

15

最新化學工業大全

接觸反應
分光化學
應用X射線化學

最新化學工業大全

第十五冊

原著者

田中芳雄 小林良之助

植村琢 志村繁隆

譯述者

張定釗

主編者

王雲五 周昌壽

商務印書館發行

中華民國二十五年十月初版

(860230)

最新化學工業大全十五冊

全部實價國幣叁拾元
第十五冊實價國幣貳元肆角

外埠酌加運費匯費

* 版 權 所 有 *
* 翻 印 必 究 *

原 著 者

譯 述 者

主 編 者

發 行 人

印 刷 所

發 行 所

植 田 中 芳 雄
林 良 隆 助
志 村 繁 之 琢

張 定 劍

王 昌 雲 五 壽

王 上 海 雲 河 南 路 五

商 務 印 書 館

商 務 印 書 館

(本書校對者 曹鈞石 陳敬衡 徐昌權 張叔介
朱仁寶 李家超 胡達聰 施伯朱)

最新化學工業大全 第十五冊

目 次

接觸反應

(田中芳雄，小林良之助)

第一章	緒論	1
第二章	接觸反應之意義	5
第一節	總說	5
第二節	接觸劑及反應物質	8
第三節	活性化能	10
第四節	接觸反應及化學平衡	15
第五節	反應速度及接觸劑濃度	17
第三章	均勻系接觸反應(概論)	21
第一節	均勻氣體接觸反應	21
1.	由於中間作用之接觸反應	21
2.	由於局部的活性化作用之接觸反應	23
3.	由於活性化能之傳遞之接觸反應	25
第二節	鏈狀接觸反應	27

1. 總論	27
2. 微量物質之接觸作用	29
3. 由於中間作用之接觸反應	31
4. 由於共鳴作用之接觸反應	34
5. 由於環之新生及鏈之延長之接觸反應	36
6. 負接觸反應	42
7. 由於鏈之中斷之負接觸反應	44
8. 阻爆劑	45
第三節 溶液內之接觸反應	49
1. 溶劑及接觸劑	49
2. 游子接觸反應	52
3. 雙層作用說	54
4. 布廉斯特德氏說	55
第四章 不均勻系接觸反應	64
第一節 吸附理論	64
1. 總說	64
2. 液體境界面之吸附	69
3. 吸附等溫式	74
4. 特性吸附及接觸反應	84
5. 活性金屬之吸附氫	90
6. 特性吸附理論	94
7. 固體之吸附液體	103

第二節 接觸劑表面·····	106
1. 固體表面之不均勻性·····	106
2. 活性中心·····	111
3. 加氫用之接觸劑元素·····	115
第三節 不均勻系接觸反應之速度·····	123
1. 溫度之影響·····	123
2. 不均勻系接觸反應速度·····	127
3. 選擇的接觸反應·····	137
4. 鏈狀接觸反應·····	142
第五章 接觸劑之製法·····	146
第一節 總說·····	146
第二節 金屬之接觸劑·····	147
1. 第 8 族金屬（鉑族）之接觸劑·····	147
2. 鎳接觸劑·····	151
3. 鈷接觸劑·····	153
4. 鐵接觸劑·····	154
5. 第零族元素（氫族）之接觸劑·····	156
6. 第一族元素之接觸劑·····	156
(1) 鹼金屬接觸劑·····	156
(2) 銅接觸劑·····	157
(3) 銀接觸劑及金接觸劑·····	160
7. 第二族元素之接觸劑·····	161

(1) 鹼土族金屬接觸劑	161
(2) 鈹、鎂、鋅、鎘及汞之接觸劑	161
8. 第三族元素之接觸劑	163
(1) 硼、鋁及銻之接觸劑	163
(2) 稀土族之接觸劑	165
9. 第四族元素之接觸劑	165
10. 第五族元素之接觸劑	167
(1) 氮、磷、砷、銻、鉍之接觸劑	167
(2) 釩接觸劑	168
11. 第六族元素之接觸劑	169
(1) 氧、硫、碲等之接觸劑	169
(2) 鉻、鉬、鎢、鈾之接觸劑	170
12. 第七族元素之接觸劑	170
(1) 錳接觸劑	170
(2) 氯、溴、碘之接觸劑	171
第六章 助接觸劑	172
1. 助接觸劑之意義	172
2. 助接觸劑之作用機構	172
3. 工業上助接觸劑之應用及助接觸劑之二三特異作用	173
第七章 接觸毒素	175
1. 接觸劑作用之減衰	175
2. 接觸毒素之作用	175

3. 工業上之接觸毒素.....	177
第八章 接觸氧化反應之應用.....	179
第一節 無機化合物之接觸氧化.....	179
1. 硫酸之製造.....	179
2. 氮之氧化.....	186
3. 利用水使碳氧化.....	193
4. 元素之氧化.....	195
5. 鹽酸之氧化.....	196
第二節 有機化合物之接觸氧化.....	198
1. 氧化之防止.....	198
2. 甲烷之氧化為甲醛.....	203
3. 乙烯之氧化為甲醛.....	204
4. 甲醇氧化為甲醛.....	205
5. 甲烷之氧化.....	207
6. 乙炔氧化為醋酸.....	209
7. 芳香族化合物之氧化.....	210
8. 烷族烴氧化為脂肪酸.....	211
9. 表面燃燒.....	212
第九章 氮之合成.....	214
1. 固定空中氮之工業.....	214
2. 合成氮之綱要.....	215
3. 氮平衡.....	215

4. 溫度對於合成氨之影響	218
5. 壓力之影響	220
6. 氨之合成工業所用的接觸劑	221
7. 氨之精製	225
8. 合成氨之工業方法	227
第十章 氰化鹼金屬之接觸製造法	229
1. 總說	229
2. 氰化鈉之接觸製造法	229
第十一章 石灰氮之製造及接觸作用	232
1. 製造石灰氮時之接觸劑	232
2. 石灰氮之工業製造法	232
第十二章 脂肪油之加氫	234
1. 總說	234
2. 脂肪油之加氫反應	235
3. 脂肪油加氫用之接觸劑	237
4. 硬化油工業用氫之精製	240
5. 脂肪油之精製	241
6. 加氫法（硬化油之製造）	242
第十三章 油脂工業上接觸反應之應用	245
1. 油脂之水解作用（脂肪酸及甘油之製造）	245
2. 脂肪油之加氫	246
3. 熬油及乾油膠之製造及其應用	246

4. 其他應用接觸作用之油脂工業	247
第十四章 芳香族化合物加氫及還原工業	248
1. 總說	248
2. 苯之加氫	248
3. 萘之加氫（四氫萘及十氫萘之製造）	250
4. 硝基苯之接觸的還原	251
5. 酚類之加氫	252
6. 其他芳香族衍生物之加氫	254
第十五章 應用接觸作用以抑制氫之爆發	256
1. 總說	256
2. 理論火焰傳播溫度及燃燒理論	256
3. 抑制氫燃燒之理論	257
4. 氫燃燒抑制劑之效果	258
5. 氫燃燒抑制劑之性質	260
6. 應用上之效果	263
第十六章 接觸作用對於液體燃料之應用	265
1. 總說	265
2. 石炭類之液化（氫化）	266
3. 石油及頁岩油之氫化（加氫）與接觸反應之其他應用	269
4. 由一氧化碳及氫之接觸作用以合成甲醇	271
5. 由一氧化碳及氫之接觸以合成高級醇類	276
6. 由一氧化碳及氫以合成燃料	277

7.	由一氧化碳及氫以合成汽油·····	278
8.	由甲烷或天然氣體以合成液體燃料及甲醇·····	281
9.	由乙炔以合成之液體燃料·····	283
10.	應用接觸作用使汽油得阻爆性·····	285
第十七章 橡膠工業中接觸作用之應用 ·····		289
1.	應用接觸劑以促進加硫劑·····	289
2.	防止老化劑之應用·····	289
第十八章 接觸酯化及脫水化反應之應用 ·····		291
1.	總說·····	291
2.	醋酸乙酯及其他類似酯之接觸製造·····	291
3.	醋酸纖維素·····	292
4.	醚·····	292
第十九章 澱粉之水解作用(澱粉糖之製造) ·····		293
第二十章 酵素之工業的應用 ·····		294
1.	酵素之意義·····	294
2.	酵素之化學組成·····	294
3.	酵素之通性·····	294
4.	發酵之作用·····	295
5.	發酵工業·····	295
6.	利用發酵法製造有機酸·····	296
7.	飴之製造·····	297
8.	利用解脂素使油脂之水解作用(脂肪酸及甘油之製造)·····	298

分光化學

(植村琢)

緒論	299
1. 分光化學之意義	299
2. 參考書類	299
第一章 光及光譜	303
1. 光譜	303
2. 依據波長以行光之分類	305
3. 光譜之種類	307
第二章 發射光譜	308
1. 發射光譜	308
2. 火焰光譜	310
3. 弧光譜	311
4. 電花光譜	312
5. 光譜線之系	313
6. 線光譜及週期律	317
7. 氣體之光譜	318
8. 發光 (luminescence)	319
9. 陰極線發光	321
10. 發光光譜之應用	323
第三章 吸收光譜	328

1. 光線之吸收·····	328
2. 吸收光譜之觀察·····	329
3. 物質吸收光線之定律·····	331
4. 無機物之吸收光線·····	332
5. 濾光器·····	338
6. 有機化合物之色彩及光線之吸收·····	340
7. 紅外部之吸收光譜·····	346
8. 錯鹽之生成及吸收光譜·····	349
9. 刺曼效應·····	352
10. 吸收光譜所受之各種影響·····	355
第四章 光譜分析 ·····	358
1. 定性分析·····	358
2. 光譜線之決定·····	358
3. 定量分析·····	360
第五章 儀器類概要 ·····	365
1. 照相乾片·····	365
2. 光源·····	365
3. 波長分光計·····	368
4. 石英分光攝譜儀·····	369
5. 分光光度計·····	371
6. 顯微光度計·····	378
7. 測微計·····	380

應用 X 射線化學

(志村繁隆)

第一章 緒言	381
第二章 物理結晶學概說	385
第一節 對稱性	385
1. 復原手續	385
2. 實體投影法	387
3. 結晶面及結晶軸	389
第二節 結晶之構造	392
1. 晶系	392
2. 點羣	393
3. 空間格子	397
4. 空間羣	398
5. 原子配列之記載法	401
第三節 物質之構造	402
1. 單結晶	402
2. 粉狀	402
3. 低因次格子結晶	403
4. 纖維組織	403
5. 特殊纖維組織	403
6. 準非晶狀態	403
7. 非晶狀態	403

第三章 X射線物理學概要	405
第一節 X射線譜	405
1. 原子構造及X射線	405
2. 特性X射線	411
3. 白色X射線	413
第二節 X射線之吸收、散射及第二次X射線	420
1. 吸收係數及散射係數	420
2. 吸收界限	424
第三節 X射線之化學作用	431
1. X射線之游離作用	431
2. X射線之照相作用	433
第四節 X射線之繞射	436
1. X射線之干涉及繞射	437
2. 繞射之方向	438
3. 繞射效應之強度	444
4. 構造因子	448
第四章 X射線儀器	454
第一節 X射線用電機	454
1. 高壓電流之發生法	454
2. 利用變壓器之方法	457
3. 連結法	458
第二節 高度真空儀器	461

1. 低度真空抽氣機	461
2. 高度真空抽氣機	463
3. 真空設備	467
第三節 X射線管	469
1. 概說	469
2. 游子管	471
3. 電子管	473
第四節 X射線之測定儀器	477
1. 概說	477
2. 利用氣體游離作用之測定	478
3. 利用照相作用之測定	483
第五節 X射線研究室之設計	496
1. 研究室之佈置	496
2. 空氣之調節	498
3. 保護設備	499
第五章 X射線研究法及其應用	502
第一節 總說	502
第二節 X射線透過照相術	503
第三節 勞厄法	510
1. 勞厄斑之照相法	510
2. 勞厄照相之說明	513
3. 勞厄法之應用	521

第四節 細粉法	523
1. 細粉照相法	523
2. 細粉照相之解釋法	526
3. 細粉法之應用	534
第五節 轉動結晶法	538
1. 轉動結晶照相法	538
2. 轉動結晶照相之解釋法	541
3. 轉動結晶法之應用	549
第六節 柏拉格法	561
1. 測定法	561
2. 柏拉格法之特殊例	565
第七節 X射線分光法	567
1. 測定法	567
2. X射線分光法之應用	569
第八節 電子繞射法	579
1. 總說	579
2. 電子波之波長散射及電子波光學之概略	580
3. 利用電子繞射之細粉照相	586
4. 利用單結晶之電子繞射	589
第九節 利用X射線及電子繞射法之氣體液體構造之研究及 X射線結晶解析法之代表例	592
1. 由於氣體之X射線繞射	592

2. 由於氣體而發生之電子散射.....	596
3. 由於液體而發生之X射線及電子繞射.....	599
4. X射線結晶解析之代表例.....	601
附參考書.....	607

最新化學工業大全

第十五冊

接觸反應

第一章 緒論

接觸（或催化）變化（catalytic change）爲 1835 年柏稷利烏（Berzelius）氏所命名之名詞，但其事實則前已知之，且已應用。例如醇爲接觸反應之一，古已知之，且已應用於酒及醋之釀造。此外在各種工業上接觸反應亦有應用。

至十九世紀初葉，克來曼（Clément）、德索爾姆（Desormes）、德斐（Davy）氏等研究硫酸製造之機構（mechanism），發見氧化氮爲亞硫酸氣體氧化時之媒介。是即說明吾人今日命名爲接觸劑（或催化劑，catalys.）之作用者也。

德斐氏尙研究多數深有趣味之化學變化。加熱之白金線或白金海綿上，如通過氫與氧，揮發性碳化氫與氧，或酒精等與氧之混合物，則二者化合。此發見實爲今日所謂不均勻接觸劑即固體表面之接觸劑之最

初科學研究也。此外德斐氏等又發見硫化氫，其他氣態硫化合物，或氮等對於白金表示有毒作用，為今日接觸毒素研究之先驅。至1834年法拉第(Faraday)創論，上述之特殊作用(接觸作用)基於互相反應之物及第三者(接觸劑)間之吸附作用(adsorption)或化合作用。1835年柏稷利烏氏乃稱此第三者為接觸劑，謂其接觸力(或催化力，catalytic force)能促進反應物質間之化學反應。法拉第及柏稷利烏二氏之學說在今日亦為學界所贊同。

十九世紀中關於接觸作用之思想甚為混亂。至現代雖更有各種新學說發表，但其輪廓皆以法柏二氏之所論為基礎。

柏稷利烏又謂，麥芽浸出液對於澱粉之作用，與利用酸之澱粉水解作用極相類似。

接觸反應及接觸劑之理論的研究，輒近甚為發達，但不明之處尚多。然在化學工業上，接觸反應之應用極廣而效果甚著。

如前所述，接觸反應在其理論的研究創始之前，久已應用於實際方面。釀酵工業中，其利用酵素之直接作用或利用酵母之間接作用，自古已應用於各種酒、醋或飴類之製造。至近代則如木酮(aceton)釀酵、甘油(glycerine)釀酵及甲烷(methane)釀酵等，微生物之作用且應用於飲食物以外之工業。微生物之作用基於其體內之酵素之接觸作用，自不待言。

在法柏二氏十九世紀初葉之接觸反應理論以前，已有硫酸之製造。燃燒硫及硝石之混合物而製硫酸之法，在煉金術(alchemy)時代已為人所知，1740年雷柏克(Roebuck)氏等發明製造硫酸之鉛室法，用少

量之氧化氮使多量之亞硫酸氣體氧化而製造硫酸；且發見使硫酸作用於酒精，即可發生醚 (ether)。是即人類知其理論之前，已知多數事實，且在工業上已有長久之利用。

十九世紀中除法拉第及柏稷利烏二氏外，接觸作用之理論甚為混亂而無進步可言，但在工業上則接觸反應之應用有長足之進步。即至二十世紀，接觸反應之應用亦常先於理論，而理論僅能追隨應用所示之事實之後，加之以適當之說明而已。

通過空氣及亞硫酸氣體之混合物於白金上而製造硫酸之接觸式硫酸製造法，在1831年已有其專利特許 (patent) 之請求；1839年已發見用相同之方法，使氮氧化而成硝酸之接觸法。1860~1870年間，威爾頓 (Weldon) 法、帝根 (Decon) 法或威爾頓普來希尼 (Weldon-Préchiney) 法等之接觸式氯製造法，在工業上有大規模之發展。現今普通所用之利用含水氧化鐵之煤氣接觸式精製法，在當時亦已有採用。

加熱之銅上，通過甲醇蒸汽及空氣之混合物而製乙醛；加熱之碳酸鈣上通過醋酸蒸汽而製木酮；脂肪之高壓加水分解工業，利用金屬氧化物為接觸劑；製造熬油 (boiled oil) 時，利用金屬化合物為乾燥劑；焦油 (tar) 染料之合成，利用氯化鋁、鈉、氫氧化鈉、酸類、鹽類等為各種反應之接觸劑；此等事實雖尚缺乏接觸反應理論之指導，然在工業上已嘗試而獲顯著效果之例也。其他，利用接觸劑添加氫於脂肪油而製硬化油，利用乙炔而合成醋酸之接觸式工業，或關於液化石炭之柏爾基烏 (Bergius) 法，石油之加氫法等，亦皆為其例。

如此之例其數極多。但亦有少數工業，由於應用接觸作用之精密

學術研究結果，始有其工業上之成功；其最主要者為氨及甲醇之合成工業。

利用接觸作用之化學反應，其工業上之完成，藉接觸劑之力始為可能。接觸劑之利用，可減輕壓力，降低溫度，縮短時間，減少使用藥品之量，使工作簡易化，改良出品之品質，增加收穫量。此等事項皆為使其反應工業化之必需條件也。

將來接觸劑及接觸反應之理論的研究，應以既設工業上之事實，實驗上之觀察及近代物理化學之知識為基礎，漸告發達；同時更須應用其理論的研究結果，方能期其向各新方面有迅速而豐富之發展。

第二章 接觸反應之意義

第一節 總說

1835年柏稷利烏於瑞典科學會 (Swedish Academy of Science) 年報中，關於米卻利希 (Mitscherich) 氏由酒精製醚時，研究硫酸之作用，有次之評論。「1800年以前，吾人皆以為熱或有時光亦直接參加物質之結合作用。但自電之發見以來，此種思想完全不能成立，蓋吾人已明知化學親和力與電親和力完全相同，且熱與光除促進或減衰此親和力外，毫無作用。」柏氏之所謂熱及光之作用，實暗示接觸劑之作用。即，「米卻利希氏已證明酒精之成醚，並非由於硫酸對於水之化學親和力。」柏氏又說明此概念如次。「單體及化合物中，不論其為可溶性或不溶性，皆含有作用於他物質而與化學親和力完全不同之力。當其作用之時，單體及化合物有時分解而成其構成元素，但結局同一元素又結合而成最初之單體或化合物，故於反應之前後毫無變更。」

氏又云：「此種新力為從來所未知者，但為有機物及無機物所共有。余不以爲，此力與物體之電化學的親和力完全無關係。反之，余信此力為電化學的親和力之一種新表現。但在此力與從來之化學親和力間之關係未判明以前，姑爲便利起見，以相異之名稱之。故余稱此力為接觸力。又如物體以化學親和力而分解時稱爲分析 (analysis, Analyse)，則物體以此力而分解時可稱之爲接觸反應 (或催化反應, catalysis,

Katalyse)。」

接觸反應一語在柏氏以前，利巴維烏(Libavius)氏在「醫化學時代」(iatrochemical era)中已用之。但是時接觸反應之意義，乃代表煉金學者所謂「哲人之石」(philosopher's stone)之作用，毫無現代所賦與之意義。在柏氏對於接觸反應決定其意義以前，世人僅無意識的利用接觸力而已。例如，利用醱酵以製造酒，為自古已有之方法。酒醱酵而生成之醋為人類祖先所用之最古之酸性溶劑。鹼化脂肪而製肥皂，亦為古代之事。使硫酸作用於酒精，即有醚之生成，在中世紀已為世人所知。

如上所述，利用柏稷利烏(Berzelius)氏所命名之接觸物質，即接觸劑之存在而促進之接觸反應，其例甚多，但接觸反應雖在今日猶無準確之定義。僅奧斯特瓦(Ostwald)氏有「某種物質存在之時，如反應被促進，則其反應稱為接觸反應。」之定義而已。一般言之，此反應之促進或抑制，即反應速度之變化可謂為實際上之定義。即決定接觸劑之效力，須依(1)加等量之接觸劑時，所生之促進或抑制作用之比較；(2)發生一定之促進或抑制效果，所需之接觸劑之多寡。但(1)及(2)時之接觸劑之效力完全不同。又接觸劑之效力亦依反應時之物理的條件而異。例如，



對於此水煤氣 (water gas) 反應，銅及氧化鐵均為接觸劑。而銅在 200~300°C.，則較氧化鐵更為有效。但在 300°C. 以上，則氧化鐵遠勝於銅。在 400~450°C.，則反應以逆方向進行。

接觸劑又在反應終了後，不可不以同一狀態而殘留於反應系中。接觸劑在實際使用上之利益，即在利用此性質，以其少量而使多量之反應物質變化。例如，利用含有 0.17 mg. 鉑之膠體鉑溶液 2.5 c.c.，氫可於常溫以 1.8 c.c./分之速度燃燒。在氫 10 l. 燃燒之後，其速度亦不稍衰。又 0.000,000,000,000,1 N 之硫酸銅溶液，能顯著促進亞硫酸鈉水溶液之氧化速度。利用硫酸之由酒精製醚反應中，如採用最近實施之完全消除副反應之方法，則可以少量之硫酸使多量之酒精變化。但在實驗室及舊式工場中，普通於醚化反應之外，發生副反應，故接觸劑漸次減少其效力，卒至非換入新者不可。由此例可知，在工業化之接觸反應中，伴於主反應之副反應不可不極力排除。後述之接觸毒素，即在硫酸接觸法，氨之合成，氨之氧化而成硝酸及其他反應中，與接觸劑反應而使其活性度成爲零。但如除去此種副反應及毒素，則接觸劑可用至甚長之時間。硫酸製造中之接觸劑爲其適例，是時鉑能保有其活性度至十年之久。且此鉑卒至不能再用之理由，非因於其活性度之降低，而因於通過氣體之抵抗之增大，即完全因於物理的條件之變化也。

如此，在不均勻接觸反應中，接觸劑之物理的條件常有變化。此可證明接觸劑之直接參與反應。又大致由於此物理的條件之變化，接觸劑方能發揮其全能力。例如，氨之接觸氧化所用之鉑線及表面氧化所用之銀等，於反應終了後，各爲細粉狀之金屬鉑或金屬銀之沈澱所掩蓋。

吾人又假定，接觸劑不能使化學平衡移動。即接觸反應與無接觸劑反應相同，皆爲發生自由能 (free energy) 之減少之反應。故接觸劑之作用，於未達平衡狀態之反應系中，在使反應物質迅速達於平衡；但即

無接觸劑，反應物質亦可徐徐達於平衡。此特性對於接觸劑研究之範圍，加以根本的限制。故探求一接觸劑，使違背自由能之普遍關係之作用得以促進，乃徒勞而無益之事。例如，探求使多量之氧於室溫變為臭氧之接觸劑，實為徒勞。蓋與氧共存時之臭氧之平衡濃度，於室溫極為微小故也。又由氮與氧而發生氧化氮時，在電弧 (electric arc) 等之高溫度可獲高濃度生成物，但欲利用接觸劑而於低溫獲得之，則為不可能之事。

第二節 接觸劑及反應物質

接觸劑對於反應體或生成體之一或一以上，有化學的或物理的親和力。

上述之物理的親和力即指受接觸劑之接觸作用之系中，吸附 (adsorb) 或凝結 (condense) 其成分之一或一以上之性質，其範圍包含凡得瓦爾 (van der Waal) 之誘引力及化學親和力。例如，鉑、鈀、鎳及銅等加氫及去氫作用之接觸劑，對於氫有吸附之特性者，可認為純粹化學的作用。但此時接觸劑金屬面上所發生之吸附複合 (complex) 物，非真正之氫化物，實為連續於金屬主體之物質。

加水作用 (hydration) 或去水作用 (dehydration) 之接觸劑，亦普通與水締合 (associate) 而生複合物。氧化鋁或硫酸鋁為其適例。但吾人皆知，即在同一加入或除去水分之反應中，水解作用 (hydrolysis) 或酯化 (esterification) 反應時，則氫游子或氫氧游子為接觸劑。

氧化接觸劑中可證明此種親和力之例甚多。例如，鉑為普遍的氧

化接觸劑，蓋因其有吸附氧之特性故也。氧化銅亦為活性 (active) 氧化接觸劑，其作用之原動力在其易於還元而成銅，復由於氧化而再成氧化銅之特性。釩 (V) 能生成各種氧化物，由其高級氧化物轉移 (transition) 而成低級氧化物時，發生氧化作用，然後再受氧化而復歸於高級氧化物。如此，氧之遞傳體 (carrier) 中，有數種氧化狀態，在氧中互相轉移，其結果發生接觸的氧化作用。此類之例甚多，例如四氧化鐵 (Os) 在氧氣中與酒精共存時，與二氧化鐵互相轉移，使酒精受接觸作用而氧化，而變成醛及酸。

又有機化合物之接觸反應中，週期的締合作用之例甚多。例如丙酮之製造，可不利用醋酸鈣或醋酸鋇之分解，而通過醋酸蒸汽於生石灰或氧化鋇上，以接觸方法製造之。是時發生不安定鹼土金屬醋酸鹽之複合物，乃明顯之事實；此欲發生不安定醋酸鹽之傾向，即成此接觸反應之原動力。此種週期的締合作用，其根源在化學的親和力，自不待言。

此外，有機化合物之接觸作用時，對於同一物質所用之接觸劑，若其種類不相同，其吸附作用或化學的締合作用互異，因而被促進之反應之種類亦不相同。如此之例甚多，例如酒精或蟻酸之分解時，吸附氫之接觸劑能選擇的促進去氫作用，但對於水有親和力之硫酸及某種金屬氧化物，則促進去水作用。

有時接觸劑之活性 (active) 部分，僅限於構成接觸劑分子之一部原子或原子團，其他部分則為不活性。此現象亦可證明接觸劑亦依化學親和力而直接參與接觸反應。游子接觸反應為其適例；以酚 (phenol) 類為接觸劑，由於苯胺 (aniline) 之作用而去氫之氯化龍腦 (bornyl

chloride), 亦爲其適例。桑田勉氏謂: 此反應速度僅爲酚性氫氧基所促進。故其活性度以一元酚類及萘酚 (naphtho^l)、二元酚類、三元酚類之順序而增加。

與反應成分之一能生成極穩定化合物之物質, 則不能成爲高活性度之接觸劑; 此事甚堪注意。例如氯、氧及鈉等生成安定氫化物之元素, 無使氫活性化之性質, 但與氫作緩慢結合之鎳及鉑則有之。又極安定之氧化物對於接觸的氧化作用非活性, 但有吸附氧之特性之鉑, 或易由一種氧化物轉移而成其他氧化物之氧化鈮(V), 則爲活性。同樣, 食鹽不能用爲氯之遞傳體或脫氯接觸劑, 但鋁、鋅、錫、鐵及硫等之氯化物, 則能促進氯化作用或脫氯作用。故掌握接觸反應之樞紐之接觸劑非穩定之化合物, 而爲能與反應體之一或一以上發生活潑的、機械的交換之物質。例如, 加氫用之接觸劑元素能與氫活潑結合而生成不穩定之複合物, 但不能成穩定之氫化物而存在。故接觸作用可依週期律表中之位置而大致可決定; 容後詳述。

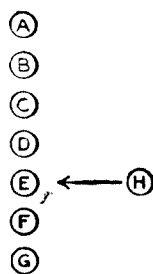
第三節 活性化能

接觸反應過程之活性化(activation)能, 較無接觸反應過程之活性化能小。

試考察與氫平衡之鉑面。此時, 氫分子輪流爲鉑面所吸收, 生成Pt-H 式之吸附複合物, 在某平均時間後, 分解而蒸發。此種週期的連續的吸附作用(adsorption)及脫離作用(desorption), 皆不違背熱力學之第二定律。

例如，第 1 圖中 A-G 為吸附面，A, B, …… G 等為其表面分子。假定氫分子 H 與此面碰觸。

此時假定其他之反應氣體不存在，而其全能量在反應所需之臨界能以上，則發生錯合物 E-H。此即吸附作用是也。故 E 及 H 之全能在臨界能以下，則無吸附發生。但鉑之全表面分子吸附氫而生成 Pt-H 式之複合物，且能於低溫參與接觸的加氫作用，故可推想，



第 1 圖

Pt-H 式複合物之生成，其所需之臨界能並不甚高。又與吸附同時，吸附熱 Q 亦被解放 (liberate)。此熱量如不因輻射作用等而放散，則蓄積於吸附複合物 E-H 中。

脫離作用發生時，吸附複合物之能須昇至脫離所需之臨界能以上。此脫離及吸附所需之臨界能之差等於吸附熱 Q 。

$$E_{\text{脫離}} - E_{\text{吸附}} = Q$$

如此，吸附時所放出之能，脫離時復被吸收。普通在吸附平衡時，相當於吸附或締合 (association) 之熱量之能，交互放出或吸收，故系之全能及平均溫度為一定。

此相當於吸附熱之能，僅有瞬間的遊離，且是時反應系中之 Me-H 複合物 (Me 表示金屬分子) 之平均能，大致上昇至活性化所需之平均能之水準。如此，已活性化之 Me-H 複合物，與不飽和化合物分子之化合，即加氫作用。

同樣，氧化鋁及水蒸汽，不穩定氯化物及氯，五氧化二鈮或低級氧化物及氧之間，亦有能之活潑交換，由其自由能 (free energy) 而接觸

反應得以進行。

如此，接觸反應之特徵，為吸附瞬間所放出之能量，與化合所需之臨界能量相等，或更大。故吾人觀察促進加氫之接觸劑對於氫之吸附熱，是否在此接觸的加氫之臨界能以上，亦非無益之舉。

依據久保田勉之助氏報告 (Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 1925, 39, 223)，加氫可由其難易之程度而分為次之三種。

(1) 苯 (benzene) 之還元為環己烷 (cyclo-hexane)。

(2) 乙烯 (ethylene) 之加氫。

(3) 硝基苯 (nitrobenzene) 之還元為苯胺 (aniline)。

鉑及鎳為最活性之接觸劑，可用於上述三種加氫。然銅僅其活性度之大者能加氫於苯，銀僅能加氫於硝基。由第 1 表可知，此等接觸劑之活性度之順序，與其對於氫之最大微分吸附熱之順序一致。又如第 2 表，此最大微分吸附熱皆大於苯及乙烯之接觸的加氫所需之臨界能。

第 1 表

金屬	最大微分吸附熱, cal.	金屬	最大微分吸附熱, cal.
Pt	37,000	Cu	18,000
Ni	32,000	Ag	甚小

第 2 表

反應	接觸劑	臨界能, E, cal.
乙烯之加氫	Cu	13,400
苯之加氫	Cu	10,000
環己烷之脫氫作用	Pt	18,040
環己烷之脫氫作用	Pd	15,300
環己烷之脫氫作用	Ni	9,710

上表中之臨界能爲由溫度係數所計算者，即普通稱爲視 (apparent) 臨界能者也。

此時遊離之氣體分子，對於臨界能有何貢獻，爲一問題。茲假定， B 約爲 15,000 cal.，且氣體分子遵守馬克士威 (Maxwell) 關於能之分散定律，則於 137°C. 有此能量之分子之比率僅爲 $1/10^8$ 。然據李德爾 (Rideal) 於此溫度在鎳上使氫及乙烯互相作用之實驗結果，得知約有 2500 次碰撞中之一次與反應有關。因而，此接觸加氫之活性化能之大部分，必由氣體分子所有之機械的能以外之能，即吸附熱所供給。但溫度愈上昇，能比較高之分子數亦急遽增加，故於高溫則接觸劑對於反應之效力減少。此由於接觸劑之特性 (characteristic) 能力消滅於高溫一事已足明瞭。例如在 1000°C. 以上，則所有之多孔質物質，不論其化學性質如何，其活性幾多相等。

由上所述可推知，如利用接觸劑，則發生反應所需之平均臨界能即活性化能之值降低。但欲證明此事，須於一定之溫度，觀察無接觸劑反應及接觸反應，然後由此計算各活性化能，而比較之。活性化能普通以次之二種方法計算之。

$$(1) \text{ 反應速度常數 } k = ae^{-E/RT},$$

$$\text{即 } \ln k = a - \frac{E}{RT},$$

$$\text{故 } \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R(1/T_2 - 1/T_1)}.$$

因而某反應中，如能觀察其溫度係數 $\frac{k_1}{k_2}$ ，則易於計算其活性化能 E 。

(2) 由反應速度計算有效碰撞數 (N_c)，由氣體運動論計算全碰撞數 (N)，再由 N_c 及 N 之比亦可計算活性化能。即

$$\frac{N_c}{N} = e^{-E/RT}$$

諾利希 (Norrish) 及 李德爾 (Rideal) 氏等關於氣相及固體面上之氫及硫之反應，研究此活性化能之值。氣體反應，其活性化熱雖為 52380 cal.，但其表面接觸反應則約為其半數之 26200 cal.。此等數據之計算中，溫度上昇 10°C. 時之各溫度係數為 2.19 及 1.48。又於氧化亞氮 (N_2O) 之分解，均勻氣體反應之活性化能為 58500 cal.，但相對應之鉑表面上之不均勻接觸反應則為 32500 cal.。此均勻反應為雙分子反應，但接觸反應則為單分子反應。如用金為接觸劑，而施行此分解，則活性化能約降為 29000 cal.。此外，碘化氫之無接觸劑均勻分解反應中，活性化熱約為 44000 cal.，但金表面之接觸的不均勻分解之活性化能僅約為 25000 cal.。

上述者為不均勻接觸反應之例，但在均勻接觸反應中，此概念亦為正確。例如，550°C. 之異丙醚 (isopropyl ether) 之無接觸劑均勻分解活性化熱，由溫度係數而計算時，約為 65000 cal.，但利用碘之接觸的均勻分解之活性化熱僅約為 29000 cal.。

無接觸劑時，速度緩慢而不能測定之反應之活性化能，必在一般反應中之分子所有之最高能以上。加以接觸劑時，此活性化能始降至普通水準，故反應有順調之進行。

以上所論者為正接觸反應，但在負接觸反應則依據完全相同之理論，活性化能增大，故反應速度受抑制。

第四節 接觸反應及化學平衡

接觸劑不使化學平衡之常態變更。

平衡點與接觸劑之存在無關；自昔即有好特斐尼勒(Hautefenile)氏之一適例。好氏證明，利用鉑絨之碘化氫、氫及碘間之平衡值，與玻璃器中之無接觸劑時之平衡值，極相一致。例如，300°C. 時碘化氫之分解度，在無接觸劑時為0.186，而利用鉑時亦為0.19。硒(Se)化氫及其分解生成物間之平衡狀態，亦經證明與輕石等接觸劑之存在無關係。

化學平衡與接觸劑之存在無關，故與接觸劑之量及種類亦應無關係。次表為利用各種接觸劑時，50.0°C. 之三聚乙醛(paraldehyde)之變化量(以其容量之增加率表示)；接觸劑之無關係在表中有明瞭之證明。

第 3 表

接 觸 劑	接觸劑之使用量(%)	容 量 增 加 率 (%)
SO ₂	0.002	8.19
SO ₂	0.068	8.34
ZnSO ₄	2.7	8.13
HCl	0.13	8.15
COOH COOH	0.52	8.27
H ₃ PO ₄	0.54	8.10

此時平衡點由於反應成分之活性量變化而略有移動，此變化之起因，為接觸劑及反應成分之物理的及化學的締合或分離(dissociation)。故接觸劑之使用量愈增，則此變化愈大。特於適當溶劑中進行之反應

之接觸作用，平衡多有移動者。凡特荷甫 (Van't Hoff) 有次之說明。「化學反應中，溶劑變化時，如其溶劑無化學的作用而有接觸的作用，則在反應終了後，此反應必以不變之狀態而殘留。但此溶劑之作用，與普通接觸劑之作用，在理論上不相同。即是時，非僅微量之活性面有作用，反應體之內部分子構造及狀態亦顯著變化。其結果，平衡點應有所移動。如此之實例常為吾人所觀察。故此時異於狹義之接觸反應，不可不考慮接觸劑對於平衡點之位置之影響。蓋溶劑能以不同之比率，使正反應及逆反應之速度變更故也。」

接觸反應中，接觸劑僅使反應速度變化之概念，與接觸劑能使無接觸劑反應開始進行之思想相反，而為奧斯得瓦 (Ostwald) 氏所主張者。此二概念之差異，如由算學觀之，則與視零之速度為極小速度，即絕對數者相同。由觀察上言之，此二概念之相一致，自不待言。

接觸劑與反應系之一成分締合，而使平衡顯著移動之適例，為利用鹽酸之酒精、乙酸乙酯 (ethyl acetate) 及水之平衡。其平衡常數 $K = [\text{H}_2\text{O}] [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] [\text{CH}_3\text{COOH}]$ ，在普通之實驗條件 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 0.00262 \sim 0.00728$)，則較 4 略大。然鹽酸之量如增加 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 0.190 \sim 0.217$)，則此值亦漸增至二倍。如此，鹽酸之濃度愈增，則 K 之視 (apparent) 值亦增者，可視為因發生 $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之複合物，而存在於反應系中之水之活性量降至由全濃度所計算之值以下。利用鹽酸之乙酸甲酯之水解作用中，如接觸劑之濃度增加，亦發生平衡之顯著移動。與此相同之平衡移動，在酒精-硫酸-酯-水之系中亦且見之。

化學平衡既由於溶劑之濃度而變化，故其由於溶劑之種類而變化，亦毫不足異。但在普通之條件，則接觸劑不能使平衡點移動。故正反應速度及逆反應速度，由於一定之接觸劑，則受同比率之影響。例如某接觸劑對於某化合物之分解有甚高之活性度，且此化合物與其分解生成物平衡，則此接觸劑對於此化合物之合成亦同樣為活性。即脫氫或脫氯之活性接觸劑，普通對於加氫或氯化作用亦為活性。

上述之關係可由熱力學簡單證明之。由上所述，接觸劑如非同時與多量之反應體結合，則不使可逆反應之平衡位置移動。即如 $AB \rightleftharpoons A + B$ 之變化達於平衡時， $[AB]/[A][B]$ 之積在一定溫度為一定，而與到達平衡之機構完全無關係。如作相反之假定，則此假定與次之熱力學第二定律相矛盾。例如，加入某接觸劑於上述反應系時，假定平衡發生移動。則有接觸劑之存在而達於平衡後，不作功 (work) 而從此系除去接觸劑時，此系已不成平衡，故向新平衡而變化。是時須做功，自不待言。故循環的加入接觸劑於此系中，或由此系除去之，即可毫不消費周圍之熱而作無限之功。此種結論之違背熱力學之第二定律，極為明瞭。然由於接觸劑及反應體之結合，反應體之濃度發生微量之變化，故平衡亦稍移動。但對此濃度變化加以考慮，以正確之濃度為基礎而計算，則不論到達平衡之機構之如何，平衡常數常為一定。

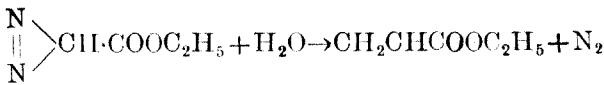
第五節 反應速度及接觸劑濃度

接觸劑對於反應速度發生促進或抑制時，其效果普通在同一條件下則與接觸劑之濃度成比例。

吾人應注意同一條件下之一語。此不但關於溫度及壓力，如在不均勻接觸反應，則在接觸劑之表面，反應體及生成體不可不有均勻之交替。又反應速度及濃度有時不能成直線的比例。特於接觸劑濃度增大時，多成曲線。

其適例為利用可溶性碘化物之二氧化氫之分解。此分解速度與碘游子濃度成比例。又如用碘化鉀或碘化鈉為接觸劑，則分解速度與此等鹽類之濃度成比例。蓋在稀薄溶液中，則此等鹽類完全游子化故也。但如用碘化鎘為接觸劑，則反應速度與由導電度計算之碘游子濃度成比例，而不與碘化鎘之濃度成比例。

同樣之適例為以氫游子為接觸劑之重氮乙酸乙酯(diazoethyl acetate) 及水之作用。

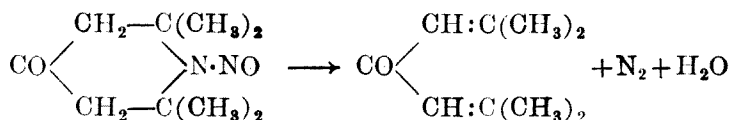


以單分子進行之此反應之速度與氫游子濃度成比例，如次表。但其分解為 25°C. 之水溶液中加酸而施行者，其分解速度則由所放出之氮量而測定之。

第 4 表

酸	酸之濃度 (mol/l.)	H ⁺ 濃度 (C _{H⁺} ; mol/l.)	速度常數 (k)	k/C _{H⁺}
硝 酸	0.00182	0.00182	0.0703	38.7
苦 味 酸 (picric acid)	0.000909	0.000909	0.0351	38.6
m- 硝 基 苯 酸	0.000909	0.000909	0.0352	38.7
反 丁 烯 二 酸 (fumaric acid)	0.00090	0.00168	0.0640	38.1
琥 珀 酸 (succinic acid)	0.00364	0.00146	0.0581	39.1
琥 珀 酸 (succinic acid)	0.00909	0.000742	0.0287	38.7
醋 酸	0.0182	0.000563	0.0219	38.9

以氫氧游子爲接觸劑之硝基三酮胺 (nitro-3-acetone-amine) 之分解,亦在某種範圍內,其促進效果與氫氧游子成正比例。此反應依次式發生,而生成戊二甲二烯酮 (phorone) 及氮。



以上所述皆爲均勻接觸反應,但即在不均勻接觸反應中,例如以非膠體鉑爲接觸劑之油酸 (oleic acid) 之加氫,在實驗誤差之範圍內,亦與鉑濃度成正比例。但在不均勻反應中,有各種限制。例如,田中氏等 (田中,小林,未發表) 之研究結果謂,利用活性還原鎳之苯之高壓液相加氫中,接觸劑 (混合酸性白土之等量而用之) 之量如由 0.8% 增至 1.6% 即二倍,則 100°C. 之反應速度增加至 5~6 倍。但如使氫氣壓至 30 atm. 以下,則由於接觸劑增加之反應速度之差異逐漸減少。同樣之現象,在利用還原鎳之脂肪油之高壓加氫中,亦可見之。其理由爲低壓下,氫對於液中之擴散速度甚小,故接觸劑之表面多不得飽和。又在高壓下,反應速度之增加率較接觸劑之增加率更大。蓋由於接觸毒素而失其活性度之接觸劑之量,不論其全量之多寡,結果大致相等故也。但更重大之理由,乃爲加氫接觸劑之作用不均勻。其詳容後述之。

以鈀 (Pd) 爲接觸劑之一硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液之分解速度,亦大致與鈀之濃度成正比例; 利用銻 (Os) 之蟻酸水溶液之分解速度,亦與銻之濃度大致成正比例。

在氯化作用中,利用氯化鐵、氯化鋁、氯化錫等硝基苯 (nitroben-

zene)之氯化,亦與接觸劑之濃度成正比例。如 c 為接觸劑濃度,則其反應速度式為

$$dx/dt = k \cdot c \cdot (a - x)$$

利用酸之酯(ester)及蔗糖之水解作用中,氫游子濃度及反應速度之間,亦可推知有直線關係成立。但其實,如後章所述,因其他之影響,甚為複雜,而無精確之直線關係。同樣之現象,在逆作用之酯化反應中,亦可見之。

如酸比較稀薄,則比例關係大致成立。例如,奧斯特瓦 (Ostwald) 氏謂,酸對於酯及乙酰胺(acetamide)類之接觸的活性度,與其強度成比例。此強度即奧氏之所謂 Affinitätsgrösse 者,與導電度相同,如依亞連紐斯 (Arrhenius) 氏之電解分離說,則為氫游子濃度。

第三章 均勻系接觸反應(概論)

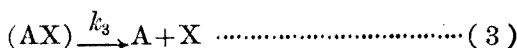
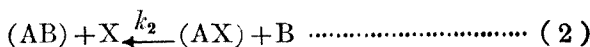
第一節 均勻氣體接觸反應

1. 由於中間作用之接觸反應 設有次式之分解反應:



k_1 爲此式之速度常數。

此反應由於 X 之接觸劑所促進時,有次式成立:



故無接觸劑反應之速度爲

$$v_1 = k_1 [(AB)]$$

而接觸反應系之各部分反應之速度爲

$$v_2 = k_2 [(AB)] [X], \quad v_3 = k_3 [(AX)]$$

式中之 $[(AB)], [X], [(AX)]$ 等,各爲 $(AB), X, (AX)$ 等之濃度。此時,如欲使接觸反應較無接觸劑反應更迅速,則 v_1 不可不較 v_2 及 v_3 更小。

普通 (AX) 之生成極迅速,故 v_2 可視爲與 v_3 相等。又此接觸反應中之全接觸劑濃度 $[X']$ 如次式:

$$[X'] = [X] + [(AX)], \quad \therefore [(AX)] = \left\{ \frac{k_2 [(AB)]}{k_3 + k_2 [(AB)]} \right\} [X']$$

故此接觸反應之速度爲

$$v_3 = k_2 k_3 [(AB)] [X'] / \{k_3 + k_2 [(AB)]\} \dots\dots\dots (4)$$

即由於中間作用之接觸反應中，反應速度對於參與反應之全接觸劑濃度，成直線的比例。

其次， $k_3 \gg k_2 [(AB)]$ 時，即反應(2)之速度小時，反應速度大致如次式：

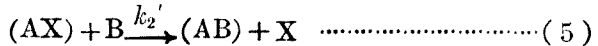
$$v_3 = k_2 k_3 [(AB)] [X'] / k_3 = k_2 [(AB)] [X']$$

又 $k_3 \ll k_2 [(AB)]$ 時，即 (AX) 之分解速度小，全接觸劑與 (AB) 之結合尚未終了，而 (AX) 已開始積集之時，

$$v_3 = k_2 k_3 [(AB)] [X'] / k_2 [(AB)] = k_3 [X']$$

故反應速度對於反應體之濃度 [(AB)] 無關係。

最後，反應(2)中有逆反應伴生時，則



是時，接觸反應速度如次式：

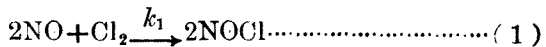
$$v_3 = k_2 k_3 [(AB)] [X'] / \{k_3 + k_2' [B] + k_2 [(AB)]\} \dots\dots\dots (6)$$

如逆反應甚小，則無此種考慮之必要。但如 $k_2' [B] \gg k_2 [(AB)]$ ，

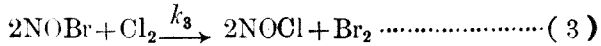
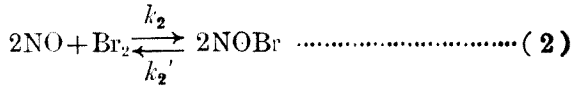
則 $[X'] = [X]$

$$\begin{aligned} \therefore v_3 &= k_2 k_3 [(AB)] [X'] / \{k_3 + k_2' [B]\} \\ &= k_2 k_3 [(AB)] [X] / \{k_3 + k_2' [B]\} \end{aligned}$$

其適例爲以溴爲接觸劑，由氯及氧化氮而生成氯化亞硝酰(nitrosyl chloride)之反應。其無接觸劑反應爲次式所示之附加反應。



如以溴汽為接觸劑，則發生次之中間作用，而促進其反應：



故反應速度應如次式：

$$d[\text{NOCl}]/dt = k_1[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] + k_2k_3[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2][\text{Br}_2] / \{k_2' + k_3[\text{Cl}_2]\}$$

設 $k_3[\text{Cl}_2] \gg k_2'$ ，則決定接觸反應速度者為反應(2)，即

$$\begin{aligned} d[\text{NOCl}]/dt &= k_1[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] + k_2k_3[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2][\text{Br}_2] / k_3[\text{Cl}_2] \\ &= k_1[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] + k_2[\text{NO}]^2[\text{Br}_2] \end{aligned}$$

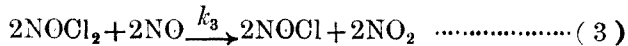
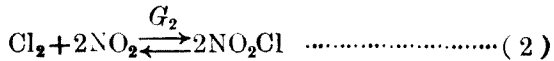
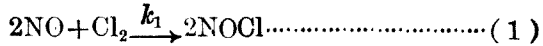
但代入實驗結果於此式，而計算 k_2 時，其值並不一定。蓋實驗反應中，反應(2)之進行不能充分緩慢而使上式中之省略成立故也。

$k_3[\text{Cl}_2] \ll k_2'$ 則實際存在。設 $k_2/k_2' = G_2$ (平衡常數)，

$$d[\text{NOCl}]/dt = k_1[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] + k_3G_2[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2][\text{Br}_2]$$

如代入 k_1 之實測值於此式中，則 k_3G_2 之值為一定。

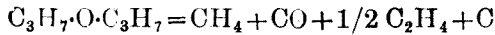
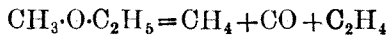
過氧化氮對於此反應之接觸機構亦完全相同。即



此時 k_3G_2 之值亦為一定。

2. 由於局部的活性化作用之接觸反應 均勻單分子氣體反應之適例為醚類之分解。不用接觸劑，則醚類之熱分解如次：



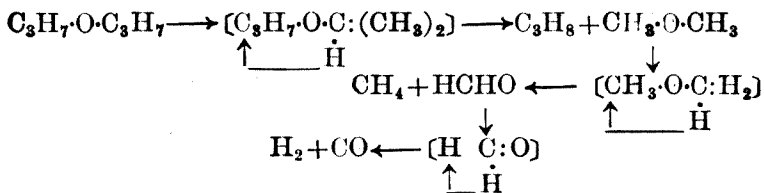
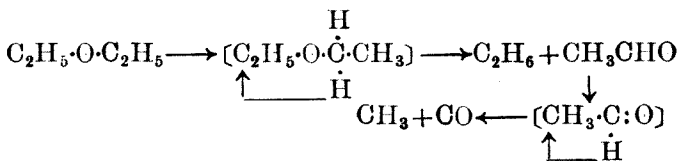


此等反應皆在常壓下，爲遵從林德曼 (Lindemann) 氏機構之單分子氣體反應。即在平衡時，有活性化能之分子數，對於全分子數之比爲一定。此活性分子之大部分由於碰撞而失其活性，僅其小部分分解。又此分解所需之活性化能極高，故如無接觸劑，則分解溫度爲 500°C. 以上。

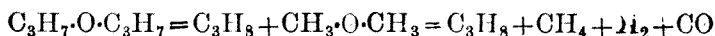
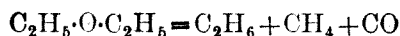
但如加入次之物質，則此等醚之分解溫度相當降低。下記之數字卽爲其效率。

碘 100；碘化異丙基 70；碘化乙基 40；碘化甲基 30；溴化氫 20；
溴化異丙基 5；溴化乙基 4；二溴乙炔 3；氯化物 0。

例如，異丙醚 (isopropylether) 之分解溫度，有碘之存在時，降爲自 550°C. 至 400°C.。此等物質之接觸的促進作用由於遊離之鹵素 (halogen)。此時，接觸的分解生成物與無接觸劑反應之生成物完全不同，甚足注意。例如：



即



由上式可知，此等接觸反應中接觸劑之作用，在使氧原子所結合之碳原子與氫原子間之結合弱化。即接觸劑促進能使反應分子局部的活性化之反應。

又無接觸劑反應為單分子的，但接觸反應為雙分子的。即，後者之反應速度與接觸劑之濃度及醚之濃度之積成比例。

3. 由於活性化能之傳遞之接觸反應 醚類之無接觸劑反應之進行為單分子的，但在低壓則成雙分子的。其理由即在低壓，雙分子的進行，其活性化作用速度減少，卒至支配全分解反應速度。次表為二甲醚 (dimethyl ether) 在 504°C. 時，其 25% 分解所需之時間及壓力之關係：

第 5 表

初 (mm. Hg)	壓 時	間	初 (mm. Hg)	壓 時	間
894		8'17''	312		11'5''
636		8'58''	261		11'10''
599		7'45''	171		11'7''
422		8'28''	91		19'0''
394		9'50''	23		33'0''

即，以 400 mm. Hg 為界，在此下之低壓，則分解速度顯著減小。此乃由於活性化作用速度之降低者也。故即在不與醚分子發生化學作用

之氣體，其物質與醚分子之碰撞如可使醚分子活性化，則應能使低壓之醚分解速度增至與高壓時同一水準。第 6 表及第 2 圖表示低壓時 504°C. 之二甲醚之分解速度，由於氫之加入而增大之現象。

第 6 表

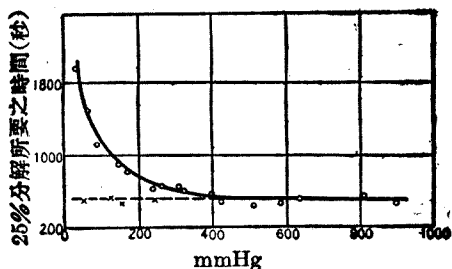
醚 之 初 壓 (mm. Hg)	氫 之 初 壓 (mm. H ₂)	25% 分解所需之時間
27	400	8'58''
150	401	8'15'
244	997	8'43''
150	0	15'10''
154	200	11'15''
154	300	8'43''

由上表可知，此時無論如何加入氫之多量，決不能使其速度增大至高壓時之二甲醚分解速度以上。故此接觸反應乃由氫分子及醚分子碰撞，使醚分子活性化而起，與醚分子間之碰撞相同。即

氫分子，在與醚分子碰撞時，傳遞其所有之活性能。

氫又對於甲乙醚(methyl ethyl ether)、二乙醚、正二丙醚、異二丙醚、甲異丙醚等之低壓分解，亦有相同之接觸影響。

如此之氫接觸作用，僅限於活性化作用速度之減小，可使反應速度



第 2 圖 ○為純醚，×為醚加氫

低下之反應。例如氫對於異丙醛(iso-propyl aldehyde)之分解,有與上相同之影響,但對於高壓時雙分子的進行之乙醛(acetaldehyde)分解則為無效。

關於氫以外之其他氣體,今日尚未發見其有上述之接觸反應。第7表為各種氣體對於 504°C. 之二甲醚分解作用所有之影響。

第 7 表

醚 之 初 壓 (mm. Hg)	混 合 氣 體 之 初 壓 (mm. Hg)	25% 分 解 所 需 之 時 間
116	0	17'20''
116	200(He)	16'52''
108	0	17'50''
108	398(CO)	19'31''
235	0	11'40''
235	400(N ₂)	12'45''
150	0	15'10''
150	401(H ₂)	8'15''

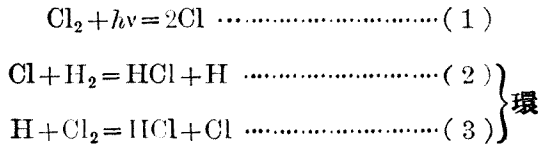
對於甲異丙醚,乙烷亦有同樣之接觸的影響。此可認為基於乙烷特有之共鳴作用。又氯化腈(CNCl, cyanogen chloride)之分解生成物,對於氯化腈之分解有接觸的促進效果。其機構(mechanism)與氫對於醚之分解相同。

第二節 鏈狀接觸反應

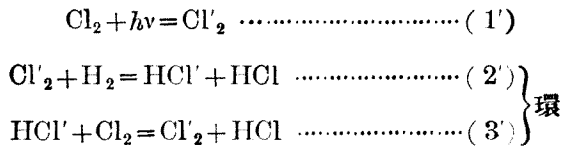
1. 總論 均勻氣體反應大部分為鏈狀反應。一般均勻氣體反應中,負接觸反應在理論上及實驗上均不能存在,但均勻鏈狀反應中,則正負

接觸反應均能存在，故均勻氣體鏈狀反應之接觸作用近來特受重視。

最易發生均勻鏈狀反應者，為光化學反應，即由於光量子所發起之反應也。例如，氯吸收光量子，則與氫發生次式之反應。

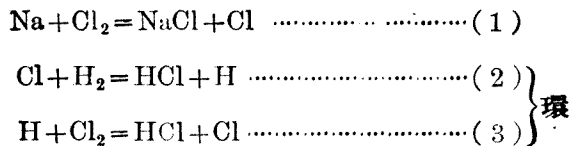


或



上式中 Cl'_2 及 HCl' 各為活性氯及鹽酸分子。(1)至(3)稱為物質鏈，(1')至(3')稱為能(energy)鏈。(3)及(3')中之 Cl 及 Cl'_2 ，各為再生(2)或(2')之反應而連續其環之中心，故稱為活性中心。(1)及(1')為遵守愛因斯坦(Einstein)氏之光化學當量定律之典型的化學反應，但(2)(3)及(2')(3')則僅為純粹之鏈狀反應。故鏈狀光化學反應之速度，較由愛因斯坦氏定律所計算之值更大。質量作用定律之不能適用，自不待言。

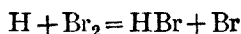
懷格爾特(Weigert)氏以實驗證明鏈狀反應之存在。又涅恩斯特(Nernst)氏之鏈即(1)至(3)之反應，由於氯及鹼金屬汽間之作用而開始。即



鹼金屬外，鎳、鋅、鎂、砷等亦能發起鏈狀反應。

氯及氫之鏈狀反應之鏈，普通在遊離之氯原子或氫原子締合而發生氯分子或氫分子時，即中斷。接觸的促進此種締合而抑制鏈狀反應者，為容器之壁（負接觸作用）。故如以食鹽層掩蓋容器壁，則鏈可延長至十倍，鏈狀反應即受促進。反應氣體中有氮加入時，遊離原子因久不與容器壁接觸，故鏈狀反應之速度增大（正接觸反應）。

加入溴，則由次式之反應，而反應鏈之長度縮短，故反應速度受抑制。



由上述可知鏈狀反應為中斷鏈之物質所抑制，而為延長鏈之物質所促進。又鏈狀反應中，可促進或抑制反應之開始作用之物質，亦能發生接觸作用。

2. 微量物質之接觸作用 化學反應中，常有表面毫無關係而實際有抑制或促進作用之不純物質。例如，水溶液中之二氧化氫分解速度，主要原因在塵埃之接觸作用。故有創次說者；即純粹物質普通為非反應性，但由於不純物，特由於水分之影響而成反應性。故反應機構與其外觀相差甚遠，而對於反應速度無決定的意義。此說之含有過分誇張，自不待言。如反應速度僅為偶然發生之接觸作用所決定，則其測定值不能含有再生性。但多數均勻氣體反應均有一定之再生的速度。例如，對於五氧化二氮之分解速度，多數研究者之測定值皆能互相一致。

但微量物質特於其為水時，對於普通化學反應之接觸的影響之大，實超過吾人之想像。第 8 表為完全乾燥則中止之反應之實例，此外尚有

多數類似之反應發見。

第 8 表

固體間之反應,
$\text{CaO}, \text{CuO} + \text{SO}_3; \text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
固體及氣體間之反應,
$\text{S}, \text{P}, \text{C} + \text{O}_2; \text{CaO} + \text{CO}_2; \text{CaCO}_3 + \text{HCl}; \text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{H}_3 + \text{HCl};$
$\text{H}_2\text{S} + \text{鹽類}; \text{Na} + \text{Cl}_2; \text{Na}, \text{K} + \text{O}_2; \text{Na}, \text{Al} + \text{HCl}$
氣體間之反應,
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2; 2\text{NO} + \text{O}_2; (\text{CN})_2 + \text{O}_2; \text{NH}_3 + \text{HCl}$

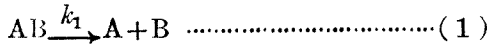
例如氯爆鳴氣($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, chlorine detonating gas) 於液體空氣之溫度, 以五氧化磷乾燥, 則在波長 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ 之可見光線中, 水之汽壓如在 10^{-7} mm. Hg 以下, 則成不活性。但如水之汽壓在 10^{-6} mm. Hg 以上, 則在波長成 5400 \AA 以前, 在可見光線中亦能以普通速度反應而變為鹽酸。此速度即使水之汽壓增至 100 mm. Hg , 亦幾無變化。又在 $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ 之紫外線中, 氯爆鳴氣即在 10^{-7} mm. Hg 以下, 亦為活性。

如此, 極乾燥之氯所吸收之光線大部分不能由於螢光作用等而再度射出, 又光線之全吸收量亦不由於乾燥而有變化, 故微量水分對於氯分子之光化學的解離作用之影響, 殆為不可能。故微量水分對於氯爆鳴氣之上述接觸作用, 必發生於鏈狀反應之後期。例如, 微量水分此時可推想為傳播爆發鏈之側鏈之活性中心。

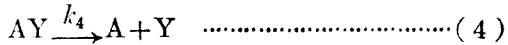
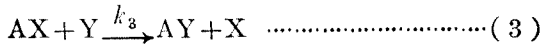
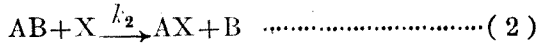
此外, 氯化銨、光氣 (phosgen $\text{\textcircled{e}}$) 及氯化硫酰 (SO_2Cl_2 , suluryl chloride) 之生成反應, 爆鳴氣之爆發反應等, 亦同樣受微量水分之促進作用。反之, 紫外線中之碳酸氣體之光化學的分解作用, 則為微量水分

所抑制。但即此時，如在某臨界壓以下，則水亦仍有促進作用，至此臨界壓以上始呈抑制作用。又一氧化碳爆鳴氣 (CO + O₂) 之發火，由於水分或發生水分之氫化物，例如氫、醚、戊烷 (pentane)、鹽酸、硫酸等而顯著促進，最初爆發之傳播速度與水之汽壓成比例而增大。以溴為接觸劑之氯化亞硝醯 (nitrosyl chloride, NOCl) 之生成速度由於微量水分而有顯著變化，但如以氧化氮為接觸劑，則不受水分之影響。

3. 由於中間作用之接觸反應 設以次式表示一分子 (AB) 之無接觸劑分解作用：



如有接觸劑 X 及 Y 存在，則此反應進行如次式：



如 X 或 Y 為活性中心，則此反應系顯然為鏈狀反應。就其全體而言，則為由於中間作用之鏈狀接觸反應。

此反應中，如 (2) 為最迅速，(4) 可決定全反應速度，則

$$v_4 = k_4 [Y] \dots\dots\dots (5)$$

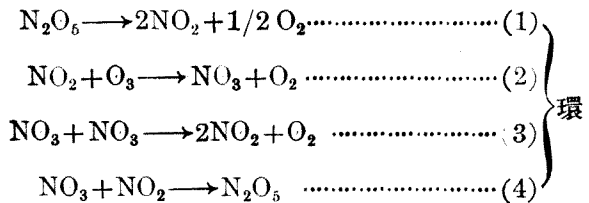
但 v 為反應速度，k 為反應速度常數。由 (5) 式可知，全反應速度關係於接觸劑 Y，而與接觸劑 X 無關。

其次，如 (3) 為最迅速，(2) 可決定全反應速度，則

$$v_4 = k_2 [AB] [X] \dots\dots\dots (6)$$

(5)中之X及(6)中之Y可認為與各微量接觸劑相當。即其濃度與全反應速度無關。如使其為鏈狀反應，則(5)中之X及(6)中之Y各可認為其活性中心。故可推定，在由於中間作用之鏈狀接觸反應，微量水分等之微量接觸劑為活性中心。

五氧化二氮對於臭氧分解之接觸反應，為由於中間作用之鏈狀接觸反應之適例。在常溫，臭氧之分解速度極遲慢，但在 $O_3 \sim N_2O_5$ 之混合體中，五氧化二氮對於臭氧之分解反應有接觸劑之作用，依據次之鏈狀接觸反應機構，促進臭氧之分解。



此時臭氧之分解速度為

$$dx/dt = 8.7 \times 10^{15} \cdot e^{-22000/RT} \cdot [N_2O_5] [O_3]$$

然有此種活性化熱之值(22000 cal)之普通雙分子反應速度為

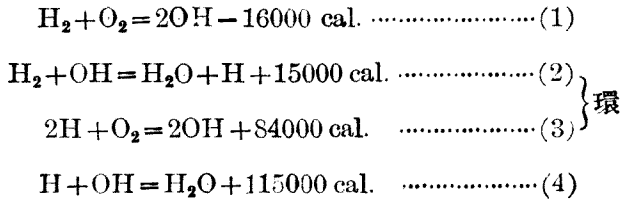
$$dx'/dt = 10^{11} \cdot e^{-22000/RT} \cdot [N_2O_5] [O_3]$$

故實際之反應速度甚高。即可知此反應有鏈狀反應之進行。但如假定 $N_2O_5 \cdot O_3$ 之複合物之自由度頗大，則此理論不能成立。

由上式可知 $O_3 \sim N_2O_5$ 混合體中，臭氧先利用五氧化二氮為接觸劑而行鏈狀分解。但由於此臭氧之分解，五氧化二氮之分解完全受抑制。待臭氧完全分解終了，五氧化二氮始發生其單分子鏈狀分解。

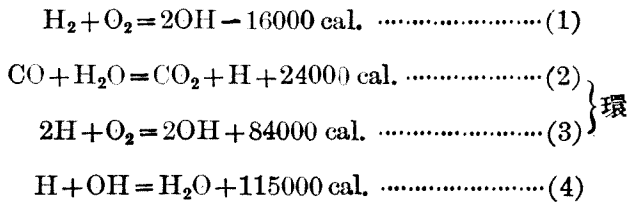
依據分光學上之觀察，由於水分之中間作用之鏈狀接觸反應，可解

釋如次。加熱之水蒸汽或爆鳴氣 (H_2+O_2) 中有一帶光譜,由其構造及濃度變化所發生之作用,可證明其由於 OH- 分子,即遊離之氫氧基之存在而發生。故爆鳴氣之燃燒可推定為次之鏈狀反應。



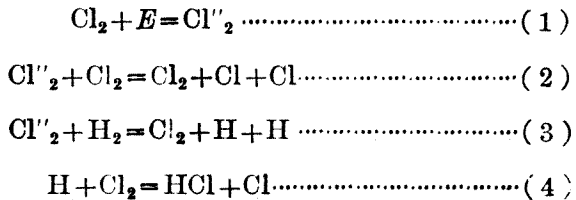
此式中(2),(3)及(4)為發熱反應,故其進行極為迅速。

一氧化碳由於微量水分之接觸反應,亦同樣可假定 OH- 基之中間生成作用,而簡單說明之。



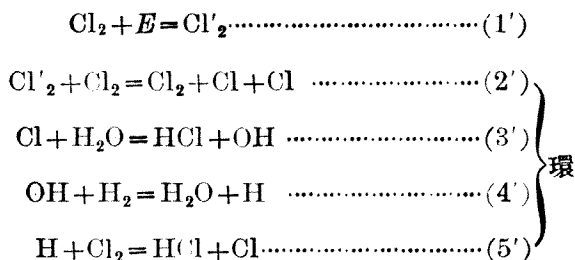
上式中(2)~(4)進行極迅速,而鏈為(4)所中斷,自不待言。

同樣之解釋可適用於微量水分對於氯爆鳴氣之接觸作用。即完全乾燥之氯爆鳴氣,在紫外線中,可假定有次式之反應。

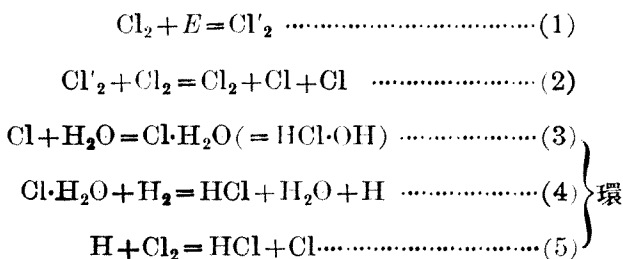


上式中, E (Einstein) = $Nh\nu$ 。

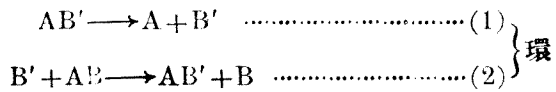
是時不發生 $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H} \dots\dots(5)$ 之反應，故不發生環，而反應極為遲慢。反之，如有微量水分存在，則氯原子與水分作用而發生 OH -基之中間體，且有環生成，故 Cl'_2 甚充足，反應即在可見光線下亦能迅速進行。即



但反應(5)已證明較(3')更易於進行。故需要水分者為反應(5)本身，而由於微量水分之氯爆鳴氣鏈狀反應可推定如次：



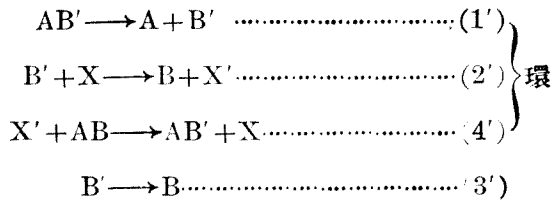
4. 由於共鳴作用之接觸反應 前述傳遞能之接觸作用，說明氫及其他氣體之特殊作用時，假定此等氣體對於活性化能之遞傳作用有特殊能力。同樣之假定亦可適用於某種鏈狀接觸反應。對於前述之一級反應之活性化能，雖常有熱力學的平衡成立，但在鏈狀反應則活性化能之傳遞，由含有過量能之先行反應分子，不受熱力學的限制而施行。故由於他種接觸劑氣體傳遞能之作用，亦不受熱力學的限制。例如：



之鏈狀反應，由於次式之容器壁或副反應之不活性化作用而中斷。

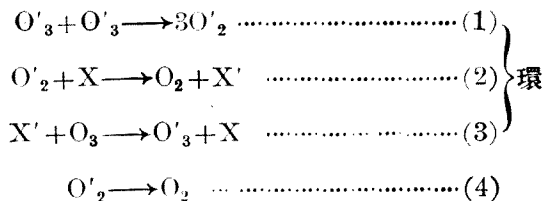


故可利用其他氣體之中間作用，抑制此中斷作用，延長鏈之壽命（長度），而增大反應速度。即

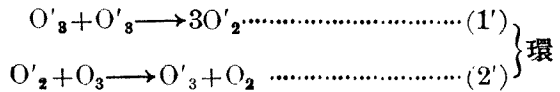


此時 X 之作用為正確接受 B' 之能，而正確供給於 AB。此種能之傳遞作用，可視為與波動說中 B + X' 及 B' + X 之二系間，其共鳴現象相同，故此時之接觸反應，可視其由同樣之共鳴作用而起。

由於此種機構之接觸反應之適例，為低濃度時不活性氣體對於臭氧之分解之促進作用。如此之不活性氣體如為 X，則其接觸反應進行如次式：



接觸劑 X 如不存在，則鏈狀反應之環成立如次式：



但低壓時臭氧之濃度降低，故(4)之反應速度較(2')更增大。故能抑制 O'_2 之不活性化作用(4)而傳遞 O'_2 之活性化能於臭氧之物質，應使低壓下之臭氧之分解反應受接觸的促進。由第9表可知，此種物質之作用應為特性的。

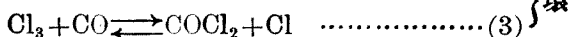
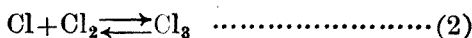
第 9 表

氣 體 (X)	CO_2	N_2	A	He	O_2
相 對 活 性 度	10	5	3	3	0

接觸劑及活性氧分子間之碰撞，可視為與臭氧分子及活性氧分子間之碰撞相同。故低溫度時臭氧之無接觸劑分解反應為單分子的，但接觸反應則為雙分子的。又此接觸反應之絕對速度，較遵守 $k = X \cdot e^{-E/RT}$ (反應分子數 = 碰撞次數 $\times e^{-E/RT}$) 之普通雙分子反應更大 $10^6 \sim 4 \times 10^8$ 倍，故可知此接觸反應為鏈狀反應。

5. 由於環之新生及鏈之延長之接觸反應 上述之接觸反應皆為應用普通之接觸反應機構於鏈狀反應者，但此外尚有鏈狀反應特有之接觸反應存在。(1)由於鏈狀反應之活性中心物質，及新反應環之生成，而發生之接觸反應；(2)由於鏈之壽命延長，而發生之接觸反應。

(1)之適例為光氣(phosgene, $COCl_2$)之分解及生成時之氯原子接觸作用。即光氣之熱的生成及分解，皆為由氯之解離而發生之氯原子使新環發生之鏈狀反應。如以式示之，則如次：



}環

此式中，氯原子為接觸劑，且同時為活性中心，即在光化學反應中氯原子亦由氯分子而有光化學的生成。上式中(1)及(2)在任何方向皆進行迅速，故實際上決定反應速度者為(3)式。例如約 300°C. 時之光氣之生成速度為

$$d[\text{COCl}_2]/dt = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} - k'[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

又分解速度為

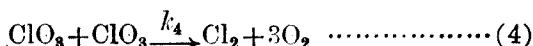
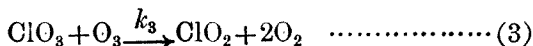
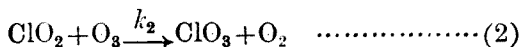
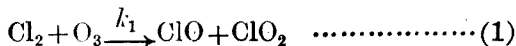
$$-d[\text{COCl}_2]/dt = k'[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} - k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

此式中之 $[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$ 與 $[\text{Cl}]$ 相當，實無疑義（如 G 為平衡常數，則 $G = [\text{Cl}]^2/[\text{Cl}_2]$ ）。

氯對於臭氧之均勻熱分解之接觸反應亦為此種反應之一例。其分解速度如次式：

$$dx/dt = k[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{O}_3]^{\frac{1}{2}}$$

此時，直接參與促進作用之物質非氯原子，而為 ClO_2 分子。即氯與臭氧作用時，先發生 ClO_2 ；此 ClO_2 成活性中心，發生次式之反應環，其結果，例如 50°C. 時之臭氧分解反應，亦有甚迅速之進行。

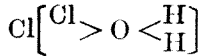


}環

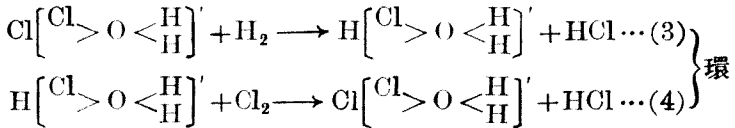
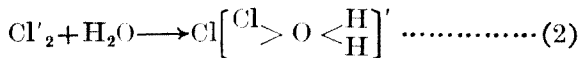
此鏈爲(4)所中斷。又上記之分解速度式爲由此等反應式誘導而得者，

$$k = 2k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$$

微量水分對於氯爆鳴氣之接觸反應亦可以同樣之機構解釋之。例如假定可見光量子所活性化之氯，由於水分之作用而生成



之活性物質，此物質又成活性中心而發生反應環，故反應受促進（證明此種假定之基本理論，茲從略）。即，



但上述之假定不能充分說明微量接觸劑特有之臨界分壓（例如， $\text{H}_2 \sim \text{Cl}_2$ 反應中水分之臨界分壓爲 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ mm. Hg）。故須先說明由於鏈狀反應之爆發反應機構。

設鏈狀反應時， φ_1 爲第一次反應，即活性反應，例如 $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$ 之速度。由此活性反應而生成活性中心 $A (= \text{Cl})$ ，卒發生最終生成物 D ，同時以 w 爲再發生 A 之或然率(probability)，即環之繼續或然率（故 A 作不活性化作用或副反應時，環之再生作用中斷之或然率爲 $1-w$ ）。又 p 爲一環終結時生成之 A 分子數。由上述者可計算 D 之生成反應速度 φ 。即 φ 爲次述二項之和。

第一項，由第一級反應所生成之 A ，直接生成 D 之速度 n 也。故

$$n = \varphi_1 w \dots\dots\dots (1)$$

第二項，由第二級反應，即一環之反應終了而生成之 A，發生 D 之速度。D 一分子生成時，A 生成 p 分子，故此 A 之生成速度等於 φp 。因而由 A 生成 D 之速度 $m = \varphi p w$ 。

結局， $\varphi = n + m = \varphi_1 w + \varphi p w$

$$\therefore \varphi = \varphi_1 w / (1 - pw) \dots\dots\dots (2)$$

上式中， $\frac{w}{1 - pw} = v'$ 一項稱為鏈之壽命(長度)。即 $\frac{1}{v'} = \frac{1 - pw}{w}$ 為阻止鏈進行之或然率。試考慮此 v' 之值於次：

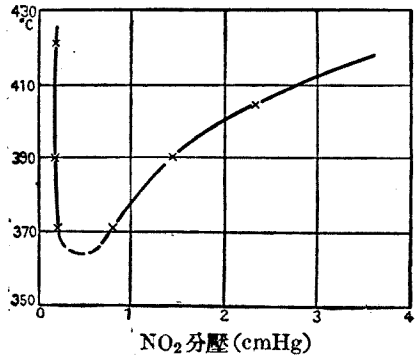
(a) $pw < 1$ 時，鏈狀反應之鏈之長度為有限，其速度可測定。蓋因新生之環常由於鏈之中斷作用(其或然率 $1/v'$)而消失故也。

(b) $pw \ll 1$ 時，第二級反應之鏈繼續至無限，反應速度瞬間的成無限大。即新生之環之數較中斷之鏈數多，而爆發發生。

(b) 更可分為二種。其一為 p 極大，而 w 比較小。即與環之終結同時發生多數之活性中心 A，由一環而發生多數之環，故各環再生之或然率 w 雖比較小，但仍發生爆發反應。反之，其二雖 p 比較小，但 w 極大，各環幾全部再生，而發生爆發反應。此 w 普通與始發物質之壓力增大平行而增大。故在發生爆發反應之混合體，有其混合體特有之最低臨界分壓存在，於此壓力以下則不發生爆發反應。又此臨界分壓為溫度之函數。故對於各臨界分壓，有關係相同之臨界溫度存在(其詳從略)。

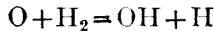
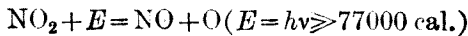
微量接觸劑發生活性物質，此物質復成活性中心而發生環，因而發生爆發反應；是時亦有上述臨界分壓之存在。過氧化氮對於爆鳴氣 ($H_2 + O_2$) 之接觸反應為其適例。即此時，對於各溫度均有過氧化氮之

一定臨界分壓存在，於此限界外之分壓，則不發生燃燒。第 3 圖即示此關係，燃燒僅在曲線之內部發生，在其外部則否。故過氧化氮可視為能使引起新鏈之活性中心發生。

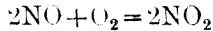


第 3 圖

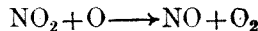
例如光化學反應中，可證明過氧化氮以次式而發起此反應：



依此反應，爆鳴氣之一般鏈狀反應應消失，而發生以 OH 及 H 為活性中心之新環。此時，依



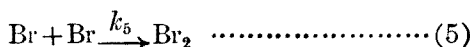
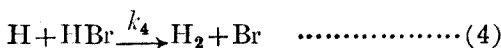
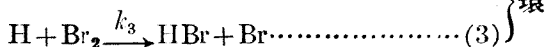
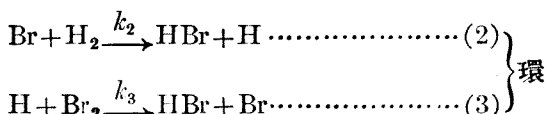
之反應而再生過氧化氮。爆鳴氣之熱反應中，過氧化氮不依光線而解離，但發生多量之反應熱，以正確傳達其環。故(2)中之 w 增大，於過氧化氮之一定臨界分壓發生燃燒。又過氧化氮之分壓有最大限度。即在某限度以上之高壓，則此接觸劑依據



之反應，而失其引起新鏈之活性中心之資格。

試述由於鏈之長度延長，而發生鏈狀反應之接觸的促進作用。鏈狀反應之鏈，普通為容器之壁所切斷。此時反應速度，依據達到容器壁以前之連續環之平均數而決定。此反應即加入不活性氣體，其主反應機構

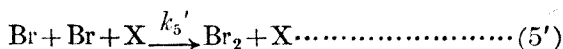
亦不受任何影響。但不活性氣體分子，與鏈狀反應中心之活性物質發生彈性的碰撞，故活性物質之擴散速度減少，鏈達到容器壁以前之長度增加。即反應不變更其機構，而受接觸的促進。其適例為不活性氣體對於低壓下生成溴化氫之接觸作用。此反應在 200 ~ 300°C. 之暗處，以次式進行：



光化學上則除(1)以 $\text{Br}_2 + E \xrightarrow{k_1'} 2\text{Br}$ 進行外，完全相同。

在低壓，則(5)之不活性作用幾完全發生於容器壁上。因而加入其他不活性氣體時，由於與活性中心之彈性的碰撞，環之擴散速度減少，達到容器壁以前鏈之長度增大，故反應速度亦增加。

但在高壓，則(5)之不活性作用，於氣相中，以次式之三分子反應而發生。



此時不活性氣體增加，發生此三分子反應之可能性，縮短鏈之長度，故其加入反使反應速度受抑制。

對於爆鳴氣之熱反應，不活性氣體亦延長鏈之長度，而促進反應。

其效率為 $H_2O:A:N_2:He=5:4:3:1$ 。其機構與低壓時不活性氣體對於溴化氫生成反應之促進機構，完全相同。塞默諾夫 (Semenoff) 以此說為基礎，計算其反應速度，所獲結果與實測值一致，因而證明此說之正確。

不活性氣體對於磷之燃燒之影響亦與上同。氧之分壓在一定臨界值以下時，此燃燒方能發生。此最高臨界分壓外，尚有最低臨界分壓 (1 mm. Hg 以下) 存在，於此氧分壓以下，則磷完全不能燃燒。在變化磷之分壓或容器之形狀時，此等臨界值亦有增減。由上述之現象，不難推定磷之燃燒為鏈狀反應。故其活性分子，由於容器壁之不活性化作用，喪失其活性度。又氫及其他不活性氣體，減少活性分子向容器壁擴散之速度，增大反應速度，降低最大臨界分壓。

6. 負接觸反應 少量之其他物質，能顯著促進化學反應，其理由甚為簡單。即反應分子順次與此接觸劑分子碰撞，而迅速變化故也。但稱為負接觸反應之逆反應，實為奇異之存在。少量物質能使至今迅速進行之反應幾至完全停止。然普通分子，其影響不能達於距離與其直徑大致相同之球圈外之物質，如負接觸劑之濃度小，則反應分子之大部在負接觸劑影響所達之圈外，故無不能照常反應之理。故對於負接觸反應，有次說明。即負接觸反應全部為最初之其他微量正接觸劑所促進。負接觸劑與此微量之正接觸劑相結合，使其退出反應系，因而完全抑制其反應。如此之適例甚多。不均勻接觸反應中之接觸劑，其表面之中毒作用等亦然。但此說明不能滿足之負接觸反應亦存在。

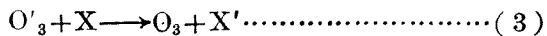
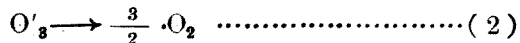
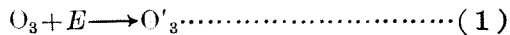
例如，有一鏈狀反應，其負接觸劑之一分子與傳播鏈之活性中心相結合，而使成不活性時，此負接觸劑分子不僅使一活性中心原子或分子

成不活性，且使與此連續之全體原子或分子成不活性。一般言之，鏈狀反應之鏈極長，故此負接觸劑之一分子即可停止數萬至數十萬分子之反應。例如，苯甲醛 (benzaldehyde)、庚醛 (heptaldehyde) 及亞硫酸鈉溶液之光化學的氧化作用中，由一光量子所變化之分子數平均各有 10000、15000 及 50000 之多。故少量之負接觸劑，中斷此等鏈或抑制反應，極為易事。又與此等光化學反應相同，暗處之加熱反應中亦有類似之抑制作用成立。故可知暗處之加熱作用亦以鏈狀反應而進行。

一般言之，對於均勻氣體反應之抑制作用，可認其由於活性分子之不活性化作用所致。光化學反應中其例甚多。不活性氣體對於臭氧之光化學反應之抑制作用即為其一。此反應速度可以次式表示之：

$$-d[O_3]/dt = k \cdot J \cdot [O_3]^{1/2} / \{ [O_2] + 0.8 [CO_2] + 0.28 [N_2] + 0.13 [He] \}$$

此式中， J 為臭氧所吸收之光之強度。又其反應系如次式：

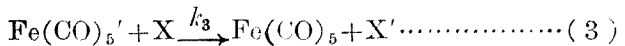
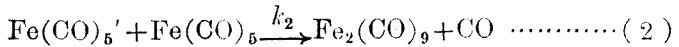
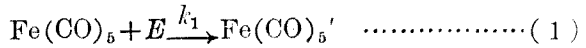


此式中， X 為不活性氣體。即由於 (3) 之不活性作用，(2) 之分解受抑制。此時不活性氣體之抑制效果，依不活性氣體之種類而異，但如反應速度式之所示，而為加成性 (additive property)。又如第 10 表，游子化壓增大，則其抑制效果略減（此時並無正確之反比例關係成立）。

第 10 表

不 活 性 氣 體	O ₂	N ₂	He
抑 制 係 數	1	0.28	0.13
游 子 化 壓 (volt)	15	17	25

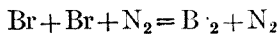
五碳醴基(carbonyl)鐵之光化學的分解，亦在完全相同之機構下，爲不活性氣體所抑制。



$$-d[\text{Fe}(\text{CO})_5]/dt = k_1 \cdot J / \{1 + k_3/k_2 \cdot [\text{X}] / [\text{Fe}(\text{CO})_5]\}$$

此時 k_3/k_2 所表示之抑制效果，以 H_2 爲最顯著， CO 及 N_2 更小， CO_2 及 A 則幾無影響。

7. 由於鏈之中斷之負接觸反應 鏈狀反應之鏈普通由於次之作用而中斷：(1)由反應之中間生成物(活性中心)發生最終生成物或始發生成物之發熱作用，(2)活性中心變爲遊離原子時之締合作用等。此活性中心原子之締合作用並非普通所想像之二級反應(例如 $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$)，而爲與同時存在之第三分子作三次碰撞之三次反應，例如次式所示：

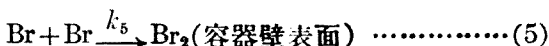
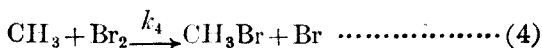
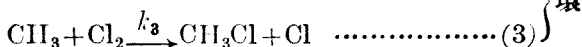
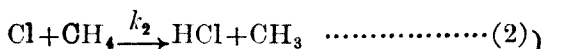
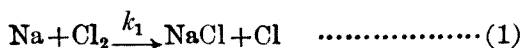


故此參加反應之第三分子促進締合作用，同時由此中斷鏈而抑制全反應速度。

此種抑制作用，與壓力之增大同時激增。低壓時，在容器壁表面進行之活性原子之締合作用，壓力愈增大，則大部分於氣相中以三次反應而進行；與此混合之第三分子則由上述之機構，促進此締合作用。

鏈之切斷作用不僅由於三次碰撞，自不待言。例如，氧與氯爆鳴氣

之氯原子直接碰撞，奪其能而使成不活性。又溴對於鹼金屬所誘導之 $\text{CH}_4 \sim \text{Cl}_2$ 反應，其抑制作用，由於溴與氫原子直接結合而生成溴化氫，因而中斷其鏈。



8. 阻爆劑(anti-knocking) 內燃機關中，可燃氣體之燃燒時，如有所謂爆音(knocking)發生，則火焰之進行速度約為無爆音時之二倍。爆音起因於較普通更迅速之燃燒，即爆炸(detonation)，殆不可否認。又碳化氫中，烷族之正化合物最有發生爆音之傾向，至於烷族之異(iso)化合物，環己烷(cyclo-hexane)族化合物，芳香族化合物，則順次增加其阻爆性。故例如混合苯於烷族碳化氫，則可改良烷族碳化氫之爆炸性質（關於其他有機化合物之阻爆性，可參考遠藤永次郎氏，日本燃料協會誌，1931，**108**，951；1932，**116**，292；1934，**143**，992）。吾人周知之石油碳化氫之阻爆劑為四乙鉛、四乙錫、四甲鉛、四甲錫等。例如，四乙鉛之效力約為苯之1200倍。此外，二乙硒、碳醯基(carbonyl)鐵、某種金屬(K, Tl)之汽，又有機化合物之苯胺(aniline)、石炭酸(carbolic acid)、醌(quinone)等亦有效。

關於阻爆劑之作用機構，有多數學說，但最可信用者為(1)以鏈狀

接觸反應爲基礎之說，(2)以田中芳雄及永井雄三郎二氏之理論火焰傳播溫度爲基礎之說。田中氏及永井氏(日本燃料協會誌，1929，26，1210；日本工業化學會誌，1928，31，20；等)謂，四乙鉛及四甲錫等之理論火焰傳播溫度(假定混合氣體能絕熱的完全燃燒，而計算之燃燒極限混合氣體之火焰溫度。A. G. White, J. Chem. Soc., 1922, 1261; 1924, 2392; 田中氏、永井氏、日本工業化學會誌，1926，372，689，693; 1927，653; 1928，20)遠高於碳化氫，如加其微量於碳化氫中，則發生碳化氫之理論火焰傳播溫度之上昇；阻爆劑使用之目的，在使碳化氫之理論火焰傳播溫度上昇，因而減慢其燃燒速度。

其次，試以鏈狀負接觸反應之機構爲基礎，討論阻爆劑於下。

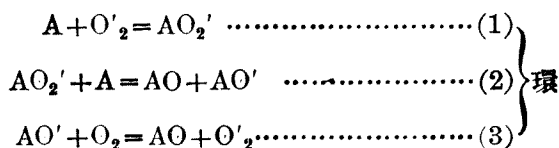
漸次增高可燃混合氣體之溫度，則最後達於燃燒溫度，此時可推定氧化反應(鏈狀反應)鏈之長度突成 ∞ 。即在前述之 $w/(1-pw)$ 式中， $pw=1$ 。此現象之主要原因，大致由於溫度之上昇，而發生環之或然率 w 突然增大。阻爆劑大致爲中斷此鏈，因而降低 w ，使燃料於純粹燃料之燃燒溫度發生緩慢之氧化，抑制爆炸(detonation)之發生。例如己烷~氧混合體中，加入阻爆劑時，氧化生成物之生成反應即受抑制，亦由於同一之理由。

又阻爆劑在高溫之可燃混合氣體中作用，則成汽。此外，金屬汽及膠體金屬甚爲有效，故阻爆劑之中斷鏈作用與汽或膠體之廣大面積有關，且此面積大致與普通鏈狀反應中之容器壁表面有同一作用，能使爆發鏈之活性中心成不活性。即阻爆劑在可燃混合氣體中有壁之作用。阻爆劑之有決定的影響亦爲此壁之化學的特性。例如膠體金屬氧化物則

幾無阻爆性。

試討論阻爆劑之化學的特性於次：

恩格勒(Engler)氏對於自動氧化之說明，假定不穩定之過氧化物之中間生成作用，因而對於普通燃燒作用，亦假定有相同過氧化物之中間生成以說明之。例如，A 為燃燒分子，則其燃燒為



之鏈狀反應，其鏈由於容器之壁，發生次式之不活性化作用而中斷。

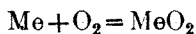
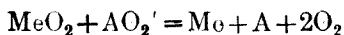


又有金屬過氧化物之存在時，亦發生次式之不活性化作用。



即活性分子 AO'_2 所有之活性化能，分配於 MeO ， AO 及 O_2 之三分子而消失。反之，有金屬氧化物之存在，則因於金屬氧化物之穩定，鏈不中斷。

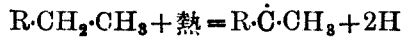
使用金屬過氧化物時，亦發生次式之不活性化作用。



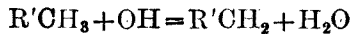
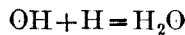
此等反應之機構，可說明金屬化合物所有阻爆性之效果，及阻爆劑之變為穩定氧化物而逐漸消失。

此外，碳化氫燃燒時，脫氫作用亦不可忽視。即在碳化氫燃燒之第一階段，氫受氧化而成 H_2O 或 H_2O_2 。綜合以上二說，貝爾(Barl)氏

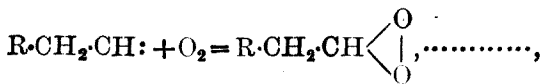
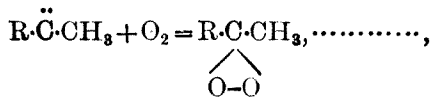
謂，碳化氫之燃燒中，由脫氫之基而生成過氧化物，故反應進行。例如，



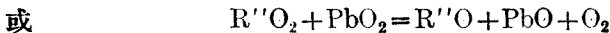
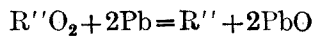
此氫原子又發生以 OH- 基為活性中心之鏈。



同時由脫氫之基，發生過氧化物，而成鏈之活性中心。



此等過氧化物即成燃燒鏈進行之活性中心，但由於阻爆劑之分解而生成之金屬，或由其氧化而生成之金屬過氧化物，與之發生次式之作用而中斷鏈，故燃燒受抑制。



阻爆劑抑制苯甲醛 (benzaldehyde) 之自動氧化及碳化氫之緩慢氧化等現象，可以支持上說。又如利用此說，例如乙基汽油 (ethyl gasolin) 之自然發火溫度及理論火焰傳播溫度高而燃燒速度小之現象等，亦可說明。即阻爆劑與普通負接觸劑相同，在碳化氫之氧化全過程中，能使活性能上升。次表為由於阻爆劑之自然發火溫度之變化。

第 11 表

燃 料	純 粹 時		與 1% 之 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 混 合 時	
	純 粹 時	與 1% 之 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 混 合 時	純 粹 時	與 1% 之 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 混 合 時
正 己 烷	338°C.	456°C.	—	—
打 波 林 油	300°C.	466°C.	340°C.	460°C.
汽 車 用 汽 油	415°C.	478°C.	420°C.	472°C.

此外可參照第十六章第 10 項中利用接觸作用之汽油(gasoline)之阻爆化。

第三節 溶液內之接觸反應

1. 溶劑及接觸劑 溶劑普通可使化學反應之速度常數及溫度係數變化(參照第二章)。在此意義,溶劑可認為一種接觸劑。但接觸劑對於反應物質常為微量,而溶劑則為多量。溶劑之能變更反應速度者,與反應體之一部發生不穩定之中間複合物故也。故溶劑不但可變更反應速度、速度常數及臨界能,且可使化學平衡移動。其詳已在第二章中述之。第 12 表為苯胺(aniline)作用於溴化苯丙酮(acetophenone)時,速度常數(k)及臨界能由於溶劑種類而發生之變化。

第 12 表

溶 劑	$E(\text{cal.})$	$k(37.8^\circ\text{C.})$
C_6H_6	8088	0.000985
CHCl_3	10760	0.00186
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	13470	0.0135
CH_3COCH_3	11080	0.0754

溶劑可假定因其臨界能高，故在常態，其反應速度幾等於零之反應，亦可由於不穩定中間複合物之生成，而使其在常溫易於進行。溶液內接觸反應中之接觸劑之作用亦相同。欲批評此假定，須先證明有無此種不穩定複合物之存在及其活性化作用等。

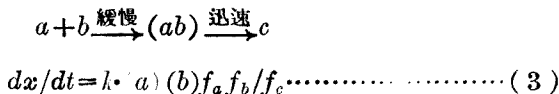
稀薄溶液中，反應 $a+b \rightarrow c$ 之速度與 a 及 b 之濃度成比例。即

$$dx/dt = k(a)(b) \dots\dots\dots (1)$$

但在濃厚溶液，則(1)式不成立。故亞連紐斯(Arrhenius)、奧斯特瓦(Ostwald)、歐拉(Euler)氏等謂，溶液內之反應速度與反應體之滲透壓成比例；但麥克魯意士(Mec Lewis)氏等則謂，此時熱力學的濃度，即活性度代替普通之濃度，而有極大之影響。即

$$dx/dt = k(a)(b)f_a f_b \dots\dots\dots (2)$$

此式中， f_a 及 f_b 各為 a 及 b 之活性度係數。布廉斯特德(Brönsted)氏假定，是時 a 及 b 漸生成中間複合物 (ab)，再迅速分解，而發生生成體 c ，反應速度則由於反應體活性度對於生成體活性度之比而決定。即



但傑蘭模氏反對此說，而假定反應速度與複合物 (ab) 之濃度成比例。

$$dx/dt = k(ab) \dots\dots\dots (4)$$

如以 K 為平衡常數，則由於質量作用之定律，

$$(a)(b)/(ab) \cdot f_a f_b / f_{(ab)} = K$$

$$\therefore dx/dt = k'(a)(b)f_b f_a / f_{(ab)} \dots\dots\dots (5)$$

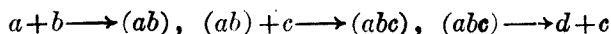
如遵從此假定，則溶液內之反應速度，應由於與溶劑所生成之複合物之濃度及穩定度而決定。此種複合物，例如酯(ester)及蔗糖之水溶液中，有其存在，已有多數實例證明之。

在此種溶液內反應之接觸作用中，可假定，接觸劑發生濃度及穩定度相異之新中間複合物，而促進反應速度。例如，上記反應中，如加入接觸劑 c ，則其反應速度如次式：

$$dx/dt = k'(a)(b)f_a f_b / f_{(ab)} + k''(a)(b)(c)f_a f_b f_c / f_{(abc)} \cdots \cdots (6)$$

此種接觸反應之最大溫度係數 ($k_{35^\circ}/k_{25^\circ}$)，為以鹽酸為接觸劑之蔗糖加水分解時之 4.13；最小溫度係數，為以氫氧化鈉為接觸劑之醋酸甲基加水分解時之 1.82。由此值而各計算其活性化能，則為 26000 cal. 及 10900 cal.。故溶液內均勻接觸反應之活性化能約為 26000 ~ 10900 cal./gr. mol (25° ~ 35°C.)。

如上所述，接觸劑所促進之溶液內反應 $a+b \rightarrow d$ 中，由於 $a+b \rightarrow (ab)$ ， $(ab)+c \rightarrow (abc)$ 之反應而發生不穩定複合物，再分解而成 $(abc) \rightarrow d+c$ 。此反應在無接觸劑時，亦以 $a+b \rightarrow (ab) \rightarrow d$ 之過程而發生 d ，但因其活性化能甚大，故在常溫之溶液中，則幾不能發生。例如，蔗糖之轉化 (inversion) 及丁酮酸酯 (acetoacetic ester) 之同素異性化 (isomerisation) 等接觸反應中，溫度係數極高，故可知此等溶液反應如無接觸劑，則在常溫附近幾不能進行，故普通溶液內之接觸反應，可假定為依次式而進行。



濃厚溶液中，雙分子複合物 (ab) 之存在，易由各種方法證明，但

證明三分子複合物(*abc*)之存在則極不易。例如, RCOOR' 爲酯分子, HX 爲酸分子, 是時不穩定複合物 $\text{RCOOR}'\cdot\text{HX}$ 之存在雖可證明, 但酯之接觸的水解作用中之不穩定中間複合物是否爲三分子複合物之 $\text{RCOOR}'\cdot\text{HX}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 則爲疑問。但在氫對於蔗糖轉化之接觸作用, 則因其反應速度與系中二溶質之活性度成正比例, 故可推定此反應由於 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}^n\cdot\text{H}^+$ 之三分子複合物之生成而進行。但此 n 之值, 依觀察者而異, 約爲 2~6。

同樣, 以鹽酸爲接觸劑之乙酰氯氨基苯 (acetyl chloro-amino-benzene) 之分解, 及以溴化氫爲接觸劑之過氧化氫之分解中, 亦有三分子複合物之生成, 可由此等接觸反應之反應速度式證明如次:

$$-dx/dt = (x)(\text{H}^+)(\text{Cl}')f_{\text{H}}f_{\text{Cl}'} \dots\dots\dots (7)$$

$$-dx/dt = (x)(\text{H}^+)(\text{Br}')f_{\text{H}}f_{\text{Br}'} \dots\dots\dots (8)$$

2. 游子接觸反應 最初發見游子可爲接觸劑者, 爲游子學說之首創者亞連紐斯(Arrhenius)及奧斯特瓦氏。奧氏確認酯之皂化速度及蔗糖之轉化速度, 在加入無機酸及有機酸時大可促進之; 亞氏證明酸之導電度及此促進作用間, 有直接關係存在。奧氏又證明, 導電度爲分離之尺度。酸之水溶液中, 分離生成物雖有各種陰游子、酸基及氫游子之存在, 但此等反應中共通之游子則僅有氫游子。故可結論氫游子爲此時之接觸劑。觀於稀薄溶液中, 氫游子濃度與反應速度之促進作用成正比例, 故可知此結論之正確(參照第二章)。

然氫游子即質子(proton)如爲接觸劑, 則其反應機構應如何。質子爲今日所知之最小游子, 其半徑小於 10^{-18} cm.。反之, 鈉游子之半徑約

爲 10^{-8} cm.。電場力 $F=Q/r^2$ ，故球狀質子之電場力爲鈉游子 10^{10} 倍以上。故可推定質子能使各種游子，偶極子(dipole)及分子變其形態。又水中之質子大致與水分子結合，而發生活性複合物之游子 H_3O^+ 。此游子之周圍大致有水分子(偶極子)環繞而成球狀。蔗糖之加水分解，酯之生成及加水分解等，其反應體皆爲偶極子，故可假定能互相交換而生成不穩定複合物。即水、蔗糖、酒精、酯及不分離之酸等偶極子，皆由於以 H_3O^+ 爲中心游子之電場力而強化、極化(polarize)、變形、活性化等。故各反應分子以 H_3O^+ 爲中心，環繞成層，在活性化狀態下與對方分子接近。例如活性水分子及活性蔗糖分子，在此層中，能於比較長時間生成複合物而結合。由其間之結合而生成葡萄糖及果糖，已有明證。一般言之，接觸劑有二重要特性：其一爲使反應體變形而活性化；其二爲使已活性化之反應體互相密接。由上述可知蔗糖之加水分解中，氫游子具有此二特性。

如前所述(第二章)，此二特性中，反應體之活性化作用最爲重要。例如，木炭能吸收多量之氫及乙烯(ethylen)，但乙烯則是時不發生加氫。蓋木炭之吸附力低，故不能充分使氫活性化。氫、氧、氮等氣體爲無極性(non-polar)，故爲極不活性。依據量子論，此等不活性反應體分子爲極高位(potential)之壁所圍，而其他分子由外接近之。故欲發生反應時，非有能越此位(potential)壁之活性化能不可。接觸劑能使此活性化能降低(第二章)。故接觸劑最少亦非能使反應分子變形不可。但木炭之吸附力無使氫充分變形之強度。

上述理論可適用於一般之接觸反應。即氫游子利用其強大之電場

力，使反應體分子變形，而降低活性化能，即量子論所謂之位壁。故如此生成之活性反應體能於長時間互相密接，而使反應易於發生。

3. 雙層作用說 如前述，多數溶液內反應由於氫游子或氫氧游子而發生接觸的促進。亞連紐斯 (Arrhenius) 氏證明，有弱酸之鹽類共存時，弱酸對於蔗糖轉化之作用，由於溶液中氫游子之濃度而決定。亞氏又同時發見，由於弱酸而生之蔗糖轉化速度在加入強酸之中性鹽後極受促進。例如，有 $0.125N$ 之氯化鉀存在，則 $0.025N$ 之醋酸之活性度約增 12%。故亞氏修改其游子電解分離說，假定溶液內之溶解鹽類有增大同溶液內弱酸之分離常數 (dissociation constant) 之作用。其理由為加強酸之鹽於弱酸時，水之分離力增大，而鹽本身有分離介質 (medium) 之作用。此說在其後二十年間為世人所信。但其間有多數現象之發見，證明接觸劑之酸中之不分離分子亦為接觸的活性。又酸之分離常數與不分離分子之接觸能之間亦已知有一般的關係存在。此外，用強酸時，未分離分子已證明較氫游子更為活性。故亞連紐斯氏所觀察之多數中性鹽之作用，即不歸於介質之分離力之變化，亦可說明之。即假定利用酸之接觸反應為二種同時發生之接觸作用之和；其一以氫游子為接觸劑，其二以不分離分子為接觸劑。即酸接觸反應之雙層作用說是也。例如甲醇酯化時，哥德斯密 (Goldschmidt) 氏發見若加入接觸劑之酸之中性鹽，則酸之游離漸減，卒至為零，但反應則仍以一定之速度進行。是時，酸之不游離部分與反應體發生複合物，而促進反應，極為明顯。

懇達爾 (Kendall) 氏更改良上說，而假定酸接觸反應中，接觸的活

性質點較上述者更為多數。例如，以鹽酸為接觸劑之醋酸甲酯之加水分解中，僅考慮 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H} + \text{Cl}'$ 之平衡，則甚不完全，蓋 H' 之外尚有 $(\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})'$, $(\text{H} \cdot \text{CH}_3\text{COOCH}_3)'$, $(\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$, $(\text{H} \cdot \text{CH}_3\text{COOH})'$ 等多數分子及游子間之複雜平衡，發生於此反應中故也。如接觸的活性度應歸因於非分離分子，則此等化合物及游子間之平衡自不可不加以考慮。故問題極為複雜。但在今日此等化合物及游子之相對活性度尚為疑問，即測定其相對濃度之方法亦尚不明。此外，雙層作用說亦不能定量的說明中性鹽對於酸接觸反應之影響。對此影響加以巧妙之說明者，實為布廉斯特德 (Brönsted) 氏。

4. 布廉斯特德 (Brönsted) 氏說 關於溶液內接觸反應之說明，最成功者為布廉斯特德 氏之假說。布氏假定溶液內接觸反應之原因，為(1)反應體及接觸劑間生成類似中間複合物，及(2)由於此中間複合物之轉移或分解，而發生接觸反應。布氏又假定，此類似中間複合物與反應體分子平衡，且反應速度與此中間複合物之濃度成比例。此假定可以次式表示之。

如假定溶液內反應速度 V 與類似中間複合物 X 之濃度 C_x 成比例，則

$$V \propto C_x \dots\dots\dots (1)$$

又 K 為 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{X}$ 之平衡熱力學常數，則

$$K = a_x / a_A a_B = f_x C_x / f_A C_A f_B C_B \dots\dots\dots (2)$$

此式中 a, f 及 C 各為活性度、活性度係數及濃度。由(2)式，

$$C_x = f_A f_B C_A C_B / f_x \cdot K \dots\dots\dots (3)$$

代入(3)之值於(1),則

$$V \propto C_A C_B \cdot f_A f_B / f_x \cdot K = l C_A C_B \cdot f_A f_B / f_x \dots\dots\dots (4)$$

又參與溶液內反應之分子有三種：即中性分子及帶有一或一以上之陽電荷或陰電荷之分子。稀釋溶液中此等分子之活性度係數變化，可由熱力學的實驗知之，故代入(4)式即可計算反應速度。故在含有電解質之稀薄水溶液內，其活性度係數之變化可以次式表示之：

$$-\ln f = az^2 \sqrt{\mu} + \beta C \dots\dots\dots (5)$$

此式中， z 為游子之單位電荷數， μ 為溶液之游子強度， β 為常數， C 為電解質之全當量濃度。又 a 為一常數，可以次式表示之。

$$a = N^2 l_3 \sqrt{2\pi} / (10RDT)^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

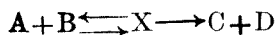
此式中， N 為亞佛加德羅 (Avogadro) 氏常數， l 為電荷之絕對值， D 為介質常數 (dielectric constant)， R 為氣體常數， T 為絕對溫度。25°C. 之水，其 $a = 1.165$ 。

在含有中性分子之水溶液，則(5)成簡單之次式。

$$\ln f_0 = -\beta_0 C_0$$

在含有帶電分子即游子之水溶液中，濃度低則 βC 遠小於 $az^2 \sqrt{\mu}$ ，但濃度高則二者有同級 (order) 之值。

設有次述二分子反應，試應用上述諸式，自理論上討論其溶液內之接觸反應。



此式中， A, B 及 X 有時帶電，有時不帶電。如加電解質於此溶液反應中，則反應之過程受二種影響。(1) 溶液內之游子強度變化，而 A, B 及

X之活性度係數亦變化。(2)雖與反應無直接關係,但如使與反應體平衡之物質之活性度係數變化,則反應體之濃度亦變化。試就利用醋酸之蔗糖(S)水解作用,考慮此二種影響。

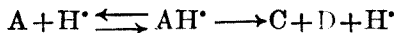
在此溶液內,有二種平衡。即



第一式為蔗糖及反應複合物間之平衡。如加入食鹽等鹽類,則溶液之游子強度變化,故 S, H^{*} 及 SH^{*} 之活性度係數亦變化。因而 SH^{*} 之濃度及反應速度亦變化。是為第一級之鹽之影響。

第二式為醋酸之分離。如加入食鹽,則此式之氫游子濃度變化,故結局複合物 SH^{*} 之濃度及反應速度亦變化。是為第二級之鹽之影響。試更詳述此二種鹽之影響於次。

先論第一級之鹽之影響。其適例為對於中性分子及氫游子等陽游子間之作用之影響。即



是時氫游子為接觸劑。此反應之活性度係數 $f_A f_{H^*} / f_{AH^*}$ 可由(5)式計算之。即在稀薄溶液,對於 $\ln f_{H^*}$ 及 $\ln f_{AH^*}$ 之 $az^2 \sqrt{\mu}$ 相等,故

$$\ln f_A f_{H^*} / f_{AH^*} = (-\beta_A - \beta_{H^*} + \beta_{AH^*}) C \dots\dots\dots(7)$$

$$\therefore f_A f_{H^*} / f_{AH^*} = e^{(-\beta_A - \beta_{H^*} + \beta_{AH^*}) C} \approx 1 - (\beta_A + \beta_{H^*} - \beta_{AH^*}) C \dots\dots\dots(8)$$

代入(8)式之值於(4)式,則反應速度為

$$V = k C_A C_{H^*} \{1 - (\beta_A + \beta_{H^*} - \beta_{AH^*}) C\} \dots\dots\dots(9)$$

由此式可知,是時反應速度對於全電解質之濃度 C 有直線的變化。即鹽(電解質)之濃度增加,則速度直線的增大,由此說不能推定常數

$(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB})$ 之符號及大小,但實驗上已證明此值在 +1 及 -1 之間,且在氫游子接觸反應則常為負數。

鹽(電解質)之濃度增加,則反應速度直線的增大之例甚多。例如,以氫游子為接觸劑之 C_3H_5O-OH (glycide) 與 C_3H_5O-Cl (epichlorohydrine) 之加水作用;以氫氧游子為接觸劑之亞硝基三丙酮胺(nitroso-triacetone-amine)之分解及重氮醋酸酯(diazoacetic ester)之分解;利用氫游子之縮醛(acetal)之水解作用,蔗糖及酯(ester)之水解作用,內酯(lactone)之生成,硝胺(nitramine)之分解等。在此類接觸反應中,鹽類普通有接觸的促進效果,而其促進作用與鹽類之濃度成正比例。

反應體分子皆為中性分子之時,亦應有同樣鹽之影響。蓋是時(5)式之 $az^2\sqrt{\mu} = 0$, 故活性度係數為

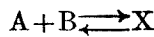
$$f_A f_B / f_{(AB)} \cong 1 - (\beta_A + \beta_B - \beta_{(AB)})$$

因而反應速度為

$$V = kC_A C_B \{1 - (\beta_A + \beta_B - \beta_{(AB)})C\}$$

對於全電解質之濃度 C , 有直線的變化。

又設有次之一般反應:



上式中如假定 A, B 及 X 各有 Z_A, Z_B 及 $(Z_A + Z_B)$ 之電荷,則由(5)式,

$$\begin{aligned} \ln f_A f_B / f_x &= -a \{Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2\} \sqrt{\mu} \\ &\quad - (\beta_A + \beta_B - \beta_x) C \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

即

$$\ln f_A f_B / f_x = a \cdot 2Z_A Z_B \sqrt{\mu} - (\beta_A + \beta_B + \beta_x) C \dots\dots\dots(11)$$

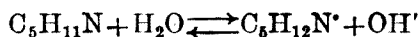
由此式可知，A及B之電荷如為同符號，則活性度係數為正數；如為異符號，則活性度係數為負數（蓋濃度低時， $2aZ_AZ_B\sqrt{\mu}$ 遠大於 $(\beta_A+\beta_B-\beta_x)C$ ，則決定 $\ln f_A f_B/f_x$ 者為 $2aZ_AZ_B\sqrt{\mu}$ 故也）。此式之正確可由多數實例證明之。又 a 之值為已知，在稀薄溶液，則第二項可省略，故可計算 $\ln f_A f_B/f_x$ 之值。故由此式可定量的豫測第一級鹽之影響。此種豫測已證明能與實驗結果一致，且由反應速度實測值所決定之 a 值大致與理論值一致。但在高原子價游子間之反應，則此說在定量上不能成立。其理由為關於高原子價游子之游子強度定律尚不完備。

在討論第二級鹽之影響以前，試就實例說明第一級鹽之影響與第二級鹽之影響之區別。設以利用氫游子而受接觸促進之蔗糖水解作用為例。實驗上，僅在氫游子由鹽酸等強酸發生時，鹽對於此反應之影響甚少而為直線的。此時與反應有關者僅為第一級鹽之影響。蓋雖有鹽加入，而 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ 之平衡及氫游子濃度亦不變化故也。但在利用醋酸等弱酸之蔗糖接觸水解作用，如加入食鹽等強酸之鹽，則如前述，反應速度顯著增加。蓋是時如有中性鹽之加入，則氫游子、醋酸根游子及醋酸間之平衡發生相當之變化，而氫游子濃度亦發生變化故也。在由於強酸之接觸反應中，利用弱酸以代替強酸，則第二級鹽之影響出現。實際上，凡含有弱電解質游子之溶液反應中，皆可見有第二次鹽之影響。

其適例為亞硝基三丙酮胺(nitroso-3-acetone-amin)之水解作用。有食鹽之存在時，在氫氧化鈉稀薄水溶液中，其水解作用，僅示第一級鹽之影響。但由於弱鹽基而受接觸的促進時，第一級鹽之影響及第二級

鹽之影響皆能出現。試舉二代表例於次，而計算第二次鹽之影響。

第一例為氫氧基游子以次式之反應，由於六氫吡啶 (piperidine 或 hexahydro-pyridin ϵ) 之衝緩而發生。



此時如以 A 為亞硝基三丙酮胺分子，則可假定臨界複合物以次式而生成。



如對於此以 0.01N 氫氧化鈉為接觸劑之反應，加入各種濃度之食鹽，而觀察其反應速度變化，則可決定第一級鹽對於此反應之影響。是時之反應速度常數如次式：

$$k = 0.192 - 0.13C \dots\dots\dots(12)$$

上式中，C 為電解質之全當量濃度。故對於衝緩溶液，如測定全當量濃度與上述者相等之反應速度常數，則其差為第二級鹽之影響。在六氫吡啶衝緩溶液，此鹽之影響為促進的(正)；在磷酸鹽衝緩溶液，則為抑制的(負)。試由此說而解釋此結果。

六氫吡啶衝緩之平衡常數如次式：

$$K = [C_5H_{12}N^+][OH^-] / [C_5H_{11}N] \cdot f_1^2 / f_0 \dots\dots\dots(13)$$

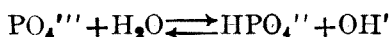
上式中， f_1 及 f_0 各為一價游子及中性鹽之活性度常數。其次，由(6)及(11)式，

$$\ln f_1^2 / f_0 = -1.165 \sqrt{\mu} \dots\dots\dots(14)$$

此時，C 項甚小，故可省略，而假定 $Z_{C_5H_{12}N^+} = -1$ ， $Z_{OH^-} = -1$ 。比較(14)及(13)，則可知由於鹽之加入，而溶液游子強度增大時，(13)式右

方之活性度係數減少。故(13)式中，如欲使 K 為一定，則溶液之游子強度增大時，濃度之項亦不可不增大。在六氫吡啶銜緩溶液中，有鹽之加入，則氫氧游子之濃度增大，故反應速度亦增大。

磷酸鹽之銜緩如次式：



此反應之平衡常數為

$$K = [\text{HPO}_4''] [\text{OH}'] / [\text{PO}_4'''] \cdot f_1 f_2 / f_3 \dots\dots\dots (15)$$

此式中， f_1 、 f_2 及 f_3 各為 1 價、2 價及 3 價之活性度係數。是時，

$$\ln f_1 f_2 / f_3 = Z_{\text{HPO}_4''} Z_{\text{OH}'} \times 1.165 \sqrt{\mu} = 2 \times 1.165 \sqrt{\mu} \dots (16)$$

故鹽之濃度增大，則 $f_1 f_2 / f_3$ 之項亦增大，而 (15) 之濃度之項減少。鹽之濃度如增大，則氫氧游子之濃度減少，故反應速度亦減少。

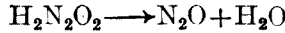
由上述可知，在利用酸及鹽基之接觸反應，由於反應分子及氫游子或氫氧游子而發生類似複合物，復分解而再生接觸劑。

歷來之酸及鹼之定義為加於溶劑中即發生氫游子者為酸，發生氫氧游子者為鹼。但依據布廉斯特德 (Brönsted) 氏之學說，酸及鹼可以次之平衡表示之：



此式中， Z 為 A 之電荷，可為正或負或零。此物質 A 稱為酸，而 B 稱為鹼。故凡物質能發生質子 (proton) 者謂之酸，而能奪取質子者謂之鹼。例如，醋酸分子為酸，而醋酸根游子 (acetate ion) 為鹼。又鹽酸分子為極強之酸，而氯游子為極弱之鹼。此外， $\text{H}_3\text{O}'$ 為酸，而 H_2O 為鹼。

硝基胺之分解為說明此定義之適例。此分解反應



由於鹼而受接觸的促進。布廉斯特德氏等對於此反應，就多種上述定義之鹼研究其接觸影響，證明其反應速度常數 k 與酸~鹼平衡反應之平衡常數 K_B 間，有次式之關係成立：

$$k = G(nK_B)^{0.83} \dots \dots \dots (18)$$

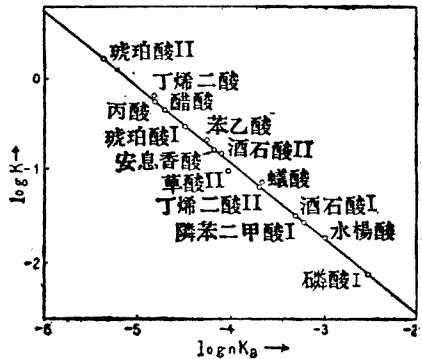
此式中， G 為常數，在 0, -1 或 -2 電荷之鹼則為 6.2×10^{-5} ，但在陽電荷之游子則其值不同。又 $K_B = a_{AZ} / a_{BZ-1} \cdot a_{H^+}$ ，而 n 為由於共軛之酸及鹼之性質而決定之係數。即此 n ，由於鹼性分子奪取質子之或然率及共軛酸放出質子之或然率，而變化。茲例示其值於右表。

第 13 表

分離型式	n
$\text{EH} \rightleftharpoons \text{E}' + \text{H}'$	1
$\text{TH}_2 \rightleftharpoons \text{TH}' + \text{H}'$	1/2
$\text{TH}' \rightleftharpoons \text{T}'' + \text{H}'$	2
$\text{PH}_3 \rightleftharpoons \text{PH}_2' + \text{H}'$	1/3
$\text{PH}_2' \rightleftharpoons \text{PH}'' + \text{H}'$	1
$\text{PH}'' \rightleftharpoons \text{P}''' + \text{H}'$	3

第 4 圖表示 $\log k$ 及 $\log(nK_B)$ 對於多數之鹼之值。由此圖，可知其諸點 ($\log k / \log(nK_B)$) 成一傾斜而下降之直線，其傾斜為 0.83。在其他之

苯胺(aniline)取代(substitution)物亦有相同之直線的下降。在利用酸及鹼之葡萄糖(glucose)變旋光(mutarotation)作用，或原乙酸乙酯(ethyl or. hoacetate)之水解作用中亦可見有相同之現象。但對於(13)式，即在今日



第 4 圖

亦無完全之理論上之解釋。然由實驗結果，可知鹼性游子之接觸的活性度，與由共軛酸、鹼及氫游子間之平衡常數所測定之強度，正確一致。

擴張布廉斯特德氏之說，可定量的解釋溶液內接觸反應之各現象。例如，賴斯(Rice)及烏來(Urey)發見次之現象，(1)在利用強酸而接觸的促進之溶液內，反應之溫度係數與酸之性質及鹽之存在無關；(2)弱酸促進較強酸促進時，溫度係數低，如加弱酸之鹽，則較加強酸之鹽時，溫度係數減少。賴氏及烏氏以布廉斯特德氏之說及最近對於一般氣體反應之學說為基礎，而說明此二現象。但本篇中，此等擴張布廉斯特德氏之說而得之學說皆從省略。

日本在此方面之研究亦不為少，但關於反應機構有所貢獻者則寥寥無幾，試摘錄其二三於次。

小松茂氏及野村權一氏(日本京都帝國大學理學部紀要，1931, A, 14, 267)研究硫酸及硫酸鹽對於蔗糖轉化之接觸的影響，計算其反應速度常數($K_{35^{\circ}}/K_{40^{\circ}}$)，其結果在硫酸液中為4.0，加入硫酸亞鐵之硫酸液中為3.9，加入硫酸鐵之硫酸液中為4.2。故可知蔗糖在硫酸液中之轉化速度，由於硫酸鐵之存在而促進，由於硫酸亞鐵之存在而抑制。但鉀及銅(cupric)鹽等之存在則無影響。又武富昇氏及堀越武雄氏(日本工業化學會誌，1933, 36, 538)檢查利用鹽酸之蔗糖轉化速度，證明是時氯化鉀對於氫游子濃度雖無影響，但能增加其轉化速度，食鹽則能增加氫游子濃度及轉化速度，硫酸鉀及硫酸鈉則減少氫游子濃度及轉化速度。上述之現象如與布廉斯特德氏之說比較，則極有意義。

第四章 不均勻系接觸反應

第一節 吸附理論

1. 總說 不均勻系接觸反應之機構可概括如下。(1)欲使反應連續進行，接觸劑之表面上反應體須有充分之供給，同時其生成體須迅速除去。(2)接觸劑須吸附反應系成分之一，或與之締合。在此作用之次，如條件適當，則吸附或締合之反應體間發生化學反應，其生成體由接觸劑之表面蒸發或脫離。(3)欲使反應發生，吸附分子須有某種限度以上之能。即分子本身之自由能外，尚須有活性化之自由能。

吾人須注意，吸附作用非靜的而為動的，吸附於接觸劑表面之一部之反應分子無時不變化。即吸附分子各有其吸附狀態中之平均壽命，經過此期間，又復為生成體之原狀而蒸發，與其他反應分子交換。但此種吸附分子並非全部參與反應，僅其有臨界值以上之能之一小部引起反應。然如第二章所述，在不均勻接觸反應中，反應分子因接觸劑表面上之吸附而活性化。此種活性化反應分子所引起之化學反應，除其一以上之反應體在吸附狀態以外，本質上與普通之化學反應毫無不同。故對於固體接觸劑發生之不均勻系接觸反應，欲得精確概念，須先徹底闡明接觸劑表面吸附作用之本體。但一般之吸附表面不但為不均勻性，且接觸反應所需要者為所謂特性吸附，故關於其本體，雖在今日，不明之點尚多。

不均勻系接觸反應中，接觸劑即吸附劑之表面所有之力如次：(1)液體或分子格子中之凡得瓦爾 (van d r Waal) 氏引力，(2)游子格子中之靜電力，(3)原子格子中之同極 (homeopolar) 結合力，(4)金屬格子中之金屬結合力等。此等表面上之力皆僅向內部作用，欲使表面縮小；是即表面張力也。表面張力與表面積之積為自由表面能。平衡狀態為自由能最小即自由表面能最小之時，故使表面張力減少之反應皆能自由進行。接近表面之氣體分子或溶液分子能飽和吸附劑分子之自由結合力時，此種減低表面張力之作用始能發生。蓋由於靜電的，或同極的 (homeopolar)，或偶極子 (dipole) 之引力，表面分子始能與氣體分子或液體分子作物理的或化學的結合故也，總之，構成吸附劑表面之格子分子，對於吸附質分子之結合力，為吸附之原因（為吸附劑所吸附之物質稱為吸附質，由於吸附作用而生成之吸附劑及吸附質之結合體稱為吸附體）。

關於吸附現象，今日尙多不明之點，其理由如次：(1)作用於吸附質之力，種類極多，故吸附質之選擇作用及吸聚力等亦甚紛繁。(2)吸附作用之效率即固體之表面張力完全不明，故在不均勻接觸反應中，活性中心之狀態常成疑問。(3)吸附體本身之性質及狀態不明。茲就吾人所知者概述於次。

接近固體表面之氣體之壓力，如小於同溫度固體表面中之液態吸附質之飽和壓，則吸附作用達於平衡；但如大於液態吸附質之飽和壓，則凝縮而生成遊離之液體。即氣體之壓在吸附質之汽壓以下時，吸附表面層上因有吸聚力之作用，故有時亦發生吸附質之凝縮。特於多孔性

(porous) 吸附劑，凝縮作用甚盛。是時極多數之吸附質分子可視為在吸附劑表面所有之凡得瓦爾氏引力之範圍內，有廣大表面之吸附碳及矽酸凝膠體(gel)之吸附作用為其適例。在原則上，此種吸附作用中，物質之臨界溫度愈高而愈易於凝縮，則所受之吸附愈強。故一般言之，吸附體及固體表面分子間之引力頗強，吸附質侵入吸附劑之微細氣孔之內部，凝縮而生成多分子層。如此之吸附作用，普通稱為毛管凝結作用。但此非謂此種吸附限於毛細管內，而不在平滑表面發生。蓋此種吸附作用之主體為毛細管，故例如熾熱多孔性活性碳，或利用氧化亞氮等適當之侵蝕劑使表面平滑，則其吸附量激減。試舉由理論上考察毛細管凝結作用之代表文獻於次，其詳容後述。

M. Polanyi und Welke, Z. phys. Chem., 1928, **132**, 371.

Goldman und Polanyi, Z. phys. Chem., 1928, **132**, 321.

E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, 1928.

H. Casool, Erg. exakt. Naturwiss., 1927, **6**, 104.

鮫島實三郎氏，膠質學，上卷，1933。

上列諸研究皆謂：此種吸附之強度與凡得瓦爾氏引力大致相同，而與偶極子之引力有關。即以分子的距離而呈現之吸附作用，大多數僅有約與蒸發熱相同之能，乃明瞭之事實。故波登斯坦(Bodenstein)氏及菲克(Fink)氏以為在不均勻接觸反應中，凝結之多分子層能支配接觸反應之速度，乃錯誤之觀察也。即其量(普通為數 kg. cal, 例如在 SO₂/C 則最大值 11 kg. cal)如與化學變化時之熱量或活性化熱相比較，則極小。故嚴密言之，毛細管凝結作用與化學吸作用(使吸附體化學的活性

化之吸附作用)完全異其型式。又在遠較吸附質臨界溫度更高之溫度進行之一般不均勻接觸反應中,普通無毛細管凝結作用之發生。故是時發生之化學的吸附作用 (sorption),即同時發生化學的影響之吸附作用,應與毛細管凝結作用有區別,而其發生之原動力,可視其由化學力而來。

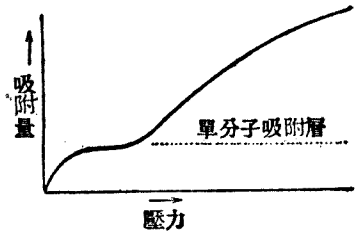
如此之化學的吸作用,其普通影響幾僅達於與吸附劑直接接觸之分子,乃毫無疑義。蓋依據量子論,同極 (homeopolar) 之原子價力,距離愈增加,則以指數(exponential)函數而減少故也。吾人研究有接觸影響之吸附作用時,對於與化學的吸作用同時發生之一級吸附層,即單一分子層之性質,極有考慮之必要。

一級吸附層在所有之吸附中皆可確認。即在毫無毛細管凝結作用出現之特殊壓力及溫度下,亦必有一級吸附層發生。蘭格米爾 (Langmuir) 氏證明極低壓之固體表面,其吸附氣體之最大量,與掩蓋此固體表面之單一分子層,適相一致。瑟泉斯 (Paneth) 氏等亦在鑷物由溶液吸附色素之時,確認與此相同之現象。

在一級吸附作用中,固體及氣體或液體間之全境界面,皆完全為吸附質之單一分子層所掩蓋。吸附質之壓力或溶解濃度增大,則吸附值達於飽和值。此點與廣義之毛細管凝結相異。即多數簡單物質分子皆有大致相同之容積(直徑為數Å),故同一表面上之飽和吸附分子數,對於各種氣體皆大致相同。換言之,在化學的吸附作用中,某吸附劑之飽和吸附量(單位 mol. 克分子)為吸附劑特有之數,對於各種氣體皆大致相同。此事已有多數之確證。又此種吸附作用之特徵,為表面各部之吸附力由於吸附質之種類而相異。

發生此種單分子薄層之吸附乃吾人所常能確認之吸附作用。即毛細管凝結非由較吸附質汽壓更高之壓力下之吸附力，不能發生。然一級吸附則不論有何力作用，皆必發生。故不問條件之如何，各種固體表面皆為飽和之單分子薄層所掩蓋（雖有多寡之不同）。又由接觸反應，可知由於此吸附作用之結合力而結合於金屬面之永久氣體，即在極高之溫度，亦不能由其表面完全脫離。

在此一級吸附層之上，更由於毛細管凝結作用而進行吸附時，亦常能確認一級吸附薄層之生成。例如第 5 圖所示，氣體壓力微小時，如氣體壓力增大，則吸附量增加；氣體分子發生單分子薄層而掩蓋固體表面，則暫時達於飽和狀態，氣體壓力增大亦不能使吸附量增加。此時作用之吸附力遠大於凡得瓦爾氏引力，可與化學親和力相比擬。氣體之壓力如更增加，



第 5 圖

則發生第二級之吸附作用 而吸附量之增加稍激。此二級吸附即毛細管凝結作用，有與佛羅因立希 (Freundlich) 氏之吸附等溫式相當之曲線。圖中水平部分表示單分子薄層之飽和，但在此飽和由於吸附質之碰撞作用而延遲時，在單分子薄層未飽和之前，亦有發生凝結作用而水平部分消失者。

上述者為固體表面之吸附及利用固體接觸劑之不均勻作用之概論。蓋在固體與氣體或固體與液體境界面所發生之不均勻反應之例雖多，但在液體與氣體境界面之例則幾不可確認。僅李德爾 (Rideal) 氏等研

究空氣與液體境界面所起凝乳酵素 (rennin) 之接觸分解, 及液態硫與氫境界面之氧之接觸的影響。但各境界面特有之特性吸附, 對於液體境界面所發生之不均勻接觸反應亦有強大之影響, 殆無疑義。試概論此種液體境界面之吸附於次。

2. 液體境界面之吸附 一般言之, 加溶質於液體中, 則液體之表面能變化。如所加之溶質使表面能減少, 則表面薄層上溶質之濃度較大於液體內部之濃度。吉布士(Gibbs)及湯姆孫(Thomson)之式, 即表示此表面薄層之過剩濃度及表面張力降下之關係。即

$$\Gamma = -d\delta/df$$

此式中, Γ 為過剩之表面濃度 (克分子/cm.²), δ 為表面張力, f 為溶質之化學勢 (chemical potential)。如溶液遵守理想溶液之定律, 則

$$f = f_0 + RT \log C \quad (C \text{ 為溶液濃度})$$

$$\therefore \Gamma = 1/RT \cdot d\delta/d \log C = -C/RT \cdot d\delta/dC$$

反之, 溶質使液體之表面張力增大時, 表面薄層之溶質濃度較低於液體內部, 而負吸附現象發生。

端南 (Donnan) 氏等在水及空氣之境界面測定壬酸 (nonylic 或 pelargonic acid) 之吸附量, 第 14 表即其測定值與上式之計算值之比較。

第 14 表

濃度 (C)	單位表面之吸附量 (克分子/cm. ²)	
	測定值	計算值
1.54×10^{-7}	6.0×10^{-10}	3.5×10^{-10}
3.16×10^{-7}	9.6×10^{-10}	7.2×10^{-10}
4.80×10^{-7}	6.9×10^{-10}	8.0×10^{-10}
5.19×10^{-7}	5.8×10^{-10}	—

此外，麥克貝恩 (McBain) 氏等關於對氨基甲苯 (*p*-toluidine)、戊醇 (amyl alcohol)、樟腦 (camphor)、醋酸 (乙酸)、及其他有酚 (phenol) 基等之有機化合物，測定其對於水及氮之境界面的吸附量，證明其測定值與上式之計算值甚相一致。

內部濃度相異時之表面薄層，稱為吉布士 (Gibbs) 層，在此表面層中化學組成亦與內部不同。但吉布士關於此層之厚並無任何報告。試概述此方面之研究於次。

雷勒助爵 (Lord Rayleigh)、蘭格米爾 (Lan:muir)、拉伯魯斯特 (Labrouste) 及阿丁姆士 (Adams) 氏等研究不溶性脂肪酸等對於水之表面張力之影響，證明此等物質在水面成單一分子層而擴散。在可溶性物質，則雖無直接之證明，但仍可推定其構成單一分子層，與不溶性物質時相同。即在多數液體表面，吉布士層之厚僅足構成單一分子而存在。

此吸附之溶質分子是否完全與純溶質有同一之性質，則為疑問。例如乙醇與水之溶液，其吉布士層如濃度達 0.3 克分子則飽和。此表面層全由乙醇分子所構成，但其性狀與純乙醇之自由面不同。又汞 (水銀) 吸附醋酸乙酯、苯及水等之汽而發生單一分子層時，汞之表面張力顯著降低，且此層中之吸附濃度愈大，則表面張力之低落愈著；是時發生之單一分子薄層之汽壓小於同溫度時純液體之汽壓。

由上述可知，因於吉布士層之生成，故液體吸附劑之表面張力顯著降低。但在此一級層上發生二級吸附層 (即擴散層) 時，自由能之減少甚小，故是時表面張力之變化可省略。固體表面吸附氣體或液體之時，

由於一級吸附層即單一分子層之生成，而發生強大之熱效應；但由於此層上之二次吸附層即毛細管凝結層之生成，則所發生之熱效應甚小，而僅達於與一般凝結作用相當之程度。

然則二液體境界面自由能之變化如何。此方面之研究可使接觸反應之吸附機構 (mechanism) 闡明無餘，故歷來即被重視。

設表面張力 δ_A 及 δ_B 之二液體相接觸，而發生表面張力 δ_{AB} 之境界面，則此系之自由能應依次式而減少。

$$W = \delta_A + \delta_B - \delta_{AB}$$

次表為各種液體與水及汞接觸時之自由能之減少量。

第 15 表

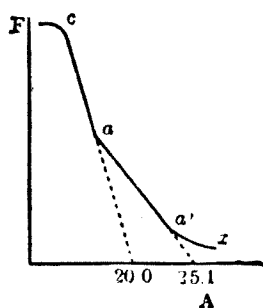
物 質	W (水) 爾格(erg)/cm. ²	W (汞) 爾格/cm. ²
戊 烷	18.9	—
己 烷	20.6	60.8
辛 烷	21.6	65.5
四 氯 化 碳	24.0	74.8
水	—	91.5
碘 化 乙 烷	—	110
碘 化 甲 烷	—	110
二 硫 化 碳	21	90
醇 類	47.8~51.8	—
有 機 酸 類	46~50	—
乙 酯 類	37~46	—

上表中，汞與鹵素化合物、硫化物或氫氧基化合物相接觸時，及水與氫

羧基或羧基 (carboxyl) 化合物相接觸時，自由能之減少量最為顯著。自由能之減少原因，乃由二液體表面間之吸附力而起，故可推定分子之特別活性部分其接觸最為顯著。故例如浮游於水面之脂肪酸分子，則投其羧基於水面，而其次甲基 (methylene) 之聯續鏈 (chain) 則成豎立之形勢。蓋次甲基之聯續鏈對於水有微弱之引力故也。

直接證明此推定之方法如次。使不溶於水之長鏈狀脂肪酸、醇類，取代 (substitution) 尿素等溶解於苯，混合其溶液之一定量於水，而測定水之表面張力。例如溶解十六酸 (palmitic acid) 於苯中，而滴下於水面時，苯完全蒸發後，水為十六酸之層所掩蓋，而其表面張力降低。設降低之表面張力為 F ，十六酸之一分子所占水面之平均面積為 A [如以十六酸之分子數，即十六酸之克分子數及亞佛加德羅 (Avogadro) 氏常數之積，除十六酸之分子數，則可得此 A 之面積]。第 6 圖為 F 對於 A 之曲線。此曲線大致由直線部 ca 及 aa' ，又曲線部 $a'x$ 之三者所構成。試概述此三部分發生之機構如次：

少量之脂肪酸擴散於廣闊之表面時， F 及 A 之關係可以 $a'x$ 曲線上之點表示之。即十六酸分子所占之平均表面積愈減少，則視 (apparent) 表面張力漸降至 a' 點。但增大十六酸之濃度至 a' 以上，而減少十六酸分子所占之平均表面積時，表面張力直線的急劇減少，至 a 點而其減少率更增。如達於 c 點，則表面張力之變化突然停止，即更加十六酸而使其分子所



第 6 圖

占之表面積減少，表面張力之減少亦不復發生。

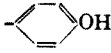
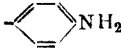
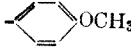
假定是時水面之十六酸成單一分子層，而計算相當於 a 及 a' 之凝結壓之十六酸分子平均面積，則極易。即延長 ea 及 ea' 而獲 b' 及 b ($F=0$)，則十六酸分子之平均面積為 $ob'=21 \text{ \AA}$ 及 $ob=25.1 \text{ \AA}$ 。此 ob 及 ob' 之值在其他長鏈狀脂肪酸亦相同，如次表。

第 16 表

脂 肪 酸	$ob'(\text{\AA})$	$ob(\text{\AA})$
十四酸(myristic acid)	21.0	25.1
十五酸(pentadecylic acid)	21.0	25.1
十八酸(stearic acid)	21.0	25.1
二十二酸(behenic acid)	21.0	25.1

此等構成長鏈狀脂肪酸之次甲基 (methylene) 鏈之碳原子數各不相同，但由上表可知其浮游於水面時，在相對應之凝結壓則取同一橫斷面。故蘭格米爾 (Langmuir) 氏推定，各酸之分子浸其羧基於水而直立於水面。然則 ob 及 ob' 二相異之橫斷面積，其意義如何。依據亞丁姆 (Adam) 氏， ob' (21 \AA) 為次甲基之標度，而 ob (25.1 \AA) 為羧基之標度。在次甲基熔點時之分子容為 17.8 c.c.，而構成金剛石碳原子間之距離為 1.52 \AA ，故次甲基之橫斷面積為 $17.8/N \times 1.52 \times 10^{-8} = 19.3 \text{ \AA}$ 與 21.0 \AA 甚相一致。又如假定面積 25.1 \AA 與浸於水面之羧基之面積相當，則以他基取代此羧基時， ob 之值不可不發生變化。由亞丁姆氏之次表，可知此推理之準確。

第 17 表

基	面積 $ob(\text{Å})$	基	面積 $ob(\text{Å})$
-COOH	25.1	-CH ₂ OH	21.7
-CH:CH-COOH	28.7	-CH ₂ CN	27.5
-NH·CO·NH ₂	26.3		23.8
-CO·NH ₂	<21.3		23.7
-COOC ₂ H ₅	22.3		23.8

由上述之現象，可知構成吉布士層之分子，有決定之位置，以一或一以上之特性點而吸附於吸附劑，且其厚僅為單分子而已。

3. 吸附等溫式 關於氣體吸附於固體表面之狀態，蘭格米爾氏謂：「如碰撞於固體表面之氣體分子，全體皆無彈性而不能彈回，則在固體表面，此等分子之濃度應較氣相中更高。又碰撞於表面之氣體分子之一部凝結時，在其完全蒸發以前，應經過相當之時間。因此時間之經過，故氣體分子積集於固體表面。此種積集作用，可推定為吸附之原因。」又如與內部有均齊排列之結晶格子相較，則結晶之表面結晶格子內，其結合力之分配極不均齊。故可認為表面結晶格子之親和力不飽和，而以其餘留之部分保持吸附之氣體分子。此外，由於X射線分析之結果，柏拉格(Bragg)氏以為數表面結晶格子構成一單位空席，結晶表面則為此單位空席所構成之圍棋盤表面，而吸附分子則占領各單位空席。但即在結晶面，此單位空席並不全體相等。在玻璃等無定形體，其表面原子應為不規則格子之排列，故應有相異之無數單位空席存在。

次表中略示吸附分子所占之單位空席數對於全單位空席數之比。吸附分子之量，最初與壓力比例而增加，但在相當之低壓（最高約為 100 巴， $\text{bar}=0.076 \text{ mm. Hg}$ ，但巴為壓力之 C. G. S. 單位）即飽和。又吸附量在極低之溫度示其最大值，故吸附實驗，宜在液體空氣或凝凍醚之溫度施行之（室溫之吸附量甚低，僅足掩蓋全吸附面之 1% 以下）。

第 18 表

(吸附劑, 雲母)			
絕 對 溫 度	吸 附 劑	$N_0 \times 10$	N_0/N
90°	N ₂	0.170	0.26
90°	CH ₄	0.426	0.68
90°	CO	0.252	0.38
90°	A	0.131	0.17
90°	O ₂	0.088	0.11
(吸附劑, 玻璃)			
90°	N ₂	0.174	0.26
90°	CH ₄	0.288	0.36
90°	O ₂	0.108	0.14
90°	A	0.151	0.20
90°	CO	0.208	0.32

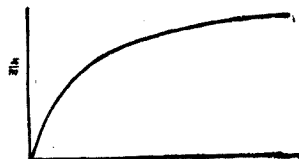
此表中， N_0 為固體面 1 cm^2 所能吸附之最大氣體分子數， N 為固體面 1 cm^2 上生成單一分子層所需之氣體分子計算數。此 N 可由液體中吸附質之密度計算之， N_2 為 0.66×10^{15} ， CH_4 為 0.63×10^{15} ， CO 為 0.66×10^{15} ， A 及 O_2 為 0.77×10^{15} 。

於一定之溫度，吸附劑 1 mg. 所吸附之吸附質量 x 及氣相之壓力 p ，其關係如以圖示之，則普通成第 7 圖所示之曲線。如前所述，此曲線大體與佛羅因立希 (Freundlich) 氏之吸附等溫式一致。即

$$x/m = ap^{1/n}$$

$$\therefore \ln x/m = a + 1/n \ln p$$

此式中， a 及 n 為常數， m 為吸附劑之量。此 n 之值不但由於吸附質之性質，且由於吸附劑之種類而顯著變化。次表為 20 °C. 氣體吸附中之 $1/n$ 之變化。



第 7 圖

第 19 表

氣 體	1/n (木炭)	1/n (玻璃)
CO ₂	0.394	0.66
NH ₃	0.437	0.53
SO ₂	0.324	0.28
CHCl ₃	0.122	—
N ₂ O	—	0.49

常數 a 及 n 又依溫度而變化。吾人須注意， $1/n$ 於溫度上昇時，在低壓則接近於 1。例如，3~5 mm. Hg 之氨被木炭吸附時 $1/n = 0.84$ 。

如依據此佛羅因立希氏吸附等溫式，則壓力充分增大時，一定面積之吸附表面能吸附無限量之氣體。此結論與實驗結果不符。即在高壓下，多數氣體之吸附量有與壓力無關之飽和值。最初導入此飽和現象於吸附等溫式者，為亞連紐斯 (Arrhenius) 氏及斯密特 (Schmidt) 氏。即

$$\log S/(S-x) = 0.4343 \log x/m = p/k$$

此式中 S 為飽和吸附量。

蘭格米爾 (Langmuir) 亦謂：佛羅因立希氏之吸附等溫式，並不能準確表示吸附量及壓力之關係。蘭氏以前述之機構為基礎，討論吸附作用，而獲得其有名之吸附等溫式。蘭氏假定吸附之起因，在凝結及蒸發所經過之時間，而稱此時間為吸附體之壽命。吸附力小而溫度高時，此平均壽命幾為一瞬間，但在適當之條件下，則幾為無限。次表為鉑所吸附一氧化碳之平均壽命。

第 20 表

絕對溫度	平均壽命(秒)	絕對溫度	平均壽命(秒)
1000	0.00001	500	63
900	0.00004	450	2100
800	0.00038	400	1.9×10^5
700	0.0066	350	5.8×10^7
600	0.30	300	1.2×10^{11}

又氣體分子碰撞於固體面時，其不凝結而彈回之分子數極少。例如次表中，分子碰撞於固體面時，凝結後復蒸發之分子數之比率，即調節效率 (accommodation factor) 為 a 。則可知 a 多取近於 1 之值。

第 21 表

吸附質	吸附劑	調節效率, a
H ₂	平滑之鉑表面	0.96
CO ₂	平滑之鉑表面	0.87
H ₂	鉑墨(platinum black)	0.71
CO ₂	鉑墨(platinum black)	0.98

故凡碰撞於固體之空席表面之氣體分子，皆可視為凝結而後吸附者。

又一秒間碰撞於固體之單位表面積之氣體分子數，與壓力成正比例。一定溫度下，為氣體分子所掩蓋之表面積比如為 σ ，則其碰撞速度如次式：

$$dx/dt = k_1 \cdot p(1 - \sigma) \dots \dots \dots (1)$$

此式中， $(1 - \sigma)$ 為氣體所未掩蓋之固體表面積比， k_1 為內含調節效率 a 之常數。

其次，一定溫度下，吸附氣體由 σ 蒸發之速度如次式：

$$-dx/dt = k_2 \cdot \sigma \dots \dots \dots (2)$$

k_2 為蒸發作用之常數，溫度變化時，亦以指數函數而變化。即

$$k_2 \propto e^{-\lambda/RT} \dots \dots \dots (3)$$

此式中， λ 為氣體之吸附熱。達於平衡時，(1)及(2)式應相等。故

$$\sigma = k_1 p / (k_2 + k_1 p) \dots \dots \dots (4)$$

或

$$p = p_2 \sigma / (k_1 - k_1 \sigma) \dots \dots \dots (5)$$

如 $k_1/k_2 = b$ ，則由(4)式，

$$\sigma = bp / (1 + bp) \dots \dots \dots (6)$$

此式中， b 應有與 k_2 對應之溫度變化。故

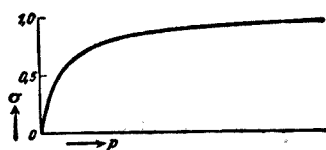
$$b = ke^{\lambda/RT} \dots \dots \dots (7)$$

(7)式之常數 k 依溫度而稍有變化 ($k \propto 1/\sqrt{T}$)。蓋(1)式之 k_1 與絕對溫度之平方根成比例故也。但此變化在此時能省略。

(6)式普通稱為蘭格米爾 (Langmuir) 之吸附等溫式。第8圖為由於此式而得之 $p-\sigma$ 曲線。試由實驗上展開此式於次。

吸附量常與 σ 成正比例，故由此式觀察壓力 p 之變化與 σ 之變化，即可知吸附量與 p 之關係。如 bp 遠小於 1。即吸附量甚低時，次式應成立。

$$\lim \sigma = bp \dots \dots \dots (8)$$



第 8 圖

即此時吸附量與外壓成正比例。反之，在 bp 遠大於 1 之高吸附，則

$$\lim \sigma = 1 \dots \dots \dots (9)$$

即固體表面達於飽和狀態，為氣體所掩蓋之表面積比與壓力無關係。在如此之直線吸附 ($\lim \sigma = bp$ ，稱為亨利 Henry 氏之範圍) 及飽和狀態 ($\lim \sigma = 1$) 之兩極端間，則吸附等溫式可以曲線表示，且其曲率由於 b 及 p 之量而決定。如 n 為大於 1 之正數，則次式應成立。

$$\sigma = bp^{1/n} \dots \dots \dots (10)$$

渦爾墨 (Volmer) 氏由熱力學亦導出一式，與蘭格米爾由氣體運動論所得之 (b) 式相當，其式如次：

$$1/\eta - 2\beta = RTk/p \quad \text{或} \quad \eta = p/(RTk + 2\beta p)$$

此式中， η 為吸附質之表面濃度， β 為表示吸附質分子所占固體表面分子數之恆數。設 Ω 為 1 克吸附分子所占之表面積，則在 η 與壓力無關係之極限狀態 (即飽和狀態) 下，由上式則

$$1/\eta = \Omega = 2\beta \dots \dots \dots (11)$$

即吸附劑在其表面分子之半數為吸附質分子所掩蓋時，達於飽和。由此可知吸附分子保有二級之可動性。渦氏尚由玻璃所吸附之二苯甲酮

(benzophenone) 分子之運動，直接證明吸附分子之二級可動性。

二種以上之氣體，在同一表面上同時吸附時，蘭格米爾之吸附等溫式亦可適用。是時如亦假定二種氣體之蒸發及凝結之速度在平衡時相等，則

$$k_1 p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k_2 \sigma_A$$

及

$$k'_1 p_B (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k'_2 \sigma_B$$

此等式中，如 $b = k_1/k_2$ 及 $b' = k'_1/k'_2$ ，則

$$\sigma_A = b p_A / (1 + b p_A + b' p_B) \dots \dots \dots (12)$$

及

$$\sigma_B = b' p_B / (1 + b p_A + b' p_B) \dots \dots \dots (13)$$

由(12)式可知在氣體 A 之一定壓 p_A 下，為氣體 A 所掩蓋之表面積比 σ_A 與氣體 B 共存時則減少，其減少之程度由於 $b' p_B$ 之大小而決定，即由於氣體 B 之吸附程度及壓力而決定。但能滿足(12)及(13)式之實驗值極少。

上述各例皆假定吸附分子由於蒸發而以本來之狀態脫離固體面，但在接觸反應發生時，則一部分變成生成體分子而脫離。例如，李德爾 (Rideal) 氏計算鎳接觸劑上之氫及乙烯 (ethylene) 分子之平均壽命，此時反應體之一部即變成乙烷 (ethane) 而脫離固體表面。試計算其平均壽命，乙烷生成率及活性中心對於全吸附點之比率等於次。

一般言之，一秒間有效碰撞於固體表面 1 cm^2 之氣體分子數如次式：

$$x = 8 \times (43.75 N_1 / 760 \sqrt{T})^2 \cdot 1 / \sqrt{M_1 M_2} \cdot p^2 \pi d^2 \cdot \tau_1 \tau_2 \dots \dots (14)$$

此式中， M_1 及 M_2 為各氣體分子之分子量， τ_1 及 τ_2 為其平均壽

命, d 為平均半徑, p 為分壓 (假定二氣體之 p 及 d 相等), N_1 為羅斯密特 (Loschmidt) 氏數。以此式為基礎, 李德爾氏計算壓力 1 mm. Hg 及溫度 137 °C. 時, 乙烯及氫 1 秒間對於鎳接觸劑之 1 cm². 有效碰撞之分子數, 得 $4.02 \times 10^{26} \tau_1 \tau_2$ 之值。又由於實驗結果, 乙烯於 1 mm. Hg 及 137°C. 變成乙烷之速度, 1 秒間對於鎳之 1 cm². 為 0.85 立方毫米 (mm³). (N. T. P.). 1 秒間 1 克分子之乙烯如欲變成乙烷, 則在反應分子及鎳表面之間, 1 秒間須發生 6.063×10^{23} 次之有效碰撞。故在 0.85 立方毫米, 則 1 秒間應有 2.56×10^{23} 次之有效碰撞發生。如 $\tau_1 = \tau_2$, 則

$$4.02 \times 10^{26} \tau_1 \tau_2 = 2.56 \times 10^{23}$$

$$\therefore \tau_1 = \tau_2 = 8 \times 10^{-6} \text{ (秒)}$$

即此條件下之反應分子之平均壽命為 8×10^{-6} 秒。

其次如假定鎳表面之 1 cm². 為鎳之 10^{16} 分子 (單原子分子) 所成, 且氫及乙烯分子各吸附於鎳分子, 則在最適當之條件下, 此加氫之最大速度, 每 1 cm². 鎳表面 1 秒鐘有 $10^{16} / (2 \times 8 \times 10^{-6})$ 分子。即最理想之速度, 為 1 秒鐘 2.3 c.c. (N. T. P.) 之乙烯變成乙烷。但實測之反應速度為每 1 cm². 每秒有 0.85 立方毫米, 故鎳接觸劑之接觸效率約為 4/10000。即參與此加氫之活性中心對於全吸附點之比約為 4/10000 也。

蘭格米爾 (Langmuir) 氏吸附等溫式之飽和值可於吸附表面為單一分子層所掩蓋時求之。此外蘭氏測定各種氣體在低壓下對於雲母及鉑表面之吸附; 由其結果確認除一氧化碳對於鉑外, 吸附劑表面皆由於

較單一分子層更小之吸附量而飽和。且其測定值能滿足(6)式。

在利用固體接觸劑以吸附氣體時，飽和作用亦能在甚低之壓力下發生。例如，利用銀、銅、鉑等以吸附氫及一氧化碳，常溫時接觸劑面在甚低之壓力下時，較在常壓更易於飽和，蓋金屬接觸劑對於氣體之吸附力甚為強大故也。

反之，吾人亦確知水、苯及三氯甲烷 (chloroform) 等汽對於玻璃、砂、石英及某種金屬表面之吸附，其吸附薄層為多分子的。對於此種吸附汽量之實驗，吾人不能適用蘭格米爾式本來之型式而證明之，自不待言。但吾人亦可遵從蘭氏所言，即在多分子薄層生成時，易於誤算吸附劑之面積，故應假定吸附劑中有纖維或毛細管等之存在，或假定吸附質能溶解於吸附劑中，則計算可簡單化。又某種氣體，尤其是某汽為強有力之吸附劑所吸附時，實際有多分子薄層之發生。是時吸附之氣體量愈增加，則吸附熱急劇下降，卒至與液化熱完全相等。例如，氨之液化潛熱為 5000 cal/克分子，但其由於海泡石 (meerschäum) 之吸附熱，如吸附量 (壓力) 愈增加，則愈與此潛熱之數值接近。鮫島實三郎氏證明多孔性物質吸附純粹氣體時之速度式適合於此種固體對於蒸汽之吸附。試概述於次：

氣體分子侵入多孔性固體之孔時，其所受之抵抗為 R ，所需之時間為 t ，則

$$R = at \quad (a \text{ 爲比例常數})$$

又假定氣體之吸附速度與 R 成反比例，則

$$dx/dt = b/R \quad (x \text{ 爲吸附量, } b \text{ 爲常數})$$

故 $dx/dt = b/at$ 或 $\int dx = b/a \int dt/t + k$
 即 $x - a \log t = k \dots \dots \dots (15)$

此速度式在吸附之後期與實驗結果一致，但在初期則不一致。即在吸附之初期，吸附速度大，發熱與吸附同時發生，故溫度上昇，而使測定不準確。故鮫島氏假定吸附質由易於吸附之部分或親和力強大之部分開始吸附，而提出下式。

$$dx/dt = k \cdot (S-x)/x^n \quad (S \text{ 及 } n \text{ 爲常數})$$

爲計算上之便利起見，假定 $n=1$ ，則可導出下式：

$$S/t \ln S/(S-x) - x/t = K \dots \dots \dots (16)$$

此式適合於吸附之初期。

上述之(15)及(16)速度式最適合多孔性物質之吸附氮，又在實驗誤差之範圍內，其他氣體亦能適用。又酸性白土 (adsol, Japanese acid clay)之吸附汽油 (gasoline)，獸炭 (animal charcoal) 之吸附醇汽及苯，活性碳之吸附吡啶 (pyridine)、異丁醇 (isobutyl alcohol)、二甲基醇 (dimethyl carbinol) 等汽，亦可適用之。

蘭格米爾氏又於研究 CO/Pt 之吸附時，發見其吸附等溫式不如(6)式，而另成一式如次：

$$\sigma = b' + bp/(1 + bp) \dots \dots \dots (17)$$

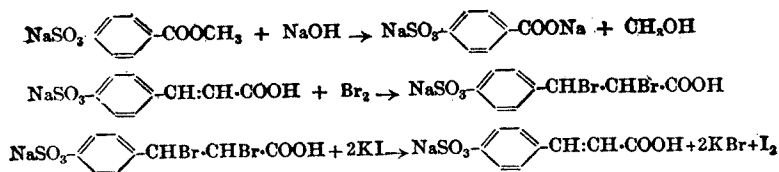
此式，如假定一氧化碳之一級層對於鉑面之吸附極強，而生成於其上之吸附層遵守一般之吸附等溫式，則易於說明。故可推定，吸附劑與吸附質間之內聚力 (cohesive force) 強大時，直接接觸於吸附劑表面之一級吸附層尚保有薄弱之剩餘吸附力，故在一級層上發生多分子吸附

層。

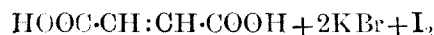
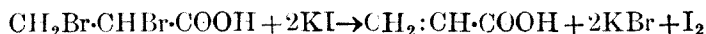
4. 特性吸附及接觸反應 一級吸附薄層並不僅由化學親和力而發生。例如，與木炭及無水矽酸 (silica) 等多孔性物質表面直接接觸之氫，其一級吸附薄層，顯然由於凡得瓦爾引力而結合，氫本來之性質幾毫無變更而保存。反之，由於鉑、鎳等之吸附氫，則顯然為特性的，氫因被吸附而大增加其反應性，在室溫即能與氧結合，或使多數不飽和化合物加氫。此事實明示氫及金屬接觸劑之吸附乃由於化學親和力而發生，此種吸附普通稱為化學吸附作用或特性吸附（化學吸附作用之發見者蘭格米爾氏僅稱之為由於化學親和力之吸附）。但僅由於凡得瓦爾引力之吸附，亦能使多數反應受接觸的促進，自不待言。例如，在能發生表面燃燒之高溫度，則化學的性質不成重要之問題，反應皆由於多孔性物質而顯著促進。又木炭之吸附氣體，可為凡得瓦爾引力所發生之吸附之代表，但木炭亦能在低溫起接觸作用，促進一氧化碳及氮生成光氣 (phosgene) 之反應，或乙二酸 (oxalic acid) 之氧化反應等。活性碳雖不能使高級碳化氫接觸的加氫，但能使乙烯之加氫促進至相當程度。即凡得瓦爾引力，結局與化學親和力相連繫，故稱其為特性吸附，亦大致無誤。

但吸附純粹由於凡得瓦爾引力而發生時，吸附質構成偶極子 (dipole) 而定位於吸附劑表面，其結果僅能使反應促進。例如，在不溶於水之物質分子之一端，移入 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等原子或原子團，使其成可溶性時，則如前述，此等分子浸其新加入之原子或原子團於水，而其他部分則欲從水離去。但如混合活性碳於其水溶液，則活性碳吸附此種不溶性之部分，抑制此部分之反應，而促進可溶性原子或原子團之

反應。吸附用碳之抑制普通脂肪酸由於氫氧化鈉之皂化作用，即此種負接觸反應之適例。同樣，移入 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 於不溶於水之物質，而使變為可溶性時，其水溶液內之鹼金屬，溴及碘化鉀等之作用亦由於吸附碳而受顯著之抑制。試示此種反應式之數例於次。

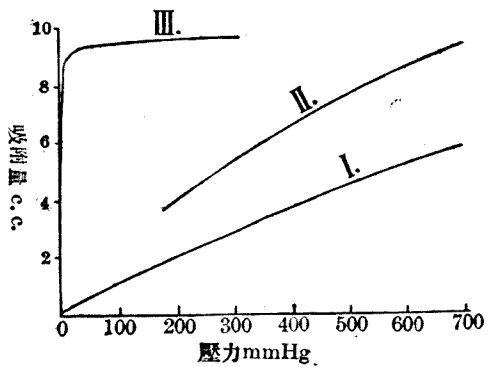


反之，在次式所示可溶於水之原子或原子團反應中，活性碳有促進之效果。



試就凡得瓦爾引力之吸附代表者毛細管凝結，而論其與化學親和力之特性吸附二者事實上之差異〔其理論上之差異已概述於(1)中〕，則如次：(i)溫度上昇，則毛細管凝結量迅速連續減少，但特性吸附量則無連續減少。(ii)毛細管凝壓力增加，則結量漸增，在比較高壓時，吸附面始飽和而達於最大值；反之，特性吸附量在極低壓時，即迅速達於飽和值，以後則雖壓力更增亦影響甚小。第9圖為表示此差異之吸附等溫線。I為 -79°C 。時木炭1克所起毛細管凝結之氫；II為 0°C 。時斜方沸石0.1g。所起毛細管凝結之氫；III為 80.5°C 。時鎳15g。所特性吸附之氫。(iii)一般言之，吸附劑及溫度均為一定時，毛細管凝結之

吸附量與吸附質之凝結率成比例，但在特性吸附，則與凝結率無關係。(iv) 毛細管凝結時之發熱量與蒸汽或液體分子凝結時之發熱量相差不遠，但如與特性吸附時之發熱量相較則極小。由次表可知特性吸附時之發熱量與由化學親和力而發生化學變化時之發熱量，略有同位之數值。



第 9 圖

第 22 表

吸 附 質	吸 附 劑	吸附熱 (cal./克分子)
H ₂	Pd	18000
H ₂	Pt	13760
H ₂	Ni	11800
H ₂	Cu	9500
C ₂ H ₄	Ni	5845
C ₂ H ₆	Ni	5000
CO	Pt	32000
CO	Cu	28000

一般固體表面上之吸附作用，亦多包含此二種吸附作用。例如，扁頓 (Benton) 氏分一氧化碳對於各種氧化物之全吸附量為二：其一為凡得瓦爾引力所發生之吸附量（茲稱之為普通吸附量）；其二為特性吸附量；扁氏且證明，對於一氧化碳之特性吸附力愈大，則此種氧化物對

於一氧化碳之氧化愈為有效。第 23 表為扁氏所獲各種氧化物之比較吸附量；此等氧化物所吸附之一氧化碳對於氧之活性度，其強度之大小順序與特性吸附量之順序相同，而與普通吸附量及全吸附量毫無關係。

第 23 表

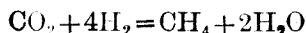
吸 附 劑	全吸附比較量	特性吸附比較量	普通吸附比較量
Hopcarite	4.42	3.98	0.44
CuO	1.66	1.43	0.23
MnO ₂	1.90	1.30	0.60
Fe ₂ O ₃	1.62	0.77	0.85
V ₂ O ₅	0.053	0.0	0.053
SiO ₂	2.662	0.0	2.632

如此，特性吸附分子能成化學活性之基本理由 不僅由於變成定向 (constant orientation) 之偶極子 (dipole) 而作用 (與普通吸附質分子相同)，且由於其再變形 分極而游離。又吸附劑即接觸媒之表面如視為不均勻，則此種變形之程度必依接觸劑之各部而相異。故特性吸附之接觸劑表面，依其各部而異其活性度。例如，堀場信吉及李泰圭氏等證明利用鎳為一氧化碳變成二氧化碳氣體及碳之接觸劑時，其分解作用可分為數階段反應，而每段之活性中心各異其活性度。

特性吸附之接觸劑既依各局部而異其活性度，故特性吸附力亦應依各局部而不同。一般言之，活性度大而吸附力亦大之局部，即活性中心存在於接觸劑表面中之無定形部分，或微細結晶之邊、角或二固相間相接之線等處。故製造還原接觸劑時，應極力使其還原溫度降低，而避活性中心由於半熔 (sinter) 作用之消失。由於此半熔作用，吸附劑不僅

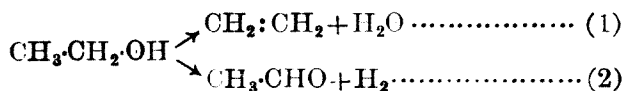
消失其接觸作用之活性度，其吸附量亦減少。例如，飯島俊一郎氏謂：加熱鎳化合物至 300 °C.，而製成鎳粉 1 g. 能在 0°C. 及 1 atm.，時吸附氫 1.3 c.c.，但如於 450 °C. 加熱此鎳粉四小時後，復使吸附氫，則在同溫同壓，僅能吸附 0.6 c.c.。

在一定之接觸反應，所需者為某臨界值以上之活性度。故依反應之種類，亦有活性度及特性吸附力不相比例者。例如，利用鎳之

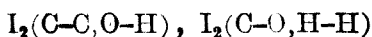


變化中，如混合少量之氧化鈦於鎳接觸劑中，則接觸劑之吸附量雖幾無變化，但反應速度即活性度增至十倍以上。又微量之接觸劑毒素雖幾不使接觸劑之特性吸附力發生變化，但其能使某種反應之活性度降為零之例亦甚多。但是時如反應之種類相異，亦有活性度無大變化者。即依接觸劑毒素之量或種類，活性中心之中毒程度亦各相異，而活性中心之活性度愈大，則選擇的 (selective) 中毒亦愈深。需要高活性度之反應易由於微量之接觸劑毒素而中毒，但特性吸附量則與此種少量活性中心之消失幾無關係，故活性度之衰退與吸附量之減少不成比例。

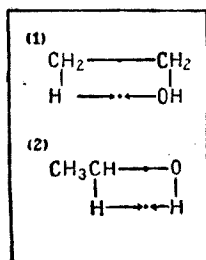
如是可知特性吸附之接觸劑表面中，有僅參加吸附作用之部分，及更參加反應之部分二者存在。由此種吸附中心及反應中心綜合之結果，發生接觸反應。例如以鎳為接觸劑而分解酒精時，由於條件之不同，而 (1) 發生脫水作用，生成乙烯及水；(2) 發生脫氫作用，生成乙醛 (acetaldehyde)。即



此時，(1)之活性中心可分為 (a_1) 對於酒精分子之 $-H$ 及 $-OH$ 有強大之特性吸附而發生分子分裂之反應中心； (b_1) 對於 $=CH_2$ 及 $=CH_2$ 間有微弱之特性吸附之吸附中心；(2)之活性中心可分為 (a_2) 對於 $-H$ 及 $-H$ 間有強大之特性吸附而發生分子分裂之反應中心，與 (b_2) 對於 $-CH$ 及 $=O$ 有微弱之特性吸附之吸附中心。以圖解之，則成第 10 圖。故巴蘭丁(Balandin)氏以此分解為二性「子簇」，而以次式示之。

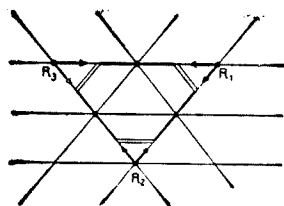


此式中， I 稱為活性中心之指數(index)，表示構成活性中心之「子簇」數。又 $C-C, O-H, C-O, H-H$ 為各「子簇」，而各表示 C 及 C, O 及 H, C 及 O, H 及 H 間之反應中心或吸附中心。





第 10 圖

如遵從上記之機構，則各中心所吸附之吸附質原子間之距離及吸附劑分子之大小，反應型式應可決定。例如，苯由鉑及鎳而行加氫作用時，鉑及鎳原子之半徑各為 1.385 \AA 及 1.237 \AA ，而構成苯分子之碳原子較金剛石原子之 0.77 \AA 更少，約為 0.63 \AA 。故以鉑或鎳為接觸劑使苯加氫之作用，其活性中心可視為採取第 11 圖之特性吸附狀態。圖中 R 為反應中心，加成 (addition) 之氫分子即在此分裂。又由此圖，可知反應中心 R 與構成苯環之碳原子間之距離，為接觸劑半徑之函數。接觸劑原子愈小，則效果愈大，故此加氫作用之鎳之活性度較鉑更大。



第 11 圖

但苯環擴大，則同時接觸劑原子半徑之

大者，其活性度亦增大。例如對於 NH , NH  NH 等分解時之活性度，則為 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$ 之順序。久保田勉之助氏關於以鎳為接觸劑時，甲烷由於水蒸氣之接觸作用而起氧化，研究各種金屬氧化物之助接觸劑效果，以同上之機構而加以巧妙之說明。

5. 活性金屬之吸附氫 試就利用活性金屬之吸附氫，更檢查上述特性吸附之概念。

第一，如前所述，利用活性金屬之吸附氫量，依製造活性金屬時之還原溫度而顯著不同；還原溫度愈低，則生成金屬吸附之氫量愈大。蓋在低溫還原之接觸劑，其表面比較廣闊，且多不飽和度甚高之活性中心故也。例如在 300°C . 還原之鎳，在 25°C . 約能吸附容積 4 倍之氫，但在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$. 還原者，則僅能吸附其約 $1/16$ 。

第二，為溫度之影響。例如，在液體空氣之溫度至約 -100°C . 之間，溫度愈上昇則鎳吸附之氫量愈增加；反之，在 -100°C . 以上，溫度上昇，則吸附量漸減。又在遠高於氫之臨界溫度 (-190°C .)，其吸附量為極小，如溫度更上昇，則吸附量急劇增大。此外尚有一甚趣之現象，即如使

• 第 24 表

吸 附 劑	吸 附 劑 之 還 原 溫 度	鎳 之 一 容 積 所 吸 附 之 氫 之 容 積 比	25°C.	184°C.	218°C.	305°C.
無負載體之鎳	300°C.	5.2	4.7	4.2	4.2	
矽藻土上之鎳	350°C.	50.7	49.8	46.3	—	
矽藻土上之鎳	500°C.	50.7	49.8	47.2	—	
矽藻土上之鎳	300°C.	42.7	—	—	—	

鎳沈積於矽藻土等負載體上，則不僅吸附量甚大，且在高温時，其吸附力亦不甚減少。即有負載體之接觸劑，較無負載體者，對於熱更為穩定。第 24 表乃以矽藻土為負載體之鎳與無負載體者之比較。

第三，為壓力之影響。如前所述，活性金屬之吸附力，大部分在比較的低壓下即飽和，以後雖增加壓力，吸附量亦幾不增加。但在極低壓，則壓力與吸附量大致成正比例，而表現亨利(Henry)氏範圍，如第 25 表。此表為 20°C. 時細粉狀鉑 9.48 克吸附之氫量。

第 25 表

壓 力 (mm. Hg.)	吸 附 量 (c.c.)	壓 力 (mm. Hg.)	吸 附 量 (c.c.)
0.0008	1.46	0.230	6.39
0.0059	2.81	1.14	7.44
0.0733	4.79	2.02	7.95

上表中，壓力達 0.23 mm. Hg，則吸附量大致成飽和值，此後即增加壓力至與大氣壓 (760 mm. Hg) 相等，吸附量亦無大變化。又除在極低溫外，不論其吸附接觸劑之如何，氫之吸附等溫線亦幾為同型，即採取大致滿足蘭格米爾氏吸附等溫式之型式。

第四，(a) 在高温導入氫後，復在低温測定；或 (b) 使氫與吸附劑接觸，溫度昇至高温，然後復使溫度降至低温而測定；則吸附量在 (a) 及 (b) 時，較於測定溫度導入氫時，更顯著增大。例如，鈀 (Pd) 在液體空氣之溫度幾不吸附氫，但在高温所吸附之氫，即冷至 -190°C ，亦不再放出。又在 1000°C 飽和於氫後復在氫氣中冷至低温之鈀，較在同一低温

度飽和之鉍，遠能吸附更多量之氫。在利用其他非金屬接觸劑之吸附氫，亦可見有同樣之現象。由第 26 表，可知溫度愈降低，則此現象愈激烈。由此表可得次述二者之比較：(1)最初於 250°C. 飽和之鎳 7 克，在氫氣中冷卻 (cool) 至各種溫度時之吸附量；(2)在同溫度時鎳 7 克普通所吸附之氫量。

第 26 表

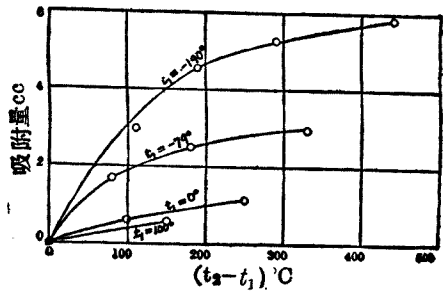
吸附溫度 (°C.)	普通吸附量 (c.c.)	在氫中由 250°C. 冷卻時之吸附量 (c.c.)
250	3.58	3.6
150	4.61	5.0
100	4.61	5.32
50	4.72	5.65
0	4.55	6.9
-79	3.34	6.54
-190	2.72	8.50

第 27 表亦為鎳 7 克之在二種情況時之比較：(1)在低溫 t_1 使飽和於氫，在氫氣中溫度上昇至高溫 t_2 後，復使溫度下降至 t_1 時之吸附量；(2)僅於 t_1 飽和於氫之普通吸附量。由此表可知 t_2 及 t_1 之差愈大，則吸附量之差亦愈甚。

第 27 表

t_1	t_1 時之普通 吸附量 (c.c.)	加熱至 t_2 後復冷卻至 t_1 時之吸附量 (c.c.)			
		t_2			
		-79°C.	0°C.	100°C.	250°C.
-190°C.	2.70	5.67	7.27	7.97	8.52
-79°C.	3.84	—	5.54	6.34	6.82
0°C.	4.78	—	—	5.33	5.93
100°C.	4.53	—	—	—	5.14
250°C.	3.50	—	—	—	—

如圖所示，即此時 t_1 之吸附量之增加 b ，及溫度差 $(t_2 - t_1)$ 之關係，則得第 12 圖之曲線。由此圖可知：(1) 如 $(t_2 - t_1)$ 相等，則 t_1 愈為低溫，活性效果 b 愈大。例如 $(t_2 - t_1)$ 為 100°C 。時，在吸附溫度 $t_1 = -190^\circ\text{C}$ ，吸附量之增加為 3 c.c.，但在吸附溫度 $t_1 = 100^\circ\text{C}$ ，其增加僅為 0.2 c.c.。(2) 如 $(t_2 - t_1)$ 愈大，則對於溫度 1°C 之吸附量增加率減低。



第 12 圖

此外，吾人更須注意由於加熱而發生上述之活性化作用，大致為加成的 (additive)。即施行某溫度範圍之加熱及冷卻作用時，其吸附量之增加，等於分為數次而連續施行時之吸附量增加之和。第 28 表即表示 $-190 \sim 250^\circ\text{C}$ 間之活性範圍，分為連續之四階段而觀察時，所得之 b 之總和與一次觀察時所得之 b 之數值大致相等。

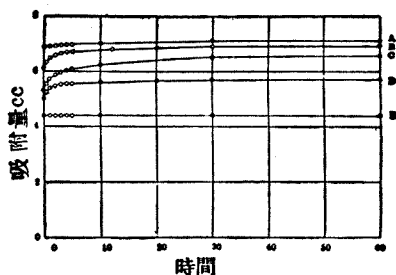
第 28 表

溫 度 範 圍		b (c.c.)
t_1	t_2	
-190	-79	2.97
-79	0	1.70
0	100	0.60
100	250	0.61
		5.88
-190	250	5.82

在利用鉑之吸附氫，亦可見有大致相同之現象。

第五，用氫還原鉑族氧化物時，還原金屬所吸附之氫量，較於減壓下排去此氫後復導入氫而得之吸附量更大。由此現象可推定還原後未久之接觸劑有比較高之活性度。著者等研究混合接觸劑及苯加氫作用之氧化鎳等，得知在加氫溫度所還原生成之接觸劑，其活性度比較強大，其理由可以上述理論說明之。

6. 特性吸附理論 特性吸附，例如上述之活性金屬對於氫之吸附現象，與加氫之接觸機構，在理論上關係密切。其研究為最有趣味之問題。一般言之，由於活性金屬之氫及其他氣體之吸附可分為次之二種：(1) 幾與氣體之導入同時終結之一級吸附；(2) 須經過數小時以至數日方能終結之比較遲緩的二級吸附。此事可由第 13 圖表示之。此圖為豫在 100°C . 之真空下排氣之鉑墨 (platinum black) 對於氫之吸附速度曲線。圖中吸附溫度 A 為 -190°C ., B 為 -79°C ., C 為 0°C ., D 為 50°C ., 而 E 為 100°C .. 但排氣溫度為 100°C . 而導入氫時，全吸附迅速終結，無二級吸附之出現。相同之現象，亦可於鎳及銅見之。



第 13 圖

此種二級吸附，在大部分之氫皆已吸附前，大致以一級反應而進行。第 28 表中， 0°C . 氫作二級吸附於細粉狀鎳 5.8 克時，列舉其一級反應速度常數 k 至二級吸附約進行至最後之 $\frac{1}{3}$ 。表中 k 之數值大致一定。

第 29 表

時 間 (分)	二 級 吸 附 量 (c.c.)		一級反應速度常數 k
	觀 察 值	計 算 值	
1	0.64	0.62	0.15
2	1.23	1.16	0.16
3	1.70	1.62	0.16
4	2.07	2.03	0.15
5	2.42	2.36	0.15
10	3.30	3.48	0.13

此表中二級吸附量之值，為以 $k=0.15$ ，而由 $x=a(1-e^{-kt})$ 之式計算者。但二級吸附速度不與對數曲線完全一致，且吸附愈進行則位愈偏。

瓦德 (Ward) 氏研究銅對於氫之二級吸附，其結論謂此為一種溶解。在氣相壓力比較強大(60~180 mm. Hg) 時，如 S 為二級吸附量， t 為時間，則在極廣之濃度範圍內， S/t 為一定，且二級吸附速度與一級吸附速度成比例。即二級吸附速度與表面濃度成比例。但在氣相之壓力降至 60 mm. Hg 以下時，此種比例能成立之範圍甚為狹小。北川徹三氏亦由實驗上證明上說。又瓦德氏求是時之二級吸附之活性化能，而獲 14000 cal. 之值。

瓦德氏所獲之實測值，又與格拉漢 (Graham) 等關於玻璃表面之吸附碳酸氣體所獲者甚相一致。即

$$S^n = kt$$

此式中， S 為吸附濃度， t 為時間， k 及 n 為常數。如取其對數，則成

$$n \ln S = \ln k + \ln t$$

故 $\ln S \sim \ln t$ 之變化為直線的。對於普通吸附極弱時之初期變化，此式甚能適合。格氏等更使此式一般化，而對於普通吸附獲得次式。

$$\ln S' / (S' - S) = kt^n$$

此式中， S' 為飽和時之吸附濃度。此式不僅適合於普通吸附，亦能適合於特性吸附時之二級吸附（關於普通吸附之速度有鮫島實三郎氏之研究，即日本化學會誌，1932，53，1129；物理化學，1932，6，1；Bull. C. S. J.，1932，7，177。此時鮫島氏所得之速度式亦可認為適合於特性吸附之二級吸附）。

活性金屬之吸附氫時，最有趣味之現象，為其製造法及加熱歷史上活性力之變化。試討論此時吸附熱之變化，以闡明其機構。

拉姆則 (Ramsay) 氏等以冰熱量計，測定鉑對於氫之積分吸附熱。拉氏等以甲酸鈉使 H_2PtCl_6 還原而製鉑墨 9.744 克，充分排除其含有之氣體，然後導入常壓之氫。第 30 表即示其測定之一般。

第 30 表

吸 附 量 (c.c.)	發 熱 量 (cal.)	吸 附 量 (g.-cal./H ₂ g.)
8.34	5223	6960
7.38	4591	6910

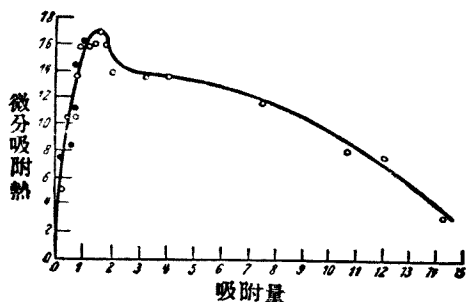
即對於吸附氫 1 克分子，吸附熱之平均值約為 14000 cal.。在鉑則同時發生內部吸收 (absorption)，其全吸附熱對於氫 1 克約為 4640 cal.，對於氫 1 克分子則約為 9350 cal.。

對於賤金屬 (base metal) 接觸劑之細粉狀鎳及銅，其積分吸附

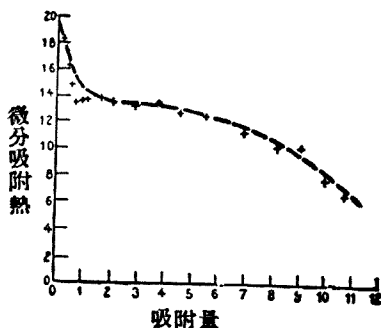
熱則依其製造法及處理法而顯著相異，例如 0°C . 鎳之分子吸附熱為 $13500 \sim 20500 \text{ cal.}$ 。

上述者為由吸附之全發熱量而得之測定，但如加以微分的考察，則可得更有趣味之結果。例如，鎳對氫 1 克分子之微分吸附熱（即 Q 為發熱量，而 C 為吸附氫量之時之 dQ/dC ），氫吸附量愈大，則由極小值上昇至極大值，約為 32000 cal./克分子 。但氫吸附量如增至極大點以上，則微分吸附熱漸減。同樣，對於銅之極大微分吸附熱約為 18000 cal./克分子 。但一氧化碳對於鎳之吸附，則微分吸附熱不取極大點，而常追隨吸附量之增大而下降。此二型式之微分吸附曲線如第 14 圖。

如假定接觸劑表面為多數之活性點所構成，則微分吸附曲線皆應如 (2) 而不示極大點。故推勒 (Taylor) 氏假定，(1) 表示極大點之原因為後述吸附分子之活性化作用。即活性金屬所最初吸附之氣體分子，應佔吸附力最盛之活性中心，但在此種活性中心，吸附熱之一部消費於吸附分子之活性化



第 14 圖 (1)



第 14 圖 (2)

(分離作用)，故放出於外部之熱量反減少。例如使銅接觸劑與微量之氧相接觸，而使最強之活性中心成不活性後，復以氫作同樣之測定，則可得(2)式之曲線。但推勒氏之說，僅為定性的。故黑爾茨斐爾德 (Helzfeld) 氏以統計力學之方法，由理論上計算氣體分子活性化時最初吸附之微分吸附熱上昇，而獲計算值遠小於實測值之結論。故欲理解微分吸附熱曲線時，不可不考察吸附分子活性化以外之其他事項。

一般言之，微分吸附熱之測定甚為複雜，尤其在最初及最終易於發生測定誤差。例如推勒 (Taylor) 氏等主張，吸附初期之微分吸附熱上昇過度者，乃因實驗之誤差所致。又瓦德 (Ward) 氏等測定脫離熱以代吸附熱，因而減少吸附後期之測定誤差，遂證明銅及鉑之微分吸附熱，在氫濃度之全範圍內，各為一定。例如氫對於鉑之一定微分吸附熱，約為 33000 cal./克分子。此值能維持至數星期而不降低。但如使溫度上昇至 150°C. 而排除氣體，復從新開始測定，則因吸附面受加熱之影響，而此一定微分吸附熱降低。如以相同之手續，反復排氣而測定，則微分吸附熱更降，即順次由 33000 cal. 而成 12750 cal., 11900 cal., 9800 cal., 8600 cal. 等。但各次之全熱效應與全吸附量之關係，則成直線比。

但由於排氣而發生之微分吸附熱之減少不可如瓦德氏所言，僅歸於加熱之影響。其理由如次。使鉑 7~8 克所吸附之氫，於 150°C. 徹底排去後（在此溫度約可排除 10.5 c.c. 之氫），如加熱至 250°C. 而復排氣，則更有 3.9 c.c. 之氫放出，但如又於 350°C. 排氣，則仍可放出 4 c.c. 以上之氫。故上述於 150°C. 排氣後，反復測定而發見微分吸附熱之降

低者，此種剩留吸附氫之影響，亦為其理由之一部。

試就吸附時活性化能討論之：在吸附時，普通吸附及特性吸附皆可認為含有活性化能之作用。設在均勻吸附面可簡單應用蘭格米爾氏之理論，則次式應成立。

$$dx/dt = k_1(N-n) - k_2n$$

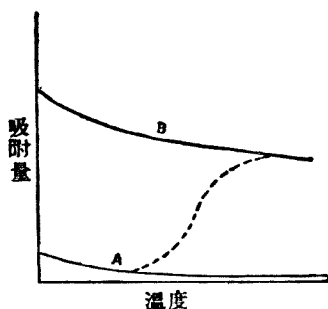
此式中， x 為氣體吸附量， N 為有效吸附之全單位空席數， n 為 t 時間中氣體分子所佔之單位空席數。試導入能之關係於此式中。氣體分子吸附於一單位空席時，單位空席所受之最小能為 E_1 ；如使生成之附複合物分解時，所需之最小能量為 E_2 。則次式應成立：

$$\frac{dx}{dt} = k_1(N-n)e^{-E_1/RT} - k_2ne^{-E_2/RT}$$

由此可知吸附速度與溫度之關係。吾人尚須注意，如溫度一定，則此二式即成一級反應式。

最後，關於二級吸附及加熱過程中活性金屬之活性化現象，試概述推勒氏之定性的說明於次。推氏假定參與特性吸附之氣體分子，一般皆在激發 (excitation) 狀態之下，而特性吸附可分為各有特異活性化能之二種以上之不同型式。例如在利用活性金屬之特性吸附氫，分子吸附與原子吸附（與吸附分子之分離同時發生）連續發生。是時原子之吸附熱及活性化能，應較分子之吸附熱及活性化能更高，故其吸附等溫線應如第 15 圖。圖中 (a) 與 $M + H_2 \rightleftharpoons M(H_2)$ 之作用相當，(b) 與 $M + H_2 \rightleftharpoons M\left(\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}\right)$ 之作用相當。但 M 為吸附劑之表面分子。推勒氏說明此概念如次。「 E_a 及 E_b 如為 (a) 及 (b) 之活性化能，在一定範

圍之低溫，則 E_b 之值遠大於 E_a ，故作用 (b) 之速度較作用 (a) 之速度極為遲緩而可省略。在此條件下，實驗結果遵從曲線 A。溫度如上升，則此吸附量普通減少。但由於溫度之上升，作用 (b) 之速度亦同時增大，故在高溫則全吸附為作用 (b) 所支配。故在此低溫及高溫之間，有一階段，壓力一定而溫度上升，則吸附量增大。圖中之點線即示此階段」。



第 15 圖

推勒氏即以此假說為基礎，而說明活性金屬之加熱過程中之活性化作用。例如在較吸附之測定溫度更高溫時，氫氣中之活性金屬如復冷卻至測定溫度，則其吸附量遠大於一般之吸附量。其理由為加熱至高溫時，與高級活性化能相伴之吸附型（曲線 B）受促進作用。又上圖點線部分中之吸附熱 Q 及臨界能 E ，應為相對應之 Q_a 及 Q_b ， E_a 及 E_b 之比較值所支配；故如前述，微分吸附熱中有極大點出現之理由，及吸附等壓線中有極小點出現之理由，皆易於說明其性質。此外，如根據此說，則由於某種氧化物接觸劑之異常吸附現象，亦能說明。即在室溫及低壓下，某種氧化物接觸劑所吸附之氫，如溫度上升至 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ，則放出。但如於 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 之氫氣內，置此氧化物約 $20 \sim 30$ 分鐘，則氫復為其所吸附。此次所吸附之氫極為穩定，由高溫排氣始變為 H_2O 而除去。此現象之原因為 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 再吸附之氫，由於高級之活性化能，而使金屬氧化物還原，甚為明顯。如此，特性吸附之由於一種以上

之吸附型式所構成，即就氧或其他氣體，亦可證明之。

推勒氏又對於此等二型式之吸附及吸附濃度間之關係，有次之討論。「如假定 E_a 甚小，則碰撞於吸附劑表面之氣體分子易於生成 (a) 型之吸附複合物。此種複合物變為 (b) 型吸附複合物之速度，為 E_b 之大小及 (a) 型複合物之濃度所支配。如氣相之壓力增大，則碰撞於吸附劑表面之氣體分子數增大，(a) 型吸附複合物轉移為 (b) 型複合物時所需獲得高級活性化能 E_b 之機會亦增加。故吸附濃度增大時，(b) 型之吸附即被促進。」

按加氫之接觸反應中，此種 (b) 型之吸附甚為重要。如壓力增大，則此 (b) 型吸附極被促進。但利用金屬接觸劑之全吸附在相當低壓即達於飽和值，故高壓對於接觸加氫之影響，可謂為不在其全吸附量，而在 (b) 型吸附濃度，即解離之氫濃度之增大。即高壓下，在活性度比較小之吸附點亦發生接觸反應，故可推定反應速度亦增大。

毛細管凝結亦可以吸附速度為標準，而分為一級吸附及二級吸附。例如測定吸附碳吸附氣體之速度時，可知其最初極為迅速，數分後即顯著遲緩。且此遲緩之二級吸附，數日後尚能繼續。鮫島實三郎氏於 25°C . 使 1 atm. 之氮吸附於蔗糖炭，發見其於半年後尚未達於平衡。茲錄其吸附量之測定結果於第 31 表。

以矽酸凝膠質 (gel) 吸附氮、碳酸氣及乙烯等時，亦約於 10 分鐘終了其一級吸附；但其二級吸附，在 10 日後尚未達於平衡 (鮫島實三郎氏, *Bull. C. S. J.*, 1932, 7, 133)。比重 1.10 之矽酸鈉水溶液中，加 3 *N* 之硫酸而製成凝膠質，洗滌後乾燥，於真空下加熱至 300°C . 而脫水，取

第 31 表

時 間 (分)	碳 0.3550 克之 NH ₃ 吸 附 量 (0°C., 1 atm. 之容積)	時 間 (分)	碳 0.3550 克之 NH ₃ 吸 附 量 (0°C., 1 atm. 之容積)
0.335	22.32 c.c.	67	37.183 c.c.
1.27	32.29	306	37.692
1.83	34.11	1420	38.356
2.33	35.03	10160	39.218
3.90	35.92	73550	40.144
10.83	36.483	279460	40.912

其 1 克為試料，於 25°C. 及 1 atm 下使吸附上述之諸氣體。其結果試錄於次表。

第 32 表

時 間 (分)	氣 體 吸 附 量(0°C., 1 atm.)		
	NH ₃	CO ₂	C ₂ H ₄
0.5	29.00 c.c.	4.66 c.c.	3.81 c.c.
1	35.14	5.03	3.98
10	43.63	5.66	4.25
60	44.30	5.82	4.26
1440(1日)	45.26	6.08	4.34
14400(10日)	46.00	6.27	4.43

此種普通吸附中之二級吸附，不起於推勒氏所謂之活性化作用，甚為明瞭。鮫島氏謂：氣體分子侵入吸附劑之細孔（其大略如分子），需要相當之時間，故有此種二級吸附之發生。由於此假定，鮫島氏獲得氣體及汽對於多孔性物質之吸附速度式，且證明其適合於實測值（*Bull.*

C. S. J., 1931, 7, 177; 物理化學, 1932, 6, 1)。

7. 固體之吸附液體 固體吸附液體之機構，較固體吸附氣體之機構甚為複雜，故其研究不甚徹底。其理由：(1)是時吸附劑之固體及吸附質之被溶質外，尚有溶劑存在；(2)液體較氣體，其擴散速度更小，故需要長時間方能達於吸附之平衡。是時，一定溫度之吸附量遵從佛羅因立希之吸附等溫式(拋物線式)。即

$$x = kc^n \dots\dots\dots(1)$$

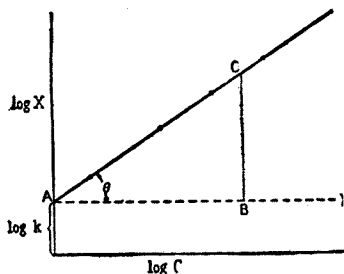
但 x 為吸附劑 1 克所吸附之被溶質 (吸附質) 之量， c 為達於吸附平衡時溶液之濃度， k 及 n 為常數。此式中如 $n=1$ ，則得次式：

$$x = kc \dots\dots\dots(2)$$

此即表示分佈律 (distribution law) 之式也。又由(1)式，

$$\log x = \log k + n \log c \dots\dots\dots(3)$$

故以 $\log x$ 及 $\log c$ 為二軸，即可得直線關係。由此可知，如實測之 $\log x$ 與 $\log c$ 成直線，則可適用此式。又由第 16 圖，可知此直線之傾斜可決定 k 及 n 之值。



第 16 圖

即由(3)式，

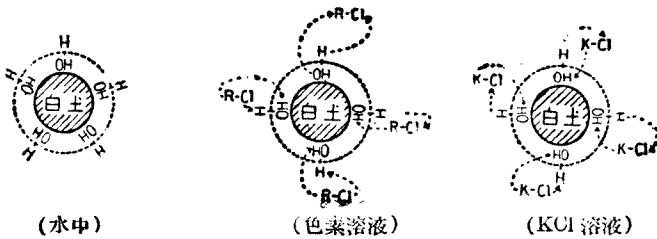
$$\tan \theta = (\log x - \log k) / \log c = n$$

故
$$n = \overline{BC} / \overline{AB}, \log k = \overline{AO}$$

碳及酸性白土之吸附液體時，此式已證明大致適用。但溶液中之固體 (細粉狀) 多帶電而參與吸附作用，故例外亦甚多。例如碳在酸性

溶液中，吸附氫游子而帶正電，在鹼性溶液中，則吸附氫氧游子而帶負電，故有負電荷之被溶質，在酸性溶液中，則為碳以電而吸附（此種吸附可與氣體之化學吸附比擬）。粗糖中之色素，諸工業中之脫色或澄清工程所除去之色素，及膠體不純物，大概皆有負電荷，故在酸性溶液中極易以碳除去。但欲以碳吸附而除去次甲基藍 (methylene blue) 及其他鹼性染料，則不可不在鹼性溶液中行之。例如勝田泰及岡部政藏加梅爾克 (Merck) 公司製之藥用碳粉 0.1 克於次甲基藍之 0.15% 水溶液中，測定脫色次甲基藍量之結果，得知水溶液中氫氧游子濃度愈增大（即愈成鹼性），則次甲基藍之吸附量亦愈增加。

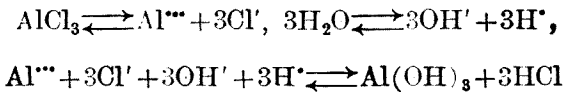
酸性白土 (Japanese acid clay) 溶液中之帶電作用，更為複雜。小林久平氏謂：酸性白土在水中有負電荷，故甚能吸附鹼性色素。即鹼性色素普通為鹽類，故可以 $R-Cl$ (R 為陽游子， Cl 為陰游子) 表示之。又酸性白土在水中時，其表面成立赫爾姆霍斯 (Helmholtz) 之偶電層 (double layer)，吸附之水分子，解離為氫游子及氫氧游子而存在。故在鹼性色素之水溶液中，如次圖所示，其表面吸附陽游子，而成 $R-OH$ ；



第 17 圖

氫游子則與色素之陰游子 Cl 化合，而生成 HCl 。藍色石蕊 (litmus) 溶液中如加白土粉，則變紅色，即由於是時所生成之酸也。

酸性白土加於食鹽或氯化鉀之水溶液時，亦同樣發生鹽酸，而氫氧化鈉或氫氧化鉀，則吸附於白土之表面；此二鹼類復作用於構成白土之非結晶質矽酸。又鹽酸使鋁由白土中溶出，而發生氯化鋁；此氯化鋁由於水解作用而再生鹽酸，故是時亦使溶液呈酸性。即



如依據上述小林氏之說，酸性白土使藍色石蕊試驗紙變紅，或對於鹼性色素及中性鹽之水溶液呈酸性反應者，皆由其吸附作用所生成酸之作用。故小林氏之說稱為吸附說。與此說對立者，尚有磯部甫及遠藤義臣氏之自動氧化說及岡澤鶴治氏之鹼取代說等。

由上述可知酸性白土之吸附液體，與其吸附氣體不同（酸性白土之吸附氣體為普通吸附），而為由於化學親和力之化學收附。此外，田中芳雄、桑田勉及古田迪氏假定酸性白土之吸附，由其構成分子之活性矽酸而起，且由其對於鹼性及陰性原子團之強烈吸引力（例如在水中則強烈吸引水分子之氫氧游子而解離氫游子）而發生偶電層。又龜山直人及岡俊平氏則假定酸性白土之主體為結晶質鋁矽酸，而討論其形狀。

要之，酸性白土之吸附作用（化學收附），其理由可謂由其對於氫氧游子或氫氧基（例如醇等）等陰游子或陰性原子團之親和力。又液態有機化合物碳原子間之不飽和鍵能成陰性，亦能成陽性，故與酸性白土共存時，必成陰性原子團而作用。即酸性白土對於液態之不飽和化合物，即由其不飽和鍵而行化學吸附，使其活性化（部分解離），而使

接觸作用或助接觸作用易於進行，其詳容後述之。又如以鹽酸等處理酸性白土，使其結晶質含水矽酸鋁鹽中之鋁變為氯化鋁而除去之，且使非結晶質之含水矽酸量增加，則其活性度亦增大。但如作用之鹽酸量過多，則非結晶質矽酸亦變為結晶性而降低其活性度。由此現象觀之，酸性白土對於陰性游子或陰性原子團之親和力中心，大致為與結晶質含水矽酸鋁鹽構成分子複合物之非結晶質矽酸。即酸性白土之活性作用中心，為以發射 X 射線繞射 (diffraction) 之結晶質含水矽酸鋁鹽為骨幹之非結晶性矽酸，而大致與田中氏及桑田氏等所謂之活性矽酸相當。依據田中氏等之研究，酸性白土用為有機化合物之脫氯及聚合 (polymerization) 時之接觸劑，亦有效者，乃由同一之理論也。即氯化物在其脫氯時發生鹽酸，此鹽酸又與白土作用而生成氯化鋁，同時使其活性化。如此生成之氯化鋁促進脫氯作用，又脫氯生成物（不飽和化合物）更由於氯化鋁及活性白土而促進其聚合作用。如是時混合少量之氯化鋁及其他脫氯接觸劑於酸性白土，則反應速度更受促進，同時更能使反應溫度降低。

第二節 接觸劑表面

1. 固體表面之不均勻性 蘭格米爾 (Langmuir) 氏假定固體之吸附面由均勻之空間格子所構成，吸附即發生於各單位空席。但依據精密之研究，固體表面非若普通所想像之均勻，而在接觸反應，則接觸劑表面之不均勻性佔重要之地位。

吾人應注意，由大結晶構成之接觸劑，較由微細結晶所構成者，其

接觸的活性度，前者普通較後者更小。故構成接觸劑表面之多數微細結晶之稜、角、面等，各異其表面能，全體言之，可認為不均勻。例如，結晶面中，最穩定之界面能為最小，其表面能由於表面之堅密度而變化。又構成結晶之稜或角之原子，較構成結晶面之原子，其對於液體或氣體之凝聚力更大。在金屬接觸劑，則除此種稜或角之基礎微細結晶外，尚有不構成空間格子之多數游離原子及基等存在。如僅論及吸附及溶解，則此種原子或基，遠較結晶原子或基為活性。

故由固體表面之不均勻性而言，吾人亦須注意物質分裂至極度時之物理化學的變化。依據此種變化之研究結果，如固體分裂愈進行，則其溶解熱，蒸發熱，汽壓，分離壓，溶解度等愈增大。即細粉狀結晶體一般在介穩 (metastable) 之狀態中，故漸次變為均齊之大結晶體。此變化之速度在常溫甚小，但溫度上昇則增加，排列不規則之原子或基，則定位於更穩定之空間格子中。此種半熔之溫度，依金屬之種類而大不相同，而與金屬原子之附着 (adhesion) 能近似的相當。次表為各種活性金屬之半熔溫度。

第 33 表

金	屬	半 熔 溫 度	金	屬	半 熔 溫 度
鉑	墨	500°C.	沈 積	銀	180°C.
沈 積	鉑	700°C.		金	200°C.
鈾	墨	600°C.		鈷	200°C.
沈 積	銅	250°C.	還 原	鈷	500°C.
沈 積	鎳	700°C.			

由還原金屬吸附能力消失之溫度觀之，真確之半熔溫度應較上表所示者更低。但吸附時，由於吸附熱之吸收，吸附點之溫度必局部的較吸附溫度更高；在發熱的接觸反應時亦正相同。吾人可推定由反應熱之吸收，接觸劑表面之活性中心之溫度，局部的上昇至反應溫度以上，半熔而成不溶性。證明此種局部的發熱作用之適例，為 180°C . 苯由於氧化鎳之高壓加氫作用。是時田中及小林氏曾研究用 180°C . 微量還原之鎳使苯加氫，同時吸收其反應熱而傳播於隣接之氧化鎳分子，使氧化鎳之還原終結，同時加氫亦終結。此為活性中心局部的發熱作用促進反應之例，但普通則由於此種發熱作用，活性中心半熔，而接觸劑之吸附力及活性度降低。且此種活性度之減衰，在活性度強大之局部最甚。第 34 表為半熔作用對於銅及鎳之吸附氫及乙烯之影響。

第 34 表

金 屬	還 原 溫 度	吸 附 量 (c.c./g.)	
		H_2	C_2H_4
Cu	200°C .	3.70	8.45
Cu	450°C .	1.15	8.85
Ni	300°C .	35.0	—
Ni	400°C .	16.0	—

即由於半熔作用，還原溫度高之還原金屬消失其活性中心，結果使吸附力降低，因而活性度亦降低。田中，小林氏於 180°C . 之苯中，用氫還原氧化鎳，發見此還原鎳有極大之活性度者，因其生成時苯之加氫及氧化鎳之還原作用互相接觸的促進，故不僅生成表面之不均勻性增大，且

由於加氫時之發熱量為氧化鎳之局部的溫度上昇所消費，故活性中心之半熔作用亦被阻止。用如此製成之還原鎳 0.02%，使脂肪油加氫，其速度與由普通方法所製之還原鎳之 0.2% 所得者相同。

由碳及某種金屬之吸附氧，可知固體表面為聚成的，吸附劑及吸附質間之吸附力，由於局部而相異。例如，氧吸附於碳之表面時，約有三種表面複合物局部的生成。其一為排氣時以原狀而放出之氧之複合物；其二為在比較低溫排氣時，變為碳酸氣而由表面除去者；其三為最穩定之複合物，在高溫始變為一氧化碳或碳酸氣而除去。蓋構成碳表面之碳原子，由於各局部而有金剛石型、烷族鏈型、乙炔 (ethinoid) 型之三種，各異其安定度故也。氧對於一般金屬之吸附，有二種以上之型式，易於證明。其一為低溫排氣時，放出原狀之氧，而生成在低溫用氫易還原之表面複合物；其二為在高溫變為金屬氧化物而除去，但僅在高溫方能生成用氫還原之表面複合物。

如用固體為接觸劑，則有時固體表面之不均勻性甚劇。例如第二章所述，用於表面燃燒之銀及用於氨氧化之鉑，在接觸反應中，其表面漸次變為細粉狀，故活性度增大。反之，用於製造硫酸之接觸劑之鉑線，在接觸反應中，其表面變為細粉狀，妨礙反應氣體之流通，故其活性度漸衰。

故固體表面之不均勻性，對於接觸反應有重大影響。即參與接觸反應者，一般為接觸劑表面之小部分，與其大部分無關。第 35 表為各種接觸表面對於蟻酸（甲酸）之接觸的分解作用。此表可證明接觸反應為其活性小部分即活性中心之種類所支配，而與活性化能無關係。

第 35 表

接 觸 劑	活 性 化 能 (cal./克分子)	反 應 速 度 常 數 (200°C.)
Duroglass	24000	2.5×10^{-7}
金	23500	9.2×10^{-6}
銀	31600	1.03×10^{-5}
鉑	22000	4.4×10^{-4}
銻	25000	2.4×10^{-3}
鈹	39000	1.0×10^{-3}

即此對於接觸反應之活性部，在鉑族金屬則遠較其他金屬為大，但活性化能，則除鈹外，皆無大差別。又如前述，李德爾 (Rideal) 證明，直接參與乙烯之加氫者，僅活性鎳表面吸附點中之 0.01%。此外，由後述之選擇的中毒作用，亦可確認此種表面之不均勻性。

吾人皆知加熱金屬表面之放射電子，不在金屬表面上均勻發生，而一見即可知其為局部的。各種實例皆證明此種局部及活性中心之間有密切關係存在。例如，加熱鉑時，氫及氧即在其表面反應，由反應之溫度而發生輻射熱。又在利用鎢絲之接觸反應系中，若加入恰可停止反應之量之接觸劑毒素，則熱放射作用亦同時停止。

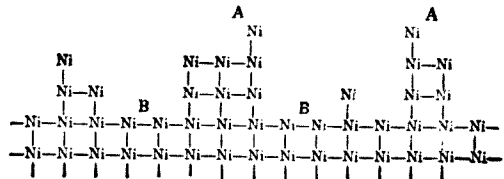
由上述可知固體表面上之接觸反應，由於局部的中心即活性中心而進行，其活性中心之面積遠小於反應體所接觸之全表面積。由於微量毒素對於反應速度之影響，可知此等活性中心保有強大之吸附力，為其特徵。吾人可推定，吸附分子吸附於此種活性中心時，局部發生甚大之吸附熱，使吸附分子加熱至與其分離所需之臨界能相當之溫度，而

使生成於活性中心之吸附體變為分離之狀態。又活性中心與金屬表面之原子及基之排列有密切關係，原子之分散為粗雜不均勻之表面時，較排列為緊密均勻之表面時，更為活潑。在低溫下反復多次之氧化及還原而製之銅、鐵及鎳等金屬，其活性度甚大之理由亦在此。例如乙醇之脫氫作用，使用原狀之沈澱銅，則不如使其在 250°C . 氧化後，再還原而使用時，其活性度更大；如更使其在 250°C . 氧化及還原，則活性度激增。但如反復此種處理至二次以上，則活性度幾不復增加。在第一次之氧化及還原時，還原銅表面由氧化亞銅所成，故取氧化亞銅所保持之類似(affine)空間格子。此空間格子在 400°C . 以下，維持介穩(metastable)之狀態，溫度上昇至 400°C . 以上，始採取與普通金屬銅相同之均勻排列。又在第二次之氧化及還原，則可推定還原銅由氧化銅而生成，其表面空間格子之間隔(spacing)更寬。但此後則雖再反復氧化與還原，空間格子亦不再寬鬆，故活性度亦不再增加。

2. 活性中心 活性中心之概要，已如上述。關於此方面之研究，主要為普林斯頓 (Princeton) 大學之推勒 (Taylor) 氏一派所施行，故有「普林斯頓工作，Princeton works」之稱。試就利用銅接觸劑以加氫於乙炔，觀察其溫度及接觸劑毒素對於吸附量及反應速度之影響。是時反應速度之變化率遠大於吸附量之變化率。故可知吸附作用不發生於接觸劑之全表面，接觸作用發生於局部之表面即活性中心，且此種活性中心對於溫度及毒素特為靈敏。助接觸劑亦增大接觸劑之活性中心，促進反應速度，但吸附量幾不變化。因欲說明此種表面之不均勻性，推勒氏一方面關於吸附力本質採用蘭格米爾 (Langmuir) 之原子價說，一

方面假定接觸劑之表面分子不如理想結晶有均齊之排列，而其排列為不規則，如第 18 圖。此圖中，例如佔有(A)位置之原子，其原子價為其隣接原子之原子價所飽和之程度，較(B)位置之原子之飽和度更小，故剩留原子價即吸附力必大。故在(B)為不活性化之反應體分子，在(A)亦能活性化。又加入微量之毒素時，吸附力大之(A)部分最初中毒，故表面全體之吸附力雖

幾不降低，但反應體之活性化作用速度甚為減少，而發生激烈之抑制作用。又(A)



第 18 圖

分子之蒸發熱遠小於(B)分子，故在比較低溫即易蒸發，由於溫度之上升即易於變為半熔而成不活性。故由於溫度上升之接觸劑之不活性化作用遠大於吸附力之減少，其理由甚明。

但推勒氏之活性中心說有次之缺點。(1) 固體表面之接觸的促進效果，僅歸之於活性化作用，故(2)接觸反應之進行僅限於吸附層，(3) 推氏之說為定性的，其定量的根據甚為薄弱。故吾人應用此說於一般不均勻接觸反應時，不可不常設某種界限。但如僅論及接觸劑表面之不均勻性，則此說最為妥善，且與最近發表之多數研究結果完全一致。例如，結晶學的性質，一般可分為二：(1)由於空間格子者；(2)由於結晶生長時構造之不完全(imperfection, Baufehler)者。此不完全結晶在各種結晶中皆能發生，即在加入其他物質，使結晶數及生長速度增大之時，亦增大其數量。又不完全結晶相當於結晶之稜或角，多存在於結

晶內以顯微鏡始能見之微小窩穴內，其成分原子之原子價未充分飽和，故較構成完全結晶之飽和原子有更大之引力即活性度。在測定導電係數及長週期光電吸附量等時，可決定其數量。又某種螢光體之吸附亦僅由不完全結晶而發生，故由其吸附量亦能決定其數量。如此決定之不完全結晶即推氏所謂之活性中心對於全單位結晶之比率，在一般固體表面，約為 $\frac{1}{1000} \sim \frac{1}{100000}$ 。

構成此種不完全結晶之原因為極微細之窩穴，普通結晶面有多數存在，其證明甚多。例如，食鹽晶體之破壞力，在乾燥狀態則遠小於其計算值，但如豫使其潤濕，則甚與計算值相合，其理由為結晶表面有多數極微細之窩穴，在潤濕時則充塞故也。又結晶之單一格子面上之游子，可排列而成較結晶內部游子間隔(spacing) 更小 6% 之格子。結晶表面原子，亦同樣排列而成較內部更小之間隔，但其表面全體則不收縮，故發生極微細之龜裂或窩穴。故活性中心，與位置於結晶之稜或角之分子為同一。此種局部之分子較平面上之分子有更大之表面能，甚為明瞭，故可知其與保有強大吸附力之活性中心一致。如結合此假定與渦爾墨 (Volmer) 之吸附說，即「吸附分子在固體表面有二因次 (dimension) 之運動」之說，則可簡單說明接觸的促進作用。即吸附分子最初均齊吸附於固體表面而構成單一分子吸附層，但漸擴散至稜或角，與表面能大之活性中心接觸而活性化，迅速發生反應。此說從分析上解釋歷來之界面化學 (surface chemistry)，而稱為境界化學 (topo-chemistry)。蓋 topo 者，希臘文之 $\tau\omicron\pi\omicron\varsigma$ ，即廣義之境界也。又在結晶之稜或角發生之吸附，稱為 adlination。計算食鹽之游子格子之靜電的

位能 (potential energy) 時, 可知結晶之稜及角之表面能遠大於平面之表面能。如 e 爲電荷, δ 爲間隔, 則此位能在結晶之稜爲 $0.181 \sim 0.313 e^2/\delta$, 在結晶之角爲 $0.494 \sim 0.807 e^2/\delta$, 而在結晶表面爲 $0.132e^2/\delta$ 。

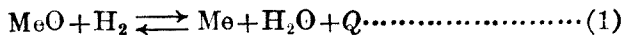
關於活性中心之更新的研究, 爲活性中心之分離。即使在低壓氫或氮氣中電熱之鐵線, 蒸發其金屬, 而後沈澱於冷卻之玻璃面上, 同時使冰或食鹽沈澱於其上, 利用鐵分子之聯合結晶作用, 而妨礙吸附氣體之放出。測定此種沈澱鐵上之吸附量時, 可知在氫中有 $\text{Fe} < \frac{\text{H}}{\text{H}}$ 之氫化物之吸附複合物生成。此種複合物生成於活性中心, 而沈澱鐵爲活性中心所構成, 甚爲明瞭。吾人在此須注意是時生成之鐵結晶之大小, 與氫吸附量二者之關係。即平均由 10 \AA 擴大單位鐵結晶之稜之長至 15 \AA 時, $\text{Fe}:\text{H}$ 之比由 1 增大至 9。在此活性中心, 氫分子分離而成氫原子, 自不待言。但無冰或食鹽等妨礙物時, 金屬氫化物復結合, 而發生聯合結晶作用, 且活性中心之大部分均至消失。

上述之說, 使固體接觸劑之活性化作用歸納於活性中心之強大吸附力; 但此外尚有完全相異之學說。例如, 使電子碰撞於鎳, 測定其反射線之波長, 則見有極大點及極小點交變 (alternately) 出現。其次如施行此實驗於水中, 則可見單獨之鎳之極大點間又有新極大點出現, 恰呈鎳結晶間有氫結晶存在之狀態。如以此狀態放置數日, 則由於氫而發生之極大點仍明顯, 但由於鎳而發生之極大點則漸成模糊不明。故可認爲氫原子侵入鎳結晶格子中, 而使鎳原子間之結合鬆弛。此作用爲可逆的, 如氫原子脫出, 則鎳原子恢復元來之位置, 自不待言。其次, 鎳中如導入氫後, 又導入氮, 則氫之極大點消滅, 同時鎳之極大點亦幾不能

辨認。蓋鎳表面上發生氫故也。此時鎳可視為接觸劑，但其作用之主因，大致僅在表面結晶格子之鬆弛，而與活性中心之強大吸附作用無關係。雖有上述之諸種學說，但游子格子各部位能之理論的研究，固體表面變化之定量的計算等，關於活性中心之學理的及定量的意義已如上述，日漸明確，故活性中心說在今日已對於不均勻接觸反應獲有堅固之地位。但田中氏等以為僅由此等固體表面之研究，尚不能闡明表面接觸反應之機構。蓋活性中心之吸附為由於化學親和力而發生之特性吸附，由於吸附劑元素即接觸劑及吸附質元素即反應體二者之特性，亦應受極大之影響故也。試就加氫接觸劑，即使氫活性化之接觸劑，作此方面之討論於次。

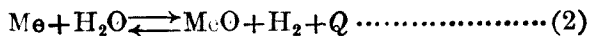
3. 加氫用之接觸劑元素 貝德霍德 (Bedford) 氏等皆曾提議，謂金屬亞氧化物 尤以 Ni_2O 為加氫之活性接觸劑。但此說實誤，蓋貝氏所謂之 Ni_2O 實為 NiO 及 Ni 之混合物也。故金屬氧化物普通在氫還原後始成活性。

故加氫之接觸劑元素之氧化物，非易被氫還原不可。此種易於還原之氧化物，其還原作用，一般為發熱反應。即



此式中， MeO 為金屬氧化物， Me 為金屬。

反之，難於還原之氧化物，其還原作用，為吸熱反應。即



(1)之平衡常數為

$$K_p = p_{H_2} / p_{H_2O} \dots\dots\dots (1')$$

(2)之平衡常數爲

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \dots\dots\dots(2')$$

故 $p_{\text{H}_2} = 1$ 時, $K_p = 1/p_{\text{H}_2\text{O}}$, 或 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 。又在涅恩斯特(Nernst)氏之略式

$$\log K_p = -Q/4.571 T + \Sigma v 1.75 \log T + \Sigma v C$$

中,是時右式之第二項 $\Sigma v 1.75 \log T = 0$, 而第三項 $\Sigma v C = -2$ 或 $+2$ 。次表爲一般金屬氧化物在平衡時之生成熱 B , 反應熱 Q , 及 $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ 等之數值。

第 36 表

金屬氧化物	B (卡)	Q (卡)	$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$	
			($T=400^\circ\text{K}$)	($T=800^\circ\text{K}$.)
Ag_2O	6.5	51.4	1×10^{30}	1×10^{18}
CuO	37.8	20.1	1×10^{13}	3.2×10^7
PbO	52.7	5.2	6.9×10^4	2.6×10^3
NiO	54.7	3.2	5.6×10^3	7.5×10^2
CoO	57.5	0.4	1.7×10^2	1.3×10^2
FeO	65.0	-7.1	1.3×10^{-2}	1.2
Zr_2O	83.0	-25.1	1.9×10^{-12}	1.4×10^{-5}
MnO	93.8	-32.9	1×10^{-16}	1×10^{-7}
CaO	145.0	-87.1	2.5×10^{-46}	1.6×10^{-22}

由上表可知生成熱 (B) 大而難於還原之金屬氧化物, 其水汽分壓在平衡時甚小。即飽和於水汽之氫, 在 18°C . 及 1 atm . 時, 其 $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 之比爲 2×10^{-2} , 故如用潤濕之氫, 則在 400°C . 時, 上表中 CoO 以上之

氧化物能還原，但 FeO 以下之氧化物不能還原。

自熱力學觀之，如上述，在平衡壓以上，僅有氧化物存在，在平衡壓以下，則僅有金屬存在，故應僅有氧化物之一部還原而成金屬，應不能達於平衡，但實際則還原金屬之表面呈半熔狀態，其結果還原之進行受妨礙，氧化物之一部不還原而剩留。故如推勒氏及斯他克威測（Starkweather）氏所證明，使氧化鎳（ NiO ）及氧化鐵（ FeO ）等乾式還原時，在定量的還原未終結以前，作用即中止。反之，田中氏等主張濕式還原，且在混合接觸劑之濕式還原，可證明由於此種半熔作用之妨礙，還原在定量上終結，而生成活性金屬。但如施行乾式還原，則不僅還原溫度上昇，且全還原在定量上之終結亦極不易。

上述之現象如在易於還原之氧化物，則生成之金屬愈為細粉狀，而活性度愈強大。蓋接觸的加氫自須用適當種類之金屬，但同時此種反應之發生，亦非有此種金屬之廣大表面即活性中心不可故也。然則由難於還原之金屬氧化物如何方使其發生面積大之金屬。是時由還原而生成之水分自須定量的除去，但因反應速度普通甚小（例如 Cr_2O_3 ， V_2O_5 ， Nb_2O_5 等之還原），故非用極高之溫度及壓力不可。故其生成金屬結晶之面積甚少，而不能用於接觸的加氫。但如使此種難於還原之金屬氧化物與易於還原之金屬氧化物構成合金或混晶（mixed crystal），則難於還原之金屬氧化物在還原時之吸收熱，由於混晶或合金之生成熱而降低，且平衡時之水汽分壓亦增大，故易於還原。此理論對於易還原之氧化物間之合金或混晶之生成，亦可適用。田中氏等所製之物理的混合鎳銅氧化物之還原溫度甚低者，亦由於此理。此外，氧化鋅在其與

氧化銅混合時，較其單獨時，更易於還原者，亦可以同一理論說明，蓋鋅及銅之合金之生成，為發熱作用故也。又瓦甜堡 (Wartenberg) 氏等證明 Yt, Zr 及 Th 等之氧化物，為極難還原之金屬氧化物，但如加入某種能與其構成合金之金屬，則其還原比較容易。

由此等難於還原之金屬氧化物生成之還原金屬，能否保有廣大之表面狀態，而成加氫之接觸劑，實為疑問。吾人今日尚不知僅由此等氧化物，製造保有廣大表面積之還原金屬之方法。僅斯密特 (Schmidt) 氏於適當之溫度及甚低之壓力下，長時間加熱鉻及錳之汞劑 (amalgam)，獲得細粉狀之鉻及錳。此種細粉狀之鉻及錳，與普通之鉻及錳相異，如用為加氫接觸劑，則活性度甚高。皮斯 (Pease) 及司徒爾特 (Stewart) 氏亦證明，如使鹼金屬或鹼土金屬在甚低之壓力下昇華，導入於液態氮中，蒸發氮，而使其沈澱於石英粒上，則可獲活性之接觸劑。

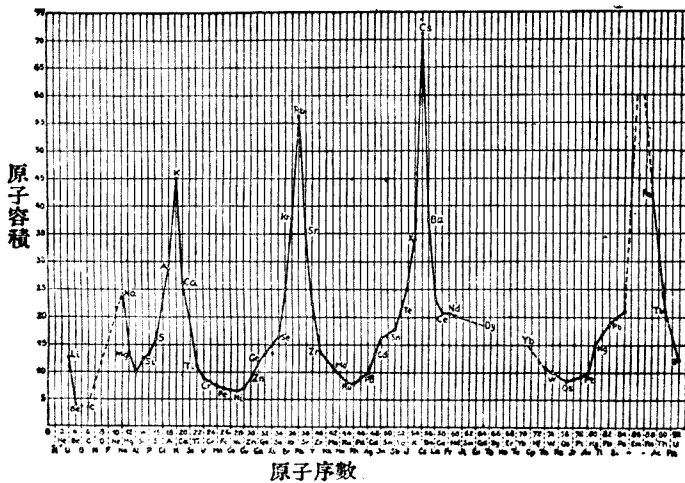
利用此種廣大表面積之金屬元素，為溫度 200°C. 及壓力 1 atm. 下

第 37 表

金 屬	活 性 度	金 屬	活 性 度
(第 1 族元素)		(第 4 族元素)	
Na	0	Pb	0
K	0	(第 5 族元素)	
Rb	1	As	0
Cs	2	Bi	0
Cu	3	(第 6 族元素)	
Ag	0	Cr	3
Au	0	(第 7 族元素)	
(第 2 族元素)		Mn	3
Ca	2	Re	2
Sr	2	(第 8 族元素)	
Ba	2	Fe	2
Zn	0	Co	3
Hg	0	Ni	3
(第 3 族元素)		Pd	3
Al	0(?)	Pt	3
Tl	0		

之乙炔加氫接觸劑時，其活性度如第 37 表，表中，活性度 0 表示略為不活性，1 表示稍為活性，2 表示相當活性，3 表示顯著之活性。

乙炔極易於在氫氣中加氫。例如，用活性鎳接觸劑時，即在一 10°C 。亦迅速變為乙烷。各元素對於此反應之活性度雖不能明確區別，但可示其大略如上表。如以曲線表示此等元素之原子容積與原子序數，則得第 19 圖，如對此曲線加以精密之觀察，則可知：(1)其極大點皆為鹼



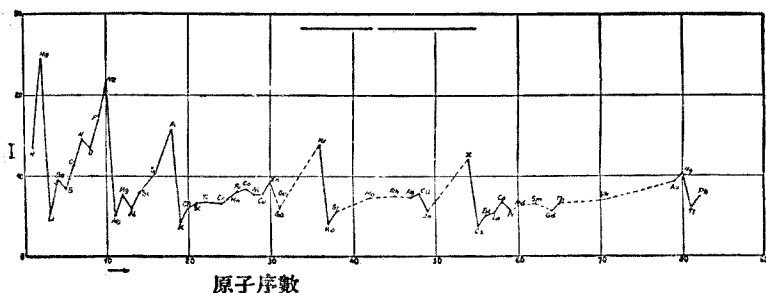
第 19 圖

金屬及鹼土金屬所佔。此等金屬普通活性度甚低，但原子容積愈增加，則活性度亦增。(2)長週期曲線之極小點，除第 8 族元素外，為 Cu, Cr 及 Rh 等所佔。此等元素普通對於加氫之活性度甚高，而原子容積愈增，則活性度亦增。但第 8 族元素，即 Ni, Co, Fe 等，原子容積愈增，則活性度減少。

如 A 為原子量, D 為比重, 則原子容積 $V=A/D$, 1 原子所佔空間 1 邊之長 $f=(V/N)^{\frac{1}{3}}$ 。此式中 N 為亞佛加德羅常數。此 f 常與構成品體原子之間隔(spacing) 大致相當。又假定原子為球狀, 其半徑為 r , 其游離電位(ionization potential) 為 1, 則在 2 種原子間, 有次式成立:

$$I_1/I_2 = r_2/r_1$$

而 $r:f=1:2$, 故原子容積大之元素, 其游離電位普通甚小。即如第 20 圖, (1) 之元素之游離電位遠小於(2)之元素。此外, 功(work) 係數 ϕ , 即由金屬面除去電子所需之功, 大致與游離電位成比例, 故(1)之元素



第 20 圖

之功係數較(2)之元素小。換言之, (1)之元素較(2)之元素易由其表面放射電子。故加熱(1)之元素時, 電子在比較低溫(400~500°C.) 即放射; 但加熱(2)之元素時, 普遍混存於普通金屬中之鹼金屬失其電子, 變為陽游子而放射。

依據金屬之電子說, 金屬內部之游離電子數與原子價電子數相對應。例如鹼金屬由 1 價原子構成, 故其游子之電荷為 1。然由次表, 可知鹼金屬原子之半徑大, 故其游子之電場力 F 弱; 但 $F=Q/r^2$ 。第 37 表為

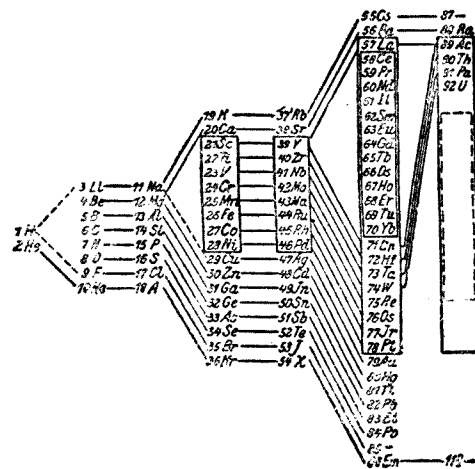
由哥德斯密(Goldschmidt)氏(G)及璞林(Pauling)氏(P)所求得之數(data),而計算之游子半徑(r)之值。

第 38 表

游 子	(G)	(P)	游 子	(G)	(P)
Li ⁺	0.78	0.60	Sr ⁺⁺	1.27	1.13
Na ⁺	0.98	0.95	Ba ⁺⁺	1.43	1.35
K ⁺	1.33	1.33	Fe ⁺⁺	0.83	—
Rb ⁺	1.49	1.48	Co ⁺⁺	0.82	—
Cs ⁺	1.65	1.69	Ni ⁺⁺	0.78	—
Mg ⁺⁺	0.78	0.65	Cu ⁺⁺	0.83	—
Ca ⁺⁺	1.06	0.99	Zn ⁺⁺	0.83	—

(2)之元素則異於鹼金屬,不僅其游子半徑一般甚小,且原子之外部電子亦極多。例如鎳原子有 16 原子價電子。故屬於(2)之元素之游子,較屬於(1)之元素之游子,其電場力遠為強大。

此二元素種類之間尚有一重要之差異。即由第 21 圖可知,(2)之元素為湯姆孫(Thomson)及波爾(Bohr)氏所謂之空席元素(gap elements)。此種空席元素,其外部電子軌道已有充分之電子,但其內



第 21 圖

部電子軌道上之電子尚不充足。又此種空席元素之最大特性之一為其鹽類水溶液之著色。法揚士 (Fajan) 證明,其原因為水分子由於此等金屬而變形。即(2)之元素有多價之電荷,且其半徑小,故易於發生強大之電場,因而使吸附分子變形、有極化、活性化,且促進加氫作用。反之,(1)之元素因其電場極弱,故其對於加氫之接觸的機構應與(2)之元素完全不同。

此二種元素間尚有一甚趣之區別,試述於次。(1)之元素易於發生氫化物,且此氫化物之性質與鹽類相同,為穩定之固體。其生成熱 Q 為甚高之正數,如次表。

第 39 表

氫 化 物	Q , 卡	氫 化 物	Q , 卡
LiH	43.2	SrH ₂	42.2
NaH	25.6	BaH ₂	41.0
CaH ₂	46.6		

反之,(2)之元素之氫化物甚不穩定,其多數僅能以分光學之方法觀察之;其中僅有氫化亞銅發見為穩定之結晶,且其生成熱為 -10.2 卡。依據希廉克 (Schlenck)及外協斐德 (Weischerfelder) 氏,如使氯化鎳,溴化苯鎂及氫作用於醚中,則發生氫化鎳 NiH_2 及 NiH 。但斯密特 (Schmidt) 重驗此反應之結果,謂並無氫化鎳之生成。總之,吾人可謂(2)之元素之氫化物極不穩定,在普通之狀態,則發生此種氫化物之或然率(probability)極小。故氫為(2)之金屬元素所吸附時,生成 MeH_x 型式之不穩定固溶體。

總括上述如次。(1)之元素由一價或多價之元素而成，其代表者為鹼及鹼土金屬。此等元素能生成固態之穩定氫化物，占有原子容積與原子序數曲線之極大點之位置。其原子半徑大，游離電位低，而功係數小。又用鹼金屬為加氫接觸劑時，如原子容積即原子半徑增大，則其活性度自 0 增至 2。

(2)之元素為屬於鐵族及鉑族之二價元素，其中有鐵等以 2 為最小原子價者，有銅等以 2 為最大原子價者。此等元素之氫化物一般為不穩定，吸附於其表面之氫，僅能生成由壓力及溫度而變化之固溶體。此等元素占有原子容積與原子序數曲線之最小點，其原子半徑小，游離電位高，而功係數大。其中位於長週期最小點之元素，其原子之內部電子軌道上無充分之電子，即空席元素是也。又鐵族元素之原子半徑愈減少，則其加氫之活性度，自 2 增至 3 云。

第三節 不均勻系接觸反應之速度

1. 溫度之影響 反應速度及溫度間之關係普通可以亞連紐斯(Arrhenius) 之式表示之。即

$$d \log k/dT = A/T^2 \dots \dots \dots (1)$$

此式中 A 為常數，故如 E 為活性化熱，則

$$A = E/R \quad \text{故} \quad d \log k/dT = E/RT^2 \dots \dots \dots (2)$$

$$\log k = C - E/RT \dots \dots \dots (3)$$

故如對於絕對溫度之逆數，取反應速度常數之對數，則可獲直線關係。

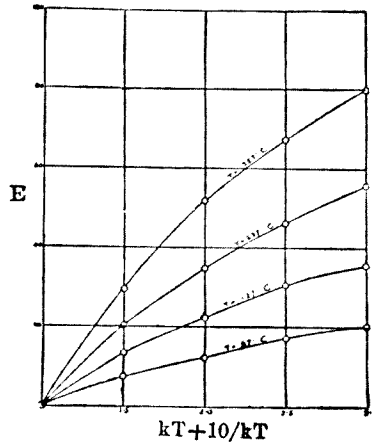
活性化能 E 由上式中之任何一式皆可計算，但普通利用由 (3) 式

變形而得之次式：

$$\log k_1/k_2 = E/R \cdot (1/T_2 - 1/T_1) \dots\dots\dots(4)$$

此式中 k_1/k_2 為反應速度之溫度係數，普通採用溫度上升 10°C . 時之反應速度增加率 k_{T+10}/k_T 。第 22 圖為由(4)式概算之 E (仟克卡/克分子)

與 k_{T+10}/k_T 之關係。接觸反應之速度亦多遵從亞連紐斯式者，其反應速度之溫度係數亦與一般反應相同，對於溫度 10°C . 約為 2 (即溫度上升 10°C . 時，速度約增為 2 倍)。第 40 表為凡特荷甫 (Van't Hoff) 氏所集錄接觸反應之溫度係數。



第 22 圖

溫度係數幾與接觸劑之濃度無關係。例如，乙酸甲酯 (methyl acetate) 之水解作用溫度係數，與用為接觸劑之酸之濃度無關係。但如

第 40 表

反 應	溫 度 範 圍	溫 度 係 數
乙酸甲酯之水解作用	$3.6^\circ \sim 30.4^\circ\text{C}$.	2.03
蔗糖之轉化	$25^\circ \sim 55^\circ\text{C}$.	3.63
由於酸之乙醯胺(acetamide)之水解作用	$65^\circ \sim 100^\circ\text{C}$.	2.12
第三乙醯胺之水解作用	$156^\circ \sim 181^\circ\text{C}$.	2.19

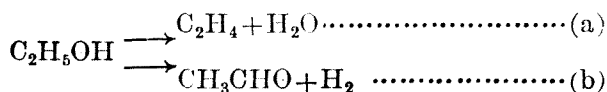
反應之物理的條件發生變化，則活性化熱及溫度係數亦變化。例如反應溫度上升，則玻璃表面上磷化氫分解之溫度係數，發生次表之變化。

第 41 表

溫 度	k	k_{T+10}/k_T
310°C.	0.0021	—
367°C.	0.0067	1.37
446°C.	0.0025	1.35
512°C.	0.0081	1.34

此外，溫度係數又由於接觸劑之物理的狀態及接觸劑之種類而發生變化。例如布列底格(Bredig)氏等研究過氧化氫由於鉑、銀及膠體鉑之接觸的分離對於溫度上昇 10°C. 時之溫度係數，得 1.28 及 1.7 之值

同一接觸劑能促進主反應及副反應時，溫度係數對於二者各異其值。例如，乙醇(ethyl alcohol)之聯合分解，即



之二部分反應，其溫度之影響如次表。

第 42 表

溫 度 (°C.)	相 對 速 度		溫 度 係 數	
	(a)	(b)	(a)	(b)
297	0.59	0.61		
307	0.93	0.88	1.58	1.44
317.5	1.49	1.27	1.49	1.44
326	2.14	1.71	1.44	1.34

一般言之，以某溫度為界，在其溫度以下，則接觸劑幾為不溶性，但在其溫度以上，則溫度上昇時，活性度亦多增加。例如，利用藍色氧化鎢使乙醇脫氫，以 260°C . 為界而進行。但在此臨界溫度以上，相對溫度並不常與溫度同時增加，有時漸達於最大速度，以後則溫度更上昇時，亦有速度反漸減者。例如，利用銅接觸劑使乙烯加氫，由 150°C . 反應開始，約至 300°C . 以後，則反應漸衰。此臨界溫度及最佳溫度，由於接觸劑之種類而異。例如薩巴契 (Sabatier) 及山得蘭 (Senderens) 氏謂：苯之加氫，以鉑族金屬為接觸劑時，室溫為最佳溫度；以鎳為接觸劑時，則以 250°C . 為最佳溫度。田中氏等用混合鎳銅氧化物及氫氧化物為接觸劑，而使脂肪油加氫時，確認最佳溫度對於氧化物及氫氧化物各不相同，且由於鎳及銅之混合比而變化，其變化顯然為特性的而不與混合比率平行。又證明是時之最佳溫度，普通與此等混合氧化物及氫氧化物之還原溫度一致。上述之現象，在苯之加氫亦可見之。

在液體之加氫時，溶解氫及吸附氫之濃度與溫度之上昇同時減少，故其相對速度有極大點，溫度更上昇，則有時溫度係數成負數。例如在常壓使脂肪油加氫，如以鎳為接觸劑，則最佳溫度約為 180°C .，在此以上之溫度，則溫度係數成負數。但田中氏等研究在 30 atm . 以上之壓力下，氫對於各種液體之定壓 (constant pressure) 溶解度，其結果闡明溫度係數幾常為正數。故可推定在高壓下，溫度上昇而發生溶解度及吸附濃度之減少時，反應速度並不漸次減少。

又對於接觸劑有活性作用之最低臨界溫度，接觸劑性質之影響較反應種類之影響更大。例如麥克士特 (Mexted) 氏證明，以鉍酸錫為

接觸劑，使苯甲醛 (benzaldehyde) 之氣相氧化而變為苯甲酸 (benzoic acid) 時，其最低臨界溫度，與利用同一接觸劑使甲苯 (toluene) 變為苯甲酸或萘 (naphthalene) 變為苯「二甲酸」酐 (phthalic anhydride) 之最低臨界溫度一致。田中氏等亦證明混合鎳銅氧化物各由還原開始之溫度，使脂肪油及苯發生接觸的加氫。混合鎳銅氫氧化物則由其還原開始之溫度，使脂肪油迅速加氫，但苯之加氫須達於還原終了之溫度，方能漸次發生。此因苯在低溫液相之加氫，為水分所抑制故也。在碳酸氣體，則其抑制效果更為激烈，故混合鎳銅碳酸鹽能由其還原溫度使脂肪油迅速加氫。反之，苯之加氫則雖在還原終了之溫度以上，亦不能發生。但氧化鎳能使苯於 180°C. 迅速液相加氫，而幾不能使脂肪油加氫。蓋因苯之接觸的加氫時，活性中心之局部發熱作用極盛，氧化鎳之還原作用與苯之加氫，於 180°C. 互為接觸作用而進行故也。此外，能減少此種局部發熱效應者，為與氧化鎳還原同時發生之水分及油中之微量水分。故田中氏等使大豆油充分脫水，以氧化鎳及酸性白土，氯化鈣之混合物為接觸劑，於約 90 氣壓之氫中施行加氫，結果雖尚遲慢，但亦能達到硬化之目的。

2. 不均勻系接觸反應速度 一分子變為化學的一分子或一分子以上之反應生成體時，有三種吸附等溫式成立，即(1)固體接觸劑對於反應體發生弱吸附；(2)發生相當之吸附；(3)發生強吸附。如對於此三種吸附機構，更考慮反應生成體之吸附，則甚為複雜。即由於反應生成體之吸附，有時反應體之作用受抑制，有時不受抑制。但反應速度常由於固體接觸劑表面之反應體表面濃度而決定，故又由於反應氣體及液

態反應體所掩蓋之表面比而決定。

(I) $A \rightarrow B + C + \dots$ 型之反應

(Ia) A 爲弱吸附時 此時如省略生成體之 B, C, ……等, 則由蘭格米爾 (Langmuir) 之吸附等溫式, 有次式成立:

$$\sigma = bp \dots\dots\dots(1)$$

此式中, σ 爲反應體 A 所掩蓋之固體接觸劑表面比, b 爲常數, p 爲 A 之壓力或濃度。由此式, 是時之反應速度式爲

$$-dp/dt = k\sigma = kbp = k'p \dots\dots\dots(2)$$

(2)式與均勻反應之單分子反應式相同。此種反應歷來研究甚多。例如砷化氫、銻化氫(stibine)、磷化氫等在玻璃面上之分解, 硒化氫在硒上之分解, 磷化氫在磁器上之分解, SO_2Cl_2 在玻璃上之分解, 甲烷在吸附碳上之分解, 碘化氫在鉑上之分解等, 皆有單分子反應之進行。

(Ib) A 爲相當之吸附時 是時反應氣體所掩蓋之表面比如次式:

$$\sigma = bp / (1 + bp) = kp^{\frac{1}{n}} \quad (n > 1) \dots\dots\dots(3)$$

故反應速度式爲

$$-dp/dt = k'p^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(4)$$

此速度式相當於零級反應及一級反應中間之反應, 均勻反應中未之有也。其適例爲在砷所掩蓋之玻璃面上, 砷化氫之分解。

(Ic) A 爲強吸附時 是時固體接觸劑之表面爲反應體所飽和, 即

$$\sigma = 1 \dots\dots\dots(5)$$

故反應速度式爲

$$-dp/dt = k \dots\dots\dots(6)$$

即為零級。故反應速度與壓力或濃度無關係。其適例為某範圍之條件下，碘化氫在熱鉑上之分解。是時壓力對於吸附分子之平均壽命之影響，足以支配反應速度。

電熱鎢絲上之氨分解，亦有零級反應之進行。以銅為接觸劑使醇類之脫水作用，亦同樣為零級。第 43 表為 250°C. 關於乙醇之測定值，是時壓力增至三倍，但相對反應速度幾為一定。

第 43 表

壓 力	相 對 反 應 速 度	壓 力	相 對 反 應 速 度
37.5 cmHg.	13.2	107.6 cmHg.	13.0
52.5	13.7	125.4	13.6
69.8	13.1		

即反應體為強吸附之時，在接觸劑之活性中心不能為吸附分子充分掩蓋之極低壓下，吸附濃度由於壓力而為直線的變化，故反應速度亦受壓力之影響。但尚無其準確之適例。

過氧化氫由於鉑線或膠體鉑之接觸的分解，在中性或酸性溶液中則有一級反應之進行，但在鹼性溶液中則有零級反應之進行。1 升(liter)中含有氫氧化鈉 $\frac{1}{256}$ 克分子及膠體鉑 $\frac{1}{300000}$ 克分子時，過氧化氫溶液之分解結果如第 44 表。 k 為零級反應常數。

此外，利用鈷、銅及鐵等氧化物之分解次氯酸鈉(sodium hypochlorite)，利用鐵之分解蟻酸（甲酸），利用鉑線之分解硫化氫等，均有零級反應之進行。

第 44 表

時 間 (分)	H ₂ O ₂ 之 比 濃 度	k_0
0	26.3	—
6	23.5	0.47
15	18.9	0.50
25	13.0	0.53
35	7.8	0.53

(Id)反應體 A 爲弱吸附，生成體中 B 爲相當之吸附時 是時接觸劑爲 B 所掩蓋之表面比爲

$$\sigma_B = b' p_B / (1 + b p_A + b' p_B) = b' p_B / (1 + b' p_B)$$

故不爲 B 所掩蓋而殘留之接觸劑之表面比爲

$$1 - \sigma_B = 1 / (1 + b' p_B) \dots\dots\dots (7)$$

A 與其分壓 p_A 比例而占有此表面，故反應速度爲

$$-dp/dt = k p_A (1 - \sigma_B) = k p_A / (1 + b' p_B) \dots\dots\dots (8)$$

如以一般濃度式表示之，則成次式：

$$dx/dt = k' (a - x) / (1 + bx)$$

此式中， a 爲 A 之最初濃度（最初壓力）， x 爲 t 時間後之 B 之濃度（分壓）。施行積分而求反應常數，則

$$k' = (1 + bt) / t \ln a / (a - x) - bx / t$$

鉑表面爲接觸劑使氧化亞氮分解，爲其適例。是時生成之氧有抑制體之作用，且其抑制作用與氧所掩蓋之接觸劑表面積成比例。即

$$-d[N_2O] / dt = d[O_2] / dt = k' [N_2O] / (1 + b[O_2])$$

(Ie) A 爲弱吸附, B 爲強吸附時 是時 B 亦如上述, 有抑制體之作用, 且對於接觸劑面爲強吸附, 故 1 對於 $b' p_B$ 可從省略。故

$$1 - \sigma_B = 1/b' p_B \dots\dots\dots (9)$$

$$-dp/dt = k \cdot p_A / p_B \dots\dots\dots (10)$$

卽此時 A 之單分子分解速度可以次之一般式表示之。

$$dx/dt = k \cdot (a - x) / x$$

此式中, a 爲 A 之最初濃度, x 爲 t 時間後之 B 之濃度。如施行積分, 則

$$kt = a \ln a - a \ln(a - x) - x$$

此式中, $x = a/2$ 則可求 A 分解而成其 50% 之時間 τ 。卽

$$\tau = 1/k \cdot (a \ln 2 - a/2) \dots\dots\dots (11)$$

由(11)式可知是時半化期(half period)之時間 τ 與最初濃度(最初壓力) a 成正比例。此爲零級反應之特徵。在一級反應則半化期與最初濃度無關係。

如上所述, 有生成體之強烈抑制作用加入時, 特殊之單分子分解反應在實驗上不表示單分子的效應而成零次反應。卽可知反應之次數並不明示固體表面上實際發生之反應之本質。此種反應之適例, 爲在鐵礬土(bauxite)上使異丙醇起接觸的分解。其反應速度, 爲生成體之水蒸汽所強烈抑制。故雖在普通之時, 反應速度應與異丙醇之濃度成比例, 但實際則成零級反應而進行。但如醇之量甚少, 不能以其單分子層掩蓋鐵礬土之表面, 則其變化速度可滿足一級反應式。鉑線上氨之分解亦爲其一例。此時分解生成物之氫強烈吸附於接觸劑表面, 而呈抑制作用, 故反應速度略與氫之分壓成反比例。但氮濃度則無關係。卽其

反應速度可以次式示之。

$$-d[\text{NH}_3]/dt = k \cdot [\text{NH}_3] / [\text{H}_2]$$

(If) A 及 B 皆為強吸附時 二氣體 A 及 B 為強吸附時，A 所占之表面比為

$$\sigma_A = bp_A / (1 + bp_A + b'p_B) = bp_A / (bp_A + b'p_B) \dots\dots\dots (12)$$

故反應速度式為

$$-dp/dt = k \cdot bp_A / (bp_A + b'p_B) \dots\dots\dots (13)$$

其適例為醇之脫水作用，此時水為反應之抑制體。又丙酮及苯亦對於此反應有與水同樣之抑制作用。

(Ig) 反應體 A 為弱吸附，二生成體 B 及 C 為強吸附時 無生成體存在時之接觸劑表面比為

$$1 - \sigma_B - \sigma_C = 1 / (b'p_B + b''p_C) \dots\dots\dots (14)$$

故吸附 A 而發生之反應速度式為

$$-dp/dt = k \cdot p_A / (b'p_B + b''p_C) \dots\dots\dots (15)$$

其適例為壓力在 0 ~ 0.1 mmHg. 範圍時，利用鉑或鎢使氮之分解。是時有次之速度式成立：

$$-d[\text{NH}_3]/dt = [\text{NH}_3] / (k_1[\text{N}_2] + k_2[\text{H}_2])$$

即氫及氮共為抑制體。在利用鉑使肼(hydrazine) 分解，亦可見有相同之現象。但此時氫之抑制效應較氮遙為顯著。

(II) A + B = C + D +型之反應

(IIa) 二反應體 A 及 B 為弱吸附時 此時二反應體所占之表面比與各分壓成比例，故速度式為

$$-dp/dt = k \cdot p_A \cdot p_B \dots\dots\dots(16)$$

其適例為利用低活性度銅接觸劑使乙烯之加氫，及在玻璃面上使
 乙烯之溴化作用等。

二反應體 A 及 B 遵從 $mA + nB = C + D + \dots\dots$ 之式而反應，且發生
 弱吸附，則速度式同樣為

$$-dp/dt = k \cdot p_A^m \cdot p_B^n \dots\dots\dots(17)$$

其適例為陶器上水之生成反應，此時反應成三級式而進行。

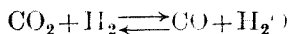
(IIb) A 為弱吸附，B 為相當之吸附時 此時 A 所掩蓋之表面比，
 與 Id 相同，即

$$\sigma_A = bp_A / (1 + b'p_B)$$

故反應速度式為

$$-dp/dt = k' \cdot \sigma_A \cdot \sigma_B = k \cdot p_A \cdot p_B / (1 + b'p_B)^2 \dots\dots\dots(18)$$

由此式可知是時如有 B 之過剩存在，則此反應成為 A 之單分子反
 應。又 A 如為一定，則 B 之分壓為 $p_B = 1/b'$ 時，速度最大。其適例為在
 1000°C. 時，以鉑為接觸劑之水煤氣 (water gas) 反應。



如迅速除去生成之水，則此反應之進行為不可逆的。又其速度，在 300
 mm. Hg 以下，則與 p_{H_2} 成比例； p_{H_2} 為一定時，如 p_{CO_2} 為低壓，則
 與 p_{CO_2} 成比例，如 $p_{\text{CO}_2} = 200$ mm. Hg 則為最大。在更高之壓力，則
 與 p_{CO_2} 成反比例。碳酸氣體之分壓如增至 200 mm. Hg 以上，則速
 度減少者，蓋因碳酸氣體強烈吸附於接觸劑表面，而使氫由接觸劑而
 除去故也。

(IIc) A 爲弱吸附, B 爲強吸附時 此時在 (IIb) 則 $b' p_B$ 比於 1 可從省略, 故反應速度式爲

$$-dp/dt = k \cdot p_A / p_B \dots\dots\dots(19)$$

即反應體 B 有抑制體之作用。鉑上之氫及一氧化碳, 在低溫 ($<700^\circ\text{C}$) 則遵守此式。是時 p_A 爲氧之分壓, 氫及一氧化碳皆爲抑制體 (B)。使一氧化碳在石英上氧化, 亦與此相同。又利用活性銅接觸劑使乙烯之加氫, 亦在 $0 \sim 20^\circ\text{C}$. 時, 則遵守此式。此時乙烯有抑制體之作用。利用鉑使氧化亞氮與氫作用, 氫亦爲抑制體。

(IIId) 二反應體 A 及 B 中, 僅其一有活性作用時 其適例爲在 700°C . 以上之溫度, 以鉑爲接觸劑, 使氫及一氧化碳氧化。此時, 如氧過剩, 則反應速度與可燃性氣體之分壓成比例; 如可燃性氣體過剩, 則反應速度與氧之分壓成比例。在鎳上使乙烯加氫, 亦可見有相同之現象。

(IIe) 二反應體 A 及 B 爲弱吸附, 生成體 C 爲強吸附時 此時 C 有抑制體之作用。即其速度式爲

$$-dp/dt = k \cdot p_A \cdot p_B / p_C \dots\dots\dots(20)$$

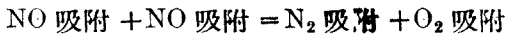
如以一般式表示之, 則

$$dx/dt = k(a-x)^2/x$$

$$k = 1/t \{ a / (a-x) - 1 - \ln a / (a-x) \} \dots\dots\dots(21)$$

此式表示一級反應之特性。即不論反應體之最初壓力之如何, 在相等之時間中, 發生比率相等之變化。其適例爲由於鉑、鎳表面使氧化氮之分解。此時生成物之氧強烈吸附於接觸劑表面, 發生抑制作用, 使反應呈單分子的進行。但在本質上。此反應無單分子進行之理, 故發生次

述二分子反應而進行，由於氧對於鉑之強吸附結果，測定值則為單分子的。



亞硫酸氣體在鉑表面上之氧化，亦由於生成之三氧化硫而受顯著之抑制，故鉑之活性表面比可以次式表示之。

$$1 - \sigma_{\text{SO}_3} = 1 / (1 + b p_{\text{SO}_3}) = 1 / p_{\text{SO}_3}^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (22)$$

又僅自反應體言之，與 IIId 時同樣，如亞硫酸氣體過剩，則反應速度與氧之分壓成比例；如氧過剩，則反應速度與亞硫酸氣體之分壓成比例。

(IIf) 在活性度各不相同之二局部，反應體 A 為弱吸附，反應體 B 為相當之吸附時 此時可假定，A 及 B 各為獨立的吸附，故

$$\sigma_A = b p_A, \sigma_B = b' p_B / (1 + b' p_B)$$

故反應速度式為

$$-dp/dt = k \cdot p_A \cdot p_B / (1 + b' p_B) = k \cdot p_A \cdot p_B^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (23)$$

其適例為一氧化碳在石英表面上之氧化。此時氧弱吸附，而一氧化碳相當強吸附於石英表面。

(IIg) 在活性度各不相同之二局部，A 為弱吸附，B 為強吸附時 此時 $\sigma_B = 1$ ，故反應速度式為

$$-dp/dt = k \cdot \sigma_A \cdot \sigma_B = k \cdot p_A \dots \dots \dots (24)$$

其適例為陶器、金、鎳、銅或氧化銅表面上之一氧化碳之燃燒，此時反應速度與一氧化碳之濃度成比例。

(IIh) 在活性度各不相同之二局部，A 為弱吸附，B 為強吸附，且生成體中 C 為相當之吸附時 此時 C 抑制反應體 A 之吸附。即使 A 活性

化之表面比爲

$$1 - \sigma_O = 1 / (1 + b'' p_C),$$

又

$$\sigma_B = 1$$

故速度式爲

$$-dp/dt = k \cdot p_A / (1 + b'' p_C) \dots\dots\dots (25)$$

如以一般濃度式表示之，則

$$dx/dt = k \cdot (a - x) / (1 + b'' x)$$

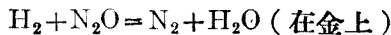
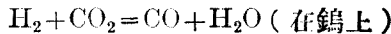
其適例爲氫在銀表面上之燃燒作用。此時氧強吸附於銀面上，而生成之水蒸汽則抑制氫之吸附。

(IIi) 在活性度各不相同之二局部，A及B均爲強吸附時 此時 $\sigma_A = \sigma_B = 1$ ，故反應爲零級。其適例爲乙烯在鈣及氫氧化鈣 (hydrated lime) 上之加氫。

(IIj) 在活性度各不相同之二局部，A及B各爲相當吸附時 此時速度式爲

$$-dp/dt = k \cdot p_A / (1 + b p_A) \cdot p_B / (1 + b' p_B) \dots\dots\dots (26)$$

其適例爲以次式表示之反應。



活性度依各局部而有各種程度之相異時，如有此種聚成的表面接觸劑，則各局部特有之反應速度之積分表示全反應速度。但各局部之真實速度，不能由簡單之運動論研究而知之。然有時使反應壓各種變更，亦能知反應體對於聚成表面之影響。例如，在 $0 \sim 0.1$ mmHg. 之

壓力範圍，氨在鉑面上之分解，由於生成體之氫或氮而受抑制。然在更高之壓，則氮之影響幾不可見。由此現象，可知對於鉑面上甚為活性之局部，氮有特異之影響。但此影響在活性度低之局部，自不能見之。肼在鉑表面上 (hydrazine) 之分解，亦可見氫有同樣之抑制作用。

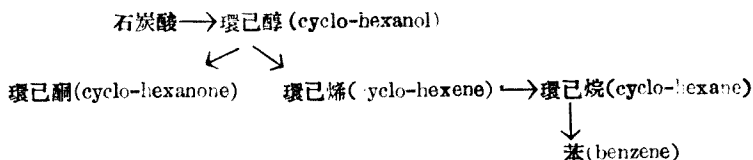
上例幾全限於氣體反應，但在一般之液體反應亦可謂為相同。但是時自不能如氣體反應時之簡單。蓋因不僅接觸劑表面及介質間反應體之分布狀態不易於決定，溶液亦普通發生複合物故也。但氣體系之反應型式，在本質上無不能適用於液體反應之理。然在今日，關於不均勻液相接觸反應速度尚無精確而統一之研究，故從略。

3. 選擇的接觸反應 關於接觸劑對於反應速度之影響即活性度，深有趣味之現象，為選擇的接觸作用。即同一反應物質，在能發生數種相異之反應生成物時，由於接觸劑之種類，僅某種反應受促進，而他種反應則受抑制。但接觸劑不能移動平衡，故對於迅速達平衡之化學變化，此種選擇作用不能成立。例如在 1500°C .，則不論接觸劑之如何，由氨及水均生成氮及水。但在更低之溫度，則可由接觸劑之選擇而變更生成物之組成。化學工業中利用接觸反應之時，例如由氨之氧化而製硝酸，此種選擇接觸作用之研究自為重要。

選擇的接觸作用，可大別為二種：(I)一反應分數階段而順次發生時，接觸劑之作用對於此種階段反應之某階段特為活性。(II)由一反應體同時發生之數種反應中，接觸劑僅對於某一種反應有活性作用。

(I) 對於階段反應之選擇的接觸作用 安東新午氏謂：混合石炭酸(carbolic acid) 1 克分子於氫 3 克分子，以鎳為接觸劑，而於 360°C .，

用高壓加氫，則由階段反應之結果，生成次之物質。

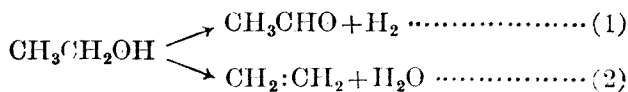


此時如欲促進由環己醇製環己烯之階段作用，則氧化鋁較鎳更為適宜。

上野誠一氏等對於鱈油、棉子油、山茶油、大豆油等，以鎳為接觸劑，於 120~200°C. 加氫，其結果證明，油酸 (oleic acid) 先變為固體之異油酸 (iso-oleic acid)，然後變為十八酸 (stearic acid)。在此階段的加氫中，由油酸生成異油酸時，如用混合鎳銅接觸劑以代鎳接觸劑，則發生妨礙作用；又如使硬化溫度上昇或使硬化時間延長，則發生促進作用。但如用高壓，或 220°C. 以上之高溫，則發生顯著之抑制作用。

有機化合物之氧化作用，一般可視為完全燃燒作用前之階段作用。例如，使萘 (naphthalene) 汽及空氣之混合物氧化，而生成苯「二甲酸」酐時，如欲增高反應之收獲率，則自應增加萘氧化為苯「二甲酸」酐之速度，但同時不可不盡力防止生成物苯「二甲酸」酐之燃燒。故一方須消散苯「二甲酸」酐生成時之激烈反應熱，一方須用五氧化二鈮及酸性氧化物，例如 M_2O_3 , UO_3 , CrO_3 , WO_3 及 Co_2O_3 等之混合接觸劑，以代普通用為有機化合物之氧化接觸劑之五氧化二鈮。

(II) 對於聯合反應之選擇的接觸作用 聯合作用之適例為醇類之分解。例如乙醇，



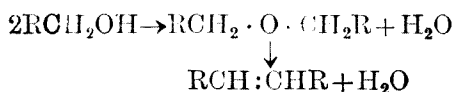
此聯合反應中，(1)由於金屬鎳或銅等脫氫用之接觸劑而顯著促進，但此時(2)之反應則幾停止。又如用氧化錳、氧化錫、氧化鎘等特種金屬氧化物。則(1)及(2)之反應，皆以相當之速度進行。但如用氧化鋁、氧化鈦及藍色氧化鎢等之所謂脫水接觸劑，則(2)之反應甚受促進，然(1)之反應則幾停止。第45表為於 340~350°C 之同一條件下，利用各種接觸劑之相對分解速度，及生成氣體中乙烯對於氫之比。

第 45 表

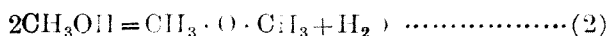
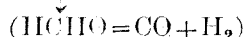
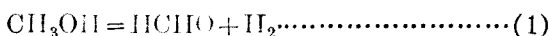
接 觸 劑	相對分解速度	生成率 (容積 %)	
		乙 烯	氫
Cu	110	0	100
MgO	微量	0	100
MnO	3.5	0	100
ZnO	6	5	95
V ₂ O ₃	14	9	91
UO ₂	14	24	76
ZrO ₂	1.0	45	55
GfO	1.0	45	55
TiO ₂	7.0	63	37
SiO ₂	0.9	84	16
Cr ₂ O ₃	4.2	91	9
W ₂ O ₅	57	98.5	1.5
Al ₂ O ₃	21	98.5	1.5
Tl ₂ O ₂	31	100	0

此時如混合脫氫能力小之接觸劑，例如 MgO, MnO, ZnO 等之數%於銅中，則銅之相對分解速度增大至數倍。又如於低溫施行(2)之

脫水反應，則普通發生醚。即在高溫下，由醇發生乙烯族化合物時，發生次式之階段反應。

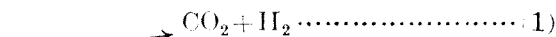


故甲醇在比較低溫，有次之聯合作用。



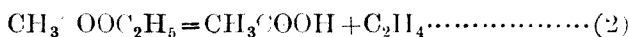
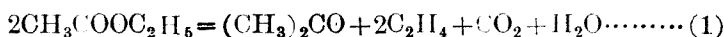
是時，(1)之反應由於脫氫用之接觸劑而受選擇的促進，(2)之反應亦由於脫水用的接觸劑，特由於濃硫酸，而受選擇的促進。

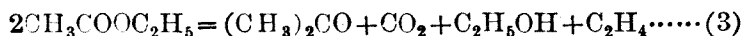
蟻酸（甲酸）亦有同樣之聯合作用。即



是時亦如前例，鈀、鉑、銅、鎳、鎘等金屬接觸劑及氧化鋅、氧化錫等特種氧化物僅選擇的促進反應(1)，而(2)則除外；二氧化鈦、藍色氧化鎢等，則僅促進反應(2)。此外，氧化鈦、氧化鉬、氧化鐵、氧化鈣、玻璃粉、氧化鉻、氧化錳、氧化鉍等則同時促進二種作用，但促進之比率，則由於接觸劑而不同。

在醋酸乙酯等酯類之分解，則發生由三種部分反應而成之聯合作用。





此三種反應中，氧化鋁僅選擇的促進(1)，氧化鈦僅促進(2)，而氧化鈷僅促進(3)。

小松茂及鈴木重清氏謂：在此種接觸作用中，受選擇的促進之反應種類不僅由於接觸劑之種類，即由於接觸劑之製造法亦發生變化。但由於接觸劑種類之變化，有決定的性質，而由於製造法之變化則甚小。蓋由此種選擇作用，可知接觸劑直接參與化學反應故也。即脫氫用之接觸劑與脫水用之接觸劑本質上相異，非於選擇的接觸反應始發生區別者也。小松氏等製還原銅三種，即(CuI)由氫氧化銅凝膠體(gel)所製者，(CuII)由灰色之鹼性硝酸銅所製者，(CuIII)由硝酸銅之加熱而製者。此三者皆有脫氫之主要作用，但其選擇性則各異。第46表即為由此三者所促進甲醇之聯合作用。

第 46 表

接觸劑	反應溫度	乙醇之流速 (g/hr)	生成體之組成	
			HCHO%	C ₂ H ₄ %
CuI	350°C.	5	6.2	0.1
CuI	500°C.	5	10.9	0.1
CuII	350°C.	5	7.2	0.1
CuII	500°C.	5	9.8	0.1
CuII	500°C.	10	19.5	0.1
CuIII	300°C.	5	2.1	0.2
CuIII	300°C.	10	2.1	0.5
CuIII	500°C.	5	1.27	3.0
CuIII	500°C.	10	19.1	1.5

茲有一現象與此種選擇接觸反應相關而甚有趣味。即促進混合物中一組成之反應，同時阻止他組成之反應之接觸作用是也。例如，亨白爾(Hempell)氏於 100°C.，以鈮為接觸劑，燃燒氫及甲烷之混合氣體，且使甲烷不燃燒而存留，然後分析其組成如次表。

第 47 表

混合氣體之組成(%)			燃燒後之容積減少量(%)	由減少量而計算之氫(%)
H ₂	CH ₄	空氣		
1.5	12.0	85.1	2.3	1.5
3.0	8.3	86.5	4.5	3.0
5.1	12.3	86.0	7.6	5.0
9.3	7.1	83.7	14.1	9.4
13.7	7.3	77.5	20.2	13.5

4. 鏈狀接觸反應 尚有一種反應，與反應速度有關而甚有趣味；即不均勻鏈狀接觸反應是也。此反應不遵守常規，自不待言。即此反應為極特性的。例如，容器之壁對於熱反應鏈之反應中心原子或基之締合作用，其促進為特性的。例如，石英製之反應器中充填石英粒而使氫或碳化氫發生氧化時，由於此種促進作用之結果，氧化速度顯著減少。又對於促進此種反應中心之締合作用，以氯化鉀掩蓋之玻璃面，較清潔之玻璃表面更為有效，故以氯化鉀掩蓋時，氧化速度約減至 $\frac{1}{1000}$ 。

氯原子之再結合作用，亦由於固體表面而受特性的促進。例如，鉛線對於此再結合作用有甚強之活性度，但如在氯中紅熱，則其活性度大減。蓋是時表面之一部為氯化物所掩蓋故也。但對於溴原子之再結合

作用，則此種氣之處理為無效。容器如為玻璃所製，則碘原子之締合作用在其表面迅速進行，但容器如為石英製，則締合作用遲慢。

固體表面對於氫原子之再結合作用之有影響，在伍德 (Wood) 氏最初使氫原子發生於放電管內時，已知之。此時如有水蒸汽吸附於玻璃壁上，則發生毒素之作用，故再結合作用之速度減衰，而氫原子之收獲率增大。吸顯性物質，特於磷酸酐時，亦由於同一之毒素作用而抑制再結合作用。又各種金屬對於氫原子再結合作用之活性度順序，已證明與此等金屬用為加氫接觸劑時之活性度順序相同。在氫原子與氫氧基之締合作用，亦可見有同一之現象。此外，脫水用之接觸劑，對於此種締合作用，一般甚為活潑，但對於氫原子本身之再結合作用則幾為不活性。

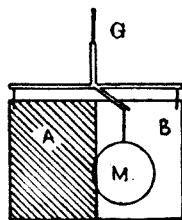
不均勻鏈狀接觸反應中，尚有次述可注目之現象。即氣相中之鏈狀反應在固體接觸劑之表面上開始。例如，在爆鳴氣反應中，氫及氧各別加熱後，如交互使各氣流射於接觸劑表面，則反應並不發生，但如置接觸劑於氫氣流及氧氣流之境界面，則與加熱氫氧混合氣體時相同，反應之進行甚為迅速。此時，玻璃、石英、鉑、鐵及銅等之表面活性極強，但鋁及其他之金屬表面則為不活性。在二硫化碳及氧。亦可確認有相同之鏈狀接觸反應。

氮之光化學分解時，其所生成之氫原子，亦可用以引起爆鳴氣之鏈狀反應。如此所引起之鏈數（鏈之平均長度），與溫度平行而增加；在 290°C . 為 25，在 405°C . 為 350，而在 500°C . 則為數千。由於氫所引起之此種長鏈，吾人可推論如次：即在固體接觸劑表面上解離之原子狀

活性氫，亦在由接觸劑表面游離至氣相中之瞬間，引起氣相中之鏈狀反應。

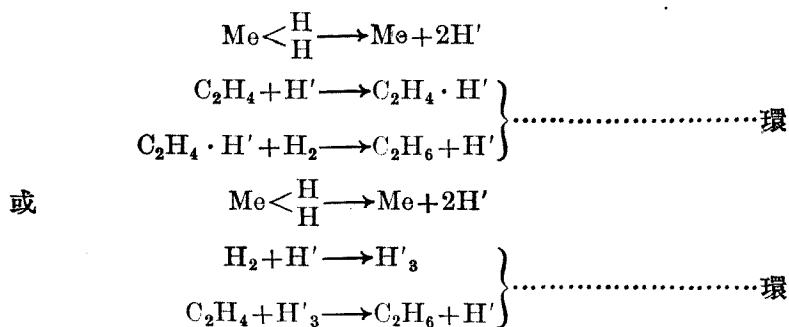
有多數現象可確證原子狀氫之自接觸劑面游離。例如婆黎耶可夫 (Polyakoff) 氏置鈹片於石英管中，加熱至 $400^{\circ} \sim 800^{\circ}\text{C}$. 後，通過 $3 \sim 5$ mmHg. 之氫，在距鈹片數 cm. 之處，使流出之氫與氧或空氣混合時，發見紫色之光輝。又置純粹之鈹片於石英管中，加熱至 $300^{\circ}\text{C}.$ $\sim 400^{\circ}\text{C}.$ ，通過純粹之氫，則雖不與氧混合，亦可於距鈹片 $25 \sim 30$ cm. 之處，發見同一之光輝。此時如增加氫之流速，則在鈹片及此光輝部之間有明瞭之暗部出現。此暗部雖近於加熱之爐，然較光輝部溫度甚低。蓋因氫在鈹片上活性化時，解離成原子狀，而自鈹片游離，且此種原子狀之氫在玻璃表面再結合時，發熱及發光故也。

由此種游離氫原子而發生氣相中之鏈狀反應之適例，為賁乃維茨 (Bennewitz) 及諾以曼 (Neumann) 氏，以鉑為接觸劑，使乙烯之加氫反應。賁氏及諾氏製一類似輻射計 (radiometer) 之儀器，於薄雲母片之半表面鍍以鉑 (如第 23 圖 A B)。圖中 G 為玻璃細管，M 為測定轉動度之鏡面。A 為鍍鉑之雲母半面。以石英之細絲懸此儀器之全部於乙烯及氫之混合氣體中，則與鍍鉑之半面碰撞之分子吸附，而發生化學變化，與不鍍鉑之半面碰撞之分子以其原狀蒸發於氣相中，故各半面由於碰撞分子而發生之壓力不同。賁氏及諾氏由氣體運動論而計算此種壓力之差異，達於次之結論。即如假定化學變化僅發生於吸附層，即鉑表面，則圖



第 23 圖

中之儀器全部不可不旋轉於軸之周圍。然實驗之結果與此結論相反，無旋轉發生。故二氏假想，利用鉑使乙烯加氫，不僅發生於吸附層中，而大部分在氣相中進行。但如無鉑表面，則此反應幾不發生。故利用鉑使乙烯加氫，可認為生成於鉑表面之活性氫原子之一部射出於氣相中，而引起鏈狀反應，故加氫作用迅速進行。此時氣相中發生之鏈狀反應，可推定如次式：



但在低溫，即使鉑石棉 (platinum-asbestos) 與純粹之氫相接觸，氫亦不活性化。然如加入 0.02% 以下之少量之氧，則可促進活性化作用，而發生原子狀之氫。如此生成之氫 (非 3 原子氫) 甚不穩定，僅能在距鉑面約 5 cm. 之間保持其原子狀態。此種活性氫原子可於 82°C. 使氧化銅還原，但普通之氣體在 116°C. 以下則不能還原。

第五章 接觸劑之製法

第一節 總說

吾人所知之接觸劑中，由其形態而言，有氣體、液體及固體三種，但此中屬於氣體及液體之接觸劑，不僅其種類比較少，且其製法普通對於接觸作用之強弱無關係；接觸劑又可區別為無機接觸劑及有機接觸劑。本章主要記述最重要之無機固體接觸劑之製法。固體接觸劑之種類甚多，極端言之，凡固體在任何反應中皆可營某程度之接觸作用。故網羅其全體，實不可能，且亦非必要。茲關於比較重要之固體接觸劑，以例示其製法，又從元素週期表之分類，略述各元素及其化合物用為接觸劑時之作用。其中屬於週期表第8族者最為重要，故先述之，而後及於其他。

關於有機接觸劑之酵素，則另述於酵素之應用部。又其他之有機接觸劑，亦於應用之部略述之。

接觸劑之活性度，依其原料及製法如何而大有差異。且其活性度基因於接觸劑表面之極精微之特殊構造，故足以破壞或掩蓋此構造之條件，須絕對避除。例如，接觸劑之製造中，使用過度之高溫，製造時有毒素不純物存在，或使用此種有毒之不純物等。在前者則接觸劑之表面熔解，而難於生成特殊之活性面，在後者則接觸毒素吸附於接觸劑活性面而掩蓋之，故皆不能獲得強有力之接觸劑。又接觸劑之製造中，常可利

用他種物質。即助接觸劑之混合而加強接觸劑之接觸作用。關於助接觸劑及接觸毒素，容他章中述之。

第二節 金屬之接觸劑

1. 第 8 族金屬（鉑族）之接觸劑 週期表第 8 族元素，即鉑、鈀、鎳、鈷及鐵等，在加氫及氧化諸反應中，用途最廣，且能促進水解作用等反應。

鉑族接觸劑中最主要者為鉑，其次鈀在實驗室中亦常利用。

(1) 鉑片及鉑絲網 常用之鉑，多為鉑片或鉑絲網之形態。其最主要之用途，為使氨氧化而製造硝酸時之接觸劑。此時鉑不需要任何豫備處理。其活性度最初雖比較低，但使用後則漸次增高。蓋因其表面漸起罅裂故也。故必要時，可於鉑面上更以電的方法使鉑層沈澱，而使其表面稍成海棉狀。

(2) 鉑絨及鉑墨 此二者為應用甚多之鉑接觸劑。必要時可用石棉為負載物。即稱為鉑石棉。

鉑絨(platinum sponge) 鉑絨較鉑墨更為深灰色，緻密而活性度小，一般用於比較高溫之接觸氧化。製造時，逐漸加熱氯化鉑即可。普通先浸石棉於氯化鉑之濃液中，然後漸次加熱。由此可得沈澱於石棉上之鉑絨。負載物之石棉，須先以鹽酸或硝酸處理，除去所含之鐵，以水洗淨，乾燥後方可使用。但由此種精製之處理，石棉之纖維質稍變軟弱，實屬無可避免。

製造硫酸酐時之鉑接觸劑，有利用可溶於水之負載物者。此種接觸

劑，如以水洗淨即易於收回鉑，故甚為簡單而便利。製造此種接觸劑時，可加粒狀之含水硫酸鎂於氯化鉑液，而逐漸加熱。此時亞硫酸氣體之存在甚為有利。蓋因此失其水分而增加容積，使氯化鉑還原而為鉑故也。容積顯著增加，故接觸劑 1 克所有之活性度甚高。是謂士禮德格黎羅 (Schröder-grillo) 式接觸劑，工業上盛行之。

鉑墨 (platinum black) 不用上述之加熱法，而用還原劑，在常溫或 100°C. 以下之溫度，亦可製造強有力之接觸劑。普通稱為鉑墨。此時由於還原劑之種類，而所得鉑墨之活性度有顯著之差異。1890 年羅衣吾 (Loew) 氏 (Ber., 1890, **23**, 289) 用甲醛為鉑鹽之還原劑，獲活性度甚高之鉑墨。此方法常為歷來之研究者所利用。此鉑墨可貯藏於水中。如稍變更羅氏之法，則可使鉑墨粒有各種不同之大小。華方 (Vavon) 氏之方法 (Ber., 1912, **45**, 1471) 如次。溶解純粹之氯化鉑於同重量之水中，此溶液之 20 分中加 15 分之甲醛，以冰冷卻此混合物，復加氫氧化鈉之水溶液 (1:1) 一滴，使全體混合均勻，充分注意使溫度不至上昇。放置 24 小時後，濾清，用水洗淨。如有沈澱漏出，則應中止水洗，待數小時後復行水洗。反復此種處理，至濾液中不能以硝酸銀檢出甲醛之存在為止。如欲得鉑墨之乾燥粉，則須於真空中之硫酸上乾燥之。應避免加熱。福爾根 (R. Foulgen) 氏推獎，以稀醋酸激烈搖動而洗滌後，繼之以水洗。

麥克士特 (Maxted) 氏使鉑之氧化物浮遊於水中，在 100 C. 以下之溫度，以氫使之還原，以熱水洗滌，其次在潤濕狀態下研磨於瑪瑙鉢中，因而獲得鉑之浮游液。普通在研磨氧化鉑後，施行還原，則成績佳

良。有機性液體亦可用以代水，自不待言。又鉑之鹽類亦可用以代其氧化物。

溶解鉑之氧化物法，有縛雷斯(Voorhees)及阿丁姆(Adams)之法(J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, 1397)，與阿丁姆及薛黎納(Shriner)(J. Amer. Chem. Soc., 1923, **45**, 2171)法等。

(3) 膠體鉑及膠體金 膠體鉑之粒子較上述之鉑絨或鉑墨更為微細，故其接觸面大，其活性度普通亦更大。故在溶劑中用以促進反應，甚為適宜。

布列底格(Bredig)法 (Anorg. Fermente, Leipzig, 1901, p. 24) 以欲用為接觸劑之金屬(例如鉑或金)為電極，浸於水中，而放電於兩極間。布氏利用直流。如用稀薄之鹼液(0.001N NaOH)以代水，則分散更易。有機性液體亦可用以代水。

利用此法，可製膠體之金、鉑、鈹、銀等。

堀場信吉氏以上述之兩極為凹棒，置同質之金屬塊於凹中，同時放電而攪拌，因以製造多量之膠體金屬。

膠體金屬易由電解質而凝固。如欲防止此種凝固，可混和保護膠質。

保護膠質可使稀薄氫氧化鈉液作用於卵而製之 sodium protalbate 及 sodium lysilbate 等。關於此等，有琶爾(Paal)氏等所示之製法(Ber., 1902, **35**, 2195)。其結果極為良好。溶解此種保護膠質於稀薄氫氧化鈉液中，然後加入氯化鉑而使之溶解，其次以胍等使之還原，以水施行滲透分析(dialysis)，最後於沸水鍋(water bath)上蒸發乾涸。如

此所製之鉍爲黑而脆之片狀物，易溶於水。還原劑可用氫以代肼。

膠態鉍亦可以同法製之。爲灰色或黑色之片狀，易溶於含有鹼之水中。

含有 sodium protalbate 或 sodium lysalbate 之膠態鉍液，如有酸之存在，則不穩定。故有酸之存在，而欲促進反應時，客爾柏 (Kelber) 及斯瓦爾茨 (Schwarz) 利用使麩質 (gluten) 與醋酸加熱而得之保護膠質，以製此時所用之膠態鉍。如此所製之膠態鉍不由於醋酸或稀薄之無機酸而凝固。

此外，阿拉伯樹膠 (gum Arabic) 亦常用以製鉍或鉍之膠質接觸劑 (Ber., 1912., 45, 3579; 3593)。

此種膠質接觸劑放置愈久，則其接觸力愈減。蓋膠質接觸劑較非膠質接觸劑爲不穩定故也。又多數研究皆證明保護膠質對於接觸劑之接觸力爲有害。即保護膠質能防止膠態金屬之凝固，對於增加膠質之穩定性雖爲有效，但金屬接觸劑之接觸力則反受損害。保護膠質之保護性愈大，其量愈增加，則其影響之有害愈大。依據實驗之結果，動物膠 (gelatine) 之影響最大，蛋白、阿拉伯樹膠、蔗糖，則其影響順次減少。

此種保護膠質呈有害作用之機構大致如次。由於接觸劑金屬而保護膠質發生選擇的吸附，使反應物質之吸附減少，故使反應速度之增加率減退。在強保護膠質，則其極微量亦能發生相當之有害影響。例如動物膠，雖在水中有 $\frac{1}{20000000}$ 之濃度，亦呈有害作用。

此外，朋克老夫特 (Baneroft) 氏謂：微量之保護膠質有使金屬膠質分散更細之作用。故鉍或鉍之膠質溶液中，如自保護膠質之微量漸次加

入，則其接觸力最初增加，達於最高點，其次則漸減。由此可知，對於接觸劑之最高接觸力，保護膠質各有其最佳濃度。

(4) 鐵、鈮、銻及鈦接觸劑 此等金屬之非膠質接觸劑，可以製造鉑接觸劑之方法而製之。此等金屬接觸劑實際上甚少利用。但吾人須特注意，在合成氨時，鐵及鈮等呈顯著之活性，而鉑及鈦則幾不利用。由於此種目的，例如欲製含有 10% 鐵之石棉時，可與鉑石棉之製法相同，浸石棉於可溶性之鐵化合物溶液中，然後還原。或浸石棉於鐵酸之酒精溶液中，然後以甲醛還原。還原終了後，置於氨合成所用之爐中，在氫氣流中乾燥。

此外，鐵接觸劑在比較低溫時，對於接觸的氧化頗為有效。

鈮接觸劑對於氨之合成，其接觸力特強。此可利用氫，而直接使氧化鈮或其含氧(oxy-)酸鹽類還原。是皆為在高溫下應用之接觸劑。

銻及鈦等接觸劑幾皆可以製造鉑之方法製之。

2. 鎳接觸劑 鎳接觸劑在化學工業上，主要用於各種不飽化合物之加氫反應者，多由於薩巴契(Sabatier)及山得蘭(Senderens)之貢獻。其對於硬化油及其他多數工業之應用，則如前述。普通所用之鎳接觸劑製法，為使氧化鎳或易於還原之鎳鹽在氫中加熱。吾人應注意，還原前之氧化鎳，不可熱至過度之高溫。不然，則雖還原如何適當，亦不能獲強有力之接觸劑。故某研究報告謂以不高於氫還原之溫度而製造之氧化鎳，可製活性度最高之鎳接觸劑。但是時接觸毒素之應避免，自不待言。

製氧化鎳時，可逐漸使硝酸鎳加熱，或於水溶性鎳鹽之水溶液中，

加入氫氧化鈉或碳酸鈉之溶液，使各沈澱氫氧化鎳或碳酸鎳，以水充分洗滌、乾燥後，漸次加熱而製之。有時可用充分精製之矽藻土 (diatomaceous earth)、輕石等甚輕之非反應物質為負載物。但性質緻密之黏土類，如用為負載物，則效果甚少。此等負載物可加於鎳鹽之水溶液中，然後以鹼類施行沈澱，或混和於已沈澱之氫氧化鎳或碳酸鎳中。

其次應使氧化鎳於氫中還原。液相用之加氫接觸劑，則約於 250~350°C. 還原者最為適當。一般言之，還原溫度低時，可獲最強之接觸劑，但就接觸作用之永續性而言，則接觸劑之還原溫度高者更優。

由於氧化鎳之物理的狀態，氫還原有難易之別。例如，灼熱後之某種氧化鎳 NiO，在 330°C. 以下則不易還原。須 380~420°C. 方能以相當速度還原。但沈澱而製之氫氧化鎳則於 200°C. 失水，於 230°C. 還原開始，於 320°C. 還原終結。灼熱硝酸鎳而製之氧化鎳，在比較低溫即還原。薩巴契及厄士皮 (Espil) 謂：在 240°C. 時，經過三小時，亦有 33% 還原。客爾柏 (Kelber) 謂：於 310°C. 使鹼性碳酸鎳還原而製之接觸劑，雖在常溫，亦為活性。

以乾式法使鎳之氧化物還原時，雖氫中有微量之水分及氧存在，亦僅使還原速度達於最高值前之誘導期，稍有延長而已。

毒素對於接觸劑有敏銳之作用，而減少其接觸力，故接觸劑之製造及使用時，自應極力避除毒素之存在。在工業上，常需要對於毒素比較富於抵抗性之接觸劑。有時寧可犧牲其活性度，而採取對於毒素比較穩定且其接觸作用有永續性者，結局更為有利。

一般言之，適當利用之負載物 (矽藻土、輕石等) 能減少接觸劑對

於毒素之敏感性。輕石粉及碳酸鎳中加入水玻璃，使成泥狀，乾燥後，於 $300^{\circ} \sim 350^{\circ}\text{C}$. 之氫中還原而製之接觸劑，普通對於毒素頗為穩定。

濕式還原法 上述者為普通所用之乾式還原法，即使氧化鎳，氫氧化鎳，碳酸鎳或其他之鎳鹽，於乾燥狀態下，以氫還原是也。此外，尚有濕式還原法，即使其懸游於適當之液體中，於 $250 \sim 260^{\circ}\text{C}$. 通過氫而施行還原。

田中氏等使氧化鎳、氫氧化鎳浮游於適當之液體介質，例如流動石蠟、汽油、酒精、苯等之中，置於高壓之容器內，在高壓氫下加熱，發見其易於還原而成接觸劑。此種濕式製法異於乾式製法，其接觸劑之活性度大而無不均勻之患，且其還原時間短而無火災之危險。特於脂肪油或硬化油中，施行鎳之氧化物或氫氧化物之還原，則頗便利。又用苯為液體介質，則在 180°C . 之低溫，亦可施行氧化鎳之還原。此乃利用其互接觸反應，其理由如次。 180°C . 時苯之加氫反應，發生大量之熱，故最初由氧化鎳所發生之還原鎳成為中心，苯分子之加氫作用及氧化鎳分子之還原作用，互相循環促進。如施行濕式還原法於混合銅鎳氧化物，或混合銅鎳氫氧化物，則可於極低溫度還原。例如銅鎳為 75:25 之混合氧化物，在流動石蠟之介質中，由於高壓氫而於 83°C . 還原開始，達 155°C .，其 90% 在短時間內即還原。同一比率之混合氫氧化物，在 134°C . 時則其 90% 還原，在 140°C . 以下，則完全還原。

3. 鈷接觸劑 鈷接觸劑與鎳接觸劑相同，能變化加氫及脫氫反應之速度，但其活性度稍劣於鎳接觸劑，且價格較鎳高，故普通甚少用之。使一氧化碳還原為甲烷，或苯核及不飽脂肪族鏈之加氫，或醇脫氫而成

醛時，可用鈷接觸劑，但普通較鎳接觸劑更需要高溫度。又 Co-Mo, Co-W 等，可用為氨合成之接觸劑。製鈷接觸劑之法，與鎳接觸劑相同，其條件亦大致無異。例如，氧化鈷可於 400°C. 以氫還原。氧化亞鈷或氧化鈷如於酒精汽中加熱至 260°C. 亦可製之。

氧化鈷可用為氧化接觸劑。例如製造熬油 (boiled oil) 時，用為乾燥劑，而實際上用於油漆工業。其他在使漂白粉分解為氧及氯化鈣時，亦可用為反應之接觸劑。此外，代替氧化鐵，用為使氮氧化而製硝酸時之接觸劑，其專利特許亦多。

4. 鐵接觸劑 鐵接觸劑對於接觸的加氫及氮之合成，甚為重要。在前者，則其活性度較鎳或鈷小。但在比較高溫時，常用為反應之接觸劑。其製法在 450°C. 以氫使氧化鐵或碳酸鐵還原即得。

由氮及氫之合成而製氨時，鐵接觸劑有最重要之應用。此時普通須加助接觸劑，且其製法亦與上述加氫接觸劑完全不同。其製法之實際詳情為各工場之祕密，茲僅記其原理之大略於次。

原料之鐵最初應充分精製，且須除去硫或其他毒素。其方法之一，為於高溫下使鐵氧化，然後以氫還原。例如依據巴積西 (B.A.S.F.) 公司之法，先於氧氣流中使市上之純鐵熔解，生成熔解之氧化鐵，放冷，碎成小片，盡力使溫度降低，而以氧還原。反復行此種處理，至生成物之接觸作用不再增加為止。如對於有助接觸劑之鐵亦施以上述之處理，則甚適當。氧化鐵由於氫而還原為鐵之溫度，普通不超過 600°C. 若用氮為還原劑以代氫，則需 800°C. 之高溫。欲急速施行還原時，即以氮為還原劑，其接觸劑表面亦半熔 (sinter) 而減少有效面積，故發生接觸作用比

較弱之接觸劑，與普通接觸劑之時無異。但如以氫為還原劑，則氮化鐵之生成與分解交互發生，故接觸劑表面分裂，而表面上之半熔現象不甚顯著。

以純粹之鐵鹽為原料時，可以上述熔解以外之方法，使其成粒狀或煉炭(briquette)狀之接觸劑。最普通之方法，為硝酸鐵或其他鐵鹽中混和黏結劑及適當之助接觸劑，漸次灼熱使成氧化鐵，然後於氫中加熱而使還原。例如巴積西公司之方法，為硝酸鐵中混和 10% 之硝酸鎂，灼熱後，以氫於 600°C. 還原。此外，尚有混和鉬酸鉍、鈳酸鉍、鎢酸鉍等以代硝酸鎂之方法。

普通採用之方法中，尚有加鹼類於硝酸鐵等之水溶液中，沈澱氧化物或氫氧化物，然後使其還原之方法。易於還原為其優點。

關於氨合成用之接觸劑，可參照第九章氨合成接觸劑之項。

氧化鐵接觸劑 氯化鐵接觸劑可用為由氧化氨製硝酸時之接觸劑。普通加入各種助接觸劑。此時接觸劑之形狀有粒狀，適當大小之煉炭狀，或大塊狀等。製造用於氨之氧化及其他相同目的時之粒狀接觸劑時，於可能之低溫度灼熱硝酸鐵及助接觸劑原料之混合物，而使其完全變為氧化物。又亦可利用沈澱法，由溶液製其混合氧化物。例如約含有 3 % 硝酸鉍之硝酸鐵溶液中加氨使沈澱，固結其潤濕之沈澱物成立方體，乾燥，逐漸灼熱，使成相當堅固之物。

使亞硫酸氣體氧化時，普通所用之氧化鐵接觸劑，為燃燒黃鐵礦於空氣中而製者。頗為簡單，且價甚廉。此時其中常含有相當量之氧化銅。

氧化鐵尚對於碳酸鈉之氫氧化，在工業上用為接觸劑。是時混和氧

化鐵於碳酸鈉，加熱至高溫（例如 1000°C.）。由此發生碳酸氣體，而生成氫氧化鈉。

氧化鐵接觸劑在工業上之其他重要應用，為利用鹼、碳及氮之反應之氰化物合成（第十章）。由硫化氫收回硫之克勞士度斯（Claus-Chance）法中，亦有其應用。此外，由脂肪酸之汽以接觸法製酮時，氧化鐵亦可用為接觸劑。

氧化鐵以外之鐵化合物接觸劑及其應用 氧化鐵以外之鐵化合物，亦有可用為接觸劑者。例如氯化鐵為導入氯之重要接觸劑。例如，僅用氯則對於硝基苯之作用頗為困難，但如有氯化鐵存在，則由其接觸作用，易於導入氯而變為四氯代硝基苯（tetra-chlor-nitrobenzene）。此時所用之氯化鐵，不需特製，僅需除去其結晶水，而粉碎之即可。

氯化鐵或溴化鐵，又可用為導入溴於有機化合物之接觸劑；碘化亞鐵可用以導入碘。此外，氯化亞鐵或氯化鐵有時可用為氧化之接觸劑。例如鄰（*o*-）甲胺基苯（toluidine）及對（*p*-）甲胺基苯之混合物，如以 FeCl_2 或 FeCl_3 為反應之接觸劑，則可氧化為玫瑰紅（magenta）。

5 第零族元素（氫族）之接觸劑 屬於零族之元素為氫、氬、氦、氖等，皆為不反應氣體，故吾人可豫想其有接觸劑之作用時極為稀少。但氫亦有營接觸的作用之特例。即置金屬電極於液體氮中，使其間發生電弧，是時氮中如含有氫，則發生電極金屬之各種氮化物，不然則無氮化物之生成。

6. 第一族元素之接觸劑

(1) 鹼金屬接觸劑 以鹼金屬為接觸劑時極少。使 2-甲基丁二烯

[1,3] (isoprene), $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$, 或丁二烯[1,4], $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ (butadiene) 聚合而成橡膠時, 用金屬鈉為接觸劑, 乃著名之事也。

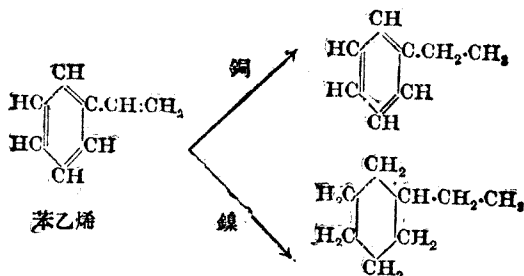
由接觸反應之見地觀之, 鹼金屬化合物中, 氫氧化物不僅為氫氧基之便利來源, 且常用為縮合試藥 (condensing agent), 故為頗重要之接觸劑。由乙醛而製含氧醛 (aldol), 即為其一例。又氫氧化鉀能增加氨合成之鐵接觸劑之活性度, 故用為助接觸劑。此外, 氫氧化鉀有時能促進氫氧化鈉之作用, 即有接觸劑或助接觸劑之作用。

其他, 由苯醛及醋酸合成 3-苯丙烯-[2]-酸 (cinnamic acid) 之拍琴 (Perkin) 法中, 用無水之醋酸鈉為接觸劑。此外, 由酞 (phthalide) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ 及苯「二甲酸」酞, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ (phthalic anhydride) 而製 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CO}-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$ (diphthyl) 時, 或製三氮二苯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ (diazo-amidobenzene) 時亦用之。

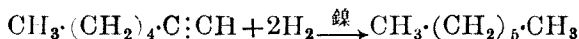
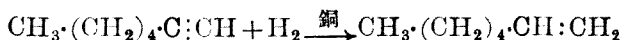
聚合苯甲醛為 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (benzoin), 後復行聚合, 例如聚合而成苯乙酮, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ (acetophenone) 時, 用氰化鉀為接觸劑。由苯甲醛及二甲苯胺, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (dimethyl aniline) 之聚合而製還原孔雀石 (leuco-malachite) 綠時, 酸性硫酸鈉或酸性硫酸鉀可用為反應之接觸劑。又由甘油, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (glycerine) 製 $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ (acrolein) 時亦用之。

(2) 銅接觸劑 銅為加氫及脫氫反應之重要接觸劑。其作用較鎳等緩和, 故欲使反應中途停止時可用之。例如芳香族核上有不飽側鏈之

化合物，其加氫時如用鎳接觸劑，則側鏈及核上皆有氫之加入；但如用銅接觸劑，則僅側鏈上發生加氫。例如 $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ (styrolene) 之加氫，由於接觸劑之不同，而有次之二種反應發生。



同樣之差異，在碳酸氣體之加氫亦可見之。即由於鎳接觸劑，則還原為甲烷，但由於銅接觸劑，則僅發生一氧化碳。又庚炔 (amyl acetylene) 如用銅接觸劑而加氫，則停止於庚烯 (amyl ethylene)，如用鎳接觸劑，則可還原至庚烷 (heptane)。



銅接觸劑之接觸作用比較溫和，故用為脫氫反應之接觸劑常極適當。在由於醇類之脫氫而生成醛類時，銅接觸劑最為適宜。例如，利用銅接觸劑，可由於 $200 \sim 230^\circ C$ 。酒精之脫氫，而獲多量之乙醛。但如用鎳或鉑之接觸劑，則發生分解，或其他之副反應。

加氫及脫氫用之銅接觸劑，可以同法製之。普通使氧化銅或碳酸銅於氫中加熱而還原。此時須注意之事項，與關於鎳接觸劑所述者大致相同。氧化銅以用沈澱法所製者為優，又氧化銅之還原溫度，依據薩巴契 (Sabatier) 氏等，以較 $200^\circ C$ 。稍低者為適當。如使氧化銅在比較低溫

下，交互反復還原與氧化，則甚易於還原。如此則最終雖在 100°C ，亦可得以氫還原之氧化銅。且與鎳接觸劑相同，能於低溫還原之銅接觸劑之活性度極高。然事實上，使氧化物於較接觸反應溫度更低之溫度還原，而製接觸劑乃無益之舉。

以氫使氧化銅還原時，如施行於 150°C 之比較低溫，則可知有幾不發生還原之誘導期存在。其次漸有金屬銅之細核發生，而還原乃以此細核為中心而擴大。故最初出現之銅亦為接觸劑，可順次促進鄰接之氧化銅細粒之還原。因之，如最初即加微量之金屬銅於氧化銅中，則上記之誘導期大部分可消滅。此事不限於銅接觸劑，一般由金屬氧化物之還原而製接觸劑時，亦無不然。如前所述，使還原與氧化交互反復，則氧化銅之還原溫度降低者，亦可視為由於此種關係。又金屬銅能促進其氧化物之還原外，尚能使共存之他種金屬氧化物易於還原。例如，氧化鎳或氧化鈷中，如最初即加入氧化銅或銅，則其還原大受促進。銀或鉑等金屬亦有相同之作用。

如此，氧化銅易於還原，故於施行加氫之反應體中，直接加入氧化銅，則可以氧而使之還原。

銅化合物之還原，如增加氫之壓力，則更易於進行。依琶契夫 (Iratiw) 氏發見，硫酸銅在 100 atm. 及常溫，即可由氫而還原為金屬。

微粒狀之銅，亦不能皆謂為有同等活性之接觸劑。電沈澱的銅或由鉍鹽而還原之銅，對於醇之脫氫反應，皆為不活性。但由銅汽而急劇凝結之銅粉，或由醋酸銅之分解而製之銅粉，則為活性。

銅接觸劑，除加氫或脫氫反應外，尚能於各種反應中用為接觸劑。

例如，於戈特曼 (Gattermann) 所改良之山得邁爾 (Sandmeyer) 反應中即用之。即鹵化重氮鹽 (diazonium halide) 如與微粒狀之銅共存，則在常溫分解為芳香族鹵化物及氮。例如氯化重氮苯分解如次式：



上之反應，與有銅鹽之存在而進行之山得邁爾反應極相類似。此時適用之微粒狀銅，其製法如次。加鋅粉於硫酸銅飽和液中，使銅沈澱，以傾瀉法 (decantation) 水洗，最後濾淨。此微粒狀銅甚易氧化，故須注意保存。

氧化銅接觸劑 吾人皆知，在有機物之元素分析中，氧化銅常用為氧化接觸劑。此時之氧化銅，可燃燒鎳絲或其他金屬銅於空氣中而製之。

在高溫之氣體反應中，使氧化銅附着於耐火物上，則甚為便利。水泥 (cement) 等頗適用。例如水泥 85%、氧化銅 10% 及氧化鋁 5% 所構成之接觸劑，較以黏土或耐火磚為負載物者，對於一氧化碳之氧化更為有力，且能於比較低溫發生作用。

銅鹽接觸劑 銅鹽可在各種反應中用為接觸劑。其理由為銅化合物之原子價易於發生變化。銅鹽可於狄根 (Deacon) 法，氮定量之克爾達爾 (Kjeldahl) 法，山得邁爾反應，以氯酸鹽使二甲基苯胺 (dimethyl aniline) 氧化而製甲基紫 (methyl violet) 之反應，苯胺黑 (aniline black) 之製造及其他多數反應中，用為接觸劑。

(3) **銀接觸劑及金接觸劑** 此二者較銅接觸劑之應用範圍遠為狹小。由於硝基苯之還原而製苯胺，及過氧化氫之分解時，可利用銀接觸

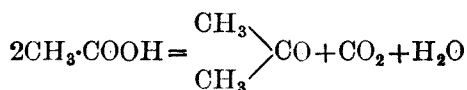
劑。銀絲網在由甲醇製造甲醛時可用之。又使醇類之汽氧化為醛，或使環己醇（cyclo-hexanol）通過加熱之銀管中而增高丁二烯-〔1,4〕， $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$ (butadiene)之合成收穫量時，亦為有效。

銀及金之接觸劑，可以同於鉑接觸劑之製法，使其氧化物或鹽類還原而製之。

7. 第二族元素之接觸劑

(1) 鹼土族金屬接觸劑 鹼土族金屬及其化合物之接觸劑之應用極少。氮之合成，或由鐵及氮而生成氮化鐵時，銀接觸劑為有效；乙烯加氫而成乙烷時，可用鈣為接觸劑。此等研究雖存在，但皆非重要。

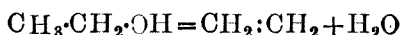
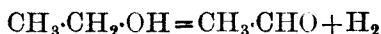
鹼土族金屬之氧化物或氫氧化物常用為接觸劑。例如脂油之水解作用中，氧化鈣可與鋅、氧化鋅、氧化鎂等同樣用為接觸劑。又分解適當之有機酸而製酮時，亦可用之。由醋酸而製丙酮之反應如次式：



此反應與乾餾醋酸鈣而製丙酮之普通非接觸法相同。

其他之化合物，則氯化鈣或氟化鈣等，在由碳化鈣及氮製氮石灰 (nitro-lime)時，用為接觸劑。

(2) 鈹、鎂、鋅、鎘及汞之接觸劑 此等金屬中，原狀之鈹及鎂普通不能用為接觸劑。氧化鈹在酒精之分解等，兼有脫水及脫氫之接觸劑作用。作用之溫度，在酒精時則以 360°C . 為適宜。



在甲醇時則至 380°C . 反應始能開始。

氧化鎂及氧化鋅僅能在脫氫反應中，有接觸劑之作用。但其活性度，例如與銅相較，則弱。氧化鉍則在上述者外，尚能於氣相中施行酯化時，用為接觸劑。

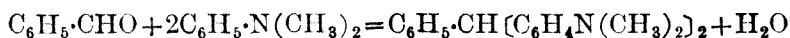
欲製強有力之氧化鉍，可在 400°C . 以下之溫度，使沈澱之氫氧化鉍加熱脫水。同樣在 400°C . 以下之溫度，灼熱氫氧化鎂，則可製氧化鎂。用此接觸劑，則酒精可在 380°C . 脫氫。氧化鋅則於 350°C . 乾燥氫氧化鋅而得者為佳。用之可使酒精於 340°C . 脫氫。但有少量之乙烯與氫同時生成。

金屬鋅則在接觸的加氫作用中為相當有力之接觸劑。但氧及水為毒素，故須充分由反應相中除去。鋅接觸劑之製法如次。不含空氣及水之氯化鋅酒精溶液中，加鎂之細粉，使生沈澱，以稀薄之氯化氫酒精溶液洗滌，而除去鎂，然後以絕對酒精 (absolute alcohol) 洗滌。在此製造過程中，須避免與空氣及水分接觸。此接觸劑在乙烯之加氫，較銅接觸劑更為有力，但較鎳接觸劑則弱。又鋅及氧化鋅可用為緩和之加氫接觸劑。例如甲醇之合成等。此時常與銅混合而用之。

氧化鋅接觸劑之重要應用為油脂之水解作用。置牛脂於高壓容器中，用氧化鋅及鋅粉之混合物為接觸劑，其量為油脂之量之 0.5 % 以下，導入 $6\sim 7$ atm. 之水蒸氣而加熱。如不用接觸劑，則須 12 atm. 以上之高壓。故油脂水解而為脂肪酸及甘油。氧化鎂及氧化鈣亦有同樣之作用，但氧化鋅更強。此外，由脂肪酸而製酮時，氧化鋅亦用為接觸劑。

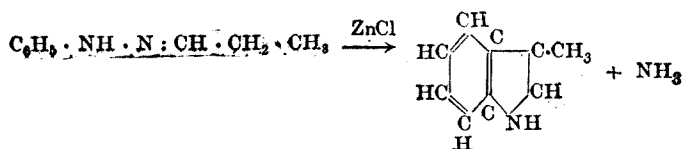
氯化鋅常用為縮合劑 (condensing agent)。例如由於苯甲醛及二

甲基苯胺之縮合而製孔雀石(malachite)綠時,用之。



此外,由二甲基苯胺及苯「二甲酸」酐之縮合而製異丁酚(isobutyl phenol),及其他脫水之多數反應中,皆用之為接觸劑。

氯化鋅又可使氨或鹵酸易由有機化合物脫離。例如,由於苯腙(phenyl hydrazone)之內部縮合,可製吲哚(indole)衍生物。



鎘及其化合物用為接觸劑則劣於鋅。僅可用於由醇類之脫氫而製醛類而已。

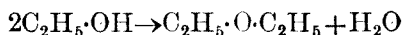
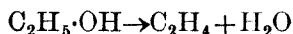
汞及其化合物常用為接觸劑。由乙炔及水而合成乙醛時,汞、硫酸汞及醋酸汞在工業上用為主要之接觸劑。其他,有硫酸之存在,而由萘之氧化以製苯「二甲酸」時,亦為重要之接觸劑。此外,不重要之應用甚多。

8. 第三族元素之接觸劑

(1) 硼、鋁及銻之接觸劑 硼及其化合物無可特錄之接觸劑。

鋁則其氧化物為加水(hydration)及脫水反應之重要接觸劑。由於醇或醛之脫水反應而生成乙烯時,用氧化鋁為接觸劑,但需要相當之高溫度。氧化鋁由其製法而有活性度之差異。充分洗滌沈澱之氫氧化鋁後,約於 300°C. 使之乾燥,為優良之製法。用之為接觸劑而施行酒精之脫水時,在 290°C. 則脫水至生成乙烯,在更低溫度(240°C.) 則僅至乙

醚而脫水作用停止。



此外，氧化鋁在酯化 (esterification)，酸胺之分解，乙炔及硫之縮合 (生成噻吩 thiophene)，乙炔及氮之縮合 (生成吡啶 pyridine) 等用為接觸劑。

氯化鋁常用為佛黎得爾 (Friedel) 及克拉夫特 (Craft) 反應之接觸劑。置鋁屑於硬質玻璃管中，於氯化氫氣體中加熱，則氯化鋁凝集於與玻璃管連接之寬口瓶中。加熱前須充分排除空氣，不然則發生氫而爆炸。佛黎得爾克拉夫特反應為使芳香族核及鹵素衍生物縮合之反應，且使鹵酸脫離。

氯化鋁或溴化鋁，在導入鹵素時，用為接觸劑；又於使鏈狀碳化氫加熱，使氫分離，而生成環狀化合物時，亦為有效之接觸劑。在工業上，此二接觸劑利用於由不飽和而合成高分子量之烴，例如合成潤滑油之製造等。又在高溫，由於高分子量之烴，例如重油、輕油等之熱分解而生成汽油 (gasoline) 時，亦用為接觸劑。是為麥克斐 (McAfee) 法。用於此等製法之氯化鋁須為無水。又由氯化之石蠟或氯化硬化油，使氯成鹽酸而脫離時，用氯化鋁為接觸劑。

由於乙醛二分子之縮合而生成醋酸乙基時，乙醇鋁 (aluminium ethylate) 有接觸劑之作用。



金屬鈹可用為接觸劑 使硝基苯還原而生成偶氮苯 (azobenzene)。

但接觸劑之活性則急減。其他，使水於高溫高壓與焦煤(cokes)作用而製氫之柏爾支烏(Bergius)法中，用氯化鈾爲接觸劑。

(2) 稀土族之接觸劑 在氣相中之酯化反應及氣相中之各種有機物之脫水反應中，氧化鈾及氧化鈦爲極重要之接觸劑。且在有機物及氨之氧化，亦有接觸劑之作用。

適於氣相酯化等之氧化鈾接觸劑，其製法如次。浸石棉於硝酸鈾之水溶液，置於有硫酸之真空收濕器 (desiccator) 中，蒸發其水分，然後使剩留物切成適當之大小，置於應用之接觸管中。其次通過空氣流，逐漸加熱至 180°C ，通過酒精汽而使硝酸鹽完全分解，通過水蒸氣以除去各揮發成分，然後逐漸加熱。欲用簡單之製法時，則可加熱硝酸鈾於 $270 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 。但後法不若前法所製者效力大。

氧化鈦之製法亦與上述相同。

9. 第四族元素之接觸劑 多孔質之碳爲各種反應中之重要接觸劑。普通用骨炭及活性碳。

接觸劑用之骨炭，其製法有種種，茲述其一例如次。埋牛骨於坩堝 (crucible) 中之砂內，於焙爐 (muffle furnace) 中加熱，所得之骨炭更充分浸於熱鹽酸中，水洗後再置於砂中加熱如前。最後暫於氯中加熱至紅熱。此骨炭用於光氣 (phosgene) 之製造。

製造有力之活性碳，其法亦有多種。原料用椰子殼、木材、煤炭等。用椰子殼及木材等時，使成薄層而乾餾，所得之木炭置於 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之空氣中，或於 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 以蒸汽處理，而使活性化。由於此等方法，可除去吸附於木炭中之烴及其他不純物。此外，活性碳之製法有各

種，其專利特許亦多。其詳可參考本化學工業大全中之專篇。

此等活性碳，於光氣之製造，氧化氮之氧化，氧化氮及氯之反應（氯化亞硝醯之生成），一氧化碳及氯之反應，草酸（乙二酸）或苯硫脲（phenyl thiourea）等之氧化，過氧化氫之分解等，用為接觸劑。

矽在使焦煤或其他之碳變為石墨時，用為接觸劑。普通用矽砂，在反應中即還原為矽。無煙炭或石油焦煤中混和矽砂，以電熱而加熱至高溫度。矽大致變成中間生成物之碳化矽而作用。

凝膠狀矽酸（silica gel）為重要之接觸劑。水玻璃之溶液中加稀薄之酸液，使矽酸沈澱，水洗而後乾燥。凝膠狀矽酸依其製法而活性度有差異。

田中及神保氏研究加鹽酸於水玻璃中而製凝膠狀矽酸時，有各種條件。二氏得知極力使凝膠質之生成進行遲慢，又在凝膠質之生成後，放置相當時間，且乾燥亦使其逐漸進行，則所製者常有強大之吸附力。由此可推知，內部之分子配列如為定位的，則其表面之活性度特大云。

凝膠狀矽酸為脫水及脫氫反應之接觸劑。由烯蒎（pinene）及有機酸而生成龍腦酯（bornyl ester）時，為有效之接觸劑。於低溫，通過氯化氫於烯蒎中而製鹽酸烯蒎時，如以凝膠狀矽酸為接觸劑，則可獲極多量之結晶鹽酸烯蒎。又由莖（camphane）及草酸而製異龍腦（borneol）之反應中，亦為有效之接觸劑。

氧化鈦（ TiO_2 ）對於醇類之分解為有力之接觸劑。酒精由於氧化鈦，在 320°C 。幾完全脫水。如溫度更上昇，則發生脫氫。例如， 360°C 。則發生氣體生成物，其組成為乙烯 64% 及氫 36%。氧化鈦對於氣相酯化

爲極適當之接觸劑，例如在較 300°C. 稍低之溫度，使醇及有機酸之混合汽通過氧化鈦中，則可得多量之酯。又以氫使硝基苯還原爲胺類時，可用氧化鈦爲接觸劑。依據厄側爾(G. Etzel)，282°C. 爲苯胺生成之最佳溫度，收獲量爲 94.4% (J. Phys. Chem., 1928, **32**, 456)。

製氧化鈦接觸劑之必要條件，與製氧化鋁時相同，如於過度之溫度灼熱，則活性度減少。茲舉其適當製法之一例如次。加氫氧化鉍於草酸鈦鉀中而得之沈澱，以水洗淨，溶解於稀硫酸中，以氫氧化鉍復使沈澱，水洗，於 150°C. 乾燥。

氧化鋯(ZrO_2)亦爲與氧化鈦大致相同之接觸劑。

錫及其氧化物亦有脫氫接觸劑之作用。此外，亦可爲導入鹵素之接觸劑。但其活性度較氯化鋁低。

鉛爲促進硝基苯還原之接觸劑。麻登瓦爾(Madenwald) 氏等以之製造苯胺及偶氮苯。此時所用之鉛，爲 308°C. 以氫使碳酸鉛或氧化鉛還原而製者。其活性度愈用則愈增。

鉛鹽可用爲氧化接觸劑。在元素分析中用以代鉻酸鉛及氧化銅。氧化鉛或鹼金屬之亞鉛酸鹽(alkali plumbite)，可用爲氮之氧化接觸劑。鉛化合物(氧化鉛、鉛丹、樹脂酸鉛、脂肪酸鉛等)用於熬油(boiled oil)之製造。又可用爲脂肪油之乾燥接觸劑(乾燥劑)，在工業上應用甚廣。此外，氧化鉛在實用上可爲橡膠之無機促進劑，而用爲促進加硫之接觸劑。

10. 第五族元素之接觸劑

(1) 氮、磷、砷、銻、鉍之接觸劑 此等元素之單體，幾無用爲接觸

劑者。但其化合物中，有重要之接觸劑存在。

氮之氧化物在鉛室式硫酸製造法中，對於亞硫酸之氧化，為重要之接觸劑，自古已知之，且在今日工業上亦用之。是為氣體接觸劑之一，此外其例甚少。製造硫酸時，加硝石於硝石室中，使與硫酸作用而發生氧化氮，然後送於鉛室。又亦可使氮氧化而製之。

氮常用為縮合劑，六氫吡啶 (piperidine)，其他之胺類，亞硝基 (nitroso) 化合物等，普通常用為橡膠加硫時之有機促進劑。今日通行之主要者為六次甲基四胺複體 (hexamethylene tetramine)、四次甲基二胺 (tetramethylene diamine)、六氫吡啶 (piperidine)、六氫吡啶環戊烷 (piperidil pentamethylene)、硫醇苯噻唑 (mercaptobenzo-thiazole)、二硫胺酸鹽 (dithiocarbamate)、亞硝基胺 (nitroso-aniline) 等。

磷之鹵化物或含氧鹵化物 (oxy-halide)，為導入鹵素於有機物之接觸劑。例如，有微量之五氯化磷存在時，以氯處理甲苯 (toluene)，則得氯化苄 (benzyl chloride)。

砷之氧化物，在由亞硫酸氣體及氧而製硫酸酐時，為有力之接觸劑。又氯化砷為導入氯之接觸劑。

三氯化銻及五氯化銻亦與上述者相同。

氧化鉍可用為氧化鐵接觸劑之助接觸劑，在氮之氧化為重要之接觸劑。

(2) 鈳接觸劑 鈳化合物為溫和之氧化接觸劑，有時能用以獲得鉍等強接觸劑所不能製之氧化生成物，為其特點。例如，以加熱之過氧化鈳為接觸劑，可使甲苯氧化而成苯甲醛，使萘氧化而成苯「二甲酸」

酞,使蒽(anthracene)氧化而成蒽醌(anthraquinone),使苯氧化而成順丁烯二酸(maleic acid),使甲烷氧化而成甲醛。欲製適宜於此等反應之過氧化鈮,可浸輕石粒於鈮酸鉍之熱濃溶液中,使其蒸發,然後徐徐加熱而成氧化物。

亦可用無負載物之五氧化鈮塊。漸加熱至較其熔點(658°C.)稍高之溫度,然後碎其熔融物,而使成適宜之大小。以粗面之鋁為負載物之五氧化鈮亦為有效。蓋可導去反應中之熱,而避免局部之過熱故也。

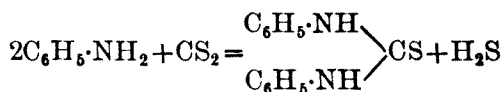
此外,以銀、銅、鉛、鉍、鉑、銻、鎳、鈷、錫之鈮酸鹽亦可代上述者,而用為接觸劑。

五氧化鈮在上述之用途外,在亞硫酸氣體氧化為三氧化硫,銻之氧化,甲醇氧化為甲醛,乙醛氧化為醋酸等時,亦為有效之接觸劑。

11. 第六族元素之接觸劑

(1) 氧、硫、碲等之接觸劑 氧之微量可增加鉑、鈀及鎳等接觸劑之活性度。

硫接觸劑有導入氯之作用。又由苯胺及二硫化碳製苯硫脲(phenyl thiourea)時,用為接觸劑。



又硫能促進鏈狀不飽化合物由於熱之聚合。

碲及氯化碲與硫相同,可為導入氯之接觸劑。又可為鎳接觸劑或鐵接觸劑之助接觸劑。

(2) 鉻、鉬、鎢、鈾之接觸劑 三氧化鉻可用於氮之氧化,二氧化硫

之氧化，乾性脂肪油之氧化等，但其接觸作用不甚著。僅由一氧化碳及水蒸氣製氫時，氧化鉻用為氧化鐵接觸劑之助接觸劑，在工業上甚為重要。其他，對於一般有機物之氧化亦多可為有力之接觸劑。

鉬在金屬狀態或適當之化合物狀態，為氨合成之緩和接觸劑，又可用為是時鐵接觸劑之助接觸劑。後者之製法為使鉬酸鐵或氧化鐵及氧化鉬之混合沈澱物乾燥，於使用溫度以下之溫度逐漸加熱而得之。此外，如加以氧化鋁或氧化鈦之微量，則更為有效。

藍色氧化鉬 Mo_2O_3 。對於酒精汽，為脫氫及脫水之接觸劑。又近年有謂氧化鉬對於煤焦油 (coal tar) 之加氫為有效之接觸劑者。氧化鉬又可促進萘之氧化。

氯化鉬為導入氯之重要接觸劑。

藍色氧化鎢與鉬之氧化物相同。

鈾與鎢相同，皆於氨之合成用為接觸劑。藍色氧化鈾與蔗糖碳粉末混合，於碳坩堝中壓縮，再於電爐中還原，即可製之。二氧化鈾對於酒精，為脫氫及脫水之接觸劑。此外，氧化鈾對於氨、醛、乾性脂肪油及其他有機物之氧化有接觸劑之作用。

12. 第七族元素之接觸劑

(1) 錳接觸劑 可漸熱錳汞齊 (amalgam) 而製之。以汞為陰極，而電解氯化亞錳之飽和溶液，即可製錳汞齊。

錳之化合物常用為氧化接觸劑。例如氨之氧化時，混用銅及過氧化錳。又在常溫，過氧化錳與其他金屬氧化物共用，可使一氧化碳接觸的氧化，又對於酒精有脫氫接觸劑之作用。錳之氧化物及其鹽類，有乾性

脂肪油之乾燥劑之作用，故在塗料工業上應用甚廣。

(2) 氯、溴、碘之接觸劑 皆為導入其他鹵素於有機化合物中之接觸劑。例如，加微量之碘於苯後，通過氯則易於生成氯苯(chlorobenzene)。對於其他之芳香族烴亦相同。

第六章 助接觸劑

1. 助接觸劑之意義 接觸劑中如混和特殊之他種物質，則其活性度常顯著增大，此時所呈之作用恰與毒素相反。但此種特殊物質並不限於常營與接觸劑相同之接觸作用。此種物質之作用，非如負載物，僅使接觸劑之活性表面機械的增大，而可視為與接觸劑本身有特別之作用。此種與接觸劑發生作用而促進其接觸作用之物質，稱為助接觸劑 (promoter)。故石棉或矽藻土等負載物，雖不能稱為助接觸劑，但其結果與助接觸劑相同，且對於其作用之機構亦有加以同樣之說明者。但普通對於助接觸劑，加以狹義之解釋，而不包含負載物。

2. 助接觸劑之作用機構 助接觸劑以何理由而能增大接觸劑之作用，關於此機構，歷來有各種學說。由歷來之多數研究，可知固體接觸劑表面之原子與鄰接之原子互為影響。即二固體間特呈活性狀態。例如，以氫使氧化銅還原時，如有少量之銅存在，則 $\text{Cu}-\text{CuO}$ 間還原之進行比較迅速；又一氧化碳及蒸汽之反應中， $\text{Cu}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 較 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 遠為活性。故可推定助接觸劑之作用亦與此等關係相同。然則異種固體原子間特為活性之理由何在。關於此機構尚需說明。試討論於次。

每紫縛斯 (Medsforth) 氏假定接觸劑及反應系成分間所生成之吸附複合物與助接觸劑發生反應，而說明助接觸劑之作用。拉塞爾 (Russell) 及推勒 (Taylor) 氏則謂，助接觸劑之存在，可防止接觸劑表面之活性突出部之半熔 (sintering)，故活性之不飽和面積甚廣，而接觸劑之作用增

大。此等說明在不反應負載物時，亦可同樣適用。又孔士曼 (Kunzman) 結論謂，含有助接觸劑之接觸劑，其由於熱所起游子之放射及活性熱增大，故助接觸劑之存在，可使發生接觸作用之原子數增加。由此觀之，助接觸劑之作用機構尚為不明。

3. 工業上助接觸劑之應用及助接觸劑之二三特異作用 工業上之接觸作用中，利用助接觸劑者極多。氮之合成，氮氧化以製造硝酸，由一氧化碳及水蒸汽而製氫等，為其最著之例。在氮之合成時，鐵接觸劑之助接觸劑有氮氧化鹵素、氧化鎂、氧化鋁、氧化鈣、氧化鋯、鉬、矽砂等；又氮之氧化時，氧化鐵接觸劑之助接觸劑如用氧化鉍等則特為有效。

關於硬化油之製造，歷來雖在工業上無助接觸劑之實用，但其研究則甚多。鎳接觸劑之助接觸劑有銅、錳、鉻、鹼土族金屬、稀土族金屬、酸性白土等。

硬化油用之鎳銅接觸劑，或氧化銅與氧化鎳接觸劑，則有田中氏等之詳細研究。

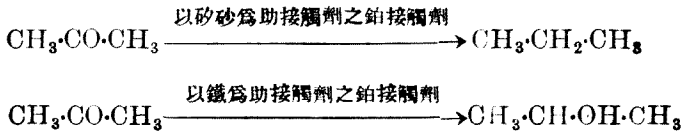
其他，在硝基苯還原為苯胺之接觸反應中，氧化鋅粉、氧化鎂等為銅接觸劑之助接觸劑；在酚類之加氫中，碳酸鈉為鎳接觸劑之助接觸劑；在白熾煤氣燈罩時，氧化鈦 99% 中加氧化鈾 1% 為助接觸劑。

助接觸劑對於接觸劑之量普通甚少，但有時其量須有一定之比率。例如上記之白熾煤氣燈罩。

又關於助接觸劑有特異之例。即接觸劑及助接觸劑各獨立則幾不見有接觸作用時，如混和用之，則呈顯著之接觸作用。例如龍腦(borneol)

脫氫而成樟腦之反應中，純鎳毫無接觸劑之作用。但如加微量之氫氧化鈉或硝酸鈉為助接觸劑，則上記之反應極易進行。即龍腦及純鎳粉之熔融混合物中加 0.2% 氫氧化鈉，即發生氫而生成樟腦。

又以同一接觸劑而施行同一物質之接觸反應時，有時因助接觸劑不同，而發生相異之反應。例如丙酮之加氫，如用含有少量矽砂之鉑接觸劑，則發生丙烷，但如用含有 5~10% 鐵之鉑接觸劑，則發生異丙醇。



又應用助接觸劑之作用時，普通自最初即加入助接觸劑之原料而製接觸劑，其效更著。例如，以沈澱法製接觸劑時，最初即溶解接觸劑及助接觸劑之可溶性化合物，然後使其同時沈澱，方為有利。已製成之接觸劑中混和固體之助接觸劑，則其效更極。但如田中氏等所見，硬化油之製造中，用酸性白土為助接觸劑時，則先加鎳接觸劑於原料脂肪油，後加酸性白土，乃為有效。

第七章 接觸毒素

1. 接觸劑作用之減衰 接觸劑之接觸力，在理論上應不依反應之進行而減衰，但實際上則漸次衰弱，卒至全失其機能。其主因為接觸反應圈內，有對於接觸劑有害之物質存在，故與接觸劑作用而阻害其接觸能力。此種妨害接觸劑之一部分或完全停止其接觸作用之物質，稱為接觸毒素(catalyst poison)。

工業上所用接觸反應之成敗，關於毒素之排除，較關於其反應相之狀態者更大。即製造最佳接觸劑，精製反應原料，選擇無毒素發生之反應條件，而使接觸劑盡其可能之效果，乃工業上最重要之問題。

2. 接觸毒素之作用 毒素對於接觸劑之有害作用，普通在接觸劑為固體之不均勻系中所發生者，最為重要。例如，利用鐵接觸劑合成氨，利用鎳接觸劑使不飽脂肪油加氫，利用鉑接觸劑使二氧化硫氧化等，皆由於不純物而接觸劑自始即受其毒害。

毒素對於固體接觸劑之毒害作用，可有各種機構。有害或無反應物質沈澱掩蓋接觸劑表面，而發生阻礙接觸作用之結果，自為常有之事；且可以此說明此事之例，在歷來之文獻中甚多。

又接觸劑與毒素發生純化學的結合，而失其接觸作用者亦有之。但最多之例屬於物理的，即其原因在毒素之吸附於接觸劑之活性面。總之，接觸劑與毒素間可認為有強大之親和力存在，故接觸劑之活性面由於毒素而飽和，失其本來之促進接觸作用之力。且毒素之吸附於接觸

劑，甚為堅固而不易分離。例如，1.74 g. 之鉑絨，如置於含有少量一氧化碳之某種混合氣體中，使其中毒，然後通過碳酸氣體而於 250°C. 加熱，則所吸附之一氧化碳 5 c.c. 中僅放出 3 c.c.，其餘部尚吸附而不分離。

接觸劑之活性表面，依其各種不同之不飽和度，而吸附各種程度之毒素，但其剩留活性面之作用，仍表示與無毒素時相同之反應曲線。然此乃預先假定接觸劑表面上之毒素濃度及化學的性質在反應中不變化而言者。蓋接觸劑表面之多數活性中心，雖其不飽和度有各種不同，但接觸劑作用之一般方式皆為同一故也。故活性中心之最不飽和，即反應性最大之一部雖為毒素所佔有，但其由於剩餘活性中心之反應方式，則應不發生變化。

關於接觸劑活性表面之構造，前已述之。依據推勒 (Taylor) 氏等之思想，在接觸劑之格子狀配列中，其表面格子之游離價力 (valency force)，對於毒素有最強之吸附。如是時為難於蒸發之毒素所飽和，則其部分不能再吸附或化合反應相中之物質。即失其接觸作用。由於毒素 1 原子之吸附而喪失活性表面上原子價結合之一定數，故中毒初期之接觸劑活性度之減少，常與表面之毒素含有量成直線關係，自不待言。

由於一定量之毒素，接觸劑所中毒之程度，由於接觸劑表面之大小而異。即接觸劑之活性度發生某種一定比率之減少時，毒素對於接觸劑之重量比，即中毒係數 (poisoning coefficient)，與接觸劑粉之微細度有關係，蓋因接觸劑之中毒作用及接觸作用皆為表面作用故也。此事在接觸劑之製造上最為重要。用負載物時，其負載物自應對於接觸劑所吸附

之毒素量發生影響，即對於毒素有保護接觸劑之作用。其保護程度由於負載物之種類而有差異，自不待言。骨炭等吸附性大者自應最爲有效。田中氏等證明，在脂肪油、萘、苯及其他接觸的加氫，酸性白土極爲有效。

毒素作用，普通爲特殊的(characteristic)。即某毒素僅在某一定之反應中對於一定之某接觸劑爲有毒。如接觸劑或反應有不同，或有時即僅發生條件（例如溫度）之變更，其中毒作用亦消滅，或顯著減少。最著之例如次。田中氏等發見脂肪油及脂肪等雖非接觸毒素，但在芳香族氫之加氫，則爲強烈之毒素作用。此外，鉍及其化合物對於利用鐵族金屬之接觸的加氫爲明顯之毒素，但對於利用氧化鐵接觸劑之氫之氧化，則氧化鉍反有助接觸劑之作用。如此之例尙多。

毒素依其形態而有時不成毒素。例如硫或磷，在其爲元素或氫化物、氧化物時，對於接觸的加氫爲有力之毒素；但其爲硫酸鈉或硫酸鎂，及磷酸鈣等之狀態時，則不僅非毒素，且其中之磷酸鈣於脂肪油之加氫時，有鎳之助接觸劑之作用。

接觸毒素之毒害作用，在甚高之溫度則減少。在 1000°C. 以上，則未聞有任何毒素之作用。即在 900°C. 毒素之作用亦甚少。此事可以高溫時吸附之困難說明之。

3. 工業上之接觸毒素 接觸毒素由於接觸劑之種類而異，即對於同一之接觸劑 毒素之數亦頗多。盡記其全體甚爲困難，茲僅述二三重工業中最顯著之毒素。

(1) 接觸加氫之接觸毒素 對於硬化油之製造及其他所用鎳接觸

劑之毒素，在工業上常見者爲硫、硫化氫、鹵素、砷、磷、鉛、汞、一氧化碳、氰化氫等。在其他加氫時之毒素，亦大致相同。其詳可參照上野誠一氏等之報告（本大全，第八册）。

關於硬化脂肪油時之毒素，即染料之作用，有上野氏之研究。

(2) 合成氫之接觸毒素 對於合成氫時主要接觸劑之鐵族金屬，主要之毒素爲硫、硫化氫、二氧化硫、砷、砷化氫、磷、磷化氫、一氧化碳、水蒸氣、氧等。此等毒素之作用，溫度愈低則愈著。

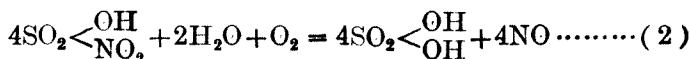
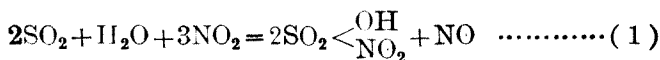
(3) 氧化氫時之接觸毒素 氫之接觸的氧化，在比較高溫下進行，故不若合成氫時所受毒害影響之顯著。鉑接觸劑之毒素中，磷化氫及硫化氫爲其主要者。

第八章 接觸氧化反應之應用

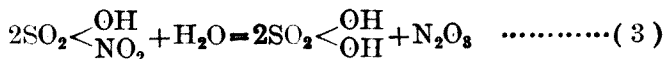
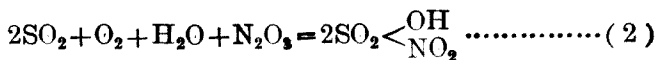
第一節 無機化合物之接觸氧化

1. 硫酸之製造 關於硫酸，尤其是鉛室硫酸之製造，松井元太郎有廣汎之著作（本大全，第二冊），故茲僅述其與接觸反應有關者如次。

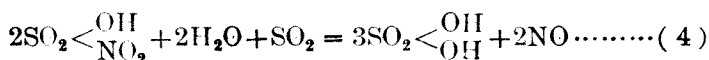
製造鉛室硫酸時，使二氧化硫氧化而成硫酸酐之氧化氮之接觸機構，德斐（Davy）氏有次之假定。反應室中所導入之水蒸氣不充分時，有硝基磺酸之白色結晶沈澱發生；但即在普通反應中，亦可假定有此酸生成而為不穩定之中間化合物，故反應進行如次式：



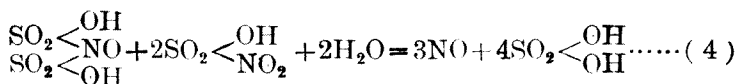
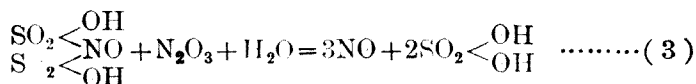
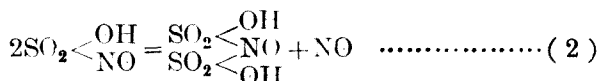
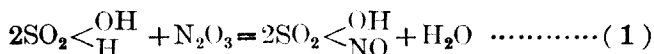
隆格（Lunge）氏等由第 2 及第 3 鉛室氣體之分析結果，推定氧化氮及過氧化氮，各有當量存在，成三氧化二氮而作用，故硝基磺酸之生成及分解如次式：



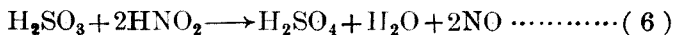
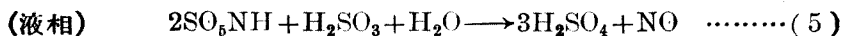
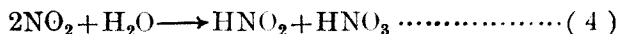
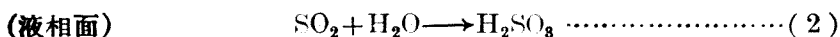
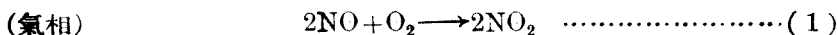
但第 1 鉛室，由於次式副反應之結果，過氧化氮甚稀薄而為無色。

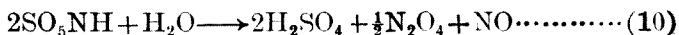
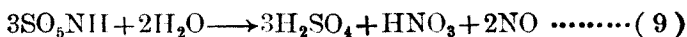


又特勞茨(Trautz)氏以次之(1)現象為基礎,而作(2)之假定。即(1)在反應之終了,發生有亞硝基(NO)之紫色酸;故(2)鉛室硫酸之製造,由於中間生成不穩定之亞硝基磺酸所致。



最近密勒(Muller)氏假定,鉛室反應分為氣相反應,液相表面反應,及液相反應,而進行如次式:





且謂，此時反應速度，為二氧化硫及三氧化二氮之吸收於液相中之速度所支配。

上述者皆假定不穩定中間化合物之生成，但視此為鏈狀接觸反應，或更妥善。

如此所製鉛室硫酸之最大濃度為 98% (H₂SO₄)，但在接觸硫酸即發烟硫酸之製造法，則可獲各種 SO₃ 含量之硫酸，且純發烟硫酸(2SO₃·H₂O)亦可製造。試概述製造接觸硫酸之機構於次。

對於二氧化硫之氧化，最初明示氧化氮之接觸作用之德斐氏，又假定鉑可用於同一之目的。1831 年菲立浦 (Phillip) 雖實施此假定於工業上，但因接觸劑中毒甚速，故至十九世紀克乃西 (Kneisch) 及克勞士 (Claus) 之基礎研究確立以後，始受世人之注意。即二氏組織研究 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 之反應速度及平衡條件，證明 $K_p = P_{\text{SO}_3} / (P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}})$ 之平衡常數值，依溫度之上昇而減少，如第 48 表 (此式中，P_{SO₃}, P_{SO₂}, P_{O₂} 各為 SO₃, SO₂, O₂ 之分壓)。

第 48 表

溫 度	K _p	溫 度	K _p
430°C.	198.0	528°C.	31.3
450°C.	187.7	553°C.	24.1
500°C.	72.3	600°C.	14.9
610°C.	10.5	700°C.	4.8
627°C.	5.5	727°C.	1.8

故由 K_p 之值，而計算硫酸酐之生成比 $x = \text{SO}_2 / (\text{SO}_2 + \text{SO}_3)$ 之值。

但

$$100x = 100 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} \cdot K_p / (1 + K_p \sqrt{P_{\text{O}_2}})$$

由上式可計算平衡成立之接觸反應氣體之組成。又依次式，可由導入於反應中之氣體之分析，而計算生成氣體之組成。

$$100x = 100 \cdot K_p / \left\{ K_p + 1 \sqrt{\frac{b - 0.5ax}{100 - 0.5ax}} \right\}$$

此式中 a 及 b 為導入氣體中之二氧化硫及氧之百分率。

由上述可知：(1) 理想之接觸劑須在低溫為活性。 K_p 之值大，在 500°C . 以下，其活性度大者特為適宜。(2) 增大氧之分壓時， x 之值即近於 1，但空氣導入量之增加，可使氮成稀釋劑，故受限制。設導入之氣體中有微量之二氧化硫存在，則 $a \div 0$ 。故如 $b = 20.9(\%)$ ，則

$$\sqrt{(b - 0.5ax) / (100 - 0.5ax)} = \sqrt{b/100} = 0.457$$

即

$$100x = 100 \cdot K_p / (K_p + 2.2)$$

故 K_p 之值大時，硫酸酐之收獲率與理論值 (100%) 一致。但在 700°C .，則導入之氣體中雖有氧之極多量， $100x$ 之值亦減為 60。又如用純粹之氧以代空氣，則

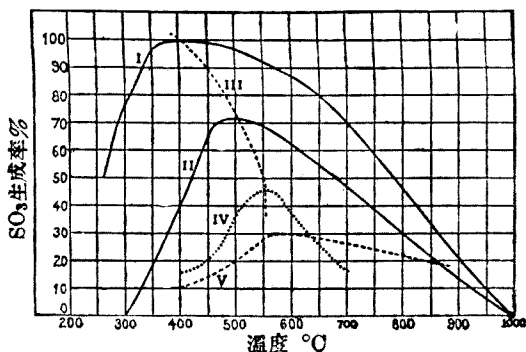
$$100x \div 100 \cdot K_p / (K_p + 1)$$

故在 700°C . 則為 83。最良之結果為使導入燒鑪爐之空氣中之氧量調節而成 $\text{SO}_2 : \text{O}_2 = 2 : 3$ (即，使二氧化硫完全變為 SO_3 時所需氧量理論值之 3 倍) 時所獲者。

克乃西及克勞士，如上述，決定支配 SO_2 之氧化條件後，研究利用

各種接觸劑之反應速度。即使組成爲 70% SO_2 , 10% O_2 及 83% N_2 之精製換流器氣體 (converter gas), 以各種流速及各種溫度通過各種接觸劑之上, 而決定變化之速度。第 24 圖之曲線 I 及 II 爲於各種溫度通過磁管中之鉑石棉上而得者。吾人須注意, 此時之變化 (此接觸劑爲活性度最高者之一)

於 200°C. 以流速 300 c.c./min. (I) 開始, 及於約 300°C. 以流速 20000 c.c./min. (II) 開始。欲得濃度相等之硫酸酐, 則須依流速之增大而增加反應



第 24 圖

速度。即高溫爲必要, 使與上述同一組成之換流器氣體以各種流速而通過鉑石棉上時, 溫度與變化率曲線之最大點 (最大變化率) 之軌跡即曲線(III)。

此外, 曲線 (IV) 乃以煨燒黃鐵鏽 ($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 爲接觸劑, 而於 500 c.c./min. 之流速所得者; 曲線 V 乃以磁器之細片爲接觸劑而得者。

換流器氣體之毒素中, 最可嫌惡者爲 As, Sb, P, Pb 等; B. A. S. F. (Badische Anilin-und Soda-Fabrik) 工場則以水蒸氣處理, 冷卻及洗滌等, 完全除去此等毒素。

最佳溫度爲 400 ~ 500°C., 故如欲增高收獲率, 則須在極近於此溫度使接觸劑與導入氣體接觸, 而於同一溫度由接觸劑面除去生成氣體。

然此反應爲 SO_2 之 1 克分子變化時放出 21700 cal. 熱量之激烈發熱反應，故在 B. A. S. F. 則用淺底之鐵管爲換流器，以鉑含有量 10% 之鉑石棉爲接觸劑，而努力於熱之輻射。又通過一部分導入之氣體於逆方向，調節接觸劑之溫度，而對於導入之氣體之剩餘部加以保溫之手續。

在滿海姆 (Mannheim) 法，則通過反應氣體於 $500^\circ \sim 600^\circ\text{C}$. 之煨燒黃鐵鏟上，使 SO_2 之約 45% 變爲 SO_3 。其次以稀硫酸吸收除去 SO_3 後，再使剩留之氣體通過於鉑接觸劑上。此法之優點如次：(1) 煨燒黃鐵鏟對於毒素不甚敏感；(2) 毒素已在煨燒黃鐵鏟上除去，而鉑換流器中僅純粹之氣體通過；(3) 導入於鉑換流器中之氣體，約有半量之 SO_3 被除去，故易使鉑石棉保溫於 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 。

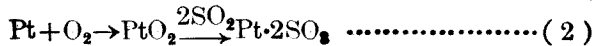
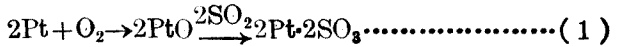
接觸劑用鉑最爲活潑，在 B. A. S. F. 法，則用鉑石棉，乃由氯化鉑及蟻酸鹽溶液沈澱而製成。吞特來夫 (Tenteloff) 法則以鉑墨沈澱於 $2' \times 3'$ 之粗石棉布上者爲接觸劑。以其 $12 \sim 25$ 方爲一組，故各布上之鉑量爲 60~65 克。

在士禮德 (Schröder) 及格黎羅 (Grillo) 法，則噴鉑鹽溶液於一部分煨燒之硫酸鎂上，於 SO_2 氣體中加熱而還原爲鉑。此時硫酸鎂上有 0.2~0.3% 之鉑墨以極活性之狀態而生成。如用此接觸劑，則可以鉑 5 克而得 1 日 1 ton 之收穫量，且其鉑之損失僅爲 20mg.，其量甚少。

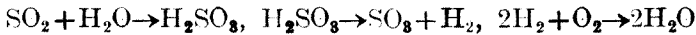
鉑以外，在工業上所用之接觸劑爲煨燒黃鐵鏟。但亦有利用 Cu, V, U, Cr, Ni, Co 等之氧化物，及此等氧化物與 Al, Be, Zr, ZnO 等之混合物。例如，使五氧化二釩以細粉狀沈澱於氧化矽上時，其活性度不弱於鉑。鉑接觸劑之毒素氧化砷，在高溫則成相當活性之接觸劑。此氧化砷

即在 700°C. 與選擇吸附水分,故其接觸作用因水而受顯著之抑制。最近松井、大木及熾田氏等用斯可特(Scott)法 (Ind. Eng. Chem., 1921, 23, 617) 而製 Ba-V 接觸劑, 施行精確之測定,證明(1)其於 400° ~ 450°C. 為有利,(2)實驗結果雖與波登斯坦(Bodenstein)及璞爾(Paul)氏等(Z. Elektrochem., 1905, 11, 337)之平衡值一致,但不與斯可特等之實驗結果一致。

此種接觸氧化之機構可以各種學說說明之。普通則假定有中間體氧化鉑(PtO 或 PtO₂)之生成,而使反應進行。即

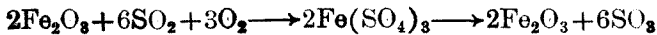


但維蘭德(Wieland)氏以其加水作用說,而解釋此反應如次:

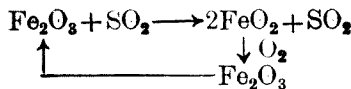


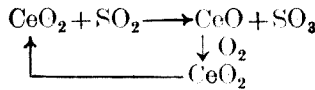
維氏使上式之中間體游離。關於是時反應速度之詳狀,已於第三章第二節中詳述之。

關於氧化鐵等氧化物,則認為有中間體硫酸鹽之生成,而反應因以進行。



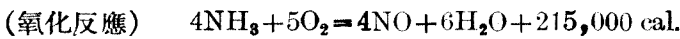
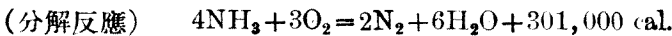
但依據諸文獻,對於此反應為有效之氧化接觸劑,最少亦取二種以上之氧化狀態,故可假定由於此二種氧化狀態之轉移,活性化作用得以發生(第二章第一節)。





2. 氮之氧化 關於利用氮之接觸氧化以製造硝酸法，日本之研究者有內田俊一（本大全，第3册）及佐佐木一雄等。斯界之先驅者為庫爾曼（Kulmann），但建築最近優良收穫率 90~95% 之基礎者為奧斯特瓦（Ostwald）、鮑爾（Bauer）、佛蘭克（Frank）及凱策（Kaiser）氏等。特於凱策法，在今日其主旨尚以其原狀而有廣汎之應用。

在氮之接觸氧化，則於適當溫度通過氮及空氣之混合物於接觸劑上。此時發生二種主反應；即



設視為均勻氣體反應，而由涅恩斯特（Nernst）式計算氧化反應之平衡常數；則

$$K_p = (P^4\text{NH}_3 \times P^3\text{O}_2) / (P^4\text{NO} \times P^6\text{H}_2\text{O}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln K_p = Q_o / RT + \sum v C_{op} / R \cdot \ln T + \sum v \beta / R + \sum v i \dots\dots\dots (2)$$

(2)式中， Q_o 及 C_{op} 各為絕對零度之反應熱及比熱， $\sum v$ 為參與反應之分子數之代數和， i 為汽壓式之積分常數。

由涅恩斯特之計算， C_{op} 為 3.5。又 O_2 , NH_3 , NO , H_2O 等化學常數各為 2.8, 3.3, 3.5 及 3.6，而 $\sum v i = -8.4$ 。此外如由氣體組成之比熱變化（依據溫度），而換算燃燒熱 215,000 cal. (17°C.) 於絕對零度，則 $Q_o = 216,500 \text{ cal.}$ 。又在普通用於此氧化溫度範圍 500~1000°C. 之平均溫度 800°C.，則 $C_p = C_{op} + 2\beta T$ ，即 $2\beta = (C_{p800} - 3.5) / 800$ ，故

$$\log K_p = 216,300/4.57 T - 1.75 \log T + 0.007 T/4.57 - 8.4 \dots (3)$$

由上式而計算各溫度之 $\log K_p$ ，則其值如第 49 表。

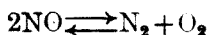
由此表可知，即在 1000°C.，於

第 49 表

以上之條件下與氧化氮平衡之氮量甚少，故氮定量的（100%）變為氧化氮。但實際上不能獲得定量的收獲率（100%）者，由於次之理由。

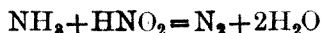
T	$\log K_p$
500°C.	-108
800°C.	- 71
1000°C.	- 61

(1)不能使全反應體與接觸劑之活性表面有瞬間的接觸。故由氮之燃燒而生成氧化氮之一部開始分離，大致變為次之平衡：



此平衡又為氣體之溫度所支配，而成固定空中氮之電弧 (arc) 法之基礎。依據涅恩斯特(Nernst)及哈伯(Haber)，2000°C. 於空中所生成之氧化氮之平衡量僅為 1%，於 4000°C. 僅成 10%。故在氮之氧化溫度，則氧化氮可完全分離（例如，800°C. 則 0.001% NO）。又達於此平衡之速度，依溫度之上昇而激增，故含有由燃燒氮而生成之高濃度氧化氮之氣體，須迅速冷卻而防止其分解。此外，保持接觸劑於低溫，極力縮短接觸劑與氣體之接觸時間等皆為極須注意之事。

(2)可假定氮之一部不與接觸劑相接觸而排出。此氮在水中，與由氧化氮之凝結而生成之亞硝酸作用，游離氮，而成損失之原因，如次式：



(3)燃燒時，氮之一部直接游離氮。

試概述凱策(Kaiser)法於次。疊鉑絲網為四層，用為接觸劑，使全

部之厚不超過 0.5~0.6 mm. 而電熱。又空氣在與氨混合前，以煤炭之火豫熱至 300~350°C。然後施行接觸的燃燒。但凱策氏謂：此時空中之氮自動氧化(autoxidation)，故收穫率在 100% 以上。但在今日，則可謂氏之說僅為當時欲得專利特許之誇張言詞而已。但薩顏西尼可夫氏在俄國拉爾可夫所建之工場，稍對此法加以改良，而獲 92% 以上之收穫率。最近增大反應氣體之流速，加厚接觸劑層，故單位時間對於換流器之 $1ft^2$ 之收穫率增加，但對於鉑 1g 之收穫率則稍降低。利用此方法，於 24 小時內，對於鉑二方所成之換流器 $1ft^2$ 之收穫率為硝酸之 1.5~1.8 ton。

在最近之方法，則須豫使混合氣體加熱。又鉑絲網之最佳溫度約為 1100°C。如其氧化生成體之比熱為 $N_2=6.88$, $O_2=4.00$, $NO=7.50$, $H_2O=9.20$ ，則燃燒後之氨與空氣混合體(NH_3 :空氣=1:11)之熱量為

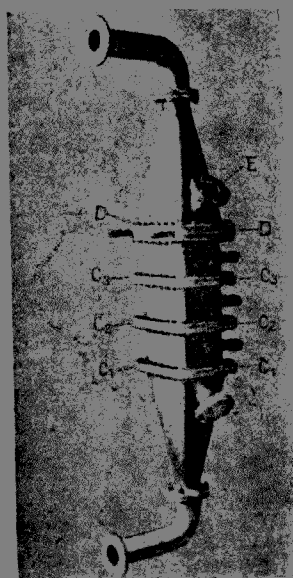
$$\{8.69N_2+1.06O_2+1.5H_2O+NO\}T=85.8T$$

此時反應之最終溫度須為 1100°C，又燃燒氨 1 克分子時，有 54000 cal. 之熱量放出，故豫熱之適宜溫度為

$$1100-54000/85.8=360^\circ C.$$

第 25 圖為 British Munitions Investigation Department 所設計之換流器之一例，琶廷頓 (Partinton) 氏有其詳細報告。全器為鉛鑄，厚 $\frac{1''}{5}$ ，頂部及底部為圓錐狀，中部由四角筒(4''×6'')三具接合而成。各四角筒之高約為 4 ft.，而全重量約為 32 lbs.。圖中 C_1, C_2, C_3 之部有上鑿細孔之板，使氣體在與接觸劑接觸之前，成均勻混合體。接觸劑在 D 部，由 1 以上之鉑絲網所構成。鉑絲網在 1 in. 內有 80 孔，其鉑絲之

直徑為 0.025 in.。此網應在反應前，以電或煤氣火焰加熱。*E* 為反應中可探視鉑絲網溫度之雲母窗。反應氣體之流速不甚大時，則僅以反應熱而自然加熱。但例如於 24 小時中，用重疊之 1 *ft*² 鉑絲網四張，而欲製造 2 噸以上之硝酸，則須直接加熱，或送熱氣而使反應氣體保持約 350°C。瑟廷頓氏謂：24 小時中，對於接觸劑 1 *ft*²，生產 HNO₃ 1.5 t 之換流器，其效率約為 95%。但如不加熱，則其效率降為 85%。又諾衣曼(Neumann)及羅滋(Rose)用豫熱 450°C 之鉑絲網，以各種速度通過反應氣體，而獲



第 25 圖

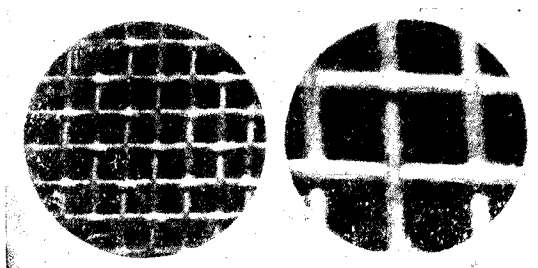
第 50 表之結果。此時網之 1 *cm*² 上有 30 孔，其全表面積為 3.32 *cm*²。

第 50 表

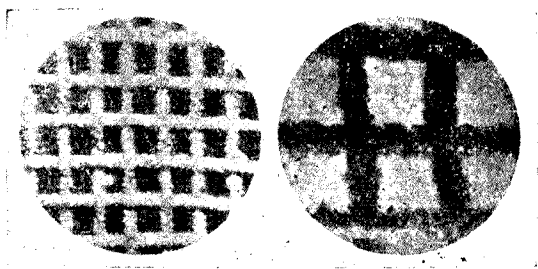
空氣之流速	NH ₃ 之流速	NH ₃ 之容積	NO 之生成率
(<i>l</i> / <i>br</i>)	(<i>l</i> / <i>hr</i>)	(%)	(%)
7.40	0.633	7.5	62.7
8.86	0.689	5.7	64.5
11.30	0.891	7.0	76.4
16.86	1.050	5.8	91.2
19.80	1.267	6.0	96.1
23.09	1.733	7.0	95.8
26.98	1.721	5.8	93.1
31.62	1.991	5.8	90.4

普通用於氨氧化之接觸劑為鉑線或鉑鉍絲網，但最近則不含鉑之接觸劑亦可使用。關於鉑接觸劑，奧斯特瓦及鮑爾(Bauer)氏證明，以鉑墨或灰色鉑掩蓋普通之鉑線時，可獲最大收穫率，且此時非使接觸時間縮短不可(例如成約0.01秒)。此外，修克氏發見使微粒狀鉑聯合結晶而掩蓋陶器表面，則其活性度甚大；如參照接觸劑鉑線之顯微鏡照相，則其理由甚明。

即使用期中鉑線之物理的條件變更，使其表面發生顯微鏡的細穴，而細穴之邊緣成黑色或灰色。此種細穴愈增加，則活性度自應增大；例如用由此種鉑線所成之網，則反應氣體之接觸時間僅需0.0006秒。第26圖為用於氧化之鉑絲表面之變化。



第 26 圖 a (使用前)



第 26 圖 b (使用後)

少量硫化氫對於鉑接觸劑為極烈之毒素。但以純粹氨及空氣之混合氣體代換含有硫化氫之不純反應氣體時，已中毒接觸劑之活性度一部可復活。然由於他種毒素之中毒作用，多為完全不可逆。第 51 表為由於乙炔之中毒作用，可知活性面一旦中毒之活性度，即除去乙炔，亦

第 51 表

反 應 時 間	收 獲 率	乙 炔 混 合 量
(分)	(%)	容積(%)
0	9.30	0
		0.44
20	92.8	"
26	91.4	"
32	87.8	"
38	72.3	"
	(除去不純物)	
78	71.9	—
200	71.4	—

不能恢復。

磷化氫可引起激烈之可逆的中毒作用。例如，氣體中僅含有 0.00002% (容積) 之磷化氫時，收獲率即降至 20% 以下。以除去磷化氫之精製氣體代換不純氣體，則最初 93% 之收獲率可恢復至 80%。吾人須注意，毒性弱之硫化氫 (硫化氫需 1~2% 方能使收獲率降低 10%) 對於乙炔及磷化氫，則反可保護接觸劑。例如，含有不純物乙炔 0.38% 及磷化氫 0.0002% 之混合氣體，其收獲率在 1 小時自 93% 降至 70%。但如加 0.02% 之硫化氫於此混合氣體中，則收獲率開始增大，在 2 小時內成 86%。

不揮發性之夾雜物，例如氧化矽、磷酸銨、塵埃、氧化鐵等非徹底除去不可。沈澱於輕石或石棉上之鉛，其活性度甚低者，亦由於此種夾雜物之影響。

賤金屬接觸劑中今日所用者，有可為氧化鐵之助接觸劑之鉍及銅之氧化物，或其與氧化鈣之混合物。麥克士特(Maxted)有組織的研究。但此接觸劑之缺點為易於過熱（由於不能製為網，及熱之傳導之不良）而壽命短。B. A. S. F. 工廠之報告謂：氧化鐵中混合各種助接觸劑時，在同一條件下，可獲第 52 表之收穫率。

第 52 表

混合氧化物之元素	收 率 (%)	混合氧化物之元素	收 率 (%)
Fe	83.5	FeSb	82.5
FeBi	94.6	FeUr	82.0
FeCu	92.0	FePb	89.8
FeCe	90.0	FeMn	79.0
FeW	89.3	FeZn	67.0
FeTh	87.3	FeCa	64.0
FeK	83.0		

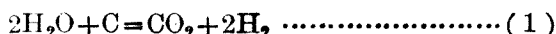
由第 52 表，可知某種氧化物降低氧化鐵之活性度。又內田俊一氏證明表中活性度最大之鉍鐵混合氧化物，如鉍之混合比過大，則其活性度劇減。又氧化鉻及其他之鉻鹽對於此反應為不活性，但灼熱重鉻酸鉍而製之氧化物，則極為活潑。

今日利用賤金屬接觸劑之大工廠為 I. G. 之俄鮑 (Oppau) 廠。關於此廠之工作詳情，可參考內田氏之著書（同前）。

內田氏又使含有多量氧之氣體及氨之混合體，於減壓下接觸氧化，毫無爆發之危險，而收穫率甚佳（日本特許公報，NO. 1105, 1929, 3, 13）。又佐佐木一雄氏等有種種詳細報告：如含有少量鉑之賤金屬接觸

劑之製造法及活性度；利用純氧之接觸氧化法；鐵與鈾接觸劑；及氮氧化法之現狀等。

3. 利用水使碳氧化 使水蒸氣作用於碳，而製氫之氧化反應（水煤氣 water-gas 反應），主要由於次述二反應所成。



此作用在常態則甚遲慢，但柏爾支烏 (Bergius) 證明，以氯化鈾為接觸劑，在增壓鍋 (autoclave) 內高壓下以水處理碳時，於水之臨界溫度 (365°C.) 附近可相當迅速製造氫。此時反應 (2) 完全受抑制，故如由生成體除去二氧化碳，則有大致剩留純粹之氫。

如無接觸劑，則碳對於水蒸氣非紅熱發光，不發生作用。即使其反應相當迅速，反應溫度非在 1000°C. 以上不可。但在此種高溫，則 (2) 之反應為主要反應。如依溫度之上昇，以生成混合氣體之組成表示此反應之平衡，自 (1) 移至 (2) 之狀態，則如次表：

第 53 表

溫 度 (°C.)	生 成 氣 體 之 組 成 (%)		
	CO	CO ₂	H ₂
600	4	30	66
700	6	29	65
800	15	23	62
900	39	7	54
1000	48	2	50

故非使反應溫度降低，而使 (1) 之反應有順調之進行不可。關於此

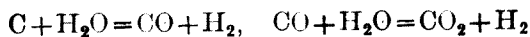
點，有各種接觸劑之研究。其主要者為鹼族及鹼土族。第 54 表為加各種接觸劑於 8 克之木炭，使與水蒸氣作用之結果。

第 54 表

接 觸 劑		氣 體 生 成 速 度 (c.c./min.)		
種 類	量 (%)	490°C.	525°C.	570°C.
無接觸劑	0	0	0.2	0.9
K ₂ CO ₃	0.05	0	0.6	1.5
"	0.5	0.5	1.1	2.0
"	5.0	1.2	3.4	8.4
"	10	2.2	6.3	13.5
"	20	4.8	9.9	25.0
"	50	5.0	10.0	23.8
Na ₂ CO ₃	10	0.9	2.1	6.0
"	20	1.5	3.0	7.5
"	50	—	1.0	4.0
NaCl	20	0.2	0.5	1.9
Fe ₂ O ₃	10	—	0.3	0.9

吾人於此應注意，上表之接觸劑又可促進碳及碳酸氣體間之反應。蓋此等可顯著增加 CO₂ 對於碳之吸附力故也。例如純木炭 1 克，於 445°C. 可吸附 0.33 c.c. 之 CO₂，但與 20% 碳酸鉀混合之木炭，可於同溫度吸附 4.4 c.c. 之 CO₂。然活性度小之食鹽 20%，僅能使木炭於同一條件下，吸附 0.4 c.c. 之 CO₂ 而已。

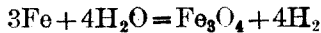
又(1)之反應在比較的低溫，成次式之階段反應而進行：



4. 元素之氧化 在燃燒溫度以下之低溫，使氫接觸的氧化而成水之研究甚多。此時所用之接觸劑普通為鉑族之細粉狀金屬，而鉑線亦可用之。

此外，元素之接觸氧化中，深有趣味者為電的陰性元素及水之作用。此作用為發生電池中所謂耦合(couple)之根源。此種耦合之適例為使鎂板於試驗管之水中加熱時，如鎂板及水皆為純粹，則幾無氫放出；但如加氯化鉀或銅鹽之水溶液一滴，則氫急劇放出，而鎂氧化。其他之耦合，亦為同樣之作用。例如，鐵與銅耦合時，極易氧化，但與鋅耦合時，則難於氧化。此時鋅對於鐵為電的陽性。

使水成水蒸氣而作用，則可氧化各種金屬。其主要者為氫之製造中，鐵及水蒸氣之反應。即在 700 ~ 800°C.，鐵為水蒸氣所氧化，而成氧化鐵。



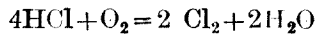
此 Fe/Fe₃O₄/H₂O/H₂ 系中，鐵外尚可有二固相。如視為固相，而關於(1)僅有氧化亞鐵之時，及(2)氧化亞鐵外尚含有氧化鐵之時，求其 p_{H₂O} 及 p_{H₂}，則如第 55 表。

第 55 表

	溫度(°C.)	p _{H₂O} /p _{H₂}		溫度(°C.)	p _{H₂O} /p _{H₂}
(1)FeO	360	0.12	(1)Fe ₃ O ₄ +FeO	875	0.74
	440	0.18		440	0.24
	500	0.23		500	0.315
	600	0.31		615	0.54
	660	0.39		700	1.0
	760	0.55		860	2.0

此反應所用之接觸劑有鉛、銅、銻或錳之氧化物等，其研究極多，不勝枚舉。

5. 鹽酸之氧化 其氧化劑普通限於水及氧，但接觸劑之研究則甚多。在有名之獨根(Deacon)法，則使鹽酸及空氣之混合體，約於 500°C ，通過沈降於煨燒黏土上之氯化銅上而氧化；即



此時，因氯化銅甚不穩定，可假定其為最適宜之接觸劑（參照第二章）。但此外亦用氯化鐵、氯化鎳、氯化錳或硫酸錳與氯化錳之混合物等。

使此反應工業化時之困難有數點：(1)銅之氯化物在 500°C 以下之低溫亦蒸發；(2)其表面由於微量之某種毒素，特由於硫或砷之化合物，而成不活性。欲防止此蒸發，則除降低反應溫度外無他法。又欲防止不純物之混入，則可通過鹽酸於加熱之硫酸上，然後通過於加熱之食鹽上而精製之。

由理論上觀之，於一定溫度所得之氯，其收量可由次式計算之。

$$K = (p^2\text{Cl}_2 \times p^4\text{H}_2\text{O}) / (p^4\text{HCl} \times p\text{O}_2)$$

例如魯意士(Lewis)氏檢查簡單式 $\text{HCl} + \frac{1}{4}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 之反應常數，

$$K = (p^{\frac{1}{2}}\text{Cl}_2 \times p^{\frac{1}{2}}\text{H}_2\text{O}) / (p\text{HCl} \times p^{\frac{1}{4}}\text{O}_2)$$

得第 56 表之結果。此表中，K 之計算值為由 $\log K = 1.509/T - 1.811$ 式所得者。

第 56 表

溫 度 (°C.)	平 均 壓 力 (atm.)	變 化 率 (%)	K	
			(觀 察 值)	(計 算 值)
352	1.00	86.9	4.15	4.02
386	0.98	84.5	2.94	3.02
419	1.08	82.0	2.40	0.35

以氯化銅為接觸劑時，此反應之平衡至 430°C. 以上，始能達到。故測定 600~670°C. 之平衡時，以氯化鉑為接觸劑。然在 1000°C. 以上，則雖無接觸劑，亦迅速反應。第 57 表為如此測定之平衡常數K值。

第 57 表

溫 度 (°C.)	logK	溫 度 (°C.)	logK
352	2.494	450	1.411
386	1.905	480	1.340
419	1.521	600	0.003
430	1.610	650	-0.400

對於此平衡常數之計算，可用水及鹽酸之平衡，



即由捏恩斯特(Nernst)式，

$$\log \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} = 25.050/T - 1.75 \log T - 0.0013T - 1.4$$

$$\log \frac{[\text{Cl}_2]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{HCl}]^4} = -88.000/4.571T - 1.6$$

如使此二式相加，則

$$\log K = \log \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2] [\text{HCl}]^4} = 5.790/T - 1.75 \log T - 0.0013T - 1.4$$

由此式所計算之K值，與上表之實測值甚能一致。

第二節 有機化合物之接觸氧化

1. 氧化之防止 急劇之氧化，即燃燒時，如使其理論火焰傳播溫度降低，則其燃燒速度減少，前已述之。有此種作用之負接觸劑，普通稱為阻爆劑(anti-knocking material)。但由田中及永井氏之研究，可知阻爆劑本身發生燃燒而變化，故不能以原來之形態而留存於反應後。即其負接觸作用之意義，僅為抑制或減少含有其少量之一般氣體燃料或液體燃料之燃燒速度。在自動氧化反應 (autoxidation) 或鏈狀氧化反應中，常可見此種負接觸反應。

脂肪油之氧化或乾燥，為一種自動氧化反應。此氧化中之促進劑，即正接觸劑稱為乾燥劑；反之，抑制體即負接觸劑則稱為防止氧化劑。試概述田中氏及中村三男氏等關於脂肪油之防止氧化之研究於次：

田中及中村氏先加酚類及其誘導體之一定量於一定量之亞麻仁油 (linseed oil) 中，置於淺平玻璃碟內，後置此碟於木箱中而曝曬於戶外，由曝曬前後之重量變化，而檢查加入之物質對於亞麻仁油之氧化之抑制作用，且觀察其比重、折射率、碘值、酸值等之變化。由其結果，得知：(1)一元酚之氧化防止力極為微弱，但二元及三元酚類，則有強大之防止力〔此結果與姆羅 (Moureau) 氏等之觀察一致〕。(2)各種酚之氧化防止力，並不僅比例於氫氧基之數，而氫氧基之位置，亦有重要之影響。(3)一硝基酚及一甲基酚之氧化防止力，遠較一元酚大。但甲基及硝基衍生物之氧化防止力，並不僅與導入於酚之甲基及硝基之數成比

例。即對於氫氧基之相互 (mutual) 位置, 有重要之影響 (此結果與他拉朵亞氏之觀察一致)。例如, 一甲基酚之氧化防止力為 *o*-, *p*-, *m*- 之順序。

其次, 田中氏等用亞麻仁油酸鉛、亞麻仁油酸錳、樹脂酸鉛及樹脂酸錳為乾燥劑, 用鄰二氫氧基苯 (*o*-dioxo-benzene 或 pyrocatechine)、 α - 萘酚、 β - 萘胺 (β -naphthyl amine) 為氧化防止劑, 而混合此劑於亞麻仁油中, 施行上述之實驗, 由其結果而討論對於亞麻仁油之乾燥劑及氧化防止劑之相互影響。即是時, (1) 氧化防止劑不破壞乾燥劑之能力, 僅使自動氧化之誘導期間, 較長於僅有乾燥劑之時而已。(2) 混有各種乾燥劑之亞麻仁油中, 更加同量之某種氧化防止劑時, 其乾燥能力之順序, 不與僅有乾燥劑時之乾燥能力一致〔依據中村氏之推測, 亞麻仁油中, 乾燥劑及氧化防止劑由於強大之親和力而發生分子複合物時, 有此現象發生。即此時乾燥能力表示此種複合物之特性的能力, 而不表示與正接觸作用 (乾燥劑之作用) 相對之氧化防止劑本身之抑制作用。但複合物不發生, 或複合物之特性作用薄弱時, 乾燥能力之順序應不由於氧化防止劑之加入而變化。中村氏等於含有各種氧化防止劑之同量亞麻仁油中, 加入某種乾燥劑之同量時, 氧化防止能力之順位不變化者, 實驗範圍內不發生有特性能力之複合物故也〕。

田中氏等又發見, 市上之橡膠氧化防止劑, 對於乾性油皆有防止氧化之作用。關於石油分餾物之防止氧化劑, 亦應有相同之現象 (關於石油分餾物之氧化及防止氧化, 有山田貞吉氏之廣汎研究)。此外, 田中氏等發見魚油、大豆油等普通脂肪油, 特於黏稠油 (即使此等加熱聚合

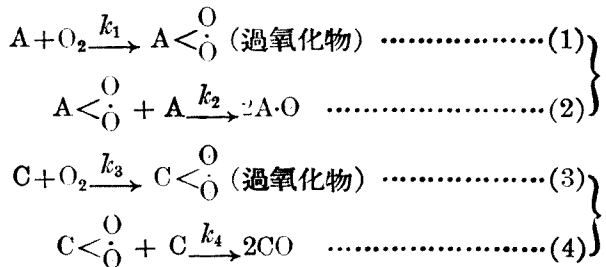
於氫氣及高溫而得之碘值小之油類),其對於礦油分餾物之防止氧化能力甚大,但硬化魚油及硬化大豆油反能促進氧化;對於氫中之加熱作用,硬化油遠較脂肪油為不穩定。

關於其他之有機化合物之防止氧化能力,田中氏等發見環狀萜類(terpene)烴、烯屬(olefine)松類醇、環式松類醇、環烷醇等皆有極小之促進氧化能力;芳香族醛、環式酮及一元酚醚等皆有相當強大之促進能力;但二元酚衍生物中,有烴氧基、丙烯基 $-(1)-(propenyl)$ 或丙烯 $-(2)-$ 基(allyl)者,皆有極強烈之防止能力。又莎(safrol)、苯胺及其甲基、硝基、氯衍生物,則有防止氧化及促進氧化之兩作用。此種關係在 β -萘酚(naphthol)亦可見之。例如 β -萘酚,其濃度如為 $0.2 \sim 0.5\%$,則於大豆油氧化之全期間,有促進氧化劑之作用,但在 0.6% 以下,則在氧化之初期有促進作用,而在中期以後,則有防止作用。且如 β -萘酚之混和量愈大,或大豆油單獨之氧化速度愈大,則此由促進氧化作用至防止作用之轉變愈速。相同之現象在 p -硝基苯胺(p -nitro-aniline), $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O} > \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$ (vanilline) 等亦可見之;又在大豆油以外之脂肪油,例如山茶油、橄欖油、菜子油、棉子油、亞麻仁油及荳油等,亦可見之。此種轉變現象。在對於脂肪油之氧化;有顯著影響之接觸劑(正及負接觸劑)則甚少,普通僅在活性度微弱者始可見之。但亦有例外;例如 $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O} > \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$ (vanilline) 對於亞麻仁油及大豆油,有極強烈之促進氧化能力,但對於山茶油,則表示弱防止作用。

最近田中及桑田氏等研究防止四氫萘(tetraline)之自動氧化,證明上述之現象,在此時亦大致可再見之。即(1)鄰二羥基苯(pyrocatechine)、

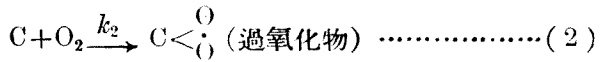
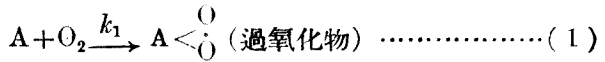
對二羥基苯 (hydroquinone)、1-2-3- 三羥基苯 (pyrogallol)、 α - 萘酚、酚類及其衍生物有防止氧化能力。但此時間二羥基苯 (resorcine) 則有促進氧化能力；酚中如導入羥基、氯、硝基、甲基等，則除羥基，皆與脂肪油時相異，而使其防止氧化能力減少。其影響之順序大致為 $-\text{OH} > -\text{Cl} > -\text{NO}_2 > -\text{CH}_3$ 。但此時導入之位置，亦為重要之因子，與脂肪油之氧化時相同。(2) 醇、醛、酮等無顯著之防止氧化能力。胺類之防止能力亦較酚類小，但苯胺之甲基、硝基及氯衍生物較苯胺之防止能力更小，其影響之順序，亦與酚衍生物相同，大致為 $-\text{Cl} > -\text{NO}_2 > -\text{CH}_3$ 。(3) α - 萘酚較 β - 萘酚之氧化防止能力更大； α - 萘胺 (naphthyl amine) 之氧化防止能力較 β - 萘胺更大。由以上之結果，田中氏等引用 厄格勞夫 (Egloff) 氏對於分解汽油 (gasoline) 之防止氧化所研究之結論，謂：防止氧化劑對於不飽化合物之自動氧化之防止能力，與防止劑本身氧化之難易相對應。

對於此推論，厄格勞夫氏亦認為有例外存在。此外，由田中氏等所研究之轉變現象觀之，防止氧化作用之機構，在本質上極為複雜。今試由於化學量式，簡單表示此機構：假定 A 為油分子，C 為防止氧化劑或促進氧化劑。A 及 C 各單獨氧化時，發生次式之自動氧化作用：

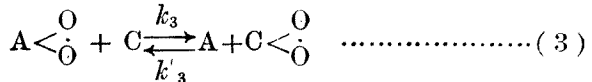


此式中, k_2 及 k_4 甚大, 但由自動氧化反應中有誘導期間存在之點觀之, k_1 及 k_3 應為甚小 (k 為反應常數)。

混合 A 及 C 而氧化時, 假定 (1) 及 (3) 過氧化物之生成反應, 亦毫無任何之相互影響; 即

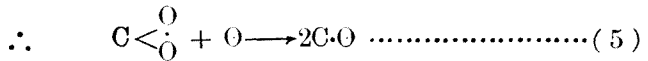
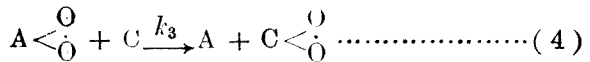


然此時 C 表示轉變現象, 故可假定 C 對於 A 之無影響狀態。在此種條件下, $A < \overset{O}{\underset{\cdot}{O}}$ 及 $C < \overset{O}{\underset{\cdot}{O}}$ 間有平衡存在。即



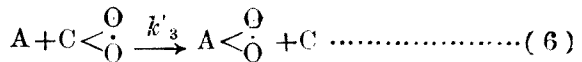
上式中, $k_3 = k'_3$ 。

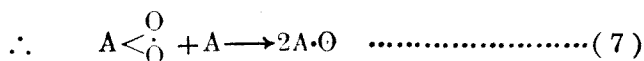
其次, (3) 式中如假定 $k_3 \gg k'_3$, 則 k'_3 對於 k_3 可省略, 而可視 (3) 式以一方面進行如次式:



如此, C 全部變成穩定氧化物 $C \cdot O$ 為止, A 之氧化幾全受抑制。即是時 C 有 A 之防止氧化劑之作用, 延長 A 之誘導期間。又 $C \cdot O$ 有 $C \cdot O + O \rightarrow C < \overset{O}{\underset{\cdot}{O}}$ 之反應時, C 使 A 之誘導期間無限延長。

又 (3) 式中如假定 $k_3 \ll k'_3$, 則





故 A 之氧化由於 C 之混和而受促進。即此時，C 有促進氧化劑之作用。

(3) 式中， k_3 及 k'_3 之大小，由於 C 之種類，且由於油分 A 之種類而定，自不待言。即同一之 C，由於油分之不同，而有促進的或防止的作用。其次，C 之濃度因 k 甚小，故對於 (3) 式應較對於 (2) 式有更大之影響。故 C 之濃度甚小時， $k_3 \ll k'_3$ ；故即在 C 有促進的作用時，C 之濃度愈增，則 k_3 愈較 k'_3 大，卒至 $k_3 \gg k'_3$ ，而 C 發生防止的作用。 β -萘酚對於大豆油，以 0.5% 為界，在較此更低之濃度，則示促進的作用，在較此更高之濃度，則漸次轉變為防止的作用。

2. 甲烷之氧化為甲醛 此反應之先驅者為部洛克(Brock)氏。部氏以沈澱於輕石或石棉上之銅為接觸劑，使甲烷及空氣之混合氣體氧化。其後使甲烷不完全燃燒而成甲醛之專利特許雖多，但無一工業化之方法。然在最近之方法，則其實際化之可能性甚濃厚。

試舉其一例於次，以碳酸氣體精製之甲烷，導入於 2- 甲基丁二烯 $[1,3]CH_2 = C(CH_3) - CH = CH$ (isoprene) 之燈中，或導入於以銅、銀、鋁或鎳等線充滿之銅製或銀製管中而氧化。此時混合氣體之流速小，則主要發生甲醇；如流速大，則發生甲醛。此外，沈澱於黏土細片上之銅、鐵、錳及鉻等氧化物之鹼性混合物，亦可為接觸劑。例如，石英管中充填氧化鐵及氧化鉻混合體至 80 cm. 之長，加熱至暗紅色，以 1 hr 150 l 之速度，通過甲烷 5.8% 及空氣 94.2% 之混合氣體於管中，則一

次可有 40% 之甲烷變為甲醛。生成之甲醛須迅速冷卻，而使其不分解。對於此氧化，有用輕石、黏土細片、石棉、石英砂等非金屬化合物，而獲成功者；其各條件與上述者相同。

3. 乙烯之氧化為甲醛 B. A. S. F. 公司研究以接觸作用進行此反應之法，發見沈澱於不活性負載體上之硼酸或磷酸基為適用。例如，使此接觸劑加熱至 375°C.，然後通過乙烯 85% 及氧 15% 之混合氣體於其上。以甲烷、醇或酮代替乙烯，於 500~540°C. 以同一接觸劑氧化時，亦可生成甲醛。又以沈澱於輕石細片上之鹼類 過氯酸 (per. chloric) 鉀或高錳酸 (permanganate) 鉀充填反應筒中，使乙烯、臭氧化之氧及氫之混合氣體通過此筒，則可於 100°C. 以下之低溫發生甲醛。例如，由乙烯 1 分、氫 2 分及臭氧化之氧 1~5% 之混合氣體，以此方法可獲甲醛 70~80% 及乙二醇 (glycol) 15~20% 之混合體。但如用四氧化鐵或錳酸酐為接觸劑，則可獲乙二醇 50~60% 及甲醛 15~30% 之混合體。

在 500°C. 以上，則雖無接觸劑，乙烯亦由純氧而有相當迅速之氧化。但以鐵為接觸劑時，在 130°C. 氧化即甚受促進，而直接發生 CO₂，故毫無甲醛之生成。又乙烯即無氧之存在，亦分解為乙烷、甲烷及氫。故乙烯之氧化，由於分解之條件，而有各種變化。例如，即在單純之加熱分解中，如使乙烯極度稀釋而作用，則亦可獲相當量之甲醛。生成混合體中約有 2% 以上之甲醛生成時，此過剩之甲醛分解而成一氧化碳或氫。甲醛之生成不能過 2% 以上，故乙烯非極度稀釋，不能獲優良之收穫率。稀釋劑可用 2 倍容積以上之氮或甲烷。乙烯之氧化時，尚須極力迅

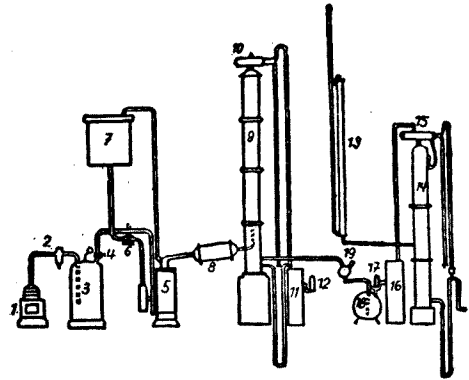
速通過混合氣體，氧量須有相當過剩之混合。如能注意此二事，則即無接觸劑，在 585°C . 亦能由乙炔發生 100% 之甲醛。但此時如使反應溫度上昇至 600°C .，則生成率降至 50%。

4. 甲醇氧化為甲醛 此為自古即知之一種接觸反應。1867 年，何夫曼 (Hoffmann) 使甲醇及空氣之混合體通過紅熱之金線上，發生不完全燃燒，而製甲醛。但此方法經過長久年月，始見諸實用。其主要原因為生產量過小及設備多障礙故也。例如當時製空氣及甲醇之混合體時，使空氣吸收於甲醇中，而甲醇之量過剩。然後通過此混合體於紅熱之接觸劑上，但其易於爆發。欲除去此種障礙，故有各種飽和器之發明。例如充填焦煤 (coke) 或其他多孔性物質於高圓筒中，而用為飽和器，且於圓筒及其外套 (jacket) 間通過熱氣、水蒸氣或熱水，以加熱至一定之溫度。然後由圓筒之上部注下甲醇，由下部向上部送入預先加熱之空氣，使空氣中飽和甲醇汽。飽和之溫度為 $53 \sim 54^{\circ}\text{C}$ 。

如此製成之飽和氣體，可導入多數細銅管中，以此等銅管為接觸劑而氧化。但管之入口，以沈降於輕石上之鉑充填，而用為引起氧化之發生接觸劑。反應開始發生後，銅管即過熱，而成接觸劑。使此生成氣體迅速冷卻於 $41 \sim 42^{\circ}\text{C}$. 則可獲約 40% 之甲醛水溶液，即甲醛液 (formaline)。

第 27 圖即此種氧化法之最近一例。先壓縮 (1) 空氣於 2 atm.，除去所含之油分及水分等，通過於濾清器 (2) 以除去塵埃，然後導入受壓空氣 (compressed air) 貯藏室 (3)。其次，由 (3) 連續導入空氣於甲醇之飽和器 (5) 中，但須預用導管中特備之空氣調節機 (4)，使流速一定

(6)。飽和器中有流速計、浮標、溫度計及自動調節甲醇流量之遮斷活門 (valve) 等。此外更以電的方法連結溫度調節機及蒸汽活門，使蒸汽活門自動開閉，而在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. 之範圍內保持一定之飽和溫度。然後導入已於飽和器中適當加熱之甲醇及空氣混合物，於粉狀接觸劑充填之多數銅管內，而行氧化 (8)。



第 27 圖

氧化器 (8) 以特殊之加熱器保持適當之溫度，但實際之加熱，僅於反應最初行之，反應進行後，則反須冷卻而避免過熱。以氧化所用之受壓空氣施行冷卻。由氧化器放出之生成物為氮、水蒸氣、甲醛及未反應之甲醇。導此等物質於精餾塔 (9)，用水冷凝之，可獲 40% 之甲醛及甲醇混合水溶液。施行分別蒸餾，使分出之甲醇再氧化。如此，1 日間氧化 600 kg. 之甲醇，用 3~4 atm. 之空氣 280 kg.，約可獲甲醛液 1200 仟克 (kg.)。接觸劑為普通之銅。但此外尚有各種接觸劑之研究。第 58 表為利用此等接觸劑之甲醛生成率，而此生成率即可視為此等接觸劑之相對 (relative) 活性度。

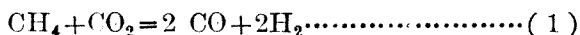
如利用混合接觸劑則收獲率激增。例如在反應溫度 420°C .，利用鉑與銅之收獲率為 77%，利用鉑與銀 (1:1000) 之收獲率為 96%。又最可嫌惡之接觸毒素為鉛。如有微量之五碳酰基 (carbonyl) 鐵存在，亦

第 58 表

接 觸 劑	生 成 率(%)	接 觸 劑	生 成 率(%)
沈澱於石棉上之金	71	還原銅	2.85
沈澱於石棉上之銀	64~60	細粉狀錳	2
沈澱於石棉上之銅	43~47	薄片狀鋁	1.5
沈澱於石棉上之鉑	5.2	還原鎳	1.08

可大減接觸劑之活性量及壽命；故飽和混合氣體，應通過熱至 200~300°C. 之不活性物質（例如玻璃、石英、陶器）之細片上，而分解除去五碳鹽基鐵。

5. 甲烷之氧化 氧化甲烷，而製造一氧化碳及氫之氧化劑，為水或 CO₂，但其接觸劑有多種。利用 CO₂ 之甲烷之氧化，可視為主依次式。



例如，利用鎳或氧化鎳，或此等接觸劑及負載體時，由純度 90% 之甲烷及過剩之 CO₂ 之混合氣體，於 900~1100°C.，大致可定量的製成一氧化碳及氫。故接觸劑之活性度可由容積之增加即膨脹率決定之。次表為膨脹率及甲烷變化率之關係：

第 59 表

膨 脹 率	甲 烷 變 化 率	膨 脹 率	甲 烷 變 化 率
88.0%	91.5%	41.1%	46.4%
62.5	72.5	40.4	47.5
54.1	63.9		

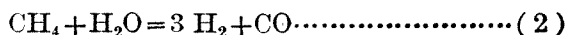
設以此膨脹率 表示各種接觸劑對於此氧化之活性度，則得第60表。

第 60 表

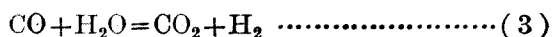
接 觸 劑	接觸劑容 積 (Cm ³)	溫 度 (°C.)	混合體 流 速 (l/hr)	時 間 (hr)	膨脹率 (%)
Cu+St.M. ¹⁾	17	830~900	2.2	2	0
Ki+St.M.	"	850	1.9	12	60~80
"	"	"	10	9	50
"	"	"	14	16	40
Co+St.M.	"	"	2~4	18	42~66
Fe+St.M.	16	"	2	10	1.5
Mo+St.M.	17	"	1.6	8	15~0
W+St.M.	"	"	2.2	5	0
Cu+Ni+St.M.	"	"	1.7~2.9	33	10~63
Ni+MgCO ₃	5	"	10	1	50
"	"	"	25	2	31
Ni+Gr.T.M. ²⁾	3	"	10	1	57
"	"	"	25	5	40
Al ₂ O ₃	14	"	2.2	6	19
Ni~Al ₂ O ₃	16	"	25	5	86
Co~Al ₂ O ₃	14	"	26	"	80
Ni~O ₁₂ O ₃ +St.M.	17	750	23	2	75
"	"	850	23	11	95
"	4.5	"	26	1	80
"	3	"	"	2	94
"	1	"	"	4	10~3
Ni~Al ₂ O ₃ +K.M. ³⁾	4	"	25	5	86~23
Ni~Al ₂ O ₃ +K.St. ⁴⁾	5	"	"	6	87~29
Ni~Al ₂ O ₃ +B.St. ⁵⁾	"	"	26	3	63~41
Ni~Al ₂ O ₃ +T.S. ⁶⁾	6	"	"	6	70
Co~Al ₂ O ₃ +T.S.	3	"	10	1	90
"	"	"	25	7	80
Co~Al ₂ O ₃ +Gr.T.M.	"	"	11	12	40~60
Fe~O ₁₂ O ₃ +St.M.	14	"	4	5	10

上表中，1) St. M. 爲陶製之細片狀負載體，2) Cr. T. M. 爲石墨製負載體，3) K. M. 爲陶製負載體，4) K. St. 爲共熔鉛玻璃及砂而製之人造石製負載體，5) B. St. 爲輕石製負載體，6) T. S. 爲黏土細片之負載體。

在美國，使石油分餾物施行蒸餾或分解，而獲分解氣體，復用以製造石油分餾之高壓加氫時所用之氧。如於 1 日能製高級阻爆汽油約 500 仟公升之工廠，則氫之生產量約爲 2,000,000 ft^3 。由分解氣體收回揮發油，以苛珀氏器及鹼性洗滌器等除去硫化物。混合此精製氣體於水蒸氣，送於充填接觸劑之管中，在 15 lbs./sq.inch 之壓力下，約加熱至 980°C.，則發生多量之氫及 CO；即



生成之混合氣體復與水蒸氣混合，導入充填接觸劑之換流器，約加熱至 850°，使發生水煤氣(water gas)反應。



由換流器放出氣體之組成爲 79% H_2 ，20% CO_2 ，1% 碳化氫及其他。以高壓壓縮此混合氣體，通過於鹽水，除去 CO_2 後(CO_2 之殘量 0.6%)，更壓縮於 3600 lbs./sq.inch，以備加氫時之用。

(2) 及 (3) 之反應詳情，容後述。

6. 乙炔氧化爲醋酸 乙炔可直接加水氧化而變爲醋酸，茲概述其過程如次。此過程如與舊法（使乙炔加水而成乙醛，然後氧化而生成醋酸）相較，則生成醛之中間作用不發生，故甚爲簡單。

其一法如次。以醋酸 400 分、水 100 分、硝酸汞 50 分及氧化鈾 10

分之混合物，於 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$., 處理乙炔 130 分及氧 90 ~ 109 分之混合物。此時乙炔以汞為接觸劑，加水而成醛，但在此瞬間，即以氧化銻為接觸劑而氧化，變為醋酸。利用此方法，則大致可獲定量的收獲量。

在其他方法，則混合少量之醋酸、硝酸、磷酸或有機磺酸於乙炔及等量之水蒸氣混合物中，置於耐酸鋼管內而壓縮至 $5 \sim 10 \text{ atm}$., 加熱至 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$. 而加水。如欲氧化所生成之醛，可壓入空氣或氧於反應管中。反應生成物則在冷凝後，分餾醋酸，同時收回用為接觸劑之酸。

此外，亦可利用沈澱於輕石或其他負載物上之金屬鈳、鉬或鉻，使乙炔、空氣及水蒸氣之混合物加水氧化，而製醋酸。其反應溫度為 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$..

7. 芳香族化合物之氧化 五氧化二鈳對於芳香族化合物之氧化接觸作用機構，前已述之(第二章)。即利用此接觸劑時，在 $350^{\circ} \sim 400^{\circ}\text{C}$., 可由苯製醌(quinone)及順丁烯二酸(maleic acid)、由蔥(anthracene)製蔥醌(anthraquinone)、由菲(phenanthrene)製菲醌(phenanthraquinone)、由萘製苯二甲酸(phthalic acid)及萘醌(naphthaquinone)、由甲苯(toluene)製苯甲醛(benzaldehyde)等。製造此接觸劑時，使鈳於半熔溫度加熱氧化，然後碎其生成之塊狀物。氧化鉬及鈳酸錫亦可用於同一目的。其中，鈳酸錫在比較低溫為活性，故於某種氧化為不可缺之接觸劑。例如由對硝基甲苯製對硝基苯甲酸(benzoic acid)，由對溴甲苯及對氯甲苯各製對溴苯甲酸及對氯苯甲酸等，分解溫度低之物質之氧化，皆用鈳酸錫為接觸劑。

此種接觸氧化皆為激烈之發熱反應，故欲增大收獲率時，須備吸收

反應熱之特殊器具，而防止生成物之分解。對於此目的，例如用某壓力下沸騰之汞或硫汽，圍繞反應管，或以他種液體圍繞之。試舉其實例於次。

橫截面 $5/8$ sq. inch 之多數管，各以距離 $3/16$ inch 而排列，管中置接觸劑。由上至下，使空氣與芳香族化合物，例如萘之混合氣體通過此管。置管之下部於汞中，以壓力調節汞之沸點，而自由變化其溫度。反應開始時，則利用電熱。以直徑 3'，高 4' 之換流器，可於 24 hr 中生成 10 t 之苯二甲酸。此時汞之消失量幾可不計。在汞外，亦可熔融硝酸鈉及硝酸鉀等，以調節溫度。

不用吸收反應熱之法，則可使接觸劑之活性度稍降，以減少反應熱，而使氧化順利進行。例如藪田貞治郎氏等混合鉬、鎢、鈾等適當量之酸性氧化物於五氧化二鉬，而緩和其氧化力；以此為接觸劑，用空氣使苯氧化，製順丁烯二酸 (maleic acid) 約 80%。

8. 烷族烴氧化為脂肪酸 氧化石蠟 (paraffin-wax) 而製之脂肪酸，雖不適宜以製化裝肥皂，但在其他工業用途則可充分代替天然之脂肪酸。其氧化物可大別為二：(1) 使烷族烴在高溫分解，然後氧化其分解生成物；(2) 以分子狀氧使烴直接氧化。(1) 法自昔即已發達，但無利用接觸作用者。關於(2)法，安藤一雄氏曾有論文獻發表。

最初使(2)之接觸反應實驗化者為 A. G.。即以汞為接觸劑，於 $115 \sim 125^\circ\text{C}$., 通過空氣於烷族烴中，經數日之久。如此，約可使 66% 之烷族烴變為脂肪酸。在此方法中，利用鋁製之鍋，間接使此鍋加熱，而使其不受氧化之惡影響。

此氧化作用又於反應溫度 $170^{\circ}\text{C}.$ ，以鹼類為接觸劑，於氧分壓 20 atm. 之高壓下施行時，可順利進行。此時若加入芳香族烴，則亦可使之同時氧化。但單獨之芳香族烴，則不能在此條件下氧化。由此現象，烷族烴之氧化機構甚為明顯。即烷族烴在第一級反應中，發生過氧化物，再於第二級反應中直接變為酸。

此外，鉛、四氯化鐵、錳之化合物等，對於此氧化亦為活性，然石蠟 (paraffin-wax) 即無接觸劑，如於 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}.$ 與空氣或氧長時間作用，亦能發生脂肪酸。例如於 $100^{\circ}\text{C}.$ 加熱 72 hr，可獲酸值 53 之生成物。但由無接觸劑之氧化而獲之生成物，皆呈黑色，而有刺激性臭氣。反之，在接觸反應中，不僅反應速度大，且反應時間短，故製品純白而有芳香。例如以 1% 之十八酸錳為接觸劑，於 $100^{\circ}\text{C}.$ 進行反應，則製品有收獲率 83%，皂化值 198，純白而有椰子油之香氣。此時用為接觸劑之十八酸錳，則先以水解作用而製游離之氫氧化錳，更吸收氫氧基，而成過氧化錳 (Mn-superoxide) 之水合物 (hydrate)。此水合物使烷族氫發生氧化，同時其本身還原為十八酸錳。故在此接觸反應中，水分為絕對必要，其最佳量為 2.5%。此時生成之酸混合物中，固體脂肪酸外，尚有 2- 羥基丙酸 (lactic acid)、纈草酸 (valeric acid) 及八酸 (caprylic acid) 等。試錄利用十八酸錳而氧化市上之各種烴之結果於第 61 表。

9. 表面燃燒 使由有機化合物或 CO 及氫等構成之氣體燃料，發生表面燃燒之接觸劑，其研究起於往昔，而繼續至今日。在比較低溫度，僅鉛等特殊物質能成此表面燃燒之接觸劑；但依接觸劑表面溫度之上昇，由於接觸劑之不同，而發生之差異逐漸減少，至 $1000^{\circ}\text{C}.$ 以上，

第 61 表

試 料	反 應 時 間	生 成 體 之 皂 化 值
希臘產之石油烷族	12 hr	208
褐炭焦油烷族(tar-paraffin)	"	206
頁岩油	19 hr	146
羅馬尼亞產斯賓多爾油	'	141
賓夕法尼亞省(Pensylvania)產石油分餾物	"	17

則各種多孔性物質對於單位表面略有同一之活性度。故在普通表面燃燒，不用特殊之接觸劑，而用多孔性之耐火物。即充填多孔性之骨骼體(skeleton) 或粒狀物質，於應加熱之物體周圍或管內，送入燃燒氣體而點火，則此種物質之表面燃燒旺盛，可使其燃料之熱效率顯著增大。

此外碳質物，例如油煙(carbon black)中混合少量之鹼金屬化合物時，其發火溫度顯著降低，如次表所示。

第 62 表

	水 分	揮 發 分	灰 分	發火溫度	發火溫度之降低率
原 試 料	2.7%	5.7%	0.1%	508°C.	—
加入 5% KOH	4.5 "	11.5 "	4.8 "	278°C.	45.3%
加入 5% K ₂ CO ₃	7.3 "	11.6 "	5.2 "	286°C.	43.7 "
加入 5% KCl	3.7 "	10.3 "	6.4 "	403°C.	20.7 "

此現象如與次述(1)及(2)之現象對照，則其間可認為有密切關係存在。即前述之(1)，利用水蒸氣使碳質物氧化，由於鹼金屬或鹼土金屬化合物之接觸而促進；(2)馬格納斯(Magnus)等所確認之現象，即鹼金屬化合物能增大碳質物之吸附力。

第九章 氨之合成

1. 固定空中氮之工業 由空氣分離氮，然後利用接觸劑，使由水之分解或其他方法所得之氫與之化合，而合成氨，乃在化學上及工業上均極重要之問題。在化學上，此問題為以熱力學而處理化學方法之應用；在工業上，為由空氣生產無限之氮肥料，更使硝酸及硝酸鹽之生產與天然物之智利硝石獨立，或為高壓工業之先驅，故尤為重要。反應性甚小之氮，如固定為氨，更由之生產相關聯之化學製品，即空中氮之固定工業，實為近代化學工業之一大偉觀。

利用接觸劑，使氮及氫二元素直接化合之接觸反應，已由勒沙特利爾(Le Chatelier)施行之，但其實際上之可能性，始由哈伯(Haber)及其弟子等證明。其研究之結果，由前述 Badische Anilin-und Soda-Fabrik (今日之 Deutsche Interessengemeinschaft für Farbenindustrie)公司中之多數優秀技術家，始能發達而成大規模之工業。歐戰勃發時，德國無製造火藥原料之智利硝石，而能決然發動者，謂為由於國內之氨合成及其氧化，已在工業上達於完成之域所致，亦非過言。

歐戰後，世界各國皆努力創設空中氮之製取工業，遂致發達以至於完成。故氨合成之工業，有各種方式之出現。在今日則固定為氨之氮量已超過其他副產物氫及智利硝石等之氮量，1930年全固定氮量約達900000 t.，硫酸銨量約達4500000 t.之巨。此種固定空中氮之工業，實為應用接觸反應之大化學工業之一。

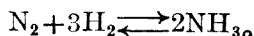
2. 合成氨之綱要 由氮及氫而合成氨之方法，爲使氮 1 容及氫 2 容之混合氣體在高壓下壓縮，又使其通過接觸室中加熱之接觸劑。由此可合成若干量之氨。其次，凝縮此氨，從新補加氮及氫於剩留之氣體中，使再通過接觸劑上。

壓縮混合氣體之壓力，依其方式而異，自 100 atm. 而至 1000 atm.。在芒生倪(Mont Cenis)式，爲 80~90 atm.；在 Haber-Bosch 哈伯式，爲 250 atm.；在卡差勒(Casale)式，爲 800 atm.；在克羅德(Claude)式，則爲 1000 atm.。

氨之生成以低溫爲宜，但無接觸劑時，需要極長時間，始能達於平衡點。在高溫(800~1000°C.)時，其達於平衡點，亦相當遲慢。故有利用接觸劑之必要。

混合氣體通過接觸劑一次而生成氨之%，自應爲接觸室中氨之平衡點所限制，此點則依接觸室中之溫度及壓力而定。但平衡百分率，如充分延長接觸劑及循環混合氣體之接觸，則可求得之。實際所得之%，主要爲循環之速度及接觸劑之活性度所支配。

3. 氨平衡 氨合成法與次述反應中所得之平衡點有關。即



吾人皆知，氨之等壓平衡常數爲次式所表示者。

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} \times P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

上式普通可由次之凡特荷甫(vant Hoff)等容平衡式之積分而求得之：

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

氮之生成熱 Q 可由實驗所測定之值，或由捏恩斯特 (Nernst) 熱定律而求得之。次述方程式與實測值甚能一致，對於計算頗為便利。

$$\log_{10} K_p = \frac{2095}{T} - 2.7884 \log_{10} T + 0.0003986 T + 2.6253$$

但大多數常用次之近似式：

$$\log_{10} K_p = \frac{2888}{T} - 6.134$$

由上列方程式之前者所計算之值與實測值甚相一致，如次表：

第 63 表

溫度 (C.°)	$K_p \times 10^4$	
	計算值	實驗值
561	21.1	21.3
620	12.6	12.6
631	11.5	11.4
700	6.83	6.8
704	6.64	6.56
710	6.35	6.46
722	5.87	5.82
801	3.57	3.56
812	3.35	3.38
901	2.08	2.13
914	1.95	1.99
952	1.63	1.68
974	1.48	1.48

以上錄之數值為基礎，關於氮：氮 = 3:1 之混合氣體，如表示其在各種溫度及壓力下平衡狀態之氮之%，則如次述第 64 表：

第 64 表

溫 度 (°C.)	平 衡 時 之 氮 %			
	1 Atm.	30 A. m.	100 Atm.	200 Atm.
200	15.3	67.6	80.6	85.8
300	2.18	31.8	52.1	62.8
400	0.44	10.7	25.1	36.3
500	0.129	3.62	10.4	17.6
600	0.049	1.43	4.47	8.25
700	0.0223	0.66	2.14	4.11
800	0.0117	0.35	1.15	2.24
900	0.0069	0.21	0.68	1.34
1000	0.0044	0.13	0.44	0.87

由上表可知，於某範圍內，溫度須低，而壓力須高。

關於壓力極高時之氮平衡，則有克羅德(Claude)及拉孫(Larson)之研究。

壓力為 1000 atm. 以下時，平衡之%如次表(Larson):

第 65 表

溫 度 (°C.)	平 衡 時 之 氮 %		
	300 Atm.	600 Atm.	1000 Atm.
400	47.0	65.2	79.8
450	35.8	53.7	69.7
500	26.4	42.2	57.5
550	19.1	31.6	41.2
600	13.8	23.1	31.4
650	9.9	16.0	20.7
700	7.3	12.6	12.9

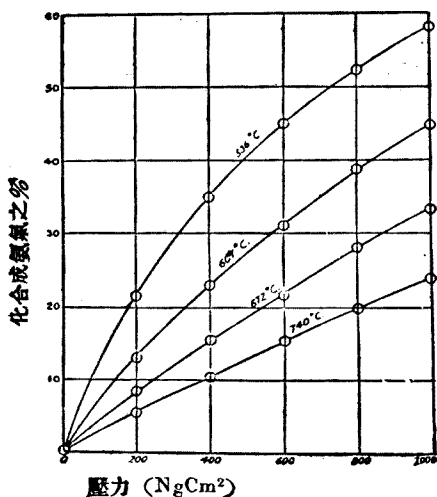
氨之平衡%與壓力之關係，如以曲線表示克羅德之研究，則如第 28 圖：

由上述可知，如充分利用高壓，則雖僅使混合氣體通過接觸劑一次，亦可合成充分比率之氨。工業上普通用 500~600 °C. 之溫度。

4. 溫度對於合成氨之影響 通過氫及氮之混合氣體於接觸劑上而發生氨時，其

實驗之生成%，在氨平衡之範圍內，與通過接觸反應室中氣體之速度及接觸劑之活性度有密切關係。氣體之通過速度，普通以對於接觸劑所佔之空間 1 l, 1 hr 中所通過之氣體之 l 數（標準溫度，標準壓力時）表示之，稱為空間速度 (space-velocity) (略記為 S. V.)。又接觸劑空間 1 l, 1 hr 所合成氨之 kg 數稱為空間時間收穫量 (space-time-yield), 略記為 S. T. Y.。

S. V. 對於 S. T. Y. 之影響在工業上甚為重要，自不待言。由反應曲線，可知最初合成氨之速度大，漸近於平衡%，則合成之速度漸降。故在一定容積之接觸室中，氣體之循環速度愈大，則 1 hr 之氨收穫量愈大。但每次之循環中，通通接觸劑後所生成之氨應於每次之途中收回。此事在麥克士特 (Maxted) 表中甚為明顯。第 66 表中，加助接觸劑



第 28 圖

於鐵接觸劑，壓力為 150 atm., 溫度為 530°C.

第 66 表

氣體之 S. V. 10 ³ ×	生 成 氨 之 %	S. T. Y.
10	11.1	0.8
50	6.9	2.5
100	5.6	4.3
200	4.3	6.2
300	3.8	8.2
400	3.2	9.2
500	3.0	10.8
600	2.7	11.6

由上表可知，S. V. 愈增加，則氣體通過一次所生成之氨%愈減，但 S. T. Y. 則愈增。

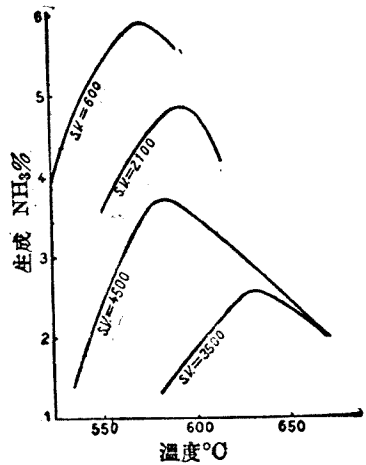
但在實際之工業上，氣體之循環速度不能無限增加。蓋氣體之速度極大時，氣體之熱交換甚為困難故也。故實際上，對於一定之熱交換器表面，因氣體循環速度而增加之氨收穫量，與有反對作用之熱交換不充分（可使應通過接觸劑之混合氣體發生不適當之溫度低落）間，有平衡存在，而此平衡點即成最大之 S. T. Y.。

如上所述，增高反應溫度，則平衡點之位置降低，頗為不利，但反應速度則因而增加。由於前述之理由，在工業的合成，則混合氣體通過接觸室一次所生氨之%，為在不近於平衡%之條件下而實際施行者，故對於氨生成量之決定，反應速度與平衡點位置有同等之重要性。即在低溫，則氨之收穫量少。此非因平衡點之位置低，乃反應速度小所致。平衡

點與反應速度雖有互相反對之影響，
但如使反應溫度漸增。則卒可使二
者達於氨收穫量為最大之最佳點。

第 29 圖為於各種溫度，使通
過速度為一定時，所生成之氨之%。
接觸劑為鐵與鉬。

由圖中之曲線，可知在一定條
件下，最佳溫度依通過速度之增加
而上升。



第 29 圖

5. 壓力之影響 壓力對於平衡

點位置之關係，前已述之。壓力對於氨之%及 S. T. Y. 之影響，則有哈

第 67 表

壓力 (Atm.)	S. V. $10^3 \times$	氨 %	S. T. Y.
20.4	4.2	1.82	0.053
20.4	21.6	1.66	0.255
20.4	59.8	1.33	0.55
20.4	126.0	1.06	0.94
49.6	7.6	3.93	0.21
49.6	24.75	3.38	0.6
49.6	64.8	2.77	1.28
49.6	150.6	2.0	2.12
113.6	5.2	7.63	0.28
113.6	28.5	6.42	1.3
113.6	74.4	4.78	2.5
113.6	174.9	4.18	5.2

伯氏等之研究，如次表：表中用 69% 氫及 31% 氮之混合氣體，於 515°C.，以碳化鈾為接觸劑。

如此，壓力增加，則 S. T. Y. 亦增加。此事在實際上考慮壓縮所需之動力時，甚為重要。此動力與壓力之對數成比例。即

$$W = k \log \frac{P_2}{P_1}$$

上式中，以等溫而自初壓 P_1 壓縮至終壓 P_2 時，所要之功為 W 。而 k 為依壓縮機之效率而異之常數。

次表為實際之結果，特舉之以供參考。

第 68 表

工 作 壓 力 (Atm.)	壓 縮 氮 1 公 噸 所需之動力(H. P. hr)	對 於 壓 縮 壓 力 (atm.) 之平均動力
50	740	14.8
75	810	10.8
100	870	8.7
150	940	6.3
200	1000	5.0

故不考慮機械之困難時，工作壓力愈大，則在動力關係上愈合於經濟。此外，在壓縮氣體之壓力為 1000 atm. 時，如假定波義耳(Boyle)定律為有效，則僅須較 100 atm. 時所需之動力更大 50%，即為充分。

6. 氮之合成工業所用的接觸劑 在可能之低溫度(例如 400~500°C.)，能使反應迅速達於平衡點之接觸劑，甚為必要。合成氮時可利用之接觸劑，如自文獻上求之，其數極多。哈伯氏等發見鐵及鈾最為活潑，而鐵、鎳、錳及週期表中第七族、第八族之其他金屬亦為適當。但事實上工

業所用之重要接觸劑，為價格廉之鐵族金屬；尤以用為鐵，再加 1 種或多種之助接觸劑即可矣。

鐵須用極純粹者。硫雖微量亦為有害，今述 B. A. S. F. 廠之一法如次。燒鐵於氧中，或加少量之碳酸鉀，熔於氫氧焰中，所得之氧化鐵，可碎為適當之大小，在可能之低溫下，於氫中還原，而最後之還原，則在工廠之接觸室內行之。此法極為有效。

此外，由於硝酸鹽或其他鐵鹽之分解，或由於沈澱法，亦可製優良之接觸劑，且通行甚廣。又純鐵之活性度，由於氧化鐵之性質而異。由 Fe_3O_4 所製者可視為最有效。

工廠中適用之接觸劑，依其製法，製造過程等而其活性度大異。在工廠中，不僅接觸劑活性度，即接觸劑本身亦非適用於工業者不少。例如對於毒素極敏感之接觸劑，雖其活性度大，在工業上亦不能謂為適用。

鐵如為單體，則不能謂為合成氨時活性度最大之接觸劑。又對於毒素相當靈敏，故亦不能謂為最適宜之接觸劑。貴霞爾 (Guichard) 及 華方 (Vavon) 氏等於 600°C . 及 100 atm. 時，以純鐵之活性度為 1，列舉各種單體接觸劑之比活性度，如第 69 表。

第 69 表

接 觸 劑	比 活 性 度
純 鐵	1
鉑	1.5
鎳	3
鈷	3
鐵 鉑	4

由上表可知加助接觸劑之鉬於鐵，則極為有效。

此外，鐵中如加微量之鹼金屬，氧化鎂，或其他氧化物為助接觸劑，亦極有效。拉孫 (A. T. Larson) 及柏魯克斯 (A. P. Brookes) 加 2% 之各種氧化物於鐵，為助接觸劑而實驗，得知矽砂、氧化鈦、氧化鉛、氧化鋁、氧化鈾、氧化硼、氧化鎂、氧化釷、氧化鈉、氧化鉀等之有效。二氏又加微量之混合助接觸劑於鐵，獲得更為有效之接觸劑。次表即示其結果，合成條件為 450°C., S. V. = 5000。

第 70 表

加於鐵之助接觸劑	氮 之 %	
	30 Atm.	100 Atm.
1.01% Al ₂ O ₃	5.02	9.0
0.35% K ₂ O + 0.84% Al ₂ O ₃	5.82	13.60
0.61% ZrO ₂	4.88	7.72
0.96% K ₂ O + 2.76% ZrO ₂	5.43	12.73
0.51% SiO ₂	4.67	7.49
0.57% K ₂ O + 0.75% SiO ₂	5.33	10.90

卡差勒 (Casale) 氏熔鐵屑及石灰於氧中，使所得之氧化鐵還原，而獲活性度大之接觸劑。Collet and Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd. 公司則熔 160 分之純氧化鐵及 56 分之石灰於 1200°C., 使所得之亞鐵酸鈣 (calcium ferrite) 還原而獲專利特許。

除上述者外，尚有種種之接觸劑，在其製造之原料中助接觸劑與鐵為化合之狀態而存在。例如吳德 (F. Uhde) 使亞鐵氰化鉀鋁 (pot. alum. ferrocyanide) 還原於接觸室內而用之。此種由鐵之氰化鉀鹽所製

之接觸劑，效率甚高，而富於耐久性，故用為比較低溫時之氮合成接觸劑，極為重要。關於此種鐵接觸劑之活性度，可參考密達西(A. Mittasch)及庫士(E. Kuss)之表如次。表中，混合氣體之 S. V.，對於接觸劑 1c.c.，為 1hr, 25l; 壓力為 90 atm.。

第 71 表

接 觸 劑	S. T. Y.(400°C.)	S. T. Y.(500°C.)
活性化鐵(B. A. S. F.)	0.77	1.52
亞鐵氰化鈣	0.53	1.15
亞鐵氰化鉀鋁	0.60	1.00
亞鐵氰化鋁	0.71	1.22

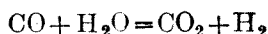
上表中，如以 B. A. S. F. 公司之接觸劑為標準，而求活性度之%，則可知亞鐵氰化鋁及亞鐵氰化鉀鋁，在 400°C. 時較在 500°C. 時，其活性度更大。如溫度更降，則可推知此等物質之比活性度更增加。要之，工業上之接觸劑為 $Fe-Al_2O_3-K_2O$ ，其他亦用純鐵而以鉛、鎢及其他金屬之氧化物為助接觸劑。

合成氮時之接觸作用機構，近年始自吸附之理論而研究之。有合成氮之接觸作用之物質，保有選擇的吸附氫及氮之能力，殆無疑義。此事在鐵已為明顯。鐵中有鹼類存在時，吸附量顯著增加，已有實驗上之證明。此事與鹼類為有效之助接觸劑之事實，互相一致。但鹼類及其他助接觸劑之精確機構，則尚未能闡明。孔士曼(Kunsmann)比較純鐵接觸劑及鐵鋁鹼類接觸劑之由於熱之放射游子與活性化熱；其結果發見，在活性度最大之接觸劑，其陽游子之放射及活性化熱為最大；故結論謂助

接觸劑之主要作用，為增加發生接觸作用之原子數(J. Franklin Inst., 1927 203, 635)。總之，由於助接觸劑之加入，鐵接觸劑表面之活性中心增大，故接觸作用亦加強。

7. 氫之精製 由水之電解而製氫，如電力充分低廉，則為最理想之氣體。蓋不含有氧以外之夾雜物故也，

製造氫之其他重要方法，為使水煤氣或水煤氣及發生爐煤氣(producer gas)之混合氣體，與水蒸氣作用。由是，一氧化碳變為等容積之氫及二氧化碳。



如此生成之 CO_2 ，易於除去。例如，高壓(25 atm.)下，以水洗滌，即其一法。

製氫之其他方法，為由焦煤爐氣體或其他燃料氣體，於低溫使氫分離。林德(Linde) 柏朗(Bronn) 二氏，及克羅德(Claude) 氏為此法之主要完成者。在林德柏朗法中，以常法精製燃料氣體，除去硫，壓縮於 10~15 atm.，以水洗滌，除去 CO_2 ，以氫氧化鈉洗滌，乾燥，以交換器及冷凍機冷卻於 -40°C . 除去易凝結之成分，更冷卻而導入分離塔之下，由上方流下液體氧，則二者於塔內，依逆流之定律而互相接觸。故燃料氣體中易於液化之成分，例如 CO 、甲烷等凝結，氫則不凝結而與汽化之氮混合，由塔之最上部導出。如調節氧化之氮量，則易於獲得適宜於合成氨之比率之混合氣體。

由上法所得混合氣體之成分，用為原料之燃料氣體及剩留氣體之成分如次表：

第 72 表

成 分	成 分 之 %		
	燃 料 氣 體	剩 留 氣 體	合 成 用 混 合 氣 體
氫	55.4	35.4	75
氮	7.3	4.2	25
甲 烷	26.9	45.8	—
一 氧 化 碳	4.8	9.6	0.05
氧	0.7	1.1	0.05
甲烷以外之烴	2.8	3.8	—
二 氧 化 碳	2.1	0.2	—
發 熱 量 (B.T.U. 1ft ³)	469	543	216

由上式可知合成用混合氣體雖相當純粹，但猶含微量之 CO、氧、水蒸氣、氣態之硫化物及磷化物，皆非除去不可。因此等物質之多數皆為接觸毒素故也。除去 CO 及氧之方法有多種，但利用接觸劑之接觸作用，則最為便利。其一法，為使混合氣體於 300°C. 或稍高之溫度，通過精製爐中之鎳上。而氧則可豫以加熱之銅處理，而除之。由此精製法，CO 加氫而成甲烷及水；甲烷僅有稀釋劑之作用，而不成毒素。又游離之氧與氫作用而生水。故此氣體須乾燥。此外，欲除去氧之最後微量，則含有銀或稀有土族（氧化鈾及氧化鋳）之銅接觸劑為有效。

硫化物之微量可利用上記精製爐中之接觸劑，一部由於吸附作用，一部由於使難於吸附之噻吩(thiophene)、二硫化碳及其他之硫化碳等變為硫化氫，而除去之。硫化氫如以鹼液洗滌，即易於除去。砷或磷之有機化合物之微量，亦可以同法除去之。水分可以普通之乾燥劑（鈉石灰

soda-lime, 氯化鈣等) 大致除去之。但欲完全除去水分時, 尚須於低溫以液態氮處理之。

如上所述, 原料氫之精製, 亦多利用接觸作用, 其施行甚為便利。

8. 合成氨之工業方法 關於此點, 在他卷中有其詳論, 故茲僅示其要綱。

(a) 哈伯-博西 (Haber-Bosch) 法 壓縮氮及氫之混合氣體於 200 atm., 導入充填接觸劑而有 500°C. 熱之接觸塔內, 然後使通過氨吸水塔, 使由塔頂注下之高壓水吸收生成之氨, 而剩留之氣體則復通過接觸塔。一方通過補充之新混合氣體。接觸劑為鐵, 而以氧化鋁等為助接觸劑。

(b) 克羅德 (Claude) 法 以壓縮機約壓縮於 1000 atm., 輸送於充填廢棄接觸劑之反應管, 加熱於 400°C., 使存在之微量一氧化碳變為甲烷及水蒸氣, 冷卻而除去水分, 然後導入接觸室, 冷卻由此室流出之氣體, 而使氨液化。接觸劑之製法則如次。熔鐵於氧中而使成 Fe_3O_4 , 加入少量之氧化鈣及氧化鎂, 注於水中, 使成 2~4mm. 之大小, 置接觸室中而使之還原。

(c) 卡差勒 (Casale) 法 壓縮氮及氫之混合氣體約至 800 atm., 加入含有氨之氣體, 使氨之含有量約為 3%, 經過油分離器、精製器而送於 500°C. 之接觸室, 然後使通過冷卻器, 而液化生成之氨。剩留氣體尚含有氨, 故使之循環如前。接觸劑為鐵, 而加以助接觸劑。

(d) 浮側爾 (Fausser) 法 利用電解氫為其特色, 使與氮混和, 壓縮於 250 atm., 送入接觸塔。此高塔中充填含有 4~5% 助接觸劑之鐵接觸劑。

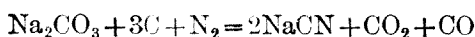
(e) 芒生倪 (Mont Cenis) 法 此法之特色為反應於 400°C ., $80 \sim 90$ atm. 之低溫低壓。壓縮混合氣體於 100 atm., 通過熱交換器而導入接觸室, 經熱交換器而送於冷卻器。接觸劑則為加熱亞鐵氰化鋁。

(f) 其他方法 此外, General Chemical Co. 法, 則反應於 100 atm., 利用以輕石為負載體之鐵 (有鹼類之助接觸); 其他尚有 N. E. C. 法, F. N. R. L. 法, 日本工業試驗所法等, 皆為類似於哈伯博西法或浮側爾法者。

第十章 氰化鹼金屬之接觸製造法

1. 總說 由碳酸鹼金屬、碳、及氮而製氰化鹼金屬之法，亦利用接觸反應。

1839 年湯姆孫(L. Thomson)發見加鐵於上述反應之碳酸鹼金屬及碳時，氰化鹼金屬之生成有顯著之促進。此方法在實際上甚為困難；因其製品在反應溫度之高溫則腐蝕反應器故也。但此法在歐戰中，主要由於卜黑爾(Bucher)之研究而復活。其反應如次式：



或
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{NaCN} + 3\text{CO}$$

此氰化鹼金屬不僅其本身為必要品，且製造時須以水處理氰化鈉



2. 氰化鈉之接觸製造法 此法中，使鹼灰(soda ash, 即碳酸鈉)、焦煤(coke)及鐵粉，以粉末狀而混合，通過氮而加熱至 900~1100°C。先碎焦煤成豆粒狀，混合少量之鐵粉，再粉碎至能通過 200 網目(mesh)之篩，加入所要量之鹼灰，加水混和而成可塑狀，以榨出機使成煉炭(briquette)狀，以加熱氣體乾燥之。碳質 50%、鹼灰 38%、鐵 12% 之比率為其一例。碳質則除焦煤外，石油焦煤更為適當。

如此製成之煉炭狀物質，裝填於電爐或蒸餾器(retort)中，通過氮而加熱。鐵製蒸餾甌雖其價廉，然其壽命短，普通約為 11~14 日。鎳製

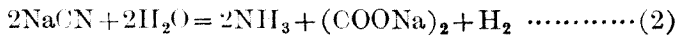
者遠較鐵製者耐久，但價甚昂。可利用含有氮之工業用氣體，例如發生爐煤氣(producer gas)等以代純粹之氮，但較純粹者其變化率甚低。故此種工業用燃料氣體之利用，大致不能謂為較純氮更有利。反應時間由於諸條件而異，但普通氮之吸收約以 3~6 hr. 而完成。

由上記之氰化物塊溶出氰化物時，利用液體氮。又製造氨時，利用水蒸氣，使氰化物塊或由此浸出之氰化物發生水解作用。

水解作用時，如於低溫(100~200°C.) 施行之，則發生(1)式之反應，生成氨，而剩留蟻酸(甲酸)鈉。



又如於 200~400°C. 間施行之，則主要發生(2)式之反應，而生成氨、草酸(乙二酸)鈉及氫。



又如於高溫(400°C. 以上)施行之，則主要發生(3)式之反應，氨以外，尚有碳酸鈉、氫及一氧化碳。



上述之(1)(2)(3)皆可發生氨，但固體生成物則依水解作用之溫度而各生成蟻酸鈉、草酸鈉及碳酸鈉。

格倫斜(Guernsey)及謝爾曼(Sherman)二氏謂，由上法而固定氮之反應機構如次。先由碳酸鈉之還原而生金屬鈉，復與過剩之碳化合而成碳化物，然後碳化物與氮化合而生成氰化物。僅在上述之最後反應，鐵有接觸劑之作用。

此方法中，爐之材料，工業上之處理，加熱法等皆有相當之困難，又

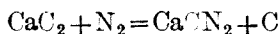
一方面因利用氫及氮之合成法發達，故今日在氨之製造自不待言，即在氰化物之製造，亦無採用此法者。

原及村田氏發見，以木炭吸收氯化鐵溶液，乾燥，或用水蒸氣而變成氧化鐵，然後與鹼灰共同加熱，亦可製造氰化物，且其結果較卜黑爾法更為優良。

第十一章 石灰氮之製造及接觸作用

1. 製造石灰氮時之接觸劑 石灰氮(calcium cyanamide, 或 lime-nitrogen)可用為尿素之原料,或直接用為氮肥料,而為極重要之化學工業製品之一。自碳化鈣成工業製品,而有大量之生產以來,多數研究者欲利用之為固定空中氮之原料。其結果, 1904 年至 1908 年間佛蘭克(Frank) 及卡羅(Caro)二氏建立大規模之石灰氮工廠。

其法為加熱碳化鈣於 800~1000°C., 而通過氮氣流於其中。



莫瓦散(Moissan) 氏謂:純粹之碳化鈣在 1200°C. 以下,則不能固定氮,但商品之碳化鈣,則能於稍低之溫度固定氮。此事可解釋為由於商品碳化鈣中存在之少量金屬氯化物之接觸作用。

斐爾斯特(Foerster) 及爵可畢(Jacoby)二氏混和 10% 之氯化鈣於碳化鈣中,則雖於 800°C. 之低溫,亦可使碳化鈣量之 20% 以上之氮固定。

在更高之溫度,例如 1200°C. 或其以上,則氮直接加入而氰化鈣 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 之生成甚為明顯。故金屬氯化物接觸劑之作用,不僅降低反應溫度,且同時可避除氰化物之生成;但自他方言之,又使製品成收濕性而降低其品質。故以氯化鈣為接觸劑之法,不能謂為工業上所常用者。

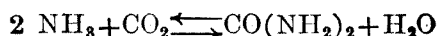
2. 石灰氮之工業製造法 今示工業製法之一例如次。擊碎碳化鈣,

加於電爐中，致過氮之氣流而加熱。電爐為鐵製鼓形物(drum)，內部以耐火磚掩蓋，而以碳棒為電極。普通連結多數鼓形物以實行製造。

反應為發熱的，故最初加熱後，即可利用反應熱而進行。溫度應使不超過 1000~1100°C。由此法，28 hr. 中約可吸收 20% 之氮。其次使電爐放冷，取出生成物，擊碎，以水洗滌，主要用為肥料而供給於市上。

其他之方法，則用長地道形之窯，以煤氣加熱，使多數上載碳化鈣之車逐漸通過此窯中，同時使氮之氣流通過。或使含有氯化鈣或氟化鈣之碳化鈣粉，由直立窯之上方漸次降至下方，以電加熱，氮則由下方而通過上方。

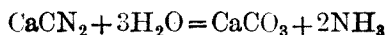
石灰氮之主要用途，乃直接作為肥料，其他之用途，則為於 70~80°C，以少量之硫酸處理其濃液，使變為尿素。但由此石灰氮製造尿素，實非合於經濟之方法，故應用其尿素而為肥料，甚為困難。近來在工業上，由氨及二氧化碳直接合成尿素。德國 I.G. 公司之方法為混合 2 容之氨及 1 容之 CO₂，而加熱於 50~100 atm. 及 135~150°C。是時有次之反應發生：



但此法非接觸反應，故茲不詳。

以過熱水蒸氣使石灰氮分解，則發生氨。

即



關於石灰氮，在本大全第三冊中有詳細之記述。

第十二章 脂肪油之加氫

1. 總說 有鎳、銅、鉑、鈀等金屬存在時，氫能於比較低溫與各種不飽化合物或氧化合。自十九世紀後半以來，有利用各種金屬以行接觸加氫之研究。以前難於製造之各種物質，在今日則皆易製之。且其中多有工業的發達者。例如環己烷(cyclo-hexane)，如以鎳為接觸劑，則易由苯及氫直接製造；利用萘之加氫而製四氫萘(tetraline)或十氫萘(decaline)，如有鎳接觸劑之存在，則易於進行。或由於油酸(oleic acid)之加氫而生成十八酸(stearic acid)，由於脂肪酸之加氫而發生固態脂肪等，皆為其例。又石炭之液化，石油之加氫等，皆為利用特殊接觸劑之加氫反應也。其中，脂肪油之加氫即硬化油工業，為最重要油脂工業之一。

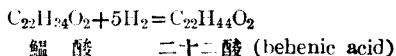
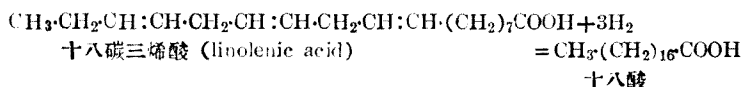
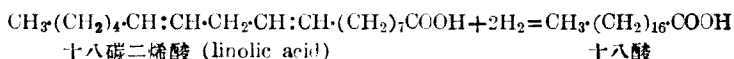
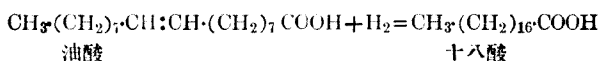
天然脂肪之生產較脂肪油多，但其用途則更廣。故脂肪之經濟的價值普通高於脂肪油。脂肪及脂肪油之差異，在外觀上則前者在常溫為固體，後者為液體；但其化學的成分，則前者以飽和脂肪酸之甘油酯(glyceride)為主，而後者則多為不飽和脂肪酸之甘油酯，其差別甚小。故使後者加氫，則成飽和脂肪酸之甘油酯，即固體脂肪。

此種加氫，如利用適當之接觸劑即可進行，即僅為接觸反應之一應用而已。

加氫脂肪油，即硬化油(hardened oil)之原料，應用最低廉之脂肪油(例如大豆油或魚油等)，在經濟上自為當然之事，但其品質極為優良，不僅其熔點高而可與牛脂匹敵，且絕無其原料油(例如魚油等)之

惡臭，可用於與牛脂等固體脂肪相同之目的，例如用為食用油脂、蠟燭原料、肥皂原料等。

2 脂肪油之加氫反應 脂肪油之主成分為各種不飽和脂肪酸之混合酸基甘油酯。故其加氫發生於不飽脂肪酸之雙鍵 (double bond) 部。茲為簡單計，僅論脂肪酸，則加氫反應如次式所示：



上例中，飽和酸之熔點較不飽酸更高。其甘油酯亦有同樣之關係。

如更精細檢查上記之加氫反應，則可知其為極複雜之反應。在油酸 (oleic acid) 之加氫，僅有 1 種生成物，即十八酸；但在有多數雙鍵之脂肪酸，則由其部分的加氫，而發生各種同素異性物。此等同素異性物普通有不同之物理性質，故施行部分加氫後之硬化物，縱令其加氫之程度雖相同，但亦由反應之條件。而熔點大異。

部分加氫油之物理性發生不規則之表現者，尙有其他原因。蓋加氫之比率雖相同，但天然脂肪油所含有之各種脂肪酸，能發生選擇的加氫故也。例如混合酸基甘油酯中，如含有油酸及十八碳二烯酸，則大致應遵守質量作用定律，而二酸同時發生比例的加氫，或二酸各發生選擇的加氫。且甘油 (glycerine) 為三元醇，故更為複雜。即三油脂 (tri-olein) 亦

由 α 及 β 之位置，而應有不同之加氫油。

由於此種同素異性物之可能的存在，天然脂肪油（混合酸基甘油酯之混合物）與氫之反應經過，極為複雜。天然脂肪油之成分中氫之分配狀態，由於製造硬化油之條件，而受顯著之影響，自無疑義；故以碘值所示硬化油之某種不飽和度，實不能表示其精確之理論性質。

希爾敵區 (Hilditch) 及謨爾 (Moore) 發見，含有十八碳三烯酸，十八碳二烯酸，及更高度不飽和脂肪酸之脂肪油加氫時，在十八碳三烯酸衍生物之量降為 10% 以前，飽和酸衍生物之%不增加。此事即表示不飽和度高之脂肪酸有選擇加氫之性質。

次表為利用銅接觸劑，使棉子油加氫之結果。

第 73 表

試料之號碼	碘 值	混 合 脂 肪 酸 之 成 分		
		飽和脂肪酸%	油 酸 %	十八碳三烯酸%
0(原料油)	109.1	24.7	23.8	51.5
1	100.8	25	34.5	40.5
2	96.1	25	40.5	34.5
3	77.4	25	60	15
4	72.1	27	62	11
5	65.2	28	68.5	3.5
6	57.5	33	67	0

由此表可知，在十八碳三烯酸之大部分還原為油酸或其同素異性物（異油酸及順油酸 elaidic acid）以前，其加氫而成飽和酸之作用不發生。

中村三男氏使大豆油適當發生部分的加氫，壓榨而得不乾性油，可與山茶油相比擬。此亦可由上述理由說明之。

有 1 個雙鍵之油酸等加氫而變為異(iso-)油酸，則更為複雜。異油酸之熔點與油酸不同，其組成稍不確實，而雙鍵之位置亦異。在各種脂肪油之加氫中，異油酸對於油酸之比，依加氫之條件及方法而異。溫度之上升，普通使異油酸之生成增加。

異油酸甘油酯，即異油脂(iso-olein)，製為肥皂時，對於水之溶解度小，又較油酸鈉更乏起泡性。異油酸之結晶性與飽和甘油酯相異，故作為食用脂時，外觀上發生影響。含有游離異油酸之物質，用為蠟燭之原料時，稍過於脆。故硬化油中，普通不希望有異油酸存在。異油酸之存在，亦為硬化油不能完全代替牛脂等之理由之一。

不飽脂肪油之加氫中，常有利用接觸劑之必要。即混和微量之接觸劑於脂肪油，約於 180°C. 噴入氫，即可施行加氫。在工業上普通用還原鎳為接觸劑。

3. 脂肪油加氫用之接觸劑 如無接觸劑之存在，脂肪油加氫反應之速度極為遲慢，實際上可視為不發生反應。故須加入接觸劑，而促進加氫反應之速度。

製造硬化油用之接觸劑，如鈀及鉑等貴金屬，則其活性度之大，其作用溫度之低，皆為極優良之接觸劑，但因其價昂，故工業上不能用之。工業上幾專用鎳接觸劑。

工業用鎳接觸劑，須有適當之活性度，須能保持適當之活性度於相當長時間，且須在加氫後，能易由硬化油中完全除去。

由理論可知以電的方法所沈澱之鎳表面，或表面平滑之鎳鉤屑等，幾無接觸的活性。反之，粗糙金屬鎳之表面，則有接觸的活性。僅僅激烈之掐抓，亦可使金屬表面稍活性化。蓋鎳表面變為粗糙，而成鎳原子有不規則之突出狀態之表面，其突出尖端之鎳原子使接觸作用進行故也。使鎳金屬片之表面活性化之他法，為浸金屬片於碳酸鈉之稀薄溶液中而為陽極，以適當之電流密度而施行電解，或浸於一定濃度之次氯酸鈉(Na-hypochlorite)之稀薄水溶液中。由此等方法，金屬片之表面成氧化物，故以水洗滌，乾燥，置於加氫器中，約於 250°C. 加熱於氫氣中，而使發生活性表面。此種片狀或粒狀之接觸劑可用於連續式硬化法（固定接觸劑，而通過脂肪油及氫於其中，以行接觸反應之法）。

但今日普通所用之硬化法為不連續式，而是時所用之接觸劑，普通為粉狀還原鎳。此還原鎳為在適當調節之條件下，使沈澱之氫氧化鎳或碳酸鎳於氫中還原，而製者。

試舉其製法之一例於次。加氫氧化鈉液於硫酸鎳之水溶液中，使氫氧化鎳沈澱，以水充分洗滌，除去可溶性之鹽類，然後乾燥，置於氫氣流中，或燒灼而使成氧化物後，方置於氫氣流中，加熱至 300 ~ 350°C.，而施行還原。還原終了後，復放於氫中冷卻，然後置於欲硬化之原料油中。

如使此種鎳接觸劑生成於適當之負載物，例如矽藻土、輕石粉、石棉粉、凝膠狀矽酸等之表面上，則較單獨之鎳接觸劑更能用於高溫。薩巴契 (Sabatier) 及客爾柏 (Kelber) 氏等謂：單獨之鎳接觸劑，在 300°C. 以上，則其活性度幾消滅，但如有負載物，則能耐更高之溫度（例如 500°C.）。此種有負載物之接觸劑能耐高溫之理由，可說明如次。鎳接觸

劑表面之鎳原子中，有不規則之排列粒子存在於負載物之耐火性原子或分子間，故可防止高溫時鎳原子中相隣接者之互相熔合及吸附。

如上述，使鎳接觸劑吸附於負載物上時，不僅可使其能耐高溫，且可使還原前之濾清及水洗易於施行，又可使加氫後接觸劑與硬化油易於分離（利用濾清法）。

此種負載物之加入法，文獻中多謂可使負載物懸游於硫酸鎳之水溶液中，然後以氫氧化鈉液沈澱；但更佳之方法為以氫氧化鈉沈澱後，加入負載物。蓋因如用前法，沈澱於負載物之孔穴或間隙中之鎳，能發揮其作用者甚少，而由全體言之，效率降低故也。

此外，以氫氧化鎳或碳酸鎳沈澱時，溶液之溫度、濃度及沈澱之方法等對於生成之接觸劑之活性度有何影響，亦有研究之結果，但皆從略。

如用粒狀之輕石或耐火黏土等為負載物，則可獲粒狀之鎳接觸劑，在連續式硬化油法中亦可與前述之片狀鎳接觸劑同樣利用。

接觸劑之濕式製法 加適當之鎳化合物於欲硬化之脂肪油中，於氫中約加熱至 250°C ，使接觸劑生成，然後於適當之溫度加氫。上述者即接觸劑之濕式製法，已由二三研究者發表。貝德霍德 (Bedford) 氏等謂：氧化鎳之還原，可以此法行之。

田中及小林氏謂：在欲硬化之脂肪油中，施行上述氧化鎳之還原，事實上為不適當。蓋因氧化鎳之還原，需要 250°C 以上之溫度，但在此溫度，有脂肪油之分解乃至變質發生，而不能得優良之淡色硬化油故也。故田中氏等提議如次。欲應用此種濕式法於氧化鎳或氫氧化鎳時，

可用密閉之高壓器，使氧化鎳懸游於汽油、苯、流動石蠟等介質中，用高壓氫，加熱於適當之溫度，而使還原，然後使還原接觸劑由介質分離而用之。如用此法，則有力之鎳接觸劑頗為易得，特於用苯為介質時，即在 180°C . 之低溫亦能使氧化鎳還原。

田中氏等又發見於液體介質中，以高壓氫使混合銅鎳氧化物或氫氧化物還原，亦為便利之濕式接觸劑製造法。此時還原溫度低，故亦可直接利用欲硬化之脂肪油為其液體介質。試說明於次。

混合接觸劑 1913年杜瓦(Dewar)及李伯曼(Liebmann)發見鎳銅混合氧化物遠較氧化鎳能於低溫度還原。例如，硝酸鎳中約加其10%之硝酸銅，由此混合液沈澱鎳銅之氫氧化物，以常法還原時，僅於 170°C . 即能完全還原。凱策(Kaysor)氏謂：碳酸鎳中加銅粉，能於 180°C . 以下之溫度，於油中還原。阿姆斯特朗(Armstrong)氏等推測碳酸鎳中加入數%之碳酸銅時，可於低溫還原。但關於此種低溫還原所得接觸劑之活性，則無詳細之報告。

田中，小林氏等發見，欲硬化之脂肪油中直接加入混合銅鎳氧化物或混合銅鎳氫氧化物，又加酸性白土為助接觸劑，於高壓氫中加熱，則在頗低之溫度，可還原為混合金屬接觸劑，且可使脂肪油之硬化於低溫迅速進行。特於比率為Cu:Ni=75:25之混合氧化物或氫氧化物，其還原溫度最低，故脂肪油之加氫，亦可於低溫迅速進行。

4. 硬化油工業用氫之精製 硬化油工業中所用之氫，須充分純粹。氫中之不純物，依氫之製法而異，但普通之主要不純物為硫化物，CO，過剩之水蒸氣及過剩之氧。

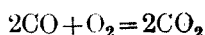
在電力低廉之處，以用由水之電解或電解鹼工業中副產物之氫為適宜。不然，則普通以水煤氣使氧化鐵還原，復以水蒸氣氧化而發生氫；或利用水煤氣之接觸分解而製之。

有害之不純物中，硫化物如用含水氧化鐵，用普通煤氣工廠中之氣體清淨器，即易於除去。水蒸氣可以冷凝器(condenser)冷卻，然後以氯化鈣或生石灰乾燥之。

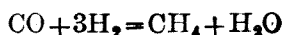
一氧化碳普通為利用水煤氣等氣體而製之氫中所含之不純物。此氣體對於接觸劑之有害作用，在高溫則比較輕微，但在製造硬化油之低溫時，甚為有害。可用下法之一以除去之。

(1) 含有銅鹽之氨液洗滌器(scrubber)中，壓入氫氣，使其通過，即可除去一氧化碳。

(2) 氫中加約 1% 之氧，約於 100~150°C. 使其通過鐵、銅或錳之氧化物混合接觸劑中。由此法，CO 即變為無害之 CO₂。



(3) 使氫通過 250°C. 或以上之溫度之鎳接觸劑上。則 CO 變為甲烷。



甲烷雖非毒素，但亦稍使加氫反應遲延。

5. 脂肪油之精製 欲硬化之脂肪油亦須充分精製。此精製之目的，主要為除去接觸毒素，而非普通所謂之精製。用普通之精製法，自可同時除去毒素之一部分，但尚須利用特殊之方法，儘可能而完全除去之。使接觸劑之活性度永久保持，且由此而用比較少量之接觸劑製多量之

硬化油，由此種經濟上見地言之，毒素之除去，甚為重要。脂肪油所含有之接觸毒素為有機性硫化物、氧化聚合物、腐敗生成物、膠狀黏質物、蛋白質(protein)等。游離脂肪酸如不過多，則不須除去。水分雖無完全除去之必要，但應依普通之方法，極力除去之。蓋因鎳及負載物皆有吸水之性質，即在 180°C . 之反應溫度，其表面亦吸附水之薄層，故能妨害接觸劑表面與反應物之接觸。

前記之接觸毒素，即有微量亦能先在接觸劑表面發生選擇的吸附，故對於加氫反應之進行極為有害。

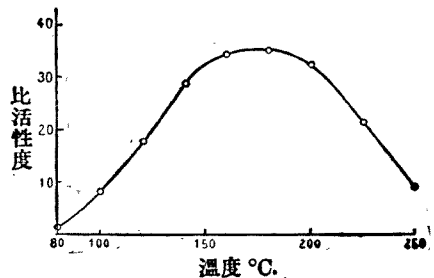
關於脂肪油之精製，在普通所行之硫酸洗滌、鹼類洗滌外，吾人尚須利用酸性白土等吸附性物質之處理。此種酸性白土，對於其他精製法不能除去之某種毒素，能吸附於其表面而除去之。關於此等精製法，可參考本大全第 8 冊。

6. 加氫法（硬化油之製造） 使精製脂肪油於反應溫度加熱，加入鎳接觸劑，導入氫氣，繼續加熱。

利用鎳接觸劑使脂肪油加氫反應之最佳溫度，普通為 $170 \sim 180^{\circ}\text{C}$.

例如，橄欖油之加氫，其反應溫度與鎳接觸劑之比活性度之關係，大致如第 30 圖之曲線。

此種活性度為視(apparent)活性度，而為接觸劑之真實之活性度與氫對於脂肪油之溶解度等所支配。但在通常工業上



第 30 圖

所用之壓力，則氫對於脂肪油之溶解度自依溫度之上昇而減少。故接觸劑之真實活性度，可認為在 $170 \sim 180^{\circ}\text{C}$. 以上之溫度時，依溫度之上昇而增大。又溫度如上昇過高，則開始生成各種分解物，發生毒素之作用，或對於製品之品質發生惡影響。有此多種理由，故今日硬化油之製造工業，其反應溫度以 180°C . 為最高限度。但此溫度為油之溫度，乃純粹由實驗而獲得之結果。

加氫反應為發熱反應，故在接觸劑表面之接觸點，其溫度應遠較反應器內之工作溫度更高。而其熱不斷移於周圍之油。故在硬化反應之最盛時，反應器內油之溫度顯著上昇。在普通之工業條件，則可見有較最初之溫度更高 30°C . 或以上之溫度上昇。故此後非以適當之冷卻方法調節溫度不可。但此溫度之上昇，由於反應器所放出之輻射熱損失量，及反應之進行速度等而異，自不待言。故使原料油加熱至反應溫度之工作多不於反應器（硬化器）內施行，而於其他之豫熱器中行之。此事不僅對於使工作易於施行有關係，且在提高反應器本身之工作效率上，亦為必要。由此豫熱器導入原料油於反應器中，必要時可使成真空，數分鐘後，充分除去水分，然後加入鎳接觸劑，而導入氫氣。

反應器之形式有各種。其要點皆為使含有接觸劑之原料油與水充分接觸，而不使接觸劑沈澱。

反應器普通為甚高之圓筒，導氫於其中，利用其發生氣泡之現象而施行攪拌。亦有特備攪拌機者。此種攪拌式之反應器中，有為橫臥式圓筒形者，其內部有特殊之攪拌機。

此外，有使內含接觸劑之原料油循環於氫中之循環式反應器。此式

有各種設計，採用者頗多。

上述之各式中，鎳對於原料油之比率皆在 0.2% 以下。

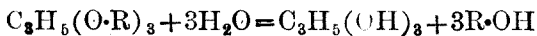
又有次之方法，即固定接觸劑於反應塔內，由塔頂使原料油流下，由下方導入氫氣而使上昇，使原料油與氫於接觸劑中接觸。硬化油成熔融狀而不斷自下方流出，故此法亦為連續式之一種。

田中氏等研究利用高壓氫之加氫，發見在 10 atm. 以上之高壓，則氫對於脂肪油之溶解度反依溫度之上昇而增加；而由理論上說明使用高壓氫時，即在高溫度，加氫反應亦受顯著之促進；又以實驗證明之；且發見在高壓反應器中，鎳銅混合氧化物易於直接還原，而生成接觸劑。在 30 atm. 以上之高壓，加氫反應之速度大，故亦易於連續進行。由此等理由，田中氏確認利用高壓氫時脂肪油之連續式高壓加氫法有工業的價值，而不吝為之推獎。

施行適當之加氫後，硬化油應於未放冷前濾清，而除去接觸劑。如此所得之硬化油即可成商品。如欲更加精製，則可以酸性白土處理，或更於真空中加熱，有必要時可適當導入普通蒸汽，過熱蒸汽或不活性氣體，而使之脫臭。

第十三章 油脂工業上接觸反應之應用

1. 油脂之水解作用（脂肪酸及甘油之製造） 使脂肪油及脂肪發生水解作用，而製脂肪酸及甘油，為今日重要之油脂工業之一。



工業上施行油脂之水解作用，其方法如次：（1）高壓法，（2）硫酸法，（3）特維契爾（Twitchel）氏法，（4）酵素法（解脂素 lipase 法）及（5）克來畢次氏法等。其中，高壓法、特維契爾氏法及酵素法為應用接觸反應之方法。高壓法為置油脂於增壓鍋（autoclave）中，加少量之氧化鋅（或再加鋅粉）、石灰或氧化鎂，導入 6~8 atm. 之水蒸氣而加熱之方法。加入之金屬氧化物變為肥皂，而形成乳化狀態，故能增大水及油脂之接觸面，促進高壓蒸汽所引起之水解作用。用此方法，於 8~10 hr.，可行 90% 以上之水解作用。

特維契爾氏法為混和少量之特殊硫酸性分解劑於油脂中，利用普通之水蒸氣，而於常壓施行分解。特氏所發明之分解劑為芳香族化合物之磺基（sulfo-）脂肪酸，有特殊之製造法。例如，加油酸（oleic acid）或脂肪油於苯、酚或萘中，於 30°C. 以下之溫度攪拌，而同時加濃硫酸，使其硫酸化，然後除去大部分之硫酸。其主成分，依據契氏，為 A(HSO₃)-C₁₈H₃₅O₂，而 A 為芳香族基。

近年在德國有多數類似之分解劑出現，例如以「接觸」（Kontakt）等商名而販賣者，皆為各種物質之硫酸化物。

此等特氏分解劑皆爲有力之乳化劑，又有生成氫游子而不爲熱所分解之特性，故能爲促進油脂之水解作用之接觸劑。

酵素法，即解脂素法，爲以酸使解脂素 (lipase) (蓖麻子中以酵素母質 zymogen 之狀態而存在之分解油脂酵素) 活性化，而使用之方法。此法有在 40°C. 以下作用之特徵。關於此法，第 20 章有詳細之記述。

2. 脂肪油之加氫 脂肪油中混和鎳接觸劑之微量，導入氫氣，約加熱至 180°C.，加氫於未飽和之結合，而製造固體脂肪，是爲硬化油工業，乃主要之油脂工業也。在第 12 章中已有記述，又本大全第 12 卷中亦有詳論，故茲從略。

3. 熬油 (boiled oil) 及乾油膠 (linoxyn) 之製造及其應用 亞麻仁油、桐油、荏油等乾性油與其他之不乾性油或半乾性油相較，則其乾燥比較迅速，但亦需要 3~5 日。故難用於塗料工業及其他之用途。欲更增加其乾燥性，則須混和促進氧化之接觸劑於此等乾性油中。此種接觸劑稱爲乾燥劑 (drier)，其所處理之油稱爲熬油 (boiled oil)。

乾燥劑可用鉛、錳、鈷等之化合物，例如氧化鋁、鉛丹、硼酸鋁、硼酸錳、脂肪酸鹽、樹脂酸鹽等。

熬油較生亞麻仁油 (linseed oil) 乾燥更速，普通可於 12 小時以內乾燥。蓋由於溶解之乾燥劑之接觸作用，空氣中之氧傳達於油中更速故也。

熬油中如加顏料，然後研磨，則可製油漆 (oil-paint)；又溶解樹脂類於熬油中，而製假油漆 (oil-varnish)。此等油漆類之製造，構成今日塗料工業之主體。

上述之熬油中如約在 240°C . 更導入空氣,使其氧化聚合,則卒至膠結而成樹膠狀固體。是謂之乾油膠 (linoxyn)。乾油膠如與樹脂類熔合,更加以軟木粉、木粉等,然後壓附於黃麻布等,則可製油漆布 (linoleum)。

此外,印刷用油墨、油布、油紙之製造等,亦為類似之應用。

4. 其他應用接觸作用之油脂工業 應用接觸反應之油脂工業,除上述以外,為加防止氧化劑於油脂類之應用。例如油灰 (putty) 之製造,加入防止氧化劑,以防貯藏中之乾燥及硬化;或加防止氧化劑於半乾性油 (例如大豆油) 中,而用為潤滑油或急冷 (quenching) 油。防止氧化劑為 α -萘酚、 β -萘酚、對二羥基苯 (hydroquinone)、1-2-3-三羥基苯 (pyrogallol)、鄰硝基酚、二硝基甲苯、二硝基苯等。此等物質抑制油脂之氧化,故可謂為負接觸劑。參照本大全第 8 卷。

第十四章 芳香族化合物加氫及還原工業

1. 總說 一般言之，苯核之加氫，較脂肪族之不飽碳鏈更不易。故普通需要更強有力之接觸劑。例如利用銅接觸劑時，乙烯苯 (styrolene) 僅其傍鏈加氫，但如用鎳接觸劑則傍鏈及核皆加氫。又適當選擇條件，則可使其傍鏈先加氫，其次使苯核加氫。

苯、意 (anthracene) 等縮合芳香族核亦可加氫。

由於加氫，苯變為環己烷 (cyclo-hexane)，萘變為四氫萘 (tetraline) 或十氫萘 (decaline)。皆在工業上有其應用。又酚 (phenol) 亦易於接觸的加氫，而成環己醇 (cyclo-hexanol)。其他萜類 (terpene)、吡啶 (pyridine)、喹啉 (quinoline)、生物鹼 (alkaloid) 亦可由於接觸劑而加氫，但在工業上不重要。

2. 苯之加氫 最初利用鎳接觸劑，使苯加氫而成環己烷者，為 1901 年薩巴契 (Sabatier) 及山得蘭 (Senderens) 二氏。二氏使苯飽和於氫，然後通過 180°C. 之加熱鎳接觸劑中。此時之反應如次式：



在此種氣相反應中，鎳較其他之接觸劑為有力。鈷接觸劑在 180°C. 為活性，但愈使用則其活性愈減。鉑墨較上二者活性度更小。但皮斯 (Pease) 及瑟旦姆 (Purlum) 二氏報告，於 150° C.，由氧化銅逐漸還原之銅接觸劑，能在氣相使苯還原，成績甚良。

其後側林斯基 (Zelinsky) 及特羅瓦頗洛克 (Turowa-Pollak) 二氏

(Ber., 1925, 58, 1298) 用各種接觸劑，使過剩之氫與苯汽，以 1 分鐘 (min.) 0.015 克之比率，於氣相通過長 29 cm. 及直徑 0.7 cm. 之接觸媒層中，測定其生成物之折射率(n)，而比較其結果。苯之 $n_{22} = 1.4982$ ，環己烷之 $n_{20} = 1.4269$ 。接觸劑以石棉為負載物，含有 30% 之金屬。其結果如次表：

第 74 表

接 觸 劑	生成物之折射率(n)	
	加氫溫度 100~110°C.	加氫溫度 175~180°C.
鉑	$n_{21} = 1.4254$	$n_{23} = 1.4240$
鈦	$n_{25} = 1.4246$	$n_{23} = 1.4235$
鈮	$n_{21} = 1.4397$	$n_{21.5} = 1.4254$
銻	$n_{20} = 1.4250$	$n_{22} = 1.4245$
釩	$n_{22} = 1.4252$	$n_{23} = 1.4256$
鎳	$n_{23} = 1.4244$	$n_{24} = 1.4241$

由上式可知各種接觸劑皆有相當之活性。

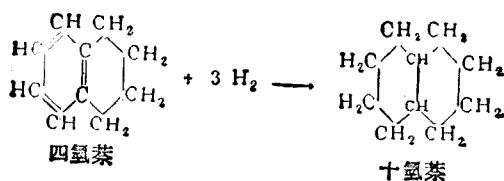
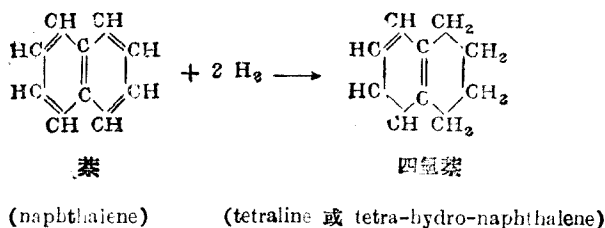
液相時，苯之加氫較氣相更為不易。歷來之多數研究者，皆用比較多量之接觸劑。例如維爾士特拓 (Willstätter) 及哈特 (Hatt) 二氏報告，對於 1g. 苯之加氫，須用 0.6g. 之鉑接觸劑；又溶解苯於冰醋酸中而加氫，則對於 3.7g. 之苯，用 0.4g. 之接觸劑，需 6 小時始能完全加氫。

田中小林氏等用高壓器，利用 79 atm. 以上之高壓氫，以適當混合比之混合銅鎳氧化物，於 150°C. 以下之低溫，得知苯之加氫易於進行，又發見此時如有酸性白土存在，則更為有利。田中小林二氏又發見氧

化鎳在苯中，於 180°C. 之低溫，亦易於還原而成有力之劑觸劑，可使苯加氫；但在鏈狀化合物之鑛油或脂肪油中，則於 180°C. 幾完全不發生氧化鎳之還原。二氏謂：在苯中氧化鎳特於 180°C. 還原者，其理由如次。180°C. 時，最初僅以由氧化鎳生成之少量還原鎳為中心，發生苯分子之加氫作用，其後因其發熱量甚大，故氧化鎳分子之還原得以進行；由於此種循環交互的促進作用，故氧化鎳之還原及苯之加氫得以進行。

苯之同系物，例如甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)、1,2,4,5-四甲基苯(durene)等，亦與上例同樣，易於加氫。

3. 萘之加氫 (四氫萘 tetraline 及十氫萘 decaline 之製造) 萘之加氫，在工業上甚為重要，如利用接觸作用，則易於施行。其反應如次式：



即由固體之萘，加 2 分子之氫，而生液體之四氫萘 (沸點 206~

208°C.)，如更完全進行加氫，則成十氫萘(沸點 190~191°C.)。工業上加氫，僅行至四氫萘而止。蓋因十氫萘需要多量之氫，而較四氫萘無何種利點故也。四氫萘可用為油漆(paint)及假漆(vernish)之稀釋劑，多用以代松香油(terpentine oil)；且在各方面有其特殊之用途，又如為經濟所許，則可用為內燃機之混合燃料。

施行萘之加氫時，須先充分精製萘。普通加酸性白土等，加熱於 100°C. 以上而精製之。更加廢棄之鎳接觸劑而蒸餾，然後直接導其汽於加氫反應器中。

加氫時，用備有攪拌機之反應器或高壓反應器。例如用前者時，加鎳接觸劑於萘中，約於 10~15 atm. 之壓力下，加熱至 180~200°C.。今日工業方面普通用後者，利用 30 atm. 或以上之高壓氫，而於 180~200°C. 行之，接觸劑用普通之還原鎳，加負載物。鎳接觸劑之使用量相當大。攪拌作用，則利用噴入氫而行之。加氫後，減其壓力至大氣壓，施行減壓蒸餾，分出之四氫萘，可導入冷凝器(condenser)而冷凝之。

不曝露高壓器之內容物於空氣，即復送入精製之萘汽於器中，以剩留之接觸劑而反復施行加氫。同一接觸劑可用至 100 次。

蒽(anthracene)或菲(phenanthrene)亦可加氫，與萘相同。由前者可獲四氫蒽(tetra-hydro-anthracene)或八氫蒽(octohydro-anthracene)等；由後者可獲四或八氫菲等。但此等加氫物，實際上不重要。

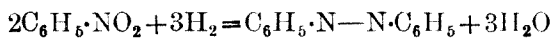
4. 硝基苯之接觸的還原 1817 年賽側夫(Saytzeff)氏最初以鈹為接觸劑，使硝基苯(nitro-benzene)接觸還原為苯胺(aniline)。

如在氣相進行，則鎳接觸劑過強。薩巴契(Sabatier)及山得蘭

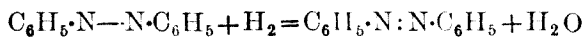
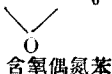
(Senderens) 謂：在 300~400°C. 時，銅接觸劑為最佳。

如於更低之溫度，以液相還原，則鉑或鈀為適宜。用此二者可於 100°C. 以下行之，且在室溫亦能進行。其他則雖無接觸劑作用之金屬，亦可在還原硝基時利用之。例如碳酸鋁或氧化鉛，可於氫中熱至 308°C. 使之還原。且其活性度愈使用則愈增加。錫、鉍及鉈等，亦可同樣利用。

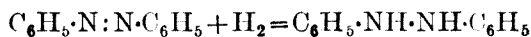
硝基苯之接觸還原時，除苯胺外，視接觸劑之種類及作用之條件如何，亦可生成偶氮苯 (azo-benzene)，對稱二苯肼 (hydrazo-benzene) 及含氧偶氮苯 (azoxybenzene) 等。此等皆為達於苯胺之中間生成物。試以次式示之：



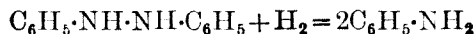
硝基苯



偶氮苯



對稱二苯肼



苯胺

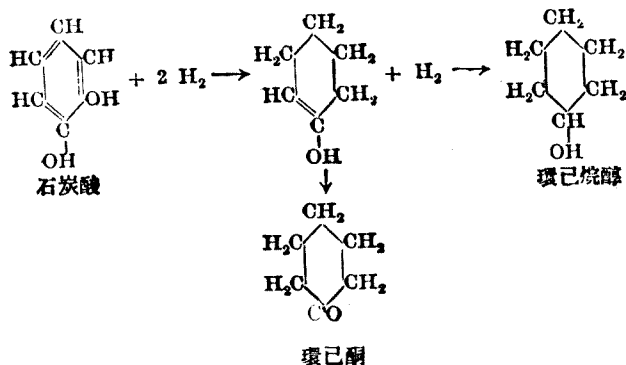
此種硝基之接觸還原，不僅硝基苯，即硝基甲烷、硝基萘、硝基苯乙酮 (nitro-acetophenone) 及其他之硝基化合物，亦可適用。

5. 酚類之加氫 苯衍生物之加氫，亦可與苯同樣行之。普通利用鎳接觸劑，於氣相加氫，或利用高壓氫而於高壓反應器內行之。

(1) 酚及甲酚 (cresol) 之加氫 酚及甲酚之加氫生成物，即環己醇 (或環己烷醇) (cyclo-hexanol) 及甲環己醇 (n ethyl cyclo-hexanol)，

在歐戰時，工業上大量製造，名稱爲 hexalin 及 methylhexalin。此二者形成肥皂及乳狀體，且與肥皂混和時，可使肥皂中同時含有多量礦油類或四氫萘。且其混合物有相當之硬度，起泡力亦佳。又環己醇及甲環己醇有爽快之芳香，亦爲重要之溶劑。

酚加氫時，2 分子之氫加於 1 分子之酚，則發生烯醇型 (enolic form) 之環己酮(cyclo-hexanone)，此物更還原，以生成環己醇爲主，又其一部份則成醃而剩留。其反應如次式：



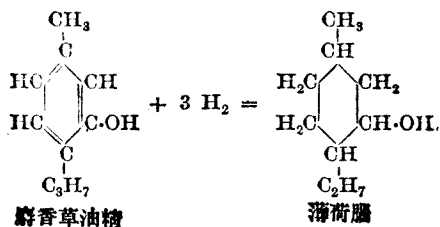
在甲酚則發生二立體異構物，皆存在於加氫生成物中。

酚爲結晶體，其熔點爲40°C，沸點爲181°C；環己醇之熔點爲25°C，而沸點爲 161°C；環己酮之沸點爲 166°C。甲環己醇、甲環己酮及其各異構物皆爲沸點稍高於環己醇或環己酮之液體。

酚類之加氫法如次。精製原料，充分除去硫化物及焦油(tar)物質，置於反應器中，加活性大之鎳接觸劑，用無水之碳酸鈉爲助接觸劑(其量約爲金屬鎳之25%)，利用5 atm.以上壓力之氫，加熱至100~200°C，則加氫反應，進行甚速。

安東氏施行低溫焦油質酸性油之接觸的高壓加氫，關於烴類、低級酚類、含水芳香族醇類之生成，有各種條件之研究。

(2) 其他酚類之加氫 由 3- 甲基-6- 異丙酚 (又稱麝香草油精) (thymol) 之加氫而製薄荷腦 (menthol) 時，可利用鎳接觸劑，於 15 atm. 以上之壓力，及 160 ~ 170°C. 溫度施行之。



此外，多元酚類，例如對二羥基苯 (hydroquinone)、間二羥基苯 (resorcinol)、鄰二羥基苯 (catechol, 或 pyrocatechine)、1-2-3-三羥基苯 (pyrogallol) 及 1-3-5-三羥基苯 (phloroglucinol) 等，皆可用鐵接觸劑，於酒精溶液內，在 30 ~ 50 atm. 之氫中，以 115 ~ 130°C. (如為水溶液，則需稍高之溫度) 而加氫。

6. 其他芳香族衍生物之加氫 芳香族之酸類、酯類、酮類、醛類、醌 (quinone) 類等，皆可以氫使其接觸還原。又第一胺類亦可還原為第二胺類或第三胺類，與脂肪族胺類相同。

烯萜類 (terpene) 之加氫，亦可為接觸的。例如使人造鳶尾香 ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$, ionone) 還原為二氫人造鳶尾香 (didro ionone) 或四氫人造鳶尾香 (tetrahydro-ionone)，使薄荷香油 (pulegone, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) 還原為薄荷烷 (menthane, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) (即萜)。但皆在工業上不甚重要。

核中有氮或氧之環族烴化合物，亦可接觸加氫。例如使吡啶 (pyridine) 還原爲六氫吡啶 (piperidine)，使喹啉 (quinoline) 還原爲十氫喹啉 (decahydro-quinoline)，使呋喃甲醛 (furfural) 還原爲呋喃甲醇 (furyl-alcohol)。

又大多數之生物鹼 (alkaloid) 類，有不飽和結合，但亦可接觸加氫。例如金雞那鹼 (quinino)、弱金雞那鹼 (cinchonine)、茄鹼 (propine)、嗎啡 (morphine)、番木鱉鹼 (strychinine)、馬錢子鹼 (brucine) 及可待因 (codeine) 等加氫後，則與其母體大異。

第十五章 應用接觸作用以抑制氫之爆發

1. 總說 氫爲易於燃燒之氣體，故常引起火災；但氫爲最輕之氣體，且在工業上可由水而大量生產，故在今日普遍用爲充填氣球及飛船氣囊之氣體。天然氣體中之氫，其比重雖約爲氫之二倍（即空氣爲 1，氫爲 0.069，而氮爲 0.138），但有不燃性之特長。故氫爲最適當之航空用氣體。但自然界之氫出產量極微，故不能供給一般之應用。田中芳雄及永井雄三郎氏研究不使氫之比重顯著增加，而能抑制其燃燒性之接觸方法，始獲良好之結果。試述其梗概於次。

2. 理論火焰傳播溫度及燃燒理論 在研究氫之燃燒或爆發之化學抑制法以前，吾人須闡明氫之燃燒理論。但此種理論，即關於一般燃燒，其機構亦尙不明。當前之最重要問題，爲可燃物如何開始燃燒。即在常溫，可燃物分子與氧分子，不論有若干次之碰撞，亦不能燃燒；但二者之前，如有火焰進行，則碰撞時即發生燃燒。由今日之見解而言，火焰前之可燃物分子，可假定存在於活性狀態。此事雖爲合理，但其以如何之機構而活性化，則尙無明快之說明。

田中氏由各種研究及考察，對於燃燒之理論，作極簡單之說明如次。

凡可燃性氣體與空氣混合而生可燃性混合物時，如可燃物之濃度在某量以下，則不燃燒。又在某量以上，亦不燃燒。此兩極限之間，稱爲燃燒範圍，或爆發範圍，即火焰傳播之範圍。此種燃燒之極低限及極高限，

依可燃物之種類而異，氫之極低限約為 9 (容積)%，極高限約為 71 (容積)%。假定此種極限氣體混合物燃燒時，毫無熱之損失，則稱火焰應有之溫度為該極限氣體之理論火焰傳播溫度，或理論火焰溫度。此種溫度依物質而異，二硫化碳及氫等則比較低，而碳化氫、乙醇、乙醚等則比較高。故欲使火焰傳播時，其火焰最少亦須有理論火焰溫度。換言之，火焰使在其前之未燃燒分子活性化時，火焰中之燃燒分子最少亦須達於理論火焰溫度。故須有甚大之運動能。與在其前之未燃燒分子碰撞時，火焰即付與其所有之能，而漸次使其活性化。活性化之可燃物分子與氧碰撞而開始燃燒。是即田中氏之火焰傳播理論，即燃燒理論也。

此種由於分子之碰撞，而使可燃物分子活性化之最小運動能，依可燃物之種類而異；飽和烴為最大，不飽和烴比較小，氫及二硫化碳等則極小。

3. 抑制氫燃燒之理論 氫燃燒之極低限度約為 9%，而極高限度約為 71%。在此二極限內，氫及空氣之混合物皆能由於點火而燃燒，在此外之混合物則皆不燃燒。故欲抑制氫之燃燒時，可提高上述之極低限，或降低其極高限，或用此二方法而縮小燃燒範圍。燃燒範圍愈縮小，則抑制燃燒之程度愈著，即氫爆發之危險性愈減。

由氫之極高限度而計算之理論火焰傳播溫度為 1090°C ，在此溫度，則恰可使氫分子活性化，而使火焰傳播於其極高限混合物中。即依據田中氏之燃燒理論，火焰中之分子有 1090°C 之理論火焰溫度，故有甚大之運動能。此種火焰中之分子與火焰前之氫分子碰撞，而使後者活性化，與氧碰撞而發生燃燒。是時如有可與活性化之氫分子碰撞，奪取其

能 (energy)，而使復成不活性之氫分子之物質，存在於氫及空氣之混合物中，則火焰之傳播自應停止。此種物質亦與火焰中有大運動能之分子碰撞，奪取其能，而使其喪失使氫分子活性化之機能，自不待言。此時如增加活性氫分子之濃度，而使火焰猶能傳播，則自非更提高其火焰之溫度不可。即其極高限自應降低。故利用此法可使極高限降低。

此種氫燃燒之抑制劑，須較氫有更高之理論火焰溫度，且同時須有如此之特殊性質。

田中氏由多數實驗之結果，發見溴乙烷 (ethyl bromide)、溴甲烷、碘乙烷、碘甲烷、二甲硒、二乙硒、硒化氫、二甲碲、四甲錫、四甲鉛等用爲此種抑制燃燒劑時，最爲有效，與上述之理論正相一致。

4. 氫燃燒抑制劑之效果 依上述田中氏理論而發見氫燃燒之抑制劑，其效果可由田中氏之多數實驗引例以說明之。

所用之氫爲由水之電解而製者，其純度約爲 99%。又所用之抑制劑亦爲充分注意而合成精製者，皆甚純粹。實驗之儀器及過程，詳述於田中氏研究醇、醚、甲基環己烷 (methyl cyclohexane) 混合物之火焰傳播極低限報告 (田中、永井工化，1926, 372; 日本東京帝大航空研究所報告，第 21 號，第 237 頁) 中。極低限及極高限之值，皆就氫及空氣之混合物而測得者；燃燒管之直徑 5 cm.，長 70 cm.，開放其上下端，使火焰自下方傳播，以行實驗。

茲舉氫燃燒抑制之劑數種，示其極限混合氣體中抑制劑之分子% (容積%)，與此時極限混合氣體中氫之分子% (容積%)，如次表。

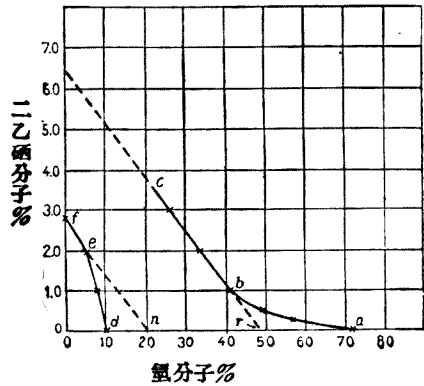
第 75 表

極限混合氣體中抑制劑之分子%	極限混合氣體中氫之分子%	
	極 低 限	極 高 限
0	8.8	72.2
溴 乙 烷 0.25	—	62.4
溴 乙 烷 0.50	—	56.2
溴 乙 烷 1.00	—	49
碘 乙 烷 0.79	—	50
碘 乙 烷 0.95	—	50~55
三溴甲烷 0.53	—	60 以上
二 甲 碲 0.50	—	53
二 甲 碲 1.00	—	43
二 甲 硒 0.50	—	49.4
二 甲 硒 1.00	7.8	41.4
二 甲 硒 0.50	—	51.5
二 甲 硒 1.00	9.6	42.5
硒 化 氫 1.00	10.5	55
四 甲 鉛 0.25	—	57
四 甲 鉛 0.50	8.3	54
四 甲 錫 0.25	—	52
四 甲 錫 0.5	9.5	49

上表中之抑制劑量，即表示極限混合氣體所含之量；以此比率加於氫中時，其混合物之比重較氫之比重稍小，或大致相似。例如，氫中加 2% 之溴乙烷時，其比重為 0.136，恰與氫之比重相等，其燃燒極低限為 8，而極高限降為 48%，即其燃燒範圍為 40。對於氫之 9~71%，即燃燒範圍 62，此混合體與其 64% 相當。氫中如加 1% 之二乙硒，則其比重為 0.111，其燃燒範圍為 9~49%，即 40。如加 2.4% 之二乙硒，則其比重為 1.8，較氫稍大，但其燃燒範圍為 6~41，即 32。即約為氫之燃燒範圍之半。又氫中僅加其 0.23% 之四甲錫時，其比重為 0.0836，

幾於氫之比重 0.0694 無異，而較氮之比重 0.14 則甚小。且其極高限為 54%，而燃燒範圍約為氫之 72%。即吾人由此可使氫之比重不甚增加，而可使其燃燒範圍顯著縮小。此外，氯甲烷或氯乙烷等氯化物，則效力甚微。

5. 氫燃燒抑制劑之性質 氫燃燒抑制劑之作用理論，前項已述之。茲試論其性質如次：抑制劑之作用，有各種強度。一般言之，極高限可使顯著降低，但極低限之上昇則極微，如增加抑制劑之量，則有時反使極低限下降。但硒化氫則有使極低限上昇較多之特性；其原因殆由於其燃燒熱較其他之抑制劑小。又此等抑制之作用概相類似。試就硒化物之一例而說明之。



第 31 圖

次表為二乙硒之作用，第

31 圖為其圖示。

第 76 表

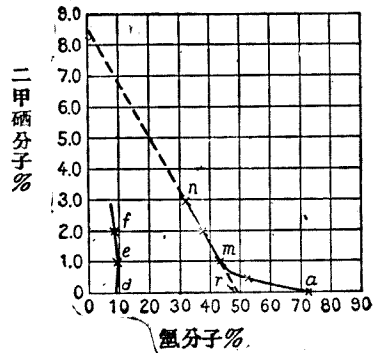
極限混合氣體中二乙硒之分子%	極限混合氣體中氫之分子%	
	極 低 限	極 高 限
0	8.89	71.3
0.25	—	57
0.50	—	49
1.00	7.8	41
1.90	5.5	—
2.00	—	34
2.81	0	—
3.00	—	26

由上述氫中加二乙硒時，如 *def* 所示，極低限之下降，最初極為遲緩，至終則比較急劇，而達於二乙硒所特有之與極低限相當之 *f* 點。又如 *abc* 所示，二乙硒之量小時，極高限之下降極著，約至 1% 以上，則其下降比較遲緩，且與二乙硒之量成比例，沿直線 *bc* 而下降。如以 n_1 及 n_2 各表示極高限混合氣體中之氫及二乙硒之分子%，則 n_2 大於 1% 時，有次式成立。

$$\frac{n_1}{49} + \frac{n_2}{65} = 1$$

即立成勒沙特利爾 (Le Chatelier) 之定律。

圖中直線 *bc* 及橫軸之交點 *r* 所表示之混合物，為氫 49%，空氣 51%；如計算此混合氣體之理論火焰溫度，則得 1750°C. 之值。即此溫度，由上記之定律，為二乙硒之理論火焰溫度。



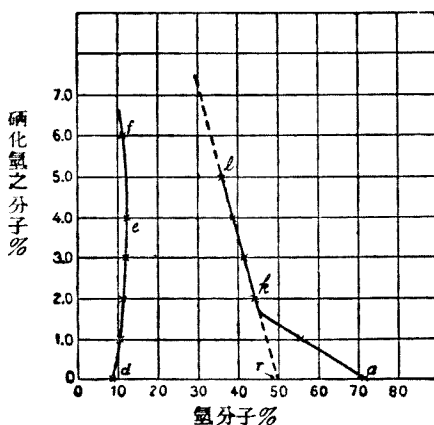
第 32 圖

第 77 表

極限混合氣體中二甲硒之分子%	極限混合氣體中之氫分子%	
	極 低 限	極 高 限
0	8.89	71.2
0.50	—	51.5
1.00	9.6	42.5
2.00	8.3	37.5
3.00	—	31.5

第 77 表為二甲硒之作用,第 32 圖為其圖示。

此時亦可與前述之二乙
 硒時同樣說明之。但其使氫
 之燃燒範圍縮小之效率稍
 劣。又延長 mn 而可得之 r
 點與第 31 圖中之 r 點完全
 一致。即二甲硒之理論火焰
 溫度亦與二乙硒相同,而為
 1750°C。



第 33 圖

次表為硒化氫之作用,
 第 33 圖為其圖示。

第 78 表

極限混合氣體中硒化氫之分子%	極限混合氣體中之氫分子%	
	極 低 限	極 高 限
0	8.8	71
1.0	10.5	55
2.0	11.0	44
3.0	11.5	41
4.0	12.0	38.5
5.0	—	36.5
6.0	11.0	—

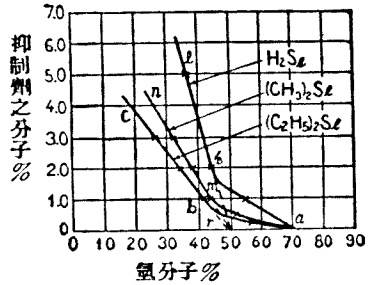
此時亦可與前例完全同樣說明之。但使氫燃燒範圍縮小之效率更
 劣。延長直線 kl 而可得之 r 點,亦與第 31 圖及第 32 圖之 r 點完全

一致。

即硒化氫之理論火焰溫度與其他硒化物完全相同，而為 1750°C 。

上記三種硒化物對於氫燃燒之極高限所示之作用，如以圖示而比較之，則如第 34 圖。

即二乙硒，二甲硒及硒化氫為有類似形態之三種硒化物，其理論火焰溫度相同，而為 1750°C 。即 *bc*, *mn*, *kl* 三直線皆相交於橫軸上之同一點 *r*，而此點所示混合氣體（氫 49%，空氣 51%）之理論火焰溫度為 1750°C 。即此種理論火焰溫度，由於硒元素之性質而定。



第 34 圖

此等硒化物對於氫燃燒之抑制效率，則二乙硒最大，二甲硒次之，硒化氫為最小。即此種效率非僅由於混合氣體中之硒原子數而增加，但與結合於硒之其他原子團之性質有密切關係。且其大者，普通有更大之效率。蓋該化合物之分子之平均截面積大，與氫之活性分子相碰撞之偶然率(propability)亦大故也。

上述之說明，在硒化物以外之其他抑制劑，亦可同樣適用。

氫中加微量之抑制劑時，遠較無抑制劑時，燃燒所需之能更大。此事可測定傳播火焰之最小能而證實之。

6. 應用上之效果 氫為今日氣球或飛艇氣囊用之最重要氣體，但有極易燃燒之缺點。故歷來引起爆發災害之例甚多。故使氫之比重無大

增加，而減少其燃燒性，爲極重要之工作。

歷來在事實上，氣囊中氫之濃度如降至 85% 以下，則須排除此氫而放棄之，或排出其一部分，而以純氫補足，以使其濃度不接近於其極高限之 71%。然由上述之研究，氫燃燒之極高限可降至 40% 或 50%，如可以實用，則氫可安全用至濃度 70% 或以下，故不僅在經濟上有利，亦可使飛艇之續航時間延長。

抑制氫之爆發，在其他方面亦應有其利用。

讀者可參考次之研究報告：田中、永井氏等，工化，1926，483；487；689；693；1927，653；1928，20；595；1929，209；1930，333；631；1031。

第十六章 接觸作用對於液體燃料之應用

1. 總說 關於由成分複雜之原料製造液體燃料，或由成分簡單者合成液體燃料，或改良液體燃料之性質，近年來皆應用接觸劑之接觸作用，且由其學術上的研究，工業上亦有已告成功者。

例如，石炭之液化，以德國柏爾支烏 (Bergius) 氏之研究為基礎。即於高壓氫之存在中，施行石炭之熱分解，而熱分解反應與加氫反應相關進行。由此可獲類似石油之液狀烴 故通俗稱為石炭之液化，又常稱為石炭之氫化 (hydrogenation)。但此時之氫化與普通所謂之加氫不同，實則應稱為加氫分解，或單稱為氫化。柏氏最初之研究，雖未特加接觸劑，但可假定自然存在於石炭中之無機物有接觸劑之作用。由其後之研究，乃知加入少量之氧化鐵，尤以用含水氧化鐵時，可增加油之收獲量。其後，石炭類之粉末中，混和焦油 (tar) 類，復加接觸劑，約於 200 atm. 之壓力及 450°C. 之溫度下。於氫中施行熱分解。是即接觸反應之應用也。

柏氏之方法，亦可應用於乾餾石炭而製之高溫焦油、低溫焦油、石油重油、瀝青 (pitch) 類等。且其結果較石炭類固體原料之時更佳。

重油類之分解蒸餾 (cracking distillation)，為供給汽油 (gasoline) 之一種最重要方法，而各方法中亦有明確應用接觸反應者。即麥克斐 (McAfee) 氏之法，以無水氯化鋁為接觸劑，使重油類於常壓下起熱分解，而製造優良之分解汽油。此方法在工業上尚未成功，但其他各分解

蒸餾，皆在高壓高溫施行，而此法則可於低壓行之，故極有趣味。田中氏假定，即在普通石油之分解蒸餾時，由於加熱鋼管之腐蝕，而混入之鐵或氧化鐵，亦能有某種程度之接觸作用。

上述之分解蒸餾，如於高壓氫之存在中，利用適當之接觸劑而行之，則可生產優良之汽油。

利用適當之接觸劑，可由氫及 CO 而合成甲醇、高級醇類或汽油，亦為接觸作用之重要應用。

由甲烷而合成甲醇或苯，由乙炔而合成苯等，亦為接觸反應之應用。

此外，混和微量之阻爆劑 (anti-knock) (例如四甲鉛) 於汽油中，而製阻爆性燃料，適用於高壓縮率之機器，亦以接觸作用為其基礎。

2. 石炭類之液化(氫化) 柏爾支烏 (Bergius) 氏之法，為使石炭粉與適當之接觸劑共於 200 atm. 或以上之高壓氫中，加熱至 400 ~ 500°C。石炭粉中普通加入適量 (例如 40%) 之煤焦油 (coal tar) 等液狀碳化氫，而使成泥狀。接觸劑則用鐵、鈷、錫或鉛之氧化物或硫化物，故與普通加氫時所用者大異。

此作用極為複雜，但可知其可分為二種：(1) 高溫下高分子碳化氫之熱分解作用，(2) 利用以氫還原之金屬接觸劑，而使不飽和之加氫作用。此外尚可假定有石炭中纖維素系殘基之脫氧作用，及酚系羥基之脫氧作用。

油之收穫量，由於石炭之種類及反應條件而大異。第 79 表為柏氏實驗之一。即使西勒夏 (Cilesia) 產之燭炭 (cannel coal)，通過有高壓

(100~150 atm.) 氫之 400~500°C. 之液化增壓鍋 (autoclave), 而使 1 小時每液化增壓鍋之容積 1 l 有燭炭 800 g. 之通過。燭炭之成分為揮發分 28%、灰分 6%、水分 4%。表中之數值為由炭 100 kg. 而獲生成物之 kg. 數。(Zeitschr. f. angew. chem., 1921, 34, 341)。

第 79 表

生 成 物	收 獲 量 (kg.)
沸點 230° 以下之油	22
沸點 230° 以上之油 (內含酚類)	17
瀝青 (pitch)	16
氣體	15
水分	10
氫	0.5
灰分	6
不變化之石炭	15

上例中, 氫之吸收量為 4 (重量%)。氫對於碳之比率小之石炭, 比較難於液化。

關於褐炭 (lignite) 之液化, 有拉茨羅 (E. Laszlo) 氏之詳細報告 (Petroleum 1926, 22, 421)。拉氏謂: 使 100 kg. 之褐炭 (水分 13.8%、灰分 8.45%) 與 67 kg. 之焦油 (除去沸點 230°C. 以下之成分者) 混合, 加入 4 kg. 之含水氧化鐵為接觸劑, 置於連續式之 50 l 高壓反應器中, 於 470°C. 及氫壓 140~150 atm. 下, 加氫, 則每 100 kg. 褐炭約可吸收 5 kg. 之氫。其結果如第 80 表。

第 80 表

使用之原料	收穫之物質	
100 kg. 褐 炭	8 kg. 汽油 (沸點 35~180°C.)	
	15 kg. 油 (沸點 90~330°C.)	
	8 kg. 加氫焦油	
	9 kg. 灰分	
	6 kg. 固形生成物	
	30 kg. 水分	
	15 kg. 生成之氣體	
	9 kg. 損失量	
	4 kg. 含水氧化鐵	4 kg. 含水氧化鐵
	3 kg. 氫	5 kg. 氣體
67 kg. 焦 油	67 kg. 焦油	
合計 176 kg.	合計 176 kg.	

其他之焦油類、石油類、或各種碳質物體皆可同樣處理，而生成石油狀油類。

液化石炭用之接觸劑 試考文獻，可知此種接觸劑有各種金屬之氧化物或硫化物。拉維卡 (Hlavica) 氏關於液化石炭之接觸劑，有多數物質之比較研究，發現鋅、鎳、鈷及銅之氯化物或氧化物為最有效。拉氏又研究石炭中天然存在鑛物質之接觸作用，發見鐵、尤以硫化鐵為最有效，但尚不及鋅接觸劑之強有力。拉氏又發見，灰分少之石炭，其液化率低。吾人已知無機物能促進脂肪油、石油等之熱分解，故上述拉氏之結果，為當然之事。又石炭中加入酸性白土，或其他黏土類之普通無機物而加氫，則可獲高液化率。

士金納 (Skinner) 及格拉漢 (Graham) 氏謂：鉬酸鉍特為有效之接觸劑。

石炭類之氫化法 用柏爾支烏 (Bergius) 氏法而行石炭類等之氫化時，如分其反應為二段或二段以上而行之，則可獲多量之油類，故甚為有利。例如，於第一段中施行部分的氫化，使生成之輕質油分離後，再使剩留物施行完全氫化。I. G. 公司所示之例，為使石炭及重油（或焦油）之混合物，於含有鉬之某接觸劑存在時，先於 400°C ., 200 atm. 加氫，分離其輕油及中油；然後使剩留物，更用硫化鈷為接觸劑，於 $450 \sim 470^{\circ}\text{C}$., 200 atm. 下施行氫化。上記之各例，皆謂可使存在之石炭液化至其 75% 以上。

此種二段式氫化法，為有利之方法，實無疑義。但尚有一別法，即第一段中所得之重油，於第二段中以氣相處理之是也。

3. 石油及頁岩油之氫化（加氫）與接觸反應之其他應用

(1) 石油及頁岩油之氫化 應用柏爾支烏 氏之方法於石油類及頁岩油，而製優良之汽油類，可視為將來之最重要工業。此種石油類之氫化，在美國已有大規模之試驗，且已有某種程度之工業化。

此方法亦以柏氏之研究為嚆矢。柏氏最初之方法，為於 100 atm. 以上之高壓氫中，使石油於 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$. 加熱分解。現今之試驗條件，亦大致不出上記之範圍。此種氫化與普通之熱分解 (cracking) 相比較，其分解氣體及碳之生成少，汽油及其他製品之收穫量多，且其品質優良。

田中氏等使酸性白土與金屬接觸劑同時懸游於頁岩油或石油中，

以高壓氫施行氫化，獲得更佳之結果。

(2)潤滑油之加氫 田中氏及藤澤氏謂：以鎳為接觸劑，利用高壓氫，使頁岩油於其分解溫度(300°C.)以下而加氫，使頁岩油中之固體烷族(paraffin)之量增加，使蒸餾餘滓減少，且使硫酸洗滌時之損失減少。

田中、小林、西野氏等發見，以鎳銅氧化物為接觸劑，利用加壓氫，於300°C.以下之溫度，使潤滑油加氫時，潤滑油所吸收之氫量雖甚少，但其品質則有顯著之改良。即其剩留碳分減少，不飽度減少，且着色亦大褪。又依其條件，黏度亦可減少，但與溫度甚有關係。又由於溫度之變化，可成黏度變化甚少之潤滑油。其後田中氏等更施行酸性白土處理(接觸 contact 法)，以防止上記之淡色氫化潤滑油復返為最初之深色。

使潤滑油於不發生分解之溫度下，接觸的加氫，為潤滑油之最優良精製法。

(3)石油之接觸分解蒸餾 石油工業中，尚有以無水氯化鋁為接觸劑之應用法。無水氯化鋁對於石油，可用為分解及合成二方面之接觸劑。麥克斐(McAfee)氏置輕油或燈油於直立式蒸餾器中，加入5%以下之無水氯化鋁，以附屬之攪拌機攪動而蒸餾。因之，原料油易於分解，汽油部分則分餾而出。此法稱為麥克斐法，自昔即行於美國，且有多數之專利特許，但尚未達於工業化之地位。其他之普通分解蒸餾法皆於高壓下施行，此法則有能於常壓下施行之特長，但因氯化鋁之損失及其他工業上之不利，故尚不能有工業上之成功。在實驗上則此法甚有意義。

麥克斐氏等謂，由燈油可獲 50~60% 之汽油，而由重油及固體烷族等則可獲 40~50% 之汽油。

(4) 潤滑油之接觸合成法 此外，用氯化鋁為接觸劑，尚可由簡單之成分以合成潤滑油。美國印省 (Indiana) 之美孚洋油公司 (Standard Petroleum Oil Co.) 製造烯屬烴 (olefins)，加入氯化鋁，於 60°C. 前後之溫度使之聚合，而合成新潤滑油。由此可獲任意黏度之潤滑油，對於氧化甚為穩定，剩留碳亦少，凝固點亦低。又由於溫度變化之黏度變化亦極少。

(5) 由石油類生成脂肪酸 石油類可受接觸劑之作用，氧化生成脂肪酸、醛等。混合空氣於輕油或燈油汽中，通過加熱之氧化鉬或氧化鈾接觸劑 則可生成多量之醛及醛酸。

以氧使固體烷類氧化而生成脂肪酸，亦有多數研究。此時雖無任何接觸劑，反應亦可進行，但如有錳、鉛、汞、鉻、鈾等之鹽類存在，則更為有效。

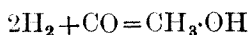
4. 由一氧化碳及氫之接觸作用以合成甲醇 甲醇 (methanol 或 methyl alcohol) 歷來即為乾餾木材之副產物。甲醇為甲醛之唯一原料，而甲醛更可用於染料、合成樹脂、藥品類、防腐劑及殺蟲劑，其需要甚多。甲醇直接在染料之製造，或醫藥品之製造中，用為導入甲基之原料，亦有多量之需要。

自薩巴契 (Sabatier) 發見一氧化碳可定量的加氫而成甲醇以來，世人漸知由於 CO 之部分的加氫，可生成甲醛或甲醇，而在工業上有重大之意義。1913 年 B. A. S. F. 公司發見加鹼金屬、鋅、氧化鋅及其

他物質於鐵族金屬，而用為接觸劑，約於 400°C., 100 atm. 以上，可使水煤氣變為碳化氫、醇類、醛類、酮類之混合物，而甲醇為其主成分，因而獲得專利特許權。1923 年法國之琶塔爾(Patart) 氏謂：以氧化鋅為接觸劑，可使水煤氣（由 CO 之 1 容及氫之 2 容而成）及氫之混合氣體，於高壓及 400°C., 變為多量甲醇。幾於同時，德國之 B. A. S. F. 亦利用以氧化鋅為主體之接觸劑，由水煤氣合成甲醇，獲專利特許權多種，且着手於其製造。由此以後全世界之甲醇合成皆逐漸工業化。

此外，尚可以接觸的方法製造 CO 及氫，然後再合成甲醇。此容後述。

於高壓下，使 CO 及氫之混合氣體通過適當加熱之接觸劑上時，幾可純粹合成為甲醇。其反應如次式：



壓力對於此反應平衡點之影響，及反應過程等，幾與氨之合成相類似。即使氫及 CO 之混合氣體循環於內有接觸劑之反應室（接觸室）。由反應室流出之氣體中，有某量之甲醇生成，故導入冷凝器中，收回其甲醇。

反應之常數為

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 \times P_{\text{CO}}}$$

克利 (Kelly) 氏、奧底伯 (Audibert) 及雷納 (Raineau) 氏、斯密斯 (Smith) 氏、克利斯吞生 (Christensen) 氏、佛蘭西士 (Francis) 氏、魯意士 (Lewis) 氏及佛羅立契 (Frohlich) 氏等計算此常數，但皆不一致。試例示於次表。

第 81 表

溫度 (°C.)	K _p		
	Kelly 氏	Audibert 及 Raineau 氏	Smith 氏
227	0.262	0.057	—
327	0.00303	0.00032	—
400	—	—	0.0026
427	0.000124	0.0000075	—

即平衡狀態之研究尚不充分，殆無可諱。但由實驗而決定之 K_p，則諸研究結果甚相一致，然與其理論的計算值則不一致。例如 400°C. 之 K_p 之實驗值如次表。

第 82 表

測定者	壓力(Atm.)	K _p
Audibert 及 Raineau	150	1.92 × 10 ⁻⁵
Lewis 及 Frohlich	204	1.80 × 10 ⁻⁵
Brown 及 Galloway	180	1.62 ~ 1.98 × 10 ⁻⁵

博恩(Bone)氏謂：此等實驗測定中，平衡僅自一方到達，故大異於計算值。紐衣特(Newitt)、比倫(Byrne)及斯特朗(Strong)三氏使平衡自兩端接近而實驗，故其測定可謂為最適當。利用此結果，博氏求得 260 ~ 380°C. 之 K_p 如第 83 表。

第 83 表

溫度(°C.)	K _p
260	1.2 × 10 ⁻³
280	4.5 × 10 ⁻⁴
300	1.6 × 10 ⁻⁴
320	6.7 × 10 ⁻⁵
340	2.9 × 10 ⁻⁵
360	1.3 × 10 ⁻⁵
380	6.3 × 10 ⁻⁶

要之，K_p 之值不正確，故不能知一定條

件下所得甲醇之正確平衡%。博氏於 327°C., 200 atm. 之條件, 利用紐衣特等之 K_p , 計算甲醇之平衡, 如第 84 表。

又採用其他研究者之 K_p 時, 則計算所獲之甲醇量過多, 實際工廠中之結果, 則與第 84 表相接近。

反應之條件 與氨之合成同樣, 提高反應溫度則反應速度增加, 但對於平衡點之位置則為不利。故對於一定之反應條件, 有最佳溫度存在。在此溫度, 則通過一次所生甲醇之變化量為最大。又溫度之上昇使甲烷及其他不需要物之生成增加。

利用由 44% 氧化銅、36% 氧化鋅、20% 氧化鋁所構成之接觸劑 (以金屬銅為負載物), 以壓力 200 atm., 流速 1 hr 80 l (標準壓及標準溫度) 之氣體而實驗之結果, 魯意士及佛羅立契謂: 最佳溫度為 340°C。又氣體之流速及通過一次所發生之變化% 及 S. T. Y. (第 230 頁) 之關係如第 85 表。

第 84 表

	平衡 %
CH ₃ OH	18.25
H ₂	54.5
CO	27.25

第 85 表

氣體之 S. V. (標準壓及標準溫度)	CO 變為甲醇之%		甲醇之 S. T. Y.	
	於 350°C.	於 400°C.	於 350°C.	於 400°C.
1000	48	21	0.20	0.08
2000	38	17	0.29	0.13
3000	34	15.5	0.39	0.18
4000	32	15	0.50	0.24
5000	31	—	0.61	—

由第 85 表可知,反應溫度如由 350°C. 而昇至 400°C.,則 CO 變為甲醇之變化 % 與 S. T. Y. 皆減少。

壓力之上昇對於甲醇之合成為有利,與氨合成時相同。B. A. S. F. 約用 200 atm., 琶塔爾 (Patart) 氏於舊法用 500 atm., 其後則用 150 ~ 200 atm.。

布朗(Brown) 及家羅位 (Galloway) 氏以鉻酸鋅為接觸劑之結果如次表。

第 86 表

壓 力		S. V.	每 1br, 接觸劑 1 l 所得之甲醇(kg.)
全 壓 力	有效壓力(CO+2H ₂)		
200	180	16,200	0.73
270	245	22,000	1.4
300	270	24,300	2.15

接觸劑 可用鋅、銅、鉻、鈮、鎳、鉛等之混合氧化物。如次表。

第 87 表

使 用 者	接 觸 劑
Lewis & Frolich	氧化銅 44%+氧化鋅 36%+氧化鉛20%
Frolich, etc.	氧化鋅 60~70%+氧化銅30~40%
Cryder & Frolich	氧化鋅+氧化鉻
Brown & Galloway	鹼性鉻酸鋅(2ZnO· $\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃)
“ “	正鉻酸鋅 (ZnO· $\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃)
B. A. S. F.	氧化銅+氧化鋅
“	{ 銅、鋅、鎳、鉛之氧化物中加鉻、鈮、鎢或 硼之化合物

其他各種接觸劑尙可由專利特許之報告中求得之。不論何時,如先

單獨製造此等氧化物，而後混合，則其接觸作用甚弱。故須由其可溶性鹽之混合水溶液同時沈澱，或利用特別方法，可使各金屬氧化物有極緊密之結合而製之。

鐵與普通毒素之硫相同，須由甲醇之接觸劑中除去。

5. 由一氧化碳及氫之接觸作用以合成高級醇類 使 CO 及氫之混合氣體通過接觸劑時，如其通過速度大，則發生純甲醇；但如其速度小，則發生高級醇類之混合物。或變更其接觸劑（例如製甲醇所用之接觸劑中加鹼類），且使混合氣體之速度遲緩，則更有效。

B. A. S. F. 謂：混合熔融之重鉻酸鉀及氧化鋅於銅器中，於 450°C. 之氫中還原而得之接觸劑甚為有效。於 350 ~ 500°C.，使混合氣體逐漸通過此接觸劑上時，其主要生成物為不溶於水之高級醇類，及少量之碳化氫、醛類及胺類。此最後之胺類，殆由混合氣體中之氮而生成者，

佛羅立契 (Frohlich) 氏謂：用混合鋅、鉻之氧化物為接觸劑（內加碳酸鉀），使 26% CO + 69% H₂ 之混合氣體於 460 ~ 490°C. 及 240 atm. 通過時，其生成物之成分如次表。

第 88 表

甲醇	17.8 %
乙醇	2.3 %
丙醇	33.4 %
丁醇	2.5 %
戊醇	9.0 %
更高級之醇類	痕跡
水	35.6 %

由上表可知，丙醇之生成量最多。

謨根 (Morgan) 氏等發見錳銻混合氧化物接觸劑中加鹼金屬氫氧化物時, 甲醇之生成減少, 高級醇類則增加。

故高級醇類之生成, 不僅與接觸劑有關, 且與混合氣體之流速及溫度有關係。對於氣體之各種流速, 高級醇各有開始發生其相當量之臨界溫度存在。

6. 由一氧化碳及氫以合成燃料 (synthol) 斐西爾 (F. Fischer) 等利用加鐵屑於氫氧化鉀液, 蒸發乾涸, 於鐵坩堝中紅熱而得之接觸劑, 由水煤氣製造各種縮合物之複雜液態混合物。在 410°C., 初壓 102 atm. (後為 42 atm.) 實驗時, 於 4 小時中, 獲得油狀物約 20 c.c. 及溶有醇類 (15%) 之水 62 c.c.; 又發見有甲烷之生成。其液狀物之成分如次。

第 89 表

成 分	生成體之 %
蟻 酸	0.1
醋 酸	2.3
丙 酸	2.1
異 丁 酸	1.0
自 C ₅ 至 C ₈ 之高級脂肪酸	4.5
甲 醇	1.5
乙 醇	14.5
丙 酮	5.2
自 C ₃ 至 C ₉ 之高級醇	15.0
酯	2.0
烴	1.0
不 揮 發 性 油	2.0

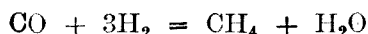
此混合物可用為合成燃料, 斐氏命名為 synthol。

此合成燃料在今日尙未見其實用, 但其後之研究則甚多。鈷亦可用

以代鐵爲接觸劑。此外尙有多數助接觸劑之研究。

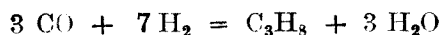
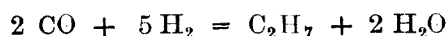
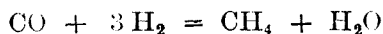
7. 由一氧化碳及氫以合成汽油 CO 比較易於氧化爲 CO₂，又易於還原爲甲烷，甲醇或高級醇類或烴類。CO 及氫之合成爲甲醇已工業化，如前述。又高級醇類之合成亦已於前項中述之。

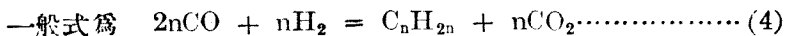
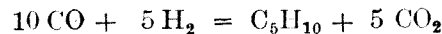
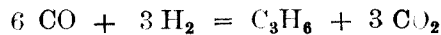
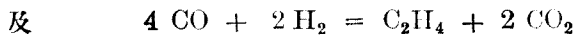
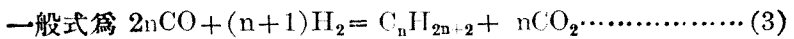
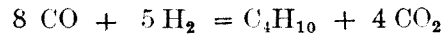
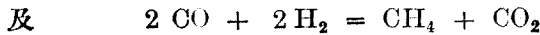
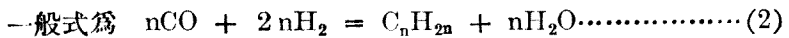
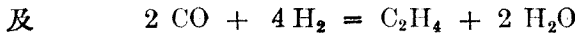
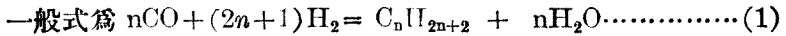
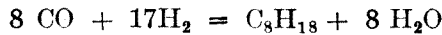
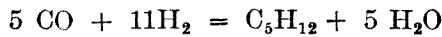
由一氧化碳及氫而合成甲烷，已於 1902 年由薩巴契及山得蘭二氏利用鎳接觸劑，闡明如次式：



1926 年斐西爾氏等發見，由 CO 及氫可合成較甲烷更高級之烴。由多數之研究結果，斐西爾氏等於 1932 年，利用 Co-Th 接觸劑，由 CO: H₂ = 1:2 容之混合氣體 1 m³，獲烴 153 c.c.；斯密特(Smith) 氏等利用 Co-Cu-Mn 接觸劑，於 260°C. 及 260 之 S. V. 通過水煤氣，由 H₂+CO 之 1 m³ 獲最高 156 g. 之液狀烴(J. Ind Eng Chem., 1928, 20, 462, 1341)。1932 年藤村建次氏利用 Co-Cu-Th-U 接觸劑，由同一之混合氣體 1 m³，獲最高 145 c.c. 之液狀烴。又日本燃料研究所則由 1 m³ 之原料氣體，獲最高 155 c.c. 之液狀烴。此等研究結果爲歷來實驗結果之佳良者，約爲理論數之 60%。此方法雖尙未工業化，但有能於常壓施行之特長，故將來依其研究之如何，而大有工業上成功之希望。

由 CO 及氫，生成烷屬烴之反應爲發熱反應，可以次式表示之：





上式中,如(1)(2)式,利用以鎳或鈷爲主體之接觸劑,奪取 CO 之氧原子而使成水;又如(3)(4),利用以鐵爲主體之接觸劑,奪取 CO 之氧原子,而使成 CO₂。

關於此等反應之機構,如依據斐西爾氏等之碳化物說,則 CO 及 H₂ 吸附於接觸劑表面,CO 之 C 原子及 O 原子之結合甚弱。此時如鎳

及鈷爲接觸劑，則氫與O原子化合而生成水；如鐵爲接觸劑，則其他之CO與O原子化合而生成 CO_2 。如此，剩留之C原子生成碳化物於接觸劑表面上。由於接觸劑而活性化之氫與此碳化物化合而成 CH_3 ， $\text{CH}_2=$ ， CH_3- ，此等復聚合而成各種烴，然後又進行加氫作用。

故上記不飽和基之聚合速度須大於加氫速度，乃製造高級液狀烴之必要條件。故加氫反應須不甚迅速，而有選擇適當接觸劑之必要。

接觸劑 主要接觸劑乃利用鎳、鈷、或鐵。其中鎳及鈷，已如上述，於烴外尙生成水，即奪取CO之O時須消費氫；鐵接觸劑則發生 CO_2 ，即須消費CO而奪取CO之O。

工業上則用以鎳或鈷爲主體之接觸劑。此二者不僅較鐵接觸劑活性度高，且無除去 CO_2 之必要。尤以鎳之價格較鈷低廉，故用爲主要之接觸劑。

鎳接觸劑之還原溫度相當高，普通於 450°C .行之。然鎳銅混合氧化物，或鎳銅混合氫氧化物之還原溫度低，雖有田中小林二氏、斐西爾氏、藤村氏等之研究，但用以合成汽油之接觸劑，則銅之加入爲有害。然利用銅之加入而使鈷之還原溫度（ 350°C .）降低，則對於其有害影響之防止爲有效。

如加各種助接觸劑於上記之基礎接觸劑中，則可促進其作用，與其他之反應相同。助接觸劑則普通以鈦、氧化鈦、氧化鈾、錳、氧化鋁、酸性白土、氧化鎂等爲有效。此外尙可用負載物，又有製接觸劑時混和澱粉以增加其容積者。

合成過程 充分精製混合氣體（由CO 1容及氫2容所成），乾

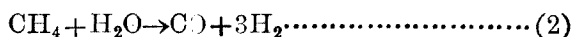
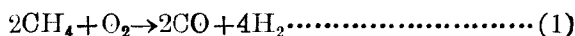
燥，導入內有接觸劑之反應室，使發生接觸反應。反應室之溫度約為 200°C. 導入反應氣體於冷凝器中，而收集液態烴。

此方法之溫度比較低，而壓力可用常壓，故其過程比較簡單。僅其能應用之溫度範圍稍狹，須盡力保持約 200°C. 之溫度，故稍為繁難。但如利用自動調節器，則毫無困難。又此法如行於工業上，則尚須更詳盡之研究。小林久平氏謂：此合成法在工業上之成功，尚須考慮汽油(gasoline)之價格。

8. 由甲烷或天然氣體以合成液體燃料及甲醇 天然氣體在地球上之特殊地方，有極多量之噴出。此種天然氣體之一種利用法，為合成液體燃料，在今日為重要之研究問題。但在多數之研究中，由天然氣體之主成分甲烷而合成液體烴（主要為苯）之反應，須在極高溫度施行，且其收穫量不多。在比較低溫能促進合成反應之優秀接觸劑尚未發見。小田良平氏用內徑 5 mm. 之石英管，於 1200°C. 通過甲烷，由 1 m³ 之原料氣體 (81.7% CH₄) 獲焦油 (tar) 25 g. 及油 25 c.c.。

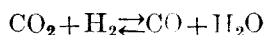
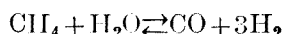
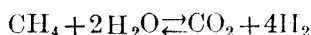
由甲烷或天然氣體而合成甲醇，則在工業上比較有望。關於此合成，有久保田勉之助氏之報告，試摘述於次。

使甲烷氧化而成 CO 及氫，有 2 法：(1) 直接氧化；(2) 利用水蒸氣之氧化。



(1) 能生成適宜之甲烷混合成分，可稱優點；但 (2) 之過程則更簡單。故茲詳述其 (2)。

利用還原鎳接觸劑，或更加氧化鈦爲助接觸劑時，次之反應迅速進行而達於平衡(Neumann and Jacob, Z. Elektrochem., 1924, 557; Pease and Chesebro, J. Amer. Chem. Soc., 1923, 1461)。



然於此等反應中，如欲求僅使 CO 及氫發生之接觸劑 而研究諸氧化金屬對於還原鎳之助接觸作用，則可知氧化鎂爲使 CH₄ 生成 CO 之最佳助接觸劑。此事可由次之推測而說明之。即鎳原子對於甲烷分子雖能構成吸附中心及反應中心，但對於複子簇(multiplett)(此複子簇可成水分子之分解中心)之構成，則爲不充分，須有能吸附水分子之其他金屬氧化物之協助，始能構成可引起完全作用之複子簇。MgO 之少量能協助 Ni 之接觸作用，而生成 CO；如 Ni:MgO=1:0.01，則於 1000 C. 可使甲烷完全分解。

如此，利用水蒸氣使甲烷分解時，可製造 CO 及氫之混合氣體，而應用之以合成甲醇。

利用上述之方法，由天然氣體製造 CO 及 H₂ 之混合氣體，然後用以合成甲醇時，如採用魯意士及佛羅立契之接觸劑，則不能得優良之結果。其理由即利用上述之方法由天然氣體所製之 CO 及氫之混合氣體，不含有理想之比率。故久保田氏用日本柏崎產之天然氣體，依上述之方法，製造混合氣體(成分爲 CO=18~24.5%，H=67~75%，CO₂=0.5~5.0%，CH₄=0~2.0%，O₂=0~0.2%，N₂=0.5~7.0%)；

然後於 200 atm., 時速 60 l 之 (循環) 氣流, 溫度 300°C. 之條件下, 發見一種接觸劑, 每 30 min. 可使甲烷 (94%) 之生成量約為 450 c.c.。但此接觸劑之成分則尚未發表。由柏崎產之天然氣體 8.1 m³, 可獲純甲醇 4 kg. 云。

9. 由乙炔以合成液體燃料 乙炔 (C₂H₂) 為最簡單之不飽和度碳化氫, 其分解時發生多量之熱 (每 1 mol. C₂H₂ 有 54.8 Cal.)。其不飽和度高, 故易於聚合, 而生成液體或固體之物質; 其分解時之發熱量大, 故常引起爆發。由乙炔而合成液體燃料, 主要由於聚合之反應。

由乙炔而合成液體燃料之作用, 即聚合 (polymerization) 作用, 可依各種方法而行之。僅加熱於適當之溫度, 亦可發生聚合。依據博恩 (Pone) 及考爾德 (Coward) 二氏, 聚合之最佳溫度為 600~700°C.; 如溫度更高, 則促進乙炔之分解, 而主要生成甲烷。由聚合而生之液體, 含有多量之芳香族烴。此種聚合於適當之條件下, 幾可完全進行, 且可使其半量為苯。而苯以外之成分, 則為多量各種複雜之芳香族烴所構成。

乙炔之聚合時, 如有金屬接觸劑之存在, 則皆可防止爆發之危險。但依接觸劑之種類, 而反應之種類亦不同。

由工業的見地, 研究乙炔之聚合而成液體燃料者亦不少。例如藤尾誓氏使乙炔通過反應管, 施行聚合, 而獲焦油 75~82%, 其中所含之汽油成分則與乙炔量之 35% 相當。又發見其最佳溫度為 650°C.。藤尾氏謂: 反應管中, 由乙炔之分解而附着之碳, 有接觸劑之作用。活性碳之有接觸劑作用, 在此以前, 已由測林斯基 (Zelinsky) 及卡山斯基 (Kasansky) 二氏及其他研究者確認。測卡二氏謂: 耶拿玻璃 (Jena glass) 製反應

管之溫度爲 650~655°C. 時，聚合液體之收獲量爲 70~74% 如行蒸餾，則可獲約半量之汽油，而其他爲中油、重油、蒽 (anthracene) 油、瀝青 (pitch) 等。其汽油成分主要爲芳香族，含有苯及甲苯之多量。

不僅活性碳，即其他之碳質（木炭、焦煤 coke 類等）、氧化鋁、酸性白土、矽酸乳膠體、磁片、石英、輕石等皆有同樣之效果。但無論何時，其表面最初皆爲由於乙炔之分解而發生之碳所掩蓋，其反應亦因而受促進，即生成物之碳有聚合接觸劑之作用。

要之，無接觸劑時，因於爆發之危險，故最適宜之高溫難於利用；但有接觸劑時，可利用此種高溫，故能增加液體聚合物之收獲量。

關於反應時之壓力，則尙無研究結果之發表。壓力之增加應對於反應有利，而減壓爲不利。

乙炔中如加入氫、二氧化碳、水蒸氣等，則可增加汽油之收獲量，而爲有利。貝爾 (Berl) 及何夫曼 (Hofmann) 二氏使乙炔飽和於水蒸氣，導入 740°C. 之玻璃管中（管內有瓷球），獲 98.8% 之液態油，極堪注目 (Z. angew. chem., 1931, **44**, 259)。

如上述，由乙炔而合成以芳香族烴爲主成分之阻爆性汽油，其進行比較簡單；但其工業的實施，及其必要之機器及工作方法等，尙有研究之餘地。且其工業上之成功，與其原料碳化鈣 (carbide) 之價格大有關係。有剩餘電力之存在，而可特別廉價供給碳化鈣，則有成功之可能。但以今日碳化鈣之市價，則絕不能與普通之汽油競爭。小林久平氏之報告謂：假定由乙炔能聚合而成 100% 之石油，則製造石油 1 gal. 之碳化鈣已需二元五角，故此法在今日絕無工業化之希望。

但上述之合成油不以代用平時之汽油為目的，而以戰時獲得苯、甲苯為目的，則有充分考慮之價值。

10. 應用接觸作用使汽油得阻爆性 近來飛機及汽車有迅速之發達，故其所用發動機之壓縮比亦漸增加。蓋壓縮比增加，則燃料之熱效率亦增加，而以一定量之燃料，能進行可能之長距離故也。即在歷來之汽車，壓縮比為 4~5 者。輒近已為 5 以上；又飛機之發動機，歷來為 5~5.5，但輒近則為 6 之上，且 7 以上者亦不少。在特殊之競爭用飛機，竟有 8~10 者。此時壓縮比之增加，可使燃料之熱效率增加，故可使燃料之消費量減少，而增加其效力。

但如漸次增加壓縮比，則卒至使某種汽油發生爆音 (knocking) 之金屬性撞擊音，使汽油之效力減少。機器過熱，最後可使其機器停止。在普通之汽油，如發動機之壓縮比為 4.5~5 以上，則發生爆音。

此種發生爆音之現象，由於汽油機之氣缸內之汽油，發生異常迅速之燃燒，即高速燃燒 (detonation)。此種高速燃燒能發生爆音之原因大致如次。即由於高速燃燒，高壓高速之燃燒波進行，而敲擊氣缸壁、氣缸頭部、活塞 (piston) 頭部等，故發生敲擊音或爆音；又高速燃燒雖急劇衝擊活塞，但不授功 (work)，故減少其效力。

然則依燃料之種類，而高壓縮氣缸內發生高速燃燒之理由復如何？由各種事實及考察，雖有多種理論之發表，但尚無可為一般所公認者。雷拉德 (Tirard) 及排衣 (Pye) 氏謂：高速燃燒由於火焰溫度之過高而發生，故使火焰溫度降低，則高速燃燒不發生；但同時有反對之學說。布朗 (Geo. G. Brown) 及滑特金士 (Geo. B. Watkins) 氏謂：壓縮於氣缸

內熱表面之未燃燒混合物，發生自然發火之現象，而開始此種不均勻反應之高速燃燒；此說與立卡多 (Ricardo) 氏之說有異曲同工之概。但此種燃料之自然發火，或由此種自然發火而引起之火焰速度及壓力之增加，能發生高速燃燒波之說，含有自相矛盾之事實，故尚不能為一般所公認。卡廉德爾 (H. L. Callendar) 式提出核粒說 (nuclear drops theory)，即汽油蒸汽中之汽油粒子受壓縮時，其溫度上昇，發生過氧化物，此過氧化物在粒子中濃縮，由於點火而發生燃燒波之壓力，壓縮未燃燒部，而引起過氧化物之爆發，故高速燃燒由其誘導而發生。又厄家頓 (Egerton) 氏提出鏈狀反應說 (chain reaction theory) 如次。燃料中發生過氧化物，此過氧化物與其他燃料分子碰撞而使之活性化，後者又發生過氧化物，復使其他燃料分子活性化；如是，其附近之發熱反應急劇進行，過氧化物分子附近發生高能 (energy) 中心，故發生高速燃燒。此外尚有多數學說，各有其特長，但皆不能謂為滿意。今日所確知者，僅為高速燃燒中燃燒波之進行速度甚大之事實而已。

如上述，氣缸之壓縮比增加時，須用不發生爆音之燃料，即阻爆 (anti-knocking) 燃料。此種阻爆燃料為苯、酒精等。又用特殊分解蒸餾法製造之分解汽油中，亦有阻爆性之大者。此外，混和苯或酒精於汽油中，亦可使之成阻爆性。但此時混和於汽油中之苯或酒精之量，普通應為 20% 以上。

至近年，汽油中加入微量之防止爆音劑，即阻爆劑，而製阻爆汽油之方法甚為發達，其實用在美國特為盛大。此種阻爆劑有數種，今日所實用者為四乙鉛 [tetra ethyl lead, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$] 之無色液體，加入汽油之

0.04 (容積) % 時,其效果與加入苯 25% 時相同。即有苯之 600 倍以上之效果。最近美國 Ethyl gasoline 公司所製造之乙基液,以四乙鉛為主成分,另加少量之二溴化乙烯及識別用之色素等;此乙基液之混合量普通為汽油之 0.08% 以上。此種汽油以乙基汽油(ethyl gasoline)或乙烯氣體(ethyl gas)之商名而販賣於市上。

近年諸學者研究此種阻爆劑之作用理論,但尚未達一致之域。然皆認助爆劑為一接觸劑,由其接觸作用,而防止汽油之高速燃燒(detonation)。僅關於其接觸作用之機構,尚無定說。負接觸說謂:阻爆劑為減少汽油燃燒速度之負接觸劑,由其作用而防止高速燃燒。接觸毒素說謂:氣缸之內壁及活塞頭部等之金屬面皆對於汽油之燃燒有正接觸劑之作用,但阻爆劑或其分解物則吸附於金屬面,或吸附而成毒素,故能防止燃燒速度之促進。其他尚有放射說、電子說等,但皆為實驗所否認。此外,卡廉德爾之核粒破壞說謂:四乙鉛濃縮於汽油粒子,於壓縮碰撞中分解,沈澱鉛而防止過氧化物之生成,因而防止前述之卡氏核粒說中之高速燃燒發生。姆羅(Moureu)及帝佛雷(Dufraisse)二氏之說亦類似於此,而謂阻爆作用,由於過氧化物之生成。又厄家頓氏之鏈狀反應破壞說則謂:汽油中之過氧化物分子與其他之汽油分子碰撞,使之活性化,使此反應以鏈狀而進行,故過氧化物分子之附近發生高能中心;是時如有四乙鉛,則分解為不安定之鉛之高級氧化物,此高級氧化物與汽油中之過氧化物互相破壞,切斷上述之鏈狀反應,防止高能中心之生成,故能防止高速燃燒。其他尚有類似之說。永井雄三郎氏亦有與防止氫爆發時同樣之理論,說明此阻爆作用。

要之，欲使汽油可用於高壓縮比之機器，應加微量之四乙鉛等阻爆劑，而利用其特殊之接觸作用，故此亦可視為接觸反應之一種應用。

汽油中加苯或酒精而製阻爆燃料時，苯及酒精之無接觸劑之作用，自不待言。

第十七章 橡膠工業中接觸作用之應用

1. 應用接觸劑以促進加硫劑 加硫於橡膠 (rubber) 而加熱之工作,即加硫 (vulcanization) 時如混和石灰、氧化鎂、氧化鉛、氧化鐵、硫化銻等無機物,或六次甲基四胺複圈 (hexamethylene tetramine)、胍 (guanidine)、甲酰胍 (formoguanidine)、六氫吡啶 (piperidine)、醛基氨 (aldehydo-ammonia)、對二氨基苯 (para-phenylene-diamine)、萘二胺 (naphthalene-diamine)、丁二胺 [1,4] (tetramethylene-diamine)、二苯胍 (diphenyl-guanidine)、二硫氨基甲酸六氫吡啶戊脂 (piperidyl-pentamethylene-dithiocarbamate)、二苯基硫脲 (thiocarbanilide)、對氨基酚 (para-phenetidine)、硫氫基苯駢噻唑 (mercapto-benzothiazole)、二硫化硫氫基苯駢噻唑 (mercapto-benzothiazole-disulphide) 等有機物,則可顯著促進加硫作用。有機促進劑之效力特為強大。此種有機促進劑皆為氮化合物,而為鹼性。此等物質有接觸劑之作用,甚為明瞭,但關於其機構則有各種學說,而未能決定。然多數學說皆謂,由於此等接觸劑之作用,混和之硫變為活性硫,而促進加硫。

利用此種促進加硫劑時,可縮短加硫時間,降低加硫溫度,節省燃料之消費,增進工場之工作能率,增加製品之加硫係數,減少聚合之分解 (depolymerization),提高製品之品質。故此種促進加硫劑之發見使橡膠工業有顯著之進步。

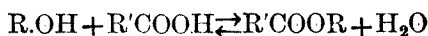
2. 防止老化劑之應用 防止橡膠製品之品質劣化,即老化,近年來

有防止老化劑之利用。此種防止老化劑之主要點爲防止氧化之接觸劑。其在市上之商品名有種種。防止老化劑有苯基 β -萘胺 (phenyl β -naphthylamine)、苯基 α -萘胺 (phenyl α -naphthylamine)、丁醇醛苯胺 (aldol-aniline)、乙醛 α -萘胺 (acetaldehyde α -naphthylamine)、亞乙基苯胺 (ethylidene-aniline) 等。

第十八章 接觸酯化及脫水化反應之應用

1. 總說 醇類及酸受接觸作用脫水而生成脂，或僅由醇類脫水而生成醚或烴，皆在工業上有應用。

酯化為可逆反應，如次式：

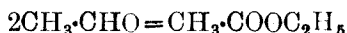


如連續除去此反應系中之一成分，則反應僅向一方進行而終結。此反應之單方進行，即變更其壓力或溫度等條件，亦為可能。但利用接觸劑則更有效。

在最普通之液相，工業上利用之酯化接觸劑，幾完全限於強酸，尤其是鹽酸、硫酸及磷酸。茲就溶劑，用為香料或香精 (essence) 之重要酯類，醋酸纖維素及醚 (乙醚)，述其大略於次。

2. 醋酸乙酯及其他類似酯之接觸製造 舊法，為有硫酸、鹽酸或無水氯化鈣存在時，使酒精及醋酸加熱，蒸餾而分離生成之酯，然後更精製。是時使用硫酸為最普通，其量為反應物質之約 5% 以下。用此方法，可由各原料製造醋酸戊酯、水楊酸 (salicylic acid) 甲酯、水楊酸戊酯、醋酸苯甲酯 (benzyl acetate)、醋酸龍腦酯 (bornyl acetate)、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、丁二酸 (succinic acid) 乙酯等酯類。但其反應過程，則各有不同。

醋酸乙酯之新製法中，其重要者為以乙醇鋁 (aluminium alcoholate) 及無水氯化鋁為接觸劑，而聚合乙醛 (acetaldehyde) 之方法。



此外尚可以鹽酸爲接觸劑，而製造 3- 苯丙烯-(2)- 酸酯及 1,2- 硝基苯甲酸 (anthranilic acid) 酯。

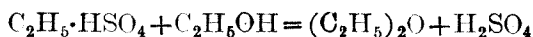
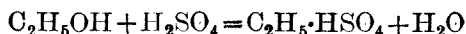
其他，製造香料工業上所用之各種醋酸酯時，有用醋酸酐，而以無水之醋酸鈉或無水之氯化鋅爲接觸劑者。

此等酯類爲重要之溶劑，香料及香精等。

3. 醋酸纖維素 醋酸纖維素 (acetyl cellulose) 用於人造絲，飛機翼布之塗料，電影軟片 (film) 等。用醋酸酐及冰醋酸之混合酸，以少量之硫酸爲接觸劑，而行醋酸酯化，即可製之。其詳情另有記載。

4. 醚 普通之醚，即乙醚有 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 之分子式，在醫療上及其他工業上極爲重要。醫療上用爲麻醉藥等，工業上則用爲應用甚廣之溶劑，又以酒精爲汽車燃料時，可加乙醚使其機器之運動易於開始。

乙醚可藉硫酸之接觸作用，而由酒精製之。此時之化學反應如次式：

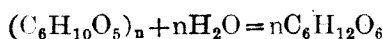


使酒精及強硫酸之混合物，於內張鉛板之反應室中加熱，則發生乙醚及酒精之混合汽，蒸餾而出。此分餾可於蒸餾塔施行之。而反應室中則更加酒精。

此外尚有巴爾柏特 (Barbet) 氏之連續作用方法 (英國特許 1915 年, 第 100406 號; 1916 年第 101724 號)。參照 Hilditch, Catalytic Processes in Applied Chemistry, 1929, p. 330。

第十九章 澱粉之水解作用(澱粉糖之製造)

澱粉由於酸類而行水解作用，生成簡單之糖類。此時之酸類有接觸劑之作用。其化學反應如次式：



葡 萄 糖

但實際在葡萄糖外，亦發生麥芽糖、糊精 (dextrin) 等。如使水解作用充分進行，使幾完全變為葡萄糖，則成商品之澱粉糖。若糖化不完全，則有糊精混合在內，而成飴狀。此事容於第二十章述之。

混和適當量之酸液（以水稀釋）於澱粉，置銅製或內張鉛板之鐵製換氣器 (converter)，噴入水蒸氣而加熱。壓力為 2~2.5 atm.。如糖化終了，則噴入中和槽中，使其中和，然後濾清，蒸發其濾液，更於中途濾清，其次使通過骨炭濾器中而行脫色，最後使蒸發而結晶。

關於澱粉之水解作用，接觸劑酸之種類，酸之濃度，糖化之壓力，酸之量等，須記述者尚多，茲皆從略。

第二十章 酵素之工業的應用

1. 酵素之意義 酵素 (enzyme) 爲由生活細胞之原形質所生成之膠體有機化合物,而爲有接觸作用之有機性接觸劑。例如,發芽大麥即麥芽 (malt) 中存在之化糖素 (diastase), 釀母菌中存在之化糖素及麥芽素 (maltase), 蓖麻子或動物胰臟中存在之解脂素 (lipase), 生漆中存在之漆素 (laccase), 酵母中之發酵素 (zymase) 等皆爲酵素,各能行其特有之接觸作用。例如化糖素使澱粉發生水解作用,而成麥芽糖及糊精 (dextrin); 麥芽素使麥芽糖發生水解作用,而成葡萄糖; 解脂素使脂肪油發生水解作用,而成脂肪酸及甘油; 漆素使生漆之成分之漆醇 (urushiol) 發生氧化聚合; 發酵素使葡萄糖或菓糖 (fructose) 分解,而成酒精及二氧化碳。

2. 酵素之化學組成 酵素難於純粹分離,故其化學組成尙不明。酵素多與蛋白質共存,難於分離,故普通認爲蛋白質之類似物。其氮含量由於酵素而異。要之,在可純粹分離酵素之方法未發見以前,酵素之化學組成無從闡明;如以歷來之可能方法,分析精製之酵素,則其結果多表示其爲蛋白質之類似物。此外,近年所獲之結晶尿酸素 (urease) 及結晶胃液素 (pepsin) 亦各爲含有氮 15.4~16% 及 15.15~15.5% 之蛋白質。

3. 酵素之通性 酵素多呈蛋白質之特有反應,有能溶於水及不能溶於水者。即其可溶於水者亦多幾不能透過棉膠 (collodion) 膜,可認

爲分子量極大之膠體物質。酵素由於電解質，熱等而凝固，失其固有之作用。紫外線亦可消滅酵素之作用。酵素易爲酸性白土、活性炭等吸附性物質所吸附。

4. 酵素之作用 酵素爲膠質，故其接觸反應屬於不均勻系。酵素之作用，普通與無機接觸劑之作用極相似。溫度上昇，則酵素作用之反應速度增加。但有一定之限度，且其限度在酵素則比較低。由酵素之種類不同，而其最佳溫度各異，例如化糖素之最佳溫度爲 50~55°C，解脂素之最佳溫度則爲 35~38°C。多數酵素約於 100°C 永久失其作用。酵素所能耐之溫度，依其反應相之性質而異。如有可作用之物質存在，則較僅有水存在時，所受溫度上昇之影響更少。又對於藥品之穩定性亦然。有脂肪油存在時，解脂素對於稀薄之酸液比較穩定，不然則易於爲酸液所分解。又與普通無機接觸劑時之助接觸劑相同，酵素亦有可促進其作用之助酵素 (Co-enzyme)。又與接觸毒素相同，酵素亦有其毒素。

5. 發酵工業 製造酒精、啤酒、葡萄酒、米酒、醬油、醋、豆醬等之發酵工業或釀造工業，皆利用微生物之作用，換言之，皆利用由微生物之生活作用而生成之酵素。例如，製造酒精時，稀釋糖或蜜類，加入酵母，施行酒精發酵，而造膠（濁酒），然後以蒸餾器蒸餾而獲酒精。酒精發酵時，作用之酵母以存在於其體中之轉化酵素 (invertase) 而使蔗糖轉化，成可發酵性糖類，此糖類又由於酵母體中之發酵素而主要分解爲乙酸及二氧化碳。如以甘藷、馬鈴薯等含澱粉物體爲原料，則於高壓蒸之，然後加麥芽或小麥糖麴而使糖化，其次加酵母而施行上述之發酵。上述之糖化，其所以用麥芽或小麥糖麴之理由，爲利用其中所含之化

糖素，而使澱粉水解為可發酵性糖類。

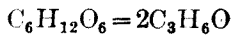
其他在啤酒之製造時，主要為麥芽中之化糖素及啤酒酵母中之發酵素之作用；又釀造葡萄酒時，附於葡萄實酵母中之發酵素發生作用；在米酒之製造，則麴菌中之化糖素等及酵母之發酵素發生主要之作用；在製造醬油及豆醬時，麴菌中之化糖素及分解蛋白酵素等有主要之作用。又製造醋時，醋酸細菌 (bacteria) 中之酵素，使酒精醋酸化。

近年發見以發酵法由含有澱粉或糖類之原料製造甘油、丙酮、丁醇之方法，歐戰中已工業化，但戰後則復中止。此法在國防上極為重要。

6. 利用發酵法製造有機酸 利用特殊黴菌(mould)及細菌(bacteria)中存在之酵素，可由糖類製造有機酸。其中，2- 羥丙酸 (乳酸，lactic acid) 及丁酸 (酪酸，butyric acid) 為主要者。

乳酸用於製革工業、醫藥、乳酸酯、食用香料之製造，又各種乳酸鹽在染色工業上有極大之需要。酪酸之酯類用為香料及食用香料，又酪酸本身亦可為其他有機酸之代用。

由葡萄糖生成乳酸之方程式如次。此反應於空氣中，由乳酸細菌而發生。



反之，酪酸則在無空氣處製之。

乳酸細菌之主要者為 *Bacillus acetilac*, *B. lactis ae rogenes* 及 *B. Delbrücki*, 皆易繁殖於牛乳中，而使乳中之乳糖 (lactose) 變為乳酸。但此等細菌亦含有可使乳糖外之糖類，例如葡萄糖、菓糖、蔗糖、麥芽糖變化之酵素。故實際製造時，以甘藷、馬鈴薯、糖蜜等為原料 (澱粉質則

豫行糖化)，於 1 hr, 95~100°C. 使糖液加熱，殺菌，然後冷卻於 45~55°C. 之發酵溫度，加入培養之乳酸細菌，復加碳酸鈣而行發酵。經過 3~6 日，則發酵終了，煮縮含有乳酸鈣之溶液，加硫酸使之分解，濾清，使濾液約於 60°C. 行真空蒸發。

製造酪酸時，則用 *Bacillus butyricus*, *B. amylobacter*, *Clostridium butyricum* 及各種之 *granulobacter* 類，於 30~35°C. 及已排除空氣之發酵室中，使上述之糖類發生發酵。發酵需 8~10 日。發酵液中亦與乳酸時相同，加入碳酸鈣。蓋此等酸對細菌類為有害故也。然後使發酵液施行蒸餾，除去揮發性之非酸性物質；其次，加入計算量之硫酸以分解酪酸鈣，而行水蒸氣蒸餾。

此外，尚可以類似之發酵法製造檸檬酸(citric acid)。

7. 飴之製造 在今日，飴可以二方法製之，且二法皆為應用接觸作用者。

(1) 麥芽糖化製飴法 蒸澱粉或含有澱粉之原料(糯米、秈米、粟等)，加入粉碎之麥芽，約於 60°C. 使之糖化，榨取其糖化液，加熱，除去凝固之蛋白質，然後煮縮其澄清液。即此法利用麥芽中存在之解粉素 *amylase* (化糖素 *diastase*)，而使澱粉糖化。故此種飴之主成分為麥芽糖、糊精(*dextrin*)、水、及微量之蛋白質。飴有特殊優美之甜味。

(2) 酸糖化製飴法 使澱粉糊化，加微量之硫酸或鹽酸 增加壓力而加熱，使澱粉發生水解作用；其次，中和而濾清，於真空中蒸發，然後通過骨炭之濾器中，脫色精製，更適當煮縮，使成飴狀。此方法利用均勻系中酸之接觸作用。以此法所製之飴，其成分與麥芽糖化法所製者

不同，其主成分爲葡萄糖、糊精、水及少量之麥芽糖。其香味雖稍遜於麥芽糖化之飴，但適用於製造糖果點心。

8. 利用解脂素使油脂之水解作用（脂肪酸及甘油之製造） 植物種子中含有油脂及分解油脂之酵素、解脂素 (lipase)，其最強者爲蓖麻子中之解脂素。

蓖麻子中之解脂素不溶於水及脂肪油，故存在於低溫壓榨蓖麻子後之榨粕中。欲利用解脂素時，可用冷壓其原料而得之蓖麻子榨粕，則甚便利。

蓖麻子中之解脂素，其原狀則存在於不活性之酵素母質 (zymogen) 之狀態中。如加酸，則成活性之解脂素。故直接利用蓖麻子榨粕爲分解油脂劑時，可使之粉碎，約加 5% 於欲分解之油脂中；對於其榨粕，可加一定量之酸液（例如 $\frac{N}{10}$ 醋酸液），以水適當稀釋，然後攪拌，保持於 35~38°C。須不斷加以攪拌，而防榨粕之沈降。約經過 8~10 小時後，油脂有 80% 以上分解。然後增加全體之溫度約於 80°C，使分離爲三層，而上層爲脂肪酸，中層爲榨粕，下層爲甘油水。

在上述之方法中，需要比較多量之榨粕，故因粕中溶解而出之不純物，甘油水亦爲不純；且有中間層之生成，其處置甚爲紛煩。故使蓖麻子榨粕成更濃縮之狀態，而獲解脂素性物質之新法亦有研究。如此，則可用比較少量之酵素，提高製品之收穫量及其品質。讀者可參考田中、喜多二氏所著之有機製造工業化學之上卷。

分 光 化 學

緒 論

1. **分光化學之意義** 分光化學(spectrochemistry)之意義甚廣,其範圍亦難加以明確之限定。例如本化學工業大全中之X射線化學,若加以廣義之解釋,即可列入於分光化學中,而其他利用光線折射現象之研究等,亦無不可包含於分光化學之範圍內。但本編則僅論普通之分光化學,其範圍約分二種:(1)受外來之能(energy)刺激而發生光能(light energy)時,其發光現象可加以化學的解釋者;(2)利用可見光線(visible light)、紫外線及紅外線等而研究之化學變化是也。

2. **參考書類** 分光化學所包含之範圍甚廣,而此編之頁數有限,詳論實為不可能,故臚列主要之參考書於次,以便讀者。為便利起見,姑依出版國而分為五類,但年次太老或書雖良而已絕版者則省略之。

(A) 日本出版者

岩村新: 分光化學分析(1930) (裳華房發行)

柴田雄次: 分光化學前編(1935) (裳華房發行)

(B) 英國出版者

i) Baly: Spectroscopy. Vol. 1, 2, 3 (1927) (Longmans, Green & Co. 出版)

ii) Friend: Text-Book of Physical Chemistry Vol. 1 (1932)

(Charles Griffin & Co. 出版)

iii) Lewis: Spectroscopy in Science & Industry. (1933) (Black & Son, Ltd. 出版)

iv) Radley & Grant: Fluorescence Analysis in Ultra-Violet Light. (1933) (Chapman & Hall, Ltd. 出版)

v) Rawlins & Taylor: Infra-Red Analysis of Molecular Structure. (1929) (Cambridge University Press 出版)

vi) Twymann: Wavelength Tables for Spectrum Analysis. (1923)

vii) Twymann: The Practice of Spectrum Analysis. (1931)

viii) Twymann: The Practice of Absorption Spectrophotometry. (1932)

ix) Recent Applications of Absorption Spectrophotometry. (1932)

(以上四册皆由 Adam Hilger, Ltd. 出版)

x) Walsh: Photometry. (1926) (Constable & Co. 出版)

xi) Watson: Colour in Relation to Chemical Constitution. (1918) (Longmans, Green & Co. 出版)

(C) 美國出版者

i) Ellis and Wells: The Chemical Action of Ultra-violet Rays. (1925) (The Chemical Catalog Co. 出版)

ii) International Critical Tables. Vol. 5 (1929) (Mc Graw-Hill

Book Co. 出版)

- iii) Nichols & Homes: Fluorescence of the Uranyl Salts. (1919) (The Carnegie Institution of Washington 出版)
- iv) Taylor: A Treatise on Physical Chemistry. Vol. 2 (1931) (D. Van Nostrand Co. 出版)

(D)德國出版者

- i) Gerlach u. Schweitzer: Die chemische Emissionsspektralanalyse. (1930) (Leopold Voss 出版)
- ii) Handbuch d. Physik. Vol. 19 — Herstellung und Messung des Lichts. (1928)
- iii) Handbuch d. Physik. Vol. 21 — Licht und Materie. (1929) (以上二册皆由 Julius Springer 出版)
- iv) Henrich: Theorien d. organischen Chemie. (1924) (Fried. Vieweg & Sohn Akt. ges. 出版)
- v) Kayser: Tabelle d. Hauptlinien d. Linienspektra aller Elemente. (1926) (Julius Springer 出版)
- vi) Lifschitz: Spektroskopie und Kolorimetrie. (1927) (Johann Ambrosius Barth 出版)
- vii) Löwe: Optische Messungen. (1925) (Theodor Steinkopff 出版)
- viii) Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse d. Elemente. (1929) (Gustav Fischer 出版)

ix) Plotonikow: Photochemische Versuchstechnik. (1928)

x) Weigert: O₁ tische Methoden d. Chemie. (1927)

(以上二冊皆爲 Akademische Verlagsgesellschaft 出版)

(E) 法國出版者

i) Boislaudran et Gramont: Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale. (1923)

ii) Chatelet: Spectres d'absorption visibles et ultraviolets des solutions. (1933)

(以上二冊皆由 Hermann 出版)

iii) Henri: Etudes de photochimie. (1919) (Gauthier-Villars 出版)

iv) Henri: Matière et Energie. (1933)

v) Swings: Spectres moléculaires. (1933)

vi) Swings: La fluorescence des molécules diatomiques. (1934)

vii) Swings: La fluorescence des molécules diatomiques—Phénomènes complexes. (1934)

(以上四冊皆爲 Hermann 出版)

此外，如翻閱普通物理學或理論化學之實驗書籍，則可見分光化學之實驗法，均有相當記載。至於分光化學之根本理論，如參閱上記參考書以外之物理或理論化學書籍中之光學部分，亦不難理解。又關於光學儀器，如參閱英國之亞登姆希爾格(Adam Hilger)公司或德國之察司(Zeiss)公司等之儀器目錄，則多所裨益，此點亦希讀者注意。

第一章 光及光譜

1. 光譜 自牛頓(Isaac Newton)1666年之實驗以來，世人方知普通之日光雖為白色光，但如以某種方法分解之，則可得紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫等之色彩系統，即今日所謂光譜(spectrum)是也。牛頓使細縫射入之太陽光線通過劈(wedge)形玻璃片，而發現連續光譜，乃人所共知之著名事實。其後此劈形玻璃片改稱為稜鏡(prism)；而此最初發見之光譜，比較不純粹，故於1802年前後，亦為烏刺斯頓(Wollaston)所改良，至是光譜之純粹度逐漸增加，其結果乃至得知牛頓所發見者非完全連續之光譜，其中實有多數之細暗線存在。1814年前後，德國閔恆(München)之光學家夫牢因和斐(Fraunhofer)，以精細之研究，測知此等暗線在光譜中之位置，且自紅至紫，加以羅馬字母 A, B, C,……等記號而表示之。此等太陽光譜中之暗線即以其發見者之名冠之，稱為夫牢因和斐譜線(Fraunhofer's lines)。茲舉其主要者如次：

A : 空氣	7594.06 Å	b ₄ : 鎂	5167.50 Å
B : 空氣	6867.46 Å	F : 氫	4861.50 Å
C : 氫	6563.05 Å	G : 鐵	4307.90 Å
c ₁ : 鈉	5896.15 Å	g : 鈣	3968.62 Å
D ₂ : 鈉	5890.18 Å	h : 氫	4101.87 Å
E : 鐵	5269.5 Å	H : 鈣	3998.6 Å
b ₁ : 鎂	513.79 Å	K : 鈣	3933.81 Å

然關於此太陽光譜中暗線存在之理由，夫牢因和斐竟無所闡明。其後含有白熾汽 (vapour) 或氣體之輝線光譜漸被觀察，得知鈉及鉍(Tl) 等汽之光譜線甚為簡單，而鈾(U)及鐵等之光譜線甚複雜，有數千之多，且其大多數在紫外部，又由觀察而知夫牢因和斐線譜中之一線與鈉汽所發之黃色線一致。至 1859 年德國海得伯爾格 (Heidelberg) 大學物理學教授克希荷夫 (Kirchhoff) 發表學說，謂太陽光譜中之暗線，其原因在太陽周圍之霧圍氣中所存在之各種元素，其後此方面之理論乃有長足之進步。羅斯科 (Roscoe) 及本生等學者亦繼克希荷夫之後，研究發射光譜(emission spectra)，得次述結論——即各種元素在完全氣態時，均發生特有之光譜，且一種元素之汽，須在能表示特殊線之時，方成光譜分析(spectrum analysis)之材料。經多數學者之努力研究，1900 年，巴黎萬國會議始承認德格刺孟 (de Gramont) 之提議，而議決元素所有之電花光譜，須與其他元素所有者均不相同，方可判斷其為新元素。

一方面自牛頓以來之研究，僅限於太陽光譜即所謂可見光線 (visible rays)，但其後 1800 年，英國天文學者赫瑟爾 (Sir W. Herschel) 發現熱射線即紅外線(infra-red)部，且察知此部分無化學活性。其次 1801 年，曆特 (Ritter) 發現紫外線 (ultra violet rays) 之化學作用極強。故可見光線之外，尚有紅外線及紫外線存在，已屬明瞭；紫外線大部分可為普通玻璃所吸收，但石英使其通過之分量則甚大。

上述乃光譜研究歷史之大略，此外吾人亦不能否認分光化學發展之有今日，尚須歸功於瑞典物理學者埃斯特稜 (Å ngström) 1868 年所

公布之波長表，英國物理學者楊格(Young)，荷蘭物理學者惠更斯(Huygens)等關於光本質之研究，斯托克斯(Stokes)，休曼(Schumann)，羅蘭(Rowland)，來曼(Lyman)，可布連茨(Coblentz)等之觀察技術，及照相術之長足進步。

此外，因光線之吸收而發生之吸收光譜 (absorption spectra) 亦由色素溶液之研究，而對於有機化學之溶質構造之決定等大有貢獻。在此方面英國化學家哈特來(Hartley)及貝黎(Baly)之名將永爲人所不忘。

2. 依據波長以行光之分類 關於光之本質，最初牛頓創微粒說 (emission theory)，謂發光體乃以同一速度，在同一介質 (medium) 中，向各方直進之無數光微粒。此等光微粒連續發射而前進，達於人目始能刺激毛膜，而發生光之感覺。但其後惠更斯創波動說 (wave 或 undulatory theory)，假設一有完全彈力而無重量之流體，稱爲有慣性之以太 (ether)。又假定此以太充滿宇宙及所有之物質，發光體即此以太流體之陷於混亂狀態者；此混亂乃爲對於空間及時間有週期性之光波 (light wave)，此波能以每秒約 3×10^{10} 釐米 (cm.) 之速度進行於真空中，達於人目始能訴之視覺。電之傳導亦信爲由以太之力而發生。是時，光及電之科學研究雖各單獨進行，但關於其傳導，則皆應用以太之觀念，至 1873 年英國之碩學馬克士威(Maxwell) 始證明以太僅有一種，而創言光爲傳播其中之電磁波 (electro-magnetic wave)，其後德國學者赫芝(Hertz) 加以實驗的根據，於是光波之本質大明。故波長 (wave length) λ ，速度 v 及週期 (period) T 之間有 $\lambda = vT$ 之關係，如以 n 爲週期之逆

數即頻率(frequency)或振動數(number of oscillation), 則得 $\lambda = v/n$; 波長及速度依光所通過之介質而異, 週期或頻率則與介質無關。

依據波長而作光之分類則如次。波長普通以埃斯特稜單位 (\AA angström unit) 表示之, $1 \text{\AA} = 10^{-8}$ 釐米。

(i) 1000 \AA 以下 屬於此者有宇宙線(cosmic rays), 約 $\lambda = 0.0002 \sim 0.0006 \text{\AA}$; γ 射線 (γ -rays) 約 $0.0006 \sim 1.4 \text{\AA}$; X 射線 (X-rays) 約 $0.06 \sim 1019 \text{\AA}$ 。

(ii) 紫外部 (ultra-violet region) 此為 $136 \sim 4000 \text{\AA}$ 間之總稱, 其波長亦有長至與可見部相重者。

(iii) 可見部 (solar 或 visible region) 其範圍為紫外部之 4000\AA 附近至紅外部之 8000\AA 附近。普通所謂白色光 (white light), 如自波長之短者言之即紫、靛、藍、綠、黃、橙、紅各色光所聚合而成, 此部能感人目, 故有可見部之稱。

(iv) 紅外部 (infra-red 或 ultra-red region) 與可見部之長波長相重者亦包含在內, 其波長大致自 0.0076 毫米 (7600\AA) 至 0.65 釐米, 亦稱為熱射線部 (heat-ray region), 其範圍達於赫芝波之一部。

(v) 赫芝波 (Hertzian waves) 此為自 0.01 釐米至 50000 米之總稱, 但其冠以赫芝之名之部分實為 $1 \sim 0.01$ 米。其中亦能包含 $1 \sim 50000$ 米之無線電波 (radio-wave)。此無線電波又由短、中、長之三部而成。

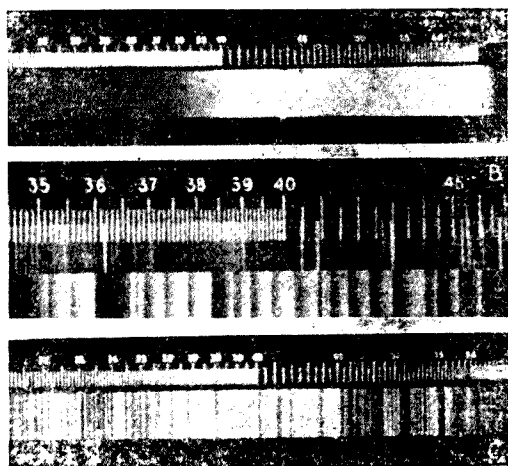
上述依據波長之光波名稱, 其意義並不嚴密, 其兩端並無明確之界限, 且可見部各色光之範圍, 亦依各人之視覺敏感度而異, 故此種分

類僅示其大要而已。

3. 光譜之種類 光譜之分類法亦因見解之不同而有各種，但普通大別之為發射光譜(emission spectra)及吸收光譜(absorption spectra)。發射光譜乃由熱能及電能使構成物質之分子，原子或電子振動而發生，且由磷光、螢光等發光現象亦能發生。吸收光譜，乃光源所發出之光通過介質時，一部分被吸收而發生者。故發射光譜由其發射光線之種類而異其結果；吸收光譜，則依其介質之狀態而所得之結果不同。

發射光譜及吸收光譜均可由其形狀，而各分三類。第1圖 A 為連續光譜(continuous spectra)，乃自紅外部至紫外部，不受帶(band)或線(line)等之妨礙，而大致連續之光譜也。第1圖 B 為帶光譜(band spectra)，即光譜全區域中光度之不均勻者。第1圖 C 為線光譜(line spectra)，因其呈細線狀故有此名。

發射光譜又可依其促進之方法而分數種，即火焰光譜(flame spectra)、弧光譜(arc spectra)、電花光譜(spark spectra)、X射線譜是也。



第 1 圖

光 譜 之 種 類

第二章 發射光譜

1. 發射光譜 無論何種元素，在氣體狀態下受充分之激發(excitation)時，均能發射其元素特有之帶光譜或線光譜。是時如觀察儀器之分散率(dispersive power)低，則其光譜為線(lines)所構成，但如分散率增高，且於適當之條件下再觀察之，則最初所認為線者實含有複雜之組織，而可分為各成分(component)。氫之紅線 H_{α} 線實為一雙線(doublet)，即其一例。主線旁亦有微細之從屬線(satellites)者，水銀之綠線為其一例。

如充分增高儀器之分散率，則最後可達其光譜線不能再分之處，其後線僅能擴大而已。此事實表示光譜線有一定之幅(width)。支配光譜線之幅者，為都卜勒效應(Döppler effect)，及碰撞效應(collision effects)。

若原子靜止而其間之距離遠至不能互相碰撞，則光譜線應為明細均勻之線。若使壓力減少，則由碰撞而生之影響亦減，此時線之幅主要為都卜勒效應所支配，即在相離狀態之原子，其光譜稍向紅方移動；反之，在易於接近之狀態之原子，其光譜稍向紫方移動。如觀察正向遠方離去及正由遠方來之星光譜，亦可見有完全相同之現象發生。設光源對於觀察者以速度 v 接近，而波長(λ)之變化為 $d\lambda$ ，則 $d\lambda/\lambda = v/u$ (u 為光之速度)。如接近時，其波長之減少為 $d\lambda$ ，則離去時其波長之增加亦應相同。英國之雷勒爵士(Lord Rayleigh)由光譜線之幅而計算原

子之運動，謂 0°C . 時水銀汽中之水銀原子，每秒約運動 200 米，此與由其他方面所得之結果大體一致。

其次，振動乃由原子間之碰撞而發生者，其碰撞數與壓力共增，同時光譜線之幅亦擴大，且有時線(line)竟擴大而成帶(band)，於異常之高壓下，則帶互相結合而發生連續光譜，是時光譜幅之增大完全由於壓力而非由於溫度者甚明。如通電流於稀薄之氫中，則發生其特有之線光譜，又如增加其壓力，則線次第擴大而卒成連續光譜，且氣體之阻力亦顯著增高，而電流不能通過。反之，如漸次減少稀薄氫氣之壓力，則電通過之阻力次第減少，卒達於最小值而再增加。光譜則於是時保持線之狀態而不變，電阻則增大而電流復停。電流停止瞬間之氣體阻力在此二種狀態適為相同，但其溫度在最初連續光譜發生之狀態較在後之狀態低，故線幅之擴大，應由於壓力之影響，而非由於溫度之上升。

然溫度之影響亦不可忽視。如使氣體之溫度上昇，則發生新線，而低溫度時所能觀察之線漸次消失。例如，用本生燈所不能檢出之鋰(Li)藍線，如用溫度更高之電弧光，則能檢視之。又溫度上昇，有時線之構造變為複雜。例如鈉(Na)之 *D* 線，用本生燈時，僅見其二線，但如用本生燈以上之高溫度，則其他之三雙線亦能現出。此外，某種元素於其線光譜外，有時亦發生帶光譜。蓋溫度之高如不充分，則化合物或元素之多原分子發射帶光譜，但如溫度上昇，則此等分子完全分解為原子，而發生原子特有之線故也。

光之波長 λ 依其所通過介質之折射率(index of refraction) μ 而變。普通以真空中之折射率為單位，故真空中之波長為理論上之標準；

但標準狀態下之乾燥空氣，其 $\mu=1.003$ ，而實用上之波長，乃在空氣中所計算者，其波長如用光干涉法，則能以可驚之精確度測定之。

2. 火焰光譜 (flame spectra) 以單體或化合物之有揮發性者置本生燈火焰中，亦可發生光譜，即火焰光譜是也。

發生火焰光譜最普通之方法，即使白金線之一端屈成圓圈，上置曾以鹽酸潤濕之被檢物，插入本生燈火焰之外部或麥克 (Me ker) 燈之內部，待富有光輝之火焰發生後，以分光鏡觀察之。自 1859 年本生首創火焰光譜研究以來，關於其實驗方法及儀器等，已有多數文獻可考。

火焰光譜法對於鹼金屬、鹼土金屬、鎵 (Ga)、銦 (In) 及鉍 (Tl) 之檢查甚為有用，且可應用於可見部之光線，但利用此法觀察時，須使實驗進行迅速。又本生燈及麥克燈以外，氫氧焰之溫度更高，故如用氫氧焰則前記元素外，尚能應用於銅、銀、金、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、錫、鉛等。茲記火焰光譜法用本生燈時，其敏感度之主要者如下：

鋰 (Li) : 1/60,000 毫克	鈣 (Ca) : 1/50,000 毫克
鈉 (Na) : 1/14,000,000 毫克	銣 (Sr) : 1/30,000 毫克
鉀 (K) : 1/3,000 或 1/1,500 毫克	鋇 (Ba) : 1/2,000 毫克

此外關於溶液之火焰光譜，亦有龍德隔特 (Lundegårdh) 之研究，置含有少量鉀 (K)、鎂 (Mg) 及銅等之溶液於純乙炔 (acetylene) 火焰中，而施行實驗 (參照前記之參考書)。

利用本生燈之火焰光譜線中，其色及其光度最強而能以直視分光鏡 (direct vision spectroscopæ) 簡單觀察者，試列舉其波長於下：

元素(氯化物)	焰 色	重 要 線 之 波 長(Å)
鋰 (Li)	紅	6708 ; 6103 ; 4692
鹼 金	黃	5893
	淡 紅	7699 ; 7665 ; 4047 ; 4044
屬	深 紅	7948 ; 7801 ; 6299 ; 4215 ; 4202
	藍	6974 ; 6723 ; 6587 ; 6213 ; 4593 ; 4555
鹼 土 金 屬	橙	{ 6491 ; 6462 ; 6439 ; 6162 ; 6122 ; 5858 ; 5595 ; 4303 ; 4227 ; 3969 ; 3634
	深 紅	{ 6551 ; 6109 ; 6387 ; 5257 ; 4963 ; 4648 ; 4306 ; 4216 ; 4078
銻 (S)	深 紅	
銻 (Ba)	黃 綠	6142 ; 5586 ; 4934 ; 4554 ; 4131
銅 (Cu)	藍 綠	5597 ; 5386 ; 4892 ; 4454 ; 4368
其 他 金 屬	綠	5350
	淡藍紫	4511 ; 4142
銻 (In)		
金 (Au)	綠	{ 5613 ; 5753 ; 5611 ; 5459 ; 5349 ; 5312 ; 5245 ; 5211 ; 5159 ; 5081
	藍	{ 6660 ; 5609 ; 5545 ; 5373 ; 5095 ; 4187 ; 4245 ; 4058
鉛 (Pb)		

3. 弧光譜 (arc spectra) 弧光譜應用於分光分析上最為便利。如用炭、石墨、銅、鐵等之桿狀電極，100 伏特(v.)之直流電壓，約 3~6 安倍(amp.)之電流，則可發生電弧光。如能用金屬為電極，則使成長數釐米之適當桿狀，通以 100 v., 3~6 amp. 之直流電即可。交流普通為不適當，但如兩極均為炭桿則亦可用。通過之電流，應視其桿狀電極之粗細，而調節之。例如直徑 5 毫米之桿用 3.5 amp. 已為充分，但直徑如為 10 毫米，則需 8~10 amp.。納定根 (Nottingham) 最近創言，銅弧光譜線之強度與其電流之強度有明顯之關係，故施行定量分光分析時，應考慮電流之強度，電極之大小及形狀等。

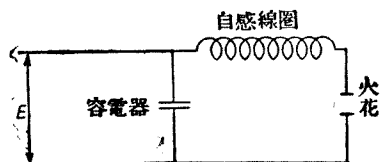
如不能以金屬桿為電極，即欲使金屬之小片、粉末、沈澱或溶液之

殘渣等發生弧光譜時，通例用純粹之炭或石墨之桿狀電極，於其一端作小凹孔，而置試料於此孔中。或如上述，用約 80 v. 之交流亦可發生電弧。此時使試料充分氣化，為重要之條件。用石墨亦能得所期之結果。如用照相乾片，則波長亦能記錄於其上，故依伯蘭德 (Brand) 之所論，純粹之銅或銀電極亦為可用。

一般言之，電弧用之電極，因溫度極高，故熔點低之導體不可用，易於揮發之物體亦不適當。關於電弧之溫度，研究者甚多，其結果雖不相同，但對於陽極溫度與陰極溫度相異一事則一致。陽極之溫度常高於陰極，電弧通過後，陽極之一端成為凹形，陰極之一端則成為凸形，故如置陽極於下方而行分光分析，則甚便利。溫度之數字，因採用方法之相異而有各種不同之發表，例如陽極約 3500°C.，陰極約 2700°C.，亦為其一例。又關於溫度、光度及電弧之強度，亦有種種研究，但結果大致皆證明其間無親密之關係存在。

4. 電花光譜 (spark spectra) 連結感應圈 (induction coil) 或約 15000 v. 之變壓器 (transformer)，容電器 (condenser) 及自感圈 (self-induction coil) 使成第 2 圖所示之儀器，則可獲得電花。

此時如變更容電器之容量，則可使電花 (火花) 之強度變更，但如增高容量至某種程度以上，則電花反成不規則。最適宜之容量為 0.005 微法拉 (microfarad)。自感圈 (即



第 2 圖

自感線圈) 亦有各種，普通為 30 微亨利 (microhenry) 至 1 毫亨利

(millihenry), 但如欲獲極紫外部之線, 例如鋁(Al)之 1850 Å 線等, 則須除去自感圈。

如此所得之電花, 其作用非常猛烈, 溫度亦高, 其光譜與弧光或火焰光譜頗不相同, 且某種光譜線僅於電花光譜中有之。如此種譜線在火焰光譜中亦能出現, 則在電花光譜中者強度更大, 故稱為增強線 (enhanced lines) 或電花譜線 (spark lines)。電花光譜主要為此種增強線及普通不出現於其他光譜中之線所構成。

5. 光譜線之系 多數光譜線可分成數的關係比較簡單之系 (series)。1885 年巴爾麥(Balmer) 創論, 普通氫光譜之連續線可以次式, 自紅部起相當正確表示之:

$$\nu = K \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

ν 為波數, K 為常數, n 為整數。

對於氫之各線, 普通所知之 H_α 線 $n=3$, H_β 線 $n=4$, H_γ 線則 $n=5$ 。此常數 K 普通稱為黎德堡常數(Rydberg's constant), 對於氫, 其值為 $109677.7 \text{ cm.}^{-1}$, 而以 R_H 表示之。巴爾麥式之相當準確, 可由次表知之。但次表為以最初之值 109678.8, 代入黎德堡常數而計算者, 且其所示者為氫之四線之值。

氫	線	H_α	H_β	H_γ	H_δ
觀	察	15233.22	20564.79	23032.54	24373.06
計	算	15233.17	20564.77	23032.54	24373.06

n 值增大則 ν 之值互相接近, 至光譜之紫端則線間之距離, 極接近而相混合, 且光度亦漸減, 故分離愈為困難。如此, 吾人所知者約有 30

之氫線。於極限 (limit) 時, $n = \infty$, 而前式成

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{R_H}{4} = 27419.70.$$

上述之巴爾麥式, 本由實驗所導出, 但今日亦能純由原子構造之理論導出之。

其後吾人更知前之巴爾麥式, 實為廣義的一種特殊型式, 如次式所示:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

是謂之巴爾麥力次 (Balmer-Ritz) 之式。如 $n_1 = 1$, 則可得紫外部光譜線之波數。

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

此乃氫光譜之他系而稱為萊曼系 (Lyman series, 1914) 者也。若 $n_1 = 2$, 則表示可見部中之線, 而構成巴爾麥系。又如 $n_1 = 3$; $n_1 = 4$ 則表示紅外部之線, 各構成帕新系 (Paschen series, 1908) 及部刺克特系 (Brackett series, 1922)。但部刺克特系中尙僅知 $\lambda = 40500 \text{ \AA}$, $\lambda = 26300 \text{ \AA}$ 之二線。

氫以外之其他元素, 雖不能如氫之簡單, 但有時亦能用次之黎德堡式示其大概。

$$\nu = R \left\{ \frac{1}{(n_1 + \mu_1)^2} - \frac{1}{(n + \mu)^2} \right\},$$

式中常數 R 之值與氫時相同, μ_1 及 μ 為各系特有之常數, 而普通皆為分數。 μ_1 及 μ 均為 0, 則黎德堡式即成氫之巴爾麥式。

一般言之, 屬於一定系之光譜線, 其多數常為磁場、電場等之外圍

狀況所左右，而受相同之影響。自感圈之有無，能影響於電花光譜線者，亦因此理。又有時某系之光譜消滅，而他系反增其強度，故外觀上恰如有新系發生，蓋某線成銳利(Sharp)而他線成漫散(diffuse)故也。

弧光譜線或電花光譜線皆可分為四系，即主線系(principal series)；漫線系(diffuse series)或第一輔線系(first subordinate series)；銳線系(sharp series)或第二輔線系(second subordinate series)；基線系(fundamental series)或柏格曼系(Bergmann series)。以黎德堡式表示上記各系，則如下：

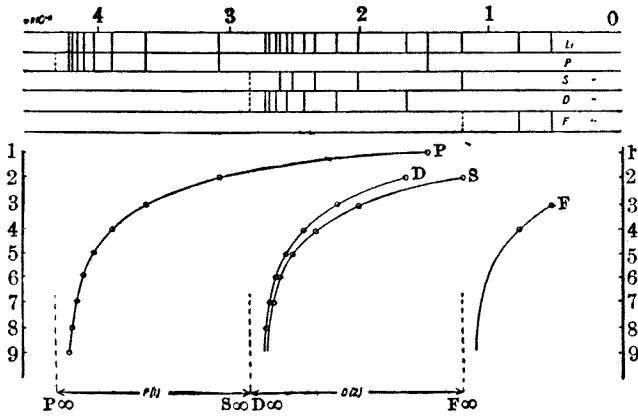
$$\text{主 線 系: } \nu = R \left\{ \frac{1}{(1+s)^2} - \frac{1}{(n+p)^2} \right\} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{第一輔線系: } \nu = R \left\{ \frac{1}{(2+p)^2} - \frac{1}{(n+s)^2} \right\} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{第二輔線系: } \nu = R \left\{ \frac{1}{(2+p)^2} - \frac{1}{(n+d)^2} \right\} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{基 線 系: } \nu = R \left\{ \frac{1}{(3+d)^2} - \frac{1}{(n+f)^2} \right\} \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

鋰有比較簡單之系，例如第3圖。以 $\nu \times 10^{-4}$ 表示波長，圖之最上部表示全系之混合光譜線，其次之四段各表示主線系 (P)，第一輔線系 (D)，第二輔線系 (S) 及基線系 (F)，而其下之曲線則表示 n 及 ν 之關係。由此圖可知， n 漸增則曲線漸近於斷續線，而 $n = \infty$ 時則第一輔線系及第二輔線系達於相同之極限值 (limiting value)。但在普通元素，則不能如鋰光譜線之簡單。鋰光譜線為一成分，即所謂之單線(singlet)者也。如光譜線由二成分構成，則謂之雙線(doublet)，例如有名之鈉線 D_1 及 D_2 是也。實則雙線可視為，波長短之一成分構成一系，而波長



第 3 圖 鋰光譜線系 (P : 主線系 S : 第一輔線系)
(D : 第二輔線系 F : 基線系)

較長之他成分構成第二系。合此二系即與鋰光譜之單線相當。又如一光譜線由三成分構成，則謂之三線(triplet)。前式中，如 n 增大則主線系中二雙線成分之波數之差減少，因而其二系之極限相同。此波數之差稱為雙線間隔(doublet interval)。在第一及第二輔線系，則雙線不接近，而保持不變之間隔。此不變間隔等於第一主線系雙線之間隔。雙線之系可以鉀(Rb) 為例而示之。

Rb 之光譜線系

主線系 (ν)	差	第一輔線系 (ν)	差	第二輔線系 (ν)	差
12579	} 238	12887	} 234	13494	} 238
12817		13121		13732	
23715	} 77	15872	} 236	16229	} 238
23792		16107		16467	
27834	} 35	17463	} 236	17681	} 237
27869		17699		17918	
29834	} 19	18405	} 236	18546	} 235
29853		18641		18781	
30958	} 10	19005	} 236	19101	} 232
30968		19241		19333	

雙線中有能以肉眼識別者，亦有雙線間隔甚大，而有他線加入其間者。

要之，關於氫之光譜線吾人已知有巴爾麥線系等；關於氦(He)、氖(Ne)等，其內容亦大致相同；關於鹼金屬之鋰、鈉、鉀、銣、銫，則已知其有主線系、漫線系、銳線系之雙線系；關於其他之鋁、鎳(Ga)、銦(In)、銻(Tl)，及銩(Se)、釷(Yt)、鏷(La)、釷(Gd)、鐳(Yb)亦已知其有雙線系；又鎂(Mg)、鈣(Ca)、銦(Sr)、鋇(Ba)、鐳(Ra)、鋅(Zn)、鎘(Cd)、汞(Hg)、銣(Eu)等，其主線系雖不甚明，但已知其含有三線系。一般言之，原子序數為奇數者，其元素之光譜含有雙線等偶數線，原子序數為偶數者，其元素之光譜含有三線等奇數線。

相異元素之光譜線，有時其性質相同，在同型式之系中則 n 之值亦相同，故稱之為同族線 (homologous lines)。求此種同族線之最良方法，為利用磁場對於光譜之影響。能發射線光譜之光源，如置於強力之磁場中，則光譜線之數分解而成二或三成分，且其成分亦有互相接近者。是乃 1896 年崔曼 (Zeeman) 所發見之事實，稱為崔曼效應 (Zeeman effect) 者也。如假定原子之構造為核居中心而帶負電荷之電子圍繞其周，則由其運動發生元素之光譜線，又此運動電子帶有電荷，故受磁場之影響。此亦可證明光譜線之發生由於電子之振動，故崔曼效應為一種意義重大之現象。

6. 線光譜及週期律 自週期律公表以來，世人以為表中同行同族元素之光譜間，必有密切之關係。1864 年米切利希 (Mitscherlich) 已發見鋇 (Ba) 之鹵素 (halogen) 化物光譜間之類似點。其次 1896 年，

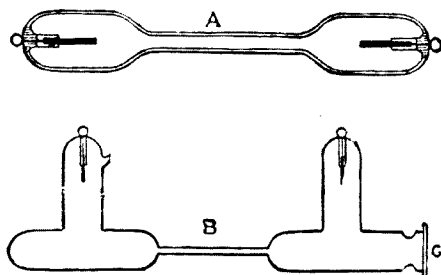
法國化學家波阿波德蘭 (Lecoq de Boisbaudran)，由於鹼及鹼土金屬元素之研究，發見此等同族元素之光譜，有相同之性質，僅其波長相異而已，故如使其逐漸遷移，則皆能相合。如更詳細檢查此關係，即可知原子量增加則光譜中同族線之波長亦皆增加。

例如 1875 年波阿波德蘭以分光化學方法所發見之鎩(Ga) 元素，因其量過小，故最初測定其原子量時甚感困難，但如比較鎩之紫部二強線 ($\lambda=4170 \text{ \AA}$ 及 4031 \AA) 及鋁(Al)、銦(In) 線之波長，則可概算其原子量為 69.86。此與其後由化學方法所得之值極相符合 (1935 年萬國原子量表中之鎩原子量為 69.72)。

其後凱策 (Kaysers) 及隆額 (Runge) 等發見，原子量增加，則三線 (triplet) 間之波數差亦增加，且此差之增加與原子量之二次乘成正比例。利用此等關係，則能正確測定光譜線之波長，或由既知元素之原子量而計算其他元素之原子量。

7 氣體之光譜 觀察各種氣體光譜之最便利方法為真空放電。

第 4 圖表示普呂克 (Plücker) 管或蓋斯勒 (Geissler) 管之二種型式。管中氣體之壓力雖常壓亦可，但普通在 0.1 ~ 1 毫米之減壓下，利用感應圈及來頓瓶等發生濃縮電花，置其毛細管之強光輝部分於分光計細隙之前，而觀測之。



第 4 圖 普呂克管之二種型式

電極普通用鋁(Al)。就第4圖言之,如取A,則可觀察毛細管之光輝最強之部分;如取B,則沿軸觀察之,即可得較A更明瞭之結果,又如附石英板G於管之一端,則亦能檢查紫外部之氣體光譜。

充滿氣體於部綠克管中,而觀察其光譜線時,應注意管內之氣體壓力,但亦不可忘管中共存氣體之影響亦甚大。真空管放電之光譜,對於其含有氣體不能表示加成的(additive)結果,故對於分析之目的,甚為不便。二種以上之共存氣體,其光譜線間亦無一定之數學的關係存在。

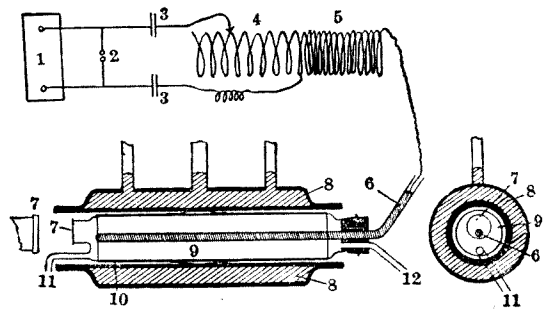
例如,用普通之感應電流,則氫(H)能發生顯著之線光譜,即所謂氫之紅光譜於紅部;但如加入來頭瓶而通過濃縮電花(condensed spark),則綠及藍部之主線,即所謂氫之藍光譜漸增。又氮(N)在常壓下通過濃縮電花,或在真空管中通過普通感應電流所發生之光譜亦異其形態。藍姆策(Sir W. Ramsay)及軻黎(Collie)兩氏之研究結果謂,氫(H)在其100,000倍容積之氦(He)中,無論壓力如何變更亦能檢出,但氦(He)即在其10倍之氫、氮或氫中,亦不能發現。

8. 發光(luminescence) 物質發光之現象,自古以來即引起各方面之注意,然其真相如何?雖以今日之科學發達,亦不能完全闡明。接受外來能(energy)之激發,始能發光之現象中,磷光(phosphorescence)及螢光(fluorescence)為最普通。在昔以為除去其激發(excitation)能,亦可繼續發光者為磷光,不然者為螢光,但在時間測定方法極為精細之今日,前二者已不能以上述之定義區別之,蓋其間僅有程度之差而已。至於激發能,則光能、熱能、機械能及陰極射線(cathode rays)、陽極射線(positive rays)、鐳放射線、X射線、化學能等皆是也,茲記其二三於次。

1923 年麥克圍克 (McVicker)、馬西 (Marsh) 及司條阿德 (Stewart) 三氏，利用忒斯拉放電 (Tesla discharge) 使某種有機化合物之汽 (vapour) 發光。其放電器如第 5 圖 (依據英國化學會誌所載)，構造甚為簡單。

第 5 圖中，(1) 為感應圈，(2) 為電花間隔，(3) 為來頓瓶，(4) 為忒斯拉變壓器 之一次線，(5) 為忒斯拉變壓器 之二次線，(6) 為水銀電極，(7) 為石英板窗，(8) 為恆溫裝置，(9) 為小室，(10) 為金屬箔電極，(11) 為氣體之出口，(12)

為氣體之入口。有石英板窗之玻璃管 (9) 內容欲試驗之氣體，管長約 4 釐米，直徑約 2 釐米方為適當。(9) 中插入一細玻璃管，內



第 5 圖 忒斯拉放電器

有水銀電極。玻璃管 (9) 之外部以金屬箔掩蓋之，即以充另一電極者也。此裝置全部保持於一有二層壁之鋼鐵套 (jacket) 中。鋼鐵套即第 5 圖中之 (8)，其上部之三磅管中，一插有溫度計，他之二磅管為有一定沸點之液體之蒸汽出入口。實用上，鋼鐵套中全盛水銀，直接加熱亦可。其高電壓器，用直徑 22 釐米，330 圈之二次線，而一次線則用能變化至約 30 圈者。二次線直接配於可變一次線上，注意其與空氣之絕緣，使其一方接地；因高壓二次線直接與水銀連結，故使鋼鐵套之一端或掩蓋

玻璃管之金屬箔之一部接地即可。如此，可使試料中發生幾為一定之忒斯拉放電，狀如臭氧發生器 (ozonizer)。忒斯拉變壓器有容量十升 (liter) 之來頓瓶四，鋅電花距離之兩側各插入其二，電源可用 45 釐米電花感應圈。(9)中如通過常壓，沸騰溫度之苯 (benzene) 汽，則有綠色之發光出現，其光譜為某種金屬及空氣之光譜線與炭光譜線之混合體。如減其壓力至約 65 mm.，則雖在常溫苯蒸汽，亦能發光，其光譜為美麗之帶 (band)。此等帶之振動數，皆可以次之一般式表示之：

$$1/\lambda = 98.712n - 98.712m/6$$

但 $n = 33, 34, 35, 36, 37$ 或 38 ; $m = 0, 1, 2, \dots$ 。如壓力變更，則苯汽中亦能發生新線。

如以此由忒斯拉放電而得之發光光譜，與其他之吸收光譜或螢光光譜比較，則能發現其帶之波長關係。

9. 陰極線發光 1881 年克魯克斯 (Crookes) 發現，陰極線 (cathode rays) 射於各物質，則其多數可發磷光。其光線多數有與其色彩相當之連續光譜，而不連續者甚少。但純粹物質雖射以陰極線，亦不能發射靈敏之磷光。蓋先有所謂之發磷光質 (phosphorogens) 之少量存在，方能發生磷光現象，故此種發磷光質與其原物質或其稀釋劑，有相當鞏固之結合，而非簡單之混合也。

由實驗之結果，可知極微量之發磷光質如漸次增加，則磷光之強度亦漸增而達於一極大值，但此後則強度反漸減。此種發磷光質之最佳百分數 (optimum %) 雖與其物質自身及稀釋劑之性質甚有關係，但其含有量大概為 0.5 ~ 1.0 %，若此含有量至 20 % 或以上，則磷光反弱。與

此相似之關係，在煤氣燈罩製造時，亦可見之。欲使煤氣燈罩明亮，則可加氧化鈾於氧化鈷中。此時氧化鈾之最佳百分率為 0.9%，而過多或過少，均使罩之明亮度降低。

如發磷光質為稀有土金屬元素，則磷光譜極不連續而含有多數之細帶。此發磷光質之%如有變更，則磷光之色彩亦變，百分比如增加，則磷光光譜自藍色移至紅色。

各種稀釋劑中發磷光質之磷光光譜，雖有顯著之類似性，但決非同一，即其光帶在相同之部分，其位置亦不完全相合。例如發磷光質為鈾 (Sm) 則不論其為氧化物或硫酸鹽或氟化物，如其稀釋劑為鈣 (Ca) 鹽，則鈣鹽之種類雖有變更，其磷光光譜亦大體相同；但如變更其稀釋劑石灰為氧化鈮 (Yt)，則光譜帶之位置稍變，此時稀釋劑之物理的性質幾無影響可言。

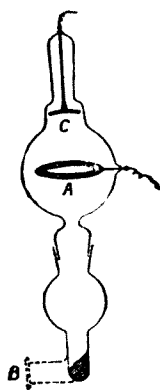
一般言之，稀釋劑用無色之化合物，但發磷光質，即可賦與發光能之物質，為有色化合物，如使其成溶液則能發生吸收光譜。某種磷光即不能以肉眼觀察，例如氧化鐳 (Gd) 之無色物質，亦能在紫外部發揮其發磷光質之作用，故鐳在紫外部有吸收光譜。

至於可見部之磷光，則氧化鋁、氧化鈹、氧化釷、氧化鈾、氧化鈷、氧化鈾、氧化鈾等，有稀釋劑之作用，而鐵、鎘、氧化鎘、氧化鈷、氧化鈾、氧化鈾、氧化鈾等，為標準的發磷光質。

第 6 圖為適於此種磷光光譜實驗之真空管型式之一例。

A 及 C 之電極為鋁 (Al) 製，被檢體置於此器之下部，其表面稍傾斜。如欲觀察紫外部，則可用石英板窗 B，而攝其光譜之照相。

茲示磷光色彩之數例於次。石灰中如有錳 (Mn) 之微量,則發生紅色磷光;氧化鋁中如有鉻(Cr),則發生紅色磷光;鐳(Ra)如為石灰所稀釋,則發生紅色磷光,鈔(Sm)則為橙色,銻(Eu)則普通自橙紅色至淡紅色,鈹(Tb)則自藍色至綠色且因鈹之存在量而異。欲製稀土族元素二種之混合物,可由其混合溶液沈澱其草酸鹽,然後燒燬(ignite)之使成氧化物。欲製稀土族與石灰之混合物,則可沈澱其混合碳酸鹽,然後燒燬之使成氧化物。稀土族及氧化鋁(或氧化鈹)之混合物,可燒燬其混合氫氧化物而製之。試錄由稀土族與石灰之配合而得之磷光光譜於次(波長單位為Å)。



第 6 圖
陰極射線管
光譜之發生器

Nd_2O_3-CaO : 光輝甚為微弱,主要帶光譜之位置為 5045; 4575; 4295; 4230; 4220; 4.90; 3980; 3920 等。

Sm_2O_3-CaO : 橙色發光,主要光譜為 6265; 6150; 6052; 5762; 5683 等。

Eu_2O_3-CaO : 橙紅色以至紅色之發光,主要光譜為 6245; 6138; 5930; 5895 等。

Tb_2O_3-CaO : 帶藍綠色之發光,主要光譜為 5878; 5550; 5520; 5495; 5425 等。

Gd_2O_3-CaO : 紫外部有發光光譜存在,其主要者為 3519; 3153; 3147; 3140; 3134 等。

10. 發光光譜之應用 發光光譜能應用於化學上之問題。茲列記其

主要者如次。

(a) 元素特性之決定 前已記述，利用電花光譜為確定元素之一種簡便方法。如欲確定一種新元素，最迅速之方法為闡明其光譜線與既知之元素不同。此事容在分光分析項中再論之。

(b) 測定元素原子量之近似值 前在線光譜及週期律表項下已記述，依據隆額蒲列希特 (Runge-Precht) 之定律，某元素族之光譜中，相對應系之雙線間隔 (doublet interval) 對數與原子量之對數成比例。此定律如以週期律表中第三族之鋁族 (Al, Ga, In, Tl) 為例，則極易說明。1903年隆額 (Runge) 及蒲列希特 (Precht) 以此方法計算鐳 (Ra) 之原子量，即比較鐳之光譜與鎂、鈣、鋇、鎵之光譜，而推定其值為 257.8。但用普通化學方法所測定之正確原子量為 226，故隆額及蒲列希特之值不能謂為正確。蓋原子量之對數與雙線間隔之對數間之關係實非嚴密之直線關係故也。此外，同族元素之同族線波數間 依據其他學者之觀察，有次之關係。即，光譜線之波數差與元素原子量之平方差成比例。試舉其一例於次：

Ca	差	Sr	差	Ba
$\nu = 23657.9$		21703.7		18064.5
	(1954.2)		(3639.1)	

若以 Ca 及 Ba 之原子量各為 40.1 及 137.4，而以 Sr 之原子量為 x ，則

$$\{x^2 - (40.1)^2\} / \{(137.4)^2 - x^2\} = 1954.2 / 3639.1.$$

由是而得 $x = 87.4$ ，與實驗值甚相一致。然此關係之應用範圍甚小。

(c) 微量元素之檢出 光譜有一種最大應用，為微量物質之檢

出。前在火焰光譜項中已述，如能具備適當之條件，即可檢出微量之元素。金屬鹽類溶液之電光光譜，愈稀釋其溶液，則其線愈弱而短，卒至完全消滅。全部之線雖不以同濃度消滅，然在同一條件下，則相同之線以相同之稀釋度而消滅。稀釋度雖增大亦能長久留存之線，普通稱為剩餘射線 (residual rays) 或住留譜線 (ultimate lines 或 persistent lines)。

利用光譜照相，不但其記錄可以永久保存，且由於照相乾片改良之結果，紫外部之光譜線亦易於檢出。故元素之特有線如僅存在於紫外部時，即不能以肉眼檢出者，亦能利用照相技術之進步而補救之。

又特於欲獲純粹物質時，例如欲嚴密決定原子量或化合量，而須檢定物質之純粹度時，若不能發現其物質特有之光譜線，則完全不能謂之為純物質。此時分光計之地位，即由純科學的立場而言，亦為重大。

利用光譜線而決定物質之純否，在冶金術之應用特多，可與化學分析互相援助，而決定極微量之含有物。

(d) 元素之發見 在比較新近發見之元素中，有由其光譜線與既知元素相異而知之者。

1860 年 本生 (Bunsen) 及 克希荷夫 (Kirchhoff) 在德國 迪爾克海木 (Dürkheim) 礦泉剩渣之光譜中，發見二新藍線，其後使此物質成汞齊 (amalgam) 而分離之，卒發見寓意於天青而命名之鈯 (Cs) 元素。1861 年，此二研究者又利用分光計，由同地之礦泉發見暗紅部有二新線之 鉀 (Rb) 元素。同年英國之 克魯克斯 (Crookes) 及法國之 拉密 (Lamy) 各獨立由於新綠線之觀察，而發見新元素，復寓意於綠而命名

爲鈹(Tl)。

1863年德人來喜 (Peich) 及李希特 (Richter) 由伏賴堡 (Freibourg) 產閃鋅礦之試料，發見其電花光譜中有二新靛藍色線，因而發見新金屬元素銾 (In)。又1868年8月18日於印度觀察日蝕時，始以分光計觀察太陽周圍之霧圍汽所成之太陽色球 (solar chromosphere)，攝其光譜照相，始知其中之黃線可認爲鈉之D線。然陽生 (Janssen) 證明此線與鈉之 D_1 及 D_2 皆不一致，故提議稱此線爲 D_3 。同年佛蘭克蘭 (Frankland) 及羅克葉 (Lockyer) 以爲此線與地球上之任何物體皆不一致，實爲太陽中所存在之新元素，故稱此假定之新元素爲希臘語之太陽 helium (氦)。此語本爲天文學者所以稱能發生 D_3 線之物質者，但其後藍姆策 (Ramsay) 於1894年探求氫 (A) 之新來源時，發見在地球上亦有氦存在。

又1875年法國之波阿波德蘭 (Boisbaudran) 由閃鋅礦分離一物體，發見其電花光譜含有 $\lambda 4170 \text{ \AA}$ 及 $\lambda 4031 \text{ \AA}$ 之二新線，且知其不屬於既知之任何元素。此發見者乃命名爲gallium (鎩)，以寓意其故國法蘭西。

此外，比較新近之1923年，荷蘭物理學者可斯忒 (D. Coster) 及匈牙利化學者赫徹西 (G. von Hevesy) 二氏於丹麥之波爾 (N. Bohr) 教授研究室中，所以能發見新元素鈿 (Hf) 之存在，且能測知其與既知元素鈷 (Zr) 有密切之關係者，皆X射線光譜之賜也。

(e) 天體之組織 自夫牢因和斐譜線等之發見以來，太陽組成之一部已能究明，已知其約含有40種元素，故地球上之元素可以分光化

學的方法知其亦存在於天體中。此外關於久有各種假說之北極光(aurora borealis)之組織,亦有此種研究。

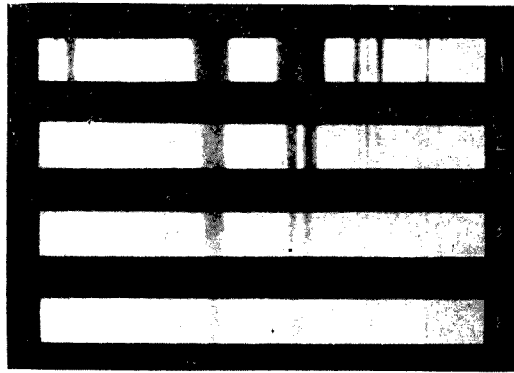
1898年藍姆策及特拉瓦斯(Travers)發見氪(Kr),測知此元素含有二種重要光譜線,即波長 5570 \AA 之綠線及波長 5871 \AA 之黃線。哈更士(Sir W. Huggins)始注意此氪綠線與北極光光譜中顯著之綠線甚相類似。自今日言之,此二者雖非完全相同,但大體無異,故由此綠線之觀察,可假想北極光殆由於高空中稀薄氪氣之放電而發生。然氪之黃線不存在於北極光中,而綠線及黃線放電之條件亦相異,故北極光可謂為與氪並無關係。其後,麥克來蘭(Mc Lennan)通強電流於氫(A)及氧或氦(He)及氧之混合物中,而獲得北極光線,故知是時氧之存在為不可缺。因此,北極光中之綠線為氧,而紅線為氪,遂得判明。

此外,分光計尚應用於證明氦核所放射之 α 質點,及由光譜線之幅而計算原子之速力。

第三章 吸收光譜

1. 光線之吸收 在太陽光下檢查硝酸鉍(Nd)時,如用透過光線則見其為桃紅色,此因白色太陽光通過溶液後,其成分之大部分為溶液所吸收,而其剩餘部分與入目以桃紅色之感覺故也。如以分光計分解此透過光線,則可知其為各種波長之光線帶 (band) 所構成,而此外連續光譜中之暗部,則構成吸收帶(absorption band)。集合此吸收帶之全部,則成溶液之吸收光譜。

如利用透明之薄結晶片,則適用於液體之方法,即可用於固體而求其吸收光譜;但對於固體尚可利用反射光線而檢查其吸收,是謂反射光譜(reflection spectra)。同一物質之吸收光譜及反射光譜,有時並不相同。



第 7 圖 硝酸鉍液之光線吸收
 (濃度為 1 當量 normal)

液層 (cm.)
1:10.0 2:3.3
3:1.1 4:0.4

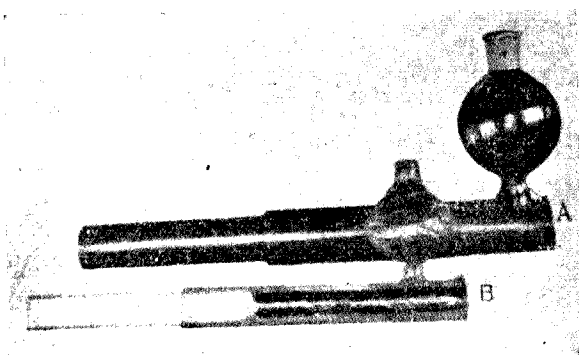
吸收光譜必限於目所能見之波長部分,即

可見部,而可擴張至紫外部或紅外部。除極紅外部外,均可利用照相記錄之方法。紅外部常用熱電堆 (thermopile)或測輻射熱計 (bolometer) 檢查其吸收之狀態。

吸收光線時，如吸收介質 (absorbing media) 之溫度上昇，有時發生螢光，又如有充分能之供給，則可促進其化學變化。

2. 吸收光譜之觀察 吸收光譜之觀察方法，普通用適當之光源，集焦點於分光計之細縫上，然後加入欲測定之檢體於光源及細縫間。如僅欲觀察可見部，則可採用能自由變更其液層之玻璃製貝利(Baly)管；如欲觀察紫外部，則應如第 8 圖 A，加一石英窗於光線之路線中，或如第 8 圖 B，用全體

石英製之貝利管，因結合石英板與玻璃之膠 (cement)，常由於檢體溶劑之性質，而不易得故也。如滑動貝利管之內管，變更吸收



第 8 圖

貝利管(A: 玻璃製而有石英窗者 B: 石英製)

介質之厚薄，則可照各種不同之吸收光譜於一乾片上。以液層之厚(mm. 毫米)之對數為縱軸，以波長之逆數為橫軸，而表示吸收曲線，是為哈特來貝利 (Hartley-Baly) 之方法，普通皆用之。如取一定濃度之溶液，而用貝利管以變化其液層之厚，則可得各種不同之吸收光譜；或先使其液層之厚為一定，而變更其濃度亦可，此事容於次項中述之。至於光源，如利用能記錄波長於照相乾片上之石英攝譜儀，則可用有連續光譜之氫放電管，不然則鐵之弧光最為適當，蓋鐵之光譜線，其大多數之波長已有測定，且其數值亦為衆所週知故也。

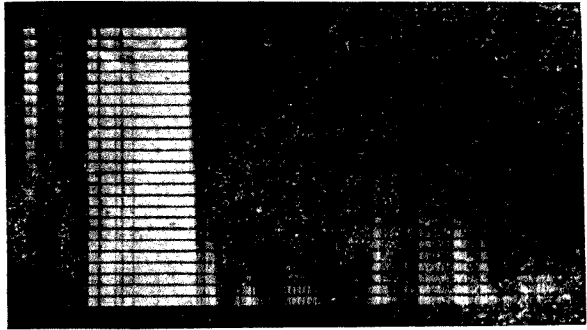
觀測吸收光譜

時應注意稀釋溶液至某稀釋度，則某吸收帶卒至消滅，但其他之吸收帶並不以同稀釋度消滅。故有時某吸收帶僅能在相當大之

濃度下觀察，但其他則雖在極稀釋之溶液亦能見之；因而與完全無缺之吸收帶表相對照時，並不能同時觀察其全部。

表示吸收光譜之便利方法，為利用各吸收帶之極大吸收點之波長或波數（波長之逆數），即吸收帶之頂點（peak）。但此頂點不限於吸收帶之中央，廣幅之吸收帶亦有頂點之數在二以上者。

至於吸收之方法，則如前述，由於光譜之一部或數部之吸收而發生吸收帶時，其吸收型式稱為選擇吸收(selective absorption)或帶吸收(band absorption)；反之，透過光線由光譜中某連續部分所構成，而吸收帶亦為連續時，例如黃色以上之長波長部完全透過，而黃以下之短波長部完全吸收時，則稱為一般吸收(general absorption)或連續吸收(continuous absorption)，琥珀酸(succinic acid)即為其一例。但此二吸收型式間並無明確之區別。實際吾人如觀察吸收照相，則見其吸收帶之一端常為模糊不明，此事在昔視為定性的。但在分光光度計(spectrophotometer)發達之今日，雖紫外部亦已能施行定量的測定矣。



第 9 圖

偶氮苯(azo-benzene)之吸收照相(1/10,000 mol)

3. 物質吸收光線之定律 物質吸收光線之主要定律有二，茲記之於次。

(a) 蘭姆柏爾 (Lambert) 之定律 物質所吸收之光線量與入射光線之強度無關係。假定此定律大致準確，則可由此確定本生羅斯柯 (Bunsen-Roscoe) 之消光係數 (extinction coefficient) ϵ 之意義。如射於試料之入射光線中有 $9/10$ 之吸收，而透過減少至 $1/10$ ，則是時試料之厚 l (cm.) 可以某種方法求得之。普通所稱為透明 (transparent) 之石英或玻璃等物質，其 l 大，但膠質等光學上之濃密 (dense) 介質，則其 l 小。 l 之逆數，稱為消光係數 (ϵ)，對於一定之波長，則 $\epsilon = \frac{1}{l}$ 。

設某介質中之入射光線之強度為 I_0 ，通過長 d cm. 之路線後光線之強度為 I ，則 $I = I_0 \cdot 10^{-d \cdot \epsilon}$ ，如取其對數，則 $\log \frac{I_0}{I} = d \cdot \epsilon$ 。

如推廣 (generalize) 消光係數，則成蘭姆柏爾 (Lambert) 之吸收常數 (absorption constant)。入射光線之強度為 I_0 ，通過長 d cm. 之層後之光線強度為 I ，則 $I = I_0 e^{-kd}$ ，如式中之 k 即為吸收常數。 k 依於物質及波長而異其值，自不待言。如取其對數，則上式變為 $\ln I_0/I = k \cdot d$ 。

其次尚有所謂光學的密度 (optical density) 者。如 I_0 及 I 之定義同前，而 $D = \log I_0/I$ ，則 D 即光學的密度。

(b) 裴爾 (Beer) 之定律 吸收之強度與溶液之濃度成正比例。換言之，吸收體之濃度如增加，則光譜中某點之吸收能亦增加；但如使其有吸收力之溶液之厚，逐漸以同一之比率減少，則可使此吸收能之增加恰至消滅。

溶液濃度之變化，如無加水 (hydration)，締合 (association) 及其

他之分解(decomposition)等現象同時發生,則此定律有相當之精密度。如 c 為溶液之濃度, d 為光線所通過之介質之厚, 則 $I - I_0 e^{-kdc}$, 式中 I, I_0, k 之意義同前。

設同一物質溶解於同一溶劑,而成濃度 c_1, c_2, c_3 等之溶液,且於 d_1, d_2, d_3, \dots 等液層發生同一之吸收,則

$$I/I_0 = e^{-kc_1/d_1} = e^{-kc_2/d_2} = e^{-kc_3/d_3} \dots\dots$$

故 $c_1 d_1 = c_2 d_2 = c_3 d_3 = \dots$

故 $c_1/c_2 = d_2/d_1; c_2/c_3 = d_3/d_2$

因而在同一物質之溶液,濃度 c 及液層之厚 d 互成反比例。此即斐爾(Beer)之定律是也。

4. 無機物之吸收光線

(a)水之吸收光譜 水之吸收光譜,由於研究厚達數米之水層之結果,可知水大致在波長 6000 Å 之橙色附近有細吸收帶;如水層之厚增至 3.3~4.5 m., 則在紅色之一端有吸收發生,且前記之吸收帶亦更明瞭。

水之量如甚少則為無色,但成厚層則帶藍色,溫度上昇則微呈綠色。關於天然水之着色之原因,議論甚多。有謂水之帶淡藍色,乃因於懸垂質點之散亂者;有謂海水之帶綠色乃由於微量有機色素之溶解者;又有謂此乃由於微細動物或矽藻等之分泌液者。

完全化學純粹之水幾不可得,而光學純粹之水,亦不易以普通之濾清法或蒸餾法獲得之。即蒸餾高錳酸溶液而得之水,復於銅器及氫氣流中施行蒸餾,亦不能成光學的透明水。丁鐸爾(Tyndall)謂,曾使清潔之

冰塊於真空中溶解，因而獲得光學的純水。純度高之水微呈藍色，如其原因不為懸垂物或溶解物，則不得不歸於水自身之吸收影響。水之色彩及構造之關係雖尚不明瞭，但溫度上昇而微呈綠色者，可謂為水分子起解聚合 (depolymerization) 作用之結果。

水分子於紅外部則有相當之吸收，即結晶水亦然。最強之吸收帶為 3μ (μ 為微米，等於 10^{-3}mm.) 及 6μ ，其他有明顯之存在者，為 1.5μ ， 2μ 及 4.75μ 。結晶水 (water of crystallization) 為鬆弛的結合物；但例如氧化物，是時水在物質之分子中與其他原子緊密結合而成構造水 (water of constitution)，則無前記之吸收帶發生。

水之有特異吸收帶者

石 膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

蛋白石 (Opal) $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

明 礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

黃血鹽 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

水之無特異吸收帶者

硬石膏 CaSO_4

水 晶 SiO_2

水滑石 (brucite) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

水錳礦 (manganite) $\text{MnO} \cdot \text{OH}$

針鐵礦 (goethite) $\text{FeO} \cdot \text{OH}$

水錳礦之普通式為 $\text{MnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，針鐵礦之普通式為 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，但由紅外吸收光譜言之，則應如上記。使滑石 (talc) 紅熱則失水，但滑石並不表示水所特有之吸收帶，故可證明熱所驅除之水非構造水。反之，蛇紋石 (serpentine) 表示水之特性吸收帶 3μ ，故為含水礦物 (hydrate mineral)。

(b) 稀有土族元素之吸收光譜 吸收光譜，在稀有土族之研究上甚為重要，尤以欲知其有無分離發生時甚為便利。一般言之，如使稀有土族之鹽類成水溶液，則可得其特有之可見部吸收光譜。但此等元素之吸收光譜常相重合，甚至有時一種元素之存在可使他種元素之存在證據

完全消滅。鏷 (Pr)、釹(Nd)及銩(Er)雖相混合,亦能判別之。釷 (Sm)常由於以 4020 Å 為中心之吸收帶,而知其存在。釷之最強吸收帶在釹及鎔(Eu)之顯著吸收帶鄰近。鐳 (Dy) 則於可見部有吸收光譜外,尚能由其紫外部之吸收光譜而確認之。

試示稀有土族之主要可見部吸收帶之頂點波長 (Å 單位) 於次:

鏷 (Pr)	5970; 5870; 4815; 4690; 4435
釹(Nd)(參照第7圖)	7324; 5800; 5780; 5740; 5200; 5120; 5090; 4274 等
釷 (Sm)	4760; 4630; 4170; 4020
鎔 (Eu)	5251; 5234; 4656; 4645
鐳 (Dy)	7530; 4750; 4515; 4275
鈹 (Ho)	6400; 5360
銩 (Er)	6665; 5412; 4908; 4534; 4084; 4050 等
銩 (Tu)	7015; 6590; 4640

此外其鹽類為無色,而紫外部有吸收光譜者,則有次之二種:

鐳 (Gd)	3794; 3697; 3596; 3515; 3108; 3059; 3056; 3052
鉕 (Tb)	3787; 3694; 3592; 3519; 3420; 3390; 3266; 3176; 3029

(c) 鈾醴 (uranyl UO_2) 鹽之吸收光線 鈾醴 (uranyl) 鹽之能發螢光,古已有斯托克斯(Stokes)之研究。斯氏之研究,鈾醴鹽之吸收光線與螢光之關係且及其光譜。其後柏克勒爾 (E. Becquerel)更於研究

磷光時，檢查鈾醴鹽，發見亞鈾(uranous)鹽不能發射磷光或螢光，而此特性僅鈾醴鹽有之；且知其發光(luminescence)光譜由數吸收帶構成，其位置大致在 H_{α} 及 H_{β} 線之間；又知波長愈短，則連續吸收帶間之距離愈增大。此外，摩爾頓(Morton)及波頓(Bolton)更發見，發光光譜之光度，在中央吸收帶為最大；螢光光譜與吸收光譜互相重合；如溶解鈾醴鹽於水及其他之溶媒中，則螢光體之位置變更；同一鈾醴鹽亦在其為無水時及含有結晶水時，其光譜相異。最近美國加奈基(Carnegie)研究所之尼科爾斯(Nichols)與何耳斯(Howes)等，發表龐大之研究結果(參照前記之參考書類)，茲述其要點於次。鈾醴鹽皆發射相同之磷光，其鹽類不但有結晶狀者如此，即固溶體(例如鈾玻璃)中之鈾醴化合物，亦有同樣之發光能；關於此等發光強度之衰微，有各種研究，且關於螢光帶之構造，亦有徹底之意見發表；據硝酸鈾醴(uranyl nitrate)之研究結果，螢光及吸收二者，其光譜帶間之波數距離大致皆有一定；利用氯化鈾醴(uranyl chloride)及鹼金屬氯化物之複鹽，而分割光譜帶之實驗亦獲成功，關於此等多數螢光帶，皆考慮其濕度之影響而檢查之，且發見短波長之螢光帶，溫度低時特為顯著；其他螢光光譜及吸收光譜之關係，亦獲多數與柏克勒爾之研究一致之事實。故各種鈾醴(uranyl)鹽之螢光現象，吾人已獲有廣汎詳細之研究結果矣。

(d)無機錯鹽之吸收光譜 無機化合物中，研究錯鹽(complex salt)之化學者，最初有柏郎姆斯德蘭(C. W. Blomstrand)及也爾根生(S. M. Jørgensen)，至威爾納(A. Werner)乃成一系統。惟此等學者皆致力於研究錯鹽之合成，至於以分光化學方法研究錯鹽者，乃日本之柴田

雄次氏等。柴田氏合成多數錯鹽，關於其發色及變色之原因與化學構造之關係，由其吸收光譜之研究，導出各種結論。

柴田氏最初以鈷(Co)為中心金屬，配以氨，而合成錯鹽，其次研究錯核中含有氨及硝基之配位錯鹽，再於廣範圍內以鉻(Cr)、鎳(Ni)等代替鈷為中心金屬。茲節錄其結論於次。

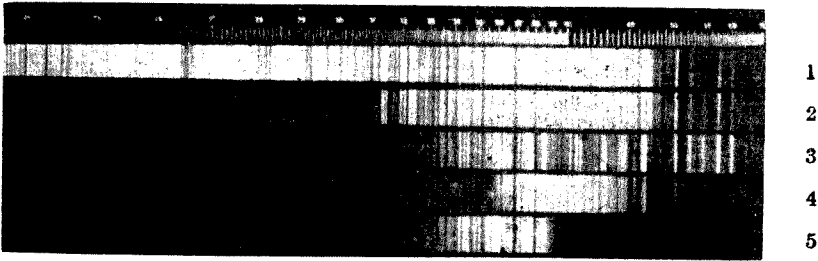
金屬錯鹽吸收光線之中心，在各錯游子 (complex ion) 內之金屬原子，與直接連結之配位分子或原子團中之非金屬原子之間，故如金屬相同而錯游子之構造相似，則其吸收亦相類似。又配位分子或原子團之構造雖相異，但直接連結於同一中心金屬之非金屬原子相同，則其吸收亦相類似。如在不穩定之銅錯鹽，雖有例外，與錯游子符號相異之他一游子，如不為錯游子，則吸收不甚受其影響。錯核中之分子或原子團如有變更，則吸收受一定之影響；又此等分子或原子團（以游子而言），獨立存在，或配位於錯游子中，其吸收光線之狀態相異。光學同素異性體及消旋化合物 (racemic compound)，其吸收相同，配位於錯游子中之強酸基在水溶液中易與水分子交換。

據柴田氏之研究，由吸收光譜所得之結果，對於汞、銀、鋅、錫、鋁、鎳、亞銅及亞鉑等之無色氰基 (cyano) 及氨錯鹽，亦大致成立。此等無色錯鹽皆不穩定，如成溶液，則一部分離；如由水解作用 (hydrolysis) 而沈澱不溶性鹽基性鹽，則光譜之觀察極為困難；又雖無沈澱，如因溶液稀釋，而一部或全部分離，則前記之斐爾(Beer)定律不能適用，故相異濃度之吸收，亦有不連續者。

(e)玻璃之吸收光線 玻璃之吸收光線，因其應用甚廣，故有各種

研究。試討論玻璃能透過及吸收光線之若何部分。

就普通數種玻璃言之，如利用扇形窗(sector)分光光度計及石英攝譜儀測定，則可知天體望遠鏡所用之冕牌(crown)玻璃，其厚 15 釐米以上而品質優良者，能透過紅部之約 75%，可見部 4000 Å 附近之 50%，及紫外部 3500 Å 附近之 20%。



第 10 圖

玻璃之吸收光線

1. 水晶
2. 冕牌玻璃
3. 琥珀(amber)玻璃
4. 克魯克斯(Crookes)玻璃
5. 伍德(Wood)玻璃

光學用諸儀器大多數須對於全可見部有均勻之透過，而透過光線之總量如何，並不十分重要。此種欲使光線之各部分均勻透過之願望，常擴張至紫外部。普通透鏡或稜鏡之主要部分皆為透過不均勻之玻璃，故實驗上常發生困難。

其次，從衛生之見地，亦對於玻璃之吸收有各種議論。窗玻璃中有味達(vita)玻璃，其厚 2 毫米者能透過 3500 Å 之光線約 90%，3000 Å 之光線約 60%。此 3000 Å 幾為太陽光線短波長之極限，故療養上行日光浴而須短波長時可用之，但如曝於太陽中至數星期之久，則失其

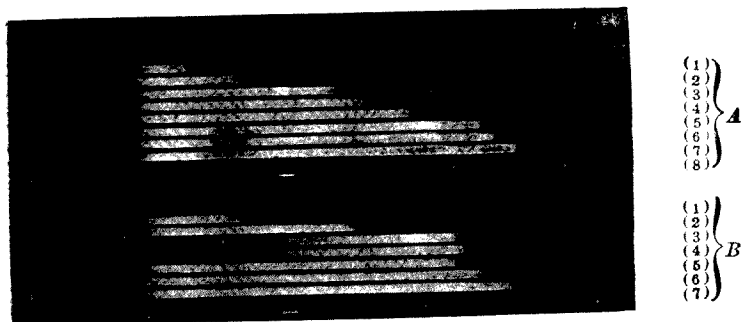
3000 Å 之透過力之 $\frac{1}{5}$ ，然 3500 Å 之透過力則幾無損失。其他之窗玻璃對於紫外線之透過力雖異，但對於可見光線則同。

反之，吾人有時欲用玻璃以阻止長波長熱線之通過，故紅外光線之透過力亦須研究。某種玻璃板之厚 4 毫米者，能遮斷 50~85% 之熱線，故利用此等玻璃即可防止房屋中熱線之射出。

此外依其用途而有各種玻璃，例如有稱為伍德 (Wood) 玻璃者，能吸收可見光線之全部，而紫外線之通過則幾與冕牌玻璃無異。對於石英水銀燈及其他紫外部豐富之光線，欲遮斷其可見部而使液體發生螢光時可利用此種玻璃。

5. 濾光器 (light filters) 濾光器亦為玻璃吸收光線之一種利用法，近代照相術之長足進步，最少亦可謂為濾光器之發達所致。英國之依爾福公司 (參照 Ilford 發行之汎色照相 panchromatism) 及美國之柯達克公司 (參照柯達克公司 Eastman Kodak Co. 發行之濾光器 Wratten light filter) 等所製造之照相用濾光器，甚著名於世。最近日本之理化學興業會社及富士寫真膠片會社所製之濾光器亦頗優良，茲記其光線之吸收狀態於次。

第 11 圖示濾光器之吸收光線照相，以鎢點光燈 (tungsten point lamp) 為光源，乾片為東洋汎色乾板，露光 30 秒。次表中，透過範圍之波長極限 $690 \text{ m}\mu$ ($\text{m}\mu = 10^{-6} \text{ mm.} = 10 \text{ \AA}$) 並非濾光器之特性；而為照相乾片之感光極限。東洋濾光器中雖亦有第 8 號濾光器，但因不知其在同一條件下所示之光線吸收，故從略。又次表中之極大吸收乃表示其選擇吸收之極大波長。



第 11 圖 濾光板之光線吸收

A (理研遮斷紫外線 Ultrazin 濾光器) $\left\{ \begin{array}{ll} (1) \text{第 8 號} & (5) \text{第 4 號} \\ (2) \text{第 7 號} & (6) \text{第 3 號} \\ (3) \text{第 6 號} & (7) \text{第 2 號} \\ (4) \text{第 5 號} & (8) \text{第 1 號} \end{array} \right.$

B (富士寫真東洋濾光器) $\left\{ \begin{array}{ll} (1) \text{第 7 號} & (5) \text{第 3 號} \\ (2) \text{第 6 號} & (6) \text{第 2 號} \\ (3) \text{第 5 號} & (7) \text{第 1 號} \\ (4) \text{第 4 號} & \end{array} \right.$

此等濾光器大致以特殊色素所染之膠片，挾於二玻璃片之間，而製造之；但亦可利用無機着色鹽類，例如氯化鎳、硝酸鈷、硫酸鈷、硫酸鉻、重鉻酸鉀及硝酸銅等之水溶液，適當配合其各種濃度，而製所需之濾光器。

製 造 所 名	濾 光 器 號 碼	透 過 之 範 圍 (m μ)	極 大 吸 收 (m μ)
理化學興業會社 (遮斷紫外線濾光器)	VIII	690—618	519
„	VII	690—587	
„	VI	690—475	
„	V	690—509	
„	IV	690—470	
„	III	690—443	
„	II	690—438	
„	I	690—417	

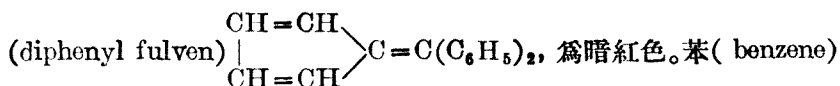
富士寫真膠片會社 (東洋濾光器)	VII	690—589	
„	VI	690—514	
„	V	690—453	635
„	IV	690—447	614
„	III	690—456	
„	II	690—436	
„	I	690—370	

6. 有機化合物之色彩及光線之吸收 決定有機化合物之構造，特於其爲着色物質時，可利用吸收光譜照相及其吸收曲線之研究結果；如知基 (radical) 吸收光線之狀況，則由各含有基之加成的 (additive) 結果，由其吸收光譜，即可大致推知未知物質之化學構造。但吸收帶之位置，不純物之影響，及其與溶媒有無化學反應之發生等，皆須考慮，故此法亦常不易於利用。

1876 年維特 (O. N. Witt) 謂，有機物之色彩與彼所命名爲發色團 (chromophore) 之某種不飽和團之存在有關係。此種發色團之重要者爲 $C=C$ ； $C=O$ ； $C=S$ ； $C=N$ ； $N=N$ ； $N=O$ 及 NO_2 等。又阿模斯特朗 (H. E. Armstrong) 及泥茨基 (Nietzki) 等所創議之醌 (quinone) 型，亦與色彩有關，而應加入上述之發色團內，蓋此亦爲 $C=C$ 之碳間之結合故也。含有發色團之分子稱爲色原體 (chromogen)。但此色原體並無表示發色之意義。例如，二苯甲酮 (benzophenone) 含有發色團 $C=O$ ，故爲色原體，但爲無色。然此分子中加入 NH_2 基而得之氨基二苯甲酮 (amino-benzophenone)，則爲黃色之化合物。氨基爲其發色之原因，故稱爲助色團 (auxochrome)， OH 基亦爲著名之助色團。如色原體已爲着色體，則助色團加入時，其色彩更強。例如色原體之硝基苯

(nitro-benzene) 爲淡黃色，加入助色團 NH_2 基而得之硝基苯胺(nitro-aniline)，則爲更濃厚之黃金色。

色彩不僅關於發色團之有無，且受分子中發色團之數及位置之影響。例如二苯基乙烯 (diphenylethylene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$) 爲無色，但二苯基己二烯 (diphenyl hexatoluene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$) 則爲黃色。又環式體更能使色彩濃厚，例如與二苯基己二烯之碳原子數相同，而爲環狀者，有二苯亞甲基環戊二烯



雖爲無色，然在紫外部有一定之吸收光譜。

$\text{C}=\text{O}$ 在酮 (ketone) 或醛 (aldehyde) 雖不發生色彩之影響，但在紫外部則示選擇吸收，丙酮 (acetone) 卽爲其一例。如使酮還元而成異丙醇 (isopropyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$)，則失其選擇吸收之力，而僅示一般之吸收。然如分子中有第二之酮基 ($\text{C}=\text{O}$ 基) 加入，則有時亦能發生色彩上之影響。乙醯丙酮 (acetyl acetone, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) 爲無色，但有二 $\text{C}=\text{O}$ 基相並之丁二酮 (diacetyl $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$) 則呈黃色。更加一 CO 基之 $\beta\gamma\delta$ - 戊三酮 (triketone pentane, $\text{CH}_3\text{COCOCOCCH}_3$) 爲褐色，含有四 CO 基之 $\beta\gamma\delta\epsilon$ - 己四酮 (tetraketone hexane, $\text{CH}_3\text{COCOCOCOCCH}_3$) 則呈橙紅色。

$\text{C}=\text{S}$ 基或可謂爲較 $\text{C}=\text{O}$ 有更強之發色能。例如乙醯苯 (acetophenone) 及二苯甲酮 (benzophenone) 雖爲無色，但以硫代替其氧之乙硫醯苯 (thioacetophenone, $\text{CH}_3\text{CSC}_6\text{H}_5$) 及二苯甲硫酮 (thiobenzophenone)

phenone, $C_6H_5CSC_6H_5$) 則均為藍色。

$N=N$ 基為有力之發色團，構成多數之偶氮 (azo-) 化合物及偶氮色素。一般言之，在鏈式體如重氮甲烷 (diazo-methane, $CH_2 \begin{matrix} N \\ || \\ N \end{matrix}$) 及重氮乙酸乙酯 (diazo-acetic ester, $\begin{matrix} N \\ || \\ N \end{matrix} \text{CH} - COOC_2H_5$) 皆為黃色，但在芳香族化合物，則常着色甚濃。著名之偶氮色素人造染料即含有此基。

偶氮苯 (azo-benzene) $C_6H_5N = NC_6H_5$ 紅色

甲基橙黃 (methyl-orange) $SO_3NaC_6H_4N = NC_6H_4N(CH_3)_2$ 橙黃色

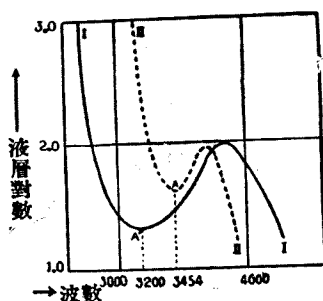
俾士麥克褐 (Bismarck-brown) $C_6H_4 \begin{matrix} N = NC_6H_3(NH_2)_2HCl \\ N = NC_6H_3(NH_2)_2HCl \end{matrix}$ 褐色

但研究吸收光譜之結果，則證明偶氮基之強發色能與苯核有共軛關係。

NO_2 基為弱發光團，例如硝基烷類 (nitro-paraffin) 為無色，而其他則大概為黃色或橙色。吾人應注意，如有多數 NO_2 基加入於分子中，則色彩之濃度不增加，而反有減淡之傾向。例如硝基苯 (nitro-benzene) 為黃色，而二硝基苯 (dinitro-benzene) 則為無色。反之，在 $C=O$ 基，發色團之數如增加，則著色亦更深。

如已獲第 9 圖所示之吸收照相，則可用前述之哈特來 (Hartley) 及貝利 (Baly) 之方法，於縱軸上取液層之厚之對數，橫軸上取波數 (波長之逆數)，而畫吸收曲線。第 12 圖為偶氮苯及對稱二苯胼 (hydrazo-benzene) 之同濃度吸收曲線之比較，茲以此二曲線為例而討論之。

如比較實線之偶氮苯及斷續線之對稱二苯胼，則可見曲線之谷 A 較 A' 所占之位置高，而波數大。 A 較 A' 占更高之位置，即表示對稱二苯胼（斷續線）較偶氮苯（實線）須有更厚之液層方能開始吸收，故對稱二苯胼之吸收能小於偶氮苯。由縱軸而言 A 及 A' 之關係，則 A 較 A' 為淡色 (hypochromic)，或 A' 較 A 為濃色 (hyperchromic)。



第 12 圖
哈特來貝利式吸收曲線
(I) 偶氮苯(——)
(II) 對稱二苯胼(……)

又由橫軸（波數）而論 A 及 A' 之關係，則 A' 之波數為 3200，而 A 為 3454，故 A' 為長波長 ($\lambda = 3125 \text{ \AA}$) 而 A 為短波長 ($\lambda = 2895 \text{ \AA}$)。就吸收帶之中心言之，則 A' 較 A 為深色 (bathochromic) 或 A 較 A' 為淺色 (hypsochromic)。

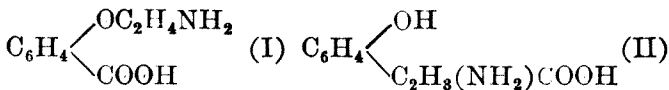
吾人常用色之深淺一語，但此亦有二義。普通不論何種色彩，皆稱其色之濃厚者為深，加入白色而使之淡化者稱為淺，但在分光化學上，則不取如此之解釋。下表中 I 為對於各種波長之色感，而 II 為其餘色。

波 長 (\AA)	I (色感)	II (餘色)	波 長 (\AA)	I (色感)	II (餘色)
<4000	紫 外 部		5900~6400	橙	藍
4000~4200	紫	綠 黃	6400~7200	紅	藍 綠
4200~5000	{ 藍 藍 綠	{ 黃 橙	7200~8000	紅 褐	綠
5000~5300	{ 綠 綠 黃	{ 紅 褐	>8000	紅 外 部	
5300~5900	{ 綠 黃 黃	{ 紫 靛			

若吸收帶漸從 I 之上部移至下部，則其物質所表現之色之變化，從 II 之上部漸移至下部。此時吸收帶自短波長部移動至長波長部，則稱其所發生之色為由上部觀之，下部之色較深。例如黃為較綠黃更深之色，紫較橙深，藍更深，綠為最深；反之，紅為較藍更淺之色。此深淺之關係不僅通用於可見部，在紫外部或紅外部等之不可見部中，如吸收帶在橫軸上發生變位，則亦可同樣適用色之深淺一語。

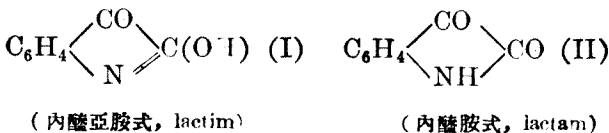
如前所述，在有機化合物之溶液，則此色之深淺常為其溶質所含有之原子團所影響，例如 NH_2 及 OH 等，常使色深，故稱為深色團。此外，共軛二重結合或醌(quinone)型結合等，對於吸收帶亦多有強大之影響。

其次，有機化合物之吸收光譜有時與其誘導體之化學構造有密切關係，故構造相同者其吸收光譜亦同，是即為哈特來(Hartley)之定律。例如對氫氧基苯 α - 胺丙酸 (tyrosine) 可採用次述二式中之一式，以表示其構造。

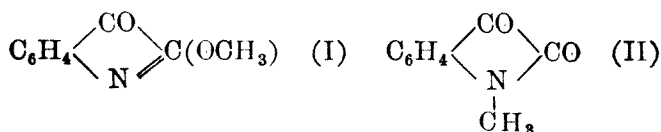


(I) 式表示含氧苯甲酸 (oxybenzoic acid) 之衍生物，而 (II) 式可視為苯酚 (phenol) 之衍生物。然其吸收光譜，與對羟基苯甲酸之光譜不相似，故哈特來決定 (II) 式為正當。

又吲哚醌 (isatin) 可有次之二式：



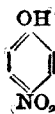
哈特來以爲苯甲酸與苯甲酸甲酯(methyl benzoic acid, $C_6H_5COOCH_3$) 在吸收光譜上無顯著之區別,即分子中加入甲基 (methyl), 其吸收光譜亦不受影響。故檢查吡啶中加入甲基之



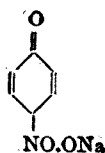
二衍生物時, (II) 式之吸收光譜與母體吡啶之吸收光譜相類似, 即可斷定吡啶之化學式應爲內醯胺式之(II) 式。依據相同之理論, 對於

2-氧化噻啉(carbostyryl)應採用 $C_6H_4 \begin{cases} \diagup CH=CH \\ \diagdown NH=CO \end{cases}$ 式, 對於鄰環氧異氰酸苯(oxy-carbanile)應用 $C_6H_4 \begin{cases} \diagup O \\ \diagdown N \end{cases} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} CO$ 式, 以使其成內醯胺式。

無色之對硝基苯酚(nitrophenol) 如使成鈉鹽, 則色彩上發生異常之變化, 而成濃黃色, 此顯然表示構造上已發生改革。對於此鈉鹽可採用醌(quinone) 型。

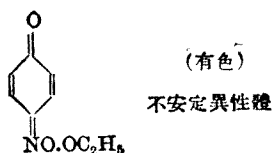
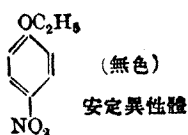


對硝基苯酚 (無色)



對硝基苯酚鈉 (濃黃色)

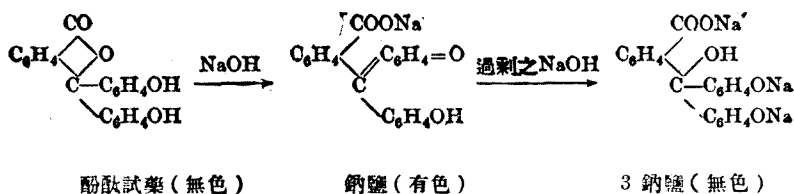
由對硝基苯酚可獲二異性醌(ether), 一爲黃色而不穩定, 且易變爲無色穩定之異性體。前者之式應採用醌型, 而無色者與對硝基苯酚有相同之構造。即



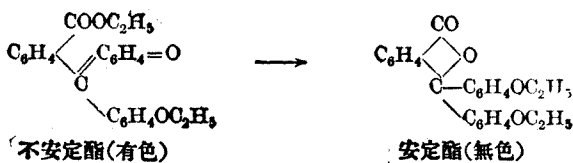
如此之同素異性稱為呈色同素異性 (chromo-isomerism)。

酚酞試藥 (phenolphthalein) 在酸性溶液中為無色，而在鹼性溶液中則為美麗之紅色，故容量分析上用其為指示劑 (indicator)，但如有氫氧化鈉之過剩，則其色彩反而消失。關於酚酞試藥之色彩變化，可證明有如次述構造之改革。

酚酞試藥之銀鹽，如加以碘乙烷 (ethyl iodide)，則最初發生濃黃色之二乙酯 (diethyl ester)，為極不穩定之化合物，故即發生無色穩定之酯。



此變化如使不穩定之化合物再結晶即可知之。此二化合物，其式如次。



7. 紅外部之吸收光譜 近時照相術長足進步，已能製成易感受長波長光線之感光性色素，但以照相法而作紅外部之研究，則不便尚多，

故須利用他種方法。

由克魯克斯 (Crookes) 創作而後由泥科爾斯 (Nicols) 所改良之輻射計 (radiometer) 其構造如次。箱中置一雲母薄片，懸於石英細絲上，薄片上塗以煤煙，如遇輻射線，則由於受熱部分及不受熱部分所吸收熱度之差，而薄片旋轉，同時附屬之小鏡亦旋轉，由於小鏡所反射之光線，即可測知其旋轉角度。可布連茨 (W. W. Coblentz) 改良此輻射計，使與反射分光計 (reflecting spectrometer) 聯合，對於多數物質作紅外光譜之研究。

就主要之氣體言之，氧在 3.2μ 及 4.7μ ，有二大淺色吸收帶，大致為氧所特有之吸收。氫及氮在紅外部，皆無任何吸收。一氧化碳在 2.4μ 及 4.59μ ，各有其極大吸收，但自此至 14μ 間，則無吸收可見。二氧化碳在 2.72μ ， 4.25μ 及 14.87μ ，有甚強之吸收帶。水蒸氣在 3.11μ 及 6.26μ ，有吸收帶。二氧化硫氣在 $1 \sim 11 \mu$ 間有六吸收帶。硫化氫之吸收帶甚多，氮亦有多數深色吸收帶，在 $3 \sim 14 \mu$ 間即約有 13。甲烷 (methane) 在 3.3μ 及 7.7μ 之吸收帶最著。乙炔 (acetylene) 吸收帶之主要部為 13.7μ ， 7.5μ 及 3.0μ 。

至於液體，亦有可布連茨 (Coblentz) 及安黎 (V. Henri) 等測定紅外部之吸收。水之紅外光譜，雖已由多數學者研究，但其結果尚不能一致。可布連茨謂在 $\frac{1}{1000}$ 毫米以下之薄層，有 1.5μ ， 2.0μ ， 3.06μ ， 4.7μ 及 6.1μ 之五吸收帶；但安黎則謂此結果不足憑信。可林斯 (Collins) 用高分散度 (dispersion) 之分光計，研究 0°C . 至 95°C . 間溫度之影響，發見溫度上昇則吸收帶漸向短波長移動，而 0.98μ 及 1.21μ 之光度激

增；此現象可由水之聚合體 $(H_2O)_2$ 及 $(H_2O)_3$ 之存在量依溫度而異之現象解釋之。最近坦曼 (Tamman)發表水之 4.7μ 吸收帶，謂此光譜帶在冰甚強，在水蒸氣則全缺，在水極弱，在氯化銨之濃厚溶液則更弱。坦曼之研究，適與可林斯 (Collins) 所論相合， $(H_2O)_n$ 之 n ，依溫度而發生各種變化。

至於有機化合物之紅外光譜，則愛利斯(Ellis) 有液體碳化氫，脂肪族鹵素化合物，及有機油類等約四十種之研究。液層由極薄而漸加至 10 釐米，則可見在 0.76μ , 0.83μ , 1.03μ , 1.19μ , 1.38μ , 1.7μ 及 2.3μ 有明顯之光譜帶系；其原因愛氏謂為由於碳及氫間連結之特異振動。此外尚有安黎及可布連茨關於乙醇紅外光譜之研究。可氏發見 0.01 毫米之層，有 1.7μ , 3.4μ , 6.2μ , 7.1μ , 9.6μ 及 11.4μ 之五吸收帶，且皆明顯而色深，故可證明乙醇之不透過紅外線。冰醋酸及丙酮(acetone)有多數吸收帶，苯及其衍生物之紅外部亦為不透明，而吸收帶甚多。馬頓 (Marton)研究己烷(hexane)、脂肪族醛、三氯甲烷(chloroform) 及二氯化碳醯(phosgene, carbonyl chloride)等，求其波長至 0.02μ 之精密程度。其實驗之結論謂：環狀烴之特異吸收帶移向長波長，而吸收能增大。同系物即異其吸收能，其吸收位置亦大致相同。不飽和化合物較其無雙鍵之類似化合物，吸收帶傾向短波長。依據多數有機化合物紅外吸收之研究結果，可布連茨亦有次之結論。對掌體 (antipode) 之吸收完全相同；至於分子量增加之影響， CH_2 基增加，則新吸收帶較原吸收帶移向長波長，反之， NH_2 基增加，則移向短波長；化合物之構造有重大影響，故異性體之吸收帶極不相同，分子中之原子團亦有特殊之吸收

帶；溫度對於紅外吸收則無重大影響。

關於各種溶液之研究，例如丹聶爾斯(Daniels)有五氧化氮(N_2O_5)溶解於四氯化碳、三氯甲烷(chloroform)、二氯乙醚(dichloro-ether)、四氯乙烷(4-chloro-ethane)、二硫化碳、硝基甲烷(nitro-methane)、碘化異丙烷(isopropyl iodide)，及丁醚(butyl ether)等溶媒時之結果；丹氏謂，溶媒雖變， N_2O_5 之吸收帶亦不變動。來因苛伯(Reinkober)謂， NH_4Cl 之濃溶液，在 2μ 及 9.5μ 之間有吸收光譜，因 NH_4 基之吸收短波長，在溶液中較固體時更多； 7.0μ 附近之 NH_4 吸收帶，雖五次變更其溶媒亦無變動，此事實與丹聶爾斯之主張相符。

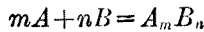
玻璃等固溶體(solid solution)，則有可布連茨之研究；可氏之觀察且及於着色玻璃。厚 0.001 mm 之玻璃能透過波長至 8μ 之 90% ；厚若普通電燈泡之玻璃，對於紅外線為不透明，但對於較 3μ 短之波長，則完全透過。玻璃之組成，對於吸收能有相當影響，但對於吸收帶之位置，則影響不甚大，此與普通溶液雖變更其濃度亦無吸收帶之移動者相同。可布連茨對於玻璃，主張不論其為可見部及紅外部有強吸收之鈷玻璃，或在可見部之廣範圍中有吸收帶之紅玻璃，波長愈增大，即愈傾向紅外部，則其透明度愈增加。

8. 錯鹽之生成及吸收光譜 1931年柴田雄次氏利用吸收光譜，(1)檢查二種物質於其混合溶液中，有無複分解或錯鹽之生成；(2)研究其錯鹽之分子比。茲述其方法於次。

先使此二種物質A及B成已知濃度之溶液，再順次變更其比率而混合之，然後在同一條件下攝取各混合溶液之吸收光譜照相。如連接此

等光譜之吸收端點 (或吸收界限, absorption edge), 則 (1) AB 二物質間無化學變化發生時, AB 之吸收端點之波長間無極大或極小之出現; (2) 混合溶液中發生 A_mB_n 錯鹽, 且 A_mB_n 之吸收端點之波長與 A 及 B 之吸收端點波長有相當差別時, 吸收頂點曲線中有極大或極小之出現 (錯鹽生成時普通為極大)。在此表示極大或極小之混合溶液中, 錯鹽 A_mB_n 有最大量之生成, 自不待言。試討論錯鹽有最大量生成時之混合比於次。

AB 二物質與生成之錯鹽 A_mB_n 達於平衡時, 應有次式成立。



設此時 A 之濃度為 C_A , B 之濃度為 C_B , A_mB_n 之濃度為 C_K , 又 A 之全濃度即 C_A 及錯鹽中 A 之濃度之和為 C_a , 則依據質量作用定律,

$$C_A C_B = K C_K$$

又

$$C_A + C_B + mC_K + nC_K = 1$$

$$C_A = C_a - mC_K$$

$$C_B = 1 - (C_a + nC_K)。$$

生成物之濃度即 C_K 為極大之條件, 為 $dC_K/dC_a = 0$ 。故

$$mC_B \frac{dC_A}{dC_a} + nC_A \frac{dC_B}{dC_a} = 0; \quad \frac{dC_A}{dC_a} = 1; \quad \frac{dC_B}{dC_a} = -1$$

$$\therefore C_A/C_B = m/n \quad \text{或} \quad C_a = m/(m+n)。$$

由此可知, 如使 A 及 B 之濃度比等於其錯鹽之分子比而混合之, 則可得所含錯鹽之濃度為最大之溶液。換言之, 溶液之吸收端點曲線表示極大或極小時, 其二成分單鹽之濃度比即為生成錯鹽之分子比。

實驗方法如次。第 13 圖爲光譜照相。用以測定吸收端點之波長。照相時如用英國希爾格 (Adam Hilger) 公司所製 *B* 型石英攝譜儀 (quartz spectrograph), 則可使細縫 (slit) 之幅約爲 1.5 毫米, 而使照



第 13 圖

氯化鈷 (CoCl_2) 及甲基乙二醛二肟 (dimethyl glyoxime, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$) 混合溶液之吸收照相

相片每次移動 3 毫米, 即同一片上可攝取光譜照相 26 次。使 *A* 及 *B* 之同一濃度溶液爲 $[A, 100; B, 0]$, $[A, 96; B, 4]$, $[A, 92; B, 8]$ …… $[A, 0; B, 100]$ 而製混合溶液 26 種, 然後使液層, 光源之強度及露光時間等條件一定, 而攝取光譜照相。若吸收端點有極大或極小, 則可從其極大或極小位置之溶液混合比而推測生成物之組成。

試舉一實例。在無水酒精中, 甲基乙二醛二肟 (dimethyl glyoxime, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$) 及氯化鈷 (CoCl_2), 以前者二分子及後者一分子之比而生成錯鹽, 可由第 13 圖之照相及第 14 圖之曲線而知之。兩者之濃度各爲

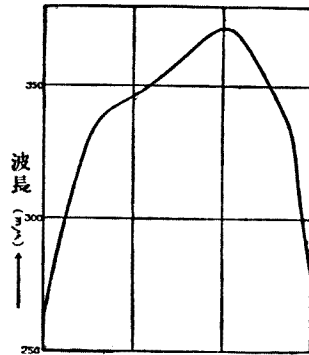
1/1000 摩爾 (mol) 溶液，參照第 14 圖即可知其有明瞭之極大吸收。

9. 刺曼效應 1928 年刺曼 (Raman) 發見普通所謂之刺曼效應 (C. V. Raman & K. S. Krishnan: Nature, **121** (1928), 501; C. V. Raman: Ind. Journ. of Physics, **2** (1928), 387), 此

現象之研究與紅外線之吸收等實驗，皆對於分子構造之決定，有重大之意義。

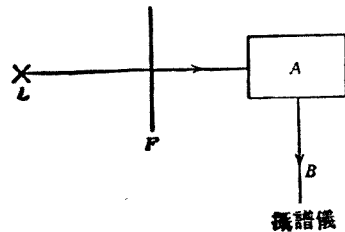
第 15 圖中光源 L 所發射之光，用濾光器 F 使成單色光，如通過內容試料之容器 A ，則其光與分子碰撞而散射 (scatter)。對於其中方向與入射光線大致成直角之光線 B ，如用分光攝譜儀測定其波長或振動數，則可發見散射光線與入射光線之振動數甚不相同，此即刺曼效應是也。

類似於此之現象，有螢光及丁鐸爾效應 (Tyndall effect)。但螢光現象中由試料所散射之光多為斯托克斯之定律 (1852 年斯托克斯 Stokes 發見，螢光之波長常較其激發光之波長更長，是謂之斯托克斯之



第 14 圖

氯化鈷及甲基乙二醯二肪混合溶液之吸收端點曲線



第 15 圖 刺曼效應

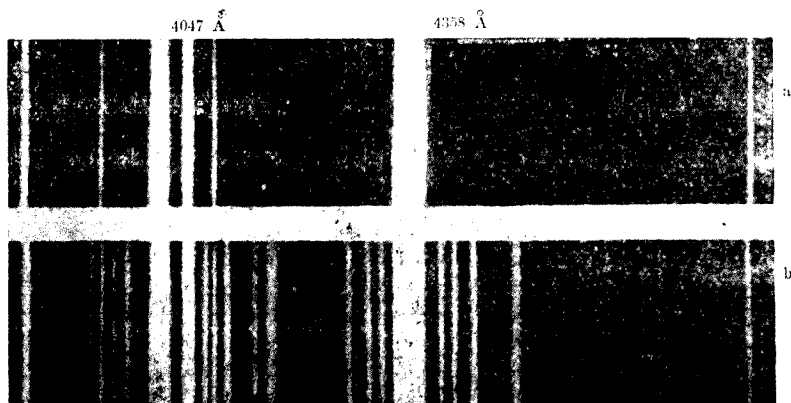
定律，但實際例外亦不少）所支配，而其波長鮮有較短於入射光線者，且螢光光譜之波長，不依入射光線而有變化。

在丁鐸爾效應，入射光線及散射光線之間，不發生波長之變化。然在刺曼效應，則（1）反斯托克斯（anti-Stokes）線，即散射光線，其波長較入射光線更短之時甚多；（2）如入射光線由數種波長所構成，則各線均因刺曼效應而發生振動數之變化，此變化之值與入射光線無關係，而為試料分子之原子間固有振動或轉動（rotation）能階段（energy step）所支配。

試略述刺曼效應之發生原因。由光量子（quantum）（其能為 $h\nu$ ）構成之入射光線，與試料中分子之固有振動互相作用。如其振動數為 ν_0 ，入射光線之振動數為 ν ，刺曼線之振動數為 ν_R ，則由量子論言之，應有 $\nu_R = \nu \pm \nu_0$ 之結果，自不待言。即入射光量子作用於分子振動，使其能增加而散射時，能（energy）以 $h\nu$ 之量移至分子，故應成散射光量子之能 $h\nu_R = h\nu - h\nu_0$ ；反之，分子振動之能加於散射光線時，則 $h\nu_R = h\nu + h\nu_0$ 。

第 16 圖為刺曼光譜照相之一例。 a 為入射光線（光源為水銀燈）， b 為用四氯化碳（液狀）而得之散射光線之光譜，以 4047 \AA 及 4358 \AA 二線為中心可見有多數之刺曼線。刺曼線之出現條件與吸收光譜稍異其趣向。在吸收光譜，光學的不活動性之振動不能出現，但在刺曼效應則常有之。又分子由二原子構成時，在發射光譜及吸收光譜， $\Delta m = \pm 1$ ， $\Delta n = 0, 1, 2$ ，（ m 為轉動量子數， n 為振動量子數）之選擇律（selection-rule）為有效；但在刺曼效應，則 $\Delta m = \pm 2$ ，（ $\Delta n = 0$ ）； $m \rightarrow m \pm 2$ ，

$m \rightarrow m (\Delta n = 1)$ 等之選擇律為有效。

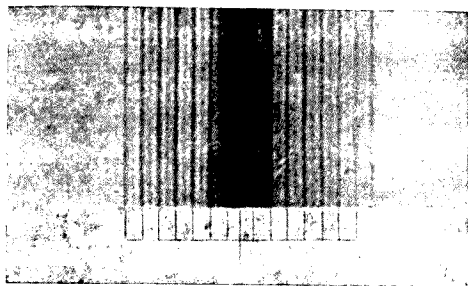


第 16 圖 刺曼光譜線

(a: 入射光線 b: 散射光線 (Cl₄))

第 17 圖為氮(N₂) 之刺曼光譜, 次表為其計算值與實測值之比較。

又固態物質之刺曼線及紅外部吸收線之關係可以水晶之實測例明示之。即在紅外線吸收部出現之線大概皆可於刺曼線中求得之, 但刺



第 17 圖 氮之刺曼光譜

曼光譜中所有之線, 則多不出現於紅外線吸收中。

在今日刺曼效應尚未充分應用於化學之研究, 但將來必在化學物質構造之決定上, 占重要之地位。

關於刺曼效應之理論, A. Smekal: Naturwiss., **11** (1923), 873;

水 晶		水 晶	
($\lambda\mu$) 紅外線	($\lambda\mu$) 刺曼線	($\lambda\mu$) 紅外線	($\lambda\mu$) 刺曼線
78	80.0	—	15.8
—	48.4	14.5	14.4
38	37.9	13.1~13.3	13.4
—	31.3	12.5	12.5
27.5	27.9	—	10.6
26.0	24.9	—	9.8
21.0	21.6	9.05~9.2	9.3
19.7	19.9	8.70~8.90	8.6
—	19.0	8.4	8.2
—	17.1		

氮 (氣態) 之刺曼線

ν_0 實 測 值	ν_0 計 算 值	$\Delta m (\Delta n = 0)$
-91.8	-92.0	12~10
-76.5	-76.0	10~8
-59.9	-60.0	8~6
-44.0	-44.0	6~4
60.0	60.0	6~8
96.0	96.0	8~10
92.1	92.2	10~12
108.2	108.4	12~14
124.2	124.4	14~16

H. A. Kramers & W. Heisenberg: Z. f. Physik, **31** (1925), 681;
 G. Haezck, Z. f. Physik, **70** (1931), 84 等甚為有名,此外 K. W.
 F. Kohlrausch 之 Der Smekal-Raman-Effekt, 1931 (德國 Julius
 Springer 發行) 網羅 1932 年以前之 400 餘文獻,故可謂為目下最良
 之參考書。

10 吸收光譜所受之各種影響 測定吸收光譜時,最須注意之事,

爲溶劑本身應在紅外至紫外之全部，完全透明而無吸收。但實際上可滿足此條件之溶媒爲不可能；水若爲 1m. 以上之厚層，亦表示吸收。然水與酒精、醚等皆於可見部以下幾爲透明，故在普通之吸收光譜觀察，皆可用爲溶劑。普通所用之有機溶劑中，丙酮 (acetone) 及苯 (benzene) 等，在紫外部亦有甚大之吸收，故僅可用以研究可見部之吸收光譜，但對於紫外部有吸收之溶質，則不可應用。如溶劑與溶質結合，則溶質之吸收光譜不能出現，自不待言。例如，測定碘溶液之吸收光譜時，不能使碘溶解於酒精及醚中，而攝其光譜照相，蓋碘與此等溶劑化合故也。

如溶質之構造不發生變化，則雖變更其濃度，通例亦遵守前述之裴爾(Beer)定律，即濃度與液層互成反比例。但溶液所表示之吸收帶，依溶液濃度之大小或液層之厚薄，而增減其幅之寬狹。濃度大或液層厚，則吸收帶之幅增加，反之，則其幅漸狹，卒至某點而吸收帶完全消滅，即此部分完全透明。此等問題皆爲前述吸收曲線之重要論點，有時對於溶質構造之決定，大有效用。又上述吸收帶幅之增大，有時兩方對稱而增，

溶 劑	種 種 液 層 之 吸 收 端 點(end)之 波 長(Å)			
	1~2 m.	100 mm.	50 mm.	2.5 mm.
水	由紅外部至 6550;6100~6000	—	—	—
甲 醇	„ 6700;6320~6290	2400	2300	—
酒 精	„ 6700;6340~6290	2300	—	—
醚	„ 6900;6160~6060	2400	2300	—
戊 醇	„ 6900;6330~6290	2500	2350	—
三 氯 甲 烷	7170~7110 ;6160~6070	2700	2600	2500
苯	7140~7030	—	—	—
己 烷		2400	—	—
濃 硫 酸		2500	—	—
冰 醋 酸		2500	—	—

有時僅增其一方，有時其吸收端點模糊不明瞭而擴張，又有時其吸收端點甚為明顯。此外，濃度變化時，如吸收帶之位置及形狀皆完全變更，則可斷定溶質分子亦發生變化。

溫度對於吸收帶頗有關係。一般言之，溫度低則吸收帶之幅狹，有時且呈線狀；反之，溫度上昇，則其幅漸增，同時其吸收端點漸成模糊。某種金屬鹽之水溶液依溫度之變更而異其色，同時吸收帶之位置亦發生顯著之變化，是時應對於溶液中有無加水作用(hydration)及錯鹽之生成或分解，加以考慮。至於壓力，對於氣體之有大影響固不待言，但在液體或固體則壓力之影響極小，普通可以不計。

第四章 光譜分析

1. 定性分析 光譜定性分析者，利用各種發射光譜或吸收光譜，而施行之定性分析方法也。置金屬鹽於本生燈火焰中，則可由火焰之色彩而區別各種金屬，此乃於火焰光譜項中已述之。此法對於各金屬之敏感度雖異，但為一種良好之定性分析法，普通化學分析所難檢查之微量亦能闡明。此外，弧光譜線、電花光譜線之檢查，亦為良好之微量定性分析法，對於未知元素之探求，已有顯著之效果。吸收光譜對於稀有土族元素之分離及精製甚為有效，即有微量之混合亦可知之。又有機化合物，如知其由某種基本組織之吸收帶之位置，則對於其由基本化合物衍生而成之諸種物質，可利用其吸收光譜而大致推知之，故此亦可謂為一種定性分析法。如前所述，錯鹽之生成，可由其吸收光譜推知之，且能決定其組成，是亦定性分析研究之一也。故前三章中所述者，大部分皆可謂為定性分光分析法。

2. 光譜線之決定 火焰光譜、弧光譜及電花光譜等，在第二章中已有所記述。其光譜之發生，與溫度極有關係，如用本生燈火焰僅能發射比較少數之火焰光譜線，但用電弧，則能發射短波長之線，乃用本生燈時所難以充分表示者，又弧光譜中不甚鮮明之線，在電花光譜中則有時強度增加。為便利起見，此等光譜線可由其激發之方法而分類為焰光線(flame lines)、弧光線(arc lines)及電花線(spark lines)。但所謂弧光線、電花線者，其意義僅指弧光譜及電花光譜中特為顯著之線而已，弧

光譜中有電花線，而電花光譜中亦有弧光線之出現，自不待言。

上述諸種光譜線在光譜分析上為重大之要素，其中有元素之存在量雖極少亦不消滅之特殊線，哈特來 (Hartley) 稱之為住留譜線 (persistent lines)，而法國化學家德格拉門 (de Gramont) 則命名為意義相同之 *raies ultimes*。此等重要住留譜線，並不必限於普通光譜線中光度最強之線。例如鈣 (Ca) 之諸線中，波長 4226.73 Å，3968.47 Å 及 3933.67 Å 之三線皆為住留譜線；鎂 (Mg) 之諸線中，2852.13 Å 為住留譜線，但 2802.71 Å 及 2795.54 Å 二線之強度，亦足與之匹敵。

如見 2800 Å 附近有顯著之 10 鎂線，或鈣之三住留譜線，則可確定鎂或鈣元素之存在，但在其他元素，則不能常如此簡單容易。例如鉍及鐵極易誤認，乃為週知之事。故正確測定各元素光譜線之波長，實屬重要。如參照既知之波長表則甚便。

決定波長之方法有二：(1) 為旋轉附屬於儀器之圓盤，而測定光譜線之可見部，普通利用波長分光計 (第 20 圖)；(2) 用攝譜儀攝取光譜照相，然後以顯微鏡檢查照片上之諸線，再利用波長熟知之諸線計算之。此攝取照相之方法較 (1) 更為正確，自不待言。

試述今日決定波長之基本，邁克爾孫 (Michelson) 由於嚴密實驗之結果，在溫度 15°C. 及一氣壓之乾燥空氣中，所得鐳 (Cd) 紅線之波長 $\lambda = 6438.4696 \text{ \AA}$ (Å 為埃斯特稜 Ångström 之略字，經國際學術會議定為 10^{-8}cm.) 稱為第一標準 (primary standard)；其次之第二標準 (secondary standard) 則為鐵、銅、鎳、矽及氦光譜線之某部分。第三標準則為鐵之光譜線中，已被採用為第二標準以外之諸線。第一標準為物

理學上嚴密測定者，第二、第三標準，則以第一標準為基準而測定之。決定波長時所用之物理法，普通為干涉儀(interferometer)法，此外亦用繞射光柵(diffraction grating)，但準確度稍差。利用此等方法，數百元素之光譜線波長，皆有精密之測定。最便利者為鐵之第二標準及第三標準諸線，由其光譜照相，常利用以決定其他元素光譜線之波長。

測微計(micrometer)或比長器(comparator)，為附有能自由移動望遠鏡之簡單儀器(第28圖)，可用以測定光譜照相中之未知光譜線。置照相乾片於比長器上，而以望遠鏡觀察時，如欲知之某一線在鐵之相鄰二標準線(波長 λ 及 λ')之間，則可先測定線間之距離。 λ 及 λ' 二線間之距離為 S ，未知線及 λ 線間之距離為 S' ，則未知線之波長 X 可用 $\{S'(\lambda' - \lambda)/S\} + \lambda$ 之比例式而計算之。

在光譜照相乾片上，紫外部至紅外部間之各光譜部分，其距離及波長差之比率並不相同，故對於距離極近之 λ 及 λ' ，始能假定波長之變化與距離成比例，上式方能成立。如此所求得之波長並非絕對準確，故標準光譜線須對於光譜之各部分，皆有緻密之分配方可。在此意義上，鐵為最適當元素之一。

3. 定量分析 分光分析在定性分析上之成功已於第二章中記述之；其在定量分析上之價值，最初尚為疑問，但由種種研究之結果，今日已知其幾能應用於金屬全體及矽、硼、磷、砷等非金屬。分光定量分析之基礎，為在同一條件下施行實驗，而比較光譜線之濃淡。

今日所用者多為比較法，即先求其最易出現於光譜照相上之住留譜線，然後關於成分或組成之已知者充分練習其光譜照相之技術，研

究其各元素住留譜線之出現狀況。使其實驗條件為同一之方法：(1)以同一方法激發其光譜，(2)攝取照相時，對於露光時間及光源之狀態加以細密之注意。對於試料及標準試料，攝取其相並之光譜照相，然後目測欲檢查之光譜線之黑度（或濃度，density），或以顯微光度計（microphotometer，見第 27 圖）測定其黑度，再用內推法（interpolation）決定試料中欲知元素之濃度。

製標準試料時，如為溶液，則先製各元素之 1/10 mol 克分子溶液，貯於內塗石蠟（paraffin）之燒瓶（flask）內；需用時，以移液管（pipette）取出一定之量，置於量杯（measuring flask）中，然後加水使成所要之濃度。銀及鉍（Tl）用其硝酸鹽，普通之鹽類，則用其氯化物。龍德隔特（Lundegårdh）加一適當之鹽類於標準溶液或檢體溶液中，而攝取其電花光譜之照相；如溶液由於電花之激動而飛散，則假定任何小滴之組成皆與原混合液相同。龍氏稱此選加之鹽類為嚮導物質（Leitstoff），而稱其光譜線為嚮導線（Leitlinien）。利用此法而得之光譜照相，可以嚮導物質之元素光譜線為參考，而對於欲定量之元素光譜線加以改正（correction）。例如，製數種不同濃度之氯化鎂標準溶液時，各加以適當量之氯化鋇，使成一定之濃度，在同一電學的及光學的條件下，攝取光譜照相；是時在各照相中，鋇線皆應以同一之黑度出現，故可以其黑度之平均值為標準，而對於鎂線加以改正。但利用此嚮導物質而加改正時，須其物質之光譜線與欲檢查之元素光譜線極相接近。

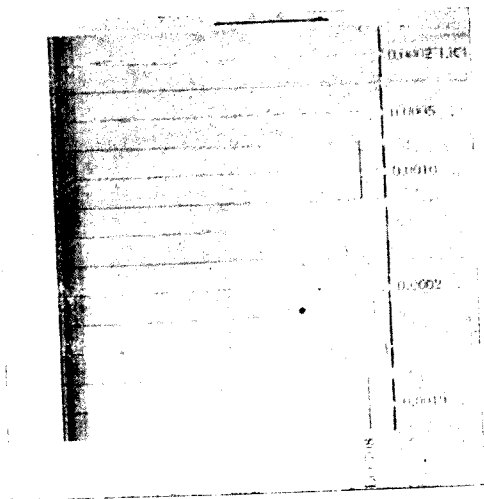
其次製金屬或合金等固態之標準試料時，墨格斯（Meggers）對於熔點為 300~400°C。以上之金屬，加一定量之參考金屬於純金屬中，用煤

氣爐或電爐熔融而製其標準試料。先製由參考金屬 1% 及純金屬 99% 構成之合金，然後以適當量之純金屬稀釋此合金之一部分，使其保持參考金屬之適當濃度，再稀釋至一定之比率，如此反覆製之，即可獲標準試料之一組。

龍德隔特利用其火焰發光器及分光計，由紫線 4047.2 Å 而定量鉀，由 6707.9 Å 而定量鋰。此外龍氏對於鈣及鎂等之鹼土金屬亦應用火焰比較法，而施行其定量分析。

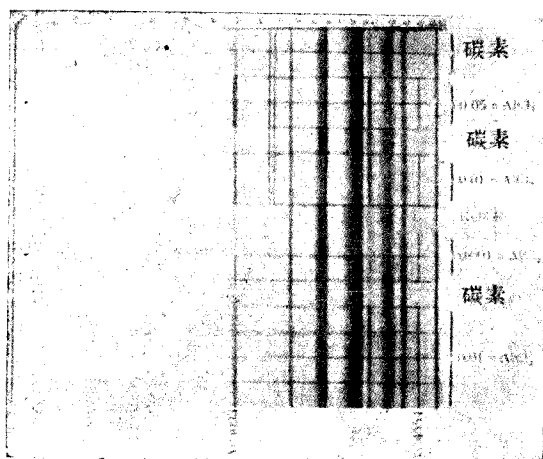
利用電弧時，可用直流或交流，使試料發射光譜而比較之；即攝取標準試料及檢體之光譜照相於一乾片上，然後比較欲檢查之元素光譜線。此法可應用於分析鋅中之鎂。先製鎂之含有量為 0.001%、0.01%、0.1% 等之各種標準試料，然後於同一電學的及光學的條件下，攝取其各標準試料與檢體試料相並之光譜照相；最初僅測定其含有量之位數 (order)，其後則利用區分更細之標準試料而比較其光譜照相，再利用內推法 (interpolation) 而求詳細之分析結果。鎢、錫、錳及鉛等亦可以相同之分法，施行定量分光分析。

其次可用最強烈之電花，使檢體及標準試料發光而行定量分析。第 19 圖



第 18 圖 鋰之火焰光譜

爲利用龍德隔特之嚮導物質之一例。檢體爲氯化鋁，而嚮導物質爲氯化鋇。此時氯化鋇之嚮導線可利用 5535.5 \AA ， 4554.4 \AA ， 2335.3 \AA 及 2304.2 \AA 等。此外，利用電花而施行鋼中之矽及碳之定量分析時，矽可利



第 19 圖 鋁之電花光譜(內含氯化鋇)

用 3905.7 \AA 而碳可利用 2478 \AA ，蓋二者皆爲極敏銳之線也。

格爾拉哈(Gerlach)及其共同研究者首創一改良方法，稱爲內標準法(internal standard method)，利用強電花放電，而極力免除比較法中由於露光時間等發生之誤差。此法之要點如下： X 爲加於金屬 G 中之添加成分。製 X 之標準試料時，使其含有量 $n\%$ (原子數%)以適當之比率而逐漸變化，於是可得標準試料一組。其次，置此試料於高壓交流電路中使其電花放電，並聯(parallel)一定之電容量及串聯(series)自感應(self-induction)於電花間隙中，對於每一標準試料攝取多數照相，則其各光譜中金屬 G 之線應以同一之黑度出現。添加成分 X 之各線中，擇其與 G 之線鄰近而黑度相同者，則此一 X 光譜線及一 G 光譜線共稱爲對應線(homologous pair)。故對應線即不依放電狀態之變化而變更其黑度之二線也。是時金屬 G 中 X 之濃度稱爲選定點(fixed point)。此

選定點即表示主要金屬中添加成分之濃度，在此濃度則對應線之黑度相等。實際分析濃度未知之試料時，先如前所述，於同一光學的及電學的條件下，攝取光譜照相，然後探求黑度相同之對應線位置，在對應線表中之何處，再以内推法求出該線之黑度，由是而計算該添加成分之濃度。此方法中，黑度之比較本甚困難，但利用精密之顯微光度計 (microphotometer) (第 27 圖) 則不難測定；又對應線如不易求得，則可再加其他一種金屬 Y 之既知量，而攝取參考光譜，然後對於此 Y 及添加物 X 之光譜線，施行前述之實驗手續。

此外，希爾(Hill) 及拉基(Luckey) 二氏利用電弧光中合金成分揮發性之差異，而測定未知混合物於弧光中燃燒時，其一光譜線之發光自始至終所需之時間，因而計算其成分之量。但此方法可應用之範圍甚小，對於鉛中銅之定量分析則成績頗佳。

利用此等發射光譜而行定量分析時，所需檢體之量極少，為其特長。龍德隔特之火焰分光分析法所示者如次：

Li, Na	0.001 ~ 0.01 mg.
Ag, Cu, Ca, Mn, Mg, Sr, Tl,	0.01 ~ 0.1 mg.
Co, Cr, Cs, Fe, K, Ni, Pd, Ru	0.1 ~ 1.0 mg.
Au, Ba, Cd, Hg, Pb	3 ~ 12 mg.

在電弧或強電花，則所需之量更少。

關於定量光譜分析之準確度，亦有多數論文之發表，格爾拉哈則謂，分光分析法與化學分析法無大區別。

第五章 儀器類概要

本章中所述者爲極普通之儀器類，且僅略記其要點；讀者欲知其詳，可翻閱緒論中所列之參考書。

1. 照相乾片 普通在分光化學的研究中所需之照相乾片，與人物風景照相所需者不同，對於長波長之感光常爲必要，特於攝取有色溶液之吸收光譜照相時，須加入感光色素而使其所能感之波長更長。普通可見部之照相用汎色 (panchromatic) 乾片已爲充分，但在須攝取紫外部照相之定量分光分析，則應用特快 (extra rapid) 乾片之感光度高者。依爾福 (Ilford) 及其他製造公司有分光化學用極薄之照相乾片出售。此外需要能感光至 2200 \AA 以下之時，可購用希爾格 (Adam Hilger) 公司所製之休曼 (Schumann) 乾片。照相乾片之顯像 (developing) 亦爲應注意之事項之一，是時無藝術顯像之必要，普通僅須有良好之對比 (contrast)，故氨基酚 (aminophenol 或 metol)、醌 (quinone) 顯像藥，甚爲合用。

2. 光源 光源爲分光化學實驗中極重要之問題，且依其目的之不同，光源亦不可不有各種變更。

紫外光線之光源可用金屬之白熾電光。(1) 利用金屬電極間之電花放電，例如鐵、鎳、銅、鎢、鋅、鎂、鋁、鎘等；(2) 利用固體金屬電極間之弧光，例如鐵、碳等；(3) 利用水銀汽弧光，特於真空中所得者。光源普通可大別爲上述之三類。利用鐵電極之高電位差而發生之鐵電花，極

富於紫外線，且得之甚易。鋅、鎂、鎳、鈷等亦能發生較鐵更富於輻射能之紫外線，但對於螢光之實驗等，仍以鐵為最適當。任何金屬，欲使其電花繼續相當時間，且保有同一之輻射能，則甚為困難。一般言之，對於此種目的，金屬之電花放電常不適當，而以利用弧光為宜。

電弧光為重要之光源。電極普通用熔點高之金屬或合金，故鐵弧光甚為重要。鐵弧光在溶液之吸收光譜照相時，用為光源，此外如第四章所述，其光譜線之波長用為第二及第三標準。對於此種目的，可用直徑約 2 mm. 之普通鐵桿，通約 100 v 及 5 amp 之直流電流，使其兩極接觸後再分離，則可得熾烈之光；在長時間通過弧光後，斷其電流，則須除去掩蓋電極尖端之氧化鐵方可復得弧光，故須注意。其次，普通之碳弧光有碳之特殊吸收帶，用為紫外線光源，則較鐵弧光為劣；但在波長 2000 ~ 4000 Å 間，能獲得連續光譜，故較此部分有多數輝線之石英管汞弧光為優。碳弧光在弧光定性分光分析極為重要。

汞弧光紫外線甚為豐富，故近日在醫療上用途甚廣，其形狀亦依其目的而有各種。由使用電流言之，石英汞發光管有直流用及交流用之二種，醫療上常用交流者，而在需要一定光度之實驗則以直流者為優。石英汞弧光燈能連續使用至相當時間，但壽命較短為其缺點。如欲得強光源，則可改良其電極，而通 10 amp 以上之直流；但用於分光光度計 (spectrophotometer) 而欲在較長之時間，保持一定之光度，則可用日本長岡半太郎所創製之常壓水晶汞燈。

連續光譜之光源亦常為必要。在昔諸研究者勉力利用水中之濃縮電花，但需忒斯拉 (Tesla) 放電管及多量之蒸餾水，且手續甚煩，故極不

便利。最近氫放電管發達而成簡單之連續紫外線光源，足以滿足此方面之要求。貝(Bay)及斯泰訥(Steiner)於1929年所公表者為新式之氫放電管，有所屬變壓器，使用時可於變壓器之原電路(primary circuit)中增減其電阻(resistance)，充滿管中氫之壓力約為3~4 mm.，其小形者光力極大時為1500~2000 v及0.25 amp。貝、斯二氏又製一大形者，其強度為小形者之二倍半以上；封閉氫於有石英窗之玻璃管中，放電在變壓器之副電路(secondary circuit)為4000 v及0.5 amp，此時氫氣易為電極之鋁所激烈吸收，故須附加適當之真空抽機供給氫氣，使氫以一定之速度不斷流動於管中；自管中射出之光度依其方向而異，故用於分光光度計時，對於此點應加以重大之注意。此種氫放電管近時在形式上已有各種改良。

可見光譜之光源，在利用普通之分光光度計時，常為必要。點光燈(pointolite lamp)甚為合用。

紅外部之光源則用涅恩斯特(Nernst)燈，但電位差之一定最為重要，故須附加蓄電池組(secondary battery)，以嚴密統制電位差之動搖。在紅外部之分光器中，光源之一定，對於實驗有最大之影響。

其次，折射計(refractometer)及偏極計(polarimeter)等之光源，需用鈉火焰。鈉火焰歷來燃燒鈉鹽而獲得之，但其器具無論如何改良，均無法使其火焰保持一定不變之光度，最近始由德國察司(Zeiss)等製造公司創製鈉燈(sodium vapour lamp)，以電法獲得鈉之焰光，故極為便利。燈泡連結於電鍵(switch)臺上，利用交流100 v之普通電源，即可獲得鈉之焰光；此燈不但用法簡便，較化合物之燃燒更為清潔，其火

焰有強大且一定之光度，故在實驗時用為 D 線之光源，實屬最便。

作精密實驗時，常有利用單色光 (monochromatic light) 之必要。適應此種要求者，為單色發光器 (monochromator)，其製造所之著名者有英國之希爾格 (Hilger)，德國文克爾察司 (Winkel Zeiss) 及荷蘭之啓普錯然 (Kipp & Zonen) 公司等。其中英國之製品因於用法之簡單，購備者甚多；此器普通有附屬鼓形螺旋，可求光譜中任意之波長。

照片之顯像時，暗室內所用之照明光源，普通利用紅色電燈，但對於特種乾片之顯像，須用有附屬濾光片之暗室用安全燈。

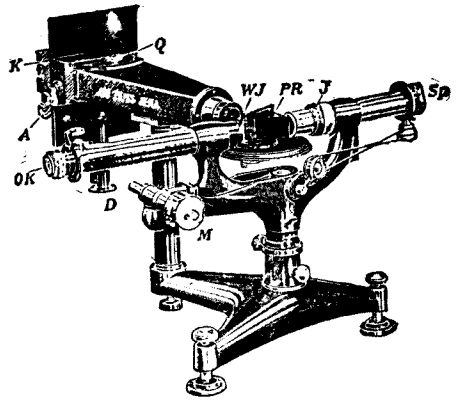
有時實驗室中亦需要與日光相同之光，於是有各種日光燈之製造，例如德國卡爾察司 公司之普爾弗理希 (Pulfrich) 分光光度計所用之電燈，即為其一種；利用附屬之變阻器 (rheostat)，而成 8v 及 50 燭光，如加以附屬之特種濾光片，則可獲光度曲線與日光大致相同之光。

總之，嚴密限定光源之波長，在精密分光化學實驗上為絕對必要，但此種要求之滿足，不得不有待於濾光器之進步及發達；此外，繼續不變之光源，亦常為期望之目標，但此則有時成為困難條件，且常有研究者已具備高價之儀器，僅因瑣碎之光源問題未能解決，卒使實驗不能進行，或研究結果之準確度甚為降低，故此點亦須充分注意。光源對於分光化學之研究，可謂為最重大之一要素。

3. 波長分光計 用途甚廣，用法簡單，且能施行分析之波長分光計，其最普通者有附屬恆偏向式 (constant deviation type) 稜鏡，英國希爾格公司 所製者最受歡迎。此外，價格甚高，但極堅牢者，有德國卡爾察司公司 所製之化學家專用之繞射光柵 (diffraction grating) 分光計，

且有附屬照相機(camera)。

第 20 圖表示其外觀，其照相機可用 9×12 cm. 之乾片，第三章第 11 圖即用此分光計所攝取之濾光器吸收照相，如用乾片之感光能力佳者，可觀察 $3700 \sim 7300 \text{ \AA}$ 波長之範圍；英國製品中亦有繞射光柵波長分光計，大致與此相同。試簡單說明第 20



第 20 圖 繞射光柵分光計

(有附屬照相機德國蔡司公司製)

圖。 SP 為細縫 (slit), J 為焦點之調節器, PR 為繞射光柵 (1 mm. 中有 600 線) 及相連之反射稜鏡, 光線即由此而入照相機; Q 用以變更乾片握持器 (holder) K 之方向, A 為記錄波長於乾片上之記錄器, D 可使乾片上下移動, WJ 為調節波長紀錄之柄 (handle)。不用為照相機, 而用為波長分光計時, 則可除去 PR 之反射稜鏡, 僅連結繞射光柵, 用目鏡 (ocular) 觀察, 又可任意轉動波長刻度圓筒 M , 而求輝線之波長; 如須測定紫外部, 則可換入石英製之稜鏡而觀察之。

4. 石英分光攝譜儀 上記之分光計雖為便利, 但尚有更便利之儀器, 其照相範圍更大, 石英稜鏡為固定, 紅外部至紫外部可攝於一乾片上。第 21 圖即為此攝譜儀之英國希爾格公司所製者, 構造堅牢, 在世界上需要甚廣。此儀器對於化學家最為適用, 一次調整 (adjust) 之後, 即可長久不變。第 21 圖為 B 式, 可攝自紅外部至紫外部約 20 cm. 長之



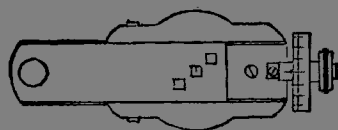
第 21 圖

石英分光攝譜儀(英國希爾格公司製)

光譜，乾片大 10×4 cm. 圖中 *A* 為光源之弧光燈(arc lamp)，*B* 為聚光器(condensor)。

(1) 利用此攝譜儀，可由發射光譜檢查試料中之微量含有物。在此定性光譜分析中，普通於第 21 圖 *A* 處連接碳電極。此碳須其質堅硬，德國西門子(Siemens)公司製之直徑約 6 mm. 者，甚為適當。碳極一端須鑿直徑約 2~3 mm.，深約 2~3 mm. 之小孔，而後用鹽酸充分洗滌之。更換鹽酸多次，至煮沸時，其液不着色而止，然後以蒸餾水反覆洗滌數次，乾燥，而備應用。如此所精製之碳棍，用為兩極，通電流而發生電弧，則陽極漸成凹形，陰極漸成凸形，故普通裝置陽極於下，陰極於上。

攝取發射光譜照相之時，以有三小窗之特殊金屬板(第 22 圖)掩蓋於攝譜儀之細縫前，可攝互相連接之光譜照相三段。此小窗中之最



第 22 圖

掩蓋細縫之金屬板(上有小窗)

下者用以攝取碳極之光譜照相，蓋碳極雖以上述之方法充分洗滌，亦含

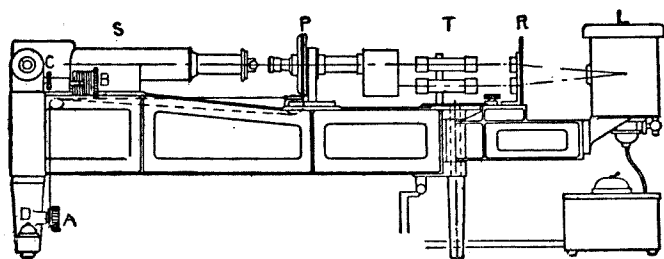
有不純物，故仍有知其光譜線之必要，不然，則其光譜線與檢體中之元素光譜線相混而不易辨。中央之小窗用以攝波長已知之金屬光譜。普通採用鐵之弧光譜，因其在波長之各部皆有多數光譜線，且其波長皆有詳細之測定。碳陽極（下方）一端之小孔中，裝入少量之檢體，然後利用上部之小窗攝其弧光譜照相。實驗時如以手指接觸碳電極之尖端，或使鐵粉附着於其表面，則光譜中有鈉之 *D* 線或鐵之弧光線出現，而使分析結果曖昧不準確，故照相實驗時極須注意。已用一次之碳電極即不能再用，故須於洗滌之前，切斷成 2~3 cm. 之短條，方不至於浪費。如此所得之光譜照相，欲測定其表示檢體成分中光譜線之波長時，須依第四章測定光譜線項內所述之方法，利用比長器（第 28 圖）而行之。此種定性分光分析法，固可用為獨立之分析法，但亦可用為一種便利之補助方法，以檢查化學分離結果之是否完全。

(2) 石英攝譜儀之第二利用方法，即吸收光譜照相。如第三章吸收光譜之觀察項內所述，置貝利 (Baly) 管（第 8 圖）於光源及攝譜儀細縫之間，利用管上之 1~100 mm. 刻度可自由變更其液層之厚，故普通能攝液層不同之吸收光譜約 25 種於同一乾片上，第 9 圖之偶氮苯 (azo-benzene) 吸收光譜照相即其一例。

吸收照相之露光時間，由於溶液色彩之不同，而稍須變更，大致言之，約需一分鐘。但鐵弧光之發射光譜照相僅需 20 秒。利用碳電極之光譜照相時，因其目的為定性，故須注意攝取其檢體蒸汽之照相。

5. 分光光度計 分光光度計 (spectrophotometer) 之目的，為定量的測定光線之吸收，即測定其吸光係數。

此儀器雖有各種型式，但最宜於化學家之應用，且較為新式者，有美國納庭(P. G. Nutting)所設計之納庭分光光度計。光度以目測之，故應用範圍僅限於可見光線，但經一度之調整，即用法頗為簡單。第23圖為英國希爾格公司所製者，可與波長分光計聯合而用之。圖中S為分光計，P為分光光度計，T為吸收管，R為平行機(paralleling device)，L為光源；分光計為備有恆偏向稜鏡者，其分光光度計轉動板可以近於觀察者之A操縱之；B為波長刻度圓筒，C為焦點調整器，D為照相電鍵。此分光光度計之各部分皆備於觀察者之身傍，故其統制甚為便利。光源



第23圖

納庭分光光度計配置圖(英國希爾格公司製)

可用百燭光之點光燈(pointolite lamp)或鎢絲燈。吸收管T有二，為溶液及溶劑之容器。由光源L射出之光線經過平行機R，而成同光度同方面之二光線束，通過等長之吸收管T，其溶液及溶劑之透過光線，各由不同之窗而入分光光度計。光源L及平行機R之距離雖有適當之調節，方能使光線之方向相同，故須注意。光度計P中備有偏極稜晶(polarizing prism)，菱形稜晶及轉動尼科爾稜晶(Nico's)；此轉動尼科爾稜晶為光度計之最重要部分，由其轉動(rotation)可使通過溶液之光

線及通過溶劑之光線成某種比率，且可使其光度比任意變化。光度計之轉動板上，刻有表示轉動角 θ 及 $2 \log \tan \theta$ 數值之度數；前者可正確測至 $1/2$ 度，後者可至數字第二位。通過分光光度計後之光線，即射入聯結之波長分光計。波長分光計中可用目鏡 (ocular) 觀察上下並列通過溶液之光線及通過溶劑之光線。

設轉動泥科爾稜晶之轉動角為 θ 度時，兩光線之光度相等； I_a 為通過溶液之光線， I_b 為通過溶劑之光線，各表示通過溶液及溶劑後一瞬間之狀態，則此二者與泥科爾稜晶之二光線之消光 (extinction) 比率成比例，故有次之關係：

$$I_a/I_b = \cos^2\theta/\sin^2\theta = 1/\tan^2\theta$$

又溶劑可視為無限大稀釋 (dilute) 之溶液，故如第三章中光線吸收定律項內所述，依據本生羅斯苛 (Bunsen-Roscoe) 之式，

$$I_a/I_b = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$$

吸光係數 ϵ ，溶液之濃度 c ，液層之厚 d 。由前二式之關係，取其對數，則得下式：

$$\log I_a/I_b = -2 \log \tan \theta = -\epsilon \cdot c \cdot d$$

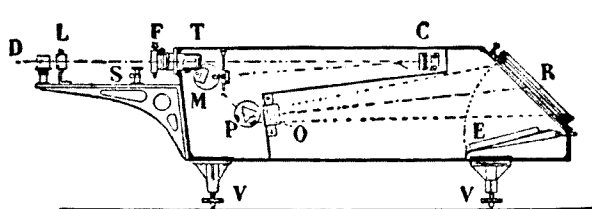
$$\therefore \epsilon = 2 \log \tan \theta / d \cdot c = n / d \cdot c$$

溶液之濃度 (c) 及液層之厚 (d) 為已知，故測定 $2 \log \tan \theta$ (即 n)，即可計算吸光係數之數值。此種測定，可以任意之可見光線行之，故聯結波長分光計，而順次變更光線之波長，即可測定對應溶液之吸光係數。在前記之式中， ϵ 為已知時，如知 n 及 d ，即可求濃度，故此法亦可應用於色度 (colorimetry) 分析。

其次有法國綽本衣望 (Jobin-Yvon) 式石英分光光度計照相機者，即由該公司製之石英攝譜儀及物列斯 (Vlès) 式分光光度計所構成，乃測定吸光係數用之分光照相機也。此儀器利用光闌 (diaphragm) 以調節光量，為其特色。第 24 圖即其構造圖。 D 為石英直角稜鏡，可自由裝置或取下；欲移動光源之位置或欲比較二光源之強度時，利用 D 即可免

除屢次變更光源位置之不便。 L 為石英聚光透鏡 (condenser)， S 為載溶劑或溶液

容器之臺， F 為



第 24 圖

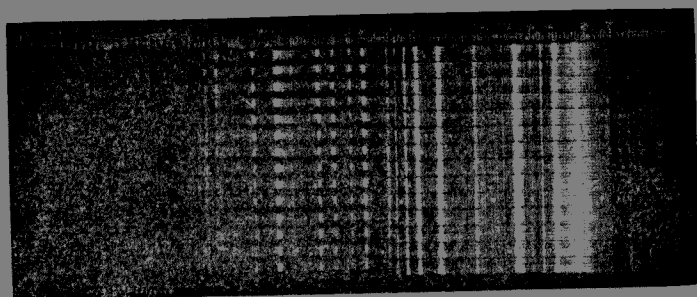
綽本衣望式石英分光光度計照相機之構造

水平之細縫，掩蓋 F 之金屬板上有二小窗，不移動乾片 (R) 之位置，而使此金屬板上下時，可攝相連之二光譜照相。 T 為石英發散透鏡 (diverging lens)，可由儀器外部以螺旋調節之。 C 為固定之凹面鏡，自細縫射入之光線由此變為平行光線，其調節以 T 行之，即利用 C 下之凹面鏡及 T 使焦點至 F 之位置。 M 為平面鏡，調準此儀器時，可用螺旋沿與紙面 (1) 平行及 (2) 垂直之方向轉動；即 (1) 時可上下調準光譜與附屬之波長刻度 (E) 相合，(2) 時可前後調準而使與照相機之窗相合。 P 為科紐 (Cornu) 之稜鏡，其高 45 mm.， O 為石英透鏡， P 及 O 均為固定。 R 為乾片握持器，插入其中之乾片為 9×24 cm.，光譜寬約為 2 mm.，長 20 cm.，可攝取之波長範圍大致為 $210 \sim 700$ m μ 。此握持器可向垂直於紙面之方向移動，利用附屬之物列斯 (Vlès) 器，可使之固定於 15 種

位置，每位置可利用細縫前金屬板之上下，而攝相並之二光譜照相。其中有一位置須攝波長刻度之照相，故可以所餘之 14 位置，共攝 28 光譜照相。 E 為波長刻度，攝取溶劑及溶液之光譜照相時，置於第 24 圖所示之位置；欲攝波長刻度於乾片上時，可移動其柄，而置於乾片之下，再用小電燈為光源而照相。 C 之前有（構造圖中略而未載）光闌，其調節可自儀器外部行之。此光闌之高為一定，但其寬可任意開閉至 27 mm.。光闌所開之寬度，可用螺旋正確測定至 $1/100$ mm.。

第 24 圖之儀器，其主要部約長 120 cm.，高 35 cm.，寬 12 cm.。吸收光譜照相時，光源須能於相當長時間保持一定之強度，且須能發射連續光譜，方為適當。適合此條件者為汞弧光燈，常壓汞燈或氫發光管。光源須保持一定之強度外，露光時間亦須完全一定，故於聚光透鏡 L 及容器臺 S 之間（近於 L ）置一普通照相機所用之光開關（shutter），則結果甚佳。露光時間之測定，如用節拍器（metronome），則較停錶（stop-watch）更為準確。溶劑及溶液均置於長度一定之容器中。此容器有正確之容積（例如 $20 \times 30 \times 50$ mm.），其通過光線之面為石英板，他一邊面則為玻璃板，全體以石蠟（paraffin）等物膠結而成立體。細縫之小窗，一方通過自溶液射來之光，他方通過自溶劑射來之光，然後置乾片於適當之位置，上下移動細縫前之金屬板，即可攝取第 25 圖之二光譜相並之吸收照相。

設溶液之吸收照相時，光闌之面積為 A ，溶劑之吸收照相時，光闌之面積為 A_0 ，其他之條件完全相同，則達於乾片上之光線之光度各為 I 及 I' 。在此儀器，其光線之通過量可視為與光闌之面積成比例，故如



第 25 圖

[Cr(NH₃)₆(H₂O)]Cl₃ 之吸收照相(1/500 mol 克分子)

通過溶液後光之強度為 I ，通過溶劑後光之強度為 I_0 ，則應有次式之關係 (a 為比例常數)：

$$IA = a \cdot I' \quad \text{及} \quad I_0 A_0 = a \cdot I_0'$$

比較此二光譜時，如照相片上波長 λ 之還原銀質點之密度相等，則同一照相片以同一條件顯像，故其密度之相等，即表示激發光線強度之相等。

$$\therefore \quad I_\lambda = I_0' \lambda \quad \text{則} \quad I_\lambda A = I_0 \lambda A_0$$

$$\therefore \quad I_\lambda / I_0 \lambda = A_0 / A$$

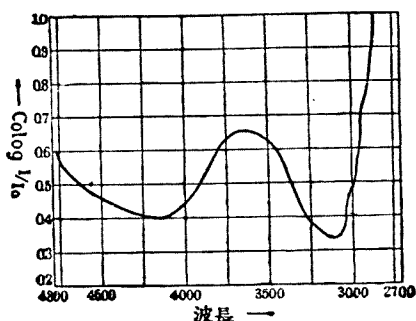
又溶液之吸光係數 ϵ 及溶液之濃度 (克分子數) c ，液層之厚 (cm.) d 及 $I_\lambda / I_0 \lambda$ 之關係，如前所述，

$$\text{Colog } I_\lambda / I_0 \lambda = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \therefore \quad \epsilon = \text{Colog } I_\lambda / I_0 \lambda \div c \cdot d$$

但 $c \cdot d$ 為已知數，故測定 $I_\lambda / I_0 \lambda$ 即可求波長 λ 之吸光係數 ϵ 。在此儀器 $\text{Colog } I_\lambda / I_0 \lambda = \text{Colog } A_0 / A$ ，而 A 及 A_0 可任意決定，故 $\text{Colog } A_0 / A$ 亦可變更。順次變更 $\text{Colog } A_0 / A$ ，而攝其吸收照相如第 25 圖，求其乾片上之等密度點，則可獲 $\text{Colog } I / I_0$ 及波長為縱橫軸之吸光係數曲線。

第 26 圖即第 25 圖吸收照相之吸光係數曲線。

此儀器之光闌，其高為一定，故其面積與寬成比例。對於溶液及溶劑變更，光闌之寬如次表，則可變更 $\text{Colog } A/A$ 。即 $\text{Colog } I/I_0$ 自 0.1 至 1.0。實際之實驗程序如次。先使光源之



第 26 圖

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ 之吸光係數曲線

Colog I/I_0	光 闌 之 幅 (mm.)		Colog I/I_0	光 闌 之 幅 (mm.)	
	溶 劑	溶 液		溶 劑	溶 液
0.10	11.52	14.50	0.45	7.00	19.75
0.15	10.80	15.25	0.50	6.48	20.50
0.20	10.10	16.00	0.60	5.53	22.00
0.25	9.42	16.75	0.70	4.69	23.50
0.30	8.77	17.50	0.80	3.96	25.00
0.35	8.15	18.25	0.90	3.27	26.00
0.40	7.56	19.00	1.00	2.70	27.00

強度，露光時間及液層之厚皆固定於同一條件下，然後加入溶劑於容器中，以細縫之第一小窗觀察之；利用物列斯 (Vièb) 之儀器，使照相片每次約移動 5 mm.，順次依此表所示光闌幅之變更，連續攝溶劑之光譜照相十四段。其次以細縫之第二小窗觀察，充滿溶液於同一容器中，移照相片至與溶劑照相時相同之位置，再依前表變更光闌之幅，連續攝溶液之吸收照相 14 段；最後可攝波長之標度於照相片之一端。第 25 圖

即用此實驗法所製。

求吸收照相片上之等密度點時，大致可用目測。即製一以毛玻璃 (ground glass) 掩蓋之小箱，內裝一電燈，置吸收照相片於毛玻璃上，而以目測求其等密度點。法國綽本衣望公司製之喬治貝爾 (Georges-Bayle) 式等密度計，亦可利用。

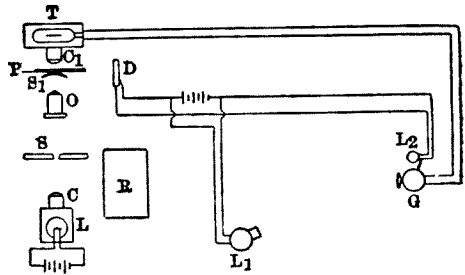
其次，利用轉動窗 (rotating sector) 之開度，調節光線之量，與通過溶液之光線錐共同照相於照相片上，再比較其照相片之密度，亦為最常用之測定吸光係數之方法。英國希爾格公司已有應用此法之分光光度計。又有魯意士 (J. Lewis) 式轉動窗分光光度計者，其原理與前記法國製品完全相同，故從略。

利用最近發達之光電管 (photo-cell) 而測定光度者，有光電分光光度計 (photo-electric spectrophotometer)。其測定不需照相片時之長時間，且不限於可見部，為其特長。實驗之精密度依光電管之感度而變更，光之感度又依光之波長而異，故純粹之單色光極為必要。光電管對於某單色光之感度低時，則此單色光非甚強不可，且因此而發生弱電流之測定，在實驗上常有困難，故對於溶液之吸收光線之測定，甚為不便。但對於光電管之感度大之波長，則此種光度計，可用以施行吸光係數之精密測定，或用以研究光化學反應進行時溶液之反應狀況。

6. 顯微光度計 光譜照相完成之後，可用顯微光度計 (microphotometer) 檢查其線之強弱及感光之程度。此儀器能擴大光譜線之照相，而自動記錄。

第 27 圖為日本理化學興業會社所製之顯微光度計之大略構造。L

爲小電燈光源， C 爲使 L 之光射入細縫之聚光器， O 爲顯微鏡之物鏡 (objective)，可使細縫結極小之像於照相片上。通過細縫 S_1 及照相片之光，因聚光透鏡 C_1 而集中於真空熱



第 27 圖 顯微光度計之構造

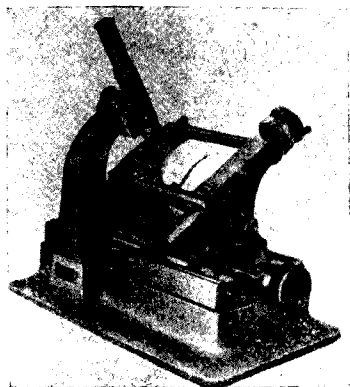
電堆 (thermopile) T 上； T 連接於敏感電流計 (galvanometer) G ，此電流計之小鏡可使電燈 L_1 之單絲 (single filament) 之像反射於轉動暗箱 R 上。光譜照相片 P ，由於小電動機之作用，以適當之速度移動，故通過照相片而達於熱電堆之光，與照相片之感光程度相應而發生強弱，使熱電堆之電動勢 (electromotive force) 變化，而影響於電流計 G 。暗箱 R 中，有捲成圓筒狀之感光紙，與照相片 P 作關聯運動，其轉動方向與起因於電流計 G 之光點移動成直角，故照相片 P 之感光濃度之變化，可記錄而成曲線。 D 圓板固定於照相片 P 之移動軸上，與連接之電燈 L_2 共爲精密記錄 P 移動於感光紙上之儀器，照相片握持器 (holder) 固定於水平位置，可向鉛直方向移動 50 mm.，故能順次記錄數列之光譜照相於同一照相片上。照相片之最大移動爲 60 mm.；可記錄於感光紙之長度，爲照相片移動之 16 倍及 7 倍二種；感光紙長 450 mm.，寬 120 mm.。

德國卡爾察司公司製之光電記錄光度計 (photo-electric recording photometer)，其光學的設備與第 27 圖之構造相同，但對於照相片之移

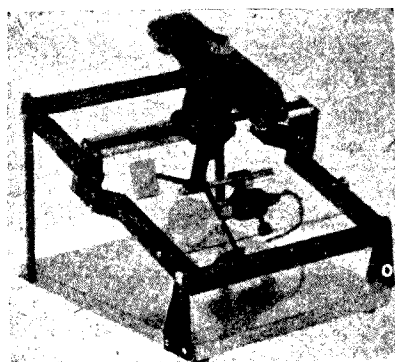
動，尙有更精巧之設計。此外，荷蘭啓普綽年 (Kipp-Zonen) 公司之製品，亦極著名，有 AB 二式，爲利用同一原理所製者，但 A 式較 B 式精密程度更高。荷蘭製品之附屬電流計極優良，可稱爲其特長。

7. 測微計 (比長器) 測微計可擴大光譜照相至 7~10 倍，而施行觀察。此器利用已知之波長而比較，故亦稱爲比長器 (comparator)。

第 28 圖爲日本理化學興業會社製之比長器，有 0.001 mm. 之精



第 28 圖 比長器



第 29 圖 魯意士式比長器(英國製)

密度。利用此儀器可測定 12 cm. × 16.5 cm. 之照相片上之波長，其法在第四章光譜線之測定項內已有說明。第 29 圖爲魯意士 (J. Lewis) 式比長器，外觀雖與第 28 圖所示者稍有不同，但對於發射光譜之研究，甚爲便利。

應用 X 射線化學

第一章 緒言

「應用 X 射線化學」即 X 射線對於工業化學之應用，假如不明其真相，僅論其應用，則有「贈狂夫以寶刀」之危險。故本篇中先述其基礎，即 X 射線物理學及物理結晶學之要旨，次述裝置論及研究方法論，而最後討論其對於化學及化學工業之應用。

X 射線自 1895 年北歐科學家 Wilhelm K. Röntgen 所發見以來，至 1912 年以前，尚不出暗中摸索之範圍，在應用方面，僅利用其透過力以作簡單之診斷而已。但至 1912 年 6 月，M. V. Laue 發見 X 射線之繞射(diffraction)現象，自是以後，其應用始逐日發展。即在 X 射線之透視性外，復能利用其繞射效應，而探知物質內部之構造，始發揮其偉大之應用力。

X 射線在化學上之主要應用；為利用 X 射線繞射法及由此發展之 X 射線分光法。此等應用皆以“勞厄斑 Laue-spots”為源泉而發生。故應用 X 射線化學之發祥年可謂為 1912 年。試追溯 X 射線繞射法之起源於次。

十九世紀中葉，發生「結晶為游子、原子、分子等成有規則之排列

集團」之空間格子說，又自 Röntgen 之發見以來，由 X 射線性質之研究，漸獲各種信念，因是而發生「X 射線亦能繞射」之思想。蓋自 1895 年 X 射線之發見以後數年，其本質毫不明瞭，僅順次發生各種假說，但如欲由實驗上以折射、反射、偏光等研究證明時，則其苦心全歸無效。在 1910 年前後，始假定其波長為 10^{-9} cm. 以下。同時一方面物理結晶學之空間格子說，亦豫想結晶內質點之平均距離約為 10^{-8} cm.。但皆不出於紙上空談之範圍。M. V. Laue 注目於此點，遂於 1912 年 6 月之學會中發表，⁽¹⁾「如視結晶體為三因次的繞射格子，則可用以干涉 X 射線」，使列席者大為感動。其後 Laue 即指導其助手 W. Friedrich 及 P. Knipping 實驗，卒發見 Laue-spots。以前之紙上空論，至是完全變為實驗科學之領域，此方面之研究突呈活躍之狀況，在理論上及實驗上繼續其應用之偉大發展，以至於今日。

自 Laue 之發見後，W. H. Bragg 及 W. L. Bragg 父子以 X 射線分光計，利用 X 射線之游子化現象，創始普通所謂 Bragg 法，對於結晶之解析，貢獻極有力之新方法。其後至 1916 年，P. Debye 及 P. Scherrer，⁽²⁾又 A. W. Hull⁽³⁾，亦獨立發見粉末結晶法。在此法之發見以前，試料須相當大（約數毫米），且由結晶學上觀之，須為優良之結晶，故其活用範圍極受限制；但自此法發見後，應用甚為自由，故此方面之研究又突飛猛進。

(1) Ann. d. Phys. 41. S. 971. (1929)

(2) Phys. Zft. 17. S. 277. (1916)

(3) Proc. Natl. Acad. Sci. 10. 661. (1916)

利用 X 射線，創始纖維組織之研究方法者，爲西川正治 ⁽⁴⁾；其後 H. Seemann, M. Polanyi, E. Schiebold 等發展轉動結晶法。H. Mark, K. M. Meyer 及 R. O. Herzoy 等應用於纖維素，又擴大其範圍，以研究金屬類之加工。

上述之繞射法迅速發展時，以結晶爲繞射格子之 X 射線分光學又由於 M. Siegbahn 等之努力，而有長足之進展，且與量子力學相提攜，卒至可由 X 射線譜之精細構造，而窺視原子之內部。X 射線分光學之發達迅速，應用於分光分析，自不待言，在今日則已有應用於工業分析之傾向矣。

最近應用 X 射線化學之發展，已達於各種膠質、非晶質或液體、氣體之構造之研究，故一方利用長波長之軟性 X 射線 (soft X-rays)，一方又利用波長極短而反射效果絕大之電子繞射。電子 (或陰極線) 可補 X 射線之不足，故今後之活躍特可期待。日後應用 X 射線化學或須改稱爲應用放射線化學亦未可知。

X 射線之應用僅於廿餘年間有如此偉大之發展者，其理由之一，爲其研究機械類之進步。1913 年 W. D. Coolidge 所發見之陰極加熱式 X 射線管球實爲一極大貢獻。X 射線管球之發達，可使所求波長之 X 射線增大其純粹度及強度。其發達與測定儀器類之精密度及敏感度之增高，X 射線附屬諸儀器 (如真空機等) 之進步，使應用 X 射線化學有今日之狀態。此後其應用必日愈興盛，而對於化學及化學工業之貢獻亦必日益增加。

(4) Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo 7. 131. (1913)

現今通行X射線之應用，可分為四種：

1. 利用X射線對於目的物之作用

玻璃及水晶之着色，由X射線所發生之化學變化之利用等。在今日僅有其初步，故尚須有待於此後之研究。但在醫學上之應用，即X射線治療，最近有顯著之進步，故在工學，尤以工業化學方面，亦有極大之期望。

2. 利用X射線之透過性

在醫學上有X射線診斷。在化學上亦直接或間接繼續有相當貢獻。

3. 利用X射線之分光

利用於元素分析，定性自不待言，定量亦屬可能；因其優點甚多，可用以代替光學的分光分析，已對於多數新元素之發見大有貢獻。又由X射線譜（X-ray spectrum）之精細構造，研究原子之內部構造，亦為此方面之新區域。

4. 利用X射線之繞射

由於繞射法之應用，可決定原子配列，且由此可得各種工業上之重要指示。又如前述，可研究諸物質之集合狀態（纖維組織等），內部之應變（straien），結晶粒之大小等，最近則更發展於液體或氣體構造之研究。此方面之研究，結局可視為應用X射線化學之本體。

第二章 物理結晶學概說

第一節 對稱性 (properties of symmetry)

I. 復原手續 (covering-operation)

由點(points)、線(lines)及面(planes)所集合而成之幾何學的體系，在結晶學則稱為形像 (figure)。關於此形像之對稱性之研究即成物理結晶學之基礎。

凡形像，如施行某種運動手續，則可導於他種形像；但如逆行同一之手續，則可完全重合於原來之形像上。此種手續稱為復原手續。

復原手續可分為使形像發生向右性、向左性之變化之四種，及不使發生如此變化之三種，各以下表中之記號表示之。

第 1 表

第一種復原手續	第二種復原手續
平行移動(Translation) T	反 射(Spiegelung) S
轉 動(Drehung) a (∞)	滑動反射(Gleitspiegelung) S (t)
扭 轉(Schraubung) a (∞ T)	轉 變(Inversion) I
	轉動反射(Drehspiegelung) \bar{a} (∞)

利用上記之復原手續，可獲表示結晶對稱性之最合理結果。

在歷來之結晶學中，對稱要素為次之三種：

1. 對稱點(centre of symmetry)
2. 對稱面(plane of symmetry)
3. 對稱軸(axis of symmetry)

且對稱軸以 $\frac{2\pi}{n}$ 爲其週期，而更有次之四種：

$n=2$ 二次軸(digonal axis)

$n=3$ 三次軸(trigonal axis)

$n=4$ 四次軸(tetragonal axis)

$n=6$ 六次軸(hexagonal axis)

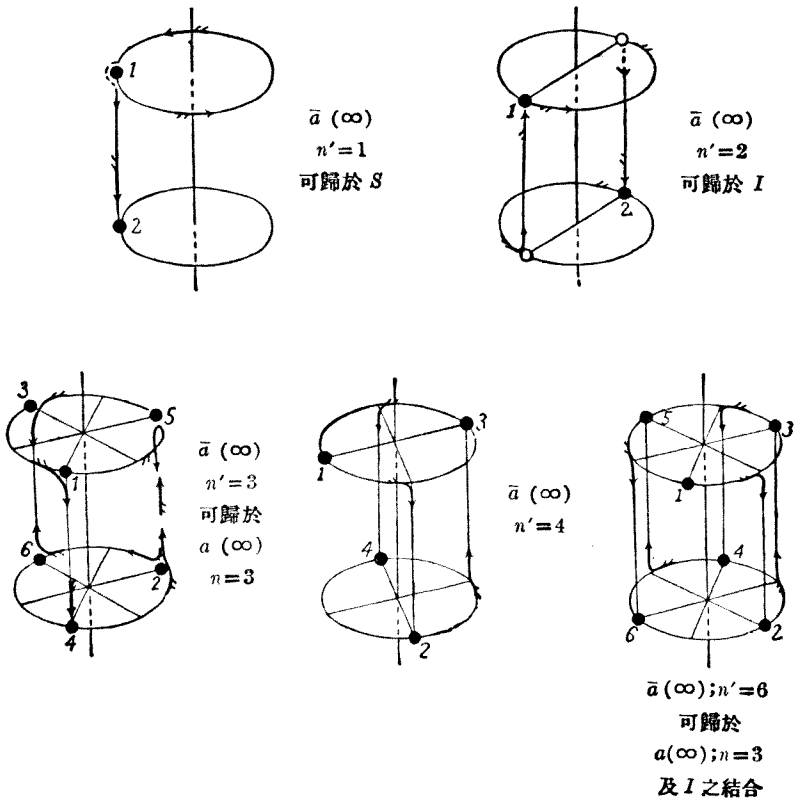
n 之數本可爲5(pentagonal)或7(septagonal),但在結晶中決不能出現。然在動植物中,則如梅花、海盤車等,其例甚多。

歷來皆以上記之六對稱要素及其結合,而表示結晶之對稱性之全體。但其後始知爲不充分,而由Curie夫人發表一新對稱軸,故對稱性之表示始完成。是即前述第1表中施行 $\bar{a}(\infty)$ 之軸,其週期爲 $\frac{2\pi}{n'}$,而 n' 爲4之時。

上述之對稱軸如自復原手續言之,則極簡單。即第1表之7種手續中,直線距離尚未導入於形像之對稱,故有 $a(\infty)$, S, I及 $\bar{a}(\infty)$ 之四種殘留。且 $\bar{a}(\infty)$ 中, $n'=1$ 與S一致, $n'=2$ 與I一致, $n'=3$ 與 $a(\infty)$ 中之 $n=3$ 相同。最後 $n'=6$ 可歸於 $n=3$ 及I之結合。故形像之對稱性結局,可以次述八種類之組合,而完全表示之。

$a(\infty)$ 之 $n=1, 2, 3, 4, 6$

$\bar{a}(\infty)$ 之 $n'=1, 2, 4$



第 1 圖

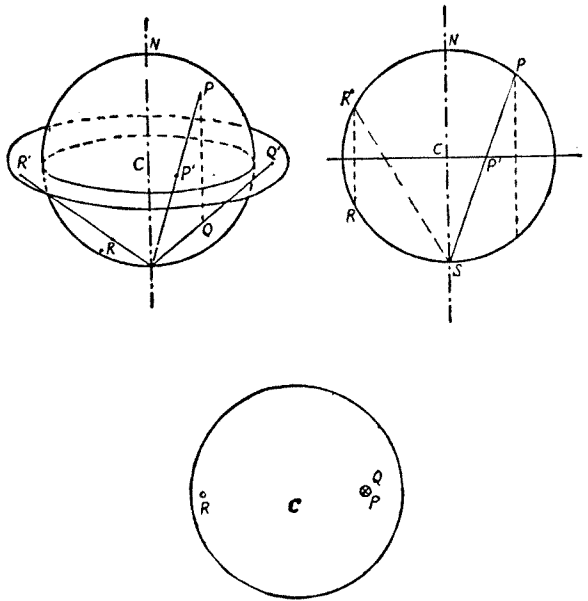
II. 實體投影法 (stereographic projection)

同種類之結晶，其外形雖千變萬化，但其對稱性必為一定。對稱性即包含上述之對稱要素，故僅測定結晶之面角，即可判定其對稱性。故如想像結晶之各面外接於某球體，則可以外接點表示此結晶。以適當之方法，使此外接點投影於平面上，而記載結晶，則最為便利。投影法普通

用實體式。試略述此投影法於次。

第 2 圖之球 NS 爲外接於結晶面之球，以其南極 S 爲極 (pole)，而投影於赤道面上。故外接點在北半球上之結晶面，投影於赤道圓內，而外接於南半球之面，則投影於圓外。但投影於赤道圓外，則甚不便，故南半球上之點，皆於

赤道面施行 S ，移於北半球，而投影於圓內。北半球上之點以 X ，而移自南半球之點則以 O 示之。如用此投影法，則球上成圓者，其投影圖上亦成圓，球上所成之角度在投影圖上亦不變更。此二性質甚爲重要，在後述之 Laue 法中



第 2 圖

有其利用。以上述之方法表現結晶型時，僅示其對稱性即可，故對稱軸以其穿透上述投影球 NS 之點之投影圖表示之。且 ●▲◆各表示 $n=2,3,4,6$ 而 ⊕⊙各表示 $n'=4,6$ 之軸穿透 NS 球處之投影點。其實例如第 5 圖所示。

III. 結晶面及結晶軸

表現結晶面及結晶軸時，就晶體內選定適當之坐標軸(co-ordinate axes)，利用此軸所準據(refer)之指數而表之即得。設第 3 圖中，以 \overline{OA} ， \overline{OB} ， \overline{OC} 為坐標軸， O 為原點(origin)，而各軸長之單位為 a, b, c 。是時 ABC 面如依據此軸，而 $OA = \frac{a}{h}$ ， $OB = \frac{b}{k}$ ， $OC = \frac{c}{l}$ ，則以 (hkl) 為 ABC 面之記號； h, k, l 稱為密勒指數 (Miller's indices)。例如

第 3 圖之 ABC

面為 $\left(\frac{1}{3} \frac{1}{4} \frac{1}{2}\right)$ ，

即記為 (436) 。在

普通結晶上所出

現之面，其 $h, k,$

l 為零及正負之

整數，且大概為 b

以下之數，關於

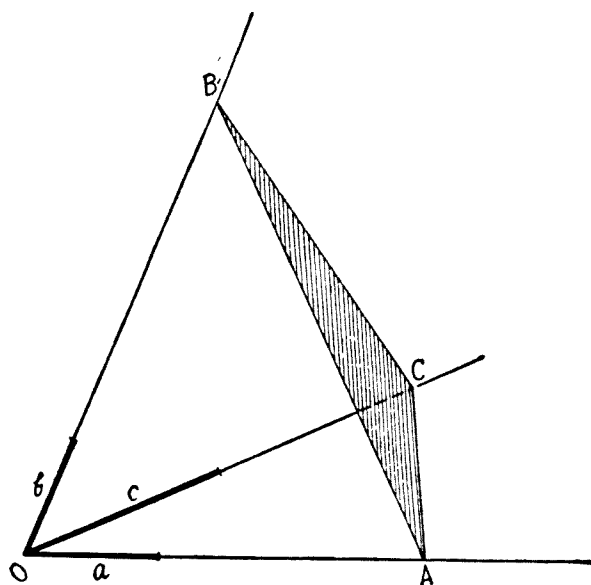
結晶軸，亦以同

樣之方法，決定

其密勒指數 $h, k,$

l ，而以 (hkl)

記之。



第 3 圖

設有 $(h_1 k_1 l_1)$ 及 $(h_2 k_2 l_2)$ 之二面，置原點於其交線上，而坐標軸長之單位為 a, b, c ，則此二面之交線可由各面之聯立方程式而求之。即

$$\begin{cases} \frac{h_1 x}{a} + \frac{k_1 y}{b} + \frac{l_1 z}{c} = 0 \\ \frac{h_2 x}{a} + \frac{k_2 y}{b} + \frac{l_2 z}{c} = 0 \end{cases}$$

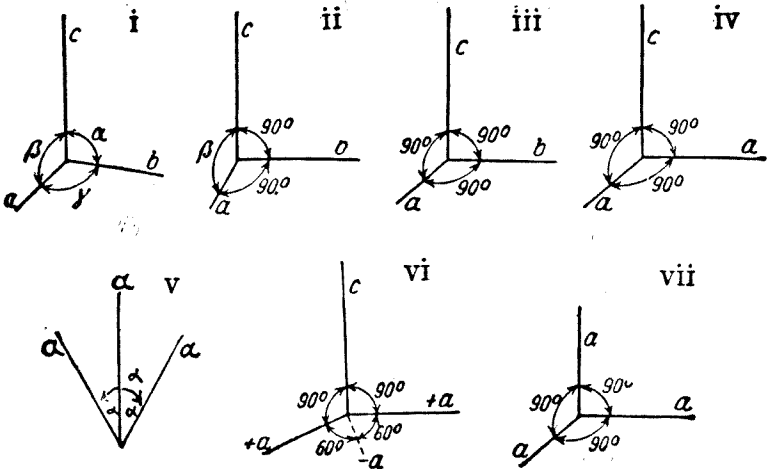
∴

$$\frac{x}{a \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}} = \frac{y}{b \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}} = \frac{z}{c \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}}$$

即

$$\frac{x}{u} = \frac{y}{v} = \frac{z}{w}$$

故 u, v, w 為二面之交線即晶帶軸(axis of zone)之指數, 而此軸可記為 $[uvw]$ 。



第 4 圖

- i. triclinic system 三軸異長； $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$
- ii. monoclinic system 三軸異長； $\beta > 90^\circ$
- iii. orthorhombic system 三軸異長；三軸直交
- iv. tetragonal system 二軸等長；三軸直交
- v. rhombohedral system 三軸等長； $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- vi. hexagonal system 有於一平面內以 120° 相交之三軸(等長)及與之直交之一軸(異長)。普通記各軸為 a_1, a_2, a_3, c 而對應之密勒指數為 (h, k, k', l) 。但 k' 由於 h 及 k 而決定。
- vii. cubic system 三軸等長；三軸直交

其次，以 $[u_1, v_1, w_1]$ 及 $[u_2, v_2, w_2]$ 之二軸而決定之面為

$$\begin{cases} a u_1 + b v_1 + c w_1 = 0 & (\text{含 } [u_1, v_1, w_1] \text{ 之條件}) \\ a u_2 + b v_2 + c w_2 = 0 & (\text{含 } [u_2, v_2, w_2] \text{ 之條件}) \end{cases}$$

∴

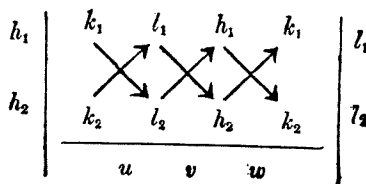
$$\frac{a}{\begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix}} = \frac{b}{\begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix}} = \frac{c}{\begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}}$$

即

$$\frac{a}{h} = \frac{b}{k} = \frac{c}{l}$$

故 h, k, l 為所求之面之指數，而其面為 (hkl) 。

實際計算時，則如下：



即使二面（或軸）之指數上下相重，順次列記二次，省略兩端而依矢號相乘，向上之矢為負，向下之矢為正，取其和而求新指數。

例如以 $[110]$ 及 $[\bar{2}01]$ 而決定之面為

$$\begin{array}{c} 1 \\ \bar{2} \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 1 & 1 \\ \begin{array}{ccc} \nearrow & \nearrow & \nearrow \\ \searrow & \searrow & \searrow \end{array} & & & \\ 0 & 1 & \bar{2} & 0 \end{array} \right| \begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 & \bar{1} & 2 \end{array}$$

即 $(1\bar{1}2)$ 。

第二節 結晶之構造(structure of crystals)

I. 晶系(crystal-system)

結晶體可由面角之測定，依其軸而分為類系 (coordinate system)

7 種。即：

三斜晶系(triclinic system)

單斜晶系(monoclinic system)

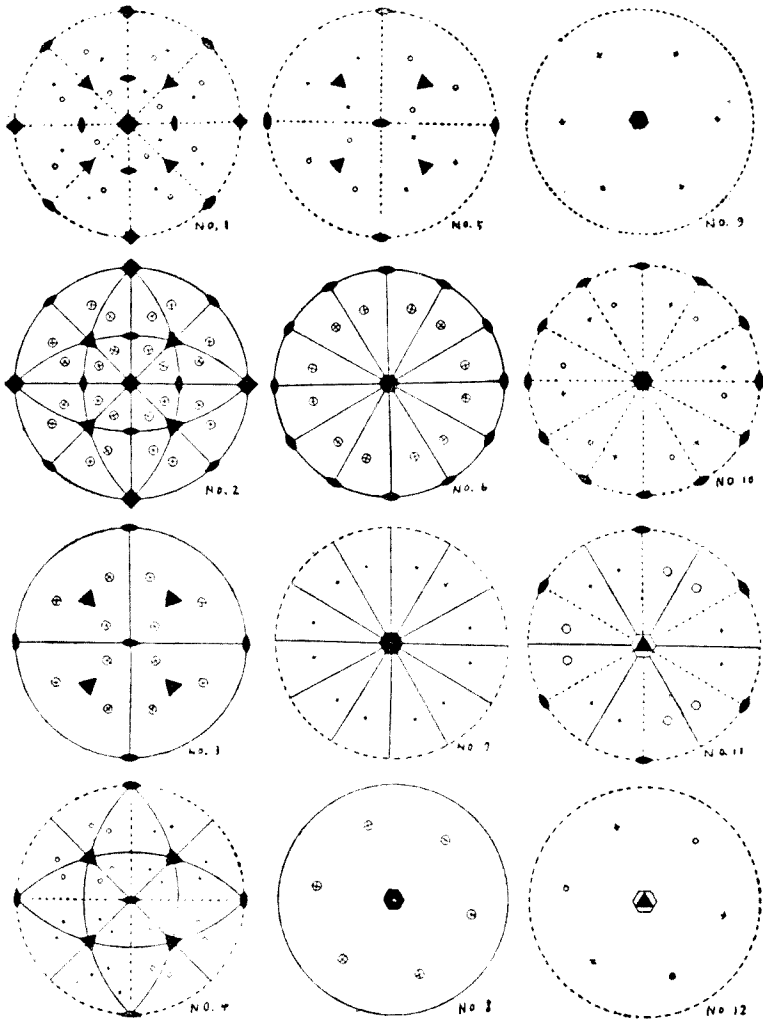
斜方晶系(orthorhombic system)

正方晶系(tetragonal system)

菱面體晶系(rhombohedral system)

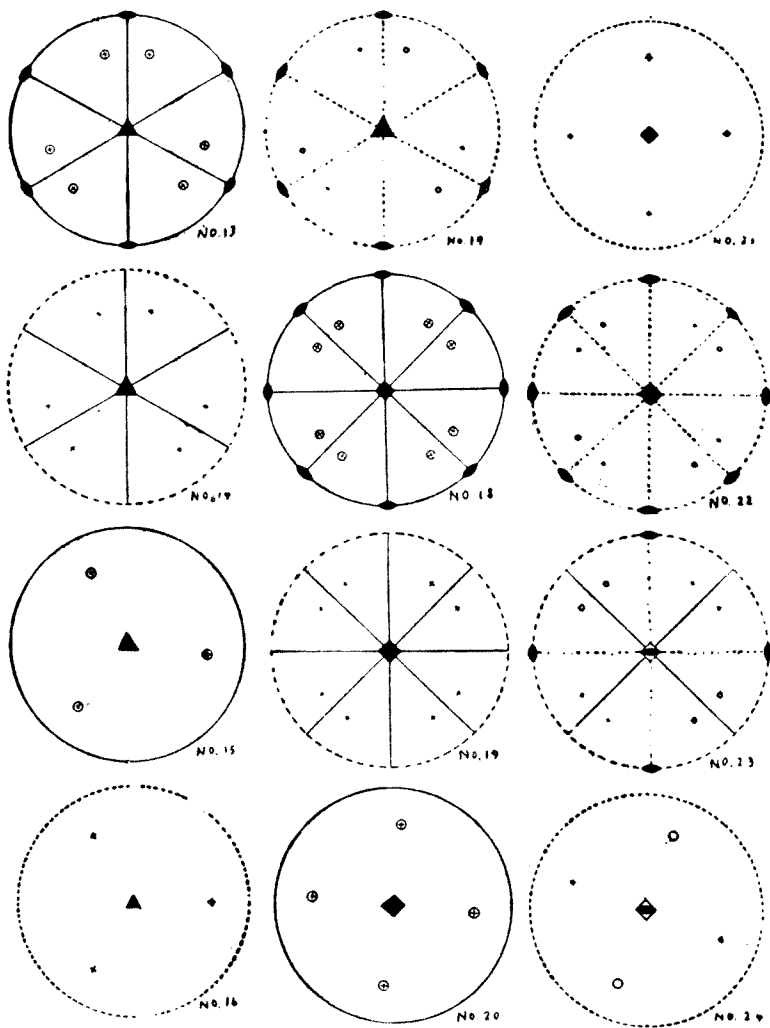
六方晶系(hexagonal system)

立方晶系(cubic system)



第 5 圖

- | | | | | |
|-----------|-----------------|------------------|------------------|--------------|
| I. 等軸晶系. | No. 1. O | No. 2. O_h | No. 3. T_h | No. 4. T_d |
| | No. 5. T | | | |
| II. 六方晶系. | No. 6. D_{6h} | No. 7. C_{6v} | No. 8. C_{6h} | No. 9. C_6 |
| | No. 10. D_6 | No. 11. D_{3d} | No. 12. C_{3i} | |



III 菱面體晶系. No. 13. D_{3h}

No. 14. C_{3v}

No. 15. C_{3h}

No. 16. C_3

No. 17. D_3

VI. 正方晶系.

No. 18. D_{4h}

No. 19. C_{4v}

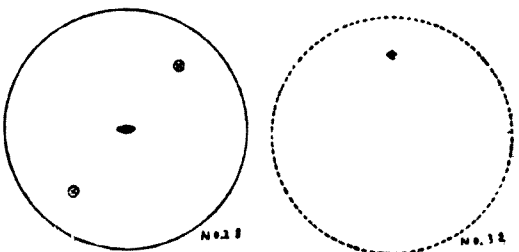
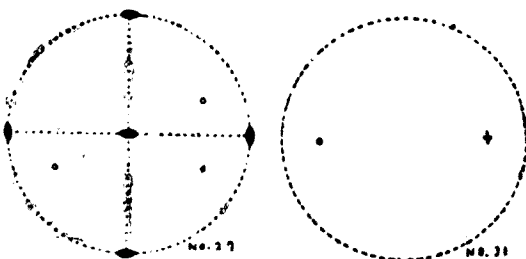
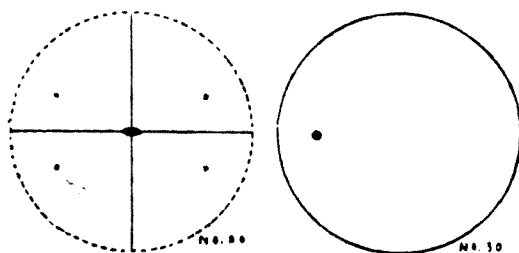
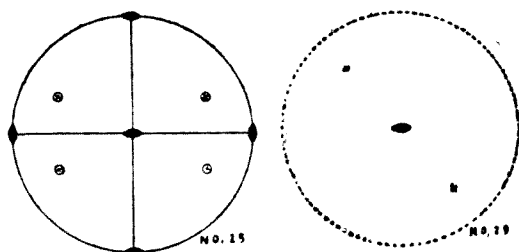
No. 20. C_{4h}

No. 21. C_4

No. 22. D_4

No. 23. D_{2d}

No. 24. A'_4



- | | | | |
|-----------|------------------|------------------|----------------|
| V. 斜斗晶系. | No. 25. D_{2v} | No. 26. C_{2v} | No. 27. D_2 |
| VI 單斜晶系. | No. 28. C_{2h} | No. 29. C_2 | No. 30. A'_1 |
| VII 三斜晶系. | No. 31. A'_2 | No. 32. C_1 | |

II. 點羣 (point groups)

面角之測定以外，尚可利用溶解速度、腐蝕模樣、雙折射、壓電 (piezo-electricity)、導熱度等物理或化學的諸性質，與結晶軸方向之關係，而使屬於同一結晶系之結晶，更詳細分類。此時所出現之對稱要素，不含直線距離之大小，故僅為 $a(\infty)$ ， $\bar{a}(\infty)$ 及其結合，由是可獲第 2 表所示之類系 32 種。此等皆為以無形之點，施行上述之手續而發生之類系，故稱為點羣 (point groups)。其實體投影圖如第 5 圖。

第 2 表

點羣 (Point Groups)

			i	h	v	d
n = 1	Cyclische-gruppe	(32) C ₁				
		(29) C ₂	(28) C _{2i} → "		(26) C _{2v}	
		(16) C ₃	(12) C _{3i}	(15) C _{3h}	(14) C _{3v}	
		(21) C ₄	(20) C _{4i} → "		(19) C _{4v}	
		(9) C ₆	(8) C _{6i} → "		(7) C _{6v}	
n = 2	Dieder-gruppe	(97) D ₂	(25) D _{2i} → "		→ "	(23) D _{2d}
		(17) D ₃	(11) D _{3i} → "	(31) D _{3h} → "		→ "
		(22) D ₄	(18) D _{4i} → "		→ "	→ "
		(10) D ₆	(6) D _{6i} → "		→ "	→ "
n = 3	P = 3	(5) T	(3) T _i → "		→ "	→ (4) T _d
	P = 4	(2) O	(2) O _i → "		→ "	→ "
		(30) A' ₁ = E				
		(31) A' ₂ = C				
		(24) A' ₄				
	32	11	3	10	2	4
						2

p: 轉動軸之轉動週期。

n: 轉動軸本身, 轉動於其直角軸周圍之週期。

i: 1

d: $a(\infty)$

h: 水平反射面之 S

v: 垂直反射面之 S

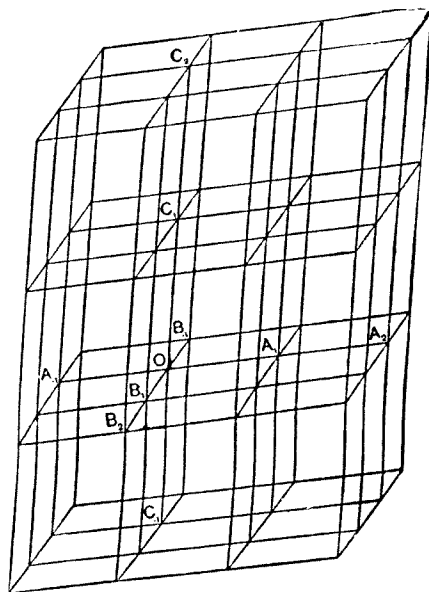
第 2 表之附表

crystal system	point groups
cubic system	1—5
hexagonal „	6—12
trigonal „	13—17
tetragonal „	18—24
rhombic „	25—27
monoclinic „	28—30
triclinic „	31—32

III. 空間格子 (space lattice)

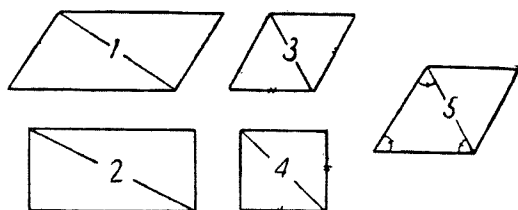
方解石之形態雖有千差萬別, 但如使其裂開, 則必成平行六面體。其他之結晶, 亦有多數與此類似之現象。故吾人可想像, 結晶外形上之對稱性與其內部構造之間, 有密切關係。此關係有一種說明, 即法國柏拉衛 (Bravais) 所創之空間格子說 (theory of space lattice) 是也。

依據此說, 稱第 6 圖所示者, 「以一點 (O) 為交點之三平面及各與此面平行而互相保持等距離之平面羣, 其所構成之幾何學的系統 system」, 即為空間格子, 而假定結晶體由於分子或原子之空間格子所配列而成。如此, 結晶外形之與內部構造有關係, 自不難於推想。



第 6 圖

如研究平行四邊形之種類，則成第 7 圖所示之 5 種。如加以三因次的組合，則可構成空間格子。柏拉衛由是而獲第 3 表及第 8 圖所示之空間格子 14 種。



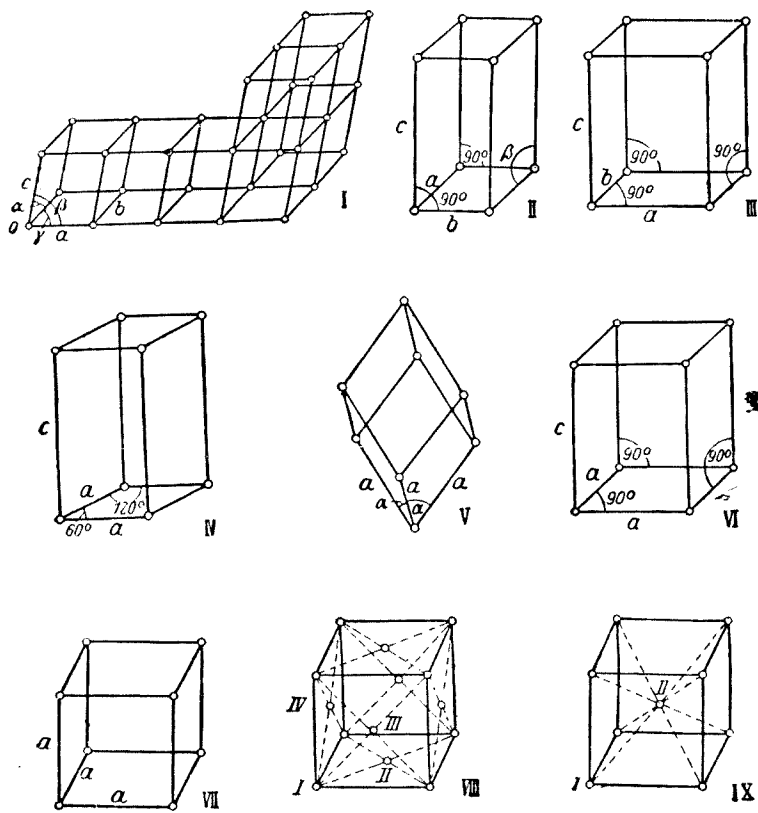
第 7 圖

第 3 表

Γ	Γ r
{	Γ m right parallelo-prism
{	Γ 'm ob.-square-p.
{	Γ o \cong
{	Γ 'o base-centered- Γ o
{	Γ ''o face-centered- Γ o
{	Γ '''o body-centered- Γ o
{	Γ t right-square-prism
{	Γ 't face-centered- Γ t
	Γ rh rhombohedron
	Γ h right- rh -prism
{	Γ cube
{	Γ 'r face-centered- Γ r
{	Γ ''r body-centered- Γ r

IV. 空間羣 (space group)

如前項所記，說明結晶內部構造之空間格子有 14 種。但即由此數觀之，亦可知其不足以說明 32 種點羣之內部構造。但點羣本以點之對稱為考慮之對象，且其對稱手續中完全不含 T，但空間格子則為僅由 T 而成立之類系，故此種困難之發生實為當然之事。可解決此困難者為空間羣(space group)。



第 8 圖

- | | | |
|-------|----------------|---------|
| I. | Γ_{tr} | 三斜格子 |
| II. | Γ_m | 單斜格子 |
| III. | Γ_o | 斜方格子 |
| IV. | Γ_t | 正方格子 |
| V. | Γ_{rh} | 菱面體格子 |
| VI. | Γ_h | 六方格子 |
| VII. | Γ_c | 立方格子 |
| VIII. | Γ'_{c} | 面中心立方格子 |
| IX. | Γ''_{c} | 體中心立方格子 |

結晶皆形成前述 14 種格子之一，由於各種復原手續之施行而發生對稱上之新類系，各種結晶均屬於此類系之一。故此類系中，於點羣所包含之對稱手續外，尚含有 $T, a(\infty t)$ 及 $S(t)$ ，故各點羣復分為數種，而合計有 230 種。是謂之空間羣。^{*} 於是外部對稱及內部構造之關係乃得完備，如簡單示之，則成第 4 表。即由於點羣及空間格子之結合而發生之空間羣之數是也。

第 4 表 空間羣 (space groups)

2		C	C				
	Γ_{tr}	1	1				
13		C_{2h}	C_5	C_2			
	Γ_m	4	2	2			
	Γ'_m	2	2	1			
59		D_{2h}	D_2	D_{2v}			
	Γ_o	16	4	10			
	Γ'_o	6	2	7			
	Γ''_o	2	1	2			
	Γ'''_o	4	2	3			
25		D_{3d}	D_3	C_{3v}	C_{3i}	C_3	
	Γ_{rh}	2	1	2	1	1	
	Γ_h	4	6	4	1	3	
68		D_{4h}	D_4	C_{4v}	C_{4h}	C_4	C_{2d} C'_4
	Γ_t	16	8	8	4	4	8 1
	Γ'_t	4	2	4	2	2	4 1
27		D_{6h}	D_6	C_{6v}	C_{6i}	C_6	D_{3h} C_{6h}
	Γ_h	4	6	4	2	6	4 1
36		O_h	O	T_d	T_h	T	
	Γ_r	4	4	2	3	2	
	Γ'_r	4	2	2	2	1	
	Γ''_r	2	2	2	2	2	
230							

^{*} Mark, H. "Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik."

欲判別此空間羣，如非利用有與其對稱手續(t)同程度之波長之 X 射線繞射，則不可能。故結晶學之舞臺上始有 X 射線之出現。

V. 原子配列之記載法

結晶體中之一原子 O 對於其周圍有某種關係時，設另一原子 A 對於其周圍有完全相等之關係。即如使 O 之附近平行移動至 A 之附近，使 O 重合於 A ，則周圍之原子亦各與其同等者重合。此外，更同樣選擇與 O 有同地位之二原子 B, C 。又假定 $OABC$ 不在同一平面上。如取 OA, OB, OC 三直線為坐標軸，則此等三軸上每隔 $\overline{OA}, \overline{OB}, \overline{OC}$ 之長（各為 a, b, c ），皆有同等之原子存在。即坐標為

$$x=la, \quad y=mb, \quad z=nc$$

（但 l, m, n 為正負之整數或零）

之點上，必有同等之原子存在。故如於 $(x=\alpha, y=\beta, z=\gamma)$ 之位置有某原子存在，則於 $(x=la+\alpha, y=mb+\beta, z=nc+\gamma)$ 之位置亦必有同等之原子存在。

故如以對於平面 xy, yz, zx 各保持間隔 a, b, c 之三種類之平行平面羣，使結晶分為平行六面體，則其中皆應有同等之原子配列。故知其一平行六面體中之原子配列時，即可推知結晶全體之構造。此平行六面體稱為單位體 (unit cell)。

表示單位體內原子之位置時，因其坐標各為 a, b, c 之倍數，故如為 $(x=ua, y=vb, z=wc)$ ，則可以 u, v, w 表示其原子之位置。故 u, v, w 必為 1 以下之數。如記單位體內全原子之位置，即可表示結晶全體之原子配列。

例如

面心立方體(face-centered cube)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{array} \right\}$$

體心立方體(body-centered cube)

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{array} \right\} \text{ 參照第 8 圖 VIII 及 IX}$$

上述二例皆以坐標軸爲結晶軸。此法雖無非此不可之理，但因其最爲便利，故常用之。

第三節 物質之構造 (structure of materials)

自 X 射線分析之見地，而概述物質之構造，可分爲次述數種。

I. 單結晶(single crystals)

如前所述，單結晶爲原子配列形成三因次的空間格子之結晶體，其大小雖應無限制，但茲不考慮其近於非以顯微鏡不能辨別之微小（普通稱爲 macroscopic size）程度。且其全體必限於能成一連續之空間格子者。

II. 粉狀 (powder state)

此狀態可分爲二：(1)單晶體粉唯以其原狀集合者；(2)此等晶體粉以某種方法凝結者。平常狀態之金屬材料，爲後者之一例。是時粉之大小亦應無所限制，但普通則考慮其自肉眼的(macroscopic)至顯微鏡的(microscopic)範圍。其各粒雖小，但亦成單結晶，然其三軸之方向，則完

全無定規(at random)而集合。且後者之凝結，亦有由於介質之膠附力者。

又有時二者皆為 2 種以上之異物質之質點混合體；有時粒本身亦由於二以上之相(phase)而成。

III. 低因次格子結晶(lower dimensional lattice crystals)

與 I 同為單結晶，但此物質之結晶格子僅可視為以一或二因次而發達。G. Friedel 所謂之 L' état smectique 可視為一因次格子結晶。

IV. 纖維組織(fibrous structure)

與前述 II 同樣為小粒單結晶之集合體，但非無定規之集合，粒之某一結晶軸皆與某直線平行，即成纖維軸(fiber axis)，而僅其他二軸為無定規之集合。石棉、天然絲、人造絲、麻等之纖維類，急冷加工之金屬材料類皆是也。

V. 特殊纖維組織(special fibrous structure)

與 IV 同樣，其小粒單結晶以纖維狀而集合，但其纖維軸非直線而成螺旋狀、環狀等。棉之纖維可視為一種螺旋纖維(spiral fiber)。

VI. 準非晶狀態(semiamorphous state)

與 II 同樣，有如普通之玻璃、橡膠、石蠟及其他有機無機之非晶質而成凝結體者，有僅為膠體粒之集合者。但 VI 可視為 II 之粒不極端小，其一粒僅由數單位體之連結而成者。故 VI 或應包含於 II 中亦未可知。

VII. 非晶狀態(amorphous state)

非晶質之固體與氣體、液體同樣，完全不成有規則之格子，而可

視爲黏滯性 (viscosity) 極高之液體。此時僅原子或分子之形狀及大小成問題，其配列則完全不定。光學用玻璃有與此相近之性質，但普通謂爲非晶質之物質實大部分爲 VI。

第三章 X 射線物理學概要

第一節 X 射線譜 (X-ray spectrum)

I. 原子構造及 X 射線

J. J. Thomson, Lenard, Rutherford 等, 以關於真空放電或放射能之各種實驗結果為基礎, 繼續進行原子構造之研究。Rutherford 謂: 「原子中, 陽核 (positive nucleus) 有其全部之陽電, 幾有其全部之質量, 而容積極小; Z (Z 為與原子序數一致之數) 個之電子圍繞陽核而為行星運動」。且謂: 電子有各種原子所共通之 e 陰電 (4.774×10^{-10} e. s. u.), 其質量僅為氫原子之 $\frac{1}{1800}$, 而此等行星電子與核之陽電保持平衡。

上述之思想有明顯之缺點。即電子如為行星運動, 則必發生電磁波, 故原子之能應漸次減少, 卒至電子附着於核而停止。

於是 1913 年 Niels Bohr 以 Max Planck 之量子論為基礎, 創新原子構造論。其論雖與上述 Rutherford 之構造論相同, 但假定僅核外電子之行星運動滿足某量子條件 (quantum condition) 時, 電子與古典力學反對, 而不發生輻射, 故原子能成穩定之物質。其條件如次:

$$2 \pi m v r = n h \dots\dots\dots(1)$$

上式中,

$$n = 1, 2, 3, \dots\dots\dots$$

r = 運動半徑 (假定為圓運動)

q = 軌道上之直線速度

h = Planck 之常數

$$(6.545 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.})$$

m = 電子之質量。

故軌道半徑僅能取由於 n 而決定之某不連續列之值。此 n 稱為量子數 (quantum number)。

設電子於某軌道上繼續一定之運動，則核之陽電及電子之陰電之引力，應與電子運動所發生之離心力平衡。由此關係，可求對應於 n 之軌道之半徑及轉動數，又可決定其電子所有之能。設 W_n 及 W_x 為量子數 n 及 x 二軌道上電子之能，如由某種原因，電子自 n 軌道飛躍至 x 軌道，則應以相當於 $(W_n - W_x)$ 之能放出單色輻射線。依據 Bohr 理論，此時必保持次之關係。即

$$W_n - W_x = h\nu$$

(但 ν = 輻射線之振動數)

如此單色線之波長為 λ ，則得次式。(茲僅利用其結果，故自(1)至(2)之過程從略)。

$$1/\lambda = \nu/c = R \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{n^2} \right) \dots\dots\dots (2)$$

但

c = 光速度

R = Rydberg 之常數

$$\left(\frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = 109678 \right)$$

對於氫原子，則 $E=e$ 。故(2)式如次：

$$1/\lambda = R\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{n^2}\right) \dots\dots\dots(3)$$

是與以前由實驗上說明光譜系時所用之式相同，即於(3)式中，

$x=2$ 則得

巴爾麥系 (Balmer series)

$x=1$ 則得

來曼系 (Lyman series)

$x=3$ 則得

帕新系 (Paschen series)

故可知 Bohr 之說雖形似唐突，但實際則意義甚深。

如上所述，假定軌道為圓，可說明氫之光譜，但在其他元素則發生多種困難。故 Sommerfeld 等假定軌道普通為以核為一焦點之橢圓，

由其量子條件，而計算

其量子數。是時如第 9

圖，須考慮角速度 ($\dot{\theta}$)

及至焦點距離之變化

(\dot{r})。故量子數亦有對於

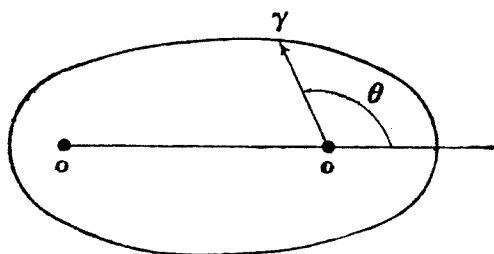
前者之 n_a (azimuthal

quantum number) 及對於後者之 n_r (radial quantum number)。由

此二者，可決定第 5 表所示之不連續橢圓軌道之羣；且對於各軌道之

能，由於二軌道間電子飛躍而發生之輻射線波長亦可以同法 * 決定之。

此時 $n_a = 0$ 之軌道成直線，故實際不能存在； $n_r = 0$ 則成圓軌道，而



第 9 圖

第 5 表

Na	Nr	Maj. ax.	Min. ax.	Orbit
1	0	a	a	⊙
2	0	4a	4a	⊙
1	1	4a	2a	⊙
3	0	9a	9a	⊙
2	1	9a	6a	⊙
1	2	9a	3a	⊙
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

可歸於橢圓軌道之特殊例。

各原子，應各若干電子繼續行星運動，此等電子之數，與原子序數相當；但平常則僅用其軌道之最穩定者，是謂之正常狀態 (normal state)。是時軌道之分配為各原子所特有，試示其例於第 6 表。

設正常狀態之某原子，由某種原因，而其某電子被逐出，則成不穩定。是謂之激發狀態 (excited state)；此狀

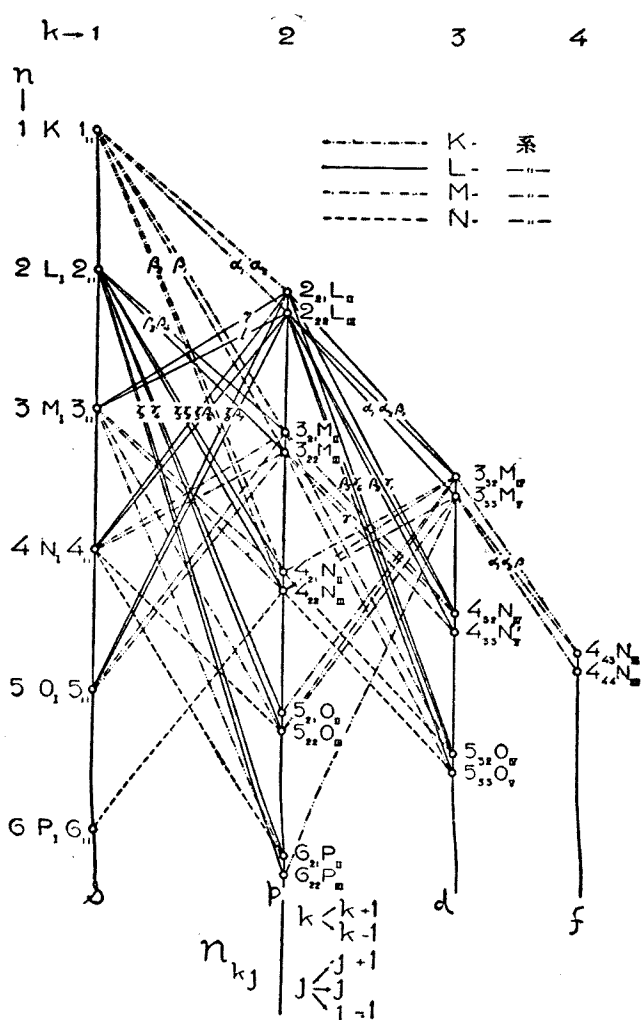
$$* \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} = R \left(\frac{F}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

且 $n_1 = n_{a1} + n_{r1}$
 $n_2 = n_{a2} + n_{r2}$

第 6 表

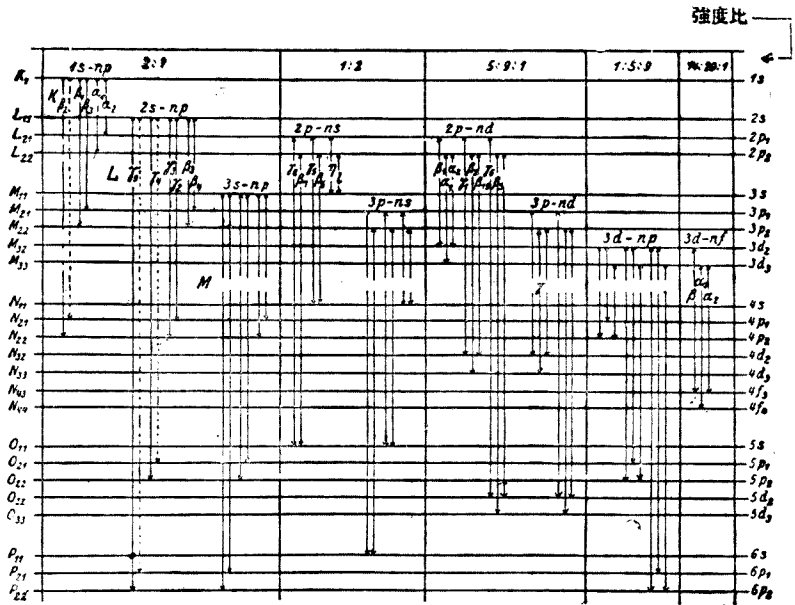
	K	L _I	L _{II}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I	N _{II}	N _{III}	N _{IV}	N _V	N _{VI}	N _{VII}	O _I	O _{II}	O _{III}	O _{IV}	⋮	P _I	P _{II}	P _{III}	⋮				
He	2																								2	2	4	
Ne	10	2	2	4																								
Ar	18	2	2	4	2	2	4																					
Kr	36	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4																
X	54	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2	2	4											
Nt	86	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2	2	4	4

態常欲復歸於正常狀態之軌道，或躍至途中較激發狀態更穩定之軌道。故發生電子之飛躍時，射出與軌道間之能相當之固有波長輻射線。但此時不能任意飛躍，必遵守選擇律 (selection rule) ** 而移動。
第 10 圖及第 11 圖，即



第 10 圖

**詳細從略。參照 Sommerfeld, A. Atombau u. Spektrallinien. p. 123. 或 Mark, H. Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Tdchnik. p. 170 等。



第 11 圖

第 7 表

K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I	N _{II}	N _{III}	N _{IV}	N _V	N _{VI}	N _{VII}
1 _{II}	2 _{II}	2 _{2I}	2 ₂₂	3 _{II}	3 _{2I}	3 ₂₂	3 ₃₂	3 ₃₃	4 _{II}	4 _{2I}	4 ₂₂	4 ₃₂	4 ₃₃	4 _{3I}	4 ₄
1 _s	2 _s	2 _{p₂}	2 _{p₁}	3 _s	3 _{p₂}	3 _{p₁}	3 _{d₂}	3 _{d₁}	4 _s	4 _{p₂}	4 _{p₁}	4 _{d₂}	4 _{d₁}	4 _{f₂}	4 _{f₁}

註: s 爲 sbarp series

p 爲 principal series

d 爲 diffuse series

f 爲 fundamental series

之第一字母, 各示光譜項。

表示其狀態。第 7 表爲現今所用記載軌道法之一例。量子數($n=n_s+n_p$)

爲 1 者稱爲 *K* 殼 (*K*-shell), 爲 2 者稱爲 *L* 殼 (*L*-shell), 爲 3 者稱爲 *M*

殼(*M*-shell), ……; 電子由外部之軌道落下於 *K* 殼、*L* 殼、*M* 殼, ……時所射出之輻射線各稱為 *K* 系 (*K*-series), *L* 系 (*L*-series), *M* 系 (*M*-series), ……之線。如此種電子飛躍在極近於原子核之軌道間發生, 則發射短波長之電磁波。是謂之特性 X 射線 (characteristic X-rays)。

試取比較輕之元素 Ne 或 A (參照第 6 表) 為例。在其正常狀態下, 僅第 10 圖所示近於核之軌道中有電子存在。此時如受弱激發, 則其中之某電子被逐出, 而至適當之外部虛軌道 (virtual orbit)。復歸於原狀時, 亦同樣發生電磁波。是為光之線光譜。故發生同一系之輻射時, 輻射體原子之電子配置, 在特性 X 射線則前為均勻, 後為複雜; 在光線則前為複雜, 而後為均勻。

II. 特性 X 射線 (characteristic X-rays)

其機構如上述, 故欲發生 X 射線時, 須擊出其行星電子於原子外。其方法如次: (1) 利用陰極射線 (cathode ray) 即電子之飛流, 或 X 射線之能量子之投射。但各原子有第 6 表所示之軌道配置, 其能階級 (energy level) 愈在內部愈高, 且在同種類之軌道, 則原子愈重亦愈高。故由此擊出電子, 需要更大之能。電子之運動能依其速度而定, 電子速度又依兩極間之電壓而定。故各原子之 *K*, *L*, *M*, ……系之特性 X 射線各有其極限之最低電壓 (excitation potential) V 。如其系之最短波長線之振動數為 ν , 則有次之關係:

$$eV = h\nu$$

各元素之 V 值如第 8 表。如電壓為 V 以上之 V_{ap} 時, 所射出之 X 射線之強度與 $(V_{ap} - V)^n$ $n \geq 2$ (但為近於 2 之數) 成比例而增加,

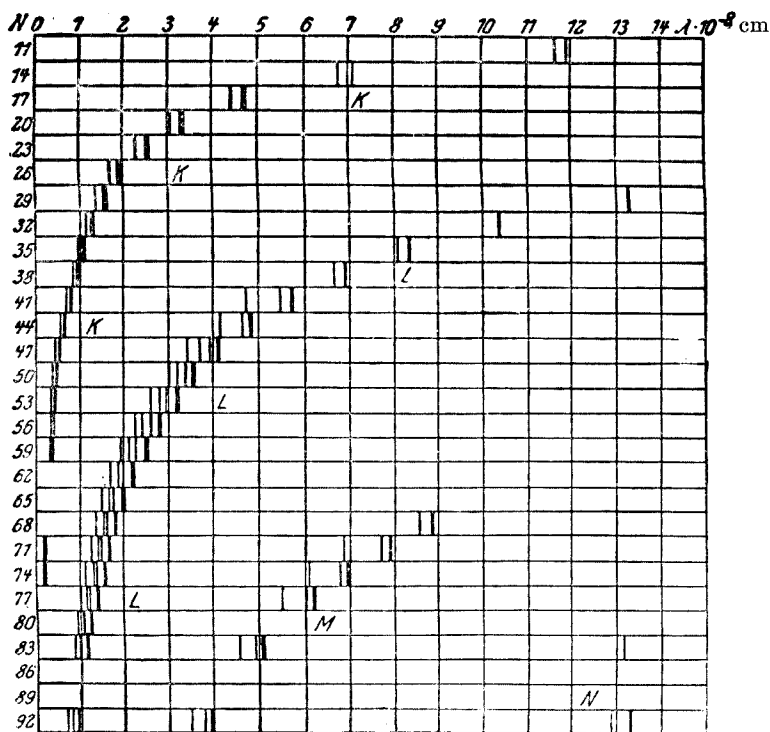
第 8 表

	K	L	M	N		K	L	M	N
92 U	115	21.7	5.54	1.44	47 Ag	25.5	3.79	0.72	0.10
90 Th	109	20.5	5.17	1.33	46 Pd	24.4	3.64	0.67	0.08
88 Bi	90.1	16.4	4.01	0.96	45 Rh	23.2	3.43	0.62	0.07
82 Pb	87.6	15.8	3.85	0.89	44 Ru	22.1	3.24	0.59	0.06
81 Tl	85.2	15.3	3.71	0.86	42 Mc	20.0	2.87	0.51	0.06
80 Hg	82.9	14.8	3.57	0.82	41 Nb	19.0	2.68	0.48	0.05
79 Au	80.5	14.4	3.43	0.79	40 Zr	18.0	2.51	0.43	0.05
78 Pt	78.1	13.9	3.30	0.71	39 Y	17.0	2.36	—	—
77 Ir	76.0	13.4	3.17	0.67	38 Sr	16.1	2.19	—	—
76 Os	73.8	13.0	3.05	0.64	37 Rb	15.2	2.05	—	—
74 W	69.3	12.1	2.81	0.59	35 Br	13.5	1.77	—	—
73 Ta	67.4	11.7	2.71	0.57	34 Se	12.7	1.64	—	—
72 Hf	65.4	11.3	2.60	0.54	33 As	11.9	1.52	—	—
71 Lu	63.4	10.9	2.50	0.51	32 Ge	11.1	1.41	—	—
70 Yb	61.4	10.5	2.41	0.50	31 Ga	10.4	1.31	—	—
69 Tu	59.5	10.1	2.31	0.47	30 Zn	9.65	1.20	—	—
68 Er	57.5	9.73	2.22	0.45	29 Cu	8.86	—	—	—
67 Ho	55.8	9.38	2.13	0.43	28 Ni	8.29	—	—	—
66 Dy	53.8	9.03	2.04	0.42	27 Co	7.71	—	—	—
65 Tb	52.0	8.70	1.93	0.40	26 Fe	7.10	—	—	—
64 Gd	50.3	8.37	1.88	0.38	25 Mn	6.54	—	—	—
63 Eu	48.6	8.04	1.80	0.36	24 Cr	5.98	—	—	—
62 Sm	46.8	7.73	1.72	0.35	23 Va	5.45	—	—	—
60 Nd	43.6	7.12	1.58	0.32	22 Ti	4.95	—	—	—
59 Pr	41.9	6.83	1.51	0.30	21 Sc	4.49	—	—	—
58 Ce	40.3	6.54	1.43	0.29	20 Ca	4.03	—	—	—
57 La	38.7	6.26	1.36	0.27	19 K	3.59	—	—	—
56 Ba	37.4	5.99	1.29	0.25	17 Cl	2.82	—	—	—
55 Cs	35.9	5.71	1.21	0.23	16 S	2.46	—	—	—
53 I	33.2	5.18	1.08	0.19	15 P	2.14	—	—	—
52 Te	31.8	4.93	1.01	0.17	14 Si	1.83	—	—	—
51 Sb	30.4	4.69	0.94	0.15	13 Al	1.55	—	—	—
50 Sn	29.1	4.47	0.88	0.13	12 Mg	1.30	—	—	—
49 In	27.9	4.28	0.83	0.12	11 Na	1.07	—	—	—
48 Cd	26.7	4.07	0.77	0.11					

但波長則爲不變。

其次，原子序數(N)與各系X射線波長之關係如第12圖。又1913年Moseley發見，如對於原子序數(N)取各元素K系X射線之振動數(ν)之平方根，則其關係成直線；而對於Ka線則可以次式表示之：

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = (N-s)\sqrt{\frac{3}{4}} \quad (s=1)$$



第 12 圖

其後 Moseley 更發見，對於 L 系之各線亦有同樣之直線關係存在；多數學者又發見，此關係不論對於何線皆能成立。是謂 Moseley 定律。 K 系線之 Moseley 線圖如第 13 圖。其後 $Re(75)$, $Hf(72)$, $Il(61)$, $Ma(43)$ 諸元素，即利用此關係，由 X 射線譜之分析而發見。

第 9 表及第 10 表為 K 及 L 系線之波長之一例。

III. 白色 X 射線 (white X-rays)

第 9 表

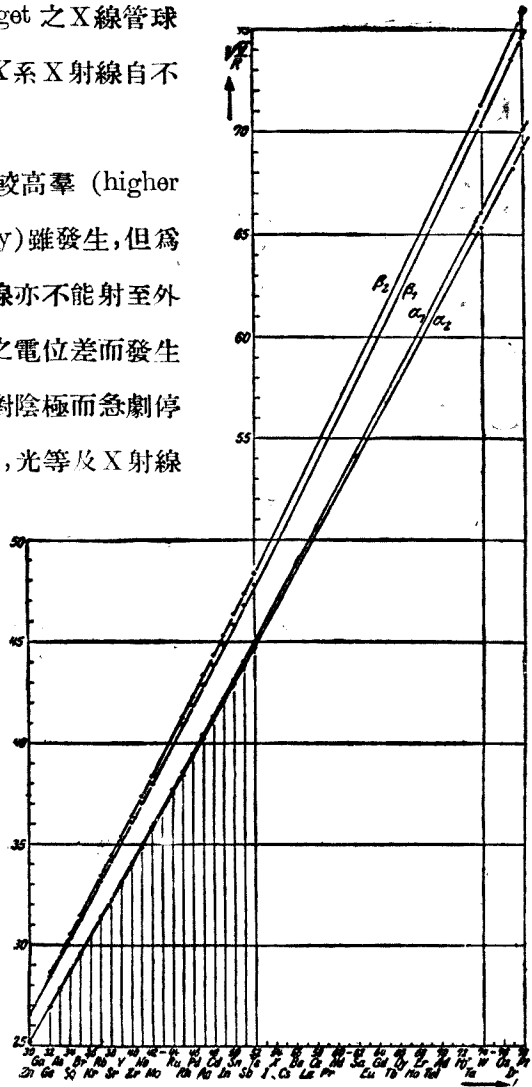
	α_2	α_1	β_1	β_2
11 Na		11883.6	11591	—
12 Mg		9867.75	9534.5	—
13 Al		8319.40	7940.5	—
14 Si		7109.17	6739.3	—
15 P		6141.71	5789.0	—
16 S	5363.75	5360.90	5021.3	—
17 Cl	4721.36	4718.21	4394.6	—
19 K	3737.06	3733.68	3446.80	—
20 Ca	3354.95	3351.69	3083.43	—
21 Sc	3028.40	3025.03	2773.94	—
22 Ti	2746.81	2743.17	2508.98	2493.7
23 Va	2502.13	2498.35	2279.72	2264.6
24 Cr	2288.95	2284.81	2080.45	2067.0
25 Mn	—	2097.32	1905.91	1893.2
26 Fe	1936.51	1932.30	1752.72	1740.6
27 Co	1789.56	1785.28	1617.13	1605.4
28 Ni	1658.54	1654.61	1497.03	1485.4
29 Cu	1541.16	1537.30	1389.33	1378.0
30 Zn	1435.87	1432.06	1292.71	1281.11
31 Ga	—	—	—	—
32 Ge	1255.21	1251.30	1126.46	1114.41
33 As	1177.41	1173.41	1055.11	—
34 Se	1106.42	1102.41	990.00	977.44
35 Br	1041.72	1037.68	930.73	918.22
37 Rb	927.73	923.61	825.73	814.62
38 Sr	877.45	873.28	781.06	768.74
39 Y	831.21	827.03	739.02	726.77
40 Zr	788.27	784.06	699.98	688.08
41 Nb	748.79	744.54	663.58	652.37
42 Mo	711.87	707.59	630.75	619.27
44 Ru	645.88	641.54	—	—
45 Rh	616.37	612.01	544.67	534.37
46 Pd	588.69	584.21	519.48	508.94
47 Ag	562.59	558.16	495.85	485.42
48 Cd	538.32	533.89	474.09	463.96
49 In	515.48	511.05	453.63	443.98
50 Sn	493.88	489.41	434.25	424.72
51 Sb	473.84	469.29	416.16	406.81
52 Te	454.91	450.37	398.92	389.88
74 W	213.52	208.85	184.36	179.40
77 Ir	195.8	—	184.4	—
78 Pt	190.10	185.28	163.4	158.2

X射線管球之電壓，即陰極(cathode)及對陰極(或靶, target)間之電位差，如不達於某一定值(第8表)，則因前項之理由不能射出特

性X射線。例如使 W-target 之 X 線管球作用於約 6 萬伏特時，K 系 X 射線自不能輻射。

此時，L, M, N 等較高羣 (higher group) 之軟性線 (soft-ray) 雖發生，但為管球之壁所吸收，即 L 系線亦不能射至外部。其由於約 6 萬伏特之電位差而發生之高速電子，碰撞於對陰極而急劇停止時所失之能，則發射熱，光等及 X 射線之連續譜 (continuous X-ray spectrum)。此連續譜與光之黑體輻射性質相同，其波長有某種範圍之連續性，故稱為白色 X 線 (white X-rays)。或依其發生之機構，而稱為制動 X 線 (break X-rays)*。

使各種相異之電壓作用於 W-target



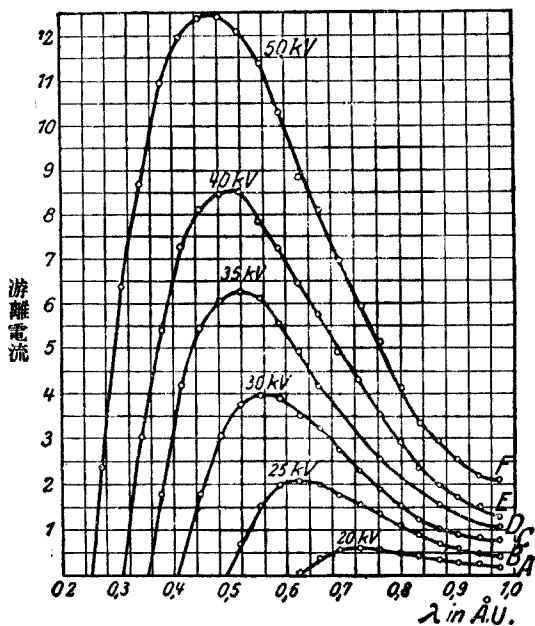
第 17 圖

* 亦稱為 general X-rays。

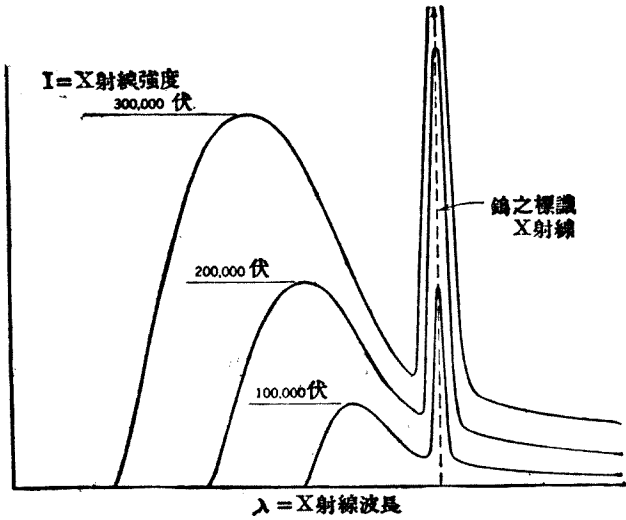
時，所輻射之 X 射線連續譜之波長——強度之曲線如第 14 圖 a 及 b。
 a 中，因電壓低，故無 $W-K$ 特性 X 射線之出現；但 b 中，則可見有輝線出現於連續譜中。由此圖可知強度至某波長 λ_{max} 成最大值，過此則強度與 λ 皆急劇減少，至最短限界波長 (λ_0) 則強度為零。且所加之電壓愈大，則此二波長皆愈短。而 λ_{max} 普通約為 λ_0 之 1.2~1.5 倍。

其次，加一定之電壓於原子序數相異之元素之對陰極(或靶) (target)，則如第 15 圖 a 及 b。此圖為各加 35 K. V. 於 Pt , W , Pd , Mo , Ni , Cr 時之波長——強度之曲線。在 Mo 及 Pd 有 K 線出現，在 Pt 有 L 線出現；但 Cr 及 Ni 之 K 線， W 之 L 線則因波長過長而不出現於圖中。如此

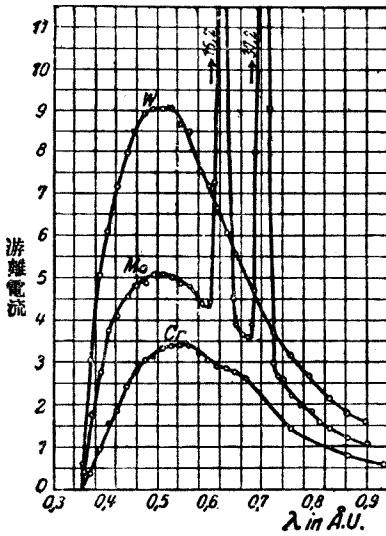
較各輻射之全能量 E_t ，則如第 11 表。一般言之，對陰極(或靶)之原子序數 N 與一定電壓 E_t 之關係成直線，如第 16 圖。核外電子，核內電子，陽子 (positron) 等之總和對於原子序數有直線的增加之關係，且與陰極線電子碰撞之機會，亦同樣有直



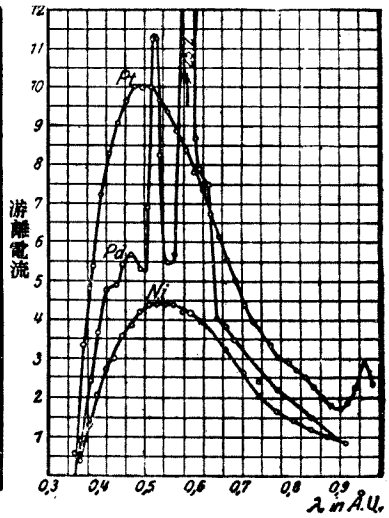
第 14 圖 (a)



第 14 圖 (b)

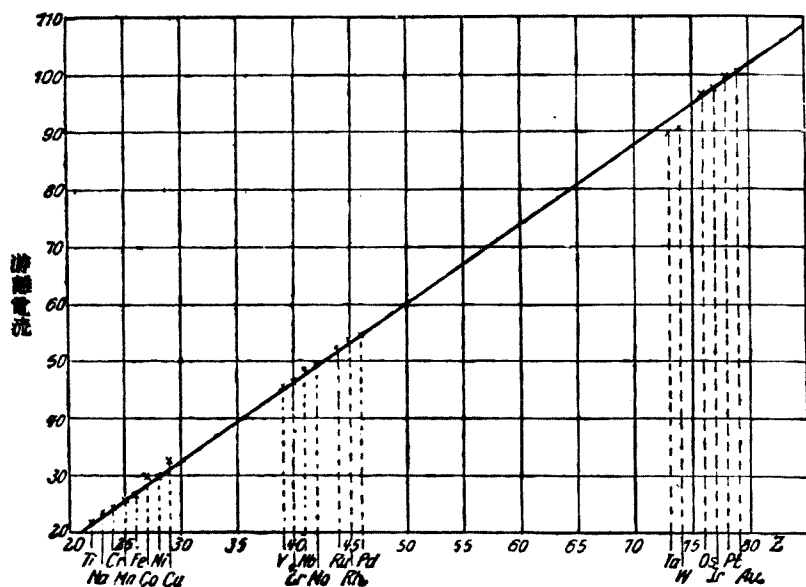


第 15 圖 (a)



第 15 圖 (b)

線的增加,故第 16 圖之直線關係易於理解。故欲使白色 X 射線能為有利的輻射,則須盡可能而利用重元素之靶;欲獲可能之純粹特性 X 射線(即盡可能使連續 X 射線減少),則須利用輕元素。



第 16 圖

第 11 表

element		total radiation E_t (area under curves)
Pt	78	100
W	74	90.0
Pd	46	60.3
Mo	42	54.3
Ni	28	45.7
Cr	24	34.6

1918年 Ulrey 發見, Et 於 N 外, 亦與 V^2 成比例 (V 為所加之電壓), 且在 V 及 N 為一定時, Et 與 i (管球電流) 亦成比例。故

$$Et = K V^2 i N \quad (K \text{ 為比例常數})$$

試討論 λ_c 。碰撞於靶之最大速度電子之能, 由加於 X 射線管之電壓 V 及電子之電荷量 e 而決定。如此能完全變為光量子, 則

$$eV = h\nu. \quad (\nu \text{ 為相當於波長 } \lambda \text{ 之振動數})$$

且 $\nu = c/\lambda.$

故 $\lambda_c = \frac{hc}{eV}$

如代入既知之數值於此式中, 則如下。

$$\lambda_c = \frac{12345}{V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \text{ in } \text{\AA} \\ V \text{ in Volt} \end{array} \right.$$

又如 eV 之全部不變為光量子, 則其波長應較上式大, 故上式中 λ_c 之值, 表示對於所加電壓之極小值。

第二節 X 射線之吸收、散射及第二次 X 射線

I 吸收係數及散射係數

X 射線通過固體、氣體或液體時, 必發生吸收 (absorption) 及散射 (scattering), 而其勢力衰弱。由於吸收而失之能, 用於吸收體之加熱, 此外尚變為吸收體之第二次特性 X 射線 (secondary characteristic X-rays) 之輻射能及放射電子等之能而復出現。又 X 射線所投射之物質,

其原子復成新光源，發射 X 射線於各方向，而呈散射之現象。但在其結果上，僅 X 射線之方向變更，而其性質並不變更。

設投射 X 射線於吸收體，其吸收前後之強度各為 I_0 及 I ，則

$$I = I_0 e^{-\mu D} \dots \dots \dots (1)$$

D = 吸收體之厚

μ = 減縮係數 (decrement coefficient)

且 μ 依 X 線之波長，吸收體之成分及物理的狀態而異。又

$$\mu = \bar{\mu} + \sigma$$

$\bar{\mu}$ = 吸收係數 (absorption coefficient)

σ = 散射係數 (scattering coefficient)

故 (1) 式如次：

$$I = I_0 e^{-\bar{\mu} D} e^{-\sigma D} \dots \dots \dots (2)$$

第 12 表為對於 $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ (Mo $K\alpha$ 線) 之 Al 板之減縮。

第 12 表

D(mm.)	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
I/I_0	0.87	0.50	0.25	0.06	0.015	0.004

第 13 表

吸 收 體	μ/ρ for $\lambda = .71 \text{ \AA}$	σ/ρ for $\lambda = .71 \text{ \AA}$
C 6	.68	.18
Al 13	5.35	.20
Cu 29	53.7	.29
Ag 47	28.5	.47
Pb 82	140.0	.82

其次,如 ρ 為吸收體之密度,則(1)(2)式如次:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho D} = I_0 e^{-\frac{\bar{\mu}}{\rho} \rho D} e^{-\frac{\sigma}{\rho} \rho D}$$

而稱 $\left\{ \begin{array}{l} \mu/\rho \text{ 為物質減縮係數(mass decrement coef.)} \\ \bar{\mu}/\rho \text{ 為物質吸收係數(mass absorption coef.)} \\ \sigma/\rho \text{ 為物質散射係數(mass scattering coef.)} \end{array} \right.$

此等係數與物理的狀態無關係。對於 $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ 之各成分之係數如第 13 表。又對於各波長之物質吸收係數及強度半減值($d_{1/2}$ in cm)則如第 14 表。

又對於某一定之元素,則

$$\mu/\rho = K \lambda^3 + \frac{\sigma}{\rho}$$

但 K 為關於吸收體之常數,在不隔吸收界限時為不變之數。故對於普通用為濾波器(filter)之 Al 及 Cu 之式如下:

$$\text{對於 Al} \quad \mu/\rho = 15.5 \lambda^3 + .147$$

$$\text{對於 Cu} \quad \mu/\rho = 193 \lambda^3 + .13$$

又依據 Allen,

$$\mu/\rho = c \lambda^{2.92} \frac{Z^4}{(A/N_0)} + \frac{\sigma}{\rho}$$

又依據 Compton,

$$\mu/\rho = (c \lambda^3 Z^4 + 0.32 Z) / (A/N_0)$$

上式中

第 14 表

λ in \AA	Air at 0°C., 760 mm.		H ₂ O		C		Al		Cu		Ag		Pb	
	μ/p	$d_{1/2}$	μ/p	$d_{1/2}$	μ/p	$d_{1/2}$	μ/p	$d_{1/2}$	μ/p	$d_{1/2}$	μ/p	$d_{1/2}$	μ/p	$d_{1/2}$
0.1			0.17	4.0	0.14	2.1	0.17	1.5	0.32	0.25	1.0	0.066	1.7	0.037
0.2			0.20	3.3	0.17	1.8	0.26	0.98	4.5	0.051	6.2	0.011	4.0	0.015
0.3			0.26	2.6	0.20	1.5	0.54	0.48	4.6	0.017	18	0.0036	14	0.0043
0.4			0.36	1.9	0.24	1.3	1.1	0.24	10	0.0078	58	0.0017	33	0.0019
0.5	0.55	980	0.50	1.4	0.30	1.0	2.0	0.13	19	0.0040	12	0.0056	66	0.00093
0.6	0.88	610	0.71	0.97	0.40	0.76	3.2	0.080	32	4.0025	20	0.0034	120	0.00053
0.7	1.3	410	1.0	0.70	0.53	0.57	5.0	0.051	50	0.0016	30	0.0022	180	0.00034
0.8	1.8	300	1.4	0.48	0.71	0.43	7.3	0.035	72	0.0011	43	0.0015		
0.9	2.4	220	2.0	0.34	1.1	0.28	10	0.025	100	0.00074	61	0.0011		
1.0	3.2	170	2.7	0.25	1.3	0.24	14	0.018	140	0.00055	82	0.00081		
1.5	9.2	58	8.6	0.079	3.7	0.082	46	0.0036	52	0.0015	260	0.00025		
2.0	19	30	20	0.034	8.4	0.036	110	0.0024	120	0.00065	50	0.00011		
2.5	32	17	39	0.018	16	0.019	210	0.0012	210	0.00036				
3.0	53	10	66	0.010	26	0.012	360	0.00072	350	0.00022				
3.5	77	6.9	100	0.0068	40	0.0075	560	0.00046	520	0.00015				
4.0	110	4.6	150	0.0045	59	0.0052	830	0.00031						
4.5	140	3.9	210	0.0032	81	0.0037	1200	0.00022						
5.0	190	2.8	300	0.0023	110	0.0028	1600	0.00016						
6.0	310	1.7	500	0.0014	180	0.0017	2800	0.000094						
7.0	480	1.1	700	0.00086	280	0.0011	3400	0.000075						
8.0	630	0.86	1200	0.00058	400	0.00075	770	0.00035						
9.0	850	0.63	1700	0.00041	560	0.00054	1070	0.00025						
10.0	1100	0.49	2300	0.00030	760	0.00040	1450	0.00019						

A = 原子量

N_0 = avogadro number = 6.063×10^{23}

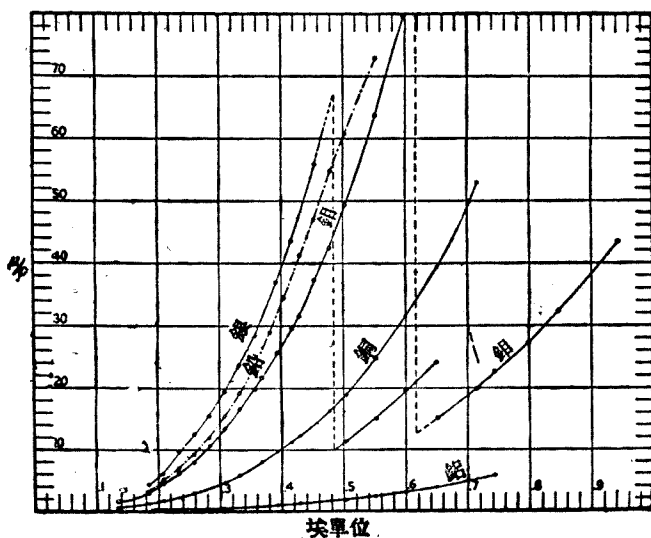
Z = 原子序數

故化合物之 μ/ρ 爲其成分之 μ/ρ 之和，而以次式表示之。

$$\mu/\rho (\text{compound}) = (c\lambda^3 \Sigma Z^4 + 0.32 \Sigma Z) / \Sigma (A/N_0)$$

II. 吸收界限

用適當之吸收體，例如 Pt 或 Ag，使長波長之單色 X 射線透過其中，而測定 μ/ρ 。然後順次縮小其 X 射線之波長，則如第 17 圖及第 18 圖。圖中在 Ag 時，波長減少則 μ/ρ 亦減少，但至 $\lambda = 0.49 \text{ \AA}$ 則飛躍而激增，更進行則以急劇之傾斜度而減少。對於 Mo 亦相同，僅此飛躍

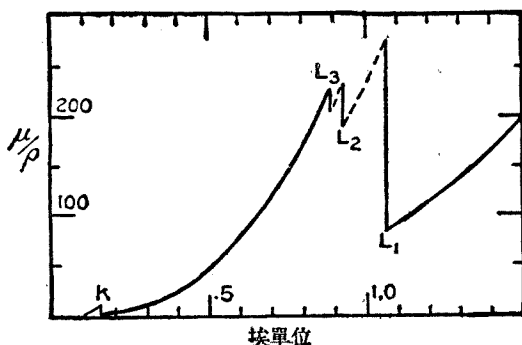


第 17 圖

在 0.63 \AA 附近。Pt 時則在 1.0 \AA 前後有三飛躍，而在 0.1 \AA 附近尚有一極小之飛躍。

此現象可由前項所述之原子構造與特性 X 射線譜之關係而推想之。茲試略述其機構於次。

X 射線透過吸收體時，發生加熱，散射等現象，故 $I < I_0$ ，而須考慮 μ/ρ 。但透過之 X 射線之 λ 大，則能 (energy) 不充足，而不能由吸收體原子之 K 殼或 L 殼逐出其行星電子。故 μ/ρ 依據前項之諸式，對



第 18 圖

於吸收體及 λ 為一定之值。 λ 減少則 μ/ρ 漸次減少，而能 (energy) 漸次增大；但如達於一定之 λ ，則可由某殼擊出電子，而發生第二次 X 射線之輻射。故吸收激增，而發生 μ/ρ 之飛躍。且投射波長較電子落下於其軌道殼而發生之最短者稍短之 X 射線時，此擊出電子之手續最為有效，故 μ/ρ 之值亦為最大。越過此點，則 μ/ρ 依前項式中 λ 之減少而減少其值外，尚由擊出電子手續之減少能而減少其值，故曲線之傾斜度較飛躍前更急劇。如上述，此種軌道殼在 K 有 1，在 L 有 3，

在 M 有 5, ……，故 μ/ρ 之飛躍亦自應有 1, 3, 5, ……。是謂之 K , L , M , ……吸收界限(absorption limits), 或吸收端(absorption edges)。

第 15 圖中, Ag 及 Mo 之曲線上所出現之飛躍為 K 吸收界限; 其不出現於 Cu 及 Al 曲線者, 因其波長過長而出現於圖外故也。第 18 圖中, 1.0 \AA 附近之 3 飛躍為 L , 0.1 \AA 附近之 1 飛躍為 K 吸收界限。此等飛躍之程度, 即飛躍前後之 μ 之比與原子序數有關, 元素愈輕則其比愈大。第 15 表為其例。

第 15 表 吸收界限飛躍率 V

absorber v	Al 13	Cu 29	Ag 47	W 74	Pt 78	Pb 82
K limit	11	8	7	6	5.3	4.5
L_I limit					2.8	
L_{II} limit					1.8	
L_{III} limit					1.4	

其次, 如欲由某輻射體 (emitter) 有效發射第二次 X 射線時 (例如, 利用第二次 X 射線而行元素分析時), 可投射較其吸收界限波長稍短之 X 射線。例如 Mo K 吸收界限為 0.6184 \AA , Rh $K\alpha_1$ 線為 0.616 \AA , Rh $K\alpha_2$ 線為 0.612 \AA , 故以由 Rh-target 射出之特性 X 射線照射 Mo 則最有效, 而發射 Mo K 之特性第二次 X 射線。利用較 Rh 更重之元素雖亦能使之發射, 但效率較劣。

第 16, 17, 18 表為對於各元素之 K , L , M 吸收界限。

第 16 表
Wave-lengths of the K absorption limits, λ in X. U.

Element	de Broglie	Wagner	Fricke	Doane, Blake, Hu, Stenström, Fricke and Shimizu.	Lindh
12 Mg	—	—	9511.2	—	—
13 Al	—	—	7947.0	—	—
15 P	—	—	5758.0	—	5767.4
16 S	—	—	5012.3	—	5008.8
17 Cl	—	—	4384.4	—	—
18 A	—	—	3865.7	—	—
19 K	—	—	3434.5	—	3431.0
20 Ca	—	—	3063.3	—	3064.3
21 Sc	—	—	2751.7	—	—
22 Ti	—	—	2493.7	—	—
23 Va	—	—	2265.3	—	—
24 Cr	—	—	2067.5	2062.3	—
25 Mn	—	—	—	1889.3	—
26 Fe	—	1740	—	1737.7	—
27 Co	—	—	—	1601.8	—
28 Ni	—	1485	—	1489.0	1484.5
29 Cu	1388	1375	—	1378.5	—
30 Zn	—	—	—	1296.3	1280
31 Ga	—	—	—	1190.2	—
32 Ge	—	—	—	1114.6	—
33 As	—	—	—	1043.5	—
34 Se	1003	—	—	979.0	—
35 Br	916	917	—	917.9	—
37 Rb	812	—	—	814.3	—
38 Sr	767	—	—	789.6	—
39 Y	—	—	—	725.5	—
40 Zr	684	—	—	687.2	—
41 Nb	648	—	—	650.3	—
42 Mo	614	—	—	618.42	—
44 Ru	—	—	—	558.4	—
45 Rh	—	—	—	533.0	—
46 Pd	505	513	Siegbahn and Jönsson.	507.5	—
47 Ag	482	484	—	485.0	—
48 Cd	460	462	462.9	463.2	—
49 In	—	—	—	443.4	—
50 Sn	421	422	423.1	424.2	—
51 Sb	401	405	—	406.5	—
52 Te	385	383	387.7	389.6	—
53 I	369	369	371.5	373.7	—
55 Os	340	—	343.6	344.4	—
56 Ba	327	331	330.6	330.7	—
57 La	313	—	318.6	318.8	318.6
58 Ce	300	298	306.4	306.8	306.5
59 Pr	—	—	294.6	—	295.1
60 Nd	—	282	283.5	286.1	284.6
62 Sm	—	—	262.6	—	264.4
63 Eu	—	—	254.3	—	254.8
64 Gd	—	—	245.6	—	246.2
65 Tb	—	—	—	239.8	237.6
66 Dy	—	—	229.4	230.8	230.1
67 Ho	—	—	221.4	—	221.8
69 Tm	208	—	—	—	208.5
70 Yb	201.5	—	—	—	201.6
71 Lu	195	—	—	—	195.1
72 Hf	—	Croft.	—	—	190.1
73 Ta	—	—	—	—	183.6
74 W	—	178.02	—	178.06	—
76 Os	—	—	—	168.3	—
78 Pt	152	—	157.8	158.1	—
79 Au	149	—	152.4	153.4	—
80 Hg	146	—	147.9	149.0	—
81 Tl	142	—	142.7	144.9	—
82 Pb	138	—	138.5	141.0	—
83 Bi	133	—	134.6	137.1	—
80 Th	—	—	112.7	112.9	—
92 U	—	—	—	107.5	—

第 17 表

Designations: C.=Coster; L.=Lindsay; H.=Hertz; D. and P.=Duane and Patterson; Br.=de Broglie; W.=Wagner; C.N.W.=Coster, Nishina, and Werner; Ck.=Cork; Cr.=Croftutt; L.D.=Lepape and Dauvillier.

	L_1	L_2	L_3	Author.
47 As	3684.4	3504.7	3260.5	C.
51 Sb	2994.5	2831.0	2632.7	L.
52 Te	2847.0	2683.7	2502.6	L.
53 I	2712.4	2548.3	2381.9	L.
54 Xe	2587.5	2425.3	2272.4	L.D.
55 Cs	2467.8	2307.3	2160.5	L.
55 Cs	2459	2299	2157	H.
55 Cs	2496	—	—	C.
56 Ba	2357.7	2199.5	2060.2	L.
56 Ba	2348	2194	2063	H.
56 Ba	2356.7	2198	—	C.
57 La	2253.7	2098.9	1968.9	C.N.W.
57 La	2250	2098	1971	H.
58 Ce	2159.7	2006.7	1885.6	C.N.W.
58 Ce	2158	2007	1887	H.
59 Pr	2072.7	1919.7	—	C.
59 Pr	2071	1922	1808	H.
60 Nd	1990.3	1837.6	—	C.
60 Nd	1992	1842	1736	H.
62 Sm	1840.9	—	—	C.
62 Sm	—	1701	1608	Ck.
63 Eu	1773	—	—	C.
64 Gd	1706.2	1558.7	—	C.N.W.
64 Gd	1699	1550	1470	Ck.
66 Dy	1587.0	1441.4	1364.8	C.N.W.
66 Dy	1576	1435	1362	Ck.
68 Er	1479.6	1334.9	1266.0	C.N.W.
68 Er	1478	1336	1265	Ck.
69 Tm	1429.9	1284.9	1219.6	C.N.W.
70 Yb	1382.4	—	1176.5	C.N.W.
70 Yb	1386	1242	1171	Ck.
71 Lu	1337.7	1194.5	1136.2	C.N.W.
72 Hf	1293.0	1151.5	1097	C.N.W.
73 Ta	1253	1111.8	1058	Ck.
74 W	1213.6	1072.6	1025	D. and P.
74 W	1211.2	1071.8	1023	Ck.
74 W	1212.2	1071.6	1021.7	Cr.
74 W	1215	1063	—	Br.
76 Os	1138	998.5	951.5	Ck.
77 Ir	1103.6	965	919.5	Ck.
78 Pt	1070.4	932.1	892.1	D. and P.
78 Pt	1069	930	—	Br.
78 Pt	1072	934	—	W.
79 Au	1038.3	901.1	861.3	D. and P.
79 Au	1038	898	858	Br.
79 Au	1033	914	—	W.
80 Hg	1006.7	870.0	833.5	D. and P.
80 Hg	1006	—	—	Br.
81 Tl	977.6	841.5	805.5	D. and P.
81 Tl	974	840	—	Br.
82 Pb	949.7	813.3	780.3	D. and P.
82 Pb	945	811	—	Br.
83 Bi	921.6	787.4	756.5	D. and P.
83 Bi	921	786	—	Br.
86 Ra	802	668	—	Br.
90 Th	759.6	628.6	604.4	D. and P.
90 Th	757	624	604	Br.
92 U	721.4	591.8	568.5	D. and P.
92 U	718	588	564	Br.

第 18 表 M absorption limits.

		M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	Author
λ	83 Bi	4762	4569	3894	—	—	Coster
	90 Th	3721	3552	3058	—	—	Stenström
	90 Th	—	—	—	2571	2388	Coster
	92 U	3491	3326	2873	—	—	Stenström
	92 U	—	—	—	2385	2228	Coster

由上述之理由，攝取鐵或含有多量鐵之 X 射線繞射照相時，如利用自 Ni-target 之 X 射線管射出之 K 系線，則所投射之 X 射線大部分為試料中之 Fe 所吸收，而同時 Fe 之第二次 X 射線有效發射，故照相片上發生漏光之結果。此時如利用 Fe 或 Co 之 K 系線，則結果甚佳。利用 Co 之 K 系線時，僅 Co K_β 線為 Fe 之吸收界限以下，故由鐵試料雖稍射出第二次 X 射線，但繞射譜線僅為 Co K_α 線，故反為便利。同樣，欲由 Cu-target 所發射之 K_α 及 K_β 線中，除去 K_β 線時，可用 Ni 板為濾波器。如觀第 19 表，則此等關係甚為明瞭。

第 19 表

	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
K _α line	1.93	1.79	1.65	1.54	1.43
K _β line	1.75	1.62	1.50	1.39	1.29
K abs. lim.	1.74	1.60	1.49	1.38	1.29

其次，試就 Mo K 線，簡單說明濾波器之效果之計算法。

$$\text{Mo } K_{\alpha} = 0.710 \text{ \AA}$$

$$\text{Mo } K_{\beta} = 0.631 \text{ \AA}$$

$$\text{Zr } K \text{ abs. lim.} = 0.687 \text{ \AA}$$

故可知 Zr 為 Mo K_{β} 線之適當之濾波器。但

$$(\mu/\rho)\text{Zr} = 19.7 \text{ for } \lambda = 0.71 \text{ \AA}$$

且 $\mu/\rho = c\lambda^3 Z^3$ (因假定 σ/ρ 與 $\bar{\mu}/\rho$ 比較時, 為極小。)

又 Zr 之 K 吸收界限飛躍率 $(\nu) = 7$

$$\text{故 } (\mu/\rho)\text{Zr} = \left(\frac{0.63}{0.71}\right)^3 \times 7 \times 19.7 = 95.5$$

$$\text{for } \lambda = 0.63 \text{ \AA}$$

如欲使露光時間不過長, 則其厚可使

使 K_{α} 線約減衰至 $2/3$ 之濾波器最

為適當。 $\rho_{\text{Zr}} = 6.4$, 故

$$e^{-19.7 \times 6.4 D} = \frac{2}{3}$$

$$\therefore D = 0.0033 \text{ cm.}$$

故 K_{β} 線之減衰為

$$e^{-95.5 \times 6.4 \times 0.0033} = 0.133 = \frac{1}{8}$$

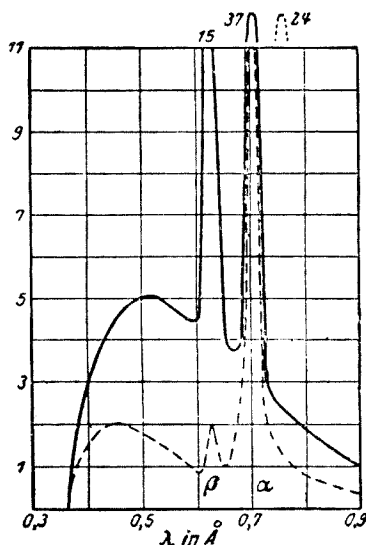
如不用濾波器時之強度比為

$$I_{K_{\alpha}} : I_{K_{\beta}} = 37 : 15 \div 2.5 : 1$$

則使用後為

$$I_{K_{\alpha}} : I_{K_{\beta}} = 12 : 1$$

而幾僅為 Mo K_{α} 線, 且白色 X 射線亦為其所吸收。第 19 圖即表示此等關係。



第 19 圖

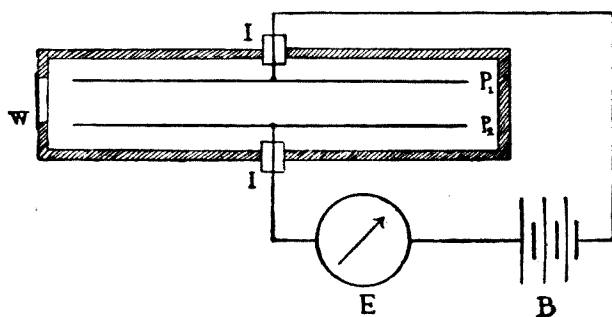
第三節 X射線之化學作用

I. X射線之游離(ionization)作用

封入適當之氣體於第 20 圖之金屬製不透氣圓筒(游離室),由吸收小之窗(W)導入X射線,則室內之氣體游離而帶電導性。故如加適當之電壓(百

至數百伏特)於完全絕緣之金屬製極板 P_1 及 P_2 間,則發生游離電流。

且X射線之性質及 P_1 P_2 間之電壓均為一定時,游離電流與射入室內之X射線之強



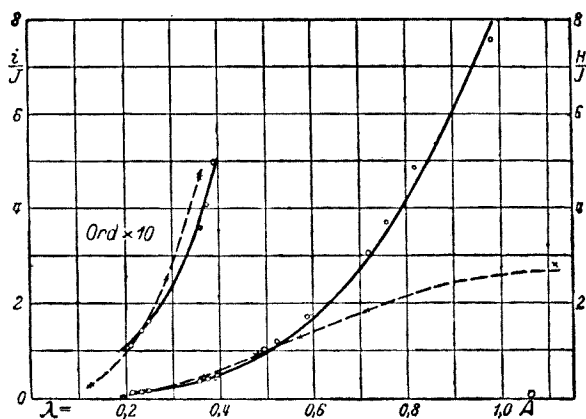
第 20 圖

度成比例。此時 P_1 P_2 間之電壓增加,則游離電流亦增加;但由於游離室及靜電計之構造,電壓如至某一定值,則電流亦達於飽和電流 (saturation current)。如更極端增加電壓,則游離電流亦急劇增大,成不穩定狀態,而不適於測定。故可知,測定X射線之強度時,非利用飽和電流不可。

- W X射線用之窗(Al箔、玻璃紙(cellophane)等 μ/ρ 小而不透氣之薄膜)
- P_1 P_2 游離室內之兩極(室及極皆為金屬製)
- I 絕緣器(琥珀製)
- E 靜電計(靈敏度高者)
- B 蓄電池(或乾電池)

如嚴密言之，由於游離而發生之電流，非對於入射 X 射線之強度，乃對於吸收 X 射線之強度有關係。故入射 X 射線之強度一定時，游離電流由於波長 (λ) 而變更。由 X 射線而發生之螢光作用，亦同樣依 λ 而變化，但二者之變化方式完全不同，如第 21 圖。

如投射 X 射線、 β 射線、 α 射線等於氣體，則與氣體分子碰撞而擊出電子，故發生陽游子；此電子如附着於其他氣體中性分子，則發生陰游子。



第 21 圖

又擊出之電子更可由其他氣體分子逐出電子而發生第二次的游離作用。在 X 射線時，第二次的游離作用遠較其原來者有效。但 X 射線不為氣體所吸收，則雖通過亦不能發生任何作用。故封入之氣體，亦有選擇之必要。一般言之，氣體之分子量大而 μ/ρ 大者為有效。普通利用 CH_3Br ， CH_3I ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ， SO_2 等，其靈敏度有空氣之數百倍，但依 X 射線之波長，而有選擇適當者之必要。例如 CH_3Br 對於 Mo K 線有 SO_2 之數十倍之靈敏度，但對於 Fe K 線則 SO_2 反有 CH_3Br 之數倍之游離效果，故由於波長而顯著不同，又游離效果之增進，大致與氣體之壓力成比例。以一氣壓之空氣時之值為 1，而表示各氣體於 1 氣壓

下所有之游離效果，則如第 20 表。

第 20 表

element	line	wave length	H ₂	coal gas	N ₂	O ₂	S ₂ H ₂	O ₂ H ₅ Br
Fe 26	K _α	1.93 Å		.32		1.37	30.3	—
Cu 29	K _α	1.54 Å	.0010	.32	.715	1.38	29.2	50
Se 35	K _α	1.10 Å		.33		1.31	30.6	50
Sr 38	K _α	0.87 Å		.36		1.28	112	165
Mo 42	K _α	0.71 Å		.34		1.28	190	221
Sn 50	K _α	0.49 Å	.0016	.36		1.29	250	393

Br……N = 34.

吾人須注意，如前項所述，X 射線之吸收，以原子為對照而作用，其變化為原子的，但游離之作用則為分子的。故成分相同之氣體，亦由於其化合狀態而異其游離效果。例如，(SH₂+O₂) 及 (SO₂+H₂) 之 X 射線吸收雖相同，但游離則為 1.65 : 1 之比。故由化學成分而計算化合物之游離效果，則與吸收時不同，而為不可能。但由第 20 表，亦易知成分元素之吸收界限與游離效果有密切之關係。

II. X 射線之照相作用

X 射線如投射於照相感光膜上，則能使其乳膠(emulsion) 中之溴化銀還原，但欲利用於結晶分析或透過試驗等時，不可不知入射 X 射線之強度及波長與黑化 (blackening) 之關係。

照相片之黑化 (B) 以次式表示之。

$$B = \log \frac{I_0}{L}$$

但 $L_0 =$ 投射於感光膜之 X 射線之量

$L =$ 透過感光膜之 X 射線之量

X 射線之量之意義為 X 射線之強度 \times 露光時間。

如取 B 於縱軸，取 L_0 於橫軸而畫曲線，則得普通所謂之黑化曲線 (gradation curve)。此曲線之傾斜愈急，則 L_0 稍有不同即可使 B 發生甚大之差異，故反襯 (contrast) 大而甚為適宜。又其關係愈近於直線則測定愈便利。

X 射線之性質 (quality of X-rays)，即波長及強度之關係如為一定，則黑化曲線由於 L_0 而定。但顯像、定像、乾燥如發生變化，則彎曲之形亦變。第 22 圖為其一般之形態。

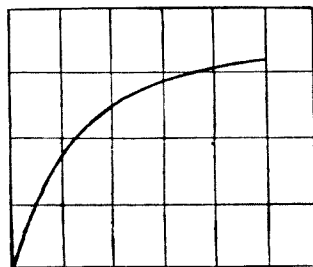
黑化及波長之關係如第 23 圖。即 λ 小則吸收少，故黑化弱，但在 Br 及 Ag 之吸收界限之點則發生飛躍。要之，溴化銀依 λ 之變化而發生之 μ/ρ 變化與黑化互相平行。

照相感光膜乳膠之厚為 D ，其吸收係數為 μ ，入射 X 射線之量為 L_0 ，則乳膠所吸收 X 射線之量為 $L_0 e^{-\mu D}$ 。但如 D 極小，則此量可以 $L_0 \mu D$ 表示之。即黑化 B 為

$$B = C L_0 \mu D。$$

故其厚為 D 之乳膠之二點上，有其量為 L_1 及 L_2 之 X 射線投射，而各發生 B_1 及 B_2 之黑化時，此二點之黑度差為

$$B_1 - B_2 = C \mu D (L_1 - L_2)$$



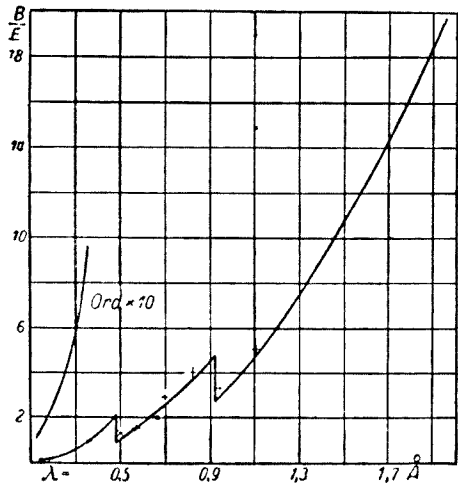
第 22 圖

而 D 愈增，則反饋愈大。故 D 應極力增加，但實際上有各種困難，故不能增加至某種程度以上。故如塗乳膠於二面而使 D 之限制擴大至 2 倍，則黑化曲線之傾斜亦成 2 倍。是謂之雙層感光膜 (duplitzed film)。顯像、水洗、乾燥時二面之膨脹收縮不同，故須特別注意。但二面之膜結局難於完全一致，故在利用顯微照相而測定光譜之精細構造等時，為不適當。其他，X 射線用之感光膜應用乳膠粒之比較大者，而使 μ 增大。

X 射線之照相作用可利用增強劑 (intensifier)，而使約增大 4~10 倍。普通用鎢酸鈣。其粒愈小，則像愈明確，但靈敏度不佳。

X 射線如投射於增強劑膜，則發生藍色之螢光。此光即發生照相作用，而增強 X 射線之直接感光。故感光膜須與增強劑膜完全密接。

在普通照相作用範圍內之 X 射線及光線之黑化曲線，如第 24 圖；對於 X 射線幾成直線，但對於光線則不然，故利用增強劑紙時黑化曲線為此二曲線之合成，其作用之比率，亦依條件而異，故其關係複雜。此外，如第 25 圖，增強劑紙之增感能力為 λ 之函數，對於 0.7 \AA (Mo K_{α})



第 23 圖

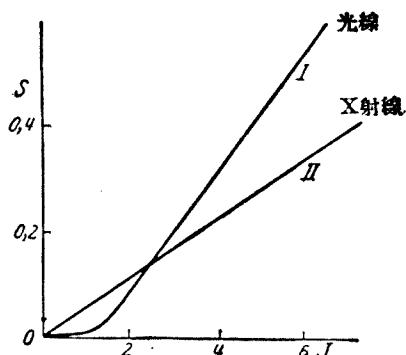
B = Photographic Blackening
 E = Incident Radiation Energy

以上之波長，則幾無效，且甚至於 0.49 \AA 附近有飛躍存在，故愈為複雜。故以黑化度為測定之對象時，如用增強劑紙則有誤差而不適宜。但 0.49 \AA 之飛躍由於照相乳膠中銀之吸收飛躍，故應由真正之增感能力曲線上除去之。

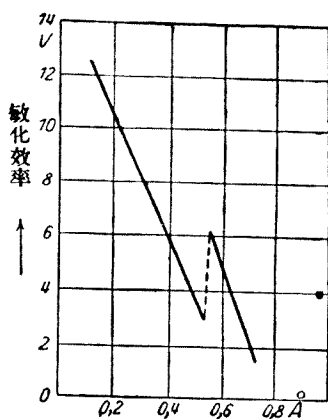
增強劑紙於 X 射線照射終了後亦發光。在鎢酸鈣則實用上無害，但如行長時間之強烈照射，則此效應亦須加以考慮。如加熱則可迅速消滅之，但實際上甚為困難。

鎢酸鈣以外，氰化鉑鉍及其他物質亦應可用增強劑：雖各有其特徵，有對於比較長波長之 X 射線為有效者，然或其照射終了後之發光作用過強，或壽命短，或

價格高，故於 X 射線攝譜儀 (spectrograph) 之照準 (sighting) 等特殊目的外，尚不能利用。



第 24 圖



第 25 圖

第四節 X 射線之繞射

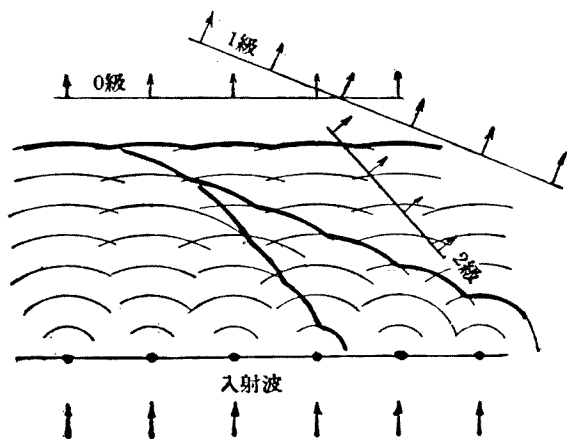
I. X射線之干涉及繞射

繞射 (diffraction) 為各物體所有之特別性質；即適宜於此現象之特殊條件，而光之直進被擾亂時，有此現象發生。透視薄綢時，可見有形似木紋之花樣，即其一例。欲使光線之繞射有效發生時，普通利用刻等距離平行線於玻璃而製之繞射光柵 (diffraction grating)。如線與線之距離約為波長之數倍至十數倍，則此繞射效應大。故在光，則 1 mm. 間刻有數百線之光柵，極為適宜。

此現象在波長達於數仟米之電磁波至短波 X 射線皆能發生。故 Laue 於 1912 年，以歷來所信之空間格子之概念為基礎，利用結晶構造為三因次格子，使波長與其原子間距離約為同程度 (comparable order) 之 X 射線發生繞射。

設自第 26 圖下方來一單色 X 射線之平面波，投射於以等距離並立於一直線之結晶格子點 (crystal lattice points)，然後向各方均勻射出第二次球面波。圖中多數之圓弧表示 X 射線同位相 (same phase) 之軌跡 (locus)。

連結此球面波同位相之各點而發



第 26 圖

生平面波波頭(或波前, wave front)即X射線之波頭,而與之成直角之方向為繞射X射線之方向。投射X射線碰於圖中某格子點而發生之第二次球面波,與碰於隣點而生之第二次球面波,如其波峯重疊,則應由於干涉而發生波幅之增加;是時位相可以 λ 之差而重疊,或以 $2\lambda, \dots, n\lambda$ 之差而重疊。位相之差為 λ 時稱為第1次繞射,位相之差為 $n\lambda$ 時,則稱為第 n 次繞射。

要之,繞射之現象可視為由於干涉之手續而引起之結果。

II. 繞射之方向

Laue 擴張前項之思想於三因次的空間格子,由算學上討論一般由於結晶而發生X射線之干涉。* 最能簡明表示其結論者,為寺田寅彥柏拉格 (Bragg) 之反射定律。

寺田氏自相當大之圓形細縫 (slit) 射出白色X射線,透過結晶,使於螢光板上發生勞厄斑 (Laue spot),使此結晶體轉動於某晶帶軸 (zone axis) 之周圍,觀察斑點之移動,而發見此反射定律。其後柏拉格亦用X射線分光計而發見同樣之定律。

略言之,則為:「由晶體發生X射線之繞射,恰如視原子面 (atomic plane) 為平面鏡時所起光線之反射,繞射X射線在含有原子面之法線 (normal) 及入射X射線之平面中,且兩X射線對於法線保持等角。」但與光之反射之唯一異點為新條件之加入。即上述之原子面間有一定之間隔 (spacing)。此面不能反射入射X射線中波長之全部,而僅反射波長能遵守次之關係之X射線。即

* Ann. d. Phys. 41. S. 971, (1912)

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

但

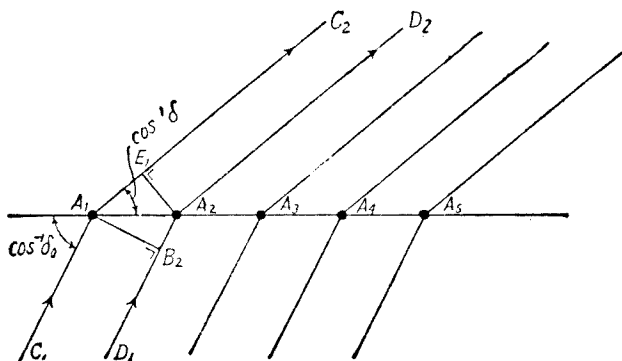
λ = 波長

d = 間隔

θ = 入射角

且 n 為表示反射次數 (order) 之整數。或可謂投射波長 λ 之 X 射線於有 d 間隔之面，則僅入射角為 θ 時發生反射。

試假定第 27 圖中之 A_1, A_2, A_3, \dots 為有規則之原子配列，其距離為 e 。如 X 射線由 C_1, D_1, \dots 射來，由於繞射之結果，而向 $C_2, D_2,$



第 27 圖

\dots 射出，則於 A_1, B_2 為同位相。其繞射後之波頭為 E_1, A_2 。故由於繞射而發生之路程差 (path difference) 為

$$\overline{A_1 E_1} \sim \overline{B_2 A_2} \text{ 即 } e(\delta - \delta_0)$$

故如此差等於 $h'\lambda$ ，則位相之峯相重而干涉之結果加強(但 h' 為整數)。

同樣，如擴張至三因次的空間格子，則

$$a_0(\delta - \delta_0) = h_0' \lambda$$

$$b_0(\varepsilon - \varepsilon_0) = k_0' \lambda$$

$$c_0(\zeta - \zeta_0) = l_0' \lambda$$

但 $\delta, \varepsilon, \zeta$ 爲繞射 X 射線之方向餘弦；

$\delta_0, \varepsilon_0, \zeta_0$ 爲入射 X 射線之方向餘弦。

對於格子常數 a_0 之立方格子，則

$$(\delta - \delta_0) = \frac{h_0' \lambda}{a_0}$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_0) = \frac{k_0' \lambda}{a_0}$$

$$(\zeta - \zeta_0) = \frac{l_0' \lambda}{a_0}$$

左右各自乘而取其和，則

$$\begin{aligned} & \delta^2 - 2\delta\delta_0 + \delta_0^2 + \varepsilon^2 - 2\varepsilon\varepsilon_0 + \varepsilon_0^2 + \zeta^2 - 2\zeta\zeta_0 + \zeta_0^2 \\ &= \frac{\lambda^2}{a_0^2} (h_0'^2 + k_0'^2 + l_0'^2) \end{aligned}$$

但方向餘弦自乘之和爲 1，故

$$\begin{aligned} & 2 - 2(\delta\delta_0 + \varepsilon\varepsilon_0 + \zeta\zeta_0) \\ &= \frac{\lambda^2}{a_0^2} (h_0'^2 + k_0'^2 + l_0'^2) \end{aligned}$$

如入射 X 射線及繞射 X 射線所成之角 (angle of deviation) 爲 2θ ，則

$$\cos 2\theta = \delta\delta_0 + \varepsilon\varepsilon_0 + \zeta\zeta_0$$

故

$$\frac{\lambda^2}{a_0^2} (h_0'^2 + k_0'^2 + l_0'^2) = 2 - 2 \cos 2\theta = 4 \sin^2 \theta$$

$$\therefore \lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{h_0'^2 + k_0'^2 + l_0'^2}} \sin \theta$$

如 $h_0' = nh_0, k_0' = nk_0, l_0' = nl_0$

(但 n 為 h_0', k_0', l_0' 間之最大公約數)

則

$$n\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2}} \sin \theta$$

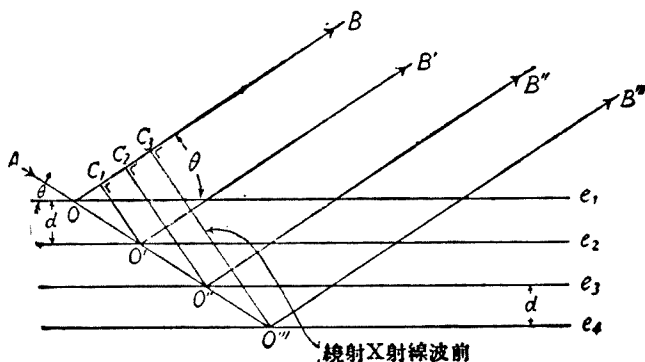
而其一般形式，對於三斜晶系則為

$$n\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{F(h_0 k_0 l_0, abc, \alpha\beta\gamma)}} \sin \theta \dots \dots \dots (1)$$

但 $a : b : c$ 為軸比 (axial ratio)

α, β, γ 為軸間角 (axial angle)。

其次如第 28 圖，由 A 以 θ 角度入射於間隔 d 之原子面 $e_1 e_2 e_3 \dots$



第 28 圖

之X射線，反射於B之方向。即於O點與第一面相遇時，一部分反射於 \overrightarrow{OB} 之方向，一部分至O'而復反射於 $\overrightarrow{O'B'}$ ，一部分更進至O'。……

\overrightarrow{OB} , $\overrightarrow{O'B'}$, $\overrightarrow{O''B''}$, ……等之反射X射線之路程差為

$$\begin{aligned} OO' - OC_1 &= \frac{d}{\sin \theta} - \cos 2\theta \times \frac{d}{\sin \theta} \\ &= 2d \sin \theta \end{aligned}$$

故 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 時，成最大之強度。且可知此式與前之(1)式同形。又可知，由於原子之有規則配列而生之繞射現象（前者），與由於等距離平行面而生之反射現象（後者），在幾何學上為同等。且可知，如綜合二面，則 $\frac{a_0}{\sqrt{F(\)}}$ 與反射或繞射面間之間隔相當。

以上之方法如施於各結晶系，則得次之結果。

簡單立方格子 (simple cubic lattice)

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

簡單正方格子 (simple tetragonal lattice)

$$(a : b : c = 1 : 1 : c)$$

$$\text{且, } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + (l/c)^2}}$$

簡單斜方格子 (simple orthorhombic lattice)

$$(a : b : c = a : 1 : c)$$

$$\text{且, } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{b_0}{\sqrt{(h/a)^2 + k^2 + (l/c)^2}}$$

六方格子 (hexagonal lattice)

$$(a : b : c = 1 : 1 : c$$

$$\text{且 } \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ)$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{4/3(h^2 + hk + k^2) + (l/c)^2}}$$

菱面體格子 (rhombohedral lattice)

$$(a : b : c = 1 : 1 : 1$$

$$\text{且 } \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0 \sqrt{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}}$$

簡單單斜格子 (simple monoclinic lattice)

$$(a : b : c = a : 1 : c$$

$$\text{且 } \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ)$$

$$d_{hkl} = \frac{b_0}{\sqrt{\frac{(h/a)^2 + (l/c)^2 - \frac{2hl}{ac} \cos\beta}{\sin^2\beta} + k^2}}$$

三斜格子 (triclinic lattice)

$$(a : b : c = a : 1 : c$$

$$\text{且 } \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ)$$

$$d_{hkl} = \frac{b_0}{\sqrt{\begin{vmatrix} h/a & k & l/c \\ h/a \cos\gamma \cos\beta & 1 & \cos\alpha \\ h/a \cos\gamma \cos\beta & \cos\gamma & 1 \end{vmatrix} + h \begin{vmatrix} 1 & h/a \cos\beta \\ \cos\gamma & k \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c \end{vmatrix} + 1/c \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}}$$

III. 繞射效應之強度

X射線繞射法中，繞射效應之強度為重大之問題，但其實驗上之比較，尙有相當困難，故其理論上之解析，更可謂為至難。

第一，吾人易於推想，由於重元素而發生之繞射X射線，其強度（或振幅）更大，且大致與原子序數成比例。但此不僅關係於原子之內部構造，即電子之數，尙關係於其配置，故為極複雜之因子(factor)。要之，此為發生繞射之原子本身之散射本領 (scattering power) 所支配，故可以次式表示之。

$$F = N \int_{-a}^a p(z) \cos(4\pi Z \frac{\sin \theta}{\lambda}) dz \dots\dots\dots (1)$$

但 F = 散射本領，即其原子所反射波之振幅與幾何學的理想反射面上之一電子所發生振幅之比。

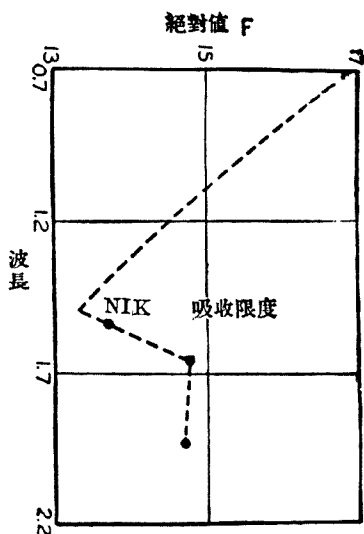
N = 原子序數。

$p(z)dz$ = 電子由通過原子中心之幾何學的格子面而至 z 及 $z+dz$ 間之或然率 (probability)

此 F 與入射X射線之波長亦有關係，波長增大，則其值逐漸減少，但至

散射物質之吸收界限則突然增加，在 K_{α} 雙線 (doublet) 附近成極大值，其後則漸減少。第 29 圖為由於 Ni 而發生散射時 F 之變化。各種原子之 F 值如第 21 表。

其次，偏向角 (angle of deviation) 愈大，則繞射 X 射線之強度愈小，亦為易於推知之事。1914 年 Debye 已發表，如偏向角為 2θ ，則強度與 $(1 + \cos^2 2\theta)$ 比例而變化。其後 Darwin, James, Bosinquet 等



第 29 圖

有各種關係式之發表，茲示其一例於次。如假定原子有簡單之格子配列，入射 X 射線亦不偏極化光*，則由於容積 ΔV 之結晶粒而以偏向角 2θ 反射 X 射線之能 E 如次式：

$$E = \frac{I_0 e^4 N'^2}{2 w m'^2 c'^4} \lambda^3 F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \delta V \dots\dots\dots (2)$$

- 但 I_0 = 入射 X 射線之強度
- e = 電子之電荷量
- m' = 電子之質量
- N' = 單位容積中之原子數
- w = 結晶之轉動角速度
- c' = 光速

* 由 X 射線管球所輻射之 X 射線普通皆稱呈偏極化光。

第 21 表

元素

元素	λ^0	λ^{10}	λ^{20}	λ^{30}	λ^{40}	λ^{50}	λ^{60}	λ^{65}	λ^{70}	λ^{75}	λ^{80}	μm/A	輻射	源
Li*	1.33	1.25	1.17	1.07	0.97	0.87	0.76	0.65	0.54	0.43	0.35	0.26	Mo K α	LiF
K α	—	2.73	2.49	2.31	2.14	1.99	1.85	1.72	1.61	1.51	1.42	1.33	Mo K α	Diamond
NH α	5.63	4.03	3.05	2.37	1.83	1.43	1.12	0.80	0.53	—	—	—	Mo	NH α Cl
O α	—	4.73	4.47	3.75	3.10	2.57	2.08	1.67	1.33	1.08	0.88	0.73	Mo K α	NiO, silicates
O β	—	4.73	3.95	3.23	2.53	1.87	—	—	—	—	—	—	Cu K α	Thomas
O	4.87	4.28	3.87	3.47	3.11	2.80	2.58	2.33	2.18	2.02	1.87	1.73	Mo K α	Thomas
F α	6.30	5.55	4.80	3.70	3.00	2.47	2.07	1.77	1.50	1.30	1.07	0.90	Mo K α	CaF $_2$, LiF, NaF
Na*	7.58	6.65	5.60	4.68	3.90	3.20	2.80	2.10	1.70	1.35	1.05	0.78	Mo K α	NaCl
Na*	9.10	7.22	6.40	5.60	4.85	3.85	3.12	2.45	1.88	1.55	—	—	Na α	NaF
Mg α	9.60	8.30	7.15	6.35	5.55	4.90	4.25	3.75	3.30	2.85	2.45	2.20	Mo	MgO
Al	8.70	7.02	7.22	6.55	5.88	5.25	4.65	4.08	3.58	2.95	2.52	2.15	Mo	Al
Al β	9.0	—	7.5	—	6.1	—	4.9	—	3.9	—	3.0	—	Mo	Silicates
Si	9.32	8.35	7.45	6.70	6.05	5.45	4.87	4.37	3.90	3.45	3.00	2.60	Mo	Si
Si*	9.6	—	8.0	—	6.6	—	5.5	—	4.4	—	3.9	—	Mo	Silicates
Cl α	11.20	9.80	8.00	6.97	6.13	5.32	4.64	4.05	3.48	2.97	2.55	2.20	Mo	NaCl
Cl β	11.6	—	9.2	—	7.6	—	6.4	—	5.3	—	4.4	—	Mo	Silicates, etc.
Cl	11.6	—	9.5	—	8.1	—	6.9	—	5.8	—	5.1	—	Mo	Thomas
K*	11.7	9.7	8.1	6.7	5.8	4.9	4.3	3.7	3.3	2.9	2.6	2.1	Mo	KCl
K*	10.3	8.7	7.1	6.0	5.0	4.2	3.7	3.2	2.7	2.2	1.8	1.3	Mo	KCl
Ca*	14.15	12.60	11.20	10.07	8.95	7.97	7.02	6.23	5.60	5.06	4.60	4.20	Mo	CaF $_2$
Ca β	13.8	—	11.1	—	9.1	—	7.6	—	6.4	—	5.5	—	Mo	Silicates
Fe α	—	15.9	14.4	13.2	11.9	10.6	9.4	8.4	7.6	6.9	6.3	5.8	Mo	Fe
Fe β	17.0	—	14.0	—	12.0	—	10.7	—	9.4	—	8.2	—	Mo	FeO $_3$
Fe γ	19.1	—	15.7	—	13.4	—	11.7	—	10.1	—	8.8	—	Mo	Thomas
Ni	—	17.8	16.1	14.6	13.1	11.9	10.8	9.7	6.9	8.1	7.4	6.9	Mo	Ni and NiO
Ni	20.6	18.7	17.1	15.7	14.6	13.6	12.7	11.9	11.2	10.5	9.8	—	Mo	Thomas
Ni	—	14.8	13.3	11.9	10.5	9.3	8.2	—	—	—	—	—	Cu K α	Ni and NiO
Ni	—	17.4	14.9	13.1	11.7	—	—	—	—	—	—	—	Mo K α	NiO
Cu	—	19.3	17.4	15.6	13.9	12.2	10.7	9.8	8.1	7.2	6.3	—	Mo K α	Cu
Cu	—	18.2	16.4	12.7	11.2	9.9	8.7	—	—	—	—	—	Cu K α	Cu
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ag	Ag
Ag	42.4	37.8	34.1	31.0	28.3	25.7	23.3	21.1	19.0	17.1	—	—	Cu	Thomas
W	38.7	33.0	31.2	28.0	26.0	23.3	20.9	18.0	17.0	15.2	—	—	Cu K α	W
W	58	53	50	46	43	39	36	33	30	—	—	—	—	Thomas
W	61	—	53	—	47	—	44	—	—	—	—	—	—	—

此外，可左右繞射 X 射線之強度之另一因子，為由溫度而生之熱擾亂 (thermal agitation)。即次式所示之關係，

$$I = I_0 e^{-\alpha T}$$

但 $\alpha =$ 結晶之固有常數

$T =$ 絕對溫度

綜合上述，由任意之結晶面 (hkl) 所發生繞射 X 射線之強度，結局有次之關係。

$$I \propto \left(\frac{d_{(hkl)}}{n} \right)^{2 \cdot 35} F^2 \dots\dots\dots (3)$$

但 $d_{(hkl)} =$ (hkl) 之面間之距離

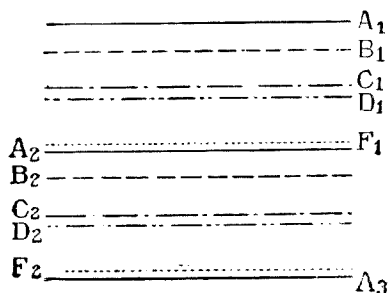
$n =$ 繞射次數

$F =$ 散射本領

且 d 增加，則強度急劇增大。

又由於 $d_{(hkl)} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ [正方格子] 等關係，可知在複雜

之指數面，則因 d 小，故 I 亦小。此式非由理論而導出者，乃關於多數結晶解析中比較簡單面之反射而由實驗所求得者，故對於考慮原子內之電子配置而施行之精密研究，不能應用。但對於普通之結晶解析，則已為充分。



第 30 圖

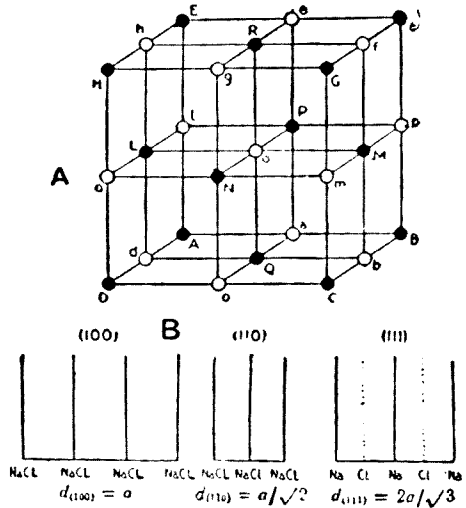
IV. 構造因子

設 X 射線與某原子面相遇而發生繞射。如其原子面全部皆為同一，則甚簡單；但如第 30 圖，結晶由於各種原子面之週期的反覆之羣而成時，X 射線於此結晶面發生反射，則其合成反射之強度可綜合各面所反射之位相及振幅相異之波而得之。故是時結晶構造之因子，即構造因子 (structure factor) 對於繞射效應，其關係最為重要。

為簡單起見，試以岩鹽 (或稱石鹽) (rock salt, NaCl) 為例。岩鹽中，Na 及 Cl 之大小相同之二面心立方格子互為二等分而相交。若二原子相同，則格子常數可歸納為單立方格子之半。設一方之面心立方格子之格子常數為 a ，則關於二等分之小簡單立方格子有次之關係。

$$d_{(100)} = \frac{a}{2}$$

$$d_{(110)} = \frac{a}{\sqrt{8}}$$



第 31 圖

而二面皆各為完全同一之原子面之反覆 (參照第 31 圖)。故各於

$$\left. \begin{aligned} n\lambda &= 2 \frac{a}{2} \sin \theta \dots\dots\dots \text{小格子之}(100) \\ n\lambda &= 2 \frac{a}{\sqrt{8}} \sin \theta \dots\dots\dots \text{小格子之}(100) \end{aligned} \right\}$$

之時，干涉之結果加強。故

$$\left. \begin{aligned} 2n\lambda &= 2a \sin \theta \dots\dots\dots \text{原格子之(100)} \\ 2n\lambda &= 2\frac{a}{\sqrt{2}} \sin \theta \dots\dots\dots \text{原格子之(110)} \end{aligned} \right\}$$

即在原格子之(100)，(110)，則第 2 次、第 4 次等偶數次之反射加強。但奇數次之反射則 (n' 為奇整數)

$$n'\lambda = 2a \sin \theta$$

$$\left. \begin{aligned} \text{故 } n' \frac{\lambda}{2} &= 2\frac{a}{2} \sin \theta \dots\dots\dots \text{小格子之(100)} \\ n'\lambda &= 2\frac{a}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \text{故 } n' \frac{\lambda}{2} &= 2\frac{a}{\sqrt{8}} \sin \theta \dots\dots\dots \text{小格子之(110)} \end{aligned} \right\}$$

即完全相等之面，由於峯及谷之重合而完全相消。故在岩鹽型格子中，(100)及(110)之奇數次反射不能出現。

其次，試討論(111)。某原子面僅含 Na，其次之原子面則僅含 Cl，而二種原子面互相反覆。故

$$\left. \begin{aligned} \text{小格子則 } d_{(111)} &= \frac{a}{\sqrt{12}} \\ \text{原格子則 } d_{(111)} &= \frac{a}{\sqrt{3}} \end{aligned} \right\}$$

欲使原格子之(111)之偶數次反射發生，則須 (n' 為奇整數)

$$2n'\lambda = 2\frac{a}{\sqrt{3}} \sin \theta$$

$$\text{故 } n'\lambda = 2\frac{a}{\sqrt{12}} \sin \theta$$

即與小格子之(111)之強化條件一致。但奇數次反射時，則

$$n' \lambda = 2 \frac{a}{\sqrt{3}} \sin \theta$$

故

$$n' \frac{\lambda}{2} = 2 \frac{a}{\sqrt{12}} \sin \theta$$

而由二種原子面之反射交互相消。如此時二原子 (Na 及 Cl) 之繞射本領 (與前述之 F 相當) 完全相等，則原格子之 (111) 面奇數次反射完全不能出現；但如 F 不相等，則與其差相當之強度剩留而出現。

Na (原子序 11)，Cl (原子序 17) 及 K (原子序 19) 之三元素中，NaCl 及 KCl 皆為岩鹽型格子，但(111)面之奇數次反射在前者發生，而在後者則幾不發生。蓋 F 為原子序數所支配，在 Na-Cl 間有相當之差，但在 K-Cl 間，則幾無差異故也。由上述可知原子面之構成狀態即結晶構造，與繞射效應有密切之關係。

在一般之例，則如第 30 圖，數種原子面 A, B, C, D, …… F 各以一定之週期而反覆。設各面所發生之反射 X 射線振幅及位相之關係值各為 $f_a, f_b, f_c, \dots, f_s$ 及 $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \dots, \varphi_s$ ，則此結晶面之構造因子為

$$F' = \sum_s (f_s, \varphi_s)$$

故對於週期相等而振幅及位相相異之數種波動施行合成，即可求 F' 。如為計算之便利起見，分 F' 為 \sin 項及 \cos 項，

$$F'^2 = A^2 + B^2$$

則

$$\left. \begin{aligned} A &= f_a \cos \varphi_a + f_b \cos \varphi_b + f_c \cos \varphi_c + \dots + f_s \cos \varphi_s \\ B &= f_a \sin \varphi_a + f_b \sin \varphi_b + f_c \sin \varphi_c + \dots + f_s \sin \varphi_s \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

又關於立方格子，則 $(h k l)$ 面之間隔為

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = a_1 a_2 = b_1 b_2 = \dots = s_1 s_2$$

如欲使 $(h k l)$ 面通過座標原點，則須

$$hx' + ky' + lz' = (hx + ky + lz)a_0 = 0$$

與此面平行而通過 x, y, z 點之面為

$$\left[hx + ky + lz - \frac{(hx_s + ky_s + lz_s)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right] a_0 = 0$$

由原點至此面之距離為

$$\frac{hx_s + ky_s + lz_s}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} a_0 = a_1 s_1$$

如欲各使 a_1, a_2, a_3, \dots 面， b_1, b_2, b_3, \dots 面， s_1, s_2, s_3, \dots 面等之反射強化，則須 $a_1 a_2, a_2 a_3, s_1 s_2$ 等之位相差成 $2\pi n$ 。因而

$$\frac{a_1 s_1}{a_1 a_2} = \frac{a_1 s_1}{s_1 s_2} = \frac{\varphi_s}{2\pi n} = \frac{\frac{(hx_s + ky_s + lz_s)a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}{\frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}$$

故
$$\varphi_s = 2\pi n(hx_s + ky_s + lz_s)$$

如代入 (4) 式，則

$$\begin{aligned} A = & f_a \cos 2\pi n(hx_a + ky_a + lz_a) \\ & + f_b \cos 2\pi n(hx_b + ky_b + lz_b) \\ & \dots + f_s \cos 2\pi n(hx_s + ky_s + lz_s) \end{aligned}$$

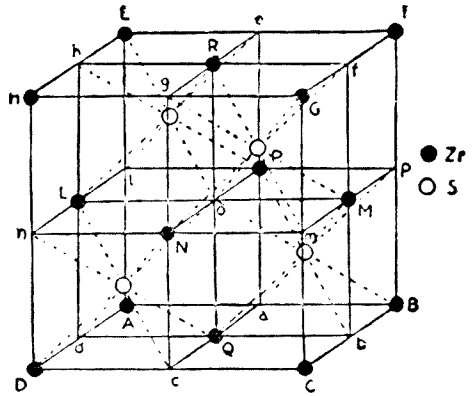
$$= \sum_s f_s \cos 2\pi n(hx_s + ky_s + lx_s)$$

$$B = \sum_s f_s \sin 2\pi n(hx_s + ky_s + lx_s)$$

對於立方格子以外之結晶，亦可適用同樣之式。故可求各種配列之原子面所反射之構造因子 ($F' = \sqrt{A^2 + B^2}$)，如以其值代入前述(1)，(2)或(3)式中之 F ，則可以次式表示其強度。

$$I \propto \left(\frac{A_{(hkl)}}{n} \right)^{2.35} \times (A^2 + B^2) \dots \dots \dots (5)$$

其次，試以立方晶系硫化鋅(ZnS) 爲例而示構造因子之計算法。此結晶如第 32 圖，其單位體中之分子配列於次之位置。



第 32 圖

$$\text{Zn: } 0 \ 0 \ 0, \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0; \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2};$$

$$\text{S: } \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}, \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}; \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}; \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4};$$

故

$$A = \overline{Zn} [\cos 2\pi n(0) + \cos \pi n(h+k) + \cos \pi n(h+l) + \cos \pi n(k+l)] +$$

$$\overline{S} [\cos \frac{\pi}{2} n(h+k+l) + \cos \frac{\pi}{2} n(3h+3k+l)$$

$$\begin{aligned}
 & + \cos \frac{\pi}{2} n(3h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2} n(h+3k+3l)] \\
 B = & \overline{Zn}(O) + \\
 & \overline{S} [\sin \frac{\pi}{2} n(h+k+l) + \sin \frac{\pi}{2} n(3h+3k+l) \\
 & + \sin \frac{\pi}{2} n(3h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2} n(h+3k+3l)]
 \end{aligned}$$

上式中， \overline{Zn} 及 \overline{S} 為欲測定反射之二原子 F 值。

設 n 為偶數，則

$$A = \overline{Zn}(4), \quad B = O$$

故 $F^2 = 4 \overline{Zn}$

設 n 為奇數，則

(1) h, k 及 l 全部為奇數時，

$$A = 4 \overline{Zn} + O\overline{S}, \quad B = O\overline{Zn} + 4\overline{S}$$

故 $F^2 = (4\overline{Zn})^2 + (4\overline{S})^2$

(2) h, k 及 l 中，有 2 奇數 1 偶數，或 1 奇數 2 偶數時

$$A = O, \quad B = O$$

即可知此種反射完全不能出現。

對於更複雜之結晶，亦可同樣計算之。

第四章 X射線儀器

第一節 X射線用電機

I. 高壓電流之發生法

X射線之發生，須加高壓電流於X射線管。試舉高壓電流之主要發生法於次。

i. 高壓蓄電池 (high tension batteries)

串聯 (series) 多數之第二次電池 (每個 2 伏特)，則可得所要之高壓。X射線普通僅需 10 m. a. 以下之小電流，故無大容量之必要，而蓄電池即為充分。且蓄電池之電流為完全之直流，其所加之電壓亦可正確知之，故為最理想之方法。但保持數萬之蓄電池於最良狀態，乃極困難之事，且其絕緣法亦甚煩難。費用對於 1 萬伏特亦需 2 萬元以上，且有壽命僅約為 5 年之最大缺點。又在應用X射線化學之範圍內，並不需要如是之準確度。故此法僅於測定 Planck 之 h 等，須準確決定所加之電壓時用之。

ii. 高壓發電機 (high tension generator)

用特殊之發電機，可直接發出 20 ~ 30 K. V. 之電壓，但不適用於X射線。

iii. 感應起電機 (influence machine)

有 Holz, Toepler, Wehrsen 等各種起電機，可發出直流或近於

直流之電流，但能力過小，故不適用。

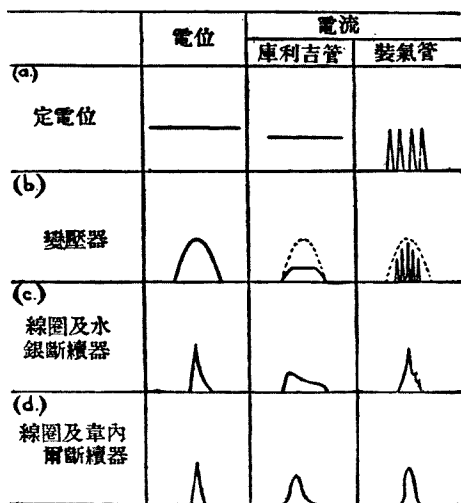
iv. 感應圈 (induction coil)

可發出電花間隙約 2 m. 之高壓，但電流仍為過小。且對於 X 射線不需如是之高壓。故須改良其遮斷器，使波形近於直流，而增大其電流（參照第 33 圖）。感應圈僅用於不能獲得交流之處，或用於簡單之說明用 X 射線實驗。

v. 高壓變壓器 (high tension transformer)

電壓及電流皆最適用於 X 射線，且得之甚易。但原電壓有變動時，副電壓亦發生變動，且副電流為交流 (A. C.)，自不待言（參照第 33 圖）。故有設備適當之穩定器 (stabilizer)，整流器 (rectifier) 等之必要。

普通用 50 ~ 60 週 (cycle) 之交流，但同時利用升壓器 (step-up transformer) 變高其電壓。又用約 500 週之高週波發電機，附加適當之升壓器，蓄電器等，則可獲近於直流 (D. C.) 之高壓電流，用於 X 射線為理想之儀器。



第 33 圖

如上述，以適當之方法，獲高壓電流後，用於 X 射線時，尚須測定其電流及電壓。前者可插入毫安培計 (milliammeter) 於高壓副電流中，而測定 X 射線管中之小電

流；後者可於電花隙 (spark gap) 中測定電壓巔值 (peak voltage)。電花隙及電壓之關係如第 22 表。針因其尖端之狀況而多誤差；球則直徑愈大，愈可獲正確之值。X 射線用者普通約為 5~10 cm。

第 22 表

Kilo Volts (peak)	Diameter of Spheres						
	Needle Points		2.5 cms.	5 cms.	10 cms.	25 cms.	50 cms.
	Cms. Gap.	inches Gap.	Cms. Gap.	Cms. Gap.	Cms. Gap.	Cms. Gap.	Cms. Gap.
5	(0.42)	(0.17)	(0.13)	(0.15)	(0.15)	(0.16)	(0.17)
10	(0.83)	(0.33)	0.27	0.29	0.30	0.32	0.33
15	1.30	(0.51)	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50
20	1.75	0.69	0.58	0.60	0.62	0.64	0.67
25	2.20	0.87	0.76	0.77	0.78	0.81	0.84
30	2.69	1.06	0.95	0.94	0.95	0.98	1.01
35	3.20	1.26	1.17	1.12	1.12	1.15	1.18
40	3.81	1.50	1.41	1.30	1.29	1.32	1.35
45	4.49	1.77	1.68	1.50	1.47	1.49	1.52
50	5.20	2.05	2.00	1.71	1.65	1.66	1.69
60	6.81	2.68	2.82	2.17	2.02	2.01	2.04
70	8.81	3.47	(4.05)	2.68	2.42	2.37	2.39
80	(11.1)	(4.36)	—	3.26	2.84	2.74	2.75
90	(13.3)	(5.23)	—	3.94	3.28	3.11	3.10
100	(15.5)	(6.10)	—	4.77	3.75	3.49	3.46
110	(17.7)	(6.96)	—	5.79	4.25	3.88	3.83
120	(19.8)	(7.81)	—	(7.07)	4.78	4.28	4.20
130	(22.0)	(8.65)	—	(8.75)	5.35	4.69	4.57
140	(24.1)	(9.48)	—	—	5.97	5.10	4.94
150	(26.1)	(10.3)	—	—	6.64	5.52	5.32
160	(28.1)	(11.1)	—	—	7.37	5.95	5.70
170	(30.1)	(11.9)	—	—	8.16	6.39	6.09
180	(32.0)	(12.6)	—	—	9.03	6.84	6.48
190	(33.9)	(13.3)	—	—	10.0	7.30	6.88
200	(35.7)	(14.0)	—	—	11.1	7.76	7.28
210	(37.6)	(14.8)	—	—	(12.3)	8.24	7.68
220	(39.5)	(15.5)	—	—	(13.7)	8.73	8.09
230	(41.4)	(16.3)	—	—	(15.3)	9.24	8.50
240	(43.3)	(17.0)	—	—	(17.2)	9.76	8.92
250	(45.2)	(17.8)	—	—	—	10.3	9.34
260	(47.1)	(18.5)	—	—	—	10.9	9.76
270	(49.0)	(19.3)	—	—	—	11.5	10.2
280	(50.9)	(20.0)	—	—	—	12.1	10.6
290	(52.8)	(20.8)	—	—	—	12.7	11.0
300	(54.7)	(21.6)	—	—	—	13.3	11.5

II. 利用變壓器之方法

利用變壓器之 X 射線用發生高壓電流儀器之主要部分爲主升壓器, 控制器 (controller), 整流器及有時需用之蓄電器等。其連結法及部分品, 依應用 X 射線之目的而有選擇之必要。大致可分爲 (1) 繞射法及分光法用, (2) 透過法用。在 (1) 約 100 K. V. 卽爲充分, 在後者需要 100 K. V. 以上, 最高時須 300 K. V.。

i. 主升壓器 主升壓器 (main step-up transformer) 爲油冷式 (oil cooled); 原電壓爲 10 或 200 V. 副電壓則依其目的而擇用中央接地式, 一端接地式或無接地式。一端接地式如用二相同者, 則成電壓爲二倍之中央接地式; 普通二同式者, 各獨立使用, 僅於特需高壓之透過法中連結而用之, 故一端接地式甚爲便利。在利用蓄電器之連結法, 則須用無接地式。

ii. 副電流及電壓之控制 普通於主升壓器原線圈之中途有數分接頭 (tap), 可使其與副線圈之圈數比有數段之變更。故利用此分接頭可變更副電壓, 但更細密之控制可加自耦變壓器 (autotransformer) 及變阻器 (rheostat) 於原電路中, 而調節其電壓。

副電流 (secondary current) 卽 X 射線管電流, 在 Coolidge 管球時 * 爲燈絲 (filament) 加熱電流所支配。高壓絕緣臺上置變阻器, 電流計及蓄電池 (12 V. \times 60 A. Hr.), 燈絲卽以此蓄電池或燈絲變壓器 (能耐原電壓約 100 或 200 V., 副電壓約 15 K. V. 之高壓之升壓器) 加熱, 故如加以調節, 卽可控制管之電流。

* 對於氣體 X 射線管容於後項中述之。

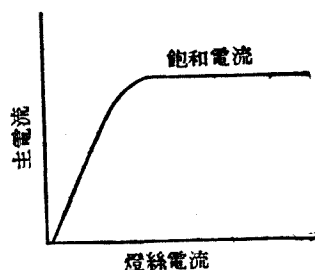
使 X 射線管電流保持一定後，連結 X 射線管之兩極於電花隙，測定對於主變壓器原電壓之副電壓，關於無電流 (no load) 及普通使用電流 (3 M. A., 5 M. A. 等) 求其曲線數次，以原電路之精密電壓計之標度判定副電壓，則最正確而便利。

iii. 整流器 X 射線管中，其 Coolidge 式者有自動整流之作用，但用其氣體管球式者則須加整流高壓。即在前者，由於管球之壽命亦以整流為宜。

整流器有旋轉式 (mechanical rectifier) 及兩極整流管球式 (Kenotron tube rectifier)。後者有各種優點，故現今幾皆用之。Kenotron 管為二極真空整流管，管內有燈絲及極板 (plate)，如使燈絲加熱，則有電子活門 (valve) 之作用而行整流。與前述之 Coolidge 管同樣，燈絲之加熱可用燈絲變壓器。如不加熱於兩極整流管之燈絲，則即 X 射線管之其他狀態皆已調整，電流亦不流通。如加熱於燈絲，

則管球電流增加，卒達於一定之飽和狀態 (參照第 34 圖)。如在此狀態下使用，則兩極整流管之內部電阻最少 (其值依其構造而定)，故燈絲及極板間之電位差亦最少 (普通為 200-400 V.)。但如在未飽和狀態下使用，則極間之電位差大，故發生軟性 X 射線，使極板加熱，極端縮短其壽命，且對於人體極為有害而危險，故須注意。

III. 連結法



第 34 圖

發生 X 射線之連結法有多種，試舉其數例於次。

i. 單兩極整流管式連結 (single Kenotron system connection)

如第 35 圖 A，為半波整流，故其功率因數 (power factor) 低，約為 0.55 ~ 0.60。且管電壓近於零之部分，其管電流完全為靶之加熱所消費。如依 A' 之連結法，則有可於接地之一方使兩極整流管加熱之優點，但使此含有變壓器副線圈之電路主要部分發生電的不穩定，故頗為危險。

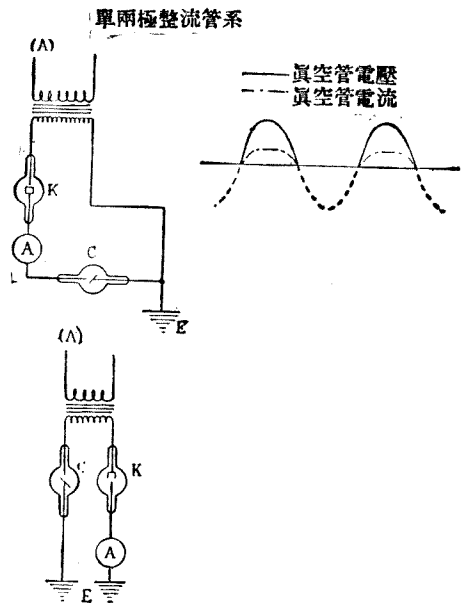
ii. 複兩極整流管式連結 (double Kenotron system connection)

如第 35 圖 B，為連結 2 單接地變壓器及 2 兩極整流管之兩波整流之例。此時功率因數約為 0.8，X 射線管之擔負 (load) 能力亦約增加 20%， B_2 有與 B_1 相同之設備，僅其連結法不同，而為半波整流，但管電壓則為二倍。

iii. 格雷茲式連結 (graetz's connection)

如第 35 圖 C，即使 B_2 為兩波整流者。變壓器可用

(1) 中央接地式一個，或 (2) 單接地式二個之連結為中央接地式。其波則與 B_1 有相同之形。

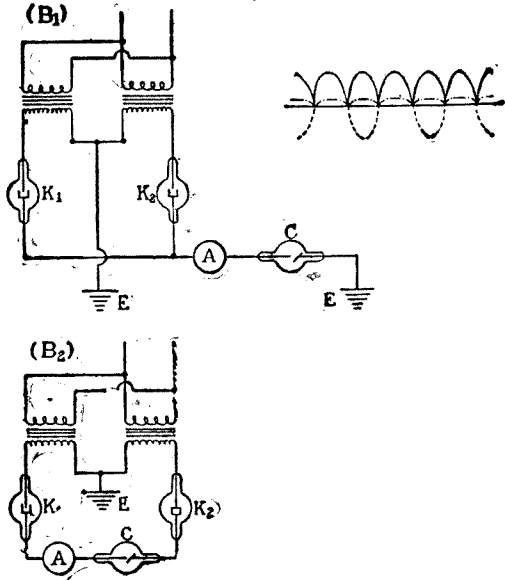


第 35 圖 A.

iv. 維拉德式連結 (Villard's connection) 用 1 兩極整流管及 2

蓄電器，而發生約為變壓器副電壓之二倍之管電壓。此連結法之特長為價廉，重量小，容積小，且便於搬運，故甚適宜。但 X 射線之發生量少，故需要長露光時間。

複兩極整流管系



第 35 圖 B.

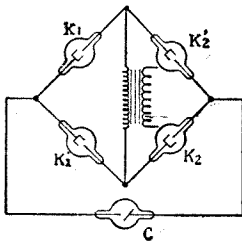
v. 拉圖式連結

(Latour's connection)

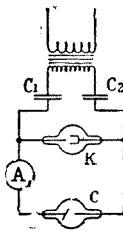
如第 35 圖 E, 用 2 兩極整流管及 2 蓄電器，可發生平整而約

為變壓器之二倍之電壓，且其功率因數約達於 0.9, X 射線管之擔負能力亦增大。

(C) 格雷茲接法



(D) 維拉德接法



——— 真空管電壓
 - - - 變壓器電壓
 ——— 真空管電流
 - - - 蓄電器電壓



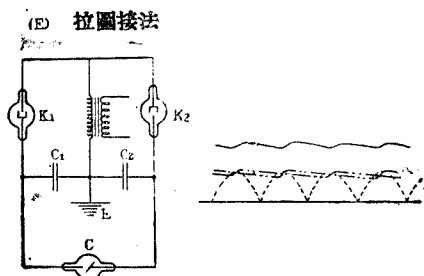
第 35 圖 C. D.

vi. 三相交流式連結

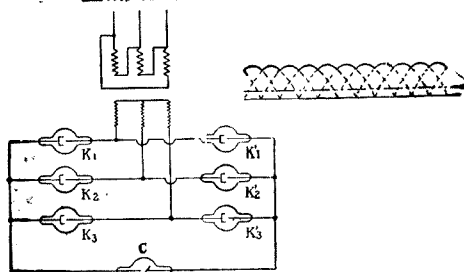
(3-phase A. C. connection)

是亦為效率良好之連結法，但需三相式之特殊變壓器（第 35 圖 F.）。

上述者外，尚有各種連結法之設計，但在應用 X 射線化學之範圍內施行繞射法時，利用最簡單之 A 式已為充分。



(E) 拉圖接法



(F) 三相交流接法

第二節 高度真空儀器

I. 低度真空抽氣機 (low vacuum pump)

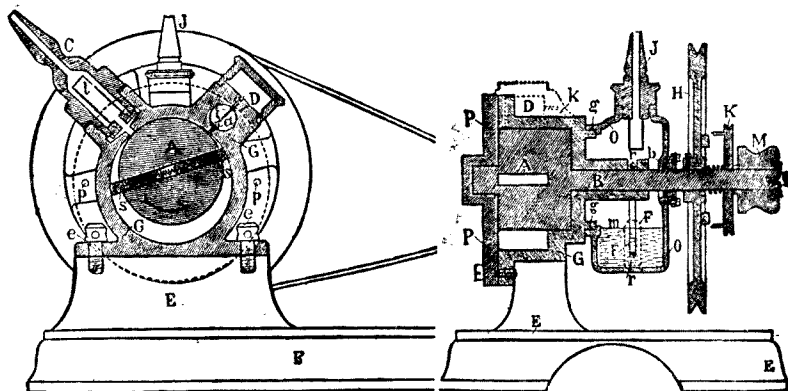
現今之 X 射線用真空，普通利用抽氣機之二段用法：

- | | | | |
|---|-------------|---|--------------------------------------|
| { | 第一段 低度真空抽氣機 | { | 高壓方面 大氣壓。 |
| | | } | 低壓方面 $20 \sim \frac{1}{100}$ mm. Hg. |
| { | 第二段 高度真空抽氣機 | { | 高壓方面 低度真空抽氣機之低壓方面。 |
| | | } | 低壓方面 10^{-6} mm. Hg. |

普遍用於 X 射線之低度真空抽氣機有次之二種：

i. 格得轉動油抽氣機 (Gaede's rotary oil pump) X 射線用外，在各種實驗亦用途最廣。其構造如第 36 圖。O 室為空氣及油槽之兩用，內含油至油量計 F 之上部附近。圓筒 A 轉動時，油自油管 r 上昇至軸

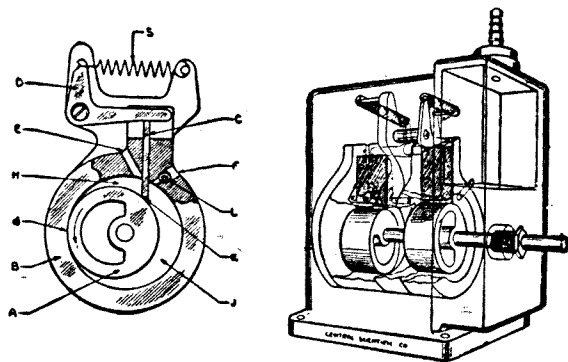
B, 通過其小溝而入固定圓筒 G 中。油為滑料 (lubricator), 同時亦有使



第 36 圖

A 及 G 間不透氣 (air tight) 之作用。由於電動機而 A 轉動於矢之方向時, A G 間空隙中之空氣因於鋼隔板 S (附有彈簧) 之作用而排出於轉動之方向, 因而連結於出口 C 之容器內之氣體亦排出。此抽氣機之排氣 (或抽氣) 速度與轉動數成比例; 但如過速, 則油之溫度上昇, 其汽壓增高, 故真空度

反下降。如用於約 150 r. p. m. 則約有 $27.5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 之速度。最高真空度雖謂為 $\frac{1}{100} \text{ mm.Hg}$, 但愈用則愈低, 而普通僅為 1 mm. 前



第 37 圖

後。特於排除內含水分之空氣時，使油之品質顯著降低，故須適當使之乾燥。

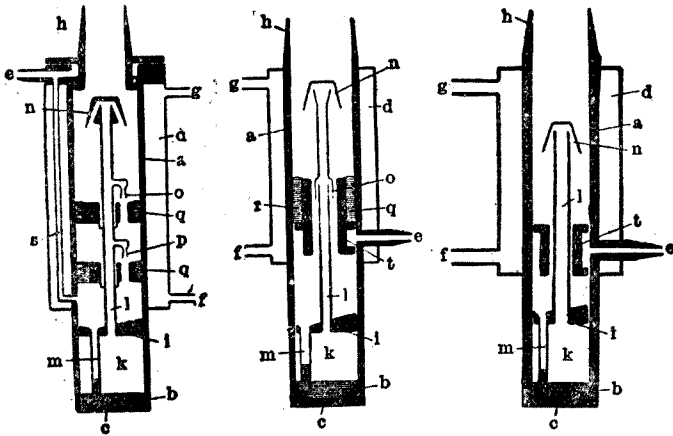
ii. 生奇轉動油抽氣機 (Cenco's rotary oil pump) 如第 37 圖，相當於格得機之 S 之可動隔板 C 在壁內，以彈簧 S 之力而押於轉動圓筒上。由 E 排氣，而由 F 放出。且可使同型之轉動部分於同一軸上偏移 90°，直聯於他機，而利用一機爲他機之補助抽氣機 (supplementary pump)。又抽氣機全體皆置於油槽內。此抽氣機之排氣速度雖劣於格得機，但真空度則勝之，普通謂爲可抽至 10^{-3} mm. Hg，但愈用則真空度愈降。

連結上述之低度真空抽氣機於高度真空抽氣機時，其中途可置一適當大小之空氣室 (reservoir)，閉其管塞 (cock) 而停止逆流，則使其停止至其中達於高度真空抽機之臨界後壓 (critical back pressure) 爲止。

II. 高度真空抽氣機 (high vacuum pump)

最適當之 X 線用高度真空抽氣機爲各種之擴散抽機。擴散物則用汞、油、石蠟等。

i. 全鋼製格得汞擴散抽氣機 (Gaede's mercury diffusion pump of all steel) 此爲用途最廣之擴散抽氣機。亦有玻璃製，石英製者，但易於破損，故不適用。鋼製者有一段式，二段式，三段式等，其構造之大略如第 38 圖。k 爲汞之汽鍋 (boiler)，如以煤氣或電加熱，則汞汽通過中央導管 l 而上昇，由噴出孔 n 排出，凝結，通過 m 管而復歸於 k。二段及三段式則更有副噴出孔或 p，可助主噴出孔 n 之作用。低度真空抽



第 38 圖

氣機則連結於 *e* 而抽氣，又使水自 *f* 流至 *g*，而冷卻其外壁，促進噴出汞之凝結。於此須注意，連結於 *h* 之容器中之空氣非由於 *n* 等噴出之汞所牽引，實由於其本身之擴散作用而進行於低度真空抽氣機者。擴散速度依汽或氣體之分子量及分壓而定，且汞汽之速度比較甚小，故如巧製穴形，注意其冷卻法，則可使汞幾不進行至容器中，而施行排氣。但實際此事甚為困難，故於其與容器之間，置一液體空氣之濾聚器 (trap) 而使凝結。

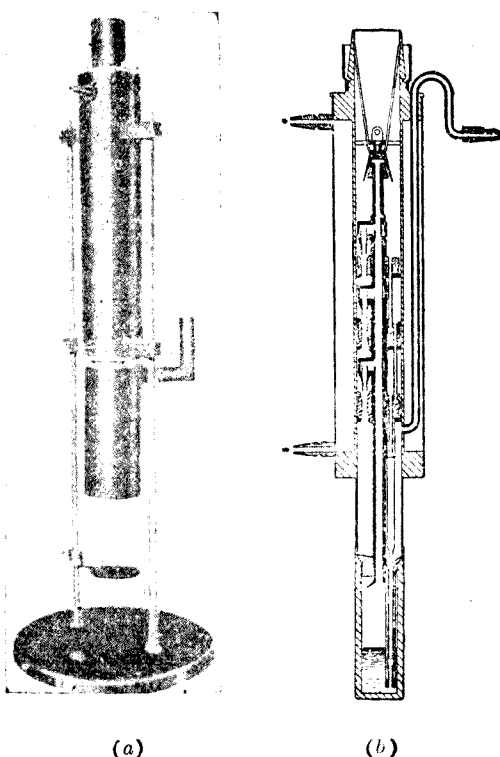
第 23 表

式	所得之真空	排氣速度	臨界後壓
三 段	1×10^{-6} mm. Hg	15 l./-cc.	20 mm. Hg
二 段	"	10 "	8 "
一 段	"	2.5 "	0.1 "

如比較前述之一段式，二段式，三段式抽機之作用，則如第 23 表。

第 39 圖 a, b 爲全鋼製四段式汞擴散抽機，即更加 1 副噴出孔於三段式者，此外志村繁隆氏由於使用上之經驗復對其各部加以改良，而使其排氣能力增大。

ii. 油擴散抽氣機 (oil diffusion pump) 汞對於擴散抽氣機之用途最廣，但室溫之汞汽壓相當高，易於與各種金屬發生作用，故有侵蝕靶及其他真空儀器之虞。最近有 *n*-苯二甲酸二丁酯 (*n*-dibutyl



第 39 圖

phthalate), 苯二甲酸苄酯 (benzyl-butyl phthalate), 啊啞油 (apizon oil) 等之利用。此等物質之汽壓皆低，甚適宜於高度真空擴散用 (參照第 24 表)。但皆有易於吸收空氣及水蒸氣之性質，故排氣能力極端降下，又混入極少量之汞汽亦能使其品質低落，故處理上極需注意。故有利用石蠟 (paraffin) 爲擴散物以除去此缺點者；又有於 *n*-苯二甲酸二丁酯中約加 10% 之石蠟以防止空氣及水分之吸收者。

第 24 表

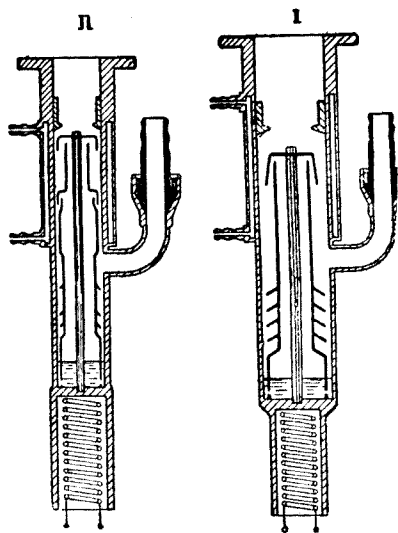
Dampfdrucke der bei Hochvakuumarbeiten in	
Betracht Kommenden Stoffe	
Gebrauchtes Pumpenöl	(20°) Ca $5 \cdot 10^{-1}$ bis 10^{-1} mm.Hg
Gutes Pumpenöl	(20°) Ca $5 \cdot 10^{-2}$ mm. Hg
Quecksilber	(50°) $13 \cdot 10^{-2}$ mm. Hg
Quecksilber	(20°) $13 \cdot 10^{-3}$ mm. Hg
Quecksilber	(0°) $2 \cdot 10^{-4}$ mm. Hg
Quecksilber	(-64°) Ca 10^{-8} mm. Hg
Ramsayfett (entgast)	(20°) Ca $1 \cdot 10^{-4}$ mm. Hg
Dibutylphthalat	(20°) $3 \cdot 10^{-5}$ mm. Hg
Apiezonöl A	(20°) $1 \cdot 10^{-5}$ mm. Hg
Apiezonöl B	(20°) Ca $1 \cdot 10^{-7}$ mm. Hg
Apiezonfett M	(20°) Ca $1 \cdot 10^{-6}$ mm. Hg
Apiezonfett L	(20°) Weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mm. Hg

利用油擴散抽氣機時，汽鍋 (boiler) 之溫度對於最高真空有靈敏之影響，故須以電熱使溫度於 $5^{\circ} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。以內之變化範圍保持一定。溫度上昇，則排氣作用增高，至一定之溫度（依構造及油之種類而異，但大致約為 130°C 。附近），則達於最高值，此後如溫度更上昇，則由於油之分解而作用低下。

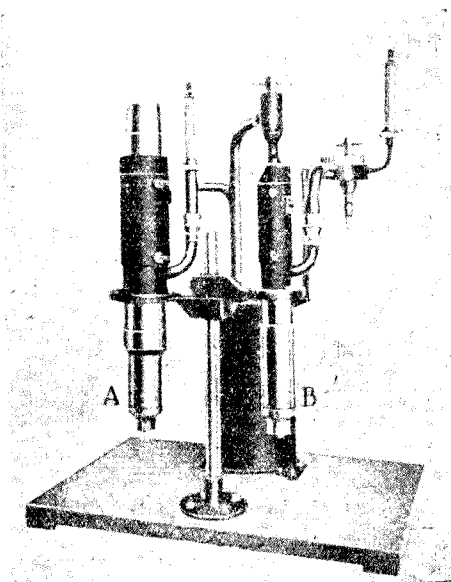
抽氣機之構造幾與汞時相同，雖有玻璃製者，但鋼製者無破損之虞，而甚為適用。其略圖及外觀如第 40 圖及第 41 圖。因其作用於低溫度，冷卻甚速，故其形粗而短；又因其汽壓低，故噴出孔之擴散隙甚廣，

而排氣速度大。

如上述，油擴散抽氣機有多數優點，但自其缺點觀之，則臨界後壓較汞時高（普通為 0.1 mm. ~ 0.5 mm. Hg），且使用時不充分注意則有使排氣能力顯著低下之虞。前者如利用二段式，三段式，或使二機直列連結，則可緩和至某種程度。但對於 X 射線則普通以汞擴散抽氣機為便利。



二 段 式 一 段 式
第 40 圖



第 41 圖

III. 真空設備

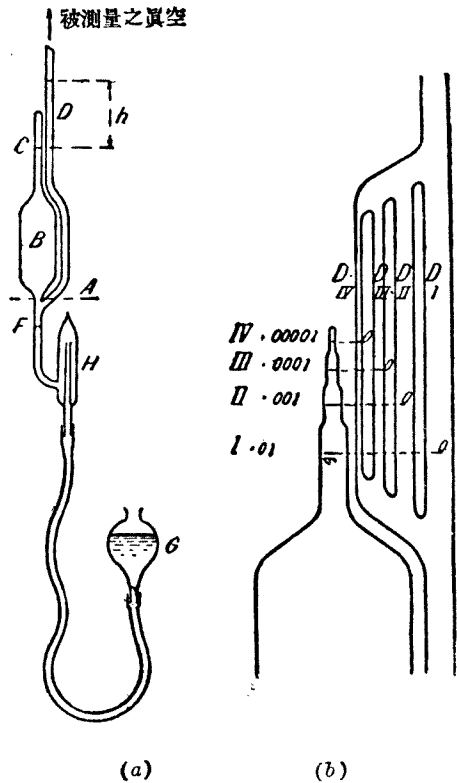
i. 真空計 (vacuum gauge) 高度真空用之真空計有各種，用途最廣者為麥克羅德計 (McLeod gauge)。其構造如第 42 圖。使 a 圖之

G (汞槽) 上昇, 則汞由 F 線分於 A, B 二管而上昇, 且 B 管為閉 (closed) 管, 故漸次壓縮, 而 A, B 二管內之壓力比漸大。如最初校準 (calibrate) 二者之標度, 則可測定真空度。又如 b 圖, 使其容積比為數種, 則更便利。以此方法, 可測定真空度約至 10^{-5} mm. Hg。

在 X 射線實驗上, 普通無精密測定真空度之必要, 且封入汞之真空計以不用為宜。故普通用蓋斯勒管 (Geissler tube), 由

其真空放電之狀態而判定其真空度。放電則用小型之感應圈。蓋斯勒管約長 15 cm., 直徑 3~4 cm., 可配置於重要之部分。

ii. 真空管之配置及連結 連結管須盡可能使其粗而短。高度真空時, 如連結管過細, 則排氣速度顯著減少。故在容積增大所許可之範圍內, 管之直徑愈大則愈佳。又連結應全部以玻璃管為之, 橡膠管即質良肉厚者亦不可用。柔順部分 (flexible part) 等不得已之連結可用藤巴管



第 42 圖

(Tombac tube)。此為含有銅量極高之 α 固態黃銅(brass)管，極耐真空。

管塞(cock)之磨合應加以充分之注意，須用大型而品質優良者，且其數以少為佳。管塞部分如細小，則連結管雖粗亦為徒勞。

實驗時，若有排除汞汽之必要，於連結管中之適當部分設置滷聚器(trap)，以液態空氣(-176°C)或固態碳酸與丙酮之混合物(-80°C)冷卻之。

iii. 氣密劑 在管塞及其他玻璃之磨合部分，可用汽壓極低之藍姆策膏(Ramsay grease)類。第 24 表中之啊坡膏(Apiezonfett)亦可利用。在玻璃與金屬，玻璃與玻璃間之接合部分，可用披生(Piccin)膠，或德苛丁斯基膠(Dekhotinsky Cement)。前者熔點甚低，易於處理，密貼性亦大，但在 30°C 以上之室溫則成柔軟，甚為危險。後者在高室溫亦無軟化之危險，強度亦高，電之絕緣性亦相當大，但接合時如加熱，則失其揮發成分，減少其氣密性，故難於處理。要之，玻璃與金屬間應盡可能用磨合之方法使其相接，玻璃與玻璃間應盡可能使其熔接，而接合劑之利用應極力避免。

第三節 X射線管

1. 概說

X射線管可依其發生X射線之機構而分為二類。

- 1. 電子管 (electron tube)
- 2. 游子管 (ion tube)

(1)亦稱為熱陰極管(hot cathode tube)，使陰極發生白熾部分，而

由此發生之熱電子為陰極線之材料。故需要高度之真空，使陰極不加熱，則不能發生放電。

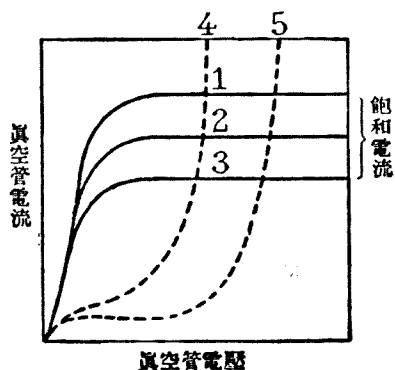
(2)亦稱為冷陰極管(cold cathode tube)，且有須施行冷卻以防陰極之加熱者。管中有約 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mm.Hg 之氣體剩留，此氣體為管電壓所游離，而成陰極線之材料。故亦稱為氣體管(gas tube)。

又管內有(甲)豫抽成適應於(1)或(2)之真空度而密封者，及(乙)使用時始同時抽成適當之真空度者之二種。(甲)使用簡便，但除連續 X 射線用特別高電壓管以外，在各方面皆劣於(乙)。實際上除透過法以外，幾皆利用(乙)管。

管壁應能耐真空，同時最少其一部須為高絕緣性。故普通皆用玻璃或不透氣之瓷器，但在不需絕緣性且以冷卻為宜之部分則用鋼，礮銅(gun metal)，黃銅(brass)等。此等合金類宜用其熔點高，熱之傳導性大，易於加工者；鑄製者(casting)恐有空洞，故須用其鍛製(weld)者加工製造。

陰極及靶皆為金屬製，其材料及製造皆須特別注意之。靶須極度加熱，故 W, Mo 以外，則水冷為絕對必要。陰極在氣體管則為水冷式，亦有用 Al 製者；但在電管則限於 Ni 或 Mo 製，而燈絲專用鎢。

(1)及(2)之示性曲線如第

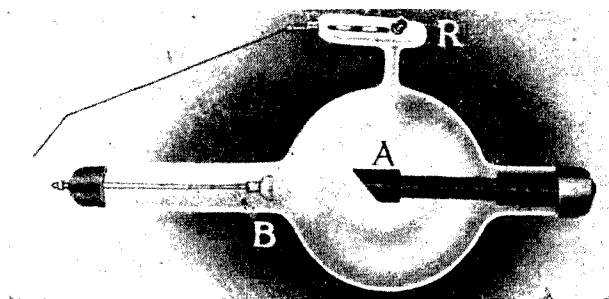


第 43 圖

43 圖。在(1),至一定之電壓則達於飽和電流,其後則如燈絲電流不變,即管電壓有變動,管電流亦為一定,故其處理甚為穩定。反之,在(2)則管電流依其電壓而急劇增加,卒使電流過大,故不能加某一定值以上之電壓。但如增高真空度,則此臨界電壓亦上升。故其處理雖無穩定性,但於短時間通過大電流時,甚為便利。

II. 游子管

在 1913 年 Coolidge 發明電子管以前,皆用此種管;但其後則因有前述處理上之不穩定,除特殊管外,已不利用此式。最簡單之游子管如第 44 圖。管內有 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ mm. Hg 之空氣剩留,故加電壓於兩極



第 44 圖 A. 靶 (陽極) B. 陰極 R. 真空自動調節器

間時,以自然存在之游子為根源而電離,於是發生陽游子,復由於電壓之加速而碰撞於陰極,由陰極擊出電子。此電子更由電壓之加速而碰撞於陽極,於是發生 X 射線。且於其途中如與氣體分子碰撞,則使之電離。因而管之內部電阻減少。故所碰撞之氣體愈多,即真空度愈低,則對於同一電壓之管電流愈大,而第 43 圖之游子管示性曲線之臨界電壓愈低。第 25 表為各種氣體之臨界電壓。

游子碰撞於陰極時，陰極原子本身亦與電子同時濺散 (spatter) 而

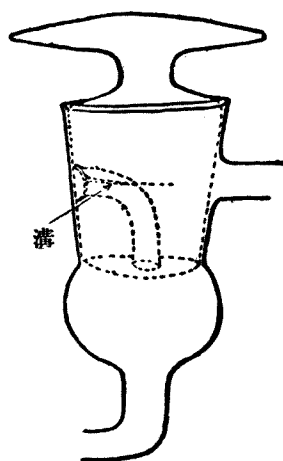
第 25 表

H ₂	He	Air	CO ₂	A	臨 界 電 壓
20.7*	38.0	11.6	7.4	11.6	20~30 K. V.
11.2	22.5	6.2	5.0	6.6	30~50 K. V.
6.8	11.0	4.2	3.6	4.0	50~80 K. V.

* 數值為氣體之壓力 (10⁻³mm.Hg)

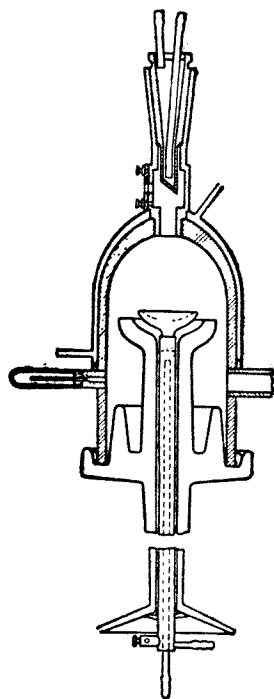
附於壁及靶上。原子量愈小則此作用愈少，故利用鋁。且鋁即陽游子之運動能小，亦易於放出電子，故極為適用。電子大致與陰極表面成直角而放出。故使陰極表面成適當之凹面，而使兩極間有適當之距離，則可使陰極線結焦點於靶上。

游子管之缺點為須保持適當之真空度。在密封式管球，則封入適當之氣體吸藏劑於第 44 圖 R 等部分；如真空度過高，而內部電阻增加，則吸藏劑自動加熱，而放出氣體。在與抽氣並行而使用之管，則需適當之調節真空設備。第 45 圖之管塞（附有小溝）為志村氏之設計，可調節排氣速度而獲優良成績。但此真空度之調節，在實用上極為不便，故在今日除特殊管外皆採用電子式管球。



第 45 圖

試述特殊游子管球之一例，即哈丁氣體管 (Hadding's gas tube)。此外尚有二三特殊者，但時代之推移已使其敘述為不必要。哈丁管之構造如第 46 圖。兩極及管壁皆為水冷式。陰極為 Al 製之凹面鏡式，以瓷製絕緣體使其與接地之金屬管壁及靶絕緣。靶為磨合式，可用 Fe, Cu, Ni 等。X 射線用窗可採用 Al 箔 (厚約 $\frac{1}{100}$ mm)，可減輕由於窗之吸收*而發生 X 射線之衰弱現象。此管甚堅牢，可耐 20 m.a. 以上之連續使用，且陰極為水冷式 Al 製，無 X 射線由於靶之濺污而成不純之虞。故特需純粹之 X 射線譜時，此管甚為適當，但仍有前述氣體管之缺點，自不待言。



第 46 圖

III. 電子管

熱陰極管可由其陰極之構造而分為二種：

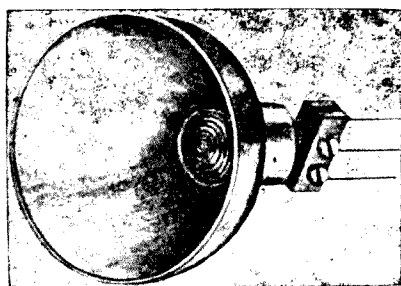
i. 維涅爾特陰極式 (Wehnelt cathode type) 塗熱電子放射性大之元素之氧化物於鉑板上，通電流而使其白熾。涅恩斯特燈絲 (**)

* 用玻璃製管時，如欲減輕窗之吸收，可用 Li (原子序 3) 及 Be (原子序 4) 之硼酸鹽類 (B 之原子序 5) 所製之林德曼玻璃 (Lindemann)，但有吸濕性，故須注意。

** $Y_2O_3 = 20\%$, $ZrO = 80\%$

filament) 亦爲其一種。此式異於次式，無濺散鎢而附於靶上之虞，但其壽命甚短，故用之者少。

ii. 庫利吉陰極式(Coolidge cathode type) 1931年 W. D. Coolidge 發明此式，熱電子由白熾之鎢燈絲放出。燈絲 (filament) 附於第 47 圖所示 Mo 製 (如管球電流小，則 Ni 亦可用) 半球形碗底，而爲陰極。由於其形狀及燈絲貼附於碗內之深淺，而陰極線之焦點可自由調整。燈絲普通捲爲螺旋狀，故其焦面爲圓或橢圓形；但如使燈絲成直線狀，而結直線狀焦線於靶上，復於幾與其直線平行之方向使用，則可不苛用靶，而獲 X 射線密度大之點狀焦點 (point focus)。

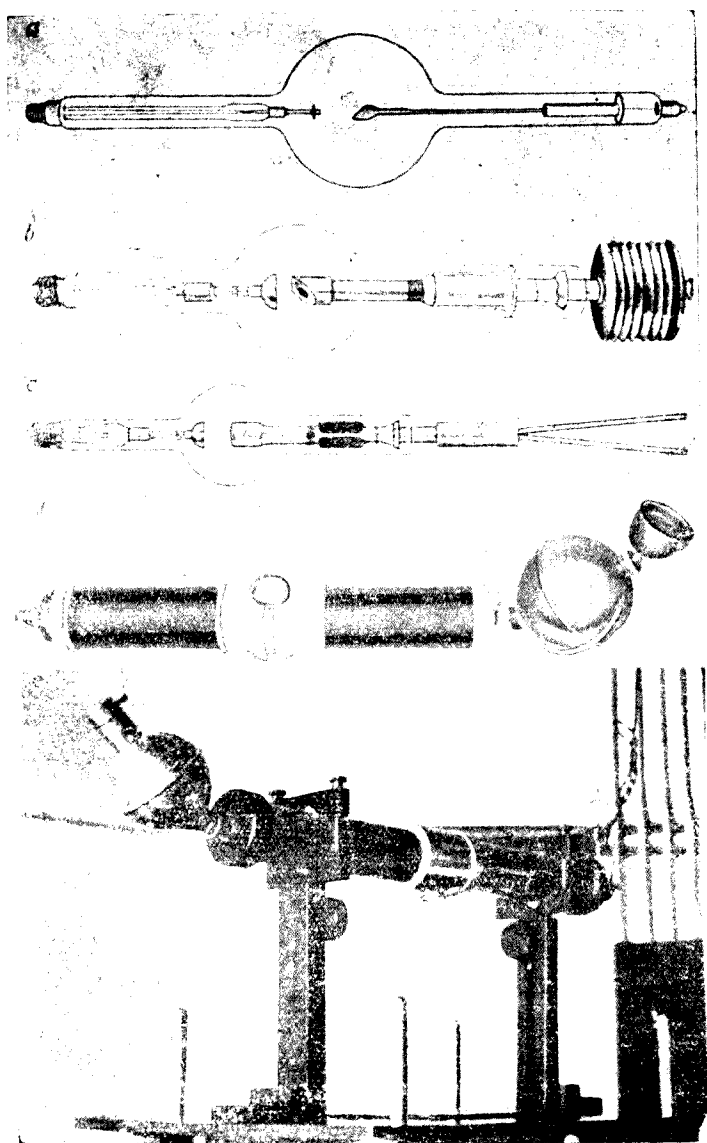


第 47 圖

如第 43 圖之示性曲線，電子管電流如利用燈絲電流，則易於控制，且管電壓可獨立變更，故頗便利。在今日幾專用此式 (Coolidge 管)。

庫利吉管之密封式者，須完全除去靶等所吸藏之氣體，而使成 10^{-7} mm. Hg 以上之高度真空，即抽氣而同時使用者亦須爲 10^{-6} mm. Hg 以上。但無調節真空度之必要，且僅須利用三段式汞擴散抽氣機。

玻璃製庫利吉管之例如第 48 圖。在 a，靶係利用自然冷卻，故管電流約爲 6 m.a.。在 b，鎢埋入利用輻射體 (radiator) 而冷卻之銅中，故於其熱容量所許可之範圍內，可耐短時間之大電流。在 c，鎢設於水冷之銅中，故可耐比較大電流於長時間之連續使用。上述者皆無 X 線射之



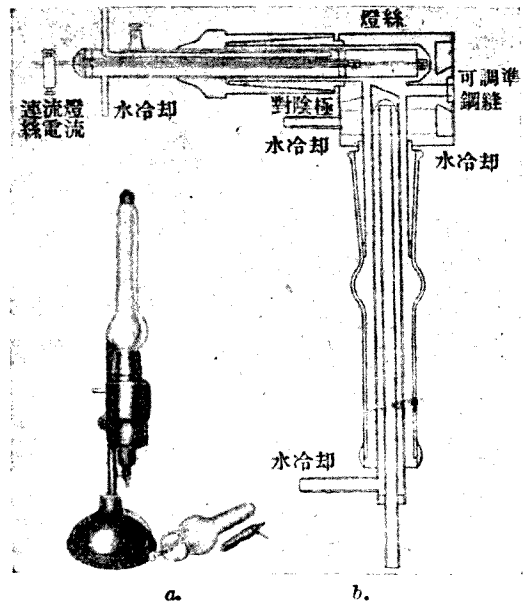
第 48 圖 a. 45° 式鎢靶庫利吉管；b. 輻射體(radiator)式鎢靶庫利吉管；c. 水冷式鎢靶庫利吉管球；d. 克羅尼克斯(Cronix)管；e. 油浸完全遮蔽式管。

遮蔽設備，故須置於適當之遮蔽器中，但 d 及 e 則以完全不透過 X 射線之物質包裹，故可直接使用。 d 以含鉛電木 bakelite（絕緣部）及鉛（中央部）包裹。而 e 以鉛玻璃（絕緣部）及鉛（中央部）包裹。皆置鎢於水冷之銅中，而水則僅在圖中球形容器內，故雖不似 c 能耐長時間之連續使用，但普通已為充分。且無循環之必要，故使用上頗為便利。 e 為志村氏所設計，因其為油浸式，故 d 雖可至十萬餘 V，而 e 則可至 20 萬 V，成績極佳。

上述者皆可用鉬 (Mo) 代鎢 (W) 以作靶，而構成特性 X 射線用管，但普通則用為透過法之連續 X 射線之管。

對於各種繞射法及分光法等，在今日則專用金屬製庫利吉管為特性 X 射線發生用管球。此等管可自由變換其靶，可用水冷其靶及管壁，而耐長時間之連續使用，可使成完全遮蔽式而密接於 X 射線之測定儀器類，使其至靶之距離縮短，利用鉛箔（約 $\frac{1}{100}$ mm.）之 X 射線窗而減少比較長波射線之吸收；故對於利用特性 X 射線之測定，極為適當。此等管皆為抽氣而同時使用者，故其陰極亦可變換；靶等放出氣體而燈絲受損傷時，實驗者亦能簡單修整之。如於適當時取出靶而輕磨之，則可使為 W 所濺污之表面復於原狀，又獲純粹之 X 射線。第 49 圖為此種管之一例。 a 為齊格班金屬 X 射線管 (Siegbahn's metal X-ray tube)， b 為志村式 S—C 型金屬 X 射線管。二者皆為金屬製，完全遮蔽 X 射線，故甚便利。又皆為抽氣而同時使用，故靶及陰極可自由變換，且為水冷式靶而近於 X 射線窗 (Al 箔)，故效率極佳。在 a ，兩極皆用水冷，陰極則接地而用之；在 b ，陰極不用水冷，靶接地，故無使絕緣水循環之

煩難。利用 b 時，陰極即不水冷，亦為充分。 a 之電流約為 30~50 m. a.，最高電壓為 30 K. V.。 b 之電流約為 15 m. a.，但電壓至 60 K. V. 已為充分，露光亦僅須甚短之時間。三方有窗，故可使三照相機同時工作。此外，志村氏尚有次之分光計用金屬 X 射



第 49 圖

線管之製造及實際利用。即以同式之管，雖為 1 窗，但靶為轉動式，可不變換靶而於需要時由四種元素射出其特性 X 射線。

第四節 X 射線之測定儀器

I. 概說

X 射線之強度，可利用次之性質而測定之。

i 熱作用

ii. 電阻，絕緣電阻 (insulation resistance) 之變化。

iii. 螢光作用及光電效應。

iv. 氣體游離作用。

v. 化學作用, 尤以照相感光作用。

由於此等作用之強弱, 而比較 X 射線之強度, 同時測定其反射或繞射角之儀器類, 即本章所謂 X 射線之測定儀器。但上述五者之中, i, ii 及 iii 因有各種缺點, 故幾不能用於繞射法, 分光法等。

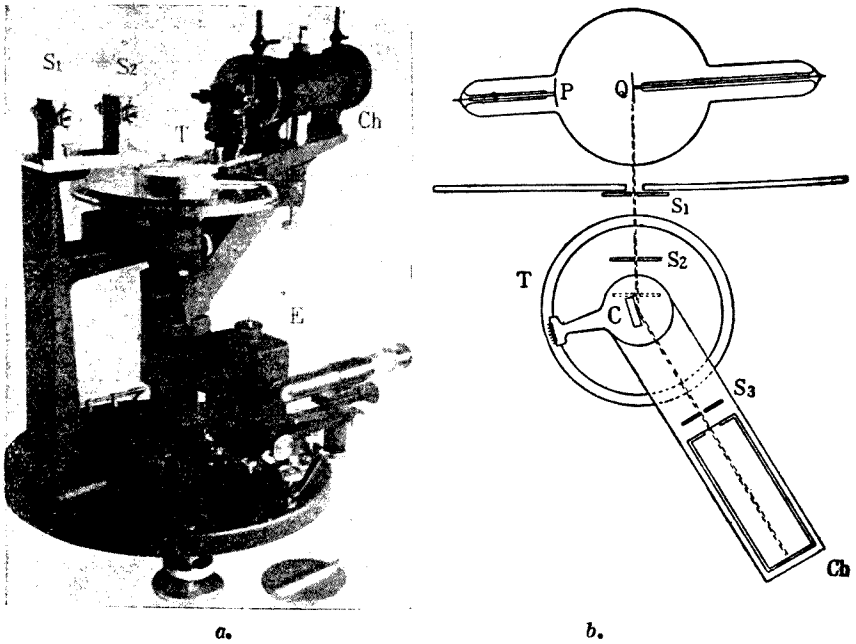
X 射線如為物質所吸收而全部變為熱, 則利用熱作用之 X 射線能之測定為最絕對的方法, 但實際則不然。但不問波長之關係, 亦可測定 X 射線之強度, 故此作用今後或能利用於 X 射線之測定儀器亦未可知。

X 射線照射於硒時, 可使其電阻變化, 又石蠟及硫等 X 絕緣電阻之變化, 亦與入射 X 射線之量成比例, 故亦為將來測定方法之新區域。

由 X 射線而生之螢光作用, 為倫琴 (Röntgen) 發見之來源, 故在今日尚多用於 X 射線之透視或照相感光之增強, 但用於 X 射線之精密測定儀器, 則不適當。昔日於繞射線譜之照相時, 用以增強感光, 但其譜線稍不明瞭, 依波長而異其增強能力, 故有使照相之強度比不正確化之虞; 又因於繞射法中長波長 X 射線之利用, 而螢光作用失其效用。由於此等原因, 在今日螢光作用除透過照相外, 幾無用途。此外, 現今之光電管對於光線雖效率甚佳, 但對於 X 射線則不適宜, 故光電效應亦無利用者。然此方面之研究今後尚有相當之希望。

II. 利用氣體游離作用之測定

此方法利用 X 射線分光計 (X-ray spectrometer)。其構造如第 50 圖 a 及 b, 由細縫 (slit) S_1S_2 , 測角用圓盤 T, 或游離室 Ch 及靜電計 E 而成。

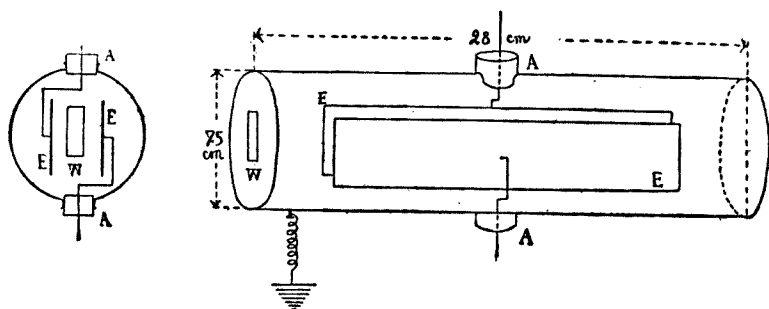


第 50 圖

所用之管，則志村氏利用前述之 S—C 型金屬 X 射線管，直結於細縫之前（須密接），而獲優良之成績。

游離室 (ionization chamber) 雖有各種，但志村氏謂，由我使用之經驗，第 51 圖所示者甚為適宜。X 射線用窗為不透氣，而 X 射線之吸收甚少之膜，可用鋁箔（厚約 $\frac{1}{100}$ mm.）或玻璃紙 (cellophane) 等。游離室中亦有壓縮氣體於數氣壓 * 者，故是時須有相當之耐壓力，不然則須絕對不透氣，且須充分吸收 X 射線之能，故游離室以相當長者為宜，又兩極之絕緣體 (用優良之琥珀 amber) 之絕緣及室壁之接地須極完全。以

* 對於 0.05~0.5 Å 之短波線為有效。是時可用 Mg 或 Be 板為窗。



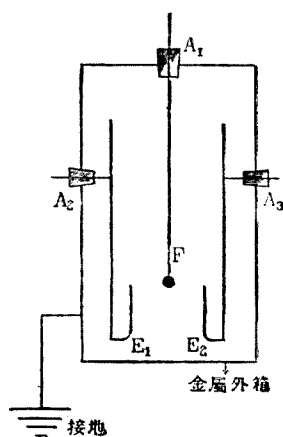
第 51 圖

鋁板製其兩極，使其平行而置於不與射入游離室內之 X 射線直接相遇之處。兩極間之電壓愈高，則靈敏度愈佳，但普通約用 200 V。但對於計算尖端器 point counter（以鉑之尖端為一極 而外壁接地）則約用 1~2 K. V。此器為觀測 α, β 質點用之游離室，但在 X 射線亦利用之。

靜電計 (electrometer) 之 X 射線分光計用者有

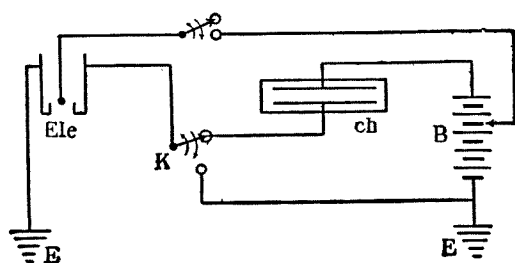
- (甲) 傾斜靜量計 (tilting electrometer);
- (乙) 象限靜電計 (quadrant electrometer);
- (丙) 清水式靜電計。

(甲) 靈敏度低，(乙) 靈敏度高，但用法煩難。(丙) 靈敏度可與 (乙) 匹敵，且用法比較容易。其構造如第 52 圖。 $E_1 E_2$ 為可利用屏 (screen) 而向左右精密移動之兩極。由外箱頂板之中央有微絲 (fiber) 下垂。此三者以 A_1, A_2, A_3 之三琥珀塞各與金屬製外箱絕緣，而外箱接地。微絲 (直徑約 3μ



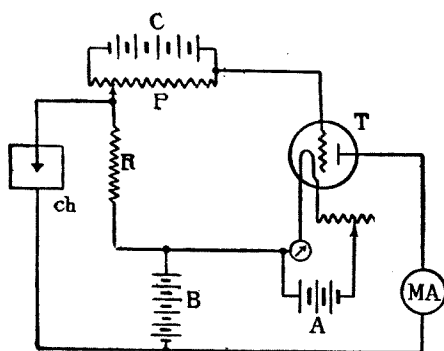
第 52 圖

之玻璃絲)下附適當重量之火漆(sealing wax)小球,其全部之表面由於 Ag 之濺散而成導體。



第 53 圖 (a)

細縫普通用鉛製之刀口縫(knife edge slit),置其 S_1 及 S_2 於管前,使 X 射線為平行之線,又置 S_3 於游離室窗之前。



第 53 圖 (b)

- P: 電位計
- R: 百萬歐姆
- T: 三極真空管

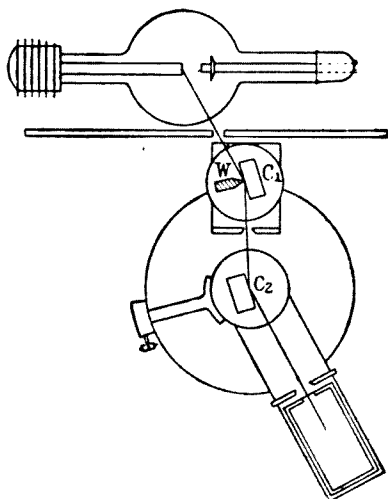
之 X 射線時,用索勒縫(Soller's slit)。此縫為使 Pb 或 Au 之箔準確平行而嵌於適當之架中者。故其結果與並列多數細縫者相同。W. Soller 用厚約 0.08 mm. 之鉛箔,使縫寬約 0.6 ~ 1.3 mm.,長約 10 ~ 20 cm.,並列十數細縫,而獲優良之結果。但是時反射用結晶面須相當大。故志村氏用厚 0.04 mm. 之金箔,製成寬 0.03 mm. 長 5 ~ 7 cm. 之 25 列之細縫,而獲更優之結果。後者之鑑別本領(resolving power)大,至管之距

離小，故其強度大於前者，且有可應用於比較小之晶體之優點。金箔較鉛箔平滑而薄。

上記諸部分之連結，普通如第 53 圖(a)。放大時，可用尖端計算器為游離室，配置如第 53 圖(b)，而行測定。

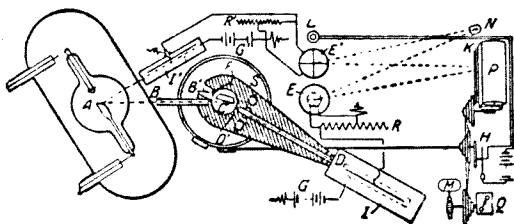
志村氏用(a)之連結法，但使前述之 S—C 型分光計，用金屬 X 射線管直結於細縫之前，使入射 X 射線增強，而獲優良之結果。如須用完全單色之 X 射線而測定時，可利用第 54 圖之結晶細縫。

圖中 C_1 為細縫用之標準結晶， W 為鉛之刀口 (knife edge)， C_2 為試料結晶。



第 54 圖

此外尚有自動記錄 X 射線分光計 (autorecording X-ray spectrometer)，可以結晶之二倍之角速度使游離室自動轉動，而同時自動記錄其游離電流於照相軟片上。第 55 圖為其一例 (A. H. Compton 所設計)。即導入直接之 X 射線於另一游離室，

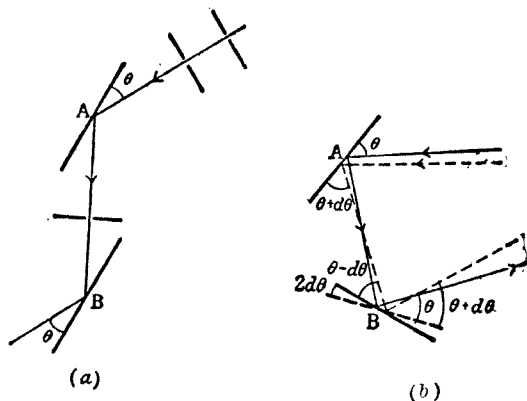


第 55 圖

同時取其記錄而除去由於入射 X 射線之變化而生之誤差。

欲增高鑑別本領 (resolving power) 時, 可用雙分光計 (double spectrometer)。第 56 圖為 Bergen Davis 之一例。置相同之晶體於 A 及 B, 而用 A 為準直儀

(collimator)。如使於 A 以 θ 而反射之 X 射線, 於 B 亦以 θ 而反射, 則於 A 以 $\theta + d\theta$ 而反射之 X 射線, 於 B 則成 $\theta - d\theta$, 故不反射, 使 B 轉動 $2d\theta$ 後



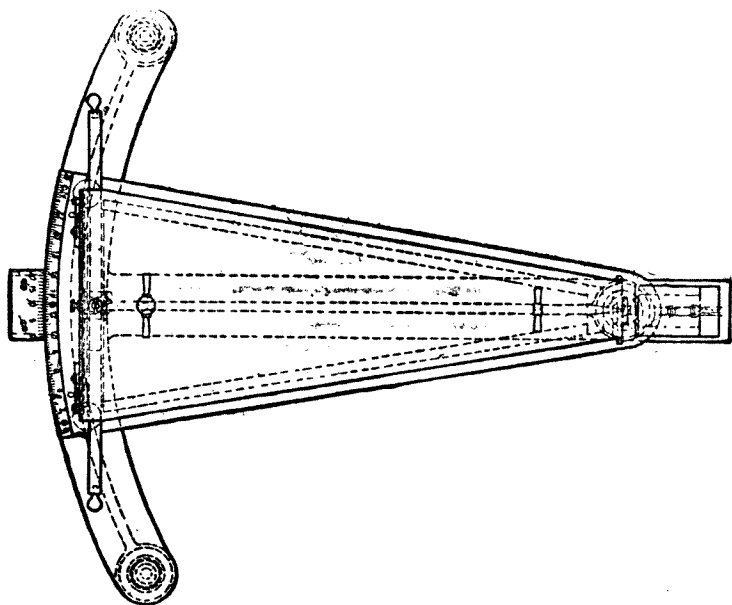
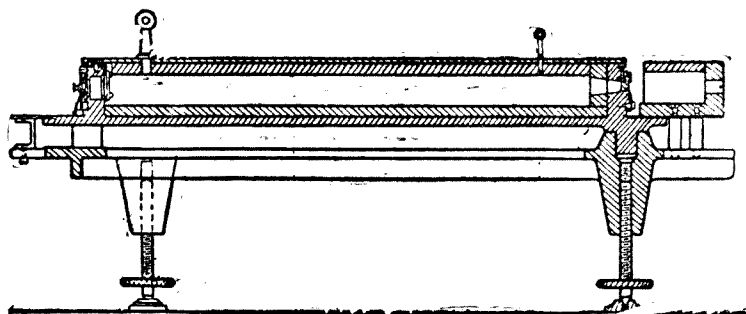
第 56 圖

始發生反射。故如使 B 轉動, 同時利用游離室而與普通之 X 射線分光計同樣施行測定, 則因其鑑別本領大, 故對於結晶體解析及線譜之精細構造等之研究, 均頗有利。且對於射入 A 之 X 射線, 廣幅之縫即為充分, 故靈敏度極佳, 而更為有利。

III. 利用照相作用之測定

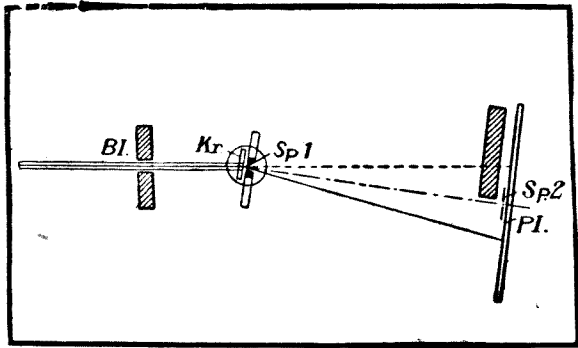
X 射線有發生分解, 游離, 變色, 脫色等各種化學作用之性質, 但現今應用於 X 射線之測定者, 僅為照相作用, 其他則均須待諸今後之研究。最初利用照相作用於 X 射線之測定者為 Moseley 及 M. de Broglie, 但其後由於 Siegbahn 及 Seemann 等而此法異常發達, 卒達於今日之 X 射線光學之域。繞射法亦有各種實驗法之設計, 使 X 射線之測定儀

器類甚為發達，其精密度亦顯著增高。利用照相作用之測定 X 射線儀器類，普通稱為 X 射線攝譜儀 (X-ray spectrograph)，依其目的而有各種。



第 57 圖

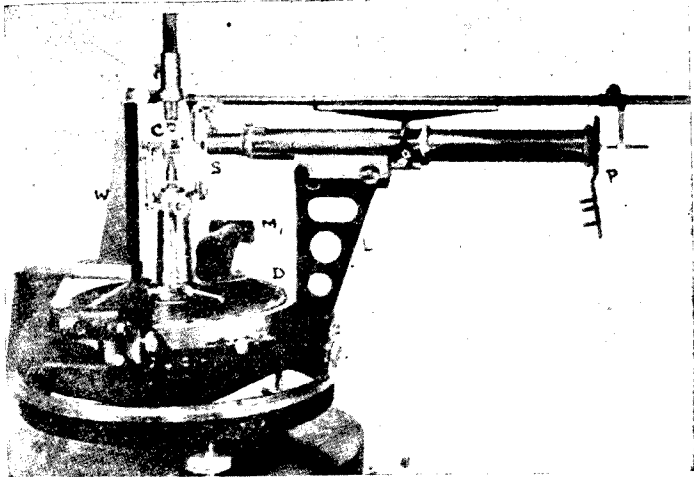
i. 西格邦 (Siegbahn) 透過分光器 其構造如第 57 圖。又如第 58 圖所示, X 射線通過細縫 Bl , 而透過結晶 Kr 時, 由內部原子面而反射, 通過緊接結晶後之細縫 $Sp. 1$, 而使距離 50 cm. 之照相片 Pl 感光。 $Kr, Sp. 1$ 及 Pl 聯為一體, 可以立於 $Sp. 1$ 而垂直於低面之直線為軸而轉動。依此轉動, 而成適合於反射條件之入射角時, 則使照相片感光。緊接 Pl 之前有 $Sp. 2$; 在線譜照相之前或其後, 應以 $Sp. 2$ 而攝取由於不反射直進 X 射線而生之基線照相。以鉛掩覆 Pl 之面, 而攝線譜照相, 其次同樣照相於反對之另一面, 由二譜線間之距



第 58 圖

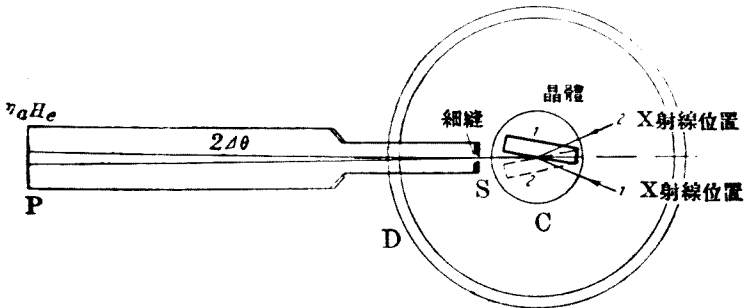
離而求 θ , 因而求 λ 。又如豫為調整, 而使 $Sp. 2$ 一致於二線譜之中心, 則攝一面之線譜照相即為充分。如 λ 大而 θ 大, 則線間之距離大, 而此方法之誤差亦大。故此法應用於 0.5 \AA 以下之時。

ii. 西格邦圓筒分光器 其構造如第 59 圖, 用於約 $0.4 \sim 2.5 \text{ \AA}$ 之波長之精密測定。實測時應如第 60 圖, 最先使於 1 之位置反射, 而於 P 上攝取線譜照相。是時之反射角 θ 近於 Bragg 式之真正反射角 θ_0 , 但稍有不同。其次使 C 轉動 $180^\circ - 2\theta$ 而取 2 之位置, 同時 X 射線管亦轉動而再攝線譜照相 (但實際則移動支持器, 而管則靜止)。設此二位置



第 59 圖

J, 晶體 S, 細縫 P, 照相片握持器 L, 支持 S 及 P 之臂 W, 保持與 L 平衡之重量兼調整結晶顯微鏡 D, 精密刻度圓盤 (可讀至 5') M₁ 及 M₂, 有附屬測微計 (micrometer) 之顯微鏡 (可讀至 0.1')



第 60 圖

之反射 X 射線間之角為 $2\Delta\theta$, 則

$$\theta_0 = \theta + \Delta\theta$$

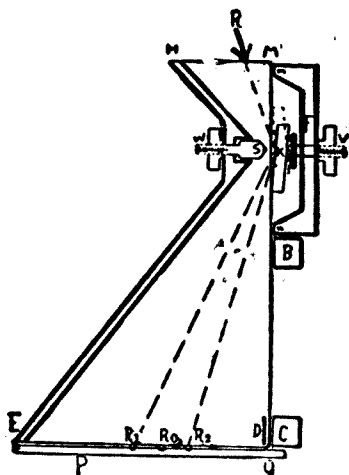
且 2θ 可由於 D 及 M₁ M₂ 而精密讀數 (read), $\Delta\theta$ 可由 P 上之二譜線

間之距離 a 而依

$$2\Delta\theta = a/r$$

之式求之。此外， r 可豫為精密測定。

iii. 西曼 (Seemann) 無細縫分光器 如第 61 圖，有 a, b, c 之各種。此式以第 61 圖 a 中之 S 為中心，以垂直於紙面之直線為軸，使分光器全體同時向左右旋轉振動，而攝線譜之照相。但如 X



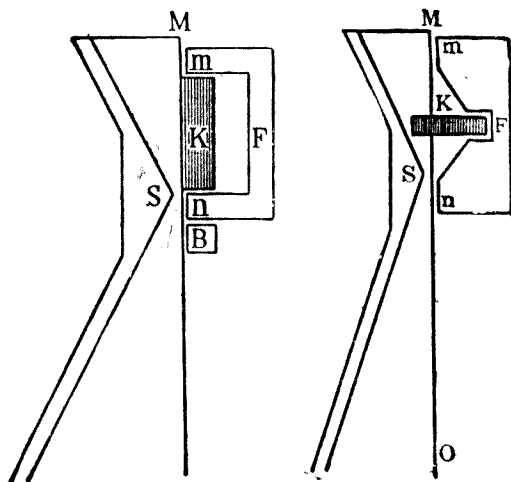
第 61 圖 (a)

射線管甚近，而入射 X 射線有可滿足結晶 K 之反射條件之幅，則無振動之必要。又如知 SO 之精密距離，則可由用次式：

$$\tan \theta = \frac{OR_0}{OS}$$

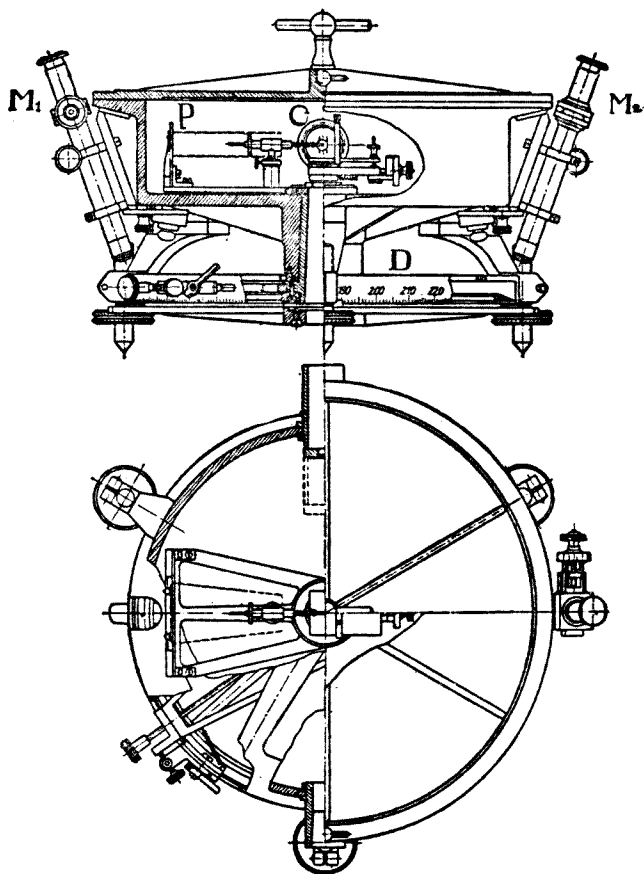
測定照片上譜線之位置 OR_0 。而求 θ ，則可計算 λ 之值。故無刻度圓盤之必要，且無遠離管而使入射 X 線平行之必要。

欲求譜線之真位置時，可使 K 以 180° 轉動於 V 軸之周圍，



第 61 圖 (b)

第 61 圖 (c)



第 62 圖

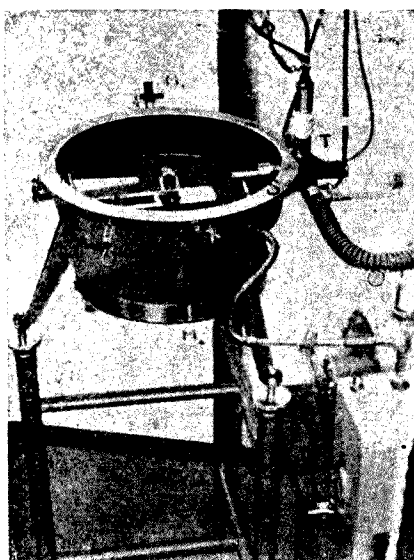
二次照相而獲 R_1 及 R_2 後 (如 $R_1 R_2$ 之距離小), 可依次式而求真位置 R_0 。

$$R_0 O = \frac{1}{2} (R_1 O + R_2 O)。$$

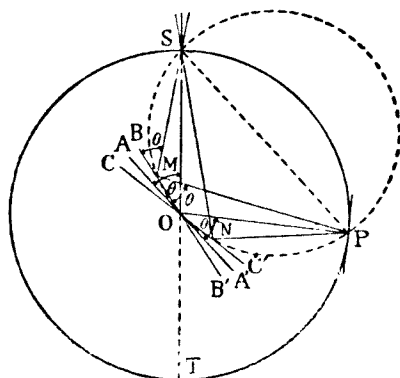
b, c 亦可施行大致相同之測定。皆因 X 射線管距離甚近。故可利用

強入射線，但有難求線譜之準確中心點 O 之缺點。

iv. 西格邦真空分光器 測定 2 \AA 以上之 X 射線時，須防止其為空氣所吸收，故有用真空分光器之必要。第 62 圖及第 63 圖為其由 siegbahn 所設計之一例。由於可讀至 $5'$ 之刻度圓盤 D 及有附屬測微計 (micrometer) 之二顯微鏡 M_1 , M_2 , 照相片 P 之位置可讀至 $1'' \sim 2''$ 。T 為前述之 Siegbahn 式金屬 X 射線管球，緊貼 Al 箔或玻璃紙等於細縫 S，而區分管之高真空及分光器之低真空。此分光器利用 Bragg 之集射法之原理。即如第 64 圖，置結晶表面 (第 62 圖之 C) 於通過細縫 S 之圓之中心 O，使其能以垂直於 O 之紙面之直線為軸而轉動。照相片 P 亦接於此圓而可轉動於 O 之周圍。故使 C 於某種範圍內旋轉振動而同時照相，則如第 64 圖，波長 λ 之線對於 C 結晶



第 63 圖

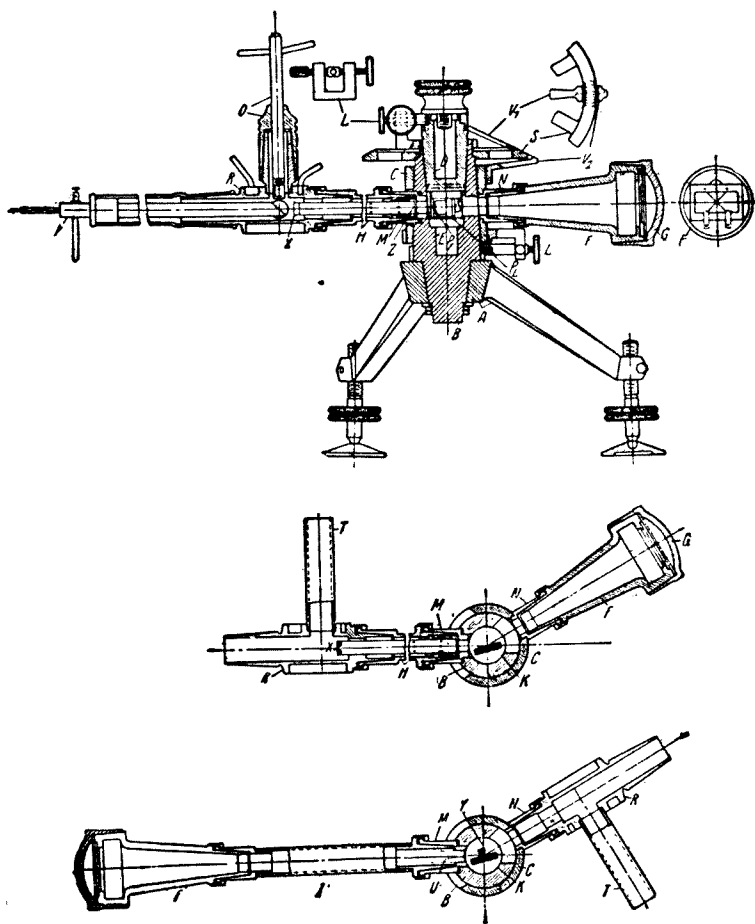


第 64 圖

為軸而轉動。照相片 P 亦接於此圓而可轉動於 O 之周圍。故使 C 於某種範圍內旋轉振動而同時照相，則如第 64 圖，波長 λ 之線對於 C 結晶

面之反射角為一定(θ),故集中於P點而發生譜線。如此譜線無固有之幅,則所攝之線之幅與細縫相等。但如波長短,則不僅由晶體表面,由晶體內部亦發生反射,故譜線擴散。故此法不適於 7 \AA 以下之波長。

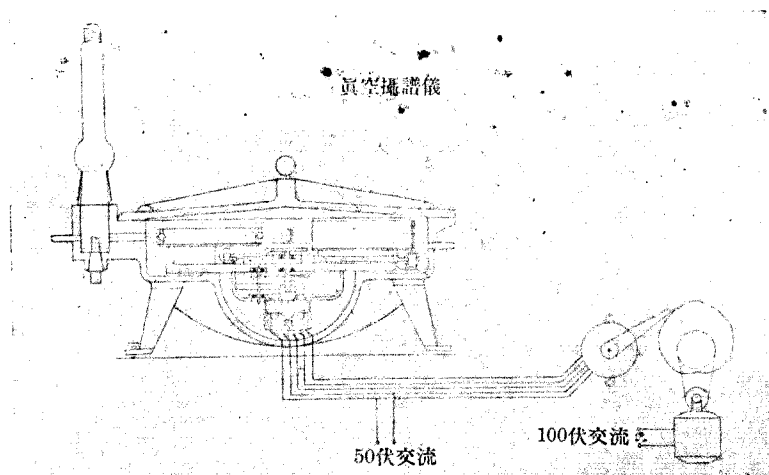
v. 西格邦高度真空分光器 前述者皆分光器為低度真空,故管及



第 65 圖

分光器之相接處須用隔膜。故波長在 13 \AA 以上，則有爲膜所吸收之虞。高度真空分光器即免除此真空度之差，第 65 圖爲其由 Siegbahn 所設計之一例。

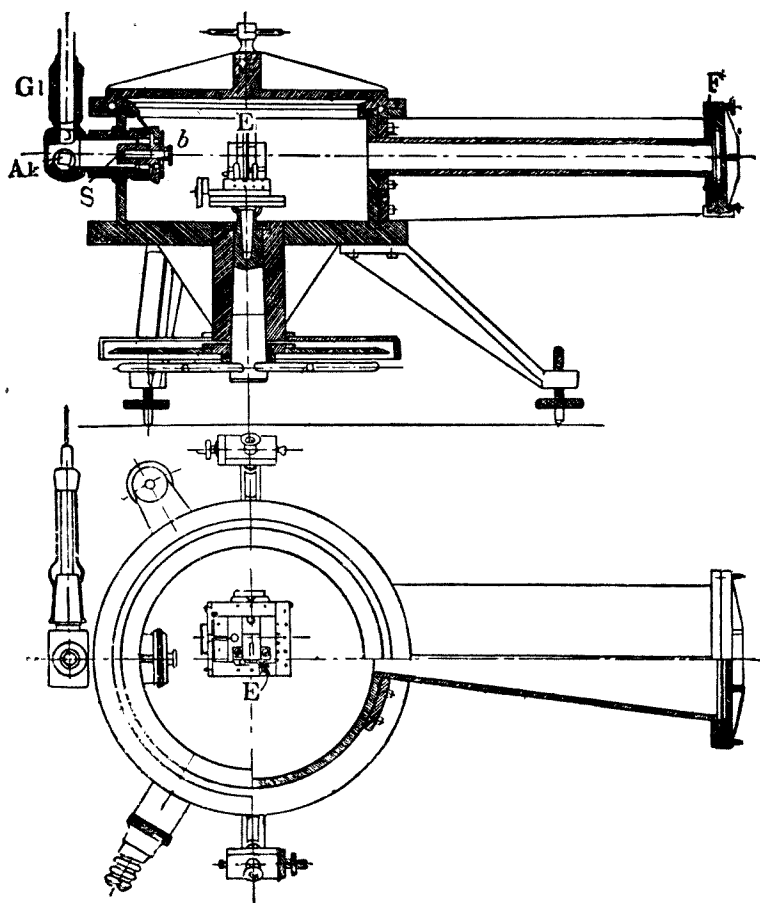
vi. 志村式通用 (universal) 真空分光器 卽志村氏由於實驗上之經驗，對各部分加以改良，使其精密度高而適用於各種目的者(第 66 圖)。管亦用志村氏之金屬 X 射線管，第一次 X 射線外，第二次 X 射線亦可施行分光。且不用真空所忌之磨合連結法，而利用特殊之電動機。分光器內爲低度真空，可用於 13 \AA 以下之 X 射線譜精密構造之研究，元素分析，利用轉動結晶法之結晶解析等，而獲優良之結果。



第 66 圖

vii. 利用光學用線柵之 X 射線分光器 對於長波長之 X 射線，須用光學用線柵。故是時非用高度真空式分光器不可。第 67 圖爲 Bäcklin

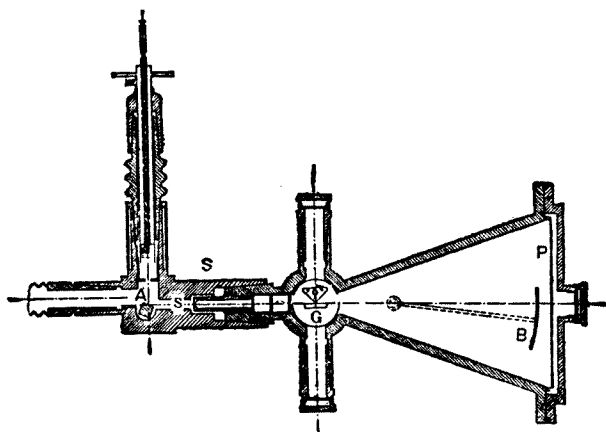
所設計者,其細縫 S 爲 0.032 mm , 柵面及刀口間之隙 E 爲 0.01 mm , 玻璃製平面柵之線間距離爲 $4.5 \times 10^{-5}\text{ mm}$ 。第 68 圖爲 Siegbahn, Magnusson 所設計者,用玻璃製之平面柵,其面上 1 mm . 間有 $300 \sim 1,800$ 之線,且柵本身之幅爲 $1 \sim 3\text{ mm}$. 而爲細縫之代用。圖中刀口形



第 67 圖

之物可為裝柵時之調整器及防止散射 X 射線之用；B 為防止由對陰極射來之直接光線或反射光線之板。如用此種分光器，可測定自 Al 至 Be 之 K_{α} 線及自 Zr 至 Ca 之 L_{α} 線。

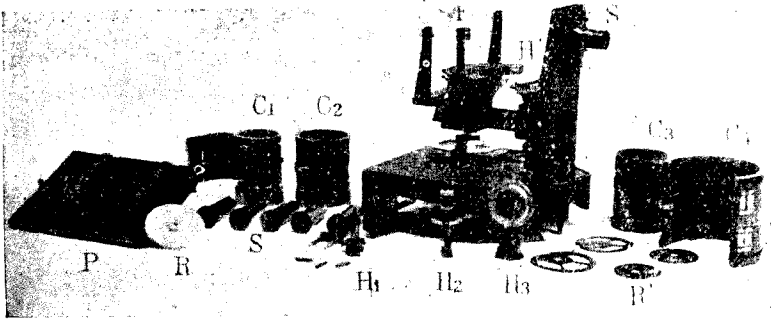
此外尚有 Osgood, Ericson 等所設計之利用金屬製凹面柵者。



第 68 圖

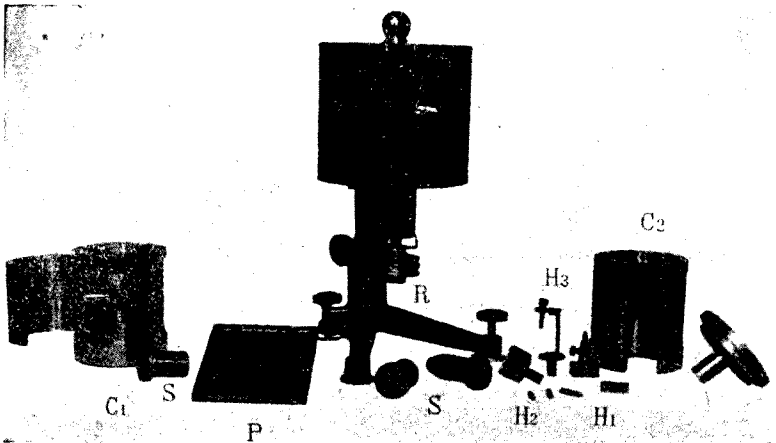
viii. 志村式 通用 X 射線分光器 由於研究實驗之經驗，志村氏 痛感歐美 製品之缺點而作此器之設計。其構造如第 69 圖。可適用於 X 射線繞射法之各方面，且可用於吸收及輻射 X 射線分光法，精密度甚高而易於調整。

ix. 志村式 粉末法照相機 構造與前述之通用 X 射線分光器相似，特適用於應用範圍甚廣之粉末法及纖維素類之研究。構造簡單且為小型（如第 70 圖），但其精密度不劣於前者，用為粉末法精密照相機時，可用以研究格子常數之微細變化等，成績甚佳。此機為小型，故如第 71



第 69 圖

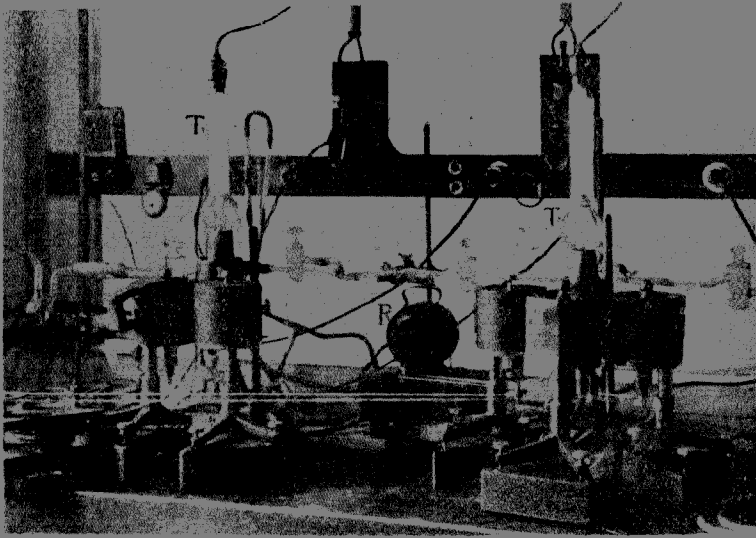
- | | | | |
|--------|---------------------------|----|-----------------------|
| S | 各種細縫 | C4 | 圓形大盒 cassette 轉動結晶法 |
| H1 | 試料之支持器 (粉末法) | P | 平盒 cassette (勞厄法桌) |
| H2 | 試料之支持器 (粉末反射法及轉動結晶法) | R | 轉動試料之輪 |
| H3 | 試料之支持器 (勞厄法等) | R' | 使試料往復轉動之歪輪 (cam) |
| C1,2,3 | 圓形小盒 cassette (粉末法及粉末反射法) | S' | 細縫之支持器 (以螺旋調節) |
| | | H' | 刻度圓盤 (固定 H1 H3 之塞) |
| | | F | 準直 (collimation) 用螢光窗 |



第 70 圖

- | | | | |
|----|-----------------|----|-----------------|
| S | 各種細縫 | 1 | 粉末反射用盒 cassette |
| H1 | 試料支持器 (粉末法) | C2 | 粉末法用盒 |
| H2 | 試料之支持器 (粉末反射法) | P' | 平盒 (用於纖維素類) |
| H3 | 試料之支持器 (用於纖維素類) | R | 轉動試料用輪 |

圖，可緊接於管，且其細縫有精巧之構造，故可以短時間之露光而獲得細之粉末線譜。志村氏又附加適當之小型電阻爐，於高溫度（至 $800^{\circ}\text{C}.$ ）施行粉末法及粉末反射法。志村氏最近且有行 $1000^{\circ}\text{C}.$ 照相之計畫。

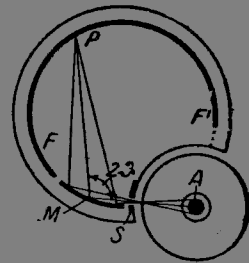


第 71 圖

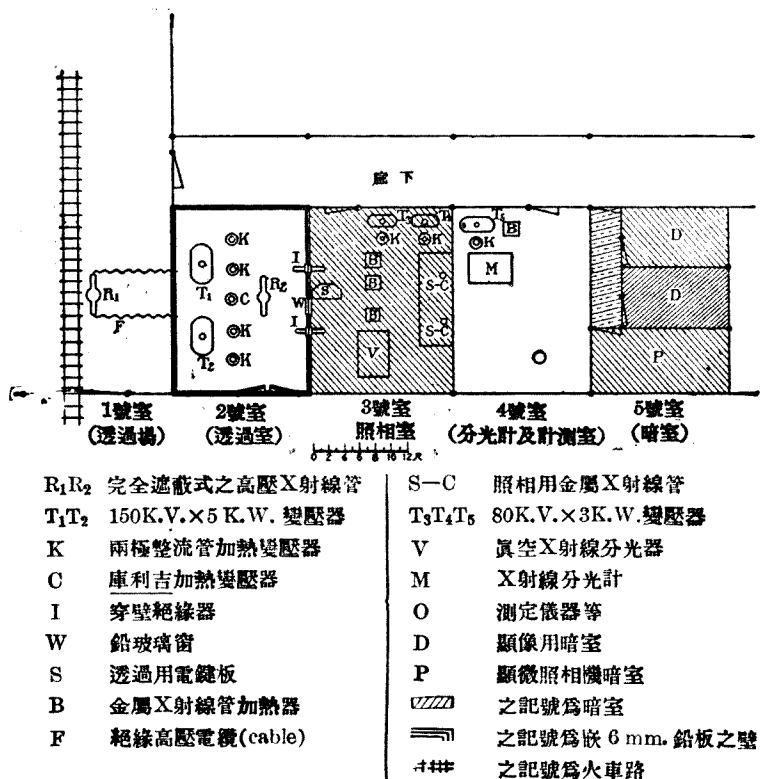
T_1, T_2 : S-C 型金屬 X 射線管。 R : 轉動試料之電動機。

x. 西曼波林 (Seemann-Bohlin) 集射式粉末法與照相機 其原理

如 72 圖。置粉末試料於圓弧 M 上；沿同一之圓弧 FPF' 而置照相軟片。且細縫 S 之隙亦在此圓周上。設由對陰極 A 射出之 X 射線通過 S，於試料上之一點以 $(90^{\circ}-\theta)$ 發生反射，而於軟片上之 P 點發生粉末譜線，則對於弦 SP 之頂角為一定 (2θ) ；故由 A



第 72 圖



第 73 圖

之各部射出而通過 S, 於 M 上之各點以 $(90^\circ \sim \theta)$ 而反射之 X 射線皆集射於 P。即於面間距離 d 相等之面, 由試料全部所發生之反射皆集中於一點, 故可使露光時間減少。但偏向角小之線譜則甚不正確, 故須用波長大之 X 射線。且不能獲左右對稱之線譜照相, 乃其缺點也。

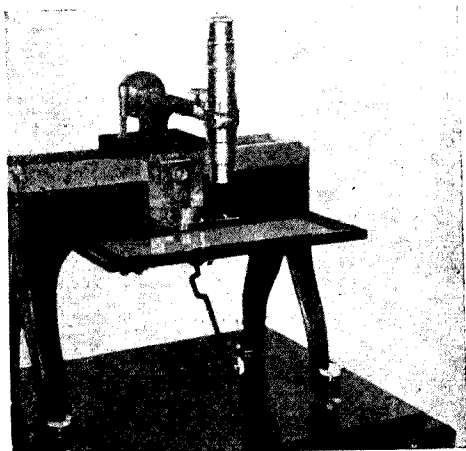
第五節 X射線研究室之設計

I. 研究室之佈置

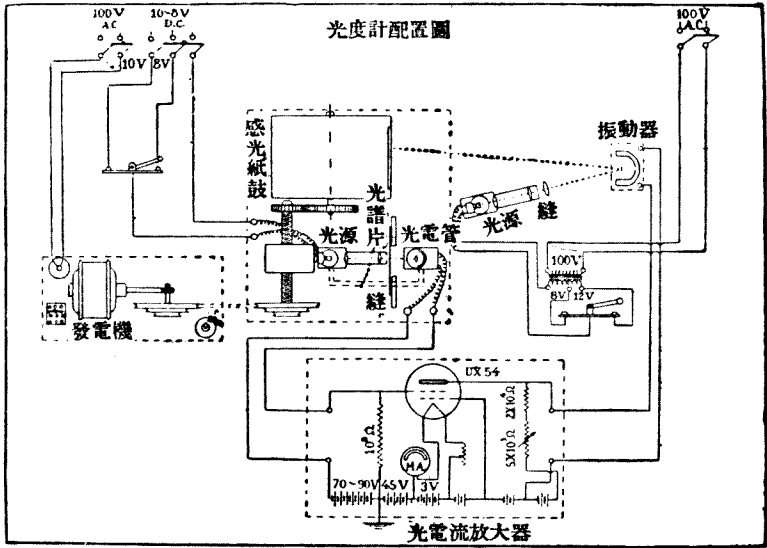
研究室之佈置，依其目的而異，茲舉志村氏最近設計之某大工廠附屬研究室為例，以示其一端。建築為鐵筋混凝土(concrete)，其佈置如第 73 圖，分為五室，1 號室中施行由火車運來之巨大試料之透過實驗。管為油浸無電震(electric shock)式，由 2 號室之變壓器以絕緣電纜導入高電壓。2 及 3 號室之地板應用軟木，且應有完全之乾燥及冷卻設備。暗室之換氣須特別注意，X 射線軟片應常以同一之條件行櫃(tank)內顯像，且設備明亮而不感光之 X 射線軟片用照明器，以期工作之完全。

高電壓電纜皆用粗管，避免尖端，接地須完全。

4 號室亦可行線譜照相線間距離之測定。即用比長器(comparator)。志村氏製一特殊之 X 射線用比長器，測定距離甚長，而附屬有 4~5 倍顯微鏡(參照第 74 圖)。如換以適宜之 100 倍透鏡，則可用於攝譜儀之調整及其他之精密測定。粉末譜線如擴大至 5 倍以上，則其線擴散而難以測定。欲畫線譜之光度曲線時，可於 P 室利用光度計(photometer)而行之。即志村氏所設計利用光電管(photocell)之顯微光度計(microphotometer)。其配置如第 75 圖。靈敏度甚佳而價廉，且用法亦簡易。研究線譜之精細構造外，測定各種繞射照相之



第 74 圖



第 75 圖

線間距離及比較強度，透過照相之精密判定等，皆可用之。

凡 X 射線實驗之精密度，皆由利用比長器或光度計之照相測定而獲其最後判斷，故須充分注意。第 76 圖 a, b 為日本東京帝國大學應用 X 射線工學研究室之一部。

II. 空氣之調節

X 射線實驗時，由於高電壓之電暈 (corona) 及電花等。發生氧化氮，甚為有毒。又如空氣中水分多，則絕緣性減弱，甚為危險。室溫高則真空設備用之披生 (Picein) 膠軟化，或油膏 (grease) 之汽壓增高，而實驗發生困難。故理想的方法為送入清潔，乾燥，冷卻之空氣。特尤其在 150 K. V. 以上時，有此必要。此方法有次述二種。

i. 酸性白土(adsol)法

最初以適當方法逐出室內之空氣於室外，其次噴洒冷水(shower)使外氣清潔而成低溫，復使通過酸性白土層，乾燥後送入室內。而酸性白土則以電熱逐出所吸收之水分，以備反覆使用。

ii. 電冷法 最初之二手續與前法相同，但使清潔低溫之外氣通過電冷器中而更冷卻，使水分成露滴而除去，乾燥。

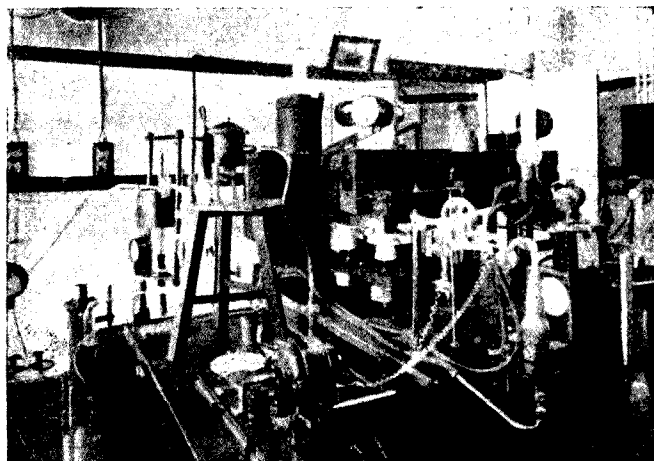


第 76 圖 a.

二者之設備費無大差，但前者之手續稍煩而電熱用之經費甚大。故後者可謂為在各方面均優於前者。用後者時，對於約 4000 立方尺之室，可用約 1 馬力之電動機，以行冷卻。

III. 保護設備

i. 高電壓之保護 X 射線用高電壓多行整流，故較交流時更為危險。故實驗室之地板須以油漆布(linoleum)，軟木，橡膠。油浸木材等製之。且電纜須用粗而堅之金屬管，以防電暈之漏電及有毒氣體之發生，且須注意勿使電線下垂而引起意外之災難。且電線皆須置於離地板 3m 以上之高處。如用外包鉛管之絕緣電纜，則由電線而發生之危險可大



第 76 圖 b.

為減少，但有增高設備費之缺點。此外，室內之金屬類，皆應盡可能使之完全接地。蓋如絕緣，則靜電聚積而危險故也。

ii. X射線之保護 X射線對於人體之作用為積聚的，故於長年月間漸呈有害作用。輕者發生白血球之缺乏，重者皮膚發生難於治療之焦爛，更重則破壞內部組織，甚至於死。故除X射線管之窗外，其他部分最少亦須以較第 26 表所示者更厚之鉛板保護。透過室之壁亦須依此表而鋪鉛板。但鉛為有毒物質，故須鋪於壁中，或上加適當之塗料。欲以他物代鉛時，可依據第 27 表之鉛當量。

第 26 表

電壓(K.V.) (最大值)	70	100	150	200
鉛之厚 (mm.)	1.5	2.0	3.0	4.0

第 27 表

鉛當量 (與鉛 1 mm. 相當之其他物質之厚 mm.)

鉛	橡	膠	2~4	三和土 (mortar)	80~250
鉛	玻	璃	4~5	重 晶 石	15
黃		銅	4	混凝土 (concrete)	60
		鋼	7	磚	110
		鋁	90	木 材	800~10,000
橡		膠	20~50	水	250

如施行上述之保護法，則可完全防止散射 X 射線，但尚有遇直射 X 射線之危險。故特別高電壓之實驗工作須極力於距光源甚遠之處行之。但用金屬 X 射線管，而約以 70 K. V. 行繞射等實驗時，無特別施行保護之必要。

第五章 X射線研究法及其應用

第一節 總說

現今應用X射線化學之主要試驗法如次：

X射線分光法(X-ray spectrometry)

X射線攝譜法(X-ray spectrography)

前者利用氣體之游離作用，而測定X射線；後者則利用其照相感光作用。在第一章所述應用之X射線之範圍內，應用X射線化學之活躍，為利用分光線譜及利用繞射現象兩方面。而此二者之測定方法，皆屬於上記之分光法及攝譜法。故研究問題亦可謂為限於此二者，但此外在X射線之應用上，尚有利用試料由於X射線照射而發生之變化，及利用影像之透過法等。但前者僅開始其應用之第一步，尚無綜合之報告；後者則與化學工業無直接關係。

X射線分光法為 W. H. Bragg 所創，故亦稱為柏拉格 (Bragg) 法，在原則上用於單結晶試料之原子配列等之研究，但最近亦適用於粉末法。此外，用標準結晶而行輻射及吸收線譜分析時，亦利用此法。

X射線攝譜法為利用標準結晶而行線譜分析時不可缺少之方法，此外尚為X射線繞射法之主體。即除上記之柏拉格法外，X射線繞射法尚用為繞射照相法，而依其試料有次之三種，各適應於其目的而有相當之效用。

i. 勞厄法(Laue method) 於固定位置而攝單結晶之照相之方法。

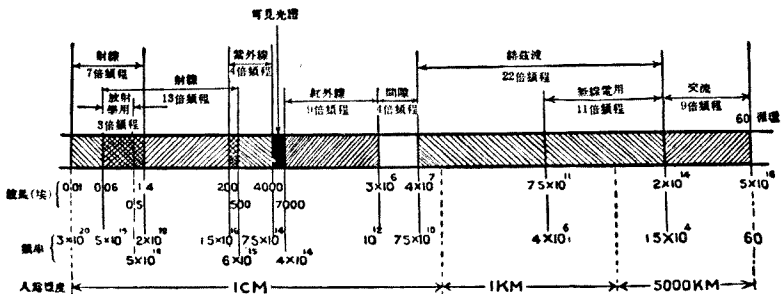
ii. 轉動結晶法(rotation crystal method) 使單結晶轉動於某軸之周圍而攝影,或保持纖維構造物質之纖維軸於一定之方向而攝影。故在原則上, 柏拉格法即利用游離化作用而行此法者。

iii. 粉末法 (powder method) 依其發見者之名,亦稱為 Debye-Scherrer 及 Hull 法。試料利用粉狀 (powder state) 物質。試料之粒充分小時,無特別轉動之必要,但普通則使其轉動於適當之軸之周圍,方能獲優良之結果。

繞射法所用之 X 射線,在原則上 (1) Laue 法為白色 X 射線, (2) 柏拉格法及轉動晶體,粉末二法皆為單色特性 X 射線。特性 X 射線普通用 $\text{CuK}\alpha$ (1.54 \AA) 及 $\text{FeK}\alpha$ (1.93 \AA), 但依其試料,亦可用 $\text{MoK}\alpha$ (0.71 \AA), $\text{NiK}\alpha$ (1.66 \AA), $\text{CoK}\alpha$ (1.79 \AA) 及 $\text{CrK}\alpha$ (2.29 \AA) 等。

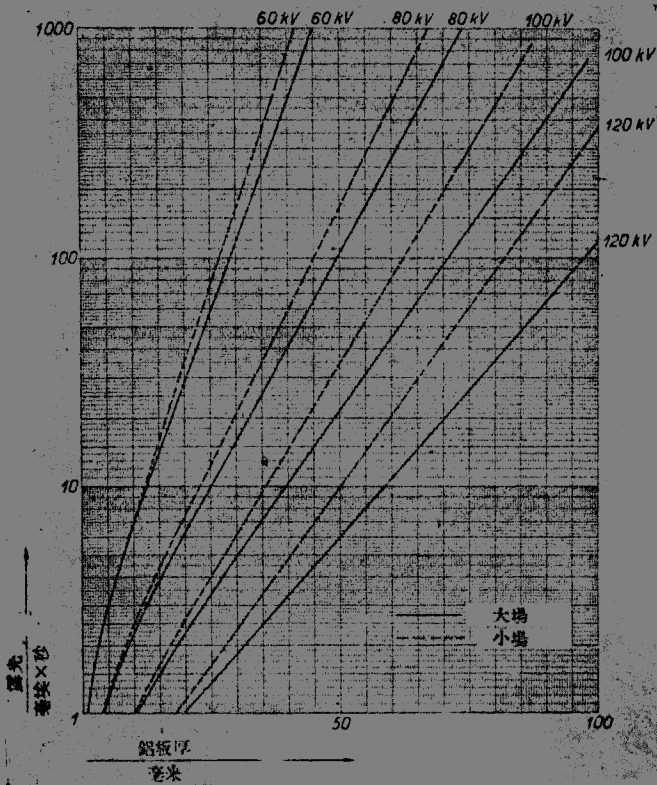
第二節 X 射線透過照相術 (radiography)

透過照相所用之 X 射線為 W 靶所發之白色 X 射線,其波長範圍大致如第 77 圖。管電壓及波長之關係,則為第三章 (35 頁) 所述者,故

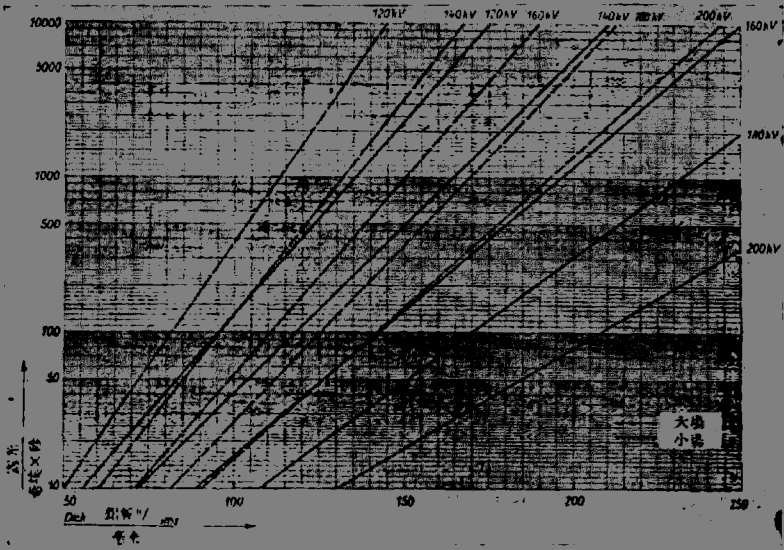


第 77 圖

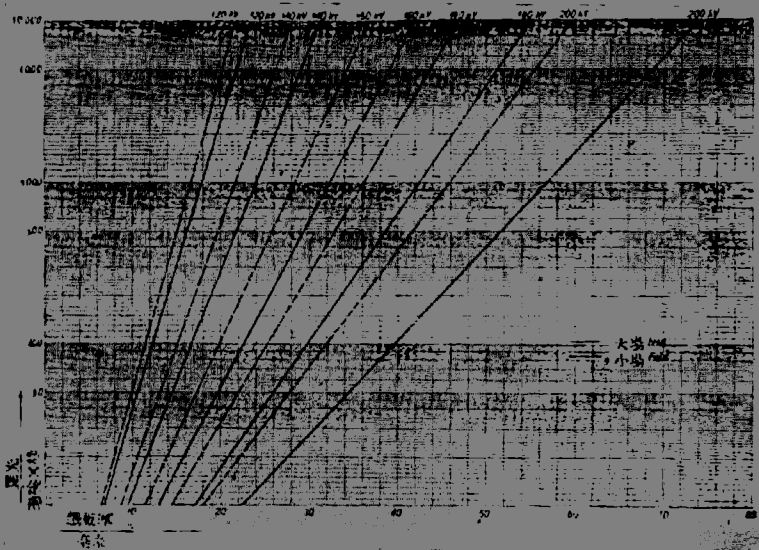
300 K. V. 時之有效波長($\lambda I\text{-max}$)大致為 0.06 \AA 。金屬層厚而難於透過時,如需更短之波長,則可用 γ 線。波長愈短,則透過力愈大,故對於試料之厚之靈敏度(即對於其厚之差異之反襯 contrast)亦降低,而其判別能力漸劣。故如無其他障礙,則應極力利用長波長之線,方為有利。對於(1) Al 及輕合金類,(2) 鐵及鋼類,(3) 銅及銅合金類之透過能力及判別能力各如第 78, 79, 80, 81 圖及第 82, 83, 84 圖。圖中點線為利用適當之光闌(diaphragm)而行約 10cm^2 之狹範圍透過之結



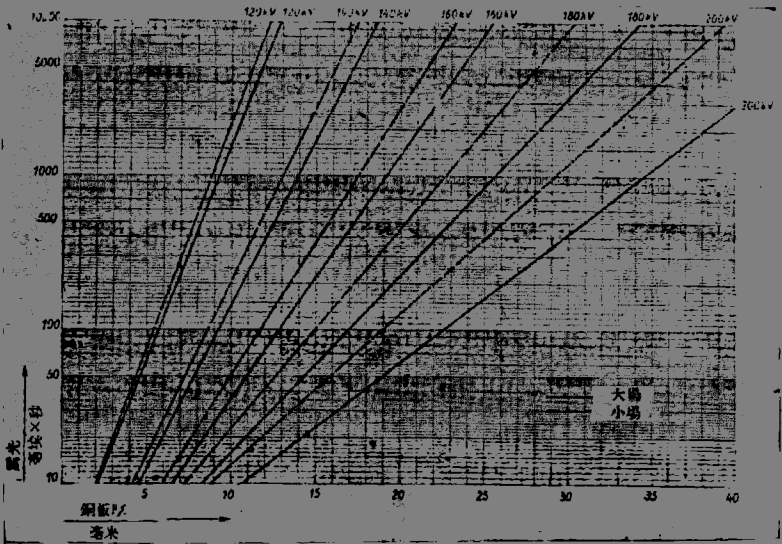
第 78 圖



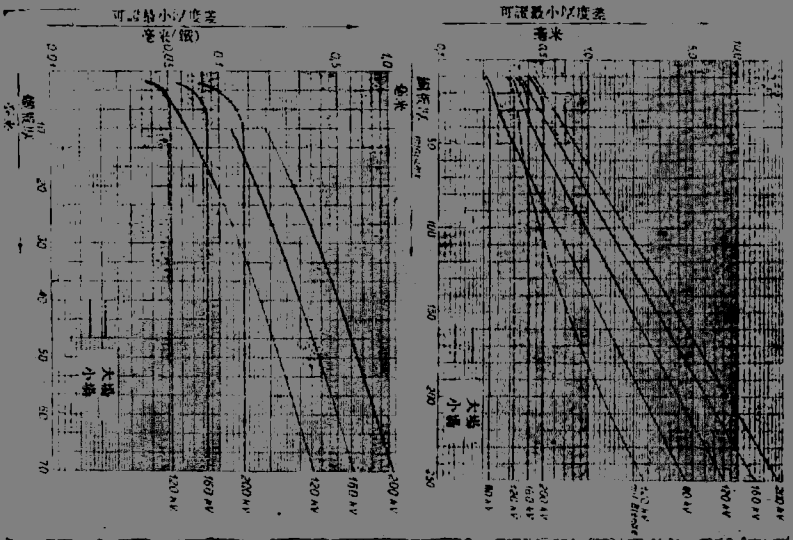
第 79 圖



第 86 圖

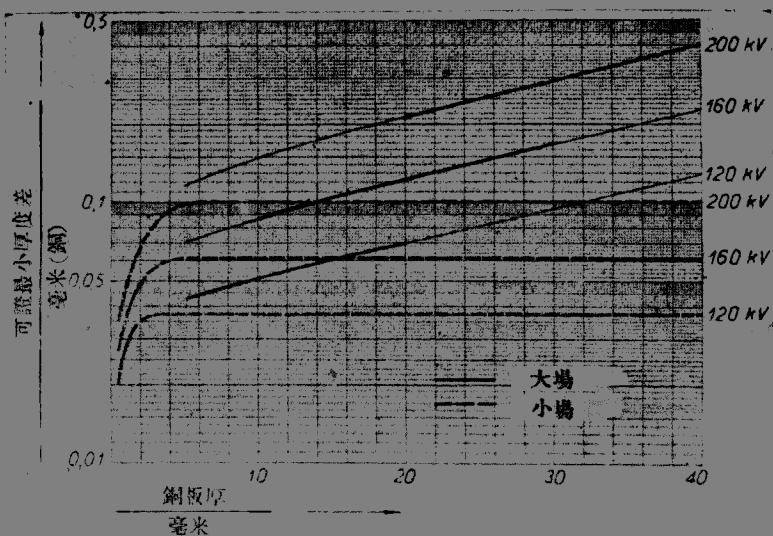


第 81 圖



第 82 圖

第 83 圖



第 84 圖

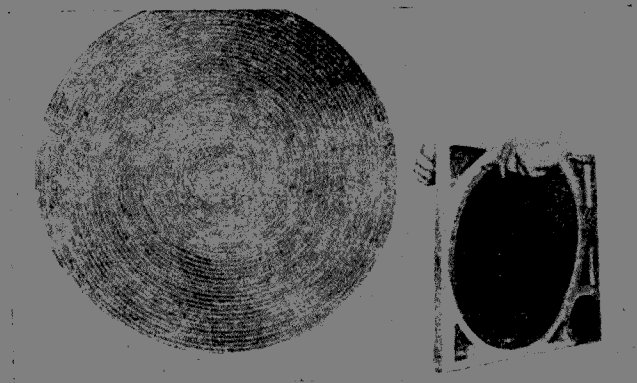
果,大致除去其由試料之散射线之影響;實線則為 150cm² 以上之廣範圍透過,故其影響亦包含在內。此等曲線為依次之條件而得之結果。

1. 靶至照相軟片之距離為 50cm。
2. 黑化度為 0.7。
3. 高壓管電流為全波整流 (Villard's connection)。
4. 用 Agfa-duplitized X-ray film, 挾於二增強劑紙間而照相。
5. 不用防止散射线用之隔板 (Fucky Blende)。

故照相條件不同時,須製適應之曲線圖而用之。

由試料射出之散射线對於透過照相之反襯 (contrast) 有顯著之妨礙作用,特於試料為厚層時更著。欲防止此妨礙時,可用上記之隔板。隔板有各種,其要點為僅通過由對陰極而進至軟片之 X 射線,中途

彎曲之線皆能遮斷，且不留隔板本身像之影響。用於工業方面而結果最良之隔板，為第 85 圖所示之螺旋型轉動隔板。即使約 5~15mm 幅， $\frac{1}{2}$ mm 厚之鉛帶 (ribbon) 以適當之間隔卷成螺旋形，且其全體有適當



第 85 圖

之傾斜而可使由靶直進之 X 射線不受阻礙。此隔板嵌於架中，每分鐘約轉動 2~5 次。

透過照相時，特用高電壓 X 射線，由室內各部之散射 X 射線，皆為相當有害，故軟片握持器之側面及背面，皆須完全以鉛板掩蓋而保護。適於此等目的，且於必要時可施行利用螢光板之 X 射線透視者，即第 86 圖所示之志村式有附屬轉動隔板之 X 射線照相機 (radiograph)。

透過照相法之用途甚多，其主要者如次：

1. 發見金屬鑄器內所潛在之空穴，砂，礦鏽 (slag)，罅隙，多孔性部分等。
2. 檢查存在於熔接部之空穴，礦鏽，氧化膜等之形狀，大小，多寡，配列模樣，而判斷其熔接部之健全性。

3. 檢查加工金屬材料之過度加工。

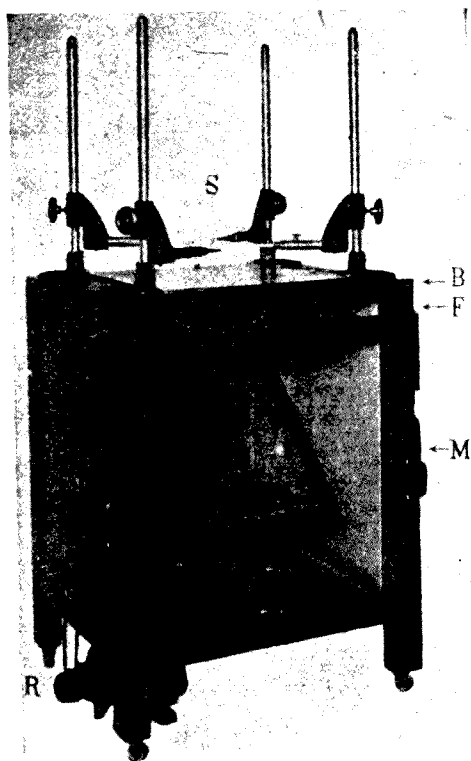
4. 檢查無分解可能性之機器等內部損傷。

5. 檢查木材, 煤炭, 焦煤等之內部狀態。

此外, 飛機、汽車、機車 (locomotive) 等之重要部分, 尤須以此法綿密檢查。此種檢查對於化學工業界所用機器之重要部分, 亦有必要。又近年來全熔接式 (all welding system) 盛行, 有為全工業界所採用之勢, 但因無檢查其熔接部是否健全性之完全方法, 故雖明知其利益, 但躊躇而中止採用者

亦不少。現今能以 X 射線照相術除去此種障礙, 實為可喜之現象。但僅用透過照相法, 則不充分, 尚須採用後述之利用繞射法原理, 以測定內部應變 (strain) 之法, 而計算熔接物各部分之強度。

透過法中, 簡單試驗時, 螢光板透視即為充分, 但精密觀測時, 則非



第 86 圖

- S 試料之支持器
- B 隔板
- F 照相片握持器台(必要時可換入螢光板)
- M 平面反射鏡(透視用)
- R 轉動隔板之設備

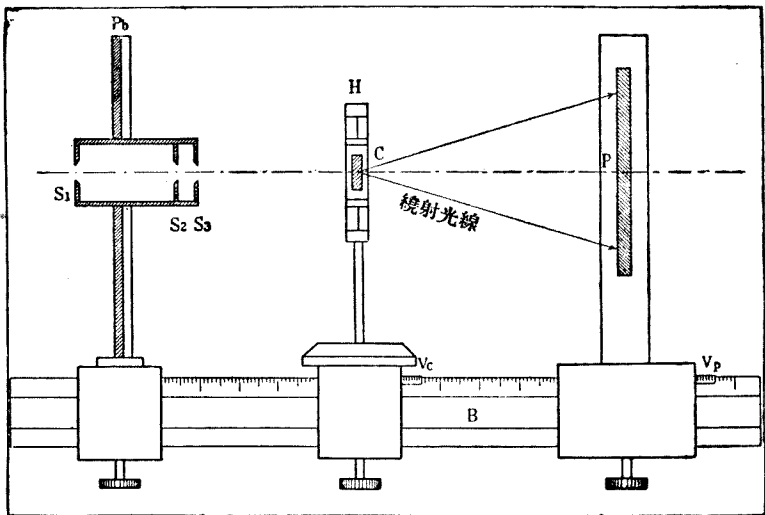
用照相法不可。如更以前述第 75 圖之顯微光度計檢查透過照相，則可發見目測所不能知之缺點。

又古代之油畫用礦物性顏料，但近代之油畫顏料為有機性，故其 X 射線吸收率少。故對於塗改古代名畫而製成之近代畫，如行 X 射線透過照相，則其古畫明瞭出現。此方法盛行於歐美，而主要之美術館，必有 X 射線之設備。

第三節 勞厄法 (Laue Method)

I. 勞厄斑之照相法

勞厄斑之照相設備，如第 87 圖。此時最重要之注意事項如次：(1) 照相片 P 須與入射 X 射線成精密之直角；(2) C—P 間之距離須可依

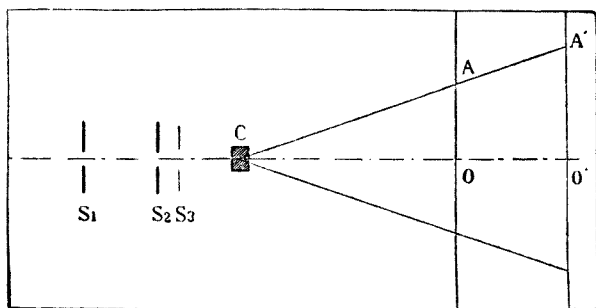


第 87 圖

V_c, V_p 而精密讀數；(3) 試料晶體須固定於測角計(goniometer) 式之支持器，三軸周圍之轉動變位須精密讀數，且須上下左右可調準微妙之變位。前述第 69 圖之 S—N 型 X 射線攝譜儀，即適應於此目的而製者。

細縫(slit)為鉛製， S_1 及 S_2 為直徑約 0.5~1.0mm 之圓孔，間隔約為 3~7cm， S_3 為防止由 S_2 射出之散射 X 射線之大孔， S_2 — S_3 間普通約為 1cm。

在轉動不發生障礙之範圍內，晶體以接近 S_3 為有利；C—P 之間，隔普通約為 3~10cm。此間隔先以 V_c, V_p 大致讀數，其次利用標準晶體之勞厄照相而精密決定，但其距離依試料而不同，尤其為厚層時，發生誤差。故如第 88 圖各於 O 及 O' 之二點照相如 O O' 由 V_p 而精密讀數，則可由次之關係式，而求真正之 CO 距離。



第 88 圖

$$\frac{CO}{OA} = \frac{CO'}{O'A'} = \frac{CO' - CO}{O'A' - OA}$$

$$\therefore CO = OA \times \left(\frac{OO'}{O'A' - OA} \right)$$

OA 及 O'A', 可就同一之勞厄斑, 而於照相上精密測定之。

又使試料固定於其支持器時, 最初可以測角計之標度大致讀結晶軸之方向, 其次攝勞厄照相, 由其對照而行計算, 然後調整試料於所需之方向。試料普通為單晶體, 應盡可能使其有包容入射 X 射線錐 (pencil of incident X-rays) 之面積。如吸收愈大, 則晶體之厚須愈薄, 但大致為 0.1~1.0mm。

在原則上, 此法應用連續 X 射線, 但特殊時亦可用 Mo. 或 Fe 等之特性 X 射線。欲獲連續 X 射線時, 遍通可如第 47 圖 a, 置鎢靶玻璃製庫利吉管於適當之鉛箱而備應用; 但在志村氏研究室, 則如第 48 圖 b, 直接使用 (不置於鉛箱中) 鎢靶 S—C 式金屬 X 射線管, 故僅需短少之露光時間, 且可以同一儀器而行粉末法等, 故極為便利。

X 射線管如約為 50~60 K. V. \times 6m. a, 則可於十數分至數小時內獲勞厄照相。第 89 圖 a. b. 為代表的勞厄照相。如加更高之電壓, 則 X 射線之強度增加, 故微弱之斑亦明顯; 且高電壓可發生更短之波長, 故有新斑出現。是即由於次式所示

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

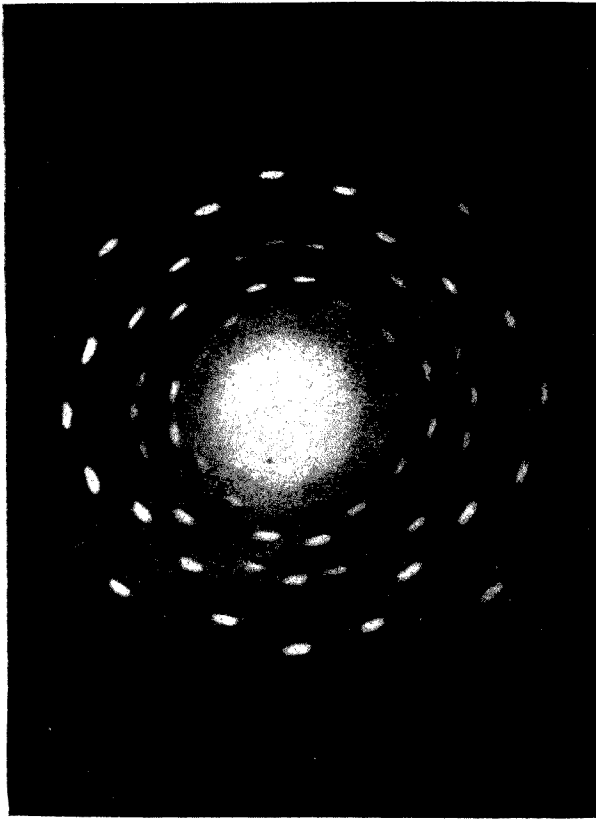
反射之結果, 而發生勞厄斑之理由也。其反射面間之間隔 d , 在立方晶系則為

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

一般言之, 面之指數愈複雜, 則 d 愈小。且

$$\sin \theta_{max} = 1$$

故 d 小於 $\lambda/2$ 之面, 則不能反射。故增高電壓而發出波長更短之 X 射



第 89 圖 a

岩鹽 (NaCl) 立方格子。X 射線與 (100) 面或直角。

線時，前所不能反射之複雜指數之面，亦能現出新斑。斑數過少時，可利用此性質。

II. 勞厄照相之說明

設有晶體內之任意晶帶軸，則含有此軸之格子面 (lattice planes) 多至無數。如入射 X 射線與此軸相交，則遵從 $\lambda = 2d \sin \theta$ 之關係而反射



第 81 圖 b

磁鐵礦(Fe_3O_4)之勞厄照相； X射線與(111)軸平行。

之X射線，構成以此晶帶軸為軸而以晶體（正確言之，則為軸及X射線之交點）為頂點之直圓錐。如以照相片切斷此圓錐，則普通成橢圓。是謂之晶帶橢圓(zone-ellipse)。故如能以某種方法，得知某勞厄斑為屬於 $[u\ v\ w]$ 及 $[u'\ v'\ w']$ 二軸之二晶帶橢圓之交點，則由前述(p.512)之計算法，可求其面之指數。

於此吾人須注意，由於結晶面 (hkl) 之繞射效應依平行於其面之內部原子面層而定，故與由於 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 之繞射亦完全一致。即僅就繞射效應而論，則凡晶體皆應有對稱點即復原手續 (τ) 。故 32 種之點羣如第 28 表，可歸納為 11 種。

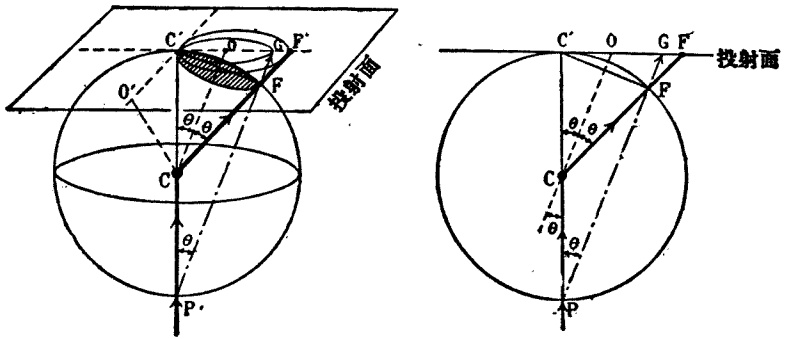
第 28 表

Crystal System	Crystallographic Symmetry	Symmetry of X-Ray Diffraction Effects	Indices of Forms	j	
Triclinic	C_1	A_2'	(hkl)	2	
	A_2'				
Monoclinic	A_1'	C_{2i}	(hkl) $(hko), (001)$	4	
	C_2			2	
	C_{2i}				
Orthorhombic	C_{2v}	D_{2i}	(hkl) $(100), (0'0), (001)$ $(okl), (o'ol), (hko)$	8	
	D_2			2	
	D_{2i}			4	
Tetragonal	A_4	C_{4i}	(hkl) (001) (bko)	8	
	C_4'			2	
	C_{4i}			4	
	D_{2d}	D_{2d}	D_{4i}	(hkl) (001) $(100), (110)$ $(hko), (okl), (hhl)$	16
		C_4''			2
		D_4			4
D_{4i}		8			
Cubic	T	T_i	(hkl) (100) (111) (okl)	24	
	T_i			6	
				8	
				12	
	T_d	T_d	O_i	(hkl) (100) (111) (110) $(okl), (hhl)$	48
		O			6
		O_i			8
					12
Rhombohedral	C_3	C_{3i}	(hkl) (001)	6	
	C_{3i}			2	
	C_3''	D_{3i}	(hhl) (001) $(110), (hhl)$	12	
	D_3			2	
	D_{3i}			6	
Hexagonal	C_3^h	C_{6i}	(hkl) (001) $(hk.o)$	12	
	C_6			2	
	C_{6i}			6	
	D_3	D_3	D_{6i}	(hkl) $(0'1)$ $(110), (110)$ $(hk.o), (hhl), (h\bar{h}.l)$	24
		C_6''			2
		D_6			6
D_{6i}		12			

現今決定勞厄斑面指數之方法有二種：

1. 實體投影法 (stereographic projection method)
2. 射心投影法 (gnomonic projection method)

實體投影法之決定面指數如次。第 90 圖 a 中，X 射線由 PC 方向



第 90 圖 a.

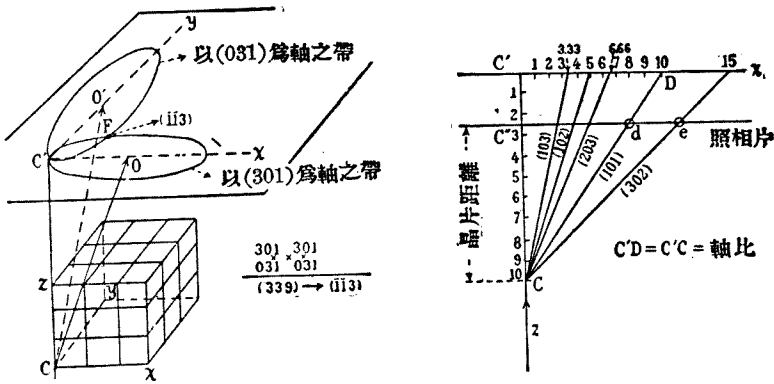
b.

照射，投影於晶體 C，反射於以 CO 為軸之晶帶面，則反射 X 射線成一直圓錐，以 CO 為軸，而以 C 為頂點。如以平面 E 切斷，則其軌跡成 $\widehat{C'F'}$ 之橢圓（即晶帶橢圓）。如圖所示，依據實體投影法之原理（參照第二章），使此橢圓改爲 $\widehat{C'G}$ 圓。是謂之晶帶圓 (zone-circle)。即圓錐與球之交點軌跡 $\widehat{C'F'}$ 圓之實體投影是也。又 O 爲 $\widehat{C'G}$ 圓之中心。以 CO' 為軸之晶帶面，亦同樣可歸納爲以 O' 為中心之晶帶圓。又橢圓縮爲圓時，由中心點 (C') 至兩軌之距離，例如 $\widehat{C'F'}$ 及 $\widehat{C'G}$ 間有次之關係成立。

$$C'F' = \frac{\overline{4C'C^2} \times \overline{C'G}}{\overline{4C'C} - \overline{C'G^2}}$$

如以 CC'O 面切斷，則成 b 圖。

其次，晶帶圓之構成如第 91 圖 a 及 b。如 X 射線與 z 軸平行，則由 z x 面內之晶帶軸之傾斜，可求關於 [hol] 晶帶圓之半徑；同樣關於



第 91 圖 a.

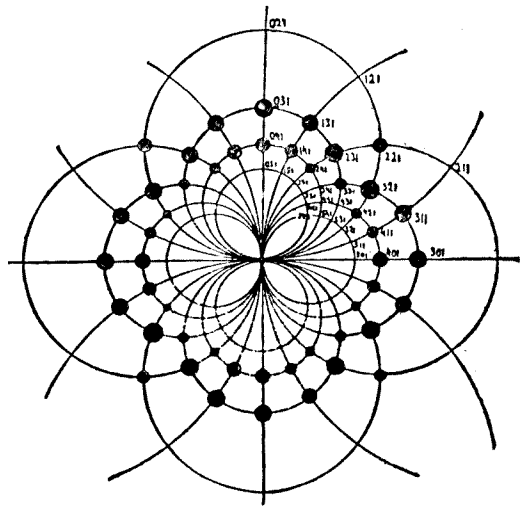
b.

z y 面內之 [okl]，即可求其晶帶圓半徑。故以此等半徑，各置中心於 x 軸及 y 軸上，而畫多數之晶帶圓，則可獲入射 X 射線平行於 z 軸時之實體投影圖。

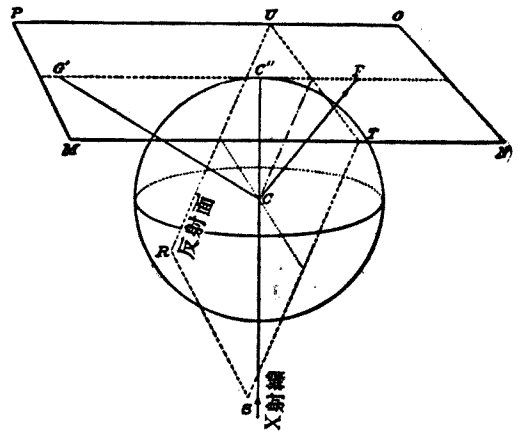
由是而決定勞厄斑之面指數時，應就實際勞厄照相先測定 $\overline{C'F'}$ ，依前記之式，縮小而獲 $\overline{C'G}$ ；利用實體投影法之角度不變性（參照第二章），直接移用各斑對於照相中心點之放射角（例如，由中心點至所求斑點之放射線與 x 軸所成之角）於投影圖，而決定斑之位置。如屬於 [hol] 之晶帶圓及屬於 [okl] 之晶帶圓之交點與此位置一致，則此斑由於以此二軸而決定之面之反射而發生。且其面指數可依前述方法（參照第 512 頁）而簡單決定之。今舉一例示勞厄照相之實體投影如第 92 圖。

其次，射心投影法如第 93 圖，使 R-TU 面之斑 F 投影於 C 晶體內立於此面之垂線與 OPMN 面之交點 G'。故照相片上近於中心之點反投影於遠方。第 94 圖為其一例。此方法之缺點為投影圖與原照相之圖樣完全不同，且中心點附近之精密度顯著低落。*

此外，勞厄法中，決定各斑之反射級數亦為必要之事項。連續 X 射線之強度與波長曲線，如前載之第 15 圖；由是而發生之照相感光度則如第 95 圖。故於相當高壓

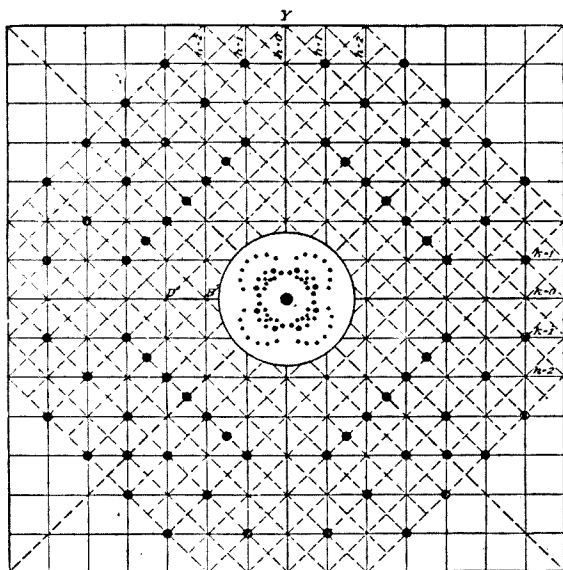


第 92 圖 KCl 結晶；X線與(001)成直角。



第 93 圖

* 參照 W. G. Wyc off: The Structure of crystals (1931) P. 123.



第 94 圖 金紅石(rutile, TiO_2)正方格子之射心投影圖; X-rays // e; Z-ax.

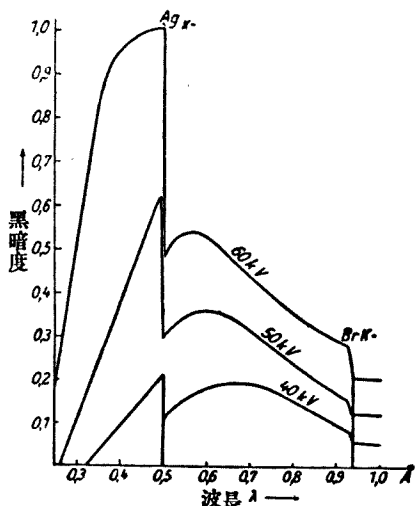
時，對於同一原子面，由某波長之 $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots$ 之 2 級, 3 級, \dots , 斑亦能出現。由前述之手續，雖可知其面指數，但其級數則尚不明。然由次式：

$$\tan 2\theta_n = \frac{C'F'}{C'C}$$

可知 θ_n ，因而得知 $\sin\theta_n$ ；故用次式：

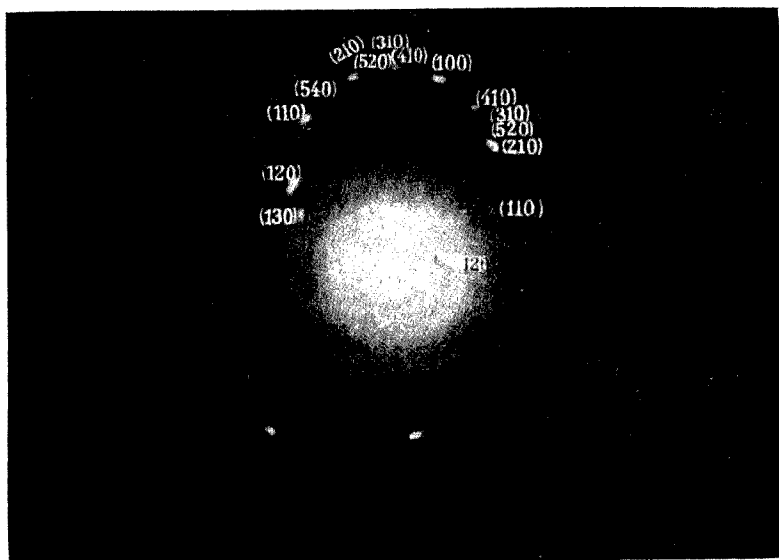
$$n\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{F(hkl, abc, \alpha\beta\gamma)}} \sin\theta_n$$

可知發生各斑之 $n\lambda$ 值。



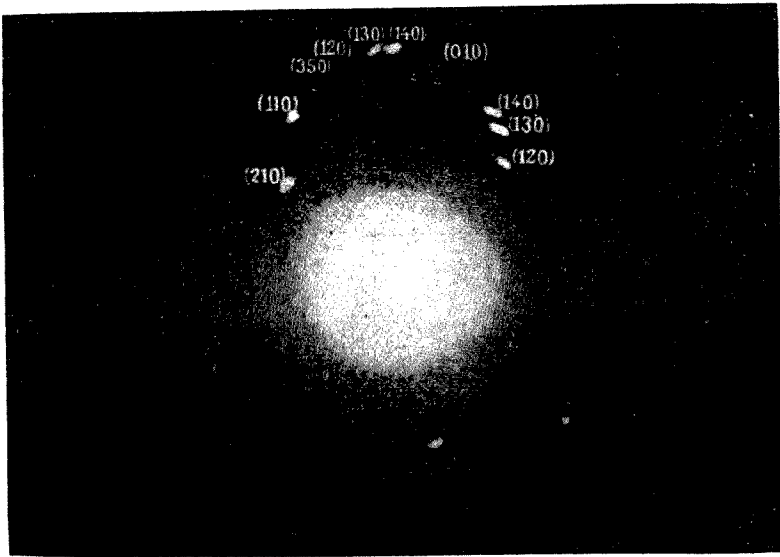
第 95 圖

對於其結晶軸稍傾斜之勞厄照相，如變更其角度，則可獲數種照相。第 96 圖 a, b 即其一例。在此種照相中，同一面之斑至中心點之距離相異。因而反射之 $n\lambda$ 亦各異。故畫同一面之斑之強度與 $n\lambda$ 之曲線時：如晶體僅由有效感度波長範圍內無吸收界限之原子所構成，則如第 97 圖，必成圓滑曲線(smooth curve)。圖中左方之峯約在 0.45 \AA ，右方之峯約在其 2 倍處，故前者可視為 $n=1$ ，而後者可視為 $n=2$ ；且 (231) 僅於 $n=2$ 時出現，故可知非視為 (462) 不可。對於各斑，皆可同樣決定 n ，而施行結晶解析。



第 96 圖 a. 碳化三鐵(cementite, Fe_3C)結晶；斜方格子

勞厄斑之強度以綜合強度(integrated intensity)表示之，故斑之大而黑化度高者強度亦大。

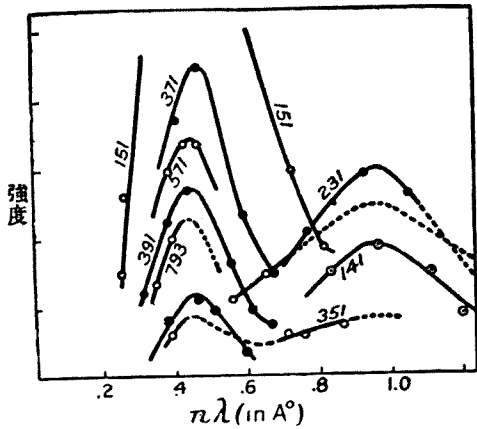


第 96 圖 b. 碳化三鐵(cementite, Fe_3C)結晶;斜方格子

有時亦可以特性單色 X 射線攝勞厄照相。此時斑數極少，然計算甚易且甚正確。

III. 勞厄法之應用

如利用勞厄法，關於各原子面就其面指數之種類（奇數，偶數，零之組合）而比較斑之隱

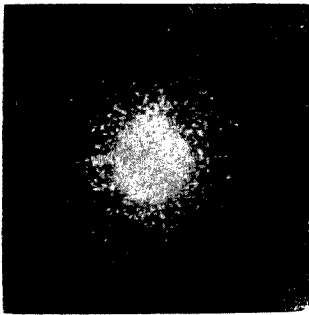


第 97 圖

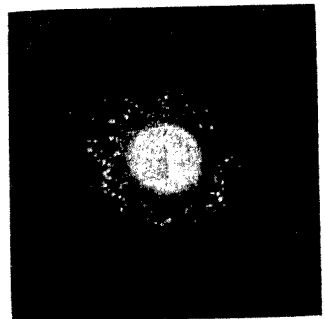
顯或其強度之大小，則可闡明結晶之對稱性，且由空間羣之決定可進而

判斷原子之配列。即勞厄法對於結晶解析能供給重要之材料。但結晶解析時，尚須利用其他之方法以期其結果之準確，自不待言。如能成功於結晶解析，則可闡明其物質之性質，而與其物質有關之化學的，物理的或機械的各種現象，均可說明，故所貢獻於化學工業及他種工業者極大。又有時由於試料之其他性質，結晶解析雖僅進行至中途，但已有相當之效果。

物質構造如有變化，則勞厄斑之配列亦變。又物質構造縱令不變，如結晶粒之排列及大小等變化，則勞厄斑之狀態亦變更。前者可利用於臨界點(transition point)之決定，後者可利用於測定金屬等之再結晶溫度及結晶粒之生長等。臨界點之決定時，如特用高溫 X 射線照相機，攝高溫度之狀態照相，則可獲正確而趣味甚深之結果。但此時試料須為單結晶，故應用範圍小，而須改用次述之粉末法。對於再結晶溫度之決定，則顯微鏡觀察法所不能判明之初期現象亦能明瞭決定，故歷來之結果，為此法所訂正者亦在不少。金屬材料等為顯微鏡的結晶粒之集合體；如其結晶粒大，則為 X 射線所照射之粒數少，故勞厄斑數亦減少，但同時

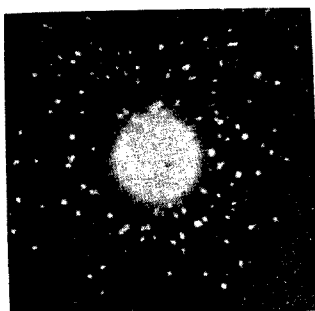


第 98 圖 自上至下。a, 劣;



第 98 圖 b, 中等;

各斑之強度則增大。利用此性質，由於與結晶粒大小有關係之磁滯損失 (hysteresis loss) 之大小，可鑑定變壓器用矽鋼之優劣。如第 98 圖 a, b, c。a 之損失大而為劣品，c 之損失小而為佳品，b 為中等之品質。



第 98 圖 c, 優

第四節 細粉法 (powder-method)

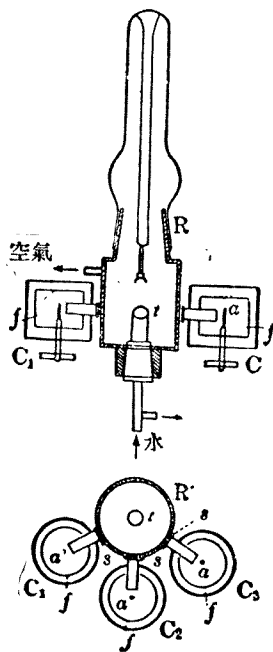
I 細粉照相法

細粉照相在 1913 年，已為勞厄門下 Friedrich 於固態石臘之勞厄照相時所考慮，但其主要之發達，尚在 1916 年 Debye 及 Scherrer 之報告* 以後。

此法即於 X 射線繞射之基本式

$$n\lambda = 2d\sin\theta_n$$

中，利用單色特性 X 射線，而使波長 λ 為已知常數，測定 θ 而求 d ；但利用粉態 powder state (參照第 534 頁) 之試料，而獲能適應各種 d 值之 θ 。是時各粒完全以任意之方向而集合，故



第 99 圖

* Phys. Zft. 1916. 17. 277.

與X射線成各種之 θ 。測定此 θ 時，亦可用後述之柏拉格法，但普通則用照相法。第99圖爲其儀器之一例。R爲第48圖之 b, c_1, c_2, c_3 ，爲第70圖所示志村式X射線管及細粉照相機。

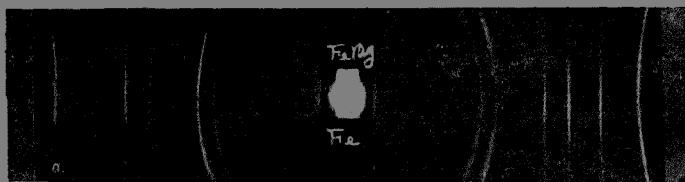
試料如爲粉態即可適用，故顯微鏡的集合體之金屬材料等，或單結晶之粉均無不可；如製細粉時，用機械的破碎法，則愈細愈佳。

如大致爲250網目(mesh)之細粉，則X射線所照射之部分之粒數充分多，而 θ 之變化亦可有充分之期待；但如粒數少，則變成再結晶試料之單色X射線勞厄照相，而其細粉譜線即由勞厄斑之斷續而構成。第100圖爲細粉線譜照相，其中之 c 及 d 爲粒數稍少者， b 爲粒數極少者，而示由於勞厄斑之斷續所構成之細粉譜線。在此種粉末照相則譜線間距離之測定甚爲困難。使試料細碎則可除此困難，但在金屬材料則多爲不可能。

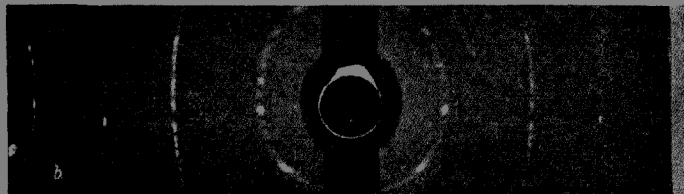
是時可以入射X射線之方向爲軸，使試料轉動，而同時照相；或用與此軸成直角之平面握持器，使其轉動於軸之周圍而同時照相。一般言之，利用以試料爲中心之圓筒握取器，乃爲有利，故採用前者之方法。要之，在細粉法，所照射之試料粒中，僅其極小部分能取適合於繞射條件之位置，而表現其效果，故此法有需長時間露光之缺點。防止此缺點之一法爲使試料轉動於與圓筒握持器中心之入射X射線成直角之軸周圍，且使 θ 充分變化，而同時照相。

細縫* 在圓筒握持器時，可用長方形細孔；平面握持器時，可用圓孔；試料可以漿糊緊貼其細粉於直徑約0.2mm之玻璃棒表面而用之，

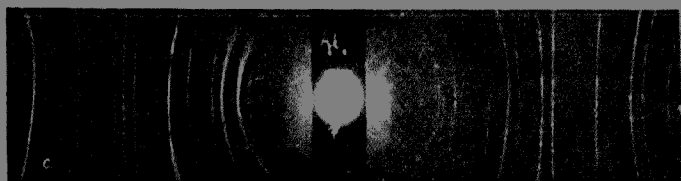
* 參照前述之X射線之測定器。



a. a-鐵



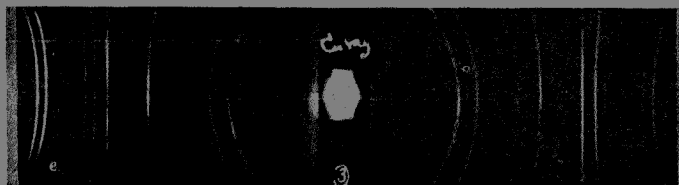
b. Fe-Ni-Al 合金



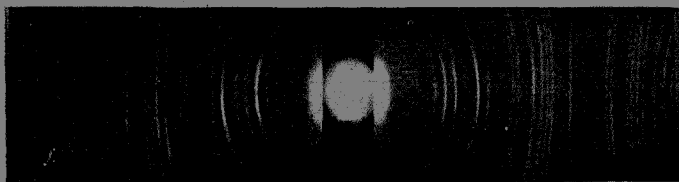
c. Al 線



d. 岩鹽 (NaCl)



e. C 合金線



f. 硬鈷鉍膏 (WC)

第

100

圖

如不能成細粉，則可製成直徑約 0.3~0.6mm 之圓棒而用之，如忌漿糊之收濕性，則可用油或其他適當之膠。又試料不能製成極硬之細棒者，或忌製成棒時所受之影響者，則可使 X 射線照射其原來之表面，而攝由於反射之細粉線譜照相。是時亦應以試料之表面使其反射，而同時使其於約 180° 之範圍內，往復轉動於圓筒握持器之中心軸周圍，方可獲優良之結果。X 射線之繞射效應，在試料之表面，遠大於其內部，故實驗時須注意。故封入試料粉於細玻璃管而行實驗，則極不利。

單色特性 X 射線，普通用 Fe 或 Cu 之 K 線，但有時亦用 Mo 或 Ni, Co, Cr 等之 K 線。用水冷式鉬靶玻璃製 X 射線管時，55K.V. × 20m.a. 則露光時間為 10 小時；如用 Hadding 式氣體 X 射線管，50K.V. × 20m.a. (靶為 Cu 或 Fe)，則需 2~3 小時；如用第 97 圖之設備，55K.V. × 7m.a. (靶為 Cu 或 Fe) 則僅須 15~60 分即可攝精細之細粉線譜照相。

照相用增強劑紙約至 MoK 線 (0.71 Å) 為有效，但對於以上之波長，則幾無效力，反可妨害譜線之精細度，故以不用為佳。又在譜線之計算上，可區別 K α 與 K β ，故 K β 用之濾波器亦幾無利用之必要。

II. 細粉照相之解釋法

由 X 射線繞射之基本式

$$n\lambda = 2d(hkl)\sin\theta_n \dots\dots\dots (1)$$

可獲

$$\frac{d(hkl)}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_n} \dots\dots\dots (2)$$

又 $\sin\theta_n$ 於 $\theta=90^\circ$ 時，成極大值之 1。故由

$$\frac{d(hkl)}{n} < \frac{\lambda}{2} \dots\dots\dots (3)$$

之面不能發生反射。故所用 X 射線之波長愈長，則細粉譜線之數愈少，但對於同一面之 θ 增大，故有時亦對於 d 之精密測定為有利。

由 (2) 式求 d ，更測定其面指數時，依其結晶對稱性之已知材料之多寡，而手續不同。即

i. 單位體 (unit cell) 之對稱性及其大小為已知時，

如由前述之式

$$d(hkl) = \frac{a_0}{\sqrt{F(hkl, abc, \alpha\beta\gamma)}}$$

而預算對於各 hkl 之 d ，複製為表；則比較此表與 d 之測定值，即可準確決定 hkl 。

ii. 僅單位體之對稱性為已知時，

雖知 $a:b:c$ 及 $\alpha\beta\gamma$ ，但單位體各稜之長尚不明。由 (1) 式

$$\frac{4\sin^2\theta_n}{\lambda^2} = \frac{n^2}{d^2(hkl)} = \frac{n^2}{a_0^2} F(hkl, abc, \alpha\beta\gamma)$$

對於同一物質而用同一之單色 X 射線時， λ 及 a_0 為一定，故面指數及 $\sin^2\theta$ 之關係與單位體之大小無關。例如於立方格子，則成

$$\sin^2\theta \propto (h^2 + k^2 + l^2)$$

而如第 29 表 (見下表)。

設由 W 細粉照相之結果獲 11 線，而其 $\sin\theta$ 有次之測定值。即

$$\sin\theta = .302, .421, .512, .590, .658, .710, .777, .829, .877, .923, .970,$$

故 $\sin^2\theta$ 之比爲

1:2:3:4:5:6:7:8:9:10:11

故如使第 1 線($\sin\theta=0.302$)
 對應於第 29 表之(001),
 則於 $\sin^2\theta$ 比之 7 發生不
 合;如使對應於 (111) 或
 (002),則 $\sin^2\theta$ 之比於 15
 或 28 處發生不合。但如
 使對應於(101),則無任何
 困難發生。故各線之面指
 數得以決定。

設所用 X 射線之波長
 爲已知,而 $\lambda=1.316\text{\AA}$, 則
 例如用第 3 線

$$4\left(\frac{.512}{1.316}\right)^2 =$$

$$\frac{1}{a_0^2}(1^2+1^2+2^2)$$

因而

$$a_0 = 3.15\text{\AA}$$

同樣由 11 線各求其 a_0 ,
 而決定其最近真之 a_0 值

第 29 表

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	—	(200) (221)	(130)	(113)	(222)	(230)	(123)	—
Ratio of $\sin^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15
(400)	(114) (330)	(133)	(124)	(233)	—	(224)	(500) (340)	(150) (134)	—	(250) (234)	(125)	—	(440) (225)	(144) (225)
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
(350) (334)	(135)	(160)	(260)	(280)	(116) (235)	(14)	(335)	(226) (345)	(360) (345)	(136)	31	32	33	34
34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46		

(the most probable value of a_c).

其次,

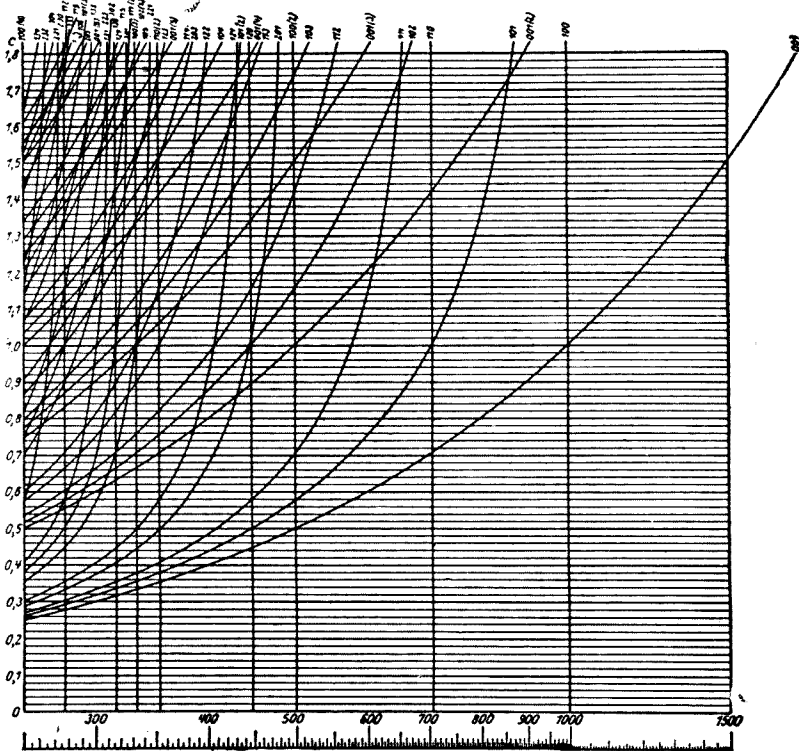
$$a_c^3 = \frac{Nm}{\sigma}$$

但 $m = \text{原子量} \times \text{氫原子之質量}$

$$= 184 \times 1.649 \times 10^{-24} \text{gr}$$

$$\sigma = \text{密度} = 18.7$$

故 $N = 1.97 \approx 2$

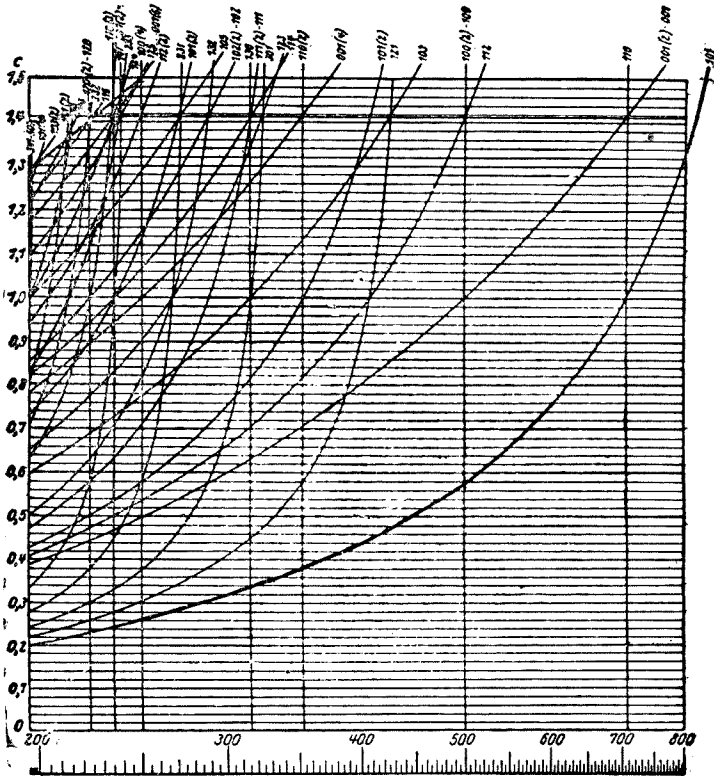


荷爾曲線: 正方晶

第 101 圖

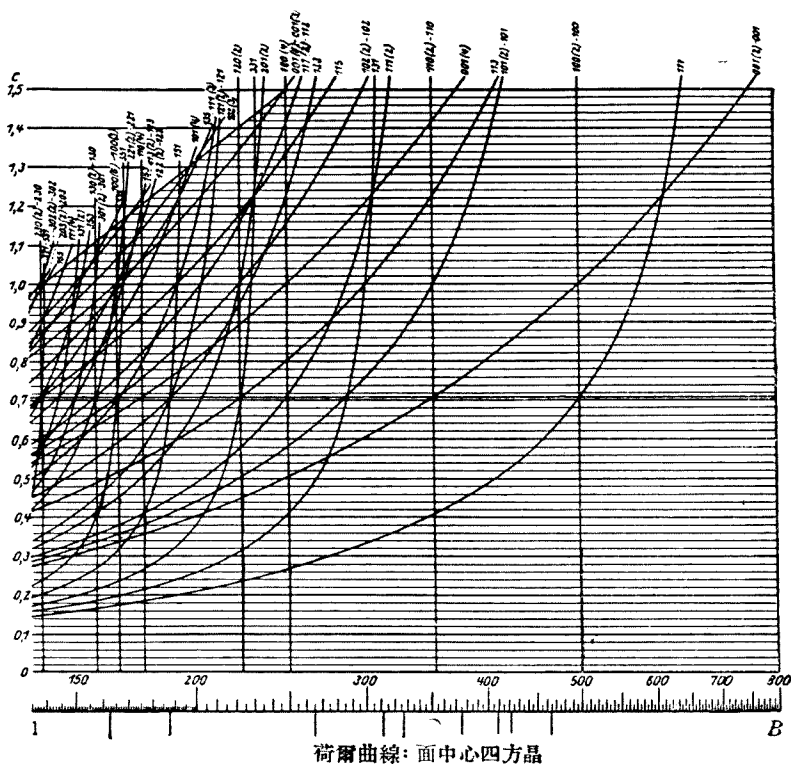
即可知單位體內,各有二W原子之存在。

如上述,在立方格子,可比較簡單而獲其結果;但在正方格子及六方格子,則利用第 101, 102, 103, 104, 105 圖之曲線而求發生各細粉譜線之面指數。是時可依圖之標度以其對數而記錄所測定之 d 於紙上,使與其物質之軸比(axial ratio)之水平線相合,如第 106 圖。又立方格



荷爾曲線：體中心四方晶

第 102 圖



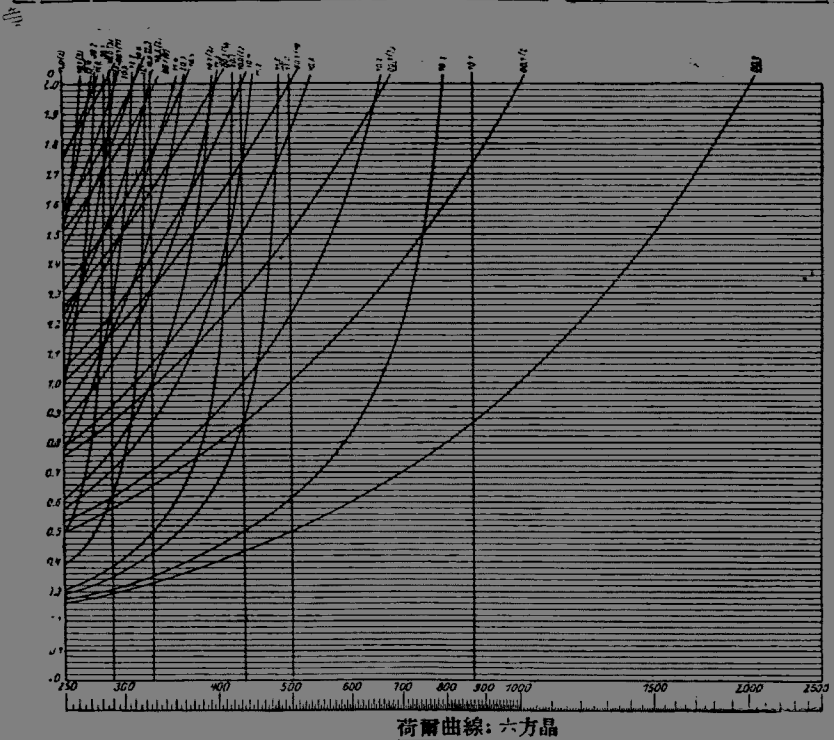
第 103 圖

子可視為軸比 1.0 之正方格子，故可直接利用第 101, 102, 103 圖之曲線。

對於上述結晶系外之空間格子，則因其過於複雜，不能畫如上之曲線圖，故其面指數之決定頗為困難。

iii. 關於單位體之對稱性，所知者不完全時，

此時更為困難。如軸比不明，則可用與第 104 圖相同之方法，使圖

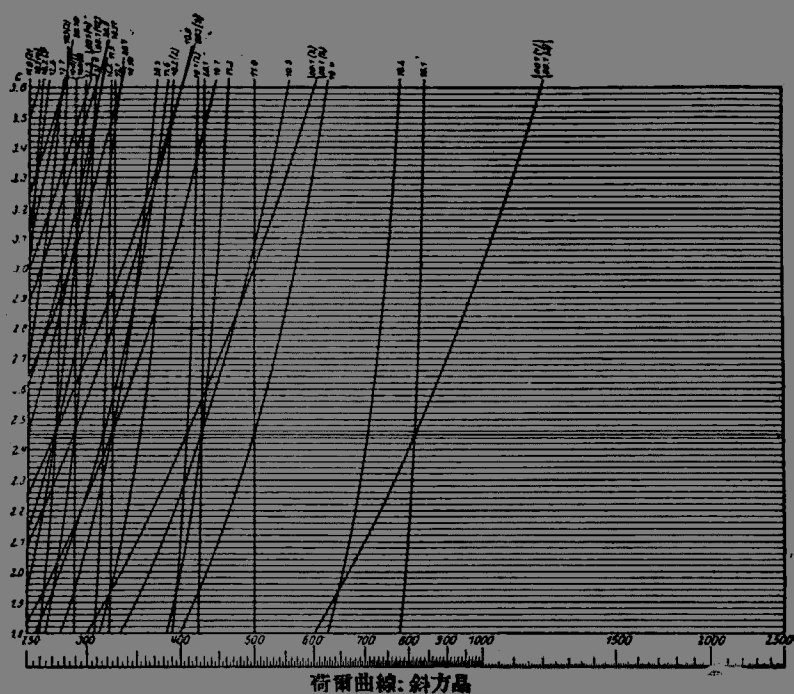


第 104 圖

紙上下移動，而求其最能一致之位置。故可決定軸比，且同時可決定
 各面指數，但實際上甚難行之。且對於斜方晶系以下之物質，則幾毫無
 辦法。

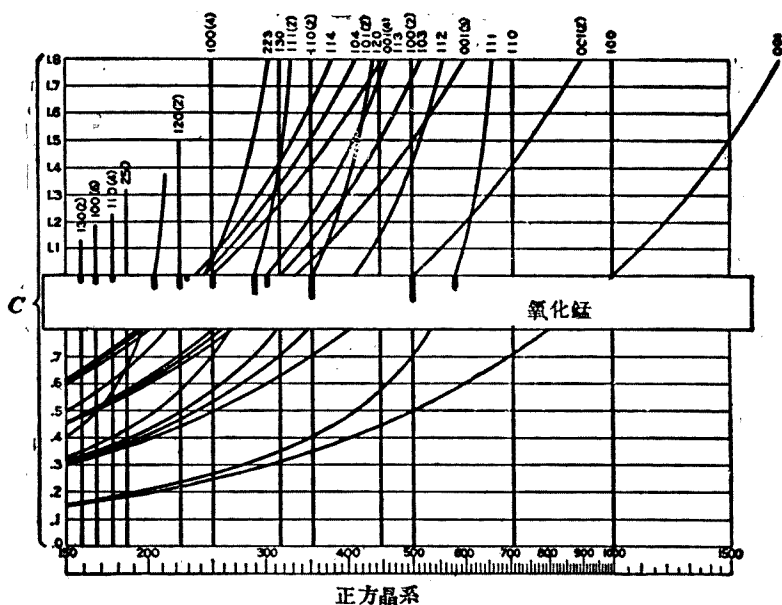
其次，由細粉線譜照相而討論結晶構造時，須考慮其比較強度。最
 良之方法，為利用柏拉格法，但在細粉分光法(powder spectrometry)
 (參照 565 頁)則相當煩難，故普通利用顯微光度計檢查細粉線譜照
 相，而比較其強度。

討論細粉法之繞射強度時，除前述單結晶繞射強度之因子外，尚須



第 105 圖

考慮一新因子。如試料為充分細之粉，則可視為有同數之小結晶粒與 X 射線成各種角度，而為 X 射線所照射，且由各種可能之格子面反射 X 射線。間隔相等之面，皆於同一位置表示其譜線。如結晶屬於某點羣而有對稱點，則由某種形式之面，例如 (hkl) ， (hol) 或 (hko) 反射 X 射線之強度，等於以此種面之單結晶反射強度乘此形式之面之可能存在數 (j) 時所得之值。如屬於無對稱點之點羣，則乘 $2j$ 。即考慮某點羣中之某面，例如 (hll) 時，以此為原面，作此點羣所有之復原手續，全部而不相重合之全可能面數為 j 。如僅關於繞射，則 (hkl) 與 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 完全相同



第 106 圖

(參照 351-352) 頁, 不然, 則為異種之面。在後者則須用 $2j$ 。各點羣之 j 值如第 28 表。

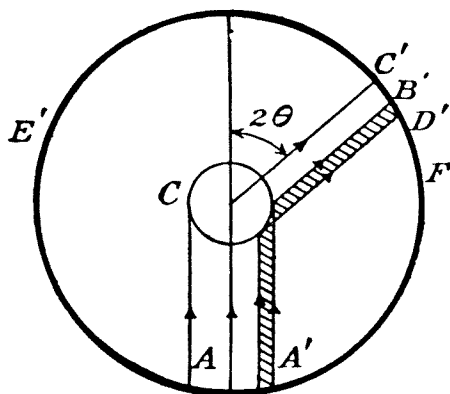
要之如 (A^2+B^2) 為構造因子, θ 為入射角, 則細粉譜線之強度如次:

$$I \propto j(A^2+B^2) \frac{1+\cos^2\theta}{\sin^2\theta \cdot c \cdot s\theta}$$

III. 細粉法之應用

細粉法之一重要應用, 為格子常數之精密測定。由此可知合金類之組織, 各種固熔體之溶解度, 各種化合物之結晶軸與膨脹係數之關係等, 而常為各種研究所利用。如使棒狀試料 (試料本身之細棒, 或使試料粉黏於細玻璃棒表面者) 立於圓筒握持器之中心而照相, 則須預以

比長器 (第 74 圖), 使試料棒之轉動軸在 $\frac{2}{100}$ mm 之範圍內與圓筒握持器之圓之中心一致。第 70 圖志村式細粉法照相機, 可精密施行此調準。其次應考慮者, 為由試料棒之粗細而發生之誤差。如第 107 圖, 試料棒之直徑為 $2p$ (p 為其半徑)。X 射線之反射, 在試料之表面為更有效, 故應發生於 C' 之譜線偏向 $B'D'$ 。故誤差為 $\overline{C'B'}$, 而



第 107 圖

$$\overline{C'B'} = p \cos 2\theta,$$

故 p 小則誤差亦小, 且由於 θ 而異, $2\theta = 90^\circ$ 時則為零。如詳細考慮, 則由於 θ 而各譜線內之強度之曲線形態不同, 而關係極為複雜; 但實際則上式即可視為充分。使試料轉動於與 X 射線成直角之軸周圍而同時照相時, 如不與轉動軸一致而運動, 則成試料以其量而增粗之結果, 故此調準亦須完全行之。對於已施上述諸調準之照相機, 可利用 NaCl, Fe, Cu 等, 而決定圓筒握持器之半徑。此時由各標準試料之譜線而各求其半徑, 採用其最近真之值。然後用此種半徑已測定之握持器, 而精密測定格子常數。其方法如前項所述。

又有特稱為精密粉照相機, 而僅利用由試料表面之 2θ 近於 180° 之數反射譜線者。此時使平面握持器與 X 射線正確成直角而照相, 故非極近於 180° 之線, 則發生誤差。但僅須精密測定試料及握持器間之距

離，故易於調準。欲使便於測定之線出現於 180° 附近時，須選擇使用 X 射線之波長。

物質如發生變化，則細粉譜線之配列及位置亦變化。又如二種以上之物質混合，則各成分之譜線，以比例於含有量之強度，而同時出現。

利用此等現象，可研究臨界點，測定氧化還原及其他化學變化之進行程度。特於氧化等，有高級及低級氧化物二者共存，用化學分析，僅能知其全體之平均成分時，用此方法則二者各能出現。

細粉法亦能利用適當之加熱設備，使試料成高溫而照相。對於決定合金之狀態圖等，此點優於顯微鏡的方法，故利用 X 射線之方法愈為此方面之研究所重視。加熱之方法亦有各種，但志村氏由多年之經驗，得知利用小型電阻爐者為最佳。是時須通過適當之氣體或使成真空，以防試料之變化；且須適當施行水冷，保持 60°C . 以下之溫度，以防照相軟片由於加熱而發生變化。

細粉譜線，在結晶粒之直徑 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ cm 時，為連續之鮮明細線，但結晶粒更小，則成膠體之狀態，線幅大而不鮮明。如結晶粒至 10^{-8} cm 以下，則過小而不能構成結晶格子，故成非晶狀態，幾不表示繞射線譜。利用此種細粉譜線之擴散性，可測定 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ cm 粒之大小。其關係式有各種，試舉其二三。依據 Debye 及 Scherrer,

$$B = 2\sqrt{\frac{l_n 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}} + b$$

但 $B = \frac{1}{\text{強度之位置之線幅}} *$

* 以光度計檢查其照相，由其曲線而測定之。

λ = 波長

x = 偏向角

b = 關於照相機及試料之常數

D = 假定結晶為立方體時稜之長，

其後 felyakov 稍修改而成次式。

$$B = \frac{2\sqrt{3}l_n}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \frac{x}{2}} + b$$

此式亦與前式同有假定結晶粒為立方體之不完全之點。且其結果亦僅有約 2% 之差。

其後 Laue 等利用有向量 (vector)，發表各種表示粒之大小形狀之式，但甚複雜，且實際上之價值亦為疑問，故從略。茲僅錄 Hengstenberg 及 Mark 表示橡膠及纖維素之結晶性膠體質點 (colloidal micelles) 之大小及形狀時，所發表之簡單式於次：

$$R\eta = 0.088 \left[BR \cos \frac{x}{2} - \left(\frac{1}{BR} \right) \pi^2 r^2 \cos^3 \frac{x}{2} \right]$$

但

R = 照相機之常數

r = 圓柱形試料之半徑

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\sum \left(\frac{biG}{mi} \right)^2}$$

$$G = \frac{\sum hi bi}{|\sum hi bi|}$$

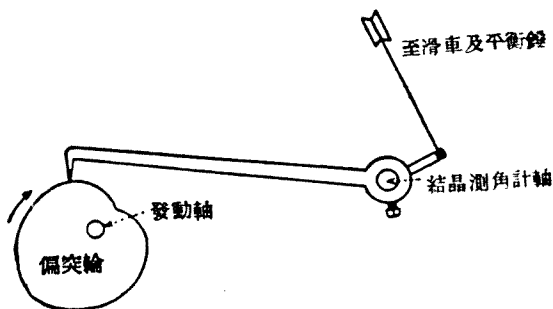
bi = 對於試料結晶之倒格子之基本有向量

hi = 反射面之指數

mi = 用 i 之方向計數時所獲之單位體之個數。

第五節 轉動結晶法 (rotation-crystal-method)

I. 轉動結晶照相法 此為 H. Seemann 及 E. Schiebold 等所研究之方法，以單結晶為試料，利用單色 X 射線而行繞射照相。X 射線可使透過試料而繞射，或使於其表面反射。欲使各種格子面能成適合於 X 射線繞射基本式之入射角，可使試料結晶轉動於適當軸（普通為結晶軸）之周圍。但試料除其有特殊之形狀者外，如使完全旋轉，則 X 射線可照射試料之側面或背面；故普通利用第 108 圖之旋轉偏突輪 (cam)，使以一定之角速度旋轉振動於適當之角度間。如變更偏突輪之

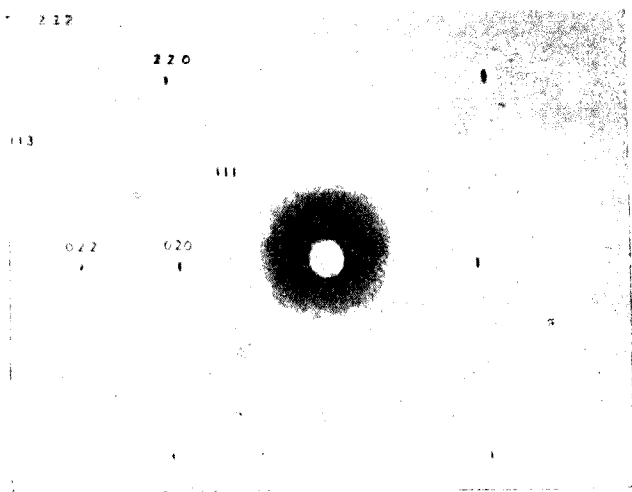


第 108 圖

大小或臂之長短，則可調節振動角度之大小。細縫可適當採用圓孔或長方形小孔，與細粉法時相同。試料結晶之安置在此法中，特為重要，可利用精密測角計 (goniometer) 式之支持試料器。如用第 69 圖之普用 X 射線攝譜儀，則上述各點，皆能完全實施；如須簡單，則亦可用

第 70 圖之細粉法照相機。

照相片握持器可用平面式或以轉動軸為中心之圓筒式，前者之照相如第 109 圖，後者之照相如第 110 圖。

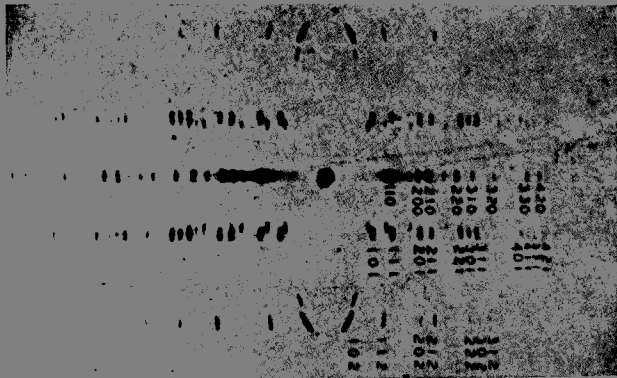


第 109 圖 轉動結晶照相

岩鹽(NaCl);轉動軸為 (100)

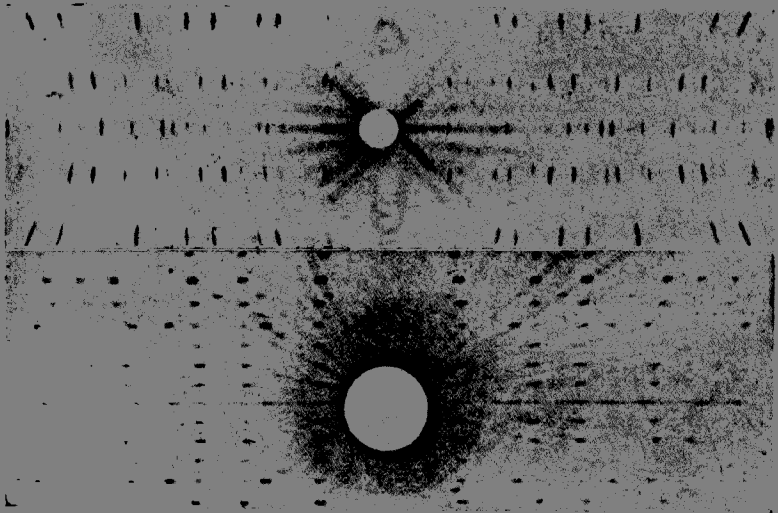
(X射線對於轉動軸成直角,對於照相片面亦成直角)

此法可使反射之全部攝於一照相片上,與勞厄法相同,亦即其優於柏拉格法之點;但比較強度之精密度則遠不及柏拉格法,且較細粉法稍劣,而遠勝於勞厄法。又解釋其照相時用單色 X 線,故較勞厄法更正確;在細粉法(亦用單色 X 射線),如 d 相等,則雖面指數相異,亦相重合,但在此法,則無此種缺點,由 (hkl) 反射出現於相異之位置。但與勞厄法相同,需要相當大之單結晶,故試料有限制時,則此種需要成其大缺點。總之,此法對於結晶解析最為有力。



第 110 圖 轉動照相

尿素;轉動軸[001] (用圓筒軟片)



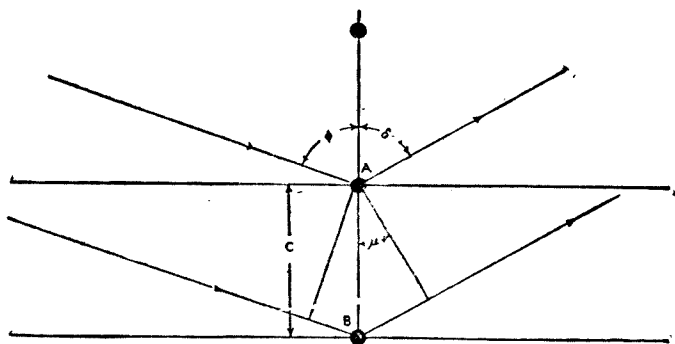
第 111 圖

a (上) 轉動結晶照相 水晶;轉動軸為六方軸

b (下) 轉動結晶照相 金剛砂;轉動軸為六方軸

II. 轉動結晶照相之解釋法 第 109, 110 圖及第 111 圖 a, b 之轉動結晶照相中, 赤道線 (central horizontal line) 上所現之點, 由以轉動軸為軸之晶帶面射出; 於其上下成水平線或對稱曲線而出現之點, 由轉動軸或傾斜之面射出。如其面成可滿足 X 射線繞射之基礎條件之入射角, 則此等點出現; 傾斜之面, 普通在一旋轉中通過如此之位置四次。故轉動軸與結晶軸平行時, 普通由於同一面之繞射點, 在中心點之周圍能對稱發生四次。故亦稱為 4 點繞射圖 (4 points diffraction diagram)。

設於第 112 圖, 結晶格子點, 以間隔 C 而配列於 BA 之方向, 如



第 112 圖

構成線格子 (line r lattice), 且轉動軸亦在此方向, 則由此而生之繞射條件為

$$c (\cos \delta + \cos \phi) = n \lambda$$

但 n 為表示繞射級數之整數, λ 為 X 射線之波長。

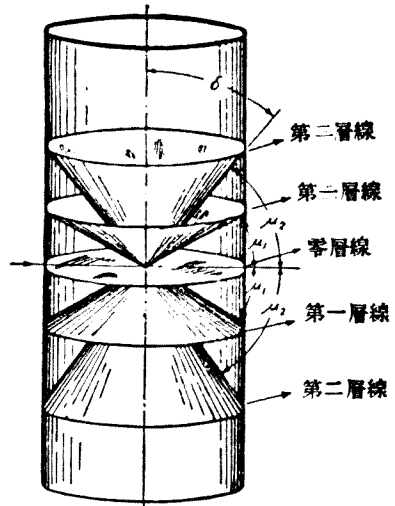
又入射 X 射線普通對於轉動軸成直角而 $\phi = 90^\circ$ 。故上式成

$$c \cos \delta = c \sin \iota = n \lambda$$

如代入 0, 1, 2, 3, …… 於 n , 則得

$$\left. \begin{aligned}
 \cos\delta_0 &= \sin\mu_0 = 0 \\
 \cos\delta_1 &= \sin\mu_1 = \frac{\lambda}{c} \\
 \cos\delta_2 &= \sin\mu_2 = \frac{2\lambda}{c} \\
 \cos\delta_3 &= \sin\mu_3 = \frac{3\lambda}{c} \\
 \dots\dots\dots \\
 \cos\delta_n &= \sin\mu_n = \frac{n\lambda}{c}
 \end{aligned} \right\} \text{(A)}$$

上式表示對於波長 λ ，結晶轉動時所發生之繞射 X 射線全體之軌跡而成第 113 圖之圓錐。且此等圓錐與水平面所成之角為 $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots\dots$ 。設線格子及轉動軸之方向與其結晶之 Z 軸平行，則水平面為由於零級繞射即 $(h k 0)$ 之繞射之特殊圓錐；1 級繞射即由於 $(h k l)$ 繞射之圓錐以次式決定之：



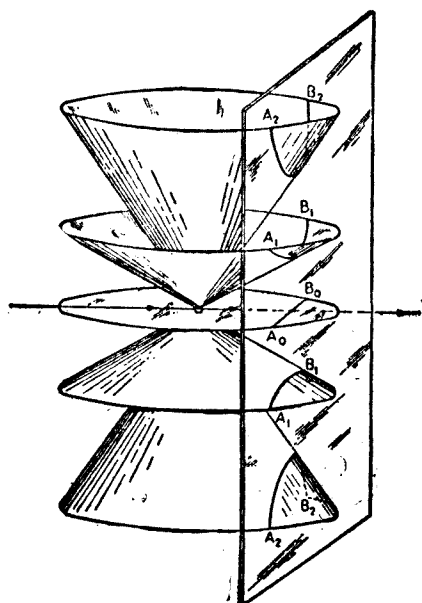
第 113 圖

$$\mu_1 = \sin^{-1} \frac{\lambda}{c},$$

同樣由於 $(h k n)$ 之繞射圓錐則以次式決定：

$$\mu_n = \sin^{-1} \frac{n\lambda}{c}.$$

如以垂直於 X 射線之平面切斷此等圓錐，則如第 114 圖，成雙曲線；如以其軸與轉動軸平行之圓筒切之，則如第 113 圖，成水平直線。是謂之層線 (layer lines)。



第 114 圖

其次由(A)式，

$$C = \frac{n\lambda}{\sin\mu_n}$$

且如用圓筒式軟片，則

$$\tan\mu_n = \frac{I_n}{R}$$

但 I_n = 由層線至赤道線之距離

R = 圓筒之半徑

故如用 R 為已知之照片握持器，於照片上測定 I_n ，則可知沿轉動軸之線格子間隔。如此，可決定結晶之格子常數。

利用平面照片時，由第 115 圖之照相測定 A, B, γ, ψ ，如結晶及軟片間之距離為已知，則

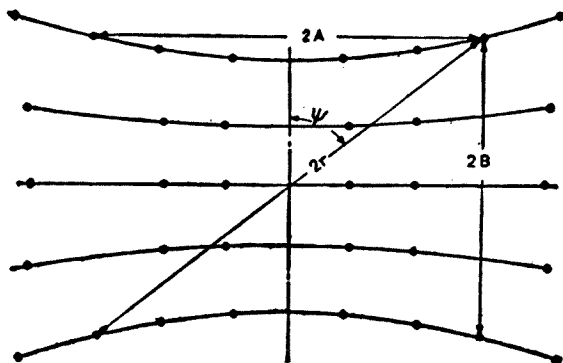
$$\sin\mu_n = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2 + D^2}}$$

或

$$\sin\mu_n = \sin 2\theta \cos\varphi$$

但由

$$\tan 2\theta = r/D, \cos\varphi = B/r$$



第 115 圖

可知 $\sin \mu_n$ ，且同樣可求 c 。

其次須決定轉動結晶照相上所現出斑之面指數。利用測角法，勞厄法及其他方法，盡可能闡明關於其結晶之對稱性，方為有利。如用平面握持器，則與細粉末法相同，依據第 113 圖之

$$\tan 2\theta = r/D$$

測定斑及中心點之距離而求 θ ，復可利用基本式：

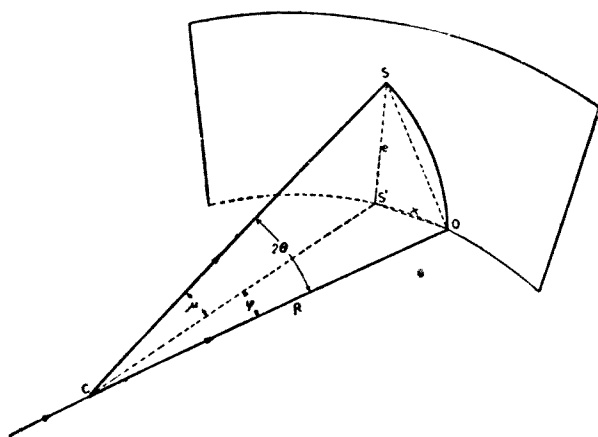
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

而求對於各斑之 d 。故與細粉法時相同，可用 $\log d - (hkl)$ 曲線而決定 (hkl) 。如用圓筒形握持器，則成第 116 圖之關係。設 c 為結晶， R 為圓筒半徑， O 為中心點， S 為某斑， 2θ 為偏向角，則

$$\cos 2\theta = \cos\varphi \cos\mu$$

且在照相片上則

$$\varphi = \frac{\arccos' x}{R} = \frac{x}{R}$$



第 116 圖

$$\tan \mu = \frac{e}{R}$$

故如於照相上測定 e 及 x ，則可求 θ ，而 d 亦可判明。如考慮赤道線上之斑，則 $\mu = 0$ ，故

$$2\theta = \varphi = x/R$$

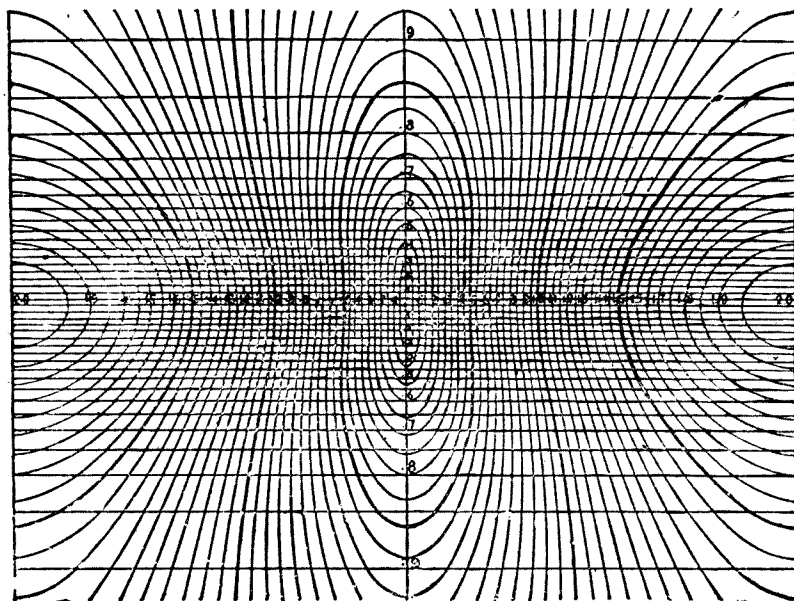
而更為簡單。

上述之決定指數法，在本質上雖與細粉法時相同，但轉動結晶法有二限制，故極正確。其一如前述，結晶以某坐標軸為中心而轉動時，其所發生之層線上僅一指數為一定。更由一般言之，由以某晶帶軸 $[uvw]$ 為中心之轉動而發生之層線，其斑之面指數全部皆可滿足次式：

$$hu + kv + lw = n$$

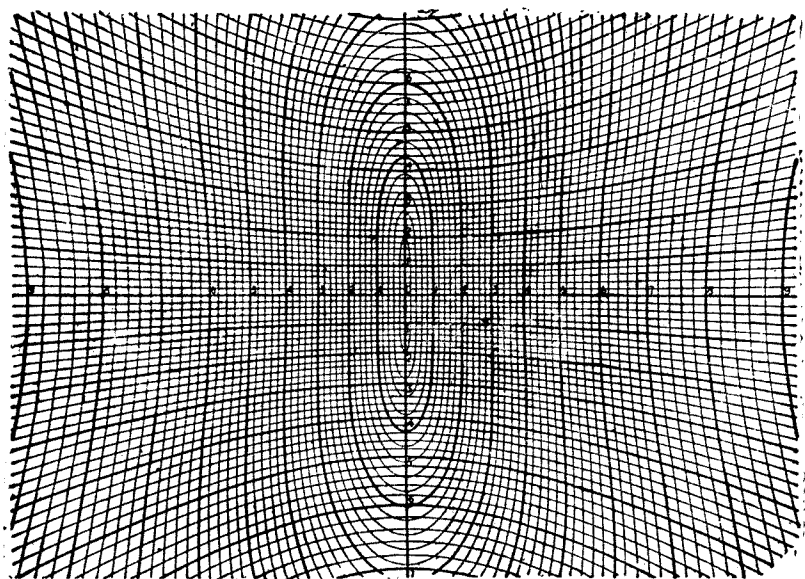
但 n 為表示級數之整數。故發生可除外之面，而指數之決定極為正確。

其次之限制，即此法僅可適用於以直交坐標軸為中心而轉動之時。例如第 108 圖尿素之照相，以 Z 軸為轉動軸時，除遠離轉動結晶照相上之中心點者外， hk 為一定之面，雖異其層線，但有幾存在於同一垂直線之上之傾向。即 (201) 在 (200) 上，(211) 在 (210) 上，(212) 在 (211) 上。此種 hk 相同之斑所成之線，對於層線稱為行線 (row lines)。正確言之，行線不成垂直線，愈在照相之外方則愈彎曲。即 (421) 不在 (420) 之正上，(102) 亦不在 (101) 之正上。行線之正確軌跡，在平面照相軟片則成第 118 圖，在圓筒照相軟片則成第 117 圖。如利用此等曲線，則可檢查各斑面指數之準確度，故其決定之準確度亦增高。



第 117 圖

原圖之軟片半徑 5c m，圖之全長 $12 \frac{5}{16}$ ins.



第 118 圖

原圖之結晶一照相片之距離 11cm, 圖之全長約 12ins.

決定轉動結晶照相之各斑之面指數時，如斑數比較少，則以利用上述之方法為有利；但如斑數多，則可依圖表而求之。其方法有各種，Bernal 法即其一例。此法用第 117 或 118 圖，利用依據 Ewald 之反格子(reciprocal lattice)之特性，而決定面指數（詳情從略*）。

如結晶施行全轉動，或其旋轉振動之角度範圍大至近於 180° ，則繞射點雖有充分多數之出現，但照相之解釋則甚困難。

* W. P. Davey: A Study of Crystal Structure and its Applications. (1934)
P.187-199.

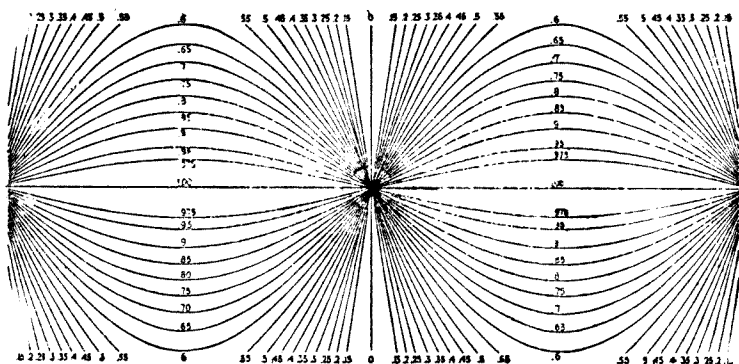
關於複雜之結晶構造，尤以 d 大之有機化合物，此傾向甚大。是時，對於試料之結晶軸，可使其以適當且為已知之方向，於極小之角度範圍內旋轉振動而照相。如此則繞射之可能範圍有限定，而面指數能正確決定；且現出之繞射斑雖少，但強度增加，即易於忽視之甚弱斑，亦可以相當之強度出現。結晶解析時，須攝多數此種旋轉振動照相，然後方可決定最後之結論。

討論轉動結晶照相各斑之相對強度時，關於強度之一般的因子（如前述）外，尚須考慮此方法特有之 2 因子。（1）轉動運動中，各斑由於何級之繞射結果而發生。即依於試料結晶之對稱性，而對於某轉動軸，則由數面而發生之繞射斑可在照相上一致。如轉動軸變更，則此斑之一致亦變更，但吾人須注意各斑皆為數繞射線之合成。（2）實際發生繞射之原因在結晶面之不完全性等，且其發生不僅在 θ 之瞬間，而在 $(\theta \pm a)$ 之角度內；又由於經過此角度範圍之時間之長短，而異化度不同。對於此變化之改正 (correction) 關係式為：

$$I = \kappa \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \mu}{\sin 2\theta}\right)^2}}$$

但 κ 為比例常數。

在赤道線， $\sin \mu = 0$ 而 $I = \kappa$ ，故不需改正；但其他層線上之點，則皆成加強之結果。第 119 圖為用半徑 5cm. 之圓筒軟片時之強度改正曲線，原圖之長為 $11\frac{15}{16}$ ins。中心垂線附近斑之強度極需改正，故其附近之斑之強度極不正確。故於必要時，須用以他軸為轉動軸之照相。



第 119 圖

III. 轉動結晶法之應用 此方法對於結晶解析極為有效，可決定原子配列及空間羣等，而闡明其物質之構造。其對於化學界之貢獻如前所述。

又於第二章物質構造論所述之纖維組織物質中，如射入與其纖維軸成直角之 X 射線而照相，則其結果與轉動結晶法照相（以纖維軸為轉動軸）時所得者完全相同。是時如以纖維軸為中心而使試料轉動，且同時照相，則普通可得更佳之結果。利用此方法而研究人造絲、天然絲、麻、棉，其他之纖維素類及滾壓金屬板 (rooled plate)，牽引金屬線 (drawn wire) 等之構造，則對於其製品之改良，有極大之貢獻。

試述面心及體心立方格子之牽引金屬線及滾壓金屬板之構造，以為纖維組織之 X 射線的研究法之一例。

先使單色 X 射線垂直照射於牽引金屬線，而以垂直於 X 射線之照相片承受之，則發生細粉線譜環。由其半徑可知環之面指數。如由於冷

牽引而有纖維性，則發生與轉動結晶照相相同之斑，而環中有相異之強度。如第 120 圖，即與反射面常對於纖維軸（此時為牽引線），之方向保持 α 角度而轉動時之結果相同。故

如本項所述，普通發生 4 繞射點。如此時之入射角為 θ ，照相上所測定之 $\angle 1OX$ （1 為 4 繞射斑之一）為 δ ，則

$$\cos \theta \cos \delta = \cos \alpha$$

且於入射角約小為 $\theta < 10^\circ$ 時

$$\cos \theta \doteq 1$$

$$\therefore \cos \delta \doteq \cos \alpha$$

$$\therefore \delta = \alpha$$

故如於照相上測定 δ ，則可知反射面及纖維軸所成之角 α 。

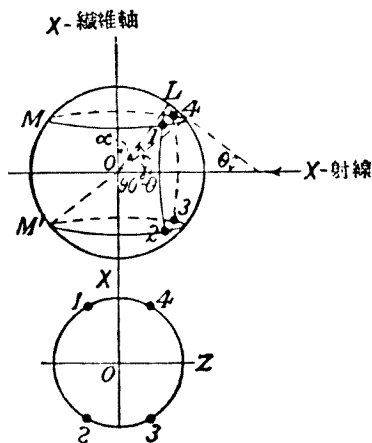
立方格子中，如纖維軸為 $[uvw]$ ，反射面為 (hkl) ，則

$$\cos \alpha = \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots (A)$$

假定就鉛線（面心立方格子）而言，纖維軸與 $[111]$ 一致，則 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 與此軸直交，而由前式(A)，

$$\delta = \alpha = 0^\circ$$

故無斑出現。但對於反射角相同之 $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ ，則



第 120 圖

第 29 (a) 表

面	指	數	(001)	(101)	(111)	(002)	(102)	(112)	—	(202)	(212) (003)	(103)	(113)
$\sin^2 \theta$	之	比	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
面	指	數	(222)	(203)	(213)	—	(004)	(223) (104)	(114) (303)	(313)	(204)	(214)	(233)
$\sin^2 \theta$	之	比	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
面	指	數	—	(2·4)	(005) (304)	(105) (134)	(115) (333)	—	(205) (234)	(125)	—	(404)	(144) (225)
$\sin^2 \theta$	之	比	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
面	指	數	(305) (331)	(135)	(006) (214)	(106)	(116) (235)	—	(206)	(405) (126) (344)	(145)	(335)	(226)
$\sin^2 \theta$	之	比	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44

$$\delta = \alpha = 71^\circ$$

而發生斑。同樣，對於由繞射環半徑而決定之面指數，假定各種反射面，而各依(A)式計算 α ，則得第 29 (a) 表及第 29 (b) 表。此結果與由實際之 X 射線照相所得者一致，故可知前述之假定正確，且可知冷牽引鉛線為顯微鏡的結晶粒（有以 [111] 為軸之纖維性）之集合體。

其次，在屬於體心立方格子之鐵之冷牽引線，如以 [110] 為纖維軸而計算，則得第 30 表，亦與實際之 X 射線照相值一致。

第 29 (b) 表

由轉動環半徑而計算之面指數	假定之反射面	參與之面數	繞射斑數*	α
(111) (222)	($\bar{1}11$) e.c.	6	6	71°
(200) (4 0)	(100) etc.	6	6	55°
(220)	(110) etc.	6	6	35°
	($\bar{1}10$) etc.	6	6	90°
(113)	(113) etc.	6	6	30°
	($\bar{1}13$) etc.	12	12	59°
	(11 $\bar{3}$) etc.	6	6	80°

* 參照轉動結晶照相之斑強度 (p. 159)。又在某面心立方格子，則普通由內部以 (111), (200), (220), (113), (222), (400) 之順序而發生強繞射環（或細粉譜線）。

第 30 表

由繞射環半徑而計算之面指數	假定之反射面	參與同斑繞射之面數	α
(110) (220)	(101), (10 $\bar{1}$), etc.	8	60°
(200)	(100), (010), etc.	4	45°
	(100), (010), etc.	2	90°
(112)	(211), (121), etc.	8	30°
	(112), (1 $\bar{1}\bar{2}$), etc.	4	55°
	(2 $\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{2}1$), etc.	8	73°
	(1 $\bar{1}\bar{2}$), ($\bar{1}\bar{1}2$), etc.	4	90°
(130)	(130), (310), etc.	4	27°
	(301), (031), etc.	4	48°
	($\bar{1}\bar{3}0$), ($\bar{3}\bar{1}0$), etc.	4	63°
	(103), (013), etc.	12	77°
(222)	(111), (1 $\bar{1}\bar{1}$), etc.	4	35°
	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}1$), etc.	4	90°

又在體心立方格子，則普通由內部以(110),(200),(112),(220),(130),(222)之順序而發生強繞射環(或細粉譜線)。

如上述，決定纖維軸之指數時，可先於適當之假定下進行計算，而後與由 X 射線照相所得之值比較檢查，乃最便利；但 Glocker 及 Kaupp* 關於電銅，利用次之簡便方法。即利用 X 射線照相之(111)及(200)二繞射環上 $\delta = 90^\circ$ 之點所出現之斑。

如纖維軸為 $[uvw]$ ，則依前述之(A)式，

* Zft. Phys. 24. 421.(1924)

$$\text{對於}(111), \cos \alpha_1 = \frac{u+v+w}{\sqrt{3} \sqrt{u^2+v^2+w^2}}$$

$$\text{對於}(100), \cos \alpha_2 = \frac{u}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$$

且 $\alpha_1 = \alpha_2 = \delta = 50^\circ$

故
$$\begin{cases} 0 = u + v + w \\ 0 = u \end{cases}$$

∴

$$v = -w$$

故可知纖維軸為 $[0\bar{1}1]$ 。

一般言之，(1) 牽引線為體心立方格子時， $[110]$ 為纖維軸，而與牽引方向一致；(2) 如為面心立方格子，則 $[111]$ 或 $[100]$ 以第 31 表之比率而決定其方向。

第 31 表

金 屬	$[100]$	$[111]$
Al	0 %	100%
Cu	40%	60%
Au	50%	50%
Ag	75%	25%

其次，試述滾壓板之構造。垂直照射 X 射線，於軟鋼（ α 鐵即體心立方格子）之冷滾壓板以平行於鋼板之照片攝繞射照相，則如第 121 圖。此照相中，由繞射環半徑可見有 (100) ， (200) ， (211) 之三者。又現於內部之帶狀環為由於白色 X 射線之繞射而發生者，其內端相當

於管電壓之 $\lambda_{m\alpha}$ ，而外端為相當於與感光膜中 Ag 之 K 吸收界限之波長。且可知其屬於 (110)。

如與前述之牽引線時同樣，假定纖維軸為 [110]，則表示斑位置之 δ 或 α ，如第 32 表。又由實際之 X 射線照相，得第 33 表。由是可確知 [110] 為纖維軸，但又可



第 121 圖

第 32 表

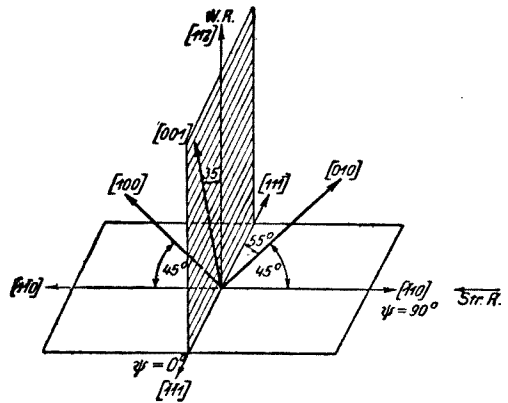
繞射面	$\delta = \alpha$
(110)	0°
(110)	90°
($\bar{1}01$)	60°
(100)	45°
(001)	90°
(112)	55°
($\bar{1}\bar{1}2$)	90°
(121)	30°
($\bar{1}2\bar{1}$)	73°

第 33 表

繞射環之面指數	α	斑之現否
(100) ring	0°	現
	60°	否
	90°	現
(100) ring	45°	現
	90°	否
	30°	現
(211) ring	55°	否
	73°	現
	90°	否
	0°	現
(110) band	60°	否
	90°	現
	0°	現

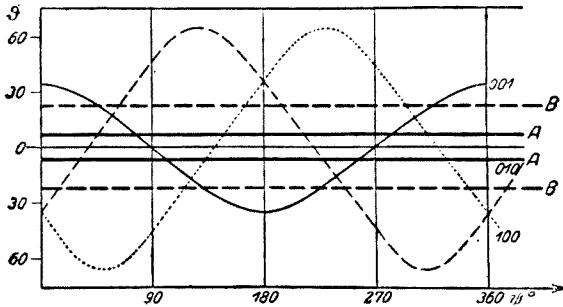
知其纖維性有某種限制。一般言之，纖維性愈增，則斑數愈減，出現於環上之斑之形狀愈短而明確，且同時環本身則漸消滅。Glocker * 如第

122 圖，以某軸（圖中之〔112〕）而使轉動時，獲各種轉動角（ ψ ）與各面與 X 射線（圖中之〔110〕）所成之角（ θ ）之曲線。第 123 圖及第 124 圖為其二例。關於各斑，由其所屬之繞射環半徑可求 θ ，故由此



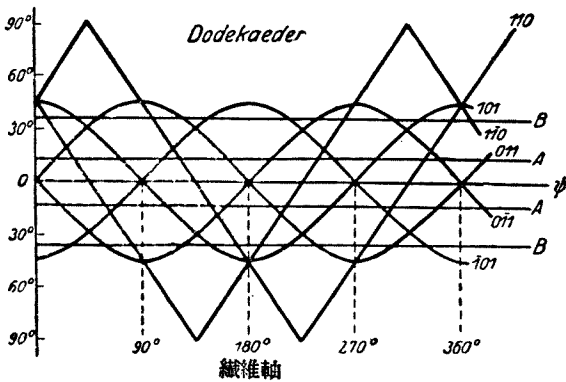
第 122 圖

等關係可決定各斑之 ψ 。因而可知滾壓方向，滾壓面與結晶面之關係，且可闡明纖維構造。由是可知在滾壓鋼板，滾壓面與(100)平行，而纖維軸與〔110〕平行。



第 123 圖

* R. Glocker Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. p. 314-321.



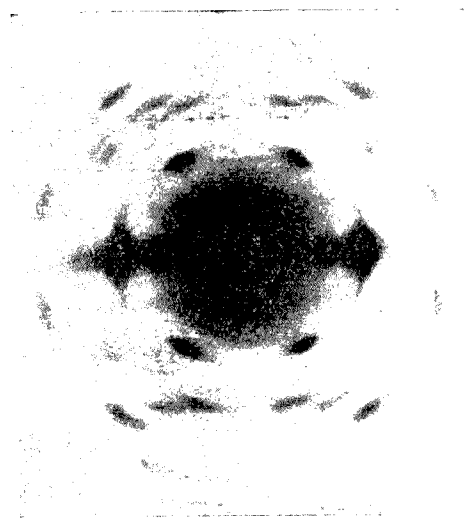
第 124 圖

第 34 表 為各種金屬滾壓板之纖維性。

第 34 表

Metal	Lattice type	Treatment	Fiber axis [FA] rolling plane (RP)
Aluminum ..	F. C. C.	Rolled	I. [355] or [112] F.A.(135) or (110) RP (four positions possible) II. [100] F.A.(001) RP (average reduction)
Silver.....	F. C. C.	Rolled	[112] F.A. (110) RP (two mirror image orientations)
		Recrystallized 250 to 800°C.	[112] F.A. (113) RP
Gold.....	F. C. C.	Rolled	I. [112] F.A. (110) RP II. [100] F.A. (001) RP
Copper.....	F. C. C.	Rolled	[112] F.A. (110) RP
		Recrystallized 250 to 1050°C.	[100] F.A. (001) RP
a-brass.....	F. C. C.	Rolled	[112] F.A. (110) RP
		Recrystallized 300 to 702° C.	[112] F.A. (113) RP
Platinum.....	F. C. C.	Rolled	I. [112] F.A. (110) RP II. [100] F.A. (001) RP
Iron.....	B. C. C.	Rolled	[110] F.A.(100) RP
		Recrystallized 600°C.	[350] F.A.(100) RP
Tantalum.....	B. C. C.	Rolled	Same as rolled iron
Tungsten.....	B. C. C.	Rolled	

其次，垂直投射 X 射線於有機性纖維素類之纖維軸，而於直交之照相片上照相，則如第 125 圖 *a*, *b*。依前述之原理，可決定其構造如第 126 圖，即 $C_6H_{10}O_6$ 羣由於氧而連結，每對各成纖維糖 (cellobiose)，而如圖以其四而構成單斜單位體。Ramie, hemp, cotton, wool, flax



第 125 圖 *a*.
纖維素(C. ramie)

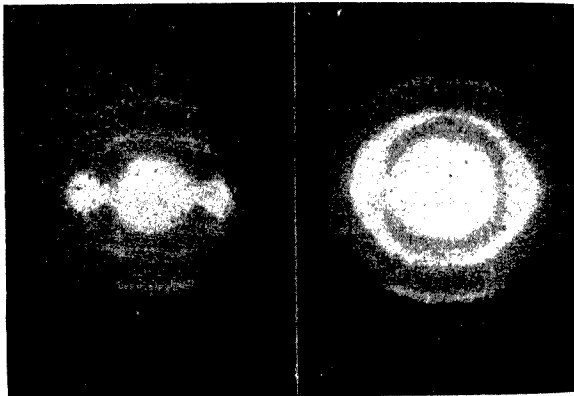


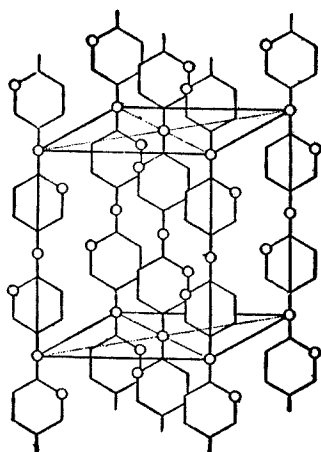
圖 125 第 *b*. 1.
黏性(viscose)式人造絲

第 125 圖 *b*. 2.
銅氨式人造絲

等皆以此種構造之纖維素爲主體。加張力(tension)於人造絲而使凝固，則纖維性顯著增大，同時抗張強度 (tensile strength) 及其他性質亦轉

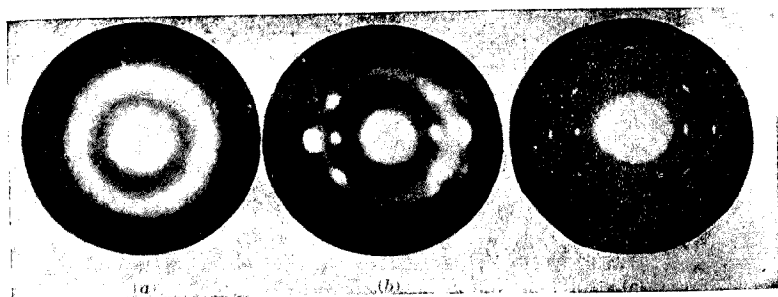
佳。其構造之X射線研究，對於此種改良，有極重要之貢獻。此外，此種X射線方法之應用，尚有玻璃紙(cellophane)之改良，棉品質之鑑定，木材及棉等膨潤 (swelling) 機構之研究等，不勝枚舉。

橡膠(rubber)亦在伸長狀態表示第127圖 *b, c* 之X射線照相，由是可決定其有第128圖之鏈式構造。且X射線研究對於橡膠類之改良所貢獻者亦甚大。



第 126 圖

纖維素單位體

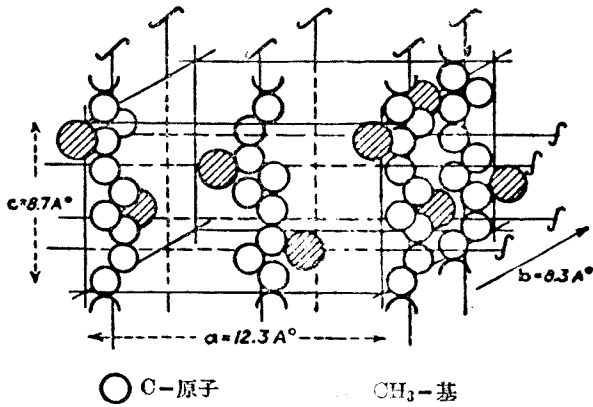


第 127 圖

橡膠之X射線照相

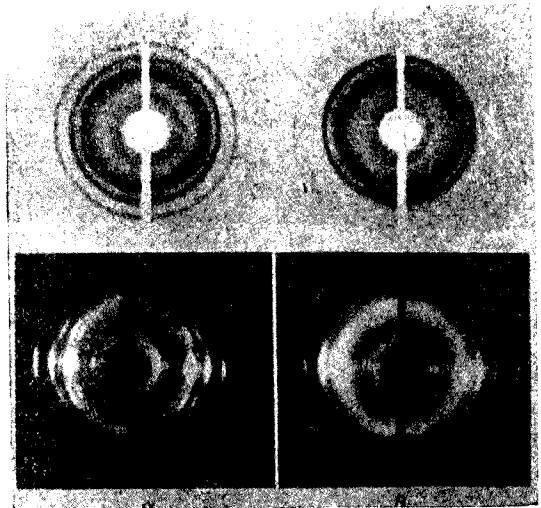
(a)unstretched; (b)stretched or smoked sheet; (c)stretched vulcanized rubber.

馬來樹膠 (gutta percha) 亦與橡膠相同，平常表示相當於細粉狀態之繞射環照相，但如在伸長狀態，則表現纖維性，如第129圖。右方



第 128 圖

為 α -，左方為 β -馬來樹膠；上圖皆為平常狀態，下圖皆為伸長狀態。



第 129 圖

天然絲 (silk fibroin) 亦表示第 130 圖之纖維性 X 射線照相。此外羊毛，人之毛髮，亦呈纖維組織，尤其是伸長時，其傾向愈

著 (參照第 131 圖 a, b)。此等物質皆由於 X 射線之應用，始知其構造，而其研究正方興未艾。

第六節 柏拉格法(Bragg-method)

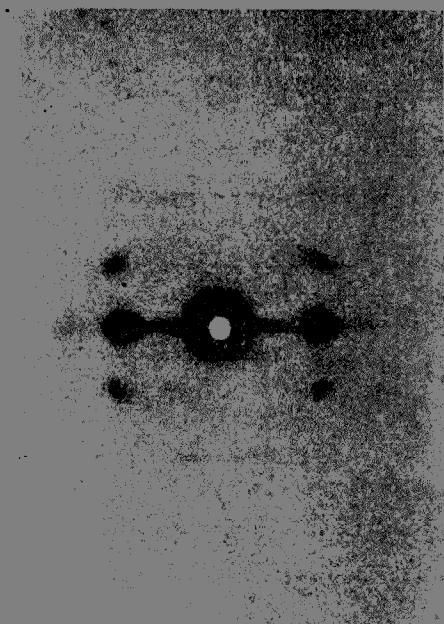
I. 測定法 柏拉格法之原則如次。用單色特性 X 射線，利用氣體之游離現象，測定由於單結晶試料而發生之反射角及反射本領 (reflecting power)，而決定結晶構造。其基礎仍為

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta.$$

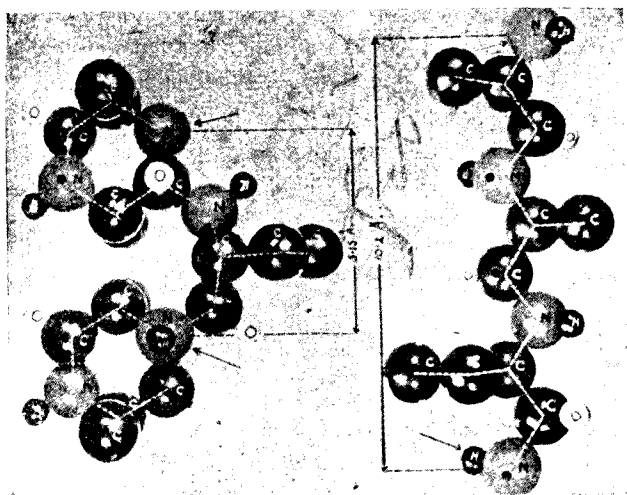
之 X 射線繞射基礎關係式。如用 λ 已知之單色 X 射線，則由 θ 之測定可求 d_{hkl} ，然後可用前述之各種方法，決定 h, k, l 。此法利用游離現象，故測定反射 X 射線之比較強度，

遠較其他各種方法更為精密，故能對於結晶解析供給極有力之材料。且其測定 θ 之精密度，亦可與次述 X 射線分光照相法匹敵，故 d 亦可精密決定。其次，如用 d 為已知之結晶面，則可測定 λ 。是即次項中之 X 射線分光法所用之一方法。

在柏拉格法，普通以第 52 圖 a 之連結法而利用第 49 圖之 X 射線分光計。所用之游離室及靜電計各以第 50 圖及 51 圖者為佳。但靜電計如用象限靜電計亦可獲相同之良好結果。



第 52 圖



第 131 圖 羊毛之構造
左 未伸長者 右 伸長者

在細粉試料之反射，自不待言，即在單結晶材料之反射，如特測定其反射弱者，亦須用第 52 圖 *b* 之連結法而增強游離電流。又須用特別純料之單色 X 射線而行測定時，可用第 54 圖之裝置，而利用標準結晶面之反射。

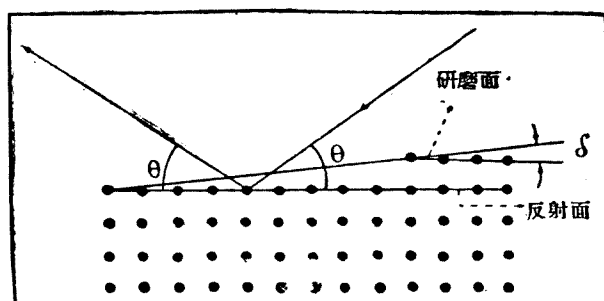
單色 X 射線之波長，應依試料而自由選擇最適當者。且在反射強度之測定，入射 X 射線之強度不可變動，且須有相當大之強度，方可測定弱反射。

故適合於上述之目的者，為金屬 X 射線管，志村氏之研究室專用第 48 圖 *b* 之 *S-C* 型管，而獲良好之結果。

此法之測定在單結晶時，施行以支持試料台之中心垂直線為軸之轉動結晶法，而僅順次測定其出現於赤道線之零級層線之反射。故如轉

動結晶法，不能一次獲得各級層線之多數繞射值，且——順次測定反射，亦為極煩瑣之事。但此法有能精密測定 θ 及強度之特長，故可抵消煩瑣之缺點而有餘。

其次，測定反射強度時，須注意反射面之狀態對於反射本領有極大之影響。即依其為裂開面，或自然結晶面，切斷面，研磨面，或腐蝕面等，結晶面雖同，而其反射本領亦大異。如為切斷面，則如第 132 圖，對於真正之格子面稍有傾斜時，其由右方入射者與由左方入射者，異其反射本領。例如於紅玉 ruby (Al_2O_3) 之(220)， $\delta = 1^\circ 49'$ 時 100: 52；於岩鹽(NaCl)之(200)，則 $\delta = 30'$ 時 100: 117。故須除去由此等影響而來之誤差。



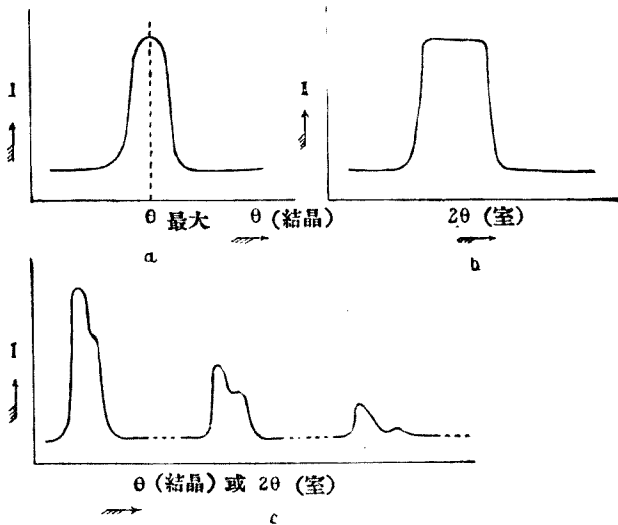
第 132 圖

試略述實際之柏拉格測定法於次。

X 射線管保持適當之電壓及電流，投射於試料之時間以光開關 (shutter) 控制之。測定時，對於結晶及游離室之各位置，各於一定之時間 (秒) 投射 X 射線，以靜電計之偏向而讀其由於反射 X 線而生之游

離電量，或讀其靜電計之偏向達於一定之點所需之時間。後者利用同一靈敏度之移動範圍，故較正確。

如欲發見某面之反射，可大致置游離室於此反射應發生之位置*，開啓緊接其前之狹縫(S_3)至 2~3 mm.，轉動試料結晶，以前記之方法測定各位置之反射 X 射線強度(游離電量)，則可得第 133 圖 a 之曲線。



第 133 圖

此次置結晶於 θ_{max} 之位置，開 S_3 約至 0.5mm.，轉動游離室而測定強度，則可得 b 之曲線。由是可知反射最強時之結晶及游離室之相對位置。然後保持此相對位置，使結晶轉動 δ ，游離室轉動 2δ (此時 S_3 之幅依測定之目的而約開至 0.5~1.0 mm.)，而同時測定強度，

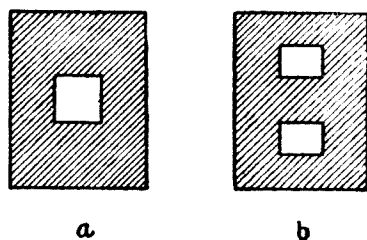
* 反射角之大略可以細粉法等豫求之。

則可得 c 之曲線。此手續相當於轉動結晶法中之沿零級層線，而測定反射角及反射強度。柏拉格法之結晶解析，主要利用此曲線。

欲區別某反射由於 K_{α} 線或 K_{β} 線時，可插適當之濾波器 (filter) 於 S_3 之前，而利用吸收性對於二線之差異。又如有極接近於零級層線，之一級層線，而屬於此層線之反射之一端，稍由 S_3 上下露出，則可與零級層線時同樣，而為靜電計所感。

是時可用第 134 圖 ab 之二鉛製細縫交互密接插於 S_3 之前而區別之。

如插入 a 時，其強度不大減，插入 b 時，顯著減少，則為零級；反之，則為一級。



第 134 圖

由上述之結果而測定相對強度時，可用第 133 圖 c 之曲線中高出地平線以上之峯之面積。但如該圖所示， K_{α_1} 及 K_{α_2} 之分解不充分，而二反射重合時，可置晶體於精密之 θ 之位置，使 S_3 之幅相當增大，移動游離室於 2θ 之附近，畫與第 133 圖 b 相同之曲線，而比較其峯。真正之強度之測定應用後者，但實際強度之比較，前者常易於施行，而誤差較少。僅需其大略時，比較 c 曲線之峯高度已為充分。

II. 柏拉格法之特殊例

i. 對於細份法之應用

細粉譜線如與單晶體之反射比較則極弱，故利用柏拉格法時，可依據前章分光器項中所述集射法原理，聚集試料全面之反射而測定。其方法為使靶與試料，試料與游離室前細縫間之距離相等。但尚須讀弱游離

電流，故須置靜電計於盒中，以 P_2O_5 使盒內乾燥至相對濕度 35% 以下，而完全防止漏電。靜電計，游離室等之連結線，亦須完全絕緣，且須以金屬罩掩蓋之。

然後置試料於 θ 之大略位置，移動游離室於 2θ 之附近，而行測定，則結局可獲相當於第 133 圖 *c* 之曲線，故可與前述者同樣而比較其強度。但此時有細粉法中所述 *j* 之因子加入，自不待言。

ii. 利用連續 X 射線之柏拉格法

此法於 1922 年由 G. L. Clark 及 W. Duane 所發表，但非極重要之方法。此法置游離室於任意（例如 2θ ）之位置，僅轉動單晶體試料。以轉動軸為晶帶軸之晶帶面順次與入射 X 射線成 θ 時，使連續 X 射線中適當之 λ 線反射。故可獲 $I \sim \theta$ 曲線，又如知曲線中各反射峯之 λ ，則可求 d 之值。是時可置晶體於山所出現之位置，讀管電壓而同時使其降低，且觀察 I 之變化。設管電壓至 V 時， I 急劇減少，則由

$$Ve = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{同前})$$

之關係可求 λ 。

特需約 $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}$ 之短波反射時，此方法有其相當之應用價值，但此外則無其需要。又各反射皆異其波長，故游離本領 (ionizing power) 不同，因而 I 之比較亦不正確。

iii 高溫柏拉格法

以適當之加熱設備保持細粉末或單結晶試料於高溫而行柏拉格法，與細粉法等時同樣為可能之事。其加熱方法亦與細粉法項中所述者相同。

第七節 X射線分光法(X-ray spectroscopy)

I. 測定法

可為X射線分光法對象之線譜有如次述二種：

- i. 發射線譜(emission spectrum)
- ii. 吸收線譜(absorption spectrum)

其線譜之測定法亦有二種：

- i. 分光計法(spectrometric method)
- ii. 分光照相法(spectrographic method)

前者利用氣體之游離現象而行X射線之測定；後者利用照相之感光性而行其測定。二者皆用次式

$$n\lambda = 2d \sin \theta_n$$

之X射線繞射基本關係式，但與前述之諸繞射法完全異其目的。即此時精密之 d 值為已知， θ 易於測定，而利用X射線之反射本領強大之標準結晶，行 λ 之測定，而研究線譜之性質。故發射分光法中，以試料之表面所發射之X射線為對象；吸收分光法中，以試料層所吸收之X射線為對象。上述線譜之性質，在前者為線譜之配列，波長及相對強度等；在後者則為吸收界限之位置，飛躍之大小，及其精細構造等。

發射分光法中有次述二種：

- i. 第一次X射線法(1ry X-ray method)
- ii. 第二次X射線法(2ry X-ray method)

在前者，使試料黏附於靶上，投射陰極線於其上，使其表面發射X射

線而行分光。在後者，使由適當靶發射之X射線投射於試料，而對於此激發之第二次X射線施行分光。第一次X射線法中，陰極線直接投射於試料，故劇烈加熱。且試料必置於高度真空中，故由高溫高度真空之影響而發生誤差，或完全使測定不可能之試料不可應用。熔點低或汽壓高之試料皆是也。此外，黏附試料於靶上之方法亦極受限制，而須能耐同一之高溫及高度真空之黏附劑。反之，在第二次X射線法中，直接投射於試料者，非陰極線而為X射線，故幾不加熱，且必要時可置試料於空中或低度真空中而行測定。故黏附試料於發射體(emitter)時，可簡單利用漿糊或樹膠(balsam)等。故由測定結果觀之，後者遠優於前者，但第二次X射線之強度極弱，故分光計法之適用甚為困難，照相法亦有缺點，即露光時間需前者之數十倍。然在第一次X射線法中，所要之特性X射線，必與強度相當於管電壓之連續X射線同時發生，故譜線之背景(back ground)亦黑化。故如行長時間露光，則卒至測定陷於困難，但在第二次X射線法，則無此病。

要之，發射分光法中第二次X射線法較優，故雖稍犧牲強度之測定精密度，亦應採用照相法；而在吸收分光法中，則分光計法及照相法皆可適用。

測定儀器，則在分光計法可依其目的而適當採用第49圖及第55圖等之分光計，或第56圖之雙分光計等；在照相法，則如第62, 63, 65, 66, 67, 68, 69圖等，各採用適宜於其測定之X射線攝譜儀。X射線管則對於二法皆以第48圖之金屬管為適當，而氣體式及電子式均可應用。二者之長短已於管項中述之，但對於此目的，則結局以電子管為優。

此等管在真空分光時自不待言，即在其他研究，亦須直結於分光計或分光器，故普通有適當之特殊構造。第 66 圖爲志村式真空分光器之一例，與其直結之金屬管爲電子式，第一次法及第二次法皆可適用。試料在第一次法時，黏附於靶上，在第二次法時，則黏附於與靶接近而對立之發射體上。又於吸收線譜分析時，靶可用 W 而行第一次法。但利用由於標準結晶之反射式

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

即順次變更對於此結晶面之入射面 θ ，而利用鎢靶所發射之連續 X 射線中 λ 順次連續變化之 X 射線。試料可使成適當之薄板狀而插置於照相片握持器之前。

用各種分光計而行吸收線譜分析時，亦可用與上述者相同之方法。其差異僅爲以游離室代替照相片握持器而已。

II. X 射線分光法之應用

i. X 射線元素分析

X 射線譜與普通之光譜比較時，其構造（參照 X 射線物理學 § 1）極簡單，故如利用於定性或定量分析，則可獲遠較後者明瞭而確實之結果。故 X 射線技術愈發達，則 X 射線分光分析愈有取代光之分光分析之傾向。

1913 年 Moseley 研究黃銅靶所發射之 X 射線，爲此方面之先驅，但利用 X 射線之元素分析，則以 1922 年 Siegbahn 研究室 Hadding⁽¹⁾ 之鑛石分析爲嚆矢。Goldschmidt 及 Thomassen⁽²⁾ 即繼起而行鑛石中稀有土族金屬類之 X 射線分光分析，Coster 及 Hevesy⁽³⁾ 亦着手於此方面

之基礎的研究。其後有 Glocker, Günther, Schreiber, Laby 等之研究而至於今日。志村氏⁽⁴⁾亦自 1930 年以來，繼續研究鋼中 Ni, Co, Cr, Mn, 等之 X 射線定量分析，經數次之發表，最近已試用於合金及鑽石中微量成分之定量之工業的應用上。

現今利用 X 射線發射線譜之定性分析，已能正確證明 1 mg. 中約 1 % 之存在，且可不損傷其試料；比較各元素所發譜線之強度，則可行約至 0.01 % 之定量，但最近有發展至 0.0001 % 之勢。X 射線定性分析之功績，如新元素之發見，即其一種。例如 Hevesy 等之發見 Ma (43), Il (61), Hf (72)*, Re (75) 等。

試述 X 射線之定量分析於次。發射分光法及吸收分光法皆可應用，但前者大致有利。

利用發射分光法之定量分析，結局為比較試料所含各目的元素之譜線強度，故有使其比較易於施行而增高其精密度之各種方法。其一為試料中適當加入某元素（能發射近於目的元素之定量用譜線波長之線者）之已知量，而比較此二者之方法。此時所加入之元素，其選擇頗為重要，而可決定分析之準確度。例如 Hf 之定量時，對於 Hf La_1 如用 Lu $L\beta_2$ ，則較用 Cu $K\alpha$ 為佳。蓋後者有近於 Hf La_1 之波長，而前者則

(1) Ing. Vetensk. Akad. Handl. 1922, No. 11.

Zft. Anorg. Chem. 122, 195, 1923.

(2) Videnskapselskabet's Skrifter, I, Matemat.-Naturv. Klasse, Kristina, 1924, No. 5.

(3) Zft. Elektrochem. 29, 344, 1923.

(4) 鐵及鋼，1930 年 9 月號。

* G. von Hevesy: Chemical Analysis by X-Ray and its Applications. 1932.

$K\alpha_1$ 及 $K\alpha_2$ 之二線相重而強度不明，且對於含有量普通甚少之 H_i 有過強之嫌故也。此外，對於欲比較之二譜線，須行完全相等之露光。此在分光計法，雖毫無問題；但在照相法，則須考慮分光器之構造是否能滿足此條件。在第一次 X 射線法時，可依線譜照相之背景，是否有均勻之黑化，而判斷此條件是否滿足。又所加入之物質須與試料充分均勻混合，自不待言。

設第一次 X 射線法中，

n = 試料對陰極之單位容積中之原子數

i = 露光時間中之電流

t = 露光時間

則發射線之強度 I 如次。

$$I \propto itn$$

∴

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \frac{i_1 t_1 n_1}{i_2 t_2 n_2} \frac{v_1}{v_2}$$

但 φ = 發射特性 X 射線之效率

v = 靶發生特性 X 射線之容積

且如原子序數相近，則 φ_1/φ_2 及 v_1/v_2 可視為 1。

故

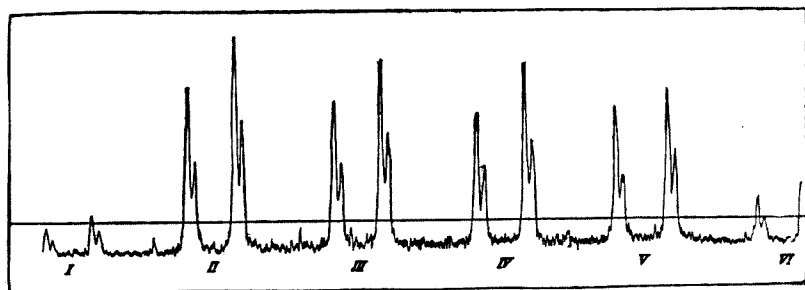
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 i_2 t_2}{I_2 i_1 t_1}$$

設 a 為原子量，則二成分重量之比 W_1/W_2 由於 $a_1 n_1/a_2 n_2$ 而決定。故

如露光時間(*it*)常為一定,則成分比由於強度 I 之比而決定。

由上述可知,直接比較原子序數不相接近之成分,則有使誤差增大之虞。又 Eddy 及 Laby 施行 Zn 中 Pb 之微量分析時,用含有已知微量 Pb 之另一試料,使二者之露光時間相同,比較二者之 Pb 譜線強度,而定量 0.034~0.008 % 之鉛。此種方法亦常有效。上述者皆用第一次 X 射線法,但有避免其各缺點(如前項所述)之必要時,須採用第二次 X 射線法。

利用第二次 X 射線法時,激發第二次 X 射線之第一次 X 射線,其選擇為重要問題。特性 X 射線由靶發生時,連續 X 射線普通亦同時發生。且自能之總量言之,後者較大,尤以重元素靶時更甚。但連續 X 射線之強者,普通為短波長,故射入試料之內部後,激發第二次線,但其第二次線亦多為試料所吸收,而效率甚劣。故實際除特殊之時外,常用適當之特性 X 射線而行之。此時如第 135 圖,可知第一次 X 射線之選定對於



第 135 圖

各種第一次 X 射線所激發之第二次 Cr K_{α} 線之強度。

- | | | |
|----------|----------|-----------|
| I. Cr 靶 | II. Fe 靶 | III. Co 靶 |
| IV. Ni 靶 | V. Cu 靶 | VI. Ag 靶 |

第二次線之強度有重大之影響。大體言之，如利用較目的元素之吸收界限波長短 150 ~ 200 X. U. (如不可能，則 200 ~ 600 X. U.) 之特性 X 射線而激發，則最有效。如選定某元素為第一次線之靶後，不幸而不能得其純粹者，或所得者不適當，則可利用其氧化物等與輕元素所構成之化合物。

利用第二次 X 射線時，雖有露出時間甚長之缺點，但有前述之各種特長，其精密度亦遠高於第一 X 射線法，且可置試料於空中而行實驗，故今後在工業分析方面亦大有應用之希望。

其次利用吸收分光法時，以試料元素之吸收界限為對象，且其吸收界限較發射線之數少，故此點較發射分光法為有利。普通利用於元素分析者為 K 或 L_1 界限。於 K 及 L_1 界限之 μ/ρ 之飛躍比對於 Mo (42) 為 6.6 倍，Ag (47) 為 6.1 倍，Sn (50) 為 5.9 倍等，即 K 界限占絕對優勢，但對於重元素則因其波長極短，故欲充分測定其吸收時，有須增厚其試料層之缺點。故重元素時以用 L_1 界限為宜。

利用吸收分光法而行定性分析時，可用前項所述之測定方法，求其對於試料層之 $\lambda-\mu/\rho$ 曲線，然後由曲線上 μ/ρ 飛躍點之 λ 而求原子序數。又行定量時，則由飛躍前後透過試料層之 X 射線強度比 I_2/I_1 而計算。依據 Glocker 及 Frohumeier^{*}，其關係式為

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-cp}$$

但 $p = X$ 射線所照射之試料 1 cm.² 之質量 (gr.)

^{*} Ann. Phys. 67, 369, 1925.

c = 吸收界限兩端之 μ/ρ 之差 (關於各元素吸收界限之常數)。
 故如知 c , 則可由 I_2/I_1 之測定值而求 p , 即可行含有各元素之定量。普通用 I_2/I_1 約為 0.3 ~ 0.7 之試料層時, 結果最佳。此外 c 之值可由第 35 表之 A, B, C, D 求之。又即在吸收分光法, 適當混合已知量之第三元素, 其法亦極有效。一般言之, 吸收法之採用較發射法少, 但對於輕元素中所含比較重元素之定量等則甚便利, 且對於有機物中有含微量之原子序數 20 ~ 50 諸元素之定量, 亦有應用之價值。沈附於纖維素類之染

第 35 表 A.

The Mass Absorption Coefficients of the Elements for Wave-lengths in the Region between the K and the L_{III} Critical Absorption Wave-lengths, According to S. J. M. Allen.

Part A. Wave-lengths from 0.1075 to 0.260 Ångstrom

(When two values are given for the same wave-length, they represent the maximum and minimum values at a critical absorption limit).

Element	λ										Element
	0.1075	0.130	0.142	0.155	0.158	0.175	0.178	0.184	0.200	0.260	
73 Ta	11.8 2.8	3.40	6.70	73 Ta
74 W	11.3 2.7	3.50	6.85	74 W
78 Pt	9.40 2.45	2.97	4.25	8.0	78 Pt
79 Au	8.80 2.30	2.43	3.13	4.40	8.3	79 Au
82 Pb	7.75 2.10	2.60	3.48	4.90	10.0	82 Pb
83 Bi	2.18	2.70	3.60	5.10	11.0	83 Bi
90 Th	2.05	3.82	5.30	12.0	90 Th
92 U	4.65 1.62	2.10	3.95	5.40	92 U

第 35 表 B.

Part B. Wave-lengths from 0.331 to 1.00 Ångström

Element	λ													Element
	0.331	0.374	0.417	0.424	0.485	0.497	0.618	0.631	0.710	0.769	0.880	0.918	1.00	
35 Br	170	35 Br
38 Sr	125.0	22.0	22	38 Sr
42 Mo	88.0	15.0	19.9	36.0	42 Mo
47 Ag	62.5	10.5	19.6	27.5	50.0	47 Ag
50 Sn	46.6	9.8	23.0	34.0	60.0	50 Sn
53 I	8.0	11.8	53 I
56 Ba	28.0	9.2	15.6	26.4	38.5	56 Ba
73 Ta	5.4	10.5	17.8	31.1	42.0	73 Ta
74 W	21.5	36.0	72.0	100	74 W
78 Pt	22.5	38.0	75.0	104	78 Pt
79 Au	27.4	47.0	84.5	115	19.5	79 Au
80 Hg	28.4	48.5	87	120	170	80 Hg
82 Pb	32	52.8	98	136	135	82 Pb
90 Th	59	71	91	90 Th

第 35 表 C.

Part C. Wave-lengths from 1.235 to 4.36 Ångstroms

(When two values are given for the Same wave-length, they represent maximum and minimum values at the critical absorption limit.)

Element	λ											Element
	1.235	1.28	1.377	1.484	1.54	1.739	1.934	2.5	3.57	3.87	4.36	
18 A										1460		18 A
26 Fe						460 54	71.2	147	3.75		610	26 Fe
28 Ni				140 40.5	48		89.5	180	4.50		715	28 Ni
29 Cu			307 37		50.9		96.3	197	4.95		760	29 Cu
30 Zn		287 36			58.6		110	228	5.75		910	30 Zn
35 Br					89							35 Br
47 Ag	126				217		405	710	1360			47 Ag
50 Sn	150				247		470	850				50 Sn
53 I					290							53 I

第 35 表 D.

Part D. Wave-lengths from 4.38 to 68.0 Ångstroms

Element	λ										Element
	4.38	5.01	5.17	6.93	7.95	8.32	9.87	11.9	44.5	68.0	
7 N									38.0	10,900	7 N
8 O									5800	16,250	8 O
10 Ne									13,160		10 Ne
13 Al					3600 2.0						13 Al
16 S		2100 210	221	500		794	1320	2100			16 S
17 Cl	1830 178		277	610		962	1570	2500			17 Cl
18 A			324	748		1160	1860	3000			18 A
28 Ni			1150	1000		3140	4540	6900			28 Ni
29 Cu			1190	2130		3450	5036	7550			29 Cu

料,金屬之定量等,即其例也。

總之,以化學的方法,則分離困難,且原子序數比較接近之元素,其定量等不利於化學分析時,如利用X射線元素分析,則大可發揮其效果。

ii. X射線譜精細構造之應用

如屬於某原子之遊電子之軌道狀態變更,而其能階級之高度發生變化,則此原子所發出之發射及吸收X射線譜受其影響,自不待言。故測定X射線譜之精細構造,推知原子內之軌道狀態,復由是而求其與物質之化合狀態,研究其物理的或機械的性質之關係,頗為盛行。即雖在同一元素,其為氧化物時與為氯化物時之軌道狀態如不相同,則X射線譜之精細構造,自應變更;又如物質之硬化,電的或磁的性質之變化與原子構造有關係,則同時與X射線譜構造亦必有關係。故利用此等現象,對於歷來以原子以上之物質為單位而不能說明之化學、合金學、及其他諸問題,欲加以解釋之努力,現有不斷之進行。其測定之對象,固為發射及吸收線譜之二者,但由測定及理論觀之,後者遠較前者為有利,故今日在此方面之研究,皆以利用後者為主。關於X射線譜之構造自1915年以後已有 E. Wagner, M. de Broglie, M. Siegbahn 等之研究,但研究其精細構造(fine structure)之基礎,可謂為由 R. L. Kornig*所建築。其後之研究如次:

A. H. Barness (Phys. Rev. 44, 141, 1933)

O. Stelling (Zft. Physik. Chem. 23, 338, 1923; 24, 407, 1934; 24,

* Zft. Phys. 70, 317 (1931); 75, 191, (1932); 75, 468, (1932); 192,

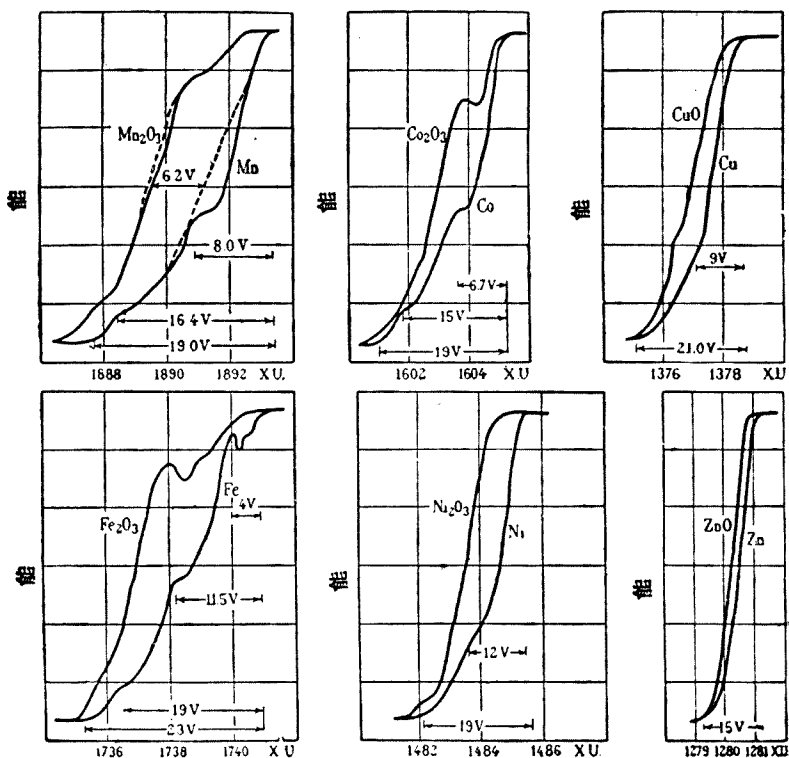
272, 1934)

D. Coster & G. H. Klamer (Physica, 1, 145, 1934)

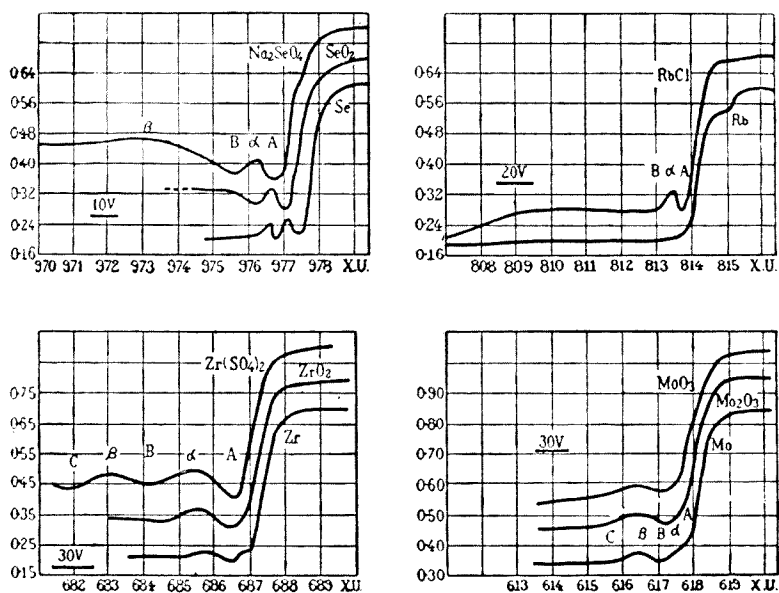
W. H. Zinn (Phys. Rev. 46, 659, 1934)

H. Semat (Phys. Rev. 46, 688, 1934)

試舉 Barnes 及 Zinn 之研究結果爲例，則各如第 136 圖及第 137 圖。皆爲利用雙分光計，對於 λ 而測定 I/I_0 之變化者。如是則元素之化合狀態及吸收界限之精細構造，其關係得以闡明。



第 136 圖



第 137 圖

第八節 電子繞射法(electron diffraction method)

1. 總說 自吾人得知陰極線即電子之飛流，因物質而能發生與 X 射線相同之繞射現象後，研究結晶構造及分子構造之區域，又增加新範圍。此現象歷來由 Davisson, Germer 及 G.P. Thomson 等所研究，在今日對於原子配列之解析，已與 X 射線共為不可少之武器。但電子之透過性遠小於 X 射線，故其繞射僅行於物質之表面。電子繞射法僅適於表面構造之研究，其繞射物質之所需量極少，且露光時間甚短，僅需數分之 1 秒，故對於 X 射線為不可能或甚困難之物質，其解析則以此法極為有效。例如研究表面皮膜或氣體分子等之構造時，應不用 X 射線而用電

子繞射法。

2. 電子波之波長散射及電子波光學之概略

i. 電子波之波長 電子流之波動性，自 L. de Broglie 之波動說以來，已為學界所公認。其理論不甚簡明，此篇中亦無其必要，故從略。其結果為：

(1) 物質波之羣速度，與其所含之電子速度一致。

(2) 電子波之波長及速度如次式：

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = ep/300 \dots\dots\dots (1)$$

$P =$ 放電電壓 (伏特)

$$\lambda = h/mv = h\sqrt{150/epm} \dots\dots\dots (2)$$

$$= \sqrt{150/P} \text{ \AA}$$

電壓為 10,000 V. 以上時，其電子波之波長由於相對論之改正，而為

$$\lambda = h\sqrt{150/epm_0}/(1 + ep/1200m_0C^2) \dots\dots\dots (3)$$

$m_0 =$ 電子之靜止質量

$C =$ 光速

與電壓 10,000 ~ 80,000 V. 相當之電子波之波長如第 36 表。

第 36 表

P	$\lambda \times 10^3$	P	$\lambda \times 10^3$
10,000	0.1227	50,000	0.0536
20,000	0.0858	60,000	0.0487
30,000	0.0697	70,000	0.0447
40,000	0.0601	80,000	0.0417

此等波長為普通常用X射線 (Cu $K\alpha$, 1.54 Å ; Mo $K\alpha$, 0.71 Å 等) 之 $\frac{1}{10}$ 以下,故其繞射角頗小。因而實驗儀器中,試料及感光片之距離須相當大。

ii. 電子波之散射 X射線之 F 因子在電子波應如何,乃極須考慮之問題。設在X射線,關於一原子,

$$F = \int_0^\infty \frac{\sin ksr}{ksr} U(r) dr \dots\dots\dots (4)$$

但

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

$$s = 2 \sin \theta,$$

r = 由原子核之距離

2θ = 散射角 (移動之角)

$U(r)dr$ = 電子存在於 r 及 $(r+dr)$ 間之或然率

$$f\theta = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin ksr}{ksr} |\psi(r)|^2 r^2 dr \dots\dots\dots (5)$$

但此時 $|\psi(r)|^2 \times e$ 表示自球形原子核之距離為 r 處之電荷密度。

在電子時,有單位振幅之波動如遇原子,其原子可視為有球形之對稱電場,故由於容積素因子 dx, dy, dz 有次述振幅之小波另行散射。

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{2\pi m}{h^2} V(r) dx dy dz$$

故由一原子射出之散射波,集合而成 $\xi\theta/R$ 之振幅。因而

$$\xi\theta = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int_0^\infty \frac{\sin ksr}{hsr} V(r) r^2 dr \dots\dots\dots (6)$$

但 $V(r)$ 為至原子核之距離為 r 時電子之位能。又此時

$$ks = 4\pi m v / h \sin \theta。$$

設自核有距離 r 之電荷密度為 $e|\psi(r)|^2$ ，則原子全體之電場之強度為

$$K(r) = \frac{e}{r^2} \left[\int_0^\infty |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr - Z \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$V(r) = -e \int_\infty^r K(r) dr \dots\dots\dots (8)$$

上式為視原子為一靜電場系而得之結果。

試由上式之 $V(r)$ 及 $K(r)$ 之值而求 $\xi\theta$ 。對於(6)行部分積分而變形，復代入(7)，(8)之值，又使

$$E\theta = \frac{[Z-f]}{k^2 s^2}$$

則
$$\xi\theta = \frac{8\pi^2 m \sigma^2}{h^2} E\theta \dots\dots\dots (9)$$

$$\begin{aligned} \xi\theta &= \frac{e^2}{2mv^2} [Z-f] \operatorname{cosec}^2 \theta \\ &= \frac{e^2 m}{2h^2} [Z-f] \lambda^2 \operatorname{cosec}^2 \theta \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

使上式普遍化而與 f 之值比較，則

$$\xi = [Z-f] \lambda^2 \operatorname{cosec}^2 \theta \dots\dots\dots (11)$$

即可知在電子繞射法，此 ξ 之值代替 f ，而關係於散射波之強度。但吾人須注意， f 無因次，而 ξ 之值取 L^2 之因次。此 ξ 值對於 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 之關係曲線稱為 E 曲線，關於電子散射之強度計算為重要之基礎，恰如 f 曲線之對於 X 射線。

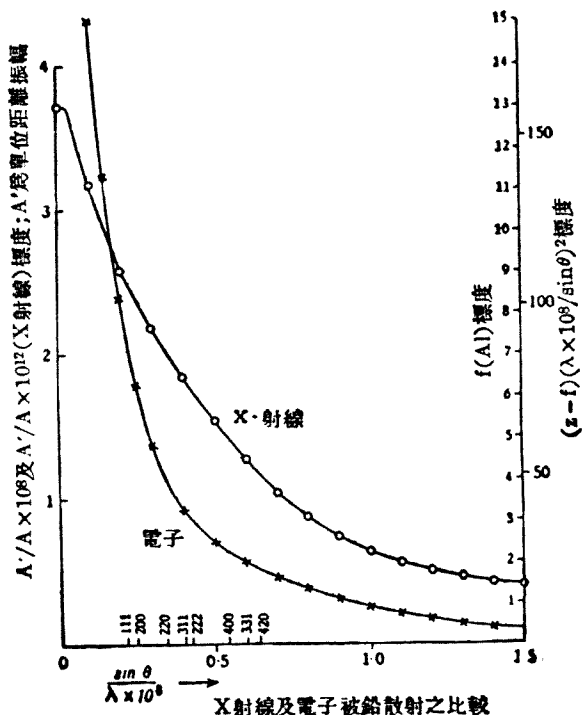
如代入由於散射前後之振幅比而知之常數於電子散射及 X 射線散
射中，則如次：

$$\text{電子： } A'/A = \frac{1}{r} \cdot 2.38 \times 10^{-10} (Z-f) \left(\frac{\lambda \times 10^8}{\sin \theta} \right)^2$$

$$\text{X 射線： } A'/A = \frac{1}{r} \cdot 2.82 \times 10^{-13} f.$$

即在電子波，散射效率優於在 X 射線時。故在電子繞射，所需之試
料極少，露光時間可縮短至數秒。

關於鉛，如比較 E 曲線及 f 曲線，則成第 138 圖。對於鈉，則成



第 138 圖

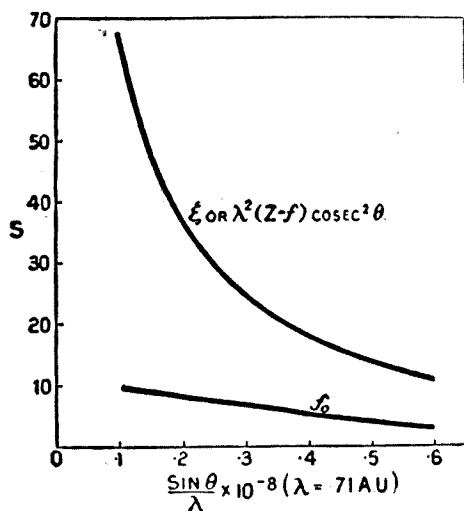
第 139 圖。一般言之， E 曲線較 f 曲線傾斜更急。

關於上述之散射式，應注意此式僅於電子速度遠較原子電場內之位能更大時，方能應用。即僅在電子速度大而原子輕時方能應用。但對於數萬 V. 以上極速之電子，則原子雖重，此條件亦能滿足。

iii. 電子波光學 電子

波本為負電荷之質點所構成，故其能於電場或磁場內折射，乃當然之事也。如置電子波之出發點即陰極於螺線管 (solenoid) 軸上，則所發射之電子一部分沿軸直進，大部分取螺旋狀之進路。但結局皆同時達於同一之點。即集中於焦點 (focus)。如以螢光板遮斷此電子流，則陰極之倒像有以同一大小而出現之位置。最近利用此電子波之光學性質，而獲對象 (陰極) 之擴大像，即陰極線顯微鏡者是也。在理論上，如用此方法，則擴大率為無限大。

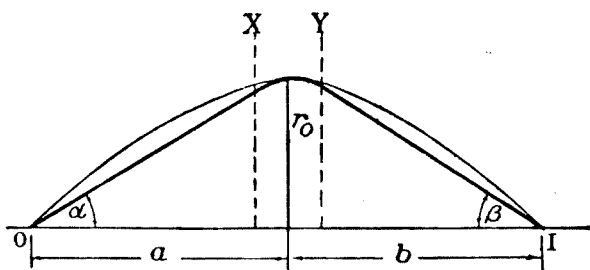
在電子波之擴散，磁的透鏡或電的透鏡均可適用。設由純粹理論上，使螺線管之長為極短，則



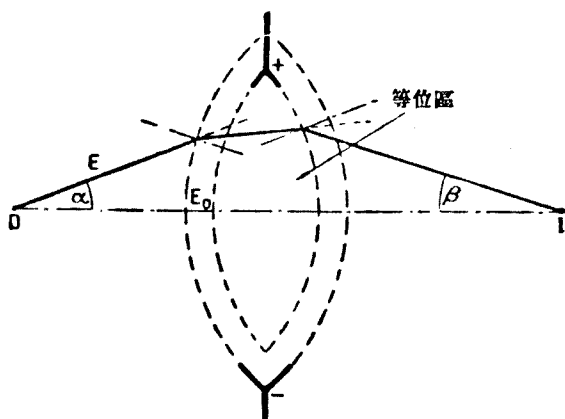
第 139 圖

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$$

但實際上螺線管有某種長度，故第 140 圖中應出現於 I 之倒立像多不免為不完全。如欲使其近於完全，則須獲極無變動之高壓電源及須極巧妙應用可發生焦點之靜電的方法。Knoll 及 Ruska 曾設計組合透鏡如第 141 圖。如二成分透鏡間之電壓對於 E 為正，則折射率大於



第 140 圖



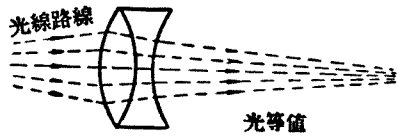
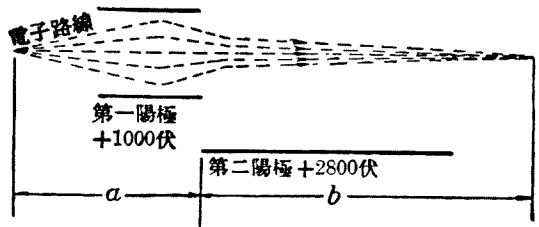
第 141 圖

1，而成會聚 (convergent) 透鏡；如 E_0 對於 E 為負，則成發散 (divergent) 透鏡。二者皆可以折射率為第一近似，而行次之計算。

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{E_0}{E}}$$

但 E_0 及 E 之符號依時而定。但此時則折射發生於二組合透鏡之內，而非發生於其表面，故不能應用普通光學之思考方法。又 Zworykin 曾設計如第 142 圖之便利透鏡。此鏡由二同心金屬筒而成，透鏡效應

為強會聚透鏡及弱發散透鏡之組合。E. Eruch亦用同樣之儀器而實驗。此外對於磁的透鏡則有 Knoll, Hontermans, Schutze 等之研究。此等透鏡對於熱游子之活性表面之研究甚為便利，



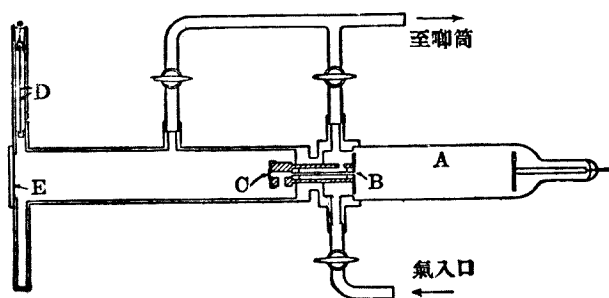
第 142 圖

而用為陰極線顯微鏡。陰極線微顯鏡可為高度真空式，亦可為低度真空式，但在後者自須考慮由於氣體分子之電子散射。

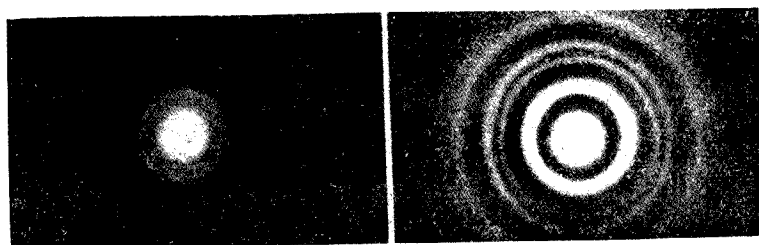
電子波光學如其研究愈前進，自應遇相當於幾何光學中之球面像差等之各種困難，其解決為極有趣味之問題。

3. 利用電子繞射之細粉照相

G. P. Thomson 使細電子流通過薄粉狀物質之膜，而獲與 X 射線細粉照相相同之繞射照相。其構造如第 143 圖，陰極線由圖中之放電管 A 發射。使用電壓為 10,000 ~ 60,000 V。發射之陰極線通過細縫 B 而射於試料 C。細縫 B 為直徑 4 mm.，長 6 cm. 之管。繞射像或以螢光板 C 觀之，或以絞盤 (winch) 使照相片 D 降下而照相。E 及 C 間為高度真空而防止由於氣體分子而發生之電子散射。照相之露光時間僅需數秒。Th. mson 最初之實驗結果如第 144 圖 a, b。a 為用賽璐珞 (celluloid) 薄膜，b 為用金膜所得者。b 中，有相當於面心立方格子之數繞射環，



第 143 圖



a. 賽璐珞

b. 金

第 144 圖

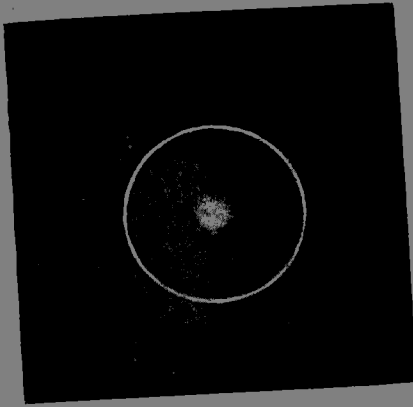
其最近於中心之一環，由於(111)、(200)、(220)之各反射羣而發生，其次之環，則發生於(311)及(222)之各反射羣。

由 Thomson 之實驗結果而計算單位體之邊長 a_w ，及由 X 射線實驗結果而計算之 a_w ，如第 40 表。

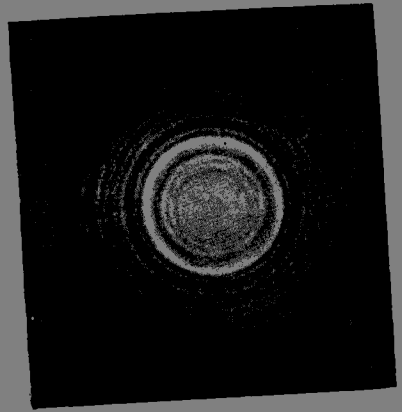
第 37 表

金 屬	X 線 (cm.)	電 子 流 (cm.)
Al	4.046×10^{-8}	4.03×10^{-8}
Au	4.06×10^{-8}	4.09×10^{-8}
Pt	3.91×10^{-8}	3.89×10^{-8}
Pb	4.92×10^{-8}	4.99×10^{-8}

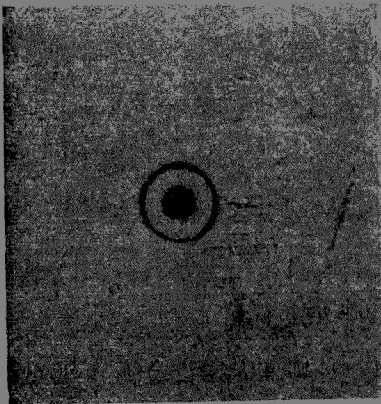
其次，陰極線所通過之膜須極薄。理論上僅發生完全彈性之反射電子波間，方有干涉，故如膜厚，則發生非彈性碰撞之可能性，即減少速力之可能性增加。此種減速散射之電子，能污感光膜而使成淡黑色，且能極端妨害繞射環之明顯度。試料之厚最少須在 10^{-6} cm. 以下，方可防止此種現象，而使電子僅發生完全彈性的碰撞。



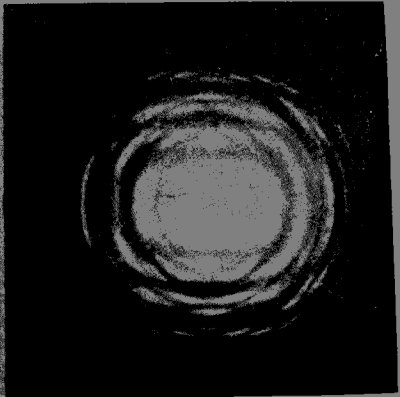
鎘化鎘



过氧化氢



氧化亚铜



铜

Thomson 之實驗外，Kirchner, Darbyshire 等亦獲第 145 圖 *a*, *b*, *c*, *d* 等照相。

薄膜之製法如次：

(1) 於高度真空中，使金屬以蒸汽狀態附於岩鹽之研磨面上，然後以水溶解岩鹽，黏附殘留之金屬薄膜於有孔黃銅板上。(Rupp 法)

(2) 熔解金屬鋅等，以鐵絲架逐漸掬取表面所生成之氧化層薄膜，而採用其最薄之部分。

(3) 於真空中使蒸汽附於薄賽璐珞膜或棉膠 (collodion) 膜上。Kirchner 實驗結果圖中之 CdI_2 及 Hg_2Cl_2 ，即用此法所製者。此方法在照相儀器內亦可行之。

(4) 使火焰一瞬間射於研磨銅面，而發生薄氧化膜。如以此銅板為陽極而行電解，則銅皆溶解而僅剩留氧化膜。Darbyshire 之 Cu_2O 之照相即用此法。

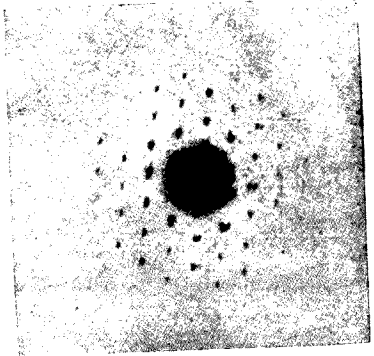
(5) 鉍可於蒸汽狀態附於棉膠膜上。Kirchner 之照相，即使此法所製之試料對於陰極線取稍傾斜之位置而攝者。圖中非對稱的斑即由其傾斜而生。

4. 利用單結晶之電子繞射

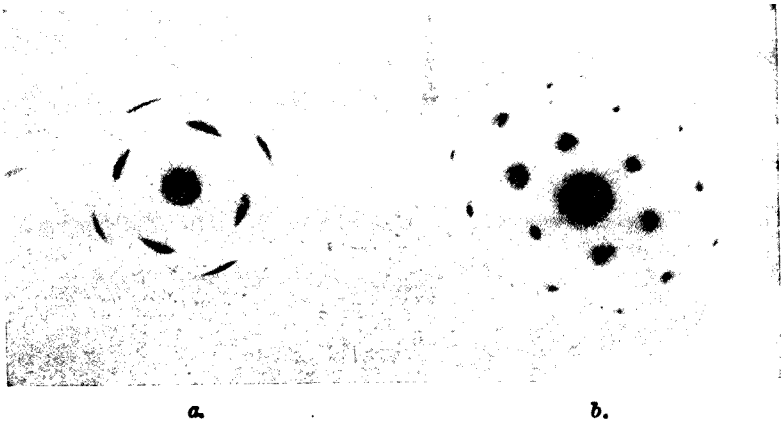
利用單結晶之電子繞射像以菊池氏之雲母(厚 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ cm.) 照相為嚆矢，如第 146 圖。雲母之裂開面與單斜晶系之(001)面平行，其空間格子之點與等邊三角形之頂點相並。其底面為面心。菊池氏謂此照相之點為由於空間格子中之二因次格子而生者。第 147 圖 *a*, *b* 為 M. Trillat 之照相，與菊池氏所攝者有同樣整齊之 *N*-繞射像。*a* 為利用

金箔(敲擊而製者)中之小單晶體照相,陰極線與 $[110]$ 平行; b 為利用鉑箔中之單晶體者,陰極線與 $[110]$ 平行。

Trillat 之金箔照相中,各斑點皆於圓弧上有尾部。蓋此金箔本敲擊而製者,故其原子配列非純粹之單晶體而稍呈應變。即實際上可視為以稍有不同之方向而排列之多數小晶體之集



第 146 圖



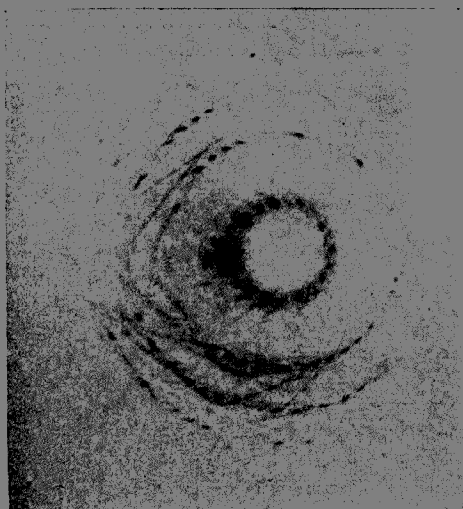
第 147 圖

合體。此時由於敲擊之作用, $[100]$ 軸雖應大致垂直於箔面,但由於單晶體之實際為上述多數小晶體之集合物,故屬於 $[100]$ 晶帶之面亦能取可發生反射即適於反射條件之 θ 位置。由此結果而發生有尾部之斑點。此種微小角度之繞射現象,可假定電子波有極短之波長,而說明之。此亦與X射線相異之點也。

薄單晶體之繞射理論，雖形似簡單，但實則由於入射波及繞射波之關係及其他各種條件而甚複雜。事實上今日實驗之結果，尚多不能獲切實之說明，而常留議論之餘地。

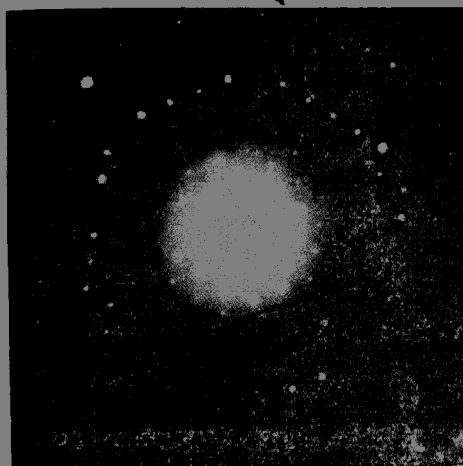
第 148 圖 *a, b* 亦為菊池氏及 Kirchner 之照相。*a* 中，雲母之晶帶軸對於陰極線之軸稍有傾斜；*b* 中，雲母之晶帶軸與陰極線之軸完全平行。如對照此二照相與前載 Trillat 之金箔照相，則趣味甚深。

如上述，電子繞射法有異於 X 射線之特徵，故對於金屬類之表面組織，X 射線繞射效應過小之纖維素類，液體或氣體分子之構造等之研究，其應用甚著。志村氏亦努力於其工業上之應用。



第 148 圖 *a.*

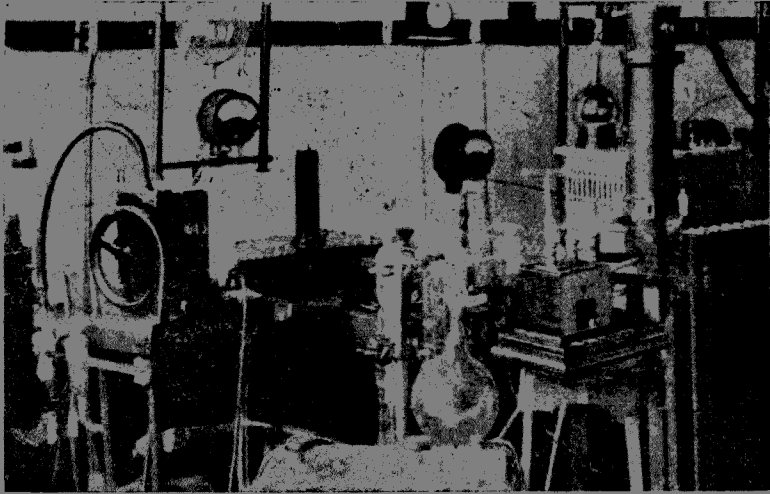
Mica, zone axis inclined to electron beam
(Kikuchi)



第 148 圖 *b.*

Mica, zone axis parallel to electron beam
(Kirchner)

第 149 圖爲其研究室之一部分設備。



第 149 圖

A. 陰極線照相機；P. 油擴散抽機；C. 冷凝器；K. 兩極整流管；R. 轉動油抽機。

第九節 利用 X 射線及電子繞射法之氣體液體構造之研究 及 X 射線結晶解析法之代表例

1. 由於氣體之 X 射線繞射

最近用氣體或液體使 X 射線及電子波繞射，而研究歷來不明之流體之構造。此方面之問題頗爲難解，其研究尙不能謂爲已達完成之域，茲試述其大略。

試先述由於氣體而發生之 X 射線繞射。因於原子（其電子數爲 Z ）而發生之相干的（coherent）散射 X 射線之強度，依據 f 因子之概念，爲

$$I_{\text{coh}} = I_e \left\{ \sum_1^Z f_n \right\}^2 \dots\dots\dots (1)$$

由於 Compton 效應而發生之不相干的 (incoherent) 散射 X 線之強度，依據 Wentzel，為

$$I_{\text{incoh}} = Z I_e \theta \left\{ 1 - \frac{1}{Z} \sum_1^Z (f_n)^2 \right\} \dots\dots\dots (2)$$

故實際測定之強度，應為(1)及(2)之和。依據 Compton* (第 150 圖)，則

$$S = \frac{I_{\text{total}}}{Z I_e} = S_{\text{coh}} + \frac{S_{\text{incoh}}}{B^3}$$

= scattering per electron
relative to the value I_e per
electron

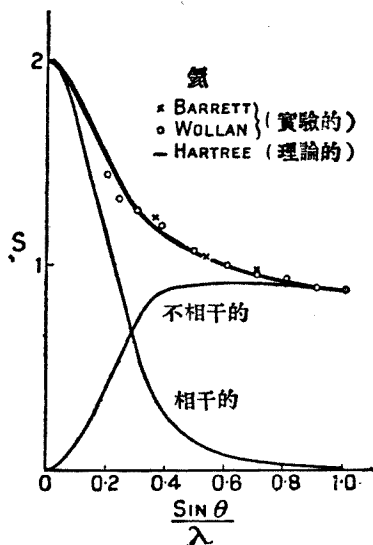
$$= \left[\frac{f^2}{Z} + \frac{1-f^2/Z^2}{B^3} \right]$$

$$B = \left[1 + \frac{h}{m c \lambda} \text{vers} \theta \right] \text{ (Breit-Dirac reduction factor)}$$

又原子之總散射力一般為

$$f = Z \int_0^\infty U(r) \frac{\sin ksr}{ksr} dr$$

$U(r)$ = 一原子內之電子存在於 r (至原子核之距離) 及 $r+dr$ 之間之或然率。



第 150 圖

*A. H. Compton & S. L. Allison, X-rays in Theory and Experiment (2nd edition).

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$s = 2 \sin \theta$$

如 $ZU(r) = U(r)$, 則

$$U(r) = Zr \int_0^{\infty} F \sin(kr) ds \dots\dots\dots (3)$$

$$F = \frac{2ksf}{Z} = 2ks \left[\frac{S-1/B^3}{Z-1/B^3} \right] \dots\dots\dots (4)$$

但 S 爲所觀察之強度。由 (4) 式可求 F , 如代入 (3) 式而解之, 則可知沿原子放射線之電子密度(radial electron distribution), 即可知原子內之構造。

至於多原子系分子之 X 射線散射, 則依其原子之配列狀態及其各原子之性質, 而相接近之原子, 其散射 X 射線互相干涉。但在氣體, 其分子間距離極大, 故如非特別濃密之汽, 則分子間發生之干涉可以不計。故由 Debye⁽¹⁾ 以分子爲有 σ 直徑之硬球(hard sphere)概念及 Ehrenfest⁽²⁾ 之質點原子(point atom)概念, 可導出一最普遍化之式, 足以表示由於分子而發生之散射 X 射線強度。

$$I \sim P \sum_1^n \sum_1^n f_i f_j \frac{\sin ksl_{ij}}{ksl_{ij}} \dots\dots\dots (5)$$

但 $n =$ 分子內之原子數

$f_i, f_j, \dots\dots =$ 各原子之 f -factor

$l_{ij} =$ 原子間距離

(1) P. Debye, Inal. Maths. and Phys. (Mass.), 133, (1929).

(2) P. Ehrenfest, Amsterdam Akad., 23, 1132 (1915).

試舉 Debye 之四氯化碳實驗⁽¹⁾爲例。先假定分子爲有規則之四面體，而 C 原子在中心，則由 (5) 式，

$$I \sim \left\{ 4f_{\text{Cl}}^2 + f_{\text{C}}^2 + 12 f_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin ksa}{ksa} + 3 f_{\text{Cl}} f_{\text{C}} \frac{\sin ksl}{ksl} \right\} \dots \dots (6)$$

但 a 爲 Cl-Cl, l 爲 C-Cl 之各原子間之距離。 f_{C} 遠小於 f_{Cl} , 故有次之近似式，

$$I \sim 4f_{\text{Cl}}^2 \left\{ 1 + 3 \frac{\sin ksa}{ksa} \right\}$$

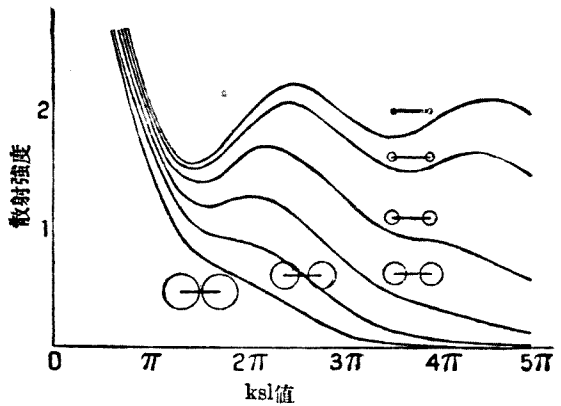
如由質點原子之概念，假定 f_{Cl} 爲一定而等於原子序數，則由上式可知第一強度之極大值，應於 $ksa = \frac{5\pi}{2}$ 出現。但 $ksa = \frac{4\pi}{\lambda} a \sin \theta_1$, 故 $\sin \theta_1 = 5\lambda/8a$ 。如觀察時，在繞射角 $36^\circ, 65^\circ, 110^\circ$ 之各點有極大，則由上式可知 a 之近似值爲 $a \approx 3.1 \text{ \AA}$ 。Debye⁽²⁾ 更代入由晶體之 X 射線繞射而得之 f_{Cl} 值於 (6) 式。蓋 $a = 3.1 \text{ \AA}$ 之結果，乃以質點原子之概念爲基礎，故試求考慮原子之大小時之 a 正確值而與 3.1 \AA 之 a 值比較。Debye 所獲之值爲 $a = 3.0 \text{ \AA}$, 其差異僅爲 3%。但由研究之結果，發見二者之間非僅有原子間距離之微小差異，實有干涉效應上之大差異。且知此關係不限於 CCl_4 , 而爲普遍成立之現象。第 151 圖爲雙原子 (diatomic) 時之理論的關係曲線。此圖之曲線羣中，位置最上者爲質點原子時之理想曲線，以下則原子直徑對於原子間之距離愈大，則散射 X 射線強度之極大 (maximum) 漸不明瞭，卒至於消滅。 CO_2 及 CS_2 等之

(1) P. Debye, L. Bewilogna, F. Ehrhardt, Phys. Zs., 30, 84 (1929).

(2) P. Debye, Phys. Zs., 31, 419, (1930).

實驗亦確證此曲線形之普遍性。

關於氣體之X射線散射,在Debye外, Compton, Hartree, Gajewski, Bewilojna, Wollan, H. Richter等尚有趣味甚深之理論及實驗結果。



第 151 圖

2. 由於氣體而發生之電子散射

由於電子流波動性之電子散射之說明⁽¹⁾偏於理論,故從略。要之,電子流亦如X射線,由於氣體而繞射。此事已由 Davisson 及 Germer⁽²⁾, G. P. Thomson⁽³⁾, Wierl 等由實驗上證明。

但 ξ 之因子尚為須解決之問題。即在電子散射,須用 ξ 之值以代 f 而計算(電子繞射之項中已述之)。

關於氣體, Arnot, Bullard 及 Massey, Normand, Ramsauer 等有利用速度遲慢之電子流(使用電壓之最大者約為 1000 V.)之各種實驗結果,但皆從略。

利用高速度電子流(使用電壓在 30000 V. 以上)之研究與X射線

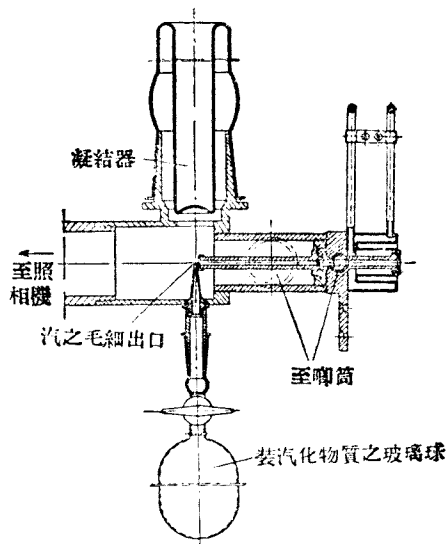
(1) L. de Broglie, Phil. Mag. 47, 446 (1924).

(2) C. Davisson & L. H. Germer, Phys. Rev., 30, 772 (1927).

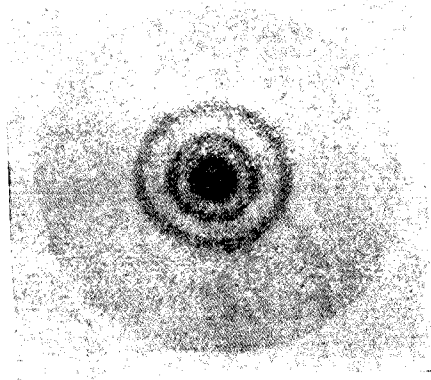
(3) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. A., 117, 600 (1928).

相同，主要為決定分子內之原子位置。在理論上以利用 X 射線為正確，但如上述，利用電子繞射，則有露光時間極短（數秒以下）之特長。

Mark 及 Wierl* 用第 152 圖之儀器，研究四氯化碳等。放電設備（圖中所無者）用金屬冷陰極之氣體（氫）放電式，但高度真空氧化面熱陰極亦可自由利用。後者不發生由於氣體之散射，故在研究上較為有利。汽化物質在玻璃球中，汽則自噴出孔噴出於電子流細縫之前。細縫前有冷卻面，可使之冷卻凝結。對於熔點高之物質及汽壓低之物質等，備有特殊之爐。使用電壓為 43000 ± 200 V.，而其相當波長為 $0.0578 \pm 0.00026 \text{ \AA}$ 。



第 152 圖



第 153 圖

第 153 圖為此法所得之照相，第 38 表為 Wierl 研究結果之撮要。

*H. Merk & R. Wierl, Naturwiss. 18, 205, (1930).

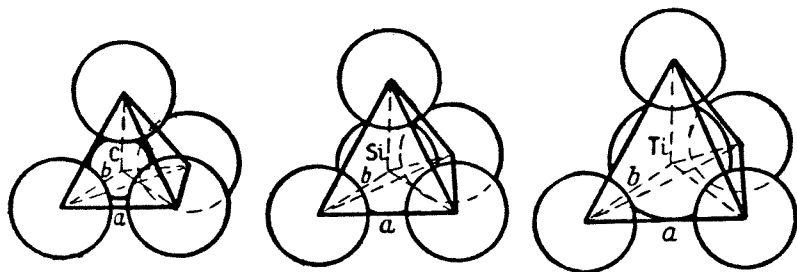
第 38 表

WIERL'S RESULTS ON DIFFRACTION OF ELECTRONS BY VAPOURS.

 $(\lambda = 0.0578 \pm 0.00026 \text{ A. U.})$

Substance	$\sin \theta / \lambda$ For the maxima	Distance between Atoms in A. U.		Remarks on the Molecular Structure
I ₂ , bromine	0.258, 0.469, 0.690	Br-Br	2.28 ± 0.05	—
Cl ₂ , carb. dioxide	0.253, 0.475, 0.920	O-O	2.26 ± 0.08	linear
CS ₂ , carbon disulphide	(0.17), 0.343, 0.501, 0.662, 0.822	S-S	3.16 ± 0.08	linear
SO ₂ , sulphur dioxide	0.414, (0.759)	S-O	1.37 ± 0.05	↖?
N ₂ O, nitrous oxide	0.468	N-N	2.38 ± 0.08	—
CCl ₄ , carbon tetrachloride	0.197, 0.364, 0.543, 0.702, 0.872	Cl-Cl	2.98 ± 0.03	tetrahedral
SiCl ₄ , silicon tetrachloride	0.177, 0.324, 0.496, 0.64, 0.78	Cl-Cl	3.29 ± 0.05	tetrahedral
GeCl ₄ , Germanium tetrachloride	0.177, 0.302, 0.479, 0.611, 0.749	Cl-Cl	3.43 ± 0.08	tetrahedral
TiCl ₄ , Titanium tetrachloride	0.166, 0.296, 0.441, 0.577, 0.719	Cl-Cl	3.61 ± 0.08	tetrahedral
SnCl ₄ , tin tetrachloride	0.152, 0.265, 0.441, 0.678	Cl-Cl	3.81 ± 0.08	tetrahedral
CHCl ₃ , chloroform	0.194, 0.338, 0.30, 0.690, 0.861	Cl-Cl	3.04 ± 0.06	—
Cl ₂ C ₂ , n ethylene chloride	0.202, 0.345, 0.525, 0.663, 0.825	Cl-Cl	3.16 ± 0.08	∠C-Cl = 110° - 115°
CB ₄ , carbon tetrabromide	0.170, 0.302, 0.461	Br-Br	3.35 ± 0.08	—
ICl ₃ , Ioron trichloride	0.134, 0.260, 0.553, 0.688	Cl-Cl	3.03 ± 0.05	—
PCl ₃ , phosphorus trichloride	0.198, 0.333, 0.506, 0.655, 0.779, 0.979	Cl-Cl	3.18 ± 0.06	pyramidal
C ₆ H ₆ , benzene	0.227, 0.421, (0.508), 1.080	C-Carom.	1.39 ± 0.03	plane
C ₆ H ₁₂ , cyclohexane	0.251, 0.408, (0.65), 1.027	C-Catiph.	1.51 ± 0.03	pyched
C ₆ H ₁₀ , cyclohexane	0.243, 0.431, 0.671, 1.037	C-Catiph.	1.52 ± 0.03	plane
C ₆ H ₁₂ , pentane	0.245, 0.405	C-Catiph.	1.5 ± 0.05	tetrahedral angle

表中之值與其他方法，例如 X 射線法之研究結果一致。由此等值而導出各種四氯化物，復研究其氣體分子之四面體構造，則如第 154 圖。Wierl 又報告次述趣味甚深之關係。即四氯化碳之 Cl 原子，凡為 H 原子所取代時，其 Cl-Cl 原子間之距離皆增加，即四面體之形態漸呈應變現象。



第 154 圖

Wierl 又謂：關於有機物質之諸問題，例如鏈狀化合物及環狀化合物，其 C 原子間之距離各異等，亦可由電子繞射法而解決。

其他 Dornte, Hendricks, Rockway 及 Pauling, Hengstenberg 及 Brú 等亦有各種研究結果。

3. 由於液體而發生之 X 射線及電子繞射

與氣體同樣，由於液體之 X 射線繞射，亦早為 Debye 及 Scherrer, Howlett 等所研究，且獲各種實驗之結果。由其理論及繞射照相之解釋，可知次述各事項：

(i) 單色 X 射線由於液體而發生選擇的散射，在板上現出一以上之廣幅繞射環。

(ii) 此現象由於干涉而發生。

(iii) 散射角愈小，則散射之強度愈低。

(iv) 此現象在 Ar 等單原子液體或苯等分子系液體亦存在。

液體之各分子本保有幾與固體(即晶體)時相同之分子間距離，且其方向種類甚多。然有時亦能表示假晶的分子配列。如射入 X 射線而使其散射，則其散射為 (1) 由於分子內原子而發生之散射 X 射線之互 (mutual) 干涉及 (2) 分子間之互干涉所合成，其解析之困難自不待言。關於此種散射，有 Debye⁽¹⁾，Keesom 及 de Smedt⁽²⁾，Raman 及 Ramanthan⁽³⁾ 等之研究。諸研究者皆各有其決定 I 之式，但能一般通用者則甚少，試舉 Menke 之式為其一例。

$$\bar{I} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \left[F_i - F_a \right] \frac{\lambda^2}{d^2} \frac{2}{s} \int_0^\infty (1 - W) \rho \sin 2\pi \rho s d\rho$$

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = P \text{ 即 polarization factor}$$

n = no. of irradiated molecules

W = probability function

$F_i, F_a = f_i, f_a$ 及 ksl_{a-b} 之函數。

又

l_{a-b} 為分子間之平均距離。

總之，其理論雖尚不明確，但關於多數物質已有各種實驗。如水及

(1) P. Debye, Phys. Zs., 31, 348 (1930)

(2) W. H. Keesom and J. de Smedt, Amsterdam Akad., 25, 118, (1922); 28, 112, (1923)

(3) C. V. Raman and K. R. Ramanthan, Proc. Indian Assn. for Cultr. sc., P. 127, (1923)

冰之研究⁽⁴⁾，尚有可注目之價值；在有機方面亦有多數研究^(5,6)。

關於液體之 X 射線繞射，其各種物理化學的條件，例如液體之溫度、溶液等影響亦有研究報告。Stewart 謂：關於水之 X 射線繞射結果，水之溫度愈高，則繞射環之第二極大漸稀薄，卒至消滅，見同時主要繞射環之幅增加。又關於溶液有 Meper 之酚(phenol)水溶液實驗，其結果表示酚之含有量愈多，則繞射輪之幅愈狹。此外，黏度及繞射效應之關係，液體及氣體之散射曲線之關係等亦有 Debye, Prins, Spangler 及 Noll, Schröer 等之研究。

由於液體而發生之電子繞射，亦由 Stewart 及其他學者^(7,8)所研究，但此方面尚在其創始期，故其發展須待諸將來。

4. X射線結晶解析之代表例

最後關於利用 X 射線之結晶構造之決定法，略述其大要如次。

(i) 初步的觀察

深入 X 射線研究以前，須先由其結晶之面角，光學的性質（偏極性等），電學的性質（壓電 piezo-electricity 等），化學的性質（腐蝕像等），及其他諸性質，觀察其對稱性，而決定其結晶系(crystal systems)及點羣(point groups)。此外尚有復原手續中之 t 直線變位。

(4) J. D. Bernal & R. H. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933)

(5) G. W. Stewart, Phys. Rev. 31, 174 & 32, 153 (1928)

(6) E. E. Warren, Phys. Rev. 44, 969 (1928)

(7) R. Wierl, Verb. Deutsch Phys. Ges., 11, 29 (1930)

(8) J. J. Trillat, Trans. Farad. Soc. 29, 995 (1933)

(ii) X射線測定及測定值之收集及整理

決定構成空間格子之原子配列或其電子密度時，須利用與格子常數有同位大小之X射線(或電子波)波長。故須依試料而充分活用前述之柏拉格、勞厄細粉，轉動結晶之諸繞射法，以期測定值之精密及豐富。其次須適當整理。對於可能之主要勞厄面指數，依其繞射之強度而分類。此中自須對於強度為零，即未發生繞射之面亦加以考慮。即依 h, k, l 為奇數(d)、偶數(e)、零(o)等而分為

$$(ood), (oed), (odd),$$

$$(eed), (edd), (ddd), \text{ etc.}$$

之各類，且調查其現否或強弱。

(iii) 空間格子及格子常數之決定

利用(ii)之測定值而決定空間格子。是時可用第40表(p. 216, Ewald)。更利用(ii)之測定值，依據前述之諸繞射法，由多數反射面間之間隔，而決定格子常數。

如是，格子常數，軸比(axial ratio)，軸間角(axial angle)及空間格子之種類(translation group)皆能決定。

(iv) 空間羣之決定

決定空間羣時，可利用(ii)之測定值，照次列論文而行測定：

H. Mark: "Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik." p. 337, Tab. 67. 或 R. W. G. Wyckoff: "The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups."

此時，在立方晶系，正方晶系及斜方晶系，則三軸(x, y, z 之各軸)

可互相交換，故如欲獲正確之解答，則於利用前記之表時，須互換各軸而考察其各種變化。

其次，利用前記 Wyckoff 或 Mark: p. 454. Tab. 52 及 p. 478. Tab. 52 a., 而求對於所決定之空間羣之等值位置 (equivalent position)。

例如對於 v_h^{16} ，則

零自由度之等值位置：

$$(a) \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$$

$$(b) \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} 0, \frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$$

2 自由度之等值位置：

$$(c) \quad o \left| u \right| v, \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} - u \right| \bar{v}, o \left| u + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} \left| \bar{u} \right| v + \frac{1}{2}$$

3 自由度之等值位置：

$$(d) \quad xyz, x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y \bar{z}, \bar{x} y + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z,$$

$$\frac{1}{2} - x \bar{y} z + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x \frac{1}{2} - y \bar{z}, \bar{x} y z$$

$$x + \frac{1}{2} \bar{y} z + \frac{1}{2}, xy + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z$$

此等皆為由於空間羣 v_h^{16} 所有之各種復原手續而發生者也。

(v) 一單位體中所含分子數之決定

其次須決定一單位體中所含之晶體之分子數。如結晶之密度為 ρ ，分子之質量為 M ，單位體之容積為 V ，則可以

$$m = \frac{\rho V}{M}$$

之整數而表示之。是時如結晶屬於三斜格子，則

$$V = a_0 b_0 c_0 \sin \beta \sin \gamma \sin \delta$$

$$\text{但 } \frac{\delta}{2} = \frac{\sqrt{\sin\left(\frac{\alpha-\beta+\gamma}{2}\right) \sin\left(\frac{\alpha+\beta-\gamma}{2}\right)}}{\sin \beta \sin \gamma}$$

且 $\alpha \beta \gamma$ 為軸間角，

$a_0 b_0 c_0$ 為單位體之各稜。

同樣，在其他之空間格子，則

單斜格子： $V = a_0 b_0 c_0 \sin \beta$

斜方格子： $V = a_0 b_0 c_0$

正方格子： $V = a_0^2 c_0$

立方格子： $V = a_0^3$

六方格子： $V = a_0^2 c_0 \sin 60^\circ$

菱面體格子： $V = a_0^3 \sin \alpha \sin \delta'$

$$\text{但 } \sin \frac{\delta'}{2} = \sin \frac{\alpha}{2} / \sin \alpha$$

故例如 $X_2 Y_3$ 之分子數決定為 2，則 4X 原子及 6Y 原子應各佔前項(iv)所決定等值位置之一。故前記之(a)，(b)，(c)各組之等值位置，須以完全相等之原子佔領，而毫無過多或不足之現象。但 6Y 原子內，如其 2 與其餘之 4 性質稍異，則恰可以 2Y₁ 及 4Y₂ 佔領其等值位置。

如此，可能之分配方法有數種；但非由其中擇其一種正確者不可。

故須求其各等值位置相當之構造因子。例如，由於前述(a)位置之

原子而生之繞射 X 射線振幅為

$$\cos \text{ Term } A = [1 + (-1)^l + (-1)^{l+k} + (-1)^{l+k+l}] \cos 2\pi \left(\frac{k}{4} + \frac{l}{4} \right)$$

$$\sin \text{ Term } B = [1 + (-1)^l + (-1)^{l+k} + (-1)^{l+k+l}] \sin 2\pi \left(\frac{k}{4} + \frac{l}{4} \right)$$

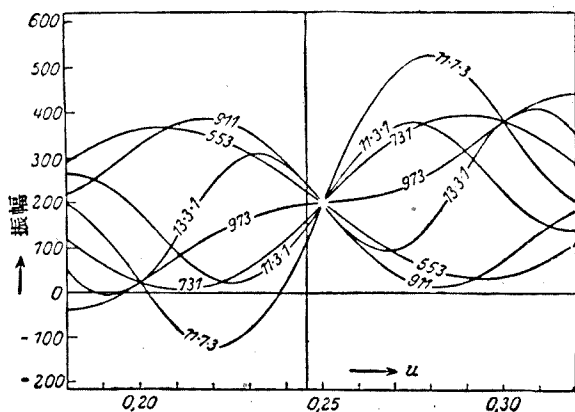
對於(c)(d)及其他,亦可同樣簡單求其振幅。

繞射本領依於成分原子之原子序數而異。即依於前述之 F 因子而異。但偏向角小於 2θ 時,假定其與原子序數成比例,亦多有效。

其次,對於分配原子於前述等值位置之數種方法,考慮各原子之繞射本領,而求構造因子 ($F^2 = A^2 + B^2$)。其中自應含有 h, k, l 。即可表示 hkl 及繞射強度之關係。然後由(ii)之 X 射線測定值中擇其適當者,由數種分配方法中除去其構造因子不適合於測定值者,最後擇出唯一之適宜方法。於是單位中原子之等值位置乃得決定。

(vi) 參數(parameter)之決定

如不決定等值之參數,則原子之位置亦不能決定。假定由於構造因子之計算,適當之數面 $(h_1 k_1 l_1), (h_2 k_2 l_2), (h_3 k_3 l_3) \dots\dots$ 之繞射強度皆變為
 次述僅關於某一參



第 155 圖

數 x 之函數。

$$I(h_1 k_1 l_1) = f_1(x)$$

$$I(h_2 k_2 l_2) = f_2(x)$$

$$I(h_3 k_3 l_3) = f_3(x)$$

.....

由是可獲各種面之繞射強度及參數之關係曲線。第 155 圖為其一例。是等曲線中，如求其適合於 (ii) 之測定值位置，則可決定參數。

其次，同樣如

$$I(h_1 k_1 l_1) = f_1(yz)$$

$$I(h_2 k_2 l_2) = f_2(yz)$$

.....

則可獲對於 2 參數之繞射強度之同高線圖。此同高線圖中，如求適合

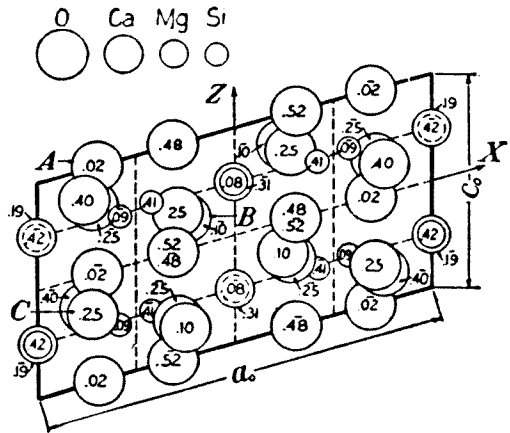
於各面之測定強度關係之位置，則 2 參數可同時決定。

是時

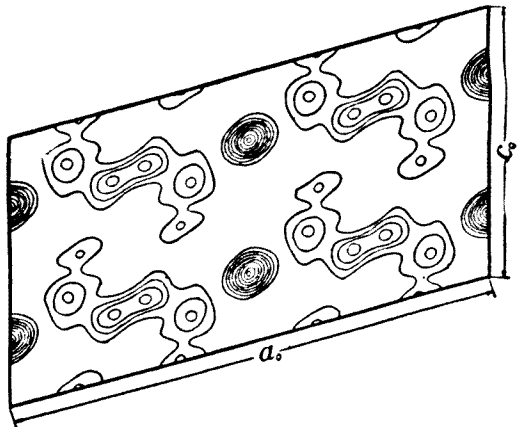
$$I(h k l) = f(xyz \dots)$$

之面自不可用，而皆須僅擇其可成二因次式以下之面。

如參數皆已決定，則原子配列完全明瞭。第 156 圖為其一例。此圖



第 156 圖 a.



第 156 圖 b.

爲使透輝石(diopside) $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 之原子配列投影於(010)面上者。其次,如已極精密測定繞射強度,則由前述對於各面之 F' 值,可計算電子密度對於某方面之變化。故如組合此等數值,則可獲投影於某面上之電子密度之同高線圖。第 156 圖 *b* 即其一例,表示與第 156 圖 *a* 相同位置之電子密度模樣。

由上記之結果,可推定原子半徑。又由多數結晶解析之測定值,亦可決定原子以正或負游子而構成空間格子時之游子半徑。參照第 39 表。

附 參 考 書

應用 X 射線化學之主要參考書如次:

Astbury W. T.	Fundamentals of Fiber Structure.	1933
Barker, T. V.	The Study of Crystals.	1930
” ” ”	Systematic Crystallography.	1930
Berthold, R.	Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung.	1930
Bragg, W. H. & W. L.	The crystalline state. Vol. 1. A General survey. (W. L. Bragg)	1933
” ” ”	An Introduction to the Crystal Analysis.	1928
Bragg, W. L.	The Structure of Silicates.	1932
Briggs, D. B.	The Study of Crystals.	1930
Broglie M. de & L. de	Introduction a la Physique des Rayons X et Gamma.	1928
Clark, L. G.	Applied X-Rays. (2nd Ed.).	1932

- | | | |
|-----------------------------|--|------|
| Compton, A. H. | Crystal Structure and Chemical Constitution. (A general discussion held by the Faraday Soc.) | 1929 |
| „ „ „ & Allison, S. K. | X-Rays in Theory and Experiment. | 1934 |
| Dauvillier, A. | La Technique des Rayons X. | 1924 |
| Davy, P. W. | A Study of Crystal Structure and its Applications. | 1934 |
| Debye, P. | Elektroneninterferenzen. | 1930 |
| Dehlinger U. & Borelins, G. | Der Metallische Zustand der Materie. (Handbuch der Metallphysik. Bd. I. Teil 1.) | 1935 |
| Dushman, S. | Hochvakuum Technik. | 1926 |
| Eggert, J. & Schiebold, E. | Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. | |
| Bd. I. | Die Röntgentechnik in der Materialprüfung. | 1930 |
| Bd. II. | Fortschritte der Röntgenforschung in Methode u. Anwendung. | 1931 |
| Bd. III. | Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen u. Materie in Theorie u. Praxis. | 1932 |
| Ewald, P. P. | Kristalle und Röntgenstrahlen (2. Aufl.) | 1934 |
| Glocker, R. | Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. | 1927 |
| Gough, H. J. | Crystalline Structure in Relation to Failure of Metals. (Especially by Fatigue) | 1933 |

- | | | |
|----------------------------------|---|------|
| Gunther, P. | Tabellen zur Röntgenspektralanalyse. | 1924 |
| Groth, P. | Elements der physikalischen u. chemischen Kristallographie. | 1921 |
| Hassel, O. | Kristallchemie. | 1934 |
| Hedges, E. S. | Chapters in Modern Inorganic and Theoretical Chemistry. | 1932 |
| Hevesy, G. | Chemical Analysis by X-Rays and Its Applications. | 1932 |
| „ „ | Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. | 1933 |
| Hillton, H. | Mathematical Crystallography and the Theory of Movements. | 1903 |
| James, R. W. | X-Ray Crystallography. | 1930 |
| John, A. St. & Isenburger, H. R. | Industrial Radiography. | 1934 |
| Keye, G. W. C. | Practical Applications of X-Rays. (2nd Ed.) | 1934 |
| Mark, H. | Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik. | 1926 |
| „ „ | Physik und Chemie der Cellulose. (Technologie der Textilfasern. Bd. I. Teil 1.) | 1932 |
| Mark, H. etc. | Physikalische Methoden der analytischen Chemie. I. Teil. Spektroskopische u. radiometrische Analyse. (G. Scheibe, H. Mark, R. Ebranberg.) | 1933 |
| Mark, H. & Wierl, R. | Die Experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronen- | |

	beugung.	1931
Marx, E.	Quantenmechanik der Materie und Strahlung. (Handbuch der Radiologie. Bd. VI. Teil 11)2. Aufl.	1934
Maugin, Ch.	La Structure der Cristaux.	1924
Meyer, F. C.	The Diffraction of Light, X-Rays, and Material Particles.	1934
Neuburger, M. O.	Röntgenographie des Eisens u. seiner Legierungen.	1928
„ „ „	Röntgenographie der Metalle u. ihrer Legierungen.	1929
Niggli, P.	Krystallographische u. Strukturtheoretische Grundbegriffe.	1928
Ostwald, W.	Röntgenoskopie und Elektronoskopie.	1935
Privault, M.	Les Rayons X Au Laboratoire.	1934
Pullin, V. E.	Engineering Radiography.	1934
Randall, J. T.	The Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids & Gases.	1934
Schiebold, E.	Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen. I. Bd. Die Lauemethode.	1932
Schoenflies, A.	Theorie der Kristallstruktur.	1923
Shimura, S.	應用X線工學	1935
Siegbahn, M.	Spektroskopie der Röntgenstrahlen (2 Aufl.)	1931
Sommerfeld, A.	Atombau und Spektrallinien. (4. Aufl.)	1924

- | | | |
|-----------------------------|---|------|
| Trillat, J. J, | Les Applications des Rayons X. | 1930 |
| Terrill, H.M. & Ulrey, C.T. | X-Ray Technology. (The Production, Measurement and Application of X-Rays.) | 1930 |
| Wien und Harms: | Handbuch der Experimentalphysik. | |
| Bd. VII. Teil 1. | Kristallographische und Structurtheoretische Grundbegriffe. (Niggli, P.) | 1923 |
| „ „ Teil 2. | Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen. (Otto, H.) | 1923 |
| Bd. XXIV. Teil 1. | Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen. (Kirchner, F.) | 1930 |
| „ „ Teil 2. | Röntgenspektroskopie (Lindh, A. E.) | 1930 |
| Wolff, F. | Einführung in die Kristallstrukturlehre. | 1923 |
| Wyckoff, R. W. C. | The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. (2nd Ed.) | 1930 |
| „ „ „ „ | The Structure of Crystals. (2nd Ed.) | 1931 |

最新化學工業大全索引說明

本索引按照王雲五氏發明之『四角號碼檢字法』排列體例如下：

(1) 單字注四角號碼及附角之號碼於本字之左；

(例) 0022₇ 高

(2) 名詞除第一字四角號碼已見該名詞上面單字用~記號代表外，
第二字取上二角之號碼於本條之上；

(例) 0022₇ 高

71~壓發電機

(3) 名詞之第三字仍依號碼順序排列，但不注號碼；

(例) 0022₇ 高

71~壓發電機

~壓變壓器

(4) 名詞之下所注數字代表頁數；

(例) 高壓發電機 454 卽第四百五十四頁。

(5) 每頁版心所列之數字，爲本頁起訖號碼。

(6) 四角號碼檢字法詳見次頁。

第二次改訂 四角號碼檢字法

王雲五發明

第一條 筆畫分為十種，各以號碼代表之如下：

號碼	筆名	筆形	舉例	說明	注意
0	頭	一	言 主 尸 尹	獨立之點與獨立之橫相結合	0 4 5 6 7 8 9 各
1	橫	一 八 八	天 土 地 江 元 風	包括橫、刁與右鈎	種均由數筆合為一
2	垂	丨 丨 丨	山 月 千 則	包括直、撇與左鈎	複筆，檢查時過單
3	點	丶 丶	六 禱 一 么 之 衣	包括點與捺	筆與複筆並列，應
4	叉	十 义	草 杏 皮 刈 大 壽	兩筆相交	儘量取複筆；如 𠂇
5	插	才	才 戈 申 史	一筆通過兩筆以上	作 0 不作 3，寸作
6	方	口	國 鳴 目 四 甲 由	四邊齊整之形	4 不作 2，厂作 7
7	角	冫 厶 ㄥ ㄣ	羽 門 仄 陰 雪 衣 學 孚	橫與垂相接之處	不作 2，ㄨ 作 8 不
8	八	八 ㄨ 人 厶	分 頁 羊 余 災 余 疋 午	八字形與其變形	作 3 2，ㄨ 作 9 不
9	小	小 ㄣ ㄣ ㄣ	尖 糸 彡 彡 彡 惟	小字形與其變形	作 3 3。

第二條 每字祇取四角之筆，其順序：

(一)左上角 (二)右上角 (三)左下角 (四)右下角

(例) (一)左上角……端……(二)右上角
(三)左下角……端……(四)右下角

檢查時按四角之筆形及順序，每字得四碼：

(例) 端 = 0123 截 = 4325 蹶 = 8789

第三條 字之上部或下部，祇有一筆或一複筆時，無論在何地位，均作左角，其右角作 0。

(例) 宣 直 首 冬 軍 宗 母

每筆用過後，如再充他角，亦作 0。

(例) 干 之 持 掛 大 十 車 時

第四條 由整個口門門所成之字，其下角取內部之筆，但上下左右有他筆時，不在此例。

(例) 囙 = 6043 閉 = 7724 關 = 7712

齒 = 4460 瀾 = 3712

附 則

【字體均照楷書如下表】

正	𠃉 ¹	𠃉 ²	𠃉 ³	𠃉 ⁴	𠃉 ⁵	𠃉 ⁶	𠃉 ⁷	𠃉 ⁸	𠃉 ⁹	𠃉 ¹⁰	𠃉 ¹¹	𠃉 ¹²	𠃉 ¹³	𠃉 ¹⁴	𠃉 ¹⁵	𠃉 ¹⁶	𠃉 ¹⁷	𠃉 ¹⁸	𠃉 ¹⁹	𠃉 ²⁰
誤	𠃉 ¹	𠃉 ²	𠃉 ³	𠃉 ⁴	𠃉 ⁵	𠃉 ⁶	𠃉 ⁷	𠃉 ⁸	𠃉 ⁹	𠃉 ¹⁰	𠃉 ¹¹	𠃉 ¹²	𠃉 ¹³	𠃉 ¹⁴	𠃉 ¹⁵	𠃉 ¹⁶	𠃉 ¹⁷	𠃉 ¹⁸	𠃉 ¹⁹	𠃉 ²⁰

II 取筆時應注意之點

- (1) 𠃉¹ 𠃉² 等字，凡點下之橫，右方與他筆相連者，均作 3，不作 0。
- (2) 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 等字，方形之筆端延長於外者，均作 7，不作 6。
- (3) 角筆之兩端，不作 7，如 '𠃉⁶'。
- (4) 交叉之筆，不作 8，如 '𠃉⁷'。
- (5) 𠃉⁸ 𠃉⁹ 中有二筆，𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 旁有二筆，均不作小形。

III 取角時應注意之點

1 獨立或平行之筆，不問高低，概以最左或最右者為角。

(例) 𠃉¹ 𠃉² 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 𠃉⁶ 𠃉⁷ 𠃉⁸ 𠃉⁹ 𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 𠃉¹² 𠃉¹³ 𠃉¹⁴ 𠃉¹⁵ 𠃉¹⁶ 𠃉¹⁷ 𠃉¹⁸ 𠃉¹⁹ 𠃉²⁰

2 最左或最右之筆，有他筆蓋於其上或承於其下時，取蓋於上者為上角，承於下者為下角。

(例) 𠃉¹ 𠃉² 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 𠃉⁶ 𠃉⁷ 𠃉⁸ 𠃉⁹ 𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 𠃉¹² 𠃉¹³ 𠃉¹⁴ 𠃉¹⁵ 𠃉¹⁶ 𠃉¹⁷ 𠃉¹⁸ 𠃉¹⁹ 𠃉²⁰

3 有兩複筆可取時，在上角應取較高之複筆，在下角應取較低之複筆。

(例) 𠃉¹ 𠃉² 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 𠃉⁶ 𠃉⁷ 𠃉⁸ 𠃉⁹ 𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 𠃉¹² 𠃉¹³ 𠃉¹⁴ 𠃉¹⁵ 𠃉¹⁶ 𠃉¹⁷ 𠃉¹⁸ 𠃉¹⁹ 𠃉²⁰

4 斜撇為他筆所承，取他筆為下角。

(例) 𠃉¹ 𠃉² 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 𠃉⁶ 𠃉⁷ 𠃉⁸ 𠃉⁹ 𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 𠃉¹² 𠃉¹³ 𠃉¹⁴ 𠃉¹⁵ 𠃉¹⁶ 𠃉¹⁷ 𠃉¹⁸ 𠃉¹⁹ 𠃉²⁰

5 左上之撇作左角，其右角取右筆。

(例) 𠃉¹ 𠃉² 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 𠃉⁶ 𠃉⁷ 𠃉⁸ 𠃉⁹ 𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 𠃉¹² 𠃉¹³ 𠃉¹⁴ 𠃉¹⁵ 𠃉¹⁶ 𠃉¹⁷ 𠃉¹⁸ 𠃉¹⁹ 𠃉²⁰

IV 四角同碼字較多時，以右下角上方最貼近而露鋒芒之一筆為附角；如該筆業已用過，則附角作 0。

(例) 𠃉¹ 𠃉² 𠃉³ 𠃉⁴ 𠃉⁵ 𠃉⁶ 𠃉⁷ 𠃉⁸ 𠃉⁹ 𠃉¹⁰ 𠃉¹¹ 𠃉¹² 𠃉¹³ 𠃉¹⁴ 𠃉¹⁵ 𠃉¹⁶ 𠃉¹⁷ 𠃉¹⁸ 𠃉¹⁹ 𠃉²⁰

附角仍有同碼字時，得按各該字所含橫筆（即第一種筆形，包括橫刁及右鈎）之數順序排列。

例如市¹ 帝² 二字之四角及附角均同，但市字含有二橫，帝字含有三橫，故市字在前帝字在後，餘照此類推。

0010₄ 主	~油之接觸分解蒸餾 270	~均勻系接觸反應速度 127	~素之通性 294
24~升壓器 457	44~莢分光攝譜儀 369	1111₁ 非	1466₁ 醋
0022₇ 高	71~灰氮之工業製造法 232	60~晶狀態 403	13~酸乙酯及其他類似酯之接觸製造 291
00~度真空儀器 461	~灰氮之製造及接觸作用 232	1164₆ 硬	~酸纖維素 292
~度真空抽氣機 463	西	24~化油工業用氫之精製 240	1529₀ 殊
10~電壓之保護 499	47~格邦高度真空分光器 490	~化油之製造 242	23~纖維組織 403
71~壓電流之發生法 454	~格邦透過分光器 485	1173₂ 裴	1611₄ 理
~壓發電機 454	~格邦真空分光器 489	10~爾定律 331	08~論火焰傳播溫度 256
~壓變壓器 455	~格邦圓筒分光器 485	1217₂ 聯	1613₂ 環
~壓蓄電池 454	60~曼波林集射式粉末法與照相機 495	80~合反應之選擇的接觸作用 138	30~之新生及鏈之延長之接觸反應 36
0023₁ 應	~曼無細縫分光器 587	1223₀ 水	1762₀ 硼
77~用X射線化學 381	1061₃ 硫	30~之吸收光譜 332	86~鉛及鉍之接觸劑 163
~用接觸劑以促進加硫劑 289	13~酸之製造 179	1224₇ 發	1771₀ 乙
~用接觸作用以抑制氫之爆發 256	1071₆ 電	14~醇工業 295	94~烯氧化為甲醛 204
~用接觸作用之油脂工業 247	17~子繞射法 579	24~射光譜 308	95~炔氧化為醋酸 209
0025₆ 庫	~子波之波長 580	90~光 319	1780₆ 負
22~利吉陰極式 474	~子波之散射 581	~光光譜之應用 323	50~接觸反應 42
1010₀ 工	~子管 473	1260₀ 副	1862₇ 酚
32~業上之接觸毒素 177	44~花光譜 312	10~電流及電壓之控制 457	91~類之加氫 252
1021₁ 元	1090₀ 不	1414₇ 玻	1962₇ 硝
50~素之氧化 195	47~均勻系接觸反應 64	10~璃之吸收光線 336	44~基苯之接觸的還原 251
1060₀ 石	~均勻系接觸反應之速度 123	1464₇ 醇	1963₉ 醑
22~炭類之液化 266		50~素之意義 294	~ 292
~炭類之氫化法 269		~素之工業的應用 294	
35~油及頁岩油之氫化 269		~素之化學組成 294	
		~素之作用 294	

2023₂ 依	~用電子繞射之細粉照相 586	60~晶面 389	2868₆ 驗
51~據波長以行光之分類 305	~用水使碳氧化 193	~晶之構造 392	40~土族金屬接觸劑 161
2040₇ 雙	~用發酵法製造有機酸 296	~晶軸 389	80~金屬接觸劑 156
77~層作用說 54	~用變器之方法 457	2510₀ 生	3010₁ 空
2091₄ 維	~用解脂素使油脂之水解作用 298	44~荷轉動油抽氣機 463	77~間羣 398
37~涅爾特陰極式 473	~用單結晶之電子繞射 589	2524₃ 傳	~間格子 397
50~拉德式連結 460	~用照相作用之測定 483	32~遞活性化能之接觸反應 25	80~氣之調節 498
2171₀ 比	~用氣體游離作用之測定 478	2600₀ 白	3014₇ 液
71~長器 380	~用光學線柵之X射線分光器 491	27~色X射線 413	24~化石炭用之接觸劑 268
2191₀ 紅	2395₀ 織	2690₀ 細	75~體發生之X射線及電子繞射 599
23~外部之吸收光譜 346	20~維組織 403	98~粉法 523	~體境界面之吸附 69
2221₄ 催	2454₁ 特	~粉法之應用 534	3040₁ 準
24~化 1	95~性X射線 411	~粉照相之解釋法 526	11~非晶狀態 403
2224₀ 低	~性吸附理論 94	~粉照相法 523	3080₆ 實
00~度真空抽氣機 461	~性吸附及接觸反應 84	2693₂ 線	75~體投影法 387
60~因次格子結晶 403	2491₁ 繞	90~光譜及週期律 317	3113₆ 濾
2273₂ 製	24~射效應之強度 444	2752₀ 物	90~光器 338
34~造石灰氮時之接觸劑 232	~射之方向 438	16~理結晶學概說 385	3210₀ 測
2290₀ 利	2492₇ 稀	72~質之構造 402	28~微計 380
77~用X射線之繞射 384	40~土族之接觸劑 165	~質吸收光線之定律 331	3216₄ 活
~用X射線之透過性 384	~有土族元素之吸收光譜 333	2824₀ 微	95~性碳 165
~用X射線之分光 384	2496₁ 結	60~量物質之接觸作用 29	~性化 10
~用X射線對於目的物之作用 384		71~原手續 385	~性化能 10
		2824₇ 復	~性中心 111
		66~器類概要 365	~性金屬之吸附量 90
		2825₃ 儀	3230₁ 遞
			25~傳體 9

3316₈ 溶	3730₈ 選	~香族化合物之氧化 210	77~膠工業中接觸作用之應用 289
02~劑及接觸劑 49	56~擇的接觸反應 137	~香族化合物加氫及還原工業 248	4796₄ 格
30~液內之接觸反應 49	3813₇ 冷		10~雷茲式連結 459
3410₀ 對	78~陰極管 470	蘭	26~得轉動油氣機 461
21~稱面 386	3814₇ 游	47~姆柏爾定律 331	4824₀ 散
~稱軸 386	17~子接觸反應 52	4423₄ 苯	24~射係數 420
~稱點 385	~子管 471	30~之加氫 248	5000₆ 中
~稱性 385	3824₇ 複	4433₁ 熱	50~毒係數 176
3414₇ 波	10~兩極整流管式連結 459	78~陰極管 469	77~間作用之接觸反應 21
71~長分光計 368	4022₇ 布	4480₁ 共	5001₈ 拉
3516₀ 油	00~康斯特德氏說 55	67~鳴作用之接觸反應 34	60~圖式連結 460
50~擴散抽氣機 465	有	4490₁ 萘	5004₄ 接
71~脂工業上接觸反應之應用 245	42~機化合物之色彩及光線之吸收 340	30~之加氫 250	26~觸 1
~脂之水解作用 245	~機化合物之接觸氧化 198	4594₇ 構	~觸劑及反應物質 8
3530₆ 連	4033₁ 志	34~造因子 448	~觸劑之製法 146
24~結法 458	44~村式普用X射線分光器 493	4600₀ 加	~觸劑作用之減衰 175
3611₇ 溫	~村式普用真空分光器 491	80~氫法 242	~觸劑表面 106
00~度對於合成氨之影響 218	~村式粉末法照相機 493	~氫用之接觸劑元素 115	~觸脂化及脫水化反應之應用 291
3712₀ 潤	4080₁ 眞	4690₀ 柏	~觸作用對於液體燃料之應用 265
37~滑油之加氫 270	30~空計 467	50~拉格法 561	~觸加氫之接觸毒素 177
~滑油之接觸合成法 271	~空設備 467	~拉格法之原則 561	~觸毒素 175
3714₇ 澱	~空管之配置及連結 468	4712₀ 均	~觸毒素之作用 175
98~粉之水解作用 293	4422₇ 芳	27~勻系接觸反應 21	~觸反應 1
~粉糖之製造 243	20~香族衍生物之加氫 254	~勻氣體接觸反應 21	~觸反應之意義 6
3718₁ 凝		4793₂ 橡	~觸氧化反應之應用 179
77~膠狀矽酸 166			

5060₀ 由	~動結晶照相法 538	6138₀ 顯	~脂肪之加氫 246
10~一氧化碳及氫以 合成汽油 278	5600₀ 拍	28~微光度計 378	~脂肪之加氫反應 235
~一氧化碳及氫以 合成燃料 277	50~拉格法之特殊例 565	6650₀ 單	~脂肪之精製 241
~一氧化碳及氫之 接觸作用以合 成高級醇類 276	5702₀ 抑	10~兩極整流管式連 結 459	~脂肪加氫用之接 觸劑 237
~一氧化碳及氫之 接觸作用以合 甲醇 271	22~制氫燃燒之理論 257	24~結晶 402	7126₂ 階
~石油類生成脂肪 酸 271	5833₄ 熬	6704₇ 吸	77~段反應之選擇的 接觸作用 137
17~乙炔以合成液體 燃料 283	35~油及乾油膠之製 造及其應用 246	28~收係數 420	7129₆ 原
60~甲烷或天然氣體 以合成液體燃 料及甲醇 281	6021₀ 四	~收界限 424	17~子配列之記載法 401
5073₂ 表	80~氫萘及十氫萘之 製造 250	~收光譜 328	~子構造及X射線 405
10~面燃燒 212	6050₀ 甲	~收光譜所受之各 種影響 329	7412₇ 助
5225₇ 靜	10~醇氧化為甲醛 205	74~附理論 64	50~接觸劑 172
10~電計之X射線分 光計 480	93~烷之氧化 207	~附作用 10	~接觸劑之應用 173
5290₀ 刺	~烷氧化為甲醛 203	~附等溫式 74	~接觸劑之意義 172
60~受效應 352	6060₄ 固	6733₆ 照	~接觸劑之特異作 用 173
5320₀ 感	30~定空中氮之工業 214	46~相乾片 365	~接觸劑之作用機 構 172
00~應起電機 454	75~體之吸附液體 103	7022₇ 防	7721₀ 阻
~應圈 455	~體表面之不均勻 性 106	21~止老化劑之應用 289	96~爆劑 45
5504₃ 轉	6066₀ 晶	7121₄ 壓	7722₂ 膠
24~動結晶法 538	20~系 392	40~力對於平衡 220	75~體金 149
~動結晶法之應用 549	6136₀ 點	7124₇ 反	~體鉑 149
~動結晶照相之解 釋法 541	17~羣 396	00~應速度及溫度之 關係 123	7722₇ 局
	20~位置之關係 220	~應速度及接觸劑 濃度 17	07~部活性化作用之 接觸反應 23
		7126₁ 脂	骨
		70~肪酸及甘油之製 造 245	22~炭 165
		~脂肪之加氫 234	

7810₇ 鹽
 13~酸之氧化 196
7821₆ 脫
 00~離作用 10
7823₁ 陰
 41~極線發光 321
8010₄ 全
 27~網製格得永擴散抽氣機 463
8010₉ 金
 50~接觸劑 160
 77~屬之接觸劑 147
8011₇ 氣
 36~、溴、碘之接觸劑 171
 氫
 08~族之接觸劑 156
 氫
 30~之精製 225
 93~燃燒抑制劑之效果 258
 ~燃燒抑制劑之性質 280
8021₇ 氫
 24~化鹼金屬之接觸製造法 229
 ~化鈉之接觸製造法 229
8022₇ 分
 90~光化學 299
 ~光化學之意義 299
 ~光光度計 371

8033₁ 無
 42~機化合物之接觸氧化 179
 ~機物之吸收光線 332
 ~機鎔鹽之吸收光譜 335
8041₇ 氮
 10~平衡 215
 30~之氧化 186
 ~之合成 214
 80~合成工業所用的接觸劑 221
8051₇ 氧
 10~、硫、碲等之接觸劑 169
 24~化之防止 198
 ~化氮時之接觸毒素 178
 ~化鈦 166
 ~化鉻 167
8060₁ 合
 53~成氮之工業方法 227
 ~成氮之綱要 215
 ~成氮之接觸毒素 178
8081₇ 氮
 19~、磷、砷、銻、鉍之接觸劑 167
8091₇ 氣
 30~密劑 468
 75~體發生之電子放射 596
 ~體液體構造之研究 592

~體之X射線繞射 592
 ~體之光譜 318
8315₆ 鐵
 87~、鈦、銻及銻接觸劑 151
 鐵
 50~接觸劑 154
8376₆ 銻
 30~之製造 297
8414₇ 鉍
 88~、鎂、鋅、鎳及汞之接觸劑 161
8416₆ 鈦
 50~接觸劑 153
8416₁ 錯
 78~鹽之生成及吸收光譜 349
8513₆ 鏈
 23~狀接觸反應 27
 ~狀接觸反應 142
 30~之中斷之負接觸反應 44
8516₆ 鈾
 10~鹽之吸光線 334
8610₆ 鉍
 08~族之接觸劑 147
 22~片 147
 ~絲網 147
 23~絨 147
 60~墨 147

8612₇ 錳
 17~及其氧化物 167
8619₄ 鎳
 50~接觸劑 151
8711₆ 鈦
 50~接觸劑 168
8711₇ 錳
 50~接觸劑 170
8712₆ 銅
 50~接觸劑 157
8713₂ 銀
 50~接觸劑 160
8716₁ 鉛
 50~接觸劑 167
 78~鹽氧化接觸劑 167
8716₄ 鉻
 86~、鉛、鎢、鈾之接觸劑 169
8822₇ 第
 00~六族元素之接觸劑 169
 10~一族元素之接觸劑 156
 ~二族元素之接觸劑 161
 ~三族元素之接觸劑 163
 ~五族元素之接觸劑 167
 40~七族元素之接觸劑 170
 60~四族元素之接觸劑 165

9021₁ 光

- 08~譜 303
- ~譜線之系 313
- ~譜線之決定 358
- ~譜之種類 307
- ~譜定量分析 360
- ~譜定性分析 358
- ~譜分析 358
- 17~及光譜 303
- 26~線之吸收 328
- 31~源 365

9080₀ 火

- 92~焰光譜 310

9381₁ 烷

- 08~族煙氧化爲脂肪酸 211

9383₃ 燃

- 94~燒理論 256

9892₇ 粉

- 23~狀 402

9942₇ 勞

- 71~厄法之照相法 510
- ~厄法 510
- ~厄法之應用 521
- ~厄照相之說明 513

X

- ~射線譜 405
- ~射線譜精細構造之應用 577
- ~射線研究室之設計 496
- ~射線研究法及其應用 502

~射線結晶解析之
代表例 601

~射線物理學概要 405

~射線儀器 454

~射線之干涉及繞射 437

~射線之化學作用 431

~射線之繞射 436

~射線之保護 500

~射線之測定儀器 477

~射線之游離作用 431

~射線之吸收散射及第二次X射線 420

~射線之照相作用 433

~射線之性質 434

~射線透過照相術 503

~射線用電機 454

~射線分光法 567

~射線分光法之應用 569

~射線管 469

