

#3

112334

112 教育部修正課程標準編著

新中國教科書

高級中學

化學

第二冊

(第二學年第二學期用)

編著者 張江樹
章 濤

正中書局印行

目 次

第十七章	煙 燃料	1
第十八章	有機酸 脂肪和肥皂	21
第十九章	醣 蛋白質 食物和營養	39
第二十章	元素的週期性和分類	59
第二十一章	鹼金屬元素	77
第二十二章	鹼土族元素	90
第二十三章	矽 砂 玻璃和窯業	104
第二十四章	磷族元素	114
第二十五章	金屬和合金	133
第二十六章	銅族元素	141
第二十七章	鎂族元素	158
第二十八章	鋁及染料	174
第二十九章	錫 鉛 錳 銻	186
第三十章	鐵族和鎳族元素	208
第三十一章	放射元素——鈾和鐳	225
第三十二章	國防化學	239

(1)

68054

第十七章 烴 燃料

第一節 烴

有機化合物——烷系——烯系——炔系——苯——萘——蒽——
飽和烴與不飽和烴——橡膠和人造橡膠

[17.1.1] 有機化合物和烴(Hydrocarbons).

碳和氫化合時，因含量的不同，可以造成多種化合物，這是在他種元素中，所不常見的。有時候還配上氧、氮、硫和磷等元素，為動植物體中主要的組織，所以又稱為有機化合物 (organic compounds)；表示這一類物體，只存於有生命的有機體內，非人力所能創造。自從 1828 年，德人弗拉(Wohler)，用氰酸鉀和硫酸銨共熱，造成了尿素(urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)以後，這種觀念才開始改變，所以專門討論有機化合物的有機化學(Organic Chemistry)一書，現在多改稱為碳化合物化學 (Chemistry of Carbon Compounds)了。這類以碳為主體的化合物，近來進步很快，就以種類說，現在知道的，已達二十餘萬種。而且正日新月異，年年增加的亦復不少。根據碳原子結合時，由其形狀上的不同，大別為鏈狀烴(chain hydrocarbons)和環狀烴(cyclic hydrocarbons)



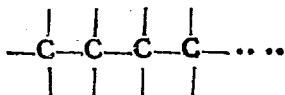
(1)

二種。其中又因構造上的不同，再別爲系*，茲由簡單開始，自碳和氫的化合物，即總稱爲烴的討論起，列表如下。

類 別	通 式	總 稱	最簡化合物的分子式及名稱
鏈 狀 烴	C_nH_{2n+2}	烷系	CH_4 甲烷
	C_nH_{2n}	烯系	C_2H_4 乙烯
	C_nH_{2n-2}	炔系	C_2H_2 乙炔
環 狀 烴	C_nH_{2n-6}	苯系	C_6H_6 苯
	C_nH_{2n-12}	萘系	$C_{10}H_8$ 萘
	C_nH_{2n-18}	蒽系	$C_{14}H_{10}$ 蒽

[17.1.2] 鏈狀烴

鏈狀烴中碳原子的結合，成一直線，好像鏈子的形式，故名鏈狀化合物(chain compounds)，如下圖：



又因含氫原子多少的不同，可分爲三系，即：

I. 烷系(Methane series).

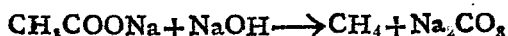
此系中的化合物，其通式爲 C_nH_{2n+2} ，其中 n 是表示碳原子的個數， $2n+2$ 即氫原子的個數。

此系中的主要化合物，有：

* 同在一系中的化合物，他們的化學性質，非常相似，而且分子間碳和氫的比例，都有一定的改變，所以叫做同系物(homologues)。

(1) 甲烷(Methane, CH₄) 這是烷系中最簡單的化合物, 爲無色無臭氣體, 能燃燒. 池塘中植物腐爛, 從泥底放出的氣泡, 常含此氣, 故又名沼氣(marsh gas). 在石油產區和煤坑中, 也常有此氣存在. 天然氣(natural gas), 如四川自流井從地下放出用以煮鹽的氣體, 大部分都是甲烷, 其含量可高達 90%.

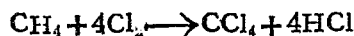
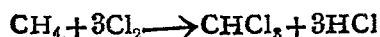
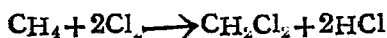
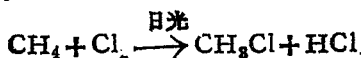
實驗室中甲烷的製法, 可用無水醋酸鈉和鹼石灰*相混合, 在硬玻璃管中加熱, 其作用爲:



甲烷不溶於水, 易溶於酒精, 性穩定, 和酸、鹼、溴水或高錳酸鉀溶液, 都無作用; 和空氣或氧相混, 則起劇烈的爆炸, 同時放出多量的熱.



在緩和的日光下, 依氯或溴的多寡, 能和甲烷起幾種不同的反應, 其作用如下:



一個或兩個氫原子, 被其他原子(或根)所取代, 生成另一種

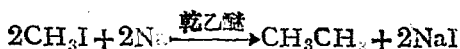
* 鹼石灰, 即氫氧化鈉和石灰的混合物, 英名 sodalime, 如單用 NaOH, 則據作用過快.

化合物，稱為該物的衍生物(derivatives)，甲烷分子中四個氫原子，被氯所取代，成四氯化碳，為一種優良溶劑，亦可作為滅火劑，見前[14.1.2(4)]。

三氯甲烷又名氯仿(Chloroform)是一種優良溶劑，又多用為外科手術中的麻醉劑。

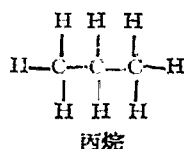
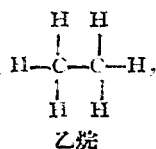
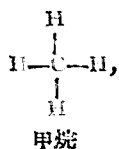
三碘甲烷又稱碘仿(Iodoform)是一種黃色有光的六邊形片狀結晶，具特臭，易昇華，外科上用作防腐劑。

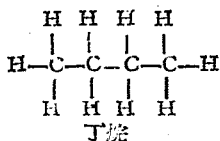
(2) 乙烷(Ethane, C_2H_6) 乙烷為甲烷的同系物，存於天然氣中，若將氯甲烷或碘甲烷和金屬鈉在乾燥的乙醚(ether (C_2H_5O))[18.1.4(3)]中共熱，即生乙烷，此種反應稱為符次合成法(Würtz synthesis)：



乙烷的性質和甲烷極類似，如以乙烷為原料，用符次合成法可製得丁烷(butane, C_4H_{10})。如此繼續作用，可得各種較高級的烷，其構造式見下節中。

(3) 烷系化合物命名法及其通性 烷系中各種化合物，其分子的通式是 C_nH_{2n+2} ，每加一個碳原子，就多出兩個氫原子，如：



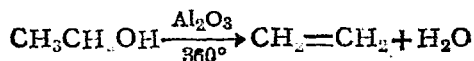


以下類推，似此每個碳原子的原子價都是四，成飽和狀態，所以屬於飽和的碳化物。命名的方法，就以碳原子的個數，由 1 至 10 時用甲乙丙等天干的字目來表示；11 以上的，則用數字來表示，烷系中含碳最多的，現已找到 n 等於六十，稱為六十烷 (C₆₀H₁₂₂)。本系的化合物，都不溶於水，而易溶於酒精和醚中，沸點則隨分子量而增高，在常溫時，含碳 1 至 4 的為氣體，5 至 6 的為液體，17 以上都是固體，所以六十烷的熔點就高達 192°C 了。汽油火油等，都屬烷系煙的混合物，見下 [17.2.3.]

II. 烯系 (Ethylene series)

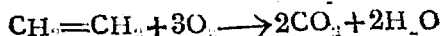
這類化合物的通式為 C_nH_{2n}，其最簡單而重要的代表為乙烯 (ethylene)。

乙烯 (Ethylene, C₂H₄) 通酒精蒸氣於含有氧化鋁 (aluminum oxide) 的熱管中，即得乙烯。



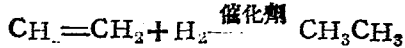
酒精和硫酸共熱至 150°C 以上，亦可得乙烯，其反應和上面一樣。

乙烯為無色而具有特臭的氣體，甚難溶於水，較易溶於酒精及乙醚中，燃時有明亮光焰，與空氣混合，亦成強烈爆炸。

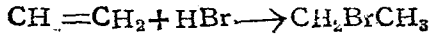


乙烯在高溫時，能直接和氫結合而生乙烷，若有鉑粉存在，

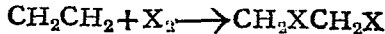
則在常溫時，就可起作用。



乙烯雖不與鹽酸起作用，但在 160°C 時，卻能和氫溴酸及氫碘酸直接化合，而生適量的溴乙烷及碘乙烷。



乙烯又能和氯、溴及溶於酒精中的碘直接化合，成二氯乙烷、二溴乙烷等物：



(式中 X 代表 Cl 或 Br)

二溴乙烷($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$)常和汽油精[即四乙鉛($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)]相混，是飛機汽油中主要的抗震劑。因四乙鉛經爆炸後成鉛，有妨汽油的燃點，如遇二溴乙烷，即成溴化鉛沉澱，得免此種毒性。

乙烯可用作麻醉劑，也可使綠色的柑果香蕉等早熟。

由上述各種作用，可知乙烯的構造式中，二個碳原子各以雙鍵(double bond)相結合，如 $>\text{C}=\text{C}<$ ，與烷系不同的地方，是因為沒有飽和的緣故。命名方法和烷系一樣，有：

乙烯(ethylene $\text{CH}_2:\text{CH}_2$)，

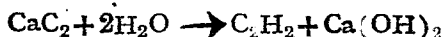
丙烯(propylene, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$)，

丁烯(butylene $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$)等。

III. 炔系 (Acetylene series) C_nH_{n-2}

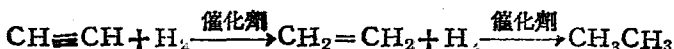
這系化合物，含碳更少，故亦為未飽和的烴，其分子通式為 C_nH_{n-2} 最重要的化合物為乙炔。

炔 (Acetylene) 將碳化鈣* (電石) 投入冷水中，即發熱分解 放出乙炔，俗稱電石氣。



乙炔為無色氣體，通常含有雜質，故具特臭。不溶於水，如混入空氣加熱，即行爆炸，遇火則燃燒而生黑煙，從小口緩緩放出，則生強光，故可作點燈用，即所謂電石燈。氧炔焰炬 (oxyacetylene flame) 的溫度甚高，且具還原力，可熔鋼鐵及作切斷鋼板之用〔見前(2.1.4)〕。

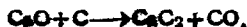
如以鉑石綿作催化劑，乙炔能再和氫結合而成乙烯或乙烷：

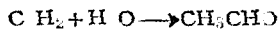


其構造式為 $CH \equiv CH$ ，其中碳原子由三鍵 (triple bonds) 相結合，故和烯系同稱為不飽烴 (unsaturated hydrocarbons)。

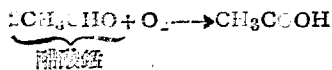
乙炔在現代化學工業上，是一種極有用的原料，可製備許多工業上有用的材料，如大氣醋酸即由此造成，法以汞鹽為催化劑，在稀硫酸溶液中和水作用。第一步得到乙醛 (acetaldehyde CH_3CHO)，再氧化而成醋酸：

* 碳化鈣是一種黑色堅硬的固體，由焦炭和石灰在電爐中強熱製成：





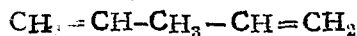
汞鹽及 H_2SO_4 乙醛



[17.1.3] 橡膠和人造橡膠

橡膠有天然和人造兩種，天然橡膠存於橡樹汁中，橡樹為南美洲的秘魯和巴西一帶的野生喬木。如將樹皮割破，取出白色的乳汁，其中含有32%的橡膠。加醋酸等物，膠汁即凝結分出。此種粗製的橡膠，名為拉脫司(Latex)，彈性有限，用途不廣，夏天易軟化，冬天則變硬易碎。到1889年，古德宜(Goodyear)發見把硫和橡膠融合後，彈性大增，耐久合用[見14.1.1(4)]。如再加入氧化鋅、硫酸鋇或煙灰等填充物，即成膠底、車輪等用的橡皮。如溫度愈增，加硫更多，則成絕緣體或自來水筆桿及鈕扣等的硬膠。

橡膠的化學式為 $(C_2H_3)_n$ ，式中含有二個雙鍵[17.1.2(II)]，所以叫做烯系烴，通式為 C_nH_{n-2} ，和炔系相同，不過沒有三鍵的結合，其構造式為：



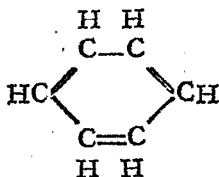
因橡膠的用途廣大，需要甚鉅，如完全仰給於天然品，勢必供不應求。於是化學家都根據其分子構造，從2-氯丁二烯[1,3] $(CH_2=CCl-CH=CH_2)$ 以研究人造橡膠。但丁二烯原料很貴，成本太高，乃設法改從乙炔入手。乙炔的原料是石灰、煤和水，

均極低廉，自屬理想。不過由乙炔製成丁二烯仍很困難，所以在戰前出品名爲‘度伯侖(Du-Prene)’的，其性質雖比自然產品，有過無不及，終因價值過昂，不能普遍通行。戰時美國，尤其德國和蘇聯，竭力提倡，供給實用製造的方法，已進步很快，最新產品，名爲‘賽古爾(Thiokol)’，據說已在大量製造了。

[17.1.4.] 環狀煙：

(1) 苯(Benzene, C_6H_6) 苯是環狀煙中最重要，亦最簡單的碳氫化合物，有顯著的氣味，故稱爲芳香族化合物(aromatic compounds)，或稱閉鏈族化合物(closed chain compounds)。通常由煤渣分餾所得的苯，質常不純而含有硫的碳氫化合物，欲得純品，必須經過濃硫酸的處理。

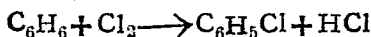
在實驗室內，通乙炔於熱管中，則三分子的乙炔互相聚合*而生苯，苯分子的結合，經理論的推算及實驗的證明應作爲



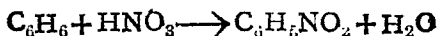
苯爲無色而有特臭(非不快臭味)的液體，不溶於水，而

* 兩個或兩個以上同樣的分子，自相結合而成一個更大的一分子，這種反應稱爲聚合(polymerization)。聚合所成的物質，稱爲原物的聚合物(polymer) [見18.1.4(1)]。

能溶解脂肪、樹脂及橡皮等，故可作溶劑。冰點為 6°C ，沸點為 80.4°C ，甚易着火，而生具有光輝的焰及煤煙，性穩定，不受任何氧化劑及還原劑的作用，遇氯或溴，則成氯苯或溴苯。

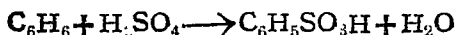


遇稀硝酸，不生作用，遇濃硝酸，則生硝基苯(nitrobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)。

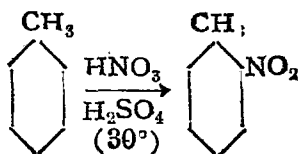


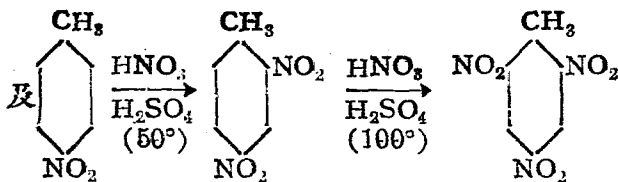
硝基苯經還原而成苯胺(aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)，為製造染料的主要原料[27.2.2]。

苯和濃硫酸共熱，則生苯磺酸(benzene sulfonic acid)。

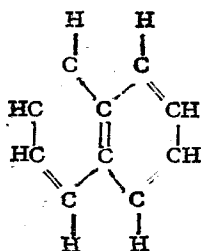


(2) 甲苯(Toluene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 甲苯同為分餾煤渣的產物，為苯的最簡單的同系物，性質與苯相類似。用濃硫酸和濃硝酸處理，則得三硝基甲苯(tri-nitro-toluene)，簡稱 T.N.T.，為著名的炸藥。

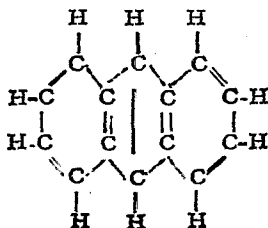




3. 萘(Naphthalene $C_{10}H_8$) 將分餾煤溶所得的產品冷凝，即結晶而析出萘，俗稱焦油腦，為白色片狀，易於揮發的結晶，有特殊的臭氣，易昇華，不溶於水，而溶於普通有機溶劑中，遇火則生光輝的火層。其殺菌力甚強，故用做防腐劑，又為製造靛藍的原料，其構造式為



4. 蒽(Anthracene $C_{14}H_{10}$) 分餾煤溶最後所得的綠油中，含多量的蒽，俗稱葑油腦。意為無色結晶，發青色螢光，不溶於水，亦難溶於醇、醚等溶劑，但溶於熱苯中。為製造茜草紅(alizarine)及其他染料的主要原料。其分子的構造如下：



第二節 燃料

固體燃料(煤, 焦炭, 木炭和木材)——煤的乾餾——液體燃料(石油, 汽油及代汽油)——氣體燃料(煤氣, 水煤氣等)——火酒

[17.2.1] 固體燃料(Solid fuels) 固體燃料, 包括普通用煤、焦炭、木炭和木材等。茲分述如下:

(1) 煤 (Coal) 煤是太古時代的植物, 深埋地下, 受地下的熱力和壓力, 碳化所成。因時間的長短, 和含碳分量的多少, 有各種不同的名稱, 見[16.1.1(3)]。

煤是發動機器的原動力, 在工業上固時刻均不可少, 水陸上的運輸, 尤其重要, 也是做焦炭的原料。近代有機化學製造和戰時炸藥製造上, 許多種的原料, 無一不來自煤中[17.2.2]。我國產煤區域各省都有, 但以西北的山西、陝西和東北九省為最著名。

(2) 焦炭 (Coke) 焦炭 [16.1.1(3)] 除供冶金外, 又為電爐中製備碳化鈣 (即電石)、石墨 [16.1.1(2)] 及金剛砂等的重要原料。

(3) 木炭 木炭 [16.1.1(3)] 通常用以取暖, 或供烹調食物之用, 在工業發達的國家, 則是木材乾餾中 [16.1.3] 的一種副產品。因為熱度低, 工業上很少用它。

(4) 木材 用木材作燃料, 是很不經濟的方法, 因其中許多

有用的有機化學原料，如醋酸與甲醇等，都因此毀壞，極為可惜。我國因工業不發達，農業的社會一直保留到現在，所以家常還是用木材為燃料。

[17.2.2] 煤的乾餾

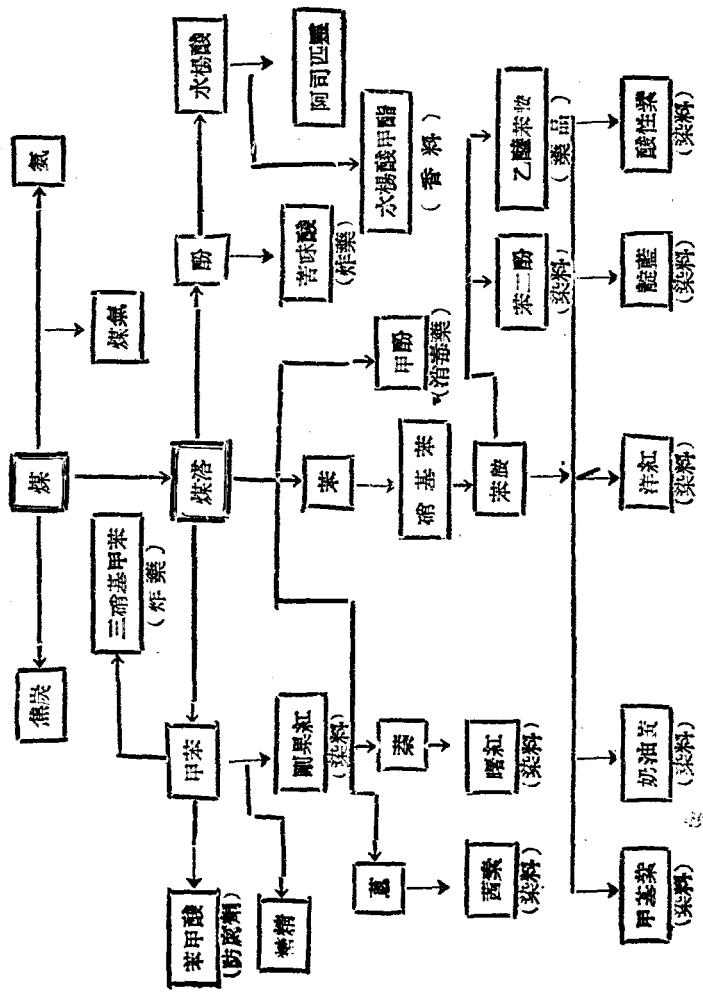
將煤置於乾餾器內，和空氣隔絕加熱，即能析成焦炭、煤氣、氨及煤渣(coal tar)等多種物質。

焦炭及氨，已於前第十六章及第十五章討論過，煤氣將詳於下節，在此僅略述煤渣中的化合物。

煤渣是許多化合物的混合體，色黑，將煤渣蒸餾，沸點低的化合物先析出，次第及於最高的。分餾所得的化合物，最主要的為苯 (benzene)，甲苯 (toluene)，酚 (phenol, C_6H_5OH ，通稱石炭酸)，以及萘 (naphthalene)，蒽 (anthracene) 等。這幾種化合物，又可衍生出許多有用的物質，如顏料、染料、藥品及香料、炸藥等，茲列表如下(見 14 面)：

[17.2.3] 液體燃料 (Liquid fuels)

液體燃料是近代工業及國防上最重要的燃料。其主要的來源為石油 (petroleum)，為一種暗黑或黃綠色液體，主要成分是飽和煙的混合物。美國出產最富，蘇聯、墨西哥次之。我國陝西延長、甘肅玉門以及遼寧等地，亦有出產，惟產量甚微，不夠應用，故國防工業所需，仍須仰給國外。



煤渣化合物的衍生物的略圖

分餾石油，可得下表所列各產品：

名	稱	沸	點
石	油	醚	40°—70°
輕	石	油	80°—120°
火		油	150°—300°
機	器	油	300° 以上

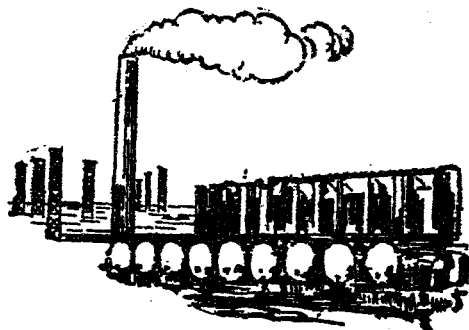
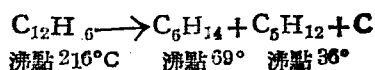


圖 45 石油井

石油分餾後，餘留器內的液體，是重油 (heavy oil)，通常為潤滑機件之用，故名潤滑油 (lubricating oil)，此外為凡士林 (vaselin)，最後殘留器底的黑渣，為瀝青 (pitch)，可鋪馬路。

汽油 (Gasoline) 汽油所含碳氫化合物的分子，通常含六個到十個的碳原子，多用作自動機的燃料，也可作溶劑，因用途甚廣，消耗過大，故用熱裂法 (cracking process)，以增加天然石油中汽油的產量。法將未精煉的石油，分為數部，把中間分餾

所得的部分，在高溫（ 400° — 700°C ）和高壓（350—600磅/平方吋）下，加以蒸餾，則分子量較重的碳氫化合物即破裂為分子量較小的。由此法所得的汽油，可較通常精煉所得的，多出二倍以上。其變化為：



代汽油 1930年，德國化學家巴齊（Bergius）氏，將褐煤（lignite）碎成粉末，隔絕空氣，加熱至 500°C 左右，並在20J氣壓下，通入氫，煤即與氫結合而生類似石油的物體，再用汽油提煉法處理，即得汽油。因此，獲1931年的諾貝爾獎金。現在我國利用植物油，如桐油、菜油等，以熱裂法製得代汽油，同時並有火油及機器油等產出。也有以酒精及醚的混合物用做代汽油，以行駛汽車的。

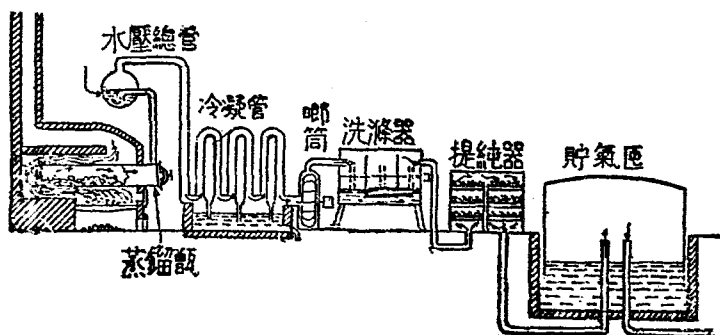


圖 46 煤氣的製造

[17.2.4] 氣體燃料(Gaseous fuel)

(1) 天然氣(Natural gas) 天然氣存於不透水的地層下，大都產於油區或其附近，美國和我國四川自流井常鑿井引氣以取火，俗稱火井。成分各地不一，但都含有大量的甲烷。

(2) 煤氣(Coal gas) 將瀝青炭(bituminous coal)與空氣隔絕而加熱，所得的可燃氣體，即為煤氣。煤氣用作街燈和燃料。且製造煤氣時，可得氫及煤渣等有用的副產品。

(3) 水煤氣(Water gas) 水煤氣為氫及一氧化碳的混合物，將水蒸汽通過極熱的無煙煤或焦炭上即得：



因氫及一氧化碳燃燒時，均發高熱，故水煤氣為極好的氣體燃料。

(4) 發生爐煤氣(Producer gas) 如圖所示，使煤在空氣不充足的地方燃燒，以發生大量一氧化碳，再從灶底通入混有水蒸汽的空氣，和爐內燒紅的煤作用，水蒸汽即被還原，而得發生爐煤氣。此氣的主要成分是一氧化碳、氫及

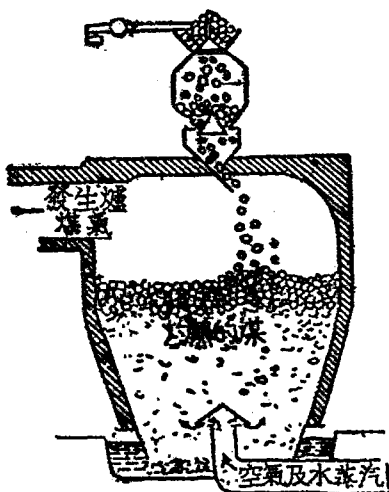


圖 47 發生爐煤氣的製造

氣，製時多用劣質的煤，甚至褐煤 (lignite) 也可以用，所以頗為經濟。

[17.2.5] 火焰(flame)

(1) 火焰的成因 物質達到燃燒所需的溫度，而仍保持其固體狀態的，僅能發光，不生火焰，如鐵絲在氧中的燃燒是。若參加燃燒的為氣體，或在燃燒所生的溫度下，可變為氣體，則可發生火焰，如蠟燭的燃燒乃先熔為液體，然後變為氣體，再與氧作用，即生火焰。要證明蠟燭火焰內層為可燃的氣體，可將玻管插入火焰的內層，則一部分可燃氣體，即從管中逸出，可在另一端燃燒。

(2) 火焰的構造 火焰構造簡單的為二層，如一氧化碳的火焰是。複雜的為三層，最內層(如圖) A 為可燃氣體，中層 B 內的可燃氣體受熱分解生少量的碳，被燃燒而發白熱，使火焰明亮。外層 C 甚薄，不易察見。氫及碳至 C 層時，即和氧化合而生水及二氧化碳。

火焰的尖端，溫度最高，空氣最充足，物質在此極易氧化，稱為氧化焰 (oxidizing flame)。火焰明亮部分如圖 48 的 B 層，含有溫度較高的還原劑氫及一氧化碳，故稱為還原焰 (reducing flame)。多種金屬氧化物，如氧化銅等，置此焰內，即被還原而成金

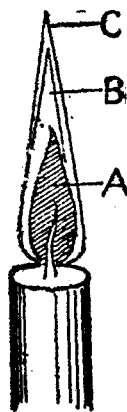


圖 48

火焰的構造

屬銅。

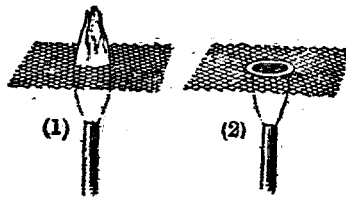


圖 49 安全燈原理

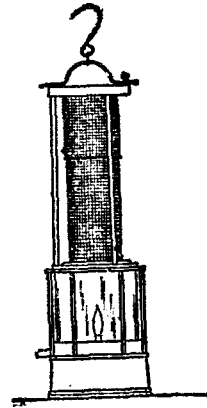


圖 50 安全燈

(3) 安全燈 (Safety lamp) 我們知道, 火焰的生成, 必須保持其一定的溫度, 例如在煤氣燈上, 置一銅鉸網, 如圖 49(2) 在網的下部點火, 焰即在下部燃燒, 因熱度已經銅網傳導四散, 致上部的溫度不能達到燃點, 故不發生光焰。反之, 如在網的上部點火, 也以同樣的原理, 火焰即在網的上部燃燒, 而下部不能發生火焰, 如圖 49(1)。安全燈即利用此種原理, 在火焰四周, 加上一層金屬網罩, 就可在煤氣坑或沼氣坑中, 照常的工作, 而不致引起爆炸危險。

習 題

1. 有機化學和無機化學的區別何在?
2. 碳氫化合物可分那幾大類? 各類的性質如何?
3. 試用化學方程式, 表明甲烷和氯的反應, 並舉出乙烷、丙烷和氯的一元取代物的名稱, 及其構造式。
 4. 乙炔的製法如何? 試用構造式表明氯和氯所起的化學反應。
 5. 何謂煙煙? 試舉出他們的主要代表物的構造和性狀。
 6. 何謂硝基化合物? 試述其製備方法和性狀。
 7. 良好的燃料有何特性?
 8. 煤的熱值和煙燃燒所成的煙及灰有無關係?
 9. 代汽油的意義如何? 市上有那幾種代汽油?
 10. 怎樣可以由一氧化碳和二氧化碳的混合物內分出一氧化碳?
 11. 試計算與氧化鐵作用後產生 56 克一氧化碳所需的碳量。
 12. 試述兩種人造氣體燃料的大概組成, 並說明其製造方法。
 13. 在 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 - 18,360 \text{ 卡}$ 的平衡反應中, 發生下列變化時, 有何效應?
 - (1) 增高溫度
 - (2) 增加壓力
 14. 試說明乙炔燃燒時的火焰能發生極高溫度的原因。
 15. 水煤氣 100 升 (CO 60%; H_2 40%) 燃燒時, 需用空氣多少升?

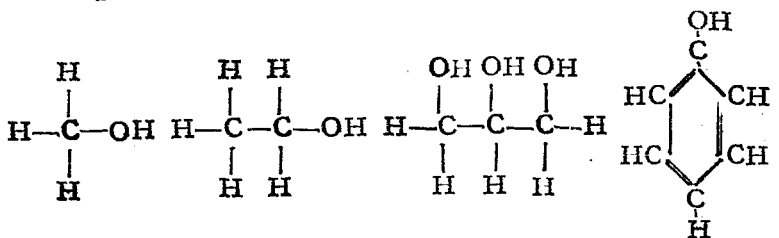
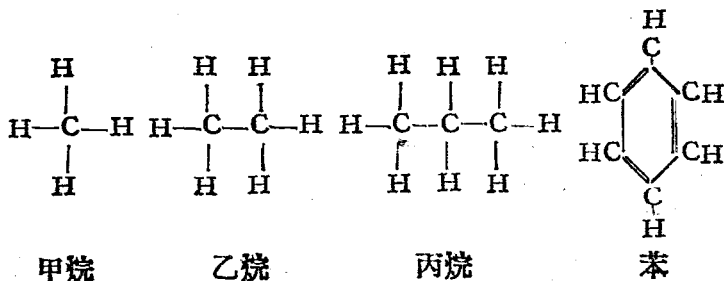
第十八章 有機酸 脂肪和肥皂

第一節 醇及其類似的化合物

醇類——甲醇——乙醇——發酵——甘油——酚——醴——可
 塑體——劑——酸

[18.1.1] 醇類

醇類 (Alcohols) 簡稱曰醇，是烴的分子中之一個或一個以上的氫原子，被羟基* (OH) 所取代而成的另一系化合物。例如：



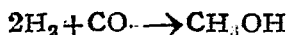
*羟基即氫氧基，讀如徑，在有機化學上常用它。

不過醇分子中的羥基，不論其在水溶液中與否，都不能分離而產生氫氧離子，所以不能發生鹼性（見 [12.0.1]）。同樣的醇分子中，含有一個 $-OH$ 時，稱爲一元醇；含有二個或三個 $-OH$ 的，稱爲二元或三元醇，總稱爲多元醇。在鏈狀醇中，如甲醇分子中所含的 CH_3- ，叫做甲基 (methyl)，乙醇分子中的 C_2H_5- ，叫做乙基 (ethyl) 餘如丙基、丁基仿此，總稱爲烷基 (alkyl)*，通常用 'R' 代表。所以由一個羥基，取代鏈烴分子中一個氫原子，所組成的醇類，可得到一個通式爲 $R-OH$ ，關於這一類的同系物有：

名 稱	分 子 式	沸 點
甲醇 methyl alcohol	CH_3OH	$67.4^\circ C$
乙醇 ethyl alcohol	CH_3CH_2OH	78°
丙醇 propyl alcohol	$CH_3(CH_2)_2OH$	98°
丁醇 butyl alcohol	$CH_3(CH_2)_3OH$	118°
戊醇 pentyl alcohol	$CH_3(CH_2)_4OH$	132°
.....

甲醇 甲醇的分子式爲 CH_3OH ，可從蒸餾木材取得 [16.1.3(2)]，所以又稱木精 (wood alcohol)。近年來 (1924)，因甲醇的用途日益增加，工業上就設法從一氧化碳和氫，以氧化鋅及銅爲催化劑，在相當的壓力下，使起作用以製備。

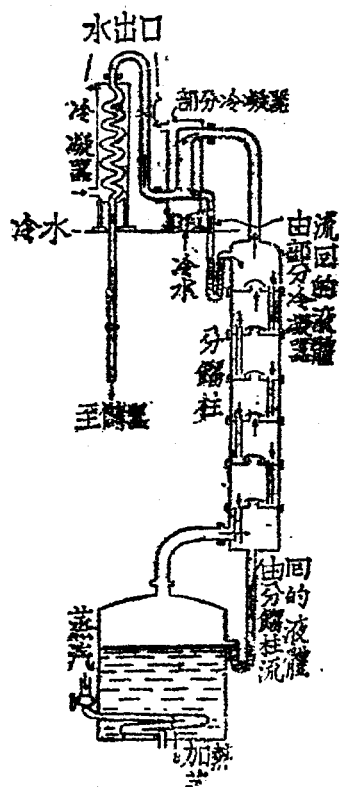
* 烷基中如碳氫的結合爲飽和的，則稱爲烷基，含有雙鍵的，稱爲烯基；三鍵的，稱爲炔基；後兩種的化合物對初學者不甚重要，本書中很少提及。



由此所得的甲醇，品質甚佳，成本亦低，實為工業上的一大進步。

甲醇是無色液體，可與水成任何比例的混合，性極毒，飲入或多吸其蒸汽，均有害視神經，甚至死亡，故常用以混入酒精中，使成變性酒精 (denatured alcohol)，以防飲用，而減輕其稅率。甲醇為製造甲醛 (aldehyde) (見下節) 的唯一原料，也用以製假漆和染料等。

乙醇 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 即普通飲用的酒精，其中含水 5%。純酒精亦稱絕對酒精 (absolute alcohol)，可由普通酒精加石灰蒸餾以製得。酒精為無色的液體，沸點 78°C ，比重 0.79，與水和醚能隨意混合，常用作燃料。酒精性無毒，普通酒類飲料中，都含有此物，我國燒酒、高粱酒、大糧酒等，約含 40—60% 的酒精，紹興酒約



含 12.2—15%，啤酒含量最低，僅及 4% 左右。

乙醇為良好溶劑，普通在水中不溶解的物質，有很多能在酒精中溶解，如樹脂(松香)、油類及香料等。故在工業上，常用以製假漆、火綿、炸藥、人造絲、顏料、化粧品及藥劑，同時又是一種防腐消毒劑(75%)。冰點很低(-130° 以下)，故常用以製造低溫溫度計。像我國石油缺少，每用以代汽油，為機件發動的燃料。通常工業上用的酒精，都是變性酒精。

乙醇分子中的羥基上的氫原子，能和鈉起作用，而成乙醇鈉：



乙醇經氧化而成醋酸(見下節)，酒會變醋，即是此理。



工業上的乙醇製造，迄今仍沿用發酵法，即以葡萄糖、澱粉(如玉蜀黍、小麥、糯米、甘薯等)、蔗糖，以至於纖維素等為原料。產糖的區域，就利用製糖後殘留的糖漿(molasses)，以製乙醇。

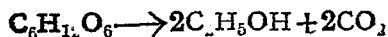
[18.1.2] 發酵

發酵(Fermentation) 是由於一種植物性的釀母(yeast)，當繁殖時產生一種分泌物，能促成多種物質的變化，至於這種分泌物的成分，迄今尚未明瞭，只叫牠為酵素(enzyme)。像上面這種把葡萄糖變成酒精的釀母，叫做酒精釀母，牠的分泌物

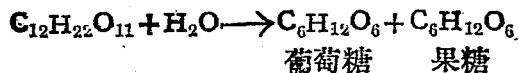
叫做醇酵素(zymase):



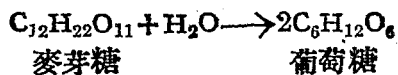
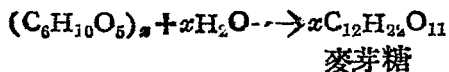
圖 52 酒精釀母菌



如用普通糖漿或蔗糖製造，則先賴轉化酵素(invertase)，把牠變成葡萄糖，再發酵而成酒精：



如用澱粉以製酒精，則須經過兩個步驟：第一步，先將澱粉變成麥芽糖和葡萄糖，叫做糖化；促成此一變化的酵素，有好多種，叫做糖粉酵素(amyase)。這類酵素，以大麥發芽時含得很多，其作用為[見(19.1.3)]:

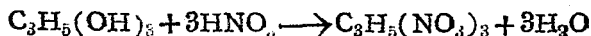


第二步，由葡萄糖經過醇酵素的作用，變成酒精。

[18.1.8] 其他的醇類:

(a) 雜醇油(Fusel oil) 除甲醇、乙醇外,如丙醇、丁醇…等,分子中含碳原子愈多,則密度愈大,沸點愈高,不易溶於水,並有特臭。蒸餾酒精後,餘留的液體中,就含有此等高級醇,統稱為雜醇油。

(b) 甘油(Glycerine $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) 甘油是一種醇分子中含有三個羥基的化合物,學名丙三醇,乃製造肥皂時的副產品[見(18.2.5)],係一種油狀無色而有甜味的液體,吸水力強,常用為製造化粧品、醫藥及硝化甘油(nitroglycerine)等的主要原料。



硝化甘油的炸性猛烈,稍有震動,即起爆炸。1867年,瑞典工程師諾貝爾(Nobel)發見在其中混以矽藻土(Kieselguhr),可減少敏銳度,便於運輸,並設廠製造這種炸藥,以火燃點,始能發生劇烈的爆炸。



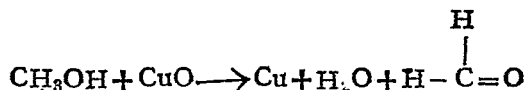
(c) 酚(Phenol) 亦稱苯酚,分子式為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$,就是苯分子中的一個氫原子被羥基所取代而成,俗稱石炭酸(carbolic acid),是針狀的固體,有特臭,為煤塔工業中的主要產物[見(17.2.2)]。其水溶液呈弱酸性,常用以製造染料及防腐殺菌劑,又是製造電木(bakelite)的主要原料[見(18.1.4)]。

濃硝酸和酚共熱,可得一種炸藥,稱三硝基酚(tri-nitrophenol),又名苦味酸(picric acid),係一種黃色固體,也可作

黃色染料。

[18.1.4] 醛 酮 醯

1. 醛 (Aldehydes) 醇類經過緩和的氧化而成的一種化合物，稱為醛，如將銅絲燒紅，浸入甲醇，即得甲醛 (formaldehyde)，其作用如：



甲醛是有臭的氣體，能溶於水，含甲醛 40% 的水溶液，商名福爾馬林 (formalin)，為一種消毒劑，常用以保存生物標本，又是製造可塑體 (見下一段) 的主要原料。甲醛分子自相聚合，成一種白色固體，稱為多聚甲醛 (paraformaldehyde)，燃燒後，即放出甲醛。

乙醛 (Acetaldehyde) 乙醇經和緩氧化後，同樣也可得到一種醛，稱為乙醛。



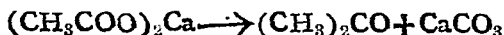
乙醛是無色而有刺激性臭味的液體，沸點 20.2°C ，極易氧化，能任意溶解於水或酒精中，是一種強有力的還原劑。

可塑體 (Plastics)，如電木等，開始為一種膠狀物體，後來因為分子聚合 (polymerizes，即二個或二個以上的分子自相結合而成大分子)，乾後漸次變硬，可以形成各種狀態。如用電木造成各種電話器材、瓶蓋、杯、碗、衣扣等，都是用甲醛和酚為原料。近年來這種可塑體的發展非常快，現在可由動物奶中的蛋白質或由大豆中的豆素，和甲醛作用製成；不但着色容易，而且體質輕便，其硬度有時還可以超過鋼鐵，故現已大量用來製造汽車和飛機架。

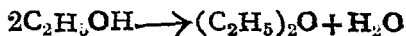
2. 酮 (Ketone) 這一類化合物，可以下式表示其構造：



上式中氫基 R 和 R' 所含碳原子的個數，可以相同或不同。酮類中最普通而又最有用的，是丙酮 (acetone)，其分子式為 CH_3COCH_3 ，俗稱木酮，乃由木材乾餾而得(16.1.3)，係一種無色而易於揮發的液體，易溶於水，可作不溶於水的物質，如樹脂、樟腦等，的溶劑，如和漂白粉作用，則成氯仿。實驗室中，常由乾餾醋酸鈣以製備：



3. 醚(Ethers) 醚的通式為 $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \\ \text{O} \\ \text{R}' / \end{array}$ ，式中的氫基可相同亦可不同，乃一種不活動的化合物。其中最重要的是乙醚(ethyl ether)，係由乙醇與硫酸加熱(140°C 以下)處理，以使每兩分子乙醇失去一個水分子，即成乙醚。



乙醚是無色而有香氣的液體，沸點 34.5°C，不溶於水，為一種麻醉劑，常用於外科手術上。乙醚又為多種有機物的良好溶劑，故在工業上的用途甚廣。因其不與水相混，故水溶液中若有兩種溶質，一溶於醚一不溶於醚時，就可利用乙醚以使兩溶質互相分離。

第二節 有機酸

有機酸——甲酸——乙酸——乙二酸——苯甲酸——羧基羧酸
——酯——脂肪和油——肥皂

[18.2.1] 有機酸

有機酸(Organic acid) 是烴分子中的一個氫原子，被羧基(-COOH*)所取代而成的一組同系物。在水溶液中，其羧基上的氫能電離成離子而顯示酸性。平時大都存於動植物體中，所以統稱為有機酸。其通式可以用 R·COOH 來表示。

通式中的烴基 R，如為烷系烴所組成，則簡稱為脂肪酸(fatty acids)。脂肪酸中之分子較大的都為固體。如：

名 稱	分子式	存在
甲酸(蟻酸)(formic acid)	HCOOH	蟻
乙酸 醋酸(acetic acid)	CH ₃ COOH	醋
丙酸(propionic acid)	CH ₃ CH ₂ COOH	蕃草
棕櫚酸(palmitic acid)	C ₁₅ H ₃₁ COOH	植物油中
脂肪酸(stearic acid)	C ₁₇ H ₃₅ COOH	動物脂肪中

-R 如為烯基或炔基，則多數存於植物油中。這一類有機

*-COO I 根稱為酸性碳基(carboxyl)，簡稱羧基，構造式為：



羧讀如梭。

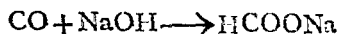
酸都是液體，前一種稱為油酸(oleic acid)，後一種稱為亞油酸(學名丙炔酸 propiolic acid)。如：

名稱	分子式	存在
油酸: 油酸	$C_{17}H_{33}COOH$	不乾性油中
亞油酸: 亞麻仁酸	$C_{17}H_{31}COOH$	乾性油中

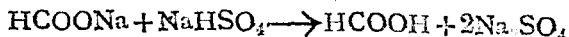
R 如為環狀烴，即苯系烴，則稱為芳香酸(aromatic acid)，如安息香酸(C_6H_5COOH)是。

(1) 甲酸(Formic acid, $HCOOH$) 甲酸俗名蟻酸。蜂蟻螫人，感覺疼痛，即因有甲酸注入皮膚中的緣故*。蟻酸為無色液體，沸點為 $101^{\circ}C$ ，融點 $8^{\circ}C$ ，比重 1.22，是一種還原劑，應用於染料製革等工業中。

蟻酸在工業上的製法，係用 CO 和 NaOH 在 10 氣壓下，加熱至 $200^{\circ}C$ ，即得蟻酸鈉：

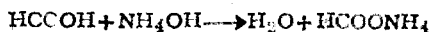


再加 $NaHSO_4$ 共熱，即得蟻酸：



(2) 醋酸(Acetic acid, CH_3COOH) 醋酸為有機酸中用途最廣的一種，人造絲及假漆等有機物的製造，都要用為原料。

*被蟻螫後，可塗稀氨水，以中和其酸性



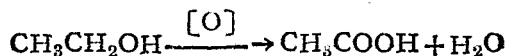
實驗室中需用弱酸時，亦多引用。醋酸係木材乾餾產品之一，法將乾餾液加石灰水中和，以除去表面的木渣，再將澄清的溶液蒸發，以使結晶，即得粗製的醋酸鈣，再加硫酸，即得醋酸。醋酸亦可由酒精氧化而成：



電氣事業發達的國家，磷化鈣為極普通工業產品，可先使發生乙炔，並經催化劑作用後，和水起作用而成乙醛，再經氧化，即成醋酸[見(17.1.2(III))].

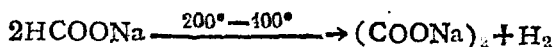
醋酸為無色液體，酸味甚濃，沸點 118°C ，冰點 17°C ，比重 1.049。其腐蝕性很強，可作溶劑，又可供食用。完全無水的稱冰醋酸(glacial acetic acid)，兩分子醋酸，失去一分子水後，成為醋酸酐，其分子式為 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ，是製人造絲的最重要原料。

食用的醋中，含有 3—6% 的醋酸，由於酒或澱粉發酵後，經釀母菌的作用，即可將酒氧化以變成醋酸，其作用如下：



(3) 乙二酸 (Ethan-diacid) 乙二酸俗稱草酸 (oxalic acid)，係由兩個羧基結合而成，其分子式為 $(\text{COOH})_2$ ，是二元羧酸中的一個代表式，植物中如酢漿草與蓼草等的含量最多。草酸性毒，易溶於水而呈弱酸性，可用以除去衣服上的鐵銹和墨水跡。如和亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3) 相混，就成草帽的漂白粉。

製革和擦銅油中，亦多用作原料。近來則多由甲酸鈉加熱，以製成草酸鈉。



再經水解以析出；或使成鈣鹽，再加硫酸而蒸發其濾液，即得晶體草酸。

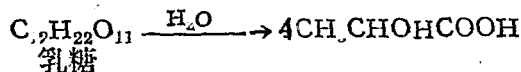
(4) 苯甲酸(Benzoic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 苯甲酸常稱為安息香酸，係苯分子中的一個氫原子，被羧基所取代而成。純苯甲酸為白色片狀晶體，易溶於水，並可因加熱而昇華。常用作防腐劑與興奮劑，可由甲苯氧化後製得：



[18.2.2] 羧基羧酸

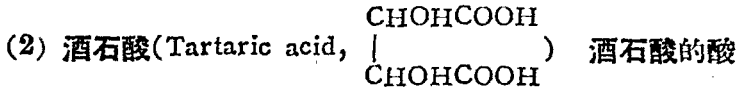
羧基羧酸係在羧酸的分子式中，同時又含有羧基的化合物，存在於動植物的組織中，日常生活上，也常遇到。茲將較為重要的幾種，分述如下：

1. 乳酸(Lactic acid, $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$) 牛奶變酸或肌肉因運動過久而發生酸痛^{*}，即因產生乳酸的緣故。



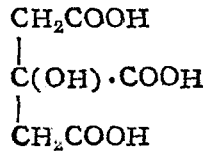
^{*}運動過於迅速或用力時，肌肉中的肝糖(動物澱粉)，或葡萄糖，即分解成乳酸，同時放出能，以供給運動。

乳酸是一種無色油狀液體，在染色工業上，用途頗大。



式鉀鹽，廣存於植物果實中，而尤以葡萄中為更多，釀造葡萄酒時，常沉澱分出，故稱酒石。酒石酸是無色透明的固體，易溶於水，常用作酸味清涼飲料。鉀和鈉所成的混鹽，叫作洛瑟爾鹽(Rochelle salt)，在分析化學上，用處很大。醫藥上用為瀉劑。

(3) 檸檬酸(Citric acid) 多存在橘子、檸檬、柑柚等果實中，為一種透明的晶體，易溶於水，常用以製果汁、汽水、冰淇淋等清涼飲料，其分子式為：



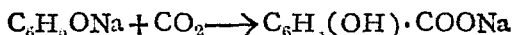
4. 鞣酸(Tannic acid) 亦稱單寧(Tannic)，分子式很複雜，可以 $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_9$ 為代表式，在植物中分布很廣，為一種無定形的粉末，易溶於水，五倍子中含量極多，可高達 70—80%。茶葉的澀味，即含有鞣酸的緣故。遇鐵鹽即生暗藍色的沉澱，所以用來製造墨水，氧化後變黑，通常用刀切藕或石榴等果皮，即變黑色，就是這個作用。

鞣酸能使蛋白質凝結成為不溶性的化合物，生皮中的生膠

質(collages), 即用此凝結, 以免遇水發脹, 所以生皮經鞣酸處理後, 就成爲柔軟的皮革了。

(5) 沒食子酸 (Gallic acid, $C_6H_2(OH)_3COOH$) 沒食子酸存在於沒食子及茶葉中。一分子鞣酸發酵後, 可得二分子沒食子酸。性質和鞣酸相似, 遇鐵鹽, 卽生藍色沉澱, 可用以製墨水及還原劑。

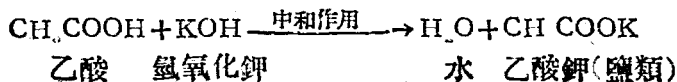
6. 水楊酸 (Salicylic acid, $C_6H_4OHCOOH$) 水楊酸係由酚的苯核上的一個氫原子, 被羧基所取代而成。用酚鈉在高温強壓下, 通入二氧化碳, 卽起下列作用:

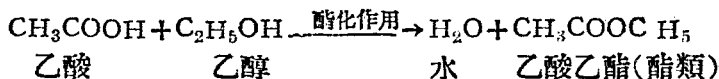


再加鹽酸, 因水楊酸不易溶於水, 故可獲得其針狀晶體。水楊酸消毒殺菌力甚強, 是一種很有用的防腐劑, 如與鐵鹽相遇, 卽成深紫色, 故常用此法以檢驗。

[18.2.3] 酯(Esters)

醇分子中的羥基, 雖不像鹼性化合物中的羥基, 能電離成氫氧離子, 但可從有機酸中的 $-COOH$ 根上所電離出來的 H^+ 相化合而成水, 惟此種作用不能認爲一種中和作用, 特名之爲酯化作用(esterification), 以示區別, 茲比較如下:





如用不同的酸和不同的醇起作用,就可產生各種不同的酯,其通式為 RCOOR' 。這類酯的同系物都有不同的果子味,種種果香,如香蕉、蘋果等,也就因其中含有各種酯的緣故。

由上述各種化合物,從煙起,可見因分子上一個氫原子,被其他不同的原子團所取代,即可構成各種不同的化合物,且各自組成一系,並具有一定的性質和通式。茲列表如次:

烴	醇	醛	酸	酯
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	ROH	RCHO	RCOOH	RCOOR'
CH_4	CH_3OH	HCHO	HCOOH	HCOOC_2H_5
C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CHO	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
等	等	等	等	等

在有機化學中,像上表所列各種衍生物[17.1.1]甚多,所以變化特別複雜,這是應注意的地方。又有機化學中,有許多元素相同,而且所含各元素的重數,也完全一樣,但因為構造不同,就成完全相異的化合物。例如分子式同為 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的化合物,如其構造式為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,就是酒精,如構造式為 CH_3OCH_3 ,那就成爲甲醚了。醇和醚則是完全不同的二種化合物,這是第二點應注意的地方。又同是一種化合物,因為經基的连接不一樣,雖爲同系的化合物,但其物理性質,如沸點,冰點,溶解度,以至化學的活動性等,也都不一樣了。例如同是丁醇,如碳原子

排成一直線，稱為正丁醇 (normal butyl alcohol, $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$),

如碳原子排列時，不成一直線，即成異丁醇，
(iso-butyl alcohol $\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$)了。

正丁醇和異丁醇的性質，就有許多不同的地方。

類此具有共同的分子式，而煙基排列不同，性質亦有出入，彼此互稱同分異構物 (isomers)，這種現象，叫做異構作用 (isomerism)。在有機化學上，一種化合物有時可有幾十種不同的同分異構物，這是第三點應注意的地方。

乙酸乙酯 (Ethyl acetate, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) 乙酸乙酯是具有果子香味的無色液體，易蒸發，可由加濃硫酸少許於酒精和醋酸中以爲吸水劑，而共熱以製得。乙酸乙酯能溶解多種有機物，常作爲假漆的溶劑，也可作香料和調味品。

[18.2.4] 脂肪和油

脂肪 (fats) 和油 (oils)，是含碳較高的脂肪酸，如棕櫚酸、脂肪酸及油酸等 (18.2.1)，和甘油 (丙三醇) 所成的酯的混合物，如：

棕櫚脂 (palmitin) $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$

硬脂 (stearin) $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$

油脂 (olein) $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$

棕櫚脂和硬脂是飽和酸所成的脂，其熔點高，平時爲固體；

不飽酸，如油酸，所成的脂，其熔點低，平時為液體。牛脂、羊脂中含前二者較多，故成固體，稱為脂肪。植物油如豆油、花生油、蔴油、菜油及棉子油等，含不飽和的油脂多，故成液體，通稱為油。油類中如桐油、亞麻仁油等，受氧化作用後，即能硬化，故稱乾性油；棉子油，花生油等，不能硬化，故稱不乾性油。

脂肪和油除做肥皂外，大都供食用及燃料，我國石油產量不多，近來多藉植物油，經熱裂後，製成代汽油及機器油，以供工業上的應用。

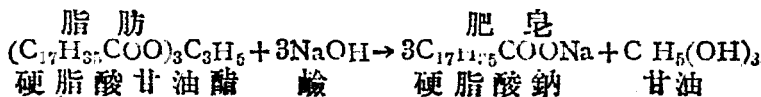
脂肪在高壓下加熱，以石灰為催化劑，可使分解成甘油和脂肪酸，除機械的條件外，方法很簡單，工業上就常用此法以製牛油。

近來，市上有人造牛油(margarine)的出現，製法係以鎳粉為催化劑，在一定溫度下，通氫於植物油內，則不飽和的烴基能吸收足量的氫原子，成為飽和狀態，而變為和脂肪很相似的固體。

臘(Wax) 臘不但和脂肪相似，而且更硬，係高級脂肪酸和高級一元醇所結成的酯，不溶於水。最普通的如蟲臘，係冬青樹上的一種寄生蟲所分泌出的物質，其熔點較高，色純白；其次就是蜂臘，為壓榨蜂房所得的黃臘，其熔點較低。

[18.2.5] 肥皂

肥皂(Soap) 為各種高級脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽所成的混雜物品，製法是利用動物脂肪和植物油，加鹼(如氫氧化鈉或氫氧化鉀)共熱，以使分解，即得肥皂和甘油，其反應為：



這個反應是利用鹼以使酯分解，稱為皂化(saponification)，所得的如為鈉鹽，則質硬；如用 KOH 以代 NaOH，則得軟皂，如皂中再加以酚、硫華或香料等，即得藥皂或香皂。

肥皂是一種弱酸和強鹼所成的鹽類，故其水溶液呈鹼性[見(12.0.5)]，至其去垢作用，則完全屬於物理的作用[見(8.3.3)]。

高級脂肪酸或油酸的鈣鹽或鎂鹽不溶於水，所以在硬水中，用肥皂洗衣，不易發生泡沫，就因肥皂都變成鈣鹽和鎂鹽而消耗了；因此有人發明無皂肥皂(Soapless soap)，法將高級脂肪酸中的 $-COOH$ 根，設法變成 $-CH_2OH$ ，即把高級酸變成高級醇，再和硫酸作用，以鈉鹽中和，而變成磺化醇(sulfonated alcohol)的鈉鹽，這樣製得的肥皂，其溶解度極大，且在硬水中所成的鈣或鎂鹽，也還能溶解，不但可用以在硬水中洗衣，就是在海水中，也如在普通水中一樣，會發生很多的泡沫。

習 題

1. 舉例說明(1)異構物，(2)皂化作用，(3)衍生物，(4)發酵作用。
2. 什麼叫做(1)無皂肥皂，(2)電木，(3)變性酒精，(4)冰醋酸，(5)甘油？
3. 設有一種飽和烴，試設法依下列次序改變為：(1)醇(2)醛(3)酮(4)酯。
4. 怎樣可使澱粉變成糖、酒精和醋？試寫出其反應式。
5. 酒精燃燒後變成什麼？試寫出其方程式。
6. 有機化學中，為什麼要注重化合物的構造式？
7. 何謂同系物？試舉例說明。
8. 舉出醛的特殊用途及其最經濟的製法。

9. 酯和無機化學中的鹽類有什麼不同?
10. 油為什麼有乾性和不乾性的分別?怎樣可使油類變成脂肪?
11. 果子裏的酸味是怎麼樣來的?香味呢?
12. 試把草酸和亞硫酸氫鈉的混合物加水,能漂白草帽的反應式寫出來。
13. 加氯化亞鐵於茶中,即呈黑色,是什麼緣故?
14. 近來有人設想從石油中製高級醇或肥皂,這可能嗎?何故?
15. 穀由葡萄糖製酒精,其產量為 95%,今欲得酒精 8.0 克,需葡萄糖若干?同時放出 CO_2 若干升(標準情況下)?
16. 在標準情況下,一升 CH_4 重 0.72 克,(1)試求其分子量,(2)求其對於空氣的比重,(空氣重每升為 1.293 克)。
17. 某醇含碳 52.2%, 氫 18% 及氧 24.8%, 在標準情況下,其 500c.c. 蒸汽的重量為 1.62 克,求其分子量。
18. 某氣體化合物的組成如下: 碳 54.7%; 氫 9.1%; 氧 36.2%。設空氣為 1,其比重為 1.53,求其分子式。

第十九章 醣 蛋白質 食物和營養

第一節 醣

醣——澱粉——纖維——硝化纖維——假象牙——假漆——人造絲
——糖類

醣 (Carbohydrates) 醣是構成植物軀幹和其他各部分的最重要的化合物,如澱粉、糖和纖維素等。此類化合物都含碳、氫、氧三元素,其化學通式為 $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$,其中氫氧二元素適成水分子的比例,所以稱為碳水化合物,簡稱爲醣。

[19.1.4] 澱粉

澱粉(Starch, $(C_6H_{10}O_5)_n$) 廣存於植物界中,尤以穀類、球根、地下莖中所藏為多。如將米、麥、馬鈴薯等磨碎,加水攪拌,置布袋中,擠出乳漿,靜置不久,即有澱粉沉積水底,再以離心機除去水分,即得澱粉。澱粉是由植物的葉吸收二氧化碳和水分,藉光合作用(photosynthesis)而成:



澱粉有很高的分子量,不溶於冷水,如與水共同煮沸,則粉粒膨脹破裂,成糊狀,普通漿糊即由此製成。

澱粉雖為白色粉末,因來源不同,在顯微鏡下,多呈不同的狀態,由此可識其來源(如圖 53)。

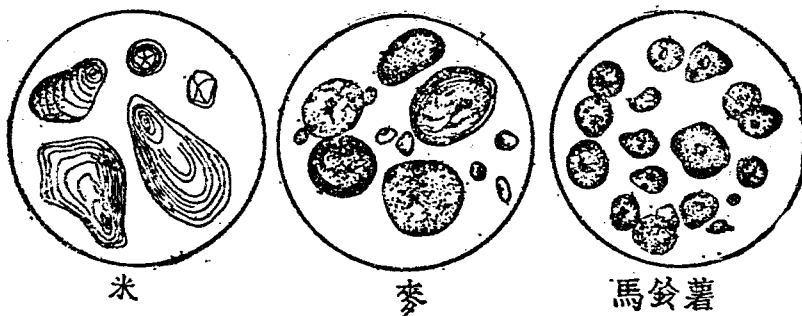
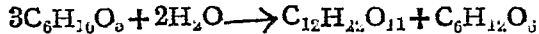


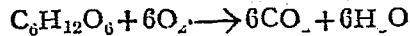
圖 53 澱粉粒

澱粉如遇碘液,即立變藍色,熱則消失,冷則復現,為檢查澱粉及碘的有效方法。澱粉如受稀酸或酵素作用,則起水解而

變為各種的糖，澱粉在口內與唾液中的澱粉酵素接觸後，即變為糊精與麥芽糖。



這種變化，尚未完全，必須經過胃的作用，直到小腸，因腸液及胰液中的酵素作用，才完全變為麥芽糖，最後乃變為葡萄糖，再滲入血液，循環全身，因氧化而生成二氧化碳與水，同時放出熱量，以保持體溫。



澱粉除作重要食品外，工業上供製酒精、漿糊、紙張、藥品、麥芽糖、葡萄糖、糊精等用。

糊精(Dextrine, $(C_6H_{10}O_5)_5$) 加稀酸以潤濕澱粉，再加熱至 $100^\circ - 125^\circ$ 則變為糊精。

糊精為白色粉末，與澱粉相似，但粘性較強，約能溶於等量的冷水中，遇碘則呈紅紫色，常作信封郵票等的膠着劑。

[19.1.2] 棉及纖維素

(1) 棉(Cotton) 棉為纖維素中的一種，纖維素 (cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$) 為構成植物細胞膜的碳水化合物，亦木材的主要成分，脫脂棉(藥棉)及實驗室用濾紙，都由純粹的纖維素造成。其實驗式和澱粉一樣，惟其分子式更複雜，尚難決定。

纖維素的主要種類為：(一)種子毛纖維，如棉花；(二)內皮纖維 如苧麻；(三)木材纖維，如一切木材等三種。纖維素色純

白，不溶於水及酒精，也不受稀酸稀鹼的侵蝕，惟易溶於濃硫酸而成黏稠的液體；與濃硝酸及濃硫酸的混合液起作用，即成爲易於著火爆炸的化合物，遇濃鹽酸，則能變爲葡萄糖*。

纖維素爲衣服住居所需的貴重材料，可供製造紙、藥棉、人造絲、火棉、珂羅琺及賽璐珞等之用。

(1) 紙 我國發明造紙最早，按史載係由漢時蔡倫所發明，乃由木質纖維製成(因造紙原料上等用棉麻，普通用竹木)。至於後世土法造紙，先用石灰水將竹木浸透，或用木灰煎煮，然後搗細，再加植物糊膠，以增加其黏著的力量，再用手工搗成紙張。至新法造紙，則係先將原料碎成細屑，加酸式亞硫酸鈣或氫氧化鈉共煮，以溶去不適用的樹脂，再施行漂白而得白色紙漿(pulp)；次將紙漿切細，加入樹脂、明礬、澱粉或白土等，使適於印刷或書寫，然後均勻流篩於金屬網上，使水分瀘出，再用機器壓榨磨亮。

(2) 硝化纖維素(Nitrocellulose) 浸棉於濃硝酸及濃硫酸(脫水劑)的混合液中，因溫度高低及時間長短的不同，而生成多種含氮不同的纖維素。硝化纖維素外觀與棉花無異，惟易於燃燒，在纖維素分子中，如結合有六個硝基(NO_2)，致含氮達12.4—13%時，即有爆炸性，常作爲無煙火藥及炸藥等用。

*這是巴齊(Bergius)所發見，和液化煤的方法，同於1931年，得世界著名的諾貝爾獎金[見(173.2.)]。

(3) 珂羅琺和賽璐珞 硝化纖維素中所含硝基倘僅及三至四個的，即無爆炸性，此種能溶解於酒精及醚的混合液中而成黏性的透明液體，稱為珂羅琺 (collodion)，乾後成一層不透水的薄膜，可製造照相乾片*及用以被覆傷口的固定綑帶。

賽璐珞 (Celluloid) 賽璐珞又譯為假象牙。由加樟腦於珂羅琺，再經壓榨製得，乃富彈性的無色透明固體。遇熱軟化，可供製造活動影戲的軟片，如加上染料或顏色，可製成各種用具和玩具。

(4) 噴漆和假漆 噴漆 (硝棉漆) 乾燥迅速，顏色鮮美，不透水，由含氮 11.8—12.3% 的硝化纖維素，溶解於幾種沸點較高的酯中，如乙酸丁酯或乙酸戊酯等溶劑內，蒸發後，即餘留一層強韌而不透水的薄膜。此種硝棉漆的塗抹，須用噴射法，以使均勻平薄，故稱噴漆，今日汽車及家具上的噴漆，就是用上法製成。

假漆 (Varnishes) 假漆由樹膠或人造樹脂溶解於適當的溶劑內以製成，不用顏料。最精良的，除用樹膠外，再和油類共熱而製得，并藉氧化劑的作用，以使乾燥。

(5) 人造絲 (Artificial silk 或稱 Rayon) 人造絲是用纖

*用硝化纖維素以製活動軟片，容易焚燬，近已改用醋酸纖維素。醋酸纖維素 (cellulose acetate) 係由纖維素和醋酸酐作用以製成，其性質和硝化纖維素相似，極不易着火。

維素做原料，經過化學處理後，成品比天然絲更美觀，不過不及天然絲的耐久；但易染色，又久穿不變黃，成本甚低，價格便宜，所以天然絲的市場幾已盡被人造絲所代替。據民國廿五年的統計，全世界人造絲的產量，已達 950,000,000 磅。

人造絲的製法，約有四種，其中以黏膠法 (viscose processes) 為最普遍，法以纖維素，如棉花或木質，置氫氧化鈉溶液 (2%) 內，經數小時後，即成白色塊狀的鹼纖維，再過 80--90 小時，加入二硫化碳，得黃褐色的黃酸纖維 (cellulose xanthate)，再溶解於過量的氫氧化鈉溶液裏，叫做膠液。此種膠液在 20°C 時，保持一百小時後，再壓入具有細孔的抽絲器，經過硫酸 (7—12%) 和硫酸鎂 (25—45%) 的混合溶液，膠液乃被還原成原來的纖維素。此時質柔而光滑，成為美麗的人造絲了。

[19.1.3] 糖類

糖 (Sugar) 糖廣存於植物界，亦有由澱粉水解而成的。普通分為單糖類及複糖類二種，單糖的通式為 $C_6H_{12}O_6$ ，如葡萄糖、果糖；複糖的通式為 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，如蔗糖、乳糖、麥芽糖等是。茲分述於下：

(1) 葡萄糖 (Glucose, $C_6H_{12}O_6$) 葡萄糖的構造式為 $CH_2OH(CH_2OH)_4CHO$ ，存於植物的果實和蜂蜜內，尤以葡萄中為多，所以叫做葡萄糖。人工製法係以少量稀硫酸或稀鹽酸為催化劑，使澱粉或蔗糖經過水解而成。

[18.1.2] 糖精

糖精 (Saccharin, $C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>NH_2$) 糖精並不是糖, 而其味較蔗糖甜 750 倍, 雖無營養價值, 惟對於衛生尚無妨害, 所以飲料中亦常摻用。

第二節 蛋白質

蛋白質——植物纖維和動物纖維的檢查

[18.2.1] 蛋白質 (Protein)

蛋白質為動植物細胞中的主要成分, 除含碳、氫、氧和氮外, 有時並含有硫和磷。其分子非常複雜, 構造更難確定, 據推測所得, 其分子量都在幾千以上。肉、蛋、豆和乳中含量最多, 蔬菜裏也有少許。我們由尿中排洩出來的尿素 (urea), 每天約為 26 克, 由此, 可算出每日須供給 75 克以上的蛋白質, 才能維持體內氮的平衡。蛋白質在口內和唾液沒有作用, 進入胃中, 因胃液素的作用, 始發生初步的分解, 直至小腸, 由腸液及胰液的所含酵素作用, 才分解成為分子更小的氨基酸*, 滲過腸膜而入血液中, 再運輸至全身, 以供新陳代謝作用之用。

蛋白質分動物蛋白質及植物蛋白質二種, 都不易揮發, 也沒有結晶體。受微生物所含酵素的催化作用, 即分解而放出氮。

蛋白質的水溶液和硝酸共熱, 變成黃色。如加氫氧化鉀溶液後, 再加 2% 的硫酸銅溶液數滴, 就有美麗紫色產生, 且加熱

*氨基酸就是有機酸分子式中, 含有原子團 ($-NH_2$) 的總稱。

時色益濃厚，這是鑑別蛋白質的重要反應。茲分述幾種重要蛋白質如次：

蛋白 (Albumen) 蛋白存於鳥類的蛋中(每蛋約含蛋殼 11%，蛋黃 32%，蛋白 57%)，是一種可溶性蛋白質，無色而成稠黏的濃液。加熱至 75°C，即凝成不易消化的固體。蛋黃中除含不同的蛋白質外，含脂肪較多。

蛋白與汞離子，可生成不溶性的硬塊，故常用以解昇汞的毒性。

酪素 (Casein) 酪素在乳汁中約含 3%，也是一種可溶性蛋白質，加熱不易凝固，如遇稀酸(如醋酸等)，則凝固而沉澱。

白明膠 (Gelatine) 白明膠為由動物軟骨與皮等和水共煮，所製得的蛋白質，可供食用，及製照相乾片、印刷版等用。

豆素 (Legumen) 豆素為多數植物中所含的重要蛋白質，大豆中含 40%。如將大豆用水浸透磨碎後，納入布袋中，濾去豆渣，即得豆素的溶液，稱為豆漿；加鹽滷或石膏於豆素溶液裏，豆素即凝結而成豆腐，由此更可製成豆腐乾等，為農民食料中，蛋白質惟一的來源。

麩質 (Gluten) 麩質俗稱麵筋，亦植物性蛋白質的一種，色淡黃，不溶於水，小麥粉中約含 10%，將麥粉調水，裝入布袋，在水中揉去澱粉，麩質就殘留於布袋裏。

將麩質和鹽酸共煮，則分解而得一種氨基酸，叫做麩胺酸

(glutamic acid), 其分子式為 $C_5H_9(NH_2)(COOH)$, 加碳酸鈉中和, 即成鈉鹽, 味極鮮美, 即是通常的味精。

羊毛和絲 羊毛和絲都是含氮的複雜化合物, 柔軟堅韌, 質輕而富彈性, 因不導熱, 故能保溫, 染色亦易, 都是高貴的衣料, 統稱為動物纖維。

檢別動物纖維和植物纖維的方法, 從形態上說: 可把羊毛或絲在高倍的顯微鏡下觀察, 羊毛呈鋸齒狀或重疊的鱗片狀, 絲則為一連續不斷的長管; 植物纖維, 如棉或麻, 則為一條扁平形的長線, 如下圖所示:

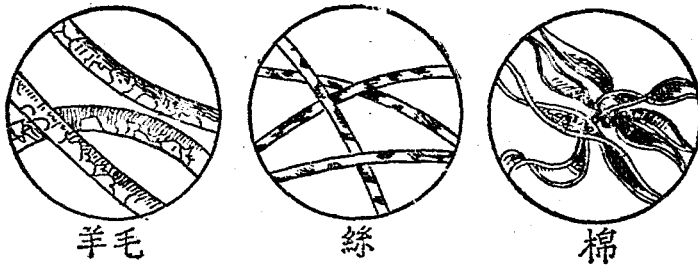


圖 54 顯微鏡下的羊毛、絲及棉纖維

從化學構造上說, 羊毛和絲都是含氮的化合物, 亦即蛋白質的一種, 所以把羊毛或絲用小火燃燒, 會發生含氮的惡臭, 或於潔白羊毛和絲上, 加硝酸一滴, 立即變黃色。植物纖維都是醣類, 沒有這些現象。

第三節 食物和營養

食物和營養——食物中礦物的含量——維生素——
消化和酵素——食物的保存和防腐

[19.2.2] 食物和營養

食物的種類繁多，為便於討論計，分述如下：

1. 醣類 醣類就是碳

水化合物，如米、麥、糖等是，為一般食物中最主要的一種，其功用，在供給每日工作及保持體溫所需的能。在人體中經消化後，其最後的產物為能溶於水的葡萄糖，經腸壁以入於血液中，和紅血球中的氧起作用，就生成二氧化碳和水；同時放出能 [詳見19.1.1]。熱能的單位叫做卡(calorie)，即每立方厘米的水，升高 1°C 時所需的熱量。因單位很小，通常以仟卡表示，即每一升水升高 1°C 所需要的熱量。測定

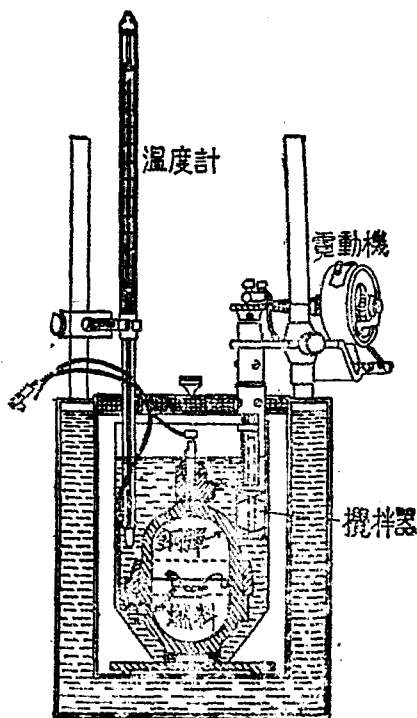


圖 5) 卡計

熱量的儀器，叫做卡計 (calorimeter)，如圖 55 所示。大概一個成年人每天的食物中的全部熱量，不得少於 3,400 仟卡。

2. 脂肪 食物中脂肪的主要來源，就是肥肉、各種油類及豚脂、牛酪等。其主要功用，除供給一部分熱量外，又能組成人體中的脂肪，貯藏能量以備不時的需要。

3. 蛋白質 蛋白質存於各種肉、魚、蛋、豆等類中，為食物中最主要的一種。人體中如肌肉增長，細胞繁殖，各種器官上組織的修補，以至於生理上的新陳代謝，無處不需要蛋白質。

食物的營養價值表

食物	單位	重量(克)	蛋白質(克)	脂肪(克)	醣類(克)	發熱量(仟卡)
大米飯	一小碗	140	3	0	26	116
大米粥	一小碗	200	3	0	26	116
饅頭	一個	75	5	1	37	177
燒餅	一個	40	3	1	20	101
肉包子	一個	35	3	1	15	81
豆沙包子	一個	35	3	1	17	89
肉餃子	一個	25	2	1	8	49
餛飩	十個	100	13	7	45	295
肉絲炒麵	一小碟	150	13	15	68	459
肉絲湯麵	一大碗	500	12	9	59	320
雞蛋糕	一塊	30	2	1	12	65
甜菓粉	一小碗	200	0	0	33	132
油條	一根	10	1	2	3	34
煮雞蛋	一個	50	6	5	0	63

上列我國調製食物的營養價值，係據北平協和醫學院教授吳憲氏的研究。

又每克脂肪能產生 9 仟卡的熱量，而澱粉和蛋白質則每克僅能產生 4 仟卡的熱量。

4. 礦物質* 如鈣和磷為構成人體軀幹所必需的元素，紅血球中需要鐵，甲狀腺中需要碘。此外，如胃酸中含有鹽酸，髮毛中含有硫。此等元素大都來自蔬菜中，經消化後，成為各種可溶的鹽類，隨着營養料混入血液中，以供各部需要。茲將含有各種礦物質的食物，列表於下，以供參考：

食物中礦物質含量表

	+ 略有 - 近於無	++ 頗豐	+++ 極多		
	鈣	磷	鐵	銅	鎂
牛 肉	+	+++	++	+	-
牛 酪	+++	+++	++	-	+
魚 類	+	++	+或++	+	-
牡 蠣	+	++	+++	-	-
蛋 類	+	+++	++	+	-
肝 類	+	+++	+++	-	-
蕎 麥	+	++	++	-	+++
小 麥	+	++	++	+	+
扁 豆	++	+++	+++	+++	-
菠 菜	++	+	++	+	+

*一個成人，每天食物中，須有鈣 0.68 克，磷 1.32 克和鐵 0.915 克，其他如銅、碘等 則極少量。

鮮豌豆	+	++	++	-	-
花生	++	+++	++	-	-
玉蜀黍	-	++	+	-	+
洋山芋	+	+	+	+	+
越 橘	+	+	+	-	+++
蕎 苳	+	+	+	+	+
杏 仁	+++	+++	+++	+++	+++
硬殼果	++	+++	++	-	-
甘 藍	+++	+	++	-	+
蘿蔔菜	+++	+	+++	+	++
朱古律	++	+++	++	-	+++

[19.3.2] 維生素(Vitamines)

除上節所述數種食品外，在動物體中還需要其他幾種化合物，其需要量雖極微，但對於生長及防禦疾病上，則極關重要，所以叫做維生素。

維生素的構造，非常複雜，其在動物體中的變化，迄今尚無從確定，大概屬於一種催化作用，有某種維生素，就能造成許多有機上的組織，否則便會失去平衡，發生病態。茲將其中較為重要的幾種，略述於下：

維生素 A 多存於牛乳、蛋黃和肝中，尤以鱈魚肝中為最多，易溶於脂肪，而不溶於水。凡缺乏維生素 A 時，不但生長發生障礙，且易產生眼結膜炎，故對正在成長期間的嬰兒，更為重

要。惟在平時的食物中，則常易感缺乏。

維生素 B 多存於米糠、麥皮及釀母中。能溶解於水內，缺乏維生素 B 時，即易患腳氣病，消化不良，食慾不振，或精神衰弱等病。對於小動物的生長，尤關重要，圖 56 是表示白鼠在生長期間，其飼料中有無維生素 B 所發生的影響。

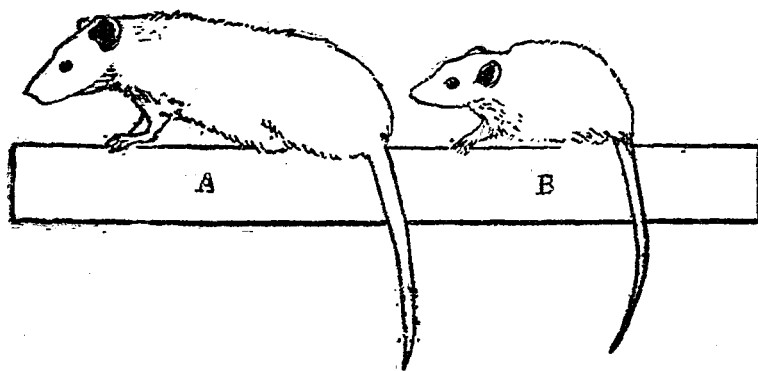


圖 56 A 鼠飼料中，有維生素 B； B 鼠飼料中，無維生素 B。

維生素 C 廣存於水果和蔬菜中，尤以橘柑、蕃茄及檸檬中為最多，可溶解於水內，惟易因加熱而破壞。缺乏維生素 C 時，則易生壞血症和減少對於疾病的抵抗力。

維生素 D 維生素 D 常和維生素 A 同時存在於魚肝油、蛋和奶中，對於由鈣和磷以組成骨骼時的作用，極關重要，缺乏維生素 D 時，易發生軟骨病，在嬰孩的成長期間，更為重要。幸由人體皮下層的某種蛋白質的組織，當感受紫外線的作用後，

也能變成維生素 D,所以病人和小孩應有充分的陽光以增進其健康。

維生素 G 或稱維生素 B₁₂,非一種單純的化合物,乃常和維生素 B 同時存在,食物中如缺乏此物時,每易引起營養不良的種種病症,並會產生神經衰弱等現象。常存在於菠菜、甘藍菜、牛奶、蛋和瘦肉等食物中。

食物中維生素的含量表

	A	B	C	G
牛 肉	+	++	+	++
牛 油	+++	-	-	-
乾 酪	+++	-	-	?
牛 乳	+++	++	++	+++
乳 粉	+++	++	+	+++
蘋 果	+	++	++	++
香 蕉	++	++	++	++
生黃芽菜	+	++	+++	++
黃芽菜(煮 20 分鐘)	+	++	++	++
胡 蘿 蔔	+++	++	++	++
蛋 類	+++	++	-	+++
葡 萄	+	++	+++	++
甘 藍	+++	+	++	+++
檸 檬	+	++	+++	++

蕩 萱	++	++	++	++
肝 類	+++	++	+	+++
柑 橘 類	+	++	+++	++
牡 蠣	++	++	+	++
生 桃 子	++	++	++	?
鮮 豌 豆	++	++	+++	+
洋 山 芋	+	++	++	++
鮮 菠 菜	+++	+	++	+++
甜 菜	+++	++	++	?
蕃 茄	++	++	+++	++
蘿 蔔 菜	+++	++	+++	++
釀 母		+++	-	+++
+ 略有	++ 頗豐		+++ 極多	
- 近於無				

[19.3.3] 食物的消化作用(Digestion)和酵素:

大部分食物,除糖和無機鹽類以外,都是不溶於水的,在未成為營養料滲入血液以前,必須先經分解,成為能溶解或分子較小的化合物;以資吸收,是稱消化作用。食物經過消化後,再在身體各部分,綜合成各種不同的有機體。這種消化上的分解,全以酵素為催化劑,前已詳加討論,茲再將醣類、油類(或脂肪)和蛋白質三種主要食物的消化作用列表如下:

蛋 白 質	一部分在胃中受胃液酵素(pepsin)的作用而分解。 在小腸中受胰蛋白酵素(trypsin)及腸蛋白酵素(erepsin)的作用，全部分解而成為能溶性的氨基酸。 透過腸膜，運行全身。 組成各部分的肌肉。
脂肪及油類	在小腸中受膽液(bile)的作用而乳化(emulsified)，又經解脂酵素(lipase)的作用，分解成為脂肪酸和甘油。 透過腸壁，再在體內各部，造成脂肪。 氧化後，放出熱和能。
醣 類	一部分在口腔內受唾液酵素(ptyalin)的作用而分解。 在腸中受澱粉酵素(amylose)的作用，全部成為麥芽糖，再經麥芽糖酵素(maltase)而分解成葡萄糖。 透過腸壁，運行全體各部分。氧化後，放出熱能。

[19.2.5] 食物的保存和防腐

食物除其本身具有的營養價值外，尤須注意其品質的新鮮，否則不但損失其原有的價值，且帶有其他病菌，極為危險。所以食物保存或防腐的問題，也值得留意。其方法可略舉如下：

1. 冷藏 把新鮮的食物，存放在冷室或冷箱中，以防止菌類的生長。
2. 真空貯藏 先將新鮮的食物和貯藏的器具，在高溫中消毒，以殺除菌類，再抽去空氣，密封器孔，使食物和外界空氣隔絕，菌類無法傳入。通常的罐頭食品即利用這種方法。
3. 加防腐劑 防腐劑須對於人體無妨害，如鹽醃，蜜餞等是。這種方法的主要作用是移去食物中的水分，使菌類不適於生存。
4. 機械除水法 近來因機器發達，能使食物在適當的真空條件下，移去所有

水分，如肉類蔬菜等等。雖成純粹乾物而不失其營養價值。只要用時加水，還可和原來完全一樣。所以四磅的蔬菜，十五磅的乾果，或六十磅的瘦肉，由後方運到前線，加水後，可各變成一百磅，且和新鮮時完全一樣。

習 題

1. 茲有失去標籤的藥品三瓶，今各取少許，溶於水中，(a)瓶溶液加黃液一滴，變藍色；(b)瓶加斐令溶液，發生紅色沉澱；(c)瓶加氫氧化鈉，再加稀硫酸銅數滴，顯紫色；問 a, b, c, 各瓶溶液中大概含有什麼東西？
2. 食物須如何保藏方不致失去其營養價值？
3. 試略述糖、脂肪和蛋白質，在人體中消化的過程。
4. 日常食物中以何種食物含維生素 A 最多？維生素 B 及 C 呢？
5. 為何蔬菜不宜蒸煮過久？水果宜於生吃？
6. 鈣、磷和維生素 D，在嬰孩生長上有什麼關係？
7. 為何衛生米不白，維生素麵包很粗？
8. 據說常在露天工作的人，不會缺乏維生素 D，何故？
9. 講究食物衛生的人，都喜歡吃菠菜、雞蛋及豬肝，何故？有人說牛乳是理想的食物，試說明其理由。
10. 長期吃素的人和一般農人，平時都不吃蛋和肉，他們身體上蛋白質的消耗，是如何補充呢？
11. 有人說：油炸的排骨，再加上醋，是含鈣和磷最豐富的食物，是有相當的理由嗎？何故？
12. 絲和人造絲，羊毛和麻，在化學上，有何檢別的方法？在形態上，又有如何檢別的方法？
13. 試說出下列各項變化中，所必需的維生素的名稱：

- (a) 由葡萄糖變成酒精， (b) 麥芽糖變成葡萄糖，
 (c) 由澱粉變成麥芽糖， (d) 由脂肪變成脂肪酸和甘油，
 (e) 由蛋白質變成氨基酸。

14. 同是硝酸纖維素 何以有的可製炸藥？有的只能製造珂羅淀或漆？

15. 由葡萄糖 20 克 發酵後，於 740mm 壓力及 20°C 時，能產生若干升的二氧化碳？

16. 欲使蔗糖結晶，為什麼要在真空中蒸發？

17. 夏天的食物和冬天的食物應有什麼調節？

18. 為何勞力人的食量較一般人多？

19. 從 8 克的蔗糖可以得到多少克純碳？

20. 某種酯類含有 42.1% 的碳，試求其實驗式。

第二十章 元素的週期性和分類

第一節 舊週期表

元素分類史略——門得雷耶夫的舊週期表——週期表的縱橫看法

——週期表的功用和缺點

[20.1.1] 元素分類史略

現時已知的元素，共有九十二種。如根據其性質，在相互同異的關係上，獲得一個有系統的概念，則對於研究和記憶，當有莫大便利，歷來化學家，從事這種努力的，頗不乏人。茲簡述如次：

在十七世紀初年，柏齊利阿斯(Berzelius)和史塔司(Stas)

二人，即由實驗測定原子量，並指出元素的性質和此項基本重量(原子量)有關。到1789年，法國的化學家拉發西埃，分元素為金屬和非金屬兩大類*。1829年，段培賴納(Döbereiner)發現可將性質相同的元素，每三種分為一類，稱為三素族(triad)。此三元素中，一元素的性質，介於另二元素之間，同時，其原子量亦為其他二元素原子量的平均值，如：

Cl(35.5)	Br(79.9)	I(126.5)
Ca(40.1)	Sr(87.6)	Ba(137.3)
Li(6.9)	Na(23)	K(39)

這種分類法，雖不盡善，但頗能引起原子量和元素性質間的關係的研究。

1865年，牛蘭(Newlands)創八素定律(Law of octaves)，即就當時已知的元素，依其原子量漸增的次序排列，則第八位元素的性質，和第一位元素的性質相似，第十五位元素的性質，又和第一位及第八位元素的性質相似。但這種分類法，除原子量最小的氫，和當時尚未發現的惰性氣體(inert gases)以外，僅能適用於由鋰到氯的範圍內，而不能應用於全部元素。

[20.1.2] 門得雷耶夫(Mendelejeff)的舊週期表。

*拉氏列為金屬者，有Sb, Ag, As, Bi, Co, Cu, Sn, Fe, Mn, Hg, Ni, Zn, Au, Pt及Pb等。列為非金屬者有O, N, H, C, S, P, Cl, F, B, SiO, BaO, MnO, CaO及Al₂O₃等。

[1] 舊週期表 1869年，俄國化學家門得雷耶夫察知原子量的輕重，確和元素的性質有密切關係，發見一個基本原理，叫做週期律 (periodic law)，即元素的性質，為其原子量的週期函數。換句話說，即元素的性質均依其原子量的漸增而遞變，但每隔若干元素後，周而復始。門氏應用這個原理，把當時已知道的元素，列成一種週期表；同時，德人邁爾 (Lothar Meyer)，不約而同的也完成此項工作。茲將門氏分類法的概要，提示於下：

除氫而外，先取原子量較輕，由氫至氯十六個元素(氫和氦當時尚未發現)作一比較：

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

依其原子量的輕重，順序排列，立可發現由氫至氟，原子量漸增，元素的性質也漸變，不過到了第九種元素(氬)的性質，却和氫的性質又相似；氬以後的鈉、鎂各元素，也順次和氫以後的鋰、鈹等元素的性質各各相同。故可將性質相似的元素，列入同一縱行內，而得出如上所示的二橫列。

再取氬以下的元素，按其原子量的輕重，順次排列，如：

A, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge,
As, Se, Br.

由氫至溴，共有十八種元素，這時溴的性質，才和氫及氟相似。門氏由此一事實，發現在原子量較大的元素內，性質相類似的

元素，重現其週期性時，比原子量較小的元素為長，要想把這長週期中的十八種元素，一一對立於由氫至氟，排成二列的十六元素之下，自不可能。門氏經詳加研究後，知此十八種元素，可分為二系 (series)，並且其中鐵、鈷、鎳三元素的性質，和以前元素的性質，沒有多大關係，當另列一處，排列如下：

第一系 A K Ca Sc Ti V Cr Mn

Fe Co Ni

第二系 Cu Zn Ga Ge As Se Br

更將其餘的元素，按照上法排列，乃列成一週期表。經過改善以後，門得雷耶夫的週期表，如[20.2.4]節所示，內分：

(1) 屬(Group)*、週期、系和過渡元素：

在週期表內，自左至右的橫列，稱為週期；自上而下的縱行，稱為屬。除氫以外，由氫至氟的八個元素；為第一週期，這八個元素各為由0至第七屬的第一元素。由氫至氯的八個元素，為第二週期，各置於適當縱行內第一元素之下。此二週期稱為短週期。

第三、第四和第五三個週期，各含有十八個元素，稱為長週期。第六週期也就是表中最後的一週期，則僅有七個元素，是不完全的。在第三週期中，因為元素多，分佔二行，每行稱為一系。第一系由銻至錳，有八個元素，稱為雙系 (even series)，分置於

*屬(group)亦稱為類。

已有的各屬內。第二系由銅至溴，有七個元素，稱為單系 (odd series)。二系中間的鐵、鈷、鎳三元素 另闢一屬，稱為過渡元素 (transitional elements)。至於第四、第五二長週期中的情形，及其排列的方法，與以上所述相同。

(2) 主屬 (Group) 和分屬 (Subgroup)。^{*}

又排列第三週期各個元素於屬中時，在雙系中發現氫、鉀、鈣、銻、鈦，和各屬中已有的元素氦、鈉、鎂、鋁和矽尚相似，而銻、銻、銻和磷、硫、氯則不相似，因此，將各屬內元素之性質相似的，排成一行，稱為主屬；而將性質不相似的，另列為一行，稱為分屬，故銻、銻、銻在第五、六、七三屬中，各為分屬的第一個元素。同理，單系內之銅、鋅、鎳、銻也各列為第一、二、三、四、四屬中分屬的第一個元素。其餘第四、第五兩長期同樣在表中也各有主屬和分屬的不同。凡在同一主屬或分屬的各個元素，稱為同族 (family)，表示其性質比較相近。

在門得雷耶夫的時代，許多元素尚未發現，所以在當時的週期表中，必須留出若干空白。現除三處空白尚待詳細研究外，其餘均已確定。又表中的 屬元素，都在門氏列成週期表以後才發現，根據其性質，應該列在第一屬之前，但當時第一、第二等屬元素 均已習稱，為避免更動起見，乃列入 屬；而且此等元素，均不和其他元素化合，所以原子價可視為 0，列入第 0 屬，也很相宜。

[2] 週期表縱橫的關係 細察週期表中每週期的元素，其性質係隨原子量而遞變。如第一週期內，零屬的元素氫不與任

^{*}通常稱為甲族和乙族。

何元素化合；第一屬的元素鋰為強鹼性金屬；第二屬的元素鈹亦為金屬，但其鹼性稍弱；第三屬的元素硼，則顯非金屬性，成酸性較成鹼性強；第四屬的元素碳，係非金屬，成酸性較強；第五、六、七屬的氮、氧、氟均為非金屬，酸性很強。所以元素的非金屬性，在每週期中，隨原子量而增加。其餘各週期中元素的性質，大致也和此類似。由是可推定，除以零屬和第八屬的過渡元素以外，週期表中，自左至右，各屬元素的成鹼性逐漸減弱而成酸性則逐漸增強。

又同屬各元素，其性質的相似，可由原子價的關係表明。如第一至第四屬內，雖有少數元素，如銅、汞、錫、鉛等，具有數種原子價，但各元素之習見的原子價，均與其所在屬的次序相同。第五屬內各元素，通常可有三及五兩種原子價。第六屬內各元素，常呈二、四或六價。第七屬各元素的原子價，則為一、三、五和七四種*。第八屬內元素，不呈現週期性，但同為每一週期中的過渡元素，彼此之間，相似更甚。

同屬元素的化學性質不特相似，且隨其原子量而遞變。在非金屬元素中，若原子量增加，則其化學活動性反見減小，如第十三章所述鹵素族元素就是一例。但在金屬元素中，其化學活動

*通常此等元素，在與氫或金屬的化合物內，以較低的原子價為重要，如 NH_3 ， Ca_3P_2 ， H_2S ， HCl ， KBr 等。高原子價常在較穩定的氧化物中出現，如 CO_2 ， HNO_3 ， P_2O_5 ， SO_3 ， H_2SO_4 ， KClO_4 等。

性，則隨原子量而俱增。總之，表內各屬底部的元素幾全為金屬。同族元素的物理性質，也有一定遞變次序，如在鹵素族內，元素的原子量漸增，其熔點和沸點也漸增高，顏色漸深，體態逐漸安定，溶解度也逐漸減小，即其一例。

[3] 週期表的功用 週期表的功用，可有以下數種：

(1) 使研究簡易 週期表的最大用處，為使各元素得一有系統的分類。週期表雖未綜合敘述各個元素的性質，但對各元素化學性質的綜合表示，則堪稱善美。同族元素的各種性質，既已有一定的遞變次序，則研究同族中主要元素的性質，其他元素的大概，即不難推得。

(2) 預示新元素 由前所述各點，可知一元素的顯著物理性質及化學性質，可由其在週期表中所佔的位置以推測。門氏原設計的週期表內，即留有許多空白，表示未知的元素。彼由上述結論，即已預言當時週期表中尚未發現的各元素性質；表成後的十五年內，共發現鐳、銻、鍺三個元素，其性質和門氏所預言的極為相近。

茲將鐳的性質和門氏所預言的比較如下(見 66 面)：

(3) 指示錯誤 若干元素最初所檢定的物理性質的數值，和週期表所應表示的不符，更經研究，乃發現錯誤，遂再加改正。例如初時測定錳族的原子量為：

銻 = 197

錳 = 198

鎳 = 199

門氏所預言鎔*的性質	187 年,布瓦善德期(Lec gue de Boisboudran)所發現鎔的性質
原子量 69	69.9
比重 5.9	5.93
熔點 低	30.15°C
氧化物 1. R_2O_3 2. 較氧化鋁易還元	Ga_2O_3 電解其鹼溶液,易得單質的鎔。
其他化 1. 不受熱空氣的作用	赤熱後,略起氧化
學性質 2. 赤熱時,能使水分解 3. 可成礬	高溫時,能使水分解 可成礬

若依此順序排列,則與週期表頗有不合,後經重新測定此三元素的原子量,得

$$\text{銻} = 190.7 \quad \text{鉍} = 193.1 \quad \text{鉛} = 195.2$$

依此順序,就和表相合了。

[4] 週期表的缺點 元素的分類,在週期表中,仍有以下數種缺點:

- (1) 氫為極重要的元素,但在表內無適當的位置。
- (2) 自鏷至鐳 共有十五種稀土族元素,尚不能列入表內。此等元素,依其原子量,應位於鎂及鋅的中間,但依其性質,則

*鎔未發見前,門氏稱之為新鋁(eka-aluminum)。

不能如其他元素之能順次排列。此十五個元素共同存在於稀見的礦石中，而化學性質，又彼此極相類似，甚難分離；故在週期表內，僅佔一個位置，當作同一元素看待。

(3) 有幾個元素在表內所佔的位置，與其原子量順序不合。如依照原子量排列，則氫應在鉀後，碲應在碘後，銻應在鎳後。但論其性質，則又不能不倒排。

(4) 若干元素的性質雖相似，但不能列入同屬。此類元素，如鐵、鎳和錳，就是一例。

第二節 原子構造說及新週期表

原子構造說——電子、原子核、質子——電子在原子內的排列方法
——原子價的由來——價電子——八隅體的理論——電原子價，共
原子價——極性化合物，非極性化合物——金屬和非金屬的區別
——原子序——新週期表

[20.2.1] 原子構造說

近數十年來，物理科學進步甚速，陰極射線、陽極射線以及放射線元素等相繼發現（詳第三十章），前此科學家所認為原子係不可分的質點一說，已不能存在。且根據此等新近的發現，可推知原子實為一複雜的構造體，由數種基本質點所組成。

根據物理學家及化學家的研究，現時認為組成原子的基本質點，主要的為以下四種：

1. 電子(Electron) 帶負電，所荷的電量，經由實驗測得為 4.80×10^{-10} 靜電單位，其質量約為氫原子的 $\frac{1}{1836}$ (9.00×10^{-8} 克)。

2. 質子(Proton) 帶正電，所荷的電量恰能與電子所荷的電量相中和，質量和氫原子相似。

3. 中子(Neutron)* 質量和質子相等，不帶電荷。

4. 正子(Positron) 帶正電，所荷電量和質子所荷的相等，質量和電子相同。正子不易單獨存在，由原子中放出後，就立刻被空間的遊離電子所中和。

至於此等基本顆粒結合的情形，經物理學家多方的實驗，乃建立以下的理論：在原子中，質子和中子結合成一帶陽電的核，位於中心，稱為原子核(nucleus)。核外有和核內質子數目相等而電荷相反的電子，環繞着構成一中性的原子。更由實驗推得，核外的電子和原子核間的距離，較原子核或電子的本身大小，超過甚多。根據這個學說，氫原子當係由一個質子為核，和運行在該原子核周圍的一個電子所組成，而氦原子則係由兩個

*中子或係由一質子及一電子緊密聚合所組成(歐得威克 Chadwick 氏的假設)。

質子，兩個中子為核，和運行在原子核周圍的兩個電子所組成*。不同元素的原子核，所含質子和中子的數目，亦各不相同。

核外的電子，稱為遊行電子 (planetary electrons)，牠們的排列方法，根據各元素的物理和化學性質，創立了好幾種學說。下面舉出其中的兩種：

波爾 (Bohr) 的學說[†] 丹麥物理學家波爾，根據英國物理學家羅哲福 (Rutherford) 氏的學說，加以改善，另創立一種原子學說。認為原子內部的構造，與太陽系相似，遊行電子以原子核為心，循一定的軌道環繞運行。根據波爾的學說，可得到原子構造的模型，圖 57 即其數個例。

路伊斯 (G.N.Lewis) 和蘭克邁爾 (Langmuir) 的學說 美國化學家路伊斯和蘭克邁爾根據化學方面的事實，也創立了一種原子學說，認為遊行電子，分居於以原子核為心的各層立方形角上；但最近原子核的一層，祇能有兩個電子，和波爾的學說

*氦的原子量為 4，而二質子二中子的總量應為 4.032 (略去電子的質量)，這種差異的原因有二：1. 所得的原子量，是一個元素的幾種同位素 (isotopes) 的平均原子量。2. 物理學家認為當質子和中子緊密結合時，需要相當能量，在氦原子的情形中，相差 0.032 的質量，乃變作能量，以供結合時之用。此等因結合而失去的質量，稱為結合效果 (packing effect)。

[†]波爾的學說發展而成為量子論 (Quantum theory)，得有比較完善的原子構造理論。近時復有量子力學 (Quantum mechanics)，由此可得與實驗結果更相合的原子理論。但用量子力學來討論原子構造，純重數理及解釋可觀察的現象，不從事原子構造模型的設想。

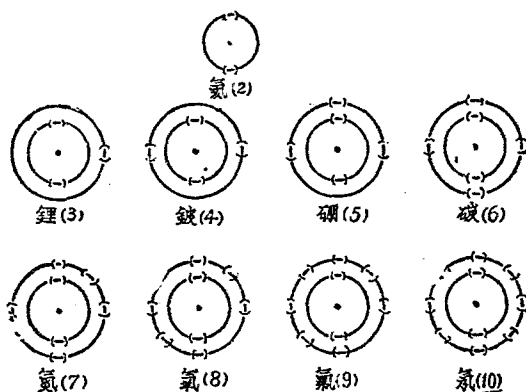


圖 57 波爾的原子圖解

相同。這種學說，雖可說明元素的化學性質，及其在週期表上的週期性，但對於原子量較大的元素，和其他多種物理現象，這種

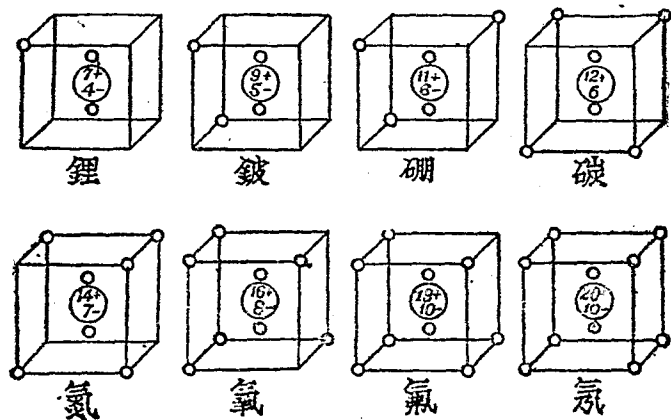


圖 8 路伊斯的原子圖解

靜的原子觀就無法解釋了。

[20.2.2] 原子價的由來

元素間的化學反應，就是由於原子體內遊行電子發生改組作用(rearrangement)所致。例如鈉在氯中燃燒時 鈉原子外層

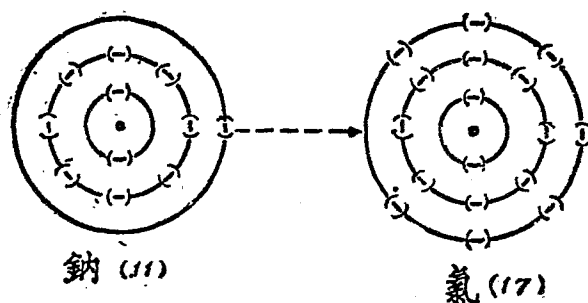


圖 59 鈉與氯化合時遊行電子所發生的改組作用

上的一個遊行電子，就轉移到氯原子上去。於是本來是中性的鈉原子，因失去一個電子而帶正電，同時氯原子則因多得一個電子而帶負電，而且互相吸引。這種起過作用的鈉和氯，在乾燥狀態時，二種原子間恆保持一定的位置，就造成了一種晶形。又如碳與氧化合成二氧化碳時，碳原子中的四個遊行電子，分別給與二個氧原子，但兩相共用，構成二氧化碳的分子。所以化學變化或兩元素化合，就是一元素原子中的電子，轉移到另一元素的原子內 或 二元素的原子，共用電子的結果。

失去一個電子的鈉原子，帶一正電荷，其原子價為正一；同時，獲得一個電子的氯原子，帶一負電荷，其原子價為負一。照樣推廣到一般的情形，正原子價就是金屬原子失去電子的結果，負原子價就是非金屬原子獲得電子的結果；換言之，原子價數就是原子失去或獲得電子的數目。

[20.2.3] 價電子、電價及共價

根據化學家的研究，無論遊行電子分配於核外若干層上，最外層的電子，至多亦不得超過八個，而原子可失去或獲得的電子，都限於此最外層的電子，故最外層的遊行電子，與原子價具有密切的關係，稱為價電子(valence electron)。

路伊斯由各元素化學性質的研究，創立八隅體理論(octet theory)，說原子似有一種傾向，總以最外層能獲有八個電子為安定。原子最外層已有八個電子的元素，即為最安定的元素，不再與其他元素起作用，如週期表中的零族元素是。至於原子含價電子較少的元素，不易獲得多量的電子，以滿足八數。故在化學反應時，常易失去電子，或以其電子供他元素的原子共用，此類元素大部為金屬。含價電子較多的元素，在化學反應時，常易獲得電子或共用他元素原子的電子，以滿足八數，此類元素多為非金屬。

原子由於失去或獲得電子而生的原子價，稱為電原子價(electro valence)，簡稱電價。共用電子所生的原子價，則稱為

共原子價(covalence)，簡稱共價。凡由電價所結合成的化合物，稱為極性化合物(polar compound)，氯化鈉即屬此種化合物的代表，在溶液中，易析成離子。由共價所結合成的化合物，稱為非極性化合物(non-polar compound)，如上述的二氧化碳和四氯化碳等是。在分子內，碳和氧或氯均無顯著的正負電性，在溶液中，也少成離子的傾向。

[20.2.4] 原子序的發現和新週期表

1912年，英國物理學家摩斯萊(Moseley)由實驗發現，用不同元素為對陰極* (anti-cathode) 所放出的 X- 射線，其波長也各不同，因此可替各元素排定一個次序，叫做原子序 (atomic number)。各元素原子序的數值，恰好和原子核內的陽電荷數相等，亦即等於原子內所有的遊行電子數。而且由一元素的原子序和原子量，並可推得這元素的原子中含有若干個中子。例如氦的原子量為 4，原子序為 2 (就是有二個質子和二個遊行電子)，於是可求得氦的原子核內含有二個中子。

各元素的原子序不盡與原子量的順序相符。但除少數特例外，二者的順序大致相合。若按各元素的原子序以排列週期表，則舊週期表中元素倒排的缺點(見 20.1.2.[4]) 即可獲得圓滿解決。依原子序排列所成的新週期表，如下表(見 75 面)所示。舊的週期律，我們亦可修正如下：元素的化學性質為其原子序的週期函數。

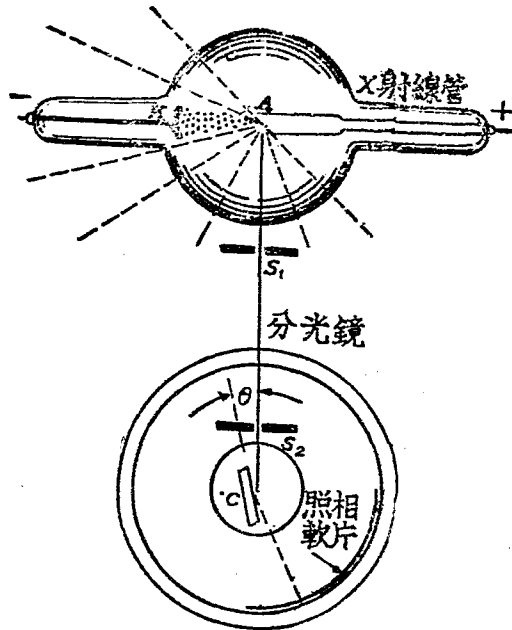


圖 3) X-射線分光鏡的截面圖*

*含空氣或其他氣體的玻璃管，如用抽氣機抽成僅餘極微量的氣體的真空管，再與高壓電流相接，則具特異現象；電通過管中時，呈藍色光。經精密研究可知由管的陰極 K，如圖有電子流用高速度向外飛出。如置金屬一片在管內電子流的路徑中，以作對陰極，圖中的 A)，則電子急劇撞擊金屬板，而產生波長極短的射線，這就是 X-射線。X-射線的透過力強於通常的光線，能通過玻璃，入周圍空間中。X-射線不是普通的光或物質，僅係一種電磁波 (electro-magnetic waves)，為目力所不見，X-射線對於照相乾片有效應。

根據各元素之原子序的週期表

期→	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
週	1H(氫) 1							
I	4H(氦) 2	4Be(鈹) 9	6B(硼) 10	6C(碳) 12	7N(氮) 14	8O(氧) 16	9F(氟) 19	
II	10Li(鋰) 3	12Mg(鎂) 24	13Al(鋁) 27	14Si(矽) 28	15P(磷) 31	16S(硫) 32	17Cl(氯) 35	
III	18Ne(氖) 10	20Ca(鈣) 40	21Sc(鈾) 45	22Ti(鈦) 48	23V(鈷) 51	24Cr(鉻) 52	25Mn(錳) 55	26Fe(鐵) 56
IV	36Kr(氪) 8	38Sr(銣) 88	39Y(鈳) 89	40Zr(鈷) 91	41Nb(鈷) 93	42Mo(鉬) 96	43Tc(錳) 98	44Ru(鈳) 101
V	54Xe(氙) 18	56Ba(鈹) 137	57La(釷) 139	58Ce(釷) 140	59Pr(鈷) 141	60Nd(鈷) 142	61Pm(鉷) 144	62Sm(鈷) 150
VI	86Rn(氣) 222	88Ra(鐳) 226	89Ac(錒) 227	90Th(鈷) 232	91Pa(鈷) 231	92U(鈷) 238	93Np(鈷) 237	94Pu(鈷) 244

表內原子量用一位小數。

本表已略去十四種元素。這些元素連同與鉛同為‘稀有土族’(rare earths),其名稱,符號,與原子量如下: 58釷(Ce), 140.1; 59釷(Pr), 140.9; 60釷(Nd), 144.7; 61釷(Ni), 146; 62釷(Sm), 150.4; 63釷(Eu), 152; 64釷(Gd), 157.3; 65釷(Tb), 169.2; 66釷(Dy), 162.5; 67釷(Ho), 163.5; 68釷(Er), 167.3; 69釷(Tm), 169.4; 70釷(Yb), 173.5; 71釷(Lu), 175.

習 題

1. 門得雷耶夫如何解決第三週期中十八個元素排列的困難問題?
2. 週期表中的屬和系有何分別?
3. 銻、鉍等元素歸在零類中適當嗎?何故?
4. 何謂過渡元素?第八屬中的元素,從縱行看,在化學性質上,有沒有像其他各屬中一樣的遞變關係?何故?
5. 試從週期表上的位置,推測原子序第8和87兩元素的:(a)原子量,(b)原子價,(c)金屬或非金屬元素,(d)主要化合物的性質。
6. 週期表的用途怎樣?新舊週期表怎樣不同?
7. 何謂原子序?新的週期表為什麼比舊的好?
8. 試分別說明:(a)原子核,(b)電子,(c)質子,(d)中子,(e)正子,(f)遊離電子,(g)價電子。
9. 波爾的原子構造說怎樣的解釋元素的化學行為?路伊斯的原子構造說有何缺點?
10. 電價和共價有何不同?彼等所結合成的化合物,什麼地方有顯著的差異?
11. 摩斯萊的發現對於化學有何貢獻?
12. 怎樣推求原子內的中子個數?
13. 試由原子構造上說明金屬和非金屬元素的不同。
14. 從橫列看週期表,元素的金屬性,那一方向強?從縱行看,那一方向顯著?試舉例說明。
15. 原子序中第19的元素,牠的化學性質應當怎樣?試就電子分佈的情形,加以說明。原子序是17,18和19的呢?
16. 原子的原子序是根據什麼得到的?

17. 原子論怎樣說明鎂、鈉、鉀應歸一族？氟、氯、溴、碘又歸為一族？
18. 試說明下列各物結合時電子分佈的情形：
 (a) 氯化鈣 (b) 二氧化硫 (c) 氯分子
 (d) 四氯化碳 (e) 三氧化二鐵 (f) 硫酸
19. 試由原子構造說以說明三種氫的同位素(見上冊第三章)。
20. 硫同氧能歸為一族嗎？何故？

第二十一章 鹼金屬元素

第一節 鈉和鉀的化合物

鹼金屬——鈉的製法和性質——鈉和鉀的主要化合物——碳酸鈉
 ——鉀鹽肥料

[21.1.1] 鹼金屬(The Alkali Metals)

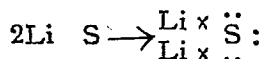
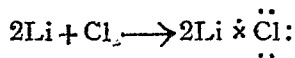
在週期表第一屬中，有鋰(lithium)，鈉(sodium)，鉀(potassium)，銣(rubidium)及銫(cesium)五種元素，列為一族。被等性質大都相似，因其氧化物有極強的鹼性，所以叫做鹼金屬。關於鈉的性質，在上冊[9.2.1]中，已加以討論，其餘四種元素的性質，也不難由此求得，不過原子量愈大，比重漸次增加，熔點漸次減低，化學活動性也愈顯著。例如：

元素	原子序數	原子量	比重	熔點
鋰 Li	3	6.940	0.534	180°C
鈉 Na	11	22.997	0.972	97.6°C

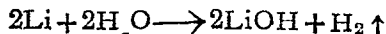
鉀 K	19	39.098	0.89	62.4°C
銣 Rb	37	85.46	1.529	18.5°C
鉯 Cs	55	132.91	1.903	-7°C

至於化學性質，更相類似，均具有以下所說的通性：

(1) 容易失去一個價電子而和其他元素化合，如：



(2) 和水起作用，即放出氫，而成強鹼性溶液。



因鹼金屬元素的性質活潑，自然界中無單獨存在的，且其活動性隨原子量而增加（不過鋰*是例外），所以鉯為現在已知元素中最活潑的金屬。鉯以下還留一空白，表示尚有一未知的鹼金屬元素†，其原子序為 87，活動性應較鉯尤強。地球上鉯、鈉的鹽類，產量頗多，用途亦廣。至鹼金屬中其餘各元素為量甚少，

*鋰的化學性質，較鈉為強，這是因為週期表每族中的第一位元素總有些例外，差不多已成了通則的緣故。

†此元素取名為銻(virginium)，但因存量甚少，性質不能確定，故尚未完全公告。

用途亦不多，故從略。

[21.1.2] 鉀的製法和性質

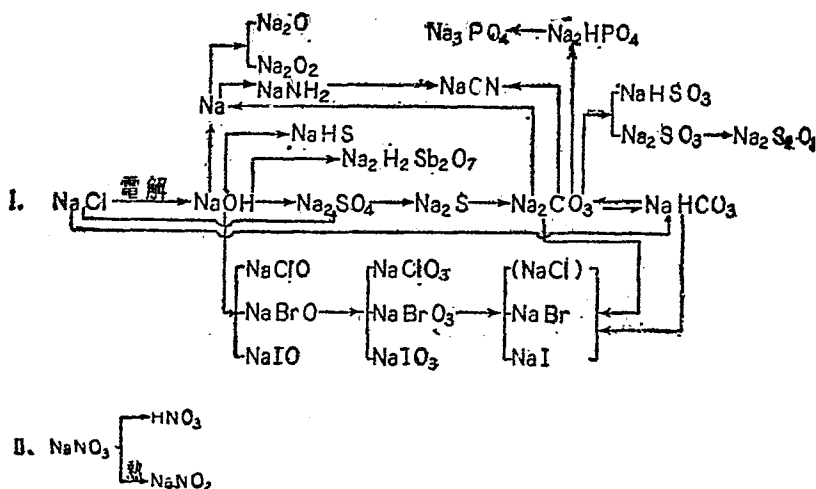
鈉的化合物多存於海中，海水含食鹽，海藻燒後含碳酸鈉，鉀的化合物則多存於陸地上，氯化鉀為一種礦產，碳酸鉀則存於陸上植物經燃燒後的灰中，長石、白雲母等火成巖中，也含有鉀。

鈉的製法，已見[9.2.1]。鉀的製法，和鈉完全相同，不過把氫氧化鈉換為氫氧化鉀而已。為防止負極生成的鈉和鉀再與正極上所生的水發生作用起見，在負極四周[見(9.2.1)圖 26]，包圍着一個鐵筒，這叫做卡斯特涅法(Castner process)。

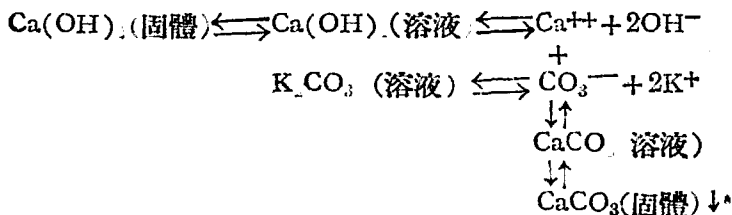
鉀亦為一種銀白色的金屬，易氧化而成暗黃色，極易與水起作用，故常保存在石油或真空的鐵罐中。

[21.1.3] 鈉和鉀的主要化合物

(1) 氯化鈉(食鹽)、硝酸鈉(智利硝石)、氯化鉀和硝酸鉀(硝石) 這四種化合物在前都已提及 [(9.1.2) 和 (15.2.3)]，在鉀、鈉的化合物中，產量最多，用途亦最大，蓋為製取其他鉀、鈉化合物的主要原料。下表為從氯化鈉、硝酸鈉製成其他鈉化合物的步驟。鉀化合物的製法，亦相彷彿。不過硝酸鉀須從氯化鉀和硝酸鈉製出，所以氯化鉀是鉀鹽的惟一原料。



(2) 氫氧化鈉及氫氧化鉀 工業上製氫氧化鈉及氫氧化鉀，均用電解法電解食鹽或氯化鉀[見(9.2.2)]，在實驗室中則用碳酸鉀(或碳酸鈉)與氫氧化鈣共熱以製備。



因碳酸鈣的溶解度甚小，立即沉澱，可與氫氧化鉀(或氫氧化鈉)分開。

(3) 碳酸鈉 (Sodium carbonate) 及碳酸鉀 (Potassium carbonate) 碳酸鈉又名蘇打(soda)，為製肥皂、玻璃、煉礬、造

紙、染布及食物發酵，都要用它。天然產量，係由海草灰中製取，常患不足，現在多用食鹽造成。

1. 索爾味法 (Solvey process) 為 1861 年，比人索爾味所發明。法將氨溶於濃食鹽溶液中，使成飽和溶液後，再用高壓通入二氧化碳，即得碳酸氫鈉，自溶液中沉澱分出。

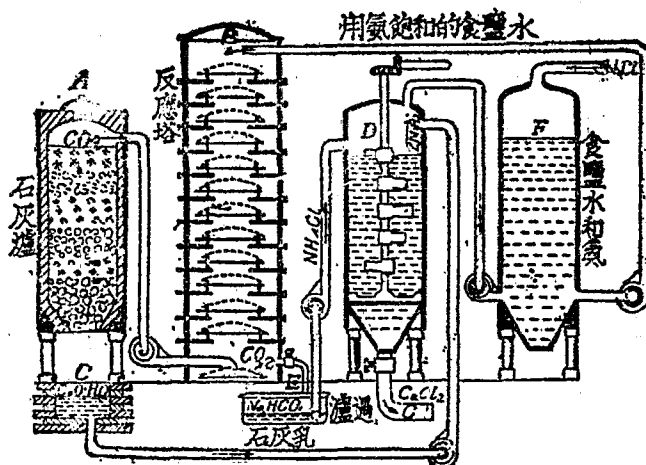
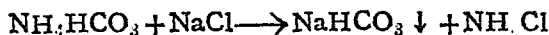


圖 61 索爾味法造碳酸鈉

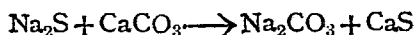


取出碳酸氫鈉，再加強熱，碳酸氫鈉即放出水及二氧化碳，而得碳酸鈉。



這個方法的優點，在二氧化碳可由灰石加熱製得，石灰又可和最後生成的氯化銨起作用，以放出氨，反復使用，沒有損失。

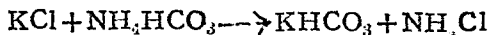
2. 路布蘭法 (Le Blanc process) 爲1794年，法人路布蘭所發明。法用食鹽和硫酸共熱，得硫酸鈉 加焦炭以還元硫酸鈉，得硫化鈉 硫化鈉和石灰作用，得碳酸鈉及硫化鈣，其反應如下：



因碳酸鈉易溶於水，可和硫化鈣分開，再把水溶液蒸乾，便得固體碳酸鈉。

用此法得到的碳酸鈉，質粗而價昂，但可得高價的鹽酸；自索爾味法發明後，用此法製碳酸鈉的已很少了。

碳酸銻可仿路布蘭製碳酸鈉法製造，但不能用索爾味法，因反應時

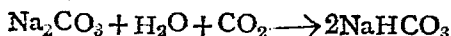


右邊 KHCO_3 和 NH_4Cl 的溶解度都很大，作用不能完全。

碳酸銻的分子式爲 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，其分子中的結晶水容易放出，而成粉狀固體，稱爲蘇打灰(soda ash)。碳酸鈉常作洗

濶用，工業上為製造玻璃、肥皂和氫氧化鈉的原料。

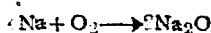
碳酸氫鈉(sodium bicarbonate, NaHCO_3) 通二氧化碳於碳酸鈉溶液，就得碳酸氫鈉：



工業上都是用由索爾味法造鹼時初步的生成物。

碳酸氫鈉為白色粉末，俗稱小蘇打，加熱則放出二氧化碳而變成碳酸鈉，微溶於水，有微鹼性，味爽，可製清涼飲料，胃中酸過多時，常服此以制酸。它又是焙粉的主要成分，故又名焙用鹼(baking soda)。焙粉中含有弱酸性的固體物(如吐酒石和磷酸氫鈣等)，當被水浸溼而遇熱時，就放出二氧化碳，使麵粉發脹。

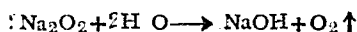
(4) 氧化鈉(sodium oxide)和過氧化鈉(sodium peroxide) 限制空氣的供給而令鈉氧化，可得到不純的氧化鈉：



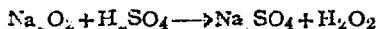
在乾燥空氣中 將金屬鈉加熱，即得過氧化鈉：



過氧化鈉為黃色固體，與水作用時有氧放出，可用以製備氧[見(2.1.2)]。



低溫時和硫酸作用，得過氧化氫：



工業上常用過氧化鈉製過氧化氫，以漂白絲毛等物。

(5) 硫酸鈉(sodium sulfate)及亞硫酸鈉(sodium sulfite)由食鹽和濃硫酸共熱以製造鹽酸時,也得硫酸鈉[見(10.2.1)],硫酸鈉為白色粉末,易溶於水,其從水溶液中結晶析出的,則為無色晶體,含十分子的結晶水 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,即為普通芒硝。如露置於空氣中,又易風化而失去其結晶水。它的主要用途,為製玻璃及碳酸鈉,醫藥上用作瀉劑。

通二氧化硫於氫氧化鈉的水溶液中,可得亞硫酸鈉:



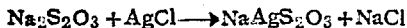
亞硫酸鈉可以吸收氧而變成硫酸鈉。



故為還元劑。工業上用它作漂白劑。照相術上所用的硫代硫酸鈉(sodium thiosulphate),俗稱大蘇打,即由硫和亞硫酸鈉共熱以製得。



硫代硫酸鈉為無色單斜狀的結晶體,含五分子的結晶水。易溶於水。其水溶液能溶解鹵素及鹵化銀:



布匹漂白後,常用硫代硫酸鈉除去留在纖維中的氯,照相術上用它去溶解乾片上或印像紙上的溴化銀,叫做定像液。

(6) 氯酸鉀(potassium chlorate)和次氯酸鈉(sodium hypochlorite) 通氯於氫氧化鈉的稀溶液,即得次氯酸鈉:



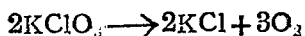
這是一種強有力的氧化劑[見(13.2.1)].

如通氯入濃氫氧化鉀的熱溶液,則得氯酸鉀[見(13.2.1)(3)].



氯化鉀的溶解度較小,先結晶分出.

氯酸鉀為白色結晶,含氧極多,強熱後,可放出氧.



如混入赤磷或硫,極易起劇烈爆炸.

(7) 其他鉀鈉化合物 鉀鈉與任何酸均可結合成鹽,故其化合物甚多,除上述者外,其他尚有溴化鉀(potassium bromide, KBr)及碘化鉀(potassium iodide, KI)用於醫藥、試劑和照相術上. 氰化鉀(potassium cyanide, KCN)和氰化鈉(sodium cyanide, NaCN)用於提金和電鍍[16.2.4(c)]. 硫氰化鉀(potassium thiocyanide, KCNS)用來檢驗鐵離子.

(8) 鉀、鈉離子的檢驗 鉀、鈉的化合物大都溶解於水,鉀鹽溶液中,加鈷亞硝酸鈉 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 則得黃色的沉澱 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. 鈉鹽溶液中,加焦性錒酸鉀 $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$,則得 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 的沉澱. 不過通常多用銨色反應法來鑑別(見下節).

[21.1.3] 鉀鹽肥料

氮為植物生長所必需[見(15.2.5)],但鉀也是植物所不可

缺少的元素。通常農人下種以後，都要加灰，許多動物肥料，如尿糞等，也要加灰，就是爲此。人造肥料，如肥田粉等，其中除含氮和磷的化合物外，也以鉀鹽爲主要成分。植物燃燒後的灰，含有很多的碳酸鉀，通常就用以洗濯，可見植物體中，是含有大量鉀元素的，所以植物如缺乏了鉀元素，生長就不能茂盛，果種更不能豐收。

第二節 燄色反應

元素的燄色反應——光譜的成因——分光鏡和光譜分析

[21.2.1] 元素的燄色反應(Flame Test)

在敘述鉀鈉離子的檢驗時，曾提到燄色反應，許多種金屬元素在不同的化合物中，用燄色反應的方法，能夠很快的察知其存在。例如：

元 素	鋰	鈉	鉀	銣	銻	鈣	鋇	鎳	銅
燄 色	紅	黃	紫	濃紅	淡青	暗紅	鮮紅	黃綠	綠

如兩種元素同時存在，則燄色弱的往往被遮掩，如鈉鉀同時存在，僅現黃色，但此並不影響鉀元素的檢驗，因我們可用藍色玻璃，遮斷黃色光線後，再行觀察。至於和其他元素相混時，則可利用化學方法，將其他元素各別分開，然後檢查。

[21.2.2] 光譜的成因

物質由分子或原子組成，每分子或每原子具有一定能量，同類分子或同類原子所具的能量，大都相同，當物質受光、電或熱等的刺激時，則一部份分子或原子吸收能量，變更其內部狀態，此等含能量較多的分子或原子不甚穩定，常要放出能量，回復到原來狀態，這種放出的能量乃變為光或熱。

分子中原子振動或轉動所放出的能，是熱能。熱和光原很相似，祇是熱波的頻率太小（波長太大），不能刺激我們的視神經。

原子中的價電子得到能量後，可以變更它的軌道，當它回到原來軌道時，就放出光。如不是價電子而是內層的電子，則所放出的能為 X-射線，其頻率太大（波長太小），也是目力所不能見的。

當原子核受猛烈的衝擊，或自己崩潰而失去電子時，放出的能叫 γ -射線，其頻率較 X-射線為尤大。

各元素原子的組成各不相同，故激動各種元素原子內的一電子所需的能量，或被激動的電子回到原來狀態時所放出的能量，也各不相同。因此，利用其發出的可見光或不能見的 X-射線，就可判定其為何種原子，利用焰色反應鑒別金屬元素，便是應用此種原理。但用焰色反應所見的光，為其發出最強的光，不是一切可見的光，往往有兩種以上的元素，不能靠焰色反應來確定其究竟是那一種，必須借助他種方法，才能予以辨別，不過如利用分光鏡，則這種困難就可避免。

[21.2.] 分光鏡(Spectroscope)和光譜分析(Spectrum analysis)

(1) 三稜鏡(Prism) 三稜鏡是分光鏡的主要部份，圖 67 為一三稜鏡，設有一條白光(各色混合光)，射入三稜鏡，再從另一面射出，此光線經過兩次折射後，因各色光的波長不同，折射率各異，故出三稜鏡後的光，構成一條光譜；顏色排列的次序為紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫，波長以紅光為最大，紫光為最小；在紅光一端以外，尚有紅外線，在紫光一端以外，有紫外線。因波長過長或過短的緣故，都為目力所不能觀察。

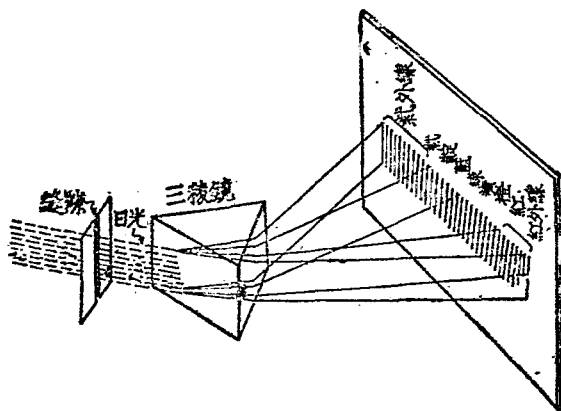


圖 62 三稜鏡分散日光

(2) 分光鏡 如圖 5, B 為平行光管, 內塗黑漆, 兩端各有一凸透鏡, 管口有蓋, 蓋上有一可變更大小的直裂縫, 光線經過此管後, 平行射到三稜鏡 P 上, A 為可以改變方位的望遠鏡, C 端有一小尺, 由 F 發出的光, 將尺照亮, 在 A 處觀看, 即可見光影和尺影, 以測得各色光的位置。

(3) 三種光譜 用分光鏡去觀察固體和液體所發出的光(如石灰光、鈔草光……等), 則見其光譜為連續的, 叫做連續光譜(continuous spectra)。若觀察氣體所發出的光(如鈉蒸氣、汞蒸氣……等), 則見其光譜中祇有一些光亮的線狀條紋, 這種條紋, 叫做輝線, 這種光譜, 叫做輝線光譜(bright line spectra), 鑑定元素就是應用這種光譜。如所用發光的氣體是鈉蒸氣, 則有一條黃色輝線; 若為鉀, 則有一條紫色輝線; 若為鋰, 則有一條紅色輝線和一條黃色輝線。若三元素都有, 則上述各輝線亦俱存在, 並各有其固定位置。當連續光譜經過某元素時, 某元素就在連續光譜中吸收一部分光線, 它所能吸收的光線, 也就是它所能放出的特有輝線, 經過吸收後的連續光譜, 中現黑線, 叫做吸收光譜(absorption spectra)。

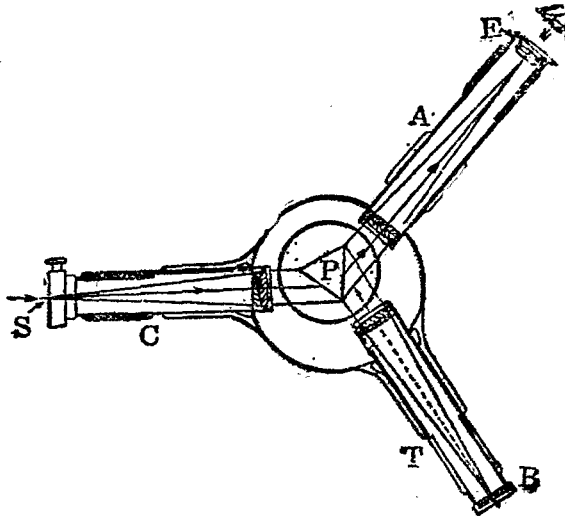


圖 68 分光鏡的構造

習 題

1. 試述鹼金屬的通性。
2. 試述索爾味法和路布蘭法製鹼的手續，並比較二法的優劣。
3. 解釋何以不能由加 CaCO_3 入鹽水共熱，以製得 Na_2CO_3 的理由。
4. 試述氧化鈉和過氧化鈉的製法和用途。
5. 在 2°C 、 746mm 的壓力下，使 100 克的鈉都變成過氧化鈉 需氧多少升？
6. 用 1000 克的純 Na_2CO_3 ，問能製成比重為 1.18，含 NaOH 16% 的氫氧化鈉溶液多少升？
7. 試以 KCl 及 K_2CO_3 為原料，列舉下列各物的製法：

- (1) KOH, (2) KClO, (3) KClO₃, (4) K₂S₂O₈,
 (5) KNO₃, (6) K₂S, (7) K₂SO₃.

8. 照相術上應用大蘇打, 是利用它的什麼性質?
9. 怎樣檢驗一物內含有鉀或鈉?
10. 有什麼事實足以證明植物體內含有鉀?
11. 何謂焰色反應?
12. 光譜的成因如何?
13. 當幾種元素共同存在時, 怎樣利用光譜來鑑定它們?
14. 人類目力所見的光, 大約限於那幾色?
15. 一元素在焰色反應中所見的光, 是它所能發出的一切可見光嗎?
16. 什麼叫做(1)連續光譜, (2)輝線光譜, (3)吸收光譜?

第二十二章 鹼土族元素

鹼土族元素的通性——鈣的存在和製法——鈣的主要化合物——硬水——硬水的軟化。銣和銣——銣和銣的主要化合物——鹼土族元

素的檢驗

[22.0.1] 鹼土族元素的通性

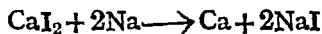
元素符號	原子序數	原子量	比重	熔點	存 在
鈣 Ca	20	40.08	1.52	約 810°	灰石, 大理石, 方解石, 石膏, 磷灰石, 鈣長石等
銣 Sr	38	57.63	2.55	900°	碳酸銣礦, 天青石, (硫酸銣)
銣 Ba	56	137.56	3.75	850°	碳酸銣, 重晶石(硫酸銣)

鹼土族元素 (alkaline earth elements) 是鈣 (calcium),

銣(strontium)、鋇(barium)和鐳(radium)的總稱。因為它們的氧化物有顯著的鹼性，而且不溶於水，在高熱度下，也無變化，和氧化鎂、氧化鋁等通稱為土的很相似，所以叫做‘鹼土’。在週期表上屬於第二屬甲族，它們都是白色金屬，性柔軟，無延展性，易受空氣氧化，故露於空氣中，即失去光澤。高熱時，有特殊的焰色反應(見[21.2.2])。常溫時，也能分解水而生成氫氧化合物和氫，它們的硝酸鹽均溶於水，碳酸鹽均難溶於水，硫酸鹽和氟化物不溶於水。鹼土族的碳酸鹽於加熱後，能分解成 CO_2 及其氧化物。此族元素於化合時，成二價的無色陽離子。鐳是放射性元素的一種，在第三十章中，再詳細討論。

[22.0.2] 鈣和鈣的主要化合物

(1) 鈣 鈣是構成地殼* (見[1.0.4]) 和人體骨骼**的一種主要元素，因其化學性質活潑，故沒有單獨存在的。1808年，大衛(H. Davy)最先製得不純粹的鈣；1898年，莫桑(H. Moisson)始用鈉還原碘化鈣，以得到純粹的鈣。



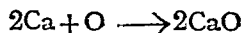
現在則多由電解純粹的氯化鈣以製備。

*如碳酸鈣(CaCO_3)，石膏(CaSO_4)，氟化鈣(CaF_2)，磷酸鈣($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)和磷灰石($\frac{1}{2}\text{Ca}_3(\text{F}_2)_2 \cdot \text{CaF}_2$)等。

**動物的骨骼是磷酸鈣，其他如蛋殼、貝殼、珊瑚的骨骼等，也都是碳酸鈣。



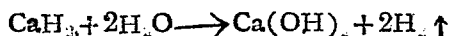
鈣易氧化，在空氣中燃燒時，生赤黃色火燄而產生白色的氧化鈣。



鈣可和水起作用，而放出氫，如與酸起作用，則極猛烈。



鈣在氫中加熱，則生成氫化鈣(CaH_2)，如再和水起作用，即放出氫。從前軍用飛艇中，就是用這種方法以供給臨時所需要的氫。

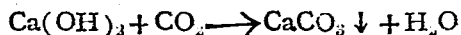


(2) 鈣的化合物

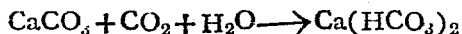
A. 碳酸鈣(calcium carbonate, CaCO_3) 天然間分布極廣。方解石(calcite)就是碳酸鈣，為無色的結晶，雙折射甚顯著，可用作光學儀器。大理石(marble)也是純粹的碳酸鈣，由於微小的晶體組織成功。若含有少量雜質，便現美麗的條紋，常用作建築材料和供雕刻之用。灰石(limestone)產量更多，除用作建築材料外，大都為製石灰的原料。實驗室中常由加碳酸鈉於氯化鈣溶液內以製得。



通二氧化碳於石灰水中，亦可得沉澱的碳酸鈣。*



但若二氧化碳通入太多，沉澱又會溶解而成碳酸氫鈣 (calcium bicarbonate)。



地下水，如泉水或井水，中含碳酸鈣很多（見下第三節）。

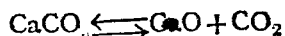
因為地下水受地面的壓力，含有多量的二氧化碳，流過地層時，就會溶解灰石，成為巖洞，至流出地面後，壓力減輕，失去二氧化碳，碳酸鈣就會沈澱分出，日積月累，由洞的上面下懸，成為圓柱體的淤積物，就是鐘乳石 (stalactite)，由地面突起，像筍似的巖石，就是石筍 (stalagmite)。

B. 氧化鈣 (calcium oxide, CaO) 就是生石灰 (quick lime)，工業上係由強熱灰石以製成。



如圖 64，在釜中裝入煤與粗碎的灰石，點火燃燒，使灰石熱至相當溫度 (700° — 800° C.)，即起分解作用。因這種作用是可逆的，釜的上面必須有通風設備，以除去二氧化碳，使變化可以繼續進行。

*由此法製得的碳酸鈣多用以製造摩擦粉，粉筆或牙粉等，如和亞麻仁油相混，即成油灰 (putty)。



純氧化鈣為白色無定形體，比重由 3 至 3.3 不等，在氫氧吹管焰中強熱，便發出極耀目的強光，叫做石灰光。石灰雖不易熔，但在電爐的高溫度(約 2500° C)下，則不但能熔解，而且劇烈的沸騰。水與氧化鈣作用很快，同時放出極大的熱量，而成白色氫氧化鈣的粉末。



生石灰是製氫氧化鈣和玻璃的原料，冶金術上常用作熔劑。在實驗室和工廠內，又常被用作氣體和液體的乾燥劑。

C. 氫氧化鈣(calcium hydroxide) 為由氧化鈣與水作用以製出，已述於上。此物通常稱為熟石灰(slaked lime)，乃白色無定形的粉末，在空氣中易吸收二氧化碳而變成碳酸鈣。

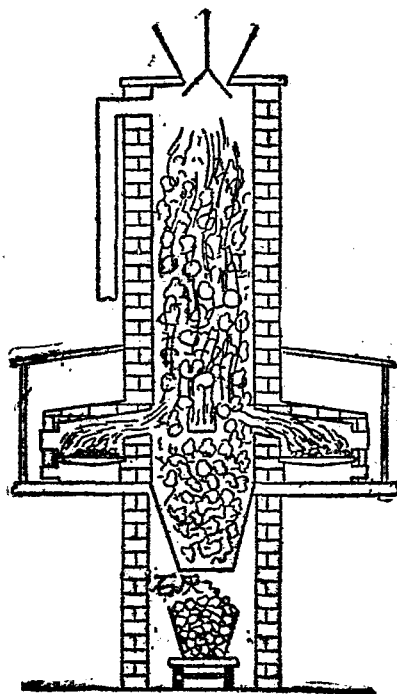
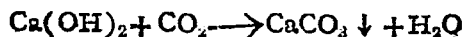


圖 64 直立式石灰窑

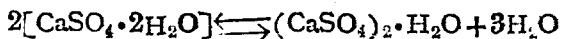
熟石灰的溶解度甚少，加水攪拌，即得乳狀液汁，叫做石灰乳 (milk of lime)，加水更多而靜置時，取其上部的澄清液，叫做石灰水 (lime water)。石灰水中溶有少量的石灰，呈鹼性反應。

氫氧化鈣為價格極廉的一種鹼性化合物，工業上可供製氨、漂白粉及鉀和鈉的氫氧化物之用，又是製備三和土和水泥的原料。製革業中，用為脫毛劑；農業上用以中和土壤的酸性。軍用防毒面具中，常用消石灰以吸收酸性毒氣；果園中常用硫和石灰混合，煮沸成石灰硫黃合劑 (lime-sulfur mixture)，以供殺蟲殺菌之用。

D. 硫酸鈣 (calcium sulphate) 天然產的含二分子結晶水，叫做石膏 (gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。我國湖北應城為著名產地。實驗室中係以硫酸鈉和氯化鈣製取。



石膏為白色晶體，微溶於水，熱至 100°C 。時，即失去水分成熟石膏 (plaster of Paris)，為白色粉末，加水復成石膏晶體，如下式所示：



但熱至 200°C 。以上，完全失去水分而成煨石膏後，即無上述特性，故熟石膏常用來鑄造模型、玻璃和金屬的黏着劑，醫藥上用

作石膏細帶，教室內所用的粉筆也由石膏作成。

E. 碳化鈣(calcium carbide, CaC_2) 俗稱電石，現在大規模的製造是用焦炭和石灰，在電爐中加高熱以製出。

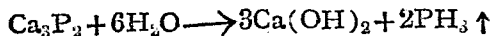


這是一種吸熱反應，溫度以 2800°C 左右為最佳。

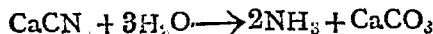
碳化鈣和水作用，即生成乙炔。



市售碳化鈣為暗灰色的硬塊，頗不純粹，常有磷化氫的惡臭發出。因為煤中常含有磷和鈣，加熱時，可化合而成二磷化三鈣(Ca_3P_2)，遇水後，即生磷化氫的緣故。



如將研碎的電石裝於爐中，熱至 1100°C ，而通以氮，則電石即吸收氮而成氰氨基化鈣(calcium cyanamide, CaCN_2)，可直接用作肥料，又是製氨或硝酸的原料(見 [15, 2, 4])。



F. 鈣的其他化合物

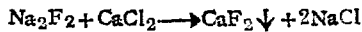
1. 氯化鈣 (calcium chloride, CaCl_2) 碳酸鈣和鹽酸作用，即生成氯化鈣溶液，蒸乾後，可得氯化鈣的晶體。



工業上，氯化鈣是由熟石灰分解氯化銨以製成，或由氟酸鈣和氯化鉀作用以製成，或用索爾味法（見〔21.1.3〕）以製成時的副產物。

氯化鈣晶體含六分子結晶水，無色，極易潮解，和其他的鈣鹽不同。灼熱後，先失去結晶水，得白色多孔的無水物，其吸水力甚強，可作乾燥劑。

2. 氯化鈣 (calcium fluoride, CaF_2) 天然產出的叫氟石，實驗室中係由可溶氟化物加入氯化鈣以製得。



氯化鈣是白色粉末，不溶於水，如和硫酸作用，即變成氟化氫（見〔13.1.3〕）。

3. 磷酸鈣 (calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 存於骨灰土和磷灰石 ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (a)) 中，若加硫酸拌合，就成可溶性過磷酸鈣 (sulfur-phosphate of lime)，是一種良好的肥料。



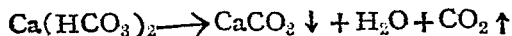
4. 硝酸鈣 (calcium-nitrate, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 是一種白色的固體，易溶於水。晶體硝酸鈣含有四分子結晶水，是沃土中主要的成分，在分析化學中，也常用到它。

[22.0.3] 硬水 (Hard Water)

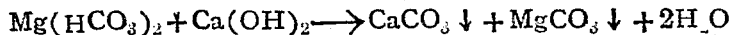
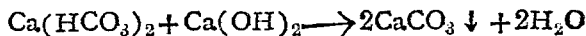
天然的水中，除雨水外，均溶有若干鹽類。在石灰巖區域的水中，常含有鈣或鎂的酸式碳酸鹽，這種水加熱後，即放出二氧化碳，成碳酸鹽的沉澱，鋅與亞鐵的酸式碳酸鹽也可起同樣作用，這種水就稱為暫硬水 (temporary hard water)。設水內溶有鈣和鎂的其他鹽類，如硫酸鹽、氯化物等，即使將水煮沸，也不能移去，稱為永硬水 (permanent hard water)。水中含有鈣鹽

或鎂鹽 就不適於家常洗濯用,因為它和肥皂成不溶的脂酸鹽。這種沉澱的產生,可以消耗肥皂。在工業上,這種水在汽鍋中會生鍋垢 (boiler scale), 不易傳熱, 浪費燃料; 有時還會爆炸, 發生意外的危險, 所以用時必須先將這等鹽類設法除去, 這叫做軟化。

硬水的軟化 (softening water), 如為暫硬水, 則只須煮沸即可。煮時所起的反應如下:

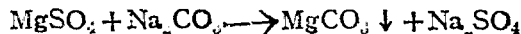
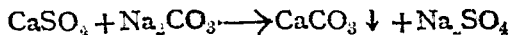


工業上大規模硬水的軟化, 係加入適量的消石灰, 使發生下列作用。



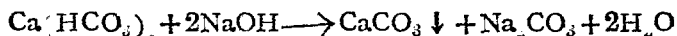
所得的碳酸鹽沉澱, 可用過濾法除去。

永硬水的軟化, 應加入適量的碳酸鈉, 以使起沉澱後, 再行過濾。



此外, 尚有兩性硬水, 就是既為永硬水又是暫硬水的, 可加

粗製的氫氧化鈉，使碳酸鹽沈澱以軟化暫硬水。



所產生的碳酸鈉，又能和永硬水中的硫酸鹽作用而變成碳酸鹽沈澱。此外，有叫交替法(permutite process)的，係使硬水緩緩流過一層人造的交替砂(它的商名叫 zeolite，是鈉和鋁的矽酸鹽 (sodium aluminum silicate)，其分子式沒有一定，其中一種可以 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 來表示，可簡寫作 NaPe)，不管暫硬水或永硬水的鈣或鎂離子，都會和交替砂分子中的鈉交換。

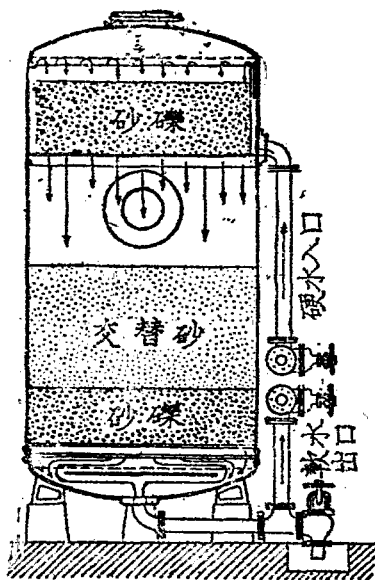
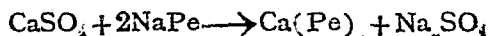
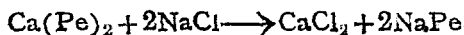


圖 35 交替軟化硬水法



在使用十二小時後，軟化效力就會減少，此時可用 10% 的食鹽溶液，經上面流過，交替砂的活性，就可恢復。



[22.0.4] 三和土和水泥

三和土 (mortar) 又叫墁泥, 就是熟石灰、水和砂的混合物, 有時更加入紙筋, 在建築房屋時, 用來砌合磚瓦。當其露在空氣中, 或鋪於多孔質的表面上時, 水分慢慢蒸發, 同時從空氣中吸收二氧化碳, 就成爲堅硬的碳酸鈣, 其中所含的砂粒更可增加其硬度。

水泥的主要成分, 是石灰和黏土(一種矽酸鋁, 見 [27.1.3 (5)]), 並含少量石膏和其他雜質。製造水泥的方法是將石灰和含有適當成分的黏土, 混和磨碎, 放入旋轉窯中, 灼熱至 1400° — 1600°C ., 熔成深綠色小塊, 然後磨碎, 再加石膏, 就成水泥。有數種巖石含有和水泥相似的成分*, 就可直接用以製造水泥。

水泥的化學式很難決定, 惟其最主要的成分不外鋁酸鈣 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 和矽酸鈣 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); 加水後, 其硬化作用也很複雜, 詳細情形尚未完全明瞭, 大概是由於其成分和水起水化作用, 以產生矽酸鈣 (CaSiO_3) 及矽酸鋁 [$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$], 再和多量的石灰結成錯綜的晶體所致, 所以三和土不適用於水中建築, 而水泥在水中也能硬化, 可用以築橋樑、水閘和溝渠。又水泥和砂礫碎石相混合, 加水凝結後, 比純粹的水泥更爲堅硬, 這就叫

*水泥適當的成分是: CaO 63%, Al_2O_3 6.5%, SiO_2 21.5%, Fe_2O_3 2.5%, MgO 2.5% 和 SO_3 1.5%。

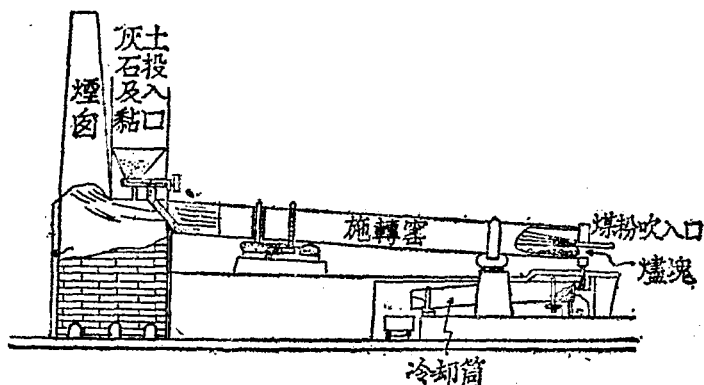


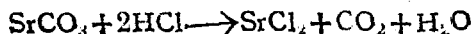
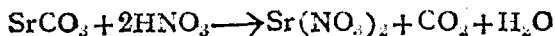
圖 66. 水泥的製造

混凝土 (concrete). 混凝土中之再嵌以鋼骨, 以增加其張力的, 叫做鋼筋混凝土 (steel reinforced concrete).

[20.0.5] 銻、鎂及其化合物

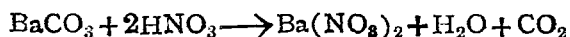
天然間銻和鎂都成碳酸鹽或硫酸鹽, 它們的製法和化學性質, 都和鈣相似 (見 [22.0.1]), 不過分布遠較鈣鹽為少, 其主要的化合物有:

a. 硝酸銻 (strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 和氯化銻 (strontium chloride, SrCl_2) 各由碳酸銻礦與硝酸及鹽酸作用而得.



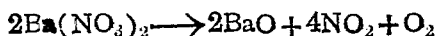
它們都易溶於水，和礬、硫及氯酸鉀混合燃燒時，成鮮紅色火焰，所以可以用以造紅色煙火或信號彈。

b. 硝酸鉬 (barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 硝酸鉬和硝酸鉍一樣，由碳酸鉬溶於硝酸內以製得：

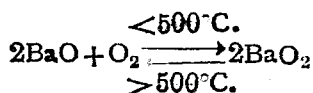


和硫、礬及氯酸鉀燃燒時，生綠色火焰，故常作綠色煙火及信號彈。

c. 氧化鉬 (barium oxide, BaO) 及過氧化鉬 (barium peroxide, BaO_2) 將硝酸鉬加熱，即得氧化鉬。



如用碳酸鉬來加熱分解，則須在 1400°C . 以上，故頗為困難。氧化鉬加熱時，可於 500°C . 以下，就和空中的氧結合而成過氧化鉬。



如超過 500°C ，則方程式向左方進行，復分解為氧化鉬及氧，故工業上用以製備氧。氧化鉬為一種很好的乾燥劑，過氧化鉬為製造過氧化氫的原料(見[3.2.4])。氧化鉬能溶於水，發生熱量而成氫氧化鉬($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)，分析上用以吸收二氧化碳。

d. 硫酸鉬 (barium sulphate, BaSO_4) 硫酸鉬的天然礦

產頗多，叫做重晶石 (barite)，應用也廣，可用以做白色顏料、填料或油漆。在水中的溶解度很小。

e. 氯化鋇 (barium chloride, BaCl_2) 將碳酸鋇溶於鹽酸，或將硫酸鋇加碳還元，再加鹽酸，都可得氯化鋇，是一種無色晶體，能溶於水，分析上用以檢查硫酸根 (SO_4^{2-})。

[20.0.6] 鈣、鋇、鋇離子的檢驗和焰色試驗法

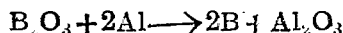
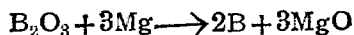
鈣、鋇、鋇的化學性質極相似，它們的碳酸鹽、硫酸鹽、鉻酸鹽和草酸鹽都不溶於水。不過草酸鹽中，草酸鈣的溶解度最小，硫酸鹽中硫酸鋇的溶解度最小，普通稀溶液中，就用此法來檢驗鈣和鋇的離子。又在火焰中，鈣呈暗紅色，鋇呈鮮紅色，鋇則現顯著的綠色。這樣也可用來幫助上列三種離子的檢驗，此種方法，叫做焰色試驗法 (flame test) (見[21.2.1])。

習 題

1. 石灰水曝露空氣中，表面上常生白色固體薄膜，是什麼緣故？試用化學方法加以解釋。
2. 井水何以不適於洗濯？
3. 水壺裏常生水垢，是什麼緣故？
4. 什麼叫硬水？如何使硬水軟化？為什麼要軟化？
5. 久露空氣中的石灰，能用作三和土或刷牆嗎？是什麼緣故？
6. 試用化學方法區別下列各物：
 - a. 石灰和灰石；

是很普通的礦物，硼酸 (boric acid, H_2BO_3) 多存於火山的泉水中。此外，還有鈣硼石 (colemanite, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) 和鈣硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 2CaB_4O_7 \cdot 18H_2O$) 等礦物。

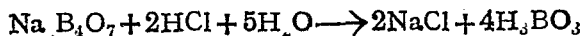
製法及性質 氧化硼和鋁 (或鎂) 在密器裏共熱，可得到硼。



硼是灰黑色粉末，有時也成單斜晶體。晶體極硬，可刻玉石。硼不溶於水，和酸鹼的作用都很慢。在高熱時，可和碳化合而成碳化硼 (boron carbide, B_4C)，性極堅硬，是近代電爐中的新出品。

[23.1.2] 硼酸和硼砂

硼酸的存在和製法 天然的硼酸多存於溫泉水中，實驗室裏可將鹽酸 (或硫酸) 與硼砂的濃溶液混和加熱，再行冷卻後，硼酸即結晶析出。



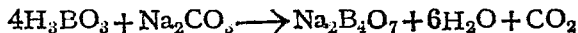
硼酸的性質和用途 結晶的硼酸為白色鱗片，通常的硼酸為白色粉末，它在水中的溶解度很小，在 $20^\circ C$. 左右時，約為 3-4%，呈弱酸性，有防腐消毒的功能，沒有刺激性和毒性，所以醫藥上常用做洗滌劑和製藥膏。煮沸硼酸的酒精溶液而燃燒其蒸

汽時，現綠色火焰，這是硼酸鹽的主要鑑別法。

硼砂的存在和製法 硼砂多產於我國西藏及印度。若將硼鈣石研碎和碳酸鈉共熱，可得硼砂。



加碳酸鈉於硼酸溶液中，加熱共煮，也可得到硼砂。



硼砂的性質和用途 硼砂是無色透明的晶體，它的分子式為 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，其實是 $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和十個分子結晶水。微溶於冷水，較易溶於熱水。其水溶液呈微鹼性(何故?)，所以常用作洗滌劑。

硼砂被熱，先放出結晶水，膨大成疏松的塊狀，繼而溶成玻璃狀的小珠，叫做硼砂珠(borax bead)。若硼砂混和有金屬氧化物後溶融*，所成的硼砂珠有一定的顏色。不同金屬的氧化物，所現的顏色各異，化學上就利用這種特性來鑑別金屬，叫做硼砂珠檢驗法(borax bead test)。

[23.1.3] 矽(Silicon)

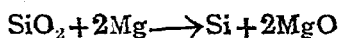
存在 矽(Si)散布於礦物中，約佔地殼的四分之一(見[1.0.4(3)])，但無天然存在的單體，多成爲氧化物(如水晶、石英、矽石)或各種矽酸鹽，如長石、雲母等。

*硼砂和金屬氧化物共同加熱時，作用很複雜，大概的情形是：金屬化合物受熱分解，先成氧化物，氧化物再和 B_2O_3 起作用，就成顏色不同的硼酸鹽。例如氧化銅和硼砂： $\text{Cu}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ 。

硼 矽 珠 的 顏 色

金 屬	氧化矽中加熱	還元矽中加熱
鈷	藍	藍
鉻	綠	綠
銅	綠(熱時) 藍(冷時)	紅(不透明)
鐵	棕(熱時) 黃(冷時)	綠
錳	紫	無色
銻	紫(熱時) 褐(冷時)	灰色(不透明)

製法和性質 在高熱時，用鎂或鋁還元矽土 (SiO_2)，可得棕色的無定形的矽元素(和硼相似)。



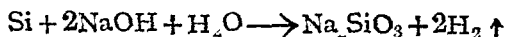
將石英和定量的碳在電爐中加熱，則可得灰色針狀的晶體。



此時如有多量的碳，則矽再和碳起作用，而成有用的金剛砂(carborundum, SiC) (見下節)。矽在常溫時，性頗安定，高溫時則與多種元素化合成矽化物(silicide)，除能溶於氫氟酸外，不和普通酸發生作用。



和鹼類共熱，則溶解而放出氫。



矽和鐵的合金，如含矽 14%，就不受酸類的侵蝕，工廠中用：做蒸餾硝酸用的冷凝管。又有稱作矽鋼的，含矽約 4%，用以做電機中磁性變化極快的部分。

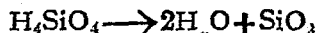
[23.1.4] 矽的主要化合物

(1) 二氧化矽 二氧化矽 (SiO_2 , silicon dioxide) 又名矽酸酐 (silicic anhydride) 或稱矽土 (silica)，廣布於地殼中。石英 (quartz) 和水晶 (rock-crystal) 是其無色透明的晶體，若稍含雜質，則顯各種顏色，如紫晶、玫瑰晶、茶晶等。無定形的二氧化矽，如蛋白石 (opal)、瑪瑙 (agate) 和燧石 (flint) 等。此外，砂和砂石也是以二氧化矽為主要成分。用以吸收硝化甘油的矽藻土 (tripoli)，或稱滴蟲土 (infussial earth)，所含的二氧化矽亦在 80% 以上。

二氧化矽硬度很大，比重為 2.56，熱至 1600°C. 以上，才熔化成無色透明的物體，如同玻璃一樣，惟它能透過日光中的紫外線，又不受普通酸類的侵蝕，膨脹係數極小，所以能耐溫度的劇變，且其熔點亦較普通玻璃高，可用作坩堝及蒸發皿等之用。現代電影機上的透鏡，也多用它作成，因其能耐電弧的高溫的緣故。

(2) 矽酸和矽酸鹽

a. 矽酸 (silicic acids) 上面說過, 二氧化矽是矽酸的酐 (anhydride).



不過矽酸酐和其他的酐不同, 上述反應是不可逆的, 我們不能由二氧化矽和水混合以製得矽酸。又矽酸因為縮水的不同, 分子各異, 有如下表, 總稱為縮水酸:

酸 名	化 學 式
原矽酸 Orthosilicic acid	$\text{H}_4\text{SiO}_4(2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$
一縮原矽酸* Metasilicic acid	$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$
一縮二原矽酸 Disilicic acid	$\text{H}_3\text{Si}_2\text{O}_7(3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$
四縮三原矽酸 Trisilicic acid	$\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8(4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$

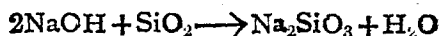
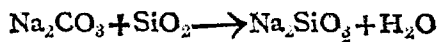
b. 矽酸鹽 (silicates) 矽酸鹽因為矽酸分子的不同, 構造很複雜, 廣布於礦石中, 為構成地殼的主要成分。

名 稱	分 子 式
長石 Feldspar	AlKSi_3O_8
蛇紋石 Serpentine	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
陶土 Kaoline	$\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
雲母 Mica	$\text{KA}(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{HAlSiO}_4$
石棉 Asbestos	$\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$
滑石 Talc	$\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$

這些都是製造陶磁、磚瓦、水泥、玻璃和耐火材料等極重要的原料。矽酸鹽中, 除鉀鹽和鈉鹽外, 均不溶於水。

*一縮原矽酸又名偏矽酸。

(3) 水玻璃 (water glass) 如將二氧化矽和碳酸鈉在高溫下熔融, 或和氫氧化鈉共煮, 可得水玻璃。

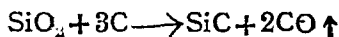


水玻璃易溶於水, 呈鹼性反應, 可作劣質肥皂的填充料, 或塗於布片或器具的表面, 乾後即結成透明的薄膜, 能耐水防火, 或塗於蛋殼上, 使空氣不易侵入, 便於長久保存。加酸於水玻璃中, 即成白色的矽酸沈澱。



此時如小心執行, 可得膠狀的矽酸, 含水極多, 是膠體溶液的一例(見[8.3.1])。

(4) 碳化矽 將矽、焦炭、木屑和鹽的混合物置於電爐中強熱, 即得碳化矽, 亦稱金剛矽。



反應中鹽的作用, 在助矽的熔融, 木屑使空隙增加, 便於熱力透過。碳化矽為紫黑色結晶, 硬度極大, 通常用以作磨輪及磨石等, 又是一種良好的磨擦粉。

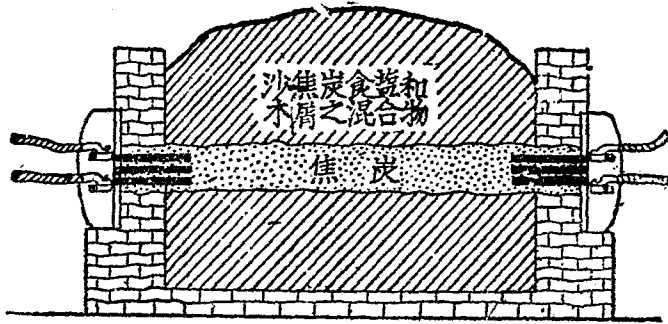


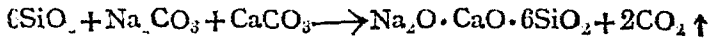
圖 7 用電爐以製金剛砂

第二節 玻璃和陶磁器

玻璃——玻璃的着色 陶土、黏土——陶器、磁器——釉和琺瑯

[23.2.1] 玻璃

將純砂、灰石及碳酸鈉的粉末，適量混和，在爐中強熱至 1400° C. 1600° C.，即變成黏稠的液體，冷後所成的無定形固體，就是普通的玻璃(glass)，它的構造複雜，其作用如下：



由玻璃成分的不同，可分為三大類，它們的性質和用途，亦各不同，如下表所示(見 112 面)：

由純粹原料製成的玻璃，幾近無色，普通玻璃稍帶綠色，是因為含有少量鐵的緣故。如含有其他雜質，則視所合金屬不同，顏色各異，如含鉻則呈藍色，含錳呈紫色，含金或碲，則呈鮮紅

種 類	成 分	原 料	性 質	用 途
鈉玻璃、普通玻璃	矽酸鈉、矽酸鈣、 二氧化矽	碳酸鈉、砂、 灰石	易溶融，對藥 劑抵抗力弱	製造窗玻璃，瓶、 杯等普通器具
鉀玻璃(硬玻璃)	矽酸鉀、矽酸鈣、 二氧化矽	碳酸鉀、砂、 灰石	不易融，對藥 劑抵抗力強	製造化學器具及 裝飾品
鉛玻璃(火石玻璃)	矽酸鉀、矽酸鉛、 二氧化矽	碳酸鉀、砂、 氧化鉛	易溶融，質重 而軟，折光性大	製造光學器具及 裝飾品

色，至若乳白玻璃，則因其中含有 CaF_2 及 SnO_2 。

玻璃中有一種對侵蝕力抵抗最強，而膨脹係數極低的，叫做派來克斯玻璃 (Pyrex glass)，製造這種玻璃時，須用礮砂代替碳酸鉀或碳酸鈉，因為這種玻璃不易破裂，故多用來製化學儀器。近年來玻璃工業發達甚快，能造成透過紫外線的玻璃磚，用以建築醫院或兒童病院；又能造成彈性極大，異常柔軟的玻璃絲，以織成玻璃布，為極佳的絕熱絕緣體。

[23.2.2] 陶磁器

陶磁器的發明，當在四千年以前，我國江西和福建的磁器，尤著稱於世。陶磁器的原料是黏土。純粹的陶土，以吉林高嶺產的最好，通稱為高嶺土(kaoline)，由於長石(矽酸鉀鋁 KAlSi_3O_8)經過長時期的風化，可溶性的鉀鹽已完全移去，遺下了極純淨的白色矽酸鋁($\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$)。普通不純粹的，多含鐵質，常帶棕色。又如含有鈣、鎂等雜質的，則只能做磚、瓦、盆、鉢等用，稱為陶器(pottery)。

磁器(porcelain 亦稱 china) 係用純粹的高嶺土，再加長石

和石英以製成，即先將原料用適當的比例混合，研成細末，加水捏成坯，乾後入窯，先用低溫燒成堅硬的物質，這時質疏多孔，叫做素燒。再塗上薄層的長石和石英，入爐加強熱燒灼，時間也要長久，薄層熔化後，即成為釉（見下節[23.2.3]）。實際上釉和磁料已熔為一體，質地精緻而潔白，呈半透明狀，即成磁器。

[23.2.3] 釉(glaze)和琺瑯(enamel)

釉是長石、石英的粉末和碳酸鉀液(灰汁)的混合液體，塗於磁器上，強熱後，即變成玻璃狀的矽酸鹽，可使磁器表面光滑，且能填充細孔，造成美觀精密的磁器。至於釉的着色，亦因加入金屬氧化物而不同。如玻璃的着色一樣。

琺瑯又稱珐磁，係將熔融的硼砂、玻璃屑及石英的混合物加入錫、鉛、鋁等的氧化物而成。為矽酸鹽和硼酸鹽的混合物，因所加金屬氧化物的不同，而成各種顏色。如塗於 屬器的表面，可免生鏽，且極美觀。

習 題

1. 方解石和石英外觀相似，用何種方法，可以鑑別？
2. 用方程式寫出下面的作用：
 - a. 加硫酸於硼砂的濃溶液，
 - b. 將石英、氟化鈣與濃硫酸共熱
 - c. 將氧化硼和鐵共熱
3. 硼砂和水玻璃的水溶液呈鹼性反應，何故？
4. 硼砂珠不同的顏色和玻璃、磁釉、琺瑯所具不同的顏色，在化學構造上，都是一樣的嗎？
5. 說明下列各物在電爐內所起的化學反應，其生成物有何用途？

- a. 灰石和碳,
 - b. 石英和過量的碳,
 - c. 石英和過量的碳,
 - d. 灰石和碳, 並通入氮.
6. 試述陶土的成因. 陶土和黏土有何不同? 陶器和磁器有何不同?
 7. 矽酸鹽為何要比其他的鹽複雜?
 8. 玻璃大概分那幾種? 化學成分和物理性質有何不同? 有何特殊的用途?
 9. 一仟克矽砂晶體能製得若干量的硼酸?
 10. 石英製成的化學儀器有何優點?
 11. 何謂水玻璃? 如何製法? 有什麼用途?
 12. 於 25°C . 及 750 mm. 時, 使矽元素與氫氧化鈉作用, 於水上收集 20 升的氫, 須用矽多少克?
 1. 加鹽酸於水玻璃溶液, 即得白色的矽酸沈澱, 如再於真空中加熱至 300°C . 則得含水 6% 的二氧化矽 (通常稱為矽膠, silica gel), 為一種乾燥劑. 今設有純度 7% 的水玻璃 300 克, 能製得此矽膠若干?
 14. 我國著名的景泰藍, 就是一種玻璃, 試設想其製造時的主要原料.

第二十四章 磷族元素

第一節 磷和磷的化合物

磷族 元素的通性——磷的存在——磷的製法——黃磷, 赤磷——火柴——磷的主要化合物——磷酸鹽及磷肥料

[24.1.1] 磷族元素的通性

氮、磷、砷、銻和鉍五元素, 性質相似, 其化合物的組成也多

相同，通稱為磷族或氮族元素：

元素	氮	磷	砷	銻	鉍
原子量	14.008	30.98	74.91	121.75	209.00
色 態	無色氣體	白色固體	灰色金屬狀	銀白色金屬狀	紅色金屬
氧化物	強酸	酸性	弱酸	鹼性較顯	弱鹼
氫化物	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	—

這族元素都成三價或五價的化合物。其氧化物和氫化物都成類似的形式，它們的金屬性隨原子量而增加，因此和氫原子結合的力量，則隨原子量而遞減。在相當條件下，氮和氫直接化合成 NH₃（見[15.2.4]），磷、砷、銻所成的 PH₃、AsH₃、SbH₃，則漸次不穩定；至於鉍，則在通常情況下就沒有氫化物了。氮元素的性質和化合物，前在第五章第二節和第十五章已詳細討論過，以下專講磷、砷二元素的性質和化合物。

[24.1.2] 磷 P₄

(1) 存在 磷(phosphorus, P₄)無天然存在的單體，多成磷酸鹽，如磷酸鈣 Ca₃(PO₄)₂，磷灰石 3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂ 等；動物的骨骼和牙齒中，含 Ca₃(PO₄)₂ 約為 26%，肥沃的土地中，也都含有它。磷的有機化合物為肌肉和神經的主要成分。豆類和蛋黃中，也含少量的磷。我國磷礦產地，有江蘇海州的錦屏山，黑龍江的海拉爾和廣東西沙羣島等地（西沙羣島磷礦的面積，廣有千七百畝），近來雲南昆明也發見磷礦數處。

(2) 製法 1669年,漢堡煉金家布藍德(Brandt),將尿蒸發後的殘滓,和沙放在土製坩堝中共熱,製得磷元素。

近世大規模的製造磷,係用砂(SiO_2)和焦炭混於磷酸鈣或骨灰裏,如圖 68 藉螺旋器 A 自漏斗 B 轉入電爐中,用 E, E

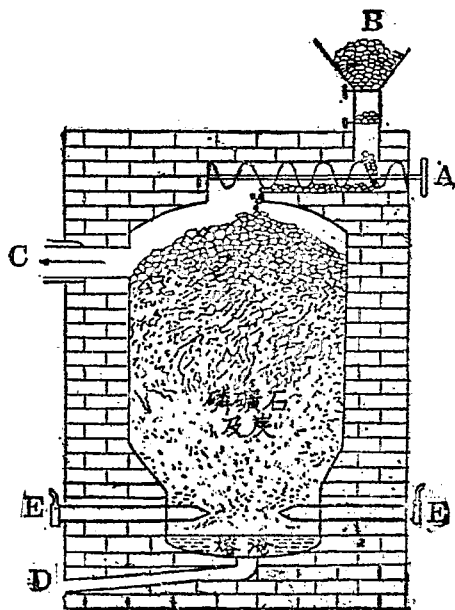
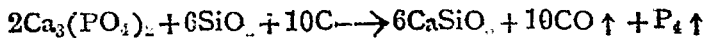


圖 68 製磷的電爐

兩電極發生高熱(1300°C — 1400°C),就得到粗製的磷:

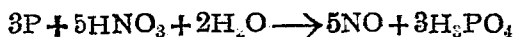


反應後所生的 CaSiO_3 , 由 D 處隨時放出, CO 和 P_4 蒸氣由 C

處導出，再在冷凝器裏，凝成棒狀。因色黃白，故稱黃磷 (yellow phosphorus)，亦名白磷 (white phosphorus)。

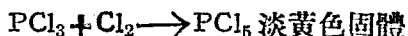
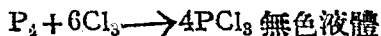
(3) 性質和用途 從蒸氣的密度，知道磷在 1500° 以下，其分子式為 P_4 ，在 1700° 以上為 P_2 。通常是白色半透明的固體，質軟如蠟，有兩種同素異形物，就是黃磷和紅磷。

a) 黃磷 黃磷不溶於水，易溶於 CS_2 ，性甚毒，服 0.15 克即足以致命，多吸磷的蒸氣，常患骨疽病。磷易和氧化合，常溫中亦徐徐作用，而生五氧化二磷，若和 HNO_3 共熱*，則被氧化成磷酸。



黃磷能在暗處發磷光，易燃燒，故通常須貯在水裏。黃磷燃燒時，生濃密白霧，軍事上常用以製煙幕或燒夷彈，又常用以製火柴（見下節）。

黃磷和鹵素族元素化合時，能自行燃燒而起猛烈的反應：

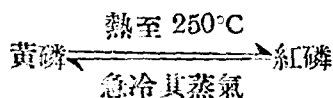


遇溴和碘，一樣能生溴化磷和碘化磷。這類鹵化物遇水，都能起水解作用。

(b) 紅磷 置黃磷於密器中，加碘少許為催化劑，加熱使

*磷和硝酸作用過快，最好使此作用在稀硝酸中進行。

保持 250° C. 的溫度, 就得紅磷(red phosphorus). 用 CS_2 除去未作用的黃磷, 就得到純粹的紅磷, 成暗赤色的粉末, 性質和黃磷完全不同。



性 質	黃 磷	紅 磷
色 態	黃白色蠟狀	暗赤色粉末
臭	蒜 臭	無
比 重	1.82—1.85	2.15—2.39
燃 點	30C.	260°C.
熔 點	440C.	600°C.
露於空中	易氧化, 發磷光	不起氧化 無磷光
毒 性	極 毒	無
CS_2	易 溶	不 溶
Cl_2	自 燃	微熱之, 則發火

[24.1.3] 火柴(Matches)

火柴是引火所不可少的東西, 每年需量甚鉅. 火柴因性質的不同, 可大別為二種:

(1) 摩擦火柴 (friction matches) 又稱蠟火柴, 係用機器將白楊木切成火柴木軸, 用木軸一端先浸沾熔融的石蠟或硫黃, 候稍乾後, 再附以黃磷, 氯酸鉀(或 PbO_2 , MnO_2 也可) 和膠

質、色素等混合物。乾後，把附有藥的一端，在砂紙或粗面上摩擦，由摩擦所生的熱，可使黃磷發火，又因氧化劑的幫助，可使木軸燃燒。此種火柴雖易發火，但不安全，同時，所產生的 P_2O_5 有礙衛生，所以近時多用三硫化四磷 (P_4S_3) 來代替黃磷。

國際條約禁用黃磷直接來製造火柴。美國對於黃磷火柴，則課以重稅，其目的也在禁止製造。

(2) 安全火柴 (safety matches) 將火柴木軸的一端，先浸入熔融的蠟，次附以三硫化二銻 (Sb_2S_3)、氯酸鉀、膠質和玻璃粉等混合物 (三硫化二銻和氯酸鉀混合研磨時易着火，須注意)。再在塗有紅磷、膠質和玻璃層的匣面上摩擦，始能發火。因為三硫化二銻是一種容易着火的藥劑，當摩擦時，一部分紅磷揮發和氧化劑氯酸鉀起作用所發生的熱量，足使火柴頭上的三硫化二銻燃燒。此種火柴沒有毒性，也無意外危險，故稱為安全火柴。

[24.1.4] 磷的主要化合物

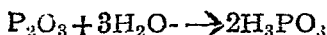
(1) 氧化物 磷的氧化物以五氧化二磷 (P_2O_5) 和三氧化二磷 (P_2O_3) 為最重要。燃磷於空氣或氧中，即得五氧化二磷 (phosphorus pentoxide)。



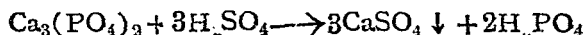
五氧化二磷是白色的粉末，吸溼性甚強，為一種強有力的乾燥劑。溶於冷水，則生偏磷酸 (HPO_3 , meta-phosphoric acid)，

是一種冰塊狀的無色固體；或生正磷酸 (H_3PO_4 , ortho-phosphoric acid), 故五氧化二磷是磷酸酐 (phosphoric anhydride).

燃磷於不充分的氧或空氣中, 則得三氧化二磷 (Phosphorus trioxide), 也是白色固體, 溶於水中, 即成亞磷酸 (phosphorus acid).

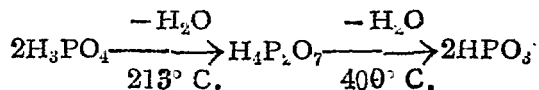


(2) 磷酸 以骨灰或磷灰石等的磷酸鈣和硫酸(比重 1.5) 混合加熱, 隨時攪拌, 就得純正磷酸溶液.

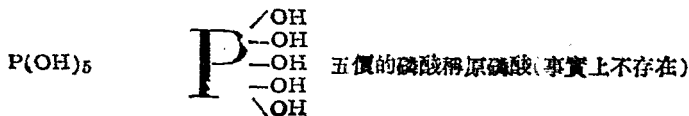


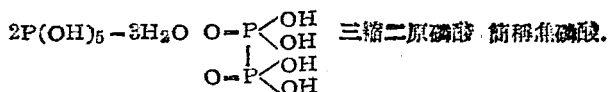
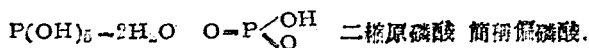
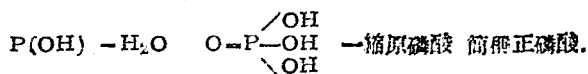
若用稀硝酸和紅磷共煮, 蒸發去水分和過量的硝酸, 也得純淨的正磷酸(見[24.1.2]).

正磷酸加熱至 213°C ., 減去水分, 成焦磷酸 (pyro phosphoric acid, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 更熱至 400°C ., 則成偏磷酸.



上面所說的偏磷酸, 正磷酸和焦磷酸, 都因磷酸的分子中, 受熱縮水的不同, 其關係如下所示:





至於正磷酸和亞磷酸(H_3PO_3)的不同,則為磷的原子價不同,前者是五價的,而後者是三價的。

(3) 磷酸根的檢查

(a) 加苦土混液(magnesia mixture)*於磷酸或它的鹽類溶液裏,就有 NH_4MgPO_4 的白色沉澱發生。

(b) 如加入濃硝酸及鉬酸銨(ammonium molybdate, $(NH_4)_2MoO_4$)於酸式磷酸鹽的稀溶液裏,就有黃色磷鉬酸銨($(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$)的沉澱發生。

(4) 磷化氫(phosphine, PH_3)

將濃氫氧化鉀溶液和黃磷同熱,就有磷化氫放出,遇空氣,即自行燃燒;純粹的 PH_3 不能自行發火,因附有液態能着火的 P_2H_4 存在,至導管尖口時,隨即着火燃燒,成美麗環狀的白煙

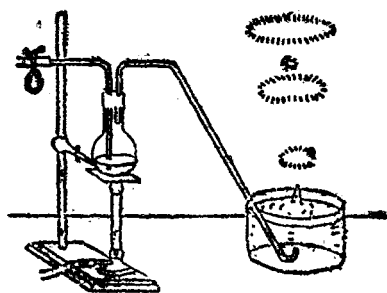
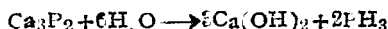


圖 9 磷化氫的製法

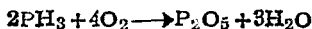
*苦土混液就是氯化鎂和氯化銨在氫氧化鈣中的混合液。

(P_2O_5)，所以製造 PH_3 時，須先通入 CO_2 ，以逐去瓶中的空氣。簡便的方法，是先加鹼少許於瓶中，加熱時，則先蒸發而逐去空氣，以免磷化氫在瓶內燃燒，以致爆炸。

磷化鈣(Ca_3P_2) 遇水起作用，亦發生磷化氫。



磷化氫為無色而有腐魚惡臭的氣體，性極毒，不溶於水。在空中燃燒後，成 P_2O_5 及水汽。



[24.1.5] 磷酸鹽及磷肥料

(1) 磷酸鹽 因為磷酸有正磷酸和亞磷酸的不同，它們的鹽類也分為二種，亞磷酸鹽不關重要，茲就五價磷的磷酸鹽討論之：

磷酸根為三價，它的鹽類就有三種，即：

第一鹽 如 NaH_2PO_4 $Ca(H_2PO_4)_2$

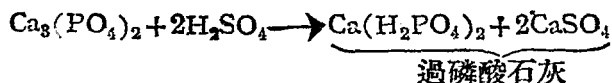
第二鹽 如 Na_2HPO_4 $CaHPO_4$

第三鹽 如 Na_3PO_4 $Ca_3(PO_4)_2$

第一鹽分子中，有二個氫離子，溶液呈微酸性，第二鹽呈中性，第三鹽則呈鹼性。鹼金屬的磷酸鹽，能溶於水。鹼土金屬的磷酸第一鹽可溶，第二鹽、第三鹽和其他金屬鹽，都不溶於水而能溶於酸。

(2) 磷肥料 磷酸鈣為磷酸的主要鹽類。不溶於水，如加

硫酸起反應，即成可溶性的磷酸鈣，和硫酸鈣合稱為過磷酸石灰。



過磷酸石灰是一種重要的肥料，因植物生長，必需三種主要元素，即氮、磷和鉀是。磷為植物結成果實時，惟一主要的元素，所以如磷肥充足，則果實繁碩，色澤鮮美；但磷質在土中含量不多，植物吸收，常患不足，故必須仰賴人力補充。

第二節 砷 銻和鉍

砷——砷酸——馬氏試砷法——銻和鉍——銻及鉍的合金

[24.2.1] 砷(Arsenic, As₂)

(1) 存在 砷成各種化合物而存於礦石中，如 硫 砷 鐵 礦 (FeAsS)，雌黃(realgar, As₂S₂)，雄黃(orpiment, As₂S₃)及三氧化二砷，俗稱砒霜(As₂O₃)等。

我國砷礦中最多的為雄黃與雌黃，雲南的大理縣和蒙化縣，年產約600噸，此外湖南所產的三氧化二砷為量也很豐富。

(2) 製法和性質 砷除由自然砷淨製而得外，常用木炭以還原三氧化二砷，使砷昇華放出。



工業上製砷時，係以硫砷鐵礦密閉器中，杜絕空氣加熱，則

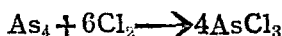
砷昇華而凝結於冷凝器中。



砷分子為 As_4 ，和磷很相似。它是青灰色似金屬的固體，性甚毒，砷有黃砷及金屬狀砷二種同素異形物，在高溫度時，不熔融而昇華成黃色的氣體，有葱臭，燃燒時，生蒼白色火燄，成三氧化二砷。



砷和氯化合生成三氯化砷(arsenic trichloride, AsCl_3)

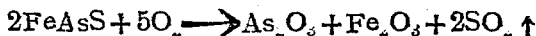


砷有金屬性，如與鉛成合金(0.5%)，則鉛質變堅硬，熔點變低，表面張大，可供作鎗彈之用。

[24.2.2] 砷的主要化合物

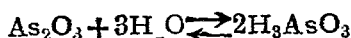
砷的化合物和磷的化合物相似，如：

(1) 三氧化二砷 (As_2O_3) 為砷的主要氧化物，通常稱為白砒或砒霜，如含雜質，則呈暗色，也可由燃燒硫砷鐵礦以製得。

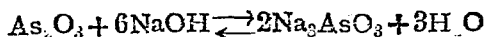
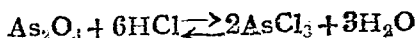


三氧化二砷為白色結晶，性極毒，常人食 0.06 至 0.18 克，即足致死。誤食三氧化二砷時，可用生雞蛋白或牛乳解救，能服新製的氫氧化鐵，則因能生成不溶性的砷酸鐵 (FeAsO_4) 的緣故，效力更好。

三氧化二砷微溶於水而成亞砷酸，故可稱為亞砷酐。



又溶於酸，則生砷鹽；溶於鹼，則生砷酸鹽。



所以砷酐一方面顯金屬性，另一方面又顯非金屬性，凡具有此種性質的元素或化合物，稱為兩性元素，或兩性化合物 (amphoteric compound)。

三氧化二砷可作殺蟲劑，並供製造玻璃、琺瑯、顏料等之用。

五氧化二砷 (arsenic pentoxide, As_2O_5) 將 As_2O_3 和 KMnO_4 等氧化劑作用，則得白色玻璃狀的五氧化二砷。

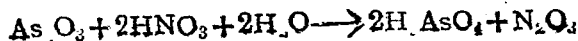


如將 As_2O_5 熱至 440°C . 以上，則分解為三氧化二砷和氧。

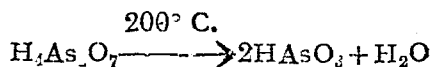
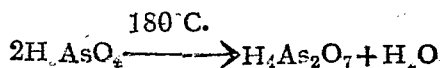


(2) 砷酸 (arsenic acid) 溶 As_2O_3 於水中，則得亞砷酸，如上節所述。

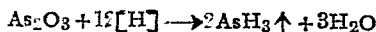
以 As_2O_3 和硝酸作用，蒸發後，可得正砷酸，簡稱砷酸。



砷酸爲白色固體，灼熱至 180°C ，即失去一分子水而成焦砷酸 $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ，更熱至 200°C ，又失去一分子水而成偏砷酸 HAsO_3 ，處處都和磷酸相似(見[24.1.4])。



(3) 砷化氫 將三氧化二砷加入鋅和稀鹽酸的混合物中，則初生氫和砷化合而成砷化氫(arsine, AsH_3)。



砷化氫是有蒜臭的氣體，性甚毒，通過熱管中，即分解成砷和氫。

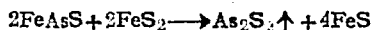


此時如氫的供給不足，則砷即析出，凝結於冷處，成暗褐色的斑點，稱爲砷鏡。

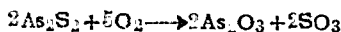


(4) 砷的硫化物

二硫化二砷(realgar, As_2S_2) 天然產的二硫化二砷爲雌黃，係一種橘紅色柱狀結晶。通常以硫砷鐵礦 FeAsS 與黃鐵礦 FeS 混合加熱，二硫化二砷即昇華逸出。

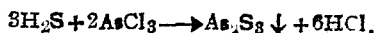


二硫化二砷微溶於水，性劇毒，燃燒後，成三氧化二砷及二氧化硫。



二硫化二砷常用作顏料，放火焰時，用以發生白色火焰。

三硫化二砷(orpiment, As_2S_3) 天然產的稱為雄黃，實驗室裏係由通硫化氫於三氯化砷溶液內以製備。



天然產的雄黃為黃色結晶，成塊狀。人造的為黃色粉末，溶於鹼性溶液，不溶於水及酸中，常用以作顏料。此外，如五硫化二砷(As_2S_5)，亦為黃色粉末，可用作顏料。

(5) 砷的鑑別法 馬許氏試砷法(Marsh's test)裝置如圖，以A瓶盛錳粒及少量的三氧化二砷，由漏斗注入稀鹽酸，則發生砷化氫和氫的混合氣體，經過氯化鈣乾燥管B，由D管逃出，待A瓶中空氣排盡後，乃在D口點火，C處加熱， AsH_3 即在C處分解，凝成砷鏡。

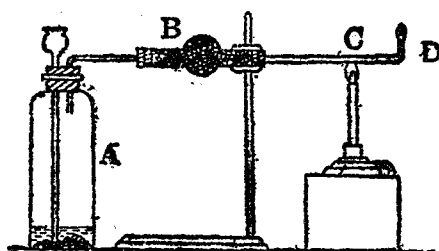


圖 70 馬許氏試砷法

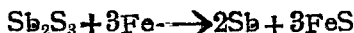
將此砷鏡加以次氯酸鈉 $NaClO$ 溶液，即溶解，如為銻，則不溶於次氯酸鈉中，故可以互相區別。即極微量的砷，也可由此法驗出。

[24.2.3] 銻及鉍(Antimony and Bismuth)

銻(Sb)是我國的特產，產量占世界第一位，著名產地為湖南新化縣，儲量約二百萬噸。現因供過於求，銷場不旺。鉍礦產於廣東的錫礦內，南美產量最富。

1. 存在 銻的主要礦物為輝銻礦(stibnite, Sb_2S_3)、氧銻礦(Sb_2O_3 及 Sb_2O_4) 及硫氧銻礦(Sb_2S_2O)等。鉍常作自然鉍產出，此外也有輝鉍礦(Bi_2S_3)、氧鉍礦(Bi_2O_3)及碲鉍礦(Bi_2Te_3)等。

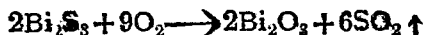
2. 製法 將輝銻礦擊碎，混入鐵屑，置鉛製坩堝中加熱，銻即分離。



或將輝銻礦先在空氣中燃燒，使成氧化銻，再以木炭還原，即得銻。



製鉍和由硫化銻製銻法一樣，先將輝鉍礦燒成氧化鉍，再以碳還原。



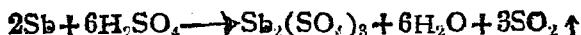
3. 性質及用途 銻為灰白色的固體，有顯著金屬光澤，但

質脆，可鑄成粉末，不導熱，和非金屬性頗相似。比重 6.8。金屬性強於砷，熔點為 630° C，沸點為 1300° C。

一般金屬如鉛等凝固時，體積常縮小，而銻凝固時，則體積稍脹大，故與他種金屬，合鑄成字型，以用於印刷，特別清晰，故稱為活字金 (type metal)。

銻在空中或氧中燃燒，即發極光亮的藍色火焰而成三氧化二銻 (Sb_2O_3)。

銻能直接與鹵素族元素化合，如與濃硫酸及濃鹽酸作用，即生成硫酸銻 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ 及三氯化銻 SbCl_3 ，但與稀硫酸及稀鹽酸，則均無作用。



銻與稀硝酸作用甚微，或則變為不安定的硝酸銻 $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ 。遇濃硝酸，則不溶解，惟起氧化作用而生三氧化二銻 Sb_2O_3 或五氧化二銻 Sb_2O_5 。

銻多用以製造合金，由銻 20 分，鉛 75 分與錫 5 分所成的合金，即上述的活字金；由銻 7.4 分，錫 88.9 分與銅 3.7 分所成的合金，稱為巴比特合金 (Babbitta metal)，常用作機械的軸墊。

氯化銻如被初生氫還原，即變成銻化氫 (stibine, SbH_3)，

銻化氫也可受熱分解而成銻鏡，惟不溶於次氯酸鈉溶液中，故和碲有別。

銻為稍帶赤色的白色金屬，質硬而脆，比重 9.8，熔點為 1420°C ，由液體凝固時，體積亦膨大，在空氣中易失去光澤，燃燒後成三氧化二銻，不受稀酸侵蝕，易被硝酸及王水溶解，而生成硝酸銻 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$ 及三氯化銻 (BiCl_3) 。

銻和他種金屬熔成合金，質硬易熔，例如伍德氏易熔金 (Wood's fusible metal) 係由銻 4 分，鉛 2 分，錫 1 分，銻 1 分所成的合金，熔點僅及 60°C ，常用作室內自來水管保險塞及汽鍋上的安全塞，若遇火警，或溫度增高，塞即熔融而自動的開放水管，將火撲滅。又可作自垂防火簾的懸線及電路中的保險絲等。

習 題

1. 試指出磷族元素的金屬性隨原子量的增加而愈顯著。
2. 試述摩擦火柴和安全火柴構造上的不同和發火的原因。
3. 自磷開始 (a) 在空氣中燃燒，(b) 使燃燒後的產物溶解於水，(c) 加 NaOH 使起作用，(d) 加硝酸和鉍酸鉍，至生黃色沉澱止，試以方程式表示其所起的變化。
4. 何謂過磷酸石灰？有何用途？
5. 磷族各元素都和氫生成化合物嗎？如何製備？此種氫化物的化學性質有何不同？

6. 何謂馬氏試砷法? 試將其化學反應寫出。在此法中, 砷鹽和錒鹽有何分別?
7. 錒和錒怎樣製備? 有何用處?
8. 以方程式表示下列各作用:
- 磷和濃氫氧化鉀溶液共熱,
 - 砒鎊溶於次氯酸鈉溶液,
 - 三氯化磷加水,
 - 磷和稀硝酸共熱.
9. 試以化學方法區別磷酸鹽和砒酸鹽.
10. 完全的肥料必須包含那三種元素? 各元素在植物生理上的重要在何處?
11. 列舉易鎔合金的三種用途.
12. 鎔為何須保存於油裏而磷須保存於水裏?
13. 試想下列兩種化合物各有何用途?
- 巴黎綠 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2]$
 - 磷酸氫鉀 $[\text{K}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4]$,
14. 由純度 7% 的磷酸鈣二噸, 用電爐製磷, 可得黃磷若干?
15. 燃燒 6.2 克磷, (a) 能產生無水磷酸若干克? (b) 需氧 (標準情況) 若干升?
16. 設有氣體砒一升, 計算其在標準情況下時, 應重 13.7 克, 試求其分子式.
17. 氯化錒中含錒 66%, 錒的比熱為 0.030, 設僅知氯的原子量為 35.47, 試求錒的正確原子量和氯化錒的化學式.

第二十五章 金屬和合金

金屬的特性——重金屬和輕金屬——金屬的分佈——冶金術——金屬的化學作用——鹽類的製法——合金——合金種類——合金的結構

[25.0.1] 金屬的特性

前述鉀、鈉、鈣等元素，稱為金屬[見 11.2.4]，此外為氧、氮、硫和磷等，稱為非金屬。這種分別，在物理性質方面，所謂金屬元素，大概都有一種金屬性，如金屬光澤 (metallic luster)，硬性 (hardness)，延性 (ductility)*，展性 (malleability)*，導電和傳熱等，而非金屬則無此類性質；在化學性質方面，金屬元素的氫氧化合物，往往呈鹼性**，如氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及氫氧化鉀 KOH 等是，至於非金屬的氫氧化合物，每顯酸性，換言之，一般金屬元素的化合物，在溶液中常成單獨的正離子，而非金屬元素，如 NO_3^- ， SO_4^{2-} ，及 PO_4^{3-} ……等（見第十二章），則常成複雜的負離子。

金屬元素，約七十種，除汞以外，在尋常情況下，都是固體，通常所講的金屬皆為既硬且重的物體；其實，如鎂和鉛很易用刀切削，鈉和鉀竟與臘相似，可以壓成各種形狀。鐵、銅、金固然

*例如鉑抽成無絲，直徑僅 .008 mm，黃金擰成薄片，厚僅 .0001 mm。

**有幾種金屬元素如鋅、錳等，其氫氧化合物，有時顯鹼性，有時亦顯酸性。

很重，但鉀和鈉的比重，則祇有 0.97 和 0.86，可以浮於水面；鎂和鋁的比重，亦僅 1.74 和 2.70，所以前者，如鋼鐵等，稱為重金屬 (heavy metals)，後者如鉛鎂等，凡比重少於 5 的，通稱為輕金屬 (light metals)。

[25.0.2] 金屬的分布和提煉

金屬的分布，可由二方面講，即含量多寡和存在狀況。在上冊 [1.0.4] 節中，已知金屬如鐵、鉛、鈣、鉀、鈉、鎂等，可說地球表面上，分布最廣，存量極多。但無一種是單獨存在的，大多成為氧化物、氯化物、硫化物、硫酸鹽或碳酸鹽等，因其化學性質，都很活潑，所以除鐵以外，提煉方法，亦較困難。另一種如銀金鉑等，其電動序 [11.2.4] 都在氫元素以下，雖有單獨存在的，但存量太少，例如硫化銅礦中，含銅率能達到 10% 已很難得；含金率到 0.002% 的，已可視為最好金礦。

金屬提煉的方法，通常稱為冶金術 (metallurgy)，即因自然界中無一純淨金屬礦體，其中大多雜有砂 (即石英) 土和其他的矽酸鹽類，所以冶金術中，第一步手續，就是選礦 (concentration)，大塊可用手揀，細粒用水淘洗，利用金屬礦石的比重較大，先行下沉，是為重力分離法 (gravity separation process)。至於銅鉛鋅等硫化物，含量比較低微，則須用泡沫浮選法 (froth flotation process)，先將礦石磨成粉末狀，混入含有松油* (pine

*不是普通的松樹油。

oil) 或其他礦物油的水中。再加適當藥劑，經猛烈攪拌後，礦石的細粒，即被油沫吸引，浮上液面，砂石雜質，則下沉水底，互相分離，如圖 71。這種方法，可由 10% 的尾砂(tailing)*，收回礦石達 90% 以上。

選礦以後，再經提煉，即用化學的方法，以提取礦石中的元素，最普通的方法可分三步。

1. 煨燒(Roasting)

用選過的純淨礦石，和一種熔劑，如石灰等，共同加熱，在高溫度下，熔劑和雜質，如砂石等，先行化合，成熔

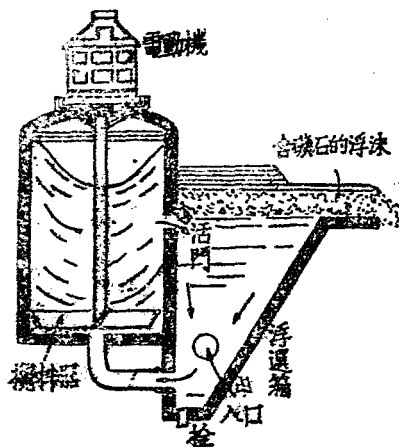
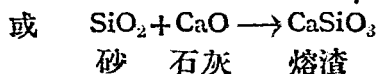
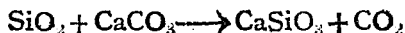


圖 71 泡沫浮選法圖解

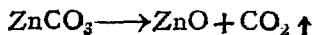
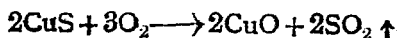
點較低，像玻璃狀的熔渣(flux)，浮在熔融金屬礦質的表層，可設法移去。



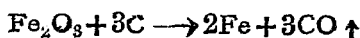
此時，礦石如為氧化物，沒有變動，如為硫化物，或磷酸鹽

*尾砂即經提選了礦石選後的廢砂。通常含礦石量已極低。例如 10% 銅礦的尾砂含銅只有 0.5% 左右而已。

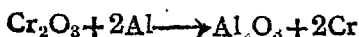
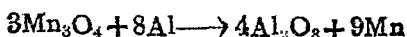
則經煨燒而成氧化物。例如：



2. 還原 (Reduction) 礦石成爲氧化物後，再加碳，如煤或焦炭等，共熱，使金屬得以還原。



此種手續通常都在特製的鼓風爐中，和第一步的煨燒同時進行。有時氧化物不能被碳還原的，則用其他比較常見的金屬來代替：



3. 提純 (Refining) 在第二步還原中所得的金屬，尚含有少量雜質，如熔渣，未還原或未完全煨燒的氧化物和硫化物，故須再加以提純。其法視金屬性質而不同，如汞及鋅，易於揮發，可用蒸餾法；如錫及鉛，熔度較低，則加以適當的熔渣，重行熔化，使其分離；如銅銀等，則先製成鹽類，在適當的電壓下，用電解法，使金屬在負極上析出，見[11.2.3.(3)]。

至於性質活潑的金屬，如鈉、鎂、鈣等的氧化物，不能如上述方法用碳還原，則往往自其鹽類，直接加熱，再經電解，是稱電冶術，見[11.2.3.(3)]。煉鋁即用此法，以氧化鋁(礬土)，溶解在

熔融的冰晶石(cryolite)中,通以電流,金屬鋁就在負極上分出,所以在1886年此法尚未發現以前,鋁和銀是同等貴重,現在則已和鐵一樣的普通了,見(28.1.2).

[25.1.3] 金屬的化學作用

金屬中除比較貴重的金、銀、銅等以外,一般都易於氧化,此種作用通常稱為金屬的腐蝕性,就經濟方面講,每年在橋樑、鐵路和農工用具上所受損失,頗為鉅大,避免的方法有:敷鍍一層其他不易氧化的金屬,如白鐵皮(galvanized iron),即在鐵皮表面鍍鋅,馬口鐵即在鐵皮上鍍錫。

2. 攪和其他金屬,製成合金,堅強耐用,如不銹鋼*(stainless steel)等是。

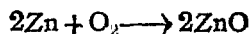
3. 塗以油漆或珐瑯,使金屬的表面不和空氣接觸。

像這種腐蝕性強的金屬,如鉀、鈉、鎂、鈣等,化學性質大多極為活潑,在空氣中亦能燃燒,鐵在氧中始有此現象,但鎂、鉛和鋅等,雖然性質活潑,腐蝕性大,若表面和空氣接觸,產生一層氧化物以後,亦可保護下層金屬,不再受侵蝕,所以和空氣的氧化作用反顯遲緩。

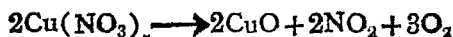
其次為金屬和水或酸的作用,亦即離子間的取代作用,前於(11.2.4)中,已詳加討論,學者可自參閱。

所以有多數金屬氧化物,可直接由燃燒取得:

*不銹鋼為鐵中含有鉻1%,鎳8%的一種合金,見(25.0.4)。

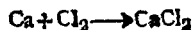


或由氫氧化物、碳酸鹽或硝酸鹽加熱。

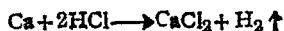


氫氧化物則由氧化物加水，或其鹽溶液加鹼，使發生沉澱。普通鹽類則直接與酸作用，或和非金屬元素直接化合，茲以鈣鹽為例：

1. 金屬和非金屬直接起作用



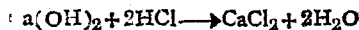
2. 金屬和酸起作用



3. 氧化物和酸作用



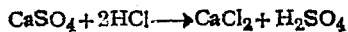
4. 氫氧化物和酸作用



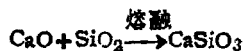
5. 鹽和酸作用



另一種



6. 鹼性氧化物和酸性氧化物作用



7. 鹽類起複分解



[25.0.4] 合金(Alloys)

除導電需要純銅以外[見上冊125頁腳註],在實用上,不論工業及國防,純粹的金屬應用很少。例如鎂的比重很輕,為飛機工業上唯一原料,但鎂質太軟,故必需加入少量銅、錳和鎂;鐵易生銹,加入鉻和鎳,便成不銹鋼,所以為合於某一種特殊應用,將一種金屬和另一種或一種以上的金屬或非金屬,以適量配合熔融,是稱合金。近幾年來,合金研究,非常進步,各種工業,如交通工具、工廠機械,乃亦隨着十分發達,例如:

1. 含矽成分較高的鋼,可用以直接蒸餾硝酸,不易損壞。含錫、鉻和鈾的鋼,用作引擎活門,含鋁、錳的鋼,以製活塞,易於傳熱,又不致漏氣。
2. 含銻、鉛、錫和鎳的合金,因其熔點很低,可以用做導熱和導電的保險絲,如果通過的熱度太高,或電流過大,即能自動的斷絕,藉免危險。
3. 有一種含鋁、鈷、鎳和鐵的合金,經通電後,發生強大磁性,能舉起重於其本身60倍的物體,所以在無線電器材上,用途更大。
4. 以往無線電真空管中,欲自金屬線上,產生多量的電子,非用鉑和銥(iridium)的合金不可,現則改用鎳、鈷和鐵鈦(ferrotitanium)的合金,價格遠較低廉。
5. 合金的熔點,以前最低只能達到70°C。即所謂武德合金

(Wood's alloy)*, 後據研究結果, 如加入錫(indium), 則 46.5°C . 時即能熔化, 至於鈉(25-50%)和鉀的合金, 在 15°C . 時, 仍呈液態.

關於各種特殊鋼, 亦即鐵的合金, 種類尤多, 用途各別, 將於下章鋼鐵中再行討論.

[25.0.5] 合金的結構

將銅和錳加熱熔融, 冷卻後, 銅較錳先凝集分出, 所以最先凝成的, 差不多都是銅, 以後銅的成分漸次減少, 同時錳的成分逐漸增加, 由此所得的銅和錳, 一檢查其固有性質, 仍是各自存在, 此種不能稱為合金. 若再將溶化銅和錳的時間延長, 且溫度保持在 $8\% .$ 以上, 使二種原子, 有充分時間互相擴散, 造成勻態, 則冷後即成為黃銅, 不但各部成分一律, 就是他們的性質, 如容點、比重、電阻以及膨脹係數、酸鹼的侵蝕度等, 亦均相同, 這種方足稱為合金; 所以合金亦可稱之為一種固體的溶液[見(8.1.1)].

近年來, 將煨鐵**和鋼的樣品磨光, 經弱酸處理後, 置顯微鏡下檢查, 發現鋼有特種的晶形構造, 這種晶形就是鐵和碳構成的化合物, 稱為碳化鐵(iron carbide, Fe_3C). 但在煨鐵中, 則不過稍現少許碳的雜質而已, 見圖 72.

上述應用顯微鏡的檢查以研究合金構造和物理性質間的關係, 稱為金相學(metallography)

*武德合金含鉍 33%, 鉛 31%, 錫 1% 和鎳 16%.

**煨鐵是一種比較純淨的鐵, 含碳不及 0.2%. 鋼含碳較多, 約為 0.60-1.5%, 但其他雜質, 則比煨鐵更少.

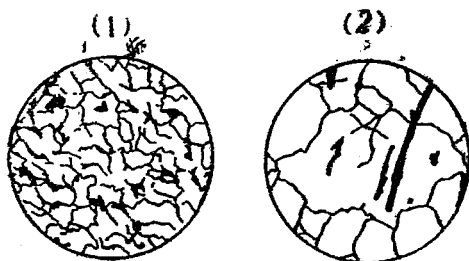


圖 72 柔鋼(1)和腹鐵(2), 在顯微鏡下的照相。

習 題

1. 金屬元素和非金屬元素(a)在物理性質上, 有何區別? (b) 在化學性質上, 有何區別? (c) 在原子構造上, 又有何區別?
2. 金屬元素的比重, 是否都大於水? 輕金屬和重金屬的區別何在?
3. 試查參攷書, 何種金屬的(a)比重最低和最高? (b) 硬度最小和最大? (c) 熔點最低和最高?
4. 今有硫化銅、碳酸鎂、氧化鋁、氯化鉀四種礦物, 試設計把他們的金屬元素提煉出來
5. 說明下列各名詞:
 - a. 冶金術
 - b. 合金
 - c. 泡沫浮選法
 - d. 金相學
 - e. 熔渣
6. 如何防止鐵的生鏽? 試說出三種方法。
7. 由電動序上看, 鋅、鎂、鋁的化學性質, 都比鐵活潑, 但在空氣中, 不像鐵容易氧化, 何故?
8. 製造金屬的鹽類, 有那幾種方法, 試各舉例以答。
9. 在電動序中, 銅在氫下, 不能取代酸分子中的氫原子, 鋅在氫上, 能取代

酸分子中的氫原子，為何銅和濃硫酸加熱時，作用很快；鋅和稀硝酸作用時，反而得不到氫？

10. 輕金屬元素何以發現得都很遲？

11. 下列二種事實，會發生什麼變化？試以離子方程式來表示其結果：(a) 鐵釘放在硫酸銅溶液中。(b) 鋅片放在硝酸銀溶液中。

12. 相片上黑的影像是金屬銀，浸入氯化金或氯化鉑的稀溶液中，即會變成棕色或紫色，何故？

13. 何以在金幣或銀幣中，都要加入少量的銅？

14. 我國最早就知利用的合金，有那幾種？其成分為何？至少舉出四種。

15. 不銹鋼的成分，是鉻 18% 和鎳 8%，其餘為鐵。今含有 84% 的磁鐵礦 (Fe_3O_4) 礦石 1 噸 (2000 磅) 設無折耗，將全部鐵煉成不銹鋼，須加鎳和鉻各重多少？

16. 明礬的分子式為 $Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ ，設某礦石中含明礬之純度為 78%，試求該礦石含鋁的百分率。

第二十六章 銅族元素

銅族元素 銅的提煉——銅的用途和合金——銅鹽——銀礦——
銀鹽——照相術——金的提煉——金的主要化合物：

[26.0.1] 銅族元素

金 屬	原子量	原子序數	原子價	比重	熔點	沸點	存 在
銅 Cu	63.57	29	I, II	8.98	1083°	2567°	有天然金屬產出
銀 Ag	107.88	47	I	10.49	960.5°	1955°	出或與硫化物
金 Au	197.2	79	I, III	19.30	1063°	2200°	成爲硫化物

銅、銀、金均屬於週期表內第一屬乙組，以銅為代表，稱銅屬元素，在常溫中，均為固體，富展性及延性；容易傳熱和導電，除銅在空氣中略生銹外，餘無變化。能和氯化合，銀的鹵化物，難溶於水，金和銅的鹵化物，易起水解作用。這屬元素，在金屬活動序中，都在氫以下，所以不能取代酸中的氫離子〔見(11.2.4)〕。對硫的作用，較為活潑。

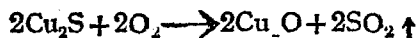
[26.0.2] 銅 Cu (Copper)

A. 存在和提煉

銅成單體產出的很少，它的主要礦石為赤銅礦 (cuprite, Cu_2O)，輝銅礦 (chalcocite, Cu_2S)，黃銅礦 (chalcopyrite, $\text{Cu}_5\text{S}_4\text{Fe}_2\text{S}_3$)，及孔雀石 [malachite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$]。我國產銅地點，以雲南，四川，吉林為主，每年全世界產銅約為二百萬噸，美國佔一半以上，我國每年產量僅及 600 噸，而消費在 600 噸以上，所以相差很大。由自然銅中取銅，先將礦石磨碎，加入溶劑，然後將雜質燒成熔渣，銅粉即融熔分出。如為碳酸鹽及氧化物，則加煤共熱即得。



由輝銅礦提銅，手續較繁，先通空氣煅燒，次隔絕空氣強熱，最初生成氧化銅，再和未變化的輝銅礦起作用，銅即分出。



若銅礦中雜有鐵，如硫化鐵(FeS)等，當燒煨時，成氧化鐵。



氧化鐵再和砂、石英等作用，即成熔渣上浮。



欲得純銅，可用電解法(圖 73)。即以粗銅為正極，浸於硫酸銅的溶液中，通電後純銅即在負極上沉澱分出，純度可達 99.9%。



圖 73 銅的電解精煉

通常銅礦中的含銅量，都是很低，如含銅率在 2% 以下的，即應先經浮沫選礦法的處理[見(25.0.2)]，這樣可以由低級礦石中選回純度高達 90% 以上的銅，且提煉時，手續上也可簡便。美國近來每年採用此法所選擇的銅礦，約在 60,000,000 噸以上。

B. 性質和用途

銅為有光澤的金屬，呈褐紅色，富延展性，熔點為 1085°C。

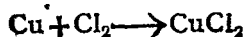
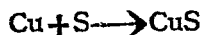
熱至近熔點時，性脆易碎。純銅是一種極好的導電材料，金屬中除銀外，便以銅的導電力最強，且價格不高，所以用處很廣。

銅除做導線外，又可製造器皿、船底、活字電鑄板以及貨幣等。由銅製成的合金，顏色不同，硬度不一，且不易腐蝕，如黃銅、青銅、白銅和德銀等。其性質和用途，可參閱下表：

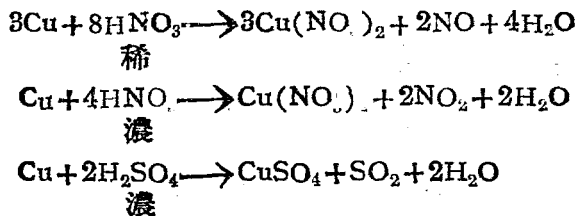
名 稱	組 成	性 質	用 途
鉛 青 銅	90—95% 銅 10—9% 鉛	帶黃金色，強韌富有 展延性	製造裝飾品及用具
黃 銅	97—86% 銅 27—34% 鋅	呈黃色，強韌富有展 延性，且易於鑄造	製造之器具
青 銅	89% 銅 2% 鋅 8—9% 錫 2% 鉛	赤褐色，硬度適於鑄 造	製造器具及裝飾品
白 銅	75% 銅 25% 鎳	白色，硬度大	製造貨幣及用具
德 銀	62—15% 銅 20—30% 鋅 18—75% 銀	帶銀色，質硬，電阻大	裝飾、製造電熱器
磷 青 銅	青銅含 14% 磷	質堅硬，不易腐蝕	輪船上推進器及機軸

銅在乾燥空氣中，作用甚緩，但在有水汽和二氧化碳時，則易化合成鹼式碳酸銅($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)，俗稱銅綠。在空氣中或氧中加高熱，先成暗赤色的氧化亞銅(Cu_2O)。繼續加熱，則成黑色氧化銅(CuO)。

硫和鹵素，對銅都易起作用，燃燒時，作用更快。



銅雖是不活潑的金屬，但和硝酸相遇，不論濃淡，都能起作用，生成硝酸銅；和濃硫酸共熱，則生成硫酸銅(14.1.2)。



[26.0.3] 銅的重要化合物

銅有時爲一價，有時爲二價，故其化合物，也分二種。一價的稱爲亞銅(cuprous)，離子沒有顏色；二價銅(cupric)的離子呈藍色。惟亞銅化合物不穩定，所以通常多成二價銅的化合物，具有毒性。

a. 氫氧化銅(Cupric hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) 任何二價的銅鹽和鹼類作用，皆得淺藍色膠狀沉澱，就是氫氧化銅。氫氧化銅加熱，即成氧化銅。



氫氧化銅遇還原劑，如葡萄糖等，即還原成紅色的氧化亞銅(cuprous oxide, Cu_2O)，著名的斐林溶液(Fehling's solution)，就是硫酸銅和氫氧化鉀的混合溶液，因有酒石酸鉀鈉(sodium potassium tartrate)存在，成爲一種複鹽，氫氧化銅不致立刻沉澱分出，一遇有還原劑，就有紅色氧化亞銅沉澱產生。因此醫生

就常用來檢查糖尿病*。

b. 氧化銅(Cupric oxide, CuO) 為黑色粉末,工業上常以銅粉或銅條加熱製得. 和碳或氫共熱,就還原成銅.



c. 硫酸銅(Cupric sulfate, CuSO_4) 為最普通而且最有用的一種銅鹽,工業上常以天然硫化銅煨燒後,加硫酸製得.



實驗室中,可以銅和硫酸共熱:



硫酸銅含五分子結晶水,為稜柱狀的藍色晶體,俗稱膽礬(blue vitriol). 加熱逐去結晶水,即成白色粉末. 硫酸銅易溶於水,遇鹼類溶液,則生氫氧化銅沉澱.



遇硫化氫,即生黑色的硫化銅,其溶解度極小.



硫酸銅常為其他銅鹽的原料,或用於電鍍. 硫酸銅和石灰

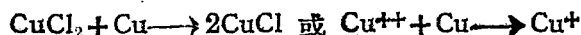
*糖尿病就是尿中含有糖分過多. 所含的糖,即具有還原作用的葡萄糖.

水相混，稱爲波爾多混劑(Bordeaux mixture)，是農場果園中，常用的殺蟲殺菌劑。

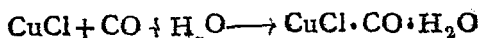
d. 銅的氯化物

銅和氯直接化合，成氯化銅(cupric chloride, CuCl_2)，係一種黃色固體，其濃溶液呈綠色，是分子的黃色和離子的藍色所合成。

氯化亞銅可杜絕空氣由氯化銅溶液與銅屑加鹽酸共煮而得。



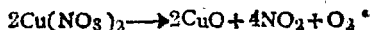
氯化亞銅爲白色結晶體，不溶於水而溶於鹽酸、氨水及氯化物的鹼性溶液中。氯化亞銅的鹽酸溶液，露空氣中，即吸收氧，漸漸變成褐色，終成綠藍色氧氯化銅($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)沉澱。又能吸收一氧化碳，成一種加成物(addition products)：



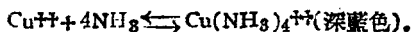
利用此種性質，可由混合氣體中，分析出一氧化碳。

e. 硝酸銅[Cupric nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]

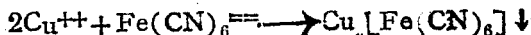
銅或氧化銅和硝酸直接化合，成硝酸銅。其分子式中含六分子的結晶水，加熱分解成氧化銅。



f. 銅離子的檢查 在含有銅離子的溶液中，加入氨水，因有銅氨離子產生，可使溶液成深藍色。



如再加入亞鐵氰化鉀溶液，則得紅棕色的亞鐵氰化銅沉澱。



[26.0.4] 銀 (Silver, Ag)

A. 存在和提煉

銀自然產生的甚多，主要礦石有輝銀礦 (argentite, Ag_2S) 硫銻銀礦 (pyrargyrite, Ag_3SbS_3) 以及硫砷銀礦 (proustite, Ag_3AsS_3)；方鉛礦 (galena, PbS) 中，亦含有銀。世界上產銀最多的是墨西哥，其次為美國和加拿大，我國熱河、廣西略有產出。

銀的提煉法，主要的有：

a. 混汞法 (Amalgamation process) 先將礦石 (輝銀礦) 研成粉末，加食鹽共熱而得氯化銀。

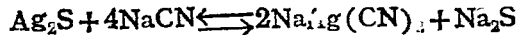


再加適量的鐵屑、汞和水，用機械攪拌，鐵即奪取氯化銀中的氯，成可溶性的氯化亞鐵，銀即析出。



析出的銀係溶於汞中，成爲汞齊，加熱餾去汞後，銀即析出。汞冷凝後可以再用。

b. 氰化法 (Cyanide process) 先將銀礦磨碎，加入氰化鉀或氰化鈉的溶液中，得銀氰化鈉的溶液。



硫化鈉產生過多時，作用即漸停止，如露在空氣中，硫化鈉漸漸氧化成硫代硫酸鈉和硫，作用仍可向右方進行。故上法中，使空氣自由通入於溶液中，為一必要條件。已得到的銀氰化鈉溶液，再加入鋅，銀即由溶液中析出。

c. 派克法(Parke's process) 鉛、鋅、銀礦每每共生，由方鉛礦中所得的鉛，常含銀質，將此鉛熔融，加入 1-1.5% 的鋅，時時攪動，因鋅不溶於鉛而銀在鋅內的溶解度很大，又因比重不同，所以鋅浮表面，並將鉛中所含的銀移出。冷卻時，因鋅銀合金較易凝固，可自表面上取出。此種合金，再加蒸餾，則鋅揮發而得純銀*。

銀的精製法可分述如下：

a. 硫酸分銀法 將不純的銀溶於濃硫酸，此時除金以外，均成為硫酸鹽，加水後，銅、銀和鐵的硫酸鹽均溶於水，和不溶性的硫酸銀等物分開，然後將銅板浸入，銀即被銅所取代，而析出。

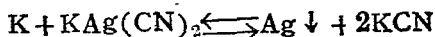


此法並可得副產品硫酸銅。

b. 電解法 以欲精製的銀條作正極，以純銀作負極，置於

*有時並含有金。

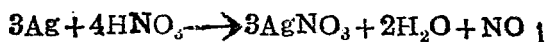
銀氰化鉀 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 或銀氰化鈉 $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ 的溶液中。通電後，銀氰化鉀電離成 K^+ 及 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ， K^+ 在負極板上中和後，即和溶液中的 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 起作用，將銀析出，見[11.2.3(1)]。



但普通則常在硝酸銀溶液中進行。

B. 性質和用途

銀係光亮白色的金屬，富延性及展性，對於熱和電的傳導，在各金屬中為最優良。硬度介於金和銅之間，能和多數金屬成為合金，易溶在汞中成汞齊。又為一種不活潑的元素，不能直接和氧化合，遇臭氧，即生黑色的過氧化銀 Ag_2O_2 。鹵素對銀的侵蝕作用，僅限於表面。硫化氫和銀相遇，成硫化銀，銀不能取代酸分子中的氫離子，但能和硝酸及硫酸起作用，和銅同理，先變為氧化銀，然後溶解於過量的酸中。



銀在自然界中產量較少，且光澤美麗，又不易氧化，故常用以製造銀幣*、裝飾品；工業上則製成硝酸銀和溴化銀。以供藥劑及照相用。

*我國戰前的銀幣規定含銅 12%，美國的銀幣含銅 10%，英國銀幣含純銀為 92.5%。

C. 銀的重要化合物

a. 硝酸銀(Silver nitrate, AgNO_3) 係用銀和稀硝酸作用以製得。



硝酸銀係無色結晶，極易溶於水，有腐蝕性，常用於外科術上，和皮膚或其他有機物接觸後，生出黑色或褐色斑點，係因被還原而將金屬銀析出的緣故。

在實驗室中，硝酸銀常用為試藥，或用以製成氯化銀、溴化銀、碘化銀、氰化銀等；醫藥上用為殺蟲殺菌及腐蝕劑。

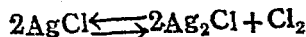
b. 氯化銀(Silver chloride, AgCl) 由溶解性氯化物加入硝酸銀溶液中，即得不溶於水的氯化銀。



氯化銀為白色粉末，不溶於酸，而能溶於硫代硫酸鈉或氨水中：



氯化銀暴露於日光中，分解成黑紫色的氯化二銀(Ag_2Cl_2)，即氯化銀中含有一分子的金屬銀。



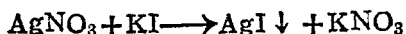
是即照相術上的基本原理。

c. 溴化銀 (Silver bromide, AgBr) 硝酸銀溶液中, 加入可溶性的溴化物, 即生淡黃色的溴化銀沉澱。



溴化銀和氯化銀大致相同, 惟較難溶於水及氨水中, 感光的作用更快, 為製造照相乾片中主要的原料。

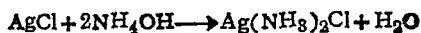
d. 碘化銀 (Silver iodide, AgI) 硝酸銀溶液中, 加溶解性的碘化物, 即得碘化銀的沉澱。



碘化銀為無定形黃色的沉澱, 極難溶於氨水及水中, 感光作用亦較慢。

銀離子的檢查

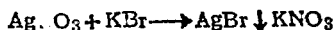
銀離子在含有硝酸的溶液中, 加入氯 (Cl^-) 離子, 即得白色沉澱, 且能溶於氫氧化銨的溶液中。



若加 Br^- 或 I^- , 則得淡黃色或黃色的沉澱。

[27.0.5] 照相術 (Photograph)

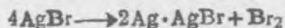
a. 乾片 乾片係以白明膠 (gelatin) 溶於溫水中, 加溴化鉀和硝酸銀溶液, 則有顆粒極微細的溴化銀沉澱於膠中。



此種含有溴化銀的白明膠, 冷後切成碎片, 洗去殘餘的溴化鉀及由反應所生的硝酸鉀, 即得含有純溴化銀的白明膠, 微熱以使溶化後, 均勻塗於玻璃片上, 隨

乾後，即成乾片(plate)，若塗於賓璐珞的薄片上，即成軟片*。

b. 照相 將乾片置照相匣中，對準實物，使物像映於乾片，溴化銀經過紫外光線作用(日光、弧光、電光、鎂光等均含有紫外光線)，溴化銀即還原而析出金屬銀和溴元素。



此時溴即被白明膠所吸收，銀像尚不能見，須再經顯像手續。

c. 顯像(developing) 在暗室中，將乾片置顯像液內，普通所用的顯影液，為硫酸亞鐵(FeSO_4)及草酸鉀($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$)的混合液，或焦性沒食子酸(pyrogallic acid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$)，或苯二酚(hydro-quinone)的鹼性溶液，顯像液對於乾片上

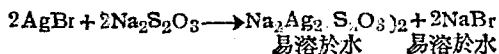


圖 74

*所有手續須在暗室中進行。

受光較強的部分，作用最快，被還原的銀，就沉積而成黑膜，於是景物最明處，在乾片上所現的黑影最深，反之，景物最暗處，在乾片上所現黑影最淡，是稱負片，或稱底片(negative)，見圖 74。

d. 定像 未感受光線作用的溴化銀，必須設法除去，此種手續就稱為定像(fixing)。其法係將照有物像的乾片，經顯像後，浸入硫代硫酸鈉的溶液中，使未變化的溴化銀全部溶去，加水沖洗，即成黑白分明的底片，且亦不再感光，其作用為



e. 印像(Printing) 在暗室中，緊覆乾片於印像紙(印像紙製法和像片同)，然後在強光下，曝露適當時間後，於暗室中，加以顯像或直接定像，即得明暗和實物相同的相片。

[26.0.6] 金(Gold, Au)

A. 存在及冶金法 金在自然界中，多以單質狀態，成石英脈存在，或經沖積作用，和泥沙(石英)同淤積於河底，是稱沙金。黃鐵礦、黃銅礦、方鉛礦中，亦含少許。世界上產金最多者為美國，南非和澳洲，我國黑龍江、吉林、川、康等省，亦有出產。

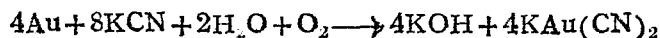
冶金法普通有四種：

1. 淘洗法(Washing process) 將礦砂在淘洗盆中，用水淘洗，利用金的比重大，先沉盆底，砂土則被水沖去。

2. 混汞法(Amalgamation process) 將礦砂碾細，稀釋後，使通過塗有汞的銅板上，金和汞成爲汞齊，留於板上，再將汞齊用蒸餾法令汞和金分離，蒸出的汞，仍可再用。此法每有一部分

金隨沙洋流出。可用下法(氰化法)，再加提取。

3. 氰化法 (Cyanide process) 浸含金不多的礦石於氰化鉀溶液(0.25-1%)內，露置空氣中，生成亞金氰化鉀的溶液。



過濾後，加金屬鋅細末，金即分出。

B. 性質及用途

金為黃色軟金屬，有美麗光澤，展性和延性都比其他金屬大。比重19.3，熔點1063°C.，因質過軟，實用上都加入銅。通常純金稱為24開(caratin)，凡含金 $\frac{1}{24}$ 的合金，就稱為一開，純金極不活潑，在空氣中加熱，亦不氧化。不溶於酸，但能溶於王水[15.2.1]而成氯化金。



金因呈美麗黃色，不易氧化，故常用以鑄造貨幣及裝飾品。

C. 金的化合物

1. 氯化金 金和氯成一價和三價氯化物。金和王水所成的氯化金，能和多餘的鹽酸作用而成氫金氯酸 (hydro chlorauric acid, HAuCl_4)，為一種黃色晶體，極易潮解，加熱至100°C. 即失去鹽酸分子，而成氯化金。



氯化金加熱至 180°C , 則生氯化亞金 (aurous chloride, AuCl).

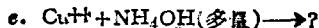
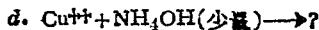
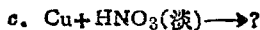


氯化亞金爲白色粉末, 不溶於水。

2. 金的氰化物 金的氰化物, 亦有二種, 即亞金氰化物如 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 和金氰化物如 $\text{KAu}(\text{CN})_4$, 能溶於水, 爲鍍金的原料. 可用氯化金或氯化亞金, 和氰化鉀作用製得。

習 題

1. 試述由氧化銅和硫化銅中提煉純銅的方法, 並用方程式示其化學變化。
2. 完成下面各方程式:



3. 硫酸銅晶體爲藍色, 加熱失去水分, 成白色粉末, 加水復成藍色晶體, 此種藍色是由於硫酸銅的分子? 離子? 還是結晶水的關係? 試詳加說明。

4. 銅有那幾種合金? 其性質怎樣不同? 有何特殊用途?
5. 何謂斐林溶液(Fehling solution)? 有什麼用處?
6. 試用三種方法, 證明某化合物的水溶液, 是一種銅鹽。
7. 怎樣知道銀幣中含有銅?

8. 銀筷夾皮蛋，往往會變黑，何故？
9. 試說明：
 - a. 照相感光時的化學變化，
 - b. 攝像時的化學變化，
 - c. 定像時的化學變化。
10. 銀器去垢，最簡單方法，係將銀器放在盛碳酸鈉溶液的鋁皿中煮沸，試說明其理由，并用電子方程式來表示他。
11. 設鉛粉和銀粉相混，須用何法分開？
12. 試用三種方法，證明某化合物的水溶液是一種銀鹽。
13. 試述從礦石中提煉金的三種方法。
14. 某種錢幣中含有銅、銀和金，試設法將其各別分離。
15. 何謂開(Carat)? 設自來水筆筆頭是由 16 開的金製成，問合金百分之幾？
16. 怎樣從 AgCl 或 AuCl_3 中取回銀和金？
17. 用化學式寫出下列各物：

a. 銅綠，	b. 波爾多混劑，	c. 鍍銀，
d. 青銅(成分)，	e. 孔雀石，	f. 膽礬。
18. 用方程式寫出以下諸變化：
 - a. 硝酸銀溶液中，加食鹽，再加過量氨水。
 - b. 硝酸銅溶液中，加一滴氨水，再加過量氨水。
 - c. 硝酸銅溶液中，加一滴氯化鉀溶液，再加多量氰化鉀溶液。
19. 3 克重的銀礦，溶於硝酸中，加鹽酸，得 1.576 克的氯化銀沉澱。試求礦中含銀的百分率。
20. 2 克硫酸銅晶體，加熱去水後，得 1.279 克的無水硫酸銅。試求硫酸銅晶體的化學式。

第二十七章 鎂族元素

鎂族元素——鈹——鎂——鎂的提煉——閃光劑——鎂的主要化合物——鎂的合金

鋅——鋅的主要化合物——鋅的合金——鎘——鎘的主要化合物

汞——太陽燈——昇汞和甘汞——汞的主要化合物

[27.0.1] 鎂族元素

鈹(beryllium), 鎂(magnesium), 鋅(zinc), 鎘(cadmium) 及汞(mercury)五個元素, 在週期表上列第二屬乙族, 稱為鎂族元素。鈹和鎂同為白色金屬, 在空氣中能保持其光澤, 鎂能分解沸水, 鈹和水不生作用。在空氣中均能燃燒, 發生美麗強光而成氧化物。氧化鎂微溶於水, 呈顯鹼性, 氧化鈹與水無作用。

鋅和鎘均為青白色金屬, 遇強熱即發火焰燃燒而成氧化物, 和稀硫酸或鹽酸都有作用。

汞在常溫時為液體, 和氧無作用, 加熱化合, 作用亦緩, 和稀硫酸或鹽酸都無作用, 茲將鎂族各元素的物理性質, 表列於下:

金 屬	原子量	原子序數	比 重	熔 點	沸 點
鈹 Be	9.02	4	1.848	1350°C.	1680°C.
鎂 Mg	24.32	12	1.74	651	1110
鋅 Zn	65.38	30	7.19	419.4	977
鎘 Cd	112.41	48	8.7	320.9	779
汞 Hg	200.61	80	13.59	-38.87	3569

[27.0.2.] 鈹和鎂

A. 鈹(Beryllium, Be)

鈹的存在 鈹存於綠寶石(beryl, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), 這種寶石綠色透明, 頗為珍貴。

鈹的性質 鈹為略具展性的白色金屬, 在常溫下能保持其光澤, 但強熱後, 即發火燃燒, 成氧化鈹。鈹極易和鹽酸作用而放出氫, 熱稀硫酸或濃硝酸, 亦能緩緩發生作用。惟與水無作用。

氧化鈹(BeO)和氯化鈹(BeCl_2)為鈹的重要化合物, 具甜味。金屬鈹的功用, 在製合金, 因耐蝕強韌, 又富彈性, 常用製電機及航空機件。

B. 鎂(Magnesium, Mg)

鎂的存在 鎂的化合物廣布於自然界中, 凡岩石、海水、礦泉、動植物體中, 也都有其化合物。菱鎂礦(magnesite, MgCO_3), 光鹵石(carnallite, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 白雲石(dolomite, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), 瀉鹽(epsom salt, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)等, 皆常見的鎂礦。此外, 如石棉(asbestos, $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$)和滑石(Talc, $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$), 亦含有鎂。

鎂的提煉 鎂常用電解法提煉, 如圖 75, 以鐵坩堝作質極, 坩中放無水氯化鎂, 令其熔點降低, 並維持在 700°C ., 另以碳棒為正極, 插入熔融的氯化鎂中, 通電後, 氯即自陽極放出, 鎂在陰極附集而浮於電解質的表面, 因其上覆有一薄層煤油的蓋類, 故得免氧化, 如能通以氮, 則更佳。

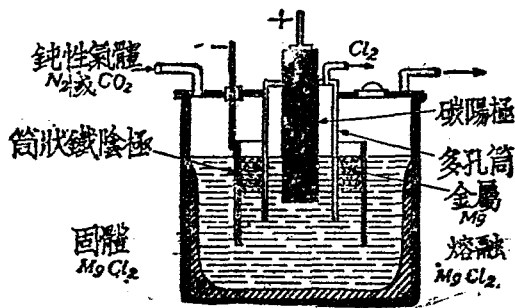
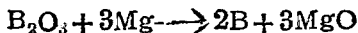


圖 75 鐵爐的圖解

鎂的性質 鎂為白色輕金屬，略具展性，在高溫時，也有延性，可壓成帶狀。在潮溼空氣中，表面生出一薄層氧化物，致失去光澤，鎂着火即燃，光焰強烈，生成氧化鎂及氮化鎂的混合物。

鎂極易氧化，故可作還原劑，常用以還原難於分解的非金屬氧化物。



鎂能取代沸水中的氫，與酸作用極快。



鎂粉同氯酸鉀等強氧化劑混合，可作閃光劑 (flash light)

powder), 以供夜間照相及軍用照明彈之用。鎂和鋁、錳、鋅等所成的合金, 比重不大而強度頗高, 並可任意熔鑄或展壓, 故為製造飛機的主要原料。

鎂的主要化合物:

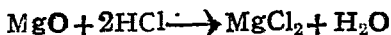
氧化鎂 (Magnesium oxide, MgO) 氧化鎂除由鎂在空氣中直接燃燒外, 在工業上, 則由碳酸鎂加熱分解取得。



氧化鎂為白色粉末, 熱至 2000° 始能熔融, 冷後凝固成玻璃狀, 非常堅硬, 可以刻畫玻璃。耐火力很強, 可用以製各種耐火器材, 如坩堝火磚等。水溶液呈弱鹼性, 可作亞砷酸之解毒劑。

氫氧化鎂 (Magnesium hydroxide, Mg(OH)₂) 氫氧鎂石 (brucite) 為氫氧化鎂的天然產品。鎂鹽和氫氧化鈉*作用, 氫氧化鎂即可沉澱分出。是白色無定形粉末, 不易溶於水。

氯化鎂 (Magnesium chloride, MgCl₂) 常存於海水中, 溶解氧化鎂於鹽酸中, 即生氯化鎂。



氯化鎂為無色針狀晶體, 含六分子結晶水, 極易潮解, 並有苦味。粗製食鹽, 易於潮解, 而帶苦味, 即因有氯化鎂存在的緣故。

*氫氧化鎂不能在含有足量銨鹽的溶液中, 和氫氧化銨發生沉澱(何故?)。

氯化鎂在沸水中分解,放出氯化氫,故蒸汽鍋中用海水,極為危險。

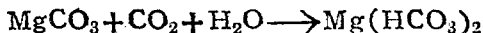


硫酸鎂(Magnesium sulphate, MgSO_4) 硫酸鎂的天然產品很多,用硫酸分解白雲石,亦可製得,工業上多使菱鎂礦和硫酸作用以製備。



硫酸鎂為白色的結晶,含有七分子的結晶水。通稱為瀉鹽(epsom salt),加熱後,漸失去結晶水而成無水物。硫酸鎂在工業上用途很大,染色、製造硫酸鈉、硫酸鉀、塗料(paint)及洗濯肥皂等,不可缺少,醫藥上則用作瀉劑。

碳酸鎂(Magnesium carbonate, MgCO_3) 天然產的碳酸鹽為菱鎂礦和白雲石,碳酸鎂受熱,則分解為氧化鎂,溶於含有二氧化碳的水中,則生酸式碳酸鎂。



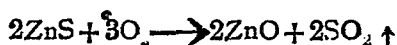
加碳酸鈉於鎂鹽溶液中,所產生的沉澱為鹼式碳酸鎂 $[\text{3MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{3H}_2\text{O}]$,俗稱苦土液(milk of magnesia),可供醫藥及製造牙膏、牙粉等用。

[27.0:3] 鋅(Zinc, Zn)

鋅的存在 鋅多呈化合物狀態存在,其主要礦石為紅鋅礦

(zincite ZnO), 閃鋅礦(zinc blende, ZnS) 菱鋅礦(smithsonite, ZnCO₃)等。我國湖南出產最富, 其次為雲南、四川等地。

鋅的提煉 首將硫化鋅或碳酸鋅礦石燒成氧化鋅, 次用焦炭使氧化鋅在高熱時還原, 最初凝結的鋅為粉末狀, 稱為鋅華(zinc dust)



商業用鋅, 常含有鐵、鉛、砷和錳諸雜質, 此等雜質大部分可由蒸餾法除去, 或用电解。

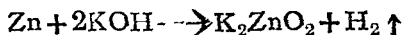
鋅的性質和用途 鋅是有結晶性和脆性的青白色金屬, 受熱至 100°-150° 時, 可以展成薄片或抽成細絲, 冷後變脆, 但仍保留其展延性, 若熱至 150° 以上, 則易粉碎成鋅粒 (granulated zinc)。

鋅在乾空氣中無變化, 但遇溼空氣, 則其表面即生一薄層鹼式碳酸鹽[ZnCO₃·Zn(OH)₂], 能防止內部再生變化, 鐵皮鍍鋅即利用此理。鋅不能分解水, 但能與水蒸汽作用而生氧化鋅和氫。

鋅在空氣中熱至高溫, 即生藍色火焰而成白色粉末狀的氧



鋅易溶於稀鹽酸中而生氫，但純者則與稀酸作用甚微，蓋初生的氫，形成一薄層，包圍於鋅的表面，阻礙鋅和酸的接觸，若以鉑絲接觸鋅片，則氫由鉑絲放出，鋅即續被溶解。鋅又能溶解於苛性鹼中，成鋅酸鹽。



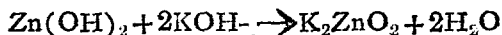
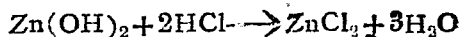
鋅的主要用途為製白鐵 (galvanized iron)，通常以純淨的鐵板，投入熔融的鋅中，或以電鍍法製成。此種鋅的表皮，可以保護鐵板，使不受溼氣侵蝕，故多用作屋頂、水槽及其他器具。鋅又可製成合金，和銅熔合成黃銅 (brass)，和銅錫熔合成青銅 (bronze)，和銅鎳熔合成德銀 (German silver)，又為製造電池的主要原料。

氧化鋅 (Zinc oxide, ZnO) 氧化鋅亦稱鋅白 (zinc white)。紅鋅礦為天然產出的氧化鋅，因含錳，故現紅色。紫鋅礦在空氣中煨燒，即得白色粉末的氧化鋅。氧化鋅熱時現黃色，冷後仍回復白色，不溶於水，溶於酸中成鋅鹽。在氫氧焰中能發強光，但不熔融。氧化鋅多用作白色顏料，故稱鋅白，亦稱中國白 (Chinese white)，並不因遇硫化氫而變黑，故常用做油漆，及橡皮的填充劑。

氫氧化鋅 [Zinc hydroxide, $\text{Zn}(\text{OH})_2$] 苛性鹼加於鋅鹽溶液中，生成一種白色膠狀沉澱，即氫氧化鋅。

氫氧化鋅遇熱分解為氧化鋅，溶於稀酸中成鋅鹽，與鹼作

用，則生鋅酸鹽。



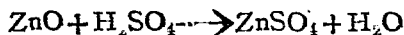
氫氧化鋅和強酸作用，呈顯鹼性；和強鹼則呈酸性，所以稱爲兩性氫氧化合物(amphoteric hydroxide)，見(24.2.2)。

氯化鋅(Zinc chloride, ZnCl_2)，溶解鋅或氧化鋅於鹽酸中，即生氯化鋅。



氯化鋅爲無色易溶的晶體，氣化與蒸餾均不能分解，富吸溼性，易溶於水或酒精中，其溶液具殺菌力，故常用作電桿及鐵道枕木的防腐劑；並爲多種氧化物的良好溶劑，故在銲接前，常用以清除金屬表層的雜質。

硫酸鋅(Zinc sulfate, ZnSO_4) 溶解鋅或氧化鋅於硫酸中，即得硫酸鋅。



工業上大量製取，則用閃鋅礦緩緩加熱，久置以後，用水浸出，使其結晶而得。

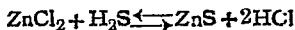
硫酸鋅爲斜方柱狀無色結晶，每分子中含有七分子的結晶

水($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 此晶體俗稱皓礬 (white vitriol), 多用作眼藥及染色工業上的媒染劑。

硫化鋅(Zinc sulfide, ZnS) 硫化鋅為白色粉末, 不溶於水, 用硫和鋅直接化合或加硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 於鋅鹽溶液中製得。

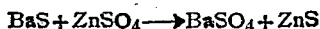


通硫化銨於鹼性鋅鹽溶液中, 硫化鋅即可沉澱析出。如溶液不呈鹼性, 則硫化鋅不能沉澱, 而溶於所得的酸性溶液中, 成一平衡狀態。



碳酸鋅 (Zinc carbonate, ZnCO_3) 加碳酸銨鈉於硫酸鋅溶液中, 即得白色粉末狀碳酸鋅。若用碳酸鈉, 則得鹼式碳酸鋅 $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ 。

鋅銀白 (Lithopone) 為硫化鋅和硫酸鋇的混合物, 二者都不溶於水, 乃一種不變色而被覆力甚強的白色顏料。用以粉刷牆壁, 製造油漆, 頗為適宜。可由硫化鋇和硫酸鋅的溶液, 以適當的比例, 混合沉澱後製成。



[26.0.4] 鎘 (Cadmium, Cd)

鎘常和鋅在礦中共生, 當煉鋅時, 每有少量硫化鎘被還原而成金屬鎘, 如將混有鎘的鋅溶於稀硫酸中, 再加金屬鋅, 即得沉澱的純鎘。



鎘和鋅同為青白色的金屬, 展延性較鋅為強, 露於空氣中,

則漸變黑色，鎘經強熱，即燃燒而生褐色氧化鎘(CdO)，其活動力小於鋅，與鋇、鉛、錫熔合，可成熔點很低的合金，稱為武德合金(Wood's metal)[見(2).0.4]。

氧化鎘(Cadmium oxide, CdO) 鎘在空氣中燃燒，即得褐色的氧化鎘。加熱於碳酸鎘或硝酸鎘亦可製取。氧化鎘不溶於水，但能溶於酸中而成鎘鹽。

氯化鎘(Cadmium chloride, CdCl₂) 氯化鎘可由鹽酸和鎘或氧化鎘作用製得。由水溶液中分出的為白色具有絲光的晶體，含兩分子結晶水，易風化，遇熱則變成無水物。

硫化鎘(Cadmium sulfide, CdS) 通硫化氫於鎘鹽的溶液中，則生成硫化鎘的黃色沉澱。

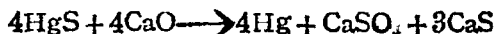


硫化鎘不溶於水及稀酸，為油畫及水彩畫中的黃色顏料，稱為鎘黃。

[27.0.5] 汞(Mercury, Hg)

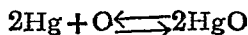
汞俗稱水銀，能單獨存在，亦常和金或銀(成汞齊)產出，辰砂(cinabar, HgS)乃紅色結晶體，為最重要的汞礦。我國貴州、廣西出產最富，湖南和四川也多出產。

汞的提煉 汞為不活潑的金屬，即其化合物也易分解，故極易製取：將辰砂在空氣中焙燒或和氧化鈣共同加熱，即得汞的蒸氣，收集此種蒸氣，冷凝後，便成純汞。

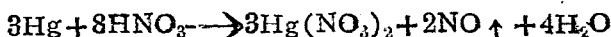


汞的性質 汞為銀白色的液態金屬，為良導體，冷至 -39° ，則成具延展性的銀狀固體。熱至 358° ，則成無色有毒的蒸氣。除鐵和鉑外，和多種金屬可成合金，稱為汞齊(ama'lgam)。汞齊加熱，汞即成蒸氣逸出，而將金屬遺留，故冶金術中多利用此混汞法以提煉金銀[見(26.0.4)及(26.0.2)]。

汞在常溫時，露於空氣中，不生變化，熱至接近沸點時，則生紅色的氧化汞。若溫度更高，則氧化汞分解為汞及氧，故此作用為可逆的。



汞不溶於鹽酸，而能溶於濃硝酸及熱濃硫酸中。



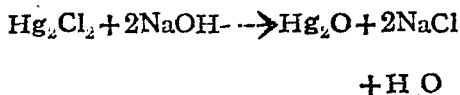
汞與鋅、鎬所成的合金，可以補牙；和錫所成的合金，可以製鏡。汞比重大而膨脹均勻，故可用作氣壓計及溫度計。其蒸氣在電弧間，能發生強烈的紫外線，所謂太陽燈(sun lamp)，即應用此理製成。其構造係在玻泡內*，封入兩個鎢尖，及少量汞蒸氣，通電時，鎢尖間發生電弧，汞蒸氣遂發生光波極短的紫外線(圖76)。

*普通玻璃不見使紫外線通過，所以太陽燈最好是用透明的石英，或特製玻璃製成。

汞的主要化合物

氧化亞汞 (Mercurous oxide, Hg_2O)

加苛性鹼於亞汞鹽溶液中，即生一價汞的氧化物，稱為氧化亞汞。



氧化亞汞為黑褐色或黑色無定形粉末，性不安定，受熱即分解為氧化汞。

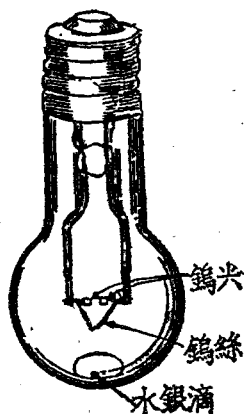
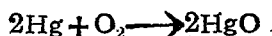


圖 76 太陽燈的燈泡

氧化汞 (Mercuric oxide, HgO) 氧化汞俗稱三仙丹，將汞在空氣中熱至將近沸點時，即生紅色粉末狀氧化汞。

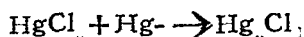


黃色的氧化汞則由苛性鹼與汞鹽溶液作用而得。

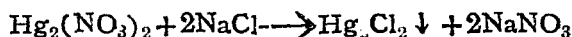
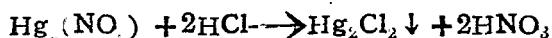


黃色氧化汞加熱至 400° 以上，即變為紅色，強熱氧化汞，可以製氧，惜價值過昂，僅有歷史趣味而已。

氯化亞汞 (Mercurous chloride, Hg_2Cl_2) 氯化亞汞俗稱甘汞 (calomel)，為白色難溶於水的固體，由氯化汞與汞混合加熱後昇華而得。



於硝酸亞汞溶液內，加鹽酸或可溶的氯化物，亦可生白色沉澱的氯化亞汞。



氯化亞汞溶於酒精中，受日光作用，即分解而生氯化汞和金屬汞。



氯化亞汞難溶於水，故毒性甚微。醫藥上常用作下劑或利尿劑。惟露於日光中，易分解而生劇毒的氯化汞，故氯化亞汞宜藏於暗處。

氯化汞 (Mercuric chloride, HgCl_2) 氯化汞俗稱昇汞 (corrosive sublimate)，可由食鹽與硫酸汞混合加熱昇華而得。



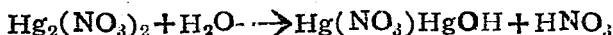
氯化汞為白色針狀的結晶，微溶於水，易溶於熱水及酒精中，性極毒。其溶液有殺菌力和防腐力，故外科手術上多用稀薄溶液(約0.1%)以洗滌傷口，與蛋白質相遇，則凝成不溶物，所以蛋白質為解昇汞毒的良劑。

硝酸亞汞 (Mercurous nitrate, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 汞與稀硫酸作用，生硝酸亞汞，因汞不能取代酸中的氫，必先成為氧化

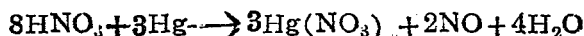
物然後和硝酸作用而成硝酸鹽，故不可加熱，以防止氧化，並須有過多的金屬汞存在，方能使此作用完成。



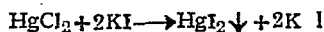
硝酸亞汞易起水解，生白色鹼式硝酸亞汞沉澱。



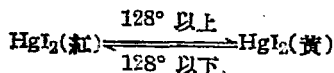
硝酸汞(Mercuric nitrate, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) 金屬汞完全溶解於過多的熱硝酸中，即得硝酸汞(與硝酸亞汞比較)。為一種白色能溶的鹽類，亦易起水解，故常保於硝酸溶液中。



碘化汞(Mercuric iodide, HgI_2) 將汞和碘同置研鉢中研磨，并以酒精潤溼，即得紅色的碘化汞，加碘化鉀於氯化汞溶液中，亦可製得。



如此所得的碘化汞，起初為黃色，沉澱後漸成紅色。在 128° 以下，碘化汞為紅色晶體，在 128° 以上，則變成黃色。



類此同一物質因溫度不同而變易其形態的，稱為互變態(enantiotropy)；發生變更的溫度，稱為轉移點(transition point)。又如針狀硫和菱形硫，以 95.6° 為轉移點 [見(14.1.1)]。高於此溫度針狀硫安定，低於此則菱形硫安定，亦即互變態的一例。但如黃磷與赤磷，不因溫度上下而互變其形態的，稱為單變態(monotropy)。

碘化汞不溶於水，但能溶於碘化鉀溶液內，在此溶液中，再加苛性鹼，即成一種試藥，稱為納思爾試劑 (Nessler's reagent)，此種試藥，遇氮或銨鹽，生赤褐色沉澱，故常用以檢定氮的存在。

硫化汞 (Mercuric sulfide, HgS) 天然產的硫化汞為紅色，俗稱辰砂。遇硫化氫於汞鹽溶液中，可得黑色無定形粉狀的硫化汞。若將此黑色硫化汞在杜絕空氣時加熱，使其昇華，則變成紅色，可用作紅色顏料，俗名銀硃 (vermillion)。硫化汞無毒性，與硝酸及硫酸均無作用，但能溶於王水，生一種複鹽 $[\text{H}_2\text{HgCl}_4]$ 。

習 題

- 粗製食鹽，甚易潮解，並有苦味，何故？
- 鎂在空中燃燒，除成白色氧化鎂外，尚有氮化鎂產生，燃燒鈉或鈣則否，何故？
- 何謂閃光劑？用途如何？
- 鎂離子在含有足量的銨鹽溶液中，不能由加氨水而發生沉澱，何故？
- 完成下列方程式：
 - $\text{SiO}_2 + \text{Mg} \longrightarrow ?$
 - $\text{CO}_2 + \text{Mg} \longrightarrow ?$
 - $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg} \longrightarrow ?$
 - $\text{MgCl}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow ?$
 - $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow ?$
- 航海者須帶淡水，除供飲用外，尚有何用？其故安在？
- 硬水中常含酸式碳酸鎂 ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)，試設想其來源。
- 鐵皮表面塗上一層鋅，俗稱白鐵，能防止鐵的生鏽，何故？

第二十八章 鋁及染料

第一節 鋁

土族元素——鋁 鋁的主要合金——鋁的主要化合物——鋁熱劑
——明礬——複鹽和錯鹽

[28.1.1] 土族元素

土族元素在週期表上，為屬於第三屬的元素，包括硼、鋁、鎳(gallium)、銦(indium)和鉈(thallium)，原子價都是三價。除硼在第二十三章中已討論外，鎳、銦和鉈三元素，存量很少，無關重要，茲將其物理性質，列表如下，以資比較；至鋁及其主要的化合物，則分述於後。

元素	符號	原子序	原子量	原子價	熔點
硼	B	5	10.82	III	2200°C 以上
鋁	Al	13	26.97	III	657°
鎳	Ga	31	69.72	II, III	30°
銦	In	49	114.76	III	1°
鉈	Tl	81	204.39	I, III	303°

[28.1.2] 鋁

1. 鋁的存在和提煉 在地球上存量最多的元素，除氧和矽外[1.0.4(3)]，其次為鋁(aluminium, Al)，但無單獨存在的，都成各種化合物，分布於多種礦物中，其中最重要的，為鐵

鋁氧石(bauxite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 冰晶石(cryolite, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$) 剛石(corundum, Al_2O_3) 等; 各種寶石亦大都為純粹或不純粹的氧化鋁的美麗晶體; 此外如黏土、長石、雲母等, 也含有鋁元素在內。

鋁的化學性質很活潑, 在電爐中不能用碳還原其氧化物以製取, 故以前和銀同樣珍貴, 自 1886 年美人荷爾* (Charles M. Hall) 首先發明電解氧化鋁以製造純粹的金屬鋁以後, 鋁的提煉, 日漸興盛, 現則已和鐵同樣普遍。提鋁方法, 係將純氧化鋁和氟石(CaF_2) 或冰晶石, 共盛於內壁

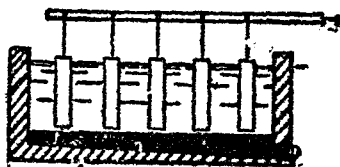


圖 77 用電解法製鋁

塗有耐火材料的鐵坩堝內。此坩堝作為負極, 另插一碳棒於坩堝中, 作為正極, 通過強電流時, 氧化鋁被熔融, 並起電解作用, 鋁即於負極坩堝內析出, 由槽底外流**, 同時氧由正極成二氧化碳逸出。置在坩堝內的氟石或冰晶石, 始終不變, 僅混於氧化鋁中, 使其熔點變低, 以做溶劑而已。

2. 鋁的性質 鋁為有光澤的銀白色金屬, 質堅而輕, 比重

*荷爾是美國阿柏林學院 (Oberlin College) 的學生, 發明電解氧化鋁以製鋁時, 年僅二十二歲。

**此時坩堝內的溫度約在 $900-1000^\circ\text{C}$ 左右, 而鋁的熔點僅為 659°C , 故成液態而沉於坩堝流出。

爲 2.7, 熔點爲 659°C, 富展延性, 爲熱及電的良導體, 甚難焊接, 故不適於鑄造。能耐空氣和水的侵蝕, 不易生鏽, 因在空氣中易起氧化, 在表面生一薄層的氧化物, 足以防護其內層, 使不再受氧化作用。在空氣中強熱, 則發強光而燃燒, 成氧化鋁, 對冷稀硫酸及硝酸不起作用, 但易溶於鹽酸及熱濃硫酸中; 又極易溶於鹼溶液中, 生成鋁酸鹽(aluminate), 並放出氫:



3. 鋁的用途 鋁質堅而輕, 可供飛機、汽車及理化器械等製造, 能傳熱和導電, 故常用製烹飪用具, 並代銅作導電材料。在空氣中, 不易生鏽, 亦能代銀製作器皿, 又可作成多種合金, 如鋁青銅(aluminium bronze), 鎂鋁齊(magnalium), 堅鋁(duralumin)等, 此類合金均較純鋁易於鑄造, 且更堅韌, 飛機器材尤多用之。鋁粉可製油漆塗料, 塗布他種金屬表面, 藉防腐蝕。和氧化鐵或其他金屬氧化物的混合物, 可作鋁熱劑(thermite), 用燃着鎂條引火, 即起反應而生 3000-3500°C 的高熱, 可用以焊接鐵軌和機軸等物。



鋁爲強還原劑, 凡不易由氧化物還原的金屬, 如錳、銻、鎳、鉍等, 都可用鋁使之還原, 故鋁在冶金術上頗爲重要, 這種以鋁還原金屬法, 特稱爲鋁冶術(alumino-thermic process)[見 25.]

0.2(2)]. 鋁的合金,用途甚廣,茲再將其中重要的,表列於下:

名 稱	成 分	用 途
堅鋁 duralumin	Al 95.5%; Cu 3.4%; Mn 1.0%; Mg 0.5%.	最堅硬的鋁合金,可作 航空及汽車材料.
鋁黃銅 aluminium brass	Cu 68-70%; Zn 27-31%; Al 1-5%.	可作推進機翼及舵等.
鋁青銅 aluminium bronze	Cu 90%; Al 10%.	堅硬不易腐蝕 可作裝 飾器具.
鐵鋁齊 magnalium	Al 90-94%; Mg 10-6%.	可作科學儀器及天平 臂架等
錳青銅 manganese bronze	Cu 86%; Zn 7.1%; Sn 0.5%; Fe 1%; Mn 0.5%; Al 1%.	不易受侵蝕,可作推進 機翼.

[28.1.3] 鋁的主要化合物

1. 氧化鋁 (Aluminium oxide, Al_2O_3) 氧化鋁又稱鋁氧 (alumina), 可由強熱氫氧化鋁製得.



由天然出產的氧化鋁, 稱為剛石 (corundum), 為菱形結晶, 硬度僅次於金剛石, 質純的無色透明, 如含有微量雜質, 則呈美麗的紅青等色; 佳者製成寶石, 劣者即作研磨材料和製鐘錶的軸承等用.

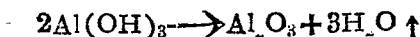
紅藍寶石均為品質頗高的氧化鋁天然晶體, 所呈各種美麗色澤, 即因含微量雜質, 例如含 Cr_2O_3 的呈紅色, 含 Fe_2O_3 或 TiO_2 的呈藍色. 現又有人造寶石 (artificial gem), 法將氧化鋁

與他種金屬氧化物共熔，使成各種顏色，性狀幾與天然寶石類似，極難鑑別。

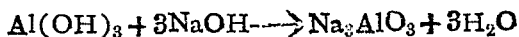
2. 氫氧化鋁 加氨水於鋁鹽溶液，生膠狀白色沉澱，即為氫氧化鋁(aluminium hydroxide)，



氫氧化鋁加熱，即分解而成氧化物及水：

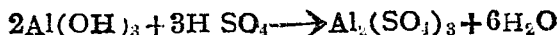


若遇強酸，則呈弱鹼性，生可溶性的鋁鹽；遇強鹼，則呈弱酸性，而生可溶性的鋁酸鹽。故稱為兩性氫氧化合物[見(24.2.2)]。

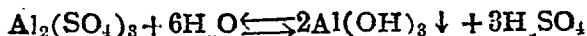


氫氧化鋁易與可溶的有機色質結合，成不溶的物質，故在染色術上，常用為媒染劑(見下節)，有時也用以淨水。

3. 硫酸鋁 溶氫氧化鋁於硫酸中，蒸發後，則得硫酸鋁(aluminium sulphate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$):



硫酸鋁通常為白色塊狀物，易溶於水，其溶液具澀甘味，呈弱酸性反應。



此時氫氧化鋁的生成，能將浮懸於水中的膠狀體 [8.5.1] 吸着下沉，所以常用作媒染劑和飲料水的清淨劑。

將硫酸鋁和硫酸鉀的濃溶液適當混合，蒸發後，即有一種無色八面體結晶析出，叫做硫酸鋁鉀 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)，通常叫做鉀明礬 (potash alum)，如受熱失去結晶水，則成白色粉末，叫做燒明礬，亦名枯礬。

明礬分子式中的鋁原子，可由其他三價金屬元素如 Fe, Mn 和 Cr 等代替，或由其他一價的 Na 和 NH₄ 等代替其 K 原子；故明礬的分子通式，可以 $\text{R}_2\text{III}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{R}'_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{R}^{\text{III}}\text{R}'(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 來表示：

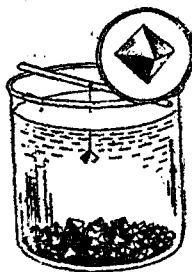


圖 78

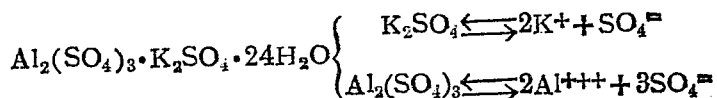
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	鉀明礬(無色)(明礬)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	銨明礬(無色)
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	鐵明礬(淡紫色)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	鉻明礬(黑紫色)
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	錳明礬(淡紅色)

4. 矽酸鋁 矽酸鋁常和鉀、鈉、鈣等矽酸鹽結合成各種礦物，如長石 (feldspar, KAlSi_3O_8)，雲母 (mica, $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$) 等類。經長時間風化以後，鉀鹽漸次溶解，矽酸鋁即和遺留的氧化矽相混，而成黏土或陶土 (見 [23.1.1])。純淨的黏土，即所謂高嶺土 (Kaolin, $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，也就是純淨的矽酸鋁。除氫氧

酸外，矽酸鋁不受其他酸鹼的作用。矽酸鋁與水調合，加熱後，即變硬，且不容融，所以為製造陶器器的主要原料。

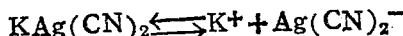
[28.1.4] 複鹽和錯鹽

上述的鉀明礬係由硫酸鉀和硫酸鋁，依一定比例結合而成，當明礬溶於水中時，鉀和鋁仍電離而成正離子 Al^{+++} 和 K^+ ：



像這種由二種或二種以上的鹽類結合，在溶液中仍能產生原來的正離子的，稱為複鹽(double salts)。

又如銀氰化鉀 $KAg(CN)_2$ 亦為由氰化鉀 KCN 和氰化銀 $AgCN$ 二鹽結合而成，但在溶液中，不復產生銀離子 (Ag^+)，僅有鉀離子和 $Ag(CN)_2^-$ 離子：



像這種由二種或二種以上的鹽類，經化合後在溶液中產生一種錯離子的 (complex ion)，稱為錯鹽 (complex salts)。黃血鹽 $K_4Fe(CN)_6$ 和赤血鹽 $K_3Fe(CN)_6$ 等，都是錯鹽。

第二節 染料

染料的分類——顏色的理論——媒染劑——靛藍——茜素——陰丹士林

[28.2.1] 染料的分類和理論

染料是一種有色的物質，能固着於纖維上，雖經摩擦洗滌，都不易褪色。染料的種類很多*，有能直接固着於纖維上，亦有必須藉其他物質或特種手續，始能固着於纖維上，就其性質，可分為下列三類：

1. 直接染料(Direct dyes) 染料能溶於水的，如苦味酸，剛果紅等，當衣物侵入此種濃色溶液中，染料即能固着於衣物上，這叫直接染法(direct dyeing)，多用以染動物性的纖維(如絲毛等)。如將絲毛織物，加苦味酸的溶液共煮，即成黃色，此種固着色素，不因水洗而減褪。但如用於棉織物，則一經水洗，即被溶去。所以一種染料的使用，均有其一定限度，大凡直接染料固着於纖維上，保持其顏色不褪的原因，必由於和纖維組成中某種成分相結合，而成一種不溶性的物質所致。

直接染料，有鹼性和酸性的不同。對於動物纖維，能直接染色，而對於植物纖維，無附着力的，則須另加媒染劑，以助其染色。

2. 媒染染料(Mordant dyes) 多種有色物質，不能直接固着於纖維上，必須與他種物質同時使用，方能作為染料，此種另加的物質，叫做媒染劑(mordants)。如前述氫氧化鋁、明礬、氫氧化鐵和氫氧化錫等，均為通常應用的媒染劑。媒染劑與染

*染料的發見，日新月異，種類繁多，現已有 7000 種，而常用的，則不過 50

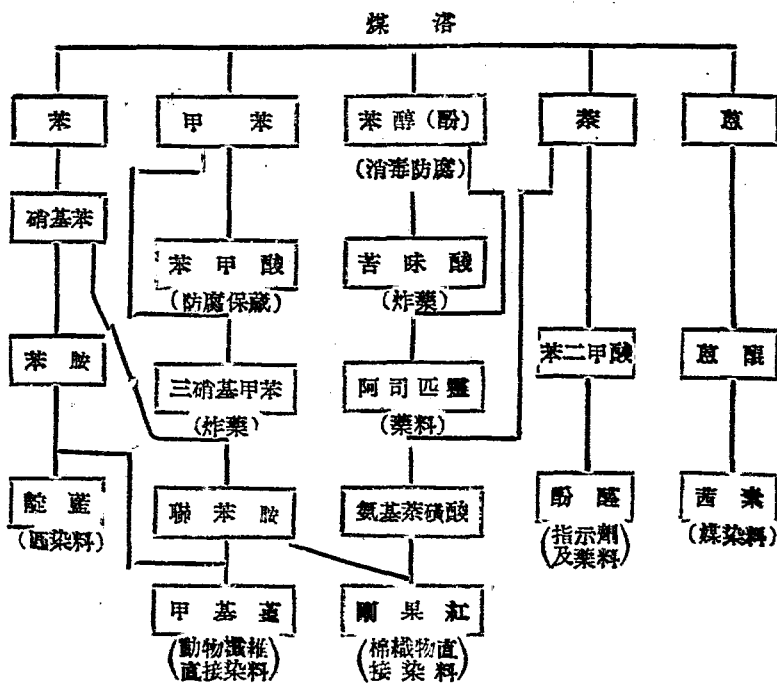
料結合，生成不溶性的有色化合物，以固着於纖維體上，故所染成纖維的顏色，自不能純以染料為主，而與生成的化合物大有關係，如同一染料，用不同的媒染劑，則所生成的顏色，亦各不同。例如茜素(alizarine)為一種媒染染料，若將纖維浸於茜素的水溶液內，雖成黃色，但洗後即褪，如預加適量的鋁鹽媒染劑，則可染成紅色，加鐵鹽可染成暗紫色，且都不褪色。

3. 匹染料 (Vat dyes) 凡不溶性的染料，先變成能溶的鹼性物，經氧化後復能生成染料，使色素固着於纖維上的，叫做匹染料。如靛藍(indigo blue)原不溶於水，但還原後，變為可溶於鹼類的無色鹼性物，即成所謂靛白(indigo white)，將織物在靛白溶液中浸染後，露置空氣中，經氧化作用，復變為不溶性的靛藍，固結於纖維上，而達到染色的目的；此種方法，叫做匹染法(vat dying)，所用染料，稱為匹染料，其優點為不必需用媒染劑，即可染色，對於棉織物，尤為適宜。

一種顏色的產生，根據目前已知理論，不外二種原因。一是屬於物理的，由物理學，知太陽光線是由於七種波長不同而顏色各異的單色光所組成。當光線投射於一物體的表面時，如全部吸收，物體現黑色，反之，全部反射，就成白色；如一部分反射，則現出此反射部分的顏色。上章所述，碘化汞因溫度不同，有黃紅兩色，是因溫度不同，分子的組織亦異，光線的反射也就改變。第二是屬於化學的，多種物質能顯出其本身顏色，係因其分子

中,含有一種特殊的原子團,叫做發色團(chromophore),如 $>C=O$, $-N=N-$ 等皆是.凡是含有發色團的物體,就能顯現顏色,成爲發色體(chromogen).此外還有一種原子團,本身並無顏色,僅在加強發色團的色彩,如 $-NH_2$ 和 $-CH_3$ 等,叫做助色團.染料的顏色是屬於第二種,故其分子必須具有發色團和助色團二者方可.

[28.2.2] 天然染料和人造染料



自煤溶所得一部分產物圖解

多數染料，如茜素、靛藍等，從前都由植物體中提取，稱為天然染料。至十九世紀末期，化學家發現此等天然染料的分子結構以後，經多次實驗，方始設法自煤渣中製取，今日所用的染料，都以煤渣為出發點，經過種種不同的方法合成。

1. 靛藍(Indigo blue, $C_{16}H_{10}O_2N_2$) 為最早應用的一種暗藍色天然染料，取自木藍和菘藍的葉中。1880年，德人拜耳(Beayer) 確定其分子構造，設法用人工製造靛藍，但因成本過高，到1900年，改用茶為原料，於是成本減低，天然靛藍的市場，遂全被人造靛藍所奪取。

2. 茜素(Alizarine, $C_{14}H_8O_4$) 亦為最早所用的一種紅色染料，取自茜草根中，1838年，格來勃(Gräbe)和利白門(Lieberrmann)二氏，首先合成法製得，但無商業價值，現已改用煤渣中的蒽以做原料。因茜素能與某種金屬氫氧化物結合而成多種顏色，故可染成多種不同的色彩。如茜素在氫氧化鈉溶液中，加過量的鉀明礬溶液，即能染成俗通所謂土耳其紅。同樣，若加鐵明礬為媒染劑，則得暗紫色；其他各色，由多種不同的金屬氫氧化物，均可染得。

3. 陰丹士林(Indantrene, $C_{24}H_{14}O_4N_2$) 這是一種很著名的藍色染料。在鹼性溶液中，還原後，變成可溶的無色化合物，被空氣氧化，即成不溶的藍色，和靛藍極相似。

4. 曙紅 Eosin, $C_{20}H_8O_5Br_4$) 亦名四溴螢光紅(tetrabromofluorescence)，不溶於水，但易溶於鹼性水溶液中，成紅色溶液，加水稀釋後，生鮮明的綠色螢光。絲、毛可在酸性溶液中直接染色，棉織物則須先以錫、鉛或鋁鹽等為媒染劑，所染得的成品，為美麗的桃紅色，亦呈顯著螢光。

習 題

1. 解釋下列名詞：

- (a) 媒染劑, (b) 媒染染料 (c) 匹染料,
(d) 直接染料, (e) 發色團, (f) 助色團.

2. 複鹽和錯鹽怎樣不同 試舉本書以外的二個例子.
3. 黑布和白布 根據物理原理, 此種顏色的生成, 有何差異?
4. 根據物理學, 紅顏料何以呈紅色?
5. 為什麼有許多顏色的衣服, 在燈光下看起來就不同?
6. 除鋁以外, 有什麼輕金屬更適於製造機件? 又因何故不克普遍應用?
7. 什麼叫做黏土? 其主要的成分是什麼? 怎樣造成?
8. 如用黏土和濃硫酸共熱, 有何種硫酸鹽產生?
9. 試說明下列二種作用, 何者為完全反應, 何故?



10. 設有白色粉末三種, 試設法檢定何者為 $\text{Al}(\text{OH})_3$? 何者為 ZnSO_4 ? 何者為 $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
11. 何謂明礬? 其通式如何?
12. 人造寶石是怎樣造成? 天然寶石的主要成分是什麼? 怎麼會有各種顏色?
13. 10 克鋁粉, 和過量的氫氧化鈉共煮, 於 25°C 及 70mm 時, 能產生氫若干毫升?
14. 假使鋁氧石(bauxite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)中, 含氧化鐵為 12%, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 為 88%. 須用此種礦石若干克, 方能製得金屬鋁 100 克?
15. 鋁為一種活潑金屬, 何以常用以製造鍋、罐等而無妨?
16. 若假製 0.1N 之硫酸鋁(無結晶水者)溶液 2 升, 需用硫酸鋁若干克? 取出上種溶液 25 毫升能與若干毫升氨水(2N)起作用, 能將鋁離子完全沉澱? 此種作用能以氫氧化鈉代氨水否? 何故?

第二十九章 錫 鉛 錳 鉻

錫——錫礦——錫的提煉和合金——錫酸——錫離子的檢查
 鉛礦和提煉——鉛的合金——鉛鹽——鉛糖——鉛白
 塗料——漆——蓄電池的放電和充電

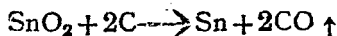
第一節 錫和鉛

[29.1.1] 錫(Tin, Sn)

(1) 錫礦及冶煉 錫在我國、印度和埃及，使用最早，遠在有史以前，已有青銅器，即銅錫的合金。

錫的主要礦石為錫石(cassiterite, SnO_2)。我國主要產錫地，首為雲南箇舊，次為廣西富川、賀縣、鐘山，以及湖南、江西、廣東等省均有出產。世界產地以英屬馬來半島最富。

錫的冶煉係先擊碎礦石，用水洗去泥土以及比重較小的雜質，然後在空氣中煨燒，以除去硫、砷等物；再通過電磁分礦機(electro-magnetic separator)，分出磁性氧化鐵，末後置反射爐中，用碳還原，可得純錫(99.5%)由爐底流出；不純的雜質即留在爐中，另行移去。



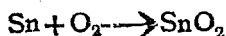
(2) 錫的性質和用途 錫為白色光澤如鐵的金屬，比重為

7.3, 質軟, 富展性, 可捶成極薄的錫箔, 以包裝揮發性香料、糖果及烟捲等, 而防止其揮發和氧化。

錫的韌性, 以在 100°C. 時為最大, 至 200°C. 則易粉碎, 至 230°C. 則熔融而成液態. 和鉛所成的合金, 為極有用的焊藥; 與汞合成錫汞齊, 常用以製鏡. 當純錫熔融凝固時, 則結成晶體, 彎曲錫棒時, 每微發裂聲, 即晶體表面相摩擦的緣故。

錫在空氣中不易氧化, 對水汽及二氧化碳均無作用, 又不為弱酸 (如有機酸等) 所侵蝕, 故常鍍於鐵片表面, 而成馬口鐵 (tinplate), 以製錫罐、玩具及烹飪器具等用。

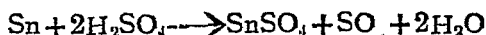
錫在空氣中強熱, 則燃燒發白光而成氧化錫。



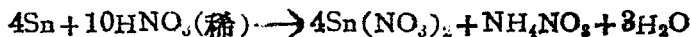
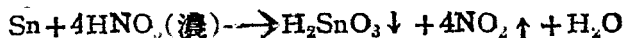
錫在稀酸中, 溶解極緩, 但易溶於濃鹽酸。



和濃硫酸加熱, 則生二氧化硫。



錫與硝酸作用, 因濃度不同而異, 如遇濃硝酸, 即生白色不溶之偏錫酸 (metastannic acid, H_2SnO_3), 遇冷稀硝酸, 則生硝酸亞錫 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 。



[29.1.2] 錫的主要化合物

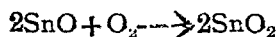
錫有二或四兩種原子價，其化合物因此分爲二組。

1. 氧化物 有 SnO , SnO_2 兩種，前者叫氧化亞錫，後者叫氧化錫。

氧化亞錫(Stannous oxide, SnO) 係將氯化亞錫(SnCl_2) 與碳酸鈉同熱，再用熱水充分洗滌，其生成物即得黑色粉末狀的氧化亞錫，不溶於鹼類*。



如將氧化亞錫在空氣中加熱，則得氧化錫，氧化錫爲白色針狀晶體，不溶於水及酸類*，但溶於鹼類，此爲其重要區別。



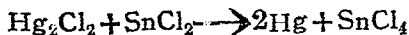
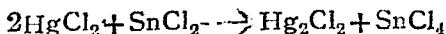
2. 氯化物 有氯化亞錫(s'annous chloride, SnCl_2) 及氯化錫(stannic chloride, SnCl_4) 二種，將錫與鹽酸作用後，氯化亞錫爲白色針狀結晶，此物特性頗易氧化，爲一種還原劑，且易起水解作用，故通常製備溶液時，必須先加 HCl ，以防止發生鹼式氯化亞錫的沉澱。



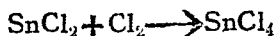
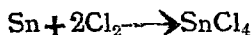
氯化亞錫又善吸收金屬氯化物中的氯，以使金屬還原。例如

* SnO 係鹼性氧化物， SnO_2 爲酸性氧化物，凡不同原子價所成的某同一金屬的氧化物，其原子價高的顯酸性，低的顯鹼性，幾已成一通例。

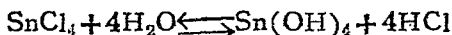
遇氯化汞的水溶液，先成氯化亞汞的白色沉澱，然後汞被還原。



氯化錫係由錫或氯化亞錫加熱，再通入氯以製得。



此鹽和亞錫鹽不同，為一種發烟性無色液體，溶於水，則水解而生 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的膠狀沉澱，析出鹽酸。



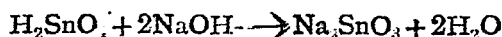
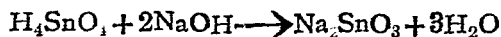
遇氯化銨，則化合成粉紅鹽 (pink salt, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$)，可作媒染劑。在軍事上，有時用氯化錫以製烟幕彈、手榴彈中的烟霧及防火布等用。

3. 氫氧化物 氯化亞錫或氯化錫的溶液與氫氧化鈉作用，則生氫氧化亞錫 ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) 及氫氧化錫 ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) 的白色膠狀沉澱，頗類氫氧化鋅及氫氧化鋁。



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 均為兩性化合物，惟酸性較著，故又稱錫酸及亞錫酸 (H_4SnO_4 , H_2SnO_2)。錫酸失去水分子後，則

變成偏錫酸(H_2SnO_3)。正錫酸或偏錫酸溶解於氫氧化鈉中，都生錫酸鈉。



亞錫酸則成亞錫酸鈉。



錫酸鹽類在染色術中，均為重要的媒染劑。

錫離子的檢驗 亞錫離子無色，遇硫化氫則生硫化亞錫的黑褐色沉澱。



錫離子亦無色，所不同的，是遇硫化氫，則生黃色的硫化錫沉澱。



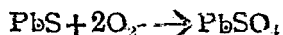
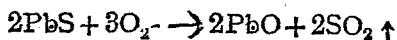
二者同能溶於多硫化鈉溶液中。

[29.1.3] 鉛(Lead, Pb)

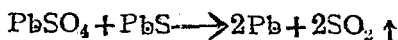
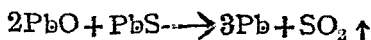
(1) 鉛礦及冶煉 天然礦產有方鉛礦 galena, PbS), 白鉛礦(cerussite, PbCO_3)及硫酸鉛礦(anglesite, PbSO_4)等, 其中以方鉛礦產量多, 且較重要。

我國產地以湖南水口山最著, 其他為山東、河南、浙江各省都有, 但有開採價值的不多。

鉛的冶煉, 係先置方鉛礦於反射爐中, 通入充分空氣, 則一部分因氧化而變為氧化鉛及硫酸鉛。



次隔絕空氣，再加高溫，則氧化鉛、硫酸鉛分別與未變化的方鉛礦作用，將鉛析出。



又有將方鉛礦和鐵及焦炭共熱，鉛亦可析出。



由上二法製得的鉛，其中多含銻、錫、銅等雜質，以致質硬而脆。欲得純鉛，須再置於淺底的反射爐中，加熱熔融，使雜質氧化成熔渣浮出。

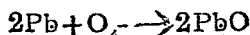
(2) 鉛的性質和用途 鉛為暗青色有光澤的金屬，質軟，可以刀割，能壓管或展板，但不能展為薄片，或抽成細絲，比重 11.4，沸點 1525°C.，熔點 326°C.，常用製坩堝、水管、包裹電纜、低熔合金、電解槽襯壁、桿鑄(Solder)、蓄電池及活字金等。

鉛的新切面，在空氣中極易失去光澤，即因受空氣中二氧化碳及水汽的作用，成氧化鉛及鹼式碳酸鉛($\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$)的薄膜，能防止內部，使不再變化。

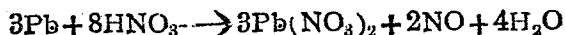
鉛管受水中所含的硫酸鹽、酸式碳酸鹽等作用，使鉛變為不溶的硫酸鉛和碳酸鉛，固著於表面，可令抗蝕力增強，凡新管

表面光亮，未成晦暗的，最易氧化成氫氧化鉛，引起中毒，尤以軟水為甚，須加留意。

鉛在空氣中加熱，生黃色氧化鉛。

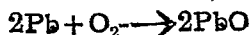


鉛幾不易為硫酸或鹽酸所侵蝕，因其生成物難溶於水。故製硫酸用的鉛室法，即利用此理。但能溶解於硝酸及醋酸中，生成鉛的硝酸鹽及醋酸鹽，易溶於水。



[29.1.4] 鉛的主要化合物

(1) 氧化物 一氧化鉛 (lead monoxide, PbO) 為加熱碳酸鉛或鉛於空氣中所生成的化合物。

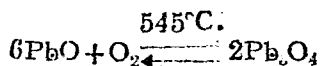


一氧化鉛俗稱密陀僧 (litharge)，為黃色粉末，略溶於水，易溶於硝酸及醋酸中。如與玻璃熔合，則成光線折射率甚大的矽酸鉛。與甘油混合，能結合成極硬的物質，常用為膠合劑。熱至 585°C 以上，則成一氧化二鉛* (lead suboxide, Pb_2O)，為灰色粉末。

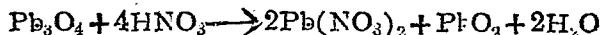
由一氧化鉛加熱至 400°C – 500°C ，再通以空氣，即得四氧化

*凡鉛的氧化物經強熱後，均成一氧化二鉛。

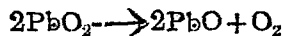
三鉛，但不可超過 545°C.，過此則四氧化三鉛又行分解。



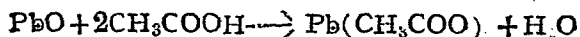
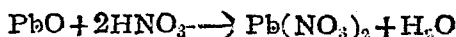
四氧化三鉛俗名鉛丹 (minium 或 red lead, Pb_3O_4)，大量用途為造赤色顏料或氧化劑。遇硝酸，生褐色過氧化鉛 (lead peroxide, PbO_2)。



過氧化鉛為棕色粉末，加熱，氧即逸出，故亦為一種氧化劑，又用以製造蓄電池。

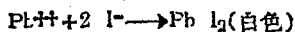


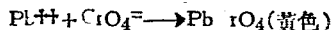
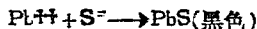
(2) 硝酸鉛 (Lead nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 及醋酸鉛 (Lead acetate, $\text{Pb}(\text{Ac})_2$) 溶解一氧化鉛於硝酸或醋酸，即得硝酸鉛或醋酸鉛。



二者都是白色結晶，易溶於水，呈酸性。醋酸鉛又稱乙酸鉛，因有甜味 俗稱鉛糖，有毒性，不能食，可作藥用。

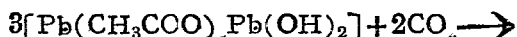
3. 鉛的其他鹽類 鉛離子遇氯離子 (Cl^-)、硫離子 (S^{2-})、鉻酸離子 (CrO_4^{2-}) 及硫酸離子 (SO_4^{2-})，即結合成白色、黑色或黃色的沉澱，均不溶於水，其反應如下：





氯化鉛對冷水無作用，而溶於熱水中，此其特性。鉻酸鉛俗稱鉻黃 (chrome yellow)，為一種黃色顏料，硫酸鉛為白色顏料，由此等作用，常用以檢查鉛離子的存在。

(4) 鉛白(Lead white) 鉛白就是鹼式碳酸鉛 (basic lead carbonate, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)，實驗室中由鉛鹽加碳酸鈉製取。工業上不外以乙酸與鉛作用，及利用空氣中二氧化碳，或發酵時所產生的二氧化碳製成：



鉛白是純白，質堅，貴重的白色顏料。加澱粉及香油調合，即成化妝用粉。主要用途為加乾性油，如亞麻仁油桐油等，煉合，以製成白色的塗料。惟此種塗料溶於水而生有毒的鉛離子，及遇硫化氫變黑，乃其缺點。

[9.1.4] 塗料(Paints) 塗料的目的，在使物體美觀，兼以防止腐蝕作用。其組成可分做三部：(1) 為媒液(vehicle)，通常是一種乾性油，如亞麻仁油及桐油等，藉空氣的氧化作用，結成一層堅韌、透明而不漏水的薄膜，能牢固黏着在物體的表面。(2) 底質(body)，這是各種極細的粉末，使塗料乾燥後，不致縮縮，並保存光澤，通常用鉛白、氧化鋅及密陀僧等。(3) 色料(pigment)，使塗料成為某種悅目的色

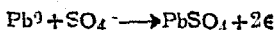
調，即以色料和底質相混合，加入煤液中而成，如加四氧化二鉛，成紅色，加鉛，成黃色；加鋅灰白，成白色等是。

漆*是我國使用最早的一種天然塗料。由漆樹皮層中分泌的一種流質，在空氣中受氧化後，結成極堅固而不透水的薄皮，透明美觀，且不用加底質，如欲配色，只要加入色料，即可鮮艷奪目。

[29.1.5] 鉛極蓄電池(Lead storage battery) 鉛極蓄電池的原料是純鉛，二氧化鉛和純硫酸。在電力廠及汽車等蓄電部分，為必不可少的裝置。其實鉛極蓄電池並非儲蓄電力，不過將電能先變為化學反應，當此反應逆向進行時，電流就再度產生。

普通鉛極蓄電池是由三個(6 弗打)，或六個電池(12 弗打)所組成。每一組電池中，各具一組由純鉛柵聯接的負極版，及鉛柵上塗有二氧化鉛(PbO₂)的一組正極版，分別結成正負極，交錯排列，其間再隔離以多孔橡膠絕緣版，同浸沒在純稀硫酸中(2%，比重 1.3)。

當二極連續放電時(dis charging)，負極鉛版上的鉛原子立即放出二個電子，而成鉛離子(Pb⁺⁺)，並與硫酸離子結合，成不溶的 PbSO₄ 沉澱分出。



此時負極鉛版上所遺下的二個電子，經導線流向正極 P₂O₅，與硫酸分子中的 H⁺ 中和，放出氫原子，同時 PbO₂ 立被還原成 PbO。PbO 為鹼性物質，與硫酸作用，又成 PbSO₄。

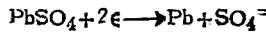


這樣，兩極板面的導線上就有電流產生；兩極版漸次同變成 PbSO₄，同時，硫

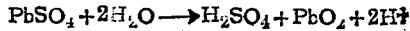
*漆中主要的成分為漆醇(uruhiol)，其化學式為 C₂₁H₃₂O₁₁，是福達的特產。

酸的溶液，也逐漸稀釋。此時須注意，電池中的電量，在未完全放盡前，即須再度充電(charging)。

充電就是將電池的正極，接在直流電的正極上，於是電路和放電時作用適相反，負極上的 $PbSO_4$ ，又經還原而為鉛：



正極上的 $PbSO_4$ ，經氧化又回復成 PbO_2 。



至於硫酸也同樣回復原來濃度。

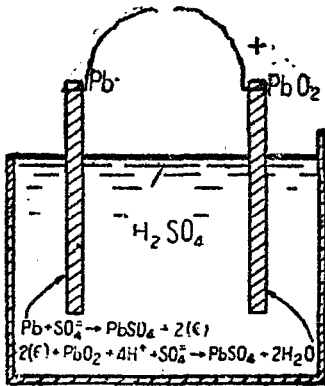


圖 79 鉛極蓄電池的放電作用

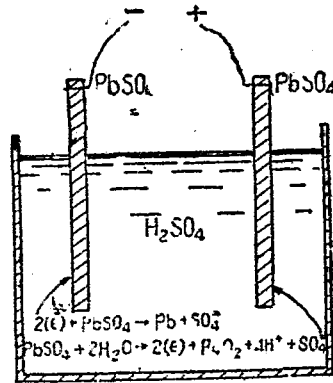
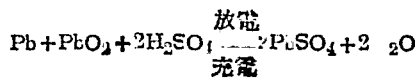


圖 80 鉛極蓄電池的充電作用

總之，鉛極蓄電池的化學反應 可以下式表示。



第二節 鉻和錳

鉻族元素——銀——鎢——鉬——鉻合金

鉻的主要化合物——各種鉻酸——鉻的氧化物——鉻版

錳礦——錳的合金——二氧化錳——錳系鹽及高錳鹽

[29.2.1] 鉻族元素

鉻(chromium, Cr), 鉬(molybdenum, Mo), 鎢(tungsten, W)及鈾(uranium, U)四元素, 總稱為鉻族元素(elements of chromium family). 其中以鉻為最重要. 本族與硫族元素, 同位於週期表中的第六屬, 可成二、三及六價的化合物. 其性質隨原子量的增加而遞變, 與氧、硫、氮及鹵素共熱, 可直接化合成不易還原的化合物. 其六價的氧化物為 CrO_3 , MoO_3 , WO_3 及 UO_3 , 均呈酸性, 可成 H_2RO_4 式的酸; 其物理性質有如下表:

元 素	原 子 量	原 子 價	比 重	熔 點
鉻 Cr	52.01	II, III, VI	7.1	161.°
鉬 Mo	95.95	IV, VI	10.2	2620
鎢 W	183.92	IV, VI	19.3	3370
鈾 U	238.07	IV, VI	19.7	1350

鉻有彩鉻鉛礦(wulfenite, PbMoO_4)和輝鉻礦(molybdenite, MoS_2)二種礦石, 將鉻礦煨燒成氧化物後, 再用氫或鉛還原, 即得金屬鉻.

鎢酸鈣 (scheelite, CaWO_4) 和鎢錳鐵礦 (wolframite, $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$) 為鈣和鐵錳的鎢酸鹽, 亦有共生於銅礦及錫礦中的。我國產鎢為世界著名, 其重要產地為江西、廣東和湖南等省。

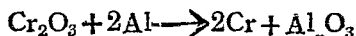
鎢的熔點甚高, 在 3000°C . 以上, 且不易氧化, 常用為白熱電燈的燈絲, 鎢鋼含 16-20% 的鎢, 可作高速度器械鋼。

鈾為一種放射性元素, 俟於第三十一章中合併討論。

[29.2.2] 鉻的提煉和性質

鉻的主要礦石為鉻鐵礦 (chromite, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) 和鉻酸鉛礦 (crocoisite, PbCrO_4)。

鉻可用鋁還原鉻的氧化物製得。



鉻為灰白色的金屬, 質堅脆, 常溫時在空氣中不生變化, 但在氧中赤熱, 則生綠色的三氧化二鉻 (Cr_2O_3), 溶於稀鹽酸及硫酸中生亞鉻鹽, 但與硝酸無作用。

鉻的主要用途在製造合金。鉻鋼 (chrome steel) 質硬而韌, 可造軍艦甲板及碎礦機的臼齒等。鎳鉻 (nichrome) 含鎳 60%, 鉻 15% 及鐵 25%, 可用製電熨斗和電暖爐等發熱器具。鎢鉻鈷齊 (stellite) 的成分頗不一致, 大多用以製造高速度的車床, 和外科手術用具。在鋼鋼鐵*的表面鍍鉻, 可防生銹, 且極美

*鋼鐵面上鍍鉻, 須先鍍銅, 再鍍以鎳, 否則剝落。

觀，所用電鍍液為一種含鉻酸根、硫酸根及磷酸根的溶液。

[29.2.3] 鉻的主要化合物

鉻有三種原子價，故其化合物頗為複雜，茲表列如下：

原子價	氧化物	氫氧化物	反應	鹽
2+	CrO	Cr(OH) ₂	鹼性	CrI ₂
3+	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	兩性	CrI ₃
3+	Cr ₂ O ₃	HCrO ₂	兩性	NaCrO ₂
6+	CrO ₃	H ₂ CrO ₄	酸性	K ₂ CrO ₄
6+	CrO ₃	H ₂ Cr ₂ O ₇	酸性	K ₂ Cr ₂ O ₇

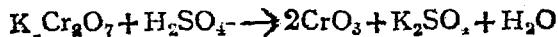
1. 鉻的氧化物

三氧化二鉻，加熱於氫氧化鉻或重鉻酸鉍，即生三氧化二鉻(chromic oxide)。

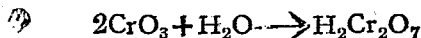


三氧化二鉻，通稱鉻綠(chrome green)，為鉻的氧化物中最穩定的一種，與酸不起作用，顏色美麗，常用作玻璃及陶瓷器的着色劑。

三氧化鉻加濃硫酸於重鉻酸鉀的濃溶液中，冷卻後即析出暗赤色針狀結晶的三氧化鉻(chromic trioxide)。



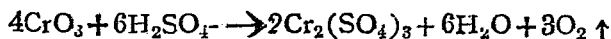
三氧化鉻有潮解性，易溶於水而成重鉻酸(dichromic acid)，故又名鉻酐(chromic anhydride)。



三氧化鉻熱至 25°C. 左右，即分解為三氧化二鉻及氧。

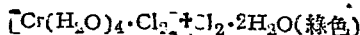


所以 CrO_3 為一強氧化劑，能使有機物質分解，例如滴酒精於三氧化鉻中，立即發火。不溶於硝酸，但溶於鹽酸或硫酸中，生適量的鉻鹽，放出氯或氧。



2. 氯化鉻 (Chromic chloride $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及硫酸鉻 (Chromic sulfate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)。

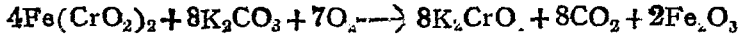
氯化鉻為一種淡紫色粉末狀的晶體，溶液呈綠色，亦有呈紫色的，若在紫色溶液中，加 Ag^+ ，可將三個氯原子全部沉澱析出，但在綠色溶液內，其中 Cl^- 有時以三分之二與 Ag^+ 起作用，有時僅三分之一與 Ag^+ 成 AgCl 的沉澱。此種不同的性質，係由於氯化鉻和水分子成三種不同的複離子的緣故。



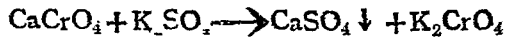
硫酸鉻為一種氧化鉻和硫酸作用而成，乃紫紅色的晶體，和硫酸鉀混合，即成鉻礬。[見(-8.1.3 (3))]

3. 鉻酸鹽 將鉻鐵礦(低亞鉻酸鐵 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)$) 粉末，與

鉍酸鉀及石灰均勻混合，在空氣中煨燒，則生鉻酸鉀 (potassium chromate)。



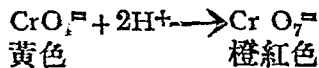
加入石灰的目的，在防止熔融，且可使成多孔體質，便於氧化，至於一部分所成的鉻酸鈣，可加硫酸鉀的熱溶液與之作用，即成鉻酸鉀。



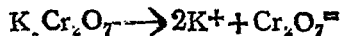
上述反應中，若以碳酸鈉代替碳酸鉀，即可得鉻酸鈉。鉻酸鉀及鉻酸鈉，均為黃色結晶，易溶於水而生黃色的鉻酸根離子，溶液呈鹼性。



重鉻酸鹽 鉻酸離子遇酸則變為橙紅色的重鉻酸根離子，所成的鹽，叫做重鉻酸鹽 (dichromate)。

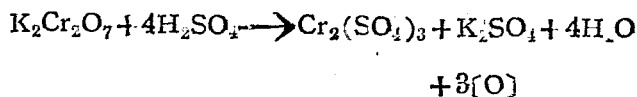


重鉻酸鉀為橘紅色的稜柱狀結晶，溶於水，則生橙紅色的重鉻酸根離子。

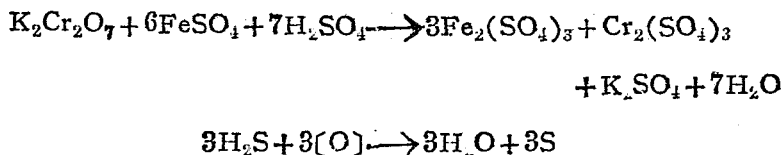


此晶體在熱水中的溶解度，大於在冷水中，故易精製。

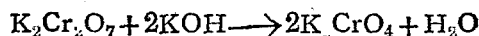
重鉻酸鉀為硫酸所分解，即有新生氧放出，故為強氧化劑。



溶液中有還原劑在時，上列反應更易進行。例如亞鐵鹽或硫化氫即被氧化成為鐵鹽及硫粉。



重鉻酸鉀與氫氧化鉀作用，又生成鉻酸鉀。



因碳酸鈉價值低廉，故製多量重鉻酸鉀時，通常先用碳酸鈉製成重鉻酸鈉，然後在重鉻酸鈉濃溶液中，加入氯化鉀，以得鉻酸鉀。



重鉻酸鉀的主要用途，為製印像銅版，因重鉻酸鉀與純膠經感光後，則生三氧化二鉻與膠結合成不溶物，故塗敷重鉻酸鉀與膠液於銅版表面，乾燥後，覆以照相底片，經太陽曬後，底片透光處的膠質，變為不溶性物，其未受光作用部分的膠質可用熱水洗去，再用稀酸處理，即得細微凸凹不平的銅版，凹處為底片黑暗不透明部分，反之，為底片透明部分，其理和照相底片相同。

[29.2.4] 錳的存在及提煉

古代化學家，雖知軟錳礦 (pyrolusite, MnO_2) 和磁鐵礦 (magnetite, Fe_3O_4) 常相伴生，但未能辨識，至 1774 年，社勒始證明軟錳礦為一種新元素錳的化合物。1807 年，約翰(J. F. Jhon) 更將此新元素單獨析出。

錳在自然界中都為化合狀態，甚少單獨存在的。其重要礦石為軟錳礦及菱錳礦 (rhodochrosite, $MnCO_3$)、黑錳礦 (Hausmannite, Mn_2O_3) 等。我國以湖南湘潭產量最富。

用錳的氧化物在電爐中高熱，以碳還原製取純錳，但常含微量碳質，現則多由鋁粉使二氧化錳還原。



[29.2.5] 錳的性質和用途

錳為赤灰色的硬金屬，比重 7.2，熔點 1260° ，在溼空氣中逐漸氧化，能使熱水分解而生氫，溶解於各種酸類，則生成亞錳鹽。

鏡鐵 (spiegel iron) 為錳與鐵的合金，其中含錳 5-15%，鐵錳齊 (ferromanganese) 含錳 70-80%，將此種錳鐵合金，適量配入鐵內，使含錳恰為 7-20%，即成特種鋼中的錳鋼 (manganese steel) 性極堅硬，可製保險箱板及碎礦機的齒輪。錳金 (manganin) 為含銅 84%，鎳 4% 和錳 12% 的合金，不受溫度影響。可製標準電阻線。

[29.2.6] 錳的主要化合物

錳具有五種不同的原子價，其化合物，亦頗複雜，略如下表所示：

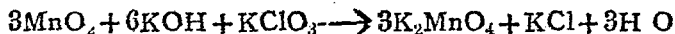
原子價	氧化物	氫氧化錳	反應	鹽
2+	MnO	Mn(OH) ₂	鹼性	MnSO ₄
3+	Mn ₂ O ₃	Mn(OH) ₃	鹼性	Mn ₂ (SO ₄) ₃
4+	MnO ₂	Mn(OH) ₄	兩性	Na ₂ MnO ₃
6+	MnO ₃	H ₂ MnO ₄	酸性	K ₂ MnO ₄
7+	Mn ₂ O ₇	HMnO ₄	酸性	KMnO ₄

1. 二氧化錳 軟錳礦為天然產的二氧化錳 (manganese dioxide, MnO₂)，乃暗褐色的塊狀物，粉末則成黑色，加入氯酸鉀中，可促其受熱分解。與冷濃鹽酸作用，可生四氯化錳的綠色溶液，與熱鹽酸作用，則被還原生亞錳鹽而放出氯。

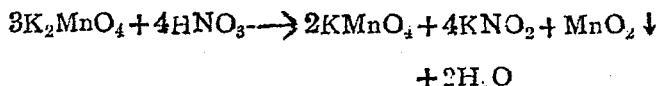
加二氧化錳於油漆內，能使其氧化，作用加速，所以叫做催乾劑(dryer)。在玻璃工業上，能將亞鐵化合物氧化成鐵化合物。令綠色變為無色。和二氧化矽作用，成紫色矽酸錳，可供瓷器及玻璃着色用。此外尚可作火柴的發火藥，及製造乾電池等原料。

又在熔融的鹼性物中，受強氧化劑的作用，生六價的錳化合物。

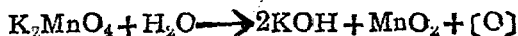
2. 錳酸鉀及高錳酸鉀 將二氧化錳與氫氧化鉀氧化劑同加熱熔融，得綠色的塊狀錳酸鉀 (potassium manganate)。



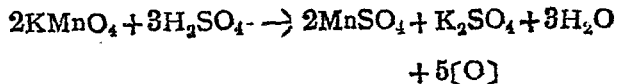
綠色錳酸鉀在酸性溶液中，如加硝酸或通入二氧化碳，即成紫色的高錳酸鉀(potassium permanganate)。



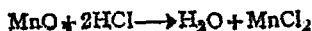
錳酸鉀溶液為一活性氧化劑，在氧化還原反應中，是最常用的試藥。可以消毒殺菌。在鹼性或中性溶液內，七價的錳則被還原為四價的狀態。



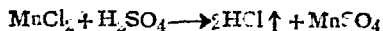
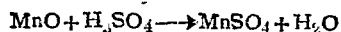
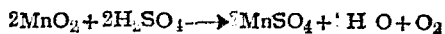
在酸性溶液內，則被還原至二價。



3. 二氯化錳及硫酸錳 化合較為穩定，錳的氧化物，如 MnO_2 及 MnO ，各與鹽酸作用，皆成二氯化錳(manganous chloride)。



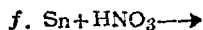
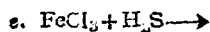
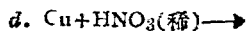
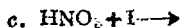
二氧化錳是一種粉紅色含四分子結晶水的晶體，其溶液或 MnO_2 及 MnO 和硫酸共熱，得硫酸錳(manganous sulfate)。



硫酸錳亦為一種粉紅色的晶體，含有一個至七個分子的結晶水。

習 題

- 油漆的乾燥，在化學上是屬於那一種作用？前在纖維中所講的噴漆和假漆，它們是怎樣乾燥的？
- 塗料的三種主要部分是什麼？有何功用？
- 舉出三種鉛顏料的名稱及其化學式。
- 實驗室中白色的油漆，應當採用那幾種白色的顏料？何故？又怎樣知道顏料中含鉛？
- 試舉三種鉛的氧化物、三種鉛的合金和鉛離子的檢驗法。
- 鉛製的水管，在什麼情形下甚為危險？
- 試解釋醋酸鉛、硝酸鉛、氯化錫的水溶液，均顯酸性。
- 試說明下列諸物：
 - 鉛槽
 - 密陀僧
 - 馬口鐵
 - 鉛白
- 用化學方法檢定下列各金屬：
 - 錫
 - 鉛
 - 銻
 - 銀
- 完成下列方程式：
 - $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}(\text{過多}) \longrightarrow$



11. 試述放電充電時，鉛極蓄電池中的化學反應。
12. 高錳酸鉀和硫酸亞鐵在酸性溶液中，作用如何。如在鹼性溶液中，又當怎樣？
13. 試繪圖表示錳在各種不同的原子價時，其原子中電子的排列。
14. 如何能將四價的錳變為六價以至於七價？
15. 某種軟錳礦的純度為 8%，共 500 克，設將其中所含的錳，全部變成高錳酸鉀，可得高錳酸鉀若干克？
16. 20 克 $KMnO_4$ 在酸性溶液中，通入 H_2S ，使完全退色，試計算於 $20^\circ C$ 及 540mm. 時，所通入 H_2S 的體積。
17. 將 500 毫升的 0.1N 的 $KMnO_4$ 溶液，在鹼性溶液中，用作氧化劑，含 $KMnO_4$ 重若干克？

第三十章 鐵族和鉈族元素

第一節 鐵族元素

鐵族元素——鐵的存在和冶煉——鑄鐵——鍛鐵——鋼和特種鋼——煉鋼——鐵的性質——鐵的主要化合物——黃血鹽及赤血鹽——電子的轉移和氧化與還原作用——藍印術——藍黑墨水

[30.1.1] 鐵族元素

鐵(iron), 鈷(cobalt)及鎳(nickel)三元素, 在週期表上, 屬於第八屬, 為第一長期的中間, 所謂過渡元素(見第二十章). 原子量都極相接近, 同具有磁性, 且化合時, 皆成二價及三價的化合物.

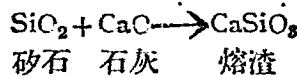
元素	原子序	原子量	原子價	比重	熔點	沸點
鐵	26	58.84	II, III	7.89	1535°C	2750°C
鈷	27	58.94	II, III	8.9	1480°	2900
鎳	28	58.66	II, III	8.9	1455°	2900

[30.1.2] 鐵的存在和冶煉

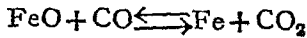
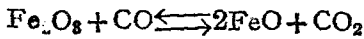
鐵的發現甚早, 據史載紀元前四千年左右, 已知用鐵. 主要礦石是氧化鐵, 如赤鐵礦(hematite, Fe_2O_3), 磁鐵礦(magnetite, Fe_3O_4)及褐鐵礦(limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 其次為碳酸鐵, 如菱鐵礦(siderite, FeCO_3). 至於黃鐵礦(pyrite, FeS_2), 則通常用以取硫. 鐵在動物血液中, 亦為主要成分, 天然隕石中有單

質的鐵存在。

鐵的冶煉，係在一種鼓風爐 (blast furnace) 中進行。爐身係耐火磚砌成，高達 60-92 英尺，乾燥高熱的空氣流由爐底鐵管鼓入。爐中除礦石、焦炭外，尚有適量熔劑，此等熔劑，視礦物中所含的雜質而異，如大部為砂石，則用灰石，如為灰石，則用砂石，使成爲熔點較低的熔渣，易於除去。



爐中所需高熱，由其底部燃燒焦炭所供給。所生的二氧化碳，被上部還原成一氧化碳，一氧化碳再上昇至爐的上部，礦石即被還原而成鐵。



以上作用都是可逆的，要反應完全，CO 的濃度必須增高。所以由爐頂逸出的廢氣中，尚含有 25% 的 CO，可作爲預熱空氣，再度鼓入爐中，以減少熱量的消

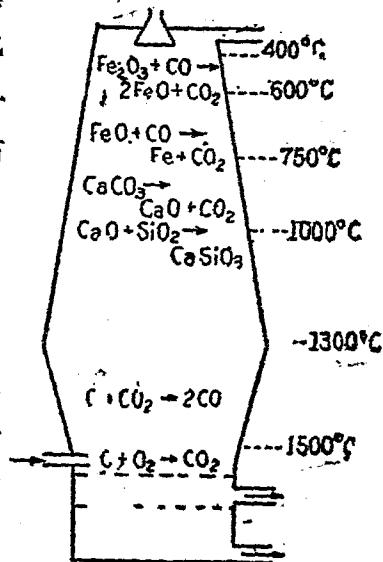


圖 81 鼓風爐中的化學反應

耗。原料從爐頂側部加入。中部熱度很高(1500°C)，所有熔渣和鐵，因比重不同，漸次分開，熔鐵隨時自爐底流出，成爲鑄鐵。

[30.1.3] 鐵的種類

(1) 鑄鐵 (Cast iron) 從鼓風爐流出的鑄鐵，通常含有 5-6% 的雜質，其中以碳的含量最高，約 3-5.5%，其餘爲矽、磷或錳，所以熔點只達 1100°C ，易於熔融，且凝固時略有膨脹，適於鑄造，故叫鑄鐵，又叫銍鐵 (pig iron)，質脆易碎，不能煅接，僅用以製造火爐、水管以及機械笨重的部分。

(2) 鍛鐵 (Wrought iron) 在鑄鐵層下，另鋪一層鐵礦砂 (Fe_2O_3)，於返熔爐 (reverferatory furnace) 中加熱 (圖 82)。熱

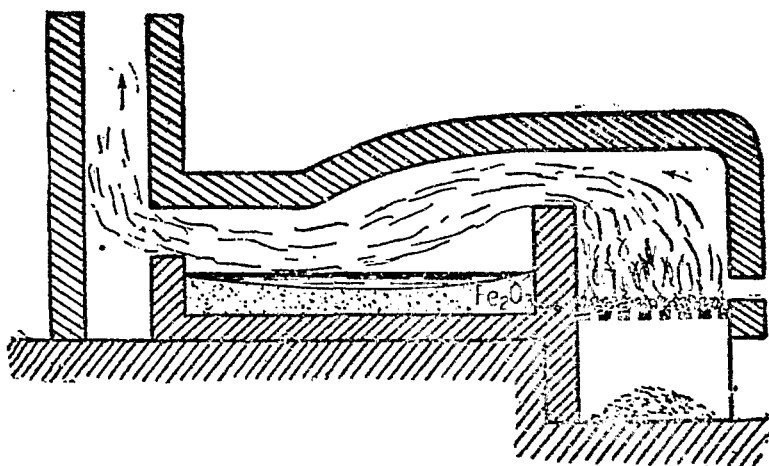


圖 82 返熔爐

焰自爐頂反射，使鑄鐵熔融，同時礦砂中的氧即漸次吸收，鑄鐵中的碳、硫、磷等雜質，成揮發性物質逸去。砂成爲二氧化矽，與石灰或其他鹼質熔合，結成熔渣，鐵的熔點漸漸增高，而成稠厚的球形，此時可在鐵桿端凝結取出，即得純粹的鍛鐵。鍛鐵含碳約在 0.2% 以下，硫與磷均極微量，但其中仍有少量熔渣混入，遂形成纖維狀的結構。鍛鐵性堅韌，易鍛接，可製鐵鏈、鐵線及機器零件等。

(3) 鋼(Steel)

鋼的特性 鋼和鍛鐵的不同：(1) 含雜質如熔渣、硫、磷等極少。(2) 含碳在 0.2% 以上，但低於鑄鐵，通常約爲 0.6-1.5%。(3) 碳在鋼中，大約成爲碳化鐵(Fe_3C)，分布更形均勻。按鋼的含碳量，對於其性質有極大影響。所謂柔鋼(mild steel)，其含碳量不及 0.2%，和鍛鐵已無多大分別。

鋼有展性，強韌可以彎曲，能鍛接。含碳在 0.5% 以上的鋼，於 770°C 左右時，投入冰水或油中，急劇冷卻，以遏制其中碳化鐵的分離，即可煉成質堅性脆的硬鋼，這種處理，叫做鋼的硬化(hardening)。由硬化所得的鋼，硬度雖大，但過脆不適於用，需再經軟化手續，使適於用。軟化的方法，係將硬化過的鋼，再熱至某一定溫度，使一部分的 Fe_3C 結晶析出，而後速冷，這樣，鋼仍能保存其堅硬，並減除脆性，這種手續，叫做淬軟(tempering)。故淬軟時的溫度愈高，所得的鋼也愈軟。其程度可由鋼面氧化

鐵的薄層上所呈現的顏色*而定。

例如：

氧化鐵薄膜的顏色	淬軟時的溫度	器件舉例
淡黃色	22.°—225° C	輕旋轉工具
棕黃色	235°—250° C	螺絲,釘,鉗.
紫色	251°—375° C	針,鑽,刀,劍.
藍色	276°—3.0°C	鋸,安全刀片等.

鋼的製煉 鋼須含雜質極微,硫、矽、磷以及熔渣等均須完全除去,而碳的含量則保持在 0.6—1.5% 之間,已如上述,其製煉方法約有下列數種:

a. 柏塞麥法 (Bessemer process) 將熔融的鑄鐵,傾入柏塞麥旋轉爐中(見 83 圖),爐的內壁,襯有如白雲石 (dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) 等,鹼性的耐火材料,以便吸取鐵中所含酸性的氧化物,如硫、磷等雜質,這叫做鹼性柏塞麥法。空氣由爐底鼓入與雜質氧化所生的熱量,足以使熔融的鐵,保持液態。碳經氧化而成 CO ,即在爐口燃燒,待一氧化碳燒盡,即停止鼓風,再加適量的碳 然後將旋轉爐傾側,使熔鋼流入模型,移去上浮的熔渣,即得鋼塊。如鑄鐵為鹼性,則爐內以矽石為襯壁,叫做酸性柏塞麥法。

這種方法,不能將鑄鐵中的硫和磷完全除去,故含硫、磷過

*淬軟的方法,僅限於鋼、鑄鐵、鍛鐵和軟鐵,均不能適用。

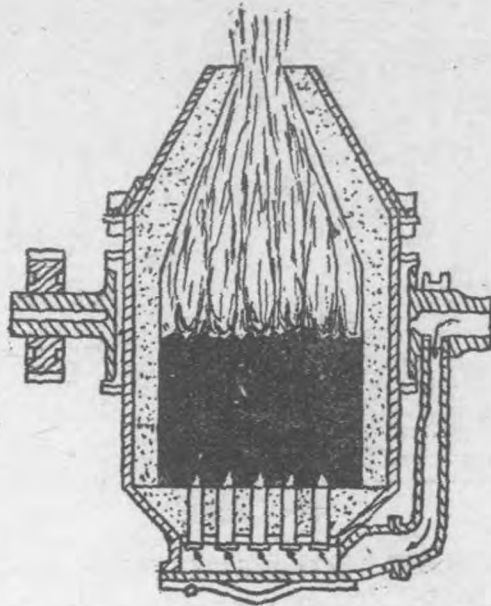


圖 83 柏塞麥旋轉爐

多的鐵礦，不能應用此法；因鋼中若含有磷，在常溫時，鋼性變脆，含硫在高熱時，亦有同樣的影響。

b. 敞爐法(Open-Hearth Process)亦稱馬丁爐法 (Siemens Martin Process) 凡鑄鐵含磷過多時，不適用於用柏塞麥法煉鋼的，則大多採用敞爐法，因其反應時間較長，易於控制*，產品亦較為均勻，為其優點。法將鼓風爐中熔融的鑄鐵與礦屑(Fe_2O_3)

*敞爐法的反應時間，為八至十二小時，而柏塞麥法，則僅半小時而已。

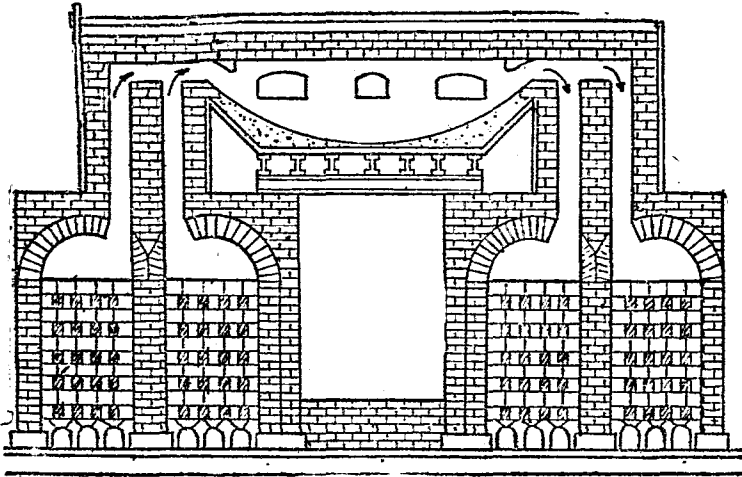


圖 81 敵爐法

及石灰混和，傾入襯有砂石或白雲石的爐中(圖 84)，用發生爐煤氣的火焰供給熱力；爐中並有蓄熱設備，供空氣及爐壁預先加熱，故爐中熱度，足以熔融鋼鐵。此時陸續加入氧化鐵，使炭、磷及硫等完全氧化，得與石灰化合結成熔渣，此種浮在熔鋼表面的熔渣，並可使鐵隔絕，不再受熱燄氧化，以至鋼內含碳達一定的分量乃止。

c. 其他方法 倘鋼的需氧不大，而成分又能自由控制，並須加入一定量的錳、鉍或鎢等質，則多在坩堝內進行，此種叫做坩堝鋼(crucible steel)，所用的鐵，須極純粹的鍛鐵。近來又有電爐法，其優點能產生高熱，故鐵中的硫、磷易於排除。多數種的特種鋼或高熔點的鋼，都用此法煉成。

(4) 特種鋼 (Special steel) 因機械製造的進步，鋼鐵的

應用特殊，於是特種鋼也日益繁多，這類鋼鐵，多在坩堝法或電爐法中煉成，大量的則用敞爐法，茲列表如下：

鋼的名稱	特 性	用 途	成 分
錳鋼 Manganese Steel	異常堅硬	碎石機，保險箱·機輪	7—15%Mn
鉻鎳鋼 Chrome Vanadium Steel	堅硬及富彈性	汽車零件，彈簧及輪軸	1—10% Cr 0.1—0.2% U
鎢鋼 Tungsten Steel	高熱時亦極堅硬	鎢炮·鋸刀，高速度機件	10—20% W 3—8% Cr
鉬鋼 Molybdenum Steel	同上	同上	0.5—7% Mo
鎳鋼 Nickel Steel	富彈性，抗侵蝕	手把，絞聯等	2—7% Ni
因鋼 Invar Steel	不因熱膨脹	儀器 鐘擺等	3% Ni
鎳鉻鋼 Nickel-chromium Steel	極堅硬，富彈性 電力大	電熱器	1—10% Ni 0.5—2% Cr
不銹鋼 Stainless Steel	不生鏽	刀，叉，儀器	18% Cr 8% Ni

[10.1.4] 鐵的性質和主要化合物

鐵為比較活潑的金屬，在高熱時，能取代水分子中的氫。鐵綿或細鐵絲能在氧或空氣中燃燒，又能直接和硫、氯化合，遇潮溼的空氣即生鏽，和鹽酸、硫酸、稀硝酸均有作用，惟在濃硝酸中，因表面構成一層氧化物，能阻止其向內侵蝕，所以不顯作用。這種在濃硝酸中處理過的鐵，即不能和稀酸再起作用，又不能取代銅離子(Cu⁺⁺)的，叫做‘鈍態’(passivity)。鐵成二價(亞鐵鹽)和三價(鐵鹽)的化合物，在通常情況下，三價的較為穩定。茲將其主要化合物略舉如下：

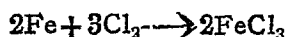
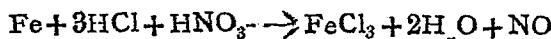
1. 鐵的氯化物 鐵在鹽酸中,如隔絕空氣,則成氯化亞鐵(ferrous chloride, FeCl_2).



此物不穩定,易氧化而成氯化鐵(ferric chloride).

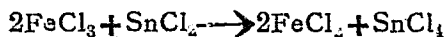
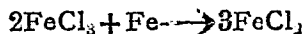


鐵與氯直接作用或加王水,即成三價的氯化鐵.



蒸發溶液,得 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 為一種黃棕色的晶體,極易溶於水及潮解.

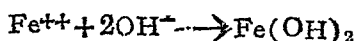
當二價的亞鐵離子(Fe^{++})遇氯變成三價的鐵離子(Fe^{+++})時,也稱作氧化,所以氧化作用,並不限定和氧起反應,同樣的,如氯化鐵加鐵或加氯化亞錫,三價的鐵離子又會變回二價的亞鐵離子.如



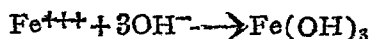
這叫做還原,所以還原作用也不限定要奪取氧的一種反應[見 3.1.2(c)],凡是增加元素的正原子價,如 Fe^{++} 變為 Fe^{+++} , Sn^{++} 變為 Sn^{+++} 等,亦即電子的失去,都叫做氧化作用;反之,凡減少元素的正原子價,如 Fe^{+++} 變為 Fe^{++} 或 Sn^{+++} 變為 Sn^{++} ,

亦即電子的獲得，都叫做還原作用。故氧化與還原就是電子的轉移。

2. 鐵的氫氧化物及氧化物 亞鐵鹽和鹼性溶液起作用，得一種帶綠色的氫氧化亞鐵(ferrous hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_2$)沉澱*。



但以生成物立即為空氣所氧化，而成棕色的氫氧化鐵，惟三價的鐵鹽與鹼性溶液起作用時，可得棕色的氫氧化鐵的沉澱*。



氫氧化鐵加熱，失去水分，即得三氧化二鐵 (ferric oxide, Fe_2O_3)，簡稱氧化鐵，係一種紅色粉末，天然間產出頗多(30.1. 2)，可做紅色顏料。鐵在潮溼空氣中所生的銹，就是氧化鐵和氫氧化鐵的混合物。因易於剝落，所以能將鐵的全部侵蝕，變成鐵銹。

氧化鐵於 300°C . 時，通過氫氣，則鐵被還原而得一種黑色粉末，叫做氧化亞鐵 (ferrous oxide, FeO)。

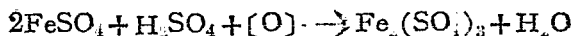
四氧化三鐵又稱磁性氧化鐵 (magnetic oxide, Fe_3O_4)，在

* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解度較大，不克完全沉澱：如欲將溶液中的鐵離子析出，非使先變成三價的鐵不可。因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度甚小的緣故。

天然間產出的，即磁鐵礦。鐵在氧中燃燒，或水汽通過紅熾的鐵上，亦得此物，為青黑色的粉末，係由一分子的氧化亞鐵和一分子的氧化鐵所組成。



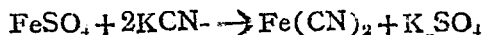
3. 硫酸鐵 隔絕空氣，使鐵和硫酸作用，可得硫酸亞鐵 (ferrous sulfate, FeSO_4)，易溶於水，幾近無色。天然產的，俗稱綠礬或皂礬，其晶體含七分子結晶水，為一種有用的還原劑。可以製造墨水及媒染劑，若經氧化，即成硫酸鐵 (ferric sulfate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)。

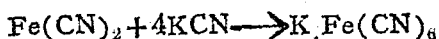


硫酸鐵近多用以淨水，因其水解以後能成不溶性的氫氧化鐵膠體，以吸附雜質。

4. 鐵氰化物 氰化鐵和氰化鉀二種溶液相混合，即成一種錯鹽 [見 28. 1. 4]，如所用的鐵是二價的，叫做亞鐵氰化鉀 (potassium ferrocyanide, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)，俗稱黃血鹽，如所用的鐵是三價的，叫做鐵氰化鉀 (potassium ferricyanide, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 俗稱赤血鹽。

亞鐵氰化鉀 (黃血鹽) 是黃色晶體，可由氰化鉀和亞鐵鹽，在適當的比例中，結晶分出。

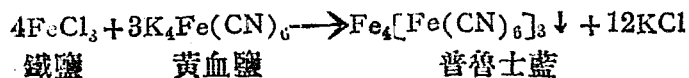




工業上製造是用含氮的有機體，如毛、革、角、血等，和碳酸鉀及鐵屑共熱後，浸在水內，再使結晶。亞鐵氰化鉀在水溶液中，生鉀離子及亞鐵氰離子($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)。

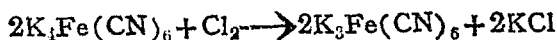


亞鐵氰化鉀遇二價的鐵離子，無作用，遇三價的鐵離子，立即產生藍色沉澱，叫做普魯士藍 (Prussian blue)，作用非常靈敏，故通常即用此法以檢查鐵離子的存在。

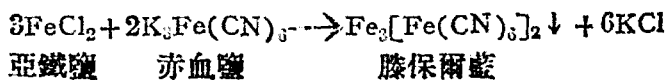


根據普魯士藍的化學式，可以叫做亞鐵氰化鐵 (ferric ferrocyanide)，是一種重要的藍色顏料。

鐵氰化鉀(赤血鹽)是紅色晶體，通氣於黃血鹽，即被氧化而得赤血鹽。



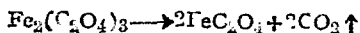
赤血鹽在水溶液中，生鉀離子和鐵氰離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，遇三價的鐵離子，無顯著作用，如遇二價的亞鐵離子，就立刻產生藍色沉澱，叫做滕保爾藍 (Turnbull's blue)。



通常就用此法,以檢查亞鐵離子的存在

[30.1.5] 藍印術(Blue prints)和藍黑墨水(Blue black ink).

藍印術 藍印術就是利用此種有機性的鐵鹽,經光作用後,能還原成爲亞鐵鹽的一種原理,如草酸鐵(ferric oxalate)曬後,即成草酸亞鐵(ferrous oxalate).



如在暗室中,預先在紙上塗有此類有機酸鐵鹽,乾後,覆以底片或墨繪的透光紙,置日光中曬後,凡是有墨線的部分,鐵鹽未變,日光射及的明亮部分,都還原成爲亞鐵鹽,然後浸入鐵氰化鉀(赤血鹽)溶液中時,即可製成和底片相反的藍相,或藍底白綫的繪圖。用水洗淨,可以長期保存,市上所售的曬圖藍紙,是用檸檬酸鐵銨(ammonium ferric citrate)和赤血鹽的混合溶液,預塗紙上,曬到的部分變藍色,黑墨線陰蔽的部分未變,用水沖洗,即成藍圖。

[藍黑墨水] 藍黑墨水是用硫酸亞鐵和五倍子(nutgalls)中取出的一種有機酸,所謂鞣酸(tannic acid)相混合,初成無色能溶於水的鞣酸亞鐵,在紙上經空氣氧化後,成三價鐵鹽,即生黑色沉澱,爲使書寫時易於辨識字跡,乃稍加藍色顏料,故初藍後黑,即叫做藍黑墨水。墨水中略加硫酸,以防鞣酸在瓶中即起氧化,而發生沉澱。

第二節 鈷、鎳和鉑

鈷——鈷的合金——顯微鏡——鎳——鎳的合金——鎳的主要化合物

鉑——鉑墨——鉑絨——鉑石棉——氫氣鉑酸

[30.2.1] 鈷

1. 鈷的提煉及性質 鈷無單獨存在的,其主要礦石爲砷

鈷礦(smaltite, CoAs_2)及輝砷鈷礦(cobaltite, CoAsS),以加拿大產量最多,我國較少。提煉方法,先將礦石煨燒成氧化物,再和鋁作用而放出鈷。



鈷是青白色像鐵的金屬,質堅硬,在稀酸中作用甚緩,在硝酸中作用較快。和他種金屬所成的合金,耐酸力強,含鈷 12% 的鉛合金,能較鉛堅強二倍,亦為製造永久磁鐵的主要成分。鈷、鎘及鉍的合金,近已開始採用於高速及割鋸等工具的製造。

2. 鈷的主要化合物

鈷的氧化物和鐵相似,有氧化亞鈷(cobaltous oxide, CoO), 氧化鈷(Cobaltic oxide, Co_2O_3)及四氧化三鈷(Co_3O_4)。

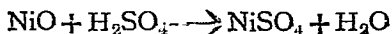
三價的鈷鹽,均不穩定,故通常皆為二價鈷的化合物,如氯化亞鈷(CoCl_2)及硝酸亞鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)等,較為重要,此等化合物,都有一種通性,即在潮溼時現紅赤,乾燥後呈藍色,所謂顯隱墨水(sym pathetic ink),就是利用這種原理製成,法用氧化亞鈷(或硝酸亞鈷)的溶液,在紙上書寫時,現不能辨識的紅色,乾後在火燄旁灼熱成無水物,則呈顯著的藍色。

[30.2.2] 鎳 鎳和鈷相同,在礦石中和砷或硫砷等成化合物,如紅砷鎳礦(niccolite, NiAs)及輝砷鎳礦(nickel glance, NiAsS)。全世界 90% 的鎳,產自加拿大,其冶煉法,通常也是先使變成氧化物,而後還原製得,

鎳爲白色金屬，略具磁性，與鐵相似，在空氣中不易氧化，故能保持其光澤，鍍在鋼鐵*及銅器表面，可以防止銹蝕，或爲氫化作用的催化劑，如植物油經氫化後而成人造奶油。

鎳在工業上的最大功用，在製備各種有價值的合金。如前述不銹鋼中，鎳即其主要成分。電熱器中的電阻線，就是含鎳 60% 鉻 12% 錳 2% 和鐵 26% 的合金。最新式能發生強磁性的磁鐵，亦爲鎳、鋁、鈷、鐵的合金，製造無線電器材上，應用尤廣，近又有所謂透磁合金 (permalloy)，其中含鎳達 80%，經特殊處理後，其透磁性較軟鐵增大三十倍以上。

鎳鹽亦分二價及三價的二種。二價的較穩定，在水溶液中，成綠色的鎳離子 (Ni^{++})，硫酸亞鎳就是由氧化鎳和硫酸製成。



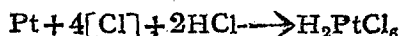
可用以製造顏料，及鍍鎳時的溶液。

[10.2.3] 鈷族元素 在週期表第八屬，第二長期中間的過渡元素，爲鈳 (ruthenium, Ru) 銻 (rhodium, Rh) 和鈀 (palladium, Pd)。第三長期中間的過渡元素，爲鉑 (platinum, Pt) 銻 (osmium, Os) 和銻 (iridium, Ir)，以上總稱之爲鈷族元素，本族元素的產量稀少，熔點甚高，抗蝕力極強，故爲貴重金屬，其中以鈷較爲重要，討論於下：

*鋼鐵表面不能直接鍍鎳，須先鍍上一層銅，然後把鎳鍍在銅上，否則易於剝落，近來雖有直接鍍於鋼鐵上的方法發現，但終不能耐用。

元 素	原子量	比 重	熔 點	氧 化 物
鈳 Ru	101.7	12.8	196°	RuO, Ru ₂ O ₃ , RuO ₂ , RuO ₄
銠 Rh	102.9	12.44	1966°	RhO, Rh ₂ O ₃ , RhO ₂
鈀 Pd	105.7	11.4	1554°	PdO, PdO ₂
銱 Os	191.5	22.5	2760°	OsO, Os ₂ O ₃ , O ₂ Os, OsO ₄
銱 Ir	193.1	22.4	2300°	Ir ₂ O ₃ , IrO ₂
鉑 Pt	195.2	21.5	1773°	PtO, PtO ₂

[30.2.4] 鉑 鉑俗稱白金，常單獨存在於巖石及沖積沙土中，主要產地為蘇聯的烏拉山(Ural Mountain)，美國及南非，常與鐵及銱共同存在，提煉的方法，可先用水，淘去砂土，再溶於王水中，鉑即成為氯鉑酸(chloroplatinic acid, H₂PtCl₆)。



再加入氯化銨，即生鉑氯化銨的沉澱(NH₄)₂PtCl₆。鉑氯化銨經灼熱後，即分解成多孔的粉末狀純鉑，叫做鉑絨(platinum sponge)，是一種氣體反應的優良催化劑。鉑為一種銀白色的金屬，展性、延性都甚強，不受任何酸鹼的侵蝕，熔點極高(1773°C)。膨脹係數和玻璃相似，故在實驗室中，作製造坩堝、蒸發皿及電極等用。

如將石棉浸以氯鉑酸，而後加熱，則鉑粉即分布在石棉表面，叫做鉑石棉(platinum asbestos)，亦為一種極良的催化劑。鉑的化學性質頗穩定，故鉑鹽溶液極易還原，而析出黑色粉末狀的鉑粉，叫做鉑墨(platinum black)，係強有力的催化劑。

鉑有二價及四價的化合物，如 PtCl_2 及 H_2PtCl_6 。前者是在 240–254 C. 時，通氯於鉑粉製成。鉑鉑氯酸的製法，已如上述，為鍍鉑以及製備其他鉑鹽和分析鉑離子時，所不可缺少的藥品。

習 題

- 寫出鼓風爐中煉鐵時，所生的化學反應。
- 鑄鐵、鍛鐵和鋼，在組成和性質上，各有什麼不同的地方？
- 試舉八種特種鋼的特性及其用途。
- 柏塞麥法和敞爐法，在煉鋼中有何不同？何以都用石灰、鐵土（即氧化鐵）作襯壁？
- 解釋下列諸名詞：

a. 淬軟(tempering)	b. 鉑態(lassivity)
c. <u>普魯士藍</u> (Prussian blue)	d. <u>滕保爾藍</u> (Turnbull's blue)
e. <u>顯隱墨</u> (sympathetic ink)	f. 鉑墨(platinum black)
- 氧化不一定是和氧起化合嗎？還原呢？試舉例說明。
- 試用方程式表示：

a. 氫氧化亞鐵變成硫酸鐵。	b. 氧化鐵變成硫酸亞鐵。
c. 硫酸亞鐵加硫酸，在空氣中氧化成硫酸鐵。	
d. 硫酸亞鐵的酸性溶液，加溴水，再加氫氧化銨中和。	
- 將極細的鉑粉，放在氫的噴出口，氫即着火，何故？
- 試述鉑絨，鉑石棉及鉑墨的製造和用途。
- 試計 K_2PtCl_6 式中所含鉑的百分率。怎樣可以製成 K_2PtCl_6 ？

11. 試用化學方法以區別下列各組化合物：
 - a. 鐵鹽和亞鐵鹽。
 - b. 金屬銀和金屬鉛。
 - c. 金屬錫和金屬鉑。
12. 藍黑墨水的原料是什麼？怎樣會先藍後黑的？
13. 鐵的生銹和碳的燃燒，其異同點各如何？
14. 加氫氧化鉍於任何鐵鹽溶液中，能沉澱鐵的氫氧化物嗎？何故？
15. 某種氧化鐵中，含氧為 27.0%，分子重為 232，試求其化學式。
16. 硫酸亞鐵的溶液，漸生棕色的沉澱，何故？試解釋其成因。如加硫酸少許，並投入鐵釘，則沉澱漸消失，何故？
17. 試求黃血鹽中所含鐵的百分率。
18. 8 克水全部化成水蒸汽，通過紅熱的鐵屑 2 克，設化學反應為完全，能放出氫重若干克？此時室內為 18°C，壓力為 742mm，求氫的體積。

第三十一章 放射元素——鈾和鐳

第一節 鈾和鐳

鈾的發現、性質和用途——鈾的放射線——鐳的發現和提取——鐳的特性和用途——鐳的放射線

[31.1.1] 鈾(Uranium)

1. 鈾的發現、性質和用途 鈾在自然界中，常和鉛、銻、鈷、鐳及稀土金屬等相結合，生成複鹽，存於多種礦石中，而以瀝青鈾礦(pitchblende, U_3O_8)為最主要；在 1789 年，鈾始發現。1841

年，始提出金屬鈾。

鈾質硬而脆，色白似鎳，在空氣中能緩緩氧化，生成幾種氧化物*，也能溶解在一般酸中，生成相當鹽類；比重 18.7，熔點在 1850°C 以上，原子量為 238.14，在已知元素中，是最重的元素。

鈾的幾種氧化物，其間互相轉變的情形，和鉻相類似；三氧化鈾具酸性，能生成和鉻酸鹽相當的各種鈾酸鹽。含鈾的化合物，常用作玻璃及瓷釉的着色料。

鈾的提取方法，係先將鈾礦石碾碎，和碳酸鈉共同煨燒後，加水溶去其可溶的部分，再加硫酸，過濾後蒸發濾液，即可製得鈾的化合物。

2. 鈾的放射線 1896 年，法國物理學家柏克勒爾 (Becquerel)，發現鈾的化合物有一種輻射作用，能使包在黑紙內的照相乾片感光；若將其移近已充電的驗電器，則器周的空氣變成導體，使驗電器的放電速度加快。因此推得鈾的化合物，必能發出一種射線，此種射線具有透過黑紙以及使空氣變成導體的能力；此種射線，當時叫做柏克勒爾射線 (Becquerel's ray)。

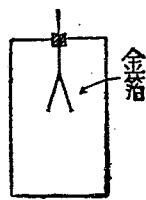


圖 85 驗電器

其後復發現鈷 (thorium) 亦能發出同樣的射線，且相繼發現他種同具有這種性質的元素，其中尤以鐳為最著名。這種性

*鈾能生成下列五種氧化物： U_2O_3 、 UO_2 、 U_3O_8 、 UO_3 、 UO_4 。

質，叫做放射性 (radioactivity)，具有這種性質的元素，叫做放射元素 (radioactive elements) (詳見下節)。

[31.1.2] 鐳 (Radium Ra)

1. 鐳的發現和提取 法國的物理學家及化學家居里夫婦 (M. and Mme. Curie)，由研究鈾的放射性，發現瀝青鈾礦的放射性，較金屬鈾為更大，而且此種放射性繼續存在於已經提去鈾的瀝青鈾礦的殘渣內。經過潛心分析大量鈾礦殘渣的結果，在 1898 年，又發現二種新放射元素，就是釷 (polonium)* 和鐳 (Radium)，鐳更重要，因為它的放射性，較鈾大百萬倍。

至 1910 年，金屬鐳亦經居里夫人製得，製法係先將氯化鐳或溴化鐳的水溶液，用鍍有銻的鉑 (iridiumized platinum) 作正極，汞作負極，通電後，鐳即從負極分出，成為汞齊，加熱使汞揮發，即得金屬鐳。

2. 鐳的特性和用途 新製得的鐳，為白色類似鈣或鋇的一種金屬，在週期表中，位於第二屬，為鹼土金屬之一。置鐳在空氣中，很快變黑，容易溶解在水和鹽酸中。

鐳的原子量為 226，熔點為 700°C ；其鹽類和相當的鋇鹽極相似，碳酸鐳和硫酸鐳都不易溶解於水；其氫氧化物，呈強鹼性。應用鐳時，大多是用氯化物或溴化物等鹽類。

鐳的放射作用，對於腐敗肌肉，較對健康肌肉的影響更大，

* Polonium 一字，居里夫人用以紀念當時他已亡的祖國波蘭 (Poland)。

並且具有殺菌力，故在醫藥上，常用鐳治療癌病(cancer)。用微量的放射元素，混在磷光物，如硫化鋅等物質中，藉放射作用，即能發生磷光；所以用十萬分之一的鐳，和一分的磷光物相混合，即可用作夜明錶上的塗料*。

3. 鐳的射線 鐳所發生的射線，可分三種。即 α -射線(alpha-ray)， β -射線(beta-ray)及 γ -射線(gamma-ray)，經過詳細的研究，各具如下的性能。

α -射線 係帶正電荷的質點，所帶的電量，數值上恰為電子的兩倍，其質量則四倍於氦原子，與氦原子相當，當其獲得兩電子後，就變為氦原子。此等質點，是從原子核中射出，它的速度，約當光速的 $\frac{1}{10}$ ，對物質的穿透力(penetrating power)**，和使照相乾片感光的能力，都很微弱，但使氣體變為導電體的能力則很強。因其帶有正電荷，受方向適當的電場或磁場作用時，其進行路徑，即生彎曲。鐳經放出一個 α -質點以後，就變為另一個元素氡(radon)，或叫做鐳射氣(radium emanation)。在週期表中，為零週的元素。

β -射線 係自原子核中所放射出的一羣電子，射出的速度，

*現時夜明錶上的塗料，多改用另一種放射元素新鐳 I (meso thorium) 以代鐳。

**厚 0.1mm 的雲母片或玻璃片，或 0.05mm 的鋁箔，即不能穿過。

略當光速的 $\frac{3}{10}$ 乃至 $\frac{9}{10}$ *，其穿透力及使照相乾片感光的能力，都較 α -射線為大，但使氣體變為導電體的能力則較弱。因為帶負電荷，受適當方向的電場或磁場作用時，所生的彎曲方向，恰和 α -射線的進行路徑相反，更因其質量遠小於 α -質點，故其所生的彎曲，亦較 α -射線為大。

γ -射線 不帶電，所以在磁場或電場中，其進行的路徑不受影響。其穿透力最大**，使照相乾片感光的能力也最強，但使氣體變為導電體的能力則很弱，其速度即等於光速。經過種種的實驗，知其為波長極短的光波。

上述三種射線的性質，可用下法證明：

即在一鉛製的凹槽中，盛少許鐳的化合物，置於磁場內，則所放出的射線，帶正電的 α -射線和帶負電的 β -射線，各向一方彎曲， γ -射線並不發生影響。再以隔絕光線的照相乾片，承受各種射線，然後將乾片顯像，則三種射線感光的結果，由明亮深淺的不同，可以辨出。

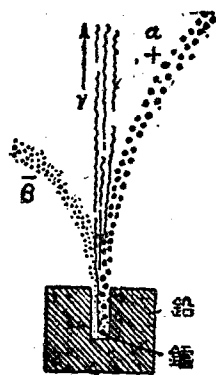


圖 86 鐳的三種射線

* β 質點如自 RaC (見 30.2.1) 中所射出的，其速度約為光速的 99%。

** 能透過 12 寸厚的鐵板，或 1 寸厚的鋼板。

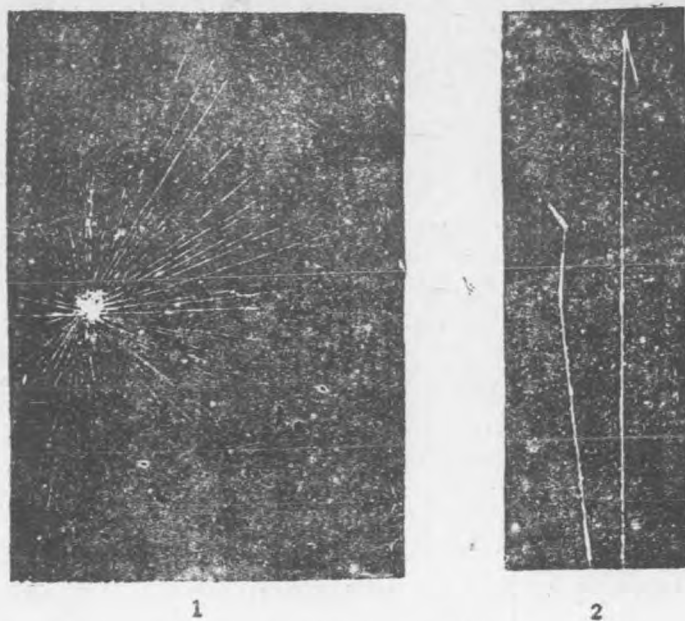


圖 87 α -射線的路徑(由霧跡放大)

第二節 放射元素

放射元素的蛻變——放射性和原子構造——元素的改變和同位素——
人工放射性和最近化學上的趨勢——原子能

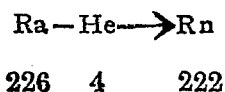
[31.2.1] 放射元素的蛻變 羅哲福特和索迪(Soddy)二氏,由實驗證得放射元素經放射以後,即變為他種元素,遂倡原子蛻變說(Theory of disintegration of atoms)以解釋此種現

象，其大要如次：

放射元素所成的化合物，如鐳鹽及鈾鹽等，其放射作用的強弱，全視其中所含放射元素的多寡而定，決不因其與何種元素或若干元素化合，而稍有不同，足見放射作用，全係原子內部的作用，而與分子無關。

放射元素能不斷的放出上述三種射線，可以推想到原子並非是不可再分的最小質點，或組成物質的最終質點。原子核本身即由多種帶電或不帶電的微小質點所組成，此種組成倘有不穩定的，就自行崩解，將此種微小的基本質點放射而出。所以放射元素的原子核，都是極其複雜，很不穩定。

放射元素的原子，由原子核中放出 α -質點及 β -質點後，其原子的組成即自行改變，而成另一種元素；索迪實驗證明，鐳就是從鈾蛻變來的，又如鐳原子放出一個 α -質點（就是氦的原子核 He^{++} ），核中就減少二個正電單位，核週環繞的遊行電子，也就減少二個，這樣鐳的原子序數，要向後倒退二位，亦即在週期表上的位置，倒退二格，同時原子量也減少四，於是變成了一種新元素，叫做氡*。



*氦的原子量是 222，比鐳少 4，原子序數是 82，比鐳少 2。

氡也是一種放射元素，自其原子核中，再放射一個 α -質點，就變成鐳 A (radium A)，鐳 A 再放射一個 α -質點，成爲鐳 B (radium B)，如此逐步變化，就構成一個放射元素系，最後成爲鐳 G* (鉛)，始告穩定(見下表)。當其自一元素變成另一元素時，有的很快，有的很慢，例如鐳因放射消失其總量的一半，需要 1690 年，其餘一半的一半(即 $\frac{1}{4}$)也須 1690 年，但鐳 C 若消去其總量的一半，只要 0.000001 秒；於是稱放射元素消去一半所需要的時間，叫做半衰期 (half life period)，用以表示某一種放射元素的壽命。這種蛻變，其快慢的時間，不受溫度和任何已知情況的影響所能變更，在現時也不能用人力以改變或加以控制。

由上表，我們應當注意二點：(1) 鐳元素不是一個蛻變系的起點，而是鈾系的中間產品；不過半衰期較長而已。(2) 由鐳或其鹽類所放出的 β -射線，不是首次崩解時產生的，是由鐳而氡、而鐳 A 以至鐳 B，乃開始放射，所以 β -射線是鐳後期蛻變的結果。

[31.2.2] 放射性和原子構造(元素的改變和同位素)

放射元素的放射性，不僅可以證明第二十章所述的原子構造，且可利用爲原子構造的研究。

*鐳 G 是鉛的同位素，因爲二者的原子序數相同，化學性質相似，祇是原子量 and 密度不同而已。

鈾系放射元素蛻變表

元 素	放 射 質 點	原 子 量	半 衰 期
鈾 1	He (α)	238	$.57 \times 10^9$ 年
鈾 X ₁	e (β)	234	24.6 天
鈾 X ₂	e (β)	234	1.15 分
鈾 2	He (α)	234	$? \times 10^6$ 年
鈾(onium)	He (α)	230	6.9×10^4 年
鐳	He (α)	226	1690 年
錒	He (α)	222	3.83 天
鐳 A	He (α)	218	3.0 分
鐳 B	e (β)	214	26.8 分
鐳 C	e (β)	214	19.5 分
鐳 C'	He (α)	214	10^{-6} 秒
鐳 D	e (β)	210	13.5 年
鐳 E	e (β)	210	5.0 天
鐳 F	He (α)	210	133 天
鐳 G (鉛)		206	

因放射元素在原子蛻變時，放出電子，故可推知電子為組成原子的一種基本質點。復因元素在未化合時係屬中性，可見原子核心含正電，其電量又必與原子核週圍環繞的電子的負電荷總值相等。至所放出的 α -質點，因其質量四倍於氦原子，足

見其本身已相當複雜，故不能認為 α -質點就是組成原子的基本質點。

如用 α -質點以衝擊無放射性元素，如氮及鋁等，的原子核，以研究核中的組織，其結果得一種帶正電的射線，知為氫離子，此種質點，命名叫做質子。又在以 α -質點衝擊鉍等元素時，可放出一種中性，而質量與質子相同的質點，名為中子。質子及中子皆認為係組成原子的基本質點。原子中的正電荷，緊緊在原子核上，此種設想，可由 α -質點行經原子中時，所生的偏差，得一證明。

放射元素的原子蛻變時，所放出的 α 及 β -質點，都是從原子核中所放出的。 α -質點內，含二質子二中子，故當原子失去一個 α -質點後，其原子量減四，原子序數減二，已如上述；當失去一個 β -質點後，原子核中即增加一正電單位。原子序數隨即增一，而原子量並無變化。所以放射元素的原子，放出一個 α -質點和二個 β -質點後，其原子序數不變，僅原子量減四單位。此即原子序數相同而原子量不同，以及造成所謂同位素的緣故。

大部分元素，皆有其同位素（見下表）。原子是由質子、中子及電子所組成，電子的重量遠較質子、中子為小，多略去不計，則一元素的原子量，都應為氫原子量的整數倍，但事實上，各種原子量皆為若干同位素混合的平均值，所以有時得不到整數。例如氯有二種同位素，其原子量一為 35，又一為 37，以某種比例

同位素表 (1937)

原子序數	元素	同位素的質量	原子序數	元素	同位素的質量
1	H	1,2,3	48	Cd	114,112,110,111,113,116
2	He	4	49	In	115,113
3	Li	7,6	50	Sn	120,118,116,119,117,124,22, 132,114,115
4	Be	9	51	Sb	121,123
5	B	11,10	52	Te	130,128,126,125,124,122,123
6	C	12,13	53	I	127
7	N	14,15	54	Xe	129,132,131,134,136,130,133, 126,124
8	O	16,18,17	55	Cs	133
9	F	19	56	Ba	138,137,136,135,134,130,132
10	Ne	20,22,21	57	La	139
11	Na	23	58	Ce	140,142
12	Mg	24,25,26(28?)	59	Pr	141
13	Al	27	60	Nd	142,144,145,143,148
14	Si	28,29,30	61	Il	(?)
15	P	31	62	Sa	152,154,147,149,148
16	S	32,33,34	63	Eu	151,153
17	Cl	35,37	64	Gd	156,155,158,157,160
18	A	40,36	65	Tb	159
19	K	39,40,41	66	Dy	164,163,162,161
20	Ca	40,44	67	Ho	165
21	Sc	45	68	Er	166,168,167,170
22	Ti	46,47,48,49,50	69	Ta	184
23	V	51	74	W	184,183,182,183
24	Cr	52,53,50,54	75	Re	187,185
25	Mn	55	76	Os	192,193,189,188,181,187
26	Fe	56,54,57,58	77	Ir	193,191
27	Co	59,57	78	Pt	195,194,196,198,192
28	Ni	58,60,62,61,64	79	Au	197
29	Cu	63,65	80	Hg	2,2,200,199,201,198,204,196, 203
30	Zn	64,66,68,67,70	81	Tl	205,203
31	Ga	69,71	82	Pb	208,206,207,204,209,210,203, 205
32	Ge	74,72,70,73,76	83	Bi	211,210,209,212,215,214,213, 216,207,205,206,208,218,210
33	As	75	84	Po	(?)
34	Se	80,78,76,82,77,74	85	Rn	(?)
35	Br	79,81	88	Ra	226,228,230,232
36	Kr	81,86,82,83,81,78	89	Ac	(?)
37	Rb	85,87	90	Th	232,230,234,235,233,236,229, 231
38	Sr	88,86,87,84	91	Pa	(?)
39	Yt	89	92	U	238,239,240,234,237,235,233, 236
40	Zr	90,94,92,91,93			
41	Cb	93			
42	Mo	98,96,95,92,94,100,97			
43	Ma	(?)			
44	Ru	102,101,104,103,99,93,68			
45	Rh	103,101			
46	Pd	106,108,105,110,104,102			
47	Ag	107,109			

相混合，而求得原子量的平均值為 35.46。

[31.2.3] 人工放射性和最近化學上的趨勢

1933年，居里夫人的女兒居里(Curie)和其婿裘里歐(Joliot)，在用 α -質點衝擊硼時，發現硼在衝擊停止後 15 分鐘內，其原子仍然繼續蛻變而保有放射性。其後經若干科學家的不斷研究，結果發現有多種本無放射性的元素，都能由具高速度的質點，如 α -質點、質子、中子等的衝擊，而呈現放射性，且能維持相當長久的時間，此即所謂人工放射性 (artificial radioactivity)。最重要的一例，為加州大學物理教授勞倫斯 (Lawrence)，將食鹽造成放射性；勞氏用高速度的重氫原子核，衝擊食鹽，於是鹽中的鈉即具放射性，且可繼續保持至衝擊後數十小時。此種具有放射性的鈉，可用於治療癌癥，以代不易獲得的鐳。



由人工放射一事，可證古代鍊金術家，欲化鋁為金，變一元素為另一元素，在事實上是可能的，所以最近的將來，在化學上能任意合成化學元素，亦未始不可。

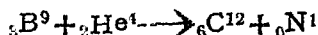
[31.2.4] 原子能

當物質起化學變化時，能常伴生變化，這是由於原子核外

*式中原子符號左下角的數字，表示原子序數，亦即核的正電荷數；右上角的數字，表示核的質量。

的遊行電子層發生作用所致，而與原子核本身無關，通常炸彈的威力，就是利用這種能量的作用。至於原子核的破裂，其牽涉到‘能’的改變，更是驚人。例如一克鐳元素，在一小時內，除去射線和四周物體撞擊所生的熱量外，由原子的蛻變所放出的熱量，約為 134 卡；在 20000 年間，其總熱量要大於燃燒烟煤 500 噸以上。換言之，如能將 1 克鐳元素，令其在頃刻間爆裂，則放出的熱能，要超過 500 噸煤燃燒時所放出的總熱量。更有人估計，如將三萬分之一兩的氫原子核，使其質量完全變為熱能（見上冊第九面腳註），則其功效，相當於一列二十節火車上滿裝的烟煤所能產生的熱能，所以在原子核中，蘊藏着的能量，實在大得可怕！

設法使原子核破裂，在十數年前，原是物理學家和化學家藉以研究原子構造，和人造放射元素，或元素的變易等理論問題。實則原子本身並不會全部崩解，不過是由一種元素變成另一種，或分裂成二種不同的元素，可說是原子核的分裂而已。且用 α -質點衝擊時，因其和原子核同樣帶有正電荷，故效力不大，後來就改用中性的中子以代 α -質點。中子的產生，最適宜的方法，是用 α -質點衝擊鈹核：



自 1937 年以後，很多物理學家，都想利用全部驚人的原子能，令原子核能夠在霎時間全部爆裂。做此種研究工作者，在德國方

面,有猶太籍女科學家梅特納 (Meitner)*,在英美方面,以勞倫斯貢獻較多。1939年以後,又都想將原子能利用到戰爭上去,有關此種的研究,雙方都保守秘密,至1945年八月,美國方面,宣告原子彈成功,原子能的威力,乃昭示於人世。

習 題

1. 鏷青鈾礦的放射性,較鈾的放射性大或小? 何故?
2. 放射元素是怎樣發現的?
3. 怎樣證明一種物質具有放射性?
4. 鐳的放射線有幾? 其性質有何不同?
5. 鐳是放射元素,溴化鐳呢? 氯化鐳呢?
6. 鐳、鈾、氡各屬於那一族元素? 其化學性質各如何?
7. 鐳原子放射出 α -射線後,就變成氡,那麼 β -射線,也是從鐳原子中放射出來的麼?
8. 什麼是同位素? 鐳 G 何以叫做鉛的同位素? 用放射元素的蛻變來說明同位素的造成。
9. 原子的構造,由於質子、中子、和質量可以略去不計的電子及正子所構成,何以原子量大多不是氫原子的整倍數呢?
10. 從前都說煉金術是幻想,現在又說是可能;從前都說元素不能改變,現在也說可以改變,何故? 試解釋之。
11. 下列諸科學家,對於近代科學,有何特殊貢獻? 試分列舉出之:

(1) <u>居里夫人</u>	(2) <u>勞倫斯</u>	(3) <u>裘里歐</u>
-----------------	----------------	----------------

*梅特納於第二次世界大戰初起時,被希特勒放逐於瑞典。

(4) 穆特納

(5) 柏克勒爾

12. 原子核分裂和原子核放射有什麼區別?
13. 何謂元素的蛻變? 何謂人工放射? 完成人工放射, 用以撞擊的質點, 有那幾種? 那種最好?
14. 放射性的食鹽, 是怎樣造成的? 有何功用?

第三十二章 國防化學

炸藥——拋射藥——轟炸藥——起爆藥——雷汞——T. N. T.

毒劑——毒劑的檢查——防毒——毒劑消除——中毒急救

煙幕——燃燒劑——鉛熱劑——信號烟——照明彈

[32.0.1] 化學與國防

在戰爭期中, 不論進攻或防禦, 都與化學發生密切的關係。類如鎗炮的射擊, 須用火藥; 飛機轟炸, 須用炸藥; 發動射擊和轟炸, 須用起爆藥(exploder)。要使火藥及炸藥威力加強, 起爆藥引火的時間敏捷, 沒有一種不賴化學知識, 以應用和改良。進而如毒劑的製備及救護, 烟幕信號的製造, 強固陣地及要塞的建築, 交通運輸, 以至於前線戰士食品的裝置和保存, 也沒有一樣不和化學直接有關。所以化學對於國防, 實在是太重要, 太廣泛了。為討論方便起見, 將較為重要的幾種, 分述於後。

[32.0.2] 炸藥(Explosives)

炸藥因爆炸性質的不同, 用途各異, 可分為三大類如下:

(1) 拋射炸藥(Propelling Explosives) 此類炸藥, 如排

成長條，燃其一端，則漸次延及他端，並不能立時全部起火發生爆炸。如密閉在彈殼中燃燒，則因熱力及發生大量的氣體而爆炸，壓力由漸而增，可用作推進動力，將裝置在鎗炮中的子彈射出，鎗炮的本身仍不致爆裂，所以叫做拋射炸藥。這種炸藥，最初使用在我國，叫做黑火藥(black powder)，又叫鎗藥，是用硝石(就是硝酸鉀)，硫黃和木炭粉末所合成。據說於十三世紀間(明末)，傳入歐洲，後經改良，乃發見無烟火藥(smokeless powder)。

黑火藥最普通的配合比例，為硝酸鉀 75%，木炭末 15%，及硫黃 10%。混合時須極均勻，可稍加水潮溼，以免意外。當黑火藥爆炸時，能產生大量的氣體，又因熱度增高，故壓力甚大，其化學反應為：



黑火藥發生反應後，遺有固體的硫化鉀，有害鎗管，又冒黑烟，易給敵人以顯著的目標，都是缺點，現在鎗炮中，都已改用無烟火藥為發射劑。

無烟火藥[19.1.2.(二)]，就是硝酸纖維素中含氮百分率最高的一種(見第十九章)，柏蘆斯(Pelouze)於 1837 年發見，至 1846 年，經席恩平(Schonkein)改良，始成為完美的炸藥，現已製成細小的顆粒，裝在鎗彈的彈殼內，或製成條狀或管狀，裝在炮殼的後半截，以發射彈丸。

(2) 轟炸藥(Detonating Explosives) 又叫高度炸藥(high explosives), 和黑火藥、無烟火藥不同的, 是引火亦不易燃燒, 即令燃燒亦不發生爆炸。必須賴有其他強烈的炸藥, 或一觸即發的起爆藥, 如雷汞(fulminate of mercury)等, 始能發生強烈的爆炸。當爆炸時, 分解極為迅速, 類如苦味酸(picric acid), 爆炸時的速度, 每秒可達 8183 碼。普通砲彈從砲口射出後, 其破壞力量完全由藏在彈中的轟炸藥而來。在彈的前端, 裝有如雷汞等起爆藥, 一旦擊中目的物, 先由雷汞的爆炸, 再引起彈中轟炸藥的爆發, 故破壞力極大。飛機炸彈的裝置, 和砲彈相似, 不過一則利用拋射藥發射, 一則由飛機投擲。

最常用的轟炸藥, 除苦味酸外, 尚有三硝基甲苯, 簡稱 T. N. T., 因其熔點低 (80°C), 可先熔化, 注入彈殼; 不至發生危險。又有一種, 叫做硝化甘油(見前第十八章), 亦稱火甘油(pyroglycerin), 是一種黃色的液體, 極易爆炸, 即稍加震動, 亦極危險, 故轟炸力雖強大, 却難於控制。瑞典人諾貝爾(Nobel), 乃發見使吸收在矽藻土(Kieselguhr)中, 成爲一種柔和的物體, 雖加以震動, 亦不易爆炸。到 1878 年, 諾氏又將二硝基纖維素和硝化甘油混合, 成爲一種炸膠, 其爆炸力量更加猛烈, 轟炸藥的威力, 到此可說已是登峯造極。

(3) 起爆藥 此即用作鎗彈或砲彈的引線, 一觸即發, 以發動炸藥爆炸的火藥。通常裝在砲彈和炸彈尖端, 或彈殼底的中央, 除雷汞外, 如三氮化鉛(PbN_3)等都是。雷汞($\text{Hg}(\text{OCN})_2$) 是由汞和硝酸作用後, 在一定溫度下, 加入酒精中, 所得到的一種白色粉末。

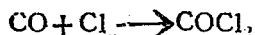
[32.0.3] 毒劑

毒劑是包括有毒的氣體、液體或固體化合物。在第一次大戰的末期，英、美、德、法等國都曾大量使用。戰後各國又皆從事研究，極端密秘，但在第二次大戰中，終未用及，其原因由於大量毒劑的製造，仍很困難，而且毒性的持久力，究屬有限，如在強大飛機羣的轟炸下，交通斷絕，工廠停頓，整個城堡，不難於極短時中燬滅，戰局立刻改觀，使用毒劑戰略，亦無補於事實，故第二次大戰，可謂飛機轟炸的毀滅戰。茲將各種毒劑，略述如下：

根據各種毒劑的性能，可分為五大類：

(1) 窒息性毒劑 (Lung Irritants) 此類毒劑，具有強烈的刺激性，使肺部中毒，呼吸窒息，以至於死亡。其中以光氣 (phosgene, COCl_2)，雙光氣 (diphosgene, $\text{ClCO}_2\text{CCl}_3$)，最為普通。氯雖屬於此類，但已屏棄不用。

光氣在常溫時，是一種氣體，沸點為 82°C ，其致死量約為每升 20 毫克。工業上的製法，係使乾燥的氯和一氧化碳，通過活性碳 (做催化劑) 以製出。



雙光氣是無色液體，沸點 127°C ，毒性和光氣相似，不過持久性較大。其製法係先用光氣和甲醇起作用，以變成氯甲酸甲酯 ($\text{ClCO}\cdot\text{OCH}_3$)。



此酯在強光下，再與氯起作用，即得雙光氣：



(2) 催淚性毒劑(Lacrimators, 亦稱 tear gases) 此類毒劑有強烈的催淚作用，空氣中約含一千萬分之一，即可使人流淚不止。用此作戰，在使敵人減少活動。其中以硝基三氯甲烷，(即氯化苦)(chloropicrin, CCl_3NO_2)，苯氯乙酮(chloro-acetophenone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}_2$)及氰溴甲苯(bromo-benzyl cyanide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBrHCN}$)等，最為著名。

(3) 噴嚏性毒劑(Sternutators) 此類毒劑能引起噴嚏，重則發生嘔吐，有時亦能傷害皮膚，都屬固體，並含砷原子的化合物。空氣中如含有一千萬分之一至五百萬分之一，即使人不能忍受。其主要化合物，如：二苯氯砷(diphenyl-chloroarsine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$)，二苯氰砷(diphenyl cyano-arsine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$)及二苯胺氯砷(diphenylamine chloroarsine) (即亞當氏毒劑(A lamsite)，其分子式為 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4$)等是。

(4) 糜爛性毒劑(Vesicants) 為傷害皮膚，侵蝕性極強的一種毒劑。初沾人體時，無任何痛苦，稍久即起水泡，破壞肌肉組織，以至於糜爛；且能透過衣服，釀成大患。如芥氣(mustard gas)學名硫化二氯二乙烷(dichloro-diethyl-sulfide (ClCH_2CH_2) $_2\text{S}$)，

爲無色的液體，沸點高(217°C)，持久力強，因略具芥子氣味，故名芥氣。芥氣散佈在草地間，不易辨識，蒸發遲緩，經數週後，仍可中毒，因毒性猛烈，故有毒氣之王的名稱。

路易氏劑(Lewisite)學名三氯化乙烯肼(chlorovinyl-dichloroarsine, $\text{CHCl}\cdot\text{CHASCl}_2$)，亦爲一種液體，在第一次大戰的末期，始爲美路易(Lewis)大尉發見，致未及採用，據說其毒性並不在芥氣之下。

(5) 中毒性毒劑 (Nervepoisons) 此類毒劑能侵蝕人類神經中樞，立刻死亡，不過易於揮發，效力低減，故在戰場上，不常採用。例如氫氰酸 (hydrogen cyanide, HCN) 及溴化氰 (cyanogen bromide, BrCN) 等是。

[32.0.4] 毒劑的防禦

毒劑固然兇惡，但其毒性，如投以適當的藥劑，亦未嘗不能解除。例如吸入氯時，可嗅氨水或酒精，或使混有氯的空氣，先通過硫代硫酸鈉溶液。光氣可被環六次甲基四胺(urotropine)或高錳酸鉀分解；三氯乙烯肼可被氫氧化鈉溶液(1-2%)吸收。即芥氣亦可用漂白粉將其毀滅。而大部分毒劑都可先用活性炭吸收，再經鹼石灰* (soda lime) 中和，以免除其毒性。故防禦毒劑的方法，除糜爛性毒劑外，在個人方面，以採用防毒面具

*鹼石灰乃氫氧化鈉和石灰的混合物，因爲氫氧化鈉混入石灰所成的細粒，不易溶解，而且可以增加其吸收氣體的能。

(gas mask)最爲適當有效。

〔防毒面具〕 防毒面具，如圖 88 所示，叫做直結式。主要部分，爲濾毒罐。罐內分三層，第一層(如 C)爲多層絨布疊成，其功用能濾去能通過活性炭的各種固體毒劑；第二層(如 B)爲活性炭，以吸去各種氣態的毒劑。活性炭是由椰子殼燒

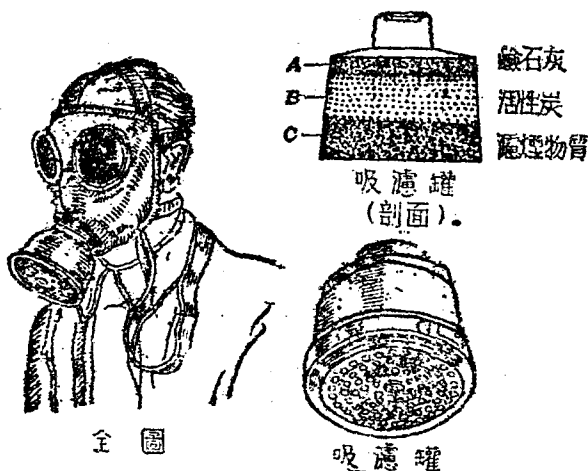


圖 88 直結式防毒面具

成，經特殊處理後，吸收氣體的能力，極爲強大。第三層、如 A)是鹼石灰，能中和未吸盡的毒劑。此種面具，攜帶方便，惜濾毒力極有限，故有時採用隔離式的面具(圖 89)。此種面具的濾毒罐放大，層次加多，懸置胸前，由呼吸管和緊貼面部的面罩連接，和外界空氣，完全隔絕。所呼出的氣體，則自濾毒罐旁活門逸出。活門的裝置，非常嚴密，氣體不能逸出，也不能進入。在個人方面，急切時，可用二十層紗布，浸以環六次甲基四胺溶液(10%)，另用二十層紗布，浸以碳酸鈉溶液(16%)或肥皂水，並各加甘油少許，合併覆在口鼻上，也能防禦一部分毒劑。

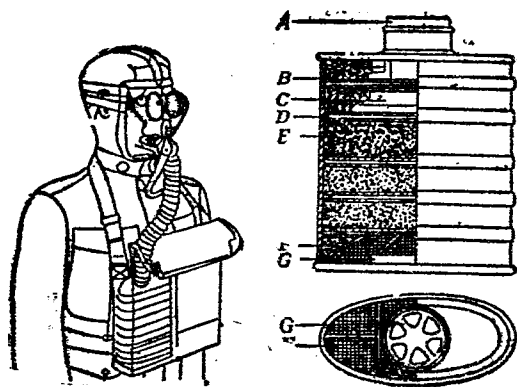


圖 89 隔離式防毒面具

至於團體方面，如工廠、學校、行政機關等，則可採用團體防禦法，用三合土或水泥建築避毒地窖，裝通風機於窖口，連以大管濾毒器，使新鮮空氣源源送入。

關於糜爛毒劑的防禦，因其侵蝕性強，須全身裹以橡皮衣套，或預塗以糜爛性毒劑防禦脂*。

[毒劑的消除] 消毒的方法，隨物而異。地面、草地、用具若沾有持久性毒劑，如芥氣等，須用漂白粉漿洗擦，以砂土掩埋，或用火焚化；衣履則浸入漂白粉液中，再用肥皂或高錳酸鉀溶液洗滌（切忌用手），皮件及金屬用具，先置石油中洗除，或在 50°C . 的碳酸鈉熱溶液（2%）中，浸約二小時，更換溶液凡四五次。食物則須預用油布包裹，飲料須密閉，否則不論沾有何種毒

*糜爛性毒劑防禦脂，用氧化鋅 45%，胡麻油 30%，豬油 10% 及羊毛脂 15% 調成。

劑，均須棄去。

毒劑的檢查和急救 毒劑的檢查，以往皆由其特殊的氣息，以感官直接識別，其缺點每因時間過久，失去感覺。鳥類中體態靈小的，如金絲鳥，梅花雀等，對於毒劑雖有特殊感覺，但不能鑑別毒劑種類。如根據化學方法，或物理性質，又苦於手續繁複，非專門人員難於勝任。而且戰場上毒劑的使用，故令繁雜，例如僅憑性與窒息性，常自同一枚砲彈中爆炸後放出。以前日內瓦萬國紅十字會(曾一度以二萬五千元美金，懸賞徵求一種完全的檢毒劑，終無結果。茲將各種毒劑中，已知道的檢查法，分列於下：

- (1) 氯——遇潮溼的碘化鉀澱粉試紙，現藍色。
- (2) 光氣——遇二甲胺苯醛 dimethylamino benzaldehyde 試紙，如濃度在百萬分之一以內的，現黃色，濃則現橘紅色。
- (3) 數種含氯的毒劑，如氯化苦——通過玻璃加熱，氯即分離，其檢查方法，與(1)同。
- (4) 雙光氣(氯及光氣的混合體)——遇醋酸苯胺(aniline acetate)試紙，現藍色。
- (5) 氰溴甲苯——遇濃硫酸，現深紅色。
- (6) 苯氯乙酮——遇二甲胺苯醛溶液，現紅色。
- (7) 芥氣——遇氯化金(AuCl₃ 0.4%)製成的試紙，呈深黃色，遇2%鉑碘化鈉(sodium platinum iodide)溶液製成的試紙，先呈紫色，後變藍色。

至於毒劑的急救，第一條件，務須以最迅速的手續，將中毒者移往新鮮空氣中安安靜臥，或送至避毒管內，同時迅將中毒人的衣履小心除去；救護人須絕對戴面具及手套，以防毒性蔓延。又施行急救的方法，視毒劑的種類而不同，但一般皆假定為受最強烈的一種，而施以最有效的急救。如已知皮膚中毒，但仍不能認為並無窒息性或其他毒性的存在。又一種毒劑 每因濃度及侵襲時間的不同，以致混

活，如氯化苦初為下淚，但濃度高，或時間長久，亦能發生嘔吐及窒息。幸在戰場上，毒劑的濃度不能達到最高度，所以由其特殊徵象，可作治療的標準。

(1) 刺激性毒劑急救法 此係指催淚性，及噴嚏性等毒劑而言。出類毒劑能刺激眼鼻喉各部黏膜，使下淚，暫時失明；咳嗽，噴嚏，嘔吐，頭痛，呼吸急迫，頭昏目眩。侵害的部分，如在兩眼，用 1% 硼酸水洗滌，或塗擦鹼性眼藥膏。如喉管疼痛，用碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 溶液 (2%) 漱口，靜臥或再送醫院治療。如病狀嚴重，肺部發生水腫，呼吸急迫的，則先施用呼吸劑*，其配合如下：

酒精 40.0%，環六次甲基四 40.0%，醚 15.0%，氨 5.0%。

(2) 窒息性毒劑的急救 此類毒劑對於呼吸器黏膜部分的刺激較輕，對於肺部，則生劇烈的傷害。如光氣中毒，開始並不感覺不適，待數小時的潛伏，肺中發生水腫，立可死亡。故最初稍覺不適，如焦灼，咳嗽，胸襟壓迫等現象時，即須停止一切肌肉活動，以避免增加氧的需量，尤忌恐懼及緊張。急救方法，不論中毒現象的深淺，須絕對禁止行動，除去外衣後，包以被氈，保持體溫。吸入薄荷腦 (menthol) 或玉樹油 (eucalyptus oil)，以減除氣管上部的刺激。如能緩緩送入氧更佳，切忌使用人工呼吸及有壓力的氧氣輸送，因病者肺管已傷，已不能再加強力震動。放血以減肺水腫，及打強心針等手續，可待專門醫生執行。

(3) 糜爛性毒劑的急救 人畜皮膚，沾有糜爛性毒劑，初現紅色，繼生水泡，最後乃潰爛，有時且能藉血液輸送，發生嚴重的潰瘍。急救方法，如已發現毒劑，宜立刻用脫脂棉或濾紙吸去 (不可用手)，切勿擦拭，以致增加中毒面積，再以漂白粉漿除去餘留的毒劑，或以濃肥皂水代替；衣履宜立刻消毒。毒劑沾染半小時後即發生水泡，在尚未醫治前，不論皮膚發生紅斑、腫脹或水泡，甚至傷口潰爛，可將棉花浸高錳酸鉀溶液，輕放傷口，不可緊扎，亦勿令乾燥，以待醫生處理。

(4) 中毒性毒劑的急救 中毒性毒劑，係使細胞麻痺呼吸停止，發生急劇的窒

*此係麥斯克 (Muntsek) 所信用的一種鎮靜止痛呼吸劑。

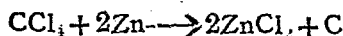
息，急救方法，立即離去毒區，行人工呼吸及氧氣輸送（稍加二氧化碳見〔16.2.3〕），如尚有知覺，則可強飲濃茶及咖啡，注射強心劑等。

[32.0.5] 其他如煙幕及燃燒劑等

(1) 煙幕(Smoke) 煙幕在戰爭上的用途，為隱蔽及掩護軍隊的移動，使敵方不易偵察。尋常煙幕，質點粗細不一，約自 10^{-3} cm 至 10^{-8} cm 不等，以白色的為佳。柏格耳(Berger)發煙劑的成分為：

鋅粉* 25%	四氯化碳 50%
氧化鋅 20%	氧化鎂** 5%

上列各物質在高溫下，用鎂條或鋁熱劑引火，即起作用，產生氯化鋅細粒，在空氣中發生煙幕。氧化鋅和氧化鎂不過使鋅和四氯化碳相混合，成一勻態，得反應完全而已。



析出的碳易使煙幕成灰色。可再加入氯酸鉀，即得白色。但四氯化碳易於蒸發，故多改用六氯乙烷 (hexachloro-ethane) 固體，又氧化鋅每使作用過快，將如氧化鎂改為碳酸鎂，則混合物質地均鬆，作用快慢適宜，故現已用下式：

鋅粉 34.6%	六氯乙烷 40.8%	氯酸鉀 9.3%
----------	------------	----------

*鋅粉須極細而新鮮，倘經氧化而表面現白色的即不可用。又氧化鎂在柏格耳原式中為砂藻土。

**可用氯酸鉀 10.7% 代替氯酸鉀。

氯化銨 20% 碳酸鎂 8.3%

此外，黃磷燃燒時，能產生大量烟幕，四氯化錫(SnCl_4)及四氯化鈦(TiCl_4)，氯磺酸(Chlorosulfuric acid, ClSO_3H)等在空氣中噴發，亦成烟幕。

(2) 信號光及信號煙 野戰中傳達命令，在白晝用信號煙，在黑夜用信號光。信號光的製法，和烟火相似，係在火藥中接入不同的金屬氧化物或硫酸鹽，使光線發生彩色，如銹鹽為紅光，鎂鹽為綠光，鈉鹽為黃光等是。信號煙則於煙幕中加入適當的顏料，例如：

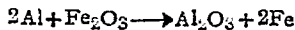
紅色……巴拉通(paratone)

黃色……克里蘇定(chrysoidine)加阿羅明(auromine)

藍色……靛藍(indigo)

綠色……阿羅明加靛藍

(3) 發火劑及照明劑 發火的目的，一在發生高熱，如鋁熱劑可以產生2000—3000°C的熱度，採用三份氧化鐵和一份鋁粉合成，其作用為：



用氯酸鉀、鎂粉等做引火*，有時以松脂、瀝青等為填料，因為熱度高，可用以毀壞機鎗、飛機、大炮，以致各種機件。或用於固體油發火彈，以焚毀各種有頑強抵抗的堡壘倉庫。固體油係在油中溶解高分子量的油脂酸的鈉鹽。又一目的在易於發火，擴大延燒範圍，所以在炸彈中，裝入磷和鈉。俟爆炸後，火焰四射，遇水則燃燒更烈。此外，經火材料尚有多種，列表如下：

(1) 氯酸鉀 18 份，乳糖 10 份，點燃立即發火，如滴以濃硫酸亦可。

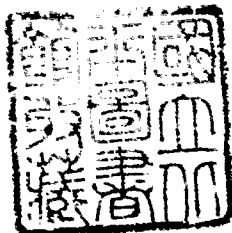
*鋁熱劑最適宜的引火，為紅鐵屑，即鎂粉一份和過氧化鐵七份；其次為鋁粉，即鋁粉一份和過氧化鐵 7.65 份，或鋁粉 15 份和過氧化鐵 8 份。

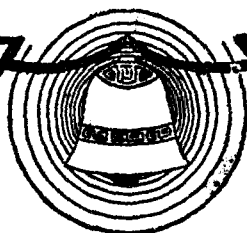
- (2) 硝石 50 份, 硫 15 份, 硫化銻 10 份, 木炭 25 份, 着火即燃。
- (3) 氯酸鉀 22 份, 重鉻酸鉀 12 份, 木炭 30 份, 硫化銻 24 份, 氧化鉛 22 份, 亦着火即燃。
- (4) 二氧化鉛 50 份, 硫化銻 25 份, 紅磷 15 份, 玻璃粉 10 份, 摩擦即發火, 照明彈能發生強光, 夜間空襲, 用以偵察目標, 其原料為銻及氧化劑, 用時繫於小型降落傘下, 使在空中可以停留, 通常叫做照明彈, 多由飛機投擲。

習 題

1. ‘毒氣之王’是什麼? 化學式怎樣寫的?
2. 普通把毒劑分做幾類? 各舉二種例子。
3. 活性碳以什麼原料做成的最好? 其功用如何?
4. 濾毒罐中, 已有活性碳, 為什麼又要用多層的絨布呢?
5. 假如沒有面具, 怎樣臨時去避免毒劑的侵襲?
6. 怎樣能夠使鋅粉發生煙幕呢? 為什麼又要加氯化銨及碳酸銨呢?
7. 鉛熱劑的縱火和磷及鈉的縱火, 目的上, 有什麼不同?
8. 空襲時, 某銀行屋頂穿了一個孔, 保險箱也穿通了, 箱裏的鈔票都變成了灰, 可是其他都沒有損失, 試釋解其原因。
 9. 空襲後在階前拾得一大塊鐵, 上面包圍着許多疎鬆的白色粉末, 這是什麼?
 10. 拋射炸藥、轟炸藥和起爆藥, 性質上什麼不同?
 11. 直結式和隔離式的面具, 利弊何在?
 12. 試說什物上沾有毒劑當怎樣去消除?
 13. 怎樣去急救中了糜爛性和窒息性毒劑的人?
 14. 光氣、雙光氣和芥氣有什麼化學方法去檢查?

15. 試列表舉出防毒須用的藥品，並說明它的用處。
16. 假如你沒有面具，遇到下面的幾種單純毒劑，你想用什麼方法去防禦最為有效。
- a. 氯， b. 光氣， c. 氯化苦， d. 芥氣。





版權所有
翻印必究

中華民國三十三年二月渝初版
中華民國三十六年二月修正滬一版

新中國書
高中化學

下冊 定價國幣一元五角五分
(外埠酌加運費匯費)

編	著	者	張	江	樹
發	行	人	吳	乘	常
印	刷	所	正	中	書
發	行	所	正	中	書

(2078)

