

鄭貞文編著

復興高級中學
教科書
化

學
上册

商務印書館發行



萬國原子量表 (1934)*

元素名	符號	原子序數	原子量	元素名	符號	原子序數	原子量		
氫	Hydrogen	H	1	1.0078	鈳	Ruthenium	Ru	44	101.7
氦	Helium	He	2	4.002	銠	Rhodium	Rh	45	102.91
鋰	Lithium	Li	3	6.940	鈳	Palladium	Pd	46	106.7
鈹	Beryllium	Be	4	9.02	銀	Silver	Ag	47	107.880
硼	Boron	B	5	10.82	鎘	Cadmium	Cd	48	112.41
碳	Carbon	C	6	12.00	銲	Indium	In	49	114.76
氮	Nitrogen	N	7	14.008	錫	Tin	Sn	50	118.70
氧	Oxygen	O	8	16.0000	銻	Antimony	Sb	51	121.76
氟	Fluorine	F	9	19.00	碲	Tellurium	Te	52	127.61
氖	Neon	Ne	10	20.183	碘	Iodine	I	53	126.92
鈉	Sodium	Na	11	22.997	氙	Xenon	Xe	54	131.3
鎂	Magnesium	Mg	12	24.32	銣	Cesium	Cs	55	132.91
鋁	Aluminium	Al	13	26.97	鋇	Barium	Ba	56	137.36
矽	Silicon	Si	14	28.06	釷	Lanthanum	La	57	138.92
磷	Phosphorus	P	15	31.02	鈰	Cerium	Ce	58	140.13
硫	Sulphur	S	16	32.06	鐳	Praseodymium	Pr	59	140.92
氯	Chlorine	Cl	17	35.457	釹	Neodymium	Nd	60	144.27
氬	Argon	A	18	39.944	釷	Samarium	Sm	62	150.43
鉀	Potassium	K	19	39.096	鈾	Europium	Eu	63	152.0
鈣	Calcium	Ca	20	40.08	鐳	Gadolinium	Gd	64	157.3
鈾	Scandium	Sc	21	45.10	鐳	Terbium	Tb	65	159.2
鈦	Titanium	Ti	22	47.90	鐳	Dysprosium	Dy	66	162.46
鈦	Vanadium	V	23	50.95	釷	Holmium	Ho	67	163.5
鉻	Chromium	Cr	24	52.01	釷	Erbium	Er	68	167.64
錳	Manganese	Mn	25	54.93	釷	Thulium	Tm	69	169.4
鐵	Iron	Fe	26	55.84	釷	Ytterbium	Yb	70	173.04
鈷	Cobalt	Co	27	58.94	釷	Lutecium	Lu	71	175.0
鎳	Nickel	Ni	28	58.69	釷	Hafnium	Hf	72	178.6
銅	Copper	Cu	29	63.57	釷	Tantalum	Ta	73	181.4
鋅	Zinc	Zn	30	65.38	釷	Tungsten	W	74	184.0
鋁	Gallium	Ga	31	69.72	釷	Rhenium	Re	75	186.31
錳	Germanium	Ge	32	72.60	釷	Osmium	Os	76	191.5
砷	Arsenic	As	33	74.91	釷	Iridium	Ir	77	193.1
碲	Selenium	Se	34	78.96	釷	Platinum	Pt	78	195.23
溴	Bromine	Br	35	79.916	釷	Gold	Au	79	197.2
氪	Krypton	Kr	36	83.7	釷	Mercury	Hg	80	200.61
銣	Rubidium	Rb	37	85.44	釷	Thallium	Tl	81	204.39
銣	Strontium	Sr	38	87.63	釷	Lead	Pb	82	207.22
鈦	Yttrium	Y	39	88.92	釷	Bismuth	Bi	83	209.00
鈦	Zirconium	Zr	40	91.22	釷	Radon	Rn	86	222
鈦	Niobium	Nb			釷	Radium	Ra	88	225.97
(Columbium)	Cb	41	93.3	釷	Thorium	Th	90	232.12	
鉬	Molybdenum	Mo	42	96.0	釷	Uranium	U	92	238.14

*本表以原子序數先後爲次，根據英國化學會雜誌 (Journal of the Chemical Society) 一九三四年四月所發表之原子量表編製。

145
66348
107

鄭貞文編著

復興高級中學
教科書
化學

商務印書館發行



學
上
冊



3 1760 8806 4

$C_2H_3O_2^-$	Fe^{++}	SiO_3	绿色。
ClO_3^-	Fe^{++}		琥珀色。
AsO_4^{---}	Mn^{++}		淡紫色。
AsO_3^{---}	U		黄绿色。
BO_3^{---}	Se	}	红色
CrO_4^{--}	As		
CN^-	Cr_2O_3		
$(Fe(CN)_6)^{---}$	萤石	}	乳白色
$(Fe(CN)_6)^{---}$	SuO_2		
$C_2O_4^{--}$	草		
PO_4^{---}			
SiO_4^{---}			
CNS^-			
$C_4H_4O_6^-$			

編輯大意

1. 本書編制,依照教育部最近頒行之高中化學課程標準,供高級中學校教科書之用,並作師範學校之教本及參考書之用。

2. 編者前有新時代高中化學出版,重印數十版,深蒙各校採用,並承各方教師以實地教學經驗見告,至深感佩,茲改編本書,一方保全新時代高中化學之精華,一方參酌近年實地教授者之意見,刪舊編之繁難,益以新收之材料,俾從前採用新時代高中化學者,改用本書,尤見便於教授。

3. 初中畢業生,學力不一,故說明化學現象,由淺顯平易處入手,一切定理定義,均從詳敘述,循序演進,以確立化學之基礎知識。一面將化學上主要反應,基本理論,實際應用,及最近進步情形,提綱挈領,悉予網羅,俾升學時得充分之預備知識。

4. 理論化學,陳義較深。本書所採者以說明化學反應之必要範圍爲度。如原子說·離子說·質量作用

定律·熱化學等，均述其梗概。但亦避去高等數學，俾易理解。

5. 應用化學與日常生活有密切關係，本書尤為注意。如酸鹼鹽類之製造，金屬之冶煉，燃料·染料·藥品·化學兵器及其他有機化合物之合成等，均採最新方法圖示說明。

6. 分析化學，須另定時間教授實驗。本書僅開示其原理及計算方法，俾知應用而已。

7. 輓近化學，以膠質·新榮養素·放射性物質及原子結構理論等最為進步。本書特加注意，擇最新學說之已證實者，詳為解釋，以引起研究化學之興趣。

8. 本書編輯以採用發見的教授法為主。先舉若干具體實例，而後歸納概括導出一般性質及普遍原理。全書以週期律為中心，將理論應用各方面教材，適宜配列，使前後五十二章互相啣接，而達於新物質觀，俾讀者得化學之整個觀念。（教授時如採用拙編之“原子週期表”掛圖，尤為便利。）最後殿以化學應用於戰爭之知識，使知化學與國防之關係。

9. 本書限於篇幅，記事務從簡約。如物質之製

法,祇舉現代最適用者為主,餘不備錄。又物質之性質及生成法無特述之必要者,不列專條。

10. 本書所用化學名詞,均依教育部公布之化學命名原則,有確定完善之系統。

11. 本書於每章之後各附問題若干條,使學生根據所習原理以解釋自然現象,命題概重實用,含義亦極淺顯。所有計算問題,應用數學方面,亦至為簡單,並附有答數,以資檢證。

復興高中教科書化學上冊

目 次

第一章	緒論	1
第二章	空氣 養氣 臭氧	9
第一節	燃燒	9
第二節	空氣	12
第三節	養氣	14
第四節	臭氧	17
第三章	淡氣及稀有氣體	21
第一節	淡氣	21
第二節	稀有氣體	23
第四章	輕氣 水	31
第一節	輕氣	31
第二節	水	35
第三節	過氧化氫	38

第五章	基本定律 原子 分子	41
第一節	化學反應之基本定律	41
第二節	原子說 分子說	43
第三節	原子量 分子量	45
第六章	氣體之性質	51
第一節	氣體之基礎定律	51
第二節	氣體分子之運動	55
第七章	化學式	61
第一節	分子式 實驗式	61
第二節	化學方程式	65
第八章	溶液	69
第一節	溶液之性質	69
第二節	溶質之分子量	72
第九章	食鹽 氫氧化鈉 碳酸鈉 鹽酸	77
第一節	食鹽	77
第二節	氫氧化鈉	78
第三節	碳酸鈉	81
第四節	氯化氫 鹽酸	84
第十章	鹵素及其化合物	89
第一節	鹵素	89

第二節	鹵素之氫化合物	95
第三節	鹵素之氧化合物	97
第十一章	質量作用定律	101
第十二章	電化學	105
第一節	離子說	105
第二節	電解	108
第三節	離子說之應用	110
第十三章	硫及其化合物	113
第一節	硫黃	113
第二節	硫化氫	116
第三節	硫之氧化物	119
第四節	硫之酸類	123
第五節	硫之碳化合物	129
第六節	氧族元素	130
第十四章	熱化學	133
第十五章	氮之化合物	141
第一節	氮之氫化合物	141
第二節	氮之氧化物	144
第三節	氮之含氧酸	149
第四節	氰 氰酸	153

第五節	空中淡氣取留法	156
第十六章	磷及其化合物	161
第一節	磷	161
第二節	磷與氫及氯之化合物	164
第三節	磷之氧化物及含氧酸	167
第十七章	砷銻鉍及其化合物	173
第一節	砷及其化合物	173
第二節	銻及其化合物	176
第三節	鉍及其化合物	181
第十八章	固體之性質	185
第十九章	矽及其化合物	189
第一節	矽	189
第二節	矽之化合物	190
第三節	窯業	192
第二十章	碳及其氧化物	197
第一節	碳	197
第二節	碳之氧化物	199
第二十一章	燃料	205
第二十二章	碳化氫	211
第一節	飽和碳化氫	211

第二節 不飽和碳化氫	218
第三節 環狀碳化氫	224
第二十三章 醇 醚 醛 酮	231
第一節 醇	231
第二節 醚	240
第三節 醛 酮	242

可看的书, 和参考书.

西洋科学史 — 在科学丛书 美国 志英著, 尤佳亨译. 商务.

(国) 化学名人传 (上, 下) 哈耶著, 沈昭文译.

(国) 化学发展史 — 董嘉猷编.

(国) 化学小史 — 程翰章, 李缙祉著.

化学故事 — 登田善良著, 郭振乾等译. 百科小丛书

“哲人之石”不特可使金變成黃金，而且人類飲之，也可以增加健康，也可以做為延壽御死的靈藥，愚腐的人飲之，又之即可以變成智慧的人，可惜至今還未研究呢！——化學改革

復興高中教科書

化 學

第一章 緒論

化學上最重之說，發見于5世紀前，有希臘 Empedocles 根據古方士者，謂金之四元素，氣、土、水、火。

§1. 化學之起源。

人類有^{1.}二大欲望，曰富與壽是也。因欲致富，故思

點石成金；因欲求壽，故思煉丹卻死。道家術士研究於

下，帝王僧侶提倡於上。中古之世，煉金術(alchemy)遂

(13-14)世紀

盛極一時。①

此術之起，由於片面觀察及誤解學理而成，並利用世人怕利之

其後雖哲人之石(philosopher's stone)終不可得，而

金屬提煉之法則傳；不老之方迄莫能知，而藥石療病之

功漸著。② 玄妙神祕之化學(chemistry)，遂依附醫藥治

① 煉金術家在歐洲以 Gēber (八九世紀時亞拉伯人)，中國以魏

伯陽(漢時)葛洪(晉時人)為最著名。

Georg Agricola (1490—1555) 為冶金化學之祖，瑞士人 Paracelsus (1493—1541) 為醫藥化學之祖。



金，而為世人所注意矣。

§2. 化學之獨立。

先期
知識以自培根大科學家(Francis Bacon 1561-1626) 治學，倡歸納以代演繹，斥玄想而崇經驗，一般自然科學(natural science)之研究法，為之一新。

大化學
波義耳Robert Boyle 1627-1691繼起，以為化學之價值在探討真理而不囿於致用；研究之方法在根據實驗而不依於冥想。於是化學始脫離醫學工業之奴僕，與天文物理並列為自然科學之一分科。

近世化學始於18世紀之末葉

§3. 定律；假說；學說。

化學之研究，從觀察自然現象入手。自然現象不隨時地而異，同一原因常生同一之結果，稱為自然現象之恆一性(constancy of natural phenomena)。『觀察恆一性之自然現象，綜括而表示之，稱為定律(law)』。在未發見不同之新現象以前，永可適用。

假說
研究化學之目的，不以觀察現象為滿足。常進一步探究現象之所由起，而求其相互之關係。故設假說(hypothesis)以說明類似之種種現象。如多數不生矛

盾，則其確度益增，終稱學說(theory)。在未發見更切當之說明以前，永可適用。

§4. 化學變化;物理學變化。

物質(substance)之變化(change)可分兩種：如溶解、蒸發昇華等形態雖變而本質不變者，稱為物理學變化(physical change)。如燃燒、發酵、腐敗等不特形態變化而本質亦變者，稱為化學變化(chemical change)。化學變化常隨物理學變化而起，故當物理學變化之際，須精密觀察有無化學變化伴之而生。

§5. 純物質混合物。

欲觀察化學變化，須用純粹(pure)之物質，加以實驗。欲知物質純粹與否，於檢查色、臭、比重、硬度、融點、沸點、結晶形、溶解度等物理學性質之外，並須用適當試藥以檢查其化學性質。純粹之物質各部分均呈同一之性質，稱為均態(homogeneous state)。在同一狀況之下，大多數之比重、比熱、融點、沸點等物理學性質，常呈同一之值。如含有多少雜質，則此等性質略生變化；雜質少時，稱為不純(impure)，多時稱為混合物(mixture)。

定式？
學說？

1. 後之純粹？
2. 怎樣可以知物？

3. 均態？
4. 何謂？
5. 同一狀況？
6. 物性性質？

§6. 物質之精製

定義 除去物質中之不純部分，稱為精製 (purification).

方法 通常所用之方法如下：四種。

(1) 再結晶 (recrystallization) 精製固體時用之。

通常於高溫度之下，製此物質之飽和溶液，冷卻之使析出溶質，所得之結晶，經過 ¹濾 ²洗滌 ³乾燥而後用之。

(2) 昇華 (sublimation) 精製昇華性之固體時用之。

(3) 分餾 (fractional distillation) 精製液體時用之。

利用沸點之差異，使混合液體分離而集不同之受器中。

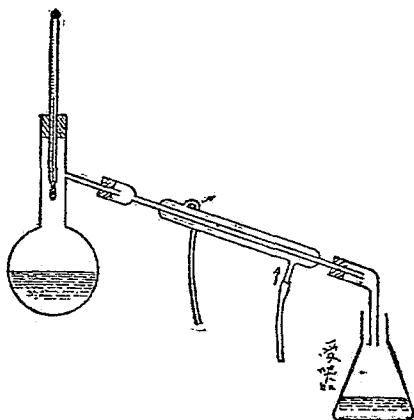


圖 1. 實驗室之蒸餾裝置

(4) 吸收 (absorption). 精製氣體時用之。從混合氣體之性質，用適當之洗滌液或吸收裝置除去所混之氣體。

如用上述方法尚不能得純粹之物質時，則須用化學藥品使之分解，或生沈澱，分離而精製之。

§ 7. 化合物;單質;元素.

純粹之物質可分兩種：如純粹之一氧化汞，加熱則生養氣與水銀，此二成分 (component) 亦各為純粹物質。此種物質稱為單質 (simple substance)。其所含之假想的素質，稱為元素^① (element)。反之如將水銀在空氣中加熱，則氧化而生一氧化汞，所生之新物質，完全與成分不同。此種物質，稱為化合物 (compound)。單質由同一之元素而成，化合物則由二種以上之元素而成。物質之種類雖多，而認為組成此等物質之元素則甚有限。今日確知之元素，不過九十有二而已。

§ 8. 分子;原子;質子;電子.

化學家為說明純粹物質所以有同一性質之故，乃創假說，以為物質由同一性質之粒子 (particle) 而成。組成化合物之粒子，稱為分子 (molecule)。組成元素之粒子，稱為原子 (atom)。

更就各種原子研究，知其終極實由兩種帶電之粒子而成。帶陽電者稱為質子 (proton); 帶陰電者稱為電子 (electron)。故質子與電子實為萬物之本原。

① 如養氣為單質，而所含之氧則為元素，但元素有時亦表單質。

§ 9. 主要之化學變化。有四種。

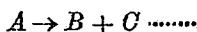
化學變化主要之種類如下：

實驗
定義 (1) 化合 以硫黃末與鐵粉相混，加熱則生性質全異之一硫化鐵。如此，甲物質與乙物質生化學變化而得丙物質時，稱為化合(combination)。以式表之如下：

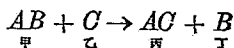


由人工使成分化合而得新物質之法，稱為合成(synthesis)。

實驗
定義 (2) 分解 置氯酸鉀於試管中強熱之，則發生氧氣而餘氯化鉀。如此，甲物質受化學變化而分為乙、丙諸物質時，稱為分解(decomposition)。以式表之如下：

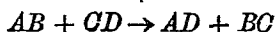


實驗
定義 (3) 取代 將新磨小刀浸於硫酸銅之水溶液時，則銅附著於小刀表面，而刀質之鐵則入於溶液之內而生硫酸鐵。如此，甲物質中之某一成分被乙物質所代替而成丙物質，同時他一成分(丁)遊離時，稱為取代(substitution)。以式表之如下：



實驗 (4) 複分解 滴硝酸銀於食鹽之水溶液則生白濁，因硝酸銀與氯化鈉分解而生氯化銀與硝酸鈉，氯化銀

難溶於水，故呈白色之沈澱也。| 如此，甲乙兩物質各自¹分解復²化合而成丙丁兩物質時，稱為複分解（double³ decomposition⁴）。以式表之如下：



§ 10. 化學之分類。

化學之目的，在¹研究物質之化學變化，明²其相互之關係，發³見支配自然之定律，以竟⁴致知窮理之功，考⁵求征⁶服自然之方法，以達⁷利用厚生之道。| 故化學大別可以⁸分⁹為純正化學（pure chemistry）與應用化學（applied chemistry）。

純正化學又可分如下：

(1) 理論化學 (theoretical chemistry) 亦稱¹物理化學 (physical chemistry)，以²研究化學變化之原理，而發³見⁴其律則為目的。

(2) 無機化學 (inorganic chemistry) 研究各元素及¹碳素化合物以外各物質之²性質與其變化。

(3) 有機化學 (organic chemistry) 研究¹碳素化合物之²性質與其變化。

(4) 分析化學 (analytical chemistry) 檢¹驗物質之²成³分。

目的. ^{2.} 測定物質之組成 (composition), 以 ^{目的 1.} 證同 (identification) 或 ^{2.} 辨異.

3) 應用化學範圍甚廣, 主要者如工業化學 (industrial chemistry) 農業化學 (agricultural chemistry) 醫化學 (medical chemistry) 藥化學 (pharmaco-chemistry) 等.

問 題

1. 化學變化與物理學變化之區別何在? 試舉例說明之.
2. 試作下列各名詞之定義: (a) 純物質; (b) 混合物; (c) 化合物; (d) 單質; (e) 元素.
3. 主要之化學變化有若干種? 試各舉其名稱, 並作簡單之解釋.
4. 精製物質之方法有幾?

第二章 空氣 養氣 臭氣

第一節 燃燒

§ 11. 燃素說.

化學變化之中,最早引人類之注意者,當推燃燒 (combustion). 星星之火,可以燎原;愚者驚其神偉,而興信仰之心;智者歎其玄妙,而動研究之念. 德國化學者斯坦爾 (Georg E. Stahl 1660-1734) 氏以為物質之所以能燃,因其中含有燃素 (phlogiston) 之故,燃素逸出,則呈燃燒之現象. 此種假說,稱為燃素說 (phlogiston theory). 占當時化學理論之中心.

然驟觀燃燒之現象,雖似物質喪失,其實則變為他種之新物質而無增減. 故燃燒者,特發熱與光之化學反應 (chemical reaction) 而已.

§ 12. 質量常住定律.

取黃磷一小片,以濾紙拭乾,置於約 250 c. c. 之圓底燒瓶中,以橡皮塞密閉之,秤量後,自外加熱使磷發火. 燃燒後俟

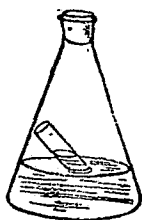


圖 2. 質量常住
定律之試驗

冷再秤。前後質量不生變化。

盛碘化鉀溶液於小管，而置於盛有昇汞之三角燒瓶 (Erlenmeyer's flask) 內，加栓傾倒，使兩液相混，則生二碘化汞之沈澱，而重量不變(圖 2)。

由種種實驗，知無論經何種化學變化，在實驗範圍內，反應之前後，原物質與生成物質之總量一定不變。稱為質量常住定律 (law of conservation of mass)。^①

§ 13. 發火點.

就各物質觀察其燃燒之程序，則見物質之一部分，必先被熱至相當溫度以上而後發火。此溫度稱為物質之發火點(ignition point)。

發火點因物質不同。通常溫度愈高，則化學反應進行愈速。

空氣與可燃物接觸，在常

空氣中之發火點				
黃 磷	紅 磷	硫 黃	木 炭	普通可燃物
35°-60°	260°	255°	350°-550°	500°-650°

溫雖亦可致燃燒，然其速度極緩，故不能見。加溫則被

① 據相對性原理，質量在理論上亦可變。但在可以實驗之程度內，則無變化。

熱之處先達發火點而燃，而後鄰接之部分亦漸受熱繼續燃燒。

§ 14. 焰.

燃燒之際常見有焰 (flame) 發生。通常二種氣體相遇繼續起發熱反應時，則生焰。

木炭燃時，碳素不成氣體，故不生焰。蠟燭燃時，蠟先融為液體，由燭心引上，化為氣體而後發火，故生焰。

		燃燒物	生成物
燃燒	生 焰	酒精	二氧化碳, 水蒸氣
		石油	二氧化碳, 水蒸氣
		蠟燭	二氧化碳, 水蒸氣
		煤氣	二氧化碳, 水蒸氣
		硫黃	二氧化硫
	不生 焰	炭	二氧化碳
		黃磷	五氧化二磷
		紅磷	五氧化二磷

蠟燭之焰，大體由三部分而成：最內部暗黑，周圍最明，最外部則幾無光（圖 3）。

如用細管插入最內部，導出氣體，點火，仍可燃燒。如用石綿紙或蒸發皿速入焰中，取出，則見最明之部分有煤附著。蓋因空氣

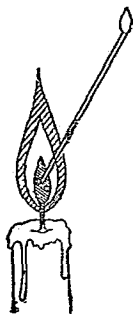


圖 3. 燭焰

之供給不足，蠟僅被分解而成炭粒而已。最外部則完全燃燒。如以濕紙或火柴插入各部，則見最內部溫度最低，最外部溫度最高。

第二節 空氣

§ 15. 燃燒說.

試就燃燒之現象嚴密觀察，則見被燃燒之物質重量反增。法人拉瓦節(Lavoisier)氏實驗硫·磷·鉛·錫等燃燒之結果，否認燃素逸出之說，以為係與空氣之一部分結合，而倡燃燒說(combustion theory)，初不知其為何物也。

§ 16. 空氣之二主要成分.

適英人普里斯特利(Priestley)於1774年將氧化物加熱，發見一種氣體，助燃之力甚強。稱為良空氣(good air)。拉氏聞之，由實驗知此氣為空氣之一成分。

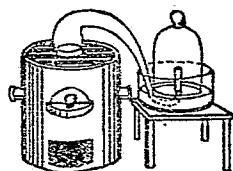


圖 4. 拉氏實驗

拉氏實驗 置一定量之水銀於曲頸甌(retort)內，使其前端伸入倒罩於水銀槽上之玻璃鐘中(圖 4)。將曲頸甌久熱，則甌中水銀變成紅色，槽中水銀昇入鐘內約占全空氣容積之 $\frac{1}{5}$ 。所餘之氣體不能支持燃燒，如以白鼠置

於其中，立即窒息以死。次將紅色水銀強熱，則放一種氣體，性質與普氏所謂“良空氣”相同。且此氣體之容積，與鐘內水銀上昇之容積相等。

由上實驗，知空氣含有兩種成分，其性質完全不同。前者稱爲養氣(oxygen)，後者稱爲淡氣(nitrogen)。燃燒乃物質與養氣化合時所生之現象，故重量反增。自養氣發見，而稱霸一時之燃素說始破。

§ 17. 空氣之組成。

由實驗測定之結果，知空氣中所含養氣與淡氣之百分組成如右。

	養 氣	淡 氣
體 積 比	20.81	79.19
重 量 比	23.01	76.99

空氣於養氣淡氣外，尚含有氫等稀有氣體及分量不定之碳酸氣水蒸氣等，又有塵埃細菌之類，混存其中。

§ 18. 空氣之液化。

氣體受甚強壓縮後，使自細孔噴出，則急速膨脹而溫度降下。林德(Linde)氏依據此理，用特殊之機械，反覆使空氣冷縮，終成無色之液體，稱爲液態空氣(liquid air)。

液態空氣於 -190° 沸騰。通常盛於二重壁之真空瓶(vacuum flask)中以供使用。

第三節 養氣

序：8 O: 16.000 價：II, IV 1升重： 1.429 克 融點： $-218^{\circ}.4$
 沸點： -183° 臨溫： $-118^{\circ}.8$ 溶解度(水 8°)：4% 容
 ！？

§ 19. 養氣之存在.

養氣 O_2 爲無色無臭無味之氣體，在地球上存量最多；以遊離狀態就容量言約占空氣 $\frac{1}{5}$ ；以化合狀態就重量言約占水 $\frac{8}{100}$ 及地殼 $\frac{1}{10}$ 。生物體中含量亦多。化合力甚強。碳素之外以氧之化合物爲最多數。

§ 20. 養氣之製法.

(1)工業法 工業上以液態空氣爲原料，利用沸點之差，使淡氣先行揮發而餘養氣。而後將所得養氣加 100-150 氣壓之壓力，裝入鋼製圓筒以販於市。

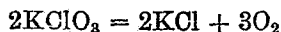
(2)實驗室法 實驗室中通常用氯酸鉀(potassium chlorate)爲原料。獨用氯酸鉀加熱，則於 358° 熔融，約至 370° 始分解而生養氣：



所生過氯酸鉀於 600° 以上分解：



如預加約 $\frac{1}{4}$ 量之二氧化錳而後熱之，則於 200° 附近，氯酸鉀便完全分解(圖 5)：



由此法製造養氣之際，氯化鉀之一部分分解而生微量之綠氣。故欲得純粹之養氣時，當使通過於滿盛蘇打石灰 (soda lime) 之塔，將綠氣吸收。

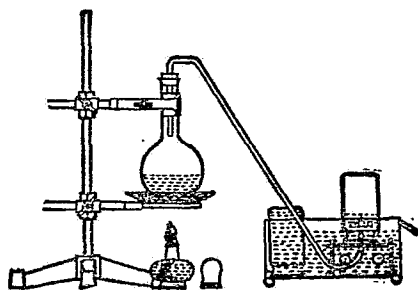


圖 5. 製養氣

近時常使用簡易養氣發生劑以製養氣。此劑以氯酸鉀為主成分，其組成如次表。盛此劑於罐中，穿小孔加熱，導所生之養氣於壓力筒，則得壓縮養氣。

成分	氯酸鉀	三氧化二鐵	鐵粉	碳酸鐵	二氧化矽	一氧化汞	氯化鎂
%	78	7	5	3	1.7-2	0.3	0.0025

§ 21. 觸媒.

如將二氧化錳加以強熱(600°),亦能分解而生養氣:



但與氯酸鉀共熱,則唯氯酸鉀於 205° 分解,而二氧化錳不過促進其反應而已. 如用銅·鐵·鉛等之氧化物或白金黑以代二氧化錳,亦得同一之結果. 反之如用食鹽·砂等,則分解困難.

凡一物質對於他物質之反應,能使其速度發生變化而自身不受影響者,稱為觸媒(catalyzer). 因觸媒存在時所行之反應,稱為接觸反應(catalytic reaction). 觸媒之中,如二氧化錳·白金黑(platinum black)等對於氯酸鉀能促進其反應之速度者,稱為正觸媒(positive catalyzer). 如食鹽·砂等對於氯酸鉀能減退其反應之速度者,稱為負觸媒(negative catalyzer).

§ 22. 氧化.

炭·磷·硫·鈉·鎂·鐵等多數物質,在養氣中燃燒甚烈. 燃燒為物質與養氣化合之現象,早經證明. 凡物質與養氣化合之反應,稱為氧化(oxidation). 所生之化合物,稱為氧化物(oxide). 元素相互化合之力,稱為親和力

(affinity). 氧之親和力甚強,一切元素,除稀有氣體之外,幾於均生氧化物. 凡用爲氧化之物質,稱爲氧化劑(oxidizing agent). 重要之氧化劑如下:

氯酸鉀 重鉻酸鉀 高錳酸鉀 硝石 硝酸
過氧化氫 過氧化鈉 二氧化鉛 臭氣 綠氣
溴 碘等

§ 23. 亨利定律.

在零度一氣壓之下,水100升僅能溶解4.89升之養氣. 溫度愈高則溶解度^①(solubility)愈減,壓力愈大則溶解度愈增. 凡在恆溫之下,氣體之溶解度與壓力爲正比例. 稱爲亨利定律(Henry's law).

熔融之銀,約能溶解10容量之養氣,冷時則急速放出而沸騰. 此種現象,稱爲散花(spitting).

第四節 臭氣

§ 24. 臭氣之發見.

1785年凡馬龍(Van Marum)於迴轉起電之際,發覺有特種臭氣. 1840年申拜因(Schönbein)證明其爲一

① 氣體之溶解度,通常以一容之液體所溶之氣體容積表之.

種氧之化合物，稱為臭氧 (ozone) O_3 。

§ 25. 臭氧之製法。

燃燒黃磷或分解高錳酸鉀之際，雖亦發見臭氧；但通常則利用無聲放電製之。即用 7000-7400 伏特高壓之電使於乾燥養氣中，不生火花，無聲放電，則生臭氧。

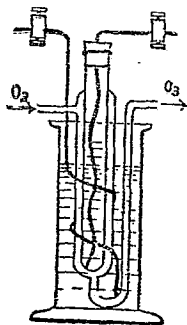


圖 6. 臭氧發生器

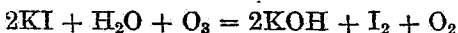
通常所用臭氧發生器(圖 6)，盛稀硫酸於器之內外冷卻之，送入養氣或空氣，由感應圈線使繼續無聲放電。

§ 26. 臭氧之性質。

臭氧為無色氣體，有刺激性之特臭。空氣中如含有 50 萬分之一，即能聞其臭。如以液態空氣冷之，則成濃青色之液體(沸點 -112°)。易溶於水而呈不快之味及臭。又易為松脂油所吸收。

化學性質似養氣，而更猛烈；故可為強氧化劑。於水分存在之處，能將磷·硫·砷·氮等氧化而成磷酸·硫酸·砷

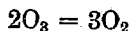
酸硝酸等。又能將銀氧化成黑色之過氧化銀 (silver peroxide) Ag_2O_2 。碘化鉀溶液與臭氧作用，則碘遊離：



故用碘化鉀澱粉紙^①可以檢驗臭氧，因遊離之碘與澱粉作用而呈藍色故也。^② 藍澱溶液遇臭氧則漂白而褪色，故可用為漂白劑與殺菌劑。

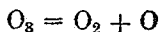
§ 27. 同素異形物。

將臭氧加熱，則分解而生養氣。測其容積，增加 $\frac{1}{2}$ 。故知臭氧之分子式為 O_3 ，亦為氧之一種單質。



凡由同一元素所成性質不同之物質，稱為同素異形物 (allotropic substance)。

臭氧氧化他物之後，常生同容之養氣。故知其分解如下：



凡由化學反應初生之原子狀態，稱為初生態 (nascent state)，化合之力甚強。臭氧之氧化力所以強於普

^① 碘化鉀與澱粉混合溶液所塗之紙。

^② 但綠氣·亞硝酸亦呈同樣之反應。最新檢驗臭氧用雙二甲氨基苯基甲烷 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 試紙，呈紫色。

通之養氣者,以其易分解爲初生態之氧故也。

問 題

1. 何謂質量常住定律?
2. 試述燃燒時發生火焰之理,及火焰發光之條件.
3. 試述養氣之製法及性質.
4. 何謂同素異形物?
5. 試述臭氧之製法及功用.

第三章 淡氣及稀有氣體

第一節 淡氣

序:7 N:14.008 價:I,II,III,IV,V 1升重:1.2506克 融點: $-209^{\circ}.86$
沸點: $-195^{\circ}.8$ 臨溫: $-147^{\circ}.1$ 溶解度(水, 8°): 2%容

§ 28. 淡氣之存在.

淡氣 N_2 以遊離狀態約占空氣 $\frac{4}{5}$. 化合物則有智利硝石·氮·硝酸等重要之工業原料品. 並占動物體之大部分. 食物之主要成分蛋白質中含氮約15-18%,為生物界必需之元素.

§ 29. 淡氣之製法.

(1)由空氣分離之法 由空氣中除去養氣,則得淡氣. 除去養氣之法如下:

(a)燃磷於閉器之中.

(b)導通過於濃氨水之空氣於灼熱銅片之上.

(c)導空氣於浸有銅屑之碳酸銨之氨溶液.

碳反應而生氰氣。由是觀之，氮本富有化合能力，特因淡氣原子間 $N \equiv N$ 相互之結合力甚強，故不活潑已耳。

第二節 稀有氣體

§ 31. 氦族元素.

氦 He· 氖 Ne· 氬 A 等稀有氣體元素，稱為氦族元素 (helium family elements).

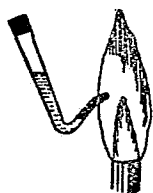
名稱	符號	序	原子量	1 升之重量	
氦	He	2	4.002	0.1785克	He
氖	Ne	10	20.183	0.9002	
氬	A	18	39.944	1.7824	Ne
氪	Kr	36	83.7	3.708	
氙	Xe	54	131.3	5.851	A
氡	Rn	86	222.	9.73	
					Kr
					Xe
					Rn

此等元素均由單一原子成一分子，與輕氣養氣等普通之氣體不同。與一切元素之原子，無化合之能力，故稱為不活性元素 (inactive elements).

§ 32. 光譜分析.

一切元素各發特有之線光譜 (line spectrum) 或帶

光譜(bond spectrum),故測定光譜中之線或帶之位置,可



以判定係何元素。由光譜而檢出或鑑識元素之法,稱為光譜分析(spectral analysis):

欲行光譜分析,須用適當裝置,使之發光。其法不一。

如為金屬之氯化物,則加鹽酸於其溶液,如圖 7 盛於玻璃管中,插入白金絲於其前端,使與焰接觸,則溶液由尖端吸出,被熱而發焰光。如為氣體,則導入普呂刻(Plücker)管(圖 8)使之放電,而觀察所發之光。金屬則用為電極,通電使成電弧而觀察之。

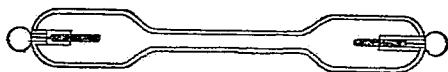


圖 8. 普呂刻管

光由三稜柱 (prism) 分解而後觀察。玻璃製之三稜柱能吸收紫外線,故欲檢此部分,須用石英製或螢石製之三稜柱。用三稜柱以分光之裝置,稱為分光鏡(spectroscope)。其中由劃度而能即知其波長者,稱為分光計(spectrometer)。肉眼以外有時照相以供觀察,所用

之照相機，稱爲分光照相機(spectrograph)。

§ 33. 氬族元素之發見。

卡汾狄士氏將空氣由電花作用所生之一氧化氮，使鹼類吸收之，最後得不變化之氣泡，但因其量過少，不會注意。1894年累力卿 (Lord Rayleigh) 就種種氣體研究其比重，發見由空氣除去養氣碳酸氣等所製之淡氣，與由硝酸及氮等所製之淡氣，在標準狀況，1升之重量間，有如下之差。

1 升淡氣之重量
由空氣製出者 = 1.2571 克
由化合物製出者 = 1.2507 克
差 = 0.0064 克

以爲係由同素異形物所致。

拉姆則 (Ramsay) 氏不以爲然，疑有較重之未知氣體混於其間。因加熱之鎂有與淡氣化合之力，乃反覆使空氣通過其上，而各測定其比重。其結果比重逐漸增高，終達於19而一定。其量約有100立方厘米。對於綠及紅之部分發生光譜線，終確定爲新元素。因其性質極不活潑，命名爲氬(argon)。

拉氏又探究自然界上含氮之種種礦石，取當時認

爲問題之克里甫石 (cleveite)① 與硫酸共熱，而得氣體。比重僅爲輕氣之 2 倍，由光譜分析之結果，發見有稍異於鈉之一種黃線。且與太陽之霧圍氣中所發見之“日素”一致，亦爲地球上之一種新元素，仍稱爲氦 (helium)。

拉氏疑氦與氫之間，尙有其他元素存在。更由 7 種隕石 150 種礦物及溫泉等加以探究，均無所得。當時液態空氣已供實用，拉氏蒸發液態空氣而檢查最後所餘之物質之光譜。其結果於綠與黃部分之間，發見未知之線，確定其原子量爲 83，亦爲一新元素，命名爲氪 (krypton)。

其後空氣液化之裝置日益發達，易得多量之液態空氣，復由其中發見原子量爲 20 之氖 (neon) 及氙 (xenon)。

§ 34. 氦 He.

氦爲輕氣以外最輕之氣體，於絕對溫度 4° 沸騰，於壓力 0.02 毫米下蒸發之，可得 $0^{\circ}.82$ (絕對溫度)，爲人力所能達之最低溫度。氦產於天然燃氣之中。美國石油坑中所發生之天然燃氣中含有多量之氦，現由工業

① 先是 Hillebrand 氏研究鉍礦，溶克里甫石於酸，發生一種氣體，光譜分析結果認爲淡氣。

採之,以供飛艇之用。

§ 35. 氖 Ne; 氫 A.

氖及氫俱由液態之空氣分離,可代淡氣,以供充滿電池之用。今廣告燈玻管中都盛以氖,即俗稱氖燈是也。此項氖燈之光,不為霧所遮隔。

§ 36. 大氣之組成。

圍繞地球全部之氣體,稱為大氣 (atmosphere)。大氣從距地之高度可分為三層(圖 9): 用氣球測定溫度

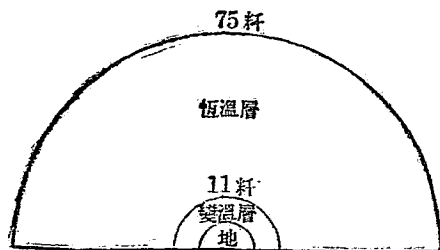


圖 9. 大氣之層

之結果,自地上至 11 仟米之間,愈高溫度愈降,稱為變溫層 (troposphere)。自 11-75 仟米之間,溫度不變,稱為恆溫層 (stratosphere)。自 75-220 仟米之間為第三層。

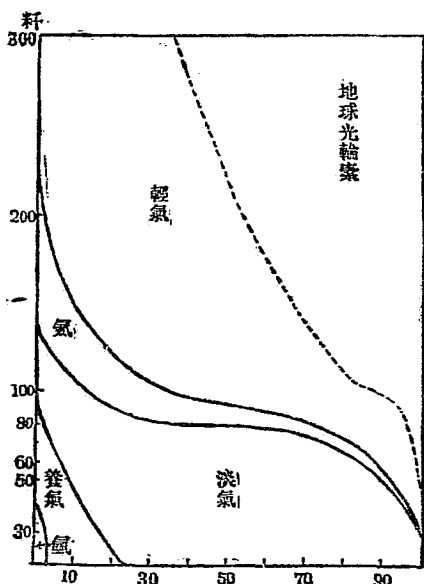


圖 10. 大氣之組成

變溫層之間，各種氣體因氣流而其成分混合為一。恆溫層以上，密度小者上浮，大者下沈。各高度間大氣之組成如圖 10 所示。

即氫居最下層，漸次為氧氣與氮氣，而氬與輕氣居最上層。更高則於輕氣之外，尚

有假想的氣體存在，稱之為地球光輪索(geocoronium)。初以為係存於天體間之一種新元素，輒近否認其說，以為係荷電之固態之氮，迄未能定。茲就空氣 1 立方米中各成分元素之體積示之如下：

元素	N	O	A	H	Ne	He	Kr	Xe
體積	780.3 ^升	209.9	9.37	0.1	0.018	0.0054	0.00005	0.000006

問 題

1. 試述淡氣在大氣中之重要性。
2. 試述氮及氖在今日國防及工業上之功用。
3. 試述大氣之組成。

第四章 輕氣 水

第一節 輕氣

序: 1 H: 1.0078 價: I 1升重: 0.08987克 融點: $-259^{\circ}.14$
沸點: $-252^{\circ}.7$ 臨溫: $-239^{\circ}.9$ 溶解度(水 8°): 2%容

§ 37. 輕氣之存在及發見.

輕氣 (hydrogen) H_2 爲無色無臭無味之氣體. 雖亦以遊離狀態存於天然界中,但其量甚稀. 與氧化合爲水,多量存於地球之上. 生物體內含量亦多.

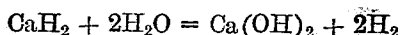
投鐵於硫酸,則生可燃性之氣體,古時早已知之. 至1766年卡芬狄士(Cavendish 1731-1810)始證明由鐵·鋅等金屬與稀硫酸或稀鹽酸作用所生之氣體,確爲一種物質,而且燃則生水,但當時仍稱可燃空氣 (inflammable air), 1783年拉瓦節始錫今名.

§ 38. 輕氣之製法.

(1)工業法 工業上如合成氨氣,硬化油脂,及充盛

飛艇,多用輕氣. 主要之製法如下:

- (a) 電解食鹽製綠氣及氫氧化鈉時副產之.
- (b) 於 100 氣壓使水蒸氣與紅熱之鐵作用而製之.
- (c) 由水煤氣(一氧化碳與輕氣之混合物)分取之.
- (d) 以水分解氫化鈣.



- (e) 使矽鐵齊與氫氧化鈉溶液作用而製之.

(2) 實驗室法

(a) 稀酸與金屬作用 加鋅鐵錫鋁等金屬於稀酸

則生輕氣,蒸發其液則得鹽. 例如注稀硫酸於鋅,則得輕氣與硫酸鋅. 使錫或鋁與稀鹽酸作用,則得輕氣與二氯化錫或氯化鋁.

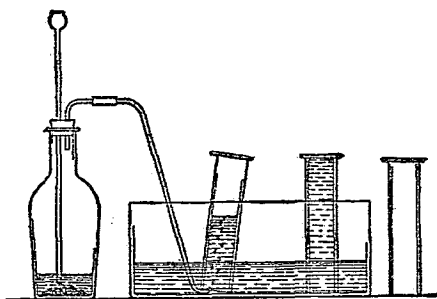
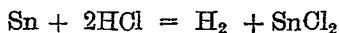
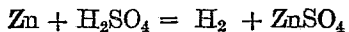


圖 11. 輕氣之製法



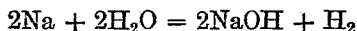
即以金屬取代酸分子中之氫原子,使成氣態之輕氣遊

離而出。

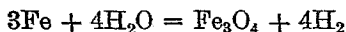
金·銀·汞等對於酸不呈同一之作用。但以此等金屬與鋅鐵等易受酸類作用之金屬接觸，則能促進鋅鐵等對於酸類之反應而發生輕氣。如酸濃不含水，則全不作用，或生他種之反應。例如濃硫酸與鋅，冷時幾不作用，熱之則生硫化氫：



(b)水與金屬作用 凡與稀酸作用能生輕氣之金屬，皆能與水分子中之氫取代。鈉·鉀與稀酸作用甚劇，故遇冷水亦能發生輕氣。鎂·鋅須遇沸水始能作用。但與他金屬接觸之時，則能促進其反應。故將鐵·鎳·鋅·錳等粉末混合投於水中，即在冷時亦劇烈作用。此等金屬與水反應之際，水分子中之氫非全部為金屬所取代，一部分成金屬之氫氧化物存於水中。

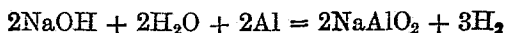
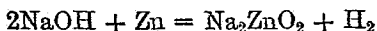


鐵·鋅·鎂等多數金屬於紅熱時與水蒸氣劇烈作用，此時雖曾生氫氧化物，但即分解為氧化物與水。



(c)苛性鹼類與金屬作用 氫氧化鉀·氫氧化鈉與

鋅、鋁等金屬(此等金屬之氫氧化物能呈酸性)作用,則苛性鹼類中之氫為金屬所取代遊離而出。



§ 39. 爆鳴氣.

如點火於養氣與輕氣以 1:2 之容積混合之氣體,則激烈爆發. 故稱此氣為爆鳴氣(dettonating gas).

爆鳴氣須熱至 700° 以上始能爆發;在常溫幾不反應. 如用白金黑為觸媒,則即爆發.

使養氣與輕氣由氫氧吹

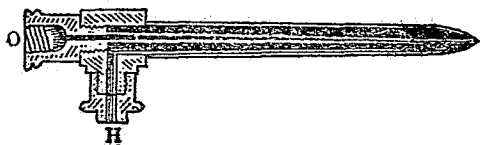


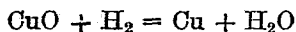
圖 12. 氫氧吹管

管(圖 12)噴出而點以火,則得氫氧焰(oxyhydrogen flame),溫度甚高,約達 2000° ,能熔白金、石英等物,故可供融接切斷之用。

§ 40. 還元.

輕氣不僅與遊離之養氣化合,並能由氧化物中奪

氧而成水。凡能由氧化物奪取全部或一部之氧之反應，稱爲還元(reduction)。例如通輕氣於一氧化銅，則生銅與水，其反應如下：



即一氧化銅被還元，而輕氣被氧化。故知氧化與還元常相伴而生。凡用爲還元之物質，稱爲還元劑(reducing agent)。主要之還元劑如下：

輕氣 鋅及鹽酸 鈉汞齊 二氯化錫 亞硫酸
一氧化碳 硫酸亞鐵 酒精等

第二節 水

§ 41. 純粹之水。

水 (water) H_2O 之分布甚廣。化汽而上昇者，騰爲雲霧，凝爲霜露，降爲雨雪；成水而下注者，聚爲溪河，匯爲湖海；或流於地殼之內，或藏於生體之中。天然水 (natural water) 中常含有鉀·鈉·鎂·鋁等離子，^①碳酸氣·氨等氣體，及有機物。欲除去此等不純物，須行蒸餾 (distillation)。蒸餾器由銅製蒸餾釜與蛇管而成。蒸餾之際，最初餾

① K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} , Cl^- , SO_4^{--} , CO_3^{--} 等。

出之水，含有碳酸氣與氮等揮發性之物質。最後餾出之水，含有不易揮發之物質，或混有鹽類之分解物，及有機物等。故欲得純水，須將最初最後餾出之部分舍去，而取中間餾出之部分。

然其中尚不免混有碳酸氣、氮及有機物，須加鹼類再行蒸餾，以去氮氣；又吹入通過於苛性鉀之濃溶液及蘇打石灰等之空氣，以使碳酸氣揮發。

如欲更求純製，可用白金蒸餾釜與錫製或銀製之冷凝蛇管，反覆蒸餾，因其他金屬一部分能溶於水故也。

§ 42. 飲料水

水須含有適量之鹽類而味佳者，始適於飲用，純水反不相宜。飲料水須無色透明，無臭，硬度適中，不含固形物，尤以不含有害物質及病菌等為必要。故天然水常須施適當之淨水殺菌作用，而後可為飲料。

(1)沈澱法 都市水道常用沈澱法。導源水於池，靜置一時間，使固形物沈澱。或加沈澱劑以促進其作用，通常用硫酸鋁為沈澱劑，亦可以明礬代之。

(2)過濾法 水道之水通過沈澱池後，常使通過鋪有砂礫之廣大過濾池，使水潔淨。家庭上可用鋪有木炭及砂之桶為過濾器，或用備有素坯筒之過濾器，以除浮游物及細菌。

(3)殺菌法 未行過濾之水，須用他法殺菌。煮沸為殺菌之一法。或加藥劑如綠氣漂白粉或臭氧等亦可。

(4)硬水軟化法 含有多量鹽類之水不適飲用（用於汽鍋尤不適當），須行蒸餾或加石灰水與碳酸鈉使之軟化。

§ 43. 水之組成.

凡欲知化合物之組成,須行下列二法:

(一)先將原物分解,決定其含有何種元素,並測元素間體積及重量等之比例. 稱爲分析法(analysis).

(二)依據分析之結果,將所得之元素,照所得之比例使之反應,以驗能否復生原物質. 稱爲合成法(synthesis).

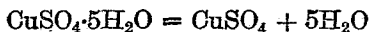
水之組成由分析法與合成法測定之結果,體積與重量之比如右.

	氫	氧
體積比	2	1
重量比	1	7.98

$$\begin{array}{l}
 \text{H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l}
 \text{H}_2 \quad \frac{1}{8.98} \times 100 = 11.2\% \\
 \text{O}_2 \quad \frac{7.98}{8.98} \times 100 = 88.8\%
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

§ 44. 水化物.

水常與他物質化合而生水化物(hydrate). 例如藍色結晶之膽礬,其組成爲 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 熱之則分解爲無色之粉末,即硫酸銅.



無水之硫酸銅遇水復成膽礬,故膽礬爲硫酸銅之水化物. 其化合之水,稱爲結晶水(water of crystallization). 無色粉狀之硫酸銅,稱爲無水物(anhydrate).

第三節 過氧化氫

§ 45. 過氧化氫之生成.

雨雪之中,常有少量之過氧化氫(hydrogen peroxide) H_2O_2 存在. 磷受徐徐氧化,則過氧化氫與臭氧相伴而生. 鋅與水,或鐵·鉛等與稀硫酸及空氣相觸,亦生過氧化氫. 蓋金屬與水或酸作用而生初生態之氫,即與氧結合故也.

將輕氣(96.5%)與養氣(3.5%)之混合氣體,冷至 -80° ,使之無聲放電,則生過氧化氫,幾得理論上之容量. 故說者以爲輕氣與養氣化合之際,先生過氧化氫,而後分解成水.

§ 46. 過氧化氫之製法.

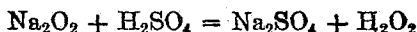
(1)加稀硫酸於過氧化鋇,濾去所生之沈澱,則得過氧化氫之稀薄溶液.



市販之過氧化氫,爲3%之溶液.①

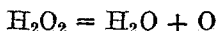
① 100 c. c. 之水中含有 3 克之 H_2O_2 .

(2)加硫酸於過氧化鈉,而行真空蒸餾,則可得濃厚之溶液^①



§ 47. 過氧化氫之性質.

過氧化氫爲無色之液體,比重1.44,容易分解如下:



若加粉末狀之物質,如銀·金·白金粉尤以二氧化錳粉時,則受強接觸作用,生泡沸而分解. 如溶液濃厚,則激劇發熱,至於爆發.

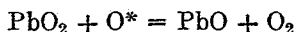
§ 48. 過氧化氫之氧化作用.

過氧化氫分解之際,生原子狀態之氧,呈強烈之氧化作用. 能使一硫化鉛變爲硫酸鉛,銀·鋇·鈣等之氫氧化物各變爲過氧化物. 又能使碘化鉀澱粉紙變爲藍色. 最著之反應,爲氧化鉻酸使成過鉻酸($\text{HCrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), 溶於醚液而呈藍色. 利用此等性質,故過氧化氫可供漂白·防腐·消毒及化粧品等之用.

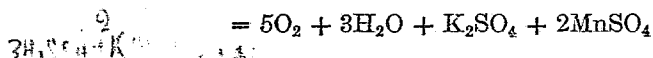
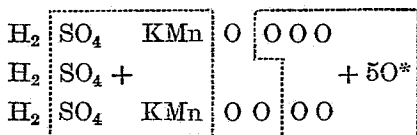
^① 俗稱 Merck's perhydrol, 普通爲 30 %.

§ 49. 過氧化氫之還元作用.

過氧化氫分解所生原子狀態之氧,又有奪取他物質之氧原子而成養氣分子之性質,故亦可用為還元劑.例如二氧化鉛與過氧化氫作用,則被還元而生一氧化鉛:



又與硫酸性之高錳酸鉀溶液作用,則紫色消失.



問 題

1. 試作五種製取輕氣方法之方程式.
2. 試說明氧化與還元.
3. 水之清淨法有幾種?試略述其大概.
4. 試述過氧化氫之製法及功用.

* O 為 H_2O_2 分解所生原子狀之氧.

第五章 基本定律 原子 分子

第一節 化學反應之基本定律

§ 50. 定比定律.

凡化合物各成分之間,其質量有一定之比. 化合之際,如有成分超過定數,則所餘之量不受變化. 又據質量常住定律,得關係如下:

凡參與化學變化之諸物質,質量間有一定之比. 稱爲定比定律(law of constant proportion),爲1799年普牢斯特(Proust)所提出.

§ 51. 倍比定律.

一定量之甲元素,與乙元素化合之際,雖不能從乙元素之量連續變化而生無限之化合物. 然就所生種種之化合物察之,乙元素各量之間,亦有一定之關係. 如含氫1量之氧化物,有含氧8量與16量二種;含碳3量之氧化物,有含氧4量及8量二種;前後之量常爲整數. 據種種實驗,一般化合物之間,此關係皆能成立.

故得定律如下:

凡含有甲乙二元素之化合物不只一種時,與甲元素一定量化合之乙元素之諸量,互為整數^①之比.稱為倍比定律(law of multiple proportion),為1808年道爾頓(Dalton)所提出。

§ 52. 互比定律.

由定比與倍比二定律,容易導出下列之關係:

凡乙或丙二元素與甲元素一定量化合時,乙與丙之量之比,與乙丙自相化合時乙與丙之量之比,或相等或為整數之比.

稱為互比定律(law of reciprocal proportion).

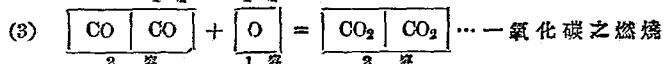
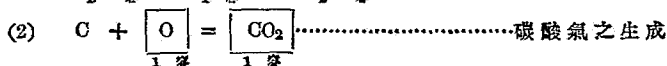
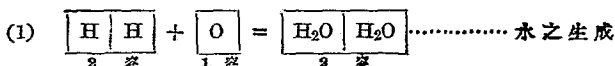
倍比與互比定律適用之範圍,僅限於化合物;混合物則否。^②

§ 53. 氣體反應定律.

上述定律,皆就質量之關係而言。至於容量,則唯氣體反應之際,可測其有一定之關係。

① 所謂整數比者,非比之值為整數,乃二整數為比也。

② 定比定律亦可適用於溶液。



反應時雖由固體或液體參加，而氣體之間皆有如上之關係。綜括言之如下：

在一化學變化之內，原物質及生成物質均含有氣體時，若於同溫同壓之下測之，則其體積互為整數之比。

稱為氣體反應定律 (law of gas reaction)，為 1808 年給呂薩克 (Gay-Lussac) 氏所提出。

第二節 原子說 分子說

§ 54. 道爾頓之原子說。

元素間之化合，不特不能從任意之比例，且非整數不可。由定比與倍比之定律推之，各元素當由各個之微粒子所組成，而非連續之物。遠自希臘古代，即有此種思想。德謨頡利圖 (Democritus) 伊壁鳩魯 (Epicurus) 等由不能更分之意，稱此種微粒為原子。至 1808 年英人道爾頓出，始根據事實，提出原子說 (atomic theory)。

其原說大意如下：

(一)原子不能更分。

(二)各元素各為具有特定質量及性狀之原子之集合體。

(三)化合物為二種或二種以上之原子之結合體。

依道爾頓之說，數元素化合之際，各元素各以一個或數個之原子參與反應，故定比定律當然成立。又與一元素一定數量之原子化合之他元素之原子數，當為一個或數個之整數，故他元素之原子數，當然為簡單之整數比，即為倍比定律。

§ 55. 原子說之矛盾。

道爾頓之原子說雖可說明定比與倍比定律，然原子與分子混為一談，不加區別，不免發生矛盾。

給呂薩克將道爾頓之原子說應用於氣體反應定律，得結論如下：

凡氣體在同溫同壓之下，同體積中含有同數之原子。

依此說則水蒸氣 $2n$ 個原子，由輕氣 $2n$ 個原子與養氣 n 個原子所生。故水蒸氣 1 原子非由輕氣 1 原子與養

氣 $\frac{1}{2}$ 原子組成不可。與原子不可分之說顯生矛盾。

§ 56. 阿佛加特羅之分子說。

1811 年 意大利 物理學者 阿佛加特羅 (Graf Amadeo Avogadro) 因欲解決上述矛盾，將 道爾頓 所稱之原子，區別為分子與原子兩種。以組成一物質之最小粒子，稱為分子。無論元素(單質之意)與化合物之分子，均由若干之原子而成。於是將 給呂薩克 之假說訂正如下：

凡氣體在同溫同壓之下，同體積中含有同數之分子。

依此假說，則水蒸氣 2 分子當由輕氣 2 分子養氣 1 分子而生。今試假定輕氣養氣 1 分子，各由 2 原子組成，則此等分子各分為原子，而後由 2 原子之氫與 1 原子之氧結合而成水蒸氣之分子，可以說明。

第三節 原子量 分子量

§ 57. 氣態物質之分子量。

氣體在零度一氣壓下，一立方厘米中分子之數，約有三千萬兆 (3×10^{19}) 個。若將分子之數除其密度，可得分子一個之質量。唯一立方厘米中之分子未能測

其確數，故一個分子之質量，亦難確知。即使確知其數，然爲量至微，不便應用。故論分子之量，不以真正之質量爲標準。

氣體分子之固有質量雖難測定，然以一氣體之分子爲標準，而求他氣體分子之比較質量則甚易。即根據阿佛加特羅之假說，求他氣體對於標準氣體之比重而計算之可耳。

養氣之化合物最多，可爲標準氣體。然氧與氫較，約重於氫16倍。故便宜上以氧之分子比較質量爲32，則他分子之比較質量，不致在1以下。由此得分子比較質量之定義如下：

在同溫同壓之下，以養氣之密度，除他氣體之密度，又以32乘之，所得之數，稱爲此氣體之分子量(molecular weight)。

例如二氧化碳1升之重量爲1.965克，養氣1升之重量爲1.429克，故其分子量如下：

$$\frac{1.965}{1.429} \times 32 = 44.00$$

§ 58. 克分子。

分子量爲比較質量，故爲不名數。實算上有時以

用名數爲便。零度一氣壓時養氣之密度爲 0.001429 ^{g.c.t.}, 故 22.4 升之中其質量爲 32 克。凡以克爲單位之物質之量, 其數與其分子量相等之時, 稱爲一克分子 (gram molecule), 略稱一摩爾 (mol)。養氣一克分子在零度一氣壓之下所占之體積如下:

$$1 \times \frac{32.00}{1.429} = 22.4 \text{ 升}$$

由阿佛加特羅之假說, 知在零度一氣壓之時, 任何氣體一克分子之體積皆與養氣一克分子所占之體積相同, 即 22.4 升。此值計算上常用之。

§ 59. 原子量.

原子量之觀念, 本亦爲原子之比較重量。然今日所定之原子量, 則與此少異。因物質之分子, 由其成分之原子化合而成。故分子之中, 各元素之原子, 必以整數個而存在。是以欲定一元素之原子量, 先就含有該元素之多數化合物測定其分子量, 次測其一分子量中所存該元素之量, 以所得之最小數爲該元素之原子量。氣體及可以氯化物質之分子量, 可由上法測定。

諸氣體各分子量中所含同一元素之量之最大公約數, 稱爲此元素之原子量 (atomic weight).

例如氫之原子量,由下表定為 1.008.

物質名	分子量	一分子量中之氫之量
氯化氫(HCl)	36.465	1.008
水 (H ₂ O)	18.016	2.016
氨 (NH ₃)	17.032	3.024
沼 氣(CH ₄)	16.032	4.032

不生氣體化合物之元素,其原子量可以其他之關係而定. 如固態單質之比熱,其值與原子量略成反比例,故可測定比熱而求其原子量.^①

§ 60. 原子價.

氧·氮·碳各 1 原子量,各與氫 1·2·3·4 原子量化合.

凡元素以一原子量與氫化合時所得化合之氫之原子量之數,稱爲此元素之原子價(valency).

故氧·氮·碳之原子價,各爲 1·2·3·4. 氫爲規定原子價之標準,當然爲 1.

不與氫化合之元素,其原子價可用間接方法決定. 例如鋅一原子量與氧一原子量化合,氧二價元素也;又以鋅一原子量溶解於硫酸,則發生二原子量之氫;故定鋅之原子價爲二.

① 見 §192 原子熱.

一元素之原子價，不僅一種。氧有時為 4 價 6 價；氮則通常為 3 價 5 價二種。

§ 61. 當量。

以原子價除原子量所得之數，稱為此元素之化學當量(chemical equivalent)。如氧之當量為 8，碳之當量為 3。當量云者，即能與一原子量之氫化合，或能代一原子量之氫與他元素化合之元素之量也。

當量本為不名數，若以克為單位而論之時，稱為一克當量(gram equivalent)。

問 題

1. 通輕氣於紅熱之一氧化銅上，得如下之數值。問水之重量百分組成如何？

(1) 一氧化銅及管之重量	} 實驗前.....167.290 克 實驗後.....157.118 克
(2) 氯化鈣管之重量	

[答] 氫 11.1% 氧 88.9%

2. 就下列組成之三物質，試說明倍比定律。

(a) 氧 36.4	氮 63.6	} 2.27 : 4.54 : 1 : 2 3.32 : 3.33 : 1 : 1 4.35 : 2.97 : 1 : 1.5
(b) 氧 53.3	氮 46.7	
(c) 氧 69.6	氮 30.4	

[答] 4 : 2 : 1

3. 試略述分子說及原子說。

4. 今有重 13.251 克之瓶，先後盛一氧化碳及養氣稱之，各得 19.506 克，20.397 克。問一氧化碳之分子量若干？

〔答〕 28

5. 試由水、氫、沼氣之分子量及其中所存之氫之百分率，求氫之原子量。

	分子量	氫之百分率
(1) 水	18.016	11.19
(2) 氫	17.034	17.75
(3) 沼氣	16.032	25.15

〔答〕 1.008

6. 設定養氣之分子量為 100 時，以此為標準問水之分子量及氫之原子量各若干？（試算至小數下二位為止。）

〔答〕 56.30 3.15

7. 3.28 克之黑色氧化銅，以氫氣還元時，得 2.62 克之銅。問銅之當量若干？

〔答〕 31.8

8. 試舉下列名詞之定義：(a) 克分子，(b) 原子價，(c) 當量。

第六章 氣體之性質

第一節 氣體之基礎定律

§ 62. 體積壓力溫度之關係.

氣體無特種之形狀與一定之體積，盛於密閉器中，則充滿於全容積之內，隨其溫度而呈一定之壓力。

氣體之體積壓力與溫度之間，常有密接之關係。如溫度一定，則其體積隨壓力而變化。如壓力一定，則其體積隨溫度而變化。

§ 63. 波義耳定律.

1662 年 波義耳 氏於溫度一定之下，測氣體體積與壓力之關係，發見定律如下：

在恆溫度之下，氣體之體積與壓力為反比例。 稱為 波義耳定律 (Boyle's law)。今以 v 表體積， p 表壓力，則其關係如下：

$$v \propto \frac{1}{p} \quad \text{或} \quad pv = k_1 \dots \dots \dots (1)$$

§ 64. 給呂薩克定律.

1802 年給呂薩克氏於壓力一定之下，測氣體體積與溫度之關係，發見定律如下：

在恆壓之下，溫度每增 1° ，氣體之體積較在 0° 時增加 $\frac{1}{273}$.

稱為給呂薩克定律 (Gay-Lussac's law)，亦稱查理定律 (Charles' law)。今以 v 及 v_0 各表溫度 t° 及 0° 時氣體之體積，則其關係如下：

$$v = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{v_0}{273} \times (273 + t) \dots \dots \dots (2)$$

以攝氏 -273° 為零度，仍從攝氏分度法所表之溫度，稱為絕對溫度 (absolute temperature)。故以絕對溫度 T 表攝氏溫度 t° 時，則

$$T = 273 + t$$

又 v_0 在一定量之氣體為一常數，故(2)可改書如下：

$$v \propto T \quad \text{或} \quad v = k_2 T \dots \dots \dots (3)$$

§ 65. 氣體方程式.

綜合上兩定律，則得體積·壓力·溫度三量間相互之關係。

$$v \propto \frac{T}{p} \quad \text{或} \quad pv = k_3 T \dots\dots\dots (4)$$

試就 1 克之氣體以 v_0 及 p_0 表 0° 時之體積及壓力，則得 $k_3 = \frac{p_0 v_0}{273}$ 。此值就一定量之氣體為一常數，通常以 r 表之。則(4)可改書如下：

$$pv = rT \dots\dots\dots (5)$$

此式稱為氣體之性狀方程式 (characteristic equation of gas), r 稱為比氣體常數 (specific gas constant)。

如以 R 表 1 克分子時之比氣體常數，則得

$$pv = RT \dots\dots\dots (6)$$

R 稱為分子氣體常數 (molecular gas constant)。

如以升氣壓為單位時，則 R 之值如下：

$$R = \frac{1 \times 22.412}{273} = 0.0821 \text{ (升·氣壓)} \textcircled{a}$$

§ 66. 標準狀況。

氣體之狀況既隨壓力與溫度二條件而變化，故不能不定一種標準以資比較。學術上以攝氏零度及一氣壓為溫度壓力之標準，凡氣體在此條件之下者，稱為

\textcircled{a} 如以卡為單位表示時，1 升氣壓 = 24.19 卡， $\therefore R = 1.985$ 卡。
如以 C. G. S. 單位表示時，1 卡 = 4189×10^4 爾格， $\therefore R = 8316 \times 10^4$ 爾格。

標準狀況(standard condition), 標準狀況之換算,由(5)

式得關係如下:

$$P_0 V = P' V' \quad \text{Boyle's Law} \quad V = \frac{P' V'}{P_0}$$

$$V = V_0 \left(\frac{273+t}{273} \right) \quad \dots \quad v_0 = \frac{pv}{P_0} \cdot \frac{273}{273+t}$$

$$\frac{P' V'}{P_0} = V_0 \left(\frac{273+t}{273} \right)$$

$$\frac{P' V'}{P_0} = \frac{T_0}{T_t}$$

$$P' V' = \frac{P_0 P_0'}{T_0} T_t$$

$$\frac{P_0 P_0'}{P_0} = \frac{T_0}{T_t}$$

$$P_0 = 76$$

$$v_0 = \frac{P' V'}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_t}$$

$$= \frac{pv}{P_0} \cdot \frac{273}{273+t}$$

$$\frac{P' V'}{P_0} = \frac{273+t}{273}$$

§ 67. 臨界點.

氣體液化之條件有二:即降其溫度與增其壓力是也。養氣在一定範圍之溫度內,任加何等壓力不能使之液化。然在 -119° 以下,加以相當壓力,則可液化。凡氣體皆有其可使液化之最高溫度,稱為臨界點(critical point)。在臨界點所加之最低壓力,稱為臨界壓(critical pressure)。養氣輕氣從前不得液化之術,曾稱為永久氣體(permanent gas)。

§ 68. 分壓定律.

數種氣體混和之時,若不生化學變化,則其性質與各氣體獨有時所有性質之和相等。混合氣體之全壓等於各成分分壓(partial pressure)之和。此定律由道爾頓氏提出,稱為分壓定律(law of partial pressure)。

第二節 氣體分子之運動

§ 69. 氣體分子運動說.

盛氣體於器內，則壓力及於器壁，溫度上昇，其壓亦增。假定氣體分子，運動不絕，常與器壁衝突，溫度愈昇運動愈劇，則可說明其故。此說稱為氣體分子運動說 (kinetic theory of gas molecule).

今試由此假說，計算氣體之壓力。以 n 表 1 厘米立方中氣體分子之個數，以 m 表一分子之質量， u 表溫度 T 時分子之平均速度。假定一個分子與器壁衝突後，以同一速度向反對之方向前進，則此時運動量之變化，為 $2mu$ 。因壓力即由運動量之變化而表示，故衝突一次，則呈 $2mu$ 之壓力。又因分子之速度為 u ，故一個分子每秒衝突 u 次， n 個衝突 nu 次。而且氣體以同樣之壓力施於上下四方，故衝突之次數可以視為相等。故 n 個分子一秒間在一平方厘米內衝突之次數為 $\frac{nu}{6}$ ，因而在溫度 T 時器壁之一面即一平方厘米所受之壓力 P 如下：

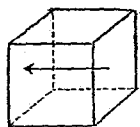


圖 13. 氣體之壓力

$$P = 2mu \times \frac{nu}{6} = \frac{nm u^2}{3}$$

$$\text{即} \quad n = \frac{3P}{mu^2}$$

由此式觀之,恆溫(mu^2 一定)恆壓(P 一定)之下, n 之值一定,與阿佛加特羅之假說一致

如以 N 表一克分子中之分子數, V 表其體積,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{3P}{mu^2} \quad PV = \frac{1}{3}Nmu^2 \dots \dots \text{常數 (恆溫)}$$

即 波義耳 定律.

又由

$$N = \frac{3PV}{mu^2}$$

如知恆溫 T 之 P, V, mu^2 之值,則 N 之值亦可算出. 依實測之結果,

$$N = 60.62 \times 10^{22}$$

由種種方法所測之 N 之值,均幾相等. 可為分子實際上存在之一證.

§ 70. 分子量測定法.

凡氣態之物質及液態固態之可使化為氣態者,通常用微克忒邁爾 (Victor Meyer) 之法,以測定其分子量 (圖 14). 秤取試料 g 克盛於小瓶 A ,置於 B 管上方. 又擇液體之沸點可使試料氣化者,盛之於 C 而熱之. 俟

裝置之溫度一定(曲管之前端不生泡時),引 F 部之玻管使試料落下。此時因試料驅裝置上部之空氣而集於 G , 故此空氣之體積 V 與試料氣化時對於 G 部之溫度壓力所占之體積相等。故由溫度計測 G 部之溫度 t , 由壓力計測其壓力 H , 又由表檢出該溫度水之蒸氣張力 b 時, 則由以下之計算可得分子量。

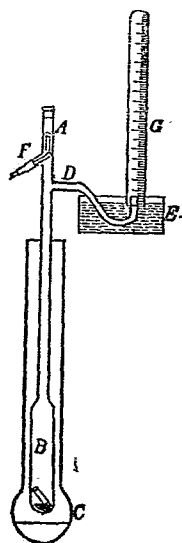


圖14. 微克或邁爾法

試料 g 克於溫度 t 氣壓 $(H - b)$ 厘米占體積 V 。故在標準狀況可占之容積如下:

$$V \times \frac{H - b}{76} \times \frac{273}{273 + t}$$

故標準狀況 1 c. c. 之重量, 爲

$$\frac{g}{V} \times \frac{76}{H - b} \times \frac{273 + t}{273}$$

然養氣 1 c. c. 之重量於標準狀況爲 0.001429 克, 故所求之分子量如下:

$$\text{分子量} = 32 \times \frac{g}{V} \times \frac{76}{H - b} \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{1}{0.001429}$$

問 題

1. 試述下列各名詞之定義：(a)臨界點，(b)永久氣體，(c)分壓。
2. 在標準氣壓之下10升之氣體，如在水銀柱650毫米之壓力時，所占之體積若干？

[答] 11.7 升

3. 今有3氣壓之輕氣2升，5氣壓之碳酸氣4升，0.5氣壓之淡氣6升，如共盛於5升之容器中時，問此混合氣體之壓力如何？

[答] 5.8 氣壓

4. 將溫度 12° 時20立方厘米之空氣加熱，使其體積為29立方厘米時，問其溫度若干？

[答] $140^{\circ}.25$

5. 於溫度 15° 時11升之氣體，欲使其縮至8升，問須降低至若干溫度？

[答] $-63^{\circ}.5$

6. 壓力776毫米，溫度 20° 時500立方厘米之氣體，問在標準狀況時體積若干？

[答] 476 立方厘米

7. 溫度 0° ，壓力76厘米時養氣1升之重量為1.429克。問在溫度 15° ，壓力76厘米時1升之重量如何？

[答] 1.355 克

8. 溫度 20° ，壓力755毫米時為水蒸氣所飽和之空氣1升使乾之時，問在同溫同壓之下其體積如何？但 20° 時水蒸氣之最大壓力為17.4毫米。

[答] 977 立方厘米

9. 空氣之容量組成由養氣20.66%，淡氣77.91%，碳酸氣0.03%及水蒸氣1.40%所成。如其壓力為760毫米時，問此等氣體之壓力各若干？

[答] $O_2, 156.9$ 毫米； $N_2, 592.1$ 毫米； $CO_2, 0.3$ 毫米； $H_2O, 10.7$ 毫米

10. 試述測定分子量之方法。

11. 今有一瓶，抽去空氣使成真真空，於溫度 15° ，氣壓756毫米時

稱之重 153.679 克。在同溫同壓之下，盛滿綠氣時重 156.844 克；盛滿養氣時重 155.108 克。問綠氣之分子量如何？

〔答〕 70.7

12. 加鹽酸於 0.4 克之某金屬，所發生之輕氣於水上捕集之，在 15° ，750 毫米時得 167.62 立方厘米。假定此金屬 1 克分子能驅出輕氣 22.4 升，試求其分子量若干？但 15° 水之蒸氣壓為 12.7 毫米。

〔答〕 58

第七章 化學式

第一節 分子式 實驗式

§ 71. 元素之符號.

表示元素之法,常以拉丁文原名之首字母,或附加其次一字母爲元素之符號. 此等符號並表元素一原子量,通常表一克原子,有時亦可視爲一個原子之代表.

§ 72. 分子式.

用元素之符號以表種種物質,稱爲物質之化學式 (chemical formula). 能表物質之組成及其分子量之化學式,稱爲分子式 (molecular formula). 如爲氣態,並能表示其有同一之體積,即在標準狀況爲 22.4 升.

§ 73. 分子式之作法.

先將分子量分爲各組成之比,而後以元素記號表之.

例 碳酸氣之分子量爲 44,其成分中碳與氧之比爲 3:8,則其

分子式可由下法求之。

$$\text{一分子量中碳量} \cdots 44 \times \frac{3}{3+8} = 12 \cdots \text{C}$$

$$\text{一分子量中氧量} \cdots 44 \times \frac{8}{3+8} = 32 \cdots \text{O}_2$$

故碳酸氣之分子式爲 CO_2 。

§ 74 分子式之應用。

(1) 計物質之分子量。

例 硫酸 H_2SO_4

$$\text{H}_2 = 1 \times 2 = 2$$

$$\text{S} = 32 \times 1 = 32$$

$$\text{O}_4 = 16 \times 4 = 64$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \cdots \cdots \text{硫酸之分子量}$$

(2) 求氣體之重量。

例 氨 NH_3

$$\text{NH}_3 = 14 + 3 \times 1 = 17 \text{ 克} \cdots \cdots 22.4 \text{ 升之重量}$$

$$17 : x = 22.4 : 1$$

$$\text{克 克 升 升}$$

$$\therefore 17 \div 22.4 = 0.76 \text{ 克} \cdots \cdots 1 \text{ 升之重量}$$

(3) 求物質之百分組成。

例 硝酸 HNO_3

$$\text{H} \cdots \cdots 100 \times \frac{1}{63} = 1.59 \%$$

$$\text{N} \cdots \cdots 100 \times \frac{14}{63} = 22.22 \%$$

$$\text{O} \cdots \cdots 100 \times \frac{48}{63} = 76.19 \%$$

$$100.00 \%$$

§ 75. 實驗式.

物質之中分子量未能決定者尚多。若炭則不能使成蒸氣而測其比重。故炭之分子不知由若干原子而成，僅能以 C 表之。如過氧化氫若未知其分子量，僅從所含氫氧之比而記之，則 HO 已足表其組成之關係。

凡由分析實驗所得表示物質組成之最簡化學式，稱爲實驗式 (empirical formula)。 實驗式之目的，不在表示分子量。故分子量未知之物質，常以實驗式表之。

§ 76. 分子式與實驗式之關係.

實驗式與分子式之區別，在式中各元素原子量之總和，等於分子量與否。若適相等，則此實驗式即爲分子式。若不相等，則分子式必爲實驗式之整數倍。故由物質組成之百分比算出之式，皆爲實驗式。若知其分子量，則容易導出分子式。

例 今有一種有機化合物，分析之，知由 40% 碳，6.6% 氫，53.4% 氧而成，問此物質之實驗式如何？若其分子量爲 60，則其分子式如何？

解

$$\begin{aligned} \text{C} & \cdots \cdots \frac{40.0}{12} = 3.3 \cdots \cdots 1 \\ \text{H} & \cdots \cdots \frac{6.6}{1} = 6.6 \cdots \cdots 2 \\ \text{O} & \cdots \cdots \frac{53.4}{16} = 3.3 \cdots \cdots 1 \\ \therefore & \quad \text{實驗式爲 } \text{CH}_2\text{O} \end{aligned}$$

又分子式爲實驗式之整數倍,以 n 表其倍數,

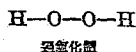
$$(\text{CH}_2\text{O})_n = n \times (12 + 2 + 16) = 60 \quad \therefore n = 2$$

故分子式爲 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 即 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ……………醋酸

§ 77. 結構式.

元素各從其原子價而化合,若以線表原子價,則其結合之關係更明. 此種之線,稱爲鍵(bond).

凡能表分子內各原子結合關係之化學式,稱爲物質之結構式(constitutional formula). 例示如下:



結構式之決定,當用化學上方法實證各原子價結合之狀態,不能以意爲之. 如未得確證,則結構式不明,

如一氧化碳是也. 結構式雖能簡明表示物質之化學性質,然不過便宜上所定之化學式而已,非謂其分子中原子之排列即如是也. 凡化學式皆不外說明化學變化之一種假定,不可泥形式而忘本義.

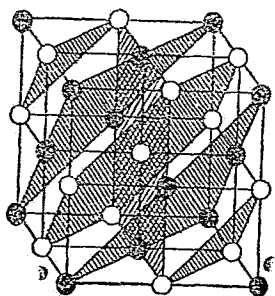


圖 15. 食鹽分子之排列

§ 78. 示性式.

表結構之一部而示其性質之化學式，稱為示性式 (rational formula). 碳化合物之分子複雜，尤多用示性式以表示結構上之重要性質。

醋酸之化學式	
實驗式	CH_2O
分子式	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
結構式	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
示性式	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$

第二節 化學方程式

§ 79. 化學方程式.

關係於化學反應之物質，若各以化學式表之，各置原物質及生成物質於一側，借用加號等號，表反應前後之關係，所得類似代數式之方程式，稱為化學方程式 (chemical equation).

§ 80. 化學方程式之作法.

欲作化學方程式，須先檢查反應前後物質之分子式，俟質量常律定律作恆等式，而後以代數方法求其係數。

例 濃硫酸與鋅作用。



$$\text{Zn:} \quad x = v \cdots \cdots (1)$$

$$\text{H:} \quad 2y = 2w + 2z \cdots \cdots (2)$$

$$\text{S:} \quad y = v + z \cdots \cdots (3)$$

$$\text{O:} \quad 4y = 4v + w \cdots \cdots (4)$$

四方程式之中未知數有五，故滿足此式之值甚多，然此等未知數之比則一。今設以 $z = 1$ ，則 $x = v = w = 4, y = 5$ ，其比最簡，故得化學方程式如下：



§ 81. 化學方程式之應用.

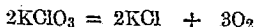
主要之應用有二：

(1) 由反應物質之一定量，可求生成物質之量。

(2) 由欲得生成物質之若干量，可計應用物質之量。

若為氣體，則並能表體積之關係。

例 欲製養氣 10 升，當用若干克之氯酸鉀（見 § 20）。



$2 \times (39 + 35.5 + 16 \times 3)$	$3(16 \times 2)$
重量.....245 克	96 克
容量.....不明	$22.4 \times 3 = 67.2$ 升

$$\begin{aligned} \text{由} \quad & 67.2 \text{ 升} : 10 \text{ 升} = 245 \text{ 克} : x \text{ 克} \\ \therefore \quad & x = 245 \times \frac{10}{67.2} = 36.5 \text{ 克} \end{aligned}$$

問 題

1. 何謂實驗式?分子式?結構式?示性式?
2. 今有一種化合物,其組成爲碳10.04%,氫0.83%,氮89.13%,對於輕氣之比重爲59.75. 問其分子式如何?

[答] CHCl_3

3. 今有組成爲氫7.7,碳92.3之化合物0.5克,熱至 117° 時變爲205 c.c.之蒸氣. 問此物之分子式如何?

[答] C_6H_6

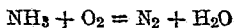
4. 溫度零度,壓力1氣壓時二氧化碳及輕氣各1升之重量,試由其分子式計算之.

[答] CO_2 , 1.96克 H_2 , 0.09克

5. 纖維素之實驗式爲 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, 試求其百分組成.

[答] 碳44.44 氫6.17 氧49.38

6. 試定下列方程式之係數.



[答] 4, 3, 2, 6

7. 11.2克之鐵與稀硫酸作用時,在標準狀況之下,所生輕氣若干升?

[答] 4.48 升

8. 今有輕氣與一氧化碳之混合氣體 100 c.c., 混入過量之養氣使之爆發, 而餘 60 c.c. 之氣體. 其中 40 c.c. 爲苛性鈉所吸收. 試求原氣體之組成及所加養氣之體積.

〔答〕 O_2 , 70 c.c. CO , 40 c.c. H_2 , 60 c.c.

第八章 溶液

第一節 溶液之性質

§ 82. 溶媒;溶質;溶液.

水能溶解種種物質。食鹽之水亦有均一之組成，然凝冷之際，則因濃度不同而結冰之溫度亦異，故亦為混合物。凡均態之混合物，稱為溶體 (solution)。^① 所溶之物，稱為溶質 (solute)。能溶之物稱為溶媒 (solvent)，又稱溶劑。以水為溶媒之液，稱為水溶液 (aqueous solution)，略稱溶液 (solution)。

§ 83. 溶解度;濃度.

在一定溫度之下，一定量之溶媒，能溶之量亦有一定之制限。達此制限之溶液稱為飽和溶液 (saturated solution)。通常飽和溶液對於溶媒百分之溶質之量，稱為此溫度之溶解度 (solubility)。^② 固體之溶解度多隨

① Solution 有廣狹二義，廣義者溶質溶媒均不必限定為液。

② 表示溶解度之法有種種：(一)溶媒 100 克中溶質之克數(最普通)。 (二)溶媒 1 升中之溶質之克數或克分子數。 (三)溶液 100 克中溶質之克數或克分子數。 (四)溶液 1 升中溶質之克數或克分子數。

溫度而增加。

溶液 1 升中所含溶質之克分子數，通常稱為濃度

(concentration).

1 升中含有 1 克分子之溶質時，稱為單位濃度，即 1 克分子之濃度。濃度之逆數，稱為稀度 (dilution)，即 1 克分子所占之升數。

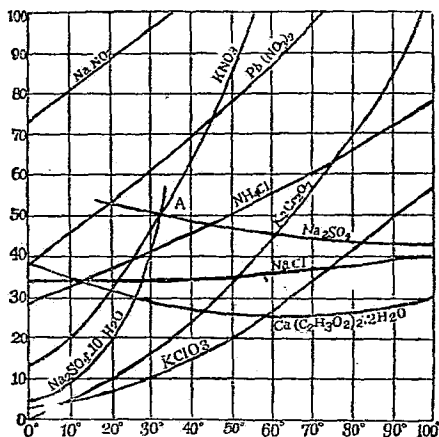


圖 16. 溶解度曲線

§ 84. 溶液之冰點.

純粹之物質各有其固有之凝點 (solidifying point). 溶液冷凝之際，凝點較高之物質，先行析出。純溶媒由溶液結冰之溫度，稱為此溶液之冰點 (freezing point)，必較純溶媒之凝點為低。故水溶液之冰點常在零度以下。

§ 85. 蒸氣壓.

液體之表面常化氣蒸發。此氣稱爲蒸氣(vapor), 其壓稱爲蒸氣壓(vapor pressure). 在一定溫度下, 液體所發之蒸氣達一定限度與液均衡而止。 此種蒸氣稱爲飽和蒸氣 (saturated vapor), 其壓稱爲飽和蒸氣壓 (saturated vapor pressure). 凡物質之飽和蒸氣壓, 應溫度而有相當之定值, 並隨溫度而增加。 一氣壓飽和蒸氣之溫度, 稱爲沸點(boiling point).

水之飽和蒸氣壓(攝氏)

溫 度	0°	10°	20°	30°	90°	100°
蒸 氣 壓	4.6毫米	9.2	17.4	31.6	525	760

§ 86. 溶液之沸點.

溶液之沸點視溶質之性質而異。溶解不揮發性之溶質時, 沸點必較純溶媒爲高; 溶解揮發性之溶質時, 沸點不必上昇。如酒精之水溶液, 沸點在純水與酒精之間。工業上每將混合溶液, 應其沸點行分餾法, 以分取較純之液。學術上亦時用之。

§ 87. 滲透壓.

裴費爾 (Pfeffer) 氏盛黃血鹽之溶液於素坯圓筒而浸於硫酸銅之溶液中，使於素坯之細孔中生亞鐵氰化銅 ($\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) 之膜。次盛蔗糖之稀薄溶液於圓筒，以裝有玻管之塞密蓋之，而浸於水中，則水浸入素坯，至玻管液柱昇達一定之高度 h 而後止 (圖 17)。

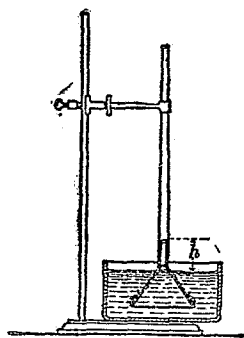


圖 17. 滲透壓之實驗

如此實驗所示，一物質通過一重隔膜，而移於他方之作用，稱為滲透 (osmosis)。又如亞鐵氰化銅之膜僅能通過溶媒而不使溶質通過者，稱為半透膜 (semipermeable membrane)。昇於玻管之液柱，達最高位置時所呈之壓力，稱為此溶液之滲透壓 (osmotic pressure)。

第二節 溶質之分子量

§ 88. 阿佛加特羅假說之適用。

稀薄溶液由理論上之研究，知阿佛加特羅之假說，亦能適用。

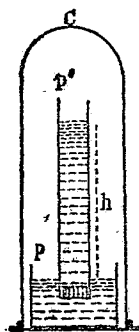
即同溫度同滲透壓之溶液，同體積中含有同數之分子。

由是推之，依邁爾氏之法，測定物質之重量，與氣體之壓力溫度體積，即能決定氣體之分子量 (§ 70)；故在稀薄溶液，如能測定溶質之重量·滲透壓·溫度及溶液之體積，則溶質之分子量在理亦能決定。故凡氣化則易分解之物質如過氧化氫等，可就溶液之狀況而決定其分子量。

§ 89. 滲透壓與蒸氣壓減少之關係。

滲透壓之測定，實驗上甚感困難，不易得精確之值。然欲決定分子量，不必知滲透壓之絕對值，只須得其比較之值已足。故如能測定與滲透壓為比例而變化之他值，則可代用而決定分子量。

與滲透壓為比例而變化之量，如溶液蒸氣壓之減少 (depression of vapor tension)，則其一也。今盛溶液於底有半透膜之圓筒，浸於水中，排除空氣而密封之，則水浸半透膜而昇至 h 之高度 (圖 18)。試以 p, p' 各表水及溶液之蒸氣壓， d 表溶媒之蒸氣密度，



則

$$p > p'$$

$$p - p' = d \cdot h$$

h 爲與滲透壓比例之值。

故 $p - p' \propto \pi$

即 蒸氣壓減少 \propto 滲透壓

§ 90. 蒸氣壓減少與冰點降下。

測定溶液之蒸氣壓減少，亦非易事。故更求與此爲比例之量以決定分子量，爲便。冰點降下 (depression of freezing point) 其一例也。

今以 abc 表溶媒在冰點附近之蒸氣壓曲線，以 ab ,

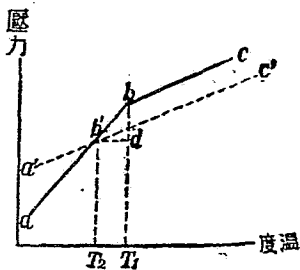


圖 19. 冰點附近之蒸氣壓曲線

bc , 各表冰及液體之蒸氣壓，則 b 爲冰點之蒸氣壓。冰點者液體與固體蒸氣壓相同之點也。又以 $a'b'c''$ 表溶液之蒸氣壓曲線，因溶液之蒸氣壓減少，故 $a'b'c''$ 在 bc 下方與 ab 相交於 b' 。此點即

爲溶液之冰點也。即因蒸氣壓降下 bd ，而冰點降下 $T_1 - T_2$ (圖 19)。

故 $p - p' \propto T_1 - T_2$

$$\text{即} \quad \pi \propto T_1 - T_2$$

由此觀之，滲透壓亦與冰點降下為比例，故測定冰點降下，可以決定分子量。

§ 91. 蒸氣壓減少與沸點上昇.

溶液之蒸氣壓，又與沸點上昇 (elevation of boiling point) 為比例而減少。今以 abc 表溶媒， $a'b'c'$ 表溶液之蒸氣壓， dd' 表一氣壓之線，因沸點為一氣壓時沸騰之溫度，故 b, b' 各與溶媒及溶液之沸點相當，即對於蒸氣壓 db' 之減少，沸點上昇 $T_2 - T_1$ (圖 20)。故蒸氣壓之減少與沸點上昇之間，有如下之關係：

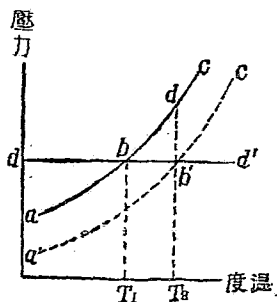


圖 20. 沸點附近之蒸氣壓曲線

$$p - p' \propto T_2 - T_1$$

$$\pi \propto T_2 - T_1$$

故測定沸點上昇，亦能決定溶質之分子量。

§ 92. 分子量之決定.

欲決定稀薄溶液中溶質之分子量，可測定冰點降下及沸點上昇，以代一定溫度之滲透壓。故阿佛加特羅之假說，可改述如下：

凡同克分子數之物質溶於同一之溶媒 100 克中所得之溶液(同容)，其冰點降下或沸點上昇常相等(同溫同壓)。

溶媒 100 克中含有溶質 1 克分子之溶液之冰點降下及沸點上昇，稱為分子冰點降下 (molecular depression of freezing point) 及分子沸點上昇 (molecular elevation of boiling point)。其值依溶媒之種類而各一定。

由測冰點降下而定分子量之法，稱為冰點法 (cryoscopic method)；由測沸點上昇而定分子量之法，稱為沸點法 (ebullioscopic method)。

問 題

1. 試作下列各名詞之定義：(a)溶解度，(b)蒸氣壓，(c)飽和溶液，(d)飽和蒸氣。
2. 試說明稀薄溶液之滲透壓與蒸氣壓間之關係。
3. 可溶性物質之分子量如何測定之？
4. 蔗糖 1% 之溶液於 7° 時呈 $\frac{2}{3}$ 氣壓之滲透壓。今知 1% 之溶液在 100.6 c.c. 中含有 1 克蔗糖之比例，試由此計算 R_0 之值。

[答] $R_0 = 0.0819$ (升氣壓)

第九章 食鹽 氫氧化鈉 碳酸鈉 鹽酸

第一節 食鹽

§ 93. 食鹽 NaCl .

食鹽即氯化鈉 (sodium chloride), 爲透明正方體之結晶。以產地而別爲三種: 濱海之地, 引海水灌注鹽田, 由天日曝乾或煎熬而成鹽者, 稱爲海鹽。我國長蘆東三省山東兩淮閩浙兩廣屬海鹽區。低窪之地, 受日光之熱, 自結鹽花; 或現代鹽湖蒸發日久, 鹽分漸富, 曬煎成鹽; 又有鹽湖業經乾涸鹽質析出於地面者, 可以直接刮取, 其保留於土中者, 亦可刮土淋煎, 總稱池鹽。以山西之解池產量最多, 陝西甘肅亦有之。滷源之地, 或天然含有鹽水之井, 汲出其水可煎成鹽, 稱爲井鹽。以四川爲最著, 雲南次之。井鹽在地層中含有堅如岩石之鹽層者, 稱爲岩鹽 (rock salt)。

海水所得之鹽, 常含有鎂之鹽類, 易潮解而帶苦味,

其液稱為苦汁。煮之除去雜質，使再結晶，稱為精鹽。

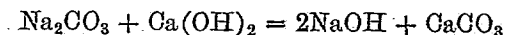
食鹽於供食用之外，並可為氯鈉及其化合物最重要之原料，所謂鹼工業，不外以食鹽為原料之工業而已。

第二節 氫氧化鈉

§ 94. 氫氧化鈉之製法。

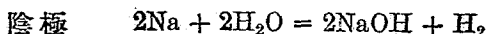
氫氧化鈉 (sodium hydroxide) NaOH 俗稱苛性鈉 (caustic soda)，工業上需用極廣，為工業化學之基礎。其製法有二種：

(1) 化學法 加石灰乳於碳酸鈉之溶液，於鐵釜中熱之，則得氫氧化鈉，其反應如下：



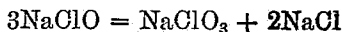
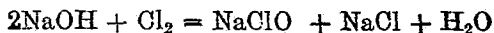
反應之後，濾去碳酸鈣，煮濾液以供使用。

(2) 電解法 電解之法不一，但均以食鹽為原料。電解食鹽，由陽極發生綠氣，陰極析出之鈉，即與水作用而生輕氣，液中生氫氧化鈉。



故取出陰極之液，則得氫氧化鈉。又可得綠氣與輕氣

之副產物。然如陰陽兩極之液相混，則綠氣與氫氧化鈉作用，而生氯酸鈉。



故欲製氫氧化鈉，當使兩極之液不相混合，而設隔膜。由設膜之方法不同，而得種種之電解法：

(a) 格賴亥謨法

格賴亥謨 (Griesheim) 氏以鐵製之槽為陰極，將一氧化鐵熱至 2000° 至 3000° 使之熔融，自鐵板上流下(因綠氣不易侵蝕)以為陽極，用水泥或石綿之板，以為隔膜(圖 21)。

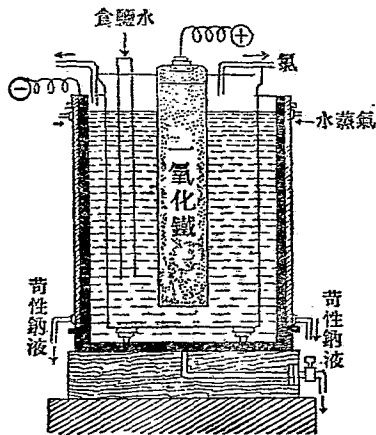


圖 21. 格賴亥謨 電解裝置

(b) 坦增德法 坦增德 (Townsend) 氏用三氧化鐵使合於石綿之中，以為隔膜。又加油於陰極液內，以防氫氧化鈉與空氣接觸。

(c) 卡斯涅法 卡斯涅 (Castner) 氏將電解槽分為三

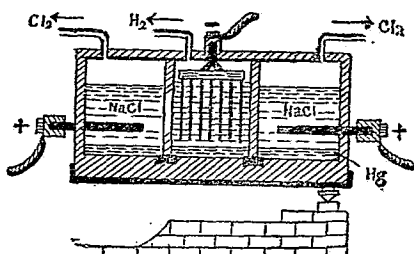


圖 22. 卡斯温電解裝置

室，兩側之構造作用相等。兩端之室以器底之水銀為陰極。故所生之鈉與水銀成為合金。由偏心輪之迴轉使流於中

央室內，與水接觸，而生氫氧化鈉。此法因水銀呈隔膜之作用，故亦稱水銀法(mercury process)。(圖 22)

(d) 比利塔法 比利塔

(Billiter) 氏用大鐘懸於電解槽之中，鐘內插石墨製之陽極，而置陰極於鐘外。由注入管使食鹽水注加於鐘內，利用自然所生之液層境

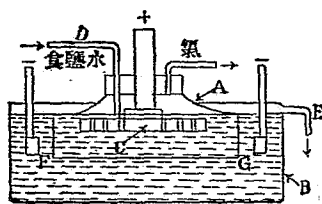


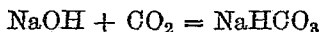
圖 23. 鐘形法電解裝置

界膜 FG 以為隔膜(圖 23)。此法稱為鐘形法(bell process)。

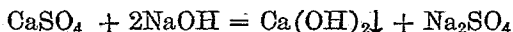
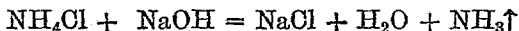
§ 95. 氫氧化鈉之性質及用途

氫氧化鈉為乳白色結晶，實驗室用者常作棒狀。其水溶液有澀味，能使紅色石蕊(litmus)試液變為藍色。

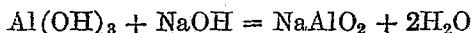
滴於皮膚則被腐蝕。潮解性極強，在空氣中善能吸收水及碳酸氣。



溶於等量之水。與銨鹽作用則生氮。與金屬鹽類作用，則生不溶性之氧化物或氫氧化物而洗滌。



但遇兩性之氫氧化物，則溶解於其過剩之液中。



工業上為製造肥皂、紙粕 (pulp) 及其他化學工業上之重要材料。

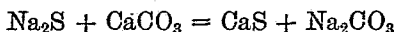
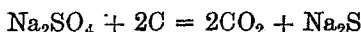
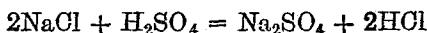
第三節 碳酸鈉

§ 96. 碳酸鈉之製法。

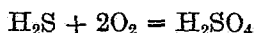
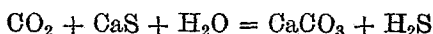
工業上之製法有二種，皆以食鹽為原料。

(1) 路布蘭法 路布蘭 (Leblanc) 氏使食鹽與濃硫酸在高溫度作用，而生芒硝 (Glauber's salt) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

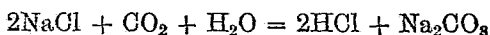
次以炭·石灰石與芒硝相混，於反射爐中熱之，則芒硝被還元而成硫化鈉，由石灰石之作用變為碳酸鈉 (sodium carbonate) Na_2CO_3 。



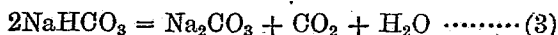
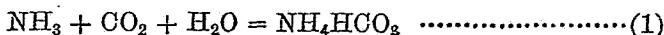
此時所副產之硫化鈣及二氧化碳，可用以再製碳酸鈣及硫酸以為原料。



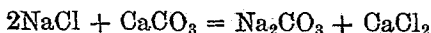
故路布蘭法之變化，可以一式總括如下：



(2) 索爾未法 索爾未(Solvay)氏通氨及碳酸氣於食鹽之濃溶液，先製碳酸氫鈉，加熱則得碳酸鈉。



由(2)式所生之鹼砂，加石灰熱之，則分解而得氨，及由(3)式所得之碳酸氣，均可利用以供(1)式之反應。故索爾未法之反應可總括一式如下：

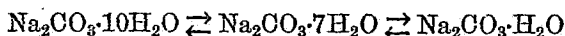


此法亦稱**氫鹼法**(ammonia soda process)。

近時頗採電解法，於食鹽水電解之際，通碳酸氣於陰極槽之苛性鈉溶液中，則得碳酸鈉。

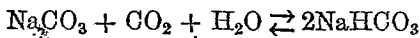
§ 97. 碳酸鈉之性質及用途。

無水之碳酸鈉，通常為白色之固體。由水溶液所得之碳酸鈉，因溫度而得三種之水化物：

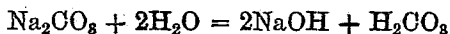


即 32° 以下結晶析出者為通常之十水物，32°-35° 間析出者為七水物，35° 以上得一水物。十水物通常稱為蘇打(soda)或碱。我國蒙古有天然之蘇打。

碳酸鈉遇酸，則分解而生碳酸氣。碳酸鈉之水溶液易吸收碳酸氣而生碳酸氫鈉，熱之則分解而為原物



碳酸鈉之水溶液與水作用則分解生氫氧化鈉而呈鹼性。

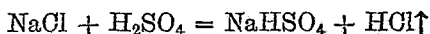


碳酸鈉之用途甚廣，供肥皂苛性鈉及玻璃等製造之用，又為製造其他鈉鹽之原料。家庭上用為洗濯。

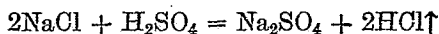
第四節 氯化氫 鹽酸

§ 98. 氯化氫之製法.

濃硫酸於食鹽,即常溫亦能作用,稍熱則反應而生氯化氫(hydrogen chloride)HCl與硫酸氫鈉:



強熱之則生氯化氫與硫酸鈉:



如用氯化鉀、氯化銨等氯化物,亦能生氯化氫,然價以食鹽為最廉。從前用路布蘭法以製造碳酸鈉之際,得多量副產之氯化氫,常氧化之以製綠氣。近則電解工業盛行,得多量之綠氣,使與輕氣直接化合,以成氯化氫。

§ 99. 氯化氫之性質.

氯化氫極易溶解於水,零度水 1 容中能溶 503 容之氯化氫。溶解度隨溫度之上昇而減,與其他之氣體相同,而壓則無關係,不從亨利定律。蓋因大部分離解為離子之故。

氯化氫之水溶液稱為鹽酸(hydrochloric acid),有

酸味，能使藍色之石蕊試液變為紅色。普通之濃鹽酸比重 1.19，每 100 分中含氯化氫 38 分。

鹽酸不論濃淡，蒸發時約於氯化氫 1 分子 (20%) 水 8 分子 (80%) 之點達於極大之沸點 110° 。

氯化氫如受紫外線之作用，即在常溫亦能分解：然對於熱則極穩定，即至 1500° 亦不過一部分離解而已。完全乾燥之氣態或液態之氯化氫，幾不與他物反應，但如含溼氣，或其水溶液，則與鋅鐵等金屬激烈作用，溶解而生輕氣，同時生金屬之氯化物。



§ 100. 酸；鹽基；鹽。

凡如鹽酸，有酸味，能使藍色之石蕊試液變為紅色，且有可與金屬取代之氫原子之化合物，稱為酸 (acid)。如此，取代所得之化合物，稱為鹽 (salt)。

又如氫氧化鈉，有澀味，能使紅色之石蕊試液變為藍色，凡具此性質之金屬氫氧化物，稱為鹽基 (base)。鹽基之中，可溶於水者，特稱為鹼 (alkali)。

酸之鹽基度 (basicity) 由可以金屬取代之氫原子之數而定。

一 鹽 基 性 酸	二 鹽 基 性 酸	三 鹽 基 性 酸
HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
HNO ₃	H ₂ CO ₃	H ₃ AsO ₄

鹽基之酸度(acidity)由氫氧基之數而定。

一 酸 性 鹽 基	二 酸 性 鹽 基	三 酸 性 鹽 基
NaOH	Ca(OH) ₂	Al(OH) ₃
KOH	Ba(OH) ₂	Fe(OH) ₃

鹽類之中,酸之氫原子由金屬取代之時,全部取代者,稱為正鹽(normal salt);一部分取代者,稱為酸性鹽(acid salt)。

鹽基之氫氧原子團一部分由酸根(acid radical)取代時所成之鹽,稱為鹽基性鹽(basic salt)。

正 鹽	酸 性 鹽	鹽 基 性 鹽
NaCl	NaHSO ₄	Pb(OH)NO ₃
PbSO ₄	NaH ₂ PO ₄	Bi(OH) ₂ NO ₃
Na ₃ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	

問 題

1. 試述食鹽於工業上之關係。
2. 有食鹽水於此,取其中20克充分加硝酸銀,得0.5克

之白色沈澱。問此食鹽水100克所含食鹽之重量如何？

〔答〕 1.02 克

3. 試述電解製苛性鈉之數種方法。

4. 問由 1 仟克之蘇打能製若干之苛性鈉？

〔答〕 279.7 克

5. 試述索爾未製碳酸鈉法。

6. 問由100仟克之食鹽能製幾仟克之碳酸鈉？

〔答〕 90.9 仟克

7. 酸性鹽及鹽基性鹽，試各舉二例。

8. 二鹽基性酸及二酸性鹽基，試各舉二例。

第十章 鹵素及其化合物

第一節 鹵素

§ 101. 鹵素.

氟·氯·溴·碘四元素,物理性雖大不同,而其化學性則極相似,皆成類似食鹽之鹽,故稱爲鹵素(halogen).^①

§ 102. 綠氣 Cl_2 .

序: 17 Cl: 35.457 價: I, III, IV, V, VII

融點: $-101^{\circ}.6$ 沸點: $-33^{\circ}.6$ 比重: 1.557($-33^{\circ}.6$)

1774年社勒(Scheele)氏加二氧化錳於鹽酸熱之,發生黃綠色之氣體,以爲脫失燃素之鹽酸。^②又因此氣由鹽酸氧化而成,且有氧化力,故久誤爲氧之化合物。直至1810年由德斐氏之研究,始確證其爲元素,因帶黃綠色,故稱綠氣(chlorine),簡稱氯。

^① 案古義“天生曰鹵,人造曰鹽”,故譯 Halogen (salt-former 之意)爲鹵素。

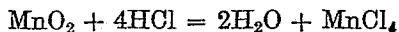
^② 初名 dephlogisticated marine acid.

(1) 製法

(a) 電解法 電解食鹽溶液，則得綠氣，為鹼工業重要之副產物。

(b) 鹽酸氧化法

(i) 威爾頓法 威爾頓 (Weldon) 氏加鹽酸於二氧化錳而熱之，以製綠氣。此法先生如下之反應：



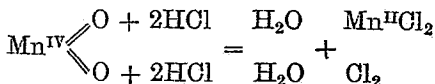
所生四氯化錳即時分解而發綠氣，變為二氧化錳：



故其結果反應如下：



即錳由四價變為二價。錳之原子價之變化及鹽酸被氧化之情形如下：

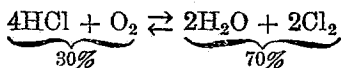


由此方程式，可知綠氣所以成為氧化劑及曾經視為氧化物之理由。

(ii) 如用高錳酸鉀·重鉻酸鉀·二氧化鉛等強氧化劑以代二氧化錳，而滴鹽酸於其上，則易製得綠氣。

(iii) 第剛法 如用觸媒，則可使空氣氧化鹽酸以製

綠氣。工業上第剛 (Deacon) 法爲其一例。法以氈或輕石浸於一氯化銅溶液中，乾後裝於塔中以爲觸媒，加熱至 430° ，而後通空氣(60%)及氯化氫(40%)之混合氣體於其內。此時氯化氫約70%氧化而生綠氣。其所以不氧化至70%以上者，因所生之水，更與綠氣作用，復生氯化氫及養氣故也。



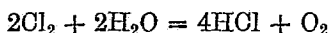
在 430° 之溫度，反應前後之物質，常保持30%與70%之比例。故通過塔後之氣體，爲氯化氫、養氣、水蒸氣、綠氣及淡氣之混合物。當使通過於水及濃硫酸以除去氯化氫及水分，而後以消石灰吸收綠氣，以造漂白粉。

(2) 性質 綠氣爲黃綠色氣體，有特殊刺激性之惡臭。極有毒，即微量亦有害咽喉及肺，歐戰時用之。於 -34° (常壓) 液化，稱爲液氯 (liquid chlorine)。工業上供漂白殺菌之用。溶解於水，通常以乾燥之圓筒集之，如須於水上採集之時，須用飽和之食鹽液以代水。綠氣之水溶液，稱爲氯水 (chlorine water)。

綠氣爲最易反應之物質。除養氣、淡氣、稀氣、溴、碘及鉍等外，與一切單質直接化合，而生氯化物 (chloride)，

發生多量之熱，常呈燃燒之現象。

綠氣與輕氣之同容積混合氣體，曬於日光，則劇烈化合而生氯化氫。此種氣體，稱為氯爆鳴氣 (chlorine detonating gas)。氯與氫之親和力甚大，不特與遊離之輕氣化合，並能於氫化合物中奪取其氫。如松脂油蠟燭能在綠氣中燃燒，及氯水受日光作用能生養氣，均因此故。



此時所生原子狀之氧，氧化力甚強，故氯水有漂白殺菌之力。

§ 103. 溴 Br_2 .

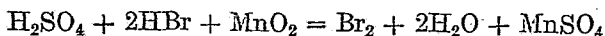
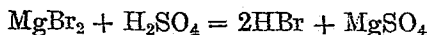
序: 35 Br: 79.916 價: I, III, V, VII

融點: $-7^\circ.2$ 沸點: $58^\circ.78$ 比重: 3.119(20°)

(1) 製法 通綠氣於溴化鎂等之溴化物溶液，則生溴(bromine):



又加硫酸與二氧化錳於溴化鎂而蒸餾之，則得溴:



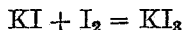
(2)性質 溴爲暗褐色之液體,常發生刺激性之紅色蒸氣。略溶於水,在 10°C . 得 3.6 % 之溴水 (bromine water)。善溶於醚 (ether)·三氯甲烷 (chloroform) 中。化學的性質酷似於氯,而反應力較弱。溴與氫之混合物,不因日光而爆發。對於黏膜,劇烈腐蝕而有毒,歐戰時亦用之。

§ 104. 碘 I_2 .

序: 53 I: 126.92 價: I, III, V, VII 融點: $113^{\circ}.5$
沸點: $184^{\circ}.35$ 比重: 4.93 (20°)

(1)製法 通綠氣於海草灰或智利硝石中所含碘化物之溶液,則得碘 (iodine)。或與製溴同法,使硫酸及二氧化錳與碘化物作用,亦可製之。

(2)性質 碘爲紫黑色而有光澤之板狀結晶,在融點附近之溫度而昇華。極微溶解於水,而呈黃色。易溶於碘化鉀之水溶液,而呈暗褐色。



碘溶於二硫化碳及三氯甲烷等之中,則呈紫色。此色與碘之蒸氣之色相同,故知此時碘以分子狀態存於液中。反之如溶於醚·酒精之中,則呈褐色。又就碘

之二硫化碳溶液，測定其冰點降下後，更加少量酒精，再測其冰點，則毫不降下。由此二種事實，可推知碘與酒精之分子結合，與碘化鉀之結合相同。碘之酒精溶液，稱為碘酊(tincture of iodine)，醫藥上用之。

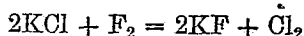
§ 105. 氟 F_2 .

序：9 F:19.00 價：I, III 融點： -223°
沸點： -187° 比重：1.11(-187°)

(1) 製法 氟(fluorine)素天然存於螢石 CaF_2 之中。親和力甚大，極難製出。至1886年始由法人 謨瓦散使之遊離。

(2) 性質 氟為淡綠黃色氣體，即在通常溫度之暗處，與輕氣亦激劇化合而爆發，其他與炭·硫·磷·鹼金屬·鹼土金屬等化合亦烈。氟與銅作用，雖生二氟化銅 CuF_2 ，但因質甚緻密，能防侵及內部，故製氟之時可用銅管。

氟之親和力遠過於氯，故通氟於氯化物，則氯被驅而生氟化物：

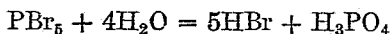


氟與種種元素均易化合，但與氮則不化合。

第二節 鹵素之氫化合物^①

§ 106. 溴化氫 HBr.

使紅磷與溴作用，則生五溴化磷 PBr_5 。加少量之水而蒸餾之，則生溴化氫 (hydrogen bromide)。



如依氯化氫之製法，加硫酸於溴化鉀或溴化鎂等溴化物 (bromide)，在理亦可得溴化氫。但此時所生之溴化氫，為硫酸氧化成溴，而硫酸還元為亞硫酸。如加負觸媒以防止氧化，則可製溴化氫。二氯化錫 SnCl_2 可供此目的之用。

溴化氫為無色之氣體，有刺激性之臭氣，遇溼氣則發烟。極易溶解於水，生氫溴酸 (hydrobromic acid)。

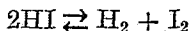
§ 107. 碘化氫 HI.

碘化氫 (hydrogen iodide) 之製法與溴化氫相同。將磷與碘與水之混合物蒸餾之，即得。

碘化氫較溴化氫更易氧化；不能由硫酸與碘化物 (iodide) 製之。

^① 氯化氫見第九章第四節。

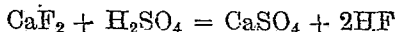
碘化氫爲無色氣體，遇溼氣則發烟，極易溶解於水，生氫碘酸(hydriodic acid)。由光或熱之作用，容易分解爲輕氣與碘，冷則復化合：



碘化氫因易分解，故可用爲還元劑。

§ 108. 氟化氫 HF.

加濃硫酸於螢石而熱之，可以製得氟化氫(hydrogen fluoride)：



氟化氫爲無色液體，比重 0.988(13°)。有劇毒，沾於皮膚則腫，吸則致死。善溶於水，其水溶液稱爲氫氟酸(hydrofluoric acid)。呈弱酸性，與金屬作用，則生氟化物(fluoride)。有腐蝕玻璃之特性。



氟化氫在水溶液中，以 $(\text{HF})_2$ 之分子團而存在，故有 $\text{HF} \cdot \text{KF}$ 之鹽。凡物質數分子自相結合，而仍爲同物質之現象，稱爲重合(association)。水之分子亦係重合，液態者最少爲 $(\text{H}_2\text{O})_2$ ，固態者最少爲 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 。

第三節 鹵素之氧化合物

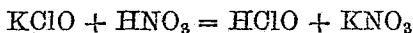
§ 109. 鹵素之氧化物及其含氧酸。

鹵素除溴外均與氧化合。茲將其氧化物及其含氧酸各從原子價列表表示之如下：

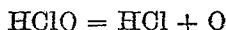
價	氟	氯	溴	碘	
1	F ₂ O 一氧化二氟	Cl ₂ O 一氧化二氯	HClO 次氯酸	HBrO 次溴酸	— HIO 次碘酸
3	—	— HClO ₂ 亞氯酸	—	—	—
4	—	ClO ₂ 二氧化氯	—	—	I ₂ O ₄ 四氧化二碘
5	—	— HClO ₃ 氯酸	HBrO ₃ 溴酸	I ₂ O ₅ 五氧化二碘	HIO ₃ 碘酸
6	—	Cl ₂ O ₆ 六氧化二氯	—	—	—
7	—	Cl ₂ O ₇ 七氧化二氯	HClO ₄ 過氯酸	—	H ₅ IO ₆ 過碘酸

§ 110. 次氯酸 HClO.

通綠氯於氫氧化鉀溶液，則生次氯酸鉀。以硝酸分解之，蒸餾則得次氯酸(hypochlorous acid)之水溶液。



次氯酸甚不穩定，僅能得其水溶液。分解則生初生態之氧，故為氧化劑。



可以漂白質地堅牢之物質如麻布·棉布及紙粕等。漂

白後當用硫代硫酸鈉或亞硫酸鈉液除去殘留之綠氣。實驗室內通常使用鈉鹽 NaClO 。

§ 111. 氯酸 HClO_3 .

加稀硫酸於氯酸鉍 (barium chlorate) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ，濾去所生之硫酸鉍，置濾液於硫酸乾燥器中使之濃厚，則得氯酸 (chloric acid)，但達 40% 以上則分解。氧化力甚強。

§ 112. 過氯酸 HClO_4 .

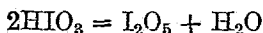
加 96–97% 之硫酸於過氯酸鉀 (potassium perchlorate) KClO_4 而行真空蒸餾，則得過氯酸 (perchloric acid)。為無色之液體，以 -112° 固化。與水化合成種種水化物。其中以一水物為最普通，於 50° 熔融。濃溶液之氧化力甚強，稀薄溶液則否，且不能以亞硫酸使之還元。其鉀鹽難溶於水。

§ 113. 碘酸 HIO_3 .

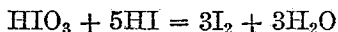
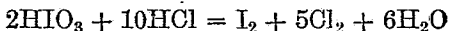
以發烟硝酸將碘氧化，則得碘酸 (iodic acid)：



碘酸為易溶於水之白色結晶，加熱約至 170° 則分解，失水而生五氧化二碘 (iodic pentoxide) I_2O_5 ：

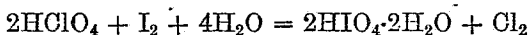


碘酸爲強氧化劑,能將鹽酸或氫碘酸氧化而分離綠氣或碘:

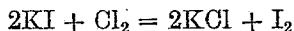


§ 114. 過碘酸 $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

使碘與過氯酸作用,則生過碘酸(periodic acid):



綜上觀之,知碘能由氯之氧化合物驅氯取代,反之氯能由碘化物驅碘代之.



問 題

1. 試述綠氣之製法,性質及功用,並說明其用於化學戰爭,由於何項性質。
2. 欲得 5 升之綠氣,問需二氧化錳及鹽酸各若干克?但所用鹽酸含 30% 之 HCl.
〔答〕 鹽酸 109 克 二氧化錳 19.6 克
3. 試論綠氣對於水之反應,及其利用。
4. 試將氯,溴,碘,氟四元素之物理及化學性質列表比較之。
5. 溴之比重爲 2.96。今取溴 15 立方厘米熱至 100° 時,問其蒸氣所占之體積如何?
〔答〕 8.32 升
6. 次氯酸之漂白作用,原理何在?

第十一章 質量作用定律

§ 115. 相.

投砂於水,任何少量,均可濾分. 溶鹽於水,未達飽和,不能別取. 凡由機械的可分之部分所成之物系,稱爲不均系 (heterogeneous system). 反之由不可分之部分所成者,稱爲均系 (homogeneous system).

不均系中均態之部分,稱爲相 (phase). 氣體不論若干種類相混,均成一相. 液體溶者爲一相,不溶者爲若干相. 如水·油·水銀之混合物,則成三相. 固體則化學的成分不同者各爲一相;若相同,則縱分離存在,亦爲一相.

§ 116. 成分.

成分有二義:化學的成分,已見前述. 凡可視爲不均系之一相,具有表示各相之組成之必要而且充分之條件者,亦稱成分 (component). 今有冰·水汽三相所成之不均系於此,任何一相,其組成均可以 H_2O 表之,故其成

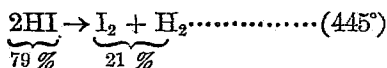
分爲 H_2O , 其數爲一。又在下列狀態:



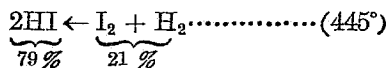
其相有三($CaCO_3, CaO, CO_2$), 然欲表示各相之組成, 則 CaO 及 CO_2 二者已具必要而充分之條件。故此時之成分爲 CaO, CO_2 , 其數爲二。^①

§ 117. 可逆反應; 平衡.

碘化氫加熱至 445° 時, 其中祇有 21% 分解爲碘與輕氣.



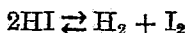
又碘與輕氣如以分子量之比例而混合, 熱至 445° 時, 則其中 79% 化合而成碘化氫, 尚有 21% 仍爲原狀.



即無論由碘化氫之分解, 或由碘與輕氣之化合, 最後均達同一之狀態。凡無論由一物系 (system) 出發或其生成物系出發均達同一狀態之反應, 稱爲可逆反

^① 如選 $CaCO_3$ 及 CO_2 爲成分, 在理亦可。但此時 CaO 須以 $CaCO_3 - CO_2$ 表之。通常表示成分以和不以差。

應(reversible reaction). 最後所達之狀態,稱為平衡(equilibrium). 上式之平衡可表如下:



凡由一分子可逆的分解而為數分子之變化,稱為離解(dissociation). 因熱而起之離解,稱為熱離解(thermo-dissociation).

§ 118. 反應速度.

就單位體積而言,反應速度(reaction velocity)以單位時間內由一物系變至他物系之克分子數表之. 今就單位體積之內,以 t 表時間之極微變化, x 表此瞬間克分子數之極微變化,則此時之速度如下:

$$v = \frac{x}{t}$$

然一物系在某瞬間之反應速度,與此瞬間之單位體積中所存反應物質之克分子數即濃度為比例. 今試用分子說說明其理. 就碘與氫化合而成為碘化氫($\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$)之例而言,須碘一分子與氫一分子衝突方能反應. 然一定時間之內,氫分子對於碘一分子衝突之度數,當與氫之分子數為比例,即與濃度為比例. 而

且碘分子之濃度愈大，則衝突之度數亦愈增。故碘分子與氫分子之衝突度數，即反應之速度當與其濃度之相乘積為比例。

§ 119. 質量作用定律.

凡一化學反應於一溫度之下達於平衡時，原系各克分子之濃度之相乘積，與生成系各克分子之濃度之相乘積之比一定。申言之，即化學反應之速度與參與於反應之物質之濃度即同容積中之質量為比例，稱為質量作用定律 (law of mass action)。又因反應之物質之濃度有活動量 (active mass) 之稱，故亦名活動量定律 (law of active mass)。

問 題

1. 試求 445° 碘化氫離解時之平衡係數。

[答] 0.018

2. 碘 5.32 克分子，氫 7.94 克分子，在恆定之容量保持 445° 之溫度。至其反應達平衡時，當生碘化氫若干克分子？ $K = 0.018$ 。

第十二章 電化學

第一節 離子說

§ 120. 離子說.

凡在水溶液所測之分子量遠小於理論上之分子量之物質，常能導電。但如溶於他溶媒而不導電之時，則得與理論一致之分子量。由是觀之，溶液導電與分子量減小之間，當有一定之關係。

1887年瑞典學者亞累尼亞斯 (Svante Arrhenius) 氏首先注意及此，以溶於水而能導電之物質，稱為電解質 (electrolyte)。以為電解質在水中當分為帶陽電及帶陰電之原子或原子團。此等帶電之原子或原子團，稱為離子 (ion)，亦稱游子。帶陽電者稱為陽離子 (cation)，帶陰電者稱為陰離子 (anion)。以+或-加於原子或原子團之肩以表之。此學說稱為離子說 (ionization theory)。電解質分為離子之現象，稱為電離 (electrolytic dissociation)。

其溶解於水中而不能導電之物質，稱為非電解質 (non-electrolyte)。

酸，鹽基及鹽類，均為電解質，有機物如酒精，甘油，蔗糖等則為非電解質。

§ 121. 電離反應及電離平衡。

離子於化學上既與母分子不同，故彼等之生成，當屬化學變化之一種。此變化並不涉及與水之化學作用，而僅為一種離解(dissociation)，即溶解質之可逆分解也。

離子帶相反之電荷，而於溶液中自由運動，有彼此接觸甚近者，互相吸引而復生成溶質之分子，因知此為一可逆作用。至相反之二反應進行之速度相等時，即成立一種平衡，稱為電離平衡 (ionic equilibrium)，如化學平衡中之成分然：



式中 $+$ —之符號，不僅代表離子之電性，且亦表離子之原子價。一價之鈉離子記作 Na^+ ，二價之硫酸根離子，記作 SO_4^{--} 。

分子離解之數量與溶液之濃度成反比例，故溶液

之濃度增減時，平衡即隨之而變遷。

§ 122. 電離度。

電解質電離時，其離解之分子數，對於溶質之總分子數之比，稱為電離度 (degree of ionization)，電離度視溶質及溶媒之種類而不同，可藉溶液之導電性測定之。溶液之所以能導電，既已假定其係由於溶液中所存在之離子，則離子之數愈多，溶液之導電當亦愈易。電解質分裂成離子之限度，可由水之總量而測定。譬如鹽酸或鹽，其本身並不易導電，其水溶液則能導電，且其導電性隨水量之加多，即溶液稀薄，而逐漸增強，惟最後到達一點，雖再加水，其導電度卻不生影響。此時可假定其分子已完全離解成離子矣。欲測出一種鹽類在任何濃度時，離解成離子之限度，可先測其完全電離時之溶液之導電度，然後再測在某種濃度時之溶液之導電度，如在前者導電度為10，在後者為6，是即在後者之溶液中，鹽類之0.6起電離也。

§ 123. 離子之性質。

離子所具之性質，與同物質之分子及原子之性質

迥異。銅本作紫紅色，然其溶液則呈藍色，蓋即銅離子之色。鹽酸溶於水中，令石蕊質轉為紅色，鹽基之溶液令轉藍色，蓋因其溶液中存有氫離子及氫氧離子之故。由此觀之，可知離子別具有一定之性質。電解質之溶液所具之性質，除未離解之分子外，尚須視所成離子之性質而定。

第二節 電解

§ 124. 電解之解釋。

前記各章中，常有應用電解作用者，即由電流通過溶液而起分解。電解質離子所生之電荷，在電極處起中和作用而生成電中性之粒子（原子）。如電解質所分解成之成分物質，甚不活潑，則成分子狀況而澱出，是為電解之初產物（primary products）。電解作用包括陰離子在陽極處之氧化作用，及陽離子在陰極處之還元作用。電極處所得產物，大都皆非電解質之放電離子。此種產物稱為電解之繼產物（secondary products）。不同之離子起放電時之電勢，視物質之種類而不同。故如有一種溶液，其中含有數種溶質者，其電流可加調節，致令於兩電勢中較低之電勢時放電之離子起遊離，而其

他相類之離子，則不放電。如所供給之電流，電勢較高，則足令二種以上之離子於某一電極上同時放電。設有一種放電物質，化性活潑，足與水起猛烈反應，則該質不能積集於電極上，而與水反應，產生繼產物。放電之後，有無反應發生，全視所放電之物質之性質而定。

§ 125. 電解勢.

電解之際，供給之電壓小時，因極化作用，旋至停止。故欲使繼續電解，非加一定值以上之電壓不可。此一定值之電壓稱爲此電解質之電解勢 (decomposition potential)。

電解勢與電解質之種類、濃度及電極之性質，皆有關係。下表示用白金爲電極時之電解勢。

電解質	電解勢	電解質	電解勢	電解質	電解勢
ZnSO ₄	2.35 伏特	HNO ₃	1.69	NH ₄ OH	1.74
NiSO ₄	2.09	H ₂ SO ₄	1.67	NaOH	1.69
AgNO ₃	0.70	HCl	1.31	KOH	1.67

§ 126. 電析.

電解質之電解勢依種類而異。利用此種現象，可

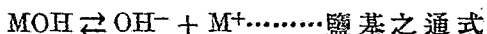
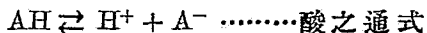
以使共存於同一溶液中之金屬分離，而定其量。稱爲電析 (electroanalysis)。例如將含有 Cu^{++} , Zn^{++} 之酸性溶液逐漸增高電壓而電解時，則隨 Cu , H_2 , Zn 之序而析出，可使 Cu 與 Zn 完全分離。

電解之時，於電壓之外，並須注意溶液之溫度、濃度、電流密度及電極之位置等。電流密度 (current density) 者，對於極之單位面積 (通常以 100 cm.^2 爲準) 之電流之強度也。

第三節 離子說之應用

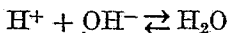
§ 127. 酸及鹽基之說明。

酸及鹽基之性質與關係，如用離子說可以得明瞭之說明。因酸溶於水則生 H^+ ，鹽基溶於水則生 OH^- ，酸或鹽基所以有共通之性質者，以生共通之 H^+ 或 OH^- 故也。酸與鹽基不外爲下列通式之物質之總稱而已。



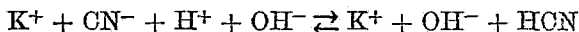
酸與鹽基之強弱，當與其所電離之 H^+ 及 OH^- 之數爲比例。

又酸與鹽基之中和，實爲 H^+ 與 OH^- 間之反應：



兩者結合而成爲不離解之水。水之電導度極小,僅有 10^{-7} 左右離解,故呈中性。

通常之鹽雖爲中性,然亦有爲酸性或鹼性者,如氰化鉀之水溶液,則呈強鹼性。



蓋因水中之 H^+ 及 CN^- 結合成 HCN , 故液中剩有 OH^- 而呈鹼性。氫氰酸·碳酸等弱酸(難離解爲離子之酸)之強鹽基鹽,溶於水中均呈鹼性,亦此故也。

凡鹽類因水而分解而呈酸性或鹼性之作用稱爲加水分解 (hydrolysis)。故加水分解爲由下列各種之鹽溶於水中時所生之現象。

(a) 弱酸與強鹽基所成之鹽。

(b) 強酸與弱鹽基所成之鹽。

(c) 弱酸與弱鹽基所成之鹽。

問 題

1. 電離與電解之區別何在?
2. 電離度與酸及鹽基之強弱之關係若何?
3. 某種鹽類在水中之溶解度,較生共通離子之他一鹽類之

溶解度爲小,而有時則又較大,試說明此項現象.

4. 何謂加水分解?試舉例說明之.

5. 碳酸鈉之水溶液呈鹼性反應,三氯化鐵之水溶液呈酸性反應,理由爲何?

第十三章 硫及其化合物

第一節 硫黃

序: 16 S: 32.06 價: II, IV, VI 融點: $112^{\circ}.8$ (斜方晶),
 $119^{\circ}.2$ (單斜) 沸點: $444^{\circ}.6$ 比重(空氣): 6.6—2.2

§ 128. 硫黃 S.

硫黃(sulphur)以遊離狀態,產於火山地方。又為礦床或與金屬化合,成硫化物(sulphide)及硫酸鹽(sulphate),多量產出。生物體中亦含有之。

製硫之法,取天然硫黃熔之,除去土砂,置鐵甌中沸騰之,導所生蒸氣於廣大甌室,冷之則成粉末,稱為硫華(flower of sulphur)。至室之四壁受熱,則融而為液態,注入木製之型,則得硫棒(stick of sulphur)。

美國路易西那 (Louisiana) 硫礦,深在土砂下九百英尺之處,用弗拉許 (Frasch) 法採取之。法鑽地鑿孔,用同心管三四枚,最大者直徑約 8 英寸,先將管深入礦層,然後以在壓力下熱至 170° 之水由外管壓入礦層。

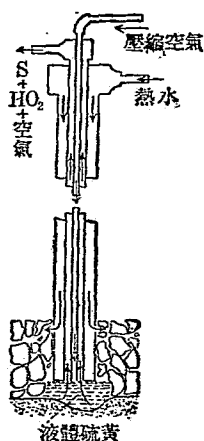


圖 24. 弗拉許法

硫黃於 $114^{\circ}.5$ 時熔融，經相當之時間，熔得多量之硫黃後，即從內管通入壓縮之熱空氣。空氣與熔硫成爲泡沫，因壓力而從餘剩之管升至地面，令其流入木槽中凝固(圖 24)。

§ 129. 硫黃對於溫度之變化

硫黃在常溫雖爲黃色，冷至 -80° 以下則無色，熱之至 120° 則熔融。更繼續加熱，則液色漸暗，於

160° 達最大之黏性，即傾容器亦不流出。若更增溫度達 300° 以上，則色雖無大變，然漸流動，終於 $444^{\circ}.6$ 沸騰，化爲橙黃色之蒸氣。此蒸氣更加熱至 500° ，則呈紅色。

溶硫黃於二硫化碳(沸點 46°)或焦油腦(融點 80°)中，測其沸點上昇及冰點降下，則得與 S_8 相當之分子式。^① 又 $467^{\circ}.9$ 之蒸氣密度爲 7.937，故知其蒸氣亦有 S_8 存在。然更加熱於 860° 測之，則蒸氣密度減至 2.23，其分子式以 S_2 爲主。若達 1800° 以上，則爲單原子 S。據捏隴斯特(Nernst)之研究，在 2000° ， $\frac{1}{2}$ 氣壓之下，硫有 45% 爲單原子 S。

① 由有 $AsI_3 \cdot 3S_8$, $SbI_3 \cdot 3S_8$ 等化合物觀之，可證融點以下硫以八原子成一分子。

§ 130. 硫之同素異形物.

硫黃之同素異形物有七種,爲固態者五,液態者二,

(1) S_I 天然硫黃,即呈此相. 將硫之二硫化碳溶液,徐徐蒸發,則得完全斜方晶系之結晶. 爲熱與電之不導體.

(2) S_{II} 置 S_I 於坩堝中熔之,至冷始生表皮時,注出中央所融之部分,則附著於壁之硫成單斜晶系之結晶而呈針狀.

(3) S_{III} 融 S_I 保持 150° , 而後降低溫度,至 98° 附近而長保之,則得針狀有閃光之結晶.

(4) S_{IV} 與 S_{III} 同生.

(5)彈性硫 將正在沸騰之硫急注於水冷之,則生彈性硫,類似橡皮,可以引伸. 蓋此爲無定形之硫,由液態硫黃過冷所致.

(6) S_λ, S_μ 融固態之硫黃,則生二種之液態. S_λ 凝固則生結晶性硫黃. S_μ 爲黏性之硫,因過冷則成彈性硫黃. S_λ, S_μ 在硫黃融液之中,於各種溫度保其平衡.

$S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$

feasible

溫度昇則 S_μ 之量增,至 440° 達 30.3%. 硫黃融液所以於 160° 呈最大之黏性者,則以溫度上昇,一方面雖因

S_{μ} 增加而黏性亦增,他方面則從物質之通性黏性減少,二作用相殺,故有最大之限度。

狀 態		符 號	特 性	穩 定 度
固 態	結 晶 性	S_I	斜方晶系(α 硫)	至 95.6 止存在 $95.6-119.25$ 不穩定 極不穩定
		S_{II}	單斜晶系(β 硫)	
		S_{III}	單斜晶系(眞珠狀硫)	
		S_{IV}	單斜晶系	
無定形			彈性硫或橡皮狀硫	
液 態		S_{λ}	黏性小者	
		S_{μ}	黏性大者	

第二節 硫化氫

§ 131. 硫化氫 H_2S .

(1)製法 實驗室中通常用啓普裝置(Kipp's apparatus),加稀硫酸於一硫化鐵以製硫化氫 (hydrogen sulphide).

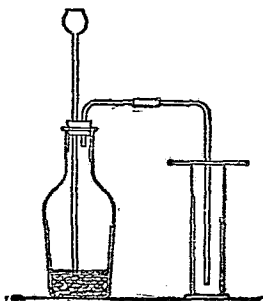
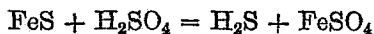


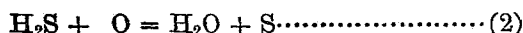
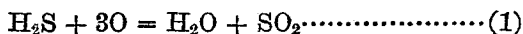
圖 25. 硫化氫之製法



導所生之氣體,使通過於洗滌瓶之水中以去硫酸,且便於加減其發生之速度。

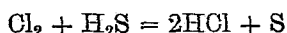
(2)性質 硫化氫爲無色氣體,有類似腐卵之惡臭,常溫時加

17 氣壓之壓力即成液態。於 0°，水 1 容中可溶硫化氫 4.37 容，其水溶液稱為硫化氫水。硫化氫著火則燃，由養氣之供給量而起不同之反應：



在水溶液中時從(2)式而被氧化，如遇日光則速度增加，故硫化氫水須盛於著色瓶中，不使空氣有侵入之餘地。

硫化氫並能為其他氧化劑所氧化，故為一種還元劑。與氯·溴·碘等作用，則析出硫黃而生鹵素化氫：



故中硫化氫之毒時，可以稀綠氣解之。

由發烟硝酸，可使氧化而為硫酸。通過二氧化鉛之上；則劇烈反應而發火。能使重鉻酸鉀之硫酸酸性溶液變成綠色，又能使高錳酸鉀之硫酸酸性溶液褪色。

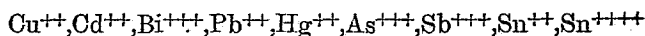
§ 132. 分析上之應用。

硫化氫為酸之一種，故與金屬作用，則生硫化物 (sulphide)。硫化物不特呈特有之色，其溶解度亦各不同。故硫化氫為陽離子分析上必要之試藥。今就硫化物之溶解度，可將陽離子分

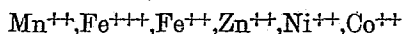
硫化物	色
CuS	黑
As ₂ S ₃	黃
ZnS	白
MnS	淡桃
Sb ₂ S ₃	橙

類如下:

(1) 由酸性液沈澱者



(2) 由鹼性液沈澱者

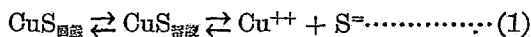


(3) 不沈澱者



§ 133. 溶度積.

試投一硫化銅於純水中,則其一部分溶而為飽和溶液,而所溶之一硫化銅一部分更電離為 Cu^{++} 及 S^{-} . 故一硫化銅三狀態間成立平衡如下:



恆溫時溶液中之電離平衡,由質量作用定律,得關係如下:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{S}^{-}]}{[\text{CuS}_{\text{溶解}}]} \dots \dots \dots (2)$$

今於液中如加 Cu^{++} , S^{-} 之兩種或任何一種離子,則 Cu^{++} 及 S^{-} 之一部分結合而成一硫化銅溶液. 然在飽和溶液一硫化銅之濃度一定,故所生之一硫化銅當沈澱而析出. 故 Cu^{++} , S^{-} 雖增,而溶液中一硫化銅之濃度

不增。質言之，即在飽和溶液，一硫化銅之濃度一定。

故 $[Cu^{++}][S^{=}] = \text{常數} \dots\dots\dots (3)$

此種離子濃度之積，稱為溶度積 (solubility product).

一般言之，鹽類之稀薄飽和溶液，在恆溫時，溶度積之值一定。

溶度積之值愈大之物質，愈善溶解。

第三節 硫之氧化物

§ 134. 硫之氧化物.

硫之氧化物共有四種：

二氧化硫 (sulphur dioxide) SO_2

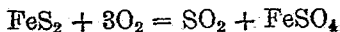
三氧化硫 (sulphur trioxide) SO_3

三氧化二硫 (sulphur sesquioxide) S_2O_7

七氧化二硫 (sulphur heptoxide) S_2O_7

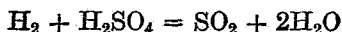
§ 135. 二氧化硫 SO_2 .

(1)製法 燃硫於空氣中，則生二氧化硫 (sulphur dioxide). 工業上燃燒黃鐵礦以製之。



實驗室內加濃硫酸於銅熱之即得，此時之反應

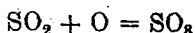
至爲複雜,可以下式說明之:



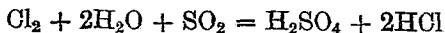
(2)性質 二氧化硫亦稱亞硫酸氣,爲無色氣體,有刺激性之臭氣,於 -10° 液化,故可用寒劑以液化之。善溶於水, 0° 時可溶79.79容, 20° 時可溶39.37容。其水溶液呈酸性而生亞硫酸:



故二氧化硫亦稱亞硫酸酐(sulphurous anhydride)。易受氧化而爲三氧化硫:

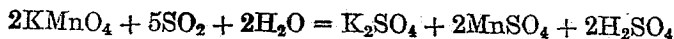


故爲還元劑。如用白金海綿爲觸媒,則易由養氣或空氣氧化。故應用此法以製硫酸。加氯(溴·碘)水,則變爲硫酸:



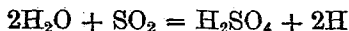
通二氧化硫於重鉻酸鉀之硫酸酸性溶液,則還元:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

又能使高錳酸鉀溶液脫色,故用以除斑點:



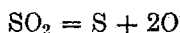
通過於被熱之二氧化鉛之上,則生硫酸鉛。

二氧化硫之水溶液中如有可以還元之物質存在，則生初生態之氫，使他物還元：

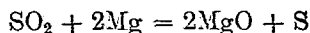


故二氧化硫有漂白之力，且其作用基於還元，與綠氣過氧化氫等基於氧化者迥異。故如絲·毛·橐等不能以綠氣漂白者，可以此漂白之。又能防腐敗發酵，故可供消毒殺菌之用。

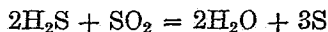
二氧化硫能分解為其成分之元素：



故又可為氧化劑。如將方燃之鎂絲插入二氧化硫氣內，則繼續燃燒而硫遊離：



又與硫化氫相混，亦能使硫遊離：

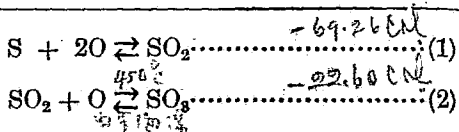


§ 136. 三氧化硫 SO_3 .

(1)製法 蒸餾發烟硫酸，即得三氧化硫 (sulphur trioxide)。又可由二氧化硫氧化以製之。

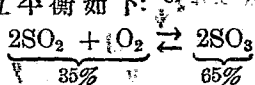
(a)接觸法 由硫氧化及由二氧化硫氧化而生三氧化硫之際，俱生相當之熱。^①

① 第(1)式生 69.26 Cal. 之熱，第(2)式生 22.60 Cal. 之熱。



常溫之時(1)式之反應速度甚大,而(2)式極小,故燃燒硫黃僅生二氧化硫而已。反應速度隨溫度愈高而愈大,故如增溫度,則(2)式之反應進行亦速,然因其為可逆反應,故達於 1000° 附近,僅生逆反應而三氧化硫分解。欲使所生之三氧化硫分解不多而生成速度亦大,非選擇相當之溫度不可。實驗之結果,知最適溫度在 450° 附近。但在此種溫度,反應之速度較小,故須加白金海綿以為觸媒。又就壓力之影響研究,由質量作用定律,知溫度一定時,壓力愈大則其收得率亦愈大。

(b)光化學平衡之應用法 將二氧化硫 2 容與氧氣 1 容之混合氣體,或將三氧化硫曝於紫外光線時,如光線之強度一定,則皆達同一之平衡狀況。如用 9 安之水銀燈,則成立平衡如下:



此時紫外光線非為觸媒,而呈變更平衡之作用。由光所支配之平衡,稱為光化學平衡 (photochemical equilibrium)。通常溫度所支配之平衡,稱為熱化學平衡 (thermochemical equilibrium)。光之作用在常溫時亦起,

即氣體甚溼亦有效果，故由光化學方法以製三氧化硫，在工業上亦大有成功之希望。

(2) 性質 完全杜絕溼氣之三氧化硫，融點 $17^{\circ}.7$ ，沸點 46° ，但由微量之水分易使變為融點 40° 有絲光之針狀結晶。由冰點降下法測兩者之分子量，前者與 SO_3 後者與 $(\text{SO}_3)_2$ 相當。後者為 SO_3 之聚合物。

注三氧化硫於水中，則劇烈發音溶解而成硫酸，故亦稱硫酐 (sulphuric anhydride)。三氧化硫在空氣中亦發烟甚劇，即吸收溼氣而變成硫酸之故。

第四節 硫之酸類

§ 137. 硫之含氧酸。

硫之含氧酸類有兩系：其以含氧之數為差者曰硫酸系；其以含硫之數為差者曰硫磺酸系。

硫酸系

硫代硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
thiosulphuric acid

低亞硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$
hyposulphurous acid

亞硫酸 H_2SO_3
sulphurous acid

硫酸 H_2SO_4
sulphuric acid

高硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
persulphuric acid

過硫酸 H_2SO_5
permonosulphuric acid

硫磺酸系

式硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$
dithionic acid

叁硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$
trithionic acid

肆硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$
tetrathionic acid

伍硫磺酸 $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$
pentathionic acid

又含有磺酸基(sulphonic radical) $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ 者,亦自成一系,稱曰磺酸系。以有機化合物爲多,可以 $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ 之通式表之。

§ 138. 亞硫酸 H_2SO_3 .

溶二氧化硫於水,則生亞硫酸(sulphurous acid)。亞硫酸與其鹽類可爲還元劑,即遇空氣亦氧化爲硫酸及硫酸鹽。

亞砷酸鈉之溶液本不爲空氣所氧化。但如加亞硫酸鈉之溶液與空氣相觸,則亞硫酸鈉氧化爲硫酸鈉。同時亞砷酸鈉 Na_3AsO_3 亦被氧化爲砷酸鈉 Na_3AsO_4 。凡因他物所誘而起之反應,稱爲誘導反應(induced reaction)。

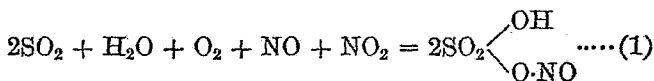
§ 139. 硫酸 H_2SO_4 .

(1) 製法

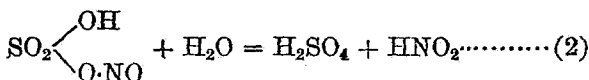
(a) 鉛室法 鉛室法 (lead-chamber process) 發明甚早,^①以氮之氧化物爲觸媒,使二氧化硫由空氣中之氧氣氧化而成三氧化硫,即與水作用變爲硫酸。

從前以硫黃爲原料,但因價貴,故除製純品之藥用

① 1740年 Ward 發明鉛室法。



水由室之上部噴出如霧，使亞硝基硫酸分解而生硫酸與亞硝酸：



分離之亞硝酸，即與二氧化硫作用，經種種中間物質^①而生硫酸與一氧化氮：

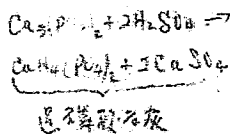
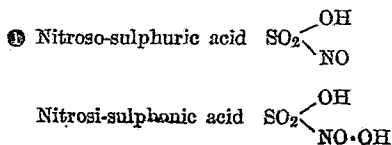


一氧化氮在室內更與養氣及水作用復成亞硝酸，再參與(3)之反應：



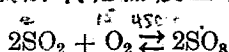
二氧化硫在室內幾於全部反應。所餘氮之氧化物逸出室外，昇入給呂薩克塔(Gay-Lussac tower)。塔內亦置焦煤等物，自上滴入濃硫酸(由格拉味塔生者)以吸收之，而生亞硝基硫酸。乃用唧筒移於格拉味塔上，循環利用，以製鉛室硫酸(chamber acid)。

鉛室硫酸含有67%之硫酸，比重波氏(Bé.) 53°，製過



磷酸鈣時可選用之。市販之濃硫酸(96-98%, 66° B \acute{e})係將鉛室硫酸置於鉛盆上煮之,使增濃度至78%左右,移於白金盆內復煮之。

(b)接觸法 接觸法(contact process)以白金為觸媒,使二氧化硫為空氣所氧化而成三氧化硫:



與水作用則成硫酸。此法所用之空氣與亞硫酸氣之容量,如照上式之比例,則收得率甚小,通常對於2容之亞硫酸氣,以15容之空氣混之。先導混合氣體於空室

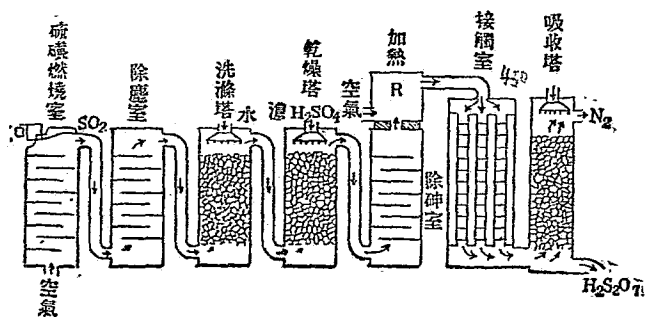


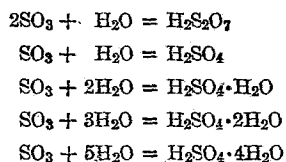
圖 27. 接觸法製硫酸

除去塵埃,更吹入水蒸氣除去砷之化合物,因其能妨害接觸作用之進行,為觸媒之毒 (poison of catalyst) 故也 (圖 27)。最後送入接觸室,反應之結果溫度增高,故當調節送入混合氣體之量,使常保 450° 內外。如遇溼氣

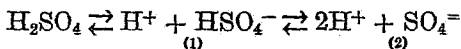
則二分子聚合 $(\text{SO}_3)_2$ ，比較的難溶於水，故不直接導於水中，先以 96-97% 硫酸吸收之，同時加水使得適當之濃度。故接觸法適於製造濃硫酸之用。

(2) 性質 純硫酸為凝固點 10° 之液體， 15° 時之比重為 1.85。蒸發稀硫酸，最後達極大沸點 317° (750 毫米)。此時之蒸餾液，其比重 1.84，含純硫酸 98.5%。市販之濃硫酸即此狀態。

注水於濃硫酸，則劇烈發熱，縮少容積而生種種之化合物。硫酸之吸溼性極強，故用為乾燥劑。能由生物質中奪水成分使之分解，故注於紙膠等上，則遊離碳素而變黑色。因其有脫水作用 (dehydration)，故有機化學之製造上多利用之。



硫酸在水溶液中電離之情形如下：



一升中一克分子之硫酸溶液，僅 51% 呈 (1) 之電離。而同濃度之鹽酸則有 79% 電離，故弱於鹽酸遠甚。

稀硫酸雖與鎂、鋅、鐵等輕金屬作用，而發生輕氣。然與銅、銀、汞等重金屬則幾不作用。熱濃硫酸不與輕

金屬作用，但遇重金屬則被還元而變爲亞硫酸氣。金與白金無論對於稀濃硫酸幾不作用。

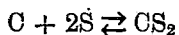
銦·錫·鉛等之硫酸鹽均呈白色，幾不溶於水。故欲檢硫酸，可用氯化銦或醋酸鉛溶液加之，而觀察其發生白色沈澱與否。

(3)發烟硫酸 使三氧化硫溶解於濃硫酸，則得油狀液體。遇空氣則放出三氧化硫而劇烈發烟，故稱爲發烟硫酸 (fuming sulphuric acid)，由接觸法容易製之。比重達 1.85—1.90，可供炸藥染料等製造之用。

第五節 硫之碳化合物

§ 140. 二硫化碳 CS_2 。

送硫黃之蒸氣於紅熱之木炭上，則得二硫化碳 (carbon disulphide):



粗製者含雜質而有惡臭，可與脂肪或水銀·昇汞·高錳酸鉀·發烟硝酸等共同蒸餾而精製之。純粹者有快香，爲無色透明之液體，屈折率大， 0° 時比重 1.3。甚易揮發，其蒸氣有毒，使散於穀倉之內，可以殺菌。爲磷·硫·脂肪·油類等之良好溶媒。發火點甚低，約爲 260° ，甚易發火，用

時須格外慎重。

第六節· 氧族元素

§ 141. 硒 Se.

序: 34 Se: 78.96 價: II 融點: 170° - 217° 沸點: 690° 比重: 4.8(灰), 4.5(紅)

硒(selenium)爲1817年柏稷利烏(Berzelius)氏所發見之元素,命名原意爲“月。”含於硫黃及硫化鐵礦之中。柏氏初由鉛室底所餘之泥中得之。有紅色無定形紅色結晶形及有金屬光澤之同素異形物。化學的性狀與硫相似。與氫化合,則生硒化氫(hydrogen selenide) H_2Se 。在空氣中燃燒,則生二氧化硒(selenium dioxide) SeO_2 。溶於水則得亞硒酸(selenious acid) H_2SeO_3 。氧化則得硒酸(selenic acid) H_2SeO_4 。

硒於 217° 時有極大之電導度,又遇紅光或紅外線,則其電導度與光之強度比例增進,故利用此種特性,可供電送照相及自動報災器之用。

§ 142. 碲 Te.

序: 52 Te: 127.61 價: II 融點: 452° 沸點: 1390° 比重: 6.24(α), 6.00(β)

碲(tellurium)爲柏稷利烏氏於1812年所發見之元

素命名原意爲“地球。”與金銀等重金屬結合，天然產出。有無定形黑色粉狀及銀白色金屬狀之同素異形物。其化合物之性質亦與硫相似，但其毒性更強。

§ 143. 氧族元素.

硫與氧之性質相似，常生相當之化合物。

	氫	碳	磷	金	屬	碳	氫	基
氧	H ₂ O	CO	CO ₂	P ₂ O ₃	P ₂ O ₅	M ⁺ ·OH	M ⁺⁺ O	R·OH R·O·R
硫	H ₂ S	CS	CS ₂	P ₂ S ₃	P ₂ S ₅	M ⁺ ·SH	M ⁺⁺ S	R·SH R·S·R

又硫常代氧而成酸。矽·碲之化合物較罕，但亦多與硫類似，而矽亦代氧成酸。

氫化物	氧	化	物	含	氧	酸	代	氧	酸
H ₂ S	SO ₂	SO ₃	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ SiO ₃	HCNS	矽代矽酸	碲代碲酸	
H ₂ Se	SeO ₂ 二氧化矽	—	H ₂ SeO ₃ 巨碲酸	H ₂ SeO ₄ 碲酸	H ₂ SeSO ₃	HCNSe	碲代碲酸	碲代碲酸	
H ₂ Te	TeO ₂ 二氧化碲	TeO ₃ 三氧化碲	H ₂ TeO ₃ 巨碲酸	H ₂ TeO ₄ 碲酸	—	—	—	—	

化學上氧·硫·矽·碲四元素，性質相似，成爲一族，稱爲氧族元素(oxygen family elements)。

問 題

1. 試記硫黃之同素異形物。
2. 於酸性溶液及於鹼性溶液各通入硫化氫使起硫化物之沈澱，其差別如何？

3. 將一硫化鐵 200 克溶解於鹼，通所生之硫化氫於鉛鹽溶液中時，問可得一硫化鉛之沈澱若干克？

〔答〕 543.2 克

4. 二氧化硫之漂白作用與次氯酸之漂白作用，有何分別？

5. 有氣體 1 升重 2.88 克，分析之知由硫與氧二元素所成，其重量相等。問此氣之名稱及其分子式。

〔答〕 SO_2

6. 二氧化硫遇硫化氫起若何之反應？

7. 欲製 49% 之硫酸 20 仟克時，問須用黃鐵礦若干仟克？

〔答〕 6 仟克

8. 試述接觸法製硫酸之梗概。

9. 熱濃硫酸着於皮膚上，即起火傷，何故？

10. 硫酞 5 克溶於 40 克之水時，可得若干%之硫酸？

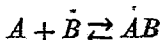
〔答〕 13.6%

第十四章 熱化學

§ 144. 熱化學.

化學反應之際，必有熱之變化隨之而生。研究化學反應與熱能關係之化學，特稱熱化學 (thermochemistry).

化學反應之中，發生熱能者，稱爲發熱反應 (exothermic reaction)；吸收熱能者，稱爲吸熱反應 (endothermic reaction). 如養氣與輕氣之化合，鹽酸與苛性鈉之中和等習見之化學反應，多爲發熱反應；吸熱反應之例極少。從前以爲化學反應均向發生最大熱能之方向而起，實則不然。蓋一切化學反應理論上皆可逆行，得以下式表之：



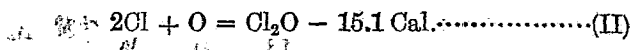
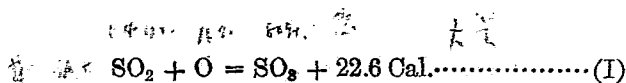
如正反應 (\rightarrow) 爲發熱反應，則逆反應 (\leftarrow) 當然爲吸熱反應。

熱能之單位，通常以“克卡”(gram calorie)表之。“克卡”爲1克純水自 15° 至 16° 間溫度上昇 1° 時所需之熱

量,略記作 cal. 實際上因此單位過小,常以其1000倍即“仟克卡”或“大卡”略記作 Cal. 而用之。

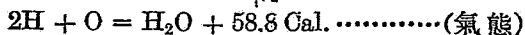
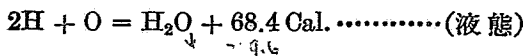
§ 145. 熱化學方程式.

普通之化學方程式,雖能表示參與於反應之物質及生成物質之組成與質量間之關係,然於熱之變化則屬闕如,仍未能稱為完滿。熱化學上表示化學反應之方程式,於質量之外,並加熱能之變化以表示之。其例如下:



即(I)表亞硫酸氣64克與養氣16克反應時,生三氧化硫80克,並發生22.6“大卡”之熱量。換言之,即表示亞硫酸氣64克與養氣16克所有之能之和,較三氧化硫80克所有之能,尚大22.6“大卡”。與此同理,(II)式表綠氣71克與養氣16克所有之能之和,較一氧化二氯87克所有之能少15.1“大卡”。此種表示熱能變化之方程式,稱為熱化學方程式(thermochemical equation)。

物質所有之能隨其狀態而異。如由輕氣與養氣生水之際,從其為氣為液而發生之熱量不同。



即液態之水與水蒸氣之間發熱量有 9.6 “大卡” 之差，蓋因水之潛熱，每克為 0.536 “大卡”，故水蒸氣液化為同溫度之水時，1 克分子發散 9.6 “大卡” 之熱。

0.536
 9.6
 ———
 9.164

§ 146. 反應熱之種類.

(1) 生成熱 物質 1 克分子由其成分元素生成之際，所發生或吸收之熱量，稱為生成熱 (heat of formation).

(2) 分解熱 物質 1 克分子分解為其成分元素之際，所發生或吸收之熱量，稱為分解熱 (heat of decomposition). 故分解熱與生成熱之絕對值相等，而符號相反。

(3) 燃燒熱 物質 1 克分子(或 1 克原子)與氧氣化合完全燃燒時所生之熱量，稱為燃燒熱 (heat of combustion). 燃料之燃燒熱，實用上以 1 仟克為單位。

燃燒熱之測定不特對於計算燃料值·營養值等甚為必要，有機化學上亦常用之。

(4) 溶解熱 溶質 1 克分子溶於多量之溶媒，至即更稀釋熱量亦不生變化之程度，溶解時所生熱量之變

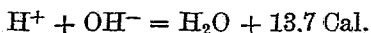
化,稱爲溶解熱(heat of dissolution).

氣體及液體溶解於水時,通常發生熱量. 固體溶解時,發熱吸熱則不一定.

(5)稀釋熱 含有溶質 1 克分子之某濃度溶液,更加溶媒使之稀釋時所生熱量之變化,稱爲稀釋熱(heat of dilution). 稀釋熱隨稀釋前後之濃度而值不同.

(6)電離熱 電解質溶於水中電離時之熱量,稱爲電離熱(heat of ionization). 故溶解熱稀釋熱之中,含有電離熱.

(7)中和熱 酸與鹼 1 克當量中和時之熱量,稱爲中和熱 (heat of neutralization). 強酸強鹼之稀薄溶液,中和熱大略相同,約爲 13.7 “大卡”; 因此溶液之反應,基於 H^+ 及 OH^- 之反應故也.



弱酸弱鹼之中和熱,並含電離熱,故其值不一定.

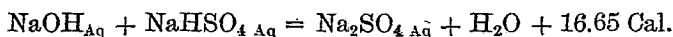
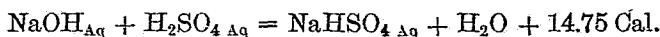
§ 147. 赫斯定律.

由種種試驗之結果,知凡一化學反應之際,所發生之總熱量,僅與反應之最初及最後之狀態有關,與中途之徑路無關. 稱爲赫斯定律 (Hess' law). 例如硫酸與

驗之中和:



或分兩段反應,結果亦同.



31.4 Cal.

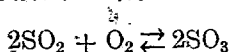
應用赫斯定律,直接不能測定之反應熱,亦能求之.

§ 148. 化學平衡之移動.

(1)溫度與平衡之關係 化學平衡通常受溫度之影響,此質量作用定律所以必以恆溫為條件也. 一般言之,溫度上昇,則化學平衡向吸熱方向而移動;下降,向發熱方向而移動. 稱為可動平衡(mobil equilibrium).

常溫不外為絕對溫度三百度左右,與電爐輕氣焰等溫度二三千度比較,則為甚低,故在常溫以發熱反應為主.

(2)壓力與平衡之關係 二氧化硫氧化而製三氧化硫之際,壓力增加則三氧化硫之生成率亦增. 蓋此反應由 3 容之氣體減為 2 容.



因壓力之增加而反應向體積減少之方向進行故也。

一般言之，凡有關於氣體之可逆反應，如壓力增加，則反應向體積減少之方向進行；如壓力減少，則反應向體積增加之方向進行。

(3) 同種離子之影響 溶液中之電解質因增加同種離子而減少電離，已見前述。反之如由添加他物而生沈澱或不離解之物質因而除去離子時，則電離增進。

(4) 反應生成物之添加或除去 電離以外，一切化學平衡，亦均呈上述現象。即如添加生成物之一，則其反應向逆進行；如除去生成物之一，則其反應為所促進。

例如在 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ 之平衡系中，加碘則反應向左(\leftarrow)進行。又如在 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ 之平衡系中，碳酸氣逸散，則反應向右(\rightarrow)進行。

§ 149. 勒沙特利爾定則。

勒沙特利爾(Le Chatelier) 研究種種平衡移動，概括的敘述如下：

對於物理的或化學的之平衡系，如變其平衡之因子(溫度·壓力·濃度等)，則此系向反抗其影響之方面而變化。

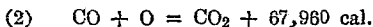
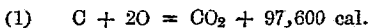
稱爲勒沙特利爾定則(Le Chatelier's rule).

即昇其溫度,則吸收熱量,向低降溫度之方面進行(1);加其壓力,則縮少體積,向減小壓力之方面進行(2);增其濃度,則排去一部,向稀薄濃度之方面進行(3), (4). 故此定則亦稱反抗之原理.

問 題

1. 試說明下列各名詞之意義: (a)吸熱反應, (b)發熱反應, (c)生成熱, (d)分解熱, (e)燃燒熱, (f)溶解熱, (g)稀釋熱.

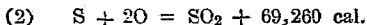
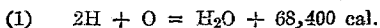
2. 將碳燃燒而得CO時之燃燒熱,試由下列條件計算之.



[答] 29,640 cal.

3. 欲使平衡變遷,其法有幾?

4. 試由下列之反應熱算出硫化氫之生成熱.



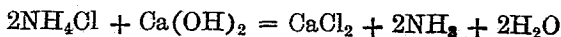
[答] 4,200 cal.

第十五章 氮之化合物

第一節 氮之氫化合物

§ 150. 氮 NH_3 .

(1)製法 實驗室中通常加消石灰於鹵砂熱之,以製氨(ammonia):



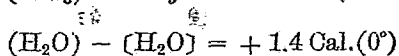
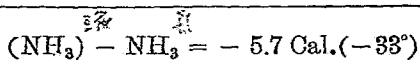
如用他種銨鹽及他種鹼類,亦可製之。又熱氨水,則易得氨。發生之氨須以生石灰或蘇打石灰等使之乾燥,以供使用。但不能用氯化鈣為乾燥劑。

工業上由製造煤氣時副產之煤氣液製之。近時尚有直接由淡氣合成之法(詳§ 165)。

(2)性質 氨亦稱鹵精,為無色而輕之氣體,有刺激性臭。1氣壓時以 -33° ; 4.19氣壓時以 0° 液化,故易使成液態。供製冰及其他冷卻之用,又可為溶媒。

製冰時熱量之關係如下:①

① 下式中()表液相,〔 〕表面相。



故用 1 噸之液態氮, 可使約 4 噸之水成冰。

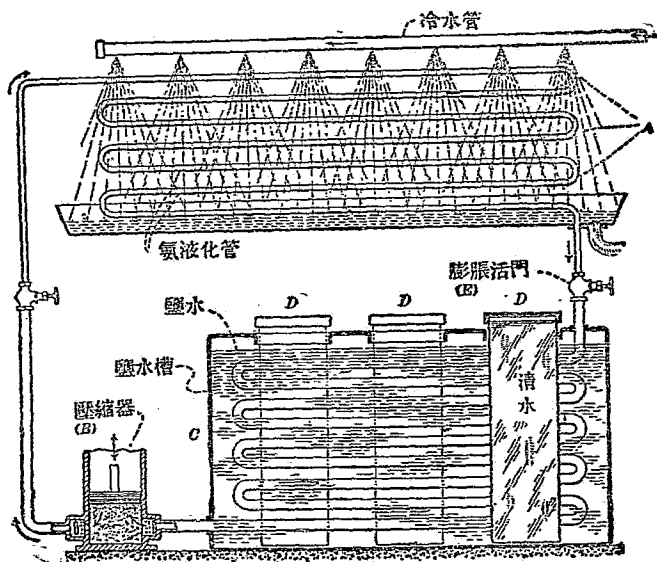
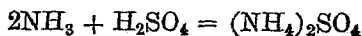
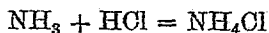
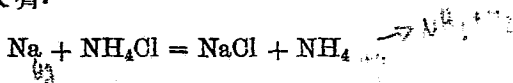


圖 28. 製冰圖解

氨極易溶解於水。在標準狀況水 1 容中可溶氨 1148 容。氨水愈濃愈輕。氨與酸作用則直接生鹽：



NH_4 之原子團，與鹼金屬有類似之性質，故稱爲銨 (ammonium)。此根不能分離，然加鈉汞齊於氯化銨之濃溶液，則得銨汞齊：



此物亦不穩定，即時分解而生輕氣及氮，故水銀異常膨大。

氮之水溶液帶強鹼性，且能導電，故想像其液中存有氫氧化銨。又電離時分爲 NH_4^+ , OH^- 兩離子，恰與氫氧化鉀相似，特與同濃度之氫氧化鉀比較，電離度甚小而已。^① 然銨根之 4 氫原子全部爲烷基取代時所生之氫氧化四甲銨 (tetramethyl ammonium hydroxide) $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ ，則呈強鹽基性。又由鹽酸·硫酸等強酸之銨鹽則爲中性，而碳酸·氰酸等弱酸之銨鹽則爲鹼性諸點觀之，則氫氧化銨亦非強鹼不可。然則氮之水溶液中 OH^- 之濃度何以甚小？蓋因液中非全部盡爲氫氧化銨，尚有遊離之氮及其水化物等並存其間。

氮爲淡氣最被還元狀態之化合物，故在養氣中劇烈燃燒(圖 29)。又氮與養氣之混合氣體，如與白金相

^① 對於 0.1 之規定液，氫氧化鉀電離至 91%，而氮水則僅有 5% 之 OH^- 。

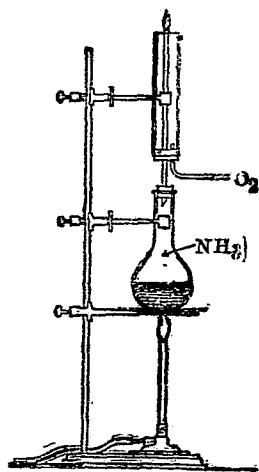
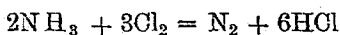
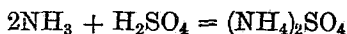


圖 29. 氨在氧氣中燃燒

觸,則被氧化而成硝酸。如送綠氣於氨中,則發火而反應:

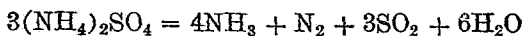


氨為硫酸所吸收時即生硫酸銨:



工業上製造煤氣時,所生之氨亦有用稀硫酸吸收而製成硫酸銨之副產物。此物為無色之結晶,易溶於水,加

熱即起分解:



硫酸銨多用作肥料,即所謂氮肥料。又為製造其他銨化合物之原料。

第二節 氮之氧化物

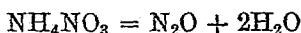
§ 151. 氮之氧化物.

氮之氧化物有五種如下:

- (1)一氧化二氮(nitrous oxide) N_2O
- (2)一氧化氮(nitric oxide) NO
- (3)三氧化二氮(nitrogen trioxide) N_2O_3
- (4)四氧化二氮(nitrogen tetroxide) N_2O_4
 二氧化氮(nitrogen dioxide) NO_2
- (5)五氧化二氮(nitrogen pentoxide) N_2O_5

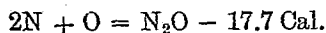
§ 152. 一氧化二氮 N_2O .

(1)製法 將硝酸銨 NH_4NO_3 加熱,可製一氧化二氮(nitrous oxide):



硝酸銨於 165° 熔解,自 185° 開始分解,至 200° - 240° 急速分解而生一氧化二氮。如達 250° 以上,則所生之一氧化二氮分解。故溫度有保持 200° - 240° 之必要。此時亦生少量之二氧化氮及一氧化氮,須以苛性鈉及硫酸亞鐵之溶液洗滌之。又 0° 之水能溶解 1.305 倍之一氧化二氮,故須於熱水上捕集之。

(2)性質 一氧化二氮為無色而略有臭氣之氣體生成之時為吸熱反應,

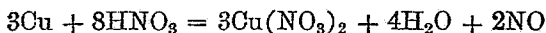


故分解則發熱，益促進其分解。凡有負生成熱之化合物皆易分解。一氧化二氮分解則生養氣，故為一種氧化劑。能維持磷·炭等之燃燒，與輕氣混合則爆發，其作用恰與養氣相同。然微燃之硫入於其中則熄；與一氧化氮相混不生紅褐色之二氧化氮，可與養氣區別。有麻醉作用，齒科上用之。少吸能催笑，故稱笑氣(laughing gas)；然多吸則足以致死。

§ 153. 一氧化氮 NO.

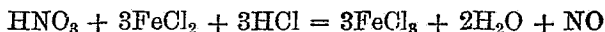
(1)製法 一氧化氮(nitric oxide)由硝酸或亞硝酸還元製之。

(a)以銅(或銀·汞等)還元 加銅片於比重1.2之硝酸，或滴硫酸於銅片及硝石之混合物製之。



此時雖副生二氧化氮而呈紅褐色，然於水上捕集，則一氧化氮溶解，而餘無色之一氧化氮。

(b)以亞鐵鹽還元 用二氯化鐵之熱鹽酸溶液，將硝酸或其鹽類還元。

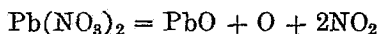


(c)以黃血鹽還元 加黃血鹽及亞硝酸鉀之混合

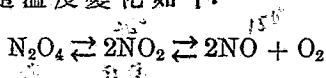
故稱亞硝酸酐(nitrous anhydride).

§ 155. 二氧化氮 NO_2 . 四氧化二氮 N_2O_4 .

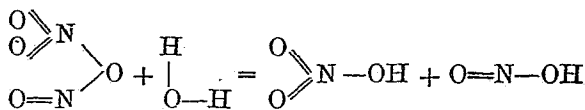
(1)製法 使養氣與一氧化氮作用,即得二氧化氮(nitrogen dioxide);又熱硝酸鉛(鹼類以外之硝酸鹽均可亦可製之:



(2)性質 二氧化氮為有毒之氣體,於 -20° 為無色結晶, -12° 熔融,溫度漸昇則暗色愈增,至 $+26^\circ$ 沸騰而生紅褐色之氣體. 其色之所以熱濃冷淡者,因低溫則變為四氧化二氮(nitrogen tetroxide)之故. 將二氧化氮強熱,則於 150° 分解為一氧化氮與養氣,至 620° 完全分解. 故二氧化氮隨溫度變化如下:

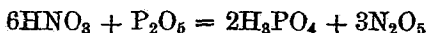


將四氧化二氮溶解於水或鹼中,則生硝酸及亞硝酸. 故可視為此等二種酸類混合之酐.

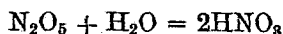


§ 156. 五氧化二氮 N_2O_5 .

加五氧化二磷於發烟硝酸,蒸餾,則得五氧化二氮
(nitrogen pentoxide):



五氧化二氮爲無色結晶,熱則昇華,於 $40^\circ-50^\circ$ 分解。
溶於水則生硝酸:

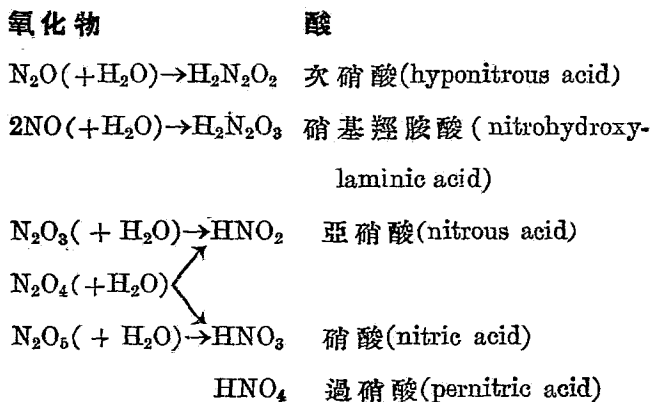


故亦稱硝酐(nitric anhydride)。

第三節 氮之含氧酸

§ 157. 氮之含氧酸.

氮之含氧酸可由其氧化物誘導而得。

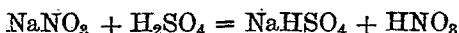


§ 159. 硝酸 HNO_3 .

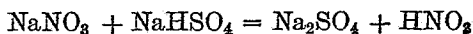
硝酸 (nitric acid) 爲工業上必要之原料,製造染料及炸藥等時用量甚多.

(1)製法 製造硝酸之原料爲智利硝石,與空中淡氣,茲先就智利硝石述之.

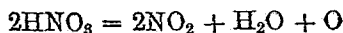
將智利硝石與濃硫酸以同分子量之比例混置於鑄鐵罐,約熱至 150° ,使生反應,導所生之硝酸蒸氣於冷凝管而液化之.



此時如用 60 Bé 之硫酸,可得比重 1.35-1.40 之硝酸. 如用 66 Bé 之硫酸,可得比重 1.5 以上之硝酸. 如昇溫度至 150° 以上而強熱之,則反應如下:



此時硫酸雖全部消費,然硝酸亦起分解:



(2)性質 純硝酸爲沸點 86° 之液體,融點 -42° , 0° 時比重 1.559. 蒸餾稀硝酸,則沸點漸昇,至 $120^\circ.5$ 而止;此點爲硝酸之極大沸點,含有 68% 之量(圖 30).

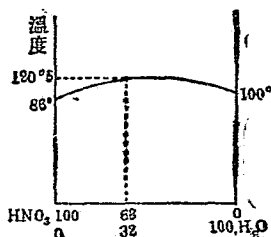


圖 30. 硝酸之沸點

市販濃硝酸濃度略同，此點之蒸氣壓極小。鹽酸硫酸，亦各有極大沸點。

硝酸加熱，或由日光作用，則分解如下：



故硝酸為強氧化劑之一，如有還元劑存在，則由 2 分子之硝酸，放出 3 原子之氧：



故炭·硫·磷等易被氧化為碳酸·硫酸·磷酸，而松脂油等有機物，則至發火。

硝酸為強酸之一，0.1 規定液有 90% 以上電離。硝酸雖與鎂·鋅·鐵作用，但不能以製輕氣。因發生之氫逐漸將硝酸還元，至成氮而止。^①

又硝酸與銅·銀·汞等作用，則發生一氧化氮而成硝酸鹽。但與鉑·金則不作用。

濃硝酸 1 容與濃鹽酸 3 容之混液，稱為王水(aqua regia)。能溶金及白金，蓋因兩液反應而生綠氣之故。



碳化氫之氫為硝基(nitro)所取代，則生硝基化合

① $(\text{N}_2\text{O}_5) \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_3)$.

② NOCl 稱為氯化亞硝醯(nitrosyl chloride)，為紅黃色之氣體，於 -5.6°C 液化。

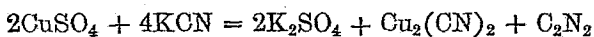
物(nitro compounds). 將硝酸(105分)與硫酸(160分)之混液攪拌,加盛在鋼製圓筒之安息油中,初保 25° 以下,終使昇至 70° - 80° ,則生淡黃色之油,即硝基苯(nitrobenzene) $C_6H_5NO_2$, 有苦扁桃油之香氣,其蒸氣有毒,可製香料,尤為製靛油之主要原料。

(3)發烟硝酸 使硝酸吸收過量之二氧化氮,則得發烟硝酸(fuming nitric acid). 比重1.52-1.54. 常發出二氧化氮之蒸氣,故帶紅褐色. 其氧化力強於硝酸遠甚,因酸中所含之二氧化氮,呈接觸作用而促進氧化故也。

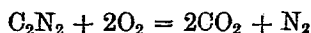
第四節 氰 氰酸

§ 160. 氰氣 C_2N_2 .

(1)製法 將硫酸銅與氰化鉀之混合溶液共熱,則發生氰氣(cyanogen gas):

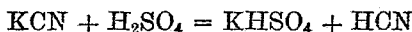


(2)性質 氰氣為無色而有劇毒之氣體,有特殊之臭氣. 點火則舉外緣紫色之焰而燃,生成淡氣及二氧化碳:



§ 161. 氰化氫 HCN.

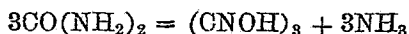
將氰化鉀與稀硫酸共蒸餾，則得氰化氫 (hydrogen cyanide):



氰化氫爲無色之液體，於 26° 沸騰，-14° 凝固。有特臭及劇毒。^① 點火則燃。善溶於水，呈酸性反應，爲極弱之酸，亦稱氫氰酸 (hydrocyanic acid)。其鹽類之水溶液，呈鹼性反應。氰化鉀 KCN 氰化鈉 NaCN 等在工業上均爲重要之物品。氰化氫及氰化鉀易與金屬生錯鹽。^②

§ 162. 氰酸 HO·C≡N 或 H·N=C=O. 三聚氰酸 (CNOH)₃.

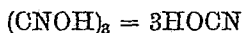
將尿素熱至高溫，則得三聚氰酸 (cyanuric acid):



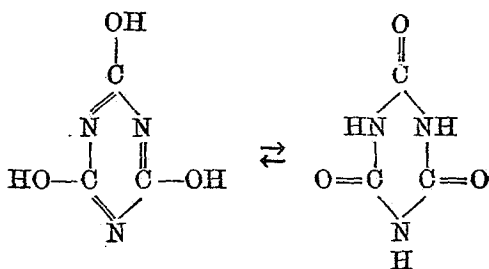
① 加 NH₃ 於 Fe⁺⁺ 所得之沈澱可以解毒。

② 如 H₄Au(CN)₂, H₄Ag(CN)₂, H₂Pt(CN)₄, H₄Fe(CN)₆, H₃Fe(CN)₆ 等，

爲三鹽基性之酸。加熱則生氰酸 (cyanic acid):



氰酸爲弱酸性液體，僅於 0° 以下穩定。故所生氣體須充分冷之。 0° 以上則聚合。遇酸則分解爲氨氣與碳酸氣。



三聚氰酸之構造

§ 163. 雷酸 $\text{C}\equiv\text{N}\cdot\text{OH}$.

雷酸 (fulminic acid) 爲揮發性液體，有劇毒及臭。於酒精存在時使硝酸與水銀作用，則得雷酸汞鹽，稱爲雷汞 (fulminating mercury) $(\text{CNO})_2\text{Hg}$ 。遇打擊則爆發，可爲炸藥。

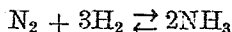
第五節 空中淡氣取留法

§ 164. 空中淡氣之取留.

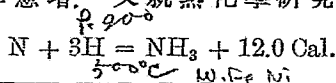
氮爲肥料之重要成分,由製造煤氣時副產之。硝酸爲製造炸藥染料等之必要原料,由智利硝石得之。然煤與智利硝石之藏量有限,而氮與硝酸之需要無窮,勢必有供不應求之日。反之大氣中淡氣之量,幾無盡藏。^① 故較近之化學者及工業家,均注意於取留空中之淡氣。

§ 165. 氮之合成.

工業的由淡氣與輕氣合成氮之法,係1906年德人哈伯(Haber)氏始告成功。由德國馬獅子公司實地用之。



此反應中生成物之體積少於原料之體積,故壓力愈高則氮之收得率愈增。又就熱化學研究,



^① 大氣中淡氣之總量爲 4×10^{15} 噸。即1平方哩上亦有 2×10^7 噸。

因為發熱反應，故溫度不宜太高。哈氏之法，使淡氣與輕氣於約 200 氣壓 500° 時反應，並用錫·鐵·鎳等為觸媒，所生之氨先使液化而後分離之，所餘之淡氣與輕氣，與新送入之氣體相混，復導於反應室(圖 31)。

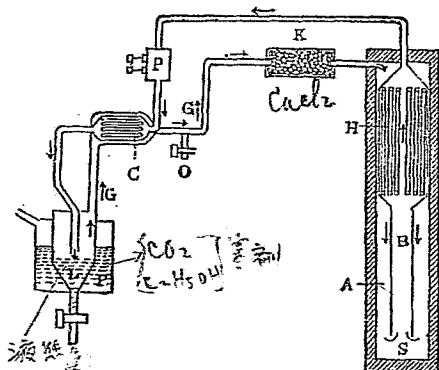
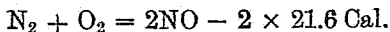


圖 31. 氨之合成

- A. 電熱卷線 B. 觸媒 C, H. 冷凝器
 F. 盛由 CO_2 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 所成之寒劑之
 冷凝器 K. 滿盛 CaCl_2 之乾燥器 O. 輕
 氣養氣之入口 L. 液態氮 P. 唧筒

§ 166. 硝酸之製法.

由空氣製硝酸之法，先使淡氣與養氣化合而成一氧化氮：



由此式觀之，知一氧化氮之生成率與壓力無關，以溫度愈高而愈大。又因欲取反應生成物，如降低溫度，則一氧化氮即復離解，故須急速冷凝以減小其離解速度

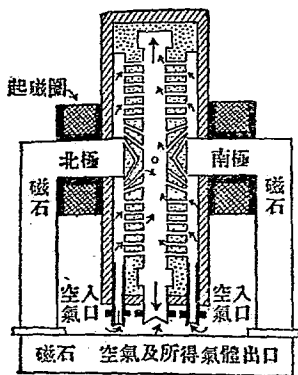
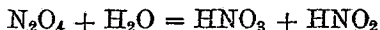


圖 32. 柏克蘭愛第式

依此種條件所考案之裝置有種種，其最著者為柏克蘭愛第 (Birkeland and Eyde) 式與申海爾 (Schönherr) 式。

柏·愛之法置電弧於強電磁石之兩極間，由磁力使擴為直徑 2 米之圓焰。藏此裝置於匣中，送空氣於其內，則空氣祇於有焰通過之時被熱，約有 2% 變為一氧化氮 (圖 32)。

申海爾之法，以鐵管作長電弧，送空氣於管內使之反應 (圖 33)。導所生之一氧化氮於氧化室，使變為二氧化氮，昇入灌水塔而被吸收。

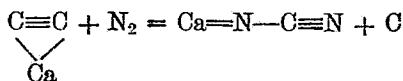


反覆行此操作數次，則酸之濃度達 40%。由灌水塔所生之氣體導使通過於石灰乳及石灰石室使成為硝酸鈣而捕集之。又於灌水塔中所得之酸，以石灰水中和之，更加碳酸鈣使完全中和後蒸發乾燥，則得硝酸鈣 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中和之際，常生亞硝酸，亦導於灌水塔

使之吸收。

§ 167. 氰氨化鈣之製法。

將二碳化鈣約熱至 1000°，一面通以淡氣，則生氰氨化鈣 (calcium cyanamide) $\text{CaN}\cdot\text{CN}$ 與炭之混合物：



因其為發熱反應，故有保持較低溫度之必要。又所用之淡氣，或由液態空氣所分離，或為除去養氣之空氣，或為鉛室法中給呂薩克塔所生之廢氣等，皆由利用廢物得之。又將生成物與炭石灰等相混，使氰氨化鈣之含量約達 60%，稱為氮石灰 (nitrolime)，以作肥料。氰氨化鈣在土中受細菌作用，則發生氨。如通以過熱水蒸氣時，亦發生氨：

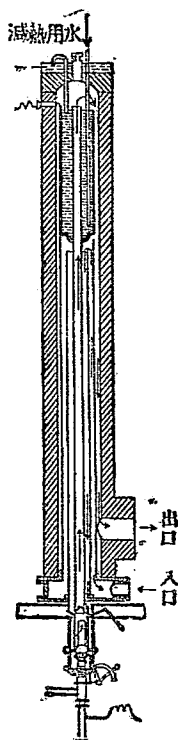
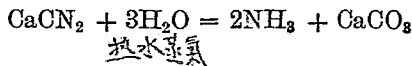


圖 33. 申海爾式

問 題

1. 氯化銨 50 克,用石灰分解以製氨。此時所得氣體之體積在 17° ,754 毫米時爲若干升? 又使此氣體悉被 1 仟克之水所吸收時,可得若干%之氨水?

[答] 22.41 升 1.56 %

2. 將氨通過熱氧化銅上,起 $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 = 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 之反應。此反應與氨於氧中燃燒之現象,有何關係?

3. 試略述由元素合成氨之方法。

4. 氮,氫,氨三種氣體之混合物,可用何法離析之?

5. 欲得 10 升之一氧化氮,所需銅之重量及所生硝酸銅之量各若干克?

[答] 428.6 克 1259 克

6. 於攝氏 15° , 壓力 75 厘米時欲得 5 升之一氧化氮,須用 80% 之硝酸若干克?

[答] 58.8 克

7. 試將下方程式完成之: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} =$

8. 攝氏 26° 時,二氧化氮氣體之比重爲氫之 38 倍,問其中所有 N_2O_4 及 NO_2 之重量比爲若何?

9. 由 10 噸之智利硝石,能製 30% 之硝酸若干噸? 又此時所須 80% 之硫酸之量若干?

[答] HNO_3 24.7 噸 H_2SO_4 14.5 噸

10. 硫酸銨及智利硝石在肥料上之價值,視其所含之氮量爲斷。試以數字表之。

[答] 85 : 66

第十六章 磷及其化合物

第一節 磷

序: 15 P: 31.02 價: III, V 黃磷融點: $44^{\circ}.1$ 沸點: 280°
比重(10°): 1.83.

§ 168. 磷 P_4 .

1669 年漢堡煉金家布藍德 (Brand) 氏將尿蒸發之殘滓，與砂置土製坩堝中熱之，始得磷 (phosphorus). 其初將此製法付之祕密，不久德之昆刻爾 (Kunkel), 英之波義耳 相繼發見，其後剛 (Gahn) 氏及社勒 由分離脊椎動物之骨得之。

磷成鈣鋁鐵等之磷酸鹽存於天然界中，脊椎動物之骨，約含 1% 之磷，神經系及腦亦含有多量。

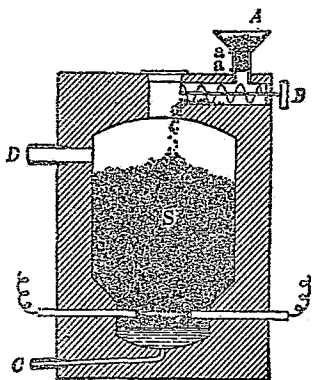
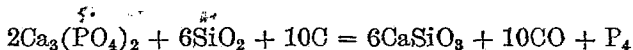


圖 34. 製磷

將磷灰石·砂·焦煤之混合物，經漏斗 A ，小室 aa ，迴轉機 B ，入於爐 S 中，通電強熱之。所生磷之蒸氣及一氧化碳由 C 孔導出，集於水中。 D 為熔滓之取出口。

(1) 製法 加石英·砂·焦煤於磷酸鈣，置電爐中熱至 1300°-1400°，則得粗磷(圖 34)。



粗磷含有炭及其他之雜質而呈黑色，置於碳酸氣中，行水蒸氣蒸餾而後溶於溫水，則得棒狀之磷。更於真空中行蒸餾及再結晶，則得最純之磷。

(2) 性質 磷約在 1000° 以下其分子式雖為 P₄，但在 1500° 以上，則顯著離解而變為 P₂。新製之磷，幾為無色，曬於日光則變黃色，更由不透明紅白色之層被之。親和力極大，氮·磷之外與多數物質激烈作用。尤以對氧之親和力甚大，故為強還元劑。^①

性質	黃 磷	紅 磷
色;形態	白或黃蠟狀	紅色粉狀
融 點	44°.1	589°.5(43氣壓)
沸 點	280°.	-
比 重	1.83	2.1-2.28
臭	似蒜	無
CS ₂	可溶	不溶
磷 光	發	不發
發火點	約 50°	280°
毒 性	有	無

磷有黃磷與紅磷之二

種同素物。由上述製法所得者為黃磷，加少量之碘，於碳酸氣流中熱至 200°，則成紅磷。工業上於鐵圓筒內杜絕空氣熱至 250°-300° 製之。

黃磷與紅磷之性質如

左表。

^① HNO₃, H₂SO₄ 由 P 之作用變為 SO₂, N₂O, 又 Ag⁺, Cu⁺⁺ 變為 Ag, Ag₃P, Cu₃P₂ 等之沈澱。

黃磷蒸氣壓大於紅磷，而所含熱能亦大。 $[P_{黃}] - [P_{紅}] = 3.7 \text{ Cal.}$ 故黃磷為準穩定之狀態。然製造之時先得黃磷，其所以不即變為

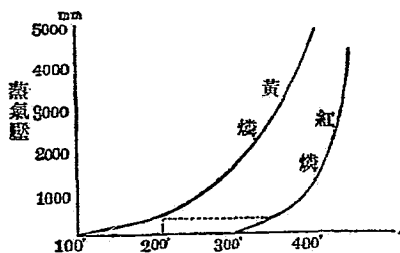


圖 35. 磷之蒸氣壓

穩定度較低之紅磷者，以在常溫，轉移度較小故也。如受碘、白金、氯化鋁及光等之接觸作用，則即轉移。

試將磷之轉移與硫之轉移比較。斜方硫與單斜硫以 95.6° 為轉移點，其兩側各有穩定之範圍，而形態可以互變，稱為互變態 (enantiotropy)。然磷則由黃磷可變為紅磷，而紅磷則不能直接變為黃磷，僅能由一形態變為他形態，稱為單變態 (monotropy)。欲使紅磷變為黃磷，須將紅磷蒸發而驟冷其蒸氣，則其蒸氣先成熟能較大之黃磷，因溫度低不及變為紅磷。

將黃磷與鉛置閉管中熱之，則變為有金屬光澤之紫色同素物，稱為紫磷，亦稱金屬狀磷。黃磷紅磷俱非純粹之物質，為紫磷與白磷之混合物。如將紅磷置水中攪拌，則紫磷沈澱於器底，而紅磷之比重亦不一定，故非純物質。白磷與紫磷於各溫度能保其平衡，溫度愈

昇，則紫磷之量愈增，至 500° 達於極大。

置黃磷於暗處視之，則放磷光。用圖 36 之裝置，使磷與水蒸氣共同蒸發而放磷光，可以檢出微量之磷，此法稱爲彌折爾力喜 (Mitscherlich) 之檢出法。

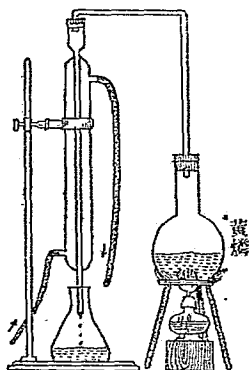


圖 36. 彌折爾力喜之磷檢出法

§ 169. 火柴。

(1) 摩擦火柴 (friction matches) 亦稱蠟火柴，與粗面相擦則生火。法將軸木一端浸於蠟或熔融之硫中，次浸於二氧化錳(或二氧化鉛·氯酸鉀·硝石等)與黃磷和膠及色素之混液而乾之。膠防磷之氧化，擦時始燃，氧化劑助磷之燃燒，延及於蠟(或硫)。此種火柴，隨處可擦，似較便利，但黃磷蒸氣甚毒，有害工人，各國禁用，近多用三硫化四磷 P_4S_3 代之。

(2) 安全火柴 (safety matches) 將氯酸鉀(或重鉻酸鉀)硫黃(或三硫化二銻)及玻璃粉和膠黏於軸木之端。以三硫化二銻·紅磷及玻璃粉和膠塗於匣面。軸木與匣面摩擦，則紅磷蒸發與氧化劑作用而燃。

第二節 磷與氫及氮之化合物

§ 170. 磷之氫化物。

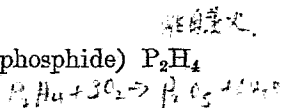
磷與氫之化合物有三種：

1) 氣態磷化氫 (gaseous hydrogen phosphide) PH_3

磷化氫

2) 液態磷化氫 (liquid hydrogen phosphide) P_2H_4

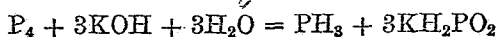
二磷化四氫



3) 固態磷化氫 (solid hydrogen phosphide) $(\text{P}_2\text{H})_6$

二磷化氫

1) 氣態磷化氫 PH_3 亦單稱為磷氫 (phosphine)。加濃苛性鉀液於普通黃磷，加熱以製之：



同時亦發生輕氣^① 又於氣態之外副生液態磷化氫，放在空氣中自然發火。是以加熱之前，須以輕氣、煤氣、碳酸氣等與空氣置換。又如用苛性鉀則發生之輕氣較多，故以用重土水及石灰水為宜。

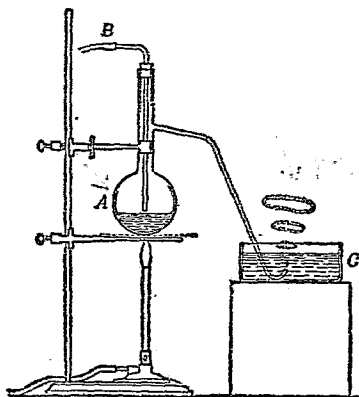
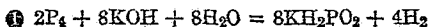
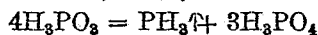


圖 37. 磷化氫之製法

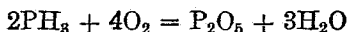
又德斐將亞磷酸加熱，亦可製磷化氫：



法製法



磷化氫有如腐魚之惡臭。爲與氨相當之化合物，亦生與銨相當之磷化合物 (phosphonium compounds) PH_4X 。磷化氫之還元性甚強，能由硝酸銀·硫酸銅溶液使金屬及金屬磷化物沈澱。易受氧化而生五氧化二磷：

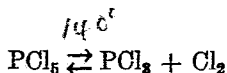


§ 171. 磷之氯化物。

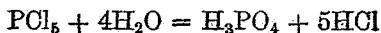
磷與鹵素生種種化合物，其中重要者有三：

(1) 三氯化磷 (phosphorus trichloride) PCl_3 爲沸點 76° 之液體。通綠氣於黃磷，俟熔爲液體後，加少量之磷(因一部生 PCl_5 之故)蒸餾之則得。在空氣中劇烈發煙，生亞磷酸。

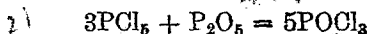
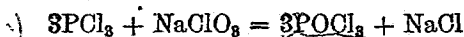
(2) 五氯化磷 (phosphorus pentachloride) PCl_5 爲固體，更通綠氣於三氯化磷則得之。加熱則昇華，至 140° 以上則分解如下：



至 300° 完全分解。溶於水而生磷酸：



(3) 氧氯化磷 (phosphorus oxychloride) POCl_3 學名三氯化磷醯 (phosphoryl chloride), 爲沸點 107.2° 之液體。滴三氯化磷於氯酸鈉, 或加熱五氯化磷及五氧化二磷之混合物製之。



置空氣中則發煙, 溶於水則變爲磷酸。

第三節 磷之氧化物及含氧酸

§ 172. 磷之氧化物。

磷之氧化物有四種,^① 以五氧化二磷 (phosphorus pentoxide) P_4O_{10} 爲最重要。

五氧化二磷亦稱磷酐 (phosphoric anhydride), 其分子量與 P_4O_{10} 相當。但因沿用 P_2O_5 之分子式已久, 故仍舊稱。燃磷於氧氣或空氣中則生之。通常爲白色固體, 吸濕性極強, 4 萬升之空氣中, 即僅含有 1 毫克之水蒸氣亦能吸收, 故爲最有力之吸溼劑。五氧化二磷有三種性質不同之物: (一) 爲結晶狀, 於 250° 昇華。 (二) 爲無定形, 熱至 440° 則成爲粉末, 爲一種之聚合物。 (三) 亦

^① P_2O , P_4O_6 , P_2O_4 , P_4O_{10} 。

無定形，爲由灼熱時所得之玻璃狀化合物，亦係一種聚合物。

§ 173. 磷之含氧酸。

磷之含氧酸於由三價或五價之磷誘導之二種外，尙有種種縮水之酸。

P(OH)_5 五價磷酸或原磷酸(不存)

$\text{P(OH)}_5 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}=\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ H_3PO_4 磷酸或正磷酸 (orthophosphoric acid)

$\text{P(OH)}_5 - 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}=\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$ $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 二縮原磷酸或偏磷酸 (metaphosphoric acid)

$2\text{P(OH)}_5 - 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}=\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{P}=\text{O}$ 三縮二原磷酸或焦磷酸 (pyrophosphoric acid)

$\text{O}=\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{P}=\text{O}$ 低磷酸(hypophosphoric acid)

P(OH)_3 三價磷酸

$\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_5$ 亞磷酸(phosphorous acid)

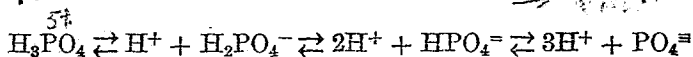
$\text{P(OH)}_3 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ 一縮亞磷酸或偏亞磷酸 (metaphosphorous acid)

$\text{H}-\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ 次磷酸(hypophosphorous acid)

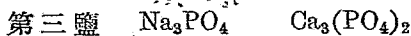
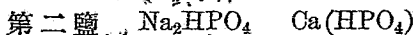
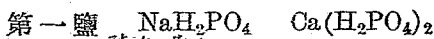
§ 174. 正磷酸 H_3PO_4 . 經在空氣中燒 372 瓦。

正磷酸(orthophosphoric acid)亦單稱磷酸(phosphoric acid),以^①硝酸將磷氧化,或加^②磷酸鈣於稀硫酸攪拌而製之。
 $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$ / $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + 2H_3PO_4$

市販之磷酸,因含有水分(15%),故為液狀。純粹者為融點 38.6° 之無色結晶體。呈甚弱之酸性,其 0.1 規定液僅有 40% 電離。因為三鹽基性之酸,故分三段離解如下:

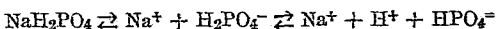


電離之程度愈右愈少。其鹽類亦有三種:



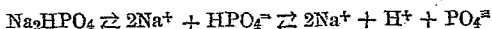
磷酸鹼類皆可溶於水。第一鹽呈酸性,第二鹽呈弱鹼性,第三鹽呈強鹼性。其理可以電離之狀態說明之。

第一鹽:

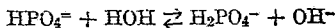


因有 H^+ , 故呈酸性。

第二鹽:

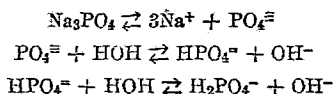


雖亦有 H^+ , 但係弱酸,故即加水分解:



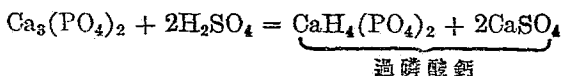
因生 OH^- , 故呈鹼性。

第三鹽：



因有 OH^- ，故呈強鹼性。

磷酸之鹼土金屬之第一鹽可溶。第二第三鹽及其他之金屬鹽類則不溶於水，然溶於酸。所以加硫酸於骨灰·磷灰土或磷灰石使變為過磷酸鈣(calcium superphosphate)以為肥料者，



即使不溶性之磷酸鈣變為可溶性之第一鹽故也。

鑑別磷酸之法，可從下列之特性反應：

(a) 加醋酸鈉於磷鹽之溶液後，更加硝酸銀，則磷酸完全變為黃色之沈澱 Ag_3PO_4 。

(b) 加苦土混液(magnesia mixture)①於磷酸鹽之溶液，則生白色之沈澱 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

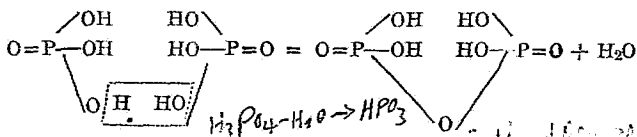
(c) 加濃硝酸於鉬酸鉍 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 而溫之，如加少量磷酸或磷酸鹽，則生黃色之沈澱。

§ 175. 焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ←

將磷酸熱至 213° ，則由 2 分子之酸縮去 1 分子之

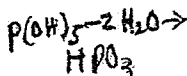
① $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}_2$

水而成焦磷酸(pyrophosphoric acid):

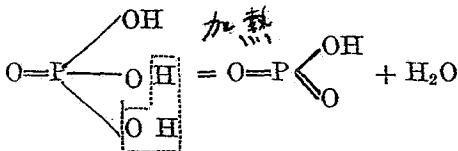
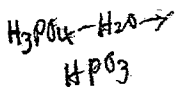


此時亦副生偏磷酸。故欲得純質，須將第二磷酸鈉加熱，先製焦磷酸鈉，更由醋酸鉛使成鉛鹽沈澱，而後浮鉛鹽於水面，通硫化氫以分解之。加硝酸銀於焦磷酸則生白色之銀鹽 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，可與磷酸區別。

§ 176. 偏磷酸 HPO_3 .



① 由磷酸 1 分子縮去 1 分子之水，則成偏磷酸(meta-phosphoric acid). ② 故將磷酸加熱亦可得之：



但通常則熱第二磷酸鉍而製之：

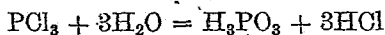


物理性質 將偏磷酸加熱，則熔而可伸為絲狀，冷則凝成冰狀，故亦稱冰磷酸(glacial phosphoric acid). ① 能使蛋白質凝固，② 又能由氯化鈣或氯化鋇生白色沈澱，故可與磷酸或

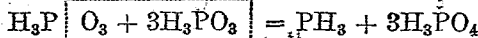
焦磷酸區別。分析化學上以偏磷酸製磷酸球以試金屬，則呈特有之色。

§ 177. 亞磷酸 $\overset{3\#}{\text{H}_3\text{PO}_3}$.

製法 溶三氯化磷於水而蒸發之，驅去所生之氯化氫，則得亞磷酸(phosphorous acid)結晶。



亞磷酸加熱則生磷化氫及磷酸，蓋因亞磷酸一分子被他分子還元故也。



亞磷酸能使亞硫酐·硝酸銀·昇汞等還元，各成硫·銀·水銀等。

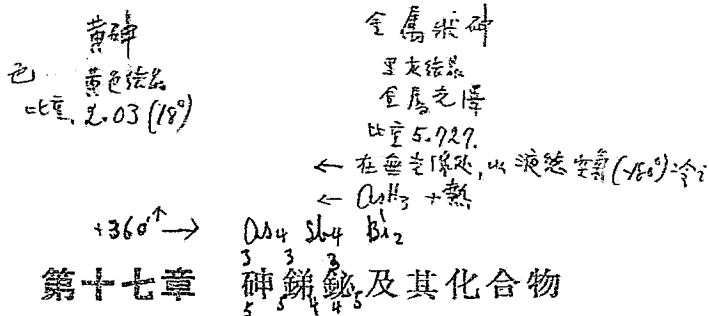
問 題

- 試將黃磷與赤磷之物理及化學性質列表比較之。
- 試述磷酸之離解情形。
- 第一第二第三三種磷酸鹽之區別何在？試解釋之。
- 於攝氏零度，2氣壓之下在養氣5升內將5克之磷完全燃燒時，問(1)所生五氧化二磷之重量若干？(2)所餘養氣之體積若干？

[答] (1) 11.4 克 (2) 2.74 升

- 注硫酸於20克之磷灰石，得12.5克之過磷酸鈣。問此磷灰石含有若干%之磷酸鈣？

[答] 32.6 %



第十七章

第一節 砷及其化合物

序: 33 As: 74.91 價: III, V 沸點: 615° (昇華) 比重(14°): 5.727

§178. 砷 As_4 .

砷 (arsenic) 成硫化物或氧化物而產出，間亦遊離存在。

(1) 製法 將硫砷鐵礦 $FeSAs$ 杜絕空氣熱之，則得砷，或以炭還元三氧化二砷使砷昇華。

(2) 性質 砷之性狀與磷相似，有黃砷及金屬狀砷二種之同素物。由上述製法所得者為黑灰之結晶，有金屬光澤，比重 5.727。如將砷化氫加熱，則得黃色之砷，又由砷化合物之水溶液還元所得暗褐色之砷，同為金屬狀砷，特粒子之大小不同而已。金屬狀砷於無光線處以液態空氣 (-180°) 冷之，則變為黃砷。黃砷對於二硫化碳溶液，比較的穩定。由此可得結晶，比重 2.03 (18°)。黃砷熱至 360° 以上，容易變為金屬狀砷。

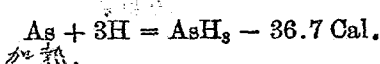
砷有劇毒。混微量於鉛，可增硬度，製散彈時用之。

砷之用途

§ 179. 砷之氫化物。

砷化氫 (hydrogen arsenide) AsH_3 爲無色氣體，有大蒜之臭，有劇毒，亦稱砷氫 (arsine)。與 NH_3 ，磷氫 PH_3 等相當。由初生態之氫還元砷之化合物得之。

砷化氫之生成熱爲負數：



故可由熱或電花分解。燃時生三氧化二砷 As_2O_3 ，如空氣之供給不足，則砷遊離。利用此等性質，可檢微量之

砷，稱爲馬許 (Marsch)

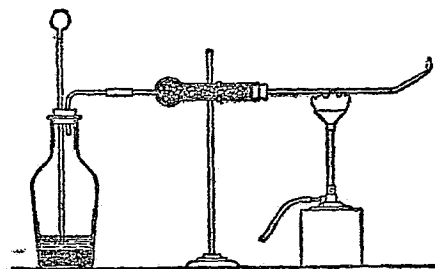


圖 38. 馬許 檢砷法

試驗法。

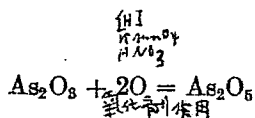
置試料及鋅於燒瓶，注入硝酸使發生砷化氫。由玻璃管導出燃之，使焰與白磁器接觸，以檢管否發生砷鏡 (arsenic mirror)。又熱管之細部，視管壁管否有砷附着(圖 38)。

砷化氫與由 50% 之硝酸銀溶液所溼之紙相觸，則變黃色。如溶於水則呈黑色。由此反應以檢砷之法，稱爲谷察忒 (Gutzeit) 試驗法。

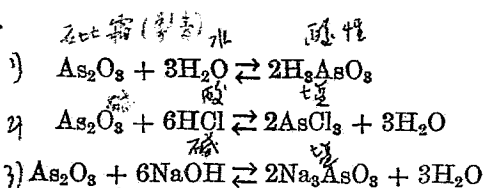
§ 180. 砷之氧化物.

砷之氧化物有三氧化二砷 (arsenic trioxide) As_2O_3 五氧化二砷 (arsenic pentoxide) As_2O_5 二種,以三氧化二砷為較普通. 天然雖亦產出,然多燃燒含砷礦石,使其昇華而製之.

三氧化二砷與炭相混而熱之,則砷昇華,與鹵素高錳酸鉀·硝酸等之氧化劑作用,則變為白色玻璃狀粉末,即五氧化二砷.

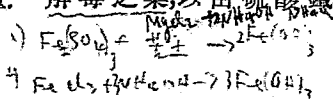


三氧化二砷微溶於水而呈酸性,故亦稱亞砷酐 (arsenious anhydride). 又溶於酸則生砷鹽,溶於鹼則生亞砷酸鹽.



故知亞砷酐對於酸之作用,恰如金屬氧化物,而對於鹼之作用,又恰如非金屬氧化物. 具此種性質之化合物,稱為兩性化合物 (amphoteric compound).

亞砷酐為白色之固體,有劇毒,俗稱砒霜. 服用時最多一次以 0.005 克為極量. 解毒之藥,以由硫酸鐵與



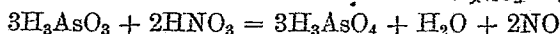
苦土或三氯化鐵與氨水所新製之三氫氧化鐵最爲有效

§ 181. 砷之酸.

砷之氧酸有亞砷酸(arsenious acid) H_3AsO_3 與砷酸(arsenic acid) H_3AsO_4 兩種.

亞砷酸僅能存於水溶液之中,而其鹽則穩定,有第一第二第三等三種. 在中性溶液能由硝酸銀生黃色亞砷酸銀(silver arsenite) Ag_3AsO_3 之沈澱. 又其水溶液能使碘脫色而變爲砷酸,故可用以定碘之量.

將亞砷酐與硝酸共熱,則得砷酸. $2H_3AsO_3 \rightarrow H_4As_2O_7 + H_2O$
 $H_3AsO_3 + HNO_3 \rightarrow HAsO_4 + H_2O$



与砷酸
相似.

砷酸與磷酸相似,熱至 180° , 則生焦砷酸(pyroarsenic acid) $H_4As_2O_7$. 更加強熱,則生偏砷酸(metarsenic acid) $HAsO_3$.

加苦土混液則生白色沈澱 $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$. 在中性液加硝酸銀生紅褐色沈澱 Ag_3AsO_4 . 加鉬酸鉍生黃色沈澱.

第二節 銻及其化合物

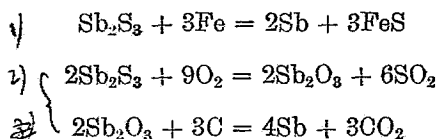
序: 51 Sb: 121.76 價: III, IV, V 融點: $630^\circ.5$ 沸點: 1380°
 比重: 6.684(25°)

$$\frac{57 \times 66}{100} = 37.62\% \text{ 世界}$$

 § 182. 銻 Sb_4 .

銻(antimony)雖偶亦爲遊離狀態而產出,然爲量極少。最要之礦石爲輝銻礦(stibnite) Sb_2S_3 。世界之產量,以我國居第一位,1917年產出31000公噸,佔世界總產量之57%。我國產區盡在揚子江以南,散布於湘·粵·桂·川·滇·黔等省,以湘爲最盛,新化縣之錫礦山^④佔全國總產量之66%。歐戰時礦業甚盛,爲世界唯一之大銻礦區。近則需要減少,而業亦衰。世界中以此礦所含雜質最少。

(1)製法 製銻之法,如爲貧礦時,置礦石於底有細孔之瓷坩堝而熔融之,使三硫化二銻流出。次加鐵屑熔融;或燒於空氣之中,而後以炭還元之。



由此法所得者,混有硫·砷·鉛等雜質,須加少量硝石熔融之,使氧化而除去。

(2)性質 銻有三種同素物:

(a)金屬狀銻 有銀白色光澤,甚脆,富有金屬性。

④ 明清之交,誤認爲錫礦開採,故有是名。

測其分子量在 1572° 爲 310; 在 1610° 爲 282; 其值遠小於 Sb_4 , 蓋因 Sb_4 一部分離解爲 Sb_2 之故。

(b) 黑銻 銻之蒸氣驟受冷凝, 則生黑色之銻。比重 5.3。於 100° 時徐徐變爲金屬狀銻; 至 400° 則變化甚速。

(c) 黃銻 將銻化氫冷至 -90° , 混以養氣, 則生黃銻。甚不穩定, 遇光則變爲黑銻。

又於三氯化銻之鹽酸溶液中, 以白金爲陰極, 銻爲陽極而電解之, 則銻附著於白金極。比重 5.78, 如受打擊或摩擦, 或熱至 200° , 則爆發, 稱爲爆性銻。此物非純物質, 乃銻與三氯化銻之固溶體。 $[Sb + SbCl_3]$

銻在常溫雖不與空氣作用, 加熱則燃而爲三氧化二銻。置綠氣中則燃而成三氯化銻。對於濃鹽酸, 徐徐溶解, 發生輕氣, 若爲王水則易溶解。

銻之合金^①性質堅硬, 可製活字金及輪軸金等, 戰時則銻鉛可製炸彈。

§ 183. 銻之氫化物。

銻化氫(hydrogen antimonide) SbH_3 亦稱銻氫(stibine),

① 活字金(Pb 50%, Sb 25%, Sn 25%); 輪軸金(Sn 85%, Sb 10%, Cu 5%); 銻鉛(Sb 12-13%)。

與砷化氫相似，有腐敗之特臭，亦有劇毒。對於馬許試驗與砷化氫相同，特銻鏡(antimony mirror)不溶於次氯酸鈉溶液及光輝較少兩點，可以區別而已。故利用此種性質，可以檢銻。

§ 184. 銻之氧化物.

銻之氧化物有三氧化二銻(antimony trioxide) Sb_2O_3 四氧化二銻(antimony tetroxide) Sb_2O_4 五氧化二銻(antimony pentoxide) Sb_2O_5 三種。

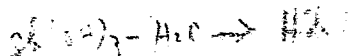
燒銻於空氣之中，或與稀硝酸共熱，則生三氧化二銻，於空氣中強熱，則生四氧化二銻。強熱銻酸 H_3SbO_4 則得五氧化二銻。三氧化二銻為白色，五氧化二銻為淡黃色之粉末，四氧化二銻熱時黃色，冷則白色。

§ 185. 銻之酸

(1) 亞銻酸 H_3SbO_3 加稀硫酸於吐酒石，則生白色沈澱，即亞銻酸(antimonious acid):

$C_4H_4O_6K(SbO) + H_2SO_4 + 2H_2O = Sb(OH)_3 + KHSO_4 + C_4H_6O_6$
吐酒石
 容易失去水而變為偏亞銻酸 (meta-antimonious acid)

$HSbO_2$.

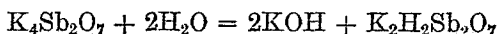


(2) 銻基 SbO— 偏亞銻酸溶於鹼類, 生分子式為 $\text{NaSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等之鹽; 溶於酸類, 亦生分子式為 $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ 等之鹽。即偏亞銻酸同時呈酸 HSbO_2 及鹽基 SbO—OH 之作用, 而銻基 (antimonyl group) SbO— 有恰似金屬元素之性質。偏亞銻酸兼有酸及鹽基兩性, 亦為兩性化合物。

(3) 銻酸 H_3SbO_4 將銻與濃硝酸共熱, 則得銻酸 (antimonic acid)。

(4) 偏銻酸 HSbO_3 將銻之粉末與硝石共熱, 則爆發的化合, 而生偏銻酸鉀 (potassium meta-antimoniate) KSbO_3 。與水共同煮沸, 則得銻酸二氫鉀 (potassium dihydrogen antimoniate) KH_2SbO_4 。

(5) 焦銻酸 $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ 將上得之銻酸二氫鉀與鉀共熔, 則生焦銻酸鉀 (potassium pyroantimoniate) $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ 。溶於水則生焦銻酸二氫二鉀 (potassium dihydrogen pyroantimoniate) $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 。



焦銻酸二鉀鹽可溶於水, 而二鈉鹽 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 則難溶, 故可為檢鈉 Na^+ 之試藥。

第三節 銻及其化合物

序: 83 Bi: 209.00 價: III, IV, V 融點: 271° 沸點: 1450° 比重: 9.80

§ 186. 銻 Bi_2 .

銻(bismuth)以遊離狀態或成硫化物氧化物而產出.

(1)冶金 銻之發見在15世紀,而冶金之法則至19世紀之初始知. 遊離之銻,熔融後,傾於稍斜之鐵板上,使雜質氧化. 如為硫化物,則燃燒使成氧化物,而後以炭還元之,氧化物亦然.

(2)性質 銻亦稱蒼鉛,為微帶紅色而有美麗光澤之金屬. 其氫化物極不穩定,氫氧化物呈鹽基性而無

	銻	鉛	錫	鎳	融點
Lipowitz 金	15	8	4	3	60°
Newton 金	8	5	3	0	94°.5
Rose 金	2	1	1	0	98°.75
Wood 金	4	2	1	1	60°.5

酸之性質. 易溶於硝酸,溶於硫酸則發生亞硫酸氣. 對於鹽酸則雖加熱亦不過徐徐溶解而已. 其合金融點較低,可供易

鑄金 (fusible metals) 之製造.

無氫化物?

§ 187. 銻之氧化物.

銻之氧化物,有一氧化銻 (bismuth suboxide) Bi_2O_3 三

氧化二銻(bismuth trioxide) Bi_2O_3 二氧化銻(bismuth tetroxide) BiO_2 五氧化二銻(bismuth pentoxide) Bi_2O_5 等四種。加鹼性之二氯化錫於三氯化銻之溶液，則一氧化銻成褐黑色之沈澱而出。三氧化二銻為銻之氧化物中最普通者，加熱硝酸銻·碳酸銻·氫氧化銻等，則可得之。

§ 188. 硝酸銻 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

溶硝酸銻 (bismuth nitrate) 於水中，加水分解則變為鹽基性鹽。其中加 20 分之水者，稱為次硝酸銻^① (bismuth subnitrate)，醫藥上用為傷口之撒布藥，胃病之內服藥等，又供化粧品之用。

§ 189. 氮族元素. $(\text{N}_2, \text{P}_4), (\text{As}, \text{Sb}), (\text{Bi})$

氮·磷·砷·銻·銨五元素，性質相似，其化合物之組成亦多相同，總稱為氮族元素(nitrogen family elements)。此等元素性質雖相類似，但從原子量之序而逐漸變化：即氮與磷兩元素為純粹之非金屬，其氧化物與水結合則成酸；而砷與銻兩元素則兼有非金屬與金屬之性質，其氧化物與水結合兼呈酸及鹽基之兩作用；至於銨則完全僅有金屬的性質而已。

① 其組成約為 $2\text{BiONO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$.

問 題

1. ✓ 問由砷 銻 鐵 礦 500 克 能 製 砷 若 干 克? 如 在 空 氣 中 燃 時 能 得 亞 砷 銻 若 干 克?

[答] 230 克 283.4 克

2. ✓ 試 舉 磷 酸 與 砷 酸 之 類 似 點, 並 述 其 區 別 之 方 法. As_2O_5

3. ✓ 加 濃 硝 酸 於 砷 化 氫 中, 當 起 何 反 應? $2HNO_3 + 1AsH_3 \rightarrow 2NH_3$

4. ✓ 由 含 銻 88% 之 輝 銻 礦 欲 得 100 斤 之 銻, 問 須 用 礦 石 H_2O 若 干? Sb_2S_3

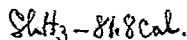
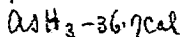
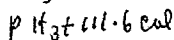
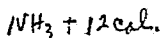
[答] 159 斤

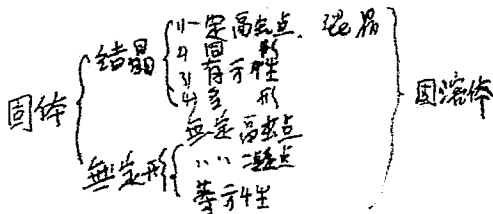
5. ✓ 試 將 銻 及 鉍 之 化 合 物 與 砷 之 化 合 物 互 相 比 較 其 性 狀.

6. ✓ 自 三 硫 化 二 銻 與 三 硫 化 二 砷 之 混 合 物, 析 取 銻 及 砷 之 方 法 如 何?

7. 銻 化 氫 易 起 加 水 分 解, 試 由 其 生 成 熱 說 明 之.

8. ✓ 銻 離 子 之 檢 出 法 如 何?





第十八章 固體之性質

§ 190. 結晶;無定形.

固體大別可分兩種：其有一定之幾何學的形態者，^A稱爲結晶 (crystal)；無一定之幾何學的形態者，稱爲無定形 (amorphous)。^A結晶有一定之融點。又依結晶軸之方向，其溶解度、膨脹率、電及光學性質各不相同，此種性質，稱爲有方性 (anisotrope)。^B無定形如彈性硫玻璃等無一定之融點，熱之則次第減少黏度，終成液體，冷之則次第增加黏度，終成固體，亦無一定之凝點。故無定形可視爲黏度極大之液體。無定形通常不因物質之方向，而變更其物理的性質，此種性質，稱爲等方性 (isotrope)。

§ 191. 同形定律.

彌折爾力喜氏取磷酸鹽與砷酸鹽之晶形比較，發見相當之兩種鹽類有同一之晶形。因而推擴至於一般晶體，得一定律如下：

凡化學的組成類似之化合物，其結晶相等，或爲

同形(isomorphism).

稱爲同形定律(law of isomorphism).

然決定異種物質是否同形,殊非易事. 而且實際上除屬於等軸晶系以外,常非完全同形. 故同形定律,僅足供決定原子量之參考而已.

§ 192. 多形.

同一物質常有不同之晶形,如硫有斜方晶·單斜晶等是也. 又有雖屬同一晶形,而以不同之軸率而結晶. 此等結晶,稱爲多形(polymorphism). 碳酸鈣有方解石(六方晶系)霰石(斜方晶系)二種,亦多形之一例也.

§ 193. 固體之比熱.

(1) 度隆柏蒂定律 1818年度隆(Dulong)及柏蒂(Petit)兩氏對於固體之比熱,發見定律如下:

固體元素之原子熱,大略與6.4相等.

稱爲度隆柏蒂定律(Dulong and Petit's law). 所謂元素之原子熱,係指原子量與比熱之積而言. 故如測定比熱,依此定律,可以算出固體元素之原子量.

$$\text{固體元素之原子量} = \frac{6.4}{\text{比熱}}$$

$$\text{原子熱} = \text{原子量} \times \text{比熱}$$

(2) 牛曼哥布定律 關於固體之比熱,又有一重要之定律如下: “固體化合物之分子組織相同者,其分子熱(分子量與比熱之乘積)亦必相同”——那曼定律。
組織固體化合物之各元素,與在遊離狀態,幾有相同而一定之原子熱。

稱爲牛曼哥布定律(Neumann and Kopp's law)。

應用此定律時,多數元素之原子熱,雖可視爲 6.4; 但下列諸元素,則當與以特別之值。

元素	C	H	B	Be	Si	O	P	S	Ge
原子熱	1.8	2.3	2.7	3.7	3.8	4.0	5.4	5.4	5.5

1844年焦耳(J. P. Joule) 謂“固體化合物之分子熱,為其成分元素原子熱之和”

§ 194. 混晶。

將硫酸鉀與硫酸銨之溶液相混而蒸發之,則得均一之結晶。此種結晶稱爲混晶(mixed crystal)。各種之明礬無論以任何比例相混,均得混晶。對於此等化合物,同形定律,可以適用。

§ 195. 固溶體。

固體中溶解他種固體之時,稱爲固溶體(solid solution)。例如玻璃爲矽酞與矽酸鹽之固溶體。混晶則爲結晶狀之固溶體。

問 題

1. 氯化銀之百分組成爲氯 24.7, 銀 75.3, 如銀之比熱爲 0.057 時, 問銀之原子量若干?

[答] 108

2. 使鋅 19 克升高 1° 所需之熱量, 可使 0.2 克之水升高 $9^{\circ}.73$. 又氯化鋅之百分組成爲鋅 47.9 與氯 52.1. 問鋅之原子量若干?

[答] 65.4

3. 今有某種金屬氧化物 1.5 克, 在輕氣氣流中熱之, 得 1.05 克之金屬. 又測此金屬之比熱, 得 0.114 之值. 問此金屬之原子量及原子價各若干?

[答] 原子量 56 原子價 3

第十九章 矽及其化合物

第一節 矽

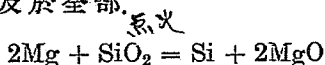
序:14 Si:28.06 價:IV 融點:1420° 沸點:2600°

§ 196. 矽 Si.

矽(silicon)成爲^①氧化物及^②矽酸鹽廣布於礦物界中,約占地殼 $\frac{1}{4}$ 以上,爲次於氧氣多量存在之元素。

矽有兩種同素物,其一爲^①褐色粉狀之無定形矽,其他爲^②黑色針狀之結晶性矽。

(1)製法 ^{a)}將鎂粉與矽相混,點火於其一部,則激烈作用,即時反應及於全部。



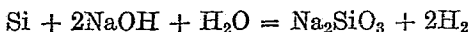
此時如鎂量過多,則生少許之矽化鎂 Mg_2Si 。以酸處理其混合物,溶去氧化鎂及矽化鎂之後,則得無定形之矽。

^{b)}如將所得之矽溶於熔融之鋅中而冷之,則得結晶性之矽。又將矽氟化鉀(potassium fluosilicate) K_2SiF_6 及鈉-鋅三者相混,杜絕空氣而熔融之,亦可得結晶性之矽。

工業的製矽及矽鐵齊(ferrosilicon)之法,係將矽及

炭或加有氧化鐵之混合物置電爐中強熱之即得。

(2)性質 無定形之矽，反應力較強，雖易為氟所侵犯，但對酸則穩定。與鹼作用則生輕氣，變為矽酸鹼類：



矽鐵齊所以能製飛艇用之輕氣，即由此故。矽鐵齊與苛性鈉之混合物，稱為輕氣發生劑 (hydrogenite)。注水則 3 仟克之輕氣發生劑，能得 1 立方米之輕氣。

第二節 矽之化合物

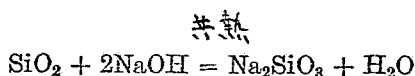
§ 197. 二氧化矽 SiO_2

石英為矽之主成分，即二氧化矽 (silicon dioxide)，亦稱矽酐 (silicic anhydride or silica)。水晶即其純粹之結晶。石英之融點甚高，以氫氧焰熱之約至 1600° 始融，放冷則成無色透明之無定形固塊，形似玻璃，故稱石英玻璃 (quartz glass)。其膨脹係數甚小，能耐溫度劇變，紅熱時即投水中亦不致破，又能通過紫外線，故可供製造實驗室內機械器皿等用。

§ 198. 水玻璃。

二氧化矽外觀上雖與二氧化碳大異，而其化學的

性質，則甚相似。將石英與苛性鈉溶液共熱，則得矽酸鹼類：



蒸發此液所得之膠狀矽酸鹽，稱為水玻璃 (water glass)。水玻璃亦與碳酸鹼鹽相同，加水分解則呈鹼性。可作肥皂之混劑，防火防水布及木材塗料之用。

§ 199. 矽酸。

加鹽酸於水玻璃之水溶液，則生膠狀沈澱。此物為含水矽酸 (silicic acid)，組成不一。在空氣中乾燥，則生與 H_2SiO_3 相當之物，於 120° 附近乾燥，則成二氧化矽。各種矽酸亦可視為正矽酸之縮水物，可以 $m\text{H}_4\text{SiO}_4 - n\text{H}_2\text{O}$ 之通式表之。多矽酸 (polysilicic acid) 雖不能分離，但其鹽類及複鹽則多產於礦物之中。茲舉其代表的之物，分類示之如下：

正矽酸鹽 (H_4SiO_4)	偏矽酸鹽 (H_2SiO_3)
風信子石 ZrSiO_4	矽灰石 CaSiO_3
石榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	綠柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$
螢母 $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$	滑石 $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$
陶土 $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	石棉 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$
二矽酸鹽 ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$)	三矽酸鹽 ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$)
蛇紋石 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正長石 KAlSi_3O_8

§ 200. 碳化矽 CSi.

製法 置石英與炭於電爐強熱之，則石英先被還元而生矽，即與炭化合而成碳化矽 (carborundum)。硬度僅在金剛石之次，甚脆，易成粉末，可供研磨之用。

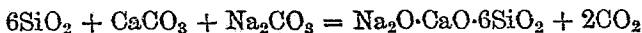
第三節 窯業

§ 201. 窯業。 (矽酸工業)

玻璃·陶瓷器·瓦·水泥等加熱於矽酸鹽而製造之工業，稱為窯業 (ceramics)，亦稱矽酸工業。

§ 202. 玻璃。

玻璃 (glass) 之製造甚古。以清淨之石英砂與碳酸鈉及石灰石相混，置於窯中，以焦煤或氣體燃料熔融之，窯內之溫度昇至 800° — 1400° 。碳酸鈉與石灰石因熱驅去碳酸氣，所餘之鹽基性成分，與石英結合而成玻璃。



故玻璃者矽酸鹽及過量之矽酐相混之固溶體也。

種類 玻璃從矽酸鹽之種類，而性質不同。以碳酸鈉為原料者最為普通，稱為鈉玻璃 (soda glass)。於比較的低溫度下即軟，供製造窗玻璃及瓶等之用。以碳酸鉀

代碳酸鈉爲原料者，稱爲²⁾鉀玻璃 (potash glass)，又稱硬玻璃。非相當之高溫度不軟，又不受酸等侵犯，可作化學器具。耶拿玻璃 (Jena glass)，卽其一種。又加一氧化鉛 PbO 以代石灰之一部或全部，稱爲鉛玻璃 (lead glass)。雖軟而屈折率大，可製光學用透鏡及人造寶石。

§ 203. 玻璃之色。

粗製玻璃，因矽不純，含有⁴⁾鐵分，故帶綠色。如加少量二氧化錳，則消。

著色玻璃，以混重金屬之矽酸鹽爲主。例如含三價鐵²⁾ Fe^{+++} 矽酸鹽則呈琥珀色，二價鐵 Fe^{++} 綠色，³⁾ 鈷 Co 深青色，⁴⁾ 一價錳 Mn^{++} 淡紫色，⁵⁾ 鈾 U 黃綠色。製時以此等金屬氧化物微量混之，則著相當之色。此外如混以⁶⁾ 鈾或金或一氧化二銅之膠狀粉末，則成紅色，如混以螢石或二氧化錫之粉末，則成乳白色。

§ 204. 琺瑯。

金屬食器表面所施之琺瑯 (enamel)，係加鋇·錫·鉛等之氧化物於 ^{$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$} 硼矽玻璃屑·石英之混合物熔融而塗之。故琺瑯爲矽酸鹽硼酸鹽之混合物。

§ 205. 黏土工業.

黏土(clay)之成分爲矽酸鋁,溼時可塑成形,乾則保其原狀;¹⁾強熱之則半融而硬,遇水不軟。利用此性,可製陶瓷器。以黏土爲原料之工業,稱爲黏土工業,與玻璃工業合稱窯業。

§ 206. 磚.

普通之磚(brick),以不純之黏土與砂相混,乾後置於窯中燒之即得。如混氧化鐵則成紅磚。耐火磚(fire brick)供築窯之用,與其能耐高熱,無寧以不爲爐內之氣體及熔融物所侵爲主要條件。因原料不同,有矽石磚¹⁾、苦土磚²⁾、礬土磚³⁾等種。

§ 207. 陶瓷器.

陶瓷器(pottery)爲我國之特產。以黏土爲主要原料,混以石英及長石等之粉末,篩剔之取其細末,加水捏使成形而乾燥之,燒於窯中,則得素坯。塗以釉藥(glaze),更置於窯燒之。釉藥亦玻璃之一種,著色之法與玻璃同。燒時融被素坯表面,精緻且美。

§ 208. 水泥.

凡混水放置時自然固結而有耐水性之物質，總稱

水泥 (cement). 通常以石灰石 (4—5量) 與黏土 (1量) 相混燒之，使成半融狀態而碎之。常加石膏使硬化之速度略緩。加少量之砂礫相混而固結者，稱為混凝土 (concrete). 為理想的建築材料。

水泥之成分

CaO	58—64%
SiO ₂	15—20%
Al ₂ O ₃	3—8 %
Fe ₂ O ₃	3—6 %
Mg, Na, K, SO ₄	微量

問 題

1. 石英玻璃，用以製實驗室器皿，有何優點？理由何在？
2. 試述水玻璃之製法及其功用。
3. 試述製造玻璃及玻璃之梗概。
4. 建築用混凝土之成分為何？其功效若何？

第二十章 碳及其氧化物

第一節 碳

序: 6 C: 12.00 價: IV

§ 209. 碳之存在.

碳(carbon)之存量,在元素中不爲極多. 而其化合物則達二十餘萬種,約爲其他一切化合物總數之6倍. 由人生關係而言,則爲極重要之元素. 爲組成生物體細胞之必須成分,又爲燃料及精煉金屬上必要之物質. 通常特設有機化學分科以便於高深之研究. 但本書以綜合敘述化學之概念爲目的,不取分科形式.

§ 210. 碳之同素異形物.

(1) 金剛石 金剛石(diamond)爲碳之同素異形物之一. 燃之則生碳酸氣,已於1773年由拉瓦節氏證明. 至1814年更由德斐(Davy)氏以苛性鈉吸收而得碳酸鈉,益加確證. 金剛石之比重3.50—3.55,強熱之雖可變爲石墨,然迄不爲氯酸鉀或硝酸等氧化劑所侵犯.

1893 年謨瓦散 (Moissan) 氏經前後之研究，終得人造之金剛石。法將燃燒蔗糖所得之純碳與鐵粉共盛於坩堝，置於生石灰製電爐之內，通 450 安培 70 伏特之電流，熱至 3000° ，使熔融物落於以水冷却之銅孔而冷之，而後以酸處理所得之塊狀物質，將鐵溶去，則得直徑最大約 0.5 毫米之結晶。

(2) 石墨 天產石墨 (graphite) 通常含有灰分，物理性亦無一定，通常比重在 2—2.3 之間。將無定形碳加熱，可得人造石墨。石墨可供製造鉛筆坩堝電極及止銹之用。以濃硝酸與氯酸鉀氧化石墨，則得黃色之石墨酸 (graphitic acid)。^⑩ 石墨酸非單純物質，熱之則爆發而分解為一氧化碳·二氧化碳·水及類似炭末之焦性石墨酸 (pyrographitic acid)。焦性石墨酸由氯酸鉀及濃硝酸氧化，則得**苯六甲酸** (mellitic acid) $C_6(CO_2H)_6$ 。

(3) 無定形碳 碳素化合物分解多生無定形碳 (amorphous carbon)。無定形碳種類甚多，如木炭·骨炭·煤氣炭等是。燃蔗糖所得之炭，和酸煮之，以除礦物質，更於綠氣氣流中灼熱以除氫，則得純粹之無定形碳，然亦多吸著有輕氣養氣，不易分離。用氯酸鉀與濃硝酸處

^⑩ 石墨酸之組成爲 $C_{11}H_4O_5$ 或 $C_{11}H_4O_6$ 。

理,則氧化而得苯六甲酸。

近時據得排(Debye)之研究,無定形碳亦為與石墨相同之結晶,特其粒子甚小而已。

(4) 活性碳 活性碳(active carbon)亦可視為同素異形物之一種,吸收氣體之力甚強。製法如下:

(a) 浸木材於氯化鋅·二氧化錳及其他鹼鹽而後使之炭化。

(b) 制限空氣之供給,長時間將炭加熱至 850° 左右。

(c) 燒椰子之果殼成炭,更熱至 800° - 1200° ,一面通水蒸氣·一氧化碳·二氧化碳·綠氣·淡氣·輕氣等。

歐戰時用活性碳為毒氣之吸收劑,裝於面具,以資防禦。

第二節 碳之氧化物

§ 211. 碳之氧化物.

碳之氧化物重要者有二種:一氧化碳 CO 及二氧化碳 CO_2 是也。

§ 212. 一氧化碳 CO.

(1) 製法 實驗室內通常加濃硫酸於草酸熱之,則

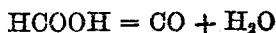
生一氧化碳(carbon monoxide)與二氧化碳:



故須導其通過氫氧化鉀液中,使二氧化碳為所吸收。

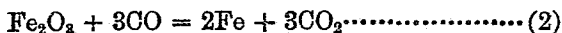
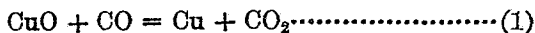
此時所用之濃硫酸,供脫水劑之作用。

如用蟻酸或蟻酸鈉以代草酸,則得不含二氧化碳之一氧化碳:



(2) 性質

(a) 一氧化碳為無色無臭氣體,1升重1.25克。燃之則生二氧化碳。一氧化碳不特能與遊離之養氣化合,並能由氧化物奪氧而變為二氧化碳,故在高溫度為強烈之還元劑,在冶金術上占重要之地位。

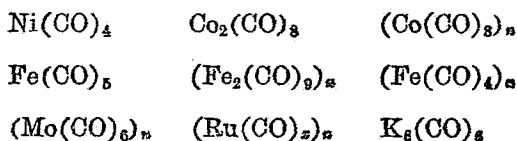


(b) ¹⁾通一氧化碳於二氯化鈀 PdCl_2 之稀溶液,或²⁾氨性硝酸銀溶液,則鈀或銀洗滌。利用此種反應,可以檢出一氧化碳之存在。

(c) 吸入一氧化碳則眩暈,甚或致死。蓋因血球中有一種血色素(hemoglobin)能輸送吸入之養氣於全身而一氧化碳則與血色素結合而生穩定之紅色物質,不

能供輸送養氣之作用故也。空氣中如含有 $\frac{1}{800}$ 之一氧化碳，30分間即足致人於死。然對於植物之發芽及酵母之作用，則無毒，而且反能妨阻白金之接觸作用。故一說一氧化碳之毒性，非與血色素結合，特妨止接觸作用而已。

(d) 一氧化碳能以分子狀態與金屬成化合物如下：

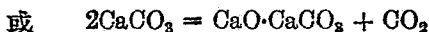
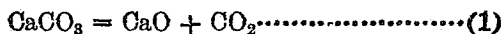


§ 213. 二氧化碳 CO₂.

(1) 製法 ¹⁾天然之二氧化碳(carbon dioxide)有直接由地中噴出者，有溶於水而湧出者，均可取而用之。²⁾工業上製法如下：

(a) 加熱法

(i) 碳酸鈣加熱：



(ii) 碳酸氫鈉加熱：

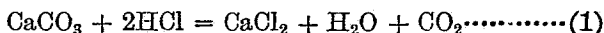


(iii)使炭在空氣中完全燃燒:

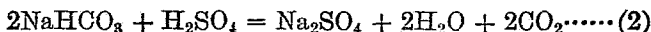


(b) 溶液反應法 實驗室用碳酸鹽與酸作用製之.

(i) 加鹽酸^①於碳酸鈣:



(ii) 加硫酸於碳酸氫鈉:



(2) 性質

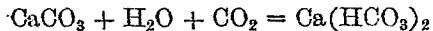
(a) 二氧化碳為無色無臭之氣體,無毒,1升重1.96克. 頗易液化,如於零度,則加35氣壓,即可使液化,通常稱液態碳酸(liquid carbonic acid),盛於鐵筒中販賣. 開口時即氣化,一部分因熱被吸收成爲雪白之固體,實驗室中常混醚液以供寒劑之用.

(b) 溶解於同容之水,一部分化合而成碳酸(carbonic acid),故俗稱碳酸氣. 碳酸極不穩定,遇熱即分解爲水與碳酸氣. 凡酸縮水而成之物質通稱爲酐(anhydride)故碳酸氣亦稱碳酐(carbonic anhydride). 碳酸爲極弱之酸,其鹽類易爲他酸所分解.

(c) 與石灰水作用則生乳濁. 但通過剩之碳酸氣,

① 此時不用硫酸,因CaSO₄難溶之故.

則生酸性碳酸鈣而溶：



(d) 極易與苛性鹼類化合，為所吸收。故他種氣體與碳酸氣相混時，可用此法分離。亦可用以定量。

問 題

1. 碳之同素異形物有若干種？
2. 活性碳之功用若何？
3. 試述一氧化碳及二氧化碳之生成法，及其性質。

第二十一章 燃料

§ 214. 木材之乾餾.

木材幾全由纖維素($C_6H_{10}O_5$)_n所成,碳量少而水分多,故熱量值較少而火力亦弱. 乾餾(dry distillation)之,除去揮發成分,則得木炭.

乾餾之法有二: 通常僅以製炭爲目的者,積疊木材,覆以黏土,制限空氣焚之即得. 此時逸出揮發成分之中,含有有用之化合物. 欲收回此等物質,須用下列之法.

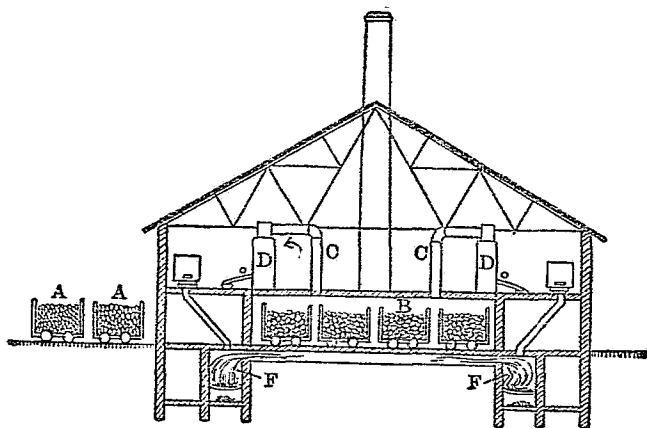


圖 39. 木材乾餾

以鐵貨車 A (圖 39) 貯木材送入大鐵甌 B 中, 自外部 F 加熱乾餾, 則得約 30% 之木炭。揮發分由 C 入於冷凝器 D 中, 大部分液化, 稱為木焦油 (wood tar)。由溶解於水之部分, 可得¹⁾醋酸²⁾木³⁾精木³⁾嗣等。不溶之部分更分餾之, 可得松脂油之代用品·柏油精 (creosote)·石蠟等質。不溶解之氣復導於爐 F 以供燃燒。

§ 215. 煤。

成因。太古之植物埋於地中, 受高壓徐徐分解, 則生煤 (coal), 亦稱石炭。依炭化之程度, 大別為¹⁾泥煤 (peat)·²⁾褐煤·³⁾瀝青煤·⁴⁾黑煤·⁵⁾無烟煤 (anthracite) 等。炭化之程度愈進, 則灰分·水分愈少, 而熱量值亦愈大。乾餾黑煤則得焦煤 (coke)。

固體燃料之成分及熱量值表①

	木 材	泥 煤	褐 煤	黑 煤	無 烟 煤	木 炭	焦 煤
1) 碳	50	60	70	80-88	94	95	96
2) 灰分	1.5	8-12	3-30	1-15	1.5-10	4	3-11
3) 水分	10-20	15-20					
4) 熱量值	$3-4 \times 10^3$	$4-5 \times 10^3$	$4-6 \times 10^3$	$65-77 \times 10^2$	$75-85 \times 10^2$	71×10^2	$76-81 \times 10^2$

① 物質之燃燒熱各有一定之值。物質一克完全燃燒時所生之熱, 以卡 (calorie) 單位表之, 稱為此物質之熱量值 (calorific value)。以熱量計 (calorimeter) 測之。

§ 216. 煤之乾餾.

煤當乾餾之際,常生複雜之分解。¹⁾最初餾出者為煤氣 (coal gas),^① 由消石灰·硫酸鐵及鋸屑等所成之淨塊精製之(除去 H_2S, HCN 等)以供使用。

精製煤氣之際,將液化或溶解於水之部分靜置之,則分兩層。¹⁾上層為煤氣液 (gas liquor), 呈黃色,有不快之臭氣,主成分為氨及其鹽類。²⁾下層為煤焦油 (coal tar)。³⁾殘留者為焦煤,含有灰分。

煤焦油為黑色油狀之液體,不溶於水,有不快之臭氣,含有多數之有機化合物。十九世紀中葉以前視為廢物,窮於處置,今則成為工業上重要之原料。分餾之得如下之部分。

餾出溫度	餾出物	重 要 成 分
170° 以下	輕 油	苯 甲苯
170°—230°	中 油	石 炭 酸 焦 油 腦
230°—270°	重 油	焦 油 腦 甲 酚 萘 酚 等
270°	綠 油	綠 油 腦 · 石 蠟
殘 部	瀝 青	(供 假 漆 土 瀝 青 等 之 製 造)

① 煤氣之成分為 $H_2, CH_4, CO, N_2, C_2H_4, C_2H_2, CO_2, O_2$ 等。

§ 217. 由無烟煤¹⁾或²⁾焦煤所得之氣體燃料。

(1) 水煤氣 置無烟煤或焦煤於發生爐，舉火燃後，送入強壓空氣，則生一氧化碳及高溫度之熱。此時送入水蒸氣以代空氣，則與被熱之煤反應，而生一氧化碳及輕氣。因此反應吸收熱量，故溫度降下。

溫度降至 1000° 以下，則反應漸衰，復送入強壓空氣以代水蒸氣。如是交互送入空氣與水蒸氣，則得一氧化碳輕氣及淡氣相混之氣體，稱為水煤氣(water gas)。

(2) 發生爐煤氣 同時送空氣與水蒸氣之混合物於適當之發生爐(圖 40)，所生之燃氣，稱為發生爐煤氣(producer gas)。成分與水煤氣相同。

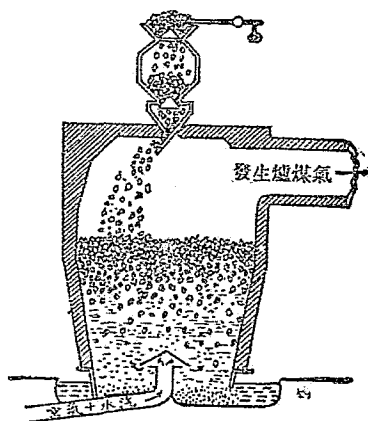
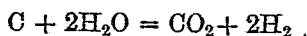


圖 40. 發生爐煤氣之製法

如由上法送入多量之水蒸氣，則爐之溫度降至 500° - 600° 。發生之氣體以輕氣為主。



且煤中所含之氮，在此溫度不至分解，隨水蒸氣而出。此法所得之燃氣，稱為蒙德煤氣(Mond gas)。

§ 218. 石油.

石油 (petroleum) 俗稱煤油，產於地中，為暗黑色可燃性之液體。其成分以種種碳化氫為主，隨產地而所含之種類不同。石油之成因，其說不一。大約為太古動植物埋藏地下，所餘脂肪受壓力分解而成。分餾原油則得種種物質。

名 稱	主 成 分	沸 點	用 途
石 油 醚 (petroleum ether)	$C_5H_{12}-C_6H_{14}$	$40^{\circ}-70^{\circ}$	溶 媒
汽 油 (gasoline)	$C_6H_{14}-C_7H_{16}$	$70^{\circ}-90^{\circ}$	溶 媒 燃 料
揮 發 油 (naphtha)	$C_7H_{16}-C_8H_{18}$	$90^{\circ}-120^{\circ}$	溶 媒 燃 料
粗 汽 油 (benzine)	$C_8H_{18}-C_9H_{20}$	$120^{\circ}-150^{\circ}$	溶 媒 燃 料
燈 用 石 油 (kerosene)	$C_9H_{20}-C_{17}H_{36}$	$150^{\circ}-300^{\circ}$	燃 料 燈 用

300° 以上不餾出者留為重油 (heavy oil)。可製
 \downarrow
 機 械 油 (lubricating oil)。²⁾ 礦 脂 (vaselin) ($C_{19}H_{40}-C_{21}H_{44}$)。³⁾ 石
 蠟 (paraffin) ($C_{21}H_{44}-C_{32}H_{66}$) 等。礦脂供膏藥，石蠟供防
 水紙絕緣體蠟燭等之製造。最後留於釜中者為黑色
 固態之瀝青 (pitch)；與炭末相混，可為燃料；與砂相混，可
 製人造石。

石油分餾之生成物中，其初以燈油用途最廣。近
 則汽車飛機之事業異常發達，汽油之需要激增。故工
 業上於分餾之際，用種種方法，以求多得汽油。將餾出

之蒸氣約壓縮至12氣壓,加熱至 500° - 550° ,則沸點較高
分子量較大之碳化氫如燈油重油等分子分裂,而得沸
點較低之汽油,稱爲石油之裂化(cracking).

問 題

1. 木材乾餾之產物爲何?
2. 煤之所以成爲工業界之權威者,其故何在?
3. 石油分餾之產物爲何? 此項產物之功用各若何?

第二十二章 碳化氫

§ 219. 碳化氫.

碳與氫之化合物稱爲碳化氫 (hydrocarbon), 簡稱爲煙。煙之數甚多, 然能從規則的分爲下列數系:

通式	總稱	最簡之化合物
1. C_nH_{2n+2}	烷屬	CH_4 甲烷
2. C_nH_{2n}	烯屬	C_2H_4 乙烯
3. C_nH_{2n-2}	炔屬	C_2H_2 乙炔
4. C_nH_{2n-6}	苯屬	C_6H_6 苯
5. C_nH_{2n-12}	萘屬	$C_{10}H_8$ 萘
6. C_nH_{2n-18}	蒽屬	$C_{14}H_{10}$ 蒽

此外尚有石油系及松系之煙類。

第一節 飽和碳化氫

§ 220. 甲烷 CH_4 .

甲烷 (methane) 爲無色無臭之氣體, 著火則燃。天然燃氣之中約含 90 % 之甲烷, 煤氣中平均含 35 % 左右。

(1) 生成 植物質受細菌作用,常分解而生甲烷.

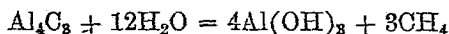
1. 攪拌池沼之泥,常有泡噴出,其中多為甲烷,故亦稱沼氣 (marsh gas). ² 又常由煤層裂口噴出,以致煤坑爆發,故又稱坑氣 (fire-damp). ³ 腸中食物受細菌分解所生之氣體,常含過半之甲烷.

(2) 製法

(a) 實驗室中用無水之醋酸鈉與蘇打石灰之混合物共熱,則得甲烷:

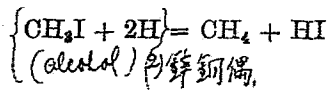


(b) 以碳化鋁與水共同煮沸,亦即發生甲烷:



(c) 溶碘甲烷於酒精中,使鋁汞齊或鋅銅偶^① (zinc-copper couple) 與之作用,則由初生態之氫還元,而生純粹之甲烷:

1) 鋁汞齊

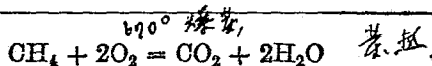


(3) 性質

(a) 硝酸鉻酸等氧化劑對於甲烷幾不作用。²⁾ 濃硫酸·濃鹼溶液亦不能犯。

(b) 甲烷與養氣之混合氣體於670°爆發。

① 浸鋅於稀薄硫酸銅製之。



燃燒之際，發生多量之熱，故為重要之燃料。

(c) 甲烷與綠¹⁾氣之混合物，曝於日光，則爆發的化合，
 生氯化氫與碳素，以次取代，生種種甲烷之取代物 (sub-
 stitution product). $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

CH_3Cl 氯甲烷
 CH_2Cl_2 二氯甲烷
 CHCl_3 三氯甲烷
 CCl_4 四氯甲烷
 於溴亦然。 碘則不直接作用，以碘與氯或溴之取代物
 作用，則生碘之取代物。

(4) 結構 由碳與氫之原子價推之，則甲烷之結構

式當如左列。 然使果為平面結合，則其二取
 $\text{H} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{Cl}$ 代物當有兩種。 實際上二氯甲烷祇有一種，
 故 4H 非立體的均等結合不可。

如以 C 在四面體之中心，H 在其頂點，則
 可說明。 故推定甲烷分子之結構如右：

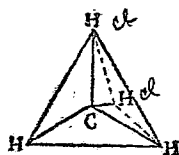
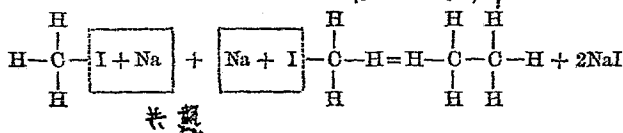


圖41. 甲烷分子之結構

§ 221. 烷之同系物。

由甲烷先製碘甲烷 CH_3I ，次與金屬鈉(鋅或銀)等共
 熱，則得乙烷 (ethane) C_2H_6 ：

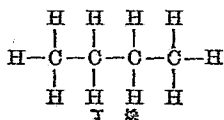
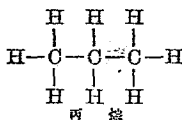


Wurtz's synthesis

乙烷

此種合成法稱爲符次合成法(Wurtz' synthesis).

更以乙烷爲原料,再用符次合成法,則得丙烷(propane) C_3H_8 . 反覆繼用此法,逐漸可得丁烷(butane) C_4H_{10} , 戊烷(pentane) C_5H_{12} ……等. 此等碳化氫,由其製法可知其結構爲碳原子互相連結,有如鏈鎖.



凡碳原子相連成鏈狀之化合物,稱爲鏈狀化合物(chain compounds). 又因脂肪及其衍生物(derivative)屬於此類,故亦稱脂肪族化合物(aliphatic compounds).

乙烷·丙烷·丁烷……等之分子式,以 CH_2 之差逐漸增加,性質亦逐漸變化. 凡碳之化合物,化學性質相類,其組成以 CH_2 之倍數爲差者,稱爲同系物(homologue). 同系物之一列,稱爲同系(homologue series).

分子式	名稱	融 點	沸 點
CH_4	甲 烷	-184°	$-161^\circ.4$
C_2H_6	乙 烷	$-172^\circ.0$	$-88^\circ.3$
C_3H_8	丙 烷	$-189^\circ.9$	$-44^\circ.5$
C_4H_{10}	丁 烷	$-135^\circ.0$	$0^\circ.6$
C_5H_{12}	戊 烷	$-131^\circ.5$	$36^\circ.2$

甲烷之同系物,一般有 C_nH_{2n+2} 之分子式,碳之結合價飽滿無餘. 如此之化合物,稱爲飽和化合物(saturated

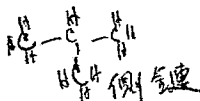
compounds). 飽和之烴,以烷表之。從 n 之數以天干之名冠於其上,其在 10 以上者以數字表之,如 $C_{16}H_{34}$ 稱為十六烷 (hexadecane)。烷之同系稱為烷屬 (alkanes), 亦稱石蠟屬 (paraffins), 因高級之烷為石蠟故也。

由 C_nH_{2n+2} 減去 1 個 H 所餘之原子團,即 C_nH_{2n+1} —, 總稱烷基 (alkyl)。 CH_3 —, C_2H_5 — …… 等稱甲烷基 (methyl) 乙烷基 (ethyl) …… 略稱甲基-乙基 …… 等。

凡物質中之若干原子成爲一團而參加種種之化學反應時,稱為基 (radical)。能電離之基,特稱為根。基之作用與原子相似,故亦有價。

§ 222. 烷之鹵素取代物。

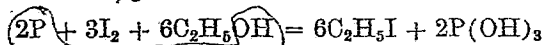
鹵素能與飽和碳化氫之氫原子取代而生種種取代物。其取代之位置,在鏈端者稱為第一取代物 (primary substitution); 在鏈間者稱為第二取代物 (secondary substitution); 在側鏈 (side chain) 者稱為第三取代物 (tertiary substitution)。



§ 223. 碘乙烷 C_2H_5I .

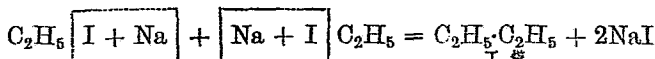
逐漸加少量之碘(65克)於酒精(25克)及無定形磷(5

克)之混合物,於湯浴上蒸餾,則生碘乙烷(ethyl iodide):

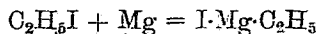


如用甲醇 CH_3OH 以代酒精,則得碘甲烷 (methyl iodide) CH_3I . 碘甲烷與碘乙烷等俱為液體,有機化學上用以合成種種化合物. 其主要之反應如下:

(1) 符次反應 碘乙烷與鈉共熱,則生碳化氫,稱為符次反應 (Wurtz reaction).

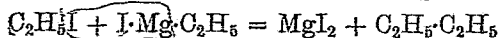
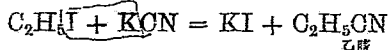
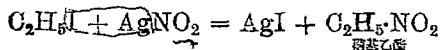
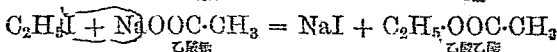
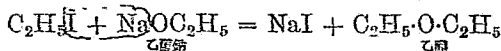
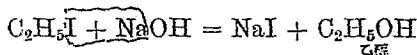


(2) 格里拿特試劑 加鎂於碘乙烷之醚溶液,則溶解而生碘化乙鎂 (magnesium ethyl iodide) $I \cdot Mg \cdot C_2H_5$:

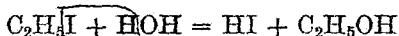


在 醚溶液 中
稱為格里拿特試劑 (Grignard reagent), 合成反應上應用甚廣.

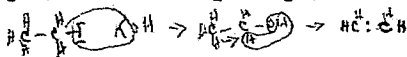
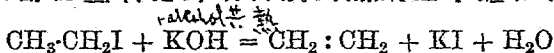
(3) 對於金屬化合物之反應.



(4) 與水作用則生醇。

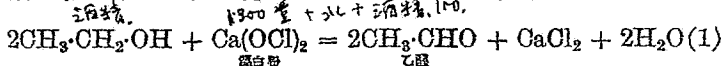


(5) 與醇性氫氧化鉀或石灰共熱，則生不飽和物質。



§ 224. 三氯甲烷 $CHCl_3$.

(1) 製法 加漂白粉(1300量)及水於酒精(100量)蒸餾之，則得三氯甲烷 (chloroform)。其反應分三段如下：

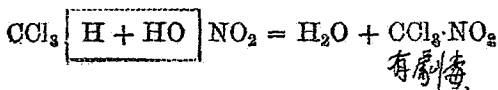


如以丙酮代醇，亦可得三氯甲烷。凡有 $CH_3 \cdot CO$ 原子團之物，由漂白粉作用，則生三氯甲烷。

(2) 性質

(a) 三氯甲烷為易流動之無色液體，易揮發，其蒸氣有殊香，可作麻醉劑，遇火不燃，為橡皮·脂油等之重要溶媒。

(b) 以濃硝酸與三氯甲烷作用，則生硝基三氯甲烷 (chlorpicrin) $CCl_3 \cdot NO_2$ ：



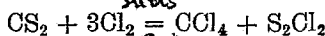
有劇毒，催淚之作用甚強。歐戰時爲有力毒氣之一。又可供穀倉殺蟲之用。

§ 225. 三碘甲烷 CHI_3 .

製法， 加碘與酒精於碳酸鈉之水溶液，熱至 70° ，則得黃色
性狀，六角板狀之三碘甲烷(iodoform)，俗稱黃碘。有特臭，不
功用，溶於水而溶於酒精。有強殺菌性，可爲防腐劑。

§ 226. 四氯化碳 CCl_4 .

製法， 以五氯化銻爲觸媒，而通綠氣於二硫化碳之中，則
性狀，得四氯化碳(carbon tetrachloride):



功用， 此物爲良好之溶媒，可用以浸出油脂。又因其爲不燃
性，故可用爲輕便消火之液體。

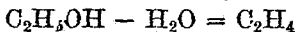
第二節 不飽和碳化氫

I. 烯屬

§ 227. 乙烯 C_2H_4 .

(1) 製法 酒精與濃硫酸共熱至 180° ，則脫水而得

乙炔(ethylene):



純粹氧化鋁 Al_2O_3 為有力之脫水觸媒,如熱至 300°

而導酒精蒸氣於其上,則易得乙炔。

乙炔為製芥子氣(mustard gas)之原料,歐戰時毒氣

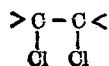
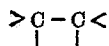
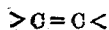
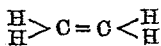
戰爭甚烈,多量製出。工業的製乙炔之法,各國不同。

1) 英國則通酒精於溫磷酐中使之脫水。美國則盛氧化鋁於鐵管,熱至 400° ,而通酒精蒸氣及水蒸氣於其上。

2) 德國則盛氧化鋁於銅管,熱至 400° ,通酒精蒸氣以製之。

(2) 性質 乙炔為無色而有醚臭之氣體,因其氯化物為油狀,故亦稱成油氣(olefiant gas)。乙炔被熱至 400° ,則分解而生甲烷·乙炔等碳化氫,點火則舉有輝之焰而燃,如混有空氣則爆發,然與乙炔不同,不因壓縮而爆發,故可為高熱之燃料,較勝於乙炔。

乙炔易與輕氣·綠氣·溴·鹽酸·氫溴酸·次氯酸·硫酸等起作用,而生加成物(addition product)。



故乙炔之結構式推定如左。即二個碳原子各以雙鍵(double bond)互相結合,未曾飽和,故易展放與他原子結合而成飽和化合物。凡碳原子以雙鍵

或以上相結合之物質，稱為不飽和化合物 (unsaturated compounds).

§ 228. 烯之同系物.

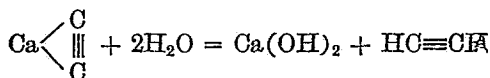
較烷屬少 2 氫原子之不飽和碳化氫，其有雙鍵結合者，以烯表之，稱為烯屬 (alkenes)，有 C_nH_{2n} 之通式，^① 亦稱成油屬 (olefins).

分子式	名 稱	融 點	沸 點
C_2H_4	乙 烯 (ethylene)	$-169^{\circ}.4$	$-103^{\circ}.8$
C_3H_6	丙 烯 (propylene)	$-185^{\circ}.2$	$-47^{\circ}.0$
C_4H_8	丁 烯 (butylene)	-130°	-18°
C_5H_{10}	戊 烯 (amylene)	-139°	$36^{\circ}.4$

II. 炔屬

§ 229. 乙炔 C_2H_2 .

(1) 製法 注水於二碳化鈣，則生乙炔 (acetylene)，俗稱電石氣，因稱二碳化鈣為電石故也。



二碳化鈣常含種種雜質，故由此法所得之乙炔，常

① $n=1$ 之烯屬不存。

混有磷·硫等化合物^⑤而有惡臭。故欲得純粹之乙炔，當以消石灰與漂白粉之混合液，重鉻酸鉀之硫酸溶液，或昇汞之稀鹽酸溶液等洗滌之。

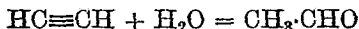
(2) 性質 乙炔爲無色有毒之氣體，純者略有微臭而已。單獨熱至 780° 則爆發，如混有空氣，則至 480° 即行爆發。點火則舉光輝之焰而燃，同時生煙，如使自小孔噴出，則有光而無煙，可供燈用。氧炔焰(oxy-acetylene flame)之溫度(2400°)高於氫氧焰(2000°)，且有還元性，可熔鐵鋼，供切斷及接合之用。然乙炔達二氣壓以上，即易爆發，故貯藏之前，須先置石綿於筒內，使吸收丙酮，而後送入乙炔使之溶解，則不致危險。

乙炔與金屬作用，能生鹽類，有酸之性質。例如通乙炔於一氯化銅之氨液，則生赤褐色二碳化二銅(copper acetylide) Cu_2C_2 之沈澱，反應甚敏，可用以檢出乙炔之存否。如通於硝酸銀之氨液，則生白色二碳化二銀(silver acetylide) Ag_2C_2 之沈澱。此種重金屬鹽類極不穩定，乾燥時加熱或受擊則易爆發。

乙炔更易與他物化合而生加成物。如以白金海綿爲觸媒，則添加氫原子而生乙烯與乙烷。通過於加

⑤ $\text{PH}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$.

有汞鹽之水中，則添加1分子之水，而變為乙醛 CH_3CHO ：

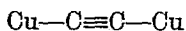


由種種反應，故知乙炔之碳原子以 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 叁鍵(triple bond)互相結合，其結構如右：

§ 230. 炔之同系物.

較烯屬更少2氫原子之不飽和碳化氫，其有叁鍵結合者，以炔表之，稱為炔屬(alkynes)，有 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 之通式，其中有 $\equiv\text{CH}$ 之基者，呈酸性作用，而有 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 之結構者則否。故知只有與叁鍵之碳結合之氫原子具此性質。故乙炔之金屬鹽結構如下：

分子式	名稱	融點	沸點
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	乙炔	$-81^\circ.8$	$-83^\circ.6$
$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$	丙炔	$-104^\circ.7$	$-27^\circ.5$
C_4H_6	丁炔	-130°	$18^\circ.5$



III. 二烯屬

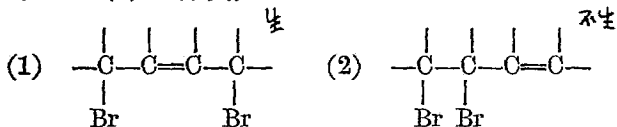
§ 231. 二烯屬

通式為 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 之化合物中，其分子有二個之雙鍵相結合者，稱為二烯屬(diolefines)。如丙二烯(propadiene) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 是也。此屬物質(下表)多為人造橡皮之原料。

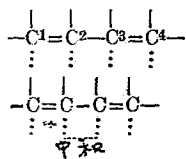
分子式	名稱	沸點
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	丁二烯	$-2^{\circ}.6$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	甲基丁二烯	34°
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	二甲基丁二烯	$69^{\circ}.6$

§ 232. 共軛雙鍵結合.

丁二烯 (butadiene) 等一般有一 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 結構之化合物, 如與一分子之溴作加成物時, 則生結構式如 (1) 而不生如 (2) 之物質.



據退勒(Thiele)氏說明, 以為雙鍵結合之原子, 其原子價非全部飽和, 尚有一部分殘餘(如右). 中間(C^2, C^3)二殘價互相中和, 實際所餘者左右(C^1, C^4)二殘價而已. 故左右二原子易與他原子結合. 此理論稱為殘價說(theory of residual affinity). 此種現象, 僅於左右雙鍵結合而中隔一位如上式時生之. 此種結合稱為共軛雙鍵結合(conjugated double union).



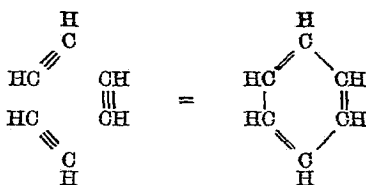
第三節 環狀碳化氫

I. 苯屬

(炔)

§ 233. 苯 C_6H_6 .

(1) 生成及製法 通乙炔於熱管中，則三分子互相結合而生苯 (benzene)。其分子間結合之關係，推定如下：



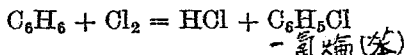
凡物質數分子自相結合而成他物質之反應，稱為聚合 (polymerization)。凡實驗式相同而性質不同之物質，稱為聚合物 (polymer)，亦稱異量物。

分餾煤焦油之際，在 170° 以下餾出之輕油中，以苯為主成分，工業上由此製之。然由煤焦油分餾所得之苯，常混有含硫之碳化氫 (C_4H_4S)，當用濃硫酸洗滌，或冷之，使先結冰除去，而後得純粹之苯。

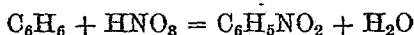
(2) 性質 苯俗稱安息油，為無色而有特臭之液體，

甚易引火，舉有輝之焰而燃，生煤煙。不溶於水，能溶脂肪性狀脂肪樹脂等，故可作溶媒，供乾燥洗濯等用。又為重要化合物之原料。

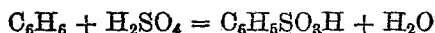
苯甚穩定，不受一切氧化劑及還元劑之作用。與綠氣及溴反應，則生取代物：



與稀硝酸不生反應；遇濃硝酸則生硝基苯 (nitrobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ：

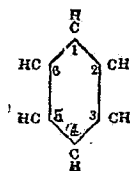


與濃硫酸共熱，則生苯磺酸 (benzenesulphonic acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ：



§ 234. 苯之結構.

由苯之化學性質知其分子甚為穩定，而碳原子之結合尤固，幾不能使之分離。更就其取代物研究，實際上一氫原子之取代物祇有一種。故六個之氫原子同格，各與一碳原子結合。由此推之，其分子之結構，六碳原子非對稱的形成正六角形之核心(如右)不可。此核稱為

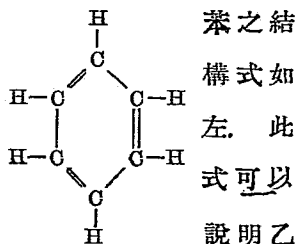


苯核(benzene nucleus).

凡碳原子相連結而成環狀之化合物,稱爲環狀化合物 (ring compounds), 又稱芳香族化合物 (aromatic compounds).













便宜上於苯核之各位置(六角形之頂點)附以序數,則理論上可能取代之位置如右表,恰與實際上所發見各取代物之種數相一致。

然碳爲四價元素,故刻庫勒(Kekulé)提出



然亦有缺點,因

苯之性質與不飽和化合物懸殊。且此式容許雙鍵結合存在,則理論上 1,2 與 1,6 不能有相同之關係,與事實不符。故學者間提出種種假說以資補正。

被取代之原子數	實際上取代物之種數	理論上可取代之位置
1	1	
2	3	  
3	3	  
4	3	  
5	1	
6	1	



對角線式
(克勞斯)
Claus



中心式
(阿姆斯特爾及拜耳)
Armstrong and Baeyer

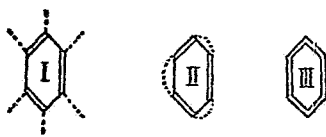


角柱式
(雷登堡)
Ladenburg



共軛式
(退勒)
Thiele

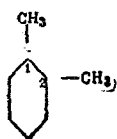
其中以中心式與共軛式較有勢力，然迄未能確定。①



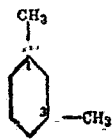
共軛雙鍵結合之變化

§ 235. 苯之同系物。

苯之氫原子為烷基所取代時，則生同系物。最簡者為甲苯(toluene) $C_6H_5CH_3$ ，分餾煤焦油之際，與苯相伴而生。甲苯之性質與苯相似，以濃硫酸與濃硝酸之液處理，則得2,4,6三硝基甲苯(trinitro-toluene)(T. N. T.)，為歐



1,2-二甲苯
沸點 144°



1,3-二甲苯
139°



1,4-二甲苯
138°

戰時著名之劇烈炸藥。

二甲苯 (xylene)

$C_6H_4(CH_3)_2$ 則有三種，由

取代位置之關係各以

1,2; 1,3; 1,4 等字冠於其

① 共軛式所導之分子屈折數與實測數一致，較勝於中心式。

前表之,或以鄰位(ortho-),間位(meta-),對位(para-)等字區別之亦可。凡分子式相同而性質不同之物質,稱為異構物(isomer)。

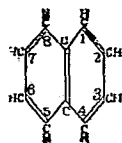
二甲苯之異構物沸點相差不遠,不能以蒸餾法分離之。如以硫酸處理,則對位者不生變化,先行分出。鄰位間位者成爲磺酸。又使變爲鈉鹽,用結晶法分離,則鄰位者先行析出。

II. 稠苯

§ 236. 萘 $C_{10}H_8$.

由分餾煤焦油所得之中油冷凝之,則結晶而析出萘(naphthalene),俗稱焦油腦。爲無色板狀而易揮發之結晶,有特殊之臭氣。點火則放有光輝而多煤煙之焰而燃。不溶於水,而溶於普通有機溶媒。易昇華,即在常溫亦常揮發。殺菌之力甚強,故用爲防蟲防腐劑。工業上爲製造藍靛及其他染料之原料。

萘之結構由兩苯核相駢而成,故亦稱駢苯,其式如右。



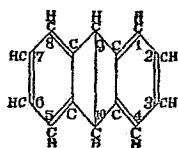
§ 237. 蒽 $C_{14}H_{10}$.

分餾煤焦油最後所得之綠油存有多量之蒽(anthracene),俗稱綠油腦,由蒸餾法精製之。

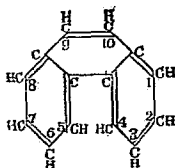
蒽爲無色結晶,發青色螢光。不溶於水,亦難溶於醇醚,但溶於熱苯。爲製造茜素(alizarine)及其他染料之原料。

§ 238. 菲 $C_{14}H_{10}$.

菲(phenanthrene)與蒽等共存於綠油之中,以二硫化碳處理之,則菲溶解,蒸發溶劑之後,混苛性鈉蒸餾,則菲分離而出。菲爲無色而有光輝之結晶,不溶於水。蒽與菲爲異構物,其結構如下:



蒽



菲

如蒽·蒽菲等由二個以上之苯核縮合(condensation)而成之物質,稱爲稠苯。

問 題

1. 壓力 760 毫米溫度 17° 時 58 c. c. 之沼氣,如在標準狀況之下欲使爆發,須用養氣若干 c. c.?

[答] 109.2 c. c.

2. 有機化合物何以大都須用結構式表之?

3. 何謂同系?

4. 試述乙炔之製法及功用。

5. 加水於 450 克之二碳化鈣,問在 15° , 75 厘米時能生乙炔幾升?

[答] 168 升

6. 試述格里拿特試劑之成分及功用。

7. 將苯分析之結果,知由碳 92.3% 與氫 7.7% 而成,今取 0.1 克之苯熱至 117° 時,變為 41.01 c. c. 之蒸氣。問苯之分子式如何?

[答] C_6H_6

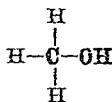
8. 苯在有機化合物內之重要性何在?

第二十三章 醇 醚 醛 酮

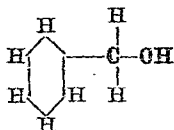
第一節 醇

§ 239. 醇

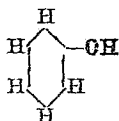
凡碳化氫之氫爲氫氧基(簡稱羥基)所取代而生之物質,在鏈上者總稱爲醇(alcohol),在苯核上者特稱苯醇(phenol),簡稱曰酚。



甲醇

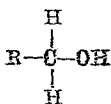


苯甲醇

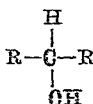


苯酚 (酚)

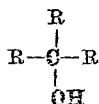
又從氫氧基之數,稱爲一價二價等。一價之醇,氫氧基在鏈端者稱第一醇(primary alcohol),在鏈間者稱第二醇(secondary alcohol),在側鏈(side chain)者稱第三醇(tertiary alcohol)。



第一醇



第二醇



第三醇

R 表 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 一基

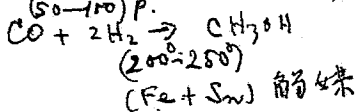
I. 鏈醇類

§ 240. 甲醇 CH_3OH .

¹⁾ 加石灰乳於乾餾木材所得之木醋酸 (pyroligneous acid), ²⁾ 中和後蒸餾之, 則得油液, 更加氯化鈣, 則 ³⁾ 甲醇 (methyl alcohol) 與氯化鈣結合而成結晶 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, ⁴⁾ 與丙酮分離. ⁵⁾ 以水分解之, 再行 ⁶⁾ 蒸餾, 則得甲醇.

現代工業製法. 甲醇俗稱木精 (wood spirit). 近時工業上多用一氧化碳 (1容) 與輕氣 (2容) 之混合氣體, 壓縮至 50-100 氣壓, 導於加熱至 $200^\circ\text{-}250^\circ$ 之觸媒 (鐵及鋅粉) 室, 則生甲醇.

甲醇之沸點 64.5° , 為無色液體, 有臭氣, 飲之則刺戟眼之神經而致盲, 40 克即足致死. 可用為製蟻醛液之原料及假漆之溶媒.

§ 241. 乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

乙醇 (ethyl alcohol) 為酒類之主成分, 故俗稱酒精 (spirit of wine), 亦單稱醇 (alcohol).

(1) 製法 通常由發醇法製之. ^① 以糖蜜為原料者, 直接使與酵母作用; ^② 以澱粉為原料者, 先用麥芽使變為

① 約含甲醇 1-2%, 醋酸 10%, 丙酮 0.5%.

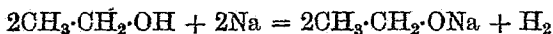
糖類^①以木材爲原料者，先用酸使分解爲糖類而後加酵母使生酒精發酵。工業上多用馬鈴薯·甘藷等爲原料，製酒則以穀類或果汁爲原料。

市販之酒精均含有多少之水分，¹⁾如投無色之無水硫酸銅於酒精而變爲藍色，或投二碳化鈣而發生氣體(乙炔)，²⁾或加高錳酸鉀之結晶而呈紫紅色時，均爲含有水分之證。如含有多量之水時，³⁾以無水之碳酸鉀使之飽和以分離其液，則得91%之乙醇。⁴⁾次加生石灰放置一夜，則得99.5%之乙醇。⁵⁾欲使完全脫水，當加金屬鈣放置之，而後蒸餾。

製無水酒精之法

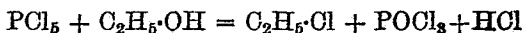
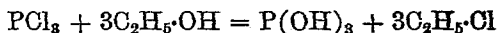
(2) 性質 醇爲無色液體，有愉快之香氣，飲之則醉。0°時比重0.8062，沸點78°.3，冷至-130°，亦不凝結，故可用以製溫度計。溶於水及有機溶媒。在鹼性溶液與碘作用，則生三碘甲烷，可以檢驗酒精。^⑥其化學性質皆歸於氫氧基所致。

(α) 與水之性質類似，即與金屬鈉(鉀)等作用，則發輕氣而生乙醇鈉(sodium ethyl alcoholate)。此種物質，可視爲醇之鹽類，一般稱爲醇鎊(alcoholate)。

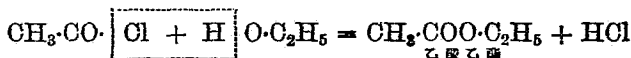


① 水200分中如有乙醇1分，即可檢出，可與甲醇區別。

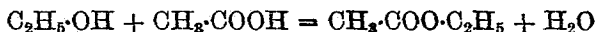
與三氯化磷或五氯化磷作用,則OH基爲Cl所置換而得氯乙烷:



與氯化乙醯 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ 作用則生酯(ester):

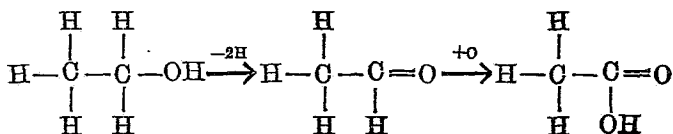


(b) 與鹼之性質類似,即與酸作用則生酯.



又與氫碘酸·氫溴酸之濃溶液易作用而生碘乙烷·溴乙烷. 鹽酸則須加脫水劑(如 ZnCl_2)始能作用. 硫酸·硝酸等則生硫酸氫乙酯(ethyl hydrogen sulphate) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HSO}_4$, 硝酸乙酯(ethyl nitrate) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_3$ 等.

(c) 與氧化劑作用,則與氧結合之碳原子逐漸被氧化,終成醋酸.



§ 242. 雜醇油.

蒸餾穀類所製之酒,則酒精與水照常餾出,而餘黏

稠性之液體，有不快之臭氣，稱爲雜醇油 (fusel oil)。酒中含此較多者，飲之頭痛欲嘔。

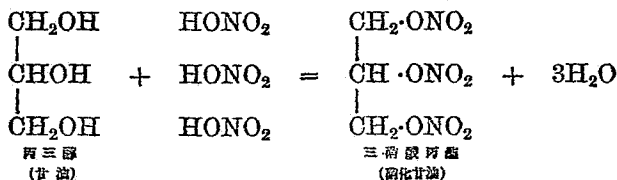
雜醇油含多量之戊醇 (amyl alcohol) $C_5H_{11}\cdot OH$ 丁醇 (butyl alcohol) $C_4H_9\cdot OH$ 及少量丙醇 (propyl alcohol) $C_3H_7\cdot OH$ 。戊醇有不快之臭，雜醇油之所以有毒性，即基於此。

§ 243. 甘油 $CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH$ 。

(1) 製法 甘油 (glycerin) 天然與脂肪酸結合成油脂而存在。爲製造肥皂時之副產物。又以石灰水過熱蒸氣稀硫酸等使油脂加水分解，則不溶於水之脂肪酸分離，蒸餾其水溶液，則得甘油。

(2) 性質 甘油學名丙三醇 (propanetriol)，爲無色黏稠液體，有甘味，吸溼性極大，故混於煙草膏化糖液中以爲保溼劑，又可供炸藥醫藥等用。

徐徐注入甘油於常保 $20^\circ-25^\circ$ 溫度之濃硫酸及濃硝酸之混合溶液，俟分層後，取上層液以鹼水及水洗之，則得硝化甘油 (nitroglycerin) $C_3H_5(NO_2)_3$ 。

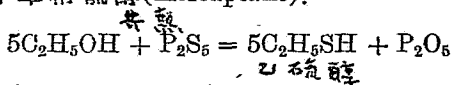


硝化甘油受打擊則猛烈爆發，可為炸藥，不能單獨藏置。

1867年諾貝爾 (Alfred Nobel) 氏以砂藻土 (tripoli) 25% 吸收硝化甘油 75% 而製甘油炸藥。今日則以紙漿澱粉·鋸屑等(15%) 吸收之，混以硝酸鈉·硝酸鉍 (52%) 等，裝於紙筒，以石蠟封之，而供使用。

§ 244. 硫醇 C_2H_5SH .

^{製法} 加五硫化二磷於酒精共熱，則得乙硫醇(ethyl mercaptane)，亦單稱硫醇(mercaptane)。



^{性質} 為沸點 34.7° 之液體，有惡臭。

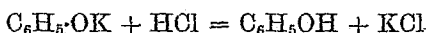
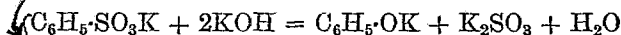
通氯化氫於硫醇木酮之混合物，更以高錳酸鉀氧化之，則得丙酮縮二乙硫(sulphonal) $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ，為一種催眠藥。

II. 環醇類

§ 245. 石炭酸 C_6H_5OH .

(1) 製法 石炭酸(carbolic acid)與焦油腦相混存於蒸餾煤焦油所得之中油中，故加鹼類於中油，使變為石

炭酸鹽，濾去不溶性之焦油腦，加硫酸於濾液，則石炭酸遊離。工業上將苯磺酸與苛性鹼熔融，則生石炭酸鹼鹽，加酸使石炭酸遊離。

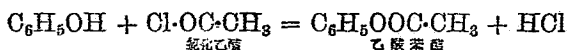


(2) 性質 石炭酸學名爲酚 (phenol)，爲無色結晶，融點 41° ，沸點 $182^\circ.9$ ，有特臭，於 20° 時約溶於 15 倍之水中，善溶於醇及醚中。有毒，腐蝕性甚強，普通以 3% 之溶液，供消毒之用，又爲染料及爆藥原料。加三氯化鐵溶液於石炭酸之水溶液，則呈紫色。

N/10	HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	H_2CO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
離解之%	90	1.3	0.174	0.0037

石炭酸爲極弱之酸，其鹽類稱爲酚鹽

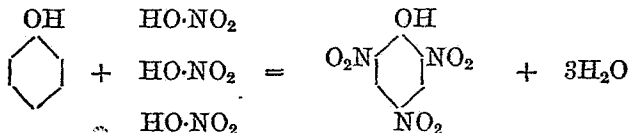
(phenolate)。蓋苯基帶陰性，故氫氧基之氫呈酸性作用。此種性質與鍵醇迥異，因烷基帶陽性故也。又因含有氫氧基，故亦有醇之性質，與氯化醯或無水酸作用則生酯。



然與磷之氯化物作用，則氫氧基不爲氯所取代。

將石炭酸於濃硫酸(脫水劑)中，而後逐漸注加濃硝酸，則得苦味酸(picric acid) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ ，學名 2,4,6-三

硝基酚(2,4,6-trinitrophenol).



此物為黃色結晶，溶解於水，能直接將絲羊毛等動物性纖維染為黃色。爆發性極強，可為炸藥，又與他藥相混，可製無煙火藥。

§ 246. 甲酚 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$.

甲酚(cresol)有三種異構物，性質均與石炭酸相似，由重油取之。其鹼溶液及松脂肥皂溶液，^①俱供消毒之用。

2,4,6-三硝基甲酚(trinitro-*m*-cresol)亦可供炸藥之用。



§ 247. 苯二酚 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

苯二酚之異構物亦有三種，以1,4之位置最為重要，稱為1,4-苯二酚(hydroquinone)，由苯二

甲酚之異構物

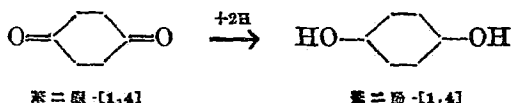
	1,2	1,3	1,4
融點	30°.1	10°	34°.8
沸點	190°.8	202°.8	201°.1

苯二酚之異構物

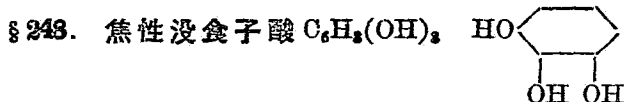
	1,2	1,3	1,4
融點	105°	110°	170°.5
沸點	245°	276°.5	286°.2

① 甲酚之鹼溶液稱為 lysol, 松脂肥皂溶液稱為 cresolin

醌-[1,4](quinone)還元而製之。



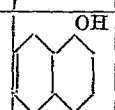
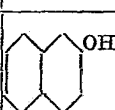
爲無色針狀之結晶，易溶於水，易氧化而爲苯二醌[1,4]，即有還元性，故用爲照相之現像劑。



將沒食子酸 (gallic acid) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ 加熱，則得無色針狀之結晶，即焦性沒食子酸 (pyrogallol)。易溶於水，還元性更強，故用爲現像液。其鹼性溶液能迅速吸收養氣變爲黑褐色，故可供養氣定量之用。

§ 249. 萘酚 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ 。

萘酚之異構物

	α	β
		
融點	96°	122°
沸點	280°	286°

萘酚 (naphthol) 有二種之異構物，均由相當之萘磺酸 (naphthol monosulphonic acid) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ 與鹼熔融而製之，爲染料之原料。

第二節 醚

§ 250. 醚.

凡醇中與氧結合之氫，為碳氫基取代而生之物質，總稱為醚(ethers)。故醚可視為醇二分子之縮水物。

§ 251. 乙醚 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.

在 $130^\circ-140^\circ$ 加濃硫酸於乙醇而蒸餾之，則得乙醚 (ethyl ether)。通常單稱為醚(ether)。其時反應分為兩段：

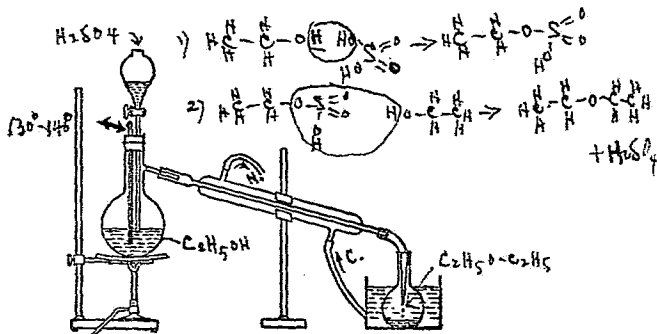
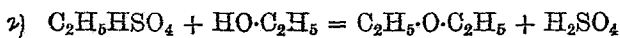


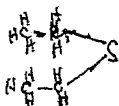
圖 42. 製醚

故理論上由少量之硫酸，可使無限之醇，盡變為醚。實際上因反應之結果，¹⁾硫酸被所生之水稀釋²⁾及其他變化，仍非繼續加入不可。^{B)}又通酒精蒸氣於熱至240°-260°之氧化鋁 Al₂O₃ 上，亦易製之。
 $\text{alcohol vapor} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ether}$

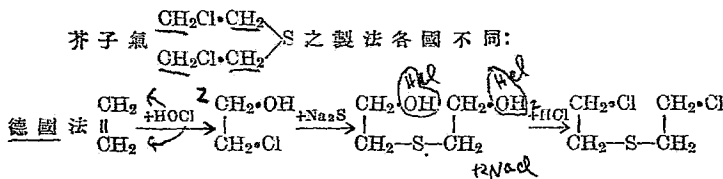
醚之沸點34°.5，比重0.719，為極易揮發之液體，其蒸氣重於空氣，極易引火，與空氣之混合氣體，著火則爆發。與水相溶之量極微，分為兩層，難溶於食鹽水中。

善能溶解有機物，故為溶媒，可用以抽取脂肪及其他有機物。又因易致揮發，故用以降低溫度。吸入其蒸氣，則失知覺，外科術上用為麻醉劑。

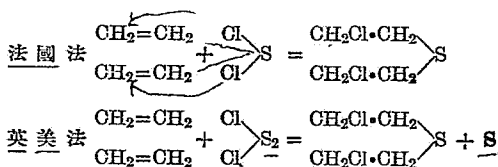
§ 252. 乙硫醚 (C₂H₅)₂S.



乙硫醚 (ethyl sulphide) 通常單稱硫醚 (thio-ether)，有惡臭。其二氯原子之取代物，稱為芥子氣 (mustard gas)，^①歐戰時為著名之毒氣。



① 亦稱 yperit.



芥子氣通過細胞膜入細胞內徐徐分解，生成氯化氫而呈毒性。

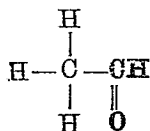
硫醇·硫醚亦各成同系。

硫醇	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SH}$
硫醚	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$

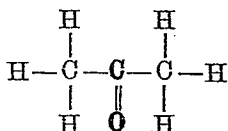
第三節 醛 酮

§ 253. 醛; 酮.

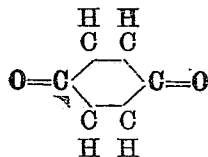
凡碳化氫之氫為碳醯基 (carbonyl, 簡稱羰基) =C=O 所取代而生之物質中, 羰基在鏈端者總稱為醛 (aldehyde), 在鏈間者總稱為酮 (ketone), 在苯核者特稱為醌 (quinone).



乙 醛



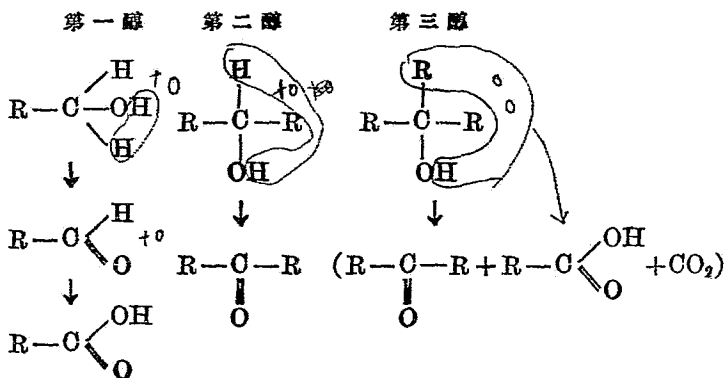
丙 酮



苯 二 醌 (醌)

—CHO 特稱醯基 (aldehyde radical)。 醛與酮俱為

由醇氧化至酸之中間生成物。如由第一醇氧化，則經同數碳原子之醛終變為酸。由第二醇氧化，則得同數碳原子之酮。至第三醇則分解為碳原子數較少之化合物。其關係如下：



學名

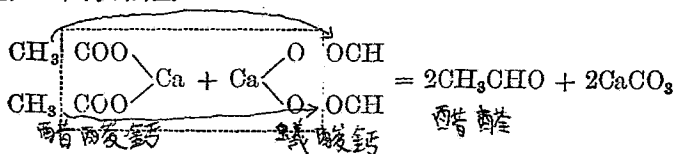
§ 254. 蟻醛 H-CHO. (甲 醛)

¹⁾ 通空氣於熱至 40°-50° 之甲醇中，使之氣化，導混合氣體於加熱之銅網上，則氧化而生蟻醛 (formaldehyde)，學名甲 醛 (methanal)。冷凝通過反應管之氣體，則得蟻醛 40%，甲醇 12-18% 之水溶液，稱為蟻醛液 (formalin)，可
²⁾ 供病室蠶室消毒之用。蟻醛液又有凝固蛋白質之作用，又可為動物質之防腐劑。³⁾ 與石炭酸相混，則縮合而

成培珀 (bakelite),^① 爲美麗之角質,不爲藥品所侵蝕,可爲理想的電之絕緣體。

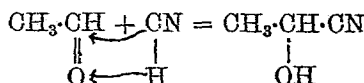
§ 255. 醋醛 $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$

通酒精蒸氣於熱至 $250^\circ\text{--}400^\circ$ 之銅片上,則氧化而得醋醛 (acetaldehyde)。以醋酸鈣與蟻酸鈣相混而熱之,亦可得醋醛。



此爲製醛之通法。

醋醛學名乙醛 (ethanal), 通常單稱爲醛 (aldehyde)。能由他物奪取氧素而變爲醋酸, 還元力甚強。例如加醛於氨性硝酸銀溶液, 則令還元而析出銀鏡 (silver mirror), 利用此反應, 可以檢醛。又因所含之醛基爲雙鍵結合, 故易生加成物。例如與氫氰酸作用, 則生氰基乙醇 (cyanhydrin):



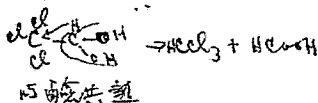
利用此反應, 可製碳素多一原子之化合物。

^① 此物爲培克蘭 (Baekeland) 所發明, 形似琥珀, 故名培珀。

§ 256. 三氯乙醛 $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$.

通綠氣於乙醇,如反應過劇,則冷之,俟其安靜,熱至 60° ,最後熱至 100° ,則得種種氯之取代物. 與濃硫酸共同蒸餾,則得三氯乙醛 (trichloraldehyde). 簡稱氯醛 (chloral).

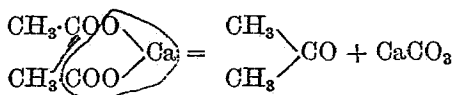
氯醛爲無色油狀液體,與水相混則發熱而結晶,成爲抱水氯醛 (chloral hydrate) $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, 俗稱安眠冰, 易溶於水,爲重要之催眠劑. 抱水氯醛不呈醛性,與鹼共熱,則分解爲三氯甲烷與蟻酸.



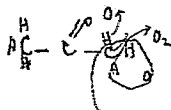
§ 257. 木酮 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

木酮 (acetone) 於木材乾餾之際,由木醋酸中得之.

又將醋酸鈣乾餾以製木酮. 此爲製酮之通法.

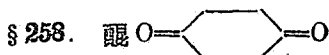


木酮學名丙酮 (propanone), 通常單稱爲酮 (ketone). 爲無色液體,有水果之香氣,善溶於水,善能溶解有機物,故爲溶媒,以供製無煙火藥及賽璐珞 (celluloid) 時之用. 氧化之則得少一碳原子之酸:

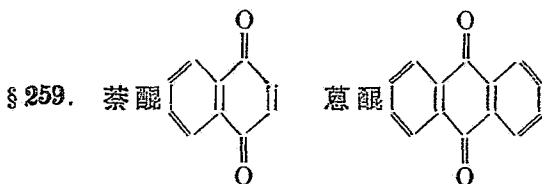


故氧化較難，而還元性亦弱，不呈銀鏡反應。

1) 與漂白粉作用，則生三氯甲烷，在鹼性溶液與碘反應，則生黃碘，故可供此等醫藥製造之原料。



醜即苯二醌(quinone)，為黃色之結晶，有刺戟性之臭氣，通常以重鉻酸鉀及硫酸氧化苯胺 $C_6H_5NH_2$ 製之。



萘醌(naphthaquinone) $C_{10}H_6O_2$ 與蒽醌(anthraquinone) $C_{14}H_8O_2$ 均為黃色結晶體，由萘與蒽氧化而得。蒽醌為重要染料之原料。

問 題

1. 試述第一醇第二醇第三醇之意義。
2. 糖類之酒精發酵，係由酵母菌細胞內所存之酵素而起，試舉例證明之。
3. 乙醇 138 克完全燃燒時所生物質之名稱及重量如

何? 此時所生之物質在 0° , 76 厘米之下占若干升之體積?

[答] CO_2 , 264 克 H_2O , 162 克 CO_2 , 134.4 升

4. 試述甘油之製法及功用。

5. 某種有機化合物, 分析之結果, 得碳 40.00%, 氫 6.67%, 氧 53.33%。問其實驗式如何? 如其分子量為 90 時, 其分子式如何?

[答] CH_2O $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

6. 0.1798 克之木酮完全燃燒之時生 0.4077 克之碳酸氣及 0.176 克之水。問木酮之化學式如何?

[答] $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

7. 試述石炭酸之性質及功用。

8. 試舉下列各物之名: (a) $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$; (b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (d) $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
丁醇
= 乙基甲醇
= 甲基 1, 2-乙丙醇
= 甲氧甲丙醇

9. 試作下列各作用之方程式: (a) 自醋酸製乙醛, (b) 自第二醇製酮類之通法, (c) 自酸類製酮類之通法。

10. 試述芥子氣之成分, 及其功用。

中華民國二十三年八月初版

(57020A)

高級中學用

復興教科書 化學 一一册

上册定價大洋壹元

外埠酌加運費匯費

編著者 鄭 貞 文

主編人 王 雲 五
上海河南路

印刷所 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

* 版 權 所 有 *
* 翻 印 必 究 *

(本書校對者曹鈞石)

五二四上

3

874220

(1)

