磷灰石者, 其主成分為  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 惟此物係不溶性, 若直接供給於植物, 將如吾人食雞子而以玻璃包裹之, 何能攝取其中養分? 是則欲使植物能由根部盡量吸收之, 須設法使其溶解於水甚明。

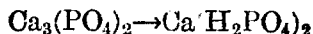
磷酸一分子中含有三個氫原子, 其金屬鹽可得三種, 故磷酸鈣共有三種如下:



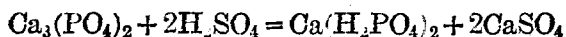
(置換一氫原子於鈣者)



以上三種磷酸鈣惟 (1) 為易溶性。人造磷酸肥料即將天然之  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  使起適當之化學變化而變為易溶性之  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。欲使  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  中之 Ca 置換於 H, 以酸作用之即可。硫酸之價較廉甚為適用, 惟混入之分量如何, 則須就下式考察之:

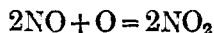


由上而觀，每  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  一分子須用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  二分子，其反應式如下：

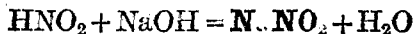
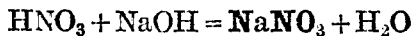


此種磷酸二氫鈣與  $\text{CaSO}_4$  之混合物，即為通常所稱過磷酸肥料也。

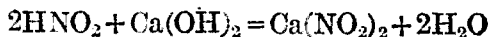
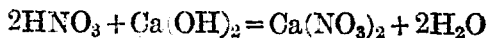
茲復就  $\text{NO}$  討論之。 $\text{NO}$  為化學上重要物質者，因於空氣中此物能直接與氧化合而生  $\text{NO}_2$ ，即



前述  $\text{NO}_2$  溶於水則生硝酸與亞硝酸二物 ( $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ )。若於此種溶液中加  $\text{NaOH}$ ，則起中和反應而生硝酸鈉與亞硝酸鈉，其反應如次：



或使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和之，則得硝酸鈣與亞硝酸鈣二鹽：



工業上利用電力加熱於空氣至 3000°，空氣中 N 與 O 二

元素即直接化合而成 NO，急冷却之，NO 復與空氣中之 O 化合而生 NO<sub>2</sub>，使之吸收於水則得 HNO<sub>3</sub> 與 HNO<sub>2</sub>，惟二者既為液體，輸運甚感不便，故加鹼類於水中使成硝酸鹽與亞硝酸鹽，並蒸發其水分使成固體。要之，吾人能自空氣製造硝酸鹽與亞硝酸鹽，此等物質當然為氮素肥料之主要原料。智利硝石雖為天然之氮素肥料，其產量有限，何能如人造肥料之無限制而生產。故吾人藉化學之力，可由空氣製造無限量之氮素肥料，以助長農作物而增進其生產量，貢獻於人類之幸福為何如乎？

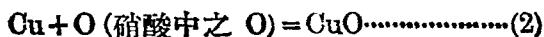
## 20. 金屬與硝酸之反應。

以濃硝酸作用於金屬時，硝酸自身被還原為 NO<sub>2</sub>，若改用稀硝酸則還原為 NO，此事固不難用推理之法說明，今請諸君暫記之可也。

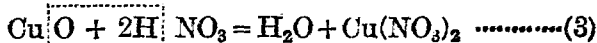
濃硝酸作用於金屬時，硝酸自身先如下式而分解：



此種由分解發生之 O 能使金屬氧化。試投銅於濃硝酸中，先是銅為硝酸氧化而生氧化銅，被覆於銅之表面：



此種氧化銅復溶解於硝酸中：



將以上 (1), (2) 及 (3) 三式合併之,得



故於實驗時,吾人投銅於  $\text{HNO}_3$ , 則發生茶褐色之氣體,即  $\text{NO}_2$  是也.

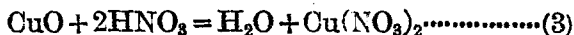
至稀硝酸作用於金屬時,  $\text{HNO}_3$  自身之分解稍異:



所發生之  $\underline{\text{O}}$  同樣有氧化金屬之作用,試以銅投入:



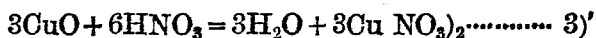
即仍得氧化銅,  $\text{CuO}$  復溶解於硝酸而生硝酸銅:



硝酸銅溶解於稀硝酸, 銅之新表面再為硝酸氧化而生氧化銅,如是反覆多次,銅遂全部溶解於硝酸中. 以上為銅溶解於硝酸之真象, 諸君若充分理解之, 幾可謂已得銅與硝酸反應之全部化學知識矣. 至其方程式不過以記號將此種真象表出而已. 試表之如下: 因硝酸二分子中氧化他物有效之  $\text{O}$  共有 3 原子, 須將 (2) 式各項 3 倍之,



(3) 式各項亦須 3 倍之,



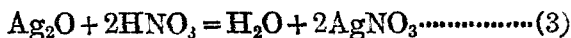
將以上 (1), (2)' 及 (3)' 三式等號兩方合併而消去其相同之項, 則得下式:



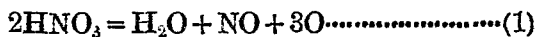
凡金屬與硝酸之反應(除一二例外)悉如上述銅之情形, 故諸君據此立可推知其他. 例如銀與稀硝酸相作用, 先銀被硝酸氧化而在銀之表面生氧化銀:



氧化銀溶解於硝酸而成硝酸銀(與銅之反應相似):



而稀硝酸之分解如下:



將 (2) 式各項 3 倍之,



(3) 式各項亦 3 倍之,

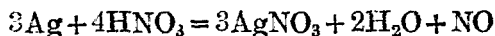


將以上 (1), (2)' 及 (3)' 三式合併:

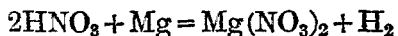
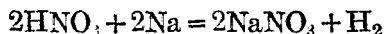


各項以 2 除之, 得較簡之式如下:



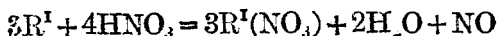


金屬中如 Na, K (鹼金屬), Ca, Ba (鹼土金屬) 及 Mg 等元素與硝酸反應時, 悉如下式而發生氫氣:

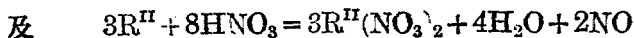


上式原係以金屬置換酸中之 H 之反應, 但此外仍有如上述銅與硝酸作用同型之反應同時存在也。

除上述之 Na, K, Ca, Ba, Mg 等元素, 及不能溶於硝酸之金與鉑二種外, 其餘各種金屬加入硝酸必發生與銅同型之反應. 今以  $\text{R}^{\text{I}}$ ,  $\text{R}^{\text{II}}$  代表 1 價與 2 價之金屬, 則得如下一般之反應式:

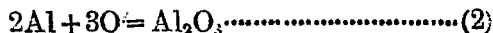


(與銀之反應同型)

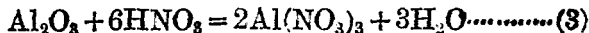


(與銅之反應同型)

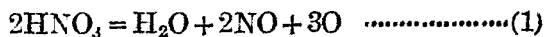
至於 3 價金屬如 Al 與稀硝酸所生之反應則如下:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解於硝酸:



將以上兩式合併於硝酸分解之式即



則得總反應式如下：

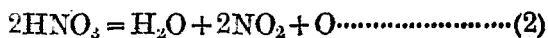


各種 3 價金屬 (Al, Cr, Fe, Bi, Sb) 與硝酸作用, 悉能發生與此同型之反應.

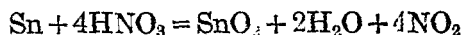
普通金屬中惟錫難溶於硝酸, 尤以濃硝酸為甚. 投錫於濃硝酸中僅起如下之變化：



$\text{SnO}_2$  不溶解於濃硝酸, 反應遂止於此. 濃硝酸氧化他物時其自身如次分解 如前述)：



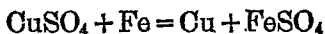
故錫與硝酸作用當如下式而反應：



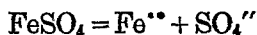
據實驗之結果觀之, 適與上所推定者相符合也.

## 21. 金屬之離子化傾向.

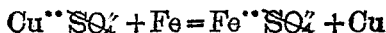
投鐵片於置有硫酸銅溶液之試管中, 鐵片表面有金屬狀之銅附着其上, 鐵漸溶解於液中. 此時所起之變化可用下列方程式表之：



依前章所述電離之理，硫酸銅在水溶液中分爲  $\text{Cu}^{++}$  與  $\text{SO}_4^{--}$  兩部，硫酸鐵亦如下式而電離：

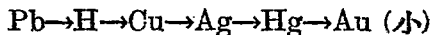
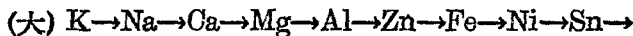


將前式等號兩端相同之  $\text{SO}_4^{--}$  根消去，



使成下式：
$$\text{Cu}^{++} + \text{Fe} = \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$$

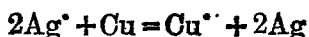
即鐵化爲鐵離子 ( $\text{Fe}^{++}$ )，銅離子則變爲金屬。此種變化由何而起？質言之，即鐵之離子化之傾向較銅之離子化之傾向爲大，遂奪取銅離子所帶之陽電化爲  $\text{Fe}^{++}$ ，銅離子失所帶之電乃恢復其金屬狀。查金屬雖難溶性者亦能極微量溶解於水而離子化，故各種金屬於水中化爲離子之傾向，當然因金屬之種類而異。今依此種傾向之大小，順次列舉如次：



上表中凡處於後方之金屬之溶液中投入前方金屬，必溶解而離子化，後方金屬之離子則恢復金屬之狀態。

(a) 例如投銅於硝酸銀水溶液中，立溶解而取銀離

子而代之，銀離子則失去所帶之電恢復金屬之狀態。以式表之如下：



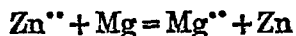
即 Cu 化爲  $\text{Cu}^{2+}$  離子之傾向，較銀化爲  $\text{Ag}^+$  之傾向爲大，故能奪取其陽電而自身化爲  $\text{Cu}^{2+}$ ，銀離子既失所帶之電遂恢復其金屬狀態。

(b) 於銅離子中投鐵，則鐵溶解化爲離子，而銅離子恢復金屬狀，已如前述不贅。

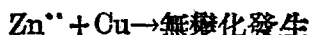
(c) 於鐵離子中投鋅，則鋅溶解化爲鋅離子，鐵離子復失電而恢復其金屬狀：



(d) 於鋅溶液中投鎂，則鎂溶解化爲離子，鋅失電後恢復其金屬狀態。



至若與上述相反之變化則決不發生，如於鋅溶液中投銅必不起任何變化，即

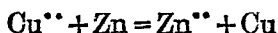


反之，於銅溶液中加鋅，立即起下之變化矣：



## 22. 金屬離子化傾向之大小與還原力強弱之關係

上述銅離子之水溶液中投鋅，起如下之變化：



試就氧化與還原之立場思之。陽性原子價增加為氧化，反之，減少為還原。今銅之變化為  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ ，即由 2 價變為 0 價，當然為還原； $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  即鋅由 0 價變為 2 價，是為氧化甚明。換言之，鋅將銅離子還原，自身則氧化；銅離子將鋅氧化而自身還原。故云某種金屬之離子化傾向大一詞，暗示該金屬自身氧化之傾向大，亦即暗示能令他種金屬還原之力較大也。譬如謂鐵較銅之離子化傾向為大，意即鐵能使他種物質還原之能力較銅為大。謂鋅較鐵之離子化傾向大，意即鋅較鐵還原他種物質之能力大。總之，金屬離子化傾向之大小，即暗示該金屬作還原劑用時，其還原能力之大小也。

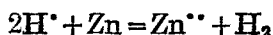
## 23. 金屬與酸之作用。

鎂、鋅及鐵等金屬投入 (1) 鹽酸或 (2) 稀硫酸時，必被溶解而發生氫氣。此為諸君所熟知，今試推究其理。

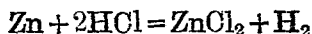
酸之溶液中必含有 H，故凡離子化傾向較 H 大之金屬如 Mg, Zn, Fe……等，概能奪取  $\text{H}^+$  之陽電化為離

子,同時使  $H^{\bullet}$  失所帶之電而恢復原子之狀態,復由兩原子結合成分子即通常之氫氣而發生.

例如投鋅於  $HCl$  則起如下之反應:



故鋅爲氧化,氫爲還原.換言之,鋅將氫離子還原而自身氧化.投鋅於鹽酸中所起之變化通常書如下式:



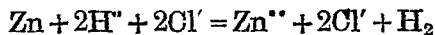
意即  $HCl$  中之  $H$  爲  $Zn$  所置換.較詳言之,則係  $HCl$  於水溶液中如下式而電離:



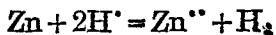
氯化鋅在水溶液中亦電離如下:



故其電離式應如下:

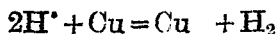


上式等號兩端同含有之  $Cl'$  可略去,於是得下式:



以上所述即投鋅於鹽酸而生氫之反應真象也.

凡較氫離子化傾向大之金屬，於酸中所起之反應，其主為金屬將酸之 H 離子所帶陽電奪取，自身化為離子，氫離子則失電而恢復 H 原子之狀態。此理諸君當已充分明白矣。然較氫離子化傾向小之金屬如何？此等金屬（如銅，銀，汞及金等）溶於酸中所起之變化自與上述異趣。——此處所謂之酸係將氧化力最強之硝酸除外，特指鹽酸，稀硫酸等而言。——例如投銅於酸則不生下列之反應：



但略有疑問者，本反應絕對不向右進行，抑亦能微量進行？二者不可混同也。由實驗之結果曾證明後之說為真；即亦能生極微量之氫。此時若加入氧化作用之物質，將此微量之氫除去，則反應續向右方進行，故此時若加氧化劑於酸中，則離子化傾向縱較 H 為小之金屬亦仍能溶解。

#### 24. 金屬與酸之作用(續).

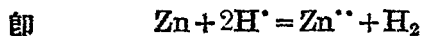
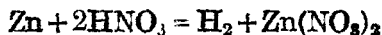
酸有稀與濃之分，反應時之溫度亦有冷熱之別。茲就此二點研究之。(I) 濃鹽酸與稀鹽酸之作用，冷熱均同，記憶甚便。(II) 濃硫酸與稀硫酸則異，稀硫酸與 HCl 同，勿論冷熱均同，亦便記憶。濃硫酸因溫度而大異，低溫時(即常溫狀況)與 Na, K 以外之金屬作用極緩，其理由應已

述及不贅[註]。成熱溶液時則起氧化反應，自身如下式而分解： $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$ ，即發生  $SO_2$  與  $O$ ， $O$  有氧化他物之作用；此時各種金屬（與離子化傾向之大小無關）悉能溶解其中而生  $SO_2$ 。——惟金及鉑爲例外，此二元素不能溶於  $H_2SO_4$  及  $HNO_3$  等通常之酸類，而溶於鹽酸與氧化劑之混合物中。

硝酸之作用與熱濃硫酸相似。與金屬作用時，硝酸自身如下式而分解：



此時發生之  $O$  能氧化金屬。至於濃硝酸及稀硝酸與他物反應時之作用，大略相同，已如前述；其熱溶液與冷溶液之作用亦無大差異。於稀硝酸中投離子化傾向較氫大之金屬（如鋅），則起下列之反應：



所生之  $H$  立被  $HNO_3$  氧化爲  $H_2O$ ，故實際無由得知；若用鎂或較鎂離子化傾向大之金屬，即可察覺，此時當然不僅生氫，尚有  $HNO_3$  分解之氣體相伴而發生也。

[註] 參考本編 § 4.



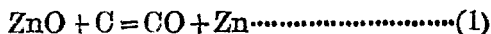
## 25. 冶金術原理.

金屬爲日常生活之必需品. 設無銅與鐵, 一切交通機關製造之原料必非斷絕不可. 然金屬天然可用者極少, 多數與氧或硫成化合物存於自然界, 尤以氧化物爲多. 由礦石中析取金屬之法, 稱爲冶金術. 冶金術基於化學之原理, 可大別爲二類:

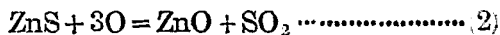
(a) 礦石爲氧化物者加碳(木炭或石炭)而熱之, 則碳與礦石中之 O 結合而成 CO 或 CO<sub>2</sub>, 即將金屬析出.

(b) 礦石爲硫化物者, 須先在空氣中強熱使變爲氧化物, 再加碳而熱之, 即得金屬.

茲舉例說明如下: 鋅礦有 ZnO 與 ZnS 二種, 於 ZnO 加碳則得 Zn:



ZnS 則須先在空氣中強熱使如下式而反應:



再加 C 於所生 ZnO 而熱之, 即得 Zn.

冶金術中惟於銅與鉛稍覺複雜, 在中學均無研究之必要, 茲從略不論.

離子化傾向較大之金屬, 有與氧容易化合之意味, 離

---

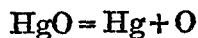
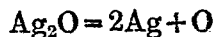
子化傾向小者反是，故較 H 離子化傾向小之 Cu, Ag, Hg 及 Au 等元素多不與氧化合，常成元素狀態存於自然界中。理解此等事實，頗有趣味也。

## 第四章

### 熱分解反應

#### 26. 熱分解反應.

一般而言，離子化傾向大之金屬化合物，對熱甚為安定。反之，離子化傾向小者，遇熱甚易分解。如銀與汞之氧化物，遇熱立即分解如下：

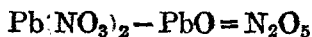


由此推想，設若有金之氧化物存在時，加熱必較銀與汞更易分解，因金為離子化傾向更小之元素也。

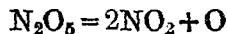
#### 27. 硝酸鹽之分解.

Na, K, Ca, Ba 等鹼金屬及鹼土金屬元素之硝酸鹽，雖加熱而分解頗難，其餘金屬之硝酸鹽則受熱後大抵均甚易分解。今就硝酸鹽加熱後所起之分解反應與諸君討論之。以硝酸鉛為例。凡含氧之鹽皆由金屬氧化物及非金

屬氧化物而成立，



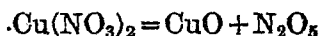
$\text{N}_2\text{O}_5$  之 N 爲 5 價，高原子價之物質易變爲低價者，故  $\text{N}_2\text{O}_5$  加熱即變爲  $\text{NO}_2$  而同時發生氧氣：



故加熱於硝酸鉛必如次而分解：



實驗之結果與此推想相符。凡加熱於硝酸鹽，必生與此同型之反應，而得金屬氧化物。又如加熱於硝酸銅得



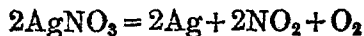
更依下式而分解：



再如加熱於硝酸銀，則分解爲



$\text{Ag}_2\text{O}$  復能分解爲銀與氧，故終成如下之反應：



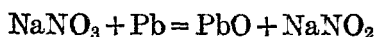
同理，硝酸鋁亦有  $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2\text{O}_5$  之關係，故受熱則分解如下：



要之，凡硝酸鹽之熱分解反應悉與此同型。準此，則任何金屬硝酸鹽受熱分解之方程式不難導出也。

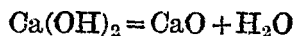
由上述，加熱於硝酸鹽必得金屬之氧化物，故吾人於實驗室中需要某種金屬之氧化物時，可先溶該金屬於硝酸使成硝酸鹽，加熱，即可得該金屬之氧化物，此實驗室中慣用之法也。

鹼金屬或鹼土金屬之硝酸鹽受熱時雖難反應，然若與容易氧化之金屬(即還原劑)共熱，則亦能分解。例如於  $\text{NaNO}_3$  混  $\text{Pb}$  而熱之，則分解得鉛之氧化物及亞硝酸鹽：



惟至此以上即不能再分解矣。

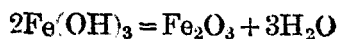
金屬氫氧化物受熱能分解為氧化物與水，例如加熱於  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，則得



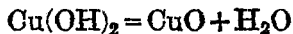
同樣，加熱於  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，則得



加熱於  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，則得



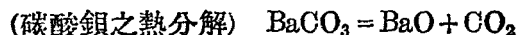
加熱於  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，則得



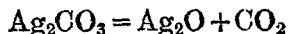
惟  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  等鹼金屬之氫氧化物雖加熱亦不能分解,須注意之.

### 28. 碳酸鹽之分解.

碳酸鹽由金屬氧化物與  $\text{CO}_2$  而成,加熱時即分解爲氧化物與  $\text{CO}_2$ , 例如加熱於碳酸鈣等鹽,有下列之反應:



以上各鹽悉作同型之反應,惟加熱於碳酸銀時:



$\text{Ag}_2\text{O}$  尚能分爲  $2\text{Ag} + \text{O}$ , 故終如下式而分解:



$\text{Na}$ ,  $\text{K}$  等鹼金屬之碳酸鹽,受熱後不起變化,是爲例外.

### 29. 氯酸鹽之分解.

於中學曾經學習之氯酸鹽僅有一種,即  $\text{KClO}_3$  也. 一般鹼金屬化合物對熱悉甚安定,惟氯酸鹽則否. 加熱於

KClO<sub>3</sub> 則分解爲氯化物與氧：



依著者推想，凡氯酸鹽加熱之反應悉與此同型，換言之，必分解爲氯化物與氧，例如氯酸銅加熱當如下而分解：

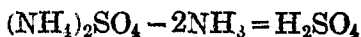


### 30. 銨鹽之分解

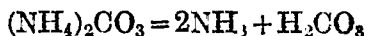
氯化銨 NH<sub>4</sub>Cl，硫酸銨 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等化合物，悉由酸中之 H 爲銨根所置換而得，總稱曰銨鹽。凡銨鹽受熱必易分解，一無例外，記憶甚便。例如加熱於氯化銨，則如下式而分解爲氨與 HCl：



卽其中鹼之部分與酸之部分分離也。由此推之，加熱於硫酸銨其變化如何？其中之氮與酸當如下式而分解：



事實與此推想相符。同理，加熱於碳酸銨，則其反應如下：



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 更分解爲水與 CO<sub>2</sub>，故合併之得下式：



## 第五章

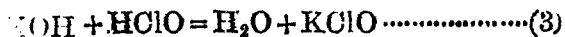
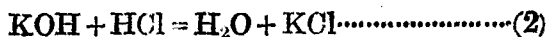
### 雜 反 應

#### 31. 氯與水之反應

於常溫狀況通氯入水中，約能溶解水之體積 2 倍或 3 倍之氯。據學者研究之結果，此時一部分之氯與水如下而反應：



即生成鹽酸與次氯酸二物。就 HCl 言，Cl 為陰性 1 價；就 HClO 言，則為陽性 1 價（因  $2\text{HClO} - \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2\text{O}$ ）。故反應之結果，Cl 之一部分還原（關於 HCl 之方），他部分氧化（關於 HClO 之方）。通氯入鹼類之水溶液中，則所生之兩酸均與鹼相中和而成鹽，設水中所含之鹼為氫氧化鉀，則得下列之二種鹽：





將 (2) 與 (3) 合併, 則得下列方程式:



同理, 若以他種鹵素代 Cl, 可起相似之反應. 今以 X 代表 Cl, Br 及 I, 則本反應之一般式如下:



上式所表係常溫時之變化, 若加熱於溶液, 則生更有趣之反應, 即 KClO 變為 KClO<sub>3</sub> 也. KClO → KClO<sub>3</sub> 反應時, 左方須 3 倍之, 得式如下:



故通氯於 KOH 之水溶液中, 初起 (I) 式之反應, 加熱後, 則依 (II) 式 KClO 分解而成 KClO<sub>3</sub>, 此即以 KOH 為原料製氯酸鉀之反應現象也. 將 (I) 與 (II) 兩式合併, 並令 (I) 式各項 3 倍之, 則得下式:



【問】 於常溫通氯入氫氧化鉍之水溶液中, 生何種反應?

【解】 初, 水與氯作用而生 HCl 與 HClO:



其次, 氫氧化鉍與所生之酸起中和反應:



將(1)式2倍之而與(2), (3)兩式合併, 則得下式:



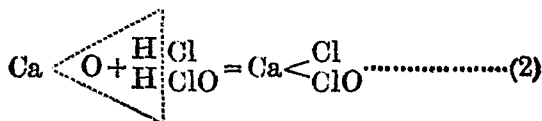
### 32. 製漂白粉之反應.

諸君熟知, 氯之氧化作用甚強, 尤以氧化色素之作用 (即漂白作用) 爲著, 故於工業上應用甚廣. 氯爲氣體, 輸運不便, 若能令其吸收於某種易於搬運之物質中, 且應用時只須加入某種試藥 (如酸類) 與之作用, 立即能發出同量之氯, 此實最佳. 工業上通常即將氯吸收於消石灰, 所成之物俗稱爲漂白粉. 其用法甚簡, 加少許酸類於漂白粉之水溶液中, 即發出同量之氯, 可供漂白之用.

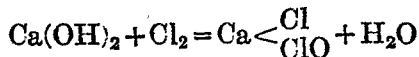
試以方程式表示之. 消石灰即氫氧化鈣  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 由  $\text{CaO}$  與  $\text{H}_2\text{O}$  化合而成, 吸收氯氣時, 其中所含之水分先與氯起下之反應:



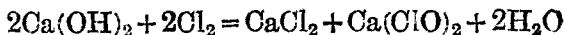
其次, 所生之酸與  $\text{CaO}$  相中和:



將 (1), (2) 兩式合併之得



再將各項二倍之,則爲下列方程式:



故漂白粉爲氯化鈣與次氯酸鈣之混和物, 化學教科書多書其化學式爲  $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{array}$ , 諸君恐不易明白, 試將本反應與通氯入 KOH 水溶液時所起之反應, 比較而研究之, 必甚易理解; 其反應式各如下:



## 第三編

### 化合物之製法

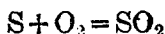
一般中學化學教科書之編法，多依化合物之製法，性質及用途等順序羅列而出。其實，化合物之製法，若非於化學之知識已有相當進步，殊難自行推究而得。教者不顧學生之能否理解，一味令其機械式暗記之，化學之被視為可厭惡之學科實非無因也。例如於氧之一課，須先將有關製氧之實際知識令學生了解，再推及其他；反之，先即授以化合物之製法則殊非所宜。教者之能事，在就當時學生已有之知識誘導其自行推想製法；縱不可能，亦須造成一種即將理解之情勢，如此教學方覺有趣。迨有關各項知識已相當進步，然後講其製法，則學生可獲較完善之理解，久之，化學自成富有趣味之學科矣。

今試應用此法，誘導諸君自行研究各種化合物之製法。化合物中種類最多者為氧化物，故先與諸君討論之。

### 1. 氧化物之製法(非金屬)

氧化物有金屬氧化物與非金屬氧化物之分，先討論非金屬氧化物之製法。本擬由週期表第七族鹵素開始，惟鹵素氧化物之製法須至高級學校方有學習之必要，於化學之基礎教育上並無何等重要之意義，故從略。

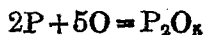
第六族元素有氧與硫。硫之氧化物有(1)  $\text{SO}_3$  (硫酐或三氧化硫)，(2)  $\text{SO}_2$  (亞硫酐或二氧化硫)二種。 $\text{SO}_2$  之製法，前已言及，將 S 於空氣中加熱，則硫與氧立即化合而成  $\text{SO}_2$ ：



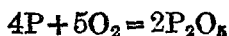
鄉間常用之一種火柴，燃燒時有刺激性之奇臭，即因火柴端所附之硫與空氣中之氧化合而生  $\text{SO}_2$  所致。

第五族有氮，磷，砷，銻及鉍等數種元素。諸君已知氮之氧化物有 1, 2, 3, 4 及 5 價等五種，即  $\text{N}_2\text{O}$ ， $\text{NO}$ ， $\text{N}_2\text{O}_3$ ， $\text{NO}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。其中關於  $\text{N}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2\text{O}_3$  及  $\text{N}_2\text{O}_5$  之製法均無研究之必要。 $\text{N}_2\text{O}$  並非重要之物質，教科書中常將其製法列入，令人莫解；至於  $\text{N}_2\text{O}_3$  與  $\text{N}_2\text{O}_5$  二者，著者研究化學迄今二十五年亦尚未製過。惟  $\text{NO}$  與  $\text{NO}_2$  之製法則甚重要，已於第二編 20 節詳述，請諸君參看自明。凡

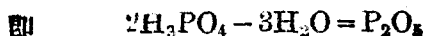
用較氫離子化傾向小之金屬如銅，銀或汞等元素投入稀硝酸（此種稀硝酸由 4 或 5 容積之水與一容積之濃硝酸混合而成）而溫熱之，即發生  $\text{NO}$ ；若用濃硝酸，則生  $\text{NO}_2$ 。普通化學實驗室中常用銅者，因較氫離子化傾向小之金屬中，銅之價值最廉。磷之氧化物中有  $\text{P}_2\text{O}_5$  一物，諸君諒能記憶，其製法甚簡，只須於空氣中加熱於磷即得：



將各項二倍之，



此係將氧用分子式表出，實則 P 亦須以其分子式表示之方可。但磷在常溫時一分子究由幾原子組成，著者今亦忘之。P 有多種之氧化物，惟  $\text{P}_2\text{O}_5$  為最重要，其餘均無學習之必要，即著者亦須稍為思考始能想出。諸君， $\text{P}_2\text{O}_5$  溶解於水生何物質？即最重要之物質磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是也。故由  $\text{H}_3\text{PO}_4$  脫水，則得磷酐（或五氧化二磷）：



反之，加水於  $\text{P}_2\text{O}_5$  則得磷酸：

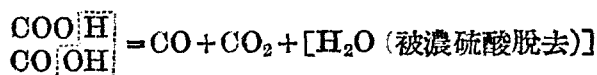


砷具有金屬與非金屬兩性。其氧化物之製法則無學習之必要。至 Sb 與 Bi 之氧化物之製法將於金屬氧化物之製法一節述之。

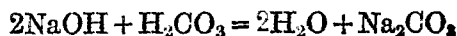
第四族碳、矽、錫及鉛四種元素中，碳與矽為非金屬，其原子價當然均為 4，C 之氧化物之化學式應為  $\text{CO}_2$ ，此外並另有 CO 一種。

木炭或煤之主成分為 C，於空氣中燃燒則與氧化合而成  $\text{CO}_2$ ，今日之小學生無不知者。著者於十七歲時由家鄉隱岐島至東京入東京高等工業學校（即今東京工業大學之前身）應用化學科為見習職工，伙食自備，境遇甚苦，每日自炊時應用一小火爐，察知常有薄層之青焰由炭內飛出，體驗甚久，始悉此物即為與人生極有關係之 CO。何以由火爐中能生此青焰乎？因火爐中木炭與氧化合而成  $\text{CO}_2$ ， $\text{CO}_2$  與赤熱之 C 復結合為 CO，即  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ ，而 CO 再與氧化合而成  $\text{CO}_2$  即生此種青焰。CO 之性頗毒，於煤氣中含量甚多，煤氣有毒即由於此。煤氣燃燒後 CO 變為  $\text{CO}_2$ ，故不再有毒性。製造 CO 之法，將木炭赤熱而通入  $\text{CO}_2$  片刻即得。或將一種有機化合物稱為乙二

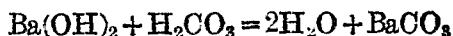
酸（其化學式爲  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ ）者，置燒瓶中加入濃硫酸少許而溫之，則其中之 H 與 O 以 2 : 1 生  $\text{H}_2\text{O}$  之比例被濃硫酸吸收，如下式反應而生 CO 與  $\text{CO}_2$ ：



將此混合氣體通入氫氧化鉀之溶液中（或他種鹼類溶液亦可），則  $\text{CO}_2$  被吸收而殘留 CO，可用瓶捕集之。氫氧化鈉所吸收之  $\text{CO}_2$ ，爲碳酸之無水物，即碳酐。此物在常溫溶解於水之量僅 2 至 3 倍於水之體積。故欲使多量被吸收，須另想方法處理之。通常在鹼類溶液中通入  $\text{CO}_2$ ，使與溶液中之水份先變成碳酸，然後與鹼起中和反應。若用氫氧化鈉則起下列之變化：



同理，以氫氧化鋇代之，則得



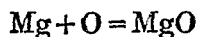
以下繼續討論他種氧化物之製法：矽之氧化物爲  $\text{SiO}_2$ （稱曰二氧化矽），其製法無學習之必要。天然產出者頗多，海濱白砂之主成分即  $\text{SiO}_2$ ，水晶與瑪瑙均爲純粹之  $\text{SiO}_2$  也。



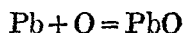
第三族之硼爲非金屬，應爲 3 價，其氧化物之化學式當作  $B_2O_3$ ，所推定者與實際之情形相符，至其製法亦無研究之必要。

## 2. 氧化物之製法(金屬).

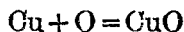
金屬離子化傾向大小之順序已如前述，凡較氫離子化傾向大者，於空氣中熱之即得其氧化物，與非金屬氧化物之製法頗相似，例如將鎂於空氣中加熱可得氧化鎂，此物即夜間照像所用鎂帶燃燒後所餘之白灰也。



同理，熱鉛於空氣中則生氧化鉛：



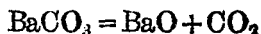
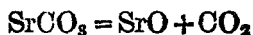
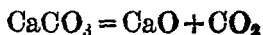
較氫離子化傾向小之銀，汞等金屬受熱不易生成氧化物，惟銅爲例外：



茲將製金屬氧化物簡而有趣且適用於多數狀況之方法與諸君討論之：置少許目的金屬於蒸發皿中，加硝酸（不論稀濃）而溫熱，則金屬溶解，熱此溶液蒸發其水分，至殘留固體爲止，所得之物爲該金屬之硝酸鹽；繼續加熱使硝酸鹽分解，最終殘留者即該金屬之氧化物也。其理於第

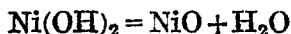
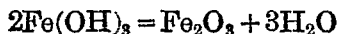
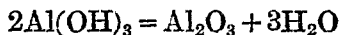
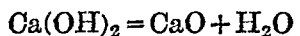
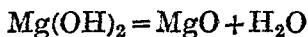
二編 27 節中已詳述。此法在化學試驗室中常用之，適宜於較 Mg 離子化傾向小之各種金屬（但 Ag 爲例外）。錫、銻等金屬雖較難溶於硝酸，但與濃硝酸共存加熱，因硝酸起分解發生氧氣，使金屬被氧化而直接生成其氧化物，較用硝酸鹽加熱分解之製法尤爲簡易也。

Ca, Sr, Ba 等鹼土金屬及較鎂離子化傾向大之金屬之氧化物，可先製其碳酸鹽而後強熱之即得。例如：



至於離子化傾向最大之 K, Na 等金屬之氧化物，其製法頗難，亦無學習之必要。

此外尚有一種趣味的製法，即強熱金屬氫氧化物亦可得氧化物。因 K, Na, Ba 等以外之金屬氫氧化物無例外悉難溶於水，故依本編第 6 節製難溶性化合物之反應，將目的金屬之可溶性鹽溶解於水，加 NaOH（或 KOH, BaOH）則生沈澱，此即該金屬之氫氧化物，瀆過熱之，則得該金屬之氧化物：



【問】 試述以銅爲原料製氧化銅之各種方法如何？

【解】 (1) 溶銅於硝酸使變成硝酸銅，熱之即得氧化銅。

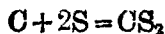
(2) 溶銅於硝酸或濃硫酸使成硝酸鹽或硫酸鹽，溶之於水，加氫氧化鈉溶液，生氫氧化銅之沈澱，加熱於沈澱即得。

(3) 於空氣中熱銅亦可。然此法非即簡單，因生成之氧化銅掩蓋銅之表面，久之反應漸減，僅表面得氧化銅，銅之中部則未生變化也。

### 3. 硫化物之製法

第七族硫化物之製法無學習之必要。第六族氧之硫化物  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  均已於前節述及。第五族 N, P 等元素之硫化物之製法亦可從略。第四族 C 與 Si 二元素中，C 之硫化物有稱爲  $\text{CS}_2$  者，係混硫與碳於密閉器中加熱，依

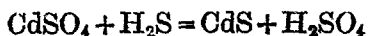
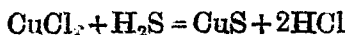
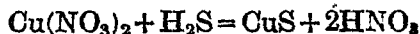
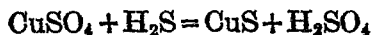
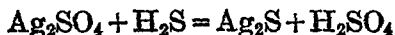
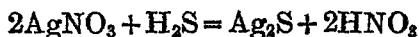
下式而生之物質：



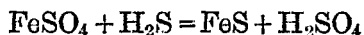
此法係著者閱書所得，未曾實驗。第三族硼之硫化物亦可從略不論。

金屬硫化物之製法甚簡。除 K, Na 等鹼金屬及 Ca, Sr, Ba 等鹼土金屬外，其餘金屬之硫化物悉與金屬氧化物相似，有難溶於水之特性。但金屬硫化物可分為易溶於稀酸與不溶於稀酸之二種：

不溶於稀酸之硫化物如  $Ag_2S$ ,  $HgS$ ,  $PbS$ ,  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $SnS$ ,  $CuS$ ,  $CdS$  等，其製法只須於含此等金屬離子之溶液中通入  $H_2S$  即得。且不限於  $H_2S$ ，凡含  $S^{2-}$  之化合物悉可應用。例如以  $Na_2S$  (硫化鈉),  $(NH_4)_2S$ , (硫化銨) 等代  $H_2S$ ，所得結果同樣：

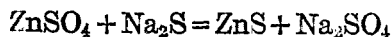
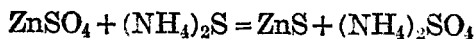
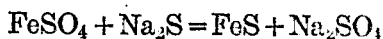
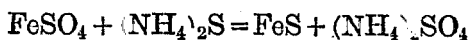


能溶於稀酸之硫化物，如  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{ZnS}$  等數種。凡含此等金屬離子之溶液中，通入  $\text{H}_2\text{S}$  時，不生硫化物之沉澱。例如通  $\text{H}_2\text{S}$  於  $\text{FeSO}_4$  之溶液時，



$\text{FeS}$  不溶於水，似應生  $\text{FeS}$  之沉澱，實則復溶解於由反應所生之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，換言之，即其逆反應立即發生也。若於  $\text{FeSO}_4$  溶液中預加鹼類，使與由反應而生之酸相中和，則  $\text{FeS}$  可沉澱而出。所用鹼類如  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ , 或  $\text{KOH}$  任一種均可。

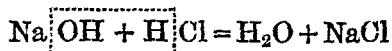
凡含有此等金屬離子之溶液中，加入  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  等硫化物，立即發生硫化物之沉澱：



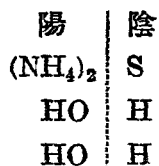
$\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  等則無硫化物。

關於  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ , 及  $\text{Ba}$  等硫化物之製法，諸君無學習之必要。惟  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  之硫化物甚為重要，其製法如何？使  $\text{H}_2\text{S}$  之  $\text{H}$  為  $\text{Na}$  置換即得。諸君諒能憶及以  $\text{Na}$  置換  $\text{HCl}$

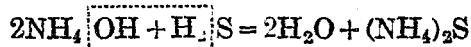
中之 H 以製 NaCl 時之反應 (即加 NaOH 於 HCl 使之中和), 同理, 加 NaOH 於  $H_2S$  使相中和, 即可生硫化鈉. 實際常先將 NaOH 溶解於水, 而通入  $H_2S$  中和之:



茲有稱爲硫化銨  $(NH_4)_2S$  之物質, 諸君試自行推究其製法如何?



如上以點線將化合物之陰性部分與陽性部分劃開, 則此物由何而成立知, 即  $(NH_4)_2S$  由  $NH_4OH$  與  $H_2S$  二物合成,  $NH_4OH$  爲鹼,  $H_2S$  爲酸 ( $H_2S$  溶於水則成氫硫酸, 呈弱酸性反應). 故通  $H_2S$  入  $NH_4OH$  溶液中, 則起中和反應而生  $(NH_4)_2S$ , 其反應式如下:



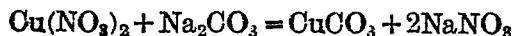
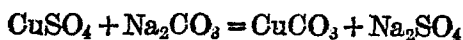
**【問】** 將鋅與銅混合研爲細末, 試以化學方法分開之.

**【答】** 加稀硝酸微溫, 得硝酸鋅與硝酸銅之溶液, 通

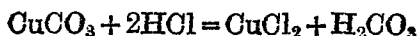
入  $\text{H}_2\text{S}$  氣，則  $\text{CuS}$  沉澱而出 ( $\text{ZnS}$  溶解於酸故無沉澱)；濾過，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  或  $\text{NaOH}$  中和其濾液，則得  $\text{ZnS}$  之沉澱。

#### 4. 金屬氯化物之製法

諸君於實驗室內欲製氯化銅  $\text{CuCl}_2$ ，以何手續為佳？銅之化合物如碳酸鹽，氫氧化物，氧化物等，悉為不溶性，能溶於水者，惟硫酸鹽與硝酸鹽等。於此等鹽類溶液中加入碳酸鈉，則得碳酸銅之沉澱：



因凡弱酸之鹽類難溶於水者悉能溶於強酸中，故碳酸銅必能溶於  $\text{HCl}$ ，其反應如下：

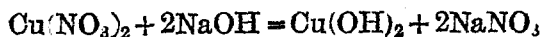
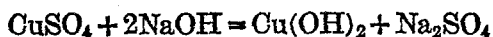


$\text{H}_2\text{CO}_3$  立即分解為  $\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{CO}_2$ ，終如下式而反應：

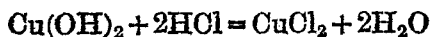


將此種溶液蒸發，即得氯化銅之固體。

又法加氫氧化鈉於硫酸銅或硝酸銅之水溶液，使生氫氧化銅之沉澱：



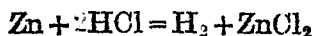
將沉澱溶解於強酸中，若所用強酸為 HCl，即生  $\text{CuCl}_2$ ：



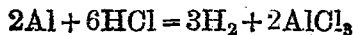
蒸發溶液可得  $\text{CuCl}_2$  之固體。上述之法不限於銅，可用以製一般之金屬氯化物也。要之，凡製金屬氯化物，以 HCl 作用於該金屬之碳酸鹽，氫氧化物及氧化物等，悉可得之。

同理，金屬氟化物，溴化物及碘化物等之製法，以 HF，HBr 及 HI 等酸依製氯化物之法行之即可。

凡金屬較 H 離子化傾向大者，悉能溶於 HCl，故將此等金屬溶解於 HCl，即得其氯化物。例如製氯化鋅，可依如下之反應：



將此溶液蒸發，即得  $\text{ZnCl}_2$  之固體。若欲製氯化鋁，將 Al 溶解於 HCl 而蒸發其溶液即可：



至於金屬之離子化傾向較 H 小者如 Cu, Hg 等，可先溶此等金屬於硝酸成硝酸鹽之溶液，加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{NaOH}$  使成碳酸鹽或氫氧化物沈澱，再加 HCl 於沈澱中即得。上

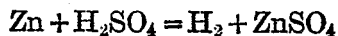


述之銅即爲一例。

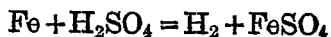
### 5. 硝酸鹽, 硫酸鹽之製法.

諸君, 以金屬置換硝酸之 H 而成之鹽共約二十餘種. 硫酸鹽亦約有二十餘種. 總計此四十餘種化合物之製法, 悉如上述之簡單而有趣味也, 茲分述如下:

凡金屬之離子化傾向較 H 大者, 悉與氯化物相似, 竟溶該金屬於酸中即可. 例如依下列之反應即得硫酸鋅:



同樣, 製硫酸鐵只須溶 Fe 於硫酸:



離子化傾向較 H 小之金屬與濃硫酸共熱, 亦可得其硫酸鹽, 已於第二編 16 節中詳述不贅. 硝酸能溶解多數之金屬 (除 Sn 及 Sb 外幾悉能溶解), 凡金屬溶於硝酸則生其硝酸鹽, 蒸發溶液即得硝酸鹽之固體. 金屬溶於硝酸之反應, 則於第二編 20 節中已述之, 茲亦不贅.

硝酸鹽與硫酸鹽之製法, 亦可用製金屬氯化物類似之反應即於 (1) 碳酸鹽, (2) 氫氧化物及 (3) 氧化物任一種中加硫酸, 則溶解而成硫酸鹽, 加硝酸則成硝酸鹽, 豈非應用廣而富趣味之製法乎?

【問】以硫酸鋅爲原料，製硝酸鋅之方法如何？

【答】溶硫酸鋅於水，加碳酸鈉則生碳酸鋅之沉澱，再將沉澱溶於硝酸即得。

### 6. 難溶性化合物之製法.

本題範圍甚廣。所謂難溶性化合物究爲何物，須充分理解。諸君諒能記憶第一編與第二編所討論關於化合物溶解度之常識，茲擇要溫習之。

(a) 鈉之化合物悉爲易溶性。K 與  $\text{NH}_4$  之化合物幾全爲能溶者。諸君， $\text{NaClO}_3$  如何？此物爲 Na 之化合物，必爲易溶性，推想與實際相符。由此而觀，多種之化合物由化學式即可辨別其溶解之難易，豈不有趣？

(b) 硝酸鹽，亞硝酸鹽及氯酸鹽等悉易溶於水，且一無例外，故記憶甚便。今以下之問題試諸君已否如著者所料，對所講明悉。 $\text{KClO}_3$  溶解於水否？此乃以 K 置換氯酸中之 H，所生之物即氯酸鹽，自必能溶於水。推想與實際相符。 $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$  如何？此爲氯酸中之氫以銅置換者，當亦可溶解於水。此亦與實際相符。硝酸鈣如何？當然爲易溶之物質。諸君若專修化學，不免有應用亞硝酸銀  $\text{AgNO}_2$  之機會，此物則爲難溶性，須特別注意之。

(c) 強酸之鹽類能溶解於水者居多數。強酸指  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而言。  $\text{HCl}$  之鹽除下列數種難溶於水外,其餘悉為易溶性。



硫酸鹽之難溶者為第二族之鹼土類與鉛之鹽：



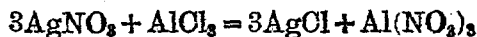
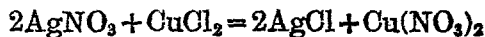
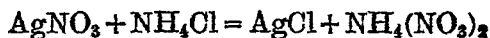
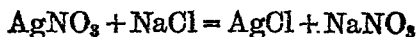
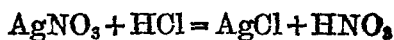
(d) 金屬氧化物與氫氧化物幾悉為難溶性,僅  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  及  $\text{Ba}$  之氧化物與氫氧化物易溶於水。

(e) 上述以外之金屬化合物悉難溶於水。吾人曾用推理之法依第一編基礎化合物之少數化學式,推出多種化合物之化學式(悉與實驗之結果相符),而中有多數皆為難溶性之物質,故今擬討論其基本之製法。

化合物悉由陰陽二部而成立,於含有目的物之陽性部分之溶液中,加入含有陰性部分物質之水溶液混合之,則其中陰陽兩部立即結合,因其不溶於水,故沉澱而出。此理簡明有趣!

舉數例說明之。譬如欲製  $\text{AgCl}$ , 其中  $\text{Ag}$  為陽性部分,  $\text{Cl}$  為陰性部分。  $\text{Ag}$  之化合物易溶於水者如硝酸銀

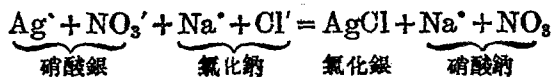
AgNO<sub>3</sub> (硝酸鹽悉易溶於水), 將 AgNO<sub>3</sub> 溶於水, 以含氯之物質 (即金屬氯化物任一種, 如 NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl 等) 之水溶液加入, 立即生 AgCl 之沉澱, 濾過, 乾燥之, 即得 AgCl 之固體.



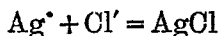
以電離之理說明上述關係尤為顯然. 硝酸銀與 NaCl 之水溶液各自電離為:



今混合 AgNO<sub>3</sub> 與 NaCl 二物之水溶液, 仍用電離式表之:

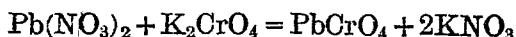
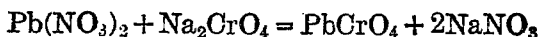


上式 Na' 與 NO<sub>3</sub>' 為等號兩方共有, 可以略去, 故反應之真象可用下式表出:



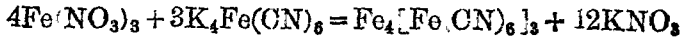
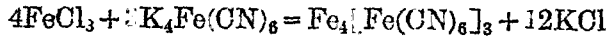
要言之，凡含銀之物質之水溶液中，混入金屬氯化物之溶液，必生  $\text{AgCl}$  之沉澱，此即本反應之真象也。

再如  $\text{PbCrO}_4$  之製法，諸君諒已能明。此物為難溶性亦可推知。Pb 為陽性部分， $\text{CrO}_4$  為陰性部分，以鉛化合物易溶性者溶於水中，任選含  $\text{CrO}_4$  而可溶性之化合物溶於水而加入，即得  $\text{PbCrO}_4$  之沉澱。Na, K, 之化合物悉為易溶性，故  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  或  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  均可用。於硝酸鉛之水溶液中加入此等物質之溶液，立即生  $\text{PbCrO}_4$  之沉澱，其反應式如下：

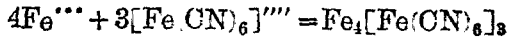


實驗之結果與吾人此種推想全相符。本反應之真象甚為簡單，即  $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4$  是也。

亞鐵氰化鐵為一種美麗青色之繪圖顏料，其化學式為  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ，Fe 為陽性部分， $\text{Fe}(\text{CN})_6$  為陰性部分。諸君試研究其製造之反應，不難立知也！即以易溶性之鐵鹽（如，(1) 氯化鐵，(2) 硫化鐵，(3) 硝酸鐵等）之溶液加入  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  或  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  之溶液即得：



此二反應之真象則如下：



上式當然亦有“陽性部分之原子數×原子價=陰性部分之原子數×原子價”之關係。

將以上諸例所討論者細研之，則任何難溶性化合物之化學反應，諸君悉能自行推究而得矣。



# 第四編

## 化學計算問題

### 1. 化合物之組成.

化合物由 A, B 二元素或 A, B, C……等數種元素而成者也. 此等成分元素 A, B, C 等究以如何重量之比而化合, 本編當與諸君討論之.

水  $H_2O$  爲化合物之一, 其成分元素 H 之原子量爲 1.008, O 爲 16.  $H_2$  代表 H 原子量之 2 倍即  $1.008 \times 2$ , O 之原子量爲 16. 故水之成立, 其成分元素之重量有  $1.008 \times 2 : 16$  之關係.

【問】 水 100 克中含有氫氧各若干克?

$$\begin{aligned} \text{【解】 } 100 \times \frac{H_2(=1.008 \times 2)}{H_2O(=1.008 \times 2 + 16)} &= 100 \times \frac{2.016}{18.016} \\ &= 11.2 \text{ 克 (氫)} \end{aligned}$$

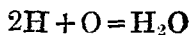
氧爲  $100 - 11.2 \text{ 克} = 88.8 \text{ 克}$ , 亦可依次式計算之:



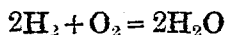
$$100 \times \frac{O(=16)}{H_2O(=18.016)} = 88.8 \text{ 克 (氧)}$$

即水百克由氧 88.8 克與氫 11.2 克組成。(答)

【問】 氫在空氣中燃燒立即舉青焰而生水，其變化如下：



氫氧等普通氣體之一分子由 2 原子而成立，故以化學式表之，氫應為  $H_2$ ，氧應為  $O_2$ ，則上式各項須 2 倍之：



設有氫  $a$  克完全在空氣中燃燒，問能生水幾克？又消耗於變化之氧有幾克，試計算之。

【解】 氫與氧依  $2H : O$  之比例即  $2 \times 1.008 : 16$  之重量比而化合，故與  $a$  克氫化合所需氧之重量，由下列簡單正比例式即可求出：

$$2H : a = O : x$$

$$x = a \times \frac{O}{2H} = \left( a \times \frac{16}{2.016} \right) \text{ 克} \cdots \cdots \text{ 氧之重量}$$

氫與由氫而生之水之重量關係為

$$2H : H_2O, \text{ 即 } 1.008 \times 2 : 18.016$$

故設由  $a$  克氫所生之水之重量為  $x'$ ，則有如下之關係：

$$2\text{H} : a = \text{H}_2\text{O} : x'$$

$$x' = a \times \frac{\text{H}_2\text{O}}{2\text{H}} \text{ 即得 } \left( a \times \frac{18.016}{1.008 \times 2} \right) \text{ 克 (答)}$$

若以數字代入上式中說明之,更易理解.

【問】 將氫 10 克完全燃燒,問可得水若干克?

【解】 由 1 克氫所生之水之重量為  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{2\text{H}}$ , 即

$\left( \frac{18.016}{1.008 \times 2} \right)$  克,故由 10 克氫所生之水為

$$10 \times \frac{18.016}{1.008 \times 2} = 89.4 \text{ 克}$$

與氫 1 克化合之氧重量為

$$\frac{\text{O}}{2\text{H}} \text{ 即 } \left( \frac{16}{1.008 \times 2} \right) \text{ 克,}$$

則與氫 10 克化合之氧之重量當為

$$10 \times \frac{16}{1.008 \times 2} = 79.4 \text{ 克 (答)}$$

望諸君再將第一編第 5 節熟讀吟味之, 即知由化合物之化學式與原子量二者, 可將其成分元素所依以結合之重量比, 簡單計算而得. 不必暗記原子量, 於應用時檢書即知, 惟常用之數種若能記其概數, 亦可免一一翻閱之勞. 譬如氧之原子量為 16, 氫之原子量為 1, 固應記之也. 茲

將重要數種元素之原子量列舉如下：

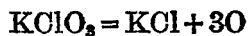
H..... 1, O.....16, C.....12,

N.....14, Cl.....35.5, S.....32,

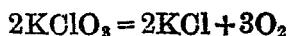
Na..... 23.

【問】 加熱於氯酸鉀百克,可得氧若干克?

【解】 欲答此題須先知加熱於氯酸鉀發生何種變化.



氧一分子由二原子而成立, O 之分子式應為  $\text{O}_2$ , 故須將上式各項 2 倍之:



由上式可知氯酸鉀與分解後所生之氧之重量關係如下:

$$\text{KClO}_3 : 3\text{O} = 122.6 : 48$$

K.....39.1

Cl.....35.5

3O..... $3 \times 16$

$$\text{KClO}_3 \dots\dots\dots (\underbrace{39.1} + \underbrace{35.5} + \underbrace{3 \times 16}) = 122.6$$

$$\quad \quad \quad \text{K} + \text{Cl} + 3\text{O}$$

故依下列簡單正比例式,可求得氧之重量(設為  $x$ ) 為

$$\text{KClO}_3 : 10 = 30 : x$$

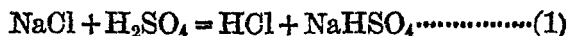
$$x = 10 \times \frac{30}{\text{KClO}_3} \quad \text{即} \quad 10 \times \frac{3 \times 16}{122.6} = 3.92 \text{ 克}$$

即生氧 3.92 克。(答)

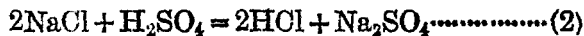
## 2. 食鹽與硫酸之作用.

加濃硫酸於氯化鈉之固體而熱之，則發生氯化氫，爲諸君所熟知，今試論此等反應物質與生成物質間之數量關係如何。凡求數量關係 (1) 須詳究其化學之真象，(2) 以方程式表出之，(3) 依化合物之化學式與元素之原子量列出簡單正比例式 (或簡單算術四則問題) 而解之。

本反應若遇溫度不同則結果略有差異。設在 300° 以下係依下式而變化，



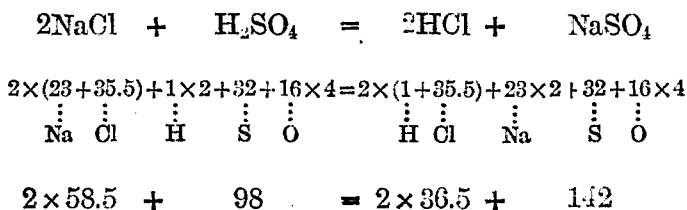
即  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中一原子氫爲 Na 所置換。若溫度升高至 500° 以上，則其反應如下：



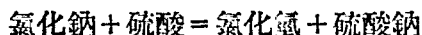
今諸君爲理解化學之計算問題之解法，只須討論 (1) 與 (2) 二式中之一。若其數量關係已明，他題即可類推。諸君，方程式不僅表示化學變化之性質，即變化時各物質間數量

之關係亦同時表出，此乃方程式之特點。融會此理，則各種化學反應物質間之重量關係，悉不難確得。諸君既已澈底理解化學之變化之真象，並能推出其方程式，今再就任一方程式說明其數量之關係，即可依以推知其他矣。茲就(2)式討論之。

上舉之方程式(2)可表示如下之數量關係：



以文字述之即為



$$117 + 98 = 73 + 142$$

氯化鈉與硫酸依 117 : 98 之重量比而反應，生重量比為 73 : 142 之氯化氫及硫酸鈉。將各項用重量單位“克”表之益明。即本反應式表示由氯化鈉 117 克與硫酸 98 克完全反應，而生成氯化氫 73 克與硫酸鈉 142 克。

本反應之數量係既詳，今設以  $\text{NaCl}$  117 克與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  120 克作用，所餘之硫酸為若干？不難立知為

$$120 \text{ 克} - 98 \text{ 克} = 22 \text{ 克 (答)}$$

此種過量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  並不參加反應，仍成原狀殘留於容器中，換言之，於 117 克之  $\text{NaCl}$  中，98 克  $\text{H}_2\text{SO}_4$  即已敷用，過此縱多量之，亦不起作用，僅殘留於容器中而已。設有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 克，以  $\text{NaCl}$  300 克使起 (2) 式之反應，問殘留之  $\text{NaCl}$  為若干？諸君諒能立答如下。

答……300 克 - 117 克 = 183 克，即殘留  $\text{NaCl}$  183 克。

今有一題頗有趣味，諸君試立答之。即下列三種情形，悉用以起 (2) 式之反應，問何者所生之  $\text{HCl}$  為多？

- (a)  $\text{NaCl}$  117 克與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 克。
- (b)  $\text{NaCl}$  117 克與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1000 克。
- (c)  $\text{NaCl}$  500 克與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 克。

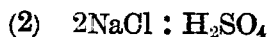
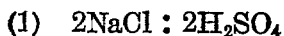
當然於任一場合皆生同量即 73 克之  $\text{HCl}$ 。(答)

【問】以同重量例如  $a$  克之  $\text{NaCl}$  製  $\text{HCl}$ ，可依 (1) 與 (2) 兩式反應，即 (1) 常溫時之反應，(2) 高溫時之反應，問依何種反應所用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  較為節省？

依 (1) 式之反應須  $\text{NaCl} : \text{H}_2\text{SO}_4$

依 (2) 式之反應須  $2\text{NaCl} : \text{H}_2\text{SO}_4$

比較  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之用量時，須使  $\text{NaCl}$  之量相同，故將 (1) 式各項 2 倍之：



即依 (2) 式所需  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之量較 (1) 式減少一半。於實驗室中小試時任用其一相差甚微，於工業上多量製造，則於同量之  $\text{NaCl}$  自以使用較少之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  為經濟，故用 (2) 式為宜，即須將  $\text{NaCl}$  與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之混合物熱至相當高溫而製之。

又有一有趣之問題。於  $\text{NaCl}$  某定量（設為一百克），加硫酸使生 (1) 與 (2) 之反應，以何者所生之  $\text{HCl}$  為多，但  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之量使稍過剩，除用於反應者外須稍有殘留，勿使不足。

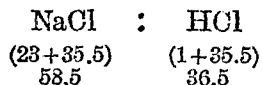
【解】 (1) 式重要部分為  $\text{NaCl} : \text{HCl}$

(2) 式重要部分為  $2\text{NaCl} : 2\text{HCl}$

(2) 式各項以 2 除之結果與 (1) 式同，故由定量之  $\text{NaCl}$  所生  $\text{HCl}$  之量，勿論於 (1) 或 (2) 兩式均相同，惟依 (2) 之反應則  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可省一半。

【問】 以過量之濃硫酸作用於 NaCl 50 克，試計算可生 HCl 若干？

【解】 解答此問題可依下之次序，即 (1) 研究本反應之真象，(2) 以方程式表出各物質間之關係，(3) 將各元素之原子量代入化學式，本反應之主要部分如下：



即 58.5 克之 NaCl 完全用於反應，可生 HCl 36.5 克，故用下列正比例式以求之：

$$\begin{aligned} \text{NaCl} : 50 \text{ 克} &= \text{HCl} : x \\ x &= 50 \times \frac{\text{HCl} (36.5)}{\text{NaCl} (58.5)} = 31.2 \text{ 克} \end{aligned}$$

即可生 HCl 31.2 克。(答)

### 3. 氣體之體積與其重量之關係。

已知氣體之分子式，即可簡單計算於某重量該氣體所佔之體積，其法甚簡。因氣體受熱則膨脹，受壓則縮小，其體積隨溫度壓力而變，故計算時不能不先規定其溫度與壓力。以下所討論者均規定溫度為  $0^{\circ}\text{C}$ ，壓力為 1 氣壓。

物質之分子量以克表示之，稱為克分子量 (gramme molecular weight)，例如氧之分子式為  $\text{O}_2$ ， $\text{O} = 16$ ，



∴  $O_2 = 32$ , 即氧之分子量為 32. 氧 32 克稱為 1 克分子量. 氯之分子式為  $Cl_2$ , 其原子量為 35.5, 故  $Cl_2 = 35.5 \times 2$  即 71 為氯之分子量. 氯 71 克稱為氯之 1 克分子量. 氯化氫之分子式為  $HCl$ ,  $H = 1$ ,  $Cl = 35.5$ , 故氯化氫之分子量為  $1 + 35.5 = 36.5$ . 同理, 36.5 克為氯化氫之 1 克分子量. 碳酸氣之分子式為  $CO_2$ ,  $C = 12$ ,  $O = 16$ , 故  $12 + 2 \times 16 = 44$ , 即  $CO_2$  之分子量為 44, 故  $CO_2$  之 1 克分子量為 44 克.

【問】 氧 135 克相當於幾克分子量?

【解】  $135 \text{ 克} \div 3 \text{ 克} = 4.32$ , 即 4.32 克分子量(答)

【問】 氮 27 克為氮之幾克分子量?

【解】 氮之分子量為若干, 試由其分子式  $NH_3$  計算之,  $N = 14$ ,  $H = 1$ , 故氮之分子量為  $NH_3 = 14 + 3 = 17$ . 即 17 克為  $NH_3$  之 1 克分子量, 故  $27 \text{ 克} \div 17 \text{ 克} = 1.59$  即 1.59 克分子量(答).

【問】 二氧化硫(或亞硫酸) 2.5 克分子量究有幾克?

【解】 依分子式  $SO_2$  計算之, 其分子量為

$$SO_2 = 32 + 16 \times 2 = 64$$

則 64 克為  $SO_2$  之 1 克分子量, 故

$$64 \text{ 克} \times 2.5 = 160 \text{ 克 (答)}$$

上為預備之說明，以下歸於本題。

凡氣體 1 克分子量在 0°C, 1 氣壓時, 其體積為 22.4 升. 1 升 = 1000 c. c. 即 1000 立方厘米之體積, 故氣體 1 克分子量之體積為 22400 c. c., 茲舉實例說明氣體之重量與體積之關係。

氧 1 克分子量為 32 克, 則氧 32 克之體積為 22400 c. c.; 氫—克分子量為 2 克 (精確計算為  $1.008 \times 2 = 2.016$  克), 故氫 2 克之體積亦為 22400 c. c.; 氮之克分子量為 28 克, 故氮 28 克之體積為 22400 c. c.; 碳酸氣 1 克分子量為 44 克, 故碳酸氣 44 克之體積為 22400 c. c.; 氯化氫 1 克分子量為 36.5 克, 故氯化氫 36.5 克之體積亦為 22400 c. c.; 同理, 臭氧之分子式為  $O_3$ , 其分子量為  $16 \times 3 = 48$ , 則臭氧 1 克分子量為 48 克, 故臭氧 48 克之體積亦為 22400 c. c. 此乃簡而有趣之關係, 試就氣體之重量與體積之關係與諸君練習之。

【問】 氧 1 克之體積為若干 c. c.?

【解】 氧 1 克分子量 (即 32 克) 有 22400 c. c., 故其 1 克應為  $22400 \text{ c. c.} \div 32 = 700 \text{ c. c.}$  (答)

【問】 氧 15 升之重量爲若干？

【解】 須先求 15 升之氧爲氧之幾克分子量。22.4 升之氧爲 1 克分子量。15 升相當於  $15 \div 22.4$  克分子量，故得

$$32 \times \frac{15}{22.4} = 21.4 \text{ 克 (答)}$$

【問】 碳酸氣  $a$  克之體積如何？

【解】  $\text{CO}_2$  1 克分子量即 44 克之體積爲 22400 c. c.，故 1 克之  $\text{CO}_2$  有  $\frac{22400}{44}$  c. c.， $a$  克之體積當爲

$$a \times \frac{22400}{44} \text{ c. c. (答)}$$

【問】 碳酸氣 1.5 升重若干克？

【解】 1.5 升之  $\text{CO}_2$  爲  $\text{CO}_2$  之  $(1.5 \div 22.4)$  克分子量，但  $\text{CO}_2$  之一克分子量爲 44 克，故得

$$44 \times \frac{1.5}{22.4} = 2.91 \text{ 克 (答)}$$

故任何氣體如氧，氫，氮，氨，碳酸氣，硫化氫及氯化氫等，不論元素或化合物，若已知氣體之分子量，因其 1 克分子量所佔有之體積必爲 22.4 升(或 22400 c. c.)，基於此簡單之事實，以算術方法即可將任何氣體於一定重量時所

估之體積求出；反之，由體積亦可求出其重量。

#### 4. 氣體之體積與溫度及壓力之關係。

本問題可分為三方面討論之。第一設壓力一定而溫度變時，氣體之體積如何？第二設溫度一定而壓力變時，其體積如何？第三設溫度與壓力俱變時，氣體之體積又如何？

第一，諸君以為世上最低之溫度為零下若干度？著者在 17 至 18 歲時，曾以為世上有無限低之溫度。據學者研究之結果，知攝氏寒暑表零下 273° 為宇宙間最低之溫度，故此種溫度稱為絕對溫度，零下 273°，即為絕對溫度之零度，0° C. (攝氏寒暑表之零度) 則為絕對溫度之 273° 度。今以  $t$  代表攝氏表之溫度，欲變換之為絕對溫度，須加 273 於其上。即攝氏表之  $t$  度為絕對溫度之  $273 + t$  度。15° C. 為絕對溫度之 273 + 15 度，零下 25° (即 -25°) 為絕對溫度之  $273 + (-25) = 273 - 25$  度。零下 273° (即 -273° C.) 為絕對溫度之  $-273 + 273 = 0°$ 。

欲知氣體體積與溫度之簡單關係，不能用通常之攝氏表之溫度，須以絕對溫度表之方可。

氣體體積之大小與絕對溫度成正比例。設  $t°$  C. 時之體積為  $V_1$ ， $t'°$  時之體積為  $V_2$ ，則有下列之關係：

體積	溫度(攝氏溫度表)	絕對溫度
$V_t$	$t$	$273+t$
$V_{t'}$	$t'$	$273+t'$

$$V_t : V_{t'} = (273+t) : (273+t')$$

故得 
$$V_t = V_{t'} \times \left( \frac{273+t}{273+t'} \right)$$

茲舉數例以說明之。

【問】  $0^\circ$  時  $V$  升之氣體,  $25^\circ$  時之體積爲若干?

【解】 以絕對溫度表之,  $0^\circ$  爲  $273^\circ$ ,  $25^\circ$  爲  $273^\circ + 25^\circ$ ,

因氣體之體積與絕對溫度成正比例, 故得下列之關係:

$$\frac{V}{x} = \frac{273}{273+25}$$

即 
$$x = V \times \left( \frac{273+25}{273} \right) \text{ 升 (答)}$$

【問】  $0^\circ \text{C.}$  爲 1 升之氣體,  $23^\circ$  時有若干體積?

【解】 氣體體積隨溫度之上昇而增加, 故得

$$x = 1 \times \frac{23+273}{0+273} = 1 \times \frac{296}{273} = 1.08 \text{ 升 (答)}$$

【問】  $25^\circ$  時爲 130 c. c. 之氣體, 求  $100^\circ$  時之體積爲

若干?

$$\text{【解】 } x = 130 \text{ c. c.} \times \frac{100 + 273}{25 + 273} = 163 \text{ c. c. (答)}$$

【問】  $23^{\circ}\text{C}$ . 時爲 200 c. c. 之氣體,  $0^{\circ}$  時之體積爲若干?

$$x = 200 \text{ c. c.} \times \frac{0 + 273}{23 + 273} = 181 \text{ c. c. (答)}$$

第二,關於溫度一定而壓力變時之體積關係. 氣體體積之大小與壓力成反比例,可由實驗證明. 壓力增加 2 倍,則其體積縮小  $\frac{1}{2}$ ; 壓力增加 100 倍,則其體積僅爲原體積之  $\frac{1}{100}$ . 反之,壓力變爲原有之  $\frac{1}{100}$ , 則其體積增爲原有之 100 倍. 茲舉數例練習之:

【問】 1 氣壓時爲  $V$  升之氣體, 求在 2.5 氣壓時之體積爲若干?

$$\text{【解】 } x = V \div 2.5 \text{ 升 (答)}$$

【問】 1.2 氣壓時爲 3 升之氣體, 在 0.73 氣壓時之體積幾何?

【解】 壓力減則氣體之體積增加, 故得

$$x = 3 \times \frac{1.2}{0.73} = 4.93 \text{ 升 (答)}$$

第三,溫度壓力兩者俱變時,氣體之體積如何? 此種情

形似覺複雜，實亦甚簡。僅以公式表示較難明白，若以實例則甚顯然也。

【問】  $0^{\circ}$ ，1 氣壓時為 100 c. c. 之氣體，在  $23^{\circ}$ ，1.5 氣壓時其體積為若干？

【解】 溫度上昇時氣體之體積增加，壓力增加則體積減少，故得下列之關係：

$$x = 100 \text{ c. c.} \times \frac{23 + 273}{0 + 273} \times \frac{1}{1.5} \quad (\text{答})$$

【問】 有氣體於  $15^{\circ}$ ，1.3 氣壓時為 15 升，求在  $3^{\circ}$ ，0.9 氣壓時之體積為若干？

$$x = 15 \text{ 升} \times \frac{3 + 273}{15 + 273} \times \frac{1.3}{0.9} \quad (\text{答})$$

【注意】 氣體之體積與絕對溫度成正比，與壓力則成反比，就溫度言，溫度下降時，其體積  $x$  應減少，

$$x = 15 \text{ 升} \times \frac{3 + 273}{15 + 273}$$

上式中之  $3 + 273$  係分數式之分子，須注意之。其次，壓力減少時，體積應增加，壓力由 1.3 氣壓變為 0.9，則其體積應變為  $\frac{1.3}{0.9}$  倍甚明。

由以上之討論，關於溫度及壓力之變化與氣體體積之關係，諸君諒充分明白。

## 5. 發生氣體之反應.

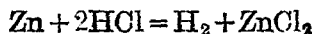
吾人在化學實驗室中，往往遇有解決如下問題之必要。使鋅與酸作用以製 1 升之氫，須用鋅若干克？試就此等問題討論之。

凡關於氣體之計算問題，須注意下列二事：(1) 先求出氣體之重量，(2) 本編第 2 節所述，由化學方程式中尋出化合物之化學式及各元素之原子量。

例如  $0^{\circ}\text{C}$ ., 1 氣壓時欲使鋅與酸作用製 10 升之氫，問需鋅若干克？(1) 先求 10 升氫之重量，參照本編第 3 節，氫 10 升相當於  $(10 \div 22.4)$  克分子量，氫 1 克分子量為 2 克，故得

$$2 \text{ 克} \times \frac{10}{22.4} = 0.89 \text{ 克}$$

即 10 升之氫於  $0^{\circ}\text{C}$ ., 1 氣壓時有 0.89 克之重。(2) 鋅與鹽酸生氫之反應，以方程式表之為：



本反應之主要部分為  $\text{Zn} : \text{H}_2$ ,  $\text{Zn}$  之原子量檢書得知  $\text{Zn} = 65.4$ . 溶解之鋅與所生之氫之重量關係為  $\text{Zn} : \text{H}_2$  即  $65.4 : 1 \times 2$ . 意即使 65.4 克之鋅完全作用於酸，可生氫 2 克。反之，欲製氫 2 克，須用鋅 65.4 克溶解之。依下列簡



單正比例之關係，設發生 0.89 克之氫所需之鋅為  $x$  克，得式如下：

$$\text{H}_2 : 0.89 = \text{Zn} : x$$

$$\therefore x = 0.89 \times \frac{\text{Zn}(65.4)}{\text{H}_2(1 \times 2)} = 29.1 \text{ 克}$$

即於  $0^\circ\text{C}$ ，1 氣壓時製 10 升之氫須鋅 29.1 克

【問】以純度為 95% 之粗製鋅 10 克完全溶解於酸，於  $0^\circ$ ，1 氣壓時能發生若干體積之氫？又溫度變為  $28^\circ$ ，壓力變為 1.2 氣壓時，其體積為若干？

【解】本實驗所用粗製鋅中 Zn 之含量為

$$10 \times \frac{95}{100} = 9.5 \text{ 克}$$

設 9.5 克鋅完全溶解時所生之氫之重量為  $x$ ，依 Zn :  $\text{H}_2$  之關係，則得

$$\text{Zn} : 9.5 = \text{H}_2 : x$$

$$(1) \quad x = 9.5 \times \frac{\text{H}_2(1 \times 2)}{\text{Zn}(65.4)} = 0.29 \text{ 克}$$

(2) 於  $0^\circ\text{C}$ ，1 氣壓時 0.29 克之氫之體積為若干？因其 1 克分子量 (2 克) 為 22.4 升，則 0.29 克之體積可依下列正比例式求出：

$$2 : 0.29 = 22.4 : x$$

$$\therefore x = \frac{0.29 \times 22.4}{2} = 3.25 \text{ 升 (答)}$$

(3) 若溫度變為  $28^{\circ}$ ，壓力變為 1.2 氣壓時其體積應為

$$x = 3.25 \times \frac{273+28}{273+0} \times \frac{1}{1.2} = 3.02 \text{ 升 (答)}$$

【注意】使酸作用於鋅，欲求所生之氫之體積時，須先求氫之重量，次改算為體積（如上所述），然直接依鋅溶解之量與發生之氫之體積關係亦可求之。依  $\text{Zn} : \text{H}_2$  之關係，鋅 65.4 克（ $\text{Zn}$  之分子量為 65.4）完全溶解可生氫 1 克（分子量 2 克），體積則為 22.4 升（此係指 1 氣壓  $0^{\circ}\text{C}$ . 時而言）。設 9.5 克之鋅溶解時所生之氫之體積為  $x$ ，則有下列關係：

$$\text{Zn} : 9.5 = 22.4 : x$$

$$x = \frac{9.5 \times 22.4}{\text{Zn (即 65.4)}} = 3.25 \text{ 升}$$

即  $0^{\circ}\text{C}$ .，1 氣壓時所生氫之體積為 3.25 升。

【問】大理石（但含有  $\text{CaCO}_3$ ，92%）10 克完全溶解於酸，於  $20^{\circ}\text{C}$ .，1.3 氣壓時所生體積為若干？

【解】先研究此時所起之化學反應：



依上式， $\text{CaCO}_3$  1 分子完全溶解於酸能生  $\text{CO}_2$  1 分子。

$\text{CaCO}_3$  之分子量為 100, 即

$$\begin{array}{r} \text{Ca} \cdots \cdots \cdots 40 \\ \text{C} \cdots \cdots \cdots 12 \\ +) \text{O}_3 \cdots \cdots \cdots 16 \times 3 \\ \hline \text{CaCO}_3 \cdots \cdots 100 \end{array}$$

故  $\text{CaCO}_3$  100 克完全溶解時, 應得  $\text{CO}_2$  1 克分子量即 44 克. 1 克分子量之氣體, 於  $0^\circ \text{C}$ ., 1 氣壓時之體積為 22.4 升. 則用於本實驗之大理石 9.2 克 ( $\because 10 \times \frac{92}{100}$ ) 完全溶解於酸所生之  $\text{CO}_2$  ( $0^\circ \text{C}$ ., 1 氣壓時) 應有如下之體積:

$$\text{CaCO}_3 : 9.2 = 22.4 : x$$

$$x = \frac{9.2 \times 22.4}{\text{CaCO}_3(100)} = 2.06 \text{ 升}$$

復次, 溫度由  $0^\circ$  上昇至  $20$ , 壓力由 1 氣壓變為 1.3 氣壓, 則所求之體積  $= 2.06 \times \frac{273+0}{273} \times \frac{1}{1.3} = 1.7$  升 (答)

本書討論至此告終, 諸君熱心閱讀甚為感謝. 學問無窮止之境, 能於此無窮事件中, 充分理解其一二, 循序漸進, 則深造自易也. 諸君若將本書熟讀, 以為研究化學教科書之助, 必得更深之益, 可斷言也. 至如為應付學校之考試, 就坊間所謂考試指南等類書籍涉獵而望得益者, 實為決不可能之事, 則吾人所不敢贊同也.

附錄一 元素之週期表

序數	族	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	H (1.0)							
2	He	La (1.0)	Ba (6.1)	B (11.0)	C (12.0)	N (14.0)	O (16.0)	F (19.0)	
3	Li	Mg (24.3)	Al (13.0)	Si (14.0)	P (31.0)	S (32.1)	Cl (35.5)		
4	Be	Cu (63.5)	Zn (65.4)	Sc (44.1)	Ti (48.1)	V (51.0)	Cr (52.0)	Mn (54.9)	Fe (55.8)
5	B								Co (58.9)
6	Na								Ni (58.7)
7	K								
8	Ca								
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24									
25									
26									
27									
28									
29									
30									
31									
32									
33									
34									
35									
36									
37									
38									
39									
40									
41									
42									
43									
44									
45									
46									
47									
48									
49									
50									
51									
52									
53									
54									
55									
56									
57									
58									
59									
60									
61									
62									
63									
64									
65									
66									
67									
68									
69									
70									
71									
72									
73									
74									
75									
76									
77									
78									
79									
80									
81									
82									
83									
84									
85									
86									
87									
88									
89									
90									
91									
92									
93									
94									
95									
96									
97									
98									
99									
100									
101									
102									
103									
104									
105									
106									
107									
108									
109									
110									
111									
112									
113									
114									
115									
116									
117									
118									

[註] 1. 稀有金屬乃產量極少之金屬, 2. “←” 爲表示原子量順序相反之符號, 3. 空欄爲欲成立週期面積設者 4. R 代表元素

## 附 錄 二

### 元 素 之 原 子 量 表 (1934)

元素名	拉 丁 名	英 名	符 號	原 子 序	原 子 量
*鋁	Aluminium	Aluminium	Al	13	26.97
*銻	Stibium	Antimony	Sb	51	121.76
氬	Argonium	Argon	A	18	39.944
*砷	Arsenium	Arsenic	As	33	74.91
*鋇	Barium	Barium	Ba	56	137.36
鈹	Beryllium	Beryllium	Be	4	9.02
*鉍	Bismuthum	Bismuth	Bi	83	209.00
*硼	Borium	Boron	B	5	10.82
*溴	Bromium	Bromine	Br	35	79.916
*鎘	Cadmium	Cadmium	Cd	48	112.41
銫	Caesium	Caesium	Cs	55	132.91
*鈣	Calcium	Calcium	Ca	20	40.08
*碳	Carbonium	Carbon	C	6	12.00
鈰	Cerium	Cerium	Ce	58	140.13
*氯	Chlorum	Chlorine	Cl	17	35.457
*鉻	Chromium	Chromium	Cr	24	52.01

元素名	拉 丁 名	英 名	符號	原子序	原 子 量
*鈷	Cobaltum	Cobalt	Co	27	58.94
銻	Columbium	Columbium	Cb	41	93.3
*銅	Cuprum	Copper	Cu	29	63.57
鐳	Dysprosium	Dysprosium	Dy	65	162.46
鐳	Erbium	Erbium	Er	68	165.20
銻	Europium	Europium	Eu	63	152.0
*氟	Fluorum	Fluorine	F	9	19.00
釷	Gadolinium	Gadolinium	Gd	64	157.3
銻	Gallium	Gallium	Ga	31	69.72
銻	Germanium	Germanium	Ge	32	72.60
*金	Aurum	Gold	Au	79	197.2
銻	Hafnium	Hafnium	Hf	72	178.6
氦	Helium	Helium	He	2	4.002
銻	Holmium	Holmium	Ho	67	163.5
*氫	Hydrogenium	Hydrogen	H	1	1.0078
銻	Indium	Indium	In	49	114.76
*碘	Iodium	Iodine	I	53	126.92
銻	Iridium	Iridium	Ir	77	193.1
*鐵	Ferrum	Iron	Fe	26	55.84
氬	Kryptonum	Krypton	Kr	36	83.7
銻	Lanthanum	Lanthanum	La	57	138.92

元素名	拉丁名	英名	符號	原子序	原子量
*鉛	Plumbum	Lead	Pb	82	207.22
鋰	Lithium	Lithium	Li	3	6.940
鐳	Lutecium	Lutecium	Lu	71	175.0
*鎂	Magnesium	Magnesium	Mg	12	24.32
*錳	Manganum	Manganese	Mn	25	54.93
*汞	Hydrargyrum	Mercury	Hg	80	200.61
鉬	Molybdänium	Molybdenum	Mo	42	96.0
釵	Neodymium	Neodymium	Nd	60	144.27
氖	Neonum	Neon	Ne	10	20.183
*鎳	Nicolum	Nickel	Ni	28	58.49
*氮	Nitrogenium	Nitrogen	N	7	14.008
銱	Osmium	Osmium	Os	76	191.5
*氧	Oxygenium	Oxygen	O	8	16.000
鈀	Palladium	Palladium	Pd	46	106.7
*磷	Phosphorum	Phosphorus	P	15	31.02
鉑	Platinum	Platinum	Pt	78	195.23
*鉀	Kalium	Potassium	K	19	39.096
鐳	Praseodymium	Praseodymium	Pr	59	141.92
鐳	Radium	Radium	Ra	88	225.97
氣	Radon	Radon	Rn	86	222
銲	Rhenium	Rhenium	Re	75	186.31

元素名	拉 丁 名	英 名	符號	原子序	原 子 量
銻	Rhodium	Rhodium	Rh	45	102.91
鉷	Rubidium	Rubidium	Rb	37	85.44
鈳	Ruthenium	Ruthenium	Ru	44	101.7
釷	Samarium	Samarium	Sm	62	150.43
銩	Scandium	Scandium	Sc	21	45.10
硒	Selenium	Selenium	Se	34	78.96
*矽	Silicium	Silicon	Si	14	28.06
*銀	Argentum	Silver	Ag	47	107.880
*鈉	Natrium	Sodium	Na	11	22.997
*鋇	Strontium	Strontium	Sr	38	87.63
*硫	Sulphur	Sulphur	S	16	32.06
鉭	Tantalum	Tantalum	Ta	73	181.4
碲	Tellurium	Tellurium	Te	52	127.61
鐳	Terbium	Terbium	Tb	65	159.2
鉍	Thallium	Thallium	Tl	81	204.39
釷	Thorium	Thorium	Th	90	232.12
釷	Thulium	Thulium	Tm	69	169.4
*錫	Stannum	Tin	Sn	50	118.70
鈦	Titanium	Titanium	Ti	22	47.90
鎢	Wolfram	Tungsten	W	74	184.0
鈾	Uranium	Uranium	U	92	238.14



元素名	拉 丁 名	英 名	符號	原子序	原 子 量
鈮	Vanadium	Vanadium	V	23	50.59
氙	Xenonum	Xenon	Xe	54	131.3
鐳	Ytterbium	Ytterbium	Yb	70	173.04
鈮	Yttrium	Yttrium	Yt	39	88.92
*鋅	Zincum	Zinc	Zn	30	65.38
銻	Zirconium	Zirconium	Zr	40	91.22

[註] 附記\*者為普通元素。

## 附 錄 三

### 化學命名原則摘要

1. 凡以化學方法不能分解爲更簡之物質者，稱曰元素 (elements). 元素之名各以一字表之. 氣態者從氣, 液態者從水, 金屬元素之爲固態者從金, 非金屬元素之爲固態者從石. (§ 7, Ch. II 卽原原則第二編七節, 以下仿此.)

2. 氟, 氯, 溴, 碘四元素, 成爲一族, 總稱曰鹵素 (halogens). (§ 8, Ch. II)

3. 凡由二種以上之元素化合而成之物質, 稱曰化合物 (chemical compounds). (§ 11, Ch. III)

4. 凡一化合物分子中所含一部分之原子, 視作一單位而論時, 稱曰基 (radicles or radicals). 最簡之基, 卽爲元素, 稱曰簡基 (simple radicals). 簡基從元素之名, 稱爲某基 (-ic). 如有二種以上之化合價時, 較低者稱爲亞某基 (-ous). 如有多種之化合價時, 各稱爲若干價某基. 帶電性之基, 特稱曰根. 帶陽電者稱曰陽根 (positive ra-

dicals), 陰性者稱曰陰根 (negative radicals). 例如  $H^I$ —hydrogen(radical)—稱爲氫 (基或根),  $Fe^{III}$ —ferric (radical)—稱爲鐵 (基),  $Fe^{II}$ —ferrous (radical)—稱爲亞鐵 (基). (§ 12, Ch. III)

5. 凡由二簡基 (或根) 所成之化合物, 稱曰二元化合物 (binary compounds). (§ 13, Ch. III)

6. 簡基之二元化合物, 僅以一種之化合價結合者, 稱爲某化某或某化亞某. 陰性之名居前, 陽性居後, 不記分子數. 例如  $AlCl_3$  (aluminium chloride) 稱爲氯化鋁,  $H_2S$  (hydrogen sulfide) 稱爲硫化氫. (§ 14, Ch. III)

7. 氫之二元化合物, 其水溶液呈酸性者, 總稱曰氫酸 (hydracids); 各稱爲氫某酸. 例如  $HCl$  (hydrochloric acid) 稱爲氫氯酸 (鹽酸),  $H_2S$  (hydrosulfuric acid) 稱爲氫硫酸. (§ 15, Ch. III)

8. Ammonia  $NH_3$  稱爲氨. (§ 16, Ch. III)

9. Cyanogen  $(CN)_2$  稱爲氰. (§ 17, Ch. III)

10. 二元化合物以二種之化合價結合時, 較高者稱爲某化某, 較低者稱爲某化亞某, 亦可從分子式命名, 稱爲若干化若干某. 例如  $FeCl_3$  (ferric chloride) 稱爲氯化

鐵,或三氯化鐵;  $\text{FeCl}_2$ (ferrous chloride) 稱爲氯化亞鐵,或二氯化鐵. (§ 18, Ch. III)

11. 含氧或硫之二元化合物,凡較通常之氧化物(或硫化物)含較多之氧(或硫)原子者,加過字(Per-)以表之,稱爲過氧化某(或過硫化某),不記分子數.例如  $\text{H}_2\text{O}_2$ (hydrogen peroxide) 稱爲過氧化氫. (§ 19, Ch. III)

12. 氫之氧化物有二種,命名如下:  $\text{H}_2\text{O}$ (hydrogen oxide) 應稱氧化氫,茲從俗名稱爲水;  $\text{H}_2\text{O}_2$ (hydrogen dioxide) 稱爲二氧化氫(或如上節稱過氧化氫,但不稱二氧化二氫). (§ 20, Ch. III)

13. 二元化合物可以二種以上之化合價結合時,從分子式命名,稱爲若干某化若干某(並記分子數).但西文名之字尾作 -ic 者,亦得稱爲某化某.作 -ous 者,稱爲某化亞某.西文名之字首作 Per- 者,稱爲過某化某.例如氮之氧化物  $\text{N}_2\text{O}$ (nitrogen monoxide or nitrous oxide) 稱爲一氧化二氮或氧化亞氮,  $\text{N}_2\text{O}_2$ (nitrogen dioxide or nitric oxide) 稱爲二氧化二氮或氧化氮,  $\text{NO}_2$ (nitrogen peroxide) 稱爲過氧化氮,  $\text{N}_2\text{O}_3$ (nitrogen trioxide) 稱爲三氧化二氮,餘類推. (§ 21, Ch. III)

14. 凡由兩種或兩種以上不同之元素結合而成之原子團，如視作一單位，稱曰複基 (compound radical)，亦稱原子團 (group)。一化合物中之重要官能團 (functional group)，亦得稱之為“元”。帶電性之複基特稱曰複根。複基連綴各元素之名，或從與氫化合時所成之化合物之名以名之；在基中化合價已滿之元素居前，未滿者居後。但為簡便起見，得創新字以為簡名。例如  $-\text{OH}$ —hydroxyl(radical) 一稱為氫氧基，或羥基。 (§ 22, Ch. III)

15. 凡較通常之複基少含一氫或一氧原子，而化合價亦增一價者，稱為亞某基。例如  $=\text{NH}$ —imino(radical) 稱為亞氨基。 (§ 23, Ch. III)

16. 陽性之複根，其性質與金屬元素相同者，以金旁之字表之。例如  $\text{NH}_4^+$ (ammonium radical) 稱為銨根， $\text{PH}_4^+$ (phosphonium radical) 稱為磷根。 (§ 24, Ch. III)

17. 某元素之含氧酸根，以最普通者為標準  $(\text{XO}_n)^m$ ，稱為某酸根。(X 表元素， $m$  表化合價， $n$  表氧之原子數。) 例如  $\text{ClO}_3^-$ —chloric(acid radical) 一稱為氯酸根<sup>-1</sup>， $\text{BiO}_3^-$ —bismuthic(acid radical) 一稱為鉍酸根。(惟  $\text{NO}_3^-$  從習慣稱為硝酸根。) (§ 26, Ch. III)

18. 凡較標準酸根少含一氧原子而化合價相同者  $(XO_{n-1})^m$ , 稱為亞某酸根. 例如  $ClO_2^I$ —chlorous(acid radical)—稱為亞氯酸根<sup>I</sup>. (惟  $NO_2^I$  從習慣稱為亞硝酸根.) (§ 27, Ch. III)

19. 凡較標準酸根多含一氧原子而化合價相同者  $(XO_{n+1})^m$ , 稱為過某酸根. 例如  $ClO_4^I$ —perchloric(acid radical)—稱為過氯酸根. (§ 28, Ch. III)

20. 凡較標準酸根少含二氧原子而化合價相同者  $(XO_{n-2})^m$ , 稱為次某酸根. 例如  $ClO^I$ —hypochlorous(acid radical)—稱為次氯酸根<sup>I</sup>. (§ 29, Ch. III)

21. 凡與標準酸根之化合價相同, 而成分為其整數倍者, 稱為高某酸根. 例如  $MnO_4^I$ —permanganic(acid radical)—稱為高錳酸根<sup>I</sup>. (§ 30, Ch. III)

22. 凡酸根之成分比例, 較標準酸根或亞酸根少含一氧原子, 而化合價亦少一價者, 稱為低某酸根. 例如  $S_2O_6^{II}$ —hyposulfuric(acid radical)—稱為低硫酸根<sup>II</sup>,  $S_2O_4^{II}$ —hyposulfurous acid radical)—稱為低亞硫酸根<sup>II</sup>. (§ 31 Ch III)

23. 陰性複基(或根)與他基(或根)所成之化合物, 稱

爲某某基化某,基字可略.例如  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (barium hydroxide) 稱爲氫氧化鋇 (§ 34, Ch. III)

24. 陽性複基(或根)與他基(或根)所成之化合物,稱爲某(陰根)化某(陽根).例如  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ammonium hydroxide) 稱爲氫氧化銨 (§ 35, Ch. III)

25. 陰性複基與氫所成之化合物,總稱曰複氫酸 (complex hydracids); 各稱爲氫某某酸. 例如  $\text{HCN}$  (hydrocyanic acid) 稱爲氫氰酸 (§ 36, Ch. III)

26. 凡含氧酸根與其化合價同數之氫原子化合而成之化合物,總稱曰含氧酸 (oxyacids), 簡稱曰酸 (acids); 各稱爲某酸. 例如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sulfuric acid) 稱爲硫酸. (§ 37, Ch. III)

27. 凡由酸縮水而成之氧化物,總稱曰酸酐 (acid anhydrides), 簡稱曰酐 (anhydrides); 各稱爲某(酸)酐. 但二元氧化物等照 § 21 命名. 例如  $\text{SO}_2$  (sulfurous anhydride) 稱爲亞硫(酸)酐或二氧化硫. (§ 45, Ch. III)

28. 酸中之氫爲金屬元素所取代而成之化合物,總稱曰鹽 (salts). (§ 47, Ch. III)

29. 酸中全部之氫悉爲金屬元素或與金屬元素官

能團相等之原子團 (例如  $\text{NH}_4$ ) 所取代時, 總稱曰正鹽 (normal salts, 或中和性鹽 (neutral salts) 各稱為某酸某 (金屬元素), 或某酸亞某. 例如  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (barium nitrate) 稱為 (正) 硝酸鋇,  $\text{FeSO}_4$  (ferrous sulfate) 稱為 (正) 硫酸亞鐵 (§ 48, Ch. III)

30. 酸中一部分之氫為金屬元素取代時, 總稱曰酸性鹽, 簡稱酸鹽 (acid salts); 各稱為某酸若干氫某 (金屬元素); 如僅成一種酸鹽時, 亦可簡稱曰酸性某酸某. 例如  $\text{NaHCO}_3$  (sodium hydrogen carbonate or acid sodium carbonate) 稱為碳酸氫鈉, 或酸性碳酸鈉;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (disodium hydrogen phosphate) 稱為磷酸氫鈉;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (sodium dihydrogen phosphate) 稱為磷酸二氫鈉. (§ 49, Ch. III)

31. 鹽中仍留有一部分之氫氧基時, 總稱曰鹼性鹽, 或簡稱鹼鹽 (basic salts); 各稱為若干氫氧化某酸若干某, 如僅成一種鹼鹽時, 亦可簡稱為鹼性某酸某. 例如  $\text{Pb} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$  (basic lead nitrate) 稱為氫氧化硝酸鉛或鹼性硝酸鉛. (§ 50, Ch. III)

32. 複氫酸之鹽, 總稱曰錯鹽 (complex salts), 各稱



爲某某(複氫酸根)化某。例如  $K_3Fe(CN)_6$ (potassium ferricyanide) 稱爲鐵氰化鉀,  $K_4Fe(CN)_6$ (potassium ferrocyanide) 稱爲亞鐵氰化鉀. (§ 57, Ch. III)

——本原則爲民國二十一年教育部所公佈, 全文共計四編凡百六十四節, 以上摘錄與本書討論有關之諸條, 以便學者參考.

## 附 錄 四

### A. 度量衡標準制簡表(實業部規定)

#### 長度 (以十進位)

公尺 (Metre) 或米 (m.)

公寸 (Decimetre) 或分米 (dm.)

公分 (Centimetre) 或厘米 (cm.)

公厘 (Millimetre) 或毫米 (mm.)

#### 體積 以千進位)

立方公尺 (Cubic metre) 或立方米 (m.<sup>3</sup>)

立方公寸 (Cubic decimetre) 或立方分米 (dm.<sup>3</sup>)

立方公分 (Cubic centimetre) 或立方厘米 (cm.<sup>3</sup>, 或 c.c.)

#### 容量 (以十進位)

公升 (Litre) 或升 (l.)

公合 (Decilitre) 或分升 (dl.)

公勺 (Centilitre) 或厘升 (cl.)

公撮 (Millilitre) 或毫升 (ml.)

1 毫升 = 1 立方厘米之體積

重量 (以十進位)

公分 (Gramme) 或克 (g.)

公厘 (Decigramme) 或分克 (dg.)

1 克 = 4° C. 時蒸餾水 1 c. c. 之重量

**B. 攝氏 (C.) 與華氏 (F.) 溫度表之換算式**

$$^{\circ}\text{C.} = \frac{5}{9}(t^{\circ}\text{F.} - 32)$$

$$^{\circ}\text{F.} = 32 + \frac{9}{5}t^{\circ}\text{C.}$$

**C. 水蒸氣之壓力表**

$t^{\circ}\text{C.}$	壓力 (mm.)	$t^{\circ}\text{C.}$	壓力 (mm.)
0	4.6	22	19.7
5	6.5	23	20.9
8	8.0	24	22.2
10	9.2	25	23.6
11	9.8	26	25.1
12	10.5	27	26.5
13	11.2	28	28.1
14	11.9	29	29.8
15	12.7	30	31.5
16	13.5	31	33.4
17	14.4	32	35.4
18	15.4	33	37.4
19	16.3	34	39.6
20	17.4	35	41.8
21	18.5	100	760.0

大氣 1 氣壓為水銀柱高 760 mm. 時之氣壓。

中華民國二十四年七月初版  
中華民國二十九年八月六版

(5274.6)

日三九二九

# 化學基礎 一册

每册實價國幣捌角

外埠酌加運費匯費

版權所有  
翻印必究

發行所	印刷所	發行人	校訂者	譯述者	原著者
商務印書館	商務印書館	王雲五	王若瑤	郭輝南	永海佐一郎
		昆沙南正路			

(本書校對者徐培生)

